

文章编号: 0254-5357(2014)04-0551-05

巯基棉分离富集 ICP-AES 法测定高盐冶金废水中痕量铅镉铜银

张宁¹, 郭秀平¹, 李星¹, 申玉民¹, 姜云军¹, 安彩秀¹, 薛志坤²

(1. 河北省地矿中心实验室, 河北保定 071051;

2. 河北地质职工大学实验实习中心, 河北石家庄 050081)

摘要: 矿山企业的冶金废水含有多种污染环境的金属元素, 必须经过化学沉淀法处理达标后排放。冶金废水经化学沉淀后引入了大量盐分, 使得金属元素含量变得极低给分析测试造成困难。针对此类高盐冶金废水, 本文采用巯基棉分离富集其中的金属元素, 建立了运用电感耦合等离子体光谱(ICP-AES)测定铅、镉、铜、银的分析方法。通过优化实验表明, 巯基棉可有效地分离实际样品中大量存在的硫酸根离子和钠离子基体, 富集待测元素的效果显著, 硫酸根离子和钠离子回收率均小于0.05%, 待测元素的回收率在88.7%~113.0%之间。实验条件方面, 待测溶液的pH值对巯基棉吸附有较大的影响, 使用巯基棉富集前应将溶液调节至适宜的pH值; 待测溶液在富集柱中的流速和洗脱剂盐酸的浓度对分离富集效果也有一定的影响。在最佳实验条件下, 本法回收率为95.0%~102.0%, 精密性(RSD)为3.1%~9.4%, 方法快速简便、准确度高, 能够满足冶金废水中痕量金属元素的检测需求。

关键词: 冶金废水; 铅; 镉; 铜; 银; 巯基棉; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: P641; O657.31

文献标识码: B

矿山企业的冶金废水中含有铅、镉、铜、银等多种污染环境的重金属元素, 为减少对环境的污染, 废水必须经化学工艺处理达标后排放。目前, 冶金废水中重金属元素的处理工艺主要采用化学沉淀法^[1-3], 处理后金属元素含量变得很低, 大多在 $x \sim xxx \mu\text{g/L}$ 之间, 有时甚至会低于仪器的检出限^[4]。采用火焰原子吸收光谱等仪器测定冶金废水, 灵敏度难以得到满足^[5]。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)虽然具有较高的灵敏度, 但是化学沉淀工艺在处理过程中添加硫酸钠引入大量的盐分, 测定时盐分在仪器的进样系统中易产生沉积, 而且在仪器测定过程中存在着较高的背景干扰, 影响了分析的准确性和精密性^[6-7]。

对经化学工艺处理后的高盐水样中痕量金属元素进行预富集和分离基体处理, 是非常必要的。此类高盐溶液通常采用萃取、共沉淀、树脂吸附等方式分离基体^[1,8-9]。如果使用有机萃取剂, 存在污染环境、操作繁琐、过程复杂等不足。以巯基为功能团的分离富集技术发展很快, 已在微量分析化学中得到了快速的发展与应用^[10-13]。巯基化合物中的巯基

与某些重金属离子有很强的络合作用, 在分析检测中常用巯基棉分离和富集微量重金属离子, 利用不同金属离子与巯基配位键的稳定性差异, 可以通过控制不同的酸度, 选择性地分离和富集不同的金属离子。

针对冶金废水经化学处理后的高盐水样, 本文采用巯基棉富集其中的重金属元素, 使其与溶液中大量存在的基体分离, 建立了运用ICP-AES测定痕量铅、镉、铜、银的分析方法。研究了巯基棉同时富集铅、镉、铜、银的实验条件, 这些条件主要包括大量加入的硫酸钠基体对富集测试的影响、溶液pH值和溶液流速对巯基棉吸附的影响, 以及盐酸浓度对洗脱效果的影响, 通过选择适宜仪器的工作条件, 满足了冶金废水中痕量金属元素的分析需求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Optima 2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PerkinElmer公司), 宝石喷嘴交叉交叉雾化器。表1为ICP-AES工作条件。

