

ZHONGDIAN FANGKONG ZHONGJINSHU
JIANCE JISHU FANGFA YANJIU JINZHAN



重点防控 重金属监测技术方法研究进展

王业耀 滕恩江 张霖琳 许秀艳 朱日龙 李丽和 阴琨 许人骥 等 编著

中国环境出版社

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

环保公益性行业科研专项“重点防控重金属关键先进监测技术适用性研究”

(项目编号: 201309050)

重点防控重金属监测技术方法研究进展

王业耀 滕恩江 张霖琳 许秀艳 等 编著
朱日龙 李丽和 阴 琨 许人骥



中国环境出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

重点防控重金属监测技术方法研究进展 / 王业耀等编著. —北京: 中国环境出版社, 2017.12

(环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书)

ISBN 978-7-5111-3295-6

I. ①重… II. ①王… III. ①重金属污染—污染防治—②重金属污染—污染测定 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 189227 号

责任编辑 孟亚莉
责任校对 尹 芳
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67113412 (第一分社)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中献拓方科技发展有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2017 年 12 月第 1 版
印 次 2017 年 12 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 14.25
字 数 290 千字
定 价 45.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

《环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书》

编著委员会

顾 问 黄润秋

组 长 邹首民

副组长 刘志全

成 员 禹 军 陈 胜 刘海波

《重点防控重金属监测技术方法研究进展》

编 写 组

主 编 王业耀

副 主 编 滕恩江 张霖琳

编写人员 于 磊 刘 沛 朱日龙 朱瑞瑞 许人骥 许园园

许秀艳 阴 琨 张榆霞 李世龙 李丽和 杨晓红

杨跃伟 苏 荣 陈丽琼 林海兰 罗岳平 洪 欣

黄小佳 薛荔栋

编写分工

第一章

负责人：张霖琳

编写人员：张霖琳 张榆霞 杨晓红 杨跃伟 陈丽琼 薛荔栋

第二章

负责人：朱日龙

编写人员：朱日龙 朱瑞瑞 林海兰 于磊 刘沛 罗岳平

第三章

负责人：李丽和

编写人员：李丽和 洪欣 苏荣 许园园 黄小佳 李世龙

第四章

负责人：许人骥

编写人员：许人骥 阴琨

第五章

负责人：许秀艳

编写人员：许秀艳

序 言

目前，全球性和区域性环境问题不断加剧，已经成为限制各国经济社会发展的主要因素，解决环境问题的需求十分迫切。环境问题也是我国经济社会发展面临的困难之一，特别是在我国快速工业化、城镇化进程中，这个问题变得更加突出。党中央、国务院高度重视环境保护工作，积极推动我国生态文明建设进程。党的十八大以来，按照“五位一体”总体布局、“四个全面”战略布局以及“五大发展”理念，党中央、国务院把生态文明建设和环境保护摆在更加重要的战略地位，先后出台了《中华人民共和国环境保护法》《关于加快推进生态文明建设的意见》《生态文明体制改革总体方案》《大气污染防治行动计划》《水污染防治行动计划》《土壤污染防治行动计划》等一批法律法规和政策文件，我国环境治理力度前所未有，环境保护工作和生态文明建设的进程明显加快，环境质量有所改善。

在党中央、国务院的坚强领导下，环境问题全社会共治的局面正在逐步形成，环境管理正在走向系统化、科学化、法治化、精细化和信息化。科技是解决环境问题的利器，科技创新和科技进步是提升环境管理系统化、科学化、法治化、精细化和信息化的基础，必须加快建立持续改善环境质量的科技支撑体系，加快建立科学有效防控人群健康和环境风险的科技基础体系，建立开拓进取、充满活力的环保科技创新体系。

“十一五”以来，中央财政加大对环保科技的投入，先后启动实施水体污染控制与治理科技重大专项、清洁空气研究计划、蓝天科技工程专项等专项，同时设立了环保公益性行业科研专项。根据财政部、科技部的总体部署，环保公益性行业科研专项紧

