

文章编号: 0254 - 5357(2009)05 - 0435 - 04

空气滤膜采集大气浮尘样品中多元素的测定

陈 波, 冯永明, 刘洪青
(安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001)

摘要: 用氢氟酸 - 盐酸 - 硝酸 - 高氯酸体系对空气滤膜上附着的浮尘样品进行分解, 电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法同时测定溶液中 15 个主量和微量元素铁、铜、锌、镍、镉、铈、锂、锰、铬、钼、钴、铅、钍、铀。将国家一级标准物质模拟浮尘样品加入空白滤膜进行测定, 结果与标准值相符。各元素 4 次测定结果的相对标准偏差(RSD)小于 5%。

关键词: 空气滤膜; 电感耦合等离子体发射光谱法; 电感耦合等离子体质谱法; 酸溶; 主量和微量元素; 国家标准物质; 大气浮尘

中图分类号: O657.31; O657.63; X513 文献标识码: B

Determination of Multi-elements in Airborne Dust with Air Filtration Membrane Sampling

CHEN Bo, FENG Yong-ming, LIU Hong-qing
(Anhui Research Institute of Geological Experiment, Hefei 230001, China)

Abstract: Airborne dust sample was collected with air filtration membrane and then dissolved with mixed acid of HF-HCl-HNO₃-HClO₄. 15 elements including Fe, Cu, Zn, Ni, La, Ce, Li, Mn, Cr, Cd, Co, Pb, Th, Tl, and U in the sample solution were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The National Standard Reference Materials, simulated as airborne dust, were collected with air filtration membrane and analyzed by ICP-AES and ICP-MS. The results were in agreement with the certified values with precision of less than 5% RSD ($n = 4$) for all these elements.

Key words: air filter membrane; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; inductively coupled plasma-mass spectrometry; acid digestion; major and trace elements; National Standard Reference Materials; airborne dust

城市中的大气污染尤其是悬浮颗粒物污染对人们的身体健康构成了极大的危害。日本科学家最近公布的一项研究结果显示, 当出血性中风患者所在的周围环境中出现高浓度悬浮颗粒物时, 其死亡的可能性就会增大。直径 $\leq 10\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物称为可吸入颗粒物(PM₁₀), 它被吸入人体后会累积在呼吸系统中, 引发许多疾病, 可侵害呼吸系统, 诱

发哮喘病。直径 $\leq 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物称为细颗粒物^[1-5], 也称可入肺颗粒物, 它可能引发心脏病、肺病、呼吸道疾病, 降低肺功能等。面对大量的这类空气滤膜样品, 如何采取一种简便快捷又满足要求的检测方法是测试工作必需解决的新问题。

本文采用过量 HF 除去滤膜中的 Si, HCl - HNO₃ - HClO₄ 体系溶解附着的浮尘样品, 电感耦合

等离子体发射光谱法(ICP - AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)^[6]测定溶液中15个主量和微量元素,解决了滤膜中大量Si的存在使样品分解困难、分解不完全、测定溶液有沉淀无法上机测定的问题,实现了大气浮尘样品中多元素快速测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

等离子体发射光谱仪(美国Thermo公司)。其工作条件为^[7]:冷却气流量15.0 L/min,辅助气流量0.5 L/min,固定工作率27 MHz。

等离子体质谱仪(美国Thermo公司)。依照丰度大、干扰小、灵敏度高的原则选择出最佳元素质量数,通过仪器条件最佳化选择出工作参数^[8]。其工作条件为:冷却气流量13.0 L/min,辅助气流量0.7 L/min,采样锥孔径1.0 mm,截取锥孔径0.7 mm,固定工作频率27.12 MHz。

1.2 标准溶液和主要试剂

标准溶液:各元素标准储备溶液均采用国家标准物质溶液。根据各元素间无干扰和化学反应的原则,将待测各元素逐级稀释后混合成标准溶液,见表1和表2,介质均为 $\varphi=3\%$ (体积分数,下同)的王水。HF、HCl、HNO₃、HClO₄均为超纯试剂(苏州晶瑞化学有限公司);高纯水(电阻率>18 M $\Omega\cdot\text{cm}$)。