收稿日期: 2013-06-21; 修回日期: 2013-10-21; 接受日期: 2014-02-19

作者简介: 张宁, 工程师, 主要从事化学分析测试。E-mail: nzhangstar@163.com。

表1 ICP-AES 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the ICP-AES instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
功率	1300 W	雾化气(Ar)流量	0.8 L/min
冷却气(Ar)流量	15 L/min	蠕动泵转速	1.5 mL/min
辅助气(Ar)流量	0.2 L/min	重复测定次数	3

1.2 分析波长

选择被测元素较为灵敏、背景低、信背比高、检出限低的谱线 Pb 220.353 nm、Cd 228.802 nm、Cu 327.393 nm 和 Ag 328.068 nm 分别作为铅、镉、铜、银的分析用谱线。

1.3 标准溶液及主要试剂

铅、镉、铜、银标准储备溶液:单元素标准溶液浓度均为 100 μg/mL(购自中国计量科学研究院)。

铅、镉、铜、银标准工作溶液:取一定量上述浓度的铅、镉、铜、银标准储备溶液,分别配制成 Pb、Cu、Ag 浓度分别为 1、3、5、7 μg/mL, Cd 浓度分别为 0.1、0.3、0.5、1.0 μg/mL 的系列标准工作溶液。

巯基棉:巯基棉采用的制备方法见文献[14]。

巯基棉吸附柱:取制得的巯基棉约 0.1 g,棉塞于漏斗颈部(长度约 3~4 cm),用蒸馏水洗涤 2 次,调节流速约 2 mL/min。

盐酸、氨水:均为分析纯。

1.4 实验方法

取 100 mL 样品溶液于 150 mL 烧杯中,用稀氨水调节 pH 值为 7,以流速 15 mL/min 通过巯基棉柱,用去离子水洗烧杯和吸附柱各三次,吸附完毕弃去流出液。以 1.5 mol/L 盐酸分别以 2 mL、1 mL 各 3 次淋洗巯基棉柱,洗脱液接在带有刻度的比色管中,以去离子水定容至 10.00 mL(可根据样品情况取适宜的富集倍数),摇匀,待测。按上述方法制备两个空白溶液。

2 结果与讨论

2.1 巯基棉分离富集的效果

由于冶金废水的处理工艺大量引入硫酸钠,本实验考察溶液中硫酸钠基体对金属富集及测试的影响。

平行取 4 份 100 mL 的 Pb、Cd、Cu、Ag 浓度分别为 200、20、500、200 μg/L 的混合标准溶液,分别加入 2~10 g 硫酸钠,经分离富集后,用 ICP-AES 分别测定硫酸根及 Na、Pb、Cd、Cu、Ag 的含量。表 2 结果表明,经巯基棉分离后待测元素的富集效果显著,

回收率在 88.7%~113.0% 之间,溶液中 SO₄²⁻ 和 Na⁺ 回收率均小于 0.05%,表明大部分的硫酸根离子和钠离子基体未被有效吸附,而与待测元素分离。实际样品中硫酸钠浓度均小于试验用量,可以达到与待测元素的有效分离。

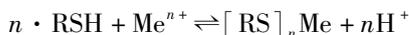
表2 巯基棉分离富集的效果

Table 2 Effect of separation and enrichment for sulfhydryl cotton

硫酸钠质量(g)	元素	测定值(μg/L)	回收率(%)
2	Pb	177	88.7
	Cd	19.5	97.2
	Cu	444	88.8
	Ag	206	103.0
	SO ₄ ²⁻	10000	0.05
	Na ⁺	11000	0.017
5	Pb	222	111.0
	Cd	20.0	100.0
	Cu	480	96.0
	Ag	200	99.8
	SO ₄ ²⁻	15000	0.03
	Na ⁺	10000	0.015
7	Pb	227	113.0
	Cd	20.0	100.0
	Cu	476	95.2
	Ag	201	101.0
	SO ₄ ²⁻	20000	0.03
	Na ⁺	15000	0.007
10	Pb	223	111.0
	Cd	19.7	98.2
	Cu	491	98.2
	Ag	196	98.0
	SO ₄ ²⁻	14000	0.02
	Na ⁺	24000	0.007

