

文章编号: 1003-7837(2006)04-0284-05

冷原子吸收光谱法测定纯铝中的汞

刘天平, 戴凤英

(广州有色金属研究院分析测试中心, 广东 广州 510651)

摘要: 用冷原子吸收法测定纯铝中的汞量, 研究了测定介质及其浓度、重铬酸钾和氯化亚锡的用量、共存元素、溶样方法及用酸量、放置时间等因素对测定汞的影响。该法对汞的测定范围为 $0.00001\% \sim 0.010\%$, 加标回收率在 $95.0\% \sim 103.5\%$ 之间, 相对标准偏差小于 5% , 能满足测定的要求。

关键词: 冷原子吸收光谱法; 铝; 汞

中图分类号: O657.31 文献标识码: A

目前, 对涉及食品包装和其他卫生行业相关用铝锭中汞含量的限制越来越严格。国家标准 GB/T 6987-2001 尚未建立铝及铝合金中汞的标准测定方法, 亦未见有关文献报道。为了适应安全环保和铝工业发展的需要, 并与世界铝产品接轨, 有必要建立铝锭中汞含量的测定方法。测定微量汞的分析方法主要有冷原子吸收光谱法和原子荧光光谱法。由于原子荧光光谱法受仪器条件的制约, 一般实验室难于推广。而冷原子吸收法的测定灵敏度高、选择性好、成本低廉、操作简便, 已被应用于金属中微量汞的测定^[1-3]。本文采用冷原子吸收测汞仪测定纯铝中的汞含量, 研究了测定介质及其浓度、重铬酸钾和氯化亚锡用量、共存元素、溶样方法及用酸量、放置时间等因素对测定结果的影响。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$, 优级纯); 硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$, 优级纯); 重铬酸钾溶液($\rho = 25 \text{ g/L}$)。

混合酸: 硝酸、盐酸与水以体积比 $1:3:4$ 混合。

硝酸—重铬酸钾溶液(0.5 g/L): 称取 0.5 g 重铬酸钾, 用水溶解后加入 50 mL 硝酸, 移入 1000 mL

容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

氯化亚锡溶液(200 g/L): 称取 20 g 氯化亚锡, 溶于 20 mL 盐酸, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

汞标准贮存溶液: 称取 0.1354 g 预先干燥的二氯化汞($w(\text{HgCl}_2) \geq 99.95\%$), 加入 5 mL 硝酸及少量水, 微热溶解后, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用硝酸—重铬酸钾溶液稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 $100 \mu\text{g}$ 汞。

汞标准中间溶液: 移取 10.00 mL 汞标准贮存溶液于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸—重铬酸钾溶液稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 $10 \mu\text{g}$ 汞。

汞标准溶液: 移取 2.00 mL 汞标准中间溶液于 200 mL 容量瓶中, 用硝酸—重铬酸钾溶液稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 $0.1 \mu\text{g}$ 汞(用时现配)。

F732-V 智能型测汞仪。

1.2 试验方法

移取一定量的汞标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 混合酸, 然后加入 0.5 mL 重铬酸钾溶液, 用水稀释至刻度, 混匀。吸取此溶液 10.0 mL 放入汞还原瓶中, 加入 1.0 mL 氯化亚锡溶液, 迅速接通测汞仪气路, 测量吸光度。

2 试验结果与讨论

2.1 测定介质及其浓度的选择

在一组 50 mL 容量瓶中分别加入一定量的汞标准溶液,然后分别加入不同量的盐酸、硝酸和王水,以下步骤按试验方法测定吸光度,结果分别列于表 1~3.

表 1 盐酸浓度与吸光度的关系

Table1 Relationship between concentration of hydrochloric acid and absorbance

盐酸浓度 $\varphi/\%$	吸光度(A)	
	2 $\mu\text{g/L}$ Hg	10 $\mu\text{g/L}$ Hg
2	0.043	0.213
5	0.042	0.214
10	0.044	0.212
15	0.045	0.211
20	0.042	0.203
25	0.041	0.191

表 2 硝酸浓度与吸光度的关系

Table 2 Relationship between concentration of nitric acid and absorbance

硝酸浓度 $\varphi/\%$	吸光度(A)	
	2 $\mu\text{g/L}$ Hg	10 $\mu\text{g/L}$ Hg
2	0.043	0.211
5	0.044	0.210
10	0.042	0.213
15	0.045	0.210
20	0.044	0.209
25	0.043	0.209

表 3 王水浓度与吸光度的关系

Table 3 Relationship between concentration of aqua regia and absorbance

王水浓度 $\varphi/\%$	吸光度(A)	
	2 $\mu\text{g/L}$ Hg	10 $\mu\text{g/L}$ Hg
2	0.042	0.212
5	0.044	0.210
10	0.043	0.209
15	0.045	0.208
20	0.043	0.207
25	0.042	0.197

从表 1~3 可知,在体积分数为 2%~20%的盐酸和王水及 2%~25%的硝酸介质中,汞的吸光度值基本一致,对测定汞无影响.考虑到溶解样品的需万方数据

要,选择体积分数 10%的王水作为测定介质.

