

氢化物发生原子荧光光谱法测定再生锌原料中汞

王 津

(广东省工业分析检测中心, 广东广州 510650)

摘 要: 由于锌冶炼工业是一个重要的大气汞污染源, 而再生锌原料是锌的一个重要来源之一, 因此再生锌中汞的准确测定具有重要的意义。实验采用先加入 10 mL 盐酸加热分解并除去硫后, 再加入 5 mL 硝酸的溶样方式, 以盐酸(1+19)作载流, 硼氢化钾溶液作为还原剂, 实现了氢化物发生原子荧光光谱对再生锌原料中质量分数为 0.000 1%~0.060% 汞的测定。实验中, 为了使汞标准溶液稳定保存较长的时间, 采用 0.5 g/L 重铬酸钾-5% 硝酸作为汞保护剂。在选定的工作条件下, 汞质量浓度在 2~20 ng/mL 范围内呈线性关系, 相关系数 $R^2 = 0.999 6$ 。方法检出限为 0.20 ng/mL, 测定下限为 2.0 ng/mL。干扰试验表明, 样品中的共存元素不干扰汞的测定。按照实验方法测定含锌废料、瓦斯灰、氧化锌、烟灰、锌浮渣多个实际样品, 结果与冷原子吸收光谱法的基本一致, 相对标准偏差(RSD, $n=6$) 在 1.6%~3.5% 之间。将实验方法应用于瓦斯灰和含锌废料中汞的测定, 回收率为 96%~101%

关键词: 原子荧光光谱法; 再生锌原料; 汞; 汞保护剂

文献标志码: A **文章编号:** 1000-7571(2016)05-0035-04

再生锌原料是金属锌的一个重要来源之一, 它包括生产过程产生的含锌废料、消费后回收的可再生废料、高炉炼铁时产生的含锌瓦斯灰以及铜铅锌等行业冶炼过程产生的含锌烟尘等。由于再生锌原料中多含有汞, 而锌冶炼工业是一个重要的大气汞污染源, 因此, 再生锌中汞的准确测定, 具有重要的意义。

汞的测定方法主要有光度法^[1]、EDTA 滴定法^[2]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[3]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[4]、冷原子吸收光谱法^[5]和原子荧光光谱法(AFS)^[6]等。

相较于其他检测方法, 原子荧光光谱法具有灵敏度高、选择性好、线性范围宽以及操作简便等特点, 已在环境^[7-8]、医药^[9]、食品^[10]等领域有广泛应用。由于再生锌原料的基体较复杂, 且汞的含量下限较低, 因此实验以水浴加热溶解样品, 建立了原子荧光光谱法测定再生锌原料中汞的方法。方法适用于再生锌原料中汞质量分数为 0.000 1%~0.060% 的测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AFS-2202a 双道原子荧光光谱仪(北京万拓仪器有限公司); 硝酸; 盐酸; 盐酸(1+19); 汞标准保护液: 称取 0.5 g 重铬酸钾, 溶于 1 000 mL 硝酸(1+19)中; 汞标准储存溶液: 100 $\mu\text{g/mL}$, 取 0.135 4 g 预先干燥的二氯化汞($w_{\text{HgCl}_2} \geq 99.95\%$), 加入 5 mL 硝酸及少量水, 微热溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用汞标准保护液稀释至刻度, 混匀; 汞标准溶液 A: 10 $\mu\text{g/mL}$, 以汞标准保护液将汞标准储存溶液稀释配制而成; 汞标准溶液 B: 100 ng/mL, 以汞标准保护液将汞标准储存溶液稀释配制而成, 现用现配; 硼氢化钾溶液: 0.5 g/L, 称取 0.5 g 硼氢化钾溶解于 1 000 mL 5 g/L 氢氧化钾溶液中, 当天配制。

实验所用试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

负高压为 210 V; 灯电流为 20 mA; 原子化温度为 0 $^{\circ}\text{C}$ (室温); 载气流量为 300 mL/min; 屏蔽气流

收稿日期: 2015-12-14

基金项目: 广东省金属材料与加工专业镇联合创新公共平台(2013B091602002); 广东省主体科研机构创新能力建设专项项目(粤科规财字[2014]208号)

