

电感耦合等离子体质谱法测定电镀废水中的8种重金属

王宁¹, 钱勤¹, 曹莉君¹, 倪张林², 汤富彬²

(1.浙江达申环保科技有限公司, 杭州 311400; 2.中国林科院亚热带林业研究所, 311418)

摘要: 本文建立了电感耦合等离子体质谱法测定处理前后电镀废水中8种重金属元素(Pb, Cd, Cr, As, Hg, Cu, Zn, Ni)的分析方法, 在试验中, 优化了仪器测定条件, 方法的检出限在0.006~0.06 μg/L, 加标回收率在84.2%~109%之间, 方法精密度RSD在0.9%~4.8% (n=6)之间。并采用该方法对两种常见的电镀废水处理前后8种重金属元素进行了测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 电镀废水; 重金属

中图分类号: X703; X781.1 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2014)03-0054-02

电镀是利用电化学方法对金属和非金属表面进行装饰, 保护及获得某些新的性能的一种工艺过程, 电镀技术广泛应用于机器制造、轻工、电子等行业。电镀废水主要的来源是在电镀生产过程中的镀件清洗用水、镀件过滤用水、废镀液以及由于操作不当或管理不善引起的“跑、冒、滴、漏”。电镀废水的成分非常复杂, 除含氰(CN⁻)废水和酸碱废水外, 重金属废水是电镀业潜在危害性极大的废水类别^[1,2]。近几年, 随着科技和社会快速发展, 电镀工业的规模越来越大, 重金属废水排放量也越来越多, 对其废水中重金属进行日常监测的力度也不断加大, 目前, 针对电镀废水的检测手段主要有原子吸收分光光度法^[3], 原子荧光分光光度法^[4], 比色法^[5]等, 但是这几种技术一次只能测定一种元素, 针对电镀废水中多种重金属成分的测定, 较为费时费力。近几年随着仪器技术的发展, 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)广泛的应用于不同领域中多元素的测定, 但针对电镀废水的重金属测定未见应用。本文探讨了应用电感耦合等离子体质谱技术(ICP-MS)测定电镀废水中8种重金属(Pb, Cd, Cr, As, Hg, Cu, Zn, Ni)含量, 以期为电镀行业废水中重金属含量的测定提供参考。

1 实验部分

收稿日期: 2013-08-24

1.1 仪器

NexIon 300D ICP-MS (美国 PerkinElmer 公司); 陶瓷电热板(德国 IKA 公司); 玻璃器皿用30%硝酸浸泡24 h, 再用超纯水冲洗3次以上, 晾干备用。

1.2 试剂和材料

硝酸(优级纯), 德国 CNW 公司; 过氧化氢(BV8), 北京化学试剂厂; 铅、镉、铬、砷、汞、镍、铜、锌单元素标准溶液由国家标准物质中心处购得; 质谱调谐液, PerkinElmer 公司。

1.3 电镀废水取样及处理

分别对本地2家电镀企业的电镀废水进行了取样, 取样分为废水处理前及废水处理后的样品, 保存在事先用2%的硝酸清洗过的聚乙烯桶中, 采取电镀废水样品要当日处理完毕; 取摇匀后的电镀废水样品2 mL于50 mL锥形瓶中, 加入3 mL浓硝酸, 加盖漏斗, 置于电热板上加热, 煮沸消解10 min, 冷却后定容至50 mL容量瓶, 同时做样品空白和加标实验。废水处理前的样品在上机测试前, 稀释50倍, 废水处理后的样品定容后直接上机测试。

1.4 优化的 ICP-MS 工作条件

等离子体点炬稳定后使用1 ng/L的标准调试溶液优化仪器参数, 仪器的工作条件如表1所示。

表 1 ICP-MS 工作参数

参数	设定值	参数	设定值
RF 功率/W	1500	模拟电压/V	-1600
雾化气流量/(L/min)	1.10	脉冲电压/V	800
等离子气流量/(L/min)	15		
辅助气(氦气)流量 L/min(Cr)	4.3	扫描次数/次	20
透镜电压/V	6.80	重复次数/次	3

