



全国中文核心期刊

中国科技核心期刊

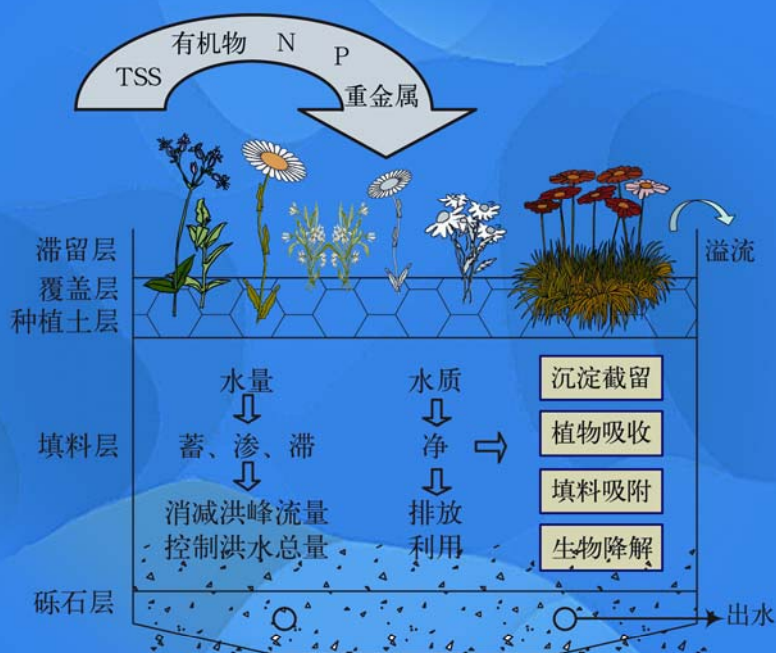
环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering

封面文章

雨水生物滞留系统控制径流污染物研究进展

仇付国, 陈丽霞. 2016, 10(4): 1593-1602



中国科学院
生态环境研究中心

主办



科学出版社

出版

Vol. 10 No. 4

2016.4

目次

综合评述

新型材料碳纤维在水处理应用中的研究进展	张小玲	王靖楠	施雪漪	林燕	王欣泽	孔海南(1577)
燃煤烟气中多种污染物干法同时脱除研究进展			马丽萍	王倩倩	唐剑骁	马贵鹏(1584)
雨水生物滞留系统控制径流污染物研究进展					仇付国	陈丽霞(1593)

