

电感耦合等离子体质谱法测定大气PM_{2.5}中22种元素的方法

李磊¹, 高婧¹, 李海畅², 林野¹, 周贻兵¹, 刘利亚¹

摘要: [目的] 建立电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时测定大气PM_{2.5}中22种元素的方法。[方法] 利用TH-150C空气采样器采集贵阳市南明区及花溪区大气颗粒物, 经过分割后的采样滤膜, 经超声提取后为检测样本, 采用ICP-MS测定PM_{2.5}中22种元素。[结果] 22种元素在不同浓度范围内线性方程的相关系数均>0.998; 以采样体积144m³计, 测定元素锂、锑、砷、铍、镉、铬、镍、硒、铈、钒、钴、锆、钼、银、锡、钡、铀、铝、铁、铅、锰、汞的检出浓度分别为0.03, 0.09, 0.38, 0.03, 0.03, 0.63, 1.05, 0.39, 0.04, 0.05, 0.03, 0.03, 0.05, 0.06, 0.09, 1.16, 0.05, 2.36, 1.94, 0.85, 0.72, 0.04ng/m³; 对空白滤膜分低、中、高浓度加入铝、铁、钡混标25.0、50.0、75.0μg/L, 汞0.5、2.0、8.0μg/L, 其余测定元素5.0、20.0、40.0μg/L, 测定回收率范围为74.3%~98.5%, 两组标准物质的质控滤膜测定结果满足其不确定度要求; 各种元素测定的相对标准偏差范围是2.3%~9.9%。[结论] 该方法测定大气PM_{2.5}中22种元素具有较高的灵敏度、准确度及精密度。

关键词: 电感耦合等离子体质谱; 元素测定; PM_{2.5}; 大气环境

Determination of 22 Elements in Atmospheric PM_{2.5} by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
LI Lei¹, GAO Jing¹, LI Hai-chang², LIN Ye¹, ZHOU Yi-bing¹, LIU Li-ya¹ (1.Clinical Laboratory, Guizhou Provincial Center for Disease Control and Prevention, Guizhou 550004, China; 2.Clinical Laboratory, Guiyang Provincial Center for Disease Control and Prevention, Guizhou 550002, China). Address correspondence to LI Lei, E-mail: shadow_ne@126.com • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To establish a method for determining 22 elements in atmospheric PM_{2.5} simultaneously by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). [Methods] Particulate matters in air were sampled with TH-150 air sampler in Nanming District and Huaxi District of Guiyang. Samples were extracted using ultrasound from divided sample filters and measured by ICP-MS. [Results] The correlation coefficients for the 22 elements measured with varied concentration ranges were all >0.998. Within a total sampling volume of 144m³, the detection concentrations of elements including lithium, stibium, arsenic, beryllium, cadmium, chromium, nickel, selenium, thallium, vanadium, cobalt, strontium, molybdenum, silver, tin, barium, uranium, aluminum, iron, lead, manganese, and mercury were 0.03, 0.09, 0.38, 0.03, 0.03, 0.63, 1.05, 0.39, 0.04, 0.05, 0.03, 0.03, 0.05, 0.06, 0.09, 1.16, 0.05, 2.36, 1.94, 0.85, 0.72, and 0.04ng/m³, respectively. After the blank membranes were spiked with mixed standards of aluminum, iron, and barium at 25.0, 50.0, and 75.0μg/L, mercury at 0.5, 2.0, and 8.0μg/L, and the other elements at 5.0, 20.0, and 40.0μg/L, the recoveries were between 74.3%-98.5%. The determination results for the two groups of quality control membranes met the requirements on uncertainty. Moreover, the relative standard deviations ranged from 2.3% to 9.9%. [Conclusion] The method is highly sensitive, precise, and accurate for determining the 22 elements in atmospheric PM_{2.5}.

