



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第6期

Vol.9 No.6

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

6
2015

目次

水污染防治

一种新型 A^2/O 工艺处理特性	李志华	白 侨	王晓昌 (2533)
破乳剂对模拟油田二元复合驱采出水的作用机理	陈 宏	谢 姝	王 雨 屈 静 焦思明 王 鑫 高迎新 (2540)
改性陶粒对水中内分泌干扰物的吸附去除	郭劲松	林佳琪	刘 靚 陈猷鹏 方 芳 (2547)
粉煤灰基陶瓷微滤膜处理水中悬浮物的抗污染特性	秦国彤	吕永慧	马 琳 魏 微 (2555)
pH 对铝盐絮凝剂形态分布与混凝除氟性能的影响	鞠佳伟	高玉萍	何 赞 刘锐平 (2563)
利用给水厂污泥预处理畜禽养殖废水		梁金成	王昌辉 裴元生 (2569)
不同复合人工湿地对高污染河流有机污染物的去除	郑于聪	王晓昌	葛 媛 杜 晨 王怡雯 (2577)
池塘养殖水体 pH、营养盐、叶绿素 a 及 3 种磺胺类抗生素分布特征及其相关性分析			
介孔铁钴复合氧化物的制备及其对 Cr(VI) 的吸附性能	王 艺	吕建波	刘 卓 杨 军 黄应平 (2582)
混凝-生物强化联合处理环氧树脂高盐废水	彭 勃	彭书传	李斯施 高 芳 刘 岩 (2589)
异相类 Fenton 氧化处理 T 酸废母液的催化剂			王 进 夏明山 余少杰 (2595)
火山石生物滤床对微囊藻毒素的去除	何文祥	杨 扬	马冬梅 陈泉源 何晋保 (2601)
大孔非极性树脂处理 TAIC 生产废水			陶 然 万 翔 陈可心 (2607)
铁屑协同玉米芯/花生壳处理玛瑙染色废水	狄军贞	朱志涛	李舜斌 孙亚兵 何 东 (2614)
电 Fenton 联用电絮凝处理晚期垃圾渗滤液		梁 栋	任亚东 安文博 赵前程 (2619)
基于压力响应关系法的湖泊营养物基准制定	吴 超	胡友彪	苏 婧 纪丹凤 熊 锋 崔驰飞 唐 军 (2631)
亲疏水性溶解性有机物对聚偏氟乙烯超滤膜污染行为		高 哲	王 磊 苗 瑞 米 娜 (2639)
环境因素对不同工艺人工湿地反硝化功能基因丰度影响	张 敏	陶 然	杨 扬 麦晓蓓 唐小燕 (2645)
Fered-Fenton 法处理石化废水反渗透浓水	范冬琪	魏 健	宋永会 曾 萍 崔晓宇 徐东耀 (2653)
不同有机物对混凝过程和余铝的影响	刘艳静	徐 慧	朱利军 王东升 段晋明 蒋云钟 (2660)
磷酸低温活化蔗渣基中孔生物炭及其影响因素			朱志强 李坤权 (2667)
拟康宁木霉活菌体处理含铜废水	林锦美	陈锦芳	刘启明 方宏达 段金明 (2674)
模拟生态种植槽对雨水径流的净化	刘学欣	李 珂	陈学平 卢少勇 陈方鑫 李 键 (2681)
酸碱度对生活垃圾焚烧厂沥滤液蒸发处理效果的影响	于 颖	詹发强	刘连胜 张曙光 邵子婴 严志宇 (2687)
酸性条件下微波改性活性炭纤维对 Pb(II) 的吸附		施 周	胡慧君 杨灵芳 刘 可 (2693)
复合菌剂强化处理高盐废水脱氮效果	唐 婧	屈姗姗	傅金祥 赵 凯 鲍 捷 (2699)
臭氧接触反应器气液两相流数字图像处理方法与实验分析		许丹宇	游洋洋 李一葳 石 岩 (2706)
天然沸石特性对含磷废水净化效果的影响			路沙沙 麻凤海 刘书贤 (2711)
新型三维电极生物膜反应器启动特性	任晓克	郝瑞霞	孟成成 王建超 徐忠强 (2717)
一种新型铋基光催化剂的合成及其可见光催化性能	刘佳佳	王 军	张 霞 俞 宁 樊 静 (2723)
不同泥龄 MBR 中溶解性微生物代谢产物对膜污染的影响	李 姗	段 亮	周北海 宋永会 田 园 (2731)
改性膨润土颗粒对微污染水中有机物和氨氮的吸附	陈仕稳	聂锦旭	谢伟楠 胡立华 关文贤 (2739)
臭氧-生物活性炭净水工艺处理苯酚污染的应急效果及影响因素分析			
气浮与生化强化工艺在油田污水工程改造中应用	张菊萍	陆少鸣	徐 姮 罗少凡 李晓梅 (2745)
猪粪废水处理中的沼气热电联产工程案例	颜珩烨	李景全	张 敏 王京秀 郭春梅 张志勇 宋昭峥 代吉建 邵校君 张忠智 (2750)
H_3PO_4 活化制备喜旱莲子草基活性炭及性能表征	戴若彬	陈小光	姬广凯 吴赛明 袁良平 向心怡 曾祥柳 (2755)
亚铁离子活化过硫酸钾复合盐降解水溶液中萘普生	徐慧敏	何国富	刘 伟 刘国杨 象伟宁 (2761)
合流制排水系统截流倍数优选	范斯娜	吕文英	姚 坤 刘国光 林亲铁 李富华 陈 平 纪夏玲 李丽明 (2767)
强化混凝-氧化处理含溴菊酯农药水库水	马 健	高俊敏	高 旭 郭劲松 杨富莹 何 琴 (2777)
纳米 TiO_2/CuO 复合材料仿生合成及其光催化特性			
应用漆酶 SUKALacc 脱色处理纺织染料	陶玉贵	杨良军	葛 飞 朱龙宝 张谐天 郑述祥 王忠奎 (2783)
水华束丝藻与铜绿微囊藻净化水体氮磷及其脂质积累过程比较	张 宇	李明智	梅荣武 王慧荣 韦彦斐 高 佳 (2789)
大豆膳食纤维改性及其对阳离子染料吸附特性	吴称意	邵 宇	方 敦 李 晓敏 王兴玥 范文宏 (2795)
二氧化钛固定化负载及其光催化性能	王 丽	李亚萍	贾冬梅 姚广祥 徐龙云 (2807)
改性水稻秸秆对水中橙黄 II 和亚甲基蓝的脱色	周道晏	赵 旭	伍 钧 黄常红 赵 丹 (2811)