2.2 溶液 pH 值对巯基棉吸附的影响

巯基化合物对金属离子的定量吸附,主要是以固-液两相之间发生吸附反应和物理吸附作用的方式进行。在简单体系中,对无氧化性和价态稳定的金属离子而言,其吸附机理以配合反应为主,按以下反应式进行:



从反应式可见,氢离子有利于解吸,不利于吸附^[15]。所以为了考察溶液的 pH 值对巯基棉对溶液中金属离子的吸附效果影响,分别取 100 mL 含 Pb、Cd、Cu、Ag 浓度分别为 100、10、250、100 μg/L 的混合标准溶液 6 份,调成不同的 pH 值,以下按 1.4 节实验方法操作。表 3 数据表明,当 pH=7 时,巯基棉对 4 种元素的富集效果好,可定量回收,所以本方法调节溶液的 pH=7 后进行富集。

表3 pH值对巯基棉吸附的影响

Table 3 Effect of pH value on the adsorption of sulfhydryl cotton

pH 值	待测元素	元素浓度 ($\mu\text{g/L}$)		回收率 (%)
		加标量	测定值	
4	Pb	100	9.01	9.00
	Cd	10	0.20	2.00
	Cu	250	168	67.0
	Ag	100	105	105.0
5	Pb	100	4.10	4.10
	Cd	10	0.20	2.00
	Cu	250	210	84.0
	Ag	100	98.2	98.2
6	Pb	100	90.2	90.2
	Cd	10.0	0.20	2.00
	Cu	250	240	96.0
	Ag	100	99.1	99.1
7	Pb	100	96.7	96.7
	Cd	10	10.0	100.0
	Cu	250	268	107.0
	Ag	100	100	101.0
8	Pb	100	79.9	79.9
	Cd	10	9.30	93.0
	Cu	250	248	99.0
	Ag	100	98.5	98.5
9	Pb	100	80.3	80.3
	Cd	10	9.60	96.0
	Cu	250	298	119.0
	Ag	100	97.6	97.6

2.3 溶液流速对巯基棉吸附的影响

取 Pb、Cd、Cu、Ag 浓度分别为 200、20、500、200 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液 100 mL,按实验条件,分别以 4~30 mL/min 的流速通过巯基棉吸附柱,试验不同流速对 Pb、Cd、Cu、Ag 吸附的影响。溶液流速过快会增加微柱的压力,造成吸附泄漏;流速过低又会影响分析效率。溶液流速在 4~30 mL/min 时,Pb、Cd、Cu、Ag 的回收率在 98.0%~106.0% (表 4)。本法调节溶液流速为 15 mL/min。

2.4 盐酸浓度对待测元素洗脱效果的影响

考察了作为洗脱剂的盐酸浓度对待测离子解吸的影响情况。取 Pb、Cd、Cu、Ag 浓度分别为 200、20、500、200 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液 100 mL,按实验条件进行富集,比较了不同浓度的盐酸为洗脱剂时对 4 种待测离子的回收效果,结果见表 5。数据表明盐酸浓度在 1.0~3.0 mol/mL 范围时,四种金属元素的回收率均在 96.0%~110.0% 之间,本法选择盐酸浓度为 1.5 mol/mL。

2.5 加标回收率和方法精密度

取 100 mL 经处理后的高盐水样,加入 Pb、Cd、Cu、Ag 浓度分别为 20、2、100、10 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,

