



2018 PerkinElmer

第十五届原子光谱用户会

论 文 集

---

宁夏 银川

# 目 录

电感耦合等离子体发射光谱法测定矿泉水中氯 .....	1
ICP-OES 测定工作场所空气中铅、锰、镉等 11 种金属毒物的检测方法研究 .....	6
活性炭纤维毡对水中六价铬的吸附性能研究 .....	14
电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水中总磷的方法研究 .....	27
电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌铁中的铌、钽、铝、钛 .....	34
电感耦合等离子体原子发射光谱法测定粉末高温合金中硅镁元素 .....	40
Optima 8300DV 型 ICP 光谱仪常见问题分析及处理 .....	46
电解重量法与 ICP-OES 联用测定阴极铜中铜及杂质元素 .....	50
ICP-AES 法测定铟钨合金中 La 的含量 .....	54
ICP 光谱法迅速测定胶黏剂中可溶性重金属元素铅、铬、镉、钡、汞、砷、硒、锑 .....	58
电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 NiCu 合金中铝钛铁硅 .....	62
镀锌铝镁板镀层中多元素的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法 .....	68
ICP-AES 法测定日用陶瓷浸出液中稀土元素 .....	72
ICP-OES 在开发 PPR 管材专用料中的应用 .....	77
高温合金中高含量钨的测定 .....	81
电感耦合等离子体光谱法测定银铜焊料中铜和锌元素含量 .....	84
电镀锡钛合金镀层中钛含量测定方法 .....	88
单颗粒-电感耦合等离子体质谱测定金纳米颗粒 .....	93
ICP-MS 在测定农药中重金属元素的应用 .....	102
电感耦合等离子体质谱法测定土壤微量元素的工作曲线探讨 .....	107
富硒木耳中的硒元素形态分析 .....	113

微波消解-ICP-MS 测定煤矸石及粉煤灰中的 As、Hg、Pb、Cd、Cr、Mn、Ni、Co、Se 元素 .....	119
微波消解-电感耦合等离子体质谱测定中药中的重金属元素.....	125
ICP-MS 同时检测血铅浓度和同位素比值 .....	130
保健食品中重金属元素测定方法的研究进展.....	135
紫菜中 16 种稀土元素的质谱分析 .....	142
电感耦合等离子体质谱测定包装硬质糖果中铅、砷、铝、铬、镉含量 .....	148

## 电感耦合等离子体发射光谱法测定矿泉水中氯

赵茜茜, 王振, 李龙, 郑娟, 杜建萍

北京市食品安全监控和风险评估中心

**摘要:** 建立利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 检测矿泉水中氯的分析方法。样品经 0.22  $\mu\text{m}$  水系膜过滤处理后, 分别选择谱线 858.597 nm 和 894.806 nm 作为检测波长, 用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 进行检测, 同时与国标推荐的离子色谱法的测定值进行比较。选择 Cl 858.597 nm 和 Cl 894.806 nm 为分析谱线, 当标准系列溶液的浓度为 5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ~50  $\mu\text{g}/\text{ml}$  时, 线性方程分别为  $y=134.87x+33.575$ 、 $y=100.36x-87.418$ , 相关系数 ( $r$ ) 分别为 0.9999、0.9993, 相对标准偏差 ( $RSD$ ) 分别为 7.42%、3.12%。6 份已知氯含量的矿泉水样品的加标回收率为 95.69%~105.45%。电感耦合等离子体发射光谱法与国家标准方法—离子色谱法检测数据吻合度较高, 用其测定矿泉水中氯化物的含量具有较高的准确度。本法测定水中氯化物与国标离子色谱法相比, 具有操作简便、分析速度快和准确度较高等优点, 可以满足矿泉水中氯化物的检测需求。

**关键词:** 矿泉水; 氯; 电感耦合等离子体发射光谱仪; 离子色谱

## Determination of Chlorine in Water by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

ZHAO Xi-xi, WANG Zhen, LI Long, ZHENG Juan, DU Jian-ping

Beijing Municipal Center for Food Safety Monitoring and Risk Assessment

**Abstract:** To develop a inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy method (ICP-OES) for the determination of chlorine in drinking natural mineral water. Samples were filtered by 0.22  $\mu\text{m}$  syringe filters, and then detected by ICP-OES. Line 858.597 nm and 894.806 nm were chosen as the detection wavelength. Samples were detected by national standard method-ion chromatography simultaneously. The method both had good linearity at the range of 5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ~50  $\mu\text{g}/\text{ml}$  under the line 858.597 nm and 894.806 nm, the regression equation were  $y=134.87x+33.575$  and  $y=100.36x-87.418$ , the correlation coefficient were 0.9999 and 0.9993, the relative standard deviation were 7.42% and 3.12%, respectively. The recovery range of 6 samples of known chloride content of mineral water was among 95.69%~105.45%. The results show that the method for the determination of chloride in water is a simple operation, high sensitivity and accuracy, etc., and can meet the needs of detection of chlorine in natural mineral water. Compared with the national standard method-ion chromatography, results coincide with high but the analysis speed of ICP-OES is much faster, which can reach the demand of determination of chloride in mineral water.

**Keywords:** mineral water; chloride; inductively coupled plasma emission spectrometer ion chromatography(ICP-OES); ion chromatography

氯化物是矿物盐的一种，主要以氯离子形式广泛存在于组织与体液中，是细胞外液数量最多的阴离子。氯离子是保持人体细胞内外体液量、渗透压以及水和电解质平衡不可缺少的要素。氯化物含量过高时，可干扰人体电解质平衡，使人体细胞外渗透压增加，导致细胞失水，代谢过程出现故障。

我国现行饮水相关标准中<sup>[1][2]</sup>，仅有 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》对氯化物限量进行了规定，限量值为 250 mg/L。该限量值标准引用世界卫生组织水质标准，制定原则主要是基于感官性状。水中氯化物的味阈值取决于共存的阳离子，一般超过 250 mg/L 产生味道，比如当饮水中氯离子含量达到 250 mg/L，相应的阳离子为钠时，会感觉到咸味。此外，水中氯化物含量高时，会损害金属管道和构筑物，并妨碍植物的生长。

饮用水水质关系到每个人的健康，对人们的日常生活有着重要影响。近年来随着生活水平的不断提高，越来越多的消费者选择矿泉水作为日常饮水，我国矿泉水市场快速发展，产量逐年递增。目前，大多数市售矿泉水或矿物质水中均添加氯化钾，但具体添加的量值尚没有标准进行规定，适量氯化物对人体健康有益，但超出一定范围则会对人体健康造成不良影响。

氯化物传统的分析方法有硝酸银、硝酸汞滴定法，电位滴定法，分光光度法和离子色谱法<sup>[3-8]</sup>。但这些方法均或多或少存在着一定的不足，如分析速度慢、终点判断难或重现性较差等。由于大多数电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）检测波长在 165 nm~900 nm 范围内，而氯的特征谱线处于 130 nm 的远紫外区，因此，利用 ICP-OES 来检测氯通常被认为是件难以企及的事情。

本文介绍了利用 ICP-OES 测定瓶装矿泉水中氯的分析方法，并与离子色谱法进行测试对比。结果表明，该方法测定水中氯具有操作简便、分析速度快和准确度较高等优点，可以满足瓶装矿泉水中氯的检测需求。

## 1 材料与amp;方法

**1.1 仪器与试剂** 电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES），Optima 8000，美国珀金埃尔默仪器有限公司；离子色谱仪（IC），ICS5000，美国赛默飞世尔公司。去离子水(电阻率 18.2 mΩ · cm<sup>2</sup>, 20 °C)；氯的单元素国家标准溶液[GBW(E)080268, 1 000 μg/ml, 批号: 14076]。

### 1.2 方法

**1.2.1 工作参数** ICP-OES 测定氯的工作参数：测定波长为 Cl 894.806 nm 和 858.597 nm；冷却气流速为 12 L/min；辅助气流速为 0.2 L/min；雾化气流速为 0.55 L/min；RF 功率为 1300 W；等离子体观测方式为轴向观测。

IC 测定氯的工作参数：淋洗液种类为氢氧化钠溶液；淋洗液流速为 1 mL/min；梯度淋洗条件为 0 min~5 min 为 20 mmol/L，5 min~10 min 为 30 mmol/L，10 min~15 min 为 60

mmol/L, 15 min~ 20 min 为 20 mmol/L; 色谱柱为 DIONEX IonPac AS19 (4 mm×250 mm); 保护柱为 DIONEX IonPac AG19 (4 mm×50 mm); 进样量为 25 μL; 抑制电流为 149 mA。

**1.2.2 样品处理** 离子色谱测定水样前, 水样用 0.22 μm 水系膜过滤处理。

## 2 结果

**2.1 分析谱线选择及工作曲线** 由于氯元素的灵敏线主要集中在 130 nm~160 nm 的远紫外光区, 而本文使用的 ICP-OES 检测波长在 165 nm~900 nm 范围内, 无法对 165 nm 以下的谱线进行检测。即使能够检测, 在实验过程中, 需要使用高纯 N<sub>2</sub> 进行吹扫, 而且需要不断进行光学初始化, 优化中间狭缝与光栅之间的位置, 以保证谱线的灵敏度。

因此, 本文通过比较氯元素在 165 nm~900 nm 时灵敏线的发射强度、信噪比和谱线干扰情况, 选择 Cl 858.597 nm 和 Cl 894.806 nm 进行对比分析。用去离子水作为标准空白溶液, 并将 Cl<sup>-</sup> 标准溶液逐级稀释成 5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L 和 50 mg/L 的标准系列溶液, 在上述 ICP-OES 仪器参数下进行测定, 以氯的峰面积对浓度绘制标准曲线, 结果见表 1 所示。

表 1 线性方程及其相关系数

波长 (nm)	线性方程	线性范围/ (mg/L)	相关系数
858.597	$y=134.87x+33.575$	5~50	0.9999
894.806	$y=100.36x-87.418$	5~50	0.9993

**2.2 方法的检出限** 连续测定空白溶液 11 次, 以其 3 倍标准偏差计算方法的检出限, 得到此方法 Cl 858.597 谱线检出限为 0.010 7 mg/L, Cl 894.806 谱线检出限为 0.015 9 mg/L。

**2.3 方法的精密度** 取 10 mg/L 标准溶液 1 份, 选择谱线 Cl 858.597 和 Cl 894.806 分别平行 7 次进样连续测定氯含量, 计算相对标准偏差 (*RSD*) 分别为 7.42%、3.12% (表 2)。

表 2 方法精密度 (n=7)

谱线	测定值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	<i>RSD</i> (%)
858.597	10.45、11.85、9.620、9.731、10.73、9.854、10.38	10.37	7.42
894.806	10.48、10.11、9.741、10.50、10.419、9.672、9.712	10.09	3.77

**2.4 方法的回收率** 取 6 份已知氯含量的矿泉水样品, 每 2 份为 1 组, 分别向 3 组样品中加入氯单元素标准溶液 10.0 mg/L、20 mg/L、30 mg/L, 选择 894.806 nm 为分析谱线, 测定加标回收率, 不同加标量下的氯的回收率为 95.69%~105.45% (表 3)。



表 3 方法加标回收率

样品	测定元素	本底值 (mg/L)	加标值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)
样品加标-1	Cl	9.826	10.000	19.796	100.62
样品加标-2	Cl	9.826	10.000	19.003	102.38
样品加标-3	Cl	9.826	20.000	29.903	95.69
样品加标-4	Cl	9.826	20.000	29.031	105.32
样品加标-5	Cl	9.826	30.000	39.310	105.45
样品加标-6	Cl	9.826	30.000	39.212	97.24

**2.5 方法的准确度** 用本方法测定 4 个样品, 同时与国家标准推荐的离子色谱法的测定值进行比较, 所得结果见表 4。

表 4 2 种仪器检测对比

样品编号	测定值 (mg/L)	
	ICP-OES (Cl 894.806 nm)	IC
1#	11.31	11.66
2#	9.972	10.13
3#	34.70	36.64
4#	9.826	9.155

对上述 2 组数据做配对 T 检验,  $P=0.475>0.05$ , 数据结果显著相关, 表明电感耦合等离子体发射光谱法与国家标准方法-离子色谱法检测数据吻合度较高, 用其测定矿泉水中氯化物的含量具有较高的准确度。且电感耦合等离子体发射光谱法检测速度快, 单个样品测定时间  $<1 \text{ min}$ , 而离子色谱法单个样品检测时间约为  $20 \text{ min}$ , 效率大大提高。

### 3 结 论

本文建立了使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定矿泉水中氯化物的方法, 该方法测定水中氯化物具有操作简便、精密度和准确度较高等优点, 可以满足矿泉水中氯化物的检测需求, 且分析速度与目前国标推荐的离子色谱法相比具有明显优势, 能极大地提高分析效率。

ICP-OES 测定的是水中全部氯元素 (游离氯、氯酸盐等含氯化合物) 的总和, 理论上其检测值应大于离子色谱测定值, 但在本文检测的样品中, 仅有一个样品检测值符合上述理论分析, 具体原因还需通过大量样本检测和水中其他元素干扰分析等研究做进一步分析。此外, 当氯浓度  $<5 \text{ mg/L}$  时, 往往存在稳定性较差的问题, 而且目前还无法进行水中多种阴离子、阳离子的同时测定, 因此不可能替代离子色谱在检测水中阴离子、阳离子的位置, 但本文作为检测技术的创新还是一种有益的探索。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 8537—2008 饮用天然矿泉水[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [3] 玄哲仙. 水中氯离子的测定[J]. 延边大学农学学报, 2003, 25(1): 53-55.
- [4] 王志勇. 硫氰酸汞分光光度法测定饮用水中氯化物[J]. 城镇供水, 2013(5): 49-51.
- [5] 俞家玲, 潘延存. 水中氯化物快速测定法的研究[J]. 安徽预防医学杂志, 1998, 4(2): 170-172.
- [6] 盛丽娜, 林华影, 李一丹, 等. 容量法和离子色谱法测定水中氯化物的比较[J]. 职业与健康, 2007, 23(24): 2269-2270.
- [7] 付志军, 罗桂娟, 李雅妍, 等. 离子选择电极法测定水中氯化物[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(1): 49-52.
- [8] 王婷. 自动电位滴定法测定水和废水中的氯化物[J]. 广州化工, 2013, 41(14): 162-163.



# ICP-OES 测定工作场所空气中铅、锰、镉等 11 种金属毒物的检测方法研究

苏希鹏<sup>1</sup> 孙武豪<sup>2</sup> 杨琳<sup>1</sup>

1. 北京市安全生产科学技术研究院, 2. 北京石油化工学院

**摘要:** ICP-OES 是进行金属元素发射光谱测定的仪器, 主要应用在环保、医药、石化等重要领域检测表征。本研究主要以职业卫生领域 11 种金属毒物为检测对象, 运用 ICP-OES 进行方法研究与对比, 确定 ICP-OES 在职业卫生复杂场所中检测的可行性; 本方法结合了原子发射光谱元素测定上的优点, 在工作场所 11 种金属毒物的检测中表现出了高灵敏度、强稳定性、测定速度快的优点, 测得线性相关系数均大于 0.999, 检出限均小于 0.02  $\mu\text{g/mL}$ , 加标回收率均在 95%-105%之间; 这种检测方式可以快速、准确、稳定的进行复杂环境多元素测定, 样品用量小, 在复杂职业卫生场所中表现优异, 为职业卫生检测发展提供较好的参考依据。

**关键词:** ICP-OES; 职业卫生; 检测; 金属毒物

## Methodology for Determination of 11 Elements like Lead, Manganese and Cadmium in Work Place Air by Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry(ICP-OES)

Su XiPeng, Sun WuHao

(1. Beijing Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100070, 2. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617)

### Abstract

ICP-OES is an instrument for measuring the emission spectrum of metal elements. It is mainly used in the detection and characterization of important fields such as environmental protection, medicine, and petrochemical. Eleven metal poisons in the occupational health field were determined by ICP-OES. The aim is to ensure the

feasibility of ICP-OES for the detection of metal poisons in the complex occupational health field. Based on the advantage of atomic emission spectrometry, the detection of 11 types of metal poisons in the workplace showed advantages of high-sensitivity, strong stability and fast measurement speed. The linear correlation coefficients are all greater than 0.999, and the detection limits are less than  $0.02\mu\text{g/mL}$ . The recovery is 95%~105%. This method can be used to detect multi-elements in complex environments quickly, accurately and stably. The sample dosage is small and it showed excellent applicability in complex occupational health places. This result was meaning for future development of occupational health detection.

**Key words:** ICP-OES; Occupational health; Testing method; Metal poison

随着电子行业、电镀行业、印染行业、汽车制造业等加工业的发展与近年来的产业结构调整,职业卫生人群接触到的职业危害有所变化,一些传统喷漆、电焊等自动化设备的引入,减少了电焊烟尘、苯系物、酯类化合物等一些传统职业危害的产生,但由于个性化的产业结构转变,导致一些工作岗位工人接触有毒有害物质的种类变多,工作种类以及物料发生变化,一些新型职业病已经悄然产生,职业病危害目录也在逐渐更新。金属毒物的产生形式也变得多种多样,从金属烟尘的大颗粒变为纳米级的小颗粒,更易被吸收不易被查阅,导致当前职业卫生领域的危害因素检测与识别依然严峻。随着职业卫生防治的发展,人们对职业病的认识加强,职业卫生领域的检测技术还会加强与发展。

ICP-OES 测定金属浓度有着用量少、能量稳定、谱线范围宽、同时测定多元素的优点,已经广泛应用在环境、食品、刑侦等领域,但在职业卫生领域的还只有 GBZ 300.33-2017 一个国标方法,所以在职业卫生领域的 ICP 职业卫生应用方法还有很多方法需要探究验证和加强。

重金属的污染和很多有机化合物的污染相比还有所不同,有机化合物的污染可以通过环境的自身净化作用,通过物理、化学、生物的净化手段进行降低或者解除其毒害性。但是重金属元素具有富集性,通过普通的环境自身净化作用很难降解,随着工业化的不断发展,在工作过程中劳动者不断的接触到污染的烟气或者废液,随着重金属的富集作用,重金属在人体中的含量就会越来越高,进而严重影响到劳动者的正常生活甚至会导致人死亡。截至到 2007 年 12 月份,我国共颁布并且实施 85 个和 GBZ2.1 相配套的检测方法,其中含有 304 种有关化学有害因素的检验方法。但是这些方法在这飞速发展的十年里,逐渐不能满足时代和现实的要求。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器设备

Optima 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司); ME235S 电子分析天平(Mettler Toledo); QC-2B 型大气采样仪(北京劳动保护研究所); 电热平板消解仪; 微孔滤膜(醋酸纤维)。

## 1.2 试剂

实验用水均为自制二次去离子水(电阻率为 18.2MΩ), 实验中配制曲线所用的钾、钠、锌、铜、镍、锰、铅等 11 种金属元素的标准溶液浓度和生产批号及生产厂家见表 1-1:

表 1-1 标准物质浓度及生产厂商

标准试剂	纯度或浓度	生产批号	生产厂商
钾 (K)	1000 mg/L	156023-2	国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院
钠 (Na)	1000 mg/L	156041-1	国家有色金属及电子材料分析测试中心
锌 (Zn)	1000 mg/L	16110763	国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院
铜 (Cu)	1000 mg/L	100508	环境保护部标准样品研究所
镍 (Ni)	500 mg/L	101106	国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院
锰 (Mn)	500 mg/L	102708	环境保护部标准样品研究所
镉 (Cd)	100 mg/L	13042	中国计量科学研究院
锡 (Sn)	100 mg/L	15051	中国计量科学研究院
钡 (Ba)	1000 mg/L	156013-2	国家有色金属及电子材料分析测试中心
钼 (Mo)	500 μg/L	100204	环境保护部标准样品研究所
铅 (Pb)	500 mg/L	100809	国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院

试验中消解液所用酸的浓度及生产厂家信息详见表 1-2:

表 1-2 实验试剂浓度及生产批号

实验试剂名称	纯度或浓度	生产批号	生产厂商
硝酸 (HNO <sub>3</sub> )	500 mL/GR	20120723	北京化工厂
高氯酸 (HClO <sub>4</sub> )	500 mL/GR	20120504	北京化工厂
盐酸 (HCl)	500 mL/GR	20130306	北京化工厂

## 1.3 光谱条件

等离子体流量: 15 L/min; 辅助气流量: 0.2 L/min; 雾化器流量: 0.55 L/min; 观测距离 15.0cm; 泵进样量: 1.5 mL/min; 射频功率: 1300 W; 样品冲洗时间: 30 s; 重复次数: 3 次; 详细参数见表 1-3:

表 1-3 工作参数

元素名称	波长 (nm)	元素名称	波长 (nm)
钾 (K)	766.490	铅 (Pb)	220.353
钠 (Na)	589.592	锡 (Sn)	189.927
锰 (Mn)	257.610	钡 (Ba)	233.527
镍 (Ni)	231.604	钼 (Mo)	202.031
铜 (Cu)	327.393	镉 (Cd)	228.802
锌 (Zn)	206.200		

## 1.4 标准曲线配制

取 5 个一次性 PET 材质的塑料瓶分别置于电子天平上, 去皮称量一定质量的标准物质, 随后按实验要求加入稀释液定容至一定质量, 将标准溶液稀释至相应浓度, 详细浓度梯度见

表 1-4。

表 1-4 标准系列浓度梯度

元素名称	标准系列梯度 (µg/mL)				
钡 (Ba)	0.000	0.011	0.104	1.020	10.040
钼 (Mo)	0.000	0.050	0.115	0.290	0.501
钠 (Na)	0.140	0.240	0.310	0.440	0.550
锡 (Sn)	2.015	4.015	7.992	12.040	16.046
铜 (Cu)	1.040	2.160	3.030	4.069	5.038
镉 (Cd)	0.125	0.304	0.602	0.805	1.014
镍 (Ni)	1.000	1.984	3.050	4.050	5.034
锰 (Mn)	0.205	0.525	1.005	1.990	3.000
钾 (K)	0.280	0.440	0.630	0.790	1.070
铅 (Pb)	0.974	1.529	1.975	5.030	10.011
锌 (Zn)	0.110	0.210	0.290	0.390	0.510

### 1.5 样品采集

根据实际现场情况, 选取本地区实际存在的几种常见的金属毒物进行实际检测, 验证方法在实际样品中的表现, 现场模拟采样按照相关国家标准制定。

短时采样时选取一个工作班中可能产生危害浓度最大的地点和浓度最高的时间段进行采集, 并且选取操作位呼吸带附近下风向为采样点, 设置采样流量为 5.0 L/min, 采集 15 min 空气样品。长时采样时选取一个工作班作为采样时间, 并且选取操作位呼吸带附近下风向为采样点, 设置采样流量到 1.0L/min, 采集 2h~8h 个小时空气样品。

采样后, 将滤膜的尘面面朝里对折, 放入容器中保存和运输。在室温下, 样品可以长期保存。

实际现场环境中样品空白的采集对运输过程中产生的误差影响排除十分重要, 所以空白样品的采集要将装好的微孔滤膜的采样夹带至预先设置好的采样点, 除了不连接空气采样器以外, 其余操作同样品操作。

### 1.6 样品消解

样品取样后, 将采样得到的滤膜置于消解瓶中, 加入 5 mL 消化液 (高氯酸: 硝酸=1:9, 锡元素用盐酸), 盖上表面皿, 在电热板上缓慢加热消解, 保持温度在 180 °C 左右。消解过程中, 会有红棕色的 NO<sub>2</sub> 挥发, 需要适当提高温度至 200°C (温度不宜过高, 以免造成样品结焦影响样品准确性), 待所有红棕色的气体挥发完全, 溶液呈无色透明, 随后控制温度将剩余液体加热至近干为止。用 2% 硝酸溶液将稀释后的残液定量转移到塑料瓶中, 并定容至 10mL, 摇匀, 供测定。若此样品中相关无机金属元素超过测定范围, 用 2% 硝酸溶液稀释一定倍数后再进行测定, 计算过程中需要乘以稀释倍数。

## 2 结果与讨论

首先确定了 ICP-OES 光谱仪的检测方法，对几种无机金属元素进行了检测，将得到的数据拟合成标准曲线，并测得它们的检出限、定量下限、最低检出浓度等，确定了方法的准确度。另外结合实验过程中遇到的问题和困难，对相关样品前处理过程进行了修改和优化。

## 2.1 线性方程及范围

如表 2-1 所有待测物质在实验选定的范围内均具备良好线性关系且相关系数  $r$  均大于 0.999。

表 2-1 标准曲线回归方程和相关系数

元素名称	回归方程	标准曲线斜率	标准曲线截距	相关系数
钡 (Ba)	$Y=349800x+2829.7$	349800	2829.7	0.999930
钼 (Mo)	$Y=28080x+13.5$	28080	13.5	0.999644
钠 (Na)	$Y=1516000x+3717$	1516000	3717.0	0.999709
锡 (Sn)	$Y=3503x+89.9$	3503	89.9	0.999990
铜 (Cu)	$Y=435400x+8530.8$	435400	8530.8	0.999833
镉 (Cd)	$Y=251600x+536$	251600	536.0	0.999740
镍 (Ni)	$Y=120500x+976.5$	120500	976.5	0.999987
锰 (Mn)	$Y=2469000x+16859.7$	2469000	16859.7	0.999983
钾 (K)	$Y=447700x+1311.9$	447700	1311.9	0.999704
铅 (Pb)	$Y=17690x+590.1$	17690	590.1	0.999961
锌 (Zn)	$Y=196100x-2131.4$	196100	-2131.4	0.998137

## 2.2 检出限

根据检出限不同判断仪器灵敏度，对几种无机金属元素的最低浓度进行 10 次进样，得到其 Rsd 值，计算检出限、定量下限、最低检出浓度、最低定量浓度（以采集 75L 空气样品计）；见表 2-2。

表 2-2 方法检出限

元素名称	ICP-OES 法测得的检出限		定量下限 ( $\mu\text{g/mL}$ )	最低检出浓度 $\text{mg/m}^3$	最低定量浓度 $\text{mg/m}^3$
	Rsd%	检出限 $d(\mu\text{g/mL})$			
钡 (Ba)	0.0002	0.0006	0.002	0.00008	0.00027
钼 (Mo)	0.0006	0.0018	0.006	0.00024	0.00080
钠 (Na)	0.0004	0.0012	0.004	0.00016	0.00053
锡 (Sn)	0.0300	0.0900	0.300	0.01200	0.04000
铜 (Cu)	0.0004	0.0012	0.004	0.00016	0.00053
镉 (Cd)	0.0009	0.0027	0.009	0.00036	0.00120
镍 (Ni)	0.0043	0.0129	0.043	0.00172	0.00573
锰 (Mn)	0.00004	0.00012	0.0004	0.00002	0.00005
钾 (K)	0.0006	0.0018	0.006	0.00024	0.00080
铅 (Pb)	0.0024	0.0072	0.024	0.00096	0.00320

## 2.3 精密度试验

根据加标回收率判断不同仪器不同元素在相同条件下的仪器准确度。对 11 种元素进行准确度测定。钡、钼、锌等元素选用的时标准物质法进行测定，钠、锡、铜元素因为没有相关的国家标准质控药品，采用的时加标回收率法进行仪器准确度的测定。

表 2-3 质控样品测定

元素名称	质控样品批号	质控样品标准浓度 (μg/mL)	测得实际浓度 (μg/mL)
钡 (Ba)	204306	0.9±0.046	0.908
钼 (Mo)	203806	0.0709±0.0064	0.069
镉 (Cd)	201427	45.3±2.7	46.40
镍 (Ni)	201515	0.551±0.031	0.540
锰 (Mn)	202524	0.639±0.029	0.664
钾 (K)	202712	2.48±0.09	2.33

实验结果如上表所示，采用标准物质法的 6 种无机金属元素的质控样品浓度，均在有效浓度范围区间内。说明 ICP-OES 的检测方法对以上这几种金属毒物的检测具有很高的准确度和稳定性。

对于钠、锡、铜三种元素采用了加标回收率方法，取钠、铜、锡标准溶液滴于滤膜上（滴加标准溶液量控制在 10ul 以内）烘干制成质控滤膜，待消解检测，确定其方法的准确度；钠、锡、铜的加标回收率及对比见表 2-4：

表 2-4 加标回收率测定

元素名称	加标溶液浓度 (μg/mL)	浓度 (μg/mL)	加标回收率%
钠 (Na)	0.2	0.207	103.50
	0.3	0.305	101.67
锡 (Sn)	2.0	2.008	100.40
	4.0	3.910	97.75
铜 (Cu)	2.0	2.053	102.65
	4.0	3.992	99.80

由表 2-4 可以看出，三种元素加标回收率的实验结果都满足加标回收率在 95%-105% 的区间内，说明在实验过程中没有存在明显的系统误差，避免了各种不相干的干扰因素可能影响到实验结果，确保了实验结果的可靠度、可信度，具有很高的说服力。

## 2.4 实际样品测定

经多方调查及现场寻找，北京市地区在金属毒物的污染上主要以机加工，汽车制造维修、水体消毒等高薪行业为主，主要职业危害金属毒物以锰、锡、铅、锌、铜、镍、钠、钾为主，钡和钼未找到相关场所，故除钡和钼以外其余元素均进行了现场实际采样来验证职业卫生现场环节对实验方法的影响。通过测量实际样品，表征了 ICP-OES 方法对实际样品测定具有较好的表现，在实际现场浓度较低的情况下的检出更有优势，能更准确地确定工作场所空气中的实际值。下表为实际现场测得的结果（采样体积以 75L 计算）。



表 2-5 实际样品测定

元素	测定浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	检测结果 $\text{mg/m}^3$
锰	0.150	0.020
铅	0.092	0.012
镍	0.053	0.007
锡	0.120	0.016
锌	0.041	0.006
铜	0.095	0.013
钠	0.033	0.004
钾	0.021	0.003

### 3 结论

采用 ICP-OES 光谱法对无机金属元素进行检测的时候, 仪器受环境影响比较少。汇总 ICP-OES 法的优缺点, 对上述几种元素检测时提出了建议。经过对实验数据的分析比对发现, 运用 ICP-OES 光谱仪测得的实验数据绘制的标准曲线以及线性回归方程的相关系数, 相较于采用标准方法中 AAS 火焰吸收法测得的实验数据更优且效果与新国标方法 GBZ/300-2017 中微波消解效果相同。ICP-OES 法测得的线性回归方程, 线性范围更广, 线性相关系数更好, 得到的结果更佳准确。

另外为了验证方法的准确度, 还采用两种方法对 10 个无机金属元素进行了准确度的实验, 最后结论是: 所有的方法, 准确度都满足国家相关的要求, 质量控制样品都在有效浓度范围之内; 加标回收率也都在 95%-105% 的区间之内。说明在实验过程中, 避免了一些会对实验结果产生影响的因素, 确保了标准曲线和线性回归方程的可靠度。

### 参 考 文 献

- [1] 欧文. 卫生部通报2010年职业病防治工作情况和2011年重点工作[J].安全与健康,2011,(13):31.
- [2] 徐桂芹. 2000-2009年全国职业中毒状况规律分析和对策探讨[J].中国安全生产科学技术,2011,(5):96-100.
- [3] 郭盈,王翔. 电感耦合等离子体发射光谱法测定工作场所空气中铅及其无机化合物[J]. 职业卫生与应急救援,2017,(1):58-61.
- [4] 罗江琳. 现行职业卫生检测方法存在的问题探讨[J]. 中国卫生检验杂志,2014,(9):1361-1365.
- [5] 冯念伦,孙铁军,刘铃铃. 原子吸收光谱分析仪器原理及组成[J]. 医疗卫生装备,2006,(11):62-63.
- [6] 阮桂色. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学,2011,(4):15-18,28.

- [7] 黄开胜,李思源,何小青,等. 电感耦合等离子发射光谱(ICP-AES)和原子吸收光谱(AAS)测定涂料中多种元素的比较研究[J]. 现代涂料与涂装,2010,(1):38-40.
- [8] 陈金忠,陈凤玲,丁振瑞,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定自来水中铜、汞和铅[J]. 理化检验(化学分册),2011,(4):417-418, 421.
- [9] 双龙,文亭,石成纲,等. 电感耦合等离子发射光谱法与原子吸收光谱法测定铜矿石中铜的不确定度评定[J]. 分析仪器,2016,(1):48-55.
- [10] 赵庆令,李清彩. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤样品中54种组分[J]. 岩矿测试,2011,(1):75-78.
- [11] 中华人民共和国卫生部.GBZ/T 160-2004 工作场所空气有毒物质测定[Z].北京:人民卫生出版社, 2006
- [12] NIOSH Manual of Analytical Methods ( NMAM ) , Fourth Edition[S],ELEMENTS(ICP):METHOD 7300,Issue 2, 1994(08):2-9

## 活性炭纤维毡对水中六价铬的吸附性能研究

韩梅, 韩占涛, 张辰凌, 赵国兴, 刘冰冰, 刘佳, 贾娜<sup>1\*</sup>

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050001)

**摘要** 将活性炭纤维毡进行表面预处理后对其进行表征, 并以电感耦合等离子体光谱仪和紫外可见分光光度计为分析手段, 在优化实验条件下, 初步探讨了活性炭纤维毡对六价铬的吸附机理。结果表明, 吸附动力学结果符合二级动力学方程, 是一种物理-化学作用为主的吸附过程; 等温吸附模型符合 Langmuir 吸附等温方程。利用活性炭纤维毡吸附处理含铬废水, 处理效果好、操作简单, 可以作为去除水中六价铬的吸附剂。

**关键词** 电感耦合等离子体光谱仪; 紫外可见分光光度计; 活性炭纤维毡; 吸附; 铬

## Activated Carbon Fiber adsorption of hexavalent chromium in water

HAN Mei , HAN Zhan-tao, ZHANG Chen-ling , ZHAO Guo-xnig, LIU Bing-bing , LIU Jia, JIA Na<sup>\*</sup>

Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050001, China

**Abstract:** After the characteristic for physical and chemical properties of activated carbon fiber

---

本文已发表于化学工程 2018 年第七期。

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目 (YYWF201622)、(YYWF201729)。

作者简介: 韩梅 (1982-), 女, 河北省石家庄市人, 高级工程师。主要研究方向为污染修复和水化学分析, E-mail: hanmei0209@163.com.

\*通信联系人: 贾娜, 高级工程师, 论文指导者。E-mail: 42762763@qq.com。

felt, the adsorption of hexavalent chromium was discussed in this paper, which was analyzed by inductively coupled plasma emission spectrometer and ultraviolet and visible spectrophotometer under the optimum working conditions. Two equations of adsorption were shown in the results. The second-order kinetic equation provided a very good fitting for the adsorption of hexavalent chromium onto the activated carbon fibers, which was focused on physical and chemical processes. The experiment also suggested that the equilibrium adsorption data well fit the Langmuir isotherms. The results showed that it was successful in treating water containing hexavalent chromium by activated carbon fiber felt.

**Keywords:** inductively coupled plasma emission spectrometer; ultraviolet and visible spectrophotometer; activated carbon fiber felt; adsorption; chromium

## 引言

随着我国工业的快速发展,含铬矿物被广泛应用于合金工业、电镀、制革、印染等行业,因此这些工厂排出的废水往往含有较高浓度的含铬化合物<sup>[1-4]</sup>,此外,火山活动和岩石风化等自然活动也会产生铬污染<sup>[5]</sup>。铬在水中主要以六价和三价形式存在,其中六价铬的毒性远强于三价铬,具有很强的氧化损伤作用,是国际癌症研究机构认定的致癌致突变物质<sup>[6-10]</sup>,已成为世界各国高度关注的污染物<sup>[11]</sup>。我国《地下水水质标准》(DZ/T0290-2015)中规定I类水中六价铬含量不超过0.005mg/L,《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)中规定六价铬浓度不超过0.05mg/L,而《污水综合排放标准》(GB18466-2005)中也规定了六价铬为一类污染物,其排放浓度不得超过0.50mg/L。由此可见,研究如何去除水中的六价铬,具有重要的理论意义和现实意义<sup>[12-13]</sup>。

目前,国内外处理含铬废水的方法有电解法<sup>[14]</sup>、化学还原法<sup>[15]</sup>、离子交换法<sup>[16]</sup>、和吸附法<sup>[17]</sup>等。与其它方法相比,吸附法具有操作简单、去除率高、成本相对较低、吸附剂可再生等优点<sup>[18]</sup>。而常用的吸附剂主要有微生物和植物残体<sup>[19-20]</sup>、天然或改性矿物质<sup>[21]</sup>、活性炭<sup>[22]</sup>等。活性炭纤维毡(activated carbon fiber felt, ACFF)是近年来发展起来的新型吸附材料<sup>[23]</sup>,具有微孔结构发达、比表面积大、吸附速率快、吸附后便于回收等特点。

本研究从微观、宏观两个方面对活性炭纤维毡对水中六价铬的吸附性能进行表征:微观实验包括比表面积、孔径孔径、扫描电镜(SEM)、红外光谱(FTIR)分析,宏观实验主要包括吸附动力学、吸附等温线实验。初步分析了其吸附机理,提供了关键性能参数,明确了活性炭纤维毡吸附水中六价铬的可行性,为含铬废水的处理提供了技术支持和理论基

础。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器设备：电子天平（PWC254，英国 ADAM 衡器公司）；恒温振荡器（ZD-85，苏州国华仪器有限公司）；数显鼓风干燥箱（GZX-9140，上海博讯医疗生物仪器股份有限公司）；数控超声波清洗器（KQ-700DV，昆山市超声仪器有限公司）；电感耦合等离子体光谱仪（Optima 8000，美国 PerkinElmer 公司）；比表面及孔径分析仪（3H-2000PS2，贝士德仪器科技有限公司）；场发射扫描电镜（SUPRATM 55，德国卡尔蔡司公司）；红外光谱仪（Frontier FTIR，美国 PerkinElmer 公司）；紫外可见分光光度计（UV2550，日本岛津公司）。

试剂与材料：六价铬标准贮备液（中国计量科学研究院）；硝酸（优级纯，天津市科密欧化学试剂有限公司）；二苯碳酰二肼（分析纯，天津市大茂化学试剂厂）；硫酸（优级纯，天津市化学试剂三厂）；活性炭纤维纤维毡（南通森友碳纤维有限公司）。

### 1.2 ICP 工作参数

ICP 工作参数见表 1。

表 1 ICP 工作参数

Table 1 The operating parameters of ICP

Parameters	Numerical Value
Power	1400W
Plasma gas flow	12L/min
Auxiliary gas flow	0.2L/min
Nebulizer gas flow	0.85L/min
Plasma view	Axial
View dist	15.0
Wavelength	267.7nm

### 1.3 方法

#### 1.3.1 活性炭纤维毡的预处理

为了保证实验结果的准确性,需要清除活性炭毡表面上的杂质。将活性炭纤维毡在烧杯中用高纯水连续煮沸 5~6 h。然后用烘箱在 120°C 下烘干,装进干燥磨口瓶后置于干燥器中待用<sup>[24]</sup>。

### 1.3.2 活性炭纤维毡的表征

处理后的活性炭纤维毡用静态容量法全自动比表面积及孔隙度分析仪测定其 N<sub>2</sub> 吸附、脱附等温线、比表面积、孔容孔径、总孔体积等。用扫描电镜观察其表面形态,并拍摄具有代表性的图像。用红外光谱仪测定其红外吸收谱图。

### 1.3.3 吸附量与吸附率的计算

准确称取活性炭纤维毡 300mg 置于 100mL 具塞锥形瓶中,再分别加入一定浓度的含铬废水,于振荡器中 25°C、转速 150r/min 恒温振荡。用 ICP 法测定溶液中剩余铬的含量。吸附量  $q$  (mg/g) 和用公式 (1) 计算。

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V}{W} \quad (1)$$

式中,  $C_0$ 、 $C$  分别为吸附前后铬的质量浓度 (mg/L);  $V$  为加入含铬废水的体积 (mL);  $W$  为加入活性炭纤维毡的质量 (mg)。

### 1.3.4 动力学实验

将 300mg 活性炭纤维毡与质量浓度为 1mg/L 的含铬溶液混合,于 25°C 下进行恒温振荡。利用 ICP 法测定反应时间分别为 1、2、3、5、8、10、15、20、30、45、60、90、150、240、360、400min 时上层液体中铬的平衡浓度,并采用一级动力学方程、颗粒内扩散方程、Elovich 方程和二级动力学方程等四种动力学模型来表征<sup>[3]</sup>。

### 1.3.5 等温吸附实验

将 300mg 活性炭纤维毡与不同浓度的含铬溶液混合,于 25°C 下恒温振荡,反应时间为 400min。含铬溶液的浓度分别为 0.02、0.04、0.06、0.10、0.14、0.20、0.24、0.30、0.36、0.40、0.44、0.50、0.60、0.80、1.00、1.40、2.00、2.40mg/L,并使用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对等温吸附过程进行模拟<sup>[3]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂性质



图 1 所示为活性炭纤维毡的氮气吸/脱附等温曲线。按照 IUPAC 分类法可得到：活性炭纤维毡的吸附属于 I 型吸附等温线，在低相对压力区域吸附等温线斜率很大，随着相对压力的增大，等温线斜率变小，吸附量增幅变缓。

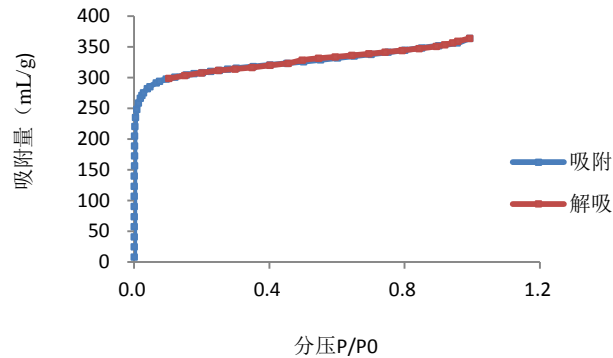


图 1 活性炭纤维毡的 N<sub>2</sub> 吸/脱附曲线

Fig.1 N<sub>2</sub> adsorption / desorption isotherms of ACFF

这主要是由于吸附质和吸附剂之间存在较强的相互作用，这种吸附等温线对应的材料一般为微孔材料，表 2 列出的物理性质参数也充分印证了这一点。

由表 2 可以看出，活性炭纤维毡的孔隙结构发达、孔径较小，有着较发达的 BET 比表面积、微孔比表面积、总孔体积和微孔体积。

表 2 活性炭纤维毡的物理性质参数

Table 2 Physical properties of ACFF

项目	具体分项	检测结果
面积/(m <sup>2</sup> /g)	BET 比表面积	1185.5
	Langmuir 比表面积	1392.2
	T-Plot 微孔比表面积	1081.0
	T-Plot 外比表面积	104.46
体积/(cm <sup>3</sup> /g)	总孔体积	0.5626
	BJH 吸附孔体积	0.1653
	T-Plot 微孔体积	0.4361
孔径/nm	平均孔径	1.8983

BJH 平均吸附孔径(4V/A) 1.84

图 2 为活性炭纤维毡的扫描电镜图。由图可以看出活性炭纤维毡由大量直径小而均匀的丝状纤维构成，表面光滑，在空间上交错排列，形成三维的立体结构，有利于对物质的吸附。

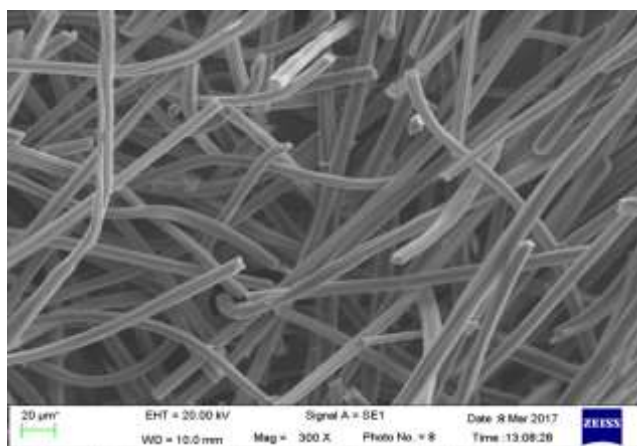


图 2 活性炭纤维毡的扫描电镜图

Fig.2 SEM micrographs of ACFF

活性炭纤维毡的红外谱图见图 3。如图所示：活性炭纤维毡在  $2736\text{cm}^{-1}$ - $2900\text{cm}^{-1}$  处有 C-H 伸缩振动峰，在  $1619\text{cm}^{-1}$ - $1690\text{cm}^{-1}$  处出现非常明显的 C=O 伸缩振动峰，说明其表面可能仅有少量的醛基官能团。

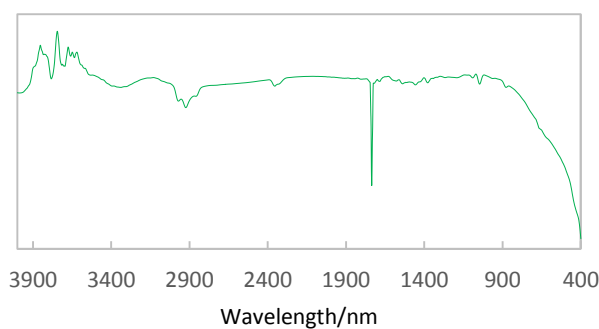


图 3 活性炭纤维毡的红外图谱

Fig.3 FT-IR spectra of ACFF

## 2.2 吸附动力学分析

图 4 为铬在活性炭纤维毡上的吸附动力学曲线。

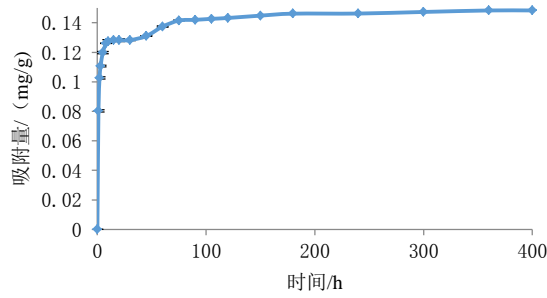


图4 铬在活性炭毡的吸附动力学曲线

Fig.4 Kinetics curves for the adsorption of chromium onto ACFF

由图可知，在前 20min 内，吸附曲线斜率大，表明活性炭纤维毡在这段时间吸附速率较快。吸附曲线的斜率在此之后逐渐降低，表明铬在活性炭纤维毡上的吸附速率逐渐减慢，在 180min 后基本达到平衡状态，由此确定，活性炭纤维毡对铬的吸附平衡时间为 180min。

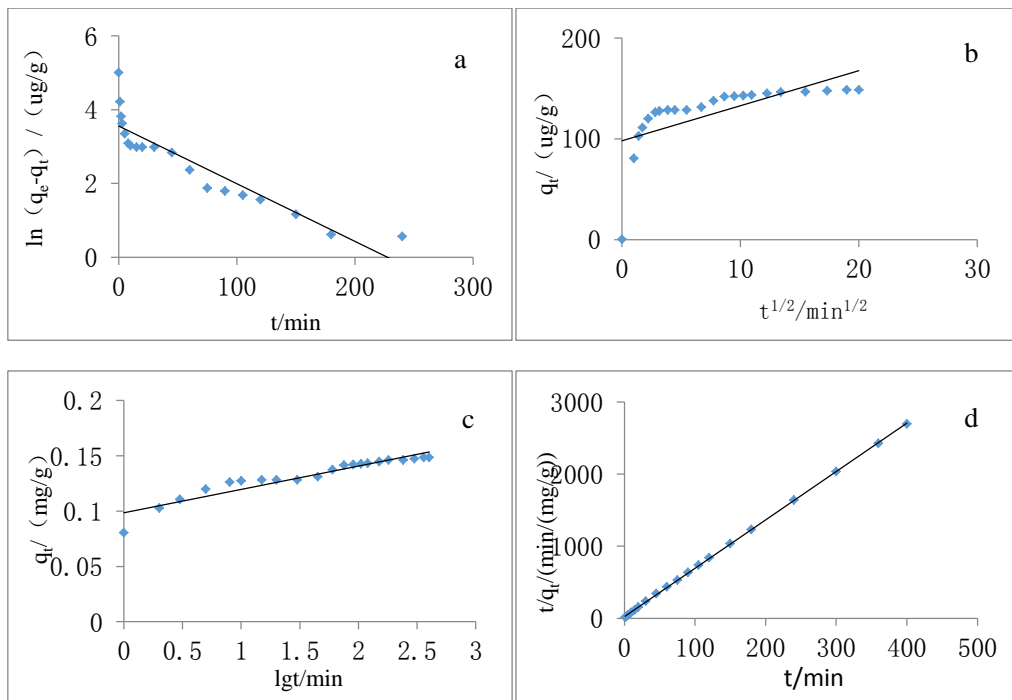


图5 铬在活性炭纤维毡上的动力学模型拟合曲线

(a.一级动力学模型拟合曲线, b.颗粒内扩散模型拟合曲线,

(b. c.Elovich 方程模型拟合曲线, d.二级动力学模型拟合曲线)

