

石墨消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定铜精矿中汞的含量

陈冉冉¹ 马成骋² 张晓天¹ 李先和¹ 万双¹

(1 阳谷祥光铜业有限公司, 山东 聊城 252327;

2 青岛市第五十八中学, 山东 青岛 266000)

摘要 称取0.2 g样品于50 mL样品管中,以5 mL硝酸-盐酸(1:1)混合溶液为溶剂,采用石墨消解仪对样品进行前处理。以¹⁵⁹Tb作内标元素补偿基体效应,用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对铜精矿中的²⁰²Hg进行测定。结果显示,在0~50 μg/L的浓度范围内,校准曲线线性相关系数在0.999 9以上,方法检出限0.019 μg/L。对铜精矿标准样品的检测结果与标准值相符。铜精矿中汞的浓度在0.94~15.06 μg/g时,与直接测汞仪检测结果对比基本一致。

关键词 铜精矿;汞;石墨消解;ICP-MS

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)02-0020-05

Determination of Mercury Content in Copper Concentrate by ICP-MS with Graphite Digestion

CHEN Ranran¹, MA Chengcheng², ZHANG Xiaotian¹, LI Xianhe¹, WAN Shuang¹

(1. Yanggu Xiangguang Copper Co. Ltd., Liaocheng, Shandong 252327, China;

2. Qingdao No. 58 Middle School, Qingdao, Shandong 266000, China)

Abstract Weigh 0.2 g sample in 50 mL sample tube, add 5 mL nitric acid- hydrochloric acid(volume ratio 1:1) mixed solution as solvent and pretreat samples by graphite digestion. Using ¹⁵⁹Tb as internal standard element to compensate the matrix effect, ²⁰²Hg in copper concentrate was detected by ICP-MS. The results showed that the linear correlation coefficient of the calibration curve is more than 0.999 9 in the concentration range of 0—50 μg/L, the detection limit of method was 0.019 μg/L. The test results of copper concentrate standard samples are in conformity with the standard value. When the concentration of mercury in copper concentrate is in the range of 0.94—15.06 μg/g, the results are basically the same with the direct mercury analyzer.

Keywords copper concentrate; mercury; graphite digestion; ICP-MS

收稿日期:2018-11-26 修回日期:2019-01-03

作者简介:陈冉冉,女,助理工程师,主要从事化学分析实验研究。E-mail:232464561@qq.com

本文引用格式:陈冉冉,马成骋,张晓天,等. 石墨消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定铜精矿中汞的含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(2):20-24.

CHEN Ranran, MA Chengcheng, ZHANG Xiaotian, et al. Determination of Mercury Content in Copper Concentrate by ICP-MS with Graphite Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 20-24.

前言

铜精矿是低品位的含铜原石经过选矿工艺处理达到一定铜质量指标的精矿,可直接供冶炼厂炼铜。中国自产铜精矿不能满足冶炼的需求,需要每年进口大量铜精矿。进口铜精矿必须符合国家强制性标准中有害元素限量^[1],汞为 5 种有害元素之一,是一种公认的全球性污染物,可以在大气、土壤、水体间迁移转化,通过食物链富集直接危害人体健康。有专家指出造成汞污染的主要原因是人为汞排放,目前有色金属冶炼是人为汞排放的重要来源,准确测定铜精矿中的汞,有助于铜冶炼过程中汞排放的量化及管控。目前铜精矿中汞的测定方法主要有冷原子吸收光谱法^[2-5]、原子荧光光谱法(AFS)^[6-7]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[8]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[9]等。

铜精矿样品的常用消解方法有电热板加热、微波消解^[10]、石墨消解等。其中,电感耦合等离子体

质谱法具有检出限低、线性范围宽等特点,目前已被广泛应用于食品^[11]、药品^[12]、环境监测^[13]等领域。中华人民共和国出入境检验检疫行业标准 SN/T 4243—2015^[14]提出使用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测铜精矿中汞的方法。本文根据石墨消解操作方便,样品受热均匀,温度控制准确的特点,通过讨论样品消解介质、温度、时间对检测结果的影响,研究一种在石墨消解条件下,使用 ICP-MS 法对铜精矿中的低含量汞进行测定的方法。并与直接测汞仪的检测结果进行对比。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Milli-Q 型超纯水机(密理博中国有限公司); EHD36-iTouch 石墨消解仪(莱伯泰科仪器有限公司),消解仪参数设定如下:功率 1 100 W,斜坡升温 10 min 到 120 ℃,并在 120 ℃保持 30 min;NexION 350s 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司),质谱仪经过调谐后的工作参数如表 1。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数
Table 1 Parameters of ICP-MS

