

氢化物原子荧光光度法测定 冶金废水中的汞

张晓萍, 刘俊*, 杨忠, 史苗

(新疆出入境检验检疫局技术中心, 新疆乌鲁木齐 830063)

摘要:利用 ASF-9130 原子荧光光度计测定离子交换树脂法处理的冶金废水中的汞。仪器条件: 负高压为 270 V, 灯电流为 30 A, 硼氢化钾的质量浓度为 10 g/L, 载液为 5% 盐酸, 检出限为 0.032 $\mu\text{g/L}$, 相关系数为 0.999 7, 回收率为 97.82% ~ 100.27%, 相对标准偏差为 1.01% ~ 2.25%。该方法检出限低, 灵敏度高, 适用于离子交换树脂法处理冶金废水中汞的测定。

关键词: 原子荧光光谱; 汞; 离子交换树脂

中图分类号: 0657

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0175-03

Determination of Hg in metallurgical wastewater from ion exchange process by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

ZHANG Xiao-ping, LIU Jun*, YANG Zhong, SHI Miao

(Xinjiang Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Urumqi 830063, China)

Abstract: A method for determination of mercury (Hg) in metallurgical wastewater from ion exchange process by microwave digestion hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) is described in this study. The operation parameters are shown as follows: 270 V of negative high pressure, 30 A of lamp current, 10 g/L of the KBH_4 concentration and 5% of the HCl concentration. The recovery is 97.82% - 100.27% with detection limit and correlative coefficient as 0.032 $\mu\text{g/L}$ and 0.999 7, respectively. The average precision (RSD) is around 1.01% - 2.25%. This method with high accurateness and low detection limit is suitable for the determination of Hg in metallurgical wastewater from ion exchange process.

Key words: atomic fluorescence spectrometry; mercury; ion exchange resin

离子交换树脂广泛应用于化工生产、湿法冶金等诸多领域, 离子交换树脂从金矿浸出液或矿浆中吸附富集金的同时也吸附了对环境造成污染的重金属离子, 主要含有 Hg、Pb、Cr、Cd 等成分。开发与再利用载金树脂物料中有价值金属元素具有重要意义和经济效益^[1], 目前国内广泛使用的工艺是用大量水清洗, 除去杂质避免影响再生作业^[2]。因此, 载金树脂物料中的汞会伴随废水流入环境, 环境中汞的污染主要来源于食盐电解、重金属冶炼、军工等工业废水, 汞在土壤、水体中的赋存形态对环境行为有显著的影响, 成为目前环境科学领域的研究热点之一^[3-4]。

汞的分析测定方法有冷原子吸收法^[5]、冷原子荧光法^[6]、原子吸收法^[7]、原子荧光光谱法^[8-11]等。在《水和废水监测分析方法》(第4版)中^[12], 汞的测定采用冷原子荧光法, 此法存在分析时间长, 灵敏度、准确度差, 对低含量的试样检测不出等。笔者采

用原子荧光光度法测定经离子交换树脂法处理的冶金废水中汞含量, 操作简单、快速, 基体干扰明显减少, 灵敏度高, 结果的相对标准偏差为 1.44%, 回收率为 97.82% ~ 100.27%, 该方法适用于离子交换树脂法处理的冶金废水中汞含量的测定。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

AFS-9130 双道原子荧光光度计, 北京吉天仪器有限公司生产; 汞空心阴极灯, 北京有色金属研究总院生产。硼氢化钾、氢氧化钾、盐酸, 均为优级纯; 实验用水为二次去离子水; 1 000 mg/L 的汞标准物质, 中国计量科学院生产。

1.2 仪器工作条件

灯电流: 30 A; 屏蔽气流量: 800 mL/min; 负高压: 270 V; 读数时间: 7 s; 载气流量: 400 mL/min; 原子化器高度: 8 mm; 读数方式: 峰面积。

收稿日期: 2014-10-26

基金项目: 国家质检总局项目(2013IK021)

作者简介: 张晓萍(1984-), 女, 硕士, 主要从事化矿产品分析与检验, 272921432@qq.com; 刘俊(1978-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为矿产品分析与检验, 通讯联系人, 0991-4640476, xll1115@sina.com。

1.3 标准工作液的制备

标准工作溶液由单元素国标母液(国家标准物质研究中心)Hg 1 000 mg/L 逐级稀释所得,根据样品中 Hg 含量,制备不同质量浓度的标准工作溶液。本实验中,配制汞标准使用液的质量浓度为 1.0、2.0、4.0、5.0、10.0 μg/L,以汞标液的质量浓度为横坐标,荧光强度为纵坐标,得出线性回归方程: $I = 317.47C - 22.23, R^2 = 0.9997$ 。

