微波消解原子荧光光谱法测定含铁尘泥中铅*

卢艳蓉，张素兰

（内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心，内蒙古 包头 014010）

摘 要： 试样经微波消解后，用铁氰化钾将 Pb^{+2} 氧化为 Pb^{+4}，在盐酸（5+95）的载流液中，以硼氢化钾为还原剂，利用铅与硼氢化钾作用能产生气态氢化物的特点，建立氢化物发生－原子荧光光谱法测定含铁尘泥中铅。含铁尘泥中铅的检出限为 0.091 9 μg/L，测定上限为 0.5%，铁矿石标样、含铁尘泥试样（n = 11）相对标准偏差均小于 5.0%；标准加入回收率为 97%～104%。该方法快速、简便，可用于测定含铁尘泥中铅。

关键词： 微波消解；原子荧光光谱法；含铁尘泥；铅

中图分类号： O657.31 **文献标识码：** B **文章编号：** 1009－5438(2018)03－0063－04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2018.03.016

Determination of Lead in Iron－containing Dust by Microwave Digestion Atomic Fluorescence Spectrometry

Lu Yan－rong, Zhang Su－lan

(*Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: After microwave digestion, Pb^{+2} in the sample was oxidized to Pb^{+4} by potassium ferricyanide. In the carrying current solution of hydrochloric acid (5+95), potassium borohydride was used as reducing agent and with the characteristics that gaseous hydrides can be produced by the reaction lead and potassium borohydride. The method of hydride generation－atomic fluorescence spectrometry for determining lead in iron containing dust was established. The detection limit of lead in iron containing dust was 0.091 9 μg/L, the upper limit was 0.5%, the relative standard deviation of iron ore standard sample and iron containing dust sample (n = 11) was less than 5.0%, and the standard recovery rate was 97% ～ 104%. The method is fast and simple, which can be used for determining lead in iron containing dust.

Key words: microwave digestion; hydride generation－atomic fluorescence spectrometry; iron containing dust; lead

由于资源紧张和对环境保护的要求日趋严格，人们越来越重视对废弃物的排放和再生利用。含铁尘泥是重要的可回收利用资源。快速、准确的对有害成分铅进行测定可有效控制其质量，开展回收利用的工艺研究。目前，测定含铁尘泥中铅有 ICP－AES 法[1]、AAS 法[2]、X 射线荧光光谱法[3]，被广泛应用于冶金、环保、土壤中铅的分析。本文建立了微波消解原子荧光光谱法（HG－AFS 法）测定含铁尘泥中铅，该方法具有仪器构造简单、灵敏度高、检出限低、气相干扰少、分析速度快等优点。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

仪器：MARS 微波消解仪（美国 CEM 公司生

* 收稿日期：2018－01－04

作者简介：卢艳蓉（1972－），女，内蒙古包头市人，高级工程师，现从事化学元素分析工作。

中国知网 https://www.cnki.net

产)；AFS－230E 原子荧光光度计(北京科创海光生产)；铅元素高效空心阴极灯。

主要试剂：硼氢化钾溶液：15 g/L(称取6 g硼氢化钾溶解于含有2 g氢氧化钠的400 mL水溶液中，现配)；盐酸(GR)；硝酸(GR)；氢氟酸(GR)；草酸溶液100 g/L；氢氧化钠溶液250 g/L；铁氰化钾溶液100 g/L；载流液：盐酸(5＋95)；铅标准溶液(将国家标准溶液铅1 000 μg/mL，用盐酸(1＋9)逐级稀释为5 μg/mL、0.5 μg/mL、0.05 μg/mL 3种浓度的标液)。

1.2 工作参数

AFS－230E 原子荧光光度计测量方式选 Std. Curve；读数方式选 Peak Area；进样量1.5 mL/min；读数时间10 s；延迟时间1 s；灯电流60 mA；负高压270 V；原子化器高度6 mm；载气流量500～700 mL/min。

