

冷原子荧光法测定硫化物单矿物中痕量汞

朱 敏

地矿部岩矿测试技术研究所, 北京, 100037

摘要 针对辉锑矿、方铅矿、黄铜矿中主体元素 Sb、Pb、Cu 对原子荧光测定 Hg 的干扰, 本文在 20% 王水介质中加入酒石酸溶液消除 Sb 的干扰, 采用 EDTA 来消除 Pb 和 Cu 的影响。使得冷原子无色散原子荧光法测定 Hg 在硫化物类型的单矿物中得到扩大应用。

火焰原子荧光法测定 Hg 时, Sb 等元素干扰允许量较少^[1]。采用冷原子原子荧光法可以减少 Sb 等元素形成共价氢化物, 提高干扰元素存在量。文献^[2]用 SnCl₂ 作为还原剂将 Hg 还原成汞蒸气测定时, 允许一定量的 Sb 存在。因此冷原子荧光法一般可以满足于化探样品中 Hg 的测定。硫化物类型的单矿物中汞的测定目前未见报道。本文用 KBH₄ 为还原剂测定辉锑矿中 Hg 时发现在

不同介质中大量 Sb 均有明显信号干扰, 同时 Sb 易于水解也影响测定。方铅矿和黄铜矿中大量 Pb 和 Cu 均明显抑制 Hg 的荧光强度。试验针对上述问题, 在 20% 王水介质中加入酒石酸消除了大量 Sb 的影响; 采用 EDTA 消除 Pb 和 Cu 的干扰。试验还证明闪锌矿和黄铁矿中大量 Zn 和 Fe 对测定 Hg 无干扰。本法已应用于辉锑矿、方铅矿, 黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿中大批量 Hg 的测定, 取

得较好效果。

实验部分

一、仪器工作条件及试剂

XDY-II型双道原子荧光光度计(北京地质仪器厂)。灯电流20mA,光电倍增管负高压370V。氩气流量:载气600ml/min,屏蔽气800ml/min,石英炉温度~210℃,加液时间10s,读数时间8s,延迟时间0s。

0.7%KBH₄溶液,20%酒石酸,0.3mol/L EDTA。

二、辉锑矿中汞的测定

准确称取25—50mg样品放于25ml比色管中,加5ml王水置于沸水浴上溶解1h(其间摇动一次)。取下冷却后,加入20%酒石酸2.5ml,以水稀释至刻度,摇匀,保持为20%王水介质。吸取2ml溶液加入发生器中,按仪器工作条件进行测定。

三、方铅矿和黄铜矿中汞的测定

准确称取50mg样品放于25ml比色管中,加1:1逆王水4ml,置于沸水浴上溶解1.5h(其间摇动一次),取下冷却后用水稀释至刻度,摇匀。吸取1ml溶液加入氢化发生器内,再加1ml 0.3mol/L EDTA溶液,按前述仪器工作条件进行测定。

结果与讨论

一、Sb的干扰及消除

据报导在5—40% HCl、HNO₃、王水、HClO₄介质中均可用原子荧光法测定Hg^[3]。同时Sb在预还原为Sb(III)后也可以用氢化物原子荧光法测定^[4-5]。因此在本文测定Hg的条件下试验了在几种不同介质中Sb的荧光信号,结果如图1:

1. 在15%王水+35% HCl介质中,Sb可以稳定不水解,但此种体系不可用于Hg的测定(图1—1),因其随Sb量增加荧光信号增强。其干扰可能是因辉锑矿试样经酸溶解时

会有下述反应:



所形成的Sb³⁺可与KBH₄反应形成氢化物,产生荧光信号。

2. 考虑在纯王水介质中强氧化性Cl₂的产生可使溶液中Sb³⁺为Sb(V)状态而不干扰Hg的测定。但实验看出,保持测定体系为纯王水介质时,Sb干扰信号仅仅有所降低,但仍有一定强度(图1—2)。这可能是与强还原剂KBH₄存在有关。

