

李坦平, 吴宜, 曾利群, 等. 电感耦合等离子体串联质谱法测定电解二氧化锰废渣浸出液中的重金属元素[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 682 - 689.

LI Tan - ping, WU Yi, ZENG Li - qun, et al. Determination of Heavy Metal Elements in Leaching Solution of Electrolytic Manganese Dioxide Waste Residue by Inductively Coupled Plasma - Tandem Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 682 - 689.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201911230162】

电感耦合等离子体串联质谱法测定电解二氧化锰废渣浸出液中的重金属元素

李坦平¹, 吴宜², 曾利群¹, 娄晓明¹, 李爱阳¹

(1. 湖南工学院新型建筑材料研究院, 湖南 衡阳 421002;

2. 湖南湘潭市华昇环保科技有限公司, 湖南 湘潭 411202)

摘要: 电解二氧化锰废渣中的重金属元素在雨水淋滤下, 通过地表径流对下游水生态系统及农业生态系统造成不同程度的环境污染和安全隐患, 因此, 准确测定电解二氧化锰废渣浸出液中的重金属元素含量具有重要的现实意义。电解二氧化锰废渣浸出液中的重金属元素含量通常很低, 采用原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法测定, 检出限通常难以满足测定要求。采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定, 消除复杂质谱干扰面临挑战。本文采用电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)测定电解二氧化锰废渣浸出液中的重金属元素含量。电解二氧化锰废渣中6种重金属元素Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb经硫酸和硝酸混合酸浸出后直接采用ICP-MS/MS进行测定, 利用串联质谱的O₂反应模式消除分析过程中Cr、Ni、As、Cd受到的质谱干扰, 通过考察不同分析模式下⁵²Cr、⁶⁰Ni、⁷⁵As、¹¹¹Cd的背景等效浓度(BEC), 评价质谱干扰对分析结果的影响。结果表明: 在MS/MS模式下选择O₂为反应气, 采用质量转移法和原位质量法可以消除⁵²Cr、⁶⁰Ni、⁷⁵As、¹¹¹Cd的所有质谱干扰。Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb检出限分别为3.06、9.31、3.50、2.72、2.03、1.89ng/L, 加标回收率在95.6%~106.2%之间, 相对标准偏差(RSD)≤3.9%。所建立的方法已应用于电解二氧化锰废渣浸出液中重金属元素的测定。

关键词: 电解二氧化锰废渣; 浸出液; 重金属元素; 电感耦合等离子体串联质谱法; 质谱干扰; O₂反应气

- 要点:**
- (1) 提出测定电解二氧化锰废渣浸出液中Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb的分析方法。
 - (2) 在MS/MS模式下, 利用O₂质量转移消除质谱干扰。
 - (3) 所有分析元素的检出限达到ng/L级水平。

中图分类号: O657.63; O614 文献标识码: A

电解二氧化锰主要为 γ -MnO₂结构, 较大的尺寸隧道有利于离子扩散, 放电过程中极化小, 具有电化学活性强、纯度高、成本低等优势, 在电化学储能领域一直占据着至关重要的核心地位^[1-3]。电解二氧化锰废渣是在电解二氧化锰的生产过程中, 锰矿

经硫酸浸出后压滤固液分离产生的废渣, 具有成分复杂、形态性质多变、有毒有害、不易降解等特点^[4]。在长期堆放过程中不仅会占据大量的土地资源, 而且破坏生态环境。因此, 对于电解二氧化锰废渣的处理与安全监测显得尤为重要, 国家标准

收稿日期: 2019-11-23; 修回日期: 2020-01-10; 接受日期: 2020-07-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81603400); 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ60026); 湖南省应用特色学科材料科学与工程学科资助项目(湘教通[2018]469号)

作者简介: 李坦平, 学士, 教授, 主要从事固体工业废弃物建材资源化利用研究。E-mail: hwl0466@163.com。

《危险废物鉴别标准 通则》(GB 5085.7—2019)对固体废弃物中的重金属元素浸出量制定了严格的限量标准:Cr < 5mg/L, Ni < 5mg/L, As < 5 mg/L, Cd < 1mg/L, Hg < 0.11mg/L, Pb < 5mg/L。

在大气降雨的作用下,电解二氧化锰废渣中的可溶性重金属进入土壤和水体,从而对下游水生态系统及农业生生态系统造成不同程度的环境污染和安全隐患^[5-8],尤其是重金属元素通过食物链进入人体后,其毒性放大^[9-11],并能与水中其他毒素结合生成毒性更大的化合物,从而对人体健康造成更大危害^[12],开展电解二氧化锰废渣浸出液中重金属元素的测定,对于人们更加深入地了解电解二氧化锰废渣浸出液中重金属元素在环境中的分布状态和迁移过程具有十分重要的意义。

