

微波消解-火焰原子吸收光谱法测定钢铁厂废旧除尘布袋中重金属

宁寻安, 周云, 刘敬勇, 王江辉, 李磊, 马晓国

广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006

摘要 采用微波消解-火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定某钢铁公司五种废旧除尘布袋中 Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni 六种重金属元素总量, 在国内首次研究了六种消解酸体系对废旧除尘布袋样品中重金属的消解效果。该方法的相对标准偏差(RSD)为 1.02%~4.35%, 平均回收率为 87.7%~105.6%。研究表明, 该方法操作简便、快速、准确、重复性好, 适合于废旧除尘布袋中重金属含量的测定。试验分析结果表明, 应根据不同布袋的特性差异, 采用不同的消解体系; 不同工序废旧除尘布袋样品中重金属含量差异较大, 其中 Pb、Zn 元素含量最高, Cu, Ni, Cd, Cr 等元素的含量相对较低。该测定结果为废旧除尘布袋的进一步处理处置研究提供了科学依据。

关键词 微波消解; 火焰原子吸收光谱法(FAAS); 废旧除尘布袋; 重金属

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)09-2565-04

引言

袋式除尘器由于具有除尘效率高, 不会造成二次污染, 便于回收干料等优点, 在冶金、橡塑、化工、水泥、食品等工业部门得到了广泛应用^[1], 占所用除尘设备的 80% 以上。而布袋作为袋式除尘器的核心, 由于其使用寿命有限, 以及外界因素的影响, 将出现老化、破损、烧毁、堵塞等现象, 导致每年都产生大量的废旧除尘布袋。除尘布袋采用纺织的滤布或非纺织的毡制成, 利用纤维织物的过滤作用对含尘气体进行过滤。随着工作时间的延长, 烟尘通过布袋所形成的阻力逐渐增大, 残余粉尘在布袋上越积越多^[2]。而重金属作为粉尘中的主要污染物, 对环境及人体健康存在较大的危害。有关废旧除尘布袋中重金属的污染特征及其回收利用与资源化的研究目前国内未见相关报道, 因此摸清废旧除尘布袋中重金属的含量, 对废旧除尘布袋的后续处理处置非常重要。

本研究采用微波消解-火焰原子吸收光谱法(FAAS)对废旧除尘布袋中重金属(Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni)进行总量测定。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

WFX-210 型火焰原子吸收光谱仪(北京瑞利仪器有限公司), MARS-Xpress 密闭消解仪(美国 CEM 公司), 配 FR21 型全聚四氟乙烯密封增压微波消解罐, 附 PTP-300Plus 温控。所有器皿均用 10% HCl 浸泡 24~48 h, 然后用去离子水冲洗 3~4 次, 备用。

Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni 标准储备溶液(北京国家标准物质中心: 1 000 mg · L⁻¹)。H₂O₂, HNO₃, HCl, HF 均为优级纯, 实验用水均为经 Milipore Milli-Q 水处理系统处理后的去离子水。

Table 1 Basic properties of the waste bag filters

来源	布袋类型	工作温度 /℃	瞬间温度 /℃	过滤特性	耐磨性	水解稳定性	耐酸性	耐碱性	抗氧化性
转炉、高炉煤气柜涤纶	(聚酯)	135	150	良好	良好	较差	一般	较差	较好
高炉热风炉	玻璃纤维	250	280	一般	一般	良好	较差	一般	良好
电炉	腈纶+玻纤	125	140	较好	较好	较好	较好	一般	较好
焦炉	美塔斯(芳香族聚酰胺)	180	220	良好	良好	一般	一般	一般	较好

收稿日期: 2011-05-26, 修订日期: 2011-07-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20875018)资助

作者简介: 宁寻安, 1967 年生, 广东工业大学环境科学与工程学院教授

e-mail: ningxunan666@126.com; xiaoyu_86813@126.com

1.2 样品

试验样品来自于广东某钢铁企业五种不同工序下的废旧除尘布袋,其基本性质见表 1。样品经过机械拍打至恒重后,用剪刀剪至尺寸小于 5 mm×5 mm 小碎片,装入聚乙烯袋中备用。

1.3 方法

1.3.1 样品消解试剂确定

对于纺织样品的前处理,一般采用传统的湿法消化或干法灰化,但这些方法费工费时、劳动强度大、试剂消耗量大、容易污染环境^[3]。而微波消解技术具有快速高效、节能、污染少和防止易挥发组分损失等优点,已成为试样预处理最常用的方法之一^[4-8]。消解试样使用最广泛的酸是 HNO₃, HCl, HF, HClO₄, H₂O₂ 等^[9,10]。本实验以 HNO₃+H₂O₂ 为基准,通过对 HCl 和 HF 交叉配对进行消解,以确定最佳消解体系。

