

冶金三废分析文集 与水质分析方法



湖南省金属学会
湖南冶金科技情报站
一九八〇年八月

编 者 的 话

为了交流冶金三废分析技术方面的经验，促进冶金三废分析工作的开展，湖南省金属学会和湖南省冶金科技情报站于1979年10月在长沙召开了“湖南省冶金三废分析报告会”。我们从会议交流的报告、论文中选出21篇，连同数年来我省水质分析实践总结的水质分析方法，汇编成册，供从事环境保护和环境污染分析工作的人员参考。不当之处，请批评指正。

目 录

第一部分 论 文 选 编

冶金工业污染状况与国内外环境污染的控制技术	冶金部建筑研究总院 环保所 随凤芝 (1)
无焰原子吸收法分析环境样品中的痕量金属元素	中国科学院环境化学研究所 金龙珠 (8)
离子选择电极的进展	湖南大学 俞汝勤 (14)
水中微量元素的分离与富集(吸附胶体浮选法)	株洲冶炼厂 苏 德 (26)
微量铬的分离和测定	中南矿冶学院 范 健 (32)
萃取—原子吸收法测定水中微量元素	广东有色金属研究院 谢玉祥 (55)
天然水中痕量钴的测定(极谱催化波法)	武汉大学 李培标等 (60)
痕量铬离子的测定(极谱催化波法)	武汉大学 韦进宝 (65)
重铬酸钾容量法测定铁矿石中的铁(不用汞盐的中性红—铜离子催化法)	冶金部矿冶研究所 杨佑生等 (70)
利用孔雀石绿分光光度法测定铅	株洲冶炼厂 张之锁 (74)
无氰测定铜、镍、钴中的微量锌	株洲冶炼厂 肖永球 (77)
环境样品中痕迹四烷基铅的分析	株洲冶炼厂 曾北危 (78)
水中微量硒砷灵敏快速联合测定法	广东有色金属研究院 谢玉祥 (82)
土壤中微量铍的测定	水口山矿务局 占孝云 (87)
金膜富集原子吸收测汞法	湖南省劳卫所 陈桂贻 (91)
低放射性污水中微量钍的分析	湖南冶金研究所 孙 玲 (95)
炼铜炉渣中铜的物相分析	水口山矿务局 杨遵义 (99)
大气中砷污染的测试	湘潭钢铁厂环保科 (102)
稀土冶炼低放射性废水总 α 比放快速测定法	湖南冶金研究所 曹学忠 (106)

广西大厂长坡选厂锡石浮选工业投产试验水样中砷的现场分析

冶金部矿冶研究所 彭维宁 黄江明 (108)
大厂中试所 熊春秀

极谱催化波法测定地下水中痕量氰化物..... 武汉大学 赵藻藩等 (111)

第二部分 水质分析方法

一、化学分析法

- (一) 铜的测定..... (112)
- (二) 铅的测定..... (112)
- (三) 锌的测定..... (113)
- (四) 汞的测定..... (114)
- (五) 镉的测定..... (115)
- (六) 总铁的测定..... (116)
- (七) 锰的测定..... (116)
- (八) 镍的测定..... (117)
- (九) 六价铬的测定..... (117)
- (十) 总铬的测定..... (118)
- (十一) 砷的测定..... (119)
- (十二) 氰化物的测定..... (120)
- (十三) 氟的测定..... (121)
- (十四) 酚的测定..... (122)
- (十五) 苯的测定..... (123)
- (十六) 硫化氢及硫化物的测定..... (124)
- (十七) 黄药的测定..... (125)
- (十八) 黑药的测定..... (127)

二、极谱法

- (一) 伏安法..... (128)
- (二) 示波极谱法..... (129)

三、原子吸收分光光度法

- (一) 工业废水中铜、铅、锌、镉、铁、钙的测定..... (130)
- (二) 天然水中铜、铅、锌、镉、镍、钴、铁、铬、铈的测定..... (131)

四、水样的采集与保存

- (一) 试样容器..... (132)
- (二) 水样的保存与预处理..... (133)

冶金工业环境污染国内外的控制技术及其动向

冶金部建筑研究总院综合技术研究室
环境保护研究所

近十几年来,环境保护已经越来越成为人们所关心的重大问题。环境污染和自然生态的破坏,是伴随着现代工业、农业发展而产生的一个新问题。

环境,是指自然环境而言,它涉及到空气、水、土壤、食品、声音等,不用说这是与人们的生活息息相关的,如果大气、水质或土壤等环境遭受污染,将会影响人体健康,并使农业、牧业,鱼业受到影响,工业生产本身最终也将受到限制,现代化的工农业尤其如此。同时污染环境的各种物质,包括有毒、有害物质在内,其中许多是人们生活和社会生产过程中需要的有用资源和能源,弃之是害,污染环境,回收则是宝,可以节源开流。

防治污染,保护环境,从上述人体健康和人们生活,工农业生产以及资源和能源利用这三个方面来看,都具有重要的和深远的意义。

在国民经济各部门中,冶金工业是环境污染的一个大户。冶金工业与化工、造纸工业并列,是工业部门产生污染造成公害的三大行业之一。冶金污染的特点是数量大、毒性强、种类多,如不加以认真治理,则将对环境造成水质污染、大气污染、噪音、恶臭等公害。

对于七十年代典型的冶金工业环境保

护是个什么状况?水平如何?根据目前掌握的情况作如下的探讨,仅供参考。

评论一个企业环境保护技术水平,以该企业所在地区的环境质量作为衡量基准可能是一种较好的评价方法。也就是说,该企业生产过程中产生的废水、废气、废渣、噪音等污染物质对该地区的大气、水质、居民和职工健康的影响如何。

以此基准概括国外钢铁企业环境保护状况达到以下四个方面:

1.废水循环率达90%以上,有的已达96%(如日本的扇岛钢铁厂),补充新水量一般为10吨/吨钢,低的为2吨/吨钢左右(我国搞的好的工厂新水补充量为33吨/吨钢),对于必须外排的污水,采用净化装置达到了无害排放。