表1 ICP - AES 混合标准溶液的分组及元素浓度
Table 1 Multi-element standard solutions for ICP-AES analysis

标准溶液	元素	$\rho_B/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
S1	Cu,Zn,Ni,La,Ce,Li,Mn,Cr	5.0
S2	Cu,Zn,Ni,La,Ce,Li,Mn,Cr	50.0
S3	Fe	100.0
S4	Fe	500.0

表2 ICP - MS 混合标准溶液的分组及元素浓度
Table 2 Multi-element standard solutions for ICP-MS analysis

标准溶液	元素	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
S1	Cd,Co,Pb,Th,Tl,U	1.0
S2	Cd,Co,Pb,Th,Tl,U	10.0

1.3 样品采集

为保证采样的准确性,滤膜需进行严格的前处理。对原始滤膜用电子天平进行称量,然后放入马弗炉内进行烘干,烘干温度为350℃,烘干时间4 h;放入干燥器静置30 min后,进行第一次称量;

放入干燥器静置2 h后,进行第二次称量,要求两次称量的结果误差小于0.0005 g。

大气颗粒物样品采用TH 1500C型智能中流量(80~120 L/min)大气采样器(武汉天虹仪表有限公司)采集。采样滤膜为英国Whatman石英滤膜。采样高度150 cm左右,采样流量100 L/min,采样时间8 h,采用TSP采样切割器采集大气颗粒物样品^[9-16]。

1.4 样品前处理

将空白滤膜分为3组,分别加入与样品相当质量的国家标准物质GBW 07401、GBW 07402、GBW 07403、GBW 07404(取样量0.1000 g),每个标准物质平行溶解4份,同时带滤膜空白和试剂空白。第1组样品中加入10 mL浓HNO₃浸泡过夜,次日低温消解至小体积,加入4 mL浓HClO₄溶解。程序升温至360℃,待HClO₄烟冒尽,用5 mL 50%的HCl提取,控制酸度在7%定容测定;第2组样品加入10 mL浓HNO₃浸泡过夜后,置于电热板上低温蒸至小体积,加入5 mL浓HCl、5 mL浓HClO₄、8 mL浓HF,程序升温至360℃,待HClO₄烟冒尽,用5 mL 50%的王水提取,控制酸度在7%定容测定;第3组样品加入20 mL HF浸泡,置于电热板上低温溶解至小体积,加入5 mL浓HCl、5 mL浓HNO₃、5 mL浓HClO₄溶解样品,程序升温至360℃,待HClO₄烟冒尽,用5 mL 50%的王水提取,控制酸度在7%定容测定。

2 三组样品分解方法的选择和测定结果分析

由于不能确定滤膜中有机成分是否很高,实验首先用HNO₃浸泡消化,防止溶矿过程中HClO₄与有机物作用发生意外,以及有机物质对仪器测定的干扰。第1组和第2组发现HNO₃浸泡时无明显黄色硝化烟冒出,低温加热滤膜的溶解度也很小,甚至无反应。证明空气滤膜中有机成分很少,不需要HNO₃消化。

第1组样品提取时发现溶液不清亮,有糊状沉淀存在。同时HCl提取困难,溶液静置数小时仍不清亮,无法上机测定,说明样品溶解不完全,只能放弃测定。

第2组样品提取过程中发现有玻璃珠状熔融物不溶于王水,但其溶液清亮,与预判断石英滤膜Si的含量很高完全符合,Si没有完全被HF除去,形成玻璃体^[17]。所以第3组样品中加入20 mL HF浸泡,样品溶解状况良好,提取后溶液清亮无任

