

应用原子荧光光谱法研究废旧碱性电池中汞、砷的分布和迁移规律^①

姜晶晶 符敏静 张金玲 干宁^②

(宁波大学材料科学与化学工程学院 浙江省宁波市江北区风华路 818 号 315211)

摘要 研究了无汞碱性电池各主要组成部件(由内至外为: 锌粉、浆纸、碳粉、金属外壳、塑料包皮)内汞(Hg)、砷(As)的分布规律和随时间变化规律。将不同出厂时间的电池按上述部件解剖消解后, 分别采用原子荧光光谱法(AFS)测定各部件中 Hg、As 含量, 进而分别绘制出其随环境存放时间变化图。结果表明: 电池中 Hg 总量随在环境中的存放时间延长而下降, As 总量则增加。电池中不同部位 Hg、As 含量差别较大; 且随着存放时间延长, 各部件含量变化明显。而电池表面选材对汞、砷的分布及迁移影响显著。

关键词 碱性电池; 汞; 砷; 分布规律; 迁移规律

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)01-0239-05

1 引言

长期以来, 被随意丢弃的废旧电池经过机械磨损和化学腐蚀, 其中所含的有毒有害元素如汞、砷等进入土壤或水源, 就会通过各种途径进入人体, 在某些器官中积累造成慢性中毒, 损害神经系统、造血功能和骨骼, 甚至可能致癌^{1,2}。尽管现在生产的无汞电池不使用汞或汞盐做生产原料, 但是在生产过程中电池和电池中的各种原材料容易被机械、空气或水污染, 因此无汞电池中往往含有痕量的汞³。在现有的文献报道中, 电池中汞、砷的测定是针对整节电池而言的。但事实上, 电池中不同部位汞、砷的含量相差很大, 并且随着电池在环境中存放时间加长, 各部位的含量会发生变化, 对环境的影响也有所不同⁴。为了科学地认识废电池对环境的影响, 进而选择最佳处理方式和时间, 减少其对环境的污染, 有必要研究电池内部中汞、砷的分布规律和向环境迁移的规律。而此方面的研究, 目前尚无报道。由于原子荧光光谱法(AFS)非常适合于汞、砷含量的双道同时测定^{5,6}。故我们采用 AFS 对碱性电池中汞、砷的分布和迁移规律进行了初步探讨, 获得的结论对于废旧电池处理和环境保护具有借鉴作用。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

AFS-8220 双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司), 附专属汞、砷空心阴极灯; ETHOS I 微波消解仪(意大利 Milestone 公司); Sranger II 型 X 射线荧光光谱仪(德国 Bruker 公司); EH-20A Plus 加热板(上海 Lab Tech 公司); ROP10 型超纯水仪(香港力康 Heal Force 公司)。

① 浙江省新苗人才计划(No. 2008R40G2070042)

② 联系人, 电话: (0574) 87600745; 手机: (0) 13486485114; E-mail: ganning@nbu.edu.cn

作者简介: 姜晶晶(1988—), 女, 浙江省余姚市人, 本科, 研究方向为分析化学。

干宁(1974—), 男, 浙江省平湖市人, 副教授, 博士, 主要从事分析化学研究工作。

汞、砷混合标准使用液($Hg = 0.01 \mu g/mL$, $As = 0.1 \mu g/mL$): 用 $1000 \mu g \cdot mL^{-1}$ 的汞、砷标准溶液(国家标准物质研究中心)逐级稀释而成^[7]。其他试剂: 浓 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 HF 均为优级纯(上海国药集团化学试剂有限公司), 硫脲、抗坏血酸、硼氢化钠、氢氧化钠等均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。所有玻璃器皿每次使用前用 20% 硝酸溶液浸泡 24h 以上, 自来水冲净后, 二次蒸馏水清洗 3 次。

2.2 实验方法

2.2.1 电池解剖

选取生产时间在 2004—2008 年间的南孚聚能环 5 号(LR6 SIZE AA) 无汞碱性电池(下称南孚电池) 5 组和 2003—2008 年间的双鹿 5 号(LR6 SIZE AA) 无汞碱性电池(下称双鹿电池) 6 组, 2 节同一生产时间的电池构成一组样品, 机械解剖, 将外部塑料包皮、金属外壳、碳包、浆纸和锌粉逐一分开。锌粉、碳包自然风干后充分研磨成粉末状, 搅拌均匀; 浆纸、金属外壳、塑料包皮用洁净的剪刀剪碎。机械处理后的各部件分别保存在室温下密封袋中, 并做好标记, 以备实验时取用。

2.2.2 样品制备

锌粉: 称取 0.20—0.23g(精确至 0.0001g) 锌粉于 50mL 小烧杯中, 加入 3mL 硝酸(1+1) 和 0.5mL 硫酸, 加热溶解, 并蒸发至冒出白烟, 取下冷却^[8]。加入 2mL 盐酸溶解盐类, 移入 50mL 容量瓶, 加入 5mL 硫脲-抗坏血酸混合液, 用 5% HCl 定容, 摇匀待测。