Key Words: inductively coupled plasma mass spectrometry; element determination; PM_{2.5}; atmospheric environment

随着城市化进程加快, 机动车尾气以及大面积城市建设使得更多的金属元素随扬尘进入空气, 并逐渐富集于大气细颗粒物(PM_{2.5})中^[1-2]。据报道贵阳市市区主要PM_{2.5}污染物元素锰(Mn)、砷(As)、铅(Pb)及铬(Cr)等, 在冬季分别达到了88.8、9.43、44.1及67.2ng/m³^[3]。大气环境中PM_{2.5}所含元素成分复杂, 构

成类别上随着地域的不同而差异极大^[4-5], 本研究拟建立一套操作简便、精密度高、可同时测定PM_{2.5}中多种元素的检测方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

iCAP Q电感耦合等离子体质谱仪(Thermo Fisher公司, 美国); Medium-1600S型超纯水机(上海和泰仪器有限公司, 中国); SB25-12YDTD型超声水浴锅(新芝生物科技公司, 中国); 3-30KS型高速离心机(Sartorius Sigma公司, 德国); XS105DU型十万分之

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2016.15540

[作者简介] 李磊(1986—), 男, 硕士, 主管技师; 研究方向: 环境与食品卫生检测; E-mail: shadow_ne@126.com

[作者单位] 1. 贵州省疾病预防控制中心理化科, 贵州 贵阳 550004;

2. 贵阳市疾病预防控制中心理化科, 贵州 贵阳 550002

一天平(Mettler Toledo 公司, 瑞士); TH-150C 型空气采样器(天虹环保产业股份有限公司, 中国)。

1.2 试剂与材料

硝酸(优级纯, 苏州晶锐化学有限公司, 中国), 石英滤膜(90 mm, Whatman, 英国); 滤膜标准物质 [GBW(E)080211、GBW(E)080212](中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所, 中国); 水系微孔滤膜(0.22 μm, Millipore, 美国)。

标准物质储备液金(Au)、钪(Sc)、钇(Y)、铟(In)、铽(Tb)(国家有色金属及电子材料分析测试中心, 中国), 多元素混合标准溶液(SCP Science, 加拿大)。

1.3 样品采集

根据环保监测数据及贵阳市区 PM_{2.5} 指数监测情况, 选择贵阳市空气污染较为严重的南明区及污染较轻的花溪区作为采样点。采样前, 将石英滤膜放置于马弗炉中于 400℃ 烘烤 3 h, 冷却至室温后放入恒温恒湿箱(温度为 25℃, 相对湿度为 50%)平衡 24 h, 取出滤膜用分析天平称量至恒重(两次滤膜称量质量差小于 0.4 mg)并记录称量质量, 放置于滤膜盒备用。将备用的滤膜放置于空气采样器中进行样品采集, 空气流量 100 L/min, 采样时间为 24 h。采样结束后将滤膜放置于滤膜盒, 密封后送实验室进行分析。

1.4 样品前处理

采用滤膜切割器将滤膜以体积分数切割为 1/2, 将切割后的滤膜用陶瓷剪刀剪碎后放入 50 mL 离心管中, 加入体积分数 5% HNO₃ 溶液 40 mL, 70℃ 水浴超声提取 5 h 后放置至室温, 高速离心 15 min(8 000 r/min, 离心半径为 8.46 cm), 取提取液过 0.22 μm 微孔滤膜后上机测定。以上述方法同时处理空白滤膜及现场空白。

1.5 质量控制

采样环节质量控制: 以每批样本的平行样进行判断, 每批次采集平行样本为总样本量的 10%, 测定平行样本之间的结果偏差若大于 15%, 则需分析原因, 并重新采样。

测定过程的质量控制: 将标准物质编号为 GBW(E)080211、GBW(E)080212 的质控滤膜按照“1.4”所述样品处理过程进行处理, 测定滤膜中 Pb、镉(Cd)、Mn, 考察方法的不确定度; 取空白滤膜, 加入混合标准使用液, 测定低、中、高三个浓度回收率, 以上述不确定度结合加标回收的方式来判断方法准确度。取样品滤膜, 使用滤膜分割器将滤膜切割为 8 等分, 每份滤膜以“1.4”所述样品处理方法进行处理后