何沉淀。由于加入 HF 过量,为防止 HF 未赶尽而对仪器造成损坏,故两次加入 5 mL HClO₄ 冒烟。用 ICP – AES 法直接测定第 2 组、第 3 组样品溶液中的多元素。分取第 2 组、第 3 组样品的待测液 1 mL 稀释至 10 mL,ICP – MS 法测定其中的微量元素。考察对空气滤膜样品的前处理和测定结果的准确度和精密度,第 2 组和第 3 组国家标准物质测定结果列于表 3 ~ 表 6。

用过量 HF 除去滤膜中的 Si,四酸溶解附着的

大气浮尘样品,ICP – AES 法、ICP – MS 法同时测定溶液中 15 个主微量元素。结果表明:

(1) 第 2 组分解方法处理的样品中仍有大量 Si 存在,提取时部分待测元素溶解不完全,造成 La、Ce、Fe、Cd、Tl 等元素测定结果偏低。每个标准物质平行溶解 4 份,以上 5 个元素的 4 个数据的精密度为 5% ~ 20%,离散性较大。分析其原因可能也是由于四份溶液中滤膜溶解不完全度有差别、释放的基体效应不一致所致。

表 3 第 2 组样品的 ICP – AES 的测定结果^①

Table 3 Analytical results of the elements in group 2 samples by ICP-AES

空白和 标准物质	项目	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$								$w(\text{Fe})/\%$
		Cu	Zn	Ni	La	Ce	Li	Mn	Cr	
试剂空白	\bar{x}	0.24	0.28	0.22	0.33	0.64	0.38	1.42	0.24	0.01
滤膜空白	\bar{x}	0.71	1.03	0.84	0.92	2.76	0.72	5.36	0.63	0.02
GBW 07401	\bar{x}	21.60	685.30	19.90	25.30	57.20	34.50	1733.20	58.50	3.12
	x_T	21.00	680.00	20.40	34.00	70.00	35.00	1760.30	62.00	3.63
	RSD/%	2.60	3.30	4.10	5.60	6.50	3.20	2.40	4.20	5.21
GBW 07402	\bar{x}	15.90	41.90	19.00	141.30	346.30	22.60	515.60	45.60	1.98
	x_T	16.30	42.00	19.40	164.00	402.00	22.00	510.00	47.00	2.46
	RSD/%	1.30	2.10	3.50	4.40	5.50	2.10	1.10	4.90	8.34
GBW 07403	\bar{x}	11.10	31.20	11.90	17.60	29.76	18.10	303.20	30.20	1.02
	x_T	11.40	31.00	12.00	21.00	39.00	18.40	304.00	32.00	1.40
	RSD/%	3.10	2.40	1.20	6.20	18.60	2.10	1.90	3.30	5.45
GBW 07404	\bar{x}	41.20	213.50	61.50	44.50	118.60	56.50	1432.30	361.40	6.83
	x_T	40.00	210.00	64.00	53.00	136.00	55.00	1420.00	370.00	7.21
	RSD/%	2.80	3.60	4.10	6.70	5.30	2.80	3.70	2.60	7.24