作者简介: 王 津(1974—), 女, 高级工程师, 主要从事金属及地质样品的化学分析工作; E-mail: annyw005@hotmail.com

量为 600 mL/min。

1.3 实验方法

准确称取 0.20 g(精确至 0.000 1 g)试样,将试样置于 150 mL 烧杯中,以少量水润湿,加入 10 mL 盐酸,盖上表皿,于 80~85 °C 水浴上加热 10 min,以除去硫化氢,再加入 5 mL 硝酸继续水浴加热 10 min,取下冷却至室温。移入 100 mL 容量瓶中,以水定容,混匀,澄清。根据不同含量,分取一定量的试液于 100 mL 容量瓶中,以盐酸(1+19)定容,稀释至刻度,混匀。在选定的工作条件下,用原子荧光光谱仪,以盐酸(1+19)作载流,硼氢化钾溶液作为还原剂,以汞空心阴极灯为激发光源,测量试液的荧光强度,减去随同试料空白溶液的荧光强度,从校准曲线上查得相应汞的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法

由于大部分再生锌材料中都含有硫,部分硫与汞以硫化汞形式存在,如果不能完全将硫化汞分解,会导致测定结果偏低。同时,硫的存在会消耗大量酸从而会影响样品的继续溶解。因此,实验采用先加入 10 mL 盐酸加热分解并除去硫后,再加入 5 mL 硝酸的溶样方式。由于汞是易挥发元素,因此对溶样温度和方法的控制十分必要。选取再生锌原料样品 A(Hg 参考值为 9.78 mg/kg,是多个实验室采用冷原子吸收光谱法测定结果的平均值),按照实验方法,采取在电炉上直接加热至沸的方法溶解样品并进行测定,所得结果为 9.60 mg/kg,与参考值相比偏低,分析其原因可能是因为采用直接用电炉加热的方式使得温度不好控制,最终导致汞挥发所致。进一步采用水浴加热的方式,分别在水浴温度为 50、65、85、95 °C 时进行了溶样试验。结果表明,在水浴温度为 50 °C 时,测定值为 8.29 mg/kg,较参考值严重偏低,分析其原因可能是由于此时水浴温度低,样品不能完全溶解所致;当水浴温度为 65、85、95 °C 时,测定值分别为 9.82、9.78、9.80 mg/kg,测定值和参考值基本一致。因此实验选择 80~85 °C 水浴溶样。

2.2 还原剂的选择及其质量浓度

参照锌精矿分析的标准方法^[11],实验选择硼氢化钾为还原剂。由于硼氢化钾质量浓度的改变对汞的荧光强度有一定的影响,因此按照实验方法,试验了硼氢化钾质量浓度在 0.2~2.0 g/L 范围内对 2.0 ng/mL 汞荧光强度的影响。结果表明:当硼氢

化钾质量浓度在 0.2~0.6 g/L 之间时,荧光强度较大且稳定;当硼氢化钾质量浓度在 0.6~2.0 g/L 之间时,汞的荧光强度随着硼氢化钾质量浓度的增加而降低。因此实验选择硼氢化钾的质量浓度为 0.5 g/L。

2.3 介质的选择及其酸度

测定时的酸度不同,对汞的荧光强度有一定影响。按照实验方法,分取试液时测定介质为 10% (体积分数,下同)盐酸;不分取试液时,由于溶解样品带来的酸损失,盐酸体积分数略低于 10%,且最多有 5% 的硝酸(体积分数,下同)存在。试验了测定体系中 2%~20% 盐酸、5% 硝酸、5% 硝酸-10% 盐酸介质对 2.0 ng/mL 汞荧光强度的影响。结果表明,当盐酸体积分数在 2%~20% 之间时,酸度对测定结果没有影响;5% 硝酸和 5% 硝酸-10% 盐酸的存在均对汞的荧光强度没有影响。因此,实验选择测定介质中盐酸的体积分数为 10%。

2.4 汞保护剂的选择及其浓度

由于在酸性体系中加入一定量的重铬酸钾或氯化钠,可使 100 ng/mL 的汞标准溶液稳定保存较长的时间(约 150 d 以内)^[12],故实验采用 0.5 g/L 重铬酸钾-5% 硝酸作为汞保护剂。试验表明,当采用细口玻璃容器(容器预先用 6 mol/L 硝酸浸泡 48 h 后备用)并保持溶液密闭,控制室内温度约为 25 °C,相对湿度约为 60%,在汞保护剂存在下,10 μg/mL 的汞标准溶液可以稳定保存 150 d 以内。考虑到实际实验环境和上述试验条件稍有出入,因此,实验选择将 10 μg/mL 汞标准溶液保存 30 d 左右后重新配置。

