

不同前处理方法在固体废物金属元素分析中的研究

杨 婷 伍志威

湖北微谱技术有限公司 湖北武汉 430200

摘 要: 固体废物中常见的检测项目为金属元素,不同的前处理方式影响着固体废物中各污染物的测定结果,间接影响着固体废物的管理和处置。常用的固废前处理方法有水平震荡法,硫酸硝酸法,醋酸缓冲溶液法,本文主要介绍水平震荡法和硫酸硝酸法两种不同的前处理方式制备的浸出液通过上机分析测得的常见金属元素(砷、汞、锌、镉、铅、镍、总铬、铜)数据之间的差别。

关键词: 固体废物; 前处理; 浸出液; 金属元素

Study on different pretreatment methods in metal element analysis of solid waste

Ting Yang, Zhiwei Wu

Hubei Microspectrum Technology Co., Ltd., Hubei Wuhan 430200

Abstract: The common detection items in solid waste are metal elements. Different pre-treatment methods affect the determination results of various pollutants in solid waste and indirectly affect the management and disposal of solid waste. The commonly used solid waste pretreatment methods are the horizontal vibration method, sulfuric acid, and nitric acid method, acetic acid buffer solution method. This paper mainly introduces the differences in the data of common metal elements (As, Hg, Zn, Cd, Pb, Ni, Cr, Cu) measured by the computer analysis of the Leach solution prepared by the horizontal vibration method and sulfuric acid-nitric acid method.

Keywords: solid waste; pretreatment; leaching solution; metal elements

引言:

固体废物的浸出不仅仅是固体废物浸出毒性的判断依据,也是固体废物的管理和处置的重要依据,即固体废物浸出方法的使用不再局限于危险废物的鉴别过程。实际工作中,根据固体废物可能的处置方式下暴露条件的不同选用相对匹配的前处理方式进行浸出,能更真实的反映固废中污染物指标,从而为固体废物的管理和处置提供科学有力的依据。

实验部分

一、主要设备与试剂

往复式水平振荡装置、翻转式振荡装置、提取瓶、

加压过滤装置或真空过滤装置(对难过滤的废物也可采用离心分离装置)、电子天平(精度不低于 $\pm 0.01\text{g}$)、压力过滤器、滤膜(0.45 μm 微孔滤膜),筛(涂Teflon的筛网,孔径3mm、孔径9.5mm)、提取瓶、原子荧光光谱仪、元素灯(汞、砷)、微波消解仪、分析天平(精度为0.0001g)、电感耦合等离子体发射光谱仪等。

浸提剂1#: 水, GB/T6682, 二级。

浸提剂2#: 将质量比为2:1的浓硫酸和浓硝酸混合液加入到试剂水(1L水约2滴混合液)中,使PH为 3.20 ± 0.05 。(本次实验所用试剂除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。)

浓硫酸(优级纯)、浓硝酸(优级纯)、1%硝酸溶液等标准方法中规定的优级纯试剂。

二、实验方法

(一) 水平振荡法(HJ557-2010)^[1]

1. 样品采集与保存

作者简介: 杨婷(1987-05-23),女,汉族,湖北省汉川市,湖北工业大学环境监测专业本科学历,长期从事环境监测与保护工作与研究,现就职于湖北微谱技术有限公司,环境监测中级工程师。

按照 HJ/T298 和 HJ/T20 的相关规定要求进行样品的采集和保存。

2. 试样的制备

挑除样品中的杂物, 将采集的所有样品破碎, 使样品颗粒全部通过 3mm 孔径的筛。

3. 含水率的测定

根据固体废物的含水量, 称取 20~100g 样品, 于预先干燥恒重的具盖容器(容器的材质必须与废物不发生反应)中, 在 105℃ 下烘干, 恒重至 $\pm 0.01\text{g}$, 计算样品含水率。

样品中含有初始液相时, 应将样品进行压力过滤, 再测定滤渣的含水率, 并根据样品总量(初始液相与滤渣重量之和)计算样品的含水率和干固体百分率。

进行含水率测定后的样品, 不得用于浸出毒性的试验。

4. 浸出步骤

样品中含有初始液相时, 应用压力过滤器和滤膜对样品进行过滤。干固体百分率小于或等于 9% 的, 所得到的初始液相即为浸出液, 直接进行分析; 干固体百分率大于 9% 的, 将滤渣浸出, 初始液相与全部浸出液混合后进行分析。

