

# 原子荧光光谱法同时测定重晶石中的砷和汞<sup>\*</sup>

## Determination of Arsenic and Mercury in Barite by Atomic Fluorescence Spectrometry

袁爱萍<sup>1</sup>, 汪静玲<sup>1</sup>, 龙玉珊<sup>1</sup>, 胡芸<sup>2</sup>, 贺大鹏<sup>3</sup>

YUAN Ai-ping<sup>1</sup>, WANG Jing-ling<sup>1</sup>, LONG Yu-shan<sup>1</sup>, HU Yun<sup>2</sup>, HE Da-peng<sup>3</sup>

(1. 广西出入境检验检疫局, 广西南宁 530021; 2. 广东海洋大学, 广东湛江 524032; 3. 广西大学, 广西南宁 530004)

(1. Guangxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanning, Guangxi, 530021, China; 2. Guangdong Oceanic University, Zhanjiang, Guangdong, 524032, China; 3. Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**摘要:**采用王水浸取样品,用氢化物发生-原子荧光法同时测定重晶石中的砷和汞,并对样品的浸取方法,干扰元素及各种实验条件进行研究。建立的HG-AFS同时测定重晶石中砷和汞含量的分析方法,满足进出口检验快速准确的要求。砷和汞的回收率在92.53%~120.00%之间,方法相对标准偏差(RSD)为砷0.77( $n=11$ ),汞1.02( $n=11$ ),检出限为砷0.45ng/ml,汞0.01ng/ml。

**关键词:**原子荧光 重晶石 砷 汞

中图分类号:O657.31;O652.4 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2006)S0-0424-04

**Abstract:** A method for the determination of arsenic and mercury in barite by hydride generation atomic fluorescence spectrometry is investigated. The sample is prepared by aqua regia. The effect of concomitant ions and testing conditions are studied. This method can satisfy rapid and accurate requirements. The recoveries of arsenic and mercury are 92.53%~120.00%. The relative standard deviations ( $n=11$ ) are 0.77 & 1.02 for As & Hg. The detection limits of 0.45ng/ml and 0.01ng/ml have been obtained.

**Key words:** hydride generation atomic fluorescence spectrometry, barite, arsenic, mercury

我国重晶石资源丰富,储量和产量均居世界首位,也是世界上最大的重晶石出口国。重晶石是广西对外出口的主要商品之一。但是,重晶石中含有砷和汞等有毒有害元素,对人体健康和环境构成危害,而且砷和汞已被美国、欧盟等发达国家列入一类危险品,在各种工业原料中有严格的限量要求。对我国出口矿产品构成了技术壁垒。为了有效突破这些限制,在测定重晶石中的砷和汞上就有必要建立准确、灵敏的检测方法。

重晶石中砷、汞的检测方法鲜有报道,钟汉鹏、邓汉金、朱建强等<sup>[1~3]</sup>研究了冷原子吸收法测定重

晶石中汞,汞的测定制订有出口行业标准<sup>[4]</sup>——冷原子吸收法,但对重晶石中砷的测定尚未见报道。文献<sup>[5]</sup>研究了原子荧光法测定重晶石中的汞,但对重晶石中砷的测定尚未见报道。原子荧光方法应用于食品、地质勘探、岩矿测试、水质监测已很普遍<sup>[6~9]</sup>。本研究在前人研究基础上,探讨试样浸取所选用的酸种类和用量、浸取时间、温度及各种实验条件对测定结果的影响,并进行仪器条件的优化,建立HG-AFS同时测定重晶石中砷、汞含量的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

