

电感耦合等离子体原子发射光谱法在工业废水检测中的应用

祝贺鹏 (广电计量检测(沈阳)有限公司, 辽宁 沈阳 110179)

摘要: 采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)对工厂中废水溶液中的无机物种进行定量检测。研究了5种元素(铁、锰、铜、锌和镁)在水溶液中的含量。样品采用2%硝酸和0.5%盐酸的混合物通过微波辅助酸消解制备。测试结果表明,分析物的回收率为98.80%~105.77%。

关键词: ICP-OES; 工业废水; 金属测定

自20世纪下半叶以来,重金属对人类和水生生态系统的各种影响日益引起人们的关注。重金属对环境的影响在早期主要归因于工业来源。近年来,由于严格的立法、改进的清洁/净化技术和工业活动,重金属生产排放有所减少。我国近年来发展迅猛,各地相继出现更多加工厂,个别村庄周围工厂林立,如何保证周围人民的用水安全显得尤为重要。目前,工业废水的危害主要来源于其中金属的长期聚集。我国相关检测方法主要为比色法和原子吸收光谱法,上述方法仅适用于单一元素分析,无法实现多元素同步操作,检测多种元素含量较为繁琐,周期较长,不能够高效快捷地分析样品中多元素含量^[1]。在本文中针对工业废水中的铁、锰、铜、锌和镁等元素,并结合电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)分析技术手段,开发一种简单高效地多元素同时测定方法。

1 试验部分

1.1 试验仪器和试剂

实验仪器:电感耦合等离子体原子发射光谱(美国,PerkinElmer),型号:Optima 4300 DV,同时结合PE AS93 Plus自动进样器和PE WinLab32软件(3.0.1版)。电子天平,型号为JA2003N,产自上海精密科学仪器有限公司;马弗炉,型号为HY-1400,源自洛阳恒宇实验电炉厂;微波消解仪(Milestone),型号ETHOS UP。

实验试剂:铁、锰、铜、锌和镁的储备溶液,浓度为1.0g/L,源自国家标准溶液;使用时根据所需浓度要求对样品进行分布稀释。

1.2 分析条件^[1-4]

ICP-OES分析仪器操作条件:等离子气流量、辅助气流量和雾化气流量分别为15.0L/min, 1.5L/min和0.72L/min;仪器的射频发生功率和雾化器压力分别为1.30kW和150kPa,转速为15r/min;仪器的读取时间、清洗时间和读取次数分别为10s、10s和2次。数据拟合方式采用Fitted扣除背景的算法;各元素铁、锰、铜、锌和镁等元素测定分析线为234.357nm, 259.372nm, 213.598nm, 202.548nm和279.800nm。

1.3 线性范围和试验方法

采用预先存储的Cu、Fe、Mn、Zn和Mg标准溶液1.0g/L进行逐步稀释,制备浓度为0.10mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、5.00mg/L、10.0mg/L、20.0mg/L、50.0mg/L、100mg/L的混合溶液,作为标准曲线样品。根据每个元素的分析谱线数据绘制各元素标准曲线,得出相关标准方程,根据各谱线的强度和样品浓度范围来确定样品最佳线性范围。

根据样品水溶液澄清度选择样品是否需要过滤处理。

在整个研究中使用了超纯级酸。将所有样品使用2%(v/v)硝酸酸化,并浸渍7天。浸渍完成后,向每个样品中加入已知等份的H₂O₂和HCl,最终溶液浓度分别为0.05%(v/v)和0.5%(v/v)。将混合均匀的样品置入环境温度为170℃的条件下进行微波消解,处理时间为35min。消解完成后,样品冷却至室温,将溶液转移到容量瓶中,去离子水定容,摇匀,测定。

2 结果和讨论

2.1 各元素线性范围

通过选择各元素的分析谱线,在多个浓度的标准曲线上同时绘制标准曲线,通过对线性条件、线性范围和仪器响应值强度的综合分析,确定各元素测定过程中所需要适用的线性范围mg/L。