2.2 重铬酸钾用量

于 50mL 容量瓶中加入一定量的汞标准溶液,然后加入 10 mL 混合酸,再加入不同量的重铬酸钾溶液(25 g/L),以下操作按试验方法测定吸光度,结果列于表 4.由表 4 可知,重铬酸钾溶液用量在 0.25~2.0 mL 之间不影响汞的测定.考虑到试样溶液中可能含有还原性物质,为了使 Hg^{2+} 在溶液中处于稳定状态,防止汞因挥发而损失,选择重铬酸钾溶液的加入量为 0.5 mL.

表 4 重铬酸钾用量与吸光度的关系

Table 4 Relationship between usage of potassium dichromate and absorbance

重铬酸钾 溶液/mL	吸光度(A)	
	2 $\mu\text{g/L}$ Hg	10 $\mu\text{g/L}$ Hg
0.25	0.042	0.213
0.5	0.043	0.214
1.0	0.043	0.211
1.5	0.044	0.211
2.0	0.041	0.210

2.3 氯化亚锡用量

在 50 mL 容量瓶中加入一定量的汞标准溶液,然后加入 10 mL 混合酸,再加入 0.5 mL 重铬酸钾溶液,用水稀释至刻度,混匀.吸取该溶液 10.0 mL 放入汞还原瓶中,加入不同量的氯化亚锡溶液(200 g/L),以下操作按试验方法进行,试验结果列于表 5.

表 5 氯化亚锡用量与吸光度的关系

Table 5 Relationship between usage of tin crystal and absorbance

氯化亚锡 溶液/mL	吸光度(A)	
	2 $\mu\text{g/L}$ Hg	10 $\mu\text{g/L}$ Hg
0.25	0.043	0.208
0.5	0.042	0.210
1.0	0.044	0.209
1.5	0.042	0.208
2.0	0.041	0.206
2.5	0.042	0.206

由表 5 可知,氯化亚锡溶液用量在 0.25~2.5 mL 之间对汞的测定没有影响.选择氯化亚锡溶液的合适用量为 1.0 mL.

2.4 放置时间

在 50mL 容量瓶中加入一定量的汞标准溶液,

然后加入 10 mL 混合酸,再加入 0.5 mL 重铬酸钾溶液,用水稀释至刻度,混匀. 将待测含汞溶液放置不同时间,按试验方法进行测定,试验结果列于表 6. 由表 6 可知,待测含汞溶液在 24 h 内吸光度值均很稳定,因此选择当日测定.

2.5 共存元素干扰试验

金属铝样品中含有大量的铝以及 Fe, Si, Cu, Mg, Mn, Zn, Ti, Ga 等杂质元素. 据报道^[4],用冷原子吸收法测定汞时, K, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Co, Ni, Fe, Cu, Cr, Mn, V 不干扰测定,少量的 Pb, Ge 也不干扰测定. 在还原介质中,还原成单质的硒、碲、铋能携带汞并形成汞齐,抑制汞的挥发. 按试验方法分别加入铝基体及金属铝中可能存在的共存元素进行试验,结果表明,0.5 g 铝基体、750 μg 铁、500 μg 硅、100 μg 铜和 150 μg 的镁、锰、锌、钛及镓对汞的测定均无干扰.

表 6 放置时间与吸光度的关系

Table 6 Relationship between standing time and absorbance

时间/h	吸光度(A)	
	4 $\mu\text{g/L}$ Hg	8 $\mu\text{g/L}$ Hg
0	0.085	0.166
2	0.084	0.167
4	0.086	0.165
6	0.085	0.167
8	0.085	0.168
24	0.084	0.167

2.6 工作曲线的线性方程

分别移取 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 汞标准溶液,置于一组 50mL 容量瓶中,按试验方法测量吸光度,其结果列于表 7.

表 7 工作曲线测定结果

Table 7 Results of working curve

C(Hg)/(mg · L ⁻¹)	吸光度(A)				
	测量值		平均值		
0.001	0.020	0.020	0.021	0.020	
0.002	0.041	0.042	0.040	0.041	
0.004	0.083	0.081	0.082	0.082	
0.006	0.123	0.124	0.123	0.123	
0.008	0.165	0.164	0.166	0.165	
0.010	0.206	0.204	0.205	0.205	

根据表 7 中的数据,用最小二乘法计算出线性回归方程为:

万方数据

$$A=20.58C-0.00033 \quad (1)$$

式(1)中, A—汞的吸光度, C—汞的质量浓度(mg/L). 相关系数 $r=0.9999$, 可见工作曲线呈良好的线性关系.

