

# 高温高压密闭消解-ICP-MS 测定垃圾焚烧残渣中重金属及稀土元素

依力扎提·居马洪<sup>1,2</sup>, 谭细娟<sup>1,2\*</sup>, 梁婷<sup>1,2</sup>, 周义<sup>1,2</sup>

1. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054

2. 长安大学成矿作用及其动力学实验室, 陕西 西安 710054

**摘要** 采用高温高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定了垃圾焚烧残渣中的 Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Cd, Ba 和 Pb 共 9 种重金属元素及 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd 等 16 项稀土元素的含量。实验确定密闭消解罐中, 以 HF-HNO<sub>3</sub>-HCl(1:2:1)三元混酸体系于 185 °C 烘箱中 12 h 可完全消解垃圾焚烧残渣样品, 同时对 ICP-MS 测试工作条件(包括雾室温度、雾化气流速、辅助气流速、冷却气流速、采样深度等)进行了优化。采用 Rh 为内标元素进行信号漂移校正和基体补偿, 得到 25 种分析元素标准曲线的线性相关系数( $r$ )大于 0.999 9, 方法检出限在 0.001~1.01 ng·g<sup>-1</sup>, 样品分析测试的相对标准偏差(RSD)小于 4.5% ( $n=3$ )。测试结果表明本次分析的垃圾焚烧残渣样品中 Cr, Cu, Zn, Zr, Cd, Ba 和 Pb 元素含量偏高, 其中 Pb 含量高达(1 459±8) mg·kg<sup>-1</sup>, 稀土元素平均总量为(199±2) mg·kg<sup>-1</sup>, 整体呈下降趋势, 并显示相对富集轻稀土。该方法准确可靠, 适合多元素尤其是挥发性金属元素含量的准确分析, 重金属及稀土元素测试结果为垃圾焚烧残渣后处理及回收有重要参考意义。

**关键词** 高温高压密闭消解; ICP-MS; 重金属; 稀土元素; 垃圾焚烧残渣

**中图分类号:** O657.6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3168-06

## 引言

随着我国经济高速发展, 工业化进程加快和人民生活水平的提高, 固体废弃物大幅度增加。焚烧可有效减少固体废弃物垃圾的体积, 且处理速度快、减量显著, 是我国当前处理固体废弃物的主要方式之一<sup>[1]</sup>。垃圾焚烧残渣虽然只占固体废弃物垃圾总质量的 20%~30%, 但由于垃圾成分通常复杂, 焚烧残余物常含有 Co, Cr, Cd, Zr 和 Pb 等重金属元素。如果后续处理不当重新进入环境中将形成二次污染物, 进而污染环境和危害人们的健康, 例如 Cr 导致生物大分子氧化变质, 而 Cd 会抑制 DNA 正确配对, Pb 则会引起人的行为、认知和听觉失常。曾经被认为低毒无毒的 Zr 元素近来也被证实具有细胞毒性, 可引起免疫功能紊乱<sup>[2]</sup>。因此有必要准确了解垃圾焚烧残渣中的重金属等元素含量信息。

稀土元素(rare earth elements, REEs)通常指原子序数从 57(La)到 71(Lu)的 14 种镧系元素和 Sc(45)、Y(89)共 16 种金属元素, 在电、光、磁方面具有优异的物理化学性质, 广泛应用于电子、农业、新能源、节能环保和航天航空等领域, 是我国的战略资源<sup>[3]</sup>。随着工业需求量的增加, 尤其在

新兴技术产业的持续发展中对相关稀土资源的依赖越来越突出, 近年来次要稀土原材料的评估逐渐受到关注, 从各种固废材料中回收稀土元素的理念也得到发展。我国垃圾焚烧残渣产量呈逐年增加趋势, 深入研究垃圾焚烧残渣中的稀土元素含量水平和富集特征对评价其回收利用可行性具有重要实际意义。

原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy, AAS)是“固体废弃物金属元素 Ni 和 Cu 等含量测定”的标准方法之一<sup>[4]</sup>, 但其单元素测定、分析效率低和工作曲线线性范围窄在一定程度上限制了该技术在垃圾焚烧物中金属元素分析的应用。电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES)具有多元素快速分析的特性, 是垃圾焚烧样品金属元素测定的另一常用技术。例如, Bauer 和 Limbeck 采用 ICP-OES 结合电热蒸发技术测定了垃圾焚烧残渣飞灰样品中的 Cd, Co, Cr, Cu, Mn 和 Ni 金属元素<sup>[5]</sup>。相比较 ICP-OES, 多元素同时分析技术电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)具有分析样品体积小、检出限低、灵敏度高、分析速度快、线性范围宽和谱峰干扰小等优点<sup>[6]</sup>, 已成为固体废物金属元素测定的主要方法<sup>[7]</sup>。应用 ICP-MS,