磁性生物膜载体的规模化制备、表征和应用	王长智	任旭锋	梅荣武	韦彦斐	王震	(2817)
光辅助下 TiO ₂ -蒙脱土复合材料抑杀蓝藻	谷娜	高金龙	董文翠	王奎涛		(2822)
复合耐盐微生物菌剂强化 MBBR 工艺处理高盐废水						
..... 李坤 徐军 云干 赵焰 董自斌 刘娟 王开春						(2829)
皂化菠萝皮渣对重金属 Zn ²⁺ 的吸附					马沛勤 陈莉	(2835)
基于絮体生长特性和体系稳定性的海水混凝过程		赵瑾 王树勋 王静 张雨山				(2840)
铁氰化钾对双室微生物燃料电池曝气阴极性能的改善		许鸿雁 赵剑强 胡博 赵慧敏				(2847)
活性炭纤维电极对 TAIC 的电催化氧化	陆素洁 赵泽华 李舜斌 张梦怡 辛路 孙亚兵					(2853)
7 种改性硅藻土对 Cd ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Cu ²⁺ 的吸附性能对比			易炜林 王欣 马炯			(2857)
基于 DO 控制实现 SBR 短程硝化过程		钱光磊 邵强 陆彩霞 张艳芳				(2864)
不同温度对 SBBR 同步短程硝化反硝化处理炼油催化剂废水的影响		周戈 赵小晶 梁红 高大文				(2869)
硫酸钛混凝去除无机砷(III)的效能		李优平 王玉霞 段晋明 李伟				(2875)
化学破乳-Fenton 氧化处理乳化液废水		汪昆平 卢畅 何琴 张琨				(2880)
硫酸活化市政污泥吸附 Pb ²⁺		汪爱河 张纯 张伟 胡成文				(2887)
酸析-Fenton 氧化法处理采气废水	汪迎春 廖蓉 王中琪 王军 杨敏					(2893)
IC 厌氧反应器处理垃圾渗滤液	王涛 李保桂 阮文权 黄振兴 缪恒锋 任洪艳				赵明星	(2899)
定量构效关系模型分析氯代烯烃中氯原子对其分子描述符的影响					王芳	(2905)
铁碳微电解响应面优化预处理染料废水	吕雷 朱米家 魏彦林 朱世东					(2911)

