

# ICP-MS 和 ICP-AES 测定熔盐制备场所 空气颗粒物中的铍

彭修静<sup>1</sup>, 孙国新<sup>1</sup>, 钱渊<sup>2</sup>, 李玉兰<sup>2</sup>, 马继飞<sup>\*2</sup>

(1. 济南大学, 济南 250022; 2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

**摘要:** 环境中含 Be 颗粒物可随呼吸进入体内, 对人体构成严重的威胁。因此, 需要高灵敏度的分析方法测定空气颗粒物中的 Be 元素。通过微波消解进行前处理, 运用 ICP-MS 和 ICP-AES 两种方法同时测定了熔盐制备场所空气颗粒物中的 Be 元素。Be 元素的线性相关系数大于 0.999, 回收率为 91.2% ~ 104.4%, 相对标准偏差小于 5%。对熔盐制备场所空气颗粒物中 Be 的含量进行了分析, 结果表明粒径在 10  $\mu\text{m}$  以下的颗粒物中 Be 含量较高, Be 的总质量浓度为 0.279  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这两种方法可以满足熔盐制备场所空气颗粒物中 Be 元素的测定要求。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱; 电感耦合等离子体发射光谱; 颗粒物; 熔盐; 铍元素

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2017)04-0432-04

## Determination of beryllium element in the molten salt workplace by ICP-MS and ICP-AES

PENG Xiu-jing<sup>1</sup>, SUN Guo-xin<sup>1</sup>, QIAN Yuan<sup>2</sup>, LI Yu-lan<sup>2</sup> and MA Ji-fei<sup>\*2</sup> (1. University of Jinan, Jinan 250022; 2. Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**Abstract:** Airborne particles containing beryllium are harmful to human health. It is important to know the distribution of beryllium within the airborne particles. Therefore, highly sensitive methods for measurement of trace amount of beryllium in the samples of airborne particles are needed. The samples were subjected by the microwave digestion. Both ICP-MS and ICP-AES were applied to establish two sets of analysis methods to detect the contents of beryllium in the molten salt workplace. The correlation coefficients of beryllium were all more than 0.999. The recoveries of beryllium are between 91.2% ~ 104.4%. The relative standard deviations were less than 5%. The concentrations of beryllium in the molten salt workplace were determined by the aboded methods. The obtained results showed that the particles with diameter smaller than 10  $\mu\text{m}$  contain higher levels of beryllium. Total concentrations of beryllium were 0.279  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Two methods are suitable for determination of beryllium in the samples of airborne particles.

**Keywords:** ICP-MS; ICP-AES; Airborne particles; Molten salt; Beryllium

钍基熔盐堆(TMSR)核能系统项目是中科院先导科技专项之一,其战略目标是研发第四代裂变反应堆核能系统<sup>[1,2]</sup>。与其它反应堆相比,TMSR在固有安全性、放射性废物处理、中子经济性和防核扩散等方面具有显著优势<sup>[3,4]</sup>。TMSR选用LiF-BeF<sub>2</sub>作为一回路冷却盐,LiF-BeF<sub>2</sub>具有中子吸

收截面小、高温稳定性好、高导热率、高比热、高沸点、低饱和蒸汽压和粘度等诸多优点<sup>[5-7]</sup>。Be及其化合物具有很强的毒性,特别是Be及其化合物容易扩散到空气中形成颗粒物造成的吸入性毒性,使得在Be及其化合物的生产、使用过程中,必须做到有效、安全的防护,避免涉Be工作人员受到

收稿日期: 2016-11-09

基金项目: 中国科学院战略先导专项(XDA02020400)资助

E-mail: majifei@sinap.ac.cn

Be 及其化合物的毒害。高温的氟铍熔盐很容易挥发到空气中形成含 Be 颗粒物,涉 Be 工作人员在吸入含 Be 颗粒物后,会对身体造成很大危害,故国家在有关含 Be 工作场所职业接触限值等方面都有严格的规定<sup>[8,9]</sup>。