Fig.5 Fitting results of kinetic sorption equation of chromium onto ACFF

图 5 是铬在活性炭纤维毡上的吸附动力学模型拟合曲线。表 3 是分别采用四个动力学方程对铬在活性炭纤维毡上的吸附动力学过程进行拟合的结果。由此可以看出，二级动力学方程可以很好地拟合铬在活性炭纤维毡上的吸附过程，其  $R^2 > 0.999$ ；Elovich 方程和一级动力学方程次之。用二级动力学模型求解的饱和吸附量与实验值无显著偏差，表明活性炭纤维毡对苯酚的吸附过程包含液膜中的扩散、吸附位点转移的表面扩散和细孔内的吸附位上的转移，是一种物理-化学作用为主的吸附过程。颗粒内扩散方程几乎不能拟合铬的吸附过程，说明活性炭纤维毡对铬的吸附过程中颗粒内扩散控制作用较弱，液膜扩散和表面吸附作用较强。

表 3 活性炭纤维毡对铬的吸附动力学方程拟合特征值

Table 3 Eigenvalue for the kinetic sorption equation of chromium onto ACFF

$q_e$ (实验) /mg/g	一级动力学参数			颗粒内扩散方程参数		
	$q_e$ (理论) / (mg/g)	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$k/\text{min}^{-0.5}$	$c/(\text{mg/g})$	$R^2$
0.148	0.035	0.0156	0.836	3.490	0.098	0.424
$q_e$ (实验) /mg/g	二级动力学参数			Elovich 方程参数		
	$q_e$ (理论) / (mg/g)	$k/(\text{g}/\text{min mg})$	$R^2$	$a/(\text{mg/g})$	$b/(\text{mg/g})$	$R^2$
0.148	0.149	2.222	0.999	0.099	0.021	0.895

### 2.3 吸附等温线分析

图 6 为 25°C 下活性炭纤维毡对铬的吸附等温线。

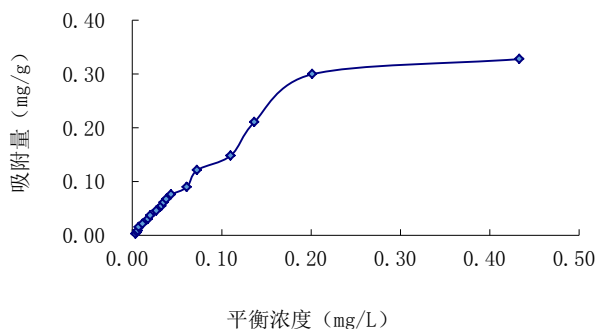


图 6 活性炭纤维毡对铬的吸附等温线

Fig.6 Isotherms of chromium assorption on ACFF

由图可知，活性炭纤维毡对铬的吸附量随铬平衡质量浓度的增加而增加，当铬的平衡浓

度在 0.20mg/L 时, 吸附量为 0.30mg/g。随着铬溶液浓度的继续增大, 活性炭纤维毡对铬的吸附量趋于平衡。

活性炭纤维毡对铬的吸附等温线经 Langmuir 方程和 Freundlich 方程模型拟合参数见表 4。

表 4 活性炭纤维毡对铬的吸附等温线方程拟合特征值

Table 4 Eigenvalue for the isotherms of chromium assorption on ACFE

Langmuir 方程			Freundlich 方程		
$q_{\max}$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	n	$R^2$
0.669	2.830	0.997	1.617	0.9775	0.954

由表 4 可以看出, Langmuir 方程拟合的  $R^2$  比 Freundlich 方程高, 表明活性炭纤维毡对铬的吸附平衡更符合 Langmuir 吸附等温方程, 说明该体系的吸附主要为单分子层吸附。在 25°C 下, 活性炭纤维毡对铬的饱和吸附量为 0.699mg/g,  $K_L$  为 2.830。

## 2.4 溶液中六价铬的测定

采用二苯碳酰二肼分光光度法与 ICP 法平行测定吸附平衡溶液中六价铬与总铬, 数据见表 5。

表 5 吸附平衡溶液中的  $Cr^{6+}$  与总 Cr 含量

Table 5 The content of  $Cr^{6+}$  and total Cr in adsorption equilibrium

初始浓度 (mg/L)	平衡溶液 $Cr^{6+}$ 浓度 (mg/L)	平衡总 Cr 浓度 (mg/L)
0.02	ND	ND
0.06	ND	ND
0.10	ND	ND
0.14	ND	0.012
0.20	ND	0.018
0.24	ND	0.020

0.30	ND	0.027
0.36	ND	0.033
0.40	0.008	0.035
0.60	0.012	0.090

结果显示,六价铬含量明显小于总铬含量,而未加吸附剂的对照实验中六价铬的含量没有明显变化。说明在活性炭纤维毡对铬的吸附过程中除了吸附作用,还使得溶液中毒性较大的六价铬还原为毒性较小的三价铬。通过红外谱图得出活性炭纤维毡表面仅有醛基官能团的结论,而醛基较易被氧化为羧酸。

### 3 结论

本研究对吸附剂活性炭纤维毡进行了表征,并以电感耦合等离子体光谱仪和紫外可见分光光度计为分析手段,在优化实验条件下,研究了活性炭纤维毡对溶液中铬的吸附。结果表明,活性炭纤维毡孔隙结构发达、孔径较小,由大量直径小而均匀的丝状纤维构成,表面有少量的醛基官能团。铬在活性炭纤维毡上的吸附动力学模型符合二级动力学方程,是一种物理-化学作用为主的吸附过程。活性炭纤维毡对铬的等温吸附模型更符合 Langmuir 吸附等温方程,说明该体系的吸附主要为单分子层吸附。吸附平衡溶液中六价铬含量明显小于总铬含量,溶液中毒性较大的六价铬还原为毒性较小的三价铬,而对活性炭纤维毡的还原性,还需进一步探讨研究。

### References

- [1]卫新来, 鲍孝莹, 吴克, 等. 改性棉铃壳吸附含铬废水研究[J]. 水处理技术, **2016**, 42(8): 36-39.
- [1]Wei X L, Bao X Y, Wu K, et al. Graphene oxide membranes assembled for removing natural organic matter[J]. Technology of Water Treatment, **2016**, 42(8): 36-39.
- [2]石书柳, 吴丽梅, 廖立兵. 赤铁矿对模拟污水中重金属铬(VI)离子的吸附及固定化[J]. 化工进展, **2013**, 32(8): 1949-1954.
- [2]Shi S L, Wu L M, Liao L B. Adsorption and fixation of chromium(VI) ion from simulated wastewater[J]. Chemical Industry and Engineer Progress, **2013**, 32(8): 1949-1954.
- [3]黄玉梅. 改性沸石制备及其对铬吸附特性的研究[J]. 硅酸盐通报, **2017**, 36(1): 205-209.
- [3]Huang Y M. Preparation of modified zeolites and their adsorption characteristics of chromium[J]. Bulletin of



the Chinese Ceramic Society, **2017**, 36(1): 205-209.

[4]马叶, 刘斌, 孙楠, 等. 改性活性炭对水中铬离子( VI) 的吸附性能[J]. 环境工程学报, **2014**, 8(7): 2672-2676.

[4]Ma Y, Liu B, Sun N, et al. Adsorption of Cr ions ( VI) by modified activated carbon[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2014**, 8(7): 2672-2676.

[5]左卫元, 仝海娟, 史兵方. 改性活性炭对废水中铬离子的吸附[J]. 环境工程学报, **2015**, 9(1): 45-50.

[5]Zuo W Y, Tong H J, Shi B F. Cr( VI) adsorption from aqueous solutions using activated carbon modified with Fe[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2015**, 9(1): 45-50.

[6]Gheju M, Balcu I. Assisted green remediation of chromium pollution[J]. Journal of Environmental Management, **2017**, 203(3): 920-924.

[7]Dakiky M, Khamis M, Manassar A, et al. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents[J]. Advances in Environmental Research, **2002**, 6(4): 533-540.

[8]Zhao X M, Patricia A.S, Zhao L P. Chromium(VI) transport and fate in unsaturated zone and aquifer: 3D Sandbox results[J]. Journal of Hazardous Materials, **2016**, 306(5), 203-209.

[9]Eryun Y, Minglu C, Jinyu J. A novel adsorbent based on magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> contained polyvinyl alcohol/chitosan composite nanofibers for chromium(VI) removal[J]. Solid State Sciences, **2017**, 72(10): 94-102.

[10]Nataliya Z, Zaitsev V, Walcarius A. Chromium(VI) removal via reduction-sorption on bi-functional silica adsorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, **2013**, 250: 454-461.

[11]黄丽, 陈征贤, 黄怀国, 等. HTMAC 改性膨润土吸附水中六价铬的动力学和热力学研究[J]. 矿产综合利用, **2017**, 1: 113-117.

[11]Huang L, Chen Z X, Huang H G, et al. Research of preparation zinc ferrite from leaching zinc calcine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resource, **2017**, 1: 113-117.

[12]田梦靖, 贾佳, 谯雨, 等. ICP-MS 研究黄河河曲段表层沉积物对 Pb(II) 和 Cr(VI) 的吸附-解吸特性[J]. 光谱学与光谱分析, **2017**, 37(6): 1902-1907.

[12]Tian M J, Jia J, Qiao Y, et al. Study on adsorption and desorption characteristics of Pb( II) and Cr(VI) onto the surface sediments of hequ section of the yellow river with ICP-MS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, **2017**, 37(6): 1902-1907.

[13]侯婉桐, 孟祥焘, 聂胜强, 等. 稻壳制备生物质碳对水中六价铬的吸附特性研究[J]. 台州学院学报, **2013**, 35(6): 29-37.

- [13]Hou W T, Meng X T, Nie S Q, et al. Adsorption characteristics of hexavalent chromium on rice husk biochar[J]. Journal of Taizhou University, **2013**, 35(6): 29-37.
- [14]Rana P, Mohan N, Rajagopal C. Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes[J]. Water Research, **2004**, 38(12):2811-2820.
- [15]Mullet M, Boursiquot S, Ehrhardt J J. Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, **2004**, 244(1-3): 77-85.
- [16]傅海霞, 王成端, 吴兴贵, 等. 双阴离子交换柱处理含六价铬废水及回收研究[J].西南科技大学学报, **2011**, 26(1):6-9.
- [16]Fu H X, Wang C D, Wu X G, et al. Researches on the processing and recovery of chromium-containing wastewater with coupled anion-exchange resin columns[J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, **2011**, 26(1):6-9.
- [17]刘宛宜, 杨璐泽, 于萌, 等. 聚丙烯酸盐-丙烯酰胺水凝胶的制备及对重金属离子吸附性能的研究[J]. 分析化学, **2016**, 44(5): 707-715.
- [17]Liu W Y, Yang L Z, Yu M, et al. Preparation of poly( acrylate-acrylamide) hydrogel and its adsorption performance to heavy metal ions[J]. Chinese J. Anal. Chem, **2016**, 44(5): 707-715.
- [18]Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. Bioresource Technology., **2011**, 102(3): 3488-3497.
- [19]李克斌, 王勤勤, 党艳, 等. 荞麦皮生物吸附去除水中 Cr(VI) 的吸附特性和机理[J]. 化学学报, **2012**, 70(7): 929-937.
- [19]Li K B, Wang Q Q, Dang Y, et al. Characteristic and mechanism of Cr(VI) biosorption by buckwheat hull from aqueous solutions[J].Acta Chimica Sinica, **2012**, 70(7): 929-937.
- [20]胡巧开, 余中山. 改性香蕉皮吸附剂对六价铬的吸附[J]. 工业用水与废., **2012**, 43(5): 67-70.
- [20]Hu Q K, Yu Z S. Adsorption of Cr(VI) by modified banana peel[J]. Industrial Water&Wastewater, **2012**, 43(5): 67-70.
- [21]文叶轩, 郝硕硕, 朱家亮, 等. 天然和改性沸石对铬吸附特征研究[J]. 中国陶瓷, **2015**, 51(7): 16-20.
- [21]Wen Y X, Hao S S, Zhu J L, et al. Research on adsorption characteristics of chromium on natural and modified zeolite[J]. China Ceramics, **2015**, 51(7): 16-20.
- [22]张朝升, 谭秋荀, 张可方, 等. 活性炭对六价铬的吸附研究[J]. 广州大学学报(自然科学版), **2013**, 12(2): 82-87.

[22]Zhang C S, Tan Q X, Zhang K F, et al. Activated carbon adsorption of hexavalent chromium[J]. Journal of Guangzhou University(Natural Science Edition), **2013**, 12(2): 82-87.

[23]李善评, 王俊, 李冲, 等.活性炭纤维对水中痕量六价铬的吸附性能研究[J]. 实验技术与管理, **2011**, 28(4): 27-30.

[23]Li S P, Wang J, Li C, et al.Study on adsorption performance of polyacrylonitrile-based activated carbon fiber for trace of hexavalent chromium[J]. Experimal Technology and Management, **2011**, 28(4): 27-30.

[24]李秋瑜, 胡中华, 蔡巧巧. 活性炭纤维吸附水溶液中的二价铅离子[J]. 高科技纤维与应用, **2004**, 29(5): 6-10.

[24]Li Q Y, Hu Z H, Cai Q Q. Adsorption of Pb by ACF from aqueous solution[J]. Hi-tech Fiber &Application, **2004**, 29(5): 6-10.

## 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 水中总磷的方法研究

刘佳, 刘冰冰, 韩梅, 贾娜, 张辰凌\*

中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 正定 050803

**摘要** 目前, 越来越多的磷进入水中, 严重影响着生态环境和人类身体健康, 但磷的传统分析方法操作复杂, 需外加多种试剂。本文采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定水中总磷, 对仪器工作条件进行了探讨。结果表明仪器最佳工作条件如下: 分析谱线为 213.617 nm, 射频功率为 1300 W, 雾化器流速为 0.5 L · min<sup>-1</sup>, 观测高度为 15 mm, 蠕动泵流速为 1.2 mL · min<sup>-1</sup>, 观测方式为径向。在仪器的最佳工作条件下, 对本方法测定磷的检出限, 精密度, 回收率进行了研究。结果表明仪器检出限为 0.028 mg · L<sup>-1</sup>, 方法检出限为 0.084 mg · L<sup>-1</sup>, 精密度在 0.6~3.9% 之间, 回收率为 102.3~103.0%。此外, 本方法与磷钼蓝分光光度法进行了对比, 分析结果基本一致。本方法快捷简便, 具有较好的精密度和回收率, 适于实际样品的分析。

**关键词** ICP-AES; 水; 磷

中图分类号: O657.3

## Methodology Research for Determination of Total Phosphorus in water by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

LIU Jia, LIU Bing-bing, HAN Mei, JIA Na, ZHANG Chen-ling\*

Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological  
Sciences, Zhengding 050803, China

**Abstract** At present, more and more phosphorus is entering the water, which seriously affects the ecological environment and human health, however, the traditional methods of phosphorus analysis are complex and require multiple reagents. In this paper, total phosphorus in water was determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). The instrument working conditions were discussed. The results showed that

---

本文已发表于《光谱学与光谱分析》2018年第38卷第6期

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (41402232) 和地调项目 (12120115055301) 资助

作者简介: 刘佳, 1988年生, 中国地质科学院水文地质环境地质研究所实习研究员

e-mail: [873114642@qq.com](mailto:873114642@qq.com)

\* 通讯联系人 e-mail: [zhangchenling2011@126.com](mailto:zhangchenling2011@126.com)

the optimum instrument working conditions were as follow: the analytical line was 213.617 nm, the RF power was 1300 W, the nebulizer flow rate was  $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , the observation height was 15 mm, the peristaltic pump speed was  $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , and the observation way was radial. Under the optimum working conditions, the detection limit, precision and recovery of phosphorus were studied. The results showed that the instrument detection limit and method detection limit of phosphorus were  $0.028 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $0.084 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the relative standard deviation was between 0.6% and 3.9% in the accuracy test, Recovery rates were between 102.3% and 103.0%. In addition, this method was compared with phosphor molybdenum blue spectrophotometry, and the results were basically consistent. This method is quick and easy with good precision and recovery, which is suitable for the analysis of actual samples.

**Keywords** ICP-AES; Water; Phosphorus

## 引言

随着农药, 化肥, 洗涤剂的使用, 生活污水, 农业废水的排放, 过多的磷进入水体中, 引起藻类及其它浮游生物迅速繁殖, 水体溶解氧下降, 使鱼类或其它生物大量死亡, 水质恶化<sup>[1-2]</sup>。总磷是反映水体受污染程度和富营养化程度的重要指标, 在我国现行的环境质量标准 (GB3838-2002) 中为基本项目, 同时也是水质分类的重要参数之一<sup>[3]</sup>。因此对水中总磷的测定方法进行研究有一定意义。

目前, 我国多个行业现行的总磷检测标准方法为分光光度法, 且多以磷酸盐为测定主体<sup>[4-7]</sup>。该方法过程繁冗, 需要加入多种化学试剂, 测定线性范围窄, 且测定易受到样品浊度和色度的影响<sup>[6-7]</sup>。本文采用 ICP-AES 测定水中总磷, 并对仪器工作条件进行优化, 结果表明, 该方法操作简单, 方便快捷, 准确度和精密度好, 适于水中总磷的分析。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

Optima 8000 Series 电感耦合等离子体光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司), 采用交叉雾化器及 Scott 雾室。

磷标准贮备溶液 (中国计量科学研究院, 以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  计, 浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 磷标准工作溶液: 分别取适量磷标准贮备溶液加入到 50 mL 容量瓶中, 用去离子水定容并摇匀, 配制成浓度分别为 0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷标准溶液 (以 P 计); 高纯氩气, 纯度为 99.99% ( $\varphi$ ) 以上, 实验用水均为去离子水。

### 1.2 仪器工作条件

射频功率: 1300 W; 冷却气流量:  $12 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 辅助气流量:  $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 雾化气流量  $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 观测高度: 15 mm; 蠕动泵泵速:  $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 观测方式: 径向。

## 2 结果与讨论

据文献<sup>[8-11]</sup>报道,分析谱线的选择和仪器工作条件的优化是 ICP 光谱分析中的两个重要环节,影响着样品的分析性能。因此,本文对 ICP 分析谱线,射频功率,雾化器流速,观测高度,蠕动泵泵速和观测方式进行选择,以获得仪器最佳工作条件。

## 2.1 分析谱线的选择

光谱仪软件中磷的四条谱线的波长分别为 177.434, 178.221, 213.617, 214.914 nm, 观察  $1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  磷标准溶液在不同波长下的峰形和吸收强度,对谱线进行选择。结果表明:溶液在 178.221, 177.434 nm 处几乎无吸收,在 213.617 nm 处吸收强度大于 214.914 nm,且在 214.914 nm 处峰形存在严重干扰。因此选择波长为 213.617 nm 的谱线作为本文中磷的分析谱线。

## 2.2 射频功率的选择

保持其他仪器条件不变,调节射频功率 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 W 时,测定  $1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  磷标准溶液,光谱强度随功率变化如图 1。

由图 1 可知,标准溶液的光谱强度随功率增大而增大。由以上结果可知,高功率可以获得更大的光谱强度,但背景的光谱强度也会增大,使信背比降低,检出限增大<sup>[9]</sup>;功率过低则会影响原子的蒸发,解离和谱线的发射强度<sup>[8]</sup>。综合考虑,本文选择射频功率为 1300 W。

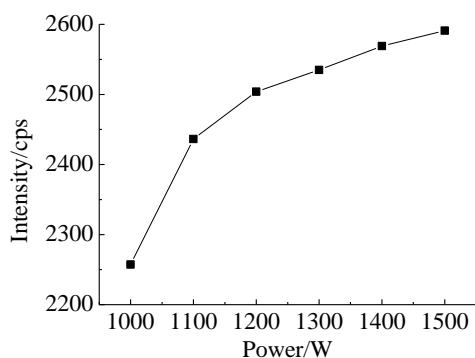


图 1 功率与光谱强度的关系

Fig. 1 Relationship between power and intensity

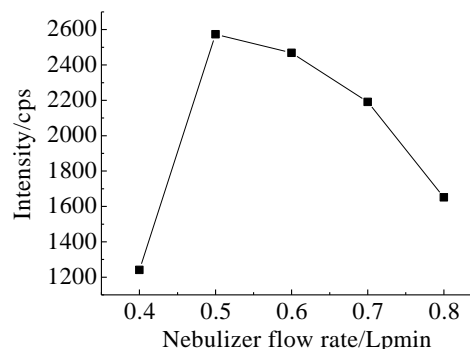


图 2 雾化器流速与光谱强度的关系

Fig. 2 Relationship between nebulizer flow rate and intensity

## 2.3 雾化器流速的选择

保持其他仪器条件不变,调节雾化器的流速 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  时,测定  $1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  磷标准溶液,光谱强度随雾化器流速变化如图 2。

由图 2 可知,标准溶液的光谱强度随雾化器流速增大而先增大后减小,在  $0.5 \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  处达到峰值。这是因为雾化器流速的增大使单位时间进入等离子体的分析物质增多,有利于谱线强度的增大,而雾化器流速过大,则可能使分析物被稀释,同时缩短了中等和难电离元素的停留时间,不利于其激发发射,最终使光谱强度下降<sup>[10]</sup>。因此,本文选择雾化器流速



为  $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 2.4 观测高度的选择

保持其他仪器条件不变, 调节观测高度 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 mm, 测定  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  磷标准溶液, 光谱强度随观测高度变化如图 3。

如图 3 所示, 从 11 到 15 mm, 标准溶液的光谱强度随观测高度增大而增大, 但从 15 到 17 mm, 光谱强度逐渐减小, 这可能是由于透过观测镜的谱线强度在减弱。本文选择观测高度为 15 mm。

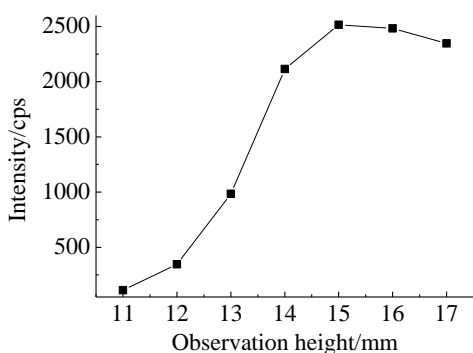


图 3 观测高度与光谱强度的关系

Fig. 3 Relationship between observation height and intensity

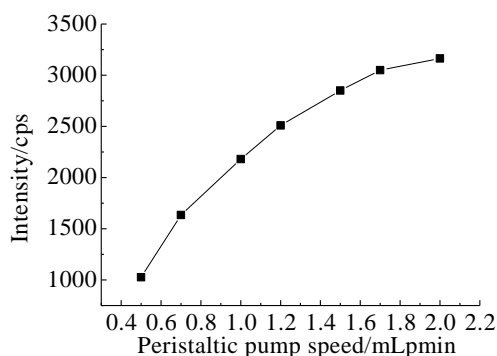


图 4 蠕动泵泵速与光谱强度的关系

Fig. 4 Relationship between peristaltic pump speed and intensity

## 2.5 蠕动泵泵速的选择

保持其他仪器条件不变, 调节蠕动泵泵速  $0.5, 0.7, 1.0, 1.2, 1.5, 1.7, 2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 测定  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  磷标准溶液, 光谱强度随泵速变化如图 4。

如图 4 所示, 光谱强度随泵速增大而增大, 且在  $0.5$  到  $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  变化较大, 而在  $1.2$  到  $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  变化较小。这可能是因为提高泵速可以提高雾化效率和气溶胶分析物进入等离子体的速率, 但泵速过高会使样品消耗量增大, 泵管磨损, 对雾化效率也会产生影响<sup>[9]</sup>。因此, 本文选择蠕动泵泵速为  $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 2.6 观测方式的选择

保持其他仪器条件不变, 对比了轴向和径向两种观测方式下的峰形, 强度, 信背比, 检出限, 精密度和回收率, 结果如表 1、表 2、表 3。

表 1 不同观测方式下的相关参数对比

Table 1 The comparison of relative parameters at different observation ways

观测方式	峰形	标准溶液强度	空白强度	信背比	仪器检出限 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	方法检出限 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
轴向	小干扰	22741.5	4352.4	5.23	0.009	0.027
径向	无干扰	2487.5	49.4	50.35	0.028	0.084

观察  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  磷标准溶液在两种观测方式下的峰形和强度, 结果表明峰形在轴向观测下的干扰要大于径向, 且轴向观测下标准溶液和空白的强度显著大于径向, 但径向观测下的信背比要大于轴向, 这说明轴向观测更容易达到饱和, 径向观测的检出能力更强。连续测定空白溶液 12 次, 以其标准偏差的 3 倍作为仪器检出限, 以其标准偏差的 9 倍作为方法检出限, 结果如表 1 所示, 可以看出轴向观测下的检出限要小于径向, 这与前面分析得出的径向观测下检出能力更强不太一致, 这可能是由于径向观测的空白强度要显著小于轴向观测, 更容易产生大的波动。

配制一系列不同浓度的标准溶液, 在不同观测方式下连续测定 6 次, 其平均值和相对标准偏差见表 2。由表 2 可知, 径向观测的相对标准偏差小于轴向, 且在测定  $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  标准溶液时, 轴向观测的相对标准偏差大于 5%, 可见, 径向观测的精密度好于轴向。

表 2 不同观测方式下的精密度

Table 2 Precision at different observation ways

标准溶液浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	轴向		径向	
	平均值 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	RSD (%)	平均值 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	RSD (%)
0.10	0.086	5.3	0.105	3.9
0.20	0.204	1.6	0.217	1.4
0.50	0.532	1.3	0.535	1.1
2.00	2.144	1.0	2.119	0.6

选取实际样品在不同观测方式下进行回收率实验, 结果如表 3。可以看出径向观测的回收率优于轴向。

综合考虑, 本文选择观测方式为径向。

表 3 不同观测方式下的回收率

Table 3 Recovery rate at different observation ways

	样品名称	本底值	加标量	加标后量	回收率
		( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	(%)
轴向	样品 1	0.412	0.20	0.618	102.9
	样品 2	0.355	0.50	0.912	111.5
径向	样品 1	0.433	0.20	0.639	103.0
	样品 2	0.337	0.50	0.848	102.3

## 2.7 方法的比较

在 ICP 最佳工作条件下, 以 ICP 光谱法和磷钼蓝分光光度法测定实际样品进行比较, 结果如表 4。由表 4 可知, 两种方法的测定结果基本一致, 这说明以 ICP-AES 法测定水中总磷有一定的准确性和可行性。

表 4 ICP-AES 法和磷钼蓝分光光度法的比较

Table 4 Comparison of ICP-AES method and phosphorus molybdenum blue spectrophotometry method

样品名称	P 含量 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	
	ICP-AES 法	磷钼蓝分光光度法
样品 1	0.433	0.466
样品 2	0.337	0.354

### 3 结论

通过分析谱线的选择, 射频功率、雾化器流速、观测高度、蠕动泵泵速和观测方式的优化, 建立了 ICP-AES 测定水中总磷的方法。仪器检出限为  $0.028 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 方法检出限为  $0.084 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 方法精密度和回收率良好, 且测定值和标准值相吻合, 与磷钼蓝分光光度法相比, 分析结果基本一致, 说明本方法可以满足实际样品分析的要求。

### References

- [1] WEN Qiu-hong, LI Dan-feng, TIAN Wang-shu, et al (文秋红, 李丹凤, 田望舒, 等). Journal of Green Science and Technology (绿色科技), 2015, 6: 255.
- [2] LIU Yang-yang, JIN Tie-sheng, YANG Rui-kun (刘扬扬, 靳铁胜, 杨瑞坤). China Water Transport (中国水运), 2011, 11 (5): 150.
- [3] GB3838-2002. Surface Water Quality Standards (地表水环境质量标准). National Standards of the People's Republic of China (中华人民共和国国家标准).
- [4] GB/T8538-2008. Drinking Natural Mineral Water Test Method (饮用天然矿泉水检验方法). National Standards of the People's Republic of China (中华人民共和国国家标准).
- [5] GB/T5750-2006. Standard Testing Method for Drinking Water (生活饮用水标准检验方法). National Standards of the People's Republic of China (中华人民共和国国家标准).
- [6] WANG Zhang-yi, YANG Ying, REN Rong, et al (汪张懿, 杨颖, 任荣, 等). Environmental Monitoring Management and Technology (环境监测管理与技术), 2016, 28 (5): 58.
- [7] HUANG Xing-hua, HE Zhen-yun, ZHU Jian-guo (黄兴华, 和振云, 祝建国). Analysis and Testing Technology and Instruments (分析测试技术与仪器), 2016, 22 (4): 261.
- [8] WANG Xue-ping, YAN Kai (王雪平, 闫凯). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis (理化检验-化学分册), 2017, 53: 295.
- [9] WU Xu-hui, YIN Na (吴旭晖, 尹娜). Fujian Analysis & Testing (福建分析测试), 2016, 25 (1): 39.
- [10] ZHAO Yan, CHEN Xiao-yan, ZHANG Shi-yuan, et al (赵彦, 陈晓燕, 张世元, 等). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis (理化检验-化学分册), 2017, 53: 393.

- [11] CHEN Jiang, JIN Xin-hua, ZHOU Jun, et al (陈江, 金新华, 周均, 等). *Industrial Water Treatment* (工业水处理), 2011, 31 (7) : 83.

## 电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定铌铁中的铌、钽、铝、钛

姜玉领,郭进京,赵慧

中原内配集团股份有限公司,河南焦作,454750

**摘要:** 使用氢氟酸和硝酸溶解样品,加入酒石酸作为稳定剂,用水稀释到刻度。使用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌铁中的铌、钽、铝、钛四种元素,为了消除使用铌铁标准样品检测范围过窄,使用了在标准系列中加入适量单标准溶液绘制校准曲线。各元素的相关系数  $r$  均大于 0.999,按照实验方法测定铌铁中的铌、钽、铝、钛结果的相对标准偏差在 0.31%-1.01%之间,各元素的回收率在 98%-105%之间。按照实验方法测定样品中的铌、钽、铝、钛,测定值与重量法测铌和分光光度法及滴定法测定钽、铝、钛结果相吻合。

**关键词:** 铌铁、电感耦合等离子体原子发射光谱法,铌、钽、钛、铝

## Determination of niobium, tantalum, aluminum and titanium in niobium iron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

JIANG Yuling, GUO Jinjing, ZHAO Hui

Zhongyuan internal combustion engine parts group Limited by Share Ltd., Jiaozuo, 454750

**Abstract:** the samples are dissolved by hydrofluoric acid and nitric acid, and tartaric acid is added as stabilizer and diluted to scale with water. Four elements of niobium, tantalum, aluminum and titanium in iron niobium are determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. In order to eliminate the narrow detection range of the standard samples of iron niobium, a calibration curve is drawn by adding a proper amount of single standard solution in the standard series. The correlation coefficient  $r$  of each element is more than 0.999. The relative standard deviation between the results of niobium, tantalum, aluminum and titanium in the iron niobium is measured between 0.31%-1.01%, and the recovery rate of each element is between 98%-105%. The determination of niobium, tantalum, aluminum and titanium in the samples by experimental method coincides with the determination of niobium, spectrophotometry and titration of tantalum, aluminum and titanium by gravimetric method.

**Key words:** niobium, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Nb, Ta, Ti and Al

铌铁主要用于生产高温合金、不锈钢和高强度低合金钢，可以与钢中的碳生成稳定碳化铌，与氮生成氮化铌，提高钢铁的表面抗腐蚀能力，同时可以细化晶粒提高强度，铸铁中加入可以提高铸铁的强度和抗腐蚀能力<sup>[1]</sup>，因此测定其中的铌含量显得非常有必要。同时钽一般和铌共生，性质和作用也相同，由于生产铌铁主要使用铝热法生产工艺，钽影响其产品的加工性能，因此检测其中的钽、铝、钛也非常有必要。铌铁中铌的测定方法有单宁酸水解重量法<sup>[2]</sup>、钽的测定方法有结晶紫萃取光度法<sup>[3]</sup>、纸上色层分离重量法测定钽和铌<sup>[4]</sup>、变色酸光度法测定钽<sup>[5]</sup>、强碱分离氟化钠置换络合滴定法测定铝<sup>[6]</sup>等湿法分析。由于采用湿法分析，方法繁琐，需要时间较长，不利于现场生产分析。近年来由于 ICP 的推广，使用 ICP 检测铌铁中主要元素和杂质元素的报道逐渐增多<sup>[7-9]</sup>，分析速度较以前大大提高，文献中从各个方面论述了测定铌铁中主元素和杂质元素的各种测定方法。本文着重从溶样方法上改进，建立了用氢氟酸和硝酸溶样，加入酒石酸络合剂防止钽和铌的水解，研究了使用电感耦合等离子体原子发射光谱法，同时检测铌铁中的铌、钽、钛、铝等四种元素，该方法具有线性范围宽，检出限低，准确度高，基体效应小，干扰少等优点，能够快速检测多种元素等特点。本文中用此方法测定铌铁中的铌、钽、钛、铝，其精密度和准确度均符合要求。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

氢氟酸，优级纯；硝酸，优级纯；酒石酸：30%；纯铁；铌铁标样：GSB03-2202-2008(吉林铁合金股份有限公司), ZBT380( 济南众标科技有限公司);钽、铝、钛标准储备溶液（北京钢铁材料测试中心）：1.000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；钽、铝、钛标准溶液：100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,用上述标准储备液进行配置。

试验用水为二次净化水，电导率 0.04 $\mu\text{s}/\text{m}$ ；氩气纯度不小于 99.999%

### 1.2 仪器及工作条件

Optima 8000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪（美国 PerkinElmer 公司），耐氢氟酸进样系统，采用 CCD 检测器。分析谱线：Nb 309.415nm, Ta 267.590nm, Al 396.153nm, Ti 336.121nm.

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品处理

准确称取 0.1g 试样称准至 0.0001g，置于 200ml 聚四氟乙烯烧杯中，加 5ml 氢氟酸，至反应无气泡，滴加硝酸 5ml，低温加热至反应完全。（如使用玻璃雾化器，需进行赶氢氟酸处理，加入 10ml 硫酸，加热至冒硫酸烟，保持 5min，取下冷却）加入 30ml 酒石酸溶液，冷却至室温，移入 100ml 容量瓶中，混匀，进行钽、钛、铝等测定。吸取 10ml 母液，用水稀释至 100ml，用于铌的测定。

#### 1.3.2 标准溶液系列的配制

按表 1 中的方法称取相应的标准样品和纯铁样品，按样品处理方法进行溶解，冷却后转

移至 100ml 容量瓶中, 再根据表 1 的方法加入不同体积的磷、铝、钛标准溶液, 制备标准溶液系列, 加入一定量的硝酸, 保持标准溶液系列的酸度与试样溶液的酸度基本一致, 最后稀释至刻度用于钽、钽、铝等曲线的绘制, 吸取每个标准系列溶液 10ml 至 100ml 容量瓶中, 稀释至刻度用于绘制铌曲线。标准溶液系列中各元素质量浓度相当于样品中各元素的质量分数, 见表 1

表 1 校准曲线溶液各元素的浓度  
Tabl 1 concentration of each element in calibration curve solution

序号	标样加入量 /g		高纯铁加入量 /g	标准溶液(100 $\mu$ g/ml)加入量 /ml			Nb w/%	Ta w/%	Al w/%	Ti w/%
	ZBT3 80	GSB03-2202-20 08		Ta 标液	AL 标液	TI 标液				
1	0.0700		0.0300	1.5		3.0	45.22	0.2179	1.05	0.7096
2		0.0800	0.0200				53.07	0.0648	0.712	0.392
3	0.0900		0.0100	2.0	10.0	3.0	58.14	0.2873	2.35	0.8265
4	0.1000						64.6	0.097	1.50	0.585
5		0.1000		4.0	10.0		66.34	0.481	1.89	0.49

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶样酸的选择

对于铌铁样品, 由于铌不易溶解, 在常温下大部分酸不反应, 但氢氟酸常温下对铌的溶解性能较好, 因此本法采用氢氟酸和硝酸进行溶解, 反应速度非常快。如果使用耐氢氟酸的进样系统, 可以不考虑氢氟酸对设备的影响, 如果使用玻璃的进样系统, 需对溶液进行除氢氟酸处理, 加入硫酸冒烟即可, 实验证明冒烟时间不宜太长, 否则铌和钽易水解。为了防止铌和钽水解, 在样品溶解后, 加入酒石酸络合铌和钽, 使其形成稳定的络合物。

### 2.2 络合物的选择

本文实验适当浓度的酒石酸、酒石酸钾钠、柠檬酸、柠檬酸三铵、草酸、硼酸和氢氟酸, 实验证明使用草酸、硼酸均有不同程度的浑浊现象产生, 其他几种均无浑浊现象产生, 但使用氢氟酸由于引入较多量的氟对炬管有一定的腐蚀作用, 使用有机盐类能够引入大量的金属离子, 因此可以选用酒石酸和柠檬酸, 通过试验本文采用 30% 的酒石酸作为络合剂。

### 2.3 分析谱线

通过仪器本身携带的大量待测元素的灵敏线和次灵敏线, 试验用 60mg/L 铌标准溶液, 10mg/L 的钽、铝、钛单元素标准溶液, 同时在被测元素的分析谱线波长处扫描, 选择干扰少或不受干扰且灵敏度高的谱线作为分析谱线。通过试验选择 Nb309.418nm, Ta267.590nm, Al396.153nm, Ti336.121nm 作为分析谱线。以上分析谱线试验结果(绝对强度)重复性好, 各谱线两侧 0.030nm 范围内没有基体元素的波峰出现。

### 2.4 仪器参数的选择



在仪器其他参数不变的情况下,改变其中一种参数,测定铌铁中铌,根据铌元素分析谱线的强度与背景信噪的比值,选择信噪比值高的所对应的参数作为本方法的仪器工作条件。结果见表 3

表 2 ICP-AES 最佳工作条件  
Tabl 2 Optonal working condition for ICP-AES

等离子体功率 (W)	等离子体流量 (L/min)	辅助器流量 (L/min)	雾化器流量 (L/min)	观测距离 (mm)	载气压力 (Mpa)	延迟时间 (s)
1300	10	0.2	0.55	15	0.2	30

## 2.4 标准曲线及检出限

按照仪器设定的工作条件对表 1 中标准系列溶液进行测定,以待测元素的质量分数为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制工作曲线。实验所得的线性范围、线性回归方程、相关系数见表 3。在同样条件下对标准系列空白溶液连续测定 10 次,以 3 倍标准偏差计算方法中的各元素的检测限,见表 3

表 3 线性关系、线性范围及检出限  
Table 3 Regerssion equation,correlation coefficients and detection limits of method

元素	线性回归方程	相关系数	测量范围 w/%	检出限 $\mu\text{g/g}$
Nb309.418	$y=356820x+2897$	0.9995	45.22-66.34	3.5
Ta267.590	$y=214100000x-405356$	0.9992	0.065-0.481	1.1
Al396.153	$y=7353000x+7496$	0.9994	0.712-2.35	1.5
Ti336.121	$y=12400000-133948$	0.9996	0.392-0.826	1.0

## 2.5 方法精密度

按实验方法测定一组样品中铌、钽、钛、铝,平行测定 6 次,并分别进行加标回收试验,测定结果及相对标准偏差 (RSD) 和回收率见表 4

表 4 精密度和回收试验结果(n=6)  
Table 4 Determination results of recoveries and presisions(n=6)

元素	测定值 $\omega/\%$	平均值 $\omega/\%$	RSD /%	加标量 $\omega/\%$	测得总量 $\omega/\%$	回收率 /%
Nb	62.62,62.43, 62.18	62.45	0.31	1	63.48	103
	62.36, 62.71, 62.38					
Ta	0.321, 0.320, 0.321	0.322	0.66	0.1	0.423	101
	0.320, 0.324, 0.325					
Ti	0.552,0.553, 0.559	0.559	1.0	0.1	0.657	98
	0.566, 0.558, 0.564					
Al	1.215, 1.223, 1.225	1.222	0.34	0.1	1.320	98
	1.219, 1.226, 1.221					



由表 4 数据可知：铌、钽、铝、钛测定值的 RSD 均小于 5.0%，证明试验方法精密度良好，可满足测定要求；同时通过加标回收试验，铌、钽、铝、钛的回收率均在 98%-103%，证明结果准确可靠。

### 3 样品分析

按照实验方法我们对铌铁合金中铌、钽、铝、钛进行测定，并将结果与分光光度法测定钽、钛，重量法测定铌，滴定法测定铝进行对比，结果见表 4，由表 4 可见两种方法的测定值基本一致。

表 4 方法对比试验结果

Table 4 Test results of method comparison			ω/%
元素	实验方法测定值	分光光度法/重量法/滴定法等方法测定值	
Nb	60.35	60.42	
Ta	0.260	0.254	
Al	1.18	1.14	
Ti	0.534	0.539	

由以上数据可知：本试验测定结果与其它方法检测结果符合。

#### 参考文献：

- [1]中国冶金百科全书总编辑委员会《钢铁冶金》编辑委员会，中国冶金百科全书钢铁冶金 [M]，北京：冶金工业出版社，2001，第 453-455.  
Editorial board of China Metallurgical encyclopedia, Editorial Committee of iron and steel metallurgy ,Iron metallurgy of the Encyclopedia of China Metallurgy[M],Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001, 453-455.
- [2]CSM04 10 41 01-2001，铌铁中铌含量的测定-单宁酸水解重量法测定铌量[S]  
CSM04 104101-2001, Nb content in NB Fe determination of Nb content by tannic acid hydrolysis gravimetric method [S]
- [3]GB/T15076.1-1994,钽铌化学分析方法 铌中钽量的测定[S]。  
GB/T15076.1-1994 method for chemical analysis of tantalum and niobium determination of tantalum content in NB[S]
- [4]GB3654.1-1983,铌铁化学分析方法 纸上层分离重量法测定铌、钽量[S]  
GB3654.1-1983, Methods for chemical analysis of niobium iron - Determination of niobium and tantalum content by paper chromatography [S]。
- [5]GB3654.8-1983,铌铁化学分析方法 变色酸光度法测定钛量[S]  
GB3654.8-1983,Methods for chemical analysis of niobium - chromotropic acid photometric method for the determination of titanium content [S]
- [6]GB3654.10-1983,铌铁化学分析方法 EDTA 容量法测定铝量[S].

GB3654.10-1983, Methods for chemical analysis of niobium iron EDTA volumetric method for the determination of aluminium content [S]

[7]李韶梅, 王国增, 赵军, 刘爱霞, 电感耦合等离子体光谱法测定铌铁中铌和钽[J], 冶金分析, 2012,32 (3): 48-50

Li Shaomei, Guo Zeng, Zhao Jun, Liu Aixia, determination of niobium and tantalum in niobium iron by inductively coupled plasma spectrometry[J], metallurgical analysis, 2012,32 (3): 48-50

[8]陶俊, 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌铁中多元素[J], 冶金分析, 2009,29 (2): 69-72.

Tao Jun, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP AES) for the determination of multielement in niobium iron [J], metallurgical analysis, 2009,29 (2): 69-72.

