

HZHSZ00113 水质 铝 砷 钡 铍 钙 镉 钴 铬 铜 铁 钾 镁 锰 钠 镍 铅 锑 钛 钒 锌的测定 等离子体原子发射光谱法

HZ-HJ-SZ-0113

水质—铝、砷、钡、铍等20个元素—ICP-AES法（试行）

电感耦合等离子体原子发射光谱法 (Inductively coupled plasma-Atomic emission spectrometry, 简称ICP-AES), 是以电感耦合等离子炬为激发光源的一类光谱分析方法, 由于具有检出限低、准确度及精密度高、分析速度快、线性范围宽等优点, 因此在国外 ICP-AES 法已发展成为一种极为普遍、适用范围广的常规分析方法并已广泛用于环境试样、岩石、矿物、生物医学、金属与合金中数十种元素的测定。ICP商品仪器的发展十分迅速并日趋完善, 与其他分析技术如原子吸收光谱、X-射线荧光光谱等方法相比, 显示了较强的竞争能力。国际标准化组织拟将此种分析技术列入水质分析方法的国际标准 (文件号: ISO/TC 147/SC 2N 234)。

ICP-AES法在我国的研究始于1974年, 到目前为止, 已有上千个科研单位、高等院校和工厂等部门, 采用了此种分析手段, 在高纯物质、环境监测、化学探矿与商品检验等多种领域中获得广泛应用。ICP-AES法也已成为我国分析测试领域中发展最快的手段之一。ICP-AES法应用于废水中多元素的同时测定, 有快速、简便、线性范围宽等优点。

1 范围

本方法适用于废水中Al、Ag、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、Ti、V及Zn等20种元素溶解态及元素总量的测定。

溶解态元素: 未经酸化的样品中, 能通过0.45μm滤膜的元素成分。

元素总量: 未经过滤的样品, 经消解后测得的元素浓度。即: 样品中溶解态和悬浮态两部分元素浓度的总和。

根据《水和废水监测分析方法》(第三版)(第50页), 把20次以上全程序空白值标准偏差的3倍做为方法的检出限。ICP-AES法一般地把元素检出限的5倍做为方法检出浓度的下限, 其校准曲线有较大的线性范围, 在多数情况下可达3~4个数量级, 这就可以用同一条校准曲线同时分析样品中从痕量到较高浓度的各种元素。表1给出了一般仪器宜采用的元素特征谱线波长及检出限。

表1 元素推荐波长及检出限

元素	波长 (nm)	检出限 (mg/L)	元素	波长(nm)	检出限 (mg/L)
Al	308.21	0.1	Cu	327.39	0.01
	396.15	0.09		238.20	0.03
As	193.69	0.1	Fe	259.94	0.03
	233.53	0.004		766.49	0.50
Ba	455.40	0.003	Mg	279.55	0.002
	313.04	0.0003		285.21	0.02
Be	234.86	0.005	Mn	257.61	0.001
	317.93	0.01		293.31	0.02
Ca	393.37	0.002	Na	589.59	0.2
	214.44	0.003		231.60	0.01
Cd	226.50	0.003	Ni	220.35	0.05
	238.89	0.005		407.77	0.001
Co	228.63	0.005	Sr	334.94	0.005
	205.55	0.01		336.12	0.01
Cr	267.72	0.01	V	311.07	0.01
	324.75	0.01		213.86	0.006
Cu			Zn		

ICP-AES法通常存在的干扰大致可分为两类，一类是光谱干扰主要包括了连续背景和谱线重叠干扰，另一类是非光谱干扰，主要包括了化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶干扰等，在实际分析过程中各类干扰很难截然分开，在一般情况下，必须予以补偿和校正。

(1) 基体元素的干扰：优化实验条件选择出最佳工作参数，无疑可减小ICP-AES法的干扰效应，但由于废水成分复杂，大量元素与微量元素间含量差别很大，因此来自大量元素的干扰不容忽视。表2列出了待测元素在建议的分析波长下的主要光谱干扰。