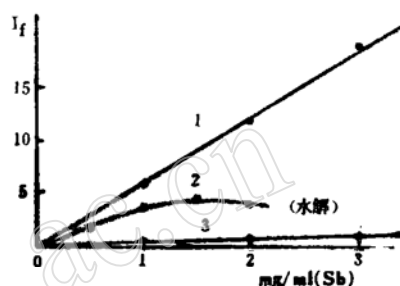


图1 不同介质中Sb的荧光强度
1—35% HCl + 15% 王水介质 2—20% 王水介质
3—20% 王水 + 酒石酸介质

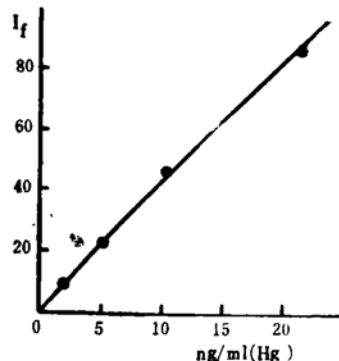
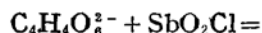
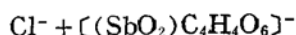


图2 标准曲线比较
○纯Hg标准曲线 ●Hg + Sb(2mg/ml) + 酒石酸系列

3. 试验又在20%王水介质中加入酒石酸络合Sb,效果较理想(图1—3)。这归结于酒石酸与锑氧化物形成络阴离子抑制Sb的水解作用并保持Sb为Sb(V)态,基本消除了Sb的干扰。反应式如下:





酒石酸不影响 Hg 的信号, 在所述条件下测定 Hg 的工作曲线与标准曲线重合 (图 2)。在拟定条件下, 对辉锑矿和地质标样经加入法试验测定结果与回收均良好 (表 1 和表 2), 对于含 Hg 12ppm 的辉锑矿分别测定 5 次其 RSD 为 3.4%。

表 1 辉锑矿样品标准加入回收效果

样 号	样中含Hg量 (ng/ml)	加Hg量 (ng/ml)	测得Hg量 (ng/ml)	标准回收Hg (ng/ml)
Sb-H	34.0	10.0	44.8	10.8
辉锑矿-1	32.5	10.0	44.0	11.5
辉锑矿-2	2.6	10.0	11.6	9.0
辉锑矿-3	11.2	10.0	19.8	8.6
辉锑矿-4	1.7	10.0	10.6	8.9

表 2 地质标样中加 Sb 时 Hg 的结果(ppm)对比

标样号	加入 Sb (mg/ml)	Hg 测得值	Hg 推荐值
GSD-10	0	0.26	0.28
	2.0	0.30	
GSS-4	0	0.56	0.59
	2.0	0.57	

二、Pb与Cu的干扰及其消除

经试验发现, 方铅矿和黄铜矿的主体元素 Pb 和 Cu 对 Hg 测定有影响: 在 Pb 和 Cu 单独存在的体系中, 随 Pb 含量增高产生了一定荧光信号 (图 3—1), 而 Cu 则无荧光信号显示 (图 4—1)。但在 Hg + Pb 体系或 Hg + Cu 体系中随 Pb 量、Cu 量增加, 对测 Hg 时荧光信号产生很大抑制 (图 3—2 和图 4—2)。这可能是由于形成铅汞齐或铜汞齐的原因。文献^[6]曾提出在氢化法原子吸收测飘尘中 Hg 时, 采用 EDTA 消除 Pb、Cu 干扰。经试验在试液中加入 0.3mol/L EDTA 1ml, 原

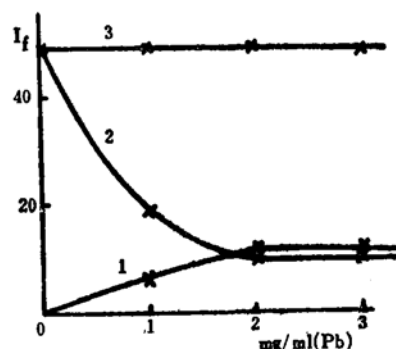


图 3 Pb 对测定 Hg 的影响

1—Pb 2—Pb + Hg 3—Pb + Hg + EDTA
(Hg: 10ng/ml)

