

微波消解—氢化物发生原子荧光法测定污泥中的汞

孙雷 麦贤浩 冯绮雯 赵镜浩
(广州市城市排水监测站, 广州 510655)

摘要 本文采用微波消解—氢化物发生原子荧光法测定污泥中的汞, 研究了微波消解的最佳条件, 与同类型的分析方法进行了比较。实验结果表明, 本方法简便快速, 荧光强度和汞浓度在 0~30.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈线性关系, 检出限为 0.12 $\mu\text{g/kg}$, 相关系数 $r=0.9998$, 回收率介于 94.4%~102.4% 之间, 相对偏差不超过 32%。

关键词 污泥 汞 微波消解 氢化物发生原子荧光法

污泥的处理与处置是污水处理过程中产生的重要问题。对污泥中的有毒元素(如汞)进行定量分析, 一方面可了解污水处理工艺的效果和效率, 另一方面也可以对污泥的综合利用提供重要的指标与参数。采用微波消解, 利用微波辐射引起的内加热和吸收, 提高了消解的速度和效率, 避免常规消解方法容易造成污染和待测元素挥发损失。

微波消解—氢化物发生原子荧光法测定污泥中汞的方法, 具有溶剂用量少、溶样速度快、待测元素挥发少、检测限低等特点。精密度、准确度均好, 适用于污泥中汞的测定。

1 实验部分

1.1 基本原理

汞经过消解转为离子状态, 在酸性介质与硼氢化钠发生还原反应, 形成汞蒸气, 由高纯氩导入石英管, 操作温度 900 $^{\circ}\text{C}$ 。对汞空心阴极灯特征谱线产生吸收, 激发态原子在返回基态时射出共振荧光, 在一定浓度范围内与汞的含量成正比。

1.2 仪器与工作条件

仪器: 海光 AFS1201 型双光道原子荧光光度计, 汞空心阴极灯, MK-1 型压力自控微波溶样系统(带高压密闭溶样罐)

工作条件: 波长 253.7 nm; 灯电流 30 mA; 负高压 280 V; 炉温 900 $^{\circ}\text{C}$ 。纯氩气流量: 载气时 500 mL/min; 屏蔽气时 1 000 mL/min。积分时间 10 s。峰面积荧光强度定量。

1.3 试剂制备

硝酸—重铬酸钾溶液: 称取 0.5 g 重铬酸钾,

溶于水。加入 50 mL 硝酸, 用水稀释到 1 000 mL。

汞标准储备液 (10 mg/L): 吸取汞标准液 (1 000 mg/L) 10 mL, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用硝酸—重铬酸钾溶液定量。

汞标准使用液 (0.1 mg/L): 吸取汞标准液 10 mL, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用硝酸—重铬酸钾溶液定容, 临用前配。

0.04% 硼氢化钠溶液: 将 2.5 g NaOH 和 0.2 g NaBH_4 依次溶于水中, 加水定容至 500 mL。

5% (v/v) 盐酸溶液: 50 mL 盐酸加水定容至 1 000 mL。

1.4 实验步骤

1.4.1 样品处理

准确称取 1.00~2.00 g 风干污泥样品于溶样杯内。依次加入 2 mL 硝酸, 6 mL 盐酸, 1 mL 过氧化氢。将溶样杯放入可控密闭溶样罐, 再放入微波炉。开启微波炉, 调节加热时间: 0~1.0 (MPa) 2 min; 1.0~2.0 (MPa) 2 min, 2.0~2.5 (MPa) 2 min。消解完毕, 待微波炉自动关闭片刻后打开炉门, 取出罐体, 冷却至室温。开盖, 把杯内溶液转移到 10 mL 容量瓶。用水定容至刻度, 摇匀。同时做试剂空白, 按选定仪器条件进行氢化物还原原子荧光法测定。

1.4.2 标准曲线的绘制

取 100 mL 容量瓶 5 个, 分别加入汞标准使用液 0.00, 5.00, 10.00, 20.00, 30.00 mL。用 5% 盐酸定容至刻度, 摇匀。此标准系列汞浓度为 0.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0 $\mu\text{g/L}$, 以荧光强度对汞浓

