

# 等离子体发射光谱法测定城市污泥中重金属

陈凌云

(广州市城市排水监测站,广州 510010)

**摘要** 采用微波消解技术消解处理样品,建立了等离子体发射光谱法同时检测城市污泥中微量金属元素 Cu、Zn、Ni、Cd、Cr、K、B 及 Pb 的方法。讨论了微波消解液、消解参数对消解效果的影响,在最佳实验条件下,微波消解法各元素测定结果的相对标准偏差为 1.06% ~ 3.20% ( $n=6$ ),加标回收率为 93.1% ~ 104.0%。结果表明该方法精密度高,准确性好,快速简单,适于城市污泥中的重金属的测定。

**关键词** 微波消解 ICP-AES 污泥 重金属

污水处理厂污泥和给水厂污泥是城市水处理过程中的必然产物。随着城市建设和发展工业生产的迅猛发展,大量的污水处理厂和给水厂相继落成并投入使用,与此同时也产生了大量的污泥,严重污染了自然环境,尤其是重金属的污染更直接或间接地危害着人们的健康。笔者建立了一种能及时、准确地检测城市污泥中重金属元素含量的方法,为合理处理城市污泥、减少环境污染提供了可靠的依据。电感耦合等离子体原子发射光谱仪具有检测速度快、检出限低、灵敏度高、线性范围宽、能同时测定多种元素等优点,而越来越多地被应用于矿业、制药、生物等行业的微量元素检测。等离子体发射光谱法分析结果的质量很大程度取决于样品的前处理。目前关于固态环境样品的消解方法有许多,如硝酸水浴消解法、常压硝酸蒸干消解法、王水消解法等。笔者尝试微波消解法处理污泥样品,等离子体发射光谱法同时测定污泥中多种元素。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

全谱直读等离子体发射光谱仪:OPTIMA-4300型,中阶梯光栅,分段 CCD 检测器,具有水平和垂直两种观测方式,美国珀金埃尔默有限公司;

压力自控微波溶样系统:MK-1 型,附带可调式恒温电热板,30 mL 单体高压消解罐,上海新科微波溶样测试技术研究所;

所有玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 h 后,用重蒸水冲洗,干燥备用;

硝酸、过氧化氢:优级纯;

铜、锌、镍、镉、铬、铅、硼标准贮备溶液:1 000 mg/L。国家标准物质研究中心;

铜、锌、镍、镉、铬、铅、硼标准使用液:用标准贮备溶液逐级稀释而成;

氩气:纯度为 99.999%;

实验用水为双蒸馏水。

### 1.2 仪器工作条件

使用 OPTIMA-4300 全谱直读等离子体发射光谱仪测定样品中铜、锌、镍、镉、铬、铅、硼等重金属元素时,ICP-AES 仪器的工作参数为仪器全自动优化调谐给出,满足国标中规定的仪器灵敏度和稳定性要求。其仪器参数见表 1。

表 1 ICP-AES 仪器参数

工作参数	设定值
自动积分时间/s	1~10
高频发生器功率/W	1 300
冷却气流量/L·min <sup>-1</sup>	15
辅助气流量/L·min <sup>-1</sup>	0.2
载气流量/L·min <sup>-1</sup>	0.80
观测方式	轴向或径向

### 1.3 样品采集和制备

#### 1.3.1 样品采集

采集污水处理厂污泥或给水厂最具代表性的污泥样品 100 g,将湿污泥样品平铺于瓷托盘中,用玻璃棒压散风干。风干后的污泥样品压散通过 850 μm 筛,除去样品中的石子和动植物残体等异物。筛下物用四分法缩分,再用玛瑙研钵研磨,样品全部通过 150 μm 筛,充分混匀后装入棕色广口瓶,存放在干燥器中备用<sup>[1]</sup>。