目前,有关重金属元素的含量主要采用原子光谱法进行测定^[13-16],而对于锰废渣浸出液中重金属元素的分析报道不多。胡南等^[17]采用原子吸收光谱法(AAS)测定了硫酸锰废渣浸出液中重金属元素Pb、Zn、Mn、Hg、Cu、Cd、As,均高于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规定的限量标准,但AAS法原子化温度低,对难电离元素以及非金属元素的检测能力较差,且不能同时进行多元素的测定;周亚武等^[18]采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)对锰渣浸出液中重金属元素Mn、Cr、Pb、Zn、Cd进行了测定,表明锰渣浸出液中的主要污染物为Mn、Cr两种重金属,受检出能力的限制,ICP-OES不能进行痕量和超痕量元素的测定;罗乐等^[19]应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)研究了锰渣浸出液中重金属元素As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn的最佳浸出条件,在酸性环境下,浸出率随酸性的增强逐渐升高。然而,ICP-MS法对于存在严重干扰元素(如Cr、Ni、As)的测定表现为灵敏度低和检出限差,尤其是电解二氧化锰废渣浸出液中重金属元素的含量通常很低,使用四极杆ICP-MS(ICP-QMS)很难实现这些元素的准确测定。碰撞反应池(CRC)为ICP-QMS消除质谱干扰提供了通用技术^[20-22],但基于动能歧视(KED)的氦碰撞模式下仅能消除多原子离子干扰,而不可预知的反应历程和反应产物制约了反应模式的潜能^[23]。电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)是在带CRC的ICP-QMS基础上新增一级四极杆质量过滤器(Q₁),形成串联质谱,通过Q₁阻止大量干扰离子进入CRC,严格控制CRC内的碰撞/反应过程和产物离子,提高了分析元素的检测能力^[24-27],已广泛应用于复杂样品基质

中痕量元素的分析^[28-30],但目前有关ICP-MS/MS测定电解二氧化锰废渣浸出液中重金属元素的分析方法有待探索。

本文采用ICP-MS/MS直接测定电解二氧化锰废渣浸出液中6个重金属元素Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb,依据《固体废物 浸出 毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)对电解二氧化锰废渣中的重金属元素进行浸出。针对分析Cr、Ni、As、Cd存在的严重质谱干扰,通过优化ICP-MS/MS工作条件,在MS/MS模式下应用O₂为反应气,使Cr⁺、Ni⁺和As⁺与O₂反应分别生成CrO⁺、NiO⁺和AsO⁺进行测定,利用质谱转移法消除干扰;使干扰Cd⁺测定的离子与O₂反应发生质量转移,而Cd⁺不与O₂反应,利用原位质量法消除干扰,以期为电解二氧化锰废渣浸出液中重金属元素的快速准确、测定提供一种高通量分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Agilent 8800型电感耦合等离子体串联质谱仪(美国Agilent公司)。优化后ICP-MS/MS的工作条件为:预设等离子体,耐高盐的进样系统HMI参数设置为“中等”;射频功率1550W;扫描模式MS/MS;采样深度8mm;载气流速0.70L/min;补偿气流速0.50L/min;池反应气(O₂)流速0.5mL/min;八极杆偏置电压-14V;动能歧视电压-8V;所选同位素:⁵²Cr、⁶⁰Ni、⁷⁵As、¹¹¹Cd、²⁰²Hg、²⁰⁸Pb。

Milli-Q超纯水机(美国Millipore公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

1000mg/L单元素标准储备溶液(国药集团化学试剂有限公司);1000mg/L的Sc、Y、Bi内标单元素标准储备溶液(国药集团化学试剂有限公司)。

优级纯硝酸和优级纯硫酸(德国Merck公司)。

1.3 实验样品

标准物质粉煤灰(SRM 1633c)来自于美国国家标准及技术研究所在(NIST),用于验证分析方法的准确性。

为减少堆放环境对电解二氧化锰废渣浸出液的影响,实验样品选取4批新鲜电解二氧化锰废渣(样品编号A、B、C、D)。其呈黑色泥糊状,由湖南湘潭市华昇环保科技有限公司提供,烘干除去水分后按实验方法浸出重金属元素。

1.4 实验方法

按《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸-硝酸

法》(HJ/T 299—2007)对已烘干的电解二氧化锰废渣样品进行破碎、过9.5mm筛网处理。准确称取电解二氧化锰废渣100g于2000mL聚乙烯(PE)提取瓶中,加入1000mL浸取剂(取质量比为2:1的浓硫酸和浓硝酸混合液约2滴加入到超纯水中,使溶液的pH为 3.20 ± 0.05),翻转式振荡18h浸出重金属元素,过滤得到浸出液后直接采用ICP-MS/MS进行测定。所有测定溶液(样品溶液、标准溶液、空白溶液)均采用“T”形内标混合接头在线加入1mg/L的Sc、Y、Rh、Bi内标溶液,实验数据采用Agilent MassHunter软件进行处理。

