

氢化物发生-原子荧光光谱法测定铁鳞中砷和汞

普旭力, 赖添岳, 董清木, 王鸿辉, 邹建龙

(厦门出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 福建厦门 361012)

摘要:建立了氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定铁鳞中砷和汞的新方法。样品采用盐酸(1+1)分解,加入硫脲-抗坏血酸混合溶液作为还原剂和掩蔽试剂,以氢化物发生-原子荧光光谱法进行检测。详细研究了样品酸度、硫脲-抗坏血酸浓度、还原时间、硼氢化钾浓度、载流、基体效应等因素对测定结果的影响,并确定了最佳检测条件。本方法砷和汞的检出限分别为0.036 $\mu\text{g/g}$ 和0.010 $\mu\text{g/g}$;相对标准偏差(RSD)分别为5.1%和8.8%($n=11$, As为1 $\mu\text{g/g}$, Hg为0.2 $\mu\text{g/g}$),回收率介于95%~110%之间。

关键词:铁鳞;砷;汞;氢化物发生-原子荧光光谱法

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

铁鳞又称氧化铁皮,是钢材加热和轧制过程中,由于表面受到氧化而形成氧化铁层剥落下来的鱼鳞状物。近年来,随着对原材料的需求不断增加,我国部分企业大量进口铁鳞以弥补铁矿石的不足。铁鳞是生产过程中的废料,被归入限制进口可用作原料的固体废物管理范畴,其有害杂质元素也已逐渐被纳入贸易合同或政府部门监管的要求。目前,对铁鳞的研究多集中在其形成机理^[1-2]、表面形貌^[3]和物相结构^[4-5]等方面,而对其化学成分测定的报道较少。李雪冬等^[6]报道了粉末压片X射线荧光光谱法测定氧化铁皮中的硅锰磷的方法,刘稚等^[7]采用微波消解电感耦合等离子体原子发射光谱法测定了氧化铁皮中11种

杂质元素。本文建立了氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定铁鳞中As和Hg的方法,系统研究了样品酸度、硫脲-抗坏血酸浓度、还原时间、硼氢化钾浓度、基体效应等因素对测定的影响,确定了最佳实验条件,并将其应用于实际样品的检测,结果满意,能满足日常检测和执法工作的需求。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

吉天 AFS-830a 型双道原子荧光光谱仪,配汞灯和砷灯,仪器测量参数见表1。

表1 仪器测量参数

Table 1 Measurement conditions of the instrument

元素 Element	灯电流(mA) Lamp current	辅阴极 (mA) Auxiliary cathode	负高压(V) Negative high voltage	载气 (mL/min) Carrier gas	积分时间 (s) Integration time	采样延迟 (s) Sampling delay	屏蔽气 (mL/min) Shielding gas
As	60	30	280	300	11	1	800
Hg	30	0	280	300	11	1	800

收稿日期: 2011-03-21

基金项目: 国家质检总局课题资助(2010IK033)

作者简介: 普旭力(1978-),男,博士,工程师,从事矿产和金属材料分析; Tel: 0592-3269964, E-mail: pxl@xmciq.gov.cn

1.2 主要试剂

砷、汞混合标准溶液: As 浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 、Hg 浓度为 20 $\mu\text{g/L}$, 由 1 000 mg/L 的 As 标准溶液(国家标物中心)和 1 000 mg/L 的 Hg 标准溶液(国家标物中心)配制而成; 硫脲(70 g/L)-抗坏血酸(70 g/L)混合溶液: 将 140 g/L 硫脲溶液与等体积 140 g/L 抗坏血酸溶液混匀; 高纯铁(99.98%); 盐酸、硝酸、氢氧化钾为优级纯; 硫脲、抗坏血酸、硼氢化钾为分析纯。