① \bar{x} 为 4 次测定结果平均值; x_T 为标准物质的标准值;RSD 为相对标准偏差。其余表注同。

表 4 第 3 组样品的 ICP – AES 测定结果

Table 4 Analytical results of the elements in group 3 samples by ICP-AES

空白和 标准物质	项目	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$								$w(\text{Fe})/\%$
		Cu	Zn	Ni	La	Ce	Li	Mn	Cr	
试剂空白	\bar{x}	0.20	0.30	0.20	0.40	0.60	0.48	1.40	0.33	0.01
滤膜空白	\bar{x}	0.81	1.15	0.82	1.04	2.81	0.93	5.91	0.72	0.04
GBW 07401	\bar{x}	20.50	687.60	21.30	35.40	68.50	33.90	1803.40	60.30	3.72
	x_T	21.00	680.00	20.40	34.00	70.00	35.00	1760.30	62.00	3.63
	RSD/%	1.30	3.20	2.50	1.20	2.80	3.20	1.80	1.70	1.52
GBW 07402	\bar{x}	15.90	40.40	19.80	160.30	395.60	22.40	506.50	48.50	2.43
	x_T	16.30	42.00	19.40	164.00	402.00	22.00	510.00	47.00	2.46
	RSD/%	3.20	1.60	3.40	2.60	4.20	3.60	2.80	3.50	2.18
GBW 07403	\bar{x}	11.20	30.90	12.10	20.50	38.40	17.30	306.20	31.40	1.44
	x_T	11.40	31.00	12.00	21.00	39.00	18.40	304.00	32.00	1.40
	RSD/%	1.60	2.40	2.90	3.30	2.20	3.60	4.10	3.20	1.45
GBW 07404	\bar{x}	38.60	213.50	63.10	52.10	138.30	53.30	1403.50	372.30	7.02
	x_T	40.00	210.00	64.00	53.00	136.00	55.00	1420.00	370.00	7.21
	RSD/%	2.30	3.40	3.50	2.50	1.80	2.40	4.20	2.30	1.06

表 5 第 2 组样品的 ICP-MS 测定结果
Table 5 Analytical results of the elements in group 2 samples by ICP-MS

空白和 标准物质	项目	$w/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$		$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			
		Cd	Co	Pb	Th	Tl	U
试剂空白	\bar{x}	0.34	0.10	0.85	0.12	0.10	0.06
滤膜空白	\bar{x}	0.71	0.32	1.60	0.51	0.11	0.14
	\bar{x}	3657.40	13.60	96.30	11.23	0.83	3.23
GBW 07401	x_T	4300.00	14.20	98.00	11.60	1.00	3.30
	RSD/%	5.34	2.30	1.80	1.90	5.10	1.33
	\bar{x}	57.53	8.52	19.23	15.96	0.50	1.41
GBW 07402	x_T	71.00	8.70	20.00	16.60	0.62	1.40
	RSD/%	6.35	1.60	2.20	2.30	6.70	2.50
	\bar{x}	52.82	5.56	25.33	5.82	0.34	1.27
GBW 07403	x_T	60.00	5.50	26.00	6.00	0.48	1.30
	RSD/%	5.44	2.50	3.16	3.40	6.90	3.70
	\bar{x}	29.75	21.50	60.23	28.13	0.68	6.43
GBW 07404	x_T	350.00	22.00	58.00	27.00	0.94	6.70
	RSD/%	6.23	3.60	2.40	2.60	7.40	1.50

表 6 第 3 组样品的 ICP-MS 测定结果
Table 6 Analytical results of the elements in group 3 samples by ICP-MS

空白和 标准物质	项目	$w/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$		$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			
		Cd	Co	Pb	Th	Tl	U
试剂空白	\bar{x}	0.31	0.09	0.79	0.13	0.08	0.05
滤膜空白	\bar{x}	0.68	0.34	1.52	0.55	0.13	0.17
	\bar{x}	4413.75	14.35	102.30	11.85	0.98	3.41
GBW 07401	x_T	4300.00	14.20	98.00	11.60	1.00	3.30
	RSD/%	1.61	3.24	2.53	3.41	2.10	4.20
	\bar{x}	69.73	8.61	19.42	15.93	0.59	1.35
GBW 07402	x_T	71.00	8.70	20.00	16.60	0.62	1.40
	RSD/%	1.93	2.34	3.62	2.35	1.85	4.12
	\bar{x}	62.55	5.43	26.83	5.76	0.49	1.25
GBW 07403	x_T	60.00	5.50	26.00	6.00	0.48	1.30
	RSD/%	3.27	2.53	2.62	1.85	3.40	2.63
	\bar{x}	342.87	22.31	57.63	27.32	0.95	6.65
GBW 07404	x_T	350.00	22.00	58.00	27.00	0.94	6.70
	RSD/%	3.29	4.20	2.43	1.63	2.53	3.14