收稿日期: 2021-08-19, 修订日期: 2022-08-19

作者简介: 依力扎提·居马洪, 1998 年生, 长安大学地球科学与资源学院本科生 e-mail: 2622867426@qq.com

\* 通讯作者 e-mail: tanxijuan@hotmail.com

张更宇等建立了适合垃圾焚烧飞灰中全量金属元素分析方法<sup>[8]</sup>, 贾陈忠等则准确定量了垃圾焚烧飞灰中的稀土元素<sup>[9]</sup>。据前人工作, 尚未有 ICP-MS 同时分析测定垃圾焚烧残渣样品中的重金属元素和稀土元素的报道。

样品前处理过程样品消解完全与否、待分析元素是否损失及样品是否被污染直接影响微量元素分析的准确性。常用的样品消解方法有微波辅助酸消解法、碱熔法、敞开式酸消解法和高温高压密闭酸消解法。微波辅助酸消解法样品消解时间较短、所需试剂少, 但微波消解仪器相对昂贵、存在安全风险, 且因消解时间短易出现样品消解不完全等问题。碱熔法因试剂纯度控制困难、总溶解固体含量(total dissolved solids, TDS)高易导致 ICP-MS 分析系统基体不稳定, 而敞开式酸消解法易造成样品中挥发元素 Cd 等的损失而含量降低。密闭高温高压酸消解法分析元素零损失、样品消解效率高<sup>[10]</sup>, 本研究以高温高压密闭酸消解法对垃圾焚烧残渣进行处理, 采用 ICP-MS 测定样品中金属元素, 确定 Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Cd, Ba 和 Pb 共 9 种重金属元素含量水平以及 Sc, Y, La 和 Ce 等 16 项稀土元素的富集特征。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

使用的质谱仪为长安大学成矿作用及其动力学实验室 Thermofisher Scientific I 系列 X-7 型 ICP-MS (Waltham, MA, USA)。该仪器配置有同心雾化器、带温控系统的撞击球雾室、石英矩管、Ni 材质采样锥/截取锥、四极杆质量分离器和电子倍增器, 样品采集模式为水平方式。

### 1.2 试剂

试验中使用的试剂均为高纯试剂, 实验用水为超纯水。高纯试剂由分析纯试剂(68% HNO<sub>3</sub>, 40% HF, 36% HCl)经亚沸蒸馏系统(Saville DST-1000-PFA, USA)于 LO 和 MID 中间温度设定下纯化得到, 超纯水为去离子水经过 Milli-Q 纯水系统(Millipore, Bedford, MA, USA)得到电导率为 18.2 MΩ·cm 的实验用水。实验所有标准溶液均配置在 PFA 定容瓶且储存在 4 °C 冷藏柜。PFA 定容瓶和 PP 移液枪头先采用浓度为~30%的 HNO<sub>3</sub> 浸泡 8 h, 再以超纯水冲洗两遍后于低温 50 °C 超纯水中浸泡 12 h, 最后以超纯水清洗三次, 晾干备用。稀土多元素标准溶液(10 μg·mL<sup>-1</sup>)购于安捷伦科技有限公司(Agilent Technologies, Tokyo, Japan), Zr 等单元素标准溶液(1.0 mg·mL<sup>-1</sup>)购于国家标准物质研究所, 以逐级稀释定重法配置 2% HNO<sub>3</sub> (V/V) 基体的系列 ICP-MS 标准溶液(0, 5, 10, 20 和 50 ng·mL<sup>-1</sup>)。

### 1.3 样品处理

因垃圾焚烧残渣主要含 Si, Al, K, Ca 和 Na 等氧化物, 与地质样品组成具有相似性, 本研究主要依据 Tan 等文献中报道方法<sup>[11-12]</sup>对垃圾焚烧残渣样品进行消解处理。所有样品前处理均在千级超净室完成, 简单步骤如下: 准确称取(50.00±0.5) mg 垃圾焚烧残渣样品(粒径小于 75 μm)于 15 mL 特氟龙溶样弹中, (1)依次加入 0.5 mL HNO<sub>3</sub> 和 1.0 mL HF, 摇匀, 在 140 °C 电热板上蒸至湿盐状, (2)再分别加入

