

ICP-AES 测定废水中的重金属元素

ICP-036

摘要：废水样品经酸消解后，使用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 测定其中铅、镉、砷、铜、铬、锌、镍、锰等多种重金属元素的含量。本文方法简便、快速，可满足废水样品中重金属的分析检测要求。

关键词：ICP-AES 废水 重金属

废水重金属监控对污水资源化利用，保障人体健康，维护良好的生态环境等，都有非常重要的意义。电感耦合等离子体发射光谱法可以简便、快速地进行多元素测定。

对于废水样品中重金属的测定，根据 GB8978-1996 《污水综合排放标准》要求，各元素要求限量从 0.1 mg/L ~ 2.0 mg/L。且各元素浓度差别也很大。采用相同仪器条件测定很难满足所有重金属元素的测定。对于高低

含量不同的元素，本文采用岛津 ICP 双向观测自动切换的功能，经过一次测定，同时得到所有重金属元素的含量结果，大大提高了工作效率。本文根据《水和废水监测分析方法第四版》中的方法，将样品进行简单消解处理，利用岛津全谱型电感耦合发射光谱仪 ICPE-9000 测定了铅、镉、砷、铜、铬、锌、镍、锰等重金属含量。结果稳定，令人满意。

实验部分

1.1 仪器

仪器：岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 仪器参数的选择

对于样品 1 中 Cr、Cu、Zn、Ni 等几种元素，含量较高，采用纵向观测方式；而 Cd、As、Mn、Pb 等几种低含量元素，采用灵敏度较高的轴向观测方式。

仪器稳定后，按表 1 仪器工作条件，将混合标准溶液依次测定，制定工作标准曲线。

表 1 仪器工作条件

观测方向	等离子体气 (L/min)	辅助气 (L/min)	载气 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)	矩管类型	雾化器	雾化室
轴向纵向	10	0.6	0.7	27.12	1.2	Mini	同心	旋流

1.3 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品；实验所用酸均为电子级别试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.4 校准曲线的配制

铅、砷、镉、铜等八种重金属标准溶液，经过逐级稀释，得到一系列系列标准溶液，同时每个标准溶液加入 0.5 mg/L 的钇作为内标。

1.5 样品制备

按照《水和废水监测分析方法》(第四版增补版)中前处理要求，取样品 100 mL 于 500 mL 玻璃烧杯中，加 2 mL 硝酸，1 mL 盐酸，置于电热板上低温消解，确保溶液不沸腾，缓慢加热，直到试样溶液颜色澄清，冷却后用纯水定容至 100 mL。同时制备样品空白溶液。样品 1：处理前废水；样品 2：处理后废水。与标准溶液相同，每个样品添加 0.5 mg/L 的钇作为内标。

结果与讨论

2.1 定性分析结果

表 2 显示了废水样品中含量大于 1 mg/L 元素的半定量分析结果。半定量分析可以评价其它元素对被测元素的干扰情况。岛津 ICPE-9000 的半定量分析是直接测定样品溶液后，根据岛津 ICPEsolution 软件的谱线数据库自动计算得到的，无需使用标准溶液便可得到。

表 2 废水样品的半定量分析结果 (mg/L)

样品名	Na	S	Ca	Cu	Zn	Mg	Ni	K	P	Cr	Si	B	Al	Fe	Sn
样品 1	300	800	25	250	130	2	50	10	10	10	8	7	6	5	5
样品 2	2000	800	500	-	-	70	-	10	-	-	-	-	-	-	-

