

# 微波高压消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定 城市污泥重金属含量的不确定度评定

张 珏\*

(广州市净水有限公司, 广州 510000)

**摘要:** **目的** 现行的标准尚未对微波消解程序进行明确描述, 影响了不确定测量因素的系统分析。**方法** 采用微波高压消解-电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma, ICP)测定城市污泥的重金属含量, 建立了城市污泥重金属测量的数学模型。**结果** 该方法分析中最大不确定度分量主要来源于 ICP 仪、含水率测量中的样品称量、标准曲线拟合 3 个方面。**结论** 提出了降低不确定度的对策与建议, 为后续测量准确性提供了技术依据。

**关键词:** 微波高压消解-ICP 法; 城市污泥; 重金属; 不确定度评定

## Uncertainty evaluation for the determination of heavy metals content in municipal sludge by microwave high-pressure digestion-inductively coupled plasma

ZHANG Jue\*

(Guangzhou Water Sewage Purification Co., Ltd., Guangzhou 510000, China)

**ABSTRACT: Objective** The microwave digestion procedure was not clearly described in the previous standard, which affected the systematic analysis of measurement factors. **Methods** The heavy metals in municipal sludge was determined by the microwave high-pressure digestion-ICP. A mathematical model for heavy metals measurement in the municipal sludge was established. **Results** The main sources of uncertainty come from ICP instrument, sample weighing and calibration curve fitting. **Conclusion** Countermeasures and suggestions for reducing the uncertainty were introduced, which may provided technical basis for improving the accuracy of heavy metals measurement.

**KEY WORDS:** microwave high-pressure digestion-ICP; municipal sludge; uncertainty

## 0 引言

2010年6月,《城镇污水处理厂污泥泥质》(GB/T 24188-2009)正式实施,该标准对城镇污水处理厂污泥总锌、总汞等8种重金属做出了限值要求<sup>[1]</sup>。目前,城市污泥的前处理法主要有微波消解法、电热板消解法、石墨消解法等,

其中微波消解法具有消解能力强、加热速度快、溶剂用量少等特点<sup>[2-3]</sup>。检测方法包含了原子荧光法、原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP法)等<sup>[4-6]</sup>。ICP法分离效率高,选择性好,测量灵敏度高<sup>[7-8]</sup>。综合考虑实验操作、分析速度、成本等,微波高压消解-ICP法是城市污泥重金属快速测量的有效手段。但现有的部分标准方法对

\*通信作者: 张珏, 硕士, 研究方向为环境监测与水污染治理。E-mail: juezhang272@163.com

\*Corresponding author: ZHANG Jue, Master, Guangzhou Water Sewage Purification Co., Ltd., Guangzhou 510000, China. E-mail: juezhang272@163.com

污泥的消解过程细节描述并不完整,如《城镇污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221-2005)<sup>[9]</sup>未明确微波消解的程序。因此,为探究对城市污泥重金属测定结果影响较大的因素,本文以城市污泥中锌的测定为例,通过建立数学模型,对测量过程中不确定度来源进行系统分析和评估,提出了测定城市污泥重金属的实验条件的优化建议。

## 1 材料和方法

### 1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(安捷伦科技,5800),微波消解仪(CEM Mars6),电子分析天平(精度:0.1 mg,赛多利斯),水中锌溶液标准物质(GBW(E) 082778,1000 mg/L)购自坛墨质检科技股份有限公司,硝酸(优级纯),盐酸(优级纯),30%的过氧化氢溶液,实验用水均为超纯水(18MΩ·cm,Millipore)。

### 1.2 方法与检测

污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,采用四分法缩分。根据《城镇污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221-2005)重量法、微波高压消解-ICP法测定污泥样品中的含水率和重金属<sup>[9]</sup>。

含水率测定:用恒重后的蒸发皿称取捣碎均匀的污泥样品约20 g,放入105℃烘箱中干燥2 h,取出后放入干燥器中冷却至室温,反复多次称重至恒重,计算样品含水率<sup>[10-11]</sup>。

重金属测定:称取约0.26g制备好的污泥样品于消解罐中,加入少许超纯水润湿样品,沿加入1.5 mL 30%过氧化氢溶液、10 mL 王水。采用消解程序对样品进行前处理,120℃保持3 min;160℃保持3 min;190℃保持25 min;赶酸冷却后过滤定容,ICP仪检测。

### 1.3 数学模型

城市污泥中锌 $X$ 的数学模型为:

$$X = \frac{(C - C_0) \times V}{(1 - f) \times m} \quad (1)$$

式中, $C$ 、 $C_0$ 分别为污泥样品和空白试液锌的含量,单位为mg/L; $V$ 为样品定容体积,mL; $m$ 为称取污泥样品的质量,单位为g; $f$ 是污泥含水率。