大气污染防治

SCR 脱硝反应器烟道内部流场的数值模拟与优化	潘 伶	杨沛山	曹友洪 (2918)				
选择性催化还原催化剂氧化脱除烟气中单质汞	陶 莉	张旭楠	李彩亭	车 焱	赵令葵	周艳明 (2925)	
驻极体空气过滤器对办公环境 PM _{2.5} 的净化效果							
.....	水甜甜	沈恒根	杨学宾	马 欢	聂雪丽	周刘轲	刘 琳 (2933)
改性莴笋叶渣净化空气中甲醛	陈 莉	徐国聪	荆佩欣	耿梦梦	段莎莎	崔清清	周 丽 (2941)
垃圾焚烧飞灰去除硫化氢气体					朱 彧	吴 昊	徐期勇 (2947)
密相塔半干法烟气脱硫塔内加湿降温及其对脱硫效率的影响				卢熙宁	宋存义	童震松	谢 南 (2955)
Mn 改性活性炭吸附 VOCs 性能					杨 全	张俊香	杨 俊 (2963)
不同 Cu 交换分子筛脱除柴油机尾气中的 NO _x			闫春迪	程 昊	陈海军	王树东 (2967)	
西安市 PM _{2.5} 污染特征及其估测模型		黄仁东	全慧贤	刘 抗	齐炯炯	王海峰 (2974)	

固体废物处置

不同接种量的微生物秸秆腐熟剂对蔬菜副产物堆肥效果的影响	劳德坤	张陇利	李永斌	杜 洋	韩 卉	李 季	(2979)
藻渣添加对玉米秸秆厌氧发酵特征的影响		冯雪梅	王 进	彭书传	马 丁	岳正波	(2986)
基于半焦的污泥调质与深度浓缩脱水	马淞江	刘学鹏	戴谨泽	戴财胜	刘晓芳	梁丽静	刘良良 (2991)
pH 值对玉米秸秆厌氧消化产气的影响		张美霞	张盼月	吴 丹	樊世漾	李东一	(2997)
污泥施入黄土后重金属 Cu、Zn、Cd 的淋滤迁移	苟剑锋	高冬香	曾正中	雷勳杰	王厚成	南忠仁	(3002)
微波联合酸预处理对厨余垃圾酶水解糖化的影响			张元晶	魏 刚	吉利娜	乔 宁	(3009)
页岩对污泥氨气挥发的抑制作用	唐 浩	杨志强	杨 莎	杨海林	谢从波	钱觉时	(3014)
石灰调质污泥的燃烧特性及动力学分析		高 鑫	李 玲	杨东伟	李国俊	郁鸿凌	(3019)

生态修复工程

贡湖湾退渔还湖区的基底稳定性的时空特征	陈方鑫	吴文涛	卢少勇	薛巍	吴纪南	郑西强	(3024)
---------------------------	-----	-----	-----	----	-----	-----	--------