1.0 mL HNO<sub>3</sub>、0.5 mL HF 和 0.5 mL HCl(方法 A)或 1.0 mL HNO<sub>3</sub> 和 1.0 mL HF(方法 B), 套入钢套密闭并于(185±5) °C 烘箱中加热 12 h(方法 A)或 48 h(方法 B)。冷却后, 在电热板上蒸至湿盐状, 加入 1.0 mL HNO<sub>3</sub> 继续蒸至湿盐状(方法 B)或重复此步骤两次(方法 A)。再加入 1.5 mL 40% HNO<sub>3</sub> (V/V) 溶液, 套钢套密闭后于 135 °C 烘箱中加热复溶 6 h, 冷却过夜后用 2% HNO<sub>3</sub> 溶液(V/V)定容至 50 mL 干净的 PET 瓶中, 待上机测试。

### 1.4 方法

等离子体开启后, 首先使用 10 ng·mL<sup>-1</sup> 调谐液(含 Li, Co, In 和 U 等)对 ICP-MS 进行质量轴校正, 再采用 500 ng·mL<sup>-1</sup> 标准溶液(含 Li, Co, In 和 U 等)对检测器脉冲电压/模拟电压因子进行校正。定量分析测试前, 通过手动调节质谱参数对低中高元素 Li, Co, In 和 U 信号灵敏度进行优化, 并采用样品溶液对仪器进行至少 30 min 冲洗以减小仪器信号漂移。测试过程中以 Rh 作为内标元素, 与标样或样品在线混合校正基体效应, 并采用标样质控样-未知样-标样质控样测定序列方式校正仪器信号漂移, 每个样品测试完成后以 2% HNO<sub>3</sub> 溶液(V/V)冲洗整个系统, 同时监测内标元素 Rh 信号强度确保无记忆效应。本实验 ICP-MS 仪器采用的一般工作条件见表 1。

表 1 ICP-MS 工作条件参数

Table 1 Experimental operating conditions of ICP-MS

仪器型号	Thermofisher Scientific I 系列 X-7
RF 功率/W	1 250
等离子体气*/(L·min <sup>-1</sup> Ar)	14.0
辅助气*/(L·min <sup>-1</sup> Ar)	0.80
雾化气*/(L·min <sup>-1</sup> Ar)	0.82
雾化室温度/°C	2
检测器模式	双模式
信号采集方式	跳峰
驻留时间/ms	10
信号采集通道	3
采样深度*/A. U.	100
采样锥/截取锥/mm	镍锥, 1.0/0.75

注: \* 默认值, 条件优化时可调整

## 2 结果与讨论

### 2.1 雾化室温度优化

影响 ICP-MS 定量分析结果的准确性有基体干扰和非基体谱峰干扰, 其中谱峰干扰包括背景谱峰干扰、同质异素谱峰干扰和多元离子干扰<sup>[13]</sup>。由等离子体气体 Ar、空气、稀硝酸溶液造成的 O<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, ArH<sup>+</sup>, Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 等的谱峰干扰可选择合适的同位素去除, 同质异素谱峰干扰可通过加校正方程进行校正, 而氧化物和氢氧化物造成的多元离子干扰最为突出, 例如轻稀土元素形成氧化物和氢氧化物直接影响重稀土元素的准确测定, 而 Ba 的氧化物和氢氧化物的形成会降低<sup>151</sup>Eu 和<sup>153</sup>Eu 的分析准确度。

首先对雾化室的温度进行了优化, 测试温度范围为 1~

24 °C, 并探讨了雾化室的温度与氧化物和氢氧化物干扰之间的关系。实验结果表明, 随着雾化室温度的降低, 氧化物以及氢氧化物产率均逐渐减小。相对雾化室温度为 24 °C 时, 温度为 1 °C 时氧化物和氢氧化物的产率降低了近 80%, 相对应的  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$  和  $\text{BaO}^+/\text{Ba}^+$  氧化物比值, 以及  $\text{CeOH}^+/\text{Ce}^+$  和  $\text{BaOH}^+/\text{Ba}^+$  氢氧化物比值均小于 2%。因标准溶液和样品溶液均定容在 2%~3% 的  $\text{HNO}_3$  溶液(V/V), 其结冰点在 -0.6 和 -0.9 °C 之间, 为避免雾化室出现冷凝结冰影响雾化效率和因低温引起样品提升率减小导致信号灵敏度下降, 本研究选取 2 °C 为试验工作温度。该温度条件下, 以 ICP-MS 对  $10 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  多元素调谐液进行定量分析, 结果显示由氧化物及氢氧化物引起的定量分析误差小于 4.5%, 因此后续研究工作的雾化室温度采用 2 °C。

## 2.2 ICP-MS 工作条件优化

ICP-MS 定量分析前, 需要对质谱各参数进行优化以得到最佳信号强度。虽然矩管 XY 位置以及离子聚焦镜电压影响元素信号灵敏度和氧化物产率<sup>[14]</sup>, 但日常优化结果显示, XY 位置及离子镜电压不在本研究重点优化工作参数范围。除日常质量校正, 本研究工作主要针对 Ar 流速(雾化气、冷却气和辅助气流速)、采样深度和进样速率等进行优化。