工作参数	数值	工作参数	数值
等离子体 RF 功率/W	1 600	扫描次数/次	20
雾化气(氩气)流量/(L·min ⁻¹)	1	背景强度 Bkgd220/cps	<1
辅助气(氩气)流量/(L·min ⁻¹)	1.2	双电荷比	Ce ⁺⁺ 70/Ce 140<0.03
等离子体气(氩气)流量/(L·min ⁻¹)	18	氧化物比	CeO 156/Ce 140<0.025
分析方法	定量	灵敏度	Be 9>4 000 In 115>55 000
扫描方式	跳峰		U 238>35 000

1.2 试剂

汞标准储备溶液(1 000 μg/mL,济南众标科技),HNO₃介质(10%),使用时经逐级稀释后配制成标准系列溶液;调谐溶液(美国 PE 公司):Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb、U 混合溶液,1 μg/L,HNO₃介质(1%);内标储备溶液(美国 PE 公司):Tb、Bi、Ge、In、Li、Sc、Y 混合溶液,10 μg/mL,HNO₃介质(5%),使用时经分取配制成合适浓度的内标溶液;盐酸、硝酸均为超纯分析试剂;实验用水均为超纯水(25 ℃,电阻率≥18.2 MΩ·cm)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

称取 0.2 g(精确到 0.000 1 g)铜精矿样品于 50 mL聚丙烯样品管中,用少量水冲洗管壁上的样品,加入 5 mL 硝酸-盐酸混合溶液(体积比 1:1),轻旋上盖子(不需要拧紧),放到石墨消解仪炉腔中,设定消解仪程序为斜坡升温 10 min 至 120 ℃,并在

120 ℃运行 30 min。消解程序运行完毕后,将样品取下冷却至室温,加水定容至 50 mL,摇匀,静置备用。随同做试剂空白实验。

1.3.2 样品测定

首先,仪器经过优化,然后采用三通在线自动加入的方式,在进样管依次引入标准系列溶液、样品溶液的同时,内标管引入 20 μg/L 的内标溶液,根据绘制的标准曲线得到样品浓度。对浓度超出标准曲线范围的样品,用 HNO₃-HCl(1:1)溶液(10%)稀释适当的倍数再进行测定。

2 结果与讨论

2.1 样品消解方式的选择

称取等量、同一样品在同一温度下进行敞开式加热与加盖加热对比,结果显示:加热一段时间后,不加盖的一组样品剩余酸量较少,未溶物较多,结果明显偏低;加盖的样品溶解效果较好,结果较不加盖

的一组高。原因分析:样品消解管加盖可以形成回流结构,维持酸度,有助于样品溶解,并减少挥发性成分的损失。由此可见:选择封闭方式消解更容易使样品分解完全,并且可减少有效成分的损失。故实验中选择密闭消解方式。

2.2 消解试剂及样品溶液酸浓度的选择

铜精矿加酸溶解常用的酸有 HCl、HNO₃、HClO₄、H₂SO₄、HF 等。HClO₄、H₂SO₄ 通常用于含碳较高的样品, HF 用于含硅量较高的样品, HNO₃ 可以溶解大部分金属化合物, HCl 可溶解部分硫化物。铜精矿含有大量硫化物,待测元素汞一般也以硫化物的形式存在,为简化消解过程,尽量避免样品损失和引入干扰因素,样品消解选用 HNO₃-HCl 体系。据已有实验^[18]说明,加入酸量过少,样品溶解不彻底;加入酸量过多,对仪器损伤较大,也

