

应用固体测汞仪直接测定载金炭中的总汞

罗荣根
(福建紫金矿冶测试技术有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要: 载金炭对汞有较强的吸附性, 易造成黄金生产工艺污染及活性炭吸附金的活性降低, 需测定载金炭中的汞含量以监控汞的危害。应用目前测定汞的分析方法在样品前处理过程中需要高温去除基体炭, 但容易造成汞的挥发损失。本文采用固体测汞仪在不需样品前处理及不加入其他试剂的情况下实现了载金炭中总汞的直接测定, 载金炭最优热解条件为空气流速 0.8 ~ 1.2 L/min, 蒸发温度 680 ~ 740℃, 汞的回收率达到 99% 以上。样品在热解过程中基体炭转化成二氧化碳, 二氧化碳的干扰可由仪器自动消除, 所以基体炭对汞的测定无明显影响。全流程的管道不足 50 cm, 且整个管道处于较高温度之下, 通过加大空气流速可快速消除管道上残余的汞, 减少了记忆效应的影响。本方法的相对标准偏差小于 8.0%, 测定下限为 0.014 μg/g, 汞的测试结果与原子荧光光谱法基本吻合。

关键词: 固体测汞仪; 载金炭; 汞; 记忆效应

中图分类号: O614.243 **文献标识码:** B

自然界中的含金矿物多种多样, 包含了汞金矿, 如 α - 汞金矿、β - 汞金矿、γ - 汞金矿。其中 α - 汞金矿中的汞含量可达到 53.17%, 其他含金矿物中也含有汞元素。在金湿法冶炼工艺中, 矿物中的金被碱性氰化物浸出, 活性炭作为吸附剂吸附溶液中的金之后被称为载金炭^[1]。载金炭是活性炭从炭浆提取金工艺和金堆浸工艺中的一种产物, 在黄金提取过程中活性炭对重金属尤其是对汞有较强的吸附特性, 从而造成了工艺污染及活性炭的吸附活性降低, 因此有必要对载金炭中的汞含量进行准确测定, 以有效监控汞的危害。

目前载金炭的标准分析方法包括 ASTM E1568-13《载金炭化学分析方法 金量的测定 - 火试金重量法》、GB/T 29509—2013《载金炭化学分析方法》与 YS/T 3015—2013《载金炭化学分析方法》等系列方法, 检测项目包括 Au、Cu、Fe、Ca、Mg、Ag 和 H₂O, 以上这些标准中以及载金炭相关报道^[1-3]中都没有涉及汞。目前各种样品中汞的测定方法主要有原子荧光光谱法^[4]、原子吸收光谱法^[5]、发射光谱法^[6]、分光光度法^[7]。本课题组应用以上方法分析载金炭中的汞, 发现在样品前处理过程中高温去除基体炭时容易造成汞的挥发损失, 测定结果偏低, 但如果

不去除基体炭, 则由于炭吸附汞造成汞释放不完全。另外, 在仪器测定过程中由于溶液进样系统管道较长, 易使汞吸附在管道上, 造成记忆效应, 从而影响了低含量样品的测定。

固体测汞仪是一种高灵敏度的测汞用原子吸收光谱仪器。目前固体测汞仪分为两类: 第一类是将电热炉、塞曼背景校正和冷原子吸收光谱相结合的测汞仪; 另一类是将热解炉、金汞齐和原子吸收光谱融合为一体的分析仪器。第一类测汞仪可采用固体直接进样, 无需样品前处理或加入其他试剂^[8-9]便可进行样品测定, 目前主要集中于大气、鱼类、动植物^[10-12]等物质中痕量汞的检测, 尚无载金炭中汞测定的相关文献报道。本文采用 RA-915M 测汞仪对载金炭样品进行直接测定, 选择了载金炭样品适合的热解方式, 通过研究记忆效应和基体炭的影响, 在不加入其他试剂的情况下实现了载金炭中汞的快速、准确的测定。

1 实验部分

1.1 仪器条件

RA-915M 测汞仪(附带 PYRO-915 + 热解装置, 俄罗斯 Lumex 公司)。

PYRO-915 + 热解装置:热解模式选择“Mode 1”,即气体流速为 0.8 ~ 1.2 L/min;热处理室第一室温度 680 ~ 740℃。光源:低压汞灯;波长 253.7 nm。检测器:光电倍增管检测器。背景校正:塞曼效应背景校准。

