

微波消解-分光光度法测定农用粉煤灰中的硼^①

徐玉宏, 张 静, 王静媛, 邓晓蓓

(阜阳市环境保护监测站, 安徽阜阳 236033)

摘 要: 研究了分光光度法测定农用粉煤灰中硼时样品的微波消解方法, 建立了合理的分析步骤。试验结果表明: 微波完全消解粉煤灰仅需 25 min, 相对标准偏差 5.8%~7.3%, 其方法的加标回收率为 94%~109%。结果表明, 微波消解-分光光度法是测定粉煤灰中硼的一种快速、准确且低环境污染的方法。

关键词: 粉煤灰; 微波消解; 分光光度法; 硼

中图分类号: S158.4

粉煤灰主要来源是以煤粉为燃料的火力发电厂和城市集中供热锅炉。由于粉煤灰具有质轻、疏松多孔的物理特性, 可用于改造黏重土、生土、酸性土和碱性土, 弥补其酸、瘦、板、黏等缺陷, 改善土壤的水、肥、气、热条件。另外, 粉煤灰中含有P、K、Mg、Mn、Ca、Fe、Si、B等植物所需的元素, 可根据各种元素的含量不同制成硅钙肥、钙镁肥等各种复合肥^[1]。

B是植物生长最重要的微量营养元素之一, 但是过量的B会对某些B敏感的植物造成危害。当土壤中B的含量超过一定量时, 会使土壤变劣, 并污染环境。因此, 《农用粉煤灰中污染物控制标准》(GB8173-87)中规定了农用粉煤灰中B的最高允许含量, 这是指水溶性B。随着农用粉煤灰的使用, 其中, 不溶性B可能转化为可溶性B, 因此, 测定粉煤灰中总B对于防止农用粉煤灰对土壤、农作物、地下水、地表水的污染, 保障农牧渔业生产和人体健康, 具有极其重要的意义。微波消解-分光光度法测定粉煤灰中的B, 国内未见报道。本文以微波消解粉煤灰样品, 甲亚胺法^[2-3]测定其中B的含量得到满意的结果。本法具有待测元素损失少、对环境污染小、溶样速度快、操作简便等优点, 实现了快速、准确测定粉煤灰中B的含量。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂 实验用水均为去离子水。氨水为分析纯试剂, 浓硝酸、氢氟酸、磷酸等试剂均为优级纯。固体试剂除特别说明的, 均为分析纯试剂。乙酸铵缓

冲溶液: 取 231 g 乙酸铵, 溶于水, 定容至 1000 ml, 再加入 67 g EDTA, 混匀, 贮存于塑料瓶中, 此溶液 pH 值为 6.7。0.9% 甲亚胺溶液: 称取 0.9 g 甲亚胺和 2 g 抗坏血酸, 于 100 ml 水中, 微热溶解, 贮于塑料瓶中, 置冰箱中可以保存 7 天。B 标准贮备液: 称取 105℃ 干燥 2 h 的硼酸 (优级纯) 0.5716 g, 溶于水中, 定容至 1000 ml, 此溶液为 100 μg/ml 的 B 标准贮备液, 贮于塑料瓶中。使用时用水稀释至 5.0 μg/ml 为 B 标准使用液。**1.1.2 仪器** 721 可见分光光度计 (上海欣茂仪器有限公司); 10 mm 比色皿。MAS5 型 CEM 密闭微波消解系统 (美国 CEM 公司); OMNI/XP1500 型消解罐。DKQ-3C 型智能控温电加热器 (上海屹尧分析仪器有限公司); MAS5 型密闭微波消解系统配套产品。

1.2 样品处理

称取过 100 目筛的粉煤灰干样品约 0.3000 g 于微波消解罐中, 加入 3 ml 氢氟酸, 9 ml 硝酸, 1.5 ml 磷酸。加盖密封, 放入密闭微波消解系统中, 于 190℃ 下, 消解 15 min。冷却后, 取出。于智能控温电加热器上, 170℃ 下驱赶酸。加热至白烟冒尽, 冷却后再加硝酸 1 ml, 加热至白烟冒尽。如此重复操作 3 次后冷却。加入 10 ml 水, 将消解罐壁上的酸液冲入试液中; 用 1+1 的氨水溶液调节 pH 值至 6.0~6.8。将消解罐中液体倾于中速定量滤纸上过滤, 滤液收集在 50 ml 塑料容量瓶中, 每次用 5 ml 水涮洗消解罐, 涮洗 3 次, 滤液倾入滤纸过滤。然后, 每次用 5 ml 水冲洗滤纸及残渣, 冲洗 3 次。定容至标线, 混匀。

