

活性炭净化-离子色谱法测定污泥中氟含量

李盛宏*

(中国检验认证集团珠海有限公司, 珠海 519000)

摘要:目的 建立活性炭净化-离子色谱检测污泥中氟含量的方法。**方法** 使用活性炭净化-离子色谱法对污泥样本进行采集、消解、净化处理,通过氟标准曲线对净化后的污泥样本进行离子色谱测定。**结果** 氟离子浓度在1.0~50.0 µg/mL范围内线性关系良好,线性方程为 $Y=5832.4X+134.7$,相关系数 $r^2=0.9995$ 。对多个污泥样品进行测定,结果表明不同来源的污泥中氟含量存在差异,范围为49.2~285.0 mg/kg。对污泥样品进行6次加标回收实验,加标量为10 µg/mL,测定结果计算得到加标回收率在92.5%~105.0%之间,平均加标回收率为98.0%。对同一污泥样品连续测定6次,计算相对标准偏差为2.1%,提示该方法具有较好的准确性和重复性。**结论** 活性炭净化-离子色谱法在污泥氟含量测定领域优势突出。该方法对污泥样本净化效能卓越,可大幅减少干扰因素。

关键词: 活性炭;离子色谱法;污泥;氟含量

0 引言

在环境监测和治理中,污泥是污水处理的产物,成分复杂,含有大量会对环境产生负面影响的物质。氟元素在自然界中分布广泛,污泥中氟含量超标会诱发环境问题^[1-2]。准确测量污泥中的氟含量,对评估污泥对环境的影响风险,制定处理方案较为关键。常规测定污泥中氟含量的方法包括电极法、分光光度法等,但存在一定局限性。分光光度法极易受到污泥中其他物质的影响,导致检测结果的准确性相对较低;电极法尽管操作相对简单,但在复杂的样品中,电极的选择和稳定性面临考验,检测精度也有所不足^[3-4]。活性炭吸附能力强大,能够有效去除污泥消解液里的有机物、重金属等干扰物质。离子色谱法则凭借高灵敏度、高选择性以及可同时检测多种阴离子的优势,可对氟离子进行精确测定^[5]。本研究旨在全面探究活性炭净化-离子色谱法在测定污泥氟含量方面的应用,详细说明该方法的操作流程和指标,为污泥氟含量检测提供技术方案提供参考。

1 资料与方法

1.1 材料与试剂

污泥样本:取自两个污水处理厂中工业废水产生的污泥,采集后密封保存在聚乙烯袋中,在4℃环境下冷藏备用。颗粒活性炭:分析纯,粒径为0.4~0.6 mm,比表面积

大于1000 m²/g,用于装填活性炭净化柱,需预先经去离子水反复冲洗,去除表面杂质,105℃烘干至恒重。微孔滤膜:水系,孔径0.22 µm,用于过滤样品溶液,去除微小颗粒,防止对离子色谱柱造成堵塞。聚乙烯塑料瓶:不同规格,用于储存去离子水、标准溶液及样品溶液,使用前用10%硝酸浸泡24 h,然后用去离子水冲洗干净,晾干备用,以避免容器对氟离子的吸附或污染。

氟化钠(NaF):优级纯,用于配制氟标准溶液。准确称取在105~110℃干燥2 h后的氟化钠0.2210 g,溶于去离子水中,转移至1000 mL容量瓶,定容至刻度,摇匀,溶液氟离子浓度为1000 µg/mL,作为氟标准储备液。再用去离子水逐级稀释成浓度为1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 µg/mL的氟标准使用液。氢氧化钠(NaOH):优级纯,用于配制淋洗液。称取0.4000 g NaOH,溶于去离子水中,转移至1000 mL容量瓶,定容至刻度,配制成浓度为10 mmol/L的NaOH淋洗液,经0.22 µm微孔滤膜过滤后,超声脱气30 min备用。盐酸(HCl):优级纯,用于样品消解。过氧化氢(H₂O₂):分析纯,质量分数30%,辅助样品消解。硝酸(HNO₃):优级纯,用于清洗实验器具及消解样品。

