

微波消解-离子色谱法(IC)测定电镀污泥中氯离子含量

林 艺¹, 黄 晶², 张文锦³, 张 蕾³

(1. 陇西县环境监测站, 甘肃 陇西 748100;

2. 山东省枣庄生态环境监测中心, 山东 枣庄 277000;

3. 甘肃省定西生态环境监测中心, 甘肃 定西 743000)

[摘 要] 本文建立了微波消解预处理-离子色谱法(IC)测定电镀污泥中氯离子含量的方法,并对其中消解液用量、消解时间和温度等条件进行了优化。研究结果显示:当消解液加入量8 mL、消解时间4 h和消解温度60 ℃时,该方法获得最优的加标回收率;在最佳预处理条件下,氯离子标准曲线方程 $y=0.1529x+0.0321$ ($R^2=0.9998$),方法检出限0.005 mg/L,相对标准偏差(RSD)0.77%,在标准曲线范围内加标回收率96.17%~104.09%。经实样测试,电镀污泥中氯离子含量范围为43.321~62.113 mg/kg,且检测结果相对标准偏差(RSD)<3%,该方法线性关系、灵敏度、精密度及加标回收率均满足检测需求,可批量检测,简便易操作,具有一定的推广应用价值。

[关键词] 微波消解;离子色谱法;电镀污泥;氯离子含量;消解时间;批量检测

[中图分类号] TF03; O657.63 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)06-0060-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.06.009

0 引言

电镀污泥是电镀废水经过处理产生的污泥废弃物,其中含有的大量重金属元素和卤素元素,使之成为电镀厂的终端危险废物之一^[1-2]。现阶段工业废水处理工艺主要为生物处理法,而电镀废水中盐含量高,高渗透压作用使得生物污泥中微生物细胞脱水死亡^[3-4],所以电镀废水不可生化处理。在预处理阶段中,絮凝剂和碱液等化学药剂的添加会导致产生较多的电镀污泥。此外,在危废检测中,电镀污泥中的高氯离子含量还会严重干扰对污染因子的分析检测,且对检测器件产生腐蚀作用,因此需要对电镀废水中氯离子含量浓度进行控制^[5]。

地表水、饮用水等较清洁的水体环境中氯离子的测定方法有离子色谱法、硝酸银滴定法及电位滴定法^[6-8]。其中,硝酸银滴定法主要优点在于方法成熟,滴定终点判断简单且仪器采购成本较低,而在实际使用中往往不适用于批量连续检测和浑浊或者带色水样的检测^[9];电位滴定法的检测精度受限于探头精度,实际废水检测中存在信号漂移、检测结果稳定性较差的现象^[10];相较于上述两种方法,离子色谱法具有检测精度高、样品回收率高且能够批量检测的优点^[11-12]。而且离子色谱法在环境监测自动化方面具有更为广阔的应用前景^[13]。本文建立了微波消解预处理-离子色谱法测定电镀污泥中氯离子含量的方法,并对其中消解液浓度、消解时间及消解温度等预处理条件进行优化。并使用氯离子质控样确定方法精密度和准确度,同时在实样测试中应用该方法,以期对电镀污泥中的氯离子含量检测标准制修订提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

氯离子标准溶液(1 000 mg/L)采购自中检计量

[收稿日期] 2022-05-20 [修订日期] 2022-06-28

[录用日期] 2022-07-01 [出版日期] 2022-12-28

[作者简介] 林艺(1987—),女,甘肃定西人,硕士,高级工程师,主要从事生态环境监测工作。

[通信作者] 黄晶(1983—),女,山东枣庄人,硕士,高级工程师。

[基金项目] 甘肃省自然科学基金(NO.21JR7RA692)。

[引用格式] 林艺,黄晶,张文锦,等.微波消解-离子色谱法(IC)测定电镀污泥中氯离子含量[J].中国有色冶金,2022,51(6):60-64,109.

