

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定 垃圾焚烧飞灰中的重金属

张更宇¹ 邢晖² 吴超^{1*}

(1 吉林市环境监测站, 吉林 吉林 132012;

2 杭州萧山锦江绿色能源有限公司, 杭州 310000)

摘 要 基于全自动消解仪优化程序,以 HNO_3 - HF - HClO_4 消解体系消解飞灰样品,通过选择合适的待测同位素以及干扰元素校正方程校正质谱干扰,建立了全自动消解-电感耦合等离子质谱(ICP-MS)法测定飞灰样品中铍、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镉、铅等9种元素的新方法。采用嵌片技术和碰撞模式消除基体干扰,采用单一内标 ^{103}Rh 进行信号漂移校正,9种元素校准曲线的线性相关系数均大于0.999,方法检出限在0.01~0.3 $\mu\text{g/g}$ 。用飞灰标准物质SRM1633C进行验证,平均相对标准偏差RSD在0.54%~2.4%,加标回收率为85%~120%,各元素的测定值与标准值吻合。方法具有较好的准确度和精密度,适合垃圾焚烧产生飞灰样品中全量金属的测定。

关键词 全自动消解;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);垃圾焚烧;飞灰;重金属

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)05-0009-06

Determination of Heavy Metals in Fly Ash of Waste Incineration by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ZHANG Gengyu¹, XING Hui², WU Chao^{1*}

(1. Jilin City Environmental Monitoring Station, Jilin, Jilin 132012, China;

2. Hangzhou Xiaoshan Jinjiang Green Energy Limited Company, Hangzhou, Zhejiang 310000, China)

Abstract To understand the contents of metal elements in fly ash, the new method which comprised the automatic digestion system optimization program, and the efficient mixed acid digestion system($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$) was established to measure the 9 elements in fly ash samples. Through selecting suitable isotopes and calibrating equation of interference elements to correct the mass spectrometry interference, the chip technology and collision mode were used to eliminate matrix interference, and the single internal standard ^{103}Rh was used to correct signal drift. ICP-MS arose highly representation on beryllium, vanadium, chromium, manganese, nickel, copper, zinc, cadmium and lead elements analysis. The calibration curve $r > 0.999$, the detection limit of the method between 0.01—0.30 $\mu\text{g/g}$. The method was validated by SRM1633C, average RSD was between 0.54%—2.4%, and the recovery rate was 85%—120%, the measured values of each element were in agreement with the standard values. The method is suitable for the determination of total metals in fly ash samples from waste incineration with its good accuracy and precision.

Keywords fully automatic digestion; ICP-MS; waste incineration; fly ash; heavy metal

收稿日期:2019-02-26 修回日期:2019-07-16

作者简介:张更宇,男,工程师,主要从事环境介质中重金属检测研究。E-mail:zgdywlbsm@163.com

* 通信作者:吴超,女,高级工程师,主要从事环境介质中重金属检测研究。E-mail:36905820@qq.com

本文引用格式:张更宇,邢晖,吴超. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定垃圾焚烧飞灰中的重金属[J]. 中国无机分析化学,2019,9(5):9-14.

ZHANG Gengyu, XING Hui, WU Chao. Determination of Heavy Metals in Fly Ash of Waste Incineration by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(5):9-14.

引言

国内的生活垃圾处理方式主要有焚烧、堆肥、填埋等^[1],其中垃圾焚烧具有无害化水平高、减量减容比例高、终端处理压力小等特点,作为主要技术手段普遍应用于无害化处理垃圾过程中^[2]。但是,焚烧过程会产生大量的飞灰,约占焚烧总量的 3%~5%,飞灰中含有大量的重金属,处置不当会污染地下水及土壤^[3]。飞灰主要由球形微粒、多晶聚合体及无定型玻璃等联系在一起,其中镉等重金属主要以无机态形式存在,主要以金属离子、氧化物形式及连接在碳表面的非晶体形式存在,一部分以硅酸盐、硅铝酸盐形式存在^[4]。采用合适的技术手段将飞灰中铍、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镉、铅等重金属完全释放,达到对 9 种元素准确测定的目的,确保飞灰中全量金属满足 GB16889—2008^[5]的限值要求,对于垃圾堆埋场具有重要的现实需求。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法可以一次进样测定多种元素^[6],灵敏度高、线性范围宽、干扰小、检出限低,抗基体干扰能力较强,对固废中痕量重金属的分析有独特的优势^[7]。程序控温石墨消解仪,又称全自动消解仪,目前已经应用于环保、食品、煤检等行业^[7-8]。该仪器主要特点是减少人工操作步骤,将消解—赶酸—浓缩—定容 4 个程序自动化进行,避免了中间过程转移样品进而增加金属污染的可能性,目前该仪器尚未在固废前处理领域报道。本文基于 HNO₃-HF-HClO₄ 的全自动消解体系,以¹⁰³Rh 为内标,采用碰撞模式减小基体干扰,通过编辑干扰校正方程等手段校正质谱干扰,建立 ICP-MS 测定垃圾焚烧飞灰中铍、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镉、铅等 9 种元素的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