(2) 干扰的校正：校正元素间干扰的方法很多，化学富集分离的方法效果明显并可提高元素的检出能力，但操作手续繁冗且易引入试剂空白；基体匹配法(配制与待测样品基体成份相似的标准溶液)效果十分令人满意，此种方法对于测定基体成分固定的样品，是理想的消除干扰的方法，但存在高纯试剂难于解决的问题，而且废水的基体成分变化莫测，在实际分析中，标准溶液的配制工作将是十分麻烦的；比较简便并且目前经常采用的方法是背景扣除法(经实验，确定扣除背景的位置及方式)及干扰系数法当存在单元素干扰时，可按公式 $K_i = \frac{Q' - Q}{Q_i}$ 求得干扰系数。

式中 K_i 是干扰系数， Q' 是干扰元素加分析元素的含量； Q 是分析元素的含量； Q_i 是干扰元素的含量。通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液在分析元素波长的位置测定其 Q' ，根据上述公式求出 K_i ，然后进行人工扣除或计算机自动扣除。鉴于水的主要成分为K、Na、Ca、Mg、Fe及Al等元素。因此，可依据所用仪器的性能及待测废水的成分选择适当的元素谱线和适当的修正干扰的方法以消除干扰。

表2 元素间干扰

待测元素	测定波长 (nm)	干扰元素	待测元素	测定波长 (nm)	干扰元素
Al	308.21	Mn, V, Na	Cr	202.55	Fe, Mo
	396.15	Ca, Mo		267.72	Mn, V, Ng
				283.56	Fe, Mo
As	193.69	Al, P	Cu	324.7	Fe, Al, Ti
Be	313.04	Ti, Se	Mn	257.61	Fe, Mg, Al
	234.86	Fe			
Ba	233.53	Fe, V	Ni	231.60	Co
Ca	315.89	Co	Pb	220.35	Al
	317.93	Fe			
Cd	214.44	Fe	V	290.88	Fe, Mo
	226.50	Fe		292.40	Fe, Mo
	228.80	As		311.07	Ti, Fe, Mn
Co	228.62	Ti	Zn	213.86	Ni, Cu
			Ti	334.94	Cr, Ca

2 原理

ICP-AES法是以电感线圈为耦合元件，将高频电磁场的能量提供给等离子体，并以此作为分析试样的激发源，进行发射光谱测定。即：将消解处理好的样品溶液直接吸入电感耦合等离子焰炬，分析物在等离子焰炬中挥发、原子化、激发并辐射出特征谱线，根据谱线的强度，确定样品中被测元素的浓度。

3 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂，去离子水或同等纯度的水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。

- 3.1 硝酸 (HNO_3), $\bar{n}=1.42\text{g/mL}$ 优级纯。
 3.2 盐酸 (HCl), $\bar{n}=1.19\text{g/mL}$ 优级纯。
 3.3 硝酸溶液(1+1): 用硝酸(1)配制。
 3.4 氮气: 钢瓶气, 纯度不低于99.9%。
 3.5 标准溶液

3.5.1 单元素标准贮备液的配制

ICP-AES法所用的标准溶液, 一般采用高纯金属($>99.9\%$)或组成一定的盐类(基准物质)溶解配制成 1.00mg/mL 的标准贮备液。市售的金属有板状、线状、粒状、海绵状或粉末状等。为了称量方便, 需将其切屑(粉末状除外, 切屑时应防止由于剪切或车切带来的粘污)先用稀 HCl 或稀 HNO_3 迅速洗涤金属以除去表面的氧化物及附着的污物, 然后用水洗净, 为干燥迅速, 可用丙酮等挥发性强的溶剂进一步洗涤, 以除去水分最后用纯氩或氮气吹干。溶液配制酸度保持在 0.1mol/L 以上(见表3)。