1.4 样品前处理

将所取企业废水稀释 100 倍,然后准确移取 10 mL 于 250 mL 锥形瓶中,缓慢加入适量体积比为 10:1 的 HNO₃/HClO₄,摇匀,于电热板上低温消化至无色透明冒白烟为止,赶酸,冷却后转移至 100 mL 容量瓶中,加入适量硫脲-抗坏血酸混合液,用 5% 盐酸定容,摇匀备用。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的选择

2.1.1 光电倍增管负高压的影响

负高压是影响荧光强度的主要因素。灵敏度随着负高压升高而增加,负高压过高会导致基线漂移,如表 1 所示。由表 1 可以看出,负高压在 265 ~ 275 V 之间时,信号强度较稳定,荧光强度适中,因此选择负高压为 270 V。

表 1 负高压对汞荧光值的影响

汞质量浓度/ (μg·L ⁻¹)	负高压/V					
	265	270	275	280	285	290
1.00	57.42	63.26	74.36	86.19	115.69	138.47
2.00	107.97	134.59	160.63	196.18	233.12	277.26
4.00	225.42	284.34	347.37	416.41	503.94	599.02
5.00	292.70	379.23	446.22	535.91	646.25	780.77
10.00	606.51	774.54	925.99	1136.90	1359.01	1643.12

2.1.2 灯电流的影响

当灯电流增大时,荧光强度增大,灯电流较低时,荧光强度低且不稳定,但灯电流过高会影响灯的使用寿命,噪音也会增强,如表 2 所示。由表 2 可以

表 2 灯电流对汞荧光值的影响

汞质量浓度/ (μg·L ⁻¹)	灯电流/A			
	25	30	35	40
1.00	63.26	108.85	135.70	166.19
2.00	134.59	228.55	282.46	326.18
4.00	284.34	465.77	594.64	656.41
5.00	379.23	591.61	747.83	835.91
10.00	774.54	1256.45	1551.69	1836.90

看出,在保证实验灵敏度的情况下,选择灯电流为 30 A。

2.1.3 硼氢化钾质量浓度的影响

KBH₄ 质量浓度对荧光强度有直接影响。KBH₄ 质量浓度过低时,其还原能力差,灵敏度低;KBH₄ 质量浓度过高时,会附带产生大量氢气,对样品产生稀释作用,使得荧光强度降低,如表 3 所示。由表 3 可以看出,选择 KBH₄ 质量浓度为 10 g/L。同时由于硼氢化钾水溶液的稳定性差,易分解产生气泡,影响氦氢焰的稳定性,因此配制硼氢化钾溶液时需加入氢氧化钾维持硼氢化钾溶液的稳定性,但氢氧化钾质量浓度过高时,会降低反应时的酸度,最终确定氢氧化钾的质量浓度为 2.0 g/L。

表 3 KBH₄ 溶液质量浓度对汞荧光值的影响

汞质量浓度/ (μg·L ⁻¹)	KBH ₄ 质量浓度/(g·L ⁻¹)				
	8	10	12	14	20
1.00	239.65	327.38	181.56	132.76	83.08
2.00	480.47	589.09	367.55	275.77	182.37
4.00	1026.51	1218.58	792.45	609.72	383.49
5.00	1315.27	1535.58	1013.11	768.47	492.06
10.00	2760.14	3180.45	2089.39	1674.33	1037.58

2.1.4 原子化高度与载气流量的影响

原子化器的高度与载气流量决定被测物的原子化率,本实验中,采用仪器给出最佳炉高为 8 mm,最佳载气流量为 400 mL/min。这样可确保实验的精密密度。

2.1.5 离子干扰及消除

载金树脂物料作为废弃物质的再利用的工艺过程最终可能伴随多种金属离子,因此测试中会产生气相和液相干扰。气相干扰主要来自砷、硒等的氢化物干扰,液相干扰主要是共存金属离子经过还原后吸附汞的氢化物与之反应生成沉淀而产生干扰。为了消除这两大类干扰需要加入硫脲,同时加入抗坏血酸,以增强还原剂对汞的增感效应。

2.2 检出限

对空白溶液进行 11 次平行试验测定,按 3 倍标准偏差计算出检出限,分别得出原子荧光法的检出限为 0.032 μg/L,冷原子荧光法的检出限为 0.080 μg/L,原子荧光光度法的灵敏度明显高于冷原子荧光法。

2.3 方法的精密密度与准确度

采用原子荧光光度法与冷原子荧光法测定国家标准品中的汞,分别选择低、中、高 3 个浓度 6 次测

定平均值及变异系数,结果如表4所示。

表4 不同方法测定不同浓度标准溶液的结果($n=6$)

分析方法	元素	标准浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	变异系数/ %
原子荧光法	Hg	0.75	0.78	1.5
冷原子荧光法	Hg	0.75	0.70	3.2
原子荧光法	Hg	3.50	3.53	0.9
冷原子荧光法	Hg	3.50	3.46	2.1
原子荧光法	Hg	8.00	8.07	2.5
冷原子荧光法	Hg	8.00	8.24	4.3