1.3.2 样品消解方法

准确称取 0.300 0 g 布袋样品置于微波消解罐中,分别加入拟定的消解酸体系,摇匀于室温下放置 0.5 h。然后将其装入不锈钢套中,拧紧盖子放入微波消解仪中,按照表 2 的消解程序完成操作,待消解罐冷却后打开盖,将消解溶液转移至聚四氟乙烯杯中水浴(100 ℃)赶酸约 30 min,后转移至 50 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至标线,摇匀备用。

1.3.3 重金属检测方法

我国 2006 年发布的 GB/T17593.1—2006 标准中规定用石墨炉或火焰原子吸收光谱法测定纺织品中 Cd, Cr, Cu,

Ni, Pb, Sb, Zn 八种重金属元素的含量^[11]。本实验采用火焰原子吸收光谱法进行检测,FAAS 的工作参数如表 3 所示,对经完全消解的样品进行重金属全量测定。上述测量对每个样品均做 5 次平行。

Table 2 Procedure of microwave digestion

步骤	%	功率 /W	温度 /℃	升温时间 /min	保温时间 /min
1	100	1 600	120	5	5
2	100	1 600	160	5	5
3	100	1 600	200	5	30

2 结果与分析

2.1 最佳微波消解条件确定

消解试样的目的是通过试样与酸反应把待测物变成可溶性物质,酸的用量以满足完全反应所需量即可,完全消解后的样品为澄清透明溶液。本实验设计了六种消解酸体系,按照表 2 所设定的消解程序,对不同消解酸体系组成及用量造成的不同效果进行比较,分别得到不同布袋的最佳消解效果。实验条件及结果见表 4。

由表 4 可知,HNO₃ 与 H₂O₂ 协同能消解玻纤布袋,这是由于玻纤布袋具有弱耐磨性、低耐酸性等特点,其结构易于被 HNO₃ 破坏,随着 HNO₃ 和 H₂O₂ 用量的增加,大量高活性氧使得玻纤布袋样品中有机基体被消解。HCl 的加入

Table 3 Instrumental parameters of FAAS

元素	波长 /nm	狭缝 /nm	灯电流 /mA	燃烧器高度 /mm	空气压力 /MPa	空气流量 /(L·min ⁻¹)	乙炔压力 /MPa	乙炔流量 /(L·min ⁻¹)
Cu	324.7	0.4	3.0	6	0.3	7.0	0.09	1.0
Pb	283.3	0.4	3.0	5	0.3	7.0	0.09	1.5
Cd	228.8	0.4	3.0	6.5	0.3	7.0	0.09	1.5
Ni	232.0	0.2	3.0	7	0.3	7.0	0.09	1.2
Zn	213.9	0.4	3.0	7	0.3	7.0	0.09	1.0
Cr	357.9	0.4	3.0	8	0.3	7.0	0.09	2.5

Table 4 Evaluation of digestion methods and results

酸体系	布袋种类	消解液颜色	有无残渣	消解评价	酸体系	布袋种类	消解液颜色	有无残渣	消解评价
① 8HNO ₃ +1H ₂ O ₂	转炉涤纶布袋	棕黄	大量残渣	不完全	④ 10HNO ₃ +2H ₂ O ₂ +2HCl	转炉涤纶布袋	浅黄	少量残渣	较完全
	高炉涤纶布袋	棕黄	大量残渣	不完全		高炉涤纶布袋	棕黄	大量残渣	不完全
	玻纤布袋	棕黄	大量残渣	不完全		玻纤布袋	浅黄	无残渣	完全
	腈纶+玻纤布袋	棕黄	大量残渣	不完全		腈纶+玻纤布袋	浅黄	少量残渣	较完全
	美塔斯布袋	棕黄	大量残渣	不完全		美塔斯布袋	棕黄	大量残渣	不完全
② 10HNO ₃ +1H ₂ O ₂	转炉涤纶布袋	浅黄	大量残渣	不完全	⑤ 10HNO ₃ +2H ₂ O ₂ +3HCl	转炉涤纶布袋	浅黄	少量残渣	较完全
	高炉涤纶布袋	棕黄	大量残渣	不完全		高炉涤纶布袋	棕黄	大量残渣	不完全
	玻纤布袋	浅黄	少量残渣	较完全		玻纤布袋	浅黄	无残渣	完全
	腈纶+玻纤布袋	棕黄	大量残渣	不完全		腈纶+玻纤布袋	浅黄	少量残渣	较完全
	美塔斯布袋	棕黄	大量残渣	不完全		美塔斯布袋	棕黄	大量残渣	不完全
③ 10HNO ₃ +2H ₂ O ₂	转炉涤纶布袋	棕黄	大量残渣	不完全	⑥ 10HNO ₃ +2H ₂ O ₂ +2HF	转炉涤纶布袋	无色	无残渣	完全
	高炉涤纶布袋	棕黄	大量残渣	不完全		高炉涤纶布袋	浅黄	无残渣	完全
	玻纤布袋	浅黄	无残渣	完全		玻纤布袋	浅黄	无残渣	完全
	腈纶+玻纤布袋	浅黄	少量残渣	较完全		腈纶+玻纤布袋	无色	无残渣	完全
	美塔斯布袋	棕黄	大量残渣	不完全		美塔斯布袋	浅黄	无残渣	完全