AFS-2201a型双道原子荧光光谱仪(北京万拓仪器公司出品);砷和汞编码空心阴极灯(北京万拓仪器公司出品)。所有试剂均为分析纯以上,均用去

收稿日期:2006-08-21

作者简介:袁爱萍(1960-),女,高级工程师,主要从事检测及技术管理工作。

\* 国家认监委制标项目(2005-B044)和广西大型仪器网资助。

离子水配制。

## 1.2 样品处理

精确称取 0.5000g 重晶石试样于 50ml 比色管中,加入 10ml 王水,将底部试样摇散,不盖塞加上小漏斗,放在微沸水浴中加热分解 30min,其间摇动数次。取出冷却后过滤转移入 100ml 容量瓶中,加入 6ml 50g/L 硫脲-50g/L 抗坏血酸,用二次水蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置 30min 后测其荧光值。

## 1.3 标准工作曲线

移取 1000ng/ml 砷的标准工作液 0.5ml、1.0ml、1.5ml、2.0ml、3.0ml、4.5ml 和 10ng/ml 汞标准工作液 0.25ml、0.50ml、1.00ml、1.50ml、2.00ml、2.50ml 于一系列 25ml 容量瓶中(其中砷的标准系列浓度为 20ng/ml、40ng/ml、60ng/ml、80ng/ml、120ng/ml、180ng/ml,汞的标准系列浓度为 0.1ng/ml、0.2ng/ml、0.4ng/ml、0.6ng/ml、0.8ng/ml、1.0ng/ml),加入 2.5ml 50g/L 硫脲-50g/L 抗坏血酸,调整酸度使其为 2.4mol/L HCl,用二次蒸馏水定容至刻度。在 AFS-2201a 原子荧光仪上按所选择的最佳条件测定,读取荧光强度,回归方程为:  $If(As) = 4.827C - 1.7307, R = 0.9996$ ;  $If(Hg) = 188.29C - 3.627, R = 0.9995$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 试样浸取实验

#### 2.1.1 浸取酸的选择

分别进行  $HClO_4$ - $HNO_3$ 、 $HNO_3$ 、 $H_2SO_4$ 、 $HCl$ 、王水微沸水浴浸取及王水室温浸取过夜试验的结果表明:王水微沸水浴浸取的残渣较少,过滤后溶液较清,而且测得砷和汞的荧光强度最大。

#### 2.1.2 浸取酸用量的选择

分别用 2.5ml、5.0ml、7.5ml、10ml、12.5ml、15ml 王水作浸取实验,测定荧光强度的结果表明,用量在 10ml 以上时,砷和汞的荧光强度最大且不再随王水用量增加而增大,可以认为浸取基本完全。

#### 2.1.3 浸取时间和温度的选择

分别在 40℃、50℃、60℃、80℃、100℃ 温度下进行 15min、30min、45min、60min 浸取,测定荧光强度。将 5 组荧光强度绘制成图 1 和图 2。

由图 1 和图 2 可知,在 100℃ 下,浸取 30~60min,测定的砷和汞荧光强度最大且基本一致。

### 2.2 氢化物发生条件的选择

#### 2.2.1 载流浓度的选择

选择 HCl 作为载流,改变 HCl 溶液的浓度分别

为 0.12ng/ml、0.24ng/ml、0.48ng/ml、0.60ng/ml、0.72ng/ml、1.20ng/ml、1.80ng/ml、2.40ng/ml、3.00ng/ml、3.60ng/ml、4.20ng/ml、4.80 mol/L 对 50ng/ml 砷标准溶液和 1ng/ml 汞标准溶液进行测定,记录其荧光强度如表 1 所示。

