

电位溶出法测定污泥中的痕量铅和镉

Determination of Pb^{2+} and Cd^{2+} in Sludge Samples by Potential Stripping Analysis

宋桂金 魏小平

Song Guijin Wei Xiaoping

(广西地质环境监测总站 桂林市环城南路 541004)

(Guangxi Monitoring Center of Geological Environment, Huancheng Nanyilu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 在 HAc-NaAc 缓冲溶液 (pH 值 5.0) 中, 铅、镉离子分别于 $-0.47V$ (vs. SCE) 和 $-0.67V$ (vs. SCE) 可得到灵敏的电位溶出峰, 峰高与溶液中铅、镉离子的浓度 ($0 \sim 20 \mu g/L$) 呈线性关系, 线性回归方程分别为 $dt/dE = 2.4823C_{Pb}^{2+} - 0.0937$ ($r = 0.9992$); $dt/dE = 1.872C_{Cd}^{2+} + 0.1299$ ($r = 0.9990$)。检出限分别为 $0.08 \mu g/L$ 和 $0.06 \mu g/L$ 。该方法用于测定实际污泥样品中痕量铅和镉的含量, 结果与石墨炉原子吸收法测定的结果基本吻合。利用电位溶出法测定污泥中痕量重金属, 具有灵敏度高, 准确度好, 仪器简单, 操作简便等特点。

关键词 污泥 铅 镉 电位溶出法

中图分类号 0657

Abstract A sensitive method for the determination of trace amount of lead and cadmium in sludge by potential stripping analysis (PSA) using mercury-film electrodes is proposed. In HAc-NaAc buffer solutions, Pb^{2+} and Cd^{2+} exhibit stripping peaks [$dt/dE-f(E)$] at $-0.47V$ and $-0.67V$ (vs. SCE) respectively. There are linearship between the peak heights and the concentration of Pb^{2+} and Cd^{2+} . The regress equations of linearity that $dt/dE = 2.4823C_{Pb}^{2+} - 0.0937$ ($r = 0.9992$), $dt/dE = 1.872C_{Cd}^{2+} + 0.1299$ ($r = 0.9990$) are obtained. The detect limits of Pb^{2+} and Cd^{2+} are 0.08 and $0.06 \mu g/L$ respectively. The method is sensitive, selective, rapid and simple that applied to determination of trace lead and cadmium in sludge samples with satisfactory results.

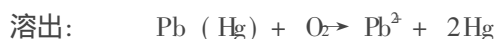
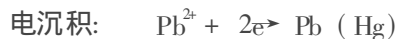
Key words sludge, plumbum, cadmium, potential stripping analysis

污泥中含有大量有机质, 是优质的土壤改良剂和有机堆肥。但污泥中也含有许多重金属元素, 其中的可溶性部分易被农作物吸收而造成不良的影响。因此, 评估污泥的受污染状况, 可以对污泥进行合理利用。

目前, 污泥中重金属元素测定方法, 仅见 ICP-AES 和原子吸收法 (AAS)^[1,2]。电位溶出法仪器简单、灵敏度高、分析成本低, 已成为水样、血样、尿样等物料中铅等元素测定的推荐方法之一^[3,4]。电位溶出法在痕量金属元素测定方面得到了广泛的应用, 如用来测定水样、生物样品、化妆品等物料中的重金属含量^[5~9], 但用于测定污泥中的重金属尚未见报道。本文对此进行研究, 并建立静止微分电位溶出法连续测定污泥中铅和镉的方法。

1 实验原理

以铅测定为例。在酸性条件下, 加恒定的负电位于工作电极上, Pb^{2+} 还原为 Pb 沉积于电极表面并形成汞齐而富集在汞膜中。然后断开电路, 溶液中的氧化剂 (常选择溶解氧) 将电极表面的汞齐化金属氧化成离子态, 向溶液中扩散。反应式为:



根据溶出时间与 Pb^{2+} 的浓度之间的关系进行定量分析。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

MP-2型溶出分析仪及 MCP 电极工作台 (山东电讯七厂), 三电极系统: 玻碳镀汞膜电极做工作电

极, 甘汞电极作参比电极, 铂丝作对电极。

Pb^{2+} 标准贮备液 (100 mg/L): 准确称取已干燥的 $Pb(NO_3)_2$ 0.0160 g 溶于蒸馏水中, 加入 33% (V/V) HNO_3 0.1 ml, 移于 100 ml 容量瓶并稀释至刻度, 即得 100 mg/L 的铅标准贮备液。