称取干基重量为 100g 的试样, 置于 2L 提取瓶中, 根据样品的含水率, 按液固比 (10: 1) (L/Kg) 计算出所需浸提剂的体积, 加入浸提剂 1#, 盖紧瓶盖后垂直固定在水平振荡装置上, 调节振荡频率为 110 ± 10 次/min、振幅为 40mm, 在室温下振荡 8h 后取下提取瓶, 静置 16h。在振荡过程中有气体产生时, 应定时在通风橱中打开提取瓶, 释放过度的压力。压力过滤器上装好滤膜, 过滤并收集浸出液, 按照各待测物分析方法的要求进行保存。除非消解会造成待测金属的损失, 用于金属分析的浸出液应按分析方法的要求进行消解。

5. 上机测试分析

每种金属元素按表 1 分析方法进行测试, 具体分析步骤如下:

①汞

移取固体废物浸出液 40.0ml 置于 100ml 溶样杯中, 在通风橱中加入 3ml 盐酸和 1ml 硝酸, 混匀。将消解罐装入消解罐支架后放入微波消解仪中, 按表 2 推荐的升温程序进行微波消解。消解结束后, 待罐内温度降至室温后, 在通风橱中取出、放气, 打开消解罐。

开机预热待仪器稳定后, 按照原子荧光仪的使用说明书设定灯电流、负高压、载气流量、屏蔽气流量等工作参数。

表 1 固体废物金属元素检测方法

序号	检测类别	检测项目	检测方法
1		汞	固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法 HJ702-2014
2	固体废物	砷	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 GB5085.3-2007 附录 E 固体废物 砷、铋、硒的测定 原子荧光法
3		铜、锌、铅、镉、镍、总铬	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 GB5085.3-2007 附录 A 固体废物 元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

表 2 固体废物浸出液的微波消解程序

步骤	升温时间/min	目标温度/℃	保持时间/min
1	5	100	5
2	5	170	15

分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml 汞标准使用液于一组 50ml 容量瓶中, 分别加入 2.5ml 盐酸, 用蒸馏水定容至标线, 混匀。以硼氢化钾溶液为还原剂、盐酸溶液为载流, 浓度由低到高依次测定汞标准系列溶液。用扣除零浓度空白的校准系列原子荧光强度为纵坐标, 溶液中相对应的元素浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标, 绘制校准曲线。

将试液转移至 50ml 容量瓶中, 用蒸馏水淋洗溶样杯、杯盖 (至少 3 次), 将淋洗液并入容量瓶中, 用蒸馏水定容至标线, 混匀。分取 10.0ml 上述试液置于 50ml 容量瓶中, 加入 2.5ml 盐酸, 用蒸馏水定容至标线, 混匀, 室温放置 30min (室温低于 15℃ 时, 置于 30℃ 水浴中保温 30min), 待测。

将制备好的试料与绘制校准曲线相同仪器分析条件进行测试。测定 7 次, 通过校准曲线查得测试试液中元素的浓度。

②砷

消解步骤同汞, 然后移取 20ml 样品于 50ml 烧杯中, 加入 3ml 盐酸, 10% 硫脲溶液 2ml, 混匀。放置 20min 后, 用定量加液器注入 5.0ml 于原子荧光仪的氢化物发生器中, 加入 4ml 硼氢化钾溶液, 进行测试, 重复测定 7 次, 从校准曲线上查得砷的浓度。

用含砷浓度为 0.1 $\mu\text{g/ml}$ 的标准工作溶液制备标准系列, 标准系列浓度分别为 0.0 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 、8.0 $\mu\text{g/L}$ 、12.0 $\mu\text{g/L}$ 、16.0 $\mu\text{g/L}$ 。准确移取相应量的标准工作溶液于 100ml 容量瓶中, 加入 12ml 盐酸、8ml