[9]成勇, 袁金红, 魏芳, 何其平, 电感耦合等离子体光谱法测定铌铁中铌[J], 攀钢技术, 2015,38 (1): 50-53

Cheng Yong, Yuan Jinhong, Wei Fang, He Qiping, determination of niobium in niobium iron by inductively coupled plasma spectrometry [J], Pangang technology, 2015,38 (1): 50-53

# 电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定粉末高温合金中硅镁元素

庞晓辉,赵海焯,高颂,梁航,房丽娜,王桂军

(1 中国航发北京航空材料研究院, 2 航空材料检测与评价北京市重点实验室 3 材料检测与评价航空科技重点实验室 100095, 北京 100095)

**摘要:** 介绍了采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 测定粉末高温合金中硅镁元素的方法, 采用盐酸、硝酸、氢氟酸溶解样品, 控制溶解温度不超过 60℃防止硅损失, 选择为 Si251.611, Mg279.553nm 为分析线。考察了合金基体和共存元素对待测元素的影响, 工作曲线系列溶液进行基体匹配, 在选定的分析线适当位置处扣背景的方法消除基体的影响, 优化了仪器工作参数, 确定了仪器最佳工作条件, 实现了用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定粉末高温合金中硅镁元素的含量的方法。进行了标准物质对照试验和加入回收试验, 回收率在 101~113%之间, 方法的检出限是 0.003 ~0.01μg/mL, 相对标准偏差小于 14%。

**关键词:** 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 粉末高温合金; 硅、镁

**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** A

## 1 引言

粉末高温合金是制造航空发动机关键热端材料, FGH96粉末高温合金具有组织均匀细小、疲劳性能好、屈服强度高优点, 已成为先进航空发动机涡轮盘的首选材料<sup>[2]</sup>。粉末高温合金的缺陷主要有外来非金属夹杂物、原始颗粒边界和热诱导孔洞等, 其中危害最为突出的是非金属夹杂缺陷<sup>[1-3]</sup>。非金属夹杂物会破坏基体的连续性, 造成缺陷处应力集中, 严重恶化材料的力学性能, 因此, 对非金属夹杂物的控制直接关系到粉末高温合金涡轮盘的质量和可靠性, 提高粉末高温合金的纯净度水平, 严格控制合金的硅镁杂质元素含量, 能提高合金性能, 高温合金中硅镁元素的分析有重量法、比色法、原子吸收法等<sup>[4-6]</sup>, 采用化学方法分析操作繁琐, 分析周期长, 消耗试剂多, 易引入干扰, 精密度差, 检出限高等, 难以满足日常检测要求。

电感耦合等离子体原子发射光谱法相对于化学分析方法具有灵敏度高、检出限低、多元素同时分析、线性范围宽、基体效应小、快速、简便等特点, 在冶金、地质、环境等领域被广泛应用<sup>[7-9]</sup>。本文采用电感耦合等离子体原子发射光谱法对粉末高温合金中硅镁元素进行分析, 对样品的溶解、分析谱线选择、基体及共存元素干扰等进行了的试验, 建立了适于测定粉末高温合金中硅镁元素的分析方法, 并应用于实际样品分析中。

## 2 实验部分

## 2.1 仪器和工作条件

美国 PerkinElmer 公司生产的 Optima 5300V 型全谱直读电感耦合等离子体光谱仪。分段式耦合检测器 SCD；高频频率：40MHz；正向功率：1.3kW，观测高度：15mm，冷却气流量：15L/min，雾化气流量：0.6L/min，辅助气流量：0.2L/min；积分时间：5s

分析线：Si 251.611 nm, Mg 279.553 nm

## 2.2 试剂

Si、Mg 单元素标准储备液，1.00 mg/mL。国家标准溶液，钢铁研究总院制，使用时逐级稀释，柠檬酸溶液：200 g/L。实验用盐酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯，水为二次蒸馏水，镍和其他元素单标准溶液均用质量分数大于 99.95% 的纯金属配制。

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 试样溶液的制备

称取 0.1000g 合金样品置于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 20mL 盐酸、5mL 硝酸、加入 1mL 氢氟酸，低温或水浴（温度控制在 70℃ 以下）加热溶解完全，再加入 5mL 柠檬酸溶液，冷却后转移入 100mL 塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

### 2.3.2 系列标准溶液的制备

分别称取 0.06g 纯镍数份于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 20mL 盐酸、5mL 硝酸、加入 1mL 氢氟酸，低温加热溶解完全，再加入 5mL 柠檬酸溶液，分别加入适量钼溶液和待测元素的标准溶液，溶液浓度见表 1，配制成系列校准曲线溶液。

	Si	Mg	Mo	Ni
STD0	0	0	4	60
STD1	0.01	0.001	4	60
STD2	0.05	0.005	4	60
STD3	0.10	0.01	4	60
STD4	0.20	0.05	4	60

## 2.4 测定

于 Optima5300V 型全谱直读光谱仪上，在选定的工作条件下测量工作曲线溶液，以浓度为横坐标，以分析线强度为纵坐标，绘制工作曲线，测量试样中各元素的含量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 试样溶解试验

粉末高温合金成分复杂，含有多种合金元素 Co、Cr、Mo、W、Al、Ti、Nb 等，主要合金元素化学成分(质量分数)为：~13%Co、~16%Cr、~4%W、~4%Mo、~2%Al、~4%Ti、~1%Nb 等，Ni 为余量。针对含有高钴、高钨、高铬的粉末合金样品，进行了样品溶解试验，加入不同体积比的盐酸、硝酸等混和酸的进行溶解试验，确保样品溶解完全，溶液保持稳定。试验结果表明，采用 20mLHCL+5mLHNO3 的酸体系与 20mLHCL+5mLHNO3+1mLHF 的酸体系对粉末高温合金样品溶解时，观察溶解效果都可将样品溶解完全，选取高温合金标准物质和试样进行两种酸体系溶解效果比对试验，对溶液中的硅进行测定，试验表明，两种酸体系溶液硅的

测定能结果有差异，结果见表 2。

表 2 不同溶样方式对 Si 结果的影响

合金牌号	认定值	20mLHCL+5mLHNO3	20mLHCL+5mLHNO3+1mLHF
K403	0.06	0.074	0.078
K213	0.11	0.094	0.108
GH130	0.04	0.042	0.051
GH143	0.08	0.112,	0.122
1J6	0.052	0.034	0.071
4J42	0.034	0.021	0.041
K438	0.050	0.058	0.060
GH4049	0.15	0.176	0.177
GH4049	0.10	0.129	0.135
GH4169	0.084	0.074	0.087
IARM52C	0.14	0.133	0.141
FGH96 样品	--	0.057	0.065

结果可以看出，有氢氟酸参与溶解样品时得到硅的结果与标准值相符更好，这可能是由于盐酸硝酸体系无法将高温合金中 Si 元素完全溶解到溶液中，因此测定高温合金 FGH96 中 Si 元素时应用 HCL+HN03+HF 的酸体系进行溶解。试样中的钨在溶液中不稳定，易形成钨酸沉淀，溶液变混浊，影响测量，必须加入柠檬酸络合钨，保持溶液清亮稳定。

### 3.2 分析谱线的选择

分析线应免受光谱干扰、足够的线性范围、灵敏度高，根据电感耦合等离子体原子发射光谱仪谱线库提供的 Si、Mg 推荐的谱线，选择 Si 的谱线 212.412 nm、251.611nm、252.851 nm、288.158 nm；Mg 的谱线 279.077 nm、279.553 nm，280.270 nm、285.213 nm 进行考察，分别配制浓度为 0.1 μg/mL 的 Si、Mg 元素的单标准液，另分别配制浓度为 Ni 0.6mg/mL、Co 130μg/mL、Cr 160μg/mL、Mo 40μg/mL、W 40μg/mL、Nb 10μg/mL、Al 20μg/mL 等基体和主量元素的单元素试验溶液，各元素溶液浓度与各元素在合金中浓度相当，在选定的 Si、Mg 推荐的谱线波长处做谱图扫描，叠加谱线，观测 Si、Mg 元素谱线受干扰情况，结果见表 3

表 3 谱线受干扰情况

元素	波长 nm	干扰情况
Si	212.412	Ni、Mo 谱线有干扰，有背景干扰
	251.611	Mo 谱线干扰，背景干扰小
	252.851	Cr、W 谱线干扰
	288.158	Co 谱线和背景的干扰
Mg	279.077	背景的干扰
	279.553	W、Co 谱线干扰
	280.270	Co、Nb、Cr 谱线干扰
	285.213	W、Mo 谱线干扰

试验结果表明在待测元素 Si、Mg 的谱线受基体效应和共存元素谱线干扰严重，通过选择干扰少的谱线，并通过基体匹配和选择适当扣背景点的方法消除干扰，本方法采用

Si251.611nm、Mg279.553 nm, 为分析线。试验过程发现, Si、Mg 元素易污染, 应采用纯度较高的试剂和纯物质防止污染, 所用分析器具均应充分洗净, 选定的结果见表 4

表 4 分析线波长及扣背景点

元素	波长 nm	左背景点 nm	右背景点 nm
Si	251.611	-0.023	0.024
Mg	279.553	-0.023	0.022

### 3.3 线性范围、相关系数和检出限

根据待测样品中 Si、Mg 的含量范围和高温合金基体成分, 制备基体匹配的系列校准曲线, 考察其线性范围、相关系数和检出限。

方法检出限是选用的分析方法和所用仪器进行分析的重要技术指标, 它表明该方法所能检测元素的最低浓度, 在确定的测量条件下对空白溶液进行了 11 次测定, 计算其标准偏差, 以 3 倍的标准偏差为其检出限, 计算出 Si、Mg 的检出限, 见表 5。

表 5 线性范围、相关系数、检出限

元素	线性范围 %	相关系数	检出限 %
Si	0~0.20	0.9991	0.003
Mg	0~0.05	0.9995	0.00007

### 3.4 方法的准确度和精密度

按所确定的仪器工作参数与实验方法, 对高温合金标准物质进行检测, 结果见表 6, 对粉末高温合金 FG96 样品进行检测并进行加标回收试验和精密度试验 (n=6), 结果见表 7

表 6 标准物质对照试验 %

标准物质	元素	认定值	测定值	平均值	RSD%
IARM55B	Si	0.021	0.022 0.023 0.025 0.022 0.021 0.026	0.023	8.4
	Mg	0.011	0.0108 0.0128 0.0119 0.0106 0.0108 0.0105	0.011	8.3
IARM52C	Si	0.14	0.138 0.135 0.136 0.0130 0.136 0.134	0.135	2.0
	Mg	0.0021	0.0024 0.0024 0.0020 0.0023 0.0022 0.0021	0.0022	7.4

表 7 样品检测和加标回收试验年 %

原素	测定值	加入值	回收值	回收率	
FG96 试样	Si	0.051	0.01	0.063	120
			0.05	0.108	114
			0.10	0.162	111
Mg	0.0002	0.003	0.0037	117	
		0.005	0.0056	108	
		0.01	0.0107	105	

## 4 结论

本方法 HCL+HNO<sub>3</sub>+HF 的酸体系进行样品溶解, 确保样品溶解完全, 加入柠檬酸络合钨使溶液保持稳定, 选择灵敏度高, 干扰小的 Si、Mg 谱线为分析谱线, 校准曲线系列溶液采

用基体匹配,消除光谱干扰。本方法快速、准确,可用于高温合金中 Si, Mg 的测定。

**参考文献:**

- (1) 张敏聪, 方爽, 陈由红等. FGH96合金挤压过程非金属夹杂物的变形行为. 锻压技术, Raremetal Materials And engineering 2013, 12 3(6): 132-137..
- (2) 柴国明 1, 郭汉杰 1, 陈希. FGH96 高温合金的凝固过程及元素平衡分配系数的研究. 铸造技术 2012. 1, 33 (1): 12-16.
- (3) 郭建亭, 周兰章, 李谷松, 高温结构金属间化合物及其强韧化机理, 中国有色金属学报, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011. 1, Vol. 21(1): 4-7
- (4) 重量法测定硅含量, HB5220. 9-2008
- (5) 硅钼蓝吸光光度法测定硅含量, HB5220. 10-2008。
- (6) 火焰原子吸收光谱法测定镁含量, GJB5404. 8-2005。
- (7) 张立峰, 张翼明, 周凯红, 电感耦合等离子体质谱法测定钕铁硼中铝、钴、铜、镓、铅、铽、铪、铌, 冶金分析 Metallurgical Analysis, 2011, 31(3), 50-54
- (8) 丁美英, 魏春艳 ICP—AES 法测定钢中稀土夹杂物 La, Ce, Pr, Nd, Sm 含量, 冶金分析 Metallurgical Analysis, 2004, 24, Suppl, 138-139
- (9) 吴波英, 黄少文 ICP—AES 在稀土元素分析中的抗干扰技术的应用及进展, 稀土 Chinese Rare Earths, 2005. 10, Vol. 26 (5) : 17-20

## **Determination of Si ,Mg in powder metallurgy super alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**

Pang Xiao-hui, Zhao hai-yu, Gao Song, Liang Kang, Fang Lina, , Wang Gui-jun

- (1. AECC Beijing Institute of Aeronautical materials, 2. Beijing Key Laboratory of Aeronautical Materials Testing and Evaluation, 3. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Aeronautical Materials Testing and Evaluation Beijing 100095, China)

**Abstract:** A method for determination of Si, Mg in Powder Metallurgy super alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) is proposed. All the influencing factors on spectrum measuring were investigated. The sample was decomposed by mixed acid (HCl, HNO<sub>3</sub> and HF), the experiment of instrument parameters, selection of analysis lines was studied, the optimal determination conditions of instrument were obtained, the analytical lines were Si 251.611 nm, Mg 279.553 nm, respectively, the effect of matrix and coexist



elements on the determination was carried out. The matrix effect was corrected by matrix matching, The detection limit of this method is 0.00007~0.003 %, the recovery rate is from 105% to 120%, the RSD are less than 10%

**Key words:** inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Powder Metallurgy super alloy; Si, Mg.

## Optima8300DV 型 ICP 光谱仪常见问题分析及处理

庞晓辉<sup>1,2,3</sup>, 高颂<sup>1,, 2, 3</sup>

(1 中国航发北京航空材料研究院, 2 航空材料检测与评价北京市重点实验室 3 材料检测与评价航空科技重点实验室 北京 100095)

**摘要:** 电感耦合等离子体原子发射光谱仪广泛应用于航空金属材料的检测中, 本文介绍了Optima8300DV型全谱直读光谱仪上的结构和特点, 日常检测工作中出现的一些故障判断和快速解决方法, 讨论了光谱仪的辅助设备水冷循环机和空压机对光谱仪正常工作的影响, 对仪器的日常保养提出一些建议。

**关键词:** 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 故障处理和维修

**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** A

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析方法, 由于既具有原子发射光谱法(AES)的多元素同时测定优点, 又具有很宽线性范围, 灵敏度高、检出限低、简便快速的特点, 是实验室元素分析的理想方法, 获得广泛应用。随着技术的进步, ICP光谱仪的仪器的性能指标得到不断提升, 出现了以中阶梯光栅双色散系统与面阵式固态检测器相结合的“全谱型”ICP光谱仪, 仪器结构不断优化, 关键部件如进样系统、等离子体系统、检测器、射频发生器、光学系统和气路系统不断改进, 使仪器性能进一步提高, 在航空材料高温合金、高合金钢、钛合金、铝合金等的成分检测中发挥了重要作用。本文主要介绍美国珀金埃尔默公司生产的Optima8300DV型ICP光谱仪在实际工作的应用情况, 仪器的常见故障及排除方法及仪器保养的建议。

### 1 仪器简介

#### 1.1 仪器总体情况

美国珀金埃尔默公司生产的 Optima8300DV 型全谱直读电感耦合等离子体光谱仪。仪器由射频发生器、等离子体及进样系统、分光系统、检测器、分析软件和计算机系统组成。固态自激式射频发生器、平板等离子体设计, 通过两块铝板形成等离子体, 无须循环冷却水进行冷却, 代替感应圈式等离子炬; 中阶梯光栅一棱镜双色散分光系统和面阵式固态检测器; 等离子体观测方式为双向观测, 具有垂直和水平两种观测模式; 切割气系统作用是去除等离子炬的尾焰, 保护水平观测窗并消除干扰和最小化电离抑制剂干扰, 优化轴向观测性能; 进样系统的炬管、雾化器和雾室为一体式设计, 拆装简便。

#### 1.2 仪器配套设备

水冷循环系统，莱伯泰科公司循环水冷却系统H150型，空气压缩机

### 1.3 ICP 光谱仪的应用

Optima8300DV型全谱直读光谱仪上，在选定的工作条件下测量，以浓度为横坐标，以强度为纵坐标，绘制工作曲线，测量试样溶液中各元素的含量。由于ICP—AES法以溶液进样，可以用基准物质配制的标准溶液作为基准进行测定，具有溯源性，因此其测定方法已越来越广泛的被纳入国际标准 (ASTM)、国家标准 (GB) 及行业标准。在实验室检测，测试数据比对发挥重要作用。目前ISO已经不断增加ICP—AES法，已广泛应用于航空材料中的高温合金、高合金钢、钛合金、铝合金等材料的分析中。

## 2 使用中常见问题与维护

### 2.1 进样系统故障情况

进样系统是ICP光谱仪的重要部分，作用是吸入待测溶液经雾化器雾化送入雾室，再经中心管送入等离子炬，经等离子炬激发产生光谱。进样系统是仪器操作者频繁接触的仪器组件，需要经常拆卸安装炬管、中心管、雾化器、蠕动泵等，因此在使用过程中容易出现各种问题。

故障现象：无法点燃等离子炬，可能由多种原因引起，首先检查进样系统是否有漏气现象，检查系统各部分O形圈安装是否正常，一般情况下仪器经一段时间的使用，O形圈老化漏气，可定期更换。检查氩气压力80-120 psi；切割气压力80-120 psi；冷却水压力55psi，调节到要求的压力。第二是检查进样系统的中心管和炬管是否有堵塞情况，Optima8300DV型ICP光谱仪进样系统的炬管是水平放置的，方便进行光谱的双向观测，但炬管水平放置会导致中心管排气不畅，易积盐分，堵塞中心管，导致不能点炬，解决方法拆下中心管，用稀硝酸浸泡清洗。应经常检查进样系统，定期清洗炬管和中心管。多款最新式的ICP光谱仪，进样系统已重新变成垂直炬管放置方式，可减轻中心管积盐情况出现，并能提高分析的稳定性。

另外，中心管在使用过程中轻微积盐，影响进样效率，还会导致测量数据波动增大，严重时导致等离子炬熄灭，所以加大清洗频率，特别是不同试剂、不同基体溶液进样时，经常检查炬管和中心管对保障仪器正常运行很重要。

### 2.2 水冷系统故障情况

一般循环水冷却系统作用是冷却 ICP 光谱仪的射频发生器电源和射频线圈，Optima8300DV 型 ICP 光谱仪是采用平板等离子体设计，通过两块铝板形成等离子体，以平板式代替铜感应圈，冷却水主要冷却主机和射频电源。

故障现象：无法点炬，故障提示冷却水不能流动，导致不能点炬。可能有多方面因素，首先仪器内部的水冷管路在经过一段时间使用后结垢，控制冷却水流动的水泵阀门不能打开，冷却水不能流动进行系统冷却，这可能是由于冷却液中混入杂质生成粘性杂质，水冷系统在使用一段时间后，控制冷却水流动的阀门腐蚀粘连，阀门被吸住不能打开，阀门开启失

灵, 导致不能点炬, 应急的解决方法可以把水冷循环系统与光谱仪连接的接口的输入端和输出端反接, 使冷却水反向流动使水阀反向冲开, 再点燃等离子炬, 反复几次后再把冷却水的输入端和输出端恢复正常连接, 再进行点炬, 一般情况可以暂时解决问题, 可以正常进行测量。彻底的解决方法是清洗仪器的水冷管路, 具体方法是将循环水冷系统中的冷却液排空, 加入 5% 的醋酸溶液, 启动水冷系统, 点燃等离子炬, 使 5% 的醋酸溶液流经整个水冷管路和控制阀门, 清洗控制阀及管路污垢, 清洗完毕, 排除清洗液, 向水冷系统中加入去离子水, 清洗水冷系统, 反复 3 次, 排净去离子水, 再加入足量专用水冷循环系统的冷却液, 这样可以保证水冷系统的长期正常工作, 防止水冷管路中腐蚀物质生产, 使阀门开启闭合顺畅, 另外冷却液到期及时更换, 按时清洁或更换过滤网, 可以防止冷却管路腐蚀。

### 2.3 气路系统故障情况

Optima8300DV 型 ICP 光谱仪的气路系统分为氩气气路, 氮气气路和空气气路, 氩气提供等离子炬, 分别为等离子气、雾化气、辅助气, 一般要求氩气纯度大于 99.99%; 氮气主要用来吹扫仪器的检测器, 进行紫外波段谱线测量时使用, 空气气路主要提供一定压力的空气流进行等离子炬的尾焰切割。一般采用配套空压机提供压缩空气。切割气压力要达到 80-120 psi。

气路系统问题经常出现在空气气路上, 故障现象: 无法点炬, 故障原因有几种。一是切割气流不足, 导致不能点炬, 或点炬后灭火。水平放置的炬管等离子炬炬焰是水平方向的, 炬焰指向端视观测的检测器, 等离子炬的高温会对观测窗造成损坏, 尾焰会干扰和电离抑制光谱的观测, 本仪器采取的预防措施是用压缩空气在等离子炬焰后部吹扫切割高温尾焰, 切断等离子炬尾焰热的传播, 同时又不影响端视观测效果, 切割气流量不足会导致无法点炬, 切割气流量不足首先检查空压机的输出压力是否达到 80-120 psi, 不足时可调节压力调节阀, 由于长期使用后, 空压机的过滤系统容易被灰尘堵塞, 使出气量减少, 达不到压力要求, 所以应更换空压机的空气滤芯, 并清洁气路系统, 使出气压力达到要求值, 第二情况是压缩空气纯净度不足, 空气中有水汽和灰尘, 长期使用导致切割气喷嘴阻塞, 切割气流不足不能有效切割等离子炬尾焰, 导致灭火, 解决方法卸下切割气喷嘴, 清理喷口, 用酒精棉擦拭, 防治这种问题出现的方法压缩空气系统采取防尘措施, 加装过滤装置并定期更换, 去除空气中的水汽灰尘。第三种原因是控制压缩空气的气体流量计的阀由于气体中有灰尘导致流量计的开启和关闭受阻, 使仪器气路系统中空气不能正常流动, 导致等离子气无法点燃, 解决方法是拆卸气体流量计打开清洗或更换新的气体流量计。

### 2.4 测量的灵敏度下降, 数据波动大或等离子炬灭火

当仪器出现测量数据大幅波动, 谱线强度急剧下降的现象时, 雾化系统出现问题的可能性很大, 从仪器操作界面的诊断系统进入, 检查雾化器的反压值, 正常值为 180-220 psi, 如果低于 180 雾化器有漏气情况, 检查雾化器连接, 雾室连接。检查雾化器喷口有无破裂或堵塞现象, 系统各部分安装、各 O 形圈安装是否正常, 拆下雾化器, 启动蠕动泵, 目视检查

雾化器喷雾效果，喷出的雾珠应均匀细小，否则应检查雾化器喷头是否有堵塞情况，可用稀硝酸浸泡后用吸耳球吹洗或超声波清洗，检查等离子炬的径向观测窗和轴向观测窗的石英护片，有沾污时拆卸用酒精棉擦拭清洁。

### 3 结论

本文对 Optima8300DV 型 ICP 光谱仪的仪器使用中出现的故障情况及解决方法进行了讨论，使用维护实践经验表明，工作环境对光谱仪正常使用有重要影响，为仪器配套的水冷系统、气路系统的工作状态会影响光谱仪的正常工作，因此做好对光谱仪仪器本身和附属设备的维护保养，保持良好工作习惯可以保证仪器的正常工作，减少故障的发生，提高工作效率。

#### 参考文献:

- (1) 杨小秋, ICP—OES 的应用和维护保养, [J]分析仪器, 2012, (4): 112-114.
- (2) 李合非, 瞿丽, 江阔等. 稀有金属材料与工程 2006. 8; 1323-1325.
- (3) 张秋月, 郑国经. 冶金分析 2005. 8, 25-28
- (4) 张兴海. 理化检验—化学分册, 2001, 37(10): 470-471.
- (5) 邱德仁. 原子光谱分析[M], 上海: 复旦大学出版社, 2002. 210-219.
- (6) 郑国经, 电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器与方法的新进展, 冶金分析, 2014, 34 (11), 1-10

## Maintenance and troubleshooting of Optima8300DV inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

Pang Xiaohu<sup>1, 2, 3</sup>, Gao Song<sup>1, 2, 3</sup>.

- (1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, 2 Beijing Key Laboratory of Aeronautical Materials Testing and Evaluation, 3 Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Aeronautical Materials Testing and Evaluation Beijing 100095, China)

**Abstract:** Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry is widely used in the testing of the aviation metals material. The configuration and the character of the Optima8300DV type is introduced. The fast judgments and the resolution of the failures in the daily work are also discussed. Besides the influence of the assistant facility of the spectrometry is personated such as water-cool and air compressor machine. Consequently the maintenance of the daily work is summarized. ,

**Key word:** inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, maintenance and troubleshooting

## 电解重量法与ICP-OES联用 测定阴极铜中铜及杂质元素

李鲜红

吉林吉恩镍业股份有限公司检测中心

**摘要:** 研究了恒电流电解阴极铜使大部分铜与杂质分离, 采用ICP-OES标准曲线法、基体匹配法和多元光谱拟合(MSF)模型, 同时测定阴极铜中Zn、Pb、Sn、Sb、Pb、Ni、Fe、P、As、Bi, 并对电解液中残留铜量进行补正的方法, 方法的检出限为0.0008~0.047mg/L, 回收率为90%~105%, RSD小于7.8%。该法准确、快速、简便, 应用于阴极铜的测定, 结果满意。

**关键词:** 阴极铜、恒电流电解、ICP-OES、基体匹配、多元光谱拟合

阴极铜中铜含量的测定在国家标准GB / T5121—2008中有详细的介绍。电解-电解液中残留铜量补正法, 虽然分析过程冗长, 影响分析速度, 不易控制, 但是具有干扰少、准确度高优点。本文采用恒电流电解, 电解液中残留铜采用ICP-OES补正, 同时电解液用于阴极铜中Zn、Pb、Sn、Sb、Ni、Fe、P测定, As、Bi采用ICP-OES基体匹配法测定, 能满足日常阴极铜的分析。

### 1、实验部分

#### 1.1 方法提要

试样经酸分解, 在硝、硫混合酸介质中, 在阴、阳电极之间加上适当电流进行电解。电解终止后, 将沉积在铂阴极上的金属铜洗净, 烘干后称量, 电解液中残留铜量用ICP-OES补正, 同时电解后的液体用于ICP-OES测定Zn、Pb、Sn、Sb、Pb、Ni、Fe、P, 其中As、Bi采用ICP-OES基体匹配法测定。

#### 1.2 主要仪器与试剂

1.2.1 44B型双联电解仪, 上海雷磁创益仪器仪表有限公司

1.2.2 Optima 7300DV电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES), 美国PerkinElmer公司

1.2.3 铂阴极(360~400孔/cm<sup>2</sup>, Φ0.2~0.25 mm)将铂阴极置于硝酸(1+1)中煮沸4~5min, 取出, 用水冲洗干净, 取出, 以无水乙醇浸洗二次, 取出, 用电风吹干, 于干燥器内冷却后备用。经电解后的电极则需预先置于硝酸(1+1)中, 使铜完全溶解后, 取出, 按上述步骤处理后备用。

1.2.4 螺旋状铂阳极, 处理同上。

1.2.5 混合酸: 硝酸+硫酸+水=7 +10 +25

1.2.6 硝酸(1+1)



#### 1.2.7 醋酸 (1+4)

#### 1.2.8 无水乙醇, 优级纯

1.2.9 Cu、Zn、Pb、Ni、Fe、P、As、Bi标准溶液: 1000ug/mL, Sn、Sb: 500ug/mL (直接从北京纳克分析仪器有限公司购买)

1.2.10 高纯铜基体溶液: 称取高纯铜 (99.999%) 5.0000g, 加入硝酸 (1+1) 30mL, 盖上表面皿, 低温至完全溶解, 煮沸驱除黄烟, 冷却, 用水冲洗表面皿及杯壁, 加水稀释至100mL, 此溶液浓度为50g/L。

1.2.11 Zn、Pb、Ni、Fe、P、Sn、Sb混合标准溶液: 将标准溶液 (1.2.9) 稀释为50ug/mL, 酸度为5% $\text{HNO}_3$ 。

1.2.12 As、Bi混合标准溶液: 将标准溶液 (1.2.9) 稀释为50ug/mL, 酸度为5% $\text{HNO}_3$ 。

### 1.3 试验方法

若试样氧化, 样品应先于醋酸 (1+4) 中煮沸4-5min除去氧化层, 用纯水洗至无酸味, 再用无水乙醇浸洗并干燥后使用。

#### 1.3.1 阴极铜中Cu的测定

称取已处理好的试样5.0000 ( $\pm 0.0002$ g) 于电解杯中, 缓缓加入混合酸 (1.2.5) 50mL, 盖上表面皿, 低温至完全溶解, 煮沸驱除黄烟, 冷却, 用水冲洗表面皿及杯壁, 加水稀释至200mL, 将已称得其质量的铂阴极、铂阳极、搅拌子置于电解杯中, 调节至适当搅拌速度, 用4A电流电解2h, 电解结束, 中断电流, 将电极架提起, 使电极移开液面, 用洗瓶冲洗阴极、阳极表面, 洗液接于原电极杯中, 移开电解杯, 再用洗瓶仔细冲洗电极表面, 取下阴极在无水乙醇中浸洗片刻, 取出, 用电吹风迅速吹干, 置于干燥器中冷却至室温, 称得其质量。

洗液与电极杯中液合并于500mL容量瓶中, 用ICP-OES测定残留的铜量。

#### 1.3.2 阴极铜中Zn、Pb、Sn、Sb、Ni、Fe的测定

上述 (1.3.1) 电解后的液直接用ICP-OES测定Zn、Pb、Sn、Sb、Ni、Fe、P。

#### 1.3.3 阴极铜中As、Bi的测定

称取已处理好的试样0.5000 ( $\pm 0.0002$ g) 于400烧杯中, 加入硝酸 (1+1) 20mL, 盖上表面皿, 低温至完全溶解, 煮沸驱除黄烟, 冷却, 用水冲洗表面皿及杯壁, 加水稀释至100mL, 用ICP-OES测定。

### 1.4 仪器及工作条件

工作条件为: 功率1300W, 等离子体气体流量15L/min, 辅助气体流0.2L/min, 雾化器气体流量0.8L/min, 观测距离15mm, 泵流量1.5mL/min, 读数延迟时间20S, 自动积分时间1~5S, 重复次数2次。

#### 1.5 标准曲线绘制

1.5.1 移取0mL、1mL、2mL、3mL铜标准溶液 (1.2.9), 于一组100mL容量瓶中, 分别加入10mL硝酸 (1+1), 用水稀释至刻度, 混匀。



1.5.2 移取0mL、0.8mL、1.2mL、2mL混合标准溶液（1.2.11），于一组100mL容量瓶中，分别加入10mL硝酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀。

1.5.3 移取0mL、0.4mL、0.8mL、1.2mL混合标准溶液（1.2.12），于一组100mL容量瓶中，分别加入10mL高纯铜基体溶液（1.2.10）和10mL硝酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀。

## 2、结果与讨论

### 2.1 测定条件的选择

#### 2.1.1 溶样酸的选择、用量、电解电流及电解时间的选择

参考高学峰、张立婷、郭莹著的电解铜中铜的快速测定方法，本法选用硝磺混合酸（7+10+25）50mL。经试验，本法选择电解电流密度 $4A/dm^2$ ，电解2h，残留铜量用ICP-OES标准曲线法校正，Cu谱线为327.393 nm，残留量高达0.3%，仍可获得很好的准确度与精密度。

#### 2.1.3 Zn、Pb、Sn、Sb、Ni、Fe分析条件选择

电解除去大部分铜基体后，电解液中残留铜对Zn、Pb、Sn、Sb、Ni、Fe测定的干扰已经很小，进行谱线扫描，选择干扰少的线作为分析谱线，Zn为206.200nm、Pb为283.306nm、Sn为283.998nm、Sb为206.836nm、Ni为341.476 nm、Fe为259.939 nm，直接用ICP-OES标准曲线法测定。

#### 2.1.4 P分析条件的选择

虽然电解可以除去大部分铜基体，但是电解液中残留铜对P的测定仍存在很大干扰，本文采用多元光谱拟合(MSF)模型：用扫描方式，分别收集空白、分析物、干扰元素溶液的谱图。分析物浓度为100倍于检出限以上，干扰物浓度为分析过程中可能遇到的最高浓度，在MSF编辑窗口中，设定每个元素的作用[空白(b)、分析物(a)、干扰物(i)]，建立MSF模型，选用P谱线 214.914 nm，用ICP-OES测定。

#### 2.1.5 As、Bi分析条件的选择

铋(III)和铜(II)离子的还原电位值很接近，用控制阴极电位法难以达到两者的分离和测定，且通过实验发现采用直接测定电解液中As，结果明显偏高，故直接测定电解液中As、Bi作为阴极铜的分析不可行。本文采用单独溶样，高纯铜（99.999%）做基体，选用As谱线188.979nm，Bi谱线190.171nm，用ICP-OES基体匹配法测定。

### 2.2 方法的准确度、精密度与回收率试验

2.2.1 用国家标准物质纯铜GBW02141，按试验方法测定9次，进行准确度和精密度试验，结果见表1。

表1 准确度与精密度 (n=9)

纯铜GBW02141				
元素	标准值/%	测定值/%	标准偏差S/%	相对标准偏差RSD/%
Cu	99.93	99.93	0.0049	0.005
Zn	0.0053	0.0054	0.00019	3.51
Pb	0.0041	0.0042	0.00013	3.12

Sn	0.0023	0.0023	0.00008	3.42
Sb	0.0020	0.0019	0.00011	5.69
Ni	0.0038	0.0038	0.00014	3.69
Fe	0.011	0.011	0.00071	6.63
P	0.0033	0.0033	0.00025	7.64
As	0.0024	0.0025	0.00012	4.97
Bi	0.00070	0.00067	0.000052	7.78

2.2.2 称取纯铜GBW02141, 按试验方法进行加标回收试验, 结果见表2。

表2 加标回收率

元素	标准值/%	标准加入量/%	测定值/%	加标回收率/%
Zn	0.0054	0.002	0.0073	95
Pb	0.0040	0.002	0.0059	95
Sn	0.0022	0.002	0.0041	95
Sb	0.0019	0.002	0.0037	90
Ni	0.0038	0.002	0.0059	105
Fe	0.011	0.005	0.016	100
P	0.0033	0.002	0.0054	105
As	0.0025	0.002	0.0044	95
Bi	0.00067	0.002	0.0027	101.5

2.2.3 连续测定21次试剂空白溶液, 按空白溶液标准偏差的3倍计算出各元素的检出限, 结果见表3。

表3 方法的检出限 mg/L

元素	Zn	Pb	Sn	Sb	Ni
检出限	0.002	0.007	0.006	0.008	0.003
元素	Fe	P	As	Bi	
检出限	0.0008	0.033	0.030	0.047	

### 3、结论

本文研究讨论了电解重量法与ICP-OES联用测定阴极铜中铜及杂质元素的方法, 从试验结果可以看出, 测定结果准确可靠, 采用本方法测定纯铜GBW02141与其标准值相符, 该方法完全可以满足阴极铜日常分析。

### 参考文献

- [1] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 8
- [2] 符 斌, 李华昌等. 现代重金属冶金分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 10
- [3] 谢华林. 基体分离ICP—AES法测定电解铜中杂质元素[J]. 冶金分析, 2003, 23(1): 12-13.
- [4] 高学峰, 张立婷, 郭 莹. 电解铜中铜的快速测定[J]. 电镀与环保, 2003
- [5] GB / T5121—2008, 铜及铜合金化学分析方法[S].

# ICP—AES 法测定镧钨合金中 La 的含量

林洁

(自贡硬质合金有限责任公司成都分公司, 四川成都 610100)

**摘要:** 本研究通过采用电感耦合等离子体发射光谱法(简称 ICP-AES)对镧钨合金中的镧直接测定, 试验结果表明: 采用过氧化氢分解的试样, 加入柠檬酸掩蔽钨基体干扰, 准确度和精密度均符合国家标准中允许误差的要求, 可用于日常镧钨合金中镧的测定。

**关键词:** 电感耦合等离子体发射光谱, 镧钨合金、镧

## 1、前言

镧钨合金具有良好的烧结性能和高温再结晶性能, 越来越广泛用于氩弧焊接、等离子焊接与切削等高温电极。在镧钨合金制品生产过程中, 镧含量的不同对加工性能及使用有很大的影响, 所以对镧钨合金产品中镧的准确定量分析就很重要。本研究用电感耦合等离子体发射光谱法, 采用耐高盐雾化器, 增加等离子体气体流速, 降低了雾化器气体流速, 既保证了分析的灵敏度和精度, 又降低了钨在分析过程中的干扰, 而且分析速度快, 方法简单, 适用于镧钨合金生产现场的质量监测。

## 2、试验部分

### 2.1 仪器与试剂

#### 2.1.1 仪器

2.1.1.1 PerkinElmer 公司 Optima 7000 型电感耦合等离子体发射光谱仪;

2.1.1.2 电子天平,  $d=0.1\text{mg}$ ;

2.1.1.3 可控温电炉, 2KW;

#### 2.1.2 试剂

2.1.2.1 过氧化氢 30% 优级纯;

2.1.2.2 柠檬酸 50% 优级纯;

2.1.2.3 硝酸 1+1 (V/V) 优级纯;

2.1.2.4 镧标准贮存液:  $1\text{mg/mL}$ ;

2.1.2.5 镧标准溶液 ( $100\text{ug/mL}$ ): 移取  $10.00\text{mL}$  镧标准贮存液, 置于  $100\text{mL}$  容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 混匀。

## 2.2 试验条件

Optima7000 等离子体发射光谱仪参数如表 1

表 1 仪器参数

RF Power 射频发生器	1300watts
Nebulizer Flow 雾化器气体流速	0.65L/min
Auxiliary Flow 辅助器气体流速	0.2L/min
Plasma Flow 等离子体气体流速	18L/min
Sample Flow Rate 样品流速	1.5L/min
仪器观测方式	轴向

## 2.3 试验方法

**2.3.1 试样处理** 称取试样，精确至 0.0001g，置于 300mL 烧杯中，加入 10mL 水，加入 6mL 过氧化氢，置于电炉上加热溶解，溶解完全后，取下稍冷，加入 1mL 柠檬酸溶液，5mL 硝酸溶液，加热煮沸 3~5min，取下冷却至室温，稀释定容。

**2.3.2 工作曲线** 仪器采用标准曲线法校准。以高纯钨粉作为基体，校准溶液中镧的浓度分别是 0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0ug/mL，以浓度为横坐标，强度值为纵坐标绘制工作曲线。

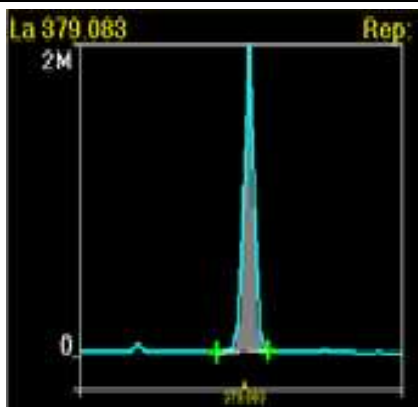
## 3、结果讨论

### 3.1 试样处理方法

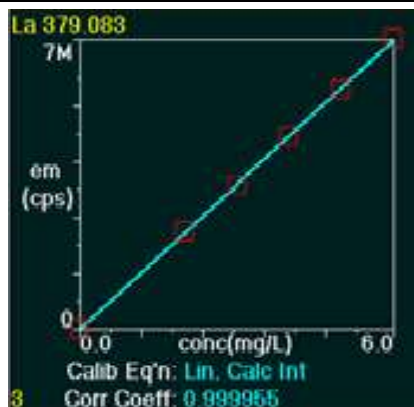
钨及钨合金可以采用王水溶解，但溶解反应速度较慢，溶解过程中会有 NO<sub>2</sub> 有毒气体逸出。本试验采用过氧化氢分解试样，过量的过氧化氢和柠檬酸均可以络合钨基体，在硝酸介质中进行 La 的测试。

### 3.2 分析线的选择

在 ICP 谱线库提供的 La 元素推荐谱线中，结合信噪比、强度值、检出限等参数，选择光谱干扰小，灵敏度高、峰形好的谱线作为分析谱线。经过反复试验，本方法采用了 La 谱线 379.083 nm 作为分析线。



La 光谱线



La 分析校准曲线

### 3.3 相关系数和检出限

在仪器最佳工作条件下,测定空白溶液和校准曲线系列溶液,建立了校准曲线,其线性相关系数见表2。对空白溶液测定15次,15次测定结果标准偏差(SD)的3倍作为该方法的检出限,见表2。

表2 方法的线性相关系数和检出限

分析线	线性相关系数	检出限, ug/mL
379.083nm	0.99996	0.001

### 3.4 对比试验

采用本方法分别对四个试样进行了测试,测试结果见表3。将相同的4份试样委托其他实验室进行了测定,测定结果见表3。通过对表中的测试结果对比,本方法的分析结果与其他实验室的一致,符合分析要求。

表3 实验室间对比分析结果

试样名称	ICP 测试结果, %	其它实验室 测试结果, %	相对差值, %	相对标准偏差 RSD, %
镧钨合金粉 La-W-1	0.153	0.160	0.007	0.34
镧钨合金粉 La-W-2	0.154	0.160	0.006	0.31
镧钨合金粉 La-W-3	0.163	0.170	0.007	0.79
纯钨粉-4	<0.001	<0.010	—	1.16

### 3.5 精密度、回收试验

按照本实验方法,分别在不含La的纯钨粉样品和含La的镧钨合金粉样品中加入不同量的La标准溶液,测得的回收率在94%~108%之间,相对标准偏差(RSD)为0.44%~1.06%(见表4),说明本方法的精密度和准确度都很好,试验方法准确可靠。

表4 La的精密度和加标回收试验

	La 测试值, ug	回收率, %	相对标准偏差 RSD, %
纯钨粉	—	—	—
纯钨粉+200ug La 标液	206	103	0.83
纯钨粉+300ug La 标液	301	100	0.74
纯钨粉+500ug La 标液	503	101	0.78
钨钨合金粉	326	—	—
钨钨合金粉+50ugLa 标液	380	108	0.44
钨钨合金粉+100ugLa 标液	423	97	0.84
钨钨合金粉+150ugLa 标液	472	97	0.80
钨钨合金粉+200ugLa 标液	514	94	1.06

**参考文献:**

- (1) 齐荣, 杨国武, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钛合金中的钨钨钼. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2014, 34(2): 53-57.
- (2) 吴葆存, 于亚辉, 闫红岭, 等. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2016, 36(7): 39-45.
- (3) 徐志贤, 方秋生, 张贵云. 三溴偶氮胂直接光度法测定钼中钨 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2008. 36(3): 45-47.

# ICP 光谱法迅速测定胶黏剂中可溶性重金属元素铅、铬、镉、钡、汞、砷、硒、锑

梅燕<sup>1</sup> 马密霞<sup>2</sup>

1.北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124

2. 北京联合大学, 北京 100101

**摘要:** 胶黏剂是一种用途广泛的工业产品, 存在形式多种多样。但由于其气味、形态及其中含有的重金属元素, 致使其应用范围与可接受度大打折扣。本文采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP) 直接测定固体胶黏剂中的铅 (Pb)、铬 (Cr)、镉 (Cd)、钡 (Ba)、汞 (Hg)、砷 (As)、硒 (Se)、锑 (Sb), 不需要基体分离, 通过对发射谱线、背景点的选择及样品后处理等因素进行优化, 确定了仪器同时测定每个元素的最佳分析条件。另外, 应用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 与 ICP 进行了对比测定, 两者的测试结果一致。

**关键词:** 电感耦合等离子体原子发射光谱; 胶黏剂; 重金属元素; X 射线荧光光谱

胶黏剂在国民经济各部门中都有着重大作用。例如在航空航天工业、汽车及车辆制造工业、电子电气工业以及医学方面等都有着广泛的应用, 也涉及到生活的方方面面<sup>[1-2]</sup>。

近年来, 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 因其具有灵敏度高、准确性好、干扰小、线性范围广且能多元素同时测定等优点而得到研究者关注<sup>[3-8]</sup>。本文根据胶黏剂的特性, 参照胶黏剂国家标准 GB/T 32448-2015 中可溶性重金属的测定方法, 用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES), 通过对分析谱线、仪器工作参数、试样分解等一系列的试验条件进行研究, 探索出以 HCl+HNO<sub>3</sub> 分解试样, 对铅、铬、镉、钡、汞、砷、硒、锑的含量进行了测定。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

实验原料为冷冻干燥法制备的固体胶黏剂白色粉末。主要使用的仪器有: 珀金埃尔默公司的 Optima 7000DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪、日本岛津公司的 XRF-1800X 射线荧光光谱仪、电热板、超纯水、压片机。

### 1.2 仪器工作条件

对实验中 ICP 仪器的几个重要参数进行调试, 最终确定的工作条件: 轴向观测; 冷却气流量 15 L/min; 辅助气流量 0.5 L/min; 重复测定次数 2 次; 蠕动泵流速 1.5 mL/min; 冲洗时间 30 s; 积分时间 5 s。



### 1.3 样品制备与前处理

溶解方法：准确称取样品粉末 100 mg，放入聚四氟乙烯杯中，加入 20 mL 混合酸（6 份 HCl+1 份 HNO<sub>3</sub>+7 份水），电热板微微加热 60<sup>0</sup>C，待完全溶解后稍冷定容到 50 mL 容量瓶，待用。

### 1.4 实验方法

用移液枪准确移取混合标准溶液 10.00mL 置于 100mL 容量瓶中，用超纯水定容混匀，在选定的仪器条件下测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析谱线的选择

为系统研究胶黏剂中共存元素 Pb、Cr、Cd、Ba、Hg、As、Se、Sb 的测定条件，根据谱线库给出的被测元素谱线干扰和谱线强度信息，每个元素选择 2~3 条灵敏线，用样品溶液进行扫描，然后选取谱线明显、无重叠、免受光谱干扰的谱线作为分析线。通过试验，最终确定干扰小、背景低、信噪比高的谱线为分析谱线，见表 1。

表 1 元素分析谱线的选择 nm

元素	波长/nm	元素	波长/nm
Pb	220.3	Hg	194.2
Cr	267.7	As	193.7
Cd	226.5	Se	196.1
Ba	455.4	Sb	217.6

本标准中的定量检出限分别为：铅 53 μg/kg；铬 40 μg/kg；镉 50 μg/kg；钡；100 μg/kg；汞 63μg/kg；砷 43μg/kg；硒 76μg/kg；锑 50μg/kg。表 2 为胶黏剂中共存元素 Pb、Cr、Cd、Ba、Hg、As、Se、Sb 的测定结果。

表 2 ICP 对胶黏剂中共存元素的测定结果

元素	单位	定量检出限	检测结果
Pb	mg/kg	0.053	2.26
Cr	mg/kg	0.040	2.83
Cd	mg/kg	0.050	6.77
Ba	mg/kg	0.100	9.31
Hg	mg/kg	0.063	未检出
As	mg/kg	0.043	3.12
Se	mg/kg	0.076	未检出
Sb	mg/kg	0.050	1.01

此外，应用日本岛津公司 X 射线荧光光谱仪 XRF-1800，采用粉末压片法制样，设定测定条件对样品进行测定，通过对比可见，该方法的测定结果与 ICP 的结果相吻合<sup>[9]</sup>。

表 3 XRF 对胶黏剂中共存元素的测定结果

Analyte	Result	Proc-Calc	Line	Net Int.	BG Int.
Na	1.2576 %	Quant.-FP	NaKa	4.470	0.009
Cl	1.0364 %	Quant.-FP	ClKa	50.596	0.172
Si	0.0056 %	Quant.-FP	SiKa	0.210	0.009
Al	0.0042 %	Quant.-FP	AlKa	0.127	0.011
Ca	0.0037 %	Quant.-FP	CaKa	0.660	0.140
P	0.0036 %	Quant.-FP	P Ka	0.379	0.035
S	0.0017 %	Quant.-FP	S Ka	0.193	0.038
Ba	0.0009 %	Quant.-FP	BaLa	0.024	0.021
Cd	0.0007 %	Quant.-FP	CdKa	0.570	7.453
As	0.0003 %	Quant.-FP	AsKb	0.116	2.604
Cr	0.0003 %	Quant.-FP	CrKa	0.062	0.055
Pb	0.0002 %	Quant.-FP	PbLb1	0.207	3.383
Sb	0.0001 %	Quant.-FP	SbLa	0.007	0.129
Hg	0.0000 %	Quant.-FP	HgLa	0.033	1.309
Se	0.0000 %	Quant.-FP	SeKa	0.012	2.221
C	97.6847 %	Balance	-----	-----	-----

### 3. 结论

从以上的测定结果来看,用 ICP 测定胶黏剂中的可溶性重金属元素,方法简单可行、精准率高、此法可用于日常试样的分析。

### 参考文献

- [1] 刘腾飞,董明辉,杨代凤,张存政,顾俊荣,徐德良.茶叶质量安全主要化学影响因素分析方法研究进展.食品科学,2018,39(9):310-325
- [2] 林丽婷.表层土壤中重金属含量测定方法研究进展.化工管理,2018,5:32
- [3] 那铎,郭诚,孙莹. ICP 光谱法测定笔尖钢中易切削元素硒、锑、碲、铋.分析试验室,2018,37(4):383-386
- [4] 毛小晶,彭建军,孔德明,郭萌,于乐. ICP-AES 测定铜冶炼炉渣中 CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等元素,有色冶金设计与研究,2018,39(2):19-21
- [5] 庄艾春,肖红新,游玉萍.电感耦合等离子体发射光谱法快速测定工业污泥中 9 种元素.再生利用,2018,11(4):33-36
- [6] 张佳琳,彭兴盛,王林波,任飞亮,陈桂良.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定安素中的钾、钙、钠、镁.中国医药工业杂志,2015,46(7):740-742
- [7] 卞大勇.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高含量碳化硅表面 6 种杂质成分.冶金分析,2018,38(5):72-77
- [8] 庞文品,邓云江,周小林.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高岭土中 7 种微量组分.理化检验-化学分册,2018,54(5):559-562
- [9] 唐名标.粉末压片制样-X 射线荧光光谱法测定铁矿石中钾、钠、钛、铅、锌、砷.福建冶金,2018,3:50-53

## **Determination of soluble heavy metal elements Pb、Cr、Cd、Ba、Hg、As、Se and Sb in the glue with inductively coupled plasma optical emission spectrometer**

MEI Yan<sup>1</sup>, MA Mi-xia<sup>2</sup>

1.College of materials science and engineering, Beijing University of Technology,Beijing,100124

2.Beijing Union University, Beijing,100101

**Abstract:** Glue is a widely used industrial product with various forms. Due to the odor and morphology of glue and a small amount of heavy metals in it,Its application scope is greatly reduced. The content of heavy metal elements Pb、Cr、Cd、Ba、Hg、As、Se and Sb in glue was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometer, and the interference from matrix elements and coexist elements were studied, the analysis spectral lines and the method for background correction were discussed, the method can be used for the analysis of daily samples. Otherwise, X ray fluorescence spectrometry (XRF) was used to compare with ICP, the results of the two tests coincide.