2.2 光谱轮廓图

图 1 ~ 图 4 为废水样品的光谱轮廓图。

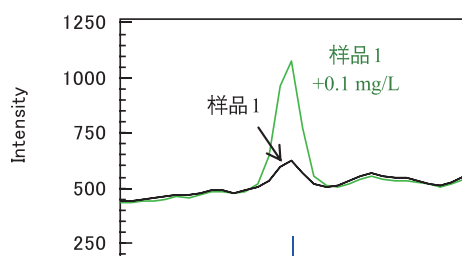


图 1 Cd 214.438 nm 的光谱轮廓图

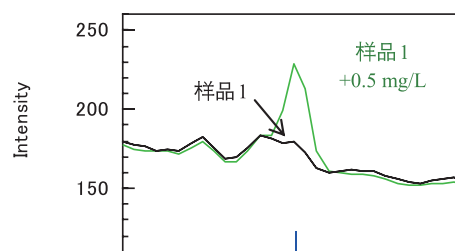


图 2 As 193.759 nm 的光谱轮廓图

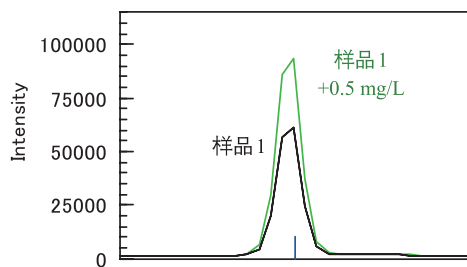


图 3 Mn 257.610 nm 的光谱轮廓图

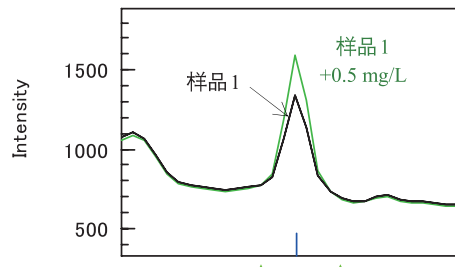


图 4 Pb 220.353 nm 的光谱轮廓图

2.3 方法的检出限和废水样品的灵敏度要求

对空白标准溶液的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限。仪器检出限和《污水综合排放标准》中的各元素的限量值见表 3。测定数据表明，ICPE-9000 的检出限完全可以满足国家标准对废水重金属元素的限量要求。

表 3 各元素检出限 (mg/L)

元素名称	Cd	Cr	As	Pb	Ni	Cu	Zn	Mn
检出限	0.0003	0.0002	0.005	0.003	0.0005	0.001	0.0005	0.00005
GB1978-1996 限量值	0.1	0.5*	0.5	1	1	0.5	2	2

*Cr⁶⁺

2.4 样品测定结果、检出限及干扰评判

按实验方法及测定条件进行检测，并计算 3 次检测结果的相对标准偏差。对于样品 2 中各种重金属元素及样品 1 中 Cd, As, Mn, Pb 等 4 个元素，在样品中浓度较低，所以用加标回收的方法评判基体干扰情况对结果的影响，在样品中加入待测元素标准溶液，按实验方法及测定条件测定，计算回收率。

对于含量较高的元素 Ni, Cr, Cu, Zn，根据 EPA(美国环境保护署)方法中对高含量元素干扰情况的判别的方法，把样品稀释 10 倍，再进行测定，并与原样品测定结果进行比较，得到较高的稀释试验系数，说明样品基体干扰对各元素影响很小。

$$\text{稀释试验系数} = A \times C / B \times 100$$

原样品测定结果: A, 样品稀释后测定结果: B,
稀释因子: C (此样品为 10)

测定结果，请见表 4。

表 4 样品测定结果 (mg/L)、稀释试验结果和回收率结果

样品	元素名称	Cd	Cr	As	Pb	Ni	Cu	Zn	Mn
样品1	样品测定值:A	0.025	8.70	ND	1.15	64.5	210	102	0.890
	10%样品测定值:B	-	0.876	-	-	6.52	21.5	10.1	-
	稀释试验系数	-	99.3	-	-	99.0	97.8	100.9	-
	添加值	0.1	-	0.5	0.5	-	-	-	0.5
	添加后测定值	0.128	-	0.51	1.65	-	-	-	1.40
	回收率(%)	102.9	-	101.1	101.4	-	-	-	102.3
	样品测定值	ND	0.010	ND	ND	0.068	0.003	0.072	1.01
样品2	添加值	0.1	1	0.5	0.5	10	10	10	0.5
	添加后测定值	0.101	1.01	0.52	0.48	10.0	9.94	10.0	1.53
	回收率(%)	101.2	99.9	103.7	95.1	99.6	99.4	99.2	103.0

结论

从以上分析结果可以看出：在本方法所采用的分析条件下，样品经过简单消解处理后，使用岛津全谱型电感耦合等离子光谱仪检测废水中重金属元素含量。在测定过程中，ICPE-9000 可以根据高低不同含量的元素，采用轴向和纵向自动切换观测方式。一次测定，可以同时得到所有元素测定数据。本方法结果稳定，并且有较低的检出限和较好的回收率结果或稀释试验结果，对于基体复杂的废水样品，可以准确测定。