水污染防治

悬浮和附着活性污泥反应器处理低温废水的特性比较	周	律	彭	标	邢秀娟(1603)			
一种基于脱氮和除磷分开的强化污染物去除组合工艺中试研究								
..... 杨世东	刘锦伟	刘志国	王培京	郭雪松	肖本益	刘俊新(1609)		
纳米 TiO ₂ 光催化-超滤法处理模拟二级出水		王旭东	唐婧	王磊	黄丹曦	夏四清(1615)		
异养硝化-好氧反硝化粪产碱杆菌处理高氨氮污泥厌氧消化液	李建华	刘文静	高桥润一	正田诚	李 宁(1621)			
细微泥沙粒径对活性污泥产率的影响及其计算公式			吉芳英	来铭笙	何 莉	周卫威(1627)		
臭氧催化氧化去除水中聚乙烯醇	谭万春	谢 鹏	孙士权	王云波	聂小保	万俊力	禹丽娥(1633)	
铜改性活性炭纤维高效吸附去除对苯醌		李国亭	冯艳敏	柴晓琪	刘二明	王庆同	张 昊(1638)	
饱和膨润土复合颗粒吸附剂吸附的重金属离子的固定及其再生					肖利萍	耿莘惠	裴 格(1645)	
基于铝盐混凝污泥的新型 LCFM 吸附性能评价	王文东	张银婷	周礼川	蒋云龙	王洪平	丁真真(1651)		
高性能二氧化铅电极制备及降解邻甲酚			王 炼	张钱丽	王东田	魏 杰(1657)		
组合工艺处理猪场废水中试实验研究		赵雅光	蔡利芳	万俊锋	彭 凯	王 岩(1665)		
铁表面改性石英砂去除混凝出水中的 Cr(VI)	穆丹琳	徐 慧	耿 欣	肖 峰	王东升	段晋明(1674)		
天津市某污水处理厂脱氮效率的评价				张 羽	孙力平	钟 远(1681)		
生活污水 PVA 生物处理工艺		王丽娜	刘永红	闫爱军	刘 磊	李佳凤(1688)		
硅质壳及硅藻土对亚甲基蓝吸附性能比较			王丰喜	倪佩军	刘张敏	邓湘云(1693)		
陶瓷膜处理含镍电镀废水	张金斌	曾坚贤	张学俊	申少华	喻 谢	钱朝辉	张 鹏	田 俊(1699)
季节气温变化对潜流人工湿地处理效果的影响					张彩莹	杜瑞卿	王 岩(1706)	
pH 对混凝超滤组合工艺性能的影响			童少磊	孙 昕	陈益清	尹 娟(1713)		
焙烧镁铝水滑石的制备及其对水中 Cl ⁻ 和 SO ₄ ²⁻ 的吸附特性								
..... 李春艳	蒋云福	赵 俊	方 超	沈跃跃	赵仕林(1719)			
模拟太阳光协同三维电极/电 Fenton 降解甲基橙								
..... 刘钰鑫	喻泽斌	彭振波	项国梁	孙玲芳	龚祝清	朱 洁	苏丹丹	刘 源(1727)
多孔载体中微型动物与原位剩余污泥减量的相关性			隋海然	李宏君	巢云龙	董 慧	林山杉(1735)	
赋硫活性炭对 Cr(VI) 的吸附机理				杨宝滋	毛 磊	朱小涛	李振昌(1740)	
Box-Behnken 响应面分析法对双阳极电 Fenton 法处理垃圾渗滤液工艺的优化								
..... 祝 方	李璐玮	程 畅	万 鹏	任腾飞(1749)				
微纳曝气技术对城市景观水体修复的影响	陆 晖	胡湛波	蒋 哲	刘恺华	杨珣蒙	谢欣好(1755)		
复合混凝剂(PFC-PDMDAAC)混凝性能与应用研究			任宏洋	何 敏	王 兵	张 聪(1761)		
悬浮填料缺氧成膜过程及其强化 TN 去除效能	徐 巧	张光生	谭 阳	王 硕	李 激(1769)			
蒸发法处理不同填埋龄垃圾渗滤液中的有机物		李济源	程振杰	张 明	曹文平(1777)			
CMC/NI 复合材料净化水中的 As(Ⅲ)	张晓华	周 华	张水丽	卢泽湘	海热提	范立维(1783)		
稀土冶炼过程草酸沉淀废水资源化处理技术		杨 帆	晏 波	权胜祥	李 宁	张 乐(1789)		
SBBR 工艺硝化过程中 DO 对 N ₂ O 产生量的影响		葛光环	赵剑强	高 坤	陈爱侠	黄 楠(1794)		
基于三角随机模拟和 ArcGIS 的河流水环境健康风险评价模型								
..... 陈耀宁	智国铮	袁兴中	梁作显	曾光明	江洪炜(1799)			
香蕉皮改性吸附剂对氨氮吸附特性		董建丰	平 巍	张六一	倪 斌	付 川(1807)		
Ag-石墨烯的制备及修饰电极对对苯二酚的电催化氧化				齐亚娥	徐 莉	任雪峰(1813)		
热解柚子皮吸油材料的制备及性能	刘 钊	文 明	刘 洋	黄爱萍	李 厚	万 富	柳阿芳(1818)	
改性木屑吸附除亚甲基蓝性能						任丹丹	丁文明(1823)	
沉淀回流对石灰软化法去除地下水硬度的影响		赵月兰	鄢 琳	吴城锋	杨 宏(1829)			
臭氧/微电解工艺对 8 种染料单独及混合配水的处理效能	董 蛟	董文艺	张先炳	杨 浩	王宏杰(1835)			
半焦吸附养殖废水中的重金属		廖玉华	程群鹏	邓 芳	肖 波(1842)			
不同铝系混凝剂处理印染废水		郭 玥	杜 磊	李 庆	徐 慧(1847)			
钢渣催化剂处理难降解有机废水			尹述伟	高 博	陈向明(1853)			

大气污染防治

Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ 催化剂同时脱硫脱硝性能	任晓光	刘怡宁	张倩楠	田晓良(1857)
基于 PSO-LSSVM 算法的工业废气净化装置电源参数预测模型	荀倩	王培良	蔡志端(1863)	