1.2 标准溶液及主要试剂

汞标准储备溶液(1000 mg/L):购自中国计量科学研究院。

硝酸(优级纯),高纯水。

1.3 实验方法

①开启仪器主机电源开关、PYRO-915 + 热解装置电源开关,按 1.1 节设定热解装置等参数;预热 20 min 后,开启 RAPID 软件,进行仪器适用性检测,检测通过后进入样品分析界面,进行基线稳定性检查,当仪器显示 SD < 2 时,可进行实验。②将装有一定量样品(载金炭样品粒度应不大于 0.074 mm,测定前在常温下自然风干)的石英瓷舟放入热分解室进行测定(称样量视样品含汞量而定,进样范围为 0.03 ~ 0.5 g)。

2 结果与讨论

2.1 热解模式的选择

测汞仪的热解装置主要作用为热分解待测样品,使样品中的汞释放出来,具体模式见表 1。为试验热解方式对载金炭中汞的释放的影响,分别称取 0.09 g 实际样品(汞含量为 37.30 μg/g)、0.03 g 的 GBW07167 铅精矿标准物质(汞含量为 46 μg/g)、0.03 g 的 GBW07165 富铅锌矿石标准物质(汞含量为 114 μg/g)、0.03 g 的 GBW07163 多金属贫矿石标准物质(汞含量为 17 μg/g)、0.07 g 的 GBW07402 土壤标准物质(汞含量为 0.015 μg/g),采用表 1 中的 8 种热解模式进行实验。结果表明,对于低含量汞的载金炭样品(绝对汞量为 0 ~ 15 ng),增加空气流速至 3.5 L/min 时,可加快汞的释放。如果载金炭样品中的绝对汞量达到 3000 ng 时,空气流速不宜超过 1.2 L/min,否则会使信号过饱和造成测量结果偏低;如果空气流速低于 0.8 L/min,会使汞释放过慢造成样品测量时间变长。

加大测汞仪的蒸发温度可加快被测样品中汞的释放,但蒸发温度需根据汞在样品中的形态进行选择。汞在活性炭中的存在形式主要为单质汞,而汞在矿石、土壤中的主要存在形态为汞盐或络合物,单质汞的蒸发温度比汞盐低。因此被测物质为矿石、土壤等赋存形式为汞盐的样品时,可加大热解室内

的蒸发温度。载金炭样品则不适合加大蒸发温度。根据实验结果,载金炭最优热解条件为:空气流速 0.8 ~ 1.2 L/min,蒸发温度 680 ~ 740℃。在活性炭中加入汞标准溶液系列(0 ~ 2000 ng)进行全流程加标实验,在此模式下进行测定,汞的加标回收率均在 99% 以上。

表 1 热解模式

Table 1 The pyrolysis mode

热解运行模式	空气流速(L/min)	蒸发温度(℃)	热解运行模式	空气流速(L/min)	蒸发温度(℃)
Mode 1	0.8 ~ 1.2	680 ~ 740	Mode 5	2.5 ~ 3.5	560 ~ 620
Mode 2	0.8 ~ 1.2	520 ~ 580	Mode 6	0.8 ~ 1.2	300 ~ 400
Mode 3	0.8 ~ 1.2	370 ~ 430	Mode 7	0.8 ~ 1.2	350 ~ 450
Mode 4	0.8 ~ 1.2	170 ~ 230	Mode 8	2.5 ~ 3.5	500 ~ 580

2.2 记忆效应

汞在进行仪器测定时通常会存在记忆效应。称取汞含量为 1500 μg/g 的载金炭样品 0.020 g 使用测汞仪进行测定。测定完毕后调整空气流速为 3 L/min(持续时间为 60 s),每隔 10 min 进行空载样品(即样品舟不放入样品)检测残余的汞量。结果表明,当汞含量约为 1500 μg/g 时,可在 0.5 h 内基本消除测汞仪管道上的残余汞。