2 结果与讨论

2.1 质谱模式的选择

电解二氧化锰废渣的基质组成复杂。所形成的质谱干扰不仅会严重干扰轻质量同位素 ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{75}As (质荷比 $m/z < 80$ 的同位素)的测定,还会对中质量同位素 ^{111}Cd 形成干扰(表1),而对重质量同位素 ^{202}Hg 和 ^{208}Pb 的干扰可以忽略不计。为获得分析元素的最佳质谱工作模式,在三种质谱模式下进行了数据采集:单四极杆(SQ)无气体模式、SQ碰撞模式和MS/MS反应模式。通过对比不同质谱模式下各元素背景等效浓度(BEC)的变化来考察质谱干扰的消除效果。

从表1可以看出,在SQ模式下,采用无气体方式测定同位素 ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{75}As 、 ^{111}Cd ,由于没有消除干扰,4个同位素的BEC值均处于较高水平,其中 ^{52}Cr 的干扰最严重,BEC最大;在SQ模式下,采用He为碰撞气,由于分析元素的质谱干扰主要为多原子离子干扰, ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{75}As 、 ^{111}Cd 的BEC值变小,表明消除了大部分干扰,而 ^{202}Hg 和 ^{208}Pb 在He碰撞模式下BEC值反而变大,表明Hg和Pb几乎没有质谱干扰,碰撞过程中由于能量的损失导致Hg和Pb的BEC值反而变大。

表1 不同质谱模式下分析元素的背景等效浓度

Table 1 Background equivalent concentrations of analytes in different mass spectrometric mode

同位素	潜在质谱干扰	背景等效浓度(ng/L)		
		SQ(无气体模式)	SQ(He碰撞模式)	MS/MS(O_2 反应模式)
^{52}Cr	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}$	31600	53.7	23.4
^{60}Ni	$^{59}\text{Co}^1\text{H}$, $^{23}\text{Na}^{36}\text{Ar}^1\text{H}$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$	78.9	40.5	5.28
^{75}As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}$, $^{150}\text{Nd}^{++}$, $^{150}\text{Sm}^{++}$	1050	22.8	13.0
^{111}Cd	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$	216	84.6	19.2
^{202}Hg	$^{186}\text{W}^{16}\text{O}$	10.3	17.1	16.6
^{208}Pb	$^{192}\text{Os}^{16}\text{O}$	11.2	15.8	20.5

在MS/MS模式下,对于 ^{52}Cr 的测定,设置 Q_1 的 m/z 为52,将大量 $m/z \neq 52$ 的干扰离子排除在外,仅允许 $m/z = 52$ 的离子进入CRC内,采用 O_2 为反应气, $^{52}\text{Cr}^+$ 与 O_2 发生反应生成 $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$,而 $^{52}\text{Cr}^+$ 的干扰离子均不与 O_2 发生反应^[31],设置二级四极杆质量过滤器(Q_2)的 $m/z = 68$,利用质量转移法消除 ^{52}Cr 的所有质谱干扰。 $^{60}\text{Ni}^+$ 在 O_2 反应模式下的质谱行为与 $^{52}\text{Cr}^+$ 相似,而 $^{75}\text{As}^+$ 与 O_2 反应能自发进行^[32-34], $^{60}\text{Ni}^+$ 和 $^{75}\text{As}^+$ 均采用 O_2 质量转移法消除干扰。 $^{111}\text{Cd}^+$ 不与 O_2 发生质量转移反应,而 $^{111}\text{Cd}^+$ 的干扰离子 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 能与 O_2 发生二次质量转移反应生成 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}_2^+$ ^[35],设置 Q_1 和 Q_2 的 m/z 均为111,利用原位质量法消除干扰,从而实现了 ^{111}Cd 的无干扰测定。从表1可以看出,在MS/MS模式下, ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{75}As 、 ^{111}Cd 的BEC值明显低于SQ模式。本实验消除质谱干扰的原理见图1。

同位素 ^{202}Hg 和 ^{208}Pb 受到的质谱干扰轻微,可能忽略不计,在MS/MS模式下的BEC值反而高于SQ无气体模式,表明分析离子经过 Q_1 和 Q_2 过滤后有能量损失,对于Hg和Pb的测定,本实验采用SQ无气体模式进行测定。

2.2 反应气 O_2 流速的优化

反应气 O_2 流速决定CRC内 O_2 浓度,影响质谱干扰的消除效果和分析元素的信号强度^[24]。过低的 O_2 流速会导致反应不完全,生成的产物离子浓度低,对于采用质量转移法消除干扰的分析元素表现为信号强度弱,灵敏度低,对于采用原位质量法消除干扰的分析元素则表现为消除干扰不彻底;而过高的 O_2 流速会增加分析元素与 O_2 碰撞次数,导致分析元素信号强度降低^[36]。本实验针对 ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{75}As 、 ^{111}Cd 的潜在质谱干扰,采用模拟干扰溶液来优化 O_2 流速,配制浓度为 $10\mu\text{g/L}$ 的Cr、Ni、As、Cd分析元素和浓度为 1g/L 的C、Cl、Co、Na、Mo干扰元素组成的

