

# 工业废水中重金属检测方法对比研究

冯 阳

宁夏一加检测有限公司 宁夏 银川 750200

**摘 要：**工业废水中重金属污染具有隐蔽性、累积性和持久性特点，精准检测是治理与监管的前提。本文阐述了原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、阳极溶出伏安法和比色法四种主流检测方法的基本原理，从灵敏度与检出限、选择性、多元素检测能力、操作成本四个维度进行了对比分析。通过宁夏电镀工业园区实际水样检测案例，验证了不同方法的适用性差异。针对实验室精密分析、工业过程控制、现场应急三类应用场景，提出了方法选择策略，并分析了当前挑战与发展趋势，为检测方法选型提供参考。

**关键词：**工业废水；重金属检测；原子吸收光谱法；方法对比；ICP-MS

**引言：**工业废水是环境中重金属污染的主要来源，涉及电镀、冶金、电子等多个行业。重金属具有不可降解性和生物富集性，对生态环境和人体健康造成长期威胁。精准可靠的重金属检测方法是污染源监控和治理评估的技术基础。目前，原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、阳极溶出伏安法、比色法等检测技术各有特点与适用场景。本文从技术原理、性能指标、应用场景等维度对主流检测方法进行系统对比，并结合宁夏电镀工业园区实际检测案例进行验证，为方法选型提供参考依据。

## 1 工业废水中主要重金属检测技术原理

### 1.1 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法（AAS）基于气态自由原子对特征波长辐射的吸收进行定量分析。待测元素在高温火焰或石墨炉中被原子化，形成基态原子蒸气；空心阴极灯发射特征谱线，基态原子选择性吸收，吸收强度与原子浓度成正比。分为火焰法和石墨炉法：火焰法适用于 mg/L 级别样品，分析速度快；石墨炉法检出限达  $\mu\text{g/L}$  级，适用于痕量分析。AAS 具有选择性好、灵敏度高、操作简便等优点，但单次仅能测定一种元素，分析效率较低，是目前应用最广泛的重金属检测方法之一。

### 1.2 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）结合高温电离与质谱分析技术。样品溶液雾化后在氩等离子体炬中（6000-10000K）被蒸发、原子化、离子化，生成单电荷正离子，按质荷比分离检测。ICP-MS 灵敏度极高，检出限达 ng/L 甚至 pg/L 级，可同时测定数十种元素，线性动态范围宽，适用于痕量、超痕量重金属的多元素同时分

析。但仪器昂贵、运行成本高、对人员要求高，基体效应和质谱干扰需专业校正，主要用于高精度科研监测和仲裁分析。

### 1.3 阳极溶出伏安法

阳极溶出伏安法（ASV）是一种电化学检测技术，分为富集和溶出两阶段。富集时施加负电位，重金属离子还原沉积于电极表面；溶出时电位正向扫描，沉积金属氧化溶出产生电流峰，峰电流与浓度成正比。ASV 检出限达 0.1-1  $\mu\text{g/L}$ ，可同时测定铅、镉、铜、锌等多种重金属，设备成本低、体积小、功耗低，适合现场快速检测和在线监测。局限性在于样品需消解预处理，电极表面可能污染需定期维护。便携式 ASV 在应急检测中应用日益广泛<sup>[1]</sup>。

### 1.4 比色法

比色法利用显色剂与重金属离子发生特异性显色反应，有色络合物颜色深浅与离子浓度成正比，遵循朗伯-比尔定律。可用于分光光度计准确定量，也可制成试纸条进行半定量筛查。该方法操作简单、成本低廉、易于推广，适用于现场应急监测和大量样品初筛。主要缺点是灵敏度较低（检出限几十至几百  $\mu\text{g/L}$ ），选择性较差，显色条件需严格控制。近年来，纳米材料和微流控芯片技术推动了高灵敏度比色传感器的发展，拓展了比色法的应用边界。

## 2 各检测方法性能指标对比分析

### 2.1 灵敏度与检出限

灵敏度与检出限是评价检测方法性能的核心指标。四种方法按灵敏度由高到低排序为：ICP-MS > 石墨炉

AAS > ASV > 火焰 AAS > 比色法。ICP-MS 检出限最低, 多数重金属元素可达 0.001-0.1 $\mu\text{g/L}$ , 适用于超痕量污染物的检测和背景值调查。石墨炉 AAS 检出限为 0.01-1 $\mu\text{g/L}$ , 适用于饮用水、地表水等低浓度样品测定。ASV 检出限为 0.1-1 $\mu\text{g/L}$ , 与石墨炉 AAS 相当, 但富集时间可调, 延长富集时间可进一步降低检出限。火焰 AAS 检出限为 10-100 $\mu\text{g/L}$ , 适用于电镀废水、冶炼废水等高浓度样品。比色法检出限最高, 通常为 50-500 $\mu\text{g/L}$ , 主要用于半定量筛查。实际应用中应根据待测样品预期浓度范围选择合适灵敏度的方法, 既保证测定精度, 又避免高灵敏度方法带来的稀释误差和成本浪费。

