

文章编号: 0254 - 5357 (2009) 06 - 0595 - 03

原子荧光光谱法测定铁矿石中的镉

付冉冉¹, 刘水清², 荣德福¹, 康继韬¹

(1. 北仑出入境检验检疫局, 浙江 宁波 315800; 2. 中国检验认证集团宁波有限公司, 浙江 宁波 315000)

摘要: 样品经盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸混合酸溶解, 用原子荧光光谱法测定铁矿石中的镉。实验确定了最佳酸度、增感剂镍量、抗坏血酸量和硫脲量, 并确定了仪器测定最佳条件, 对干扰元素的允许量进行了研究。方法检出限为 0.20 μg/L, 精密密度为 4.5%, 线性范围为 0 ~ 160 μg/L, 加标回收率为 95.9% ~ 103.7%。方法可应用于铁矿石的快速检测。
关键词: 原子荧光光谱法; 镉; 铁矿石
中图分类号: O657.34; O614.242; P618.31 **文献标识码:** B

Determination of Cadmium in Iron Ores by Atomic Fluorescence Spectrometry

FU Ran-ran¹, LIU Shui-qing², RONG De-fu¹, KANG Ji-tao¹

(1. Export and Import of Inspection and Quarantine Bureau of Beilun, Ningbo 315800, China;
2. Ningbo Limited Corporation of China Certification & Inspection Group, Ningbo 315000, China)

Abstract: Iron ore was dissolved with mixed acid of HCl-HNO₃-HF-HClO₄ and content of Cd in the sample solution was determined by atomic fluorescence spectrometry (AFS). The effects of some parameters such as solution acidity, dosage of Ni²⁺ (as a sensitizer), dosages of ascorbic acid and thiourea, working parameters of the AFS instrument on the determination were studied and optimized by experiments. The allowable quantities of the interference elements were also investigated. The results showed that the detection limit of the method for Cd was 0.20 g/L with dynamic linear range of 0 ~ 160 g/L. The recovery of the method for Cd was 95.9% ~ 103.7% with precision of 4.5% RSD. The method has been applied to the rapid determination of Cd in iron ores.
Key words: atomic fluorescence spectrometry; cadmium; iron ore

铁矿石中的伴生元素, 按其对冶炼的影响, 可以分为有益元素和有害元素, 有害元素主要指硫、磷、砷、铅、锌、钛、铬、汞、镉等元素^[1]。镉并不是主要铁矿石矿物伴生形式, 有时也存在于黄铁铅锌矿, 但镉很少有独立矿物, 绝大部分镉以类质同象分散在闪锌矿中。在冶炼过程中, 铁矿中有害元素含量越高, 其冶炼价值越低, 并且对环境的危害越大。其作用方式主要是进口铁矿石在码头装卸、倒运和堆存过程中因洒落、扬尘、水浸等而进入附近的水体、大气或土壤中, 造成有毒有害元素污染土壤、水体、大气, 影响农作物生长, 并间接影响人体健康。在镉含量高的环境中人们往往会中毒, 轻者恶心、呕吐、腹泻, 严重时头疼、胃疼、脊柱畸形和骨质疏松等症, 最后导致死亡等^[2]。目前国外对铁矿石中有害元素对环境的污染已经给予相当程度的重视。欧盟采矿、矿石废弃物处置管理的资料显示, 在高敏感土壤(农田等土壤)中的镉含量不允许超过 5 mg/kg, 因此测定铁矿中镉含量是很有必要的。

自 20 世纪 80 年代末, 开始研究氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定镉^[3-4], 采用 N, N - 二甲基甲酰胺 - NaBH₄ 体系或四乙基硼化钠体系, 条件较苛刻; 郭小伟等^[5]对镉的蒸气发生进行了详细的研究, 发现硫脲与钴离子联合作用

可大大提高镉挥发性化合物的发生效率。李金莲等^[6]研究结果表明, 在 Co(Ⅱ) 和某些含氮氧键、含氮键和含氮硫键的有机化合物存在的水体系中, 采用断续流动蒸气发生装置, 与前者相比, 其镉挥发性化合物的发生效率有明显提高, 此外, Ni(Ⅱ) 和 Fe 对该体系也有一定的增敏作用。