1.3 实验方法

称取0.100 0 g(精确至0.000 1 g，当铅的质量分数小于0.05%时称取0.200 0 g)铁矿石试样于微波消解罐中，加入10 mL王水－3 mL HF，消解37 min，冷却至室温后，移入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取试液(当铅的质量分数在0.000 5%～0.050 0%时，分取25 mL；当铅的质量分数在0.05%～0.15%时，分取10 mL；当铅的质量分数大于0.15%时，分取5 mL)于100 mL容量瓶中，用浓度为250 g/L的氢氧化钠溶液调节酸度至pH＝3，依次加入4 mL盐酸(1＋1)、10 mL铁氰化钾溶液、10 mL草酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置25 min待测。随同试样做空白试验。

1.4 测量

待原子荧光光谱仪稳定后，调解仪器并优化仪器工作参数。以盐酸(5＋95)为载流液、硼氢化钾溶液为还原剂在线加入，以校准曲线的零点作标准空白溶液，依次测定标准空白溶液、校准溶液、试剂空白溶液、试样溶液的荧光强度，通过仪器绘制校准曲线，并从校准曲线上查出试剂空白溶液、试样溶液中待测元素浓度，计算出待测元素在试样中的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法的选择

铅为易挥发元素，溶样方法对其测定影响较大。本文选用常压溶样(电热板)、微波消解、碱熔融3种方法分别对含铁尘泥试样及铁矿石标准样品(尚无含铁尘泥标准样品)进行分解。试验发现：使用碱熔融方法虽然可以将样品完全分解，但是操作繁琐，试剂引入空白较大；常压溶样方法由于溶样温度较高，样品完全溶解，但所测元素有损失；微波消解法不仅能将样品溶解完全，而且该方法溶样只需37 min就可达到所需效果。

2.2 微波消解条件的优化

2.2.1 消解程序的确定

对微波消解程序进行选择，称取相同量的试样，加入相同的消解剂，功率为1 600 W，分别采用阶梯升温(室温至120 ℃，升温5 min，保温2 min；120 ℃升至200 ℃，升温15 min，保温15 min)、直线式升温(室温至200 ℃，升温20 min，保温20 min)。试样消解后发现：直线式升温虽然试样消解完全，但是消解罐体及防爆膜容易破损，表明试样消解过程中罐内气体压力过大。阶梯升温试样消解后清澈透明，消解罐体及防爆膜均完好无损，说明室温至120 ℃，升温5 min，保温2 min这一程序使消解罐内样品在低温消解过程中产生的气体有缓冲时间。

2.2.2 消解试剂的选择

在一定的仪器条件下，对 HNO_3－HCl、HNO_3－HF、王水－HF 3种消解试剂进行比较。结果表明，用 HNO_3－HCl 和 HNO_3－HF 作为消解剂，样品消解不完全，而用王水－HF(10 mL王水－3 mL HF)样品消解效果较好。本文选择10 mL王水－3 mL HF作消解剂。

2.3 硼氢化钾对测定的影响

硼氢化钾质量浓度大于5 g/L时，铅开始产生荧光信号，因此分别采用质量浓度为10 g/L，15 g/L，20 g/L，25 g/L的硼氧化钾溶液对5.0 ng/mL的铅标准溶液进行测定。结果显示硼氢化钾溶液的质量浓度在15 g/L时，铅的荧光强度最大，如图1所示。

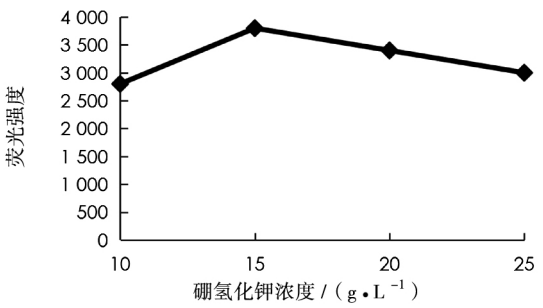


图1 硼氢化钾对测定的影响

中国知网 https://www.cnki.net

2.4　氧化剂及氧化时间对测定的影响

试样溶解后，溶液中铅的价态以(Ⅳ)价和(Ⅱ)价的混合形式存在，只有(Ⅳ)价的铅，才能更好地与硼氢化钾作用生成氢化物。所以测定铅时，需要加入氧化剂将 Pb^{+2} 氧化为 Pb^{+4}。铁氰化钾试剂对铅有氧化和络合作用，使铅可被硼氢化钾还原为 PbH_4。取 5.0 ng/mL 的铅标准溶液若干份，分别加入 100 g/L 的铁氰化钾溶液 2 mL、5 mL、8 mL、10 mL、20 mL、30 mL 按实验方法进行测定，如图 2 所示。

