

DOI:10.13718/j.cnki.xsxb.2017.03.015

ICP-AES 法测定电站锅炉水样中铁、铜质量浓度^①

张文品, 吴小阳, 舒黎, 朱进, 赵文琦, 丁俞

重庆市特种设备检测研究院, 重庆 401121

摘要: 建立了电感耦合等离子体发射光谱法同时测定电站锅炉水样中铁、铜质量浓度. 实验优化了分析谱线、激发功率、等离子体流量、雾化器流量和酸度等分析条件. 铁、铜的线性范围分别为 $1.00\sim 100.00\ \mu\text{g/L}$ ($R=0.999\ 1$) 和 $1.00\sim 100.00\ \mu\text{g/L}$ ($R=0.999\ 5$), 最低检测限分别为 $2.40\ \mu\text{g/L}$ 和 $1.80\ \mu\text{g/L}$. 通过与国家标准石墨炉原子吸收法对比测试, 对建立的新方法进行了实际测试和可靠性验证, F -检验法和 t -检验法验证测试结果差异不具有统计学意义. 实验结果表明: 电感耦合等离子体发射光谱法能满足电站锅炉水质中检测痕量铁、铜的要求.

关键词: 电感耦合等立体发射光谱法(ICP-AES); 锅炉水质; 铁; 铜

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2017)03-0090-06

锅炉汽水监督主要是为了防止锅炉结垢、减缓锅炉腐蚀、降低能源消耗、延长使用寿命和杜绝事故发生等, 其对锅炉的安全经济运行起着哨兵的作用. 铁、铜质量浓度作为汽水监督的重要指标, 是评价锅炉热力系统金属腐蚀情况的重要依据, 也是目前监测中操作最繁琐、检测效率最低且精度要求最高的指标, 一直是锅炉类特种设备检测的难题. 目前, 用于电站锅炉水质中铁、铜质量浓度检测的国家标准方法有: 可见分光光度法^[1~2]、火焰原子吸收光谱法^[3]和石墨炉原子吸收法^[4], 其中, 可见分光光度法只能测定 $2.5\sim 50\ \mu\text{g/L}$ 的铜离子和 $1\sim 5\ \text{mg/L}$ 的铁离子, 火焰原子吸收光谱法只能测定 $0.5\sim 50\ \text{mg/L}$ 的铜离子, 均不能满足 GB/T 12145-2008 火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量的要求, 只有石墨炉原子吸收法能够满足水汽质量标准的要求, 但不能同时测定铁、铜质量浓度.

近年, 新型的分析方法在锅炉水质分析中得到广泛应用, 文献报道的方法还有: 电感耦合等离子体发射光谱法、伏安法和化学发光法等. 郭永谦等^[5]以 ICP-AES 法同时测定锅炉用水中铁、铜质量浓度并用于不同地区的锅炉水样测试, 铁、铜元素检测限分别为 $1.2\ \mu\text{g/L}$ 和 $1.5\ \mu\text{g/L}$, 加标回收率分别为 100.6% 和 90.0% ; 莫家鸥等^[6]应用微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定锅炉水中铁、铜等 6 种金属元素, 得到铁、铜的检测限分别为 $2\ \mu\text{g/L}$ 和 $5\ \mu\text{g/L}$, 加标回收率分别为 105% 和 104% , 该方法提出采用微波消解用于样品前处理; 王义壮等^[7]建立了 ICP-AES 同时测定电站锅炉用水中铁、铜、钠和硅, 该方法测定铁、铜的检测限分别为 $2.011\ 8\ \mu\text{g/L}$ 和 $1.539\ 9\ \mu\text{g/L}$, 加标回收率分别为 99.64% 和 102.1% ; 王修中等^[8]采用荧光光度法测定络合物荧光强度进行定量分析, 结果表明铁在 $0.18\sim 12.1\ \text{ng/mL}$ 范围内具有良好的线性关系, 相关系数为 $98.03\%\sim 102.9\%$; 李绍卿等^[9]利用鲁米诺- $\text{KIO}_4\text{-Fe}(1, 10\text{-phen})_3^{2+}$ 配合物体系产生化学发光反应, 测定痕量铁, 该方法的检测限为 $0.16\ \mu\text{g/L}$, 线性范围为 $10\sim 10^3\ \mu\text{g/L}$; 王义壮

① 收稿日期: 2015-10-12

基金项目: 重庆市质监局科技攻关项目(CQZJKY2014038).