Cd^{2+} 标准贮备液 (100 mg/L): 准确称取已干燥的 $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ 0.0228 g 溶于蒸馏水中, 加入 33% (V/V) HNO_3 0.1 ml, 移于 100 ml 容量瓶并稀释至刻度, 即得 100 mg/L 的镉标准贮备液。

铅、镉混合标准工作液: 临用前, 各取 1.00 ml 铅、镉标准贮备液, 混合稀释至 100 ml 此溶液为 $1 \mu g/mL$ 的铅、镉混合标准工作液。

0.2 mol/L HAc-NaAc 缓冲液 (pH 值 5.0)

镀汞液: 称取 68.5 mg 硝酸汞 [$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$] 和 25.3 g 硝酸钾, 溶于水, 加入 10 ml 浓硝酸, 用水定容于 1000 ml

所用试剂均为分析纯, 实验用水为重蒸馏水

2.2 汞膜电极的制备

本试验采用预镀汞技术。将电极表面抛光, 将玻碳电极依次蘸在 HNO_3 (22% (V/V)), 氨水 (8% (V/V)), 50% (V/V) 乙醇溶液清洗干净的滤纸上抛擦。取镀汞液 20 ml 于 50 ml 小烧杯中, 插入玻碳电极、甘汞电极和铂电极, 富集电位 -1.00 V, 富集时间 40 s, 上限电位 -0.90 V, 下限电位 -0.20 V, 灵敏度 20, 洗电极电位 +0.10 V, 洗电极时间 20 s, 电极搅拌速度 2000 r/min 重复富集溶出 4 次即可。电极置于清水中备用。

2.3 实验方法

在 10 ml 比色管中加入一定量的 Pb^{2+} (或 Cd^{2+}) 标准溶液, 然后各加入 0.2 mol/L HAc-NaAc 缓冲液 (pH 值 5.0) 2.5 ml, 用水稀释至刻度。转移至 10 ml 小烧杯, 调节电沉积电位 -1.10 V, 下限电位 -0.30 V, 电极搅拌速度 2000 r/min, 根据待测离子浓度选择合适的电沉积时间和灵敏度, 以溶解氧作氧化剂, 测量并记录溶出曲线 ($dt/dE-E$)。每次测定后调节工作电极电位为 +0.1 V, 清洗电极 30 s。

3 结果与讨论

3.1 汞膜电极电位溶出峰

铅、镉离子在汞膜电极上的静止微分电位溶出计时曲线见图 1 从图 1 可见, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 分别在 -0.47 V、-0.67 V 产生灵敏的电位溶出峰, 且峰电位相差较大, 可以实现铅、镉的同时测定

3.2 测定介质及 pH 值

采用 HCl 等酸性底液测定重金属, 当沉积电位

较负时常在电极上析出 H_2 泡产生干扰, 并影响重现性, 为解决这些问题, 本文对底液介质和 pH 值进行研究。以铅测定为例, 对比相同酸度的柠檬酸-盐酸、氢氧化钠-磷酸及醋酸-醋酸钠缓冲液, 结果采用 HAc-NaAc 缓冲液可以得到灵敏且峰形较好的溶出峰。该缓冲溶液 pH 值对峰高的影响见图 2 由图 2 可以看出溶液的 pH 值为 5.0 时, 溶出最高。

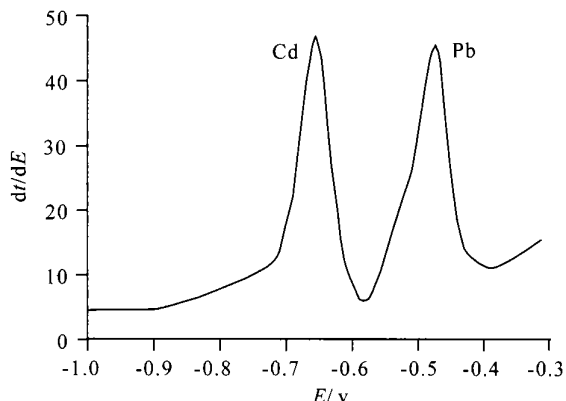


图 1 镉和铅的电位溶出曲线

Fig. 1 The potentiometric stripping curves of Cd and Pb Pb^{2+} $20 \mu g/L$, Cd^{2+} $20 \mu g/L$; 沉积时间 (deposited time) 300 s