1.2 设备及仪器

离子色谱仪:配备阴离子分离柱(Dionex IonPac AS11-HC)、抑制器(有效降低背景电导,提高检测灵敏

* 通信作者:李盛宏,中级化工工程师,研究方向为实验室化学检验。E-mail: lishenghong@zh.ccic.com

度)、电导检测器(用于检测分离后的氟离子浓度)及数据处理系统。马弗炉:能精确控制温度,用于高温灰化污泥样品,温度范围为室温~1000℃。电子天平:精度为0.0001g,用于准确称量污泥样品、试剂等。电热板:具有温度调节功能,用于污泥样品的消解,加热温度范围为室温~400℃。离心机:最大转速10000r/min,用于分离消解后样品溶液中的固体残渣,得到澄清的待测液。超声波清洗器:功率100W,频率40kHz,用于辅助样品消解过程中氟化物的提取,使样品与消解试剂充分混合反应。活性炭净化柱:自制,柱长20cm,内径1.0cm,装填处理好的颗粒活性炭,两端用玻璃棉塞紧,用于净化样品溶液。容量瓶:100、250、500、1000mL若干,用于配制标准溶液及样品溶液。移液管:1、2、5、10mL等不同规格,用于准确移取溶液。微量注射器:100μL,用于进样分析。

1.3 实验方法

1.3.1 样本制备

称取1.000g的污泥样品于瓷坩埚中,置于马弗炉内,以10℃/min的升温速率从室温升至550℃,并在此温度下灼烧2h,使污泥中的有机物充分灰化。取出冷却后的坩埚,向其中加入5mL盐酸,在电热板上低温加热至微沸,保持10min,使灰分中的氟化物充分溶解。然后加入2mL过氧化氢,继续加热至溶液体积约为2~3mL,取下冷却。将溶液转移至50mL容量瓶中,用去离子水定容至刻度,摇匀,得到初步消解的样品溶液。

1.3.2 样本净化

将初步消解的样品溶液以2mL/min的流速通过活性炭净化柱,弃去最初的5mL流出液,收集后续流出液于干净的聚乙烯塑料瓶中。活性炭净化柱可有效吸附样品溶液中的有机物、重金属离子等干扰物质,避免其对离子色谱测定氟含量产生干扰。

1.3.3 色谱分析

开启离子色谱仪,待仪器稳定后,将净化后的样品溶液经0.22μm微孔滤膜过滤,用微量注射器吸取100μL注入离子色谱仪进行分析。淋洗液:10mmol/L NaOH溶液,流速为1.0mL/min。柱温:30℃。进样量:100μL。检测器:电导检测器,检测池温度35℃。记录色谱峰的保留时间和峰面积,以峰面积对氟离子浓度绘制标准曲线,并根据标准曲线计算样品溶液中氟离子的浓度。

1.3.4 质量控制

每批样品分析时均同步测定空白样品,空白样品的测定结果应低于方法检出限。对样品进行加标回收实验,在已知氟含量的污泥样品中加入一定量的氟标准溶液,按照

上述实验方法进行测定,计算加标回收率,加标回收率应在85%~115%之间。定期对离子色谱仪进行校准,使用氟标准溶液进行多点校准,确保仪器的准确性和稳定性。每分析10个样品后,插入一个中间浓度的氟标准溶液进行验证,其测定结果与标准值的相对偏差应小于5%。经验证,相对偏差小于3%。

1.4 数据处理

采用Excel软件对实验数据进行记录和初步处理,计算样品中氟含量的平均值、标准偏差等。使用Origin软件绘制氟标准曲线,并进行线性回归分析,得到线性方程及相关系数。根据标准曲线计算样品溶液中氟离子的浓度,并进一步换算成污泥样品中氟的含量(mg/kg)。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

以氟离子浓度(μg/mL)为横坐标,对应的峰面积为纵坐标,标准曲线数据详见表1及图1。结果显示,氟离子浓度在1.0~50.0μg/mL范围内线性关系良好,线性方程为 $Y=5832.4X+134.7$,相关系数 $r^2=0.9995$ 。

表1 标准曲线数据

氟离子浓度/(μg/mL)	峰面积/(mV·s)
1.0	5867.1
5.0	29284.5
10.0	58458.3
20.0	116773.1
50.0	291755.8

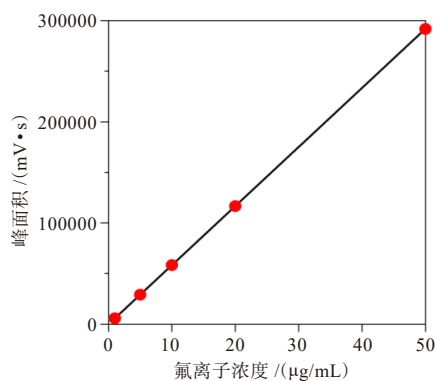


图1 标准曲线

2.2 样品测定结果

对多个污泥样品进行测定,结果表明不同来源的污泥中氟含量存在差异,氟含量范围为49.2~285.0mg/kg,详见表2。

2.3 加标回收率与精密度

对污泥样品进行6次加标回收实验,加标量为

10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，测定结果计算得到加标回收率在 92.5%~105.0% 之间，平均加标回收率为 98.0%。对同一污泥样品连续测定 6 次，计算相对标准偏差 (RSD)，精密度 RSD 为 2.1%，提示该方法具有较好的准确性，详见表 3。