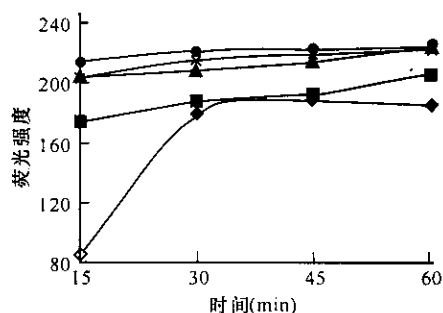


图 1 浸取时间和温度对砷的影响

◆:40℃; ■:50℃; ▲:60℃; ✕:80℃; ●:100℃

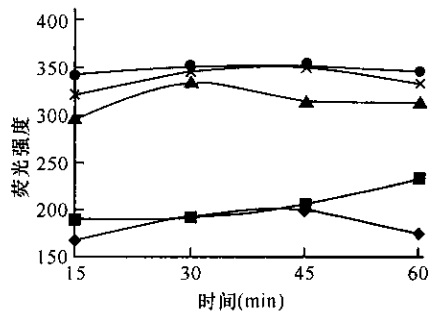


图 2 浸取时间和温度对汞的影响

◆:40℃; ■:50℃; ▲:60℃; ✕:80℃; ●:100℃

表 1 载流浓度对砷和汞荧光强度的影响

HCl(mol/L)	荧光强度	
	砷	汞
0.12	100	5
0.24	200	8
0.48	220	15
0.60	240	20
0.72	245	23
1.20	260	25
1.80	360	25
2.40	420	26
3.00	400	30
3.60	360	30
4.20	360	30
4.80	350	32

由表 1 可知,砷的荧光强度成峰形,在酸浓度为 2.4 mol/L 时砷的荧光强度达到最大值;汞的荧光强度随浓度增加而增大。为使砷和汞相互配合情况下同时测定,故本实验选取载流的酸浓度为 2.4 mol/L。

#### 2.2.2 $KBH_4$ -KOH 浓度选择

$KBH_4$  浓度对测定有显著影响,为提高  $KBH_4$  水溶液的稳定性,加入 KOH。当 KOH 浓度为 5g/L 时的实验表明,砷的荧光强度随  $KBH_4$  浓度增大而

增大,在 20g/L 开始荧光强度变化缓慢,而且 25g/L 以后出现平台,而与砷相比,KBH<sub>4</sub> 浓度较小时,汞荧光强度较大,在 KBH<sub>4</sub> 浓度为 0.3g/L 时汞已还原完全。但是为了使砷和汞的测定能很好地匹配,还原剂 KBH<sub>4</sub> 的浓度选择为 20g/L。

### 2.2.3 硫脲-抗坏血酸用量的选择

加入硫脲-抗坏血酸的实验表明:硫脲-抗坏血酸的用量对砷的测定有一定的影响,随着其用量的增加,荧光强度也随着加强,到 6ml 后出现平台,所以本实验采用加入硫脲-抗坏血酸的用量为 6ml。

硫脲-抗坏血酸的主要作用是把 5 价砷还原为 3 价,因为 5 价砷和 KBH<sub>4</sub> 反应比较缓慢,硫脲-抗坏血酸的另一个作用是消除或者减少共存元素干扰。

### 2.3 共存元素干扰实验

本实验中,先用电感耦合等离子发射光谱仪扫描所溶样品得出其中各存在元素的大概含量,分别在含有一定量砷或汞的标准中加入不同倍数的干扰元素,与不加干扰元素的砷和汞标准液交替测定两者的荧光值,结果偏离在 10% 以上时,即判为有干扰,求荧光值相对量,结果见表 2 和表 3。

表 2 共存元素对砷(40ng/ml)的干扰情况

元素	干扰离子浓度(ng/ml)	荧光强度改变(%)	
		未加掩蔽剂	加掩蔽剂
Ba	3200000	2.44	
Si	80000	0.85	
Ca	24000	3.42	
Al	12000	0.30	
Fe	6000	-32.86	-0.79
Mg	4000	3.65	
Pb	4000	0.10	
Sr	1600	0	
Cu	1600	-4.00	
Mn	1600	-19.85	-1.07
Cd	80	1.70	
Hg	0.04	-6	

表 3 共存元素对汞(0.5ng/ml)的干扰情况

元素	干扰离子浓度(ng/ml)	荧光强度改变(%)
Ba	6000000	2.19
Si	150000	0.48
Ca	4500	1.75
Al	22500	8.06
Fe	22500	7.81
Mg	75000	1.04
Pb	6250	1.21
Sr	320	1
Cu	6250	1.87
Mn	6250	0.50
Cd	125	2.84
As	0.04	-6

