

固体进样-直接测汞法测定石英砂中汞的含量

颜蕙园, 王小强, 张 会, 施娅颖, 梁 倩

(河南省地质研究院, 郑州 450000)

中图分类号: O657. 31; P574. 2

文献标志码: B

文章编号: 1001-4020(2024)10-1075-04

高纯石英广泛应用于光纤通讯、太阳能光伏、航空航天、电子及半导体等高新技术产业, 在新材料新能源战略性新兴产业中具有重要地位。高纯石英最早采用一、二级天然水晶为原料, 随着高科技行业的快速发展, 有限的天然水晶资源逐渐枯竭, 不能满足高纯石英的巨大市场需求。从20世纪70年代开始, 一些高纯石英砂新制备方法逐渐出现, 如美国以花岗伟晶岩、日本以细粒伟晶岩、俄罗斯和德国以变质石英岩及脉石英为原料加工制备高纯石英。相较于天然水晶制备高纯石英, 石英砂制备高纯石英的优点在于, 石英砂的价格比天然水晶低, 资源相对丰富, 制备过程污染小, 但缺点是制备工艺复杂, 容易有较多金属杂质。汞元素是石英晶格体系中的有害元素, 其含量较低。如果汞原子占据了石英晶体结构中的规则位置, 就构成了一种替换式缺陷; 如果占据间隙区域, 就构成一种填隙式缺陷^[1-3]。这些缺陷会对石英砂的物理化学性质, 尤其是力学、光学等性质产生负面影响。因此, 快速、准确测定石英砂中汞元素的含量, 是研究去除石英砂中杂质元素方法的前提, 对于提高石英砂的纯度和品质具有重要意义。

矿石中汞含量的检测方法^[4-9]均需对样品进行化学前处理, 这些方法具有处理时间长、试剂消耗大、危险性高且易污染环境等缺点。固体进样-直接测汞法^[10-17]采用了固体直接进样全封闭微量消化系统, 具有无需样品前处理、可避免汞蒸发损失、检测快速、运行维护成本低、无试剂污染等优点, 已应用于矿物材料、化工、金属等行业。基于上述研究, 本工作提出了一种用于测定石英砂中汞含量的固体进样-直接测汞法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

DMA-80型直接测汞仪, 配紫外光电倍增检测器; BCE224i-1CCN型电子天平(感量0.1 mg); Simplicity型超纯水仪; 镍样品舟(1.5 mL); 石英样品舟(1.5 mL), 使用时应保持干净无污染, 用过的样品舟应用蒸馏水清洗干净, 并在800 °C高温下灼烧30 min以上。

汞元素标准溶液: 100 mg·L⁻¹, 介质为5%(体积分数, 下同)硝酸溶液, 编号GNM-SHG-002-2013。

汞元素标准储备溶液: 取适量汞元素标准溶液, 用5%硝酸溶液稀释, 配制成1 000 μg·L⁻¹的汞元素标准储备溶液。

汞元素标准溶液系列: 取适量汞元素标准储备溶液, 用5%硝酸溶液逐级稀释, 配制成0, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 5.00, 10.00, 20.00 μg·L⁻¹的汞元素标准溶液系列, 摇匀, 临用现配。

5%硝酸溶液为优级纯; 氧气纯度不小于99.99%; 试验用水为超纯水, 电阻率不小于18.2 MΩ·cm。

1.2 试验原理

直接测汞仪是集高温分解、催化吸附除杂、汞齐化解吸、原子吸收测定等检测步骤于一体的仪器, 其结构简要示意图如图1所示。

由图1可知, 在氧气流作用下, 样品经干燥和高温分解, 生成的气体被催化分解、吸附除杂, 样品中的汞转化为汞蒸气并进入汞齐富集炉, 氧化汞被还原为汞, 并以金汞齐形式被选择性捕集, 加热解吸出汞, 采用紫外光电倍增检测器测量吸光度, 朗伯-比耳定律进行定量。

1.3 仪器工作条件

样品干燥温度200 °C; 样品干燥时间60 s; 分解温度850 °C; 高温分解时间210 s; 吹扫时间60 s; 汞齐化解吸温度850 °C; 汞齐化解吸时间15 s; 读数时间30 s; 载气压力0.4 MPa; 测量波长253.65 nm。

收稿日期: 2023-10-27

基金项目: 河南省地质研究院2023年度地质科技攻关“揭榜挂帅”项目(2023-904-XM008-KT02)

