



PekinElmer
80周年
用户论文集

目 录

AAS 部分

提高原子吸收光谱法测定电厂水汽系统中铁含量的准确性研究	2
采用石墨炉原子吸收法测量核电厂水中钙离子方法的研究	9
火焰原子吸收法测定燃料乙醇生产工艺中的钾钠钙镁	18
化学原子化-原子吸收光谱法直接测定酱油砷含量的方法研究	24
化学原子化-原子吸收光谱法测定浓缩梨汁中微量砷	36
化学雾化冷原子吸收法测定人尿中的汞含量	46
高效液相色谱-氢化物发生原子吸收光谱法测定塑料食品包装材料中有机锡	54
石墨炉原子吸收光谱法测定不锈钢食具容器中锰的溶出量	60
石墨炉原子吸收光谱法测定日用陶瓷中铅、镉、钴的溶出量	68
ET-AAS 直接分析地质样品中超痕量镉	75
原位分离 ETAAS 直接测定水中 Cr(VI)和 Cr(III)	90

ICP-OES 部分

分类消解电感耦合等离子体光谱法测定环境土壤中十五种金属元素的研究	103
ICP-AES 法测定铝合金中的稀土元素	113
原子发射光谱法测定高纯镍粉中杂质元素含量	120
原子吸收光谱法和 ICP-AES 法测定核电厂一回路水中锂的比较研究	129
高纯锌中铈的 ICP-AES 法测定干扰探讨	139
电感耦合等离子法测定表面处理废水中重金属元素	147
电感耦合等离子体原子发射光谱法测定磷铁中磷、钛、铝	153

试纸擦拭-微波消解法测定日用陶瓷中重金属溶出量.....	159
电感耦合等离子体原子发射光谱法测定双二苯基膦二茂铁二氯化钨中的微量杂质元素.....	166
电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石油化工废催化剂中铂的含量	178
ICP-OES 法测定高盐废水的总磷.....	187
低合金钢 酸溶铝和酸溶钛含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法的验证	192
偏硼酸锂熔融-ICP-AES 法测定含刚玉铝土矿中主成分	199
电感耦合等离子体原子发射光谱法测定银铜钎合金中钎的含量	207
等离子体发射光谱仪在模拟生活饮用水中铝考核样制备的应用	213
电感耦合等离子体发射光谱技术应用现状	225
MSF 法测定 CuP14 分析方法的研究应用	235
电感耦合等离子体发射光谱法测定高温合金中常量钽	243
酸溶-ICP-AES 法测定高碳铬铁及氮化铬铁中锰、磷、镍、钛、钒、铜元素的含量	248

ICP-MS 部分

纸质食品包装材料中 7 种重金属元素的质谱测定及来源分析	255
电感耦合等离子体质谱法测定低合金钢及纯铁中 Ca, Mg, Zr, Cu, Ni, Cr, Nb 含量.....	262
MSF 多谱线拟合扣除光谱干扰技术在电感耦合等离子体发射光谱法测定锰钢材料中铅含量的应用研究.....	274
碲化镉量子点稳定性测定的体积排阻高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱法.....	281
ICP-MS 法与硫酸铈催化法测定水碘的方法比较	290
ICP-MS 法测定植物性食品中铝含量及其质量控制.....	295
ICP-MS 法同时检测谷物中 16 种稀土元素	303
市售鱼丸中硼含量的快速质谱分析与质量控制	312
螺肉中重金属元素含量的 ICP-MS 法检测及质量控制	319

籼米中金属元素污染物分布及与加工程度的关系研究 326
 电感耦合等离子体质谱法监测德阳市地下水中矿物质元素污染情况 334
 微波消解和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定石榴汁中 6 种微量元素..... 341
 酒石酸基体改进密闭消解 ICP-MS 分析地质样品中高场强元素 347

色谱、有机质谱部分

蔬菜中农残的 LC-MS/MS 方法测定..... 355
 白酒中甜蜜素的 LC-MS/MS 分析方法测定 361
 燃料乙醇生产中低聚糖及有机酸的液相色谱（HPLC）分析及应用效果..... 365
 GC/MS 法检测乳与乳制品中 20 种邻苯二甲酸酯 373

分子光谱、热分析及联用部分

测定亚硝酸盐氮比色时间的选择 382
 热分析法在饱和蒸汽压测定中的应用..... 385
 某含能材料热分解行为研究 392
 DMA8000 动态热机械分析仪测试方法 398

AAS 部分



提高原子吸收光谱法测定电厂水汽系统中铁含量的准确性研究

孙雪平*, 王静

(海南核电有限公司, 海南 昌江, 572733)

摘要: 核电厂中二回路给水水质为蒸汽发生器传热管的结构完整性提供有力的保证。二回路给水Fe含量很低, 一般情况处于 $5\mu\text{g/L}$ 左右, 甚至更低, 并且给水中的Fe含量是WANO指标中重要的一环。因此准确的测量二回路水汽中微量的铁, 控制二回路水质优化, 是提高核电厂蒸汽发生器使用寿命的重要手段之一。本文介绍了原子吸收光谱法用于电厂汽水系统铁的含量测定方法, 提出了测定的优化条件, 并得到良好效果。

关键词: 准确性; 石墨炉; 基体; 优化; 铁

Improve the accuracy of iron in power plant water by graphite furnace atomic absorption measurement

SUN Xue-ping WANG jing

(Hainan Nuclear Power Co.Ltd., Changjiang of Hainan Prov.572733,China)

Abstract: The secondary loop feed water quality of the nuclear power plant provides a powerful guarantee for the steam generator tube structural integrity. The secondary loop feed water Fe content is very low, in general, it is about $5\mu\text{g/L}$, or even lower, and the Fe content in the feed water is an important part of the WANO indicators. Therefore, an accurate measurement of trace elements iron in the secondary loop water vapor, and control the water quality optimization of the secondary loop is an important means to improve the steam generator life in nuclear power plant. This article describes the atomic absorption spectrometry method for the determination of

iron in the steam-water system of nuclear plant, and comes up with the optimizing assay conditions and have got good effects.

Keywords: accuracy; graphite furnace; matrix; optimization; iron

1. 引言

核电厂中二回路给水的铁含量要求 $<5\mu\text{g/L}$, Fe含量的变化直接关系着化学WANO指标的好坏, 并且给水中Fe含量的稳定直接关系到蒸汽发生器的腐蚀变化。化学实验室里石墨炉法是测量二回路水中铁离子含量的唯一方法, 由于样品中Fe含量很低, 一旦操作不当容易引起污染, 并且分析结果的重复性也不理想, 也将直接影响对发电机组二回路水质的正确判断。如何减小铁含量分析结果的相对误差, 提高分析数据的准确性, 是核电厂化学人员对二回路水汽品质监督工作必须解决的难题。准确监测水中铁离子含量对评估系统管线腐蚀情况、控制二回路管道减薄、延长机组寿命有着至关重要的作用。

2. 实验部分

2.1 仪器:

原子吸收光谱仪: PerkinElmer AAnalyst800型。

Fe空心阴极灯: PerkinElmer 。

石墨管: 热解涂层横向加热。

规格齐全pp材质试剂瓶: 清洗配制标准和水样测试中使用的所有试剂瓶, 先用优级纯MERK硝酸5%浓度浸泡24h 以上, 再用高纯水清洗3次以上至干净。

2.1 试剂:

试剂水: 除盐水再经过MILLIPORE高纯水仪处理, 比阻抗值 $>18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

硝酸溶液, (1+1): 用默克Merck优级纯 (GR) 浓度65% 2.5L硝酸配制。

硝酸溶液, (1+199): 用上述1+1硝酸溶液配制。

Fe标准溶液, 1000mg/L: 默克Merck100mLFe标准溶液。

Fe标准中间液，1000 $\mu\text{g/L}$ ：准确移取Fe标准溶液0.5ml于500mL试剂瓶中，用1+199硝酸溶液稀释至500ml。此标准中间液用于分析时配制标准工作溶液。

Fe标准工作液，20 $\mu\text{g/L}$ ：准确移取Fe标准中间液10ml于500mL试剂瓶，用1+199硝酸溶液稀释至500ml。此标准工作液应在绘制工作曲线前现配现用。

氩气：纯度99.999%以上。

3. 分析问题

通过对2016.1-2016.2两个月内1#机组石墨炉法测量铁的分析数据进行了收集并且展开分析，发现石墨炉测量Fe稳定性、重复性较差，因此分析数据在准确率也就较低。但是进一步分析发现用石墨炉AA800分析其他元素（Mg、Al、Cu）时，分析稳定性、重复性较好，并且对Fe空心阴极灯检查分析，灯能量稳定，并且瞬时信号也较为稳定。这就排除了仪器性能问题对测量数据造成干扰的可能性。为了进一步分析造成石墨炉法测铁准确率低的原因，对石墨炉原子吸收测量Fe元素可能引起的变量开展以下分析：

表1 引起石墨炉原子吸收法测量铁含量准确性的原因分析

变量因素	变化点
空心阴极灯	1、灯能量；2、瞬时信号峰值。
石墨管	1、石墨管洁净纯度；2、石墨管烧蚀程度。
进样问题	1、进样量；2、进样针的调节。
升温程序	1、灰化温度的选择；2、原子化温度的选择；3、原子化时间的选择。
加酸问题	1、酸的纯度；2、加酸的浓度。

4. 解决问题

4.1 仪器硬件部分

4.1.1 空心阴极灯

空心阴极灯是石墨炉原吸分析中的三大必备要素之一，它为样品元素原子化后提供特定波长的光源，样品中目标元素吸收特定波长光后，将光信号转换为电信号来测量目标元素的浓度。空心阴极灯的稳定性直接关系到它所发射出光源的稳定性。因此测量水样中铁元素从以下三个方面确定空心阴极灯的稳定性。

1) 灯能量

将铁元素灯点亮预热半小时，观察灯能量稳定在50。若灯能量不稳定或者偏低则需要更换新的元素灯，或者检查灯部件。

2) 灯波长

每个元素都有若干条吸收谱线，通常采用最灵敏线作为灯的吸收波长，但是为了克服某些干扰或测定浓度高的溶液时，也可选用次灵敏线作为吸收波长进行分析。分析水汽样品中的铁元素，选择最灵敏线248.3nm更加合适。

3) 瞬时信号

元素灯点亮后，灯的内阻等条件是在不断变化的所以开始的时候发光是不稳定的，灯预热30min后，观察测量瞬时信号是否稳定，基线校正后应该在0.000左右稳定，不会漂移。

4.1.2 石墨管

石墨管是样品原子化的平台，因此石墨管也是背景以及干扰产生的来源。石墨炉的洁净程度乃至整个石墨锥的洁净程度也是分析中重要环节。

在2016年1-2月份石墨炉分析Fe元素的重复性和稳定性很差，分析质控的回收率很大，在其他影响原因都检查的情况后，考虑到石墨管的清洁程度和烧蚀程度有关系。因此，打开石墨炉内腔，用无水乙醇清洗石墨锥内部，可以看出石墨锥内部有很多黑色粉末和颗粒，石墨管内部的原子化平台也有烧蚀的小坑，并附有较多细小颗粒。初步断定是之前的石墨管烧蚀后的粉末和碎渣，并且有Fe元素沉积在石墨管平台及内壁，清洗这些部件是当务之急。

在清洗完成后，再次绘制标准曲线，曲线形态好 R^2 在0.999以上，并且分析样品的重复性和稳定性大大增加。因此对石墨管及石墨锥的维护是分析微量铁元素的重要工作。

4.1.3 进样问题

石墨炉分析中要求自动进样针距石墨管底部1/3处，为最佳位置。此时样品液滴不会接触到进样管外壁，而且能接触到石墨管，通过表面张力完全脱离进样针，即为进样针在石墨管中的最佳位置。

表2 进样针位置对分析结果的影响

进样针位置	出现问题	影响
进样针偏高	1、会导致液滴接触不到石墨管壁使滴出不完全，留于进样管内，从而导致进样量不准确； 2、进样过程中会出现样品溅射的问题。	1、进样量偏小； 2、吸光度偏低、RSD高，精密度低； 3、容易引起石墨管管壁烧蚀。
进样针偏低	1、会使进样针管壁浸附于液滴中，使液滴粘附于管壁上。	1、进样量偏小； 2、吸光度偏低。

进样针偏后/前	1、可以观察到进样针底部有黑色，进样针进样过程中触壁，部分样品被石墨管壁吸收。	1、进样量偏小； 2、吸光度偏低，重复性差。

因此分析前，必须对进样针位置进行调整，并且对进样针外壁挂珠的现象也要处理，用无水乙醇清洗进样针针壁，并且保证进样针与进样口形成同心圆，进样过程中无损失。

4.2 仪器软件部分

4.2.1 升温程序

确定灰化温度和原子化温度是测定过程中的关键，适合的灰化温度可以在保证被测组分没有明显损失的前提下尽可能消除基体干扰。而适合的原子化温度可以使元素的原子完全蒸出而不残留，且能延长石墨管使用寿命。一般情况下，石墨炉升温程序为仪器说明书推荐值，考虑到分析样品的Fe含量低，石墨炉升温程序存在改进的可能。石墨炉升温程序中对测量结果影响最大的是灰化和原子化两个阶段。

(1) 灰化温度

灰化程序是为了除去基体组分，减少溶液中共存元素的干扰。现在核电厂热力系统水汽样品纯度一般很高，所以灰化温度和时间可适当减少，不会对测定结果产生明显影响，温度过高反而造成Fe元素的损失，降低测定灵敏度。通过通过测量不同灰化温度下（1000-1300℃）10μg/L铁标准溶液的吸光度值，结果如下图：

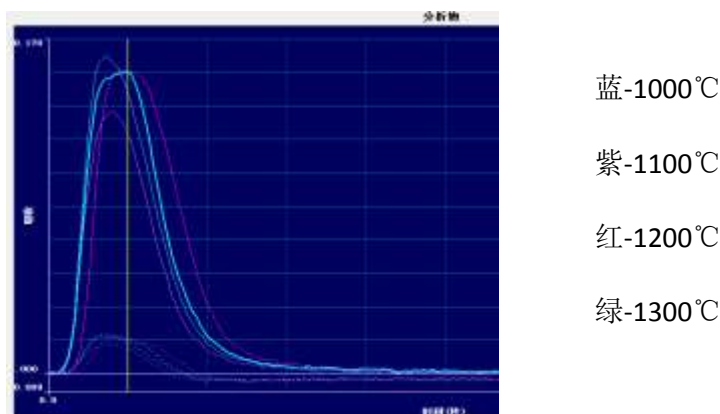
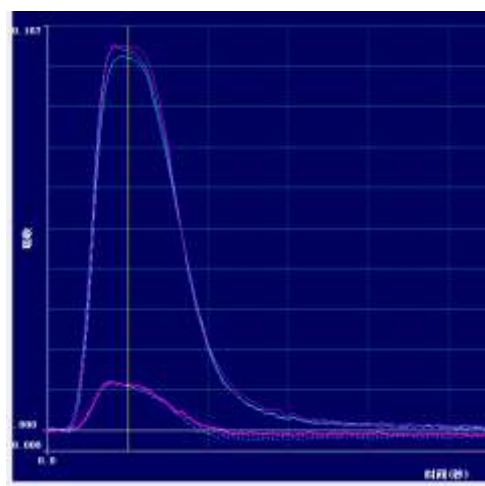


图1 不同灰化温度下的10μg/L铁标准溶液的吸光度曲线图

由上图可以看出在灰化温度在1000℃时，峰型更加对称并且吸光度最大，因此选择最佳灰化温度1000℃。

(2) 原子化温度

因为样品浓度低，吸光值小，原子化温度要尽量选择与最大吸光值对应的温度，比较1900℃2000℃、2100℃10μg/L铁标准溶液瞬时信号峰发现：2000℃时原子化峰没有拖尾现象，峰对称，2000℃以后，吸收信号不再增强，并且下降很快，故选择2000℃为最佳原子化温度。



红-2000℃

蓝-2000℃

绿-2200℃

图2 不同原子化温度下的10μg/L铁标准溶液的吸光度曲线图

(3) 原子化时间

以10μg/L铁标准溶液，分别选择原子化时间3s和5s做对比试验，发现5s原子化时间的吸光度更大，并且3s的原子化时间会引起拖尾现象，因此选择原子化时间为5s。

4.3加酸问题

4.3.1酸的纯度

国药优级纯硝酸，标签上注明Fe元素含量为≤0.00002%，为了统一标准单位，按照最高值0.00002%来换算单位之后是0.00002g/100ml，即0.2mg/L（200ng/ml）。若按加入0.5%硝酸浓度计算，即稀释200倍，0.5%硝酸Fe元素本底最高在1μg /L左右。这对石墨炉测Fe来说是引入较大量的杂质影响。

对比国产优级纯硝酸，实验室选择MERK的硝酸影响就很小，证书中显示Fe元素的含量小于0.1μg /L，因此其影响较小，对比国产硝酸小10多倍。

4.3.1酸的浓度

在实验过程中，使用的空白为高纯水，而使用的标准溶液和样品中需要添加一定浓度的硝酸，对于样品及标液中加入硝酸的目的如下：

- 1) 抑制水解的作用，Fe的盐类为弱盐，加入H⁺抑制盐类的水解；
- 2) 使铁离子充分、均匀的离解，抑制在容器壁的吸附；
- 3) 加入了一定量的硝酸使样品和标液更加稳定。

查阅石墨炉法测铁的相关资料了解到，测铁必须在酸性环境下进行，且以硝酸为宜。酸度过小，酸化不完全，酸度过大，损伤石墨管。适宜酸度范围约0.2%-1%。首先通过实验统一空白、标准基体中硝酸浓度。用不同浓度硝酸作为基体测定了10μ/L铁离子标液的吸光度。实验结果见下表：

表3 不同浓度硝酸对石墨炉测量吸光度和回收率的影响

HNO ₃ 浓度	吸光度	样品回收率
0.2%	0.1542	98.5%
0.5%	0.1565	99.8%
0.8%	0.1546	99.3%
1.0%	0.1538	99.0%

通过上表可以看出，HNO₃浓度0.5%，可以使吸光度达到最大并且有较好的样品回收率，因此，将标准、空白、样品的加硝酸浓度定为0.5%为宜。

5. 结论

本文以通过对影响石墨炉测量微量Fe的各因素展开分析实验，分别从实验室的实验室仪器硬件、软件、加酸部分深入研究，探讨了提高石墨炉原子吸收光谱法测定核电厂二回路水汽中微量的铁元素含量的准确性的方法、条件、注意事项，最终确定的方法重复性好、准确度高、标准曲线相关系数R²能到达0.999以上，并且保证样品回收率在100%左右，对于核电厂测量二回路水汽中的Fe含量测量准确性有了较高的参考价值。

参考文献

- [1] 原子吸收光谱法测定电厂汽水系统中铁的含量. 宋立群. 净水技术 Vol. 21 NO. 2 2002, 44-45
- [2] 石墨炉原子吸收测定痕量金影响分析准确度的因素 艾晓军黄金科学技术第 16 卷 第 4 期 2008 年 8 月.58-61
- [3] 原子吸收光谱分析应用基础.张扬祖 华东理工大学出版社 2007.11
- [4]冯立顺，刘洪燕．石墨炉原子吸收法测定金属过程中常用基体改进剂效用分析[J]．福建分析测试. 2007(03).
- [5]徐文胜, 陈佩锋.石墨炉原子吸收法测定化探样品中痕量金[J].矿产与地质.2006.20(3):291 -293.

采用石墨炉原子吸收法测量核电厂水中钙离子方法的研究

孙雪平*, 王静

(海南核电有限公司, 海南 昌江, 572733)

摘要：核电站水样品中钙离子的含量较低，一般在几 $\mu\text{g/L}$ 以下，利用石墨炉原子吸收光谱法进行测定时，测定结果容易受空白、试剂、仪器参数、石墨管纯度等影响，往往相对误差很大。而采用离子色谱法测量又会因为样品中含有高浓度硼酸或磷酸盐而引起色谱柱的污染和堵塞。因此本文通过研究调整优化仪器工作参数后，利用测定单双倍试剂空白消除空白水对测定结果影响，应用纵向塞曼效应扣背景石墨炉原子吸收光谱仪，最终建立石墨炉原子吸收分析核电厂一回路水中微量钙离子的分析方法。

关键词：核电厂；石墨炉；原子吸收；钙

Research of the method of nuclear power plant water calcium by graphite furnace atomic absorption measurement

SUN Xue-ping WANG jing

(Hainan Nuclear Power Co.Ltd., Changjing of Hainan Prov.572733,China)

Abstract: Nuclear power plant samples with low content of Calcium ions in water, generally under a few $\mu\text{g/L}$, using graphite furnace atomic absorption spectrometry to determine when the determination results are easily influenced by blank, reagent and instrument parameters, even the purity of graphite tube as well, always the relative error is very large. And measured by ion chromatography will cause the chromatographic column pollution and congestion because of samples containing high concentration of boric acid or phosphate. Therefore, this article through studies after adjusting and optimizing instrument working parameters, using the reagent blank determination of single and double times to eliminate blank water effect on the determination results, application of longitudinal zeeman effect background of graphite furnace atomic absorption spectrometer, eventually establish

a graphite furnace atomic absorption analysis of nuclear power plant primary circuit to the analysis calcium ions in water.

Key words: Nuclear power plant; Graphite furnace. Atomic absorption; calcium

1 引言

现代高参数大容量核电机组热力系统对水汽品质的要求越来越高，钙离子含量也是一、二回路中水样监督控制的重要指标。核电厂化学技术规范中要求一回路水中钙含量低于 $50\mu\text{g/L}$ ，而反应堆硼和水补给系统的水箱中的要求钙含量低于 $5\mu\text{g/L}$ 。如此微量的钙的测定，对分析人员、仪器、试剂材料、方法、环境等都提出了更高的要求，目前核电厂普遍采用石墨炉原子光谱仪分析水汽样品中微量钙。由于样品中钙的含量极低，并且钙元素极易引起污染，对于正常运行的发电机组来说，其含量一般在 $\mu\text{g/L}$ 以下，所以分析结果的相对误差可能很大，也将直接影响对发电机组运行状况的正确判断。如何减小微量钙分析结果的相对误差，提高分析数据的准确性，是核电厂化学人员对水汽品质监督工作必须解决的难题。

2 实验部分

2.1.1 仪器:

原子吸收光谱仪：PerkinElmer AAnalyst800/600型。

钙空心阴极灯：PerkinElmer 。

石墨管：热解涂层横向加热/高净热解涂层横向加热。

规格齐全pp材质试剂瓶：清洗配制标准和水样测试中使用的所有试剂瓶，先用分析纯或以上级别的硝酸(1+1)浸泡24h 以上，再用高纯水清洗3次以上至干净。

2.1.2 试剂:

试剂水：除盐水再经过MILLIPORE高纯水仪处理，比阻抗值 $>18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

硝酸溶液，(1+1)：用默克Merck优级纯（GR）浓度65% 2.5L硝酸配制。

硝酸溶液，(1+199)：用上述1+1硝酸溶液配制。

钙标准溶液， 1000mg/L ：默克Merck100mL钙标准溶液（货号1.70308.0100）。

钙标准中间液，1000 $\mu\text{g/L}$ ：准确移取钙标准溶液0.5ml于500mL 试剂瓶中，用1+199

硝酸溶液稀释至500ml。此标准中间液用于分析时配制标准工作溶液。

钙标准工作液，2.5 $\mu\text{g/L}$ ：准确移取钙标准中间液1ml于500mL试剂瓶，用1+199硝酸溶液稀释400ml。此标准工作液应在绘制工作曲线前现配现用。

氩气：纯度99.999%以上。

2.2 实验方法

2.2.1 仪器参数的选择

参考PerkinElmer 公司石墨炉方法测量钙元素的推荐条件，将仪器的主要工作参数选择如表1。

表 1 石墨炉原子吸收法测微量钙的试样条件

Table1 Graphite furnace atomic absorption method of measuring calcium sample conditions

检测波长	422.7nm
灯电流	10 mA
光谱带宽	0.7 nm
吸收值计算条件	峰面积
干燥1 温度/保持时间	110 $^{\circ}\text{C}$ /30s
干燥2 温度/保持时间	130 $^{\circ}\text{C}$ /20s
灰化温度/保持时间	800 $^{\circ}\text{C}$ /15s
原子化温度/保持时间	2500 $^{\circ}\text{C}$ /5s
清除温度/保持时间	2600 $^{\circ}\text{C}$ /3s
扣背景开启状态	开
溶液基体	0.5% HNO_3
进样体积	20 μL

2.2.2 工作曲线的绘制

以1+199 HNO_3 溶液为校正空白液和稀释液，系列标准溶液的浓度为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 $\mu\text{g/L}$ （通过自动进样器以2.5 $\mu\text{g/L}$ 钙标准工作液自动计算稀释完成进样），分别测定单倍试剂空白液吸光度 $A_{0\#}$ 和各浓度标准液吸光度 A_i ，将测定结果（ $A_i - A_{0\#}$ ）与其对应的标准浓度绘制成标准工作曲线^[1]。标准曲线如下图1：

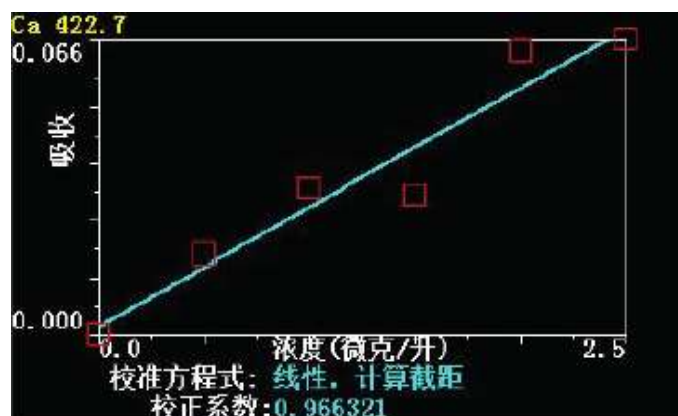


图 1 推荐条件下的钙元素标准曲线

Fig.1 The standard curve of Calcium under the recommend condition

2.2.3 水样测定

量取1mL 1+1HNO₃ 溶液于100mL 容量瓶中，用待测水样稀释至标线，摇匀，酸化消解样品。按标准溶液测定方法，测定其吸光值A_x。

量取2mL 1+1HNO₃ 溶液于100mL 容量瓶中，用试剂水稀释至标线，摇匀。按标准溶液测定方法，测定其双倍试剂空白溶液吸光值A_{0双}。

HNO₃中所含钙的对应吸光值A_{HNO3}= A_{0双}- A_{0单}

试剂水中所含钙的对应吸光值A_{水样}= 2A_{0单}- A_{0双}

水样中所含钙的对应吸光度可按下式计算：

$$A_{\text{水样}} = A_x - (A_{0\text{双}} - A_{0\text{单}})$$

通过标准工作曲线计算A_{水样}对应的钙浓度。

3 方法研究与讨论

3.1 空白溶液

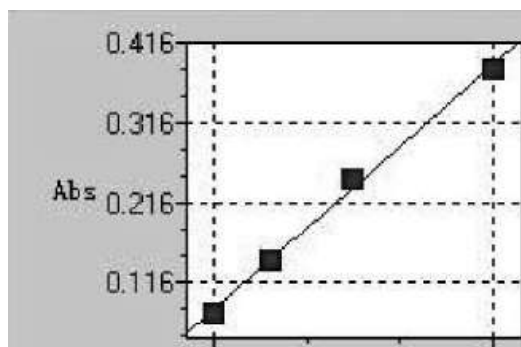
在微量钙元素的测定中，空白溶液对测定结果影响显著，需要高度重视。研除了尽量使用纯度更高的试剂水和硝酸，避免污染外，还需要保证配制和处理空白溶液、标准溶液、待测水样使用的水和试剂绝对一致并纯净。为了消除试剂水中可能存在的微量钙对测试结果的影响，进行单、双倍试剂空白溶液的吸光度测定，利用双倍试剂

空白吸光值减去单倍试剂空白吸光值得到纯粹的试剂空白（即加入水样中1+1 HNO₃中含有的钙对应的吸光值）。在做空白溶液或水样之前，应空烧石墨管数次，至吸光度较低（0.01左右）且无明显变化，以防止石墨管内残留的钙或钙化物影响测定结果。

3.2 石墨管处理与选择

研究发现，元素钙像其他碱土金属一样可以与石墨管形成熔点很高的类盐碳化物，同时该元素很容易产生污染。经反复试验发现，如果使用未经任何措施处理过的石墨管，即使用普通石墨管，单是进空白样品（即高纯水）上机测试吸光度为0.7Abs左右甚至更大。说明普通石墨管含钙量较大，无法进行试验。因此对石墨管的处理与选择进行以下两种研究：

- （1） 使用经氯氧化锆处理过的石墨管测定时，检测灵敏度可以大大提高^[2]，并且在0-2.5μg/L的浓度范围内可以得到线性相关性较好的标准曲线（见图2）。



方程系数: $K_1=3.2745$ $K_0=-0.2729$ 线性相关系数: $R^2=0.99842$

图2 经氯氧化锆处理后的标准曲线

Fig2. The standard curve of zirconium oxychloride after treatment

（2）使用PerkinElmer公司生产的高净石墨管，减少石墨管中的杂质沉积，并且能较好的降低空白的信号值，也能大大的改善测量钙元素的标准曲线的线性系数，线性系数能达到0.999左右。

3.3 仪器工作条件的优化

3.3.1 灯电流

试验前应找到灯最佳的工作条件，因为测定的是微量的成份，所以需要优先考虑仪器的最低检出限，信噪比显得比灵敏度更为重要，所以灯电流的设置不能过低，以7-10mA为宜，并且灯能量 ≤ 80 ，以延长灯寿命。

3.3.2 升温程序

确定灰化温度和原子化温度是测定过程中的关键，适合的灰化温度可以在保证被测组分没有明显损失的前提下尽可能消除基体干扰。而适合的原子化温度可以使元素的原子完全蒸出而不残留，且能延长石墨管使用寿命。

(1) 干燥

干燥温度不要太高，升温不要过快，以免试样沸腾飞溅，使准确度降低，两步干燥是很好的选择，先缓慢升温到110℃左右维持一段时间，待水分基本蒸干后再升温到130℃彻底干燥。

(2) 灰化

灰化程序是为了除去基体组分，减少溶液中共存元素的干扰。现在核电厂热力系统水汽样品纯度一般很高，大部分元素组分一般在20 $\mu\text{g/L}$ 以下。所以灰化温度和时间可适当减少，不会对测定结果产生明显影响，温度过高反而造成钙元素的损失，降低测定灵敏度。通过实验确定最佳灰化温度750℃，持续时间15S已经足够。试验结果见图3。

(3) 原子化

因为样品浓度低，吸光值小，原子化温度要尽量选择与最大吸光值对应的温度，通过实验确定最佳原子化温度为2550℃。取待测水样，加入2.5 $\mu\text{g/L}$ 钙标准溶液，进行最佳灰化温度和原子化温度实验，试验结果见图4。

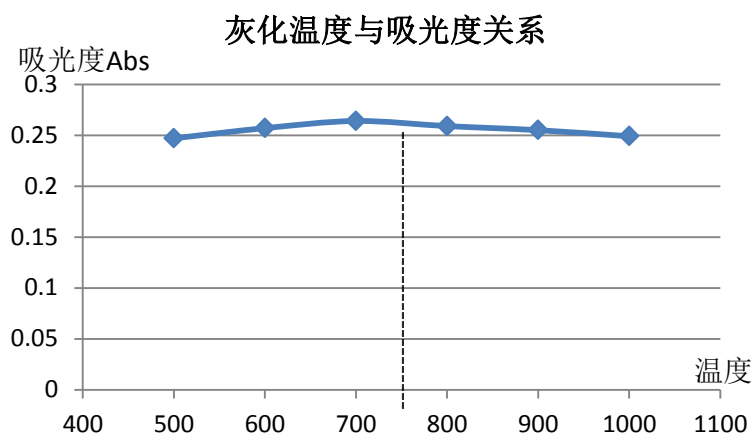


图3 石墨炉测量钙元素灰化温度与吸光度关系图

Fig.3 The ash temperature and graphite furnace measuring Calcium absorbance diagram

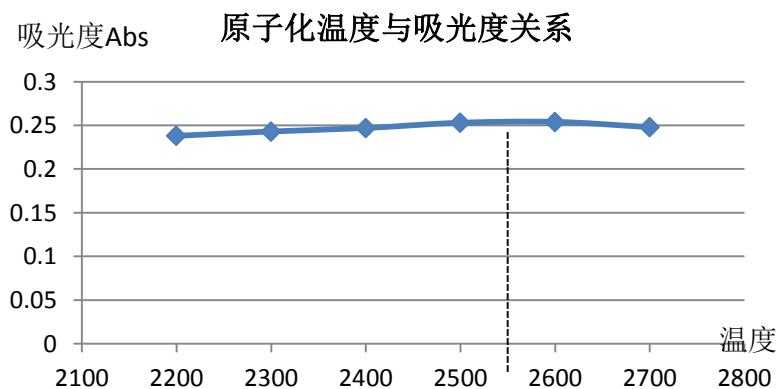


图4 石墨炉测量钙元素原子化温度与吸光度关系图

Fig.4 Graphite furnace atomization temperature measuring Calcium and absorbance diagram

3.4 溶液酸度对测定结果的影响

利用单倍试剂空白和双倍试剂空白吸光度来计算 HNO_3 和试剂水中钙的吸光值是基于在一定范围内酸度与吸光值之间没有相关性。试验结果见表2。

表 2 不同浓度 HNO_3 基体对钙测定结果的影响

Table2 The different concentrations of HNO_3 substrate on the result of determination of Calcium

溶液	空白溶液		2.5μg/L钙标准溶液	
	双倍试剂 (1%HNO ₃ 基体)	单倍试剂 (0.5%HNO ₃ 基体)	双倍试剂 (1%HNO ₃ 基体)	单倍试剂 (0.5%HNO ₃ 基体)
吸光度	0.0144	0.0123	0.2523	0.2513
	0.0152	0.0125	0.2514	0.2488
	0.0149	0.0128	0.2545	0.2508
平均值	0.0148	0.0125	0.2529	0.2499
差值	0.0023		0.0030	

由上表可以看出，HNO₃加入量的改变对钙标准溶液的吸光值几乎没有改变，只是增加了HNO₃自身含有钙的吸光值，所以 $A_{\text{HNO}_3} = A_{0\text{双}} - A_{0\text{单}}$ 的公式可以成立。但实际试验中加入标准溶液中的HNO₃浓度建议不要超过1%，否则会减少石墨管使用寿命。

3.5 吸光值计算条件

由于钙元素属于高温元素，在2600℃左右才发生原子化，并且钙容易引起污染，在石墨管中容易与石墨管发生反应形成类盐碳化物^[3]，并沉积在石墨管中。因此采用石墨炉测量微量钙元素时，吸光度的重现性很难以把握，故需要对钙吸光度的计算方式开展试验对比。分别采用峰面积和峰高的计算方式，对钙元素标准溶液（0.5、1.0、1.5、2.0、2.5μg/L）建立标准曲线，结果如下表3与图5、6：

表3 石墨炉测钙元素峰面积与峰高对比计算比较

Table3. Graphite furnace Calcium element peak area and peak high contrast Calculation comparison

样品名称	配制浓度 (μg/L)	计算条件：峰面积			计算条件：峰高		
		空白校正信号	峰面积	背景面积	空白校正信号	峰高	背景高度
空白	/	0.0000	0.0030	0.0012	0.0000	0.0902	0.0351
标液1	0.5	0.0818	0.0848	0.0122	0.0686	0.1588	0.0299
标液2	1.0	0.1564	0.1594	0.0183	0.1409	0.2311	0.0380
标液3	1.5	0.1824	0.1854	0.0243	0.2093	0.2995	0.0412
标液4	2.0	0.2455	0.2485	0.0335	0.2612	0.3514	0.0461
标液4	2.5	0.2819	0.2849	0.0367	0.3023	0.3925	0.0454

采用不同计算方式建立的标准曲线如下图:

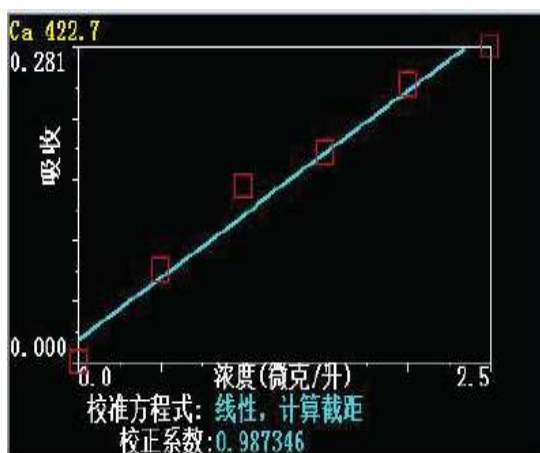


图5采用峰面积计算的钙元素标准曲线

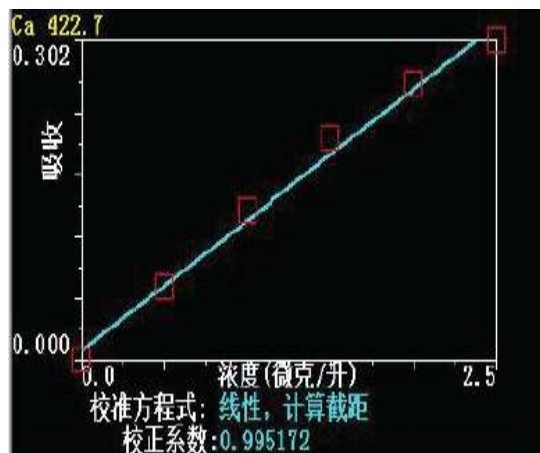


图6 采用峰高计算的钙元素标准曲线

Fig5 Standard curve of Calcium by using the peak area Fig6. Standard curve of Calcium by using the peak height

根据试验结果对比, 以及建立的标准曲线的相关系数可以看出, 虽然采用峰高计算方式的背景高度相对较高, 并且偏差大一点, 但是测量出得结果更准确以及灵敏度更高, 建立的标准曲线相关系数更好。因此在测量钙元素推荐用峰高计算方式。

4 结论

本文以通过定量实验, 分别从实验室的实验条件、仪器参数、空白、试剂等多方面出发, 探讨了采用石墨炉原子吸收光谱法测定核电厂一二回路水中微量的钙元素含量的最佳条件, 最终研究的该方法灵敏度高、准确度高、标准曲线相关系数 R^2 能达到0.999以上, 并且测量质控能控制在 $\pm 10\%$ 以内, 操作简便, 满足日常工作中样品分析要求。

参考文献

- [1] 刘珍. 化验员读本(仪器分析) [M]. 第4版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 219~238.
- [2] 石墨炉原子吸收光谱法测定超高纯试剂中钙的研究. 陈旗. 苏州市晶协高新电子材料有限公司
- [3] 原子吸收光谱分析应用基础. 张杨祖. 华东理工大学出版社 2007.11

火焰原子吸收法测定燃料乙醇生产工艺中的钾钠钙镁

杨维旭¹ 王雁飞¹ 孔令新¹ 钱世凯²

1.吉林燃料乙醇有限公司质检中心 2.吉林燃料乙醇有限公司生产技术处

摘要: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度不同, 对酶制剂、酿酒酵母的作用效应也不同, 即可起到水解及增殖的激活作用, 也可具有强烈的抑制作用。常规火焰原子吸收法测定这四种金属离子, 存在电离干扰及共存离子的抑制, 影响结果的准确性。本文通过在待测试样中, 加入消电离剂和释放剂配成的混合溶液的方式; 经检测验证, 取得了理想的实验效果。且方法简单快捷, 可为燃料乙醇生产的发酵工艺及时出具科学数据。

关键词: 火焰原子吸收 钾钠钙镁 发酵 醪液

Abstract: Different concentrations of K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} have different effects on enzyme preparation and brewing yeast, which can be activated by hydrolysis and proliferation, and can also have a strong inhibitory effect. The conventional flame atomic absorption method is used to determine the four metal ions, and there is the inhibition of ionizing interference and co-existing ions, which can affect the accuracy of the results. In this paper, the method of mixing solution with disionization agent and releasing agent is adopted in the test sample. The experimental results are proved to be satisfactory. And the method is simple and fast, which can produce the scientific data in time for the fermentation process of fuel ethanol production.

Keywords: flame atomic absorption Potassium sodium calcium magnesium fermentation mash

目前, 燃料乙醇作为新型清洁能源的概念日渐显现。在燃料乙醇的生产中, 液糖化及发酵是最为重要的工艺环节, 直接关系到酒精收率的高低; 其中酶制剂主要作用于液化、糖化及发酵初期, 酿酒酵母这贯穿于发酵全过程。有研究表明, K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 在一定的浓度范围内, 对淀粉酶具有激活作用; 显著效果依次为 $K^+ > Mg^{2+} > Na^+$; 而 Ca^{2+} 在 0-1.5mg/ml 范围内对酶的活性有激活作用, 1.5-3.75mg/ml 范围内具有抑制作用。无机离子对酶活性的作用机理较为复杂, 主要是通过改变酶蛋白的构象来影响酶的活性的。同样, 酵母细胞的增殖也需要某些金属离子的参与, 如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,

这些金属离子在酵母细胞分裂周期中的调控作用越来越受到重视，并且随着浓度的变化，作用效应即可起到增殖的激活作用，也可具有强烈的抑制作用。所以，对液糖化及发酵工艺中的钾钠钙镁离子浓度的检测，意义重大；尤其在工艺波动期间，也是判定影响因素的参考依据。

火焰原子吸收光谱法以其灵敏度高、检出限低等优点，成为检测钾钠钙镁的首选方法。常规方法是样品离心过滤、酸化定容后检测，但因发酵醪液中存在的磷酸盐及其他金属离子，会造成电离干扰和共存离子的化学抑制干扰，使得数据偏差较大，难以准确定量。而加入消电离剂和释放剂，是解决干扰的根本方法，我们尝试将消电离剂硝酸铯和释放剂硝酸镧，按比例配成混合溶液；首先加入到钾钠钙镁混合标准溶液系列中，建立标准曲线；然后在待测样品中定容时，加入一定量的硝酸铯和硝酸镧混合溶液，即可准确测定醪液样品中的钾钠钙镁浓度。

1 实验

1.1 仪器

PinAAcle900F 原子吸收分光光度计；钾、钠、钙、镁空心阴极灯

美国 PerkinElmer（珀金埃尔默）公司

Milli-Q advantage A10 实验室超纯水系统（电阻率 18.2MΩ.cm）

移液器 Brand 公司 Dispensette® 2,5-25ml

1.2 主要试剂

1.2.1 标准贮备液：浓度为 1000.00 mg/L：

钾 GBW（E）080125 10053

钠 GBW（E）080127 11041

钙 GBW（E）080118 11031

镁 GBW（E）080126 10063

（中国计量科学研究院）

1.2.2 硝酸铯和硝酸镧混合溶液：

火焰原子吸收测钾、钠离子的过程中，由于钾钠的电离，参与原子吸收的基态原子数减少，吸光度下降，导致测定结果产生误差。铯相对钾钠离子更易电离的物质，可提供更多的电子，让电离平衡向基态原子方向移动，抑制了钾钠的电离。而硝酸铯作为释放剂，不仅能将钙镁元素有效的从干扰元素形成的化合物中释放出来，而且对应的空白值也相对较低。

称取 5.90 g 氧化铯(含氧化铯 99.9%)，用少量 8 mol/L 的硝酸溶解，蒸至近干；稍冷，加少量 0.8 mol/L 硝酸微热溶解；冷却后移至 100 mL 容量瓶中；

称取 1.45 g 硝酸铯(高纯试剂)溶于该溶液中；用 0.8 mol/L 硝酸溶液定容，混匀。

此溶液中含铯离子 100 g/L、镧离子 100 g/L。

实验玻璃器皿均用 5%硝酸溶液浸泡 24H 以上。

1.3 方法

1.3.1 仪器参数选择

表 1 仪器工作条件

元素	位号	波长 /nm	狭缝 /nm	灯电流 /mA	测量高度 /mm	空气/乙炔 流量/L.min-1
K	0	766.5	0.7	12	7.5	10/25
Na	5	589.3	0.2	8	7.5	10/25
Ca	7	422.7	0.7	10	7.5	10/25
Mg	9	285.2	0.7	6	7.5	10/25

1.3.2 标准曲线

分别吸取钾钠钙镁标准贮备液，按照表 2 标准系列的浓度，对应加到 100mL 容量瓶中，加入 2mL 的硝酸和 3.0mL 的硝酸铯硝酸镧混合溶液，用去离子水定容，摇匀。然后，按照表 1 规定的仪器工作条件测定各元素的吸光值,并绘制校准曲线。

表 2 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 标准溶液系列的浓度 (mg/L)

元素	0	1	2	3	4
K	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00
Na	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00
Ca	0.00	2.50	5.00	7.50	10.00
Mg	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00

1.3.3 发酵醪液的样品检测

醪液样品 4000r/min 离心 5min。吸取离心后的上清液，通过微孔滤膜滤掉微小颗粒，转移或稀释到表 2 所列浓度范围，加入 2mL 的硝酸和 3.0mL 的硝酸铯硝酸镧混合溶液，用去离子水定容到 100ml，摇匀；PinAAcle900F 原子吸收分光光度计进行检测。

2 结果

2.1 钾钠钙镁的标准曲线：

表3 标准系列溶液回归方程

样品名称	回 归 方 程	相关系数 R
K	$Abs=0.3201Conc+0.0717$	0.9987
Na	$Abs=0.2798Conc+0.0504$	0.9997
Ca	$Abs=0.3201Conc+0.0206$	0.9996
Mg	$Abs=0.637Conc+0.12$	0.9988

表 3 的结果表明：钾钠钙镁的浓度标准曲线线性，且含量范围涵盖合理（各元素曲线的最高浓度均控制在 0.7 以下），略高于常规方法的线性（基本在 0.9988 左右），说明满足方法的适用性，线性符合检测的规范要求。

2.2 钾钠钙镁的回收实验：

常规方法（A）和添加硝酸铯和硝酸镧混合溶液的方法（B），线性接近；所以回收率的试验结果，就成为我们关注的重点：

任选 8 份醪液样品，经过稀释到合适浓度后，分别按照两种方法进行检测本底含量，再将相应的醪液样品，分别加入定量的钾钠钙镁标准溶液，PinAAcle900F 原子吸收分光光度计进行检测。试验结果见表 4

表4 回收率试验结果

样品 名称	原含量 (mg/L)	加入量 (mg/L)	检测总量 (mg/L)		回收量 (mg/L)		回收率 (%)	
			A	B	A	B	A	B
K	0.86	1.00	1.68	1.85	0.82	0.99	82.0	99.0
Na	0.5	1.00	1.42	1.48	0.92	0.98	92.0	98.0
Ca	2.50	5.00	7.22	7.52	4.72	5.02	94.4	100.4
Mg	0.25	0.75	1.35	1.02	1.10	0.77	146.7	102.7

2.3 添加硝酸铯和硝酸镧混合溶液的方法评价

表 5 检出限、精密度和重复性试验

样品 名称	平行制备 8 个试剂空白，按表1的仪器条件，测定其空白值，其标准差的 10 倍除以工作曲线的斜率，所对应的样品浓度为要检出限	标准溶液按表1的仪器条件测定含量，重复 8 次	取批号为 1931B 的醪液样品，按相应制备方法，共配制 6 份，测定含量
	检出限 (mg/L)	精密度 RSD%	重复性 RSD%
K	0.0089	1.25	0.45
Na	0.0016	0.75	0.52
Ca	0.0760	0.85	1.35
Mg	0.0020	0.95	1.58

3 讨论

3.1 添加硝酸铯和硝酸镧混合溶液的原子吸收光谱法，对钾钠钙镁的测试结果表明，数据稳定、准确，取得了较为理想的效果。尤其是回收率方面，常规方法各元素的加标回收率，在 82.0%~ 146.7%范围内，且钾及镁的样品回收率波动较大；而硝酸铯和硝酸镧混合溶液法的加标回收率在 98.0%~ 102.7%之间。一方面说明，醪液中磷酸盐及共存离子，对钾钠钙镁的分析有着较大的干扰，影响了测量结果；另一方面说明，添加硝酸铯和硝酸镧混合溶液的改进方法，作为抑制电离剂和释放剂，有效消除了电离干扰，提高了原子化效率；方法专属性强，灵敏度高，结果准确，对燃料乙醇生产工艺中醪液的钾、钠、钙、镁含量评价提供了可靠的技术支持。

3.2 工艺波动期间，对液糖化及发酵工艺中的钾钠钙镁离子浓度的检测，也是判定工艺影响因素的重要参考依据；醪液中磷酸盐及共存离子的产生，或同生产工艺或者原料受金属元素的影响有关。钾钠钙镁离子，针对酶制剂及酿酒酵母的活性、增殖的作用机理，浓度高低所产生的激活、抑制作用等尚需进一步研究。

参考文献

- [1] 鲁仲谋 袁生 尹丽红 陆玲 某些金属离子对酿酒酵母和粟酒裂殖酵母的细胞增殖具有不同的作用效应 [J]. 微生物学杂志, 1997, 17(4) 12-17.
- [2] 聂国兴 明红 胡建业 丁辉 无机离子对淀粉酶活性的影响 [J]. 水利渔业, 2004, 24(4) 26-29.
- [3] 刘全德, 陈尚龙, 李勇, 郑毅等 直接进样火焰原子吸收光谱法测定白酒中的钙 [J]. 食品科学, 2011, 32(24) 224-227.
- [4] 何燕莉 原子吸收光谱法测定氨基酸葡萄糖注射液中钾、钠、钙、镁的含量 [J]. 今日药学, 2017, 27(3) 162-163.

化学原子化-原子吸收光谱法直接测定酱油砷含量的方法研究

曹 骁¹ 上官苗苗²

(1.杭州市余杭区质量计量监测中心, 浙江 杭州 311100)

(2.杭州市余杭区食品药品监测中心, 浙江 杭州 311112)

摘 要: 建立一种化学原子化—原子吸收光谱法快速测定砷的方法。样品仅通过加酸定容处理后, 通过对介质酸度、硼氢化钠浓度、氢氧化钠浓度、载气流速等条件的优化, 直接测定酱油中的砷含量。在选定的条件下, 该方法的检出限 (3σ) 为 $0.10\mu\text{g/L}$, 在 $0\sim 10\mu\text{g/L}$ 内线性良好, 回归方程: $Y=0.05667X+0.00303$, 回收率 $97.7\sim 100.5\%$, 相对标准偏差 ($n=7$) 为 $0.21\sim 1.02\%$ 。本方法简便、高灵敏度、高精密度、无背景校正, 能够很好的检测酱油中总砷。

关键词: 化学原子化器; 原子吸收光谱法; 砷; 酱油

Research on Direct Determination of Arsenic in Soy Sauce by Chemical Atomizer-Atomic Absorption Spectrometry

CAO Xiao SHANGGUAN Miaomiao

(Yuhang District Hangzhou of Supervising&Testing Center for Quality And Measurement,
Zhejiang, Hangzhou, 311100)

(Hangzhou Yuhang Food and Drug Monitoring&Testing Center, Zhejiang, Hangzhou,311112)

Abstract: A method for rapid determination of As was established by using chemical atomizer-atomic absorption spectrometry. The samples were only treated with acid solution, through the medium acidity, concentration of sodium borohydride, concentration of sodium hydroxide, carrier gas flow rate and other factors affecting the optimization, can be directly for determination of As in soy sauce. In the selected conditions, the detection limit (3σ) of this method was $0.10\mu\text{g/L}$, in $0\sim 10\mu\text{g/L}$ inside of the good, the regression equation was $Y=0.05667X+0.00303$, the recoveries of As from spiked samples was $97.7\sim 100.5\%$, with relative standard deviation (RSD) was $0.21\sim 1.02\%$ ($n=7$). This method was simple, high sensitivity, high precision, without background correction, can meet the requirement of total arsenic in soy sauce.

Key words: chemical atomizer; atomic absorption spectrometry; arsenic; soy sauce

酱油俗称豉油，是中国传统的调味品，主要由大豆、小麦、食盐经过制油、发酵等程序酿制而成的。早在数千年前中国的劳动人民就掌握了其生产工艺，其富含多肽、氨基酸等营养成分，对人体铁吸收有促进作用^[1-2]，是现代烹饪的必备佐料。

砷元素具有非金属特性，是公认的致癌物之一，在自然界中含量十分丰富^[3]。其氧化物和砷酸盐对人体的心肌和呼吸、神经、生殖、造血、免疫系统都有不同程度的损伤作用，可引起血液中砷中毒和糖尿病^[4]，容易引发恶性肿瘤、肾脏功能紊乱和肝硬化等健康问题^[5-6]，早在上世纪 80 年代就被世界卫生组织列为 A 类致癌物^[7]。由于砷具有蓄积作用，再加上含砷农药的使用，工业三废的无序排放，以及食品在加工过程中使用某些含砷化学添加剂而引起农产品及加工食品中砷的污染，并通过食物链进入人体^[8-9]。因此，我国食品安全国家标准对各种食品中的砷含量有着严格的限制^[10]。世界卫生组织（WHO）也建立砷元素的毒理学参考值，规定每人每周无机砷的摄入量要低于 0.015mg/kg 体重^[11]。而酱油的成分比较复杂，除食盐的成分外，还有多种氨基酸、糖类、有机酸、色素及香料等成分^[12-13]，因此对其砷含量的准确测定是十分困难的。

目前，测定砷含量的方法主要有氢化物原子荧光光谱法^[14-15]，该方法存在需要进行样品消解处理，步骤繁琐、基体干扰和背景干扰严重而且复杂的操作过程容易引入新的砷污染等问题^[16]。电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法^[17-19]，但 ICP-MS 法也存在许多不利因素，比如氩气和基质中物质产生的多原子离子干扰、同量异位素干扰等^[20]。本研究拟利用化学原子化器在测定液体样品时无需消解处理，仅需对样品进行酸化定容后便可直接测定的特点，来实现快速、准确的测定酱油中的总砷含量。其原理是 As 在 HCl 介质中被新生

态氢逐渐还原成共价型化合物 AsH_3 ，这一化合物在几百摄氏度下被原子化后，极易进行分析检测。该方法简便、高灵敏度、高精密度、无背景校正。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂

砷标准溶液（1000 $\mu\text{g/mL}$ ）国家钢铁材料测试中心；盐酸（GR）、氢氧化钠（GR）国药集团化学试剂有限公司；实验用水：美国 PALL 公司 MK2 超纯水装置生产的一级实验用水；硼氢化钠（ $\geq 98.5\%$ ）、抗坏血酸、硫脲、酱油均为国产。

1.1.2 仪器

AA 700 原子吸收光度计、N3050605 砷元素无极放电灯（珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司）；MCA-202 微型化学原子化器（专利号：ZL200420084256.7）。

1.2 方法

1.2.1 试剂配制

硼氢化钠+氢氧化钠溶液：配置一定质量浓度的硼氢化钠+氢氧化钠溶液作为还原剂。现配现用。

硫脲+抗坏血酸溶液：称取 5.0g 硫脲，加入 40mL 水加热溶解，待冷却后加入 5.0g 抗坏血酸，稀释至 50mL，现配现用。

1.2.2 标准溶液配制

砷标准使用液（100 $\mu\text{g/L}$ ）：使用砷标准溶液（1000 $\mu\text{g/mL}$ ）逐级稀释至标准使用液（100 $\mu\text{g/L}$ ），备用。

分别吸取 0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50mL 砷标准使用液(100 $\mu\text{g/L}$)于 1 组 25mL 容量瓶中，各容量瓶中加入 2mL 硫脲+抗坏血酸溶液，用 10%盐酸定容，摇匀静置 30 分钟，该组溶液即为 0.0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度的砷标准系列溶液。

1.2.3 样品前处理

准确吸取 5.0mL 酱油至 25mL 容量瓶中，加入 2ml 硫脲+抗坏血酸溶液，用 10%盐酸定容，摇匀静置 30 分钟，待测。

1.2.4 仪器条件

将 AA700 原子吸收光度计测定方式设置成 MHS 模式，设定下列仪器条件：砷元素无极放电灯电流：400mA；波长选择：193.7nm；狭缝：0.7H；积分方式：峰面积法；积分时间：15s；延迟时间：2s；BOT 时间：2s；燃气流量：乙炔 1.0L/min；助燃气流量：空气 8.0L/min。

2 结果与分析

2.1 实验条件优化

2.1.1 还原剂的选择

由于酱油样品中部分的砷元素是以高价态的形式存在，如果直接用硼氢化钠还原将会导致反应不完全，无法完全形成 AsH_3 ，最终造成检测结果偏低。因此，必须加入过量的硫脲和抗坏血酸溶液使之高价态的五价砷完全还原成低价态的三价砷。本研究按照食品安全国家标准的要求^[21]，采用在 25mL 样品及标准待测液中各加入 5%硫脲+5%抗坏血酸 2mL 混合液。

2.1.2 介质酸度的影响

介质的酸度是影响氢化物发生效率产生重要因素，考虑到盐酸对五价砷还原具有更好的效果^[22]，因此选择盐酸进行介质酸度的影响测定。通过考察 $5\mu\text{g/L}$ As 标准溶液在不同体积分数(1~15%)的盐酸溶液中的吸光度，来确定最佳的介质酸度。图 1 的结果表明：盐酸体积分数在 5%以下时，砷的吸光度不理想，特别是在盐酸体积分数为 1%左右时，该方法基本没有吸光度；盐酸体积分数在 5%~10%时，砷的吸光度随酸度增长呈快速上升趋势，当盐酸体积分数达到 10%以后，砷的吸光度趋于稳定。综合考虑，本研究选取体积分数为 10% 的 HCl 进行实验。

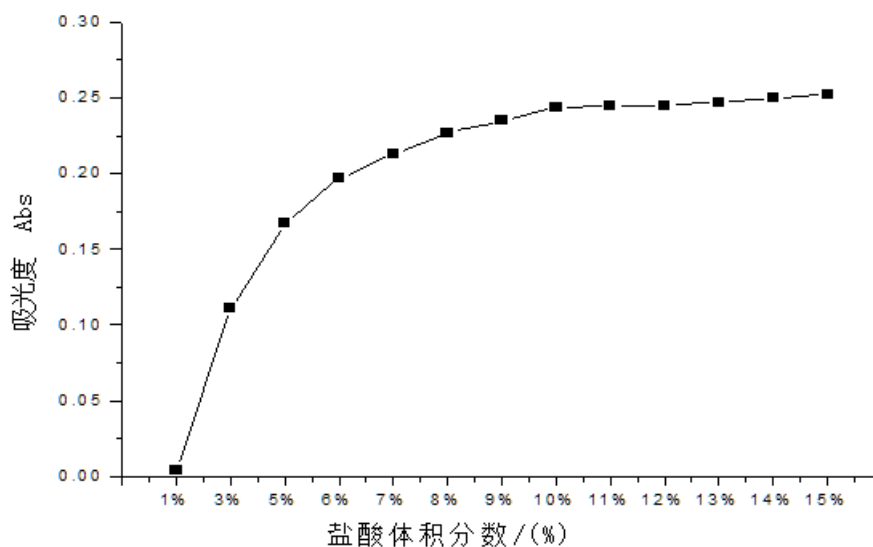


图 1 盐酸溶液体积分数对吸光度的影响

Fig.1 Effect of HCl concentration on the absorbance of the reaction system

2.1.3 氢氧化钠浓度的影响

氢氧化钠作为硼氢化钠溶液的抑制剂，它的浓度大小直接控制硼氢化钠产生还原性极强的 H 离子的速度。因此，本研究通过改变 25g/L 的硼氢化钠溶液中氢氧化钠的浓度来考察 5 μ g/L As 标准溶液的吸光度的大小，最终确定选取氢氧化钠浓度为 5g/L。图 2 的结果表明：当氢氧化钠浓度 4g/L 小于时，造成硼氢化钠溶液释放的 H 离子过快，产生大量起泡，影响该方法的吸光度；当氢氧化钠浓度在 5g/L~7g/L 之间时，实验吸光度最理想且趋于稳定；而当氢氧化钠浓度大于 7g/L 时，又抑制了硼氢化钠溶液释放 H 离子的速度，造成吸光度降低。

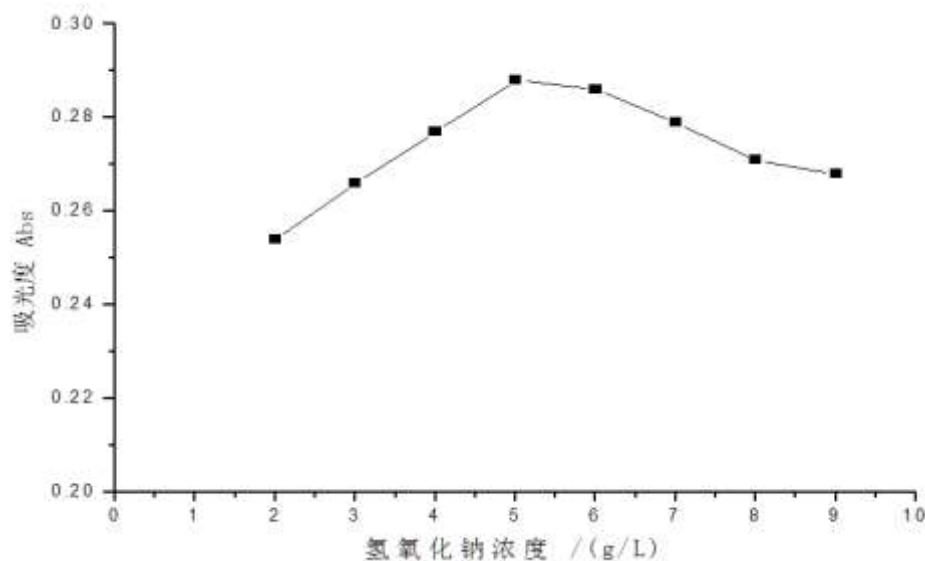


图 2 氢氧化钠浓度对吸光度的影响

Fig.2 Effect of NaOH concentration on the absorbance of the reaction system

2.1.4 硼氢化钠浓度的影响

硼氢化钠的质量浓度直接影响 AsH_3 生成速度，浓度过低，则反应缓慢，吸光度低；而浓度过高则易产生大量气泡，造成吸光度不稳定。现以 $5\mu\text{g/L}$ As 标准溶液为实验对象，通过改变硼氢化钠质量浓度（5、10、15、20、25、30、35g/L），来观察砷的吸光度变化，最终确定合适的硼氢化钠质量浓度。由图 3 结果表明，砷的吸光度随着硼氢化钠质量浓度的增大而增大，当硼氢化钠质量浓度达到 20g/L 后，砷的吸光度趋于稳定，而硼氢化钠质量浓度大于 25g/L 后，吸光度开始下降。本研究最终选择质量浓度为 20g/L 的硼氢化钠作为还原剂。

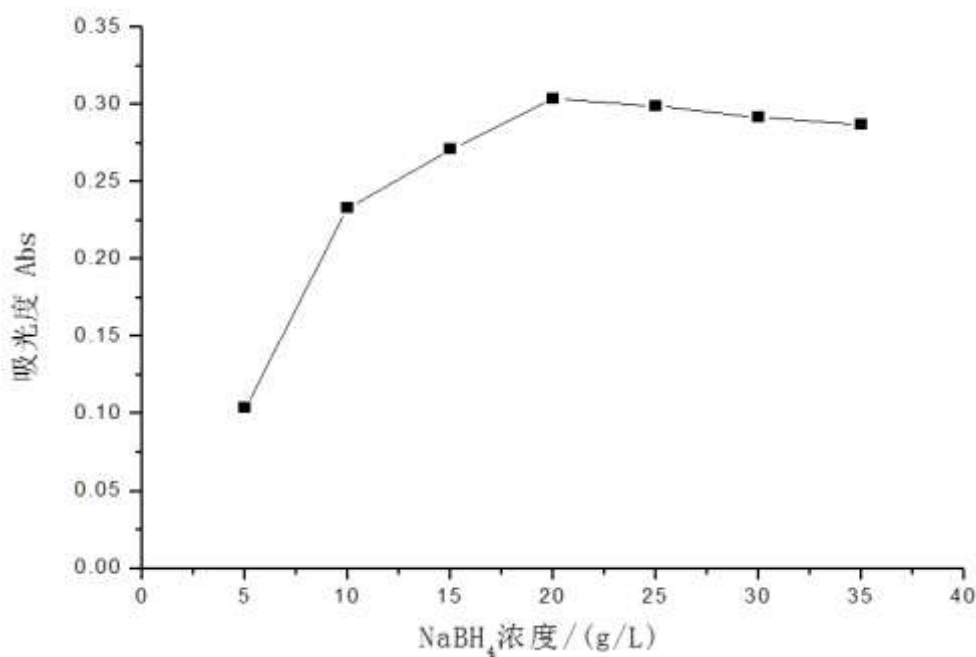


图 3 硼氢化钠浓度对吸光度的影响

Fig.3 Effect of NaBH₄ concentration on the absorbance of the reaction system

2.1.5 载气流速的影响

载气的大小直接影响 AsH₃ 进入原子化反应器的速率，流速过小，则不易将 AsH₃ 快速带入原子化器内，检测到信号弱且不稳定；而载气的流速过大，则会对 AsH₃ 的信号产生干扰，同样会使信号减弱。图 4 的结果表明：5μg/L As 标准溶液与 20g/L 硼氢化钠+5g/L 氢氧化钠溶液反应，当载气流量在 600-1000mL/min 之间时，吸光度基本稳定。当流量大于 1000mL/min 时，其吸光度开始逐渐下降。本研究最终选择氩气流速为 800mL/min。

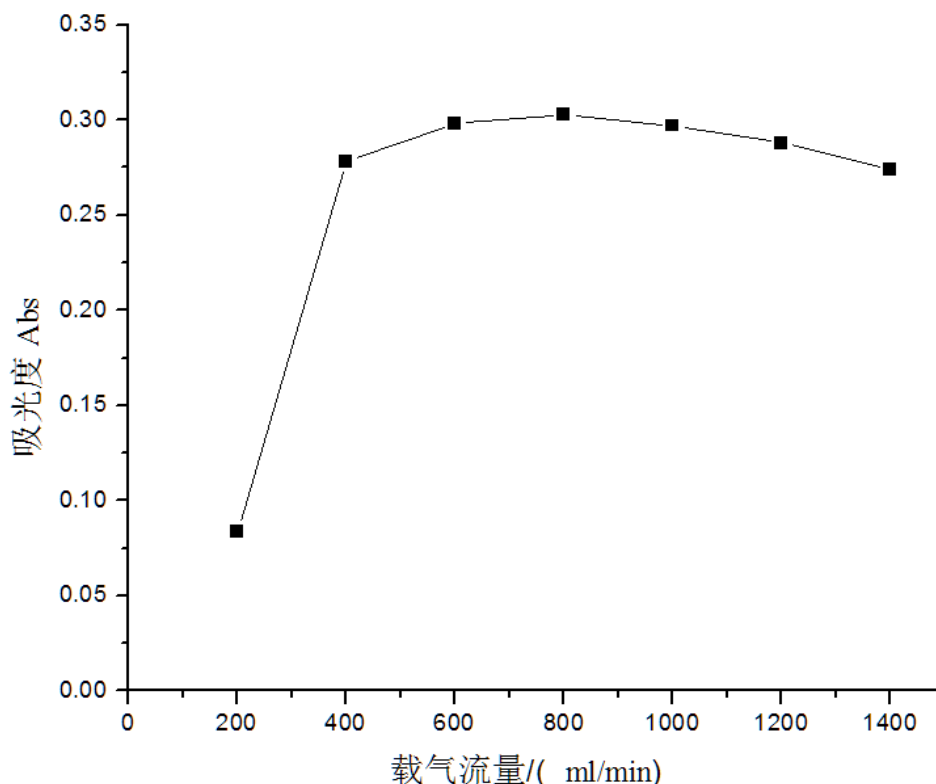


图 4 氩气流速对吸光度的影响

Fig.4 Effect of Ar gas flow rate on the absorbance of the reaction system

2.2 干扰实验

在最佳测定条件下，向 50mL 5.0 μ g/L As 标准溶液内分别加入可能的干扰离子（Fe、Zn、Hg、Pb、Cu、Cd）进行试验，以吸光度变化超过 5%视为存在干扰。结果表明，200 μ g 的 Fe、Zn、Hg 和 100 μ g 的 Pb、Cu、Cd 等元素离子在实验的浓度范围内对 As 的检测不产生影响。考虑到实际样品中共存元素的含量远低于干扰实验，可以认为常见离子对该试验方法测定总砷无干扰。

2.3 线性关系、检出限与精密度

在最佳实验条件下，测定了 0~10.0 μ g/L 的砷标准溶液，以测定 3 次吸光度的平均值为纵坐标，砷标准溶液浓度为横坐标，建立相关标准曲线，其回归方程为：

$Y=0.05667X+0.00303$, $R=0.9994$, 结果见图 5。对试验空白溶液进行连续 11 次测定，用 3

倍空白标准偏差除以标准曲线斜率计算本方法的检出限(3σ)为 $0.10\mu\text{g/L}$ ，证明该方法的检出限非常低。在最佳实验条件下，连续测定 $2.0\mu\text{g/L}$ 、 $5.0\mu\text{g/L}$ 、 $8.0\mu\text{g/L}$ 砷标准溶液各 7 次，结果可见表 1，计算该方法的精密度 (RSD) 为：0.21~1.02%。

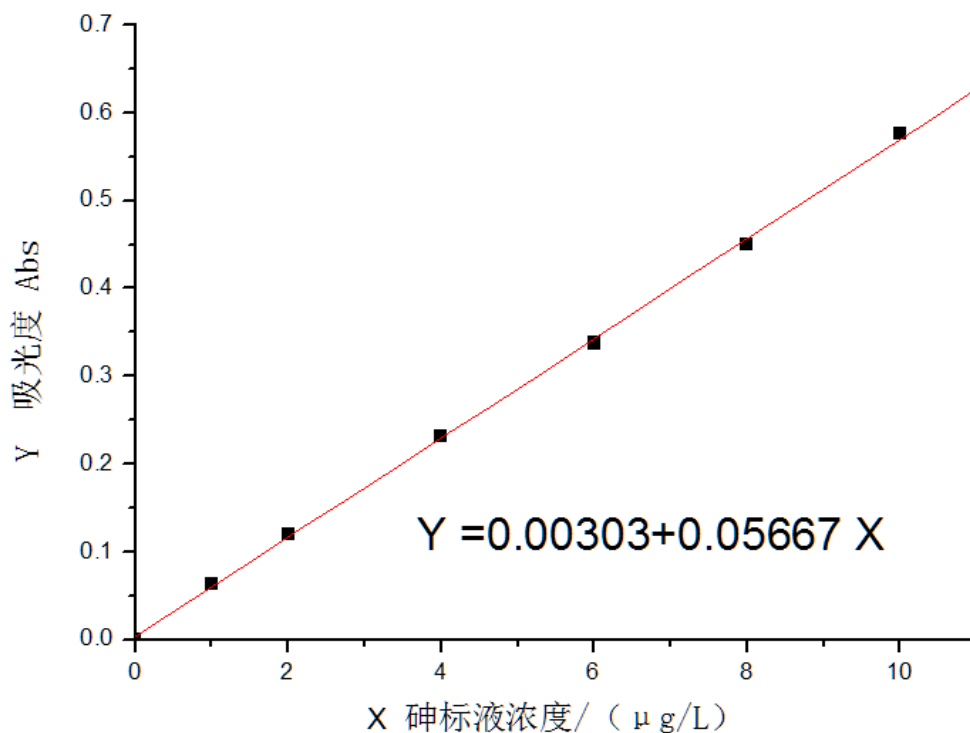


图 5 0~10.0 $\mu\text{g/L}$ 砷标准曲线

Fig.5 0~10.0 $\mu\text{g/L}$ As standard curve

表 1 精密度测试

Table 1 Precision Test

As/ ($\mu\text{g/L}$)								
标准值	1	2	3	4	5	6	7	RSD/ (%)
2.0	1.985	2.041	2.005	1.987	1.983	2.017	2.011	1.02
5.0	5.005	5.021	5.029	4.998	4.989	5.011	4.998	0.28
8.0	8.027	7.995	7.989	8.022	8.012	7.987	8.020	0.21

2.4 样品测定与回收率

对样品经前处理后进行连续测定 3 次，取平均值测得该酱油中总砷含量为 14.6 $\mu\text{g/L}$ ，该方法实验过程中只涉及到取样与定容，未运用湿法消解等方法对样品进行前处理，因此该方法的加标回收率极高为：97.7~100.5%。结果见表 2。

表 2 样品测定与回收率

Table 2 Sample determination and recovery

本底浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标测得值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
14.6	10.0	24.48	98.8
		24.37	97.7
		24.50	99.0
	15.0	29.49	99.3
		29.55	99.7
		29.36	98.4
		34.70	100.5
	20.0	34.64	100.2
		34.68	100.4
		39.57	99.9
	25.0	39.71	100.4
		39.66	100.2

3 讨论

本研究对化学原子化—原子吸收光谱法测定酱油中微量砷的参数进行了优化，确认了方法的检出限、回收率、精密度能够满足酱油中微量砷的定量分析。与传统的原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法相比，该方法检出限更低，更能满足低检出的要求；试验过

程更短，一次测量完成时间不到 30 秒；节省了大量的高纯度盐酸、硼氢化钠试剂；且样品前处理更简单，避免了实验人员从事复杂、繁琐且极易污染的消解过程。本研究所建立的分析方法是食品安全检测标准的重要补充，可替代原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法进行液体样品中微量砷的检测，值得推广运用。

参考文献

- [1] 蔡祥煜, 霍军生, 孙静, 等. 铁强化酱油对学生认知能力的干预效果研究[J]. 中国酿造, 2015, 34 (4): 21-24.
- [2] 靳艳, 袁江兰, 李文竹, 等. 米渣酱油生产工艺优化[J]. 食品科技, 2013, 38 (4): 290-293.
- [3] 洗宪恒, 陈卓锐, 潘伟斌. 华南某金矿下游河道砷镉分布特征[J]. 环境保护科学. 2013, 39 (6): 40-43.
- [4] GUHA-MAZUMDER D N. Chronic arsenic toxicity & human health[J]. Indian J Med Res, 2008, 128: 436-447.
- [5] BHATTACHARYACH S K. Human health effects from chronic arsenic poisoning-a review[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substanc, 2006, 41(10): 2399-2428.
- [6] World Health Organization (WHO). Task Group on Environmental Health Criteria for Arsenic: Arsenic[R]. Geneva: WHO, 1981.
- [7] World Health Organization (WHO). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans[R].Geneva: WHO, 1980.
- [8] CHOJNACKA K, CHOJNACKI A, GORECKA H, et al. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. Science of the Total Environment, 2005, 337(1/3): 175-182.
- [9] MANTOVI P, BONAZZI G, MAESTRI E, et al. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants[J]. Plant Soil, 2003, 250(2): 249-257.
- [10] 中华人民共和国卫生部. GB 2762-2012 食品安全国家标准 食品中污染物限[S].北京:中国标准出版社.
- [11] Guo W, Hu S, Li X, et al. Use of ion--molecule reactions and methanol addition to improve arsenic determination in high chlorine food samples by DRC-ICP -MS[J]. Talanta, 2011, 84(3): 887-894.

- [12] 邓远均, 刘爽, 刘凯, 等. 提高低盐固态酱油利用率和风味的探索[J]. 中国调味品, 2015, 40 (11) : 57-58.
- [13] 邸万山. 高效液相色谱内标法测定酱油中糖精钠和苯甲酸钠[J]. 中国酿造, 2015, 34 (11) : 153-156.
- [14] 林淼, 赵志辉, 韩薇, 等. 氢化物原子荧光光谱法测定饲料中的砷[J]. 中国饲料, 2014 15:21-22.
- [15] 高向阳, 韩帅, 王莹莹, 等. 微波消解-氢化物原子荧光光谱法同时测定贼豆中的砷、硒、锑[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 215-218.
- [16] 刘柳, 张向明, 王硕, 等. 标准加入—碰撞/反应池技术 ICP-MS 法测定酱油中 As 的应用[J]. 职业与健康, 2015, 31 (8) : 1038-1040.
- [17] 斯文, 钱翠珠, 林垦, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定烟用接装纸中砷时内标法和标准加入法的比较[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51 (11) : 1552-1556.
- [18] Xiaowei Li, Ke Xie, Bing Yue, et al. Inorganic arsenic contamination of rice from Chinese major rice-producing areas and exposure assessment in Chinese population[J]. 中国科学: 信息科学 (英文版), 2015, 12: 1898-1905
- [19] 戴骐, 吴艳燕, 张伟, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定动植物源食品中有害元素铅、砷、镉、汞、铜的含量[J]. 食品科技, 2009, 34 (12): 315-317.
- [20] Su S, Chen B, He M, et al. Determination of trace/ultratrace rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with Fe₃O₄@ SiO₂@ polyaniline -graphene oxide composite[J]. Talanta, 2014 (119): 458 -466.
- [21] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.11-2014 食品安全国家标准 食品中总砷和无机砷的测定[S]. 北京: 中国标准出版社.
- [22] 阮星, 杨立红. 断续流动-氢化物发生原子荧光法测定浓缩苹果汁中的砷[J]. 分析科学学报, 2002, 18(2): 152-154.

化学原子化-原子吸收光谱法测定浓缩梨汁中微量砷

曹 晓¹ 上官苗苗²

(1.杭州市余杭区质量计量监测中心, 浙江 杭州 311100)

(2.杭州市余杭区食品药品监测中心, 浙江 杭州 311112)

摘 要: 建立一种化学原子化—原子吸收光谱法直接测定微量砷的方法。利用化学原子化器独特的机理和结构, 通过对介质酸度、硼氢化钾浓度、载气流速等影响因素的优化, 可直接测定浓缩梨汁中的砷。砷的检出限 (3σ) 为 $0.16\mu\text{g/L}$, 回收率 98.8%~100.8%, 相对标准偏差 ($n=7$) 为 0.74~1.29%。本方法具有低检出限、高灵敏度、快速、干扰小等特点。

关键词: 化学原子化器; 原子吸收光谱法; 砷; 浓缩梨汁

Determination of Trace Arsenic in Concentrated Pear Juice by Chemical Atomizer-Atomic Absorption Spectrometry

CAO Xiao SHANGGUAN Miaomiao

(Yuhang District Hangzhou of Supervising&Testing Center for Quality And Measurement,
Zhejiang, Hangzhou, 311100)

(Hangzhou Yuhang Food and Drug Monitoring&Testing Center, Zhejiang, Hangzhou, 311112)

Abstract: A method for direct determination of trace As was established by using chemical atomizer-atomic absorption spectrometry. Using chemical atomizer-atomic absorption spectrometry because of their unique mechanism and structure, through the medium acidity, concentration of potassium borohydride, carrier gas flow rate and other factors affecting the optimization, can be directly for determination of As in concentrated pear juice.

The detection limit (3σ) of this method was $0.16 \mu\text{g/L}$. The recoveries of As from spiked samples was 90.4%–104.5%, with relative standard deviation (RSD) was 0.74~1.29% ($n=7$). This method has a low detection limit, high precision, fast, low interference characteristics.

Key words: chemical atomizer; atomic absorption spectrometry; arsenic; concentrated pear juice

中图分类号: TS207.5 文献编制码: A 文章编号

砷, 俗称砒, 是一种类金属元素, 其广泛存在于自然环境中^[1], 共有数百种的砷矿物已被发现。砷及砷的化合物具有较高的生物毒性, 可引起血液中砷中毒和糖尿病^[2], 引发恶性肿瘤、肾脏功能紊乱和肝硬化等健康问题^[3-4], 已被世界卫生组织列为 A 类致癌物^[5-6]。大气沉降、杀虫剂的使用、化肥污染和水污染能够导致果蔬中砷的积聚, 并通过食物链对人体造成伤害^[7-9]。因此, 其含量在梨汁饮料中受到严格限制^[10]。浓缩梨汁是在梨汁榨成原汁后采用低温真空浓缩的方法, 蒸发掉一部分水份制成具有梨风味特征的粘稠状制品, 是梨汁类饮料的主要原料, 因此监测其砷含量对制造梨汁饮料具有重要意义。

目前, 测定总砷的方法主要有氢化物原子荧光光谱法^[11-12]、电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法^[13-15]、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 法^[16]、悬浮进样-氢化物原子吸收光谱法^[17]、氢化物发生-流动注射电热原子吸收法^[18]等。这些方法在对浓缩梨汁的总砷进行含量测定时都需要先对样品消化处理, 多采用干法灰化^[19]、湿法消解^[20]、微波消解^[21-22]等。这些前处理方法消耗大量高浓度酸, 严重污染环境、且费时费力。本研究拟利用化学原子化器在测定液体样品时无需消化处理, 仅对样品酸化后便可直接测定的特点, 来实现快速、准确的测定浓缩梨汁中的总砷含量。其原理是 As 在 HCl 介质中被新生态氢逐渐还原成共价型化合物 AsH_3 , 这一化合物在几百摄氏度下被原子化后, 用原子吸收光度计极易进行分析检测。该方法试剂用量少, 干扰影响小, 降低分析成本, 提高分析速度。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

砷标准溶液 ($1000 \mu\text{g/mL}$) 国家钢铁材料测试中心; 盐酸 (GR)、氢氧化钾 (GR) 国药集团化学试剂有限公司; 硼氢化钾 ($\geq 98.5\%$) 上海凌峰化学试剂有限公司; 抗坏血酸

(AR) 广东省化学试剂工程技术研究开发中心；硫脲 南京化学试剂有限公司；实验用水：一级水；浓缩梨汁（含糖量约 70%）。

1.2 仪器和设备

AA 700 原子吸收光度计、N3050605 砷元素无极放电灯（珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司）；MCA-202 微型化学原子化器（专利号：ZL200420084256.7）；CASCADA IX MK2 超纯水装置 美国 PALL 公司。

1.3 方法

1.3.1 试剂配制

砷标准使用液（100 $\mu\text{g/L}$ ）：使用砷标准溶液（1000 $\mu\text{g/mL}$ ）逐级稀释至标准使用液（100 $\mu\text{g/L}$ ）100mL，并用 10%的盐酸定容，备用。

硼氢化钾溶液：称取硼氢化钾配制成浓度分别为 5g/L、10g/L、15g/L、20g/L、25g/L、30g/L、35g/L 的溶液各 50mL，各溶液中加入 0.25g 氢氧化钾，混匀，现配先用。

硫脲+抗坏血酸溶液：称取 5.0g 硫脲，加入 40mL 水加热溶解，待冷却后加入 5.0g 抗坏血酸，稀释至 50mL，现配先用。

1.3.2 标准溶液配制

分别吸取 0、0.125、0.25、0.5、0.75、1.00、1.25mL 砷标准使用液(100 $\mu\text{g/L}$)于 25mL 容量瓶中，各加入 2mL 硫脲+抗坏血酸溶液，用 10%盐酸定容，摇匀静置 30 分钟，即为 0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度的砷系列标准溶液。

1.3.3 样品前处理

准确吸取 2.5mL 浓缩梨汁至 25mL 容量瓶中，加入 2ml 硫脲+抗坏血酸溶液，用 10%盐酸定容，摇匀静置 30 分钟，待测。

1.3.4 仪器条件

将 AA700 原子吸收光度计测定方式设置成 MHS 模式，设定下列仪器条件：砷元素无极放电灯电流：400mA；波长选择：193.7nm；狭缝：0.7H；积分方式：峰面积法；积分时间：15s；延迟时间：2s；BOC 时间：2s；燃气流量：乙炔 1.0L/min；助燃气流量：空气 8.0L/min。

2 结果与分析

2.1 实验条件优化

2.1.1 介质酸度的影响

介质的酸度对氢化物发生效率产生重要的影响，考虑到 As(v) 在盐酸中更易还原，实验选择盐酸进行介质酸度的影响测定。以 $5\mu\text{g/L}$ As 标准溶液为对象，用过量的硼氢化钾溶液 (50g/L) 作载体，试验了 As 在不同体积分数(1~15%)的盐酸溶液中的吸光度。结果表明，体积分数在 5% 以下，吸光度不理想，特别是在 1% 左右时，基本没有吸光度；体积分数在 5%~10% 时，吸光度随酸度增长呈上升趋势，体积分数在 10%~15% 时，吸光度随酸度增长呈缓慢上升趋势；综合考虑，本研究选取体积分数为 10% 的 HCl 进行实验。结果见图 1。

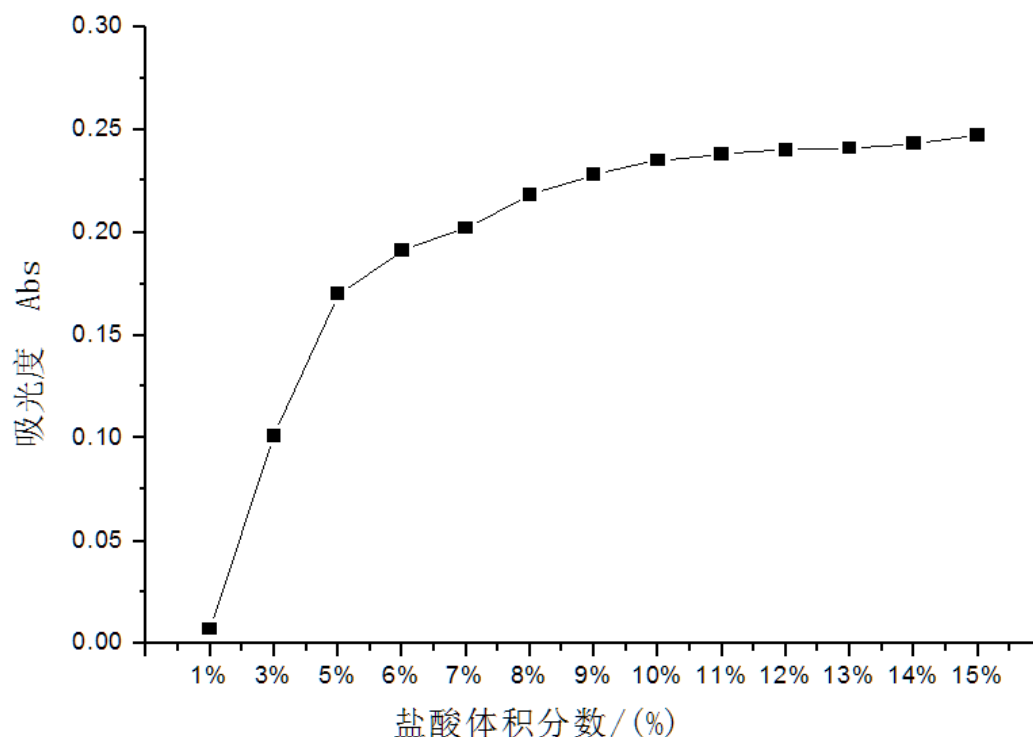


图 1 盐酸溶液体积分数对吸光度的影响

Fig.1 Effect of HCl concentration on the absorbance of the reaction system

2.1.2 KBH_4 浓度的影响

KBH_4 作为还原剂在本试验中起到非常重要的作用，其浓度直接影响 AsH_3 生成速度。以 $5\mu\text{g/L}$ As 标准溶液为对象，改变 KBH_4 浓度，砷的吸光度也随之发生变化，实验表明，随着 KBH_4 浓度的增大，砷的吸光度也随之增大，当 KBH_4 浓度达到 20g/L 后，吸光度趋于稳定。实际工作中，因为样品酸度大，当 KBH_4 浓度过大时，会产生大量气泡，造成信号不稳定。当 KBH_4 浓度达到 25g/L 后，吸光度、稳定性都会略有下降。本研究最终选择 KBH_4 浓度为 20g/L 。结果见图 2。

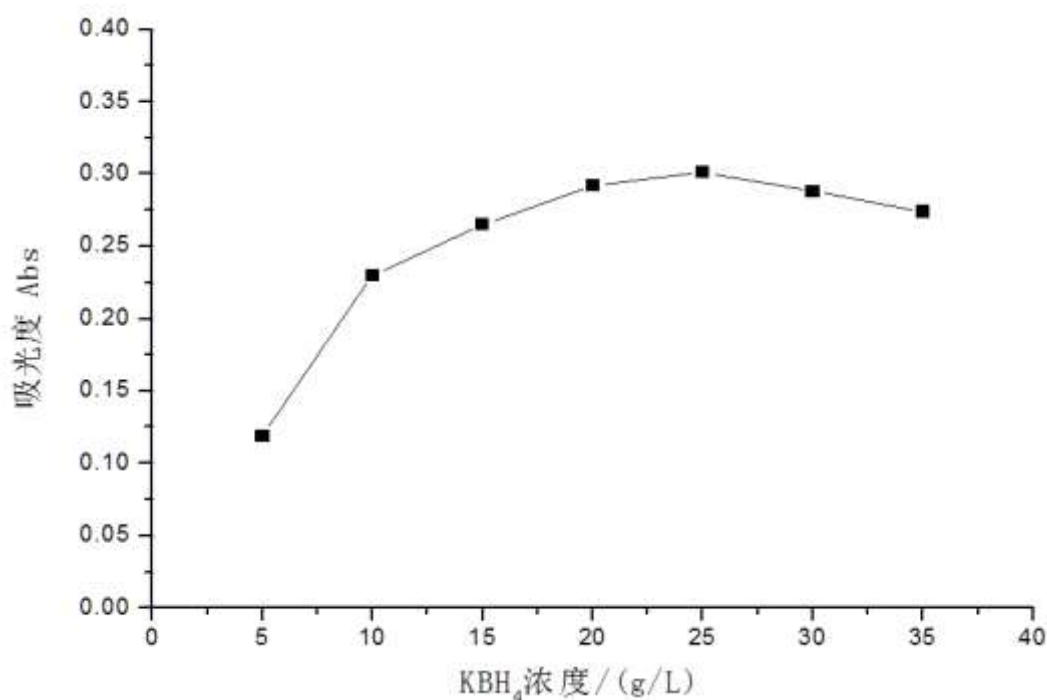


图 2 KBH_4 浓度对吸光度的影响

Fig.2 Effect of KBH_4 concentration on the absorbance of the reaction system

2.1.3 载气流速的影响

本法采用氩气作为载气，载气的流速太小，则不易将 AsH_3 快速带入原子化器内，无法检测到信号。载气的流速太大，则会对 AsH_3 的信号产生干扰，使信号减弱。本研究以 $5\mu\text{g/L}$ As 标准溶液为对象，在确定其它最优条件（HCl 浓度 10%， KBH_4 浓度 20g/L ）后，试验氩气流速在 $400\sim 1400\text{mL/min}$ 之间吸光度的变化情况。实验表明，当载气流量在 $600\sim 1000\text{mL/min}$ 之间时，吸光度基本稳定。当流量大于 1000mL/min 时，其吸光度开始逐渐下降。本研究最终选择氩气流速为 800mL/min 。结果见图 3。

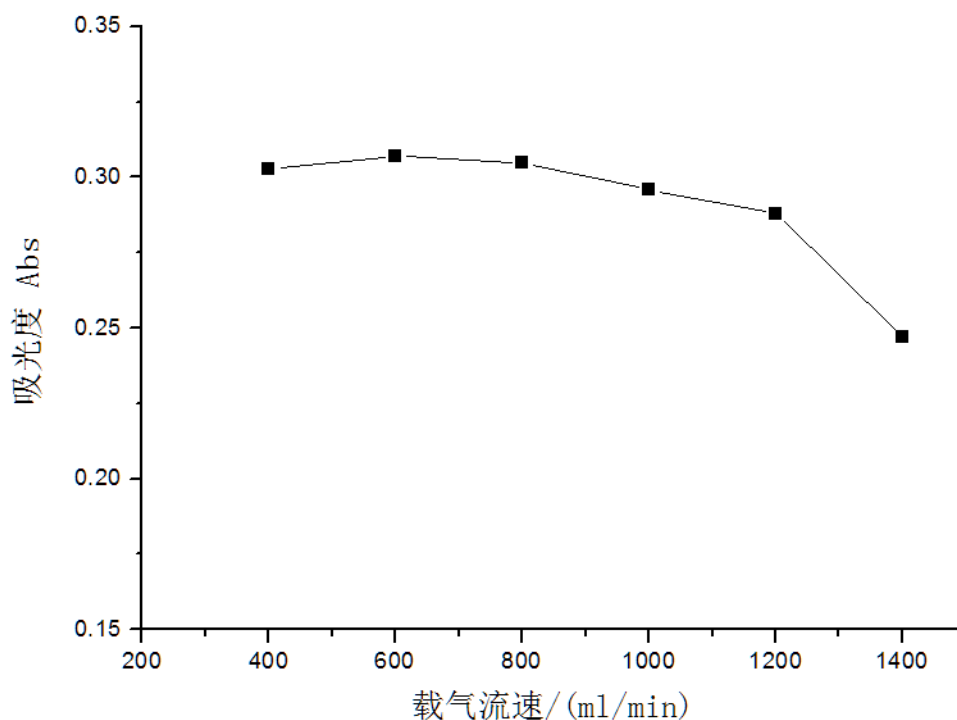


图3 氩气流速对吸光度的影响

Fig.3 Effect of Ar gas flow rate on the absorbance of the reaction system

2.2 干扰实验

在上述最佳测定条件下（HCl 浓度 10%，KBH₄ 浓度 20g/L，载气流速 800mL/min），向 25mL 5.0μg/L As 标准溶液内分别加入可能的干扰离子进行试验，以吸光度变化超过 5% 视为有干扰。结果表明，下列元素在实验的浓度范围内对 As 的检测不产生影响：100μg 的 Fe、Zn、Hg；50μg 的 Pb、Cu。考虑到实际样品中共存元素的含量，可以认为常见离子对该试验方法测定总砷无干扰。

2.3 线性关系、检出限与精密度

在最佳实验条件下，测定了 0~5.0μg/L 的砷标准溶液，以测定 3 次吸光度的平均值为纵坐标，砷标准溶液浓度为横坐标，建立相关标准曲线，其回归方程为：Y=0.0551X+0.0060，R=0.9994，结果见图 4。对试验空白溶液进行连续 11 次测定，用 3 倍空白标准偏差除以标准曲线斜率计算本方法的检出限(3σ)为 0.16μg/L，证明该方法的检出限非常低。在最佳实验条件下，连续测定 2.0μg/L、3.0μg/L、4.0μg/L 砷标准溶液各 7 次，结果可见表 1，计算该方法的精密度（RSD）为：0.74%~1.29%。

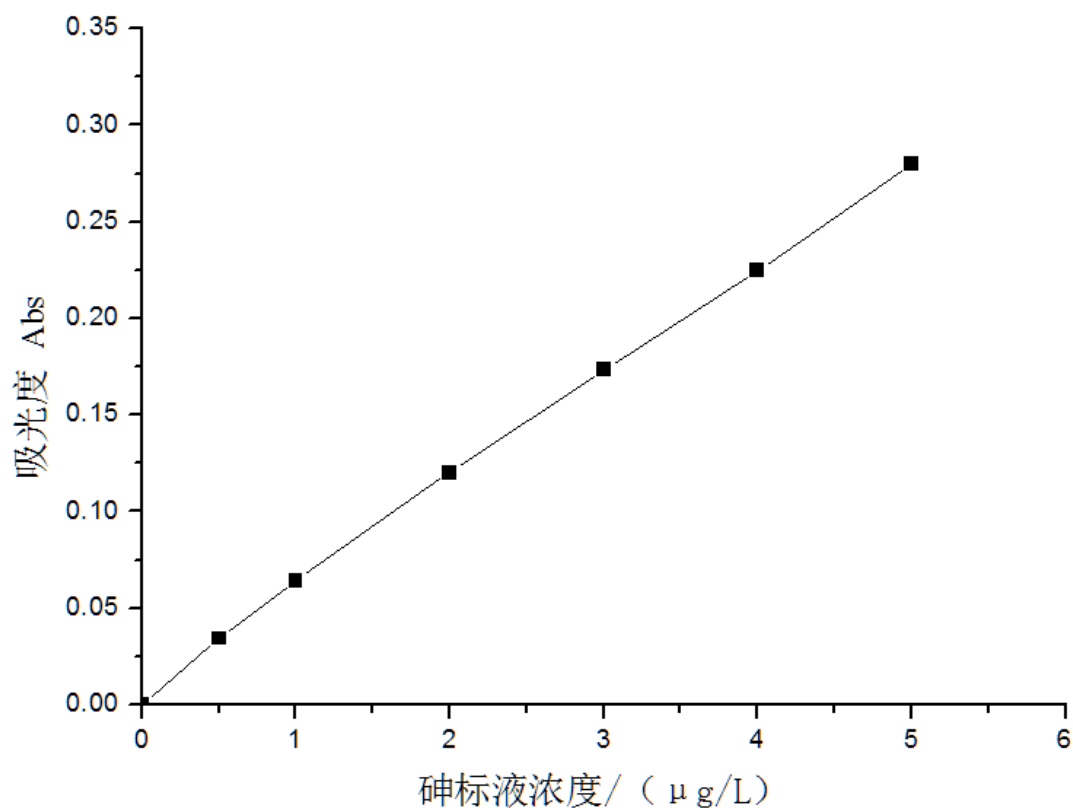


图 4 0~5.0μg/L 砷标准曲线

Fig.4 0~5.0μg/L As standard curve

表 1 精密度测试

Table 1 Precision Test

As/（μg/L）								
标准值	1	2	3	4	5	6	7	RSD/ （%）
2.0	1.969	2.021	2.036	1.995	1.983	2.035	2.015	1.29
3.0	3.032	3.048	3.021	3.026	3.022	3.015	2.975	0.74
4.0	4.042	4.062	4.008	3.987	4.066	4.008	3.955	1.01

2.4 样品测定与回收率

对样品经前处理后进行连续测定 3 次，取平均值测得该浓缩梨汁中总砷含量为 12.4 $\mu\text{g/L}$ ，该方法实验过程中只涉及到取样与定容，未对样品进行复杂前处理，因此该方法的加标回收率极高为：98.8%~100.8%。结果见表 2。

表 2 样品测定与回收率

Table 2 Sample determination and recovery

样品编号	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标测得值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
1	12.4	5.0	17.44	100.8
2	12.4	10.0	22.28	98.8
3	12.4	15.0	27.29	99.3
4	12.4	20.0	32.50	100.5
5	12.4	25.0	37.47	100.3

3 讨论

用化学原子化—原子吸收光谱法测定浓缩梨汁中微量砷，该方法在盐酸浓度为 10%，硼氢化钾浓度为 20g/L，载气流速 800mL/min 条件下，具有良好的实验结果。该方法测定总砷的检出限 (3σ) 为 0.16 $\mu\text{g/L}$ ，回收率 98.8%~100.8%，相对标准偏差 ($n=7$) 为 0.74~1.29%，具有低检出限、高灵敏度、无需前处理，无背景干扰等特点。对于检测液体样品中微量砷具有极强的优势，值得推广运用。

参考文献

- [1] DUKER A A, CARRANZA E J M, HALE M. Arsenic geochemistry and health[J]. Environ Intt, 2005, 31: 631-641.
- [2] GUHA-MAZUMDER D N. Chronic arsenic toxicity & human health[J]. Indian J Med Res, 2008, 128: 436-447.

- [3] BHATTACHARYACH S K. Human health effects from chronic arsenic poisoning-a review[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substanc, 2006, 41(10): 2399-2428.
- [4] World Health Organization (WHO). Task Group on Environmental Health Criteria for Arsenic: Arsenic[R]. Geneva: WHO, 1981.
- [5] Environmental Protection Agency (EPA). National primary drinking water regulations, arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring[R]. Washington DC: EPA, 2001.
- [6] World Health Organization (WHO). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans[R].Geneva: WHO, 1980.
- [7] CHOJNACKA K, CHOJNACKI A, GORECKA H, et al. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. Science of the Total Environment, 2005, 337(1/3): 175-182.
- [8] MANTOVI P, BONAZZI G, MAESTRI E, et al. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants[J]. Plant Soil, 2003, 250(2): 249-257.
- [9] RAGHUNATH R, TRIPATHI R M, SUSEELA B, et al. Dietary intake of metals by mumbai adult population[J]. Science of the Total Environment, 2006, 356(1/3): 62-68.
- [10] 中华人民共和国卫生部. GB 2762-2012 食品安全国家标准 食品中污染物限[S].北京:中国标准出版社.
- [11] 林淼, 赵志辉, 韩薇等. 氢化物原子荧光光谱法测定饲料中的砷[J]. 中国饲料 2014 15:21-22.
- [12] 高向阳, 韩帅, 王莹莹等. 微波消解-氢化物原子荧光光谱法同时测定贼小豆中的砷、硒、锑[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 215-218.
- [13] 斯文, 钱翠珠, 林昱等. 电感耦合等离子体质谱法测定烟用接装纸中砷时内标法和标准加入法的比较[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51 (11) : 1552-1556.
- [14] Xiaowei Li, Ke Xie, Bing Yue, et al. Inorganic arsenic contamination of rice from Chinese major rice-producing areas and exposure assessment in Chinese population[J]. 中国科学: 信息科学 (英文版), 2015, 12: 1898-1905
- [15] 戴骐, 吴艳燕, 张伟, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定动植物源食品中有害元素铅、砷、镉、汞、铜的含量[J]. 食品科技, 2009, 34 (12): 315-317.

- [16] 邳富国, 王炜.电感耦合等离子体发射光谱法测定金砷靶材中砷量[J]. 分析仪器,2014,4:15-18.
- [17] 刘晓莉.悬浮进样-氢化物发生原子吸收法用于微量砷的形态分析[D].保定:河北大学, 2009.
- [18] 杨毅, 陈丽春.氢化物发生—流动注射电热原子吸收法测定电解锌溶液中的微量砷、锑[J].云南化工,1998, 2:55-56.
- [19] 路颖.灰化-氢化物-原子荧光法同时测定牛奶中的砷和锑[J].化工中间体, 2015,11 (7) :154-156.
- [20] 方南娟, 梅肖乐.湿法消解-原子荧光光谱法测定海洋生物体中的砷[J]. 现代农业科技, 2012,21:243.
- [21] 郑建珍.微波消解-原子荧光法同时测定高糖食品中的砷和汞[J].浙江预防医学, 2015, 27(11):1187-1189.
- [22] 陈素军, 王玉江, 牛晓梅.少量酸微波消解-AFS 法测定禽蛋中砷和汞[J].国际检验医学杂志, 2015,36 (15) : 2160-2161.

化学雾化冷原子吸收法测定人尿中的汞含量

曹 骁

(杭州市余杭区质量计量监测中心, 浙江 杭州 311100)

摘 要: **目的** 建立一种化学雾化冷原子吸收光谱法测定人尿中汞含量的方法。**方法** 样品经加酸定容处理后, 通过对介质酸度、硼氢化钠浓度、载气流速的优化, 直接测定人尿中汞的含量。**结果** 在选定的条件下, 该方法的检出限 (3σ) 为 $0.038\mu\text{g/L}$, 回归方程: $y=0.06749x+0.00562$, 线性范围: $0\sim 5.0\mu\text{g/L}$, 回收率 $95.2\sim 104.8\%$, 相对标准偏差 (RSD, $n=7$) 为 $1.46\sim 3.23\%$ 。**结论** 本方法准确、可靠、无记忆效应, 适合大批量人尿中汞的简便快速测定。

关键词: 化学雾化法; 冷原子吸收法; 汞; 尿液

Determination of Hg in Human Urine by Chemical Atomizer Cold Atomic Absorption Spectroscopy

CAO Xiao

(Yuhang District Hangzhou of Supervising&Testing Center for Quality And Measurement,
Zhejiang, Hangzhou, 311100)

Abstract: Objective To establish a chemical atomization cool atomic absorption spectrometry method to determinate concentration of Hg in human urine. **Method** The samples were treated with acid solution, through the medium acidity, concentration of sodium borohydride, carrier gas flow rate and other factors affecting the

optimization, can be directly for determination of Hg in human urine. **Results** In the selected conditions, the detection limit (3σ) of this method was $0.038\mu\text{g/L}$, the regression equation was $y=0.06749x+0.00562$, and the linear range was $0\sim5.0\mu\text{g/L}$, the recoveries of Hg from spiked samples was $95.2\sim104.8\%$, with relative standard deviation (RSD) was $1.46\sim3.23\%$ (RSD, $n=7$). **Conclusion** This method is accurate, reliable, no memory effect, suitable for rapid determination of Hg in large quantities of human urine.