对涤纶布袋、腈纶布袋的消解效果一般，对美塔斯布袋没有影响，因为这几类布袋的主要成分均为合成纤维，具有良好的耐化学性，且布袋上附着的重金属元素及含量各不尽相同，需加入强氧化剂方可消解完全。HF 的加入可完全消解五种布袋，其溶液澄清透明。

因此，应根据不同布袋的特性差异，采用不同的消解体系。对钢铁厂而言，玻纤布袋可直接选用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 消解体系进行微波消解；涤纶、腈纶、美塔斯布袋，可采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$ 作为微波消姐酸体系。对于冶金、炭黑、

发电、水泥等其他工业的废旧除尘布袋的消解，若废旧布袋成分与本实验样品基本类似，均可借鉴本实验的微波消解酸体系。

2.2 回收率实验及干扰效应

分别按照最佳消解酸体系对五种废旧布袋样品进行消解，在最优条件下采用 FAAS 法进行重金属总量测定，重复测定 5 次，同时在消解阶段加入标准溶液进行加标回收试验，计算其相对标准偏差(RSD)及回收率，测定及计算结果见表 5。

Table 5 Determination of heavy metals contents in the waste bag filters

样品	元素	测定值*/ μg	相对标准偏差/%	加入量/ μg	测定总量/ μg	回收率/%	重金属含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
转炉涤纶布袋	Cu	10.48	2.86	10.00	20.13	96.5	34.94
	Pb	17.31	1.68	15.00	32.62	102.0	2 884.29
	Cd	1.23	1.02	1.00	2.21	97.5	4.11
	Ni	8.42	1.45	10.00	18.43	100.0	28.08
	Zn	26.45	3.26	25.00	51.33	99.5	881.81
	Cr	0.35	4.35	0.50	0.84	98.0	1.17
高炉涤纶布袋	Cu	5.39	2.26	5.00	10.27	97.5	17.98
	Pb	17.49	1.56	15.00	32.87	102.5	58.29
	Cd	0.60	1.86	0.50	1.09	98.5	2.00
	Ni	5.88	1.68	5.00	10.91	100.5	19.59
	Zn	12.63	3.32	10.00	22.73	101.0	210.55
	Cr	ND	—	0.50	0.49	98.5	ND
玻纤布袋	Cu	3.05	3.58	5.00	8.11	101.2	10.16
	Pb	13.48	2.01	10.00	23.37	98.9	44.94
	Cd	1.31	1.93	1.00	2.30	99.2	4.35
	Ni	7.18	1.93	10.00	17.66	104.8	23.94
	Zn	11.33	1.18	10.00	21.90	105.6	944.46
	Cr	3.18	3.74	5.00	7.90	94.3	10.61
腈纶布袋	Cu	28.66	3.63	25.00	52.82	96.6	95.52
	Pb	19.02	1.20	20.00	36.56	87.7	1 585.65
	Cd	3.39	3.73	5.00	7.93	90.8	11.29
	Ni	10.49	2.54	10.00	20.06	95.6	34.97
	Zn	12.04	1.31	10.00	22.24	102.0	4 012.21
	Cr	4.16	1.30	5.00	8.86	93.9	13.86
美塔斯布袋	Cu	19.31	4.22	20.00	38.27	94.8	321.81
	Pb	28.05	2.14	25.00	52.98	99.7	93.49
	Cd	1.12	3.02	1.00	2.13	101.0	3.73
	Ni	8.10	3.15	10.00	17.80	97.0	27.01
	Zn	14.01	3.59	15.00	28.71	98.0	4 670.03
	Cr	1.09	4.27	1.00	2.11	101.5	3.64

注：*测定值是在不同稀释倍数条件下测得；ND—未检出

由于本次实验样品中重金属含量均较高，在测定过程中均根据测量浓度许可范围而采用不同稀释倍数进行稀释，根据国家标准^[12-14]可知，溶液中的共存离子和化合物在常见浓度下不产生干扰，本实验经稀释后各干扰离子的浓度未达到影响的界限值，不会产生干扰效应。

2.3 结果讨论

由表 5 可知：转炉涤纶布袋中重金属含量相对顺序为 $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr}$ ；高炉涤纶布袋中重金属含量相对顺序为 $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Cr}$ ；玻纤布袋中重金属含