土壤污染防治

铅同位素解析技术在工业园污染源中的应用	刘勇	王成军	刘华	冯涛	马红周	张琼华	孙大林	(3031)
---------------------------	----	-----	----	----	-----	-----	-----	--------

环境监测

SCR 脱硝尿素中微量元素的质谱法测定	聂西度	谢华林	李坦平 (3037)
化学品快速生物降解性测试不同接种物生物学评价			
基于支持向量回归机的南黄海浒苔分布面积预测模型	杨倩	蒋阳月	王小军 陈英文 沈树宝 石利利 刘济宁 (3041)
城市水质实时监测系统设计与应用		韦佳	何世钧 周汝雁 李亚光 何培民 (3046)
基于 Vague 集的集对分析在湖泊富营养化评价中的应用			张新 陈兰生 钱周铭 (3051)
			鲁冕 李凡修 (3058)

相关研究

基于 DEA 的中国工业污染治理效率	尹怡诚	刘云国	许乙青	刘少博	郭一明	胡新将	李江	王亚琴	(3063)
--------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----	-----	--------

SCR 脱硝尿素中微量元素的质谱法测定

聂西度¹ 谢华林^{2*} 李坦平¹

(1. 湖南工学院材料与化学工程学院, 衡阳 421002; 2. 长江师范学院化学化工学院, 涪陵 408100)

摘要 建立了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定 SCR 脱硝尿素中 Na、Mg、Al、P、K、Ca、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb 等 12 种微量元素的分析方法。通过向碰撞/反应池(CRC)系统中引入氦气消除多原子离子质谱干扰,采用混合内标元素⁴⁵Sc、⁸⁹Y、²⁰⁹Bi 消除基体效应。结果表明,各元素在一定范围内线性关系良好,方法的检出限为 0.2 ~ 23.6 ng/L,样品的加标回收率在 89.6% ~ 108.4% 之间,RSD 在 1.6% ~ 3.8% 之间。方法能准确测定 SCR 脱硝尿素中的多个微量元素,可用于 SCR 脱硝尿素的质量控制和安全评价。

关键词 电感耦合等离子体质谱法 SCR 脱硝尿素 微量元素 碰撞/反应池

中图分类号 O657.63 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2015)06-3037-04

Detection of trace metal elements in SCR denitration urea by inductively coupled plasma mass spectrometry

Nie Xidu¹ Xie Hualin² Li Tanping¹

(1. College of Material and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Fuling 408100, China)

Abstract A method for simultaneous and quantitative determination of trace metal elements (Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, and Pb) in selective catalytic reduction (SCR) denitration urea by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established. In this work, the collision reaction cell (CRC) was used by introducing helium to eliminate the interference of polyatomic ions. The analytical accuracy was further improved by the in-line addition of internal standard elements (⁴⁵Sc, ⁸⁹Y and ²⁰⁹Bi). The linear relationships between values of signal intensity and mass concentration of the 12 elements were good. The detection limits were in the range of 0.2 ~ 23.6 ng/L, the recoveries of standard addition were in the range of 89.6% ~ 108.4% and the RSD were 1.6% ~ 3.8%. The method was suitable for the determination of trace elements in SCR denitration urea. The technique was applied for the quality control and safety evaluation of SCR denitration urea.

Key words inductively coupled plasma mass spectrometry; selective catalytic reduction; denitration urea; trace elements; collision reaction cell

氮氧化物是氮气和氧气化合生成的气态化合物的总称(NO_x),具有极大的危害性,会在空中扩散或溶入地表水形成酸雨对人体和农作物造成伤害,会升入大气层顶部破坏臭氧层,会产生温室效应,因此,世界各国均采取了一系列的技术措施,开展烟气脱硝的研究,相继出台并完善了对 NO_x 排放限制的标准,旨在尽可能减少 NO_x 的排放。

烟气脱硝分干法和湿法脱硝两大类^[1-3],主流脱硝技术为干法脱硝中的选择性催化还原(SCR)技术,以尿素为还原剂,借助由金属氧化物构成的催化剂将 NO_x 还原成 N_2 和 H_2O ^[4,5]。还原剂尿素中的部分金属杂质元素对 SCR 中的催化剂具有毒害作