由表4可知,采用原子荧光光度法测定汞的准确度与精密度要高于冷原子荧光法。

2.4 回收率的测定

采用 AFS-9130 型原子荧光光度计对分析试样进行测定,6次测定结果的平均值及相对标准偏差如表5所示。分别采用原子荧光光度法与冷原子荧光法进行试样中汞的回收率实验,6次测定结果的平均值及相对标准偏差如表6所示。

表5 废水中汞的测定结果

测定次数	1	2	3	4	5	6	平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相对标准偏差/%
汞的测定结果	0.460	0.451	0.459	0.450	0.450	0.465	0.456	1.44

表6 加标回收实验

分析方法	添加水平/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相对标准偏差 RSD/%	平均回收率/%
原子荧光光度法	1.00	1.46	2.25	100.27
	2.50	2.95	1.01	99.63
	5.00	5.34	1.62	97.82
冷原子荧光法	1.00	1.25	3.46	85.85
	2.50	2.80	2.05	94.72
	5.00	5.68	4.59	104.11

结果表明:原子荧光光度法的加标回收率在 97.82% ~ 100.27% 之间, RSD 在 1.01% ~ 2.25%

之间;冷原子荧光法的加标回收率在 85.85% ~ 104.11% 之间, RSD 在 2.05% ~ 4.59% 之间。原子荧光光度法测定汞含量的方法回收率高,精密度好,该方法可用于离子交换树脂法处理的冶金废水中汞的测定。

3 结论

用原子荧光光度法测定离子交换树脂法处理的冶金废水中的汞,检出限为 0.032 $\mu\text{g}/\text{L}$,相对标准偏差为 1.01% ~ 2.25%,回收率为 97.82% ~ 100.27%。该方法灵敏度高,检出限低,精密度好,准确度高,试剂用量少,减少了对环境的污染,实现了自动进样,特别适合大批量样品测定,提高了工作效率。

参考文献

- [1] 李海涛,杨忠,刘俊. ICP-AES 法测定载金树脂物料中的金含量[J]. 光谱实验室,2013,30(2):584-586.
- [2] 杨忠. 载金树脂物料质量检验[M]. 北京:中国质检出版社,2014. 28-36.
- [3] 国家环境保护总局. 中东部地区生态环境现状调查报告[J]. 环境保护,2003. 26(8):3-8.
- [4] 周云龙,王艳,郑床木. 从农产品安全看土壤学研究亟待加强的领域[J]. 农业环境科学学报,2012,31(7):1257-1263.
- [5] 蒲朝文,谢朝怀,汪瑜,等. 高温处理-冷原子吸收法测定土壤样品中的总汞含量[J]. 环境与健康杂志,2001,18(1):41-42.
- [6] 荆镝,廉成章. 冷原子荧光法测定地面水和土壤中的痕量总汞[J]. 中国环境监测,1996,12(3):9-12.
- [7] 王久荣,潘亚非. 氢化物原子吸收法测定土壤和植物样品中的汞[J]. 湖南农业科学,1999,(4):44-45.
- [8] 李祥. 氰化物发生-原子荧光光度法测定地表水中的痕量汞[J]. 工业技术(Industrial Technology),2012,(25):99-100.
- [9] 张向红. 原子荧光光度法同时测定生活饮用水中的汞和砷[J]. 医学动物防制,2011,27(2)184-186.
- [10] 李飞,易卫东. 原子荧光光谱法代替传统方法同时测定汞和砷[J]. 工业水处理,2003,10(2):54-56.
- [11] 沙保峰,张小转,王静,等. 氢化物-原子荧光光度法测定冶金废水的砷[J]. 化学研究,2012,23(4)45-47.
- [12] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002:61-68. ■

上海环球分子筛有限公司张家港生产基地落成投产

霍尼韦尔 2015 年 4 月 1 日在上海宣布,其旗下合作企业上海环球分子筛有限公司投资建设的全新生产基地在中国江苏省张家港市落成。该基地专业生产用于炼油、石化和天然气处理等应用领域脱除杂质所需的分子筛,并一举成为当前亚洲规模最大的分子筛吸附剂生产厂商。随着中国乃至亚洲市场对石化产品和天然气生产需求日趋旺盛,新增的产能将使其能够更好地满足本地对高性能分子筛不断增长的需求。

上海环球分子筛有限公司是上海华谊(集团)公司与全球领先的石油炼化行业工艺技术、设备、催化剂吸附剂材料和服务供应商霍尼韦尔 UOP 公司出资共建的中美合作企业。上海环球分子筛有限公司的第一条生产线于 1991 年建成投产,其后 20 年间历经 4 次扩产,其全新的张家港生产基地是公司成立以来进行的第 5 次扩产。新建的分子筛生产基地是霍尼韦尔特性材料与技术集团在张家港战略投资建设的一体化生产基地项目的重要组成部分。(刘彦好)