2.工业区的降尘量能够控制在10吨/月·公里²以下(我国钢铁联合企业降尘量一般在200吨/月·公里²左右),从而使得附近的厂区和附近的居民区保持了空气清洁,看不到烟囱吐黑烟,一些炼钢车间由天窗排出的烟气也予以净化,二氧化硫也得到了控制。

3.国外称之为第三公害——噪音,在钢铁厂也开始引起重视,并采取了若干措施,使得厂区环境界线上的噪音控制在60分贝,保证了居民不受噪音的干扰。

4.基本实现了园林化。国外称绿化为“有生命的绿色过滤器”，它有滤尘、消音、吸毒、制氧等作用。绿化面积占厂区总面积的10%以上，把创造一个“绿色的和阳光明媚的工厂”作为环境保护的目标。

一、工业废水污染控制技术及其动向

工业废水治理技术在于提高废水循环比例，以达到密闭循环为目标，只有在不能闭路循环的情况下，才将部份外排的废水作进一步净化，以使其符合外排标准。

1.钢铁工业废水

钢铁工业废水，包括以含酚、氰有害物为特征的焦化酚氰污水，以含固体悬浮物为特征的烧结、炼铁、炼钢、轧钢的废水，以及酸洗钢材产生的酸洗废液与酸洗废水。

(1) 焦化酚、氰废水

我国焦化废水近十几年来进行了大量的试验研究工作，许多大、中、小型焦化厂都相继建立了高浓度脉冲萃取和低浓度生化脱酚两级处理流程，但这种处理仍不能从根本上消除污染，尚存在不少问题，主要是：

①各厂生化处理均达不到设计负荷，一般处理量仅达设计负荷的50—60%。

酚、氰浓度达不到外排要求，操作好的厂，出水酚可达0.5—1毫克/升左右，氰浓度仍有2—3毫克/升。

②脉冲萃取的脱酚效率一般只在90%左右，出塔酚浓度200毫克/升左右。

根据国外的动向和我国的现状，打算进行活性炭、流化床等三级处理技术的研究，解决酚、氰排放问题，另外探索生物铁法，以提高目前生化处理效率。

国外，美国、日本等国主要采用蒸汽脱酚或溶剂萃取、生物净化等方法处理。蒸汽脱酚效率90—95%，溶剂萃取设备有

塔和离心机。日本广畑焦化厂的萃取塔脱酚率96.5%（进塔酚1486毫克/升出塔含酚50.1毫克/升）；美国华尔顿钢铁公司用离心机脱酚，脱酚率98.6%（进水酚2500毫克/升，出水酚36毫克/升）。

近年来，日本采用了不回收酚，而用海水稀释后，直接进行生化处理的方法。也有的焦化厂采用生化后，再经活性炭吸附处理的所谓深度处理法。另外，在原有活性污泥法的基础上有了较大的进展，美国进行了纯氧曝气，深层曝气，接触曝气流化床等研究。在生物活性污泥法和物理化学组合的处理方法上也有新的进展，如在曝气池中投加粉末活性炭，金属盐类等，美、日等国已进行生产性运转，达到三级处理标准，日本在七十年代生物铁法处理生活污水也属此法。

现在，国内有些单位，在三级处理上也进行了大量的研究，例如臭氧氧化，活性炭吸附，混凝过滤，用微生物再生活性炭等。

(2) 高炉煤气洗涤水

国内高炉煤气洗涤水的处理方法有：

①沉淀或水渣过滤法，去除悬浮固体。沉淀池有平流沉淀池和辐射式沉淀池。平流池由于清渣困难，管理不便，占地大、沉淀效果低等原因，许多已废弃，但也有一些厂使用较好的，如鞍钢的平流池，多年来一直正常使用。他们采用清水泵间断排泥，辅以高压水冲泥，效果好。辐射式沉淀池效率较高，对大、中型厂高炉污水，一次沉淀出水可满足净化要求。我院曾对旋流沉淀池和平流池进行加斜板的试验，结果表明，加斜板后沉淀效果可提高4—8倍。

为了提高沉淀效率，可以投加混凝剂，目前使用的混凝剂有三氯化铁、硫酸亚铁、石灰、碱式氯化铝或聚丙烯酰胺等。

②水质稳定处理：目前主要采用酸化法（投加硫酸或盐酸等）、石灰软化法、石灰软化加碳化法（在石灰软化的同时通 CO_2 烟气）。

有的厂把洗涤系统与冲渣系统联合考虑，利用洗涤水冲渣与水渣过滤来降低其硬度。

③氰化物的处理、洗涤循环水中的氰化物有用硫酸处理变为亚铁氰化物，处理效率可达90%以上，但是硫酸用量大，氰化物达不到利用目的。且污泥处理不当，尚能产生二次污染。也有的小厂用塔式生物滤池处理，出水可达排放标准。也有试验用碱吸收法回收氰化物的，但目前技术上仍存在一定的問題。

我院和有关单位曾进行渣滤法的试验，目前正在探索渣滤法的机理，今后拟进行水质稳定的应用试验。

国外，日本高炉煤气洗涤水，采用不设冷却塔，不外排污水的密闭循环系统。据不完全统计已有四家钢铁厂使用。由于不设冷却塔，减少了占地和投资。又由于不外排污水，减少污染。循环供水温度低于 $50-60^\circ\text{C}$ ，保证煤气清洗要求。普遍采用二文排水，直接加压供一文用，一文排水进沉淀池处理后，供二文循环系统用。

为了降低水质硬度，一般采用加氢氧化钠以及碳酸盐分离并沉淀在浓缩池内。为了使沉淀效果好，还投加高分子混凝剂。在水质稳定方面，一般投加防垢剂和防腐剂。

（3）转炉废水与高梯度磁过滤技术的运用

转炉废水多采用混凝沉淀方法去除水中的悬浮物，一般采用辐射式沉淀池。近年来，开始运用磁处理技术进行污水处理。

目前，国内某些单位曾进行过磁絮凝

和磁盘过滤（永磁）试验，证明对转炉除尘废水有效果。我院目前正在准备进行高磁（电磁）过滤装置试验，用来去除钢铁废水中的磁性和非磁性悬浮杂质。

高梯度磁过滤这一新技术已开始用于钢铁厂水处理系统中，节约占地面积和设备运行费用。日本从七十年代起在某些钢铁厂采用这一技术。例如扇岛热轧、八幡转炉除尘等。高磁过滤器的滤速一般大于200米/时，效率70%，磁场强度3000~5000奥斯特；为了提高处理非磁性物质的去除效率，采用投加混凝剂的办法。例如苏联第聂伯冶金工厂在平炉湿式除尘器排水系统上装置了磁絮凝装置，半工业性试验证明，它是有效的办法。美国麻省理工学院和磁研究室(Sala magnetics)共同研究了高梯度磁场分离方法。近年来已成功的应用到陶土和铁矿方面的水处理上。