目前国内外测定铁矿石中镉元素的方法有电感耦合等离子体发射光谱法^[7-8]、伏安法^[9]、原子吸收光谱法^[10]。张锂等^[11]采用氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定, 尽管检出限比较低, 但是巯基棉的制备比较麻烦, 过程复杂。本文用盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸混和酸溶解铁矿, 原子荧光光谱法 (AFS) 测定其中的镉, 检出限低, 回收率好, 线性范围宽, 可应用于铁矿石中镉的快速检测。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

AF - 640 原子荧光光谱仪 (北京瑞利分析仪器有限公司)。镉空心阴极灯。

分析天平 (感量 0.1 mg)。

硼氢化钾溶液 (20 g/L): 称取 10 g 硼氢化钾 (KBH₄ 纯度大于 95%) 溶于 50 mL 0.02 g/mL NaOH 溶液中, 转移至

500 mL 容量瓶,用水定容,使用时配制。

硫脲溶液(100 g/L)。

抗坏血酸溶液(100 g/L):使用时配制。

铁基体溶液(30 g/L):称取15 g高纯氧化铁粉于150 mL烧杯中,加30 mL HCl,盖上表面皿,低温下加热至大部分试样分解,升高温度(不沸腾),直至试样分解完全,蒸发至近干,取下冷却,加入10 mL $\varphi = 50\%$ (体积分数,下同)的HCl溶解盐类,转移至500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

镉标准储备溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$):准确称取1.000 g高纯金属镉,加入20 mL HCl,加热溶解,转入1000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。或者直接购买有证标准物质1000 $\mu\text{g/mL}$ 镉标准溶液。

镉标准溶液(1 $\mu\text{g/mL}$):由1000 $\mu\text{g/mL}$ 镉标准储备溶液逐级稀释得到。

镍标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):由购买的有证标准物质1000 $\mu\text{g/mL}$ 镍标准溶液稀释得到。

HCl、HNO₃、HF、HClO₄:均为优级纯。

1.2 分析步骤

称取0.2~1.0 g(精确至0.0002 g)已在(105±2)℃下预干燥2 h的试样于150 mL聚四氟乙烯烧杯中。用少量水湿润试样,加9 mL HCl、5 mL HF、3 mL HClO₄、1 mL HNO₃,盖上表面皿,低温加热至大部分试样分解,升高温度(不沸腾)直至试样分解完全,蒸发近干,取下冷却,加入10 mL 50%的HCl溶解盐类,转移至100 mL单刻度容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。随同试样分析进行空白试验和同类型标准样品的验证试验。

分取2.00~10.00 mL试样溶液于100 mL单刻度容量瓶中,分别加入10 mL 100 g/L硫脲溶液、24 mL 100 g/L抗坏血酸溶液、0.8 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ 镍标准溶液,定容。

分取2.00~10.00 mL空白溶液于100 mL单刻度容量瓶中,依次加1 mL 30 g/L铁基体溶液,其余与试液同样配制。

分取0、0.50、1.00、2.00、4.00 mL镉标准溶液(1 $\mu\text{g/mL}$)于100 mL容量瓶中,加入1 mL铁基体溶液、10 mL 100 g/L硫脲溶液、24 mL 100 g/L抗坏血酸溶液、0.8 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ 镍标准溶液,定容,备做标准曲线,待用。

按照仪器操作说明书,开启仪器,点亮镉空心阴极灯,预热30 min后,以20 g/L KBH₄溶液为还原剂,1.5%的HCl为载体,测定校准系列溶液的荧光强度(I_f),以镉校准溶液的净荧光强度为纵坐标,镉溶液的浓度为横坐标绘制标准曲线。

用同样的方法测定样品溶液。由标准曲线得到样品溶液中镉的浓度。

按下式计算试样中待测元素的含量,以质量分数表示(计算结果根据GB/T 8170—2008^[12]修约表示到两位有效数字)。

$$w_x = \frac{\rho \times V}{m \times \frac{V_1}{100}} \times 10^{-9} \times 100$$

式中, w_x —待测元素x的含量(质量分数),%; ρ —最终试样溶液中待测元素的含量, $\mu\text{g/L}$;V—最终试样溶液的体积,mL; m —试样的质量,g; V_1 —分取试样溶液的体积,mL;100—最初的定容体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法的选择