用数值模拟方法研究含硫颗粒物生成过程	郭兴明	邢亚平 (1869)
贵阳市白云区大气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 污染特征	魏华炜 罗绪强 廖晶晶	罗光杰 彭庆康 (1874)
基于集成神经网络的汽车尾气检测系统设计	刘 萍	简家文 陈志芸 (1883)
双鸭山电厂 SCR 脱硝反应器结构优化的数值仿真分析	王汉青 李福强 李端茹 叶明强 刘畅荣 易 辉 李铖骏	易检长 (1888)
稀土元素对生物塔烟气同时脱硫脱氮的强化作用	魏中华 孙珮石 邹 平 毕晓伊 姜 阅 任洪强	王艳茹 (1893)
2013 年北京市臭氧时空分布及预报	贾海鹰 孟 凡 柴发合 李红霞 李 红	张永锋 (1900)
常温常压下采空区遗煤对电厂烟气的吸附	高 飞 邓存宝 王雪峰	戴凤威 武司苑 (1907)
不同后整理工艺方法对袋式除尘器滤料过滤性能的影响	刘兴成	沈恒根 (1913)
修饰金电极对甲烷的电催化氧化	张利琴 张 彦	董 川 (1919)
北京市交通干道空气中 CO ₂ 和 δ ¹³ C 变化及来源分析	孙守家 舒健骅 丛日晨 郑 宁	何春霞 (1924)
不同过滤介质对 PM _{2.5} 过滤性能与效果	吴夏雯	陆 茵 (1933)
预处理对 CNTs 低温催化氧化 NH ₃ 性能的影响	唐晓龙 李 东 王文勤 易红宏 马 玓 张波文	高风雨 (1939)
SNCR 的喷雾与混合过程及其对脱硝效率的影响	袁淑霞 樊玉光	胡宇波 (1945)
超高温烟尘过滤陶瓷滤料的制备	徐泽丰 崔 荣	金 江 (1951)
静电除尘器气流分布数值模拟		纪世昌 (1956)
入口速度对静电 monolith 过滤器通道过滤性能的影响	李洪根	吴国江 (1961)

固体废物处理与处置

用电石渣、钢渣和煤矸石制备可控性低强度材料	张 骏 兰思杰 李 阳 罗安然	赵由才 (1967)
温度和水蒸气流量对烟秆高温气化的影响	田 甜 李清海 李文妮 何 榕	张衍国 (1973)
纤维素酶添加时间对碱性双氧水预处理玉米秸秆高温厌氧消化的影响	吴 丹 张盼月 金曙光 樊世漾 李 藩	李东一 (1979)
玉米秸秆滤料对猪粪发酵沼液过滤效果	张智烨 李国学 袁 京 孙巧萍 罗 洲	张地方 (1985)
盐酸林可霉素菌渣的厌氧处理可行性静态实验研究	董焕成 买文宁 李海松	刘伟鹏 (1993)
沼气增温与控制系统的设计与仿真	常 婧 任绳凤	李宪莉 (1997)
高温微生物菌剂加速垃圾填埋场好氧稳定化进程的研究	夏向利 唐和清 杨子陆 王继勇	林 卓 (2003)
土霉素对剩余污泥中温厌氧消化的短期和长期影响	余 博 田 哲 池勇志 张 昱	杨 敏 (2009)
共固定化酶对反胶束体系油酸酯化的催化条件优化	包 姗 袁兴中 彭 馨 刘 欢	马玉洁 曾光明 (2016)
枯草芽孢杆菌液态发酵降解茶皂素	刘以清 肖 瑜 覃 妍 唐 沈	黄 浦 张丽丽 (2023)
稻壳对多孔氮化硅陶瓷制备的影响	荆 涛 许晓敏	郭 伟 (2031)
初始含水率及固结特性对湿法磷石膏堆场渗滤液产量的影响	蒙明富 仲 蔚 刘 宁	姜 平 (2035)
印染污泥连续过滤压榨过程	刘丽艳 仲 宽 谭 蔚	冯国红 (2041)
垃圾焚烧飞灰的石材化固化处理	姜正平 宋旭艳 周展钊 何耀晖	明 维 (2046)
金属离子强化餐厨垃圾高温厌氧发酵产酸	王艳琴 张 洁	赵晨曦 刘月娥 (2051)

土壤污染防治

改良剂对土壤 Cu 形态转化及其生物可给性的影响	李 季 黄益宗 胡 莹 金姝兰 保琼莉 王 斐 向 猛	李晓敏 (2057)
冶炼厂周边表层土壤重金属关联特征及污染评价	王成军 冯 涛 赵舒婷 任洋明	刘 勇 (2064)
含水层介质对 Cr(VI) 的吸附特征	李 银 刘 瑜	李昌乐 (2071)

