

· 监测与检验 ·

空气中镍、镉等元素及其化合物的微波消解/ICP-AES 法测定研究

Determination of nickel, cadmium and their compounds in workplace air by microwave dissolution and ICP-AES

丘红梅, 刘桂华, 谢建滨, 黎雪慧

QIU Hong-mei, LIU Gui-hua, XIE Jian-bin, LI Xue-hui

(深圳市疾病预防控制中心, 广东 深圳 518020)

摘要: 应用 ICP-AES 技术测定空气中镍、镉、铁、银等元素及其化合物的含量。结果元素的检出限为 0.003~0.004 mg/L; 线性良好, 相关系数均 ≥ 0.999 ; 精密度良好, 高、中、低 3 种浓度的 RSD $< 2\%$; 准确度高, 回收率在 93%~111% 之间, 样品平均采样效率为 98.5%。说明该方法各项指标均达到《车间空气中有毒物质监测研究规范》的要求, 适用于工作场所空气中镍、镉、铁、银等元素及其化合物的检测。

关键词: 镍; 镉; 铁; 银; 微波消解; ICP-AES

中图分类号: O65 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2006)04-0232-02

微波消解法溶样时间短, 试剂用量少, 引入污染水平低; 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)是近十年来发展迅速的一种元素分析方法, 具有多元素同时测定能力, 操作方便快捷。本文用微波消解/ICP-AES 技术测定镍、镉、铁、银等元素及其化合物, 方法灵敏度高、准确, 监测效率高, 结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 原理

空气中的气溶胶态镍、镉、铁、银等元素及其化合物采集在微孔滤膜上, 经微波消解后, 在 2% (V/V) 硝酸条件下, 用 ICP-AES 法测定上述元素及其化合物的含量。

1.2 仪器与试剂

电感耦合等离子体光谱仪, POMES 型, 美国 TJA 公司。BFC-35D 粉尘采样器, 流量范围 5~30 L/min, 江苏省建湖县电子仪器二厂, 0.8 μ m 孔径、直径 40 mm 微孔滤膜, 采样夹。TWA-300H 粉尘采样器, 流量范围 0.1~3 L/min, 江苏省建湖县电子仪器二厂, 0.8 μ m 孔径、直径 25 mm 微孔滤膜, 采样夹。纯水机, 美国密理博 Milli-Q, 电阻率 18.2 M Ω /cm。MK-II 型光纤控压密闭快速消解系统, 上海新科微波技术应用研究所。

标准溶液: 将标准溶液 1.000 μ g/ml Cd、Ni、Fe、Ag (购自国家标准物质研究中心) 用 2% 硝酸溶液逐级稀释, 配制成浓度分别为 100 mg/L 的标准储备溶液。浓硝酸: 超纯; 双氧水: GR 级; 载气: 99.996% 高纯氩气。实验中所有器皿均经 20% 硝酸浸泡过夜, 再用去离子水、超纯水冲净后晾干备用。

1.3 样品的采集和保存

在采样现场将微孔滤膜安装在采样夹内, 以 5 L/min 的流量采集 15 min 空气样品, 作短时间接触浓度监测的采样。以 1 L/min 的流量采样 210 min, 作时间加权平均浓度监测的采样。采样后将滤膜朝内折叠后置于清洁袋内保存。

1.4 分析步骤

1.4.1 仪器操作条件 入射功率: 1 150 W; 载气: 氩气; 冷却器流量: 14 L/min; 辅助气流量: 1.0 L/min; 雾化气流量: 0.51 L/min; 短波积分时间: 20 s; 长波积分时间: 5 s; 冲洗时间: 30 s; 进样深度: 280 step。

1.4.2 样品处理 将采集空气样的微孔滤膜置于消化罐中, 加入 4 ml 浓硝酸浸泡 4 h, 将消化罐放在 130 $^{\circ}$ C 电子控温加热板预处理 1 h 后, 于密闭微波消解系统中压力 3 档消化 4~5 min, 消解完全, 转移到 25 ml 具塞刻度试管中, 用 2% 硝酸定容至刻度, 摇匀。

1.4.3 标准曲线的绘制 分别取各元素标准贮备溶液 (100 μ g/ml) 0、0.01、0.1、1.0、5.0、10 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用 2% 硝酸溶液定容至刻度。按仪器工作条件进行标准化, 绘制工作曲线。

1.4.4 样品测定 在标准曲线绘制的同样条件下, 测定样品溶液和空白对照溶液。由测得的样品含量值减去空白对照的含量值, 查标准曲线得到待测元素的浓度 (μ g/ml)。

1.5 计算

$$X = \frac{25c}{V_0}$$

式中: X ——工作场所空气中金属元素的浓度, mg/ m^3 ;

25——样品溶液的总体积, ml;

c ——测得样品中金属元素的浓度, μ g/ml;

V_0 ——换算成标准状况下的采样体积, L。

2 结果与讨论

2.1 微波消解

实验中改变浓硝酸用量 (1、2、4、6、8 ml) 及消解时间 (2、4、6、8 min), 选择消解效果好、硝酸用量少、消解时间短的条件 (见 1.4.2), 在此条件下处理的样品, 回收率达 90% 以上。采用密闭快速微波消解, 溶样时间短、试剂用量少、空白值低, 适用于工作场所镍、镉、铁、银等元素及其化合物采样微孔滤膜的前处理。

2.2 仪器测试条件的选择

2.2.1 入射功率的选择 当其他条件不变, 改变入射功率 750、950、1 150、1 350 W。结果表明, 随着功率的增大, 镍、镉、铁、银等元素所测得的强度均有所提高, 但超过 1 150 W 后却有所下降, 且 RSD 也增大, 因此选用 1 150 W。