密围绕《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》《国家创新驱动发展战略纲要》《国家科技创新规划》和《国家环境保护科技发展规划》，立足环境管理中的科技需求，积极开展应急性、培育性、基础性科学研究。“十一五”以来，环境保护部组织实施了公益性行业科研专项项目479项，涉及大气、水、生态、土壤、固废、化学品、核与辐射等领域，共有包括中央级科研院所、高等院校、地方环保科研单位和企业等几百家单位参与，逐步形成了优势互补、团结协作、良性竞争、共同发展的环保科技“统一战线”。目前，专项取得了重要研究成果，已验收的项目中，共提交各类标准、技术规范997项，各类政策建议与咨询报告535项，授权专利519项，出版专著300余部，专项研究成果在各级环保部门中得到较好的应用，为解决我国环境问题和提升环境管理水平提供了重要的科技支撑。

为广泛共享环保公益性行业科研专项项目研究成果，及时总结项目组织管理经验，环境保护部科技标准司组织出版环保公益性行业科研专项经费系列丛书。该丛书汇集了一批专项研究的代表性成果，具有较强的学术性和实用性，是环境领域不可多得资料文献。丛书的组织出版，在科技管理上也是一次很好的尝试，我们希望通过这一尝试，能够进一步活跃环保科技的学术氛围，促进科技成果的转化与应用，不断提高环境治理能力现代化水平，为持续改善我国环境质量提供强有力的科技支撑。

中华人民共和国环境保护部副部长

黄润秋

目 录

第一章 大气颗粒物中重点防控重金属监测技术研究进展	1
一、概述	1
二、颗粒物中重金属监测方法	2
三、颗粒物中 14 种重点防控重金属监测方法	30
参考文献	35
第二章 土壤中重点防控重金属监测技术研究进展	38
一、土壤布点、采样技术概述	38
二、土壤重金属监测仪器分析技术	45
三、土壤重金属的测定	63
参考文献	140
第三章 沉积物中重点防控重金属监测技术研究进展	142
第一节 原子吸收分光光度法在沉积物重金属分析方面的应用	142
一、原子吸收法分析沉积物中重金属前处理消解方法	142
二、国内分析方法综述	143
第二节 原子荧光光谱法在沉积物砷、汞分析方面的应用	145
一、国内外相关标准分析方法	146
二、国内相关研究进展	147
第三节 电感耦合等离子体发射光谱法在沉积物重金属分析方面的应用	149
一、国内外相关标准分析方法	149
二、国内外相关研究进展	151
第四节 电感耦合等离子体质谱法在沉积物重金属分析方面的应用	154
一、ICP-MS 在沉积物标准样品分析的应用	155
二、ICP-MS 在河流与湖泊中沉积物分析的应用	156
第五节 沉积物监测质量保证与质量控制	157
一、质量保证工作的发展和现状	157
二、环境监测实验室质量控制现状	160

三、沉积物重金属监测中的质量控制综述	161
参考文献	164
第四章 生物中重点防控重金属监测技术研究进展	170
第一节 概述	170
第二节 生物中重金属污染元素的来源及危害	170
一、重金属污染元素	170
二、生物体内重金属污染元素的来源和危害	173
第三节 生物中重金属监测技术	178
一、生物中重金属采样制样监测技术研究状况	178
二、生物中重金属分析技术研究状况	179
第四节 水环境重金属污染的生物监测	186
一、水生藻类监测水体重金属污染	187
二、浮游动物监测水体重金属污染	187
三、底栖动物监测水体重金属污染	187
四、鱼类监测水体重金属污染	188
五、其他生物方法监测水体重金属污染	188
第五节 重金属富集及对生物生长发育的影响	188
第六节 生物中重金属监测技术的支撑作用	193
参考文献	194
第五章 环境中铅和汞化学形态分析研究进展	197
第一节 环境中汞化学形态分析研究进展	197
一、引言	197
二、用于汞形态分析的环境样品的采集和保存	198
三、分析汞形态的环境样品的前处理技术	199
四、汞形态的分析测定技术	203
五、展望	207
第二节 环境中铅化学形态分析研究进展	207
一、引言	207
二、用于铅形态分析的环境样品的采集和保存	209
三、分析铅形态的环境样品的前处理技术	209
四、铅形态分析的联用分析技术	211
五、展望	214
参考文献	214