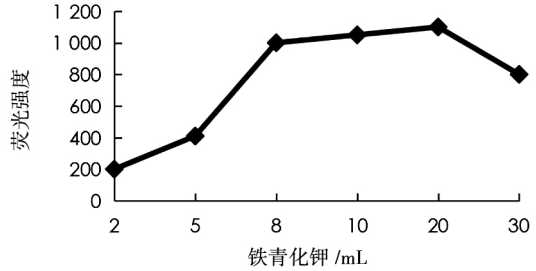


图 2　铁氰化钾对测定的影响

当铁氰化钾溶液加入量为 8 ~ 20 mL 时，原子荧光强度最高且稳定，因此选择 100 g/L 的铁氰化钾加入量为 10 mL。

另取 5.0 ng/mL 的铅标准溶液若干份，加入 10 mL铁氰化钾，在室温下(20 ℃)分别静置 3 ~ 45 min，按实验方法进行测定。结果表明，当氧化时间大于 20 min 时铅的荧光强度趋于稳定，本文选择氧化时间为 25 min。

2.5　屏蔽气流量对测定的影响

取 5.0 ng/mL 的铅标准溶液，改变屏蔽气流量(500 mL/min，600 mL/min，700 mL/min，800 mL/min，900 mL/min，1 000 mL/min，1 100 mL/min，1 200 mL/min)，按实验方法进行测定。

结果显示，铅的荧光强度随屏蔽气流量增加而变化。屏蔽气流量 500 ~ 800 mL/min，荧光强度逐渐增大；屏蔽气流量从 800 mL/min 增大至1 000 mL/min，荧光强度变化不大；屏蔽气流量从1 000 mL/min增大至 1 100 mL/min 荧光强度急剧下降。本方法选择屏蔽气流量为 800 ~ 1 000 mL/min。

2.6　酸浓度对测定的影响

酸浓度影响氢化物的产生效率。试验结果表明，盐酸、硝酸对测定均无影响。取 25.0 ng/mL 的铅标准溶液若干份，加入不同量的盐酸(1 + 1)，稀释至 100 mL，使待测溶液的酸浓度在 0.10 ~ 0.80 mol/L按试验方法进行测定，如图 3 所示 。

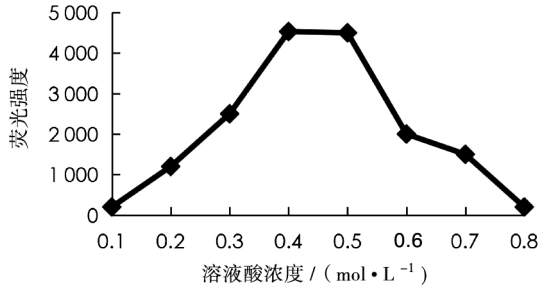


图 3　酸浓度对测定的影响

从测定结果看出，溶液的酸浓度在 0.4 ~ 0.5 mol/L时，荧光强度值稳定，此时溶液与硼氢化钾反应后 pH = 7 ~ 8；溶液的酸浓度 大于 0.5 mol/L 时，荧光强度值随着溶液酸浓度的增加而降低，溶液与硼氢化钾反应后 pH < 7。溶液的酸浓度在 0.1 ~ 0.4 mol/L 荧光强度值逐渐增大，此时溶液与硼氢化钾反应后 pH > 8。可见，待测溶液与硼氢化钾反应后 pH = 7 ~ 8 时铅的荧光强度最大，所以在已经选定硼氢化钾配制条件下，待测溶液的酸浓度控制在 0.4 ~ 0.5 mol/L。

