

# 电感耦合等离子体质谱法测定城市污泥中重金属的活性形态

田冬梅<sup>1</sup>, 邓桂春<sup>2</sup>, 臧树良<sup>2</sup>, 宋学君<sup>1</sup>, 武士威<sup>1</sup>

1. 沈阳师范大学化学与生命科学学院, 辽宁 沈阳 110034

2. 辽宁大学化学科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110036

**摘要** 以沈阳北部、满堂河、仙女河三个污水处理厂的污泥为研究对象, 选择水、醋酸和不同极性的有机溶剂对其进行浸提分离, 采用 ICP-MS 测定了污泥中主要污染的重金属元素各活性形态的含量, 并探讨了 Cr, Cu, Zn, Cd 和 Pb 随环境条件的改变其活性形态含量的变化规律及其影响因素。结果表明: 城市污泥中重金属的醋酸浸提态含量较高, 水溶态含量较低, 二者随时间和温度条件的变化呈一致的规律性, 有机浸提态重金属的含量与溶剂极性大小呈正相关性。醋酸浸提态重金属在迁移转化过程中具有较大活性, 同一形态重金属的活性次序为: 水溶态 Zn>Cu>Cd>Pb>Cr, 醋酸浸提态 Cd>Cr>Cu>Zn>Pb, 有机浸提态 Pb>Cd>Cr>Cu>Zn。

**关键词** 电感耦合等离子体质谱; 城市污泥; 重金属; 活性形态

**中图分类号**: O657.3, X132 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)12-2330-04

## 引言

城市污泥是活性污泥法处理城市生活污水和工业污水产生的固体废弃物, 目前最有前景的处置方法是土地利用。但是污水中 50%~80% 以上的重金属通过细菌吸收、表面吸附以及共沉淀等多种途径浓缩在产出的污泥中<sup>[1]</sup>, 成为污泥土地利用的最大障碍。研究表明重金属总量已经不能很好地揭示重金属的生物可给性、毒性及其在环境中的化学活性和再迁移性<sup>[2]</sup>, 其赋存形态更大程度上决定着重金属的环境行为和生物效应<sup>[3]</sup>, 因此研究重金属环境行为的重点集中到确定重金属的活性形态及其影响上。然而, 目前环境金属形态的划分通常是以研究地球化学的需要出发, 因而所得到的形态大多不能与金属的生物效应关联起来。进一步的研究表明, 化学溶剂浸提方法得到的形态分析结果与重金属的生物效应之间存在着某种程度的相关性, 因此一般认为能被溶剂浸提出的形态称为活性形态<sup>[4]</sup>。

以沈阳三种城市污水厂副产污泥为研究对象, 选择水、醋酸和不同极性有机溶剂对污泥中主要污染的重金属元素进行静态浸提分离, 并用 ICP-MS 测定各浸提形态的含量, 探讨 Cr, Cu, Zn, Cd 和 Pb 随环境条件的改变其活性形态含量的变化规律及其影响因素, 以期为环境质量评价和污染治理提供参考依据, 推动城市污泥的资源化和无害化。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS): 美国 Agilent 7500C 型; 雾化器: Agilent 100  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  PFA Micro Flow Nebulizer; 雾化室: 石英双通道, Piltier 半导体控温于(2±0.1)°C; 炬管: 石英一体化, 2.5 mm 中心通道; 采样锥材料: 镍。

标准溶液: 镉、铅、铜、锌、铬和砷单元素标准溶液(国家环境保护总局标准样品研究所, 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  GSB07-1283-2000 等); 内标溶液: 10  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  Li, Sc, Ge, In, Y 和 Bi 混合内标溶液(Agilent 公司); 水: 经 Millipore Milli-Q 水处理系统处理后的去离子水。

### 1.2 仪器工作参数

通过改变等离子体条件等参数, 进行仪器质谱最佳化调谐, 使调谐液各元素的灵敏度及稳定性最佳且干扰最小。仪器工作参数见表 1。

### 1.3 内标选择及干扰校正

待测元素选定同位素如下: 有  $\text{HClO}_4$  时 Cr(53), 无  $\text{HClO}_4$  时 Cr(52), Cu(63), Zn(66), As(75)均以 Ge(72)为内标; Cd(114)以 In(115)为内标; Pb(208)以 Bi(209)为内标。

本实验采用仪器内设的 EPA200.8 标准干扰校正方程作

收稿日期: 2005-08-08, 修订日期: 2005-10-18

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(972088)资助

作者简介: 田冬梅, 女, 1973 年生, 沈阳师范大学化学与生命科学学院副教授

为干扰校正方法,并增加了 Cd(114)的校正方程。

**Table 1** Experimental conditions of agilent 7500C ICP-MS

参数	数值
RF 功率/W	1 350
等离子体氩气流速/L · min <sup>-1</sup>	14.0
载气流速/L · min <sup>-1</sup>	1.08
采样深度/mm	7.0
干扰指标 CeO <sup>+</sup> /Ce <sup>+</sup>	<0.5%
蠕动泵快速提升速率	0.5 rps 维持 30 s
蠕动泵分析前稳定速率	0.1 rps 维持 30 s
重复次数	3