Key words: chemical atomizer; cold atomic absorption spectrometry; mercury; urine

汞作为重要的工业原材料，在生产中被广泛应用，人们对汞的接触也日趋增多，其引发的中毒事件屡见不鲜，如汞矿工人利用汞从矿石中提取金矿所引起的慢性汞中毒等^[1]。在日常生活中如水银温度计、血压计等为普通人群所接触^[2]，也增加了人们汞中毒的风险。

汞作为唯一一种在常温下呈液态的金属，在空气中稳定，常温下具有较强的挥发性，蒸发出剧毒的汞蒸气并经呼吸道进入人体，造成危害^[3]。尽快排出人体内的汞是治疗汞中毒的有效途径，据报道，人体内有 $2/3$ 的汞是经肾脏排泄^[4]，尿汞排泄量占人体总汞排出量的 70% 。因此，尿中汞含量是衡量人体汞中毒程度的指标，简便、准确检测尿汞含量对汞中毒的诊断、治疗起着关键性的作用^[5]。

目前，测定人尿中汞含量的方法主要有氢化物原子荧光光谱法^[6-7]，电感耦合等离子体质谱法^[8]，石墨炉原子吸收光谱法^[9]等。这些方法的样品通常需经过湿法消化或者微波消解^[10]等前处理，费时费力，且极易污染和损失。而刘祖强等人研究的直接测汞法^[11]则需要实验室添置新的仪器设备，不易推广。化学雾化冷原子吸收法仅需对人尿样品进行酸化定容后通过微型化学原子化器^[12]进行样品雾化，将雾化样品中的 Hg 离子还原成金属 Hg，在 T 型石英原子化器内对还原后的金属 Hg 进行冷原子吸收测定，本方法仅需在原有的原子吸收仪上添置微型化学原子化器即可实现。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂

汞标准溶液 ($1000\mu\text{g/mL}$) 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院 (GSB G 62069-90); 冻干人尿汞质量控制样品 (ZK020-1、ZK020-2) 中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所; 硝酸 (UP 级) 苏州晶瑞化学股份有限公司; 氢氧化钠 (GR)、硼氢化钠 ($\geq 98.5\%$)

国药集团化学试剂有限公司；实验用水：美国 PALL 公司 MK2 超纯水装置生产的一级实验用水。

1.1.2 仪器

AA 700 原子吸收光度计、汞元素无极放电灯（珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司）；MCA-202 微型化学原子化器^[12]（龚治湘）。

1.2 方法

1.2.1 试剂配制

所用玻璃器皿均经硝酸(体积比 1: 4)浸泡过夜，使用前用超纯水洗净。硼氢化钠采用 25g/L 氢氧化钠溶液现用现配。

1.2.2 标准溶液配制

汞标准使用液（100 μ g/L）：使用汞标准溶液（1000 μ g/mL）逐级稀释至标准使用液（100 μ g/L），备用。

分别吸取 0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50mL 汞标准使用液(100 μ g/L)于 1 组 50mL 容量瓶中，用 4%硝酸定容，摇匀静置，该组溶液即为 0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 μ g/L 浓度的汞标准系列溶液。

1.2.3 样品前处理

取正常人体尿液，加入 1%硝酸保存。测试前准确吸取 10.0mL 样品至 25mL 容量瓶中，用 4%硝酸定容，摇匀静置，待测。

1.2.4 仪器条件

将 AA700 原子吸收光度计测定方式设置成 MHS 模式，且不点火加热，设定下列仪器条件：汞元素无极放电灯电流：185mA；波长选择：253.7nm；狭缝：0.7L；积分方式：峰面积法；积分时间：25s；延迟时间：2s。

2 结果与分析

2.1 实验条件优化

2.1.1 载气流速的影响

氩气作为载气，其流速会直接影响被测物质 Hg 从雾化器中带出的速度和进入原子化反应器中停留的时间。流速过小，则不易将被测物质 Hg 快速带入原子化器内；载气的流速过大，则会将被测物质 Hg 快速带离原子化器，使其的信号减弱。图 1 的结果表明：5.0 μ g/L 的汞标液在其它条件固定后，当载气流量在 400-500mL/min 之间时，吸光度基本稳定。当流量大于 500mL/min 时，其吸光度开始逐渐下降，最终选择氩气流速为 400mL/min。

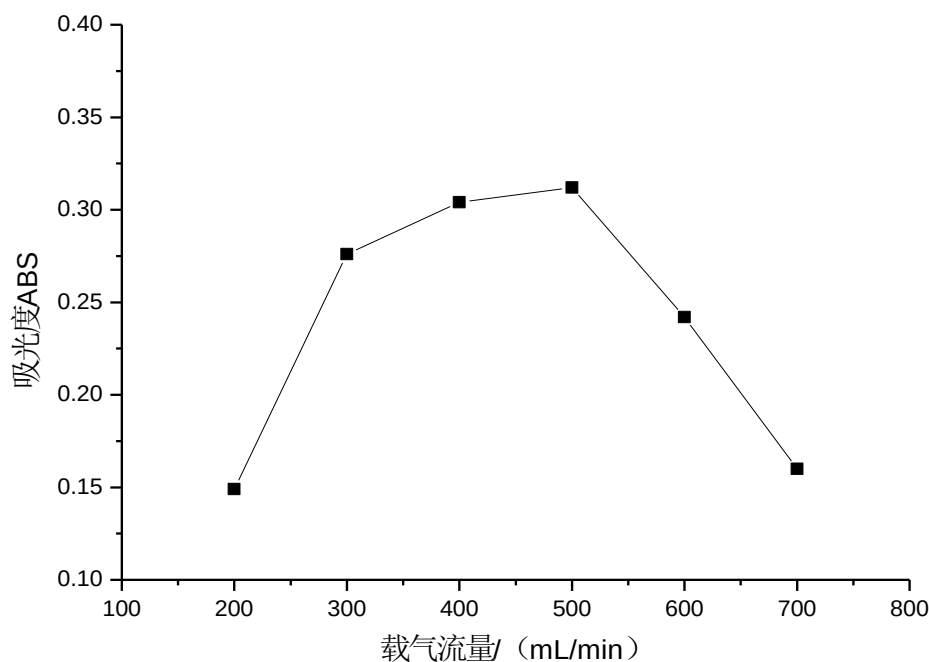


图 1 氩气流速的影响

Fig.1 Effect of flow rate of carrier gas on the absorbance of the reaction system

2.1.2 硝酸浓度的影响

硝酸的浓度是影响反应效率的重要因素。通过考察在选定条件下，5 μ g/L Hg 标准溶液在不同体积分数(1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0%)的硝酸溶液中的吸光度，来确定最佳的硝酸浓度。图 2 的结果表明：硝酸体积分数在 3-5%时，汞的吸光度达到稳定值，硝酸体积分数小于 2%时，该方法吸光度下降明显；硝酸体积分数大于 5%时，汞的吸光度随着硝酸浓度的上升而下降。综合考虑，本研究选取体积分数为 4%的硝酸进行实验。

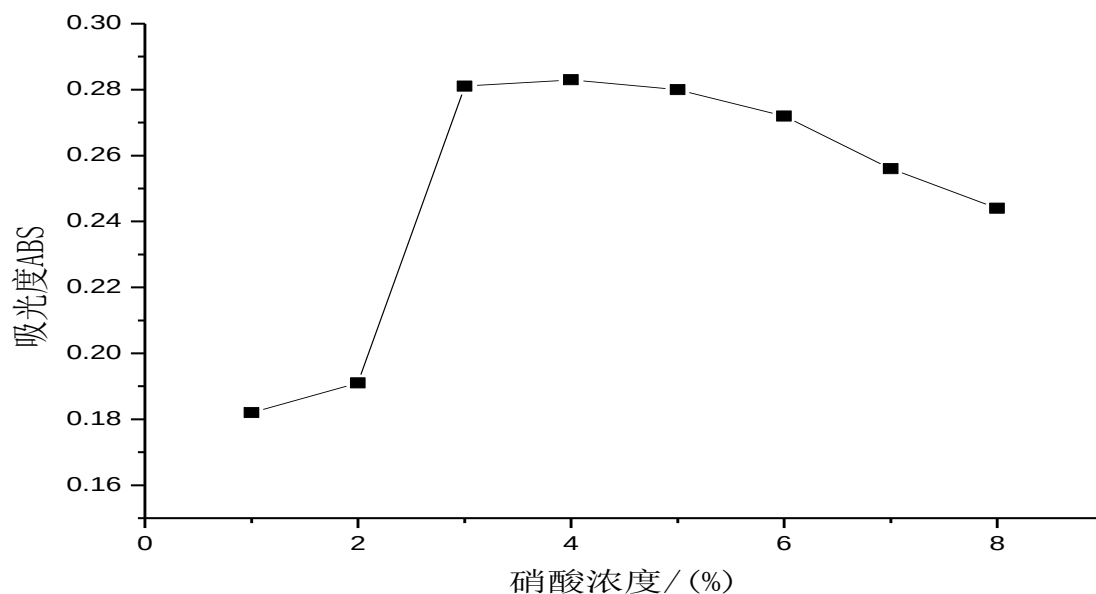


图 2 硝酸浓度的影响

Fig.2 Effect of HNO₃ concentration on the absorbance of the reaction system

2.1.3 硼氢化钠浓度的影响

硼氢化钠作为还原剂在实验中起到非常重要的作用。NaBH₄浓度过低，还原效果差，反应缓慢不完全，测试结果吸光度低；而浓度过高则易产生大量气泡，造成吸光度不稳定。硼氢化钠浓度的影响结果见图 3（5μg/L Hg 标准溶液为实验对象）。结果表明，通过改变硼氢化钠质量浓度（10、15、20、25、30、35、40g/L），发现汞的吸光度随着硼氢化钠质量浓度的增大而增大，当硼氢化钠质量浓度达到 25g/L 后，汞的吸光度趋于稳定，而硼氢化钠质量浓度大于 30g/L 后，吸光度变化不明显。本研究最终选择质量浓度为 25g/L 的硼氢化钠作为还原剂。

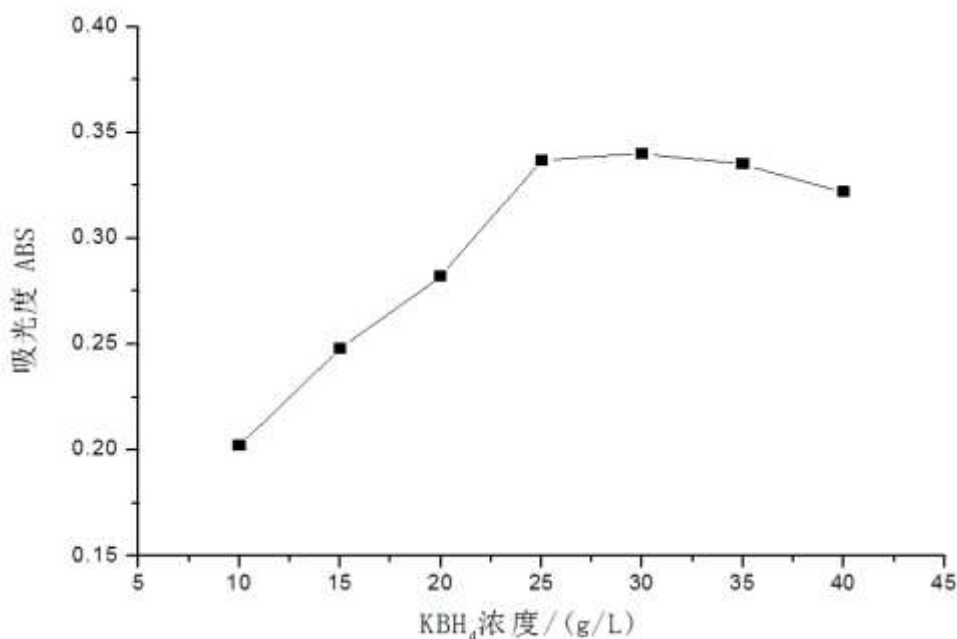


图 3 硼氢化钠浓度对吸光度的影响

Fig.3 Effect of NaBH₄ concentration on the absorbance of the reaction system

2.2 线性范围和检出限

在选定实验条件下，测定汞标准溶液，以测定 3 次吸光度的平均值为纵坐标，汞标准溶液浓度为横坐标，建立相关标准曲线，其回归方程为： $y=0.06749x+0.00562$ ， $R=0.9994$ ，线性范围 $0\mu\text{g/L}\sim 5.0\mu\text{g/L}$ 。对试验空白溶液进行连续 11 次测定，用 3 倍空白标准偏差除以标准曲线斜率计算本方法的检出限(3σ)为 $0.038\mu\text{g/L}$ ，证明该方法的检出限非常低。

2.4 精密度与回收率

选取 3 个浓度的正常人类尿液按方法要求作精密度试验，结果可见表 1，计算该方法的精密度 (RSD, $n=7$) 为：1.46~3.23%。

表 1 精密度测试

Table 1 Precision Test

尿样编号	Hg/ (μg/L)							RSD/ (%)
	1	2	3	4	5	6	7	
1	0.372	0.386	0.368	0.399	0.371	0.384	0.365	3.23
2	1.675	1.762	1.746	1.687	1.751	1.749	1.762	2.10
3	2.336	2.384	2.310	2.309	2.284	2.298	2.345	1.46

对 3 个不同浓度的样品经前处理后，加入不同浓度的 Hg 标准溶液，计算回收率。从表 2 结果看出，因该方法实验过程中只涉及到取样与定容，未运用湿法消解、微波消化等前处理方法，所以该方法的加标回收率极高：95.2~104.8%。

表 2 样品测定与回收率

Table 2 Sample determination and recovery

尿样编号	本底浓度 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	加标测得值 (μg/L)	回收量 (μg/L)	回收率 (%)
1	0.378	0.50	0.854	0.476	95.2
			0.902	0.524	104.8
			0.871	0.493	98.6
			3.680	1.947	97.4
2	1.733	2.0	3.717	1.984	99.2
			3.738	2.005	100.3
			5.296	2.973	99.1
3	2.323	3.0	5.338	2.985	99.5
			5.317	2.964	98.8

2.5 质量控制实验

取冻干人尿汞质量控制样品 ZK020-1、ZK020-2 各 1 瓶，待样品恢复至室温后，按照说明书操作，加入 5mL 超纯水，混匀静置待测。选择最佳的实验条件，对 ZK020-1、ZK020-

2 样品分别稀释 10 倍后测定浓度为 35.4 $\mu\text{g/L}$ 和 50.1 $\mu\text{g/L}$ ，与该质控样证书上提供的中位值（35.7 $\pm$ 2.5） $\mu\text{g/L}$ 、（49.0 $\pm$ 4.2） $\mu\text{g/L}$ 接近，证明该方法准确有效。

3 结论

经实验得出：化学雾化冷原子吸收测汞法几乎无需对尿样进行前处理，较微波消解法、湿法消解法具有操作简便、精密度好、灵敏度和回收率高等特点，值得推广使用。

参考文献

- [1] Zheng H, Jin YL. Toxic effects and the mechanism of mercury on health[J]. J Hyg Res, 2006, 35(5): 663-666.
- [2] Alvarez-Chavez CR, Federico-Perez RA, Gomez-Alvarez A, Velazquez-Contreras LE, Perez-Rios R. Hidden sources of mercury in clinical laboratories[J]. Environ Monit Assess, 2014, 186(9): 5393-5400.
- [3] 中华人民共和国卫生部. 职业性汞中毒诊断标准[S]. GBZ 89-2007, 中华人民共和国卫生部.
- [4] 潘畅, 林炜栋, 周钢, 等. 江浙沪皖地区 18~22 周岁男性血镉、尿汞参考区间探讨[J]. 检验医学, 2013, 28(3): 203-206.
- [5] 线引林. 生物材料中有毒物质分析方法手册[M]. 人民卫生出版社, 1994: 114-116.
- [6] 杨福成. 微波消解—双道原子荧光光谱法同时测定尿中的汞和汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(3): 462-463, 494.
- [7] 方兰云. 酸性溴酸钾/溴化钾消解原子荧光法测定尿汞[J]. 环境与职业医学, 2013, 30(1): 56-58.
- [8] 谢建滨. 尿中 10 种元素碰撞池 ICP-MS 方法快速测定[J]. 中国公共卫生, 2008, 24(8): 975-976.
- [9] 周俊. 石墨炉原子吸收测定人尿中微量汞[J]. 理化检验—化学分册, 1992, 28(6): 360-361.
- [10] 张贝基, 张斯恩. 原子荧光法测定尿中汞含量两种标本前处理方法比较[J]. 临床医学, 2014, 27(9): 202.
- [11] 刘祖强. 直接测汞仪法测定职业接触者尿中汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(14): 1993-1994.
- [12] 龚治湘. 微型多功能进样装置[P]. ZL200420084256.7

高效液相色谱-氢化物发生原子吸收光谱法测定塑料食品包装材料中有机锡

蒋小良, 黄慧贤, 闫剑勇, 徐正华, 易碧华, 李达光

江门出入境检验检疫局, 广东 江门 529000

摘要: 本文建立了高效液相色谱-氢化物发生原子吸收光谱法同时测定塑料食品包装材料中二甲基锡(DMT)、三甲基锡(TMT)、二丁基锡(DBT)和二苯基锡(DPhT)4种有机锡化合物含量的分析方法。选择甲醇为溶剂, 微波辅助萃取样品有机锡化合物, 方法采用 Eclipse Plus C₁₈反相柱进行分析, 流动相为甲醇: 水: 乙酸= (65:33:2;V/V), 0.05%的三乙胺溶液, 流速为 0.6mL/min 时, 4种有机锡化合物可达到有效分离。在 4%盐酸溶液和 2.5%硼氢化钠溶液的氢化反应条件下, 4种有机锡化合物在 5~100 µg/L 浓度范围内呈良好线性关系, 其相关系数(r^2)均大于 0.999, 方法的检出限在 0.35~0.50µg/L 之间。样品平均加标回收率在 86.4%~94.2%之间, 相对标准偏差小于 7.4%。

关键词: 有机锡化合物; 高效液相色谱法; 塑料食品包装材料; 氢化物发生原子吸收光谱法

Determination of organotin compounds in plastic food packings materials by High Performance Liquid Chromatography-Hydrate Generation- Atomic Absorption Spectrometry

Jiang Xiao-liang, Huang Hui-xian, Yan Jian-yong, Xu Zheng-hua, Yi Bi-hua, Li Da-guang

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

Abstract: A method for simultaneous determination of 4 organotin compounds, eg: dimethyltin(DMT), trimethyltin(TMT), dibutyltin(DBT) and diphenyltin(DPhT) in plastic food packing materials was established by

high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic absorption spectrometry (HPLC-HG-AAS). The sample of plastic food packaging material was treated with methanol by microwave extraction. An Eclipse Plus C₁₈ was used to separate the four organotin compounds using methanol-water-acetic acid(65:33:2;V/V) with 0.5% triethylamine as the mobile phase, at flow rate of 0.6mL min⁻¹. The hydrogenation of organotin compounds reacted in the environment of 4% HCl and 2.5% NaBH₄. The four organotin compounds(DMT, TMT,DBT and DPhT) standard ranging from were tested. The experimental results indicated that the calibration curves were linear in the range of 5~100μg/L with correlation coefficients(r^2) of more than 0.999,and the detection limits of the four organotin compounds were about 0.35~0.5μg/L .the average recoveries were in the range of 86.4%~94.2% for 4 organotins with the relative standard deviations below 7.4%.

Key words: organotin compounds; plastin of food packing materials; high performance liquid chromatography; hydride generation- atomic absorption spectrometry

有机锡化合物具有光、热稳定剂和有效延时塑料老化作用，广泛用于塑料制品的稳定剂和工业催化剂等^[1]。伴随着食品安全问题频发，食品安全越来越成为广泛关注的焦点，食品包装材料作为最贴近食品的“贴身衣物”，其质量安全性将直接关系到食品的安全。塑料以其诸多优点广泛用于食品包装材料中，包装材料中有毒有害化学物质的迁移是引起食品被污染的重要途径之一。有机锡化合物具有特异的毒性作用，可以引起免疫系统、内分泌系统和神经系统的毒性效应，微量有机锡就会对非目标生物产生不良作用，导致生物性畸变或各种异常^[2,3]。

目前有机锡化合物常用分析方法主要：气相色谱-质谱法^[4]、气相色谱-电感耦合等离子体质谱法^[5]、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法^[6-8]、微波辅助提取-电感耦合等离子体质谱法^[9]和高效液相色谱-氢化物发生原子荧光光谱法^[10]等分析方法。

本文研究采用甲醇溶液为萃取剂，微波辅助萃取，浓缩后用甲醇定容，然后采用 Eclipse Plus C₁₈反相色谱柱，优化色谱分离参数，选择最佳氢化物发生条件，建立了高效液相色谱-氢化物发生原子吸收光谱法测定塑料食品包装材料中二甲基锡、三甲基锡、二丁基锡和二苯基锡4种有机锡化合物的分析方法。微波辅助萃取大大简化了样品前处理过程，并缩短了样品处理时间，提高样品分析的效率。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1200 型高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); Ethos ONE 微波消解/萃取仪(意大利 Milestone 公司); AA-800 原子吸收光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司), MCA-101 微型化学原子化器 (上海智通仪器有限公司); EV321 型 旋转蒸发仪 (北京莱伯泰科仪器有限公司); TB215D 型 电子天平(美国丹佛公司); SM300 型切割式粉碎机 (德国 RETSCH 公司); ZM 200 型超离心粉碎机 (德国 RETSCH 公司); Allegra X-15R 台式高速离心机 (美国贝克曼库尔特有限公司); DELTA320A 型酸度计 (瑞士梅特勒公司); Simplicity+Aquelix 纯水系统 (法国密理博公司)。

有机锡标准品: 二甲基锡 (DMT)、三甲基锡 (TMT)、二丁基锡 (DBT) 和二苯基锡 (DPhT) (均由德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司提供), 甲醇、乙酸和三乙胺均为色谱纯试剂, 盐酸和硼氢化钠均为优级纯, 氢氧化钠为分析纯, 实验用水为超纯水。

1.2 仪器工作参数

高效液相色谱仪的工作参数: 色谱柱: ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ (150mm × 4.6 mm, 5μm);

流动相: V(甲醇): V(水): V(乙酸) = (65:33:2, V/V), 每升流动相加入 0.5 mL 0.05% 的三乙胺; 流速: 0.6 mL/min; 进样量: 20 μL。

原子吸收光谱仪的工作参数: 波长: 286.3 nm; 灯电流: 25 mA; 狭缝宽度: 0.7 nm; 乙炔流量: 0.8 L/min, 空气流量: 10 L/min; 延时时间: 3 s, 积分时间 16 s。

1.3 样品前处理

随机选取塑料食品接触样品约 20 g, 将其剪碎至 2 mm × 2 mm, 然后用液氮冷冻保护超离心粉碎机粉碎。精密称取 0.500 g 样品 (精确到 0.001 g) 置于 50 mL 聚四氟乙烯萃取罐中, 然后加入 20 mL 甲醇萃取液, 摇匀, 密闭并固定好萃取罐, 放入微波消解/萃取仪中, 设置萃取程序为: 以 5 °C/min 升温至 90 °C/min, 再保持 20 min, 萃取完成后, 待冷却至 40 °C 以下, 将萃取液转移至旋转蒸发瓶中, 残渣用少量的甲醇溶液洗涤 3 次, 合并洗涤液, 然后在真空旋转蒸发仪上浓缩 (控制温度不超过 35 °C) 至约为 1 mL, 然后再用甲醇溶液溶解残渣并转移至 10 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 取上层清液 8000 r/min 离心 5 min, 然后再用 0.45 μm 有机滤膜过滤, 然后按照 1.2 仪器工作参数进行测定。

2 结果与讨论

2.1 有机锡氢化反应发生条件的选择

有机锡的吸收峰面积取决于有机锡的氢化反应速率，有机锡只有在酸性介质中才能与硼氢化钠发生反应。在选定流动相为甲醇：水：乙酸（65:33:2）条件下，考察了盐酸浓度和硼氢化钠浓度对各有机锡氢化反应的影响。

2.1.1 盐酸浓度对有机锡氢化反应的影响

选定硼氢化钠浓度为 2.5%（质量浓度），分别配制 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、4%、5%、6%、8%（体积比）的盐酸溶液。分别以 20 μ g/L 的 DMT、TMT、DBT 和 DPhT 单标进样后，考察各有机锡的峰面积变化。实验结果表明，盐酸浓度对有机锡的响应值有明显的影响，随着盐酸浓度的增加，各有机锡化合物的吸收峰面积迅速增大，当盐酸浓度达到 4%时，随着盐酸浓度的增加，各有机锡化合物的吸收峰面积基本保持不变，所以实验选择盐酸的最佳浓度为 4%。

2.1.2 硼氢化钠浓度对有机锡氢化反应的影响

选定盐酸浓度为4%，分别配制0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、4%的硼氢化钠溶液。按照2.2.1操作，考察硼氢化钠溶液浓度对各有机锡氢化反应的影响。实验结果表明，随着硼氢化钠浓度的增加，各有机锡化合物的吸收峰面积迅速增加，当硼氢化钠浓度为2.5%时，吸收峰面积达到最大值，随着硼氢化钠浓度继续增加，吸收峰面积反而降低，所以实验选择硼氢化钠的最佳浓度为2.5%。

2.2 流动相的优化

考虑到样品前处理选用甲醇作为萃取剂，所以流动相也选择甲醇溶液。选定流动相流速为0.6mL/min，考察甲醇浓度(体积比)在20%~100%范围内，各有机锡的分离效果以及吸收峰面积变化情况。实验结果表明，当甲醇浓度小于60%时，随着甲醇浓度的增加各有机锡化合物的吸收峰面积基本保持不变，当甲醇浓度大于60%时，随着甲醇浓度的增加各有机锡化合物的吸收峰面积迅速降低。同时，实验结果发现，在流动相中加入一定量的醋酸和三乙胺可以有效解决各有机锡化合物基线分离困难的问题，同时，醋酸和三乙胺可以延长各有机锡化合物的保留时间，但是醋酸和三乙胺浓度过高会抑制有机锡的响应。经反复实验优化，最后选择流动相为甲醇)-水-乙酸（65:33:2），其中每1L流动相中加入0.5 mL 0.05%的三乙胺。

2.3 方法线性关系及检出限

在上述选择的实验条件下，将系列有机锡化合物标准混合溶液按照“1.2”仪器条件进行分析测定，以各有机锡化合物的吸收峰面积为纵坐标，对应其质量浓度为横坐标，计算其

线性回归方程, 结果见表1, 由表1可见, 二甲基锡、三甲基锡、二丁基锡和二苯基锡在质量浓度为5~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好线性关系。以各有机锡化合物3倍信噪比 (S/N) 时浓度为对应的检出限, 通过实验及计算二甲基锡、三甲基锡、二丁基锡和二苯基锡的检出限分别为。

表1 回归方程、相关系数及检出限

名称	线性范围($\mu\text{g/L}$)	线性回归方程	r	检出限($\mu\text{g/L}$)
DMT	5~100	$y=0.1798x+0.0012$	0.9993	0.45
TMT	5~100	$y=0.1839x-0.0016$	0.9994	0.35
DBT	5~100	$y=0.1894x+0.0008$	0.9992	0.50
DPhT	5~100	$y=0.1935x-0.0014$	0.9996	0.40

2.4 样品分析及加标回收率的测定

选择PP (聚丙烯)、PC (聚碳酸酯) 和PE (聚乙烯) 三类最常用的塑料食品包装材料样品进行分析。按照1.3进行前处理, 参考各有机锡标准色谱分离图的保留时间进行定性分析, 以对应保留时间所对应的吸收峰面积进行定量分析, 实验结果表明, 上述3种材质的塑料食品包装材料中均未检出所分析的4种有机锡化合物。

取上述三种未检出有机锡化合物的塑料食品包装材料各7份, 分别加入一定量已知浓度的有机锡混合标准溶液, 按照上述方法进行分析测定, 计算其回收率和相对标准偏差 (RSD), 结果见表2。

表 2 样品加标回收率试验结果

名称	PP样品				PC样品				PE样品			
	加标量/ μg	平均回收率/%		RSD/%	平均回收率/%		RSD/%		平均回收率/%		RSD/%	
DMT	0.50	92.6	6.4		91.8	7.2			92.8	6.8		
TMT	0.45	89.6	5.4		88.4	6.8			90.5	6.2		
DBT	0.55	86.4	5.6		89.6	5.8			88.2	7.4		
DPhT	0.75	94.2	4.8		92.8	5.4			93.6	5.6		

由表2可见, 三种塑料食品包装材料样品平均加标回收率在86.4%~94.2%之间, 相对标准偏差小于7.4%。

3 结论

本文建立了微波辅助萃取-高效液相色谱-氢化物发生原子吸收光谱法测定塑料食品包装材料中有机锡化合物的分析方法。二甲基锡、三甲基锡、二丁基锡和二苯基锡均在5~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好线性关系, 4种有机锡化合物的检出限在0.35~0.50 $\mu\text{g/L}$ 之间, 样品平均加标回收率在86.4%~94.2%之间, 相对标准偏差小于7.4%。用于塑料食品包装材料中有机锡化合物的分析检测, 该方法操作简便, 能有效地缩短了样品前处理时间, 同时具有准确率高、精密度好、检出限低等特点。

参考文献

- [1] 程肖飞, 王礼, 于静.有机锡稳定剂在PVC加工中的应用[J].聚氯乙烯, 2011,39 (4) : 33-34
- [2] 王秀芹, 梁晓阳, 刘秋英, 等.有机锡塑胶制品加工业职业危害对工人健康影响[J].职业卫生与应急救援, 2012,30 (4) : 177-180
- [3] 王珊珊, 冯流.有机锡化合物的毒性效应及其影响因素[J].安全与环境学报, 2005,5 (3) : 12-15
- [4] 毛雪金, 李娟, 万益群. 超声波提取-分散固相萃取净化-气相色谱法测定紫菜中三丁基锡 和三苯基锡[J]. 分析科学学报, 2012, 28(6): 757-761.
- [5] Zachariadis G A, Rosenberg E. Determination of butyl- and phenyltin compounds in human urine by HS-SPME after derivatization with tetraethylborate and subsequent determination by capillary GC with microwave-induced plasma atomic emission and mass spectrometric detection[J]. *Talanta*, 2009, 78(2): 570-576.
- [6] 徐琴, 牛增元, 叶曦雯, 孙银峰, 汤志旭. 液相色谱-质谱法对电子电气产品塑料部件中有机锡的测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(11): 1270-1274.
- [7] 冷桃花, 陈贵宇, 段文锋, 等.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析水产品中有机锡的形态[J].分析化学, 2015,43 (4) : 558-563
- [8] 范洋波, 吴坚, 郑云峰, 等.液液萃取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法联用检测黄酒中的有机锡[J].酿酒科技, 2014,11:90-94
- [9] 郭岚, 雷晓康, 潘萍萍, 等.微波辅助提取-电感耦合等离子体质谱法测定海产品中总有机锡[J].分析科学学报, 2013,29 (2) : 179-182
- [10] 邓爱华, 庞晋山, 彭晓俊, 等.高效液相色谱-氢化物发生原子荧光法同时测定塑料制品中的3种有机锡[J].分析测试学报, 2014,33 (8) : 928-933

石墨炉原子吸收光谱法测定不锈钢食具容器中锰的溶出量

蒋小良, 钟月香, 苏淑坛

江门出入境检验检疫局, 广东 江门 529000

摘要: 提出了石墨炉原子吸收光谱法测定不锈钢食具容器中锰溶含量的分析方法。不锈钢食具容器样品经4%醋酸溶液浸泡过夜, 取浸泡液测试, 以磷酸二氢铵-硝酸镁为基体改进剂, 试验了石墨炉原子吸收法测定锰的最佳仪器条件。在选定的最优测试条件下, 锰的检出限为 $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 样品加标回收率为 96.8%~104.8%, 相对标准偏差小于 2.4 %。

关键词: 石墨炉原子吸收光谱法; 不锈钢食具; 锰; 溶出量

Determination of Manganese in Leaching Solution Released from Stainless Steel Food Containers and Table Wares by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

JIANG Xiao-liang, ZHONG Yue-xiang, SU Shu-tan

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

Abstract: A method for the determination of manganese in leaching solution released from stainless steel food containers and table wares by graphite furnace atomic absorption spectrometry was developed. The samples were soaked by 4% acetic acid, then soaking solution was determined. The optimal instrument conditions were established by ammonium dihydrogen phosphate and magnesium nitrate as matrix modifier. The detection limit of cadmium was $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the recoveries range was 96.8%~104.8%, with relative standard deviation(RSD) below 2.4 %.

Key words: graphite furnace atomic absorption spectrometry; stainless steel food containers and table wares; manganese; leaching solution released

不锈钢是制造各种食具容器较理想的材料，它力学性能很好，耐腐蚀性能高，容易加工成型^[1]。铬锰不锈钢（通常称为200系列不锈钢）最早出现在二战时期，作为铬镍不锈钢（通常称为300系列不锈钢）的代用品在美国首先开发成功，当时由于战争的原因，镍作为战略物资被各国严格控制，美国为了解决在镍供应量严重不足的情况，开发了以锰代镍的奥氏体不锈钢新钢种系列，典型的品种包括201(美国标号)和202两种锰系不锈钢。近年来，我国特别是广东地区不锈钢的消费结构发生了巨大变化，铬锰不锈钢的市场份额迅速扩张，特别是在建筑和厨具领域，铬锰不锈钢已经取代304不锈钢而占据了相当比例的市场。不锈钢中锰、镍、铬等元素含量发生变化，对不锈钢的耐腐蚀性有一定的影响。不锈钢之所以能不锈，就是因为有铬镍的存在，加入大量的锰会降低防锈性能，不宜作为食用炊具。

锰是人体所必需的微量元素之一，锰参与多种酶的合成与激活，促进细胞内脂肪氧化，减少肝脏内脂

肪含量，激活多糖聚合酶，加快蛋白质和维生素B、C的合成，催化造血功能；但如果过量摄入锰则会对人体产生不良作用，锰对线粒体有特殊的亲和力，锰在富含线粒体的神经细胞和神经突触中，抑制了ATP的合成，产生细胞能量代谢障碍，导致神经细胞病变，引起细胞死亡^[2]。

目前GB9684-2011对不锈钢食具容器锰的溶出量不做要求，在国际上也仅仅意大利对不锈钢食具容器锰溶出量做出相应的要求，要求锰的溶出量不得超过1mg/kg^[3]。目前不锈钢食具容器重金属溶出量的检测方法主要有石墨炉原子吸收光谱法^[4-8]和电感耦合等离子体原子发射光谱法^[9-11]，目前还没有石墨炉原子吸收光谱法检测不锈钢食具容器中锰溶出量的相关研究报道。本文研究了石墨炉原子吸收光谱法测定不锈钢食具容器中锰溶出量，着重研究了基体改进剂和酸度对测试的影响，选择了石墨炉最佳的灰化温度和原子化温度。对该方法的准确性及有效性进行了系统试验研究，建立了石墨炉原子吸收光谱法测定不锈钢食具容器中锰溶出量的方法。

1 实验部分

1.1 仪器装置和工作条件

AA-800 火焰/石墨炉全自动切换原子吸收光谱仪，带 AS800 型自动进样器（美国 PerkinElmer 公司），锰空心阴极灯（美国 PerkinElmer 公司），THGA 石墨管（美国 PerkinElmer 公司），EH20B 微控数显电热板（北京莱伯泰科仪器有限公司），Synergy UV 超纯水系统（美国 Millipore 公司）。

仪器工作条件：分析波长 279.5nm，灯电流 8 mA，光谱通带 0.2 nm，读数方式：吸收峰面积，进样量 20 μ L，采用塞曼扣背景，测量方法为标准曲线法，锰标准溶液母液浓度为 2 和 20 μ g $\cdot$ L⁻¹，自动进样器进样，自动稀释成 0、0.5、1.0、5.0、10、20 μ g $\cdot$ L⁻¹ 标准系列。

1.2 主要试剂

锰标准溶液：1000 mg/L（国家标准物质中心），用4%的醋酸溶液稀释到1mg/L，作为锰标准储备液；冰醋酸（分析纯，广州化学试剂厂），硝酸镍（分析纯，洛阳市化学试剂厂），硝酸镁（分析纯，丹东中和化工厂），磷酸氢二铵（分析纯，天津市永大化学试剂开发中心）。

4%(体积分数)乙酸：量取冰乙酸40 mL，用水稀释至1000 mL。

硝酸镍溶液：准确称取3.824 g硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]于1000 mL容量瓶中，用水溶解后定容至刻度，溶液中硝酸镍的浓度为2.5 g $\cdot$ L⁻¹；

硝酸镁溶液：称取2.500 g硝酸镁于1000 mL容量瓶中，用水溶解后定容至刻度，溶液中硝酸镁的浓度为2.5 g $\cdot$ L⁻¹；

磷酸氢二铵溶液：称取10.00 g磷酸氢二铵于1000 mL容量瓶中，用水溶解后定容至刻度，溶液中磷酸氢二铵的浓度为10 g $\cdot$ L⁻¹；

磷酸二氢铵(2.0g $\cdot$ L⁻¹)-硝酸镁(0.5g $\cdot$ L⁻¹)混合溶液：称取2.00 g磷酸氢二铵和0.50 g硝酸镁于1000 mL容量瓶中，用水溶解后定容至刻度。

所有用到的玻璃器皿在使用前均用15%硝酸浸泡24小时后，用超纯水冲洗干净后自然晾干，所用水均为超纯水。

1.3 样品前处理

按国标GB/T5009.81-2003^[12]的要求，取广东某不锈钢企业的系列盘、酒壶等不锈钢制品，每批样品取两件成品，先用肥皂水洗刷试样表面污物，然后用自来水冲洗干净，再用超纯水淋洗，晾干。计算浸泡面积并注入水测量容器容积（以容积的2/3~4/5为宜），记下面积和容积，把水倾倒后，加入 $\varphi=4\%$ （体积分数，下同）的乙酸。放置电炉上小火加热至

煮沸并保持30 min后（在煮沸过程中因蒸发损失的4%乙酸浸泡液应随时补加），室温下放置24 h，移取上述试样浸泡液25 mL到100 mL容量瓶中，再加入5 mL硝酸镁溶液，用水定容至刻度，摇匀静置，在选定的条件下用石墨炉原子吸收光谱仪测试，进样量为20 μ L，塞曼扣背景，以吸收峰面积信号进行定量分析，同时按上述操作步骤做试剂空白。

1.4 测定和计算

按标准工作曲线范围，采用自动稀释功能将标准溶液稀释成对应的浓度，注入石墨炉原子吸收光谱仪中测定，得到吸收峰面积，根据锰的浓度和对应的吸收峰面积得到标准工作曲线方程，然后自动进样20 μ L样品溶液，得到吸收峰面积值，根据标准工作曲线方程计算出样品溶液中锰的含量，然后按照按式(1)求出不锈钢制品中的锰溶出量：

$$C_i = (C \times V \times K \times 10^{-3}) / (S \times 10^{-2}) \quad \text{-----} \quad (1)$$

式中： C_i —— 不锈钢制品中锰的溶出量, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$;

C —— 浸泡液中锰的含量, $\text{ug} \cdot \text{mL}^{-1}$;

V —— 浸泡液总体积, mL

K —— 溶液的稀释倍数;

S —— 与浸泡液接触的器皿总面积, cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 基体改进剂的选择

石墨炉原子吸收光谱法测定过程主要包括干燥、灰化、原子化和清洗四个阶段，其中在灰化和原子化阶段会发生基体干扰。基体改进剂作用是提高被测物的热稳定性，使被测元素能够在较高的灰化温度下不会损失。因此在选择合适的基体改进剂可以明显提高样品的灰化效率和待测元素的原子化效率。试验了 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸氢二铵溶液、 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸镁溶液和 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸镍溶液等溶液作为基体改进剂，结果表明，磷酸氢二铵、硝酸镁和硝酸镍三种基体改进剂均可将灰化温度提高至 900°C ，使用磷酸二氢铵($2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)-硝酸镁($0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)混合溶液，可将灰化温度提高至 1100°C 。资料表明，硝酸镁的加入会提高灰化效率，是因为它可以使样品中大部分杂质都变为硝酸盐，从而降低了干扰物质的气化温度，使之在灰化阶段完全消失。所以本实验选择磷酸二氢铵($2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)-硝酸镁($0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)混合溶液作为基体改进剂。

2.2 石墨炉条件的选择

在石墨炉原子吸收光谱法测试中，石墨炉升温程序直接影响到样品中锰测定结果的稳定性，一般选择干燥的温度为 110℃~130℃，保持 10~20 s，可以克服样品在石墨管中溅跳和赶酸。

灰化是石墨炉阶梯升温程序中的一个很重要的步骤，在被测元素不产生损失的前提下，最大程度地消除基体组分带来的干扰。选定其它条件不变，采用磷酸二氢铵(2.0g/L)-硝酸镁(0.5g/L)混合溶液作为基体改进剂，选择灰化温度为 500℃、800℃、1000℃、1100℃和 1200℃进行试验，结果见表 1。

表 1 灰化温度对吸收峰面积的影响

Tab.1 Effect of pyrolysis temperature on Mn determination

灰化温度 (℃)	500	800	1000	1100	1200
吸收峰面积	0.987	1.128	1.456	1.452	1.448

由表1可见，随着灰化温度升高，锰的吸收峰面积逐渐变大，当灰化温度达到1100℃时，吸收峰面积达到最大值，灰化温度继续升高，吸收峰面积反而变小，所以试验选择灰化温度为1100℃。

选定其它条件不变，采用硝酸镁作为基体改进剂，选择原子化温度为1700℃、1800℃、1900℃、2000℃和2100℃进行试验，结果表明随着原子化化温度升高，锰的吸收峰面积逐渐变大，当原子化化温度达到1900℃时，吸收峰面积达到最大值，所以试验选择原子化温度为1900℃。

在选择的灰化温度和原子化温度下测试，吸收峰面积值稳定，所以选定的具体石墨炉升温程序见表 2

表 2 石墨炉升温程序

Tab.2 Program of temperature elevation of graphite furnace

参数	温度 (°C)	斜坡升温时间 (s)	保持时间 (s)	氩气流量 (mL·min ⁻¹)	读数
预干燥	110	1	30	250	No
干燥	130	15	30	250	No
灰化	1100	10	20	250	No
原子化	1900	0	5	0	Yes
净化	2450	1	3	250	No

2.3 标准工作曲线

精密移取5.0 mL锰标准储备液于100 mL容量瓶中，加入2 mL磷酸二氢铵(2.0g·L⁻¹)-硝酸镁(0.5g·L⁻¹)混合溶液，用4%醋酸溶液稀释至刻度，摇匀后静置，溶液中锰的浓度为50 μg·L⁻¹。采用原子吸收光谱仪配置的自动进样器稀释成0、10、20、30、40、50 μg·L⁻¹标准系列。在最优的试验条件下，选择分析波长为279.5 nm测定锰的吸光值，以吸光值为纵坐标 (y)，锰的浓度为横坐标 (x)，在0~50 μg·L⁻¹含量范围内呈线性关系，标准工作曲线回归方程为 $y=0.0187x-0.0003$ ，曲线的相关系数 $r = 0.9996$ 。

2.4 检出限和精密度

在选择的实验条件下，连续测定11份浸泡空白溶液，计算所得锰的检出限为0.10 μg·L⁻¹。在最佳测定条件下，连续测定5.0、10、30 μg·L⁻¹ 锰的标准溶液各7次，方法的精密度 (RSD) 在1.2%~2.4%之间。

2.5 加标回收率试验

在不锈钢食具器皿浸泡液中，加入不同浓度的锰标准溶液，用石墨炉原子吸收光谱法检测，按照1.4进行计算回收率，结果见表3。

表 3 样品测定及回收率试验

Tab. 3 Determination results of samples and recovery test ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

样品编号	试液含量	加标量	测定值	回收量	回收率(%)
1	4.58	5.0	9.82	5.24	104.8
2	6.25	5.0	11.09	4.84	96.8
3	9.15	10.0	19.02	9.87	98.7
4	12.85	10.0	22.98	10.13	101.3

从表 3 结果可见，对 $5.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的锰进行加标，所得回收率在 96.8%~104.8% 之间，表明该方法完全满足不锈钢食具容器浸泡液中锰的溶出量分析检测的要求。

3 结语

本文建立了石墨炉原子吸收光谱法测定不锈钢食具容器中锰溶出量的检测方法，样品加标回收率在96.8%~104.8%之间，相对标准偏差小于2.4%，方法检出限为 $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，本法操作方便、快速，是一种高灵敏度和高选择性的测定不锈钢食具容器中锰溶出量的好方法。由于在最新修订颁布的GB 9684-2011《食品安全国家标准 不锈钢制品》中没有增加对锰元素的限制，所以本文为准确评估不锈钢食具容器中可迁移锰元素含量以及迁移情况提供技术支持，为标准在这方面的修订提供理论及技术指导，并以此制定出不锈钢食具容器中可迁移锰含量的测定方法标准，以此来规范企业生产，是产品达到标准要求。

参考文献

- [1] 张卫国，黄秋婵，韦友欢.浅谈不锈钢餐具与人体健康[J].微量元素与健康研究,2008,25(5):60-61
- [2] 荆俊杰，谢吉民.微量元素锰污染对人体的危害[J].广东微量元素科学，2008，15(2):6-9
- [3] 商贵芹，赵敏，王文辉.国内外不锈钢食品接触材料法规研究[J].食品安全质量检测学报，2014,5（8）：2602-2608
- [4] 张丽丽，霍杰标，叶蔚云，等.浊点萃取-GFAAS 测定不锈钢制品中食品模拟物中六价铬[J].中国卫生检验杂志，2015,25（1）：24-26

- [5] 张宁, 牛承辉, 秦朝秋. 石墨炉原子吸收法测定食品接触材料制品中有害重金属迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6 (12) : 4762-4766
- [6] 郝文, 曲青. 石墨炉原子吸收分光光度法测定不锈钢食具容器乙酸浸泡液中的镉、铅、镍、铬[J]. 预防医学论坛, 2015, 22 (5) : 387-389
- [7] 蒋小良, 王洁泉, 黄 钧, 等. HG-AAS 法测定不锈钢食具浸泡液中痕量的砷[J]. 化学分析计量, 2011, 20 (6) : 40-42
- [8] 余裕娟, 吴兆凤, 吴思超, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定不锈钢食具容器中砷的迁移量[J]. 检验检疫学刊, 2013, 23 (6) : 1-3
- [9] 刘洁, 芮琦, 马冲先, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定不锈钢食具容器中 12 种重金属元素的迁移量[J]. 理化检验-化学分册, 2014, 50 (7) : 824-827
- [10] 宋传旺, 庞晋山. 电感耦合等离子体原子发射光谱同时测定不锈钢厨具铬、镍、镉、镍、砷的溶出量[J]. 理化检验-化学分册, 2010, 46 (5) : 528-530
- [11] 陈永康, 张笑旻, 张丽琪. ICP-AES 法快速测定不锈钢食具容器中重金属的迁移量[J]. 化学分析计量, 2016, 25 (3) : 26-29
- [12] GB/T 5009.81-2003 不锈钢食具容器卫生标准的分析方法[S].

石墨炉原子吸收光谱法测定日用陶瓷中铅、镉、钴的溶出量

蒋小良, 苏淑坛, 钟月香

江门出入境检验检疫局, 广东 江门 529000

摘要: 提出了石墨炉原子吸收光谱法测定日用陶瓷中铅、镉、钴溶出量的分析方法。日用陶瓷样品经4%醋酸溶液浸泡过夜, 取浸泡液测试, 以磷酸二氢铵-钼酸铵为基体改进剂, 直接进样石墨炉原子吸收光谱法测定。在选定的最优测试条件下, 铅、镉、钴分别在质量浓度为 $5\sim 80\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $5\sim 80\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 及 $5\sim 60\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系, 相关系数均大于0.998, 方法的检出限分别为0.65, 0.55和 $0.45\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。样品加标回收率为96.8%~104.8%, 相对标准偏差小于2.4%。该方法具有灵敏度高和准确度高等优点, 适合于日用陶瓷中铅、镉、钴溶出量的同时测定。

关键词: 石墨炉原子吸收光谱法; 日用陶瓷; 铅; 镉; 钴; 溶出量

Determination of Lead Cadmium and Cobalt in Leaching Solution Released from Domestic Ceramic by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

JIANG Xiao-liang, SU Shu-tan, ZHONG Yue-xiang

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

Abstract: A method for the determination of lead, cadmium and cobalt in leaching solution released from domestic ceramic by graphite furnace atomic absorption spectrometry was developed. The samples were soaked by 4% acetic acid, then soaking solution was determined. Ammonium molybdate and dimmonium hydrogen phosphate solutions were added as matrix modifiers to the sample solution obtained. Under the optimized experimental conditions, linear relationships between values of absorbance and mass concentration of 3 elements were obtained in the ranges within 5 to $80\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for lead and cadmium, within 5 to $60\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for cobalt, which the

linear correlation coefficient were over 0.998, and the values of detection limit obtained were 0.65, 0.55 and 0.45 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectively. The recoveries range was 96.8%~104.8%, with relative standard deviation(RSD) below 2.4%. The method is accurate and sensitive, and could satisfy completely the demand of the analysis of lead, cadmium and cobalt in leaching solution released from domestic ceramic.

Key words: graphite furnace atomic absorption spectrometry; domestic ceramic; lead; cadmium; cobalt; leaching solution released

0 引言

日用陶瓷重金属溶出量是涉及安全卫生的重点检验项目，其指标受到世界各国的高度关注^[1]。一直以来，出口陶瓷产品主要以铅镉溶出量检测为主^[2]。近几年来德国、意大利、奥地利等国家对日用陶瓷的钴等重金属溶出量相继提出限量要求，使我国出口日用陶瓷因钴等重金属溶出量超标屡次受到通报，对我国日用陶瓷出口带来较大影响。目前，日用陶瓷中钴溶出量的检测还没有引起足够的重视，如果不及时加强对日用陶瓷钴溶出量的研究和控制，将会严重影响国内出口陶瓷行业及相关产业。

钴溶出量做为日用陶瓷的新控制指标，国内外的研究较少。医药卫生的研究表明，钴是人体不可或缺的元素，其对血液中红细胞的成熟具有重要的意义。但是，类似于日用陶瓷中溶出的无机钴、钡等重金属盐却具有较大的毒性，过多的钴、钡等重金属盐可以引起甲状腺肿大、进行性的心力衰竭等严重的疾病。钴在陶瓷行业是继铅、镉又一个广为应用的颜料原料。

目前日用陶瓷中铅、镉、钴等重金属溶出量分析的方法主要有：电感耦合等离子体原子发射光谱法^[3]、电感耦合等离子体原子发射光谱质谱法^[4]、原子吸收光谱法^[5,6]、氢化物发生-原子荧光光谱法^[7]等。本文研究了石墨炉原子吸收光谱法同时测定日用陶瓷中铅、镉、钴溶出量，着重研究了基体改进剂和酸度对测试的影响，选择了石墨炉最佳的灰化温度和原子化温度，对该方法的准确性及有效性进行了系统试验研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

AA-800 火焰/石墨炉全自动切换原子吸收光谱仪，带 AS800 型自动进样器（美国 PerkinElmer 公司），铅、镉、钴空心阴极灯（美国 PerkinElmer 公司），THGA 石墨管

(美国 PerkinElmer 公司)，EH20B 微控数显电热板（北京莱伯泰科仪器有限公司），Synergy UV 超纯水系统（美国 Millipore 公司）。

铅、镉、钴单标标准溶液：1000 mg/L（国家标准物质中心），冰醋酸（分析纯，广州化学试剂厂），硝酸镍（分析纯，广州化学试剂厂），硝酸镁（分析纯，丹东中和化工厂），钼酸铵（分析纯，洛阳市化学试剂厂），磷酸氢二铵（分析纯，天津市永大化学试剂开发中心）。

4%(体积分数)乙酸：量取冰乙酸40 mL，用水稀释至1000 mL。

所有用到的玻璃器皿在使用前均用15%硝酸浸泡24小时后，用超纯水冲洗干净后自然晾干，所用水均为超纯水。

1.2 仪器工作条件

石墨炉原子吸收光谱仪工作条件表 1，

表 1 仪器工作条件

Tab.1 Working conditions of the instrument

元素	波长/nm	灯电流/mA	光谱通带/nm	进样量/ μ L
Pb	283.3	5.0	0.7	20
Cd	228.8	12.0	0.7	20
Co	240.7	20	0.2	20

石墨炉升温程序采用斜坡升温方式：干燥温度为120℃，斜坡升温时间为5s，保持20s；铅灰化温度300~650℃，镉灰化温度300~500℃，钴灰化温度300~1000℃，斜坡升温时间均为10s，保持15s；铅、镉、钴原子化温度分别为1800℃、1650℃和2100℃，保持时间均为5s；铅、镉、钴净化温度均为2500℃，升温时间为1s，保持3s。

1.3 样品前处理

按国标GB/T3534-2002^[8]的要求，取广东某日用陶瓷企业的系列盘、小杯、碟等日用陶瓷样品，每批样品取六件成品，先用肥皂水洗刷试样表面污物，然后用自来水冲洗干净，再用超纯水淋洗，晾干。加入 $\phi=4\%$ （体积分数，下同）的乙酸至离口沿5mm

处。在 $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ 室温条件下，避光浸泡 $24\text{h}\pm 20\text{min}$ 。然后，移取上述试样浸泡液5 mL到10 mL容量瓶中，再加入1 mL磷酸二氢铵-钼酸铵基体改进剂溶液，用水定容至刻度，摇匀静置，在选定的条件下用石墨炉原子吸收光谱仪测试，进塞曼扣背景，以吸收峰面积信号进行定量分析，同时按上述操作步骤做试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 基体改进剂的选择

石墨炉原子吸收光谱法测定过程主要包括干燥、灰化、原子化和清洗四个阶段，其中在灰化和原子化阶段会发生基体干扰。基体改进剂作用是提高被测物的热稳定性，使被测元素能够在较高的灰化温度下不会损失。因此在选择合适的基体改进剂可以明显提高样品的灰化效率和待测元素的原子化效率。试验了 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸氢二铵-钼酸铵溶液、 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸镁溶液和 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸镍溶液等溶液作为基体改进剂，结果表明，硝酸镁和硝酸镍基体改进剂均可将灰化温度提高至 800°C ，使用磷酸氢二铵-钼酸铵混合溶液基体改进剂，可将灰化温度提高至 1000°C 。资料表明，钼酸铵的加入会提高灰化效率，是因为它可以使样品中大部分杂质都变为钼酸盐，从而降低了干扰物质的气化温度，使之在灰化阶段完全消失。所以本实验选择磷酸氢二铵-钼酸铵混合溶液作为基体改进剂。

2.2 石墨炉条件的选择

在石墨炉原子吸收光谱法测试中，石墨炉升温程序直接影响到样品中铅、镉、钴测定结果的稳定性，一般选择干燥的温度为 $110^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ ，保持10~20 s，可以克服样品在石墨管中溅跳和赶酸。

灰化是石墨炉阶梯升温程序中的一个很重要的步骤，在被测元素不产生损失的前提下，最大程度地消除基体组分带来的干扰。选定其他条件不变，采用磷酸二氢铵-钼酸铵混合溶液作为基体改进剂，选择灰化温度为 500°C 、 800°C 、 1000°C 、 1100°C 和 1200°C 进行试验测定铅、镉、钴最佳灰化温度，结果见表2。

表 2 灰化温度对铅、镉、钴吸收峰面积的影响

Tab.2 Effect of pyrolysis temperature on Pb, Cd and Co determination

灰化温度 (°C)	500	600	800	1000	1100	1200
铅吸收峰面积	1.254	1.568	1.128	0.982	0.864	0.754
镉吸收峰面积	0.986	1.235	1.465	1.358	1.148	1.046
钴吸收峰面积	0.684	0.865	0.968	1.265	1.186	1.024

由表2可见，铅、镉、钴的最佳灰化温度分别在600℃、800℃和1000℃左右，当灰化温度高于或者低于最佳灰化温度时，吸收峰面积均减小。

2.3 标准工作曲线

采用石墨炉原子吸收光谱仪配置的自动进样器，将铅、镉、钴标准溶液分别稀释成0、10、20、30、40、50、60、80和100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准工作溶液系列。按照表1仪器工作条件及优化的石墨炉升温程序条件下，由低浓度到高浓度依次顺序测定标准工作溶液系列的吸收峰面积，分别以铅、镉、钴的质量浓度为横坐标，对应的吸收峰面积为纵坐标进行线性回归，并以3倍信噪比计算方法的检出限（3S/N）。线性范围、线性回归方程、相关系数和检出限见表3。

表 3 线性方程、相关系数及检出限

Tab.3 Linear regression equation, correlation coefficients and detection limits

元素	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	线性回归方程	相关系数	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Pb	5~80	$y=0.0765x-0.0032$	0.9994	0.65
Cd	5~80	$y=0.0694x+0.0022$	0.9996	0.55
Co	5~60	$y=0.0612x+0.0014$	0.9982	0.45

2.4 回收率试验和精密度

取3套铅、镉、钴溶出量不同的日用陶瓷样品，分别添加不同浓度的铅、镉、钴标准溶液进行测定，结果见表4。并通过重复测定样品7次来考察方法的精密度，结果见表4。

表 4 回收率试验和精密度结果

Tab.4 Results of tests for recovery and precision

元素	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	测定总量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%	RSD/%
Pb	21.52	10	31.05	95.3	3.4
	23.26	20	42.64	96.9	2.8
	32.65	40	71.49	97.1	2.2
Cd	18.25	10	28.66	104.1	3.1
	25.68	20	44.92	96.2	2.6
	32.45	40	73.22	101.9	2.4
Co	16.45	10	26.07	96.2	3.2
	24.35	20	45.03	103.4	2.7
	28.45	30	57.65	97.3	2.4

从表 4 结果可见, 铅、镉、钴的加标回收率在 96.2%~104.1%之间, 相对标准偏差小于 3.2%, 表明该方法完全满足日用中铅、镉、钴的溶出量分析检测的要求。

3 结语

本文建立了石墨炉原子吸收光谱法测定日用陶瓷中铅、镉、钴溶出量的检测方法, 选择磷酸二氢铵-钼酸铵混合溶液作为基体改进剂, 并优化了石墨炉测试条件。样品加标回收率在96.2%~104.1%之间, 相对标准偏差小于3.2%。

参考文献

- [1] 周小琪.浅谈出口日用陶瓷检验工作与产品质量[J].化工管理, 2013,22 (11): 198:199
- [2] 刘华兰, 陈再辉, 刘正华, 等.浅谈日用陶瓷重金属的危害源及控制[J].中国陶瓷工业, 2014,21 (4): 28-31
- [3] 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
- [4] 董占华,卢立新, 刘志刚.ICP-MS 法测定陶瓷食品包装容器中的重金属[J]. 光谱学与光谱分析.2012,(32)11:3139-3141

[5] 蒋小良, 贾长生, 叶 林, 等.冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定日用陶瓷浸泡液中痕量镉[J].岩矿测试, 2009, 28 (5) : 431-434

[6] 吴丹丹, 林旺, 吕丽滨.日用陶瓷中铅镉溶出量的测定[J].广州化工, 2011,39 (10) : 127-130

[7] 杨金玲,公维磊,周 晖. 氢化物发生-原子荧光法同时测定碗中砷和铅的溶出量[J]. 实验技术与管理.2009,26(7):46-47

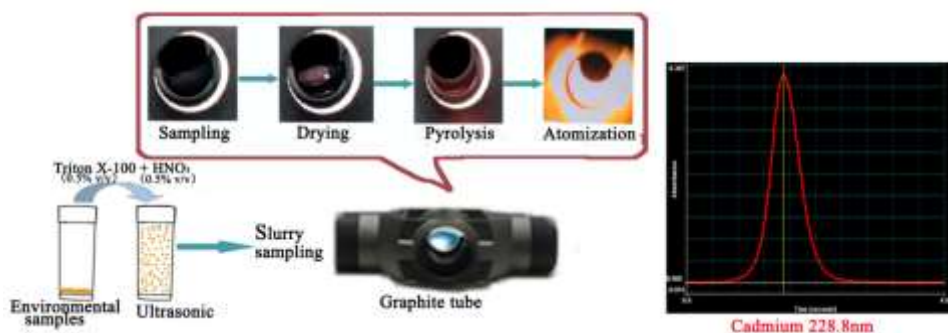
[8] GB/T3534-2002 日用陶瓷器铅、镉溶出量的测定方法[S].

ET-AAS 直接分析地质样品中超痕量镉

崔浩，郭伟

中国地质大学（武汉）生物地质与环境地质国家重点实验室

中文摘要：地质样品中超痕量 Cd 的分析方法主要有：等离子体质谱法（ICP-MS）、石墨炉原子吸收法（GFAAS）。ICP-MS 虽然具有高灵敏度、多元素同时分析等特点，但受到高含量的 Mo，Zr，Sn 的氧化物质谱干扰。尤其是在痕量 Cd 的分析中，地壳中这些干扰元素丰度为 Cd 的几百甚至几千倍，所以往往导致结果严重偏高（几倍甚至几十倍）。本方法采用了石墨炉原子吸收（GFAAS）悬浮进样法测定超痕量镉，其原理是将粉末样品以悬浮液形式引入石墨炉中，巧妙地利用石墨炉原子吸收线性升温的特点，使样品在石墨炉中在线消解并分离其中的干扰杂质，以实现超低含量的地质样品（灰岩和泥岩）中总 Cd 的



快速检测[1]。

图 1 ET-AAS 直接分析超痕量镉分析流程

实验步骤：取 0.100g 到 0.250g 地质样品到 50ml 离心管中，再加入 50ml（0.5%v/vHNO₃ 和 0.6%v/vTritonX-100）在涡流震荡仪上混合均匀，再超声 20min 转移到石墨炉原子吸收专用的聚乙烯小杯中，按照表 1 中石墨炉原子吸收的升温程序进行测定。5 个国际标准物质测定结果与标准值一致（表 2），表明该技术可用于地质样品中超痕量 Cd 分析。

Table 1 Graphite furnace temperature programs and spectrometer operating conditions

Step	Temp. (°C)	Ramp time (s)	Hold time (s)	Inter. flow (mL min ⁻¹)	Gas type
Drying	110	5	30	250	Ar
	130	15	30	250	Ar
Pyrolysis	350	15	15	50	Air ^a
	450	10	20	250	Ar
Atomization	1600	0	4	0	—
Cleaning	2500	1	3	250	Ar

Table 2 Cd detection results of USGS geological SRMs, µg g⁻¹

USGS SRMs	This study (N = 15)	USGS Ref. ^a	Literature values
AGV-2, andesite	0.070 ± 0.003	(0.061)	0.121 ^b , 0.082 ^c
BHVO-2, basalt	0.120 ± 0.012	(0.06)	0.112 ^d
SBC-1, shale	0.400 ± 0.003	(0.4)	—
SGR-1b, oil shale	0.900 ± 0.040	(0.9)	1.14 ^e
BCR-2, basalt	0.155 ± 0.013	(0.14)	0.227 ^b , 0.75 ⁱ , 0.136 ^o

^a Reference value by USGS. ^b ICP-QMS value by Marx and Kamber.²⁴ ^c ICP-QMS value by Hu and Gao.²⁵ ^d ID-ICP-MS value by Makishima *et al.*²⁶ ^e ID-ICP-MS value by Loss *et al.*²⁶

参考文献:

- [1] H. Cui, W. Guo, M.T. Cheng, et al. Anal. Methods, 2015, 7, 8970-8976.

Direct determination of cadmium in geological samples by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry

Hao Cui, Wei Guo *

State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan, 430074, P. R. China

ABSTRACT

Cadmium (Cd) is an important element for the assessment of environmental pollution. An accurate and high throughput method involving slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) was developed to detect trace Cd content in geological samples. After sonication of the sample with 0.5% v/v HNO₃ and 0.5% v/v Triton X-100 solution, the slurry was directly introduced into a graphite atomizer and detected by AAS. This simple method was shown to take 80% less time, and resulted in 90% less reagent waste than the

conventional acid digestion method. Under optimized conditions (sample size $\leq 75\mu\text{m}$, sonication time: 20 min, pyrolysis temperature: $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, and atomization temperature: $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$), the characteristic mass and limit of detection for Cd were 0.8 pg and $0.002\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$, respectively. The proposed method was applied to the determination of Cd in 86 soil, sediment, and rock standard reference materials (SRMs). The results for 78 of these materials were in good agreement with the reference values. The Cd levels in five limestone SRMs (GUI-1, GUI-2, DIAN-1, DIAN-2, and DIAN-3) and one clay SRM (GBW03103) were reported for the first time. The proposed method shows great potential for the direct determination of trace Cd in various geological samples.

Introduction

The assessment of cadmium (Cd) in the environment or geological is important in the study of environmental pollution because of the toxic effect of Cd on human health and the fact that Cd-contaminated crops can grow from polluted soil.¹⁻³ The abundance of Cd in upper continental crust is only $0.09\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$. Therefore, the concentration of Cd is at trace or ultra-trace levels in natural soils, sediments, and rocks (except for Cd mineral deposits).⁴⁻⁶ Consequently, highly sensitive and high-throughput analytical methods are needed for Cd determination of solid environmental samples. In addition, accurate determination of Cd is imperative for Cd isotopic analysis, which is vital for the study of cosmology, the tracing of anthropogenic sources, the study of micronutrient cycling, and oceanography.⁷

Two main techniques have been proposed that can be used for the accurate determination of trace Cd in soils, sediments, or rocks in typical geological laboratories. One method is inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), which has high sensitivity, low detection limits, and is capable of simultaneous multi-element analysis.⁸⁻¹⁹ However, isobaric and/or polyatomic interferences derived from the presence of high concentrations of matrix elements are significant limitations of this technology.²⁰ All isotopes of Cd are subject to interferences from various isobaric ions and/or oxide or hydroxide ions of Pd, Sn, In, Zr, Mo, Ru, Nb, and Y.²¹ Complicated separation procedures, such as chromatography, precipitation, extraction, and volatile species generation, are usually required to eliminate these interferences²²⁻²⁵. Isotope dilution ICP-MS (ID ICP-MS)^{26, 27} and dynamic reaction cell ICP-MS (DRC ICP-MS)^{28, 29} have been demonstrated as valid methods to accurately detect trace Cd in environmental or geological samples. However, the high cost and complex operating procedures associated with these methods prevent their routine use in a high-throughput geological laboratory. The other method is electrothermal atomic

absorption spectrometry (ETAAS), which has emerged as a better technique than ICP-MS for trace Cd determination as it is less subject to interference, more economical, relatively simple, and is capable of direct determination of Cd in complex matrices.³⁰⁻³³

Sample preparation is the most time-consuming step for solid environmental sample analysis, and microwave-assisted or high-pressure closed acid digestion has been extensively employed for sample dissolution which avoids analyte losses and contamination.³⁴ The main drawbacks are the high cost of vessels and ovens, the risk of explosions, low sample throughput, and the long time required for the cooling step.³⁵ Direct solid sampling ETAAS (DSS-ETAAS) may be used to simplify sample preparation procedures, and to avoid sample contamination.³⁶⁻⁴¹ However, the DSS-ETAAS method was not widely accepted until recently, owing to the difficulty in handling and introducing small sample masses, the high imprecision of the results due to the heterogeneity of some natural samples, the difficulty in calibration due to the requirement of solid standards with similar matrix composition and structure, the limited linear working range of AAS, and the difficulty in diluting solid samples.³⁵ Another attractive alternative is the use of slurry sample introduction in ETAAS, which combines the advantages of liquid and solid sampling and avoids many problems associated with direct solid sampling. Here, simple aqueous standards are used instead of solid-sample matrix calibration, the sample concentration can easily be changed by dilution, it can avoid weighted errors and inhomogeneity problems are eliminated, and the analyte concentration falls within the linear range. Furthermore, slurry can be directly sampled using the conventional autosampler used in ETAAS, avoiding the need for specialized expensive equipment such as a microbalance and solid sampling accessories.^{42, 43} Slurry sampling ETAAS techniques have been proposed for trace Cd determination in various biological and food materials, such as plant, honey, wheat, and rice.^{32, 33, 44, 45} However, limited literature is available regarding Cd determination in environmental soil or sediment samples.^{46, 47} Most literature relates to acid digestion procedures but not direct slurry sampling. Therefore, to investigate whether the slurry sampling method is effective for non-soft matrices, such as soil, sediment, and rock, it is necessary to carefully optimize various operating conditions and comprehensively evaluate the accuracy and precision of this method for Cd determination.

The aim of this work was to develop an easy, accurate, reliable, green, and routine method for determination of trace Cd in solid geological samples using slurry sampling ETAAS. The optimization of the technique and its analytical performance, as well as its application to the

determination of trace Cd in 86 soil, sediment, and rock standard reference materials (SRMs) are discussed in detail.

Experimental

Instrumentation

All measurements were performed with a PinAAcle™ 900T atomic absorption spectrometer (PerkinElmer, Inc., Shelton, USA), which was equipped with a longitudinal AC Zeeman background correction system, a transversely heated graphite atomizer (THGA), PerkinElmer Cd electrodeless discharge lamps (EDL), and an AS 900 autosampler. A TubeView™ color furnace camera was used to monitor the process of slurry sampling in the graphite tube (Table 1).

Table 1

Graphite furnace temperature programs and spectrometer operating conditions

Step	Temp. (°C)	Ramp. time (s)	Hold time (s)	Inter. flow (mL min ⁻¹)	Gas type
Drying	110	5	30	250	Ar
	130	15	30	250	Ar
Pyrolysis	350	15	15	50	Air ^a
	450	10	20	250	Ar
Atomization	1600	0	4	0	/
Cleaning	2500	1	3	250	Ar
Wavelength/nm: 228.8			Measurement mode: Peak area		
Spectral bandwidth/nm: 0.7			Zeeman-effect background correction system		
Cathode lamp intensity/mA: 8			Pyrolytic graphite tubes with platform		
Integration time/s: 3			Injection volume/μL: 20		

^a Air gas come from the air compressor.

Materials

De-ionized water used for the preparation of all blank, standard, and sample solutions was obtained from a water purification system (Merck Millipore, Fontenay-sous-Bois, France). The Cd standard solution ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$) was purchased from the National Center for Analysis and Testing of Steel Materials, China. Nitric acid (65–70%, w/w, 99.999%) and Triton X-100 (> 99%) were purchased from Alfa Aesar Ltd. (Tianjin, China). Eighty-six geological SRMs were used to evaluate the accuracy of the proposed method, which covers 26 soil SRMs, 25 sediment SRMs, and 35 rock SRMs. Five of these SRMs were purchased from the United States Geological Survey (USGS) and the remainder from the Institute of Geophysical and Geochemical Exploration of China (IGGE).

Slurry sampling procedures

Slurries were prepared by weighing 0.1000 to 0.3500 g of the sample in a 50 mL conical polypropylene tube and diluting to 50 mL with 0.5% v/v HNO_3 containing 0.6% v/v Triton X-100. After homogenizing in an ultrasonic bath (Branson, USA) for 20 min, the uniform slurries were transferred into acid-cleaned propylene autosampler cups. Then, 20 μL of slurry was taken up and delivered to the graphite tube for ETAAS analysis.

For comparison, a conventional digestion method employing closed acid digestion with a mixture of $\text{HF} + \text{HNO}_3$ was also used⁴⁸⁻⁵⁰.

Results and discussion

Optimization of slurry sampling ETAAS conditions

To obtain accurate results with the slurry sampling ETAAS techniques, the slurry sampling procedures and graphite furnace heating parameters were optimized in detail. AGV-2, which is an andesite SRM provided by USGS with a certified Cd content of $0.069 \mu\text{g g}^{-1}$, was used to optimize all of the parameters. As shown in Fig. 1a, the recovery of Cd from the AGV-2 with HNO_3 was investigated by varying the HNO_3 concentrations from 0.1% and 0.6% (v/v), while other parameters, such as particle size (62 μm), sonication duration (20 min), Triton X-100 concentration (0.5% v/v), and slurry concentration (0.5% m/v), pyrolysis temperature (450 $^{\circ}\text{C}$), and atomization temperature (1600 $^{\circ}\text{C}$), were kept constant. As is evident from the figure, the best recovery of Cd is obtained when 0.5% v/v HNO_3 is used.

Sonication and the addition of the stabilizing medium Triton X-100 were used to improve the homogeneity of the sample slurries, and similar optimization procedures as for HNO_3 concentration were performed for Triton X-100 concentration and sonication time, as shown in Fig. 1b and Fig. 1c. Under the optimized Triton X-100 concentration (0.5% v/v) and sonication time (20 min), sample particles formed homogenous and stable slurries.

It is important to optimize particle size in order to attain quantitative recoveries with the heat extraction procedure. Different particle sizes ranges of a soil sample with a Cd content of $0.230 \pm 0.012 \mu\text{g g}^{-1}$ (determined by the closed acid digestion ETAAS method) were studied. Particle sizes of 83 μm , 75 μm , 62 μm , and 38 μm were investigated, as shown in Fig. 1d, and quantitative recoveries were attained for particles both 38 μm (97%) and 62 μm (98%) in size. 10 min of sample grinding in a ball mill is required to obtain a particle size of 38 μm . However, only 4 min is required to obtain a particle size of 62 μm . Therefore, 62 μm particle sizes (240 mesh) was employed for the rest of this work.

The concentration of slurry suspensions is an important factor, which can affect the measurement precision. Here, a number of suspensions with different percentages of SRM AGV-2 were prepared, and the precision (RSD, %) of the integrated absorbance results was explored. Fig. 1e shows the relationship between precision and slurry concentration in the range 0.1 – 1.0% (m/v). The optimum concentration ranges from 0.2% to 0.7% (m/v). Although quantitative recovery in the slurry sampling procedure is achieved for sample concentrations outside this range ($> 0.7\%$ m/v or $< 0.2\%$), a high level of error (RSD $> 9.5\%$) is observed.

As it is a volatile element, Cd is lost from the graphite atomizer at temperatures higher than 300 $^{\circ}\text{C}$ in the absence of a chemical modifier.^{51, 52} To increase the thermal stability of Cd and allow higher pyrolysis temperatures for the removal of higher levels of concomitants, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ solution was assayed as a chemical modifier. The effect of the pyrolysis and atomization temperature on the integrated absorbance were studied in experiments on the AGV-2 SRM slurry with or without a $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ chemical modifier. As shown in Fig. 1f, the addition of 5 μL 0.05% m/v $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ modifier allowed the optimum pyrolysis temperature to increase from 350 $^{\circ}\text{C}$ (without modifier) to 450 $^{\circ}\text{C}$. The optimum atomization temperature was found to be 1600 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 1f), which is similar to that of without a modifier. In addition to the graphite furnace temperature programs described in Table 1, a pre-pyrolysis step (350 $^{\circ}\text{C}$) using air was added to avoid carbon residues on the platform of the graphite tube⁵³.

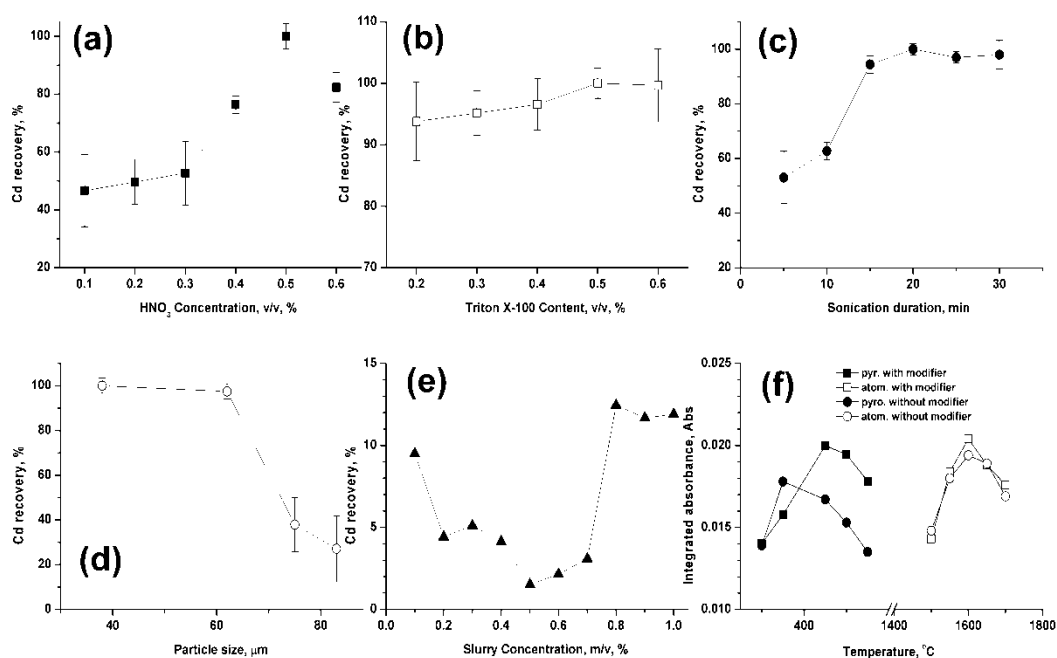


Fig. 1. Effects of the slurry sampling ETAAS conditions on Cd recoveries from the geological SRM AGV-2. (a) Effect of HNO_3 concentration, (b) effect of Triton X-100 concentration, (c) effect of sonication time, (d) effect of sample particle size, (e) effect of slurry concentration, and (f) effect of pyrolysis and atomization temperatures.

Analytical features of merit

Calibrations were carried out using aqueous standard solutions with a linear range of 0.1 to 3.0 ng mL^{-1} Cd. The characteristic mass (m_0), defined as the mass of analyte corresponding to 0.0044 absorbance units, is 0.8 μg . The limit of detection (LOD) is 0.002 $\mu\text{g g}^{-1}$, which was calculated from 20 consecutive measurements of the blank solutions, and a 200-fold sample dilution factor, i.e., a 0.5% m/v slurry concentration. The tube lifetime using the proposed slurry sampling ETAAS method is 785 ± 28 analytical firings, which is only 15% shorter than that with the conventional closed acid digestion ETAAS method. By considering the time taken the preparation of sample slurries (10 samples per each batch spent 0.5 hour) and the determination by ETAAS, the analytical throughput of the method is estimated to be 7 samples per hour. For each sample analysis, only 0.25 mL HNO_3 and 0.30 mL Triton X-100 is required with the proposed method. Conversely, conventional closed acid digestion ETAAS requires 6.0 mL HNO_3 and 2.0 mL HF per sample, representing much higher cost and more waste.

Geological sample analysis

Five USGS SRMs were assessed using the proposed method (Table 2). For comparison, the USGS certified Cd values and those reported elsewhere in the literature are also listed in Table 2. Cd contents determined for SRMs AGV-2, SBC-1, SGR-1b, and BCR-2 are in agreement with the USGS reference values. The reference value of BHVO-2 (USGS) is $0.06 \mu\text{g g}^{-1}$, which is lower than our reported value of $0.116 \pm 0.011 \mu\text{g g}^{-1}$. However, our result is consistent with the value obtained by isotope dilution ICP-MS ($0.112 \mu\text{g g}^{-1}$),²⁶ which is regarded as the most reliable method for Cd detection. To further confirm that our reported values are reasonable, ten separate aliquots of BHVO-2 were analyzed over a period of three months, and consistent results (0.093 – $0.123 \mu\text{g g}^{-1}$) were obtained (Fig. 2a). The Cd content of BCR-2 obtained by ICP-MS ($0.227 \mu\text{g g}^{-1}$,⁵⁴ and $0.75 \mu\text{g g}^{-1}$,⁵⁵ etc.) is significantly higher than the USGS reference value ($0.14 \mu\text{g g}^{-1}$) and the values obtained by ID-ICP-MS ($0.136 \mu\text{g g}^{-1}$),⁵⁶ and our proposed ETAAS method ($0.142 \pm 0.008 \mu\text{g g}^{-1}$). The large errors obtained using the ICP-MS method could be attributed to the presence of large amounts of Zr ($\text{Zr}/\text{Cd} > 1880$) and Mo ($\text{Mo}/\text{Cd} > 2510$) in BCR-2. Similar results were observed for AGV-2 and SGR-1b, which further confirms that our slurry sampling ETAAS method is more reliable than ICP-MS.

The method we report herein was also used to determine Cd levels in 81 Chinese geological SRMs, comprising 25 soil, 26 sediment, and 30 rocks. The obtained values and their certified values compared in Fig. 3, except for those of one clay (GBW03103), and one ultra-basic rock (GBW07101), and five limestone (GUI-1, GUI-2, DIAN-1, DIAN-2, and DIAN-3) samples, which have no available certified or literature values. As shown in Fig. 3, the Cd levels of 74 of the geological SRMs are in good agreement with the certified values or reference values. As shown in Table 3, the Cd content found for the ultra-basic rock GBW07101 is $0.044 \pm 0.002 \mu\text{g g}^{-1}$, which is nearly twice its reference value $0.024 \mu\text{g g}^{-1}$. This SRM was analyzed ten times over a three-month period, and the results ranged from 0.043 to $0.047 \mu\text{g g}^{-1}$ (Fig. 2b). The proposed method was also used to analyze one clay SRM GBW03103, and five limestone SRMs (GUI-1, GUI-2, DIAN-1, DIAN-2, and DIAN-3), which have no reported Cd value available (Table 3). Our recommended values are $0.108 \pm 0.009 \mu\text{g g}^{-1}$ (GBW03103), $0.056 \pm 0.005 \mu\text{g g}^{-1}$ (GUI-1), $0.176 \pm 0.012 \mu\text{g g}^{-1}$ (GUI-2), $0.134 \pm 0.009 \mu\text{g g}^{-1}$ (DIAN-1), $0.335 \pm 0.005 \mu\text{g g}^{-1}$ (DIAN-2), and $0.244 \pm 0.004 \mu\text{g g}^{-1}$ (DIAN-3), respectively. The results of repeated analysis over a period of three months are very stable (Fig. 4), which further confirms that our reported values are

reasonable. In addition, these values are in good agreement with the conventional closed acid digestion ETAAS method (Table 3).

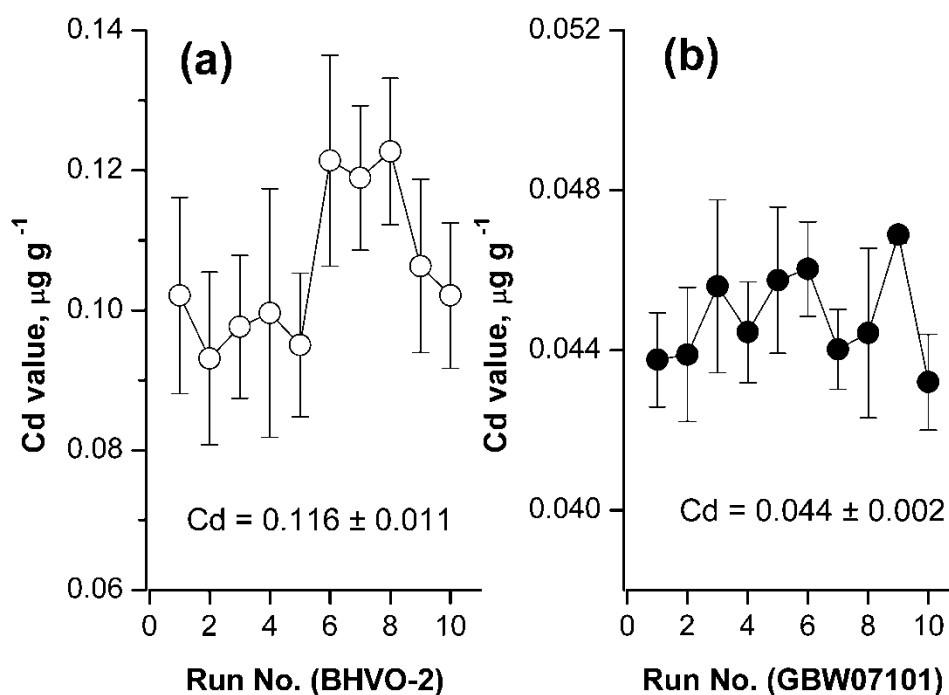


Fig. 2. Results of repeated analyses of (a) a basalt SRM BHVO-2, and (b) an ultra-basic rock SRM GBW 07101. The average values of Cd in BHVO-2 and GBW07101 are $0.116 \pm 0.011 \mu\text{g g}^{-1}$ and $0.044 \pm 0.002 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively. Ten separate aliquots of the samples were analyzed during a period of three months.

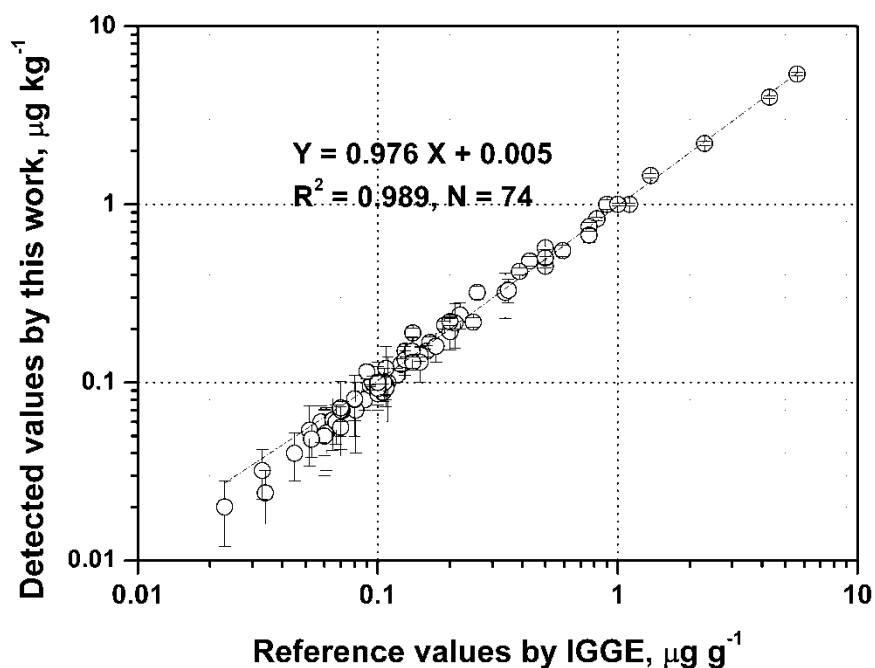


Fig. 3. Obtained Cd values for 74 Chinese geological SRMs by slurry sampling ETAAS vs. their reference values.

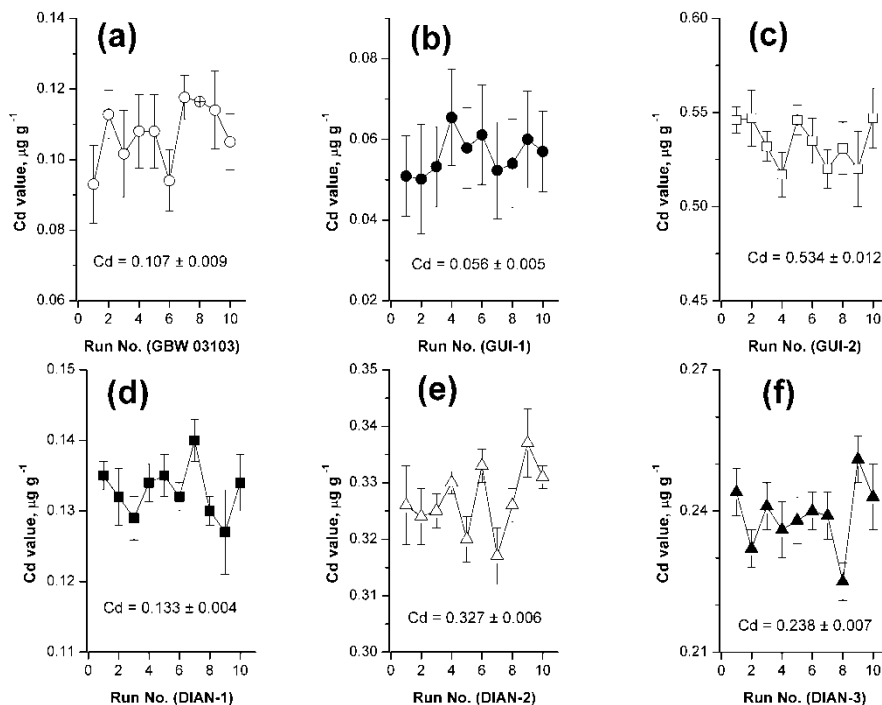


Fig. 4. The stability of Cd values obtained by our method in six geological SRMs: (a) clay SRM GBW 03103, (b) limestone SRM GUI-1, (c) limestone SRM GUI-2, (d) limestone SRM DIAN-1, (e) limestone SRM DIAN-2, and (f) limestone SRM DIAN-3. Ten separate aliquots of the samples were analyzed during a period of three months.

Table 2 Cd detected results of USGS geological SRMs, $\mu\text{g g}^{-1}$

USGS SRMs	This study (N=15)	USGS Ref. ^a	Literature values
AGV-2, andesite	0.070 ± 0.003	(0.061)	0.121^b , 0.082^c ,
BHVO-2, basalt	0.120 ± 0.012	(0.06)	0.112^d
SBC-1, shale	0.400 ± 0.003	(0.4)	/
SGR-1b, oil shale	0.900 ± 0.040	(0.9)	1.14^c
BCR-2, basalt	0.155 ± 0.013	(0.14)	0.227^b , 0.75^c , 0.136^e

^a Reference value by USGS

^b ICP-QMS value by Marx and Kamber ⁵⁴

^c ICP-QMS value by Hu and Gao ⁵⁵

^d ID-ICP-MS value by Makishim et al. ²⁶

^e ID-ICP-MS value by Loss et al. ⁵⁶

Table 3 Updated Cd values for seven SRMs determined by this method, $\mu\text{g g}^{-1}$

Geological SRMs	This work (N=10)	Reference values	Closed acid digestion ETAAS method (N=3)
GBW07101, Ultrabasic rock	0.044 ± 0.004	(0.024) ^a	0.048 ± 0.012
GBW03103, Clay	0.108 ± 0.009	/ ^b	0.108 ± 0.029
GUI-1, Limestone	0.056 ± 0.005	/ ^b	0.060 ± 0.012
GUI-1, Limestone	0.176 ± 0.012	/ ^b	0.185 ± 0.015
DIAN-1, Limestone	0.134 ± 0.009	/ ^b	0.142 ± 0.022
DIAN-2, Limestone	0.335 ± 0.005	/ ^b	0.342 ± 0.025
DIAN-3, Limestone	0.244 ± 0.004	/ ^b	0.238 ± 0.018

^a Reference value by the Institute of Geophysical and Geochemical Exploration of China

^b No reference or reported value

Conclusion

A method using slurry sampling ETAAS to accurately determine trace Cd in various soils, sediments, and rocks was developed and validated. In our method, sample digestion is not needed; thus, the problems related to conventional acid digestion, such as the use of concentrated acids, time consumption, the risk of contamination, and possible analyte loss are avoided. Using of the proposed method, Cd levels were determined for 78 international geological SRMs, and the results were found to be in good agreement with their certified or literature values of the samples. The Cd levels in five limestone SRMs (GUI-1, GUI-2, DIAN-1, DIAN-2, and DIAN-3) and one clay SRM (GBW03103) were reported for the first time in the literature, and the values for one ultra-basic rock SRM (GBW07101) and one basalt SRM (BHVO-2) were updated. In conclusion, our method has great potential for the direct determination of trace levels of Cd in various solid geological samples.

Acknowledgement

This work was supported by the National Nature Science Foundation of China (No. 21175120 and 21207120) and the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Projects of China (No. 2011YQ06010008), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China University of Geosciences (Wuhan) (No. CUGL140411).

References

1. X. F. Mao, J. X. Liu, Y. T. Huang, L. Feng, L. H. Zhang, X. Y. Tang, J. Zhou, Y. Z. Qian and M. Wang, *Journal of agricultural and food chemistry*, 2013, **61**, 848-853.
2. K. Ono, *Journal of hazardous materials*, 2013, **262**, 741-747.
3. S. Enamorado, J. M. Abril, A. Delgado, J. L. Mas, O. Polvillo and J. M. Quintero, *Journal of hazardous materials*, 2014, **266**, 122-131.
4. R. J. Bian, S. Joseph, L. Q. Cui, G. X. Pan, L. Q. Li, X. Y. Liu, A. Zhang, H. Rutledge, S. W. Wong, C. Chia, C. Marjo, B. Gong, P. Munroe and S. Donne, *Journal of hazardous materials*, 2014, **272**, 121-128.
5. E. Galunin, J. Ferreti, I. Zapelini, I. Vieira, C. R. T. Tarley, T. Abrao and M. J. Santos, *Journal of hazardous materials*, 2014, **265**, 280-287.
6. D. W. Xue, H. Jiang, X. X. Deng, X. Q. Zhang, H. Wang, X. B. Xu, J. Hu, D. L. Zeng, L. B. Guo and Q. Qian, *Journal of hazardous materials*, 2014, **280**, 269-278.
7. A. D. Schmitt, S. J. G. Galer and W. Abouchami, *Earth Planet Sc Lett*, 2009, **277**, 262-272.
8. R. F. Wei, Q. J. Guo, H. J. Wen, J. X. Yang, M. Peters, C. W. Zhu, J. Ma, G. X. Zhu, H. Z. Zhang, L. Y. Tian, C. Y. Wang and Y. X. Wan, *Analytical Methods*, 2015, **7**, 2479-2487.
9. Z. H. Wang, Q. Z. Xu, S. Y. Li, L. Y. Luan, J. Li, S. X. Zhang and H. H. Dong, *Analytical Methods*, 2015, **7**, 1140-1146.
10. J. Sun, Z. G. Yang, H. W. Lee and L. Wang, *Analytical Methods*, 2015, **7**, 2653-2658.
11. Y. X. Liu, T. Zhou, J. Y. Wang, Y. L. Wang, D. Zhao and Q. Zhang, *Analytical Methods*, 2015, **7**, 1872-1877.
12. D. P. Bishop, D. J. Hare, A. de Grazia, F. Fryer and P. A. Doble, *Analytical Methods*, 2015, **7**, 5012-5018.
13. A. Philippe, M. Gangloff, D. Rakcheev and G. E. Schaumann, *Analytical Methods*, 2014, **6**, 8722-8728.
14. P. Li, X. Q. Zhang, Y. J. Chen, H. Z. Lian and X. Hu, *Analytical Methods*, 2014, **6**, 4205-4211.
15. C. Han, J. N. Sun, H. Y. Cheng, J. H. Liu and Z. G. Xu, *Analytical Methods*, 2014, **6**, 5369-5375.
16. S. Z. Chen, X. L. Guo, Y. Zhang and D. B. Lu, *Analytical Methods*, 2014, **6**, 3668-3673.

17. M. Balski, H. Kipphardt, A. Berger, S. Meyer and U. Panne, *Analytical Methods*, 2014, **6**, 77-85.
18. Z. Bao, H. L. Yuan, R. Wen and K. Y. Chen, *Analytical Methods*, 2015, **7**, 5034-5040.
19. N. I. Rousis, L. N. Pasiadis and N. S. Thomaidis, *Analytical Methods*, 2014, **6**, 5899-5908.
20. W. Guo, S. H. Hu, J. A. Zhao, S. S. Jin, W. J. Liu and H. F. Zhang, *Microchemical Journal*, 2011, **97**, 154-159.
21. T. W. May and R. H. Wiedmeyer, *Atomic Spectroscopy*, 1998, **19**, 150-155.
22. T. C. Duan, X. J. Song, P. R. Guo, H. F. Li, L. H. Pan, H. T. Chen and J. W. Xu, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, **22**, 403-406.
23. X. Y. Jia, Y. Han, X. L. Liu, T. C. Duan and H. T. Chen, *Microchim Acta*, 2010, **171**, 49-56.
24. P. H. Liao, S. J. Jiang and A. C. Sahayam, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, **27**, 1518-1524.
25. W. N. Chen, S. J. Jiang, Y. L. Chen and A. C. Sahayam, *Analytica chimica acta*, 2015, **860**, 8-14.
26. A. Makishima, H. Kitagawa and E. Nakamura, *Geostand Geoanal Res*, 2011, **35**, 57-67.
27. R. Q. Thompson and S. J. Christopher, *Analytical Methods*, 2013, **5**, 1346-1351.
28. W. Guo, S. H. Hu, Y. F. Xiao, H. F. Zhang and X. J. Xie, *Chemosphere*, 2010, **81**, 1463-1468.
29. J. M. Jarrett, G. Xiao, K. L. Caldwell, D. Henahan, G. Shakirova and R. L. Jones, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, **23**, 962-967.
30. Naemullah, T. G. Kazi, H. I. Afridi, F. Shah, S. S. Arain, A. H. Panhwar, S. A. Arain and M. B. Arain, *Analytical Methods*, 2014, **6**, 6909-6915.
31. S. Mohajer, M. Chamsaz and M. H. Entezari, *Analytical Methods*, 2014, **6**, 9490-9496.
32. R. F. de Oliveira, C. C. Windmoller, W. B. Neto, C. C. de Souza, M. A. Beininger and J. B. B. da Silva, *Analytical Methods*, 2013, **5**, 5746-5752.
33. I. C. F. Damin, A. V. Zmozinski, A. R. Borges, M. G. R. Vale and M. M. da Silva, *Analytical Methods*, 2011, **3**, 1379-1385.
34. Y. Z. Yi, S. J. Jiang and A. C. Sahayam, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, **27**, 426-431.
35. J. Sardans, F. Montes and J. Penuelas, *Spectrochim Acta B*, 2010, **65**, 97-112.
36. P. Torok and M. Zemberyova, *Spectrochim Acta B*, 2011, **66**, 93-97.
37. A. de Jesus, A. V. Zmozinski, I. C. F. Damin, M. M. Silva and M. G. R. Vale, *Spectrochim Acta B*, 2012, **71-72**, 86-91.
38. P. Torok and M. Zemberyova, *Food chemistry*, 2012, **132**, 554-560.
39. A. V. Zmozinski, L. D. Passos, I. C. F. Damin, M. A. B. E. Santo, M. G. R. Vale and M. M. Silva, *Analytical Methods*, 2013, **5**, 6416-6424.
40. A. V. Zmozinski, T. Pretto, A. R. Borges and M. G. R. Vale, *Analytical Methods*, 2015, **7**, 3735-3741.

41. M. Resano, A. C. Lapena and M. A. Belarra, *Analytical Methods*, 2013, **5**, 1130-1139.
42. M. C. Santos, J. A. Nobrega, N. Baccan and S. Cadore, *Talanta*, 2010, **81**, 1781-1787.
43. A. R. Borges, E. M. Becker, C. Lequeux, M. G. R. Vale, S. L. C. Ferreira and B. Welz, *Spectrochim Acta B*, 2011, **66**, 529-535.
44. R. A. Sanchez-Moreno, M. J. Gismara, M. T. Sevilla and J. R. Procopio, *Phytochem Analysis*, 2010, **21**, 340-347.
45. C. K. de Andrade, V. E. dos Anjos, M. L. Felsner, Y. R. Torres and S. P. Quinaia, *Food chemistry*, 2014, **146**, 166-173.
46. D. Baralkiewicz and H. Gramowska, *Analytica chimica acta*, 2004, **510**, 249-256.
47. A. L. Souza, F. F. da Silva, G. A. R. Kelmer and P. V. Oliveira, *Analytical Methods*, 2013, **5**, 2059-2063.
48. W. Guo, S. H. Hu, X. J. Wang, J. Y. Zhang, L. L. Jin, Z. L. Zhu and H. F. Zhang, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, **26**, 1198-1203.
49. W. Guo, S. H. Hu, J. Y. Zhang, L. L. Jin, X. J. Wang, Z. L. Zhu and H. F. Zhang, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, **26**, 2076-2080.
50. W. Guo, S. H. Hu, J. Y. Zhang and H. F. Zhang, *Sci Total Environ*, 2011, **409**, 2981-2986.
51. E. C. Lima, F. Barbosa and F. J. Krug, *Fresen J Anal Chem*, 2001, **369**, 496-501.
52. P. Wu, C. H. Li, J. B. Chen, C. B. Zheng and X. D. Hou, *Appl Spectrosc Rev*, 2012, **47**, 327-370.
53. W. Guo, P. Zhang, L. L. Jin and S. H. Hu, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, **29**, 1949-1954.
54. S. K. Marx and B. S. Kamber, *Applied Geochemistry*, 2010, **25**, 1221-1237.
55. Z. C. Hu and S. Gao, *Chem Geol*, 2008, **253**, 205-221.
56. R. D. Loss, K. J. R. Rosman and J. R. Delaeter, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1984, **48**, 1677-1681.

原位分离 ETAAS 直接测定水中 Cr(VI)和 Cr(III)

崔浩, 郭伟

中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室

中文摘要: Cr(III)是人体必需的微量元素, Cr(VI)具有强烈毒性, 对人体健康产生严重危害。本实验通过快速原位分离, 石墨炉原子吸收直接检测 Cr(III)和 Cr(VI), 并讨论其存在形式[1]。

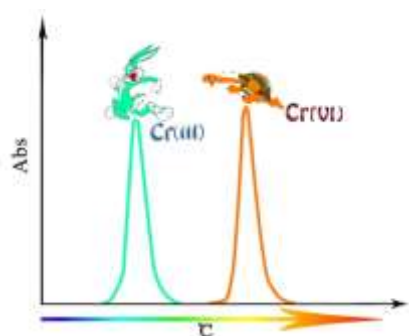


图 1 原位加热直接分离三、六价铬

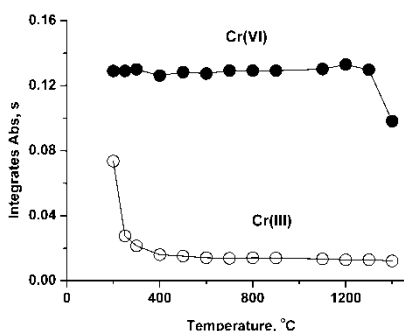


图 2 三、六价铬挥发温度变化

本文巧妙地利用 Cr(III)和 TTA 的特性结合形成易挥发的金属络合物, 在石墨炉升温过程中 Cr(III)优先挥发出来, 而检测 Cr(VI)。如图 1, 在 1200 °C 将 90% 以上的 Cr(III)与 Cr(VI)分开, 直接检测 Cr(VI), 总铬差减法计算出 Cr(III)。Cr(VI)方法检出限为 0.0736 ng/mL。

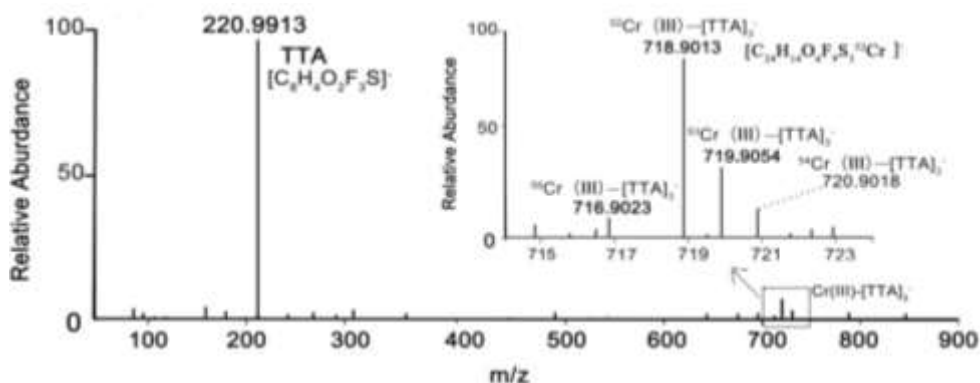


图 3 Cr(III)-TTA 产物

利用高分辨质谱仪 (ESI-HR-MS) 验证其存在形式如图 3 所示, 在质量数 m/z 220.9913 出现明显 TTA 的质谱峰, 在 m/z 716.9023, 718.9013, 719.9054 和 720.9018 出现了一系列的含有铬同位素的 Cr (III) (TTA) 的质谱峰, 猜测其化学式为 $[(C_{24}H_4O_6F_9S)_3-Cr]^-$ 。

参考文献

[1] H. Cui, W. Guo, L.L. Jin et al. *Anal. Methods*, 2017, **9**, 1307-1312.

Direct speciation of Cr in drinking water by in-situ thermal separation ETAAS

Hao Cui, Wei Guo*

*State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, School of Earth Sciences, China
University of Geosciences, Wuhan, 430074, P. R. China*

Abstract

In situ speciation of Cr(VI) and Cr(III) based on thermal separation and electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) detection has been developed. The complexant 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA) was used to selectively react with Cr(III); the product of the Cr(III)-TTA complex was vaporized at 400 °C, while Cr(VI) quantitatively remains up to a temperature of 1200 °C and was subsequently detected by AAS. The complexation reaction products of the volatile Cr-TTA complex were verified using electro-spray ionization high resolution quadrupole-Orbitrap-mass spectrometry (ESI-HR-MS). The Cr(III) concentration was established by calculating the difference between the total Cr (Cr(T)) and Cr(VI) concentrations. Under optimum experimental conditions, the detection limits for Cr(VI) and Cr(T) are 0.046 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0.039 $\mu\text{g L}^{-1}$, with RSDs for 1.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI) and 1.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(T) of 3.1% and 2.8% ($n=5$), respectively. The accuracy of this method was validated by testing two water standard reference materials (SRMs) for total chromium. The proposed method was employed for analysis of drinking waters. The Cr(VI) concentrations for tap water, bottled water, and well water were found

to be 1.41, 0.53 and 0.68 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively, which is in good agreement with the reference values measured by ion chromatographic ICP-MS. This high throughput method has great potential for screening of Cr species at ultra-trace levels in drinking water.

Introduction

Cr(III) is essential for organisms, but Cr(VI) has strongly toxic and carcinogenic effects because of its high oxidizing potential and easy permeation of biological membranes^{1,2}. One of the main sources of Cr(VI) for humans is drinking water, which may be contaminated by the leather tannin industries, timber processing and waste-disposal companies, and via steel works, smelting, and electroplating processes³. The maximum allowable concentration (MAC) of Cr (VI) in drinking water is set at 6.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ in China⁴. Therefore, the development of methods for the accurate determination of Cr(VI) concentration in drinking water is very important.

Two main analytical strategies for Cr speciation have been published during the last three decades. The classical analysis method involves two steps: 1) use of solid-phase extraction (SPE), liquid-liquid extraction (LLE), cloud-point extraction (CPE), or co-precipitation approach to separate the two Cr species in the analysis solution; and 2) offline determination of Cr(III) or Cr (VI) concentrations by atomic spectrometry techniques (*i.e.* atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES), and inductively coupled plasma- mass spectrometry (ICP-MS))⁵⁻⁸. Recent studies have implemented online coupling of chromatographic methods (*i.e.*, high performance liquid chromatography (HPLC), ion chromatography (IC), and capillary electrophoresis (CE)) to elemental detectors (atomic spectrometry techniques); especially HPLC-ICP-MS is an attractive tool for Cr speciation analysis⁹⁻¹³. Although the HPLC-ICP-MS combines high separation capability and high sensitivity for element species analysis, it has some obvious disadvantages, including long retention times, the risk of contamination, unavailable standard hyphenated instruments, required sophisticated operation, and problems associated with spectral and/or non-spectral interferences caused by the use of organic solvents^{14,15}. However, in some cases, it is enough to determine the concentration of the most toxic species (*i.e.*, Cr(VI)) as a screening parameter along with the total content of an element or to distinguish between organic and inorganic compounds¹⁶. Bermejo-Barrera *et al.*¹⁷ reported that some acetonates (*i.e.* trifluoroacetylacetonates TFA or hexafluoroacetylacetonates HFA) could react with appropriate metal cation in aqueous or alcoholic solution and form volatile

compounds, which can be selectively detected by GC with thermal separation¹⁸. Zhu *et al.*¹⁹ employed 8-hydroxyquinoline (8-Ox) to react with Cr(III) and the product of Cr(III)-8-Ox chelate can be first volatilized at 1000 °C by electrothermal vaporization (ETV) and subsequently detected by ICP-OES; meanwhile, the stabilized Cr(VI) was measured at 2650 °C in the presence of a polytetrafluoroethylene (PTFE) slurry chemical modifier. However, direct speciation analysis of Cr using a commercial ETAAS may be more attractive for the real samples, and the reaction mechanism of Cr(III) and the complexant is complicated and should be studied in detail.

The present work aims to develop a reliable method for the direct determination of Cr species in drinking water by in situ thermal separation by ETAAS using 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA) as a volatilizing chelating reagent. In the graphite furnace (GF), TTA reacts with Cr(III) forming a volatile compound whereas Cr(VI) remains unreacted. It should be possible to separate these two oxidation states by application of a suitable GF temperature program. The reaction between Cr(III) and TTA was studied using a electro-spray ionization high resolution quadrupole-Orbitrap-mass spectrometry (ESI-HR-MS).

Experimental

Instrumentation and reagents

All measurements were performed with a PinAAcleTM 900T atomic absorption spectrometer (PerkinElmer, Inc., Shelton, USA), which has been described elsewhere in detail²⁰⁻²². It equipped with a longitudinal Zeeman-effect background correction and transversely heated graphite atomizer (THGA). Standard THGA tubes with integrated pyrolytically coated platforms and a Cr hollow cathode lamp (Wavelength, 357.87 nm; spectral bandwidth, 0.7 nm; cathode lamp intensity, 9 mA) were used. The peak area measurement mode and 5 s integration time were employed throughout in this work. All aqueous solutions (Injection volume, 20 µL) were delivered into the graphite tube by means of an AS autosampler (PerkinElmer, Inc., Shelton, USA). The optimized graphite furnace heating program was listed in Table 1. An ESI-HR-MS (Q Exactive hybrid Quadrupole-Orbitrap MS, Thermo Scientific, Germany) was used to investigate the complexation between the Cr species and TTA. The operating conditions employed were similar to those for the determination of organic iodine in our previous work²³. An ion exchange chromatographic-inductively coupled plasma-octopole reaction system-mass spectrometry (IC-ICP-ORS-MS)

technique was employed to evaluate the analysis results of Cr species. This online system used an DionexTM ICS900 IC with a AS-19 anion exchanged column (Dionex ionPac, 250mm × 4.6mm, 11 μm) to separate the Cr(III) and Cr(VI), and the outlet of column was connected directly *via* PEEK tubing to ICP-MS (7700X, Agilent, USA). In addition, 4 mL min⁻¹ He gas was introduced into ORS cell to eliminate the interference ions (i.e., ArC⁺) on ⁵²Cr⁺ determination. Standard solutions of Cr(III) and Cr(VI) and two water standard reference materials (SRMs) were purchased from the National Center for Analysis and Testing of Steel Materials, China. Analytical-grade reagents HNO₃, acetic acid, acetate and the high purity TTA were purchased from Alfa Aesar Ltd. (Sigma Aldrich, USA).

Table 1 Graphic furnace heating program

Step	Temp. (°C)	Ramp. time (s)	Hold time (s)	Inter. flow (mL min ⁻¹)	Gas type
Drying	130	10	30	250	Ar
Pyrolysis	1200	10	30	250	Ar
Atomization	2400	0	5	0	/
Cleaning	2450	1	3	250	Ar

Sample preparation

One mL water sample was transferred with 1.0 mL of 1.5% TTA and 2 mL of buffer solution (acetic acid/acetate) at pH 6 into a test tube and heated at 40 °C for 8 min in an ultrasonic bath. After sonication, the solution was left to rest for 100 min to complete the formation of the Cr(III)-TTA complex. Then 20 μL of the solution was delivered to the graphite tube for ETAAS analysis. For the total Cr determination, 20 μL of the acidified water samples with 0.2% HNO₃ was directly delivered to the graphite tube for ETAAS analysis.

Results and discussion

Thermal separation of Cr (III) and Cr (VI)

Some acetonates (*i.e.*, TFA, HFA) and 8-hydroxyquinoline have been reported to react with specific metal cations in aqueous or alcoholic solution, forming volatile compounds, which can be

selectively detected by GC or ETV after thermal separation^{17-19, 24, 25}. In this study, we evaluate the use of TFA to remove Cr(III) as the volatile Cr(III)-TTA complex from Cr(VI) by thermal separation using a graphic furnace. Cr(VI) concentration is then determined by AAS. The volatilization of Cr(III) and the retention of Cr(VI) as a function of the pyrolysis temperature are shown in Fig. 1 for solutions containing either Cr(III) or Cr(VI) mixed with an equal volume of 1.5% TFA. Above 400 °C, 90% of Cr(III) is volatilized and removed, while Cr(VI) is quantitatively (>95%) retained in the temperature range from 300 to 1200 °C (Fig. 1). Therefore, Cr(III) can be completely separated from Cr(VI) in the evaporation temperature range 400–1200°C; only Cr(VI) is subsequently atomized and detected by the spectrometer. The reactions between Cr species and TTA were confirmed by ESI-HR-MS. Solutions of Cr(III) and Cr(VI) (1.0 µg mL⁻¹ each) were mixed with an equal volume of 1.5% TTA. These solutions were diluted with 50% MeOH prior to ESI-HR-MS measurements. As shown in Fig. 2, the obtained ESI-HR-MS spectrum is characterized by the base peak at m/z 220.9913, which is attributed to excess TTA. Peaks resulting from Cr(III) species occurred at m/z 716.9023, 718.9013, 719.9054, and 720.9018 for the Cr(III)/TTA solution (attributed to Cr(III)-TTA complex). These data combined with Cr isotopic fingerprints allow identification of the Cr(III)-TTA complex as Cr(III)-TTA₃ (Molecular formula: [(C₂₄H₄O₆F₉S)₃-Cr]) (Fig. 2). However, only the TFA peak (m/z 220.9913) was observed in the Cr(VI)/TTA solution. Thus, it is indicated that Cr(III) can completely react with TTA and form the volatile Cr(III)-TTA₃ compound, while Cr(VI) does not react with TTA and stays in its initial state.

