

日本遗弃化学武器销毁残渣中 元素分析及砷形态分析

张荣 杨金星 高适 刘永静 徐勇 张立功 左国民

(陆军防化学院, 北京 102205)

摘要 采用X射线荧光光谱法对日本遗弃在华化学武器销毁残渣元素分布进行了分析,同时用土壤连续提取法对残渣样品的砷形态进行了提取。结果表明,黄剂及红剂销毁残渣样品中主要元素均为铁、铜、砷、钛、铅等,其中砷元素占比大且危害最深。进一步对样品进行分析结果显示,残渣中砷形态主要为Fe-结合态、Ca-结合态、残渣态等。分析结果对销毁残渣的二次处理提供了必要的技术支撑,在敦促日方改进销毁技术方面具有重要的现实意义。

关键词 日本遗弃化学武器销毁残渣;X射线荧光光谱;土壤连续提取法;砷形态

中图分类号:O657.34;TH744.15 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-1035(2018)06-0001-04

A Study on Speciation Analysis of Arsenic in Residues of Japanese Abandoned Chemical Weapons

ZHANG Rong, YANG Jinxing, GAO Shi, LIU Yongjing, XU Yong, ZHANG Ligong, ZUO Guomin
(Institute of NBC Defence, Beijing 102205, China)

Abstract In this paper, X-ray fluorescence (XRF) technique was used to analyze the distribution of elements in the residues of chemical weapons abandoned by Japan in China. The speciation of arsenic in the residues was determined by soil continuous extraction method. The results showed that the main components of the HD/L residue and the DC/DA residue were iron, copper, arsenic, titanium, plumbum, etc. Among them, the arsenic content was the highest and the arsenic was the worst hazard. Further analysis of the samples showed that the main arsenic speciation in the residue was Fe-bound, Ca-bound, and residuals. The experimental results provided the necessary technical support for the secondary disposal of the destructive residue and had an important practical significance in urging Japan to improve the destructive technology.

Keywords the destructive residue of JACW; XRF; sequential extraction procedure; arsenic speciation

收稿日期:2018-06-20 修回日期:2018-09-27

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0801305)

作者简介:张荣,女,助理研究员,主要从事环境监测、仪器分析研究。E-mail:fanghuazhangrong@126.com

本文引用格式:张荣,杨金星,高适,等.日本遗弃化学武器销毁残渣中元素分析及砷形态分析[J].中国无机分析化学,2018,8(6):1-4.

ZHANG Rong, YANG Jinxing, GAO Shi, et al. A Study on Speciation Analysis of Arsenic in Residues of Japanese Abandoned Chemical Weapons[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018,8(6):1-4.

前言

随着日本遗弃在华化学武器(以下简称日遗化武)销毁作业的不断推进,销毁红弹(含二苯氰砷、二苯氯砷)、黄弹(含芥子气、路易氏剂)及其相关废弃物过程中会产生大量固体残渣,特别是总砷含量严重超标的固体残渣处理方式已成为摆在中日专家面前的一项重要难题,这些残渣的处理方式必须本着保证我国生态环境和人民生命财产安全为原则。针对不同类型固体残渣中砷分布及形态分析是后续处理工艺研究的基础,而现代 X 射线荧光光谱分析技术,可对铅、砷、汞、铬、镉等多种有毒元素进行分析,已广泛应用于环保、卫生、冶金、商检、有色等各个领域^[1-4]。因此,借鉴土壤中砷元素分析方法^[5],针对日遗化武销毁残渣的特殊性,利用 X 射线荧光光谱^[6-8]和土壤连续提取法等手段对残渣元素含量及砷形态进行分析,为销毁残渣的二次处理提供必要的技术支撑。

1 实验部分

1.1 主要试剂

氯化铵、氟化铵、二水合柠檬酸三钠、碳酸氢钠、五水合硫代硫酸钠、氢氧化钠、氯化钠、硫酸(95.0%~98.0%)、二乙基二硫代氨基甲酸银、三氯甲烷均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器

KQ-100DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);VORTEX-GENIE2 型涡流振荡器(美国 scientific industries 公司);分析天平(精度 0.000 1 g,戴尔分析仪器有限公司);202-00A 型电热恒温古风干燥箱(上海坤天实验室仪器有限公司);可加热封闭式电炉(北京科伟仪器公司);Genius 9000X 射线荧光光谱仪(江苏天瑞仪器股份有限公司);醋酸纤维滤膜(北京东西仪科技有限公司);玻璃长颈漏斗、容量瓶、250 mL 样品瓶、200 mL 锥形瓶均购自北京大学化工学院玻璃仪器加工厂。