第一章

大气颗粒物中重点防控重金属

监测技术研究进展

一、概述

伴随着经济社会的快速发展,我国大气环境面临的形势十分严峻,灰霾天气状况的频发,使人们对环境空气质量的敏感性和认知度大幅升高。小到大街小巷、茶余饭后,大至政府工作报告、两会议题,大气细颗粒物的污染防治已经成为社会各界谈论的焦点问题。我国环保事业发展的实践证明,环境监测工作是环保工作的前沿和基础,环保事业的科学发展,离不开环境监测的有力支撑。因而加强对颗粒物监测技术的研究,是开展大气颗粒物污染防治的关键。

在传统煤烟型污染尚未得到控制的情况下,以重金属、VOCs、二噁英等为特征污染因子的颗粒物污染问题日益突出,空气污染导致的区域性环境污染事件频现,严重制约社会经济的可持续发展,威胁人民群众的身心健康。大气颗粒物是指分散在大气中的固态或液态颗粒状物质。颗粒物不仅对环境空气质量有重要的影响,同时也会危害人体健康。大气颗粒物对环境和气候的影响显著,如降低大气能见度、影响成云和降雨过程以及全球辐射平衡等。由于颗粒物的可吸入性和有毒有害性,在通过呼吸作用进入人体后,对人体健康造成潜在威胁。鉴于大气颗粒物如此重要的环境和健康效应,对颗粒物的监测一直是大气环境研究的重要内容。

我国早期颗粒物的监测指标是总悬浮颗粒物(TSP),2000年以后,监测重点为可吸入颗粒物(PM₁₀),主要城市均开展了PM₁₀的监测和上报,但细颗粒物(PM_{2.5})的监测研究仍处于起步阶段。PM₁₀和PM_{2.5}已成为我国大部分城市的首要大气污染物和评价大气环境质量最主要的污染物。

近年来，除颗粒物浓度监测外，针对颗粒物的物理和化学性质的监测研究也逐步开展起来，如颗粒物化学组分分析、粒径谱监测、源解析研究、长距离传输过程以及人体健康风险评价等。颗粒物的成分测定和分析，有助于掌握颗粒物的来源，及时、准确地反映大气环境质量状况，了解固定源、移动源颗粒物及元素组成，明确应重点防控的污染源。

随着《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）的颁布和实施，PM_{2.5}的监测工作被提上日程，不同粒径颗粒物中重金属含量分析方法有待进一步规范和统一，及时、准确地反映大气中重金属污染状况，建立和完善大气颗粒物中重金属的监测技术方法体系，是控制和治理大气重金属污染的关键技术和重要环节。

目前，我国大气颗粒物中重金属测定技术与方法不完备、质量管理体系亟待提高，尤其表现在各级环境空气质量标准、大气污染物排放标准中包含的重金属项目较少，缺少系统和规范的样品采集技术和测定方法，现有重金属测定方法多为推荐方法和暂行行业标准，有待进一步完善和标准化。

针对我国大气颗粒物中重点防控重金属监测技术与方法的现状以及存在的问题，应进一步深入研究颗粒物中重金属全消解与酸浸提两种前处理技术，对不同需求的重金属含量分析，提出适合的消解体系和消解方法。优化原子吸收分光光度法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等测定方法的测试条件。研究前处理过程和分析方法配套的全程序质量控制技术，验证和进一步丰富完善颗粒物重金属监测技术体系。