浆纸: 称取 0.20—0.23g(精确至 0.0001g) 已剪碎混匀的浆纸于 50mL 小烧杯中, 加入 5mL 硝酸+高氯酸混合酸(4+1) 反应 30min。在 $180^\circ C$ 以下蒸发至体积剩余约 0.5mL 时, 取下冷却至室温。加入 2mL 蒸馏水, 煮沸 1—2min 冷却^[9]。加入 5mL 硫脲-抗坏血酸混合液, 滤液和洗液收集于 50mL 容量瓶中^[10]。用 5% HCl 定容, 摇匀待测。

碳粉和金属外壳: 分别称取 0.20—0.22g(精确至 0.0001g) 碳粉和金属外壳, 置于 50mL 烧杯中, 分别加入 4mL 和 12mL 王水(盐酸: 硝酸: 水= 3: 1: 4)。在电热板上低温加热, 逐滴加入 30% 过氧化氢 1mL, 并蒸发至干^[11]。冷却至室温后, 加入 5mL 盐酸和 5mL 硫脲-抗坏血酸混合液, 分别过滤至 50mL 容量瓶, 用 5% HCl 定容, 摇匀待测。

塑料外壳: 称取 0.25—0.28g(精确至 0.0001g) 已剪碎的电池塑料于消解罐中, 加入 3mL 硝酸、3mL 盐酸、1mL 过氧化氢、1mL 氢氟酸, 摇匀^[12]。盖上聚四氟乙烯盖, 置于微波消解系统中按表 1 设定程序进行微波消解。消解完毕冷却至 $45^\circ C$, 开罐。在赶酸架上赶酸($120^\circ C$ 加热 30min), 冷却后加 5mL 5% 硫脲+ 5% 抗坏血酸混合液, 过滤至 50mL 容量瓶, 用 5% HCl 定容。

表 1 微波消解程序

步骤	消解时间(min)	功率(W)	消解温度
1	10	1000	室温— $120^\circ C$
2	20	1000	$120^\circ C$ — $180^\circ C$
3	20	1000	保持 $180^\circ C$

2.2.3 校准曲线绘制

分别移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 汞、砷混合标准使用液于 50.00mL 容量瓶中, 加入 5.00mL 5% 硫脲+ 5% 抗坏血酸混合溶液, 用 5% 盐酸稀释至刻度, 摇匀。待原子荧光光度计预热 30min 稳定后, 将标准溶液由稀至浓依次加入自动进样器的试管中, 以 5% 盐酸为介质, $14.3g/L$ 硼氢化钠+ $3.6g/L$ 氢氧化钠溶液为还原剂进行荧光值测定, 以荧光值对浓度作图绘制校准曲线。

2.2.4 试液测定

把已消解的试剂空白液、试液依次倒入试管中,按上述步骤进行测定。根据校准曲线计算试液中的汞、砷的含量。

3 结果与讨论

3.1 Hg 含量的分布和迁移规律

对 2003—2008 年间的碱性无汞南孚和双鹿电池经解剖后,保存于室温下密封袋中的各部件按上述不同方法进行处理,测定其中 Hg 的含量,2 节同一生产时间的电池的测定值取平均值,数据见图 1、图 2。