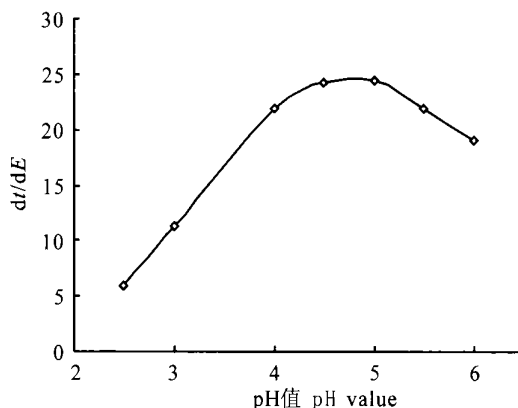


图 2 缓冲液 pH 值的影响

Fig. 2 Effects of pH value on determinations

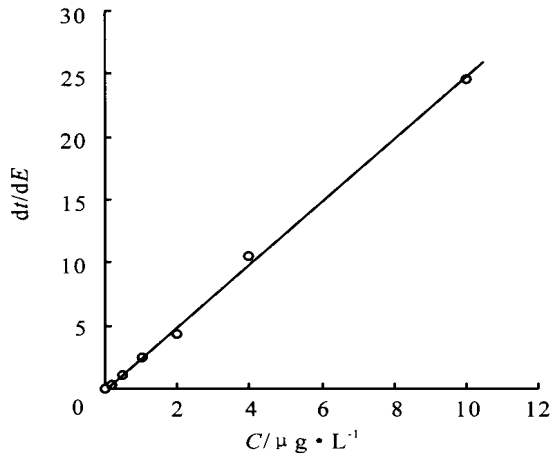
3.3 沉积电位和时间

在 -0.8~ -1.3 V 间进行试验, 随沉积电位逐渐变负, 溶出信号逐渐增大。当沉积电位负于 -1.10 V 时, 溶出信号达到最大值, 为避免沉积电位较负时其它难还原的离子也在电极上富集产生干扰, 同时又考虑灵敏度的因素, 就选择沉积电位为 -1.10 V。此外, 当 Pb^{2+} 浓度为 $4 \mu g/L$ 时, 溶出峰高与沉积时间在一定范围内 (0~10 min) 呈线性关系。实际测定中, 根据待测离子的浓度大小来选择合适的电沉积时间。

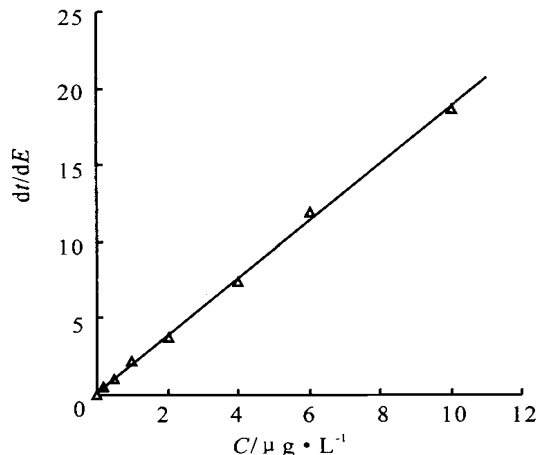
3.4 校准曲线

校正曲线如图 3 当电沉积时间为 5 min 时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的浓度在 0~ $20 \mu g/L$ 范围内分别与 dt/dE

dE 呈线性关系, 线性回归方程分别为 $dt/dE = 2.4823 C_{Pb}^{2+} - 0.0937$ ($r = 0.9992$); $dt/dE = 1.872 C_{Cd}^{2+} + 0.1299$ ($r = 0.9990$) 根据 $3s/K$ 法计算得到测定的检出限分别为 0.08 $0.06\mu\text{g/L}$ 当电沉积时间为 1min 时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的线性范围为 $0 \sim 300\mu\text{g/L}$



(a)



(b)

图3 校正曲线

Fig. 3 Calibrations

(a) - Pb^{2+} ; (b) - Cd^{2+}

3.5 铅离子测定的干扰试验

对于 $5.0\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} 的测定, 给定允许误差为 $\pm 10\%$ 时, 下列物质共存时不干扰 (括号内为倍数): NH_4^+ 、 K^+ (8000), Ca^{2+} (6000), Al^{3+} 、 Mg^{2+} (1800), Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cl^- (1000), Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} (400), Ni^{2+} 、 Sn^{4+} (300), Cr^{3+} (50), MnO_4^- (50), PO_4^{3-} (1000), SiO_4^{3-} (400), SO_4^{2-} (5000), I^- (2000), F^- (1500), NO_2^- (1000), 抗坏血酸 (2000).