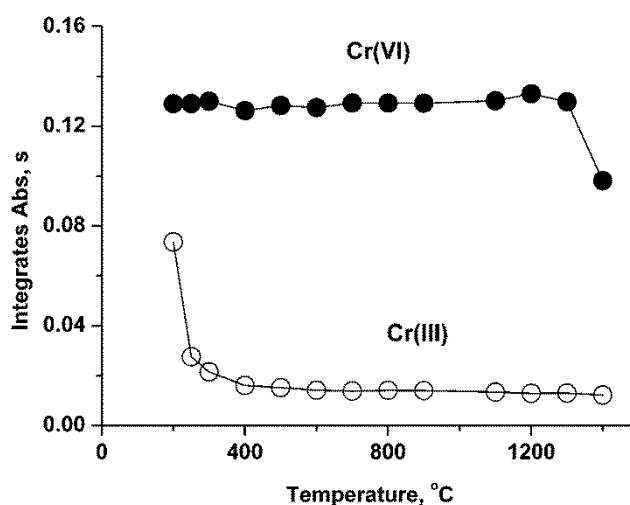


Fig. 1 Volatilization of Cr(III) and retention of Cr(VI) in the temperature range 200–1400 °C with 10 µg L⁻¹ each of Cr(III) and Cr(VI), respectively.

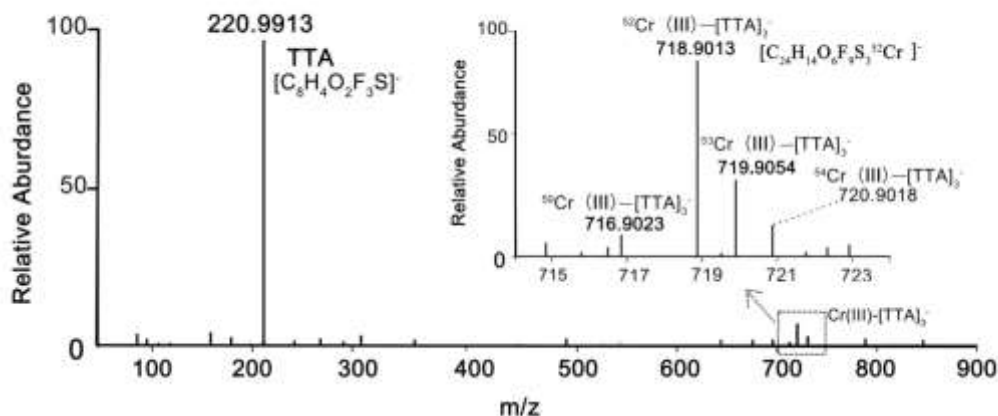


Fig. 2 ESI-HR-MS spectrum of the Cr-TTA complex ($1.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Cr (III) in excess 2% TTA complexant) in negative mode.

Optimization of the complex formation of Cr (III)–TTA

Some parameters needed to be optimized to realize the optimal removal of Cr(III) and greatest retention of Cr(VI). The parameters modified are the concentration of TTA, solution pH, reaction time between TTA and Cr(III), and the graphite furnace temperature program. As shown in Fig 3a, the recovery of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III) gradually decreased with the increase in the TTA content; complete volatilization (>90%) is observed for the concentrations above 1.5% TTA. The recovery of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) stabilized at 93% with TTA concentrations in the range of 0.5 to 2.0%. The influence of pH on the formation of the Cr-(TTA)₃ complex was investigated by adjusting the pH to values from 2.5 to 9.2 (Fig 3b). It is clear that a significant reduction in signal of Cr(III) appeared at a pH above 5.5 and the optimum pH was flexible between 5.5 and 9.0. Complete complex formation was obtained after 100 min (Fig. 3c), as the absorbance signal decreased due to volatilization of the Cr(III)-TTA complex was fully evident only after this time period. Thus, 100 min was used all further experiments. As shown in Fig 3d, the optimum atomization temperature was 2400 °C. The optimum pyrolysis temperature was 1200 °C, which same as the evaporation temperature (Fig. 1). The signal of the Cr(TTA)₃ complex remained constant through time intervals between 10 min and 6 h, indicating that the Cr(TTA)₃ complex is stable over that time frame. Additionally, experiments with coexistent cations were carried out which can compete with Cr(III) ions and form complexes at the same pH-range with the TTA. The observed signal of

Cr(VI) in the solutions of Cr(III) and Cr(VI) ($1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ each) indicated the selected ions (*i.e.* 2000-fold of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and 500-fold of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) did not interfere with (result errors $< \pm 10\%$) the determination of Cr(VI).

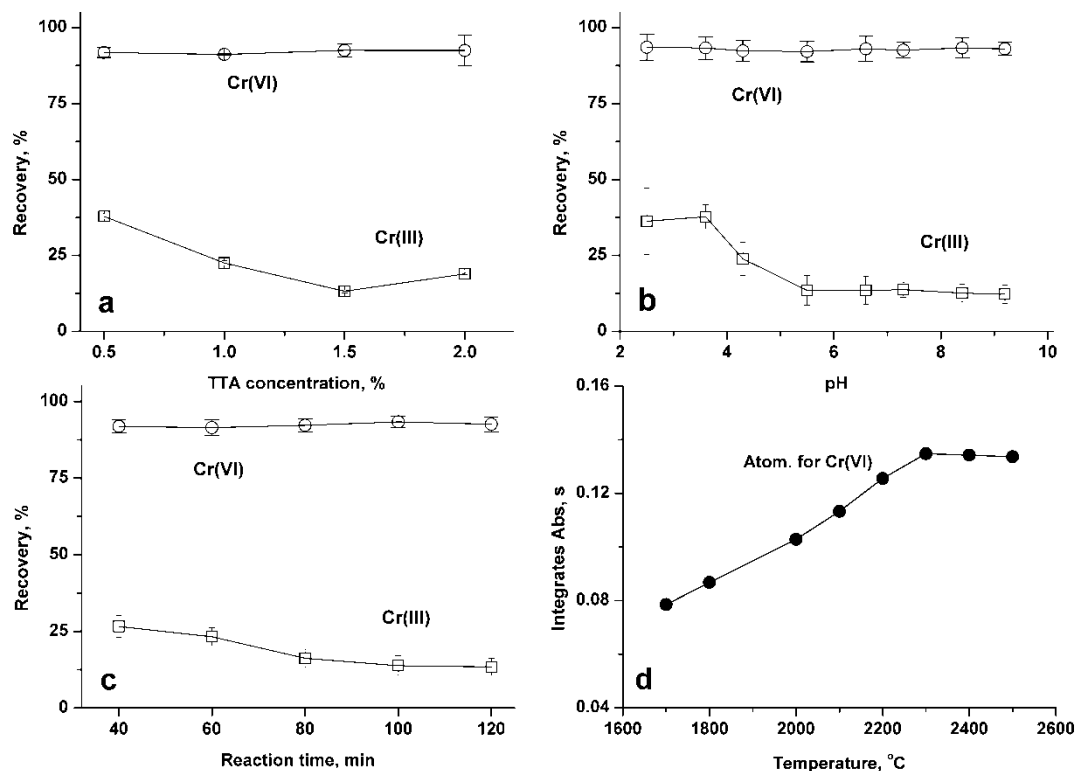


Fig. 3 Optimization of the complexation of Cr (III) and TTA, measured by the effect on Cr signal: a) TTA concentration; b) solution pH; c) reaction time; d) atomization temperature of Cr(VI). Conditions: Cr (III) and Cr(VI), $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (each); pyrolysis temperature, 1200°C ; when optimized one parameter (*i.e.*, TTA), other condition set a the fixed optimum value, respectively (*i.e.*, pH, 6.0; complex formation time, 100min; atomization temperature, 2400°C).

Analytical performance

Calibrations were carried out using aqueous standard solutions with a linear range of 0.5 to $10 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI) and total Cr (Cr(T)), respectively. Calibrate curve for Cr(VI): $\text{Abs} = -0.0016 + 0.0102 \text{ Conc. Cr(VI)}$, $r = 0.9992$. Calibrate curve for Cr(T): $\text{Abs} = -0.0013 + 0.0104 \text{ Conc. Cr(T)}$, $r = 0.9994$. The Cr(III) concentration was established by calculating the difference between the Cr(T) and Cr(VI) concentrations. The characteristic mass (m_0), defined as the mass of analyte corresponding to 0.0044 absorbance units, is 8 pg. The detection limits for Cr(VI) and Cr(T) are

0.046 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0.039 $\mu\text{g L}^{-1}$, which were calculated as the three times of the relative deviation of the 11 consecutive measurements of the blank solutions (0.2% HNO_3 for Cr(T) and 1.5% TTA for Cr(VI)) and the blank values are 0.045 and 0.031 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cr(VI) and total Cr, respectively. The limit of quantitation (LOQ) for Cr(VI) and Cr(T) are 0.15 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0.013 $\mu\text{g L}^{-1}$, which were calculated as the ten times of the relative deviation of the 11 consecutive measurements of the blank solutions (0.2% HNO_3 for Cr(T) and 1.5% TTA for Cr(VI)). The relative standard deviations (RSDs) for 1.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI) and Cr(T) of 3.1% and 2.8% ($n=5$), respectively. Table 2 also shows that the LODs of Cr species are comparable with the results of the method of chromatographic separation. Aparna et al.²⁶ used a sulphate-form of Dowex-1 as the ion exchange resin to selectively adsorb Cr(VI) selectively, eluting out 99% Cr(III) for seawater determination. The absorbed Cr(VI) is eluted using 2M HNO_3 and the residual Cr(III) is preconcentrated by coprecipitation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ for ET-AAS determination²⁶. Wolf et al.²⁷ used a reversed-phase ion-pairing liquid chromatography to separate the Cr species and ICP-MS determination for Cr species in soil leachates. Cr(III) is complexed with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) prior to separation by mixing samples with the mobile phase containing 2.0 mM tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH), 0.5 mM EDTA (dipotassium salt), and 5% (vol/vol) methanol, adjusted to pH 7.6.²⁷ Cuello et al.²⁸ used an Agilent 1100 HPLC with a PLRP-S 100A polymeric reversed phase column (150 mm $\times$ 4.6mm, 3 μm) to separate the Cr(VI) and Cr(III) in cigarette smoke condensate, and the outlet of column was connected directly via PEEK tubing to ICP-MS. Meeravali et al.²⁹ used Triton X-114 micelle and cetylpyridinium bromide-Triton X-114 mixed-micelle to extract sequentially the hydrophobic Cr(III)-trifluoropentanedione and hydrophilic Cr(VI), respectively, and then ICP-OES was used for its determination. This micelle cloud phase extraction and ICP-OES offline detection method successfully used to analyzed wastewater and natural water²⁹. Chen et al.³⁰ developed a method for the speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental water samples by solid phase extraction (SPE) using a micro-column (20 mm $\times$ 4.0 mm, i.d.) packed with chitosan chemically modified mesoporous silica and determination by ICP-OES. Only Cr(III) can be selectively adsorbed on the micro-column in the pH range of 5-9, while Cr(VI) cannot be retained and passes through the column directly.³⁰ Cr(VI) concentrations were obtained as the respective differences between total Cr and Cr(III). Table 3 shows the analysis results for Cr species of the two water SRMs. Results for Cr(VI) for GBW(E)080403a and GBW(E)080404b are 9.06 and 18.7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively, which are in good agreement with the reference values measured by IC-ICP-ORS-MS method. Although no reference values for Cr(VI)

are available, no difference was observed between the reference concentration and our detected values for Cr(T).

Table 2 Comparison of limits of detection of proposed method with reported methods in the literatures for determination of Cr species

Method ^a	Separation scheme	Cr(VI)	Cr(III) or Cr (T) ^b
		LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$
IS-ETAAS (This method)	In situ heat separation	0.046	0.039
IC offline ETAAS ²⁶	Ion exchange	0.037	0.049
IC-ICP-DRC-MS ²⁷	Ion chromatographic	0.06	0.09
IC-ICP-ORS-MS ²⁸	Ion chromatographic	0.08	0.12
Micelle CPE ICP-OES ²⁹	Micelle CPE	0.05	0.02
SPE offline ICP-OES ³⁰	Solid phase extraction	/ ^c	0.01

^a Abbreviations for method: IS-ETAAS (In situ-electrothermal atomic absorption spectrometry); IC offline ETAAS (Ion exchange offline electrothermal atomic absorption spectrometry); IC-ICP-DRC-MS (Ion chromatography-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry); IC-ICP-ORS-MS (Ion chromatography-inductively coupled plasma-octopole reaction system-mass spectrometry); Micelle CPE ICP-OES (Micelle cloud phase extraction inductively coupled plasma-optical emission spectrometry); SPE offline ICP-OES (Solid phase extraction offline inductively coupled plasma-optical emission spectrometry);

^b Cr (T); total Cr;

^c Non-available.

Table 3 Cr species and total Cr in two water standard reference materials (SRMs), n=3

SRMs	This method, $\mu\text{g L}^{-1}$			IC-ICP-ORS-MS ^a , $\mu\text{g L}^{-1}$			Reference value, $\mu\text{g L}^{-1}$
	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(T)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(T)	Cr(T)
GBW(E)080403a ^a	9.06 $\pm$ 0.18	0.95	10.1 $\pm$ 0.2	9.02 $\pm$ 0.12	1.09 $\pm$ 0.13	10.2 $\pm$ 0.1	10.0 $\pm$ 0.1
GBW(E)080404b ^b	18.7 $\pm$ 0.27	1.4	20.1 $\pm$ 0.3	17.8 $\pm$ 0.31	1.80 $\pm$ 0.10	19.8 $\pm$ 0.4	20.0 $\pm$ 0.8

^a Dilution of 50-fold for the original SRM;

^b Dilution of 100-fold for the original SRM.

Water sample analysis

The proposed method was applied for the determination of Cr(III) and Cr(VI) concentrations in three samples of drinking waters. As shown in Table 4, the Cr(VI) for tap water, bottled water and

well water are 1.41, 0.53, and 0.68 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. They are in good agreement with the reference values measured by ion exchange-inductively coupled plasma-octopole reaction system-mass spectrometry (IC-ICP-ORS-MS). Our results for Cr(VI) (0.53–1.41 $\mu\text{g L}^{-1}$) and Cr(T) (1.37–2.21 $\mu\text{g L}^{-1}$) are within the range of results previously published by other researchers for drinking water from US, Japan, Slovakia, Poland, and China (0–2.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cr(VI) and 1.06–4.60 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cr(T))^{3,19,31,33}.

Table 3 Cr species and total Cr in two water standard reference materials (SRMs), n=3

SRMs	This method, $\mu\text{g L}^{-1}$			IC-ICP-ORS-MS ^a , $\mu\text{g L}^{-1}$			Reference value, $\mu\text{g L}^{-1}$
	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(T)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(T)	Cr(T)
GBW(E)080403a ^a	9.06±0.18	0.95	10.1±0.2	9.02±0.12	1.09±0.13	10.2±0.1	10.0±0.1
GBW(E)080404b ^b	18.7±0.27	1.4	20.1±0.3	17.8±0.31	1.80±0.10	19.8±0.4	20.0±0.8

^a Dilution of 50-fold for the original SRM;

^b Dilution of 100-fold for the original SRM.

Conclusions

TTA was used to selectively react with Cr(III), and the product of Cr(III)-TTA complex was removed from the commercial graphite furnace at 400 °C, while Cr(VI) quantitatively remains (> 93%) up to a temperature of 1200 °C, for subsequent detection by AAS. The simple and economical in-situ method is suitable for the direct screening of trace levels of Cr species in water samples with no chemical separation; and high throughput, and good sensitivity, precision and accuracy.

References

- 1 A. Zhitkovich, *Chem. Res. Toxicol.*, 2005, **18**, 3–11.
- 2 Y. S. Fung and W. C. Sham, *Analyst*, 1994, **31**, 1029–1032.
- 3 R. Karosi, V. Andruch, J. Posta and J. Balogh, *Microchem. J.*, 2006, **82**, 61–65.
- 4 People's Republic of China Ministry of health, GB 5749-2006 Standards for drinking water quality, revised in 2006.
- 5 N. N. Meeravali, K. Madhavi and S. J. Kumar, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 1582–1589.
- 6 S. M. Yousefi and F. Shemirani, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **254-255**, 134–140.
- 7 H. Y. Peng, N. Zhang, M. He, B. B. Chen and B. Hu, *Talanta*, 2015, **131**, 288–272.
- 8 M. Soylak and N. Kizil, *Atom. Spectrosc.*, 2013, **36**, 216–220.

- 9 E. Leese, J. Morton, P. H. E. Gardiner and V. A. Carolan, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 924–933.
- 10 C. Winter and A. Seubert, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 1262–1268.
- 11 H. Y. Cheng, P. Li, J.H. Liu and M. Y. Ye, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, DIO: 10.1039/C6JA00206D.
- 12 B. Markiewicz, I Komorowicz, A. Sajnog, M. Belter and D. Baralkiewicz, *Talanta*, 2015, **132**, 814–828.
- 13 F. Hernandez, F. Seby, S. Millour, L. Noel, T. Guerin, *Food Chem.*, 2017, **214**, 339–346.
- 14 A. Gonzalvez, M. L. Cervera, S. Armenta, M. de la Guardia, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **636**, 129–157.
- 15 M. A. Vieira, P. Grinberg, C. R. R. Bobeda, M. N. M. Reyes, R. C. Campos, *Spectrochim. Acta B*, 2009, **64**, 459–476.
- 16 A. Gonzalvez, S. Armenta, M. L. Cervera and M. de la Guardia, *TRAC-Trend. Anal. Chem.*, 2010, **29**, 260–268.
- 17 P. Bermejo-Barrera, M. C. Barciela-Alonso, B. Perez-Fernandez and A. Bermejo-Barrera, *Spectrochim Acta Part B*, 2003, **58**, 167–173.
- 18 E. W. Berg and J. T. Truemper, *Anal. Chim. Acta*, 1965, **32**, 245–252.
- 19 X. S. Zhu, B. Hu, Z. C. Jiang, Y. L. Wu and S. Xiong, *Anal. Chim. Acta*, 2002, **471**, 121–126.
- 20 W. Guo, P. Zhang, L. L. Jin and S. H. Hu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 1949–1954.
- 21 H. Cui, W. Guo, M. T. Cheng, P. Zhang, L. L. Jin, Q. H. Guo and S. H. Hu, *Anal. Methods*, 2015, **7**, 8970–8976.
- 22 Y. E. Peng, W. Guo, P. Zhang and L. L. Jin, *J. Food Compos. Anal.*, 2015, **42**, 78–83.
- 23 Y. Yang, Y. Peng, Q. Chang, C. Dan, W. Guo and Y. Wang, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 1275–1280.
- 24 S. Arpadjan and V. Krivan, *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 2811–2814.
- 25 E. Beceiro-Gonzalez, J. Barciela-Garcia, P. Bermejo-Barrera and A. Bermejo-Barrera, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1992, **344**, 301–305.
- 26 A. Aparna, S. Sumithra, G. Venkateswarlu, A. C. Sahayam, S. C. Chaurasia and T. Mukherjee, *Atom. Spectrosc.*, 2006, **27**, 123–127.
- 27 R. E. Wolf, J. M. Morrison and M. B. Goldhaber, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 1051–1060.
- 28 S. Cuello, J. Entwisle, J. Benning, C. Liu, S. Coburn, K. G. McAdam, J. Braybrook and H. Goenaga-Infante, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, DOI: 10.1039/C5JA00442J.
- 29 N. N. Meeravali, K. Madhavi and S. J. Kumar, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 214–219.
- 30 D. H. Chen, M. He, C. Z. Huang and B. Hu, *Atom. Spectrosc.*, 2008, **29**, 165–171.
- 31 S. I. Ohira, K. Nakamura, C. P. Shelor, P. K. Dasgupta and K. Toda, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 11575–11580.
- 32 B. Markiewicz, I. Komorowicz and D. Baralkiewicz, *Talanta*, 2002, **152**, 489–497.

ICP 部分



分类消解电感耦合等离子体光谱法测定环境土壤中十五种金属元素的研究

张更宇¹

(1. 吉林市环境监测站, 吉林省 吉林市 132012)

摘要: 建立分类消解电感耦合等离子体发射光谱法测定环境土壤中铍、钒、锰、钴、镍、铜、锌、钼、镉、钡、铊、铅、钛、铬、锑等十五种元素的方法。铍、锌、钼、铊、钛、锑等 6 种元素利用全自动消解法进行消解, 采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 酸消解体系; 钒、锰、钴、镍、铜、镉、钡、铅、铬等 9 种元素利用微波消解法进行消解, 采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HCl}$ 酸消解体系。利用氩作内标元素校正土壤基体的雾化效率及电离效率。电感耦合等离子体发射光谱法采用多向观测模式, 结合多重谱线拟合技术 (MSF) 校正光谱干扰, 改善方法的检出限和精密度。校准曲线 $r>0.999$, 检出限在 $0.05\sim 3.7\ \mu\text{g/g}$, RSD 在 $0.15\%\sim 2.57\%$ 之间, 该方法用 GSS-10 和 GSS-13 标准样品验证, 各元素的测定值与标准值吻合。以吉林市某河岸土壤为实际测定对象, RSD $1.6\%\sim 4.5\%$, 利用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 进行方法比对, 结果基本一致。

关键词: 分类消解; 全自动消解法; 微波消解法; ICP-OES; 环境土壤; 光谱干扰

Determination of fifteen metal elements in environmental soil by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry under classification digestion

Zhang Geng-yu¹

(1. Jilin City Environmental Monitoring station, Jilin 132012, China)

Abstract: Establish the new method to determine 15 elements including Be, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Ba, Tl, Pb, Ti, Cr, Sb of the environmental soil samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry classification digestion. Be, Zn, Mo, Tl, Ti and Sb elements based on the automatic digestion instrument, $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ acid digestion system was used. V, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Ba, Pb and Cr elements digested by microwave digestion instrument, $\text{HNO}_3\text{-HF-HCl}$ acid digestion system was used. Argon is used as internal standard to correct soil matrix atomization efficiency and ionization efficiency. The detection limit and precision of the ICP-OES method were improved by means of using the multi-directional observation mode and the multi spectral line fitting technique (MSF) to correct the spectrum interference. The calibration curve $r>0.999$, the detection limit of the method between $0.05\sim 3.7\ \mu\text{g/g}$ and RSD between $0.15\%\sim 2.57\%$. Using the new method

to analysis the national standard soil samples of GSS-10 and GSS-13, the determination of the value of each element is consistent with the standard value. Actual analysis of riparian soil in city of Jilin, RSD1.6%~4.5%, results proved that the method was consist with those obtained by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS).

Key Words: classification digestion; automatic digestion; microwave digestion; ICP-OES; environmental soil; spectral interference¹

0 引言

随着环境土壤中重金属污染的加剧,基于土壤中重金属的检测方法已经成为环境监测行业关注的焦点。而准确定量分析土壤中重金属含量,选择合适的消解方法是前提。土壤中常见的消解方法有电热板法、微波消解法、全自动消解仪法等。刘峰等^[1]基于电热板消解技术消解土壤,并探究不同混酸对电感耦合等离子体发射光谱仪测定土壤中铜、锌、铅、镍、铬的影响。认为电热板法价格低廉,方法简单。但是耗时长,敞开式消解对人伤害较大,容易引起结果偏离;龙加洪等^[2]对比分析微波消解法与电热板法对土壤消解的流程和测定结果,发现微波消解法速度快,准确度和精密度良好。陈江等^[3]采用密闭式微波消解系统消解土壤,对比分析了电感耦合等离子体发射光谱法和原子吸收石墨炉法对铜等 9 个元素的影响,并优化了土壤消解前处理体系。李国傲等^[4]利用全自动消解法对土壤中有机碳进行消解测定,与国标法相比效果很好。高婧等^[5]建立全自动消解-超声脱气处理谷物中总汞的方法,并与微波消解法进行对比,效果良好。由此可见,每种消解方法都具有自身独特的优势。本文将环境中 15 中元素进行分类消解,钒、锰、钴、镍、铜、镉、钡、铅、铬等 9 种元素比较稳定,采用微波消解仪进行消解,后续的赶酸环节不会对测定结果造成较大偏离。铍、锌、钼、铈、钛、锑等 6 种元素在土壤中含量较少,中途环节赶酸易发生元素污染,利用集消解-赶酸-浓缩-定容四个步骤于一体的全自动消解仪进行消解,避免了测定结果偏离的可能性。

电感耦合等离子发射光谱法(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)通常用于金属常量分析,具有分析快速、线性范围宽、稳定性好的诸多优点。近年来,基于 ICP-OES 的多向观测模式,利用多重谱线拟合技术(MSF)校正光谱干扰来分析冶金、食品中重金属元素已经被大家开始关注^[6-14]。由于环境土壤基体较为复杂,高浓度的 K、Na、Ca、Mg、Fe、Al 元素对 ICP-OES 光谱造成较严重的光谱干扰,这对 ICP-OES 准确定量土壤中重金属元素带来了挑战^[15-16]。本实验利用氩作内标元素校正土壤基体的雾化效率及电离效率,利用多重谱线拟合技术(MSF)校正光谱干扰,对环境土壤中常见的十五种金属元素进行测定,达到准确分析的目的。

1、实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器采用 PerkinElmer Optima 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪，仪器经优化后工作参数见表 1；加拿大 Questron Technologies Corp. Vulcan 72 全自动消解仪；美国培安 MARS5 微波消解仪；上海屹尧科技股份有限公司 DKQ-3C 型智能温控电热板；万分之一天平（瑞士）；氩气（V/V%>99.999%）；改性聚四氟乙烯消解罐（TFM）；Millipore 公司 Academic 超纯水机。²

土壤标准物质 GSS-10、GSS-13（地球物理地球化学勘查研究所）；土壤消解试剂：HNO₃、HCl、HF、HClO₄ 均为国产优级纯。仪器分析试剂：铍、钒、钴、镍、铜、锌、铅、铬标准储备液（100μg/mL，坛墨质检 BWT30013-100-NCF-100）；钼标准储备液（500μg/mL，环保部标样所 100204）；铊标准储备液（1000μg/mL，环保部标样所 GSB04-1758-2004）；钛标准储备液（1000μg/mL，国家有色金属及电子材料分析测试中心 GSB04-1757-2004），钡标准储备液（1000μg/mL，坛墨质检 BW30010-1000-N-50）；锰标准储备液（500μg/mL，环保部标样所 1027-07）；锑标准储备液（100μg/mL，环保部标样所 GSB07-1277-2000），镉标准储备液（100μg/mL，环保部标样所 1031-10）。钾、钠、钙、镁、铁、铝标准储备液（100μg/mL，国家有色金属及电子材料分析测试中心 GNM-M26193-20130）。

采用质量法通过逐级稀释配制溶液，元素铍、钒、钴、镍、铜、锌、铅、铬浓度为 0ng/mL、1ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、25ng/mL、50ng/mL、100ng/mL，钡、锰浓度为 0ng/mL、25ng/mL、50ng/mL、100ng/mL、250ng/mL、500ng/mL、1000ng/mL，铊、钛、锑、钼浓度为 0ng/mL、0.5ng/mL、1ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、25ng/mL、50ng/mL，镉浓度为 0ng/mL、0.1ng/mL、0.5ng/mL、1ng/mL、2ng/mL、5ng/mL、10ng/mL，采用逐级稀释、介质为 2%硝酸混合而成。

表 1 ICP-OES 工作参数

Table 1 ICP-OES operating parameters			
工作参数	设定值	工作参数	设定值
射频功率/W	1300	样品流量/(mL/min)	1.5
等离子体气流量(Ar)/(L/min)	12	峰算法	峰面积积分
辅助气流量(Ar)/(L/min)	0.2	重叠校正	MSF
雾化气流量(Ar)/(L/min)	0.55	延迟时间/(S)	30
等离子体观测	多向观测	光源稳定延迟/(S)	15
观测距离	15	校准方程	线性有截距

1.2 微波消解仪程序设置

准确称量 0.1500g（±0.0001）干燥土壤标准物质放入微波消解罐底部，两份不加土壤的

消解罐作为空白,依次加入 2mL 硝酸, 2mL 氢氟酸, 1mL 盐酸,将消解罐放在 CEM-MARS5 微波消解仪上,记录位置,并设置如表 2 的升温程序。程序运行完毕后,冷却至室温,将消解液倒入小烧杯中,用少量纯水分三次冲洗消解罐,冲洗水倒入烧杯中。在电热板上 140℃ 赶酸 30min 后反复冲洗烧杯,定容至 50mL,待测。

表 2 微波消解程序

Table 2 Procedure of microwave digestion				
步骤	温度/℃	升温时间/min	保持时间/min	功率/W
1	110	7	3	800
2	150	6	8	800
3	180	6	90	800

1.3 全自动消解仪程序设置

称量 0.2000g (± 0.0001) 土壤标准物质放入改性聚四氟乙烯 (TFM) 消解罐中,两份不加土壤的消解罐作为空白,将消解罐放在加拿大 Questron Technologies Corp. Vulcan 72 全自动消解仪上,记录位置。依次打开氮气钢瓶、通风系统、消解仪电源、电脑电源,点击电脑上联机图标,仪器进入自检程序,进行机械臂调整。待仪器调整完毕后,依次点击软件设置 (Set) — 泵 (Pump) 按钮,先用超纯水对管路进行清洗,再用待消解的酸分别对相应管路进行润洗,结束后,排干。运行程序表 1,完毕后冷却 15min,定容至 50mL,待测。

表 3 全自动消解仪消解程序

Table 3 Procedure of automatic digestion instrument			
步骤	描述	步骤	描述
1	加入 10mLHNO ₃ ; 6mLHF ;	5	加入 4mLHNO ₃ ; 1mLHF
2	4mLHClO ₄	6	200℃, 加热 120min
3	支架降落, 加盖	7	支架升起, 冷却 15min
4	200℃, 加热 90min	8	定容至 50mL
	支架升起, 移盖, 冷却 10min		

1.4 MSF 方法建立

多重谱线拟合技术 (MSF) 是一种多变量方法,在多个波长下记录响应值,基于多元线性回归和最小二乘法进行分析信号、干扰信号、背景值的区分,可以有效校正光谱干扰。

利用 Optima8000 自带 MSF 编辑模块进行方法建立: (1) 收集谱图,将分析物浓度设为检出限 100 倍以上,具体浓度原则上无特别指定,只要有明显的峰形出现,没有饱和即可。本方案为 Tl、Ti、Sb、Mo、Cd 浓度 1μg/mL, Be、Ba、Cu、Cr、Pb 浓度 5μg/mL, V、Co、Zn、Ni、Mn 浓度 10μg/mL; 基体干扰元素的纯溶液谱图: K、Na、Ca、Mg、Fe、Al 浓度 500μg/mL; 以两种消解方法的消解空白作为空白分析溶液。为了将空白溶液和单标溶液谱

图形状有良好区分度,每分析完一个单标后清洗 3 分钟,以免由于记忆效应而导致谱峰变形。

(2) 建立 MSF 文件: 在 MSF 编辑窗口中显示收集到的谱图, 在每个元素分析线下定义各组分在分析中的作用: 空白 (b)、分析物 (a)、干扰物 (i), 建立 MSF 模型文件。

(3) 利用所建立的 MSF 模型分析已知样品, 如结果不符, 可修正模型浓度及定义各组分在分析中所起的作用, 直至达到要求。

2、结果与讨论

2.1 干扰及消除

2.1.1 观测模式选择

选择适宜的观测模式对于准确定量土壤中重金属元素具有特殊意义。Optima8000 矩管采用水平设置, 有轴向观测、径向观测、轴向衰减、径向衰减四种观测模式, 这四种观测模式具有互补性。通常来说, 轴向观测是沿等离子体中心通道观测, 采集样品离子化过程中的全部信号, 具有灵敏度高的特点, 是用途最为广泛的观测模式; 径向观测捕捉样品离子化过程中的一段信号, 具有灵敏度低, 干扰小的特点, 适用于基体复杂、含量高的样品, 如碱金属和碱土金属; 轴向衰减和径向衰减观测模式可以直接分析高含量元素。

本实验参考各元素分析线的信背比以及干扰情况, 最终确定了如表 4 所示的观测模式及相应谱线。

表 4 元素观测模式选择

Table 4 Viewing model of each element by ICP-OES				
轴向观测		径向观测		径向衰减
Be	Zn	Cu	Sb	Ti
V	Cd	Pb		Ba
Mn	Tl	Mo		
Ni	Cr	Co		

2.1.2 土壤基体干扰校正

土壤的主要成分是 K、Na、Ca、Mg、Fe、Al、Si 等常量元素, 基体干扰严重。高浓度基体一方面增大了分析溶液的粘度和表面张力, 降低了溶液传输速率, 造成信号漂移; 另一方面, 基体的存在阻挡了待测离子与电子的碰撞机率, 造成响应值的偏移。本实验将 $^{420.096}\text{Ar}$ 设为内标元素, 基于雾化气中氩气流量恒定的特点实时校正雾化器中元素的雾化效率及其在 ICP 的电离效率, 结合选定的观测模式可以有效避免土壤基体对 ICP-OES 的物理干扰、化学干扰、电离干扰等非光谱干扰。

对于光谱干扰, 通过建立 MSF 校正干扰模型, 基于 ICP 发射光谱输出信号的可加和性, 用纯组分光谱轮廓的线性组合模型来拟合未知的光谱图, 然后用最小二乘法求解该模型方程, 从而可以有效去除谱线重叠干扰, 降低背景值, 提高信背比, 改善检出限。如图 1 所示

为 MSF 校正原理。以 Cu 为例，土壤中 Na 基体对 Cu327.393nm 有较严重的谱线重叠干扰，经 MSF 模型校正后，如图 2 所示。

MSF 法与浓度无关，在测定过程中要保证峰形轮廓不受仪器噪声的影响，因此，保证建模与测定时波长位置的一致性 MSF 准确定量的前提条件。影响波长的主要外在因素是实验室的工作温度，开机前确保室内温度稳定在 $23.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 方可开机测定。

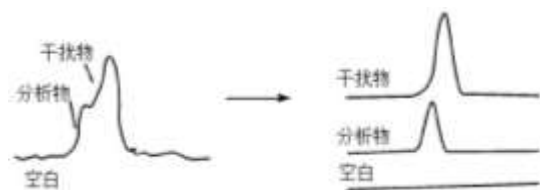


图 1 MSF 校正原理示意图

Fig.1 The mechanism sketch of MSF correction

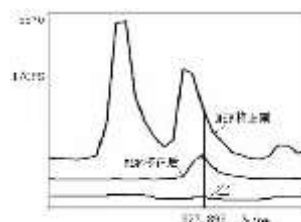


图 2 Cu327.393nm 校正前后示意图

Fig.2 MSF correction sketch map of Cu327.393nm

2.2 分析谱线选择及检出限

通过对测定谱线的背景优化，综合考虑谱线灵敏度和干扰情况，选定元素谱线如表 5 所示。

在优化的实验条件下，连续测定 11 份消解空白溶液。基于微波消解仪消解的钪、锰、钴、镍、铜、镉、钡、铅、铬等 9 种元素称样量 0.15g，最后定容 50mL，根据 $C(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) = [C(\text{ng/mL}) \times 50 \div 1000] \div 0.15$ 将浓度按质量比表示，计算标准偏差 S ，后根据 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限；基于全自动消解仪消解的铍、锌、钼、铊、铈等 6 种元素称样量 0.2g，最后定容 50mL，根据 $C(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) = [C(\text{ng/mL}) \times 50 \div 1000] \div 0.2$ 将浓度按质量比表示，计算标准偏差 S ，后根据 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限。如表 5 所示。

表 5 方法检出限、校准曲线方程和相关系数

Table 5 The detection limits, calibration curve equation and correlation coefficient

元素	选择波长 /nm	校准曲线	相关系数	检出限 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Be	313.107	$y = 25150000x - 94359$	0.999913	0.05
V	292.464	$y = 88000x - 1549$	0.999929	1.0
Mn	257.610	$y = 7529000x - 9899$	0.999991	3.5
Co	228.616	$y = 425700x + 5287$	0.999998	1.5
Ni	231.604	$y = 290600x + 2809$	0.999922	1.5
Cu	327.393	$y = 1025000x - 3660$	0.999990	0.5
Zn	206.200	$y = 120500x + 552$	0.999993	2.5
Mo	202.031	$y = 4634000x - 3514$	0.999999	0.2
Cd	228.802	$y = 725500x + 4328$	0.999993	0.08
Ba	233.527	$y = 1263000x + 7223$	0.999934	3.7
Tl	190.801	$y = 6344x + 72$	0.999981	0.1

Pb	220.353	$y = 43810x + 253$	0.999992	1.0
Ti	334.940	$y = 4634000x - 3514$	0.999949	0.3
Cr	267.716	$y = 878700x + 4076$	0.999977	0.4
Sb	206.836	$y = 13590x - 149$	0.999963	0.5

2.3 精密度和准确度

将分类消解的地球物理地球化学勘查研究所标样 GSS-10 和 GSS-13 按照样品分析步骤连续测定取平均值，计算相对标准偏差。结果详见表 6。

由表 6 可知，对土壤的测定值与推荐值基本吻合，GSS-10 的 RSD 在 0.19%~2.57%之间，GSS-13 的 RSD 在 0.15%~2.35%之间。ICP-OES 对两种标准物质的方法准确，精密度很好。

表 6 土壤标准样品测定

Table 6 Standard soil sample determination

元素	GSS-10			GSS-13		
	平均测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	参考值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/%	平均测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	参考值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/%
Be	2.43	2.4±0.1	0.24	1.91	1.90±0.05	0.30
V	74.2	74±3	1.87	75.2	74±2	0.43
Mn	685	681±13	0.47	677	580±12	0.32
Co	11.6	11.7±0.5	1.49	10.3	11.3±0.5	0.97
Ni	26.0	26±1	0.8	27.0	28.5±1.2	0.77
Cu	19.0	19±1	1.09	22.1	21.6±0.8	2.35
Zn	63	60±4	0.92	66.5	65±3	0.83
Mo	0.52	0.52±0.04	1.92	0.48	0.48±0.03	2.08
Cd	0.102	0.105±0.013	0.57	0.128	0.13±0.01	2.07
Ba	614	613±12	0.19	503	500±15	0.23
Tl	0.59	0.58±0.05	2.57	0.50	0.52±0.05	0.69
Pb	20.6	22±2	0.74	20.2	21.6±1.2	0.29
Ti	0.416	0.427±0.006	1.18	0.377	0.382±0.011	0.15
Cr	59	58±2	0.49	66.1	65±2	0.15
Sb	0.67	0.68±0.09	2.27	0.88	0.86±0.06	0.66

2.4 实际样品分析

取吉林市某河岸土壤为研究对象，按照 HJ/T166—2004^[17]土壤环境监测技术规范中的规定进行采样制样，基于上述选定的实验方法对土壤中铍等 15 种元素平行测定 11 次，同时采用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）进行对比分析，结果见表 7。由表 7 可知，实际样品测定 RSD1.6%~4.5%，ICP-MS 与 ICP-OES 数据基本吻合。

表 7 实际土壤样品 15 种元素的测定结果

元素 Elements	本文方法 The proposed method		ICP-MS 测定值 Found by ICP-MS/ ($\mu\text{g/g}$)
	测定值 Found/ ($\mu\text{g/g}$)	相对标准偏差 RSD ($n=11$) /%	
Be	1.3	4.2	1.1
V	19.5	3.4	19.5
Mn	312	2.1	332
Co	5.1	3.3	4.8
Ni	33.1	4.5	29.8
Cu	62.9	3.3	65.1
Zn	98.1	4.5	99.4
Mo	0.55	2.6	0.54
Cd	0.11	1.9	0.13
Ba	330	3.7	341
Tl	0.11	4.3	0.11
Pb	52.9	3.7	55.4
Ti	—	2.8	0.22
Cr	55.6	1.6	57.3
Sb	0.58	3.5	0.59

注：—为未检出。

3、结论

本文建立分类消解电感耦合等离子体发射光谱仪测定环境土壤中铍、钒、锰、钴、镍、铜、锌、钼、镉、钡、铈、铅、钛、铬、锑等十五种金属元素的方法。利用氩作内标元素校正土壤基体的雾化效率及电离效率，基于 ICP-OES 的多向观测模式，结合多重谱线拟合技术（MSF）校正光谱干扰，改善方法的检出限和精密度。该方法准确度高，可以涵盖环境监测领域常见的重金属元素，实用性强，值得推广。

参考文献:

- [1] 刘峰,秦樊鑫,胡继伟,等.不同混合酸消解样品对电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中重金属含量的影响[J].理化检验-化学分册,2011,47(8):951-954.
- Liu Feng,Qin Fan-xin,Hu Ji-wei,et al. Effects of different acid mixtures for sample digestion on the ICP-AES determination of heavy metal elements in soil[J].PTCA(PART B:CHEM.ANAL.), 2011,47(8):951-954.
- [2] 龙加洪,谭菊,吴银菊,等.土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究[J].中国环境监测,2013,29(1):123-126.
- Long Jia-hong,Tan Ju,Wu Yin-ju,et al. A comparative study on the detection of heavy metal in soil with different digestion methods[J].Environmental Monitoring in China,2013,29(1):123-126.
- [3] 陈江,姚玉鑫,费勇,等.微波消解等离子体发射光谱和石墨炉原子吸收光谱法联合测定土壤中多元素[J].岩矿测试,2009,28(1):25-28.
- Chen Jiang,Yao Yu-xin,Fei Yong,et al.Determination of multi-elements in soil samples by Inductively Coupled

Plasma-Optical Emission Spectrometry and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(1):25-28.

[4] 李国傲,何咏,陈雪,等.全自动消解测定土壤/沉积物中的有机碳[J].环境工程,2016,05:152-155.

Li Guo-ao, He Yong, Chen Xue, et al. Determination of organic carbon in soil/sediments by automatic digestion[J]. Environmental Engineering, 2016, 05:152-155.

[5] 高婧,刘利亚,李雪春,等.全自动消解-超声处理技术在测定谷物中总汞的应用[J].中国卫生检验杂志,2015,25(18):3072-3074.

Gao Jing, Liu Li-ya, Li Xue-chun, et al. Determination of the total mercury in grain by automatic digestion-ultrasonic technology[J]. Chin J Health Lab Tec, 2015, 25(18):3072-3074.

[6] 沙艳梅,赵学沛,张歌,等.多向观测电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤和水系沉积物中常量和微量元素[J].岩矿测试,2008,27(4):291-294.

Sha Yan-mei, Zhao Xue-pei, Zhang Ge, et al. Simultaneous determination of macro-amount and trace elements in soil and stream sediment samples by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with multi-direction viewing mode[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(4):291-294.

[7] 杨开放. ICP-OES 常见干扰类型及校正方法探讨[J]. 化学分析计量, 2016, 25(3):73-76.

Yang Kai-fang. Common interference types and calibration methods discussion of ICP-OES[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2016, 25(3):73-76.

[8] 刘亮,周丽萍,李中玺. ICP-OES 测定土壤、岩石及水系沉积物中的 19 种微量元素[J]. 光谱实验室, 2013, 30(5):2184-2187.

Liu Liang, Zhou Li-ping, Li Zhong-xi. Determination of 19 trace elements in soil, rock and sediment by ICP-OES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(5):2184-2187.

[9] 曹磊,陈微微,高孝礼,等.基体干扰对 ICP-AES 分析土壤样品中主、微量元素的影响研究[J].光谱学与光谱分析, 2016, 36(7):2260-2265.

Cao Lei, Chen Wei-wei, Gao Xiao-li, et al. Research on the matrix interference on major and minor elements in soil samples with ICP-AES[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(7):2260-2265.

[10] 王婷婷. 发射光谱仪中光谱干扰校正方法的应用和研究[D]. 杭州:杭州电子科技大学, 2011.

Wang Ting-ting. Application and Research of Spectrum interference correction methods in emission spectrometer[D]. Hangzhou Dianzi University, 2011.

[11] 罗艳,丛海霞,赵中奇,等. ICP-AES 中多重谱线拟合(MSF)扣除光谱干扰法在 Th、U 测定中的应用[J].核化学与放射化学, 2015, 37(1):37-40.

Luo Yan, Cong Hai-xia, Zhao Zhong-qi, et al. ICP-AES with MSF for determination of Th and U[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2015, 37(1):37-40.

[12] 焦姣,姬亚芹,白志鹏,等.重庆市颗粒物中元素分布特征及来源分析[J].环境污染与防治, 2014, 36(3):60-66.

Jiao jiao, Ji Ya-qin, Bai zhi-peng, et al. Elements distribution characteristics and source apportionment of atmospheric in Chongqing[J]. Environmental Pollution & Control, 2014, 36(3): 60-66.

[13] Lubos Carolin, Dreibrodt Stefan, Bahr A. Analysing spatio-temporal patterns of archaeological soils and sediments by comparing pXRF and different ICP-OES extraction methods[J]. Journal of Archaeological Science, 2016, 9: 44-53.

[14] 蒲丽梅, 杨东梅, 郭玉文. 电感耦合等离子体发射光谱在分析废液晶显示器面板主要元素中的应用[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(5): 76-82.

PU Li-mei, YANG Dong-mei, GUO Yu-wen. Analyzing the main elements in waste TFT-LED panel by using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Environmental Pollution & Control, 2012, 34(5): 76-82.

[15] 李芳, 杨秀环, 唐宝英, 等. ICP-AES 直接测定土壤、沉积物中常、微量元素的光谱干扰和校正方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(4): 501-506.

LI Fang, YANG Xiu-huan, TANG Bao-ying, et al. Studies on spectral interferences and correction in simultaneous determination of multi-elements in sediments with ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2000, 20(4): 501-506.

[16] 李光俐, 甘建壮, 马媛, 等. 多元光谱拟合校正电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铈粉中 19 种杂质元素[J]. 冶金分析, 2014, 34(5): 35-40.

LI Guang-li, GAN Jian-zhuang, MA Yuan, et al. Determination of nineteen impurity elements in rhodium powder by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with multi-component spectral fitting correction[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(5): 35-40.

[17] HJ/T166—2004 土壤环境监测技术规范[S].

HJ737—2015 The Technical Specification for Soil Environmental Monitoring[S].

ICP-AES 法测定铝合金中的稀土元素

张杰¹, 于永丽², 田秀梅³

(1. 鞍钢集团 钢铁研究院, 辽宁 鞍山 114009;

2. 东北大学 理学院, 辽宁 沈阳 110004

3. 鞍钢股份有限公司 质检中心, 辽宁 鞍山 114009)

摘要: 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)定量分析铝合金中的 La、Ce、Pr、Nd。研究了铝合金中各稀土元素谱线干扰的校正, 同时用正交设计实验对仪器工作条件进行了优化。在实验波长下, 构造了 4 种稀土元素的 K 矩阵模型, 利用 K 矩阵校正测定铝合金样品, 样品平行测定的相对标准偏差在 0.20 %~0.54%之间, 回收率实验结果为 98.33%~110.00%。本实验利用 K 矩阵校正稀土元素谱线干扰, 实现了铝合金中稀土元素的快速、准确测定。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱; 铝合金; 稀土; K 矩阵

由于稀土元素在各个行业的广泛应用, 稀土元素的准确分析一直是分析化学领域的一个难点和热点^[1]。ICP-AES 是一种快速准确分析多元素的有效手段, 但由于稀土元素间的谱线干扰严重, 在多种稀土共存的情况下进行分析时, 往往必须进行预分离^[2-3], 这导致分析周期长, 分析误差大。为克服它们之间的光谱干扰, 采用了基体匹配^[4], 校正因子^[5-7], 计算机模拟^[8]等方法。本实验将化学计量学的 K 矩阵方法用于铝合金中稀土元素间谱线干扰的校正^[9-10], 建立数学模型, 实现未经分离, ICP-AES 直接测定多种稀土元素, 达到稀土元素的快速、准确检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 ICP 4300DV 型(美国 PE 公司); 分光系统: 中阶梯光栅; 检测系统: 阵列式电荷耦合检测器(SCD); 雾化系统: 交叉型雾化器; 冷却系统: PolyScience 6105PE 循环激冷器; 频率: 40.68MHz; 功率: 0.75—1.5kW; 分辨率: 0.005nm(200nm 处)。

1.1.2 试剂 稀土氧化物均为 SP 级; HCl (GR 级); 去离子水。

1.1.3 标样配制

其步骤如下:

- 准确移取待稀释的溶液(浓度已知)一定量于容量瓶中;
- 用 10%HCl 定容至刻线, 摇匀备用;
- 若含有基体, 则用移液管移取一定量高浓度的基体溶液加入到容量瓶中;

1.1.4 实际样品配制

准确称取三份 0.2000g 铝合金样品，加入少量水后加入 10mL 浓盐酸加热溶解片刻加入 5mL 浓硝酸及少量 H₂O₂，待完全溶解至溶液澄清，继续加热至剩下的体积为近 1mL 停止加热，待温度降至室温时，加入 5mL 浓盐酸，2~3mL 浓硝酸加热至沸腾，冷却至室温后用 10%HCL 定容至 200mL。摇匀，待测。

1.2 条件实验

1.2.1 仪器工作参数的优化

由于仪器可自动优化观察位置而无须设定观测高度，因此，本文以等离子气流量、雾化气流量、RF 功率、试液提升量四个工作参数为因素，并设定三个适当的水平，按四因素三水平正交表进行实验，所设计的正交表见表 1。

表 1 因素水平表

Table 1 Factor level analysis table

水 平	等离子气流量(A)	雾化气流量(B)	RF 功率(C)	试液提升量(D)
	/L/min	/L/min	/kW	/mL/min
1	13	0.8	1.2	1.3
2	15	1.0	1.3	1.4
3	17	1.2	1.4	1.5

此正交实验考察的指标为谱线净强度 I，以 L₉(3⁴)拟定实验方案，统计各元素的各因素同一水平结果(谱线强度)之和 T_i，并计算其极差 R，结果列于表 2 (以元素 Pr 为例说明)。

表 2 Pr 波长处正交实验表

Table 2 Orthogonal design experiment table at Pr's wavelength

实验号	A	B	C	D	谱线强度
	/L/min	/L/min	/kW	/mL/min	
1	1(13)	1(0.6)	1(1.2)	1(1.0)	230890
2	1(13)	2(0.8)	2(1.3)	2(1.5)	194479
3	1(13)	3(1.0)	3(1.4)	3(2.0)	467319
4	2(15)	1(0.6)	2(1.3)	3(2.0)	1812292
5	2(15)	2(0.8)	3(1.4)	1(1.0)	122026
6	2(15)	3(1.0)	1(1.2)	2(1.5)	126097
7	3(17)	1(0.6)	3(1.4)	2(1.5)	228141
8	3(17)	2(0.8)	1(1.2)	3(2.0)	79018
9	3(17)	3(1.0)	2(1.3)	1(1.0)	136442

T ₁ 水平 1 三次强度和	919118	2297753	462434	515788
T ₂ 水平 2 三次强度和	2060414	395522	2143212	548715
T ₃ 水平 3 三次强度和	443600	729857	817485	2358628
T ₁ /3	306373	765918	154145	171929
T ₂ /3	686805	131841	714404	182905
T ₃ /3	147867	243286	272495	786209
R 极差	538938	634077	560259	614280
优水平	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃

上表是以 Pr 作为代表, 列出了正交设计实验结果。以上数据从直观上看, 最佳参数为 A₂B₁C₂D₃。由极差计算来看, 主要影响因素为雾化气流量。除了考察 Pr, 本实验还进行了其它 14 种稀土元素的正交设计实验。实验结果表明, 对于不同的元素, 最佳操作参数有所不同, 但不同元素的各因素同一水平结果之和 T_i 的极差 R 值均为雾化气流量因素的 R 值最大, 且远大于其它因素。这表明雾化气流量是影响 ICP 的最主要参数, 其它因素影响均较小。此外, 大多数元素在相同水平有最大同水平 T 值, 如等离子气流量, 均为 T₂ (15 L/min) 为最大值, 表明当等离子气流量为 15L/min 时, 所有元素的谱线强度最大, 即把 15 L/min 确定为等离子气流量。其它几个因素的最佳水平的确定, 与等离子气流量的确定相同, 也是选取使大多数元素在相同水平有最大同水平 T 值时, 所对应因素为最佳参数。综合各元素统计结果, 确定最佳工作参数, 仪器的工作参数见表 3。

表 3 仪器的工作参数

Table 3 Experimental parameters

等离子气流量/L/min	雾化气/L/min	RF 功率/kW	试液提升量/mL/min
15	0.8	1.3	1.5

2 稀土元素间的光谱干扰

以稀土氧化物不同浓度基体 0.1, 1, 10, 100, 1000 mg/L 溶液, 在各稀土元素的分析波长处测得其表观强度。随着稀土氧化物的浓度增加, 其对各元素干扰值具有线性关系。灵敏度系数 K, 是指在某一个元素的波长下测定各稀土元素纯组分溶液的谱线强度, 得到的谱线强度对所配纯组分浓度作图得一直线, 此直线斜率即为纯组分溶液中元素的灵敏度系数 K。因此, 可以求得其对各稀土元素的干扰因子, 即灵敏度系数 K 值, 结果见表 4。

表4 灵敏度系数 K

Table 4 Sensitivity coefficient K

K 值	La	Ce	Pr	Nd
La	64191	474.2	1450.6	952.32
Ce	21.53	34738	210.66	107.66
Pr	38.92	8945	54002	525.21
Nd	21.57	77.58	4003.1	43857

本实验采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪来测定样品中稀土元素含量。按照仪器操作规程调整仪器至分析状态，编辑分析程序，在选定的元素分析线波长处，分别测定空白溶液、标准溶液以及样品溶液的谱线强度。根据 K 矩阵，见式（1），谱线强度矩阵 I ，见式（2），浓度矩阵 C ，见式（3），利用公式 $C=K^{-1}I$ （ K^{-1} 是 K 矩阵的逆矩阵），即可求得样品中各稀土元素的含量。

$$K = \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} & K_{14} & \cdots & K_{1n} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} & K_{24} & \cdots & K_{2n} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} & K_{34} & \cdots & K_{3n} \\ K_{41} & K_{41} & K_{41} & K_{41} & \cdots & K_{4n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ K_{m1} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & K_{mn} \end{bmatrix} \quad \text{式 (1)}$$

式（1）中： K_{mn} 为各稀土元素的灵敏度系数

$$I = \begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \\ I_4 \\ \vdots \\ I_n \end{bmatrix} \quad \text{式 (2)} \quad C = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ \vdots \\ C_n \end{bmatrix} \quad \text{式 (3)}$$

式（2）、（3）中： I_n 、 C_n 为各稀土元素的强度和浓度

3 结果与讨论

3.1 分析波长的选择

按照测定元素灵敏度最大、干扰元素的强度—浓度曲线线性最好、干扰最小的原则，实

验选定测定元素的最佳波长：La（384.902）、Ce（456.236）、Pr（390.844）、Nd（430.358）。

3.2 标准曲线及线性范围

配制不同浓度的稀土标准溶液，在实验选定波长下测定各元素标准曲线的线性范围结果，各元素标准曲线的回归方程及相关系数。见表 5。

表 5 各元素在最佳谱线下标准曲线及线性范围

Table 5 Standard curves equation and the linearity range of REEs at the best wavelength

元素	回归方程	R	最小值 / mg/L	最大值 / mg/L
La	$y = 64191x$	0.9954	0.80	1000.00
Ce	$y = 20068.77x$	0.9993	0.60	1000.00
Pr	$y = 30923.4x$	0.9993	0.70	1000.00
Nd	$y = 83681x$	0.9999	0.60	1000.00

3.3 酸度的影响

考察了酸度为 2%~14% HCl 介质时，各元素浓度值变化情况，酸度为 6%~12% HCl 时，各元素浓度值的变化不大，为获得较满意的分析结果，标准溶液与试样溶液的酸度应保持一致。本文选定的酸度为 10% HCl。

3.4 基体效应

铝合金中主要基体是铝离子，配制成溶液后的浓度为 2000mg/L。对于铝合金中铝的基体效应进行了测定。得出对于铝合金，大于 1000mg/L 的该样品基体对所测各元素均有非光谱干扰，所以在作工作曲线时，铝合金的标准溶液含空白溶液。

3.5 方法的精密度

按照上述的样品前处理方法和仪器工作条件，对铝合金样品连续进样测定 12 次，得到各元素平均谱线强度，根据公式 $C = K^{-1}I$ 计算结果。表 6 结果表明，测定 La，Ce，Pr，Nd 的精密度（RSD，n = 12）为 0.20 %~0.54%，方法的重复性较好。

表 6 测定结果和方法的精密度（n=12）

Table 6 Analytical results and precision of the method

元素	铝合金		
	强度	浓度/%	相对标准偏差/%
La	74649.42	5.41	0.20
Ce	36321.97	1.79	0.54
Pr	41182.17	1.21	0.35
Nd	54356.56	0.62	0.29

3.6 方法的回收率

在已知稀土元素含量的铝合金样品溶液中, 分别加入定量的稀土元素标准溶液, 测定回收率, 结果见表7。本方法测定的加标回收率为98.33%~110.00%。

表7 方法的回收率

Table 7 Recovery of the method

样品	元素	测定值/mg/L	加标量/mg/L	测定总量/mg/L	回收率/%
铝合金	La	1.15	1.20	2.47	110.00
	Ce	1.51	1.20	2.69	98.33
	Pr	0.55	0.80	1.40	106.25
	Nd	0.63	0.60	1.25	103.33

4 结论

本实验无需对铝合金样品中稀土元素进行分离, 通过化学计量学的 K 矩阵法校正稀土元素间的光谱干扰, 实现了对稀土元素的快速准确测定。

参考文献:

- [1] 江祖成, 蔡汝秀. 稀土元素分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 5-6.
- [2] 刘艳, 丁玉龙, 李媛媛, 等. 金属离子分离富集方法的研究[J]. 济南大学学报(Journal of Jinan University), 2004, 18(4): 304-309.
- [3] 富玉, 刘金霞, 王彦芬, 等. 无滤共沉淀富集等离子体原子发射光谱法测定痕量稀土元素[J]. 分析试验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory), 2007, 26(3): 91-94.
- [4] 陈世忠. 氟化电热蒸发 ICP-AES 中的基体干扰及机理研究[J]. 武汉工业学院学报(Journal of Wuhan Polytechnic University), 2003, 22 (2): 72-74.
- [5] Gu Sheng, Ying Hai, Zhang Zhi-gang, et al. High-resolution spectra of selected rare earth elements and spectral interferences studied by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy, 1997, 52(11): 1567-1574.
- [6] 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[J]. 稀土(Chinese Rare Earths), 2005, 26 (5): 17-22.
- [7] 何蔓, 胡斌, 江祖成. 单一稀土元素检测方法的新近进展[J]. 分析科学学报(Journal of Analytical Science), 2005, 21(5): 570-576.
- [8] E.Kostadinova. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in pure rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy, 2000, 55(6): 689-729.
- [9] 李蕾, 李先春. 化学计量学分光光度分析法在测定单一稀土元素中应用进展[J]. 分析科学学报(Journal of Analytical Science), 1999, 15(2): 158-160.

[10] 梁逸增. 白灰黑复杂多组份分析体系及其化学计量学算法[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2004, 12-14.

Determination of rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

ZHANG Jie¹, YU Yong-li², TIAN Xiu-mei³

(1.Iron & Steel Research Institute of Ansteel, Anshan 114009, China;

2. College of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China

3. Quality Inspection Center of Ansteel Co., Ltd., Anshan 114009, China)

Abstract: Rare earth elements (REEs) La, Ce, Pr, Nd were quantitatively analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy(ICP-AES). In the experimental wavelength, the REEs had measured the standard curve, and the correlation coefficient of the regression equation, the linear range of up to four orders of magnitude. Make use of K matrix correction to measure the rare earth rich residue, rare earth mixture and aluminium metal alloy sample respectively, made sure the content of the REEs in the above sample. The RSD of the samples parallel measurement is at 0.20 %~0.54%, the recovery of the experiment result is 98.33%~110.00%, which express the sophistication and accurate of the experiment is good.This experiment use the K matrix method of chemometrics to handle the spectrum test data of the REEs in the actual sample. For the mathematics model, which will overcome the mutually interference in the REEs. Don't need to carry on separation to the REEs, carried out the fast and accurate measurement of the REEs.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES); aluminum alloy; rare earth; K matrix

原子发射光谱法测定高纯镍粉中杂质元素含量

关宁昕

(核工业理化工程研究院, 天津市 300180)

摘要: 高纯镍粉中杂质含量是其质量控制的重点项目之一, 本文研究建立了一种快速准确的高纯镍粉中杂质含量分析测试方法。采用王水溶解样品, 使用电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定了高纯镍粉中杂质元素 Mg、Ca、Fe、Cu 含量。实验确定了以 285.213 nm、393.366 nm、259.939 nm、324.752 nm 分别作为 Mg、Ca、Fe、Cu 的分析谱线, 并对仪器工作条件进行了优化。优化得到最佳仪器工作条件为: 射频功率 1100 W、雾化气流速 0.8 L/min 和观测高度 15 mm。实验结果表明: 镍基体对待测元素的影响可通过基体匹配的方法克服, 各元素的校准曲线线性相关系数均不小于 0.999, 方法中各元素的检出限为 0.0002%~0.0011%。方法应用于镍粉样品中杂质元素含量的测定, 结果的相对标准偏差 (RSD, n=4) 在 1.1%~5.7% 之间, 且测定结果与样品质保书中测定结果相符。

关键词: 镍粉; 杂质元素; 原子发射光谱法; 基体匹配

高纯镍粉作为一种重要的工业原材料, 具有特殊的磁性、热阻、化学活性, 广泛应用于制备高熔点高硬度材料、催化剂、贮氢材料、光吸收材料等金属材料, 在原子能工业、军事工业中发挥了不可替代作用^[1]。高纯镍粉作为研制相关金属材料的原料, 其杂质含量与后续研制生产的金属材料质量密切相关, 因此, 研究开发一种快速准确的高纯镍粉中杂质含量分析测试方法具有重要的现实意义。

目前, 测定镍中杂质元素的现行国家标准方法 (GB/T 8647 镍化学分析方法) 主要采用分光光度法和原子吸收光谱法, 这两种方法适用于单元素逐一测定, 测试效率并不高, 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES) 分析技术相对快捷, 已广泛应用于分析测试领域^[2~3], 美国 ASTM 标准正是采用 ICP-AES 技术测定了镍合金中合金元素和杂质元素含量 (E2594-09 Standard Test Method for Analysis of Nickel Alloy by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry), 但并未测定 Fe 元素含量。

相关文献报道中, 已有研究采用火焰原子吸收光谱法测定镍粉中 Fe 元素, 却并未测定其他杂质元素^[4], 另有学者使用电感耦合等离子体原子发射质谱法测定了高纯镍粉中杂质元素含量^[5], 但电感耦合等离子体原子发射质谱仪测试过程较复杂, 维护及使用成本较高, S.Thangavel 等学者采用 ICP-AES 法测定了高纯镍中杂质元素的含量, 该方法通过 Ni 与 HClO₄ 发生反应, 结晶析出 Ni(ClO₄)₂, 以避免 Ni 基体干扰痕量级和痕量级以下杂质元素含

量的测定结果^[6]，但样品处理方法较为繁琐，不适用于批量镍粉样品成分的测试工作。

本文研究对象为牌号 FND-3 高纯镍粉，现行国家标准（GB/T 5247-2012 电解镍粉）对该牌号镍粉中 Mg、Ca、Fe、Cu 等杂质元素含量做出了严格规定（Mg<0.005%，Ca<0.03%，Fe<0.03%，Cu<0.03%），以确保镍基体含量不低于 99.5%。本文采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯镍粉中杂质元素 Mg、Ca、Fe、Cu 含量，为高纯镍粉材料的质量控制工作出具可靠的参考数据。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

Mg、Ca、Fe、Cu 单元素国家标准储备溶液（国家有色金属及电子材料分析测试中心）：硝酸介质，含量为 1000 μg/mL。高纯金属镍（山东省冶金研究所）：纯度 99.999%。硝酸、盐酸均为分析纯，实验用水为去离子水（电导率为 18.25MΩ）。

Optima 7000DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪（美国 Perkin Elmer 公司），EH-20A 型电热板（莱伯泰克有限公司）。

1.2 系列校准溶液的配制

称取 0.1000 g 高纯金属镍 5 份于 5 个 100 mL 烧杯中，分别加入 10 mL 王水（1+1），轻微振荡烧杯，盖上表面皿，120℃加热至样品完全溶解，取下冷却至室温，将溶液转移入 5 个 100 mL 容量瓶中。按表 1 向 5 个容量瓶的溶液中加入一定量 10 μg/mL 和 1 μg/mL 的 Mg、Ca、Fe、Cu 单元素标准溶液，加去离子水定容，摇匀，制得系列校准溶液。

表 1 系列校准溶液中各元素含量

Table 1 Content of each element for calibration solution series				
校准溶液编号	元素含量 Content of element/%			
No.	Mg	Ca	Fe	Cu
1	0.001	0.001	0.001	0.005
2	0.005	0.005	0.005	0.01
3	0.01	0.01	0.01	0.02
4	0.02	0.02	0.02	0.05
5	0.10	0.10	0.10	0.10

1.3 镍粉样品的处理

称取 0.1000 g 样品于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 王水（1+1），轻微振荡烧杯，盖上表面皿，120℃加热至样品完全溶解，取下冷却至室温，将溶液转移入 100 mL 容量瓶中，加去离子水定容，摇匀待测。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线

镍粉中镍含量高达 99%以上，且镍元素分析谱线丰富，高含量镍很容易对待测元素的

测定产生严重的光谱干扰。因此,要选择合适的分析谱线,以期在最大程度上减轻或者消除光谱干扰对待测元素含量测定的影响。实验考查了仪器分析软件 WinLab32 谱线库推荐的待测元素谱线: Mg 285.213 nm、Mg 279.077 nm、Mg 280.271 nm、Ca 317.933 nm、Ca 315.887 nm、Ca 393.366 nm、Fe 238.204 nm、Fe 239.562 nm、Fe 259.939 nm、Cu 327.393 nm、Cu 324.752 nm 和 Cu 224.700 nm。根据现行国家标准(GB/T 5247-2012 电解镍粉)对牌号 FND-3 高纯镍粉中杂质元素 Mg、Ca、Fe、Cu 质量分数的限定,分别配制 0.05 µg/mL Mg、0.3µg/mL Ca、0.3µg/mL Fe、0.3µg/mL Cu 4 份单元素溶液和 1.0 mg/mL Ni 基体溶液。依次对空白溶液、各单元素溶液和 Ni 基体溶液在 4 种待测元素的 3 条推荐谱线附近范围内进行光谱扫描,选择波峰尖锐、基线平滑、无镍干扰峰的谱线作为分析谱线,最终确定各元素分析谱线及其背景校正位置如下:

表 2 待测元素分析谱线及其背景校正位置

Table 2 The wavelength of elements analytical lines and the background correct position			
元素 Element	波长 Wavelength nm	左背景校正位置 Left background correction position nm	右背景校正位置 Right background correction position nm
Mg	285.213	0.061	0.016
Ca	393.366	0.079	0.079
Fe	259.939	0.055	0.055
Cu	324.752	0.067	0.067

2.2 消除基体影响

根据相关研究方法^[7],分别配制不含 Ni 基体和含 Ni 基体的 1 mg/L Mg 溶液,通过测定这两种溶液中 Mg 优选谱线 285.213 nm 处的信号强度、背景强度和净强度进行 Ni 基体连续背景叠加及其基体效应的影响实验,再使用相同的方法依次考察 Ni 基体对 Ca 393.366 nm、Fe 259.939 nm、Cu 324.752 nm 谱线强度的影响,结果见表 3。

表 3 镍基体效应实验结果

Table 3 Results for the impact test of nickel matrix						
元素 Element	不含镍基体溶液 Nickel free matrix solution			含镍基体溶液 Nickel containing matrix solution		
	背景强度	信号强度	信号净强度	背景强度	信号强度	信号净强度
Mg	4337.3	426964.9	422627.6	10010	401154.2	391144.2
Ca	18616.2	276908.3	258292.1	29568.5	300467.1	270898.6
Fe	5487.8	331204.9	325717.1	20235.9	306713.2	286477.3
Cu	17460.2	571135.5	553675.3	18346.2	573423.6	555077.4

由表 3 结果可以看出,加入 Ni 基体后, Mg、Ca、Fe 三种元素背景基线信号强度显著增强,同时 Ni 基体效应降低了 Mg、Ca、Fe 这三种元素谱线的净强度值,推测 Ni 基体产生

的连续背景叠加抬高了待测元素谱线背景基线，从而导致其背景基线信号强度增强。由于 Ni 基体对 Mg、Ca、Fe 三种元素的测定存在干扰，需要通过同步背景校正和基体匹配消除其影响。

2.3 分析条件的优化

对于电感耦合等离子体原子发射光谱仪，用户可调节控制的实验参数主要包括：蠕动泵转速、高频发生器的射频功率、工作气体（等离子气、辅助气、雾化气）的流速和观测高度。其中，射频功率、雾化气流速和观测高度是影响分析线信号的关键因素。这种影响一方面与谱线性质有关，另一方面这几种因素的影响又是互相关联的^[8~10]。

2.3.1 射频功率的选择

在 ICP-AES 中，射频功率变化对各分析谱线强度的变化影响很大，射频功率的改变会引起电子密度、发射强度的空间分布、等离子体温度等变化。根据相关研究方法^[11]，分别调整 ICP 光谱仪射频功率为 900 W、1000 W、1100 W、1200 W、1300 W 和 1400 W，观察不同射频功率下 Mg、Ca、Fe、Cu 元素光谱强度和背景强度，并计算得出信背比 SBR（signal-to-background ratio）数值，具体结果如图 1 所示：

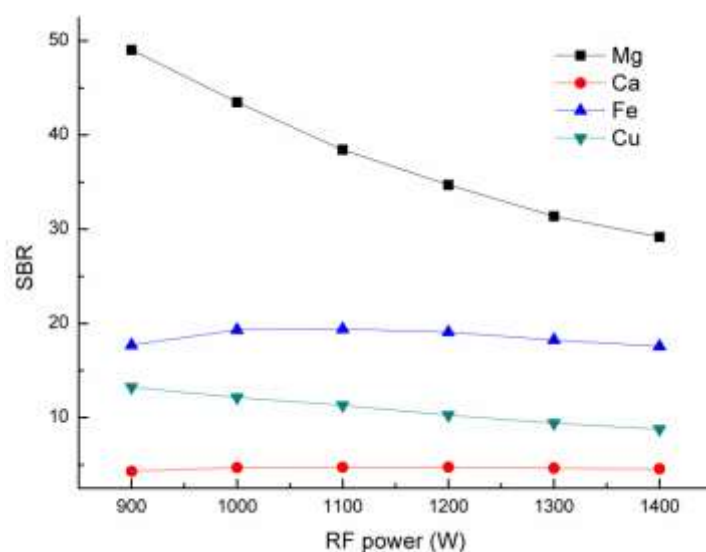


图 1 射频功率对待测元素信背比的影响

Fig.1 Influence of RF power on signal-to-background ratio of examined elements

由图 1 可见，随着激发强度的增大，Ca 和 Fe 元素的信背比变化不大，Cu 元素的信背比略有减小，而 Mg 元素的信背比随着射频功率的增大呈较明显的递减趋势。考虑到射频发射功率过大会影响检测器的使用寿命，但如果采用较低的射频发射功率，会使各元素的干扰效应严重，综合以上因素考虑，本研究选择射频功率为 1100 W。

2.3.2 雾化气流速的选择

ICP-AES 光源是在等离子气、辅助气和雾化气共同组成的氩气氛中工作的，已有研究表明，等离子气和辅助气的流速对元素谱线强度影响不大，而雾化气的流速和稳定性对谱线强度有直接影响，不同元素、不同分析波长都有雾化气流量检出能力的最佳值^[12~13]。分别调整 ICP 光谱仪雾化气流速为 0.4 L/min、0.6 L/min、0.8 L/min、1.0 L/min、1.2 L/min、和 1.4 L/min，观察不同雾化气流速下 Mg、Ca、Fe、Cu 各溶液中元素光谱强度的信背比变化，结果如图 2 所示：

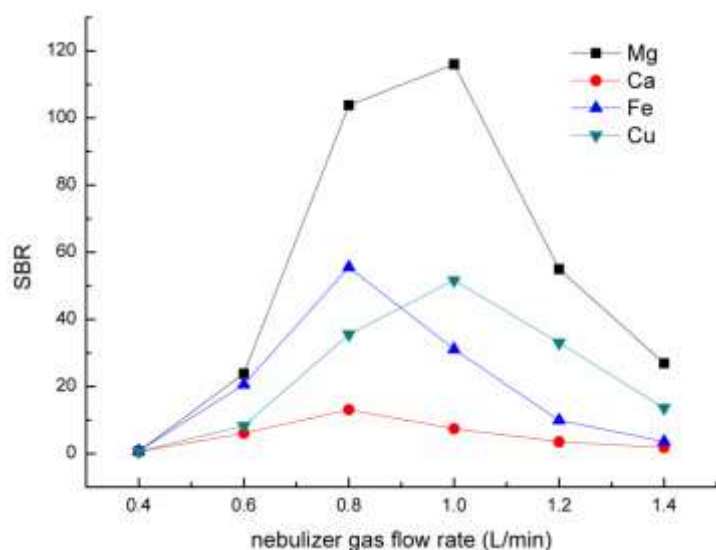


图 2 雾化气流速对待测元素信背比的影响

Fig.2 Influence of nebulizer gas flow on signal-to-background ratio of examined elements

由图 2 可见，随着雾化气流速的增加，Mg、Ca、Fe、Cu 四种元素的信背比也呈先增大后减小的变化趋势。其中，雾化气流速为 1.0 L/min 时，Mg、Cu 元素的信背比达到最大值，雾化气流速为 0.8 L/min 时，Ca、Fe 元素的信背比达到最大值，综合考虑，本研究分析条件选择雾化气流速为 0.8 L/min。

2.3.3 观测高度的选择

通常元素的离子线的峰值位置大致相同，而原子谱线的发射峰值位置却在一个很宽的范围内分布。对于本研究而言，优选出的谱线中 Ca 393.366 nm 和 Fe 259.939 nm 属于离子线，而 Mg 285.213 nm 和 Cu 324.752 nm 属于原子线，即 Mg 和 Cu 两者谱线的发射峰值位置会分散在较宽的范围内，因此需对其观测高度加以考察，以选择出最佳观测高度。此外，观测高度也与射频功率雾化气流速相关，谱线峰值观测高度大致与光源轴向观时的最高温度位置一致。

在选择雾化气流速 0.8 L/min 和射频功率 1100 W 以后，在不同观测高度下依次测定不含 Mg、Ca、Fe、Cu 的空白溶液和 Mg、Ca、Fe、Cu 标准溶液，观察不同雾化气流速下各溶液的中元素光谱强度的信背比变化，结果如图 3 所示：

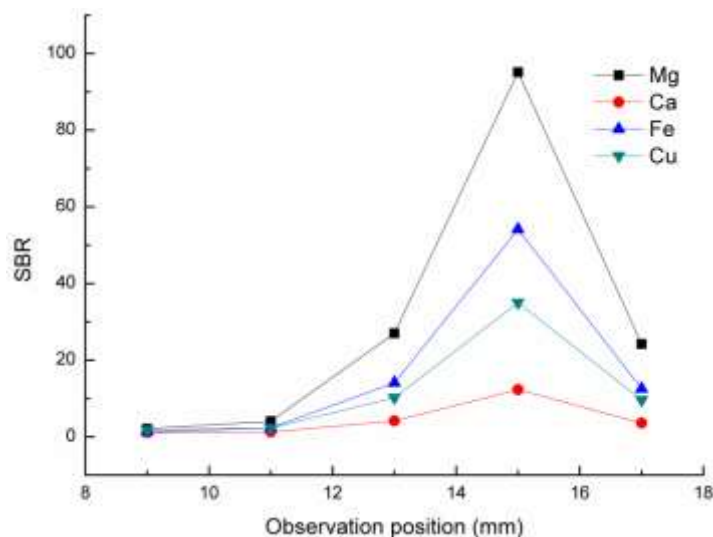


图3 观测高度对待测元素信背比的影响

Fig.3 Influence of observation height on signal-to-background ratio of examined elements

在观测高度为 15 mm 处 Mg、Ca、Fe、Cu 四种元素的信背比均达到最大值，因此本研究选择观测高度为 15 mm。综上所述，优化仪器工作参数如下：射频功率 1100 W、雾化气流速 0.8 L/min 和观测高度 15 mm。

3 样品分析

3.1 校准曲线和检出限

在优化的仪器工作参数下，依次测定空白溶液和校准曲线工作溶液在 Mg 285.213 nm、Ca 393.366 nm、Fe 259.939 nm、Cu 324.752 nm 各分析谱线处峰强度，建立校准曲线，其回归方程和相关系数见表 4。根据国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）的规定，以高纯水作空白，重复测定空白溶液 11 次，用其标准偏差的 3 倍计算分析方法的检出限。

表 4 校准曲线线性范围及方法检出限

Table 4 Linear range of calibration curve and detection limits of the method

元素 Element	波长 Wavelength nm	线性范围 Linear rang %	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limits %
Mg	285.213	0.001~0.10	0.999	0.0009
Ca	393.366	0.001~0.10	0.999	0.0011
Fe	259.939	0.001~0.10	0.999	0.0003
Cu	324.752	0.005~0.10	0.999	0.0002

由表 4 可见, 各元素校准曲线线性关系良好, 相关系数均不小于 0.999。方法中各元素的检出限为 0.001%~0.10%, 该方法可定量测定高纯镍粉中 0.001%~0.10% Mg、Ca、Fe 和 0.005%~0.10% Cu。

3.2 样品测试结果

按实验方法测定高纯镍粉样品中 Mg、Ca、Fe、Cu 含量, 分别将各元素含量测定结果与镍粉样品质保书中结果进行了比对, 如表 5 所示:

表 5 镍粉样品中杂质元素含量测定结果

Table 5 Determination results of impurity elements in nickel powder sample								
元素 Element		测定值 Found %				平均值 Average %		证书值 Certified value %
								RSD %
Mg	0.0009	0.0009	0.0009	0.0008	0.0009	0.0010		5.7
Ca	0.0053	0.0054	0.0053	0.0054	0.0054	0.0060		1.1
Fe	0.0121	0.0122	0.0124	0.0123	0.0122	0.0120		1.1
Cu	0.0048	0.0047	0.0047	0.0048	0.0048	0.0050		1.2

由表 5 可见, 各元素含量测定结果低于痕量级, 元素含量测定结果的相对标准偏差 (RSD, n=4) 在 1.1%~5.7%, 测定结果与样品质保书测定结果相符。

4 结论

建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定高纯镍粉中杂质元素含量的分析方法。通过优化实验, 得到最佳仪器工作条件: 射频功率 1100 W、雾化气流速 0.8 L/min 和观测高度 15 mm, 从而提高了杂质元素光谱强度的信背比。该分析方法中各元素的检出限为 0.0002%~0.0011%, 方法的精密度和准确度良好, 适用于镍粉产品的成分测试工作。

参考文献:

- [1] 姜艳, 谢刚, 李荣兴. 电解工艺对高纯镍粉阴极电流效率的影响[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(10): 272-274.
- [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, 2011, 1(4): 15-18.
- [3] 高光洁子, 李艳平, 冯圣雅, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定人造金刚石中铁、钴、锰、镍[J]. 分析化学, 2014, 42(3): 457-458.
- [4] 薛光荣. 用火焰原子吸收光谱法测定镍粉中铁[J]. 上海有色金属, 2006, 27(1): 28-31.
- [5] 王金磊. 电感耦合等离子体质谱法高纯镍粉中 18 种杂质元素含量的测定[J]. 四川化工, 2013, 16(6):

- 33-35.
- [6] S.Thangavel, K.Dash, S.M.Dhavile. Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES)[J].*Talanta*, 2015, 131:505-509.
- [7] 成勇.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定五氧化二钒中痕量硼和铋[J].*冶金分析*, 2015, 35(3): 56-60.
- [8] 孙东亚, 何丽雯. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定太阳能级硅中硼[J].*冶金分析*, 2014, 34(10): 42-46.
- [9] 张寒冰.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定合金钢中的铝、钛[J].*特钢技术*, 2012, 18(1): 46-48.
- [10] 陈熙, 李静, 顾永明.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化锌粉中钾钠[J].*冶金分析*, 2013,33(10): 73-76.
- [11] 周恺, 孙宝莲, 禄妮, 等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中钕[J].*冶金分析*, 2015, 35(4): 68-72.
- [12] 程石, 王伟旬, 黄伟嘉, 等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 $\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{80}$ 镍铬合金溅射靶材中多种元素[J].*冶金分析*, 2013, 33(10): 40-44.
- [13] 高颂, 庞晓辉, 梁红玲.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 TG6 钛合金中镁钒铬铁钴铜锰钼钨[J].*冶金分析*, 2015, 35(3): 51-55.

Determination of impurity elements in nickel powder by plasma atomic emission spectrometry

Guan Ning-xin

(Research institute of physical and chemical engineering of nuclear industry, Tianjin, China)

Abstract: The impurity content in nickel powder is one of important quality control items, and a method was developed for rapid and accurate determination of impurity elements in nickel powder. After dissolution of sample with aqua regia, the content of manganese, calcium, iron and copper in nickel powder were simultaneously determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The spectral lines of 285.213 nm, 393.366 nm, 259.939 nm, 324.752 nm were respectively selected as the analytical lines for Mg, Ca, Fe and Cu, and the operation conditions of instrument were also optimized. The optimal operation conditions of instrument were as follows: radio-frequency power of 1100W, nebulizer gas flow of 0.8 L/min and observation height of 15 mm. The results showed that the influence of nickel matrix on the determination of examined elements could be eliminated by matrix matching method, and the linear correlation coefficients of calibration curves of elements

were all no less than 0.999. The detection limits of elements in proposed method were between 0.0002% and 0.0011%. The proposed method was applied to the determination of manganese, calcium, iron and copper in nickel powder samples. The relative standard deviations (RSD, n=4) were between 1.1% and 5.7%, and the results were consistent with the certified values.

Key words: nickel powder; impurity elements; atomic emission spectrometry; matrix matching

原子吸收光谱法和 ICP-AES 法测定核电厂一回路水中锂的比较研究

孙雪平*, 王静

(海南核电有限公司, 化学处, 海南, 昌江)

摘要: 通过原子吸收光谱法和ICP-AES法测定核电厂一回路水中的锂, 从硝酸浓度、基体效应、测定准确性等方面对比研究, 发现ICP-AES具有直接进样、测量稳定、准确性高、基体效应低等优点; 而原子吸收光谱法在分析准确性和精密度稍差, 有较为严重的基体效应, 且还需要在标准溶液和样品中加入消电离剂, 且高浓度硼酸溶液需稀释操作, 操作繁琐。经过二者的方法比较研究, 对比二者的基体效应影响、准确性以及重复性, 得出ICP-AES法与原子吸收法存在一定的差异, 但是ICP-AES法更具有优势, 经过一定的样品前处理, 该方法更加合理、准确、方便。

关键词: 原子吸收; 等离子; 对比; 锂; 基体效应

Comparative study of atomic absorption spectrometry and ICP-AES method for the determination of lithium in nuclear power plant primary circuit water

Sun Xue-ping, Wang Jing

(Hainan Nuclear Power Co.Ltd, Chemistry Department, Changjiang of Hainan Prov.)

Abstract: Determination of lithium in nuclear power plant primary circuit water by atomic absorption spectrometry and ICP-AES method ,from the nitric acid concentration, matrix effects, measurement accuracy and other aspects of comparative study, found that ICP-AES has a direct injection, measurement stability, high accuracy ,and low matrix effects; and the presence of more severe matrix effects by atomic absorption

spectrometry. The method has no significant difference after t test to prove to the standard method, the recovery is excellent, it can replace the atomic absorption spectrometry.

Keywords: atomic absorption; plasma; contrast; lithium; matrix effect

1. 引言

压水堆核电站一回路系统水中锂含量的测量是控制硼锂协调重要环节，一回路冷却剂系统设备和管道的表面虽然都是由不锈钢材料制成，但如果水中含有氧或其它有害物质，仍然会使这些材料受到腐蚀，缩短设备的使用寿命，而固体腐蚀产物经中子照射后变成了新的辐射源。冷却剂中的 pH 值的高低对材料的腐蚀速率具有很大的影响，水呈弱碱性时对不锈钢材料的腐蚀速率最低，为了保证一回路 pH（一般是高温 pH300℃）在设计范围内，以减少冷却剂对一回路结构材料的腐蚀，就需要根据一回路硼浓度来调节氢氧化锂的浓度。另外，对海南核电 1#机组在 75%功率下 800 mg/kg 的硼每 1 d 约产生 0.04-0.06 mg/kg 的锂，而 B-Li 协调控制的限值运行区域只有 0.2 mg/kg，因此要求准确测定一回路水中的锂含量。

原子吸收火焰法与 ICP-AES 法都可用来测量核电厂一回路的锂含量，目前大部分核电厂都采用原子吸收光谱法分析。二者的分析方法截然相反，但都存在以下问题：

1) 测量样品为高硼酸基体，且每 1 d 样品的硼含量都是在变化(整个换料周期硼含量在 0~2300 mg/kg 范围变化)，不同硼含量的基体对锂的测定结果带来不同的干扰；

2) 分析方法使用的锂标准溶液含有大约 2% HNO_3 ，不同浓度的 HNO_3 对样品以及标液存在不同影响。

鉴于此，通过加入硝酸浓度、不同浓度硼基体效应对比原子吸收光谱法和 ICP-AES 法测量一回路水中锂含量的准确性。

2. 实验部分

2.1 仪器：

原子吸收光谱仪：PerkinElmer AAnalyst400 型。

ICP-AES 原子发射光谱仪：iCAP7400 型。

Li 空心阴极灯：PerkinElmer 。

规格齐全 pp 材质试剂瓶：清洗配制标准和水样测试中使用的所有试剂瓶，先用优级纯 MERK 硝酸 5%浓度浸泡 24h 以上，再用高纯水清洗 3 次以上至干净。

2.2 试剂：

试剂水：除盐水再经过MILLIPORE高纯水仪处理，比阻抗值 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

硝酸溶液，(1+1)：用默克Merck优级纯（GR）浓度65% 2.5L硝酸配制。

硝酸溶液，(1+199)：用上述1+1硝酸溶液配制。

Li标准溶液，1000mg/L：默克Merck100mLFe标准溶液。

标准溶液1：配制水体系中锂含量为0.00、0.60、1.20、1.60、2.40、3.00 mg/L的标准溶液。

标准溶液2：配制2 000 mg/L硼基体中锂含量为0.00、0.50、1.00、1.25、1.50、1.75、2.00、2.50、3.00 mg/L的标准溶液。

标准溶液3：配制0、200、500、1 000、1 500、2 000 mg/kg硼基体且锂含量为1.50 mg/L的标准溶液。

氩气：纯度99.999%以上。

乙炔：纯度99.999%以上。

2.3 标准曲线的绘制

2.3.1 火焰原子吸收校准曲线的绘制

用水体系和2000 mg/kg硼基体中锂含量为0.00、0.60、1.20、1.60、2.40、3.00 mg/L的标准溶液，控制 HNO_3 浓度为0.5%。在AA400火焰原子吸收上建立标准曲线，曲线线性良好，锂浓度与吸光度呈正比线性关系。标准系列1和2的线性方程为：

线性方程1 $y = 0.2353x - 0.0043$ ，(y为吸光度)，相关系数 $r^2 = 0.9997$ 。

线性方程2 $y = 0.2365x - 0.0053$ ，(y 为吸光度)，相关系数 $r^2 = 0.9995$ 。

2.3.2 ICP-AES 校准曲线的绘制

用水体系和2000 mg/kg硼基体中锂含量为0.00、0.60、1.20、1.60、2.40、3.00 mg/L的标准溶液，控制HNO₃浓度为0.5%。在ICP7400原子发射光谱仪上建立标准曲线，曲线线性良好，锂浓度与吸光度呈正比线性关系。标准系列1和2的线性方程为：

线性方程3 $y = 1.33 \times 10^6 x - 25.17$, (y 为计数), 相关系数 $r^2 = 0.9995$ 。

线性方程4 $y = 1.58 \times 10^6 x + 81.06$, (y 为计数), 相关系数 $r^2 = 0.9998$ 。

3. 结果与讨论

3.1 两种方法准确性比较

通常情况下，化学分析采用的锂标准溶液是水基体，而实际核电厂一回路样品中含有高浓度的硼酸（0-2300mg/kg）。而无论是原子吸收法还是ICP-AES法都会因为样品中的基体效应而产生化学干扰。因此，化学分析中需要确定干扰类型以及降低干扰的影响。

3.1.1 原子吸收光谱法

由于实际生产中，硼的含量是不断变化的，为了确定硼的含量是否对锂测定有影响，必须确定用硼体系标准曲线和水体系标准曲线，测量不同硼酸浓度下的标准锂溶液的准确性。因此选择标准曲线1和标准曲线2，将0-2500mg/kg硼酸基体中1.5mg/L锂的标准溶液作为样品进行测定，锂含量为结果见表1。

表1 AA法使用0-2500mg/kg硼酸基体中1.5mg/L锂标准溶液作样品测量的分析结果表

标样中硼酸浓度 mg/kg	标准曲线 1 (Li610.3nm) mg/L	标准曲线 2 (Li610.3nm) mg/L
0	1.50	1.312
500	1.39	1.450
1000	1.23	1.465
1500	1.13	1.488
2000	1.06	1.494
2500	1.00	1.508

比较两个系列的结果，测定的标准系列1的锂含量低于实际含量，并且当样品中硼酸含量越高时，测定结果偏离实际浓度越多，2500mg/kg的硼酸基体样品中测量的锂实际浓度只有实际含量三分之二。而标准系列2的锂含量略小于实际含量，但是基本接近实际锂浓度，并且随硼酸基体浓度上升测量结果微微上升。说明硼基体对锂的测定有影响，用水体系标准曲线测量的硼基体中锂浓度并不是样品中锂的真实浓度。

3.1.2 ICP-AES 原子发射光谱法

为了更好的体现ICP-AES原子发射光谱仪与原子吸收光谱法的分析对比，同样的，选择0-2500mg/kg硼酸基体中1.5mg/L锂的标准溶液作为样品进行测定，锂含量为结果见表2。

表2 ICP-AES法使用0-2500mg/kg硼酸基体中1.5mg/L锂标准溶液作样品测量的分析结果表

标样中硼酸浓度 mg/kg	标准曲线 3 (Li610.36nm) mg/L	标准曲线 3 (Li670.78nm) mg/L	标准曲线 4 (Li610.36nm) mg/L	标准曲线 4 (Li670.78nm) mg/L
0	1.51	1.51	1.252	1.412
500	1.589	1.837	1.324	1.420
1000	1.627	1.884	1.340	1.466
1500	1.634	1.931	1.301	1.477
2000	1.672	2.025	1.266	1.499
2500	1.674	1.997	1.343	1.502

比较两个系列的结果，可以发现用水体系标准曲线3分析硼体系样品，其结果都是偏高，并且在610.36nm处的分析结果比670.78nm处更稳定、更接近真实值；而用硼体系标准曲线4分析硼体系样品，其结果都是略偏低，但在670.78nm处的分析结果更加稳定，并基本接近真实值。因此可以判定在670.78nm处用硼体系曲线分析结果准确性及精确度最佳。

3.1.3 分析方法对比分析

对比用原子吸收光谱法和ICP-AES原子发射光谱法，同样分析0-2500mg/kg硼酸基体中1.5mg/kg锂标准溶液，可以看出用ICP-AES测量的准确性及精确性最佳。

(一) AA原子吸收测量方法

初步分析，用原子吸收法分析结果偏低有以下两大原因：

高硼酸基体中的Li元素，有可能与硼酸形成难解离的化合物-硼酸锂，而硼酸锂是种微溶性盐类，导致测量信号偏低；

火焰法是通过乙炔燃烧的热量使得待测元素转化为基态原子，但是高基体的存在使得一部分的热量传导到基体的硼酸上，样品中Li的有一部分没能完成基态原子的转化，导致测量信号偏低。

（二）ICP-AES方法测量

从测量数据分析，硼酸基体对ICP-AES测量的两条谱线 $\lambda=610.36\text{nm}$ 、 $\lambda=670.78\text{nm}$ 都有增敏的效果， 670.784nm 这条谱线增敏效果更强烈；但总体来看，增敏效果也没有随基体浓度的升高而更加强烈，有可能是硼酸的B-O键之间的分子发射造成的增敏。

因此，对于AA和ICP-AES这两种仪器分析，核电厂一回路锂浓度是 $0.3\text{--}3.0\text{mg/L}$ 之间变化，可以看出ICP-AES法更加合适和稳定，从分析数据看，ICP-AES法分析的抗干扰能力更强，在硼酸基体 $1000\text{--}2500\text{ppm}$ 浓度范围内，信号增敏在 $7\text{--}8\%$ ，较为稳定。

3.2 加酸对比

3.2.1 酸的纯度

国药优级纯硝酸，标签上未注明锂含量，因此采用原子吸收，用高纯水稀释硝酸100倍，测量其中锂浓度，测量结果显示国产优级纯中锂含量约为 $10\text{--}20\mu\text{g/L}$ ，这对火焰法测量锂是引入较大量的杂质影响。

对比国产优级纯硝酸，实验室选择MERK的硝酸影响就很小，证书中显示锂元素的含量小于 $0.5\mu\text{g/L}$ ，对比国产硝酸小10多倍，因此的误差较小。

3.2.2 酸的影响

在实验过程中，使用的空白为高纯水，而使用的标准溶液和样品中需要添加一定浓度的硝酸，对于样品及标液中加入硝酸的目的如下：

- （1）抑制水解的作用，加入 H^+ 抑制盐类的水解；
- （2）使锂离子充分、均匀的离解，抑制在容器壁的吸附；

(3) 加入了一定量的硝酸，使样品的物理性质（粘度、密度、表面张力等）更加稳定，减少物理性质带来的测量影响。

为了说明在不同硼含量的基体中，合适浓度硝酸（0.5%）对锂测定的影响规律，分别在标准系列3中加入0.5%的HNO₃，比较加入HNO₃前后吸光度的差异。

表3 硝酸对样品分析的影响

标样中硼酸浓度 mg/kg	AA	AA	ICP-AES	ICP-AES
	系列 3 分析结果 浓度 (mg/L)	系列 3+0.5%硝酸 浓度 (mg/L)	系列 3 分析结果 (mg/L)	系列 3+0.5%硝酸 (mg/L)
0	1.50	1.53	1.51	1.53
500	1.48	1.51	1.56	1.58
1000	1.46	1.48	1.63	1.65
1500	1.44	1.46	1.64	1.67
2000	1.41	1.44	1.67	1.68
2500	1.39	1.41	1.68	1.70

从表3可见，用原子吸收测量时，在锂含量一定的条件下，硼含量越高，锂的吸光值越低；而当溶液中加入适量的硝酸时，在硼基体含量小于1000 mg/kg情况下，硼对锂吸光值的影响会有明显的降低；在硼基体含量大于1000 mg/kg情况下，加入的硝酸对锂的吸光值有一定的提高。而用ICP-AES测量时，在锂含量一定的条件下，硼含量越高，锂的测量结果越高，说明硼酸对锂测量信号有增敏作用，并且硝酸对锂测量值增大，但增大不明显。在硼体系溶液中有缓和其增敏作用，这是酸效应改变溶液物理性质，降低溶液的提升量而引起的变化。

3.3 两种方法的回收率的比较

回收率主要体现测量的准确度，通常在光谱测量中使用样品加标回收率测量法。加标回收率测量是在已知浓度样品中加入标准溶液，即是在真实的样品基体条件下完成实验。加标回收率= (加标试样测定值－试样测定值)÷加标量×100%。

为了更好的体现两种测量方法测量的准确性，开展加标回收率的测量结果比较。在5份含500 mg/kg及1500mg/kg硼且锂浓度为1.5mg/L水样中分别加入标准溶液1.00mg/L，用原子吸收光谱法和ICP-AES分别进行回收率实验，结果见表4。

表4 两种方法回收率测定结果比较

测定方法	试样浓度 mg/L	加标量 mg/L	测定值 mg/L	回收率 %	RSD %
原子吸收光谱法 (B:500 mg/kg)	1.5	1.0	2.40-2.44	90-94	0.70
原子吸收光谱法 (B:1500 mg/kg)	1.5	1.0	2.28-2.35	78-85	1.97
ICP-AES (B:500 mg/kg)	1.5	1.0	2.52-2.56	102-106	0.27
ICP-AES (B:1500 mg/kg)	1.5	1.0	2.60-2.65	110-115	0.69

由上表可以看出用原子吸收法测定的回收率较 ICP-AES 法测量偏低，随硼浓度升高，原子吸收的回收率变化更大，超出合理范围（80%-120%）。而 RSD 相对标准偏差结果显示，ICP-AES 法测量有更好的精密度，因此重复性更好。

3.4 电离抑制剂的影响

电离干扰是被测元素在原子化器工作条件下，部分原子的外层电子脱离了原来的轨道，不再以原子状态存在，用吸收共振线无法测量到原子特征吸收信号的现象。主要发生在电离能较低（ $\leq 7.5\text{eV}$ ）的碱金属和稀土元素中。易电离元素的电离电位如下表5：

表5 易电离元素的电离电位表

元素	电离电位 (eV)	元素	电离电位 (eV)
Cs	3.89	Rb	4.18
K	4.13	Na	5.14
Ba	5.21	Li	5.39
Gd	5.15	Lu	5.43

目前，在标准溶液和试样溶液中均加入某些试剂，常可控制或者减少电离干扰。加入的试剂通常是一种消电离剂，即是加入较大量的易电离元素，使在火焰中强烈电离而消耗了能量，减少待测元素基态原子的电离。由上表可以看出，比锂元素更容易电离也就是电离电位更低的元素包括Cs、Rb、K、Na、Ba 5种元素，其中为了减少引入的干扰，通常加入少量的K或者Na盐效果很好。

因此为了更好地确定电离抑制剂的效果，在用AA400测量一回路水中锂浓度时，分别加入0.1%、0.2%、0.5%、1.0%KCl溶液做实验对比，以水体系中锂含量为1.5mg/L对比测量一回路水中锂的吸光度结果如下图1。

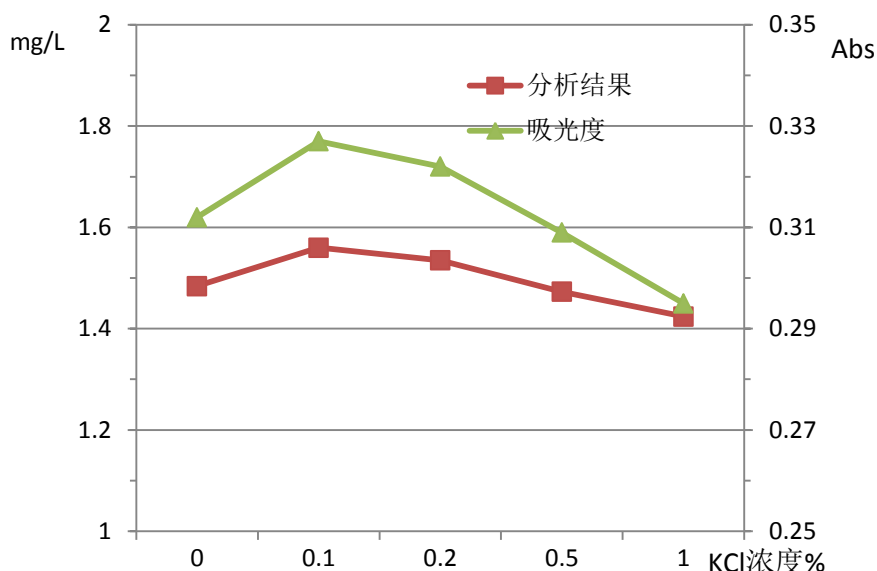


图1 不同浓度电离抑制剂对测量锂元素的影响趋势图

根据图1分析结果趋势图，可以看出在没有加入电离抑制剂时，分析结果由于电离效应的影响较真实值偏低，加入0.1%浓度的KCl作为电离抑制剂后，锂元素的吸光度明显增大，但是随KCl浓度增大，吸光度降低。因此，确定加入0.1%浓度的KCL作为电离抑制剂对锂元素的抑制效果最佳。

4. 结论

对比原子吸收光谱法和ICP-AES测定核电厂一回路水中的锂，可以看出，原子吸收光谱法在分析准确性和精密度稍差，且还需要在标准溶液和样品中加入消电离剂，且高浓度硼酸溶液需稀释操作，操作繁琐；而ICP-AES可以直接进样测定水中的锂，且在需要时可以同时测定多种元素，且分析准确性和精密度更好，加酸后的差异小，抗干扰能力更强。由此可见，ICP-AES可以替代原子吸收光谱法测定水中的锂。最终确定的方法重复性好、准确度高、标准曲线相关系数 R^2 能到达0.999以上，并且保证样品回收率在100%左右，对于核电厂测量一回路水中锂含量测量准确性有了较高的参考价值。

参考文献

- [1] 原子吸收光谱法和 ICP-AES 测定水中钠的比较. 丁冬梅. 光谱实验室 Vol.24 NO.2 2007 年 3 月.119-121
- [2] 无机酸对 ICP -AES 测定 Pb 、 As 、 Cd 、 Cu 、 Mn 的影响. 譙斌宗.中国卫生检验杂志 2001 年 12 月第 11 卷第 6 期.643-644
- [3] 原子吸收光谱分析应用基础.张扬祖 华东理工大学出版社 2007.11
- [4] 关于原子吸收及高频电感耦合等离子体发射光谱(ICP) 分析的干扰. 中国环境监测. 1988.4(6). 31-34
- [5] 等离子体发射光谱分析 第二版 辛仁轩 化学工业出版社 2010.12

高纯锌中锑的 ICP-AES 法测定干扰探讨

王韵珂^{1,2,3}, 龙萍^{1,2,3*}, 吴鉴^{1,2,3}, 张文丽^{1,2,3}

(1.省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

2.云南省有色金属真空冶金重点实验室, 云南 昆明 650093

3.真空冶金国家工程实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: Optima 8000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪谱线库推荐的前三条锑谱线为 206.836nm、217.582nm 和 231.146nm, 其中 206.836nm 相对灵敏度最高、检出限最低。本文针对 ICP-AES 法测定高纯锌中的痕量锑, 结合背景等效浓度(BEC)、检出限、相对灵敏度、信噪比等选用了上述三条锑谱线为分析线, 探讨了高纯锌基体对痕量锑测定的光谱干扰问题。实验表明: 用标准加入法分析样品并计算加标回收率时虽然三条谱线的回收率在 95%~103%之间, 但不同谱线样品测定结果存在较大差异; ICP-AES 法在锑谱线 217.582nm 和 231.14nm 下的测定结果和 GD-MS 法、ICP-MS 法、AAS 法的测定结果具有一致性; 三条谱线下分别测定锑校准空白和锌标准溶液(1mg mL⁻¹), 发现锌基体在 206.836nm 处产生了峰的完全重叠干扰, 导致锑测定结果偏高。因此高纯锌中痕量锑的测定拟选择次灵敏度分析谱线 217.582nm 和 231.146nm。

关键词: ICP-AES 法; 锑; 高纯锌; 光谱干扰

An Interference Research on the Determination of Antimony in High Purity Zinc by ICP- AES

WANG Yun-ke^{1,2,3}, LONG Ping^{1,2,3*}, WU Jian^{1,2,3}, ZHANG Wen-li^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clear Utilization,

Kunming650093, Yunnan, China

2. Key Laboratory for Nonferrous Vacuum Metallurgy of Yunnan Province, Kunming 650093,

Yunnan, China

3. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of
Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: The model of instrument of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) is Optima 8000, the first three antimony lines were recommended by the spectral library are 206.836nm, 217.582nm and 231.146nm, in which the spectral line of 206.836nm has the highest relative sensitivity, the lowest detection limit. In this paper, combine with background equivalent concentration (BEC), detection limit, relative sensitivity, signal-to-noise ratio etc. the three antimony lines were selected as the analytical lines for the determination of trace antimony in high purity zinc by ICP-AES to discuss the problem of spectral interference of high purity zinc matrix for determination of trace antimony. The results showed that the recoveries of the three lines were between 95% and 104% when the samples were analyzed by standard addition method and the recoveries were calculated. However, there were significant differences in the results of the samples at different lines; Under the 217.582nm and 231.14nm of antimony spectrum lines, the determination results of ICP-AES are consistent with those obtained by GD-MS, ICP-MS and AAS; The antimony calibration blank and zinc standard solution (1 mg mL^{-1}) were measured under the three lines. It was found that the zinc matrix produced complete overlap interference at 206.836nm, resulting in a high content of the antimony. Therefore, 217.582nm and 231.146nm as the secondary sensitivity analysis lines of antimony should be selected for the determination of trace antimony in high-purity zinc.