在本研究使用的设备中,样品在雾化器中加热到 680 ~ 740℃,汞化合物被蒸发和部分分解生成元素汞,所有生成的气态产物被载气(环境空气)运送到雾化室第二室,在此汞化合物被完全分解。从雾化器的下游引入的气流进入分析单元被加热到 700℃,汞原子在 RA-915M 分析仪被检测。不必使用金丝富集和冷却步骤,汞在热解炉内加热区检测时直接与光谱仪偶联。由于高温分解样品,高温(700℃)和短滞留时间可以防止汞原子与其他活泼原子重组的产生。因此本研究所使用的设备流程管道全长不足 50 cm,且整个管道处于较高温度之下,在加大空气流速的情况下可快速消除残余在管道上的汞。

在实际测量中发现,某些设备由于部分管道所处环境温度较低,易造成汞蒸气冷凝,吸附在管道内壁上,需要更换管道才能去除残留在管道中的汞。如采用金汞齐富集汞的测汞仪,由于整个流程管道大于 1 m,消除管道上的残余汞需要 1 ~ 2 天,分析成本更高。

2.3 基体炭的干扰

载金炭由于炭的吸附性能会造成汞释放不完

全。为考察载金炭样品中基体炭是否对测定产生影响,本实验选择4件载金炭样品加入汞标准溶液进行全过程加标回收(为防止液体在热解模式中溅跳,使用医用脱脂棉先吸附汞溶液后再置于热解炉中进行干燥热解)。从表2测定结果可以看出,由于在热解过程中基体炭转化成二氧化碳,而二氧化碳的干扰可通过塞曼校正消除。当基体炭的质量在10~150 mg时并未影响0~600 ng汞的测定,全过程加标回收率均大于95%。

表2 基体炭的干扰情况

Table 2 The interference effect of matrix carbon

被加标物	基体炭量 (mg)	汞本底量 (ng)	汞加标量 (ng)	汞测得量 (ng)	汞加标回收率 (%)
样品1	150.0	0	2.000	1.996	99.8
	150.0	0	3.000	2.982	99.4
	150.0	0	4.000	3.974	99.4
样品2	116.4	1.746	2.000	3.713	98.3
	106.2	1.593	4.000	5.483	97.2
	88.2	1.323	6.000	7.113	96.5
样品3	22.4	73.41	100	177.58	104.2
	21.6	70.78	200	270.13	99.7
	17.9	58.51	300	343.67	95.0
样品4	15.5	582.4	500	1096.8	102.9
	11.2	419.4	1000	1428.6	100.9
	10.0	375.1	2000	2278.8	95.2

2.4 工作曲线

吸取一定量的汞标准储备溶液,用1%硝酸逐级稀释成浓度为100.0、10.00、1.00、0.10、0.01、0.001 μg/mL的标准工作溶液。用微量移液器分别吸取一定体积的汞标准溶液,使汞绝对量为0、1、3、5、10、15 ng(低含量系列)和0、500、1000、1500、2000、3000 ng(高含量系列)进行标准曲线的测定,采用一次标准线性拟合。其中低含量系列(0~15 ng)的相关系数也为1,高含量系列(0~3000 ng)的相关系数为1,因此本方法中,汞的含量在0~3000 ng之间具有良好的线性范围。

根据RA-915M测汞仪主要是基于热分解混合样品和塞曼扣背景校正技术,通过原子吸收光谱检测汞元素总量,从理论上而言无论汞处于何种形态,只要在热解模式中能释放出来已知的绝对汞量,应可以制备工作曲线。因此也可根据不同含量的要求,选择单个固体标准物质(GBW07167 铅精矿),或多个标准物质(GBW07167 铅精矿、GBW07165 富铅锌矿、GBW07163 多金属贫矿)制作工作曲线。

2.5 方法检出限、精密度及准确度

通过连续测定11次试剂空白(纯水)读数(峰面积),按3倍标准偏差计算仪器检出限,并按0.2000 g样品计算方法检出限,按方法检出限的20倍计算测定下限。获得仪器检出限为0.14 ng,方法检出限为0.7 ng/g,测定下限为0.014 μg/g。而应用原子荧光光谱法测定载金炭中的汞含量,测定下限为0.25 μg/g。因此,该方法的测定下限较低,可以达到原子荧光光谱法同等测定下限的水平。