对于 $5.0\mu\text{g/L}$ Cd^{2+} 的测定, 给定允许误差为 $\pm 10\%$ 时, 下列物质共存时不干扰 (括号内为倍数): NH_4^+ 、 K^+ (8000), Ca^{2+} (6000), Al^{3+} (1500), Mg^{2+}

(1000), Ti^{4+} (500), Ni^{2+} 、 Zn^{2+} (400), Fe^{3+} (350), Sn^{4+} (300), Mn^{2+} (80), MnO_4^- (60), PO_4^{3-} (1000), SiO_4^{3-} (400), SO_4^{2-} (5000), I^- (1800), F^- (1500), NO_2^- (1000).

若样品中 Fe^{3+} 含量过高, 加入适量抗坏血酸可消除其干扰

3.6 精密度

采用同一汞膜电极, 在 pH 值为 5.0的 $HAc-NaAc$ 底液中对含 $20\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} 、 $20\mu\text{g/L}$ Cd^{2+} 的溶液进行测定 (沉积时间 3min), 相对标准偏差分别为 2.24% 和 3.19% ($n = 7$).

4 样品测定

将污泥置于阴凉通风处风干, 用玛瑙研钵磨碎至样品全部通过 100目筛. 准确称取样品 0.5000g , 用少量水润湿后加入 5ml 硝酸, 置于低温电热板上加盖加热, 待剧烈反应平稳后加入 5ml 盐酸和 $2 \sim 3\text{ml}$ 氢氟酸, 加热至出现浓烟. 加入 $5 \sim 10$ 滴高氯酸, 继续加热消解, 至溶液变澄清 (否则补加 $2 \sim 5$ 滴高氯酸) 待白烟消尽, 继续加热 5min 取下稍冷后用 5ml 醋酸-醋酸钠缓冲液 (pH 值 5.0)溶解, 然后用水冲洗, 转入 50ml 容量瓶中. 取部分试液于 10ml 比色管中, 选择电沉积时间 5min , 按试验方法进行测定, 结果见表 1和表 2 样品同时用石墨炉原子吸收光度法 (AAS)^[10]测定, 两种方法结果进行比较.

表 1 样品中铅的测定结果

Table 1 Analysis results of lead in samples

污泥样品 Sludge samples	测定值 Found ($\mu\text{g/g}$)					平均值 Average ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	AAS结果 AAS results ($\mu\text{g/g}$)
	1	2	3	4	5			
1	0.227	0.245	0.243	0.230	0.237	0.236	3.33	0.225
2	0.121	0.118	0.130	0.134	0.125	0.126	5.18	0.120
3	0.226	0.228	0.238	0.221	0.243	0.231	3.91	0.240

表 2 样品中镉的测定结果

Table 2 Analysis results of cadmium in samples

污泥样品 Sludge samples	测定值 Found ($\mu\text{g/g}$)					平均值 Average ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	AAS结果 AAS results ($\mu\text{g/g}$)
	1	2	3	4	5			
1	0.181	0.164	0.159	0.170	0.190	0.173	7.31	0.165
2	0.094	0.086	0.101	0.086	0.090	0.091	6.89	0.096

从表 1和表 2可见, 电位溶出法的测定结果与石墨炉原子吸收法结果基本吻合. 显然, 利用电位溶出法测定污泥中痕量重金属, 具有灵敏度高, 准确度高, 仪器简单, 操作简便等特点, 有较高的推广应用价值.

(下转第 112页 Continue on page 112)