### 2.2.1 冷却气、辅助气和雾化气流速优化

为优化雾化气、冷却气和辅助气流速, 考察了 Ar 流速对  $10 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  调谐液 ICP-MS 测试过程中氧化物、氢氧化物以及双电荷产率及元素信号强度的影响。以 Ba 作为代表性元素, 图 1 为雾化气 Ar 流速对  $\text{BaO}^+/\text{Ba}^+$ ,  $\text{BaOH}^+/\text{Ba}^+$  和  $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$  及信号强度关系。

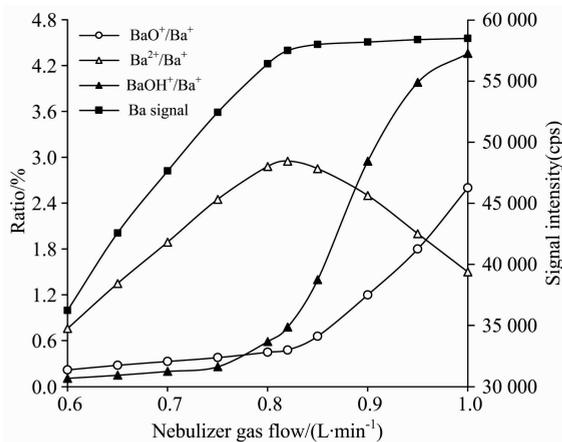


图 1 不同雾化气流速条件下 ICP-MS 分析结果

Fig. 1 The results of ICP-MS analysis under different nebulizer gas flow rates

从图 1 可知, 氧化物和氢氧化物比值随雾化气流速增大呈增加趋势, 其中 Ar 流速小于  $0.80 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 氧化物和氢氧化物比值增加缓慢, 均低于 1.2%, 当 Ar 流速大于  $0.80 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 氧化物和氢氧化物比值快速变大, Ar 流速大于  $0.90 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 氢氧化物比值超过 3.0%。而双电荷比值先增加, Ar 流速为  $0.82 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  达到最大值, 之后逐渐减

小, 但在  $0.6 \sim 1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  范围内, 比值均小于 3.0%。相对应的 Ba 元素信号值随着雾化气流速增大即进样量增加而增大, Ar 流速大于  $0.80 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 信号强度趋于稳定。综合考虑氧化物、氢氧化物、双电荷及信号强度, 本实验选取  $0.82 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  为最佳雾化气流速。冷却气和辅助气实验优化结果显示最佳值分别为  $14.0$  和  $0.80 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 2.2.2 采样深度优化

由于 ICP 火焰温度随采样锥与负载线圈的距离即采样深度大小呈线性变化, 本研究考察了采样深度对不同待分析元素信号强度的可能影响。以 Co, Cd, Ba 和 Pb 低中高质量元素为例(图 2, 测试溶液为  $10 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  调谐液), 试验结果显示不同元素对采样深度敏感度不同, 在 80~115 的采样深度范围内, Cd 和 Ba 随采样深度增大信号强度逐渐减小, 而 Co 和 Pb 则呈相反变化趋势, 考虑到待分析元素的信号强度及测定灵敏度, 本研究选取采样深度 100 为最适工作参数值。

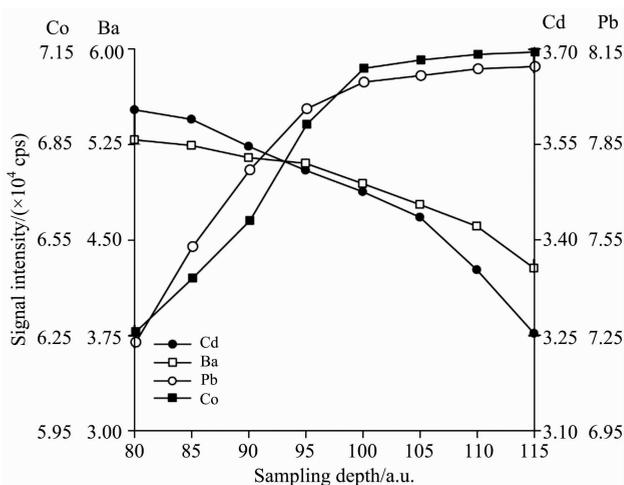


图 2 采样深度对 ICP-MS 元素信号强度的影响

Fig. 2 Effect of sampling depth on element signal intensity of ICP-MS analysis

本研究工作也对进样速率、雾化器插入雾化室的深度作了优化。进样速率试验结果表明最佳值为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。雾化器插入雾化室的深度值在 25~36 mm 变化时, 发现待分析元素的信号强度随深度值减小逐渐变大, 当深度值为 30 mm 时待分析元素的信号强度达到最大值, 之后元素信号强度明显减小, 因此, 30 mm 为最优值。