目前颗粒物中金属元素测定方法主要有石墨炉原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、X 射线荧光光谱法等<sup>[10~13]</sup>。其中,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和电感耦合等离子体光谱(ICP-AES)技术是近二三十年来迅速发展和应用的无机元素分析技术,具有灵敏度高、干扰少、线性范围宽、进样量少、分析速度快的特点,可以同时测定颗粒物中多种金属元素,适应于复痕量或超痕量元素分析,已在食品、土壤、药物及生物和环境样品中得到了广泛的应用<sup>[14~16]</sup>。本文采集 LiF-BeF<sub>2</sub> 熔盐制备场所空气颗粒物样品,采用微波消解制样,利用 ICP-MS 法和 ICP-AES 法测定颗粒物中的 Be 含量,以期对 Be 污染控制提供有效的数据支持和理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Thermo X Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司);Spectro Arcos SOP 130 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(德国斯派克分析仪器公司);Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司);ETHOS 微波消解系统(意大利 Milestone 公司);低压冲击采样器(DLPI,芬兰 Dekati 公司)。

Be 元素标准溶液(1000 mg/mL,美国 spexcetiprep 公司);Sc 元素标准溶液(100 mg/mL,美国 spexcetiprep 公司);HNO<sub>3</sub>(电子纯,苏州晶瑞化学公司);H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(优级纯,国药集团化学试剂公司);聚碳酸酯膜(英国 Whatman 公司)。标准使用液:根据需要标准溶液稀释成适当浓度的标准工作溶液,使用前现配制。

### 1.2 仪器工作条件

ICP-MS 工作参数:发射功率 1260 W;雾化器流速:1 L/min;冷却气流量:13.8 L/min;辅助气流量:0.8 L/min;镍采样锥/镍截取锥;检测器模式:脉冲/模拟;蠕动泵转速:30 r/min;积分时间:100 ms;重复测定 3 次;其他按照仪器默认值。

ICP-AES 仪器工作参数:发射功率 1300 W;冷却气流量:11 L/min;辅助气流量:1.5 L/min;等离子体气体流量:10 L/min;雾化气流量:0.8 L/min;蠕动泵转速:30 r/min;观测方式:轴向观测;重复测定 3 次;进样延时:30 s。

### 1.3 标准曲线的绘制

采用 2% HNO<sub>3</sub> 为空白,分布配制 5 个不同浓度系列的 Be 标准溶液,ICP-MS 仪器分析时选用的标准溶液为:0.1, 0.5, 1, 5, 10 μg/L, ICP-AES 在测定样品时选用的标准溶液为:5, 10, 20, 50, 100 μg/L。在优化的仪器条件下,测试空白和标准溶液系列,仪器自动绘制标准曲线。

### 1.4 空气颗粒物样品采集

采样地点位于上海松江区某熔盐制备车间,采样期间以晴天为主,温度 18~26℃,空气相对湿度 50%~70%。用低压冲击采样器连续采样,抽气速率 30 L/min,每天累积采样 8 h,共获得样品 22 份。DLPI 采样器将颗粒物分为 13 级,粒径尺寸分布在 0.028~9.92 μm。各级的等效空气动力学粒径分别为:>10 μm, 10~6.8 μm, 6.8~4.4 μm, 4.4~2.5 μm, 2.5~1.6 μm, 1.6~1.0 μm, 1.0~0.65 μm, 0.65~0.4 μm, 0.4~0.26 μm, 0.26~0.17 μm, 0.17~0.108 μm, 0.108~0.06 μm, 0.06~0.03 μm。根据 DLPI 粒径切割的实际情况,按粒径分为三类:粗颗粒(>10 μm)、细颗粒(2.5~10 μm)和极细颗粒(<2.5 μm)。

### 1.5 样品处理

将采样膜(或空白对照膜)置于聚四氟乙烯微波消解罐中,加入 7 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 和 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,使滤膜浸没其中。采用微波消解仪程序升温进行消解(表 1)。消解结束,以适量水淋洗消解罐内壁和盖子,再将消解罐放在电热板上加热(140℃),当溶液加热至剩余约 0.5 mL 时,将消解罐从电热板上取下。冷却后转移至 100 mL 容量瓶中,消解罐和盖子用水冲洗 5 次,将洗液转移至容量瓶,定容后摇匀待测。

表 1 微波消解程序参数

Table 1 Working parameters of the microwave digestion

Procedure	Time t/min	Temperature T/°C	Microwave power P/W	Cooling time t/min
1	5	120	1800	
2	15	180	1800	60
3	20	200	1800	

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法的工作曲线和检出限

按照浓度从低到高的顺序依次测定各元素系列标准溶液。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的规定,在测定条件下,对各元素系列连