其他所用试剂均为分析纯及以上纯度; 实验用水均为二次去离子水。

1.3 实验方法

1.3.1 试样处理

称取约 0.2 g 的试样置于 100 mL 烧杯中, 加少量水润湿, 加入 20 mL 盐酸(1+1), 盖上表面皿, 在电热板上于 80~100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 30 min 至样品完全溶解, 取下冷却后, 移入 200 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液, 并补加 10 mL 盐酸, 以水定容至刻度, 混匀, 静置 30 min, 待测。若待测元素浓度超出校准曲线范围, 可先将样品溶液进行适当的稀释。

1.3.2 校准曲线的配制

分别移取 0.00、1.00、5.00、10.00、20.00、30.00 mL 砷、汞混合标准溶液于一组 100 mL 容量瓶中, 分别加入 10 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液、1 mL 盐酸, 用盐酸(1+9)定容至刻度, 摇匀, 静置 30 min, 待测。此标准溶液对应的砷的浓度分别为 0、1.00、5.00、10.00、20.00、30.00 $\mu\text{g/L}$; 汞的浓度分别为 0、0.20、1.00、2.00、4.00、6.00 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3.3 测量

待原子荧光光谱仪稳定后, 调节仪器并优化实验参数。以盐酸(1+19)为载流, 硼氢化钾溶液为还原剂, 依次测定校准溶液、试剂空白溶液、试料溶液的荧光强度, 通过仪器或者手动绘制校准曲线, 并从校准曲线上查出试剂空白溶液或试料溶液中待测元素浓度。

2 结果与讨论

2.1 样品酸度

研究了盐酸浓度对 As、Hg 测定的影响。在相同浓度的 As、Hg 混合标准溶液(As 为 5 $\mu\text{g/L}$; Hg 为 1 $\mu\text{g/L}$)中加入 1 000 mg/L 的铁基体溶液

和 7 g/L 硫脲-抗坏血酸溶液, 调节 HCl 浓度在 1%~15%(V/V)之间, 静置 30 min 后, 检测其荧光强度。结果表明, 酸度对 Hg 的荧光强度值影响不大, 而 As 的荧光强度随酸度的升高而升高。当 HCl 浓度在 1%~8%(V/V)变化时, As 的荧光强度变化非常显著; 而当 HCl 浓度在 8%~15%(V/V)时, As 的荧光强度变化较为平缓。但由于酸度过高时, 反应过于剧烈, 导致测定结果极不稳定。因此实验选择测定溶液的酸度(HCl)为 10%(V/V)。

2.2 硫脲-抗坏血酸浓度

硫脲-抗坏血酸既作为还原剂, 也作为基体铁元素的掩蔽剂^[8], 考察了硫脲-抗坏血酸混合溶液浓度对测定的影响。在相同浓度的 As、Hg 混合标准溶液(As 为 5 $\mu\text{g/L}$; Hg 为 1 $\mu\text{g/L}$)中加入 1 000 mg/L 的铁基体溶液, 保持 HCl 浓度在 10%(V/V), 调节溶液中硫脲和抗坏血酸(1:1)浓度在 1~10 g/L 之间变化, 静置 30 min 后, 检测其荧光强度。结果表明, 在硫脲-抗坏血酸浓度为 1 g/L 时, As 的荧光强度很低, 这可能是由于硫脲-抗坏血酸浓度很低时, As(V)不能完全有效还原成 As(III); Hg 的荧光强度偏高, 这可能是由于基体铁元素未能完全屏蔽而产生基体效应的缘故。当硫脲-抗坏血酸(1:1)浓度在 5~10 g/L 之间变化时, As 和 Hg 的荧光强度值趋于稳定。实验选择测定液中硫脲-抗坏血酸(1:1)浓度为 7 g/L。

2.3 还原时间

采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定 As 时, 需先将 As(V)还原成 As(III)。因此, 考察了硫脲-抗坏血酸还原时间对测定的影响。实验结果表明, 在室温下(25 $^{\circ}\text{C}$)还原时间对 Hg 的测定无明显影响, 而当还原时间大于 25 min 时, As 的荧光强度趋于稳定, 本文选择还原时间为 30 min。