## 2.4 仪器条件选择

### 2.4.1 负高压对测定砷和汞的影响

实验结果表明,砷汞的测定值随负高压的增大而增大。当负高压增大时,砷汞的荧光信号和噪声同时增大,较大的负高压虽然有较好的灵敏度,但是会使仪器的信噪比变差;过低的负高压虽然稳定性较好,但是会使灵敏度降低。在灵敏度可以满足的时候应该尽量选用较低的负高压,并且较低的负高压有助于延长光倍增管的使用寿命,因此本实验采用 360V 作为测定砷和汞的负高压。

### 2.4.2 灯电流对测定砷和汞的影响

实验结果表明,灯电流对砷汞荧光值影响较大,随灯电流的增大,汞的荧光值急剧增大,砷的荧光值变化相对平缓,但是考虑到过大的灯电流会降低灯的使用寿命。兼顾各种因素,本实验确定 60mA 和 15mA 作为测定砷汞的灯电流。

### 2.4.3 载气和屏蔽气流量对测定砷和汞的影响

从实验得知:砷荧光值随载气流量的增大而增大,汞的荧光值则无太大变化。结合载气过小会造成氢化物不能进入原子化器和载气过大稀释氢化物浓度造成荧光值下降的情况,本实验选取 400ml/min 作为测定砷和汞的载气流量。屏蔽气流量在 800ml/min 左右,砷和汞的荧光值开始变化平缓,但是考虑到较大的屏蔽气流量会产生较大的噪声,因此本实验选用 800ml/min 作为测定砷和汞的屏蔽气流量。

## 2.5 检出限实验

交替测定至少 22 次的空白溶液和标准溶液的荧光强度,求其中至少 11 次的空白溶液荧光强度的标准偏差  $S_{(As)}=0.77$ 、 $S_{(Hg)}=1.02$ ,由标准溶液系列工作曲线求得斜率  $k_{(As)}=4.827$ 、 $k_{(Hg)}=188.29$ ,用三倍空白标准偏差除以标准曲线斜率即得砷的检出限为 0.45ng/ml;汞的检出限为 0.01ng/ml。

## 2.6 回收实验

准确称取 0.2500g 和 0.5000g 重晶石样品各 1 份,分别加入一定量的砷和汞标准溶液,与样品处理进行溶样,测定荧光值,计算砷和汞的含量及回收率的结果见表 4 和表 5。

## 2.7 对比实验

将本实验样品与桂林检验检疫局和广西大学的样品进行对比分析的结果见表 6。

表4 重晶石中砷回收实验结果

样品编号	测定次数	样品含砷量 (ng/ml)	加入砷量 (ng/ml)	测得砷量 (ng/ml)	回收率 (%)
1	5	19.21	20	42.02	114.00
2	5	20.37	40	68.50	120.00
3	5	62.10	60	117.63	92.53
4	5	62.78	80	138.43	94.56
5	5	101.64	100	196.23	94.59
6	5	102.84	100	201.42	98.58

表5 重晶石中汞回收实验结果

样品编号	测定次数	样品含汞量 (ng/ml)	加入汞量 (ng/ml)	测得汞量 (ng/ml)	回收率 (%)
1	5	0.09	0.1	0.192	101.05
2	5	0.09	0.1	0.198	104.21
3	5	0.25	0.3	0.608	110.54
4	5	0.255	0.2	0.478	105.05
5	5	0.438	0.4	0.862	102.86
6	5	0.435	0.4	0.952	114.01

表6 对比实验结果

样品	As(%)	Hg(%)
本实验室	0.00170	$8.4 \times 10^{-6}$
桂林检验检疫局实验室	0.00165	$8.6 \times 10^{-6}$
广西大学实验室	0.00166	$8.0 \times 10^{-6}$