续测定 11 次,以 3 倍标准偏差所对应的浓度值为各元素的检出限<sup>[17]</sup>。以各元素的质量浓度为横坐标,对应的强度为纵坐标,绘制标准工作曲线,Be

元素的线性范围、线性方程、相关系数和检出限见表 2。由表 2 可知,两种仪器标准曲线的线性相关系数均大于 0.999。

表 2 铍元素的线性范围、线性方程、相关系数和检出限

**Table 2 The linear ranges , correlation coefficients and limits for the detection of beryllium element**

Instrument	Linear range $\rho/(\mu\text{g/L})$	Linear equation	Correlation coefficient	Limit $\rho/(\mu\text{g/L})$
ICP-MS	0.1 ~ 10	$y = 4140.1x + 591.5$	0.9998	0.009
ICP-AES	5 ~ 100	$y = 3518x - 2256.2$	0.9993	0.260

由表 2 可知,两种方法均能满足极低含量 Be 元素的检测要求。考虑到工作场所中的 Be 的容许浓度很低,为了提高微量 Be 检测的准确性,鉴于 ICP-MS 相对于 ICP-AES 具有更高的灵敏度及更低的检出限,且质谱干扰少,这类样品更适合 ICP-MS 分析;而对于含量较高的样品,利用 ICP-AES 能测定更宽的线性范围。

为了验证方法的重现性,对已知样品进行加标回收率的测定。准确称取相同质量的同一份样品数份,分别加入不同量的元素标准溶液,按实验方法进行处理,计算测定结果的相对标准偏差和回收率,测定及计算结果见表 3。结果表明,相对标准偏差均小于 5%,Be 元素的加标回收率在 91.2% ~ 104.4% 之间,表明 ICP-MS 和 ICP-AES 方法实验精密度较高,都具有较好的重现性。

2.2 方法精密度及回收率实验

表 3 方法精密度与回收率

**Table 3 Reliability and recovery test of the method**

Method	Sample $\rho/(\mu\text{g/L})$	Added $\rho/(\mu\text{g/L})$	Found $\rho/(\mu\text{g/L})$	Recovery /%	RSD /%
ICP-MS	21.02	5	26.04	96.8	2.7
		10	30.53	93.3	4.1
		20	40.22	95.1	3.9
ICP-AES	21.02	5	25.76	91.2	3.1
		10	31.64	104.4	2.6
		20	40.06	94.3	2.4

2.3 空气颗粒物样品分析

分别采用 ICP-AES 和 ICP-MS 法对平行样品中的 Be 元素含量进行测定,测定结果如表 4 所示。由表 4 可知,ICP-AES 与 ICP-MS 法测定结果基本一致,相对偏差均在 5% 以内,完全符合熔盐制备场所检验要求。两种方法操作简易,可对熔盐制备场所空气颗粒物中的 Be 元素进行同时测定,高效快速。

0.048、0.146 和 0.085  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,所占比例分别为 17.2%、52.4% 和 30.4%。细颗粒物和极细颗粒物中 Be 含量较高,由于这类颗粒物比较稳定,在环境中可以停留数月,也可随着气流长距离扩散<sup>[18]</sup>,因而在熔盐制备现场其浓度变化特征值得特别关注。

熔盐制备场所空气颗粒物中 Be 的总质量浓度为 0.279  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,低于工作场所所有有害因素职业接触限值卫生标准(时间加权平均容许质量浓度为 0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),但明显高于环境本底值(0.015  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。表明熔盐制备期间,存在一部分 Be 进入空气中,导致 Be 浓度上升。粗颗粒、细颗粒和极细颗粒中 Be 的平均质量浓度分别为

表 4 ICP-AES 和 ICP-MS 测定结果

**Table 4 Test results obtained by ICP-AES and ICP-MS methods**

Catalogue	Found $\rho /(\mu\text{g}/\text{m}^3)$		Average $\rho/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$
	ICP-AES	ICP-MS	
> 10 $\mu\text{m}$	0.051 ± 0.007	0.045 ± 0.009	0.048 ± 0.009
2.5 ~ 10 $\mu\text{m}$	0.149 ± 0.011	0.143 ± 0.008	0.146 ± 0.010
< 2.5 $\mu\text{m}$	0.083 ± 0.007	0.087 ± 0.009	0.085 ± 0.009

