

延安市污水处理厂污泥中6种 重金属元素的形态分析

朱延强 张媛媛

(延安市污水处理厂, 陕西 延安 716000)

摘 要 采用 Tessier 连续提取法对延安市污水处理厂污泥中的 Zn、Cu、Cr、Cd、Pb 和 Mn 六种重金属元素进行形态提取,并用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法对其中各元素的总量及其形态进行测定。结果表明: Pb、Cd 多以可交换态、碳酸盐结合态存在,分别占总量的 76.84%和 78.59%,对生物具有潜在有效性。Zn、Cu、Cr 多以稳定的硫化物及有机结合态和残渣态存在,不易迁移到环境中去。

关键词 污泥;重金属;形态分析;Tessier 连续提取法

中图分类号:O658.6;TD926.5 **文献标识码**:A **文章编号**:2095-1035(2011)04-0040-04

Analysis of the Forms of Six Heavy Metal Elements in the Sludge from a Wastewater Treatment Plant in Yan'an

ZHU Yanqiang, ZHANG Yuanyuan

(Yanan City Wastewater Treatment Plant, Yan'an, Shanxi 716000, China)

Abstract The Tessier sequential extraction procedure was used to extract six heavy metal elements, including Zn, Cu, Pb, Cd, Mn and Cr, from the sludge taken from a wastewater treatment plant in Yan'an. The total amount and the forms of the six elements were analyzed by ICP-AES. The results showed that Pb and Cd mostly existed as exchangeable ions and carbonate compounds which account for 76.84% and 78.59% of the total contents of Pb and Cd elements, respectively. Pb and Cd elements had potential validity to biological species. Zn, Cu and Cr mainly existed as stable sulfides, organometal complex and solid residues, thus not easy to transfer into the environment.

Keywords sludge; heavy metal elements; form analysis; tessier sequential extraction procedure

1 前言

随着我国城市化进程速度的加快,城市污水处理厂的规模也在逐年加大,产生的污泥产量也在快速增加。未经处理的污泥进入环境后直接会给地下水和大气带来二次污染,这样对于生态环境和人类活动也构成了严重威胁^[1-2],所以对污泥的处理与处置日益受到人们的关注。

污泥中重金属对环境的危害不仅与其总量有

关,关键取决于存在的形态,不同形态呈现出不同环境行为与生物毒性^[3-5],因此在研究污泥中重金属含量基础上进一步研究重金属的形态,有利于根据重金属的存在形式选择合适的处理方法和合理的工艺手段。

采用 Tessier 等人^[6]提出的五步连续提取法对陕西省延安市污水处理厂的污泥中 6 种重金属元素进行形态提取,采用 ICP-AES 法对各种元素的总量及其不同形态进行测定,所得数据对于今后进行污

泥的合理处置和开发利用具有重要意义。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

ICPS-7510 电感耦合等离子体发射光谱仪(岛津国际贸易有限公司),AU220 型电子天平(岛津国际贸易有限公司),OPK-I 型优普超纯水机(成都科技有限公司),720 型电热板(浙江省诸暨县马剑电热仪器厂),LG10-2.4A 型高速离心机(北京医用离心机厂),SHZ-22 型水浴恒温振荡器(太仓华美生化仪器厂)。

实验用浓 HNO₃、浓 HCl、HClO₄、HF、H₂O₂ 均为分析纯,实验用水为优普超纯水(以下简称纯水),各种元素的标准溶液全部按照国家标准物质研究中心的标准溶液配制方法配制^[7]。实验所用容量瓶、烧杯、玻璃棒等玻璃仪器在使用前均经 HNO₃ (4%) 浸泡过夜,用优普超纯水清洗后,晾干备用。

2.2 样品处理

污泥样经风干磨碎过 0.12 mm 筛,装入玻璃瓶放在阴凉干燥处待用。

2.3 污泥样中重金属元素的总量分析^[8]

取 0.5000 g 风干过筛的污泥样置于聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 浓 HNO₃、8 mL HClO₄、5 mL HF,在电热板上加热消解(若消解不完全可多次添加)至白烟赶尽,冷却,残留物用 HNO₃ (1%) 溶解,定容至 50 mL,用 ICP-AES 测定溶液中重金属元素 Zn、Cu、Cr、Cd、Pb 和 Mn 的含量。