iCAP RQ 型电感耦合等离子体质谱仪(美国热电公司);72 位火神全自动消解仪(加拿大 Questron 公司);Academic 超纯水机(美国);梅特勒托利多万分之一天平(瑞士);氩气(V/V%>99.999%);改性聚四氟乙烯消解罐(TFM)。

飞灰标准物质 SRM 1633C(美国 NIST)。飞灰消解试剂:HNO₃ 采用北京化学试剂厂 BV Ⅲ级,

HF、HClO₄ 均为超纯级。仪器分析试剂:铑(Rh)内标溶液(20 μg/mL,百灵威试剂);镉、铅、锌、铬、锰、铜、铍、镍、钒标准储备液(20 μg/mL,百灵威试剂 ICP-MS-MEMCHKA1-R1, Lot:218125081)。

实验使用超纯水由 Millipore 公司 Academic 超纯水机制备;玻璃容器用 10%优级纯硝酸浸泡 48 h 后,经自来水、超纯水洗涤后,烘干使用。

采用质量法通过逐级稀释配制溶液:⁹Be 质量浓度为 0、1、5、10、25、50、100 ng/mL;⁵¹V、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、²⁰⁸Pb 质量浓度为 0、5、25、50、100、200、500 ng/mL;¹¹¹Cd 质量浓度为 0、0.5、1.0、2.5、5.0、10、25 ng/mL。内标溶液 Rh 用 HNO₃(2%)稀释配成 10 μg/L 浓度,内标采取三通方式在线加入。

1.2 消解实验

称取 3 份(0.20±0.000 1) g 飞灰样品放入改性聚四氟乙烯(TFM)消解罐中,一份不加飞灰的消解罐作为空白,将消解罐放在火神全自动消解仪上,记录位置,并在电脑上设置消解程序,如表 4 所示。程序运行完毕后,冷却 15 min,定容至 50 mL,待测。其中,步骤 2 和步骤 4 的“加盖”和“移盖”需要人工操作。

2 结果与讨论

2.1 碰撞气优化

对于复杂基体来说,采用碰撞模式(KED)可以有效去除基体所带来的多原子离子干扰,利用高纯氦气对比待测目标离子大的干扰离子进行碰撞消除,对痕量金属分析具有较大优势。iCAP RQ 截取锥采用嵌片技术,可以一定程度控制离子的边界效应以及减小记忆效应,嵌片共分为三种类型:2.8 嵌片、3.5 嵌片、4.5 嵌片。其中 2.8 嵌片具有高灵敏度、低耐盐性的特点,适用于基体简单的水质分析;4.5 嵌片具有较高的耐盐性,但是灵敏度较低;飞灰消解液中含有大量的干扰离子,要求分析仪器具有较好的灵敏度,并且具有一定程度的耐盐性,综上判断采用 3.5 嵌片。

进样管插入调谐液中,基于⁵⁹Co/⁷⁵CoO⁺比值及⁵⁹Co 的灵敏度,在 3.0~6.0 mL/min 范围内以 0.5 mL/min 为梯度对碰撞气流速进行了优化,结果见图 1。

表 1 全自动消解程序
Table 1 Procedure of automatic digestion

步骤	描述	步骤	描述
1	加入 10 mL HNO ₃ ; 8 mL HF; 1 mL HClO ₄	5	加入 4 mL HNO ₃ ; 1 mL HF
2	支架降落, 加盖	6	200 ℃, 加热 120 min
3	200 ℃, 加热 60 min	7	支架升起, 冷却 15 min
4	支架升起, 移盖, 冷却 10 min	8	定容至 50 mL

