

微波消解-MPT-AES 法测定污油泥中 8 种金属元素

沈 聪, 李丽华*, 吴 限, 马 诚, 冯恩临, 王效坤, 齐永娟
(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113000)

摘要:针对污油泥首次建立了微波消解-微波等离子体炬原子发射光谱法(MPT-AES)检测其中的金属元素,对其中的 Ba、Pb、Cu、Zn、Mn、V、Fe、Sn 8 种金属元素进行定量分析。采用微波消解法对污油泥进行彻底消解,考察了元素分析谱线波长、微波功率、载气流量及工作气流量的最适值,优化微波制样及元素分析检测条件。在最佳检测条件下对污油泥中的 Ba、Pb、Cu、Zn、Mn、V、Fe、Sn 8 种元素定量检测,各元素检出限分别为 3.09、22.9、9.6、10.6、6.1、12.15、14.1、14.26 ng/mL;RSD 值分别为 1.14%、3.77%、1.06%、1.18%、3.71%、4.45%、2.52%、2.73%;加标回收率均在 91%~110% 范围内。实验结果表明,本方法安全便捷、准确高效,能满足污油泥中金属元素分析需求,同时为污油泥金属污染风险的评估提供数据支撑。

关键词:污油泥;微波消解;MPT-AES 法;金属元素

中图分类号:O657.31;X53

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)03-0242-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.048

Determination of eight metal elements in oil sludge by microwave digestion-MPT-AES method

SHEN Cong, LI Li-hua*, WU Xian, MA Cheng, FENG En-lin, WANG Xiao-kun, QI Yong-juan
(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113000, China)

Abstract: Microwave digestion-microwave plasma torch atomic emission spectrometry (MPT-AES) method is established for the first time to detect Ba, Pb, Cu, Zn, Mn, V, Fe and Sn metal elements in oil sludge. The oil sludge has been thoroughly digested by microwave digestion method. The optimum values for spectral line wavelength, microwave power, carrier gas flow rate and working gas flow rate are investigated, and microwave sample preparation as well as elemental analysis conditions are also optimized. Determination of Ba, Pb, Cu, Zn, Mn, V, Fe and Sn in oil sludge is performed under the optimum conditions. The detection limits for each element are 3.09, 22.9, 9.6, 10.6, 6.1, 12.15, 14.1 and 14.26 ng·mL⁻¹, respectively. Their RSD values are 1.14%, 3.77%, 1.06%, 1.18%, 3.71%, 4.45%, 2.52% and 2.73%, respectively; All the recoveries are in the range of 91%–110%. The experimental results show that this method is safe, convenient, accurate and efficient, can meet the needs of metal element analysis in oil sludge. At the same time, it provides data support for the assessment of metal pollution risk of oil sludge.

Key words: oil sludge; microwave digestion; MPT-AES; metal elements

随着石油化工的飞速发展,原油资源大力开发的同时污油泥产出也急剧增加。统计显示,我国污油泥年产量近 500 万 t^[1],且仍保持上升趋势。污油泥成分复杂,大部分成分都具有不同程度的毒性,会在水源、土壤和空气各方面对周围环境产生广泛且深远的危害^[2],因而被归于危险废物。污油泥中除原油外,大量未脱除的金属元素势必会引起严重的环境污染问题,经生态循环、动植物富集等逐渐汇集到食物链顶端,进而扰乱机体代谢,威胁人体健康。如 Cu 会损伤肝脏引起肝硬化等病变;Mn、Cd、Cr 易引发肾衰竭及尿毒症等肾脏疾病;Fe 易造成肠胃疾病;Ba、F 影响骨骼发育,且有致癌作用;Ni、Hg、V、Pb 则引起呼吸、神经及免疫系统等多系统性损

伤^[3]。因此,对污油泥中金属元素的检测具有重要意义。

尽管目前对于固体样品的进样方法取得了革命性的改进,如激光烧蚀^[4-5]等,然而绝大多数光谱仪器仍需要将固体样品转化为溶液。预处理方法应普适快速,避免挥发性损失及外源性玷污,高精度分析还应关注残余酸、溶解有机碳及样品在等离子体氛围中的稳定性等问题^[6]。目前应用较广泛的水溶液制样方法主要有干式灰化、湿法消解及微波消解等。干式灰化和湿法消解均存在损失和玷污的风险,且大量辅助试剂的应用往往会产生高基体干扰。微波消解则凭借快速彻底、适用范围广等特点在样品(特别是难消解样品)前处理过程中备受青睐。

