第 9 卷第 3 期
2019 年 6 月

中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry

Vol. 9，No. 3
1～3

doi:10. 3969/j. issn. 2095-1035. 2019. 03. 001

石墨炉消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定硫磺中 6 种微量元素

孙春晓[1]　孙甲琛[2]　吕新明[1]　宁海龙[1]　王 东[1]

(1 阿拉山口出入境检验检疫局 技术中心，新疆 阿拉山口 833418；
2 石河子大学 化学化工学院，新疆 石河子 832003)

摘　要　基于阿拉山口口岸重要地理位置，结合进口硫磺情况，收集阿拉山口口岸进口硫磺样品。采用石墨炉对硫磺进行消解，制备好的消解液利用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定其中的砷、铜、铁、铅、汞、镉 6 种微量元素，计算元素含量，经加标回收测试表明加标回收率在 93.5%～115%，测定结果满意，方法线性范围宽、检出限低、多元素同时测定、元素之间的干扰少、能适应不同样品的基体测定且准确度和精密度高。

关键词　石墨炉消解；硫磺；电感耦合等离子体原子发射光谱法；元素测定

中图分类号：O657.31；TH744.11　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-1035(2019)03-0001-03

Simultaneous Determination of 6 Trace Elements in Sulphur by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) with Graphite Furnace Digestion

SUN Chunxiao[1], SUN Jiachen[2], LV Xinming[1], NING Hailong[1], WANG Dong[1]

(1. Alashankou Technical Center of Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Alashankou, Xinjiang 833418, China; 2. Chemical Engineering of Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832003, China)

Abstract　Based on the important geographical location of the Alashankou Port, combined with the import of sulfur, samples of sulfur imported from the Alashankou Port were collected. The graphite furnace was used to digest sulfur, and the prepared digestion solution was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The content of six trace elements of arsenic, copper, iron, lead, mercury and cadmium was determined. Tested by spiked recovery test, and the recovery rate of the standard addition was between 93.5% and 115%. The graphite furnace-inductively coupled plasma method achieved satisfactory results. The method has wide linear range and low detection limit, simultaneous determination of multiple elements. The interference between elements is small, and the method can adapt to the matrix test of different samples with high accuracy and precision.

Keywords　graphite furnace digestion; sulfur; inductively coupled plasma atomic emission spectrometer; determination of elements

---

收稿日期：2019-01-23　　**修回日期**：2019-03-21

基金项目：新疆维吾尔自治区重点实验室开放性课题(2016D03011)

作者简介：孙春晓，女，助理工程师，主要从事矿产品化工品检测与鉴定研究。E-mail：516937125@qq.com

本文引用格式：孙春晓，孙甲琛，吕新明，等．石墨炉消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定硫磺中 6 种微量元素[J]. 中国无机分析化学，2019，9(3)：1-3.
SUN Chunxiao, SUN Jiachen, LV Xinming, et al. Simultaneous Determination of 6 Trace Elements in Sulphur by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(ICP-AES) with Graphite Furnace Digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 1-3.

引言

工业硫磺是一种重要的化工产品和基本工业原料，广泛用于化工、轻工、农药、橡胶、染料、造纸等工业部门。工业硫磺是从硫铁矿、冶金工业副产品、石油和天然气回收制得，含有多种有毒有害元素，加工生产时会残留在样品中，危害人体健康，同时对环境造成严重的污染。阿拉山口作为重要的矿产品进出口口岸，工业硫磺作为重要的进口商品，有毒有害重金属元素砷、铅、汞、镉和微量元素铁、铜等监测显得尤为重要。

目前，测定硫磺中重金属元素的方法有：分光光度法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、催化极谱法、氢化物一原子荧光光谱法等[1]。这些方法检测项目有限，且一般只能进行单元素的测定，难以满足快速大通关对检测时限的要求，并且部分检验项目没有标准和相关方法。虽然我国已有工业硫磺的测定标准 GB/T 2449—2014，但该标准检测项目有限，无法满足市场需求。