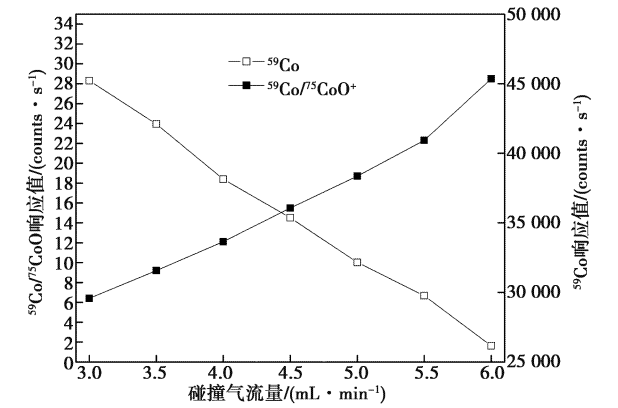


图 1 碰撞气流量优化示意图
Figure 1 Schematic diagram of collision gas flow optimization.
如图 1 所示,以 0.5 mL/min 对碰撞气流速进行逐步增加,⁵⁹Co 的响应值有显著下降,5 mL/min

时,响应值为 32 000 counts/s,增加至 5.5 mL/min 后下降至 30 000 counts/s 以下;随着碰撞气增加,⁵⁹Co/⁷⁵CoO⁺ 比值逐渐增加,大流量碰撞气带来的波动风险逐渐加大,5 mL/min 时,比值大于 18,满足稳定测试的最低要求。综上,碰撞气流量为 5 mL/min,⁵⁹Co 的响应值在 30 000 cps 以上,⁵⁹Co/⁷⁵CoO⁺ 比值大于 18,满足要求。

ICP-MS 最优化工作参数详见表 2。

2.2 质谱干扰校正

HNO₃-HF-HClO₄ 的全自动消解体系会引入了大量的¹⁴N⁺、³⁶Cl⁺、¹H⁺、¹⁶O⁺等干扰元素及其同位素,与相关元素形成大量的多原子离子干扰。采用碰撞模式能够消除一部分干扰,但是对于部分元素需要进一步讨论^[9-10]。

表 2 ICP-MS 工作参数
Table 2 ICP-MS operating parameters

工作参数	数值	工作参数	数值
射频功率/W	1550	模拟阶段电压/V	-1 820
等离子体气流量(Ar)/(L·min ⁻¹)	14	脉冲阶段电压/V	887
辅助气流量(Ar)/(L·min ⁻¹)	0.8	积分时间/s	0.05
雾化气流量(Ar)/(L·min ⁻¹)	0.97	嵌片厚度/mm	3.5
矩管水平/mm	-0.55	采样深度/mm	5
矩管垂直/mm	-0.13	碰撞气	He
雾室温度/℃	2.7	碰撞气流量/(mL·min ⁻¹)	5
采样锥孔径/mm	1.1	氧化物产率(I _{CeO⁺/Ce})	0.02
截取锥孔径/mm	0.5	双电荷产率(I _{Ba⁺⁺/Ba})	0.01

⁵¹V 存在质量百分比为 76% 的最大干扰项³⁵Cl¹⁶O⁺,通过间接计算³⁷Cl¹⁶O⁺的强度可以获得³⁵Cl¹⁶O⁺对质荷比 51 处峰的干扰贡献,从而校正⁵¹V 的测定结果。而³⁷Cl¹⁶O⁺的强度可以由质荷比 53 处峰的强度减去⁵³Cr 的强度获得,而⁵³Cr 的强度可由⁵²Cr 的强度间接获得。综上所述,⁵¹V 的校正公式为 $I_{51V} = I_{51} - 3.127 \times (I_{53} - 0.113 \times I_{52Cr})$ 。式中: I_{51V} 为⁵¹V 经校正后的强度,counts/s; I_{51} 为质荷比 51 处峰的总强度,counts/s; I_{53} 为质荷比 53 处峰的总强度,counts/s; I_{52Cr} 为⁵²Cr 的强度,counts/s;3.127 为³⁵Cl¹⁶O⁺对⁵¹V 的校正系数;0.113 为⁵³Cr 对³⁷Cl¹⁶O⁺的校正系数。

