

ICP-OES在固体废物重金属分析中的应用探讨

杨开放 董铮 张先宝

(镇江市环境监测中心站,江苏镇江212000)

摘要:本文对固体废物监测中前处理方式进行了梳理,阐述了目前国内各种矿业固体废物、化工固体废物、垃圾固体废物中金属元素的ICP-OES法测定最新研究进展,探讨了其中存在的问题,为我国固体废物监测方法和管理体系提供了参考依据。

关键词:电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法;固体废物;应用

中图分类号:X833

文献标识码:A

文章编号:(甘)LK000067(2016)01-55-57-03

近年来,由于固体废物所产生的毒性特点,其污染问题已经成为社会热门话题之一。我国每年产生大量的固体废物,对土壤和水源的污染严重威胁着环境和人类的生存。固体废物中含有大量的金属、稀有金属等资源,可以被开发循环利用^[1]。关于固体废物中金属元素的测定,目前主要包括电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)、火焰原子吸收光谱法(FAAS)、原子荧光法(AFS)等,目前大多采用ICP-MS和ICP-OES法。

固体废物中金属元素浓度范围相差很大,有些固体废物样品中某种金属元素的含量可能很高,需要稀释几个数量级,数据的准确性没有保障,不能直接使用ICP-MS测定。而ICP-OES具有动态线性范围宽,多元素同时快速定性定量分析等优点,在固体废物分析中得到越来越广泛地应用。

1 固体废物处理方法

1.1 浸出方法

浸出是可溶性组分在溶解后,从固相进入液相

的过程。当固体废物遇到水的浸沥后,浸出的有害物质将迁移转化,最终污染环境。浸出方法是对固体废物中有害物质进入环境的模拟,用于评估不同固体废物在不同处置环境和方式下的环境风险,是判定是否为危险废物的依据,在固体废物管理中具有极其重要的意义。目前我国关于固体废物浸出方法的标准主要有4种,如表1所示,重金属等无机物项目测定采用哪种浸出方法没有明确的界定^[2-6]。

1.2 固体废物法

将固体废物或可干化半固体废物样品,准确称取样品质量,自然风干或冷冻干燥,再次称重,研磨,全部过100目筛。准确称取0.1~0.5g,加酸消解完全,定容备测,与测定土壤中金属方法类似。

2 ICP-OES在固体废物分析中的应用

2.1 矿业固体废物中分析

贺攀红等用电感耦合等离子体发射光谱法测定尾矿渣固体废物浸出液中痕量铅,自行设计一种新型氢化物发生器与ICP-OES联用的方法,解决了测量体系中铅不稳定的问题。该方法铅的检出限为1.0 $\mu\text{g/L}$,低于(HJ766-2015)中电感耦合等离子体质谱法铅的方法检出限4.2 $\mu\text{g/L}$,甚至可以测定溶液中纳克级的铅。样品加标回收率为90.5%~106.5%,相对标准偏差(RSD)小于6%^[7]。

收稿日期:2016-02-13

作者简介:杨开放(1985-),男,江苏人,工程师,现主要从事环境监测和化学分析工作。

表1 固体废物浸出毒性标准

标准号	方法名称	浸提剂	适用范围
HJ/T299-2007	硫酸硝酸法	1、测定重金属和半挥发性有机物:浓硫酸与浓硝酸2:1。2、测定氧化物和挥发性有机物:试剂水	固体废物及其再利用产物、以及土壤样品中有机物和无机物,不适用非水溶性液体样品
HJ/T300-2007	醋酸缓冲溶液法	1、加5.7mL冰醋酸至500mL试剂水中,加64.3mL 1mol/L氢氧化钠稀释至1L, pH为4.93±0.05 2、用试剂水稀释17.25mL冰醋酸至1L, PH为2.64±0.05	固体废物及其再利用产物中有机物和无机物,不适用氧化物及非水溶性液体样品
HJ557-2010	水平振荡法	二级水	固体废物及其固态物质中无机污染物(氟化物、硫化物等不稳定污染物除外),不适用非水溶性液体样品
GB5086.1-1997	翻转法	去离子水或同等纯度的蒸馏水	固体废物中无机污染物(氟化物、硫化物等不稳定污染物除外),以及危险废物贮存、处置设施的环境影响评价