用,影响 SCR 的脱硝效率,而非金属杂质元素磷则会使催化剂失活^[6,7]。为确保脱硝效率,必须严格控制 SCR 脱硝尿素中的有害金属杂质元素和非金属杂质元素磷的含量。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21075138);湖南省高校产业化培育资助项目(10CY002, 13CY019);湖南省自然科学基金资助项目(14JJ5032);重庆市涪陵区科技攻关项目(FLKJ,2013ABA2052);湖南省重点学科建设资助项目

收稿日期:2014-04-20; **修订日期:**2014-05-09

作者简介:聂西度(1964—),男,博士,教授,主要从事材料化学应用研究。E-mail: nxd1922@vip.sina.com

* 通讯联系人, E-mail: hualinxie@vip.163.com

目前,有关 SCR 脱硝尿素中的微量杂质元素的测定主要采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)法^[8],ICP-OES 法虽然具有较高的灵敏度和较宽的线性范围,但光谱干扰复杂,对于含量较低元素的测定其检出限难以满足分析要求,ICP-MS 法具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽等特点,是目前无机微量元素分析最强有力的工具,在环境监测领域应用十分广泛^[9-12]。本文采用硝酸酸化样品,利用带碰撞/反应池(CRC)的 ICP-MS 法测定了 SCR 脱硝尿素中 Na、Mg、Al、P、K、Ca、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb 等 12 种微量元素。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ICP-MS 采用美国 Agilent 公司 7500cx 电感耦合等离子体质谱仪,通过仪器调谐优化后的工作参数设定为:功率 1 500 W,等离子气流量 14.5 L/min,辅助气流速 0.95 L/min,氦气流量 5.3 mL/min,采样深度 8.0 mm,重复采样 3 次,同位素选择²³Na、²⁴Mg、²⁷Al、³¹P、³⁹K、⁴⁰Ca、⁵²Cr、⁵⁶Fe、⁶⁰Ni、⁶⁵Cu、⁶⁶Zn、²⁰⁸Pb;美国 Millipore 公司 Milli-Q 超纯水机。单元素标准溶液源自国家标准物质研究中心;硝酸为优级纯。

1.2 实验方法

准确称取 0.1000 g 脱硝尿素于 100 mL 容量瓶中,加入 50 mL 超纯水和 5 mL 硝酸后定容,待测。

2 结果与讨论

2.1 背景分析

实验分别对超纯水和 5% 的 HNO₃ 空白溶液进行分析,考察了仪器背景和试剂空白对实验所带入的本底污染,各待测元素的质谱信号计数值(counts per second, CPS)见图 1。各元素在实验用超纯水 CPS 值均小于 5% 的 HNO₃ 空白溶液所对应的 CPS 值,说明各待测元素在纯水所含本底值远低于 5% 的 HNO₃ 空白溶液,而 HNO₃ 溶液中所含各待测元素的本底值则远低于实验样品中各元素的浓度,因此,由超纯水和 5% 的 HNO₃ 溶液所带入的本底污染均可忽略不计。

2.2 质谱干扰

SCR 脱硝尿素中的有害杂质元素基本上都属于低质量和中质量元素,在 ICP-MS 分析中存在严重的质谱干扰,本实验通过质谱工作参数的优化以

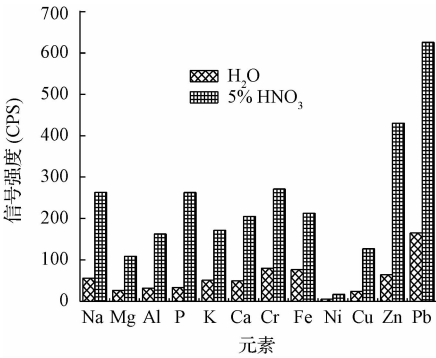


图 1 超纯水和 5% 的 HNO₃ 空白溶液的背景分析
Fig. 1 Analysis of the background for ultrapure H₂O and 2. 5% HNO₃