Cr 存在⁵²Cr 和⁵³Cr 两个主要同位素,其中⁵²Cr

质量百分比为 83.8%,⁵³Cr 质量百分比为 9.5%。⁵³Cr 受到质量百分比为 92.9% 的³⁹K¹⁴N⁺、质量百分比为 83.8% 的⁵²Cr¹H⁺以及 24% 的³⁷Cl¹⁶O⁺严重干扰;⁵²Cr 虽然受到质量百分比为 98.5%⁴⁰Ar¹²C⁺以及质量百分比为 95.8% 的⁴⁰Ca¹²C⁺的干扰,但是考虑其质量百分比比⁵³Cr 大,故选择⁵²Cr。

对 Ni、Sn 的第二电离能 1 412 kJ/mol 低于等离子体电离能 1 521 kJ/mol,形成¹²⁰Sn⁺⁺双电荷的概率较低;相较于⁵⁸Ni,⁶⁰Ni 受到质量百分比为 99.9% 的⁵⁹Co¹H⁺、质量百分比为 90.1% 的²⁰Ne⁴⁰Ar⁺、质量百分比为 73.0% 的⁴⁸Ti¹²C⁺以及质量百分比为 2.1% 的⁴⁴Ca¹⁶O⁺干扰,飞灰中⁵⁹Co、²⁰Ne、⁴⁸Ti 含量较低,故综合判断选择⁶⁰Ni 作为待测同位素。

对⁶⁵Cu,等离子体 Ar 的第一电离能 1 521 kJ/mol,而 Ba 的第二电离能 965 kJ/mol 明显低于等离子体第一电离能,极容易生成¹³⁰Ba⁺⁺的双电荷干扰;等离子体中⁴⁰Ar 与飞灰中盐类主要是²³Na 形成质量百分比为 99.6%的强干扰,对⁶³Cu 测试也产生较大威胁。综上判断,选择质量百分比高的⁶³Cu 更合适。

Zn 存在质荷比 66、67、68 的三种同位素,易被⁴⁰Ar与飞灰中硅铝酸盐类如²⁴Mg、²⁶Mg、²⁷Al、²⁸Si 可能形成的多原子离子所干扰;三种同位素同时易受 Ba 的同位素形成的双电荷干扰;⁶⁶Zn 受到质量百分比为 83.5%的⁵²Cr¹⁴N⁺、质量百分比 30.8%的⁶⁵Cu¹H⁺、质量百分比 11.0%的²⁶Mg⁴⁰Ar⁺干扰,⁶⁷Zn 受到 99.6%的²⁷Al⁴⁰Ar⁺、99.5%的⁵¹V¹⁶O⁺、98.9%的⁵⁵Mn¹²C⁺干扰,⁶⁸Zn 受到 99.5%的⁵¹V¹⁶O¹H⁺、91.9%的²⁸Si⁴⁰Ar⁺、90.7%的⁵⁶Fe¹²C⁺干扰,从待测同位素质量百分比、干扰强烈程度等因素分析,选择⁶⁶Zn。

对于¹¹¹Cd 来说,干扰程度依次为质量百分比为 39.7%的⁷¹Ga⁴⁰Ar⁺、质量百分比为 17.3%的⁹⁴Zr¹⁶O¹H⁺、质量百分比为 15.9%的⁹⁵Mo¹⁶O⁺,其中⁷¹Ga、⁹⁴Zr 属于稀有元素,在煤炭中含量极少,故⁹⁵Mo¹⁶O⁺是¹¹¹Cd 的主要干扰项。¹¹¹Cd 的准确测试结果可由质荷比 111 处峰去除⁹⁵Mo¹⁶O⁺的干扰得到,而间接计算⁹²Mo¹⁶O⁺的强度可获得⁹⁵Mo¹⁶O⁺的干扰贡献。其中⁹²Mo¹⁶O⁺的强度由质荷比 108 处峰的强度减去¹⁰⁸Cd 的强度获得,而¹⁰⁸Cd 的强度可由¹⁰⁶Cd 的强度间接获得。¹¹¹Cd 的校正公式为: $I_{111Cd} = I_{111} - 1.073 \times (I_{108} - 0.712 \times I_{106Cd})$ 。式中: I_{111Cd} 为¹¹¹Cd 经校正后的强度,counts/s; I_{111} 为测定质荷比 111 处峰的总强度,counts/s; I_{108} 为测定质荷比 108 处峰的总强度,counts/s; I_{106Cd} 为¹⁰⁶Cd 的强度,counts/s;1.073 为⁹⁵Mo¹⁶O⁺对¹¹¹Cd 的校正系数;0.712 为¹⁰⁸Cd 对⁹²Mo¹⁶O⁺的校正系数。