**Keywords:** Atomic emission spectrometer; glue; heavy metal elements; X-ray fluorescence spectrometer

## 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 NiCu 合金中铝钛铁硅

王丹,孙莹

(中国科学院金属研究所, 辽宁沈阳 110016)

**摘要:** 采用盐酸、硝酸及氢氟酸溶解样品, 采用基体匹配法配制标准溶液消除基体效应的影响, 选择 Al 396.152 nm、Ti 337.280 nm、Fe 238.204 nm、Si 251.611 nm 为分析线, 使用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定 NiCu 合金中的铝硅铁钛。Al、Ti 的质量分数在 0.005%-1.0% 范围内, Fe、Si 的质量分数在 0.10%-8.0% 范围内, 各元素质量分数与对应的发射强度呈线性, 校准曲线线性相关系数不小于 0.9996; 方法中各元素检出限为 0.0002%-0.0010%; 测定结果的相对标准偏差为 0.49%-3.0%; 加标回收率为 90.0%-105%。方法简单、快速, 结果令人满意。

**关键词:** 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES); NiCu 合金; 铝; 钛; 铁; 硅

## Determination of aluminum, titanium, iron and silicon in NiCu alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

WANG Dan, SUN Ying

(Institute of Metal Research Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China)

**Abstract:** The sample was dissolved with hydrochloric acid, nitric acid and hydrofluoric acid. The standard solution series were prepared by matrix matching method to eliminate the influence of matrix effect. Al 396.152 nm, Ti 337.280 nm, Fe 238.204 nm, Si 251.611 nm were selected as analytical lines for the determination of aluminum, titanium, iron, and silicon in NiCu alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). When the mass fraction of Al and Ti were in the range of 0.005%-1.0%, Fe and Si were in the range of 0.10%-8.0%, the mass concentration of each element showed good linearity to the corresponding emission intensity. The linear correlation coefficients of calibration curves were higher than 0.9996. The detection limits of elements in this method were between 0.0002% and 0.0010%. The relative standard deviations of determination results were between 0.49% and 3.0%. and the recoveries were between 90.0% and 105%. This method was simple and rapid, and the results were satisfactory.

**Keywords:** inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); NiCu alloy; aluminum; titanium; iron; silicon

## 前言

NiCu 合金是以铜为主要添加元素的镍基合金，镍铜之间可以任何比例互溶。该合金是一种综合性能比较优良的耐腐蚀合金，并具有很好的延展性、可锻造性和深冲性能，在石油化工、原子能工业等行业有广泛应用。NiCu 合金中元素含量的差异会影响其综合性能，薛春等<sup>[1]</sup>即考察了不同含量的 Cu 和 Fe 对 NiCu 合金的力学性能和耐腐蚀性能的影响。因此为了获得良好性能的合金，需要准确测定该合金中多种元素含量。

电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 具有检出限低、线性范围宽、灵敏度高、精密度好等优点<sup>[2]</sup>，常被用于镍基合金中多种元素的检测<sup>[3,4]</sup>，文献中 NiCu 合金的测定方法已有报道，但主要集中在 Ni、Cu、Si 3 个主量元素<sup>[5-7]</sup>，关于杂质元素的测定方法较少<sup>[8,9]</sup>，尤其是 Ni<sub>60</sub>Cu<sub>30</sub> 合金及其元素的测定方法未见报道。本文通过盐酸、硝酸及氢氟酸溶解样品，选择了合适的分析线并考察了基体和其他元素对待测元素的影响，建立了采用 ICP-AES 测定 NiCu 合金中 Al、Ti、Fe、Si 的分析方法，结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及工作参数

Optima 7300DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司)，配置耐氢氟酸雾化器，蠕动泵进样。仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Working parameters of instrument

参数 Parameter	设定值 Setting value
RF 功率/W	1400
泵速/(mL/min)	1.5
辅助气流量/(L/min)	0.2
雾化气流量/(L/min)	1.0
等离子体气流量/(L/min)	16
观测方式	径向

### 1.2 主要试剂

Al、Ti、Fe、Si 单元素标准储备溶液 (钢铁研究总院)：1000 μg/mL；Ni 基体溶液：10 mg/mL，称 1.000 g 纯镍 (质量分数大于 99.98%)，用 10 mL 硝酸 (1+1) 加热溶解，冷却后转移到 100 mL 容量瓶中，定容到刻度，摇匀；Cu 基体溶液：10 mg/mL，称 1.000 g 纯铜 (质量分数大于 99.98%)，用 10 mL 盐酸 (1+1) 加热溶解，冷却后转移到 100 mL 容量瓶中，定容到刻度，摇匀。

盐酸、硝酸、氢氟酸均为 MOS 级纯试剂；高纯氩气 (纯度不小于 99.999%)；实验用水为二次蒸馏水。

### 1.3 实验方法

准确称取 0.1 g (精确至 0.1000 g) NiCu 合金样品于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 1 mL 盐酸、3 mL 硝酸、1 mL 氢氟酸、4 mL 蒸馏水, 室温溶解完全, 然后转移至 100 mL 塑料容量瓶中, 定容至刻度, 混匀, 待测。

### 1.4 标准溶液系列配制

按照 NiCu 合金的主成分比例 ( $m_{Ni}:m_{Cu}=60:30$ ), 称取 5 份 6 mL Ni 基体溶液和 3 mL Cu 基体溶液 (即 Ni<sub>60</sub>Cu<sub>30</sub>), 分别加入 0.005、0.02、0.10、0.50、1.0 mL Al 和 Ti 标准储备溶液, 及 0.10、1.0、3.0、5.0、8.0 mL Fe 和 Si 标准储备溶液, 随同样品进行处理后, 转移至 100 mL 容量瓶, 定容至刻度, 混匀。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶样酸及用量

由于 NiCu 合金中存在大量 Ni 和 Cu, 单用 HCl 或 HNO<sub>3</sub> 均不能溶解完全, 另外分析 Si 元素需要加入少量 HF, 否则测定结果偏低。为了确定最佳溶解方案, 本文分别采用 6 种不同比例的混酸溶解样品: (1) 1 mL HCl+3 mL HNO<sub>3</sub>+1 mL HF (2) 1 mL HCl+3 mL HNO<sub>3</sub>+1 mL HF+4 mL H<sub>2</sub>O (3) 3 mL HCl+1 mL HNO<sub>3</sub>+1 mL HF (4) 3 mL HCl+1 mL HNO<sub>3</sub>+1 mL HF+4 mL H<sub>2</sub>O (5) 2 mL HCl+2 mL HNO<sub>3</sub>+1 mL HF (6) 2 mL HCl+2 mL HNO<sub>3</sub>+1 mL HF+4 mL H<sub>2</sub>O。结果发现浓酸溶解速度没有稀酸快, 可能是由于发生了钝化导致, 其中采用 (2) 的配比时, 溶解速度最快, 因此本文采用 (2) 方法溶解 NiCu 合金。

### 2.2 分析谱线

根据仪器谱线库提供的推荐波长及检出限、信噪比、强度等参数, 初选 Al、Ti、Fe、Si 的灵敏谱线各 3 条。在选定的波长处进行谱图扫描, 同时扫描实际样品溶液及与实际样品相似浓度的 Ni、Cu 及待测元素的单标准溶液, 进行谱图叠加, 观察待测元素谱线受干扰情况。按照分析线选择原则: 选择光谱干扰小、灵敏度高的波长作为待测元素分析线, 结果为 Al 396.152 nm、Ti 337.280 nm、Fe 238.204 nm、Si 251.611 nm。

### 2.3 基体效应

分别称取 5 份空白试剂, 5 份 Ni<sub>60</sub> 基体溶液, 及 5 份 Ni<sub>60</sub>Cu<sub>30</sub> 基体溶液, 按实验方法进行, 合成打底溶液, 转移至 100 mL 容量瓶后, 分别加入 0.005、0.02、0.10、0.50、1.0 mL Al 和 Ti 标准储备溶液, 及 0.10、1.0、3.0、5.0、8.0 mL Fe 和 Si 标准储备溶液, 定容后绘制相应的标准曲线, 用于检测样品。待测样品在三种标准曲线下的测定结果见表 2 所示, 其中 Al、Ti 在三种基体中测定结果相近, Fe 在空白试剂中测定结果偏低, Si 在不含 Cu 基体中测定结果偏高, 在空白试剂中测定结果偏低。这是由于 Ni、Cu 的存在不仅会造成谱线干扰, 也造成雾化效率、传输效率、原子化效率改变, 形成对待测元素的正干扰负干扰等综合干扰影响, 所以配制标准溶液系列时需要加入与样品中相同含量的 Ni 和 Cu 进行基体匹配。

表2 样品在三种不同基体绘制的标准曲线下的测定结果

Table 2 The determination results of samples under three kinds of standard curves in different matrix

元素 Element	Ni <sub>60</sub> Cu <sub>30</sub> w/%	Ni <sub>60</sub> w/%	空白试剂 w/%
Al	0.083	0.085	0.085
Ti	0.067	0.069	0.068
Fe	1.91	1.92	1.82
Si	3.81	3.93	3.66

## 2.4 校准曲线和检出限

按照仪器设定的工作条件对标准溶液系列进行测定,以各元素的质量分数为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线。在选定的实验条件下对空白溶液连续测定10次,以10次测定结果标准偏差的3倍作为检出限,结果见表3。相关系数不小于0.9996,检出限在0.0002%-0.0010%之间,可以满足各元素的测试需要。

表3 校准曲线的线性范围、相关系数和线性回归方程以及方法的检出限

Table 3 Linear range, correlation coefficient, linear regression equation, detection limit of the method

元素 Element	分析线 Analysis line/nm	线性范围 Linear range w/%	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit w/%
Al	396.152	0.005-1.0	$y=14382x+249.92$	0.9999	0.0008
Ti	337.280	0.005-1.0	$y=75537x+360.52$	0.9996	0.0002
Fe	238.204	0.10-8.0	$y=33307x+1116.1$	0.9998	0.0003
Si	251.611	0.10-8.0	$y=8437.1x+97.61$	0.9997	0.0010

## 2.5 精密度试验

按照实验方法测定 NiCu 合金中 Al、Ti、Fe、Si,进行精密度试验,测定结果见表4。相对标准偏差在0.49%-3.0%之间,精密度满足要求。

表4 精密度实验结果 (n=6)

Table 4 Experiment results of precision (n=6)

样品编号 Sample No.	元素 Element	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	相对标准偏差 RSD/%
1	Al	0.18,0.17,0.17,0.17,0.18,0.17	0.17	3.0
	Ti	0.028,0.027,0.027,0.028,0.028,0.026	0.027	3.0
	Fe	1.98,1.93,1.94,1.97,1.97,1.98	1.96	1.1
	Si	4.21,4.10,4.11,4.17,4.17,4.20	4.16	1.1
2	Al	0.083,0.085,0.081,0.080,0.083,0.086	0.083	2.8
	Ti	0.067,0.068,0.066,0.065,0.064,0.066	0.066	2.1
	Fe	1.91,1.92,1.93,1.95,1.92,1.93	1.93	0.71
	Si	3.81,3.84,3.83,3.82,3.85,3.80	3.83	0.49



## 2.6 回收率试验

对 NiCu 合金实际样品进行了三个水平的加标回收试验,均按实验方法进行处理并上机测定,结果见表 5 所示,回收率在 90.0%-105%之间,可以满足测定要求。

表 5 回收率实验结果 (%)

Table 5 Experiment results of recovery (%)

元素 Element	平均值 Average	加标量 Added	测定总量 Total found	回收率 Recovery
Al	0.083	0.05	0.130	94.0
		0.10	0.178	95.0
		0.20	0.286	102
Ti	0.066	0.05	0.111	90.0
		0.10	0.163	97.0
		0.20	0.263	98.5
Fe	1.93	1.0	2.86	93.0
		2.0	3.88	97.5
		3.0	5.03	103
Si	3.83	1.0	4.88	105
		2.0	5.65	91.0
		3.0	6.75	97.3

## 3 结论

采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 同时测定 NiCu 合金中的 Al、Ti、Fe、Si 的含量,选择了合适的分析线,采用基体匹配法配制标准溶液消除了基体效应的影响,经方法学验证,方法准确可靠、精密度高,能完全满足分析的技术要求。

### 参考文献:

- [1] 薛春, 陈顺娥, 唐懿, 等. 耐蚀镍铜合金 NiCu30 的基本特性和加工性能[C]. 第五届全国压力容器学术会议论文集. 江苏南京: 中国机械工程学会压力容器分会, 2001: 77-80.
- [2] 阮桂色. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2011, 1(4): 15-18.
- [3] 杨倩倩, 何淼, 彭霞. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定高温合金中 5 种非金属元素[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2015, 5(4): 53-55.
- [4] 韦筱香. 镍基高温合金中几种主要杂质元素的 ICP-AES 测定法[J]. 化学工程与装备(*Chemical Engineer & Equipment*), 2015, (2):175-177.
- [5] 初珍珠. ICP-AES 法测定镍铜合金中的镍、铜[C]. 理化检验学术交流会论文集. 山东济南: 山东省金属

- 学会理化检验学术委员会, 2009: 233-234.
- [6] 于长珍. 电感耦合等离子体发射光谱法测定镍铜合金中高含量硅[J]. 分析测试技术与仪器(Analysis and Testing Technology and Instruments), 2010, 16(3): 198-201.
- [7] 翟步英. 含镍铜合金中镍的快速分析[J]. 理化检验: 化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis: Part B Chemical Analysis). 2000, 36(9): 420-422.
- [8] 李培培, 叶晓英. ICP-AES 法测定镍铜合金中 Fe, Mn, Cr, Nb[J]. 化学分析计量(Cheical Analysis and Meterage), 2012, 22(2):91-93.
- [9] 董海成, 金英, 田小亭, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍铜合金中锰和铁[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2014, 34(5): 68-71.

# 镀锌铝镁板镀层中多元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

王文焱

(河钢集团唐山股份公司技术中心)

**摘要:**本文建立了电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 法测定镀锌铝镁板镀层中铝、镁、铈和硅元素的方法。经试验确立了仪器的最佳分析条件; 确定了元素的测定范围和允许差及精密度; 探讨了用缓蚀溶液溶解样品镀层的制备方法; 样品结果经比对准确。

**关键词:**ICP-AES 法, 锌铝镁板, 镀层, 缓蚀溶液

## 1 前言

我国镀锌铝镁钢板从2000年才起步研究, 2014年左右才有商品化锌铝镁镀层产品出现, 宝钢锌铝镁镀层钢板的研制, 于2008年起步。锌铝镁钢板具有超强的抗腐蚀性、耐磨性、耐涂装性和良好的焊接加工性能, 可适应各种恶劣环境, 是一种新型的环保节能型钢板产品, 广泛应用于光能光伏产业、装备制造、家电制造、高铁、大型变电站、建筑、城市地下管廊建设及汽车制造等多种领域。

目前, 对锌铝镁产品镀层成分的测定的手段很少, 还没有国家标准和行业标准。采用传统的化学分析方法操作繁琐、周期长。本文研究应用 ICP 电感耦合等离子体光谱仪, 连续测定镀锌铝镁板镀层中硅、铈、铝、镁元素含量, 该方法分析速度快, 成本低, 经验证分析结果令人满意。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与材料

在分析中仅使用认可的分析纯试剂和二次蒸馏水或相当纯度的水。

2.1.1 盐酸,  $\rho$  约 1.19g/mL。

2.1.2 盐酸, (1+1)。

2.1.3 六次甲基四胺。

2.1.4 试验溶液, 3.5 克六次甲基四胺溶于 1000mL 盐酸 (2.1.2) 中。

### 2.2 标准储备溶液

2.2.1 硅标准溶液, 500  $\mu$ g/mL。(市售)

2.2.2 硅标准溶液, 50  $\mu$ g/mL。(由 2.2.1 配制)

2.2.3 铈标准溶液, 500  $\mu$ g/mL。(市售)

2.2.4 铈标准溶液, 50  $\mu$ g/mL。(由 2.2.3 配制)

- 2.2.5 铝标准溶液, 1000  $\mu\text{g/mL}$ 。(市售)
- 2.2.6 铝标准溶液, 100  $\mu\text{g/mL}$ 。(2.2.5 配制)
- 2.2.7 镁标准溶液, 1000  $\mu\text{g/mL}$ 。(市售)
- 2.2.8 镁标准溶液, 100  $\mu\text{g/mL}$ 。(2.2.7 配制)
- 2.2.9 高纯金属锌,  $\geq 99.9999\%$
- 2.2.10 钇标准溶液, 1000  $\mu\text{g/mL}$ 。(市售)
- 2.2.11 钇标准溶液, 10  $\mu\text{g/mL}$ 。(2.2.10 配制)

### 2.3 仪器与设备

通常的实验室设备及ICP—AES光谱仪Optima-4300DV。

#### 2.3.1 电感耦合等离子体(ICP—AES)原子发射光谱仪

光谱仪进行优化后, 符合 2.5~2.8的性能指标, 就达到使用要求。

### 2.4 分析线

推荐使用的分析线列于表 1, 在使用时, 应仔细检查谱线的干扰情况。

表 1 推荐分析线

元素	波长 (nm)	观测方式
Mg	285.213	可选径向
Al	394.401	可选径向
Si	251.611	
Sb	231.146	

### 2.5 光谱仪的分辨率

计算每条应当使用的波长的带宽。带宽必须小于0.030nm。

### 2.6 短期稳定性

测定十次每个元素浓度最高的校准溶液的绝对强度或强度比, 计算其标准偏差, 相对标准偏差应小于0.9%。

### 2.7 长期稳定性

测定三次每个元素浓度最高的校准溶液的绝对强度或强度比的平均值, 计算七个平均值的标准偏差, 绝对强度法相对标准偏差小于1.8%, 内标法相对标准偏差小于1.2%。

### 2.8 曲线的线性

校准曲线的线性通过计算相关系数进行检查, 相关系数必须大于0.999。

## 3 取制样

可取边长50mm的方形或直径50mm的圆形试样。

## 4 分析步骤

### 4.1 样品的处理

用乙醇将试样表面清洗干净, 晾干后称量记录质量。

### 4.2 试料量

样品在镀层溶解前后的质量的差值即镀层质量。

#### 4.3 测定

##### 4.3.1 试样溶液的制备

将试样置于400 mL烧杯中，加30mL试验溶液(2.1.4)，在室温条件下，将试样完全浸没于试验溶液中，可翻动试样，直到镀层完全溶解，停止出现氢气泡作为反应完成的判定，夹起样品用水冲洗，取出再用乙醇冲洗后立即吹干，称量记录质量，将溶液加热煮沸，取下，冷却至室温，将溶液定量转移至200mL容量瓶中，若采用内标法加入10mL钇内标溶液(2.2.11)，用水稀释至刻度，混匀。

##### 4.3.2 校准曲线溶液的制备

称取1.000g高纯锌(2.2.9)7份分别于100mL烧杯中，按4.3.1步骤将其溶解，冷却至室温，将溶液转移至200mL容量瓶中，按表2加入被测元素的标准溶液。用水稀释至刻度，混匀。

表2 校准曲线系列溶液

元素	标准溶液	加入标准溶液的体积/mL							相应试料中元素含量(质量分数) /%
		0	1.00	2.00	4.00	6.00	10.00	20.00	
镁	2.2.8	0	1.00	2.00	4.00	6.00	10.00	20.00	0.010~0.20
铝	2.2.6	0	1.00	2.00	4.00	6.00	10.00	20.00	0.010~0.20
铈	2.2.4	0	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00	4.00	0.002~0.02
硅	2.2.2	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00		0.010~0.050

称取0.1000g高纯锌(2.2.9)7份分别于100mL烧杯中，按4.3.1步骤将其溶解，冷却至室温，将溶液转移至200mL容量瓶中，按表2加入被测元素的标准溶液。若采用内标法加入10mL钇内标溶液(2.2.11)，用水稀释至刻度，混匀。

表3 校准曲线系列溶液

元素	标准溶液	加入标准溶液的体积/mL							相应试料中元素含量(质量分数) /%
		0	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	
镁	2.2.7	0	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00		0.20~3.00
铝	2.2.5	0	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	0.20~4.00
铝	2.2.5	0	1.00	3.00	5.00	7.00	9.00	12.00	1.00~12.00
铈	2.2.4	0	0.40	1.00	3.00	5.00	7.00	10.00	0.02~0.50

## 5 结果计算

按下列公式(1)计算铝、镁、硅、铈的质量分数

$$W(\%) = \frac{(C_1 - C_0) \times f \times V}{m \times 10^6} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

式中：

f — 稀释倍数；

V — 被测试液体积的数值，单位为毫升(mL)；

m— 试料镀层质量数值，单位为克(g)；

$C_1$ — 试液中分析元素浓度的数值，单位为微克每毫升( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )；

$C_0$ — 随同试样空白溶液的浓度数值，单位为微克每毫升( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )。

## 6 精密度

表4 镀锌铝镁板镀层中硅、镁元素的允许差

元素	水平范围/%	实验室内允许差	实验室间允许差
Si	0.010~0.050	0.003	0.003
Mg	X 是试样中元素质量分数	$0.0610X+0.0002$	$0.0348X+0.0136$

表5 镀锌铝镁板镀层中铝、锑元素的重复性与再现性

元素	水平范围/%	重复性 r/%	再现性 R/%
Al	0.010	0.002	0.002
	0.15	0.02	0.02
	0.50	0.03	0.03
	1.00	0.06	0.08
	3.78	0.15	0.35
	7.42	0.25	0.40
	10.21	0.35	0.50
Sb	0.0042	0.0010	0.0015
	0.050	0.005	0.005
	0.096	0.008	0.008
	0.16	0.02	0.02
	0.30	0.03	0.03
	0.50	0.04	0.04

## ICP-AES 法测定日用陶瓷浸出液中稀土元素

蒋小良

江门出入境检验检疫局, 广东 江门 529000

**摘要:** 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定日用陶瓷浸出液中镧、铈、镨、钕、钇等 5 种稀土元素总量的分析方法。选取 Rh 作为内标元素消除非谱线干扰, 在优化后仪器工作条件, 测定 5 种稀土元素标准曲线的线性相关系数均大于 0.9992, 各元素的方法检出限在 0.005~0.085 $\mu\text{g/L}$ , 加标回收率在 94.7%-102.7%, 精密度小于 2.7%。

**关键词:** 电感耦合等离子体原子发射光谱质谱法; 日用陶瓷; 浸出液; 稀土元素

## Determination of Rare Earth Element in Leaching Solution of Domestic Ceramics by ICP-AES

JIANG Xiao-liang

Jiangmen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Jiangmen 529000, China

**Abstract:** A method for the determination of total 5 rare earth elements of La, Ce, Pr, Nd and Y in leaching solution of domestic ceramics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES) was proposed in this paper. With Rh as the internal standard element to overcome non-sepectroscopic interference. Under optimal parameters of instrumentation, the coefficient of linear correlation was above 0.9992 and the limits of detection was 0.005~0.085 $\mu\text{g/L}$ , the recovery found were from 94.7% to 102.7% and the relative standard deviation(RSD) was below 2.7%.

**Key words :** inductively coupled plasma mass spectrometry; domestic ceramics; soaking solution; rare earth elements

### 1 引言

稀土在日用陶瓷中的应用, 以其在陶瓷色料中的应用最早, 早在 20 世纪 50 年代, 稀土氧化物就被广泛地运用到陶瓷颜料生产中, 稀土元素铈、镨、钕、钇、镧等氧化物起着色、助色、稳色等作用, 加入到陶瓷色料中, 具有色相沉着鲜艳、稳定、耐高温性能好、遮盖力强、呈色均匀等特点, 能很好地提高色釉料的产品质量, 增加花色品种, 可用于陶瓷制品的釉上彩、釉下彩、瓷器色釉和精陶色釉之中<sup>[1-4]</sup>。在陶瓷釉料中加入稀土元素后, 釉料的工艺性能会有较好的改善, 成瓷后釉的白度、显微硬度、机械强度、热稳定性和光泽度等性能指标都明显提高, 特别是光泽度的改善更为显著, 能产生出丰富多彩的颜色,



颜色特别纯净、鲜艳，并且光透性强。稀土元素是稀有元素的一类，其化学性质很强，能形成极为稳定的氧化物、卤化物、硫化物等，可改善陶瓷材料的润湿性能、降低熔点，是优良的陶瓷色釉用原料<sup>[5-8]</sup>。

王斌等<sup>[9,10]</sup>等研究建立了电感耦合等离子体发射光谱法测定了陶瓷色釉料中 15 种稀土元素总量的检测方法，贺鹏<sup>[11]</sup>等研究建立了 ICP-MS 法测定与食品接触的陶瓷制品中铈和钍迁移量，尚未发现测定日用陶瓷浸出液中铈、镨、钆、钇、镧的研究报道。目前，日用陶瓷浸出液中铅、镉等元素是研究热点，张萍<sup>[12]</sup>研究了采用 ICP-AES 测定陶瓷器皿中微量溶出铅、镉，韦新红等<sup>[13]</sup>研究了 ICP-MS 法快速测定陶瓷制品浸泡液中 9 种元素。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

中阶梯光栅--交叉色谱全谱直读等离子体发射光谱仪（Optima 7300V，美国 PerkinElmer 公司）；超纯水系统（Synergy UV，美国 Millipore 公司）；电子天平（TB-215D，美国丹佛公司）。

镧、铈、镨、钆、钇混合标准溶液：100 mg/L（国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院），日用陶瓷：由本地日用陶瓷企业提供；冰醋酸为优级纯，广州化学试剂厂。

4%醋酸溶液：准确移取 4 mL 冰醋酸到 1000 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，静置，临用前配制。

实验中所用器皿均经 20% HNO<sub>3</sub> 溶液浸泡 24h，依次用自来水、蒸馏水、去离子水冲洗干净，再用超纯水冲洗，晾干备用，实验用水为超纯水，电阻率 18.2MΩ·cm。

### 2.2 仪器工作条件

ICP-AES 主要工作参数：RF 射频功率：1300W；等离子体流量：15L/min；辅助气流量：0.20L/min；泵速：15rpm；雾化气流量：0.85L/min；试样流量：1.50mL/min；循环次数：3 次；冲洗时间：5s；读数延迟：35s；数据采集积分时间：1~5s，自动积分。

### 2.3 实验方法

取待测日用陶瓷样品，用弱碱性洗涤剂洗涤干净，用自来水反复冲洗，再用蒸馏水漂洗干净，自然晾干。按国家标准 GB8058-2003 的规定要求，加入 4%醋酸溶液至距上口边沿 1cm 处，用保鲜膜盖好。在 (22±2) °C 条件下浸泡 24h 后，准确移取 10 mL 浸泡液到 25 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，静置，然后用电感耦合等离子体发射光谱仪进行分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 元素分析波长的选择

由于稀土元素众多，而且每种元素谱线波长相近，容易造成谱线干扰，为了确定该方法的理想的稀土元素分析谱线，实验采用样品加标回收，观察每种稀土元素的干扰情况，以回收率最好，元素峰形最佳为基准，确定 5 种稀土元素的最适合的分析谱线见表 1

表 1 元素分析波长的优化

元素	La	Ce	Pr	Nd	Y
分析波长/nm	379.477	418.659	410.072	378.425	371.029

### 3.2 校准曲线和方法检出限

将镧、铈、镨、钕、钇混合标准溶液逐级稀释成质量浓度为 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0  $\mu\text{g/L}$  的混合标准工作溶液，按照优化后仪器工作条件，依次进样分析，以质量浓度为横坐标(x)，对应的峰面积为纵坐标(y)绘制校准工作曲线，并进行线性回归。根据国际理论和化学联合会的规定，测定 11 次平行基体空白的标准偏差，3 倍的标准偏差为各元素的方法检出限。线性范围、线性回归方程、相关系数及方法检出限见表 2。由表 2 可见，5 种稀土元素在质量浓度为 0~10  $\mu\text{g/L}$  范围内，均呈现良好的线性关系，相关系数均大于 0.9996，5 种稀土元素的检出限均小于 0.075 $\mu\text{g/L}$ 。

表 2 线性参数及检出限

元素	线性范围/ ( $\mu\text{g/L}$ )	线性回归方程	相关系数/r	检出限/ ( $\mu\text{g/L}$ )
La	0~10	$y=2470.5x-32.6$	0.9999	0.050
Ce	0~10	$y=1899.7x+24.2$	0.9998	0.075
Pr	0~10	$y=4633.5x+92.1$	0.9998	0.060
Nd	0~10	$y=2116.6x-20.6$	0.9999	0.050
Y	0~10	$y=7979.7x+83.4$	0.9996	0.050

### 3.3 方法的回收率和精密度

按照 2.3 试验方法，分别选择日用陶瓷样品：大碗和杯进行加标回收率实验，选取单元素加标水平为 1 $\mu\text{g/L}$  和 5 $\mu\text{g/L}$ ，实验结果见表 3。计算稀土元素总量加标回收率在 94.7%~102.7%之间，同时进行 6 次平行测试，计算方法的精密度在 1.6%~2.7%之间。

表 3 方法的回收率和精密度(n=6)

样品名称	加入量( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收量( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率(%)	RSD(%)
大碗	1	0.925	92.5	2.7
	5	4.92	98.0	2.2

杯	1	0.914	91.4	1.6
	5	30.8	102.7	1.9

### 3.4 样品分析

随机选择本地区日用陶瓷厂生产的 4 种类型日用陶瓷产品，在优化的试验条件下，测试样品中 5 种稀土元素溶出量，实验结果见表 4。

表 3 样品分析的结果

溶出量( $\mu\text{g/L}$ )	La	Ce	Pr	Nd	Y
样品名称					
大碗	0.75	ND	ND	0.84	0.68
小杯	ND	0.58	ND	ND	0.42
汤盘	ND	ND	0.56	0.48	ND
碟	0.52	0.74	ND	ND	ND

注：“ND”表示“未检出”。

## 4 结论

建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定日用陶瓷中镧、铈、镨、钕、钇等 5 种稀土元素溶出量的分析方法，各元素在质量浓度范围为  $0\sim 10\mu\text{g/L}$  范围内，均呈现良好的线性关系，相关系数均大于 0.9996，检出限均小于  $0.075\mu\text{g/L}$ 。方法加标回收率在 94.7%~102.7% 之间，相对标准偏差小于 2.7%，并用于实际样品测试。该方法操作简单快速、检出限低、重复性好、回收率高，能够满足实际工作的需要。

### 参考文献:

- [1] 唐志阳. 稀土元素在陶瓷中的应用[J]. 陶瓷, 2008, (4): 37-39
- [2] 秦威. 浅谈稀土元素在陶瓷行业中的应用[J]. 佛山陶瓷, 2011, (2): 15-19
- [3] 王士智, 郝先库, 赵永志, 等. 稀土紫色陶瓷颜料研究进展[J]. 中国陶瓷, 2014, (4): 1-6
- [4] 周忠华. 稀土矿物在陶瓷釉料和色料中的应用[J]. 山东陶瓷, 2015, 38(3): 20-22
- [5] 苑金生. 稀土元素的发色特性及其在陶瓷色釉中的应用[J]. 陶瓷, 2010, (4): 34-36
- [6] 董世知, 马壮, 潘锐, 等. 稀土氧化物在陶瓷涂层中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(2): 76-80
- [7] 彭梅兰, 吴基球, 李竟先. 稀土氧化物在改善和提高陶瓷色釉料性能中的作用[J]. 陶瓷, 2011, (1): 23-25
- [8] 于庆华, 尹茜, 王介强. 稀土稳定剂对 ZTA 复相陶瓷性能影响的研究[J]. 中国陶瓷, 2013, 49(11): 5-8
- [9] 王斌, 张江峰, 蒋小良, 等. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定陶瓷色釉中的 15 种稀土元素[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(5): 707-709

- [10] 王斌, 张江峰, 温健昌, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定陶瓷色釉中稀土元素[J]. 中国稀土学报, 2015, 33 (1) : 124-128
- [11] 贺鹏, 陈练, 吕小源. ICP-MS 法测定与食品接触的陶瓷制品中铀、钍迁移量[J]. 中国陶瓷工业, 2015, 22 (6) : 33-35
- [12] 张 萍. ICP-AES 测定陶瓷器皿中微量溶出铅、镉的研究[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(7):34-36
- [13] 韦新红, 李小琴, 杨怀军等. ICP-MS 法快速测定陶瓷制品浸出液中 9 种元素[J]. 中国陶瓷, 2013, 49 (8) : 66-68

# ICP-OES 在开发 PPR 管材专用料中的应用

郭换如

中国石化扬子石油化工有限公司研究院

**摘要:** PPR 管材因其自身的特点, 广泛应用于各类建筑物的冷热水系统。但 PPR 专用料的生产难度非常大, 工艺控制要求苛刻。本文介绍了通过应用 ICP-OES 测定反应器中 PPR 粉料金属含量来判断各反应器的停留时间、聚合量, 从而调节 PPR 的无规度比值, 提升 PPR 产品质量的方法。本测试方法包括样品的预处理、元素最佳分析线的制定、样品中元素的测定等。讨论了共存元素、酸度对测试结果的影响, 对方法的准确度、检出限、精密度进行了分析, 方法能够准确、快速地测定过程产品中金属元素的含量, 为 PPR 开发中工艺控制提供强有力的数据支撑。

**关键词:** ICP-OES PPR管材专用料 开发 应用

## 1 前言

聚丙烯管道在国外使用始于20世纪80年代。国外原料制造商和管道工程界已合作开发出第一代均聚聚丙烯管材(PPH)、第二代嵌段共聚聚丙烯管材(PPB)、第三代无规共聚聚丙烯管材(PPR)专用料。由于PPR是乙丙无规共聚物, 相对于其他聚丙烯而言具有更好的机械性能、更高的拉伸屈服强度和抗冲击性能。PPR管材具有重量轻、耐腐蚀、不结垢、使用寿命长等特点, 是冷热水输送管的极佳选材<sup>[1]</sup>。随着人们生活水平、环保意识的提高以及对健康的关注, 在给排水领域掀起了一场建材行业的绿色革命, 市场对无污染的新型给排水PPR管材的需求越来越多, 国内众多石化企业都加速了此类专用料的开发。

PPR管材专用料的主要特点是: 相对分子质量较高, 因而具有较小的熔体质量流动速率值(简称MFR)(0.5 /10min以下)及较好的机械性能; 同时由于乙烯随机嵌入丙烯长链中, 增大了分子间的缠绕性, 因而具有极佳的耐环境应力开裂性及抗蠕变性<sup>[2]</sup>。因此也是聚丙烯产品中生产难度最大的一种, 工艺控制要求苛刻<sup>[3]</sup>。

众所周知, 在检测手段方面, 电感耦合等离子体(ICP)发射光谱仪自1975年问世以来, 就因其检测限低、精度高、浓度的测定线性范围广、样品成分之间的相互干扰小等优点, 在微量元素同时测定方面成为其它分析技术如原子吸收光谱、X射线荧光光谱等方法无法比拟的一种分析手段。

扬子石化开发的PPR管材专用料采用四个反应釜串联工艺，利用ICP-OES对每个反应釜粉料进行金属离子测定，可以有效地推断催化剂在各个反应釜内的停留时间、聚合量，控制各反应器乙烯加入量，达到调节各反应器无规度比值，提升产品质量的目的。

## 2 试验部分

### 2.1 仪器及试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)	OPTIMA8000	美国PerkinElmer公司
电热板	温度范围0-250°C	美国莱伯泰科公司
马弗炉	CWF11/13B	英国CARBOLITE公司
(双蒸馏水) 自动纯水蒸馏器	A4000D	英国STUART公司
铁、钙、镁、铝、钛单元素标准溶液	1000 mg/L	国家标准物质研究中心
盐酸及硝酸	优级纯	市售

### 2.2 ICP-OES工作条件

高频发生器入射功率	1300W
观察高度	15mm
等离子气流量	15L/min
辅助气流量	0.3L/min
雾化气流量	0.8L/min
蠕动泵泵速	1.5ml/min

### 2.3 样品预处理

样品采用干法灰化法。准确称取15克左右PPR样品于100毫升石英坩埚中，放置于电炉上加热至有烟气产生时，用定性滤纸将其引燃，燃烧至烬，随后将坩埚移至马弗炉（箱式电阻炉）内，550°C煅烧3小时；冷却后取出加入10毫升1:1（体积比）盐酸，在140°C电热板上加热至1-2毫升，最后用二次蒸馏水定容至10毫升。同时制备样品空白。

### 2.4 元素最佳分析线

将Fe、Ca、Mg、Al、Ti各单元素标准溶液配制出浓度分别为0、2、10ppm的混合标准溶液，以体积分数5%硝酸溶液为空白测得校准曲线，利用Winlab32软件中examine所提供的功能，逐一检查各元素波长的情况，得到各金属元素的最佳分析线见表-1。

表-1 各元素最佳分析线

Fe	Ca	Mg	Al	Ti
238.204	317.933	285.213	396.153	334.940

### 2.5 样品中元素的测定

开启ICP，待仪器点火及初始化完成后，建立标准工作曲线，将各个样品信息分别输入ICP的工作软件。在与制作标准曲线相同的工作条件下逐一测试样品及其空白，计算机将自

动计算出样品中的各金属含量。

### 3.结果与讨论

#### 3.1 共存元素的影响

PPR 专用料生产过程金属元素主要来源于设备、催化剂、助剂或添加剂,有铁、钙、镁、铝、钛等,随着各反应釜内反应程度的不同,其中含有的金属元素也会有相应地变化。通常在样品处理过程中,通过取样量、最后溶液定容量将各元素的含量控制在 0.1-100ug/g 之间,在这种情况下,实验考察共存元素间的干扰,结果表明共存元素间无相互干扰现象。

#### 3.2 酸度的影响

为了考察酸度对测试结果的影响,试验中配制一系列含有同样浓度的 Fe、Ca、Mg、Al、Ti 各元素的标样,分别加入不同量的盐酸,其酸度变化体积比分别为 1%、2%、3%、4%、5%。在完全相同的仪器操作条件下用等离子发射光谱仪测定这 5 组溶液中各元素的谱线强度,结果表明,随着酸浓度的增加,各个元素的谱线强度呈减弱的趋势。当酸度增加到一定的范围,谱线强度下降不再明显。无机酸浓度的增加将改变溶液的物理特性,致使提升量下降,并且因为酸的解离消耗能量而降低等离子体的温度,所以总体效应使谱线强度减弱。因此,在试验中应尽量保持标准、空白和试液酸度的一致。

#### 3.3 加标回收率及准确度

为了考察测试结果的准确性,取 PPR 管材专用料样品 15g,加入混合标准溶液 2.00 mL 后,按 2.3 方法进行样品预处理后,实验结果见表-2,回收率在 98-102 之间,仪器精密密度均小于 1%,说明方法的准确度很好,能够满足测试的要求。

表-2 加标回收结果

元素名称	样品含量ug/g	标样加入量ug/ml	实际测定值ug/g	加标回收率%	RSD%
Fe	0.514	2	2.512	99.9	0.12
Ca	12.0	2	14.1	102	0.89
Mg	8.48	2	10.51	100	0.43
Al	13.8	2	16.0	101	0.45
Ti	3.36	2	5.28	98.5	0.52

#### 3.4 方法的检出限

取10次测定试剂空白液的结果及3次测定10mg/L各元素标准溶液的结果,按下式计算检出限<sup>[4]</sup>:

$$DL(ug / L)=[3 \delta_B / (S-B)] \times 10000$$

式中:  $\delta_B$ 为试剂空白的标准偏差, ug/L; S为10ug/L各元素标准溶液的CPS(counts per second, 信号强度单位); B为试剂空白的CPS。

表-3 各元素的检出限DL



元素名称	Fe	Ca	Mg	Al	Ti
检出限ug/L	0.004	0.009	1.87	2.03	0.918

### 3.5 方法的精密度

对同一PPR管材专用料样品按照2.3实验方法重复测定5次，结果见表-4.

表-4 方法精密度结果 (ug/g)

序号	1	2	3	4	5	平均值	相对标准偏差
Fe	0.514	0.518	0.510	0.517	0.521	0.516	0.50%
Ca	12.0	12.3	11.7	11.5	12.6	12.0	2.50%
Mg	8.48	8.54	8.37	8.28	8.60	8.45	1.23%
Al	13.8	14.0	14.4	13.5	14.3	14.0	2.00%
Ti	3.36	3.38	3.24	3.33	3.42	3.34	1.50%

由上表可以看出各元素的相对标准偏差均低于3%，表明方法的精确度高，重现性好。

## 4.结论

在 PPR 管材专用料的开发、生产过程中，采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)能够准确、快速地测定过程产品中金属元素的含量，为调整、优化工艺参数提供强有力的数据支撑，为最终生产出满足质量要求的 PPR 管材专用料保驾护航。

### 参考文献:

- [1]张庆民 许普等.PPR管材专用料的结构与性能.石油化工高等学校学报, 2006年3月第19卷第1期61页
- [2]杨爱武, 柏基业, 梅利, 等. 给水用PPR管材专用料的研制[J]. 现代塑料加工应用, 2002, 14(3): 5-8.
- [3]李闻芝.PPR管材业发展—原料和标准两手抓.化工管理, 2013年12月38页
- [4]Yokogawa Analytical Systems Inc. HP4500 Application Handbook[M]. Japan: HP company, 1999: 1-24.