选择3个汞不同含量的载金炭样品,分别对各样品连续测定11次,计算其精密度。获得本方法的相对标准偏差(RSD)低于8.0%,汞的测定值与原子荧光光谱法的测定结果基本吻合(表3)。

表3 方法精密度及准确度

Table 3 Precision and accuracy tests of the method

样品编号	原子荧光光谱法 汞的测定值	本文方法	
		汞的测定平均值	RSD(%)
样品1	13.2 ng/g	13.7 ng/g	8.0
样品2	3.3 μg/g	3.23 μg/g	1.2
样品3	37.3 μg/g	37.25 μg/g	2.1

3 结论

采用RA-915M测汞仪直接测定载金炭样品中的总汞含量,实验证明本方法无需样品前处理,降低了汞在前处理过程中由于加热损失的风险,提高了检测效率,能够满足载金炭中汞量的测定要求。本方法的检出限比原子荧光光谱更低,具有灵敏度高、数据准确、操作简便的特点,适合推广应用。

4 参考文献

[1] 夏珍珠. 电感耦合等离子体发射光谱法测定载金炭中铜铁钙镁[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 263-267.
Xia Z Z. Determination of Copper, Iron, Calcium and Magnesium in Gold-loaded Carbon by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 263-267.

[2] 夏珍珠. 火焰原子吸收光谱法测定载金炭中金[J]. 黄金, 2012, 33(4): 52-54.
Xia Z Z. Determination of Gold in Gold-loaded Carbon by Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. Gold, 2012, 33(4): 52-54.

[3] 潘克臣. 原子荧光光谱法直接测定载金炭样品中的砷[J]. 吉林地质, 2011, 30(3): 91-93.
Pan K C. Direct Determination of Arsenic in Gold-Carbon by Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. Jilin Geology, 2011, 30(3): 91-93.

- [4] 孙晓丽. 氢化物发生原子荧光法同时测定土壤中痕量汞和铋[J]. 应用化工, 2011, 40(5): 909–911.
Sun X L. Simultaneous Determination of Trace Hg and Bi in Soil by HG-AFS [J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(5): 909–911.
- [5] 于瑞莲, 陈丽萍, 胡恭任, 等. 超声辅助硝酸提取-冷原子吸收光谱法测定土壤/沉积物中汞[J]. 冶金分析, 2010, 30(12): 56–59.
Yu R L, Chen L P, Hu G R, et al. Determination of Mercury in Soil/Sediment by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry after Ultrasonic Assisted Nitric Acid Extraction [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(12): 56–59.
- [6] 曹晓燕, 何颖贤, 陈强, 等. 微波消解样品-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锌精矿中镉、砷和汞[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(6): 731–735.
Cao X Y, He Y X, Chen Q, et al. Determination of Cadmium, Arsenic and Mercury in Zinc Concentrates with Microwave Assisted Sample Digestion by ICP-AES [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2011, 47(6): 731–735.
- [7] 李艳辉, 刘英红, 许兴友, 等. 3,5-二甲基-4-磺酸基苯基重氮氨基偶氮苯的合成及其在分光光度测定汞中的应用[J]. 冶金分析, 2008, 28(11): 32–35.
Li Y H, Liu Y H, Xu X Y, et al. Synthesis of 3,5-dimethyl-4'-sulfobenzenediazoaminoazobenzene and Its Application to Spectrophotometric Determination of Mercury [J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(11): 32–35.
- [8] 于灏, 汪发文, 马忠强, 等. 原子荧光法与直读测汞仪法测定汞的比较分析[J]. 现代科学仪器, 2014(1): 112–116.
Yu H, Wang F W, Ma Z Q, et al. Comparative Analysis of Atomic Fluorescence Spectrometry and Direct Mercury Analyzer Method for Mercury Determination [J]. Modern Scientific Instruments, 2014(1): 112–116.
- [9] 王海凤, 余小林, 冯玲玲, 等. DMA-80 测汞仪直接测定土壤中的痕量汞[J]. 现代仪器, 2012, 18(3): 107–109.
Wang H F, She X L, Feng L L, et al. Direct Determination of Trace Mercury in Soil Samples by DMA-80 Mercury Analyzer [J]. Modern Instruments, 2012, 18(3): 107–109.
- [10] 邢巍巍, 刘少玉. RA-915⁺型汞分析仪测定海水中的总汞[J]. 环境保护与循环经济, 2011, 31(8): 59–60.
Xing W W, Liu S Y. The Determination of Total Mercury in Seawater with RA-915⁺ Mercury Analyzer [J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2011, 31(8): 59–60.
- [11] 孙仓, 卢雁, 刘畅. 便携式测汞仪应急监测地表水中的汞[J]. 环境保护科学, 2014, 40(2): 104–106.
Sun C, Lu Y, Liu C. Emergency Monitoring of Mercury in Surface Water by Portable Mercury Analyzer [J]. Environmental Protection Science, 2014, 40(2): 104–106.
- [12] 王翠萍, 闫海鱼, 刘鸿雁, 等. 使用 Lumex 测汞仪快速测定固体样品中总汞的方法[J]. 地球与环境, 2010, 38(3): 378–382.
Wang C P, Yan H Y, Liu H Y, et al. The Method of Rapidly Measuring Total Mercury in Solid Samples Using Lumex Analytical Equipment [J]. Earth and Environment, 2010, 38(3): 378–382.