表 3 质谱干扰与去除方式汇总
Table 3 Summary of interference correction of ICP-MS

序号	同位素	质量百分比/%	存在干扰	去除干扰方式
1	⁹ Be	100	基体干扰; ¹⁸ O ⁺⁺ ,0.2%	内标 ¹⁰³ Rh 校正;碰撞气 5 mL/min; 控制 $I_{CeO+}/Ce < 2\%$
2	⁵¹ V	99.7	基体干扰; ³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺ ,76%; ³⁷ Cl ¹⁴ N ⁺ ,24%; ¹ H ³⁴ Si ¹⁶ O ⁺ ,0.19%	内标 ¹⁰³ Rh 校正;碰撞气 5 mL/min; $I_{51V} = I_{51} - 3.127 \times (I_{53} - 0.113 \times I_{52Cr})$
3	⁵² Cr	83.8	基体干扰; ⁴⁰ Ar ¹² C ⁺ ,98.5%; ⁴⁰ Ca ¹² C ⁺ ,95.8%	内标 ¹⁰³ Rh 校正;碰撞气 5 mL/min
4	⁵⁵ Mn	100	基体干扰; ³⁹ K ¹⁶ O ⁺ ,93.0%; ¹⁰⁹ Ag ⁺⁺ ,48.1%	内标 ¹⁰³ Rh 校正;碰撞气 5 mL/min; 控制 $I_{Ba++}/Ba < 1\%$
5	⁶⁰ Ni	26.2	基体干扰; ⁵⁹ Co ¹ H ⁺ ,99.9%; ²⁰ Ne ⁴⁰ Ar ⁺ ,90.1%; ⁴⁸ Ti ¹² C ⁺ ,73.0%; ⁴⁴ Ca ¹⁶ O ⁺ ,2.1%	内标 ¹⁰³ Rh 校正;碰撞气 5 mL/min
6	⁶³ Cu	69.2	基体干扰; ²³ Na ⁴⁰ Ar ⁺ ,99.6%; ⁵¹ V ¹² C ⁺ ,98.6%; ⁴⁷ Ti ¹⁶ O ⁺ ,7.3%	内标 ¹⁰³ Rh 校正;碰撞气 5 mL/min
7	⁶⁶ Zn	27.9	基体干扰; ⁵² Cr ¹⁴ N ⁺ ,83.5%; ⁶⁵ Cu ¹ H ⁺ ,30.8%; ²⁶ Mg ⁴⁰ Ar ⁺ ,11.0%; ¹³² Ba ⁺⁺ ,2.4%	内标 ¹⁰³ Rh 校正; 碰撞气 5mL/min;控制 $I_{Ba++}/Ba < 1\%$
8	¹¹¹ Cd	12.8	基体干扰; ⁷¹ Ga ⁴⁰ Ar ⁺ ,39.7%; ⁹⁴ Zr ¹⁶ O ¹ H ⁺ ,17.3%; ⁹⁵ Mo ¹⁶ O ⁺ ,15.9%	内标 ¹⁰³ Rh 校正;碰撞气 5 mL/min; $I_{111Cd} = I_{111} - 1.073 \times (I_{108} - 0.712 \times I_{106Cd})$
9	²⁰⁸ Pb	52.4	基体干扰; ¹⁹² Os ¹⁶ O ⁺ ,40.9%; ¹⁹¹ Ir ¹ H ¹⁶ O ⁺ ,37.2%; ¹⁹⁴ Pt ¹⁴ N ⁺ ,32.7%; ¹⁶⁸ Er ⁴⁰ Ar ⁺ ,26.7%	内标 ¹⁰³ Rh 校正;碰撞气 5 mL/min