^①基金项目: 科技部国家科技基础条件平台项目 (2004DKA10150) 资助。

作者简介: 徐玉宏 (1968—), 男, 安徽界首人, 高级工程师、副总工程师, 主要从事环境监测和农业土壤方面的研究。E-mail: xuyh39@foxmail.com

硝酸, 1.5 ml磷酸, 做空白实验, 其余步骤与样品的试液制备、测定步骤相同。

1.3 测定

分别吸取 20.0 ml试样于两只 50 ml比色管中, 其中一管加入 10 ml乙酸铵缓冲溶液, 5.0 ml 0.9% 甲亚胺溶液; 另一管作为色度校正管, 只加入 10 ml乙酸铵缓冲溶液。加水至标线, 摇匀。放置 1 h, 以水为参比, 用 10 mm比色皿, 于 420 nm处, 测定溶液吸光度。

1.4 校准曲线的绘制

分别吸取 0、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0、12.0、15.0 ml B 标准使用液, 于 50 ml 比色管中, 加 10 ml 乙酸铵缓冲溶液, 加 5.0 ml 甲亚胺溶液, 混匀, 加水至刻度, 摇匀。放置 1 h, 于 420 nm 处, 测定溶液吸光度。

将测得的吸光度作为纵坐标, 对应的 B 含量 (μg) 作为横坐标, 绘制校准曲线。

2 结果与讨论

2.1 微波消解体系的选择

微波消解体系较多, 使用的酸主要有 HNO_3 、 HF 、

HCl 、 H_2O_2 。其中 HNO_3 、 HF 、 HCl 的使用无限制,

H_2SO_4 、 H_3PO_4 会产生高温, 使用时应该有严格的温控, H_3ClO_4 在密闭容器中使用有很大的危险性, 禁止使用。

美国 EPA3052 中的微波消解方法适用于固体废物中 B 的测定。首先, 我们试验了美国 EPA3052 中的消解体系, 加入 3 ml HF , 9 ml HNO_3 进行消解^[4], 该体系能完全消解粉煤灰样品, 效果较好。但是, 在赶酸过程中, B 有损失。而我们用分光光度法测定 B 必须尽量赶除酸液, 才有利于调节试液至近中性, 因此, 应加入 H_3PO_4 以保护试样中的 B^[5]。经过反复实验, 我们采用加入 3 ml HF , 9 ml HNO_3 , 1.5 ml H_3PO_4 的体系进行消解。实验证明: 方法的精密度和准确度较好。

2.2 微波消解条件的选择

美国 EPA3052 中消解体系的条件控制为: 在 5.5 min 的时间内达到 $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$, 保持 9.5 min^[5]。根据我们的实验, 在此条件下, 升温太快, 往往在 5.5 min 达不到 180°C , 而且压力增速过快。经过反复实验, 我们选择程序升温至 190°C , 保持 15 min, 效果最好, 消解程序见表 1 (MAS5 密闭微波消解系统中显示, 消解罐为 12 个)。

表 1 微波消解温度控制程序

Table 1 Microwave digestion processes at different temperatures

程序	功率		升温时间 (min)	压力 (psi)	控制温度 ($^\circ\text{C}$)	保持时间 (min)
	最大值 (W)	实际功率 (%)				
1	1600	100	03:00	800	120	00:00
2	1600	100	03:00	800	150	00:00
3	1600	100	04:00	800	190	15:00

2.3 试样量的确定

粉煤灰主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 和未燃烧尽的炭。因此, 取样量的确定对于测定结果有较大的影响。取样量过大, 消解不完全, 干扰大, 测定难以进行; 取样量过小, 试样中 B 含量低, 误差较大。经过多次反复实验, 我们选择称取 0.3000 g 粉煤灰测定, 效果令人满意。