及待测元素同位素的选择消除了部分干扰,其余质谱干扰采用 CRC 技术消除。实验分别比较了元素在 CRC 的模式(包括氢碰撞模式和氢反应模式)和普通模式的背景等效浓度(BEC)值,结果见表 1。Mg、Al、P、K、Ca、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn 等 10 个待测元素在普通模式下质谱干扰严重,BEC 值较大,而在 CRC 模式下 BEC 值明显降低,表明选择 CRC 模式能有效消除这 10 个元素的质谱干扰。实验最终采用氢碰撞模式测定 Al、P、Fe、Ni、Cu、Zn 等 6 个元素,氢反应模式测定 Mg、K、Ca 等 3 个元素,元素 Na 和 Pb 所受质谱干扰轻微,选用普通模式测定。

表 1 普通模式与选定的 CRC 模式下 BEC 的比较

Table 1 Comparison of BEC between normal mode and selected CRC mode

元素	模式	BEC(μg/L)	元素	模式	BEC(μg/L)
Na	普通	1.7	Cr	普通	109.2
	He 碰撞	2.1		He 碰撞	1.6
Mg	普通	78.5	Fe	普通	136.3
	H ₂ 反应	0.6		He 碰撞	1.1
Al	普通	63.9	Ni	普通	0.1
	He 碰撞	0.3		He 碰撞	0.03
P	普通	736.8	Cu	普通	2
	He 碰撞	29.1		He 碰撞	0.3
K	普通	106.2	Zn	普通	1.8
	H ₂ 反应	0.7		He 碰撞	0.1
Ca	普通	231.5	Pb	普通	0.06
	H ₂ 反应	0.8		He 碰撞	0.2

2.3 基体效应

基体效应指样品中高浓度基质的存在对待测元素所产生干扰现象,在样品的前处理过程中进行基体分离是消除基体效应最有效的方法,但基体分离取决于分析物或基质的高选择性,在分离过程中

存在损失分析物的风险。目前,消除基体效应最常用的方法是内标校正和基体匹配法^[13,14],基体匹配法须建立在已知基体组成的前提下才能匹配,而本实验样品的基质组成复杂,无法进行基体匹配。本文选择内标法进行校正,根据内标元素的选择原则采用 1.0 μg/mL 的 Sc、Y、Bi 混合溶液为内标元素,通过对比加入内标前后各待测元素在 120 min 内平行测定 12 次(每 10 min 测定一次)所对应相对标准偏(RSD)的变化,图 2 结果表明,内标元素加入后各元素的 RSD 变小,精密度得了显著改善,较好地维持了待测元素信号的稳定,消除了基体效应。

2.4 标准曲线和检出限

实验采用 5% HNO₃ 介质配制 0.0、50.0、100.0、200.0、500.0 和 1 000.0 ng/L 的混合标准溶液系列,建立标准曲线。表 2 显示,各待测元素线性关系良好,线性相关系数均不低于 0.9998。取样品空白

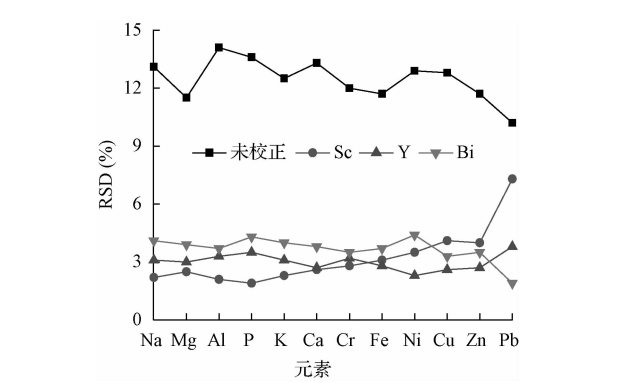


图 2 内标元素对脱硝还原剂中微量元素的校正作用
Fig. 2 Correction of internal standards on determination of trace elements in SCR denitration reductant