收稿日期:2021-04-21;修回日期:2022-01-09

基金项目:辽宁省教育厅资助项目(2018CY015);辽宁省科技厅大型仪器设备共享服务平台能力建设基金项目(20170006)

作者简介:沈聪(1995-),男,硕士生,研究方向为分析化学,l241057964@qq.com;李丽华(1964-),女,博士,教授,研究方向为分析测试新技术和新方法,通讯联系人,llh72@163.com。

将用于金属元素测定的光谱仪器考虑在内,主要包括 AAS、ICP-OES、MPT-AES、XRF、ICP-MS 等,都是十分成熟且被广泛应用的金属元素分析方法。相对而言,AAS 和 XRF 方法精确度较低;ICP-MS 仪器运维费用较高,而 MPT-AES 又是针对 ICP-AES 高氦气消耗问题的一种具有潜在优势的替代型光谱技术^[7]。总体来说,MPT-AES 的分析性能优于 AAS^[8-9],与 ICP-AES^[8,10]的分析性能相当。与氢化物发生技术^[11]及色谱、质谱^[12]进行联用,可进一步降低基体效应,显著提高灵敏度,并能获得某些元素的价态信息^[12]。此外,可调控的微波功率、宽泛的载气种类及流速范围对不同样品水溶剂或有机溶剂都具有良好的操作稳定性^[13]。特别是在使用较便宜气体,如氮气,甚至空气时均表现良好。微波消解-MPT-AES 技术具有基体效应小、检测能力强、多元素性能好和检测速度快等优点。基于这些优点,足以激发、检测几乎所有金属元素,为常规分析应用提供了广阔的前景。自应用以来,MPT-AES 技术显示出优良的性能,成功地应用于地球化学^[14]、矿物勘探^[15]、能源^[16-18]、环境^[19-20]、食品^[21-22]和生物^[23-24]技术等多个领域。

目前环保要求日渐苛刻,然而污水泥中金属元素检测缺乏标准方法,部分地方排放标准也只对少数元素标注限值,检测及监管均存在缺失。本文中首次采取微波消解-MPT-AES 法对其中部分金属元素进行检测,量化元素含量,希望为污水泥中金属元素检测方法的建立及监测标准提供参考。其次,金属元素在污水泥处理技术中应当被重视。

1 仪器和药品

仪器:Mars-5 微波消解仪(美国 CEM 公司),1020-MPT 光谱仪(长春吉大·小天鹅仪器有限公司),KSW-13 型马弗炉(天津科学器材设备厂),远红外辐射干燥箱(上海阳光实验仪器有限公司),AUY220 分析天平(日本岛津)等。

试剂:68%硝酸,30%过氧化氢,40%氢氟酸,氦气等(所用试剂皆为分析纯)。本文中污水泥采集至盘锦某油田污水泥囤积坑,充分混匀后挖取细腻部分作消解样。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件

2.1.1 消解程序

利用原子光谱技术可以实现多元素快速、同时

测定,但样品制备仍然是影响元素测定速度的主要因素。有机物的氧化取决于有机物基质特性和操作条件,通常需要很长一段时间才能完成。为了加快氧化消解速度,可以通过增加样品比表面积(如研磨样品)、提高温度和(或)增加酸浓度等方式。对于污水泥样品而言,消解难度主要集中在对消解温度要求较高的原油组分和固相泥沙,考虑到消解内衬的耐受性,在允许范围内使用浓酸采取梯度程序升温进行消解,具体消解程序如表 1 所示。

表 1 微波消解程序

步骤	升温时间/ min	温度/ ℃	保温时间/ min	压强/ kPa	功率/ W
1	5	150	5	800	1000
2	5	180	10	1000	1000
3	5	200	20	1000	1000