西德的马卡德乐斯(MAGNADISC)磁过滤装置也应用到冶金工业废水的净化上，这种技术首先用到选矿厂磁铁矿的选矿上，以后又应用到热轧车间的铁皮废水的处理上，效果很好，出水悬浮物含量在30—50毫克/升以下。加拿大原子反应堆循环水处理系统也成功的应用了高磁分离法。

（4）酸洗废液和酸洗废水

我国酸性废水问题较大，许多废水不经处理，而外排，有的用石灰中和而排放，中和渣没有解决。废酸回收方面我院和有关单位进行了减压蒸发法回收硝酸、氢氟酸酸洗废液的试验研究。硝酸回收效果90%以上，氢氟酸回收效果95%以上。已用于生产。

国外，美国主要采用深井压力排放，中和及回收再利用三种方法。深井排放，由于要求一定的地质条件并有引起小型地震的危险，近年来已很少采用。中和法的

缺点是污泥处置困难。至于是否回收再利用,要进行技术经济比较后确定。

日本在回收酸洗废液方面,由于采用了付产铁氧体或用于油漆工业的氧化铁粉等产品的工艺流程,因此酸的回收利用工程开展得比较好。日本1969年首创了处理硫酸酸洗废液并回收硫酸的工艺,建成了月产150吨高级氧化铁的设备。新日铁君津钢铁厂采用化学铁氧体从盐酸酸洗液中回收盐酸和高级铁氧体原料。

2. 有色金属冶炼工业废水

有色金属废水是一种含有铜、铅、锌、镉、汞、铬、砷等重金属离子废水,砷是非金属,但是它的毒性及性质类似于重金属,常与重金属共生,亦归于重金属范畴。这种废水流量也较大,有害物质浓度也较高。废水中的这些有毒物质,有的能在环境中或动、植物体内积累,有的本身就是剧毒物质,如不加以处理而外排,则不仅污染环境,影响农、渔业生产,严重的危害人体健康,而且会流失国家资源。

据调查,我国有色冶金工业废水的情况,有处理设施的,仅占所调查的三十二个厂、矿中的40.7%,而且设施都很不完善,正常运转的极少,大部分废水都没有达到国家排放标准就排放,造成污染。

我国重金属冶炼工业废水,目前大多数采用石灰中和法,由于没有自动控制措施,处理水质达不到预期目的。中和渣的脱水和综合利用问题,还没有理想的解决办法,存在二次污染问题。总而言之,目前,有色冶炼废水的处理技术还不能满足环境保护的要求,不能适应我国有色冶金工业发展的需要。

目前,国外在生产中,实际应用的主要是化学沉淀法,即重金属离子废水先通过必要的氧化或还原预先处理,将金属离

子反应成稳定的阳离子形态,再用化学药剂使水中重金属从可溶性化合物生成不溶性化合物,然后,以过滤沉淀等物理方法分离除去。化学药剂多用石灰乳,也有添加无机凝聚剂或高分子絮凝剂的。在处理系统中均装有pH值自动调节和自动加料装置,两者互相配合组成自动监控系统,以保证整个操作长期运转和可靠。经过这样处理的废水大部分可循环利用,少量外排废水还必须经过离子交换、电渗析、反渗透、电解等进一步处理,使有害的重金属离子达到最低限度。

3. 冶金工业废水控制技术与发展动向

(1) 优先采用无害化工艺,这是解决一系列的污染问题的好办法。

例如,美国用矿体原地浸出法开采铜,而解决了一系列的污染问题,奥地利鲁特纳公司首创的中性电解去磷工艺,部分的代替了轧钢酸洗工艺,有助消除带钢酸洗废水和酸雾的污染。日本把大量环保经费用于研究无害化工艺。

(2) 提高循环用水率,以闭路循环为目标。

日本钢铁厂循环用水率1966年为63.2%;1971年为89.4%。目前日本的君津厂为93.4%;加古川厂为96.1%。美国方塔那厂的循环用水率为97%;法国的索里梅厂的循环用水率为95%;我国鞍钢的循环用水率为80%;首钢为70%;还需进一步提高循环用水率。

(3) 清浊分流,就地净化,分片循环,综合利用。

冷却水与其它污浊水(如除尘水)分流以缩小净化污水量,对需净化的污水,以就地处理为主,避免不同类型污水混合,以简化净化工艺。对大型企业,循环系统采用按工序分别设置的方案。如钢

铁联合企业，通常烧结与炼铁组成一个供排水循环系统，炼钢、焦化、轧钢等分别设置各自的供排水循环系统。各系统有其自身的净化设施，在净化方法上，充分考虑综合利用，如日本对轧钢酸洗废液的治理创设了付产高级铁氧体材料或颜料工业的原料氧化铁的方案。

(4). 综合利用污泥，避免二次污染。

尽量以废水净化后所产生的污泥用于本厂的生产工艺中。如烧结、高炉、转炉除尘污泥回用于烧结等。

(5). 研究高效的净化剂、设备和工艺

如研究高分子絮凝剂（有高达1000万分量子的絮凝剂）。

目前，磁处理技术将得到更多的应用，一是磁絮凝技术，二是磁力分离机，三是磁滤技术。

磁絮凝和磁力分离机对冶金含氧化铁废水处理很有利。美国对转炉除尘污水用高分子絮凝剂和磁力分离机，不但去除磁性悬浮物，还可以去除非磁性悬浮物和油类杂质，不溶于水的污物可瞬时去除。