2.5 基体及共存元素的干扰

2.5.1 基体

对大量样品的数据进行统计,结果发现,再生锌原料中锌的质量分数最大值为 72%,铁为 22%。按照实验方法对样品进行溶解,以不对试液进行分取计算,试液中锌的最大质量浓度为 1 440 μg/mL,铁的最大质量浓度为 440 μg/mL。因为实验采用硝酸溶样,故在测定体系中,锌和铁分别以 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 的形式存在。试验考察了 1 500 μg/mL Zn^{2+} 和 500 μg/mL Fe^{3+} 对 2.0 ng/mL 汞测定的影响,结果表明,此时锌和铁对测定的影响可以忽略。综上所述,在选定的实验条件下,再生锌原料中锌基体及铁基体对汞的测定没有影响。

2.5.2 共存元素

对大量样品的数据进行统计,结果发现,再生锌原料中铅、镉、铜、钙、锰、铟、铝、砷、钠、硅、钾、镁、铋

等共存元素的最大质量分数为 8%。按照实验方法对样品进行溶解, 以不对试液进行分取计算, 试液中这些共存元素的最大质量浓度为 160 μg/mL, 因此, 试验考察了 200 μg/mL 的 Pb²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Ca²⁺、Mn²⁺、In³⁺、Al³⁺、As(Ⅲ)、Na⁺、Si(Ⅳ)、K⁺、Mg²⁺、Sb(Ⅲ)对 2.0 ng/mL 和 4.0 ng/mL 汞的影响。结果表明, 此时这些共存元素对汞测定的影响可以忽略。由此可知: 样品中这些共存元素对汞测定没有影响。

2.6 校准曲线及方法检出限

2.6.1 校准曲线

分别移取 0、2.00、5.00、10.00、15.00、20.00 mL 的汞标准溶液 B 于 100 mL 容量瓶中, 以盐酸(1+19)定容, 在选定的工作条件下, 按实验方法操作, 测量溶液的荧光强度。在与测量试液相同的条件下, 测量标准溶液的荧光强度, 减去“零”浓度标准溶液的荧光强度。以汞的质量浓度为横坐标, 荧光强度为纵坐标, 绘制校准曲线。测定结果显示, 在选定的工作条件下, 汞质量浓度在 2~20 ng/mL 范围内呈线性关系, 相关系数 R²=0.999 6。

2.6.2 方法检出限

配制锌质量分数为 72%, 铁质量分数为 22% 的基体溶液作为空白溶液; 另配制锌质量分数为 72%, 铁质量分数为 22%, 汞质量浓度为 2.0 ng/mL 的标准溶液。在选定的仪器测量参数下, 进行测定。按式(1)计算检出限。

$$\rho_L = \frac{3S_B \cdot \rho_A}{x_A} \quad (1)$$

式中: ρ_L 为被测元素的检出限, ng/mL; S_B 为空白

溶液荧光强度的标准偏差(n=11); ρ_A 为被测元素标准溶液的质量浓度, ng/mL; x_A 为被测元素标准溶液荧光强度的平均值(n=11)与空白溶液荧光强度的平均值(n=11)的差值。

由式(1)计算得到汞的方法检出限为 0.20 ng/mL, 按 10 倍的方法检出限计算方法对样品中汞的测定下限为 2.0 ng/mL。

2.7 精密度和正确度试验

由于再生锌原料来源较为广泛, 基体也较为复杂, 选取样品主含量及共存元素含量具有代表性的 5 个样品, 分别为含锌废料、瓦斯灰、氧化锌、烟灰、锌浮渣, 按照实验方法平行测定 6 次, 同时将测定结果与参考值(多个实验室用冷原子吸收光谱法测定的平均值)进行对比, 结果见表 1。

表 1 精密度和正确度试验

样品 Sample	测定值 Found/ (mg/kg)	相对标准偏差 RSD (n=6)/%	参考值 Reference/ (mg/kg)
含锌废料	9.78	1.7	9.78
瓦斯灰	0.79	3.2	0.77
氧化锌	<0.5	1.6	<0.5
烟灰	<0.5	3.5	<0.5
锌浮渣	<0.5	2.2	<0.5

3 样品分析

选择瓦斯灰和含锌废料作为样品, 按照实验方法进行测定, 并加入不同量的汞标准溶液 A, 进行加标回收试验, 结果见表 2。

表 2 再生锌原料样品中汞的测定结果

Table 2 Determination results of mercury in regenerated zinc material samples

样品 Sample	测定值 Found/(mg/kg)	RSD(n=6)/%	加标量 Added/(mg/kg)	回收量 Recovered/(mg/kg)	回收率 Recovery/%
瓦斯灰	0.79	3.0	0.50	0.48	96
			2.00	1.98	99
含锌废料	9.78	2.2	10.00	10.06	101
			20.00	19.10	96

参考文献:

- [1] 陈建平. 双硫脲分光光度法测定十味扶正颗粒中汞含量[J]. 药物鉴定, 2007, 16(20): 36-38.
CHEN Jian-ping. Measurement of mercury in Shiweifuzheng granules by dithizone spectrophotometric[J]. China Pharmaceuticals, 2007, 16(20): 36-38.
- [2] 王瑞斌. EDTA 减量滴定法快速测定废水中汞[J]. 非金

属矿, 2007, 30(2): 54-56.