## 2.3 分析方法可行性评价

于上述最佳实验条件, 以  $0 \sim 50 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  系列标准溶液建立待分析元素标准曲线。从表 2 可知所有待分析元素的谱峰信号强度与对应元素浓度呈良好线性关系, 相关系数  $r > 0.9999$ , 检出限为  $0.001 \sim 1.01 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。以建立的标准曲线首先定量分析流程空白样, 发现空白样的元素含量均低于检出限, 表明使用试剂纯度达到微量元素分析需求。为进一步验证该分析方法的可靠性, 采用高温高压密闭酸解 A 方法对作为质控样的国内岩石标样 GSR-1 和 USGS 国际岩石标样 W-2a 进行处理, 并测定 Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Zr,

表 2 待分析元素 ICP-MS 分析标准曲线、检出限及标样测定结果

Table 2 Element calibration relationship and detection limit of ICP-MS and results of standard samples

分析元素	标准曲线 $y=ax+b^*$	相关系数 $R^2$	检出限/ ( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	GSR-1/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )		W-2a/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	
				测定值	参考值	测定值	参考值
Cr	$y=5\ 325x+5\ 368$	0.999 968	1.01	$3.41 \pm 0.05$	$3.6 \pm 0.9$	$89.5 \pm 0.7$	$92 \pm 4.4$
Co	$y=6\ 678x+396$	0.999 970	0.059	$3.06 \pm 0.21$	$3.4 \pm 0.7$	$42.7 \pm 0.01$	$43 \pm 2.1$
Ni	$y=1\ 228x+195$	0.999 957	0.16	$2.22 \pm 0.02$	$2.3 \pm 0.8$	$70.7 \pm 2.0$	$70 \pm 2.5$
Cu	$y=2\ 816x+227$	0.999 964	0.081	$3.03 \pm 0.07$	$3.2 \pm 0.9$	$108 \pm 2.0$	$110 \pm 4.9$
Zn	$y=1\ 437x+674$	0.999 957	0.005	$27.8 \pm 0.7$	$28 \pm 3$	$78.8 \pm 0.3$	$80 \pm 2$
Zr	$y=3\ 656x+6.67$	0.999 962	0.002	$167 \pm 3$	$167 \pm 9$	$103 \pm 1$	$100 \pm 4$
Cd	$y=3\ 309x+272$	0.999 980	0.049	$0.03 \pm 0.01$	$0.03 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$	—
Ba	$y=5\ 762x+233$	0.999 982	0.040	$326 \pm 2$	$343 \pm 29$	$175 \pm 6$	$170 \pm 11$
Pb	$y=8\ 084x+168$	0.999 979	0.041	$34.2 \pm 0.2$	$31 \pm 3$	$9.5 \pm 1.1$	9.3
Sc	$y=4\ 666x+5\ 548$	0.999 982	0.007	$6.08 \pm 0.10$	$6.1 \pm 0.4$	$36.4 \pm 0.2$	$36 \pm 1.1$
Y	$y=5\ 484x+15$	0.999 983	0.001	$59.1 \pm 0.8$	$62 \pm 5$	$22.5 \pm 0.4$	$23 \pm 1.6$
La	$y=6\ 835x+17.1$	0.999 995	0.003	$50.5 \pm 1.6$	$54 \pm 4$	$10.4 \pm 0.2$	$10 \pm 0.59$
Ce	$y=6\ 712x+22.6$	0.999 989	0.003	$104 \pm 4$	$108 \pm 7$	$24.0 \pm 0.1$	$23 \pm 1.5$
Pr	$y=8\ 106x+7.87$	0.999 996	0.001	$12.4 \pm 0.3$	$12.7 \pm 0.8$	$3.17 \pm 0.1$	—
Nd	$y=1\ 447x+1.66$	0.999 990	0.001	$45.9 \pm 0.3$	$47 \pm 4$	$13.5 \pm 0.4$	$13 \pm 1$
Sm	$y=1\ 249x+2.92$	0.999 998	0.002	$9.9 \pm 0.1$	$9.7 \pm 0.8$	$3.5 \pm 0.2$	$3.3 \pm 0.13$
Eu	$y=5\ 196x+8.34$	0.999 998	0.002	$0.86 \pm 0.07$	$0.85 \pm 0.07$	$1.1 \pm 0.02$	$1 \pm 0.06$
Gd	$y=1\ 453x+1.68$	0.999 991	0.001	$10 \pm 0.1$	$9.3 \pm 0.7$	$4.23 \pm 0.06$	—
Tb	$y=8\ 963x+9.57$	0.999 996	0.001	$1.68 \pm 0.03$	$1.65 \pm 0.09$	$0.62 \pm 0.07$	0.63
Dy	$y=2\ 163x+1.25$	0.999 994	0.001	$10.5 \pm 0.6$	$10.2 \pm 0.4$	$3.5 \pm 0.02$	$3.6 \pm 0.8$
Ho	$y=8\ 559x+7.48$	0.999 980	0.001	$2.16 \pm 0.02$	$2.05 \pm 0.17$	$0.73 \pm 0.01$	0.76
Er	$y=2\ 867x+2.07$	0.999 987	0.001	$6.3 \pm 0.1$	$6.5 \pm 0.3$	$2.72 \pm 0.02$	2.50
Tm	$y=8\ 765x+11.3$	0.999 984	0.001	$1.06 \pm 0.01$	$1.06 \pm 0.09$	$0.38 \pm 0.1$	0.38
Yb	$y=1\ 947x+1.24$	0.999 981	0.001	$7.39 \pm 0.05$	$7.4 \pm 0.5$	$2.23 \pm 0.01$	$2.1 \pm 0.2$
	$y=8\ 632x+9.15$	0.999 990	0.002	$1.16 \pm 0.02$	$1.15 \pm 0.09$	$0.37 \pm 0.01$	—