## 2.2 选择性与抗干扰能力

选择性与抗干扰能力决定检测方法的可靠性。AAS 基于锐线光源, 选择性好, 原子化过程中大部分基体组分被蒸发排除, 光谱干扰较少, 但石墨炉法存在背景吸收干扰, 需采用塞曼效应或氘灯扣背景。ICP-MS 存在质谱干扰, 如多原子离子干扰 ( $\text{ArO}^+$  对  $\text{Fe}^+$  的干扰)、同量异位素干扰等, 需要碰撞反应池技术或高分辨质谱加以消除, 基体效应也较为明显。ASV 的电化学分离过程赋予其良好选择性, 不同金属在特定电位下溶出形成分离峰, 但共存金属可能形成金属间化合物或竞争沉积影响测定。比色法选择性最差, 显色剂常与多种金属离子反应, 需加入掩蔽剂控制干扰。总体而言, 复杂基体样品采用 AAS 或 ICP-MS 时需进行基体匹配或标准加入法校正; ASV 适合清洁水样; 比色法适合干扰较少或经过分离富集的样品<sup>[2]</sup>。

## 2.3 多元素同时检测能力

多元素同时检测能力直接影响分析通量和工作效率。ICP-MS 具有最强的多元素同时检测能力, 一次进样可测定除少数轻元素外的全部重金属元素及部分非金属元素, 分析时间仅需 2-3 分钟。AAS 采用单元素空心阴极灯, 更换光源需要重新优化条件, 分析多种元素时

耗时长、效率低。ASV 可通过电位扫描范围覆盖多种金属的溶出峰, 实现 4-6 种重金属同时测定, 富集和扫描时间约 5-10 分钟。比色法通过不同显色剂分别测定不同元素, 或采用阵列传感器实现多通道同时比色。在需要高通量多元素分析的监测任务中, ICP-MS 具有显著效率优势; 而对于只关注 1-2 种特定污染物的常规监测, AAS 或 ASV 已可满足需求。

## 3 实际水样检测案例对比分析

### 3.1 案例背景与检测方案

为验证不同检测方法在实际工业废水分析中的适用性, 本研究选取宁夏回族自治区银川市某电镀工业园区废水处理设施进水口和出水口水样进行对比检测。该电镀园区主要涉及镀锌、镀铜、镀铬生产线, 废水特征为 pH 偏低 (2.5-4.0)、含盐量高 (电导率 8000-15000 $\mu\text{S/cm}$ )、有机物浓度较高。选择六种典型重金属指标 (铜、锌、总铬、镍、铅、镉) 进行测定。采用三种方法同步检测: 火焰原子吸收光谱法 (FAAS)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 和便携式阳极溶出伏安法 (Portable-ASV)。样品采集后按照标准方法进行消解预处理, 每个样品平行测定 3 次, 取平均值, 同时进行加标回收试验验证准确度。

### 3.2 检测结果对比分析

进水口方面, FAAS 测定铜浓度为 45.3mg/L, ICP-MS 为 44.8mg/L, ASV 为 46.1mg/L, 相对标准偏差 (RSD) 分别为 2.8%、2.5%、3.5%, 三种方法测定结果基本一致, ASV 结果略偏高, 可能与电极表面吸附有机物有关。锌和镍的测定同样呈现良好一致性。出水口样品浓度显著降低, 铜降至 1.86-1.94mg/L, 去除率达 95.8%; 六价铬浓度 0.32mg/L, 低于排放限值 (0.5mg/L), 但 ICP-MS 测得总铬 0.38mg/L, 与六价铬差异表明存在三价铬形态。

表 1 电镀工业园区废水样品不同方法检测结果对比 (mg/L)

| 指标 | 采样点 | FAAS | ICP-MS | 便携 ASV | 排放限值 |
|----|-----|------|--------|--------|------|
| 铜  | 进水口 | 45.3 | 44.8   | 46.1   | —    |
| 铜  | 出水口 | 1.92 | 1.86   | 1.94   | 2    |
| 锌  | 进水口 | 78.6 | 77.9   | 80.2   | —    |
| 锌  | 出水口 | 2.85 | 2.76   | 2.92   | 3    |
| 总铬 | 出水口 | 0.36 | 0.38   | 0.35   | 0.5  |
| 铅  | 出水口 | 0.11 | 0.09   | 0.12   | 0.1  |