二、颗粒物中重金属监测方法

14种重点防控重金属的理化性质与环境危害如表1-1所示。

表 1-1 14 种重金属的理化性质与环境危害

元素名称	原子序数	原子量	理化性质与环境危害
汞 (Hg)	80	200.6	常温下唯一呈液态的银白色金属，是地壳中相当稀少的一种元素，极少数的汞在自然中以纯金属的状态存在。朱砂 (HgS)、氯硫汞矿、硫锑汞矿和其他一些与朱砂相连的矿物是汞最常见的矿藏。汞化合物中，它的化合价是+1 或+2。无机汞离子在微生物的作用下，会转化为甲基汞，容易在河流和湖泊中发现，被湖中的鱼虾吞食后会累积毒素，经过食物链转化后，很容易被皮肤以及呼吸道和消化道吸收，逐渐累积在人体大脑中，水俣病就是汞中毒的一种
砷 (As)	33	75	是一种类金属元素，本身毒性不大，但其化合物、盐类和有机化合物都有毒性。无机砷的毒性较有机砷为强；三价砷毒性较五价砷毒性大，其中三氧化二砷毒性最大（又名砒霜）。长期职业性接触，或从食物、饮水中摄入砷化物可引起慢性中毒

元素名称	原子序数	原子量	理化性质与环境危害
镉 (Cd)	48	112	在自然界中常与锌、铜、锰等矿并存，地壳中含量为 5 mg/kg。金属镉毒性极小，主要是其化合物毒性大，尤其是镉的氧化物。镉中毒一般称为“痛痛病”，亦称骨痛病，主要受损于骨骼，痛痛病被日本政府称为第一号公害病，国际癌症研究机构将它定为 3 级致癌危险物质
铬 (Cr)	24	52.0	一种铜灰色耐腐蚀的硬金属，其无机化合物以二价、三价、六价铬形式存在。铬是人体必需微量元素之一，三价铬对生物体具有有益的作用，但超量时会给人体健康带来危害，尤其六价铬在体内可引起铬中毒。国际癌症研究机构和美国政府工业卫生专家协会都已确定铬具有致癌性，并将铬定为 1 级致癌性物质
铅 (Pb)	82	207	银灰色的软金属，环境污染主要是铅的化合物。铅中毒主要症状为食欲不振、口内有金属味、肾绞痛、失眠、头痛等，由于铅对神经系统的作用，可使大脑兴奋与抑制过程发生紊乱，同时还能引起慢性中毒性肾炎、肾萎缩、心肌损伤、心衰。四乙基铅主要是加入汽油中作为抗爆剂，是汽车尾气排放的重要空气污染源，它可通过汽油的高度挥发经呼吸道到肺内吸收，侵犯中枢神经系统，严重者造成患者精神分裂症、运动失调、肢体震颤、植物神经紊乱、出现“三低体征”（血压、体温、脉率降低）乃至心脏功能障碍而虚脱死亡。铅被国际癌症研究机构列为 3 级致癌危险性物质
镍 (Ni)	28	58.7	银白色硬金属，其化合物有氧化镍、氢氧化镍、硫酸镍、羰基镍等，其中羰基镍毒性最大。它们以蒸汽形式迅速经呼吸道吸收，主要表现为急性中毒，如头痛头晕、恶心呕吐、胸痛、呼吸困难、紫绀及肺水肿等。国际癌症研究机构把镍的致癌危险性定为 3 级
铜 (Cu)	29	63.5	呈紫红色光泽的金属。铜是人体健康不可缺少的微量营养素，对于血液、中枢神经和免疫系统，头发、皮肤和骨骼组织以及大脑和肝、心等内脏的发育和功能有重要影响。但过多的铜进入体内可出现恶心、呕吐、上腹疼痛、急性溶血和肾小管变形等中毒现象
锌 (Zn)	30	58.7	一种蓝白色金属。锌的粉尘对眼有刺激性，口服刺激胃肠道，长期反复接触对皮肤有刺激性
银 (Ag)	47	108	有良好的柔韧性和延展性，延展性仅次于金，能压成薄片，拉成细丝
钒 (V)	23	50.9	一种银灰色的金属。钒是正常生长必需的矿物质，有助于防止胆固醇蓄积、降低过高的血糖、防止龋齿、帮助制造红细胞等作用。钒在体内不易蓄积，因而由食物摄入引起的中毒十分罕见，但每天摄入 10 mg 以上或每克食物中含钒 10~20 μg ，可发生中毒。通常可出现生长缓慢、腹泻、摄入量减少和死亡
锰 (Mn)	25	54.9	银白色金属，质坚而脆。长期接触锰可引起类似帕金森综合征或 Wilson 病那样的神经症状
钴 (Co)	27	58.9	常温下不和水作用，在潮湿的空气中很稳定。高于 300℃ 时，钴在空气中开始氧化。赤热的钴能分解水放出氢。氢还原法制备的细金属钴粉在空气中能自燃生成氧化钴。含钴高温合金在 900~1000℃ 下仍有很高的强度和抗蠕变性能
锑 (Sb)	51	121	银白色天然金属，会刺激人的眼、鼻、喉咙及皮肤，持续接触可破坏心脏及肝脏功能，吸入高含量的锑会导致锑中毒，症状包括呕吐、头痛、呼吸困难，严重者可能死亡。国际氧化锑工业协会早年运行的试验表明，老鼠若长时间暴露在含高浓度锑的空气中，肺部会产生炎症，进而染上肺癌
铊 (Tl)	81	204.4	蓝白色重质金属，质柔软，易熔融。在空气中氧化时表面覆有氧化物的黑色薄膜。铊的毒性高于铅和汞，为强烈的神经毒物，对肝、肾有损害作用。吸入、口服可引起急性中毒；可经皮肤吸收