铁矿石的溶解方法一般有酸溶法和碱熔法^[13-14]。由于碱熔法步骤复杂,对坩埚损害大。本文用HCl、HCl-HNO₃、HCl-HNO₃-HF-HClO₄溶解标准物质样品GBW 07267(中国)、AsCRM007(澳大利亚)、BH0108-3W(中国)、JSS804-2(日本)等,发现用HCl对于所有的矿溶解不完全;HCl-HNO₃对于GBW 07267溶解不完全,有残渣;而用HCl-HNO₃-HF-HClO₄则可以完全溶解所有的矿。本文选择HCl-HNO₃-HF-HClO₄混合酸溶样。

2.2 试验样品的选择

由于目前能够买到的含镉铁矿石标准物质只有黄铁矿GBW 07267,但是Cd含量比较高(0.71%),因此对于Cd的条件选择采用加标测定。

2.3 酸度的影响

取6支50 mL容量瓶,加入1 mL 1 $\mu\text{g/mL}$ 镉标准溶液,加入1 mL铁基体溶液,加10 mL 100 g/L硫脲溶液、10 mL 100 g/L抗坏血酸溶液、0.5 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ 镍标准溶液,加0、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 mL HCl,定容。由图1测定结果得出,配制时不用加入HCl。

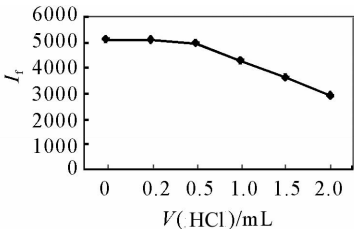


图1 酸度对镉的影响

Fig. 1 Effect of acidity on Cd determination

2.4 镍量的影响

按照2.3节的加入物,固定其他几个条件,改变100 $\mu\text{g/mL}$ 镍标准溶液体积0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL,由图2测定结果得出,加入0.4 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ 镍标准溶液最好。

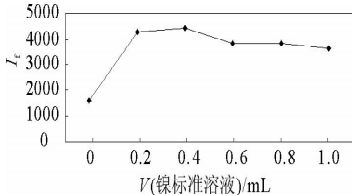


图2 镍离子浓度对镉的影响

Fig. 2 Effect of Ni²⁺ concentration on Cd determination

2.5 抗坏血酸量的影响

按照2.3节的加入物,固定其他几个条件,改变100 g/L抗坏血酸溶液体积0、5、8、10、12、15 mL,由图3测定结果得出,加入12 mL 100 g/L抗坏血酸结果最好。

2.6 硫脲量的影响

按2.3节的加入物,固定其他几个条件,改变100 g/L

硫脲溶液体积 0、5、8、10、12、15 mL,由图 4 测定结果得出,加入 5 mL 100 g/L 硫脲结果最好。

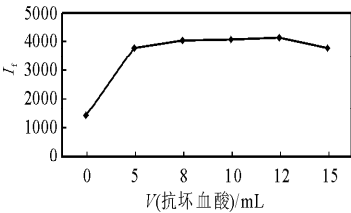


图 3 抗坏血酸量对镉的影响
Fig. 3 Effect of ascorbic acid dosage on Cd determination

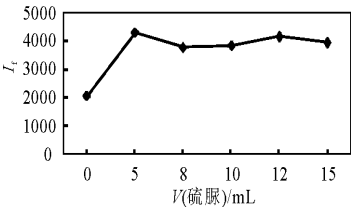


图 4 硫脲量对镉的影响
Fig. 4 Effect of thiourea dosage on Cd determination

2.7 干扰试验

固定其他条件不变,考察了铁矿石中的常见元素 Fe、Cu、Ni、Cr、Sb、Bi、Mn、Zn 的浓度变化对 10 μg/L Cd 荧光强度的影响,按照 ±10% 允许量的干扰,结果见表 1。

表 1 测定镉时各干扰离子的允许量

Table 1 The allowable dosage of the interferential ions for Cd determination

干扰离子	允许量 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	干扰离子	允许量 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
Fe^{3+}	0.4	Sb^{3+}	0.04
Cu^{2+}	1.0	Bi^{3+}	0.001
Ni^{2+}	0.04	Mn^{2+}	8.0
Cr^{6+}	0.1	Zn^{2+}	0.8