Keywords: ICP-AES; antimony; high purity zinc; spectral interference

引言

高纯锌因有较好的机械性能和耐蚀性能，可以加工成板材、箔材、线材等形式而被广泛应用于印刷、机械、化工、电池、仪表等行业，可配制合金、做合金元素等。但其中金属锑的含量严重影响其计价和材料的性能及使用寿命^[1]。因此对高纯锌中锑元素含量的监控尤为重要^[2]。

目前对于高纯锌中锑含量的测定常用孔雀绿-苯萃取分光光度法、氢化物发生-原子荧光光谱法、氢化物发生-原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、氢化物发生-X 射线荧

光谱法及电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) [3-9]。其中 ICP-AES 法与其他方法相比具有光源激发温度高、灵敏度高、基体干扰小、分析速度快、线性范围宽等优点,已广泛应用于锌中杂质元素的分析测定。陈涛等人^[10]采用基体匹配与背景扣除法消除基体对待测元素的光谱干扰,直接测定锌锭中的铝、铁、锑的含量。于媛君等人^[11]采用 ICP-AES 法直接测定锌及锌锭中锑等杂质元素,确定了待测元素合适的背景校正和最佳谱线。卜二军等人^[12]用 ICP-AES 法直接测定锌锭中锑等五种杂质元素,分析了在测定过程中不确定度的主要来源,并对测定过程中的标准溶液配制、曲线拟合、重复性测量等环节存在的误差进行分析。但关于高纯锌中锑的 ICP-AES 法测定干扰探讨未见报道。由于锌是富线元素,光谱分析时相互之间时常存在着谱线部分重叠和完全重叠干扰,因此,必须通过选择较理想的分析线,或采用高分辨率的仪器,来减少光谱干扰。本文通过采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定高纯锌中的锑含量,观察锑在不同的谱线下的响应情况,并用多种分析方法做对照,研究探讨不同谱线下锑的干扰情况。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

电感耦合等离子体原子发射光谱仪,型号为 Optima 8000(美国珀金埃尔默公司);

锑国家标准贮备溶液(钢铁研究总院分析测试研究所,浓度为 $1000\mu\text{g mL}^{-1}$);

锌国家标准贮备溶液(钢铁研究总院分析测试研究所,浓度为 $1000\mu\text{g mL}^{-1}$);

盐酸、硝酸均为优级纯;

实验用水均为去离子水;

高纯锌(4N-5N)样品来自昆明鼎邦科技公司。

1.2 仪器工作条件

进行仪器工作条件优化试验,最终选定仪器工作条件为等离子体气流量: 15L min^{-1} ; 雾化器流量: 0.55L min^{-1} ; 辅助气流量: 0.2L min^{-1} ; 泵提取量: 1.5mL min^{-1} ; 功率: 1.3KW ; 观测高度: 11.0mm ; 等离子体观测方向: 轴向; 重复次数: 2 次。

1.3 试验方法

称取 1.000g 样品(精确至 0.0001g)于 4 个 100mL 烧杯中,用少量去离子水湿润,加入 15mL 硝酸溶液(1+1)于电炉上加热溶解试样,待试样溶解完全,取下冷却后转移至 100mL

容量瓶中。采用标准加入法，克服基体干扰，在测定样品中，加入被测元素，制作工作曲线。配制浓度为 $100\mu\text{g mL}^{-1}$ 的锑标准溶液，在试样中分别加入 0.00ml、0.25ml、0.50ml 和 1.00ml 的 $100\mu\text{g mL}^{-1}$ 的锑标准溶液，用去离子水定容并摇匀，相对应的锑标准系列浓度分别为 0.00 mg L^{-1} 、 0.25mg L^{-1} 、 0.50mg L^{-1} 和 1.00mg L^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 不同谱线样品测定及加标回收实验

在光谱仪最佳工作条件下，方法选择加入法，依次测定校准空白，加入物 1，加入物 2，加入物 3。通过查阅仪器软件中的光谱谱线库，初选出锑元素的数条灵敏线。比较各谱线的灵敏度及光谱干扰情况后，选择干扰小、背景低、信噪比高的三条谱线（206.839nm、217.582nm 和 231.146nm）作分析谱线。以浓度对应发射强度进行线性回归，可得到谱线的相关系数，如图 1 所示。测定试样并计算回收率，如表 1 所示。

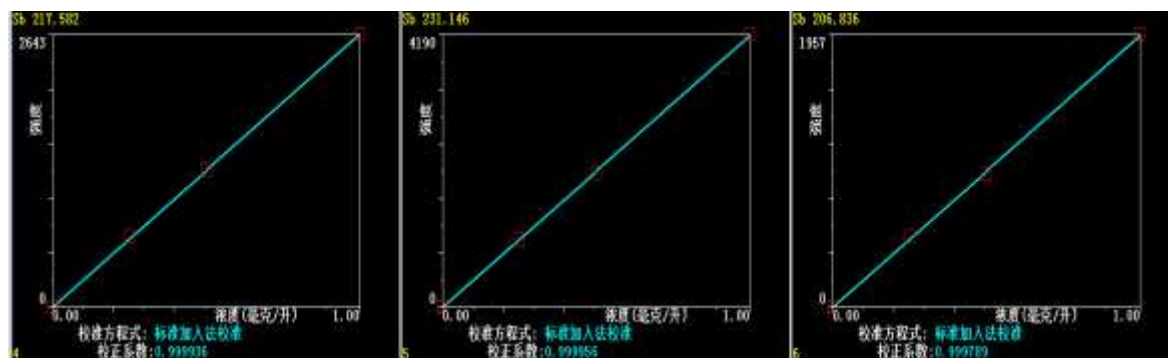


图 1 三条锑谱线的校准曲线

表 1 样品加标回收实验结果

Sb 元素谱线	Sb 标准加入量/ (mg L ⁻¹)	样品加标后 Sb 测定值/ (mg L ⁻¹)	样品中 Sb 测定值 (mg L ⁻¹)	加标回收率/%
波长 nm				
206.836	0.25	0.937		103.2
	0.5	1.179	0.679	100.0
	1	1.679		100.0
217.582	0.25	0.263		100.4
	0.5	0.505	0.012	98.6
	1	1.041		102.9
231.146	0.25	0.253		95.2
	0.5	0.502	0.015	97.4
	1	1.04		102.5

从图 1 和表 1 看出：三条谱线的相关系数都大于 0.999，样品测定结果的加标回收率在 95~104% 之间，说明加标试验效果好，但在 206.836 nm 这条谱线下，Sb 元素含量测定值和其他两条谱线相差约五十倍，说明在 206.836 nm 这条谱线下测定高纯 Zn 中 Sb 时可能存在干扰问题。

2.2 ICP-AES 法与其它测定方法的测定结果比较

为了考察 Sb 含量测定结果的准确性，本文采用辉光放电质谱法(GD-MS)、火焰原子吸收法(AAS)及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对试样进行测定并将结果进行对比，见表 2。

表 2 四种分析方法测定样品结果

方法	测定结果(μg/g)
ICP-MS	1.3
GD-MS	2.0
ICP-AES(206.836nm)	67.9
ICP-AES(217.582nm)	1.2
ICP-AES(231.14nm)	1.5
AAS 法(标准加入法或 标准曲线法)	未检出

对比上述 GD-MS、ICP-MS 等 4 种分析方法测定结果可知，ICP-AES 法在 Sb 谱线 217.582nm 和 231.14nm 下的测定结果和 GD-MS 法、ICP-MS 法、AAS 法的测定结果具有一致性，而 ICP-AES 法在谱线 206.836nm 下的测定结果存在疑问。

2.3 对锑元素谱线 206.836nm 的干扰探究

标准加入法中加标浓度为 $1\mu\text{g mL}^{-1}$ 的试样的谱图如图 2 所示。

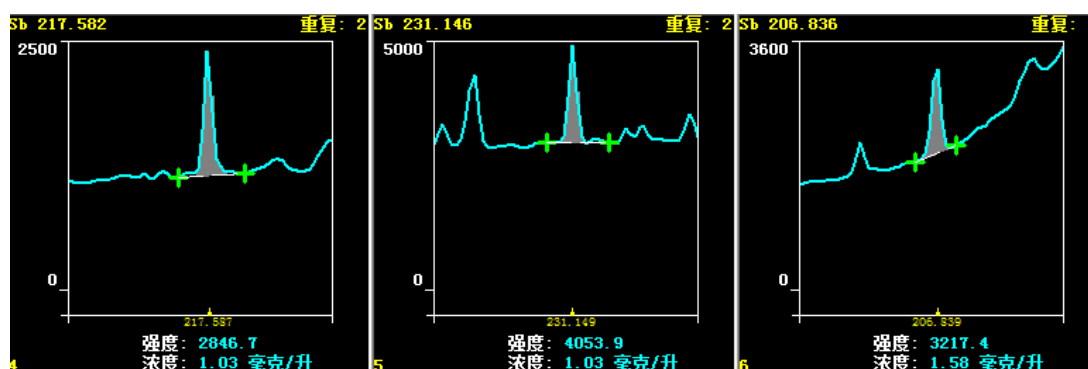


图 2 谱线 217.582nm、231.14nm 和 206.836nm 相对应的谱图

由图 2 可知，在谱线 217.582nm 和 231.14nm 处的峰形比较好。在 206.836nm 处产生了复杂的斜坡背景(在谱线 206.836nm、217.582nm 和 231.14nm 处测定校准空白时，背景都是平坦的)。查看仪器软件中的光谱谱线库，并没有发现有谱线重叠的干扰，只发现在波长 206.836nm 周围存在状态为 II 的三条锌发射谱线：206.423nm、206.424nm、206.361nm，但锑谱线 206.836nm 的积分上下限和观察上下限为：206.931nm 和 206.741nm，期间不包含这三条锌的发射谱线。为探究是否是锌基体对测定锑有影响，在 Sb 元素不同分析谱线下测定锑校准空白和锌标准溶液(1mg mL^{-1})，考察其强度变化，结果如表 3 所示。从表 3 中看出，在谱线 206.839nm 下的测定强度较空白溶液有明显的升高，增加量约为 45%；217.582nm 和 231.146nm 下的测定强度基本不变。由此证明，锌基体在谱线 206.839nm 处测锑存在严重的干扰。分析原因，由于谱线库是有限的，虽然在谱线库中锌谱线 206.423nm、206.424nm、206.361nm 不干扰测定，但实际上在谱线 206.839nm 处是存在一条光谱干扰线的，可能是产生的光谱完全重叠导致的干扰。

表 3 不同 Sb 波长下 Zn 基体干扰实验

锑元素谱线波长 nm	Sb 标校准空白 /CPS	1mg mL ⁻¹ Zn 标液 /CPS	强度增加量 /%
206.836	511.6	740.8	44.8
217.582	985.3	1008.3	2.3
231.146	2815.1	2834.1	0.7

3 结论

分析谱线的选择对于样品分析结果的准确性和精确性具有重要影响，本文研究表明采用 ICP-AES 法测定高纯锌中的锑含量时，在 206.836nm 谱线处高纯锌基体对痕量锑测定产生了复杂的斜坡背景及严重的光谱干扰。谱线 206.836nm 相对于 217.582nm 和 231.146nm 虽然相对灵敏度最高，测量的检出限最低，但信噪比最低，且对于锌基体的干扰尽管不能在谱线库里看到干扰谱线，但实际上在 206.836nm 处产生了峰的完全叠加，导致测定结果偏高。因此高纯锌中痕量锑的测定拟选择次灵敏度分析谱线：217.582nm 和 231.146nm。

参考文献:

- [1] 梁爱国, 邓永存. 锑元素对镀锌板镀层组织结构的影响[J]. 河北冶金, 2011, (02): 29-31. [2] 鞍钢钢铁研究所, 沈阳钢铁研究所编. 实用冶金分析-方法与基础[M]. 辽宁科学出版社, 1900, 425-429.
- [3] 陈殿耿, 李华昌, 孙龄高等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定高纯锌中砷、锑、铋[J]. 分析试验室, 2006, 25(8): 38-41.
- [4] 吴琨. 蒸气发生-原子荧光光谱法测定纯锌中铅、锡、镉、锑[C]. 光谱仪器与分析. 2006: 124-129.
- [5] 张明浩, 周春山. 氢化物发生—原子吸收光谱法快速测定锌电解液中痕量锑[J]. 分析试验室, 2000, 19(5): 12-14.
- [6] Jing-jing GE, Jie LIU. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯锌中 7 种痕量元素 [J]. 冶金分析, 36(9): 37-41
- [7] 邱林友, 赵尔燕. 氢化物发生-XRFA 法测定高纯锌中痕量锑[J]. 仪器仪表与分析监测, 1992(3): 32-32.

- [8] 齐荣, 滕璇, 闫冬霞, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定镀锌钢板镀层中痕量镉[J]. 冶金分析, 2012, 32(10): 78-81.
- [9] GB/T 12689.12—2004 锌及锌合金化学分析方法.
- [10] 陈涛, 刘鸿兵, 曾海梅. ICP-OES 法测定锌锭中的铝、铁、镉[J]. 昆钢科技, 2013, (3): 31-34.
- [11] 于媛君, 杨丽荣, 顾继红. ICP 法测定锌锭中镉及杂质元素[C]. 2007 年中国钢铁年会论文集. 2007-11-15.
- [12] 卜二军, 薛向欣, 李玉银等. 冷轧厂锌锭中杂质元素的测定及误差分析[C]. 第九届中国钢铁年会论文集. 2013: 1-6.

电感耦合等离子体发射光谱法测定表面处理废水中重金属元素

陈妮绒 张印强 林兰 彭戡 王璐 唐坤 罗天齐

中国航发贵州红林航空动力控制科技有限公司

贵州省贵阳市小河区 177 信箱

摘要: 本文利用电感耦合等离子体发射光谱法测定污水中的 Cr、Ni、Zn、Cd、Cu 五种重金属元素。所选择的五种元素的分析谱线依次为 267.716ppm; 213.604nm; 213.857nm; 228.802nm ; 324.752nm, 方法的检出限在 0.005-0.01mg/L 之间。方法应用于实样分析, 使用控制样品检测结果确定试验方法的可靠性。控制样品测定值的 RSD 均小于 5%。 , 五种元素的相关系数均达到 99%, 符合厂内执行废水排放标准 GB21900-2008 的要求。

关键词: 电镀污水 重金属元素 Optima 5300V 检出限 精密度

Abstract: In this paper, using advanced testing technology, solve problems analysis of trace heavy metal elements in waste water. ICP determination of Cr、Ni、Zn、Cd、Cu in wastewater of five kinds of heavy metal elements. The choice of the analysis of the five elements line followed by 267.716ppm; 213.604nm; 213.857nm; 228.802nm ; 324.752nm, method detection limit between 0.005-0.01mg/L. Methods applied samples analysis, control sample test results are used to determine the reliability of the test method. Determination of RSD control samples are less than 5%, the correlation coefficient of five elements are 99%. Factory perform wastewater discharge standard of GB21900-2008, the heavy metal element content is low, complex wastewater components, so the test is difficult, need to trial and error detection method is determined.

Keywords: Electroplating wastewater Heavy metal element Optima 5300V

Detection limit Degree of precision accuracy.

电镀废水中的重金属对人体健康和生态环境均能造成危害。环境保护工作是从防治水体重金属污染开始, 排放有关重金属的企业必须有处理措施。现在厂内主要污染物是表面

处理排放的废水，涉及表面处理的生产线有镀铜、镀锌、镀铬、镀镉、镀镍、阳极化、电抛光等，主要排放的污水重金属有五种（Cu、Zn、Cr、Cd、Ni）。现在测定重金属的方法主要有分光光度法、原子吸收法、原子荧光法、电感耦合等离子体光谱法（即 ICP 法）等。本文使用 PerkinElmer 公司 Optima 5300V 对于污水中重金属进行检测，确立元素分析线，稳固试验成果，编制操作规程等。

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）

镍标准溶液：0.65 ppm； 1.3 ppm；

镉标准溶液：0.0453ppm； 0.0906ppm；

铬标准溶液：1.00ppm； 10.00ppm；

铜标准溶液：0.50ppm； 0.25ppm；

锌标准溶液：1.00ppm； 2.00ppm；

参照国标 GB21900-2008（电镀污染物排放标准）中对五种重金属排放要求，配制标准控制样品，控制样品的浓度如下：

镍控制溶液：0.681ppm；

镉控制溶液：0.119ppm；

铬控制溶液：0.590ppm；

铜控制溶液：0.591ppm；

锌控制溶液：0.297ppm；

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 5S；检测时间 30S。

1.2.2 元素分析波长的选择：Cr：267.716nm；Ni：213.604nm；Zn：213.857nm；Cd：228.802nm；Cu：324.752nm。

1.3 试验方法

1.3.1 污水状态的确认：如果污水是澄清的，不需要处理。如果污水浑浊，加入 1+1 硝酸 1mL，加入酸之后，还不能澄清的，过滤后再检测。因为污水中的重金属含量比较低，所以尽量不要稀释处理。

1.3.2 在 ICP 上建立污水检测方法，按照顺序测定空白，标准样品，控制样品，待测污水试样。

2 结果讨论

2.1 分析谱线的选择

由于污水成分复杂，含有大量的氧化剂还原剂，还有络合剂金属元素，给测定工作带来很大的困扰，综合分析发射强度、稳定性，分析曲线和谱线干扰，试验方法元素的分析谱线见表 1。以铬元素的分析谱线（见图 2）为例。综合铬元素的三条分析曲线（图 1）均比较好，曲线的相关系数均在 99%以上，还有谱线的干扰（图 2），明显 205nm 的干扰比较大，建议舍弃。以及发射强度 267nm 的发射强度最大，综合以上因素，最终选择 267nm 为铬的分析谱线。

表 1 元素的分析谱线

元素	分析谱线 λ /nm	元素	分析谱线 λ /nm
Cu	324.752	Cr	267.716
Ni	231.604	Zn	213.857
Cd	228.802		

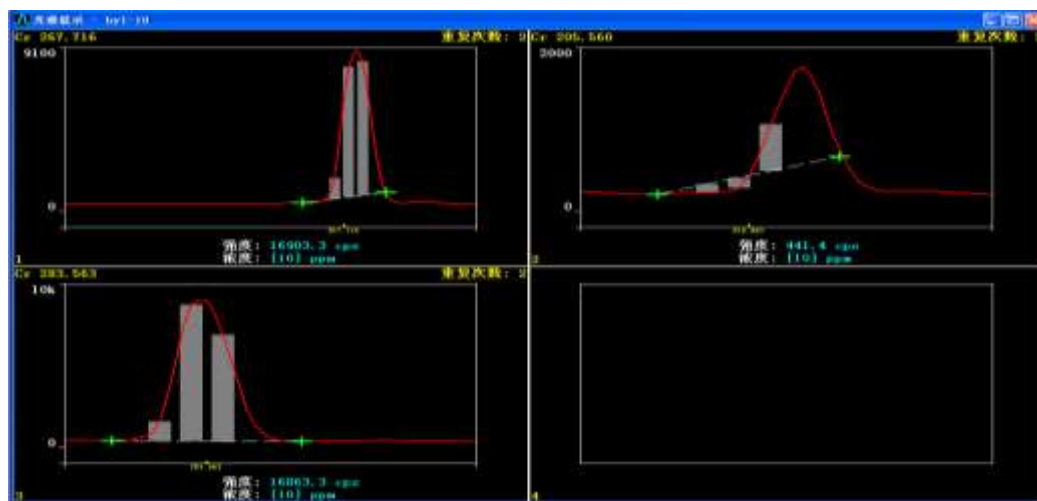


图 1 铬元素的分析谱线

2.2 标准曲线和检出限

2.2.1 标准曲线

按照 1.1.2 的标准溶液的浓度，建立标准曲线，以下以铬元素为例，标准曲线见表 2。

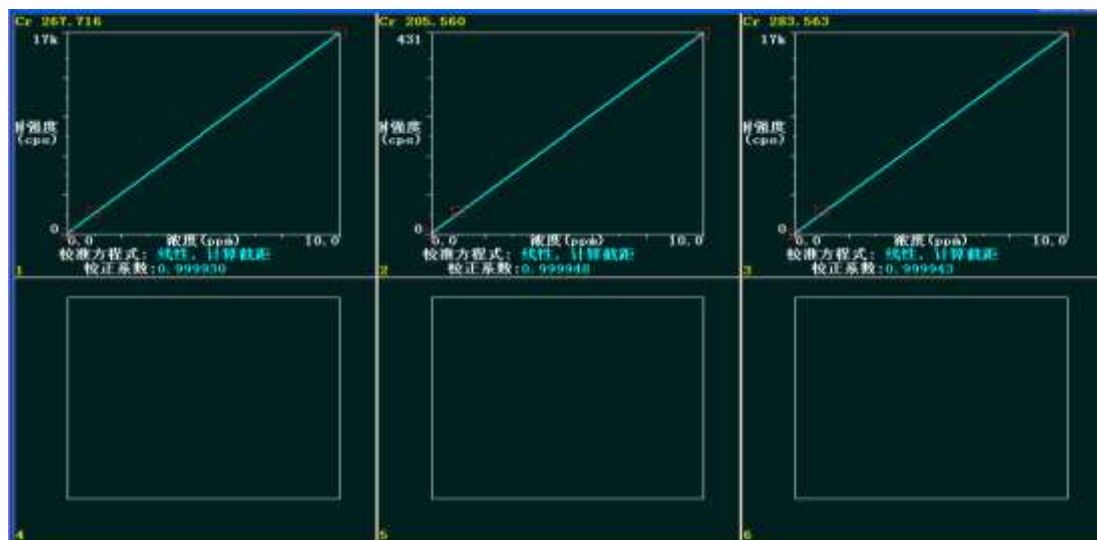


图 2 铬元素的标准曲线

2.2.2 元素的检出限见表 2

表 2 元素的检出限

元素	检出限 ppm	元素	检出限 ppm
Cu	0.0097	Cr	0.0071
Ni	0.0150	Zn	0.0059
Cd	0.0027		

2.2.3 方法的稳定性

以铬元素（1.0mg/L）为例，改变试验设备的检测时间和溶液的酸碱度，试验结果的稳定性有很大差异，最终选择检测时间 60S，酸度为 1%硝酸，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			不同酸度检测结果		
30S	45S	60S	3%HNO3	2%HNO3	1%HNO3
1.02	0.97	1.01	1.10	1.05	1.03
0.95	1.05	0.99	0.93	0.95	0.95
0.96	1.03	1.02	1.08	1.12	0.99

2.3 方法的准确度和精密度

对于已知环境标准样品进行 5 次测定，测定结果平均值见表 3:

表 3 标准样品

元素	标准值 %	测定值 %	平均值 %	RSD /%
总铬	0.590	0.57, 0.55, 0.60, 0.59, 0.61	0.584	4.1
总铜	0.591	0.58, 0.55, 0.60, 0.62, 0.59	0.588	4.4
总镍	0.681	0.69, 0.68, 0.71, 0.73, 0.65	0.692	4.4
总锌	0.297	0.31, 0.28, 0.29, 0.31, 0.31	0.30	4.7
总镉	0.119	0.10, 0.11, 0.108, 0.11, 0.111	0.108	4.2

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。

2.4 污水的检测

污水试样一瓶，用 ICP 连续测定 5 次，结果见表 4:

表 4 五次污水测定结果 (n=5)

元素 测定	第一次 (PPm)	第二次 (PPm)	第三次 (PPm)	第四次 (PPm)	第五次 (PPm)
总铬	0.032	0.30	0.029	0.031	0.032
总铜	0.005	0.004	0.006	0.005	0.008
总镍	0.032	0.031	0.035	0.029	0.026
总锌	0.026	0.032	0.025	0.028	0.030
总镉	0.003	0.004	0.004	0.002	0.002

从上边的数据可以看出，平行误差不大，可以满足检测要求。五种元素的相关系数均达到 0.99 以上，测定值均在检出限以上，可以满足试验要求。

2.5 结论

根据 GB21900-2008 电镀污染物排放标准的规定：总铬 $\leq 1.0\text{ppm}$ ；总铜 $\leq 0.5\text{ppm}$ ；总镍 $\leq 0.5\text{ppm}$ ；总锌 $\leq 1.5\text{ppm}$ ；六价铬 $\leq 0.2\text{ppm}$ ；总镉 $\leq 0.05\text{ppm}$ ，试验中所测污水的含量均未超过排放标准的规定。本工作采用 ICP 测定污水中的重金属元素，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，适用于污水中重金属元素的检测。

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定低钛磷铁中的磷、钛、铝

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: 使用王水溶解物料, 在硝酸环境下, 使用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定低钛磷铁中的磷、钛、铝三种元素, 各元素的相关系数 r 均大于 0.9995, 方法中各元素的检出限在 $1.2\mu\text{g/g}$ - $3.5\mu\text{g/g}$, 按照实验方法测定磷铁中磷、钛、铝结果的相对标准偏差在 0.59%-2.5%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磷, 铝, 钛, 测定值与分光光度法测定结果相吻合。

关键字: 低钛磷铁、电感耦合等离子体原子发射光谱法, 磷、钛、铝

低钛磷铁在钢铁中主要用作合金剂和脱氧剂, 可以增加机械零件的耐磨性和抗腐蚀性, 同时由于钛含量偏低可以改善零件的切削性能, 控制零件中的铝可以减少铸造缺陷的产生, 因此测定其中的磷、铝、钛显得非常有必要。低钛磷铁中磷的测定方法一般常见的是磷钼酸铵沉淀-酸碱滴定法^[4,9]、磷酸铵镁沉淀重量法^[4]、磷钒钼黄差示光度法^[4]等, 钛的分析方法一般使用二安替比啉甲烷法^[2], 铝的分析方法有抗坏血酸还原铬天青 S 光度法^[4]和 EDTA-Zn 掩蔽铬天青 S 光度法^[4]。用 ICP 检测磷铁中磷、锰、硅等元素有报道^[1,3, 7, 8,10], 但同时检测磷铝钛三种元素不多见^[5]。本文着重从溶样方法上改进, 建立了用王水溶样来研究了使用电感耦合等离子体原子发射光谱法, 同时检测低钛磷铁中的磷、钛、铝等元素, 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的特点。本文中使用此方法测定低钛磷铁中的磷、钛、铝, 其精密度和准确度均能符合要求。

1 实验部分

1.1 试剂

王水 1+3 :1 份硝酸+3 份盐酸; 硝酸 1+1 ; 铁基空白溶液: 1.000 g/L; 磷标准溶液 1.000g/L: 称取 4.2635g 优级纯磷酸氢二铵, 溶于少量水中移入 1L 容量瓶中, 水稀释至刻

度摇匀；钛标准溶液 0.100g/L：称取 0.1000g 金属钛于 250ml 烧杯中，加（1+1）盐酸溶液使之溶解，冷却后定量转入 1000ml 容量瓶中并用（1+1）的盐酸溶液稀释至刻度；铝标准溶液 0.100g/L：称取金属铝 0.1000g 于 250ml 聚四氟乙烯烧杯中，加 5ml 氢氧化钠溶液（10%），加热使其溶解，以（1+1）盐酸中和并过量 10ml，冷却，定量移入 1000ml 容量瓶中，以水稀释至刻度。

试验用水为二次净化水，电导率 0.04 μ S/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），采用 CCD 检测器。等离子体功率 1300W，等离子体气流量 10L/min，辅助气流量 0.2L/min，雾化器气流量 0.55L/min，观测距离 15.0mm，载气压力 0.2MPa，积分时间 30 秒，重复次数 3 次。

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理：

准确称取 0.1g 试样，准至 0.0001g，置于 100ml 烧杯中，加入 20ml 王水，加热溶解，蒸至近干，冷却，加少许水和 10ml（1+1）硝酸，溶解盐类，冷却至室温，移入 100ml 容量瓶中，同时做空白实验。

1.3.2 标准溶液系列的配制

分别吸取 10ml 铁基标液，再加入不同体积的磷、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。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 标准溶液系列中各元素的质量分数

Table 1 Mass fraction of each component in the Standard solution series

ω/%

元素	空白	标准 1	标准 2	标准 3	标准 4	标准 5
P	0	5.00	10.00	20.00	25.00	30.00
Al	0	0.10	0.30	0.50	1.00	1.50
Ti	0	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00

2 结果与讨论

2.1 样品处理

样品在溶解过程中，加入溶解性较强的王水，建立了用王水溶样，分析低钛磷铁中磷钛和铝的电感耦合等离子体原子发射光谱法，为了消除氯化物的影响，采用蒸干法。

2.2 分析谱线

通过选择大量待测元素的灵敏线和次灵敏线，使用上述方法进行试验，依据试验结果选取 P213.618nm、Al394.940nm、Ti334.940nm 作为分析谱线。以上分析谱线同时具备灵敏度高，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。

2.3 基体效应的消除

基体效应是指溶液中高浓度基体元素对分析信号的抑制或增强效应。为了考察铁对待测元素的影响，按上述方法我们分别测定了加基体溶液和不加基体溶液的对比测定，测定结果表明基体元素铁影响待测元素的光强，为了消除基体效应，在标准溶液中加入一定量铁基体匹配标准溶液来消除基体效应。

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 2。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 2

表 2 线性关系及检出限

Table 2 Linear equation and correlation coefficient of lead and detection limit

元素	线性回归方程	相关系数	检出限 $\mu\text{g/g}$
P 213.617	$y = 518.8x + 1155.2$	0.99954	3.5
Ti 334.940	$y = 393300x + 52842.6$	0.99987	1.2
Al 394.401	$y = 30801x + 3025.1$	0.99982	1.5

2.5 方法精密度

按实验方法测定一组样品中磷、钛、铝，平行测定 6 次，并进行加标回收试验，测定结果及相对标准偏差（RSD）和回收率见表 3

表 3 磷铁中磷、钛、铝的测定结果及回收试验

Table 3 Results of P,Ti,Al in phosphorus iron and recovery test

元素	测定值 ($\omega/\%$)	平均值 ($\omega/\%$)	RSD(n=6)%	加标量 ($\omega/\%$)	测得总量 ($\omega/\%$)	回收率 (%)
P	25.99, 26.12, 26.32 25.92, 26.11, 25.85	26.05	0.59	1.00	27.10	105.00
Ti	0.432, 0.422, 0.435, 0.423, 0.428, 0.426	0.428	1.09	0.100	0.527	99.00
Al	0.0438, 0.0475, 0.0465 0.0472, 0.0470, 0.050	0.0475	2.44	0.100	0.1455	98.00

由表数据可知：磷、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。

3 样品分析

按照实验方法我们对低钛磷铁合金中磷、铝、钛进行测定，并将结果与分光光度法进行对比，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 mothod comparison $\omega/\%$

元素	实验方法测定值	分光光度法测定值
P	24.56	25.45
Al	0.0452	0.0448
Ti	0.534	0.540

由以上数据可知：本试验测定结果与分光光度法检测结果符合。

参考文献:

[1]吴邦友,ICP-AES 测定磷铁中主含量元素和杂质,光谱实验室,1996 (3) , 45-48。

WU Bang-you,ICP-AES Determination of Major element and Impurities in Forrophosphorus,Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory,1996(3),45-48.

[2]杜建民、李存根 二胺替比啉甲烷显色法测定磷铁中钛,冶金分析,1999 (5) , 54-55

DU Jian-min,LI Cun-gen,For than Diamine Moiety Methane Method Determination of Titanium in Phosphorous iron,Metallurgiccal Analysis,1999(5),54-55.

[3]张春兰、闻向东、张惠中 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定磷铁中硅锰钛,冶金及材料分析测试学术报告会,2010。

[4]王海舟,铁合金分析,北京,科学出版社,2003,346-368。

[5]何晋浙,ICP-AES 法在元素分析测试中的应用技术,浙江大学学报,2006,34 (1) , 539-541

HE Jin-zhe,ICP-AES Method in Element Analysis of the Application of the Test,Journal of Zhejiang University,2006,54Z(1),539-541.

[6]李浩杰,关迪峰,莫蔓,等.磷铁中磷硅钛测定方法的研究,检验检疫科学,2005 15 (Z1) ,29-33。

LI Hao-jie,GUAN Di-feng,Mo Man,ect.Detmination amaethod in P,Ti,Al OF Ferro-phosphorus for research,Inspection and Quaranting Science,2015 15(Z1),29-33.

[7]王莉娜, 费冬妹, 马艳杰, 等.ICP-AES 法测定磷铁中磷元素含量, 中小企业管理与科技旬刊, 2015 (8)。316-317.

[8]应腾远, 刘文甫, 冯杰, 电感够等离子体原子发射光谱法测定磷铁中磷锰钛铝, 理化检测-化学分册, 2011, 47, 955-956.

YING Teng-yuan,LIU Wen-fu,Feng Jie,ICP-AES Determination of P,Al,Ti in Ferrophosphorus,Physical, Testing and Chemical Analysis CHEMICAL Analysis,20111,47,955-956

[9]谢芬,李洁,张穗忠等,酸碱中和滴定法测定磷铁中磷的方法讨论, 山东化工, 2015,44, 94-96.

XIE Fen,LI Jie,ZHANG Sui-zhong ect.Determination of Phosphorus in Ferrophosphorus with Acid-base Neutralization Titration Mathod,Shandong Chemical Industry,2015,44,94-96.

[10]王振坤, 靳宏, 姚传刚等, 磷铁溶样方法的改进及 ICP 法测定其中的锰, 铁合金, 2012,43 (6), 37-40.

[11]WANG Zhen-kun,JIN Hong,YAO Chuan-hai ect.Improvement of Ferrophosphous Dissolving Method and ICP-AES Determination of Manganese,Ferro-Alloys,2012,43(6),37-40.

试纸擦拭-微波消解法测定日用陶瓷中重金属溶出量

蒋小良, 钟月香, 苏淑坛

江门出入境检验检疫局, 广东 江门 529000

摘要: 建立了试纸擦拭-微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测试日用陶瓷中铬、钴、钡 3 种重金属溶出量的分析方法。优化了擦拭材料、擦拭次数和微波消解等前处理条件, 在试验选定的最佳条件下, 铬、钴、钡 3 种元素的线性相关系数均大于 0.999, 其方法检出限分别为 0.025 mg/L、0.020 mg/L 和 0.020 mg/L。并试验了擦拭量与 GB/T 3534-2002《日用陶瓷器皿铅、镉溶出量的测定方法》的溶出量之间的关系, 实验结果表明两种方法测试结果呈线性关系。可通过快速检测擦拭量计算日用陶瓷中铬、钴、钡 3 种重金属溶出量。

关键词: 日用陶瓷; 试纸擦拭; 微波消解; 铬; 钴; 钡

Determination of Heavy Metals Release from Domestic Ceramic by Test Paper Wiping - Microwave Digestion

JIANG Xiao-liang, ZHONG Yue-xiang, SU Shu-tan

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

Abstract: An effective method for the pretreatment and determination of Cr, Co and Ba dissolved in domestic ceramic by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy with test paper wiping-microwave digestion was developed in this paper. The experimental conditions of wiping material, wiping frequency and microwave digestion process were optimized. Under the optimized experimental conditions, the results showed that the detection limits of Cr, Co and Ba are 0.025 mg/L、0.020 mg/L and 0.020 mg/L, with good correlation coefficient $r \geq 0.999$. The relationship between the amount of wiping and the dissolution with GB/T 3534-2002 standard testing

methods for lead and cadmium release from domestic ceramic was also tested, the results that there had a linear relationship. It could calculate the amount of Cr, Co and Ba dissolved in domestic ceramic by the rapid detection of the amount of wiping.

Key words: domestic ceramic; test paper wiping; microwave digestion; chromium; cobalt; barium

日用陶瓷重金属溶出量是涉及安全卫生的重点检验项目，其指标受到世界各国的高度关注。近两年来德国、意大利、奥地利等国家对日用陶瓷的铬、钴、钡等重金属溶出量相继提出限量要求，使我国出口日用陶瓷因钴、钡等重金属溶出量超标屡次受到通报，对我国日用陶瓷出口带来较大影响。如果我们不及时采取措施，加强对日用陶瓷铬、钴、钡等重金属溶出量的研究和控制，我国陶瓷产品出口将有可能重蹈铅镉溶出超标的覆辙，也会使国内出口陶瓷行业及相关产业遭受致命打击^[1]。

铬、钴、钡等重金属溶出量作为日用陶瓷的新控制指标，国内外的研究较少。医药卫生的研究表明，铬是人体必需的微量元素，三价的铬是对人体有益的元素，铬的生理功能是与其它控制代谢的物质一起配合起作用，如激素、胰岛素、各种酶类、细胞的基因物质（DNA 和 RNA）等。钴是人体不可或缺的元素，其对血液中红细胞的成熟具有重要的意义。但是，类似于日用陶瓷中溶出的无机钴、钡等重金属却具有较大的毒性，过多的铬、钴、钡等重金属盐可以引起甲状腺肿大、进行性的心力衰竭等严重的疾病。铬、钴、钡等重金属在陶瓷行业又是一个广为应用的颜料原料，几乎存在于所有的装饰类的日用陶瓷花纸中。

日用陶瓷含铬、钴、钡等重金属风险的原因主要是陶瓷表面的釉面^[2,3]。日用陶瓷上使用的颜料，彩绘日用陶瓷分为釉上彩、釉中彩和釉下彩三种。釉上彩是用颜料制成花纸贴在釉面上或直接以颜料绘于产品表面，再经低温烤烧而成；釉中彩的烤烧温度可令釉料熔融，颜料可沉入釉中，冷却后被釉层覆盖；釉下彩的全部彩饰在瓷坯上进行，施釉后经高温一次烧成，花面被釉层覆盖，这类颜料大多添加了大量的铬、钴、钡等有害元素。釉上彩类制品由于颜料基本暴露在外，存在铬、钴、钡溶出的风险。

目前，日用陶瓷重金属溶出量主要以研究铅镉为主，分析测试日用陶瓷中可迁移重金属主要采用原子吸收光谱法^[4,6]、电感耦合等离子体发射光谱法^[7,8]、电感耦合等离子体质谱法^[9]、离子选择电极法^[10]及浓度直读法^[11]等。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Optima 7300V 型中阶梯光栅--交叉色散全谱直读等离子体发射光谱仪（美国 PerkinElmer 公司）；Ethos One 型微波消解仪（意大利 Milestone 公司）；EH20B 型耐腐蚀电热板（北京莱伯泰科仪器有限公司）；Synergy UV 超纯水系统（美国 Millipore 公司）；TB-215D 型电子天平（美国丹佛公司）。

铬、钴、钡标准溶液：1000mg/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；硝酸、醋酸及过氧化氢均为优级纯，广州化学试剂厂；擦拭纸为无尘定量滤纸。

实验中所用器皿均经 20% HNO₃ 溶液浸泡 24h，依次用自来水、蒸馏水、去离子水冲洗干净，凉干备用；

1.2 仪器工作条件

ICP-OES 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；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；仪器的进样系统包括 2.0mm 刚玉中心管、Ryton 材料耐腐蚀雾化室、具刚玉宝石喷嘴的正交雾化器；元素的分析波长为：Cr 220.353nm，Co 214.440nm 和 Ba233.516nm。

1.3 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。擦拭前用 1~2 mL 4%醋酸溶液将试纸湿润，然后将试纸进行 4 重折叠，紧贴日用陶瓷表面，先横向擦拭 3~4 次，再使擦拭面朝里反折试纸，紧贴日用陶瓷表面，纵向擦拭 3~4 次。将擦拭后的试纸放入微波消解内罐，加入 6 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢，盖好内盖，并按照微波消解工作条件^[12]进行消解，冷却后，取出内罐并在电热板上赶酸 10~15 min，冷却后，定容至 25 mL 容量瓶中，用电感耦合等离子体发射光谱仪进行分析测试。

2 结果与讨论

2.1 擦拭条件的选择

2.1.1 擦拭材料的选择

擦拭材料是整个擦拭实验的关键，擦拭材料必须具有一定吸水性，在擦拭过程中不易损耗，同时擦拭材料不能含有待测的铬、钴、钡等元素，避免实验过程中有重金属元素引入，干扰测试结果。按上述要求，试验了无菌纱布、无尘定量滤纸、医用棉签和海绵等擦拭材料，实验结果表明，无菌纱布吸水性稍差，医用棉签在擦拭过程中接触面积太小，海绵吸水性太强，在擦拭过程中多余水分容易滴落，影响分析结果，无尘定量滤纸在吸水性及接触面积等都满足要求。

2.1.2 擦拭次数的选择

日用陶瓷表面的铬、钴、钡等元素溶出量，在一定时间之后会达到平衡。为了使铬、钴、钡等元素的溶出尽量充分，但又最大限度地节约时间，擦拭次数的优化很有必要。按照 1.3 节对不同类型的铬、钴、钡等元素溶出试验呈阳性的日用陶瓷样品进行不同次数的擦拭，然后用电感耦合等离子体发射光谱法进行分析，结果见表 1

表 1.擦拭次数优化试验

Table1 Optimization of wiping frequency

擦拭次数 擦拭量 $\mu\text{g/L}$	2	4	6	8	10	12
铬	65	105	142	158	160	154
钴	58	114	176	186	184	189
钡	86	156	243	254	252	249

由表 1 可见，可以发现铬、钴、钡的擦拭量随着擦拭次数的增加递增，当擦拭次数为 8 次，三种元素的擦拭量达到平衡，随着擦拭次数增加，擦拭量基本保持不变，所以选择擦拭次数为先横向擦拭 3~4 次，再纵向擦拭 3~4 次。

2.2 线性范围及检出限

用 4%醋酸溶液对铬、钴、钡混合标准溶液进行逐级稀释，得到浓度为 0.05 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L 的混合标准工作溶液，按照选定仪器工作条件进行分析测试，以待测元素质量浓度为横坐标，其对应的响应值为纵坐标绘制标准工作曲线，并进行线性回归，得到回归方程和相关系数。根据国际理论和化学联合会的规定，各元素的方法检出限为测定 11 次平行基体空白的标准偏差 3 倍。线性范围、回归方程、相关系数及方法检出限见表 2。

表 2 铬、钴、钡的线性范围、回归方程、相关系数和检出限

Table 2 Linear range, regression equations, correlation coefficient and LOD of Cr, Co, Ba

元素	线性范围/(mg/L)	回归方程	相关系数/(r)	检出限/(mg/L)
Cr	0.05~5	$y=9511.2x-2.658$	0.9996	0.025
Co	0.05~5	$y=2350.4x-2.565$	0.9995	0.020
Ba	0.05~5	$y=2420.5x+5.332$	0.9997	0.020

2.3 擦拭量与溶出量的关系

分别在日用陶瓷白盘上涂上一系列含不同浓度铬、钴、钡的模拟颜料，进行擦拭试验和溶出试验，并记录擦拭量和溶出量，探讨其关系。每个日用陶瓷的容积为 100mL，均先按照 1.3 节操作，进行擦拭试验，擦拭时间为 30s，再参考 GB/T 3534-2002 进行溶出试验。然后用电感耦合等离子体原子发射光谱法分析测定两种前处理方法得到溶液，铬溶出量与擦拭量关系见图 1，铬、钴、钡溶出量与擦拭量线性回归方程及相关系数见表 3

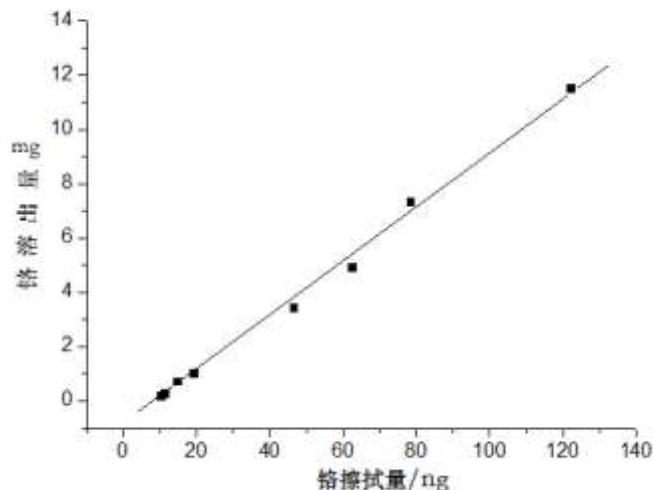


图 1 铬溶出量与擦拭量关系图

Figure 1 Relationship amount of chromium dissolution and wiping

表 3 铬、钴、钡溶出量与擦拭量回归方程和相关系数

Table 3 Linear range and correlation coefficient of Cr, Co, Ba dissolution and wiping

元素	回归方程	相关系数/(r)
Cr	$y=0.121x-0.012$	0.994
Co	$y=0.089x+0.015$	0.991
Ba	$y=0.142x-0.023$	0.992

由表 3 可见，日用陶瓷重金属铬、钴、钡溶出量与擦拭量之间存在一定的线性关系，相关系数均大于 0.990，所以可以通过试纸擦拭-微波消解电感耦合等离子体发射光谱法快速测定日用陶瓷中铬、钴、钡擦拭量，然后通过线性方程计算出相应的溶出量。

3.结论

本文研究并建立了试纸擦拭-微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定日用陶瓷中铬、钴、钡 3 种重金属擦拭量的分析方法。优化了擦拭材料，并选择了最佳擦拭时间，在试验选定的最佳条件下，铬、钴、钡 3 种元素的线性相关系数均大于 0.999，方法检出限分别为 0.025mg/L、0.020mg/L 和 0.020mg/L。并考察了日用陶瓷中铬、钴、钡擦拭量与溶出量之间的关系，实验结果表明均呈线性关系，相关系数均大于 0.990，可通过测定擦拭量计算对应其溶出量。该方法与 GB/T 3534-2002 相比，可以缩短日用陶瓷浸泡时间，具有快速、简便、准确分析日用陶瓷中铬、钴、钡溶出量。

参考文献

- [1] 胡俊，区卓琨.日用陶瓷铅镉溶出量的成因、危害及检测[J].佛山陶瓷，2011,21（11）：16-19
- [2] 资鹏，谢艳芳.日用陶瓷铅、镉溶出量危害风险分析[J].质量探索，2015,9:52-53
- [3] 刘华兰，陈再辉，刘正华，等.浅谈日用陶瓷重金属的危害源及控制[J].中国陶瓷工业，2014（4）：28-31
- [4] 张丽，许宏民，项海波，等.火焰原子吸收光谱法测定陶瓷质食具容器口铅钴溶出量[J].分析测试学报，2012,31（12）：201-207

- [5] 侯艳芳, 周桂友. 石墨炉原子吸收光谱法测定陶瓷饰品中铅、镉、铬和钴的溶出量[J]. 理化检验(化学分册), 2014(11):1461-1463
- [6] 蒲波, 闫飞, 倪畅远等, 原子吸收光谱法测定陶瓷饮用器具口沿中铅、镉溶出量, 理化检验(化学分册), 2011(3):353-354
- [7] 陈辉. ICP-AES在检测日用陶瓷器皿中多种金属元素溶出量中的应用[J]. 福建分析测试, 2012, 21 (6) : 25-28
- [8] 王乐, 张丽, 项海波, 等. 试纸擦拭法测定日用陶瓷、玻璃外饰面重金属释放量[J]. 山东化工, 2016, 45 (2) : 67-71
- [9] 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
- [10] 刘军丽, 王超. 基于多元线性回归的日用陶瓷铅镉溶出量测定方法研究[J]. 廊坊师范学院学报(自然科学版), 2013, 13 (3) : 11-16
- [11] 汪昭玮, 崔艳艳, 刘晓暄. 浓度直读法测定日用陶瓷镉溶出量的研究[J]. 测试技术学报, 2013, 27 (4) : 320-325
- [12] 蒋小良. 微波消解-氢化物原子吸收光谱法测定皮革中的铅[J]. 西部皮革, 2012, 34 (8) : 36-40

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定双二苯基膦二茂铁二氯化钯中的微量杂质元素

郁丰善

(江西省汉氏贵金属有限公司, 江西省万年县 335500)

摘要: 将双二苯基膦二茂铁二氯化钯用硝酸、高氯酸消解, 以混合酸溶解样品, 用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 法测定双二苯基膦二茂铁二氯化钯中的微量铅、镍、铜、镉、铬、铁、铂、金、铑杂质元素含量。选择合适波长消除光谱干扰, 用背景点扣除的方式消除钯对杂质元素的基体干扰。各杂质元素的检测范围为 0.001%~0.018%, 加标回收率为 92.15%~101.1%, 精密度(RSD)为 0.68%~8.57%。与直流电弧发射光谱分析方法相比, 准确度和精密度均得到提高, 操作简化。

关键词: 分析化学; 双二苯基膦二茂铁二氯化钯; 杂质元素; ICP-AES

Determination of impurities in bis(diphenylphosphino)ferrocenedichloropalladium(II) by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

(Yu Fengshan)

(Jiangxi Province Han's Precious Metals Co.,Ltd. Jiangxi Province 335500)

Abstract: A method for the determination of Pb, Ni, Cu, Cd, Cr, Fe, Pt, Au, Rh in bis(diphenylphosphino)ferrocenedichloropalladium(II) by ICP-AES was developed. The samples were digestion by HNO₃ and HClO₄, then dissolved with HCl+HNO₃. The matrix effects come from Pd to Fe, Pb, Pt, Zn were eliminated by background point correction. The determination range is 0.001% ~0.018%. The recoveries and

RSD were 92.15%~101.1% and 0.68%~8.57%, respectively. Comparing with DC arc emission spectrometry, the method is more accurate and precise, easy to operate.

Keywords: Analytical chemistry; bis(diphenylphosphino)ferrocenedichloropalladium(II); Impurities; ICP-AES.

前言

双二苯基膦二茂铁二氯化钯是重要的贵金属催化剂，作为催化剂主要用于催化交叉偶联反应。与其它的Pd(II)和Ni(II)配合物类似，而且能有效催化卤代烯烃、卤代芳烃或三氟甲基磺酸基芳烃与格氏试剂间的交叉偶联反应，实现碳-碳键的形成。该产品系为一种二膦配体，也用于羰基化反应，铃木反应，能催化碘-锌交换反应。目前为止，国内各产品标准中推荐的分析方法需要时间长，容易污染，为了能够快速、准确检测双二苯基膦二茂铁二氯化钯中的杂质含量，判断产品是否合格，制订双二苯基膦二茂铁二氯化钯中杂质分析的行业标准是非常必要的。

电感耦合等离子体发射光谱法已广泛应用于钯化合物中杂质元素测定，稳定性好，准确度高[1-4]，已取代火花直读发射光谱法。为保证分析结果的准确和分析方法的标准化，制订电感耦合等离子体发射光谱法测定双二苯基膦二茂铁二氯化钯化合物中杂质元素是可行而必要的。

本文主要介绍了试样用硝酸和高氯酸溶解，在稀酸介质中，在电感耦合等离子体原子发射光谱仪选定的条件下，测定试液中铅、镍、铜、镉、铬、铁、铂、金和铑的质量浓度，计算试料中铅、镍、铜、镉、铬、铁、铂、金和铑的量。方法的回收率为 92.15%~101.1%，方法的相对标准偏差（RSD）为0.68%~8.57%，同时测定9种杂质元素，能够满足产品的分析要求。

1 实验部分

1.1 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯或更高纯度的试剂和二次蒸馏水（电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega/\text{cm}$ ）或相当纯度的水。

1.1.1 盐酸（ $\rho 1.19\text{ g/mL}$ ）。

1.1.2 硝酸（ $\rho 1.42\text{ g/mL}$ ）。

1.1.3 高氯酸（质量分数70%~72%）。

1.1.4 盐酸（1+1）。

1.1.5 硝酸（1+1）。

1.1.6 盐酸（1+9）。

1.1.7 混合酸：以1体积硝酸（1.1.2）、3体积盐酸（1.1.1）和4体积水混合均匀。

1.1.8 金标准贮存溶液：称取 0.1000g 金属金（质量分数 $\geq 99.99\%$ ）于 100mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸（1.1.1），6mL 硝酸（1.1.2），盖上表面皿，低温加热溶解，挥发氮的氧化物，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1000 μg 金。

1.1.9 铂标准溶液：称取 0.1000g 高纯铂（质量分数 $\geq 99.99\%$ ）于 100mL 烧杯中，加入 20mL 混合酸（1.1.7），盖上表面皿，低温加热溶解，挥发氮的氧化物，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1000 μg 铂。

1.1.10 铑标准贮存溶液：称取0.3593g氯铑酸铵（光谱纯，分子式： $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_3$ ）于100mL烧杯中，加入20mL盐酸溶液（1.1.6），盖上表面皿，低温加热溶解，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用盐酸溶液（1.1.7）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000 μg 铑。

1.1.11 铅标准贮存溶液：称取 0.1000g 金属铅（质量分数 $\geq 99.99\%$ ）于 100mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（1.1.5），盖上表面皿，低温加热溶解，挥发氮的氧化物，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1000 μg 铅。

1.1.12 铜标准贮存溶液：称取 0.1000g 金属铜（质量分数 $\geq 99.99\%$ ）于 100mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（1.1.5），盖上表面皿，低温加热溶解，挥发氮的氧化物，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1000 μg 铜。

1.1.13 镍标准贮存溶液：称取 0.1000g 金属镍（质量分数 $\geq 99.99\%$ ）于 100mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（1.1.5），盖上表面皿，低温加热溶解，挥发氮的氧化物，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1000 μg 镍。

1.1.14 铱标准贮存溶液：称取 0.2294g 氯铱酸铵（光谱纯）于 100mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸溶液（1.1.4），盖上表面皿，低温加热溶解，冷却至室温，移入 100mL 容量瓶中，用盐酸溶液（1.1.4）稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1000 μg 铱。

1.1.15 铬标准贮存溶液：称取0.2829g重铬酸钾（基准试剂，于100℃~105℃烘1h），置于100mL烧杯中，加入20mL盐酸溶液（1.1.4），低温加热溶解，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000 µg铬。

1.1.16 镉标准贮存溶液：称取0.1000g金属镉（质量分数≥99.99%）于100mL烧杯中，加入20mL硝酸溶液（1.1.5），盖上表面皿，低温加热溶解，挥发氮的氧化物，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000 µg镉。

1.1.17 金、铂、铑、铅、铜、镍、铈、铬、镉混合标准溶液：分别移取5.00mL金、铂、铑、铅、铜、镍、铁、铬、镉标准贮存溶液（1.1.8~1.1.16）于100mL容量瓶中，加入盐酸溶液（1.1.4）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含金、铂、铑、铅、铜、镍、铈、铬、镉各50µg。

1.1.18 氩气（质量分数≥99.99%）。

1.2 仪器

Optima8000型电感耦合等离子体原子发射光谱仪。在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用。

1.2.1 光源：氩气等离子体光源，发生器最大输出功率不小于1.3kW。

1.2.2 分辨率：200nm时的光学分辨率优于0.010nm；400nm时的光学分辨率优于0.020nm。

1.2.3 仪器精密度及稳定性：精密度（RSD）≤0.5%；仪器4h内稳定性（RSD）≤2.0%。

1.3 试样

样品储存于密闭容器内，用时现称。

2 分析步骤

2.1 试料

称取 0.50g 试样，精确至 0.0001 g。

2.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

2.3 试样溶液的制备

2.3.1 将试料(2.4.1)置于 200mL 烧杯中，加入 15mL 盐酸（1.1.1）和 5mL 硝酸（1.1.2），低温加热溶解，加入 6mL 高氯酸（1.1.3），挥发氮的氧化物，待烧杯底部冒大量白烟时取下烧杯，冷却至室温，加入 5mL 盐酸（1.1.1），煮沸，冷却至室温。

2.3.2 转入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。随同试料做空白试验。

2.3.3 铅、镍、铜、镉、铬、铋、铂、金、铯标准溶液的制备

分别移取0.00 mL、1.00 mL、2.00mL、4.00mL、10.00mL标准溶液（1.1.17）置于100mL的容量瓶中，加入5mL盐酸（1.1.1），以水稀释至刻度，混匀。

2.4 测定

2.4.1 将制备的试料溶液和标准溶液于电感耦合等离子体原子发射光谱仪最佳工作条件下进行测定，各元素的检测波长如表 1 所示；

2.4.2 根据各杂质元素标准溶液的质量浓度（横坐标）和相对应的发射峰强度（纵坐标）由计算机处理得到工作曲线方程。曲线方程的相关系数不小于 0.999。

表 1 元素谱线

元素	检测波长/nm	元素	检测波长/nm
Pt	265.945	Cu	327.393
Rh	343.489	Cr	357.869
Au	267.595	Ni	221.648
Cd	228.802	Pb	283.306
Ir	224.268		

表 2 仪器工作参数

观测方式	发射器功率 (kW)	等离子体 (L/min)	雾化气流量 (L/min)	辅助气流量 (L/min)
轴向	1.30	12.0	0.60	0.30

2.5 分析结果的表述

按式（1）计算被测杂质元素的质量分数 $w(x)$ ，数值以%表示：

$$w_{(x)}(\%) = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X ——待测元素（铅、镍、铜、镉、铬、铂、金、铈、铈）；

ρ_2 ——试料溶液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

ρ_1 ——空白试液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V ——待测试液的体积，单位为毫升（ mL ）；

m ——试料质量，单位为克（ g ）。

分析结果表示至小数点后四位。

3 结果与讨论

3.1 酸度的影响

由于双二苯基膦二茂铁二氯化钡中的杂质元素含量很低，酸的加入量对部分元素的测定有影响，因此溶解试料时需定量加入，同时做样品空白。

3.2 测量参数的优化

采用配制好的混合标准溶液，进行了射频发生器功率、观测方式、载气流量、雾化气流量、辅助气流量的优化试验。实验表明，低功率时，各元素的强度均降低很多，但稳定性较好，随着功率的增大，谱线强度增大，但背景也随之增高；为提高元素灵敏度，选择较高的功率。雾化器流量减少，各元素强度普遍增加，但过低后，稳定性变差；由于试样中所含杂质含量比较低，所以采用轴向的观测方法进行测定，因为轴向的观测方式灵敏度高；载气流量过大，会影响元素的激发，就会降低灵敏度；辅助气流量对测量影响不大。在综合考虑灵敏度和稳定性最佳匹配时，仪器测量条件见表2。

3.3 分析谱线的选择

由于双二苯基膦二茂铁二氯化钡基体的谱线比较复杂，所以选择了各杂质元素没有受到干扰且灵敏度相对较高的谱线。各元素的分析谱线见表1。

3.4 基体干扰试验

3.4.1 钡基体的干扰

由于钡的谱线非常丰富，测量环境中存在的大量钡所辐射的强度会覆盖待测元素的谱线强度，因而对待测元素的测定造成干扰。

配制浓度分别为4mg/mL、2mg/mL、0.5mg/mL钯标准基体并含待测元素浓度为1.00 μ g/mL的混合溶液，测定各元素的浓度，结果见表3。

表 3 钯基体对杂质元素测定的影响 (μ g/mL)

元素	0.5mg/mL	2mg/mL	4mg/mL
Pb	0.9801	0.9356	0.8632
Ni	0.9642	0.9038	0.8453
Cu	1.076	1.018	0.9558
Cd	1.006	0.9485	0.8784
Cr	0.9634	0.9101	0.8512
Pt	0.9783	0.9484	0.9003
Au	1.027	0.9886	0.9357
Rh	1.011	0.9879	0.9865
Ir	0.9846	0.9624	0.9474

测定结果表明：对这9个杂质元素的测定均有不同程度的干扰，但随着钯的浓度增加，其谱线的强度逐渐增强，其谱线对杂质元素的影响也逐渐增强。所以在实验中应尽量降低基体的浓度，但是取样量应该具有代表性，综合考虑钯的浓度选择2mg/mL是较为合适的。

3.4.2 铁基体的干扰

配制浓度分别为5.0mg/mL、3.0mg/mL、1.0mg/mL钯标准基体并含待测元素浓度为1.00 μ g/mL的混合溶液，测定各元素的浓度，结果见表4。

表 4 铁基体对杂质元素测定的影响 (μ g/mL)

元素	1.0mg/mL	3.0mg/mL	5.0mg/mL
Pb	0.9765	0.9210	0.8603
Ni	0.9534	0.9067	0.8413
Cu	1.001	0.9976	0.9512
Cd	0.9987	0.9523	0.8673
Cr	0.9611	0.9201	0.8504
Pt	0.9689	0.9367	0.8996
Au	1.003	0.9895	0.9310
Rh	0.9988	0.9878	0.9766
Ir	0.9810	0.9624	0.9372

测定结果表明：对这9个杂质元素的测定均有不同程度的干扰，但随着铁的浓度增加，其谱线的强度逐渐增强，其谱线对杂质元素的影响也逐渐增强。所以在实验中应尽量降低基体的浓度，但是取样量应该具有代表性，综合考虑铁的浓度选择3mg/mL是较为合适的。

3.5 方法的检出限

按表1和表2的仪器参数，用空白溶液连续测定11次，其结果的3倍标准偏差所对应的浓度值即为检出限。本方法测的检出限如表5。

表 5 方法的检出限

元素	波长/nm	检出限 μg/mL	元素	波长/nm	检出限 μg/mL
Pt	265.945	0.0030	Cu	327.393	0.0012
Rh	343.489	0.0016	Pb	283.306	0.0029
Au	267.595	0.0017	Ni	221.648	0.0014
Cr	205.560	0.0013	Cd	357.869	0.0011
Ir	224.268	0.0026			

3.6 加标回收率

为了防止样品元素的互相干扰，分三组进行回收率试验。每组分别称取0.8 g 双二苯基磷二茂铁二氯化钼于250mL烧杯中，按照（2.3.3）处理，然后加入下表所示量的杂质元素溶液，同时作空白溶液。求出方法的回收率见下表6。

表 6 各元素回收率的测定结果

元素	低量 $\mu\text{g/mL}$			中量 $\mu\text{g/mL}$			高量 $\mu\text{g/mL}$		
	加入值	测定值	回收率 (%)	加入值	测定值	回收率 (%)	加入值	测定值	回收率 (%)
Pb	0.20	0.1978	98.65	2.00	1.897	94.82	4.00	3.842	96.03
Ni	0.20	0.2007	100.3	2.00	1.956	97.79	4.00	3.693	92.32
Cu	0.20	0.1998	99.55	2.00	2.013	100.6	4.00	4.045	101.1
Cd	0.20	0.1889	94.15	2.00	1.923	96.12	4.00	3.880	96.98
Cr	0.20	0.1848	92.15	2.00	1.863	93.12	4.00	3.713	92.81
Pt	0.20	0.1949	95.70	2.00	1.971	98.30	4.00	3.939	98.46
Au	0.20	0.1959	97.90	2.00	1.889	94.44	4.00	3.967	99.16
Rh	0.20	0.1979	98.80	2.00	1.993	99.63	4.00	3.805	95.11
Ir	0.20	0.1938	96.70	2.00	1.921	96.03	4.00	4.011	100.3

3.7 精密度

由于杂质元素含量很低，部分元素低于方法的检出限，因此对元素做了加标，进行精密度试验。称取0.8g 双二苯基膦二茂铁二氯化钼于250mL烧杯中，按照试料溶解方法处理，转移至50mL容量瓶中，然后分别加入适量Pt、Rh、Au、Cu、Ir、Pb、Ni、Cd、Cr标准溶液，测定结果见表7。

表7 试料分析及误差统计结果(测量值以元素的质量百分比表示)

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值	相对标准偏差 (%)
Pt	0.0018	0.0017	0.0020	0.0019	0.0020	0.0018	0.0018	0.0020	0.0019	0.0019	0.0019	0.0019	5.26
	0.0078	0.0077	0.0079	0.0078	0.0078	0.0079	0.0080	0.0080	0.0081	0.0080	0.0079	0.0079	1.27
	0.0138	0.0138	0.0137	0.0138	0.0139	0.0139	0.0139	0.0140	0.0138	0.0139	0.0138	0.0138	0.73
Rh	0.0019	0.0020	0.0020	0.0019	0.0018	0.0020	0.0021	0.0019	0.0018	0.0019	0.0019	0.0019	5.26
	0.0079	0.0079	0.0081	0.0080	0.0079	0.0080	0.0080	0.0081	0.0081	0.0080	0.0079	0.0080	1.25
	0.0141	0.0140	0.0142	0.0140	0.0139	0.0139	0.0140	0.0139	0.0140	0.0141	0.0139	0.0140	0.71
Au	0.0018	0.0017	0.0018	0.0019	0.0017	0.0018	0.0019	0.0017	0.0018	0.0019	0.0017	0.0018	5.56
	0.0077	0.0076	0.0078	0.0077	0.0075	0.0075	0.0079	0.0078	0.0076	0.0079	0.0078	0.0077	1.29
	0.0144	0.0145	0.0143	0.0143	0.0142	0.0144	0.0145	0.0142	0.0141	0.0144	0.0145	0.0143	0.69
Cu	0.0011	0.0012	0.0015	0.0014	0.0013	0.0013	0.0015	0.0011	0.0013	0.0012	0.0013	0.0013	7.69
	0.0068	0.0070	0.0071	0.0069	0.0067	0.0066	0.0070	0.0068	0.0067	0.0065	0.0070	0.0068	2.94
	0.0135	0.0134	0.0136	0.0137	0.0134	0.0138	0.0135	0.0139	0.0137	0.0138	0.0137	0.0136	1.47
Fe	0.0014	0.0014	0.0015	0.0017	0.0018	0.0015	0.0016	0.0017	0.0016	0.0016	0.0015	0.0016	6.25
	0.0066	0.0069	0.0067	0.0064	0.0070	0.0071	0.0068	0.0067	0.0065	0.0067	0.0065	0.0067	2.98

PerkinElmer80 周年用户论文集

	0.0139	0.0137	0.0140	0.0141	0.0143	0.0139	0.0137	0.0135	0.0140	0.0139	0.0138	0.0139	1.44
Pb	0.0011	0.0013	0.0012	0.0011	0.0013	0.0014	0.0011	0.0011	0.0013	0.0012	0.0012	0.0012	8.33
	0.0071	0.0070	0.0073	0.0074	0.0077	0.0073	0.0074	0.0072	0.0073	0.0072	0.0072	0.0073	2.74
	0.0141	0.0139	0.0138	0.0141	0.0141	0.0140	0.0139	0.0137	0.0135	0.0138	0.0137	0.0139	1.43
Ni	0.0011	0.0011	0.0013	0.0014	0.0013	0.0012	0.0010	0.0014	0.0013	0.0012	0.0011	0.0012	8.33
	0.0073	0.0071	0.0072	0.0071	0.0070	0.0073	0.0075	0.0074	0.0073	0.0072	0.0071	0.0072	1.39
	0.0141	0.0143	0.0143	0.0145	0.0142	0.0144	0.0146	0.0145	0.0143	0.0142	0.0144	0.0143	1.40
Cr	0.0013	0.0014	0.0015	0.0014	0.0012	0.0015	0.0016	0.0017	0.0016	0.0014	0.0015	0.0015	6.67
	0.0066	0.0067	0.0068	0.0065	0.0068	0.0069	0.0070	0.0071	0.0068	0.0067	0.0065	0.0067	2.99
	0.0141	0.0140	0.0139	0.0137	0.0138	0.0139	0.0140	0.0136	0.0138	0.0139	0.0136	0.0138	1.45
Cd	0.0013	0.0012	0.0014	0.0013	0.0012	0.0012	0.0012	0.0011	0.0013	0.0012	0.0011	0.0012	8.15
	0.0071	0.0074	0.0076	0.0077	0.0072	0.0073	0.0071	0.0070	0.0074	0.0073	0.0075	0.0072	2.78
	0.0137	0.0138	0.0135	0.0139	0.0137	0.0136	0.0137	0.0140	0.0141	0.0138	0.0137	0.0138	0.72

4 结论

本文用试料经硝酸和高氯酸溶解，在稀酸介质中，在电感耦合等离子体原子发射光谱仪选定的条件下，测定试液中铅、镍、铜、镉、铬、铁、铂、金和铑的质量浓度，计算试料中铅、镍、铜、镉、铬、铁、铂、金和铑的量。方法的回收率为92.15%~101.1%，方法的相对标准偏差（RSD）为0.68%~8.57%，同时测定9种杂质元素，通过试验证明本方法的准确性，方法简便、有效、准确度较高，适用于双二苯基膦二茂铁二氯化钨中的杂质元素含量的检测，本方法目前已经申报了国家行业标准，得到验证。

参考文献

1. FANG W, HUO W M, WANG Y J, et al. Determination of impurities in RhCl₃ by ICP-AES[J]. Precious metals, 2008, 29(2): 34-37.
2. LI G L, GAN J Z, MA Y, et al. Determination of nineteen impurity elements in rhodium powder by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with multicomponent spectral fitting correction[J]. Metallurgical analysis, 2014, 34(5): 35-403.
3. 万益娟. ICP-AES 法同时测定阴极铜中杂质元素. 《理化检验-化学分册》, 2006, 42(6):481-481.
4. 赵玉珍, 薛进敏. ICP—AES 法同时测定纯铁中八种杂质元素. 《光谱实验室》, 1999, 16(1):79-82.

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石油化工废催化剂中铂的含量

郁丰善

(江西省汉氏贵金属有限公司, 江西省万年县 335500)

摘要: 本文研究了石油化工铝硅载体废催化剂中铂含量的电感耦合等离子体原子发射光谱测定方法。样品以硫酸溶解石油化工铝硅载体废催化剂, 用氯气氧化络合铂进入溶液, 在 2%(v/v)硫酸条件下, 用标准曲线法对废催化剂中的 Pt 进行测定, 可精确测定 0.100~0.800%含量的铂, 常见的杂质元素不干扰测定。结果表明: 以低浓度硫酸为介质, 用标准曲线法进行样品分析, 方法的检出限为 0.010 µg/mL, 样品的加标回收率为 97.2—101.8%。通过试验结果可知该方法准确性好、精密度高, 方法准确快速, 操作简单。

关键词: 石油化工铝硅载体废催化剂; 铂; ICP-AES; 标准曲线法。

Determination of platinum in waste catalyst of petrochemical industry by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

(Yu Fengshan)

(Jiangxi Province Han's Precious Metals Co.,Ltd. Jiangxi Province 335500)

Abstract: The method of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the determination of platinum content in waste catalyst of aluminium silicon supports in petrochemical industry was studied. Samples with sulfuric acid dissolved petroleum chemical waste aluminum silicon carrier catalyst into the solution by chlorine oxidation and complexation of platinum, in 2% (v/v) under the conditions of sulfuric acid, waste catalyst in Pt was determined by standard curve method, accurate determination of 0.100~0.800% content of platinum,

common impurity elements do not interfere with the determination. The results showed that the low concentration of sulfuric acid as medium, method of sample analysis using standard curve method, the detection limit was 0.01g/mL, the recoveries ranged from 97.2% to 101.8%. The test result shows that this method has the advantages of high accuracy, high precision, accuracy, speed and simple operation.

Keywords: Petrochemical aluminum-silicon carrier waste catalyst; platinum; standard curve method; ICP-AES.

1 前言

石油化工含铂催化剂即石油化工行业生产过程中广泛使用的含铂催化触媒，主要应用于连续重整，半再生重整，芳烃异构化，加氢催化等有机溶剂的工业生产过程。其载体为纯氧化铝，部分加入氧化硅，活性物质为铂，含贵金属铂 0.100~0.800%。使用一定时间后铂的催化活性减弱以致失效，但成分状态不变，价值犹存。

随着国民经济的飞速发展，石油化工行业对含铂催化剂的用量越来越大。据统计，石化行业成千上万种产品中，85%以上的产品生产过程依靠催化反应，而使用的催化剂中又有约 50%以上与铂族金属有关。我国贵金属资源贫乏，主要依赖国际市场，对含贵金属二次资源的回收利用是我国资源再生的大事，铂族金属二次资源的综合利用越来越受到重视。

微量铂的测定方法很多，有氯化亚锡分光光度法[1,7]、DDO 分光光度法[2]、催化动力学法[3]、电位滴定法[4]、原子吸收光谱法[5]和电感耦合等离子发射光谱法[6]等，电感耦合等离子发射光谱法是一种简单、准确、快速的方法。对于氧化铝中 Pt 的测定则需考虑基体及无机酸存在对测定的影响。本文研究了含铂废催化剂中 Pt 的 ICP-AES 测定方法，进行了仪器参数的选择，样品的分解、无机酸的影响、基体及杂质元素的影响、样品的加标回收和样品分析的误差统计。结果表明：以低浓度硫酸为介质，用标准曲线法进行样品分析，方法的检出限为 0.010 μ g/mL，样品的加标回收率为 97.2—101.8%。

2 试剂和材料

2.1 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和二级水。

2.1.1 氢氧化钠

2.1.2 盐酸 ($\rho 1.19\text{g/mL}$)

2.1.3 硝酸($\rho 1.42\text{ g/mL}$)

2.1.4 硫酸 (1+1)

2.1.5 盐酸 (1+1)

2.1.6 铂标准溶液:

称取 1.0000 克海绵铂(纯度 99.99%以上)于 250mL 烧杯中, 加入 20mL 盐酸(2.1.2)和 10mL 硝酸(2.1.3), 盖上表面皿低温加热至溶解完全并蒸至近干。以 10mL 盐酸(2.1.2)蒸发近干, 驱赶硝酸, 重复此操作三次, 加 40mL 盐酸(2.1.5)低温溶解盐类, 取下烧杯冷至室温, 以水稀释至刻度, 混匀。此标准溶液 1mL 含 1.0mg 铂。

2.1.7 干扰元素标准溶液(100mg/L; ICP 专用国家标准溶液, 北京有色金属研究总院)

2.1.8 氩气 ($w \geq 99.99\%$)

2.1.9 氯气 ($w \geq 99.9\%$)

2.2 仪器

Optima 8000 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪

2.2.1 光源: 氩气等离子体光源, 发生器最大输出功率不小于 1.3KW。

2.2.2 分辨率: 200nm 左右时的光学分辨率优于 0.010nm; 400nm 左右时的光学分辨率优于 0.020nm。

2.2.3 仪器精密度及稳定性: 精密度 (RSD) $\leq 0.5\%$; 仪器 4h 内稳定性 (RSD) $\leq 2.0\%$ 。

3 分析步骤

3.1 样品预处理

取 100 ± 20 克样品转入瓷蒸发皿中, 将瓷蒸发皿置于高温炉中, 升温至 600°C 恒温煅烧 3h(其间取出搅动一次使其煅烧充分), 取出于干燥器中冷至室温, 将煅烧冷却的催化剂于固体密封制样机中研磨至粒度小于 0.149mm (全部通过 100 目标标准筛), 缩分成不少于 30g 的化学分析样, 于 105°C 烘箱中保温干燥 2 小时, 干燥冷却至室温后密封保存于干燥器中备用。

3.2 试验步骤

3.2.1 称取 2g 试料（精确至 0.0001g）置于 250mL 烧杯中，加入 40mL 硫酸(2.1.4)，盖上表面皿，于电炉或电热板上加热使试料溶解完全。

3.2.2 取下冷至室温，加水至约 100mL，将溶液加热至近沸，保温通入氯气(2.1.8)0.5 小时，加热浓缩至约 40mL，取下冷却后过滤转入 200mL 容量瓶中。

3.2.3 若试样未能完全溶解则过滤后，不溶试料连同滤纸置镍坩锅中于电炉灰化，转入高温炉中在 550℃ 条件下保温 1 小时，取出冷至室温，向灰化后的坩锅中加入 6g 氢氧化钠(2.1.1)于 800℃ 马弗炉中保温碱解 45 分钟，取出坩锅冷至室温，于烧杯中用 50mL 水溶出后加入 40mL 盐酸(2.1.5)酸化，加水至约 150mL，升温至近沸，保温通入氯气(3.8)0.5 小时，加热浓缩至约 80mL，合并入原溶液。

3.2.4 以水稀释至约 170mL，冷至室温后以水稀释至刻度，混匀。

3.2.5 移取 10mL 上述溶液于 50mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

3.2.6 将制备的试料溶液于电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行测定。铂的分析线为 265.945nm。

4 结果与讨论

4.1 测量参数的优化

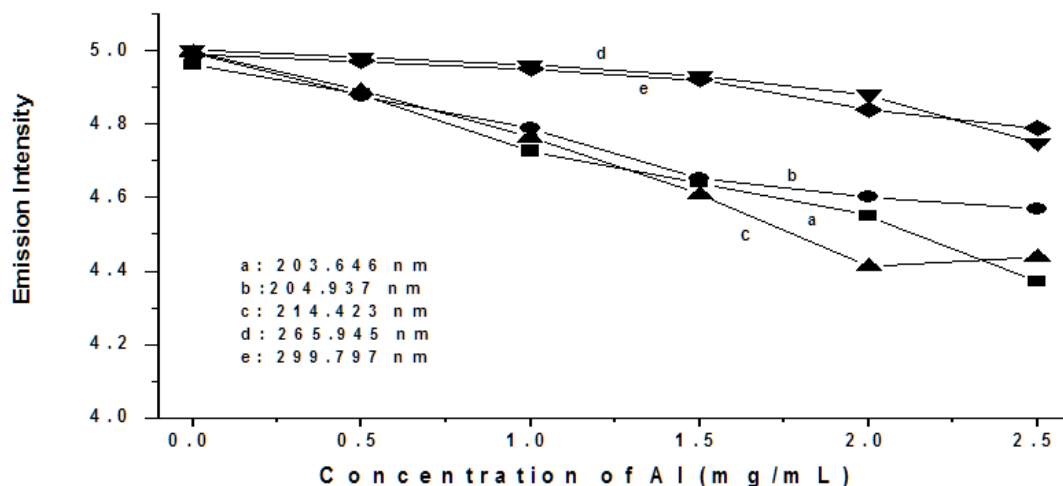
使用仪器标准调试溶液，经实际调试确定最佳工作参数如表 1 所示：

表 1 仪器工作参数

观察 方式	高频发生器 功率(W)	载气流速 (L/min)	雾化气流速 (L/min)	辅助气流速 (L/min)	进样泵流速 (mL/min)
轴向	1300	1.50	0.80	0.20	1.50

4.2 铝质量浓度对 Pt 测定的影响

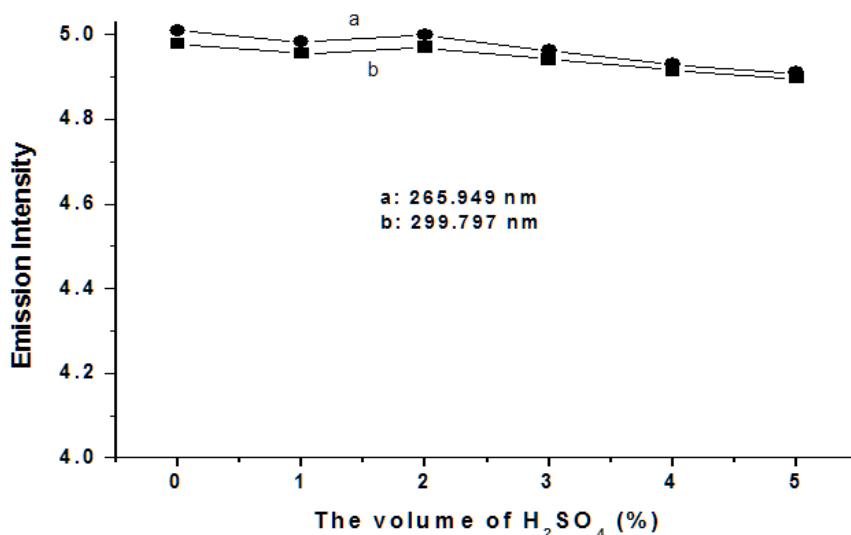
配制 Pt 质量浓度为 5mg/L 的 2% (v/v) 盐酸溶液，Al 质量浓度不同的系列标准溶液，用 ICP-AES 法测定，测定结果见图 1。



由图 1 可见,随着 Al 质量浓度的增加, Pt 在 203.646nm 及 204.937nm、214.423nm 波长处的测定强度显著降低,基体 Al 对 Pt 的测定存在明显的负干扰;在 265.945nm 和 299.797nm 波长处没有铝的干扰峰出现,0.50mg/mL 的 Al 不干扰 Pt 的测定。

4.3 硫酸对 Pt 测定的影响

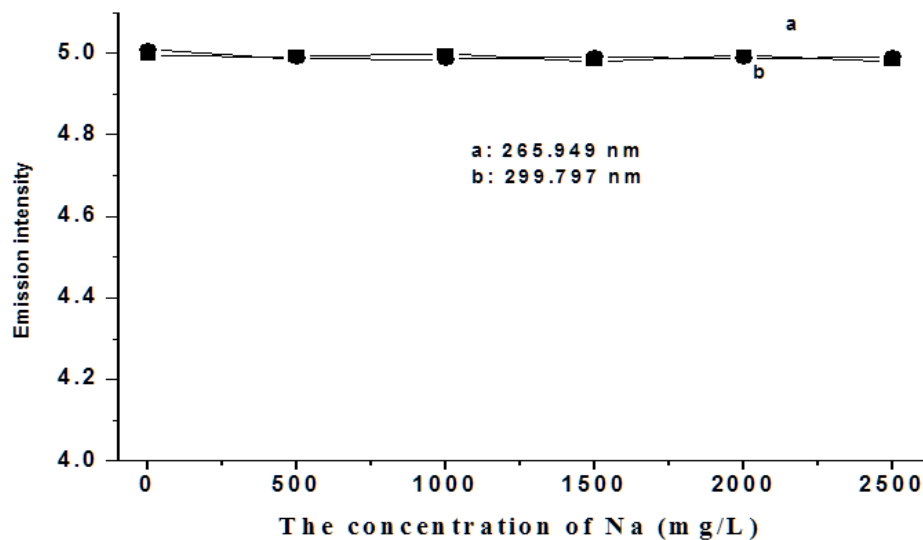
一定浓度铂离子 (5 $\mu\text{g/mL}$) 和酸度 (2%v/v 盐酸) 条件下,考察了 0-5%v/v 硫酸体积对铂测定的影响,用 ICP-AES 法测定,测定结果见图 2。



由图 2 可见,在选定的 265.945nm 和 299.797nm 波长处对铂进行检测,发现 2%体积浓度的硫酸未对 Pt 产生显著影响。故可选择 2%v/v 硫酸为溶解样品和减少无机酸物理干扰的条件。

4.4 钠离子浓度对 Pt 测定的影响

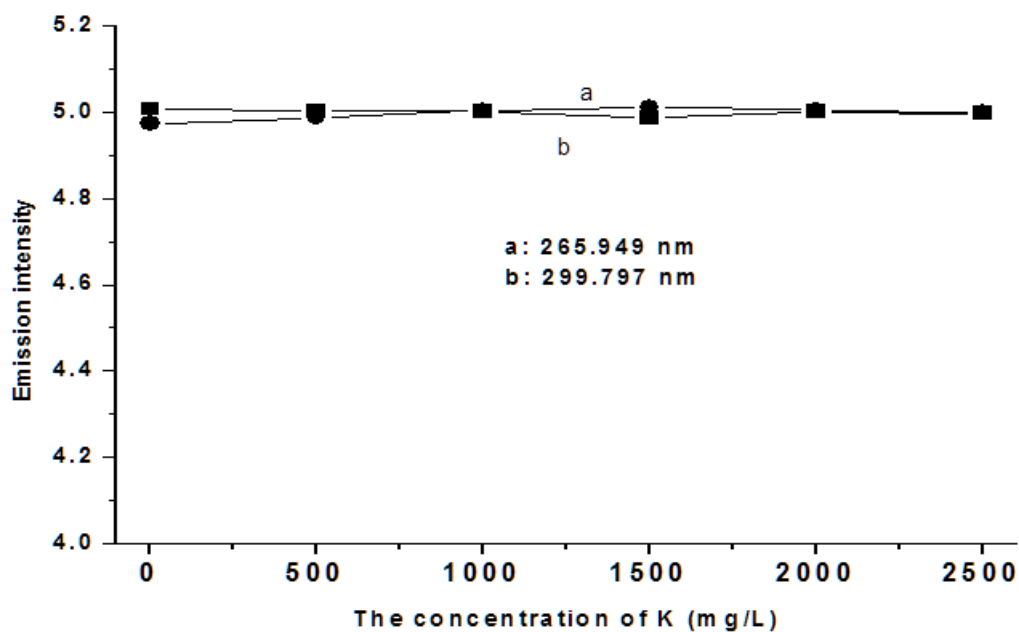
一定浓度铂离子（5 $\mu\text{g/mL}$ ）和酸度（2%v/v 盐酸）条件下，考察了 0-2500 $\mu\text{g/mL}$ 钠离子浓度对铂测定的影响，用 ICP-AES 法测定，测定结果见图 3。



由图 3 可见，在选定的 265.945nm 和 299.797nm 波长处检测溶液中，2500 $\mu\text{g/mL}$ 钠离子浓度未对 Pt 得测定产生显著影响。

4.5 钾浓度对 Pt 测定的影响

一定浓度铂离子（5 $\mu\text{g/mL}$ ）和酸度（2%v/v 盐酸）条件下，考察了 0-2500 $\mu\text{g/mL}$ 钾离子浓度对铂测定的影响，用 ICP-AES 法测定，测定结果见图 4。



由图 4 可见, 在选定的 265.945nm 和 299.797nm 波长处测定铂的原子发射强度, 随着钾离子质量浓度的增加, Pt 在 265.945nm 和 299.797nm 波长处的测定强度几乎不变, 故 2500 $\mu\text{g/mL}$ 浓度的钾离子浓度未对铂的测定产生影响。

4.6 分析波长的选择

由于在 265.945nm 和 299.797nm 两个波长处均未发现载体和考察离子的影响, 265.945nm 波长处出现的铝的发射峰与铂峰完全分离未形成干扰, 且此波长的灵敏度比 299.797nm 波长处高, 故选择 265.945nm 为最佳检测波长。

5 检出限实验

根据已选择的优化条件, 配制铂浓度为 0.00、4.00、8.00、12.00、16.00、20.00mg/L 匹配 2%v/v 硫酸的标准系列溶液, 测量工作曲线后将空白溶液作为样品, 测量 11 次, 统计其标准偏差为 0.0033 $\mu\text{g/mL}$, 样品检出限为 0.010 $\mu\text{g/mL}$ 。

6 共存离子的影响

由含铂催化剂的种类可知, 其原始载体为氧化铝 (部分含少量氧化硅), 除去活性物质铂以外另有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、HF、Fe、Ti、Ir、Sn、Re、Ni 等微量成分, 在使用失效后将夹带大量有机物 (主要为碳氢氧硫) 以及微量环境污染元素 Fe、Ca、Mg、Na、K 等微量成分, 在高温煅烧和化学分解处理后主要考察催化剂载体杂质的影响。

当 Pt 浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$, 相对误差在 $\pm 3.0\%$ 以内时, 测得共存元素的允许量($\mu\text{g/mL}$): As、Pb、Pd、Sn、Sb、Se、Ti、Re、Bi、Fe、Ir、Mo (50, 未做上限); Cu、Si、Ni、Mo、Ca、W、Co(100, 未做上限), 均不影响其测定。

7 试样的加标回收试验

取 3 个样品按(2.3, 2.4) 处理后分别进行加标回收试验, 结果列于表 2。

表 2 加标回收试验

样品号	加入的 Pt 质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	测得的 Pt 质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	Pt 的回收率 (%)
1#	0	10.68	
	5.00	15.75	101.4
	10.00	20.49	98.1
2#	0	28.54	
	5.00	33.43	97.8
	10.00	38.49	99.5
3#	0	37.08	
	5.00	42.17	101.8
	10.00	46.80	97.2

由表 2 可知,Pt 的加标回收率在 97.2-101.8%,表明该方法达到分析精度要求。

8 试样分析

按(3)进行样品处理后,用 ICP-AES 仪进行多次测定,结果列于表 3。

表 3 试样分析及误差统计结果

样品号	Pt 的质量分数测定值 (%)	平均值 (%)	相对标准偏差 (%)	光度法 ^[6] 测定 含量 (%)
1#	0.111, 0.108, 0.107, 0.108, 0.111, 0.106, 0.107, 0.110, 0.109, 0.108, 0.107,	0.108	1.56	0.107
2#	0.271, 0.262, 0.273, 0.265, 0.274, 0.270, 0.269, 0.272, 0.273, 0.266, 0.273	0.270	1.45	0.275
3#	0.399, 0.397, 0.392, 0.391, 0.385, 0.391, 0.393, 0.393, 0.398, 0.392, 0.387	0.394	1.09	0.389

由表 3 可见, ICP-AES 法与比色法测定结果吻合

9 结论

用该分析方法测定废催化剂中铂含量与实际回收的金属量吻合，方法适用、分析速度快，适用于石油化工铝硅载体废催化剂样品分析。

参考文献

- [1] 翁漪. 负载型 Pt/ Al₂O₃ 催化剂中铂的测定[J].工业催化, 2004; 12: 50-52.
- [2] 张德兴. DDO 分光光度法测定铂催化剂中的铂含量[J]. 中国资源综合利用, 2002; 11; 13-15.
- [3] 周之荣, 张丽珍. 催化动力学光度法测定痕量铂的研究[J]. 光谱实验室, 1997, 14: 55-58.
- [4] 孙团伟, 陈卫平, 李玉萍. 碱溶电位滴定法测定铂重整催化剂中氯含量[J].分析测试, 43-44.
- [5] 李中玺, 周丽萍. 流动注射在线分离富集-电热原子吸收法测定地球化学样品中的痕量金、铂、钯[J].分析试验室, 2003, 22: 8-12.
- [6] 刘英, 臧慕文.ICP-AES 测定废 Al₂O₃ 基催化剂中 Pt、Pd.分析试验室,2002, 21:40-43.
- [7] UOP-896-93 废催化剂中铂含量测定

ICP-OES 法测定高盐废水的总磷

包淼清、赖军平

宁波镇海炼化利安德化学有限公司

摘要: 建立了测定钠盐含量高达 3%以上废碱焚烧炉排放废水中总磷含量的 ICP-OES 方法, 提出了消除高盐基体干扰的办法并进行参数优化。与分光光度法相比, 本方法检测快速、准确, 抗干扰能力强, 并具有较高的准确度和精密度, 满足高盐基体排放废水总磷含量监控要求。

关键字: 总磷 高盐基体 ICP-OES

一、前言

2017 年 7 月 1 日全面实施的 GB 31571-2015《石油化学工业污染物排放标准》已将重要保护区域的污水总磷排放限值设定为 0.5mg/L, 制定快速而准确的废水总磷检测方法十分必要。

废水中的总磷通常采用钼锑抗分光光度法或磷钼杂多酸分光光度法^[1]测定。某工厂采用焚烧炉的工艺处理含油废碱液, 经高温 (大于 800℃) 灼烧后的废水加硫酸进行中和, 其排放废水的钠盐含量高达 3%以上, 采用比色分析时高盐基体对显色反应带来较大的干扰, 无法得到平行测定结果。电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 具有快速、准确、线性范围宽、干扰少等优点, 已有部分报道应用于废水中总磷含量检测^[2-4]。本方法针对高盐基体样品, 对 ICP-OES 的各参数进行了优化, 从加标回收率实验和精密度测试表明该方法完全满足高盐基体废水的总磷含量测定。

二、实验部分

2.1、仪器与试剂

2.1.1、仪器: PerkinElmer Optima 7000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪。

2.1.2、试剂:

磷单元素标准溶液, 1000mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 批准文号GSB04-1741-2004

(a) ;

HNO₃, 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司;

Na₂SO₄, 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司;

超纯水, 使用Milipore公司纯水仪制得的电阻率为18.2MΩ·cm的去离子水。

2.2、实验方法

2.2.1、样品预处理

移取样品100ml, 加入1ml HNO₃溶液。

2.2.2、仪器参数设置

射频功率1300 W; 观测高度15 mm; 雾化气流量0.8 L/min; 进样量1.5 mL/min; 水平观测; 测定波长: 214.916 nm; 陶瓷喷射管Ø2.0mm。

2.2.3、空白溶液的制备

使用超纯水配制质量分数为10%的Na₂SO₄溶液, HNO₃按体积分数1%加入。

2.2.4、磷标准曲线制备

用2.2.3制备的空白溶液将磷元素标准溶液逐级稀释, 配制成质量浓度为0、1.00、2.00、5.00、8.00和10.00 mg/L的标准系列。

2.2.5、样品测定

在2.2.2参数条件下, 分别进行标准样和实际样品的测定, 同时做加标回收实验。

三、结果与讨论

3.1、测定谱线的选择

仪器推荐的磷元素特征谱线分别有214.916 nm、213.617 nm、178.221 nm和177.434 nm, 将上述4条谱线均建立标准曲线, 再分别对5.00 mg/L磷元素标准溶液和样品分析, 得到结果见表一:

表一: 不同测定谱线的检测结果

项目	磷含量 (mg/L)							
样品	5.00mg/L标准溶液				3#水样			
谱线	P214.916	P213.617	P178.221	P177.434	P214.916	P213.617	P178.221	P177.434
1	5.075	4.929	4.867	5.114	3.180	-0.215	1.673	0.761
2	5.120	4.833	4.512	5.061	3.170	-0.318	1.607	0.767
3	5.097	4.849	4.738	5.404	3.192	-0.350	1.649	0.771
4	5.174	4.920	4.367	5.249	3.160	-0.366	1.765	0.755
5	5.188	4.742	4.277	5.408	3.128	-0.353	1.891	0.754
6	5.130	4.804	4.797	5.661	3.170	-0.164	1.745	0.714
平均值	5.131	4.846	4.593	5.316	3.167	/	1.722	0.753
RSD/%	0.86	1.46	5.29	4.18	0.69	/	5.92	2.79

213.617 nm谱线吸收最强，经检测该水样中存在较高的钼元素，对该谱线造成严重干扰，数据失真。178.221nm和177.434nm吸收强度低(见图一)，数据重复性差，不能采用。故本方法选择214.916nm谱线。

Mean Data: QC-5						
Analyte	Mean Corrected	Calib.	Std.Dev.	Sample	Std.Dev.	RSD
	Intensity	Conc. Units		Conc. Units		
P 214.914	27210.0	5.076 mg/L		5.076 mg/L		
P 213.617	42866.4	4.872 mg/L		4.872 mg/L		
P 178.221	1585.8	4.717 mg/L		4.717 mg/L		
P 177.434	1642.5	5.422 mg/L		5.422 mg/L		

图一：不同谱线的吸收强度

3.2、射频功率的选择

磷的214.916nm 谱线的强度随着入射功率的增大而增强,但信噪比有所下降。由于磷的激发能较高,而本仪器的最大射频功率为1500W,故选取入射功率为1300W,以确保磷能被充分激发,同时又具有较佳的信噪比。

3.3、高盐基体的影响

以超纯水（HNO₃按体积分数1%加入）配制质量浓度为0、1.00、2.00、5.00、8.00和10.00 mg/L的标准系列。对3#水样加标回收分析，数据如下：

表二：不扣除本底对结果的影响

样品	本底值 mg/L	加标量 mg/L	测定均值 (n=6) mg/L	回收率 %
3#水样	2.070	1.000	2.902	83.2

经分析，3#水样的钠含量达到3%，而硫酸根含量达到7%上，属于高盐水样。从上述数据看，配制标准曲线时未考虑水样高盐基体的影响，导致回收率偏低，且测量结果整体也偏低。

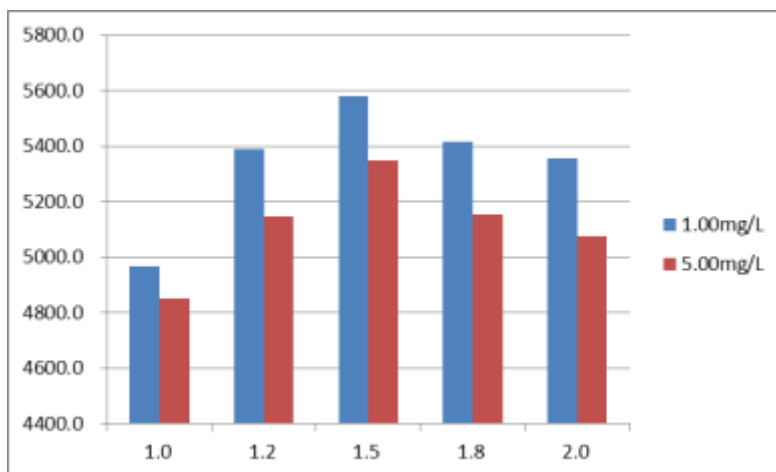
本方法以10%的Na₂SO₄溶液作为空白配制标准系列，消除高盐对测量结果的影响。

3.4、进样量的选择

在2.2.2仪器参数条件下，将进样量分别设置为1.0、1.2、1.5、1.8、2.0 mL/min 条件下测定1.00mg/L和5.00 mg/L磷元素标准溶液，得到不同进样量下以谱线强度值/浓度值得到的灵敏度结果，见表三（或图二）。

表三：不同进样量的谱线灵敏度

进样量 mL/min	1.00mg/L磷元素标准溶液	5.00mg/L磷元素标准溶液
1.0	4967.2	4849.7
1.2	5388.7	5146.8
1.5	5579.5	5347.3
1.8	5416.7	5153.3
2.0	5355.4	5074.2



图二：不同进样量的谱线灵敏度

对于高盐样品，进样量的大小会影响雾化效率。较大的进样量可导致喷射管和矩管积盐，严重时会导致熄火。在保证灵敏度的前提下，适当减少进样量有助于改善积盐影响，减少雾化器清洗频次，延长使用寿命。

从上述数据看，进样量在1.5 mL/min灵敏度最高，因此1.5 mL/min的进样量是合适的。

3.5、方法的准确度

在2.2.2参数条件下，以2.2.4配制的标准系列制作标准曲线，对1#水样、2#水样和3#水样进行分析，分别测定10次，测定平均值分别为2.77mg/L、3.29 mg/L和3.17 mg/L，RSD分别为0.68%、1.36%和0.69%，说明该方法测定总磷精密度良好，符合分析测量要求。

为进一步验证方法的可靠性，对上述3个水样做加标回收试验，结果见表四。加标回收率在104.0%~111.0%之间，RSD在0.29%~1.12%之间。

表四：实际样品的加标回收试验结果

样品	本底值 mg/L	加标量 mg/L	测定均 (n=3) mg/L	回收率 %	RSD %
1#水样	2.77	1.00	3.85	108.0	0.50
2#水样	3.29	1.00	4.40	111.0	0.29
3#水样	3.17	1.00	4.21	104.0	1.12

从谱线分析, 样品中的微量铜元素可对214.916nm谱线有干扰, 是导致回收率偏高的主要原因。

3.6、检出限

在2.2.2仪器参数条件下, 测定空白溶液 (2.2.3) 10 次, 3倍标准偏差对应的质量浓度为0.02 mg/L。

四、结论

通过优化仪器参数, ICP-OES 法测定高盐基体废水中总磷的最佳条件为: 射频功率1300 W, 观测高度15 mm, 雾化气流量0.8 L/min, 进样量1.5 mL/min。

该方法的检出限为0.02 mg/L, 样品回收率为104.0%~111.0%之间, 与常规的分光光度法相比, 具有简单、快速、干扰少等优点, 完全适用高盐基体废水中总磷含量检测。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M] . 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 179-187
- [2] 林武滔、游宗保、陈必群.ICP-AES测定工业废水中的总磷.光谱实验室, 2005年7月,第22卷第4期, 837-840.
- [3] 陈江, 金新华, 周均, 吴惠英, 吴杰.ICP-OES 测定废水中.总磷工业水处理, 2011年7月,第31卷第7期, 83-85.
- [4] 汪张懿, 杨颖, 任荣, 熊桂洪.ICP-AES法和分光光度法测定工业废水中总磷的方法比较.环境监测管理与技术.2016年10月, 第28卷第5期, 58-61

低合金钢 酸溶铝和酸溶钛含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法的验证

王文焱

(河北钢铁股份有限公司唐山分公司)

摘要:在一些品种钢的冶炼中,多使用铝质脱氧剂,此外铝、钛还作为合金元素添加到钢中,改善钢的组织性能,因此快速准确测定品种钢中酸溶铝和酸溶钛的含量很重要,然而 GB/T20125-2006 国家标准方法中缺失了酸溶铝质量分数在 0.01%~0.02%和酸溶钛 0.02%~0.025%含量范围的测定,造成方法中酸溶铝质量分数在 0.004%~0.10%和酸溶钛 0.001%~0.025%含量范围出现了断续。本方法通过建立新校准曲线将酸溶铝 0.01%~0.02%和酸溶钛 0.02%~0.025 含量范围涵盖,弥补上述方法的缺陷,并对此范围的标准样品进行测定,从而验证了方法的准确度,精密度;通过方法的检出限,样品的基体等特性对检测方法进行验证,并满足了实验室认可准则的要求。

关键词:酸溶铝 酸溶钛 认可准则 方法验证

1 前言

为了提高管理水平和技术能力,各类实验室多参加实验室资质认定和实验室认可,以便更好地开展检测服务工作。国家权威机构对实验室认可的要求不断提高,对检测实验室的技术要求也不断变化,即使取得CNAS认可资质的实验室,也要持续改进,充分满足实验室认可准则的要求。因此,本实验室作为通过CNAS认可的实验室,为了企业品种钢的研发,生产检测的需求,采用GB/T20125-2006国家标准方法测定低合金钢中酸溶铝和酸溶钛含量时,为符合CNAS-CL10《检测和校准实验室能力认可准则在化学检测领域的应用说明》规范中5.4条款的要求,并对新建立曲线的低合金钢酸溶铝和酸溶钛含量的测定—电感耦合等离子体原子发射光谱法进行以下方面的方法验证。

2 方法原理

试样用盐酸和硝酸的混合酸溶解，并稀释到规定体积，将雾化溶液引入电感耦合等离子体发射光谱仪，测定元素分析线发射光强度，根据标准溶液制作的校准曲线计算出元素最终含量。

3 方法测定范围

方法规定了电感耦合等离子体发射光谱法测定低合金钢中酸溶铝、酸溶钛含量。

方法适用于铁质量分数大于 92%的碳钢、低合金钢中酸溶铝、酸溶钛含量的测定，适用范围：酸溶铝的质量分数 0.004%~0.03%，酸溶钛的质量分数 0.002%~0.03%。

钢中碳、硫质量分数大于 1.0%，钨、铌质量分数大于 0.10%，本方法不适用。

4 实验部分

4.1 试剂

4.1.1 盐酸， ρ 约 1.19 g/mL。（优级纯）

4.1.2 硝酸， ρ 约 1.42 g/mL。（优级纯）

4.1.3 高氯酸， ρ 约 1.67 g/mL。（优级纯）

4.2 标准储备溶液

4.2.1 铝标准溶液，1000 $\mu\text{g/mL}$ 。（市售）

4.2.2 铝标准溶液，100 $\mu\text{g/mL}$ 。（由 4.2.1 配制）

4.2.3 铝标准溶液，10 $\mu\text{g/mL}$ 。（由 4.2.2 配制）

4.2.4 钛标准溶液，1000 $\mu\text{g/mL}$ 。（市售）

4.2.5 钛标准溶液，100 $\mu\text{g/mL}$ 。（由 4.2.4 配制）

4.2.6 钛标准溶液，10 $\mu\text{g/mL}$ 。（由 4.2.5 配制）

4.3 高纯铁，质量分数大于 99.98%，且待测元素含量已知。

4.4 仪器

Optima 4300DV全谱直读双向观测等离子体发射光谱仪。

5 检测方法的验证

5.1 分析线

本方法试验选择的分析线见表1。

5.2 光谱仪的分辨率的确认

测定峰高一半处的峰宽，计算出分辨率。仪器的分辨率必须小于0.030nm。测定数据见表1，满足分析要求。

5.3 短期稳定性的确认

测定十次每个元素浓度最高的校准溶液的绝对强度，计算其标准偏差，测定数据见表1，由表看到相对标准偏差均小于0.9%。，满足分析要求。

5.4 长期稳定性的确认

测定三次每个元素浓度最高的校准溶液的绝对强度的平均值，计算七个平均值的标准偏差，测定数据见表1，由表看到绝对强度法相对标准偏差均小于1.8%，满足分析要求。

表1 短期稳定性、长期稳定性、分辨率的测定值

分析元素	分析线/nm	短期稳定性/%	长期稳定性/%	分辨率/nm
Si	251.611	0.64	0.57	0.014
	288.158	0.74	0.57	0.018
Mn	257.610	0.57	0.37	0.010
	260.568	0.62	0.30	0.012
Ni	231.604	0.30	0.23	0.014
Cr	267.716	0.63	0.56	0.017
Mo	202.031	0.38	0.65	0.009
Cu	327.393	0.85	0.86	0.017
V	311.071	0.32	0.74	0.020
	309.310	0.33	0.70	0.019
Co	228.616	0.54	0.50	0.014

Ti	334.940	0.34	0.72	0.017
	337.279	0.38	0.75	0.018
Al	394.401	0.62	0.47	0.025
	396.153	0.79	0.36	0.013

5.5背景等效浓度和实际检出限的确认。

制备3份溶液，含待测元素的浓度分别为：0浓度水平，10倍检出限，1000倍检出限（标准给出值见表2）。这些溶液含有与待测样品相似浓度的酸、溶剂、基体元素。

分析1000倍检出限浓度溶液，对仪器分析条件进行优化。

5.5.1确定实际检出限

按仪器优化的条件，依次分析空白溶液和10倍检出限浓度溶液，稳定约10秒，测定10次，读取每次的绝对强度，计算空白溶液平均强度 $\overline{X_b}$ 、10倍检出限溶液平均强度 $\overline{X_1}$ 和空白的标准偏差 S_b ，按以下公式计算检测元素的检出限，数据见表2。从表中看到测定值均小于规定值，满足分析要求。

$$\overline{X_{n1}} = \overline{X_1} - \overline{X_b}$$

上式中： $\overline{X_{n1}}$ ——10倍检出限溶液的净平均强度；

$$DL = 3S_b \times \frac{\rho_1}{\overline{X_{n1}}}$$

上式中：

ρ_1 ——10倍检出限溶液的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

DL——检测元素的检出限，单位为毫克每升（ mg/L ）；

5.5.2 背景等效浓度的测定

按以下公式计算背景等效浓度，数据见表2。从表中看到测定值均小于规定值，满足分析要求。

$$BEC = \rho_1 \times \frac{\overline{X_b}}{\overline{X_{n1}}}$$

上式中：

ρ_1 ——10倍检出限溶液的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

BEC——背景等效浓度，单位为毫克每升（ mg/L ）；

$\overline{X_{n1}}$ ——10倍检出限溶液的净平均强度；

$\overline{X_b}$ ——空白溶液的平均强度；

表2 背景等效浓度和检出限

分析元素	分析线/nm	BEC/(mg/L)		DL/(mg/L)	
		标准规定值	测得值	标准规定值	测得值
Si	251.611	0.8	0.176	0.04	0.036
	288.158	1.2	0.387	0.06	0.024
Mn	257.610	0.6	0.009	0.02	0.004
	260.568	1.4	0.186	0.05	0.006
Ni	231.604	1.5	0.163	0.04	0.029
Cr	267.716	1.9	0.001	0.05	0.003
Mo	202.031	1.3	0.074	0.05	0.050
Cu	327.393	1.0	0.003	0.09	0.006
V	311.071	0.4	0.030	0.07	0.004
	309.310	0.7	-0.207	0.02	-0.004
Co	228.616	1.2	0.045	0.03	0.015
Ti	334.940	0.5	0.007	0.01	0.001
	337.279	0.5	0.016	0.02	0.013
Al	394.401	0.6	0.082	0.03	0.012
	396.153	0.7	0.029	0.02	0.006

6 样品测定

6.1 试料量

称取0.50g试料，精确至0.1mg。

6.2 空白试验（相当于零号）

称取0.500g高纯铁（4.3），随同试料作空白试验。

6.3 测定

6.3.1 试样溶液的制备

将试料（6.1）置于200mL烧杯中，加10mL水，加5mL盐酸（4.1.1），盖上表皿，缓缓加热至停止冒泡。加5mL硝酸（4.1.2），继续加热至完全分解。（如有不溶碳化物，可加5mL高氯酸（4.1.3），加热至冒高氯酸烟（3~5）min，取下，冷却，加10mL水，再加5mL盐酸（4.1.1），加热溶解盐类。冷却至室温，将溶液定量转移至100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

6.3.2 校准曲线溶液的制备及光谱测量

称取0.500g高纯铁（4.3）6份分别于200mL烧杯中，按6.3.1步骤将其溶解，冷却至室温，将溶液转移至100mL容量瓶中，按表3加入被测元素的标准溶液，按GB/T20125-2006方法中标准溶液系列二加入共存元素硅、锰、钼、铜、钒、钴、铬、镍标准溶液，用水稀释至刻度，混匀。

表3 制作校准曲线的标准溶液

元素及波长nm	标准溶液浓度 μg/mL	加入标准溶液的体积/mL						相应试样中元素含量（质量分数）/%
		1.00	2.00	3.00	5.00	10.00	15.00	
钛337.279	4.2.6	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00	15.00	0.002~0.03
铝394.401	4.2.3	2.00	3.00	4.00	5.00	10.00	15.00	0.004~0.03

测得此校准曲线的线性相关系数大于0.999，满足分析要求。共存元素硅、锰、钼、铜、钒、钴、铬、镍对酸溶铝在波长394.401nm和酸溶钛在波长337.279nm的测定没有干扰。

6.3.3 精密度和准确度的测定

表4 精密度、准确度

名称	标样编号	元素波长 (nm)	标准 值%	10次测定结果%	平均值	RSD/%
低合金钢	GBW01307	Ti (337.279)	0.023	0.023, 0.024, 0.023, 0.023, 0.023, 0.023, 0.023, 0.023, 0.023, 0.023	0.023	1.20
		Al (394.401)	0.029	0.028, 0.028, 0.027, 0.027, 0.027, 0.027, 0.027, 0.027, 0.027, 0.027	0.027	2.05
碳素钢	GSB03-2618- 2010	Ti (337.279)	0.023	0.022, 0.022, 0.022, 0.02, 0.022, 0.022, 0.022, 0.022, 0.022, 0.022	0.022	1.45
		Al (394.401)	0.016	0.014, 0.015, 0.014, 0.014, 0.015, 0.014, 0.015, 0.013, 0.014, 0.015	0.015	2.92
12MnMo VTiNiB	6912	Ti (337.279)	0.013	0.011, 0.011, 0.011, 0.011, 0.011, 0.011, 0.011, 0.011, 0.011, 0.010	0.011	2.61
		Al (394.401)				

由表中数据看到，酸溶铝和酸溶钛的测定值与标准样品的认定值之差及相对标准偏差均在可接受的范围内。

结论

本方法通过对酸溶铝和酸溶钛测定的校准曲线进行了修改扩展，含盖了酸溶铝0.01%~0.02%和酸溶钛0.02%~0.025含量范围，虽然按CNAS-CL10《检测和校准实验室能力认可准则在化学检测领域的应用说明》的条款要求偏离了GB/T20125-2006国家标准，但是经过了精密度RSD和准确度的验证；校准曲线的线性相关系数、共存元素硅、锰、钼、铜、钒、钴、铬、镍的光谱测定；背景等效浓度、检出限、分辨率、稳定性等的测定值，验证了方法的可靠性有效性。

偏硼酸锂熔融-ICP-AES 法测定含刚玉铝土矿中主成分

刘贵磊, 朱云, 王蕾, 张保科, 孙德忠

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 铝土矿中常含有少量刚玉, 不易完全分解。四酸溶样或单纯氢氧化钠熔融含刚玉铝土矿分解不完全, 过氧化钠熔融会引入大量盐类且无法同时测定钠。本文采用偏硼酸锂熔融, 超声提取后, 利用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 同时测定了铝土矿中主成分 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 MnO 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 SiO_2 和 TiO_2 。方法检出限为 0.001~0.096%, 精密度和准确度良好。铝土矿国家标准物质的测定值与标准值相符, 实际样品的测定值与其他分析方法的测定值相吻合, 适用于高铝及含少量刚玉的铝土矿样品分析。

关键词: 偏硼酸锂; 电感耦合等离子体发射光谱法; 铝土矿; 主成分

我国的铝土矿资源以一水硬铝石为主, 它具有较强的化学稳定性, 常常含有少量刚玉 (Al_2O_3), 属于比较难处理的样品^[1]。铝土矿中主成分的经典分析方法是容量法、分光光度法和原子吸收光谱法等^[2], 但过程复杂、繁琐, 且不能多元素同时测定。X 射线荧光光谱法 (XRF) 分析铝土矿中主成分的方法已有报道^[3-5], 并已形成了有色金属行业标准^[6], 但对高铝及含刚玉铝土矿的应用研究还较少。电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 由于其高的灵敏度、多元素检测能力及宽的线性范围等特点, 已被成功应用于铝土矿中主成分含量分析^[1,7-8]。然而, 常用的 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 四酸溶解法对不含刚玉的铝土矿能取得较好的效果, 但对高铝及含刚玉样品分解不完全且还无法同时测定硅^[9]; 单独采用氢氧化钠、氢氧化钾或碳酸钠熔融, 对含刚玉的铝土矿分解不完全; 强碱性熔剂 (过氧化钠、过氧化钠+氢氧化钠) 可解决此类铝土矿分解不完全的问题, 并已用来测定其中的硅铝铁钛等元素^[1], 但样品处理引入了大量的盐类, 酸化提取后需进一步分离或高倍稀释, 会影响分析准确度及低含量元素测定限, 且无法同时测定钠。

偏硼酸锂 (LiBO_2) 属于高熔点的非氧化性熔剂, 对试样有很强的分解能力, 可有效分解矿物中以氧化物形式存在的造岩元素^[10,11], 并实现了对一些难熔岩石、矿物及生物样品中主成分的分析^[12-14], 但至今未见偏硼酸锂熔融分解高铝及含刚玉铝土矿分析的报道。本实验采用偏硼酸锂熔融, 超声提取, 利用 ICP-AES 仪, 定量分析了铝土矿样品中的

Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、MnO、Na₂O、P₂O₅、SiO₂ 和 TiO₂ 十种主成分，经铝土矿国家标准物质（GBW07177~182）验证，和容量法及分光光度法分析对照，结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 8300 电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES，美国 PerkinElmer 公司），波长范围：165~900 nm，高性能 SCD 检测器，玻璃同心雾化器，旋流雾室。仪器工作条件见表 1。

KQ-250DE 台式数控超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司（舒美牌））。高温马弗炉。用光谱纯石墨棒车制的小石墨坩埚（内径 10mm，壁厚 3mm，高 28mm，底厚 8mm）和瓷坩埚（10mL）。

表 1 ICP-AES 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the ICP-AES instruments

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
射频功率	1350 W	进样速率	1.5 mL/min
冷却气流量	15.0 L/min	进样时间	25 s
辅助气流量	0.20 L/min	垂直观测高度	15 mm
载气流量	0.60 L/min	重复测量次数	3

1.2 标准物质和主要试剂

铝土矿标准物质：GBW07177~182（Al₂O₃ 含量范围：42.67~90.63%）。据文献^[1]报道，GBW07181 和 GBW07182 为高铝铝土矿，且含刚玉。

偏硼酸锂：LiBO₂·8H₂O（分析纯），在铂金皿中脱水，粉碎后备用（注意蓬松度适中）。

Cd 内标溶液：250 μg/mL。

空白溶液：称取 125~130mg LiBO₂ 于 25mL 比色管中，用 5%王水溶解，准确加入 1.00mL Cd 内标溶液，用 5%王水定容，摇匀备用。

标准溶液：用标准样品 GBW07105 与样品同时进行化学处理，以制备的标准样品溶液浓度作为校正曲线的高点。

硝酸、盐酸均为优级纯；高纯水经 Mili-Q 纯化系统纯化，电导率 18MΩ·cm。

1.3 样品处理方法

1.3.1 偏硼酸锂熔融

称取 125~130mg 无水 LiBO_2 于石墨坩埚中，称取 30mg（精确至 0.01mg）样品，混匀。石墨坩埚放入瓷坩埚中，置于已升温至 1000℃ 的马弗炉中熔融 15min 取出，于熔融状态立即倒入盛有约 15mL 5%（体积分数，下同）王水的 50mL 小烧杯中，熔融物骤冷炸裂为透明状的微粒。马上将烧杯放入超声波清洗器中，待熔盐完全溶解后，用 5%王水转移至预先盛有 1mL Cd 内标溶液的 25mL 比色管中，定容待测。

1.3.2 氢氧化钠+过氧化钠熔融

称取 0.25g（精确至 0.001g）试样置于预先放入 2g 氢氧化钠的 30mL 银坩埚中，再盖上一层过氧化钠（2g）与试样上，加盖银坩埚盖，于马弗炉中低温升至高温熔矿（700℃，20min），取出冷却，用水冲洗坩埚底部后放入 250mL 烧杯中，用 50~100mL 80℃的去离子水提取，加 15mL 盐酸酸化，洗出坩埚，加热至溶液澄清，冷却后移入 250mL 容量瓶中，定容备用。

1.3.3 过氧化氢光度法

移取 25.0mL 上述 1.3.2 碱熔系统分析溶液（相当于 25mg 试样），置于 100mL 容量瓶中，加水至约 40mL，加 4mL（1+1） H_3PO_4 和 10mL（1+1） H_2SO_4 ，摇匀，加 4mL（1+9） H_2O_2 ，用水稀释至刻度，摇匀。在分光光度计上，用 3cm 比色皿，以试剂空白作参比，于波长 400nm 处测量吸光度，可得到二氧化钛的量。

1.3.4 氟化物取代- EDTA 容量法

移取 25.0mL 上述 1.3.2 碱熔系统分析溶液（相当于 25mg 试样），置于 200mL 烧杯中，加入 15mL EDTA 溶液（0.05mol/L），边加边搅拌，以免局部浓度过大而析出。放入一小片刚果红试纸，用（1+1） NH_4OH 调至刚果红试纸变红色，加热煮沸 2~3min，取下，立即加入 pH 为 5.9 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液 10mL，冷却至室温，加入 2 电 0.5%二甲酚橙指示剂，用乙酸锌标准溶液滴定至橙红色为终点（不计读数）。立即加入 20% KF 溶液 5mL，搅匀，煮沸 3min 后取下，冷却至室温，用乙酸锌标准溶液滴定至橙红色为终点（记下读数），得到的是铝、钛含量。将二氧化钛的质量分数乘以 0.6381，从铝、钛含量中减去，即为三氧化二铝量。

2 结果与讨论

2.1 分析条件的选择

根据文献报道，考虑各待测元素分析谱线的灵敏度和共存元素干扰，选择确定最佳谱线波长，见表 2。 LiBO_2 可有效分解矿物中以氧化物形式存在的造岩元素，然而对于高铝及含少量刚玉的铝土矿样品， LiBO_2 熔融是否可以对其中的 Al_2O_3 完全分解并准确测定，目前尚无详细的报道。因此，本法首先以试剂空白溶液作为低点，以与样品同时进行化学处理

的标准物质 GBW07105 (Al_2O_3 含量: 13.83%) 作为高点, 以两点建立校准曲线。然后对 Al 含量较低的铝土矿标准物质 GBW07180、GBW07178 (Al_2O_3 含量分别为 42.97%, 54.94%) 进行测定。考虑仪器的线性范围以及方法测定的准确度, 测定 Al 含量更高的样品时, 以多个与样品同样预处理的铝土矿标准物质作为高点, 建立多点校准曲线。

2.2 方法检出限

根据 1.3.1 节中所述的偏硼酸锂熔融步骤, 制备 11 份全过程空白, 按表 1 中测量条件, 对 11 组不同的试剂空白溶液分别测定, 计算标准偏差 (S), 以 3 倍标准偏差所对应的浓度为方法检出限 (L_D)^[15], 结果见表 2。由于标准曲线采用的是各元素氧化物的百分含量, 因此, 表 2 所列方法检出限以各元素氧化物的百分含量 (%) 表示。

表 2 方法检出限

Table 2 Detection limit of elements

组分	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2
分析线	308.21	315.88	238.86	766.49	279.07	257.61	589.59	214.91	212.41	334.94
/nm	5	7	3	0	7	0	2	4	2	0
L_D / %	0.023	0.050	0.011	0.016	0.004	0.001	0.014	0.020	0.096	0.014

2.3 方法准确度和精密度

按照 1.3.1 节中所述的偏硼酸锂熔融方法, 分别独立分解 11 份铝土矿标样 GBW07177、GBW07178 和 3 份铝土矿标样 GBW07179~GBW07182, 测定其中 Al_2O_3 、CaO、 Fe_2O_3 、 K_2O 、MgO、MnO、 Na_2O 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TiO_2 的含量, 并分别计算 GBW07177、GBW07178 中各元素的相对标准偏差 (RSD) 和 GBW07177~GBW07182 中各元素的相对误差 (RE)。各元素氧化物的标准值、测定平均值、相对标准偏差及相对误差列于表 3。

从表 3 可以看出, 偏硼酸锂熔融, ICP-AES 法测定铝土矿中的主成分, 结果基本与标准值吻合。11 次测量结果的 RSD 和 RE 大部分小于 5%, 个别元素的标样值含量低或为参考值 (如 MnO、 Na_2O), 其精密度和准确度实验结果较差。

表 3 方法精密度和准确度

Table 3 Precision and accuracy tests of the method

标物编	项	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
GBW07177	ω 标	71.06±	0.38~	1.82±	0.20±	0.14±	0.019±	0.06	0.25±	7.80±0	3.08±
	$\bar{\omega}$ 测	71.15	0.42	1.82	0.21	0.13	0.02	0.05	0.25	7.79	3.09
	RSD	0.45	3.54	1.28	4.74	2.15	3.71	12.00	3.53	0.78	0.93
	RE/	0.12	4.55	-0.13	6.45	-6.95	-2.39	-11.97	-2.00	-0.15	0.28
GBW07178	ω 标	54.94±	2.22±	9.04±	0.30~	0.26±	0.034±	0.07	0.21±	15.24±	2.39~
	$\bar{\omega}$ 测	54.94	2.28	8.85	0.31	0.25	0.04	0.07	0.21	15.28	2.46
	RSD	0.33	1.54	0.93	2.37	3.04	1.28	10.23	3.96	0.88	0.47
	RE/	-0.01	2.58	-2.15	-0.05	-4.13	2.94	0.91	-2.25	0.27	0.15
GBW07179	ω 标	63.17±	0.14~	0.68±	0.96~	0.33±	0.002	0.10±	0.25±	16.62±	3.28±
	$\bar{\omega}$ 测	63.34	0.19	0.65	1.04	0.33	0.00	0.09	0.25	16.46	3.30
	RE/	0.27	12.06	-5.05	4.00	0.20	—	-10.67	-0.80	-0.98	0.53
GBW07180	ω 标	42.97±	0.12	0.41±	0.19±	0.31±	0.002	0.04	0.12~	39.02±	2.06±
	$\bar{\omega}$ 测	42.93	0.11	0.40	0.21	0.31	0.00	0.04	0.14	38.67	2.07
	RE/	-0.10	-4.44	-3.50	8.47	-0.65	—	5.00	-3.57	-0.93	0.27
GBW07181	ω 标	90.63±	0.14±	1.31±	0.05~	0.08	0.004	0.05	0.19±	3.20±0	3.74~
	$\bar{\omega}$ 测	90.54	0.14	1.26	0.06	0.07	0.00	0.04	0.18	3.16	3.81
	RE/	-0.10	-2.38	-3.51	8.17	-14.17	—	-18.67	-7.02	-1.23	0.33
GBW07182	ω 标	75.05~	0.16±	1.24±	0.17±	0.10±	0.003	0.06	0.16±	19.44±	3.22±
	$\bar{\omega}$ 测	75.15	0.15	1.22	0.18	0.10	0.00	0.05	0.15	19.24	3.22
	RE/	0.03	-4.58	-1.48	5.35	-3.33	—	-12.78	-4.17	-1.01	0.06

2.4 实际样品分析和结果对照

为了进一步验证偏硼酸锂熔融 ICP-AES 法测定铝土矿（包括含刚玉铝土矿）中主成分的方法准确度，选用铝土矿标准物质 GBW07177、GBW07179、GBW07181 和三个铝土矿未知样品 LTK-1~3，并将本法的测定结果与其他方法（分光光度法、滴定法）测定结果进行对比。从表 4 可以看出，本法测定结果与其他方法所测结果无显著性差异。

表 4 不同方法结果对比

Table 4 Comparison of the results of different analytical methods

GBW07177				LTK-1		
组分	其他方法 (%)	本法 (%)	推荐值 (%)	组分	其他方法 (%)	本法 (%)
Al ₂ O ₃	71.21	71.12	71.06	Al ₂ O ₃	71.78	71.87
TiO ₂	3.07	3.09	3.08	TiO ₂	2.66	2.61
GBW07179				LTK-2		
组分	其他方法 (%)	本法 (%)	推荐值 (%)	组分	其他方法 (%)	本法 (%)
Al ₂ O ₃	63.38	63.34	63.17	Al ₂ O ₃	66.81	66.91
TiO ₂	3.29	3.30	3.28	TiO ₂	2.49	2.42
GBW07181				LTK-3		
组分	其他方法 (%)	本法 (%)	推荐值 (%)	组分	其他方法 (%)	本法 (%)
Al ₂ O ₃	90.84	90.54	90.63	Al ₂ O ₃	52.88	52.78
TiO ₂	3.80	3.81	3.80	TiO ₂	4.49	4.45

注: 表中其他方法为, Al₂O₃为滴定法测定, TiO₂为分光光度法测定。

2.5 铝土矿样品前处理方法综合评价

测定铝土矿样品中主成分时, 常用的样品分解方法有四酸敞开酸溶法、以及氢氧化钠、氢氧化钠+过氧化钠、硼砂+无水碳酸钠、偏硼酸锂熔融法等。其中, 根据杨载明^[16]和王琰等^[1]报道, 采用四酸敞开酸溶法分解铝土矿样品时, 存在较多的不溶物, 样品分解不完全且还无法同时测定硅, 因此不宜被采用。

铝土矿标准物质 GBW07181 和 GBW07182, 经氢氧化钠熔融 (方法 1)^[1], 酸化提取后杯底有残渣, 而经氢氧化钠+过氧化钠熔融 (方法 2)^[1]提取后, 得到的样品溶液较清澈, 无不溶物残渣; 铝土矿标准物质 GBW07177 和 GBW07181, 经硼砂+无水碳酸钠 (方法 3)^[17]和偏硼酸锂熔融 (方法 4, 本文使用方法) 后, 均可得到澄清样品溶液。SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 TiO₂ 四种主成分的具体分析结果见表 5。

从分析的数据来看, 氢氧化钠+过氧化钠、硼砂+无水碳酸钠以及本文采用的偏硼酸锂熔融法均可达到理想的效果; 但氢氧化钠熔融法测定结果系统偏低, 这是由于 GBW07181 和 GBW07182 中含刚玉^[1], 氢氧化钠熔融不能完全分解造成的。此外, 方法 1、2 和 3 都会引入大量的盐类, 需进一步分离或高倍稀释, 影响了分析的准确度和低含量元素的测定限, 且无法同时测定 Na。本文采用偏硼酸锂熔融, 解决了上述问题, 样品分解完全, 处理过程

简单，并适用于高铝及含少量刚玉的铝土矿样品分析。

表 5 四种熔样方法铝土矿样品的分析结果对比

Table 5 Comparison of the analytical results of bauxite by four different sample pretreatment methods $\omega/\%$

标准物质 编号	熔样方 法	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		TiO ₂	
		测 值	定 值	测 值	定 值	测 值	定 值	测 值	定 值
GBW07177	方法 3	7.71		71.29		1.74		3.15	
	方法 4	7.79	7.80	71.15	71.06	1.82	1.82	3.09	3.08
GBW07181	方法 1	3.16		80.36		1.24		3.65	
	方法 2	3.21		90.51		1.32		3.77	
	方法 3	3.28	3.20	90.49	90.63	1.26	1.31	3.72	3.80
	方法 4	3.16		90.54		1.26		3.81	
GBW07182	方法 1	18.59		66.30		1.18		3.05	
	方法 2	19.26	19.44	75.32	75.13	1.32	1.24	3.33	3.22

注：方法 1、2 和 4 为 ICP-AES 的分析结果；方法 3 中 SiO₂ 为硅钼蓝光度法测定，Al₂O₃ 为 EDTA 络合滴定法测定，Fe₂O₃ 和 TiO₂ 为分光光度法测定。

3 结论

本文采用偏硼酸锂熔融，超声提取，ICP-AES 法测定铝土矿中 Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、MnO、Na₂O、P₂O₅、SiO₂ 和 TiO₂ 十种主成分的含量，解决了四酸溶样或单纯氢氧化钠熔融含刚玉的铝土矿分解不完全及过氧化钠熔融无法同时测定钠的问题，方法检出限低，精密度和准确度高。经铝土矿国家标准物质和大量实际样品验证，测定结果与常规化学分析方法（滴定法和分光光度法）一致，适用于高铝及含少量刚玉的铝土矿样品分析。

参考文献

- [1] 王琰, 孙洛新, 张帆, 等. 岩矿测试, 2013, 32(5): 719.
- [2] GB/T 3257.4-1999, 铝土矿国家标准分析方法, 1999.
- [3] 高志军, 陈静, 陈浩凤, 等. 冶金分析, 2015, 35(7): 73.
- [4] 朱忠平, 曾精华, 王长根, 等. 岩矿测试, 2014, 33(6): 822.
- [5] 张莉娟, 曾江萍. 轻金属, 2014, 7: 6.
- [6] YS/T575.23-2009, 中华人民共和国有色金属行业标准, 2009.