注: \*  $y$  为 ICP-MS 某元素获取信号(cps),  $x$  为相应元素浓度( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )

Cd, Ba 和 Pb 以及 Sc, Y, La 和 Ce 等 16 种稀土元素(表 2)。显然, 标准样的测定值均与给定参考值无显著性差异。

#### 2.4 垃圾焚烧残渣 ICP-MS 分析结果

将三份生活垃圾焚烧残渣样品用玛瑙研钵进行研磨, 使样品粒径小于  $75\ \mu\text{m}$ 。再将样品于烘箱  $100\ ^\circ\text{C}$  干燥 2h, 自然冷却后分别准确称取 ( $50 \pm 0.5$ ) mg 样品(即 T1-1, T2-1, T3-1), 采用 A 方法对样品进行处理, 以 2%  $\text{HNO}_3$  溶液(V/V)定容后采用 ICP-MS 按质控样-未知样-质控样分析序列测定垃圾焚烧残渣中的 9 种重金属元素(Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Cd, Ba 和 Pb)以及 16 种稀土元素(Sc, Y, La, Ce 等), 分析结果显示相对标准偏差(RSD)均小于 4.5% ( $n=3$ ), 样品定量分析结果见表 3。从表中可知, 三份样品中 Cr, Cu, Zn, Zr, Cd, Ba 和 Pb 元素含量相对偏高, 分别为 ( $408 \pm 4$ ) ~ ( $467 \pm 2$ ), ( $323 \pm 2$ ) ~ ( $331 \pm 2$ ), ( $1\ 619 \pm 1$ ) ~ ( $1\ 791 \pm 14$ ), ( $387 \pm 5$ ) ~ ( $426 \pm 3$ ), ( $7.14 \pm 0.10$ ) ~ ( $7.59 \pm 0.01$ ), ( $1\ 766 \pm 7$ ) ~ ( $1\ 842 \pm 26$ ) 和 ( $1\ 265 \pm 6$ ) ~ ( $1\ 459 \pm 8$ )  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。以 Pb 和 Cd 元素为例, 世界各国土壤环境 Pb 质量标准值范围为  $50 \sim 550\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 中值为  $100\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 而我国 Pb 的二级标准值在  $250 \sim 350\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间, 显然该垃圾焚烧残渣样品中的 Pb 含量超过了我国 Pb 的二级标准

最高值的 3.6 倍, 是世界 Pb 标准中值的 12 倍, 同时 Cd 含量也为我国土壤二级标准值( $0.60\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )的 12 倍, 推测该次分析的三件垃圾焚烧残渣样品可能来自与金属废弃物相关的生活垃圾, 如后期直接丢弃或填埋处理, 可能会迁移至我们的环境中造成二次污染。稀土元素分析结果显示总量平均值为 ( $199 \pm 2$ )  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 轻稀土到重稀土元素含量呈下降趋势, 且相对富集轻稀土。