2.8 线性范围

配制 Cd 标准曲线,Cd 浓度与荧光强度的线性方程为:
 $y = 292.99x + 74.608$ (相关系数为 1),镉浓度在 0 ~ 160 μg/L 内线性关系良好。

2.9 检出限和精密度

由线性方程得到斜率为 292.99。根据制作的标准曲线,测定 11 份空白,Cd 的测定结果 (μg/L) 分别为 101.3、127.8、100.9、149.4、138.0、115.1、144.5、135.6、141.3、156.8、108.8,计算标准偏差为 19.659 μg/L。检出限为 $L_D = 3 \times 19.659 / 292.99 = 0.20 \mu\text{g/L}$ 。

连续测定 7 份同浓度 (40 μg/L) 的镉标准溶液,测定值 (μg/L) 分别为 4354.8、4486.3、4628.8、4757.9、4911.4、4890.8、4806.5,计算标准偏差为 210.2 μg/L,得到方法精密度 (RSD) 为 4.5%。

2.10 回收率

称取 5 份 0.2 g 铁矿石标准样品 GSBH30001 - 97 (不含 Cd),分别加入 5 mL 10 μg/mL 的 Cd 标准溶液,溶解,备用。称取 0.2 g GSBH30001 - 97,溶解,备用,同时做空白试验。分别移取上述溶液 4 mL 至 100 mL 容量瓶中,用水定容,AFS 法测定。计算 5 份试样的回收率分别为 101.5%、96.7%、97.2%、95.9%、103.7%。

3 结语

- (1) 不同型号的原子荧光光谱仪工作条件有所不同,操作人员需要根据所用仪器选择最佳的工作条件。
- (2) 所有使用的器具需要在 50% 的 HNO₃ 中浸泡 24 h,清洗干净后使用;否则会造成污染,结果不准确。
- (3) 如果铁矿中镉含量太低,可以参考李金莲等^[15] 的富集方法。
- (4) 增感剂除了可以用镍溶液外,还可以用钴等溶液,具体见李金莲等^[6] 文献。

4 参考文献

[1] 沈建民. 铁矿石的综合利用[J]. 钢铁,1964(6):1-5.
[2] 李玉珍. 有害元素与人体健康[J]. 生命科学仪器,2004(2):6-8.
[3] Dulivo A, Chen Y W. Determination of cadmium in aqueous samples by vapour generation with sodium tetraethylborate reagent[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,1989,4:319-325.
[4] Ebdon L, Cooda U P, Hill S J. Ultratrace determination of cadmium by vapour generation AFS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,1993,8:723-729.
[5] Guo Xiaowei, Guo Xuming. Studies on the reaction between cadmium and potassium tetrahydroborate in aqueous solution and its application in atomic fluorescence spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,1995,310:377-385.
[6] 李金莲,邱海鸥,席永清,杨明,汤志勇. 原子荧光光谱法测定微量镉的增感效应[J]. 冶金分析,2006,26(3):21-25.
[7] Atanasov S K, Stoyanova G G. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of trace amounts metals in palladium compounds [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,1994,282:57-61.
[8] 常平,王松君,孙春华. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定黄铁矿中微量元素[J]. 岩矿测试,2002,21(4):304-306.
[9] Meenakumari V,陈旭光(译). 沈存助(校). 萃取伏安法测定铁矿样中的铜、铅、镉、锌[J]. 浙江冶金,1998(3):58-62.
[10] 折书群,谢俊霞. 碘化钾-乙醇萃取火焰原子吸收法测定痕量银和镉[J]. 黄金,2003,24(3):51-52.
[11] 张锂,韩国才. 巯基棉分离富集-氢化物发生原子荧光光谱法测定铁矿中微量镉[J]. 冶金分析,2008,28(5):48-50.
[12] GB/T 8170—2008,数值修约规则与极限数值的表示和判定[S].
[13] 耿立威. 用两种不同方法分解铁矿石测定其锌铜锰铅的含量[J]. 吉林师范大学学报:自然科学版,2008(4):134-135.
[14] 李述信. 分析样品的预处理[M]. 北京:北京大学出版社,1986:38-45.
[15] 李金莲,邱海鸥,汤志勇,韩冰,袁凌睿. 蒸气发生-原子荧光光谱法测定痕量镉(Ⅱ)的研究[J]. 分析科学学报,2006,22(6):739-740.