(一) 颗粒物的采样方法

1. 原理

通过具有一定切割特性的采样器,以恒速抽取定量体积的空气,空气中粒径小于 $100\ \mu\text{m}$ 的悬浮颗粒物,被截留在已经恒重的滤膜上。根据采样前后滤膜重量之差及采气体积,据下面公式计算质量浓度:

$$M=1000\times(W_1-W_2)/V_n$$

式中: M ——TSP, 或者 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$, 即三者通用一个公式, mg/m^3 ;

W_1 ——采样后尘膜的质量, g;

W_2 ——空白滤膜的质量, g;

V_n ——标准状态下的累积采样体积, m^3 。

2. 采样器的切割点

TSP、 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 是按照空气动力学直径这一当量直径定义区分的颗粒物类型, TSP 是将粒径大于 $100\ \mu\text{m}$ 的颗粒物切割除去, 收集 $100\ \mu\text{m}$ 以下所有粒径颗粒物的总和; PM_{10} 是指在以空气动力学直径 $10\ \mu\text{m}$ 为切割点, 收集率达到 50%, 而并非指对粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下的颗粒物 100% 的收集, 也并非完全指粒径 $10\ \mu\text{m}$ 的颗粒物或者不大于 $10\ \mu\text{m}$ 的颗粒物; 同理 $\text{PM}_{2.5}$ 是指以空气动力学直径 $2.5\ \mu\text{m}$ 为切割点, 收集率达到 50%。

3. 主要仪器设备

根据采样目的的不同, 可分别采用大、中流量 TSP 采样器, 或用 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 的大、中、小流量采样器采集不同粒径的颗粒物。仪器设备的要求可参见《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194—2005)、《环境空气颗粒物 (PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$) 采样器技术要求及检测方法》(HJ 93—2013) 等相关技术规范和标准方法。采集器入口一般距地面 1.5 m。