2.1.2 消解酸及用量

大部分无机酸均被用作微波消解,如 HNO₃、HCl、HClO₄、HF、H₃PO₄ 和 H₂SO₄。然而,硝酸是目前最常用的消解试剂,尤其是对于有机样品而言。它是一种能够高效氧化有机物的强氧化剂,且易于通过亚沸蒸馏净化,并能够提供大部分元素的可溶性盐溶液。此外,硝酸提供了与最广泛使用的元素分析技术(如 ICP-AES 和 AAS)完全兼容的消解方法,因为 HNO₃ 溶液不会将任何干扰元素引入等离子体^[6]。避免了由其他酸引起的漂移和光谱干扰。因此,硝酸由于适合消解的化学性质,不易被其他酸所取代。另一方面,H₂O₂ 可以作为性能良好的氧源^[6],因此,这种“原位”产生的氧气可以用来引发硝酸的再生循环,可以在降低酸用量或稀酸溶液条件下得到高效的样品消解效率。

污水泥组分复杂,无论是以重质石油烃为主的有机物,还是泥砂成分,对微波消解条件的要求都比较高。从石油烃方面考虑,硝酸和过氧化氢组合被证明是最适合在密闭容器中消解有机物含量较高样品的辅助试剂^[6]。氢氟酸的引入则能促使 SiO₂ + 4HF = SiF₄(g) + 2H₂O 反应发生,进而彻底消解污水泥样品。因而本实验选择硝酸+双氧水+氢氟酸的消解酸组合。

在消解酸种类不变的前提下,调整各消解酸的用量以改善消解效果,污水泥在不同消解酸用量下的消解效果见表 2。

表 2 消解酸用量及消解效果

序号	HNO ₃ +HF+H ₂ O ₂ /mL	消解效果
1	7+2+1	棕红浑浊,有沉淀
2	7+3+3	棕黄浑浊,少许沉淀
3	7+4+2	棕黄浑浊,无沉淀
4	8+2+3	棕黄浑浊,少许沉淀
5	8+3+2	浅黄澄清,无沉淀
6	9+2+2	棕黄澄清,无沉淀

常规分析中认为,消解液为没有悬浮粒子的澄清溶液,赶酸后由稀酸溶液定容后的溶液呈清澈透明就意味着有机物的成功氧化。以此为评判标准,结合酸用量考察实验结果,得到污油泥最佳消解酸用量为:硝酸 8 mL、氢氟酸 3 mL、过氧化氢 2 mL。

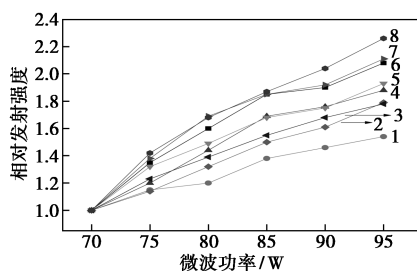
2.2 MPT-AES 仪器测试条件

2.2.1 分析谱线

分别对 5 μg/mL 各元素标准溶液进行扫描,同等条件下,挑选灵敏度大、干扰少、信噪比大的发射线作为各元素最佳分析线,得到各元素最佳分析线为 Ba 455.403 nm, Pb 405.783 nm, Cu 324.754 nm, Zn 213.856 nm, Mn 279.482 nm, V 290.882 nm, Fe 344.061 nm, Sn 326.234 nm。实际测试过程中由于基体干扰等原因,分析谱线波长较理论发射线值稍有偏移,这并不影响元素的定量分析。

2.2.2 微波功率

分别配制 5 μg/mL 的元素标准溶液,微波功率的影响如图 1 所示。



1—V; 2—Cu; 3—Zn; 4—Mn; 5—Fe; 6—Pb; 7—Sn; 8—Ba

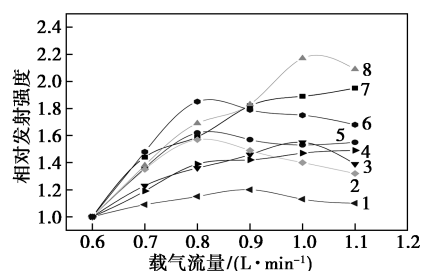
图 1 微波功率对元素发射强度的影响

其他条件不变时,等离子体炬内气体分子的激发程度及火炬温度都会随着微波功率的增大得以提升,产生的富离子化火炬及伴随离子化释放的大量热能提高了等离子体炬对样品的耐受性,对样品中待测元素的激发也十分有利,因而微波功率与原子发射强度间表现出良好的正相关性。实验发现,等