平行测定, 考察方法精密度。

1.6 仪器参数条件

射频功率: 1 550 W; 采样深度: 5.0 mm; 辅助气流量: 0.8 L/min; 雾化室温度: 2.7℃; 内标加入方式: 在线加入; 扫描模式: 标准测定模式(STD)与动能歧视模式(KED)分段扫描。

2 结果

2.1 不同浓度 Au 溶液对汞(Hg)记忆效应的影响

使用 ICP-MS 测定汞元素存在记忆效应, 一般通过加入巯基乙醇或者金溶液来进行消除。由于巯基乙醇的气味刺鼻, 使用者在配置过程中往往难以忍受其强烈的刺激性气味。Au 溶液在配置使用过程中较巯基乙醇溶液易于使用, 本实验将 Au 溶液与内标混合, 通过在线加入方式来对 Hg 进行清洗, 并使用 10.0 μg/L Hg 溶液与空白溶液交叉进样来考察不同的 Au 溶液加入量对汞的记忆效应的影响, 结果见表 1。

表 1 不同浓度金溶液对汞记忆效应的影响(n=6)	
Au 溶液(μg/mL)	空白溶液 Hg 测定值(μg/L)
10.0	0.28 ± 0.08
1.0	0.36 ± 0.12
0.1	0.86 ± 0.22

2.2 方法线性关系

根据仪器对各个元素的响应水平及实际采样被测元素含量, 将锂(Li)、锑(Sb)、As、铍(Be)、Cd、Cr、镍(Ni)、硒(Se)、铊(Tl)、钒(V)、钴(Co)、锶(Sr)、钼(Mo)、银(Ag)、锡(Sn)、钡(Ba)、铀(U) 元素系列标准浓度配制为 0.0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0 μg/L; 将铝(Al)、铁(Fe)、Pb、Mn 元素系列标准浓度配制为 0.0, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0, 200.0 μg/L; 将 Hg 元素系列标准浓度配制为 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 μg/L。选择浓度为 10.0 μg/L 的 ⁴⁵Sc、⁸⁹Y、¹¹⁵In、¹⁵⁹Tb 元素为内标溶液并加入 10.0 μg/mL 金溶液以消除 Hg 元素记忆效应, 各个测定元素对应的内标见表 2。以浓度为横坐标, 仪器计数值为纵坐标, 绘制标准曲线, 结果显示各元素测定线性相关系数(r)均大于 0.998, 测定方法有良好的线性关系(表 2)。

2.3 两种测定模式下检出限及标准曲线对比

在运用 ICP-MS 对大气环境中颗粒物进行分析时, 由于同时分析的元素多, 存在较多对于 ICP-MS 标准模式较难检测的元素, 因此采取了标准检测模式(STD)