石等杂质微粒的扩散速率与沉降速率相等,此时杂质在宏观上不再沉降,故膨润土纯度无变化。

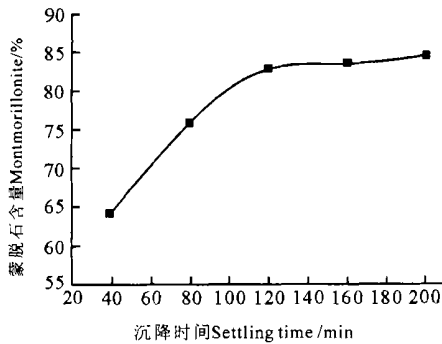


图 3 沉降时间对提纯效果的影响

Fig. 3 The effects of sedimentation time on the purification of bentonite

2.2 产品的脱水及分散性

膨润土在水中具有良好的分散性及溶胀性,其浆液常形成稳定的胶体溶液而使脱水过程十分困难。加入絮凝剂可使膨润土胶体溶液絮凝而去除大量的水分。但在絮凝脱水过程中,由于蒙脱石颗粒迅速聚集,表面积大为降低,因而,所得提纯土产品的分散性极差,常形成结构致密的硬团块,使膨润土良好的吸附性能及膨胀性能大受影响,限制了其使用范围。本实验不使用反絮凝剂,用酸性无机絮凝剂(用量约为浆液质量的 0.5%)使膨润土浆液絮凝,分离出原有水量的 40%~50%后,将絮凝物抽滤,再以醇类进行脱水处理,得到了分散性极好的提纯精土粉体,使膨润土仍能保持原有的吸附性能及膨胀性能,既可用于作催化剂载体,也可用于制备有机膨润土。

本试验与文献 [5, 6] 相比,不使用反絮凝剂对无机盐进行反絮凝来提高产品的分散性,省去对反絮

凝剂的种类及用量进行的大量的筛选实验。

3 结束语

当膨润土原土的粒度为 75~85 目,浆液的液固比为 12,搅拌时间为 80 min,沉降时间为 120 min 时,可将宁明膨润土矿中的蒙脱石含量从 60% 提高到 83% 左右。本工艺能明显提高膨润土原土中的蒙脱石含量,所得提纯土经过用酸性无机絮凝剂絮凝沉淀,再以醇类进行脱水处理后,分散性良好,可用作催化剂载体或用于制备有机膨润土。

若按本试验确定的液固比进行工业生产,分离出的水可回收进行再循环使用,且相应的工艺参数在中试过程中还会有所改变,本文给出的仅为实验室规模的小试结果。

参考文献

- 1 广西第四地质队. 广西宁明膨润土矿床特征. 广西地质科技情报, 1987, (2): 31~40.
- 2 杨有学. 膨润土在水介质中的分选提纯. 化工矿山技术, 1991, (1): 35~36.
- 3 黎铨海, 黄祖强, 潘柳萍等. 提纯后宁明膨润土酸活化工艺的研究. 化工矿物与加工, 2000, 29(11): 5~8.
- 4 《岩石矿物分析》编写组. 岩石矿物分析. 第一分册. 第 3 版. 北京: 地质出版社, 1991. 1060~1061.
- 5 梁成钢, 苏海全, 刘树堂等. 膨润土的提纯、改性及脱水方法研究. 内蒙古大学学报, 1996, 27(3): 361~364.
- 6 董筠. 钠基膨润土湿法提纯. 非金属矿, 1999, 22(3): 21~22.

(责任编辑: 邓大玉 曾蔚茹)

(上接第 109 页 Continue from page 109)

致谢

研究过程中得到 桂林工学院李建平老师的指导和帮助, 谨此表示感谢。

参考文献

- 1 李苏峰, 马远宏, 独霖等. 火焰原子吸收光度法测定污泥中铜和锌. 理化检验 - 化学分册, 2000, 35(6): 282~283.
- 2 李国刚, 齐文启, 刘新宇. ICP-AES 法测定固体废物中的多种元素. 上海环境科学, 1995, 14(3): 18~21.
- 3 美国 AODC 标准. J AODC, 1987, 70 295.
- 4 Standards of health craft of People's Republic of China(中华人民共和国卫生行业标准) a. WS/T21-1996; b. WS/T33-1996; c. WS/T19-1996.
- 5 Lara L P, Simona L C, Alessandro V et al. Derivative potentiometric stripping analysis (dPSA) used for the

determination of cadmium, copper, lead and zinc in sicilian olive oils. J Agric Food Chem, 2002, 50(11): 3090~3093.

- 6 Zen J M, Wang W M, Ilangovan G. Adsorptive potentiometric stripping analysis of dopamine on clay-modified electrode. Anal Chim Acta, 1998, 372(3): 315~321.
- 7 李建平, 彭图治, 张雪君. 简易电位溶出法测定血样中痕量铅镉锌. 分析化学, 2002, 30(9): 1092~1095.
- 8 但德忠, 阮静纯. 微分电位溶出法连续测定饮料中的铜铅镉锌. 分析实验室, 2000, 19(2): 27~30.
- 9 张文德. 电位溶出法同时测定锌镉铅的研究. 理化检验 - 化学分册, 2001, 37(11): 499~500.
- 10 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法. 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 457.

(责任编辑: 邓大玉)