

编号

密级

# 科研成果报告

电芯耦合高频等离子体光源光谱分析  
在废水分析中的应用  
(阶段报告)

北京第五研究所

1978年11月2日



# 《电感耦合高频等离子体光源光谱分析 在废水分析中的应用》

摘

要

本文采用 I C P 光源, 对地面水和 1 0 1 # 外排废水进行了直接进样光谱定量分析的初步研究, 测定了水中 Ba, Mn, Fe, Cr, Ti, Cu, V, Ni, Mo, Cd, Co, Be, Sr, Zn, B, Pb, Al 十七种痕量杂质, 回收率在 7 9 - 1 1 6 % 之间, 相对标准偏差 < 1 0 %。

## 一、前言

## 二、实验

### 1、气动雾化器的性能

#### (1)雾滴大小的测定及其统计

#### (2)雾化效率的测试

### 2、进样载气压力的选择

### 3、加热室温度的初选

### 4、等离子气对谱线强度的影响

### 5、等离子炬“通道”对谱线强度的影响

### 6、工作溶液介质及其酸度的选择

### 7、标准溶液的配制

### 8、标准曲线的绘制

### 9、272<sup>#</sup>工业用水的加入回收

### 10、地面水样品对照

### 11、101<sup>#</sup>排放废水的加入回收

## 三、讨论

## 四、参考文献

### 附录〔6〕



## 一、前言

随着人们对环境保护的重视,水中痕量杂质的测定,已进行过许多工作。除美国试验和材料学会(ASTM)〔1〕和环境保护局(EPA)〔2〕出版的标准湿化学方法外,其它资料还报道了大量的不同测定技术,包括极谱、原子吸收光谱、中子活化、火花源质谱、比色法和X—荧光法。V. M. Leroy和A. J. Lincoln〔3〕对化学光谱法测定水中杂质作了简要介绍,并详细介绍了他们采用残渣盐重量比值法光谱分析工业排放废水的研究报告。但此法取水样一升蒸干,操作较麻烦。

一九七六年,中国医学科学院环境卫生监测站对地面水和工业废水的监测,推荐了一批检验方法〔4〕。所选方法,以化学分析方法为主,同时也注意到原子吸收光谱法的应用。

对水中痕量杂质元素的测定,我所主要采用化学分析法、原子吸收光谱法和极谱法。为了对水质进行普查,发挥光谱分析能一次测定多种有害金属杂质的优点,我们采用铁岭电子设备厂试制的GP6-DL2型高频发生器,产生的高频等离子(IOP)光源〔5〕对地面水和101#外排废水,进行了直接进样光谱定量分析的初步研究。方法比较简便,有较高的检测限,测定下限如下:

|                                        |           |
|----------------------------------------|-----------|
| B <sub>o</sub>                         | 0.001毫克/升 |
| Mn                                     | 0.003毫克/升 |
| P <sub>o</sub> , Cr, Fe, Cu, V, Ni, Mo | 0.01 毫克/升 |

|              |           |
|--------------|-----------|
| Cd . Co      | 0.03 毫克/升 |
| Ba . Sr . Zn | 0.1 毫克/升  |
| B . Pb . Al  | 0.3 毫克/升  |

经过实验, 所测元素均能定量回收, 回收率79-116%; 相对标准偏差 $< 10\%$ 。

本法所测元素的测定下限对现行《工业“三废”排放试行标准》中有些元素如Pb . Cd . Be等还不能满足《工业企业设计卫生标准》的指标要求(见附录)。因此, 提高Pb . Cd . Be等元素的检测限和考查废水组份影响等, 还需做大量的研究工作。

## 二、实验

### 1、气动雾化器的性能

“ICP”光源所采用的雾化器有超声雾化器和气动雾化器两种, 虽超声雾化器优于气动雾化器, 但由于国内还没有超声雾化器的商品生产, 因而我们采用了气动雾化器。

“ICP”光源, 要求雾化器的载气量要小( $\leq 1$ 升/分)、压力要高( $> 1 \text{ kg/cm}^2$ 以上)、提升量要大( $> 1$ 毫升/分以上), 由于加工条件所限, 我们采用的气动雾化器的参数如下:

载气量: 1.1升/分,

压力:  $0.7 \text{ kg/cm}^2$ ,

提升量: 0.34毫升/分,

#### (1) 雾滴大小的测定及其统计



在清洁的玻璃片上，均匀地涂上一层油，雾化器在上述工作条件下，将雾小心的喷在涂油的玻璃片上。由于油和水非亲合力及水的表面张力的缘故，所以在显微镜适当的倍率下，清楚地看到了雾滴的大小，并作了比率的统计，其结果见表1，其照片见图1。