离子体炬在低功率下稳定性差,载气及工作气可调范围窄,基本不具备样品定量检测能力;等离子体炬在高功率条件下虽然对元素激发有利,但仪器噪声干扰严重,仪器负荷增加导致发热严重而不利于检测。本仪器微波发射源功率范围为 0~200 W,结合元素时信噪比和基体干扰等检测需求选择 85 W。

2.2.3 载气流量

分别配制 5 μg/mL 的元素标准溶液,各元素发射强度与载气流量间关系如图 2 所示。



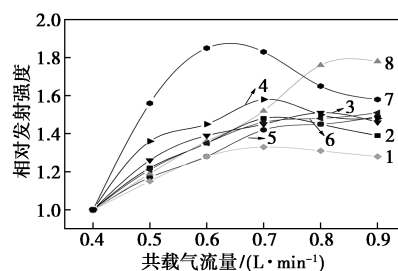
1—Zn; 2—Cu; 3—Fe; 4—Sn; 5—V; 6—Ba; 7—Pb; 8—Mn

图 2 载气流量对元素发射强度的影响

载气在适当范围内增加会直接提高进样量和改善雾化效果,对样品检测起促进作用,过大时对样品的稀释作用和冷却、扩散效应占据上风,反而影响测试效果。由图可见,各元素对载气流量波动的响应差异明显,但整体表现出一定的促进效果,选取 Ba、Cu、V、Sn 载气流量为 0.8 L/min; Pb、Zn 载气流量为 0.9 L/min; Mn、Fe 载气流量为 1.0 L/min。

2.2.4 工作气流量

分别配制 5 μg/mL 的元素标准溶液,工作气对元素发射强度的影响如图 3 所示。



1—Cu; 2—Pb; 3—Fe; 4—Sn; 5—V; 6—Zn; 7—Ba; 8—Mn

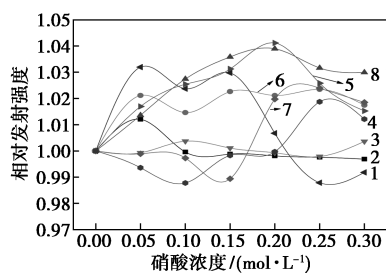
图 3 工作气流量对元素发射强度的影响

工作气主要影响火炬的工作性能,流量增加能显著提高炬焰的温度和电子密度进而优化测试条件,太大时则加剧火炬的冷却、扩散,致使火炬激发能力减弱而影响检测。由图可得, Ba 工作气流量为 0.6 L/min; Pb、Zn、Cu、V、Sn 工作气流量为 0.7 L/min;

Mn、Fe工作气流量为0.8 L/min。

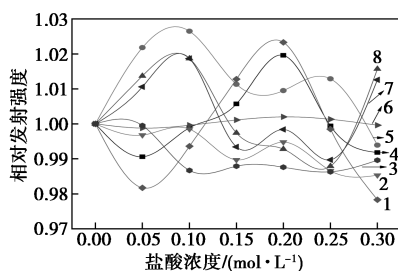
2.2.5 溶液酸度

元素标准溶液和消解后溶液都有一定酸度,一方面与样品消解过程直接相关的残余酸、消解酸用量及赶酸程度都会影响溶液酸度;另一方面为维持金属元素在溶液中的稳定性,溶液需要允许一定的酸度。研究表明,除腐蚀仪器气路系统配件问题外,残余酸还会导致气溶胶形成过程中物理行为发生变化。尽管通常情况下,无机酸的应用对样品的直接溶解和元素提取有益,但残余酸度可能会影响样品的进一步分析^[14]。因此应控制用于元素光谱分析的溶液的酸度,以避免其对样品导入(如吸入率、气溶胶生成和运输)及等离子体特性^[6]产生干扰。实验考察了硝酸和盐酸对各元素发射强度的影响,如图4、图5所示。