硫磺样品的前处理通常采用 Br_2-CCl_4 溶解法[2]、发烟硝酸法[3]、HNO_3-$HClO_4$ 溶解[4]、氧弹燃烧法[5]和硫化铵溶样法[6]。Br_2-CCl_4 样品处理繁琐、费时，所用试剂具有挥发性，毒性大，污染环境，危害人体健康；发烟硝酸法所用试剂量大，会产生大量的废气污染环境；氧弹燃烧法造成易挥发组分的损失；硫化铵溶样法中虽无环境污染，但硫化铵味臭，操作环境差。微波消解成本较高，且操作要求也比较高，使用不当会发生危险，且微波消解一次处理的样品数量少，不适合同时处理大批量样品。因此，提出了石墨消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法快速同时测定硫磺中 6 种元素(Hg、Fe、As、Pb、Cu、Cd)含量的方法。石墨碱溶消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法可以很好地解决上述问题，操作简单、缩短消解时间、酸耗量少、不需要昂贵的消解设备、降低样品污染、减少易挥发组分的损失，样品的平行性、重复性好。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ICAP6300MFC 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司)、PT-60 智能石墨消解仪(普立泰科仪器有限公司)、XP205DR 万分之一电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司)。

氢氧化钠(优级纯)、无水乙醇(分析纯)、30%过氧化氢溶液(优级纯)、硝酸(优级纯)，铁、铜、砷、镉、铅、汞国家标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)。

1.2 试样的制备

样品通过粉碎研磨，使其粒度小于 250 μm，干燥备用。

1.3 试料溶液的制备

称取硫磺 0.2 g(精确到 0.000 1 g)于石墨消解罐中，加入 3 mL 无水乙醇和 5 mL NaOH 溶液(10%)于 120 ℃ 保持 40 min 充分消解，打开消解罐缓慢加入 7 mL H_2O_2 氧化，冷却至室温，再加入适量硝酸调节 pH 值至微酸性环境，消解液转移到 50 mL 的溶样瓶中，超纯水稀释至刻度处，摇匀，按仪器工作条件进行分析。同时进行空白实验。

1.4 工作曲线绘制

配制适合实验室检测样品浓度的标准曲线系列，制作待测元素校准工作曲线。Fe、Cu、As、Cd、Pb、Hg 的浓度范围为 0、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0 μg/mL。

1.5 仪器最佳测定参数设置

仪器测定条件：功率 1 050 W，雾化气体积流量 0.89 L/min，采样深度 7 mm，跳峰模式测量，扫描 20 次，重复 3 次，采用碰撞模式，蠕动泵转速 20 r/min。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的建立

按照最佳实验条件测定各元素 6 个浓度点的标准溶液，同时用 ICP 连续测定空白消解液 10 次，按公式 $DL=3S$ 计算其检出限(式中 S 空为 10 次空白消解液测试浓度的标准偏差)。分析结果表明，各元素标准曲线线性相关系数均在 0.999 5～1，测定方法线性关系良好，测定结果见表 1。

2.2 加标回收实验

准确称取 3 号样品 0.200 0 g，分别加入 5、10、20 μg 的标准溶液，按照样品前处理程序进行处理，得到待测溶液，测定样品加标回收率($n=6$)。方法加标回收率为 93.5%～115%，相对标准偏差 RSD 在 0.15%～4.0%，表明该方法的准确度较高，具体见表 2。

2.3 样品的测定

按照样品前处理程序，用 ICP 对收集的 15 批硫磺待测样品进行含量测定，每份样品平行测定 3 次，求平均值，测定后的数据经单位换算后，各元素含量详见表 3。

表 1　方法检出限、线性范围及回归方程

Table 1　Method detection limit, linear range and regression equation

元素	波长/nm	检出限/(μg·mL^{-1})	线性范围/(μg·mL^{-1})	回归方程	相关系数(R^2)
As	189.0	0.07	0～5.0	$y=62.562x-0.6818$	$R^2=1$
Cd	226.5	0.01	0～5.0	$y=1078.2x+2.4141$	$R^2=1$
Cu	324.7	0.007	0～5.0	$y=245.5x-1.5001$	$R^2=1$
Fe	259.9	0.09	0～5.0	$y=790.2x+19.747$	$R^2=1$
Hg	184.9	0.005	0～5.0	$y=226.96x+14.005$	$R^2=0.9995$
Pb	220.3	0.04	0～5.0	$y=91.156x+4.5804$	$R^2=0.9999$