试剂有限公司;实验所用硝酸、氢氧化钾、氢氧化钠及盐酸均采购自上海沪试试剂有限公司,均为优级纯。

Dionex™ ICS-600 离子色谱(IC)系统采购自珠海市澳翔科技有限公司;Dionex™ IonPac™ AS11-HC 阴离子分析色谱柱采购自中国赛默飞科技有限公司;Smart Plus E 系列超纯水机采购自力新仪器(上海)有限公司;YMW-2 型高通量微波消解仪采购自长沙永乐康仪器设备有限公司。

1.2 采样与保存

本研究用电镀污泥取自山东省枣庄市某电镀厂的电镀污泥储存间,样品采集规程参照《土壤和沉积物金属元素总量的微波消解法》(HJ 832—2017)中要求的采集方法进行样品采集。实验中依照季度分别取该厂区 2021 年 4 个季度的电镀污泥样品,并分别编号 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]。采集所得样品装至聚乙烯塑料袋中 4 ℃ 冷藏,运送到实验室冰箱保存。

1.3 分析原理

本研究基于微波消解法对电镀污泥进行预处理,将污泥样品中的氯离子提取至消解液中,通过离子色谱仪对消解液中的氯离子进行分析测定,来确定电镀污泥中的氯离子含量。微波消解法利用微波的穿透性和激活反应能力加热密闭容器内的试剂和样品,可使制样容器内压力增加,反应温度提高,从而大幅提高反应速率,缩短样品制备的时间。而离子色谱法以离子交换树脂作为固定相填充于色谱分离柱中,以淋洗液作为流动相进行淋洗,当样品从柱的一端随淋洗液经过色谱分离柱时,因各待测组分与离子交换树脂的亲合力不同,在色谱柱上移动的速度快慢不一,并随淋洗液从柱的另一端依次流出,从而将待测物质和基底分离,并对目标样品定性定量分析。

1.4 实验方法

1.4.1 样品预处理方法

先将样品在 65 ℃ 的恒温烘箱中烘干 4 h。烘干结束,待样品冷却至室温后使用研磨钵对烘干的污泥进行研磨。研磨结束后将样品过 100 目^①的网筛并保存于聚乙烯塑料袋中备用。

准确称量 0.5 g 的样品加入 100 mL 的锥形瓶中,并加入 6 mL 的浓硝酸溶液和 10 mL 的超纯水,随后在适宜温度条件下的微波消解仪中反应一定时间,反应结束后,将消解液使用超纯水定容于 100 mL

的容量瓶中。随后使用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤水样,并将样品稀释 10 倍,保存待测。

1.4.2 仪器分析方法

将待测样品置于样品瓶中并按照顺序摆于样品台上,随后以进样流速 1.2 mL/min、进样体积 25 μL、抑制电流 120 mA 的条件开始进样分析。然后以样品浓度为 x 轴值、样品峰面积为 y 轴值绘制标准曲线。氯离子回收率 η 计算方法见式(1)。

$$\text{氯离子回收率 } \eta = \frac{C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 、 C_1 分别为样品经过预处理前后的氯离子含量,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 消解液用量

为讨论不同消解液加入量对样品回收率的影响,设计实验考察当消解液(浓硝酸)加入量分别为 2 mL、4 mL、6 mL、8 mL、10 mL 时,在消解温度 50 ℃ 条件下消解 4 h 后,测得氯离子回收率变化情况,实验结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着消解液添加量的逐渐增加,氯离子回收率逐渐上升,当消解液加入量达到 8 mL 时,样品回收率达到最高;而当消解液加入量超过 8 mL 时,氯离子回收率基本持平。消解液用量过少,样品消解不完全,这主要由于样品中氯离子浓度一定,继续提高消解液用量无法提高氯离子回收率,因此,最优消解液加入量为 8 mL。

2.2 消解时间

为探究不同消解时间对样品回收率的影响,设计实验固定消解液用量 8 mL,消解温度 50 ℃,考察消解时间分别为 2 h、3 h、4 h、5 h、6 h 时,测得的氯离子回收率变化情况。实验结果见图 2,由图 2 可知,随消解时间的增加,所得的氯离子回收率呈先上升后下降的趋势。当消解时间达 4 h 时,样品已经完全消解,因此增加消解时间对氯离子测定影响不大,同时缩短样品消解时间有利于提高检测效率,因此综合考虑选择消解时间 4 h 为方法最优条件。

2.3 消解温度

为探究不同消解温度对样品回收率的影响,设计实验固定条件:消解液用量 8 mL,消解时间 4 h。考察消解温度分别为 40 ℃、60 ℃、80 ℃、100 ℃、

① 100 目网孔径为 0.150 mm。

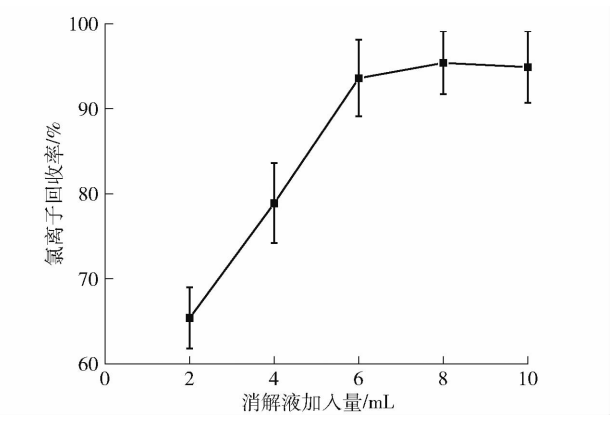


图1 消解液加入量对氯离子回收率影响

Fig.1 Influence of addition amount of digestion solution on chloride ion recovery