量大小排序为 $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Cd}$ ；腈纶布袋中重金属含量大小排序为 $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cd}$ ；美塔斯布袋中重金属含量大小排序为 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr}$ 。五种废旧布袋样品中重金属含量分布差异较大：Cu 的含量在 $10.16 \sim 321.81 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间，Pb 的含量在 $44.94 \sim 2 884.29 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间，Cd 的含量在 $2.00 \sim 11.29 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间，Ni 的含量在 $23.94 \sim 34.97 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间，Zn 的含量在 $210.55 \sim 4 670.03 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间，Cr 除在高炉涤纶布袋中未检出，其余含量在 $1.17 \sim 13.86 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。这六种元素中 Pb 和

Zn 含量较高, Cd 和 Cr 含量相对较低。这是因为钢铁厂在冶炼过程中, 矿石中的 Pb 和 Zn 等元素被还原, 并不同程度地随烟气挥发, 其含量随着所使用的炉料和矿石的不同而变化。若废旧布袋在焚烧或填埋前未采用任何方式预处理, 附着在废旧除尘布袋上的重金属元素对周围环境将会产生严重污染。因此, 测定废旧布袋中重金属含量显得尤为重要, 本实验选择上述六种重金属元素作为检测对象, 检测结果总体加标回收率为 87.7%~105.6%, RSD 为 1.02%~9.35%, 检测结果可信, 准确度高。

3 结 语

本文在国内首次研究了六种消解酸体系对废旧除尘布袋样品中重金属的消解效果, 认为应根据不同布袋的特性差异, 采用不同的消解体系。确定了 FAAS 的检测条件和工作参数, 各测定值的相对标准偏差均小于 4.5%, 加标回收率在 87.7%~105.6% 范围内。这说明该方法具有良好的准确度和精密度, 可应用于废旧除尘布袋中重金属元素检测, 可为废旧除尘布袋无害化和资源化后续研究提供科学依据。

References

- [1] Gabites J R, Abrahamson J, Winchester J A. Powder Technology, 2008, 187: 46.
- [2] Li Ming Lo, Da Ren Chen, David Y H. Pui. Powder Technology, 2010, 197: 141.
- [3] ZHANG Qi, GONG Li-fang, YAO Cheng(张琦, 龚丽芳, 姚成). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2010, 27(1): 202.
- [4] CHEN Hai-xiang(陈海相). Advanced Textile Technology(现代纺织技术), 2006, 14(2): 42.
- [5] Fernando L, Pantuzzo Julio Cesar J, Silva Virginia S T Ciminelli. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168: 1636.
- [6] Keivan Nemati, Nor Kartini Abu Bakar, Mhd Radzi Bin Abas, et al. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182: 453.
- [7] Keijo Eilola, Paavo Peramaki. Analytica Chimica Acta, 2009, 634: 205.
- [8] Dilek Bakircioglu, Yasemin Bakircioglu Kurtulus, Gokhan Ucar. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49: 202.
- [9] ZHANG Lei, WANG Xiao-yan, LI Bo(张磊, 王晓艳, 李波). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2010, 27(3): 953.
- [10] LI Bo, LIN Qin-bao, SONG Huan, et al(李波, 林勤保, 宋欢, 等). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2011, 23(2): 252.
- [11] GB/T17593.1—2006, Standardization Administration of China(中国国家标准化管理委员会).
- [12] GB/T15555.2—1995, National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准).
- [13] GB/T15555.6—1995, National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准).
- [14] GB/T15555.9—1995, National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准).

Determination of Metals in Waste Bag Filter of Steel Works by Microwave Digestion-Flame Atomic Absorption Spectrometry

NING Xun-an, ZHOU Yun, LIU Jing-yong, WANG Jiang-hui, LI Lei, MA Xiao-guo

Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract A method of microwave digestion technique-flame atomic absorption spectrometry was proposed to determine the total contents of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Ni in five different kinds of waste bag filters from a steel plant. The digestion effects of the six acid systems on the heavy metals digestion were studied for the first time. The relative standard deviation (RSD) of the method was between 1.02% and 9.35%, and the recovery rates obtained by standard addition method ranged from 87.7% to 105.6%. The results indicated that the proposed method exhibited the advantages of simplicity, speediness, accuracy and repeatability, and it was suitable for determining the metal elements of the waste bag filter. The results also showed that different digestion systems should be used according to different waste bag filters. The waste bag filter samples from different production processes had different metal elements content. The Pb and Zn were the highest in the waste bag filters, while the Cu, Ni, Cd and Cr were relatively lower. These determination results provided the scientific data for further treatment and disposal of the waste bag filter.

Keywords Microwave digestion; Flame atomic absorption spectrometry (FAAS); Waste bag filter; Heavy metals

(Received May 26, 2011; accepted Jul. 20, 2011)