邬国栋等根据西藏地区特殊的高海拔条件进行试验,采用1300W高频功率和 $0.72\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 雾化流量,测定西藏铜矿浸出液中8种矿物组分。讨论了元素分析谱线选择、背景校正等因素对测定的影响。实验表明,在特殊环境条件下,通过优化仪器各项参数,各元素测定具有较好的准确度和精确度,为高海拔条件下固体废物金属成分的测定提供了参考依据^[9]。

崔淑敏等以煤矿产业中固体废物为样品,采用电荷注入检测器电感耦合等离子体发射光谱法同时测定了煤矸石中13种微量元素。作者将样品烘干后,以固体废物消解方式测定,并且探讨了样品消解中需要的条件。结果表明,除了As和Ni的RSD较大,其余11种微量元素RSD均在5%内,所有元素的回收率在95%~107.1%之间^[9]。

2.2 在化工固体废物中的分析

徐国津等采用硫酸-硝酸溶液浸提电镀污泥中的重金属,建立电感耦合等离子体发射光谱法测定浸出液中铜、锌等7种元素分析方法。研究了仪器工作条件及影响检测方法的干扰因素和消除。实验表明,线性相关系数较好,检出限为 $2.0\mu\text{g/L}\sim 10\mu\text{g/L}$,加标回收率为93.5%~106.0%,测定结果RSD小于10%($n=6$)^[10]。王霞等也以电镀污泥为样品,采用醋酸缓冲溶液对固体废物浸提处理,分析铜、铬等7种元素,其检出限、加标回收率与前者采用硫酸-硝酸溶液浸提处理样品结果一致性较好^[11]。同时,通过对样品的制备和前处理方法改进后,张优珍等利用电感耦合等离子体发射光谱法还可以准确地测定电镀污泥中金、钡等微量贵金属的含量^[12]。

有色金属在冶炼的过程中会产生冶炼渣等类似固体废物。陈波等通过实验确定样品的粉碎粒度、消解功率、温度、时间等因素对样品消解效果的影响,以等离子发射光谱测定冶炼厂固体废物中24种痕量金属元素。并且带入有证的标准物质进行真值回归试验,结果表明,该方法的检出限、精密度、准确度均能满足要求^[13]。陈永欣等用浸取剂对冶炼渣样品浸提,浸出液经硝酸-盐酸消解后,测定浸出液中10种毒性元素。方法检测限低于 $65\mu\text{g/L}$,加标回收率为88.9%~110.6%,RSD($n=6$)为0.9%~4.9%^[14]。

造纸过程中脱墨工艺产生大量含有重金属的油墨污泥。王圆圆等研究发现,脱墨污泥中重金属元素的含量均低于国家标准(GB4284-1984)规定含量,多数金属元素含量随着焚烧温度的升高而减少,焚烧是一种有效的脱墨污泥处理方式。并且通过加标回收试验说明发射光谱法分析脱墨污泥中金属元素含量是准确可靠的^[15]。

2.3 在垃圾固体废物中的分析

垃圾焚烧处理是国内外通用的方法之一,焚烧过程中富集在飞灰中的重金属及其产生的二噁英污染一直是热点问题。如果将垃圾焚烧后直接填埋,会对土壤和水体造成二次污染。郭玉文等采用连续提取法测定5种化学形态的提取液重金属含量。分析结果表明,飞灰中重金属锌、铅含量较高;镉、铜、锰、铅和锌是以碳酸盐结合态为主要形态,易进入环境;而铬和镍的铁锰氧化物结合态最多,相对比较稳定^[16]。

张旭健等采用醋酸缓冲液对飞灰样品浸提,经硝酸消解后,用ICP-AES测定消解液中铜、镍等重金

属元素。测定结果与ICP-MS进行比对,发现铅的测定结果有较大偏差。通过模拟浸出液背景水平,找出铝是主要干扰元素,并计算出铝的干扰系数为0.0011,用该系数对飞灰浸出液进行校正,测定结果正确^[17]。

