

# ICP-AES 法同时测定冶炼渣浸出液中 10 种毒性元素\*

## Simultaneous Determination of 10 Kinds of Toxic Elements from Smelting Slag Leaching Solution by ICP-AES Method

陈永欣,黎向荣,刘顺琼,唐梦奇

CHEN Yong-xin, LI Xiang-rong, LIU Shun-qiong, Tang Meng-qi

(防城港出入境检验检疫局,广西防城港 538001)

(Fangchenggang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Fangchenggang, Guangxi, 538001, China)

**摘要:**用浸取剂对冶炼渣样品进行浸提,浸出液经硝酸-盐酸消解后,电感耦合等离子体光谱测定消解液中的铜、锌、镉、铅、铬、铍、钡、镍、银和砷。方法的检出限低于 0.065 mg/L,加标回收率为 88.9%~110.6%,相对标准偏差 ( $n=6$ ) 为 0.9%~4.9%。此方法具有检出限低、再现性好、分析效率高等优点,适用于冶炼渣浸出液中危害成分的测定。

**关键词:**电感耦合等离子体发射光谱法 冶炼渣 浸出液 毒性元素

中图分类号:O657.31 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2011)04-0352-03

**Abstract:** Hazardous ingredients such as copper, zinc, cadmium, lead, chromium, beryllium, barium, nickel, silver and arsenic in smelter slag were extracted with leach liquor, digested by HNO<sub>3</sub>-HCl solution, and determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Under the optical conditions, the detection limits were lower than 0.065 mg/L. The standard addition recoveries were 88.9%~110.6%, and the relative standard deviation (*RSD*,  $n=6$ ) was 0.9%~4.9%. This method showed low detection limit of tested metals, good repetition, high analysis efficiency and was applicable in the determination of hazardous ingredients in smelter slag.

**Key words:** inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, smelter slag, maceration extract, toxic element

冶炼渣是冶金矿产资源的有益补充,但是冶炼渣属于废物原料,针对废物原料的利用与环控风险的评估,加大对浸出毒性的检测,利用现代手段寻找高效率、高质量的检测方法,建立合理检测体系非常重要。固体废物遇水浸沥,其有害的物质迁移转化,污染环境,浸出的有害物质的毒性称为浸出毒性<sup>[1]</sup>。冶炼渣种类繁多,来源渠道复杂,浸出液的成分相当复杂,不同类型不同批次的冶炼渣浸出液成分差异很大,而且基体元素与微量元素含量之间存在很大差异<sup>[2]</sup>。

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)灵敏

度高,干扰少,线性范围宽,并且能连续测定多种元素,已经成为现代分析测试技术中的一个重要的检测手段<sup>[3]</sup>。用 ICP-AES 测定固体废物浸出液中杂质元素也有报道<sup>[4,5]</sup>,但是只涵盖部分元素。《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)中也提供了相关的 ICP-AES 方法,但是其中不包括银的测定,而且没有提供浸取液的前处理方法。本研究使用混酸(HNO<sub>3</sub>+HCl)消解冶炼渣浸出液,应用 ICP-AES 法测定其中的铜、锌、镉、铅、铬、铍、钡、镍、银、砷 10 种元素。该方法具有方便快捷、检出限低、线性范围宽、重现性好等优点。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国

收稿日期:2011-01-07

作者简介:陈永欣(1981-),男,工程师,主要从事色谱、光谱分析方法开发和应用研究。

\*科技支撑广西北部湾经济区发展专项(桂科转 09320026);广西自然科学基金项目(桂科自 0991295)资助。

Perkin Elmer 公司出品),配 AS93Plus 自动进样器,仪器采用轴向方式观测,操作工作条件:RF 功率 1300 W,清洗时间 30 s,辅助气流速 0.2 L/min,读数延迟时间 50 s,雾化气流速 0.80 L/min,积分方式为面积,等离子气流速 15 L/min,背景扣除方式为手工选择点,样品流速 1.5 ml/min,重复测量 3 次。仪器测定参数如表 1 所示。振荡设备转速为  $(30 \pm 2)$  r/min 的翻转式振荡装置。纯水发生器是德国 Sartorius 公司出品。

表 1 发射波长和背景校正

Table 1 Emission wavelengths and background correction for each element determined

元素 Elements	发射波长 Emission wavelengths(nm)	背景校正 Background correction	
		BGC1	BGC2
Cu	327.393	-0.033	0.033
Zn	206.200	-0.017	0.019
Cd	214.440	-0.022	0.020
Pb	220.353	-0.020	0.015
Cr	267.716	-0.021	0.020
Be	313.107	-0.025	0.020
Ba	233.527	-0.051	0.045
Ni	231.604	-0.025	0.023
Ag	328.068	-0.015	0.015
As	193.696	-0.023	0.027

