



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109696339 A

(43)申请公布日 2019.04.30

(21)申请号 201811523851.9

(22)申请日 2018.12.13

(71)申请人 中国科学院生态环境研究中心

地址 100085 北京市海淀区双清路18号

(72)发明人 彭先佳 孔令昊 胡星云

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限

公司 11212

代理人 杨立 王灏增

(51)Int.Cl.

G01N 1/28(2006.01)

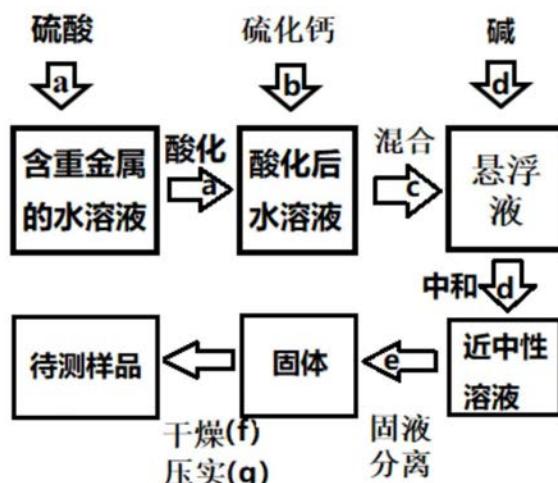
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种适用于水中重金属离子快速检测的样品预处理方法

(57)摘要

本发明涉及一种适用于水中重金属快速检测的样品预处理方法,包括如下步骤:向含有重金属的溶液中加入适量硫酸,投加一定量的硫化钙,搅拌一定时间后,用碱中和,固液分离,将所得固体干燥,干燥后的固体直接压实后运用固体快速检测技术检测。本发明将液体转变为固体的样品预处理方法,解决了液体样品中重金属难以直接快速检测的难题,实现了溶液中重金属的富集检测,提高检出限和精确度,具有操作简单、费用低等特点。



1. 一种适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法,其特征在于,包括如下步骤:

- a) 向含有重金属离子的溶液中加入硫酸;
- b) 向步骤a)的溶液中加入硫化钙;
- c) 混合后,得到混合溶液;
- d) 使用碱中和步骤c中的混合溶液,得到悬浊液;
- e) 将步骤d中的悬浊液进行固液分离;
- f) 将所得固体进行干燥;
- g) 干燥后的固体直接压实得到待测样品。

2. 根据权利要求1所述的适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法,其特征在于,所述含有重金属离子的溶液包括天然水体、工业废水或者农业用水。

3. 根据权利要求1所述的适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法,其特征在于,所述重金属离子包括铜离子、铅离子、钛离子、钒离子、锑离子、铋离子、银离子、铟离子、汞离子、铂离子、锆离子和类金属砷离子中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法,其特征在于,所述步骤1中得到的溶液中的硫酸的浓度为0.001g/L~1000g/L。

5. 根据权利要求1所述的适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法,其特征在于,所述硫化钙为粉末状或乳液状;所述硫化钙的投加量为0.01g/L~1000g/L。

6. 根据权利要求1所述的适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法,其特征在于,所述混合方式为震荡、超声或者搅拌;所述混合时间为10s~6h。

7. 根据权利要求1所述的适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法,其特征在于,所述用碱中和的pH范围为4~9之间;所述碱为0.001M~10M的氢氧化钠或者碳酸钠溶液。

8. 根据权利要求1所述的适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法,其特征在于,所述固液分离方法为过滤或者离心。

9. 根据权利要求1所述的适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法,其特征在于,所述固体干燥方法为风干、烘干、冷冻干燥和有机物脱水干燥中的任一种;所述干燥温度为-100℃~400℃。

10. 根据权利要求1所述的适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法,其特征在于,所述固体压实方法为液压或者片压。

一种适用于水中重金属离子快速检测的样品预处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适用于水中重金属快速检测的样品预处理方法,尤其涉及一种将水中重金属固化富集并用于固体检测仪器快速检测的样品预处理方法。