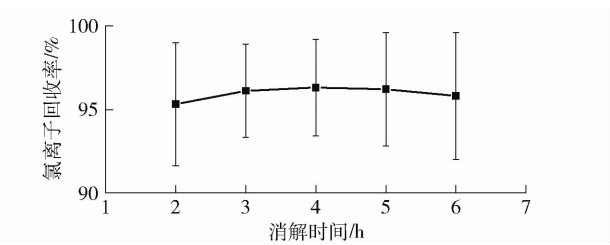


图2 消解时间对氯离子回收率影响

Fig.2 Effect of digestion time on chloride ion recovery

120 ℃时,测得的氯离子回收率变化情况,实验结果见图3。由图3可知,当消解温度高于60 ℃时,温度的提升对氯离子回收率影响不明显,因此选择最优消解温度为60 ℃。

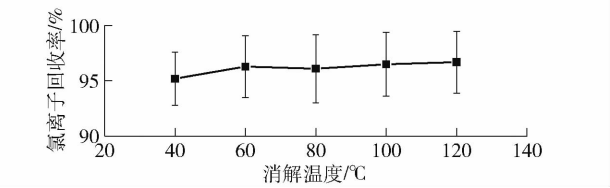


图3 消解温度对氯离子回收率影响

Fig.3 Influence of digestion temperature on chloride ion recovery

2.4 标准曲线绘制

使用超纯水将氯离子标准溶液配置成浓度分别为0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L 的标准工作溶液序列,并按实验方法进行样检测,结果见图4。由图4可知,本方法所测得的氯离子标准曲线方程为 $y = 0.0321 + 0.1529x$,其中 $R^2 = 0.9998$,表明本方法在线性范围内具有良好线性关系,可满足检测需求。

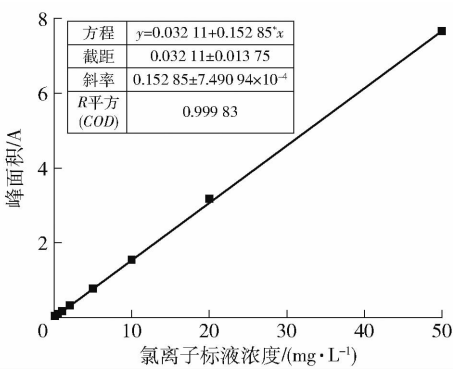


图4 方法标准曲线拟合

Fig.4 Standard curve of the method

2.5 方法灵敏度

参照标准《环境监测分析方法标准修订技术导则》(HJ168—2020)对检出限的测定要求,配置浓度为3倍于标准方法检出限的待测样品,并使用本方法对标准曲线低浓度点样品重复测定7次。检出限计算方法见式(2)。

$$MDL = S \times t(n - 1, 0.99) \tag{2}$$

式中: S 为多次加标测定浓度的标准偏差; t 为自由度。

计算结果如表1所示,本方法检出限为0.005 mg/L,表明灵敏度较高。

2.6 方法精密度和准确度

选择浓度为 (9.03 ± 0.22) mg/L 的氯离子标准质控样品,使用本方法重复测定7次,以确定方法精密度和准确度,实验结果见表2。由表2可知,所测

表1 方法检出限(n=7)

Table 1 Determination of detection limits of the method(n=7)							mg/L
分析项	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	
氯离子	0.020	0.002 3	0.021	0.022	0.021	0.020	0.019
检出限	0.005						

表 2 方法测定结果和准确度($n = 7$)

Table 2 Test results of method precision and accuracy

项目	质控样浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定结果/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对标准偏差 $RSD/\%$
氯离子	9.03 ± 0.22	9.121、9.053、9.172、8.955、9.062、9.124、9.054	0.77

得的质控浓度在标准不确定度范围内,且检测结果相对标准偏差 RSD 为 0.77%,可满足检测需求,表明准确度及精密度优良。

2.7 方法加标回收率

取 1[#]样品并测定氯离子含量,然后在其中分别

加入不同浓度的氯离子标准工作溶液,并重复测定 5 次,计算加标回收率,实验结果见表 3。由实验结果可知,加标回收率范围为 96.17% ~ 104.09%,满足检测标准 95% ~ 105% 的要求,表明该方法加标回收率可满足检测需求。