1.3 样品制备

实验样品为南京日遗化武移动销毁作业产生的残渣样品,包括红弹及黄弹销毁样品,样品经过打磨、网筛等方式,制成均匀的粉末状备用,随机抽取红弹样品 R1/R2/R3,黄弹样品 Y1/Y2/Y3。

1.4 XRF 法测定原理及方法

X 射线荧光光谱法是确定物质中微量元素种类和含量的一种方法,又称 X 射线次级发射光谱分析法。主要利用原级 X 射线光子或其它微观粒子激发待测物质中的原子,使之产生次级的特征 X 射线(X 光荧光)而进行物质成分分析和化学态研究。Genius9000XRF 手持式 X 射线荧光仪采用大面积铍窗硅漂移探测器和数字多道脉冲分析技术,有效提高了计数率、分辨率和检出限,缩短了测试时间,能对固体样品中元素进行快速原位分析。将红弹及黄弹销毁残渣的均匀粉末样品压制成片,用Genius 9000XRF 光谱仪进行检测分析。

1.5 无机砷形态分析实验方法

根据销毁残渣中可能存在的砷形态,主要包括水溶态、交换态、Al-结合态、Fe-结合态、可还原态、Ca-结合态、残渣态等,采用连续提取法对各形态砷进行提取,具体方法步骤见表 1(其中,DCB 表示柠檬酸钠(0.5 mol/L)+NaHCO₃(1 mol/L)+Na₂S₂O₄·2H₂O;1)—6)各步骤洗涤时以 10 mL 饱和 NaCl 溶液洗涤 2 次,再用 10 mL 蒸馏水洗涤 2 次)。

表 1 砷形态分析具体步骤	
Table 1 The steps for arsenic speciation analysis	
砷的形态	方法步骤
1)水溶态	20 mL 蒸馏水,振荡 3 h
2)交换态	15 mL NH ₄ Cl(1 mol/L)振荡 1 h
3)Al-结合态	25 mL NH ₄ F(0.5 mol/L)振荡 5 h
4)Fe-结合态	15 mL NaOH(0.1 mol/L)振荡 11 h
5)可还原态	DCB,85 ℃下加热 15 min
6)Ca-结合态	15 mL H ₂ SO ₄ (0.25 mol/L)振荡 4 h
7)残渣态	同总砷测定方法

砷含量测定方法依据中华人民共和国国家标准《土壤环境质量标准》(GB17134—1997)的方法,即酸体系消解后,采用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 XRF 法测定销毁残渣样品中元素的结果

如图 1 及表 2 所示,采用 XRF 法测定结果表明,两种销毁残渣样品中铁为主要元素,砷、钛、锌、铅、铜、锰等占有一定比例,且砷作为一种污染性极高的元素,在残渣样品中占有较大比重,因此对其形态进行进一步分析具有十分重要的意义。

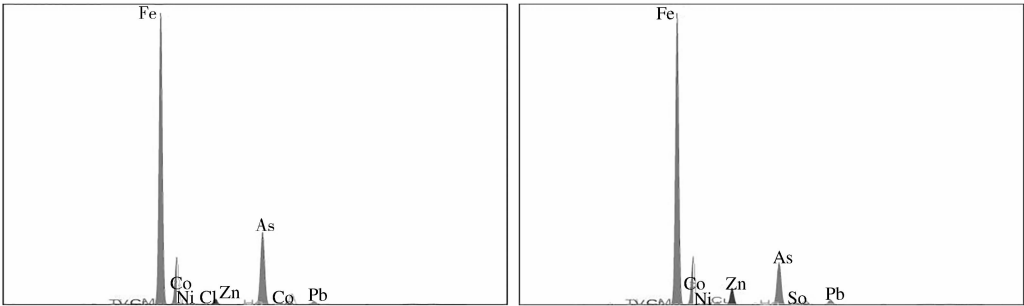


图 1 XRF 法测定样品的谱图

Figure 1 The spectrogram of XRF.

表 2 XRF 测定样品元素种类及含量

Table 2 The type and content for the determination of sample elements /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		
元素	红弹样品平均含量	黄弹样品平均含量
Ti	13 320.9	14 175.2
V	189.9	196.4
Cr	1 033.7	1 322.7
Mn	2 480.2	2 938.0
Fe	44.4	51.1
Co	516.9	611.4
Ni	449.4	526.4
Cu	3 749.0	2 155.6
Zn	12 716.8	5 251.9
As	20 891.3	45 514.5
Se	-	-
Cd	-	-
Sb	1 481.4	961.3
Hg	-	-
Pb	4 023.4	3 505.4

2.2 销毁残渣样品无机砷形态分析结果

2.2.1 红弹销毁残渣砷形态分析结果

由表 3 实验结果可以看出,红弹销毁残渣样品中,砷形态主要为 Fe-结合态砷与残渣态砷,分别占总含量的 23.35%及 28.74%。通过计算可以得出,整个实验中,砷含量回收率为 65.71%,符合样品分析要求,其中 34.29%含量的形态砷在过滤、离心、干燥等实验过程中流失。