3 结 语

ICP-OES以其卓越的性能已经广泛地应用于各类固体废物常规金属分析中,通过对仪器参数的优化和前处理方式的改进,甚至在特殊条件下测定某些特定的重金属。该方法的检出限、精密度和准确度都能达到日常分析的要求,并且测定结果与FAAS、ICP-MS法有一定的可比性,诸如上述大型仪器的引入,为我国固体废物监测方法提供了技术支撑。

目前采用电感耦合等离子体发射光谱法测定固体废物中重金属含量主要依据《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)。该标准中只将《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)作为浸出方法给出,甚至没有提供浸出液前处理方法。准确测定元素含量的因素有很多,固体废物种类繁多,基体复杂,适用哪种浸出方法或固体废物消解法,光谱干扰的消除方法,以及质量控制措施等都需要有大量的试验进行论证和数据支持,在今后标准制定中应该进一步细化和完善。

参考文献

- [1] 张艳艳,张蕊.生活垃圾及危险废物的焚烧工艺及污染防治措施比较[J].环境监控与预警,2011,3(2):51-53.
- [2] 固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法 HJ/T299-2007 [S].
- [3] 固体废物浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法 HJ/T300-2007 [S].
- [4] 固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法 HJ557-2010 [S].
- [5] 固体废物浸出毒性浸出方法 翻转法 GB5086.1-1997 [S].
- [6] 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 GB5085.3-2007 [S].
- [7] 贺攀红,杨珍,荣耀,等.氯化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定尾矿渣固体废物水浸出液中痕量铅[J].冶金分析,2014,34(7):43-46.
- [8] 邹国栋,李明礼,郝建亭,等.ICP-OES测定西藏铜矿浸出液中铜铅锌等8种矿物组分[J].广州化工,2015,43(10):121-123.
- [9] 崔淑敏,李尉卿.CID-ICP-AES法同时测定煤矸石中13种微量元素[J].分析实验室,2006,25(2):29-32.
- [10] 徐国津,樊颖果,赵倩.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定电镀污泥浸出液中的重金属[J].化学分析计量,2014,23(3):32-34.
- [11] 王霞,张祥志,陈素兰.ICP-AES同时测定固体废物浸出液中钡、铍、镉、铬、铜、镍、铅和锌[J].光谱实验室,2009,26(6):1445-1447.
- [12] 张优珍,刘大海.ICP-AES测定电镀污泥中的金和钡[J].环境科学研究,2005,18(5):18-20.
- [13] 陈波,陈素兰.微波消解/ICP-AES法分析冶炼厂固废中重金属[J].环境保护科学,2013,39(4):120-123.
- [14] 陈永欣,黎香荣,刘顺琼,等.ICP-AES法同时测定冶炼渣浸出液中10种毒性元素[J].广西科学,2011,18(4):352-354.
- [15] 王圆圆,陈嘉川,张凤山,等.利用电感耦合等离子体发射光谱仪分析脱墨污泥中的金属元素含量[J].中华纸业,2014,35(10):10-13.
- [16] 郭玉文,蒲丽梅,乔玮,等.ICP-AES在分析飞灰中重金属化学形态上的应用[J].光谱学与光谱分析,2006,26(8):1540-1542.
- [17] 张旭健,顾海东,葛菲.ICP-AES/ICP-MS法测定飞灰浸出液重金属及其干扰消除[J].广东化工,2013,40(4):42-44.

(上接第34页)

参考文献

- [1] 陈素琴,顾卓良.北仑区环境空气质量特征及原因分析[J].科协论坛,2011(5):109-111.
- [2] 岳汀利,谢敏,周炎,等.环境空气质量新标准对珠三角区域空气质

量评价的影响[J].中国环境监测,2013,29(5):38-42.

- [3] 刘洁,张小玲,徐晓峰,等.北京地区SO₂、NO_x、O₃和PM_{2.5}变化特征的城郊对比分析[J].环境科学,2008,29(4):1059-1065.