## 高温合金中高含量钨的测定

郭莉莉 马洪波

(中国科学院金属研究所 110016)

**摘要:** 介绍了用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 测定高温合金中高含量 W 的分析方法。从试样的溶解、基体干扰、谱线选择和酸度控制等方面进行了实验。选择谱线 207.911 nm 为 W 的分析线, 基体匹配法配制标准曲线, 选择仪器最佳工作条件, 可以准确快速地测定高温合金中较高含量的 W。用该方法测定标准样品中 W 含量, 所得值与所给值相符。

**关键词:** 高温合金; 钨; ICP-AES

高温合金是指能够在 600°C 以上高温, 承受较大复杂应力, 并具有表面稳定性的高合金化铁基或镍基、钴基奥氏体金属材料。高温合金具有良好的高温强度和抗氧化抗腐蚀性能、优异的抗疲劳和抗蠕变性能、断裂性能和组织稳定性, 是现代国防建设和国民经济发展不可替代的关键材料。钨原子在高温合金基体中主要起固溶强化作用, 它会引起晶格明显膨胀, 形成较大的长程应力场, 阻止位错运动, 合金的屈服强度明显增加。W 含量越高, 固溶强化作用也会随之增强。目前, 一些高温合金中 W 含量在百分之十到百分之二十几, 准确测定高温合金中较高含量的 W 很有必要。本文采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP—AES) 法测定高含量的 W, 对 W 的分析谱线的光谱干扰情况作了研究, 选择了光谱干扰少且灵敏度适中的分析谱线; 为保证测定的稳定性, 对定容后试液中 W 的浓度进行控制, 基体匹配法配制标准曲线, 可以准确快速地测定高温合金中较高含量的 W。用该方法测定标准样品中 W 含量, 所得值与所给值相符。

### 1 实验方法

#### 1.1 仪器及工作条件

美国 PerkinElmer 公司生产的 Optima 8300 型全谱直读光谱仪。高频频率: 40MHz; 高频功率 1.3kw; 冷却气流量: 15L/min; 载气流量: 0.8L/min; 辅助气流量: 0.5L/min; 积分时间 15s; W 分析谱线: 207.911nm。

#### 1.2 试剂

盐酸、硝酸、氢氟酸均为分析纯, 基体及共存元素的标准溶液均由 99.99% 的纯金属配制而成, 实验用水为去离子水。

#### 1.3 试验方法

##### 1.3.1 试样的溶解

准确称取 0.1000g 试样于 100ml 钢铁两用瓶中, 加入 10ml 盐酸, 2ml 硝酸, 低温溶解。待反应完成后, 加入 10ml 升硫磷混酸 (1+1), 高温加热到浓硫酸分解冒  $\text{SO}_3$  烟, 待  $\text{SO}_3$  烟冒过瓶口时滴加硝酸破坏碳化物, 然后取下冷却, 加入一定量的水, 煮沸溶解盐类。冷却至室温, 定容到 200ml 容量瓶中。

### 1.3.2 标准曲线溶液配制

称取 5 份 0.06g 纯镍于 100ml 钢铁两用瓶中, 分别加入钨标准溶液 (2.00mg/ml) 0.00、4.00ml、6.00ml、8.00ml、10.00ml, 按 1.3.1 试样溶解步骤制备标准曲线。标准曲线的加标量根据实际试样参考含量调整, 测高含量样品的曲线的线性范围不宜过宽。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样溶解试验

镍基高温合金成分复杂, 其中 Cr、W、Mo、Nb、Ta 等难熔金属元素的含量都很高, 所以溶解样品时要特别注意加入的酸的浓度、盐酸和硝酸的比例、加热温度等因素。通过条件对比实验, 溶解样品时加入 10ml 浓盐酸, 2ml 浓硝酸, 较低温度下溶解效果最好, 低温溶解是为了防止盐酸过快挥发, 影响盐硝混酸比例。由于 W 会在溶液中生成偏钨酸沉淀, 所以在溶液中加入 5ml 浓磷酸, 使 W 生成可以完全溶解的稳定的配位化合物 12-钨磷酸  $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ 。加入浓硫酸冒烟滴加硝酸是为了破坏钨的碳化物 WC 或  $\text{W}_2\text{C}$ , 使得高温合金中的钨完全溶解于溶液中。

### 2.2 酸度控制

溶解样品过程加入了盐酸、硝酸、硫酸和磷酸, 试液的酸度会导致试液的物理特性的不同, 分析样品溶液的粘度、表面张力及密度都会引起谱线强度的变化, 引起酸效应。当溶液中磷酸的浓度达到 5% 时, 溶液就已经有可观的黏度。酸效应主要由进样雾化过程产生, 为减小溶液提升量的波动幅度和酸度对进样效率和谱线强度的影响, 同时也为增加高含量元素分析的准确度, 将试样溶液定容到 200ml, 同时标准溶液与试样溶液酸度匹配。

### 2.3 共存元素干扰及分析线的选择

镍基高温合金中的合金元素除了 W 外, 通常还有 Cr、Co、Mo、Nb、Ta、Zr、Hf 等, 为得到 W 的峰谱下光谱干扰的真实情况, 将基体与共存元素溶液 (Ni 0.3mg/ml, Cr 0.1mg/ml, Co 0.05mg/ml, Mo 0.04mg/ml, Nb 0.02mg/ml, Ta 0.02mg/ml, Zr 0.01mg/ml, Hf 0.01mg/ml) 在选定的 W 的分析波长下扫描, 得到各元素在选定波长处的光谱干扰情况。W 207.911nm 分析线有 Nb 的微弱干扰; W209.475nm 处 Ni、Co、Nb 都有极微弱的干扰; W209.860nm 处有 Co 的极微弱的干扰, 有 Ta 和 Hf 较强的叠加干扰; W218.920nm 处有 Ni、Cr 的很微弱的干扰, Mo、Co、Ta 在谱线周围有很强的光谱干扰; W224.875nm 处有 Ni、Co、Mo、Nb 的较微弱的干扰, Ta 在分析线左侧有很强的光谱干扰; W239.709nm 处 Mo、Co、Nb、Ta 元素有轻微干扰。W207.911nm 分析线干扰最少且较微弱, 对于较高含量的 W 的测定影响可忽略, 所以选择 207.911nm 为分析线, 并且这条分析线强度适中, 适合用来检测较高浓度

元素含量。

#### 2.4 方法的精密度和准确度

按试验方法对标准样品进行分析，试验结果（n=7）如下表 1:

表 1: 试验结果和精密度

标准样品	W 含量标准值 (%)	W 含量测定值 (%)	RSD
1#	9.91	9.90	0.37
2#	15.04	15.06	1.56

### 3 结论

采用浓盐硝混酸（比例为 5:1 或 6:1）低温溶解试样，并冒硫磷混酸烟的方法可以完全溶解高温合金试样中的 W。采用基体匹配的方法配制标准曲线，在干扰最小的 207.911nm 分析线下可以快速准确地测定高温合金中较高含量的 W。

# 电感耦合等离子体光谱法测定银铜焊料中铜和锌元素含量

陈妮绒 彭骛 杨晓琴 王路

中国航发贵州红林动力控制科技有限公司

**摘要:** 本文利用先进的检测技术, 解决银铜焊料 HLA<sub>g</sub>Cu<sub>30-25</sub> 的检测难题。电感耦合等离子体发射光谱法测定焊料中铜和锌元素, 所选择的元素的分析谱线依次为 Zn: 213.857nm; 铜: 327.393nm, 方法的检出限分别是 0.059mg/L 和 0.0097mg/L。方法应用于试样分析, 使用控制样品检测结果确定试验方法的可靠性, 两种元素的相关系数均达到 0.999 以上。ICP 测定焊料 HLA<sub>g</sub>Cu<sub>30-25</sub> 中的合金元素铜和锌, 检测速度快, 准确度高。

**关键词:** 银铜焊料 电感耦合等离子体光谱仪

## 前言

银铜焊料作为航空产品某重点型号焊接材料, 应用于多个型号产品零件的焊接过程中, 其中化学成分含量高低直接影响焊接性能, 必须准确分析其含量。银铜焊料中需要测定的铜和锌含量均比较高, 给检测带来很大难度, 如果利用滴定法测定, 需要的时间比较长, 过程比较复杂, 研究利用先进仪器电感耦合等离子体发射光谱仪快速测定焊料含量, 需要我们深入研究的试验方法和操作过程。此项目的研究应用, 为以后高含量焊料的检测工作奠定了试验理论基础。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器试剂

#### 1.1.1 仪器

Optima 5300V 电感耦合等离子体发射光谱仪

#### 1.1.2 试剂 (标准样品来自于环境保护部标准样品研究所和北钢院)

铜标准溶液: 1000ppm;

锌标准溶液: 1000ppm;

### 1.2 仪器工作条件

1.2.1 发生器功率: 1.3KW; 等离子气流量: 15L/min; 辅助气流量: 0.2 L/min; 载气流量: 0.8 L/min; 液提升量: 1.5mL/min; 冲洗时间 30S; 检测时间 5S。

1.2.2 元素分析波长的选择: Zn: 213.857nm; Cu: 327.393nm。

### 1.3 标准曲线的建立

#### 1.3.1 标准溶液的配制

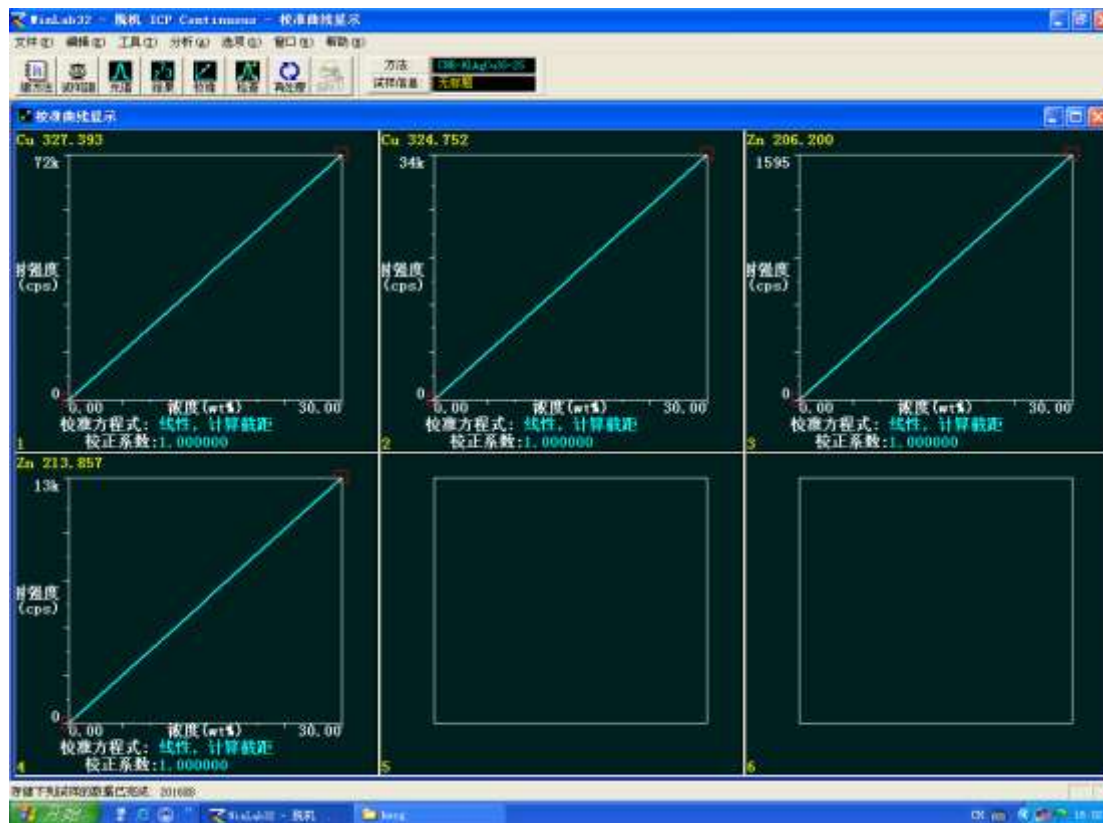
30%的铜标液: 吸取 1mg/mL 的铜标准溶液 1mL, 稀释到 100mL 容量瓶中, 备用;

30%的锌标液：吸取 1mg/mL 的锌标准溶液 1mL，稀释到 100mL 容量瓶中，备用；

### 1.3.2 标准曲线的建立

在仪器分析界面“标准试样”中，对标准溶液进行分析，校准曲线如下图 1。

图 1 校准曲线显示图



## 1.4 试验方法

1.4.1 称取 0.1g 银铜焊料试样，用最终选用 1+1 的硝酸溶解试样，然后定容到 100ml 容量瓶中，摇匀，备用。

1.4.2 在 ICP 上建立检测方法，按照顺序测定空白，标准样品，试验样品。

## 2 结果与讨论

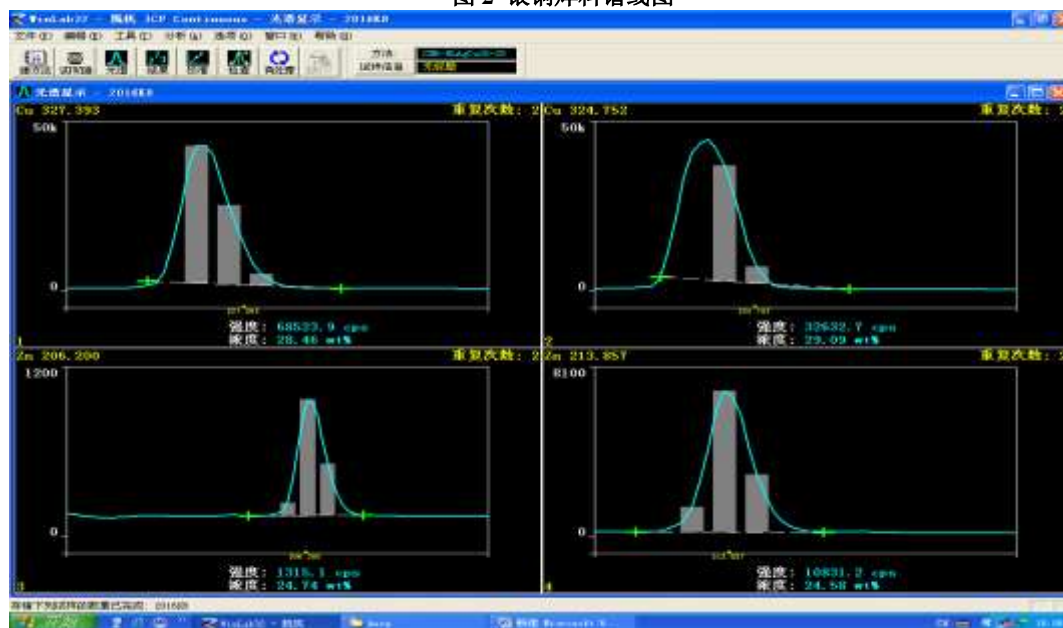
### 2.1 样品处理方法的选择

焊料的溶解问题，因为此牌号的银铜焊料中含有银，不能用含有盐酸的混酸溶解，否则会生成氯化银沉淀，所以只能选用硝酸、或者硫酸溶解，反复试验溶解焊料，最终选用 1+1 的硝酸溶解试样。

### 2.2 分析谱线的选择

此焊料中的铜锌元素的含量比较高，所以谱线的强度都比较大，线性关系也比较好，综合考虑，最终：铜元素选择 327.393nm；锌元素选择 213.857nm。

图 2 银铜焊料谱线图



### 2.3 元素的检出限见表 1

表 1 元素的检出限

元素	检出限 ppm	元素	检出限 ppm
Cu	0.0097	Zn	0.059

### 2.4 方法的稳定性

控制样品中铜和锌的含量均为 25%，检测五次，检测情况如下：

表 2 控制样品的测定值

元素	标准值%	测定值%	平均值%	RSD/%
铜	25.0	25.10, 25.24, 24.86, 25.15, 24.98	25.07	0.59
锌	25.0	25.02, 25.21, 24.78, 24.86, 25.14	25.00	0.73

### 2.5 样品分析

按照此试样方法对 2 批样品（17-5-22； 17-11-18）进行分析，平行测定 6 次，测试结果如表 3。

表 3 试样的测定值

编号	Cu (%)	Zn (%)
17-5-22	29.7	25.2
17-11-18	30.2	25.8

### 2.6 结论

电感耦合等离子体发射光谱法是最发展起来的一种用于痕量元素的测定方法，与其他方法比较，ICP 具有检出限低，动态线性范围宽、谱线简单、基体干扰少、分析精密度高等



优点，可进行多元素同时快速分析，能适应复杂体系的测定。ICP 测定焊料 HLA<sub>g</sub>Cu30-25 中的合金元素铜和锌，检测速度快，准确度高。此方法可以应用于银铜焊料测定铜和锌元素。

**参考文献：**

- 【1】 陈莉，黄丹，陈盛等 电感耦合等离子质谱法测定水溶性原料药中痕量的镍  
理化检测-化学分册 2017 年 第 53 卷
- 【2】 王芳，魏丽娜等 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金属矿石中的铌  
理化检测-化学分册 2017 年 第 53 卷
- 【3】 易文燕 ICP 法测定钛合金中微量 B 贵州航空学会材料理化测试专业委员会 2009 年论文集

## 电镀镉钛合金镀层中钛含量测定方法

陈妮绒 彭戩 王路 杨晓琴

中国航发贵州红林动力控制科技有限公司

**摘要:** 本文通过 ICP 测定电镀合金镀层中钛含量,用硝酸铵褪镀层,用硝酸硫酸溶解镀层,然后上机测定。

此方法操作简便,准确度高。相对标准误差 RSD 小于 5%。

**关键词:** 电感耦合等离子发射光谱仪 电镀镉钛

### 前言

镉-钛电镀工艺由于其具有显著的低氢脆性,已成为在海洋性气候条件下工作的高强度钢零件、弹性件、薄壁零件理想的代镀镉层,并且该电镀溶液不含氰化物,利于环保、清洁生产,对操作人员伤害较小等特点,在国内外航空航天工业中具有广阔的应用前景。

为了测量到准确、误差小的数值,发挥设备的功能,改善传统的检测方法,减少人的误差,最终确立了使用仪器 ICP 测定。先进检测技术 ICP 测定电镀镉钛合金中钛含量的测定,方法简便精确度高。

### 1 试验过程

#### 1.1 仪器和工作参数

ICP-OES (Optima 5300 DV) 电感耦合等离子光谱。

液氩压力 0.6-0.8MPa

等离子体功率 1500 瓦

雾化器流量 0.55L/Min

辅助气体流量 0.2 L/Min

冷却气体 15 L/Min

光源稳定延迟 15 S

蠕动泵试样流量 1.50ml/Min

#### 1.2 仪器工作条件

**1.2.1** 发生器功率: 1.3KW; 等离子气流量: 15L/min; 辅助气流量: 0.2 L/min; 载气流量: 0.8 L/min; 液提升量: 1.5ml/min。

**1.2.2** 元素分析波长: Ti: 336.940nm。

#### 1.3 样品处理

电镀镉-钛试样制成 20 mm×30 mm 的试片。

将镀镉钛试片清洗干净后,放入 120±5℃的 DB-211SCB 烘干箱内烘 30 min,取出放入

干燥器中冷却至室温、称重  $G_1$ 。将试片于 300 ml 烧杯中，加硝酸铵溶液浸没试样，待镀层溶解后，用套有橡皮头的玻璃棒将试片表面附着物擦洗到烧杯中，取出试片冲洗干净，再用乙醇脱水，再放入  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  的烘干箱内 30 min，取出放入干燥器中冷却至室温、称重  $G_2$ 。两次重量差即为待测镉钛层的重量。

往烧杯中加浓硝酸 2ml，浓硫酸 5ml，长时间加热至冒白色浓烟（注意保持摇动，避免发生迸溅伤人），冷却后用少量水溶解盐类，移至 50ml 容量瓶中。以 7-41 的两个样品为例。

- 1) 用于测镀层中 Ti 含量的试样，镀后可不除氢、不钝化，便于镀层退镀；
- 2) 配置标准曲线时加入 Ti 标准溶液量，需根据退镀下的镀层多少适当调节；
- 3) 在容量瓶中缓慢加入硫酸前，一定要先加入适量的水，否则硫酸溶于水放出大量热量，会使容量瓶炸裂造成危险。

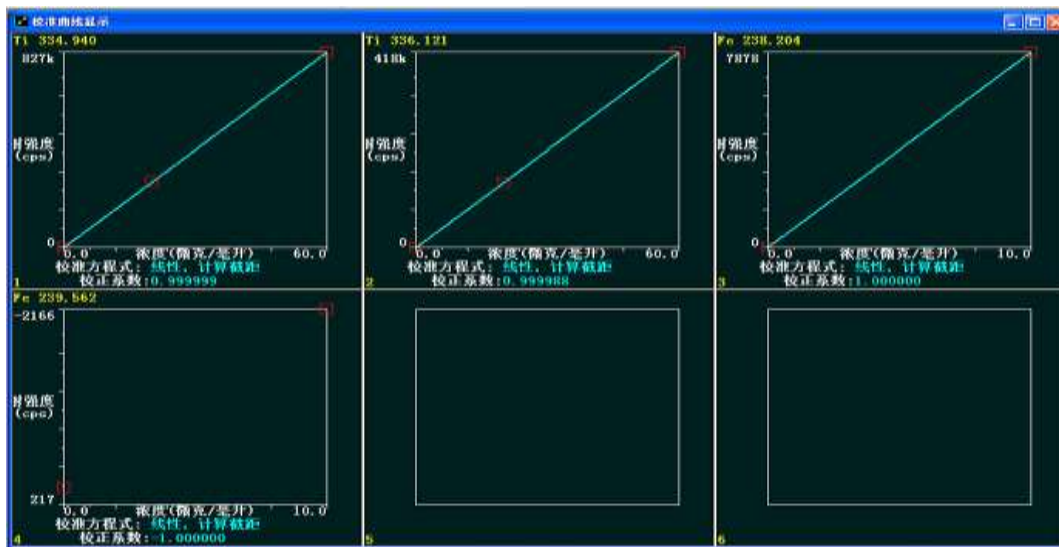
## 1.4 分析试样

### 1.4.1 绘制校准曲线

准确吸取  $1000\mu\text{g/mL}$  的 Ti 标准溶液 1 mL、2 mL、4 mL，用去离子水分别稀释到 50mL，摇匀，稀释成  $20\mu\text{g/mL}$ 、 $40\mu\text{g/mL}$ 、 $80\mu\text{g/mL}$  的 Ti 系列标准溶液。

将上述系列标准溶液按仪器工作条件，在 ICP 上测定，并以元素含量为横坐标，光强值为纵坐标绘制校正曲线。如图 1 所示。

图 1 电镀镉钛镀层中钛含量的标准曲线图



1.4.2 在 ICP 的工作页面，分别测定空白、标样、控样、试样。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 试验结果

按上述仪器工作条件设置分析方法，打开分析方法，将处理好的样品在仪器上顺序测量，直接读出待测电镀镉-钛镀层中 Ti 元素的含量  $C_{Ti}$ 。具体试验结果见表 1。

#### 2.1.1 计算

$$\text{Ti} (\%) = 0.005C_{\text{Ti}}/(G_1-G_2)$$

$C_{\text{Ti}}$ —ICP 测得电镀镉钛溶液的浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ );

$G_1$ —电镀镉-钛试样的质量 (g);

$G_2$ —褪镀后镉-钛试样的质量 (g);

表 1 钛含量的计算结果

编号	G1 (g)	G2 (g)	G2-G1 (g)	$C_{\text{Ti}}$ (mg/L)	Ti%	试验者
DD7-41-1	7.9509	7.8040	0.1469	6.742	0.23	陈妮绒
DD7-41-2	8.2854	8.0651	0.2203	10.740	0.24	陈妮绒
DD7-41-1	8.4020	8.2000	0.2020	10.100	0.25	肖红英
DD7-41-2	9.5020	9.3220	0.1800	8.280	0.23	肖红英

按照技术条件规定, 电镀镉钛合金镀层中钛含量为 0.1%~0.7%, 试验结果均在范围内。

## 2.2 样品处理方法的选择

褪镀剂的选择, 如何选择一种好的褪镀剂, 褪掉镀层又不伤害基体。经过反复试验, 最终选择了硝酸铵。镀层的溶解问题, 镉钛镀层选择酸溶法, 试验筛选, 效果最佳者为硝酸加硫酸溶解。

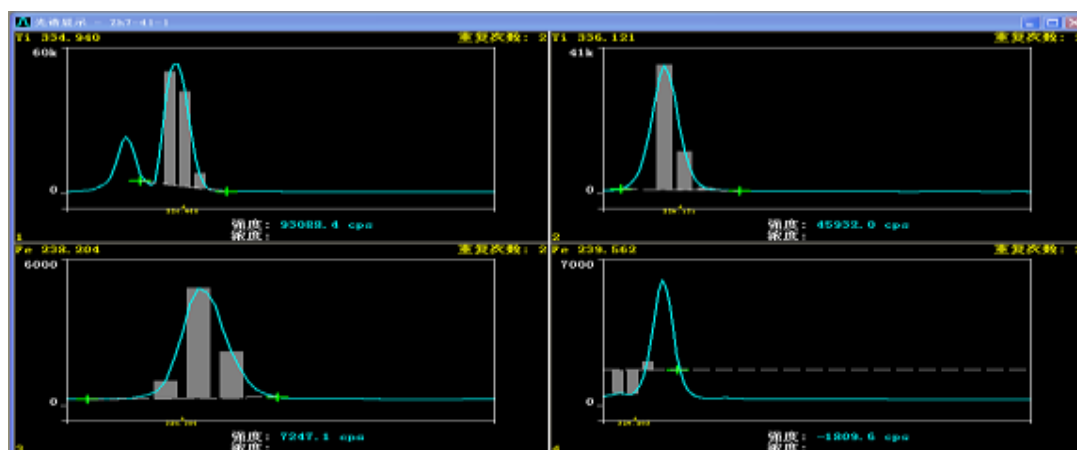
表 2 溶解酸的选择

酸的类型	溶解效果
盐酸	溶解不彻底, 底部未溶解。
硫酸	溶解缓慢, 2h 后仍然未全部溶解
硝酸加硫酸	溶解迅速彻底

## 2.3 谱线的选择

从谱线图可以看出, 334 谱线旁边有干扰, 336 谱线积分情况良好, 而且强度 (45932) 比较大, 测定的控制样品的准确度有比较高, 所以选择钛元素 336 这条谱线。

图 2 电镀镉钛镀层钛元素的谱线图



## 2.4 仪器的检出限

Optima 5300 对于钛的检出限是 0.005ppm，完全可以测定此方法中规定的镉钛合金镀层中钛元素的含量。

## 2.5 方法的稳定性

配制钛元素标准溶液 50 $\mu\text{g/mL}$ ，改变试验设备的检测时间和氩气压力值，试验结果的稳定性有很大差异，最终选择检测时间 60S，氩气的压力为 0.6 MPa，为最佳检测状态，测试结果稳定。

表 3 稳定性试验结果

不同检测时间			氩气压力		
30S	45S	60S	0.5MPa	0.6MPa	0.7MPa
49.10	49.80	49.95	49.20	50.10	50.25
50.62	50.26	50.12	49.85	49.86	49.25
50.46	50.29	50.09	49.56	49.98	50.30

## 2.6 方法的准确度和精密度

按照 2.2.1 的计算公式，配制成为 0.20%、0.50%、0.70% 的标准溶液，对于已知浓度的标准溶液进行 5 次检测，检测结果平均值见表 4。

表 4 标准样品

元素	标准值%	测定值%	平均值 %	RSD%
钛	0.20%	0.21 0.21 0.19 0.21 0.20	0.202	4.4
钛	0.50%	0.52 0.48 0.52 0.51 0.49	0.504	3.6
钛	0.70%	0.71 0.69 0.68 0.72 0.69	0.698	2.4

从上边的实验数据可以看出，RSD 值小于 5%，此方法可靠，可以满足试验要求。

## 2.7 稳定性试验

取同一批电镀镉钛镀层的试片 2 块，用 ICP 连续测定 5 次，结果见表 5。

表 5 镉钛镀层钛含量测定结果 (n=5)

元素测定	第一次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次
试片 1	0.35	0.37	0.34	0.36	0.34
试片 2	0.38	0.37	0.34	0.35	0.36

从上边的数据可以看出，平行误差不大，可以满足检测要求。五次元素的相关系数均达到 0.999 以上，测定值均在检出限以上，可以满足试验要求。

## 2.8 结论

本工作采用 ICP 测定电镀镉钛镀层中的钛含量，对于标准物质进行测定，结果验证试验方法的准确度。方法具有准确、快速、检出限低、灵敏度高、线性范围宽等优点，适用于电镀镉钛镀层中钛含量的检测。

**参考文献:**

- 【1】 陈莉, 黄丹, 陈盛等 电感耦合等离子质谱法测定水溶性原料药中痕量的镍 理化检测-化学分册 2017 年 第 53 卷
- 【2】 易文燕 ICP 法测定钛合金中微量 B 贵州航空学会材料理化测试专业委员会 2009 年论文集
- 【3】 王芳, 魏丽娜等 电感耦合等离子体测定多金属矿石中的铌 理化检测-化学分册 2017 年 第 53 卷

## 单颗粒-电感耦合等离子体质谱测定金纳米颗粒

罗瑞平<sup>1, 2</sup>, 郑令娜<sup>2,3</sup>, 王萌<sup>2\*</sup>, 喻湘华<sup>1\*</sup>, 李亮<sup>1</sup>, 王娟<sup>4</sup>, 丰伟悦<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (武汉工程大学, 材料科学与工程学院, 武汉 430205)

<sup>2</sup> (中国科学院高能物理研究所, 中科院纳米生物效应与安全性重点实验室, 北京 100049)

<sup>3</sup> (中国科学院大学, 北京 100049)

<sup>4</sup> (珀金埃尔默企业管理上海有限公司, 上海 201203)

**摘要** 单颗粒-电感耦合等离子体质谱法 (Single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry SP-ICP-MS) 是近年来出现的一种纳米材料分析方法, 可以用于表征纳米材料的元素组成、粒径分布以及颗粒物浓度。本文对比了驻留时间 (dwell time,  $t_d$ ) 和稳定时间 (settling time,  $t_s$ ) 等质谱参数对单颗粒分析结果的影响, 分析了金纳米颗粒标准物质 (NIST 8012, NIST 8013, GBWE 120127)。结果表明, 使用短的驻留时间和稳定时间, 可以获得更好的信噪比, 检测到更多的纳米颗粒。利用建立的 SP-ICP-MS 方法, 分析了 AuNP 标准物质, 得到的粒径结果与标准值相符。方法的数量检出限为  $1.1 \times 10^5 \text{ L}^{-1}$ , 粒径检出限为 8 nm。

**关键词** 金纳米颗粒; 单颗粒-电感耦合等离子体质谱; 驻留时间; 稳定时间。

### 1 引言

随着纳米技术的快速发展, 纳米材料的生物效应和安全性已经引起科学家的广泛重视。纳米材料的生物效应与其尺寸、表面化学性质、团聚状态、溶解性等密切相关<sup>1</sup>。因此, 纳米材料的表征是研究纳米材料生物效应及安全性的关键。

目前常用的纳米材料的表征方法主要包括: 动态光散射、扫描及透射电子显微镜、原子力显微镜、差速离心、场流分离等方法<sup>2</sup>。由于纳米材料的复杂性, 使用单一的方法往往只能获得纳米材料的一种或几种物理化学性质; 有些分析方法样品制备过程复杂; 还有一些方法检出限差, 不适合分析含量低的实际样品。为了全面的评估纳米材料的生物效应和安全性, 需要发展新的表征方法。

电感耦合等离子体质谱 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) 可以分析元素周期表中大部分元素, 具有检出限好 (低至 ppt 量级), 线性范围广 (可达 9 个数量级), 分析速度快等优点, 已经成为分析纳米材料的理想工具<sup>3,4</sup>。商品化的四级杆 ICP-MS 通过对数据采集方式和样品引入方式等方面的简单改进, 就能应用于溶液中单个纳米颗粒的分析<sup>5-7</sup>。这种单颗粒 (Single Particle) -电感耦合等离子体质谱法 (SP-ICP-MS) 具有样品制备简单、分析速度快、颗粒物浓度检出限好等优点, 而且可以同时获得纳米材料的元素组

本文已发表于分析化学 2018 年第 6 期。

本文系国家自然科学基金项目 (Nos. 11505194, U1432241) 和国家重点研发计划 (No. 2016YFA0201604) 资助。

\*E-mail: wangmeng@ihep.ac.cn; yuxianghua05@163.com



成、粒径分布、颗粒物浓度以及团聚程度等信息<sup>8-12</sup>。类似的方法也可以用于分析单细胞中的纳米材料<sup>13,14</sup>。

金纳米颗粒 (AuNP) 已经广泛应用于生物标记、药物载体、反应催化等研究和应用。本文利用 SP-ICP-MS 分析了 AuNP 标准物质, 对比了驻留时间 (dwell time,  $t_d$ ) 和稳定时间 (settling time,  $t_s$ ) 等质谱参数对单颗粒分析结果的影响, 得到了 AuNP 的颗粒物浓度和粒径分布。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

美国 Perkin Elmer NexION 300D 四极杆电感耦合等离子体质谱仪, 配有纳米应用模式 (Nano App for Syngistix Software), 仪器参数见表 1。实验用水由 Milli-Q 超纯水系统制备; 金纳米颗粒标准物质 (AuNP: NIST 8012, 30 nm; NIST 8013, 60 nm) 购自美国国家标准与技术研究院 (NIST), 40 nm 金纳米颗粒标准物质 (GBWE 120127) 购自国家纳米科学中心 (NCNST)。

表 1 ICP-MS 仪器参数  
Table 1 ICP-MS instrumental parameters

雾化器流速 (Nebuliser gas) / L min <sup>-1</sup>	0.94	
辅助气流速 (Auxiliary gas) / L min <sup>-1</sup>	0.9	
等离子体气流速 (Plasma gas) / L min <sup>-1</sup>	18	
射频功率 (RF power) / w	1700	
模拟电压 (Analog voltage) / v	-950	
流速 (Flow rate) / mL min <sup>-1</sup>	0.30	
雾室 (Chamber)	旋流雾室 (Cyclone)	
雾化器 (Nebuliser)	同心圆 (Concentric)	
测量同位素 (Isotope determined)	<sup>197</sup> Au	
	Standard Mode	Nano Mode
驻留时间 (Dwell time) / ms	5	0.05
稳定时间 (Settling time) / ms	0.2	0

### 2.2 实验方法

所有的 AuNP 用超纯水稀释, 样品稀释定容后超声分散 15 min。待测样现用现配, 颗粒物浓度控制在  $10^8$  L<sup>-1</sup> 左右。溶解态金标准用混酸 (1% HNO<sub>3</sub> 和 1% HCl) 配制。检测之前, 仪器经过调谐液调谐达到最佳条件, 样品测定前分别用超纯水和混酸冲洗进样系统。

## 3 结果与讨论

### 3.1 SP-ICP-MS 分析原理

SP-ICP-MS 的分析原理简述如下<sup>5,12</sup>: 溶液中的纳米材料由进样系统雾化, 进入等离子体完成原子化、离子化, 经质量分析器选择后到达检测器得到脉冲峰。得到的脉冲峰数量正比于溶液中纳米颗粒的个数, 脉冲峰的强度代表了单个纳米颗粒中所含原子数, 与纳米颗粒的粒径相关。溶液中的纳米材料应该足够稀释, 使得在设定的驻留时间内只有一个纳米颗粒进入

质谱，实现单个纳米颗粒的分析。

得到的脉冲信号 ( $F_{np}$ ) 与进入质谱的纳米颗粒个数 ( $N_{np}$ ) 的关系见公式 (1); 利用已知颗粒浓度的纳米标准物质分析, 可以根据公式 (1) 计算出进样效率  $\varepsilon$ 。如果使用元素的标准溶液在相同的条件下分析, 可以得到进入的元素质量 ( $W$ ) 与质谱信号强度 ( $I_p$ ) 的关系 (公式 2 和 3); 利用一系列已知浓度的标准溶液, 可以得到  $W$  与  $I_p$  标准曲线的斜率  $m$  和截距  $b$ ; 如果纳米材料是圆球型, 并已知使用元素的质量分数  $f$  和离子化效率  $\eta_i$ , 可以根据公式 (3) 和 (4) 得到纳米颗粒的粒径  $d$ :

$$F_{NP} = \varepsilon Q_{sam} N_{NP} t_{dwell} \quad (1)$$

$$W = C_{std} \varepsilon Q_{sam} t_{well} \quad (2)$$

$$m_p = f^{-1} \left[ \frac{I_p / \eta_i - b}{m} \right] \quad (3)$$

$$d = \sqrt[3]{\left[ \frac{6m_p}{\pi\rho} \right]} \quad (4)$$

其中  $F_{NP}$  为脉冲信号的数量;  $\varepsilon$  为进样效率;  $Q_{sam}$  为进样速率;  $N_{NP}$  为溶液中纳米材料数量浓度;  $t_{dwell}$  为驻留时间;  $W$  为进入质谱的元素质量;  $C_{std}$  为标准溶液质量浓度;  $m_p$  为单个纳米颗粒的质量;  $f$  为纳米颗粒中测量元素的质量分数 (对于金纳米颗粒  $f$  等于 1);  $I_p$  为单个纳米颗粒的信号强度;  $\eta_i$  为纳米材料在等离子质谱中的离子化效率 (对于金纳米颗粒, 离子化效率为 100 %);  $m$  和  $b$  为标准曲线的斜率和  $y$ -截距;  $d$  为纳米颗粒直径;  $\rho$  为纳米颗粒的密度。

驻留时间 ( $t_d$ ) 和稳定时间 ( $t_s$ ) 是 SC-ICP-MS 分析的重要参数。单个颗粒在 ICP-MS 中产生的信号大约为  $0.3-0.5 \text{ ms}^{15}$ 。由于仪器分析速度的限制, 已有的研究多选用毫秒量级的驻留时间 (如 10 ms) 和稳定时间 (如 1 ms)<sup>4, 12</sup>, 此时驻留时间和稳定时间对颗粒物测定的影响参见图 1: 驻留时间 A 内检测到两个纳米颗粒, 得到的信号强度是两个颗粒的加和结果, 造成颗粒粒径和颗粒浓度的分析偏差; 驻留时间 B 是理想的单个纳米颗粒分析, 在驻留时间 B 内只有一个颗粒物被检测, 得到的信号强度反映了颗粒物的真实信息; 在驻留时间 C 和 D 内, 只检测到部分颗粒物的信号, 得到的信号强度及对应的颗粒物粒径会低于真实值; 纳米颗粒信号位于稳定时间内, 驻留时间 E 内没有检测到纳米颗粒。

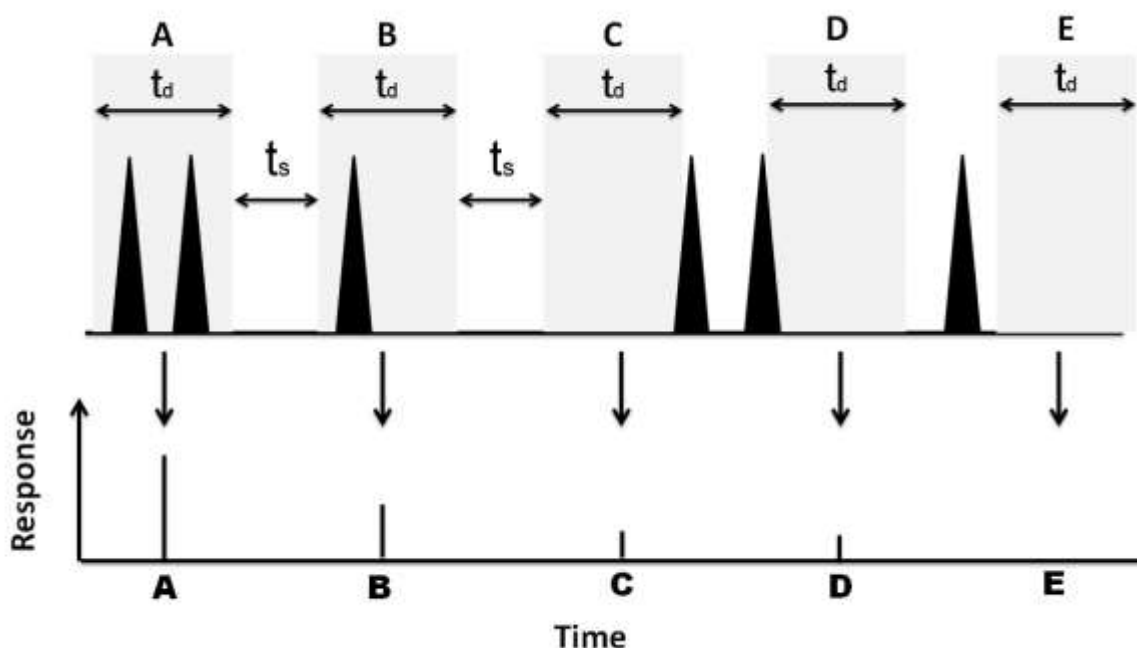


图 1 长驻留时间和稳定时间对 SC-ICP-MS 的影响。

A、驻留时间 A 内检测到两个纳米颗粒；B、驻留时间 B 内检测到一个纳米颗粒；C 和 D、驻留时间 C 和 D 内检到一个纳米颗粒的部分信号；E、纳米颗粒信号在稳定时间内，驻留时间 E 内没有检测到纳米颗粒。

Figure 1 The effects of long dwell time and settling time on single particle analysis by ICP-MS.

- A. Two nanoparticles were determined during dwell time A;
- B. One nanoparticle was determined during dwell time B;
- C. and D. Incomplete signals of one nanoparticle were determined during dwell time C and D, respectively;
- E. The signal of a nanoparticle was in the settling time and thus no signal was observed by ICP-MS.

而新一代的四级杆 ICP-MS 可以选择微秒量级的驻留时间，而且在测量单一核素时稳定时间可设为零，更有利于 SP-ICP-MS 分析<sup>16</sup>。如图 2 所示，由于驻留时间  $t_d$  短于单个纳米颗粒的信号长度，因此能得到单个纳米颗粒信号的时间分辨信息，可以更好地区分纳米颗粒信号与背景信号，并且消除了由于驻留时间过长而导致的两个纳米颗粒信号重叠的情况（图 1A）。稳定时间设定为零，实现连续检测，可以得到所有纳米颗粒的信号。

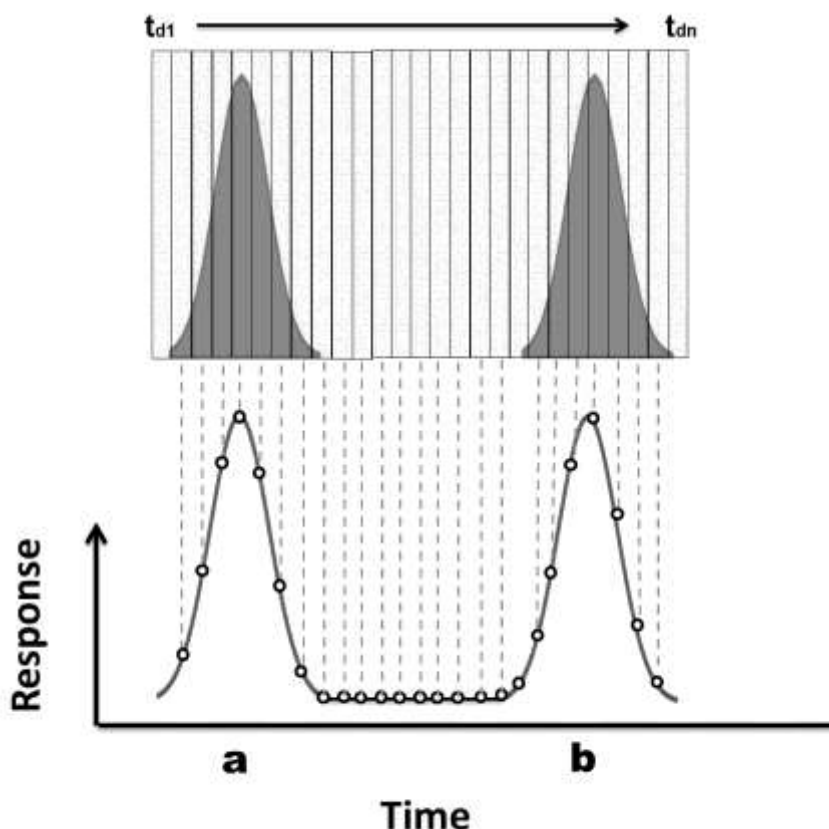


图2 短驻留时间和稳定时间对 SC-ICP-MS 的影响。图中驻留时间  $t_d$  短于单个纳米颗粒的信号，停留时间  $t_s$  为零。

Figure 2 The effects of short dwell time and settling time on single particle analysis by ICP-MS. Here dwell time was shorter than the signal length of a single nanoparticle and settling time was 0.

### 3.2 AuNP 颗粒物浓度的选择

文献中 SP-ICP-MS 分析的纳米颗粒浓度在  $10^6$  至  $10^8 \text{ L}^{-1}$  范围<sup>4,12</sup>。本文使用的 ICP-MS 进样速度约为  $0.3 \text{ mL min}^{-1}$ ，溶液进样效率约为 1%。如果选择驻留时间为 5 ms，根据公式 (1) 可以估算出，在 AuNP 颗粒浓度为  $10^8 \text{ L}^{-1}$  时，每个驻留时间检测到一个 AuNP 的几率约为 2.5%，而两个纳米颗粒在同一个驻留时间被检测到的几率约为 0.06%，因此在此条件下可以忽略同时检测到两个纳米颗粒的情况。为了减少前处理过程，提高事件统计数，缩短分析时间，在本文中 AuNP 颗粒物浓度选择为  $10^8 \text{ L}^{-1}$ 。

### 3.3 采集参数对 SP-ICP-MS 表征金纳米颗粒的影响

选择合适的驻留时间和稳定时间是单颗粒分析的关键<sup>16,17</sup>。为了对比不同的驻留时间和稳定时间，我们在标准模式 (Standard mode) 和纳米模式 (Nano mode) 分别分析了 AuNP。图 3 显示了上述两种模式下测量 30 nm AuNP 得到信号的直方图。从图 3A 可见，30 nm AuNP 在标准模式下采用 5 ms 驻留时间检测时，背景信号与金纳米颗粒信号连续，不利于区分背景信号与小粒径金纳米颗粒信号。这主要是由于单个纳米颗粒的信号只有 0.3-0.5 ms，如果

使用 5 ms 驻留时间检测, 单颗粒信号与背景信号平均后降低信噪比(见图 1 B)。而使用 0.05 ms 的驻留时间和 0 ms 稳定时间, 可以清楚的区分背景信号和纳米颗粒信号, 具有更好的信噪比。在本实验中, 只测量纳米颗粒中一种元素 (Au), 因此稳定时间可以设为零, 保证信号采集的连续性, 这样可以得到全部进入质谱的纳米颗粒的信号, 消除图 1E 中不能检测纳米颗粒的情况。

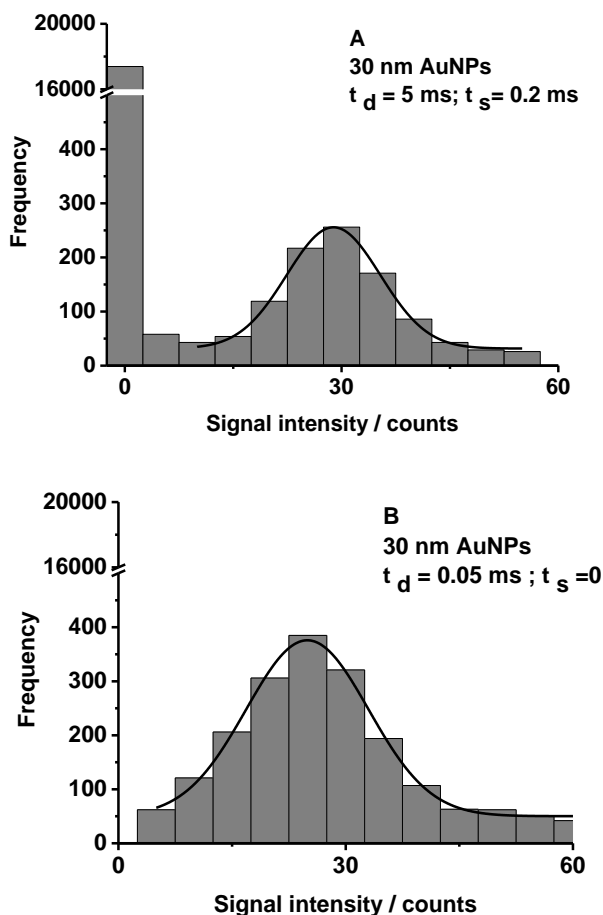


图 3 不同驻留时间和稳定时间测量 30 nm AuNP 的信号强度直方图。

A. 标准模式: 驻留时间 5 ms, 稳定时间 0.2 ms; B. 纳米模式: 驻留时间 0.05 ms, 稳定时间 0 ms。

Figure 3 Signal histograms of 30 nm gold nanoparticles determined at different dwell time and settling time.

A. Standard mode: 5 ms dwell time; 0.2 ms settling time. B. Nano mode: 0.05 ms dwell time; 0 ms settling time.

表 2 标准模式和纳米模式下的进样效率和颗粒浓度检出限

Table 2 The transport efficiency and detection limit of number concentration in standard mode and nano mode

Sample	Mode	Transport efficiency	Detection limit of number concentration
60 nm AuNP	Standard	2.9 %	$1.7 \times 10^5 \text{ L}^{-1}$
	Nano	4.7 %	$1.1 \times 10^5 \text{ L}^{-1}$

依据公式 (1)，通过分析已知颗粒浓度的 AuNP 标准物质，检测到的单颗粒事件数与实际进样颗粒的比值即为仪器的传输效率  $\epsilon$ 。在相同仪器条件下，分析未知样品，可以得到其中 AuNP 的颗粒物浓度。我们分析了 60 nm AuNP 标准溶液，得到在标准模式和纳米模式下的传输效率和 AuNP 颗粒浓度检出限见表 2。标准模式下传输效率较低的原因在于较长的驻留时间增加了同时检测到多个颗粒的可能性，而且造成稳定时间内的 AuNP 不能被检测（见图 1E）。由实验结果可知，纳米模式的测定结果更为准确且浓度检出限更好。

### 3.4 金纳米颗粒颗粒物粒径分布的测定

图 4 是纳米模式下 SP-ICP-MS 分析 NIST 8013 (60 nm AuNP) 的结果。图 4A 中，每一个脉冲峰代表一个 AuNP 的信号，脉冲峰的个数代表检测到的 AuNP 个数。每个脉冲峰放大后，可以看出每个峰的宽度大约为 0.4 ms，与文献值相符。依据方程 (2)、(3) 和 (4)，将脉冲信号强度换算为金元素质量，再换算为 AuNP 颗粒物的粒径，可以得到 AuNP 的粒径分布(图 4B)，SP-ICP-MS 得到的 NIST 8013 (60 nm AuNP) 的平均粒径为  $53 \pm 12$  nm，与标准参考物的标准值相符 (NIST 8013 动态光散射测量结果  $55.3 \pm 8.3$  nm，小角 X 射线散射测量结果  $53.2 \pm 5.3$  nm)<sup>17</sup>。SP-ICP-MS 测量结果标准偏差较大的一个可能原因是由于少部分 AuNP 发生了团聚，图 4B 也证实了团聚现象的存在。

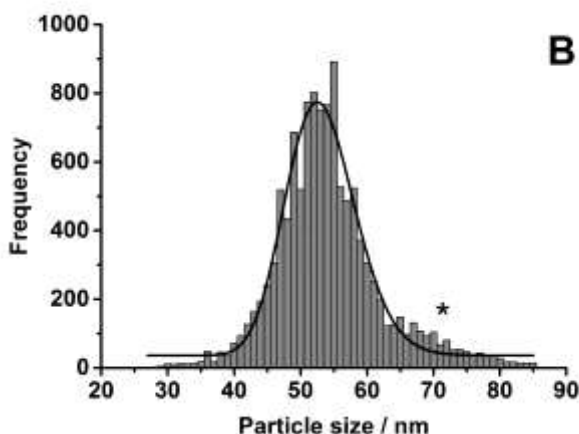
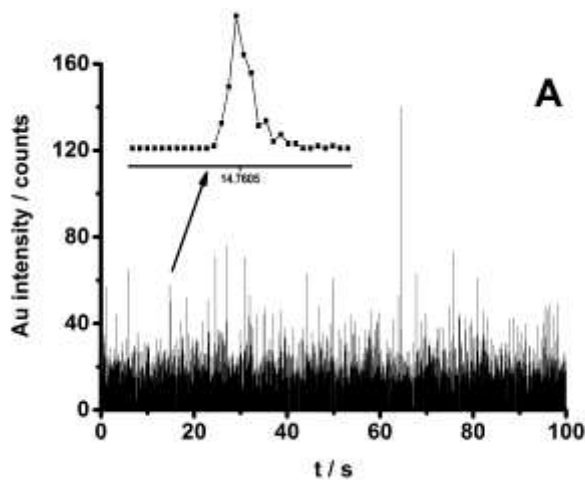


图 4 纳米模式 SP-ICP-MS 分析 NIST 8013 (60 nm AuNP)

A. 60 nm AuNP 谱图。由于采用 0.05 ms 驻留时间, 可以得到单颗粒的时间分辨信息。

B. 60 nm AuNP 的粒径分布。图中\*处可以看到部分 AuNP 的团聚现象。

Figure 4 Determination of 60 nm AuNPs (NIST 8013) by SP-ICP-MS in nano mode.

A. SC-ICP-MS spectra of 60 nm AuNPs. The time-resolved information of a single particle can be obtained due to applying a short dwell time of 0.05 ms.