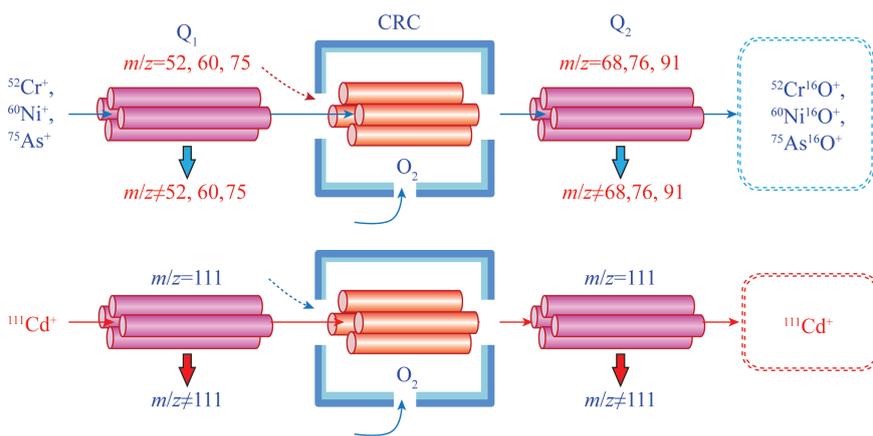


图 1 在 MS/MS 模式下采用 O₂ 反应气消除质谱干扰的工作原理

Fig. 1 Working mechanism of eliminating mass spectral interferences by using O₂ reaction gas in the MS/MS mode

混合标准溶液,考察不同 O₂ 流速下质谱干扰的消除效果,结果如图 2 所示。随着 O₂ 流速的增大,Cr、Ni、As、Cd 的测定值逐渐接近标准值 10 μg/L,当 O₂ 流速达到 0.4 mL/min 后,这 4 个元素的测定值与标准值一致,表明消除了所有质谱干扰。为确保所有反应彻底进行,本实验最终选择 O₂ 流速为 0.5 mL/min。

程,自发生成大量的 ⁸⁹Y¹⁶O⁺ 用作 ⁷⁵As¹⁶O 的内标元素;而 ¹⁰³Rh⁺ 几乎不与 O₂ 发生反应,适合作为 ¹¹¹Cd 的内标元素;在 Hg 和 Pb 的测定过程中,没有使用 CRC,因此实验选择 ²⁰⁹Bi 用作 Hg 和 Pb 的内标元素。

分别配制 0.0、0.5 ~ 5.0 μg/L (0.5 μg/L 的 Cd、Hg, 5.0 μg/L 的 Cr、Ni、As、Pb), 2.0 ~ 20 μg/L (2.0 μg/L 的 Cd、Hg, 20 μg/L 的 Cr、Ni、As、Pb), 10 ~ 100 μg/L (10 μg/L 的 Cd、Hg, 100 μg/L 的 Cr、Ni、As、Pb), 50 ~ 500 μg/L (50 μg/L 的 Cd、Hg, 500 μg/L 的 Cr、Ni、As、Pb) 系列混合标准溶液,在优化条件下进行测定,得到待测元素的校准数据。通过表 2 中数据可以看出,6 个待测元素在各自线性范围内线性相关系数 ≥ 0.9998,线性关系良好,Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 元素的仪器检出限分别为 3.06、9.31、3.50、2.72、2.03、1.89 ng/L。

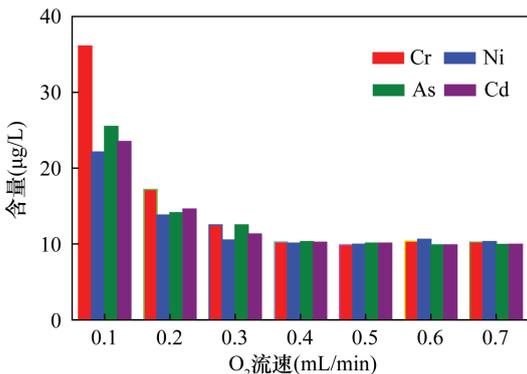


图 2 O₂ 流速对测定混合标准溶液中 Cr、Ni、As、Cd 的影响

Fig. 2 Effect of O₂ flow rate on the analysis of Cr, Ni, As and Cd in mixed standard solution

2.3 内标元素的分配与方法检出限

锰渣样品浸出中的复杂基质产生基体效应,选择加入内标元素既能校正基体效应,也能防止分析元素的质谱信号出现漂移^[37-39]。然而,在 MS/MS 反应模式下,由于内标元素可能与 O₂ 反应发生质量转移,使内标元素的选择变得更加复杂。本实验选择在线加入 1 mg/L 的 Sc、Y、Rh、Bi 混合内标元素,其中,⁴⁵Sc⁺ 与 O₂ 发生反应为放热过程,能够自发生成丰度高且无干扰的 ⁴⁵Sc¹⁶O⁺,用作 ⁵²Cr¹⁶O、⁶⁰Ni¹⁶O 的内标元素;同理,⁸⁹Y⁺ 与 O₂ 发生反应也是放热过