加动能歧视模式(KED)交叉检测,该方法有效改善了测定元素的检出限,有效降低了标准曲线的截距,使得较低浓度测定时稳定性大幅提高,见表3。

表2 线性回归方程及相关系数

元素	对应内标	线性方程	相关系数
锂(⁷ Li)	钪(⁴⁵ Sc)	$\hat{y}=20884.1437x+510.2192$	0.9999
铈(¹²¹ Sb)	铟(¹¹⁵ In)	$\hat{y}=14710.3770x+276.7510$	0.9991
铝(²⁷ Al)	钪(⁴⁵ Sc)	$\hat{y}=47.9995x+249.2510$	0.9995
砷(⁷⁵ As)	钇(⁸⁹ Y)	$\hat{y}=2757.9650x+4009.5531$	0.9999
铍(⁹ Be)	钪(⁴⁵ Sc)	$\hat{y}=3997.9817x+5.5176$	0.9999
镉(¹¹¹ Cd)	铟(¹¹⁵ In)	$\hat{y}=5232.8048x+600.6138$	0.9999
铬(⁵² Cr)	钪(⁴⁵ Sc)	$\hat{y}=20692.5530x+23317.3484$	0.9999
汞(²⁰² Hg)	铽(¹⁵⁹ Tb)	$\hat{y}=6016.1202x+419.2945$	0.9998
铅(²⁰⁸ Pb)	铽(¹⁵⁹ Tb)	$\hat{y}=44125.3714x+216291.0277$	0.9997
锰(⁵⁵ Mn)	钪(⁴⁵ Sc)	$\hat{y}=34799.7931x+14700.7028$	0.9999
镍(⁶⁰ Ni)	钪(⁴⁵ Sc)	$\hat{y}=5133.8303x+19043.9738$	0.9996
硒(⁸² Se)	钇(⁸⁹ Y)	$\hat{y}=319.3066x+6.3900$	0.9998
铊(²⁰⁵ Tl)	铽(¹⁵⁹ Tb)	$\hat{y}=62870.6632x+3233.9356$	0.9997
钒(⁵¹ V)	钪(⁴⁵ Sc)	$\hat{y}=2261.8790x+164.3439$	0.9999
铁(⁵⁷ Fe)	钪(⁴⁵ Sc)	$\hat{y}=87.2545x+704.6534$	0.9992
钴(⁵⁹ Co)	钪(⁴⁵ Sc)	$\hat{y}=23733.3353x+763.2260$	0.9995
锶(⁸⁸ Sr)	钇(⁸⁹ Y)	$\hat{y}=42923.3872x+9726.3873$	0.9994
钼(⁹⁵ Mo)	钇(⁸⁹ Y)	$\hat{y}=7083.4791x+111.2946$	0.9998
银(¹⁰⁷ Ag)	铟(¹¹⁵ In)	$\hat{y}=29431.3273x+13029.2337$	0.9989
锡(¹¹⁸ Sn)	铟(¹¹⁵ In)	$\hat{y}=15529.0454x+2726.2024$	0.9984
钡(¹³⁷ Ba)	铟(¹¹⁵ In)	$\hat{y}=8162.0418x+5001.0926$	0.9997
铀(²³⁸ U)	铽(¹⁵⁹ Tb)	$\hat{y}=95825.0995x+159.9004$	0.9999

表3 不同测定模式下检出限及标准曲线对比

元素	检出限(μg/L)		标准曲线	
	STD	KED	STD	KED
铝(²⁷ Al)	19.31	8.48	$\hat{y}=17347.23x+352147.76$	$\hat{y}=48.00x+249.25$
钒(⁵¹ V)	10.89	0.18	$\hat{y}=23344.52x+255492.62$	$\hat{y}=2261.88x+164.34$
铁(⁵⁷ Fe)	44.30	6.98	$\hat{y}=752.97x+33393.21$	$\hat{y}=87.26x+704.65$

[注]STD: 标准检测模式; KED: 动能歧视模式。

2.4 方法检出限

取经1/2切割后的空白滤膜11张,对上述空白滤膜分别添加浓度为10.0μg/L的Li、Be、Cd、Hg、Tl、V、Co、Sr、Mo、Ag、U元素混标1.0mL;添加浓度为20.0μg/L的Sb、Sn元素混标1.0mL;添加浓度为100.0μg/L的As、Se、Cr元素混标1.0mL;添加浓度为300.0μg/L的Al、Ba、Pb、Mn、Ni、Fe元素混标1.0mL。将切割完成且加入混标的滤膜样品按照前处理方法“1.4”所述进行处理,将处理完成的11份滤膜样本分别测定11次,以3倍标准偏差作为方法的检出限,10倍标准偏差作为方法定量限,在采样体积为144m³时,各元素的检出限及定量限见表4。由于兼顾22种元素同时测定的需求,元素Al、Fe、Ba有较高的干扰,导致检出限与检出浓度相对于其他测定元素稍高,但相较单元素检测

仍然具有理想检出限及检出浓度,能够满足大气环境PM_{2.5}中22种元素测定的灵敏度要求。

表4 方法检出限、定量限及检出浓度(n=11)