4. 滤膜的选择

测定重金属一般不宜用玻璃纤维滤膜采样, 普通的玻璃纤维滤膜中, 除它的主要成分硅铝酸盐外, 还含有其他杂质金属元素, 同时在使用硝酸湿法浸出时, 玻璃纤维滤膜易形成糊状难分离, 消解时又极易发生迸溅, 其滤料的灰分含量也很高。

建议使用有机滤膜, 如聚氯乙烯、聚丙烯、醋酸纤维、聚碳酸酯等材质的滤膜。过氯乙烯滤膜克服了玻璃纤维滤膜的上述缺点, 但热稳定性差, 受热易发生扭曲变形, 最高使用温度为 65°C 左右, 而且样品处理起来不太方便。由于它在水溶液中不易浸透, 加热时又卷曲起来, 把颗粒包裹在里面, 难以洗脱安全, 并且在高氯酸、硝酸湿法消解过程中常会发生猛烈的氧化燃烧, 造成样品损失和不安全性, 因此不宜采用。选用微孔滤膜为滤料, 克服了以上缺点, 如特氟隆滤膜有较高的采样效率, 并且经实验证明空白值低, 加热消解

时非常方便、快速、完全,但是价格比较昂贵。

5. 点位布设及样品采集

大气颗粒物的采样主要牵涉两类样品:环境空气样品和无组织排放样品。

(1) 环境空气样品

目前,我国对环境空气样品采样点的布设一般遵循《环境空气质量监测规范(试行)》(HJ 664—2013)中相关要求。该技术规范对采样点位的布设提出了“代表性、可比性、整体性、前瞻性、稳定性”几点原则,提出采样点位应包括环境空气质量评价城市点、环境空气质量评价区域点和背景点、污染监控点、路边交通点,并对上述几类采样点布设方法和布设数量做出了详细规定。

采样过程一般按照《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194—2005)中颗粒物采样的要求执行。该技术规范对监测点位、周围环境与采样口设置等进行了规定,对采样系统(切割器、采样器、滤膜)的规格和性能、采样前准备与滤膜处理、三种采样方式(24 h 采样、间断采样、无动力采样)的采样方法、采样气象参数和气体状态参数、采样记录的要求、采样体积的计算、质量保证与质量控制措施做了系统的阐述。

对于颗粒物的质量浓度测定,可参考《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》(GB/T 15432—1995)、《环境空气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的测定 重量法》(HJ 618—2011)、《环境空气颗粒物($PM_{2.5}$)手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656—2013)等。

(2) 无组织排放样品

2001 年实施的《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55—2000)对大气污染物无组织排放监测点设置方法、监测气象条件的判定和选择、监测结果的计算等做了规定和指导,现阶段对无组织颗粒物的采样布点一般按该技术导则执行,采样方法与环境空气颗粒物采集方法相同。

根据污染源的风向设置对照点和监控点,找到下风向的 1 h 最高浓度点作为监控点。监控点浓度与对照点浓度之差即为该无组织排放源的浓度。任何 1 h 浓度都不得超过标准限值。采样时间:各点可采 1 h,若浓度偏低可适当延长采样时间,若浓度较高,可在 1 h 内等间隔采样,例如,5 min 采一个样 4 次,取其平均值。另一种布点是取单位周界监控点,当有明显风向和风速时,监控点设在周界外 10 m 范围内,找 1 h 浓度最高点作为监控点。若经预算估算,无组织排放的最大落地浓度区域超过 10 m,则可将监控点移至此处,采用与环境空气样品相同的 TSP 采样器进行采样。详细操作步骤可以参见《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》(GB/T 15432—1995)。采样时间及采样监控点位的确定可以按照《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)附录 C 进行。

(二) 颗粒物中重金属分析的前处理

1. 消解体系

颗粒物中重金属分析的前处理方法常用的消解体系是酸。综合目前国内外文献,在消解试剂的使用上,颗粒物重金属的全消解和酸浸提绝大多数都使用 HNO_3 或 HNO_3 与 H_2O_2 、 HCl 、 HF 、 HClO_4 等其他酸的混合酸体系。