表 2 校准数据与检出限 (n = 11)

Table 2 Calibration data and detection limits (n = 11)

待测元素	监测离子	内标分配	线性范围 (μg/L)	线性相 关系数	检出限 (ng/L)
Cr	⁵² Cr ¹⁶ O ⁺	⁴⁵ Sc ¹⁶ O ⁺	10.2 ~ 500	1.0000	3.06
Ni	⁶⁰ Ni ¹⁶ O ⁺	⁴⁵ Sc ¹⁶ O ⁺	31.3 ~ 500	0.9999	9.31
As	⁷⁵ As ¹⁶ O ⁺	⁸⁹ Y ¹⁶ O ⁺	11.7 ~ 500	0.9998	3.50
Cd	¹¹¹ Cd ⁺	¹⁰³ Rh ⁺	9.07 ~ 50	1.0000	2.72
Hg	²⁰² Hg ⁺	²⁰⁹ Bi ⁺	6.77 ~ 50	0.9999	2.03
Pb	²⁰⁸ Pb ⁺	²⁰⁹ Bi ⁺	6.30 ~ 500	1.0000	1.89

2.4 方法准确度和精密度的验证

由于缺少电解二氧化锰废渣标准参考物质,采用三水平加标回收实验验证方法的准确度和精密度,每个样品重复测定 6 次,计算加标回收率和相对标准偏差 (RSD),分析结果见表 3。样品各元素的

表3 分析方法的准确度和精密度($n=6$)Table 3 Accuracy and precision of analytical method ($n=6$)

待测元素	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	RSD (%)	待测元素	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	RSD (%)
Cr	2.00	1.88	94.0	2.8	Cd	2.00	1.92	96.0	2.3
	10.0	10.3	103.0	2.2		10.0	9.37	93.7	3.9
	50.0	51.6	103.2	1.9		50.0	53.6	107.2	3.2
Ni	2.00	2.05	102.5	2.6	Hg	2.00	1.90	95.0	2.7
	10.0	9.87	98.7	3.0		10.0	9.62	96.2	3.4
	50.0	51.8	103.6	2.5		50.0	47.3	94.6	2.5
As	2.00	1.95	97.5	1.7	Pb	2.00	2.07	103.5	1.8
	10.0	10.4	104.0	3.1		10.0	10.1	101.0	2.1
	50.0	52.3	104.6	2.0		50.0	48.4	96.8	2.9

加标回收率在 93.7% ~ 107.2% 之间, RSD \leq 3.9%, 表明所建立的分析方法准确度高, 精密度好。

2.5 样品分析

采用建立的 ICP-MS/MS 方法分别对 4 个电解二氧化锰废渣浸出液中的 6 个重金属元素进行测定, 所有电解二氧化锰废渣浸出液样品均为淡蓝色澄清溶液, 每个样品重复测定 6 次, 分析结果见表 4。电解二氧化锰废渣浸出液中 Cr 含量最高, Ni、As、Cd、Hg、Pb 含量均处于较低水平, 其中 Hg 含量最低。电解二氧化锰废渣浸出的 6 个重金属元素浓度均低于 GB 5085.7—2019 中的限值标准。

表4 电解二氧化锰废渣浸出液的分析结果($n=6$)Table 4 Analytical results of leaching solution of electrolytic manganese dioxide waste residue ($n=6$)

待测元素	元素测定值($\mu\text{g/L}$)			
	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D
Cr	46.2 \pm 1.70	32.8 \pm 1.26	61.3 \pm 2.19	13.4 \pm 0.51
Ni	0.71 \pm 0.028	0.92 \pm 0.037	0.38 \pm 0.014	0.25 \pm 0.010
As	3.06 \pm 0.12	1.37 \pm 0.048	0.88 \pm 0.035	5.41 \pm 0.16
Cd	0.072 \pm 0.005	0.040 \pm 0.003	0.052 \pm 0.003	0.087 \pm 0.005
Hg	0.053 \pm 0.004	0.031 \pm 0.002	0.016 \pm 0.001	0.023 \pm 0.002
Pb	0.38 \pm 0.011	0.69 \pm 0.025	0.45 \pm 0.018	0.82 \pm 0.034

3 结论

建立了采用 ICP-MS/MS 测定电解二氧化锰废渣浸出液中 6 个重金属元素的分析方法。通过在 MS/MS 模式下采用 O_2 为反应气, 与传统的 ICP-QMS 以及配有碰撞反应池 (CRC) 的 ICP-MS 相比, 消除干扰更加彻底, 待测元素的检出限均达到 ng/L 级水平。本方法具有分析速度快、准确度高、精密度好的优势, 能满足电解二氧化锰废渣浸出液中重金属元素的测定要求。