收稿日期: 2006-03-03; 修回日期: 2006-04-25

作者简介: 丘红梅 (1968—), 女, 副主任技师, 从事光谱仪器分析在卫生理化检验方面的研究和应用。

2.2.2 进样深度的选择 进样深度改变会影响观察高度,实验发现,当进样深度在250~300 step 时,测定强度大,故实验选择280 step。

2.2.3 雾化气流量的选择 雾化气流量太小时,方法的灵敏度较低;雾化气流量太大时,灵敏度也降低,且稳定性变差,故选用镍、镉、铁、银等多元素优化的折中条件0.51 L/min。

2.2.4 冲洗时间 为降低样品测定记忆效应的影响,选择不同冲洗时间10、20、25、30、60、90 s 的记忆效应,结果表明,25 s 后已无元素记忆效应,选择冲洗时间30 s。

2.2.5 分析波长的选择 利用发射光谱多谱线同时测定的特征和光谱仪同步背景校正功能,对每个被测元素选取2~3条谱线进行测定,综合分析强度、干扰情况及稳定性,选择强度大、谱线干扰少、精密度好的分析线。

2.3 在上述工作条件下,用试剂空白及标准液进行外标法标准化,绘制工作曲线,结果见表1。

由表1可见,曲线线性良好,线性相关系数 $r>0.999$ 。由于ICP-AES方法元素的线性范围很宽,实际操作中可用单点校正法测定。

2.4 方法的检出限

对2%硝酸空白溶液测定7次,按IUPAC规定计算,分别得到各元素的检出限(以3 δ 计),见表1。

表1 元素的分析波长、检出限、标准工作曲线、线性范围

元素	分析波长 (nm)	检出限 (mg/L)	相关系数	线性范围 (mg/L)
Ni	324.7	0.003	0.999 4	0~10
Cd	259.9	0.004	0.999 6	0~5
Fe	257.6	0.003	0.999 9	0~10
Ag	328.0	0.003	0.999 1	0~10

2.5 方法的精密度和加标回收率

在微孔滤膜上各滴加不同量的标准溶液,配成低、中、高3种不同浓度的样品,分别进行6次测定,计算其变异系数,结果见表2。其回收率在93%~111%之间,RSD均<2%,表明方法精密度良好,符合《车间空气中有毒物质监测研究规范》的要求。

2.6 干扰及其校正

为了解光谱及化学干扰情况,将样品进行波长扫描,观察共存元素谱线干扰情况,选择扣背景位置,用仪器同步扣背景方式扣除干扰。同时进行了干扰实验,固定待测物浓度为0.5 μ g/ml,实验发现200 μ g/ml的K、Na、Ca、Mg和10 μ g/ml的Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn、Pb、Mo对分析无明显干扰。

表2 精密度实验结果

元素	本底值 (μ g/ml)	加标浓度 (μ g/ml)	测得值 (μ g/ml) ($\bar{x}\pm s$)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
Ni	0.12	0.1	0.218 $\pm$ 0.001	98.0	1.89
		1.0	1.143 $\pm$ 0.001	102	1.25
		5.0	5.265 $\pm$ 0.217	109	0.76
Cd	0.10	0.1	0.200 $\pm$ 0.002	100	1.14
		1.0	1.112 $\pm$ 0.002	102	1.09
		3.0	3.227 $\pm$ 0.223	104	0.58
Fe	0.92	0.1	1.031 $\pm$ 0.001	111	1.36
		1.0	1.869 $\pm$ 0.001	94.9	1.19
		5.0	6.047 $\pm$ 0.256	103	0.67
Ag	0.10	0.1	0.193 $\pm$ 0.001	93.0	1.36
		1.0	1.109 $\pm$ 0.001	110	1.19
		5.0	5.087 $\pm$ 0.256	99.7	0.67

2.7 样品分析

应用本方法对某生产场所3个不同作业点的空气浓度进行了Cd测定。从表3可见,采样效率良好,结果与现场实际情况吻合。

表3 现场测定结果

样品编号	采样效率 (%)	浓度均值 (mg/m ³)	相对标准 偏差 (%)
1	99.2	0.06	4.9
2	98.1	0.56	1.7
3	98.3	1.10	1.3

应用微波消解/ICP-AES法测定车间空气中镍、镉、铁、银等元素及其化合物,操作简便快速、干扰少。各项指标均达到《车间空气中有毒物质监测研究规范》的要求,适用于工作场所空气中上述元素及其化合物的现场检测。

铅对体内其他元素的影响

Effect of lead exposure on other elements in the body

麦剑平, 韦拔雄, 许启荣

MAI Jian-ping, WEI Ba-xiong, XU Qi-rong

(广州市十二人民医院, 广东 广州 510620)

摘要: 采用石墨炉原子吸收光谱法测定正常人和铅接触者各50例血中的铅等10种元素的浓度,探讨铅对人体其他金属元素的影响。结果发现铅对体内钙、镁、锌、铜、铬、镍均有干扰,尤以钙、镁、锌为甚。

关键词: 血铅; 原子吸收光谱法; 驱铅
中图分类号: R135.1 **文献标识码:** B
文章编号: 1002-221X(2006)04-0233-02

收稿日期: 2003-08-21; 修回日期: 2003-11-16
作者简介: 麦剑平 (1971-), 女, 理化主管检验技师, 从事职业卫生检验工作。

在现代工业的职业性危害因素中,铅是危害最广泛的金属之一。铅不但对人体多个系统有毒性作用,而且通过与其他微量元素