#### 2.5 消解方法对定量分析结果的影响

因消解方法 A 使用了浓 HCl, 该试剂挥发性强、呼吸道刺激性大, 为验证垃圾焚烧残渣样品消解中 HCl 试剂是否必要, 本研究进一步针对垃圾焚烧残渣样品的消解方法进行了探讨。称取平行样品 T1-2, T2-2, T3-2, 采用方法 B(不加浓 HCl)处理, 虽然消解时间增加到 48 h, 样品仍未完全消解, 底部清晰可见黑色颗粒, ICP-MS 定量分析结果见表 3。对比消解方法 A 得到的元素含量, 发现消解方法 B 处理的样品中测得元素含量均偏低, 两种消解方法处理样品测得的元素含量比值均  $>1.0$ , 显然是由于消解方法 B 处理过程样品未完全消解导致的含量偏低, 因此 HCl 试剂是该垃圾焚烧样品消解处理的必要试剂, 即要提高方法 B 样品分析的准确度, 需要对高温高压消解后的样品加入 HCl 处理。

表 3 垃圾焚烧残渣重金属及稀土元素 ICP-MS 定量分析结果( $n=3$ )<sup>\*</sup>Table 3 Quantification results of heavy metals and REEs in waste incineration by ICP-MS ( $n=3$ )<sup>\*</sup>

元素	方法 A						方法 B					
	T1-1	$2\sigma$	T2-1	$2\sigma$	T3-1	$2\sigma$	T1-2	$2\sigma$	T2-2	$2\sigma$	T3-2	$2\sigma$
Cr	408	4	409	1	467	2	346	5	344	1.3	401	1.1
Co	43.9	0.2	60.3	0.2	46.9	0.3	36.7	0.4	40.3	0.3	42.7	0.2
Ni	98.5	1.0	93.2	0.2	106	1	86.4	0.1	81.2	0.4	93.4	0.3
Cu	387	5	388	4	426	3	367	1	356	2	361	1
Zn	1699	7	1 791	14	1 619	1	1 608	10	1 621	1	1 487	2
Zr	323	2	323	1	331	2	304	2	307	3	309	1
Cd	7.14	0.10	7.59	0.01	7.47	0.08	6.87	0.09	7.10	0.02	7.12	0.08
Ba	1 766	7	1 842	26	1 805	10	1 631	6	1 689	12	1 699	5
Pb	1 412	27	1 265	6	1 459	8	844	0.4	810	10	975	3
Sc	11.3	0.1	12.1	0.1	10.8	0.1	11.2	0.1	11.3	0.2	10.3	0.1
Y	19.5	0.1	19.4	0.1	20.1	0.1	17.8	0.2	18.2	0.2	19.0	0.2
La	29.9	0.1	30.3	0.5	29.2	0.1	26.4	0.2	28.3	0.2	27.2	0.1
Ce	89.1	0.9	89.4	1.3	89.6	0.1	78.5	0.4	83.3	0.4	80.7	0.2
Pr	5.75	0.04	5.80	0.14	5.67	0.01	4.97	0.05	5.36	0.04	5.07	0.01
Nd	20.1	0.2	21.6	0.6	21.3	0.2	18.3	0.1	20.0	0.2	18.9	0.1
Sm	3.84	0.04	4.09	0.05	4.11	0.01	3.47	0.11	3.75	0.03	3.52	0.07
Eu	1.22	0.01	1.26	0.01	1.25	0.01	0.951	0.001	0.990	0.030	1.00	0.01
Gd	5.64	0.08	5.52	0.06	5.68	0.01	4.57	0.01	4.91	0.01	4.68	0.09
Tb	0.686	0.001	0.71	0.01	0.70	0.01	0.580	0.060	0.646	0.001	0.587	0.001
Dy	3.50	0.05	3.59	0.01	3.62	0.10	2.99	0.02	3.27	0.02	3.15	0.08
Ho	0.71	0.01	0.73	0.01	0.74	0.01	0.64	0.01	0.67	0.01	0.68	0.01
Er	2.97	0.01	3.00	0.10	3.00	0.03	2.48	0.05	2.78	0.01	2.68	0.03
Tm	0.299	0.001	0.312	0.001	0.307	0.001	0.254	0.001	0.269	0.001	0.274	0.001
Yb	2.07	0.01	2.14	0.03	2.08	0.04	1.74	0.09	1.86	0.03	1.91	0.05
Lu	0.30	0.01	0.32	0.02	0.311	0.001	0.251	0.001	0.276	0.001	0.295	0.001

注: \* 含量单位:  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 

### 3 结 论

以高温高压 HF-HNO<sub>3</sub>-HCl(1:2:1)三元混酸体系密闭方式成功消解了垃圾焚烧残渣样品,采用 ICP-MS 测定了样品中的 Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Cd, Ba 和 Pb 共 9 种重金属元素及 Sc, Y, La, Ce, Pr 和 Nd 等 16 项稀土元素。重金