李玉武等选择了 HNO_3 - H_2O_2 、 HNO_3 - HClO_4 、 HNO_3 - HCl - HClO_4 三种混合酸体系进行了试验,在 HNO_3 - HCl - HClO_4 体系中可能是由于 $\text{Cr}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ 挥发造成 Cr 含量偏低, HNO_3 - H_2O_2 体系中由于对硅酸盐的溶解性较差造成 Ti 、 Ni 、 Al 含量偏低,综合以上原因选用 HNO_3 - HClO_4 消解体系。周有福等以硫酸-灰化法处理样品,选择合适的内标元素,得到样品中多种共存元素的含量。谢华林选用 HNO_3 - HClO_4 消解体系处理样品,溶液的最终酸度控制在 5% 以内,以适宜 ICP-AES 法的测定。游宗保等用玻璃纤维滤筒经硝酸-过氧化氢消解,采用热的 1+1 硝酸-5% 过氧化氢浸泡,并在水浴中于温度 $70\sim 80^\circ\text{C}$,保温 2 h (经常摇动浸泡液) 后可去除 Fe 、 Ca 、 Mg 、 K 、 Na 和 Al 等主量元素。王燕萍等针对大气颗粒物滤膜样品现有的消解方法中存在的不足,选用 HNO_3 消解体系,就空白滤膜样品,对其消解条件 (消解用酸的质量分数、样品浸泡时间、消解加热时间) 进行了优化研究,选择了砷 (As)、钡 (Ba)、镉 (Cd)、锰 (Mn)、铅 (Pb) 等金属元素进行了详细探讨,最终确定硝酸质量分数为 25%,浸泡时间为 24 h,加热至近干。付爱瑞等建立了碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定大气颗粒物样品中 Si 、 Al 、 Ca 、 Mg 、 Fe 、 Ti 、 Ba 、 Sr 、 Zr 等无机元素的分析方法,样品于镍坩锅中 $530\sim 550^\circ\text{C}$ 灰化 60 min 后用 NaOH 融熔、水提取,再用 2 mL 50% 的 HCl 酸化,钠基体匹配消除干扰,解决了大气颗粒物滤膜样品中 Si 易产生的溶解不完全等问题,提高了 Ti 、 Ba 、 Sr 、 Zr 等主、次量元素测定的精密度和准确度。陈德容等选用 HNO_3 - HClO_4 消解体系消解。综上所述,大部分选用 HNO_3 - HClO_4 消解体系。

(1) 酸消解法常用酸的种类和性质

① 硝酸 HNO_3 [相对密度 1.42, 70% 水溶液 (质量分数)] 在常压下的沸点为 120°C , 在 0.5 MPa 下, 温度可达 176°C , 它的氧化电位显著增大, 氧化性增强。能对无机物及有机物进行氧化作用。金属和合金可用硝酸氧化为相应的硝酸盐, 这些硝酸盐通常易溶于水。部分金属元素, 如 Au 、 Pt 、 Nb 、 Ta 、 Zr 不被溶解。 Al 和 Cr 不易被溶解。硝酸可溶解大部分的硫化物。

② 盐酸 HCl [相对密度 1.19, 37% 水溶液 (质量分数), 沸点 110°C] 盐酸不属于氧化剂, 通常不消解有机物。盐酸在高压与较高温度下可与许多硅酸盐及一些难溶氧化物、硫酸盐、氟化物作用, 生成可溶性盐。许多碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐、硼酸盐和各种硫化物都能被盐酸溶解。