10% 硫脲溶液，用去离子水定容，摇匀后按样品测定步骤进行操作。记录相应的相对荧光强度，绘制校准曲线。

③铜、锌、铅、镉、镍、总铬

单元素中间标准溶液的配制：分取上述单元素标准贮备液，将铜、锌、铅、镉、镍、总铬6种元素稀释成0.10mg/ml；稀释时，补加一定量相应的酸，使溶液酸度保持在0.1ml/L以上。

仪器工作条件：一般采用通用的气体雾化器时，同时测定多种元素的工作参数见表3。

表3 工作参数折衷值范围

高频功率 (KW)	反射功率 (w)	观测高度 (mm)	载气流量 (L/min)	等离子气流量 (L/min)	进样量 (ml/min)	测定时间 (s)
1.0-1.4	<5	6-16	1.0-1.5	1.0-1.5	1.5-3.0	1-20

干扰的校正：校正元素间干扰的方法很多，化学富

集分离的方法效果明显并且可以提高元素的检出能力，但操作过程繁杂且容易引入试剂空白，基体匹配法（配制与待测样品基体成分相似的标准溶液）效果令人十分满意。这种方法对于测定基体成分固定的样品，是理想的消除干扰的办法，但也存在高纯度试剂难于解决的问题，在实际分析过程中，我们选用了比较简单的也是目前比较常用的背景扣除法。

准备就绪后，将预处理好的样品及空白溶液（溶液保持5%的硝酸酸度），在仪器最佳工作参数条件下，按照仪器作业指导书，两点标准化后，做样品及空白测定，重复测定7次。扣除空白后的元素测定即为该样品中元素的浓度。

通过7次上机测试分析，得出了表4中水平振荡法浸出液的测试数据。

表4 水平振荡法浸出液的测试数据

检测频次	前处理	砷 (mg/L)	汞 (ug/L)	锌 (mg/L)	镉 (mg/L)	铅 (mg/L)	镍 (mg/L)	总铬 (mg/L)	铜 (mg/L)
1	水平振荡法	0.0160	0.22	0.123	0.019	0.11	0.17	0.23	0.27
2		0.0157	0.19	0.119	0.016	0.12	0.18	0.26	0.29
3		0.0163	0.18	0.117	0.018	0.10	0.20	0.21	0.28
4		0.0159	0.17	0.125	0.020	0.10	0.21	0.25	0.30
5		0.0161	0.20	0.116	0.021	0.11	0.19	0.23	0.26
6		0.0160	0.21	0.121	0.017	0.10	0.22	0.24	0.25
7		0.0165	0.19	0.118	0.018	0.09	0.21	0.22	0.23
相对标准偏差 (%)		1.64	8.84	2.74	9.32	9.36	9.13	7.33	8.97
方法检出限		0.0001	0.02	0.006	0.003	0.05	0.01	0.01	0.01

(二) 硫酸硝酸法 (HJ/T299-2007) [2]

1. 含水率的测定

称取上述样品50-100g置于具盖容器中，于105℃下烘干，恒重至两次称量值得误差小于±1%，计算样品含水率。

样品中含有初始液相时，应将样品进行压力过滤，再测定滤渣的含水率，并根据总样品量（初始液相与滤渣重量之和）计算样品中的干固体百分率。

进行含水率测定后的样品，不得用于浸出毒性的试验。

2. 样品破碎

样品颗粒应可以通过9.5mm孔径的筛，对于粒径大的颗粒可通过破碎、切割或碾磨降低粒径。

3. 浸出步骤

如果样品中含有初始液相，应用压力过滤器和滤膜对样品进行过滤。干固体百分率小于或等于9%的，所得到的初始液相即为浸出液，可直接进行上机分析；干固

体百分率大于95的，将滤渣浸出，初始液相与浸出液混合后进行分析。

称取150-200g样品，置于2L提取瓶中，根据样品的含水率，按液固比为10:1 (L/Kg) 计算出所需浸提剂的体积，加入浸提剂2#，盖紧瓶盖后固定在翻转式振荡装置上，调节转速为30±2r/min，于23±2℃下振荡18±2h。在振荡过程中有气体产生时，应定时在通风橱中打开提取瓶，释放过度的压力。