元素	测定模式*	检出限(μg/L)	定量限(μg/L)	检出浓度(ng/m ³)
锂(⁷ Li)	STD	0.10	0.33	0.03
铈(¹²¹ Sb)	STD	0.32	1.06	0.09
铝(²⁷ Al)	KED	8.48	28.24	2.36
砷(⁷⁵ As)	STD	1.37	4.56	0.38
铍(⁹ Be)	STD	0.10	0.33	0.03
镉(¹¹¹ Cd)	STD	0.11	0.37	0.03
铬(⁵² Cr)	STD	2.28	7.59	0.63
汞(²⁰² Hg)	STD	0.13	0.43	0.04
铅(²⁰⁸ Pb)	STD	3.06	10.19	0.85
锰(⁵⁵ Mn)	STD	2.58	8.59	0.72
镍(⁶⁰ Ni)	STD	3.77	12.55	1.05
硒(⁸² Se)	STD	1.42	4.73	0.39
铊(²⁰⁵ Tl)	STD	0.13	0.43	0.04
钒(⁵¹ V)	KED	0.18	0.60	0.05
铁(⁵⁷ Fe)	KED	6.98	23.24	1.94
钴(⁵⁹ Co)	STD	0.10	0.33	0.03
锶(⁸⁸ Sr)	STD	0.12	0.40	0.03
钼(⁹⁵ Mo)	STD	0.18	0.60	0.05
银(¹⁰⁷ Ag)	STD	0.22	0.73	0.06
锡(¹¹⁸ Sn)	STD	0.31	1.03	0.09
钡(¹³⁷ Ba)	STD	4.18	13.92	1.16
铀(²³⁸ U)	STD	0.19	0.63	0.05

[注]STD: 标准检测模式; KED: 动能歧视模式。

2.5 方法准确度测定结果

对标准物质编号为GBW(E)080211、GBW(E)080212的两组不同浓度的质控滤膜,按照方法“1.4”所述处理后所得测定,结果见表5。测定结果满足质控滤膜中元素Pb、Cd、Mn不确定度要求。

表5 质控滤膜测定结果(n=6)

测定元素	标准值	不确定度	测定值($\bar{x} \pm s$)
铅(Pb)	5.5	0.3	5.3 ± 0.2
	16.7	0.8	17.1 ± 0.3
镉(Cd)	5.5	0.2	5.4 ± 0.2
	16.8	1.0	17.1 ± 0.6
锰(Mn)	23.2	1.0	22.9 ± 0.7
	69.3	4.0	70.1 ± 2.2

对空白滤膜进行低、中、高浓度加标回收实验,对检出限较高的Al、Fe、Ba加入混标浓度为25.0、50.0、75.0μg/L;对容易产生记忆效应的Hg元素加入标准浓度为0.5、2.0、8.0μg/L;其余测定元素加入混标浓度为5.0、20.0、40.0μg/L,测定结果见表6。由于质控滤膜只说明方法对于元素Pb、Cd、Mn的准确度满足要求,通过空白滤膜对22种元素进行加标回收实验显示回收率范围为74.3%~98.5%,说明方法对大气环境PM_{2.5}中22种元素测定准确度均能达到较为理

想的效果。

表6 空白滤膜加标回收率结果(n=6)

元素	低浓度组(%)	中浓度组(%)	高浓度组(%)
锂(⁷ Li)	93.4	95.2	92.1
铟(¹²¹ Sb)	92.6	94.7	94.1
铝(²⁷ Al)	73.4	80.6	89.3
砷(⁷⁵ As)	80.6	82.3	88.6
铍(⁹ Be)	90.3	94.5	93.2
镉(¹¹¹ Cd)	79.2	83.5	91.7
铬(⁵² Cr)	82.6	90.3	94.2
汞(²⁰² Hg)	82.7	88.9	98.2
铅(²⁰⁸ Pb)	82.3	89.3	94.6
锰(⁵⁵ Mn)	78.6	86.8	92.3
镍(⁶⁰ Ni)	92.3	95.5	95.9
硒(⁸² Se)	86.8	92.3	94.6
铊(²⁰⁵ Tl)	92.6	94.5	92.3
钒(⁵¹ V)	95.3	96.0	95.1
铁(⁵⁷ Fe)	86.7	90.2	91.4
钴(⁵⁹ Co)	94.7	92.5	96.8
锶(⁸⁸ Sr)	89.7	92.4	93.5
钼(⁹⁵ Mo)	90.8	98.5	94.2
银(¹⁰⁷ Ag)	88.6	89.2	92.3
锡(¹¹⁸ Sn)	91.7	91.5	96.3
钡(¹³⁷ Ba)	85.8	88.7	90.2
铀(²³⁸ U)	92.3	96.6	93.5