在选择分析谱线过程中,由于每种元素含有至少一种分析谱线,如何选择具有更好发射强度和更为广泛地测定范围的分析谱线尤为重要。通过比对各元素的多条发射谱线发射强度和适用线性范围,认为谱线的发射强度过大或过小都可能影响曲线的线性,进而影响其线性范围^[5-6]。根据这一原理,Cu、Mn、Fe、Mg、Zn的最佳分析线及其适用线性范围分别为213.598nm, 259.372nm, 234.357nm, 279.800nm, 202.548nm; Cu、Fe、Mn、Zn和Mg的线性范围为0.10mg/L~100mg/L。所有元素的线性曲线相关系数R值均在0.999以上,符合相关规定要求。

2.2 检出限和定量限

空白试验的选择,以硝酸湿法前处理方法对空白样品进行测定,连续10次试剂空白所对应的测定值,结合样品称样量和定容体积,进行计算,在样品过程中进行扣除空白干扰。将预先配置的标准溶液采用硝酸湿法处理,得出方法检出限和方法定量限,单位为mg/L。测得Cu、Fe、Mn、Zn和Mg的检出限(S/N=3)分别为0.008mg/L, 0.002mg/L, 0.007mg/L, 0.005mg/L, 0.015mg/L, 定量限为0.026mg/L, 0.0062mg/L, 0.023mg/L, 0.017mg/L, 0.050mg/L。

2.3 精密度试验

对质量浓度为Cu 0.4892mg/L, Fe 0.0866mg/L, Mn 0.2315mg/L, Zn 0.0095mg/L, Mg 0.3951mg/L的混合溶液,连续测定8次,计算各元素在八次测定过程中的标准偏差值,分别为1.71%, 1.22%, 0.952%, 1.02%, 1.40%。

测定值与认定值中位值误差10.0%以内视为合格,其余情况视为不合格。

本次试验结果标准偏差值符合要求。

2.4 标准样品测定

根据相关测试标准和要求GB/T 32327-(下转第123页)

如下图 5 所示。复位弹簧可在一定程度上保护胶筒，提高胶筒使用寿命。

4 现场应用

改进后的 Y211 封隔器已在长庆油田采油一厂王加平 16 井、王平 43 井使用，使用情况如下表 1 所示。改进后的单趟管柱平均施工 6 段，高于改进前单趟管柱施工 3 段的平均水平。现场应用情况表明，该进后的 Y211 封隔器施工效率明显提升，更加适合油田水平井水力喷射体积压裂工艺。

表 1 改进后的 Y211 封隔器使用情况统计

| 井号 | 设计段数(段) | 施工段数(段) | 使用封隔器数量(套) | 平均施工效率(段/套) |
|--------|---------|---------|------------|-------------|
| 王加平 16 | 7 | 7 | 1 | 7 |
| 王平 43 | 5 | 5 | 1 | 5 |
| 合计 | 12 | 12 | 2 | 6 |

5 结论

① Y211 封隔器轨道槽沉砂是封隔器坐封时变轨不灵

(上接第 121 页) 2015, 对采集样品进行预处理^[7], 检测分析。各元素 Cu、Fe、Mn、Zn 和 Mg 的测定标准值为 (0.589 ± 0.023), (0.841 ± 0.059), (0.442 ± 0.028), (0.621 ± 0.031), (0.691 ± 0.034) mg/L, 结果分别为 0.580, 0.856, 0.462, 0.630, 0.688 mg/L。

3 结语

电感耦合等离子体发射光谱法具有简单、快速、高效的优点，作为一种极具潜力的检测重金属的分析手段，特别是在重金属定量方面较为准确。但由于其仪器本身价格较为昂贵，限制该仪器的推广和使用。相信不就得将来，随着仪器的推广，该技术将得到越来越广泛的应用，并产生巨大的经济和社会效益。

参考文献:

[1] 林武滔, 游宗保, 陈必群. ICP-AES 测定工业废水中的总磷 [J]. 光谱实验室, 2005, 22(004): 837-840.