#### 1.3.2 样品预处理

准确称取 0.1000 ~ 0.5000 g 污泥样品于聚四氟乙烯消解罐内,加 10 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消解液,放置一段时间使样品中的有机物充分氧化后盖上内盖并压紧,拧紧外盖放入转盘上。采用梯度加压程序,0 ~ 1.0 MPa 压力下 2 min,1.0 ~ 2.0 MPa 压力下 1 min,2.0 ~ 2.5 MPa 压力下 1 min,进行样

品消解。待消解程序结束后, 取出, 冷却至室温, 再用定量滤纸过滤残渣, 滤液移至容量瓶中用  $\text{HNO}_3$  溶液( $0.2 + 99.8$ )定容, 待测。同时做空白。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波消解试剂及消解液用量的选择

消解污泥样品通常采用无机酸如硝酸、王水、高氯酸、氢氟酸和盐酸等, 但由于高氯酸分解时压力变化大, 容易爆炸, 不适于在微波炉中使用; 氢氟酸对等离子体发射光谱仪有腐蚀, 因此会干扰待测元素, 因此实验仅采用硝酸、王水及过氧化氢作为消解液<sup>[2-3]</sup>。

称取 8 份污泥样品于聚四氟乙烯消解罐内, 设计了 4 种消解体系:(1)  $\text{HNO}_3$ ; (2)  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ; (3) 王水(4) 王水 +  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 然后程序升压进行微波消解。不同消解液用量的消解效果列于表 2。

表 2 消解液用量试验结果

序号	加入试剂量/mL			消解时间/min			消解效果
	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}_2$	王水	0~1.0 MPa	1.0~2.0 MPa	2.0~2.5 MPa	
1	5	0	0	2	1	1	浊
2	5	0.5	0	2	1	1	微浊
3	5	1	0	2	1	1	淡黄色透明液
4	10	0	0	2	1	1	微浊
5	10	0.5	0	2	1	1	淡黄色透明液
6	10	1	0	2	1	1	无色透明液
7	0	0	10	2	1	1	微浊
8	0	1	10	2	1	1	无色透明液

表 2 试验数据表明, 当  $\text{HNO}_3$  用量为 10 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  为 1 mL 时或者采用王水 +  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 都可以使污泥样品消解完全, 但相对王水而言, 硝酸体系反应较为温和, 故本实验采用 10 mL  $\text{HNO}_3 + 1 \text{ mL H}_2\text{O}_2$  作为消解液。(注: 在实际应用中, 对于不同性质的样品, 其最佳的消解液用量需要做适当的调整。)

### 2.2 消解罐压力的选择

由表 2 可知, 采用硝酸 - 过氧化氢作为消解体系进行微波密闭消解。在样品消解时, 通过微波对样品与酸的即时深层加热作用及对极性分子的极化使其产生高速振荡从而获得高能量的作用, 使反应体系温度瞬时提高。从热力学的角度看, 反应温度提高, 不仅提供了反应分子活化所需能量, 使某些在常温下反应活化能较高的反应得以发生, 而且消解反应均为吸热反应, 从而促使反应平衡正向移动; 从动力学的角度看, 反应温度提高加快了反应速率。如果反应进行得太快太激烈, 又可能导致泄漏或爆炸。因此, 在微波密闭消解的过程中, 要根据反应活

化能、反应平衡及反应速率, 针对不同的反应及不同的反应阶段控制反应温度。实验中样品量仅为 0.5 g, 采用 0~1.0 MPa 压力下 2 min, 1.0~2.0 MPa 压力下 1 min, 2.0~2.5 MPa 压力下 1 min 的梯度加压程序, 可使样品消解完全。整个过程仅需数分钟, 同常压消解相比大大缩短了实验时间。