(2) 第 3 种分解滤膜样品的方法,Fe、Cu、Zn、Ni、La、Ce、Li、Mn、Cr、Cd、Co、Pb、Th、Tl、U 等元素的测定结果相对误差和精密度均低于 5%,满足测定要求。实现了对含有 Si 的空气滤膜上大气浮尘样品的快速测定,使大气浮尘样品中大部分元素的测定能够在尽量简便的程序下完成,同时保证仪器进样系统安全无基体效应的影响。

(3) 过量 HF 的加入是必要的,可以完全分解滤膜,解决大量 Si 存在使溶液浑浊对测定的影响。La、Ce 在酸溶的情况下容易存在分解不完全、测定结果偏低的情况;但是在大气浮尘采样量很小的情况下,加入足够的混合酸,保证混合酸和样品作用时间充分,分析结果满足测定要求。

3 结语

用氢氟酸-盐酸-硝酸-高氯酸体系对空气滤膜上附着的浮尘样品进行分解,电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法同时测定溶液中 15 个主量和微量元素。测定结果满足分析要求,解决了空气滤膜上浮尘样品中多元素的快速测定问题。

4 参考文献

[1] Hesketh H E, Cross F L. Fugitive emissions and controls [M]. New York: Ann Arbor ScienPe Co,1982.

[2] 滕恩江,胡伟,吴国平,魏复盛. 中国四城市空气中粗细颗粒物元素组成特征[J]. 中国环境科学,1999,19(3):238-242.

[3] 邵龙义,时宗波,黄勤. 都市大气环境中可吸入颗粒物的研究[J]. 环境保护,2000(1):24-26.

[4] 黄鹂鸣,王格慧,王荟,高士祥,王连生. 南京市空气中颗粒物 PM₁₀、PM_{2.5} 污染水平[J]. 中国环境科学,2002,22(4):334-337.

[5] 姜伟,张卫东,蒋昌潭,徐思源. 重庆主城大气降尘特点研究[J]. 安徽农业科学,2007,35(28):8884-8887.

[6] 刘永春,贺泓. 大气颗粒物化学组成分析[J]. 化学进展,2007,19(10):1621-1630.

[7] 李玉武,张雅琳,狄一安,刘咸德. 等离子体发射光谱光谱法测定大气颗粒物中的无机元素[J]. 岩矿测试,2000,19(1):63-69.

[8] 刘晔,柳小明,胡兆初,第五春荣,袁洪林,高山. ICP-MS测定地质样品中 37 个元素的准确度和长期稳定性分析[J]. 岩石学报,2007,23(5):1203-1210.

[9] 四川省成都经济区生态地球化学预警研究项目组. 成都经济区采集大气颗粒物说明[Z].

[10] 邵学军,刘珊,曹丽娜. 大气 TSP 与自然降尘相关性分析及预测[J]. 西安航空技术高等专科学校学报,2006,24(3):39-41.

[11] 胡智新. 3 种降尘收集方法及下垫面降尘量的对比观测研究[D]. 兰州:中国科学院寒区旱区环境与工程研究所,2002:1-44.

[12] 田刚,李建民,李钢,黄玉虎,闫宝林. 建筑工地大气降尘与总悬浮颗粒物相关性研究[J]. 环境化学,2007,28(9):1941-1943.

[13] 吴鹏鸣. 环境空气监测质量保证手册[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989:115-116.

[14] 钱广强,董治宝. 大气降尘收集方法及相关问题研究[J]. 中国沙漠,2004,24(6):770-781.

[15] 吴辰熙,祁士华,方敏,苏秋克. 福建省泉州湾大气降尘中的重金属元素的沉降特征[J]. 环境科学研究,2006,19(6):28-30.

[16] 李春生,柴之芳,张宁. 兰州城区某地自然降尘特性及其变化规律[J]. 核技术,1997,20(12):739-743.

[17] 谢华林. ICP-AES 法测定大气颗粒物中的金属元素[J]. 环境化学,2002,21(1):103-104.