在压力过滤器上装好滤膜，用稀硝酸淋洗过滤器和滤膜，弃掉淋洗液，过滤并收集浸出液，于4℃下保存。

4. 上机测试分析

每种金属元素通过7次上机测试分析，分析方法和分析过程同上，得出了表5中硫酸硝酸法浸出液的测试数据。

三、分析与结果

测定结果的显著性差异检验^[3]对同一批次的实际样品用两种不同的前处理方法进行处理后，按各金属元素

表5 硫酸硝酸法浸出液的测试数据

检测频次	前处理	砷 (mg/L)	汞 (ug/L)	锌 (mg/L)	镉 (mg/L)	铅 (mg/L)	镍 (mg/L)	总铬 (mg/L)	铜 (mg/L)
1	硫酸硝酸法	0.0279	0.39	0.171	0.026	0.22	0.32	0.35	0.51
2		0.0277	0.41	0.167	0.029	0.23	0.35	0.37	0.49
3		0.0263	0.35	0.173	0.030	0.21	0.36	0.38	0.48
4		0.0271	0.37	0.180	0.031	0.25	0.37	0.33	0.52
5		0.0275	0.38	0.179	0.028	0.19	0.31	0.36	0.54
6		0.0268	0.36	0.173	0.027	0.24	0.29	0.40	0.56
7		0.0276	0.40	0.177	0.025	0.22	0.33	0.41	0.50
相对标准偏差 (%)		2.08	5.68	2.66	7.72	8.87	8.62	7.52	5.48
方法检出限		0.0001	0.02	0.006	0.003	0.05	0.01	0.01	0.01

表6 两种前处理方式制备的浸出液测得的金属元素之间的差异

测定结果配对差值	砷 (mg/L)	汞 (ug/L)	锌 (mg/L)	镉 (mg/L)	铅 (mg/L)	镍 (mg/L)	总铬 (mg/L)	铜 (mg/L)
1	0.0119	0.17	0.048	0.007	0.11	0.15	0.12	0.24
2	0.0120	0.22	0.048	0.013	0.11	0.17	0.11	0.20
3	0.0100	0.17	0.056	0.012	0.11	0.16	0.17	0.20
4	0.0112	0.20	0.055	0.011	0.15	0.16	0.08	0.22
5	0.0114	0.18	0.063	0.007	0.08	0.12	0.13	0.28
6	0.0108	0.15	0.052	0.010	0.14	0.07	0.16	0.31
7	0.0111	0.21	0.059	0.007	0.13	0.12	0.19	0.27
差值算术平均值	0.0111	0.19	0.054	0.009	0.12	0.14	0.14	0.25
差值标准差	0.000681	0.0251	0.00556	0.00257	0.0234	0.0351	0.0382	0.0424
检验统计量	43.12	19.59	25.70	9.27	13.41	10.24	9.70	15.34

的分析方法上机, 每种前处理方法获得的浸出液至少重复测定7次, 分别获得7组测定值和比方法测定值, 根据计算获得测定结果配对差值, 进而计算出配对差值的算术平均值及配对差值的标准差, 最终获得检验统计

$$量^{[3]}: t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}}, \text{ 如表6。}$$

四、结论

本实验利用固废的两种不同前处理方式对固体废物样品进行浸出, 测定常见金属元素砷、汞、锌、镉、铅、镍、总铬、铜时, 水平振荡法7次分析结果相对标准偏差介于1.64% -9.36%, 硫酸硝酸法7次分析结果相对标准偏差介于2.08% -9.23%, 具有较好的精密性, 而当这两种前方式处理同一个样品时, 以上金属元素测定结果会存在显著差异, 基于固体废物暴露环境的不同, 一种是用于评估在受到地表水或地下水浸沥时, 固体废物及

其他固态物质中无机污染物(氰化物、硫化物等不稳定污染物除外)的浸出风险。另一种则是模拟废物在不规范填埋处置、堆存或经无害化处理后废物的土地利用时, 其中有害组分在酸性降水的影响下, 从废物中浸出而进入环境的过程。实际监测过程中应根据固体废物不同的暴露环境, 选择合适的浸出方法进行分析。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部.HJ 557-2010 固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法 中国环境科学出版社, 2010: 4月.
- [2] 国家环境保护总局.HJ/T 299-2007 固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法.
- [3] 中国环境科学研究院.HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].北京: 中国环境出版社, 2020: 17-21.