2.3 基体校正

飞灰样品属于高盐基体,高浓度盐分易造成采样锥积碳,截取锥积盐,容易产生基体效应及仪器信号漂移。采用 10 ng/mL 的¹⁰³Rh 内标溶液校正基体效应,以飞灰标准物质 SRM 1633C 作为测试对象,校正后测定值及回收率有了明显的改善。如表 4 所示。

2.4 校准曲线及检出限

根据 HJ168—2010^[11]中附录 A.1.1 测定方法要求,对消解空白连续测试 21 次,进行检出限确认。本次实验干燥飞灰质量 0.2 g,最后定容 50 mL,根据公式 $C(\mu g \cdot g^{-1}) = [C(ng/mL) \times 50 \div 1\,000] \div 0.2$,根据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,见表 5。由表 5 可见,该方法的校准曲线相关系数大于

表 4 内标的基体校正作用

Table 4 Matrix correction of internal standard

同位素	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	内标校正前测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	内标校正后测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加标回收率/%
^9Be	(16)	13	16	102
^{51}V	286.2 ± 7.9	302.5	287.1	98
^{52}Cr	258 ± 6	278	261	112
^{55}Mn	240.2 ± 3.4	234	239	94
^{60}Ni	132 ± 10	131	132	97
^{63}Cu	173.7 ± 6.4	188.1	172.2	104
^{66}Zn	235 ± 14	267	233	106
^{111}Cd	0.758 ± 0.005	0.788	0.754	90
^{208}Pb	95.2 ± 2.5	99.1	95.4	103

表 5 方法的校准曲线方程、相关系数及检出限

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

序号	元素	校准曲线方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	^9Be	$Y = 54.40X + 336$	1.0000	0.02
2	^{51}V	$Y = 3\,790X + 3\,994$	0.999 3	0.1
3	^{52}Cr	$Y = 5\,990X + 1\,250$	0.999 6	0.05
4	^{55}Mn	$Y = 2\,688X + 1\,712$	0.999 3	0.2
5	^{60}Ni	$Y = 3\,031X + 1\,190$	0.999 8	0.03
6	^{63}Cu	$Y = 8\,398X + 8\,546$	0.999 3	0.05
7	^{66}Zn	$Y = 1\,268X + 40\,191$	0.999 1	0.3
8	^{111}Cd	$Y = 4\,755X + 124$	0.999 9	0.01
9	^{208}Pb	$Y = 69\,867X + 89\,700$	0.999 6	0.04

2.5 精密度和准确度实验

基于对飞灰标准样品 SRM 1633C 测试 11 次的结果,计算相对标准偏差(RSD)。飞灰标准样品中

9 种元素测定的精密度和准确度见表 6。由表 6 可见, RSD 在 0.54% ~ 2.4%, 加标回收率为 85%~120%。

表 6 飞灰标准样品中 9 种元素测定的精密度和准确度

Table 6 Precision and accuracy of 9 elements in fly ash standard samples determination

元素	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%	加标量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加标后测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率/%
^9Be	16	(16)	1.44	10	25.5	95
^{51}V	286.4	286.2 ± 7.9	0.77	200	495.8	105
^{52}Cr	261	258 ± 6	0.54	200	432	85
^{55}Mn	242.0	240.2 ± 3.4	2.38	200	481.0	119
^{60}Ni	132	132 ± 10	0.95	100	242	110
^{63}Cu	173.5	173.7 ± 6.4	1.12	100	271.0	97
^{66}Zn	237	235 ± 14	0.66	200	478	120
^{111}Cd	0.757	0.758 ± 0.005	2.03	0.5	1.220	93
^{208}Pb	95.3	95.2 ± 2.5	1.72	100	197.6	102

3 结论

1)首次将全自动消解仪用于固废样品中飞灰的消解处理,基于全自动消解程序建立电感耦合等离子体质谱仪测定飞灰中 9 种元素的新方法。该方法采用三酸即 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解体系,通过碰撞池技术及编辑干扰校对方程有效去除了飞灰基体中