背景技术

[0002] 各类水中重金属的检测存在前处理复杂,检测时间长等缺陷,难以适应某些条件下(如突发事故废水)重金属的快速检测需求。重金属快速定性和定量检测的有效方法之一是,运用激光诱导等离子体光谱(LIPS)和X射线荧光光谱(XRF)等非接触光谱技术进行检测,具有分析时间短,多种重金属同时检测,适用于在线分析等优点。然而,LIPS和XRF等技术在溶液样品检测方面存在一些缺陷。如LIBS技术存在液体溅射,信号强度低、容易猝灭,光谱稳定性差等问题;在XRF分析中,X射线照射液体样品产生的气泡干扰测试结果;分析液体样品时产生较高的射线散射背景值,导致较低的信噪比。同时,LIBS和XRF对液体样品的检出限一般为ppm级,有时难以满足环境及工业等领域水体中重金属元素的分析需求。为了解决上述问题,可将液体样品制备为固体或预富集在固体样品上进行检测。常规固体制备和预富集方法包括冷冻法,干燥法,基底(滤纸、木质等)富集法、吸附法等。然而,这些方法存在前处理复杂,富集系数低等缺点。目前亟需研发适用于溶液中重金属快速检测的高效富集预处理技术。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一个抗凝小分子化合物及其应用和包含其的药物。

[0004] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:

[0005] 本发明提供一种适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法,包括如下步骤:

[0006] a)向含有重金属离子的溶液中加入硫酸;

[0007] b)向步骤a)的溶液中加入硫化钙;

[0008] c)混合一定时间,得到混合溶液;

[0009] d)使用碱中和步骤c中的混合溶液,得到悬浊液;

[0010] e)将步骤d中的悬浊液进行固液分离;

[0011] f)将所得固体在一定温度下干燥;

[0012] g)干燥后的固体直接压实得到待测样品。

[0013] 进一步,所述含有重金属离子的溶液包括天然水体,工业废水或者农业用水。

[0014] 进一步,所述重金属离子包括铜离子、铅离子、钛离子、钒离子、锑离子、铋离子、银离子、铟离子、汞离子、铂离子、锆离子和类金属砷离子中的一种或多种。

[0015] 进一步,所述步骤1中得到的溶液中的硫酸的浓度为0.001g/L~1000g/L。

[0016] 进一步,所述硫化钙为粉末状或乳液状;所述硫化钙的投加量为0.01g/L~1000g/L。

[0017] 进一步,所述混合方式为震荡、超声或者搅拌;所述混合时间为10s~6h。

[0018] 进一步,所述用碱中和的pH范围为4-9之间;所述碱为0.001M-10M的氢氧化钠或者碳酸钠溶液。

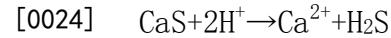
[0019] 进一步,所述固液分离方法为过滤或者离心。

[0020] 进一步,所述固体干燥方法为风干、烘干,冷冻干燥和有机物脱水干燥中的任一种;所述干燥温度为-100℃~400℃。

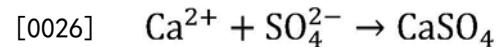
[0021] 进一步,所述固体压实方法为液压或者片压。

[0022] 本发明的原理:

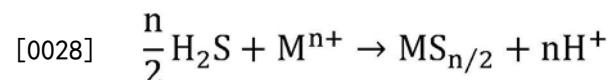
[0023] 将硫化钙投入酸性水溶液中可发生如下反应:



[0025] 其中钙离子与水中的硫酸根离子形成CaSO₄沉淀:



[0027] 由于重金属与硫化氢之间的溶度积非常小,硫化氢与水中的重金属离子反应形成沉淀:



[0029] 由于许多重金属硫化物溶于酸,需将溶液pH用碱再次调整为近中性。使溶液中的重金属与硫化氢完全反应。

[0030] 所得固体为CaSO₄与MS_{n/2}的混合物。其中CaSO₄为基底物质,MS_{n/2}为检测的有效组分。若加入硫化钙的量恒定,则基底物质CaSO₄的产生量不变,而MS_{n/2}的产生量与废水或废液中重金属的浓度有关。利用本专利预处理方法所得固体中重金属M的含量与水中的重金属含量具有正相关关系。测定由已知浓度重金属水溶液制成的固体中重金属的含量,绘制标准曲线,可计算未知浓度水溶液中的重金属含量。

[0031] 本发明的有益效果是:将溶液中重金属的检测由液体转变成固体,运用固体分析技术进行快速检测,解决了水溶液中重金属传统快速检测难题;同时,该发明可高效富集重金属,提高重金属的检测精度。

附图说明

[0032] 图1为本发明的适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法的流程示意图。

具体实施方式

[0033] 以下结合附图对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0034] 本发明提供一种适用于水中重金属离子检测的样品预处理方法,包括如下步骤:

[0035] a) 向含有重金属离子的溶液中加入硫酸;

[0036] b) 向步骤a)的溶液中加入硫化钙;

[0037] c) 混合一定时间,得到混合溶液;

[0038] d) 使用碱中和步骤c中的混合溶液,得到悬浊液;

[0039] e) 将步骤d中的悬浊液进行固液分离;

[0040] f) 将所得固体在一定温度下干燥;

- [0041] g) 干燥后的固体直接压实得到待测样品。
- [0042] 所述含有重金属离子的溶液包括天然水体,工业废水或者农业用水。
- [0043] 所述重金属离子包括铜离子、铅离子、钛离子、钒离子、锑离子、铋离子、银离子、铟离子、汞离子、铂离子、锆离子和类金属砷离子中的一种或多种。
- [0044] 所述步骤1中得到的溶液中的硫酸的浓度为0.001g/L~1000g/L。
- [0045] 所述硫化钙为粉末状或乳液状;所述硫化钙的投加量为0.01g/L~1000g/L。
- [0046] 所述混合方式为震荡、超声或者搅拌;所述混合时间为10s~6h。
- [0047] 所述用碱中和的pH范围为4~9之间;所述碱为0.001M~10M的氢氧化钠或者碳酸钠溶液。
- [0048] 所述固液分离方法为过滤或者离心。
- [0049] 所述固体干燥方法为风干、烘干,冷冻干燥和有机物脱水干燥中的任一种。
- [0050] 所述干燥温度为-100℃~400℃。
- [0051] 所述固体压实方法为液压或者片压。
- [0052] 由于将硫化钙投入酸性水溶液中可发生如下反应:
- [0053] $\text{CaS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$
- [0054] 其中钙离子与水中的硫酸根离子形成 CaSO_4 沉淀:
- [0055] $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4$
- [0056] 由于重金属与硫化氢之间的溶度积非常小,硫化氢与水中的重金属离子反应形成沉淀:
- [0057] $\frac{n}{2} \text{H}_2\text{S} + \text{M}^{n+} \rightarrow \text{MS}_{n/2} + n\text{H}^+$
- [0058] 由于许多重金属硫化物溶于酸,需将溶液pH用碱再次调整为近中性。使溶液中的重金属与硫化氢完全反应。
- [0059] 所得固体为 CaSO_4 与 $\text{MSn}/2$ 的混合物。其中 CaSO_4 为基底物质, $\text{MSn}/2$ 为检测的有效组分。若加入硫化钙的量恒定,则基底物质 CaSO_4 的产生量不变,而 $\text{MSn}/2$ 的产生量与废水或废液中重金属的浓度有关。利用本专利预处理方法所得固体中重金属M的含量与水中的重金属含量具有正相关关系。测定由已知浓度重金属水溶液制成的固体中重金属的含量,绘制标准曲线,可计算未知浓度水溶液中的重金属含量。
- [0060] 本发明的有益效果是:将溶液中重金属的检测由液体转变成固体,运用固体分析技术进行快速检测,解决了水溶液中重金属传统快速检测难题;同时,该发明可高效富集重金属,提高重金属的检测精度。
- [0061] 实施例1
- [0062] 将粉末状硫化钙1g加入100mL烟气净化含铜废液中(预先硫酸酸化(3g/L H_2SO_4)),搅拌15分钟,离心分离,烘箱干燥,用液压机压实,运用LIBS测定固体中的重金属含量。液体直接检测铜的检出限为0.4mg/L,硫化钙富集后检出限为6.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。富集后的检出限比直接检测低62倍。
- [0063] 实施例2
- [0064] 将粉末状硫化钙2g加入预先用硫酸酸化(2g/L H_2SO_4)的100mL治锌行业产生的硫酸锌废液中,搅拌10分钟,离心分离,乙醇脱水干燥,用液压机压实,运用XRF测定固体中的