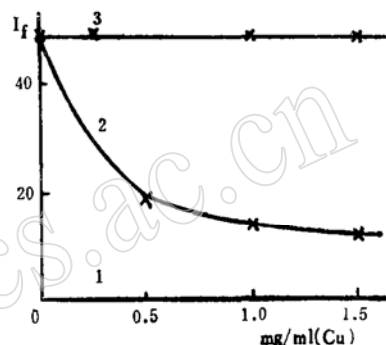


图 4 Cu 对测定 Hg 的影响

1—Cu 2—Cu + Hg 3—Cu + Hg + EDTA
(Hg: 10ng/ml)

子荧光法测定 Hg 取得理想效果 (图 3—3 和图 4—3 及表 3)。试验了方铅矿和黄铜矿样品标准加入回收 (表 4), 效果良好。对于含 Hg 10ppm 的方铅矿分别测定 6 次其 RSD 为 2.3%, 对于含 Hg 9ppm 的黄铜矿分别测定 6 次其 RSD 为 1.2%。

表 3 EDTA 掩蔽 Pb、Cu 效果

样品	Hg (ppm)	
	未加 EDTA	加入 EDTA
方铅矿	10.1	17.5
方铅矿	7.4	13.4
黄铜矿	5.1	11.0
黄铜矿	11.2	18.4

表4 方铅矿和黄铜矿样品标准加入回收

样号	取样含Hg量 (ng/ml)	加Hg量 (ng/ml)	测得Hg量 (ng/ml)	回收Hg (ng/ml)
方铅矿-1	17.5	10.0	27.3	9.8
黄铜矿-1	11.5	10.0	20.7	9.2

三、黄铁矿和闪锌矿中Hg的测定

经试验在20%王水介质条件下, Fe 2mg/ml、Zn 2mg/ml不影响原子荧光测定Hg。按FeS含Fe 40%,一般取样50mg, ZnS含Zn 60%一般取样25mg, Fe、Zn在溶液中存在的最大量不会超过其允许量。因此本文经用黄铁矿和闪锌矿样品标准回收验证, 及地质标样中加Fe、Zn测定Hg时的结

表5 黄铁矿、闪锌矿样品标准加入回收

样号	样中含Hg量 (ng/ml)	加Hg量 (ng/ml)	测得Hg量 (ng/ml)	回收Hg (ng/ml)
黄铁矿-1	6.1	5.0	11.2	5.1
	6.2	10.0	16.7	10.5
黄铁矿-2	6.2	10.0	16.0	9.8
闪锌矿-1	69.4	10.0	79.8	10.4

果对照(表5和表6), 证明方法可行。并对含Hg 3ppm的黄铁矿分别测定6次其RSD为2.2%。对含Hg 180ppm的闪锌矿分别测定5次其RSD为2.1%。

表6 地质标样中加Fe、Zn时Hg的结果对比

样号	加入 (mg/ml)	Hg测得值 (ppm)	Hg推荐值 (ppm)
GSS-5	0	0.27	0.29
	Fe(2.0)	0.26	
GSD-9	0	0.076	0.083
	Zn(2.0)	0.077	

参考文献

- [1] 索有瑞等,《光谱学与光谱分析》5(2), 36, 1985。
- [2] 张锦茂等,《岩矿测试》5(1), 37, 1986。
- [3] 杨世德,《理化检验》(化学分册), 25(2), 97, 1989。
- [4] 毛振才等,《岩矿测试》5(3), 209, 1986。
- [5] 王焯,《地质实验室》5(1), 24, 1989。
- [6] N. Bermth et al, Analyst 109, 309, 1984。

〈收稿日期: 1990年2月13日〉

Determination of Hg in Sulfide Minerals by Hydride Generation-AFS

Zhu Min

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing, 100037)

A method for determination of Hg in mineral separates of stibnite, galena or chalcopyrite by hydride generation-AFS is proposed. Interference from Sb is eliminated by addition of tartaric acid and Pb and Cu can be masked by EDTA. The method has been used to the determination of Hg in sulfide minerals, with satisfactory results.

Key words: mercury determination, hydride generation-AFS, sulfide minerals