表1、雾滴大小的测定及其统计

| 粒度分类 | 测量次数<br>粒度直径( $\mu$ ) | A    | B     | C    | D     | 平均值   | 统计<br>(%) |
|------|-----------------------|------|-------|------|-------|-------|-----------|
|      |                       |      |       |      |       |       |           |
| 大    |                       | 158  | 110.6 | 948  | 126.4 | 122.5 | 24        |
| 中    |                       | 79   | 63.2  | 47.4 | 63.2  | 63.2  | 38        |
| 小    |                       | 15.8 | 23.7  | 23.7 | 15.8  | 19.8  | 38        |

由上表可看出，雾滴小于 $6.3\mu$ 的占76%，大于 $6.3\mu$ 的占24%。

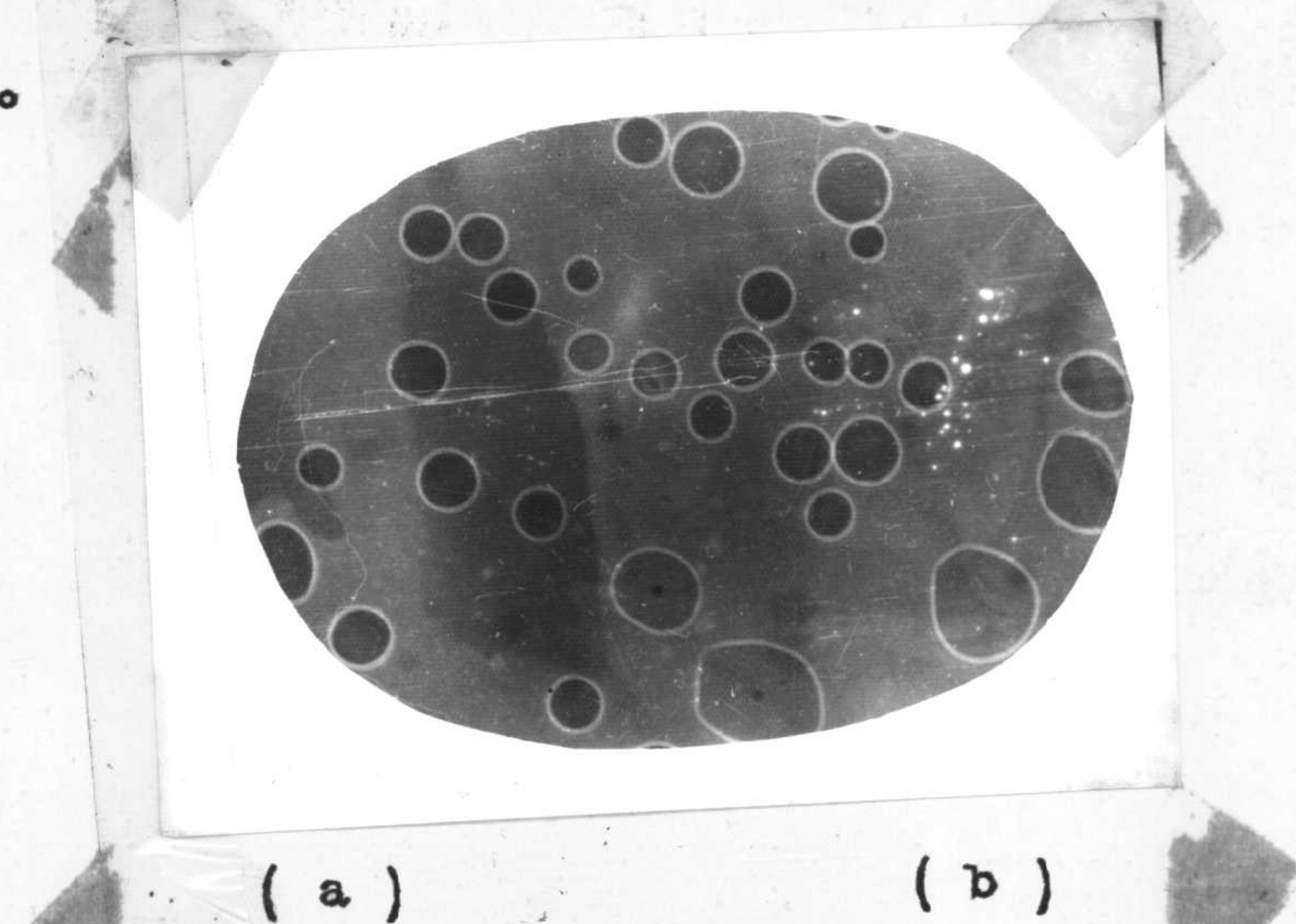


图1、在显微镜下观察到的雾滴 放大倍数： $\times 160$

## (2) 雾化效率的测试

我们所测的“雾化效率”，实际上是气动雾化器和去溶剂装置  
的总效率，简称“雾化效率”。

采用浓度各为  $500 \gamma / \text{ml}$  的  $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$  标准溶液，在进样系  
统处于工作状态下，喷雾进样  $8 \text{ ml}$ ，用  $8 \text{ ml } 0.1 \text{ N HCl}$  溶液进  
行吸收。