水中如不含磁性的杂质，可在水中加磁性铁粉，然后加混凝剂形成以磁性铁粉为核心的絮状物，再经磁力分离机，出水可达很好的水质。美国用高达2—5万高斯的超异磁场处理废水，可以处理带磁性、不带磁性的悬浮固体，甚至可以处理有机物的废水。

二、冶金工业大气污染的控制技术与动向

从国外对冶金工业环境保护设施的投资上看，防止大气污染的投资占一半以上。

1. 尘

烟尘是一个主要的污染源。目前，国内外最常用的除尘设备为电除尘、布袋除尘、文氏管湿式除尘器三种；国外以电除

尘，布袋除尘器在工程上采用较多。据统计，美国每年安装这几类除尘设备的投资比例为：

电除尘器：袋滤器：湿式除尘器 = 6 : 2.5 : 1，日本则以电除尘器和布袋除尘器应用最广，几乎占除尘装置总数的90%。

国内冶金工业用电除尘的只有几家，布袋除尘器有色企业用得较多。

文氏管湿式除尘，在高炉和转炉系统用得较多。

2. 二氧化硫

在金属冶炼过程中排出大量的二氧化硫烟气，其中高浓度的均可回收制酸，而小于3.5%的低浓度二氧化硫烟气则难于处理，钢厂烧结机排出的二氧化硫烟气也属于低浓度的。

脱硫的途径一般有三个，一个是烟道气脱硫，一个是燃烧矿或矿石脱硫。由于这几种脱硫方法需要的投资相当高，所以到目前为止，冶金厂矿大量低浓度二氧化硫烟气大多数采用高烟囱排放的办法。在遇到逆温层天气和其它不利情况，则改用低硫燃烧或低硫矿石，或减产，以减少排放到大气中的二氧化硫。

国外七十年代以后多发展湿法脱硫技术。近几年来，由于排放标准日趋提高，要求进一步提高脱硫效率，同时，脱硫的副产品不易推销，使排烟，脱硫装置成本增加很多，因而排烟脱硫技术的推广使用受到限制。

3. 氟化氢

铝厂含氟烟气净化在七十年代以前，采用湿法净化再生冰晶石或制取各种氟化物为多。七十年代以来，含氟烟气干法净化得到较大的发展。目前，我们国家也是这两种方法，但我国的一些铝厂，因受某些条件的限制，用的不多。美国铝业公司

398净化系统,已普遍在自焙系统中使用,这种方法的效果可达98%。

干法净化的一次投资和运行费用都比湿法经济,但也带来了一些问题,如车间的卫生条件不佳,所以湿法净化也常被采用。

4. 冶金工业大气控制技术的发展动向

微粒控制技术得到重视。美国环境保护局在1976—1985年的研究与发展规划中提出,要把冶金工业微粒控制技术作为首要项目进行研究。

当前,大气污染中的一个突出的问题,是飘尘没有解决。粉尘颗粒在10微米以上,是人的肉眼能看得见的,而特别是1—10微米的粉尘是肉眼看不见的,这些微粒尘能通过人体呼吸系统更深的进入肺部。在冶金工业中,这些粉尘含有毒金属,是造成各种职业病的主要病因。

微粒控制技术的重点是对低硫和洗过的煤直接燃烧控制排放,这就要求大力提高除尘设备的收尘效率。提高除尘效率的途径一是微粒粗化,如利用凝聚,凝结原理,使细尘变粗尘,然后用现有除尘设备收集;二是改进现有除尘设备或研制新型除尘设备,提高收集微粒的效果。

同时,二次烟尘控制技术将得到普遍的应用,对于加料,出成品,排渣等散发到车间的二次烟尘将收集予以净化。主要是发展袋式除尘器。日本电炉车间二次烟气处理装置,已经安装和正在建设的已达五十台。美、英也在氧气顶吹转炉车间安装二次烟气净化系统的实例,力争向所谓“清洁工厂”迈进。

另外,制定更严格的排放标准,如美国对冶金工业的绝大多数工艺,设备要求烟尘排放浓度在50毫克/立米以下,电炉在12毫克/立米以下,这样,就对除尘设备提出更高的要求。

三、冶金工业钢铁渣国内外的处理技术与利用情况

目前,国内渣比高,每炼一吨钢,要产生一吨渣,其中750公斤高炉渣,250公斤钢渣,比国外高一倍,或者还要高些。

随着钢铁工业的发展,钢铁渣迅速增加,目前全国排渣量已达二千七百万吨(其中铁渣,即高炉渣二千多万吨,钢渣六百多万吨)。

国内在钢铁渣处理,以及钢铁渣综合利用方面,都积极开展试验研究工作,近年来有些厂已采用了炉前钢渣淬水,炉前热泼的快速排渣工艺。

目前,马钢、湘钢平炉前期渣已采用水淬工艺,作烧结、溶剂、肥料等使用。

太钢热泼转炉钢渣1975年投产,钢渣返回高炉代替石灰作溶剂使用。

在钢铁渣综合利用方面,经过多年的努力,取得了一定的成绩和经验。目前,国内水渣产量约为1595万吨,利用率可达78.8%,主要用途做建筑材料,已得到广泛应用。除包钢及少数厂不能利用外,其它厂、公司都不同程度的利用起来,如首钢的利用率可达100%。

经过二十多年的实践,我国发展钢铁渣综合利用方面已初步走出了一条符合我国国情的路子,简单的说,就是对当年排出的高炉新渣发展水渣生产,主要用于水泥工业,对已积存的水渣、大力发展矿渣石的开采和应用,新、老渣并用,兼顾多种用途。

我国目前渣害严重的是钢渣,利用不算广泛。利用率约10%左右,绝大部分还没有利用。

经过近些年来的试验研究,钢渣热泼、水淬工艺、钢渣炉料、钢渣水泥等已试验成功。但投产的厂很少。

国外对钢铁渣的处理已从过去单纯的废弃法发展到提出“固体资源化的口号”，不断寻找好的利用途径。1965年美国国会制定了《固体废物处理法》。到1970年制定了《资源回收法》。日本于1976年成立了“钢铁渣计划利用委员会”，其任务是研究和推广钢铁渣的利用。