## 2 结果与分析

### 2.1 锌元素系列标准溶液配制引入的不确定度

系列标准溶液的配制需制备锌元素的标准储备液和使用液,按照配制过程,吸取定量的标准溶液转移至10 mL和100 mL容量瓶中并定容。标准溶液定容和移取标准溶液会产生量具误差和温度变化的不确定性。

#### (1) 标准样品引入的相对不确定度

锌元素标准样品由国家标准物质中心提供,由标准样品证书可知,相对不确定度为0.70%, $k=2$ 。锌标准溶液引入的相对不确定度为: $u_{rel}(\rho) = \frac{U_p}{k} = 0.0035$ 。

#### (2) 标准溶液定容引入的相对不确定度

参考《常用玻璃量器检定规程》(JJG 196-2006)<sup>[12]</sup>,20℃A级10 mL和100 mL容量瓶的允许误差分别为±0.020 mL、±0.10 mL。其不确定度以三角分布计算,包含因子 $k$ 取 $\sqrt{6}$ 。则由容量瓶体积引入的不确定度为:

$$u_1(\text{容量瓶}_{10\text{mL}}) = \frac{0.02}{\sqrt{6}} = 0.0082\text{mL}$$

$$u_1(\text{容量瓶}_{100\text{mL}}) = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.0408\text{mL}$$

实验室的温度变化的范围为(20±5)℃,在这个温度范围下水的膨胀系数为 $2.10 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ ,容量瓶定容落在温度变化的范围任意处的可能性相同,假设为均匀分布,因此实验环境温度引入的不确定度为:

$$u_2(\text{容量瓶}_{10\text{mL}}) = \frac{5 \times 10 \times 2.10 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0061\text{ mL}$$

$$u_2(\text{容量瓶}_{100\text{mL}}) = \frac{5 \times 100 \times 2.10 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0606\text{ mL}$$

根据上述分析,10 mL、100 mL容量瓶定容引入的相对不确定度为:

$$u_{rel}(V_1) = \frac{\sqrt{u_1^2(\text{容量瓶}_{10\text{mL}}) + u_2^2(\text{容量瓶}_{10\text{mL}})}}{10} = \frac{\sqrt{0.0082^2 + 0.0061^2}}{10} = 1.022 \times 10^{-3}$$

$$u_{rel}(V_2) = \frac{\sqrt{u_1^2(\text{容量瓶}_{100\text{mL}}) + u_2^2(\text{容量瓶}_{100\text{mL}})}}{100} = \frac{\sqrt{0.0408^2 + 0.0606^2}}{100} = 7.035 \times 10^{-4}$$

#### (3) 移取标准溶液引入的相对不确定度

使用 A 级单标移液管分别移取 1.0、5.0、10.0、15.0、20.0 mL 的锌元素标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 加纯水定容至标线。单标移液引入的不确定度来源主要有校准引入的

不确定度(三角分布)和温度变化引入的不确定度(矩形分布)。移取标准溶液引入的相对不确定度计算见表 1。

表 1 配制标准(系列)溶液引入的不确定度

Table 1 Uncertainty introduced by a series of standard solution

标准溶液移取 体积/mL	量具误差		温度变化			相对标准不 确定度
	允许误差/mL	量具误差引入不 确定度/mL	温度变化/°C	水的膨胀系数/°C	温度变化引入不 确定度/mL	
1	±0.007	0.0029	±5	2.10×10 <sup>-4</sup>	0.00061	0.00296
5	±0.015	0.0062	±5	2.10×10 <sup>-4</sup>	0.00304	0.00139
10	±0.020	0.0082	±5	2.10×10 <sup>-4</sup>	0.00607	0.00102
15	±0.025	0.0102	±5	2.10×10 <sup>-4</sup>	0.00910	0.00092
20	±0.030	0.0123	±5	2.10×10 <sup>-4</sup>	0.01213	0.00087

移取标准溶液引入的相对不确定度 
$$u_{rel}(w) = \sqrt{0.00296^2 + 0.00139^2 + 0.00102^2 + 0.00092^2 + 0.00087^2} = 3.652 \times 10^{-3}$$

## 2.2 样品待测液配制引入的相对不确定度

样品待测液配制包括样品称量和稀释过程引入的不确定度。污泥样品共称取 6 次(0.2603、0.2635、0.2625、0.2626、

0.2606、0.2630、0.2621 mg), 平均值  $\bar{m}$  为 0.2621 mg。计

算称取样品质量标准偏差为  $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_0 - C)^2}{n \times (n-1)}} = 5.3759 \times 10^{-4}$  样