### 3 结论

本文用王水浸取样品,用氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定重晶石中的砷和汞,得到如下结论。

(1)比较了多种酸浸取试样,得出用 10ml 王水浸出砷汞的效果最好。

(2)样品处理在 30min、100°C 浸取完全,测定出的荧光强度最大。

(3)各共存元素对汞的影响在允许范围之内,少数元素对砷的测定有较大干扰,但是硫脲-抗坏血酸能有效的消除影响。

(4)应用氢化物发生-原子荧光光谱同时测定重晶石中的砷和汞在国内未见报道,因此本研究为氢化物发生-原子荧光光谱法测定重晶石中的砷和汞建立了线性好、检出限低、操作方便快捷的方法。

参考文献:

- [1] 钟汉鹏,汪静玲.出口重晶石中的痕量汞 FIA-冷原子吸收法测定[J].光谱实验室,1997,14(4):24-28.
- [2] 邓汉金.冷原子吸收法测定重晶石中汞[J].冶金分析,2001,21(1):61-62.
- [3] 朱建强,张碧玲.冷原子吸收法测定出口重晶石中汞含量[J].西部探矿工程,2005,17(10):91-92.
- [4] SN/T1325.1-2003,进出口重晶石中汞含量的测定冷原子吸收光谱法[S].
- [5] 黄玉龙,袁爱萍,吴健玲,等.断续流动氢化物原子荧光光谱法测定重晶石中的痕量汞[J].分析实验室,2003,22(增刊):90-93.
- [6] 崔海容,陈建华.氢化屋发生-原子荧光法测定磷矿石中的砷和汞[J].光谱实验室,2000,17(6):694-696.
- [7] 孙伟.原子荧光光谱法快速测定化探样品中的微量砷、锑、铋、汞[J].光谱实验室,2001,18(4):513-516.
- [8] 伍云卿.HG-AFS法同时测定食品中的砷和汞[J].中国公共卫生,2003,19(5):614-615.
- [9] 黄河青,任磊,李红光.生活饮用水中痕量砷和汞的氢化物双道原子荧光测定法[J].职业与健康,2005,21(9):1286-1287.

(上接第 423 页)

表1 含量测定结果

批号	SMZ(毫克/片)		TMP(毫克/片)	
	本法	药典法	本法	药典法
20050815	395.6	400.3	79.5	79.0
20051020	389.0	390.0	82.0	82.5
20051105	398.2	395.5	85.2	85.0

### 3 结束语

本试验考察了 pH 值和缓冲液对分离的影响,结果显示,在 pH 值 7.5~8.5 之间,分离度均能达到要求,采用 pH 值为 8.5 的缓冲液,峰形较好。

试验中,对进样时间考察的结果显示,进样时间太短,进样量太少,精密度不够理想;进样时间太长,进样量太大,对样品的分离度有影响,最后确定进样时间为 5s。

使用本方法则定片剂中的磺胺甲噁唑和甲氧苄

啉的含量,与现行药典方法<sup>[1]</sup>比较无明显的差异,但 HPCE 法操作简单、快速,并且不受因制剂辅料不同带来的干扰,方法简便,为下一步溶出度方法制订打下了基础。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会.中国药典[M].2005年版二部.北京:化学工业出版社,2005:439.
- [2] 周学琴,张丽,张耀东.双波长薄层扫描法测定复方磺胺甲噁唑片的含量[J].数理医药学杂志,2003,16(6):560-561.
- [3] 陈伟,罗红斌,林新华.卡尔曼滤波分光光度法同时测定复方磺胺甲噁唑片两组分含量[J].数理医药学杂志,2003,16(6):551-552.
- [4] 邱涵,陈素俭.高效毛细管电泳法测定复方磺胺甲噁唑片中磺胺甲噁唑和甲氧苄啉的含量[J].中国现代应用药学,2003,20(1):60-61.