属元素分析结果显示本次生活垃圾焚烧残渣样品中 Cr, Cu, Zn, Zr, Cd, Ba 和 Pb 元素含量偏高,其中 Pb 含量高达  $(1\,459 \pm 8) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。稀土元素总量平均值为  $(199 \pm 2) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,轻稀土到重稀土元素含量呈下降趋势且富集轻稀土。本研究工作对该区域生活垃圾焚烧残渣后处理及稀土元素的回收方向具有重要的参考意义。

### References

- [1] Li P H, Wang X D, Zou X Y, et al. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26: 26339.
- [2] Dekkers S, Miller M R, Schins R P F, et al. Nanotoxicology, 2017, 11: 794.
- [3] Gupta P, Sahni M, Chauhan S. Optik, 2021, 240: 166810.
- [4] HJ 751—2015. Solid Waste-Determination of Nickel and Copper-Flame Atomic Absorption Spectrometry (固体废物-镍和铜的测定-火焰原子吸收分光光度法)[S]. 2015.
- [5] Bauer G, Limbeck A. Microchemical Journal, 2018, 137: 496.
- [6] YUAN Xiao-xue, ZHOU Ding-you, LI Jie, et al(袁小雪, 周定友, 李杰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(8): 2373.
- [7] HJ 766—2015. Solid Waste-Determination of Metals-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) (固体废物-金属元素的测定-电感耦合等离子体质谱法)[S]. 2015.
- [8] ZHANG Geng-yu, XING Hui, WU Chao(张更宇, 邢晖, 吴超). Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry(中国无机分析化学), 2019, 9(5): 9.
- [9] JIA Chen-zhong, ZHAO Kai-li, QIN Qiao-yan(贾陈忠, 赵凯丽, 秦巧燕). Chemical World(化学世界), 2019, 60(6): 346.

- [10] YU Ya-hui, LIU Jun, LI Xiao-hui, et al(于亚辉, 刘军, 李小辉, 等). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册), 2019, 55(7): 833.
- [11] Tan X J, Wang Z M. Journal of Analytical Chemistry, 2020, 75: 1295.
- [12] Tan X J, Liu M W, He K. Molecules, 2021, 26: 290.
- [13] Wilschefski S C, Baxter M R. The Clinical Biochemist Reviews, 2019, 40: 115.
- [14] Olesik J W, Jiao S. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32: 951.

## Determination of Heavy Metals and Rare Earth Elements in Bottom Ash of Waste Incineration by ICP-MS With High-Pressure Closed Digestion Method

JUMAHONG Yilizhati<sup>1, 2</sup>, TAN Xi-juan<sup>1, 2\*</sup>, LIANG Ting<sup>1, 2</sup>, ZHOU Yi<sup>1, 2</sup>

1. College of Earth Sciences and Land Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China

2. Laboratory of Mineralization and Dynamics, Chang'an University, Xi'an 710054, China

**Abstract** In this work, nine heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Cd, Ba and Pb) and sixteen rare earth elements in waste incineration were determined by ICP-MS combined with a high-pressure closed digestion method. The samples were completely decomposed by a mixture of acid of HF-HNO<sub>3</sub>-HCl (1 : 2 : 1) at 185 °C in high-pressure sealed bombs and a digestion time of 12 h. The operating conditions for ICP-MS (such as temperature of spray chamber, nebulizer gas flow rate, auxiliary gas flow rate, cooler gas flow rate and sampling depth) were also optimized. Here, with Rh as the standard internal element, the obtained linear calibration plots of the studied 25 elements showed relative coefficients ( $r$ ) were higher than 0.999 9, and the corresponding detection limits were within 0.001 ~ 1.01 ng · g<sup>-1</sup>. This proposed method's determination relative standard deviations (RSDs) for waste incineration samples were less than 4.5% ( $n=3$ ). Results showed that heavy metals of Cr, Cu, Zn, Zr, Cd, Ba and Pb were relatively high in the studied waste incineration samples, with Pb concentrations as high as (1 459 ± 8) mg · kg<sup>-1</sup>. While the average total REEs was (199 ± 2) mg · kg<sup>-1</sup> with a decreasing trend and enrichment of light REEs. The successful application of this high-pressure closed digestion ICP-MS method to heavy metals and REEs quantification in waste incineration samples is of valuable guidance in the subsequent waste disposal, and future metal recycling.

**Keywords** High-pressure closed digestion; ICP-MS; Heavy metal; REEs; Waste incineration

(Received Aug. 19, 2021; accepted Aug. 19, 2022)

\* Corresponding author