增大基体效应。实验选择向样品中加入 5 mL 混合酸进行样品溶解。任意选择四个不同批次铜精矿样品(编号 1、2、3、4),加入 5 mL 不同体积比的 HNO₃-HCl 混合溶液进行溶样效果对比,现象如表 2。实验现象表明,相同温度和时间条件下使用 HNO₃-HCl(体积比 1 : 1)、HNO₃-HCl(体积比 2 : 3)、HNO₃-HCl(体积比 1 : 3)对不同样品的溶解效果基本相同,检测结果基本一致。对于不能完全溶解的样品,加入 1 mL HF 后部分样品可以完全溶解,经过检测,是否加入 HF 对结果没有明显影响。因此,不能完全溶解的样品,可以经过沉降或过滤后直接进行测定。如果需要加入 HF 应注意使用耐 HF 系统。为了减少 HCl 可能造成的干扰,实验中选用 HNO₃-HCl 比例 1 : 1。

表 2 不同条件下溶样效果

Table 2 The digestion effect under different digestion conditions

样品	溶样条件		
	硝酸-盐酸(1 : 1)	硝酸-盐酸(2 : 3)	硝酸-盐酸(1 : 3)
1	底部有黑色残渣,上层溶液澄清	底部有黑色残渣,上层溶液澄清	底部有黑色残渣,上层溶液澄清
2	样品溶解较完全,溶液澄清	样品溶解较完全,溶液澄清	样品溶解较完全,溶液澄清
3	底部有白色沉淀,上层溶液浑浊	底部有白色沉淀,上层溶液浑浊	底部有白色沉淀,上层溶液浑浊
4	底部有白色沉淀,上层溶液浑浊	底部有白色沉淀,上层溶液浑浊	底部有白色沉淀,上层溶液浑浊

2.3 消解温度及时间

对不同消解温度、不同消解时间条件下的铜精矿标准样品(标准值 7 μg/g)进行测定,结果如表 3 所示。

表 3 消解温度、消解时间对检测结果的影响

Table 3 Influence of digestion temperature and time on detection results

溶样时间/ min	溶样温度/℃		
	80	100	120
15	4.65	5.16	5.41
30	4.95	5.69	6.18
45	5.21	5.45	5.54
60	5.30	5.24	5.65

表 3 显示消解温度较低或溶样时间较短的情况下,样品待测组分溶解不完全,将直接导致检测结果偏低;对于 120 ℃消解 30 min 以后结果偏低的现象推测原因可能为挥发性组分损失导致。在 120 ℃条件下消解 30 min 的结果最接近标准值。因此,选择消解温度为 120 ℃,消解时间 30 min。

2.4 同位素选择、校准曲线和检出限

用王水(5%)逐级稀释汞标准储备溶液,配制浓度为 0、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、

50.00 μg/L 的汞标准溶液系列,以汞浓度为横坐标,对应峰强度为纵坐标,曲线类型选择线性过零点,对¹⁹⁶Hg、¹⁹⁸Hg、¹⁹⁹Hg、²⁰⁰Hg、²⁰¹Hg、²⁰²Hg、²⁰⁴Hg 同时绘制校准曲线。标准曲线线性相关系数 R² (n=6):²⁰⁰Hg、²⁰¹Hg、²⁰⁴Hg 为 0.9998,²⁰²Hg 可达 0.999 9 以上;同一浓度下,¹⁹⁹Hg、²⁰⁰Hg、²⁰²Hg 检测的信号强度远高于其它同位素,灵敏度较高;根据仪器内置软件显示,²⁰⁰Hg、²⁰¹Hg、²⁰²Hg 干扰项较少,综上,样品检测同位素选择²⁰²Hg。对空白连续测定 11 次,计算其 3 倍标准偏差对应的浓度值为方法检出限(DL),0.019 μg/L。

2.5 内标元素选择

采用内标法补偿基体效应。依据内标选用原则,选择铜精矿中含量很少的¹⁵⁹Tb 作为内标元素。对多个铜精矿样品溶液,分别采用直接进样和三通在线加入 20 μg/L 内标溶液的方式,考察相对标准偏差(RSD)的变化,结果显示:采用直接进样的 RSD 在 5.9%~8.8%,加内标校正后 RSD 在 3.2%~5.2%,加入¹⁵⁹Tb 内标可以降低结果的相对标准偏差。故实验中选择在线加入¹⁵⁹Tb 内标溶液。

2.6 汞的记忆效应

根据实际进样情况,进完标准系列溶液后,管路

中的汞不容易冲洗干净,而进铜精矿样品时,记忆效应并不明显。根据文献^[14-15]等提出可以使用金溶液、2-巯基乙醇、EDTA 溶液等溶液作为冲洗剂,按照 SN/T 4243—2015,向标准系列溶液中加入金溶液,消除记忆效应。