环境生物技术

嗜盐杆菌 HSQAY1 对中肋骨条藻的溶藻物质特性	黄 珺 黄洪辉 吴风霞 戴 明	齐占会 (2077)
不同培养模式对钝顶螺旋藻生长和固碳速率的影响	李 安 徐 倩 任洪艳	阮文权 (2083)

生态修复工程

基于熵权-集对分析的多级生态塘功效综合评价	王高骏 王晓昌 刘言正	宋 佳 (2093)
人工湿地宽叶香蒲对重金属的累积与机理	李 冰 舒 艳 李科林 宋金凤 聂文博	汤春芳 (2099)
构筑根孔湿地夏季浮游植物群落结构特征	王宝玲 王丽卿 张 玮	王为东 (2109)

环境监测技术

基于紫外吸收原理的硝酸盐在线监测传感器研制及应用	孙 浩 郭 慧 赵 辉 王 勤 戚海燕	金庆辉 (2122)
三维荧光光谱评价污水处理厂 COD 去除效率	帅 磊 李卫华 申慧彦	杨 琳 (2127)
地下水中潜在危害有机物识别与筛选方法	曾 颖 何江涛	马文洁 (2132)
碰撞池-电感耦合等离子体质谱测定海水重金属	王 静 王 鑫 耿 哲 赵 一	王 斌 (2139)

工程应用实例

CLR + 立式 A/O-MBR 组合工艺处理垃圾渗滤液的工程实例	沈 鹏 黄振兴 肖小兰 缪恒锋 赵明星 任红艳	阮文权 (2144)
城市生活垃圾焚烧飞灰与矿山废水共处置技术研究与工程应用	孙福成 丁慧敏 柯 伟 张佳萍 张玉环 孙 璐	(2151)

碰撞池-电感耦合等离子体质谱测定 海水重金属

王 静 王 鑫 耿 哲 赵 一 王 斌

(天津市环境监测中心, 天津 300191)

摘 要 海水重金属监测是海洋监测的重点。为了解决海水高盐基体效应及干扰,使用碰撞池-电感耦合等离子体质谱标准加入法测定海水重金属,可以有效地消除基体效应及干扰,测定 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 的检出限在 0.04 ~ 0.13 $\mu\text{g/L}$ 之间,加标回收率 90% ~ 118%,精密度测试在 1.2% ~ 4.8%,均满足规范要求。操作简单可行,适用于日常分析工作。

关键词 电感耦合等离子体质谱 海水 重金属 标准加入法

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)04-2139-05

Determination of heavy metal in marine waters by collision cell inductively coupled plasma mass spectrometry

Wang Jing Wang Xin Geng Zhe Zhao Yi Wang Bin

(Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract Monitoring of the heavy metals in seawater is the focus of ocean monitoring. To avoid the interference and matrix effect induced by high salt concentrations, collision cell inductively coupled plasma mass spectrometry (ORS-ICP-MS) with a standard addition method is highly recommended for determination of heavy metals. This method can efficiently eliminate the matrix effect and interference, and its limits of detection for Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb range from 0.04 to 0.13 $\mu\text{g/L}$. Recoveries of the added standards are in the range from 90% to 118%, and the precision is 1.2% to 4.8%. Operation of this method is simple and feasible for routine laboratory analysis.

Key words inductively coupled plasma mass spectrometry; marine waters; heavy metals; standard addition method

随着我国工业化和城市化进程的加快,工业废水和生活污水的排放所造成的海洋环境的污染日益严重。为了研究污染物的来源及在海洋中的迁移转化,海水中重金属的分析成为海洋环境监测的重点,也是难点^[1]。海水中金属元素的含量较低,要求测定的方法具有较高的灵敏度。海水基体对测定干扰严重,海水中大量的 NaCl 以及 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 K^+ 等会干扰海水中痕量金属元素的测定,造成较大的误差^[2]。因此,一般水质中金属元素的测定方法不能直接用于海水中金属元素的测定,而各种金属元素的共存也给海水中金属元素的分析带来了难以预期的困难^[3]。

由于海水的复杂特性,海水监测规范(GB 17378.4-2007)对不同元素的检测采用不同的方法(原子吸收光谱法或原子荧光光谱法等)。这些方

法的前处理操作繁琐(大多采用预富集和脱盐的多种步骤),耗时长,易引入污染,且不能同时测定多种元素,存在一定的局限性。目前,在国际合作越来越频繁的 global 海洋调查研究中,保证测量技术和测试数据的统一和国际互认显得尤为重要^[4],海洋痕量金属元素的监测已经成为我国海洋环境监测中迫切需要解决的一个重要课题^[5-6]。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)能够测量元素周期表中几乎所有的元素^[7-11],与传统的分析方法相比,该法具有检出限低、动态线性范围宽、分析精密度高、分析速度快、可多元素同时测定等优