作者简介: 张文品(1985-), 男, 重庆人, 工程师, 主要从事化学分析及样品预处理技术研究.

等^[10]建立了吸附溶出伏安法同时测定锅炉用水中痕量铜、铁的方法,对铁、铜的测量范围分别为0~30 $\mu\text{g/L}$ 和0~35 $\mu\text{g/L}$,检测限分别为0.407 $\mu\text{g/L}$ 和0.069 $\mu\text{g/L}$.

可见分光光度法适用于微量样品分析,但该方法操作繁琐,需要经过浓缩、冷却和萃取等过程,且检测灵敏度较低;石墨炉原子吸收法可用于痕量样品分析,但实验前必须经过预处理,且不能同时测定多个元素;化学发光法和荧光光度法具有较高的检测灵敏度,但其体系选择性和重复性较差,影响因素较多;伏安法具有较高的灵敏度,国内已制定相关的国家标准;ICP-AES法因其具有多元素同时测定、检测限低、线性范围宽等优点,而被广泛用于饮用水、废水、金属、矿石和土壤等样品中铁、铜的检测,且国内已将ICP-AES法作为生活饮用水的国家标准检验方法^[11],但是,其在电站锅炉水质分析中的应用较少,且目前国内尚未建立用于电站锅炉水质分析的ICP-AES标准检验方法.由于高温高压下的电站锅炉用水质量要求高,且其基体比生活饮用水更复杂,因此,本研究将结合现有的生活饮用水国家标准,基于ICP-AES法测试中光谱干扰和非光谱干扰对测试条件的影响,并选取最优测试条件,通过与国家标准石墨炉原子吸收法对比测试,采用 F -检验法和 t -检验法验证ICP-AES法差异是否具有统计学意义,为建立电站锅炉用水中铁、铜检测的标准方法具有一定的支撑作用.

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

Optima 8300DV型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PE);900T型原子吸收光谱仪(美国PE);Micro Pure UV型超纯水机(美国Thermo);

1 000 mg/L铁标准溶液(GSB 04-1726-2004)、1 000 mg/L铜标准溶液(GSB 04-1725-2004)(国家有色技术及电子材料分析测试中心),使用时用4%硝酸溶液逐级稀释至所需质量浓度;光谱纯硝酸(成都市科龙化工试剂厂);优级纯盐酸(成都市科龙化工试剂厂);实验用水为超纯水.高纯氩气(99.999%),高纯氮气(99.999%);规格齐全的玻璃器皿,先用硝酸(1+1)浸泡24 h以上,再用超纯水清洗干净后备用.

1.2 实验方法

1.2.1 测试条件

通过优化电感耦合等离子体发射光谱仪的工作条件,获得最优化的测试条件(表1).

表1 电感耦合等离子体发射光谱仪的测试条件

激发功率 /W	等离子体流量 /(L·min ⁻¹)	辅助气体流量 /(L·min ⁻¹)	雾化器流量 /(L·min ⁻¹)	观测高度 /cm	泵速 /(mL·min ⁻¹)	Fe分析谱线 /nm	Cu分析谱线 /nm
1 100	12	0.2	0.55	15	1.5	259.939	324.752

1.2.2 标准溶液的制备

1.00 mg/L铁、铜混合标准贮备溶液制备:用移液枪分别移取1 000 mg/L的铁、铜标准溶液10 mL于100 mL容量瓶中,以体积分数为4%的硝酸溶液定容,即得100 mg/L的铁、铜混合标准贮备溶液.再用100 mg/L的铁、铜混合标准贮备溶液逐级稀释两次得到1.00 mg/L铁、铜混合标准贮备溶液.