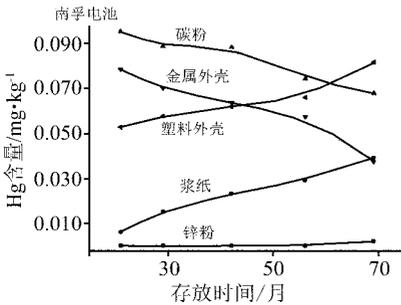


图 1 南孚电池中各部位 Hg 含量变化

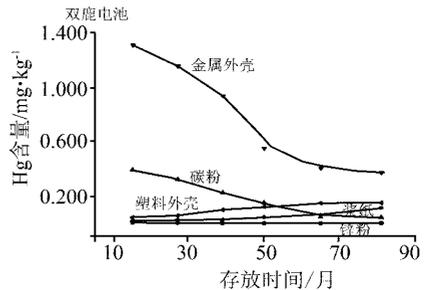


图 2 双鹿电池中各部位 Hg 含量变化

研究表明电池中 Hg 含量分布如下:电池中 Hg 主要分布在碳粉、金属外壳,塑料外壳和浆纸上较少,里层的锌粉几乎不含有 Hg。图 1、2 表明,随着电池存放时间的延长,Hg 含量变化规律如下:(1) 2 种电池中总 Hg 均不断减少,12 个月泄露率 > 50%,50 个月后趋于稳定。故而对废旧电池处理时间应尽可能控制在 1 年内;(2) 碳粉、金属外壳等部位的 Hg 不断减少,而浆纸、塑料外壳上的 Hg 有所增加。推测是由于碳粉中 Hg 浓度高于邻接的浆纸,而金属外壳中 Hg 浓度高于邻接的塑料外壳;故 Hg 会发生碳粉→浆纸,金属外壳→塑料外壳扩散,而塑料外壳处于最外层,对 Hg 的外渗也起到一定的阻挡作用;(3) 双鹿电池塑料外壳中汞含量增加显著。采用 X 射线荧光测定了 2 种电池中塑料外壳组成,发现双鹿电池中含有 1.83% Al_2O_3 ,而南孚电池几乎没有。文献[13]表明 Al_2O_3 对 Hg 有一定的富集作用。因此,双鹿电池塑料外壳吸附 Hg 能力大于南孚电池,Hg 含量增加也更为明显。

3.2 As 含量的分布和迁移规律

测定并总结电池中 As 含量分布如下:As 在塑料和金属外壳浓度较高,但实际上由于金属外壳和碳粉质量比重较大,故而其含 As 百分含量最多。图 3、图 4 表明,随着电池存放时间的延长,电池中 As 含量迁移规律和原因总结如下:(1) 通过计算,发现 2 种电池中总 As 含量均不断增加,故而废旧电池中 As 泄流不多,对环境污染较小;(2) As 在金属外壳中含量迅速升高,碳粉、浆纸升高不明显,而塑料外壳迅速减少。对电池的金属外壳进行 X 射线荧光检测显示:南孚电池的金属外壳主要成分为 Fe_2O_3 (59.7%)、Ni (29.8%);双鹿电池的金属外壳主要成分为 Fe_2O_3 (66.7%)、Ni (31.5%)。2 种电池金属外壳中均含有大量 Fe_2O_3 。文献[14]报道 Fe_2O_3 对 As 具有选择性吸附作用。因此,推测塑料外壳和外界环境中的 As 向金属外壳迁移,不断富集而致使其含量增加;相应地,临近的塑料外壳上 As 由于被金属外壳富集而含量减少。碳粉与金属外壳的 As 含量存在近百倍的浓度差,故 As 会发生金属外壳→碳粉扩散,使碳粉中 As 含量增加。由于碳包的阻隔,使金属

外壳对浆纸的影响减小,故 A_s 的迁移规律在浆纸上表现得不明显。

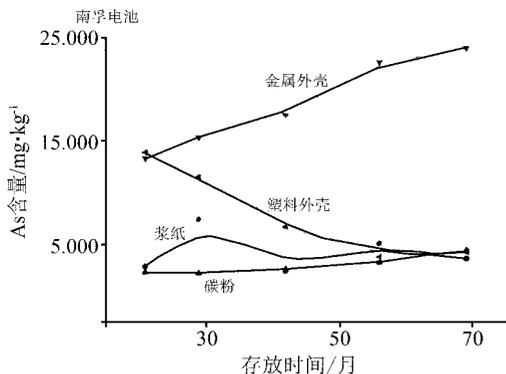


图 3 南孚电池中各部位 A_s 含量变化

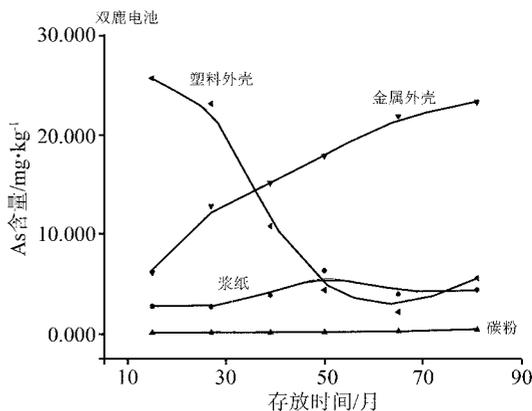


图 4 双鹿电池中各部位 A_s 含量变化

4 结论

通过以上研究发现, Hg 、 A_s 在碱性电池内不同部位的含量分布差别较大,且随着存放时间变化趋势也不尽相同。尤其是发现电池的铁质金属外壳对 A_s 有富集趋向,而塑料外壳则会阻碍 Hg 向环境中转移。这项研究对废电池处理,及评估其对环境的影响具有一定的参考价值。