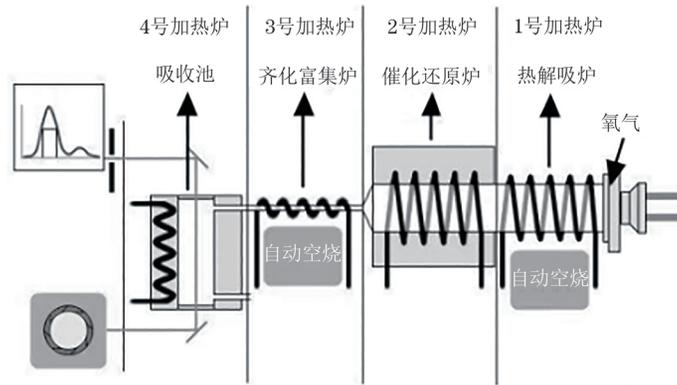


图1 仪器结构简要示意图

Fig. 1 Brief diagram of instrument structure

1.4 试验方法

将样品过200目(孔径0.074 mm)筛后,自然风干或低于60 °C烘干,以减少汞损失。分取样品0.05~0.10 g(精确至0.000 1 g,严格控制质量,并防止样品污染)于镍样品舟中,按照仪器工作条件测定。

2 结果与讨论

2.1 称样量的选择

称样量过少时,样品代表性变差,检测结果误差增大;称样量过大时,样品燃烧不充分,检测结果偏低。试验比较了0.01, 0.05, 0.10, 0.20 g称样量下样品3[#]中汞测定值的变化。结果显示,4个称样量下汞的测定值分别为0.450, 0.524, 0.533, 0.406 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中称样量为0.05, 0.10 g时汞测定值较高,因此试验选择的称样量为0.05~0.10 g。

2.2 分解温度的选择

高温分解是分析过程的关键步骤之一,直接关系着样品中汞能否完全释放出来。试验比较了550, 650, 750, 800, 850, 900 °C分解温度下样品1[#], 2[#], 3[#]中汞测定值的变化,结果如图2所示。

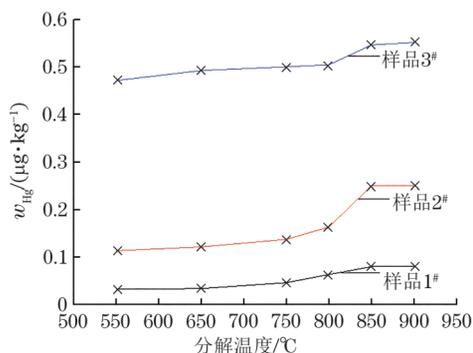


图2 不同分解温度下样品中汞的测定值

Fig. 2 Determined values of mercury in samples at different decomposition temperatures

由图2可知:当分解温度为550~850 °C时,汞的测定值随着分解温度的升高而增加;当分解温度为850 °C~900 °C时,汞的测定值较高且保持稳定。因此,试验选择的分解温度为850 °C。

2.3 高温分解时间的选择

将分解温度设定为850 °C,试验比较了60, 90, 150, 180, 210, 240 s高温分解时间下样品1[#], 2[#], 3[#]中汞测定值的变化,结果如图3所示。

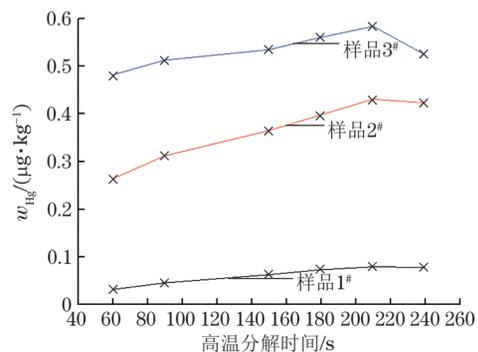


图3 不同高温分解时间下样品中汞的测定值

Fig. 3 Determined values of mercury in samples at different high temperature decomposition time

由图3可知:当高温分解时间为60~240 s时,汞的测定值随着高温分解时间的延长先增加后减小,当高温分解时间为210 s时,汞的测定值较高。因此,试验选择的高温分解时间为210 s。

2.4 汞齐化解吸时间的选择

汞齐化解吸同样是分析过程的关键步骤,关系着样品中的汞是否能完全汞齐化并解吸出来。试验比较了3, 9, 12, 15, 24 s汞齐化解吸时间下样品1[#], 2[#], 3[#]中汞测定值的变化,结果如图4所示。