吸收液，用原子吸收光谱选  $\text{Fe}^{2485\text{\AA}}$  和  $\text{Cr}^{3589.9\text{\AA}}$  进行分  
析，由测量结果计算出雾化效率为  $4\%$ 。

测量雾化效率的示意图如图 2 所示：

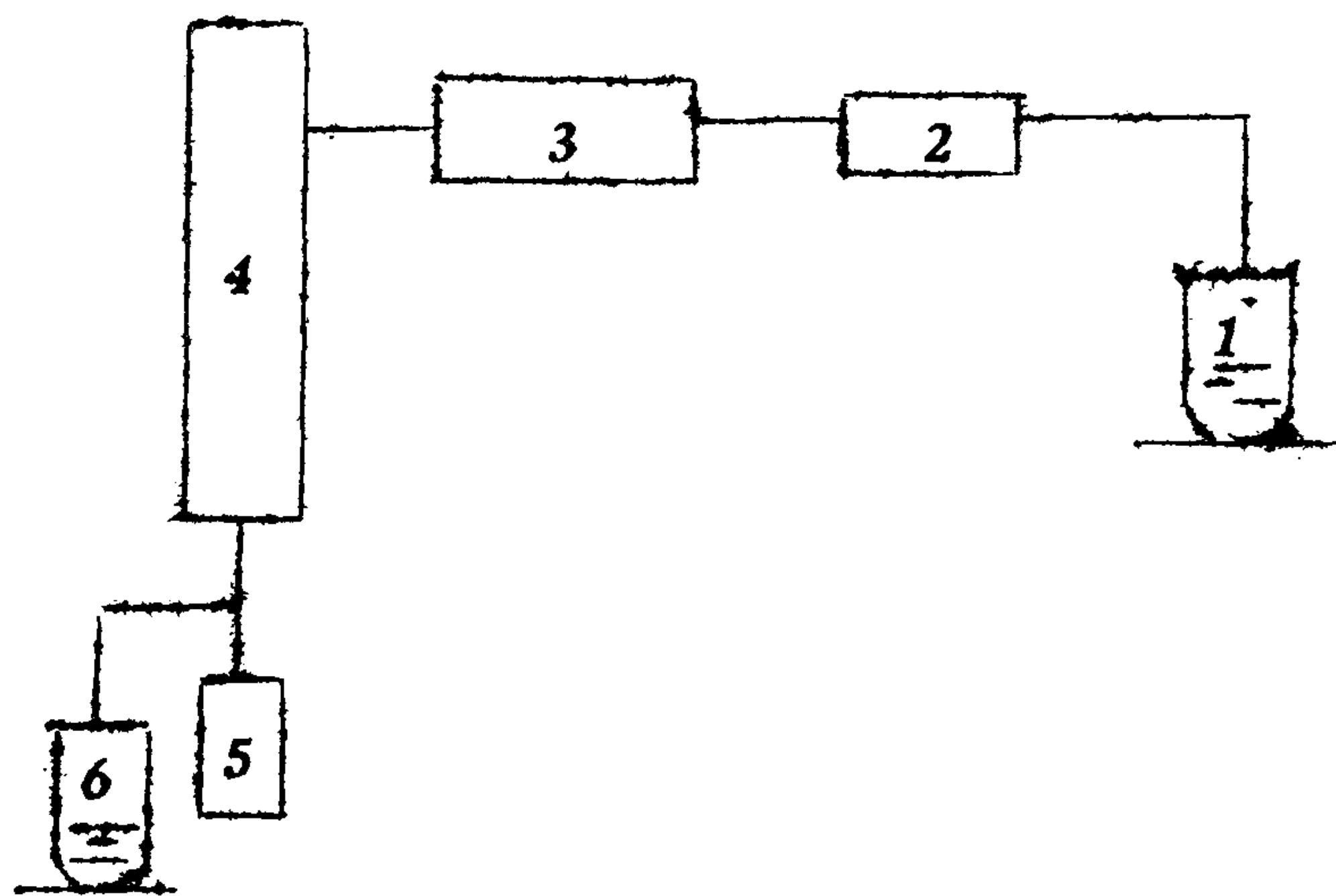


图 2、测量雾化效率的示意图

- |         |        |
|---------|--------|
| 1、工作溶液； | 2、雾化器； |
| 3、加热室；  | 4、冷凝器； |
| 5、吸收液；  | 6、废液   |