1—Zn;2—Pb;3—Fe;4—Ba;5—Sn;6—V;7—Cu;8—Mn

图4 硝酸对元素发射强度的影响



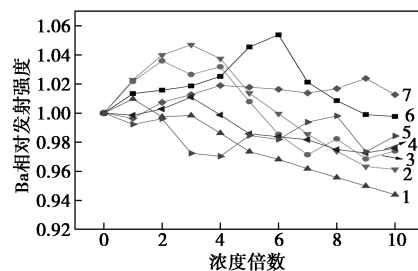
1—Cu;2—Fe;3—Ba;4—Pb;5—V;6—Sn;7—Zn;8—Mn

图5 盐酸对元素发射强度的影响

如图,溶液酸度对不同元素都有一定的增、抑作用,但远低于5%的误差允许范围,说明微波等离子体炬对溶液酸度有一定耐受性,足以应对常规元素分析。目前,对于消解液广泛接受加热挥发赶酸,即将消解液加热至亚沸腾或微沸腾状态,残余酸随水蒸汽一起挥发除去,反复多次蒸发近干能将液相残余酸降低到极低水平。对于精细调控用酸量或稀酸消解而言,由溶液残余酸带来的干扰可忽略不计。

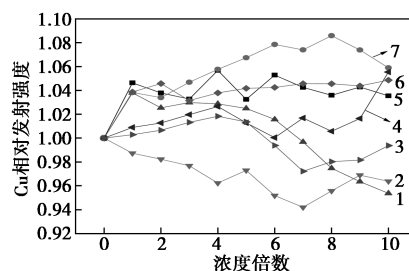
2.2.6 共存离子

共存元素是实际样品分析过程中无法回避的问题,其对测试元素的干扰作用较为复杂,干扰程度也很难准确测定。实验过程中分别配制5 μg/mL的元素标准溶液,按照浓度倍数添加共存元素,待测元素相对发射强度与各干扰元素浓度倍数间的关系如图6~图13所示。