1.5 待测元素同位素、内标的选择和标准曲线的配制

ICP-MS 的动态线性范围很宽,可高达 9 个数量级,根据电镀废水的特点配制各元素的工作曲线,用贮备液浓度为 1000 mg/L 用 2% 的硝酸逐级稀释为 1.00 mg/L 的储备液,然后配制线性系列。详见表 2。

表 2 待测元素的质量数、内标元素及标准曲线

元素	质量数	曲线范围/($\mu\text{g/L}$)
Pb	207.98	0~100
Cd	113.90	0~100
Cr	51.94	0~500
As	74.92	0~100
Hg	201.97	0~10
Cu	64.93	0~500
Zn	65.92	0~500
Ni	59.93	0~500

1.6 相关系数、检出限(LOD)、定量限(LOQ)

根据国际理论和化学联合会(IUPAC)的规定,以空白测定不少于 10 次所得的值乘 3 倍便得各元素的仪器检出限。本方法是用 2% HNO_3 空白溶液连续测定 10 次,取 3 倍标准偏差对应的浓度为各元素的检出限(LOD),10 倍标准偏差对应的浓度为各元素的定量限(LOQ),同时对上机溶液进行短期(2 min)和长期的稳定性(20 min),测试所得结果见表 3(其中 LOD 和 LOQ 数据取一位有效数字)。各元素检出限低,满足于电镀废水微量及痕量元素的检测分析,并且采用 10 倍 LOQ 配置的标准溶液的在分析过程中的短期和长期的稳定性都较好。

表 3 方法检出限、定量限以及方法精密度(n=6)

元素	LOD/($\mu\text{g/L}$)	LOQ/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%3min	RSD/%60min
Pb	0.006	0.02	2.2	2.9
Cd	0.02	0.07	1.1	1.2
Cr	0.03	0.1	0.5	1.6
As	0.03	0.1	1.3	1.8
Hg	0.06	0.2	1.5	2.1
Cu	0.006	0.02	1.3	2.3
Zn	0.05	0.2	1.5	2.8
Ni	0.004	0.01	1.8	2.6

1.7 实际样品测定、加标回收实验以及方法精密度实验

采用制定的方法对处理前后的含锌废水和含铬废水进行测定,测定结果和加标回收结果见表 4 和表 5,由表可知:8 种重金属元素的加标回收率在 84.2%~109%之间,加标回收结果满意,方法准确度较高,8 种重金属元素精密度(RSD)在 0.9%~4.8%之间。

表 4 含锌电镀废水测定及加标回收结果(n=6)

元素	含锌废水(处理前)				含锌废水(处理后)			
	样品含量 /(mg/L)	加标量 /(mg/L)	回收率/%	RSD/%	样品含量 /(mg/L)	加标量 /(mg/L)	回收率/%	RSD/%
Pb	0.279	0.5	95.2	2.3	0.146	0.5	98.6	1.5
Cd	0.0563	0.01	99.1	3.4	0.00229	0.01	92.5	0.9
Cr	3.99	1	91.2	2.1	0.684	1	94.9	3.9
As	0.248	0.2	109	2.5	0.0295	0.2	91.2	4.8
Hg	0.0123	0.01	92.1	3.3	ND	0.01	84.2	2.5
Cu	5.08	5	99.6	4.2	0.684	0.5	102	3.1
Zn	73.5	50	95.7	2.1	1.34	1	89.9	2.1
Ni	30.2	20	97.2	1.2	0.109	0.2	92.4	1.9

注:ND 表示低于检出限

表 5 含铬电镀废水测定及加标回收结果(n=6)

元素	含铬废水(处理前)				含铬废水(处理后)			
	样品含量 /(mg/L)	加标量 /(mg/L)	回收率/%	RSD/%	样品含量 /(mg/L)	加标量 /(mg/L)	回收率/%	RSD/%
Pb	1.17	0.5	97.6	3.3	0.261	0.5	108	4.3
Cd	0.0234	0.01	96.3	4.5	0.0379	0.01	94.8	3.9
Cr	53	50	104	1.7	1.96	1	91.1	1.5
As	0.162	0.2	94.2	1.3	0.0863	0.2	95.4	2.2
Hg	ND	0.01	85.3	2.1	ND*	0.01	84.8	2.6
Cu	8.45	5	103	2.9	0.466	0.5	103	4.1
Zn	22.65	50	109	3.2	1.79	1	107	3.0
Ni	6.3	20	91.1	1.3	0.213	0.2	90.9	1.2