## 2、进样载气压力的选择

采用改变进样载气压力，考查了对元素谱线强度的影响。从  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  起，每升  $0.1 \text{ kg/cm}^2$  压力时，摄谱三条，其结果列于表 2。

表 2 进样载气压力对元素谱线强度的影响

| 元素<br>压力<br>黑度<br>$\text{kg/cm}^2$ (S) | Co<br>2286Å | Ba<br>2335Å | Fe<br>2599Å | Mn<br>2576Å | Cr<br>2677Å | Be<br>3130Å | Cu<br>3247Å |
|----------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 0.5                                    | 16          | 25          | 23          | 49          | 27          | 61          | 43          |
| 0.6                                    | 26          | 37          | 30          | 67          | 32          | 75          | 45          |
| 0.7                                    | 45          | 71          | 52          | 105         | 49          | 86          | 59          |
| 0.8                                    | 34          | 54          | 40          | 89          | 41          | 74          | 50          |
| 0.9                                    | 30          | 44          | 38          | 78          | 38          | 73          | 47          |

从表 2 可看出，进样载气压力在  $0.7 \text{ kg/cm}^2$  时，被测元素谱线黑度 (S) 值最大，因此，在以后的实验中，进样载气压力采用  $0.7 \text{ kg/cm}^2$ 。

## 3、加热室温度的初选

在进样载气压力定为  $0.7 \text{ kg/cm}^2$  时，采用改变加热室调压变压器的读数，考查了加热室温度对元素谱线强度的影响，其实验结果列于表 3。

从表 3 可知，加热室变压器在 100 V 时，被测元素的谱线黑



表3、加热室温度对元素谱线强度的影响

| 电压及温度      | 元素<br>Co<br>2286Å | Ba<br>2335Å | Fe<br>2599Å | Mn<br>2576Å | Cr<br>2677Å | Be<br>3130Å | Cu<br>3247Å |
|------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 90V(290℃)  | 27                | 60          | 45          | 83          | 43          | 77          | 52          |
| 100V(335℃) | 32                | 62          | 46          | 92          | 47          | 89          | 58          |
| 110V(380℃) | 29                | 62          | 42          | 91          | 42          | 79          | 51          |
| 120V(415℃) | 28                | 60          | 41          | 89          | 40          | 76          | 54          |

度 (S) 较大, 故加热室的温度选用 335℃ (实际上是用变压器控制在 100V 来实现的)。

#### 4、等离子气对谱线强度的影响

在同样的工作条件下, 在同一块照相干板上, 分别采用 N<sub>4</sub>、N<sub>5</sub> 标准溶液, 在通与关闭等离子气 (亦即辅助气) 的情况下进行摄谱, 测量其元素黑度, 算出  $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$ , 列于表 4。

由表 4 可看出, 在进样的情况下, 谱线强度在关闭等离子气比通等离子气时显然增强了。因此, 在以后的实验中, 进样时关闭了等离子气。这样, 不仅提高了元素的检测限, 而且也节约了氩气。

#### 5、等离子炬“通道”对谱线强度的影响

大家知道, 样品是通过等离子体炬的“通道中心”而被激发的。因此, 火炬的进样“通道中心”要对准摄谱仪的入射狭缝, 因为它对谱线强度颇有影响。(下接第 10 页)

表4、通与关闭等离子气对元素谱线强度的影响

| 元素      | $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$ | 溶 液            |       | 等 离 子 气        |      |
|---------|------------------------------------|----------------|-------|----------------|------|
|         |                                    | N <sub>4</sub> |       | N <sub>5</sub> |      |
|         |                                    | 通*             | 关**   | 通              | 关    |
| Zn2138Å |                                    | -0.02          | 0.30  | 0.36           | 0.50 |
| Cd2288Å |                                    | -0.08          | 0.42  | 0.51           | 0.76 |
| Ba2335Å |                                    | 0.87           | 1.23  | 1.19           | 1.30 |
| As2349Å |                                    | -0.25          | 0     | 0              | 0.31 |
| Co2389Å |                                    | 0.22           | 0.68  | 0.74           | 1.05 |
| B 2497Å |                                    | 0.38           | 0.82  | 1.13           | 1.25 |
| Mn2576Å |                                    | 1.11           | 1.37  | 1.36           | 1.68 |
| Fe2599Å |                                    | 0.51           | 0.80  | 0.84           | 1.05 |
| Mo2816Å |                                    | 0.18           | 0.40  | 0.52           | 0.75 |
| Pb2833Å |                                    | -0.13          | -0.02 | 0.32           | 0.33 |
| Cr2835Å |                                    | 0.31           | 0.64  | 0.70           | 1.03 |
| Sn2840Å |                                    | 0.15           | 0.25  | 0.53           | 0.60 |
| Be3130Å |                                    | 0.88           | 1.00  | 1.25           | 1.47 |
| V 3276Å |                                    | -0.12          | 0.08  | 0.14           | 0.40 |
| Sr3464Å |                                    | 0.59           | 1.02  | 1.07           | 1.70 |
| Ni3414Å |                                    | -0.43          | -0.28 | 0.05           | 0.12 |

