

氢化物发生-ICP/AES测定石化废水中As、Pb、Hg

董敏茹

(中国石化广州分公司环境监测站, 广东 广州 510700)

摘要:对氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法测定石化废水中的As、Pb、Hg进行了试验。在选定条件下, As、Pb、Hg的检测限分别为0.17 $\mu\text{g/L}$ 、1.7 $\mu\text{g/L}$ 和0.5 $\mu\text{g/L}$ 。应用该方法对石化废水中As、Pb、Hg进行了实际检测, 效果良好。对标准物质的分析, 结果令人满意。

关键词:氢化物发生; ICP-AES; 砷; 铅; 汞; 石化废水

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2004)04-0033-02

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP/AES)可同时测定多种元素, 快速而准确, 但传统的气动雾化器雾化率低, 使测定灵敏度降低, 对成分复杂的石化废水尤其如此, 无法满足要求^[1, 2]。氢化物发生法是一种以气体形式导入炬焰, 雾化率几近100%, 且能使测定元素与基体分离, 减少了干扰, 提高了灵敏度。通过试验, 将这两种方法进行组合, 取得了取长补短的效果, 能较好地测定石化废水中的As、Pb和Hg。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

IRIS/AP 全谱直读等离子体光谱仪, 美国TJA公司; 中阶梯光栅二维色散系统; CID 电荷注射式固体检测器(共512×512检测单元), 带THERMO SPEEC/CID 分析软件486/100计算机; 岛津HVG-1氢化物发生器。1000 mg/L As、Pb、Hg 标准储备液; 6 g/L NaBH₄-5 g/L NaOH 溶液; 3 mol/L 盐酸, 优级纯。

1.2 仪器组合

将ICP/AES进样管从同心雾化器上取下, 使蠕动泵空转, 将氢化物发生器气相导入管与雾化器连接, 把经过预处理的样品与硼氢化钠-氢氧化钠溶液和盐酸同时导入氢化物发生器后进行测量。

1.3 仪器的最佳参数

ICP 最佳参数: 功率1150 kW, 频率27.12 Hz, 雾化器压力151.6 kPa, 冷却气流量15 L/min, 辅助气流量0.5 L/min, 淋洗时间30 s, 积分时间10 s。

氢化物发生器最佳参数: 氢流量70 L/min, 蠕

动泵转速30 rad/min, 样品流量2 mL/min, NaBH₄-NaOH 溶液和盐酸流量1 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 硼氢化钠浓度影响

硼氢化钠溶液的浓度及导入量对氢化物的生成有很大的影响^[2], 从而也影响了测定的灵敏度。实验证明, 随着硼氢化钠浓度的增大, 谱线强度增强。而当浓度>8 g/L时, 氢化反应加剧, 反应产生大量的氢进入等离子炬, 导致炬焰变大且颜色发红, 降低了等离子体的稳定性, 故以选用6 g/L 硼氢化钠的弱碱性溶液为宜。

2.2 氢化反应介质及酸度的影响

介质和酸度对氢化反应有直接的影响, As、Pb、Hg 的氢化反应, 以盐酸作介质最佳^[2, 3]。酸度对不同元素形成氢化物的效率影响不同, 过低或过高都会使谱线发射强度下降。在不同的酸度下对As、Pb、Hg 氢化物的谱线发射强度进行了比较, 见图1。

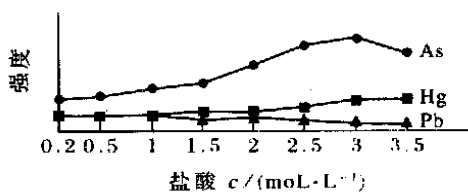


图1 酸度对谱线强度的影响

收稿日期: 2003-10-27; 修订日期: 2004-05-18

作者简介: 董敏茹(1970-), 女, 陕西咸阳人, 工程师, 学士, 从事环境监测技术和管理工作。

试验表明, 在盐酸质量浓度为 3 mol/L 时, As、Hg 谱线出现最大强度, 而盐酸质量浓度对 Pb 的氢化反应无明显影响。

溶液中 As 以 As(III)、As(V), Pb 以 Pb(II)、Pb(IV) 共存。As(V)、Pb(II) 不能形成氢化物^[2]。有人曾对砷的干扰进行了研究, 发现加入 KI 既可消除干扰, 又可对 As(V) 进行预还原^[2, 6, 7], 但在此试验中, KI 却会将 Pb(IV) 还原为 Pb(II), 当用硼氢化钠还原时, 则生成 Pb 析出, 为此需加入适量氧化剂^[2, 3], 今选择 1 mol/L HCL - 1/6 K₃Fe(CN)₆ 作为氧化体系^[4, 5]。至于 As(V), 在与硼氢化钠反应时, 将先被还原为 As (III)。实验证明, 加入 1 mol/L HCL - 1/6 K₃Fe(CN)₆ 氧化体系对砷的氢化反应并无影响。