参考文献

- [1] 刘彤宙, 李金惠, 聂永丰. 废锌锰电池真空蒸馏法去除汞的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(4): 114—119.
- [2] 李丽华, 高辉, 张金生等. 微波消解-MPT-AES 法测定电池污染土壤中铅和汞[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2006, 26(4): 96—99.
- [3] 王尔贤. 锌锰电池中汞的测定方法[J]. 电池工业, 2001, 6(5): 237—240.
- [4] 谭艳芝, 李良, 丘克强等. 废干电池中锌和汞的分布及其处理[J]. 再生资源研究, 2004, (5): 23—27.
- [5] 王素燕, 陈学泽, 陈韵等. 微波消解-原子荧光光谱法测定土壤中痕量砷和汞[J]. 光谱实验室, 2007, 24(3): 406—409.
- [6] 郭静卓, 陈扬. 氢化物原子荧光光谱法测定涂料中可溶性汞[J]. 光谱实验室, 2008, 25(4): 534—547.
- [7] 刘明钟编. 原子荧光应用手册[M]. 北京: 吉天仪器有限公司, 2007. 145—147.
- [8] 沈勤, 秦以平, 汝坤林. 碱性锌-锰电池用锌粉中砷和锑的测定[J]. 电池工业, 2005, 10(3): 181—183.
- [9] 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准汇编. 进出口卷烟纸中铅、砷含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. SN/T1911-2007. 北京: 中国标准出版社, 2007. 1—2.
- [10] 中华人民共和国国家标准汇编. 电池中汞、镉、铅含量的测定[S]. GB/T 20155-2006. 北京: 中国标准出版社, 2006. 1—2.
- [11] 沈勤, 汝坤林. 无汞碱锰电池用 EMD 中砷、锑的测定[J]. 电池, 2005, 35(1): 80—81.
- [12] 王英锋, 施燕支, 张华等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物塑料中的铅、镉、汞、铬、砷[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(1): 191—194.
- [13] 陈学泽, 沈银梅, 汤林. APDC 和氧化铝富集-冷原子吸收光谱法测定水产品中痕量汞[J]. 食品工业科技, 2008, (10): 256—258.
- [14] 梁美娜, 刘海玲, 刘树深等. 纳米氧化铁的制备及其对砷的吸附作用[J]. 应用化学, 2007, 24(12): 1418—1423.

Study on Distribution and Migration Law of Mercury, Arsenic in Scrap Alkaline Batteries by Fluorescence Spectrometry

JIANG Jing-Jing FU Min-Jing ZHANG Jin-Ling GAN Ning

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, P. R. China)

Abstract The distribution and time-varying migration of mercury, arsenic were studied in various major components(zinc, plasm paper, toner, metal shell and plastic package from the inside to the outside) of the mercury-free alkaline batteries. The contents of mercury, arsenic in major components of batteries with different production time were determined respectively by atomic fluorescence spectrometry (AFS) after digestion. Then the charts for the contents of mercury, arsenic variational with storage time were drawn. The total quantity of mercury of battery declined with time, while the total quantity of arsenic increased. The contents of mercury, arsenic varied greatly in the different components of the batteries. The composed material of plastic package and metal shell can greatly influence the distribution and migration of mercury and arsenic in the battery.

Key words Alkaline Batteries; Mercury; Arsenic; Distribution Law; Migration Law

17 种科技期刊单篇论文的平均售价

刊名	刊期	开本	每期 页码	单价 (元)	论文 篇数	单篇论文 的平均 售价(元)	单篇论文平 均售价高低 的排序 ^①
福建分析测试	季	大 16	80	6	20	0.30	1
理化检验(化学分册)	月	大 16	144	15	48	0.31	2
分析科学学报	双月	大 16	124	10	30	0.33	3
分析化学	月	大 16	160	15	40	0.38	4
岩矿测试	双月	大 16	100	10	25	0.40	5
分析测试学报	月	大 16	124	12	28	0.42	6
光谱实验室	双月	16	496	60	104	0.56	7
分析试验室	月	大 16	124	18	30	0.60	8
中国激光	月	大 16	320	35	58	0.60	8
高等学校化学学报	月	大 16	188	30	40	0.75	9
冶金分析	月	大 16	80	15	19	0.79	10
质谱学报	双月	大 16	64	15	17	0.88	11
光学学报	月	大 16	216	40	40	1.00	12
化学通报	月	大 16	96	20	18	1.11	13
化学学报	半月	大 16	120	20	18	1.11	13
量子电子学报	双月	大 16	128	30	25	1.20	14
钢铁研究学报	月	大 16	64	20	15	1.33	15

2011 年《光谱实验室》 征订启事

《光谱实验室》, 双月刊, 16 开, 每册 496 页, 发表论文约 104 篇, 单月 25 日出版。单价: 60 元/册; 年价: 360 元/卷。单篇论文平均售价(单价与发表论文篇数之比)的排序, 在 17 种科技期刊中为 7(右表), 居中。

欲订阅的读者请到当地国家邮电局(所)办理订阅手续, 邮发代号为 82-863。错过时间者, 可通过电子邮件(发到 gpsys@periodicals.net.cn)与本编辑部联系直接订阅。

《光谱实验室》编辑部