\*通…指通等离子气      \*\*关…指关闭等离子气。



为此，我们对进样通道中心是否对准摄谱仪狭缝进行了考查。分别采用 $N_3$ 、 $N_4$ 标准溶液，同摄谱于一块相板上进行比较，其实验数据 ( $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$ ) 列于表5。

表5、等离子体炬“通道中心”对谱线强度的影响

| 标号 | 元素<br>项目<br>$\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$ | Fe<br>2599Å |      | Mn<br>2576Å |      | Mo<br>2816Å |      | Cr<br>2835Å |      |
|----|------------------------------------------------|-------------|------|-------------|------|-------------|------|-------------|------|
|    |                                                | A*          | B**  | A           | B    | A           | B    | A           | B    |
|    |                                                |             |      |             |      |             |      |             |      |
|    | $N_3$                                          | 0.28        | 0.56 | 0.60        | 0.94 | -0.53       | 0.03 | -0.16       | 0.32 |
|    | $N_4$                                          | 0.69        | 0.93 | 1.02        | 1.22 | -0.03       | 0.44 | 0.25        | 0.64 |

\* A 为进样通道未对准狭缝中心；

\*\* B 为进样通道对准狭缝中心。

从表5可看出，进样通道中心正对谱仪入射狭缝时，元素谱线强度明显增大。因此，在以后的实验中，进样前均先用自来水找好通道，并使其中心对准入射狭缝。

## 6、工作溶液介质及其酸度的选择

ICP光源所采用的工作溶液介质同化学光谱分析一样，也采用硝酸或盐酸介质。我们做了不同浓度的硝酸和盐酸对Fe、Mo、Cr、Pb、Zn等元素谱线强度的影响，其实验结果列于表6。

表 6、不同介质及其酸度对元素谱线强度的影响

| 介 质              | 酸 度<br>$\lg \frac{I_a}{I_0}$<br>(N) | 元 素         |             |             |             |             |
|------------------|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                  |                                     | Zn<br>3345Å | Fe<br>2599Å | Mo<br>2816Å | Pb<br>2833Å | Cr<br>2835Å |
| HNO <sub>3</sub> | 0.2                                 | -0.54       | 0.78        | 0.32        | 0.14        | 0.65        |
|                  | 0.4                                 | -0.40       | 0.83        | 0.36        | 0.14        | 0.67        |
|                  | 0.6                                 | -0.35       | 0.86        | 0.36        | 0.14        | 0.69        |
|                  | 0.8                                 | -0.35       | 0.85        | 0.35        | 0.13        | 0.67        |
|                  | 1.0                                 | -0.29       | 0.87        | 0.36        | 0.13        | 0.67        |
|                  | 2.0                                 | -0.29       | 0.91        | 0.33        | 0.10        | 0.67        |
|                  | 3.0                                 | -0.24       | 0.90        | 0.35        | 0.11        | 0.67        |
|                  | 4.0                                 | -0.26       | 0.91        | 0.34        | 0.05        | 0.63        |
| HCl              | 0.2                                 | -0.52       | 0.72        | 0.33        | 0.19        | 0.60        |
|                  | 0.4                                 | -0.52       | 0.44        | 0.33        | 0.20        | 0.59        |
|                  | 0.6                                 | -0.50       | 0.22        | 0.28        | 0.17        | 0.58        |
|                  | 0.8                                 | -0.52       | 0.33        | 0.33        | 0.15        | 0.58        |
|                  | 1.0                                 | -0.53       | 0.20        | 0.27        | 0.16        | 0.57        |
|                  | 2.0                                 | -0.53       | 0.32        | 0.29        | 0.15        | 0.61        |
|                  | 3.0                                 | -0.67       | 0.38        | 0.27        | 0.06        | 0.55        |
|                  | 4.0                                 | -0.61       | 0.44        | 0.16        | 0.06        | 0.59        |