收稿日期:2014-11-14; 修订日期:2014-12-29

作者简介:王静(1983—),女,硕士,工程师,研究方向为环境监测、环境化学。E-mail: wangjing7@mail.nankai.edu.cn

点^[12]。使用 ICP-MS 测定海水中重金属的技术中,等离子体、样品本身及酸或溶剂中引入的 Ar、H、C、N、O、S、Na、Cl 和样品本底元素相结合将产生多原子离子干扰^[13];同时,海水中的高盐基体会产生电离抑制效应,抑制损失其他元素信号响应。这些问题使该技术在样品分析中的应用受到限制^[14]。

本研究使用碰撞池-电感耦合等离子体质谱(ORS-ICP-MS),采用归一标准加入法,降低基体干扰,消除样品差异性,同时测量海水中的痕量重金属,方法快速、准确,检出限和精密度可以满足要求。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

使用美国安捷伦仪器公司 Agilent 7700X 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);优级纯硝酸,由泰国 J. T. Baker 公司生产;ICP-MS 重金属混合标准溶液(10 mg/L),由美国安捷伦公司提供;ICP-MS 内标溶液,由美国安捷伦公司提供;实验所用纯水电阻率为 $18.5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,使用 milli-Q 纯水机制备,由美国密理博公司提供。

1.2 仪器条件的优化

在开始实验前,需要使用调谐液对仪器进行调谐,目的在于优化待测元素的响应强度,校准质量轴,保证质谱分辨率,在整个检测质量范围内获得均衡一致的元素响应值,以减少双电荷和氧化物的干扰。

调谐液是 1 ng/mL 的 ^7Li 、 ^{59}Co 、 ^{89}Y 、 ^{140}Ce 和 ^{205}Tl 的稀硝酸基体溶液。调谐液涵盖了低、中、高各个质量范围的元素,观察调谐液在仪器条件改变时元素的响应变化,来评估仪器的灵敏度、稳定性等仪器性能。通过改变仪器射频功率、采样深度和载气流量等仪器参数可提高仪器的灵敏度。

保持仪器基本条件不变,改变射频功率,将射频功率提高,调谐结果见图 1。当射频功率调节到 $1\,650 \text{ W}$ 时,调谐结果中双电荷检验指标开始变差,这是因为功率增大时,产生双电荷的机会比以前增大,影响测定结果,故将射频功率调节到 $1\,600 \text{ W}$ 。

保持射频功率 $1\,600 \text{ W}$,其他参数条件不变,改变仪器的采样深度。图 2 为仪器调谐结果随采样深度的变化图。在采样深度为 6 mm 的时候,中质量数指标元素 ^{59}Co 和 ^{89}Y 的相对标准偏差变大,仪器

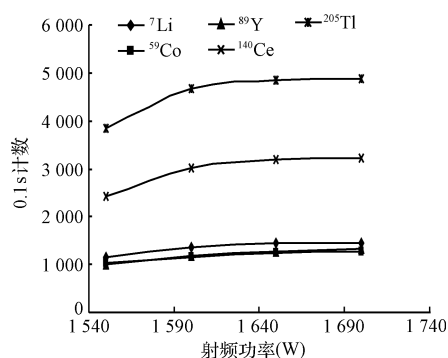


图 1 射频功率改变对调谐结果的影响

Fig. 1 Effect of RF power on tuning result

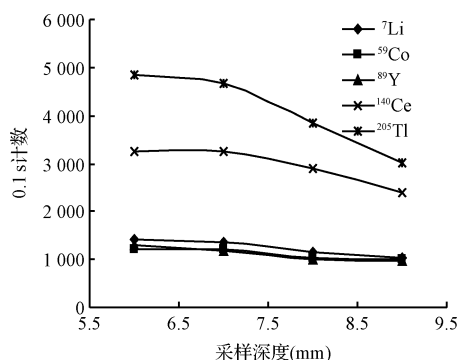


图 2 采样深度对调谐结果的影响

Fig. 2 Effect of sampling depth on the tuning result

精密度变差,故采用采样深度为 7 mm 。

增加仪器的载气流量,仪器灵敏度大幅增加,但在后续实验中发现分子离子的干扰增加,这是因为载气流量变大时,为仪器中带来大量的 Ar 基,加剧分子离子的干扰。故确定载气流量保持不变为 1.01 L/min 。