2.4 污泥样中重金属元素形态提取

2.4.1 可交换离子态

称取 0.5000 g 风干过筛污泥样品于离心管中,向其中加入 10 mL MgCl₂ (1 mol/L) 于 22 ℃ 下恒温

震荡 1 h,离心(3000 r/min),收集清液分析。

2.4.2 碳酸盐结合态

在 2.4.1 残留物中加入 10 mL NaAc (1 mol/L) 于 25 ℃ 下震荡 6 h,离心(3000 r/min),收集清液分析。

2.4.3 铁锰氧化物结合态

在 2.4.2 残留物中加入 10 mL NH₄Cl (0.04 mol/L) 于 95 ℃ 下保持 6 h,途中震荡数次,离心(3000 r/min),收集清液分析。

2.4.4 硫化物及有机结合态

在 2.4.3 残留物中加入 10 mL HNO₃ (0.02 mol/L) 和 6 mL H₂O₂ (30%),于 85 ℃ 下间歇震荡 4 h,然后再加入 3 mL NH₄Ac (3.2 mol/L),震荡 25 min,离心(3000 r/min),收集清液分析。

2.4.5 残渣态

将残留泥样洗入烧杯中,加入 1 mL 浓 HNO₃,在电热板上加热至尽干,共进行 3 次,用 HNO₃ (1+1) 加热溶解,过滤,对滤液进行分析。

2.5 ICP-AES 的工作条件和分析线选择

ICP-AES 工作条件:功率 1.2 kW、辅助气流量 1.2 L/min、载气流量 0.7 L/min、冷却气流量 14 L/min、光谱温度 38 ℃、线性电压 104%、检测高度低;分析波长/nm: Mn 267.610、Cu 327.396、Zn 213.856、Cr 267.716、Pb 220.351、Cd 214.438。

2.6 混合标准溶液

根据样品中各元素的含量高低,用纯水配制混合标准溶液,为了避免混合标准溶液中阴阳离子的相互反应,将所测定的 6 种元素分成三组测定。第一组:Zn、Mn、Cd,第二组:Cu、Pb,第三组:Cr。按照 2.5 的仪器工作条件进行测定,各元素标准溶液的质量浓度、线性回归方程和相关系数见表 1。

表 1 元素配制的标准溶液、线性回归方程和相关系数

Table 1 Standard solutions, linear regression equations and correlation coefficients								
标准	元素	标准浓度系列/(mg · L ⁻¹)					回归方程	相关系数 r
混标 1	Zn	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	Y=17.606X+1.6377	1.0000
	Mn	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	Y=86.021X+8.1060	1.0000
	Cd	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	Y=20.971X+1.5371	0.9993
混标 2	Cu	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	Y=5.827X+0.6004	0.9996
	Pb	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	Y=0.986X-0.0441	0.9999
混标 3	Cr	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	Y=11.804X+0.6071	0.9998

3 结果与讨论

3.1 污泥中重金属的总量分析

按照 2.3 的方法处理样品,测定污泥中各元素的含量见表 2。

由表 2 可以看出延安市污水处理厂污泥中不同重金属的含量存在较大差异,其中含量最高的是 Mn,约为:324.38 mg/kg,其次为重金属 Zn 和 Cu,分别为:312.03 和 147.23 mg/kg,含量最少的是 Cd 和 Cr,约为:38.05 和 39.87 mg/kg,与我国城镇污

水处理厂污染物排放标准^[9]相比,Zn、Cu、Pb、Cr 的总量均未超标,含量超标的仅为 Cd,因此,延安市污水处理厂的污泥在农用时应对 Cd 预先进行处理。

表 2 样品中各元素总量的测定结果

Table 2 Testing results of total contents of each element in the sample						mg/kg
元素	Zn	Cu	Pb	Cd	Mn	Cr
测定值	312.03	147.23	68.32	38.05	324.38	39.87