### 2.3 酸度的选择

实验显示利用等离子体发射光谱测试样品时, 酸的含量会直接影响喷雾器的效果, 而使测定结果产生误差, 这是由于硝酸等无机酸的浓度较高会导致溶液物理性质的变化, 可能形成酸的不溶物。笔者以不同浓度的  $\text{HNO}_3$  作为分析介质配制铜标准溶液( $1.80 + 0.05$ ) mg/L, 当硝酸浓度超过 3% 时会对测定结果产生干扰而产生误差, 因此消解后的样品定容时须赶酸, 确保定容后溶液的酸度小于 3%。

### 2.4 线性方程与检出限

根据 GB 18918-2002 规定了污泥中重金属铜, 锌, 镍, 镉, 铬, 铅, 硼, 钾等的控制指标<sup>[4]</sup>, 因此笔者把这几种元素列为考察对象建立测定方法。根据 ICP-AES 半定量分析结果, 从中挑选那些灵敏度高, 干扰少, 背景等效浓度低的发射谱线作为分析线。空白试液经 11 次测定, 根据 IUPAC 的  $c_L = 3s_b/s$  定义计算出检出限和检测下限<sup>[5]</sup>, 结果见表 3。从表 3 可看出该方法的线性良好, 相关系数  $r$  值均大于 0.9999。

表 3 线性方程、检出限和检测下限

元素	分析线/ nm	标准曲线线性方程	线性范围/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	相关系数	检出限/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	检测下限/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
Zn	206.2	$Y = 27425x + 116.74$	0~2.0	0.9999	14.2	71.0
Cu	324.7	$Y = 85473x - 534.88$	0~2.0	0.9999	1.01	5.05
Ni	231.6	$Y = 42055x + 154.71$	0~2.0	0.9999	7.36	36.8
Pd	220.4	$Y = 6902.1x + 0.403$	0~1.0	0.9999	19.3	96.5
Cd	228.8	$Y = 20321x + 23.386$	0~0.1	1.0000	3.46	17.3
Cr	267.7	$Y = 96084x + 115.01$	0~1.0	0.9999	2.04	10.2
B	249.7	$Y = 42631x + 315.50$	0~2.0	0.9999	12.4	62.0
K	766.49	$Y = 95877x + 2189.0$	0~5.0	0.9999	89.7	269

### 2.5 元素间的干扰

城市污泥中存在的主要无机元素是钾、钙、钠、磷等元素, 对所测元素产生一定的基体效应<sup>[6]</sup>。基体的抑制作用一方面表现在增大了分析溶液的粘度, 降低了传输速度, 从而降低了分析信号; 另一方面可能是阻挡效应的结果, 降低了激发几率, 这些干扰因素是同时进行的。为消除这类干扰本实验采用了 3 种方法,(1) 标准和样品溶液需进行基体匹配,

然后再进行样品分析。(2) ICP 对每个元素都同时选择多条特征谱线,利用软件自身扣背景功能降低受干扰的程度。(3)对样品进行加标回收。

## 2.6 精密度及回收试验

根据发射强度最大、干扰最小、检出限最低的原则,在最佳实验条件下,采用国家标准物质研究中心的基准标样配制标准校正溶液,取污泥的统一样品平均分成 6 份进行加标回收试验,并同常压湿法酸消解法<sup>[4]</sup>作比较。

表 4 微波消解法精密度及回收试验结果( $n=6$ )

元素	本底值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	加标量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	测得值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD/%	回收率/%
Zn	0.9542	1.0000	1.9879	1.06	103.4
Cu	0.3647	0.5000	0.8594	1.43	98.9
Ni	0.4514	0.5000	0.9715	2.31	104.0
Pb	0.2034	0.5000	0.6859	2.15	96.5
Cd	0.0810	0.1000	0.1792	2.15	98.2
Cr	0.4548	0.5000	0.9367	1.67	96.4
B	0.1068	0.2000	0.2930	3.20	93.1
K	4.9880	5.0000	10.1400	1.25	103.0

表 5 常压湿法酸消解法精密度及回收试验结果( $n=6$ )