由图4可知:当汞齐化解吸时间为3~15 s时,汞的测定值随着汞齐化解吸时间的延长而增加;当汞齐化解吸时间为15~24 s时,汞的测定值较高且保

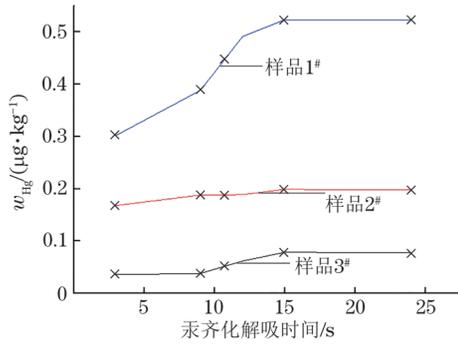


图4 不同汞齐化解吸时间下样品中汞的测定值
Fig. 4 Determined values of mercury in samples at different amalgamation desorption time

持稳定。因此, 试验选择的汞齐化解吸时间为15 s。

2.5 标准曲线、检出限和测定下限

分别取0.10 mL汞元素标准溶液系列于石英样品舟中, 汞质量分别为0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00 ng, 按照仪器工作条件测定。以汞质量为横坐标, 对应的吸光度为纵坐标绘制标准曲线。结果显示, 回归方程为 $y = -0.08043x^2 + 0.5845x$, 检测范围为0.01~2.00 ng, 相关系数为1.000。

按照试验方法对空白样品进行11次平行测定, 以3, 10倍测定值的标准偏差(s)计算检出限($3s$)和测定下限($10s$), 结果分别为0.004, 0.012 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.6 精密度试验

按照试验方法平行测定样品1[#], 2[#], 3[#]各7次, 结果显示, 汞测定值分别为0.310, 0.427, 0.532 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 测定值的相对标准偏差(RSD)为2.2%, 0.62%, 1.4%, 满足DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[18]的要求。

2.7 回收试验

因缺乏合适的石英砂标准物质, 试验通过加标回收试验考察方法的准确度。在样品1[#], 2[#], 3[#]中添加0.500 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的汞, 按照试验方法测定。结果显示: 汞本底值分别为0.320, 0.423, 0.524 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 回收率分别为102%, 97.8%, 105%, 满足DZ/T 0130—2006的要求^[18], 说明方法的准确度较好。

2.8 方法比对

分别采用本方法和原子荧光光谱法^[19-20]分析样品1[#], 2[#], 3[#], 每个样品平行测定7次, 并对两种方法的测定值进行双边 t 检验, 结果见表1。

由表1可知, 本方法所得测定值以及测定值的RSD和原子荧光光谱法的基本一致, 统计量 t 均小于临界值 $t_{0.05, 12}$ (2.179), 说明两种方法无显著性差异,

表1 方法比对结果($n=7$)
Tab. 1 Results of method comparison ($n=7$)

样品	检测方法	测定值 $w/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/%	t
1 [#]	本方法	0.310	2.2	2.006
	原子荧光光谱法	0.317	2.2	
2 [#]	本方法	0.427	0.62	1.980
	原子荧光光谱法	0.431	0.75	
3 [#]	本方法	0.532	1.4	1.776
	原子荧光光谱法	0.538	1.1	

方法的准确度较高。

本工作通过优化称样量、分解温度、高温分解时间和汞齐化解吸时间等仪器工作条件, 采用固体进样-直接测汞法测定石英砂中汞的含量。该方法操作简单、检测快速、运行维护成本低、结果准确、试剂消耗少、危险性小且不易污染环境, 可为石英砂中汞的检测提供技术参考。

参考文献:

- [1] 汪灵. 矿物材料学原理[M]. 北京: 地质出版社, 2021: 239-241, 246-250.
- [2] 潘兆麟. 结晶学及矿物学(上册)[M]. 3版. 北京: 地质出版社, 1993: 233.
- [3] 潘兆麟. 结晶学及矿物学(下册)[M]. 3版. 北京: 地质出版社, 1994: 282.
- [4] 张鸟飞, 陈雯, 郑程, 等. 高温消解-电感耦合等离子体质谱法测定铜精矿中铅、砷、汞、镉、铬的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(3): 356-359.
- [5] 王岚, 张继龙, 黎春, 等. 催化热解冷原子吸收法直接测定铀矿石中的汞[J]. 世界核地质科学, 2020, 37(3): 226-230.
- [6] 乔宁强, 薛志伟, 王刚峰, 等. 索氏提取-原子荧光光谱法测定含油岩心中的汞和砷[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 461-467.
- [7] 刘朝, 鄢飞燕, 张鑫, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化物矿中的汞[J]. 化学分析计量, 2019, 28(2): 26-29.
- [8] 佺云, 马晓卉. 微波消解-原子荧光光谱法测定生产尾矿中汞含量[J]. 有色矿冶, 2023, 39(6): 58-60.
- [9] 陈祝海. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金矿中铅锌砷铋镉汞[J]. 黄金, 2020, 41(4): 79-82.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局. 矿物中汞的测定 固体进样直接测汞法通则: SN/T 3511—2013[S]. 北京: 中国质监出版社, 2013.
- [11] 赵秀荣, 张萍萍, 罗明贵, 等. 碳酸钙固硫-固体进样测汞仪快速测定硫化铅精矿中的汞[J]. 中国无机分析化