一些工业先进国家，已经基本上做到了高炉渣产用平衡。随着高炉大型化，要求有快速排渣工艺，采用水淬工艺适应了

这一要求。

1976年法国利用了1300万吨（包括水渣和碎石），主要用于建筑材料。钢渣返回高炉作溶剂是有效的利用途径，其余的钢渣则用于道路材料，农用或填海等等。1974年西德使用了30万吨钢渣作农肥。1976年日本的农用钢渣达100万吨。钢渣中还含有2—4%的废钢，目前有些国家也设法回收。美国在1970—1972年仅从钢渣中就回收了350万吨废钢。

1974年几个国家高炉渣利用情况

			美 国	西 德	法 国	英 国	日 本
出 渣 量 (万吨)			2710.7	1424.3	1475.3	560	2718.1
用于混凝土	空气慢冷渣	混凝土骨料 混凝土砌块	261.0 39.2		34.8 21.1	24.0	93
	急冷渣	细 骨 料 砌 块	0.9 12.3		4.1 5.4		研 究 中
	膨胀渣	轻 骨 料 砌 块	1.9 119.0	} 20.0 }	} 7.8 }	} 3.8 }	
小 计			433.4		73.2	42.4	93
其它用途	沥 青 混 凝 土 道 路		447.0	71.2	71.8		} 126.4
	路 基		997.0	820.4	429.4		
	路 基 用 水 渣		124.0	若 干	256.7		
	铁 路 道 渣		364.0		8.1		
	矿 渣 水 泥		27.5		372.2		105.1
	填 充			相 当 量		填坑80	71.3

参 考 资 料

- 〔1〕 废水处理专集之二、之三，《冶金环保情报资料》，1978年1月3日。
- 〔2〕 国外钢铁工业环境保护技术，《冶金环保情报资料》，1978年5月。
- 〔3〕 联合国钢铁环境专题讨论会集之一 发展中国家钢铁工业对环境的影响，《冶金环保情报资料》，1979年1月。
- 〔4〕 冶金部建研院环保所，冶金环保技术，1979年1月。
- 〔5〕 冶金部情报所，美国冶金工业环境污染和控制技术，1978年。
- 〔6〕 冶金部建研院环保所综合技术研究室，英国钢铁厂的环保技术措施，1978年。
- 〔7〕 冶金部钢铁设计院，西德钢铁工业简况 1978年。
- 〔8〕 冶金部建筑研究总院，国外钢铁工业环境保护的水平和特点，1978年12月。
- 〔9〕 Wasser. Luft und betrieb, «Zeitschrift für Umwelttechnik» 1978年 11月。

无焰原子吸收法分析环境样品中的痕量金属元素

金 龙 珠

(中国科学院环境化学研究所无机分析室)

电热石墨炉原子化器是在1959年以后发展起来的。它与火焰原子吸收法比较,具有灵敏度高2至4个数量级、取样量少等优点。近年来在环境样品的分析中得到日益广泛的应用。

我们用P-E503型原子吸收仪、HGA-72型石墨炉对水、大气飘尘、土壤以及人体血液、指甲和鱼等生物样品中

的一些痕量重金属元素铅、镉、铜、锰、铬、铍、硒、钼、银等进行了分析测定,其方法简单介绍如下。

一、水的分析

水样直接注入原子化器测定的条件和检出限在下面表中列出,进样体积均为50微升。保护气体氩气流量均为1.7升/分。

元素测定的条件和检出限

元素	波 长 (毫微米)	狭 缝 (毫米)	干燥阶段		灰化阶段		原子化阶段		通 气 状 况	检出限 (克)
			温度 (°C)	时间 (秒)	温度 (°C)	时间 (秒)	温度 (°C)	时间 (秒)		
镉	228.8	0.7(4)	105	40	350	30	2000	4	停气	1×10^{-12}
铅	283.3	"	"	"	550	"	2040	4	停气	1×10^{-11}
铜	324.7	"	"	"	900	"	2600	7	正常	2×10^{-10}
锰	279.5	"	"	"	1100	"	2600	7	正常	5×10^{-11}
铬	357.9	"	"	"	1350	"	2660	7	正常	2×10^{-10}
铍	234.9	"	"	"	1350	"	2660	7	停气	5×10^{-12}
硒	196.0	"	"	"	700	"	2620	7	停气	5×10^{-11}
钼	313.3	"	"	"	1350	"	2660	7	正常	5×10^{-10}
银	328.1	"	"	"	800	"	2500	4	停气	1×10^{-11}
锡	224.6	0.2(3)	"	"	1000	"	2660	7	停气	1×10^{-11}

干燥是一个低温加热过程,蒸发除去种种溶剂。为防止样品的飞溅,最理想的是在稍低于溶剂沸点温度下进行。灰化阶段的目的是在保证欲测元素没有明显损失

的前提下,将样品加热到尽可能高的温度,使样品的基本破坏或蒸发,从而减少了元素间的干扰及光散射或分子吸收引起的背景问题。原子化阶段是使待测元素原

子化。在此阶段采用停气操作可提高某些元素的灵敏度2至4倍,有时“停气”还可以消除共存元素的干扰,例如通过“停气”,可消除镁和铝对测定铍时的增感效应。但是,“停气”操作有时也会使背景值显著增大,或者对某些元素的灵敏度无多大改进,还考虑到对石墨管使用寿命的影响,在这些情况下不宜进行“停气”原子化操作。

一般透明水样(除海水外)中多数元素的分析都能直接进样测定,若水中有悬浮的颗粒应预先放置澄清或过滤后再进样测定。除特别纯的水之外,都要用标准加入法或通过工作曲线进行校准。波长较短的元素必须进行背景校正。我们分析江西某铍矿区水中元素铍时,加入同一标准铍溶液到不同矿水样品中,其回收率依赖于水样的成份和进样体积,所以必须采用标准加入法。

将含有有机物的水样直接进样,会引起很大的背景吸收值;在灰化阶段更易导致一些易挥发元素的损失,甚至某些高温原子化的元素的回收率也会减低,这是由于共挥发或金属元素与有机物形成了易挥发的化合物所致。为了准确地分析这种类型的水样,应当预先用硝酸和过氯酸加热水样,破坏全部有机物,待分解酸溶液蒸干后,用稀硝酸溶液提取所测元素然后进行测定。