B. The size distribution of 60 nm AuNPs (NIST 8013). The asterisk in the figure shows AuNP aggregation.

粒径检出限可以根据文献[19]的方法<sup>19</sup>, 通过分析 30, 40, 60 nm 三种 AuNP 标准物质, 做出 AuNP 粒径与 Au 信号图, 并根据空白信号的 5 倍标准偏差, 计算出纳米模式下 AuNP 的粒径检出限为 8 nm (图 5)。

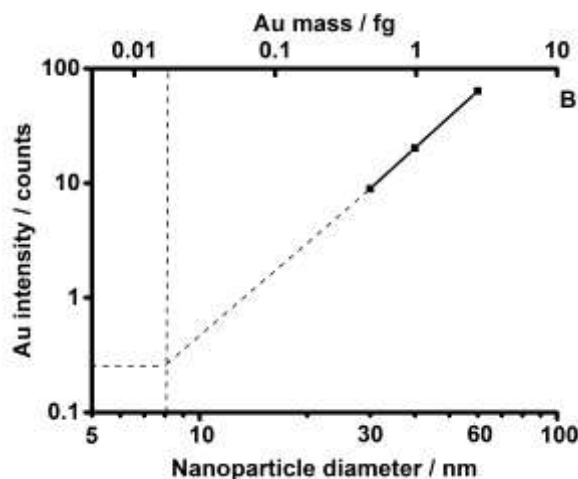


图 5 SP-ICP-MS 纳米模式分析 AuNP 粒径检出限。

Figure 5 The size detection limit of AuNP by SP-ICP-MS in nano mode

#### 4 结论

本文讨论了采用不同驻留时间和稳定时间对 SP-ICP-MS 分析结果的影响。SP-ICP-MS 的纳米模式, 由于减少了同时检测到多个颗粒的可能性, 提高了信噪比, 实现了信号的连续采集, 使得所有进入质谱的纳米颗粒都可以被检测到, 因此更加适合单颗粒分析。SP-ICP-MS 作为一种高灵敏的分析方法, 可以准确测定低浓度的纳米颗粒, 还能同时获得纳米材料的组成元素、粒径分布、颗粒物浓度以及团聚程度等信息, 有望在环境科学、生物医学等领域得到更广泛地应用<sup>12,20</sup>。

#### References

- 1 Zhu M, Nie G, Meng H, Xia T, Nel A, Zhao Y. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46 (3): 622–631
- 2 Chen C, Li Y-F, Qu Y, Chai Z, Zhao Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42: 8266–8303
- 3 Wang M, Feng W-Y, Zhao Y-L, Chai Z-F. *Mass Spectrom. Rev.*, **2010**, 29 (2): 326–348
- 4 Costa-Fernández J M, Menéndez-Miranda M, Bouzas-Ramos D, Encinar J R, Sanz-Medel A. *TrAC - Trends*



*Anal. Chem.*, **2016**, 84: 139–148

- 5 Pace H E, Rogers N J, Jarolimek C, Coleman V A, Higgins C P, Ranville J F. *Anal. Chem.*, **2011**, 83 (24): 9361–9369
- 6 Degueldre C, Favarger P Y. *Colloids Surfaces a-Physicochemical Eng. Asp.*, **2003**, 217 (1–3): 137–142
- 7 Degueldre C, Favarger P-Y, Bitea C. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 518 (1–2): 137–142
- 8 Scheffer A, Engelhard C, Sperling M, Buscher W. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, 390 (1): 249–252
- 9 Shiea J, Huang M-Z, Hsu H-J, Lee C-Y, Yuan C-H, Beech I, Sunner J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2005**, 19 (24): 3701–3704
- 10 Liu X, Long F H, Peng H C, Aerni S J, Jiang M, Sanchez-Blanco A, Murray J I, Preston E, Mericle B, Batzoglou S, Myers E W, Kim S K. *Cell*, **2009**, 139 (3): 623–633
- 11 Yang Y, Long C L, Yang Z G, Li H P, Wang Q. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42 (11): 1553–1560  
杨远, 龙晨璐, 杨兆光, 李海普, 王强. *分析化学*, **2014**, 42(11): 1553-1560
- 12 Montañó M D, Olesik J W, Barber A G, Challis K, Ranville J F. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2016**, 408 (19): 5053–5074
- 13 Zheng L-N, Wang M, Wang B, Chen H-Q, Ouyang H, Zhao Y-L, Chai Z-F, Feng W-Y. *Talanta*, **2013**, 116: 782–787
- 14 Zheng L-N, Wang M, Zhao L-C, Sun B-Y, Wang B, Chen H-Q, Zhao Y-L, Chai Z-F, Feng W-Y. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2015**, 407: 2383–2391
- 15 Olesik J W, Gray P J. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2012**, 27: 1143
- 16 Hineman A, Stephan C. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2014**, 29 (7): 1252
- 17 Montañó M D, Badiei H R, Bazargan S, Ranville J F. *Environ. Sci. Nano*, **2014**, 1 (4): 338–346
- 18 <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/8013.pdf>
- 19 Laborda F, Bolea E, Jiménez-Lamana J. *Anal. Chem.*, **2014**, 86 (5): 2270–2278
- 20 WANG Juan, YAO Ji-Jun. *J. Environ. Chemistry*, 2017, 36(12): 2749–2750  
王娟, 姚继军. *环境化学*, **2017**, 36(12): 2749–2750

## ICP-MS在测定农药中重金属元素的应用

赵汝汝<sup>1</sup> 廖成朋<sup>2\*</sup>

(1.重庆出入境检验检疫局技术中心, 重庆, 400020;

2.重庆港力环保股份有限公司, 重庆, 400016)

**摘要** 目的 建立农药中铅、砷、镉、铬、镍、铜、锌七种金属元素的电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 检测方法。方法 采用硝酸、双氧水、氢氟酸微波消解处理样品, 用 ICP-MS 内标法测定七种重金属元素。结果 铅、砷、镉、铬、镍、铜、锌七种金属元素的检出限在 0.02~0.18  $\mu\text{g/L}$  之间, 样品回收率在 95%~106%, 方法精密度 (RSD) 为 0.7%~3.9%。结论 方法简便、快速、准确, 可作为农药中金属元素含量检测方法。  
**关键词** ICP-MS, 农药, 微波消解, 内标法, 重金属元素。

## The application of ICP-MS in the determination of heavy metal elements in pesticides

ZHAO Ru-ru<sup>1</sup> LIAO Cheng-peng<sup>2\*</sup>

(1. Technical center of Chongqing entry exit inspection and Quarantine Bureau, Chongqing, 40020, China ; 2. Chongqing Gangli environmental protection Limited by Share Ltd, Chongqing, 400016)

**Abstract** Objective to establish an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for the determination of eight metals in lead, arsenic, cadmium, chromium, nickel, copper and zinc in pesticides. Methods the samples were treated by microwave digestion with nitric acid, hydrogen peroxide, hydrochloric acid and hydrofluoric acid, and seven metal elements were determined by ICP-MS internal standard method. Results the detection limits of seven metal elements of lead, arsenic, cadmium, chromium, chromium, nickel, copper and zinc are between 0.02 and 0.18  $\mu\text{g/L}$ , the recovery of samples is from 95% to 106%, and the method precision (RSD) is 0.7% to 3.9%. Conclusion the method is simple, rapid and accurate, and can be used for the determination of metal elements in pesticides.

**Keywords** ICP-MS, Pesticide, Microwave digestion, Internal standard method, Metal element.

农药是重要的农用物资, 对农业发展起着重大的推动作用。在农业生产过程中, 合成农药本

身含有的重金属及农药合成时使用的金属催化剂等都会残留在成品中<sup>[1][2]</sup>，长期不合理施用易导致土壤和水体重金属污染<sup>[3][4][5][6]</sup>。由于重金属污染危害周期长、污染范围广、持续时间长、污染隐蔽，而且具有生物不可降解性和相对稳定性，使得重金属易在土壤中积累并可能通过食物链不断地在生物体内富集，甚至可转化为毒性更大的甲基化合物，对食物链中某些生物产生毒害，最终在人体内蓄积而危害人体健康<sup>[7][8]</sup>。ICP-MS 有灵敏度高、检出限低、线性范围宽、分析范围广、分析速度快等特点，广泛用于痕量、超痕量元素的检测分析，是公认的强有力的元素分析技术。因此，建立微波消解-ICP-MS 测定农药中重金属的方法具有简便性、快速性和准确性。

## 1 实验部分 (Experimental section)

### 1.1 样品

农药样品均购买于当地农资店。

### 1.2 试剂与仪器

铅、砷、镉、铬、镍、铜、锌、铋、锗、铟、钪11种元素标准溶液（浓度均为1000 $\mu\text{g/L}$ ，国家有色金属及电子材料分析测试中心）；硝酸、过氧化氢、盐酸、氢氟酸（均为优级纯，重庆川东化工（集团）有限公司化学试剂厂）；仪器调谐液（浓度为10 $\mu\text{g/mL}$ ，美国PerkinElmer公司）。MARS Xpress型微波密闭消解系统，美国CEM公司；Diamond T II+Nanopur型超纯水系统，美国Thermo Scientific公司；Nexion 300 型电感耦合等离子体质谱仪，美国Perkin Elmer公司。

### 1.3 标准溶液配制

采用逐级稀释法用1%硝酸溶液配制质量浓度为5.00、10.00、50.00、100.00、160.00、200.00 ng/mL的铅、砷、铬、镉、镍、铜、锌混合标准工作液；质量浓度为1mg/L的铋、锗、铟、钪内标溶液。

### 1.4 样品处理

将每种农药混合均匀，固体样品称取样品0.1g，液体样品称取样品0.3g（精确到0.0001g），置于干净的聚四氟乙烯消解罐中，加入6mL HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HF(4:1:1)，再赶酸加热器中预消解10min后，采用微波消解仪程序升温进行消解。消解后放到赶酸加热器中130 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸，尽干时加1mL HClO<sub>4</sub>继续赶至约0.5mL，再加少许超纯水加热至尽干，冷却。用1%硝酸转移并定容至50mL容量瓶。空白样品除未加入样品外，其余步骤相同，每个样品设2个独立平行，各平行测定3次，取平均值。消解程序见表1。

表1 微波消解程序

Tab.1 microwave digestion procedure

步骤	功率/W	温度/°C	升温时间/min	维持时间/min
1	1600	120	5	10
2	1600	160	10	15
3	1600	180	20	35

### 1.5 仪器条件

发射功率1100W；等离子体气流速15.0L/min；辅助器流速1.20L/min；雾化器流量0.84L/min，冲气泵速48r/min；读数泵速24r/min；扫描/读数20次；读数/重复1次；重复3次。

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 消解体系的选择

在参考相关文献[9]的基础上，以硝酸-过氧化氢（4:1）作为基础酸，配比不同辅助酸（盐酸、氢氟酸）作为消解液对样品进行消解处理。从消解液外观上看，各组液体样品消化结果基本正常，第1组固体样品存在微浑浊现象，应该和农药助剂有关<sup>[10]</sup>，综合考虑选择第2组消解体系。由于处理过的样品中存在的HF会腐蚀仪器中的石英进样系统等，因此加1mL HClO<sub>4</sub>赶酸。不同消解体系见表2。

表2 微波消解体系下不同处理酸体系组成

编号	消解体系/mL		
	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HCl	HF
1	5	1	—
2	5	—	1
3	5	1	1

### 2.2 线性关系和方法检出限

加入6mL HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HF(4:1:1)于聚四氟乙烯消解罐中，按照“1.4”步骤消解样品空白，用仪器调谐液将仪器调至最佳状态，连续测定样品空白溶液11次，以结果的3倍标准偏差作为检出限，同时测定各元素标准工作液系列，各元素的线性范围、回归方程、相关系数和检出限见表3。方法检出限在0.02~0.18μg/L之间。

表3 各元素的线性范围、回归方程、相关系数和方法检出限

Tab.2 The linear range of each element, the regression equation, the correlation coefficient and the method

元素	线性范围/(μg·L <sup>-1</sup> )	detection limit		
		回归方程	相关系数	检出限/(μg·L <sup>-1</sup> )
Pb	0~200	y=0.0002971X+0.0339234	0.9994	0.18
As	0~200	y=3.60443e-5X+0.0041156	0.9994	0.29
Cd	0~200	y=7.24685e-5X+0.00827459	0.9997	0.02
Cr	0~200	y=0.000129999X+0.0148435	0.9995	0.10
Cu	0~200	y=6.88151e-5X+0.00785744	0.9996	0.09
Zn	0~200	y=4.64713e-5X+0.00530618	0.9994	0.17
Ni	0~200	y=7.63085e-5X+0.00871305	0.9995	0.14

### 2.3 回收率和精密度

在相同仪器条件下,对同一样品,测定本底值,同时取6份样品加入一定量的7种元素标准溶液,进行加标回收率及精密度实验,结果见表4。各元素加标回收率在95%~106%之间,方法相对标准偏差(RSD)在0.7%~3.9%之间。

表4 回收率和精密度

Tab.3 Recovery and precision

元素	本底值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加入量/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测定平均值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	平均回收率/%	RSD/%
Pb	1.62	5.00	6.65	101	3.6
As	59.4	50.0	107	95	3.9
Cd	2.20	5.00	7.51	106	2.5
Cr	745	400	1156	103	1.5
Cu	1625	800	2427	100	0.7
Zn	478	250	736	103	1.9
Ni	82.4	50.0	133	101	2.8

### 2.4 样品的测定

用建立的方法对市售5种农药样品中7种重金属进行测定,其结果见表5。

表5 各品牌农药中重金属质量浓度

Tab.4 Recovery and precision

样品名称	元素/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )						
	Pb	As	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni
66.5%霜霉威盐酸盐水剂	1.62	59.4	2.20	745	1625	478	82.4
0.5%香菇多糖水剂	721	65.6	1.42	884	2105	870	87.4
4%赤霉酸 A3 水剂	150	106	11.6	1 350	993	3 165	130
80%波尔多液	21 450	2 615	211	6 730	5.00e+7	3.14e+5	49 500
57.6%氯化铜粒剂	4 335	1 030	53	2 165	2.21e+5	53 750	2 230
8%宁南霉素水剂	39.3	65.5	9.94	335	1.76e+5	4 015	1 195

## 3 结论 (Conclusion)

3.1 采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定农药中铅、砷、镉、铬、铜、锌、镍7种重金

属元素含量,方法具有较好的灵敏度、准确度和精密度,可同时测定多种元素。

3.2 从分析结果可知,不同品种农药中重金属含量有一定差异,这主要受农药的原料、生产、储存等环节的影响。

3.3 由于重金属与农药存在复合性污染<sup>[11]</sup>,所以,科学合理使用农药是防治环境污染,控制生态危害发生的关键核心<sup>[12]</sup>,另一方面,需加大植物源农药研发力度<sup>[13]</sup>,以减少合成农药对环境的影响。

### 参考文献 (References)

- [1] 朱朝云, 王铁宇, 徐笠,等. 农药企业场地土壤重金属污染状况及风险评价[J]. 中国人口.资源与环境, 2013, 4(4):67-72.
- [2] 吴志凤, 刘绍仁. 加拿大对农药助剂的管理[J]. 农药科学与管理, 2006, 27(2):50-53.
- [3] 王未, 黄从建, 张满成,等. 我国区域性水体农药污染现状研究分析[J]. 环境保护科学, 2013, 39(5):5-9.
- [4] 肖曲, 郝冬亮, 刘毅华,等. 农药水环境化学行为研究进展[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2008, 18(3):58-61.
- [5] 王静, 王鑫, 吴宇峰,等. 农田土壤重金属污染及污染修复技术研究进展[J]. 绿色科技, 2011(3):85-88.
- [6] 夏利亚, 来俊卿. 土壤重金属污染及防治对策[J]. 能源环境保护, 2011, 25(4):54-55,58.
- [7] 林凡华, 陈海博, 白军. 土壤环境中重金属污染危害的研究[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(7):74-76.
- [8] 王莉, 康树静, 王浩. 土壤重金属污染[J]. 科技信息:科学教研, 2008(19):53-53.
- [9] YQ 24 - 2013 烟用农药 重金属限量[S].2013
- [10] 张宗俭. 农药助剂的应用与研究进展[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(1):42-47.
- [11] 潘攀, 杨俊诚, 邓仕槐,等. 重金属与农药复合污染研究现状及展望[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10):1925-1929.
- [12] 卜元卿, 孔源, 智勇,等. 化学农药对环境的污染及其防控对策建议[J]. 中国农业科技导报, 2014, 16(2):19-25.
- [13] 张兴, 马志卿, 冯俊涛,等. 植物源农药研究进展[J]. 中国生物防治学报, 2015, 31(5):685-698.

## 电感耦合等离子体质谱法测定土壤微量元素的工作曲线探讨

孟晓龙

(核工业二〇八大队分析测试中心, 内蒙古包头市, 014010)

**摘要:**电感耦合等离子体质谱广泛应用于土壤样品中的多种微量元素分析。采用封闭压力酸溶法溶解地质样品, 以 Rh 单元素标准溶液作为内标和标准物质作为曲线进行样品测定, 对土壤国家标准样品中镉、铅、铬、铜、镍、锌、钴、钒、铈、锰、铍等 11 种微量元素测定。结果表明, 绝大多数元素测定值与参考值的相对误差小于 10%, 其中大多数微量元素优于 5%, 采用标准物质作为曲线回收率更好。

**关键词:**电感耦合等离子体质谱; 土壤无机污染; 微量元素

## Discussion on Working Curve of Determination of Trace Elements in Soil By ICP-MS

Meng Xiao-long

(The analysis and test center of CNNC Geological Party No. 208, Baotou Neimenggu 014010, China)

**Abstract:** Trace elements in soil samples were extensively determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). 11 trace elements in USGS reference material samples were analyzed by pressurized acid digestion with Rh single-elemental solution as internal standard and matrix-matching mixed solutions as an external standard calibration solution for long time. The results suggest that relative differences between this study and reference values in concentration of trace elements are less than 10%, and most of them less than 5%.

**Key words:** ICP-MS; soil inorganic pollutant; trace elements analysis

### 0 引言

电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) 分析是一项快速精准的多元素分析技术, 自上世纪 80 年代以来已发展成为地质和环境样品中微量或超微量元素常规分析技术<sup>[1-10]</sup>, 主要由离子源 (等离子体)、质量分析器 (四级杆)、离子检测器、真空系统、进样系统和数据处理系统组成, 是一种利用电磁学原理, 使无机物质的离子按照其特征质荷比进行质谱分析的仪器, 与其他分析技术相比具有样品制备简单、分析快速、灵敏度高、精密度好、离子干扰相对简单、动态线性范围宽等特点。可以同时测量



周期表中绝大部分元素. 密闭高温高压样品消解方法保证了大多数难溶解矿物的完全分解, 同时避免了挥发性元素的损失和避免样品之间的交叉污染。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器及主要工作条件

PerkinElmer NexION 350X 型等离子体质谱仪; LabTech EG35A plus 型电热消解仪; Savillex DST-1000 型酸纯化器; Milli-Q Advantage A10 型超纯水机。

ICP-MS 的主要工作条件见表 1。

表 1 ICP-MS 的主要工作条件

工作参数	设定值
RF 功率	1600W
雾化器流速	0.87L/min
辅助气流速	1.2 L/min
冷却气流速	18 L/min
扫描方式	跳峰
测量模式	KED
扫描次数	20
重复次数	3

### 1.2 试剂及工作曲线的配制

混合标准储备液:  $\rho = 10 \mu\text{g/mL}$  (购于 PerkinElmer 公司, 保存于  $4^\circ\text{C}$  冰箱中备用)。使用时取一定量的上述溶液用 2%(V/V) 硝酸稀释为含上述全部元素浓度分别为:  $0.00 \mu\text{g/L}$ 、 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $10.00 \mu\text{g/L}$ 、 $100.00 \mu\text{g/L}$ 。

土壤国家标准物质 GBW07401-GBW07406(地矿部物化探所、测试所), 以 GBW07403、GBW07404、GBW07405、GBW07406 和 GBW07407 为标准曲线分析 GBW07401 和 GBW07402 的结果。

硝酸(优级纯, 北京化学试剂厂, 北京); 氢氟酸(优级纯, 北京化学试剂厂, 北京), 高氯酸(优级纯, 北京化学试剂厂, 北京)。所有酸经酸纯化仪纯化; 电阻率为  $18.2 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  超纯水用于整个实验; 试验所有器皿均用体积分数 20% 硝酸浸泡 24h 以上, 然后用超纯水冲洗 3 次, 备用。

### 1.3 土壤样品预处理

称取 0.0500g 试样于 30ml PFA 溶样罐中, 用少量去离子水润湿, 加入 3mL HF、1.5mL  $\text{HNO}_3$ 、0.5mL  $\text{HClO}_4$  加盖, 放在  $180^\circ\text{C}$  控温电热板上, 保持 24h 后揭去坩埚盖, 调整电热板温度  $160^\circ\text{C}$  蒸至  $\text{HClO}_4$  白烟冒尽, 取下放冷, 加入新配制的 50% (V/V) 硝酸 2mL, 放在电热板上加热溶解取下, 用去离子水冲至 50 mL 塑料管中, 定容摇匀, 待澄清后上机测试。

### 1.4 试验方法

ICP-MS 点距 30min 后用调谐液调谐, 使得仪器达到最佳状态。编写分析方法, 采用在线内标法测定各元素, 同时测定样品空白, 计算机绘制工作曲线、计算回归方程并给出样品

中各金属离子含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱干扰和校正

ICP-MS 分析地质样品中的多种元素时, 谱线干扰主要来自氧化物、多原子离子和同质异位素, 其中多原子离子的干扰尤为严重, 例如 Mo、Cl、Ar 等元素的氧化物对过渡元素的干扰; 轻稀土元素的氧化物、氢氧化物对重稀土元素的干扰等, 因此测定元素应尽可能选择不受干扰且丰度较高的同位素。本文研究的 11 种元素中铍、锰、钴、铜、铊不存在同量异位素干扰。 $^{50}\text{Cr}$  受到  $^{50}\text{V}$  和  $^{50}\text{Ti}$  干扰,  $^{54}\text{Cr}$  受到  $^{54}\text{Fe}$  干扰, 因而选择氧化物和多原子离子干扰较少且丰度较高 (83.79%) 的  $^{52}\text{Cr}$  进行分析测试。 $^{50}\text{V}$  受到  $^{50}\text{Cr}$  和  $^{50}\text{Ti}$  干扰, 选择  $^{51}\text{V}$  丰度较高 (99.75%) 进行分析。 $^{64}\text{Ni}$  和  $^{64}\text{Zn}$  相互干扰,  $^{60}\text{Ni}$   $^{61}\text{Ni}$   $^{62}\text{Ni}$  受到其他干扰相近, 所以选用相对丰度较高 (26.22%) 的  $^{60}\text{Ni}$  进行分析。 $^{70}\text{Zn}$  受到  $^{70}\text{Ge}$  的干扰,  $^{64}\text{Zn}$  受到  $^{64}\text{Ni}$  的干扰, 而  $^{67}\text{Zn}$  与  $^{68}\text{Zn}$  受多原子离子干扰, 所以  $^{66}\text{Zn}$  进行分析测试。 $^{111}\text{Cd}$  没有同量异位素的干扰, 只有同位素  $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{112}\text{Cd}$  和  $^{114}\text{Cd}$ , 相比较  $^{111}\text{Cd}$  收到的氧化物干扰较少。 $^{208}\text{Pb}$  没有同量异位素、双电荷和多原子离子等, 所以选择相对丰度最高 (52.4%) 的进行分析测试<sup>[6]</sup>。背景干扰主要为外部离子撞击检测器、光子进入检测器、杂散光进入检测器和检测器随机电子干扰。所测 11 种元素质量数和潜在干扰见表 2。

表 2 11 种元素质量数和潜在干扰

元素	质量数	潜在干扰
Be	9	
Cd	111	MoO
Co	59	
Cr	52	ArN, ClO, ArO, SO, ArC, HClO
Cu	63	PO <sub>3</sub> , TiO
Mn	55	ArN, ClO, HClO
Ni	60	CaO
Pb	208	
Tl	208	
V	51	ClO, HSO
Zn	66	

### 2.2 基体效应和内标补偿作用

样品溶液中元素间含量差异会引起基体效应, 对复杂的地质样品而言尤为突出, 已有的工作表明<sup>[1-10]</sup>, 样品溶液的总固体溶解量小于 0.1% 时, K、Na、Ca、Mg 和 Al 等常量基体元素基本不会对待测微量元素产生明显的信号抑制作用, 加入内标元素 (如 In、Rh、Re 等) 可以有效监控和校正分析信号的短期和长期漂移, 对基体效应有明显的补偿作用<sup>[1,5,17]</sup>。实践中常根据质量数的不同选择不同的元素作为内标, 以 103 Rh 单元素标准溶液作为内标校正全质量范围内基体效应, 可以有效补偿待测样品元素由于基体效应引起的误差, 已被许多实

实验室采用<sup>[1-10]</sup>。本研究工作采用 103Rh 单标溶液作为内标溶液，在稀释后待测样品溶液中的浓度为 10 μg/L。

### 2.3 正确度和内标回收率

按照试验方法，用标准曲线法和标准物质法分别对国家标准物质 GBW07401 和 GBW07402 进行了测定，两种方法标准曲线线性相关系数都大于 99.95%，结果和正确度见表 3。

表 3 正确度

元素	GBW07401						GBW07402					
	标准曲线法			标准物质法			标准曲线法			标准物质法		
	①	②	③	①	②	③	①	②	③	①	②	③
Be	2.50	2.42	3.20	2.50	2.53	1.20	1.80	1.72	4.44	1.80	1.88	4.44
Cd	4.30	4.12	4.19	4.30	4.44	3.26	0.07	0.09	28.57	0.07	0.08	14.29
Co	14.2	14.9	4.93	14.2	14.8	4.23	8.70	8.28	4.83	8.70	8.35	4.02
Cr	62.0	66.7	7.58	62.0	64.4	3.87	47.0	45.7	2.77	47.0	47.4	0.85
Cu	21.0	22	4.76	21.0	21.8	3.81	16.3	16.8	3.07	16.3	16.6	1.84
Mn	1760	1729	1.76	1760	1742	1.02	510	514	0.78	510	509	0.20
Ni	20.4	20.9	2.45	20.4	21.3	4.41	19.4	19.5	0.52	19.4	18.7	3.61
Pb	98.0	103	5.10	98.0	102.8	4.90	20.0	20.4	2.00	20.0	20.6	3.00
Tl	1.00	1.04	4.00	1.00	1.03	3.00	0.62	0.64	3.23	0.62	0.63	1.61
V	86.0	89.8	4.42	86.0	89.8	4.42	62.0	65	4.84	62.0	63.3	2.10
Zn	680.0	701.2	3.12	680.0	711	4.56	42.0	44.2	5.24	42.0	44.1	5.00

① 为推荐值，单位 mg/kg；②测定平均值，单位 mg/kg；③为推荐值与平均值之间的相对误差，单位%；

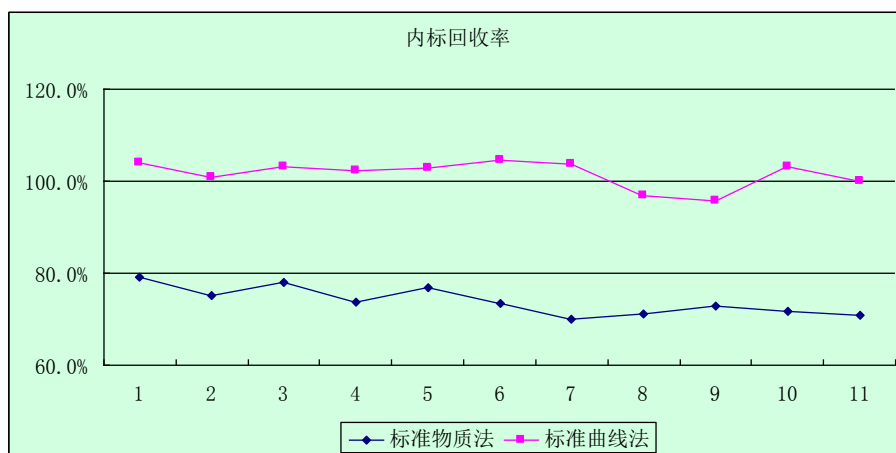


图 1 内标回收率

从上表 3 结果可以看出，两种方法比较，除去低含量的 Cd 的相对误差高于 10%以外，其他元素的相对误差都小于 10%，其中 Be、Co、Cu、Ni、Tl 和 V 的相对误差都小于 5%。但从图 1 可以看出内标回收率差异比较大，标准曲线法回收率为 75%左右，标准物质法为 100%

左右。

## 2.4 检出限和精密度

本文按照标准物质法,连续测定含量为 2%硝酸的空白样品十一次,计算标准偏差,标准偏差乘以 3 作为 ICP-MS 仪器的检出限;连续测定 GBW07401 九次,分析结果以得出精密度,结果见表 4。

表 4 检出限和精密度

元素	检出限	精密度%
Be	0.003	2.0
Cd	0.03	4.1
Co	0.007	3.0
Cr	0.4	3.6
Cu	0.6	2.4
Mn	0.1	3.7
Ni	0.3	2.5
Pb	2.0	1.6
Tl	0.02	1.5
V	0.03	4.1
Zn	2.0	3.1

从表 4 可以看出各元素的检出限和精密度,精密度优于 5%。

## 3 结论

对土壤无机污染物实验分析表明,采用高压密闭酸溶法溶解地质样品,Rh 单元素标准溶液作为内标,以国家标准物质作为曲线并加质量控制样品测定土壤中 11 种微量元素,具有快速、准确的特点,适用于土壤样品的批量分析。

## 参考文献

- [1] 郭捷. 电感耦合等离子体质谱法同时测定蔬菜中 13 种痕量元素[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(5):625-629.
- [2] 刘颖, 刘海臣, 李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. 地球化学, 1996, 25(6):552-558.
- [3] 胡圣虹, 陈爱芳, 林守麟, 等. 地质样品中 40 个微量、痕量、超痕量元素的 ICP-MS 分析研究[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2000, 25(2): 186-190.
- [4] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶-ICP-MS 法测定地质样品中 47 个元素的评价[J]. 分析实验室, 2002, 21(5):8-12.
- [5] 刘勇胜, 胡圣虹, 柳小明, 等. 高级变质岩中 Zr、Hf、Nb、Ta 的 ICP-MS 准确分析[J]. 地球科学, 2003, 28(2):

151-156.

[6] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京:地质出版社, 2005.

[7] 袁洪林. 溶液进样和激光等离子体质谱在地球科学中的应用[D]. 中国地质大学博士学位论文, 2002.

[8] 胡圣虹, 林守麟, 刘勇胜, 等. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3):368-372.

[9] 章新泉, 易永, 姜玉梅, 等. 电感耦合等离子体质谱测定地质样品中多种元素[J]. 分析实验室, 2005, 24(8): 58-61.

[9] 康建珍, 段太成, 郭鹏然, 等. 微量进样/ICP-MS 体系中的基体效应研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25: 252-255.

[10] 侯振辉, 王晨香. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中 35 种微量元素[J]. 中国科学技术大学学报, 2007, 37(8): 940-944.

## 富硒木耳中的硒元素形态分析

张俊杰

山西大学, 大型科学仪器中心, 山西太原, 030006

**摘要:** 硒元素因具有抗氧化及防癌功效, 对人类健康起关键作用, 农产品及食品的富硒化培养及富硒效果评价, 是近年来的研究热点。电感耦合等离子体质谱具有高灵敏度和高稳定性, 在硒元素的检测方面具有一定优势。本论文使用电感耦合等离子体质谱, 以富硒木耳为研究对象, 通过液相色谱偶联电感耦合等离子体质谱, 比较了不同提取方法对富硒木耳小分子硒形态的提取效率, 对木耳的硒形态进行了定量分析。结果表明, 以胃蛋白酶孵育提取, 可对富硒木耳的硒形态达到较好的提取, 且硒代蛋氨酸是富硒木耳硒的主要形态。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱、富硒木耳、硒形态

### 引言

硒 (Selenium, Se) 是人类和动物生命中所必需的微量元素。人体和动物对硒的反应较敏感, 硒摄入过量或者不足均易引发疾病, 如硒过剩可引起生殖力下降或者高畸胎率, 甚至导致癌症; 而硒缺乏可加速机体衰老, 导致心血管疾病等 40 多种流行性的地方病<sup>[1]</sup>。

人体所需要的硒主要来自于食物, 在吸收利用率及安全性方面, 植物性硒源高于动物性硒源, 有机硒高于无机硒。植物体内的硒有无机、有机和挥发 3 种形态, 主要以有机硒为主, 挥发态硒仅占植物硒量的 5%, 无机硒约占全硒量的 15%, 并以 Se (IV) 形式存在。有机硒由包括大分子的硒蛋白、硒核酸及硒多糖和以硒代氨基酸及其衍生物形式存在的小分子硒化物组成<sup>[2]</sup>。目前已经证明的食品中含有的硒化合物有 20 多种, 常见的有硒酸根 (SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、亚硒酸根 (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)、硒代蛋氨酸 (SeMet)、硒代胱氨酸 (Se (Cys) 2)、硒脲 (SeUr)、硒代乙硫氨酸 (SeEt) 等。

目前国内外报到的硒元素的研究主要包括生物、环境、地质、食品中硒元素总量测定, 硒形态测定及富硒植物栽培及富硒效果研究。HPLC-ICP-MS, 是分析硒化合物应用最多的方法之一, 但还存在诸多需要解决的问题: 如硒形态的不稳定, 造成其无法准确地定量, 植物硒形态化合物种类繁多, 且含量低, 但标准品有限, 造成目标化合物的不可知性<sup>[3]</sup>。针对这些问题, 在硒形态的分析方面, 需要注意对复杂样品采集后, 进行妥善储存, 如分析前应该用冷冻干燥处理样品, 而非高温烘干, 避免硒形态发生变化; 使用合适的提取条件, 确保预处理条件的稳定可靠性, 对硒形态进行准确提取; 另外, 开发有

效方法,如植物硒标准品的制备,利用电喷雾质谱(ESI-MS),电喷雾串联质谱(ESI-MS/MS)以及二维凝胶色谱分离结合激光解吸飞行质谱(MALDI-TOF)等新技术,进一步鉴定未知硒形态化合物的结构<sup>[3-5]</sup>。

本文立足于富硒木耳中小分子硒形态测定的目的,优化硒形态提取条件,以期得到一种快速、稳定可靠的小分子硒形态的分析方法。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验材料

富硒的木耳样品收获干燥后,用搅拌机碎成粉末,过60目筛待用。

### 1.2 试剂药品

实验所需药品包括:甲醇(西陇化工股份有限公司),乙酸铵(分析纯)(天津市天力化学试剂有限公司,中国),胃蛋白酶Pepsin1:3000,Amresco:0685(sigma,美国),柠檬酸(天津博迪化工股份有限公司,中国),12 mol/L浓盐酸,浓硝酸(65%-68%,优级纯)(国药集团化学试剂有限公司,中国上海),磷酸氢二铵(分析纯)(天津市天力化学试剂有限公司,中国),甲酸(分析纯)(天津市天力化学试剂有限公司,中国),硒形态标准溶液(六价硒 $\text{Se}^{6+}$ ,四价硒 $\text{Se}^{4+}$ ,硒代胱氨酸 $\text{Se}(\text{cys})_2$ ,硒代蛋氨酸(SeMet)(国家有色金属及材料研究中心,中国)。超纯水(电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ )采用EASY15 Heal Force超纯水系统(力康发展有限公司,香港)制备。

### 1.3 实验仪器

电感耦合等离子体质谱仪(PerkinElmer,美国),Flexa超高效液相色谱仪(PerkinElmer,美国),Ex2250ZH电子天平(奥豪斯仪器,中国常州),雷磁pH计及pH计校准溶液(上海仪电科学仪器股份有限公司,中国)。

### 1.4 样品前处理

称取0.2g左右的木耳样品粉末(精确至0.1mg),分别加入1 g/L胃蛋白酶溶液、25 mmol/L乙酸铵、5 mmol/L柠檬酸、0.1 mol/L稀盐酸、70℃热水和1:1(v:v)的甲醇:水溶液10 mL,记为A、B、C、D、E、F组。样品A置于37℃下孵育过夜,其他样品室温下超声提取1小时,提取完成后,将悬浮液进行15000 rpm高速离心10 min,取上清测试。

### 1.5 仪器参数

采用阴离子交换柱(anion-exchange column(Hamilton PRP-X100))(4×250 mm,10 μm)进行液相分离,流动相为60 mM磷酸氢二铵( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ ),用甲酸调节pH至6.0,流速为1 mL/min;等度洗脱,洗脱时间为15 min。

ICP-MS参数设置:功率:1600W,等离子体氩气流速:18L/min,辅助气流速1.2L/min,载气流速0.94 L/min,雾化器类型Meinhard,滞留时间50 ms,仪器调谐指标如常规分



析灵敏度指标 Be (9) : >2000 cps, In (115) : >40000 cps, U(238): >30000 cps;  
背景: Bkgd220 ≤ 1 cps, 氧化物比值 (Ce<sup>0</sup>+156/Ce+140) : ≤ 2.5%, 双电荷离子比值  
(Ce<sup>2+</sup>+70/Ce+140) : ≤ 3.0%, 质量数和分辨率 Li (7.016), Mg (23.985), In (114.904)  
和 U (238.05) 在 10% 峰高处的峰宽在 0.65–0.8 amu 范围内。实验前, 优化矩管位置、雾  
化器流量, 四极杆离子偏转器 (QID) 电压及检测器电压, 并进行检测器双模校正。在  
DRC 模式下, <sup>80</sup>Se 干扰最小, 且响应最高, 选用此同位素进行硒的测定。

## 1.6 数据处理

根据硒形态标准品的出峰时间, 对木耳样品的硒形态进行定性。根据硒形态标准品  
浓度及色谱峰面积响应, 以浓度为横坐标, 色谱峰面积响应为纵坐标, 做线性标准曲线,  
计算回归方程。从回归方程中计算木耳样品相应硒形态的浓度。

## 2 实验结果

### 2.1 硒形态的 HPLC-ICP-MS 检测方法建立

建立了基于 HPLC-ICP-MS 的对木耳硒形态进行形态分离及检测的方法, 四种硒形态  
标准品包括硒代胱氨酸 Se(cys)<sub>2</sub>、亚硒酸钠 Se<sup>4+</sup>、硒代蛋氨酸 SeMet 和硒酸钠 Se<sup>6+</sup>, 在  
此方法条件下可以达到良好的分离, 其色谱图如图 1 所示。根据系列稀释得到四个浓度  
的硒形态混合标准溶液, 其响应和线性校正方程如表 1 所示。

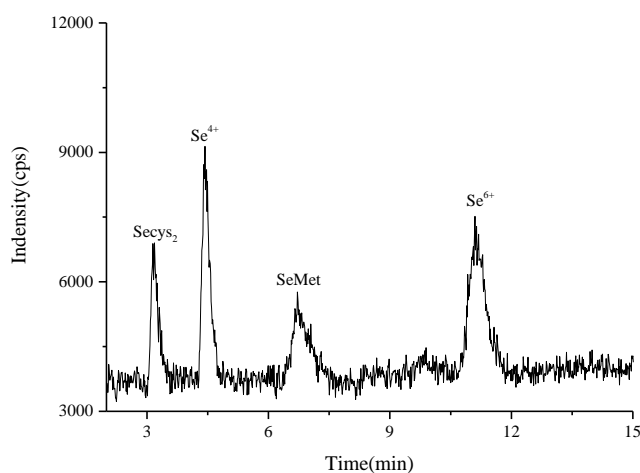


图 1 硒形态检测的 HPLC-ICP-MS 色谱图

Fig. 1 Chromatography of selenium species using HPLC-ICP-MS

表 1 HPLC-ICP-MS 硒形态分析的线性响应及线性方程

Table 1 Linear of selenium species detection using HPLC-ICP-MS

硒形态	项目	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
Se(cys) <sub>2</sub>	响应	17818.2	41345.6	83142.3	226466.1
	标准曲线	y = 2120x - 16400			
Se <sup>4+</sup>	响应	32047.2	67445.4	144565.1	283230.5
	标准曲线	y = 2630x + 1350			
SeMet	响应	10487.0	50663.8	101388.9	243290.9
	标准曲线	y = 2610x - 17400			
Se <sup>6+</sup>	响应	37873.0	91726.0	189795.9	281521.9
	标准曲线	y = 2590x + 26200			

## 2.2 木耳硒形态的提取方法优化

以硒形态提取的种类及浓度为指标,比较了不同提取方式,包括胃蛋白酶、25 mmol/L 乙酸铵、5 mmol/L 柠檬酸、0.1 mol/L 稀盐酸、70°C 热水和 1:1 (v/v) 的甲醇和水溶液对富硒木耳硒形态的提取效率,结果如图 2 所示。

参照硒形态标准品的保留时间,样品中硒形态出峰如图 2 所示,物质 1、2、3 分别为 Se(cys)<sub>2</sub>、Se<sup>4+</sup>和 SeMet,其余硒形态由于缺少标准品,未知,标记为 U。可以看出,SeMet 在富硒木耳样品中浓度最高,其他形态,包括 Se(cys)<sub>2</sub>和 Se<sup>4+</sup>含量很低,不存在 Se<sup>6+</sup>形态。几种提取方式比较,胃蛋白酶的提取效果最好,响应值最高,乙酸铵提取效果总体上不如胃蛋白酶。柠檬酸和稀盐酸对已知硒形态形态的提取效果相差不大,热水提取效果最差,1:1 (v/v) 的甲醇水溶液和 0.1 mol/L 的稀盐酸提取物中,出现了未知硒形态,有待进一步对其进行定性研究。

## 2.3 木耳硒形态含量分析

根据标准曲线,计算得出样品中硒形态形态的浓度结果。经过胃蛋白酶提取,木耳硒形态浓度分别为 Se(cys)<sub>2</sub> 23.18 μg/L, Se<sup>4+</sup> 4.17 μg/L, SeMet 205.04 μg/L, 浓度折合计算成样品中干重为 Se(cys)<sub>2</sub> 1.159 μg/g, Se<sup>4+</sup> 0.208 μg/g, SeMet 10.252 μg/g, 不存在六价硒形态。已知硒形态占到总硒浓度 (22.89 μg/g) 的 44.79%。

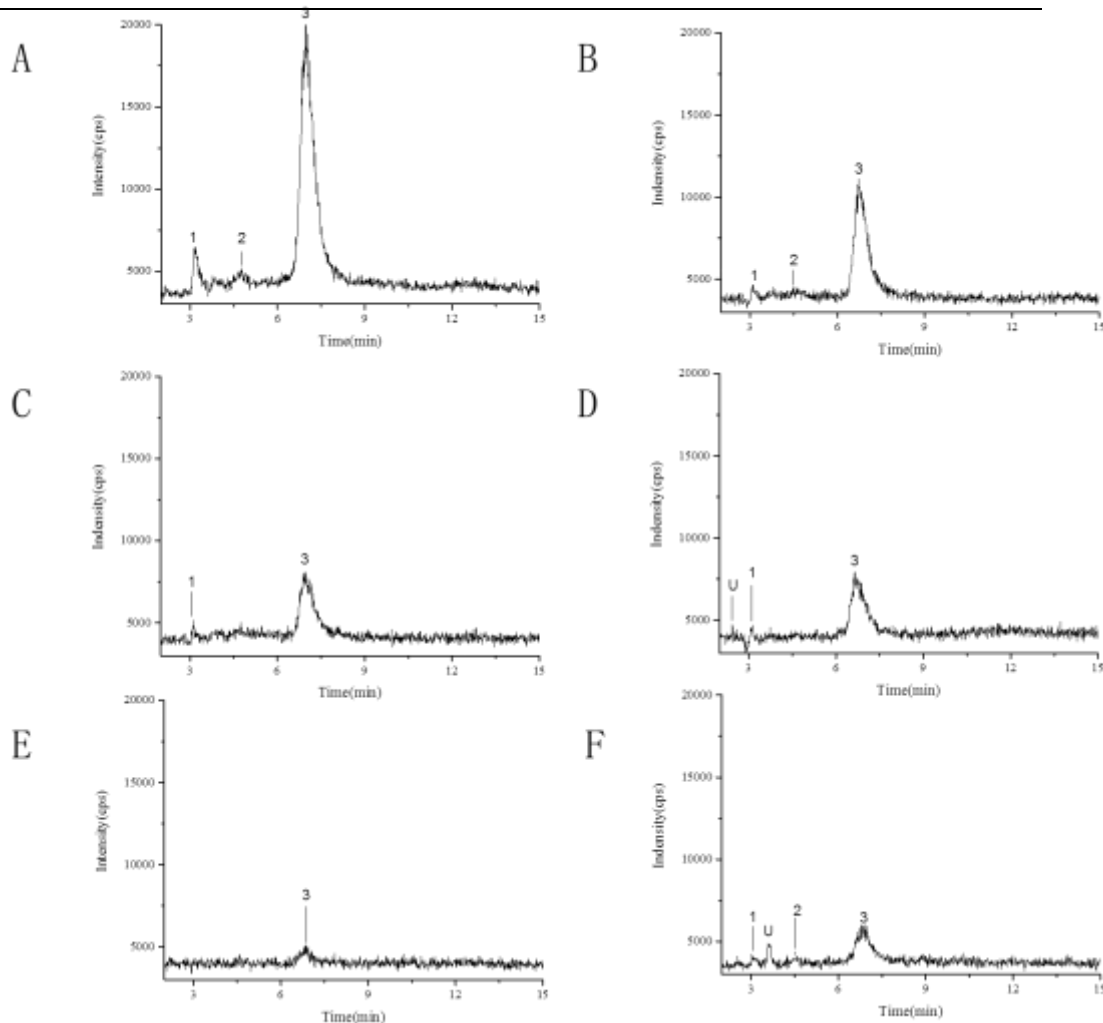


图2 不同提取方法对木耳硒形态的提取效率, (A) 1g/L 胃蛋白酶溶液; (B) 25 mmol/L 乙酸铵溶液; (C) 5mmol/L 柠檬酸; (D) 0.1mol/L 稀盐酸; (E) 70℃热水; (F) 1: 1 (v/v) 的甲醇水溶液

(1, Se(cys)<sub>2</sub>, 2, Se<sup>4+</sup>, 3, SeMet, U, unknown)

Fig. 2 Comparison of selenium species extraction efficiency of different extraction methods (A) 1 g / L pepsin solution; (B) 25 mmol / L ammonium acetate solution; (C) 5 mmol / L citric acid; (D) 0.1 mol / L hydrochloric acid; (E) hotwater; (F) 1: 1 (v: v) methanol: water

### 3 结论

本论文使用电感耦合等离子体质谱，以富硒木耳为研究对象，通过液相色谱偶联电感耦合等离子体质谱，比较了不同提取方法对富硒木耳硒形态的提取效率，对硒形态进行了定量分析；结果表明，以胃蛋白酶孵育提取，可对富硒木耳的硒形态达到较好的提取，且硒代蛋氨酸是富硒木耳的主要形态。

### 致 谢

感谢中国农业大学提供的富硒木耳样品。

### 参考文献

- [1] 李金峰等. 土壤—植物系统中硒营养的研究进展. 南方农业学报. 2016, 5: 649-656
- [2] 许凌凌. 植物硒的研究进展. 安徽农学通报. 2016, 12: 14-16
- [3] 程建中, 杨萍, 桂仁意. 植物硒形态分析的研究综述. 浙江农林大学学报. 2012, 29(2): 288-295
- [4] Vonderheide A. P., Wrobel K., Kannamkumarath S.S., B'Hymer C., Montes-Bayón M., Ponce De León C., Caruso J. A. Characterization of Selenium Species in Brazil Nuts by HPLC-ICP-MS and ESI-MS. J. Agric. Food Chem. 2002, 50, 5722-5728
- [5] Infante H. G. , Borrego A. A., Peachey E., Hearn R., Connor G. O., Barrera T. G., Ariza J-L. G. . Study of the Effect of Sample Preparation and Cooking on the Selenium Speciation of Selenized Potatoes by HPLC with ICP-MS and Electrospray Ionization MS/MS. J. Agric. Food Chem . 2009, 57, 38-45