## 1.2 主要试剂

铜、锌、镉、铅、铬、铍、钡、镍、银、砷单元素标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心提供):1000 mg/L, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。所用试剂均为优级纯。

浸取剂:将质量比为 2:1 的浓硫酸和浓硝酸混合液加入去离子水中(1L 水约 2 滴混合液)中,调节 pH 值为  $(3.20 \pm 0.05)$ 。实验用水为 18.2M $\Omega \cdot$ cm 去离子水。

## 1.3 混合标准系列溶液的配制

使用各元素标准储备液逐级稀释配制混合标准系列溶液,介质为  $\varphi=5.0\%$ (体积分数)的硝酸,标准溶液系列浓度见表 2。

表 2 标准溶液系列

Table 2 Standard solution series

元素 Elements	CK	标准溶液 Standard solution				
		1	2	3	4	5
Cu, Zn, Ba	0	20.00	40.00	60.00	80.00	110.00
Cd	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.10
Pb, Ni, Ag, As	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.50
Be	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
Cr	0	3.00	6.00	9.00	12.00	15.00

## 1.4 实验方法

称取 150 g 样品,置于 2 L 提取瓶中,加入 1500 ml 浸取剂,盖紧瓶盖后固定在振荡装置上,调节转速

为  $(30 \pm 2)$  r/min,于  $(23 \pm 2)$  °C 下振荡  $(18 \pm 2)$  h 后,经 0.65 $\mu$ m 滤膜抽滤,滤液备用。取 50ml 滤液于 150ml 烧杯中,加入 3ml HNO<sub>3</sub>,低温蒸发至 5 ml,再加 3 mL HNO<sub>3</sub>,盖上表面皿回流 20 min,掀开表面皿,敞口蒸发至 3 ml,加入 2.5 ml HCl,溶解后定容 50 ml。同时进行试剂空白试验。于 ICP-AES 光谱仪选定条件下测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 试液的前处理方法

在 GB5085.3-2007 中不要求对浸出液进行消解,只要求对待测液进行酸化使 pH 值 < 2,而美国 EPA3010 方法<sup>[6]</sup>要求对浸出液进行消解。对同一份浸出液采取 HNO<sub>3</sub>-HCl 消解, HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消解, HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消解,并与未消解的浸出液样品进行对照的结果见图 1。由图 1 可见,4 份试样的结果基本一致。对于基体复杂的废物浸出液,为避免对分析仪器的基体干扰,建议消解样品。本文选用 HNO<sub>3</sub>-HCl 消解的样品前处理方式。

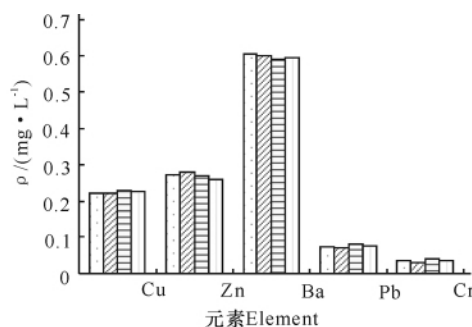


图 1 浸出液样品消解方法比较

Fig. 1 Comparison of the test results with different acid digestion procedures

□ 硝酸-盐酸, ▨ 硝酸-高氯酸, ▩ 硝酸-过氧化氢, ◼ 未消解。  
 □ Nitric acid and hydrochloride, ▨ Nitric acid and perchloric acid,  
 ▩ Nitric acid and hydrogen peroxide, ◼ Not digestion.

### 2.2 基体干扰

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

非光谱干扰可通过基体匹配,样品稀释,优化仪器分析条件来消除。对于光谱干扰,比较简便且目前常用的方法是背景扣除法(通过试验,确定扣除背景的位置及方式)及干扰系数法。在冶炼渣浸出液的测定中,一般情况下使用背景扣除法即能获得较好结果。

### 2.3 线性范围、相关系数和检出限

采用空白溶液、5个混合标准溶液制作工作曲线。在上述选定的最优条件下,用ICP-AES进行测定,标准溶液进入ICP-AES后,仪器自动给出各元素的标准曲线和线性关系。连续测定11份空白溶液,计算标准偏差,并以3倍标准偏差计算方法的检出限。表3结果表明,方法的线性较好,各元素相关系数均大于0.9991,检出限为0.001~0.065 mg/L。

表3 方法的线性范围、检出限和测定下限

Table 3 Linear range, instrumental detection limits and quantification lower limits