- [7] 潘钢, 肖静, 邹丽萍. 矿产综合利用, 2013, 4: 5.
- [8] 文加波, 李克庆, 向忠宝, 等. 冶金分析, 2011, 31(12):43.
- [9] 杨小丽, 李小丹, 邹棣华. 冶金分析, 2016, 36(7): 56.
- [10] 王龙山, 郝辉, 王光照, 等. 岩矿测试, 2008, 27(4): 287.
- [11] 钟坚海, 陈金凤, 张艳燕, 等. 分析试验室, 2016, 35(7): 826.
- [12] 马生凤, 温宏利, 巩爱华, 等. 岩矿测试, 2009, 28(6): 535.
- [13] 孙德忠, 何红蓼, 温宏利, 等. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(1): 195-199.
- [14] 龚迎莉, 王宇, 张宁, 等. 分析仪器, 2014, 4: 19.
- [15] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用, 北京:地质出版社, 2005.
- [16] 杨载明. 岩矿测试, 2011, 30(3): 315.
- [17] 王秋莲. 西部探矿工程, 2013, 9: 89.

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定银铜钒合金中钒的含量

孙梅

中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室（筹）

摘要： 本文建立了一种简便的利用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定银铜钒合金中钒含量的分析方法。实验过程中优化了仪器的工作条件，考察了共存离子的干扰情况，并且与国家标准方法进行了对比。此方法的检出限为 $0.0057 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，对于 $5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 V 标准溶液测定的相对标准偏差为 0.70 % (n=11)，样品的加标回收率为 94.90 %。实验过程中分别用所建立的新方法和中华人民共和国国家标准方法 GB/T 15072.19- 2008 同时测定了银铜钒合金样品中的钒含量，发现所建立的实验方法更加简便、快速、成本更低。

关键词： 钒，银铜钒合金，电感耦合等离子体原子发射光谱法

引言

Ag 在所有金属中导电性能最好，加工性能极好，又有高的抗氧化能力，是最重要、最经济的贵金属电接触材料，广泛应用于中等负荷或大负荷的电器中。但是 Ag 的硬度不高，熔点低，不耐磨，在含硫和硫化物介质中，表面会形成硫化银薄膜。在直流电流的作用下，由于 Ag 的硬度低，易挥发，会形成电侵蚀尖刺。在负荷大的条件下，银接触元件易形成电弧，使其熔焊粘结。以上原因严重影响了银接触材料的电性能和使用寿命。为此，可通过加入其它金属元素来提高银基接触材料的性能，如加入 Cu 能提高其力学性能；加入 V 能明显提高合金的强度、硬度和抗烧损性，并有稳定的接触电阻等性能，在氨气、湿热大气中合金表面仍保持光洁^[1]。故合金中的 V 含量对于银铜钒合金的性能有着很大的影响，准确检测银铜钒合金中的钒含量具有十分重要的意义。

本实验建立了一种可以取代国家标准方法^[2]进行银铜钒合金中钒含量的测定方法，该方法具有简便、快速和节约试剂等优点，取得了满意的试验结果。

1. 实验方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

仪器为美国 PerkinElmer Optima 7300DV 全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪，测试波长范围 167~782nm，双向观测技术，在等离子体气、辅助气和雾化气气路上采用质量流量计，采用 40.68MHz 自激式射频发生器，高性能二维交叉色散中阶梯光栅分光系统，双专利设计的 SCD 固态检测器，正交雾化器。美国 Milli-Q 纯水器。仪器测定钒时所采用的工作参数列于表 1。

表 1 仪器工作参数

波长 (nm)	发射功率 (W)	雾化气流速 (L·min ⁻¹)	等离子体气流速 (L·min ⁻¹)	辅助气流速 (L·min ⁻¹)	样品提升速度 (mL·min ⁻¹)
290.880	1300	0.8	15	0.2	1.5

1.1.2 试剂

GBW(E)080216 钒单元素标准溶液 ($\rho=100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，中国计量科学研究院，北京)，实验中使用的标准工作溶液是通过用 4%(v/v)盐酸逐渐稀释而获得的；HNO₃、HCl (MOS 级试剂，天津市风船化学试剂科技有限公司)；GBW02204 铝合金成分分析标准物质 (100 g，中国计量科学研究院，北京)。所用水为经过 Milli-Q 纯水器 (Millipore 公司，美国) 纯化后获得的电阻率为 18.2 M Ω ·cm 的超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 建立的银铜钒合金样品前处理方法

准确称取 0.1000 g 左右的银铜钒合金样品到玻璃烧杯中，分别加入 5 mL 的 MOS 级浓硝酸，加盖置于电热板上低温加热消解，待样品溶液变清亮后，升温将过剩的 HNO₃ 蒸至小体积，取下、冷却至室温，定容到 25 mL 容量瓶中，待测。并同时作样品空白实验。

1.2.2 国家标准中的样品前处理方法

根据 GB/T 15072.19-2008 标准方法^[2]，样品的前处理过程如下：将试料置于 150 mL 烧杯中，加入 2 mL 硝酸，盖上表面皿。低温加热至试料完全溶解。再加入 20 mL 水稀释，加入 2 mL 盐酸，搅拌，煮沸 20 min 至氯化银完全沉淀凝结。用中速滤纸过滤氯化银沉淀，用 10 %

(v/v) 盐酸冲洗表面皿、杯壁、沉淀和滤纸四次，滤液用 100 mL 容量瓶接取，以 10 % (v/v) 盐酸稀释至刻度，混匀。

2. 结果与讨论

2.1 仪器工作参数选择

2.1.1 炬管位置的选择

PerkinElmer Optima 7300DV 全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪采用独特的双观测结构（轴向、侧向），其中轴向观测的检出限要比径向观测的低。由于样品中钒含量较低，所以本文选择炬管轴向观测方式进行测量。

2.1.2 分析谱线的选择

实验中对 V 的几条分析谱线，即 290.880 nm，310.230 nm，309.310 nm，292.402 nm，311.071 nm 和 270.093 nm 均进行了研究，实验中配制了浓度分别为 0, 2, 5, 10 和 20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 V 标准工作溶液，分别在相同的实验条件下，在各个测定波长下绘制工作曲线，结果见表 2。实验发现：几条谱线的线性都很好，灵敏度都能满足要求，故本文选择仪器推荐的测定波长 290.880 nm 作为钒的测定波长。

表 2 仪器测试钒的波长选择

波长	标准 1 0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	标准 2 2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	标准 3 5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	标准 4 10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	标准 5 20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	线性 r
290.880 nm	837.4	21171.7	52186.8	104137.7	199309.0	0.999721
310.230 nm	51110.4	73972.4	183638.5	367175.1	694285.6	0.999540
309.310 nm	-20848.7	90724.7	223817.5	447708.9	843122.3	0.999473
292.402 nm	27.7	26907.0	66596.4	132740.9	254643.1	0.999748
311.071 nm	-977.8	49866.2	122735.9	243778.2	465847.0	0.999694
270.093 nm	27.4	6381.6	15772.9	31373.3	60369.3	0.999782

2.1.3 发射功率的选择

用 10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 V 标准溶液和空白溶液，在波长 290.880 nm 处测定发射功率从 900 W 逐渐升至 1400 W 时谱线强度的变化，试验结果见表 3。从表 3 可见：随着发射功率的增加，谱线强度也增加。谱线强度较高，测定的灵敏度也较高，考虑到仪器硬件的自身物理性能，功率过高，易造成仪器性能的不稳定。故本实验方法选取的发射功率为 1300 W，既能保证信号的稳定性，信噪比为 103.4:1，也具有较高的测试灵敏度。

表 3 发射功率的选择

功率	900 W	1000 W	1100 W	1200 W	1300 W	1400 W
空白溶液	687.9	755.6	837.3	884.9	923.1	931.1
V 标准溶液	62480.3	72304.1	82300.8	89338.1	95470.2	98779.5

2.1.4 提升速度的选择

变化提升速度观察谱线强度的变化（以 $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 V 标准溶液为测试溶液）。实验发现：随着样品提升速度的提高，谱线强度增加，在 $0.5\sim 1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 之间变化时增加显著，在 $1.5\sim 2.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 之间的增幅趋缓，由于提升速度快消耗的样品量大，所以本文选取提升速度为 $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.2 背景干扰的扣除

本文利用仪器所带软件，在显示屏上显示 V 元素分析谱线的轮廓，用两点法选择最佳的背景扣除点，存入计算机中，当进行测定时，仪器会自动进行背景扣除。

2.3 共存离子的干扰

为了研究共存离子对钒测试准确度可能产生的影响，对一个银铜钒合金样品进行了定性和定量分析。发现样品中的主要存在元素是：Ag 和 Cu，还含有微量的 K 和 Al。实验中根据样品中的元素相对含量，加入 1000 倍于钒含量的 Ag 和 100 倍于钒含量的 Cu，测定其回收率为 99.7 %~105.0 %，所以样品中的共存元素对钒的测试不造成干扰。

2.4 方法检出限和精密度

检出限定义为空白溶液测定标准偏差的 3 倍所对应的浓度。在优化过的实验条件下，对标准空白溶液测定 11 次后求得方法的检出限。用 $5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 钒标准溶液连续测定 11 次计算相对标准偏差，求得精密度，其结果列于表 4。

表 4 方法检出限和精密度 (n=11)

样品溶液	平均值 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	标准偏差 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相对标准偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
空白溶液	-0.161	0.0019	/	0.0057
$5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ V 标准溶液	4.90	0.035	0.70	/

2.5 样品测试和加标回收试验

为了检验方法的准确度，采用了与银铜钒合金含钒量相近的 GBW02204 铝合金标样进行了测定，结果见表 5。

表 5 样品和标样检测结果

样品名称	测定值	参考值
	(%)	(%)
GBW02204	0.17	0.18±0.01

实验中采用两种不同的分析方法（即：国家标准参考方法和建立的分析新方法），分析了 4 份不同的银铜钒合金样品中的钒含量，测试结果见表 6。

表 6 样品检测结果

样品编号	依据国家标准方法的测试结果	依据建立的新方法的测试结果
	(%)	(%)
1	0.11	0.12
2	0.12	0.12
3	0.30	0.32
4	0.12	0.13

试验中对其中一个样品进行了加标回收试验，在样品中加入 1 mL 的钒标准溶液（ $\rho=100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ），然后按照同样的样品前处理方法进行样品消解，所获得的试验结果见表 7。

表 7 样品加标回收试验结果

样品名称	样品浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	回收率 %
样品	5.02	-
加标样品	8.56	94.90

从以上分析结果可以看出：所建立的新分析方法与采用国家标准方法进行银铜钒合金样品中钒含量的测试，所获得的实验结果没有明显区别。而本实验建立的新的分析方法更加简便、快速和节约试剂成本，是银铜钒合金样品中钒含量测试的理想分析方法。

参考文献:

[1] 陈永泰, 谢明, 杨有才, 等。粉末冶金银铜钒合金的组织与性能研究。《电工材料》, 2010,1:20-22, 29。

[2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会发布。

GB/T 15072.19-2008 贵金属合金化学分析方法 银合金中钒和镁量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

等离子体发射光谱仪 在模拟生活饮用水中铝考核样制备的应用

史乃捷 李海峰

中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所

摘要：利用国家二级铝单元素溶液标准物质、氧化镁、氧化钠、氧化钾及碳酸钙基准试剂以及高纯盐酸和三次纯化水，制备三个铝考核样，浓度分别为 0.197mg/L，0.382mg/L，0.558mg/L，随机抽取 10 瓶，每瓶取样两次，采用等离子体发射光谱法进行分析。方差分析表明，样品均匀， $F=1.25$ ， $F < F_{0.05}(9,10)$ 。通过 t 检验，样品稳定性良好。相对扩展不确定度分别为 $U=3.2\%$ ， $U=2.0\%$ ， $U=2.0\%$ ， $k=2$ 。

关键词：无机；溯源；计量

前言

铝是地球中金属含量最丰富的元素，随着社会的发展和进步，铝的开发和应用得到广泛普及，使地球中的不活泼铝元素进入到人们食物链中，从而进入到人体中。现在医学研究表明，铝会在人体内不断累积，能引起神经系统病变，干扰人的思维和记忆功能，对人体造成严重危害。铝元素的生理毒性问题已经成为研究和关注的热点之一，我国在近年来也推出对食品和饮用水等铝含量的限量相关国家标准。铝元素也是检测实验室常见的测量元素，如何保障测量的准确可靠是一个重要的研究方向。能力验证和测量审核是实验室质量保证的基本元素之一，是判断和监控实验室能力的有效手段。通过模拟考核样，有助于发现测试过程中的问题，提升检测实验室测试能力。

1. 仪器和试剂

1.1 仪器

等离子体发射光谱仪，Optima 8300 型，美国 PerkinElmer 公司；

1.2 试剂

国家二级铝单元素标准物质，中国计量科学研究院研制。

氧化镁、氯化钠、氯化钾及碳酸钙基准试剂。

高纯盐酸

三次纯化水

2、测定方法

2.1 测定方法

通过方法优化，优化后的条件如下：功率：1300W；冷却气：13.00L/min；观测窗：轴向；辅助气：1.00L/min；载气压力 0.88 bar；样品泵流速：2.00mL/min；积分时间：2s；测定波长：396.153nm。

2.2 样品测定

按照仪器软件要求输入工作曲线的浓度，测量各工作曲线溶液，仪器自动按照设定的条件在谱线峰值处积分、背景扣除点读取强度，计算出分析谱线的净强度，以该强度对浓度按照线性最小回归作出工作曲线，并计算相关系数。每个浓度标准溶液测量三次，计算平均值。

样品测量：每个样品重复测量三次，仪器自动按照净强度，由工作曲线计算出浓度。

3.样品制备

铝考核样以浓度 100 μ g/mL 国家二级铝单元素标准物质与氧化镁、氯化钠、氯化钾及碳酸钙基准试剂、高纯盐酸和三次纯化水（反渗透、离子交换、石英器蒸馏）为原料，在室温为 20 $^{\circ}$ C $\pm$ 2 $^{\circ}$ C 下，采用重量-容量法准确配制，并配置成具有模拟自然水基体的考核样品，并分装于 120mL 洁净塑料瓶中，每瓶 60mL 样品。

表 1. 铝考核样配置值表

样品名	A 样	B 样	C 样	基体
铝的配置值 mg/L	0.197	0.382	0.558	1%HCl; 模拟水基体

注：1.模拟水基体为：K⁺：2.2mg/L、Na⁺：23mg/L、Ca²⁺：39mg/L、Mg²⁺：11mg/L。

2.铝的参考值与配置值浓度相一致。

4. 配制值核查

采用等离子体发射光谱法对铝考核样品的配制值进行核查，测量结果列于下表 2。

表 2. 铝考核样配制值核查 mg/L

序号	A 样		B 样		C 样	
	1	2	1	2	1	2
1	0.198	0.196	0.385	0.383	0.568	0.556
2	0.200	0.198	0.385	0.383	0.556	0.562
3	0.193	0.195	0.389	0.381	0.57	0.564
平均值	0.197		0.384		0.563	
相对标准偏差	1.3%		0.8%		1.1%	
与配制值偏差	-0.2%		0.6%		0.9%	
结论	偏差小于 3%		偏差小于 3%		测偏差小于 3%	

5、均匀性检验及均匀性不确定度

均匀性是考核样重要特性之一，是指特征量在空间的均匀程度。也就是每一个最小包装中的特征值含量是否相同。依据JJF1343-2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》，随机抽样分装后的样品10瓶，每瓶2次平行测定，采用等离子体发射光谱法对铝考核样中铝含量进行均匀性检验。采用单因素方差分析法进行检验，F检验结果表明样品均匀性良好。

5.1 不均匀性的标准不确定度 u_{bb}

根据 JJF 1343—2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理计量技术规范，不均匀性的标准不确定度在评定 u_{bb} 时一般需要考虑两个方面的因素：第一是标准物质的均匀程度，用瓶间的标准偏差估计量 s_{bb} 衡量，它反映抽检样品瓶间的不均匀程度；第二是检测方法的重复性水平即检测方法的重复性标准偏差 s_r 对瓶间标准偏差的贡献，用估计量 u'_{bb} 衡量。如果 u'_{bb} 小于 s_{bb} ，说明检测方法的重复性水平很好，而且能够灵敏反映瓶间很小的差别即不均匀性。这种情况下，用瓶间的标准偏差估计量 s_{bb} 来评估样品的不均匀程度对总不确定度的贡献。如果 u'_{bb} 大于 s_{bb} ，说明检测方法的重复性水平不够好，造成瓶内方差大于瓶间方差；这种情况下，用估计量 u'_{bb} 来评估样品的不均匀程度对总不确定度的贡献。综合上述两种情况，为尽可能对标准物质不均匀性引起的不确定度做出保险的估计，可利用均匀性检验数据计算 u'_{bb} 和 s_{bb} 两个统计量，取其较大者作为对不均匀性引起的不确定度的估计。具体的计算方法和公式如下：

$$\text{瓶间标准偏差: } s_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{\text{间}} - MS_{\text{内}}}{n}} ; \quad \dots\dots\dots (1)$$

检测方法的重复性标准偏差： $s_r = \sqrt{MS_{\text{内}}}$ ； (2)

检测方法的重复性标准偏差对瓶间标准偏差的贡献估计量：

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{\text{内}}}{n}} \sqrt{2/v_{\text{内}}} \quad \text{..... (3)}$$

计算结果列于表 3-表 5。

5.2 铝的考核样

表 3. 铝 A 样均匀性检验 mg/L

序号	测定值		平均值
	1	2	
A-1	0.199	0.193	0.196
A-2	0.196	0.193	0.195
A-3	0.193	0.194	0.194
A-4	0.198	0.196	0.197
A-5	0.200	0.198	0.199
A-6	0.193	0.195	0.194
A-7	0.196	0.197	0.196
A-8	0.191	0.197	0.194
A-9	0.191	0.194	0.193
A-10	0.191	0.196	0.194
总平均值	0.195		
RSD	1.4%		
Q ₁	0.00007		
Q ₂	0.00006		
v ₁	9		
v ₂	10		
F	1.25		
F _{0.05(v₁v₂)}	3.02		
S _{bb}	0.46%		
S _r	0.62%		

U_{bb}	0.62%
结论	$\because F < F_{0.05}(9,10) \therefore$ 样品均匀性良好 其不均匀性引入的相对标准不确定度为 0.62%

表 4. 铝考核样 B 样均匀性检验 mg/L

序号	测定值		平均值
	1	2	
B-1	0.390	0.386	0.388
B-2	0.382	0.386	0.384
B-3	0.386	0.390	0.388
B-4	0.388	0.385	0.387
B-5	0.392	0.391	0.391
B-6	0.385	0.382	0.383
B-7	0.384	0.382	0.383
B-8	0.388	0.380	0.384
B-9	0.381	0.391	0.386
B-10	0.379	0.385	0.382
总平均值	0.386		
RSD	1.01%		
Q_1	0.00015		
Q_2	0.00014		
v_1	9		
v_2	10		
F	1.26		
$F_{0.05}(v_1, v_2)$	3.02		
S_{bb}	0.34%		
S_r	0.45%		
U_{bb}	0.45%		
结论	$\because F < F_{0.05}(9,10) \therefore$ 样品均匀性良好		

其不均匀性引入的相对标准不确定度为 **0.45%**

表 5. 铝考核样 C 样均匀性检验 mg/L

序号	测定值		平均值
	1	2	
C-1	0.573	0.570	0.571
C-2	0.570	0.555	0.562
C-3	0.568	0.567	0.568
C-4	0.563	0.551	0.557
C-5	0.551	0.557	0.554
C-6	0.565	0.569	0.567
C-7	0.567	0.572	0.569
C-8	0.568	0.554	0.561
C-9	0.567	0.567	0.567
C-10	0.562	0.568	0.565
总平均值	0.564		
RSD	1.22%		
Q ₁	0.00056		
Q ₂	0.00034		
v ₁	9		
v ₂	10		
F	1.79		
F _{0.05(v₁v₂)}	3.02		
S _{bb}	0.65%		
S _r	0.49%		
u _{bb}	0.65%		
结论	∵ F < F_{0.05(9,10)} ∴ 样品均匀性良好 其不均匀性引入的相对标准不确定度为 0.65%		

6.稳定性

6.1 模拟运输短期稳定性考察

模拟运输过程中的环境温度和运输时间，设计 40℃时 48h 短期稳定性检验实验方案，考察考核样中组分量值稳定性。实验恒温设备采用日本 YAMATO 公司产鼓风干燥箱：DKN302 型。每个检测点取各水平样品 3 瓶，每瓶 2 次平行测定。检验方法、检测人员、仪器、实验室条件与均匀性检验相同。采用平均值一致性检验-t 值检验法评定样品的稳定性。

$$\text{计算公式: } t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_1} (X_{1j} - \bar{X}_1)^2 + \sum_{j=1}^{n_2} (X_{2j} - \bar{X}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} \quad \text{..... (4)}$$

若由公式算出的 $|t|$ 值小于 $t_{0.05}(n_1+n_2-2)$ ，则认为 $\bar{X}_1$ 与 $\bar{X}_2$ 是一致的，可判定量值无显著性差异。

已知 $n_1 = n_2 = 3$ 自由度 $n_1 + n_2 - 2 = 4$ 查 t 检验临界值表 $t_{0.05}(4) = 2.78$ ，若

$|t| < t_{0.05}(4)$ ，则判定两次测量结果平均值一致。

表 6. 铝考核样短期稳定性检测结果 mg/L

样号 测量值 抽样编号	A		B		C	
	冷藏	40℃48h	冷藏	40℃48h	冷藏	40℃48h
1	1.108	1.108	1.763	1.761	2.353	2.366
2	1.105	1.109	1.771	1.769	2.365	2.376
3	1.108	1.111	1.761	1.769	2.360	2.367
平均值	1.107	1.109	1.765	1.766	2.359	2.370
标准偏差	0.0018	0.0015	0.0052	0.0048	0.0059	0.0054
相对标准偏差	0.16%	0.14%	0.30%	0.27%	0.25%	0.23%
t_i	/	1.84	/	0.38	/	0.3
$t_{0.05}(4)$	2.78					
结论	$\because t_i < t_{0.05}(4) \therefore$ 判定量值无显著性差异					

6.2 稳定性检验

依据 JJF1343-2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》进行稳定性考察，其特征量值在一定时间内保持不变的能力。本考核样在 90 天时间内，进行了四次稳定性监测，

每次对三种考核样中特征量值的含量进行测定，每种考核样三种浓度分别随机抽取三瓶，每瓶进行两次独立测量，共六次取平均值，对不同时间的测定平均值进行 t 分布检验，即 i 次检验的 t_i 值若小于临界值 $t_{0.05}(i-2)$ ，则表明检验该标准物质的特征量值无显著性变化。即 t_i 值按下式计算：

$$t_i = \frac{|b|}{s(b)} \dots\dots\dots (5)$$

其中：

$$\text{线性回归斜率: } b = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{线性回归截距: } b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} \dots\dots\dots (7)$$

线性回归各点的标准偏差：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2}} \dots\dots\dots (8)$$

斜率 b 的不确定度：

$$s(b_i) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \dots\dots\dots (9)$$

测定结果列于下表 7-表 9。

6.3 稳定性的不确定度 u_{ls}

u_{ls} 的评定时假设标准物质特性值在保存过程中的不稳定性是渐变的，特性量值的变化与标准物质保存时间存在一次线性回归关系。如以 X 表示稳定性监测的时间（天）， Y 表示每次稳定性监测的检验结果，则存在 $Y = bX + b_0$ ，其中斜率 b 和截距 b_0 可由（10）和（11）公式计算得到。

长期稳定性引起的不确定度：

$$u_{ls} = s(b) \cdot t \dots\dots\dots (10)$$

上述公式中： $s(b)$ 为斜率 b 的不确定度， t 为稳定性检验的时间间隔（天）。

u_{ls} 计算结果列于下表 7-表 9。

铝考核样

表 7. 铝考核 A 样中铝含量的稳定性检验结果 mg/L

测定值 \ 天数	0	15	30	90
1	0.198	0.198	0.197	0.196
2	0.200	0.201	0.191	0.193
3	0.193	0.196	0.199	0.191
4	0.196	0.195	0.192	0.202
5	0.198	0.198	0.193	0.195
6	0.195	0.201	0.195	0.198
平均值	0.197	0.198	0.195	0.196
相对标准偏差	1.16%	1.14%	1.45%	1.80%
稳定性检验	斜率 $b_1=0.0000143$; 截距 $b_0=0.197$; $s=0.00175$			
线性拟合	斜率的标准偏差 $s(b_1)=0.0000256$			
趋势分析	$t(0.95, 2)$ 分布临界值=4.30; $t*s(b_1)=0.000110$ $ b_1 < t(0.95, 2) * s(b_1): 0.0000256 < 0.000110$			
结论	$\because b_1 < t(0.95, 2) * s(b_1)$, $\therefore$ 稳定性无显著性变化			
u_{srel}	不确定度 $u=s(b_1)*\text{时间间隔}=0.0000256*90=0.00230$ $u_{srel}=1.2\%$			

表 8. 铝考核 B 样中铝含量的稳定性检验结果 mg/L

测定值 \ 天数	0	15	30	90
1	0.385	0.381	0.391	0.389
2	0.385	0.389	0.380	0.391
3	0.389	0.383	0.384	0.392
4	0.383	0.381	0.381	0.394
5	0.383	0.394	0.383	0.387

6	0.381	0.392	0.380	0.388
平均值	0.384	0.387	0.383	0.390
相对标准偏差	0.7%	1.5%	1.1%	0.7%
稳定性检验 线性拟合 趋势分析	斜率 $b_1=0.0000618$; 截距 $b_0=0.384$; $s=0.00232$ 斜率的标准偏差 $s(b_1)=0.0000339$ $t(0.95, 2)$ 分布临界值=4.30; $t*s(b_1)=0.000146$ $ b_1 < t(0.95, 2) * s(b_1): 0.0000618 < 0.000146$			
结论	$\because b_1 < t(0.95, 2) * s(b_1)$, $\therefore$ 稳定性无显著性变化			
u_{srel}	不确定度 $u=s(b_1)*\text{时间间隔}=0.0000339*90=0.00305$ $u_{srel}=0.79\%$			

表 9. 铝考核 C 样中铝含量的稳定性检验结果 mg/L

天数 测定值	0	15	30	90
1	0.568	0.579	0.555	0.568
2	0.556	0.563	0.567	0.561
3	0.570	0.565	0.570	0.564
4	0.556	0.569	0.552	0.570
5	0.562	0.565	0.565	0.563
6	0.564	0.560	0.566	0.564
平均值	0.563	0.567	0.562	0.565
相对标准偏差	1.0%	1.1%	1.3%	0.6%
稳定性检验 线性拟合 趋势分析	斜率 $b_1=0.0000115$; 截距 $b_0=-0.564$; $s=0.00247$ 斜率的标准偏差 $s(b_1)=0.0000361$ $t(0.95, 2)$ 分布临界值=4.30; $t*s(b_1)=0.000155$ $ b_1 < t(0.95, 2) * s(b_1): 0.0000115 < 0.000155$			
结论	$\because b_1 < t(0.95, 32) * s(b_1)$, $\therefore$ 稳定性无显著性变化			
u_{srel}	不确定度 $u=s(b_1)*\text{时间间隔}=0.0000361*90=0.0033$			

$$u_{\text{srel}}=0.58\%$$

7. 考核样的不确定度评定

考核样的合成标准不确定度由配制值的不确定度、均匀性的不确定度和稳定性的不确定度等分量组成。

$$u_c = \sqrt{u^2 + u_{\text{bbrel}}^2 + u_{\text{ltrel}}^2}$$

7.1 考核样配制的标准不确定度 u

配制考核溶液的配制值数学模型：

$$C = \frac{m}{M} \times A \times d$$

式中：C-----考核样中的浓度，mg/L；

m-----配制考核样时称量高纯试剂的质量，g；

M-----考核样的最后定容溶液质量，kg；

A-----高纯试剂的纯度，%；

d-----考核样的密度，kg/L。

其分不确定度列为下表：

表 10. 考核样配制的分不确定度列表

参数	单位	参数描述	相对标准不确定度(%)
m	g	称取试剂或浓标质量	0.2%
A	%或 mg/L	试剂的纯度或浓标浓度	0.5%
M	kg	定容的质量	0.2%
d	kg/L	考核样密度	0.1%
u_c	%	合成不确定度	0.6%
U	%	扩展不确定度 ($k=2$)	1.2%

7.2 均匀性的不确定度 u_{bbrel} 和稳定性的不确定度 u_{ltrel}

由上面表 3~表 5 可知考核样均匀性的不确定度和和表 7~表 9 可知考核样稳定性的不确定度，并列如下表 11。

表 11. 考核样均匀性的不确定度结果

名 称	均匀性	稳定性
A	0.62%	1.2%
B	0.45%	0.79%
C	0.65%	0.58%

7.3 考核样的合成不确定度和扩展不确定度

$$\text{合成不确定度: } u_c = \sqrt{u^2 + u_{bbrel}^2 + u_{ltsrel}^2}$$

$$\text{扩展不确定度: } U = k u_c \quad k=2$$

表 12. 考核样的扩展不确定度结果

名 称	铝	扩展不确定度
A	3.0%	$k=2$
B	2.2%	$k=2$
C	2.2%	$k=2$

8 结论:

8.1 通过利用等离子体发射光谱仪对铝考核样进行测量，其测定结果与考核样标准值在不确定度范围内相吻合。铝考核样均匀性检验结果表明，考核样均匀。铝考核样稳定性检验结果表明，在 90 天内，考核样稳定性无明显变化。三种铝考核样的不确定度分别为 $U=3.0\%$ ， $U=2.2\%$ ， $U=2.2\%$ ， $k=2$ 。

8.2 2016 年由国家认证认可监督管理委员会 组织“CNCA-16-A09 生活饮用水中铝、溶解性固体、二氯乙酸和林丹测定”能力验证项目，我们与中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所共同承担实施完成该项目，铝项目全国有 300 多家检测机构参加，能很好反映出我国检测铝的测量能力。这次组织成功与考核样的制备有息息相关作用。

电感耦合等离子体发射光谱技术应用现状

游晓莹, 陈少微, 潘小平, 莫辉

中国科学院华南植物园

摘要: 原子发射光谱 (AES) 是利用物质在热激发或电激发下, 每种元素的原子或离子发射特征光谱来判断物质的组成, 而进行元素的定性与定量分析。电感耦合等离子体发射光谱是基于此原理发展起来的。本文主要通过论述近年来电感耦合等离子体发射光谱技术的发展现状及其在多个不同领域中的应用动态, 旨在给此技术的应用提供一定的参考及帮助。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES); 应用现状

电感耦合等离子体 (Inductive Coupled Plasma) 分析技术是分析化学中一个重要组成部分, 电感耦合等离子体发射光谱仪是现代分析化学领域中不可或缺的检测仪器^[1]。电感耦合等离子体原子发射光谱 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES) 是 20 世纪 60 年代早期提出, 70 年代迅速发展起来的一种新型分析技术^[2]。随着科技的不断进步, 人们对原子发射光谱有了更深入的研究, 发现等离子发射光谱技术不仅采用原子谱线, 而越来越多的采用离子谱线, 因此, 近年来人们称电感耦合等离子体发射光谱仪为 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, 即 ICP-OES, 更为科学准确。

在原子 (或离子) 处于激发态时, 可以发射出特征波长的光。电感耦合等离子体发射光谱仪就是利用这种原理研制的: 利用射频发生器把能量耦合给等离子体火焰, 并且将样品导入到等离子体火焰中, 样品中的元素被激发发光, 再通过分光系统把光线按波长精确分开, 用检测器检测每一个波长的光, 就可以知道样品吸收的波长以及吸收的强度, 从而算出样品中每种元素的含量。由于 ICP-OES 既具有原子发射光谱的多元素同时测定、很宽线性范围、检出限低、精密度和准确度较高的优点^[3], 又具有吸收光谱溶液进样的灵活性和稳定性的特点^[4], 是实验室元素分析的理想方法, 不仅是环境分析、冶金及地质等部门

不可缺少的分析手段，而且在有机物、生化样品的分析，以及当前备受关注的食品安全监控等方面，日益展现其优势^[5]。

1. ICP-OES 的发展现状

90 年代以前各种 ICP 光谱仪，由于受到检测器件的限制，大都只能用光电倍增管来接收光谱能量，所以不能很好兼顾分析速度和分析范围。90 年代后，随着电子技术和电脑技术飞速发展，PerkinElmer 公司竞相将固态检测器（SSD）和电荷耦合阵列检测器（CCD）引入了 ICP 光谱仪^[6]。20 世纪末，大多数 ICP 还是以高刻线衍射光栅色散系统的单道扫描型或多道型为主，进入 21 世纪以来，ICP 光谱仪进入了全谱时代，中阶梯光栅-棱镜双色散分光系统和面阵式固体检测器相结合，克服了初期产品存在的弱点，分析性能明显提高，分析波长范围扩展，检出限极大的改善。在高分辨率、高灵敏度、数据实时处理、操作简便等方面也得到很好的发展^[5]。新推出的仪器一般采用 CCD 固体检测器，自激式固态发生器，高性能二维(交叉)色散中阶梯光栅，炬管垂直放置双向观测，高通量自动进样，动态波长校正，光室无需恒温，即开即用等新的设计理念，性价比不断提高，应用领域不断扩大。

2. ICP-OES 的应用

2.1 ICP-OES 在环境分析中的应用

随着工业发展和人类活动的增加，环境污染越来越成为一个不可忽视的问题，归结起来主要分为大气污染，土壤污染和水体污染。重金属具有毒性大，在环境中不易代谢，易被生物富集，对人和生物的生存造成严重威胁；而一些无毒金属含量过高也会造成危险，通过呼吸，饮食，皮肤接触等途径进入人体，在体内富集，造成慢性中毒。所以研究环境中金属元素含量分析，对于污染防治及人类健康是非常有意义的^[7]。

本人所在单位是中国科学院华南植物园，使用的是 PerkinElmer 公司的 Optima 2000DV 型 ICP-OES，本单位生态系统生态学研究组的李义勇博士等研究了大气 CO₂ 浓度升高和氮沉降对亚热带主要乡土树种叶片元素含量的影响，测量元素包括钾、钠、钙、镁、铜、锌、锰、铝、铅、磷。结果表明，大气 CO₂ 浓度升高对 5 种乡土树种叶片元素含量有较大影响，除其中一种叶片钙元素外，其他树种叶片元素含量显著升高，氮沉降处理下，5 个树种叶片钾和钙显著降低，大气 CO₂ 浓度升高与 N 沉降处理对 5 种乡土树种植物叶片元素含量影响的交互作用不是很明显^[8]。还有黄文娟博士等研究亚热带树苗的矿物元素对高二氧化碳和氮添加的反应，使用 ICP-OES 测量亚热带 5 种树苗的根部及叶片，经硝酸消解后，钾、钙、镁、铝、铜、锰的含量，比较它们在 2005~2009 年间，通过提高二氧化碳的量及氮添加后含量的变化，结果显示，根部比叶片的元素含量变化受高二氧化碳及氮添加更为

明显；升高二氧化碳不会导致植物矿物元素的持续下降，在一些树苗中反而增加了钾、铝、铜和锰的浓度；氮的增加导致了五种树的钾含量减少而对铜含量没有影响。此研究在高二氧化碳和氮添加的情况下，对亚热带森林生物地球化学循环和物种构成有着重要的影响，在未来，氮沉积的情况下有效性钾元素很可能成为一种限制性营养素^[9]。生态系统管理研究组的鲁显楷研究员等在热带生态系统氮沉积导致土壤酸化的研究中，测量土壤经过6年的氮添加后，土壤的酸化状态和元素浸出情况，即测量土壤及其渗透水中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 的含量。ICP-OES测量结果显示，氮的增加令土壤显著酸化，并没有改变可交换的 Al^{3+} 的量（ Al^{3+} 浓度增加会产生毒性），而是增加了阳离子交换容量(CEC)，基础阳离子钙和镁则越来越短缺，导致植物养分不平衡而影响其生长^[10]。

成丰等使用 PerkinElmer 公司的 Optima 8000DV 型 ICP-OES，建立了测定地下水和海水中钾-40 的相应分析方法，此前未见相关的国家标准，并与原子吸收光谱法和高纯锗 γ 谱仪法进行 t 检验法比较，三者测定结果无显著性差异，能满足地下水测定要求^[11]。韦业使用 PerkinElmer 公司的 Optima 8000DV 型 ICP-OES 测定海水中的 21 种元素，目前分析海水重金属元素的国家标准方法，一般为有机溶剂萃取后用原子吸收分光光度法进行测定，操作繁琐效率低下，PerkinElmer 公司的 ICP-OES 耐高盐，可以同时测定多种元素，结果显示方法检出限 0.003~0.009mg/L，满足实验要求^[12]。张鹤鹑等使用 ICP-OES 测定酒鬼酒生态工业园区土壤中的重金属含量。区内的土壤是酒鬼酒独特品质不可分割的载体，土壤质量的优劣会影响酒鬼酒的可持续生产。作者使用硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸对土壤进行湿法消解，采用 ICP-OES 测定了镉、铬、锰、铜、锌、铅 6 种重金属元素含量，通过加标回收率实验和精密度测定验证了方法准确可靠，获得满意的分析结果^[13]。陈勤通过使用 PerkinElmer 公司 Optima 4300DV 型 ICP-OES 测量藓类植物细叶小羽藓中镉、铬、铜、镍、铅、锌、汞 7 种重金属的含量，结合道路灰尘对泰州市区近地面空气砷、镉、铬、铜、锰、铅、锌、钒 8 种重金属污染物含量，评估了泰州市主要公共场所的重金属污染潜在危害程度，达到监测空气重金属污染的目的^[14]。MohseniBandpi A 等使用 ICP-OES 检测德黑兰市中，交通区、住宅区和郊区的 PM_{2.5} 里含有的重金属及其化合物含量，收集样本后使用硝酸，高氯酸和盐酸作消解液，湿法消解，研究发现，铝和铁的含量最高，铁和铜次之，交通区、住宅区的重金属含量高于郊区^[15]。

2.2 ICP-OES 冶金及地质分析中的应用

在冶金实际生产领域用 ICP-OES 法对能测定的元素进行日常分析测定，在国家标准或行业标准方法中，有色或黑色金属材料领域都用该技术作为主要检测手段。

随着多目标区域地球化学调查的发展，要求测试的元素越来越多，测定限越来越低。传统的分析方法存在步骤多、操作繁琐、耗时长及效率低等问题^[16]，分析测试技术作为关键技术支持将面临重大的机遇和挑战，它要求分析测试具有更高的灵敏度、精密度和准确度，以满足环境监测及变化研究的需要；同时需要开发能满足多介质分析、多指标测定、经济有效的一整套分析测试方法体系。因此，具有多元素同时测定技术的 ICP-OES 在勘查地球化学样品的分析测试中起到关键的作用^[17]。

古化石是古代的动植物经过漫长地质时期和地质作用形成的化石，它是地球历史的见证，记载着地球生态环境演变的信息。而陨石是大自然馈赠的来自外太空的岩石样本，极为珍贵和稀少，对陨石成分的分析可以为我国外星球探测和天体化学的发展提供更好的基础。祁丽杰等采用微波消解与湿法消解相结合溶解化石及陨石样品，应用 ICP-OES 测定了 3 种古化石样品、3 种陨石样品中多元素的含量，结果表明，古化石和陨石中都含有铅，汞，锆，铁，镍，铜，钴和锰等重金属元素，以及部分稀土元素。经过对比，两种样品所含元素的含量有着很大的差别，陨石中常见元素含量普遍可以达到古化石的 1~6 倍，稀土元素 Pr 和 Sm 甚至能达到古化石的 20 倍，且通过测定发现，古化石中存在 3 种稀土元素，陨石中却含有十几种。这研究可以加强人们对地球以及宇宙世界的认知，促进地球科学及宇宙科学的发展，为人类科学提供依据^[18]。

王东杰等使用 ICP-OES 测定钕钴合金的钕、钴、铜、铁、镧和钆量，测得结果与 X-荧光光谱法结果对照，有较好的一致性，故此方法准确可靠^[19]。马荣锴等使用 ICP-OES 方法测定卡林型金矿冶金样品中的金，精密度和准确度符合相关要求，结果与原子吸收法相一致，并应用于金标准物质的测定，与标准值吻合，结果可靠^[20]。Baoqing Li 等使用 ICP-OES 对 14 份中国贵州省六枝特区煤田的六龙矿山产的二叠纪末煤的金属成分含量进行测定，Si、Al、K、Cr、Ba、Pr、Gd 和 Th 精密度在 2.5%，Ca、Fe、Be、V、As、Y、Nd、Dy、Er 和 Pb 精密度在 5.0%，其中 3 号煤含有丰富的 Nb 和 Ta，含 K、Ti、Li、V、Co、Cu、Sr、Zr、Mo 和 Ba 较少，这主要跟该地理环境是高地玄武岩有关^[21]。

2.3 ICP-OES 在食品样品分析中的应用

食品中有害金属元素含量和对人体有益的微量元素含量的有效测定一直是人们所关心的^[22]。随着化学检测方法的大量发明，人们对食品中的微量元素含量及这些微量元素对人类健康的影响越来越关注，食品中对人类健康的微量元素被保留，有害元素被检测，如重金属，它可以富集在食品里，极低的浓度就具有毒性，生物半衰期超长，最终进入人体。所以测定食品中的微量元素及有害元素对人类健康有着至关重要的意义^[23]。

本单位的罗小玲硕士研究硅酸盐、腐殖酸对铬污染土壤中小白菜生理及吸铬量的影响，使用 ICP-OES 分别对小白菜的根、茎、叶中的 Cr 含量进行检测，结果显示，施低质量分数硅酸盐能减少土壤中 Cr 的质量分数，有效减少进入根、茎中的 Cr 离子数量；腐殖酸在设计 3 个质量分数水平上对降低小白菜体内的 Cr 的质量分数效果不明显，在施低水平腐殖酸时，甚至促进了小白菜对 Cr 的吸收^[24]。

何瑞雪采用 ICP-OES 对鱼体组织（鱼鳃、鱼鳍、鱼肉、鱼皮）中重金属残留的测定，硝酸为消解液，进行微波消解，方法检出限低，为 0.03~3.27 µg/L，方法精密度在 0.70% 以内，回收率达 88.7%~119.6%，是快速、准确测量鱼体重金属残留的测定方法，能用于监测鱼体对重金属的积累^[25]。陆毅等采用 ICP-OES 法测定玉米中的痕量锰，玉米是山区常见的粮食作物，锰是人体用于构建蛋白质和脂肪代谢所必须的酶，摄入缺乏或过量都会影响着人体的健康，因此锰是食品卫生检验的重要指标之一。此方法使用的是 PerkinElmer 公司生产的 Optima 7000DV 型 ICP-OES，玉米样品使用硝酸、高氯酸做消解液，电热板低温消解，检出限为 0.02 µg/L，精密度在 1.8%~3.6%，回收率在 98.1%~103% 之间，样品用量少，且不易污染，符合分析要求^[26]。Limchoowong, N 等用一种壳聚糖溶液对食用油中的二价铜离子进行微萃取，用 PerkinElmer 公司的 Optima 2100DV 型 ICP-OES 检测萃取液，检测限为 2.1 µg/L，回收率在 90.3%~109.3%，这种壳聚糖溶液无毒，是一种新的性能更好的分散剂，提取时间短，此方法灵敏度高，操作方便，满足分析需求^[27]。Novaes C G 等使用 PerkinElmer 公司的 Optima 7000DV 型 ICP-OES 检测两种巴西栽培的西番莲的果皮、果肉和种子中的金属离子钙、钴、铜、铁、钾、镁、锰、钠、锌，样品前处理选择硝酸和过氧化氢作消解液，作者认为这是“绿色”的样品消解方法，可用于食品的消化。实验结果回收率为 89%~120%，有较好的准确度和检出限，结果显示西番莲作为一种水果具有重大的生物学意义，是由于其高含量的钾元素和低浓度的钠元素有关^[28]。

2.4 ICP-OES 在生物医药样品分析中的应用

按照药品的成分、制法、性质、形态及原料来源的不同，药品大致可分为中成药、化学药物及制剂、生物制剂等。生物样品主要有以下几种类型：血液、尿液、毛发、指甲、各类脏器、骨骼和牙齿。由于危害人体的重金属含量极低，常规检查难检出，极低剂量下就具有毒性，生物半衰期超长，已严重威胁城市人民的生命安全^[29]。

高宁大在研究外源磷或有机质对板蓝根吸收转运砷的影响时，使用 PerkinElmer 公司的 Optima 2000DV 型 ICP-OES 检测安国板蓝根和蔚县板蓝根中重金属元素铜含量，均没有超行业标准的范围^[30]。校军彦等测定复方锌铁钙颗粒中锌、铁、钙含量。复方锌铁钙颗粒的质量标准收载于《国家药品标准》第 5 册，标准采用原子吸收分光光度法进行测定。样品

使用硝酸湿法消解后, 利用 PerkinElmer 公司的 Optima 7000DV 型 ICP-OES 同时测定 3 种元素, 方法精密度为 0.65%~1.92%, 回收率达 99.50%~102.50%, 方法更简便, 快捷, 结果符合测定要求^[31]。林灵敏等对药材俄色的重金属进行测定, 俄色产于海拔 3000-3800 米的青藏高原东南缘, 具有降血脂、降血糖、降血压、调节人体免疫等多种药理作用。目前, 暂无重金属含量测定的质量标准, 研究表明重金属是中药材主要污染物, 对其测定是控制药材质量的重要手段。作者收集 6 批不同产地俄色样品, 参照《中国药典》, 测定汞和铜 2 种元素, 样品使用硝酸和高氯酸混合做消解液, 湿法消解, 使用 PerkinElmer 公司 4300 型 ICP-OES 测定, 结果表明 6 批俄色样品无重金属汞, 铜含量相对较低, 1.162mg/kg, 此方法简便、准确, 能为进一步保证藏药俄色的食用和药用的安全性和有效性, 进一步完善和规范藏药俄色质量标准提供科学依据^[32]。刘兆华等使用 PerkinElmer 公司的 Optima 8000DV 型 ICP-OES 对 10 种大蓟不同炮制品中的钠、镁、钾、钙、锰、铜、铁、锌进行测定, 结果显示大蓟经炒制后, 各元素含量均比大蓟生品含量高, 钠、钾、钙、锰、锌在不同炮制品中变化范围较大, 这为大蓟炒炭后止血药效增强提供了科学依据^[33]。Prohaska C 等采用 ICP-OES 对两组不同健康状况的人的血清、红血球、淋巴细胞和全血中的钙、镁、铜、锌进行检测, 并与标准物质进行比较分析, 获得全血中各组成部分相关元素的分布的可靠数据, 结果显示, 血清、红血球、淋巴细胞中 4 种元素的含量和与全血中的相等^[34]。

2.5 ICP-OES 在其他领域分析中的应用

ICP-OES 法具有检测快速、准确、简便等优点, 在其他行业也得到应用。本单位的硕士研究生邵宜晶, 毕业论文题目是研究南亚热带几种常见树种凋落物分解过程, 测量 4 种凋落物的质量和养分元素剩余率, 使用 Optima 2000DV 型 ICP-OES 测定元素为钾、钙、镁、磷、铁、锰、铜、锌, 四种凋落物经过了 330 天的分解, 主要元素的释放量 $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{N} > \text{P}$, 凋落物在凋落之前 P 重吸收, 导致凋落物中 P 含量较低, 在分解初期微生物从环境中固持 P^[35]。

M.V.Balarama Krishna 等使用 ICP-OES 对印度两个不同热发电厂收集的煤灰进行消解后测定其中的稀土元素 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 和 Sc, 结果显示回收率达 96%~117%, 精密度小于 7%, 是一种过程简单、安全、可靠的可用于定期定量检测煤粉中稀土元素的方法^[36]。张立新等对硅藻土中的重金属进行了检测。硅藻土是一种生物成因的硅质沉积岩, 化学成分以 SiO_2 为主, 其质轻, 多孔且孔隙有规律分布, 孔径介于十几纳米至数百纳米, 人们利用它这种特性来生产助滤剂、吸附剂等, 来吸附水中的重金属, 被广泛应用于食品、医药、环保等领域。标准对硅藻土里的二氧化硅、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁主要采用分光光度计法、原子吸收法等单独测定其中一

种元素，过程繁琐且试剂消耗大。作者使用 PerkinElmer 公司的 Optima 7300DV 型 ICP-OES，样品使用浓硫酸和双氧水作消解液，加热板和微波消解相结合的方法消解，测量其中的硅、铝、铁、钙和镁 5 种元素，检测限为硅 0.40mg/L、铝为 0.95mg/L、铁为 0.15 mg/L、钙为 0.01 mg/L、镁为 0.01 mg/L，精密度为 0.2%~1.8%，回收率在 96%~106%之间，结果表明 ICP-OES 同时测定硅藻土的五种元素，简单快速，精密度和准确度均满足检测要求^[37]。杨开放等论述了 ICP-OES 在非金属元素测定的应用，由于非金属元素的 ICP 发射光谱法具有较高的激发和电离电位，灵敏线多在真空紫外波段，灵敏度和检出限较差，但随着 ICP-OES 的不断更新和分析方法的成熟，在非金属元素的直接或间接测定取得一定进展，特别是在光谱测定中稳定性较差的卤素，以及碳元素，都能够使用 ICP-OES 法测定其浓度，其优势日益显著^[38]。贾会美等论述了 ICP-OES 在职业卫生检测工作中的应用，能检测工作场所空气中各种有毒金属及其化合物，此方法精确度高，检出限低，元素间干扰小，在国外是极为普及的技术，而国内还没有得到广泛应用，对于金属或无机元素的分析大多采用原子吸收光谱法、分光光度法、离子色谱法等，这些方法灵敏度较低，不能同时检测样品中共存的元素。作者希望我国能借鉴国外标准，根据国内实际情况，尽早把 ICP-OES 技术应用到职业卫生检测工作中^[39]。

3.结语

本人所在单位使用的是 PerkinElmer 公司的 Optima 2000DV 型 ICP-OES，在 2004 年购入，已为本单位及外单位科研人员服务 13 余年。本实验室于 2017 年 1 月通过了 CNAS 和 CMA 的双认证，ICP-OES 所认证的项目是 HJ 776-2015《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》钾、钠、钙、镁、铝、铁六种元素。由于本单位研究及发展方向主要与环境、生态系统、生物多样性、植物资源等方面相关，因此我们接收的主要为水体、土壤及植物样品，如广东省内鼎湖山、西樵山、南昆山、鹤山、帽峰山、南奥岛等山区或森林区的土壤、植物等，省外如湖南省常德、黑龙江省帽儿山、海南省尖峰岭和云南省西双版纳等地区的石灰土及植物凋落物等；土壤可以细分到 10cm-70cm 等不同深度的土层；水样包括地表水、海水、雨水、池塘水、溪水、地表径流、树干的穿透水、树干水、树干流等；植物包括中药材、蔬菜、草本植物等。主要分析钾、钠、钙、镁、铁、锌、铜、铝、镉、铬、铅、钴、镍、锰、磷等常量及微量元素。从 2005~2016 年间，共为 16 个课题，约 50 位科研人员服务，分析测试样品约 26 万个，开机时数约 1.4 万个小时。ICP-OES 分析所获得的数据准确可靠，得到科研人员的一致认可，部分结果已发表在毕业论文或国际期刊上，供广大科研人员参考。

ICP-OES 经过了半个多世纪的发展, 相关的理论技术已经趋于成熟, 分析方法已渗透到各个领域之中, 成为一种常规的分析手段。随着科技不断进步, 推动着 ICP-OES 技术的向前迈进, 各生产厂商都致力于提高仪器的稳定性和精确度, 降低仪器的检出限^[6], 不断推出各种分析性能好、性价比高的仪器。相信未来会有更多的行业认识并使用此分析技术, 代替陈旧繁琐且灵敏度低干扰大的方法, 应用到实际的工作中, 给更多的领域发展带来突破性的飞跃。

参考文献:

- [1] 隋欣, 吴海铭, 王宝辉, et al. Icp-aes 应用进展及展望[J]. 牡丹江师范学院学报(自然科学版), 2014, (01): 25-27.
- [2] 张子昊. 电感耦合等离子体技术应用综述[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学.医学版), 2015, (04): 35-41.
- [3] 马兵兵, 弥海鹏, 周西林, et al. 微波消解-icp-aes 法测定拟薄水铝石中 11 种微量或痕量杂质元素[J]. 分析实验室, 2017, (02): 194-197.
- [4] 赵亚男, 韩瑜, 吴江峰. Icp-aes 分析技术的应用研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2010, (05): 18-24.
- [5] 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[J]. 冶金分析, 2014, (11): 1-10.
- [6] 闫北. 国外等离子体发射光谱仪的发展简况[J]. 分析测试仪器通讯, 1995, (01): 18-19+24.
- [7] 庄明明. Icp-aes 和 icp-ms 在环境分析中的应用研究[D]. 大连理工大学, 2016.
- [8] 李义勇, 黄文娟, 赵亮, et al. 大气 co₂ 浓度升高和 n 沉降对亚热带主要乡土树种叶片元素含量的影响[J]. 植物生态学报, 2012, (05): 447-455.
- [9] Huang W, Zhou G, Liu J, et al. Mineral elements of subtropical tree seedlings in response to elevated carbon dioxide and nitrogen addition[J]. PloS one, 2015, 10(3): e0120190.
- [10] Lu X, Mao Q, Gilliam F S, et al. Nitrogen deposition contributes to soil acidification in tropical ecosystems[J]. Glob Chang Biol, 2014, 20(12): 3790-3801.
- [11] 成丰, 林冠, 柳宗晓, et al. Icp-oes 测定环境水样中的钾-40[J]. 辐射防护, 2017, (03): 189-192.
- [12] 韦业. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定海水中的 21 种元素[J]. 分析仪器, 2017, (01): 37-40.
- [13] 张鹤鹑, 陈功锡, 袁志忠. Icp-oes 法测定酒鬼酒生态工业园区土壤中 6 种重金属元素[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2013, (03): 51-55.
- [14] 陈勤. 泰州市空气重金属污染的藓类监测[D]. 南京林业大学, 2014.
- [15] MohseniBandpi A, Eslami A, Shahsavani A, et al. Physicochemical characterization of ambient pm_{2.5} in tehran air and its potential cytotoxicity in human lung epithelial cells (a549)[J]. Science of the Total Environment, 2017, 593: 182-190.

- [16] 杨明荣, 牟长贤, 于丽丽. Icp-oes 法测定化探样品中多元素的研究及应用[J]. 黄金科学技术, 2013, (05): 51-56.
- [17] 邢夏, 徐进力, 刘彬, et al. 电感耦合等离子体发射光谱法在地质样品分析中的应用进展[J]. 物探与化探, 2016, (05): 998-1006.
- [18] 祁丽杰, 王莹, 孟庆竹, et al. 古化石与陨石的元素对比分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, (01): 247-249.
- [19] 王东杰, 许涛, 李梅, et al. Icp-aes 法同时测定钕钇合金中的钕、钇、铜、铁、锆和钼量[J]. 稀土, 2012, (05): 76-78.
- [20] 马荣锴, 冯吉福, 袁江涛. 电感耦合等离子体发射光谱法(icp-oes)测定卡林型金矿冶金样品中的金[J]. 矿产与地质, 2017, (01): 194-198.
- [21] Li B, Zhuang X, Li J, et al. Geological controls on mineralogy and geochemistry of the late permian coals in the liulong mine of the liuzhi coalfield, guizhou province, southwest china[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 154: 1-15.
- [22] 陈伟珍, 陈永生, 赖惠琴. 微波消解 icp-aes 法测定食品中重金属的研究[J]. 食品研究与开发, 2008, (06): 98-100.
- [23] 王琳, 王娟. Icp-aes 法在食品微量元素测定中的应用[J]. 微量元素与健康研究, 2015, (01): 55-56.
- [24] 罗小玲, 李淑仪, 蓝佩玲, et al. 硅酸盐、腐殖酸对 cr 污染土壤中小白菜生理及吸铬量的影响[J]. 生态环境, 2008, (02): 646-650.
- [25] 何瑞雪. Icp-aes 测定鱼体组织中重金属残留及其分布的研究[J]. 农产品加工, 2015, (20): 40-41+44.
- [26] 陆毅, 韦业雄, 盛波, et al. Icp-oes 测定玉米中痕量锰[J]. 中国锰业, 2017, (S1): 67-68.
- [27] Limchoowong N, Sricharoen P, Techawongstien S, et al. Using bio-dispersive solution of chitosan for green dispersive liquid-liquid microextraction of trace amounts of cu(ii) in edible oils prior to analysis by icp-oes[J]. Food Chemistry, 2017, 230: 398-404.
- [28] Novaes C G, da Silva Romao I L, Santos B G, et al. Screening of passiflora l. Mineral content using principal component analysis and kohonen self-organizing maps[J]. Food Chemistry, 2017, 233: 507-513.
- [29] 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, (04): 15-18+28.
- [30] 高宁大. 外源磷或有机质对板蓝根吸收转运砷的影响研究[D]. 河北农业大学, 2012.
- [31] 校军彦, 孟淑敏. Icp-oes 法同时测定复方锌铁钙颗粒中锌铁钙含量[J]. 煤炭与化工, 2015, (05): 69-70+158.
- [32] 林灵敏, 毛羽, 王逍遥, et al. 俄色药材的农药残留和重金属含量检测研究[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2017, (02): 149-156.
- [33] 刘兆华, 龚千锋, 陈泣, et al. 微波消解结合 icp-oes 法测定大蓟不同炮制品中的微量元素[J]. 世界中西医结合杂志, 2014, (07): 717-719.
- [34] Prohaska C, Pomazal K, Steffan I. Determination of ca, mg, fe, cu, and zn in blood fractions and whole blood of humans by icp-oes[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2000, 367(5): 479-484.
- [35] 王继龙, 韩刚, 颜雪娇, et al. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定人造金刚石中 7 种元素[J]. 冶金分析: 1-5.

- [36] Krishna M V B, Venkateswarlu G, Karunasagar D. Development of a simple and robust microwave-assisted decomposition method for the determination of rare earth elements in coal fly ash by icp-oes[J]. Anal. Methods, 2017, 9(13): 2031-2040.
- [37] 张立新, 孙有娥. Icp-oes 法同时测定硅藻土中硅、铝、铁、钙、镁[J]. 广州化工, 2015, (20): 132-133+149.
- [38] 杨开放, 黎莉, 郭卿. 电感耦合等离子体发射光谱(icp-oes)法在非金属材料测定中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2016, (04): 15-19.
- [39] 贾会美, 李月红, 朱富强, et al. Icp-aes 技术在职业卫生检测工作中的应用[J]. 中国卫生工程学, 2016, (04): 418-419.

MSF 法测定 CuP14 分析方法的研究应用

陈妮绒 张磊 肖红英

中国航发贵州红林航空动力控制科技有限公司

摘要: 本文对电感耦合等离子体发射光谱测定磷铜中磷含量进行探讨, 做大量分析试验确立分析线和积分时间, 把仪器调到最佳工作状态, 同时铜铁元素对于磷测定的干扰进行分析, 最终建立 MSF 模型解决磷铜中磷的测定。

关键词: MSF 数学模型、CuP14、磷元素

Abstract: In this paper, the ICP and exploration on the determination of phosphorus content in phosphor copper. Do a lot of testing to establish analysis line and the integration time, the instrument to the best working state, and interference in the determination of copper iron for phosphorus is analyzed, eventually MSF model is established to solve the determination of phosphorus in phosphor copper.

Keyword: MSF Mathematic model CuP14 Phosphorus

1 前言

磷在铈青铜中有脱氧、增加流动性、固溶强化以及提高耐蚀性与耐磨性的作用。铈青铜中含磷量不得大于 0.5%, 否则, 会在铈青铜中形成低熔点组成物, 在高温加工时造成热脆。所以铈青铜中磷的含量必须严格控制。

CuP14 是配制 ZQSbXXX 中的磷的重要原料, ZQSbXXX 又是制造某重点型号制造主动液压轴承、从动液压轴承、转子、圈、转接座和轴承的原材料, 所以必须准确快速的测定 CuP14 中磷的含量。

CuP14 是用原子吸收光谱和磷钼酸铵分析法测定, 这两种方法需要分析时间都在 6 小时左右, 需要十几步才能完成, 中间环节稍微出一点问题, 平行误差就会很大。由于 CuP14 中磷含量比较高, 这两种方法分析步骤繁琐, 分析结果偏

差大，分析耗费时间较长，不是解决这个问题的最佳方案。探索用 MSF 法测定 CuP14 的磷含量，缩短试验时间，提高试验的准确度。

2 试验部分

2.1 仪器及工作条件

2.1.1 仪器

美国 PerkinElmer 公司 ICP-OES (Optima 5300 V) 电感耦合等离子体光谱仪。

2.1.2 工作条件

液 氩 压 力	0.6-0.8KP
等离子体功率	1500 瓦
雾化器流量	0.85L/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
分 析 谱 线	P 213.617nm

2.2 试剂及标准溶液

2.2.1 试剂

王水 $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1+3+4)

2.2.2 标准溶液

纯铜标液：称取纯铜 1.0000g 用王水 10ML 溶解，定容于 100ML 容量瓶，制备成为 10mg/ML 的标准铜标液，然后吸取 8.5ML 定容到 100ML 容量瓶中，配制成为 85% 的铜标准溶液。

纯磷标液：准确称取化学纯试剂磷酸二氢钠（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）1.1563，溶解到 100ML 容量瓶中，制备成为浓度为 1mg/mL 的磷标准溶液。

铁标准溶液：称取纯铁 0.1000g 用 10ML 王水溶解，定容到 100ML 容量瓶中，制备成为 1mg/ML 的铁标准溶液，吸取 0.3ML 定容到 100ML 容量瓶中，制备成为 0.3%的铁标准溶液。

2.3 试验方法

2.3.1 溶样

称取 CuP14 试样 0.1g，用（1+3+4） $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}$ 王水 10ML 溶解试样，定容到 100ML 容量瓶中，摇匀备用。

2.3.2 内标的配制

内标元素采用单标，分别配制 P 14%、Fe 0.3%、Cu 85%。

2.3.3 标样和控样的配制

标样和控样的配制含量如下表 1：

表 1 标准和控制样品的含量配制

标样和控样	含量 %		
	P	Fe	Cu
1#	10	0.3	85
2#	15	0.3	85
3#	14	0.3	85

备注：1#和 2#是标准样品，3#是控制样品。

2.3.4 MSF 模型的建立

2.3.4.1 建立方法

将所需要的检测元素按照常规操作建立方法。P 作为分析元素，选用 213.617nm 的谱线，将方法命名为 CuP14-11.9。

2.3.4.2 分析元素

在测定磷铜过程中，只有 Cu、Fe 是干扰元素，P 是分析元素。在 2.3.4.1 中的方法中进行检测，空白溶液当做空白检测，其他单标溶液直接当做样品来检测即可。空白当空白测定，单标当分析物，然后建立 MSF 模型。

2.3.4.3 构建 MSF 模型

点击 MSF 图案，再出来的窗口中选择 MSF 模式，然后出现图 1 中的检测数据。

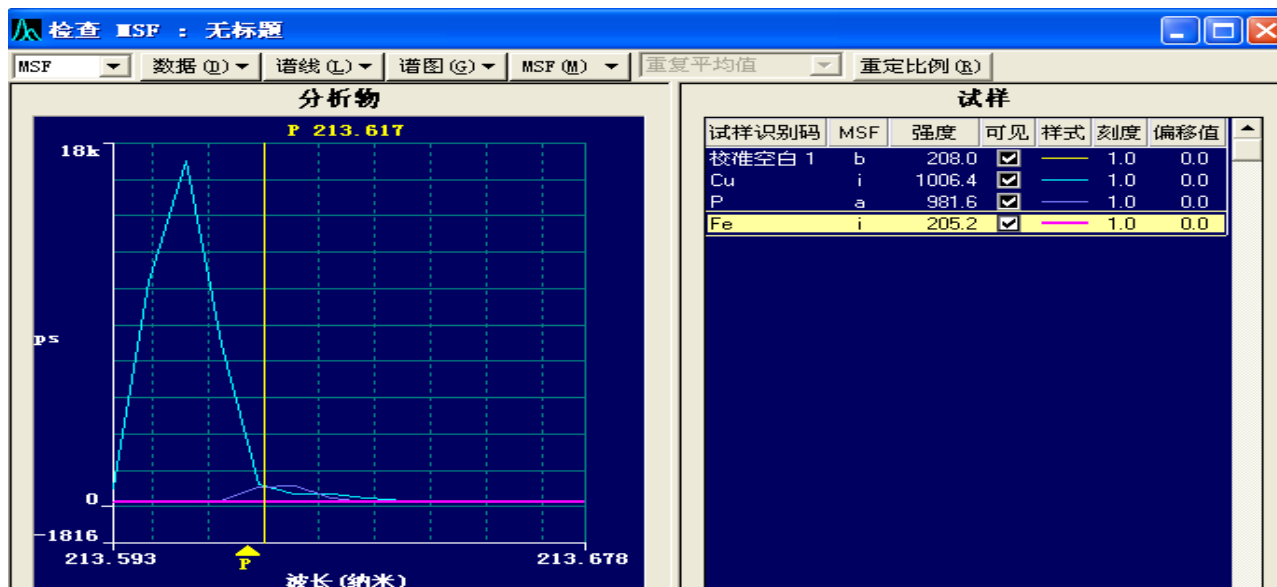


图 1 MSF 模型的建立 ($\lambda_p=213.617$)

2.3.4.4 调用 MSF

分别右键点击“试样识别码”在每一个溶液的谱线，空白标记为空白、Cu、Fe 标记为干扰、P 标记为分析物。到此 MSF 建模完成。

最后把峰算法改为 MSF，并保存方法，如图 2。最后将光谱校正中调用保存的 MSF 模型 CuP14-11.9，如图 3。

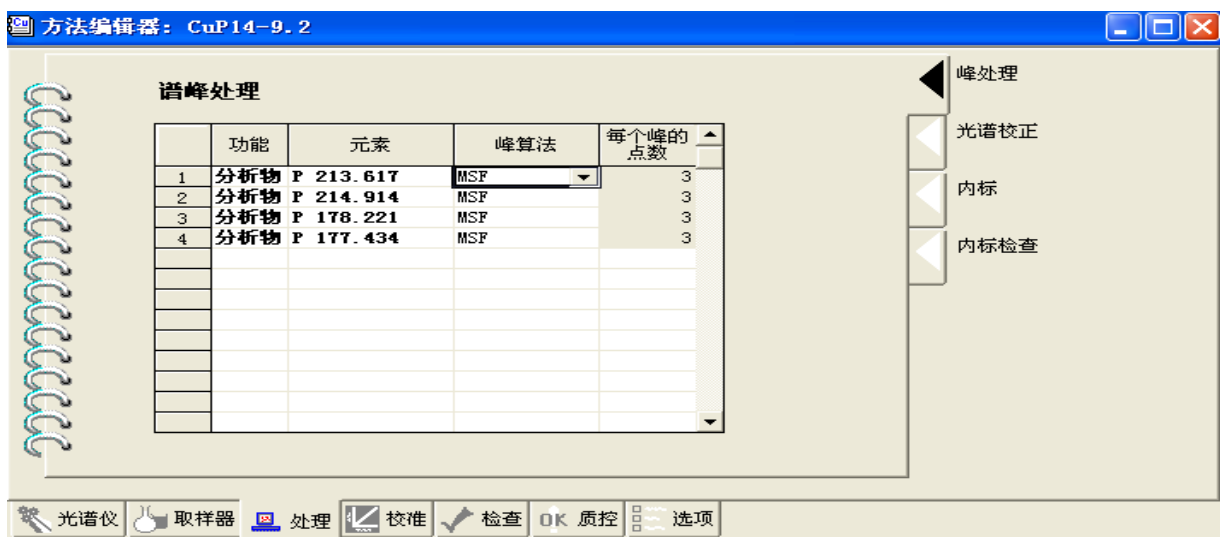


图 2 谱峰处理



图 3 调用 MSF 法

2.3.5 分析试样

在 ICP 的工作页面，分别测定空白、标样、控样、试样，标准试样工作曲线如图 4。

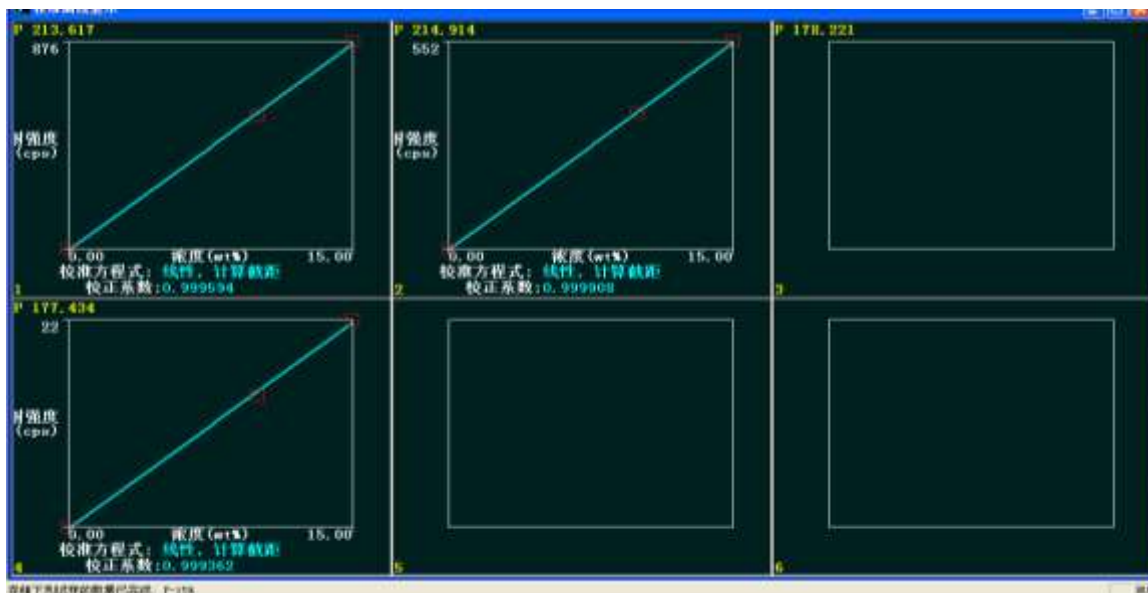


图 4 标样的标准工作曲线

2.3.6 控制样品的试验结果

经过 5 次试验，统计控制样品的结果，如表 2

表 2 控制样品的测试值

控制样品	①	②	③	④	⑤
含量%	13.95	14.10	14.05	13.90	14.05

备注：控制样品的含量是 14.0%

2.3.7 对实验结果进行可行性分析，进行 T 分布检验：

A 建立假设 $H_0: X=\mu$ ，备择假设 $H_1: X\neq\mu$ ，采用双侧检验。

B 计算样本值的平均值 $\bar{X}$ 和标准差 S ：

$$\bar{X}=14.01 \quad S=0.082$$

C 确定自由度：

$$v=5-1=4$$

D 根据给定的显著性水平 α 和自由度 v ，查表 $t_{(1-\alpha/2)}$

$$t_{(1-\alpha/2),v} = t_{(0.975),4} = 2.776$$

F 判断

$$t = (\bar{X} - \mu) \times \sqrt{n} / S = (14.01 - 14.0) \times \sqrt{5} / 0.082 = 0.27 < 2.776$$

所以接受 $X=\mu$ 的原假设，说明测量结果与控制样品无显著性差异，测量结果可靠准确。

另外，从 CuP14 的标准工作曲线可以看出，线性特别好，从而说明这种方法的准确可靠。

从 T 分布检验、控制样品的 P 含量和测试次数图、标准曲线显示图可以看出，试样方法准确可靠，可以通过 MSF 法准确测定 CuP14 中磷含量。

2.3.8 试样 2015N38 的试验结果

经 10 次试验，试样 2015N38 的结果统计如下表 4：

表 3 2010N38 的测试值

序号	测试值	相对偏差
1	15.17	0.01
2	15.06	0.003
3	14.90	0.008
4	14.85	0.17
5	14.95	0.005
6	14.80	0.015
7	15.20	0.012
8	14.86	0.011
9	15.24	0.015
10	15.19	0.011

3 结果与讨论

3.1 结果

通过 2015N38 的试验结果，证实该方法准确度高，可以投入 CuP14 的检测工作中。

3.2 讨论

3.2.1 谱线的选择

磷在 213.617nm 波长处受到铁、铜等一些元素的干扰，其标准曲线的线性范围差，几乎不能使用。在没有使用 MSF 技术时，P 的检测只能选用 178nm 或 177nm 的谱线进行检测，但是由于处在紫外区，仪器光室通常需要通氮气长时间吹扫以避免氧气对于紫外线的吸收，同时由于其强度低，所以在耗时耗气的情况下，所得检测结果并不理想。因此，如果利用 213 这条谱线，对于检测工作非常有利，利用 MSF 可以解决 213 这条谱线的干扰情况，获得准确的检测结果。

3.2.2 溶样酸的选择

分别选择硝酸（1+1）、盐酸（1+1）、王水（1+1）进行溶解试验，最终发现王水的溶解速度最快，溶解效果最好。

3.2.3 MSF 应用

MSF 采用 MSF（多谱拟合技术）数学模型技术可有效消除铜铁谱线的干扰，它能将待测谱线从干扰谱线背景及噪音中分析出来，成为完整纯净的检测峰，测定结果的准确性得到显著提高。

使用 MSF 法测定 CuP14 中的磷含量，提高了工作效率、减少了化学试剂的使用，提高了试验的准确性，更好的为现场生产服务。

3.2.4 试验效果

化学分析测定 CuP14 中磷的含量，此方法操作过程比较复杂、滴定结果的平行误差比较大，试验时间最少需要 6 小时。现在使用 MSF 法在 ICP 上测定 CuP14 中的磷含量，大概需要 2 个小时左右，测定结果稳定，可靠。从 CuP14 配制的 ZQSbXXX 磷的含量统计表，可以看出，ZQSbXXX 中磷含量稳定在中线，提高了铸造产品化学成分上的合格率。

表 5 ZQSbXXX 磷的含量统计：

炉批号	N-5-32	N-5-33	N-5-34	N-5-35	N-5-36	N-5-37	N-5-38
P 含量%	0.22	0.25	0.27	0.23	0.21	0.24	0.21

备注：ZQSbXXX 中磷含量范围 0.15-0.3

4 结论

在充分试验、分析的基础上，寻找合适的试验方法，配制与牌号近似的内标元素、从而抵消背景干扰，准确高效的测试 CuP14 中磷的含量，MSF 法解决了化学分析方法测不准高含量磷的难题。

电感耦合等离子体发射光谱法测定高温合金中常量钽

许倩影¹, 欧文永, 向祥蓉, 周松

(重庆材料研究院有限公司, 重庆, 400707)

摘要: 研究了采用 ICP-AES 法分析高温合金中常量钽的溶解方法, 采用盐酸、硝酸、氢氟酸溶解, 加入柠檬酸防止水解。考察了主量元素对待测元素的影响, 选择 Ta 240.063nm 为分析线, 校准曲线溶液采用 Ta 标准溶液直接配制, 方法的线性范围为 0.09~100 μ g/mL, 进行了标准物质对照试验, 与标准值相符, 进行了加入回收试验, 回收率 97~103%, RSD<2%。

关键词: 钽, ICP-AES, 高温合金

前言

钽在高温合金中属于强化元素, 可以提高高温合金热强性和热腐蚀性能^[1]。某些牌号的高温合金需加入质量分数达 1%以上的钽, 因此对测定常量钽的准确性提出要求。电感耦合等离子体原子发射光谱法(简称 ICP-AES)具有线性范围宽、检测限低、精密度高、基体效应小、干扰少且易于排除, 可进行多元素同时测定等优点^[2], 已成为冶金行业中不可缺少的重要分析手段。高温合金中钽的分析研究有分光光度法、光电直读法、ICP-AES 法^[3-7]等。而文献中 ICP-AES 法分析时工作曲线的配制方式较为复杂。本文针对常量钽, 采用 ICP-AES 法, 对样品的处理方式、合金中常见主含量元素对钽的不同分析谱线的光谱干扰情况进行了研究, 优化了分析条件, 确定可以通过扣除试剂空白和背景, 采用钽标准溶液直接配制工作曲线或者干扰元素匹配的方式测定高温合金常量中钽的方法, 用于高温合金 DZ125 的分析, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Optima 7300V 型 电感耦合等离子体发射光谱仪（PerkinElmer，美国），配耐氢氟酸雾化系统，蠕动泵进样。仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器工作条件

高频发生器功率	等离子体气流量	雾化器流量	辅助气流量	观测高度	泵速
/W	/L min ⁻¹	/L min ⁻¹	/L min ⁻¹	/mm	/mL min ⁻¹
1200	15	0.80	0.2	15	1.5

盐酸，分析纯； 硝酸，分析纯； 氢氟酸，分析纯； 柠檬酸（500g/L）。

国家二级标准物质，DZ125 合金，编号 GBW(E)010074; 钽标准溶液（国家标准溶液 GSB G62062-90，浓度 1000μg/mL）。

1.2 实验方法

1.2.1 试样的溶解

称取 0.1000g 样品于 250mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 30 mL 硝酸与盐酸（5:1），于电热板上加热溶解，待样品溶解后，加入 2 mL HF，取下，稍冷，加入 1 mL 柠檬酸溶液，用水定容至 100 mL 后，使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定。同时做试剂空白。

1.2.2 工作曲线的绘制

分别移取钽标准溶液（国家标准溶液 GSB G62062-90，浓度 1000μg/mL）1.00，2.00，3.00，4.00，5.00，8.00，10.00 mL 置于 100mL 聚四氟乙烯容量瓶中，并加入 2mLHF，10mL HNO₃，用水定容至 100mL 作为系列工作曲线。

测定工作曲线时，采用水作为校准空白。测定样品时，水作为校准空白的同时，扣除试剂空白。

2 结果和讨论

2.1 样品溶解实验

一般高温合金可以采用 1+3 的王水溶解，Mo 含量较高的合金可以适当提高盐酸的比例。对于含钽的高温合金，采用 1+5 的王水均可较好的溶解试样。由于钽是极易水解的元素，且部分合金中碳含量较高，溶样后可能会残存王水不溶的碳化物，其中可能含有碳化钽，所以在王水溶样后加入一定量的 HF，一方面可以络合钽，一方面可以进一步分解难溶的碳化物。通过 DZ125 合金标准物质在不同溶样条件下的测定结果（见表 2），确定理想

的溶样方法为 30mL 王水 (1+5) 溶解后, 加入 2 mL HF。然后加入 1 mL 柠檬酸溶液, 提高分析溶液的稳定性, 防止金属离子的析出。而文献^[6,7]中提到的冒硫酸烟或者硫磷酸烟的方式, 没有耐氢氟酸进样系统时可以使用。但是硫酸、磷酸的粘度较大, 对雾化效率和设备都有一定的影响。

表 2 不同溶样方式对分析的影响 (%)

溶样方式	测定值	放置 8 小时后测定值	认定值
王水	3.54	3.21	3.72
王水+HF	3.71	3.52	3.72
王水+HF+柠檬酸	3.70	3.68	3.72

2.2 光谱干扰及校正

ICP-AES 法光谱干扰比较复杂, 对测定的影响也比较大。我们采用 Ta 标准溶液工作曲线, 测定 1mg/mL 的干扰元素溶液, 对干扰较大的元素计算此浓度下对 Ta 的当量 ($\mu\text{g/mL}$), 考察其在 Ta 的三条推荐分析谱线上的干扰情况, 综合列于表 3 中。

表 3 测定 Ta 的光谱干扰情况

分析谱线	Ta 226.230nm	Ta 240.063nm	Ta 233.198nm
背景扣除位置	-0.017, 0.016	-0.018, 0.012	-0.021, 0.033
Ni	无干扰	无干扰	有一定干扰
Cr	无干扰	无干扰	无干扰
Fe	无干扰	-5 $\mu\text{g/mL}$	有一定干扰
Co	有一定干扰	有一定干扰	有一定干扰
W	6 $\mu\text{g/mL}$	有一定干扰	16 $\mu\text{g/mL}$
Mo	无干扰	无干扰	-70 $\mu\text{g/mL}$
Al	无干扰	无干扰	无干扰
Ti	无干扰	无干扰	无干扰
Nb	有一定干扰	无干扰	无干扰
柠檬酸	无干扰	无干扰	无干扰

Ta 233.198 与 Ta 233.219 形成双峰, 且干扰较大, 一般不用于高温合金中 Ta 的测定。Co、Ni 在 Ta 226.230nm 和 Ta 240.063nm 会形成较高的背景, 造成空白值干扰, 但是对于常量 Ta 来说, 通过背景扣除的方式可以消除。综合来讲, 对于含 W 的样品可以选择 Ta

240.063nm 作为分析线，对于不含 W、Fe 含量较高的样品可以选择 Ta 226.230nm 作为分析线。如果干扰元素含量较高时，可以在工作曲线中加入相同浓度的干扰元素进行基体匹配消除。

2.3 线性范围、相关系数和检出限

根据样品中的待测元素含量范围，按照 1.2.2 配制工作曲线，采用线性，计算截距的方式，以浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 为横坐标，强度为纵坐标，得到二元一次方程为 $y=720.8x+146.9$ ，相关系数为 0.9998。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 倍的标准偏差计算其检出限为 $0.03\mu\text{g/mL}$ ，线性范围为 $0.09\sim 100\mu\text{g/mL}$ 。

2.4 方法的精密度和准确度

通过标准样品的单样多次测定 ($n=11$) 和多份样品分别测定 ($n=7$) 的标准偏差，来衡量方法的精密度，用标准样品测定结果和测定加标回收率的方式考察方法的准确度，结果见表 4。标准物质的测定结果与其认定值之间的误差在重复性误差要求内，回收率 97%-104%， $\text{RSD} \leq 2\%$ ，说明方法的准确度和精密度良好。

表 4 方法的准确度和精密度 (%)

样品	分析线	原值	加入值	测定值	回收率	RSD
DZ125	240.063	3.72	0	3.73	/	0.65 (单样多次)
				($n=7$)		1.5 (多份样品)
			1	4.69	97	0.59 (单样多次)
			2	5.77	103	0.73 (单样多次)

3. 结论

本方法选择 Ta240.063 为分析线，对高温合金进行了样品溶解研究，光谱干扰分析，进行了标准物质对照、加标回收、精密度试验，结果表明分析常量 Ta 时，采用扣除试剂空白和背景，可以消除基体效应和主量元素的光谱干扰。本方法快速、准确，可用于高温合金中常量 Ta 的测定。

参考文献

- [1] 孟昭钰,孙根昌,李明伦,谢锡善. 钽在镍基高温合金中的强化作用[J]. 上海钢研,1984,(05):1-9.
- [2] 邹智敏,郭宏杰,马洪波,姜春海. 多元光谱拟合-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定含铌镍基高温合金中铜[J/OL]. 冶金分析,2016,36(08):78-82.
- [3] 高颂,庞晓辉,刘喜山,赵海燊,张艳. 光电直读光谱法测定高温合金 K18 中的主量和杂质元素[J]. 理化检验(化学分册),2015,51(10):1369-1372.
- [4] 刘文虎. 焦性没食子酸吸光光度法测定高温合金中的钽[J]. 航空材料,1983,(02):40-42.
- [5] 刘文虎,姜秀玉. ICP-AES 法测定钴基高温合金中铌、钽、锆、钼、铝、钛、钨的研究[J]. 材料工程,2002,(09):40-43.
- [6] 张宝松. ICP-AES 法测定高温合金中铌、钽、锆、钼[J]. 光谱实验室,1996,(02):47-51.
- [7] 张秋月,郑国经. ICP-AES 法测定高温合金中钽的研究[J]. 冶金分析,2005,25(4):25-29

酸溶-ICP-AES 法测定高碳铬铁及氮化铬铁中锰、磷、镍、钛、钒、铜元素的含量

李志鹏¹ 王娟²

1.钢研纳克检测技术有限公司, 北京 100081 2.PerkinElmer, 北京 100015

摘要: 本文通过用高氯酸和盐酸溶解样品, 建立了酸溶-ICP-AES 法同时测定高碳铬铁及氮化铬铁中 Mn, P, Ni, Ti, V, Cu 元素的含量。被测元素的测定下限均可以满足分析要求, 各元素的相对标准偏差 (RSD) 均小于 5%, 回收率均为 95% ~ 105%, 对比标准物质/标准样品: 高碳铬铁: ZGJT-2012-1 和 YSB C 28623-2011, 及氮化铬铁 GBW (E) 010415 和 YSB C 28652-2016, 测量值和标准值吻合度高。实验结果表明, 本方法准确, 可靠, 并且快速, 方便, 安全, 可以满足日常分析需求。

关键字: 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES); 高碳铬铁和氮化铬铁; 酸溶法; 多元素

高碳铬铁和氮化铬铁是生产不锈钢的原料, 一般铬的质量分数在 50%以上, ICP-AES 法由于具有准确度高、精密度高、检出限低、测定快速、线性范围宽、可同时测定多种元素等优点, 得到了广泛地应用。在测定高碳铬铁和氮化铬铁时, 由于其中的铬与铁形成固溶体, 同时又与碳或氮形成碳化物或氮化物, 此类物质熔点高、硬度大、化学元素稳定性好。传统的溶解样品的方法往往采用碱熔法^[1], 也就是将样品与过氧化钠混合, 在高温条件下熔融, 再进行酸化, 此方法操作繁琐, 实验周期长, 并且需要用高温炉, 危险系数高。同时在溶样过程中引入了钠离子, 干扰待测元素^[2]。也有报道使用微波消解法^[3,4], 此方法需要加入高氯酸, 并且在高温高压下进行溶解, 有爆炸的风险, 因此危险系数很高^[5]。本文建立了酸溶法, 利用高氯酸和盐酸来溶解样品, 再利用 ICP-AES 法来测定样品。此方法实验周期短, 安全系数高。

1.实验部分

1.1 试剂

1.1.1 高氯酸：优级纯，国药集团。

1.1.2 盐酸：优级纯，国药集团。

1.1.3 高纯铁：日本 jss003-6，纯度 > 99.99 %。

1.1.4 标准溶液：Mn, P, Ni, Ti, V, Cu 标准储备液，100 µg/mL，由国家钢铁材料测试中心提供。

1.2 实验方法

1.2.1 样品溶解

称取 0.2g（精确到 0.0001g）试样于 150mL 锥形瓶中，加入少量水润湿，分次缓缓加入 20mL 高氯酸（1.1.1），低温溶解至反应不太明显，再加入 10mL 盐酸（1.1.2），低温溶解至反应完全，加高温度直至冒白色的高氯酸烟。当高氯酸烟冒至瓶口，溶液呈橙红色时，铬已经被氧化成六价，此时滴加盐酸（1.1.2）挥铬，重复操作 3 次。再继续冒至溶液剩余 2mL 左右，取下样品。稍冷却，加入 10mL 盐酸。冷却至室温，定容于 100mL 容量瓶。

1.2.2 实验仪器及条件

所用分析仪器：Optima8300 电感耦合等离子体发射光谱仪（美国 PerkinElmer 公司）。
所选用的雾化系统：十字交叉雾化器，Scott 雾化室。仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Operation conditions of instrument

功率 Power/ W	冷却气流量 Cooling gas flow/ (L/min)	辅助气流量 Auxiliary gas flow/ (L/min)	雾化器流量 Nebulizer gas flow/ (L/min)	观测距离 View distance/ mm	观测方向 Plasma view
1 300	15	0.5	0.75	15.0	轴向

2.结果与讨论

2.1 样品处理方法的确定

高氯酸具有很强的氧化性，可以在高温下氧化并分解碳化物等难溶物质。虽然磷酸和硫酸沸点更高，也可以在高温下溶解样品，但是磷酸和硫酸对 ICP 的雾化效率影响较大，并且使用磷酸溶解样品时引入了磷元素，所溶解的样品不能用于磷元素的测定，所以本实验选用高氯酸溶解样品，并加入了络合性和酸性较强的盐酸辅助溶解样品。经过探究发现，高氯酸的用量在 20mL，盐酸的用量在 10mL 时，可保证样品的充分溶解。在高温下，六价铬与盐酸反应，生成易挥发的物质，本方法利用此原理挥除了样品中大部分铬元素，有效的降低了光谱干扰和基体效应。

2.2 谱线的选择

选择强度较高，干扰较少的谱线作为分析谱线。满足此条件的谱线见表 2。

表 2 元素分析谱线

Table 2 Analytical special lines of elements

元素 Element	Mn	P	Ni	Ti	V	Cu
谱线 (nm) Special lines	257.610	178.221	341.476	337.279	311.071	324.752

2.3 工作曲线的绘制

因为本方法已在前处理阶段去除了铬，所以只需匹配铁基体，按照 40% 的铁计算，称取 0.08g 高纯铁（1.1.3），与样品共同处理。再加入标准溶液，配制工作曲线 6 点，曲线各点中元素含量相当于试样中各元素质量分数如下：Mn, Ti, Ni, V: 0.0%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%; P, Cu: 0.00%, 0.01%, 0.02%, 0.03%, 0.04%, 0.05%。

按照仪器设定的工作条件对系列标准溶液进行测定，以各元素的质量分数为横坐标，发射强度为纵坐标，选择线性插入的方式进行线性拟合。校准曲线的线性回归方程和线性相关系数见表 3。

表 3 校准曲线的线性回归方程和线性相关系数

Table 3 Linear regression equations and linear correlation coefficient of calibration curves

元素及谱线波长 Wavelength of spectral lines/nm	线性回归方程 Linear regression equations	线性相关系数 Linear correlation coefficient
Mn 257.610	$y=6.28 \times 10^5 I+50.2$	0.999 9
P 178.221	$y=2.64 \times 10^3 I+502.8$	0.999 7

Ni 341.476	$y=3.44 \times 10^4 I+24.2$	0.999 5
Ti 337.279	$y=7.80 \times 10^5 I-686.3$	0.999 9
V 311.071	$y=2.00 \times 10^5 I-71.92$	0.999 9
Cu 324.752	$y=4.21 \times 10^5 I+502.8$	0.999 7

2.4 方法检出限

按上述分析条件，在各分析谱线上对试剂空白溶液测量 11 次，以空白信号标准偏差的 3 倍计算检出限，标准偏差的 10 倍作为测定下限，并将测定下限按照本方法的称样量和定容体积换算成百分比含量，结果见表 4。

表 4 元素检出限

Table 4 Detection limits of elements

元素谱线波长 Wavelength of spectral lines/nm	检出限 (ug/mL) Detection limit	测定下限 (ug/mL) Limit	测定下限 (百分比) Limit (percent)
Mn 257.610	0.0007	0.0025	0.000125
P 178.221	0.05	0.15	0.0075
Ni 341.476	0.0031	0.01	0.0005
Ti 337.279	0.0005	0.0015	0.000075
V 311.071	0.0019	0.0062	0.00031
Cu 324.752	0.0008	0.0027	0.000135

2.5 方法准确度与精密度

按照实验方法，处理高碳铬铁标准物质/样品 ZGJT-2012-1 和 YSB C 28623-2011，以及氮化铬铁标准物质/样品 GBW (E) 010415 和 YSB C 28652-2016，测定 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)，并将其平均值和标准物质的标准值进行比较。结果见表 5，由表中可以看出，本方法的测量值与标准值相吻合，各元素的相对标准偏差 (RSD) 均小于 5%。表明了此方法准确度和精密度良好。

表 5 方法准确度和精密度

Accuracy and precision tests of the method							
元素 Elements		Mn	P	Ni	Ti	V	Cu
ZGJT-2012-1 (高碳铬铁)	标准值/% certified	0.31	0.018	0.39	0.104	0.138	/
	测量值/% found	0.305	0.0182	0.381	0.103	0.134	/
	RSD/%	1.8	4.2	3.0	1.5	2.3	/
YSB C 28623- 2011 (高碳铬铁)	标准值/% certified	0.307	0.026	/	0.166	0.138	/
	测量值/% found	0.298	0.0262	/	0.165	0.137	/
	RSD/%	1.7	4.9	/	0.7	1.9	/
GBW (E) 010415 (氮化铬铁)	标准值/% certified	0.313	0.02	/	/	/	/
	测量值/% found	0.310	0.0197	/	/	/	/
	RSD/%	1.9	5.0	/	/	/	/
YSB C 28652- 2016 (氮化铬铁)	标准值/% certified	0.275	0.026	0.288	0.243	0.198	0.013
	测量值/% found	0.262	0.0262	0.296	0.244	0.193	0.0137
	RSD/%	1.8	4.0	2.9	0.8	1.0	0.6

2.6 加标回收率

按照实验方法，处理标准样品 YSB C 28652-2016，加入与样品含量相当的标准溶液，测定并计算其回收率，结果见表 6。结果表明，本方法的加标回收率均为 95%~105%，进一步说明了本方法准确度较高。

表 6 加标回收率

Table 6 Recoerise of nickel added

元素 Elements	测量值 Found	加入量/% Added	测得总量 Found of total	回收率/% Recovery
Mn	0.262	0.3	0.553	96.6
P	0.0262	0.03	0.0572	103.8
Ni	0.296	0.3	0.605	103.0
Ti	0.244	0.3	0.550	102.4
V	0.193	0.2	0.385	95.8
Cu	0.0137	0.02	0.0341	102.9

3 结论

本文建立了酸溶-ICP-AES 法, 用于测定高碳铬铁及氮化铬铁中 Mn, P, Ni, Ti, V, Cu 元素的含量。本方法实验周期短, 安全系数高, 所选分析谱线干扰较少, 灵敏度较高。实验结果表明, 本方法的测定值与标准物质/样品的标准值吻合度高, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 5%, 回收率均为 95%~105%, 具有很好的准确度和精密度。

参考文献

- [1]GB/T 4699.2-2008 铬铁和硅铁合金铬含量的测定: 过硫酸铵氧化滴定法和电位滴定法[S].
- [2]孙大海, 张展霞. ICP-AES 中基体干扰效应及其机理研究III, 有关干扰机理的探究[J]. 光谱学与光谱分析, 1993,13(2):43-49.
- [3]王振坤, 张辉, 李异, 等. 微波消解高碳铬铁试样及其中铬硅磷的测定[J]. 理化检验-化学分册, 2011,47(2):166-168.
- [4]胡德新, 肖葵, 王向东, 王振坤, 刘敏, 李权斌. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定高碳铬铁中硅锰磷[J]. 岩矿测试, 2014,33(2):208-211.
- [5]周勇义, 谷学新, 范国强, 马群, 郭启华, 邹洪. 微波消解技术及其在分析化学中的应用[J]. 冶金分析, 2004,24(2):30-35.
- [6]全晓红, 刘攀, 聂富强. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高碳铬铁中铬[J]. 冶金分析, 2015,35(9):36-41.
- [7]蔡砚, 俞洁芳, 张遴. 酸溶法快速测定氮化铬铁中铬的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(4):556-557.