2.3 分析线的选择和基体的匹配

分析线选择是否合适, 对分析的灵敏度和准确性都有很大的影响, IRIS/AP 全谱直读等离子体光谱仪对谱线的选择比较灵活, 可最大限度地避开光谱干扰。通过多条谱线的实验, 发现其最佳测量线为 As 189.042 nm、Pb 220.353 nm、Hg 194.227 nm。考虑到基体干扰问题, 将所有能与氢化物发生反应的元素^[2, 3, 5, 7]进行了测试, 样品中 Ni、Co、Cr、Ti 含量极低, 对待测元素基本无干扰。Cu、Fe 含量较高(约 2.2 mg/L~ 11 mg/L), 对测定有干扰, 选用 5 mg/L Cu、Fe 溶液作其基体匹配, 可消除干扰。

2.4 精密度与检测限

在上述选定的仪器最佳参数条件下, 平行测定空白溶液 7 次, 得到相对标准差和检测限, 见表 1。

表 1 精密度和检测限

元素	RSD / %	检测限 ρ/(μg•L ⁻¹)
As	1.9	0.17
Pb	2.6	1.7
Hg	6.3	0.5

又对石化 1[#]、2[#]、3[#] 污水排放口污水样进行了 10 次测定, 结果见表 2。

表 2 实际样品测定精密度 (n= 10)

样品	As		Pb		Hg	
	$\bar{X}_{As}$	RSD	$\bar{X}_{Pb}$	RSD	$\bar{X}_{Hg}$	RSD
	ρ/(μg•L ⁻¹)	/ %	ρ/(μg•L ⁻¹)	/ %	ρ/(μg•L ⁻¹)	/ %
1 [#] 排放口	4.4	1.4	3.6	2.3	0.25	—
2 [#] 排放口	2.9	1.7	9.9	1.3	0.60	5.8
3 [#] 排放口	4.9	1.6	9.9	1.4	1.1	5.5

2.5 准确度

对国家环境标准物质 GBW 07301(GSO - 1) 进行了 10 次分析, 测定平均值列于表 3。

表 3 标准物质测定平均值(n= 10) μg/L

样品	As	Pb	Hg
测量值	13.3	23.1	15.6
保证值	13.6±2	24.4±1.3	18.0±2

Hg 的测量值较保证值稍低, 可能是样品处理以及硼氢化钠还原时部分 Hg 不形成氢化物, 而被还原成 Hg 蒸气在炬焰中挥发损失所致。As、Pb 的测量值均在保证值范围内。分析结果显示该方法是可行的。

[参考文献]

[1] 蒙塔塞尔, 戈莱特利. 电感耦合等离子体在原子光谱中的应用[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1992. 116.

[2] 江祖成, 田笠卿, 陈新坤, 等. 现代发射光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 202 - 246.

[3] 刘文龙, 宋晓森. 氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法测定环境样品中痕量铅[J]. 分析化学, 1997, 25(3): 345 - 348.

[4] 张继忠. 氢化物发生-原子吸收光谱法测量乙烯原料中砷[J]. 广石化科技, 2001, 2: 46 - 47.

[5] 张继忠. 氢化物发生- ICP/AES 测量乙烯原料中砷[J]. 广东化工, 2002, 29(4): 48 - 50.

[6] 李玉珍, 邓宏筠. 原子吸收分析应用手册[M]. 北京: 科学技术出版社, 1990. 230 - 275.

[7] 宋武元, 胡小元. 氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定锑铈中氢化物元素和非氢化物元素[J]. 分析化学, 1998, 26(1): 64 - 67.

本栏目责任编辑 李延嗣

• 简讯 •

扬中市发布环境质量公报实现较大突破

今年 6 月初, 扬中市在新闻媒体发布环境质量公报, 实现了较大的突破。一是由原来的报社发展到广播电台、电视台; 二是在自然环境质量和污染源状况基础上, 增加了环境管理和生态建设; 三是由原来的部分发布扩展到全文发布。

摘自江苏省环境监测中心《环境监测工作通讯》2004 年第 6 期