元素 Elements	浓度 Concentration (mg · L <sup>-1</sup> )	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit (mg · L <sup>-1</sup> )
Cu	0~110.00	0.9995	0.012
Zn	0~110.00	0.9991	0.007
Cd	0~1.10	0.9993	0.004
Pb	0~5.50	0.9998	0.050
Cr	0~15.00	0.9994	0.009
Be	0~0.05	0.9997	0.001
Ba	0~110.00	0.9991	0.006
Ni	0~5.50	0.9992	0.016
Ag	0~5.50	0.9995	0.007
As	0~5.50	0.9994	0.065

### 2.4 准确度、精密度和回收率

按照上述的样品前处理方法和仪器工作条件,对于同一冶炼渣样品连续测定6次,考察方法的精密度的结果如表4所示。

表4 样品测定结果比较

Table 4 Comparison of analytical results

样品 Sam- ples	元素 Ele- ments	浓度 Concentration(mg · L <sup>-1</sup> )			R (%)	RSD (%)
		本文方法 Suggested method	其它方法 Other method	ΔlgC		
1	Cu	0.222	0.225	-0.006	90.2	3.6
	Zn	0.272	0.265	0.011	101.3	1.4
	Cd	0.010	0.009	0.046	98.0	0.9
	Pb	0.075	0.071	0.024	95.6	2.4
	Cr	0.034	0.036	-0.025	91.4	4.4
	Be	0.003	0.003	0.000	93.0	1.2
	Ba	0.606	0.600	0.004	95.5	1.4
	Ni	0.036	0.032	0.051	106.7	4.9
	Ag	ND	0.006	—	105.0	2.7
	As	ND	0.020	—	98.5	2.1
2	Cu	0.551	0.548	0.002	92.8	1.5
	Zn	0.478	0.485	-0.006	96.6	3.1
	Cd	ND	0.002	—	105.0	4.1
	Pb	0.091	0.086	0.025	105.5	2.6
	Cr	0.294	0.290	0.006	102.2	2.8
	Be	0.003	0.003	0.000	98.0	4.2
	Ba	0.106	0.110	-0.016	93.4	3.8
	Ni	ND	0.015	—	110.6	2.5
	Ag	0.012	0.010	0.079	100.4	1.8
	As	ND	0.050	—	92.2	3.2
3	Cu	0.605	0.588	0.012	88.9	3.6
	Zn	0.284	0.280	0.006	104.2	3.0

续表4

Continue table 4

样品 Sam- ples	元素 Ele- ments	浓度 Concentration(mg · L <sup>-1</sup> )			R (%)	RSD (%)
		本文方法 Suggested method	其它方法 Other method	ΔlgC		
	Cd	0.006	0.005	0.079	98.0	4.1
	Pb	ND	0.040	—	108.0	1.6
	Cr	0.281	0.275	0.009	90.6	2.2
	Be	0.002	0.002	0.000	99.8	2.8
	Ba	4.288	4.320	-0.003	96.5	0.9
	Ni	ND	0.010	—	90.0	4.0
	Ag	0.010	0.010	0.000	97.5	2.3
	As	0.110	0.105	0.020	90.6	3.0

样品1为氧化铁皮,2为钒渣,3为富锰渣。ND为未检出。Samples 1 for Oxide scale, 2 for Vanadium slag, 3 for Manganese rich slag. ND; not detected.

表4结果表明,10种待测组分的相对标准偏差(RSD, n=6)为0.9%~4.9%;选择不同类型的冶炼渣,本方法测定值与与其他方法(As使用原子荧光光谱法,其它元素使用石墨炉或火焰原子吸收光谱法)测定值对数误差ΔlgC的绝对值均在0.08以内;在矿样中分别加入等浓度的待测元素,按1.4节实验方法消解处理后进行测定,方法的回收率为88.9%~110.6%,结果比较理想。

### 3 结束语

采用浸取剂浸提冶炼渣,混合酸(HCl + HNO<sub>3</sub>)消解浸出液,ICP-AES法测定其中的Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、Be、Ba、Ni、Ag、As 10种待测元素。所建立的电感耦合等离子体发射光谱分析方法快速、简单、准确,适合大批量冶炼渣的测定要求,适用于冶炼渣浸出液中危害成分的测定。

参考文献:

- [1] GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S]//国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国国家标准,2007.
- [2] 陈庆东,蒋海宁. 入境废物原料浸出液毒性试验方法探讨[J]. 化学分析计量,2007,16(4):51-53.
- [3] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2004:9-10,244-260.
- [4] 王霞,张祥志,陈素兰. ICP-AES同时测定固体废物浸出液中钡、铍、镉、铬、铜、锌、镍、铅和锌[J]. 光谱实验室,2009,26(6):1445-1448.
- [5] 杜龙弟. ICP-AES法测定固体废物浸出液中的金属[J]. 石油化工,1999,28(11):778-780.
- [6] US EPA. Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy (Method 3010A)[S]. Washington DC: US EPA, 1992(Revision 1). <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3010a.pdf>.

(责任编辑:邓大玉)