- 学, 2022, 12(5): 1-6.
- [12] 陈永欣, 刘顺琼, 黎香荣, 等. 汞分析仪直接测定矿石中的痕量汞[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 67-70.
- [13] 李亚丽, 赵贺, 孙蓟锋, 等. 催化裂解-金汞齐富集-冷原子吸收光谱仪测定土壤样品中总汞含量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(6): 524-529.
- [14] 叶玲玲, 江荆, 吴雪英, 等. 固体进样-直接测汞仪测定银精矿中汞量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 84-88.
- [15] 杨妮. 热分解汞齐化原子吸收法直接测定煤中汞的试验研究[J]. 煤质技术, 2019(5): 50-53.
- [16] 贾庆和, 杨广军, 赵庆松, 等. 固体进样-直接测汞仪法测定金精矿粉中微量汞[J]. 化学分析计量, 2012, 21(4): 56-58.
- [17] 刘稚, 张庆建, 丁仕兵, 等. 固体进样测汞仪测定矿物中汞[J]. 理化检验-化学分册, 2013, 49(12): 1512-1513.
- [18] 中华人民共和国国土资源部. 地质矿产实验室测试质量管理规范: DZ/T 0130—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [19] 陈莹. 原子荧光光谱法测定地质矿物样品中痕量金属元素研究[J]. 世界有色金属, 2022(1): 95-97.
- [20] 王婷. 原子荧光光谱法测定地质矿物中汞含量研究[J]. 中国金属通报, 2021(1): 183-184.

2024年《理化检验-化学分册》征订启事

《理化检验-化学分册》(ISSN 1001-4020, CO-DEN 编码LJHFE2, CN 31-1337/TB)杂志创刊于1963年, 系由上海材料研究所有限公司与机械工程学会理化检验分会联合主办的技术类期刊, 主要报道化学分析与仪器分析专业领域中的新方法、新技术、新设备以及国内外的研究方向。“面向生产、注重实用、反映动向、兼顾普及”是刊物的编辑方针, 旨在最大程度地满足不同层次读者的需要。涉及的领域为冶金、地矿、石油化工、环境科学、食品药品、航空航天和生命科学等, 主要栏目有“试验与研究”“工作简报”“知识与经验”“综述”“专题报道”“实验室管理”等。

《理化检验-化学分册》为国内理化检验行业权威期刊, 已被列为中文核心期刊、中国期刊方阵双效期刊、中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库(CSCD)收录期刊、RCCSE中国核心学术期刊、美国《CA》千种表收录期刊、英国皇家化学学会《分析文摘》(AA)及《质谱学通报(增补)》(MPBS)收录期刊、中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库收录期刊, 并入选《世界期刊影响力指数(WJCI)报告》《高质量科技期刊分级目录》。曾多次获得上海市优秀期刊、华东地区优秀期刊和“百种中

国杰出学术期刊”等称号。

本刊为月刊, 大16开本, 每月18日出版; 邮发代号4-182, 全国各地邮局订阅; 国外代号M6530, 中国国际图书贸易集团有限公司总发行; 每册定价30.00元, 全年12期, 共360.00元。

本刊已于2006年12月开通网上远程投审稿系统, 欢迎登录<https://lhjyhxfc.mat-test.com>(原网址www.mat-test.com仍可使用)进行网上投稿。

欲订阅本刊的单位与个人, 请尽快到当地邮政局(所)办理订阅手续, 切勿贻误。漏订的单位和个人, 请直接与编辑部联系。

编辑部地址: 上海市虹口区邯郸路99号

邮编: 200437

电话: 021-55882970, 021-65556775-263

传真: 021-65544911

E-mail: hx@mat-test.com

微信公众号: PTCA-CA

《理化检验-化学分册》编辑部