1.3 分析方法

为了校正海水基体效应及仪器性能漂移对结果的影响,实验过程中加入在线内标 50 ng/mL 。

一些文献中,将海水稀释 10 倍后直接使用 ICP-MS 测定,海水稀释后样品的盐度减少,但并不能够完全消除基体效应,也不能消除多原子离子、电离抑制等的干扰,在实际应用中效果不明显。

本研究采用标准加入法,所有的标样都在样品基体中配制,校正曲线由原始样品和各个加标后样品的响应值绘图而得,将校正曲线反向延长至 X 轴,所得的 X 轴截距绝对值即未知样品浓度,使用

工作站软件可以将标准加入法转换成普通的标准曲线法,用于分析相同基体的其他未知样品。具体过程如下:向样品 1(渤海近岸海域样品 1)中加入 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 Cr 的标准物质,母液浓度为 100 μg/L,加标量为 200、600、800 和 1 000 ng/L,根据式(1)计算出每次加标体积 V 。

$$C_n W_n + C_{\text{标}} V_{n+1} = C_{n+1} (W_n + V_{n+1}/1\,000) \quad (1)$$

代入加标量,分别计算加标量为 200、600、800 和 1 000 ng/L 的加标体积:

$$V_2 = 1\,000 W_1/499 \quad (2)$$

$$V_3 = 2\,000 W_2/497 \quad (3)$$

$$V_4 = 1\,000 W_3/496 \quad (4)$$

$$V_5 = 200 W_4/99 \quad (5)$$

实验过程如下:取一个干净的样品瓶,置于天平上,去皮;向样品瓶中加入经过稀释 10 倍的待测样品,样品量为 10.004 7 g;检测未知样品数据,准确称量剩余样品重量 W_1 9.025 6 g,根据式(1),加标量为 200 ng/L 的标准溶液体积为 $V_2 = 1\,000 W_1/499 = 18.1\ \mu\text{L}$;以此类推, $W_2 = 8.044\ 7\ \text{g}$, $V_3 = 32.4\ \mu\text{L}$; $W_3 = 7.066\ 4\ \text{g}$, $V_4 = 14.2\ \mu\text{L}$; $W_4 = 6.089\ 1\ \text{g}$, $V_5 = 12.3\ \mu\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

使用标准加入法,忽略“0”点的模式进行数据处理,得到的曲线方程及相关性见表 1。

表 1 标准加入法的校准曲线

Table 1 Calibration curves of standard addition method		
元 素	线性方程	相关系数 R
^{50}Cr	$y = 0.003\ 4x + 0.005\ 6$	0.999 1
^{52}Cr	$y = 0.061\ 5x + 0.083\ 4$	0.970 9
^{53}Cr	$y = 0.006\ 7x + 0.011\ 5$	0.967 5
^{58}Ni	$y = 0.147\ 7x + 0.052\ 0$	0.999 2
^{60}Ni	$y = 0.051\ 9x + 0.017\ 2$	0.976 5
^{63}Cu	$y = -0.052\ 0x + 0.371\ 0$	0.999 5
^{64}Zn	$y = -0.816\ 3x + 1.297\ 1$	-0.999 7
^{65}Cu	$y = -0.021\ 1x + 0.178\ 4$	0.991 0
^{66}Zn	$y = -0.511\ 0x + 0.807\ 7$	-0.975 2
^{111}Cd	$y = -0.003\ 1x + 0.002\ 7$	0.999 9
($^{206}, ^{207}, ^{208}$) Pb	$y = 0.006\ 0x + 0.006\ 9$	0.999 6

^{50}Cr 、 ^{58}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{64}Zn 、($^{206}, ^{207}, ^{208}$) Pb、 ^{111}Cd 标准曲线具有较好的相关性,相关系数 $R > 0.999$ 。海水中大量的 NaCl、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 K^+ 等离子对金属离子的测定产生干扰,如 $^{37}\text{Cl}^{14}\text{NH}$ 对 ^{52}Cr 产生干扰; $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 对 ^{58}Ni 产生干扰; $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$ 、 $^{25}\text{Mg}^{25}\text{Cl}$ 对 ^{60}Ni 产生干扰; $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ 、 $^{40}\text{Ca}^{23}\text{Na}$ 对 ^{63}Cu 产生干扰; $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}$ 、 $^{40}\text{Ar}^{23}\text{NaH}$ 会对 ^{64}Zn 产生干扰^[15];标准加入法因为保持样品基体的同一性,能够较好地减少海水基体对金属元素的干扰。