铁、铜混合标准溶液制备:用移液枪分别移取1.00 mg/L铁、铜混合标准贮备溶液各0,0.50,1.00,2.00,4.00,8.00,10.00 mL于100 mL容量瓶中,以体积分数为4%的硝酸溶液定容,得到质量浓度分别为0,5.00,10.00,20.00,40.00,80.00,100.00 $\mu\text{g/L}$ 的铁、铜的梯度标准溶液.

1.2.3 样品处理

样品采自重庆市范围内电站锅炉,从取样器处直接取样.取样前,在100 mL磨口玻璃瓶中加入浓硝酸4 mL,然后采集水样100 mL,使其酸度调节至 $\text{pH}<2$,酸化水样所用硝酸的纯度以及体积分数与标准工作溶液一致.水样经酸化预处理后(若样品比较浑浊有杂质需用滤纸过滤后待测),采用电感耦合等离子体发射光谱仪进行检测.

2 结果与讨论

2.1 分析条件优化及选择

2.1.1 分析谱线选择

实验根据灵敏度高、背景等效浓度(BEC)低和干扰小的原则进行优选特征谱线,对 4%硝酸空白溶液和 1 mg/L 铁、铜混标溶液进行测试,结果见表 2。由于源自谱源的光发射产生的干扰要比关注的元素对净信号强度的贡献大,在避免谱线重叠和强谱线拓宽的情况下,优选灵敏度高、BEC 值低的分析波长,综合电站锅炉水质样品体系,本研究选取 259.939 nm 作为铁的分析谱线,324.752 nm 作为铜的分析谱线,与 GB/T5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法推荐的波长一致。

表 2 分析谱线优化

元素	特征谱线/nm	光谱净强度 I	BEC/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	干扰元素	选择特征谱线/nm
Fe	238.204	171 314.6	2.08	Te	259.939
	259.939	151 713.2	1.82	Mn	
	239.562	142 851.3	1.56	W	
	234.349	56 625.3	3.38	Ir	
Cu	324.752	365 950.4	1.77	Pd	324.752
	327.393	210 242.8	3.31	Tb,Na	
	224.700	35 619.1	3.91	Pb	
	213.597	22 168.7	4.96	P	

2.1.2 样品溶剂优化

考虑到溶剂的粘度、表面张力等物理性质对样品雾化和迁移的影响,实验选取体积分数为 1%~8%的盐酸体系和硝酸体系分别作为空白溶剂,在对应溶剂体系下测试 1 mg/L 铁、铜混标溶液的背景等效浓度 BEC,以选取物理干扰最小的溶剂,结果见图 1。由于盐酸的粘度比硝酸的粘度大,硝酸体系的 BEC 明显低于盐酸体系,且 4%硝酸体系的 BEC 值最低,因此,本实验选取溶剂为体积分数为 4%的硝酸溶液。

2.1.3 激发功率优化

离子化效应和热化学效应引起的化学干扰与样品在等离子体中的蒸发、原子化有关,可以通过选取激发功率来减小化学干扰。实验测试 900,1 000,1 100,1 200,1 300,1 400,1 500 kW 功率下 1 mg/L 铁、铜混标溶液的强度和 BEC,结果见图 2。随着激发功率的增加,待测元素的谱线强度增加,空白溶剂的背景强度也增加,通过比较不同功率下铁铜元素的 BEC,当功率在 1 100 kW 时,BEC 值最低,且灵敏度较高,综合考虑等离子体的稳定性、待测元素谱线强度和化学干扰,本实验选取 1 100 kW 作为激发功率。