表 2 样本测定结果

污泥样品来源	氟含量 / (mg/kg)
生活污水厂 A	49.2
生活污水厂 B	56.3
生活污水厂 C	228.6
生活污水厂 D	190.4
生活污水厂 E	256.8

表 3 加标回收率与精密度

加标回收 实验次数	加标量 / ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测得量 / ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率 / %
1	10	9.4	94.00
2	10	9.8	98.00
3	10	10.2	102.00
4	10	9.6	96.00
5	10	10.5	105.00
6	10	9.25	92.50

3 讨论与结论

本研究采用活性炭净化联合离子色谱法检测污泥氟含量，通过活性炭吸附预处理，有效消除有机质及金属离子干扰，显著提升检测准确性。方法学验证显示：标准曲线在 0.1~5.0 mg/L 范围内线性良好 ($r^2 > 0.99$)，加标回收率达 92.5%~105.0%，RSD 为 2.1%，满足氟定量分析需求。与传统氟离子选择电极法相比，本方法具备多重优势，无需频繁校准电极，避免了电极膜污染导致的数据漂移问题，可实现 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等多阴离子的同步分离检测，尤其适用于含高浓度 Cl^- (如工业废水污泥) 等复杂基质样品。当 Cl^- 浓度达 500 mg/kg 时，离子色谱仍可精准识别 F^- 特征峰，而电极法则因 Cl^- 干扰导致测定值偏高。但活性炭净化联合离子色谱法也存在一定局限，购置一套齐全的离子色谱仪及其辅助设施，这对资金较为紧张的小型实验室或研究单位来说，可能难以推广应用^[6-9]。此外，对操作人员的技能要求较高，技术人员不仅要精通仪器的操作步骤，还需具备色谱学的相关知识，以便对实验中出现的诸如峰形异常、分离效果欠佳等问题进行精准的诊断和

处置^[10]。样本预处理步骤复杂，从样品的收集分解到活性炭净化，各个步骤均需严格规范操作，避免环节失误导致的结果偏差。

污泥中氟含量准确测定至关重要，污泥中氟的存在形态较为复杂，这给氟的提取和检测带来了挑战。未来将从不同形态氟分离和检测进行深入研究，使用逐步提取配合广谱分析，准确鉴别污泥中无机氟、有机氟等具体含量和分布。也可以对活性炭净化流程进行优化，增强净化效能，缩短实验时间，降低成本，使该方法在实践中更具优势。

活性炭净化-离子色谱法具有较高准确性与精密度，与传统检测手段相比，它操作流程简洁、检测速度快，能为污泥环境监测及后续处理处置提供更坚实的数据依据，在实际应用中的推广应用价值较高。

参考文献

- [1] 于涵, 周亚平, 姜艳艳, 等. 污泥基生物炭对污水处理厂出水中氮、磷吸附性能研究 [J]. 水处理技术, 2025, 51(3): 54-59.
- [2] 邸秋莺. 含氟废水混凝沉淀处理工艺的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [3] 蒲光兰, 喇翠玲, 鲁青, 等. 离子选择电极法与高通量快速测定法测定生活饮用水氟含量的比较分析 [J]. 中华地方病学杂志, 2025, 44(1): 57-60.
- [4] 黄朝颜, 孟洁, 吴艳芬. 活性炭吸附-固相萃取-离子色谱法快速测定垃圾渗滤液中的阴离子 [C]//第十五届全国离子色谱学术报告会论文集. 成都: 中国仪器仪表学会分析仪器分会, 2014: 43-45.
- [5] 吴梅, 陈祝军, 陈蓉, 等. 活性炭净化-离子色谱法测定茶水及茶饮料中氟含量及其健康风险评估 [J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(1): 44-52.
- [6] 曾玫菱. 在水质检测和分析过程中离子色谱仪的使用 [J]. 工业微生物, 2024, 54(2): 164-166.
- [7] 唐云飞, 丛聪, 肖雯. 水质检测实验室离子色谱仪的自查分析 [J]. 环境保护与循环经济, 2023, 43(3): 78-81.
- [8] 吕莉. 离子色谱仪在水质检测分析中的应用及维护 [J]. 绿色环保建材, 2019, (5): 253.
- [9] 卢高超, 王小娟, 安铁鹏, 等. 水质检测实验室离子色谱仪的自查分析 [J]. 质量安全与检验检测, 2021, 31(1): 47-50.
- [10] 吴丽璇. 离子色谱仪测定水中氟离子的不确定度分析 [J]. 广州化工, 2010, 38(6): 171-172.