本研究已应用于湖南湘潭、花垣以及重庆秀山大量电解二氧化锰废渣浸出液中重金属元素的环境评价项目, 同时也可应用于其他工业废渣浸出液中重金属元素的测定, 显示出高通量分析特性。本方法通过后续实验条件的优化, 可同时分析废渣浸出液中难电离非金属元素如磷、硫、硅、氯的测定。

4 参考文献

- [1] Sarkar D, Khan G G, Singh A K, et al. High-performance pseudocapacitor electrodes based on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ core-shell nanowire heterostructure arrays [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117 (30): 15523-15531.
- [2] Yun Y S, Kim J M, Park H H, et al. Free-standing heterogeneous hybrid papers based on mesoporous $\gamma\text{-MnO}_2$ particles and carbon nanotubes for lithium-ion battery anodes [J]. Journal of Power Sources, 2013, 244: 747-751.
- [3] Biswal A, Tripathy B C, Sanjay K, et al. Electrolytic manganese dioxide (EMD): A perspective on worldwide production, reserves and its role in electrochemistry [J]. RSC Advances, 2015, 5 (72): 58255-58283.
- [4] 牛莎莎. 从锰阳极渣制备微粒电解二氧化锰及锰酸锂的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
Niu S S. The study on preparing particle manganese dioxide and LiMn_2O_4 from manganese anode slag [D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [5] 杨爱江, 吴维, 袁旭, 等. 电解锰废渣重金属对周边农田土壤的污染及模拟酸雨作用下的溶出特性 [J]. 贵州农业科学, 2012, 40 (3): 190-193.
Yang A J, Wu W, Yuan X, et al. Pollution of metals in the soils around electrolytic manganese residue and dissolving-out characteristics of heavy metals in waste residues in simulated acid rain [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2012, 40 (3): 190-193.
- [6] 蔡敬怡, 谭科艳, 路国慧, 等. 贵州万山废弃矿区小流

- 域系统沉积物及悬浮物重金属的空间分布特征[J]. 岩矿测试,2019,38(3):305-315.
- Cai J Y, Tan K Y, Lu G H, et al. The spatial distribution characteristics of heavy metals in river sediments and suspended matter in small tributaries of the abandoned Wanshan mercury mines, Guizhou Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3):305-315.
- [7] Li X, Zhong H, Wang S, et al. Leaching behavior and risk assessment of heavy metals in a landfill of electrolytic manganese residue in western Hunan, China [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2014, 20(5):1249-1263.
- [8] 陈海棠,周丹丹,薛南冬,等. 电子固体废弃物拆解作坊附近土壤重金属污染特征及风险[J]. *环境化学*, 2015, 34(5):956-964.
- Chen H T, Zhou D D, Xue N D, et al. Contamination and health risk of heavy metals in soils near e-waste recycling workshops [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(5):956-964.
- [9] Li Z, Ma Z, van der Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468-469:843-853.
- [10] Wang L, Wang Y, Zhang W, et al. Multivariate statistical techniques for evaluating and identifying the environmental significance of heavy metal contamination in sediments of the Yangtze River, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71:1183-1193.
- [11] Huang Z, Pan X D, Wu P G, et al. Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang, China [J]. *Food Control*, 2014, 36:248-252.
- [12] Ernst E. Risks of herbal medicinal products [J]. *Pharmacoepidemiology and Drug Safety*, 2004, 13:767-771.
- [13] Khan S, Soylak M, Alosmanov R M, et al. Development of phosphate-containing polymer-based solid phase extraction procedure for the separation, enrichment, and determination of cadmium in water and food samples by FAAS [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(4):158-163.
- [14] 王增焕,王许诺,谷阳光,等. 疏水性螯合物固相萃取-原子吸收光谱法测定海水中5种重金属[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(4):360-366.
- Wang Z H, Wang X N, Gu Y G, et al. Determination of 5 heavy metals in seawater by atomic absorption spectrometry with solid-phase extraction of hydrophobic chelate [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(4):360-366.
- [15] Chen S, Zhu S, Lu D. Dispersive micro-solid phase extraction coupled with dispersive liquid-liquid microextraction for speciation of antimony in environmental water samples by electrothermal vaporization ICP-MS [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(2):55-61.
- [16] 田志仁,封雪,姜晓旭,等. 生态环境监测工作中应用AAS/AFS和XRF法测定土壤重金属数据质量评价[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(5):479-488.
- Tian Z R, Feng X, Jiang X X, et al. Evaluation of data quality on the detection of heavy metals in soils by atomic absorption spectrometry or atomic fluorescence spectrometry and X-ray fluorescence spectrometry in ecological environment monitoring [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(5):479-488.
- [17] 胡南,周军媚,刘运莲,等. 硫酸锰废渣的浸出毒性及无害化处理的研究[J]. *中国环境监测*, 2007, 23(2):49-52.
- Hu N, Zhou J M, Liu Y L, et al. A study of the extraction procedure toxicity and harmless disposal of manganese sulphate waste residue [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2007, 23(2):49-52.
- [18] 周亚武,陆谢娟,高明刚,等. 电解锰渣固结体中重金属浸出毒性及其在模拟酸雨下的淋溶特性分析[J]. *武汉科技大学学报(自然科学版)*, 2018, 41(2):127-132.
- Zhou Y W, Lu X J, Gao M G, et al. Leaching toxicity and leaching properties in simulated acid rain of heavy metals in solidified electrolytic manganese residue [J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2018, 41(2):127-132.
- [19] 罗乐,王金霞,周皓. 锰渣中重金属在模拟酸雨环境下的浸出规律[J]. *湿法冶金*, 2019, 38(5):352-357.
- Luo L, Wang J X, Zhou H. Leaching regularities of heavy metals in electrolytic manganese residue using simulation acid rain [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2019, 38(5):352-357.
- [20] Zack T, Högmark K J. Laser ablation Rb/Sr dating by online chemical separation of Rb and Sr in an oxygen-filled reaction cell [J]. *Chemistry Geology*, 2016, 437:120-133.
- [21] Muramatsu Y, Matsuzaki H, Toyama C, et al. Analysis of ¹²⁹I in the soils of Fukushima Prefecture; Preliminary reconstruction of ¹³¹I deposition related to the accident at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2015, 139:344-350.
- [22] Vetere A, Prefrock D, Schrader W, et al. Quantitative and qualitative analysis of three classes of sulfur compounds in crude oil [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(36):10933-10937.
- [23] Balcaen L, Bolea-Fernandez E, Resano M, et al. Inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry