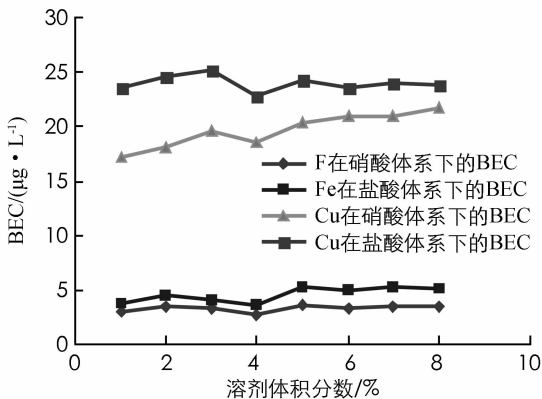


图 1 样品溶剂优化

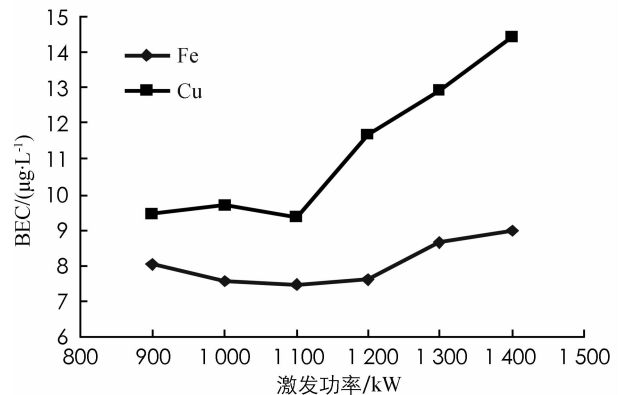


图 2 激发功率优化

2.1.4 雾化器流量优化

雾化器流量直接影响雾化器效率, 进而影响待测元素的检测限及化学干扰, 为得到最适的雾化器流量, 实验在 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80 L/min 流量下测试 1 mg/L 铁、铜混标溶液的 BEC, 结果见图 3。结果表明: 雾化器流量越大, 灵敏度和本底会先增加到最高点后再减少, 但是其 BEC 先降低再增加, 为获得灵敏度高且 BEC 低的条件, 本试验选用雾化器流量为 0.55 L/min。

2.1.5 等离子体流量优化

等离子体流量影响测试的灵敏度, 实验在 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 L/min 流量下测试 1 mg/L 铁、铜混标溶液的 BEC, 结果见图 4。降低等离子体流量可以提高离子线的灵敏度, 实验发现, 当等离子体的流量为 12 L/min 时, 其 BEC 值最低, 且检测灵敏度较高, 本实验选取 12 L/min 为最佳等离子体流量。