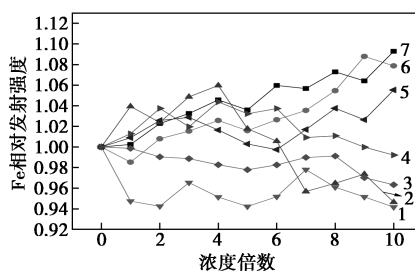
1—Fe;2—Cu;3—Mn;4—Sn;5—Pb;6—V;7—Zn

图6 干扰元素对Ba的影响



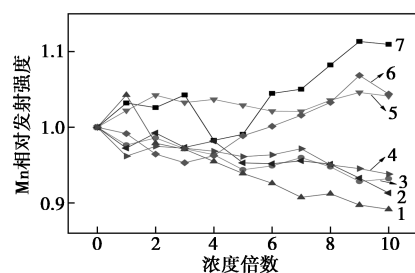
1—Fe;2—Zn;3—Pb;4—Ba;5—V;6—Sn;7—Mn

图7 干扰元素对Cu的影响



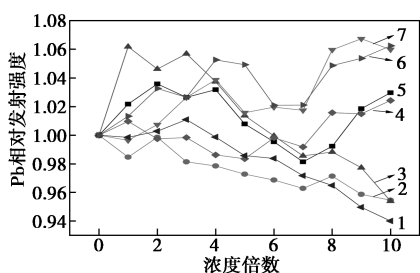
1—Zn;2—Cu;3—Sn;4—Pb;5—Ba;6—Mn;7—V

图8 干扰元素对Fe的影响



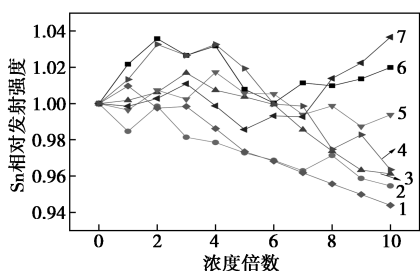
1—Cu;2—Ba;3—Fe;4—Pb;5—Zn;6—Sn;7—V

图9 干扰元素对Mn的影响



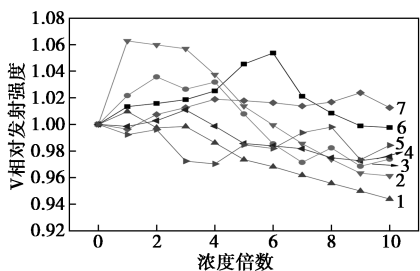
1—Sn;2—Mn;3—Fe;4—Zn;5—V;6—Ba;7—Mn

图 10 干扰元素对 Pb 的影响



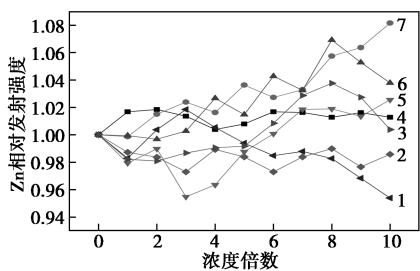
1—Zn;2—Mn;3—Fe;4—Pb;5—Cu;6—V;7—Ba

图 11 干扰元素对 Sn 的影响



1—Cu;2—Zn;3—Fe;4—Ba;5—Pb;6—Mn;7—Sn

图 12 干扰元素对 V 的影响



1—Ba;2—Sn;3—Pb;4—V;5—Cu;6—Fe;7—Mn

图 13 干扰元素对 Zn 的影响

实验结果表明,共存元素对待测元素的干扰作用规律性不强,但在考察的 10 倍浓度范围内,大部分共存元素的干扰尚在可接受范围内。有研究^[16,25]表明,部分表面活性剂及氯化镉、氯化铈等易电离金属盐能显著提升部分金属元素的抗干扰能力,进一步降低元素检出限。由于实际样品中共存

元素种类和含量差异明显,干扰更加难以测定,因而本实验中,在实际样品中添加适当浓度的氯化镉(0.5 μg/mL),以尽量降低干扰元素的影响。

2.2.7 检出限、精密度及线性范围

分别配制含 Ba、Pb、Cu、Zn、Mn、V、Fe、Sn 元素的系列浓度梯度溶液,并在最佳条件下对各元素进行测定,由测试结果建立标准曲线,同时对单元素多次测定得到各元素的检出限及精密度数据,结果如表 3 所示。

表 3 各元素线性范围、检出限及精密度数据表

元素	<i>k</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	线性范围/ (μg·mL ⁻¹)	检出限/ (ng·mL ⁻¹)	RSD/ %
Ba	64.0637	1.3311	0.9996	0.02~30	3.09	1.14
Pb	18.2054	102.9048	0.9991	0.1~40	22.90	1.77
Cu	37.7274	86.8911	0.9991	0.05~20	9.60	1.06
Zn	24.1030	99.7695	0.9993	0.05~20	10.60	1.18
Mn	7.9157	80.5520	0.9987	0.02~150	6.10	1.71
V	4.9830	74.0593	0.9996	0.05~30	12.15	4.45
Fe	15.0688	108.8037	0.9990	0.05~60	14.10	2.52
Sn	2.5769	189.5589	0.9988	0.05~50	14.26	2.73

通过与 HJ 974—2018 标准(土壤和沉积物 11 种元素测定)对比,相同元素检测下限及检出限相当,且本方法精密度能满足标准要求,证明本方法可靠,能够满足测试需求。

2.3 污污泥样品测定及加标回收实验

在最佳消解条件下对油泥进行彻底消解处理,制得淡黄色、澄清透明的待测样溶液,在考察得到的各元素最适条件下进行测定,利用标准曲线法进行定量分析,同时以加标回收实验验证实验的准确性,结果如表 4 所示。

表 4 污污泥中各元素浓度及加标回收率

元素	溶液浓度/ (μg·mL ⁻¹)	质量浓度/ (mg·kg ⁻¹)	加标量/ (μg·mL ⁻¹)	加标 回收率/%
Ba	17.60	2052.62	10.00	97.50~108.30
Pb	8.63	1006.74	10.00	93.15~104.45
Cu	0.85	98.64	1.00	94.40~105.79
Zn	2.05	238.70	2.00	95.45~103.80
Mn	69.39	8093.07	50.00	97.73~110.15
V	7.94	925.49	10.00	94.67~108.18
Fe	46.02	5367.62	50.00	96.33~105.76
Sn	10.86	1266.91	10.00	91.71~107.43

分析结果表明,污油泥中存在一定量的8种金属元素,且可被本方法可靠检出,各元素加标回收率均在91%~110%,说明以本方法作检测技术能满足污油泥中金属元素的定量分析需求。

由于大多数污油泥处理技术的关注点都集中在石油烃类污染物降低后的标准化排放,只有热解等

少数技术观察到金属元素的稳定化迁移转化,所以对污油泥中金属元素的定量分析有助于污油泥污染风险和生物毒性评估的补充。同时由于污油泥处理技术会导致金属元素在各相间迁移,因而对污油泥处理后“三废”的排放也有一定的指导作用。本文中收集了部分标准中对金属元素含量的管控限值如表5所示。