2.6 方法精密度测定结果

按方法精密度测定方法,将一份样本滤膜进行8等分后进行平行测定,22种元素测定相对标准偏差测定范围为2.3%~9.9%,方法有较为理想的精密度(表7)。

表7 方法精密度测定结果(n=8)

元素	测定值(μg/L)	相对标准偏差(%)
锂(⁷ Li)	2.32	3.2
铟(¹²¹ Sb)	4.82	4.7
铝(²⁷ Al)	76.32	9.8
砷(⁷⁵ As)	8.16	7.6
铍(⁹ Be)	3.69	2.3
镉(¹¹¹ Cd)	16.80	4.7
铬(⁵² Cr)	22.63	5.2
汞(²⁰² Hg)	2.32	3.3
铅(²⁰⁸ Pb)	90.28	6.3
锰(⁵⁵ Mn)	126.30	3.7
镍(⁶⁰ Ni)	88.91	2.4
硒(⁸² Se)	24.30	4.6
铊(²⁰⁵ Tl)	0.43	6.3
钒(⁵¹ V)	1.17	3.4
铁(⁵⁷ Fe)	44.91	9.9
钴(⁵⁹ Co)	0.89	6.3
锶(⁸⁸ Sr)	2.36	4.3
钼(⁹⁵ Mo)	8.98	6.4
银(¹⁰⁷ Ag)	0.41	8.2
锡(¹¹⁸ Sn)	7.79	2.4
钡(¹³⁷ Ba)	23.64	7.9
铀(²³⁸ U)	0.37	6.3

3 讨论

在使用ICP-MS进行常规检测时,一般会选用标准检测模式,但是由于某些特殊元素干扰较多,在实际测定中标准模式难以取得较好效果,实际检测中表现为截距过高,在较低浓度测定时结果稳定性差等。

在使用KED模式下,Al、V、Fe,的检出限明显提高,方法稳定性提高,但是对于Se、Pb、Mn等通常认为干扰较大的元素,在STD模式下已经能取得较为理想的效果,KED模式虽然能消除部分干扰,但灵敏度也会下降,笔者认为在STD已经能够满足检测的情况下Se、Pb、Mn等通常认为干扰较大的元素可以在STD模式下取得良好的效果。

在实际测定过程中,10μg/mL与1μg/mL金溶液加入量对控制汞溶液体系记忆效应的效果相当,但是在加入0.1μg/mL金溶液后体系内的汞溶液开始出现较为明显的记忆效应。

本研究测定滤膜样本中的22种元素,操作简便,测定效率较高,GBW(E)080211、GBW(E)080212质控滤膜测定结果及空白滤膜加标回收率测定结果均达到良好效果,有较为理想的检出限、精密度和准确度,能够满足PM_{2.5}测定工作中的要求。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献

[1] 耿柠波,王佳,徐艺斐,等. ICP-MS分析郑州市高新区PM_{2.5}中的金属元素[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2012, 32(2): 87-91.

[2] 孙广权,杨慧妮,刘小春,等. 我国PM_{2.5}主要组分及健康危害特征研究进展[J]. 环保科技, 2015, 21(1): 54-59.

[3] 胡菁,杨成阁,郭军,等. 贵阳市秋、冬季大气PM_{2.5}中重金属元素的污染特征[J]. 环境化学, 2014, 33(3): 530-531.

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

[5] 林治卿,裘著革,杨丹凤,等. PM_{2.5}的污染特征及其生物效应研究进展[J]. 解放军预防医学杂志, 2005, 23(2): 150-152.

(收稿日期: 2015-09-15)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 郑轻舟, 洪琪; 校对: 葛宏妍)