

Research on the Method of Sulfur Analysis and Detection in Solid Waste

Zhaokun Zeng^{1,2} Jingjing Chen^{1,2} Lin Yang^{1,2} Xuwen Hu^{1,2} Dongxiang Xie^{1,2}

1. Experimental Test Group, Jiangxi Geological Bureau, Nanchang, Jiangxi, 330002, China

2. Jiangxi Nuclear Industry Environmental Protection Center Co., Ltd., Nanchang, Jiangxi, 330002, China

Abstract

The sulfur content in solid waste is often easily overlooked, but its presence may pose a major threat to the environment and public safety. This paper successfully established an efficient method for the determination of sulfur content in solid wastes such as sludge, contaminated soil, and desulfurization slag by adopting aqua regia water bath closed digestion technology and combining it with ICP-OES for determination. The results showed that the detection limit of this method was 7.5 mg/kg, the precision was 1.5% to 4.4%, and the determination results of the standard substances were all within the corresponding uncertainty range, meeting the quality control requirements. This method has been well applied in the actual batch production in the laboratory.

Keywords

solid waste; Sulfur; Aqua regia bath; ICP-OES

固体废物中硫分析检测方法探究

曾昭崐^{1,2} 湛靓靓^{1,2*} 杨林^{1,2} 胡学文^{1,2} 谢冬香^{1,2}

1. 江西省地质局实验测试大队, 中国·江西 南昌 330002

2. 江西核工业环境保护中心有限公司, 中国·江西 南昌 330002

摘 要

固体废物中硫的含量常常容易被忽视,但它的存在可能对环境及公共安全造成重大威胁。本文通过采用王水水浴密闭消解技术,并结合ICP-OES进行测定,成功建立了一种针对污泥、污染土壤、脱硫渣等固体废物中硫含量测定的高效方法。结果表明,该方法的检出限为7.5 mg/kg、精密密度为1.5%~4.4%、标准物质测定结果均在相应的不确定度范围内,满足质控要求。此法已在实验室的批量化实际生产中得到很好的应用。

关键词

固体废物; 硫; 王水水浴; ICP-OES

1 引言

固体废物中硫的含量常常容易被忽视,但它的存在可能对环境及公共安全造成重大威胁,如硫在土壤中的化学循环不仅会直接影响土壤重金属元素的环境行为,也可通过调控植物根际微环境间接影响植物对重金属元素的吸收累积^[1];环境水体中硫化物的水生生物毒性大,理化性质活泼,其行

为特征与水环境安全及多种元素的生物地球化学过程密切相关^[2];含硫废物在焚烧或某些化学反应过程中可能释放二氧化硫,这是一种主要的大气污染物,可以导致酸雨。及时准确地确定固体废物中硫元素含量,将有助于固体废物处置和资源化。

测量土壤、沉积物、矿石中硫及硫化物的方法较多,如亚甲基蓝分光光度法测定土壤和沉积物中硫化物^[3]、重量法测定尾矿渣中硫化物^[4]、高温燃烧碘量法测定土壤中总硫含量^[5]、高频红外碳硫仪快速测定镍铅锌矿石中的硫含量^[6]等,但这些方法在一定程度上存在自动化程度低、烦琐低效、耗材专用、不能满足节能环保需要等弊端。目前对污泥、污染土壤、脱硫渣等固体废物中硫的测定研究很少,能够满足批量化快速分析生产需求的方法更少。湿法消解是应用最广泛的样品消解和分析方法^[7],电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)分析技术拥有测试速度快、结果准确、灵敏度高等特点而迅速在环境分析、地质勘查、金属合金、化工等

【基金项目】江西省主要学科科学技术带头人培养计划—领军人才项目(项目编号:20204BCJ22019);江西省地质局2024年度科技项目(项目编号:2024JXDZKJKY06)。

【作者简介】曾昭崐(1973-),男,中国江西吉安人,高级工程师,从事实验测试、地质环境等研究。

【通讯作者】湛靓靓(1987-),女,中国江西南昌人,硕士,高级工程师,从事实验测试、地质环境等研究。

各个领域普及，近年来得到了广泛的应用^[8]。本实验室探索出用王水水浴密闭消解法对污泥、污染土壤、脱硫渣等样品进行前处理，ICP-OES 测定，建立了一种适用于测定污泥、污染土壤、脱硫渣等固体废物中硫的方法。通过简化样品前处理流程，有效防止了硫元素的损失，大大提升了样品批量处理的效率。同时，采用 ICP-OES 分析技术，进一步提升了整个方法的自动化水平。该方法在实验室的实际生产中已经得到很好的应用。