元素	本底值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	加标量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	测得值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD/%	回收率/%
Zn	0.8961	1.0000	1.9524	2.98	105.6
Cu	0.3419	0.5000	0.8275	1.43	97.1
Ni	0.4256	0.5000	0.9352	1.85	101.9
Pb	0.1894	0.5000	0.6542	3.24	93.0
Cd	0.0769	0.1000	0.1724	3.84	95.5
Cr	0.3574	0.5000	0.8133	1.89	91.2
B	0.0884	0.2000	0.2675	2.57	89.6
K	4.4940	5.0000	9.3960	1.68	98.0

从表 4、表 5 中的数据可见:(1)两种消解方法测定铜、镍、钾 3 种元素时均有较好的回收率,因为

这几种元素较稳定,抗干扰能力强。(2)微波消解法对各种金属的加标回收率在 93.1% ~ 104.0% 之间,常压湿法酸消解法的加标回收率在 89.6% ~ 105.6% 之间,基本能满足要求,但微波消解法无论在准确度还是精密度上均优于常压湿法酸消解法,原因是微波消解是一个封闭的体系,元素损失少,而且样品在消解过程中交叉污染的可能性大大降低。(3)两种方法硼的回收率都较低,这是因为硼本身具易挥发性,即使在较低温度下消解也会损失,因而常压湿法酸消解不适于硼的测定。

## 3 结语

采用微波消解 - 等离子体发射光谱法测定城市污泥中重金属。样品处理时间短,能避免消解时形成的挥发性分子组分中痕量元素的损失,准确度和精密度方面均优于常压湿法酸消解,同时还减少酸的使用量,从而显著降低空白值,保证测量结果的准确性。该方法能同时测定多种重金属元素,具有快速、准确、测定误差小等优点。

## 参 考 文 献

- [1] 阎军,胡祥. 分析样品制备 [M]. 北京:解放军出版社,2002: 31 ~ 33.
- [2] 石玉平,王永宁,李继东. 微波消解 - ICP - MS 测定蜂胶软胶囊中砷铅镉. 化学试剂[J],2005(10):601 ~ 602.
- [3] 狄之光,宋薇,梁霞,等. 微波消解 ICP - AES 法测定中药中铜、镉、铅、砷的方法研究. 现代科学仪器[J],2004(4):43 ~ 45.
- [4] GB18918 - 2002 城镇污水厂污染物排放标准[S].
- [5] EPA - 600/S4 - 85/05. EPA Method Study 27, Method 200. 7 (Trace Metals by ICP)[S].
- [6] 何以侃,董慧茹. 分析化学手册,第三分册,光谱分析. 第二版. 北京:化学工业出版社,1998:75 ~ 76.

## DETERMINATION OF HEAVY METAL CONTENT IN SLUDGE FROM CITY BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

Chen Lingyun

(Guangzhou Municipal Drainage Monitoring Center, Guangzhou 510010, China)

**ABSTRACT** An advanced method using microwave digestion and atmospheric digestion technique was developed for the simultaneous determination of Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, K, B and Pb by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The experimental conditions of microwave digestion and hydride generation were optimized. The RSD of determination result by microwave digestion was 1.06% ~ 3.20% ( $n=6$ ), and the recoveries were 93.1% ~ 104.0%. The results showed that this method was convenient, accurate, fast and simple. It was very suitable for the determination of the heavy metals in municipal sludge.

**KEYWORDS** microwave digestion, ICP - AES, sludge, heavy metal

## 中科院珠江三角洲环境污染与控制研究中心成立

不久前,中国科学院珠江三角洲环境污染与控制研究中心揭牌仪式在广州地化所隆重举行。

中国科学院副院长丁仲礼院士、广东省人民政府副秘书

长李捍东、中国科学院资环局局长傅伯杰出席了揭牌仪式。广东省科技厅领导、广州分院领导、依托单位和各共建单位领导、中国科学院院士傅家谟及职工和研究生代表参加了揭牌仪式。  
(林)