表 3 方法加标回收率($n = 7$)

Table 3 Detection results of the method's spiked recovery rate ($n = 7$)

样品 1 [#] 实测值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定结果/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标回收率/%
43 321	20 000	62 554 ~ 63 758	96.17 ~ 102.19
	40 000	83 441 ~ 84 221	100.30 ~ 103.93
	60 000	101 142 ~ 105 772	96.37 ~ 104.09

2.8 实际样品检测

使用本方法对电镀厂的电镀污泥样品重复测定 5 次,实验结果如表 4 所示。实样测试结果显示:各电镀样品中均能测出氯离子,且氯离子含量范围为

43 321 ~ 62 113 mg/kg ,检测结果相对标准偏差值 RSD 均小于 5%,表明该方法可良好应用于实际电镀污泥的检测。

表 4 实际样品检测结果

Table 4 Real sample test results

分析项	样品 1 [#]	样品 2 [#]	样品 3 [#]	样品 4 [#]
氯离子实测值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	43 321	55 071	48 932	62 113
相对标准偏差/%	1.53	2.05	2.98	1.77

3 结论

本文建立了消解预处理-离子色谱法测定枣庄某电镀厂电镀污泥中的氯离子含量。在预处理条件寻优实验中,消解液加入量 8 mL、消解时间 4 h 和消解温度 60 ℃,该方法获得最佳的氯离子回收率。在最佳预处理条件下,氯离子标准曲线方程 $y = 0.1529x + 0.0321$ ($R^2 = 0.9998$),方法检出限 0.005 mg/L ,相对标准偏差 0.77%,在标准曲线范围内加标回收率 96.17% ~ 104.09%。电镀污泥中氯离子含量范围为 43 321 ~ 62 113 mg/kg ,且检测结果相对标准偏差 <3%,方法加标回收率能满足规范要求。

微波消解预处理方法,具有仪器简单,操作便捷,消解容量大的优点,配合离子色谱仪更适合用于电镀厂区日常分析检测使用。本方法具有较高的实

用性,对生态环境监测技术人员可以去除氯离子减少待测物的干扰,对环境工程技术人员可以使用该方法快速分析电镀污泥中的氯离子含量,并针对氯离子浓度过高带来的设备腐蚀问题做出预防措施。

[参考文献]

[1] 高天锐,蓝卓越,吕晋芳,等. 电镀污泥中有价金属综合回收技术研究现状[J]. 电镀与精饰,2021,43(11):42-47.
GAO Tianrui, LAN Zhuoyue, LYU Jinfang, et al Research status of comprehensive recovery technology of valuable metals from electroplating sludge [J] Electroplating and Finishing, 2021, 43(11): 42-47.

[2] 王舒文,肖小芹,张弛,等. 电镀污泥中重金属溶出动力学及其在土壤中的归趋[J]. 环境科学学报,2021,41(10):4150-4160. DOI:10.13671/j. hjkxxb. 2021. 0269.
WANG Shuwen, XIAO Xiaoqin, ZHANG Chi, et al Dissolution kinetics of heavy metals from electroplating sludge and their fate in soil[J]. Journal of Environmental Science, 2021,41(10): 4150-4160. DOI:10.13671/j. hjkxxb. 2021. 0269.