溶液测定 11 次,以 3 倍标准偏差进行计算,得到分析元素的检出限,结果见表 2,各待测元素的检出限为:0.2 ~ 23.6 ng/L,完全可满足脱硝尿素中 12 种待测元素的分析要求。

表 2 标准曲线相关参数及检出限							
Table 2 Parameters of standard curve and detection limits							
元 素	线性范围 (ng/L)	线性相关系数 R^2	检出限 (ng/L)	元 素	线性范围 (ng/L)	线性相关系数 R^2	检出限 (ng/L)
Na	41.6 ~ 1 000.0	0.9998	12.6	Cr	8.9 ~ 1 000.0	0.9998	2.7
Mg	32.0 ~ 1 000.0	0.9999	9.7	Fe	5.9 ~ 1 000.0	1.0000	1.8
Al	18.1 ~ 1 000.0	1.0000	5.5	Ni	2.0 ~ 1 000.0	1.0000	0.6
P	77.9 ~ 1 000.0	0.9999	23.6	Cu	3.6 ~ 1 000.0	0.9998	1.1
K	24.1 ~ 1 000.0	0.9998	7.3	Zn	1.7 ~ 1 000.0	1.0000	0.5
Ca	20.1 ~ 1 000.0	0.9999	6.1	Pb	0.7 ~ 1 000.0	1.0000	0.2

2.5 方法的精密度与准确度

取车用 SCR 脱硝尿素样品 1 份,采用本法连续进行 11 次平行测定,并进行加标回收考察方法的准确度和精密度,表 3 结果表明,各元素的加标回收率在 89.6% ~ 108.4% 之间,RSD 在 1.6% ~ 3.8% 之间,准确度和精密度均较好。

2.6 实际样品分析

分别对车用 SCR 脱硝尿素(样品 1)和电力 SCR 脱硝尿素(样品 2)中的 12 种微量元素,每个样品平行测定 11 次,结果见表 4。2 个样品中的微量元素的含量较低,其中车用 SCR 脱硝尿素中微量元素的含量均低于 ISO 22241-1-2006 中的限量规定,纯度较高。

表 3 方法的准确度和精密度					
Table 3 Accuracy and precision of the method					
元 素	本底值 (ng/g)	加标值 (ng/g)	加标测定值 (ng/g)	回收率 (%)	RSD (%)
Na	215.2	500.0	703.6	97.7	2.1
Mg	169.6	500.0	711.4	108.4	3.5
Al	353.0	500.0	832.5	94.1	3.2
P	284.3	500.0	757.2	94.6	1.8
K	202.7	500.0	684.0	96.3	2.6
Ca	286.5	500.0	802.6	103.2	3.8
Cr	77.1	50.0	131.2	108.2	2.5
Fe	193.2	500.0	672.7	95.9	1.9
Ni	35.8	50.0	80.6	89.6	2.7
Cu	25.6	50.0	78.4	105.6	1.6
Zn	20.5	50.0	67.3	93.6	3.0
Pb	11.3	50.0	60.9	99.2	1.6

表 4 样品的分析结果

Table 4 Analytical results of samples (ng/g)

元素	样品 1	样品 2	元素	样品 1	样品 2	元素	样品 1	样品 2
Na	215.2	336.1	K	202.7	162.5	Ni	35.8	16.9
Mg	169.6	237.9	Ca	286.5	189.4	Cu	25.6	37.3
Al	353.0	215.8	Cr	77.1	43.0	Zn	20.5	79.2
P	284.3	183.3	Fe	193.2	275.6	Pb	11.3	26.3

3 结 论

(1)建立了 ICP-MS 法测定 SCR 脱硝尿素中 12 种微量元素的分析方法,考察了仪器背景和试剂空白所带来的本底污染,与样品中的待测元素相比较,由超纯水和 5% 的 HNO₃ 溶液所带入的本底污染可以忽略不计。