ICP-MS 部分



纸质食品包装材料中 7 种重金属元素的质谱测定及来源分析

蒙华毅^{*}, 吴祖军, 梁书怀, 江永红

(广西壮族自治区疾病预防控制中心, 广西 南宁 530028)

摘要: 利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对市售纸质食品包装材料中的 7 种重金属元素进行分析测定, 并探讨其来源。样品经密闭高压消解处理后, 以氦气 He 作为碰撞反应气, 铋 ^{209}Bi 、钪 ^{45}Sc 、铟 ^{115}In 、锗 ^{74}Ge 作为内标, 采用 ICP-MS 测定样品中砷 ^{75}As 、锑 ^{121}Sb 、镉 ^{111}Cd 、铅 ^{208}Pb 、铬 ^{52}Cr 、镍 ^{60}Ni 、汞 ^{202}Hg 七种元素含量。砷 ^{75}As 、锑 ^{121}Sb 、镉 ^{111}Cd 、铅 ^{208}Pb 、铬 ^{52}Cr 、镍 ^{60}Ni 在 0.1~50.0g/L 范围内, 汞 ^{202}Hg 在 0.05~10.0g/L 范围内均呈现良好的线性关系, 七种元素标准曲线的相关系数均大于 0.999, 回收率在 95%~110%之间, 检出限分别为 0.005、0.001、0.001、0.03、0.05、0.008、0.001mg/kg, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 4%, 精密度良好, 选用国家有证标准物质圆白菜 (GBW10014) 验证方法的准确度, 测定值均在标准物质标示值范围内。实验结果表明, ICP-MS 法适用于纸质食品包装材料中砷 ^{75}As 、锑 ^{121}Sb 、镉 ^{111}Cd 、铅 ^{208}Pb 、铬 ^{52}Cr 、镍 ^{60}Ni 、汞 ^{202}Hg 的快速批量检测。

关键词: 纸质食品包装材料; 密闭高压消解; 重金属; ICP-MS

Determination of Seven Kinds of Heavy Metal Elements in Food Packaging Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Analysis of Their Sources

MENG Hua-yi^{*}, WU Zu-jun, LIANG Shu-huai, JIANG Yong-hong

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

Abstract: Inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) was utilized to simultaneously determine the contents of seven heavy metals in food packaging materials and their origins were discussed. Sealed high pressure

digestion technique was used for decomposition of the samples. The reaction gas helium as a collision. ^{209}Bi , ^{45}Sc , ^{115}In and ^{74}Ge were employed as internal standards to eliminate the interference of the matrix. A method was developed for simultaneous determination of seven elements(As,Ba, Sb, Cd, Pb, Cr, Ni and Hg) in disposable paper tableware by ICP-MS. Seven elements((As,Ba, Sb, Cd, Pb, Cr, Ni)/Hg) show a good linear relationship in the range of 0.1~50.0g/L(0.05~10.0g/L), and the correlation coefficients of the standard curves are greater than 0.999. The recovery rate of ^{75}As , ^{138}Ba , ^{121}Sb , ^{111}Cd , ^{208}Pb , ^{52}Cr , ^{60}Ni and ^{202}Hg all ranged from 95% to 110%.The detection limits of them were 0.005, 0.001, 0.001, 0.03, 0.05, 0.008, 0.001mg/kg. The relative standard deviation (RSD) was less than 4%. It shows that the method has good precision. The national certified reference materials of cabbage (GBW10014) was selected to validate the method. The results are in good agreement with the recommended values. Which show that Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry is suitable for the quick determination of ^{75}As , ^{121}Sb , ^{111}Cd , ^{208}Pb , ^{52}Cr , ^{60}Ni and ^{202}Hg in food packaging materials.

Key Words: Food packaging materials; Sealed high pressure digestion; Heavy metal; ICP-MS

民以食为天，食以安为先，食品安全是一项重大的民生工程，它关乎每一位人民群众的身体健康及生命安全。近些年来，随着工作节奏的加快和生活习惯的改变，外卖打包配餐已成为一种新的消费方式，并不断在壮大，一次性纸质餐具因其具有携带和使用方便，价格低廉等优点也逐渐成为时代新宠，然而外卖背后的加工卫生状况及配餐使用的餐具导致的安全隐患已成为消费者关注的热点。有研究表明：一次性纸质餐具并没有看起来那么“干净、卫生”，其中很可能含有对人体或环境有害的物质，如荧光增白剂、二恶英类、甲、醛、重金属及其化合物等^[1]。重金属及其化合物对人体犹如一种慢性毒药，危害极大，人体从食物链或其它途径摄入的重金属会在体内不断蓄积，而人体无法通过自身代谢正常排泄出，当摄入量超过一定限值时会引发各种病症，如老年痴呆症，肾脏损伤，皮肤癌等^[2-3]。

由于食品包装材料的特殊性-难消解，金属元素含量低，而电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）又具有其它仪器无法比拟的优越性能，如检出限低、灵敏度和精密度高、光谱干扰少、线性范围宽、操作便捷等优点，所以目前对一次性纸质食品包装材料中重金属元素测定的报道方法主要以电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[4-5]为主，其它方法鲜有报道。

实验拟对市售食品用纸质餐饮具中多种重金属同时进行测定，并对其来源进行分析以了解我国市场上纸质餐具、蛋糕盒等样品中有害因素的污染水平和趋势，掌握和分析我国的食品安全状况，确定危害因素的分布水平及可能来源，为监管部门采取有针对性的控制措施提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

一次性纸质餐饮具 28 份（来源：广西南宁市各大超市）。ICP-MS:NexION 300D（美国 Perkin Elmer 公司）；聚四氟乙烯配套消解罐（南京瑞尼克公司）；Milli-Q Academic 超纯水系统（美国 Millipore 公司）；PB303-S 电子天平(精度 0.001g),（瑞士梅特勒-托利公司）；恒温干燥箱（上海博通公司）。

1.2 实验试剂

硝酸（德国默克， 1×10^{-9} 级）；过氧化氢（国药集团，优级纯）；砷 ^{75}As 、钡 ^{138}Ba 、铈 ^{121}Sb 、镉 ^{111}Cd 、铅 ^{208}Pb 、铬 ^{52}Cr 、镍 ^{60}Ni 混合标准溶液 1000 $\mu\text{g/mL}$ ；汞 ^{202}Hg 单标溶液：10 $\mu\text{g/mL}$ ；铋 ^{209}Bi 、钪 ^{45}Sc 、铟 ^{115}In 、锗 ^{74}Ge 内标溶液 1000 $\mu\text{g/mL}$ ；超纯水:电阻率 18.2M Ω cm；

1.3 标准溶液和内标溶液配置

砷 ^{75}As 、钡 ^{138}Ba 、铈 ^{121}Sb 、镉 ^{111}Cd 、铅 ^{208}Pb 、铬 ^{52}Cr 、镍 ^{60}Ni 标准溶液：用硝酸溶液（2%）将混合标准溶液（100 $\mu\text{g/mL}$ ）逐级稀释成 0.00, 0.10, 0.50, 1.00, 5.00, 10.00, 20.00, 50.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液。

汞 ^{202}Hg 标准溶液：用硝酸溶液（2%）将汞 ^{202}Hg 单标溶液（10 $\mu\text{g/mL}$ ）逐级稀释成 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 0.8, 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液。

内标储备溶液：10.0mg/L，移取 1000mg/L 铋 ^{209}Bi 、钪 ^{45}Sc 、铟 ^{115}In 、锗 ^{74}Ge 标准溶液各 1.00mL 于 100mL 容量瓶中，用 2%硝酸溶液稀释至刻度。

内标溶液：1.00mg/L，移取 10.0mg/L 内标储备溶液 10.00mL 于 100mL 容量瓶中，用 2%硝酸溶液稀释至刻度。

1.4 ICP-MS 工作参数

用质谱调谐液（锂 ^7Li 、铍 ^9Be 、镁 ^{24}Mg 、铟 ^{115}In 、铀 ^{238}U ）对仪器进行最优化选择，具体参数如下：

射频功率：1100 W；采样深度：2.5 mm；雾化器流量：1.06 L/min；等离子体气流量：15 L/min；辅助气流量：1.2 L/min；取样速率：0.5 L/min；雾室温度：2 $^{\circ}\text{C}$ ；获取点数：30；扫描方式：跳峰；重复测定次数：3； $^9\text{Be} > 3000\text{cps}$ ； $^{24}\text{Mg} > 20000\text{cps}$ ； $^{238}\text{U} > 40000\text{cps}$ ；

$^{115}\text{In} > 50000\text{cps}$; $\text{CeO}/\text{Ce} < 2.5\%$; $\text{Ce}^{++}/\text{Ce} < 3.0\%$; 采样锥: 1.1 mm; 截取锥: 0.9 mm; 超级截锥: 1.0 mm; 清洗时间 35s; 延迟时间 15s。

1.5 样品前处理

称取样品约 0.3g 于 100mL 聚四氟乙烯消解内罐中, 加入 8mL 硝酸, 在 60~90℃ 条件下预消解 2h 以上 (或者放置过夜), 加入过氧化氢 2mL, 拧紧外罐放进干燥箱中消解 (100℃ 保持 2h; 140℃ 保持 4h; 100℃ 保持 3h;), 消解完毕后, 自然放冷至室温。打开密闭消解罐, 用少量超纯水冲洗聚四氟乙烯内罐盖子内壁, 液体并入罐中。将消解罐放置于 140~160℃ 智能控温电加热器中赶酸, 待溶液剩余约 1.0mL 时, 用超纯水洗涤消解罐 3~5 次, 洗液一并倒入 50mL 塑料容量瓶中, 用水定容至刻度, 摇匀上机测定。

2 结果

2.1 干扰的消除

实验采用最优化仪器条件 (降低氧化物和双电荷的产生) 和碰撞反应池技术来消除同量异位素、多原子、双电荷离子等质谱干扰。对于基体干扰, 根据质量数相近原则在线加入内标溶液监测信号变动情况, 用内标法定量, 有效地克服了仪器的漂移, 保证了测量的准确性。

2.1 标准曲线与方法检出限

ICP-MS 在优化后的工作状态下对混合标准溶液、汞 ^{202}Hg 单标溶液进行测定。砷 ^{75}As 、锑 ^{121}Sb 、镉 ^{111}Cd 、铅 ^{208}Pb 、铬 ^{52}Cr 、镍 ^{60}Ni 各元素线性范围均在 0.10~50.00 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 汞 ^{202}Hg 在 0.05~1.00 $\mu\text{g/L}$ 之间, 各元素的相关系数均大于 0.999。元素的检出限按平行测定 11 份样品消解空白溶液所得的标准偏差的 3 倍所对应的浓度计算: 砷 ^{75}As 、锑 ^{121}Sb 、镉 ^{111}Cd 、铅 ^{208}Pb 、铬 ^{52}Cr 、镍 ^{60}Ni 、汞 ^{202}Hg 八种元素的检出限分别为 0.005、0.001、0.001、0.03、0.05、0.008、0.001mg/kg,

2.2 实验准确度考察

选用国家标准物质圆白菜, 在相应的消解条件下 (表 1) 进行消解前处理后, 用 ICP-MS 进行元素含量测定, 结果如表 1 所示。

表 1 国家标准物质（圆白菜）标准值及测定值

Tab.1 Determination results and the value of certified reference materials(cabbage)

标准物质	元素（质量分数）	标准值	测定值
圆白菜	$^{75}\text{As}(10^{-6})$	0.062 ± 0.014	0.067
	$^{121}\text{Sb}(10^{-6})$	(0.012)	0.013
	$^{111}\text{Cd}(10^{-9})$	35 ± 6	38
	$^{208}\text{Pb}(10^{-6})$	0.19 ± 0.03	0.22
	$^{52}\text{Cr}(10^{-6})$	1.8 ± 0.3	2.0
	$^{60}\text{Ni}(10^{-6})$	0.93 ± 0.10	0.87
	$^{202}\text{Hg}(10^{-9})$	10.9 ± 1.6	11.5

注：质量分数中 10^{-6} 表示 mg/kg； 10^{-9} 表示 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.4 样品测定值

按照试验方法对 28 份样品进行样品处理并测定其中七种有害元素含量，测定结果如表 2。

表 2 样品测定结果/(mg/kg)

Tab.2 Determination results of samples

样品名称	^{75}As	^{121}Sb	^{111}Cd	^{208}Pb	^{52}Cr	^{60}Ni	^{202}Hg
防油纸袋	未检出	0.003	0.041	0.08	0.05	0.037	未检出
防油纸袋	0.008	0.004	0.047	0.11	未检出	0.014	未检出
板栗袋	未检出	0.002	未检出	未检出	2.89	1.14	未检出
放油纸托	未检出	0.015	0.001	未检出	3.36	1.33	未检出
早餐纸袋	0.023	0.009	0.007	0.14	0.47	0.20	未检出
汉堡盒	0.106	0.005	0.006	0.58	1.22	0.61	0.005
串行淋膜纸杯	0.034	51.7	0.005	0.10	0.18	0.08	未检出
蛋糕纸杯	0.094	18.9	0.012	0.34	0.26	0.18	未检出
纸杯	0.062	0.012	0.004	0.22	0.79	0.22	未检出
纸杯	0.098	18.4	0.009	0.33	0.24	0.15	未检出
纸杯	0.148	0.014	0.037	0.66	0.79	0.46	未检出
纸杯	0.094	0.008	0.030	0.26	0.48	0.13	未检出
纸杯	0.093	0.005	0.023	0.54	0.76	0.29	0.002
纸杯	0.04	未检出	0.001	0.04	0.49	0.13	0.001

样品名称	⁷⁵ As	¹²¹ Sb	¹¹¹ Cd	²⁰⁸ Pb	⁵² Cr	⁶⁰ Ni	²⁰² Hg
纸杯	0.012	0.047	0.003	0.13	0.50	0.17	0.002
纸杯	0.069	未检出	0.006	0.20	2.63	0.52	未检出
纸杯	0.093	0.002	0.011	0.24	2.61	0.67	0.002
纸碗	未检出	0.002	0.001	未检出	0.39	0.07	0.001
纸碗	0.022	未检出	0.003	0.10	0.39	0.12	未检出
纸碗	0.008	0.003	0.001	0.10	1.23	0.18	未检出
纸碗	0.011	0.003	0.001	0.15	0.48	0.18	0.002
纸碗	0.009	0.004	0.002	0.13	0.36	0.17	0.001
纸碗	0.007	0.002	0.003	0.12	0.37	0.15	0.001
纸盘	0.031	未检出	0.002	0.13	0.79	0.19	0.001
纸盘	0.011	0.002	0.002	0.12	0.62	0.27	0.002
纸盘	0.01	0.002	0.002	0.10	0.81	0.34	未检出
纸盘	0.123	0.006	0.007	0.61	1.41	0.65	0.004
纸桶	0.009	0.002	0.001	0.03	0.20	0.08	0.002

2.5 结果分析

欧盟 94 /62 / EC 包装和包装废弃物法令关于包装和包装材料中有害金属(铅 ²⁰⁸Pb、镉 ¹¹¹Cd、汞 ²⁰²Hg、六价铬 ⁵²Cr⁶⁺) 的限量要求为： 铅 ²⁰⁸Pb、镉 ¹¹¹Cd、汞 ²⁰²Hg、六价铬 ⁵²Cr⁶⁺ 4 种重金属总量不超过 100mg / kg^[2]；从 2017 年 4 月 19 日开始实行的 GB 4806.8-2016《食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品》（替代原 GB 11680-1989《食品包装用原纸卫生标准》）中规定与食品直接接触的纸和纸板材料及制品中的铅 ²⁰⁸Pb 残留量应≤3mg/kg，砷 ⁷⁵As 残留量应≤1mg / kg^[6]；GB 18006.1-1999《一次性可降解餐饮具通用技术条件》中标明生物降解材料餐饮具中铅 ²⁰⁸Pb 含量应≤1mg / kg，砷 ⁷⁵As 含量应≤1mg / kg^[1]。

由表 2 可以看出，除个别样品中锑 ¹²¹Sb 元素的检出量较高外，28 份样品中的砷 ⁷⁵As、镉 ¹¹¹Cd、铅 ²⁰⁸Pb、铬 ⁵²Cr、镍 ⁶⁰Ni、汞 ²⁰²Hg 元素的含量都比较低，均未超出相关标准要求。锑 ¹²¹Sb 和镍 ⁶⁰Ni 元素虽无明确限量标准，但过多摄入亦会造成人体损害。

3 结论

实验采用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）对样品及标准物质进行分析，以氦气（⁴He）作为碰撞反应气消除质谱干扰，同时加入内标溶液（铋 ²⁰⁹Bi、钪 ⁴⁵Sc、铟 ¹¹⁵In、锗 ⁷⁴Ge）消除溶液粘度等引起的基体干扰，极大地提高了方法灵敏度，通过对有证标准物

质的测定，证明测定方法精密度好，准确度高，系统误差小，适用于批量样品中多种重金属元素的同时快速测定。

4 重金属元素来源分析

纸质餐饮具中重金属等有害元素的可能来源有以下两个方面：

（1）生产食品包装材料的原材料不干净，存在重金属污染的问题。土壤等自然环境中含有许多重金属等有害元素，而造纸时所使用的植物纤维在生长过程中吸收了自然界存在的重金属；

（2）在生产和加工的过程中，一些不法企业为降低成本使用一些二次回收利用的废纸或者不合格的“非食品级”的辅助材料或功能助剂，如工业粘合剂、隔水膜、漂白剂、工业石蜡、印刷油墨（颜料、染料）、湿强剂、消泡剂、防油剂、荧光增白剂等，其中都可能含有重金属等有害元素^[7]。

参考文献

- [1] 周颖红,郭仁宏.纸制品中有毒有害物质分析及限量要求[J].造纸科学与技术,2005,24(4):34-36.
- [2] 郭仁宏.欧盟包装和包装废弃物法令有害重金属限量评析[J].包装工程,2004,25(1):128-130+135.
- [3] 游勇,鞠荣.重金属对食品的污染及其危害[J].环境,2007,02:102-103.
- [4] 林立,周谔非,王朝晖.电感耦合等离子体质谱法测定食品包装材料中有害金属元素[J].食品工业科技,2011.32(11):457-459.
- [5] 禄春强,罗婵,孙多志,等.电感耦合等离子体质谱法测定食品包装材料用纸中 9 种重金属元素[J].理化检验-化学分册,2015,51(1):111-113.
- [6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.GB 4806.8-2016.食品安全国家标准食品接触用纸和纸板材料及制品[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [7] 武书彬,孔晓英,谢国辉,等.脱墨污泥的化学组成与热解特性分析[J].中国造纸,2002,21(1):12-14.

电感耦合等离子体质谱法测定低合金钢及纯铁中 Ca, Mg, Zr, Cu, Ni, Cr, Nb 含量

邓军华, 亢德华*

(鞍钢集团钢铁研究院, 辽宁鞍山 114009)

摘要: 以硝酸为主介质微波消解样品建立了动态反应池-四极杆电感耦合等离子体质谱法准确测定低合金钢或纯铁中 Ca, Mg, Zr, Cu, Ni, Cr, Nb 共 7 种痕量元素含量的方法。甲烷为反应池气体, 通过优选高丰度并且受到干扰影响程度较小的分析同位素, 克服了基体铁的同量异位素及其与 ICP 中 Ar、O、H 等结合所产生的多原子离子的质谱干扰。为得到最佳的信噪比, 对反应池系统的工作参数进行了优化。采用基体匹配法和以 Sc、In 作为内标元素进行内标校正, 明显改善长时间连续测定钢铁样品的稳定性, 提高测定结果的精密度, 有效消除铁基体等产生的基体效应。通过对标准物质的分析验证方法的准确性, 结果表明, 认定值与该法测定值符合较好。回收率在 85.0%-115.0%之间。

关键词: 微波消解; 动态反应池; 电感耦合等离子体质谱法; 内标校正; 痕量元素

钢铁材料中痕量元素对材料的性能存在严重的影响, 严格控制并准确测定其含量具有重要的意义, 是冶金分析研究的重要课题之一。如钙、镁虽然其含量甚微, 但却能起到十分微妙的作用, 钙可以提高钢的切削性能和钢的强度, 同时还有球化剂之作用; 铬是钢中常见的残余元素及合金元素之一, 铬能增加钢的机械性能和耐磨性, 可以增加钢的淬火度和淬火后的变形能力。铜通常是钢中的有害元素, 可以降低钢的机械性能和破坏钢的焊接性能, 并可以使钢产生热脆性等, 严重影响钢的质量。对于钢铁中这些痕量元素的测定可以采用原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法, 但他们存在各自的缺点, 原子吸收光谱法一次只能测定一种元素, 不能实现多元素同时分析, 电感耦合等离子体发射光谱法受检出限的限制, 对这些痕量元素测定的精密度和准确度都较差。

纯铁不仅有一定的强度, 还有较高的韧性及很好的软磁性能, 而且其导电和耐腐蚀性能也比普通的铁和钢好得多。纯铁或超纯铁在各种领域中都有重要的应用, 主要用于冶炼各种高温合金、耐热合金、精密合金、马氏体时效钢等航空航天、军工和民用合金或钢材。正是鉴于高纯铁的重要应用以及可能的潜在应用价值, 纯铁特别是超纯铁的制备与研究成为当前纯金属研究中的一个热点, 受到日本、法国、德国和美国等国家的高度重视。纯铁中残余

杂质元素的质量分数低于 0.010%，已超出现有化学分析方法的测定下限，现有一些先进仪器也只能准确测定质量分数大于 0.0050% 的元素含量。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 是 20 世纪 80 年代发展起来的新型分析技术,被认为是超痕量元素分析最为有力的技术, 该技术具有谱图简单、检出限低、线性动态范围宽、快速的多元素分析等特点, 对其钢铁产品及原料纯铁中的痕量元素分析是非常必要的。

钢铁产品中痕量镁、钙、铬、镍、铜、铌、锆等同时进行研究的较少^[1-6]; 纯铁中的痕量元素分析在 20 世纪八九十年代, 大多采用湿法化学分析, 如离子交换分离与分光光度法测定纯铁中痕量铌和钽; 活性氧化铝色谱分离分光光度测定纯铁中痕量磷, 这些方法为单元素测定, 手续繁琐, 费时。随着仪器分析技术的进展, ICP-AES 被用于纯铁中杂质元素的分析, 但是受发射光谱仪器灵敏度的限制, 对含量在 0.0050% 以下的元素分析, 其准确度和精密度均不令人满意。利用 ICP-MS 分析高纯材料中的研究已有不少例子, 但大多是对稀土金属或高纯稀土氧化物中痕量元素的分析, 对于纯铁中的某种痕量元素采用 ICP-MS 分析的研究也有过, 如高分辨 ICP-MS 测定纯铁及低合金钢中痕量磷, 但对于纯铁中的大部分痕量元素的同时分析未见先例。

1 实验部分

1.1 试验方法

根据待测元素的种类和含量范围, 选取纯铁标准物质 ICRM NO. C1/1、低合金钢标准物质 GBW01307 和两个美国进口标样 IARM 233A、IARM 252A 分别实验微波消解仪和传统溶样方式加入 10mL HNO₃(1+1)和 10mL 稀王水(王水:水=1:2)情况下的分析结果, 与标准样品的认定值进行比较。

1.2 仪器与试剂

ELAN DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪(PerkinElmer 公司); Arium 611DI 超纯水器(德国 Sartorius 公司); Speedwave MSW3+微波消解仪(德国 Berghof 公司); BSB-939-IR 型酸纯化器(德国 Berghof 公司)。高纯硝酸、盐酸(AR, 北京化工厂); 氢氟酸(AR, 北京化工厂); 元素储备液: Fe、Ca、Mg、V、Zr、Cu、Ni、Cr、Nb、In、Sc 标准溶液(1000μg/mL)(北京纳克分析仪器有限公司); 混合标准溶液: 用 1% HNO₃ 作为介质利用逐级稀释的办法配制成这几种元素的混合标准溶液(1.0μg/mL), 贮存于聚乙烯塑料瓶中。调谐溶液: 10μg/L Mg、In、Ba、Ce、U(1% HNO₃, PerkinElmer 公司提供); 实验用水为超纯水。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数的优化

2.1.1 雾化气流量的优化

雾化气流量是一个关键的操作参数，过大的流量导致等离子体冷却，降低离子化效率，增加分子离子的形成，过小的流量降低元素的引进速率，减小元素离子信号灵敏度，增加双电荷离子的生成。利用 10 μ g/L 的 Mg、In、Ce、Pb 和 U（介质为 0.5% HNO_3 ）进行雾化气流量的优化，通过考察 In 114.904 的最大强度来选择最佳值，试验得到最优值为 0.88L/min。

2.1.2 自动透镜校准

使用 ELAN 的自动透镜功能可以允许透镜扫描与四极质量扫描同步进行，动态调整透镜来达到最优的设置，使得分析灵敏度和精度都大大提高，同时减小了基体效应。利用 10 μ g/L 的 Be、Co、In（介质为 0.5% HNO_3 ）来进行自动透镜的校准。

2.1.3 离子透镜电压的优化

离子透镜的作用是将通过接口锥的离子引入高真空的质量分析器，另外阻止颗粒、中性物质和光子进入质量分析器和检测器。利用 10 μ g/L 的 Mg、In、Ce 和 U（介质为 0.5% HNO_3 ）进行离子透镜电压的优化，通过考察 In 114.904 的最大强度来选择最佳值，优化程序结束后，仪器自动给出最佳值 9.4V。

2.1.4 同位素的选择

ICP-MS 技术中潜在的谱干扰较多也较复杂，对于不同的分析对象仔细地判别谱干扰以选择合适的测定同位素，才能保证分析结果准确可靠。在质谱测定中，同位素选择的一般原则是“丰度大、干扰小”，根据此原则，在该分析中同位素选择结果见表 2：

表 2 同位素的选择

Table2 The selected isotopes

元素 Element	Mg	Ca	Ni	Cu	Cr	Nb	Zr
同位素 Isotope	24	40	60	63	52	93	90

另外射频发生器是将交流功率转换成射频功率的部件，优化射频发生器的功率可以达到最有效地与等离子体耦合，辅助气流量、冷却气流量等参数也不同程度地影响着仪器性能，对这些工作参数的优化最终结果见表 3 所示。

表 3 仪器工作参数

Table 3 Working parameters of instrumentation

参数名称 (Parameters name)	数值 (Values)
RF 功率 RF power(W)	1120
冷却气流量 Coolant gas flow(L/min)	15.00
辅助气流量 Auxiliary gas flow(L/min)	1.25
雾化气流量 Nebulizer gas flow(L/min)	0.88
进样速度 Sample uptake rate(mL/min)	1.00
透镜电压 Lens voltage(V)	9.4
扫描方式 Scanning mode	Peak hopping
重复次数 Replicates	3
CH ₄ 反应气 Methane Reaction gas (mL/min)	1.00
RPq	0.45
Rpa	0.00
工作模式 Operating mode	DRC

2.2 试样消解

各个标准物质利用不同消解方式在加入不同的酸体系的分析结果表 4-6 所示：

表 4 微波消解溶样与传统溶样的分析结果比较

Table 4 Results contrast between microwave-assisted digestion and traditional method

样品编号 Sample numt	元素 Element	认定值 Certified /%	电砂盘法 HNO ₃ (1+1) 10ml	微波消解法 HNO ₃ (1+1) 10ml	电砂盘法 王水 (1+2) 10ml	微波消解法 王水 (1+2) 10ml
NO. C 1/1	Cr	0.0016	0.0009	0.0011	0.0054 ^① 0.0014 ^②	0.0051 ^① 0.0017 ^②
	Ni	0.0046	0.0046	0.0048	0.0045	0.0047
	Cu	0.009	0.0089	0.0094	0.0092	0.0091
IARM233A	Cr	0.045	0.0377	0.0385	0.0572 ^① 0.0439 ^②	0.0507 ^① 0.0445 ^②
	Ni	0.0374	0.0349	0.0355	0.357	0.372
	Cr	0.037	0.030	0.032	0.0485 ^① 0.035 ^②	0.0477 ^① 0.0375 ^②
GBW01307	Ni	0.019	0.0152	0.0169	0.0174	0.0184
	Cu	0.035	0.0307	0.0322	0.0334	0.0333

注：表中数据上标①指标准模式下的测定值；上标②指 DRC 模式下的测定值。

从表 4 中数据，我们可以发现：

1) 对于低合金钢或纯铁中低含量 Ni、Cu 的测定采用 10mL 王水 (1+2) 微波消解仪溶样时，采用标准模式下测定，测定值与认定值符合很好。

2) 对于低合金钢或纯铁中低含量 Cr 的测定，采用 HNO₃ (1+1) 溶样时，使用电砂盘或者微波消解仪溶样，测定结果都偏低，Cr 在钢中的存在形态较复杂且 Cr 的碳化物及氮化物较稳定，说明只使用硝酸不能够使其完全溶解，另外使用王水 (1+2) 时标准模式下的测定值偏高，DRC 模式下测定值与认定值符合很好，说明 DRC 模式能够很好的消除多原子离子对 Cr 测定的干扰。

表 5 微波消解溶样与传统溶样的分析结果比较

Table 5 Results contrast between microwave-assisted digestion and traditional method

样品编号 Sample numb	元素 Element	认定值 Certified /%	电砂盘法 HNO ₃ (1+1) 10ml	微波消解法 HNO ₃ (1+1) 10ml	电砂盘法 王水 (1+2) 10ml	微波消解法 王水 (1+2) 10ml
IARM233A	Mg	0.0005	0.00045	0.0007	0.00041	0.0006
	Ca	0.0010	0.0009	0.00084	0.0011	0.00094
	Nb	0.0013	0.0001	0.0004	0.0002	0.0002
	Zr	0.001	0.0001	0.0003	0.0008	0.0007
IARM252A	Nb	0.002	0.0012	0.0008	0.0010	0.0009
	Zr	0.0013	0.0005	0.0004	0.0012	0.0017
228	Zr	0.015	0.0102	0.0108	0.013	0.013

从表5中数据可以看出：

- 1) 测定低合金钢中的痕量元素Mg、Ca时无论采用HNO₃ (1+1) 还是王水 (1+2) 利用电砂盘或微波消解仪溶样，测定值与认定值符合都较好；
- 2) 对于Nb、Zr 的测定采用HNO₃ (1+1) 和稀王水无论用电砂盘还是微波消解仪溶样时结果普遍低于认定值，可见所用的溶样酸不合适，改变溶样酸后重新进行实验，测定结果如表6所示。

表6 改变溶样酸后试样分析结果

Table 6 Analysis results of sample after changing reagent

样品编号	元素	认定值 Certified	电砂盘法 硝硫混酸	微波消解法 硝硫混酸	电砂盘法 HCl+HNO ₃ +HF	微波消解法 HCl+HNO ₃ +HF
Sample numb	Element	/%	20ml	20ml	3+1+1ml	3+1+1ml
IARM233A	Nb	0.0013	0.0011	0.0012	0.0011	0.0013
	Zr	0.001	/	/	0.0009	0.0011
IARM252A	Nb	0.002	0.0016	0.0018	0.0017	0.0018
	Zr	0.0013	/	/	0.0011	0.0015
228	Zr	0.015	/	/	0.0147	0.0154

从表6中数据可知：对于Nb、Zr的测定，采用HCl+HNO₃+HF体系进行溶样，测定值与认定值能够符合较好。原因为含Nb钢仅用HCl、HNO₃或HCl+HNO₃是不能将样品分解完全的，必须加入少许HF才能使其分解完全，有F存在能消除水解。

最后确定 ICP-MS 测定低合金钢或纯铁中的低含量元素 Mg、Ca、Cr、Ni、Cu、Nb、Zr 合适的溶解方法为：准确称取 0.1000g 试样，置于微波消解罐中，加入 3mlHCl，1mlHNO₃，1mlHF，放置一段时间后进行微波消解，消解完毕充分冷却后，转移至 100ml 容量瓶中，上机测定。

2.3 基体影响

基体效应一般来源于大量的铁或钢中复杂的共存元素，且不同的仪器影响的范围不同，对于高浓度基体溶液，由于溶解的金属氧化物沉积在锥口致锥堵塞，通常进样时间越长，仪器的灵敏度下降越多。尽管基体效应很难被测量和定量化，但高浓度的基体元素将导致采样锥的堵塞，造成信号的不规律的损失，使分析精度变差，并且通常对分析物响应产生抑制，妨碍直接测定。本实验拟通过改变基体浓度测定加入待测元素的回收率来考察基体对待测元素的影响。

A) Fe 基体溶液的配制（2mg/mL）

称取高纯铁 (>99.99%) (上海钢铁研究所研制) 1.0000g, 置于 250mL 烧杯中, 加入 30mL 稀王水 (1+2), 放在电砂盘上加热, 溶解完全后, 取下冷却至室温, 然后移入 500mL 容量瓶中, 加水定容。

B)不同 Fe 基体浓度溶液的配制

分别移取 Fe 基体 (2mg/mL) 溶液 0.00mL, 2.50mL, 12.50mL, 25.00mL, 50.00mL 于 5 个 50mL 石英容量瓶中, 加入混合标准溶液, 使待测元素浓度分别为 Mg、Ca、Ni、Cu、Zr 20.0 μ g/L, Cr、Nb 为 10.0 μ g/L, 定容, 摇匀。

C)不同基体浓度下待测元素的测定值

在优化的仪器工作条件下, 测定上述不同 Fe 基体浓度的溶液中待测元素的值来考察基体浓度对待测元素的影响, 测定结果如表 7 所示:

表 7 基体对元素测定值的影响

Table 7 The effect of the matrix on the element measured values

元素	Fe 基体质量浓度/mg/mL				
	0.0	0.1	0.5	1.0	2.0
Mg	22.61	20.87	21.70	17.61	13.83
Ca	23.46	23.15	22.37	21.89	22.04
Ni	21.22	22.67	20.08	18.95	17.34
Cu	19.81	18.10	17.27	17.74	16.38
Cr	10.45	9.32	8.24	8.18	8.42
Nb	10.47	10.09	10.35	9.67	8.74
Zr	19.78	19.19	19.35	18.46	17.19

由表 7 结果可知, Fe 基体的存在会使大部分待测元素的测定值偏低 (Ca 元素除外, 可能因被外界污染所致), 并且基体浓度越大, 其测定值偏低越严重, 说明了基体对待测元素存在抑制效应, 当基体浓度小于 1.0mg/mL 时, 基体效应不太显著, 所以实验中我们选择基体浓度为 1.0mg/mL。

2.4 基体效应的校正方法

2.4.1 内标法

减小基体效应的影响可采用稀释的办法，但通常要以牺牲测定限为代价；Tan 和 Horlick 认为基体效应强烈地取决于雾化气流速，而等离子体功率和采样深度对其影响并不严重，因此通过仪器最佳化可减少基体效应；对某些基体而言，最理想的方法是采用离子交换或其他分离手段将被测物和基体分离，同时能富集被测物；采用与样品溶液相同的基体干扰元素的空白溶液，内标法或基体匹配的外标校正是通常采用的方法。

本实验中 Mg、Ca、Cr、Ni、Cu 以 Sc 为内标，Nb、Zr 以 In 元素为内标，考察内标元素对基体效应（基体浓度为 1.0 mg/mL）的补偿作用，数据如表 8 所示：

表 8 内标对基体抑制效应的补偿作用

Table 8 Internal standard compensation effect on the matrix inhibition effect ($\mu\text{g/L}$)

元素	质量数	内标元素	加入量	测定值	回收率/%
Mg	24	Sc	20	21.60	108.0
Ca	40	Sc	20	23.42	117.1
Ni	60	Sc	20	20.40	102.0
Cu	63	Sc	20	20.75	103.75
Cr	52	Sc	10	11.73	117.3
Nb	93	In	10	10.99	109.9
Zr	91	In	20	22.01	110.1

由表 6 中待测元素回收率可知，内标元素的加入可以起到校正基体效应和仪器的漂移的作用。

选取纯铁标准物质 No.C1/1、钢铁标准物质 IARM233A、IARM252A 作样品，采用合适的样品消解方法和设定的仪器参数，加入内标元素 Sc、In 来补偿基体效应，对标准物质中的元素进行测定，其分析结果与标准值的比较如表 9 所示：

表 9 标准物质的分析结果

Table 9 Results of the analysis of CRM /%

待测元素	No. C1/1		IARM233A		IARM252A	
	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值
Mg	/	/	0.0006	0.0005	/	/
Ca	/	/	0.0016	0.0013	0.00056	0.0004
Ni	0.0042	0.0046	0.0359	0.0374	/	/
Cu	0.0089	0.009	0.095	0.093	/	/
Cr	0.0014	0.0016	0.044	0.045	/	/
Nb	/	/	0.00098	0.0013	0.0017	0.0020
Zr	/	/	0.00084	0.0010	0.0011	0.0013

由表 9 数据可知，表中大部分元素的测定结果与标准值吻合较好，说明内标法能够很好的校正基体对待测元素的抑制效应。

2.4.2 基体匹配法曲线

采用基体匹配法加内标建立的工作曲线，用各元素的强度与质量分数用最小二乘法建立校准曲线，各分析元素的校准曲线见表 10。

表10 校准曲线

Table 10 Calibration curve

元素	测定范围/ %	相关系数 (R^2)
Mg	0.0005~0.0050	0.9991
Ca	0.0005~0.0050	0.9992
Ni	0.0010~0.050	0.9995
Cu	0.0010~0.015	0.9994
Cr	0.0010~0.015	0.9993
Nb	0.0005~0.0050	0.9995
Zr	0.0005~0.0050	0.9992

2.5 检出限

然后利用高纯铁作基体，绘制工作曲线。在优化好的仪器参数条件下测定试剂空白溶液 11 次，由仪器给出 11 次测量的标准偏差，其标准偏差的 3 倍所对应的浓度值作为各元素的检出限，结果见表 11。

表 11 方法的检出限

Table 11 The detection limits of method $\mu\text{g/L}$

元素/Element	Mg	Ca	Cr	Ni	Cu	Zr	Nb
检出限/DL	0.57	0.63	0.18	0.48	0.27	0.36	0.60

3 加标回收试验

分别选择了一个纯铁标准样品 No. C1/1、一个进口低合金钢样品 IARM 233A 和一个纯净钢生产样品 2007—1 #，在其中分别加入不同量的各待测元素的标准溶液，进行了加标回收，结果见表 12。

表 12 样品的加标回收

Table12 The standard recovery of the samples /%

样品 Sample	待测元素 Element	认定值 Certified value	加入量 Added	测定值 Found	回收率 Recovery
IARM 233A	Mg	0.0005	0.001, 0.002	0.0016, 0.0028	110.0, 115.0
	Ca	0.001	0.001, 0.002	0.0017, 0.0026	70.0, 80.0
	Cr	0.045	0.02	0.0658	104.0
	Ni	0.037	0.02	0.0564	97.0
	Zr	0.001	0.001, 0.002	0.0018, 0.0032	80.0, 110.0
	Nb	0.001	0.001, 0.002	0.0019, 0.00286	90.0, 93.0
2007-1 #	Cr	0.0136	0.0025, 0.01	0.0158, 0.0231	88.0, 95.0
	Ni	0.0026	0.002, 0.005	0.0044, 0.0075	90.0, 98.0
	Cu	0.0040	0.002, 0.005	0.0058, 0.0089	90.0, 98.0
No. C1/1	Cr	0.0016	0.002, 0.005	0.0035, 0.0067	95.0, 102.0
	Ni	0.0046	0.002, 0.005	0.0064, 0.0093	90.0, 94.0

Cu	0.009	0.002, 0.005	0.0107, 0.0143	85.0, 106.0

4 结论

采用基体匹配法和内标法校正基体效应和仪器漂移。通过对标准物质的分析验证方法的准确性，除了 Ca 元素的加标回收率较低外（可能因为试剂空白所致），其余元素的加标回收率都在 85.0%~115.0%之间，满足痕量元素测试要求。

参考文献:

- [1] 朱萍. ICP-AES法测定钢铁中痕量钙[J].南钢科技与管理, 2005 (3): 39-40.
- [2] 亢德华, 于媛君, 王铁. 电感耦合等离子体质谱法测定钢中痕量钙[J], 冶金分析, 2010,30 (10) : 6-10
- [3] 李杰, 李洁, 张穗忠等. 电感耦合等离子体质谱法测定硅钢中痕量铝钼钒钛铌[J], 冶金分析, 2013,33 (1) : 22-26
- [4] 李杰, 李洁, 张穗忠. 电感耦合等离子体质谱法测定硅钢中痕量铜和镍[J], 冶金分析, 2011,31 (5) : 16-19
- [5] 聂玲清, 纪红玲. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定碳钢中痕量铬铅[J],冶金分析, 2004,Z1: 147-152
- [6] 成勇, 黄木辉. 电感耦合等离子体质谱法测定钢铁中 15 种痕量元素[J], 冶金分析, 2011,31 (5) : 31-35

MSF 多谱线拟合扣除光谱干扰技术在电感耦合等离子体发射光谱法测定锰钢材料中铅含量的应用研究

陈泽雄

(广东万田检测股份有限公司 广东, 汕头)

摘要: Optima 8300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪谱线库推荐的六条铅的谱线优先顺序依次为 220.353nm、217.000nm、261.418nm、283.306nm、224.688nm 及 405.781nm, 其中 Pb 220.353nm 相对灵敏度最高、检出限最低, 在很多铅含量的分析中经常被选为分析线, 例如: 塑胶聚合物、食品样品、水质样品等。但在合金材料中特别是锰钢材料 Pb 220.353nm 受到了 Fe、Cu、Ni 等元素不同程度的干扰, 使得测量结果往往偏高、方法准确度及精密度偏低。其他波长也均受到 Fe 的谱线完全重叠干扰, 需用其他手段进行光谱校正。Pb 405.781nm 波长虽相对灵敏度较低, 但存在的潜在光谱干扰少, 在测量合金材料中常被用作分析线, 但 Pb 405.781nm 却受到 Mn 405.795nm 的部分重叠干扰, 使得在测量锰钢材料时得不到准确的结果。本文采用 PerkinElmer 专有 MSF 多谱线拟合扣除光谱干扰技术扣除了 Mn 405.795nm 对 Pb 405.781nm 的光谱干扰, 实验表明: 采用 MSF 多谱线拟合扣除光谱干扰技术后, 干扰谱线 Mn 405.795nm 可以完全扣除, 分析谱线 Pb 405.781nm 检出限更低、线性提高, 加标回收率及精密度均满足分析要求。

关键词: ICP-OES 法; 锰钢; 锰铁; 铅; 光谱干扰

前言

在炼钢过程中, 锰是良好的脱氧剂和脱硫剂, 一般钢中含锰 0.30—0.50%。在碳素钢中加入 0.70% 以上时就算“锰钢”, 较一般钢量的钢不但有足够的韧性, 且有较高的强度和硬度, 提高钢的淬性, 改善钢的热加工性能, 如 16Mn 钢比 A3 屈服点高 40%。含锰 11—14% 的钢有极高的耐磨性, 用于挖土机铲斗, 球磨机衬板等。锰量增高, 减弱钢的抗腐蚀能力, 降低焊接性能。

目前对于合金材料中铅含量的测定有原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法、电感耦合等离子体质谱 (ICPMS) 法、载体沉淀-ICPOES 法、载体沉淀-GFAAS 法

报告，其中 ICP-OES 法与其他方法相比具有分析速度快、线性范围宽、操作简便、成本较低等优点，已广泛应用于大部分合金材料中杂质元素的分析测定。但用 ICP-OES 法测定锰钢中铅含量的相关报导较少。铅 Pb 各条谱线均受到铁 Fe 不同程度的干扰，从表 1 可见除了 Pb405.781nm 之外，其他波长均与铁元素存在谱线完全重叠干扰，因此在样品基体中含有大量铁元素的合金材料中，铅以 405.781nm 波长作为分析线有一定优势，但铅 405.781nm 同时受 Mn405.795nm 的部分重叠干扰（由于锰钢主要由铁、锰、碳及其他少量金属元素组成）导致在分析锰钢材料中铅含量时不能得到准确的结果。本文采用基体匹配法与 MSF 多谱线拟合扣除光谱干扰技术消除基体干扰及光谱干扰，以 Pb 405.781nm 谱线直接测定锰钢中的铅的含量。通过模拟样品基体进行加标回收及对标准物质进行测量，结果表明采用 MSF 多谱线拟合扣除光谱干扰技术后，待测元素谱线可以从复合谱线中分离出来，干扰谱线 Mn405.795nm 完全扣除，分析谱线 Pb 405.781nm 检出限更低、线性提高，加标回收率及精密度均满足分析要求。

表 1 铅各条特征谱线与铁干扰谱线比较

铅 (Pb) 推荐测量波长	铁 (Fe) 在对应铅波长处的干扰波长	波长绝对差
220.353 nm	220.346 nm	0.007 nm
217.000 nm	217.995 nm	0.005 nm
261.418 nm	261.418 nm	0.000 nm
283.306 nm	283.310 nm	0.004 nm
224.688 nm	224.691 nm	0.003 nm
405.781 nm	405.735 nm、405.823 nm	0.046 nm、0.042 nm

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

电感耦合等离子体原子发射光谱仪，型号为 Optima 8300(美国珀金埃尔默公司)；

铅单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心，浓度为 $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)；

铁单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心，浓度为 $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)；

锰单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心，浓度为 $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)；

铅标准储备液 ($100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)：取浓度为 $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铅单元素标准溶液稀释 10 倍。

锰铁标准样品：YSBC 28619-2011 中碳锰铁（研制单位：山东省冶金科学研究院）

高纯锰粉（纯度 ≥ 99.99 ）样品来自广州金属冶金（集团）有限公司

高纯铁粉（纯度 ≥ 99.99 ）样品来自广州金属冶金（集团）有限公司

盐酸、硝酸均为优级纯；

实验用水均为去超纯水；

1.2 仪器工作条件

进行仪器工作条件优化试验，最终选定仪器工作条件为等离子体气流量： 12 L min^{-1} ；雾化器流量： 0.55 L min^{-1} ；辅助气流量： 0.3 L min^{-1} ；泵提取量： 1.5 mL min^{-1} ；功率： 1.3 KW ；等离子体观测方向：轴向；重复次数：2次。

1.3 工作曲线的制作

称取 6 份等量模拟基体(0.0700 g 高纯铁粉+ 0.0300 g 高纯锰粉)于 6 个 100 mL 烧杯中，用少量去离子水湿润，加入 5 mL 硝酸盐混酸(1+3)于电炉上加热溶解试样，待试样溶解完全，取下冷却后转移至 25 mL 容量瓶中。采用标准加入法，在模拟基体中，按梯度加入铅标准储备液，制作工作曲线。铅标准系列浓度分别为 0.0 mg L^{-1} 、 0.5 mg L^{-1} 、 1.0 mg L^{-1} 、 2.0 mg L^{-1} 、 5.0 mg L^{-1} 、和 10.0 mg L^{-1} 。

1.4 试样的制备

称取 0.1 g （精确到 0.0001 g ）标准样品置于 100 mL 烧杯中用少量去离子水湿润，加入 5 mL 硝酸盐混酸(1+3)于电炉上加热溶解试样，待试样溶解完全，取下冷却后转移至 25 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2 结果与讨论

2.1 MSF 模型的建立

分别读取 0.0005% 铅、 0.2% 铁、 0.05% 锰的水溶液，比较铁、锰对铅的干扰情况，各特征谱线峰型如图 1 所示，从图 1 可见，Fe、Mn 在 405.781 nm 处均对 Pb 产生一定程度的干扰。把铁和锰设为干扰元素，把铅设为分析元素以此建立 MSF 模型，当测量实际样品时，仪器根据已建立的 MSF 模型拟合分离出 Pb 405.781 nm 谱线峰型，消除了 Fe 及 Mn 对 Pb 405.781 nm 谱线的影响。图 2 给出使用 MSF 模型后得出的模拟基体中铅 Pb 405.781 nm 的峰图，从图中可以看出，使用 MSF 模型扣除光谱干扰后，待测元素谱线可以从复合谱线中完全分离出来。

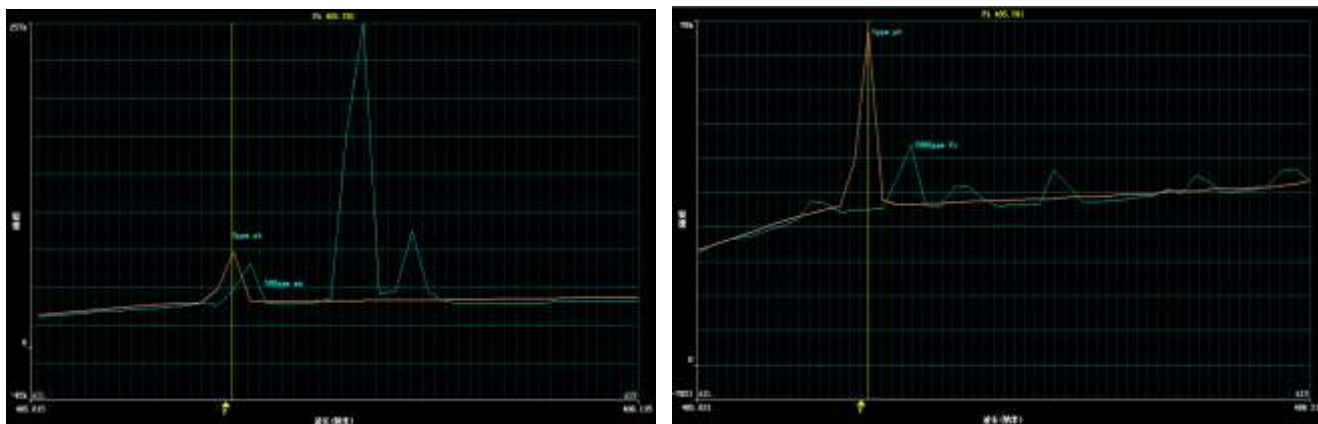


图 1

(a) Mn405.795nm(蓝色)对 Pb405.781nm (橙色) 的干扰 (b) Fe405.735 nm、Fe405.823 nm(蓝色)对 Pb405.781nm(橙色)的干扰

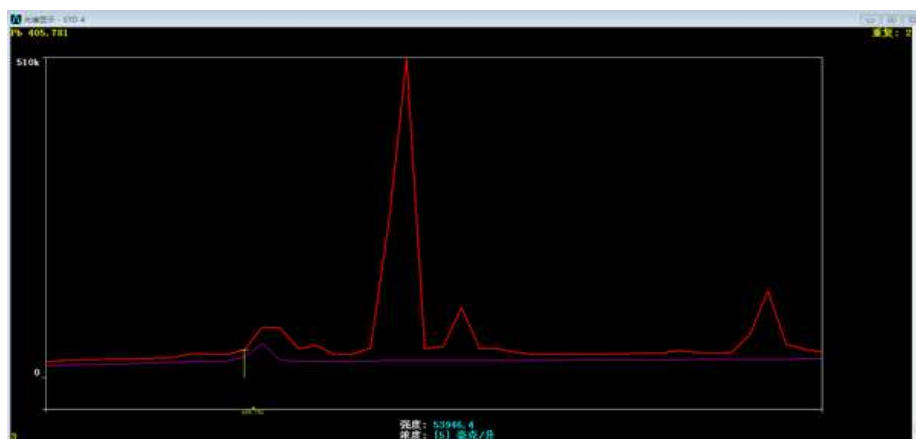


图 2 采用 MSF 多谱线拟合扣除光谱干扰技术前 (红色) 后 (紫色) 对比

2.2 谱线检出限比较

以纯水做空白重复测定 10 次，以 10 次测定值的 3 倍标准偏差计算检出限。比较使用 MSF 模型前后谱线检出限情况，结果如表 2 所示。从表 2 可以看出，使用 MSF 模型后 Pb 405.781 nm 谱线的检出限更低。

表 2 谱线检出限比较

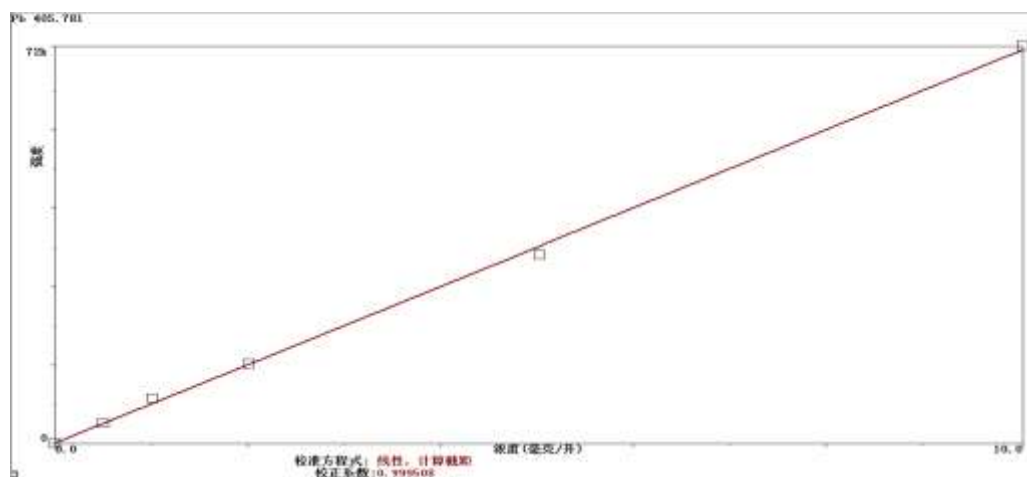
Pb 谱线波长 (nm)	检出限 1/ (mg L^{-1})	检出限 2/ (mg L^{-1})
405.781	0.0353	0.0234

注：检出限 1：以纯铁加纯锰模拟基体做标准曲线，以纯水做空白测定 10 次得到的谱线检出限。

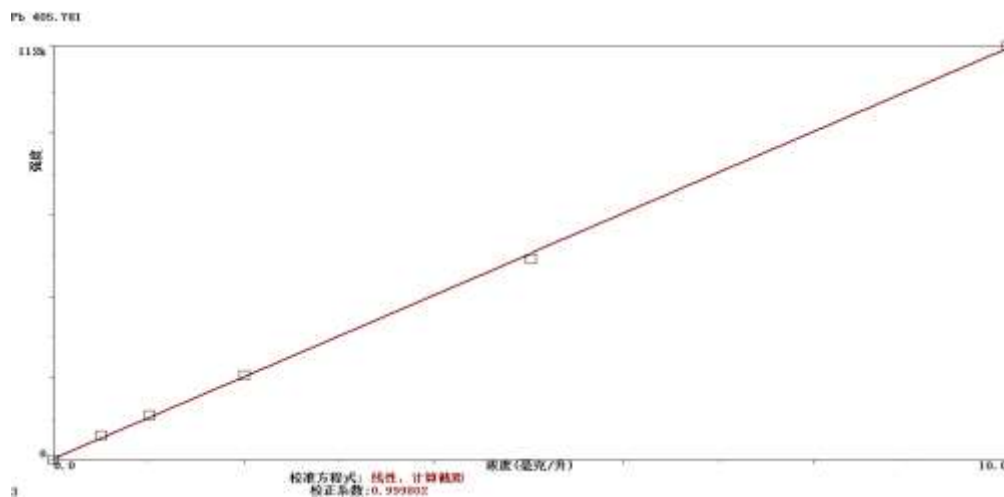
检出限 2：以纯铁加纯锰模拟基体做标准曲线，纯水做空白，并用 MSF 模型扣除干扰后测得的检出限。

2.3 标准曲线相关系数

图 3 比较了使用 MSF 模型前后标准曲线相关系数，因本实验已采用基体匹配法，即使在没有 MSF 模型扣除情况下也可以有较好的线性，但使用 MSF 模型后线性仍然能够得到提高。



(a) 使用 MSF 模型校正前曲线线性相关系数为 0.999508



(b) 使用 MSF 模型校正后曲线线性相关系数为 0.999802

图 3

2.4 回收率实验

称取锰钢基体，采用全程加标方式进行方法回收率测定，结果见表 3，从表 3 可看出回收率为 101.2%-103.8%满足实验要求。

表 3 加标回收实验结果

Pb 元素谱线 波长 (nm)	Pb 标准加入量/(mg L ⁻¹) ¹⁾	样品加标后 Pb 测定值/(mg L ⁻¹)	加标回收率/%
405.781	0.80	0.826	103.3
	1.00	1.038	103.8
	2.00	2.023	101.2

2.5 方法准确度与精密度

选取锰铁标准样品 YSBC 28619-2011 进行 8 次平行测定，检查方法准确度和精密度，结果见表 4，从表 4 可看出锰铁标准样品中铅的测定值与标准值具有一致性，其测定结果相对标准偏差为 0.48%，满足实验要求。

表 4 锰铁标准样品测定结果

铅元素谱线波长 nm	锰铁标准样品中铅标准 值/%	铅测定结果/%	RSD/%
405.781	1.30±0.03	1.33	0.48
		1.33	
		1.33	
		1.32	
		1.32	
		1.32	
		1.31	
		1.31	

3 结论

采用基体匹配法及 MSF 多谱线拟合扣除基体干扰及光谱干扰技术后，以 Pb 405.781nm 波长作为电感耦合等离子体发射光谱法测定锰钢材料中铅的分析线，待测元素谱线可以从

复合谱线中完全分离出来，干扰谱线 Mn 405.795nm 被扣除，分析谱线 Pb 405.781nm 检出限更低、线性提高，加标回收率、方法准确度及精密度均得到满意结果，该方法与其他方法相比具有分析速度快、线性范围宽、操作简便、成本较低等优点，可适用于锰钢材料或其它高含量铁、锰基体的合金样品中铅含量的测定。

参考文献:

- [1] 王韵珂, 龙萍, 吴鉴, 张文丽. 高纯锌中铈的 ICP-AES 法测定干扰探讨[C],原子光谱用户会论文集 2017,(08):82-88.
- [2] 吴世凯, MSF-电感耦合等离子体发射光谱法测定钼铁中磷的研究[J]特钢技术 2013.06:84-50
- [3] 陈维青, 陈泽明. 多重谱线拟合 MSF 扣除光谱干扰法在电感耦合等离子体发射光谱法测定钢铁中磷的应用研究[J].光谱实验室, 2000.17 (2): 185-189
- [4] 罗倩华 等离子体发射光谱法测定铝合金中铜镁锰铁镍锌锡铅[J]冶金分析

碲化镉量子点稳定性测定的体积排阻高效液相色谱 —电感耦合等离子体质谱法

李惠玲¹ 胡月² 孟佩俊² 黄沛力²

1 首都医科大学附属北京朝阳医院

2 首都医科大学公共卫生学院

摘要：目的运用体积排阻高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱联用技术(SEC-HPLC-ICP-MS)监测碲化镉量子点(CdTe QDs)中元素出峰时间及峰面积,评价CdTe QDs在体内和体外的生物稳定性。**方法**通过透射电镜和紫外荧光表征合成的水溶性CdTe QDs,将CdTe QDs分别加入二次水、流动相、牛血清基质中监测放置不同时间后稳定性变化;将CdTe QDs注入小鼠静脉中,分别于染毒后1、24、72 h测定小鼠血清和肝脏中CdTe QDs形态的变化。采用SEC-HPLC将溶液中的化合物按照体积大小进行洗脱,洗脱液在线进入ICP-MS测定。通过¹¹⁴Cd和¹³⁰Te同时流出的时间和摩尔比值对CdTe QDs进行定性,通过峰面积判断CdTe QDs是否有降解,评价CdTe QDs在生物体内和体外的稳定性。**结果**将合成的CdTe QDs进行表征,粒径约为5 nm。CdTe QDs用二次水稀释至浓度为0.5 mmol/L时室温避光放置60 min完全降解;用流动相稀释CdTe QDs为0.005 mmol/L未检测到CdTe QDs峰;在体外牛血清基质中CdTe QDs浓度为0.005 mmol/L可室温避光放置48 h,¹¹⁴Cd的峰面积为6179841~7346084,¹³⁰Te的峰面积为1077913~1191066。CdTe QDs在染毒小鼠血清1 h峰面积最高,¹¹⁴Cd和¹³⁰Te分别为18183894、25187987;在染毒小鼠肝脏中CdTe QDs降解迅速,在染毒1 h小鼠的肝组织匀浆中可观察到含Cd的CdTe QDs降解产物出现,24 h时CdTe QDs大部分降解。**结论**该方法可用于CdTe QDs的生物稳定性的研究,且证实CdTe QDs进入生物体后在肝脏降解产生Cd²⁺,导致机体产生毒性反应。

关键词：镉;量子点;体积排阻高效液相色谱;电感耦合等离子体质谱

量子点(QDs)是一种具有优良荧光性能的新型纳米材料,在临床疾病诊断方面具有广泛的应用前景。镉(Cd)是镉系QDs的主要成分,由于其易聚集在肝脏和肾脏组织中,并对组织和机体造成损伤,因此对碲化镉量子点(CdTe QDs)潜在毒性的研究成为当今亟待解决的热点问题。目前,国内外关于QDs细胞毒性效应的研究报道很多,其毒性机制主要集中在游离Cd²⁺的释放、氧化过程中活性氧(ROS)的产生以及ROS自由基介导的氧化

应激等方面的探讨^[1-3]。CdTe QDs经小鼠静脉注入后，肝脏和肾脏中的Cd含量迅速上升，氧化应激指标升高^[4-9]，前期的研究中监测的是总Cd的含量，对于CdTe QDs的毒性作用是由于降解产生Cd²⁺引起的还是CdTe QDs团聚造成未见研究报道。我们采用体积排阻高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱联用(SEC-HPLC-ICP-MS)法对CdTe QDs在体内及体外的稳定性及形态变化进行探讨，为评价CdTe QDs产生的毒性机制提供了依据。

1、材料与方法

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱(HPLC, 美国 PerkinElmer 公司, HPLC series200, 配有脱气装置), 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, 美国 PerkinElmer 公司, ICP-MS ELANDRC II), 体积排阻(SEC)色谱柱(TSKgel3000SWxl, 日本东曹公司), 保护柱(TSKgel SW, 日本东曹公司), 酸度计(HI221, 美国哈娜公司), 纯水器(simplicity, 法国 MILLIPORE 公司), 涡轮振荡器(CM-1000, 日本 EYELA 公司), 透射电子显微镜(JEM-1400, 日本 Jeol 公司), 组织匀浆机(T10 baSic, 德国 IKA 公司), 移液器(100~1000 μ l, 法国 GILSON 公司), 超声波清洗器(KQ3200, 昆山市超声仪器有限公司), 0.22、0.45 μ m 水系滤膜(天津津腾实验设备有限公司)。SPF 级雄性昆明小鼠(北京维通利华实验动物有限公司, 许可证编号 SCXK(京)2012-001)。三(羟甲基)氨基甲烷(超纯级, 上海麦克林生物化学有限公司), 氯化钠(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司), 胎牛血清(美国 Corning 公司), DMEM(上海立菲生物技术有限公司), 青链霉素混合液(泰克兰博北京生物技术有限公司), 金属硫蛋白(MT, 上海铭睿生物科技有限公司), 量子点(5 mmol/L CdTe QDs, 实验室自制)。

1.2. CdTe QDs 的制备

5 mmol/L 的 CdTe QDs 水相直接合成法。CdTe QDs 前驱物的制备: 分别称取 0.127 gTe 粉(0.001 mol)、0.163 g 硼氢化钾(0.003 mol)于反应瓶中, 放入磁力搅拌子, 密封, 用 1 ml 注射器注入 1 ml 超纯水, 氮气保护, 于磁力搅拌器上反应 1 h。CdCl₂ 反应体系准备: 分别称量 0.464 g CdCl₂·2.5H₂O、0.193 g 谷胱甘肽(GSH)、0.243 g 半胱氨酸(Cys), 依次加入 500 ml 三口烧瓶中, 加入 400 ml 超纯水, 置于电热套式控温磁力搅拌器中, 搅拌均匀, 用 1.0 mol/L NaOH 调节溶液 pH 为 9.0。CdTe QDs 制备: 在三口烧瓶一侧通氮气 15min 后, 将上述 CdTe QDs 前驱物反应液注入氯化镉反应体系中, 氮气保护下, 96℃氮气

保护回流 1h，冷却，避光保存。产物为表面修饰有 GSH 和 Cys 基团的 CdTe QDs（5.0 mmol/L，以 Cd 计）。

1.3. CdTe QDs的表征和稳定性监测

粒径表征：采用透射电子显微镜观察粒子的形貌及测量其粒径，仪器的加速电压为200 kV，将CdTe QDs用超纯水稀释适当倍数，超声震荡，取样于铜网上，将铜网放入干燥箱中低温（40~55℃）干燥直至完全晾干，用透射电子显微镜观察并拍摄照片，用Image J软件测量CdTe QDs的粒径；光学表征：使用紫外-可见分光光度计、荧光分光光度计对CdTe QDs的光学性质进行表征，波长范围设置成500~800 nm。将CdTe QDs分别用二次水、流动相和血清稀释后，放置不同时间监测CdTe QDs稳定性和形态的变化。用浓度为5 mmol/L CdTe QDs染毒昆明小鼠，染毒量为100 nmol /只，取染毒后1 h、24 h、72 h小鼠的血清和肝脏，检测CdTe QDs在体内的稳定性和形态变化

1.4. 流动相的配制

分别取NaCl 58.44 mg、叠氮钠（NaN₃）3 mg用水稀释定容到10 ml配成浓度为0.1 mol/L NaCl和0.03% NaN₃的混合溶液，取上述溶液6 ml加入500 ml 10 mmol/L Tris溶液中，用10% 稀盐酸调pH到7.4，0.45μm滤膜过滤，超声40 min去溶解氧。

1.5.仪器的操作条件

ICP-MS射频功率为1100 W，等离子体气流速17 L/min，辅助气流速1.2 L/min，雾化气流速1.16 L/min。通过液相系统控制流速，HPLC分离条件流速为0.8 L/min，进样量100 μl。通过Chromera软件控制的触发接口电缆，以达到自动控制HPLC泵与ICP-MS联用，仪器自动积分，以峰面积计算。

2、结果与讨论

2.1 CdTe QDs 的表征

电子显微镜下的 CdTe QDs 粒子呈近球形，分散性良好，粒径分布较窄且分布均匀，粒径约为 5 nm；CdTe QDs 的最大吸收波长（λ_{max}）为 570 nm；在 350nm 激发波长下，CdTe QDs 的最大发射波长为 600 nm，发射峰形对称性良好。见图 1。



图1 CdTe QDs 的 TEM 图 (标尺=50 nm)

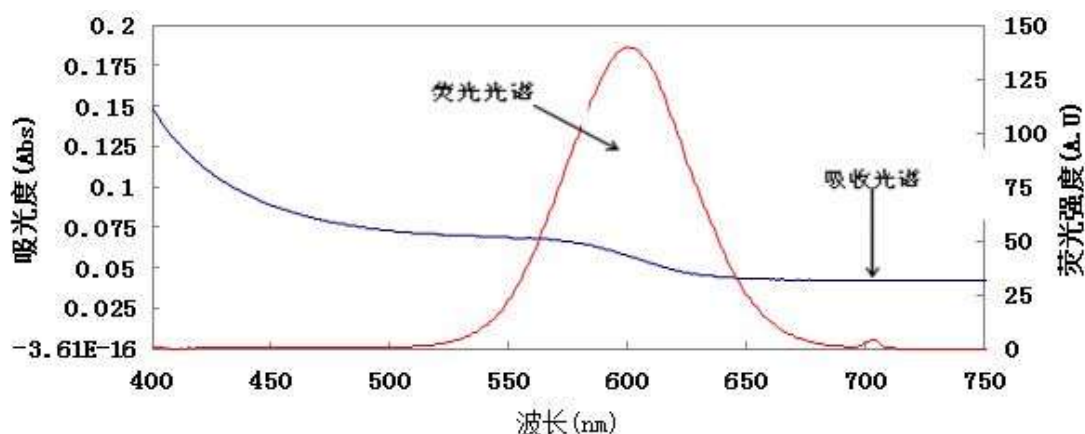


图2 CdTeQDS 紫外-可见吸收光谱图 (λ_{max} : 570 nm) 和荧光光谱图

(激发波长: 350 nm; 发射波长: 600nm)

2.2 仪器参数的选择

采用美国 PerkinElmer 公司的调谐液将仪器到调整最佳状态, 液相色谱柱 TSKgel3000SWxl 的推荐流速为 0.5~1.0 ml/min^[7]。本文最终选择流速 0.8ml/min, 可以将化合物进样得到良好的分离。

2.3. 化合物元素监测同位素的选择

CdTe QDs 中同时含有 Cd 和 Te 元素, 通过体积排阻色谱柱进行分离后, 经 ICP-MS 进行检测。如果两元素同一时间出峰则证明此化合物为 CdTe QDs。由于在 ICP-MS 上各元素同位素的丰度比不同, 我们为保证灵敏度首选丰度比高的同位素作为监测目标, 分别选择 ^{114}Cd 丰度比 28.73%、 ^{130}Te 丰度比 34.08%、 ^{32}S 丰度比 94.93%、 ^{34}S 丰度比 4.29%, 对含有 S 的金属硫蛋白(MT)监测 ^{32}S 丰度比时发现其基质中 ^{32}S 含量较高, 在进样后 20 min 内没有

检测到 MT 中 ^{32}S 峰, 故选择丰度比次之的 ^{34}S 作为含硫化合物的监测目标, 结果显示能将 CdTe QDs 与血清中的含 S 化合物进行良好的分离。通过对 ^{114}Cd 、 ^{130}Te 和 ^{34}S 的监测确定化合物出峰时间, 结果显示, CdTe QDs 在 8 min 左右出现 ^{114}Cd 和 ^{130}Te 峰, 见图 3。

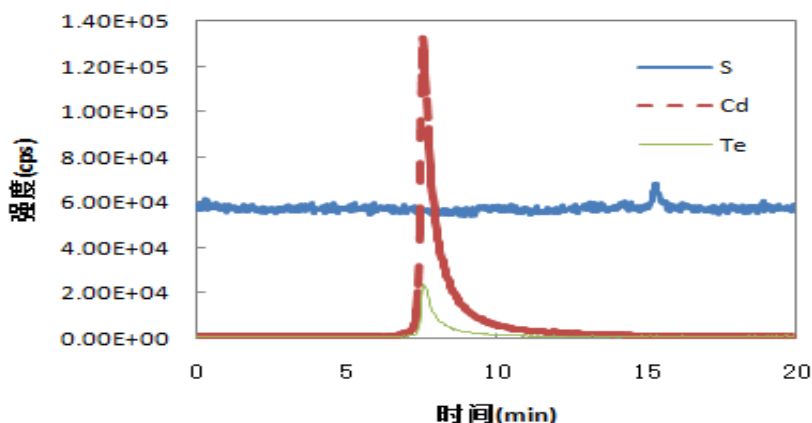


图3 CdTe QDs 的 SEC-HPLC-ICP-MS 图

2.4 CdTe QDs 在二次水、流动相和牛血清中的稳定性

用二次水稀释 CdTe QDs 浓度为 0.5 mmol/L, 稀释后 1 min 进样测定, 同时出现 ^{114}Cd 和 ^{130}Te 峰, 放置 20 min 测定 ^{114}Cd 峰饱和, 放置 40、60 min 的样品结果显示, ^{114}Cd 和 ^{130}Te 峰逐渐降低, 60 min CdTe QDs 完全降解, 且体系中游离的 ^{114}Cd 和 ^{130}Te 增高, 说明量子点在离开原有体系后降解迅速。

通过模拟人体血液的 pH 了解酸碱度对 CdTe QDs 稳定性的影响。用 pH7.4 的流动相稀释 10 倍 CdTe QDs 浓度为 0.5 mmol/L, 1 min 后进样测定, 未在 CdTe QDs 出峰位置检测到 ^{114}Cd 和 ^{130}Te ; 增大 CdTe QDs 浓度, 将 CdTe QDs 稀释 4 倍浓度为 1.25 mmol/L, 同时观察到 ^{114}Cd 和 ^{130}Te 峰。说明浓度越低, CdTe QDs 越易降解; 将 1.25 mmol/L CdTe QDs 避光室温放置 24 h 完全降解, 未能检测到 ^{114}Cd 和 ^{130}Te 峰。

将血清稀释 100 倍, 通过监测 ^{34}S 观察含 S 化合物出峰时间。用稀释的牛血清作为基质稀释 CdTe QDs 到浓度为 0.005 mmol/L 进样测定。结果显示, 浓度为 0.005 mmol/L CdTe QDs 在牛血清基质中 48 h 内, ^{114}Cd 的峰面积为 6179841~7346084, ^{130}Te 的峰面积为 1077913~1191066; 在 72 h 各元素峰面积绝对值降低约 50%。结果见图 4 和表 1。

2.5. CdTe QDs 在小鼠血液和肝脏中的变化

将雄性昆明小鼠随机分为 4 组，每组 4 只，分别为对照组、染毒量为 100 nmol /只染毒组（以 Cd^{2+} 的摩尔浓度计算，染毒时间分别为 1、24、72 h）。染毒组经尾静脉注射纯化后以牛血清白蛋白为基质的 CdTe QDS 溶液，浓度为 0.5 mmol/L，染毒量 100 nmol /只（约 5 $\mu\text{mol/Kg}$ ），对照组注射同等体积的牛血清白蛋白溶液。染毒后从眼眶后静脉丛取血液约 0.5 ml，放入 Eppendorf 管中放置 30 min，待血液自然凝固后，用 4000 r/min 离心 10 min 分离血清，并进行测定。结果显示，CdTe QDS 在小鼠血清中浓度逐渐降低，见表 2。部分 CdTe QDS 发生降解后 Cd 从 CdTe QDS 中脱离，Te 依旧结合在化合物上，在 72 h 观察到 CdTe QDS 降解后以 Te 为主的化合物出现，见图 5。将小鼠取血后脱臼处死，取 0.8 g 肝脏组织加入生理盐水，放在冰水浴上匀浆后离心取上清，用 0.22 μm 的水系滤膜过滤后测定。结果显示，在染毒 1 h 小鼠肝脏中即出现 CdTe QDS 降解，降解后体积变小流出时间延长导致峰型变低变宽，积分不准确，同时观察到溶液中含 Cd^{2+} 的小分子化合物逐渐增多，见图 6。染毒 72 h 小鼠肝脏中 CdTe QDS 降解完全，见表 3。

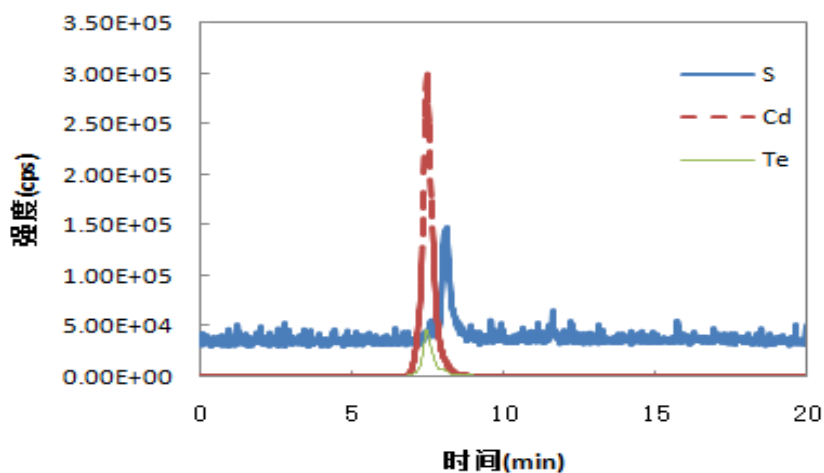


图 4 CdTe QDS 与牛血清混合后的 SEC-HPLC-ICP-MS 图

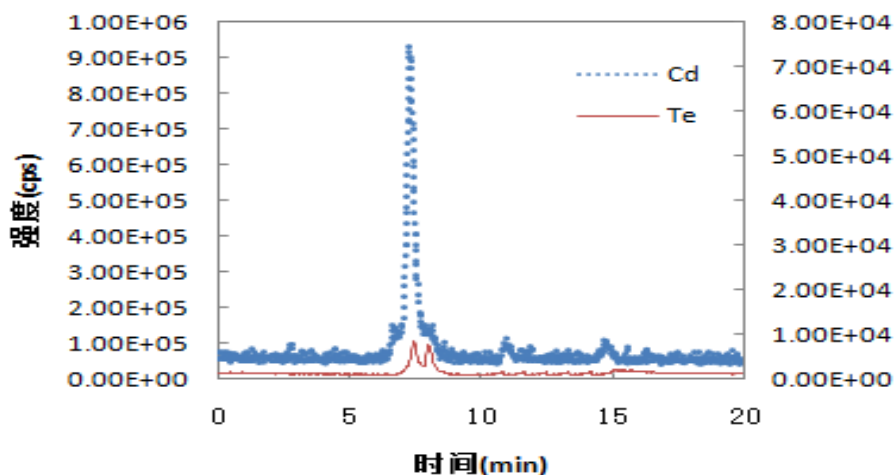


图 5 染毒小鼠 72 h 血清中 CdTe QDs 的 SEC-HPLC-ICP-MS 图

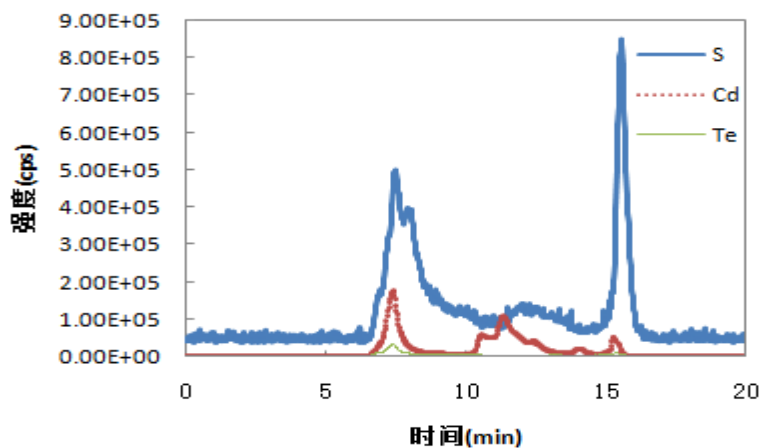


图 6 染毒小鼠 1 h 肝脏中 CdTe QDs 的 SEC-HPLC-ICP-MS 图

表 1 CdTe QDs 与牛血清混合的测定结果 (n=4)

时间	峰面积		$^{114}\text{Cd}/^{130}\text{Te}$ 值	
	^{114}Cd (cps)	^{130}Te (cps)	^{34}S (cps)	
1 min	7265503	1191066	2266074	6.1
16 h	7346084	1165982	2233109	6.3
24 h	6615671	1082083	2557294	6.1
48 h	6179841	1077913	2631452	5.7
72 h	4214898	580965	1331037	6.1

表 2 CdTe QDs 染毒小鼠血清测定结果 (n=4)

时间	峰面积		$^{114}\text{Cd}/^{130}\text{Te}$ 值	
	^{114}Cd (cps)	^{130}Te (cps)	^{34}S (cps)	
1 h	18183894	25187987	14494730	7.2
24 h	10626211	1695168	15100737	6.3
72 h	706941	107074	16251942	6.6

表 3 CdTeQDs 染毒小鼠肝脏测定结果 (n=4)

时间	峰面积		¹¹⁴ Cd/ ¹³⁰ Te 值	
	¹¹⁴ Cd (cps)	¹³⁰ Te (cps)	³⁴ S (cps)	
1h	5628444	730480	20606861	7.7
24h	2830732	209556	25479583	13.5
72h	----	----	----	----

*注：72 h 量子点中的镉和碲出现双峰说明量子点降解，含量少积分不准确。

3、结论

我们建立的 SEC-HPLC-ICP-MS 法可监测 CdTe QDs 在体内和体外的生物稳定性，结果显示 CdTe QDs 离开原有体系后在水和流动相体系中迅速降解。有研究表明，经过不同途径接触的纳米颗粒物均能进入人体，并进入到血液循环系统，进入血液的纳米颗粒会迅速与血液蛋白质结合，形成纳米颗粒-蛋白质冠^[8]，使 CdTe QDs 稳定性增强。本研究监测到 CdTe QDs 在体外血清体系中至少可以稳定 48 h。通过静脉给药的方式在染毒小鼠体内血清中 CdTe QDs 至少稳定 48 h；在染毒小鼠肝脏中 CdTe QDs 很快发生降解，降解产生的游离 Cd²⁺增多导致肝损害发生，说明 CdTe QDs 在血清中稳定存在，在肝脏降解。我们通过监测 CdTe QDs 在不同体系中的稳定性变化，为评价 CdTe QDs 的毒性基质提供依据。

参考文献

- [1] Chen N, He Y, Su Y, et al. The cytotoxicity of cadmium-based quantum dots[J]. Biomaterials, 2012, 33(5): 1238-1244.
- [2] Tang S, Cai Q, Chibli H, et al. Cadmium sulfate and CdTe-quantum dots alter DNA repair in zebrafish (Daniorerio) liver cells [J]. Toxicol Appl Pharmacol, 2013, 272(2):443-452.
- [3] Katsumiti A, Gilliland D, Arostegui I, et al. Cytotoxicity and cellular mechanisms involved in the toxicity of CdS quantum dots in hemocytes and gill cells of the mussel Mytilus galloprovincialis[J]. Aquat Toxicol, 2014, 153: 39-52.

- [4] 王萌萌,王吉龙,孙湖泊,等. 碲化镉量子点 Cd^{2+} 释放对小鼠肝、肾组织毒作用的研究[J]. 生态毒理学报,2015,10(3):256-261.
- [5] 王吉龙,韩莹,王萌萌,等.碲化镉量子点对小鼠肝脏超微结构及重要生物酶活性的影响[J]. 生态毒理学报,2016,11(1):283-288.
- [6] 黄沛力,谢广云,牟颖, 等.碲化镉量子点在小鼠血液和肝脏中的代谢特征[C].第三届自由基与毒理学学术交流会议论文集, 2011:14-18.
- [7] 杨红霞,刘崴,李冰,等.体积排阻高效液相色谱_电感耦合等离子体质谱测定印度芥菜中镉的形态[J].分析化学研究简报,2005,37(10):1511-1514.
- [8] Klaine SJ, Alvarez PJ, Batley GE, Fernandes TF, Handy RD, Lyon DY, Mahendra S, McLaughlin MJ, Lead JR. Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects[J]. Environ Toxicol Chem, 2008,27(9):1825-1851.

ICP-MS 法与硫酸铈催化法测定水碘的方法比较

王云, 张国平, 吴婷婷, 蒋忠瑭

晋城市疾病预防控制中心, 山西 晋城 048000

摘要: **目的** 探讨电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 与硫酸铈催化法测定水碘的方法比较。**方法** 用 ICP-MS 方法直接测定水中碘, 以铟 (^{115}In) 作为内标元素电感耦合等离子体质谱法测定, 标准曲线法定量; 硫酸铈催化分光光度法测定水中碘化物含量, 利用碘的质量浓度与相应吸光度的对数值的线性关系进行定量; 同时用水中碘成份分析标准物质 (GBW09113、GBW09114) 作为质控样。**结果** 经 t 检验, $P>0.05$, 2 种方法检测结果显示差异无统计学意义。**结论** 硫酸铈催化法测定时需要根据不同浓度的样品配制相应的测定曲线, 线性范围窄, 操作比较繁琐。用 ICP-MS 测定水中碘含量线性范围宽、抗干扰能力强、测定周期短, 完全满足分析的要求, 适用于日常样品的检测。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 硫酸铈催化法; 水碘

碘是人体的必需微量元素, 为卤族元素之一, 碘在卤族元素中化学活性最弱, 但仍可与大多数元素直接化合, 并以化合物形式广泛存在于自然界。碘对人体人来说, 虽说含量极低, 却很重要, 一旦人体缺少了碘, 就会发生一系列的病态, 也就是所谓的“碘缺乏病”。水中碘含量能够反映一个地区环境中的碘的基础水平。

目前测定水碘的方法主要是硫酸铈催化分光光度法^[1-2], 这种方法费时费力, 测定周期长。近年来随着电感耦合等离子体质谱仪的普及, ICP-MS 法是一种快速的元素分析方法, 尚未用于水碘的检测^[3-6]。本文分别采用 ICP-MS 法与硫酸铈催化法测定水碘的方法进行比较, 结果表明: 2 种方法测定结果基本吻合, 用 ICP-MS 法测定水碘线性范围宽、操作简单、准确、快速, 可应用于日常的检测工作。

1 材料与方

1.1 仪器与试剂 NexION 300X 电感耦合等离子体质谱仪（美国 PerkinElmer 公司）；电子天平；紫外可见分光光度计（美国 PerkinElmer 公司）；数字显示恒温水浴箱（天津市华北实验仪器有限公司）；基准碘化钾试剂（批号：20141110），去离子水（ $<1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ ），水中碘成分分析标准物质（国家碘缺乏病参照实验室，编号：GBW09113、GBW09114）、N8145051 质谱调谐液 Be、Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb, U（ $1 \mu\text{g}/\text{L}$ ，批号：14-55GSX1），内标溶液 In（ $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ ，批号：14396），内标溶液使用前用 $1\% \text{HNO}_3$ 稀释为 $5.0 \mu\text{g}/\text{L}$ ，浓硫酸（优级纯，批号：20150413）、氢氧化钠（优级纯，批号：20150505）、硫酸铈铵、过硫酸铵、氯化钠（优级纯，批号：20150427）、三氧化二砷。

1.2 方法

1.2.1 仪器工作参数 ICP-MS 主要工作参数见表 1

表 1 ICP-MS 工作参数

仪器参数	数值	仪器参数	数值
发生器功率 (W)	1300	雾化器	同心雾化器
雾化器流量 (L/min)	0.93	采样锥/截取锥	镍锥
辅助器流量 (L/min)	1.3	分析泵速	20rpm
等离子气体流量 (L/min)	18	采集模式	单点跳峰

1.2.2 工作曲线制作

1.2.2.1 电感耦合等离子体质谱法 根据元素测定的需要，取适量碘标准储备液，以纯水逐级稀释配制成标准系列溶液，浓度分别为 $1 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $5 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $50 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $100 \mu\text{g}/\text{L}$ ，由三通分别连接样品管和内标管（内标采用 ^{115}In ），样品测定过程中在线加入 $20 \mu\text{g}/\text{L}$ 内标进行测定。

1.2.2.2 硫酸铈催化法 分别配制低浓度水碘和中浓度水碘两个标准系列溶液，I 浓度分别为 $0 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $2 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $4 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $6 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $8 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $0 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $20 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $40 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $60 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $80 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $100 \mu\text{g}/\text{L}$ 。

2 结果

2.1 线性关系和检出限 ICP-MS 方法中碘含量 y 与仪器响应值 x 之间的定量关系为 $y=bx+a$ ；硫酸铈催化法中碘浓度 y 与测得吸光度 x 之间的定量关系为 $y=b \log x+a$ ，由于该方法为褪色反应，相关系数为负值。回归方程、相关系数及检出限见表 2^[7]。

表 2 ICP-MS 和硫酸铈催化法的线性方程、相关系数及检出限

方法	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	回归方程	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
ICP-MS	—	$y=2\ 786.68x-905.71$	0.999 9	0.042
硫酸铈 催化法	(0 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$)	$y=-0.451\log x-22.086$	-0.999 6	0.2
	(10 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$)	$y=-25.541\log x-103.534$	-0.999 7	2.0

2.2 样品结果 取水碘样品 6 份，分别进行 ICP-MS 和硫酸铈催化法进行检测，由于本地区属于低水碘含量地区（I 含量在 0 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$ ），没有 I 含量在 0 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ 的水样，本研究在已知 6 份水样中加入碘标准 50 $\mu\text{g/L}$ 溶液进行检测，检测结果见表 3 和表 4。经 t 检验时，2 种方法检测结果差异无统计学意义（ $P>0.05$ ）。

表 3 ICP-MS 和硫酸铈催化法（0 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$ ）的检测 results 比较（ $n=6$ ）

样品号	ICP-MS ($\mu\text{g/L}$)	硫酸铈催化法 (0 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$)
1	2.58	2.65
2	2.79	2.84
3	3.11	3.21
4	3.18	3.23
5	8.57	8.66
6	7.19	7.23

表 4 ICP-MS 和硫酸铈催化法（10 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ ）的检测 results 比较（ $n=6$ ）

样品号	ICP-MS ($\mu\text{g/L}$)	硫酸铈催化法 (10 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$)
1	52.96	53.89
2	54.01	54.92
3	55.02	55.29
4	54.98	55.13
5	58.92	59.82
6	58.68	58.79

2.3 准确度和精密度试验 为验证方法的准确性，在实际分析中，常用标准参考物质的检测结果来评价方法的准确度，本文分别对水中碘成分分析标准物质（GBW09113、GBW09114）平行测定 3 次，取平均值作为检测结果，测定结果和标准参考值相符（表 5）；为了解测定方法的精密度，分别对 2 种不同浓度的水样用 ICP-MS 进行了 6 次平行测定，结果见表 6。

表 5 方法准确度试验

标准物质	标准参考值 ($\mu\text{g/L}$)	ICP-MS ($\mu\text{g/L}$)	硫酸铈催化法	硫酸铈催化法
			(0 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$) ($\mu\text{g/L}$)	(10 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$) ($\mu\text{g/L}$)
GBW09113	7.5 $\pm$ 1.2	7.73	7.15	-
GBW09114	66 $\pm$ 6	67.2	-	64.9

注：-表示质控样含量不在所测定的线性范围内，未进行测定。

表 6 ICP-MS 法精密度试验 ($n=6$)

样品 编号	ICP-MS ($\mu\text{g/L}$)						平均值	标准差	RSD
							($\mu\text{g/L}$)	(s)	(%)
1	3.81	3.83	3.79	3.84	3.86	3.77	3.82	0.03	0.87
2	54.75	54.99	55.38	54.79	53.85	54.71	54.74	0.50	0.92

3 结 论

通过以上实验可以看出 ICP-MS 和硫酸铈催化法的测定结果基本吻合，用 ICP-MS 测定水中碘的线性范围宽，抗干扰能力强，测定周期短，操作简便快速，应用与实际样品的测定，完全满足分析的要求，结果满意。硫酸铈催化法测定时间长，线性范围窄，对于不同含量的碘需要配制对应浓度的试剂及曲线，需要重复测定，而且对于实验环境、器皿要求较高，增加了很大的工作量，而且在配制试剂时需要加入三氧化二砷配制亚砷酸，三氧化二砷是剧毒物质，如果使用不当容易造成安全隐患。综上所述，应用 ICP-MS 检测技术测定水中碘含量，可以简化前处理方法，适用于日常工作的检测。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB 5750—2006 生活饮用水标准检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 王海燕, 刘列钧, 李淑华, 等. 适合缺碘及高碘地区水碘检测的方法研究[J]. 中国地方病学杂志, 2007, 26(3): 333-336.
- [3] Robet Thomas, 李金英. ICP-MS 实践指南[M]. 北京: 原子能出版社, 2007: 152-176.
- [4] A.R.戴特, A.L.格雷. 电感耦合等离子体质谱分析的应用[M]. 李金英, 姚继军, 译. 北京: 原子能出版社, 1998: 53-64.
- [5] 李淑华, 王海燕, 李秀维. 水碘检测试剂盒法与国家标准方法的对比[J]. 中国科技信息, 2013(16): 51-52.
- [6] 顾妍丽, 凌霞, 徐志飞, 等. 水碘定量检测试剂盒测定低浓度水碘[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(16): 3310-3315.
- [7] 宁锐军. Excel 在水碘检测结果计算中的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(12): 3045-3046.

ICP-MS 法测定植物性食品中铝含量及其质量控制

蒙华毅^{*}, 吴祖军, 梁书怀

(广西壮族自治区疾病预防控制中心, 南宁 530028)

摘要: 采用微波消解法和密闭高压消解法同时对样品进行前处理, 然后用电感耦合等离子体质谱法测定其中铝的含量。对两种方法的消解效果进行对比, 结果表明: $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 密闭高压消解体系可实现样品中铝的充分溶解, 样品回收率为 98.7%-105.1%, 相对标准偏差为 2.7%-4.2%。该方法消化彻底、操作安全简便, 而且准确度高、精密度好, 更适合大批量样品的处理。

关键词: 微波消解法; 密闭高压消解法; 电感耦合等离子体质谱法; 植物性食品; 铝

Determination of Aluminum in Plant Food by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Its Quality Control

MENG Hua-yi^{*}, WU Zu-jun, LIANG Shu-huai

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

Abstract: Two kinds of sealed high pressure digestion and microwave digestion were selected to digest sample. The concentration of aluminum in plant food was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The experimental results show that sealed high pressure digestion system ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$) allows the full dissolution of aluminum in sample, by which the recovery of aluminum in sample is 98.7%-105.1%, and the relative standard deviation is 2.7% to 4.2%. The sealed high pressure digestion method has the advantages of easy and safe operation, good precision and high accuracy, which is more suitable for large quantities of sample analysis.

Key words: Microwave digestion; Sealed high pressure digestion; ICP-MS; Plant food; Aluminum

食品安全是当前广受关注的社会热点问题，近年来频发的食物污染事件说明我国的食物还存在许多的安全隐患。而蔬菜瓜果等植物性食品作为人类膳食中必不可少的成分之一，是我们的主要营养来源，其质量直接关系到我们每一个人的生命健康。铝是一种高温、低毒元素，人体过量摄入后它可与细胞内的多种蛋白质、酶和三磷酸腺苷等结合，干扰细胞和器官的正常代谢，扰乱中枢神经，引发软骨病和老年痴呆症^[1-2]。所以对食物中铝含量进行准确测定具有十分重要的意义。

目前，已报道用于食品中铝的测定方法主要有：分光光度法^[3-4]、原子吸收法^[5]。分光光度法操作繁琐，干扰因素多，不适用于食品中痕量铝的测定；而使用原子吸收光谱法测定铝则需要很高的原子化温度，易造成石墨管的损坏，减少其使用寿命，而且铝在高温时容易与石墨管发生反应生成稳定的碳化物而难于原子化等困难，使得记忆效应大。这些方法均不能满足大批量样品的快速、准确的检测。

电感耦合等离子体质谱法是 20 世纪发展起来的一种快速的痕量分析技术，由于其兼具灵敏度和精密度高，干扰少、检出限低，并且可实现多元素的同时分析等优点，所以备受分析工作者的青睐，现已在水、食品和香料方面得到广泛应用^[6-10]。食物中的铝元素由于部分以硅酸盐形式存在，普通的消解方法往往较难使其彻底解离，并且容易引入污染，所以试样前处理使用的消解方法与消化程度对测定结果的准确性及重现性影响非常大，为了能找到一种适合于植物性食品中铝测定的前处理方法，实验以国家一级标准物质为样品，采用不同的消解方法对样品进行前处理，然后使用电感耦合等离子体质谱法测定出样品中铝含量，比较不同的消解前处理方法对测定结果的影响，得出用电感耦合等离子体质谱法测定青菜中铝的最佳样品前处理方法，为青菜中铝的测定提供科学的依据。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

NexION 300D 电感耦合等离子体质谱仪（美国 PerkinElmer 公司）；密闭高压消解器、配有聚四氟乙烯消解内罐（南京瑞尼克科技开发有限公司）；MARS X PRESS 微波消解仪（美国 CEM 公司）；Milli-Q Academic 超纯水系统（美国 Millipore 公司）。

HNO₃(优级纯)；HF(优级纯)；H₂O₂(优级纯)；质谱调谐液(1.0μg/L)：Li、Be、Mg、In 和 U；铝标准溶液 1000μg/mL(GSB 041713)。钪(Sc)标准溶液：1000μg/mL(GSB 041750)。

国家有证标准物质大米(GBW10010)、玉米(GBW10012)、圆白菜(GBW10014)、菠菜(GBW10015)和蒜粉(GBW10022): 中国地球物理地球化学勘察研究所。超纯水: 电阻率 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

实验用水均为超纯水, 所用器皿均为塑料制品, 使用前用 20%(v/v)的硝酸清洗, 并用二次去离子水冲洗干净备用; 为了确保结果的准确性和可靠性, 聚四氟乙烯消解内罐和微波消解内罐则先放在 20%的硝酸溶液中浸泡 24 小时后, 用水冲洗干净后再加入 4.0mL 硝酸加盖蒸煮半小时以上, 并用二次水冲洗干净晾干备用, 所有实验均在室温 (25℃) 下完成。

2.2 样品的前处理方法

2.2.1 密闭高压消解法

称取样品约 0.25 g 左右于 100mL 密闭式聚四氟乙烯消解内罐中, 加入 7.0mL 硝酸在 60~90℃下预消解 2h 后 (或放置过夜), 再加入 2.0mL H_2O_2 和 0.2mL Hf 后盖好内盖, 旋紧不锈钢外套, 放入恒温干燥箱中, 140~170℃保持 4~6h, 在箱内自然冷却至室温, 缓慢旋松不锈钢外套, 将消解内罐取出, 放在控温电热板上 140~160℃赶酸, 待溶液约剩 1.0mL 时, 用水洗涤消解罐 3~5 次, 洗液合并于 50mL 塑料容量瓶中, 用水定容至刻度, 混匀备用。同时做试剂空白试验和质控样。

2.2.2 微波消解法

称取样品约 0.25 g 左右于 50mL 密闭式聚四氟乙烯的微波消解罐中, 加入 7.0mL 硝酸在智能控温电加热器中预消解 3h 后, 再加入 2.0mL H_2O_2 和 0.2mL Hf 在设定的微波消解条件进行消解。消解完毕后, 冷至室温。打开消解罐, 用少量水冲洗上盖内壁, 合并至罐中。置消解罐中于 140~160℃智能控温电加热器中赶酸, 待溶液约剩 1.0mL 时, 用水洗涤消解罐 3~5 次, 洗液合并于 50mL 塑料容量瓶中, 用水定容至刻度, 混匀备用。同时做试剂空白试验和质控样。微波消解程序见表 1。

表 1 微波消解程序

Tab.1 Procedure of microwave digestion

步骤	最大功率/W	升温时间/min	T/℃	保持时间/min
1	1600	5	60	10
2	1600	8	80	10
3	1600	10	120	10
4	1600	10	180	10

2.3 ICP-MS 的工作参数

仪器开机预热 20min 钟后，用质谱调谐液对仪器进行最优化选择，使仪器的灵敏度、氧化物、双电荷和分辨率等各项指标达到测定要求。具体参数如下：

射频功率：1100 W；采样深度：2.5 mm；雾化器流量：0.98 L/min；等离子体气流量：15 L/min；辅助气流量：1.2 L/min；雾室温度：2 ℃；获取点数：30；扫描方式：跳峰；重复测定次数：3；Be>3000 cps；Mg>20000 cps；In>50000 cps；U>40000 cps；CeO/Ce<2.5%；Ce⁺⁺/Ce<3.0%。

3 结果与讨论

3.1 实验器皿的选择及空白本底值的控制

为了避免外界带来污染，确保结果的准确性，本实验从标准溶液的配制到样品的检测，所用的器皿均为塑料制品（实验用玻璃器皿大都是铝硅酸盐玻璃，在酸性环境中易溶出），所用设备如研磨仪、匀浆机、粉碎机等不能含有铝制品。此外，空白本底值的大小同样会影响结果的准确性，所以消解内罐最好使用硝酸蒸煮 0.5h 或作全程试剂空白运转的方式对消解器皿进行彻底清洗，确保本实验的空白值控制在 20μg/L 以内，并且标准偏差小于 2.0μg/L。

3.2 酸的种类和用量的选择

样品预处理实验中用于分解样品的试剂通常有：HNO₃、HNO₃+H₂O₂、HNO₃+ HF 或者 HNO₃+HClO₄，试验采用密闭高压消解法比较了这几种消解试剂组合对实验结果得影响，结果如表 2 所示。硝酸是样品前处理中最常用的酸，同时也是电感耦合等离子体质谱法分析中常用的酸介质，但是单一使用硝酸来处理样品，其产生的大量氮氧化物会干扰实验的

测定，如果使用 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 来消解样品则容易引入氯离子影响测定，且容易发生爆炸；过氧化氢是一种强氧化剂，与硝酸共用不但能够增强消解能力将有机物完全破坏而且消解完成后易于分解除去；而氢氟酸可以把植物性食品中的铝硅酸盐完全分解，让其以氟化硅形式挥发掉，所以实验选用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$ 作为消解试剂。同时为了使样品消解彻底、实验空白值低，减小 HF 对采样锥和截取锥的腐蚀等，实验选择 $7.0\text{mLHNO}_3 + 2.0\text{mLH}_2\text{O}_2 + 0.2\text{mLHF}$ 。

表 2 不同消解试剂对实验结果的影响

Tab.2 The effect of different digestion reagents on the results

标准物质	标示值	HNO_3	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$
GBW10010(大米)	390 ± 40	162	168	209	336
GBW10012(玉米)	320 ± 30	133	131	193	266

3.3 硝酸浓度对测定结果的影响

当铝标准使用液的浓度为 0.1mg/L 时，考察了硝酸浓度对测定信号相对强度的影响，如图 1 所示。实验结果表明：当硝酸浓度在 $0.5\% \sim 10\%$ 范围内时，随着硝酸浓度的增加，实验的测定结果基本上没有变化，同时为了减少酸对采样锥和截取锥的腐蚀和尽可能地降低试剂空白值，本法选择硝酸浓度为 2% 。

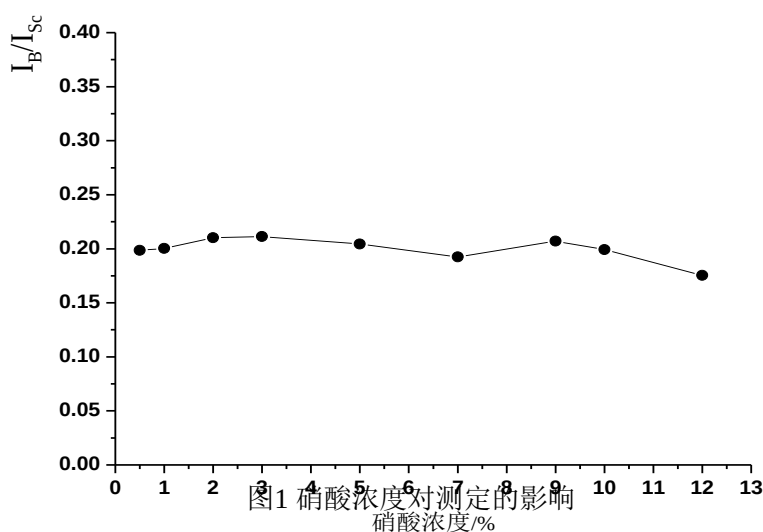


Fig.1 Effect of the concentration of nitric acid on determination

3.4 质谱干扰及消除

以 Sc 作内标使用 ICP-MS 检测 Al 时,除了存在非质谱干扰外,还存在复杂的质谱干扰(如 BO, CN, BeO, CaH 等)。对于这些同量异位素、多原子、双电荷离子等质谱干扰,使用普通模式(standard 模式),采用数学校正方程来校正往往不可靠,为此本实验采用最优仪器条件(降低氧化物和双电荷的产生)和碰撞反应池(He 模式下对可能出现的各类干扰能有效地消除)等方法来消除。本实验在反应池中使用到的氦气具有通用性,它能消除基体中的多原子干扰,比普通模式中的数学校正法更加可靠,应用性更为广泛。

非质谱干扰主要由等离子体离子化温度、雾化效应、在采样锥接口和离子透镜处的空间电荷效应等因素引起,其结果可以导致检测信号的抑制或增强,从而影响检测结果的准确性,克服基体效应最有效的方法是稀释样品、内标校正。实验通过在线加入 ^{45}Sc 内标溶液来监测信号变化情况,并用内标法进行定量,有效地克服了仪器的漂移,保证了测量的准确性。

3.5 线性方程、相关系数及检出限

用 2%(v/v)硝酸溶液将铝标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)逐级稀释成 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00 mg/L 的标准使用液。在优化的仪器工作条件下,在线加入 1.0 $\mu\text{g/mL}$ Sc 内标使用液(用 1000 $\mu\text{g/mL}$ Sc 标准溶液逐级稀释得到)。以 Al 的质谱信号强度(cps)与 Sc 的质谱信号强度(cps)的比值为纵坐标,Al 浓度为横坐标绘制标准曲线,Al 浓度在 0.05~4.0 mg/L 范围内与 Al 的质谱信号强度(cps)和 Sc 的质谱信号强度(cps)的比值存在良好的线性关系。线性回归方程为: $y=1.735c+0.012$, c 为 Al 的浓度,单位为 mg/L ,相关系数 $r=0.9999$ 。检出限按 2% HNO_3 溶液平行测定 11 次所得标准偏差的 3 倍计算得 13.61 $\mu\text{g/L}$ 。

3.6 方法的加标回收率

为了检验两种前处理方法处理样品的准确性,分别采用密闭高压消解法和微波消解法对一份空心菜进行处理,消解前分别添加三个不同浓度的标准溶液,待消解完成后测定并计算其回收率及精密度,结果如表 3 所示。

表 3 元素的回收率及精密度

Tab.3 Recoveries and precision determination of element

消解方法	测定值/(mg/L)	加标量/(mg/L)	测定总量/(mg/L)	回收率%	RSD/%
高压法	0.79	0.1	0.92	103.8	2.7
		0.5	1.28	98.7	4.2
		1.0	1.82	105.1	3.3
微波法	0.69	0.1	0.73	91.3	5.5
		0.5	1.21	102.9	3.7
		1.0	1.58	84.06	1.8

3.7 方法的准确度和精密度

为了进一步验证两种不同的消解方法的准确度和精密度，实验分别采用微波消解法和密闭高压消解法对国家标准物质平行处理 3 次，每份消化液测定 3 次，取其平均值作为测定结果并计算其相对标准偏差，结果如表 4 所示。

从表 4 中可以看出，采用密闭高压消解法处理样品得到的结果明显优于微波消解法，并且密闭高压消解法的相对标准偏差要小于微波消解法。这可能是由于标准物质中的铝，部分以硅酸盐形式存在，而普通的微波消解法由于压力小于密闭消解法，所以很难将其中的铝全部溶出。

表 4 样品的测定结果/(mg/kg)

Tab.4 Determination results of samples/(mg/kg)

标准物质	标示值	微波消解法	RSD%	密闭高压消解法	RSD%
GBW10010(大米)	390±40	270	4.6	336.6	4.3
GBW10012(玉米)	320±30	215	6.1	266.9	2.7
GBW10014(圆白菜)	166±22	94	3.7	108.3	1.8
GBW10015(菠菜)	610±60	419	7.2	587.7	5.2
GBW10022(蒜粉)	210±20	176	3.8	181.1	2.8

注：测定时溶液浓度超过标准曲线的样品要进行适量稀释。

4 结论

实验对比了微波消解法和密闭高压消解法对电感耦合等离子体质谱法测定植物性食品中铝的影响,结果表明,近年来新发展起来的微波消解法操作简单,方便快捷,带来的污染小,但是其最大的问题是存在样品处理效率不高,难以同时处理大批量的样品,而且仪器价格昂贵,不适合日常大批量样品的检测。采用密闭高压消解技术对样品进行前处理,可有效地避免其它复杂前处理可能带来的污染和损失,样品的回收率较高,并且适合大批量样品处理。方法具有操作简捷、空白值低、安全和准确性高等优点,适用于植物性食品中铝的快速测定。

参考文献

- [1] 杨文友, 张玉萍, 王汝毅, 等. 铝害与动植物源性食品安全[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2007, 30(5):319-327.
- [2] 张加玲, 刘桂英. 铝对人体的危害、铝的来源及测定方法研究进展[J]. 临床医药实践, 2005, 14(1):3-6.
- [3] 马 兰, 赵 馨, 周 爽, 等. 面制食品中铝的分光光度检测方法研究[J]. 卫生研究, 2012, 41(3): 462-466.
- [4] 程晓宏, 谢 超, 叶青华. 催化动力学分光光度法测定水中痕量铝[J]. 环境与职业医学, 2012, 29(7):462-463.
- [5] 蔡 刚, 李 祥, 邢海龙. 石墨炉原子吸收法测定食品中的铝[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(11): 2744-2745.
- [6] 应 波, 刘丽萍, 刘建荣, 等. 微波消解 ICP-MS 测定粮食、蔬菜中 8 种元素[J]. 卫生研究, 2007, 36(4):495-497.
- [7] 陆美斌, 王步军, 李静梅, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定谷物中重金属含量的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(8): 2234-2237.
- [8] 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, 32(2): 195-197.
- [9] 刘丽萍, 张妮娜, 张岚, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定矿泉水中 23 种元素[J]. 质谱学报, 2005, 26(1):27-31.
- [10] 江志刚, 孙耀帆, 李群, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定花生中稀土元素[J]. 分析科学学报, 2013, 29(1):101-104.