注:ND 表示低于检出限

2 结果与讨论

ICP-MS 法的主要干扰来自于物理干扰、基体干扰和质谱干扰。物理干扰主要是由于样品溶液粘度大和盐分含量高而影响溶液的提升量,电镀废水通过消解定容后不存在粘度大的问题,另外这两者的盐分含量也不高,所以物理干扰可忽略不计。基体干扰主要表现在样品基体检测过程中对检测元素信号产生抑制或增强效应,产生短期或长期漂移,本实验中电镀废水结果消解稀释后,基体干扰可忽略不计。

质谱干扰主要是同质异位素重叠和多原子粒子的干扰,由于试验样品中除了待测元素外,还存在其它元素如 Cl, Cl 元素与 Ar 结合生成的 ArCl , 会严重干扰 $^{74,92}\text{As}$, 而 ArN 、 ClO 与 $^{51,94}\text{Cr}$ 的质量数十分接近,也会严重干扰 $^{51,94}\text{Cr}$ 的准确定

(下转第 58 页)



图 2

后模块仍能继续工作 48 h 以上,并发送 GPS 定位信息,如果放射源和绑定的监控模块同时丢失,可通过模块的 GPS 系统提供定位,从而确定放射源的最终地理位置(经纬度)。

4.3 平台软件特点概述

4.3.1 采用 GIS 地图定位

对区域里的污染源进行 GIS 定位,并在地图中显示每个点的状态信息,便于管理者查看该企业的位置及相关信息,一旦采用 GPS 定位的放射源发生偷盗现象,我们可以在 GIS 地图上监察到。

4.3.2 实时记录数据

全天候 24 h 不间断实时记录放射源的状态、剂量等数据。

4.3.3 多种监控方式

(1)断电报警:监控设备一旦发生切断电源的

故障,系统会立即发送报警短信给相关管理人员。

(2)开盖报警:一旦发生监控设备被撬开或打开的情况,系统会立即发送报警短信给相关管理人员。

(3)震动报警:系统可以设置一定的震动频率,如果监控的设备震动频率过快,系统会立即发送报警短信给相关管理人员。

(4)位移报警:设备在断电的情况下,接收到超过设定范围的 GPS 信号,即会产生位移报警。系统会连续不间断的发送报警短信给相关管理人员,WEB 页面上也可以查到设备发生移动的轨迹。

(5)剂量报警:放射源设备的辐射计量值超过设定的上限或下限报警值,系统会立即发送报警短信给相关管理人员。

(6)射频报警:如果放射源设备不在射频范围内,那么就会产生射频报警,系统会立即发送报警短信给相关管理人员。

4.3.4 多级报警制度

按不同报警组别给不同的人发送各自的报警信息。比如一般的报警(断电报警,开盖报警等)可以设置发送短信给系统维护人员、企业负责人等,而像(位移报警,射频报警等)可以设置发送给相关领导,环保局用户等。

在信息技术高速发展的今天,gps、gis 技术被各行各业广泛应用,限于篇幅,许多技术牵涉面非常广,不便进一步展开,抛砖引玉供大家参考。

(上接第 55 页)

量,所以采用能量甄别模式(KED)来消除干扰。

3 结论

采用 ICP-MS 技术可对不同类型的电镀废水中多种重金属进行同时测定,该方法与传统方法相比,效率更高,同时灵敏度要优于传统方法,达到省时、准确的目的。

参考文献

[1]罗斌.离子交换法用于回收电镀废水中六价铬的研究[D].西安建筑工业大学,2010.

[2]郭勇.电镀废水镍、铬的分析及处理方法的研究[D].天津大学,2007.

[3]林文杰,李光为,林志丰.电镀废水农业灌溉区重金属污染特征[J].广东农业科学,2009,(11).

[4]刘杰,钟雪梅,梁延鹏,等.电镀废水污染水稻田土壤中重金属的形态分析[J].农业环境科学学报,2006,25(2).

[5]何志坚,张思林,王素珍,等.电镀废水污染区土壤重金属含量的测定及污染状况评价[J].农业环境与发展,2010,27(5).

[6]关明添.浅析电镀废水中重金属含量的测定方法[J].中国高新技术企业,2012,(15).