3 样品分析

按照实验方法,对铜精矿标准样品进行多次重

复性检测实验,检测结果如表 4 所示;同时对编号为 1、2、3、4 的铜精矿样品进行检测,并用固体进样-直接测汞仪法进行样品分析对比,结果如表 5 所示。实验数据表明:石墨消解-ICP-MS 法测定铜精矿标准样品中的汞重复性良好;石墨消解-ICP-MS 法与直接测汞仪检测法对多个铜精矿样品的检测结果基本一致。

表 4 铜精矿标准样品检测结果

Table 4 Test result of copper concentrate standard sample

标样编号	标准值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	检测结果/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/%
CAN CCU-1D	7	6.21	5.98	6.18	6.00	6.09	6.10	2.0
		6.25	6.08	6.19	5.89			

表 5 铜精矿中汞的测定结果对比

Table 5 Comparison of determination results of mercury in copper concentrate

样品	石墨消解-ICP-MS 法/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	直接测汞仪法/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
CAN CCU-1D	6.1	7.0
1	15.06	14.85
2	0.94	1.02
3	2.34	2.05
4	1.81	1.90

4 结论

石墨消解-ICP-MS 法测定铜精矿样品中的汞操作较简单,与标准样品的标准值及直接测汞仪检测法结果对比基本一致,可用于铜精矿样品的分析检测工作。

参考文献

[1]全国有色金属标准化技术委员会. 重金属精矿产品中有毒元素的限量规范:GB 20424—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.

[2]全国有色金属标准化技术委员会. 铜精矿化学分析方法 汞量的测定 冷原子吸收光谱法:GB/T 3884.11—2005 [S]. 北京:中国标准出版社,2005.

[3]刘益锋,陈广文,黄健,等. 逆王水溶样冷原子吸收光谱法测定铜精矿中的汞[J]. 检验检疫学刊(*Inspection and Quarantine Science*),2008,18(3):19-20.

[4]孙鹏,刘海涛,李崇江,等. 电热蒸发-直接进样-冷原子吸收光谱法测定土壤以及沉积物中汞[J]. 中国无机分析化学 (*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2018,8(1):6-10.

[5]周玉文,赵生国,李本学,等. 固体进样-自动测汞仪法测定进口铜精矿中微量汞方法研究[J]. 甘肃科技(*Gansu Science and Technology*),2014,30(6):40-42.

[6]邵海青,陈红. 原子荧光光谱法测定铜精矿中的痕量汞[J]. 铜业工程(*Copper Engineering*),2013(1):38-40.

[7]吴雪英,魏雅娟,江荆,等. 氯化亚锡还原-原子荧光光谱法测定银精矿中汞[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2018,8(2):1-4.

[8]王平强,张二平,吴秀珍. 微波消解 ICP-AES 法测定铜精矿中多种元素[J]. 铜业工程(*Copper Engineering*),2013(4):37-39.

[9]张伟,顾希,王燕,等. ICP-OES 法同时测定进口铜精矿中有害元素[J]. 西部资源(*Western Resources*),2012(3):119-123.

[10]杨丽飞,苏明跃,郭芬. 铜精矿样品的高压密封微波消解方法研究[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2011,31(11):58-62.

[11]沈琳. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定转基因大豆中的无机元素[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2018,8(2):60-62.

[12]吴莉,胡明芬. ICP-MS 法测定中成药中微量砷铅镉和汞[J]. 化学研究与应用(*Chemical Research and Application*),2005,17(4):525-526.

[13]陈磊磊,袁锡泰,余长合,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定环境水样中 5 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2017,7(4):11-15.

[14]国家认证认可监督管理委员会. 铜精矿中金、银、铂、钯、砷、汞、镉、镓、铟、锗、硒、碲、铈、镧的测定 电感耦合等离子质谱法:SN/T 4243-2015[S]. 北京:中国标准出版社,2016.

[15]李先和,杨加桂,张晓天,等. 电感耦合等离子体质谱法测定铜冶炼渣尾矿中银及铂族元素的含量[J]. 理化检验:化学分册(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis*),2018,54(1):69-72.