采用电热石墨炉原子化器虽有较高的灵敏度,可是当一些元素含量甚低时,水样直接进样仍然不能检出,需要预先浓缩富集。如湖水和自来水中钼的含量一般为 10^{-9} 至 10^{-10} 克/毫升,直接进样时仪器检出下限为 2×10^{-8} 克/毫升,为此我们用每毫升5毫克的BPHA(N—苯甲酰—N—苯基羟胺)—氯仿溶液5毫升,从50至250毫升0.5N盐酸水样溶液中萃取钼,继而用2

毫升1:1氨水反萃取测定^[11]。又如雨水中银的含量低至 10^{-13} — 10^{-11} 克/毫升,直接进样的检出限为 10^{-10} 克/毫升,我们也预先进行萃取富集^[12],即在100毫升0.5N硫酸的雨水样品中加入1毫升2%APDC(吡咯烷二硫代甲酸铵)水溶液,并用3毫升氯仿萃取银,接着用2毫升1:1氨水反萃取和原子化测定。

对于海水等复杂基体的水样,通常不直接引入原子化器分析,因高浓度氯化钠的蒸发会引起很大的分子吸收和光散射,甚至用氘灯校正背景时也不能完全消除这些影响。为此,可在进样测定之前经过萃取或离子交换法除去氯化钠等基体;也有文献^[14]指出使用特殊设计的能快速升温的电热原子化器,在氯化钠基体蒸发及产生干扰之前进行待测元素的原子化,测定海水中的镉。通过基体改进效应的研究与应用,使得直接进样测定海水成为可能。所谓基体改进效应就是在待测溶液中或在石墨炉内加入某种化学试剂,使待测元素转变为较稳定的化合物,或使基体转变为在低温易于分解或挥发的化合物,从而防止在石墨炉灰化过程中待测元素的损失。已有许多工作^[13-61]报导了在含有大量氯化钠的样品中加浓硝酸铵溶液,加热使氯化钠转变成硝酸钠和氯化铵的混合物,后二者在500℃灰化时就能被分解驱除,而氯化钠在1100℃以上才明显挥发。我们关于基体改进效应的工作是在海水样品中加入微量钡,使铅的灰化温度可高达1200℃^[15]而无灰化损失,如图1所示。基体氯化钠在此温度下绝大部分挥发,再以氘灯进行背景校正后,氯化钠的影响完全可以消除。并在加入钡的同时加入镧以消除海水中硫酸根和磷酸根对铅的抑制效应。在加钡和镧之后可直接进样分析海水,铅的回收率达98—110%。

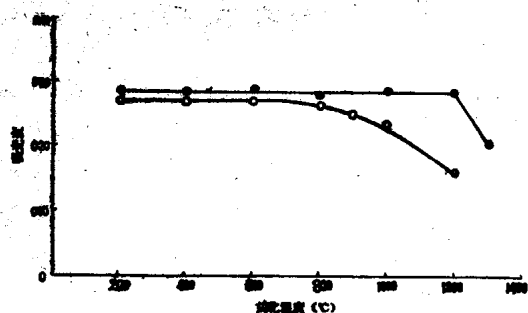


图1 加入钯对铅的灰化温度的影响

(o) 0.06 ppm Pb - 0.01 NHNO₃

(•) 0.06 ppm Pb + 50 ppm Pd

我们还将基体改进效应用于汞的分析。在较早的工作中,我们发现硝酸银,重铬酸钾均能稳定汞,使汞的灰化温度可以提高到250℃左右^[16]。银的作用在于与汞生成汞齐,重铬酸钾则似为生成汞的杂多酸盐,但由于石墨炉内的化学反应很复杂,目前尚不可能提供这种机理的实验数据。最近,我们应用微克量金、钯和铂于工业废水中痕量汞的直接进样测定^[17]特别是钯可以使汞的灰化温度高达500℃,比以往文献报导值高200℃,如图2所示。

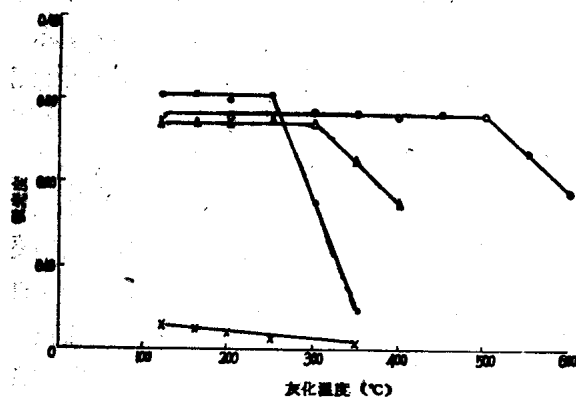


图2 不同基体改进剂存在时灰化温度对汞的吸光度的影响

(x) 1 ppm Hg - 0.01 NHNO₃

(•) 1 ppm Hg + 20 ppm Au

(o) 1 ppm Hg + 20 ppm Pd

(▲) 1 ppm Hg + 20 ppm Pt

在此灰化温度下,废水中有机物质已被分解驱除,而汞由于与钯形成了较难挥发的汞齐化合物而无灰化损失。

他人也报导了这方面的工作,如加入镍来减少硒的灰化损失以提高分析结果的精密度^[6]。此外,有些极易水解的元素如锡,应配制在较浓的酸溶液中,如果以它的稀酸溶液进样,测定时灵敏度低且重现性差。已有报导^[7]将锡配制成2N硝酸溶液进样,同时在石墨管内加入等体积的1:1氨水中和后再开始干燥、灰化和原子化测定,我们采用相同操作后,锡的检出限为 1×10^{-11} 克。