2.4 重金属干扰的消除

试样中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 对测定有影响, 加入 EDTA 溶液可以抑制其干扰^[1]。本方法选择在配制乙酸铵缓冲溶液时加入 EDTA, 以有效消除干扰。

2.5 色度的校正

微波消解后的试液中常常会带有淡黄色, 引起测定误差。本文以取同样的试液只加入乙酸铵缓冲溶液

作为色度校正管, 以扣除其中的淡黄色试液的吸光度。结果表明: 此方法可以有效消除色度对测定的干扰, 提高检测结果的准确性。

2.6 方法检出限

按照《<环境监测分析方法与检测技术体系建设>项目分析方法检出限计算办法》中对比色法的规定, 计算本方法检出限如下:

本方法称取 0.3000 g 粉煤灰, 消解处理后定容至 50.0 ml, 取 20.0 ml 显色分析。校准曲线回归方程为 $E = 7.19 \times 10^{-3}x - 2.2 \times 10^{-4}$, 相关系数 $r = 0.9997$ 。则扣除空白值后的 0.010 吸光度所对应的 B 含量为 1.4 μg , 该方法检出限为:

$$DL(\text{B})(\text{mg/kg}) = \frac{1.4(\mu\text{g}) \times 2.5}{0.3(\text{g})} = 12$$

如果取样量为 0.5 g，则该方法检出限可以降低至 7 mg/kg。

2.7 方法精密度

使用本方法对两种粉煤灰样品进行 6 次平行测定，计算 6 次结果的平均值和相对标准偏差，结果见表 2。实验的相对标准偏差为 5.8%~7.3%

表 2 粉煤灰样品精密度实验结果 (mg/kg)

Table 2 Method precisions of fly ash samples

样品	测定结果						平均值	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
样品 1	178	155	158	166	170	145	162	7.3
样品 2	188	186	174	194	200	205	191	5.8

注：样品 1 是某化工集团有限公司经静电除尘器处理后排放的粉煤灰；样品 2 为某电厂经静电除尘器处理后排放的粉煤灰。

2.8 方法准确度

在已经测定出 B 含量的粉煤灰中加入 B 标准溶液，计算 3 次结果的加标回收率，结果见表 3。实验的加标回收率为 94%~109%。

表 3 回收率测定 (mg/kg)

Table 3 Method recoveries of fly ash samples

样品	样品值	加标量	加标测得值	回收率 (%)
样品 1	162	100	268	106
	162	100	258	96
	162	100	256	94
样品 2	191	100	300	109
	191	100	298	107
	191	100	286	95

3 结论

从实验结果来看，微波消解-甲亚胺分光光度法测定粉煤灰中的 B，分析时间短，步骤简便，避免了样

品中的 B 元素的损失和污染，准确度与灵敏度达到了要求，且不需要铂金坩锅，利于推广。因此，微波消解-甲亚胺分光光度法可以应用于粉煤灰中 B 的测定。

参考文献：

- [1] 张一刚. 固体废物处理处置技术问答. 北京: 化学工业出版社, 2006: 191-194
- [2] 鲍士旦. 土壤农化分析. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2005: 116-121
- [3] 但德忠. 分析测试中的现代微波制样技术. 成都: 四川大学出版社, 2003: 29-49
- [4] 中国科学院林业土壤研究所, 中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室. GB7877-87 (森林土壤有效硼的测定). 北京: 国家标准局, 1987
- [5] U.S. EPA. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils. Test Method for Solid Waste, Method 3052. Washington, DC: US. Environmental Protection Agency, 1995

Determination of Boron in Fly Ash for Agricultural Use by Microwave Digestion-Spectrophotometry

XU Yu-hong, ZHANG Jing, WANG Jing-yuan, DENG Xiao-bei

(Fuyang Municipal Environmental Protection and Monitoring Station, Fuyang, Anhui 236033, China)

Abstract: Digestion of fly ash for agricultural use by heating with microwave was studied for the spectrophotometric method of boron determination, and the effective analysis approach was established. The results showed that: The sample could be digested completely in 25 minutes, the relative standard deviation ranged from 5.38% to 7.3% and the recovery from 94% to 109%. It proves that microwave digestion-spectrophotometric method for determining boron in fly ash is rapid, accurate and less environmental contamination method.

Key words: Fly ash for agricultural use, Microwave digestion, Spectrophotometry, Boron