2.2.2 黄弹销毁残渣砷形态分析结果

由表 4 实验结果可以看出,黄弹销毁残渣样品中,主要砷形态主要为 Ca-结合态砷、Fe-结合态砷,分别占总含量的 62.47%、14.52%。通过计算可以得出,整个实验中,砷含量回收率为 98.76%,其中 1.24%含量的形态砷在过滤、离心、干燥等实验过程中流失。

表 3 红弹销毁残渣砷形态实验结果

砷形态名称	R1	R2	R3	R	标准偏差/mg	各砷形态占总砷比例/%
	砷含量/mg	砷含量/mg	砷含量/mg	砷平均含量/mg		
总砷	14 835.2	14 696.3	14 759.9	14 763.8	69.5	100
水溶态	382.9	352.7	377.7	371.1	16.1	2.51
交换态	18.9	19.5	21.6	20.0	1.4	0.14
Al-结合态	13.9	15.1	14.5	14.5	0.6	0.10
Fe-结合态	3 447.1	3 445.9	3 448.6	3 447.2	1.4	23.35
可还原态(Fe/Mn 结合态砷)	1 195.1	1 193.2	1 194.9	1 194.4	1.0	8.09
Ca-结合态	411.9	412.1	411.4	411.8	0.4	2.79
残渣态	4 242.8	4 234.5	4 250.2	4 242.5	7.9	28.74

表 4 黄弹销毁残渣砷形态实验结果

砷形态名称	Y1	Y2	Y3	Y	标准偏差/mg	各砷形态占总砷比例/%
	砷含量/mg	砷含量/mg	砷含量/mg	砷含量/mg		
总砷	46 275.9	46 278.8	46 267.6	46 274.1	5.8	1.0
水溶态	2 063.9	2 062.9	2 064.0	2 063.6	0.6	0.0
交换态	1 821.5	1 821.7	1 821.6	1 821.6	0.1	0.0
Al-结合态	3 096.7	3 095.4	3 097.7	3 096.6	1.2	0.1
Fe-结合态	6 721.3	6 722.4	6 718.7	6 720.8	1.9	0.1
可还原态(Fe/Mn 结合态砷)	2 275.5	2 273.9	2 275.0	2 274.8	0.8	0.0
Ca-结合态	28 908.5	28 907.9	28 907.6	28 908.0	0.5	0.6
残渣态	813.3	813.5	812.8	813.2	0.4	0.0

3 结论

综上所述,日遗化武销毁残渣样品中主要元素为铁、铜、砷、钛、铅等,其中砷元素是除铁元素外,占比最大比重的元素。土壤砷形态化学法连续提取分析在销毁残渣样品中是具有可行性的,根据红、黄弹样品分析结果,销毁残渣中砷元素形态主要为 Fe-结合态, Ca-结合态、残渣态,而水溶态砷、交换态砷含量较低。该实验结果将为销毁残渣的进一步分析及日后处理提供必要的技术数据。

参考文献

- [1] 臧世阳,王振坤,马德起. 天津港矿产品堆场土壤重金属污染现状及评价[J]. 安全与环境学报(*Journal of Safety and Environment*), 2013,13(4):150-154.
- [2] 冯春,杨光,杜俊,等. 污水污泥堆肥重金属总量及形态变化[J]. 环境科学研究(*Research of Environmental Sciences*), 2008, 21(1):97-102.
- [3] JOHNSONDM, HOOPERPR, CONREYRM. XRF Analysis of Rocks and Minerals for Major and Trace

Elements on a Single Low Dilution Li-tetraborate Fused Bead[J]. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*, 1999:843-867.

- [4] CARR R, ZHANG C S, MOLES N, et al. Identification and mapping of heavy metal pollution in soils of a sports ground in Galway City, Ireland, using a portable XRF analyser and GIS[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2008, 30(1):45-52.
- [5] 武斌,廖晓勇,陈同斌,等. 石灰性土壤中砷形态分级方法的比较及其最佳方案[J]. 环境科学学报(*Acta Scientiae Circumstantiae*), 2006, 26(9):1467-1473.
- [6] 周正,王吉,孙蓉,等. X 射线荧光光谱仪快速、准确测定水玻璃主次量元素[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2018, 8(3):29-32.
- [7] 王曼娟,嵇龙,蔡璐. X 射线荧光光谱法测定含铁原料中钾、钠、锌含量[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2018, 8(2):28-31.
- [8] 卜兆杰,王晓旋,黄健强,等. X 射线荧光光谱法测定萤石中 CaF_2 、 CaCO_3 、S、Fe 及 SiO_2 [J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2017, 7(3):55-58.