#### 1.4 样品前处理

测试样品分别采自沈阳北部、满堂河和仙女河三个污水处理厂,为未经消化的脱水污泥,取回后于阴凉避光处自然晾干,置玛瑙研钵中研细过 100 目筛,充分混匀备用。

#### 1.5 污泥样品中不同活性形态重金属的浸提

以四分法取污泥干样品 1.0 g 五组,采用 20 mL 去离子水、10 mL 1 : 1 醋酸、乙醇、氯仿、环己烷振荡浸提,经 0.45 μm 微孔滤膜进行分离,保留滤液定重待测。

#### 1.6 污泥样品和浸提液的消化

将有机溶剂浸提液置于聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 浓硝酸于电热板上微沸蒸发至近干,稍冷再加入 2 mL 高氯酸,继续加热待白烟基本冒尽,取下稍冷定重待测。

#### 1.7 污泥样品总含量的消化测定

以四分法取污泥干样品 0.5 g(精确到 0.000 2 g),消化测定方法同上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 污泥样品中重金属的总含量

采用 ICP-MS 测定三种城市污泥中重金属的总含量(本研究测定数据均为平行样 4 次测定值的平均值),结果见表 2。

**Table 2** Total content of heavy metals in sewage sludge

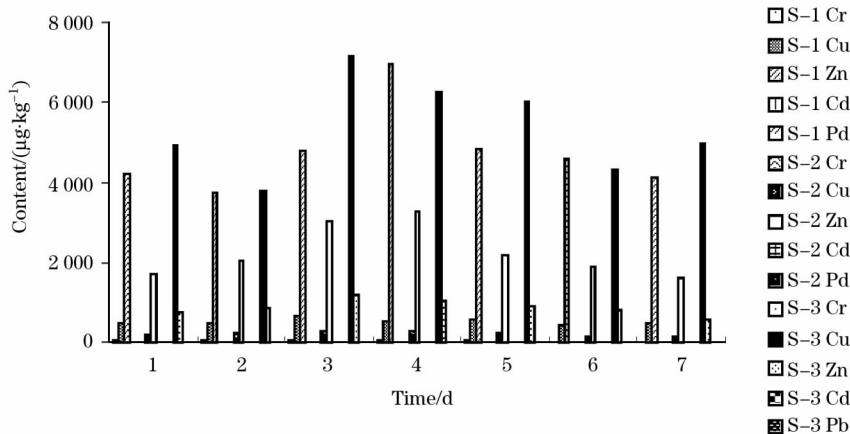
样品	Cr		Cu		Zn		Cd		Pb	
	mg · kg <sup>-1</sup>	RSD/%	mg · kg <sup>-1</sup>	RSD/%	mg · kg <sup>-1</sup>	RSD/%	mg · kg <sup>-1</sup>	RSD/%	mg · kg <sup>-1</sup>	RSD/%
沈阳北部	190.9	4.3	246.1	7.2	804.0	1.8	8.40	2.5	15.19	0.3
满堂河	26.76	4.0	111.4	6.4	510.2	9.3	1.105	5.1	3.362	3.8
仙女河	92.43	1.3	2 719	3.9	200.0	0.9	2.683	2.2	1.565	1.6

### 2.2 时间对污泥中水溶态和醋酸浸提态重金属含量的影响

选择不同的时间于 25 °C 用去离子水和 1 : 1 醋酸浸提污泥样品,分别测定水溶态和醋酸浸提态重金属含量,结果见图 1 和图 2,其中 S-1、S-2 和 S-3 分别代表沈阳北部污水处理厂、满堂河污水处理厂和仙女河污水处理厂的污泥样品。

上述结果表明,水溶态和醋酸浸提态重金属的含量随时间的变化基本一致,浸提初期逐渐升高,达到最高值以后又逐渐下降趋于平稳。这个规律可能与重金属在水溶液环境中与污泥固体的吸附与络合作用有关。Cd 等重金属元素由于有空电子轨道,具有与多种配位体生成络合物的能力<sup>[5]</sup>。而污泥本身是一种由有机质残片、细菌菌体、无机颗粒、胶体