### 3 结论

本文采用微波消解-ICP-MS 和 ICP-AES 法同时测定空气颗粒物中的 Be 元素,结果表明两种方法都具有良好的精确度和灵敏度,快速准确,有利于提高检测工作效率。分析了上海松江区某熔盐制备车间空气颗粒物的 Be 含量,结果表明:该场

所的 Be 含量符合环保要求,但细颗粒物和极细颗粒物中 Be 含量较高,值得特别关注。由于该场所采集的样品 Be 含量相对较低,更适合用 ICP-MS 分析,从而为熔盐制备场所空气是否满足环保要求提供实验依据。

### 参考文献

- [1] Jiang Mian-heng, Xu Hong-jie, Dai Zhi-min, Bull of Chin Acad Sci, 2012, 27(3): 366  
江绵恒,徐洪杰,戴志敏. 中国科学院院刊,2012,27(3): 366
- [2] Zhang Ning, Guo Bing, Han Li-xin, et al, Nucl Tech, 2015, 38(7): 37  
张宁,郭冰,韩立欣,等. 核技术,2015,38(7): 37
- [3] Li Hua, Yin Jun-lian, Zhang Ning, et al, Nucl Tech, 2015, 38(1): 87  
李华,尹俊连,张宁,等. 核技术,2015,38(1): 87
- [4] Liu Ke, Xu Liang, Liu Zhe, et al, Nucl Tech, 2015, 38(2): 65  
刘可,徐良,刘哲,等. 核技术,2015,38(2): 65
- [5] Wang Yang, Tang Zhong-feng, Xie Lei-dong, et al. Chem, 2013, 76(4): 307  
汪洋,唐忠锋,谢雷东,等. 化学通报,2013,76(4): 307
- [6] Grimes W. Nucl Technol, 1970, 8(2): 137
- [7] Williams D. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 2006
- [8] Liu Jing-yu, Handbook of Occupational Disease Diagnosis and Treatment. Beijing: Beijing Medical University and Peking Union Medical College Press, 1997: 75  
刘镜愉. 现代职业病诊疗手册,北京:北京医科大学中国协和医科大学联合出版社,1997: 75
- [9] GBZ 2.1-2007, Occupational Exposure Limits for Hazardous Agents in the Workplace Part 1: Chemical Hazardous Agents  
GBZ 2.1-2007,工作场所有害因素职业接触限值第1部分:化学有害因素
- [10] Lou Tao, Lv Li, Tan Ya-ling, et al, Instrum Anal Monit, 2006, 2: 37  
娄涛,吕鹂,谭亚翎,等. 仪器仪表与分析监测,2006,2: 37
- [11] Liu Lei, Yang Fan, Liu Zu-gen, et al, Environ Chem, 2008, 27(4): 511  
刘雷,杨帆,刘足根,等. 环境化学,2008,27(4): 511
- [12] Su Yong-yang, Li Zhi-ming, Zhou Guo-qing, et al, J Instrument Anal, 2009, 28(4): 436  
粟永阳,李志明,周国庆,等. 分析测试学报,2009,28(4): 436
- [13] Wang Jia-ni, Zhang Han, Hong Zi-xiao, et al, Chin J Anal Lab, 2016, 35(2): 130  
王佳妮,张晗,洪子肖,等. 分析实验室,2016,35(2): 130
- [14] Liu Zhuli, Li Jie, Yang Yong-qiang, et al, Environ Chem, 2013, 32(12): 2370  
刘珠丽,李洁,杨永强,等. 环境化学,2013,32(12): 2370
- [15] Zhang Dai-jing, Jiang Li-na, Zhang Zhi-juan, et al, Spectroscopy and Spectral Anal, 2011, 31(7): 1935  
张黛静,姜丽娜,张志娟,等. 光谱学与光谱分析,2011,31(7): 1935
- [16] Chen Shi-yan, He Zhen-yun, Anal Test Technol Instrum, 2011, 17(4): 217  
陈世焱,和振云. 分析测试技术与仪器,2011,17(4): 217
- [17] Yu Xiao-zhi, Shen Jie-ping, Sun Jian, et al, Chin J Anal Lab, 2016, 35(2): 197  
余晓志,沈杰平,孙剑,等. 分析实验室,2016,35(2): 197
- [18] Dai Shu-gui, Environmental Chemistry. Beijing: Higher Education Press, 1997: 55  
戴树桂. 环境化学,北京:高等教育出版社,1997: 55