ICP-MS 法同时检测谷物中 16 种稀土元素

蒙华毅*, 江永红, 梁书怀, 吴祖军

(广西壮族自治区疾病预防控制中心, 南宁 530028)

摘要: 采用密闭高压消解技术, 建立电感耦合等离子体质谱法同时测定谷物中 16 种稀土元素的方法。完善样品前处理条件并优化仪器工作参数, 选取 ^{103}Rh 为内标元素消除非质谱干扰, 氨气为动态反应气消除质谱干扰。16 种稀土元素在测定的范围内线性关系良好 ($R>0.999$), 检出限为 $0.1\sim 33.3\text{ ng/L}$, 回收率为 $81.8\%\sim 108.3\%$, 相对标准偏差 (RSD) $<6.0\%$ 。方法经国家一级标准物质验证, 结果与标示值相符。实验表明, 方法精密度好, 准确度高, 适用于谷物中稀土元素的快速测定。

关键词: 密闭高压消解; 电感耦合等离子体质谱法; 谷物; 稀土元素

Determination of 16 Rare Earth Elements in Cereals by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

MENG Hua-yi*, JIANG Yong-hong, LIANG Shu-huai, WU Zu-jun

(Guangxi Center for Disease Prevention and Control, Nanning 530028, China)

Abstract: A novel method was developed for the determination of 16 rare earth elements in cereals by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with sealed high pressure digestion for sample preparation. The preparation conditions were improved and the instrument operating parameters were optimized. ^{103}Rh was selected as the internal standard element to overcome non-spectroscopic interference and ammonia was used as dynamic reaction gas to eliminate mass spectroscopic interference. Satisfactory linearity of standard curve was obtained with elemental correlation coefficient over 0.999, the detection limits were in the range of $0.1\sim 33.3\text{ ng/L}$, the recovery of samples was in the range of $81.8\%\sim 108.3\%$, and the relative standard deviation(RSD) was less than

6.0%. The method was tested using national standard substance and the results are in good agreement with the recommended values. The results show this method is suitable for rapid determination of rare earth elements in cereals with good precision and high accuracy.

Key words: Sealed high pressure digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); cereals; rare earth elements

谷物是人类的传统主食，富含人体所需的各种碳水化合物，无机盐，蛋白质及维生素，其质量的安全与人体健康息息相关。稀土元素是指元素周期表中的钪、钇和镧系元素，广泛存在于自然界中，是植物正常生长所需要的元素^[1]，但是稀土元素的生物效应广泛具有类似于一般毒物对生物体的刺激效应，即低剂量时它能够促进植物的生长和发育，增加农作物的产量和改善其品质，增加动物、家畜的体重和提高抗病性，以及增强人体的抗癌能力；高剂量时则表现出抑制作用，在体内蓄积过量后可能会破坏机体的神经系统，诱发疾病。我国是稀土矿藏大国，随着稀土在各个领域的应用，稀土元素正广泛进入环境，并通过食物链进入人体。由于不同稀土元素具有不同程度的毒副作用，因此，准确测定农副产品中稀土元素含量对研究稀土元素生理学效应、控制环境污染和确保食品安全具有重要的意义^[2]。

电感耦合等离子体质谱法是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新兴痕量分析技术^[3]，由于其兼具检出限低，光谱干扰少，精密度高，线性范围宽，并可实现多元素的快速分析等独特优点，而备受分析工作者的青睐。目前采用电感耦合等离子体质谱法对人血^[3]、青菜^[4]、花生^[5]、茶叶^[6]、岩矿^[7]中稀土元素进行分析的研究均有报道，但对谷物中稀土的研究尚未见有报道。

实验选取谷物（大米、小麦以及豆类）为研究对象，选用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 作为溶剂，使用密闭高压消解技术对谷物进行高压消解，并采用氨气(NH_3)作为动态反应气，消除样品中复杂基质内的各种分子离子的干扰，然后采用电感耦合等离子体质谱仪对样品中的 16 种稀土元素进行了同时测定，并且在分析过程中采用了在线内标来校正了基体干扰，方法简便、快速、准确、可靠。并经国家标准物质玉米(GBW 10012)和黄豆(GBW 10013)验证，结果与标准物质的标示值相符。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nexion 300D 电感耦合等离子体质谱仪（美国 PerkinElmer 公司）；密闭高压消解器、配有聚四氟乙烯消解内罐（南京瑞尼克科技开发有限公司）；Milli-Q Academic 超纯水系统（美国 Millipore 公司）。

HNO₃（优级纯，Merck）；H₂O₂（优级纯，国药集团）；质谱调谐液(1.0 µg/L)：Li、Be、Mg、In 和 U。16 种稀土元素（Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）混合标准溶液：100 µg/mL(GNM-M16181)；Rh（GSB 041746）：1000 µg/mL；国家有证标准物质玉米(GBW 10012)和黄豆(GBW 10013)：中国地球物理地球化学勘察研究所。超纯水：电阻率为 18.2 MΩ·cm。

实验用水均为超纯水，所用的玻璃器皿均在 20%(v/v)的硝酸溶液中浸泡 24 h 以上，并用超纯水冲洗干净备用；所有实验均在室温（22 °C）下完成。

1.2 标准溶液和内标溶液的配制

用 5%(v/v)硝酸溶液将 100 µg/mL 16 种稀土元素混合标准溶液逐级稀释成 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00, 10.0, 20.0 µg/L 的标准使用液。

100 µg/L Rh 内标使用液：用 5%硝酸溶液将 1000 µg/mL Rh 逐级稀释得到。

1.3 ICP-MS 的工作参数

用质谱调谐液对仪器进行最优化选择，使仪器的灵敏度、氧化物、双电荷和分辨率等各项指标达到测定要求。具体参数如下：射频功率：1100 W；采样深度：2.5 mm；雾化器流量：1.06 L/min；等离子体气流量：15 L/min；辅助气流量：1.2 L/min；雾室温度：2 °C；取样速率：0.5 L/min；获取点数：30；扫描方式：跳峰；重复测定次数：3；Be>3000 CPS；Mg>20000 CPS；In>50000 CPS；U>40000 CPS；CeO/Ce<2.5%；Ce⁺⁺/Ce<3.0%；采样锥：1.1 mm；截取锥：0.9 mm；超级截取锥：1.0 mm。（CPS 全称：counts per second，是指检测器在单位时间内采集到的离子计数）。

1.4 样品预处理

称取谷物样品约 1.0 g 左右于 100 mL 高压密闭消解内罐中，加入 8.0 mL 硝酸在 60~90 °C 下预消解 2 h 后（或放置过夜），加入 2.0 mL H₂O₂ 后盖好内盖，旋紧不锈钢外套，放入恒温干燥箱中，120~170 °C 保持 4~6 h，在箱内自然冷却至室温，缓慢旋松不锈钢外套，将消解内罐取出，放在控温电热板上 140~160 °C 赶酸，待溶液约剩 1.0 mL 时，用水洗涤

消解罐 3~5 次，洗液合并于 25 mL 塑料容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验和质控样。

2 结果与讨论

2.1 消解方法的选择

实验室中用于消解样品的方式主要有：电热板消解、微波消解和密闭高压消解。其中，电热板消解样品由于密闭性较差，承受的压力也很低，所以耗酸量较大、耗时也较长；微波消解与电热板消解相比，它具有消化速度快，耗酸少等优点，但其面对一些高熔点的氧化物及一些硅酸盐样品时，往往显得压力不够，难以将样品消化完全，而且难以处理大批量样品；密闭高压消解与前两种消化方式相比，它价格低廉，可一次性处理大批量样品，具有高温高压、操作安全、耗酸量少并且消化彻底等优点，此外，自然界中的稀土元素多以氧化物或含氧酸盐矿物共生形式存在，故本实验选用密闭高压消解。

2.2 酸的种类和用量的选择

实验中用于分解样品的试剂主要有： HNO_3 、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 或者 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ^[8-10]。硝酸是样品前处理中最常用的酸，同时也是 ICP-MS 分析中常用的酸介质，但是单一使用硝酸来处理样品，其产生的大量氮氧化物会干扰实验的测定，如果使用 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 来消解样品则容易引入氯离子影响测定，且容易发生爆炸；过氧化氢是一种强氧化剂，与硝酸共用不但能够增强消解能力将有机物完全破坏而且消解完成后易于分解除去；所以实验选用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 作为消解试剂。同时为了使样品消解彻底、实验空白值低等，实验选用 8.0 mL $\text{HNO}_3 + 2.0 \text{ mL } \text{H}_2\text{O}_2$ 。

2.3 检测模式与干扰的消除

使用 ICP-MS 测定 16 种稀土元素时受到的干扰除了非质谱干扰外，还有质谱干扰（如表 1 所示）。对于这些同量异位素、多原子、双电荷离子等质谱干扰，使用普通模式（standard），采用数学校正方程来校正往往不太可靠，为此本实验采用最优化仪器条件（降低氧化物和双电荷的产生）和动态反应池（ NH_3 模式下对可能出现的各类干扰能有效地消除）等方法来消除。非质谱干扰主要源于样品基体，克服基体效应最有效的方法是稀释样品、内标校正。实验通过在线加入 103Rh 内标溶液监测信号变动情况，用内标法定量，有效地克服了仪器的漂移，保证了测量的准确性。

表1存在的干扰离子

Tab.1 Interference ions

分析物	质量数 (amu)	可能的干扰离子	分析物	质量数 (amu)	可能的干扰离子
Sc	44.955 9	BO ₂ , CaH, SiO, CO ₂ , AlO, Zr ⁺⁺	Gd	157.924	Dy, PrO, NdO, CeO
Y	88.905 4		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 线性方程、相关系数及检出限

在优化的仪器工作条件下，标准溶液进入 ICP-MS 后，仪器自动给出各元素的校准方程及线性相关系数。16 种稀土元素均在 0.05~20 µg/L 范围内有良好的线性关系，相关系数均大于 0.999。

分别消化试剂空白溶液 11 份，计算空白溶液测定值的标准偏差，方法检出限以 3 倍空白溶液标准差计算，定量限以 10 倍空白溶液标准差计算(取样 1.0g，定容至 25 mL)，结果如表 2 所示。

表2 元素的线性方程、相关系数及检出限

Tab.2 linear equations, correlation coefficients and detection limits for ICP-MS

元素	工作曲线	相关系数	检出限/(ng/L)	定量限/(µg/kg)
Sc	y=0.0105x-0.000 1	0.999 9	33.3	2.8
Y	y=0.0169x-0.000 6	0.999 9	0.7	0.06
La	y=0.0218x-0.000 3	1.000 0	0.6	0.05
Ce	y=0.0228x-0.000 5	1.000 0	0.7	0.06
Pr	y=0.0436x-0.000 1	1.000 0	0.3	0.025
Nd	y=0.0146x-0.000 1	0.999 9	1.2	0.1
Sm	y=0.0116x-0.000 1	1.000	0.4	0.033
Eu	y=0.0223x-0.000 1	1.000 0	0.2	0.017

Gd	y=0.0054x-0.000 1	0.999 9	0.9	0.075
Tb	y=0.0313x-0.000 5	1.000 0	0.2	0.017
Dy	y=0.0118x-0.000 05	1.000 0	0.3	0.025
Ho	y=0.0384x-0.000 2	1.000 0	0.1	0.008
Er	y=0.013x-0.000 07	1.000 0	0.3	0.025
Tm	y=0.0386x-0.000 2	1.000 0	0.2	0.017
Yb	y=0.0194x+0.000 04	0.999 9	0.2	0.017
Lu	y=0.0388x-0.000 3	0.999 9	0.2	0.017

2.5 方法的精密度和准确度

分别添加高、中、低三种不同浓度(0.1, 2.0, 10.0 $\mu\text{g/L}$)的稀土元素混合标准液于大米样品消化液中,连续重复测定6次,各样品的回收率在81.8%~108.3%之间,相对标准偏差均小于6%,如表3所示,实验表明该方法的准确度和精密度较好,符合痕量分析的要求。采用与样品相同的消解方法对国家标准参考物质玉米(GBW 10012)和黄豆(GBW 10013)进行密闭高压消解并测定,测定值均在标准值范围内,结果见表4。

表3 元素加标回收及精密度测定结果(n=6)

Tab.3 Recoveries and precision determination of elements

元素	本底值 /($\mu\text{g/L}$)	添加量/(0.1 $\mu\text{g/L}$)			添加量/(2.0 $\mu\text{g/L}$)			添加量/(10.0 $\mu\text{g/L}$)		
		实测值	回收率 /%	RSD%	实测值	回收率 /%	RSD%	实测值	回收率 /%	RSD%
Sc	0.2642	0.3615	97.3	1.9	2.3682	105.2	3.6	10.4142	101.5	3.2
Y	0.0841	0.174	89.9	4.7	1.9381	92.7	2.8	9.6541	95.7	1.9
La	0.2735	0.367	93.5	4.2	2.1615	94.4	1.7	9.5535	92.8	2.6
Ce	0.4413	0.5431	101.8	3.8	2.6073	108.3	5.8	9.8113	93.7	0.9
Pr	0.0337	0.1411	107.4	3.1	1.9017	93.4	3.8	10.4537	104.2	4.7
Nd	0.1951	0.3008	105.7	5.5	2.0991	95.2	3.2	9.3751	91.8	3.5
Sm	0.0377	0.1373	99.6	4.1	2.0737	101.8	1.5	8.3277	82.9	3.8
Eu	0.0084	0.0938	85.4	1.5	1.8524	92.2	4.4	9.0284	90.2	3.3
Gd	0.0358	0.1381	102.3	3.3	2.1198	104.2	5.0	10.8558	108.2	5.1
Tb	0.0030	0.1011	98.1	3.9	1.639	81.8	3.7	8.243	82.4	4.9
Dy	0.0171	0.1038	86.7	4.8	1.7111	84.7	2.1	10.3471	103.3	1.9

Ho	0.0027	0.0985	95.8	4.1	1.8207	90.9	3.2	9.0127	90.1	2.7
Er	0.0069	0.1117	104.8	1.2	2.1209	105.7	4.8	9.2769	92.7	5.6
Tm	0.0017	0.0979	96.2	2.9	2.0777	103.8	5.9	8.9817	89.8	5.7
Yb	0.0061	0.096	89.9	3.6	1.9781	98.6	4.6	10.5361	105.3	1.2
Lu	0.0028	0.1066	103.8	3.7	1.9688	98.3	2.8	9.7428	97.4	4.2

表4 国家标准物质的标准值及测定结果

Tab.4 Determination results and value of certified reference materials

元素	单位	玉米标准值	玉米测定值	黄豆标准值	黄豆测定值
Sc	ng/g	3.5±0.9	3.5	(6.6)	4.2
Y	μg/g	0.021±0.004	0.017	0.022±0.004	0.019
La	μg/g	0.057±0.006	0.052	0.023±0.004	0.019
Ce	μg/g	0.12±0.02	0.10	0.040±0.006	0.037
Pr	ng/g	7±1	6.2	4.5±0.5	4.6
Nd	μg/g	0.022±0.004	0.025	0.016±0.003	0.017
Sm	ng/g	3.2±0.5	2.8	3.1±0.3	3.2
Eu	ng/g	(0.6)	0.58	1.3±0.5	1.7
Gd	ng/g	4.3±0.9	5.1	3.3±0.9	3.4
Tb	ng/g	0.73±0.24	0.51	(0.42)	0.38
Dy	ng/g	3.2±0.8	2.7	2.4±0.6	1.9
Ho	ng/g	0.66±0.15	0.54	(0.5)	0.35
Er	ng/g	1.7±0.4	1.6	1.0±0.2	1.0
Tm	ng/g	(0.27)	0.24	(0.2)	0.15
Yb	ng/g	1.6±0.2	1.4	1.2±0.4	0.83
Lu	ng/g	(0.21)	0.38	(0.13)	0.27

2.6 实际样品测定

采用实验建立的方法对 10 份谷物样品中的稀土元素进行检测，结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出，大米、玉米、黄豆和小麦均能检出 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd 等元素，但是不同类别植物样品的含量差异较大，这可能与种植地土壤中稀土元素的分布不同以及农业生产中添加施用的元素不同有关。

表5 样品的测定结果/($\mu\text{g/kg}$)

Tab.4 Determination results of samples

元素	测得值 w/($\mu\text{g/kg}$)									
	大米	大米	大米	玉米	玉米	玉米	黄豆	黄豆	小麦	小麦
Sc	5.55	2.21	2.08	1.94	1.49	5.20	12.33	4.04	13.1	28.2
Y	7.36	7.26	7.20	6.98	2.87	4.34	7.29	8.34	3.32	5.74
La	0.819	0.943	0.783	0.815	8.44	3.12	3.68	6.08	7.03	6.41
Ce	0.790	0.639	0.620	0.574	11.4	6.60	12.02	10.2	9.21	11.8
Pr	0.200	0.187	0.178	0.182	1.26	0.65	1.48	1.20	0.99	1.26
Nd	1.11	1.10	1.08	1.06	5.97	3.26	4.52	5.81	6.11	5.97
Sm	0.060	0.063	0.050	0.050	0.53	0.46	0.57	0.74	0.54	0.64
Eu	0.011	0.009	0.008	0.011	0.11	0.11	0.18	0.15	0.18	0.17
Gd	0.031	0.029	0.029	0.029	0.97	0.67	0.52	1.07	0.89	1.02
Tb	0.007	0.006	0.006	0.006	0.009	0.005	0.010	0.008	0.005	0.007
Dy	0.129	0.12	0.126	0.108	0.19	0.19	0.36	0.22	0.27	0.25
Ho	0.002	N.D	N.D	N.D	0.022	0.015	0.021	0.020	0.027	0.030
Er	0.014	0.008	0.016	0.016	0.005	0.0053	0.009	0.007	0.10	0.11
Tm	0.009	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.012	N.D	N.D
Yb	0.020	0.016	0.090	0.009	0.056	0.051	0.075	0.072	0.058	0.091
Lu	0.016	0.021	0.022	0.021	0.043	0.034	0.063	0.054	0.047	0.052

3 结论

实验采用密闭高压溶样技术对谷物样品进行前处理，方法具有操作安全、压力高、密闭性好、待测元素不易损失、试剂用量少以及消化彻底等优点，有效地避免了其它复杂前处理可能带来的污染和损失。然后采用电感耦合等离子体质谱仪对样品消化液中的16种稀土

元素进行分析，以在线加入内标和动态反应池技术有效地消除了实验中可能出现的各种干扰。方法简便快捷、线性范围宽、检出限低、准确性高，适用于谷物中稀土元素的快速测定。

参考文献:

- [1] 杨瑞春, 翟志雷, 郝大情. 电感耦合等离子体质谱法测定根茎类蔬菜中 16 种稀土元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(11): 2748-2751.
- [2] 石元值, 冯启华, 马立峰, 等. ICP-OES 法同时测定茶叶中 La、Ce、Pr、Sm、Nd 五种稀土元素[J]. 食品科学, 2008, 29(4): 310-312.
- [3] 陈杭亨, 曹淑琴, 曾宪津, 等. 人体血浆中 15 种超痕量稀土元素的电感耦合等离子体质谱法测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(3): 339-342.
- [4] 梁旭霞, 杜达安, 梁春穗, 等. ICP-MS 同时测定植物性食物中 15 种稀土元素[J]. 华南预防医学, 2007, 33(3): 12-15.
- [5] 江志刚, 孙耀帆, 李群, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定花生中稀土元素[J]. 分析科学学报, 2013, 29(1): 101-104.
- [6] 林立, 陈光, 陈玉红. 电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中的 16 种稀土元素[J]. 环境化学, 2007, 26(4): 555-557.
- [7] 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钕和稀土元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 17-22.
- [8] 陆美斌, 王步军, 李静梅, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定谷物中重金属含量的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(8): 2234-2237.
- [9] 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.
- [10] 徐进力, 邢夏, 郝志红, 等. 聚氨酯泡塑吸附-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的微量铈[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 430-433.

市售鱼丸中硼含量的快速质谱分析与质量控制

蒙华毅*, 江永红, 梁书怀

(广西壮族自治区疾病预防控制中心 南宁 530028)

摘要: 建立了密闭高压消解—电感耦合等离子体质谱法分析鱼丸中总硼含量。鱼丸样品经 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 处理后, 以 ^{45}Sc 为内标元素消除非质谱干扰, 以氦气为碰撞反应气消除质谱干扰, 用电感耦合等离子体质谱仪直接测定。在优化的实验条件下, 方法的检出限为 $0.33\mu\text{g/L}$, 标准曲线的回归系数为 0.999 8。在高中低 3 个添加水平下, 样品的回收率为 96.8%~114.1%, 相对标准偏差为 4.6%~6.2%。选用 3 种国家有证标准物质进行测定, 测定值与参考值一致, 结果满意。实验结果表明, 方法具有准确、快速、检出限低及线性范围宽等优点, 适用于鱼丸中硼含量的快速检测。

关键词: 密闭高压消解; 电感耦合等离子体质谱法; 鱼丸; 硼

Study on Determination of Boron in Fish Balls by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Its Quality Control

MENG Hua-yi*, JIANG Yong-hong, LIANG Shu-huai

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

Abstract: A novel method was established for the analysis of boron in fish balls by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with sealed high pressure digestion. Samples were digested by $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$. ^{45}Sc was used as the internal standard element to overcome non-spectroscopic interference and helium was used as collision to eliminate mass spectroscopic interference. Under optimum conditions, The detection limits was $0.33\mu\text{g/L}$ with elemental correlation coefficient over 0.999 8. The average recoveries of 3 spiked concentration levels were 96.8%~114.1% and the relative standard deviations were 4.6%~6.2%. Three certified reference materials were

selected for this study, The results showed close agreement with the reference values in the standard reference materials. The proposed method is accurate and rapid with low detection limit and broad linear range and can be used for determination of boron in fish balls with satisfactory results.

Key words: Sealed high pressure digestion; ICP-MS; Fish balls; Boron

硼砂，化学名：硼酸钠（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ），是一种非食用物质，常用作保鲜防腐剂、软水剂以及陶瓷的釉料和玻璃原料等。因其毒性较高，所以包括我国在内的世界各国多禁用为食品添加物。

鱼丸是一种松脆香甜，口味多样的休闲食品，因其弹性十足、爽滑可口而颇受人们喜爱，但是很多不法商贩为了增加肉丸的弹性和韧性以及脆度往往会向其中加入硼砂。硼砂对人体健康的危害性很大，有研究表明，人体如果长期连续过量摄取会在体内蓄积，妨害消化道的酶的作用^[1]，引发脏器的蓄积性中毒。因此，准确测定鱼丸中的硼含量对控制和评价食品品质具有非常重要的意义。

硼是一种极易受污染的元素，如果前处理不得当，很容易造成结果大偏差。目前，硼的测定方法主要有：分光光度法^[2-3]和石墨炉原子吸收法^[4]。其中，分光光度法操作较为繁琐，灵敏度也较低；而石墨炉原子吸收法用于硼含量的测定干扰较严重，而且耗时较长。这些方法均不能满足大批量、低含量样品的快速准确检测要求。电感耦合等离子体质谱法因其检出限低，光谱干扰少，灵敏度高，线性范围宽，现已成为微痕量元素分析的首选方法^[5-7]。实验首先采用密闭高压消解技术对鱼丸进行前处理，然后采用氦气(He)作为碰撞反应气，消除样品中复杂基质内的各种分子离子的干扰，然后采用电感耦合等离子体质谱仪对其中的硼含量进行检测，并且在分析过程中采用了内标校正的方法，有效地校正了基体干扰，方法准确、快速、可靠。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NexION 300D 电感耦合等离子体质谱仪（PerkinElmer 公司）；密闭高压消解器、配有聚四氟乙烯消解内罐（南京瑞尼克科技开发有限公司）；Milli-Q Academic 超纯水系统（Millipore 公司）。

硝酸（德国默克，ppb 级）；过氧化氢（国药集团，优级纯）；半胱氨酸（国药集团，优级纯）；质谱调谐液：Li、Be、Mg、In 和 U（浓度均为 1.0 $\mu\text{g/L}$ ，美国 PerkinElmer 公司）；硼标准溶液(GBW(E) 080217)：100 $\mu\text{g/mL}$ 。钪(Sc)标准溶液(GSB 041750)：1000 $\mu\text{g/mL}$ 。国家有证标准物质：大米(GBW 10010)、黄豆(GBW 10013)和鸡肉(GBW 10018)。超纯水：电阻率 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

硼标准曲线：用 5%硝酸溶液(v/v)将 100 $\mu\text{g/mL}$ 硼标准溶液逐级稀释成 0, 1.0, 5.0, 10, 20, 50, 100, 200, 400 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液。100 $\mu\text{g/L}$ Sc 内标使用液：用 2%硝酸溶液将 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的钪标准逐级稀释得到。

实验用水均为超纯水，所用器皿均为塑料制品，使用前均用体积分数为 20%的硝酸清洗（消解内罐放在体积分数为 20%的硝酸溶液中浸泡 24 小时以上），并用超纯水冲洗干净备用；所有实验均在室温（22 $^{\circ}\text{C}$ ）下完成。

1.2 ICP-MS 的工作参数

射频功率：1300W；采样深度：2.5mm；雾化器流量：1.06 L min^{-1} ；等离子体气流量：15 L min^{-1} ；辅助气流量：1.2 L min^{-1} ；雾室温度：2 $^{\circ}\text{C}$ ；取样速率：0.5 L min^{-1} ；获取点数：30；扫描方式：跳峰；重复测定次数：3；采样锥：1.1mm；截取锥：0.9mm；超级截取锥：1.0mm。

1.3 样品预处理

称取鱼丸样品约 2.0g 左右于 100mL 密闭式聚四氟乙烯消解内罐中，加入 8.0mL 硝酸在 60~90 $^{\circ}\text{C}$ 下预消解 2h 后（或放置过夜），再加入 2.0mL H_2O_2 后盖好内盖，旋紧不锈钢外套，放入恒温干燥箱中，140~170 $^{\circ}\text{C}$ 保持 4~6h，在箱内自然冷却至室温，缓慢旋松不锈钢外套，将消解内罐取出，放在控温电热板上 140~160 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸，待溶液约剩 1.0mL 时，用水洗涤消解罐 3~5 次，洗液合并于 25mL 塑料容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。同时做试剂空白试验和质控样。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数优化

用质谱调谐液，对炬管准直度、等离子体气流量、提取透镜和离子透镜等参数进行调整，实现仪器条件最优化，使仪器的灵敏度、氧化物、双电荷和分辨率等各项指标达到测定要

求，具体参数如下：Be>3000 CPS；Mg>20000 CPS；In>50000 CPS；U>40000 CPS；CeO/Ce<2.5%；Ce⁺⁺/Ce<3.0%。同时通过加入内标溶液校正基体效应监测校正信号的短期和长期的漂移。

2.2 酸的种类和用量的选择

无机分析实验中用于分解样品的试剂主要有：硝酸、“硝酸+过氧化氢”或者“硝酸+高氯酸”。硝酸是样品前处理中最常用的酸，同时也是电感耦合等离子体质谱法分析中常用的酸介质，但是单独使用硝酸来处理样品，其产生的大量氮氧化物会干扰实验的测定，如果使用“硝酸+高氯酸”来消解样品则容易引入氯离子影响测定，且容易发生爆炸；过氧化氢是一种强氧化剂，与硝酸共用不但能够增强消解能力将有机物完全破坏而且消解完成后易于分解除去；所以实验选用“硝酸+过氧化氢”作为消解试剂。同时为了使样品消解彻底、实验空白值低等，实验选择“8.0mLHNO₃+2.0 mLH₂O₂”。

2.3 硼的污染与记忆效应的消除

玻璃器皿极易引入硼的污染，因此试验过程中尽量使用塑料器皿，并在使用前彻底清洗干净。此外，在整个试验过程中应尽量选用不含硼或硼含量极低的试剂，以最大程度地降低其本底值。曾有文献报道，硼易累积于仪器的进样系统与锥口，产生记忆效应^[8]。在试验过程中，亦发现上述现象的存在。因此，为了尽可能减少硼的残留，在每两个样品检测之间依次用 5%硝酸-0.2%半胱氨酸混合溶液以及 5%硝酸溶液冲洗进样系统以消除硼的记忆效应。

2.4 质谱干扰及消除

使用 ICP-MS 以 Sc 作内标检测 B 时，除了存在非质谱干扰外，还存在 BH 的干扰（质谱干扰）。对于这多原子离子的质谱干扰，使用普通模式（standard）采用数学校正方程来校正往往不太可靠，为此实验采用碰撞反应池（He 模式下对可能出现的各类干扰能有效地消除）技术来消除。（实验中使用到的氦气具有通用性，它能消除基体中的多原子干扰，比普通模式中的数学校正法更加可靠，应用性更为广泛）。

非质谱干扰主要由等离子体离子化温度、雾化效应、在采样锥接口和离子透镜处的空间电荷效应等因素引起，其结果可以导致检测信号的抑制或增强，从而影响检测结果的准确性，克服基体效应最有效的方法是稀释样品、内标校正。实验通过在线加入 ⁴⁵Sc 内标溶液来监测信号变化情况，并用内标法进行定量，有效地克服了仪器的漂移，保证了测量的准确性。

2.5 线性方程、相关系数及检出限

在优化的仪器工作条件下，以 B 与 Sc 的信号响应值的比值(CPS ratio)为纵坐标，B 浓度为横坐标绘制标准曲线，硼浓度在 1.0~400 $\mu\text{g/L}$ 范围内与 B 与 Sc 的信号响应值的比值(CPS ratio)存在良好的线性关系。线性回归方程为： $y=0.0023c+0.0042$ ，c 为硼的浓度，单位为 $\mu\text{g/L}$ ，相关系数 $r=0.9998$ 。检出限按 11 次平行空白样品值所得标准偏差的 3 倍计算得 0.33 $\mu\text{g/L}$ 。

2.6 方法的准确度与精密度

取待检食品的消化液分别添加三个不同浓度的标准溶液，每个添加水平三个重复，回收率及精密度的结果如表 1 所示。表 1 结果表明，方法准确可靠，稳定性较好。

表 1 元素的回收率及精密度

Tab.1 Recoveries and precision determination of element

元素	测定值/ $(\mu\text{g/L})$	加标量/ $(\mu\text{g/L})$	测定总量/ $(\mu\text{g/L})$	回收率%	RSD/%
B	46.2	10	57.3	102.4	4.6
		50	94.7	96.8	6.2
		100	152.7	114.1	5.3

采用与待测样品相同的样品前处理方法对国家标准参考物质大米(GBW 10010)、黄豆(GBW 10013)和鸡肉(GBW 10018)进行高压消解并测定，测定值均在标准值范围内，结果见表2。

表2 国家标准物质的标准值及测定结果 (mg/kg)

Tab.2 Determination results and value of certified reference materials

标准物质	标准值	测定值
GBW10010	0.92 ± 0.14	0.85
GBW10013	15.8 ± 1.5	17.2
GBW10018	0.76 ± 0.13	0.81

2.7 样品测定结果

按试验方法对 22 份市售鱼丸制品进行检测, 结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 市售鱼制品的质量参差不齐, 部分样品中检出高含量的硼, 这可能是由于个别不法商贩为了增加肉丸的弹性和韧性以及脆度往鱼丸中加入硼砂的缘故。

表 3 样品的测定结果

Tab.3 Determination results of samples

样品	B/(mg/kg)	样品	B/(mg/kg)
炸鱼丸	442	仿墨鱼丸	0.22
炸鱼丸	0.36	墨鱼丸	0.33
马胶鱼丸	0.34	袋装鱼丸	0.29
马胶鱼丸	0.44	袋装鱼丸	0.39
福州鱼丸	0.41	袋装鱼丸	0.29
福州鱼丸	0.58	袋装鱼丸	0.21
福州鱼丸	0.66	袋装鱼丸	0.43
鱼饼	660	散装鱼丸	0.33
散装鱼丸	6.3	散装鱼丸	0.28
散装鱼丸	7.2	散装鱼丸	294
散装鱼丸	313	散装鱼丸	729

注: 浓度过高的样品进行适当稀释

3 结论

实验采用密闭高压消解技术对样品进行前处理, 有效地避免了其它复杂前处理可能带来的污染和损失, 样品消化后采用 ICP-MS 进行分析, 以在线加入内标和碰撞反应池技术消除实验中可能出现的各种干扰。方法适用于大批量样品的检测, 具有操作简捷、空白值低、灵敏度高、选择性好、线性范围宽和准确性高等优点, 适用于鱼丸中硼的准确快速测定。

参考文献

- [11] 卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典(两部)临床用药须知[M]. 北京:中国医药科技出版社, 1989:639.
- [12] 陶晓秋, 黄玫. 烟田土壤中有效硼的测定[J]. 烟草化学, 2003, 7:30-32.
- [13] 叶正钱, 魏幼璋, 杨玉爱, 等. 甲亚胺与姜黄素测定土壤有效硼方法的对比研究[J]. 广东微量元素科学, 1996, 3(7):36-43.
- [14] Resano M, Briceno J, Aramendia M, et al. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of boron in plant tissues[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 582(2):214-222.
- [15] 陆美斌, 王步军, 李静梅, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定谷物中重金属含量的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(8): 2234-2237.
- [16] 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.
- [17] 刘 磊, 杨 艳. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定中药中微量元素[J]. 光谱实验室, 2010, 27(5): 1964-1967.
- [18] 闫春燕, 伊文涛, 马培华. 微量硼的测定方法研究进展[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(2):197-201.

螺肉中重金属元素含量的 ICP-MS 法检测及质量控制

蒙华毅*, 吴祖军, 梁书怀, 江永红

(广西壮族自治区疾病预防控制中心, 广西南宁 530028)

摘要: 建立了碰撞反应池—电感耦合等离子体质谱法分析螺肉中重金属含量的方法。螺肉经 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 密闭高压消解后, 以 ^{74}Ge 、 ^{115}In 、 ^{209}Bi 、 ^{45}Sc 为内标元素消除非质谱干扰, 以氦气为碰撞反应气消除质谱干扰, 采用电感耦合等离子体质谱法同时测定了螺肉中重金属铅、镉、砷、铬、锡和镍含量。在优化的实验条件下, 方法的线性范围为 $0.04\sim 100\mu\text{g/L}$, 测定元素的标准曲线相关系数均大于 0.999, 添加水平为 $0.1\sim 10.0\mu\text{g/L}$ 时, 螺肉样品中 6 种重金属元素的加标回收率为 88.1%~113.0%, 铅、镉、砷、铬、锡和镍的检出限分别为 0.46, 0.053, 0.31, 0.44, 0.74, $0.24\mu\text{g/kg}$ 。方法经国家有证标准物质(GBW10050)验证, 结果与标示值相符, 可用于螺肉中重金属含量的快速检测。

关键词: 密闭高压消解; 氦气; 电感耦合等离子体质谱法; 螺肉; 重金属

Study on the Determination of Heavy Elements in Snail Muscles by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and its Quality Control

MENG Hua-yi*, WU Zu-jun, LIANG Shu-huai, JIANG Yong-hong

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

Abstract: A novel method was established to determination of heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with Collision Cell Technology. Snail muscles were digested by sealed high pressure digestion with $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, ^{74}Ge , ^{115}In , ^{209}Bi and ^{45}Sc were used as the internal standard elements to overcome non-spectroscopic interference and helium was used as collision to eliminate mass spectroscopic interference.

Under optimum conditions, the linear range of this method was 0.04~100 μ g/L with elemental correlation coefficients over 0.999, the mean recoveries of 6 heavy metal elements from spiked samples at the spiking levels of 0.1~10.0 μ g/L were ranged from 88.1%-113.0%, and the limits of detection for Pb, Cd, As, Cr, Sn, Ni were 0.46, 0.053, 0.31, 0.44, 0.74, 0.24 μ g/kg, respectively. The proposed method was applied to the determination of reference samples(GBW10050) with satisfactory results. The results show this method is suitable for rapid determination of heavy metal elements in snail muscles.

Key words: Sealed high pressure digestion; Helium; ICP-MS; Snail muscles; Heavy metal

随着现代工农业的高速发展, 工业废水、生活污水及农药不断被排进江河, 江河等水体污染日趋严重, 尤其是水体中的有害重金属的含量越来越高, 这些游离的重金属离子被水生生物富集后, 经食物链最终进入人体, 严重危害人类的健康和生存。螺是南方分布广泛且较受人喜爱的水生生物之一, 它们通常从池塘、江河中的底泥及沉积物中摄入食物, 对水体中的铅镉砷汞等重金属元素具有很强的富集作用^[1-2], 国内外对螺肉中重金属的研究还比较少^[3-4]。这些方法均不能满足大批量、低含量、多元素同时快速准确检测要求。电感耦合等离子体质谱法因其检出限低, 光谱干扰少, 灵敏度高以及线性范围宽等优点, 逐渐成为现代痕量元素分析的首选方法^[5-10]。实验选取南方较为常见的食用螺为研究对象, 首先采用密闭高压消解技术对螺肉进行前处理, 然后采用氦气(He)作为碰撞反应气, 利用动能歧视原理消除样品中复杂基质内的各种分子离子的干扰, 最后采用电感耦合等离子体质谱仪对其中的铅、镉、砷、铬、锡和镍含量进行检测, 并且在分析过程中采用了内标校正的方法, 有效地校正了基体干扰, 方法准确、快速、可靠。螺肉成分复杂, 极难消解, 必须严格控制外来污染源, 此外, 使用 ICP-MS 法测定其中的铅、镉、砷、铬、锡和镍时存在复杂的质谱干扰和非质谱干扰, 须清除干净以确保检测结果的准确性。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

PerkinElmer Nexion 300D 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司); 密闭高压消解罐(南京瑞尼克科技有限公司); Milli-Q Academic 超纯水系统。

混合标准(Pb、Cd、As、Sn、Cr、Ni)溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心, GSB04-1767-2004): 1000 mg/L; 锆、铟、铋、钪内标溶液均为: 1000mg/L。硝酸(电子

级, 德国 Merck); 过氧化氢(优级纯, 国药集团); 国家有证标准物质大虾 (GBW10050, 中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所)。

试验用水均为超纯水(电阻率: $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。实验器皿(尽量不使用玻璃器皿)使用前均在硝酸(20+80)溶液中浸泡 24 小时以上, 并用超纯水冲洗干净备用; 所有实验均在室温(22°C)下完成。

1.2 仪器工作参数

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; 雾室温度: 2°C ; 取样速率: 0.5L/min; 获取点数: 30; 扫描方式: 跳峰; 重复测定次数: 3; 采样锥: 1.1mm; 截取锥: 0.9mm; 超级截取锥: 1.0mm。

1.3 样品预处理方法

取螺肉样品用超纯水洗净, 匀质后称取约 2.0g 样品于 100mL 聚四氟乙烯消解内罐中, 加入 10.0mL 硝酸, 加盖放置 1~2h, 加入 1.0mL H_2O_2 , 将内罐密封于不锈钢外罐中, 放入恒温干燥箱中在设定的升温条件(参考条件: 100°C 恒温加热 2h, 140°C 恒温加热 3h, 170°C 恒温加热 2h)下进行消解。消解结束后, 待罐体完全冷至室温后再缓慢打开消解罐, 用少量水冲洗 2~3 次上盖内壁合并至罐中。将消解罐放在控温电热赶酸仪上 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 赶酸, 待溶液约剩 1.0mL 时, 用水洗涤消解罐 3~5 次, 洗液合并于 50mL 塑料容量瓶中, 用水定容至刻度, 混匀直接上机测定。同时做试剂空白试验和质控样。

2 结果与分析

2.1 仪器工作参数优化

用质谱调谐液对炬管准直度、等离子体气流量、提取透镜和离子透镜等参数进行调谐, 实现仪器性能最优化。具体参数要求如下: $\text{Be}>3000\text{ CPS}$; $\text{Mg}>20000\text{ CPS}$; $\text{In}>50000\text{ CPS}$; $\text{U}>40000\text{ CPS}$; $\text{CeO/Ce}<2.5\%$; $\text{Ce}^{++}/\text{Ce}<3.0\%$ (CPS 全称: counts per second, 是指检测器在单位时间内采集到的离子计数)。

2.2 消解方法的选择

电热板消解、微波消解和密闭高压消解是实验室最常用的三种样品消解方法。电热板消解法是敞开式消解, 压力低, 容易造成污染, 耗酸量较大、耗时也较长; 微波消解与电热板消解相比, 它具有消化速度快, 耗酸少等优点, 但其样品预处理条件较为苛刻, 使用不

当极易发生爆炸，而且仪器较为昂贵，不适用于大批量样品的处理；密闭高压消解与前两种消化方式相比，密闭高压消解只需要烘箱和高压罐即可完成，价格低廉，消化效果也好，并且具有操作安全、耗酸量少等优点，可一次性处理大批量样品，故实验选用压力大并且消解效果更好的密闭高压消解法。

2.3 干扰的消除

元素质谱分析中遇到的干扰主要分为：质谱干扰与非质谱干扰。对于质谱干扰（主要包括同量异位素、多原子、双电荷离子等），本实验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（动能歧视可有效地消除各类分子离子干扰）等方法来消除。非质谱干扰主要源于样品基体，克服基体效应最有效的方法是稀释样品、内标校正。实验通过在线加入高中低质量数 ^{209}Bi 、 ^{115}In 、 ^{74}Ge 、 ^{45}Sc 内标溶液监测信号变动情况，用内标法定量，有效地克服了仪器的漂移，保证了测量的准确性。

2.4 标准曲线及检出限

采用硝酸（2+98）溶液逐级稀释多元素混标溶液配制 0.0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 系列溶液，以 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的 Ge、In、Bi、Sc 为内标溶液在线加入，在优化的仪器工作条件下，标准溶液进入 ICP-MS 后，仪器自动给出各元素的校准方程及线性相关系数。其线性范围均为 0.04~100 $\mu\text{g/L}$ ，相关系数均大于 0.999。按试验方法对空白溶液平行测定 11 次，计算空白溶液测定值的标准偏差，定量限以 10 倍空白溶液标准差计算(取样 2.0g，定容至 25 mL)，结果如表 1 所示。

表 1 元素线性方程、相关系数及检出限

Tab.1 linear equations, correlation coefficients and detection limits for ICP-MS

元素	内标元素	线性方程	相关系数	定量限/ ($\mu\text{g/kg}$)
Pb	^{209}Bi	$y=9.80\times 10^{-4}x$	0.999 9	1.53
Cd	^{115}In	$y=2.28\times 10^{-4}x$	0.999 9	0.18
As	^{74}Ge	$y=9.85\times 10^{-7}x$	0.999 9	1.03
Sn	^{45}Sc	$y=1.13\times 10^{-3}x$	0.999 9	10.33
Cr	^{45}Sc	$y=2.65\times 10^{-6}x$	0.999 9	1.47
Ni	^{45}Sc	$y=7.07\times 10^{-7}x$	0.999 9	0.81

2.5 标准物质测定

在螺肉消化液中分别添加高、中、低三种不同浓度(0.1, 2.0, 10.0 $\mu\text{g/L}$)的混合标准液, 上机连续重复测定 6 次, 考察实验的准确度与精密度, 如表 2 所示, 样品的回收率在 88.1%~113.0%之间, 相对标准偏差均小于 6%, 实验表明该方法的准确度和精密度较好, 符合痕量分析的要求。采用试验方法对国家标准物质大虾(GBW 10050)进行消解并测定, 测定值均在标准值范围内, 结果见表 3。

表 2 元素的回收率及精密度

Tab.2 Recoveries and precision determination of elements

元素	本底值 /($\mu\text{g/L}$)	添加量/(0.1 $\mu\text{g/L}$)			添加量/(2.0 $\mu\text{g/L}$)			添加量/(10.0 $\mu\text{g/L}$)		
		实测值	回收率 /%	RSD%	实测值	回收率 /%	RSD%	实测值	回收率 /%	RSD%
Pb	0.037	0.141	104.0	1.8	2.032	99.8	3.5	10.032	97.9	4.2
Cd	0.152	0.248	96.2	3.2	2.160	100.4	2.2	10.133	101.9	1.9
As	3.24	3.33	90.1	2.9	5.117	93.8	2.7	13.118	107.8	1.4
Cr	0.339	0.427	88.1	3.5	2.293	97.7	4.6	10.268	97.3	5.0
Ni	0.182	0.291	109.1	5.2	2.184	100.1	3.7	10.164	99.8	2.7
Sn	0.031	0.144	113.0	4.7	2.035	100.2	1.5	10.106	100.8	2.9

表3 标准物质的标示值及测定值

Tab.3 Determination results and value of certified reference materials

标准物质	元素 (质量分数)	标准值	测定值
大虾 GBW10050	Pb(10^{-6})	0.20 $\pm$ 0.05	0.22
	Cd(10^{-6})	0.039 $\pm$ 0.002	0.041
	As(10^{-6})	(2.5)	2.4
	Cr(10^{-6})	0.35 $\pm$ 0.11	0.38
	Ni(10^{-6})	(0.23)	0.23
	Sn(10^{-6})	(0.024)	0.02

2.6 实际样品测定

采用实验建立的方法对 11 份市售螺肉样品中的重金属元素进行检测，结果如表 4 所示。

表 4 样品的测定结果

Tab.4 Determination results of samples/(mg/kg)

元素 样品	Pb	Cd	As	Sn	Cr	Ni
花甲螺	0.05	0.02	2.54	0.01	0.19	0.11
花甲螺	0.19	0.35	1.81	0.03	0.11	0.14
花甲螺	0.20	0.28	2.05	0.01	0.08	0.23
香螺	0.03	0.01	9.64	0.01	0.31	0.05
车螺	0.06	0.49	3.16	0.02	0.34	0.48
车螺	0.31	0.41	1.80	0.08	0.08	0.42
芝麻螺	0.03	0.16	6.40	0.05	0.19	0.98
带子螺	0.06	0.49	5.70	N.D	0.26	0.05
红螺	0.03	0.14	4.92	0.11	0.36	0.10
指甲螺	0.19	0.09	0.10	0.02	0.27	0.25
圣子螺	0.20	0.10	0.11	0.01	0.24	0.09

注：N.D-表示未检出

3 讨论

从表 4 数据可以看出，大部分螺肉中均检出镉、砷、铬等重金属元素，而且含量较高，这除了与螺本身的富集因素有关外，土壤及农药等外部原因也是螺肉中重金属的主要来源。

螺通常生活在水底，其自身生长的土壤中本身就含有重金属，水生植物生长吸收底泥中的重金属后，螺又以水生植物为食物，由此引起螺产品中重金属含量升高。除此之外，农户施用含重金属的农药，经雨水冲刷后流入江河中，导致海水中重金属元素含量上升。此外，许多生活污水或工厂污水（特别是电解厂污水）经雨水冲刷后流入江河中，螺吸收后导致自身含量上升。

4 结论

实验采用的密闭高压消解技术通过罐体外部加热，使得密闭的消解罐内产生高温高压来达到快速消解难溶物质的目的，方法具有良好的密闭性、待测元素不易损失、试剂用量少、

消化彻底等优点，有效地避免了其它复杂前处理可能带来的污染和损失。然后采用电感耦合等离子体质谱仪对样品消化液中的待测元素同时进行分析，以在线加入混合内标和碰撞反应池技术有效地消除了实验中可能出现的各种干扰。方法线性范围宽、检出限低、准确性高，适用于螺肉中重金属元素铅、镉、砷、锡、铬和镍的快速检测。

参考文献

- [19] 翁焯新. 重金属在生物积累及其影响因素的研究[J]. 环境科学学报, 1996, 16(1):51-53.
- [20] 贺广凯. 渤海沿岸经济贝类体中重金属残留量水平[J]. 中国环境科学, 1999, 16(2):96-100.
- [21] 陈道海, 汤志玲. 蛎敌荔枝螺体内 8 种重金属元素含量及评价[J]. 水产科学, 2009, 28(2):93-96.
- [22] 诸永志, 王道营, 徐为民, 等. 青螺中汞及重金属残留分析[J]. 江西农业学报, 2007, 19(4): 104-105.
- [23] 陆美斌, 王步军, 李静梅, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定谷物中重金属含量的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(8): 2234-2237.
- [24] 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.
- [25] 黄雪影, 李家威, 郭剑雄, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定甘蔗中 25 种元素含量[J]. 甘蔗糖业, 2013, 6:56-59.
- [26] SAHAN Y, BASOGLU F, GUCER S. ICP-MS analysis of a series of metals (Namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey[J]. Food Chemistry, 2007, 105(1): 395-399.
- [27] 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, 32(2): 195-197.
- [28] HUANG Chao-zhang, HU Bin. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008, 63(3): 437-444.

籼米中金属元素污染物分布及与加工程度的关系研究

冯吉

德阳市食品药品安全检验检测中心

摘要：使用电感耦合等离子体质谱法检测不同加工程度的籼米中 3 种金属元素污染物的含量。实测结果表明，随着加工程度的加大，铅（Pb）、镉（Cd）和铬（Cr）3 种金属元素污染物的含量逐渐降低，且原子量较大的金属元素下降的趋势更明显。本研究对指导粮食加工企业降低大米金属元素污染物的食品安全风险有一定的现实意义。

关键词：电感耦合等离子体质谱法；籼米；污染物；加工程度；

1 前言

食品污染物^[1]是食品中产生的或由环境污染带入的、非有意加入的化学性危害物质。食品污染物源头控制和生产过程控制相结合，重点对食品原料中污染物进行控制，通过严格生产过程卫生控制，降低食品终产品中相关污染物含量。食品中污染物是影响食品安全的重要因素之一，是食品安全管理的重点内容。

《食品安全国家标准 食品中污染物限量（GB2762）》中规定了常见的食品污染物。其中，铅（Pb）、镉（Cd）和铬（Cr）是稻谷中较容易富集的三种金属元素污染物。因此，近年的“国家食品安全监督抽检实施细则”均将铅（Pb）、镉（Cd）和铬（Cr）列入“大米检验项目”中的必检项目。金立新等^[2]研究表明，大米重金属污染均以镉较为常见。

稻谷有外向内依次是谷壳、谷皮层、糊粉层、胚乳和谷胚，如图 1 所示。谷皮层、糊粉层富集了稻谷内除了淀粉以外主要的营养物质，矿物质元素含量丰富。谷壳一般磨碎以后用作饲料，谷皮层和糊粉层作为大米加工过程中的“下脚料”也用于饲料工业。我们常吃的加工大米主要是稻谷的胚乳部分，富含大量的碳水化合物供应我们的能量。因此，研究籼米中金属元素污染物分布及与加工程度的关系有较强的现实意义。

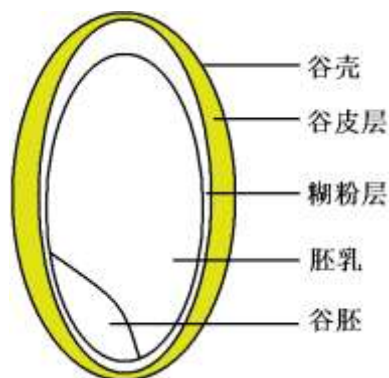


图1 稻谷结构层次示意图

2 材料与方法

2.1 样品来源与分布

2016年11月至2016年12月，分别采集不同产地的金属元素污染物可能含量较高的籼稻样品27个，每个样品约1~2kg，主要品种有德香4103、蓉稻906等。

2.2 试剂与仪器

2.2.1 试剂：硝酸（电子级），成都市科龙化工试剂厂；多元素标准溶液，国家有色金属及电子材料研究院；ICP-MS标准模式调谐液，美国PerkinElmer公司；大米加工精度行业标准样品，宜兴市粮油集团大米有限公司；所用水均为超纯水（电阻率不小于18.3MΩ·cm）。

2.2.2 仪器：NexION 300X电感耦合等离子体质谱仪，美国PerkinElmer公司；0-1000uL可调移液器，大龙医疗器械公司；UPT-II-20超纯水机，成都超纯科技有限公司；HGG-1分样器，杭州钱江仪器公司；JLG-II型砻谷机，中储粮成都粮食储藏科学研究所；JNM-III型碾米机，成都施特威科技发展公司；AL204电子天平，梅特勒-托利多国际贸易（上海）有限公司；DJ-02倾倒式粉碎机，上海隆拓仪器设备有限公司；EH20A微控数显电热板，北京莱伯泰科仪器股份有限公司。

2.3 方法

2.3.1 样品前处理：将采集的样品进行随机编号，用分样器取得有代表性样品，每个样品分成4份，使用砻谷机、碾米机加工。砻谷机用于稻谷脱壳，得到糙米。碾米机碾磨40s得

到加工精度三级米，碾磨 90s 得到加工精度一级米。参考食品安全国家标准的检验方法，称取固体试样 0.5g（精确至 0.001g）于锥形瓶，加入 10mL 硝酸，于可调式电热板上（参考条件：120℃/0.5h~1h；升至 180℃/2h~4h、升至 200℃~220℃）。若消化液呈棕褐色，再加少量硝酸，消解至冒白烟，消化液呈无色透明或略带黄色，取出消化管，冷却后用水定容至 10mL，混匀备用。同时做试剂空白试验。

2.3.2 仪器工作参数

仪器的工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

参数	设定值
Nebulizer Gas Flow [NEB]	0.85
Auxiliary Gas Flow	1.2
Plasma Gas Flow	18
ICP RF Power	1150
Analog Stage Voltage	-1950
Pulse Stage Voltage	1850
Discriminator Threshold	12
Deflector Voltage	-8
Quadrupole Rod Offset [QRO]	0
Cell Entrance Voltage	-3
Cell Exit Voltage	-3
Cell Rod Offset [CRO]	-15
Sweeps/Reading	20
Reading/Replicate	1
Replicates	5

3 结果与分析

3.1 线性方程与相关系数

铅（Pb）、镉（Cd）和铬（Cr）3 种元素的原子量、线性方程及相关系数见表 2。

表 2 3 种元素的原子量、线性方程及相关系数

元素	原子量 (amu)	线性方程斜率	线性方程截距	相关系数
Cd	110.904	5661.6	1236.1	0.9999
Cr	51.9405	24331.2	-1563.1	0.9999
Pb	207.977	23410.6	-7012.7	0.9999

由表 2 可以看出，电感耦合等离子体质谱有很好的线性相关性，可以同时测定铅（Pb）、镉（Cd）和铬（Cr）这 3 种元素，适合糙米中的金属元素污染物含量分析。

3.2 分析结果

金属元素污染物含量较高的 27 份样品，按加工程度划分得到的铅（Pb）、镉（Cd）含量绝对值（ug/g）见表 3（注：铬含量较低，未标示）。27 份样品铅（Pb）、镉（Cd）含量绝对值（mg/kg）的总平均值见图 2（注：铬含量较低，未标示）。

表 3 不同加工程度的样品中铅、镉污染物含量

	籼稻稻谷		籼稻糙米		籼米三级		籼米一级	
Sample ID	Cd (ug/g)	Pb (ug/g)	Cd (ug/g)	Pb (ug/g)	Cd (ug/g)	Pb (ug/g)	Cd (ug/g)	Pb (ug/g)
1	0.2239	0.1139	0.2279	0.1381	0.2093	0.0249	0.1877	0.0157
2	0.4717	0.2122	0.4534	0.0413	0.4406	0.0462	0.3958	0.0293
3	0.4054	0.1292	0.5188	0.0537	0.3787	0.0283	0.3402	0.0177
4	0.2490	0.0605	0.2814	0.0357	0.2328	0.0133	0.2088	0.0082
5	0.1684	0.0851	0.2547	0.0313	0.1574	0.0185	0.1412	0.0118
6	0.2593	0.1588	0.2312	0.0438	0.2422	0.0347	0.2176	0.0219
7	0.3444	0.0635	0.3848	0.0517	0.3215	0.0582	0.2419	0.0084
8	0.5127	0.1371	0.5094	0.0362	0.5927	0.0108	0.4807	0.0150
9	0.3135	0.0675	0.5222	0.0428	0.4322	0.0115	0.4142	0.0142
10	0.5647	0.1178	0.2479	0.0392	0.2945	0.0160	0.2884	0.0179
11	0.1039	0.0572	0.0841	0.0360	0.0971	0.0125	0.0872	0.0079
12	0.1290	0.0533	0.0950	0.0359	0.1205	0.0116	0.1082	0.0073
13	0.1714	0.0497	0.1296	0.0495	0.1601	0.0108	0.1438	0.0068
14	0.1632	0.0599	0.1745	0.0508	0.1525	0.0131	0.1369	0.0083
15	0.2577	0.0707	0.1180	0.0366	0.2408	0.0154	0.2162	0.0097

16	0.2620	0.0624	0.2374	0.0456	0.2448	0.0136	0.2198	0.0086
17	0.1611	0.0506	0.1337	0.0366	0.1505	0.0110	0.1351	0.0070
18	0.1653	0.0531	0.1657	0.0337	0.1545	0.0116	0.1385	0.0073
19	0.3094	0.0677	0.4552	0.0433	0.2890	0.0147	0.2596	0.0092
20	0.1206	0.0522	0.1193	0.0546	0.1128	0.0115	0.1012	0.0073
21	0.2835	0.0741	0.3069	0.0431	0.2648	0.0163	0.2377	0.0103
22	0.2528	0.0853	0.2338	0.0503	0.2363	0.0185	0.2121	0.0116
23	0.2614	0.0741	0.2368	0.0391	0.2442	0.0163	0.2192	0.0103
24	0.1920	0.0570	0.2086	0.0502	0.1795	0.0123	0.1612	0.0077
25	0.1450	0.0605	0.1667	0.0404	0.1354	0.0133	0.1216	0.0084
26	0.3543	0.0853	0.2458	0.0420	0.3311	0.0185	0.2972	0.0116
27	0.5265	0.1116	0.4963	0.0388	0.4728	0.0122	0.4724	0.0130

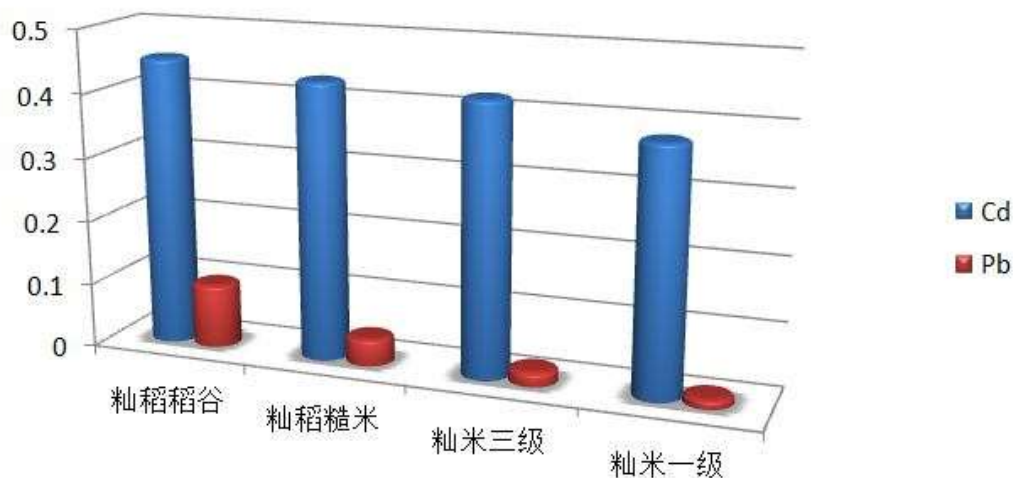


图2 不同加工程度籼米中的铅、镉含量 (mg/kg)

3.3 加工程度与金属元素污染物的变化趋势

把籼稻稻谷中的铅 (Pb)、镉 (Cd) 和铬 (Cr) 含量设定为 100%，随着加工程度的变化，铅 (Pb)、镉 (Cd) 和铬 (Cr) 的含量同时变化。铅 (Pb)、镉 (Cd) 和铬 (Cr) 百分含量见图 3。

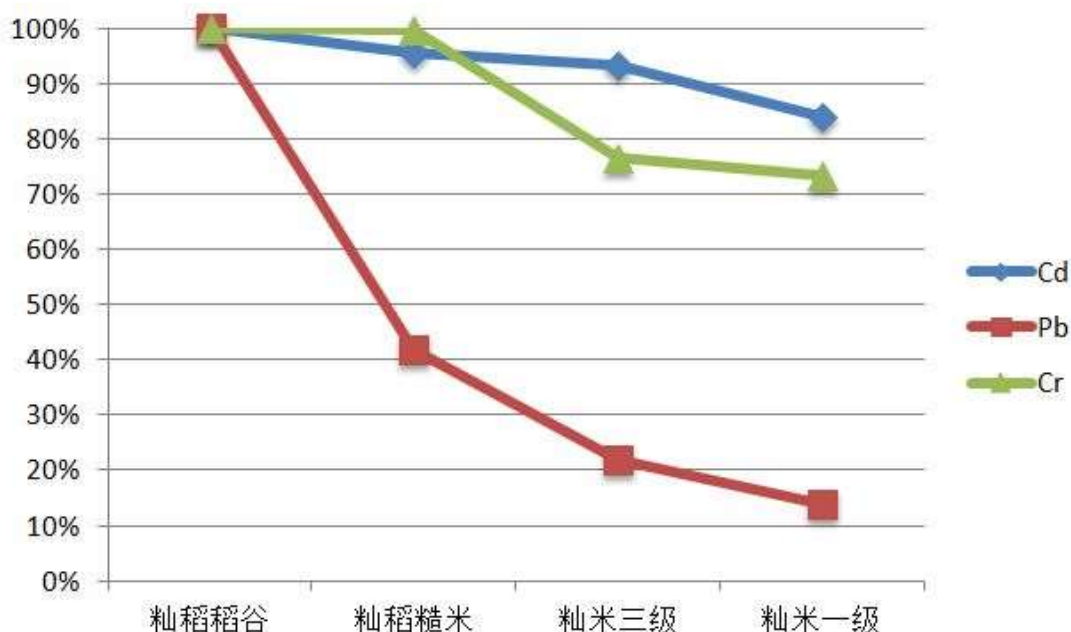


图 3 不同加工程度籼米中的铅 (Pb)、镉 (Cd) 和铬 (Cr) 百分含量

3.3.1 由图 2 和图 3 可以看出，随着加工程度不断加大，籼米中的金属元素污染物铅 (Pb)、镉 (Cd) 和铬 (Cr) 的含量是呈逐渐降低的趋势。用方差分析不同加工程度之间金属元素污染物含量水平，设显著性水平 $\alpha=0.05$ ，得到不同加工程度组间差异显著 ($P<0.05$)。

3.3.2 图 3 还可以看出，砻谷机去除籼稻的稻壳过程中，铅 (Pb) 的含量变化是最大的。说明铅 (Pb) 在稻壳中含量较高。随着加工程度的不断加大，铅 (Pb) 的含量下降速度是最快的，而镉 (Cd) 和铬 (Cr) 得下降速度比较缓慢。

4 结果讨论

4.1 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 优点。

^[3]用电感耦合等离子体质谱法可以一次进样，同时测定样品中的多种元素含量，很适合对大米中的多种污染物进行定量分析。硝酸湿法消解技术，操作步骤简单，使用仪器和试剂少，减少了其他试剂引入的污染，是非常经济高效的样品处理方法，可以批量处理大量的样品。

4.2 加工程度与元素流失的关系

稻谷机碾磨，除去谷壳，得到糙米（颖果）；碾米机粗加工，磨去谷皮层和部分糊粉层；碾米机精加工，几乎完全除去糊粉层和谷胚。从营养的角度看，加工程度越大，大米的营养元素流失也越多，也就是人们常说的“多吃粗粮”。钱丽丽等^[4]、陈义芳^[5]、陈刚^[6]、刘昆仑^[7]、邓勇军^[8]研究表明，不同加工等级大米中营养元素（硒、锰、铜、锌、铁和钙等）等组成不发生变化，但营养元素含量特征是不同的，稻谷中元素是不均匀分布，且各个部位含量差异较大，其中糙米表面和近表面元素含量较高，近中部和糙米中部含量较低；对糙米来说，在外层的糊粉层中元素含量要比其他部位高得多。

因此不可过度追求大米外观品质，应适度加工，改进大米的加工过程，尽量减少营养元素的流失这对于有效地利用稻谷的营养元素具有重要意义。

加工程度越大，食品金属元素污染物的含量也越低。特别是一些在稻谷外表面较多检出的真菌毒素、大原子量的金属元素污染物，如果增大加工程度能有效去除稻谷的外层，确实有助于提高大米的食品安全水平。

4.3 原因分析

可能是由于金属元素原子量越大，其体积越大，越容易被多孔的稻谷外层截留，从而使内层的含量较低。金属元素原子量越小，其体积也越小，越难以被多孔的稻谷外层截留而进入稻谷的中心地带。

4.4 结论

粮食加工企业在追求大米外观的完美和加工精度提高的同时，虽然损失了一部分营养物质，但是对减少食品金属元素污染物的含量有一定价值。本研究对土壤、水源受金属元素污染地区所生产的稻谷，用提高增加加工程度、提高加工精度的方式减少一部分食品金属元素污染物的危害有一定参考意义。

另外，稻谷加工过程中的谷壳、谷糠等如果用于饲料工业，需注意金属元素在动物体内的蓄积和通过食物链向人体的传导。

5 致谢

德阳市产品质量监督检验所为本项研究提供了良好的研究环境，在此表示感谢。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会、国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
- [2] 金立新, 侯青叶, 包雨函, 等. 德阳镉污染农田区生态安全性及居民健康风险评价[J]. 现代地质, 2008, 22 (6) : 984-989.
- [3] 游小燕, 郑建明, 余正东. 电感耦合等离子体质谱原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社. 2014: 145-146.
- [4] 钱丽丽, 宋春蕾, 李志江, 等. 大米中营养元素分布及与加工精度的关系[J]. 食品科学, 2015, 36 (12) : 129-132.
- [5] 陈义芳, 周卫东, 孙国荣, 等. 水稻籽粒不同部位与 Al、Cd、Pb 含量的关系[J]. 江苏农业学报, 2007, 23(2): 93-97.
- [6] 陈刚, 刘爱平, 周卫东, 等. Ca 在水稻籽粒中的富集及其与其他 7 种元素的关系[J]. 生态学报, 2007, 27 (12) : 5318-5324.
- [7] LIU Kunlun, CAO Xiaohong, BAI Qingyun, et al. Relationships between physical properties of brown rice and degree of milling and loss of selenium[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 94: 69-74.
- [8] 邓勇军, 张一云, 吴丽萍, 等. 荧光分析方法对大米加工过程中微量元素流失规律的研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2002, 39(6):1065-1069.

电感耦合等离子体质谱法监测德阳市地下水中矿物质元素污染情况

冯吉¹ 张竹阳² 陈红¹

¹ 德阳市食品药品安全检验检测中心; ² 德阳市产品质量监督检验所

摘要: 使用电感耦合等离子体质谱法监测地下水样品中 26 中矿物质元素的含量, 结合统计软件进行聚类分析, 可以方便的识别出不同地下水水源地的样品, 进而判断出某地的地下水是否受到污染。实测结果表明, 本法具有方便、快捷、可靠的特点, 可以用于大批量地下水中矿物质元素污染情况的监测。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 地下水; 矿物质元素;

一 前言

地下水狭义指埋藏于地面以下岩土孔隙、裂隙、溶隙饱和层中的重力水, 广义指地表以下各种形式的水。而重力水是岩土中在重力作用下能自由运动的地下水。^[1]Al、As、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Sb、Se、Sr、Tl、V、Zn 是地下水中常见的元素, 其电离能力中等, 适合作为监测的矿物元素指标。一般来说, 地下水的元素分布受外界干扰较小。如果监测到地下水中某些矿物质元素的丰度发生了变化, 很可能就是由于地下水受到了污染。因此, 建立不同水源地地下水的识别方法模型, 用于监测地下水的污染情况就很有意义。电感耦合等离子体质谱法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) 具有灵敏度高、精密度好、谱线相对简单、动态线性范围宽、可同时进行多元素分析的优点。^[2, 3]

二 材料与方法

(一) 样品来源与分布

2015 年 11 月至 2016 年 2 月，分别采集德阳市范围内不同水源地的地下水样品 12 个，分别来自旌阳区（1#、8#、12#），什邡市（2#、3#、4#、5#、7#、9#、11#），中江县（6#）、绵竹市（10#）。将采集的样品用硝酸进行酸化、过滤除去杂质。空白样品除未加入样品外，以超纯水替代其余步骤相同，每个样品设 3 个独立重复，每重复平行测定 3 次，取平均值。

（二）试剂与仪器

1.试剂：硝酸（优级纯），成都市科龙化工试剂厂；多元素标准溶液，国家有色金属及电子材料研究院；ICP-MS 标准模式调谐液，美国 PerkinElmer 公司；所用水均为超纯水（电阻率不小于 $18.3\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ）。

2.仪器：NexION 300X 电感耦合等离子体质谱仪，美国 PerkinElmer 公司；0-1000uL 可调移液器，大龙医疗器械公司；UPT-II-20 超纯水机，成都超纯科技有限公司。

（三）方法

1.样品前处理：每升地下水样品加入 10mL 硝酸，12hr 内完成检测。所用容器必须洗净，并同时做样品空白。

2.仪器工作参数

仪器的工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

参数	设定值
Nebulizer Gas Flow [NEB]	0.85
Auxiliary Gas Flow	1.2
Plasma Gas Flow	18
ICP RF Power	1150
Analog Stage Voltage	-1950
Pulse Stage Voltage	1850
Discriminator Threshold	12
Deflector Voltage	-8
Quadrupole Rod Offset [QRO]	0
Cell Entrance Voltage	-3
Cell Exit Voltage	-3
Cell Rod Offset [CRO]	-15
Sweeps/Reading	20
Reading/Replicate	1
Replicates	5

三 结果与分析

(一) 线性方程与相关系数

26 种元素的原子量、线性方程及相关系数见表 2。

表 2 26 种元素的原子量、线性方程及相关系数

元素	原子量(amu)	线性方程斜率	线性方程截距	相关系数
Ag	106.905	15832.5	-14659	0.999748
Al	26.9815	27746.8	-117672	0.979819
As	74.9216	3081.44	-12246.9	0.999206
Ba	137.905	51452	-31350	0.999979
Be	9.0122	4274.68	716.302	0.999964
Bi	208.98	24976.7	-71801.1	0.990811
Ca	42.9588	78.6003	-30931.9	0.984038
Cd	110.904	5659.65	1166.33	0.999944
Co	58.9332	26731.8	7828.34	0.999916

Cr	51.9405	24329.6	-28328.1	0.999977
Cs	132.905	66164	7381.17	0.999987
Cu	62.9298	12672.5	5612.45	0.998835
Fe	56.9354	600.884	-14900.3	0.99949
Ga	68.9257	20150.1	-8978.68	0.999707
In	114.904	64484	-94725.1	0.999194
Li	7.016	15006.5	-58640.8	0.998719
Mg	23.985	20372.4	-2.36E+06	0.99982
Mn	54.9381	33008.8	32761	0.998057
Ni	59.9332	5787.34	551.359	0.999866
Pb	207.977	23423.3	-8061.57	0.999865
Rb	84.9117	30497.2	-8708.87	0.999925
Se	81.9167	434.509	-99.8028	0.999871
Sr	87.9056	37179.7	-87504.2	0.999855
U	238.05	38232	-14789.2	0.999872
V	50.944	27329.4	-176229	0.998436
Zn	65.926	3798.46	-2070.36	0.999584

由表 2 可以看出，电感耦合等离子体质谱有很好的线性相关性，同时测定的元素较多，非常适合地下水水源中的元素分析。

（二）地下水样品的聚类分析

利用聚类分析鉴别 12 个地下水样品的不同产地特性，分析得到聚类树状图(图 1)。聚类分析是直接比较各事物之间的性质，将性质相近的归为一类，将性质差别较大的归入不同的类。^[4]本实验采用系统聚类分析（欧氏距离结合类间平均链锁法）对不同水源地的地下水样品进行聚类分析，以 26 种矿物元素含量为变量，应用统计学软件 SPSS 19.0 对样品进行 Q 型聚类分析（数据标准化采用 Z-scores 法，即表示计算变量的 Z 分数标准化后变量的平均值为 0，标准差为 1）。从聚类分析图（图 1）可以看出，在不同的聚类标准（距离）下，聚类结果不同。当聚类距离为 0 时，每个样本各自聚为 1 类。当聚类距离为 5 时，样本聚为 4 类；当聚类距离为 10 时，样本聚为 3 类；当聚类距离为 15 时，样本聚为 2 类；当距离标准逐渐放大时，12 个区域单元被依次聚类。最终，当距离扩大到 25 时，12 个区域单元被聚为 1 类。

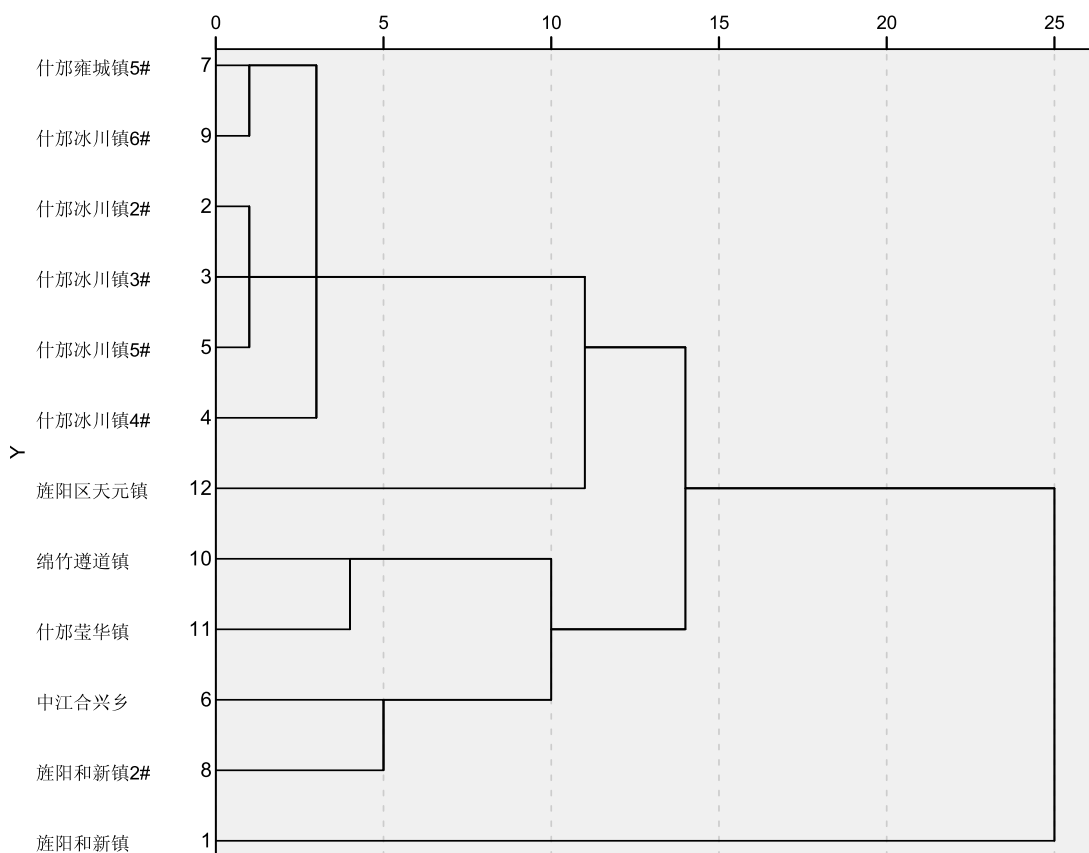


图 1 不同的 12 种地下水聚类分析树状图

由以上聚类分析结果可以看出：运用欧式距离平方（系统默认方式）这种聚类方法很好地区分地下水的水源地。聚类过程中大多数地下水的水源地的区分取得了较好的效果。聚类分析作为一种探索性的分类方法，可以将一组数据按照本身的内在规律较合理的分为几类，这就大大缩小了以往全凭主观判断所造成的误差，使数据分析结果更具客观性。虽然什邡莹华的 11 号样品没有同自己同一地区样品聚为一类，但和绵竹遵道的 10 号样品聚为一起，说明这两个地区地下水元素含量相近，样品具有相似性^[5]，也有可能是绵竹遵道的 10 号或什邡莹华的 11 号地下水样品受到了污染。

分析表明，不同地区地下水样品各自有明显相似矿质元素特征，利用平均距离时很快就能各自聚类。

（三）地下水样品的近似分析

利用近似分析也可以判断不同水源地的地下水，12 种地下水来源越接近，其相似度越高，对应的 Euclidean 距离越小，其近似矩阵见表 3。如什邡冰川镇 2#地下水样品和什邡冰川镇 3#、什邡冰川镇 5#、什邡冰川镇 4#的 Euclidean 距离分别是 0.199、0.584 和 1.515，

说明这 4 个地下水样品之间的差异较小，相似程度较高。而旌阳区和新镇与什邡市莹华镇德 Euclidean 距离达到 14.658，说明这 2 种地下水的差异较大。

表 3 近似矩阵

	1:旌阳和新镇	2:什邡冰川镇 2#	3:什邡冰川镇 3#	4:什邡冰川镇 4#	5:什邡冰川镇 5#	6:中江合兴乡	7:什邡雍城镇 5#	8:旌阳和新镇 2#	9:什邡冰川镇 6#	10:绵竹遵道镇	11:什邡莹华镇	12:旌阳区天元镇
1:旌阳和新镇	.000	8.339	9.211	10.597	10.081	9.457	11.088	12.741	11.564	12.950	14.658	7.922
2:什邡冰川镇 2#	8.339	.000	.199	1.515	.584	4.722	1.229	4.905	1.616	8.254	7.169	3.213
3:什邡冰川镇 3#	9.211	.199	.000	1.287	.209	4.686	.881	4.522	1.263	8.829	7.259	3.983
4:什邡冰川镇 4#	10.597	1.515	1.287	.000	.777	4.957	1.362	4.500	1.568	8.864	7.077	5.266
5:什邡冰川镇 5#	10.081	.584	.209	.777	.000	4.929	.742	4.574	1.038	9.292	7.546	4.812
6:中江合兴乡	9.457	4.722	4.686	4.957	4.929	.000	3.379	2.183	3.790	4.744	2.517	4.617
7:什邡雍城镇 5#	11.088	1.229	.881	1.362	.742	3.379	.000	2.048	.080	7.764	5.093	4.911
8:旌阳和新镇 2#	12.741	4.905	4.522	4.500	4.574	2.183	2.048	.000	2.069	6.216	2.673	7.167
9:什邡冰川镇 6#	11.564	1.616	1.263	1.568	1.038	3.790	.080	2.069	.000	8.150	5.400	5.550
10:绵竹遵道镇	12.950	8.254	8.829	8.864	9.292	4.744	7.764	6.216	8.150	.000	1.768	6.518
11:什邡莹华镇	14.658	7.169	7.259	7.077	7.546	2.517	5.093	2.673	5.400	1.768	.000	7.044
12:旌阳区天元镇	7.922	3.213	3.983	5.266	4.812	4.617	4.911	7.167	5.550	6.518	7.044	.000

四 结论

本研究建立了一种使用电感耦合等离子体质谱法分析不同水源地的地下水中 26 种元素的分析方法，结合聚类分析，可以达到实现识别地下水的水源地的目的。初步结果表明，

本方法准确度较高、线性相关性较好、操作较简便，适用于大批量地下水水源地的识别工作，结合数据库，可以用于地下水原产地研究，也可以用于地下水矿物元素污染情况的监测。

五 致谢

德阳市产品质量监督检验所为本项研究提供了良好的研究环境，在此表示感谢。

参考文献

- (1) 国家环境保护总局.地下水环境监测技术规范[S].
- (2) 游小燕, 郑建明, 余正东.电感耦合等离子体质谱原理与应用[M].北京: 化学工业出版社.2014: 145-146.
- (3) 张亚峰, 冯俊, 唐杰, 等.基于五酸溶样体系-ICP-MS 同时测定地质样品中稀土等 46 种元素[J].质谱学报, 2016, 37 (2) : 186-192.
- (4) 钱丽丽, 李平惠, 杨义杰, 等.不同产地芸豆中矿物元素的因子分析与聚类分析[J].食品科学, 2015, 36 (14) : 102-106.
- (5) 唐偲雨, 刘毅, 王晶, 等.重庆地区茶叶矿质元素产地特性研究[J].食品科学, 2013, 34 (2) : 227-230.

微波消解和电感耦合等离子体质谱法测定 石榴汁中微量元素的方法优化

王超

山东农业大学园艺科学与工程学院, 山东 济南, 271018

摘要: 建立了同时测定石榴汁中微量元素的电感耦合等离子体质谱分析法。采用微波消解技术, 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对石榴汁中的 Mn、Cu、Zn、Fe、Li、Se 6 种必需微量元素进行检测与分析。依据碳残留量和残余酸度来评价消解效率, 结果表明, 与其他消解方法相比, 4 mL 16 mol/L HNO₃ 2 mL 30% m/m H₂O₂ 消解 3 mL 石榴汁的消解效率最高, 残余酸度最少。所测定的 6 种微量元素标准曲线线性回归方程相关系数均大于 0.999, 各元素的相对标准偏差 (RSD) 均小于 6.0%, 石榴汁中含量较高, 分析方法很是适用于石榴汁中微量元素测定。

关键词: 微波消解, 电感耦合等离子体质谱, 石榴汁, 微量元素

Mn、Cu、Zn、Fe、Li 和 Se 等必需微量元素在人体生物学中起着非常重要的作用, 因为它们体内量很少、或者是体内不能合成的。大多数水果的成熟过程伴随着一系列生理、生化和微量元素的变化, 微量元素和果实的大小、着色及口感息息相关。石榴汁可鲜食和加工适用, 石榴汁包含氨基酸、糖类、多酚和重要的矿质元素等营养成分。

已有大量研究报道, 有机酸、糖类和多酚类物质在石榴的成熟过程中会发生显著变化。不同成熟期的石榴是否可食用也取决于其该成熟期含有的元素种类。

本研究采用微波消煮、多元素电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 分析了不同成熟期石榴汁 6 种微量元素的含量并对微波消煮、ICP-MS 分析过程等整个分析测试过程进行评估。了解果实生长发育时间进程中的变量对果实成熟和采后管理过程中的客观成熟指标的制定是有帮助的。

1 材料与方法

1.1 仪器

电感耦合等离子体质谱仪 (NexION® 300X, PerkinElmer, 美国); MARS 6 微波消解系统 (CEM Corporation, MARS 6 classic, 美国), MQ-Element 超纯水系统 (密理博公司)

1.2 材料

供试石榴取自于山东省泰安市果树研究所, 分别于花开后 80 d、90 d、100 d、111 d、121 d、131 d 和 141 d, 随机摘取 20 棵树上大小相似、无病虫害的石榴, 样品采集情况如表 1 所示。手剥开石榴皮, 挤压石榴籽获得石榴汁, 离心后收集 20 mL 石榴汁分装, 于-80℃贮藏, 备用。

1.3 试剂

硝酸($\rho=1.42$ g/ml), 优级纯;

100 μ g/mL Mn、Cu、Zn、Fe、Li 和 Se 等多元素标准溶液购自美国 PerkinElmer 公司, 质谱调谐液购自美国 PerkinElmer 公司。

1.4 实验方法

1.4.1 样品预处理

样品使用微波消解系统消解步骤如下: 石英管在使用之前用 10%, 16 mol/L 的 HNO_3 浸泡洗净, 再用超纯水冲洗干净, 并在 40℃ 烘箱中烘干。每个样品取 3 mL 石榴汁注入封闭的微波容器中, 并加入 4.0 mL 16 mol/L 的 HNO_3 和 2.0 mL 30%(m/m) 的双氧水。将微波管儿放入微波炉中, 加热程序如表 1 所示。消解程序完成后, 将消解物冷却, ICP-MS 分析前加入 50 mL 的超纯水。空白除了不加入样品外, 其他操作均相同, 每个样品 3 次重复。

表 1 样品微波消煮的加热程序

步骤	温度 (°C)	升温时间 (min)	保持时间 (min)
1	25-90	4	2
2	90-160	6	30

1.4.2 标准溶液的制备

取 100 $\mu\text{g/mL}$ Mn、Cu、Zn、Fe、Li 和 Se 多元素的标准溶液，以 0.5% HNO_3 逐级稀释为 0.0, 10, 20, 50, 100 $\mu\text{g/L}$ 。以上系列溶液均现用现配，以响应为纵坐标，各元素浓度为横坐标，绘制个元素的工作曲线。

2 结果与分析

2.1 微波消解方法的选择

样品消解是元素测定的关键步骤，目前，用硝酸消解有机质是元素分析前样品前处理最常见的方法。理想的消解效果是使有机质分解成分子量最小的酸，酸溶液的浓度应尽可能稀释到不破坏仪器零件（如喷雾器和雾化室）的最低浓度。

依次用四种不同浓度的酸（表 2）来消解样品，并通过消解物的碳残留量和残留酸度来评价其消解效果。每个消解过程后，待消解物冷却，用超纯水定容至 50 mL。微波加热程序见表 1。样品消解步骤完成后，检测消解物的碳残留量和残留酸度。

表 2 消解样品的 4 种不同浓度的酸

	16 mol/L 硝酸	30% H_2O_2 或者 HCl	残留酸量 (mol L^{-1})
A	4 mL	0	3.8 ± 0.2
B	4 mL	2 mL	1.7 ± 0.1
C	8 mL	2 mL	2.9 ± 0.1
D	4 mL	3 mL	2.4 ± 0.1

试验结果显示：C 和 B 的消解效果几乎相同，而 A 消解物的碳残留量几乎是 B 和 C 碳残留量的 2 倍，是 D 碳残留量的 1.5 倍。4 个消解步骤（A-D）后的残余酸度分别是 3.8 ± 0.2 , 1.7 ± 0.1 , 2.9 ± 0.1 和 $2.4 \pm 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 。结果表明，甚至是用低浓度的硝酸，步骤 B 对石榴汁都是最有效的消解步骤，这和前人的研究结果是相同的。本试验下面的样品分析均用到步骤 B（4 mL of 16 mol/L HNO_3 + 2 mL of 30% m/m H_2O_2 ），按照表 2 的加热程序进行。

2.2 仪器测定条件的选择

通过仪器的调谐程序对仪器雾化器流量、RF 功率和透镜电压进行参数优化，优化参数如表 3 所示。

表 3 ICP-MS 工作参数

仪器参数	工作条件
等离子射频功率 RF/(W)	1300
雾化气流量 (L/min)	0.94
等离子气流量/(L/min)	15
辅助气流量/(L/min)	1
采集方式	单点调峰
重复采集次数	3
四极杆通用池工作模式	^{55}Mn 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^7Li 和 ^{82}Se (STD) ; ^{56}Fe (KED)

为了验证所用方法的精确性，本试验参照了适用于水果的国家茶叶标准（China, GBW 10016）和苹果标准（GBW 10019）。将每个标准物质都 3 次重复取平均值，试验结果与标准物质作比较，部分结果如表 4 所示。因此，ICP-MS 是检测石榴汁微量元素含量的可行的实验工具，且其具有灵敏度高、精确性高、动态范围宽的优点。

表 4 标准物质分析结果比对(n=3)

Element	GBW 10016		GBW 10019	
	certified value	observed value	certified value	observed value
	($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)
Mn	500 $\pm$ 20	415 $\pm$ 18	2.7 $\pm$ 0.2	2.8 $\pm$ 0.2
Cu	18.6 $\pm$ 0.7	18.9 $\pm$ 0.8	2.5 $\pm$ 0.2	2.5 $\pm$ 0.2
Zn	51 $\pm$ 2	48 $\pm$ 1	2.1 $\pm$ 0.4	2.0 $\pm$ 0.4
Fe	242 $\pm$ 18	249 $\pm$ 19	16 $\pm$ 2	17 $\pm$ 1
Li	0.14 $\pm$ 0.02	0.13 $\pm$ 0.01	0.115 $\pm$ 0.009	0.115 $\pm$ 0.008
Se	0.098 $\pm$ 0.008	0.095 $\pm$ 0.009	0.018	0.018 $\pm$ 0.001

2.4 石榴汁微量营养元素含量分析

用选定的方法对不同成熟期石榴汁中 6 种微量元素进行测定，每个样品重复 3 次，结果见表 5。试验结果表明，Zn 是石榴汁中主要的微量元素，其次是 Fe，Li 和 Se 是测定的 6 中微量元素中含量最少的。如表 5 所示，在成熟的早期阶段，Mn、Cu、Zn 和 Fe 的含量要低于成熟期的，而 Li 和 Se 的含量在各时期的差异不显著。一般情况下，随着果实的成熟，

其微量元素的含量显著降低。有趣的是，阶段 3（花后 100 d）时石榴汁中 Zn 的含量是石榴完全成熟（阶段 7-花后 141 d）时石榴汁 Zn 含量的 2 倍，这可能与果实生长成熟过程中，Zn 参与石榴假种皮的形成有关。石榴汁的元素种类丰富，含量较高，具有很高的营养价值。

表 5 不同成熟期石榴汁样品中微量元素的含量（n=3，95%显著性， $\mu\text{g/L}$ ）

Maturity stgsge	Mineral element content ($\mu\text{g/L}$)					
	^{55}Mn	^{63}Cu	^{66}Zn	^{56}Fe	^7Li	^{82}Se
S1	276.8 $\pm$ 10	85.9 $\pm$ 5.6	1511.1 $\pm$ 30	489.4 $\pm$ 21	2.7 $\pm$ 0.2	3.8 $\pm$ 0.3
S2	492.1 $\pm$ 12	284.8 $\pm$ 7.6	1949.2 $\pm$ 49	653.2 $\pm$ 25	2.8 $\pm$ 0.1	2.3 $\pm$ 0.2
S3	407.2 $\pm$ 8	271.0 $\pm$ 6.8	3426.1 $\pm$ 85	1115.0 $\pm$ 30	2.4 $\pm$ 0.2	5.5 $\pm$ 0.4
S4	458.3 $\pm$ 10	307.1 $\pm$ 8	2909.5 $\pm$ 72	1583.5 $\pm$ 42	3.5 $\pm$ 0.3	6.6 $\pm$ 0.4
S5	312.5 $\pm$ 8.3	299.1 $\pm$ 7	1900.6 $\pm$ 64	1448.9 $\pm$ 38	3.3 $\pm$ 0.1	5.4 $\pm$ 0.3
S6	269.4 $\pm$ 7.8	226.3 $\pm$ 6.4	2177.5 $\pm$ 75	328.2 $\pm$ 28	1.8 $\pm$ 0.1	4.3 $\pm$ 0.2
S7	304.7 $\pm$ 6.9	346.0 $\pm$ 10	1649.1 $\pm$ 48	692.5 $\pm$ 45	3.5 $\pm$ 0.2	3.6 $\pm$ 0.1

3 结论与讨论

本文采用了微波消解技术，电感耦合等离子体质谱法分别测定了不同成熟期石榴汁中 Mn、Cu、Zn、Fe、Li 和 Se 6 种微量元素的含量。我们通过比较四种不同浓度硝酸消解所得到的碳残留量和残留酸度，结果表明，4 mL of 16 mol/L HNO_3 + 2 mL of 30% m/m H_2O_2 是最适合石榴汁消解的，ICP-MS 是适用于石榴汁中多种微量元素测定的。本研究对功能性营养食品的发展提供了理论依据，功能性营养食品可产生巨大的经济效益，可在山东省和其他地方发展石榴产业。但是，还需进一步研究石榴汁中的有害痕量元素（Al、As、Cd、Pb 和 Hg）的含量。

参考文献

- [1] L.H. Foster and S. Sumar. Critical Reviews in Food Science and Nutrition Vol. 37(1997), p. 211.
- [2] M. J. Salgueiro, M. Zubillaga, A.Lysionek and R.Caro.. Nutrition Research, Vol. 20(2000), p.737.
- [3] H. Zhang, Z.Y. Wang , X. Yang, H. T. Zhao and J.Wang. Food Chemistry Vol. 147(2014), p. 189.
- [4] C. B. Bressy, B. B. Brito, I. S. Barbosa. Microchemical Journal Vol. 109 (2013), p.145.
- [5] S.H. Mirdehghan, M. Rahemi. Sci. Hortic. Vol. 111(2007), p.120.
- [6] J.T. Castro, E.C. Santos, Nóbrega, M.G.A. Korn. Talanta Vol. 78(2009), p. 1378.
- [7] G. C. L. Araújo, M. H. Gonzalez, A. G. Ferreira and J. A. Nóbrega, Spectrochimica Acta Vol. 57B(2002), p. 2121.
- [8] S. S. Souza, D. Santos, F. J. Krug and F. Barbosa. Talanta Vol. 73(2007), p.451.

酒石酸基体改进密闭消解 ICP-MS 分析地质样品中高场强元素

靳兰兰, 刘文霞, 郭伟

中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 地球科学学院, 湖北 武汉,
430074

摘要: 如何实现对高场强元素(Zr、Nb、Hf、Ta)的快速准确分析是地球化学研究的关键分析技术方法。在地质样品前处理流程中, 为了抑制高场强元素的水解, 本文通过加入酒石酸有机络合剂使高场强元素以络阴离子的形式稳定的存在于溶液中。对有机试剂的浓度、用量等消解参数进行了条件优化实验, 并对其精密度、准确度、检出限等方法分析性能做了详细地考察, 建立了 ICP-MS 分析地质样品中高场强元素分析新方法, 用于岩石、土壤、水系沉积物等地质标准参考物质分析, 测试结果与推荐值相吻合。

关键词: 高场强元素, 酒石酸, ICP-MS, 地质样品

高场强元素(Zr、Nb、Hf、Ta)地球化学性质较稳定, 不易受变质、风化作用等影响, 不仅可以反映岩浆岩在大陆地壳及地幔的成岩演化过程的信息, 对于岩石的成因及演化也具有一定的指示意义^[1, 2]。因此, 地质样品中高场强元素的快速准确测定对地球化学研究具有重要意义。

高场强元素在稀酸介质中极不稳定, 易发生不可逆转的水解和聚合^[3], 难于以离子形式稳定的存在, 从而导致分析结果较差。前人研究工作表明, 加入少量的 HF 可改善 Nb 和 Ta 的稳定性, 但 F 易与基体元素 Al、Mg、Ca 等元素形成 AlF_3 、 MgF_2 、 CaF_2 等沉淀, 导致部分微量元素以类质同相的方式进入氟化物沉淀中, 从而造成微量元素的损失^[4, 5]。此外, 由于高场强元素配位性较强, 易与酒石酸、柠檬酸、草酸、苹果酸等 α -羟基酸有机物生成络合物并能稳定的存在于溶液中^[6, 7]。Li 等^[8]采用了硫酸冒烟, 酒石酸钾钠络合的方法, 有效地克服了 Nb 和 Ta 易水解的困难, 进而实现了 ICP-OES 同时测定 Nb 和 Ta。该小组^[9]还利用 Nb、Ta 元素能与酒石酸在酸性溶液中形成稳定的络合物的原理, 建立了 ICP-MS 准确测定方法, Nb 和 Ta 的检出限分别达到 1.05 ng mL^{-1} 和 0.13 ng mL^{-1} 。综上所述, 为抑制高场强元素的水解和聚合, 可选择加入无机或有机络合剂改善高场强元素在溶液中的存在形式。

本文在前人工作的基础上,通过选择不同有机络合剂与高场强元素络合,从而改变高场强元素在稀酸介质中的存在形式,并结合多元素同时分析技术 ICP-MS 对 Zr、Nb、Hf、Ta 等元素进行快速准确测定。将该方法应用于岩石样品(花岗岩、玄武岩、流纹岩、页岩等)、土壤、水系沉积物等不同种类的地质样品,满足地质样品中微量元素的分析测试要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NexION 350D 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司), WaterPro PS 9000502 型超纯水机(美国 Labconco 公司), DGG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司), EG20B 型电热板(中国 Lab Tech 有限公司), 密闭消解罐。

所有化学试剂均为优级纯,高纯硝酸和氢氟酸均由优级纯试剂亚沸蒸馏获得,实验用水由美国 Labconco WaterPro PS 9000502 型超纯水机制备。

1.2 ICP-MS 工作条件

仪器工作参数见表 1 所示。

表 1 ICP-MS 工作参数

仪器参数	工作条件
等离子体功率(瓦) RF Plasma power (W)	1500
雾化气流量(升/分钟) Nebulizer gas flow (L min ⁻¹)	0.90
辅助气流量(升/分钟) Auxiliary gas flow (L min ⁻¹)	1.2
等离子体气流量(升/分钟) Plasma gas flow (L min ⁻¹)	1
驻留时间(毫秒) Dwell time (ms)	50
积分时间(毫秒) Integration time (ms)	1250
扫描次数 Sweeps per reading	25
重复次数 Reading per replicate	3

1.3 样品消解

准确称取 50±1 mg 样品置于聚四氟乙烯(PTFE)消解罐中,依次加入 1 mL HNO₃ 和 1 mL HF,旋紧盖子,置于烘箱中于 190℃加热 48 h。冷却后,置于 115℃电热板上蒸至湿盐状两次。趁热加入 1.5 mL 30% (v/v) HNO₃ 和 1.5 mL 20% (m/v) 酒石酸,加热提取。待冷却后,将溶液转至 PE 瓶中,用 2%硝酸稀释至 100 g,待 ICP-MS 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同有机络合剂对高场强元素测试的影响

Nb 和 Ta 在酒石酸、草酸和柠檬酸等有机络合剂中与无机络合剂“F 配体”相比，其稳定性和反应能力都较低，但过量的有机络合剂可与 Nb 和 Ta 充分络合，使其以络阴离子的形式稳定的存在于溶液中。本文对比了草酸（ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ）、酒石酸（ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ）、柠檬酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ）三种有机络合剂对不同基质的地质标准参考物质中高场强元素的络合情况，如图 1 所示。从实验结果可以看出，Zr、Nb、Hf、Ta 在使用酒石酸络合剂时的相对误差相较于其他络合剂较小，尽管有文献报道^[6]铌的不同络合物的相对稳定性：草酸>过氧化氢>柠檬酸>酒石酸，但在实际岩石样品中，其它基体元素含量的差异可能影响铌钽锆钨在溶液中的赋存性质和状态，从而造成高场强元素检测结果准确性的偏离不同。结合实验结果综合考虑，选择酒石酸作为本实验所需的有机络合剂。

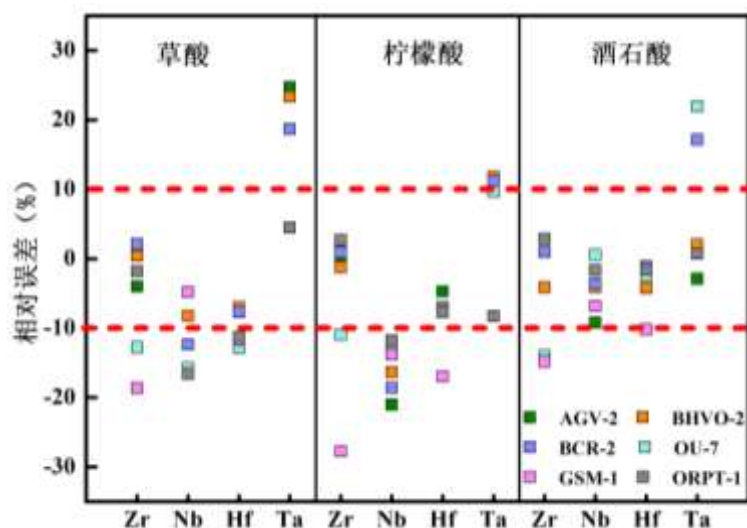


图 1 在三种络合剂下 Zr、Nb、Hf、Ta 检测结果的相对误差

2.2 酒石酸浓度和用量的优化

Nb 和 Ta 在有机络合剂中的稳定性和反应能力取决于有机络合剂的浓度和用量。当酒石酸的量过低，Nb、Ta 不能与酒石酸完全络合，在稀酸介质中易水解和聚合，并生成不溶氧化物沉淀；过高时，易导致溶液中 TDS 含量较高，造成 ICP-MS 的雾化器、锥孔堵塞，并且过量的络合剂易使基体效应更为显著，影响测试结果的准确度。本文分别对酒石酸浓度和用量进行了优化，如图 2a 和图 2b 所示。实验结果表明，在酒石酸浓度为 20%，且酒石酸与硝酸的比例为 1:1 时，其测定结果与标准值吻合度最高。

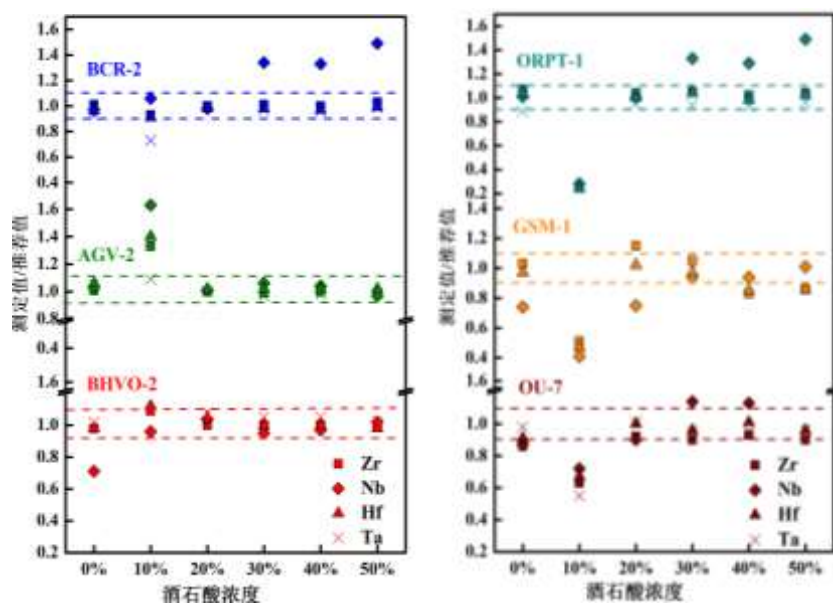


图 2a 酒石酸浓度对 Zr、Nb、Hf、Ta 测定的影响

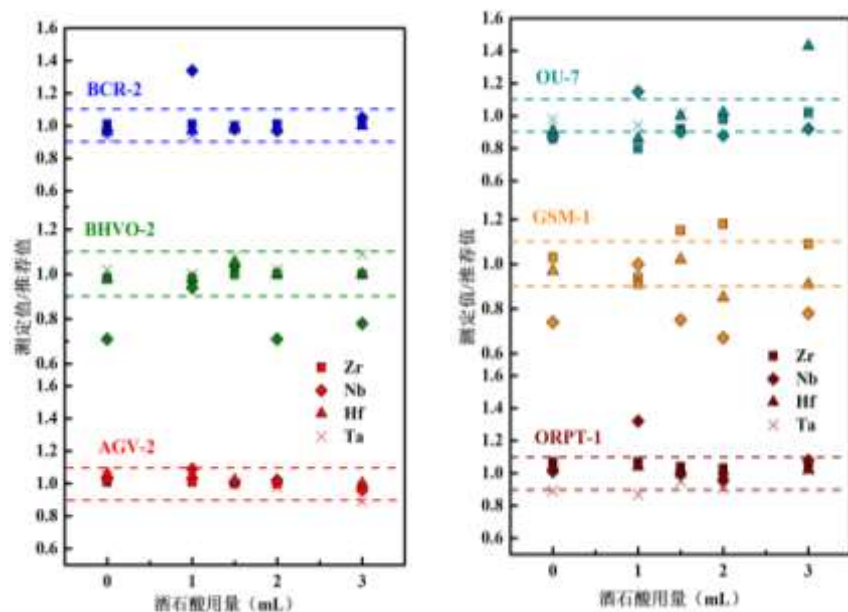


图 2b Zr、Nb、Hf、Ta 的测定值随酒石酸用量的变化（酒石酸用量为 0、1、1.5、2、3mL 时，对应硝酸用量分别为 3、2、1.5、1、0mL）

2.3 分析性能

2.3.1 准确度和精密度

采用所建立的分析方法对 AGV-2、BHVO-2、BCR-2、OU-7、GSM-1、ORPT-1 进行分析，以考察分析方法的准确性和精密度，分析结果如表 2 所示，6 个国际标准参考物质中高场强元素的测定值与推荐值相吻合，除了 ORPT-1（流纹岩）中 Ta 的重现性较差之外，其他样品中的高场强元素的相对标准偏差（RSD）均在 5% 以内，从而证实了该方法的稳定性和可行性。

表 2 6 个标准参考物质中 Zr、Nb、Hf、Ta 的分析结果（n=3, $\mu\text{g g}^{-1}$ ）

元素	AGV-2			BHVO-2			BCR-2		
	推荐值	测定值	RSD (%)	推荐值	测定值	RSD (%)	推荐值	测定值	RSD (%)
Zr	230	232	1.94	172	170	2.96	184	184	0.61
Nb	14.5	14.0	4.66	18.1	18.6	2.66	12.6	12.1	3.35
Hf	5.00	5.22	2.14	4.36	4.41	4.07	4.90	4.83	2.54
Ta	0.87	0.87	6.70	1.14	1.19	3.11	0.78	0.79	3.35

元素	OU-7			GSM-1			ORPT-1		
	推荐值	测定值	RSD (%)	推荐值	测定值	RSD (%)	推荐值	测定值	RSD (%)
Zr	133	115	3.42	27.0	26.5	7.63	245	251	3.93
Nb	6.35	6.71	4.41	0.90	0.95	10.3	11.6	11.6	5.19
Hf	3.17	3.00	2.44	0.83	0.83	3.13	7.53	7.36	3.16
Ta	0.38	0.47	7.00	-	0.20		0.99	0.88	14.7

2.3.2 检出限

对过程空白溶液平行测定 11 次，取 10 倍的 11 次测定的相对偏差对应的浓度值作为本方法检出限，结果如表 3 所示。

表 3 方法检出限（ $\mu\text{g g}^{-1}$ ）

元素	Zr	Nb	Hf	Ta
方法检出限	0.042	0.018	0.011	0.036

2.4 不同类型地质样品中高场强元素检测结果

将本文所建立的酒石酸高压密闭前处理消解法应用于 35 个不同种类地质样品（岩石、水系沉积物、土壤等）中高场强元素含量的分析研究，包括 7 个土壤标样、17 个岩石标样和 11 个水系沉积物标样，实验结果表明，大部分地质样品中 Zr、Nb、Hf、Ta 含量结果与参考值相一致（图 3），再次证实了本次研究建立的地质样品中高场强元素定量方法的可靠性。

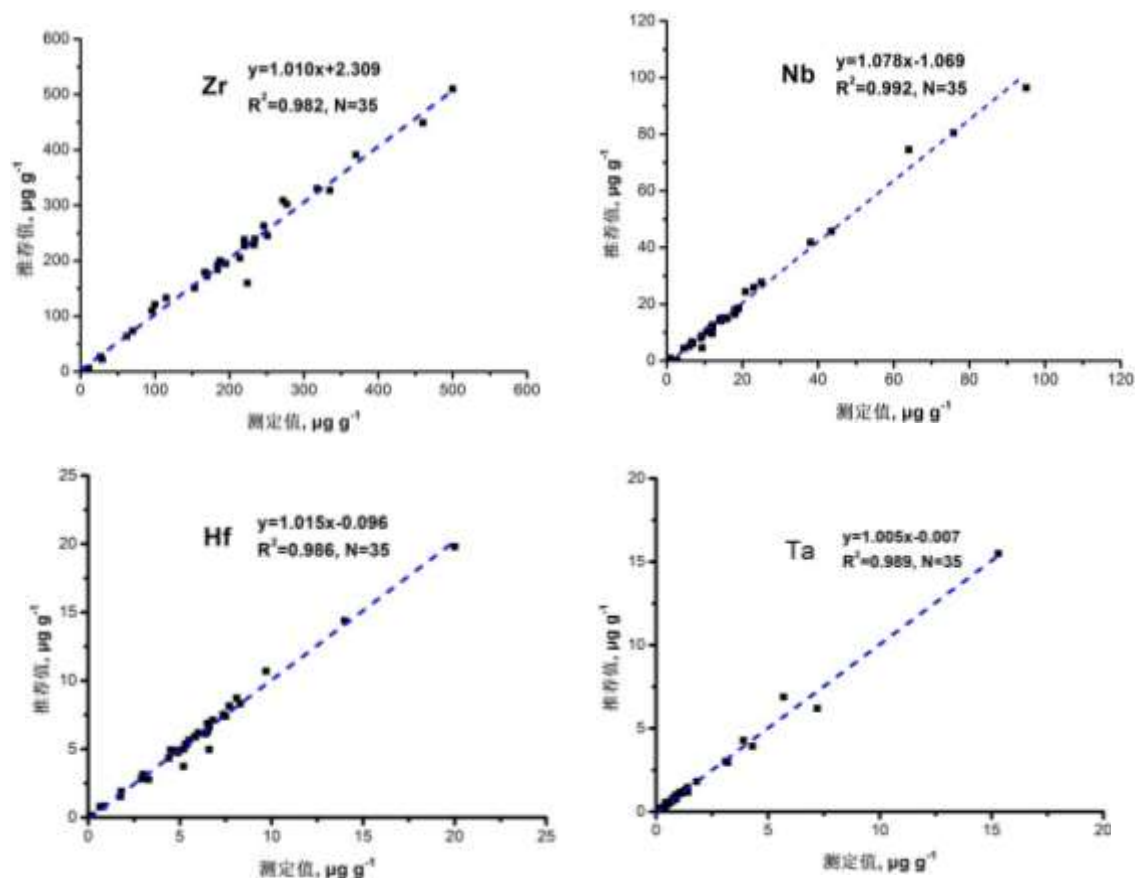


图 3 35 个标准参考物质中高场强元素含量的测试值与推荐值

3 结论

本文针对高场强元素不能稳定存在于稀酸溶液中这一难题，选择了有机络合剂酒石酸来改善高场强元素在溶液中的存在形式，进而建立 ICP-MS 快速准确测定 Zr、Nb、Hf、Ta 的方法，并将该方法应用于不同种类的地质样品，包括岩石样品（花岗岩、玄武岩、流纹岩、页岩等）、土壤、水系沉积物等，其测试结果满足高场强元素检测的分析要求。

致谢

本研究受国家自然科学基金（2156503）和浙江省分析测试项目（2017C37030）的共同资助，在此表示衷心的感谢。

参考文献

- [1] Hu Z, Gao S. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update[J]. Chemical Geology, 2008, 253(3-4): 205-221.
- [2] Kirchenbaur M, Münker C. The behaviour of the extended HFSE group (Nb, Ta, Zr, Hf, W, Mo) during the petrogenesis of mafic K-rich lavas: The Eastern Mediterranean case[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2015, 165: 178-199.
- [3] 王玉荣, 顾复, 袁自强. Nb、Ta 分配系数和水解实验研究及其在成矿作用中的应用[J]. 地球化学, 1992, (1): 55-62.
- [4] Zhang W, Hu Z, Liu Y, et al. Reassessment of HF/HNO₃ Decomposition Capability in the High-Pressure Digestion of Felsic Rocks for Multi-Element Determination by ICP-MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2012, 36(3): 271-289.
- [5] Zhang W, Qi L, Hu Z, et al. An Investigation of Digestion Methods for Trace Elements in Bauxite and Their Determination in Ten Bauxite Reference Materials Using Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry[J]. Geostandards & Geoanalytical Research, 2015, 40(2): 195-216.
- [6] 秦光荣. 铌钽溶液的性质及其反应特性[J]. 分析化学, 1978, (6): 66-72.
- [7] Louvel M, Sanchez-Valle C, Malfait WJ, et al. Zr complexation in high pressure fluids and silicate melts and implications for the mobilization of HFSE in subduction zones[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2013, 104(104): 281-299.
- [8] 李韶梅, 王国增, 赵军, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌铁中铌和钽[J]. 冶金分析, 2012, 32(3): 48-50.
- [9] 李自强, 李小英, 诸堃, 等. 地球化学样品中铌、钽的 ICP-MS 检测技术研究与应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(8): 2303-2307.