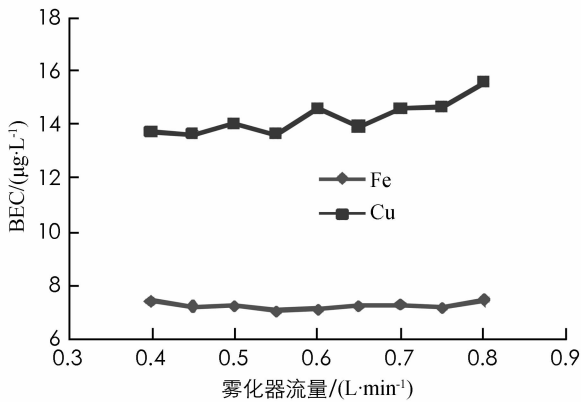


图 3 雾化器流量优化

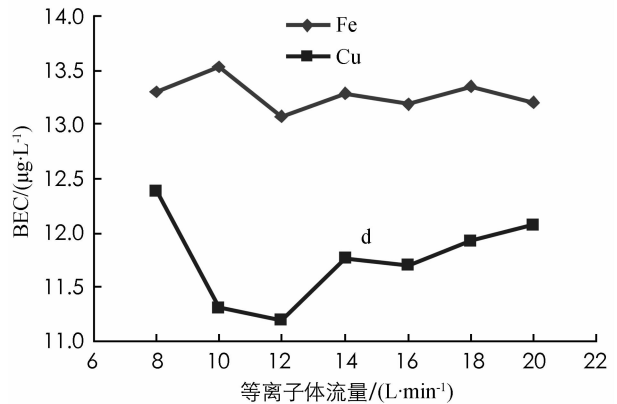


图 4 等离子体流量优化

2.2 标准曲线和方法检测限

在优化的试验条件下, 测定质量浓度为 1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 20.00, 40.00, 80.00, 100.00 µg/L 系列混合标准溶液中铁、铜元素的谱线强度, 以分析元素质量浓度为横坐标, 谱线强度为纵坐标, 绘制标准曲线。对试剂空白连续测定 11 次, 以其结果的 3 倍标准偏差求得各元素的检测限, 结果见表 3。实验得到铁、铜元素的标准曲线分别为: $I_{\text{Fe}} = 23.45c_{\text{Fe}} - 0.292$, $R_{\text{Fe}}^2 = 0.998$, $I_{\text{Cu}} = 23.26c_{\text{Cu}} + 5.113$, $R_{\text{Cu}}^2 = 0.999$ 。实验发现本方法最低检测限优于 GB/T5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法的最低检测限, 略高于文献 [5,7] 报道方法的最低检测限。

表 3 标准曲线和方法检测限

元素	线性范围 /(µg·L ⁻¹)	相关系数 R	检测限 /(µg·L ⁻¹)	GB/T5750.6 方 法的检测限 /(µg·L ⁻¹)	文献[5] 的检测限 /(µg·L ⁻¹)	文献[7] 的检测限 /(µg·L ⁻¹)
Fe	1.00~100.00	0.999 1	2.40	4.5	1.2	2.01
Cu	1.00~100.00	0.999 5	1.80	9	1.5	1.54

2.3 精密度

在优化的实验条件下, 对铁铜混标溶液进行 5 次重复测定, 确定仪器在不同的时间、不同工作环境中的精密度, 结果见表 4。计算得到铁、铜离子的相对标准偏差(RSD)均小于 3%, 该方法具有较好的重复性。

表 4 精密度测试结果

元素	测定结果/(µg·L ⁻¹)										平均值 /(µg·L ⁻¹)	RSD /%
Fe	20.18	21.15	20.39	20.86	21.23	19.67	20.85	21.00	21.22	19.78	20.63	2.85
Cu	19.67	20.00	20.28	19.77	20.68	19.70	20.69	20.03	20.54	20.32	20.17	1.94

2.4 准确度

为了验证本研究方法的准确度,实验通过加标回收实验验证方法的准确度,在待测样品中加入高质量浓度的铁铜混合标准溶液,同时测定待测样品质量浓度和加标样品的质量浓度,计算加标样品的回收率,结果见表 5. 铁铜元素的加标回收率在 95%~105%之间.

表 5 加标回收率

元素	待测样品测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入标准量 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标样品测定平均值($n=3$) /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 /%
Fe	15.38	12.00	27.67	102.4
Cu	10.06	12.00	22.25	101.6

2.5 方法验证

为了验证方法的可靠性,实验通过与现试行 DL/T 955-2005 石墨炉原子吸收法(GF-AAS)对电站锅炉水样进行对比测试,通过 F 检验法和 t 检验法对测试结果进行方法验证,确定本方法与国家标准方法是否存在具有统计学意义的差异,结果见表 6. 结果表明: F 检验法论证两种方法检测铁、铜离子的精密密度差异不具有统计学意义, t 检验法验证两种方法检测铁、铜离子结果准确度差异不具有统计学意义.