### 3.3 方法适用性评价

从检测结果对比可以看出：第一，对于进水口高浓度样品（ $>10\text{mg/L}$ ），三种方法测定结果一致性良好，RSD 均小于 5%，均可满足检测要求。第二，对于出水口低浓度样品（ $<0.5\text{mg/L}$ ），FAAS 测定铅为  $0.11\text{mg/L}$ ，ICP-MS 为  $0.09\text{mg/L}$ ，FAAS 结果略偏高，可能与背景吸收校正不足有关；镉的测定中，ICP-MS 检出限最低，数据稳定性最好，ASV 和 FAAS 在接近检出限时偏差增大。第三，ASV 在现场快速检测中表现出与实验室方法基本相当的性能，测定时间仅需 15 分钟，而 FAAS 和 ICP-MS 需 2-4 小时（含前处理）。但 ASV 在有机物含量高的进水口样品中结果略偏高，建议对复杂基体样品适当延长消解时间<sup>[3]</sup>。

### 3.4 案例启示

本案例验证了方法选择的重要原则：高浓度废水（进水口）可采用 FAAS 或 ASV，兼顾准确度和成本；低浓度废水（出水口）应采用 ICP-MS 或石墨炉 AAS，确保痕量元素的准确定量；现场应急监测可采用便携 ASV，快速获取半定量数据，但超标样品需送实验室确认。同时，案例也揭示了重金属检测的深层需求：总铬浓度与六价铬浓度存在差异，仅测定总铬无法全面评估生态风险，形态分析具有重要价值。因此，在实际工作中应根据检测目的、样品基质、浓度水平等因素，建立分级检测体系，实现效率与精度的平衡。

## 4 重金属检测技术面临的挑战与发展趋势

### 4.1 当前挑战

当前重金属检测面临五大挑战。一是复杂基体干扰严重，工业废水高盐、高有机物，传统方法需繁琐前处理，耗时且易引入误差。二是形态分析需求迫切，总浓度无法反映真实毒性，如  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Cr}^{6+}$ 、有机汞与无机汞毒性差异显著，但形态分析方法复杂、设备昂贵。三是新污染物与复合污染带来新课题，现有方法多针对已知元素，难以应对未知污染物筛查。四是现场快速检测设备在灵敏度与稳定性上仍与实验室仪器存在差距。五是基层检测能力薄弱，中小企业及县级监测站设备落后、人员不足，难以满足日趋严格的监管要求。

### 4.2 发展趋势

重金属检测技术的发展趋势主要体现在以下方向：

一是仪器设备向便携化、智能化方向发展，微流控芯片、手机比色、便携式电化学工作站等技术的成熟，将推动现场快速检测设备的性能提升。二是检测方法向形态分析方向发展，高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用、气相色谱-原子荧光光谱联用等技术的普及，将实现对砷、汞、铬、锡等元素的形态分析<sup>[4]</sup>。三是新型传感材料的应用，纳米材料、二维材料等功能材料显著提升了传感器的灵敏度和选择性。四是自动化与高通量检测，自动进样器、机器人样品处理系统的应用，提高了实验室检测效率。五是技术标准体系不断完善，针对不同行业、不同场景的检测方法标准相继发布，为规范化检测提供技术依据<sup>[5]</sup>。

### 结束语

工业废水中重金属检测方法各有特点，适用场景不同。AAS 技术成熟、选择性好，适用于常规实验室监测；ICP-MS 灵敏度最高、多元素同时检测能力强，适用于痕量分析和科研需求；ASV 灵敏度高、设备便携，特别适合现场快速检测和在线监测；比色法操作简便、成本低廉，适用于大规模筛查和应急检测。在实际应用中，应根据检测目的、样品基质、浓度水平、资源条件等因素综合选择，必要时可采用多种方法相互验证。未来，便携化、智能化、形态分析和新型传感材料的应用将推动重金属检测技术向更高灵敏度、更强抗干扰能力和更低成本方向发展。

### 参考文献

- [1] 王浩安, 满玉凯, 金硕. 水质中重金属元素的高效检测方法与应用研究 [J]. 实验室检测, 2025, 3(2): 136-139.
- [2] 王艳, 赵宝瑞, 李冲, 等. 基于 QCM 的工业废水中重金属检测 [J]. 传感器与微系统, 2024, 43(7): 125-127, 131.
- [3] 求考麒. 工业废水中重金属离子的快速检测方法优化与应用 [J]. 实验室检测, 2026, 4(3): 1-4.
- [4] 陈曦, 刘阳. 二维材料与纳米复合材料电化学传感器检测重金属研究进展 [J]. 分析测试学报, 2024, 43(02): 215-226.
- [5] 李铀. 工业废水重金属与有机污染物同步检测处理措施 [J]. 化工管理, 2025(26): 64-67.