表5 金属元素标准管控值

元素	含油污泥利用标准(DB23/T 1413—2010)/ (mg·kg ⁻¹)			农用污泥标准(GB 4284—2018)/ (mg·kg ⁻¹)		饮用水标准/(mg·L ⁻¹)	
	工业用	农用 A	农用 B	农用 A	农用 B	GB 5749—85	GB 5084—92
As	—	75	75	30	75	0.05	0.05
Hg	0.8	5	15	3	15	0.001	0.001
Cr/Cr(+6)	—	600	1000	500	1000	0.05	0.1
Cu	150	250	500	500	1500	1.0	1.0
Zn	600	500	1000	1200	3000	1.0	2.0
Ni	150	100	200	100	200	—	—
Pb	375	300	1000	300	1000	0.05	0.1
Cd	—	—	—	3	15	0.01	0.005
Fe	—	—	—	—	—	0.3	—
Mn	—	—	—	—	—	0.1	—
Se	—	—	—	—	—	0.01	0.02
Ag	—	—	—	—	—	0.05	—
Be	—	—	—	—	—	0.0002	—

注:工业用为通井路、垫井场,农用 A 为耕地、园地、牧草地,农用 B 为非食用作物的园地、牧草地。

通过对比发现,《油田含油污泥综合利用污染控制标准》和《农用污泥污染物控制标准》对金属元素含量和种类的要求相对宽泛,即便如此,重合的Pb、Cu、Zn 3种元素中Pb含量超出管控值,存在重金属超标问题;其他元素含量也较高,存在污染风险。而饮用水标准关注的元素种类较多,且含量管控较为严格,污油泥中Pb、Zn、Mn、Fe元素含量甚至超出管控值数百倍,对饮用水安全是极大的威胁。

实验测定值为污油泥中金属元素总含量,来源包括原油和泥土2部分,即使除去泥土晶格中稳定态的金属元素,污油泥中仍然储存着大量金属元素。尽管其中部分元素国家标准未做强制要求,但并不代表这些金属元素对环境安全可靠,一方面,这些金属元素会随着挥发、下雨淋溶等过程直接对周围土壤、地下水造成二次污染,威胁动植物生态安全。另一方面,其中丰富的金属元素种类及其高含量对后续污油泥处理技术也是一种危害。因为,燃烧、热解虽然可促使金属元素向稳定态转化,但烟尘中的迁移及设备腐蚀问题仍需考虑;金属元素含量对化学

清洗效果是否有影响,在油、水、固相间的迁移等问题;生物修复(尤其是动植物)过程中的元素富集及安全性等问题都有待考证。

3 结论

(1)首次建立微波消解-MPT-AES法测定污油泥中金属元素,实现了污油泥样品的彻底消解及MPT-AES法检测条件的优化,通过与HJ 974—2018标准方法结论对比,证实本方法便捷灵敏,准确度高。

(2)在最佳条件下对污油泥中Ba、Pb、Cu、Zn、Mn、V、Fe、Sn 8种元素进行定量检测,相同元素含量较标准(DB23/T 1413—2010, GB 15618—2018, GB 5749—85, GB 5084—92)限值存在不同的超标现象,存在安全隐患;未强制要求元素含量也较高,不排除污染风险。