3.2 污泥中重金属的存在形态分析

按照 2.4 的提取方法处理样品,测定污泥中各元素存在形态的含量见表 3。

表 3 样品中各元素的形态分析结果

Table 3 Analysis of the form of each element in the sample						mg/kg
状态	Zn	Cu	Pb	Cd	Mn	Cr
可交换离子态	10.87	24.57	20.01	22.84	71.72	4.75
碳酸盐结合态	20.09	3.43	29.72	3.06	73.97	—
铁锰氧化物态	15.77	5.57	4.07	4.01	25.71	—
硫化物有机态	88.13	58.51	3.38	4.13	42.82	12.60
残渣态	100.86	15.03	12.84	4.01	49.42	13.94

根据表 3 对延安市污水处理厂污泥中六种重金属元素形态分析规律探讨如下。

3.2.1 可交换离子态

可交换态金属是指吸附在腐殖质、粘土等成分上的金属,它易于迁移,对环境变化特别敏感,可被植物所吸收。从它们的分布来看,Cd 主要以可交换态存在,含量约占 60.2%。其次是 Pb、Mn,它们也以一定量的可交换态存在。含可交换态较多的 Cd 具有强的生物有效性,不稳定。一般在土壤中锰含量较高,因而认为它不是土壤污染元素,但在强还原条件下,锰所引起的毒害需引起足够的重视。

3.2.2 碳酸盐结合态

土壤的酸碱性对碳酸盐结合态的金属元素影响很大,当酸性增强时,它们易释放到环境中^[10],相反,当碱性增强时将有利于碳酸盐的生成。可以看出 Pb 主要以此状态存在,含量约占 42.45%,与可交换离子态类似,主要以碳酸盐结合态存在的 Pb 同样具有较强的生物有效性,较活泼,易释放到环境中去,对环境危害较大。

3.2.3 铁锰氧化物态

一般情况下,在土壤中的铁锰氧化物都以矿物质的外裹物和细粉散颗粒存在^[11],活性比较高的铁锰氧化物具有较大的比表面积,易于吸附或共沉淀阴阳离子,以这一状态存在的元素也不稳定,生物有

效性强,从上表中看出各元素在这一状态的分布都很小,Cr 几乎在这一状态无分布。

3.2.4 硫化物及有机结合态

土壤中存在多种有机物和硫化物,这些有机物及硫化物具有很强的螯合金属的能力,同时它们又改变了矿物颗粒的表面性质,增加了其吸附重金属的能力。在这一状态存在的金属较稳定,生物有效性差,Cu 主要以这一状态存在,所占比例约为 54.63%。Cr 在这一状态的分布也较大,约为 40.27%,说明 Cu 与 Cr 较稳定,不易释放到环境中去。

3.2.5 残渣态

残渣态重金属一般性质稳定,不易释放,生物有效性差,能长时间在沉积物中稳定存在,不易被植物吸收,故一般对环境影响较小。Zn、Cr 主要分布在这一状态,分别为 42.79%和 44.55%,所以可以看出,Zn、Cr 能在沉积物中稳定存在,对环境的影响也很小。

3.3 精密度实验

称取 0.5000 g 污泥样六份,按照 2.4 中的方法提取出可交换离子态,按照实验方法分别测定各组分含量,计算测定平均值及其相对标准偏差,测定结果见表 4。

表 4 精密度实验(n=6)

Table 4 Precision determination experiments						mg/kg
组分	Zn	Cu	Pb	Cd	Mn	Cr
平均值	10.87	24.57	20.01	22.84	71.72	4.75
RSD/%	0.9	0.7	1.2	0.5	1.3	0.7

4 结论

采用 ICP-AES 法对延安市污水处理厂污泥中 6 种重金属元素的总量和存在的形态进行了分析研究,并阐述了它们可能引起的环境效应。结果表明:Pb、Cd 等主要以可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态这三种形态存在,较不稳定,对生物具有潜在有效性,对环境危害大,应引起足够重视。而其中的 Zn、Cu、Cr 多以硫化物及有机结合态和残渣态存在,比较稳定,不易迁移到环境中去,对环境危害较小。这些实验数据可以为污泥的利用或处置提供一定的科学依据。