(2)应用 CRC 技术校正了同量异位素和多原子离子干扰质谱干扰,通过在线引入混合内标元素可有效地消除基体效应,方法的检出限为 0.2 ~ 23.6 ng/L,样品的加标回收率在 89.6% ~ 108.4% 之间, RSD 在 1.6% ~ 3.8% 之间,方法的灵敏度高,分析结果准确可靠。

(3)2 个实际样品的分析结果表明,方法能较好地满足 SCR 脱硝尿素中的多种微量元素的分析需要,采用 SCR 脱硝尿素的纯度较高,达到了国际标准 ISO 22241-1-2006 中所规定的限量标准。

参 考 文 献

[1] 王莉,赵伟荣,吴忠标. 金属络合吸收剂在湿法脱硝中的应用. 环境工程学报, **2007**, 1(2): 88-93
Wang Li, Zhao Weirong, Wu Zhongbiao. Application of metal complexes absorption in wet NO_x absorption system. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2007**, 1(2): 88-93(in Chinese)

[2] Wasser I. M., De Vries S., Moënne-Loccoz P., et al. Nitric oxide in biological denitrification; Fe/Cu metalloenzyme and metal complex NO_x redox chemistry. Chemical Review, **2002**, 102(4): 1201-1234

[3] Yang Chenlu, Chen Luke. Oxidation of nitric oxide in a two-stage chemical scrubber using DC corona discharge. Journal of Hazardous Materials, **2000**, 80(1-3): 135-146

[4] Zheng Yuanjing, Jensen A. D., Johnsson J. E. Laboratory investigation of selective catalytic reduction catalysts; Deactivation by potassium compounds and catalyst regeneration. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2004**, 43(4): 941-947

[5] Yang Juan, Ma Hongtao, Yamamoto Y., et al. SCR catalyst coated on low-cost monolith support for flue gas denitra-

tion of industrial furnaces. Chemical Engineering Journal, **2013**, 230: 513-521

[6] Kröcher O., Elsener M. Chemical deactivation of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils, and urea solution; I. Catalytic studies. Applied Catalysis B: Environmental, **2008**, 77(3-4): 215-227

[7] Nicosia D., Czekaj I., Kröcher O. Chemical deactivation of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution; Part II. Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals. Applied Catalysis B: Environmental, **2008**, 77(3-4): 228-236

[8] 罗鲲鹏,刘峰,张煜,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定柴油发动机 NO_x-还原剂 AUS 32 中 11 种痕量元素. 理化检验: 化学分册, **2012**, 48(4): 462-464
Luo Kunxiang, Liu Feng, Zhang Yu, et al. ICP-AES determination of 11 trace elements in diesel engines-NO_x reduction agent AUS 32. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, **2012**, 48(4): 462-464(in Chinese)

[9] Suh J. K., Kang N., Lee J. B. Direct determination of arsine in gases by inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry. Talanta, **2009**, 78(1): 321-325

[10] Fujiwara H., Kawabata K., Suzuki J., et al. Determination of ¹²⁹I in soil samples by DRC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **2011**, 26: 2528-2533

[11] Duzgoren-Aydin N. S., Avula B., Willett K. L., et al. Determination of total and partially extractable solid-bound element concentrations using collision/reaction cell inductively coupled plasma-mass spectrometry and their significance in environmental studies. Environmental Monitoring and Assessment, **2011**, 172(1-4): 51-66

[12] Su Shaowei, Chen Beibei, He Man, 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. Talanta, **2014**, 119: 458-466

[13] Drescher D., Giesen C., Traub H., et al. Quantitative imaging of gold and silver nanoparticles in single eukaryotic cells by laser ablation ICP-MS. Analytical Chemistry, **2012**, 84(22): 9684-9688

[14] 陈玉红,刘正,王海舟. 电感耦合等离子体质谱法测定钢铁及合金中痕量磷. 冶金分析, **2007**, 27(12): 17-20
Chen Yuhong, Liu Zheng, Wang Haizhou. Determination of trace phosphorus in iron & steel and alloys by inductively coupled plasma mass spectrometry. Metallurgical Analysis, **2007**, 27(12): 17-20(in Chinese)