(3)对污油泥中8种金属元素进行定量分析,污油泥中金属元素问题在环保监测和污油泥处理技术中都应当被重视。

参考文献

- [1] 王天宇, 蒋文明, 刘杨. 含油污泥阴燃处理技术研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71(4): 1411-1423.
- [2] 陈红硕, 刘阳生. 臭氧催化氧化含油黏土的去油效果及动力学研究[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2019, 55(6): 1152-1160.
- [3] Freitas S D A C, Lopes M V, Vasquez M R, *et al.* Cadmium and lead in seafood from the Aratu Bay, Brazil and the human health risk assessment [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2016, 188(4): 1-12.
- [4] Brill Susan, Lilimu Ndamulelo, Chetty Deshenthree. Diamond fingerprinting for source discrimination using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) [J]. *Heliyon*, 2020, 6(12): 5592.
- [5] 王皓宇, 陈莎, 殷鹏鲲, 等. 一种用于微波等离子体原子发射光谱的新型激光烧蚀室的研制与应用[J]. 分析化学, 2020, 48(10): 1296-1304.
- [6] Bizzi C A, Pedrotti M F, Silva J S, *et al.* Microwave-assisted digestion methods: towards greener approaches for plasma-based analytical techniques[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(8): 1448-1466.
- [7] 辛仁轩. 微波等离子体光谱技术的发展(一)[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(4): 1-9.
- [8] Vysetti B, Vummiti D, Roy P, *et al.* Analysis of geochemical samples by microwave plasma-AES[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2014, 35(2): 65-78.
- [9] Niedzielski P, Kozak L, Wachelka M, *et al.* The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples[J]. *Talanta*, 2015, 132: 591-599.
- [10] Tanabe C K, Hopfer H, Gilleland G, *et al.* Total arsenic analysis in Californian wines with hydride generation-microwave plasma-atomic emission spectroscopy (HG-MP-AES) [J]. *J Anal at Spectrom*, 2016, 10.1039/C6JA00051G.
- [11] Poirier L, Nelson J, Leong D, *et al.* Application of ICP-MS and ICP-OES on the determination of nickel, vanadium, iron, and calcium in petroleum crude oils via direct dilution[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(5): 3783-3790.
- [12] Matusiewicz H, Mariusz lachciński. Method development for simultaneous multi-element determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg by microwave induced plasma-optical emission spectrometry using integrated continuous-microflow ultrasonic nebulizer-hydride generator sample introduction system [J]. *Microchemical Journal*, 2010, 95(2): 213-221.
- [13] Balaram V. Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications-A critical review [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 159: 105483.
- [14] Helmecci W, Helmecci E, Baker L A, *et al.* Development of a general acid method for the digestion of gold ore samples together with a comparison of extraction solvents for gold and determination by microwave-induced plasma-atomic emission spectrometry (MIP-AES) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(8): 1336-1344.
- [15] Erick Helmecci, Yong Wang, Ian D, *et al.* A novel methodology for rapid digestion of rare earth element ores and determination by microwave plasma-atomic emission spectrometry and dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2016, 160: 521-527.
- [16] 边欣欣, 张金生, 李丽华, 等. 微波消解-MPT-AES法测定柴油中的微量元素含量[J]. 应用化工, 2020, 49(1): 248-251, 255.
- [17] Poirier L, Nelson J, Gilleland G, *et al.* Comparison of preparation methods for the determination of metals in petroleum fractions (1000°F+) by microwave plasma-atomic emission spectroscopy [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(8): 7809-7815.
- [18] 鄢雨微, 金伟, 朱旦, 等. 千瓦级微波等离子炬-原子发射光谱(MPT-AES)在油液分析中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(12): 2651-2657.
- [19] Kamala C T, Balaram V, Dharmendra V, *et al.* Application of microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) for environmental monitoring of industrially contaminated sites in Hyderabad City [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186: 7097-7113.
- [20] Ahmad H, Jalil A A, Triwahyono S. Dispersive solid phase extraction of gold with magnetite-graphene oxide prior to its determination via microwave plasma-atomic emission spectrometry [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 88110-88116.
- [21] 关皓天, 吴限, 张金生, 等. 微波消解 MPT-AES 法测定玛卡中的微量金属元素[J]. 现代化工, 2020, 40(11): 234-237.
- [22] Zsöfi Sajtos, Petra Herman, Sándor Harangi, *et al.* Elemental analysis of Hungarian honey samples and bee products by MP-AES method [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 149: 103968.
- [23] Harangi Sándor, Baranyai Edina, Fehér Milán, *et al.* Accumulation of metals in juvenile carp (*Cyprinus carpio*) exposed to sublethal levels of iron and manganese: Survival, body weight and tissue [J]. *Biological Trace Element Research*, 2017, 177(1): 187-195.
- [24] Simon E, Kis O, Jakab T, *et al.* Assessment of contamination based on trace element concentrations in *Gomphus flavipes* (Odonata: Insect) larvae of the Upper Tisza Region [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 136: 55-61.
- [25] 李佳慧, 张起凯, 赵杉林, 等. 微波等离子体炬原子发射光谱法测定铁增敏效应[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(4): 547-553. ■