度绘制标准曲线。

1.4.3 计算

样品中汞浓度： $c = m/G$ 。

式中 c 为样品中汞浓度， $\mu\text{g/g}$ ； m 为由标准曲线上查得的汞含量， μg ； G 为测定所取样品量， g 。

表1 不同消解条件下的消解效果

序号	加入试剂量/mL			加热时间/min			消解结果	标样测定值 mg/kg	相对偏差 %	相对误差 %
	HNO ₃	HCl	H ₂ O ₂	0.1~1.0 (MPa)	0.1~1.0 (MPa)	0.1~1.0 (MPa)				
1	8.0	0	0	2.0	2.0	2.0	稍浊液	13.2	6.7	-12.0
2	0	8.0	0	2.0	2.0	2.0	微浊	14.7	3.0	-2.0
3	0	8.0	1.0	2.0	2.0	2.0	清(微绿)	14.8	3.2	-1.3

本实验表明，由于经处理后的污泥不存在粒径较大的颗粒，因此消解的时间不需要设置太长，以免降低消解效率。本方法采用梯度加压，每梯度的消解时间设为 2 min，即可得到较满意的消解效果。其次，采用王水比采用硝酸的消解效果更好，能更有效地从硅酸盐基质中洗出大部分金属。另外，过氧化氢分解产生的高能态活性氧对有机物质破坏特别有利，加入适量的过氧化氢也有利于消解完全，减少消解时间。

2.2 精密度和准确度

采集广州市 2 所污水处理厂（大坦沙、猎德污水处理厂）的剩余污泥样品 4 组，按上述方法测定 8 次，同时进行回收实验。所得精密度和回收率见表 2。

表2 不同污泥样品检测的精密度与回收率

样品	本底值	加入量 mg/kg	平均测得值 mg/kg	回收率 %	RSD %
大坦沙污泥 1	0	5.00	4.72	94.4	3
大坦沙污泥 2	0	5.00	4.85	97.0	2.8
猎德污泥 1	0	5.00	5.12	102.4	2.2
猎德污泥 2	0	5.00	4.82	96.4	3.2

本方法的回收率介于 94.4% ~ 102.4% 之间，

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件选择

称取汞含量为 15.0 mg/kg 的国家标准样品，采用不同的消解方法进行消解，效果见表 1。

平均相对偏差为 2.8%。

2.3 工作曲线和检出限

荧光强度与汞浓度在 0 ~ 30.0 $\mu\text{g/L}$ 范围呈线性关系，相关系数 $r = 0.9998$ 。

按测试方法平行进行 11 次空白试验，以 3 倍标准偏差除以工作曲线斜率进行计算，求得溶液中汞的检出限为 0.06 $\mu\text{g/L}$ ，按称取 2 g 样品计算出本方法的检出限为 0.12 $\mu\text{g/kg}$ 。

3 小结

用本方法与 GB/T17136 - 1997 标准测汞方法相比较，精密度和准确度无明显差异，而采用本方法样品消解的时间仅需要 12 min 左右（包括冷却样品罐在内），也不存在污染和样品损失的问题。

4 参考文献

- [1] 鲁丹, 李海涛. 微波消解—氢化物发生原子吸收光谱法测定食物中的汞. 光谱学与光谱分析, 1999, 19 (3): 394
- [2] 国家环境保护局. 土壤质量—总汞的测定. 1997
- [3] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 冷原子荧光法测量汞. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 174

Measuring Hg in Sludge by Microwave Decomposition - Hybride Atomic Fluorescent Method

Sun Lei Mai Xianhao Feng Yiwu Zhao Jinghao

Abstract The Hg in sludge was measured by microwave decomposition-hybride atomic fluorescent method. Optimizing condition and the comparison with other analysis was studied. Results showed that this method is simple and fast, the fluorescent strength is linear related with Hg concentration in the range of 0 ~ 30.0 $\mu\text{g/L}$, measuring limit is 0.12 $\mu\text{g/kg}$, relative index $r = 0.9998$, recovery rated within 94.4% ~ 102.4%, relative deviation is not exceed 3.2%

Key words sludge Hg microwave decomposition hybride atomic florescent method