2 实验

2.1 实验仪器与试剂

Optima 5300 DV 电感耦合等离子体发射光谱仪（PE 公司）。ME104/02 型电子分析天平（梅特勒—托利多仪器上海有限公司，最大载荷 120 g，分度值 0.1 mg）；水浴锅；25 mL 比色管等。

硫酸根标准溶液 GSB04-1773-2004，C(SO₄²⁻)=1000ug/mL，国家有色金属及电子材料分析测试中心）；硝酸、盐酸（分析纯、成都科隆）；超纯水（电导率 18.25 MΩ/cm）。

2.2 样品制备

准确称取 0.5 g 样品放入 25 mL 洁净的比色管中，接着加入 5mL 按 1：1 比例配制的王水，盖上配套塞子。将装有试样的比色管放入已预热至 100℃的水浴锅中，保持水浴加热 2 小时，在此期间需要摇匀 2~3 次以确保充分反应。水浴结束后，取出比色管并让其自然冷却。随后，向比色管中加入蒸馏水，直至溶液体积达到 2mL 的刻度线，再次摇匀使溶液均匀。最后，让溶液静置澄清，以备后续检测使用。同时，按照相同的操作步骤制备一个空白试样。

2.3 质量控制

检出限：在仪器的最佳工作条件下，按照实验方法进

行空白实验，对 7 个低含量样品进行测定，通过公 $MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算得到方法的检出限。

精密度和准确度：在最佳条件下，将样品和相关标准物质按本方法分析步骤独立处理并测定 6 次，计算 6 次测量的相对标准偏差，即为该方法的精密度。准确度控制则通过和标准物质的推荐值对比，测量结果应在给定的不确定范围内。

3 结果与讨论

3.1 消解方式探索分析

选取 3 个国家一级标准物质 GBW07366、GBW07449 和 GBW070173 按照上述样品制备操作步骤进行前处理，每个样品做 3 个平行样，制备好的上清液上机测量，结果见表 1。由表 1 可以看出，实验结果均在国家有证标准物质不确定度范围之内，该消解方式可行。

3.2 仪器测量方式选择

3.2.1 吹扫气流

在使用 ICP-OES 进行硫元素测量时，由于该方法的灵敏度相对较低，且检测波长位于远紫外区域，容易受到空气中的氧气、氮气、二氧化碳和水蒸气等成分的干扰。为了确保仪器的稳定性，需要延长氩气的吹扫时间并提高吹扫气流的强度。

项目在最佳实验条件下，我们对比了高吹扫气流和正常吹扫气流两种模式对 1.00mg/L 硫酸根标准溶液的测量效果。实验结果见表 2，在仪器经过半小时的高吹扫预热后，采用高吹扫气流模式进行测量，可以显著降低硫的空白值，使得测量浓度更接近理论预期值。因此，为了提高硫元素检测的准确性，我们选择使用高吹扫气流模式进行硫的定量分析。

表 1 消解方式探索分析结果（单位：%）

样品名称	推荐值 /%	1	2	3	平均值	标准偏差
GBW07366	1.17 ± 0.09	1.17	1.23	1.23	1.21	0.07
GBW07449	2.70 ± 0.29	2.91	2.78	2.89	2.86	0.03
GBW070173	15.71 ± 0.18	15.68	15.88	15.87	15.81	0.11

表 2 吹扫气流选择测量结果

样品名称 吹扫气流高		强度		测量浓度（mg/L）	
		吹扫气流正常	吹扫气流高	吹扫气流正常	吹扫气流高
样品空白	1	-0.6	3.9	-0.06	0.16
	2	1.4	3.3	0.05	0.13
1.00mg/L	1	20.58	25.50	1.19	0.883
	2	15.73	22.12	0.908	0.746
	3	17.47	19.99	1.01	0.660
	4	21.82	24.61	1.26	0.847
	5	15.64	21.48	0.903	0.720
	6	18.34	25.42	1.06	0.880
平均值		18.26	23.19	1.05	0.79