表3 单元素标准贮备液配制方法

元素	浓度(mg/mL)	配制方法
Al	1.00	称取 1.0000g 金属铝, 用 150mL HCl (1+1) 加热溶解, 煮沸, 冷却后, 用水定容至 1L
Zn	1.00	称取 1.0000g 金属锌, 用 40mL HCl 溶解, 煮沸, 冷却用水定容至 1L
Ba	1.00	称取 1.5163g 无水 BaCl_2 (250°C 烘2h), 用水溶解并定容 1L
Be	0.10	称取 0.1000g 金属铍, 用 150mL HCl (1+1) 加热溶解, 冷却后, 用水定容至 1L
Ca	1.00	称取 2.4972g CaCO_3 (110°C 干燥1h), 溶解于 20mL 水中, 滴加 HCl 至完全溶解, 再加 10mL HCl , 煮沸除去 CO_2 , 冷却后, 用水定容至 1L
Co	1.00	称取 1.0000g 金属钴, 用 50mL HNO_3 (1+1) 加热溶解, 冷却, 用水定容至 1L
Cr	1.00	称取 1.0000g 金属铬, 加热溶解于 30mL HCl (1+1) 中, 冷却, 用水定容至 1L
Cu	1.00	称取 1.0000g 金属铜, 加热溶解于 30mL HNO_3 (1+1) 中, 冷却, 用水定容至 1L
Fe	1.00	称取 1.0000g 金属铁, 用 150mL HCl (1+1) 溶解, 冷却, 用水定容至 1L
K	1.00	称取 1.9067g KCl (在 $400-450^\circ\text{C}$ 灼烧到无爆裂声) 溶于水, 用水定容至 1L
Mg	1.00	称取 1.0000g 金属镁, 加入 30mL 水, 缓慢加入 30mL HCl , 待完全溶解后, 煮沸, 冷却后, 用水定容至 1L
Na	1.00	称取 2.5421g NaCl (在 $400-450^\circ\text{C}$ 灼烧到无爆裂声) 溶于水, 用水定容至 1L
Ni	1.00	称取 1.0000g 金属镍, 用 30mL HNO_3 (1+1) 加热溶解, 冷却, 用水定容至 1L
Pb	1.00	称取 1.0000g 金属铅, 用 30mL HNO_3 (1+1) 加热溶解, 冷却, 用水定容至 1L
Sr	1.00	称取 1.6848g SrCO_3 , 用 60mL HCl (1+1) 溶解并煮沸, 冷却, 用水定容至 1L
Ti	1.00	称取 1.0000g 金属钛, 用 100mL HCl (1+1) 加热溶解, 冷却, 用 HCl (1+1) 定容至 1L
V	1.00	称取 1.0000g 金属钒, 用 30mL 水加热溶解, 浓缩至近干, 加入 20mL HCl 冷却后用水定容至 1L
Cd	1.00	称取 1.0000g 金属镉, 用 30mL HNO_3 溶解, 用水定容至 1L
Mn	1.00	称取 1.0000g 金属锰, 用 30mL HCl (1+1) 加热溶解, 冷却, 用水定容至 1L
As	1.00	称取 $1.3203\text{g As}_2\text{O}_3$ 用 $20\text{mL } 100\text{g/L}$ 的 NaOH 溶解(稍加热), 用水稀释, 以 HCl 中和至溶液呈弱酸性, 再用水定容至 1L

3.5.2 单元素中间标准溶液的配制

分取上述(表4)中单元素标准贮备液, 将 Cu 、 Cd 、 V 、 Cr 、 Co 、 Ba 、 Mn 、 Ti 及 N 等10种元素稀释成 0.10mg/mL ; 将 Pb 、 As 及 Fe 稀释成 0.50mg/mL ; 将 Be 稀释成 0.01mg/mL 的单元素中间标准