2.4 硼氢化钾浓度

考察了硼氢化钾浓度的影响, 结果显示硼氢化钾浓度太小, 则氢化发生反应速率太慢, As、Hg 的荧光强度降低; 而当硼氢化钾浓度太高, 反应过于剧烈, 过量的氢气还会稀释待测元素的浓度, 导致荧光强度降低, 而且测量结果也不稳定。综合考虑, 本方法选择硼氢化钾浓度为 15 g/L。

2.5 载流

考虑到 HNO_3 会影响 As 的测定, 选择 HCl 作为载流, 考察了载流中 HCl 浓度对测定的影响。结果表明, 当 HCl 浓度在 3%~10% (V/V) 之间变化时, 对测定结果无明显影响。本方法选择载流中 HCl 浓度为 5% (V/V)。

2.6 基体效应

铁鳞的主要基体是铁元素, 考察了铁基体对测定的影响(见图 1)。实验结果表明, 随着铁基体浓度的增大, As 和 Hg 的荧光强度值均有一定的增强。当铁基体浓度为 5 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, As 的荧光值比未加铁基体时增强 6.8%, 可认为铁基体对 As 的测定没有影响; 当铁基体浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, Hg 的荧光值增强 6.7%, 可认为没有产生明显的基体效应; 但当铁基体浓度为 2 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, Hg 的荧光强度比未加铁基体时增强达到 10%, 开始显现出明显的基体效应。因此, 实验选择基体铁的最大浓度不超过 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.7 检出限和精密度

根据 IUPAC 定义, 测得本法对 As、Hg 的检出限 (3σ , σ 为空白样品测定值的标准偏差, $n =$

11) 分别为 0.036 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和 0.010 $\mu\text{g}/\text{g}$; 相对标准偏差(RSD)分别为 5.1% 和 8.8% ($n = 11$, As 为 1 $\mu\text{g}/\text{g}$, Hg 为 0.2 $\mu\text{g}/\text{g}$)。

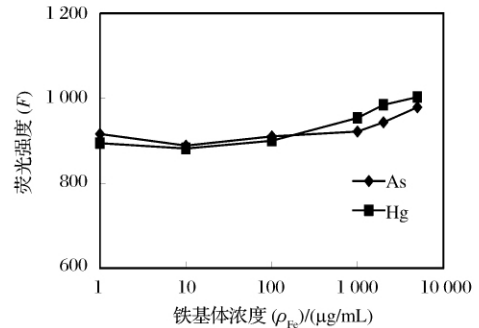


图 1 铁基体浓度对荧光强度的影响
Fig. 1 Effect of concentration of iron matrix on the fluorescent intensity

3 样品分析

取两个铁鳞样品按实验方法进行的操作, 同时加入一定量的待测物进行加入回收试验, 计算方法的回收率, 结果见表 2。由表 2 可见, 方法的回收率在 95%~110% 之间, 能满足分析的要求。

表 2 样品分析结果

Table 2 Analytical results of the real samples

样品编号 Sample No.	元素 Element	测定值 ($\mu\text{g}/\text{g}$) Found	RSD (%, $n = 6$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{g}$) Added	测得总量 ($\mu\text{g}/\text{g}$) Total found	回收率 (%) Recovery
1 [#]	As	3.2	3.5	5	8.4	104
	Hg	0	—	0.2	0.22	110
2 [#]	As	48.4	3.0	50	97.9	99
	Hg	0.04	18.1	5	4.81	95

参考文献:

[1] 孙彬, 曹光明, 刘振宇, 等. 不同热连轧工艺参数条件下三次氧化铁皮的分析[J]. 物理测试 (Physics Examination and Testing), 2010, 6(28): 1-5.
[2] 孙彬, 曹光明, 贾涛, 等. 热轧高强钢氧化铁皮演变规律的研究[J]. 钢铁 (Iron & Steel), 2010, 11(45): 53-56.
[3] 赵楠, 穆海玲. 扫描电镜在热轧板表面氧化铁皮分析中的应用[J]. 理化检验: 物理分册 (Physical Testing and Chemical Analysis: Part A Physical Testing), 2005, 2(41): 33-36.
[4] 巩光国, 方峰, 蒋建清, 等. 高碳钢盘条氧化皮的激光拉曼光谱分析[J]. 理化检验: 物理分册 (Physical

Testing and Chemical Analysis: Part A Physical Testing), 2008, 44(11): 609-612.