表 6 不同方法准确度比较

元素	检测方法	测试结果/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)								S/%	$F_{0.05, 7, 7}$	F	$T_{0.90, 14}$	t
Fe	GF-AAS	13.38	13.46	13.23	13.67	13.59	13.26	13.32	13.16	0.18	3.79	2.25	1.761	1.59
	ICP-AES	13.44	13.56	13.5	13.68	13.64	13.45	13.32	13.58	0.12				
Cu	GF-AAS	7.57	7.32	7.86	7.50	7.91	7.36	7.47	7.64	0.22	3.79	2.86	1.761	1.57
	ICP-AES	7.42	7.21	7.46	7.55	7.37	7.63	7.42	7.47	0.13				

3 结 论

通过优化影响电感耦合等离子体发射光谱法光谱干扰、物理干扰和化学干扰等各因素的工作条件,建立了一种用于同时测定电站锅炉水样中铁、铜质量浓度的分析方法. 该方法具有样品处理程序简单快速、测量范围宽、准确度高和污染小等特点,有效实现了电站锅炉水质中铁、铜的快速检测.

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 13689-2007 工业循环冷却水和锅炉用水中铜的测定 [S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 14427-2008 锅炉用水和冷却水分析方法 铁的测定 [S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 14637-2007 工业循环冷却水及水垢中铜、锌的测定 原子吸收光谱法 [S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [4] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. DL/T 955-2005 火力发电厂水、汽试验方法 铜、铁的测定. 石墨炉原子吸收 [S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [5] 郭永谦,迟晓峰. 青海不同地区锅炉用水中的元素分析 [J]. 光谱实验室,2012,29(5): 3119-3121.
- [6] 莫家鸥,欧阳开. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定工业锅炉水中的六种金属元素 [J]. 广州化学,2013,38(4): 17-21.
- [7] 王义壮,彭成淡. ICP-AES 测定电站锅炉用水中铜、铁、硅、钠 [J]. 中国特种设备安全,2011,27(1): 62-64.
- [8] 王修中,李素芳,于宁,等. 分子荧光法测定水中的微量铁 [J]. 分析实验室,2008,27(11): 88-90.
- [9] 李绍卿,苏健,薛瑞红,等. 用鲁米诺-KIO₄-Fe(1,10-phen)₃²⁺ 体系的化学发光法测定痕量铁 [J]. 分析测试技术与仪器,1995(1): 35-38.

- [10] 王义壮, 侯冀川. 吸附溶出伏安法同时测定电站锅炉水中的痕量铜、铁 [J]. 工业水处理, 2008, 28(9): 74-76.
- [11] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T5750.6-2006 生活饮用水卫生标准检验方法. 金属指标中测定水质中多种元素的标准方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

On Determination of Iron and Copper in Boiler Water Samples from Power Plant using ICP-AES

ZHANG Wen-pin, WU Xiao-yang, SHU Li,
ZHU Jin, ZHAO Wen-qi, DING Yu

Chongqing Special Equipment Inspection and Research Institute, Chongqing 401121, China

Abstract: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) is employed to determine the content of iron and copper in boiler water samples from power plant. Experimental conditions like analytical spectrum lines, excitation power, the plasma flow, nebulizer flow analysis and acidity have been optimized. The linear ranges of iron and copper were $1.00\sim 100.00\ \mu\text{g/L}$ ($R=0.999\ 1$) and $1.00\sim 100.00\ \mu\text{g/L}$ ($R=0.999\ 5$), respectively. And their lowest detection limits were $2.40\ \mu\text{g/L}$ and $1.80\ \mu\text{g/L}$, respectively. The new method was also compared with the national standard of Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy for the actual testing and reliability verification. No significant difference could be found under the F -test and t -test. The results showed that ICP-AES could be an efficient method for the determination of trace iron and copper in boiler water samples from power plant.

Key words: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES); boiler water; iron; copper

责任编辑 潘春燕