等组成的复杂的非均质体<sup>[6]</sup>,内部存在多种天然配体,能强烈地吸附各种分子和离子。因此浸提体系中存在着多种化学吸附和物理吸附现象,吸附与解吸的动态平衡过程是重金属在溶液和固相之间转移的主要途径<sup>[7]</sup>。短时间内体系中物理吸附作用强于化学吸附作用,溶液中很多游离的重金属离子重新被污泥固体吸附留在滤膜上。随着时间的延续,化学吸附作用不断加强,游离的重金属离子随胶体等固相大分子化合物进入溶液,使溶液中重金属的浓度增大。当化学吸附作用达到饱和时,物理吸附作用却随着浸提继续增加而使溶液中重金属的浓度又有所降低,而后两种作用都达到饱和,则浸提液中重金属含量保持基本稳定。



**Fig. 1** Effect of time on content of water-soluble heavy metals

### 2.3 温度对污泥中水溶态和醋酸浸提态重金属含量的影响

选择 15, 25, 35, 45 °C 用去离子水和 1:1 醋酸浸提污泥样品 1d, 分别测定水溶态和醋酸浸提态重金属的含量。

结果显示两种形态重金属的含量随温度升高均呈逐渐增加的正相关性规律, 这进一步证实了水溶液中的重金属主要来自吸附作用的结果。按照朗格缪尔吸附规律, 在等压条件下, 温度升高时吸附系数降低, 吸附量相应减少, 因此水

溶及醋酸浸提态重金属的含量不断增加。

### 2.4 不同极性有机溶剂对有机浸提态重金属含量的影响

按照极性强弱选择三种有机溶剂乙醇、氯仿和环己烷分别于 25 °C 浸提污泥样品 1 d, 根据相似者相溶的原理, 考查其对污泥中有机浸提态重金属的提取能力。结果表明, 不同溶剂对污泥中重金属的提取能力与溶剂极性大小呈正相关性, 见表 3。

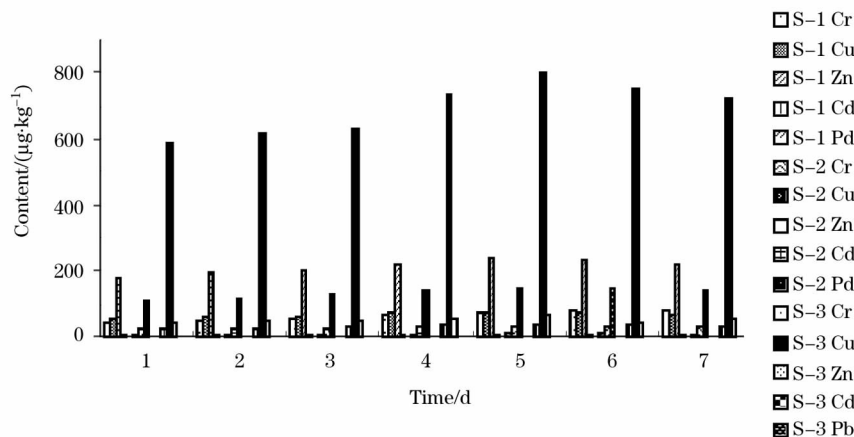


Fig. 2 Effect of time on content of acid-soluble heavy metals

Table 3 Effect of different solvent polarity on content of heavy metals

样品	溶剂	Cr		Cu		Zn		Cd		Pb	
		$\bar{X}$ /mg · kg <sup>-1</sup>	RSD /%	$\bar{X}$ /mg · kg <sup>-1</sup>	RSD /%	$\bar{X}$ /mg · kg <sup>-1</sup>	RSD /%	$\bar{X}$ /mg · kg <sup>-1</sup>	RSD /%	$\bar{X}$ /mg · kg <sup>-1</sup>	RSD /%
沈阳北部	环己烷	2.659	7.9	1.057	1.1	3.823	2.5	0.135 6	9.3	0.461 4	1.7
	氯仿	3.165	12.2	2.385	3.4	4.537	8.0	0.174 5	2.6	0.509 0	8.6
	乙醇	3.286	4.4	3.617	3.8	5.065	6.1	0.182 7	9.0	0.481 4	9.2
满堂河	环己烷	1.272	2.8	0.380 8	8.5	2.713	5.3	—	—	0.118 2	4.6
	氯仿	1.488	3.3	0.370 8	10.2	2.617	11.7	—	—	0.202 7	9.9
	乙醇	1.500	8.6	0.390 4	5.7	3.145	0.6	0.096 3	10.7	0.138 6	7.1
仙女河	环己烷	2.542	4.2	0.772 1	5.4	1.338	7.2	—	—	0.030 6	6.0
	氯仿	2.658	1.7	1.344	9.6	0.504 5	10.5	—	—	0.040 1	3.4
	乙醇	2.666	10.5	0.475 9	11.4	1.371	7.5	0.078 2	5.5	0.054 2	2.7