溶液，稀释时，补加一定量相应的酸，使溶液酸度保持在0.1mL/L以上。

3.5.3 多元素混合标准溶液的配制

为进行多元素同时测定，简化操作手续，必须根据元素间相互干扰的情况与标准溶液的性质，用单元素中间标准溶液，分组配制成多元素混合标准溶液。由于所用标准溶液的性质及仪器性能以及对样品待测项目的要求不同，元素分组情况也不尽相同。表5列出了本方法条件下的元素分组表供工作时参考。

混合标准溶液的酸度应尽量保持与待测样品溶液的酸度一致。

表4 多元素混合标准溶液分组情况

I	元素	Ca	Mg	Fe										
	浓度(mg/L)	50	50	10										
II	元素	K	Na	Al	Ti									
	浓度(mg/L)	50	50	50	1.0									
II	元素	En	Co	Cd	Cu	Cr	V	Sr	Ba	Be	Ni	Pb	Mn	As
	浓度(mg/L)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1	1.0	5.0	1.0	5.0

4 仪器及主要工作参数

4.1 仪 器

电感耦合等离子发射光谱仪和一般实验室仪器以及相应的辅助设备。常用的电感耦合等离子发射光谱仪通常分为多道式及顺序扫描式两种。

4.2 主要工作参数

影响ICP-AES法分析特性的因素很多，但主要工作参数有三个，即：高频功率、载气流量及观测高度。对于不同的分析项目及分析要求，上述三项参数存在一定差异。表3列出了一般仪器采用通用的气动雾化器时，同时测定多种元素的工作参数折衷值范围，供使用时参考。

表5 工作参数折衷值范围

高频功率 (KW)	反射功率 (W)	观测速度 (nm)	载气流量 (L/min)	等离子气流 量 (L/min)	进样量 (mL/min)	曝光时间 (s)
1.0-1.4	<5	6-16	1.0-1.5	1.0-1.5	1.5-3.0	1-20

5 操作步骤

5.1 样品的预处理

(1) 测定溶解态元素，样品采集后立即通过0.45 μ m滤膜过滤，弃去初始的50—100mL溶液，收集所需体积的滤液并用(1+1)硝酸把溶液调节至pH<2。

(2) 测定元素总量：取一定体积的均匀样品，加入(1+1)硝酸若干毫升，(视取样体积而定，通常每100mL样品加5, 0mL硝酸)置于电热板上加热消解，确保溶液不沸腾，缓慢加热至近干(注意：防止把溶液蒸至干涸)取下冷却，反复进行这一过程，直至试样溶液颜色变浅或稳定不变。冷却后，加入硝酸若干毫升，再加入少量水，置电热板上继续加热使残渣溶解。冷却后，用水定容至原取样体积，使溶液保持5% (V/V)的硝酸酸度。

(3) 空白溶液：取与样品相同体积的水按与本节1、相同的手续制备试剂空白溶液。

5.2 样品测定

将预处理好的样品及空白溶液，在仪器最佳工作参数条件下，按照仪器使用说明书的有关规定，两点标准化后，做样品及空白测定。扣除背景或以干扰系数法修正干扰。

6 结果计算

(1) 扣除空白值后的元素测定值即为样品中该元素的浓度。

(2) 如果试份在测定之前进行了富集或稀释, 应将测定结果除以或乘以一个相应的倍数。

(3) 测定结果最多保留三位有效数字。单位以mg/L计。

7 精密度和准确度

(1) 三个试验室对同一个(EPA-6)质控样各进行11次重复测定。各元素测定结果的室内相对标准偏差低于5.55%, 室间相对标准偏差低于10.2%。(见表6)。

(2) 3个实验室对同一种实际废水进行11次重复测定, 各元素测定结果的室内相对标准偏差均在7.9%以下, 室间相对标准偏差低于16.0%; 回收率在88.0%~110%之间。结果列于表7。

(3) 3个实验室分别对冶金、化工、焦化、食品加工、木材加工、石化、化肥、制药、造纸、日化、含磷农药、电镀、有机染色、荆马河及奎河等15种实际废水进行了多次重复测定。各元素的室内相对标准偏差 $<20\%$ 。