(上接第 120 页) 溶液测定吸光度; 金属元素的回收率均在 96.8% 至 105.8%; 对空白溶液进行 11 次重复测定, 得到标准偏差均在 1.0% 以下; 检出限用下式计算:

$$c = K \times S_d / S$$

式中: c 为检出限, 单位为 mg · kg⁻¹; S_d 为空白溶液吸光度标准偏差, 单位为 mg · kg⁻¹; S 为标准曲线斜率; K 值为常数 3。

2.2 检测结果分析

火焰原子吸收分光光度法测定的不锈钢酸洗污泥中金属元素的含量如表 3 所示, 整理比较分析后可知, A、B、C、D 四份不锈钢酸洗污泥中金属元素的含量大致相同, 其中含有大量的 Ca、Fe、Cr 元素, 这三种元素的含量均超过 10%, Ni 元素含量较高, 含量超过 3%, Pb、Mg 元素含量较低, Cd 元素含量最少。

3 结论

本文对不锈钢酸洗污泥中 Cd、Cr、Ca、Ni、Mg、Pb、

活及变轨失效的主要原因, 改进后的结构表明增加中心管轨道槽的深度和宽度, 以及增加排砂孔机构可以降低封隔器变轨失效率, 提高封隔器整体使用性能;

② Y211 封隔器增加复位弹簧可有效保护胶筒, 提高胶筒使用寿命;

③ 改进后的 Y211 封隔器施工效率明显提升, 更加适合水平水力喷射体积压裂技术。

参考文献:

[1] 任国富, 徐自强, 王在强, 付钢旦, 桂捷, 邵媛, 蒙鑫, 胡相君. Y211 型拖动压裂封隔器研制与应用 [J]. 石油矿场机械, 2015(09): 60-61.

[2] 刘鹏. 水力喷射压裂工具问题分析及工艺优化 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2019(13): 253-254.

作者简介:

舒勇 (1990-), 男, 汉族, 四川遂宁人, 助理工程师, 主要从事井下工具技术服务工作。

[2] 龚昌合. ICP-AES 法测定工业废水中 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As 和 Hg [J]. 黑龙江环境通报, 2006, 30(4): 92-93.

[3] 王晓燕, 刘子靖, 王利明. ICP-AES 法测定工业废水中的多项金属元素 [C] // 第八次全国环境监测学术交流会. 中国环境科学学会, 2007.

[4] 龚昌合. ICP-AES 法测定工业废水中 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As 和 Hg [J]. 黑龙江环境通报, 2006(04): 94-96.

[5] 汪张懿, 杨颖, 任荣等. ICP-AES 法和分光光度法测定工业废水中总磷的方法比较 [J]. 环境监测管理与技术, 2016.

[6] 贺小双, 薛晓康, 林建. 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法测定工业废水中的颜料绿 58 [J]. 中国无机分析化学, 2017(04): 1-4.

[7] 陈必群. ICP-AES 法精确测定工业废水中的总磷 [J]. 海峡科学, 2007, 06(6): 134-134.

Zn、Fe 的含量进行测定分析, 采用了火焰原子吸收分光光度法。结果表明, 4 份不锈钢酸洗污泥中均含有大量的金属元素, 如果不进行妥善处理, 势必会造成资源浪费和环境污染。其中含有大量的 Cr、Fe、Ca 元素, 在后续不锈钢酸洗污泥处理中需要重点关注, 可以使用还原法无害化处理或固化稳定化对不锈钢酸洗污泥进行处理填埋。

参考文献:

[1] 房金乐, 杨文涛. 不锈钢酸洗污泥的处理现状及展望 [J]. 中国资源综合利用, 2014(32): 29-33.

[2] 贺慧, 赵俊学, 马红周等. 不锈钢酸洗废水处理技术分析 [J]. 甘肃冶金, 2009(05): 42-46.

[3] 赵璇, 高庆瑞, 秦世丽, 高立娣. 洗护发产品中 8 种重金属元素含量的测定 [J]. 日用化学工业, 2021(51): 83-87.

作者简介:

闫宇望 (1992-), 男, 汉族, 山西吕梁人, 化工助理工程师, 研究方向: 分析化学和聚氨酯弹性体。