③ 高氯酸 HClO_4 [相对密度 1.67, 72% 水溶液 (质量分数), 沸点 130°C] HClO_4 是已知最强的无机酸之一。经常使用 HClO_4 来驱赶 HCl 、 HNO_3 和 HF , 而 HClO_4 本身也易于蒸发除去, 除一些碱金属 (K 、 Rb 、 Cs) 的高氯酸盐溶解度较小外, 其他金属的高氯酸盐类都很稳定且易溶于水。用 HClO_4 分解的样品中, 可能会有 10% 左右的 Cr 以 CrOCl_3 的形式挥发掉, V 也可能以 VOCl_3 的形式挥发。 HClO_4 是一种强氧化剂, 热的浓 HClO_4 氧化性极强, 会和有机化合物发生强烈 (爆炸) 反应, 而冷或稀的 HClO_4 则无此情况。因此, 通常都与硝酸组合使用, 或先加入硝酸反应一段时间后再加入高氯酸 (HNO_3 的用量大于 HClO_4 的 4 倍)。高氯酸大多在常压下的预处理时使用, 较少用于密闭消解中, 要慎重使用。在使用 PTFE 烧杯分解样品时, 选用 HClO_4 赶酸可避免过高温度导致 PTFE 材料的不稳定。使用高氯酸可以保证在整个样品消解过程中, 维持氧化环境, 从而减少 Hg 以及能形成氢化物的元素如 As 、 Se 、 Sb 、 Bi 、 Te 的损失, 并保证有机成分完全氧化分解, 避免较高的有机含量增大溶液黏度, 从而影响样品引入期间的传输和雾化效率。

④ HF [相对密度 1.15, 48% 水溶液 (质量分数), 沸点 112°C] HF 本身易挥发, 处理样品时 HF 一般很少单独使用, 常与 HCl 、 HNO_3 、 HClO_4 等酸同时使用。 HF 是唯一能与硅、二氧化硅及硅酸盐发生反应的酸, 少量 HF 与其他酸相结合使用, 可有效地防止样品中待测元素形成硅酸盐。 HF 是一种弱酸, 但由于它具有较强的络合性, 所以可以与许多其他的阳离子形成稳定的络合物, 生成稳定的 H_2SiF_6 , 促使阳离子组分从硅酸盐晶格中释放出来。加热时 H_2SiF_6 分解成气态 SiF_4 逸出, 得到了不含硅的溶液。许多环境样品, 如土壤、水系沉积物、河道底泥、污泥等, 用 HF 分析样品可除去样品中大量的 Si , 有效地降低样品中的 TDS, 但同时 B 、 As 、 Sb 和 Ge 根据不同的价态也将不同程度挥发。氟和氟氧络合离子的生成有助于铈钽钨等化合物的分解, 可防止它们在酸性溶液中因水解而生成沉淀, 但另一些阳离子会与氟离子反应生成不易溶解的沉淀。例如, 在同一条件下稀土元素、 Th^{4+} 、 U^{4+} 生成沉淀, 而 Ta 、 Nb 、 Ti 等生成稳定络合物。生成的某些低含量氟化物可随氟化钙或氟化镧共沉淀。 HF 容易分解碱金属、碱土金属和重金属的硅酸盐。硫化物含量高的样品很难被 HF/HClO_4 混合酸有效地溶解, 最好事先用王水溶解。测定样品中的硼时, 氢氟酸易与硼生成挥发性的 BF_3 , 磷酸的加入可避免这种挥发损失。许多元素, 如 As (III)、 Sn 、 Sb 的氟化物在蒸发赶酸时容易挥发损失, 但挥发与否以及挥发程度取决于所用酸的种类。

必须注意的是, HF 具有腐蚀性, 会腐蚀玻璃、硅酸盐, 不能使用玻璃或石英容器, 经典的是采用铂器皿, 但铂器皿较贵, 目前实验室最常用的是聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚四氟乙烯 (特氟隆) 等器皿。聚四氟乙烯是最合适的材料, 它可以抗强氧化剂侵蚀而且允许加热到 240°C , 但温度高于 200°C 容器变软易变形。另外, 用 HF 处理过的样品中因存在 HF , 会腐蚀仪器中的玻璃或石英进样系统和炬管等, 因此这类样品在测试之前须先除