样品 1 标准加入法测定结果见表 2,向样品 1 中加入 0.500 μg/L 标准物质的样品进行测定,样品重复测定 3 次,计算加标回收率,结果见表 2。

表 2 标准加入法的测定结果

Table 2 Test results of standard addition method					
元 素	样品浓度 (μg/L)	加入 0.500 μg/L 标准物质			加标回收 率(%)
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	
		测定值 (μg/L)	测定值 (μg/L)	测定值 (μg/L)	
Cr	1.77	2.18	2.25	2.22	90
Ni	0.339	0.862	0.817	0.848	101
Cu	0.650	1.19	1.27	1.24	116
Zn	8.67	9.25	9.18	9.22	110
Cd	0.201	0.711	0.725	0.707	103
Pb	1.04	1.59	1.68	1.64	118

根据《环境监测质量控制指南》^[16] 中的规定,在痕量分析中加标回收率范围可以适当增加到 60% ~ 140%,所以加标回收率实验满足实验要求。

使用样品 1 做标准加入法绘制标准曲线,测定实际样品 2(渤海近岸海域样品 2),平行测定 9 次,考察该方法在实际样品测定中的精密度。将测量结果进行统计分析,分析结果见表 3。测量精密度在 1.2% ~ 4.8% 之间,满足实验要求。按照海水监测规范(GB 17378. 4-2007)测定实际样品 2, Cr、Ni、Cu、Zn、Pb 和 Cd 测定的 9 次平均值分别为 1.02、1.40、0.962、9.86、1.22 和 0.149,将 2 种方法做 t 检验, Cr、Ni、Cu、Zn、Pb 和 Cd 的 t 检验结果分别为 1.56、1.27、2.07、1.11、1.96 和 0.591,查表^[17]可知, $t_{0.05(9)} = 2.26$,以上 t 检验结果全部小于 2.26,故 2 种测定方法差别无显著意义($P > 0.05$),即可比

表 3 方法精密度实验结果

Table 3 Results of precision with this method

特征项	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
均值(μg/L)	1.06	0.531	0.984	10.1	0.151	1.13
标准差	0.032	0.009	0.011	0.307	0.004	0.067
相对标准偏差(%)	3.1	1.7	1.2	3.1	2.6	4.8
偏度	0.130	0.319	0.171	1.532	0.313	0.137
峰度	-0.426	-0.070	-1.26	1.82	-1.09	-0.826
最小值(μg/L)	1.01	0.517	0.968	9.88	0.145	1.04

性很好。

2.2 检出限

2.1 节的实验结果表明,标准加入法测定海水中痕量重金属 Cr、Ni、Cu、Zn、Pb 和 Cd 准确度、精密度满足实验要求。

根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)对检出限作出的规定^[18],按 3 倍标准偏差与斜率的比值计算方法的检出限。本研究以 1% HNO₃ 为空白测定 11 次,Cu、Zn、Ni、Cr、Cd 和 Pb 的仪器检出限分别为 0.05、0.05、0.13、0.10、0.07 和 0.04 μg/L,完全可以满足近岸海水(GB 3097-1997 中的第三类海水)的分析要求。

3 结 论

(1)该标准加入法,减小了加标体积,因为在同一个样品中完成实验,未改变样品基底,减少了由样品差异造成的误差。

(2)向样品 1 中标准加入,并测定其加标回收率,满足实验要求;使用样品 1 标准加入法绘制标准曲线测定实际样品 2,精密度满足实验要求,该方法与海洋监测规范测定结果无显著性差异。

(3)碰撞池电感耦合等离子体质谱测定海水中的痕量重金属,该方法快速、准确、可靠,可操作性强,具有较广泛的适用性。

参 考 文 献

[1] 门洪. 重金属离子选择传感器及其在海水分析中应用的研究. 杭州:浙江大学博士学位论文,2005

Men Hong. Researches on heavy metal ion selectvie sensors and application for seawater analysis. Hangzhou: Doctor Dissertation of Zhejiang University,2005(in Chinese)

[2] 何蔓,胡斌,江组成. 用于研究 ICP-MS 中基体效应的逐级稀释法. 高等学校化学学报,2004,25(12):2232-2237

He Man, Hu Bin, Jiang Zucheng. Stepwise dilution method for the study of matrix effects in ICP-MS. Chemical Journal of Chinese Universities,2004,25(12):2232-2237(in Chinese)