因为在天然水中的大多数元素的浓度都是非常低的,防止这些痕量元素的损失和沾污问题是很重要的,所以水样的正确收集和贮存也是特别值得注意的问题。应当选择合适的容器(一般以石英玻璃和聚乙烯容器最令人满意),适当地酸化水样pH至2以及冷冻贮存的方法来避免痕量元素在器壁上的吸附损失。在整个操作过程中还必须防止容器和加入的酸以及稀释用的水对水样的沾污。即使选用微量进样器时也要考虑到这两方面的因素。用带塑料头的微量进样器进样会引起相当高的空白值,以致使水样无法测定;反之,若用不锈钢针注射器进样水溶液时,又会引起钼和银的吸附损失。

二、大气飘尘的分析

测定大气飘尘中的痕量元素,用火焰原子吸收法需要大体积的样品,而用电热石墨炉原子化法因灵敏度高可少取样。只测定较窄含量范围的单一元素时,可采用快速且灵敏的直接取样法,即空气样品直接通过石墨杯或石墨管,然后将杯或管作为原子化

器。已有作者^[8]对于空气取样问题做了很好的介绍。测多种元素或一种含量范围很宽的元素时最好的分析方法是用有机或无机过滤器收集大气飘尘,然后用酸溶解。我们考虑到无机过滤膜中无机元素杂质较多,故采用聚氯乙烯有机膜收集大气样品。取一定面积的样品膜放入铂金坩埚内,置电炉上灰化,然后送入马弗炉中400℃—450℃灼烧以分解膜中有机物。无机物残渣用少量氢氟酸—硝酸溶解,蒸至近干后用稀硝酸提取至一定体积原子化测定。取不同浓度的待测元素的标准溶液置于几份等面积的空白有机膜上进行与样品同样的处理,即得该元素的工作曲线。样品膜也可直接用硝酸—高氯酸湿法分解破坏后,用稀硝酸提取原子化测定,但湿法分解时试剂空白较大。分析元素硒时,应在硝酸—高氯酸处理之前,在样品膜上加入一定量的镍溶液,避免硒在处理过程中的挥发损失,使其回收率达90%以上。应用上述方法我们完成了北京市东郊大气飘尘的普查工作^[9]及皮毛厂内飘尘中无机元素的分析^[10]。

三、土壤分析

配合土壤本底调查工作,我们建立了相应的测定钼和铍的分析方法。测钼时,预先用硝酸—高氯酸—硫酸混合酸分解0.1至1克研细的土壤样品,待硫酸冒烟后,样品全部转变为白色,溶液经适当稀释后过滤除去白色硅酸沉淀,滤液承接于分液漏斗中,调节溶液酸度为6N硫酸,然后用BPHA—氯仿萃取,再用1:1氨水反萃取后进样于石墨炉中原子化测定钼^[11]。此方法的特点除了经过萃取和反萃取过程能消除一些干扰物之外,还能在6N硫酸的高酸度条件下萃取,经反萃取到小体积后即可进样,从而既保证了钼有足够的检

出浓度,又避免了强酸溶液直接进样时对石墨炉和仪器的腐蚀作用。测铍时,准确称10至50毫克样品(200目以上)于容量瓶中,加蒸馏水至刻度,使样品量在0.2—1.0毫克/毫升。充分混匀,立即取20或50微升悬浮液注入石墨炉中测定,原子化时停气,采用氖灯扣除背景吸收。为了检查背景扣除是否完全,我们选择与铍分析线临近的碲次灵敏线(2385 Å)检查,示如图3。结果表明控制样品量在0.2—1.0毫克/毫升时。用氖灯完全可以扣除背景吸收。由标准加入法测得铍的浓度与光谱法结果一致。

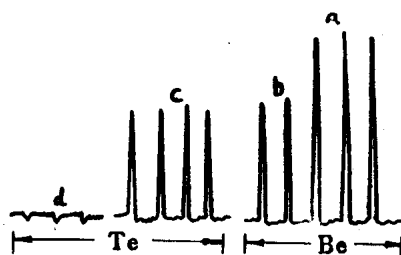


图3 Te 2385埃 Be 2349埃在扣背景和扣背景时的峰高

(取土样0.8毫克/毫升的水悬浮液50微升)

a 铍灯扣背景峰值 b 铍灯扣背景峰值
c 碲灯扣背景峰值 d 碲灯扣背景峰值

四、生物样品的分析

为了了解环境与人体健康的关系以及污染物质的迁移转化规律,必须对生物样品进行测定。应用电热石墨炉原子化法我们分析了人体全血中的痕量金属元素锰、铅、镉、铁和铬^[12];鱼中痕量镉^[13]以及人体指甲中痕量的铜、铅、锰等^[14]。实验中取0.1毫升人血样品,加入0.2毫升5毫克/毫升柠檬酸钠作抗凝剂,用4.7毫升去离子水稀释至总体积5毫升。用氖灯校正分子吸收背景,在灰化过程中用控制升温驱除有机物,以减少背景吸收。血液

中共存离子钾、钠、钙、镁等对测定无干扰。与三氯乙酸沉淀去除蛋白质后再进样测定血液的方法相比较,直接稀释法简便快速,可避免试剂的沾污以及由于金属离子在三氯乙酸沉淀物上的吸附所造成的损失。

为了测鱼中元素镉,首先将鱼肉用自来水和去离子水清洗,红外灯下烘干,玛瑙研钵中研细处理,然后准确称取50至200毫克处理过的鱼样用硝酸—过氯酸湿法分解或500℃灼烧干法分解,我们认为灼烧法所用的酸量少,空白低,结果重现性较湿法好,操作也易掌握。鱼样经灼烧除去有机物后,用少量1:1硝酸溶解白色残渣,蒸发至恰好干,再以稀硝酸提取进样测定,同时用氘灯扣除背景。此方法测得一般鱼中每公斤含镉5微克左右。

人体指甲的分析,用灼烧干法处理样品,虽操作简便,没有试剂沾污但仍是较费时的。已有文献^[15]介绍用四甲基氢氧化铵之类的四级铵溶解组织样品。预先用1%海鸥洗净剂水溶液浸泡指甲,用玻璃片刮净指甲外表的污垢,最后用去离子水冲洗多次并置红外灯下烘干。称取几十毫克此样品,加入0.5毫升四甲基氢氧化铵溶液,在约65℃的水浴上加热,待指甲全部溶解之后用去离子水稀释至总体积5毫升,进样原子化测定。此方法操作简便快速,金属铅、铜、锰的回收率好,测量结果与干灼烧法一致。我们测得北京市远郊区某山区指甲变形病人的指甲中锰含量为正常人最高值的8倍左右,且指甲中锰量增加越多,指甲变形越严重,同时测得当地土壤和水中的锰量也比一般地区要高。