由表 6 可看出, 工作溶液介质采用硝酸或盐酸均可。然而, 硝酸介质比盐酸介质要好些。其酸度  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  分别选用 1.0 N 和 0.2 N。

## 7、标准溶液的配制

将杂质元素的金属、氧化物或盐类, 分别溶解后, 各配成 1 毫克/1 毫升的 1.0 N 硝酸溶液。然后, 将其杂质溶液依表 7 要求混合, 稀释成一套 1.0 N 硝酸介质的标准溶液。所有溶液均应保存在塑料瓶中。

表 7、标准溶液浓度

| 浓度 (r / ml) |    |    |   | 标 号            |                |                |                |                |                |
|-------------|----|----|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 元 素         |    |    |   | N <sub>6</sub> | N <sub>5</sub> | N <sub>4</sub> | N <sub>3</sub> | N <sub>2</sub> | N <sub>1</sub> |
| Al          | B  | Ba |   | 10             | 3              | 1              | 0.3            | 0.1            | 0.03           |
| Pb          | Sr | Zn |   |                |                |                |                |                |                |
| Cd          | Co | Cr |   |                |                |                |                |                |                |
| Cu          | Fe | Mn |   | 1              | 0.3            | 0.1            | 0.03           | 0.01           | 0.003          |
| Mo          | Ni | Ti | V |                |                |                |                |                |                |
| Be          |    |    |   | 0.1            | 0.03           | 0.01           | 0.003          | 0.001          | 0.0003         |

## 8、标准曲线的绘制

分别用  $N_1-N_6$  标准溶液, 按表 8 所列条件, 定量喷雾进样, 拍摄其光谱。用测微光度计测出各分析折线和背景的黑度值, 以

$\lg \frac{I_{\Delta}}{I_{\phi}} - \lg C$  绘制标准曲线。各元素的标准曲线如图 3 所示。

表 8、

| 名 称                                         | 参 数                                                                                |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| GP <sub>6</sub> -DL <sub>2</sub> 型<br>高频发生口 | 电源电压：3 8 0 V (用可调变压器控制)<br>灯丝电压：9 5 V；<br>可变电容调谐指示 1 0. 5；<br>板流：0 7 5 A；栅流：9 0 mA |
| 忒应圈                                         | 用内径 $\phi$ 3 mm 的紫铜管绕成双层四匝，其<br>内径为 3 4 mm，通自来水进行冷却。                               |
| 等离子炬管                                       | 冷却管内径 $\phi$ 2 8 mm；等离子管内径<br>$\phi$ 1 8 mm；进样管内径 $\phi$ 6 mm，其顶端孔径<br>为 1. 5 mm。  |
| 氩 气                                         | 等离子气：1 4 升/分；辅助气 0.7 5 升/分<br>(点燃炬焰后关闭)；进样载气：1.1 升/分                               |
| 冷凝口                                         | 冷却水应低于 1 0 °C                                                                      |
| 雾化口                                         | 提升溶液量 0. 3 4 毫升/分                                                                  |
| 取焰部位                                        | 忒应圈上方 1 4 毫米处。                                                                     |
| 摄谱仪                                         | ИСП-28；狭缝宽 1 4 $\mu$ ；曝光 3 0 秒。                                                    |
| 相板                                          | 2100-2900 $\text{\AA}$ N. 3 0；<br>2900-4500 $\text{\AA}$ N. 4 0                    |



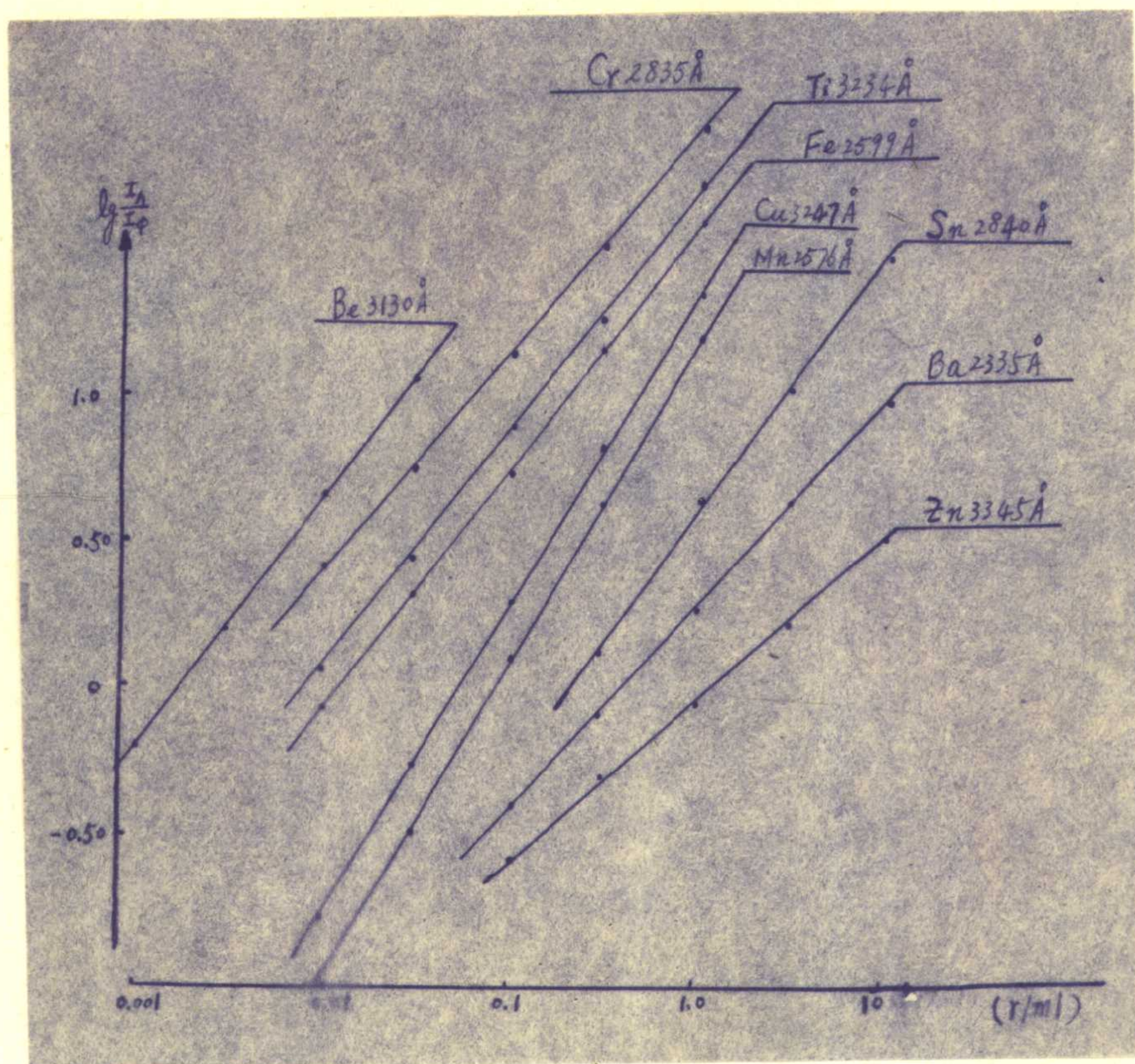


图 3、标准曲线 ( a )