表 2　6 种元素重复性实验及加标回收率

Table 2　6 Elements repeatability experiments and spike recovery rate

元素	重复性实验		加标回收率/%		
	测定值/(μg·g^{-1})	RSD/%	(+5 μg)	(+10 μg))	(+20 μg)
As	246	0.15	108	93.5	97.1
Cd	0.261	0.69	112	112	114
Cu	0.802	0.47	115	111	113
Fe	59.0	3.3	98.8	99.9	104
Hg	0.705	1.2	107	105	106
Pb	1.58	4.0	107	101	99.4

表 3　6 种重金属元素测定值

Table 3　Measured value of 6 heavy metal elements　/(μg·g^{-1})

样品标号	As	Cd	Cu	Fe	Hg	Pb
1#	0.780±0.001	0.000 1±0.000 04	0.000 1±0.000 1	0.065 0±0.001 0	-	0.006 9±0.000 3
2#	0.001 1±0.000 2	0.000 1±0.000 03	0.000 1±0.000 1	0.001 4±0.000 3	-	0.001 3±0.000 3
3#	246.242±0.002	0.261 5±0.000 7	0.801 6±0.001 0	59.040 8±0.001 5	0.705 0±0.010 0	1.581 8±0.001 0
4#	0.000 7±0.000 2	0.000 1±0.000 03	0.000 4±0.000 1	0.001 5±0.000 3	0.005 7±0.000 3	0.006 4±0.000 3
5#	0.000 6±0.000 2	0.000 3±0.000 06	0.000 5±0.000 1	0.008 8±0.000 3	-	0.001 7±0.000 3
6#	0.001 6±0.000 3	0.000 1±0.000 05	0.000 5±0.000 1	0.002 5±0.000 3	-	0.002 5±0.000 3
7#	0.002 1±0.000 3	0.000 1±0.000 04	0.002 0±0.000 3	0.000 1±0.000 1	-	0.001 1±0.000 3
8#	0.000 1±0.000 03	0.000 1±0.000 04	0.000 4±0.000 1	0.000 7±0.000 1	-	0.005 0±0.000 3
9#	0.171 8±0.000 7	0.000 1±0.000 03	0.221 4±0.001 0	0.020 3±0.001 0	0.009 3±0.000 3	0.012 4±0.000 4
10#	0.002 7±0.000 3	0.000 2±0.000 05	0.004 1±0.000 3	0.437 8±0.001 0	-	0.010 6±0.000 4
11#	0.000 2±0.000 1	0.000 1±0.000 04	0.000 3±0.000 1	0.003 4±0.000 3	-	0.002 9±0.000 3
12#	0.004 4±0.000 3	0.000 1±0.000 03	0.070 3±0.001 0	0.003 2±0.000 3	-	0.004 6±0.000 3
13#	0.001 8±0.000 3	0.000 1±0.000 05	0.010 6±0.000 6	0.005 9±0.000 3	-	0.092 6±0.001 0
14#	0.003 4±0.000 3	0.000 2±0.000 04	0.001 3±0.000 3	0.003 5±0.000 3	-	0.079 4±0.001 0
15#	0.006 0±0.000 3	0.000 1±0.000 061	0.002 2±0.000 3	0.002 6±0.000 3	0.000 2±0.000 1	0.068 1±0.001 0

3　结论

由表 2、3 可以看出,石墨炉消解硫磺样品,经电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定硫磺中 6 种元素,取得了满意的结果,线性范围宽、检出限低、元素之间的干扰少、准确度和精密度高、分析速度快且检测模式灵活多样,具有较好的回收率,适应于口岸通关形势。

参考文献

[1]吕新明. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)法测定硫磺中的铅、铜、铁、镍、钙[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2018,8(5):58-60.

[2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 工业硫磺 GB/T 2449—2006 [S]. 北京:中国标准出版社,2006.

[3] 李建玲. 发烟硝酸分解试样-分光光度法测定硫磺中的砷的改进[J]. 云南化工(*Yunnan Chemical Industry*),2001,28(2):33-34

[4]李植忠,关雄俊,吴健玲,等. 工业硫磺中 As、Se 的测定[J]. 光谱学与光谱分析(*Spectroscopy and Spectral Analysis*),2002,22(5):868-870.

[5]杨平,王运华. 氧弹燃烧-氢化物发生原子吸收光谱法测定硫磺中的砷[J]. 光谱实验室(*Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*),2005,22(3):516-518.

[6]蔡卓,曾德慧,吴健玲,等. 硫化铵融样催化极谱法快速测定硫磺中痕量硒[J]. 理化检验:化学分册(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemistry Analysis*),1999,35(8):343-345.