表6 3个实验室对EPA质控标样测定结果统计

元素	Fe	Al	Cu	Mn	Zn	V	Cr	Ni	Cd	Co	Pb	Be
标准值(mg/L)	0.898	0.819	0.346	0.495	0.396	0.844	0.242	0.301	0.066	0.599	0.399	0.894
测定均值(x)	0.895	0.842	0.343	0.507	0.394	0.841	0.249	0.310	0.064	0.593	0.420	0.860
相对误差(%)	-0.33	+2.8	-0.87	+2.4	-0.51	-0.36	+2.9	+3.0	-3.0	-1.0	+5.3	+3.8
室内	标准偏差(mg/L)	0.021	0.046	0.015	0.014	0.009	0.021	0.005	0.012	0.003	0.016	0.025
	相对偏差(%)	2.3	5.5	4.4	2.8	2.3	2.5	2.0	3.9	4.7	2.7	4.3
室外	标准偏差(mg/L)	0.021	0.084	0.018	0.026	0.010	0.033	0.007	0.017	0.006	0.020	0.042
	相对偏差(%)	2.3	10.2	5.2	5.1	2.5	3.9	2.8	5.5	9.4	3.4	10.0

表7 3个实验室对同一个实际废水重复11次测定结果统计

元素	Fe	Al	Cu	Mn	Zn	V	Cr	Ni	Cd	Co
测定均值(mg/L)	0.475	0.567	0.185	0.066	0.186	<0.05	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05
室内标准偏差(mg/L)	0.014	0.045	0.011	0.003	0.012					
室内相对标准偏差(%)	2.9	7.9	5.9	4.5	6.4					
室间标准偏差(mg/L)	0.018	0.087	0.015	0.007	0.027					
室间相对标准偏差(%)	3.8	15.8	8.4	10.6	14.5					
回收率(%)	91.8	103	105	99.7	101	104	93.1	93.4	99.0	91.0

元素	Pb	Be	K	Na	Ca	Mg	Ba	Sr	Ti	As
测定均值	<0.5	0.002	13.8	99.6	81.6	26.2	0.05	1.19	<0.05	<0.5
室内标准偏差(mg/L)			0.32	2.90	1.76	0.45	0.03	0.037		
室内相对标准偏差(%)			2.3	2.9	2.2	1.7	6.0	3.1		
室间标准偏差(mg/L)			0.38	3.1	3.9	1.2	0.008	0.12		
室间相对标准偏差(%)			2.8	3.1	4.8	4.5	16.0	10.0		
回收率(%)	103	99.0	88.0	96.1	94.5	90.0	93.2	96.0	92.3	110

注意事项:

(1) B、Li、Mo、Ag、La、P、S、Si、及Zr等元素也可采用ICP-AES法测定。由于受参加验证单位仪器性

能及实验条件所限，上述元素本方法未能包括进去。

(2) Se、Sn、Sb、Bi、Te、Ge、As及Pb等易于氢化的元素可采用氢化ICP-AES法测定，用以提高该元素的检出限。

(3) 谱线波长 $<190\text{nm}$ 的元素，宜选用真空紫外通道测定，可获得较高的灵敏度。

(4) 含量太低的元素，可采用标准加入法测定。

(5) 如测定悬浮元素，可把未通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜的元素残存物，经混酸消解后，按本方法测定，亦可由元素总量减去可溶态元素含量而得。

(6) 成批量测定样品时，每10个样品为一组，加测一个待测元素的质控样品，用以检查仪器的漂移程度。当质控样品测定值超出允许范围时，需用标准溶液对仪器重新标准化，然后再继续测定。

(7) 铍为剧毒致癌的元素，配制标准溶液及测定时，防止与皮肤直接接触并保持室内有良好的排风系统。

8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 467~474，中国环境科学出版社，北京，1997。