表4 溶液流速对巯基棉吸附的影响

Table 4 Effect of flow rate of the solution on adsorption of sulfhydryl cotton

流速 (mL/min)	待测元素	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
4	Pb	202	101.0
	Cd	20.1	101.0
	Cu	531	106.0
	Ag	202	101.0
10	Pb	199	99.7
	Cd	19.7	98.5
	Cu	503	101.0
	Ag	198	99.1
15	Pb	200	100.0
	Cd	19.8	99.0
	Cu	496	99.2
	Ag	201	101.0
30	Pb	196	98.0
	Cd	20.2	101.0
	Cu	492	98.3
	Ag	196	98.0

表5 盐酸浓度对洗脱效果的影响

Table 5 Influence of hydrochloric acid concentration on the adsorption effect

盐酸浓度 (mol/mL)	待测元素	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
0.5	Pb	208	104.0
	Cd	20.6	103.0
	Cu	555	111.0
	Ag	190	94.8
1.0	Pb	219	110.0
	Cd	21.4	107.0
	Cu	535	107.0
	Ag	213	106.0
1.5	Pb	205	102.0
	Cd	20.6	103.0
	Cu	525	105.0
	Ag	205	102.0
2.0	Pb	192	96.0
	Cd	20.4	102.0
	Cu	505	101.0
	Ag	208	104.0
3.0	Pb	197	98.4
	Cd	19.8	99.0
	Cu	505	101.0
	Ag	197	98.4

按实验方法处理,表 6 测定结果表明本方法回收率在 95.0%~102.0% 之间。

同一份水样按本法平行取 12 份独立处理及测定,计算其相对标准偏差(RSD),结果见表 7。RSD 在 3.1%~9.4% 之间,方法精密度较好。

表6 加标回收率

Table 6 Spiked recovery tests of the method

样品 编号	待测 元素	浓度(μg/L)			回收率 (%)
		平均值	加标量	测定值	
1	Pb	25.0	20.0	44.5	97.5
	Cd	1.50	2.00	3.40	95.0
	Cu	152	100	252	99.5
	Ag	20.1	10.0	29.9	98.0
2	Pb	20.1	20.0	40.5	102.0
	Cd	2.0	2.0	3.90	95.0
	Cu	150	100	250	99.8
	Ag	15.1	10.0	25.3	102.0
3	Pb	30.2	20.0	49.8	98.0
	Cd	1.50	2.00	3.40	95.0
	Cu	50.3	100	147	96.2
	Ag	5.00	10.0	14.6	95.0

表7 方法精密度

Table 7 Precision tests of the method

待测元素	测定值 (μg/L)	RSD (%)
Pb	29.8	3.8
Cd	1.50	9.7
Cu	50.6	3.1
Ag	5.00	9.4

3 结语

本文用巯基棉将冶金废水中大量的基体与微量金属元素分离,采用 ICP - AES 测定 Pb、Cd、Cu、Ag 四种元素。通过优化实验证明,巯基棉对待测元素富集效果较好,可有效地分离实际样品溶液中的硫酸根离子和钠离子基体。待测溶液的 pH 值对富集效果有着较大的影响,在用巯基棉富集前应将溶液调节至适宜的 pH 值。溶液在富集柱中的流速和洗脱剂盐酸也对分离富集的效果有着一定影响。本法快速、准确、经济,能够满足冶金废水中痕量金属元素的检测需求。

4 参考文献

[1] 郭燕妮,方增坤,胡杰华,谢洪珍,李黎婷,叶志勇. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J]. 工业水

处理,2011,31(12):9-13.