[3] 吴韵秋,周欢,毛林强,等. 添加玻璃粉对掺混电镀污泥砖物理

- 力学性能及浸出毒性的影响[J]. 环境化学, 2021, 40(6): 1911–1921.
- WU Yunqiu, ZHOU Huan, MAO linqiang, et al. Effect of adding glass powder on physical and mechanical properties and leaching toxicity of mixed electroplating sludge brick [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(6): 1911–1921.
- [4] 刘超, 陈志强, 刘勇, 等. 某低品位铜镍电镀污泥矿化-浮选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(3): 21–27, 33.
- LIU Chao, CHEN Zhiqiang, LIU Yong, et al. Study on mineralization flotation process of a low-grade copper nickel electroplating sludge [J]. Nonferrous Metals (beneficiation), 2021(3): 21–27, 33.
- [5] 刘蕴娴. 高盐污水对 SBR 系统的影响及改善对策[J]. 环境与生活, 2014(18): 180–181.
- LIU Yunxian. Influence of high salt wastewater on SBR system and improvement countermeasures [J]. Environment and Life, 2014(18): 180–181.
- [6] 吕明春, 吴晓东, 孙恩呈, 等. 硝酸银滴定法测定水中氯化物的实验方法改进[J]. 科学技术创新, 2021(26): 36–37.
- LYU Mingchun, WU Xiaodong, SUN Encheng, et al. Improvement of experimental method for determination of chloride in water by silver nitrate titration [J]. Science and Technology Innovation, 2021(26): 36–37.
- [7] 韩红兰, 朵云琨, 黄慧兰, 等. 自动电位滴定法测定助焊剂中氯溴碘离子含量[J]. 湖南有色金属, 2021, 37(4): 77–80.
- HAN Honglan, DUO Yunkun, HUANG Huilan, et al. Determination of chloride, bromine and iodine ion in flux by automatic potentiometric titration [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2021, 37(4): 77–80.
- [8] 郭猛, 王伟, 刘杰, 等. 利用电石渣生产的水泥中氯离子含量检测方法研究[J]. 中国水泥, 2021(S1): 32–35.
- GUO Meng, WANG Wei, LIU Jie, et al. Study on detection method of chloride ion content in cement produced by calcium carbide slag [J]. China Cement, 2021(S1): 32–35.
- [9] 赵益杰, 刘咏升. 硝酸银沉淀法去除高盐工业废水中卤化物对 COD 测定的干扰[J]. 环境卫生工程, 2021, 29(5): 74–80. DOI:10.19841/j.cnki.hjwsgc.2021.05.013.
- ZHAO Yijie, LIU Yongsheng. Removal of interference of halide on COD determination in high salt industrial wastewater by silver nitrate precipitation [J]. Environmental Sanitation Engineering, 2021, 29(5): 74–80. DOI:10.19841/j.cnki.hjwsgc.2021.05.013.
- [10] 刘俊俊, 韩颖, 王杉, 等. 电位滴定法测定 6S-5-甲基四氢叶酸钙中氯化物[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(3): 85–89. DOI:10.19804/j.issn1006–2513.2021.03.014.
- LIU Junjun, HAN Ying, WANG Shan, et al. Determination of chloride in 6s-5-methyltetrahydrofolate calcium by potentiometric titration [J]. China Food Additives, 2021, 32(3): 85–89. DOI:10.19804/j.issn1006–2513.2021.03.014.
- [11] 金菊花, 叶明立. 阀切换-离子色谱法测定难溶性药物中的氯离子和三氟乙酸根[J]. 色谱, 2016, 34(10): 960–963.
- JIN Juhua, YE Mingli. Determination of chloride ion and trifluoroacetate in insoluble drugs by valve switching ion chromatography [J]. Chromatography, 2016, 34(10): 960–963.
- [12] 陈郁, 钟乃飞, 曾雪灵, 等. 离子色谱法测定乙胺类物质中的氯离子[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(3): 64–65, 72.
- CHEN Yu, ZHONG Naifei, ZENG Xueling, et al. Determination of chloride ion in ethylamines by ion chromatography [J]. China Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(3): 64–65, 72.
- [13] 王晓军, 梁炜耀, 夏梦薇, 等. 液态危废中总氟、总氯、总溴及总硫含量的测定[J]. 化学试剂, 2021, 43(7): 936–940. DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2021008006.
- WANG Xiaojun, LIANG Weiyao, XIA Mengwei, et al. Determination of total fluorine, total chlorine, Total Bromine and total sulfur in liquid hazardous waste [J]. Chemical Reagent, 2021, 43(7): 936–940. DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2021008006.

Determination of chloride ion content in electroplating sludge by microwave digestion-ion chromatography (IC)

LIN Yi¹, HUANG Jing², ZHANG Wen-jin³, ZHANG Lei³

(1. Longxi County Environmental Monitoring Station, Longxi 748100, China;

2. Shandong Province Zaozhuang Ecological Environment Monitoring Center, Zaozhuang 277000, China;

3. Gansu Province Dingxi Ecological Environment Monitoring Center, Dingxi 743000, China)

Abstract: Based on microwave digestion pretreatment-ion chromatography (IC), an analytical method was established for the determination of chloride ion content in electroplating sludge, and the consumption of digestion solution, digestion time and digestion temperature were optimized by experimental conditions. The results show that the best addition standard recovery can be obtained by such method when the amount of digestion solution is 8mL, the digestion time is 4 h and the digestion temperature is 60 °C. Under the optimal pre-treatment conditions, the standard curve equation of chloride ion was $y = 0.1529x + 0.0321$ ($R^2 = 0.9998$), the detection limit of the

(下转第 109 页)