2.7　共存元素的干扰及干扰的消除

含铁尘泥样品中主体元素的质量分数(%)约为：Fe(40)，K(1.5)，Zn(1.0)，Na(1.5)　Ca(10)，Mg(5)，Si(10)，Al(2)　、Ti(1)　、Mn(0.5)　、V(0.2)　、Cu(0.2)　、Ni(0.2)　、Cr(0.2)　、W(0.1)　、Co(0.1)　、As(0.1)　、Sn(0.1)　、Bi(0.05)　。取 25.0 ng/mL 的铅标准溶液，依次加入不同量的上述元素的标准溶液进行测定。结果表明：当相对误差在 ±10% 以内时，K、Zn、Na、Ca、Mg、Si、Al、Ti、 Mn、V 、Cu 、Ni、Cr、W、Co、As、Sn 在上述含量范围内对测定无干扰。

其它共存元素的允许量(以 mg/L 计)：Fe(10)，Bi(0.4)，加入 100 g/L 的草酸溶液 10 mL 后，上述干扰的允许量(以 mg/L 计)：Fe(100)，Bi(6)，说明 Fe、Bi 在最大允许量时对测定无干扰。

2.8　工作曲线及方法检出限

在选定的最佳实验条件下，铅的质量浓度在 1 ~ 120 μg/L范围内校准曲线线性良好，回归方程为：$I_f = 235.045\rho + 29.036$，相关系数 $r = 0.9998$。按实验方法制备 11 份空白溶液分 3 次进行测定，IUPAC 定义的检出限公式为：

$$C_L = 3S_b/k \qquad (1)$$

式中：C_L—— 检出限；

中国知网　https://www.cnki.net

S_b—— 空白的标准偏差;

k—— 相应的校准曲线斜率。

根据公式计算出方法检出限为0.091 9 μg/L。

2.9 称样量及分液量的确定

选定仪器工作参数,测量铅的质量浓度在1~120 ng/mL时,荧光强度在最佳测量范围内(I_f:200~10 000),且浓度与其荧光强度呈线性关系。分析时根据仪器的测量范围选择称样量及分液量。待测溶液中铅浓度太高,荧光信号值太大,溢出仪器检测信号的最高限;铅浓度太低,会因样品的代表性下降引起测量误差,因此本方法样品取样量见表1。

表1 称样量及分液量

铅的质量分数/%	称样量/g	分液量/mL
0.001 0~0.050 0	0.2	25
0.050 1~0.150 0	0.2	10
0.150 1~0.500 0	0.1	5

3 样品分析

在选定实验条件下,对含铁尘泥样品1#、3#,铁矿石标准样品GSBH 30001-97、BH0108-1W、YS-BC14722-98进行测定并做加标回收,结果见表2。

表2 精密度和回收率实验结果 %

样品	测定值	RSD (n=11)	认定值	加入量	测定总量	回收率
含铁尘泥1#	0.007 0	4.52		0.100	0.111	104
含铁尘泥1#	0.007 0	4.52		0.200	0.213	103
含铁尘泥3#	0.168 0	2.04		0.400	0.576	101
含铁尘泥3#	0.168 0	2.04		0.200	0.357	97
YSBC14722-98	0.116 0	1.76	0.119	0.300	0.408	97
GSBH30001-97	0.014 4	3.16	0.014			
BH0108-2W	0.040 6	3.26	0.040			

4 结束语

样品经微波消解处理后,以HG-AFS法实现了含铁尘泥中铅的测定。研究了介质的酸度、载气流量、屏蔽气流量、氧化剂用量等对测定的影响,通过试验确定采用草酸消除Fe、Bi对测定的干扰,此方法具有较好的灵敏度和较高的精确度,可用于日常检测工作。

参 考 文 献

[1] 郭振华,周敏. 用ICP-AES测定含铁尘泥中Cu、Ni、Cr、Mn、Zn、Pb、Cd. [J]. 中国环境监测,1992,8(2):12-15.

[2] 王莹,戚淑芳,邓军北. 火焰原子吸收法快速测定含铁尘泥中钾钠铅锌 [J]. 鞍钢技术,2014,(3):28-30.

[3] 扬艳,闻向东,朱缨. X射线荧光光谱法测定含铁沉泥中主元素 [J]. 山东化工,2013,42(10):85-87.

中国知网 https://www.cnki.net