# 微波消解-ICP-MS 测定煤矸石及粉煤灰中的 As、 Hg、Pb、Cd、Cr、Mn、Ni、Co、Se 元素

张俊杰

山西大学,大型科学仪器中心, 山西太原, 030006

**摘要:** 电感耦合等离子体质谱具有高灵敏度和高稳定性, 在多元素的同时高灵敏度检测方面具有一定的优势。本文以煤矸石和粉煤灰为研究对象, 优化微波消解条件, 使用电感耦合等离子体质谱, 在标准模式下, 对 As、Hg、Pb、Cd、Cr、Mn、Ni、Co 和 Se 九种元素进行了同时测定。结果表明, 采用硝酸和氢氟酸混合溶液(3:1,v:v)作为消解溶剂, 可将煤矸石和粉煤灰样品消解完全, 使用电感耦合等离子体质谱, 对其中的待测元素进行了准确定量。

**关键词:** 微波消解、电感耦合等离子体质谱、煤矸石、粉煤灰、多元素

## 引言

山西省作为煤炭大省, 工业固体废物的产生量居全国之首, 而其中, 煤矸石和粉煤灰是两种主要的工业固体废物, 但其综合利用规模较小, 综合利用率较低<sup>[1]</sup>, 从多方面了解煤矸石和粉煤灰的性质, 有助于明确废物利用的方向。本论文立足于煤矸石及粉煤灰样品中多种痕量元素的测定, 以期得到一种快速、稳定可靠的样品中痕量元素的分析方法, 进一步了解其元素成分。

微波消解技术相比于传统的溶解法、熔融法和燃烧法, 对样品的消解时间大大缩短, 并且可一次处理多个样品, 使检测效率大幅提高<sup>[2]</sup>。多元素的测定方法多样, 如分光光度法、分子荧光光谱、原子荧光光谱法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱和电化学分析法等, 各个方法各自有其优缺点。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术用于元素分析时, 元素覆盖面广, 可一次完成多种元素的高灵敏度的定量, 近年来已经发展成为多种样品中元素检测的国家标准方法<sup>[3]</sup>。

## 1、材料与amp;方法

### 1.1 试剂与药品

实验所需药品包括: 浓硝酸(65%-68%, 优级纯)(国药集团化学试剂有限公司, 中

国上海), 铋、锗、铟、锂、钷、铽、铀 (1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) 内标溶液 (PerkinElmer, 美国), 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  As、Hg、Pb、Cd、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Se 元素标准溶液 (国家有色金属及材料研究中心, 中国), 超纯水 (电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) 采用 EASY 15 Heal Force 超纯水系统(力康发展有限公司, 香港)制备。

## 1.2 实验仪器

电感耦合等离子体质谱仪 (PerkinElmer, 美国), Multiwave PRO 微波消解仪 (Anton Paar, 意大利), Ex2250ZH 电子天平 (奥豪斯仪器, 中国常州)。

## 1.3 样品前处理

称取 0.15g 左右的煤矸石或粉煤灰样品粉末, 精确到 0.1mg, 记录其准确质量, 依次试验浓硝酸, 浓硝酸与氢氟酸的混合溶液 (3: 1, v: v)、王水和氢氟酸混合溶液 (3: 1, v: v) 以及逆王水和氢氟酸混合液 (3: 1, v: v) 四组溶剂对样品的微波消解效果, 浓硝酸、王水或逆王水及氢氟酸的加入体积分别为 6 mL, 6 mL, 6 mL 和 2 mL。按照表 1 所示的微波消解程序进行消解。消解完成后, 待消解液冷却至 70 $^{\circ}\text{C}$  以下, 将其转入 100 ml 容量瓶中, 用少量水洗涤消解罐 3 次, 将洗涤液合并于容量瓶中; 加入金元素标准溶液 (1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 20 $\mu\text{L}$ , 使 Au 元素终浓度为 200  $\text{ng}/\text{mL}$ ; 加入内标溶液 (10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 500  $\mu\text{L}$ , 使内标元素终浓度为 50  $\text{ng}/\text{mL}$ , 用超纯水将消解液定容至 100 mL, 混匀待测。样品空白除样品加入步骤外, 其余操作与样品相同。

表 1 微波消解步骤

事件	功率	时间	风扇档位
功率爬坡	400	10min	1
保持功率	400	5min	1
功率爬坡	800	10min	1
保持功率	800	30min	1
冷却	-	-	3

## 1.4 仪器参数

ICP-MS 功率: 1600 W, 等离子体氩气流速: 18 L/min, 辅助气流速 1.2 L/min, 载气流速 0.94 L/min, 雾化器为梅哈德型 (Meinhard), 滞留时间 50 ms, 仪器调谐的主要技术指标包括常规分析灵敏度指标 Be (9):  $>2000 \text{ cps}$ , In (115):  $>40000 \text{ cps}$ , U(238):  $>30000 \text{ cps}$ ; 背景: Bkgd 220 $\leq 1 \text{ cps}$ , 氧化物比例 ( $\text{CeO}^{+156}/\text{Ce}^{+140}$ ):  $\leq 2.5\%$ , 双电荷离子比例 ( $\text{Ce}^{2+70}/\text{Ce}^{+140}$ ):  $\leq 3.0\%$ , 质量数和分辨率 Li (7.016), Mg (23.985), In (114.904), U (238.05) 在 10 % 峰高处的峰宽在 0.65-0.8 amu 范围内。实验前, 优化矩管位置、雾化器流量、四极杆离子偏转器 (QID) 电压和检测器电压, 并进行检测器双模校正。采用抗氢氟酸的考斯特进样系统 (含抗氢氟酸的雾室及中心管)。标准模式下, 选择各元素的同位素  $^{75}\text{As}$ 、 $^{202}\text{Hg}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{52}\text{Cr}$ 、 $^{55}\text{Mn}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{59}\text{Co}$  和  $^{82}\text{Se}$ , 进行测定。

## 2、结果与讨论

### 2.1 微波消解前处理条件优化

将煤矸石和粉煤灰样品如 1.3 中所述进行消解后, 结果见图 1a 和图 1b 所示。可以看出, 使用硝酸和氢氟酸的混合溶液作为消解溶剂, 可将煤矸石和粉煤灰两种样品均消解完全, 消解后, 样品呈澄清状态。使用其他溶液组, 如王水和氢氟酸, 逆王水和氢氟酸及浓硝酸, 均有较多且较明显的沉淀, 消解不完全, 最终采用硝酸和氢氟酸混合液作为样品的消解溶液。

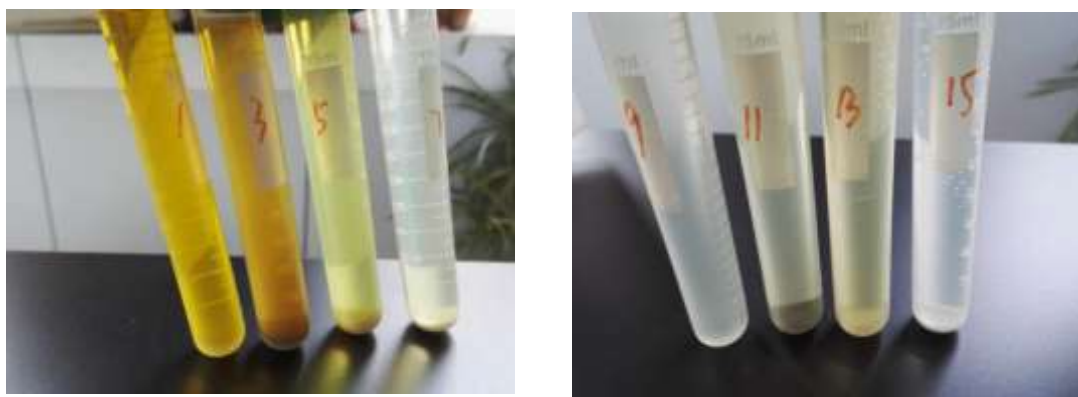


图 1 煤矸石和粉煤灰样品的微波消解结果比较。(a) 煤矸石样品, (b) 粉煤灰样品。1 (9)、3 (11)、5 (13)、7 (15) 依次采用的消解溶液为硝酸和氢氟酸, 王水和氢氟酸, 逆王水和氢氟酸及浓硝酸。

### 2.2 基质效应考察

比较了铋 ( $^{209}\text{Bi}$ )、锗 ( $^{74}\text{Ge}$ )、铟 ( $^{115}\text{In}$ )、锂 ( $^7\text{Li}$ )、钪 ( $^{45}\text{Sc}$ )、铽 ( $^{159}\text{Tb}$ ) 和钇 ( $^{89}\text{Y}$ ) 7 种内标元素, 在煤矸石和粉煤灰样品消解原液 (算作稀释 1 倍) 和将原液稀释 2.5、5 和 10 倍后, 内标元素的响应与其在 1%  $\text{HNO}_3$  基质中的响应。内标元素在样品消解原液及系列稀释后溶液中响应与其在 1%  $\text{HNO}_3$  基质中响应的比值如表 2 所示, 以此来确定样品测定时所需的稀释倍数。从表 2 可以看出, 随稀释倍数的增加,  $^{209}\text{Bi}$  的响应逐渐增大, 受到轻微的基质减弱效应, 其余元素,  $^{74}\text{Ge}$ 、 $^{115}\text{In}$ 、 $^7\text{Li}$ 、 $^{45}\text{Sc}$ 、 $^{159}\text{Tb}$  和  $^{89}\text{Y}$  随着基质浓度降低, 响应降低, 为基质增强效应, 其中  $^7\text{Li}$  和  $^{45}\text{Sc}$  元素受到强烈的样品基质干扰, 稀释一定倍数后, 基质效应仍未消除, 在这里不作为参考指标。总体而言, 稀释倍数越大, 基质干扰越小, 但考虑稀释会同步降低样品中待测元素的浓度, 因此, 选择 2.5 倍或者 5 倍作为稀释倍数进行测定, 可在不显著降低被测物浓度的基础上, 降低基质干扰, 达到元素的准确测定。



表 2 内标在不同稀释倍数的消解液中相对于 1% HNO<sub>3</sub> 基质响应的比值

样品	稀释倍数	<sup>209</sup> Bi	<sup>74</sup> Ge	<sup>115</sup> In	<sup>7</sup> Li	<sup>45</sup> Sc	<sup>159</sup> Tb	<sup>89</sup> Y
煤矸石	10	1.2	1.1	1.1	2.7	1.1	1.0	1.0
	5	1.2	1.1	1.1	9.8	1.4	1.0	1.0
	2.5	1.1	1.1	1.1	17.8	1.5	1.0	1.1
	1	1.1	1.3	1.2	48.8	2.5	1.1	1.2
粉煤灰	10	1.2	1.1	1.1	3.3	1.2	1.1	1.1
	5	1.2	1.2	1.1	12.9	1.4	1.1	1.2
	2.5	1.2	1.2	1.2	26.7	1.9	1.1	1.2
	1	1.0	1.2	1.1	65.9	2.7	1.1	1.3

### 2.3 线性

系列配制 0.2、1、2、10、20、50 和 100 ng/mL 的 As、Hg、Pb、Cd、Cr、Mn、Ni、Co 及 Se 元素的混合标准溶液，每个浓度水平均加入 200 ng/mL 的金元素以稳定汞元素。以浓度与各元素响应强度的比值，得出相应的线性方程。元素的线性如表 3 所示。在 0.2-100 ng/mL 的范围内，各元素的线性相关系数在 0.9984 到 0.9999 之间，符合质谱定量要求。

表 3 元素的线性及检出限

元素	线性	$r^2$	检出限 (ng/mL)
<sup>75</sup> As	$y = 1231.3x - 19.1$	0.9997	0.07
<sup>202</sup> Hg	$y = 602.4x + 15.5$	0.9998	0.10
<sup>208</sup> Pb	$y = 7173.2x - 41.2$	0.9996	0.04
<sup>111</sup> Cd	$y = 1086.3x - 2.3$	0.9999	0.08
<sup>52</sup> Cr	$y = 7990.3x + 11256.0$	0.9998	0.18
<sup>55</sup> Mn	$y = 11644.0x + 4113.2$	0.9999	0.13
<sup>60</sup> Ni	$y = 1863.7x - 291.1$	0.9999	0.34
<sup>59</sup> Co	$y = 8731.0x - 1008.4$	0.9991	0.08
<sup>82</sup> Se	$y = 158.7x + 33.5$	0.9984	0.08

## 2.4 检出限

将空白溶液重复进样测定 8 次，计算各个元素浓度的标准偏差，以 3 倍的标准偏差作为检出限，其结果如表 3 所示。

## 2.5 样品测定

对稀释 2.5 倍及 5 倍后的样品溶液进行分别测定，所有待测元素在两个稀释倍数下的测定结果均吻合，详见表 4。

表 4 煤矸石与粉煤灰样品中九种痕量元素的测定值

元素	煤矸石( $\mu\text{g/g}$ )			粉煤灰( $\mu\text{g/g}$ )		
	稀释 2.5 倍	稀释 5 倍	均值	稀释 2.5 倍	稀释 5 倍	均值
As	0.97	0.93	0.95	0.59	0.58	0.58
Hg	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb	0.42	0.40	0.41	0.55	0.53	0.54
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cr	0.53	0.40	0.46	1.92	1.73	1.83
Mn	2.82	2.66	2.74	4.11	4.05	4.08
Ni	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Co	0.25	0.21	0.23	0.30	0.23	0.26
Se	0.06	0.05	0.05	0.03	0.02	0.03

## 3、结论

本论文以煤矸石和粉煤灰为研究对象，优化了微波消解前处理条件，使用电感耦合等离子体质谱，考察了不同稀释倍数下的基质效应，在标准模式下，对 As、Hg、Pb、Cd、Cr、Mn、Ni、Co 和 Se 九种元素进行了同时测定。结果表明，采用硝酸和氢氟酸混合溶液作为消解溶剂，可将煤矸石及粉煤灰样品消解完全，在标准模式下，可以达到多元素的准确定量。

## 致 谢

感谢山西大学资源与环境工程研究所提供的测试样品

## 参考文献

- [1] 固体废物处理利用行业 2015 年发展综述.中国环保产业,2016,12:5-13.
- [2] 周桂萍,史传红.煤及煤灰消解技术综述,2011,40(6):4-8.
- [3] 郭冬发, 李金英, 李伯平, 谢胜凯, 谭靖, 张彦辉, 刘瑞萍。电感耦合等离子体质谱分析方法的重要进展（2005~2016 年），质谱学报，2017，38（5）：599-610

## 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定中药中的重金属元素

张俊杰

山西大学,大型科学仪器中心, 山西太原, 030006

**摘要:** 电感耦合等离子体质谱具有高灵敏度和高稳定性, 在多元素的高灵敏度检测方面具有一定优势。本文使用电感耦合等离子体质谱, 对中药中 As、Hg、Pb、Cd、Cu 五种重元素进行了同时测定。结果表明, 所测中药中重金属含量均未超出药典规定的重金属限量值。采用微波消解前处理, 电感耦合等离子体质谱内标法定量, 是中药中重金属测定的快速可靠方法。

**关键词:** 微波消解、电感耦合等离子体质谱、中药、重金属

### 引言

对人体有害的重金属主要包括铅、镉、汞、砷、镉、镍等, 人体通过食物链摄取毒性放大, 使人体蛋白变性, 酶失去活性, 进而导致各种病变, 如肾功能衰竭、中枢麻痹、脏器出血等病理现象<sup>[1]</sup>。中药是中华民族的瑰宝, 中药的质量控制一直备受关注, 其中重金属的检测与控制, 是中药安全性和有效性的关键之一<sup>[1]</sup>。重金属含量测定方法主要包括紫外分光光度法、原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法、电感耦合等离子体法等<sup>[2]</sup>。电感耦合等离子体质谱法的优点在于其更低的检出限、更高的灵敏度及更大的 LDR( 线性动态范围 ), 故尤其适用于微量、痕量分析, 且可以同时测定多种元素<sup>[3]</sup>。

### 1、材料与方法

#### 1.1 试剂药品

实验所需药品包括: 浓硝酸 (65%-68%, 优级纯) (国药集团化学试剂有限公司, 中国上海), 铋、锗、铟、锂、铈、铀、钇 (1000 $\mu$ g/ml) 内标溶液 (PerkinElmer, 美国), 1000 $\mu$ g/mL 铅, 镉, 汞, 砷, 铜、金元素标准溶液 (1000 $\mu$ g/mL) (国家有色金属及材料研究中心, 中国), 超纯水 (电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) 采用 EASY 15 Heal Force 超纯水系统(力康发展有限公司, 香港)制备。

#### 1.2 实验仪器

电感耦合等离子体质谱仪 (PerkinElmer, 美国)、Multiwave PRO 微波消解仪 (Anton Paar, 意大利)、Ex2250ZH 电子天平 (奥豪斯仪器, 中国常州)。所用器皿 (定容容量瓶, 烧杯等) 均经 20% 硝酸溶液浸泡过夜, 用超纯水洗净并晾干后使用。

#### 1.3 样品前处理

中药粉末样品称取 0.2 g 左右, 精确到 0.1 mg, 记录其准确质量, 加入浓硝酸 6 mL 进

行消解。微波消解程序如表 1 所示。消解完成，待消解液冷却至 70 度以下，将其转入 100 ml 容量瓶中，用少量水洗涤消解罐 3 次，将洗液合并于容量瓶中，加入 Au 标准溶液(1000  $\mu\text{g/mL}$ ) 20  $\mu\text{L}$ ，使 Au 元素终浓度为 200  $\text{ng/mL}$ ，加入内标溶液（10  $\mu\text{g/mL}$ ）500  $\mu\text{L}$ ，使内标元素终浓度为 50  $\text{ng/mL}$ ，用超纯水将消解液定容至 100 mL，混匀待测。样品空白除样品加入步骤外，其余操作与样品相同。

表 1 微波消解步骤

事件	功率	时间	风扇档位
功率爬坡	400	10 min	1
保持功率	400	5 min	1
功率爬坡	800	10 min	1
保持功率	800	30 min	1
冷却	-	-	3

#### 1.4 仪器参数

ICP-MS 功率：1600 W，等离子体氩气流速：18 L/min，辅助气流速 1.2 L/min，载气流速 0.94 L/min，雾化器为梅哈德型（Meinhard），滞留时间 50 ms，仪器调谐的主要技术指标包括常规分析灵敏度指标 Be (9) : >2000 cps, In (115) : >40000 cps, U(238): >30000 cps; 背景: Bkgd220 $\leq$ 1 cps，氧化物 ( $\text{CeO}^{+156}/\text{Ce}^{+140}$ ) :  $\leq$ 2.5%，双电荷离子 ( $\text{Ce}^{2+70}/\text{Ce}^{+140}$ ) :  $\leq$ 3.0%，质量数和分辨率 Li(7.016), Mg(23.985), In(114.904), U(238.05)10%峰高处峰宽在 0.65-0.8 amu 范围。实验前，优化矩管位置、雾化器流量，四极杆离子偏转器 (QID) 电压，检测器电压，并进行检测器双模校正。标准模式下，选择各元素的同位素  $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{106}\text{Pb}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{202}\text{Hg}$  进行测定。

#### 1.5 标准溶液的配制

分别精密量取铅、砷、镉、汞、铜单元素标准溶液（1000  $\mu\text{g/mL}$ ）各 10  $\mu\text{L}$ ，用 2% 硝酸溶液(含 200  $\text{ng/mL}$  金元素)分别定容至 10 mL，成铅、砷、镉、汞、铜浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$  的单独标准中间溶液。分别取铜、铅、砷、镉、汞标准溶液中间液（1 $\mu\text{g/mL}$ ）0.1、0.4、1 和 4mL，先后加入 10 mL 容量瓶中，用 2% 硝酸溶液定容，得到含铜、铅、砷、镉、汞标准溶液 10、40、100 和 400  $\text{ng/mL}$  的混合标准溶液。分别取混合标准溶液母液 0 mL、0.5 mL、1.25 mL、2.5 mL 和 5 mL，至 10 mL 容量瓶中，再分别取含 Bi (209), Ge (73), In (115), Li (7), Sc (45), Tb (159), Y (89) 元素的内标溶液储备液 (10  $\mu\text{g/mL}$ ) 50  $\mu\text{L}$ ，依次加入以上 10 mL 容量瓶中，定容，得到系列标准溶液，均含 50  $\text{ng/mL}$  的内标。

#### 1.6 数据处理

在每个样品（包括标准溶液、供试品溶液和试剂空白）中添加相同浓度的内标元素，以标准溶液待测元素分析峰响应值与内标元素参比峰响应值的比值（3 次读数的平均值）为纵

坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。利用供试品中待测元素分析峰响应值和内标元素参比峰响应值的比值，扣除试剂空白后，从标准曲线中查得相应的浓度，计算样品中各待测元素的含量。

中药中（铅、镉、汞、砷、铜）含量  $\omega_1$  按照以下公式进行计算

$$\omega_1 = \frac{(c - c_0) * n * v_0 * 0.001}{m(* w_{dm})}$$

式中， $\omega_1$ -中药中元素含量，mg/kg;

c-由校准曲线计算得出待测试液中元素的浓度，ng/mL;

$c_0$ -空白溶液中元素的测定浓度，ng/mL;

n-测定前试液的稀释倍数

$V_0$ -微波消解后试液的定容体积，mL;

m-称取样品的质量，g;

$w_{dm}$ -样品的干物质含量，%。

## 2、结果与讨论

### 2.1 内标的选择

使用内标可有效地校正响应信号的波动，选择内标时应考虑如下因素：待测样品中不含该元素，与待测元素质量数接近，电离能与待测元素电离能相近，与待测元素的化学特性相似，本试验， $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{75}\text{As}$  以  $^{73}\text{Ge}$  作为内标， $^{106}\text{Pb}$ ， $^{111}\text{Cd}$  以  $^{115}\text{In}$  作为内标， $^{202}\text{Hg}$  以  $^{209}\text{Bi}$  作为内标。内标元素在各个浓度标准溶液和样品中的响应值见表 2。

表 2 内标元素在标准溶液和样品中的响应值

样品名称	$^{209}\text{Bi}$	$^{74}\text{Ge}$	$^{115}\text{In}$
Standard 1 (c1)	1666617.3	477605.1	2303394.0
Standard 2 (c2)	1669782.6	482701.6	2317741.8
Standard 3 (c3)	1670898.2	480221.7	2323776.4
Standard 4 (c4)	1686515.6	486491.2	2359529.3
Standard 5 (c5)	1649549.4	476337.0	2299869.8
黄芪	1714366.4	516816.7	2491738.3
连翘	1677638.3	513542.5	2448736.1
黄芩茶	1613035.8	499644.4	2377784.2
赤小豆	1684147.0	521093.2	2512120.9
RSD (%)	1.7	3.7	3.5

### 2.2 线性

以浓度和各元素同位素与内标响应强度的比值，得出相应的线性方程。元素的线性及相

关系数如表 3 所示。在各自的线性范围内,各元素的线性相关系数在 0.9989 到 0.99997 之间,符合质谱的定量要求。

表 3 元素的线性、相关系数及检出限

元素	线性方程	相关系数	检出限 (ng/mL)
Pb	$y = 0.013x + 0.00646$	0.99997	0.08
Hg	$y = 0.002x + 0.00007$	0.99982	0.10
As	$y = 0.008x + 0.00292$	0.99993	0.02
Cu	$y = 0.032x + 0.03028$	0.99992	0.14
Cd	$y = 0.002x + 0.00030$	0.99890	0.10

### 2.3 检出限

将空白溶液重复进样读数 6 次,计算各个元素的标准偏差,以 3 倍的标准偏差作为检出限,检出限结果如表 2 所示。

### 2.4 样品测定

采用以上方法,对山西省的典型道地药材中药的重金属进行了测定,其重含量分布见表 4,汞元素均为未检出,药典对中药汞金属的限定值为 0.2mg/kg,其余元素,结果也均低于中药重金属含量限定值:铅(5mg/kg)、砷(2mg/kg)、铜(20mg/kg)和镉(0.3mg/kg)<sup>[4]</sup>。

表 4 中药重金属含量分布 (mg/kg)

元素	黄芪	连翘	黄芩茶	赤小豆
Pb	0.47	0.93	0.51	0.24
Hg	ND	ND	ND	ND
As	0.23	0.12	0.20	0.11
Cu	2.55	5.52	4.66	3.63
Cd	0.05	0.05	0.03	0.04

## 3、结论

本论文使用电感耦合等离子体质谱,以中药为研究对象,通过微波消解提取,在标准模式下,采用内标法对重金属元素进行了测定。结果表明,所测中药重金属含量均未超出药典规定的重金属限量值。采用微波消解前处理,ICP-MS 内标法定量,是中药中重金属测定的快速可靠方法。

## 致谢

感谢山西国新晋药集团及山西大学中医药现代研究中心提供的测试样品。



## 参考文献

- [1] 鄢星,魏惠珍,朱益雷,刘文霞,罗小妹,林苗苗,朱敏,饶毅.江西中医药大学学报  
2017,29(5):116-120
- [2] 曹洪斌,申明金,陈莲惠.西北药学杂志.2016,31(6):654-657
- [3] 段红福,荣春蕾.2015,5(1):95-96,102.
- [4] 中华人民共和国药典,第一部,2015。

## ICP-MS 同时检测血铅浓度和同位素比值

李惠玲<sup>1</sup> 周博<sup>1</sup> 张宏顺<sup>2</sup> 孟聪申<sup>2</sup> 郝凤桐<sup>1</sup>

1 首都医科大学附属北京朝阳医院职业病与中毒医学科

2 中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所

**[摘要]目的** 建立电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 同时检测血中总铅浓度和铅同位素的方法。 **方法** 肝素抗凝全血用 5% 硝酸脱蛋白处理后, 在线加入铊 (Tl) 作为内标物, 利用冻干牛血铅、镉标准物质 (GBW09139h 和 GBW09140h) 对血铅浓度进行质量控制。利用铅同位素标准物质 (GBW04426) 确定铅同位素比值校正系数, 将铅同位素标准参考物 NIST SRM981 同样品一起经 ICP-MS 进行检测。 **结果** 对检测方法进行优化后, 检测血铅及铅同位素, 该方法线性范围广  $r > 0.9999$ , GBW09139h 和 GBW09140h 检测结果均在质控范围内。同位素测定精密度 NIST SRM981  $RSD < 1\%$ , NIST SRM981 检测结果与证书值接近。 **结论** 该方法方便简捷、数据可靠, 可满足血中总铅和铅同位素的同时测定。

**[关键词]** ICP-MS; 同位素比值; 铅; 全血

近年来由于工业污染导致铅中毒事件频发, 准确快速的检测血铅浓度可为病人的诊治提供依据, 而确定铅污染的来源可为事件的处理及预防提供参考。铅有 4 种稳定性同位素分别是  $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ , 人体中铅同位素研究的主要任务在于查明铅暴露进而有效防治铅污染。铅同位素比值, 因其不受物理化学等因素影响, 具有一定的“指纹”特征, 可以定性反映环境铅的某些信息, 进而为查找铅源提供一定线索<sup>[1]</sup>。国外有研究通过多接受器电感耦合等离子体质谱 (MC-ICPMS) 测定生物样品的铅同位素指纹来获得环境铅污染源的信息<sup>[2]</sup>, 而在我国, 通过人体生物样品同位素比值测定建立其与环境铅污染源的联系方面的研究才刚刚开展<sup>[3-5]</sup>。本研究拟采用电感耦合等离子体质谱仪对血铅同位素比值进行测定, 建立 ICP-MS 检测血铅同位素比值的方法。

### 一、材料和方法

1. 仪器和试剂: Elan DRC-II 型 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, 美国 PerkinElmer 公司), 混旋仪 (美国 Scientific Industries 公司), 离心机 (德国 Sigma 公司), 纯水器 (法国 MILLIPORE 公司), BV-III 级硝酸 (北京化学试剂研究所), 铅单元素标准物质 (中国计量科学研究院) 浓度为 1000 mg/L, 铊单元素标准物质 (国家钢铁材料测试中心) 浓度为 1000 mg/L, 铅同位素标准物质 GBW04426 (核工业北京地质研究院), 铅同位素标准物质 NISTSRM981 (美国国家标准局), 牛全血标准物质 GBW09139h 和 GBW09140h (中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所), 电阻率 18M $\Omega$ ·cm 超纯水。

2. 样品处理: 分别准确加入 1.0ml 肝素抗凝血和 4.0 ml 5% 的硝酸于 10ml 离心管充分震

荡摇匀，离心后取上清液进样测定。

3.进样系统：采用双道进样系统，一条管路在线加入以 5%硝酸为基质的 2 $\mu$ g/L 铊标准溶液作为内标。另一条管路加入待测溶液。

4.工作曲线制备：取一定量铅标准储备液，用1%硝酸溶液逐级稀释至标准系列的浓度，分别取上述溶液一定量用正常人混合全血稀释至5.0ml，浓度为50.0、100.0、200.0、400.0、500.0 $\mu$ g/L的标准系列。分别取标准系列1.0 ml肝素抗凝血和4.0 ml5%的硝酸于10ml离心管中充分震荡摇匀，离心后取上清液进样测定。选用定量模式对铅的四个同位素进行逐一扫描并利用各个同位素计数（CPS值）与相应的浓度绘制4条标准曲线，将样品的CPS值带入曲线求得样品中4种同位素的浓度，将上述浓度相加计算平均数得出总铅浓度。

5.同位素测定：将铅同位素标准物质GBW04426的测定值与证书值比较，计算校正因子。将样品的检测数据导出到Excel表中，用<sup>208</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb、<sup>204</sup>Pb的cps值分别除以<sup>206</sup>Pb的cps值计算得<sup>208</sup>Pb / <sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb / <sup>206</sup>Pb、<sup>204</sup>Pb / <sup>206</sup>Pb同位素比值，乘以校正因子后得到4种铅同位素比值。

6.内标物的选择：血铅浓度测定采用在线加入内标法，内标物的选择原则为样品溶液中不含有的元素，与分析元素质量接近，电离电位与分析元素相近。铊元素满足上述条件，所以选择铊元素作为内标，以校正基线漂移和基质效应。

## 二、结果

1. 仪器参数的优化：采用石英同心雾化器，旋流雾室以及三通道蠕动泵构成的进样系统，在线内标加入进行稀释和校正，采用专利技术的 PlasmaLock 技术消除二次放电。应用美国 Pekin-Elmer 公司提供的调谐液（含有 1 $\mu$ g/L Mg、Al、Cr、Mn、Cu、Rh、Cd、In、Ce、Pb、Th、U、10 $\mu$ g/L Ba）优化离子透镜的电压及其他参数。优化的原则是改善信噪比，使仪器的灵敏度满足 Mg > 5000cps/1 $\mu$ g/L，In > 25000cps/1 $\mu$ g/L，U > 20000cps/1 $\mu$ g/L，背景 220 < 20cps，双电荷 Ba<sup>+++</sup> / Ba < 3%，Ce O/Ce < 3%，仪器参数见表 1。采用双模检测方法用定量模式对铅的四个同位素进行逐一扫描，以铅四个同位素浓度的平均数作为血铅浓度，以计数（cps）比计算铅同位素比值，以实现一次测定同时获得浓度及同位素比值。

2.样品前处理方法的选择：文献报道[3]报道全血样品经消化后检测，该方法消除干扰彻底，但费时费力不适用快速检测，彭荣飞等<sup>[5]</sup>采用直接稀释测定，该方法简便快速，但由于全血样品基质复杂，直接稀释进样检测容易堵塞进样系统，仪器容易污染，需要冲洗时间较长，很难保证长时间检测结果具有较好的重复性。基于上述原因，本文参考 ws/t174-1999 血中铅的石墨炉原子吸收光谱法中利用酸脱蛋白后高速离心取上清液后进行测定。

3.质量控制：采用冻干牛血铅、镉标准物质 GBW09139h 和 GBW09140h 考查铅浓度准确性，结果均落于参考值范围内。采用铅同位素标准物质 GBW04426 校正质量歧视效应和仪器漂移。将铅同位素标准物质 GBW04426 和 NIST SRM 981 分别用 5%硝酸配置成浓度约为 20 $\mu$ g/L 的溶液，由于标准溶液中的同位素比值固定不变，浓度仅影响仪器的计数，所以

浓度的选择可不必精确，只要满足测定要求即可。采用美国国家标准局 NIST SRM981 进行同位素比值的质控。

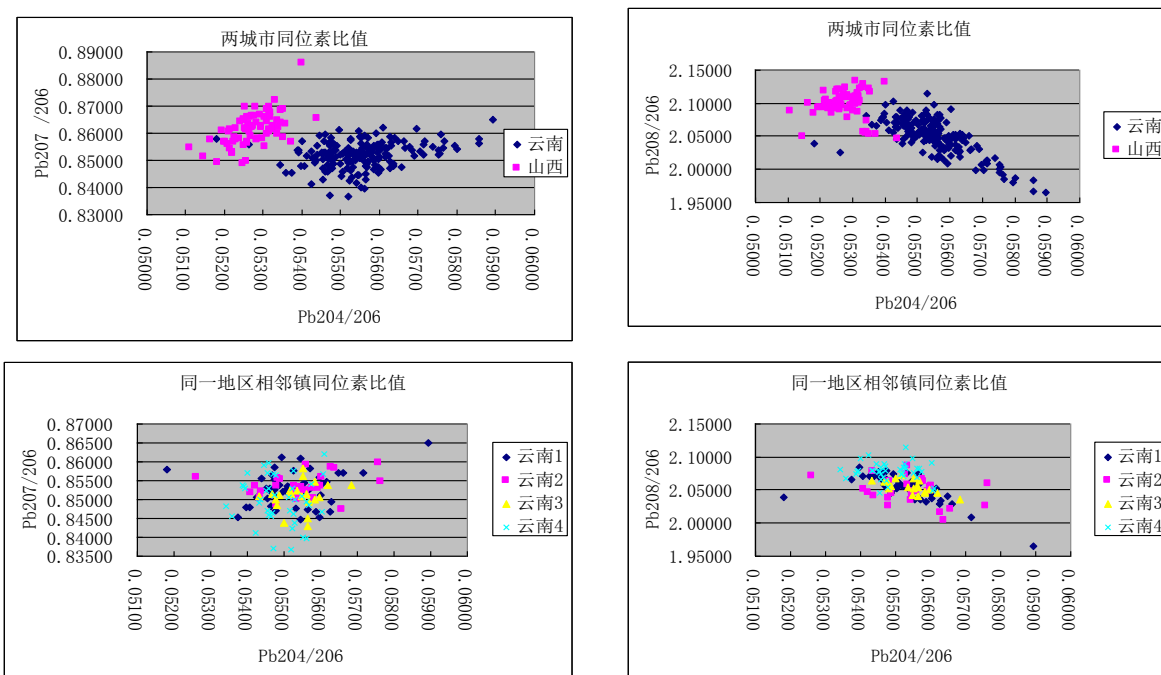
4.酸度的选择：由于在线加入内标，所以采用 Y 型接头将内标液与待测液混合进样，为了防止吸附现象其溶液酸度至少为 5% 的硝酸。

5.血铅浓度检出限、准确度和精密度：按上述方法，进行 11 次样品空白测定，标准偏差  $S=0.0009$ ， $RSD=0.3\%$ ，以 3 倍空白值的标准偏差计算检出限  $DL=Ks/b=3 \times 0.009/0.0213=0.04 \mu\text{g/L}$ ，按 5 倍稀释计算，定量浓度最低检测浓度为  $0.2 \mu\text{g/L}$ 。准确度采用国家标准物质作为质控物，结果均落于参考值范围内。取铅含量为  $120 \pm 15 \mu\text{g/L}$  的 GBW09139h 质标准物质，测定 6 次， $RSD$  为 1.5%。取铅含量为  $319 \pm 11 \mu\text{g/L}$  的 GBW09140h 质标准物质，测定 6 次， $RSD$  为 0.5%。

6.同位素测定：利用 GBW04426 作为标准计算校正系数，NIST SRM981 作为质控物，其测定值与证书中标示值比较见表 2。将 NIST981 溶液重复测定 10 次，主要铅同位素比值 ( $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ ) 精密度  $RSD < 1\%$ 。数值见表 3。

### 三、应用

分别测定云南和山西铅污染地区铅同位素比值，其中山西 72 份血样云南 191 份血样，将测定的同位素比值绘制散点图如下。



由上图可见云南和山西两省地理环境不同，环境中铅同位素比值有差异，从而导致血铅同位素组成明显不同；对于云南省相邻镇的铅同位素进行分析发现数据基本显示基本一致。由上述数据可见，血铅中同位素比值受外界环境的影响较大，大气降尘、水系表层沉积物等环境因素中铅同位素的组成不同，进而引起血铅同位素的差异；为明确导致血铅增高的污染

源应绘制血铅同位素比值和其他环境样品的铅同位素比值的散点图。

#### 四、结论

ICP-MS目前在元素分析中应用较广，可快速进行金属多元素的同时测定，尤其是其快速准确的检测为中毒事件中病人的诊治和事件的处理提供依据，目前污染导致血铅超标事件频发，明确铅污染来源对于环境的治理起到关键性的作用。由于不同源区铅同位素的组成不同，因此可利用铅同位素的这种地球化学指纹特征来示踪铅的不同来源源区。本研究所建立的检测方法可快速对群体血铅浓度进行筛查并绘制该地区血铅同位素比值分布图，与环境相关样品铅同位素比值分布图进行比对，从而为铅污染物的溯源提供准确的依据。

表1 Elan DRC-II 仪器操作条件

参数	等离子体条件
雾化器流量	1.14 L/min
等离子体矩辅助气流量	1.2 L/min
等离子体矩冷却气流量	17 L/min
离子透镜电压	7.2 V
电感耦合等离子体发射器功率	1200W
检测器模拟阶电压	-2000 V
检测器脉冲阶电压	1450 V
扫读时间	50 ms
自动透镜	On
驻留时间	150 ms
反应池四极杆交流电压	0.25

表2 NIST SRM981 测定值与证书中标示值比较

	GBW04426 校正因子	NISTSRM981 证书值	NISTSRM981 测定值
$^{204}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	0.980151	0.059042 $\pm$ 0.000037	0.05882 $\pm$ 0.00134
$^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	1.008353	0.91464 $\pm$ 0.00033	0.91390 $\pm$ 0.00576
$^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	1.017856	2.1681 $\pm$ 0.0008	2.16176 $\pm$ 0.00526

表3 NIST SRM981 精密度测定

测定次数	$^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$
1	0.91456	2.16079	0.05976
2	0.91020	2.16011	0.05882
3	0.91470	2.16101	0.05876
4	0.91265	2.16901	0.05872
5	0.91534	2.16051	0.05798
6	0.91146	2.16176	0.05746
7	0.91364	2.16211	0.05898
8	0.91050	2.16108	0.05904
9	0.91624	2.16007	0.05934
10	0.91967	2.16119	0.05931
均数	0.91390	2.16176	0.05882
SD	0.00288	0.00263	0.00067

---

RSD (%)	0.31534879	0.121527466	1.138662533
---------	------------	-------------	-------------

#### 参考文献

- [1] 王 碗,刘咸德,鲁毅强等.北京冬季大气颗粒物中铅的同位素丰度比的测定和来源研究.质谱学报,2002,23(1):21-29.
- [2] Takagi M, Yoshinaga J, Tanaka A, etc.Isotope ratio analysis of lead in blood and environmental samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. ANAL SCI, 2011, 27:29-35.
- [3]曾 静,王京宇,刘雅琼等.ICP-MS分析四城市血铅浓度及同位素指纹地区特征.光谱学与光谱分析,2011,31(11):3101-3104.
- [4]Wu J, Liu D, Xie Q, Wang J. Biological fractionation of lead isotopes in Sprague-Dawley rats lead poisoned via the respiratory tract. PLoS One. 2012;7(12):e52462.
- [5] 彭荣飞,周宏伟,黄 聪等.ICP-MS 直接测定儿童全血中铅及其同位素比值. 中国卫生检验杂志,2013,23(3 ):569-571.

## 保健食品中重金属元素测定方法的研究进展

蒙华毅

(广西壮族自治区疾病预防控制中心, 南宁 530028)

**摘要:** 保健食品是一种功能性食品, 具有调节人体功能的作用, 长期受消费者青睐, 但是大多数保健食品的重金属含量超标, 人体长期过量摄入可引起蓄积性中毒, 因此对保健食品中重金属元素进行检测十分有必要。本文对近年来国内外保健食品(胶囊、口服液、螺旋藻、灵芝孢子粉等)中铅、镉、砷、汞等重金属元素测定方法的研究进展进行了总结归纳, 测定方法主要有: 原子吸收法、原子荧光法、电感耦合等离子体发射法以及电感耦合等离子体质谱法。

**关键词:** 保健食品; 重金属; 测定方法; 研究进展

随着人们生活水平的不断提高, 越来越多的人开始注意养生保健, 保健食品因其具有食品成分, 能调节人体功能, 预防疾病, 防御机体衰弱等增强免疫的功能而广受大众的推崇。然而由于一些不法商贩的违法行为、原料、加工工艺的原因导致人们食用的这些保健食品中经常被检出高含量的重金属。人体如果长期过量摄取铅、镉、砷、铬、汞等这类有害重金属元素会引起蓄积性中毒, 损坏免疫系统, 引起神经、肝肾功能损伤, 重者会引发癌症<sup>[1]</sup>。目前保健食品的监管力度远不及药品, 市售的保健食品质量也是良莠不齐, 为此, 必须充分认识重金属对人体健康的危害, 建立准确、简便、快捷的检测方法监控保健食品中重金属含量, 从而取得更加有效的预防效果。本文对保健食品中重金属的测定方法作一综述。

目前测定保健食品中重金属的方法主要有: 原子吸收光谱法、原子荧光法、电感耦合等离子体发射法和电感耦合等离子体质谱法。

### 1. 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)基本原理是, 当光源发射的某一特征波长的光通过原子蒸气时, 即入射辐射的频率等于原子中的电子由基态跃迁到较高能态(一般情况下都是第一激发态)所需要的能量频率时, 原子中的外层电子将选择性地吸收其同种元素所发射的特征谱线, 使入射光减弱。原子吸收光谱法即利用被测元素的自由基态原子对特征辐射线的吸收变化程度进行定量分析的方法。此法的发展始于上世纪 50 年代中期, 主要用于样品中微量及痕量组分分析, 因具有高灵敏度和高选择性, 如今已成为食品、化工、农业、生物医药、环境保护、材料科学等领域重金属分析的主要仪器方法。但原子吸收法只能进行单元素的分析, 耗时多, 分析周期长, 不能达到快速检测的目的。

较早应用原子吸收光谱法检测保健食品中重金属的报道有《微波消解-氢化物发生原子吸收法测定保健食品中硒含量》<sup>[2]</sup>, 丁宗博等采用硝酸-硫酸-过氧化氢作为消解剂对样品进



行分段式微波消解, 然后利用硼氢化钠作为还原剂, 在酸性环境中将  $\text{Se(VI)}$  还原为  $\text{Se(IV)}$  再使用原子吸收法进行测定。方法的检出限为  $0.8\text{ng/mL}$ 。RSD 在  $1.7\% \sim 4.7\%$  之间。2005 年, 李萍等<sup>[3]</sup>对保健食品(胶囊)中汞测定的消解方法进行了改进, 在实验中加入五氧化二钒进行消解, 实验发现, 相比于回流消解法本法的处理效果较好, 样品消解时间明显缩短, 大大提高了工作效率, 线性范围为  $0 \sim 4.0\text{ng/mL}$ , 检出限为  $0.25\text{ng/mL}$ 。RSD 在  $0.2\% \sim 1.3\%$  之间, 回收率在  $98.8\% \sim 101.7\%$  之间, 和国标法的结果相比较无差异。

火焰原子吸收光谱法具有选择性好、精密度高、操作方便, 分析速度快等特点, 但是与石墨炉原子吸收光谱法相比其灵敏度较低。陈中芹<sup>[4]</sup>采用高压微波消解系统对保健食品(螺旋藻)进行消解后, 采用石墨炉原子吸收法测定其中的微量砷。实验通过加标回收试验来验证方法的准确度与精密度, 方法的检出限为  $0.31\text{ng/mL}$ , 回收率达  $91.9\% \sim 100.6\%$ , 相对标准偏差  $4.1\%$ , 实验证明微波消解-石墨炉原子吸收法也是测定螺旋藻中微量砷的一种比较理想的方法。王军鹏等<sup>[5]</sup>同样也采用石墨炉原子吸收光谱法测定胶囊中砷含量。实验相关系数  $r = 0.9991$ , 检出限为  $0.13\mu\text{g/L}$ , 回收率为  $93.1\% \sim 96.5\%$ , 相对标准偏差为  $1.27\% \sim 3.04\%$ 。

迟少云等<sup>[6]</sup>采用微波消解系统消化样品, 用原子吸收光谱仪测定铬与铅的含量。铬、铅的检出限分别为  $0.035\mu\text{g/L}$  和  $0.025\mu\text{g/L}$ , 回收率分别为  $97.5\%$  和  $97.3\%$ , 相对标准偏差均  $< 1.0\%$ , 精密度较好。对市售的 100 批阿胶类保健食品检测显示, 阿胶类保健食品中铬的含量为  $0.00\text{mg/kg} \sim 0.65\text{mg/kg}$ , 铅的含量为  $0.00\text{mg/kg} \sim 0.49\text{mg/kg}$ 。抽检还发现阿胶口服液类及阿胶膏类保健食品中铅的含量较高, 含量在  $0.05 \sim 0.49\text{mg/kg}$  之间, 接近中华人民共和国国家标准 GB16740-1997《保健(功能)食品通用标准》中规定的含量: 铅 ( $0.5\text{mg/kg}$ ), 其检测数据为保健食品的食用安全性提供了有利的保障。

张舟艺等<sup>[7]</sup>建立了湿法消解-石墨炉原子吸收法测定破壁灵芝孢子粉保健品中铅的分析方法。其实验对比研究了硝酸-过氧化氢消化体系与硝酸-高氯酸消化体系消解, 并比较  $1\%$  磷酸二氢铵和  $1\%$  磷酸二氢铵- $0.06\%$  硝酸镁作为基体改进剂的优劣。结果发现硝酸-过氧化氢消化体系更适合实验需要,  $1\%$  磷酸二氢铵- $0.06\%$  硝酸镁作为基体改进剂得到铅的峰形, 精密度及灵敏度更好。并且方法具有操作简单、快速简便、灵敏度和准确度高的优点, 具有较高的实用性, 为有效控制破壁灵芝孢子粉保健品中铅提供了依据, 便于推广应用。黄安军等<sup>[8]</sup>采用石墨炉-原子吸收分光光度法测定药品和保健品软胶囊壳中有害元素铬。实验选定波长  $357.9\text{nm}$ , 狭缝宽度为  $0.7\text{nm}$ , 采用氘灯作为背景校正, 实验测得方法的线性范围为  $0 \sim 50\mu\text{g/L}$ , 检出限为  $0.02\text{mg/kg}$ , 定量限为  $0.08\text{mg/kg}$ 。采用加标回收实验验证方法的准确度, 分别添加高中低 3 个质量浓度, 其平均回收率分别为  $101.4\%$ ,  $100.8\%$  和  $99.7\%$ , RSD 分别为  $1.9\%$ ,  $2.1\%$  和  $3.2\%$ 。方法简便、准确、灵敏度高, 适用于药品和保健品软胶囊壳中有害元素铬的含量测定。黄小兰等<sup>[9]</sup>提出通过微波消解法对减肥茶样品进行前处理以减少消解时间和砷的损失, 选用硝酸钼作为基体改进剂, 采用原子吸收光谱法对保健食品中的砷进行测定。实验考察了方法的干燥温度、灰化温度、原子化温度和净化温度, 最终选定灰化温度为

110°C, 灰化温度为 1100°C, 原子化温度为 2100°C, 净化温度为 2450°C, 此时样品的加标回收率达: 92.7%~103.2%。方法快速、准确并且经济。