WANG Rui-bin. Rapid determination of mercury content in waste water by EDTA decrement method[J]. Non-Metallic Mines, 2007, 30(2): 54-56.

- [3] 龚昌合. ICP-AES 测定工业硫酸中的铁、砷、铅和汞[J]. 光谱实验室, 2006, 23(3): 558-560.
GONG Chang-he. Determination of Fe, As, Pb and Hg in Sulfuric Acid by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2006, 23(3): 558-560.

- [4] 刘江晖. ICP-MS法测定海产品中汞含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(3): 207-208.
LIU Jiang-hui. ICP-MS Method for determination of mercury in marine products [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2006, 42(3): 207-208.
- [5] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 1819. 17—2006 锡精矿化学分析方法 汞量的测定 冷原子吸收光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [6] 全国有色金属标准化技术委员会. YS/T 461. 6—2013 混合铅锌精矿化学分析方法 第6部分 汞量的测定 原子荧光光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [7] 刘超, 童朝明. 微波消解-氢化物发生原子荧光法测定土壤中的汞[J]. 杭州农业科技 (Hangzhou Agricultural Science and Technology), 2005(6): 18-20.
- [8] 任占军, 郝贵奇, 尹长田, 等. 微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定污泥中汞和砷[J]. 冶金分析, 2014, 34(3): 52-56.
REN Zhan-jun, HAO Gui-qi, YIN Chang-tian, et al. Determination of mercury and arsenic in sludge by micro-wave digestion-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(3): 52-56.
- [9] 洪俩和. 氢化物发生-原子荧光光度法同时测定中草药中砷和汞的含量[J]. 海峡药学 (Strait Pharmaceutical Journal), 2007, 19(2): 62-63.
- [10] 韩宏伟, 王永芳, 赵馨. 氢化物发生-原子荧光法同时测定保健食品中的砷、汞的研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2000, 12(5): 7-10.
HAN Hong-wei, WANG Yong-fang, ZHAO Xin. Determination of arsenic and mercury in health foods by atomic fluorescence spectrometry method [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2000, 12(5): 7-10.
- [11] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 8151. 15—2005 锌精矿化学分析方法 汞量的测定 原子荧光光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [12] 陶宗祥, 柴华丽. ppb级汞标准溶液的配制和保存[J]. 复旦学报: 自然科学版 (Journal of Fudan University: Natural Science), 1981, 20(4): 461-464.

Determination of mercury in regenerated zinc raw material by hydride generation atomic fluorescence spectrometry

WANG Jin

(Guangdong Industrial Analysis and Testing Center, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The zinc smelting industry is an important source of mercury pollution in air. The regenerated zinc raw material is one of important sources of zinc. Therefore, the accurate determination of mercury in regenerated zinc is of great significance. In this study, 10 mL of hydrochloric acid was firstly added to removal sulfur by heating. Then, 5 mL of nitric acid was added to dissolve the sample. The mercury in regenerated zinc raw material with mass fraction in range of 0.000 1%–0.060% was determined by atomic fluorescence spectrometry using hydrochloric acid (1+19) as carrier and using potassium borohydride solution as reducing agent. In experiments, 0.5 g/L potassium dichromate-5% nitric acid was used as protective agent of mercury to store the standard solution for long time. Under the selected working conditions, the mass concentration of mercury in range of 2–20 ng/mL showed linear relationship with correlation coefficient of $R^2=0.9996$. The detection limit of method was 0.20 ng/mL, and the lower determination limit was 2.0 ng/mL. The interference tests indicated that the coexisting elements in sample did not interfere with the determination of mercury. Several actual samples such as zinc-bearing waste material, gas dust, zinc oxide, zinc ash and dross were determined according to the experimental method. The found results were basically consistent with those obtained by cold atomic absorption spectrometry. The relative standard deviations (RSD, $n=6$) were between 1.6% and 3.5%. The proposed method had been applied to the determination of mercury in gas dust and zinc-bearing waste material. The recoveries were between 96% and 101%.

Key words: atomic fluorescence spectrometry; regenerated zinc raw material; mercury; protective agent of mercury