表中“—”代表未检测出

### 2.5 污泥中重金属不同形态的活性探讨

通过上述重金属活性形态含量与总含量测定结果比较可以看出, 三种活性形态中水溶态含量较低(浸提率 0.02%~0.6%), 醋酸浸提态含量较高(浸提率 10%~75%), 这是由于 pH 升高使吸附络合作用增强, 导致污泥中游离的重金属浓度降低从而活性下降<sup>[8]</sup>, 因此醋酸浸提态重金属在迁移转化过程中较其他形态具有更高活性。此外, 比较同一溶剂对不同重金属的浸提效果发现, 重金属同一形态的活性次序为: 水溶态 Zn>Cu>Cd>Pb>Cr, 醋酸浸提态 Cd>Cr>Cu>Zn>Pb, 有机浸提态 Pb>Cd>Cr>Cu>Zn。这个结果与污泥的性质、溶剂的性质和重金属元素本身的特性有关, 尤其是重金属元素在特定溶剂中的特性直接影响了其吸附络合作用, 进而影响形态的活性。

## 3 结 论

通过 ICP-MS 测试结果表明: 城市污泥中重金属的水溶态含量较低, 醋酸浸提态含量较高, 两种形态重金属含量随时间和温度的变化呈现一致的规律性; 不同极性有机溶剂对污泥重金属的提取能力与溶剂极性大小呈正相关性。醋酸浸提态重金属具有较大活性, 水溶态活性 Zn>Cu>Cd>Pb>Cr, 醋酸浸提态活性 Cd>Cr>Cu>Zn>Pb, 有机浸提态活性 Pb>Cd>Cr>Cu>Zn。该结果提示我们对城市污泥活性形态的分析可以为提高污泥土地利用效率、降低再利用成本和减少负面效应提供科学依据。环境质量评价不仅要分析重金属的总量, 同时应该重视对生物体有直接影响的活性形态的分析。

## 参 考 文 献

- [1] ZHOU Li-xiang, SHEN Qi-rong, CHEN Tong-bin, et al(周立祥, 沈其荣, 陈同斌, 等). Journal of Environmental Sciences(环境科学学报), 2000, 20(3): 269.
- [2] XU Peng, SUN Jian-min, SUN Han-wen(徐 鹏, 孙建民, 孙汉文). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1203.
- [3] Lamy I, Bourgeviset S, Bermond A. J. Environ. Quality, 1993, 22: 731.
- [4] CHEN Fu-hua, MA Ren-li, DAI Shu-gui, et al(陈甫华, 马仁礼, 戴树桂, 等). Environmental Chemistry(环境化学), 1992, 11(4): 42.
- [5] TIE Mei, LIANG Yan-qiu, ZHANG Chao-hong(铁 梅, 梁彦秋, 张朝红, 等). Chinese Journal of Applied Ecology(应用生态学报), 2002, 13(2): 175.
- [6] MacNicol R D, Beckett P H. Water Research, 1989, 23(2): 199.
- [7] CAO Zhi-quan(曹治权). Trace Element and Traditional Chinese Medicine(痕量元素与中草药). Beijing: Press of Traditional Chinese Medicine(北京: 中草药出版社), 1992.
- [8] WANG Xue-feng, YANG Yan-qin(王学锋, 杨艳琴). Environmental Protection of Chemical Industry(化工环保), 2004, 24(1): 24.

## Determination of Active Species of Heavy Metals in Sewage Sludge by ICP-MS

TIAN Dong-mei<sup>1</sup>, DENG Gui-chun<sup>2</sup>, ZANG Shu-liang<sup>2</sup>, SONG Xue-jun<sup>1</sup>, WU Shi-wei<sup>1</sup>

1. Institute of Chemistry and Life Sciences, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

2. Institute of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036, China

**Abstract** Sewage sludge samples for the research from the sewage disposal plants of the north, Mantang River and Xiannu River in Shenyang were extracted and separated by H<sub>2</sub>O, HAc and organic solvents of different polarities. The active species of Cd, Pb, Cu, Zn and Cr existing in the sewage sludge were determined by ICP-MS, and the regularity and influential factors were studied under the alternation of environmental conditions. The results showed that the content of acid-soluble heavy metals was more than that of water-soluble ones, and both had coincident regularity under the alternation of time and temperature; the content of the organic solvents was positively correlated to the solvent polarity. The acid-soluble heavy metals were more active during the course of transforming, and the activity sequence of heavy metals in the same species was: water-soluble Zn>Cu>Cd>Pb>Cr, acid-soluble Cd>Cr>Cu>Zn>Pb, and organic-soluble Pb>Cd>Cr>Cu>Zn.

**Keywords** ICP-MS; Sewage sludge; Heavy metals; Active species

(Received Aug. 8, 2005; accepted Oct. 18, 2005)