品质量重复性称取引入的相对不确定度

$u_{rel}(m) = \frac{S_{重}}{m} = 2.0511 \times 10^{-3}$ 。样品待测液稀释过程, 参考锌

元素系列标准溶液配制引入的不确定度, 计算得到容量瓶引入的相对不确定度  $u_{rel}(V_1)$  和  $u_{rel}(V_2)$  为  $1.022 \times 10^{-3}$  mL、 $7.035 \times 10^{-4}$  mL。

## 2.3 标准曲线拟合引入的相对不确定度

采用最小二乘法进行线性拟合, 以标准溶液浓度为横坐标, 强度为纵坐标, 得到标准曲线方程  $y=ax+b$  (图 1)。

回归曲线的剩余标准差和标准曲线拟合的不确定度按公式(2)和(3)计算:

$$S(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (b + aC_i)]^2}{n-2}} \quad (2)$$

$$u(y) = \frac{S(y)}{a} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - C)^2}{\sum_{i=1}^n (C_0 - C)^2}} \quad (3)$$

式中:  $a=58.11905$ ,  $b=112136.12495$ 。标准溶液浓度和强度如图 1 所示, 回归曲线的剩余标准  $S(y)=3632.574563$ 。

其中对 6 种不同质量浓度的系列标准溶液进行了测定,  $n=6$  次。 $p$  为样品溶液平行测量次数,  $p=6$ ;  $C_0$  为样品溶液平行测量 6 次后的平均浓度。 $C$  为标准曲线的标准溶液浓度平均值。标准曲线拟合过程引入的不确定度  $u(y)=3632.574563$

和相对不确定度  $u_{rel}(y) = \frac{u(y)}{C} = 0.0122$ 。

## 2.4 重复性测定引入的相对不确定度

使用 ICP 法对城市污泥中锌含量进行 6 次平行测定, 测定结果为 446、448、448、444、448、451、447.5  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均值  $447.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 通过贝塞尔公式计算出重复性测定的标准偏差为  $S=2.4921$ 。重复性测定引入的相对不确定度为

$$u_{rel}(R) = \frac{S}{447.5} = 0.0056。$$

### 2.5 ICP 引入的相对不确定度

根据计量单位出具的感耦合等离子体发射光谱仪校准报告, ICP 相对扩展不确定度为  $U_{仪}=3.20\%$ , 包含因子  $k=2$ , 故 ICP 仪引入的相对不确定度为

$$u_{rel}(P) = \frac{U_{仪}}{2} = 0.016。$$

### 2.6 含水率引入的相对不确定度

城市污泥的含水率是重金属测定的重要评估指标<sup>[13-14]</sup>。在数学模型的分量中, 不确定度评定过程中需考虑样品含水率引入的相对不确定度。

(1) 含水率样品称量引入的相对不确定度

根据电子天平的检定证书, 其允许最大误差为 0.5 mg, 按照矩形分布, 样品称量中引入的不确定度为:

$$u(M) = \frac{U_{天平}}{\sqrt{3}} = 0.2886\text{mg}$$

$$u_{rel}(M) = \frac{0.2886}{20\text{mg}} = 0.01443$$

(2) 含水率重复测定引入的相对不确定度

含水率分别进行 2 次独立重复实验, 称取样品质量约为 20 mg, 城市污泥样品含水率为 34.1%、34.3%。当称量次数  $n=2$  时, 查极差系数表得  $C=1.13$ , 采用极差法计算含水率重复测定引入的相对不确定度。

$$u_{rel}(f) = \frac{f_{max} - f_{min}}{C \times \sqrt{2}} = 1.252 \times 10^{-3}$$