- (ICP – MS/MS): A powerful and universal tool for the interference – free determination of (ultra) trace elements—A tutorial review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 894: 7 – 19.
- [24] Virgilio A, Amais R S, Amaral C D B, et al. Reactivity and analytical performance of oxygen as cell gas in inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2016, 126: 31 – 36.
- [25] Fu L, Xie H, Shi S. Multielement analysis of *Zanthoxylum bungeanum Maxim.* essential oil using ICP – MS/MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410 (16): 3769 – 3778.
- [26] Boting K, Treu S, Leonhard P, et al. First experimental proof of asymmetric charge transfer in ICP – MS/MS (ICP – QQQ – MS) through isotopically enriched oxygen as cell gas [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(3) : 578 – 582.
- [27] Walkner C, Gratzner R, Meisel T, et al. Multi – element analysis of crude oils using ICP – QQQ – MS [J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 103: 22 – 30.
- [28] Galusha A L, Haig A C, Bloom M S, et al. Ultra – trace element analysis of human follicular fluid by ICP – MS/MS; Pre – analytical challenges, contamination control, and matrix effects [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(4) : 741 – 752.
- [29] Fu L, Xie H, Huang J, et al. Rapid determination of trace elements in serum of hepatocellular carcinoma patients by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1112: 1 – 7.
- [30] Zhang Y, Pan Z, Jiao P, et al. Solvent extraction ICP – MS/MS method for the determination of REE impurities in ultra – high purity Ce chelates [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2019, 40(5) : 167 – 172.
- [31] Amaral C D B, Amais R S, Fialho L L, et al. A novel strategy to determine As, Cr, Hg and V in drinking water by ICP – MS/MS [J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(3) : 1215 – 1220.
- [32] Witt B, Bornhorst J, Mitze H, et al. Arsenolipids exert less toxicity in a human neuron astrocyte co – culture as compared to the respective monocultures [J]. *Metallomics*, 2017, 9(5) : 442 – 446.
- [33] Jackson B P. Fast ion chromatography – ICP – QQQ for arsenic speciation [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(6) : 1405 – 1407.
- [34] Meyer S, Raber G, Ebert F, et al. In vitro toxicological characterisation of arsenic – containing fatty acids and three of their metabolites [J]. *Toxicology Research*, 2015, 4(5) : 1289 – 1296.
- [35] Barros J A V A, Virgilio A, Schiavo D, et al. Determination of ultra – trace levels of Mo in plants by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP – MS/MS) [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 133: 567 – 571.
- [36] Amais R S, Virgilio A, Schiavo D, et al. Tandem mass spectrometry (ICP – MS/MS) for overcoming molybdenum oxide interferences on Cd determination in milk [J]. *Microchemical Journal*, 2015, 120: 64 – 68.
- [37] 张洁, 阳国运. 树脂交换分离 – 电感耦合等离子体质谱法测定铅锌矿中钨钼锡锗硒碲 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37(6) : 657 – 663.
Zhang J, Yang G Y. Determination of tungsten, molybdenum, tin, germanium, selenium and tellurium in lead – zinc ore by inductively coupled plasma – mass spectrometry with resin exchange separation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(6) : 657 – 663.
- [38] 刘宏伟, 谢华林, 聂西度. 松香中杂质元素的质谱分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(2) : 603 – 606.
Liu H W, Xie H L, Nie X D. Determination of impurity elements in rosin with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(2) : 603 – 606.
- [39] Moraleja I, Esteban – Fernandez D, Lazaro A, et al. Printing metal – spiked inks for LA – ICP – MS bioimaging internal standardization: Comparison of the different nephrotoxic behavior of cisplatin, carboplatin, and oxaliplatin [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(9) : 2309 – 2318.