2.7 溶样方法及用酸量的选择

对于金属中的汞,一般采用酸溶法溶解. 酸溶法有王水溶解法^[5]、硝酸溶解法及硝酸—硫酸溶解法等. 根据金属铝的溶解特性,对纯铝样品采用王水溶解法比较合适. 称取 0.5000 g 纯铝 5 份,置于一组烧杯中,分别加入 5, 10, 15, 20, 25 mL 混合酸,观察溶解情况. 发现用 5 mL 混合酸不能将样品完全溶解;用 10 mL 混合酸虽能将样品完全溶解,但溶解过程缓慢;而用 15, 20, 25 mL 混合酸均能将样品较快地溶解完全. 由前面试验可知,采用 15, 20 mL 混合酸溶样,其介质酸度对汞的测定没有影响,故选择 15 mL 混合酸作为溶解样品的用酸量.

3 样品分析

3.1 分析步骤

按表 8 称取试样(精确至 0.0001 g),置于 150 mL 烧杯中(随同试样做空白试验),加入 15mL 混合酸,盖上表皿,待剧烈反应停止后移至低温电炉上加热,使试样完全溶解,继续加热驱除氮的氧化物,然后取下,冷却,再加入 0.5 mL 重铬酸钾溶液,摇匀,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀.

表 8 称取试样量和分取试液体积

Table 8 Weight up of amount of sample and volume of solution

汞含量 /%	试样量 /g	定容体积 /mL	分取试液 体积/mL
0.00001~0.0001	0.5	50	—
0.0001~0.0005	0.5	50	10.00
0.0005~0.002	0.2	50	5.00
0.002~0.005	0.1	50	5.00
0.005~0.010	0.1	50	2.00

若汞含量 $w(\text{Hg}) > 0.0001\%$, 则按表 8 分取试液,置于 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 混合酸,再加入 0.5 mL 重铬酸钾溶液,用水稀释至刻度,混匀. 以下操作按试验方法进行,并与标准系列同时测定,根据标准曲线线性回归方程计算出试样中汞的浓度.

表 9 样品加标回收试验

Table 9 Test for recovery of sample

试样号	汞加入量 / μg	测得汞量 / μg	回收汞量 / μg	回收率 /%
A	0.00	0.0024	—	—
	0.10	0.1000	0.0976	97.6
	0.20	0.2050	0.2026	101.3
	0.40	0.4002	0.3978	99.4
B	0.00	2.45	—	—
	1.00	3.43	0.98	98.0
	2.00	4.52	2.07	103.5
	5.00	7.33	4.88	97.6
D	0.00	5.98	—	—
	2.00	7.88	1.90	95.0
	5.00	11.06	5.08	101.6
	10.00	15.83	9.85	98.5

3.2 加标回收

分别在 3 个样品中加入不同量的汞标准溶液,按样品分析步骤进行测定,其结果列于表 9.由表 9 可知,本法的加标回收率在 95.0%~103.5%之间.

3.3 方法精密度

按样品分析步骤分别对 3 个样品进行 11 次测定,其结果列于表 10.由表 10 可知,相对标准偏差为 1.43%~2.61%.

表 10 精密度试验

Table 10 Test of precision

试样号	测定值/%				平均值/%	标准偏差/%	RSD/%
B	0.00244	0.00250	0.00238	0.00247	0.00248	0.0000648	2.61
	0.00260	0.00246	0.00253	0.00241			
	0.00254	0.00243	0.00252				
C	0.00349	0.00352	0.00343	0.00350	0.00349	0.0000690	1.98
	0.00338	0.00354	0.00344	0.00361			
	0.00341	0.00356	0.00347				
D	0.00594	0.00597	0.00608	0.00606	0.00597	0.0000853	1.43
	0.00590	0.00584	0.00595	0.00610			
	0.00603	0.00589	0.00592				

4 结 论

采用冷原子吸收光谱法测定纯铝中的汞含量,灵敏度高,选择性好,操作简便,易于推广.该法的加标回收率为 95.0%~103.5%,相对标准偏差小于 5%,能满足测定的要求.

参考文献:

[1] GB/T 8220.11-1998,铋化学分析方法[S].北京:中国标准

出版社,1999.

[2] GB 4375.11-84,镓化学分析方法[S].北京:中国标准出版社,1990.

[3] GB/T 15249.5-94,合质金化学分析方法[S].北京:中国标准出版社,1996.

[4] 宋国玺.冷原子吸收法测定锌精矿中的汞[J].分析测试技术与仪器,2000,6(4):238-241.

[5] 有色金属工业分析丛书编辑委员会.重金属冶金分析[M].北京:冶金工业出版社,2001:544-546.

Determination of mercury in aluminum by cold atomic absorption spectrometry

LIU Tian-ping, DAI Feng-ying

(Analysis and Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Mercury in aluminum was determinated by cold atomic absorption spectrometry. The effects of determi-
万方数据

nation medium and concentrations, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and SnCl_2 consumption, coexisting elements, method for dissolving sample and its acid consumption and standing time on determination of mercury were studied. The method is possible to use with a range between $0.00001\% - 0.010\%$. The results obtained under optimum conditions show that the addition recovery is between $95.0\% - 103.5\%$ and the relative standard deviation is less than 5% .

Key words: cold atomic absorption spectrometry; aluminum; mercury