参考文献

[1] 刘英霞,杨启霞,常显波. 烟台市污水处理厂污泥中重金

- 属的形态分析[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(27): 11977-11978.
- [2] 郑翔翔, 崔春红, 周立祥, 等. 江苏省城市污水处理厂污泥重金属含量与形态分析[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1982-1987.
- [3] 傅金祥, 沙明卓, 于鹏飞, 等. 污水污泥中重金属形态分析研究[J]. 给水排水, 2010, 36(增刊): 119-122.
- [4] 邓勃. 印迹技术在痕量金属分离和富集中的应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 1-6.
- [5] 周婵媛, 杜卓. 李攻科. 功能化有序介孔二氧化硅材料在分析样品前处理中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 20-30.
- [6] Tessier A W, et al. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Anal Chem, 1979, 51(7): 844-850.
- [7] 潘教麦, 李在均, 张其颖, 等. 编著. 新显色剂及其在光度分析中的应用[M]. 北京化学工业出版社, 2003, 239-249.
- [8] 李涛, 刘胡汉, 鲁璐. 剩余污泥中重金属形态分析研究[J]. 环境研究与监测, 2008, 21(1): 14-16.
- [9] 国家环境保护总局. 城镇污水处理厂污染物排放标准(GB18918-2002)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 7.
- [10] 魏俊峰, 吴大清, 彭金莲, 等. 广州城市水体沉积物中重金属形态分布研究[J]. 土壤与环境, 1999, 8(1): 10-14.
- [11] 杨宏伟, 王明仕, 徐爱菊等. 黄河沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(5): 20-22.

热烈祝贺《中国无机分析化学》采编网站正式开通

为给作者、读者、编者和审稿专家搭建一个方便快捷的信息交流平台, 经过半年的努力, 《中国无机分析化学》网站(<http://zgwjfxhx.bgrimm.cn>)已经正式开通了。该系统具有在线投稿、稿件状态查询、专家在线审稿及过刊在线阅读等功能。作者投稿前, 请先登陆本刊网站进行用户注册, 待注册成功且相应的作者用户数据库信息被激活后再进入作者本人的用户区投稿或查询稿件处理进程。网络采编系统的启用, 标志着本刊已实现稿件处理工作的网络化、数字化, 加快了本刊采编进程。

欢迎广大读、作者登录本刊采编系统进行在线投稿和在线阅读。如您在使用过程中有什么问题请及时与我们联系(010-63299759), 我们有理由相信: 有您的参与, 我们会做得更好!

2012年度《理化检验—化学分册》杂志征订启事

《理化检验—化学分册》杂志创刊于1963年, 系由上海材料研究所与机械工程学会理化检验分会联合主办的技术类刊物。主要报道材料的化学分析与仪器分析专业领域中的新方法、新技术、新设备以及国内外的研究方向。“面向生产、注重实用、反映动向、兼顾普及”是刊物的编辑方针, 旨在最大限度地满足不同层次读者的需要。涉及的领域为机械、冶金、石油化工、环境科学、生命科学等。主要栏目有“试验与研究”、“工作简报”、“知识与经验介绍”、“综述”、“专题讲座”、“读者园地”、“动态与信息”等。

《理化检验—化学分册》为国内理化检验行业权威刊物, 中国期刊方阵中双效期刊。已被列为全国中文核心期刊、中国科技论文统计用期刊、美国“CA千种表”中我国化学化工类核心期刊、中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库及美国工程信息公司Ei Page One数据库收录期刊。

本刊为月刊, 大16开本, 每月18日出版, 由邮局征订向国内外公开发行, 邮发代号: 4-182, 每册定价: 15.00元, 全年12期共180.00元。

本刊已于2006年12月开通网上远程投稿系统, 欢迎大家登录www.mat-test.com进行网上投稿。

欲订阅本刊的单位与个人, 请尽快到当地邮政局(所)办理订阅手续, 切勿贻误。

本刊地址: 上海市邯郸路99号, 邮编: 200437, 电话: 021-65556775-263, 021-55882970, 传真: 021-65544911, E-mail: hx@mat-test.com 或 mppnc@81890.net。