## 2.原子荧光法

原子荧光法 (Atomic fluorescence spectrometry, AFS)的基本原理是, 基态原子(一般蒸汽状态)吸收合适的特定频率的辐射而被激发至高能态, 而后激发过程中以光辐射的形式发射出特征波长的荧光。因化学蒸气分离、非色散光学系统等特性, 因此原子荧光法是测定微量砷、锑、铋、汞、硒、碲、锗等元素最成功的分析方法之一。

砷是一种毒性很大的元素, 已查明对人的心肌、呼吸、生殖、造血免疫系统都有不同程度的损伤。常用的检验方法中, 砷斑法<sup>[10]</sup>是半定量法, 由于定量准确性的局限, 目前已很少使用, 银盐法<sup>[11-12]</sup>由于操作过程较为复杂影响检测的准确性, 所以目前也较为少用, 而氢化物发生原子荧光法具有简便、快速、灵敏度高、干扰少及线性范围宽等优点。目前, 采用原子荧光法测定保健食品中的元素主要有砷、汞、锗、锑等金属元素。

1995年陈青川等<sup>[13]</sup>较早使用原子荧光法测定口服液中锗, 通过正交设计法确定了氢化物发生原子荧光法测定锗的最佳实验条件, 方法的检出限为 2.3ng/mL, 相对标准偏差为 3.34%, 加标回收率均大于 97%, 结果理想。张遴等<sup>[10]</sup>利用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消解体系消解样品后, 采用氢化物发生-原子荧光法测定保健品中铅。在优化的操作条件下, 实验测得鹿酒等系列保健品中铅的回收率为 91.0%~108.1%, 检出限为 0.395μg/L, 相对标准偏差为 1.2%。

高丽娜等<sup>[14]</sup>详细研究了氢化物-原子荧光光谱法测定胶囊中砷和锑的各种优化条件: 包括酸介质, 还原剂的用量, 仪器的最佳工作条件及氢化物发生条件等。在最优测定条件下, 砷的线性范围为 0~80μg/L,  $r=0.9998$ , 检出限为 0.6μg/L, 回收率在 96.9%~110.7%之间, 精密度(RSD)为 9.3%; 锑的线性范围为 0~80μg/L,  $r=0.9999$ , 检出限为 0.27μg/L, 回收率在 89.2%~110.6%之间, 精密度(RSD)为 2.69%。实验使用标准物质茶叶验证方法的准确性, 结果与推荐值相吻合, 因此, 该方法可用于保健胶囊中砷和锑的检测。郑文兰等<sup>[15]</sup>利用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消解体系对保健品(南瓜籽精油)进行消解, 然后在 10%的盐酸介质中, 采用氢化物发生-原子荧光法测定保健品中的砷, 方法的检出限为 0.01ng/mL, 线性范围在 0~120 ng/mL 之间, 回收率为 89.2%~102%之间。高卫东等<sup>[16]</sup>同样采用氢化物发生原子荧光法测定保健品(片剂)中的砷。结果发现砷浓度在 0~200.0ug/L 范围内与原子荧光强度呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9995, 方法检出限为 0.0519ug/L, 回收率为 96.45%~105.86%。方法简便, 快捷, 准确, 灵敏度高。孟兆芳等<sup>[17]</sup>微波消解样品, 采用氢化物发生-荧光光谱法测定保健品中砷和汞。在试验条件下, 样品的回收率在 88%~110%之间, RSD< 5%, 方法简单易行、并且干扰少、灵敏度高、重现性好, 适用于保健食品(大麦苗粉、荞麦苗粉)中砷汞的快速分析。杨泽华等<sup>[18]</sup>采用原子荧光法对维生素 B 族片, 鱼油软胶囊和维 D 软胶囊等保健食品中的砷进行了测定。以基准物质芹菜(GBW10048)作为质控样来考察方法的

准确度，结果测定基准物质的含量为：0.3508mg/kg，在基准物质芹菜（0.39±0.08）mg/kg 含量范围内，方法准确，可靠。

### 3. 电感耦合等离子体发射法

电感耦合等离子体发射法（Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES）是一种以电感耦合等离子体作为激发光源进行发射光谱分析的方法，依据各元素的原子或离子在电感耦合等离子炬激发源的作用下变成激发态，利用激发态的原子或离子返回基态时所发射的特征光谱来测定物质中元素组成和含量。原子吸收光谱法和原子荧光法虽然灵敏度和选择性高，但是只能单个元素逐个测定，分析速度慢，效率低。为了提高工作效率，高嵘等<sup>[19]</sup>采用了可多元素同时测定、分析速度快并且线性范围宽的电感耦合等离子体发射法对保健食品中的铅、镉、砷、铬、锰等元素进行了同时在线分析，方法检出限为 Pb: 3.0μg/L; As: 3.0μg/L; Mn: 0.2μg/L; Cd: 0.2μg/L。样品的加标回收率在 82.0%~111.0% 之间。实验发现方法准确、高效，适用于保健食品的多元素分析。范柯等<sup>[20]</sup>则先对比研究了微波消解、湿法消解等几种常规消解方法后，然后选用微波消解法作为保健食品（片剂）的最佳前处理方法，并对消化的酸体系及消解罐的压力和消解时间进行了探讨优化，选定 5.0mLHNO<sub>3</sub>、2.0mLH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 2.0mL 水作为最佳消解体系，然后采用端视等离子体发射光谱法测定了保健食品（片剂）消解液中的铅镉砷等金属元素，各元素的检出限为 Pb: 7.0μg/L; As: 9.2μg/L; Cu: 4.0μg/L; Fe: 3.4μg/L; Zn: 0.6μg/L; Cd: 6.0μg/L。样品加标回收率为 91.0%~100.9%，相对标准偏差（RSD）均小于 2%。

### 4. 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法（Inductively coupled plasma mass emission spectrometry, ICP-MS）用于元素分析始于 20 世纪 80 年代，1980 年 Robert.S.Houk 等<sup>[21]</sup>发表了第一篇 ICP-MS 的文章。其原理是样品溶液由载气（氩气）引入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体中心区，在高温和惰性气体氛围中被去溶剂化、汽化解离和电离，转化成带正电荷的正离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离，根据元素质谱峰强度测定样品中相应元素的含量。与传统的无机分析技术相比，它具有更高的灵敏度、选择性和精密度，检出限更低，线性范围也更宽，干扰少，分析速度更快，所以在食品卫生、医药、环境、地质等领域均已得到广泛应用。

保健食品安全国家标准 GB16740-2014<sup>[22]</sup>中规定保健食品中重金属检测项目包含铅、镉、砷、铬、汞 5 种元素，如果按国标方法采用原子吸收法（AAS）和原子荧光法（AFS）对这 5 种元素进行检测，则要逐一元素进行测定，检测相当繁琐，耗时较长，并且干扰因素较多；使用电感耦合等离子体发射法（ICP-AES）测定这 5 种元素同样存在干扰严重的问题；为了解决检测耗时长，干扰严重的问题《中国药典》2015 年版<sup>[23]</sup>把 ICP-MS 法收录进《中国药典》中。陈彬等<sup>[24]</sup>先用硝酸-过氧化氢微波消解胶囊保健品后，采用 ICP-MS 法测定其中铬、砷、镉、汞、铅的含量。同时通过在线加入内标 <sup>72</sup>Ge、<sup>115</sup>In 和 <sup>209</sup>Bi 校正非质谱干扰。

结果发现样品中各元素线性关系良好, 相关系数在 0.9994~1.0000 之间, 其中铬的检出限为 0.010 mg/kg、砷 0.010 mg/kg、镉 0.003 mg/kg、铅 0.009 mg/kg 和汞 0.001 mg/kg; 各元素的回收率为: 铬 92.3%~103.7%, 砷 98.7%~103.9%, 镉 95.6%~100.0%, 铅 99.8%~113.5% 和汞 88.9%~120.0%; 相对标准偏差(RSD, n=6) 为 1.46~7.47%。实验结果表明电感耦合等离子体质谱法适用于胶囊中痕量铬、砷、镉、铅和汞的测定, 且具有灵敏度高、稳定性好等优点。

牟卫伟等<sup>[25]</sup>采用 ICP-MS 检测了补钙类保健食品中铅、砷、汞、镉、铬残留量。通过实验发现 5 种元素的相关系数  $r$  值均在 0.9970 以上, 方法检出限均小于 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  以下, 加标回收与质控样实验结果满意, 方法精密度与准确性也较高。张喜琦等<sup>[26]</sup>用微波消解处理样品后, 采用碰撞反应技术消除了由氩气和非金属元素引起的多原子和复合离子的干扰, 然后采用 ICP-MS 法同时测定胶囊中铅、砷、汞、镉、铬、镍 6 种重金属元素。各元素溶液浓度在 0~8.0 $\mu\text{g}/\text{L}$  区间内线性关系, 相关系数均在为 0.999 以上; 各元素不同水平加标回收率在 91.7%~99.7% 之间, 精密度在 0.56%~1.71% 之间; 该方法检出限均不高于 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。潘小红等<sup>[27]</sup>建立了电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中 28 种元素的方法。实验采用微波消解法以硝酸和过氧化氢作为消解剂对红颜胶囊、钙锌铁硒口服液和钙镁片进行消解, 通过在线加入内标消除基体干扰, 然后采用电感耦合等离子体质谱仪测定样品中的 28 种元素。方法线性关系良好, 相关系数为 0.9986-0.9997, 检出限在 5ng/kg~200ng/kg 之间, 回收率为 88.7%~110.2%。采用菠菜 (GBW10015) 作为质控样考察方法的准确度, 各元素的测定值均在标准值范围内。樊祥等<sup>[28]</sup>引入了全自动微波消解仪对鱼油、维生素片等保健食品进行消解, 然后采用电感耦合等离子体质谱仪对其中的 12 种元素进行测定。该方法操作简单, 节约了人工成本, 同时避免了人工操作带来的误差, 结果准确度高, 重现好。

## 5. 结语

随着科学技术的发展, 痕量重金属元素的分析技术不断地得到了改进和发展, 已由最初单一的原子吸收法 (AAS)、原子荧光法 (AFS)、发展到今天普遍使用的电感耦合等离子体发射法 (ICP-AES) 和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)。在这些方法中, ICP-MS 法由于具有检出限低、灵敏度高、分析速度快并可多元素同时测定等优点, 大大提高了工作效率, 所以逐渐成为当今主流的元素分析方法。但是随着人们对生活品质的追求及健康意识的增强, 人类已经不仅仅局限于了解重金属元素的含量, 如今人们更多关心的是这些重金属元素中含有毒性的化合态所占比例的大小。高效液相色谱 (HPLC) 具有超强的分离性能, 而 ICP-MS 又具有超强的选择性及超高的灵敏度, 两者联用 HPLC-ICP-MS 能十分有效地解决元素形态分析的技术难题。目前该技术已开始应用于水质中元素的形态分析<sup>[29-31]</sup>, 相信不久的将来该联用技术将会得到更为广泛的应用, 成为重金属元素检测的主要发展方向。



## 参考文献

- [1] 牛建军, 汪炳武.痕量汞分析的现状和展望[J].分析化学, 1991, 19(12):1448-1454.
- [2] 丁宗博, 于维森, 宋旭岩, 等.微波消解-氢化物发生原子吸收法测定保健食品中硒含量[J]. 职业与健康, 2000,16(7):30-31.
- [3]李萍, 杨晓峰, 曹延英. 冷原子吸收光谱法测定保健食品中汞的消解方法的改进[J]. 预防医学论坛, 2005, 11(2):203.
- [4]陈中芹.原子吸收法测定保健食品中微量的砷[J]. 辽宁化工, 2009,38(11):840-841.
- [5]王军鹏, 曹丽玲.保健食品中砷含量的石墨炉原子吸收光谱测定法[J]. 职业与健康, 2010,26(5):506-507.
- [6]迟少云, 王超, 裴林. 阿胶类保健食品中 4 种有害元素的检测与分析[J]. 中国卫生检验杂志.2015.25(23):4024-4026.
- [7]张舟艺, 徐水祥, 郑秋岚, 等. 石墨炉原子吸收法测定破壁灵芝孢子粉类保健品中的铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2015,25(18): 3048-3050.
- [8]黄安军, 蒙蒙, 闫花丽, 等. 微波消解-原子吸收分光光度法测定药品和保健品软胶囊壳中有害元素铬的含量[J]. 西北药学杂志, 2013,28(3):591-593.
- [9]黄小兰, 何旭峰, 肖琦.微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定保健食品中的总砷[J]. 食品安全导刊, 2015, 5:116-117.
- [10]孟昭宁.砷斑法快速测定饲料和矿物添加剂中的砷[J]. 畜禽业, 2004, 165(1):33.
- [11]肖志芳, 邱茂峰, 杨冰, 等.锌-硫酸系统新银盐法测定茶叶中痕量砷[J]. 现代预防医学, 1993,20(2):75-78.
- [12]郑志祥, 李凤艳, 赵天波, 等.银盐法测定牛黄解毒片(丸)中的三氧化二砷[J]. 北京石油化工学院学报, 2005,13(2):61-64.
- [13]陈青川, 杨惠芬.正交设计氢化物发生原子荧光光谱法测定保健食品中的锗[J]. 中国卫生检验杂志, 1995,5(6):333-335.
- [13]张遹, 乐爱山, 张新智, 等.氢化物发生-原子荧光法测定鹿系列保健品中铅[J]. 理化检验-化学分册, 2008,44:33-37.
- [14]高丽娜, 边疆. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定保健食品中砷和锑[J]. 中国卫生检验杂志, 2006,16(11):1333-1334.
- [15]郑文兰, 刘文娟, 刘玉兰, 等.氢化物-原子荧光光度法测保健品中的砷[J].中国卫生检验杂志, 2005,15(3):334.
- [16]高卫东, 霍永昌.微波消解-原子荧光法测定保健食品中的砷[J].当代医学, 2009,15(34):46.
- [17]孟兆芳, 范朝晖, 张玺.微波消解-原子荧光光谱法测定保健品中的砷和汞[J].现代仪器, 2006,3:29-30.
- [18]杨泽华, 殷帅.电感耦合等离子体质谱法和原子荧光法测定 3 种保健食品总砷含量对比研究[J].食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2068-2072.
- [19]高 嵘, 迂 君, 栾 燕, 等. 微波消解 ICP-AES 法测定保健食品中的微量元素[J]. 沈阳医学院, 2002,4(3):171-172.

- [20]范柯,王鲜俊.微波消解-端视等离子体发射光谱法测定保健食品中的微量金属元素[J].中国卫生检验杂志,2001,11(4):411-412.
- [21]Robert S. Houk, Velmer A. Fassel, Gerald D. Fleisch, et al. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements[J]. Analytical Chemistry, Vol.52 Iss. 14, (1980) p.2283-2289.
- [22]中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB16740-2014 食品安全国家标准[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [23]国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015.
- [24]陈彬,杨蕾,何广新,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中铬、砷、镉、铅和汞[J].中国卫生检验杂志,2013,23(15):3043-3046.
- [25]牟卫伟,刘艳.ICP-MS测定补钙类保健食品中的多种重金属元素残留[J].中国生化药物杂志,2016,36(5):207-208.
- [26]张喜琦,董瑞,陈晓媛.等离子体质谱法同时测定保健食品中多种重金属元素残留[J].药学研究,2015,34(2):84-86.
- [27]潘小红,林海.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中28种元素[J].中国卫生检验杂志,2016,26(15):2136-2139.
- [28]樊祥,曹晨,张润何,等.全自动微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中12种常量、微量元素[J].分析试验室,2018,37(2):157-162.
- [29]苏宇亮.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术在水质分析中的应用[J].理化检验-化学分册,2009,45(5):617-620.
- [30]Ronkart SN,Laurent V, Carbonnelle P,et al.Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAAv, DMAAv and As Bet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS[J].Chemosphere,2007,66:738-745.
- [31]干宁,李榕生,李天华,等.HPLC分离-氢化物发生-动态反应池-ICP/MS联用分析废水中砷形态[J].环境科学学报,2009,29(11):2378-2384.

## 紫菜中 16 种稀土元素的质谱分析

蒙华毅<sup>1\*</sup>, 凌悦菲<sup>2</sup>

(1 广西壮族自治区疾病预防控制中心, 广西 南宁 530028;

2 陕西国防工业职业技术学院 化学工程学院, 陕西 西安 710302)

**摘要:** 建立电感耦合等离子体质谱仪测定紫菜中 16 种稀土元素含量的方法, 并对紫菜中稀土元素的蓄积水平进行分析。以 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为消解体系对紫菜进行密闭高压消解, 16 种稀土元素的方法检出限在 0.005~0.72mg/kg 之间, 紫菜中稀土元素的含量范围为: 2.12~6.0mg/kg, 平均值为: 4.56mg/kg。其中钇含量最高, 其范围为: 0.73~1.88mg/kg, 镱的含量最低, 其含量为: 0.01mg/kg。方法用于国家一级有证标准物质(紫菜 GBW10023)的测定, 测定值与标示值一致。实验结果表明, 试验方法具有高灵敏度, 低检出限和准确度高优点, 能满足批量测定紫菜中 16 种稀土元素含量的要求。

**关键词:** 高压密闭消解; 电感耦合等离子体质谱法; 紫菜; 稀土元素

## Content Determination of 16 Rare Earth Elements in Porphyra by ICP-MS

MENG Hua-yi<sup>1\*</sup>, LING Yue-fei<sup>2</sup>

(1 college of chemical engineering, Shaanxi institute of technology, Xi'an 710302;

2 Guangxi Center for Disease Prevention and Control, Nanning 530028)

**Abstract:** To established the method for the analysis of rare earth elements in Porphyra by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and to analyze the accumulation level of rare earth elements in Porphyra. Porphyra were digested by sealed high pressure digestion with HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and determined by ICP-MS, the detection limits were in the range of 0.005~0.72mg/kg, 16 rare earth elements concentrations in Porphyra ranged from 2.12 to 6.0 mg/kg, with arithmetic geometric means of 4.56mg/kg. and the concentrations of yttrium(Y) is highest(0.73~1.88mg/kg), the concentrations of lutecium(Lu) is least(0.01mg/kg). and this method was applied to the determination of reference samples (GBW10023) with satisfactory results. The results show that the proposed method which has high sensitivity, low limits, high accuracy and else, which is suitable for rapid determination of rare earth elements in porphyra.

**Key words:** Sealed high pressure digestion; Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); Porphyra ;



## Rare earth elements

紫菜是一种生长在浅海岩石上的红藻类植物，富含蛋白质和碘、磷、钙等微量元素，且其含量居蔬菜之首，供食用，它可提供人体所必需的许多氨基酸及微量元素，改善人体机能；作为药用，具有化痰软坚、清热利水，补肾养心的功效<sup>[1]</sup>。现代药理研究表明<sup>[2-3]</sup>，紫菜所含的多糖可明显增强细胞免疫和体液免疫功能，促进淋巴细胞转化，提高机体免疫力，此外，紫菜的有效成分对艾氏癌的抑制率达 53.2%，有助于脑肿瘤、乳腺癌、甲状腺癌等肿瘤的防治，因此素有“营养宝库”的美誉。

近年来对紫菜重金属元素的研究较多<sup>[4-6]</sup>，但是稀土元素的分析方法却很少见有报道。邵文军<sup>[7]</sup>曾使用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定紫菜中的 15 种稀土元素，但是其前处理设备昂贵，方法不适合大批量样品的分析，而且其并未对稀土元素的干扰进行深入的研究，导致部分稀土元素结果偏高。实验采用密闭高压消解方法对紫菜样品进行处理，前处理设备价格低廉，消解效果理想，空白值低，并且一次可进行大批量样品的分析；然后在测定过程中采用碰撞反应池技术消除稀土测定的质谱干扰，结果更为准确、可靠。实验对 10 份紫菜中的 16 种稀土元素（钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)和镱(Lu)）含量进行测定，以期从元素层面评价我国沿海地区紫菜的安全性，为研究稀土元素在紫菜中的含量与食疗保健功效的关系提供有用数据，同时为进一步研究海洋环境问题提供必要的依据。

### 1 仪器与材料

电感耦合等离子体质谱仪（带 DRC 反应池技术，反应气： $\text{NH}_3$ ，美国 PerkinElmer 公司，型号：Nexion 300D）；密闭高压消解罐（南京瑞尼克科技公司）。稀土元素混合标准溶液（ $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ，内含钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)和镱(Lu)等 16 种元素，国家标准物质中心）；铈溶液： $1000.0 \text{ mg L}^{-1}$ （国家标准物质中心）；硝酸（优级纯，德国 Merck 公司）；过氧化氢（优级纯，国药集团）；国家一级有证标准物质紫菜(GBW10023)。试验用水均为 Milli-Q 超纯水。紫菜样品：采自福建各大超市。

### 2 方法与结果分析

#### 2.1 仪器工作参数

使用电感耦合等离子体质谱仪进行元素分析，其准确度、灵敏度以及检出限主要受射频功率，采样深度，雾化器流量等参数的影响。为了使仪器的性能达到最优化（响应值高、工作稳定性好），实验采用  $1.0 \mu\text{g/L}$  的  $^7\text{Li}$ ,  $^9\text{Be}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{238}\text{U}$  混合标准液对仪器条件进行最优化，各项参数如下：射频功率：1100W；采样深度：2.5mm；雾化器流量：1.06L/min；等离子体气流量：15L/min；辅助气流量：1.2L/min；氦气流量：5.0 mL/min；雾室温度：2℃；分析室真空度  $8.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。

## 2.2 前处理设备清洗、样品预处理及测定方法

往空聚四氟乙烯消解内罐加入 8.0mL 硝酸和 2.0mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，拧紧不锈钢外罐，将罐体放入恒温干燥箱中加热消解(100℃恒温加热 2h，140℃恒温加热 2h，170℃恒温加热 3h)，消解完毕后，自然放冷至室温，置消解罐于电热板中赶酸（150℃），趁热纯净水洗净备用。

称取一定量的样品于 100mL 聚四氟乙烯内罐中，加入 8.0mL 硝酸和 2.0mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，拧紧不锈钢外罐，将罐体放入恒温干燥箱中加热消解(100℃恒温加热 2h，140℃恒温加热 2h，170℃恒温加热 3h)，消解完毕后，自然放冷至室温。打开消解罐，用少量水冲洗上盖内壁，合并至罐中。置消解罐于电热板中赶酸（150℃），待溶液剩约 1.0mL 时转移至 25mL 塑料容量瓶中，用水定容至刻度。在最优化实验条件下，以硝酸（5+95）溶液为介质，配制 0, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0μg/L 系列混合稀土元素标准溶液，在线加入内标溶液，建立标准曲线并测定紫菜中稀土元素含量，同时做空白试验和质控样。

## 2.3 实验干扰的消除

使用电感耦合等离子体质谱仪测定紫菜中的稀土元素，其质谱干扰主要为同量异位素、多原子的干扰，其中多原子离子干扰最为严重（如表 1 所示），所以试验通过采用最优化仪器条件（降低氧化物和双电荷的产生）和碰撞反应池（反应气：He，He 与同量异位素、多原子发生有效碰撞后使其势能发生变化而被清除）等方法来消除。同时试验通过在线加入 <sup>103</sup>Rh 内标溶液监测待测元素的信号变动情况，采用内标法进行定量，有效地克服了仪器的漂移，保证了测量的准确性。

表 1 潜在的干扰

Tab.1 Potential Interferences

分析物	质量数 (amu)	潜在干扰物质	分析物	质量数 (amu)	潜在干扰物质
Sc	44.9559	BO <sub>2</sub> ,CaH, SiO, CO <sub>2</sub> ,AlO,Zr <sup>++</sup> ,	Gd	157.924	Dy,PrO,NdO,CeO
Y	88.9054		Tb	158.925	NdO, PrO
La	138.906		Dy	163.929	Er, NdO,SmO
Ce	139.905		Ho	164.93	SmO
Pr	140.907		Er	165.93	SmO, NdO
Nd	141.908	Ce	Tm	168.934	EuO
Sm	151.92	Gd,CeO,BaO	Yb	173.939	Hf,GdO,DyO
Eu	152.929	BaO	Lu	174.941	GdO,TbO

## 2.4 方法检出限及准确性试验

按“2.1”的实验条件测定 11 份样品空白消解溶液，各元素的相关系数均大于 0.9999，方法的检出限以称样量 0.5g，定容体积 25mL 计算，各元素的检测限分别为：钪(Sc): 0.72 mg/kg; 钇(Y): 0.035mg/kg; 镧(La): 0.030mg/kg; 铈(Ce): 0.035mg/kg; 镨(Pr): 0.015mg/kg; 钕(Nd): 0.06mg/kg; 钐(Sm): 0.02mg/kg; 铕(Eu): 0.01mg/kg; 钆(Gd): 0.045mg/kg; 铽(Tb): 0.01mg/kg; 镝(Dy): 0.015mg/kg; 铥(Ho): 0.005mg/kg; 铒(Er): 0.015mg/kg; 铥(Tm): 0.01mg/kg;

镱(Yb): 0.01mg/kg 和镥(Lu): 0.01mg/kg。

称取国家一级有证标准物质紫菜(GBW10023)适量按“2.2”进行处理后在“2.4”条件下进行测定(n=6), 结果见表 2, 各元素的测定值与证书标示值基本一致, 表明方法具有较好的准确性和较高的精密度。

表 2 紫菜标准物质(GBW10023)的测定结果

Tab.2 Determination results of certified reference materials (GBW10023)

元素	单位	紫菜标准值	实验测定值
Sc	ng/g	(0.49)	0.51
Y	μg/g	6.6±1.3	6.8
La	μg/g	3.4±0.3	3.5
Ce	μg/g	4.7±0.2	4.5
Pr	ng/g	800±42	816
Nd	μg/g	3.1±0.2	2.9
Sm	ng/g	81±33	91
Eu	ng/g	126±10	132
Gd	ng/g	760±75	772
Tb	ng/g	110±10	105
Dy	ng/g	654±66	624
Ho	ng/g	126±22	138
Er	ng/g	312±30	317
Tm	ng/g	43±8	38
Yb	ng/g	253±35	266
Lu	μg/g	38±3	38

## 2.5 样品测定

取各样品适量, 按照试验方法进行消解处理后上机测定各消解液稀土元素的含量, 结果如表 3 所示。

表 3 样品的测定结果

Tab.3 Determination results of samples

元素	测定值 w/(mg/kg)									
	紫菜	紫菜	紫菜	紫菜	紫菜	紫菜	紫菜	紫菜	紫菜	紫菜
Sc	0.32	0.08	0.16	0.28	0.14	0.16	0.11	0.17	0.38	0.08
Y	1.28	1.70	1.78	1.88	1.73	1.54	1.42	1.81	1.36	0.73
La	0.68	0.26	0.34	0.55	0.38	0.88	0.52	0.44	0.79	0.24
Ce	1.27	0.34	0.52	0.96	0.59	1.11	0.62	0.79	1.61	0.43
Pr	0.16	0.07	0.09	0.12	0.09	0.21	0.12	0.12	0.19	0.06
Nd	0.75	0.33	0.42	0.59	0.44	0.85	0.55	0.54	0.80	0.24
Sm	0.16	0.11	0.13	0.16	0.13	0.19	0.13	0.14	0.19	0.06
Eu	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.01
Gd	0.20	0.19	0.20	0.26	0.23	0.32	0.26	0.32	0.22	0.09
Tb	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.18	0.14	0.19	0.03	0.01

Dy	0.17	0.16	0.17	0.22	0.19	0.18	0.14	0.19	0.18	0.08
Ho	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.01
Er	0.09	0.08	0.08	0.10	0.08	0.10	0.07	0.10	0.09	0.02
Tm	0.013	0.011	0.012	0.014	0.012	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Yb	0.08	0.06	0.07	0.08	0.07	0.06	0.05	0.07	0.07	0.04
Lu	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

### 3 紫菜中稀土元素含量分析

民以食为天，食以安为先。食品安全是一个永恒的话题。我国是稀土矿藏大国，随着现代工农业的发展及人类活动的加剧，稀土元素正广泛进入环境，并通过食物链进入人体，所以对食物进行稀土元素的安全性评价也是十分必要的。稀土元素在土壤及植株中广泛存在，植物体内的稀土元素含量受多种因素影响，如生长环境、气候条件，以及植物的种类等。不同种类的植物对稀土元素的富集能力也是有差异的<sup>[8]</sup>。前人曾有研究表明，低剂量的稀土元素可以联合对植物体内的部分生理反应有促进作用<sup>[9]</sup>，但是过量的稀土元素对人体的内脏形成一定的伤害，如过量的镨、钕痕量元素 (>2.0mg/kg) 就会使人体的肝脏及肺产生病变<sup>[10]</sup>。试验对福建地区生长的紫菜的稀土元素进行检测，所采集的 10 份紫菜样品各稀土元素的含量如表 4 所示，由表 4 可以看出，紫菜中稀土元素的含量范围为 2.12~6.0mg/kg，平均值为 4.56mg/kg。紫菜中各元素含量大小及所占比例为：钇/Y(33.40%)>铈/Ce(18.07%)>钕/Nd(12.08%)>镧/La(11.14%)>钆/Gd(5.02%)>钪/Sc(4.12%)>镝/Dy(3.68%)>钐/Sm(3.07%)>镨/Pr(2.70%)>铒/Er(1.78%)>铽/Tb(1.56%)>镱/Yb(1.42%)>铕/Eu(0.81%)>铥/Ho(0.68%)>铥/Tm(0.25%)>镱/Lu(0.22%)。说明福建沿海地区紫菜中稀土元素的分布为重稀土（钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、钇(Y)和钪(Sc)）略高于轻稀土元素（镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)），轻稀土元素以铈(Ce)的含量最高，钕(Nd)和镧(La)次之，而重稀土中以钇(Y)含量最高，钆(Gd)和钪(Sc)次之。这些数据一定程度上代表了该地区紫菜稀土元素含量的一个平均水平，可作为该地区紫菜稀土元素本底含量的参考，为日后研究海洋环境变化提供依据，所以从元素的层面对其营养价值进行评价是非常有必要的。

### 4 结论

紫菜中富含人体所必需的各种氨基酸和无机盐，素有“营养宝库”的美誉，现代药理研究表明，紫菜所含的多糖可明显改善人体机能，对脑肿瘤、乳腺癌、甲状腺癌等肿瘤有一定的防治作用，紫菜的品质与消费者的身体健康息息相关，因此对紫菜中稀土元素的含量进行分析十分有必要。试验使用的密闭高压消解法具有试剂用量少，空白值低，操作安全，可大批量处理样品等优点，采用的电感耦合等离子体质谱仪是现今最前沿的元素分析仪器，具有检出限低、精密度高，并且可同时多元素同时测定等优点，目前在许多领域均有应用<sup>[11-13]</sup>。本试验所分析的样品均采自同一地区、同一时间段，很大程度上代表了该地区紫菜中稀土元素的含量水平，具有较强的可比性和参考价值。

## 参考文献

- [1] 陈人弼.坛紫菜主要营养成分的分析[J].台湾海峡, 1999, 18(4):465-468.
- [2] 高步清, 单保思.条斑紫菜生物学作用的研究进展[J]. 现代中西医结合杂志, 2004, 13(12):1661-1662.
- [3] 肖美添, 杨军玲, 林海英, 等.紫菜多糖的提取及抗流感病毒活性研究[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2003, 31:631-635.
- [4] 黄志伟, 黎中良, 韦庆敏. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定紫菜中八种微量元素[J]. 广东微量元素科学, 2007, 14(1):40-44.
- [5] 姚浔平, 王立, 蒋丽, 等. 宁波市紫菜中 11 种重金属含量分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(13):2803-2804.
- [6] 陈岩, 赵晓丽, 杨慧, 等. 湿法消解 ICP-MS 法测定紫菜和海带中 15 种元素[J]. 分析试验室, 2015, 34(7):803-806.
- [7] 邵文军. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定紫菜、螺旋藻中的稀土元素[J]. 饮料工业, 2009,14(4): 44-46.
- [8] 冉登培.贵州地区茶叶微量元素分析及稀土影响因素探究[D].重庆: 西南大学, 2014.
- [9] 王兴进, 陈巧, 林丽容, 等.闽东茶区茶叶稀土残留量分析[J]. 亚热带农业研究, 2013,9(2): 115-118.
- [10] 陈祖义, 朱旭东.稀土元素的肝脏蓄积性及毒性危害[J]. 家畜生态学报, 2009,30(4):98-102.
- [11] 蒙华毅, 吴祖军, 梁书怀, 等. 动态反应池-电感耦合等离子体质谱法同时测定动物肝脏中 16 种稀土元素[J]. 分析试验室, 2014, 33(5): 1467-1470.
- [12] 田佩瑶, 柳玉红, 王平, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中 15 种稀土元素[J]. 卫生研究, 2009,38(6):747-749.
- [13] 白金锋, 张勤, 孙晓玲, 等.高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中铀钍和稀土元素[J].岩矿测试, 2011, 30(1):17-22.<sup>1</sup>

## 电感耦合等离子体质谱测定包装硬质糖果中铅、砷、铝、铬、镉含量

黄露

(德阳市食品药品安全检验检测中心, 四川德阳 618000)

**摘要:** 采用电感耦合等离子体质谱测定 5 种不同的包装硬质糖果中金属元素铅、砷、铝、铬、镉含量, 线性范围: 0~50 ng/mL; 相关系数: 0.9957~0.9999; 仪器检出限: 0.001492~0.08902 ng/mL; 回收率: 82.4%~110.5%; 相对标准偏差: 0.9%~9.7%。方法准确度高、灵敏度好、可同时测定多种元素, 可用于包装硬质糖果中铅、砷、铝、铬、镉元素的检测。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱; 包装硬质糖果; 铅; 砷; 铝; 铬; 镉

## Determination of Lead, Arsenic, Aluminum, Chromium and Cadmium in packaged hard candy by inductively coupled plasma mass spectrometry

HUANG Lu

(Deyang Food and Drug Safety Testing Center, Deyang 618000, Sichuan, China)

**Abstract:** Determination of lead, arsenic, aluminum, chromium and cadmium in five packaged hard candies by inductively coupled plasma mass spectrometry. Linear range: 0-50 ng/mL; Correlation coefficient: 0.9957-0.9999; Instrument detection limit: 0.001492-0.08902 ng/mL; Recovery rate: 82.4 %-110.5 %; Relative standard deviation: 0.9 %-9.7 %. The method has high accuracy, Good sensitivity, Can be measured at the same time a variety of elements, Can be used for packaging hard candy in the lead, arsenic, aluminum, chromium, cadmium detection.

**Keywords:** Inductively coupled plasma mass spectrometry; Pack hard candies; Lead; Arsenic; Aluminum; Chromium; Cadmium

随着人们生活水平的提高, 食品安全问题已经成为全社会共同关注的问题<sup>[1]</sup>, 近年来“镉大米”、“铬胶囊”等重金属污染事件频发, 也引起人们对食品中重金属超标的关注。食品中有毒重金属元素主要来源于污染的土壤、水质以及生产加工过程, 并通过食物链富集到人体中<sup>[2]</sup>。食品中重金属元素的含量在人体内蓄积到一定程度, 会对人体健康构成威胁<sup>[3]</sup>, 铅会对人体中枢神经系统、造血系统等造成危害<sup>[4]</sup>, 食品中铅含量超标会影响儿童智力及生长



发育。砷在自然界分布很广<sup>[5]</sup>，砷和砷化合物一般通过水、大气和食物等途径进入人体，破坏细胞的氧化还原能力，影响机体正常代谢作用，造成组织损伤及机体障碍。铝主要来源于粉条以及膨化食品中，以及部分盛放食品的金属容器中铝析出，长期摄入过多的铝，可蓄积并有慢性毒性<sup>[6]</sup>，可干扰大脑记忆功能<sup>[7]</sup>，而且还会使人过早衰老，铝还可抑制磷的吸收，导致骨质疏松、骨折等。铬主要来源于污染的土壤和水质，部分来源于食品包装中，铬对皮肤、黏膜、消化道有明显的局部刺激和腐蚀作用<sup>[8]</sup>，可引起口角糜烂、溃疡、恶心、呕吐等病变<sup>[9]</sup>。镉通过污染的水体，再通过农业灌溉进入食物，最典型的是水稻，造成大米中镉超标，人长期食用镉超标的大米，镉会在人体中积累导致组织损伤，内分泌紊乱<sup>[10]</sup>，造成肾功能损伤<sup>[11]</sup>，破坏骨骼、致使骨痛、骨质软化等。

国标 GB 2762-2012<sup>[12]</sup>对食品中污染物铅、砷、铝、铬、镉等有害金属元素有明确的限量标准，因此对食品中重金属元素的检测十分重要。本文采用电感耦合等离子体质谱对 5 种不同的包装硬质糖果中铅、砷、铝、铬、镉含量进行测定分析，具有检出限低<sup>[13]</sup>，干扰少<sup>[14]</sup>，方法简单，线性范围宽<sup>[15]</sup>，可同时测定多种金属元素<sup>[16]</sup>等优点。

## 1 仪器与方法

### 1.1 仪器设备

多功能破壁料理机 (HLS-1053 海力士)

电子天平 (FA2004B METTLER-TOLEDO)

微波消解仪 (MARS XPRESS CEM)

赶酸器 (BHW-09C 博通)

电感耦合等离子体质谱 (NexION 300X 美国 PerkinElmer 公司)

### 1.2 试剂与标准物质

试验中所用的消解管、量取定容等器具均需以 50% 的硝酸溶液浸泡 24 h 以上，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗干净待用。

#### 1.2.1 试剂

硝酸 (ACS, made in EU)

调谐液 (美国 PerkinElmer 公司)

#### 1.2.2 标准物质

铅、砷、铝、铬、镉等混合元素标准溶液，10  $\mu\text{g/mL}$ ，来源于 PerkinElmer 公司。

Ge、Sc、In、Bi 内标，1000  $\mu\text{g/mL}$ ，来源于 PerkinElmer 公司。

### 1.3 供试品溶液的制备

将糖果样品去掉外包装，取可食用部分，粉碎混匀。称取混匀的样品 0.3-0.4 g (精确到 0.0001 g)，置消解管中，加硝酸 8 mL，盖好内盖，并拧紧外盖，放入微波消解仪中，按照设定好的微波消解程序(见表 1)进行样品消解。微波消解完全后仪器显示冷却温度为 90℃ 时，可将消解管取出放至室温，于通风厨内拧开外盖，赶酸器中 140℃ 挥酸至 0.5~1 mL，



放至室温，用去离子水少量多次冲洗消解管内壁，并将洗液转入 50 mL 聚乙烯容量瓶，用去离子水定容至刻度，摇匀，待上机分析，同时做试剂空白。

表 1 消解程序

Table1 digestion program

步骤	功率/ W	升温时间/ min	温度/ °C	保持时间/ min
1	1600	6	120	2
2	1600	5	150	2
3	1600	5	180	20

## 1.4 铅、砷、铝、铬、镉标准曲线

### 1.4.1 标准系列

精密量取 10  $\mu\text{g/mL}$  的金属元素混合标液 1 mL 于 100 mL 聚乙烯容量瓶中，用 2% 的硝酸溶液定容至刻度，摇匀，配成浓度为 100  $\text{ng/mL}$  的金属元素混合中间储备液。再分别精密量取 100  $\text{ng/mL}$  的金属元素混合中间储备液 0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.5、5.0 mL 至 10 mL 聚乙烯容量瓶中，用 2% 的硝酸溶液定容至刻度，摇匀，制成铅、砷、铝、铬、镉混合标准系列溶液（浓度分别为 0、1、2、4、6、8、10、25、50  $\text{ng/mL}$ ）进行测定，以 CPS 为纵坐标，浓度为横坐标绘制标准曲线。

### 1.4.2 内标使用液

精密量取 1000  $\mu\text{g/mL}$  的混合内标物质储备液 1 mL 至 10 mL 聚乙烯容量瓶中，用去离子水稀释并定容，制备成内标物质中间储备液 100  $\mu\text{g/mL}$ ，再精密量取 1 mL 内标物质中间储备液至 500 mL 聚乙烯容量瓶中，用去离子水稀释并定容，制备成内标物质浓度为 200  $\text{ng/mL}$  的内标使用液。

## 1.5 仪器参数

峰型：三个点；调谐模式：He；重复次数：3 次；内标物质：Ge、Sc、In、Bi；射频功率：1550 W；载气流量：0.8 L/min；辅助气流量：0.8 L/min；等离子体气流量：12 L/min。

## 1.6 样品测定

仪器自动吸入内标溶液（200  $\text{ng/mL}$ ），测得样液中 CPS，代入标准曲线，可得样液中铅、砷、铝、铬、镉含量，再扣除样品空白，即得样品中实际铅、砷、铝、铬、镉含量。

## 2 结果分析

### 2.1 线性范围及检出限

标准曲线： $^{208}\text{Pb}$  以 Bi 为内标， $^{75}\text{As}$  以 Ge 为内标， $^{27}\text{Al}$  以 Sc 为内标， $^{53}\text{Cr}$  以 Sc 为内标， $^{111}\text{Cd}$  以 In 为内标，测定整个过程内标溶液取样吸管一直插在内标溶液中，依次测定标线系列各点，由低浓度到高浓度测定。5 种待测元素线性较好，线性范围：0~50 $\text{ng/mL}$ ，相关系数：0.9957~0.9999。

将试剂空白连续进样 10 针，以 3 倍标准偏差对应的浓度即为各元素的仪器检出限。线性

范围及检出限见表 2。

表 2 线性范围及检出限

Table2 linear range and detection limit

元素	线性范围 ng/mL	线性方程	相关系数	仪器检出限 ng/mL
<sup>208</sup> Pb	0~50	Y=17400.4676X+283.6600	0.9987	0.0111
<sup>75</sup> As	0~50	Y=1084.1498X+3.3367	0.9997	0.01599
<sup>27</sup> Al	0~50	Y=165.1392X+106.7867	0.9957	0.08902
<sup>53</sup> Cr	0~50	Y=12669.0001X+96.7733	0.9998	0.001492
<sup>111</sup> Cd	0~50	Y=1936.8516X	0.9999	0.03843

## 2.2 样品结果

每种糖果样品取两份平行样,进行消解处理,作为供试品溶液。仪器自动吸入内标溶液(200 ng/mL),测得样液中 CPS,代入标准曲线,可得样液中铅、砷、铝、铬、镉含量,再扣除样品空白,即得样品中铅、砷、铝、铬、镉含量,计算平行样品中铅、砷、铝、铬、镉含量均值,作为糖果样品中各元素的实际测定结果。样品结果见表 3。

表 3 样品结果

Table3 sample results

样品	<sup>208</sup> Pb mg/kg	<sup>75</sup> As mg/kg	<sup>27</sup> Al mg/kg	<sup>53</sup> Cr mg/kg	<sup>111</sup> Cd mg/kg
棒棒糖	0.0271	—	0.1499	0.0328	0.0008
传统椰子糖	—	0.0002	—	0.0107	—
花生牛轧糖	—	0.0037	1.1131	0.0284	0.0111
水果糖	—	0.0014	—	0.0402	—
薄荷棍	0.0521	0.0040	—	0.1565	—

## 2.3 加标回收

选粉碎混匀的薄荷棍糖果样品,分别加入 5、10、20 ng/mL 的混合标准溶液,在这三个浓度分别做 2 个平行样,测定其样品本底值,以及加标后样品中各待测元素的含量,并计算加标回收率,加标回收率结果在 82.4%~110.5%之间,相对标准偏差为 0.9%~9.7%,测定结果见表 4。

表 4 加标回收

Table4 spike recovery

编号	金属类型	本底值 ng/mL	加标量 ng/mL	加标样品测定值 ng/mL	回收率 %	相对标准偏差 %
1	<sup>208</sup> Pb	0.454	5	5.188	94.7	0.9
2			10	9.305	88.5	1.3
3			20	16.924	82.4	1.6
4	<sup>75</sup> As	0.035	5	5.023	99.8	3.3
5			10	10.79	107.6	4.2
6			20	21.698	108.3	1.9

7	<sup>27</sup> Al		5	5.289	105.8	3.8
8		0	10	10.125	101.3	9.7
9			20	21.367	106.8	3.2
10	<sup>53</sup> Cr		5	6.681	106.3	2.4
11		1.364	10	12.409	110.5	1.2
12			20	18.658	86.5	1.2
13	<sup>111</sup> Cd		5	5.392	107.8	0.6
14		0	10	9.581	95.8	2.1
15			20	16.778	83.9	5.6

### 3 结论

本文采用电感耦合等离子体质谱测定 5 种不同的包装硬质糖果中铅、砷、铝、铬、镉含量，使用微波消解进行样品前处理，缩短了样品处理时间、减少了试剂使用量，可批量进行样品前处理。使用电感耦合等离子体质谱测定糖果样品时选择合适的线性范围、对应的内标元素进行分析，经过方法验证，该方法测定糖果中铅、砷、铝、铬、镉元素的检出限、加标回收率、相对标准偏差均能满足检测要求。该方法测定时间短、准确度高、灵敏度好、可同时测定多种元素，适用于包装硬质糖果中铅、砷、铝、铬、镉元素的检测。

### 参考文献

- [1]胡加文, 吴茵期, 蒋小良.不同消化方法-石墨炉原子吸收法测定大米中镉的比较[J].包装与食品机械, 2014, 32 (1) : 69-72.
- [2]黄春丽.重金属对食品的污染及其危害[J].职业与健康, 2015-8, 30 (15) : 2195-2197.
- [3]帅瑾, 巩卫东, 刘胜男.原子吸收光谱法测定食品中重金属元素的研究进展[J].粮油加工, 2014, (10) : 62-67.
- [4]郜振彦, 颜崇准, 古桂雄.铅对儿童健康的影响[J].中国儿童健康杂志, 2013-10, 21 (10) : 1058-1060.
- [5]李伟, 李冰, 环境砷暴露对机体损伤的研究进展[J].环境与健康杂志, 2016, 33 (9) : 836-841.
- [6]马艳, 张书培.面制品中痕量铝的快速高灵敏光电化学检测方法的建立[J].福建分析测试, 2016, 25 (1) : 18-23.
- [7]勾洵.铝对小鼠学习记忆功能影响的研究[J].食品与发酵科技, 2014, 50 (5) : 229-230.
- [8]洪全, 李慧.食品污染物中铬的测定结果分析[J].中国健康营养, 2014-5, (下) : 2971-2972.
- [9]骆和东, 吴雨然, 姜艳芳.我国食品中铬污染现状及健康风险[J].中国食品卫生杂志, 2015, (6) : 717-711.
- [10]李占红, 修其华, 韩秀枝.微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定大米中镉的含量[J].食品研究与开发, 2013-9, 34 (17) : 108-109.
- [11]胡玮, 杨刚.襄阳市部分食品镉污染状况及膳食暴露评估[J].公共卫生与预防医学, 2015, 26 (3) : 95-97.
- [12]中华人民共和国卫生部.GB 2762-2012 食品安全国家标准食品污染物限量标准[S]. 2012.

- [13]魏清才.微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定样品中 Cr、As、Se、Cd、Cu、Zn、Pb 元素[J].  
福建地质, 2014, 33 (2) : 154-158.
- [14]李金英, 石磊, 鲁盛会, 等.电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 及其联用技术研究进展[J].中国无机  
分析化学, 2012-6, 2 (2) : 1-5.
- [15]解楠, 葛宇, 徐红斌, 等.微波消解-电感耦合等离子体质谱测定香辛料中铅砷镉铬铜锰锌和镍[J].  
食品科学, 2011, 31 (2) : 192-197.
- [16]孙耀帆, 李群, 江志刚, 等.电感耦合等离子体质谱法测定花生中 34 种元素[J].分析实验室, 2012,  
31 (6) : 108-112.



欲了解更多信息，  
请扫描二维码关注我们  
的微信公众账号

**珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司**

地址：上海 张江高科技园区 张衡路 1670 号

邮编：201203

电话：021-60645888

传真：021-60645999

官网：[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)

客服电话：800 820 5046 (座机) 400 820 5046 (手机)



要获取我们全球办公室的完整列表，请访问 [www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)