- [2] 刘立华,吴俊,李鑫,令玉林. 重金属螯合絮凝剂对废水中铅、镉的去除性能[J]. 环境工程学报,2001,5(5):1029-1034.
- [3] 陈洁,鲁安怀,姚志健. 天然铁的硫化物处理含 Pb(II) 废水的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志,1999,18(4):323-328.
- [4] 杨富新. 中和法处理酸性含铜、锌离子污水的 pH 控制[J]. 冶金丛刊,1995(4):30-31.
- [5] 于景娣,何秀梅. ICP - AES 测定冶炼废水中七种杂质元素[J]. 环境化学,2008,27(2):271-272.
- [6] 杨朝勇,陈发荣,庄峙厦,谷胜,王小如. 微柱固相萃取 - 电感耦合等离子体质谱联用技术用于测定高盐样品中痕量的铅[J]. 厦门大学学报,2001,40(5):1062-1066.
- [7] 张辉,朱爱美,张俊,何连花,刘季花,李华芹,高晶晶,崔菁菁. 高盐分海洋沉积物样品洗盐预处理方法的研究[J]. 海洋科学进展,2012,30(3):423-431.
- [8] 陆胜龙,倪圣亚,薛民琪,任彬. 腐植酸树脂富集 - 原子荧光法测定高盐水中铅含量[J]. 现代农业科技,2012(7):14-15.
- [9] 周聪. 草酸共沉淀火焰 AAS 测定高盐食品、海水及工业废水中痕量铅、镉、铜、锰、锌、铁[J]. 热带作物研究,1994(1):63-66.
- [10] 张莹,石敏. 巯基棉分离富集 - 火焰原子吸收光谱法测定钠盐试剂中的痕量镉[J]. 光谱实验室,1997,14(6):54-57.
- [11] 张莹,彭茵,佟淑娟,张国娟. 巯基棉分离富集 - 火焰原子吸收光谱法测碱土金属试剂中的痕量铅[J]. 化学试剂,1997,19(2):92-94.
- [12] 费书香. 巯基棉富集 - 原子吸收光谱法测定尿中铅[J]. 铁道劳动安全卫生与环保,1989(4):55-57.
- [13] 戴开平,李焰,施文赵. 巯基棉纤维分离、衍生气相色谱法测定痕量砷(III)和砷(V)[J]. 分析化学,1992,20(2):165-168.
- [14] 陈永欣,黎香荣,杨俊,谢毓群,罗明贵. 新型巯基棉分离富集 - ICP - AES 法测定含铜物料中的金、银[J]. 黄金,2009,30(2):49-52.
- [15] 游建南. 微量汞分析的研究——SCF 分离富集 - 胶束增溶光度法[J]. 铀矿冶,2002,21(3):154-157.

Determination of Trace Amounts of Pb, Cd, Cu and Ag in High Salinity Water by ICP-AES with Sulfhydryl Cotton Separation and Preconcentration

ZHANG Ning¹, GUO Xiu-ping¹, LI Xing¹, SHEN Yu-min¹, JIANG Yun-jun¹,
AN Cai-xiu¹, XUE Zhi-kun²

(1. Hebei Province Geological and Mineral Center Laboratory, Baoding 071051, China;

2. Experiment and Practice Center, Hebei Vocational College of Geology, Shijiazhuang 050081, China)

Abstract: Wastewater from mining enterprises contains a variety of heavy metals, and therefore requires treatment before discharge to render it non-toxic. After treatment by chemical precipitation, the content of metal is extremely low but has a large amount of salt introduced, which increases the difficulty of metal analysis in wastewater. A method for enrichment of trace elements from high salinity wastewater is described in this paper. Pb, Cd, Cu and Ag were determined by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) after separating and enriching with sulfhydryl cotton. Optimization experiment results showed that sulfhydryl cotton could effectively separate a large number of sulfate ions and sodium ions, and could obviously enrich trace elements in the actual samples. The recovery rates of sulfate ion and sodium ion were all less than 0.05%, and the recovery rates of test target elements were at the rate of 88.7% - 113.0%. Moreover, the effect of pH, flow rate of solution and the concentration of hydrochloric acid were investigated. Under optimal instrument conditions, the recoveries of these elements were 95.0% - 102.0% and RSDs were 3.1% - 9.4%, respectively. The method is rapid and convenient, with high accuracy and good precision, and should satisfy the analysis of metallurgical wastewater.

Key words: metallurgical wastewater; Pb; Cd; Cu; Ag; sulfhydryl cotton; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry