

分析与监测

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.10.030

全自动消解-ICP-OES法测定含油污水中9种金属

刘晓铮, 许成君

(大庆油田水务研究设计院, 黑龙江 大庆 163453)

摘要: 针对采油厂排放的污水中有时含油,造成前处理和检测都较为困难的情况,设计出一套样品前处理程序和检测方法。含油污水经全自动消解仪处理,升温程序为:25 mL水样,加入3 mL纯 HNO_3 ,120℃加热30 min;提升消解管,冷却10 min;加入3 mL纯 HClO_4 ,升温到150℃加热30 min;提升消解管,冷却10 min;升温到160℃加热至近干;冷却后采用1% HNO_3 定容至25 mL。经处理后的水样进行电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)分析,检测波长206.2~357.9 nm,观测方式:总钡为径向,其余元素为轴向,发射功率为1 500 W。结果表明,铜、锌、铅、镉、镍、铁、锰、铬、钡9种金属元素在0.00~1.00 mg/L范围内线性关系较好,所有元素 $r>0.995$,该方法检出限范围是0.003~0.062 mg/L,实际含油污水样品的加标回收率为84.2%~113.2%,相对标准偏差(RSD)为0.49%~2.86%。该方法对人体伤害小,操作简单,准确度和精密度都较高,可用于含油污水中的9种金属元素浓度的测定。

关键词: 含油污水; 全自动消解; ICP-OES; 全自动消解仪; 金属元素

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)10-0164-05

Determination of Nine Metal Elements in Oily Wastewater by ICP-OES with Automatic Digestion

LIU Xiao-zheng, XU Cheng-jun

(Daqing Oilfield Water Research and Design Institute, Daqing 163453, China)

Abstract: Wastewater discharged from oil production plant sometimes contains oil, which makes it difficult to be pre-treated and detected. A set of sample pretreatment procedures and detection method were thus designed. The oil-containing wastewater was treated by an automatic digester. The temperature rising procedure was as follows: collecting 25 mL water sample, adding 3 mL pure HNO_3 and heating the sample at 120℃ for 30 min; lifting the digestion tube and cooling it for 10 min; adding 3 mL pure HClO_4 at 150℃ and heating it for 30 min; lifting the digestion tube and cooling it for 10 min; heating the sample to 160℃ near completely dry; after cooling, using 1% HNO_3 to fix the volume to 25 mL. The treated water samples were analyzed by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) with detection wavelength between 206.2–357.9 nm. The observation method was as follows: radial of total barium, axial of other elements and the emission power of 1 500 W. The results showed that the linear relationship of 9 metal elements (copper, zinc, lead, cadmium, nickel, iron, manganese, chromium and barium) was good in the range of 0.00–1.00 mg/L. The value of r was larger than 0.995, detection limit was 0.003–0.062 mg/L, the recovery rate of oil-containing wastewater sample was 84.2%–113.2% and relative standard deviation (RSD) was 0.49%–2.86%. The method has

the advantages of little harm to human body, simple operation, high accuracy and precision, which can be used for the determination of 9 metal elements in oily wastewater.

Key words: oily wastewater; automatic digestion; ICP-OES; automatic digester; metal elements

随着油田开采及炼油化工技术的发展,含油污水排放带来的污染问题日益显著。含油污水中往往存在铅、镉、镍等重金属,铅会对大部分儿童中枢神经系统造成不可逆的损伤^[1],镉会导致动物及人体骨质疏松和肾脏损伤^[2],镍及其化合物对人类的主要危害是镍接触性皮炎,发病率高^[3]。鉴于重金属常见的诸多危害性,准确检测含油污水中金属元素的浓度,对城市地表水和地下水的污染控制治理具有重要意义。

废水中金属元素的检测方法常采用分光光度法、火焰及石墨炉原子吸收光谱法、原子荧光法、ICP-OES等方法。分光光度法的缺点在于使用试剂多,检测过程繁琐^[4];原子吸收光谱法和原子荧光法大多只能实现单元素检测,较为耗时费工^[5];ICP-OES法具有多元素同时测定、检出限低、精密度及准确度都比较高、线性范围宽等优点,在许多领域已经广泛运用^[6]。Aydin I等^[7]采用ICP-OES法分析经处理后的沥青燃烧分馏物中的钒;Chand V等^[8]通过ICP-OES分析沉积物中的总铜、镍等10种金属;Hristozov D等^[9]利用ICP-OES分析污泥中的总镉、铜等8种金属元素;Aghamirlou H M等^[10]采用ICP-OES分析天然蜂蜜中的镉、锌等元素总量;聂西度等^[11]建立了采用ICP-OES分析印染废水中铜、锌、镍等金属元素含量,均取得了很好效果。

目前,国内许多采油厂有时排放含油污水,具有有机物含量高、油分难以去除、上机检测干扰较大等问题,尚缺乏统一的前处理方法。笔者采用全自动电热板消解仪对含油污水样品进行消解,建立了同时测定铜、锌、铝、镉、镍、铁、锰、铬、钡等9种金属元素的ICP-OES分析方法,解决油分处理难、上机检测污染仪器等问题。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(简称ICP-OES,美国PE公司生产,型号为Avio200);全自动消解仪 Auto DigiBlock S30(Lab Tech公司生产);超纯

水机 DZG-303A(普力菲尔公司生产);常用的玻璃器皿等。玻璃器皿使用之前,需在浓度为10%的硝酸溶液中浸泡24 h,再经纯水洗净晾干备用。

HNO₃(优级纯,国药集团);HClO₄(优级纯,国药集团);23种(Ag、Al、As、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Sb、Sr、Ti、V、Zn)金属混合元素标准溶液(100 mg/L,美国Agilent公司)。

标准溶液的配制:用1%的HNO₃将上述混合元素标准溶液配制成0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mg/L的混合标准系列,用ICP-OES测定,以绘制校准曲线。

1.2 ICP-OES 分析条件

ICP-OES 仪器分析条件见表1。

表1 仪器分析条件

Tab. 1 Instrument analysis conditions

项 目	数值
发射功率/W	1 500
载气流量/(L·min ⁻¹)	0.55
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	0.20
冷却气流量/(L·min ⁻¹)	12.0
延迟时间/s	90

1.3 水样采集与预处理

1.3.1 水样采集

本次试验选取大庆油田采油一厂、二厂、四厂产生的9个含油污水水样作为研究对象,检测其9种金属含量。

1.3.2 水样预处理

常用的样品预处理方法主要有湿法消解、离心分离过滤、微波消解法等^[12-13]。含油污水中存在油分,离心过滤效果并不明显;有机物含量较高,需要高氯酸氧化,微波消解容易引起爆炸,因此选择湿法消解。

全自动电热板消解仪可以实现智能控制,只需设置合适的升温程序,仪器自动加酸加热,可减少酸雾对人体的伤害。经试验,取25 mL水样,有效的升温程序见表2。

表 2 升温程序

Tab. 2 Heating program

加酸种类	加酸量/ mL	消解温度/ ℃	消解时间/ min	备 注
HNO ₃	3	120	30	
			10	抬起消解管
HClO ₄	3	150	30	
			10	抬起消解管
		160	约 120 至 近干	

2 结果与讨论

2.1 选择加酸组合和升温程序

含油污水中有机物含量较高, HNO₃ 具有氧化性, 能初步氧化大部分还原性较大的物质, 因此采用 HNO₃ 进行第一步消解。

针对样品含油的特点, 加入 HClO₄ 并提高消解温度做进一步氧化, 最后将样品蒸至近干, 用 1% HNO₃ 定容至原样体积。

在确定升温程序时, 针对含油污水具有黏稠度较高、不易挥发的特点, 第一步消解时, 100 ℃ 不足以完全消解有机物, 因此将温度提高到 120 ℃, 既能有效氧化有机物, 又不至于因温度过快升高而使金属元素损失, 效果较好, 消解时间 30 min, 能较好地起到初步氧化作用, 3 mL 的 HNO₃ 能满足初步氧化所需要的量, 经过初步氧化后, 样品的黏稠度略微降低, 透明度增加, 颜色略浅。抬起消解管, 使其在空气中稍冷, 大约 10 min 后, 再加入 HClO₄, 防止因温度过高而爆沸。将温度升高至 150 ℃, 消解 30 min, 能有效地氧化较大分子质量的有机物, 此时溶液的颜色更浅, 开始出现白烟。抬起消解管, 稍冷 10 min 后, 观察溶液的状态, 如果溶液黏稠度明显降低, 颜色变浅, 透明度较好, 则直接升高温度至 160 ℃, 加热至近干; 如果溶液仍然未能消解完全, 则再适量加入 HClO₄, 继续加热, 待达到较好的状态后, 升温消解至近干。

2.2 ICP-OES 条件的优化

2.2.1 检测波长的选择

本次标准曲线线性范围是 0.00 ~ 1.00 mg/L, 据以往检测经验, 样品中金属元素的含量一般不会超过该范围 (如有部分元素含量超过线性范围, 则需将样品进行稀释)。

因此选择主灵敏线作为检测波长, 具体如表 3 所示。

表 3 ICP-OES 检测波长

Tab. 3 ICP-OES detection wavelength nm

元素	检测波长
Cu	327.4
Zn	206.2
Pb	220.4
Cd	228.8
Ni	231.6
Fe	238.2
Mn	257.6
Cr	357.9
Ba	233.5

2.2.2 观测方向的选择

观测方向分为径向和轴向。一般说来, 径向灵敏度较低, 轴向灵敏度较高。经反复检测, Ba 采用径向观测线性较好, 其余元素采用轴向观测线性和灵敏度更好。

2.3 方法的线性范围和检出限

用 1% 的 HNO₃ 将混合元素标准溶液配制成 0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mg/L 的混合标准系列, 用 ICP-OES 测定以绘制校准曲线。对样品空白重复检测 21 次, 计算方法检出限, 结果见表 4。从表 4 可以看出, 9 种元素的相关系数均大于 0.995, 符合《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 776—2015) 规定。各元素的检出限小于标准要求值, 说明该方法的线性和检出限均满足标准要求。

表 4 校准曲线及检出限

Tab. 4 Calibration curve and detection limit

元素	相关系数 r	检出限/ (mg · L ⁻¹)	HJ 776—2015 要求/ (mg · L ⁻¹)
Cu	0.999 6	0.005	0.006
Zn	0.999 2	0.003	0.004
Pb	0.999 8	0.062	0.070
Cd	0.999 4	0.003	0.005
Ni	0.999 9	0.014	0.020
Fe	0.999 1	0.015	0.020
Mn	0.999 3	0.004	0.004
Cr	0.999 0	0.021	0.030
Ba	0.999 2	0.008	0.010

2.4 方法的精密度

分别配制含有 9 种元素的质量浓度为 1.00、5.00、9.00 mg/L 的混合标准溶液, 每个标准溶液重复检测 5 次, 计算方法的精密度, 结果以相对标准偏

差表示,分别命名为RSD1、RSD2、RSD3,测定结果 如表5所示。

表5 精密度试验结果

Tab.5 Results of precision tests

元素	1.00 mg/L		5.00 mg/L		9.00 mg/L	
	RSD1/%	HJ 776—2015 要求/%	RSD2/%	HJ 776—2015 要求/%	RSD3/%	HJ 776—2015 要求/%
Cu	1.14	0.35 ~ 3.4	1.86	0.06 ~ 2.3	0.49	0.16 ~ 0.8
Zn	1.63	0.44 ~ 2.1	0.69	0.49 ~ 2.0	1.58	0.22 ~ 3.0
Pb	2.07	0.37 ~ 6.2	2.86	0.94 ~ 3.0	1.12	0.56 ~ 1.7
Cd	0.89	0.24 ~ 3.6	1.02	0.28 ~ 1.2	1.29	0.30 ~ 1.7
Ni	1.25	0.47 ~ 1.3	0.87	0.44 ~ 3.0	1.88	0.24 ~ 4.0
Fe	1.89	0.61 ~ 3.1	2.25	0.28 ~ 2.3	0.93	0.27 ~ 1.3
Mn	2.61	0.38 ~ 3.4	1.07	0.27 ~ 1.7	0.56	0.06 ~ 1.6
Cr	1.05	0.58 ~ 2.5	1.01	0.18 ~ 1.2	1.38	0.21 ~ 2.5
Ba	2.14	0.22 ~ 2.3	1.23	0.39 ~ 1.3	0.54	0.27 ~ 0.9

从表5可以看出,3种浓度的标准溶液中,9种元素的实测相对标准偏差均小于HJ 776—2015的规定值,范围在0.49%~2.86%,说明该方法的精密度满足标准要求。

2.5 方法的回收率

任选1个含油污水样品,分别加入3种不同浓度的标准物质,使样品浓度增加0.10、0.50、1.00 mg/L,计算加标回收率,分别以回收率1、回收率2、回收率3表示,结果见表6。根据HJ 776—2015的规定,加标回收率应在70%~120%范围内,从表6可以看出,9种金属元素的加标回收率为84.2%~113.2%,平均加标回收率为89.4%~107.1%,均满足标准要求。

表6 准确度试验结果

Tab.6 Results of accuracy tests

元素	回收率1/%	回收率2/%	回收率3/%	平均回收率/%
Cu	108.6	102.4	107.5	106.2
Zn	94.2	109.6	102.8	102.2
Pb	88.4	90.5	94.3	91.1
Cd	92.1	90.2	95.8	92.7
Ni	107.6	110.7	103.0	107.1
Fe	86.1	90.4	91.8	89.4
Mn	84.2	93.8	98.6	92.2
Cr	113.2	104.8	95.1	104.4
Ba	91.6	94.1	104.7	96.8

3 结论

建立了全自动消解-ICP-OES法同时检测含油污水中9种金属元素的方法,该方法对这9种金属元素在浓度0.00~1.00 mg/L范围内,线性关系

均较好,线性相关系数 $r > 0.995$,检出限范围为0.003~0.062 mg/L,实际含油污水样品的加标回收率范围为84.2%~113.2%,相对标准偏差(RSD)范围为0.49%~2.86%。该方法完全满足HJ 776—2015的相关要求,且水样前处理操作方法简单,仪器自动化程度高,对操作人员伤害小,可为含油污水中金属元素的测定提供技术参考。

参考文献:

[1] 郭妍,吴晓燕,熊伟,等. 儿童铅中毒及防治的回顾与新进展[J]. 中国儿童保健杂志,2017,25(4):378-381.
GUO Yan, WU Xiaoyan, XIONG Wei, et al. Prevention and treatment of lead poisoning in children - a review with recent updates[J]. Chinese Journal of Child Health Care, 2017, 25(4): 378-381 (in Chinese).

[2] 刘杰. 镉的毒性和毒理学研究进展[J]. 中华劳动卫生职业病杂志,1998,16(1):2-4.
LIU Jie. Advances in toxicity and toxicology of cadmium [J]. Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases, 1998, 16(1): 2-4 (in Chinese).

[3] 洪茜,程发良,宁满霞,等. 冠心病患者头发中微量元素相关性研究[J]. 中国慢性疾病预防与控制,1999,7(5):218-219.
HONG Qian, CHENG Faliang, NING Manxia, et al. A study on trace elements in the hair of sufferers from coronary heart disease [J]. Chinese Journal of Prevention and Control of Chronic Diseases, 1999, 7(5): 218-219 (in Chinese).

- [4] 赵正华,蒋丽萍. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定污水中硼、铍和锑[J]. 化学工程师,2015(10):24-25.
ZHAO Zhenghua, JIANG Liping. Determination of boron, beryllium and antimony in wastewater by inductively coupled plasma optic emission spectrometry [J]. Chemical Engineer, 2015 (10): 24 - 25 (in Chinese).
- [5] 荣伟杰,武西岳,陈运生. 微波高压络合消解石墨炉原子吸收分光光度法测定环境空气中锑[J]. 中国环境监测,2007,23(4):51-54.
RONG Weijie, WU Xiyue, CHEN Yunsheng. Ambient air - determination of antimony - graphite furnace atomic absorption method by microwave assisted acid digestion with high pressure [J]. Environmental Monitoring in China,2007,23(4):51-54(in Chinese).
- [6] 黄宗平. ICP-AES法测定润滑油中微量元素的评述[J]. 现代科学仪器,2005(2):61-63.
HUANG Zongping. Review of ICP-AES methods for determining the trace elements in lubricating oil [J]. Modern Scientific Instruments, 2005 (2): 61 - 63 (in Chinese).
- [7] AYDIN I, AYDIN F, HAMAMCI C. Vanadium fractions determination in asphaltite combustion waste using sequential extraction with ICP-OES[J]. Microchemical Journal,2013,108:64-67.
- [8] CHAND V, PRASAD S. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: a comparative study of two digestion techniques [J]. Microchemical Journal,2013,111:53-61.
- [9] HRISTOZOV D, DOMINI C E, KMETOV V, *et al.* Direct ultrasound-assisted extraction of heavy metals from sewage sludge samples for ICP-OES analysis [J]. Analytica Chimica Acta,2004,516(1/2):187-196.
- [10] AGHAMIRLOU H M, KHADEM M, RAHMANI A, *et al.* Heavy metals determination in honey samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Journal of Environmental Health Science & Engineering,2015,13:39.
- [11] 聂西度,谢华林. ICP-OES法测定印染水中多种金属元素[J]. 工业水处理,2012,32(5):84-86.
NIE Xidu, XIE Hualin. Determination of various metal elements in printing and dyeing wastewater by Inductively Coupled Plasma (ICP)-Optical Emission Spectrometry (OES) process [J]. Industrial Water Treatment,2012,32(5):84-86(in Chinese).
- [12] YUAN J J, XIE Y Z, HAN C, *et al.* Determination of trace element silver in animal serum tissues and organs by microwave digestion-ICP-MS [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2014,34(9):2533-2537.
- [13] YANG X J, LOW G K C. Validation of a digestion procedure for ICP-AES and dynamic reaction cell ICP-MS for trace elemental analysis in environmental samples [J]. Environmental Chemistry Letters,2009,7:381-387.

作者简介:刘晓铮(1986-),女,四川内江人,本科,水质监测工程师,从事水质仪器分析工作。

E-mail:27911529@qq.com

收稿日期:2020-04-16

修回日期:2020-05-11

(编辑:孔红春)

尊法学法守法用法,治水管水兴水护水