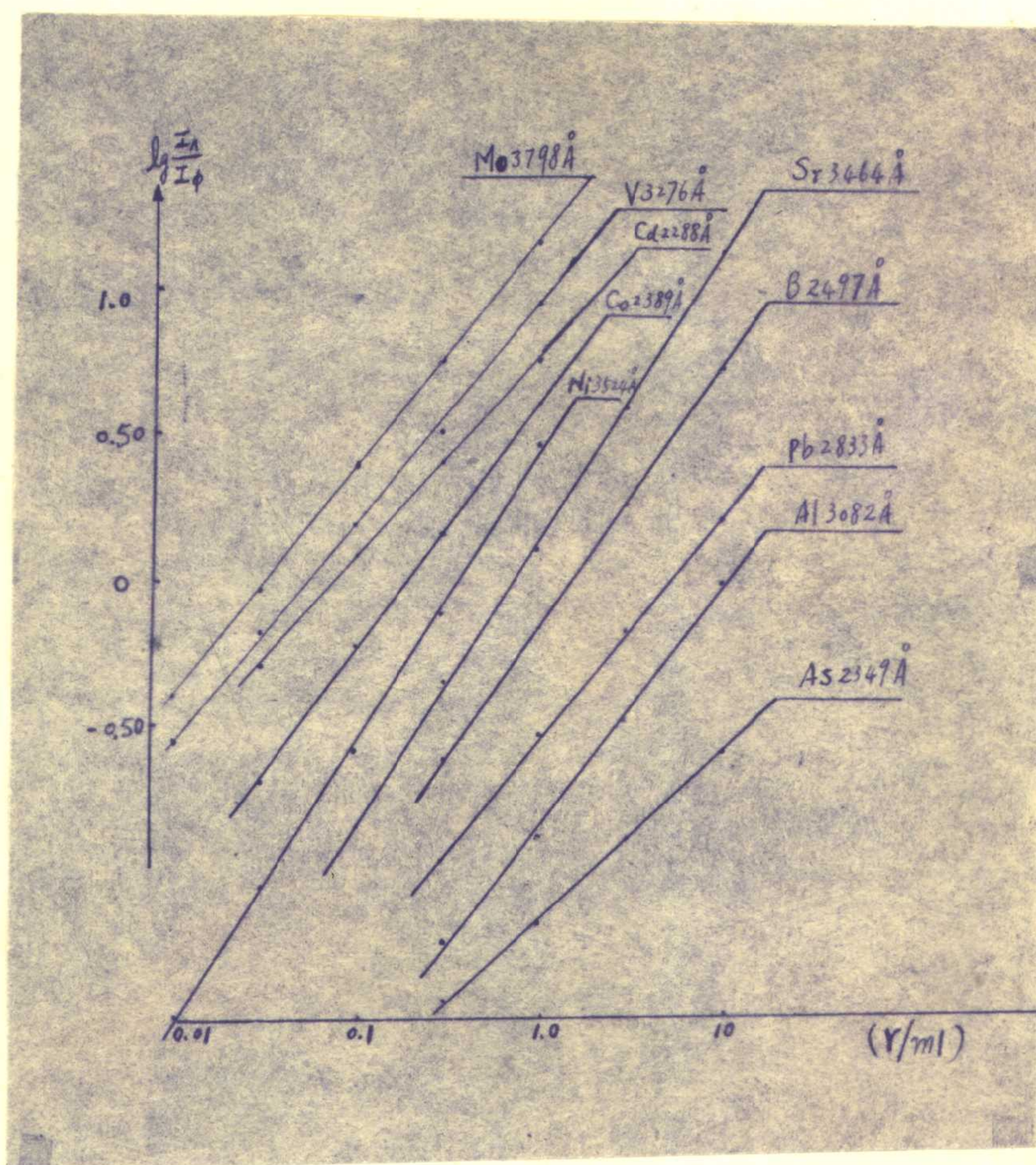


图3、标准曲线 ( b )

### 9. 工业用水的加入回收

取×厂水样四份，在其中三份水样中分别加入内含14个元素的混合溶液（其浓度相当于N4），用浓硝酸调节水样的酸度至1.0 N，定量喷雾进样，拍摄其光谱，分别做了两次。将其测得量进行计标，结果列于表9。



表9、 工业用水加入回收及测定误差\*

| 测定元素 | 分析线<br>°<br>(A) | 加入量<br>( $\gamma/\text{ml}$ ) | 测 得 量<br>( $\gamma/\text{ml}$ ) |        |        | 回收率<br>(%) | 相对**<br>标准偏差<br>(±%) |
|------|-----------------|-------------------------------|---------------------------------|--------|--------|------------|----------------------|
| Cd   | 2288.02 I       | 0.1                           | 0.110                           | 0.115  | 0.110  | 115        | 4                    |
|      |                 |                               | 0.119                           | 0.119  | 0.119  |            |                      |
| Ba   | 2335.27 II      | 1.0                           | 0.90                            | 0.98   | 0.88   | 95         | 6                    |
|      |                 |                               | 0.94                            | 1.00   | 1.00   |            |                      |
| Co   | 2388.92 II      | 1.0                           | 0.90                            | 0.92   | 0.88   | 92         | 3                    |
|      |                 |                               | 0.96                            | 0.94   | 0.94   |            |                      |
| B    | 2497.73 I       | 1.0                           | 1.10                            | 1.08   | 1.08   | 109        | 1                    |
|      |                 |                               | 1.10                            | 1.10   | 1.10   |            |                      |
| Mn   | 2576.10 II      | 0.1                           | 0.090                           | 0.096  | 0.089  | 94         | 4                    |
|      |                 |                               | 0.094                           | 0.100  | 0.094  |            |                      |
| Fe   | 2599.40 II      | 0.1                           | 0.092                           | 0.100  | 0.095  | 98         | 6.5                  |
|      |                 |                               | 0.092                           | 0.105  | 0.105  |            |                      |
| Pb   | 2833.07 I       | 1.0                           | 1.10                            | 1.12   | 1.10   | 112        | 4.5                  |
|      |                 |                               | 1.12                            | 1.12   | 1.18   |            |                      |
| Cr   | 2835.63 II      | 0.1                           | 0.090                           | 0.100  | 0.096  | 99         | 6                    |
|      |                 |                               | 0.102                           | 0.105  | 0.102  |            |                      |
| Be   | 3130.42 II      | 0.01                          | 0.0084                          | 0.0088 | 0.0084 | 89         | 5                    |
|      |                 |                               | 0.0084                          | 0.0094 | 0.0094 |            |                      |