

冷原子吸收法测定铜、铅和锌的精矿中的汞^①

孙龄高^② 陈 凯

北京矿冶研究总院 北京 100044

摘要 试验了用冷原子吸收法测定铜精矿、铅精矿和锌精矿中微量 Hg 的适宜条件, 拟定出适于 3 种精矿中 3~500 $\mu\text{g/g}$ Hg 的测定方法。方法的 RSD($n=11$) $<10\%$, 回收率为 90%~102%, 与双硫脲光度法测定结果吻合。

关键词 冷原子吸收法 铜精矿 铅精矿 锌精矿 汞

Hg 在自然界分布很广, 大部分矿物中都含有 Hg。Hg 及其化合物一般均有毒性, 尤其从 50 年代发现水俣病后, 环境中 Hg 污染造成的恶果已引起人们的普遍关注。国际标准化组织第 183 技术委员会(ISO/TC 183)正在制订的铜、铅、锌精矿的国际标准分析中, Hg 已作为首批监测的有害元素而着手起草测定方法。从前微量 Hg 的测定常采用双硫脲萃取法, 70 年代后逐渐推广冷原子吸收法, 由于其具有灵敏度高、选择性好、简便快速等特点, 在国内外已被采纳为不同物料中测 Hg 的推荐方法或标准方法^[1~3]。本文系统地研究了用冷原子吸收法测定 3 种精矿中微量 Hg 的适宜条件, 拟定出简便、准确、成本低的分析方法, 并已为 3 种精矿中 Hg 的分析发出数百份分析报告, 经受了生产实践的检验。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

测汞仪 F732_G 型(上海华光仪器仪表厂)。

100 g/L SnCl_2 溶液, 2.4 mol/L HCl 介质; Hg 标准储备溶液: $\rho(\text{Hg}) = 100 \text{ mg/L}$,

0.8 mol/L HNO_3 -0.1 g/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液做介质, 5 个月内使用^[4]。Hg 标准工作溶液由储备液逐级稀释配制, $\rho(\text{Hg}) = 0.1 \text{ mg/L}$, 介质中含王水($\varphi_{\text{王水}} = 10\%$), 最后一级稀释过程中加入 50 g/L KMnO_4 溶液 1.5 mL, 摇匀, 静置 5 min 后滴加 100 g/L 盐酸羟胺溶液至 KMnO_4 色褪并过量 2 滴, 定容(一周内使用有效)。

1.2 实验方法

取含 0.01~0.10 μg Hg 的标准工作溶液于 15 mL 还原瓶中, 加水至 2 mL, 加入 100 g/L SnCl_2 溶液 1 mL, 迅速盖上磨口塞, 连接空气鼓泡系统, 并记录仪器最大显示值(测定前仪器应调整零点)。然后, 旋转三通活塞接通余 Hg 吸收装置, 将 Hg 吸收于 10 g/L KMnO_4 -1.8 mol/L H_2SO_4 吸收液中。

2 结果与讨论

2.1 KMnO_4 氧化处理的必要性

由于 3 种精矿皆为硫化物, 酸溶后难免有低价汞存在, 而低价汞不利于被 SnCl_2 迅速还原为气态汞, 所以测定时必须在样品溶解后经 KMnO_4 氧化处理。

2.2 共存离子的影响

① 本课题为北京矿冶研究总院科研基金资助项目。

② 孙龄高 男, 教授级高工。陈凯 男, 高工。两人都从事有色金属及矿物化学分析。

以称样量 0.100 0 g 计,按铜精矿、铅精矿、锌精矿国家标准规定的技术条件加入共存离子:主体元素按最高含量加入,杂质元素按规定量或其数倍量加入, Hg 2 μ g,定容体积 50 mL,分取量为 2.0 mL,按实验方法操作,结果列于表 1。 S^{2-} 量在某些高硫精矿中,有可能超过表列值,但在王水溶矿过程中,其中大部分 S^{2-} 被氧化,所余 S^{2-} 量远低于表列值。