Determination of Heavy Metal Elements in Leaching Solution of Electrolytic Manganese Dioxide Waste Residue by Inductively Coupled Plasma – Tandem Mass Spectrometry

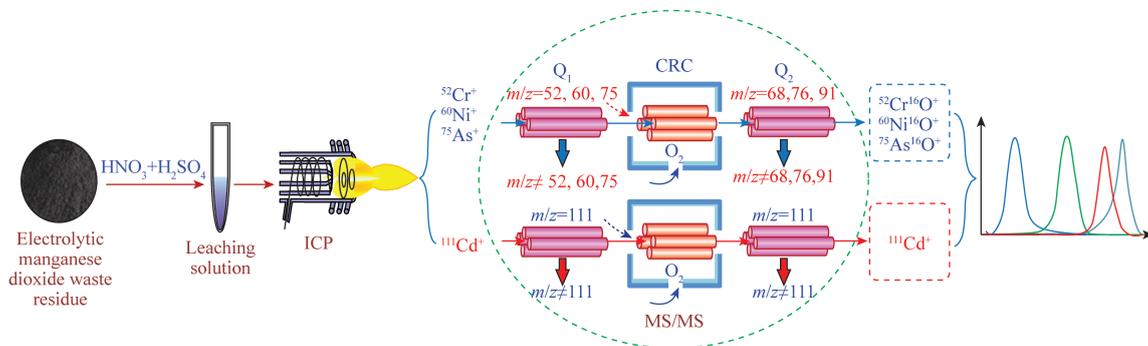
LI Tan – ping¹, WU Yi², ZENG Li – qun¹, LOU Xiao – ming¹, LI Ai – yang¹

(1. New Building materials Academy, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China;

2. Hunan Xiangtan Huasheng Environmental Protection Technology Co., LTD, Xiangtan 411202, China)

HIGHLIGHTS

- (1) An analytical method was proposed to determine the elements of Cr, Ni, As, Cd, Hg, and Pb in leaching solution of electrolytic manganese dioxide waste residue.
- (2) The mass spectral interferences in the MS/MS mode were eliminated by oxygen shift reaction.
- (3) The detection limits of the analyses achieved ng/L level.



ABSTRACT

BACKGROUND: The heavy metals in electrolytic manganese dioxide waste residue can cause different degrees of environmental pollution and hidden dangers to downstream aquatic ecosystems and agricultural ecosystems through surface runoff under rainwater leaching. Therefore, it is of great practical significance to determine the content of heavy metal elements in leaching solution of electrolytic manganese dioxide waste residue. Usually, the detection limits of atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma – optical emission spectrometry are insufficient to meet the measurement requirements, since the content of heavy metal elements in the leaching solution of electrolytic manganese dioxide waste residue is typically very low. The challenge is to eliminate complex spectral interference.

OBJECTIVES: To find an efficient method for the determination of six heavy metal elements in leaching solution of electrolytic manganese dioxide waste residue.

METHODS: The objective was determined by inductively coupled plasma – tandem mass spectrometry (ICP – MS/MS). The six heavy metal elements Cr, Ni, As, Cd, Hg and Pb in the electrolytic manganese dioxide waste residue were directly measured by ICP – MS/MS after H₂SO₄ – HNO₃ mixed acid leaching. The O₂ reaction mode was adopted to eliminate the spectral interference of Cr, Ni, As and Cd during analysis. The background equivalent concentrations (BECs) of ⁵²Cr, ⁶⁰Ni, ⁷⁵As and ¹¹¹Cd in the different analytical mode were investigated to evaluate the influence of spectral interference on the analysis results.

RESULTS: In the MS/MS mode, O₂ was selected as the reaction gas, and the spectral interference of ⁵²Cr, ⁶⁰Ni, ⁷⁵As and ¹¹¹Cd was eliminated by using mass shift method and on – mass method. The limits of detection for Cr, Ni, As, Cd, Hg and Pb were 3.06, 9.31, 3.50, 2.72, 2.03, 1.89ng/L, respectively. The spiked recoveries were between 95.6% and 106.2%. The relative standard deviation was no higher than 3.9%.

CONCLUSIONS: The method has been successfully applied to the determination of heavy metal elements in leaching solution of electrolytic manganese dioxide waste residue.

KEY WORDS: electrolytic manganese dioxide waste residue; leaching solution; heavy metal elements; inductively coupled plasma – tandem mass spectrometry; mass spectral interference; O₂ reaction gas