3.2.2 等离子体观测方向

根据 HJ 776—2015《水质 32 种元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法》标准,硫的检出限在等离子体水平观测模式下为 1.0mg/L,而在等离子体垂直观测模式下为 0.52mg/L。在项目的最佳实验条件下,我们分别采用水平和垂直两种等离子体观测模式对 100mg/L 的硫酸根标准溶液进行了测量,具体测量数据见表 3。数据分析显示,水平观测模式在测量强度和稳定性方面均优于垂直观测模式。因此,在后续的测量中,我们决定采用水平观测模式进行。

3.3 质量控制结果

3.3.1 检出限及测定下限

从表 4 可知,对 7 个空白实验样品测量并计算,得到该方法的检出限为 0.15 mg/L,根据试样的称样量和定容体积得到固体废物中硫的检出限为 7.5mg/kg,以检出限的 4

倍作为方法的测定下限,得到测定下限分别为 30.0mg/kg,考虑到固体废物中的硫含量通常较高,大多以百分比形式存在,因此本方法所确定的检出限足以满足对固体废物中硫含量的分析检测需求。

3.3.2 精密度和正确度

对照固体废物相关电感耦合等离子体发射光谱法的质量控制要求:HJ 781—2016《固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》中规定测定结果的实验室内相对标准偏差应小于 35%,标准物质测定结果应在给出的不确定度范围内。根据数据分析可知:样品测量的精密度(RSD)为 1.5%~4.4%,测量的最大相对偏差为 2.2%~6.6%,小于 35%;三个有证标准物质的测定结果均落在各自的不确定度区间内,证实了本方法的精密度与准确度均达到了质量控制的标准要求。

表 3 等离子体观测模式选择测量结果

项目	强度		测量浓度 (mg/L)	
	水平	垂直	水平	垂直
1	2529.7	30.8	104	103
2	2495.6	30.0	102	101
3	2503.7	30.7	103	103
4	2461.3	31.9	101	107
5	2508.5	28.9	103	96.9
6	2420.1	31.4	99.3	106
7	2427.6	32.8	100	110
8	2534.6	32.2	104	108
9	2491.1	31.4	102	105
10	2455.1	30.8	101	104
RSD (%)	1.61	3.64	1.63	3.64

表 4 检出限及测定下限分析结果

样品名称	测定结果 /mg/L							平均值 /mg/L	标准偏差 /mg/L	t 值	检出限 /mg/kg	测定下限 /mg/kg
	1	2	3	4	5	6	7					
空白	0.396	0.303	0.336	0.420	0.301	0.353	0.305	0.34	0.05	3.143	7.5	30

4 结论

本文开发了一种用于测定污泥、污染土壤、脱硫渣等固体废物中硫含量的高效检测方法,该方法利用王水水浴密闭消解技术对样品进行处理,并采用 ICP-OES 进行精确测量,对样品消解方式可行性、仪器测量方式和方法检出限、精密度和准确度进行探索研究。实验结果显示,该方法的检出限为 7.5mg/kg,精密度(RSD)介于 1.5%~4.4% 之间,最大相对偏差为 2.2%~6.6%,且标准物质测定结果均在规定的 uncertainty 范围内,符合质量控制标准。该检测方法操作简便,精度和准确度均较高,非常适合于固体废物中硫化物的分析检测,具有广泛的应用潜力。

参考文献

[1] 孙丽娟,段德超,彭程,等.硫对土壤重金属形态转化及植物有效性的影响研究进展[J].应用生态学报,2014,25(7):2141-2148.

[2] 李鹏,林坤德,袁东星.环境水体中硫化物的分析方法:从实验室分析到原位监测[J].环境科学,2022,43(11):4835-4844.

[3] 程瑾.亚甲基蓝分光光度法测定土壤和沉积物中硫化物研究[J].福建分析测试,2024,33(5):51-54.

[4] 王斌,王攀峰,张勇.重量法测定尾矿渣中硫化物[J].冶金分析,2023,43(9):81-85.

[5] 马一嘉,罗冰虹,谭凯馨.高温燃烧碘量法测定土壤中总硫含量的方法优化[J].中国无机分析化学,2018,8(6):25-28.

[6] 耶曼,李婧,马怡飞,等.高频红外碳硫仪快速测定镍铅锌矿石中的硫含量[J].岩矿测试,2022,41(4):680-687.

[7] 刘攀,杜米芳,唐伟,等.无机固体样品中硫的测定方法的研究进展[J].理化检验(化学分册),2017,53(8):984-992.

[8] 石雅静.电感耦合等离子体发射光谱法在各个领域的应用综述[J].当代化工研究,2018(5):82-84.