[3] 王照丽. 流动注射-分光光度法及低压离子色谱分光光度法测定金属元素的方法研究. 成都:四川大学博士学位论文,2005

Wang Zhaoli. Study on the methods for determination of metals elements by flow injection analysis and low pressure ion chromatography. Chengdu: Doctor Dissertation of Sichuan University,2005(in Chinese)

[4] 陈发荣,包惠薪,殷月芬,等. 电感耦合等离子体质谱技术标准化现状分析与发展对策. 海洋湖沼通报,2012(4):136-140

Chen Farong, Bao Huixin, Yin Yuefen, et al. Situation analysis and development countermeasures of the standards using inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. Transactions of Oceanology and Limnology, 2012(4):136-140(in Chinese)

[5] 国家海洋局,国家环境保护局. GB 3097-1997 海水水质标准. 北京:中国标准出版社,1998

[6] Nicolai M., Rosin C., Tousset N., et al. Trace metals analysis in estuarine and seawater by ICP-MS using on line pre-concentration and matrix elimination with chelating resin. Talanta,1999,50(2):433-444

[7] 刘虎生,邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用. 北京:化学工业出版社,2005

[8] 刘丽萍,张妮娜,周珊,等. 电感耦合等离子体质谱法

- (ICP-MS)测定饮用水及水源水中 31 种元素. 中国卫生检验杂志, **2005**, 15(8):932-934
- Liu Liping, Zhang Nina, Zhou Shan, et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) determination of 31 elements in drinking water and sourcewater. Chinese Journal of Healthy Laboratory Technology, **2005**, 15(8):932-934(in Chinese)
- [9] 彭荣飞, 甘平胜, 黄聪. ICP-MS 直接测定儿童全血中 Pb、Cd、Cu、Zn、Mn、Fe 和 Ca. 中国卫生检验杂志, **2006**, 16(11):1303-1304
- Peng Rongfei, Gan Pingsheng, Huang Cong. Direct Determination of Pb, Cd, Cu, Zn, Mn, Fe and Ca in children whole blood by inductively coupled plasma mass spectrometry. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, **2006**, 16(11):1303-1304(in Chinese)
- [10] 彭荣飞, 甘平胜, 黄聪. ICP-MS 同时测定食盐中的 Pb、Cd、Cu、As 和 Ba. 中国卫生检验杂志, **2007**, 17(4):581-582
- Peng Rongfei, Gan Pingsheng, Huang Cong. Simultaneous determination of Pb, Cd, Cu, As and Ba in salt by inductively coupled plasmamass spectrometry. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, **2007**, 17(4):581-582(in Chinese)
- [11] 王小如, 陈登云, 李冰. 电感耦合等离子体质谱应用实例. 北京:化学工业出版社, **2005**
- [12] 冯先进, 屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展. 中国无机分析化学, **2011**, 1(1):46-52
- Feng Xianjin, Qu Taiyuan. The latest application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, **2011**, 1(1):46-52(in Chinese)
- [13] 徐林波, 高勤峰, 董双林, 等. 靖海湾重金属污染及铅稳定同位素溯源研究. 环境科学, **2013**, 34(2):476-483
- Xu Linbo, Gao Qinfeng, Dong Shuanglin, et al. Study on heavy metal contaminations and the sources of Pb pollution in Jinghai bay using the stable isotope technique. Environmental Science, **2013**, 34(2):476-483(in Chinese)
- [14] 韦新红, 何龙凉, 谢毓群, 等. 碰撞反应界面-电感耦合等离子体质谱法直接测定海水中 7 种元素. 广西科学, **2013**, 20(3):230-233
- Wei Xinhong, He Longliang, Xie Yuqun, et al. Direct Determination of 7 elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with collision reaction interface. Guangxi Sciences, **2013**, 20(3):230-233(in Chinese)
- [15] 刘莹, 翟世奎, 张爱滨, 等. ICP-MS 测定海水中溶解态痕量重金属:直接稀释法. 海洋学报, **2008**, 30(5):151-158
- Liu Ying, Zhai Shikui, Zhang Aibin, et al. Determination of dissolved heavy trace metals in seawater on ICP-MS direct dilution method. Acta Oceanologica Sinica, **2008**, 30(5):151-158(in Chinese)
- [16] 李国刚. 环境监测质量管理工作指南. 北京:中国环境出版社, **2010**
- [17] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测(修订版). 北京:高等教育出版社, **1995**
- [18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版增补版). 北京:中国环境科学出版社, **2002**