[5] 肖新星, 刘俊亮. 热轧板氧化铁皮结构显微分析[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2010, 4(30): 36-40.
[6] 李雪冬, 陈延昌, 安青, 等. X 射线荧光法测定氧化铁皮中硅锰磷[J]. 理化检验: 化学分册 (Physical Testing and Chemical Analysis: Part B Chemical Analysis), 2004, 40(6): 351.
[7] 刘稚, 丁仕兵, 闵国华, 等. 电感耦合等离子体原子放射光谱法测定氧化铁皮中 11 种杂质元素[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2010, 30(11): 54-57.
[8] 刘明钟, 汤志勇, 刘霁欣, 等. 原子荧光光谱分析 (Atomic Fluorescent Spectrometry Analysis) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 11-18.

Determination of arsenic and mercury in mill scale by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

PU Xu-li, LAI Tian-yue, DONG Qing-mu, WANG Hong-hui, ZOU Jian-long

(Inspection and Quarantine Technology Center of Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361012, China)

Abstract: A new method has been developed for the determination of arsenic and mercury in mill scale by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. The samples were digested by HCl (1+1), and arsenic and mercury in sample were determined by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with addition of thiourea-ascorbic acid mixed solution as reductant and masking reagent. The influencing factors were investigated, including the sample acidity, thiourea-ascorbic acid concentration, reduction time, potassium borohydride concentration, carrier and matrix effect, and the optimal determination conditions were obtained. The detection limits of the method for As and Hg were 0.036 $\mu\text{g/g}$ and 0.010 $\mu\text{g/g}$, respectively. The relative standard deviations were 5.1% and 8.8%, respectively ($n=11$, As 1 $\mu\text{g/g}$, Hg 0.2 $\mu\text{g/g}$), and the recoveries were in the range of 95%-110%.

Key words: mill scale; arsenic; mercury; hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《冶金分析》2012年征订启事

国内统一刊号:CN11-2030/TF

国际标准刊号:ISSN1000-7571

国际 CODEN:YEFEET

邮发代号:82-157

国外代号:1579M

京海工商广字第 8024 号

作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司(钢铁研究总院)和中国金属学会合办,国际钢铁工业分析委员会(ICASI)支持。自1981年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。

《冶金分析》90年代初期就为美国工程索引EI数据库收录,目前被美国《化学文摘》、美国《化学文摘》2009年引文频次最高的1000种期刊表(即千刊表)、美国《剑桥科学文摘》、《日本科学技术振兴机构数据库》、英国《皇家化学学会系列文摘》之《质谱学通讯(增补)》、荷兰《文摘与引文数据库》、美国《乌利希期刊指南》等国际检索系统收录。同时,《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊,并为中国期刊网、万方数据网等国内知名数据库所收录。

为了加强国际间学术交流,促进冶金分析测试技术发展,在国际钢铁工业分析委员会(ICASI)的支持下,一批国外知名专家担任本刊编委。本刊将致力于以最快的速度及时发表国内外的最新研究成果。

《冶金分析》为月刊,大16开,单期页码为80页,定价15.00元,全年12期,180.00元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

欢迎订阅!欢迎投稿!欢迎刊登广告!

地址:北京海淀区学院南路76号

邮编:100081

网址:<http://journal.yejinfenxi.cn>

电话/传真:010-62182398/8330/1064

E-mail:yjfx@analysis.org.cn; yejinfenxi@ncschina.com