### 2.7 相对合成标准不确定

考虑不同分量的不确定度单位, 合成标准不确定度前, 不确定度分量均采用相对标准不确定度表示。ICP 法测定城市污泥中锌的测量不确定度如表 2 所示。

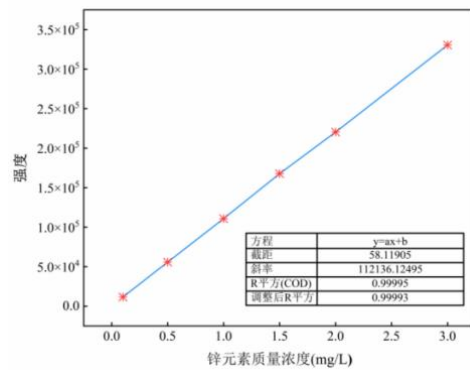


图 1 标准曲线图

Fig.1 The standard curve

表 2 相对标准不确定度分量

Table 2 Relative standard uncertainty

序号	来源	符号	测量不确定度
1	标准样品	$u_{rel}(\rho)$	0.0035
2	样品定容	$u_{rel}(V_1)、u_{rel}(V_2)$	$1.022 \times 10^{-3}、7.035 \times 10^{-4}$
3	移取标准样品溶液	$u_{rel}(\omega)$	$3.652 \times 10^{-3}$
4	重金属样品称量	$u_{rel}(m)$	$2.0511 \times 10^{-3}$
5	标准曲线拟合	$u_{rel}(y)$	0.0122
6	重金属重复性测量	$u_{rel}(R)$	0.0056
7	ICP 光谱仪	$u_{rel}(P)$	0.016
8	含水率样品称量	$u_{rel}(M)$	0.01443
9	含水率重复性测量	$u_{rel}(f)$	$1.252 \times 10^{-3}$

相对合成标准不确定度

$$u_{rel}(X) = \sqrt{\frac{u_{rel}^2(\rho) + u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_2) + u_{rel}^2(\omega) + u_{rel}^2(m)}{+ u_{rel}^2(y) + u_{rel}^2(R) + u_{rel}^2(P) + u_{rel}^2(M) + u_{rel}^2(f)}} = 0.026$$

## 2.8 扩展标准不确定度与结果表达

取置信概率  $p$  为 95%，包含因子  $k=2$  时，依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[15]</sup>，扩展不确定度为  $U=k \times u_{rel}(X) \times \bar{X} = 23.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。ICP 法测定城市污泥中锌的测量不确定度评定  $X=447.5 \pm 23.3$  ( $k=2$ )。

## 3 结论

通过不确定度来源分析，微波高压消解-ICP 法测定城市污泥中锌的含量引入不确定度因素最大的是 ICP 仪。ICP 仪的安全稳定运行是降低检测结果不确定度的重要措施，在测定过程中，由于污泥样品的成分复杂性和高盐性，需考虑仪器蠕动泵的速度、雾化器毛细管堵塞、矩管积盐等，建议定期开展相关的维护保养工作来提升仪器的稳定性。同时，不同的样品所包含的成分以及基体不一致，离子活性强弱也不同。因此，应按时对仪器进行校正和校准，选择无干扰或者干扰较少的谱线，根据样品特征选择轴向和径向的等离子体观测模式，以得到更准确的测量结果。此外，建议增加标准溶液的测定次数和样品的重复测量次数，以减少含水率样品的称量和标准曲线拟合引入的不确定度。

### 参考文献

- [1] GB 24188-2009 城镇污水处理厂污泥泥质[S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2010.
- [2] 李承. 不同消解方式下 ICP-MS 同时测定土壤中重金属含量的对比研究[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(03): 11-13.
- [3] 姚苏芝, 陈春霖, 卢秋, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中 6 种重金属元素的不同前处理方法比较[J]. 中国无机分析化学, 2024; 14(04): 386-392.
- [4] 余梓鹏, 王宝娥, 王柳玲, 等. 生态修复后某矿区下游农田土壤金属污染特征与风险评价[J]. 中国环境监测, 2023, 39(05): 134-144.
- [5] 刘晓娜, 姚宇博, 李红军. 土壤重金属污染监测技术研究进展[J]. 农产品质量与安全, 2022, (04): 49-54.
- [6] 汤大山. 土壤重金属监测过程与质量控制分析[J]. 化工管理, 2021, (23): 79-80.
- [7] 韩笑. 电感耦合等离子体发射光谱法测定锂离子电池电解液中的金属杂质元素[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [8] 颜新云, 莫葵芬. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中铜锌铅镍铬[J]. 当代化工研究, 2023, (15): 29-31.
- [9] CJ/T 221-2005 城镇污水处理厂污泥检验方法[S]. 中华人民共和国建设部, 2005.
- [10] 陈乐, 林乃喜, 牟彪, 等. 利用液态 DME 对市政污水厂脱水污泥深度脱水的研究[J]. 环境科技, 2019, 32(05): 1-5.
- [11] 石万里, 张大鹏, 赵泽华, 等. 化学法调理生化污泥脱水效果研究[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(02): 273-279.
- [12] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S]. 国家质量监督检验检疫总局, 2006.
- [13] 杨早, 李瑜, 王晶晶, 等. 上海农村污水污泥重金属污染水平及营养指标评价[J]. 中国给水排水, 2023, 39(21): 86-93.
- [14] 李激, 王敏, 罗国兵. 原子荧光法测定污泥中总汞的不确定度评定[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2014, 24(06): 62-65.
- [15] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 国家质量监督检验检疫总局, 2012.

### 作者简介

张珏, 硕士, 研究方向为环境监测与水污染治理。