重金属含量。液体直接检测铅的检出限为0.7mg/L,硫化钙富集后检出限为3.5 μ g/L。富集后的检出限比直接检测低200倍。

[0065] 实施例3

[0066] 将硫化钙配制成100g/L的乳液,取10mL硫化钙乳液加入至100mL高有机质重金属废水中(预先硫酸酸化(5g/L H₂SO₄)),搅拌10分钟,离心分离,冷冻干燥,用液压机压实,运用LIBS测定固体中的重金属含量。液体直接检测镉的检出限为13.5mg/L,硫化钙富集后检出限为13.5 μ g/L。富集后的检出限比直接检测低1000倍。

[0067] 实施例4

[0068] 将粉末状硫化钙1g加入100mL强酸性高浓度硫酸锌废液中,超声3分钟,滤膜过滤分离,乙醇脱水干燥,将干燥后固体加入1mL水后制备成石膏固体,运用XRF测定固体中的重金属含量。液体直接检测钴的检出限为0.8mg/L,硫化钙富集后检出限为1.4 μ g/L。富集后的检出限比直接检测低571倍。

[0069] 实施例5

[0070] 将硫化钙配制成100g/L的乳液,取5mL硫化钙乳液加入至100mL河水中(预先硫酸酸化(5g/L H₂SO₄)),震荡30分钟,滤膜过滤分离,用压片机压实后,运用LIBS测定固体中的重金属含量。液体直接检测镍的检出限为1.3mg/L,硫化钙富集后检出限为11 μ g/L。富集后的检出限比直接检测低118倍。

[0071] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

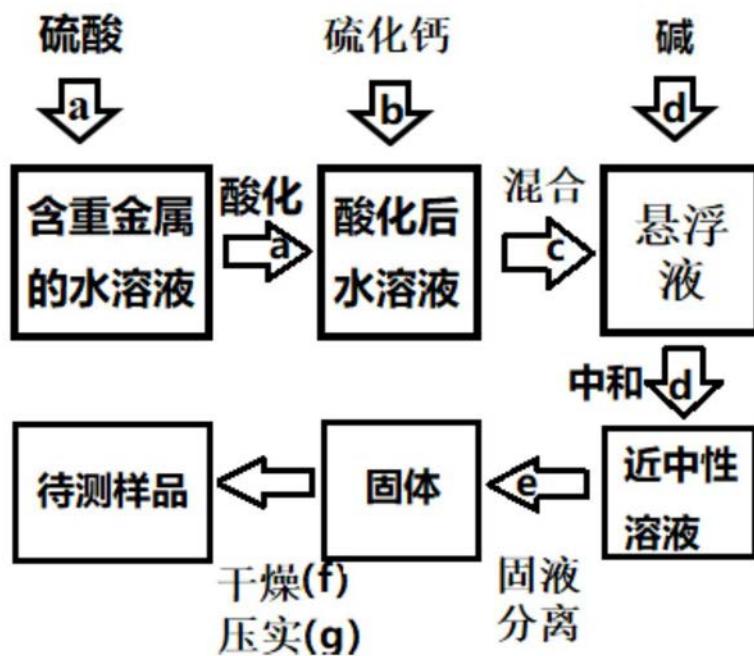


图1