五、背景吸收的校正

电热原子化受光散射和分子吸收影响

的几率要比火焰原子化大。光散射是蒸发出的大量基体烟雾(如硫酸、高氯酸在温度高时冒出的白烟)在管子上方较冷区域和炉的两端冷凝成的微小颗粒产生的;分子吸收是原子化器中化合物分子的宽带吸收引起的。背景吸收的校正对于电热原子化器来说是个很重要的问题,若解决不好,将会导致错误的分析结果。

背景吸收可以通过化学方法来消除。可预先用干灼烧或湿法酸处理样品使产生背景吸收的化合物分解;或经过萃取、离子交换共沉淀等手段富集待测元素,使之与基体物质分离,或通过基体改进效应将样品中的基体物质转变为在低温易于分解或挥发的化合物,从而减少或消除背景吸收的影响。

氘灯校正法:一般分子吸收的消光值不大于0.5时可以用氘灯校正。由于切波器(扇形反射镜)的旋转,从氘弧灯发射出的光束和从空心阴极灯发出的光束交替地通过火焰或石墨炉等原子化器,并且路经同一单色仪到达同一检测器。背景吸收值对两种光源发出的光束是相同的,而待测元素只能吸收一个很窄的波带。因此它只吸收来自空心阴极灯锐线光源的光束,实际上不吸收来自氘弧灯连续光源的发射光。两束光吸收值通过电学上的处理后,背景吸收效应即可消除。氘灯的可用波长范围在190—360毫微米之内。由于氘灯的几何形状与分析空心阴极灯不同,使得实际上两条光束不能完全重叠地通过原子化器的上方。因此,这种方法难以准确地校正分布不均匀的“烟雾”所造成的高背景吸收。

邻近线校正法:是基于背景吸收发生在一个相当宽的波段上。因此可以在待测元素的共振线上附近寻找一条有适当光强度的非吸收线或用其他元素的光谱线(样品中不含这种元素)来检查背景。使用单

光束原子吸收仪时,第一次用共振线测得吸收值为背景和元素吸收的总和,第二次用邻近线测定时只是背景吸收值,待测元素不产生吸收,两次测定之差即为分析元素的吸收值。在波长大于360毫微米处(背景信号远小于原子吸收信号)或当只需表明有无背景信号时,邻近线校正法特别适用。使用双波道的原子吸收仪后还能进行“同时”背景校正,无需分两次测定。

蔡曼效应进行背景校正:其工作原理(图4、图5)是磁场分裂光谱线。在石墨炉原子化器上加与光束方向垂直的磁场11千高斯),在磁场中原子蒸气的吸收线分裂为 π 和 σ 成份, π 成份的偏振方向与磁平行,波长不变。 σ^+ 、 σ^- 的偏振方向与磁场方向垂直,波长分别向长波和短波方向偏离。由空心阴极灯发出的光经过旋转式偏振器,分裂为两束偏振光 $P_{\parallel}$ 与 $P_{\perp}$ 。 $P_{\parallel}$ 的偏振方向与磁场平行, $P_{\perp}$ 的偏振方向与磁场垂直。 $P_{\parallel}$ 被原子蒸气的 π 成份所吸收; $P_{\perp}$ 因 σ^+ 和 σ^- 的波长已偏离共振线波长而不被原子蒸气所吸收。背景对于 $P_{\parallel}$ 与 $P_{\perp}$ 有相同吸收,因此用 $P_{\parallel}$ 作吸收线, $P_{\perp}$ 作参比线即可进行背景校正。此方法的优点是吸收线与参比线由同一光源发出,波长与强度完全相同,可校正1.7A的背景消光值,而且适用于任何波长范围。

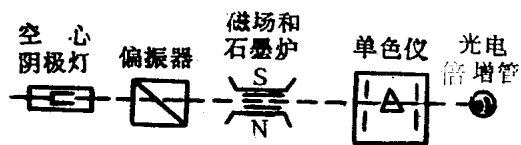


图4 蔡曼原子吸收分光光度计原理

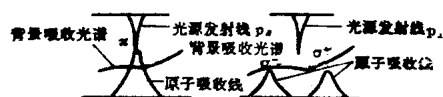


图5 吸收线和发射线之间的轮廓关系

参 考 资 料

- [1] 倪哲明、金龙珠、吴涤尘,环境科学,1979年第六期,待发表。
- [2] 倪哲明、金龙珠、吴涤尘,内部资料。
- [3] R.D.Ediger, G.E.Peterson and J.D.Kerber At.Absorp. Newsl, (13) 61 (1974).
- [4] G.Lundgren, L.Lundmark, and G.Johannson, Anal. chem., (46) 1028 (1974).
- [5] 单孝全、倪哲明,环境科学,1980年第一期,待发表。
- [6] R.D.Ediger, At. Absorp. Newsl., (14) 127 (1975).
- [7] Perkin—Elmer 公司, 石墨炉原子吸收说明书。
- [8] B.C.Begnoche and T.H.Risby, Anal. chem., (47) 1041 (1975).
- [9] 倪哲明, 韩恒斌, 内部资料。
- [10] 金龙珠、姜建华, 内部资料。
- [11] 韩恒斌, 倪哲明, 分析化学, (4) 290 (1979)。
- [12] 倪哲明、金龙珠、王竹寒, 环境科学参考资料, (3) 8 (1976)。
- [13] 倪哲明、徐小清, 环境科学参考资料, (1) 16 (1976)。
- [14] 金龙珠、李民, 内部资料。
- [15] S.B.Gross, and E.S.Parkinson, At. Absorp. Newsl., (13) 107 (1974).
- [16] 单孝全, G.F.Kirkbright, 待发表。
- [17] 单孝全、倪哲明, 化学学报, 1979年第四期, 待发表。