多原子离子的干扰,并用单一内标元素 ^{103}Rh 校正飞灰基体带来的信号漂移,使用 3.5 嵌片有效控制离子的边界效应以及减小记忆效应。

2)用飞灰标准物质 SRM1633C 进行方法验证,其校准曲线相关系数大于 0.999,方法检出限在 0.01~0.3 $\mu\text{g/g}$,RSD 为 0.54%~2.4%,加标回收率为 85%~120%。

3) 该方法具有简单、快速的特点,适用于垃圾焚烧飞灰样品中全量金属的测定,值得推广。

参考文献

- [1]郝玉,徐宏勇,柏舸,等.垃圾焚烧飞灰中 Cd、Pb、Zn 的螯合稳定与水泥固化处理[J].环境工程学报,2018,12(8):2357-2362.
HAO Yu, XU Hongyong, BAI Ge, et al. Chelating stability and cement solidification treatment of Cd, Pb and Zn in fly ash from waste incineration [J]. Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(8): 2357-2362.
- [2]饶蓉,罗超,刘青.生活垃圾焚烧飞灰无害化及资源化研究进展[J].理化检验,2018,39(5):29-38.
RAO Rong, LUO Chao, LIU Qing. Advances in research on harmlessness and resource utilization of municipal solid waste incineration fly ash[J]. Nonferrous Metals Engineering&Research, 2018, 39(5): 29-38.
- [3]唐强,陈辉,尹立新,等.生活垃圾焚烧飞灰固化体力学及重金属浸出特性[J].环境工程,2017,35(4):111-114.
TANG Qiang, CHEN Hui, YIN Lixin, et al. Mechanics and leaching characteristics of heavy metals from fly ash solidified from municipal solid waste incineration [J]. Environmental Engineering, 2017, 35(4): 111-114.
- [4]张更宇,施云芬,董湘军,等.电热消解-电感耦合等离子体质谱法测定准东煤中 15 种元素[J].冶金分析,2017,37(6):26-32.
ZHANG Gengyu, SHI Yunfen, DONG Xiangjun, et al. Determination of 15 elements in zhundong coal by electrothermal digestion-Inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(6): 26-32.
- [5]全国标准化管理委员会.生活垃圾填埋场污染控制标准:GB 16889—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
National Standardization Technical Committee. National standard for pollution control of domestic waste landfill: GB 16889—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [6]禄春强,李文慧,章若红,等.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定手工纸中 6 种杂质金属元素[J].中国无机分析化学,2019,9(2):1-4.
LU Chunqiang, LI Wenhui, ZHANG Ruohong, et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of 6 impurity metal elements in hand-made paper [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 1-4.
- [7]张更宇,吴超,邓宇杰.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术的应用及展望[J].中国无机分析化学,2016,6(3):19-26.
ZHANG Gengyu, WU Chao, DENG Yujie. Application and prospect of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(3): 19-26.
- [8]李国傲,何咏,陈雪,等.全自动消解测定飞灰/沉积物中的有机碳[J].环境工程,2016(5):152-155.
LI Guoao, HE Yong, CHEN Xue, et al. Determination of Organic Carbon in Fly Ash/Sediment by Fully Automatic Digestion Instrument [J]. Environmental Engineering, 2016(5): 152-155.
- [9]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 Qian, LIU Liya, LI Xuechun, et al. Application of automatic digestion-ultrasound processing in the determination of total mercury in cereals [J]. Chinese Journal of Health Lab Tec, 2015, 25(18): 3072-3074.
- [10]张更宇,洪涛,薛健,等.全自动消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 16 种元素[J].化工环保,2018,38(2):242-247.
ZHANG Gengyu, HONG Tao, XUE Jian, et al. Automatic digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of 16 elements in soil [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2018, 38(2): 242-247.
- [11]刘静波,张更宇.全自动消解电感耦合等离子体质谱仪测定环境飞灰中铍钡铊银元素的研究[J].分析试验室,2018,37(2):207-212.
LIU Jingbo, ZHANG Gengyu. Study on determination of beryllium, barium, thallium and silver in environmental fly ash by fully automatic digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(2): 207-212.
- [12]中华人民共和国环境保护部.环境监测分析方法标准制修订技术导则:HJ168—2010[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Environmental monitoring-technical guideline on drawing and revising analytical method standards: HJ 168—2010[S]. Beijing: China Environmental Science Press.