Determination of Total Mercury in Gold-loaded Carbon by Solid Mercury Analyzer

LUO Rong-gen

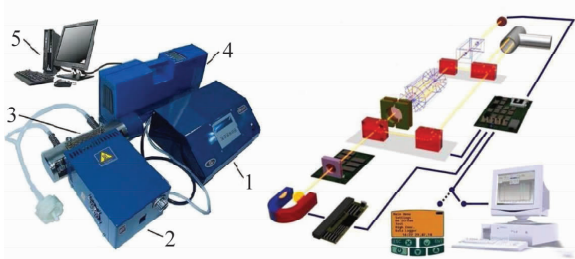
(Fujian Zijin Mining and Metallurgy Testing Technology Co. LTD, Shanghang 364200, China)

Highlights

- The method doesn't need sample pretreatment and the addition of other reagents, showing a larger advantage compared with AFS.
- The instrument can eliminate the effects of the carbon dioxide gas coming from the matrix carbon, which doesn't affect the determination.
- It is easy to eliminate the residual mercury rapidly on the pipe and reduce the memory effects.

Abstract: Gold-loaded carbon has a strong adsorption ability of mercury, which will result in the pollution of the gold extraction process and reduce the absorption of gold by activated carbon. Therefore, it's necessary to determine the mercury content in gold-loaded carbon to monitor the hazards of mercury. In the available method for Hg determination, the carbon matrix should be removed by high temperature ashing, but the mercury is readily lost due to volatilization. Total mercury can be directly determined by Solid Mercury Analyzer without sample preparation and the addition of other reagents. The best pyrolysis conditions for gold-loaded carbon are defined that air flow is 0.8 – 1.2 L/min, evaporation temperature is 680 – 740℃, and the recovery of mercury is up to 99%. Carbon matrix in samples will be changed into carbon dioxide and the interferences of carbon dioxide can be automatically eliminated by Solid Mercury Analyzer, so that carbon matrix has little effect on the determination of total mercury. The pipeline length is less than 50 cm with high temperature. It is easy to eliminate the residual mercury rapidly on the pipe and reduce memory effects. The method has a relative standard deviation (RSD) of less than 8.0% and the minimum detection limit of 0.014 μg/g, which is consistent with the AFS's results.

Key words: Solid Mercury Analyzer; gold-loaded carbon; mercury; memory effect



The analytical complex (the RA-915M mercury analyzer with the attachment and the PC
1-Power supply and pumping unit; 2-Thermal chamber unit
3-External optical unit; 4-RA-915M mercury analyzer; 5-PC

本文引用格式: 罗荣根. 应用固体测汞仪直接测定载金炭中的总汞[J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 420 – 424.
LUO Rong-gen. Determination of Total Mercury in Gold-loaded Carbon by Solid Mercury Analyzer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 420 – 424. DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 2016. 04. 014.