色谱、有机质谱

部分

色谱分析



Clarus™ 680/580/480 GC
气相色谱仪



Clarus® 590/690 GC
气相色谱仪



TurboMatrix™ HS
顶空和带捕集阱顶空自动进样器



TurboMatrix™ TD/ATD
热脱附自动进样器

有机质谱分析



Clarus® SQ 8 GC/MS
气质联用仪



QSight™ LC/MS/MS
液质联用仪



Torion® T-9 Portable GC/MS
便携式气质联用仪

蔬菜中农残的 LC-MS/MS 方法测定

吴建吉*

* 苏州市华测检测技术有限公司，江苏苏州，215100

摘要：本文采用 LC-MS/MS 检测蔬菜中的七种常见农药残留，方法定量限为 0.1 µg/kg，标准曲线线性回归系数≥0.996，回收率在 95.93-105.51%，方法重现性在 0.52 - 4.48%，完全满足农残检测要求。

1. 背景

农药残留，是农药使用后残存在生物体、农副产品和环境中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称。虽然在水果和蔬菜中使用农药可提高产量，但是对于生态环境、人类生命会造成威胁，所以各个国家都对农药的使用有及其严格的控制标准。我国在《GB2763 食品中农残最大限量标准》中明确了各种农药的最高残留限量要求，并且有相关的方法标准用于农药残留的检测。

本文按照国标《GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》，采用QSight LC-MS/MS通过外标法进行定量，检测蔬菜中的七种农药残留。

2. 样品前处理方法^[1]

参考国标《GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》。

3. LC-MS/MS 方法

3.1 仪器型号：PerkinElmer QSight220™ 液相色谱串联质谱仪

3.2 液相色谱参数：

色谱柱：Brownlee SPP C18, 150 mm*2.1 mm, 2.7 µm

柱温：35 °C

流动相：A：水（含 0.1 %甲酸，5mM 乙酸铵）；B：乙腈

流速：0.3 mL/min

运行时间：7 min

梯度洗脱：洗脱程序见表 1：

表 1. 液相梯度洗脱条件

Time/min	A/%	B/%
0.00	70	30
2.00	20	80
3.50	20	80
3.60	70	30
7.00	70	30

3.3 质谱参数：

表 2 化合物质谱参数

序号	化合物	英文名称	CAS No.	保留时间/min	MRM 离子对	EV/V	CC/eV
1	氧乐果	Omethoate	1113-02-6	1.00	214.0/125.0	25	-30
					214.0/183.0*	25	-16
2	吡虫啉	Imidacloprid	138261-41-3	1.63	256.2/209.0*	25	-21
					256.2/175.2	25	-23
3	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	2.54	220.8/109.0*	25	-23
					220.8/126.9	25	-24
4	克百威	Carbofuran	1563-66-2	2.73	222.2/165.2*	25	-15
					222.2/123.1	25	-32

5	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	2.36	239.2/72.1*	25	-35
					239.2/182.2	25	-22
6	杀螟松	Fenitrothion	122-14-5	3.58	277.8/124.9*	25	-33
					277.8/108.9	25	-24
7	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	3.57	331.1/127.1*	25	-17
					331.1/99.1	25	-37
备注：* 为定量离子对							

离子源质谱参数：

离子源模式：电喷雾离子源，正离子模式（ESI+）

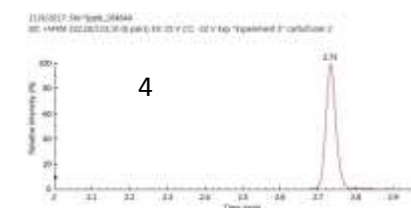
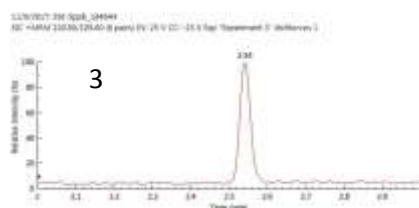
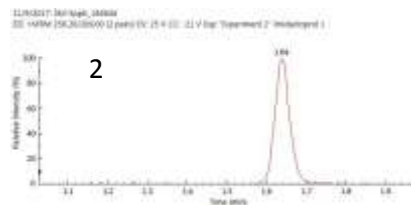
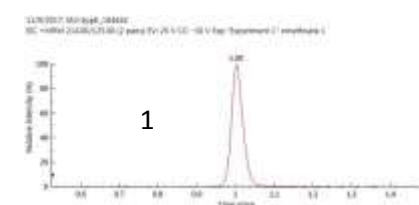
反吹气：100

雾化气：180

离子源温度：500 °C

离子源喷雾电压：5500 V

4. 实验结果



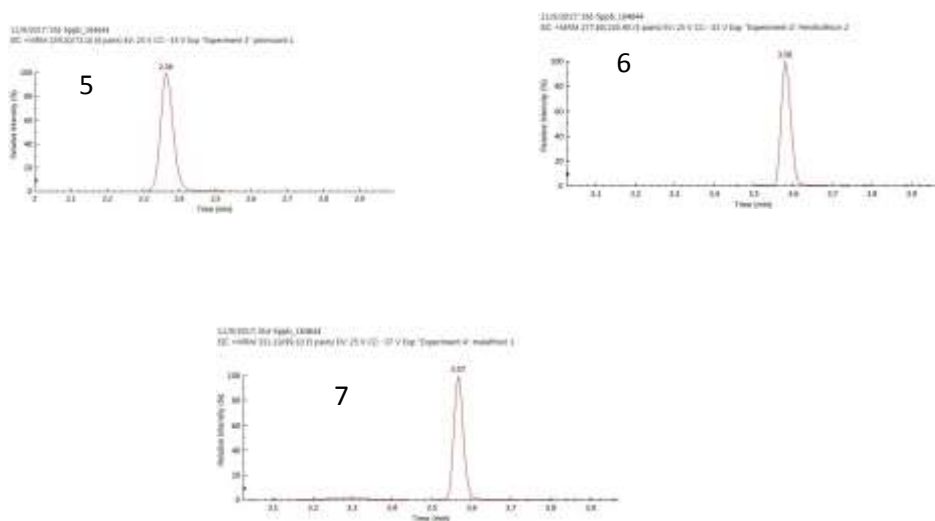


图 1. 七种农药的提取离子色谱图（5 ng/mL），分别是：1. 氧乐果；2. 吡虫啉；3. 敌敌畏；4. 克百威；5. 抗蚜威；6. 杀螟松；7. 马拉硫磷。

七种农药的提取离子色谱图如图 1 所示。从表 3 可以看到，七种农药的标准曲线在 1-100 ng/mL，依次为 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 50.0, 100.0 ng/mL。范围内具有良好的线性（ $R^2 \geq 0.996$ ）；采用芹菜基质作为加标样品，平行 6 个样品测试方法的回收率和方法重现性，详细结果请见表 4。从表 4 可以看到，在加标浓度为 0.1 $\mu\text{g/kg}$ 和 5 $\mu\text{g/kg}$ 下，回收率在 95.93-105.51%，方法重现性在 0.52 - 4.48%，最低定量限为 0.1 $\mu\text{g/kg}$ ，完全符合残留检测要求。

表 3. 农药化合物的标准曲线及 LOQ

序号	化合物	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关系数 R^2	LOQ ($\mu\text{g/kg}$)
1	Omethoate	1-100	$y=71850x + 4271.60$	0.999	0.1
2	Imidacloprid	1-100	$y=13481x + 2193.00$	0.997	0.1
3	Dichlorvos	1-100	$y=8924.1x + 2330.7$	0.999	0.1
4	Carbofuran	1-100	$y=90710x + 20799$	0.999	0.1
5	Pirimicarb	1-100	$y=133295x + 41691$	0.996	0.1
6	Fenitrothion	1-100	$y=2015.8x + 610.79$	0.996	0.1
7	Malathion	1-100	$y=18390x + 4475.2$	0.998	0.1

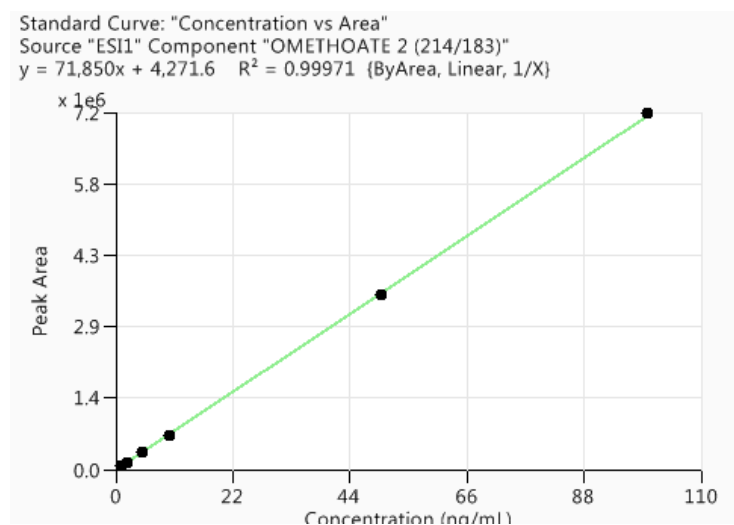


图 2. 氧乐果的标准曲线图示例

表 4. 芹菜基质加标的回收率和方法重现性数据 (n=6)

化合物	芹菜基质加标 (加标浓度点: 0.1 µg/kg)		芹菜基质加标 (加标浓度点: 5 µg/kg)	
	回收率/%	重现性/RSD%	回收率/%	重现性/RSD%
Omethoate	101.53	2.99	100.70	3.67
Imidacloprid	104.18	3.47	98.72	0.94
Dichlorvos	104.63	3.33	101.16	1.19
Carbofuran	95.93	2.27	99.20	1.20
Pirimicarb	102.36	1.55	99.69	0.52
Fenitrothion	96.03	4.02	97.87	2.39
Malathion	105.51	4.48	98.02	2.88

5. 结论

本方法采用 QSight 220 LC-MS/MS 检测蔬菜中的农药残留，具有良好的重现性和准确性，完全满足食品安全的检测要求。

参考文献

- [1] GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

白酒中甜蜜素的 LC-MS/MS 分析方法测定

崔晓雪*, 高盼盼, 河南中测技术检测服务有限公司

(* 河南中测技术检测服务有限公司, 河南郑州, 450000)

摘要: 本文采用 QSight LC-MS/MS 正负离子切换快速检测食品中的甜蜜素, 定量限至 0.05 mg/kg, 标准曲线线性回归系数 ≥ 0.999 。采用白酒基质作为加标样品, 平行 8 个样品测试方法的回收率和方法重现性, 在加标浓度为 0.1 mg/kg 下, 平均回收率 $\geq 99.42\%$, 方法重现性 $\leq 2.29\%$ 。本方法快速, 简便, 准确。

1. 背景

甜蜜素, 化学名称叫环己基氨基磺酸钠, 作为一种最常用的甜味剂, 被广泛应用于食品中。消费者如果经常食用甜蜜素含量超标的饮料或其它食品, 就会因摄入过量对人体的肝脏和神经系统造成危害。因此, 在实际使用时需要严格控制其添加量。目前世界上对甜蜜素的安全性仍存在争议。世界上有包括美国、日本等国在内的 40 多个国家仍规定禁止使用甜蜜素作为食品甜味剂。但另有中国、欧盟、澳大利亚、新西兰等 80 多个国家均允许在食品中添加甜蜜素。

我国的食品添加剂标准主要是国标《GB 5009.97- 2016 食品安全国家标准食品中环己基氨基磺酸钠的测定》, 该标准是针对食品中甜蜜素的通用检测方法。其中, 由于酒类基质干扰大, 所以采用第三法-LCMSMS 测定甜蜜素, 采用正负离子切换同时检测的方式, 排除了杂质干扰, 提高了检测灵敏度, 定量限为 0.05 mg/kg (标准中为 0.1 mg/kg)。本文采用 QSight LCMSMS 建立酒类样品中甜蜜素检测的解决方案, 本方法快速, 简便, 准确。

2. 样品前处理方法^[1]

称取酒样 10.0g, 置于 50mL 烧杯中, 于 60℃ 水浴上加热 30min, 残渣全部转移至 100mL 容量瓶中, 用水定容并摇匀, 经 0.22 μ m 水相微孔滤膜过滤后备用。

3. LC-MS/MS 方法

3.1 仪器型号: PerkinElmer QSight220™ 液相色谱串联质谱仪

3.2 液相色谱参数:

色谱柱: Brownlee SPP C18, 100 mm*2.1 mm, 2.7 μ m

柱温: 35 $^{\circ}$ C

流动相: A: 水 (含 0.1 %甲酸); B: 乙腈,

流速: 0.3 mL/min

运行时间: 4 min

梯度洗脱: 等度洗脱, A/%: 80%, B/%: 20%

3.3 质谱参数:

表 1 化合物质谱参数

序号	化合物	英文名称	CAS No.	保留时间/min	MRM 离子对	EV/V	CC/eV
1	甜蜜素	Sodium N-cyclohexylsulfamate	68476-78-8	2.51	201.8/122.2(ESI+)	10	-12
					177.8/79.9*(ESI-)	-30	36
备注：* 为定量离子对							

离子源质谱参数:

离子源模式: 电喷雾离子源 (ESI)

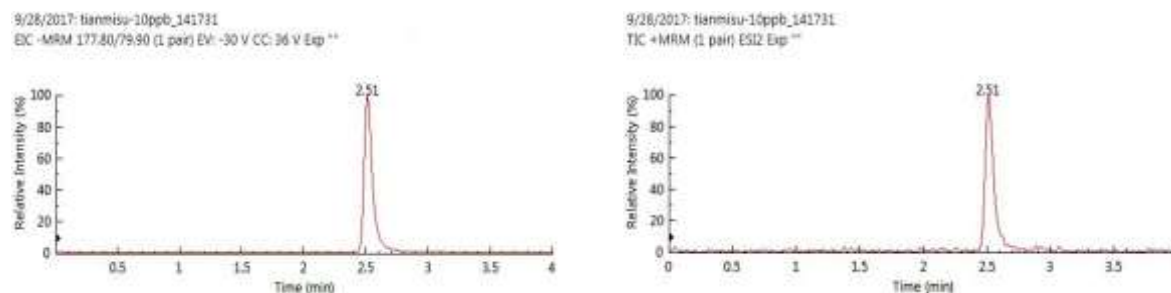
反吹气: 100

雾化气: 180

离子源温度: 400 $^{\circ}$ C

离子源喷雾电压: +5000 V (ESI+) /-5000v (ESI-)

4. 实验结果



甜蜜素的提取离子色谱图如图 1 所示，正负离子通道的灵敏度都完全满足要求。

图 1. 甜蜜素的正负离子同时采集的提取离子色谱图（10ng/mL）

甜蜜素化合物的曲线线性请见表 2 所示，标准工作曲线的浓度梯度为：5，10，25，50，100 ng/mL。图 2 为甜蜜素的标准曲线图。范围内具有良好的线性（ $R^2 \geq 0.999$ ）；最低定量限为 0.05 mg/kg，完全符合残留检测要求。

表 2. 甜蜜素化合物的标准曲线及 LOQ

序号	化合物	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关系数 R^2	LOQ (mg/kg)
1	甜蜜素	5-100	$y=28864x + 16873$	0.999	0.05

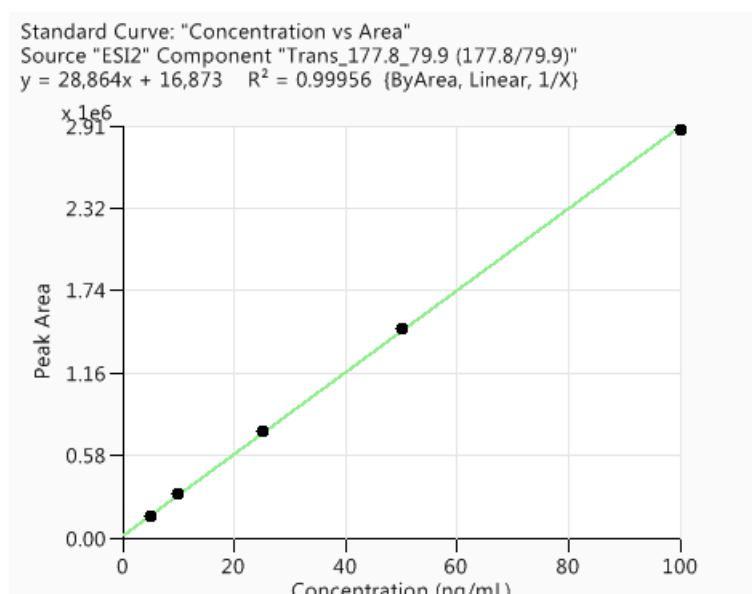


图 2. 甜蜜素的标准曲线图

采用白酒基质作为加标样品，平行 8 个样品测试方法的回收率和方法重现性，详细结果请见表 3。从表 3 可以看到，在加标浓度为 0.1 mg/kg 下，平均回收率 $\geq 99.42\%$ ，方法重现性 $\leq 2.29\%$ ，最低定量限为 0.05 mg/kg，完全符合残留检测要求。

表 3. 白酒基质加标的回收率和方法重现性数据 (n=8)

化合物	白酒基质加标 (加标浓度点: 0.1 mg/kg)	
	回收率/%	重现性/RSD%
甜蜜素	99.42	2.29

5. 结论

本方法采用专有的检测器，无需切换高电压即可正负离子扫描，获得优异的实验数据，完全满足对 GB 5009.97-2016 食品中甜蜜素的测定，适用于甜蜜素及其类似物的日常检测。此方法准确、快速、方便。

参考文献

- [1] GB 5009.97- 2016 食品安全国家标准食品中环己基氨基磺酸钠的测定。

燃料乙醇生产中低聚糖及有机酸的液相色谱（HPLC）分析及应用效果

郑伟 杨维旭 李冬梅 谭洪波 刘春景 孔令新

（吉林燃料乙醇有限责任公司 吉林 132101）

摘要：本文明确了燃料乙醇生产过程中，对发酵参数进行合理选取和有效监测的控制指标，论述了高效液相色谱（HPLC）对低聚糖及有机酸的分析方法；并探讨了 HPLC 法的跟踪效果，并对有问题的发酵结果进行了因素分析。结果表明：对发酵醪液开展 HPLC 检测，在生产工艺的优化及决策上，效果理想，数据科学，满足了过程监控的需求。

关键词：发酵 低聚糖及有机酸 醪液 糖化酶 酵母 染菌

Oligosaccharides and organic acid in the production of fuel ethanol by liquid chromatography (HPLC) analysis and application effect

Zheng Wei, Yang Weixu, Li Dongmei, Tan Hongbo, Liu Chunjing, Kong Lingxin

(Jilin fuel alcohol company limited, Jilin 132101)

Abstract: This paper defines the fuel ethanol production process, control indicators of rational selection and effective monitoring of fermentation parameters, Discusses the high performance liquid chromatography (HPLC) analysis method of oligosaccharide and organic acid; and discusses the method of HPLC tracking effect, and the fermentation has a problem for the results of factor analysis. The results show that: Development of HPLC for detection of fermented mash, the production process optimization and decision making, the effect is ideal, scientific data, to meet the demand of process monitoring.

Keyword: fermentation Oligosaccharides and organic acid Wort; saccharifying enzyme yeast bacteriat

在燃料乙醇的生产中，成熟的发酵技术就是严格的过程控制，体现的是从低聚糖到发酵产物并形成有机酸的过程，而过程控制的实现，需要对过程参数进行合理选取和有效监测。其中低聚糖及有机酸的监测，是掌握生产中通过酵母的发酵将糖转化为酒精的必备手段；组份能够被及时、准确的检测，可充分表达发酵工序运行状态，对避免染菌、使酒精收率最大化，起到指导性作用。

在燃料乙醇的生产上，国内仍沿续着常规的化学方法，对发酵工艺指标还局限在还原糖、挥发酸、残总糖的层面上，而国外（美国 Corn Plus 及 Renew Energy 燃料乙醇公司）已采用高效液相色谱（HPLC）法分析，是对发酵过程更为精细化和最为直接的分析方法；通过测定低聚糖： DP_4^+ （低聚糖 4—10 糖）、麦芽三糖、麦芽糖、葡萄糖、；有机酸：乳酸和丙三醇、醋酸；发酵目标产物：乙醇等含量；可非常直观地表达工艺中各罐的发酵状况，最终确定工艺参数。这些精细化指标对工艺的运行条件，更为具体、实用；这不仅仅是检测仪器或分析方法的提升，实质是对生产工艺管理的促进。

我公司质检中心自 2004 年起，参照 Cerestar、Corn Plus 及 Renew Energy 公司的检测方法，对发酵醪液开展了 HPLC 的全程监测，在合理控制糖化酶用量、控制发酵温度，避免酵母抑制以及染菌对酵母产生的竞争性抑制上，效果较为理想，为生产工艺的优化及决策，提供了更为科学的数据依据。

1 实验部分

1.1 仪器配置：

Flexar LC10 系统: PerkinElmer 珀金埃尔默公司

Flexar solvent Manager:溶剂管理单元 Flexar Isocratic LC 泵

示差折光检测器:Flexar RID 自动进样器 柱温箱

软件: Chromera Manager Ver4.1.0.6386

色谱柱: phenomenex REZEXTM ROA Organic Acid 300*7.8mm 8 μ m

预处理柱: AJ0—4490 50*7.8mm 8 μ m

1.2 化学试剂及标准品：

麦芽三糖、麦芽糖、葡萄糖、乳酸锂、丙三醇、醋酸钠、无水硫酸钠、乙醇；均为色谱纯试剂，购自Sigma_Aldrich化学公司^[1]

1.3 实验方法:

1.3.1 低聚糖及有机酸标准样品浓度

分别准确称取10种标准品置于100ml容量瓶中，建议用流动相（0.0025mol/L H_2SO_4 ）溶解并定容。配制成标样系列溶液及混合标准品溶液；混合标准品溶液浓度见表1。

表1 低聚糖及有机酸混合标准品溶液浓度 单位: g/100mL

样 品 名 称	浓 度	样 品 名 称	浓 度
无水硫酸钠	0.35	乳酸锂	0.30
麦芽三糖	0.15	丙三醇	0.30
麦芽糖	0.30	醋酸钠	0.15
葡萄糖	0.70	乙醇	5.00

注：定量时将无水硫酸钠的量乘以0.8即为 DP_4^+ 的量

1.3.2 样品预处理

1.3.2.1 为避免酶解及发酵的持续进行，需检测醪液的初始 pH 值，并用 65% 的 H_2SO_4 将样品 pH 值调至 1.0—1.5

1.3.2.2 醪液样品 4000r/min 离心 5min。吸取离心后上清液 50ml，定容到 100ml, 0.22 μm 水系滤头过滤至色谱样品瓶中，放入自动进样器样品盘进行 HPLC 分析。

1.3.3 色谱分析条件

流动相 0.0025mol/L H_2SO_4

流速 0.6mL/min

柱箱温度 65℃

RID 温度 50℃

进样量 20 μL

运行时间 25min

1.3.4 低聚糖及有机酸定性、定量方法

先以保留时间、样品加标来进行定性；再以峰面积外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 燃料乙醇生产中发酵液中低聚糖及有机酸的液相色谱图：

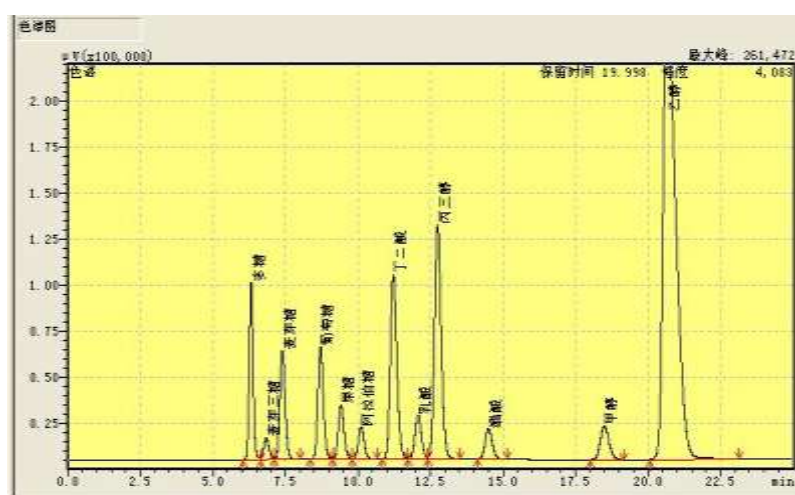


图 1 发酵成熟醪 HPLC 谱图

发酵醪液中重点关注的组分：1 DP_4^+ （低聚糖 4—10 糖，合峰）2 麦芽三糖 3 麦芽糖

4 葡萄糖 5 乳酸 6 丙三醇 7 醋酸 8 乙醇

注：在对发酵液进行 HPLC 分析时，组分中会分离出其它的发酵产物；这里面阿拉伯糖 丁二酸 甲醇系发酵过程中正常产物，对发酵影响意义不大；果糖产生的原因较为特殊，系在液化过程中，淀粉链还原端的一些葡萄糖单元可在高 pH 值和高温的联合作用下异构成果糖。

2.2 低聚糖及有机酸标准曲线的回归方程和线性范围：

表2 混合标准品溶液回归方程和线性范围

单位: g/100ml

样品名称	回 归 方 程		相关系数 R^2	线性范围
	Y截距	斜率X		
DP ₄ ⁺	1.88384e+002	3.109764e+003	0.999616	2.732-16.620
麦芽三糖	-3.20229e+000	3.768599e+003	0.997252	0.476-0.953
麦芽糖	-5.727923e+001	2.856781e+003	0.999769	1.075-5.957
葡萄糖	-1.097297e+002	2.935999e+003	0.999930	3.35-10.93
乳酸	2.554407e+001	2.073031e+003	0.995818	0.10-0.58
丙三醇	3.982963e+001	2.277596e+003	0.999691	0.52-1.56
醋酸	-4.502039e+001	1.629429e+003	0.996860	0.02-0.15
乙醇	3.001877e+001	1.225771e+003	0.999998	2.05-15.50

2.3 图1及表3的结果表明: 各组分离度较好, 含量线性范围涵盖合理, 相关性较高,

满足方法的适用性要求。

2.4 HPLC 对发酵过程中的跟踪应用:

首先, 在发酵早期, 监控 DP 分布, 可让工艺人员了解淀粉酶将淀粉转化成可发酵糖的程度, 并确定投酵母的具体时间, 使酵母来吃糖产酒精。其次, 后面出峰的组分(乳酸、丙三醇、醋酸和乙醇), 代表在发酵期间所产生的有机酸和酒精。这些组分的监控, 可明确向工艺人员提供何时确认发酵终点; 并指导工艺人员添加严格控制的限量抗生素, 来抑制细菌的污染, 及其它可能导致抑制酒精生产的事情发生。^[2]

让我们借助公司的实验数据, 理解利用液相色谱仪 HPLC 对发酵过程进行跟踪分析的作用效果(见表 3.4.5.6.7):

表 3 理想的发酵结果

发酵时间 (小时)	温 度	活细 细胞数	出芽 率	DP ₄ ⁺	麦芽三糖	麦芽糖	葡萄糖	乳酸	丙三醇	醋酸	乙醇 (%w/v)	乙醇 (%v/v)
1	31.4	208	93%	7.72	0.807	5.42	5.876	0.043	0.67	0.014	1.86	2.30
10	33.4	236	93%	9.02	0.574	3.79	8.459	0.072	0.91	0.014	3.14	3.89
22	33.5	214	95%	6.46	0.180	1.19	6.114	0.076	1.28	0.019	7.48	9.27

32	33.4	249	90%	2.28	0.249	0.43	3.724	0.092	1.33	0.030	10.38	12.88
42	33.2			1.08	0.132	0.45	0.723	0.093	1.36	0.032	12.90	15.99
48	33.3			0.74	0.090	0.42	0.111	0.095	1.40	0.043	13.44	16.66

注：在进行 HPLC 分析的同时，将 HPLC 的分析结果同发酵温度、酵母的活细胞数及出芽相结合；具有更好的指导效果

表 4 有问题的发酵结果 1

发酵时间 (小时)	温 度	DP ₄ ⁺	麦芽三糖	麦芽糖	葡萄糖	乳酸	丙三醇	醋酸	乙醇 (%w/v)	乙醇 (%v/v)
1	31.4	7.72	0.807	5.42	5.876	0.043	0.67	0.014	1.86	2.3
10	33.2	15.53	1.98	2.85	3.47	0.089	0.88	0.025	1.91	2.37
22	33.3	12.94	1.84	3.03	1.42	0.095	1.08	0.031	3.84	4.76
32										

存在的问题：较高的 DP₄⁺值、较高的葡萄糖值、产酒率低

造成的原因：发酵过程中糖化酶添加量不足

解决的方法：在发酵罐中再添加一些糖化酶量

表 5 有问题的发酵结果 2

发酵时间 (小时)	温度	活细 胞数	出芽 率	DP ₄ ⁺	麦芽三糖	麦芽糖	葡萄糖	乳酸	丙三醇	醋酸	乙醇 (%w/v)	乙醇 (%v/v)
1	32.2	201	91%	7.72	0.807	5.42	6.912	0.043	0.79	0.014	1.12	1.76
10	35.8	231	80%	8.94	0.544	3.79	9.560	0.097	0.98	0.020	2.64	3.27
22	35.6	214	83%	6.36	0.170	1.19	8.36	0.200	1.45	0.031	5.79	7.18
32												

存在的问题：较高的发酵温度、较慢的酵母利用葡萄糖的速率、较高的丙三醇数值、低的产酒率、较高的有机酸、较低の出芽率和活细胞数

造成的原因：发酵温度过高，造成酵母生长受抑制

解决的方法：采用较低的发酵温度 32—33℃

表 6 有问题的发酵结果 3

发酵时间 (小时)	活细胞数	出芽率	DP ₄ ⁺	麦芽三糖	麦芽糖	葡萄糖	乳酸	丙三醇	醋酸	乙醇 (%w/v)	乙醇 (%v/v)
1	208	93%	7.72	0.807	5.42	5.876	0.043	0.67	0.014	1.86	2.30
10	236	91%	7.21	0.710	4.52	13.570	0.072	1.02	0.014	4.48	5.56
22	214	89%	4.03	0.380	1.89	10.840	0.190	1.41	0.024	7.59	9.41
32	185	83%	1.23	0.190	0.80	6.890	0.340	1.50	0.041	9.10	11.28

存在的问题: 较快的 DP₄⁺水解速度、早期有较高的葡萄糖数值、较高的丙三醇、较高的有机酸

造成的原因: 添加的糖化酶过多、较高的葡萄糖浓度造成对酵母的渗透压过高

解决的方法: 减少糖化酶的用量

表 7 有问题的发酵结果 4

发酵时间 (小时)	活细胞数	出芽率	DP ₄ ⁺	麦芽三糖	麦芽糖	葡萄糖	乳酸	丙三醇	醋酸	乙醇 (%w/v)	乙醇 (%v/v)
1	208	93%	7.72	0.807	5.42	5.876	0.250	0.67	0.029	1.86	2.30
10	209	92%	9.02	0.574	3.79	8.459	0.120	0.91	0.019	2.84	3.52
22	214	90%	6.46	0.180	1.19	6.910	0.170	1.44	0.035	5.60	6.94
32	199	88%	2.28	0.249	0.43	4.960	0.390	1.55	0.048	7.94	9.85

存在的问题: 较慢的葡萄糖利用效率、较高的有机酸、较低の出酒率、较低の出芽率和活细胞数

造成的原因: 染菌，造成对酵母的竞争性抑制

解决的方法: 在酵母培养和发酵罐中添加抑菌剂

3 结束语

3.1 通过 HPLC法对燃料乙醇生产中的发酵醪，进行低聚糖及有机酸的检测分析，是过程控制的最为有效的手段，其多组分分离的方法，直观、简便、快速、准确；为生产装置平稳运行提供了准确数据信息，实现了过程质量管理及控制的动态分析。

3.2 依据 HPLC 检测发酵不同时间段数据的累积，可有效掌握液化、糖化工序，酶作用底物的效果，了解淀粉在整个酒精生产工艺的水解程度和水解物特性，更能直观地表达发酵过程中各罐的发酵状况；为掌握酶作用底物效果，酵母的充分利用等生产运行状态，确定合理工艺参数，避免罐内物料染菌，提高转化率，可以起到很好作用效果，是生产、工艺管理者及操作者理想的控制资料和数据，具有重要的指导价值和现实意义。

参考文献

1. 杨毅,李崎,陈蕴,顾国贤《反相高效液相色谱法（RP_HPLC）测定啤酒中有机酸》；《食品与发酵工业》：Vol.29,No.8, 2003:6-12
2. 刘文信《HPLC 在酒精发酵醪液检测中的应用》；《化学工程师》：Sum209 No.2 2013 年第 02 期：28-30

GC-MS 法检测乳与乳制品中 20 种邻苯二甲酸酯

许卫萍, 李翠枝*

(内蒙古伊利实业集团股份有限公司, 内蒙古, 呼和浩特 010010)

摘要: 建立了乳与乳制品中 20 种邻苯二甲酸酯气相-质谱联用仪分析方法。样品用正己烷提取后, 采用 DB-5MS (30m×0.25mm×0.25μm) 石英毛细管柱分离, 在进样口温度 280℃, 传输线温度 280℃, 离子源温度 230℃ 条件下 20 种邻苯二甲酸酯完全分离。该方法各组分的相关系数均大于 0.9990, 线性范围 0 线性范围 μg/mL, 样品加标回收率为 80%~100%。DINP, DIDP 化合物检出限分别为 1.0mg/Kg, 0.5mg/Kg, 其他化合物均为 0.05mg/Kg。该方法具有简单易行, 快速准确, 灵敏度高等优点。

关键词: 气相-质谱联用法(GC-MS); 邻苯二甲酸酯; 乳与乳制品

1 实验背景

邻苯二甲酸酯 (Phthalic Acid Esters, PAEs) 是邻苯二甲酸与醇类形成的酯类的统称, 又称酞酸酯。PAEs 作为增塑剂广泛应用于玩具, 化妆品, 纺织品, 食品包装材料, 胶管等^[1-5]。有研究表明, PAEs 可干扰人体内分泌, 是造成男子生殖问题的主要原因之一。接触较多时会增加女性患乳腺癌的几率, 还会危害到未来生育男婴的生殖系统^[6-8]。我国不仅禁止将 PAEs 添加到食品中, 而且某些种类的 PAEs 不允许在食品包装中使用。卫办监督函

(2011) 551 号规定, 食品、食品添加剂中的 DEHP、DINP 和 DBP 最大残留量分别为 1.5、9.0 和 0.3mg/Kg。GB/T 21911-2008 中规定了食品中 16 种邻苯二甲酸酯的检出限 0.05mg/kg。对于大型的乳品企业或者检测机构来说, 经常要同时监测原料乳及各种乳制品中的邻苯二甲酸酯, 但国标和参考文献中涉及到的样品都有一定的适用范围, 步骤较为繁琐, 检验成本较高, 不适用于大量、快速地对各种乳制品中邻苯二甲酸酯进行排查^[9-15]。本工作拟利用一种简单并适用于更多乳制品样品的前处理方法结合气相色谱质谱联用法 (GC-MS) 实现对乳品行业所涉及产品中 20 种邻苯二甲酸酯的快速、高效、准确的排查。

2 实验方法

2.1 材料与试剂

正己烷为色谱纯；20 种邻苯二甲酸酯标准品（纯度大于 98%），美国 Smart Solutions 公司。

20 种邻苯二甲酸酯标准储备液：准确量取 1mL 20 种邻苯二甲酸酯标准品（1000mg/L），用正己烷溶解并定容至 100mL，质量浓度为 10 μ g/mL，冷冻保存。

2.2 仪器与设备

GC-MS-Clarus 600，美国 PerkinElmer 公司；万分之一电子天平 AL204，瑞士 Mettler Toledo 公司；冷冻高速离心机，美国 Thermo Scientific 公司。

2.3 方法

2.3.1 样品前处理

液态奶，酸奶，冷饮样品：准确称取 5g（精确至 0.1mg）样品于 20mL 棕色样品瓶中，加 5mL 正己烷涡旋振荡 2min，离心机 5000 转/min，离心 10min，取上清液上机测定。

奶粉样品：准确称取 1g（精确至 0.1mg）样品于 20mL 棕色样品瓶中，加 5mL 60-80℃ 水将奶粉充分溶解，加 5mL 正己烷涡旋振荡 2min，离心机 5000 转/min，离心 10min，取上清液上机测定。

2.3.2 色谱条件

色谱柱：DB-5MS（30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m）石英毛细管柱；进样口温度：280℃；升温程序：60℃（保留 1min），以 20℃/min 升温至 220℃（保留 1min），以 5℃升温至 280℃（保留 3min）；载气：氦气（纯度 $\geq$ 99.999%），流速 1mL/min；进样方式：不分流进样；进样量：1 μ L。

2.3.3 质谱条件：

传输线温度：280℃；电离方式：电子轰击源（EI）；监测方式：选择离子扫描模式（SIM）；

电离能量：70eV；离子源温度：230℃。

2.3.4 含量计算公式:

$$X = \frac{C \times V}{m}$$

式中: X 为试样中 20 种邻苯二甲酸酯各化合物的含量/(mg/Kg); C 为由标准曲线得到样品溶液中 20 种邻苯二甲酸酯各化合物的含量/($\mu\text{g/mL}$); V 为样品定容体积/(mL); m 为称取样品的含量/(g)。

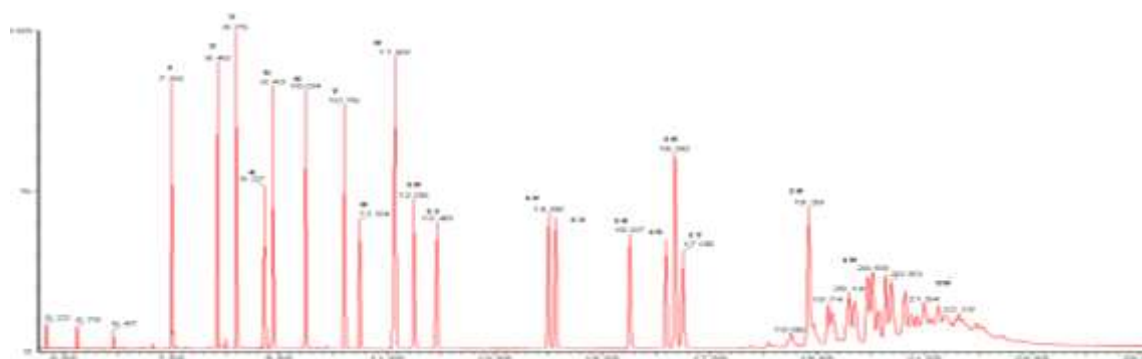
3 结果与分析

3.1 前处理方法的选择

正己烷提取和凝胶渗透色谱分离系统是邻苯二甲酸酯前处理的常用方法,而大部分实验室都不具备该系统。对于奶粉等脂肪含量较高的样品而言,如果按照国标用凝胶渗透色谱分离系统,则操作繁琐,时间长,特别不适用于企业检测;如果按照文献中采用固相萃取小柱的方法,因为固相萃取小柱为聚丙烯(PP)材料,含邻苯类物质,会增加检测中的本底干扰^[16,17]。实验中采用正己烷直接提取,提高涡旋时间和离心速度并增长离心时间,使得提取更加充分,步骤简便,大大降低检验成本,且奶粉样品中所得回收率及精密度也符合实验要求。

3.2 色谱条件的选择

要同时满足 20 种邻苯二甲酸酯化合物的检测要求,将气相色谱进样口温度选择为 280℃,用 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液按 1.3 节实验条件进行 GC-MS 分析,谱图见图 1,各峰分离度良好,满足实验要求。



1-20 出峰顺序依次为：DMP、DEP、邻苯二甲酸二异丙酯、DASP、DPRP、DIBP、DBP、DMEP、BMPP、DEEP、DPP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DEHP、EJB、DNOP、DINP、DIDP。

图 1 20 种邻苯二甲酸标准品图谱

Fig.3 GC-MS chromatogram of mixed phthalate ester standards

3.3 标准曲线及线性

20 种邻苯二甲酸酯标准工作液：将标准储备液用正己烷依次稀释成 0、0.05、0.1、0.5、1、5、10 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准溶液，上机测定。

20 种邻苯二甲酸酯标准曲线和线性关系及检出限见表 1，由表 1 中可以看出 20 种邻苯二甲酸酯浓度和峰面积之间呈线性关系，相关系数均大于 0.9990。以空白样品的 3 倍信噪比（S/N=3）确定检出限为：DINP：1.0mg/Kg；DIDP：0.5mg/Kg；其他化合物均为 0.05mg/Kg。

表 1 20 种邻苯二甲酸酯线性关系及检出限

Table1 Linear equations and detection limits of 20 Phthalic Acid Esters

名称	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	线性方程	相关系数 (R)	检出限(mg/Kg)
邻苯二甲酸二异丙酯	0-1	$y=298276x-2401.16$	$R^2=0.9995$	0.05
DASP	0-1	$y=75444.8x-860.947$	$R^2=0.9993$	0.05
DPRP	0-1	$y=325359x-2909.98$	$R^2=0.9993$	0.05
DINP	0-10	$y=3.2116e6x-164809$	$R^2=0.9990$	1
DIDP	0-10	$y=167242x-7648.1$	$R^2=0.9990$	0.5
DMP	0-1	$y=238773x-526.436$	$R^2=0.9995$	0.05
DEP	0-1	$y=239762x-1587.46$	$R^2=0.9996$	0.05
DIBP	0-1	$y=304087x+6430.11$	$R^2=0.9990$	0.05
DBP	0-1	$y=358926x-668.341$	$R^2=0.9991$	0.05

DMEP	0-1	$y=108456x-1296.5$	$R^2=0.9990$	0.05
BMPP	0-1	$y=373399x-3396.14$	$R^2=0.9991$	0.05
DEEP	0-1	$y=49284.4x-247.754$	$R^2=0.9991$	0.05
DPP	0-1	$y=325461x-3652.77$	$R^2=0.9993$	0.05
DHXP	0-1	$y=270689x-2099.78$	$R^2=0.9995$	0.05
BBP	0-1	$y=269819x-2124.83$	$R^2=0.9990$	0.05
DBEP	0-1	$y=44813.1x-669.088$	$R^2=0.9994$	0.05
DCHP	0-1	$y=181424x-1275.17$	$R^2=0.9991$	0.05
DEHP	0-1	$y=429993x-5073.17$	$R^2=0.9995$	0.05
EJB	0-1	$y=173183x-1927.5$	$R^2=0.9990$	0.05
DNOP	0-1	$y=284971x-822.397$	$R^2=0.9990$	0.05

3.4 回收率和精密度实验

用液态奶，酸奶，冷饮和奶粉的阴性样品做加标回收率和精密度实验，样品添加浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$ ，进行前处理和测定，平行 5 次实验。由下表可知，加标回收率为 80%。由下表可，相对标准偏差（RSD）为 1.01-8.85%。20 种邻苯二甲酸酯均可达到分析要求。

表 2 方法回收率和精密度

Table2 The Average recovery rate and relative standard deviations

名称	添加量 ($\mu\text{g/mL}$)	液态奶		奶粉		酸奶		雪糕	
		回收率 /%	RSD/ %	回收率 /%	RSD/ %	回收率 /%	RSD/ %	回收率 /%	RSD/ %
邻苯二甲酸二异丙酯	0.5	96.5	1.04	101.5	2.96	99.5	1.72	96	1.47
	1	105	3.65	104.7	1.74	102.8	8.05	105.2	2.22
DASP	0.5	99	1.01	103.5	2.90	100.5	1.76	107.5	1.78

	1	102.7	8.28	105.2	1.30	107.3	5.89	105.8	1.59
DPRP	0.5	102.5	1.98	103.5	4.83	106.5	3.95	104	1.03
	1	104.1	4.80	106.3	3.87	107	3.94	101.7	1.14
DINP	0.5	---	---	---	---	---	---	---	---
	1	100.2	5.49	105.2	6.18	108.8	1.68	101.8	1.41
DIDP	0.5	83.5	8.38	91.5	3.28	104	1.75	101.5	6.89
	1	95.3	7.87	108.7	7.36	103.8	1.33	106.8	3.07
DMP	0.5	83	7.23	82	2.44	100.5	1.90	104	3.23
	1	86.7	5.77	81.5	4.91	100.8	7.44	106.8	1.47
DEP	0.5	98.5	3.05	100	4.00	105	1.01	105.5	3.69
	1	102.8	7.78	101	6.76	109	6.83	103	1.13
DIBP	0.5	102.5	1.98	100.5	4.98	104	3.23	106	5.13
	1	107.8	6.49	106.3	6.88	102.3	4.09	102	1.14
DBP	0.5	105.5	1.90	100.5	4.52	108.5	2.33	101	1.53
	1	108.3	4.12	101.2	8.08	106.8	3.55	100.8	3.06
DMEP	0.5	83.4	2.64	84.0	4.31	82.5	3.64	88	1.05
	1	80	5.11	82.5	6.81	83.8	8.35	85.7	5.83
BMPP	0.5	100.5	2.99	103.5	2.90	101.5	1.82	102	1.64
	1	105.2	4.75	105.8	8.20	105.8	5.17	101.3	1.65
DEEP	0.5	91	2.20	87	1.01	101.5	1.90	101.5	1.90
	1	91.8	7.08	101.5	6.90	100.2	8.62	107.3	5.59
DPP	0.5	97	6.19	101	3.96	101	1.01	100.5	7.47
	1	105.3	6.65	107.3	8.85	108.2	4.68	100.8	1.24
DHXP	0.5	104.5	4.78	102.5	2.93	106	1.59	106	4.76
	1	109	6.38	104.3	4.37	101.5	1.14	107.2	1.57
BBP	0.5	99	8.08	97.5	1.03	102	1.03	103	1.03
	1	102.5	1.46	107.3	8.53	106	4.76	104.2	2.82
DBEP	0.5	96	8.33	97.5	3.08	101.5	1.82	105.5	1.95
	1	96.7	5.17	108.2	5.55	106.7	2.37	105.5	1.73
DCHP	0.5	100.5	8.96	100	1.01	106.5	2.37	100	1.97
	1	107	7.48	102.7	4.88	101.7	3.80	108.8	1.16
DEHP	0.5	100	6.00	100	1.01	106	3.17	99.5	5.86

	1	106	8.49	99.8	8.20	102.5	4.53	106.2	1.79
EJB	0.5	101.5	1.99	90	2.22	105.5	4.33	100	5.00
	1	96.7	4.14	105.2	8.08	104.7	4.80	103.7	2.43
DNOP	0.5	83	4.82	87	1.01	103	1.94	95	6.32
	1	88.8	8.01	95.2	7.35	107.7	1.46	101.3	1.35

4 结论

实验建立的方法以正己烷为提取溶剂，可以实现乳与乳制品中 20 种邻苯二甲酸酯的同时检测。方法准确、快速，回收率和重复性符合要求，结果可靠，适合乳与乳制品中 20 种邻苯二甲酸酯的检测监控。

参考文献:

- [1] 李强, 蔡立鹏, 张岩. 在线 GPC/GC/MS 高通量检测肉制品中的邻苯二甲酸酯类物质[J]. 肉类研究. 2012,26(07):21-24.
- [2] 周丽, 王洪伟, 李宗, 等. MAS-GC/MS 法检测乳制品饮料中的邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 广东化工. 2013,40(248):47-49.
- [3] 李婷, 汤智, 洪武兴. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定含油脂食品中 17 种邻苯二甲酸酯[J]. 分析化学研究报 告. 2012,40(3):391-396.
- [4] 王硕, 王琨, 朱华平. 气相色谱-质谱法检测食用油中的邻苯二甲酸酯[J]. 食品研究与开发. 2010,31(9):127-130.
- [5] 张证, 王峰, 王宛. SPE-GC/MS 法测定植物油中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 食品科技. 2012,37(4):296-299.
- [6] 赵雅辉, 王小逸, 林兴桃. 邻苯二甲酸酯类化合物的体内代谢及毒性研究进展[J]. 环境与健康杂志. 2010(2):184-187.
- [7] 王立鑫, 杨旭. 邻苯二甲酸酯毒性及健康效应研究进展[J]. 环境与健康杂志. 2010(3):276-281.
- [8] 徐向华, 丁卓平, 陶宁萍. 邻苯二甲酸酯的安全性及其在食品中的检测[J]. 现代科学仪器. 2008(3):32-35.
- [9] 周伟婧, 冯光. 食品中邻苯二甲酸酯及其检测的研究进展[J]. 食品工业科技. 2012(10):445-452.

- [10] 徐向华, 方晓明, 丁卓平, 等. 高效液相色谱测定牛奶中邻苯二甲酸酯的方法研究[J]. 化学通报. 2008(6) : 420-424.
- [11] GB/T 21911-2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
- [12] Hao-Yu Shen. Simultaneous screening and determination eight phthalates in plastic products for food use by sonication - assisted extraction/GC-MS methods[J]. Talanta 66(2005); 734-739.
- [13] Robert Sensenstein. Development of a headspace solid-phase micro-extraction method combined with gas chromatography mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cow milk[J]. Analytica Chimica Acta 538(2005)41-48.
- [14] Yang Liu. The Study of Determination Method about Environmental Hormone Phthalic Acid Ester in Milk, Cow Feed and Organs [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [15] Gibson P, Sehreuder-Gibson H, Rivin D. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects[J]. 2001, 187:469-481.
- [16] 李伟. 气相色谱-质谱法测定饮用水中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 食品工业科技, 2011 (4) : 391-393.
- [17] 王连珠, 王瑞龙, 刘溢娜, 等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定罐头食品中 6 种邻苯二甲酸酯[J]. 理化分析-化学分册. 2008, 44(6).

分子光谱、热分析 及联用部分

分子光谱分析



LAMBDA™ 265 365 465
紫外-可见分光光度计



LAMBDA™ X50
紫外-可见-近红外
分光光度计



Spotlight™ 150i/200i
傅立叶红外图像系统



Frontier™ FT-IR
傅立叶红外光谱仪



Spectrum Two™
傅立叶红外光谱仪

热分析与元素分析



DSC 4000/6000
差示扫描量热仪



DSC 8000/8500
差示扫描量热仪



TGA 8000™
热重分析仪



2400 Series II CHNS/O
元素分析仪

新型联用分析系统



TG-IR
热重-红外联用技术



TG-MS
热重-质谱联用技术



TG-GC/MS
热重-气质联用分析技术



TG-IR-GC/MS
热重-红外-气质联用技术

测定亚硝酸盐氮比色时间的选择

郭军、全亚男

吉林省水产科学研究院

摘要：在 $\text{pH}=1.8$ 的磷酸介质中，亚硝酸根离子与 4-氨基苯磺酰胺反应生成重氮盐，再与 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐偶联生成红色物质，在 540nm 测定吸光值。依据国标 GB 7493-87 测定水质亚硝酸盐氮的规定，在加入显色剂 20 分钟以后测试。为什么是 20 分钟以后测试呢？本文通过实验数据和理论计算，选择最佳比色时间。

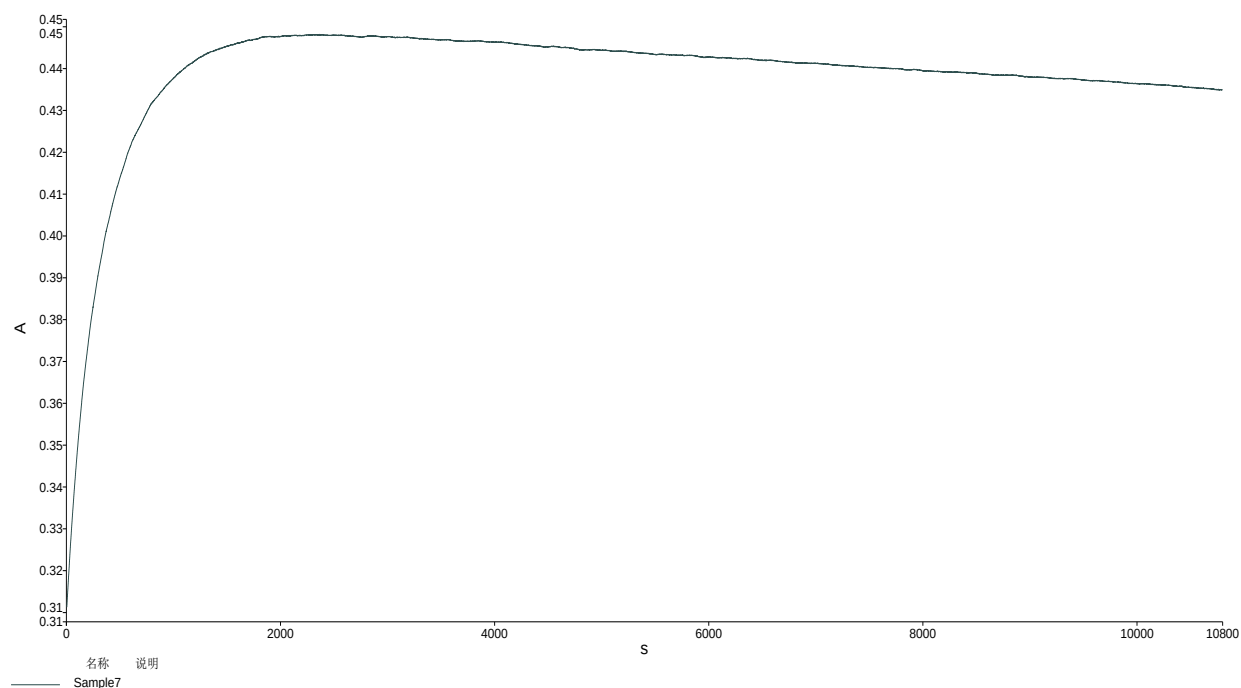
关键词：测定亚硝酸盐氮、比色时间。

所用设备：紫外可见分光光度计，PerkinElmer Lambda25。

实验方法：通常环境下，将一定浓度的亚硝酸盐氮标准溶液加入显色剂，摇匀、计时，应用 Lambda25 的 timedrive 软件模块，获得溶液吸光值随时间的变化曲线。如图 1，溶液的吸光值随时间的增加而增加，达到最大值之后以很小的斜率随时间呈线性下降。

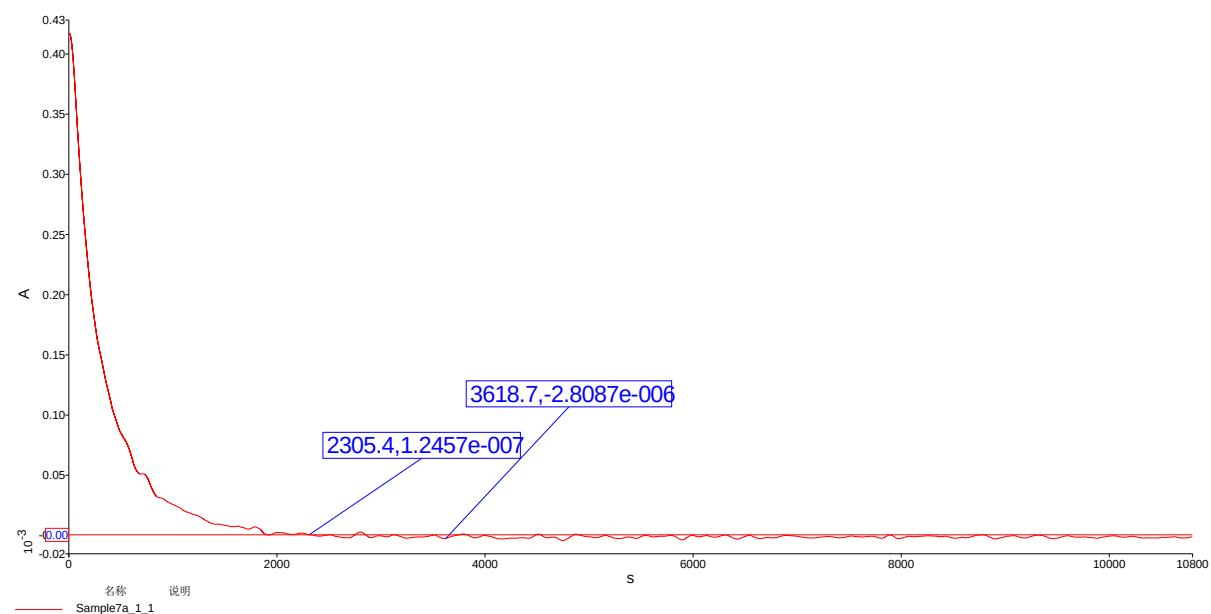
图 1

软件设置：波长 540nm，检测时间 180 分钟，采集数据间隔 1 秒。



在测试人员实际操作时不可能精确掌握比色时间（将标准品和所有样品都在同一显色时间后测试）。因此我们根据图 1 计算出吸光值随时间变化而变的最小幅度时间区域。既求图 1 函数的一阶导数，Lambda25 软件内置这一数据处理功能，处理结果如图 2，可见在 2305 秒时斜率等于 0，之后（斜率近乎等于固定值，小于 10^{-5} A/S）。同时吸光值最大，灵敏度较高。因此认为最佳的比色时间应该是加入显色剂后 2305 秒左右。

图 2

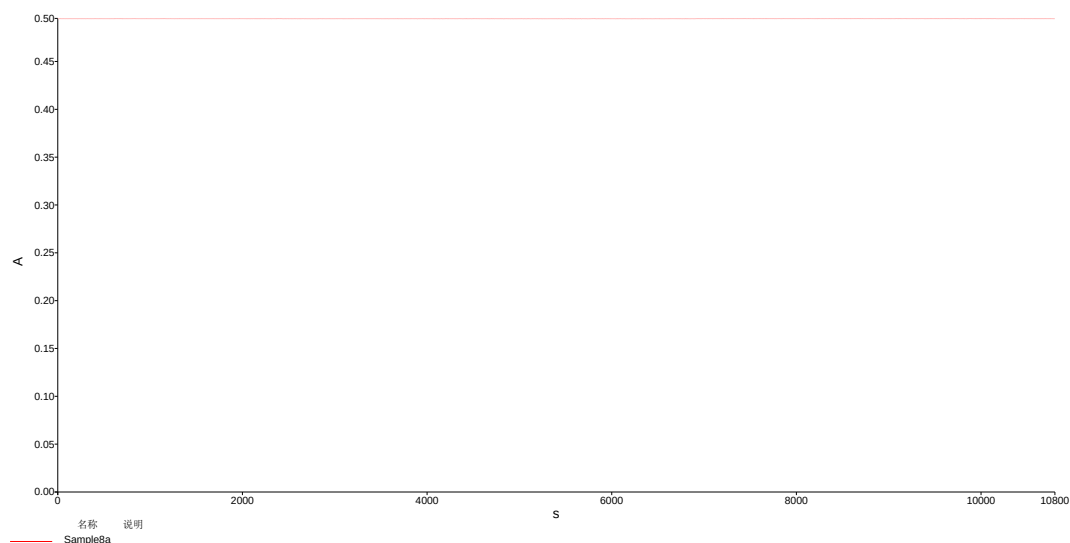


现在我们假设测试人员的比色时间误差是 60 秒，计算下在 1200 秒和 2305 秒时可能的最大比色误差分别是多少。图 1 使用软件的 send to excel 功能，查得对应时间得吸光值如下表：

比色时间 S	吸光值	相对误差 (A2-A1) / A2
1140	0.44105	0.2307%
1200	0.44207	
2245	0.44797	0.0535%
2305	0.44821	

可见在 2305 秒时的最大比色误差更小。

我们的推论是建立在用 Lambda25 采集的溶液吸光值随时间变化的曲线之上，而仪器采集的数据是否可靠呢？我们用一个标准的滤光片在仪器上做同样的实验验证之。结果如图 3，使用软件的 send to excel 功能，求得 RSD=0.02%。可见仪器非常稳定。



综上所述，依据国标 GB 7493-87 测定水质亚硝酸盐氮时最佳比色时间是 2305 秒。

文中所列数据均在本单位实验室获得，如有疑问欢迎批评指正。

热分析法在饱和蒸汽压测定中的应用

孟祥燕 郭永彪 高振华

单位：防化研究院 邮编：102205

摘要：将热重分析(TGA)和差示扫描量热分析(DSC)以及同步热分析(TG-DTA)法引入对化合物饱和蒸汽压的测定。运用Arrhenius、Antoine、Langmuir和Clausius-Claperon理论对化合物饱和蒸汽压进行分析研究。

主题词：热分析； TGA； DSC； DTA； 饱和蒸汽压。

1 前言

蒸汽压是与化学物质在环境中的存在形态、迁移、转化、分布等密切相关的特性参数。通常，蒸汽压数据受物质状态、温度等影响较大。针对不同的研究对象和具体要求，已经形成了很多测定方法^[1]，如动态法、静态法、等蒸汽压仪法、蒸汽压平衡法和气体饱和法等。一般地，动态法、静态法、等蒸汽压仪法用于测定中、高蒸汽压，适宜范围为 $10^3 \sim 10^5$ Pa；蒸汽压平衡法与气体饱和法可用于测定相对较低的蒸汽压，适宜范围为 $10^{-3} \sim 1$ Pa。近年来，把热重分析法用于蒸汽压测定得到快速发展。热重分析法具有自动化程度高，操作方便、测量速度快、样品用量少等优点，避免了传统测定蒸汽压方法需搭建复杂的测试系统，人工测定，费时费力的不足，因此广受关注，它在药物、生物抗氧化剂、香料、有机酸（碱）、炸药、茂金属等化合物的低蒸汽压测定方面具有独特的优势^[2~16]。

热分析是指在程序控制温度下，测量物质的物理性质与温度关系的技术。它使用热力学的观点与方法来分析、研究一个体系发生物理变化（如相转变、缔合、玻璃化转变）及化学变化（如分解、化合、氧化还原等）所伴随发生的以热的形式表现出来的能量变化，通过热分析仪把能量的变化以热谱曲线反应出来，从而分析判断体系发生何种变化^[14]。具有仪器操作简便、灵敏、快速、不需要作预处理以及试样微量化（约20mg）等优点，将其与先进的检测仪器及计算机系统联用，可获得大量可靠的信息，因此它是一类多学科通用的分析测试方法。热分析的方法很多，常用的主要有差热分析法(DTA)，差示扫描量热分析法(DSC)、热重分析法(TGA)等。热分析技术在饱和蒸汽压测定中的应用，可以提供饱和蒸汽压曲线、挥发焓等性能参数，这对研究化合物稳定性与性能之间关系起到重要作用。本文主要介绍几种热分析方法在饱和蒸汽压测定中的应用研究。

2 热分析法测定饱和蒸汽压的基本理论

2.1 Arrhenius 方程

Arrhenius方程是化学反应速率常数随温度变化关系的经验公式。公式为

$$k_{\text{vap}} = A \exp\left(-\frac{E_{\text{vap}}}{RT}\right) \text{ 其中, } E_{\text{vap}}: \text{蒸发焓, } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}; A: \text{指前因子 (也称频率因子), } \text{min}^{-1};$$

R: 气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; T: 绝对温度, K; K_{vap}: 挥发系数 min^{-1} 。该方程也常用

另外一种形式表示: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ 。根据此式, 以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图若为一直线, 由直线斜率可得表观活化能 E_a , 由截距可得指前因子A。

2.2 Antoine 方程

Antoine方程是一个最简单的三参数蒸汽压方程, 其一般形式为:

$$\ln P = \frac{A-B}{T+C} \text{ 其中, } P: \text{温度为T时的饱和蒸汽压; A、B和C是Antoine常数, 可在}$$

数据表中查到。Antoine方程是对Clausius-Claperon方程最简单的改进, 在1.333~199.98KPa范围内计算误差小。

2.3 Langmuir方程

Langmuir 方程是常用的吸附等温线方程之一, 是由物理化学家朗格缪尔(Langmuir Itying)于1916年根据分子运动理论和一些假定提出的。朗格缪尔的研究认为固体表面的原子或分子存在向外的剩余价力, 它可以捕捉气体分子。这种剩余价力的作用范围与分子直径

相当, 因此吸附剂表面只能发生单分子层吸附。其一般形式为: $\left(\frac{1}{A}\right) \frac{dm}{dt} = p \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$ 其

中, $\left(\frac{1}{A}\right) \frac{dm}{dt}$ 是每单位面积质量损失速率, $\text{kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$; P: 蒸汽压, Pa; M: 分子量, kg mol^{-1} ; R: 气体常数, $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; T: 绝对温度, K; a: 挥发常数, 真空条件下 $a=1$, 热

分析实验条件下, 不同气流时, a 值不同。假设 $k = \frac{\sqrt{2\pi R}}{\alpha}$, $v = \left(\frac{1}{A}\right) \left(\frac{dm}{dt}\right) \sqrt{\frac{T}{M}}$, Langmuir

方程可改写为: $p = kv$ 。

该方程较好地描述了低、中压力范围的吸附等温线。当气体中吸附质分压较高, 接近饱和蒸汽压时, 该方程产生偏差。原因是吸附质可以在微细的毛细管中冷凝, 单分子层吸附的假设不成立。

2.4 Clausius-Claperon方程

液体的饱和蒸气压与温度的关系可用Clausius-Claperon方程表示：
$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

式中：P为液体在温度T时的饱和蒸气压；T为绝对温度； $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为液体的摩尔蒸发热

(Jmol⁻¹)；R为气体常数 (8.314 JK⁻¹ mol⁻¹)。在温度较小的变化范围内， $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 可视为常

数，对上式积分可得： $\ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + C'$ (1) 由(1)式可知，若将lnp对1 / T作图应得

一条直线，根据直线斜率就可以求得液体摩尔气化热，而己知截距和斜率还可以求得标准大气压下液体的沸点。

3 实验部分

3.1 TGA法实验步骤

- (1) 将盛有被试物的坩埚挂在热重分析仪的炉内；
- (2) 调节载气（氮气或合成空气）流速（载气流速应保证气化的分子能被及时带走）；
- (3) 设定温度控制程序；
- (4) 启动仪器；
- (5) TGA实验前最好运行一次差示扫描量热（DSC）分析，以确定被试物的沸点和分解温度。

3.2 DSC法实验步骤

- (1) 实验前需对DSC仪进行温度、基线和池常数校正。
- (2) 将样品盘（样品盘上盖孔径已知）与参考盘置于DSC样品池内；
- (3) 关闭样品池，抽真空；
- (4) 待压力稳定后，启动加热程序，记录DSC曲线直至蒸发结束；
- (5) 记录沸点时压力即为该温度下样品的饱和蒸汽压；
- (6) 恢复仪器至常温常压状态；
- (7) 在5个以上不同压力下重复步骤（2）~（6）。

4 热分析法在饱和蒸汽压测定中的应用

4.1 TGA法在饱和蒸汽压测定中的应用

TGA法是一种在程序控制温度下测量物质的质量与温度关系的技术。近年来，把热重分析法用于化合物蒸汽压测定得到快速发展。

Ana Paula等人^[2~4]采用热分析仪，使用多扫描速率法，在氮气、氮气与合成空气两种气氛下，采用非等温法测定了酮康唑、甲硝哒唑、甲苯咪唑在原料药和片剂中的蒸汽压曲线，

并确定了酮康唑、甲硝哒唑、甲苯咪唑在原料药和片剂中的含量，对酮康唑、甲硝哒唑、甲苯咪唑等的动力学研究表明，三种化合物的蒸发过程均遵循零级反应规律，并由Ozawa方法确定了其活化能和指前因子。Brady等人^[7]采用等温和升温热重法，以苯甲酸为标样，测定了胍硝酸盐、硝酸尿素、硝酸铵等12种炸药的饱和蒸汽压，测定结果与文献值基本一致，根据 Clausius-Clapeyron方程计算得到12种炸药的升华焓。Yunhong Rong 等人^[8]对热重法测定液体饱和蒸汽压进行了系统研究，发现Antoine方程中的常数A、B和C与测温范围和样品有关，因此，不能用来推断测温范围外的蒸汽压数据。根据Langmuir理论，k仅是与仪器有关的常数，与样品量无关。Yunhong Rong等人研究发现，采用热分析法测定饱和蒸汽压时，k并非与样品无关。Langmuir理论仅在满足以下条件时适用：（1）标样与待测样分子量相近（2）测试压力低于5000Pa（3）样品量的多少。鉴于Langmuir理论的局限性，进一步优化了Langmuir理论，引入扩散层厚度h' 参数。提出了改进的理论方程，并分别采用恒温热重法和升温热重法验证，结果表明，恒温热重法测定误差低于10%，变温热重法测定结果与文献值基本吻合。采用Q50热分析仪，将固体样品预先熔融至铂金坩埚样品盘内，以便于测量样品表面积，液体样品直接滴加至铂金样品盘内。平衡气流速10ml/min;样品池流速:25ml/min;升温速率: 2.5 ml/min，实验的不确定性来源于控温精度和气流控制精度。

4.2 DSC法在饱和蒸汽压测定中的应用

DSC法是一种在程序控制温度下测量输入物质和参比物的功率与温度关系的技术。DSC法测定化合物饱和蒸汽压的基本原理是测定化合物沸点时的饱和蒸汽压力。

美国材料和测试学会（ASTM）制定了DSC法测定化合物饱和蒸汽压的标准方法^[17]。方法中利用高压差示扫描量热仪（HPDSC）或高压差热分析仪（HPDTA），将密封铝坩埚（装样品用）上盖用激光打孔，孔尺寸大小为50~75um，采用5K/min加热速率，测量了温度范围为0~500℃，测压范围为5KPa~2MPa的化合物的饱和蒸汽压。实验装置简图见下图1，将热流型DSC 2920外接压力表（压力测定）、微调压力计、稳定箱（稳定系统压力）、冷阱和真空泵，实验开始前先抽真空，待系统压力稳定后即可启动升温程序。

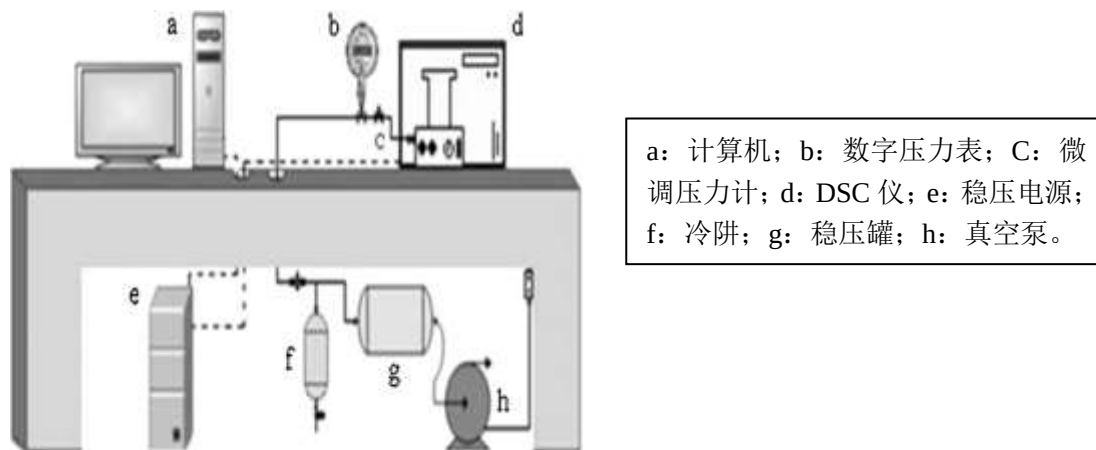


图1 DSC法测定饱和蒸汽压实验装置简图

美军^[9] edgewood生化实验室, 利用DSC, 以5k/min加热速率, 以正辛醇为标准物质研究了孔径为50~350um的测压效果, 测定压力范围为常压~197Pa, 研究表明化合物饱和蒸汽压较低时, 选用孔径为350um上盖, 测得的压力与文献值基本一致。影响压力准确度的因素有: 孔径大小, 样品纯度, 样品热稳定性和加热速率。Rafael^[10]等人采用改进的DSC技术测定了脂肪酸(月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸)等的饱和蒸汽压。他们利用DSC, 以25k/min加热速率, 选择上盖孔径为0.8mm的样品盘, 以正十四烷为标样研究了化合物的饱和蒸汽压。Rafael等人巧妙地将一直径为1mm的碳化钨小球放在样品盘的小孔上, 该小球充当排气阀的角色, 使挥发的蒸汽在受控的条件下释放, 提高了加热速率并缩短了试验时间, 获得理想的测量效果。

4.3 TGA-DTA法在饱和蒸汽压测定中的应用

DTA法是在相同的程序控制温度变化下, 测量样品与参比物之间的温差($\Delta T = T_s - T_r$)和温度(T)之间关系的热分析方法。同步热分析是在将热重分析(TGA)与差热分析(DTA)或查示扫描量热分析(DSC)结合为一体, 在同一次测量中利用同一样品可同步得到热重与差热信息的一种热分析技术。

Alyne da Silva Portela等人^[5]采用同步热分析仪对 α -硫辛酸在原材料和胶囊的蒸汽压曲线进行研究发现, 在温度为227.16~319.29℃范围内, 不同的升温速率下 α -硫辛酸的蒸发遵循零级反应规律。以羟苯甲酸甲酯为标样, 采用多扫描速率法获得升温速率为10、20、40、60、和80℃/min下标样k值, 将k值代入公式 $P = kv$ 求得了不同加热速率下 α -硫辛酸在原材料和胶囊的饱和蒸汽压。结果表明, α -硫辛酸在胶囊和原材料中的饱和蒸汽压曲线基本一致, 说明胶囊中添加的赋形剂不影响原材料的热稳定性。María Teresa Vieyra-Eusebio等人^[11]利用同步热分析仪, 采用升温法研究了茂金属(二茂镍、二茂钴)化合物的蒸汽压, 以二茂铁为标准物质, 取约15mg样品于直径为5.5mm, 高为6.0mm, 容积为0.09cm³的氧化铝样品杯中, 得到满意结果。Selvakumar等人^[12]利用同步热分析仪研究了钪金属络合物的饱和蒸汽压, 在319~475K温度范围内, 应用等温和非等温两种测量方法获得了钪金属络合物的蒸发过程的动力学特性。Wright等人^[13]利用同步热分析仪, 以苯甲酸为标样, 测量了132~250℃范围内的k值。采用单扫描速率法测定了己二酸、三乙醇胺和乙醇酸的饱和蒸汽压曲线, 根据Clausius-Clapeyron方程, 以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图得一直线, 由直线斜率计算得到己二酸、三乙醇胺的蒸发焓。研究发现乙醇酸由于在挥发的过程中发生分解, 不能用单扫描速率法测定其蒸汽压。这进一步说明采用热分析法测定化合物的饱和蒸汽压时, 样品在挥发过程中必须是不发生分解的热稳定性化合物。

5 结语

热分析技术是化合物饱和蒸汽压研究的重要方法, 已越来越多地被应用于多个领域化合物饱和蒸汽研究中, 特别是与传统的饱和蒸汽压测定方法相比具有明显的优势。本文主要

讨论了不同热分析法在饱和蒸汽压测定中的应用。这些应用显示了热分析技术在化合物饱和蒸汽压测定中的优越性和不可替代性。热重分析法具有自动化程度高,操作方便,测量速度快,样品用量少(样品量仅为20mg左右)等优点,在较低蒸汽压测定方面具有独特优势。

参考文献

- [1] 阎雷生等.国家环境保护局化学品测试准则.化学工业出版社, 1990.
- [2] Ana Paula Barrão Gomes*, Lidiane Pinto Correia, et al. Development of thermogravimetric method for quantitative determination of metronidazole. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 88 (2007) 2, 383–387.
- [3] Ana Paula Barrão Gomes*, Lidiane Pinto Correia, et al. Development of thermogravimetric method for quantitative determination of ketoconazole. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 91 (2008) 1, 317–321.
- [4] Ana Paula Barrão Gomes*, Lidiane Pinto Correia, et al. Development of thermogravimetric method to quantitative determination of mebendazole. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 87 (2007) 3, 919–925.
- [5] Ana Claudia Dantas de Medeiros, Mônica Oliveira Silva Simões. Vapor pressure curve determination of α -lipoic acid raw material and capsules by dynamic thermogravimetric method. *Thermochimica Acta* 544 (2012) 95–98.
- [6] Joseph E. Brady, James L. Smith, et al. Estimating Ambient Vapor Pressures of Low Volatility Explosives by Rising-Temperature Thermogravimetry. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2012, 37, 215 – 222.
- [7] María Teresa Vieyra-Eusebio and Aaron Rojas. Vapor Pressures and Sublimation Enthalpies of Nickelocene and Cobaltocene Measured by Thermogravimetry. *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 5008–5018.
- [8] Yunhong Rong, Christopher M. et al. Thermogravimetric measurements of liquid vapor pressure, *J. Chem. Thermodynamics* 51 (2012) 25–30.
- [9] Ann Brozena. Vapor pressure of 1-octanol below 5 kPa using DSC, U.S. Army Edgewood Chemical Biological Center Aberdeen Proving Ground, *Thermochimica Acta* 561 (2013) 72–76.
- [10] Rafael M. Matricarde Falleiro, et al. Vapor pressure data for fatty acids obtained using an adaptation of the DSC technique, *Thermochimica Acta* 547 (2012) 6–12.
- [11] María Teresa Vieyra-Eusebio and Aaron Rojas. Vapor Pressures and Sublimation Enthalpies of Nickelocene and Cobaltocene Measured by Thermogravimetry. *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 5008–5018.
- [12] Selvakumar, K. S. Nagaraja. Synthesis and thermal analysis of yttrium metallorganic complexes for evaluation as chemical vapor deposition precursors. *J. Adv. Mat. Lett.* 2012, 3(2), 130–135.
- [13] S.F. Wright, D. Dollimore, et al. Determination of the vapor pressure curves of adipic acid and triethanolamine using thermogravimetric analysis, *Thermochimica Acta* 421 (2004) 25–30.

- [14]李余增, 热分析【M】.北京: 清华大学出版社, 1978:1~5.
- [15]Brown M. E. , Maciejewski M. , Vyazovkin S. et al. Computational aspects of kinetic analysis: Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results[J]. Thermochimica Acta, 2000, 355(1~2): 125-143.
- [16]Lu M G. Synthesis and characterization of compatibilizer PVA-g-PBA[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 977~986.
- [17]ASTM E1782-08 Standard test Method for Determining Vapor Pressure by Thermal Analysis.

某含能材料热分解行为研究

江劲勇, 路桂娥, 曲国庆

(机械工程学院, 河北石家庄 050003)

摘要: 为研究某含能材料的热分解性能和热稳定性, 用 TG、DSC 和 ATR-FTIR 对该含能材料和 65°C 老化不同时间的含能材料样品进行实验, 通过 DSC 实验结合热分解动力学 Kissinger 法, 求出该含能材料样品的活化能 $E_a=204.96\text{ kJ/mol}$, 指前因子 $A=4.043\times 10^{21}\text{ s}^{-1}$ 。TG 实验结果表明, 老化后样品前期 (0~32d) 分解较快; ATR-FTIR 实验结果表明, 老化中硝基官能团和邻苯二甲酸铅发生分解。高温老化使得该含能材料整体热稳定性降低。

关键词: 热稳定性; 热加速老化; 含能材料

Study on Thermal Decomposition Behavior of Energetic Material

JIANG Jin-yong, LU Gui-e, QU Guo-qing

(Mechanical Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: For the study of decomposition properties and thermal stability of the energetic material, thermal experiment of this type of energetic material and 65 degrees aging at different time is finished with TG and DSC and ATR-FTIR, through the DSC experiment combined with thermal decomposition kinetics of Kissinger method, it is calculated that the activation of the energetic material sample is $E_a=204.96\text{ kJ/mol}$, pre-exponential factor is $A=4.043\times 10^{21}\text{ s}^{-1}$. TG experimental results show that the sample after aging early (0~32d) decomposition is faster; ATR-FTIR experimental results show that the nitro functional group and lead phthalate two are decomposed, high temperature aging makes the overall thermal stability of energetic material reduced.

Key words: Thermal stability; thermal accelerated aging; energetic material

0 引言

热分析技术创建于 19 世纪末和 20 世纪初, 是指在程序控温和一定气氛下, 测量试样物质的某种物理性质与温度或时间关系的一类分析技术, 具有快捷、方便、能全面有效地表征含能材料的热性能等优点^[1-2]。本文研究的含能材料是一种改进型的高分子混合物, 为了解该含能材料在长期储存中的热分解机理和性能, 采用热加速老化试验对该型含能材料样品进行老化, 通过 TG、DSC 和 FTIR 来研究其性能, 为安全使用该型含能材料提供参考。

1 测试与分析

1.1 热重实验

美国 PerkinElmer 公司的 TGA1, 铝制敞口坩埚, 高纯 N_2 气氛, 流速为 20mL/min; 样品质量为 4~5mg。温升速率 $\beta=5, 10, 20, 40^\circ\text{C}/\text{min}$ 进行线性升温, 得到不同升温速率条件下的热重曲线。

1.2 差式扫描量热实验

美国 PerkinElmer 公司的 DSC 8000, 普通铝池卷边盛装, 高纯 N_2 气氛, 流速 20mL/min。样品质量为 22mg, 温升速率 $\beta=1, 2, 5, 10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $50\sim 280^\circ\text{C}$ 。

1.3 ATR-FTIR 实验

美国 PerkinElmer 公司的 Spectrum Two 型傅里叶红外光谱分析仪及 ATR 附件, 对样品表面进行化学结构扫描, 扫描速度 40 次/秒, 分辨率 0.5cm^{-1} , 波数范围: $450\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

图 1 为该型含能材料在 4 种温升速率下的 TG 曲线图。由图 1 可知, 热失重过程在短时间内完成, 属于剧烈热分解, 并且随着温升速率的升高, 该型含能材料的 TG 曲线向高温方向移动。分析原因, 对于同一种材料, 分子链进行热分解的时间相对滞后于实验观察时间, 表现为热分解温度集体向高温区移动。图 2 是在温升速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下老化不同天数的样品的 TG 曲线, 从图中 (放大区域) 可以明显看到, 随着老化时间的延长, 该型含能材料的 TG 曲线整体向低温方向移动, 且在前期 (0~32d) 变化相对明显, 说明在 65°C 条件下, 该型含能材料已经发生了一定分解。

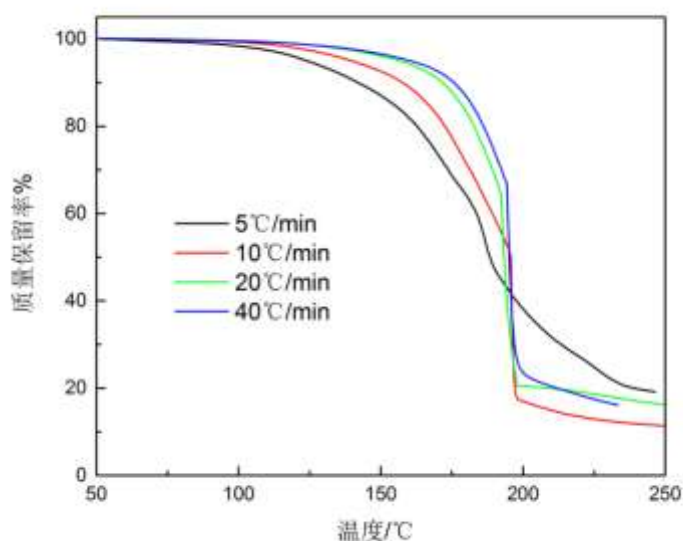


图1 4种升温速率下某含能材料 TG 曲线

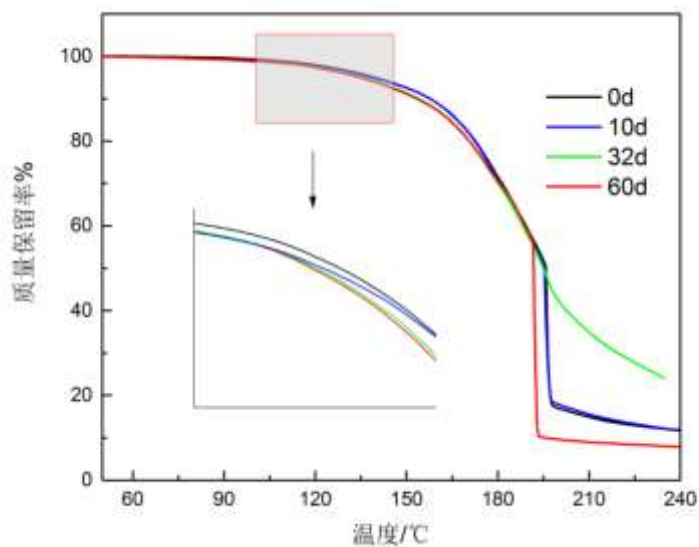


图2 不同老化时间的某含能材料 TG 曲线

图3 为不同老化时间下该型含能材料质量损失5%对应温度 $T_{5\%}$ 和最大热分解温度 T_p 与老化时间之间的关系图。 $T_{5\%}$ 和 T_p 随着老化时间延长, 都呈现下降趋势, 未老化样品的 $T_{5\%}$ 和 T_p 分别为 139.72°C、198.02°C, 老化前期 (0~32d) 相比于未老化样品分别下降了 2.9%和 1.1%, 进一步说明该型含能材料已经发生大分子分解, 热稳定性降低。

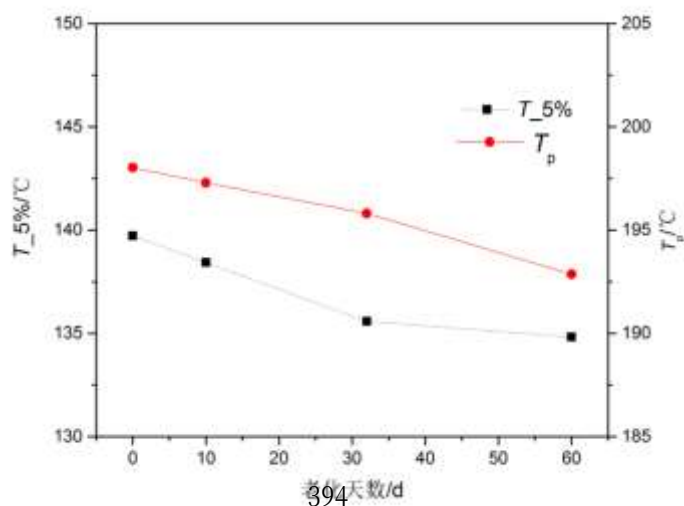


图3 不同老化时间下该型含能材料的 $T_{5\%}$ 和 T_p

2.2 DSC 分析

不同温升速率下该型含能材料的 DSC 曲线如图 4 所示。在 4 种温升速率下，该型含能材料均有 2 个连续的分解放热峰。该型含能材料剂起始分解温度为 158.2~183.1℃，峰温为 182.5~201.7℃。取 DSC 曲线峰温，采用 Kissinger（式（1））求该型含能材料热分解动力学参数—活化能 E_a 和指前因子 A

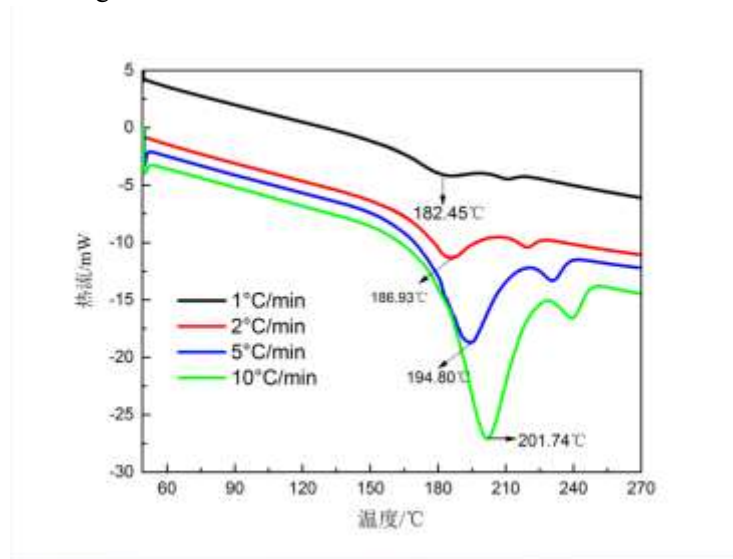


图4 4种温升速率下某含能材料的 DSC 曲线

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p}, \quad (1)$$

式中： $R=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，为理想气体常数。

用 origin 软件以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 为纵坐标，以 $1/T_p$ 为横坐标作图，用 Kissinger 法拟合得到 $E_a=204.96\text{ kJ/mol}$ ， $A=4.043\times 10^{21}\text{ s}^{-1}$ 。

2.3 ATR-FTIR 分析

图 5、6 分别为选取不同老化时间下两处样品波数分别为 1270 cm^{-1} 和 829 cm^{-1} 处的红外光谱图。通过比较不同老化时间下的光谱图，发现有两处官能团透光率发生较大变化。第一处为在波数为 1641 cm^{-1} 、 1270 cm^{-1} ，第二处在 829 和 758 cm^{-1} 。结合样品组成分析，第一个变化推测为硝基（ -NO_2 ），通过查阅资料可知， -NO_2 型化合物反对称伸缩振动在 $1630\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 处，对称伸缩振动在 $1300\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 处，从图 5 可以看出随着老化时间增加，硝基分子不断减少，对应两个峰位的透光率逐渐增大；第二个推测应该为含能材料组分中邻苯二甲酸铅发生分解，由邻苯二甲酸铅分子结构可知，它属于芳

香族化合物中邻位含酯基的一类化合物，其特征谱带在 $830\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 和 760 cm^{-1} 处。从图 6 可以看出，随着老化时间的增加，相应峰位透光率也呈现增大的趋势。

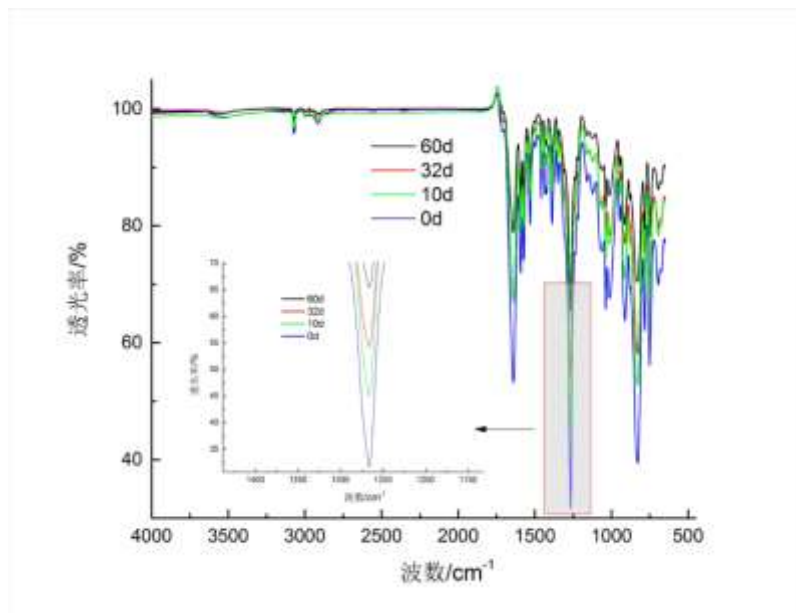


图 5 波数 1270 cm^{-1} 的 FTIR 图谱放大图

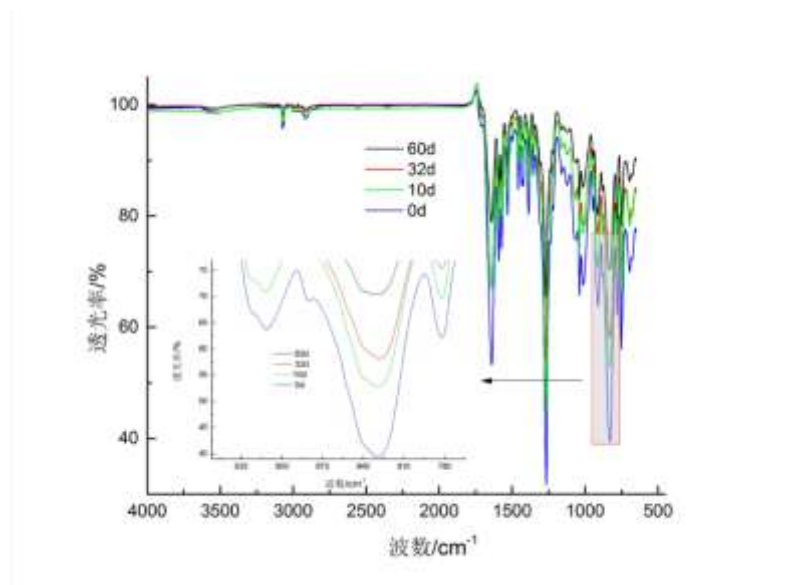


图 6 波数 829 cm^{-1} 的 FTIR 图谱放大图

3 结束语

本文采用 TG、DSC 和 ATR-FTIR 分别研究了 65°C 老化温度下不同老化时间的该型含能材料的热

分解特性, 得到以下结论:

- 1) Kissinger 法求得该型含能材料样品活化能 $E_a=204.96 \text{ kJ/mol}$, 指前因子 $A=4.043 \times 10^{21} \text{ s}^{-1}$, DSC 分解过程中明显有两个分解放热峰;
- 2) 老化后样品热稳定性降低, 硝基官能团和邻苯二甲酸铅已经发生分解, 且老化前期 (0~32d) 分解较快, 含能材料整体热稳定性下降。

参考文献:

- [1] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.1-2
- [2] 刘芮, 张同来, 杨利, 等. DSC/DPTA 热分析动力学及应用[J]. 火炸药学报, 2013, 36(5): 16-21

DMA8000 动态热机械分析仪测试方法

安继明，陈文怡

武汉理工大学测试中心

1. 应用范围

该仪器配多种夹具及相应的探头，可以用于材料的拉伸、压缩、弯曲，可以提供模量、弹性、硬度、软化点等信息。

2. 引用标准

GB/T 6425-2008 热分析术语中的相关术语。

ASTM E1687 DMA 温度校正测试标准方法。

ASTM E2254 DMA 储能模量校正测试标准方法。

3. 方法原理

对样品施加一个周期性的力并分析样品对力的响应，配以程序控温、力的频率控制，可以分析样品在温度影响下对施加力的响应。

4. 常用试剂及材料

4.1 标准物

DMA 仪器温度和模量校正用标准物质：PMMA 标准试样。

项目	标准值
PMMA 储能模量	
0℃	$1 \times 10^9 \text{ Pa}$
160℃	$1 \times 10^6 \text{ Pa}$
PMMA 损耗因子曲线峰值	115-135℃
PMMA 损耗因子曲线峰高	1-2

5. 仪器

5.1 检测仪器

仪器名称：动态热机械分析仪

型 号：DMA 8000

测试温度范围：-150~500℃

模量解析度：0.0001Pa

模量精确度：±0.1%

动态样品变形范围：0~±1000μm

加力范围: $\pm 10\text{N}$

力解析度: 0.0002N

仪器组成如下:

应力控制系统: 对样品施加动态力和静态力。

气路及冷却装置: 对样品进行气氛保护和冷却。

测试框架: 安放样品系统及相应的夹具。

测量系统: 温控系统, 炉子, 数据采集及处理等。

5.2 附件

DMA8000 的液氮冷却系统

5.3 仪器环境要求

5.3.1 室内温度: $18^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$

5.3.2 相对湿度: $\leq 70\%\text{RH}$

5.4 仪器条件

仪器供电电压: $220\text{V} \pm 10\%$ 频率 $50\text{Hz} \pm 10\%$, 液氮降温。

6. 样品制备

试样制备方法

6.1 一般注意事项

样品应均匀和具有代表性, 样品表面要求光滑平整。待测样品不能熔融和断裂以免对仪器产生损害。

6.2 单悬臂梁模式

长: $10 \sim 30\text{mm}$, 宽: $2 \sim 10\text{mm}$, 厚: $1 \sim 3\text{mm}$

6.3 三点弯曲模式

长: $20 \sim 45\text{mm}$, 宽: $2 \sim 10\text{mm}$, 厚: $1 \sim 3\text{mm}$

6.4 拉伸模式

长: $10 \sim 20\text{mm}$, 宽: $2 \sim 10\text{mm}$, 厚: $1 \sim 3\text{mm}$

6.5 压缩模式

长: $10 \sim 20\text{mm}$, 宽: $2 \sim 10\text{mm}$, 厚: $1 \sim 3\text{mm}$ 。可以是圆柱

6.6 试料夹

可测试凝胶、粉末等样品, 要求均匀具有代表性。

7. 分析测试步骤

7.1 按照仪器操作规程开机;

7.2 测量模式及参数选择

模量在 $10^7\text{Pa} \sim 10^8\text{Pa}$ 采用压缩模式, 厚度 $0.5 \sim 10\text{mm}$; 模量在 $10^{12}\text{Pa} \sim 10^{13}\text{Pa}$ 采用三点弯曲模

式，厚度 1~3mm；模量在 $10^{10}\text{Pa} \sim 0^5\text{Pa}$ 采用拉伸模式，厚度 0.02~1mm；模量在 $10^{10}\text{Pa} \sim 0^6\text{Pa}$ 采用单悬臂梁模式，厚度 1~2mm，升温速率：1~5°C/min，建议 1°C/min，频率：建议 1Hz。

7.3 样品装样

在装置样品前，首先选择测量模式并对夹具进行力置零。不同的模式要用不同的夹具，装置方法按仪器操作手册完成。

7.4 以 (10~20) mL/min 的流量通入保护气体至样品池室；

7.5 选择测量模式，输入样品参数，如长、宽、厚；选择应变、力、频率初始值，可以采用仪器默认值，也可以根据样品的不同来设置；选择合适的温度范围，要求从负温度开始测试或要求程序降温测试，必须开液氮制冷系统；

7.6 按设定的升温速率加热样品；

7.7 按设定要求样品在此温度下恒温一定时间；

7.8 测试中如果仪器给出由于应变超出范围而保护仪器自动停止测量则不采用此数据；需要重新设置初始值再重新测量。

8. 数据处理

8.1 DMA 的数据处理

数据处理包括从得到的 DMA 曲线定出转变过程的储能模量值、损耗因子峰值、峰高，损耗模量的峰值及对应的温度值。储能模量一般不会出现峰，但在转变过程的前后储能模量的曲线会出现台阶式的变化，参照损耗模量曲线峰值出现的范围，在转变前后各标注储能模量及温度值用来表明转变前后模量值的变化。如果出现双峰现象，则包括两个峰温。

8.2 不确定度计算

DMA 不同于其它的热分析，如 TG-DSC，标样给出确定的值，而 DMA 的标样给出的值是一个范围。这为误差评估及不确定度的给出带来了困难。模量值与样品的尺寸有关，而损耗因子是损耗模量与储能模量的比值，相应的受尺寸影响较小。因此，不确定度是用损耗因子的峰值温度和峰高给出，采用相同的样品，在相同尺寸下，相同的测试条件下测量 5 次，用 A 类不确定度给出。

$$\mu_A(\bar{x}) = s(\bar{x}) = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{\sqrt{n}}$$

μ_A 为不确定度， $s(\bar{x})$ 为实验标准偏差， n 为试验次数， x_i 为第 i 次实验值， $\bar{x}$ 为平均值。

8.3 测试报告内容：

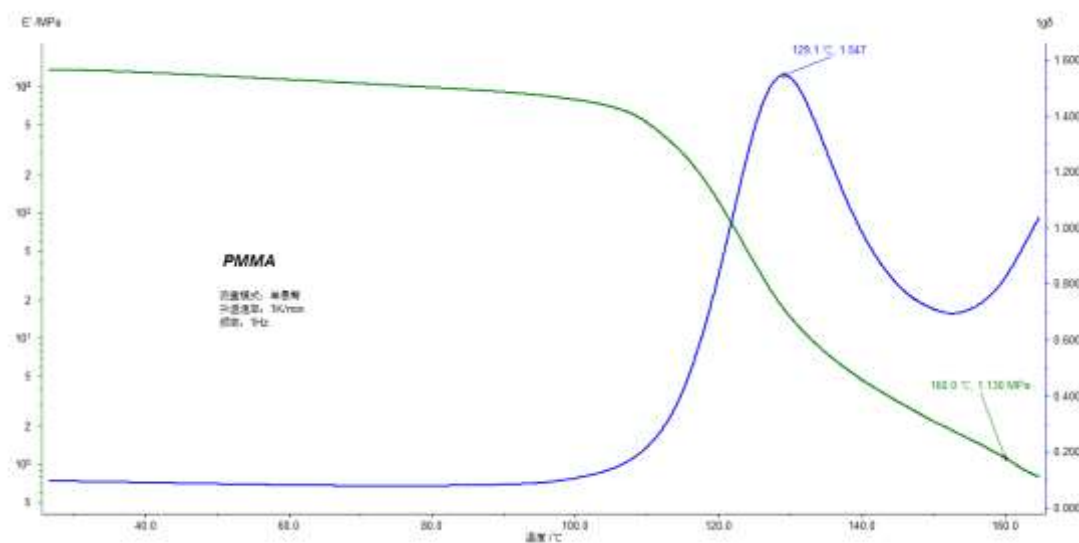
8.3.1 表明试样的名称及来源；

8.3.2 表明所用的检测仪器；

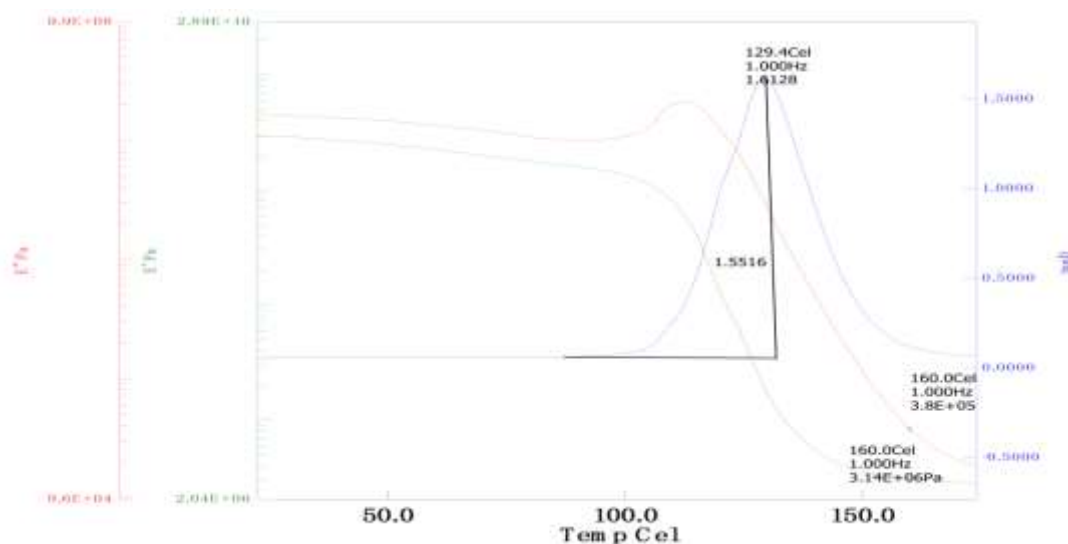
- 8.3.3 列出所要求的检测项目，说明检测环境条件；
- 8.3.4 列出检测条件，如气体类型、流量、升降温速率、频率、力；
- 8.3.5 列出检测数据，写出检测结果。
- 8.3.6 如客户需要不确定的评估，则需要提供 5 个相同的样品按 8.2 的计算给出。

9. 不同仪器之间的比对

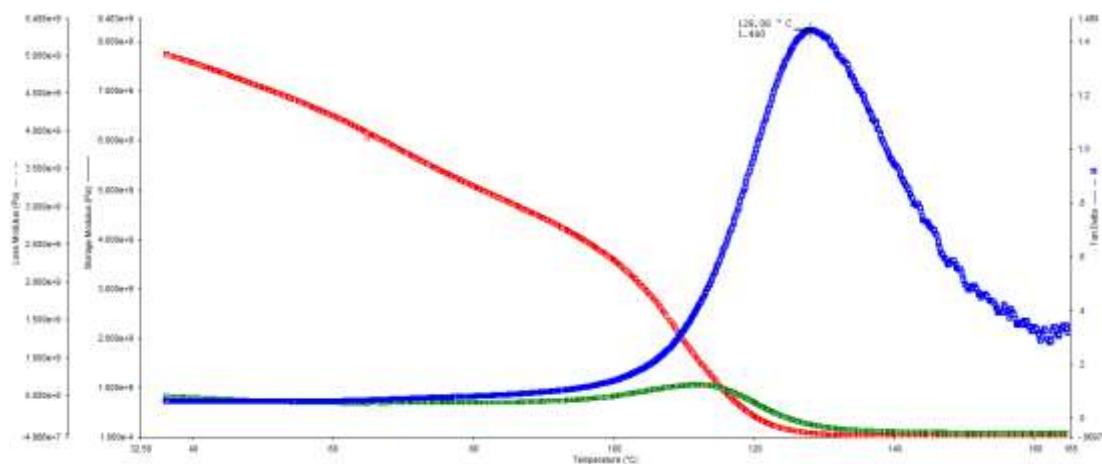
采用该方法使用 PMMA 表样在德国耐驰公司的 DMA 仪器（DMA242E）和美国 PerkinElmer 公司 Diamond DMA 动态热机械分析仪做了仪器之间的比对，结果如下：



图一、DMA242E 仪器的结果



图二、Diamond DMA 仪器的结果



图三、DMA8000 仪器的结果

从结果上看,DMA242E 仪器给出的 PMMA 损耗因子峰值温度及峰高是:129.1°C, 1.547,Diamond DMA 仪器的是: 129.4°C, 1.6128,、DMA8000 仪器的是: 128.06, 1.44。三个结果的值都在 PMMA 标样给出的结果范围内。结果表明该方法可以使用不同的仪器。