表 1 干扰试验

共存组分		读 数		共存组分 ^①		读 数	
组分	m/mg			组分	m/mg		
—	—	36.4	37.4	Cd ²⁺	1	35.8	36.2
Cu ²⁺	30	38.4	37.4	Sb(V)	1	35.0	35.4
Pb ²⁺	70	36.1	36.1	Bi ³⁺	1	38.0	38.2
Zn ²⁺	60	37.1	37.3	SiO ₂	10	37.8	37.4
Fe ³⁺	6	38.1	38.3	Se(IV)	0.05*	37.1	35.2
Al(III)	2	38.3	38.5	Ag ⁺	2	37.0	34.3
Mg ²⁺	5	37.7	38.1	Au(III)	0.002*	36.7	36.4
As(V)	0.5	36.8	37.4	S ²⁻	19*	37.3	36.2
Ti(IV)	0.5	36.8	36.1	F ⁻	0.2	37.2	37.1

①* 为最大允许量。

3 样品分析

3.1 工作曲线

取 Hg 标准工作溶液 含 Hg 0.01~0.10 μ g 于还原瓶中,按实验方法测定并减除空白读数绘制工作曲线。

工作曲线的回归方程为 $Y = 439.48X - 0.46$,线性相关系数 $r = 0.9998$ 。

3.2 分析步骤

称取精矿 0.100 0 g 于 100 mL 烧杯中,加入 $\Phi = 50\%$ 的王水 15 mL 于低温电炉上加热溶解 10~15 min,打开表皿,赶除氮的氧化物,冷却。移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至约 40 mL,加入 50 g/L $KMnO_4$ 1.5 mL,摇匀,放置 5 min(若 $KMnO_4$ 紫色褪去,应补加),滴加 100 g/L 盐酸羟胺溶液至紫色褪去并过量 2 滴,用水定容。依 Hg 含量分取 0.1~2.0 mL 试液于还原瓶中,按实验方

法记取读数,并按工作曲线的回归方程计算 Hg 量。

3.3 分析结果

用本方法测定了铜精矿、铅精矿、锌精矿中的 Hg,并进行了加标回收试验,结果列于表 2~3。对于 Hg 的质量分数 $w(10^{-6})$ 分别为 26.3.5.310 的铜精矿、铅精矿和锌精矿分别测定 11 次,统计结果计算的 RSD 分别为 6.23%、4.97% 和 4.74%。

表 2 加标实验回收结果

试样	m/mg			回收率/%
	样中 Hg	加入值	测得值	
铜精矿	0.20	1.00	1.10	90
			1.15	95
铅精矿	2.01	2.00	3.99	99
			4.05	102
锌精矿	6.87	3.00	9.91	101
			9.85	99

表 3 分析结果对照

试样号	$w(Hg)/10^{-2}$	
	本 法	双硫脲法
Pb950111A	0.001 2	0.001 2
Pb950307(III)	0.001 4	0.001 4
Pb950307(VI)	0.002 3	0.002 3
Pb950111B	0.002 3	0.002 2
Zn90127A	0.006 7	0.007 0
Zn950215A	0.004 6	0.004 4
Zn950215	0.030	0.033
Zn950215B	0.003 0	0.003 1

4 参考文献

- 杭世平. 空气中有毒物质的测定方法(第二版), 北京: 人民卫生出版社, 1986. 149.
- 国家技术监督局. GB/T 15080. 7-94. 锑精矿化学分析方法汞量的测定. 北京: 中国标准出版社, 1994. 23.
- 国家技术监督局. GB/T 15249. 5-94. 合质金化学分析方法 冷原子吸收光谱法测定汞量. 北京: 中国标准出版社, 1995. 14.
- Feldman C. Preservation of Dilute Mercury Solutions. *Anal Chem.* 1974, 46: 99.

〈收稿日期: 1996_03_15 修回日期: 1996_08_08〉

(英文摘要下转第 158 页)

(英文上接第154页)

Determination of Mercury in Copper, Lead and Zinc Concentrates by Cold Vapour AAS

Sun Linggao, Chen Kai

(Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing, 100044)

The optimum conditions for determination of mercury in copper, lead and zinc concentrates by cold vapour AAS are investigated in detail. The method has been applied to the determination of Hg with its concentration level of 3~ 500 $\mu\text{g/g}$ in copper, lead and zinc concentrates. The recoveries of Hg is 90% ~ 102% with precision of < 10% RSD($n=11$). The results are in good agreement with those obtained from dithizone spectrophotometry.

Key words: cold vapour atomic absorption spectrophotometry (AAS), mercury, copper, lead, zinc, concentrates