ICP – AES 测定工业盐酸中微量汞*

都业俭，薛建萍，刘志宏，姜玉娟，王秉华，唐　新

（包头华美稀土高科有限公司，内蒙古 包头　014010）

摘　要： 文章建立了电感耦合等离子体发射光谱法测定工业盐酸中微量汞的分析方法。通过实验确定汞元素的分析谱线并实验了酸度、功率、共存离子对测定微量汞的影响。本方法具有快速、准确、灵敏度高、精密度好等优点。应用本方法测定工业盐酸中微量汞，回收率：93.0% ～105.2%，*RSD* ≤ 6.84%，方法检出限为0.001 2 μg/mL，能够满足工业盐酸中微量汞分析检测的要求。

关键词： ICP – AES；工业盐酸；微量汞

中图分类号： O657.31　　**文献标识码：** B　　**文章编号：** 1009 – 5438(2020) 06 – 0095 – 04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2020.06.025

Determination of Trace Mercury in Technical Hydrochloric Acid with ICP – AES

Du Ye – jian, Xue Jian – ping, Liu Zhi – hong, Jiang Yu – juan, Wang Bing – hua, Tang Xin

(*Baotou Huamei Rare Earth High – tech Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In this paper, the analytical method for determining trace mercury in technical hydrochloric acid with the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP – AES) is established. The analytical spectral lines of element mercury are determined by experiment as well as the effects of acidity, power and accompanying ion on determining trace mercury are tested. The method is with such advantages as fast, accurate, high sensitivity and precision. Determine the trace mercury in technical hydrochloric acid with this method, the adding standard recovery is 93.0% ～105.2%, *RSD* ≤ 6.84% and detection limit of this method is 0.001 2 μg/mL, which could meet the requirements for analysis and detection of trace mercury in technical hydrochloric acid.

Key words: ICP – AES; technical hydrochloric acid; trace mercury

在稀土冶炼工艺中，工业盐酸是常用工业药剂之一，主要用于稀土萃取分离、制备氯化稀土溶液、中和稀土冶炼工业废水等。工业盐酸中汞元素伴随着稀土的生产工艺流程，进入稀土产品和废水中，导致稀土产品和废水中汞含量增加。汞是广泛存在于自然界的有毒物质，微量汞就会对人体和环境造成一定的危害[1]。因此，随着国家对环保要求越来越严格，客户对产品质量要求越来越高，作为生产企业，必须对稀土产品和废水中的汞含量进行准确的检测。

目前，常用的汞测定方法有冷原子吸收光谱法[2]、原子荧光光谱法[3-4]、分光光度法[5]等。这

* 收稿日期：2020 – 09 – 11

作者简介：都业俭(1977 –)，男，辽宁省庄河市人，硕士，高级工程师，主要从事选矿、稀土分析研究工作。

中国知网 https://www.cnki.net

些分析方法试样处理烦琐，操作较为复杂，耗时比较长，有时要使用有机或有毒试剂，难以掌握。

随着分析技术的发展，电感耦合等离子体发射光谱法以操作简便、灵敏度高的特点，逐渐应用于食品、矿物、水、化妆品、中药等领域汞含量分析[6-8]，但用于工业盐酸中汞含量的测定没有相关报道。本文对电感耦合等离子体发射光谱法测定工业盐酸中微量汞进行了研究，提出工业盐酸中微量汞测定的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

法国 JY ULTIMA2 型 ICP—AES 光谱仪；

2 400 刻线/mm(一级、二级光谱)离子刻蚀闪耀全息光栅；

HDD 高动态检测器(动态范围 5×10^{10}，波长范围 160～800 nm)；

高频发生器：40.68 MHz。

工作条件：RF 功率 1 000 W，工作气体为氩气(体积分数 99.99%)，冷却气流量 12 L/min，辅助气流量 0.5 L/min，载气压力 0.165 MPa，蠕动泵泵速 20 r/min，观测高度 12 mm，雾化器压力 193.1 kPa，试样冲洗时间 15 s，积分时间 5 s。

1.2 试剂

盐酸(1+1)；

汞标准储备液：称取硫酸汞(基准)1.478 9 g 于 200 mL 烧杯中，用 20 mL 的盐酸(1+1)溶解至清亮，定容至 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 汞。

所用试剂为优级纯，水为二次去离子水。

1.3 实验样品

工业盐酸取自包头华美稀土高科有限公司生产车间。

1.4 检测方法

1.4.1 样品处理

取 10 mL 试样移入 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，静置待用。同时以盐酸(2+98)溶液做空白试验。

1.4.2 绘制标准曲线

在 6 个 100 mL 容量瓶中加入 4 mL 盐酸(1+1)，分别用汞标准储备液配制成汞元素质量浓度为 0、0.005、0.010、0.100、1.000、5.000 μg/mL 的标准溶液，定容，待测。以汞元素质量浓度为横坐标，强度为纵坐标，绘制工作曲线。

2 实验结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

在优化的工作条件下，根据文献[6-9]选择分析谱线 194.164 nm、194.227 nm、253.652 nm、404.658 nm，分别用质量浓度为 0.010 μg/mL、0.100 μg/mL、1.000 μg/mL 的汞标准溶液在各分析线波长处依次扫描并做对照，观察有无干扰峰，并记录谱线信号强度和背景强度，比较同一元素几条分析线的实验结果，从中选定灵敏度高、干扰少和信背比高的谱线作为分析线。通过实验，404.658 nm 灵敏度较差，背景强度大。194.164 nm、194.227 nm、253.652 nm 分析谱线及信背比见图 1 和表 1。从谱线图和信背比来看，三条谱线都可以满足测定要求，本文选择 194.164 nm 作为汞分析谱线。

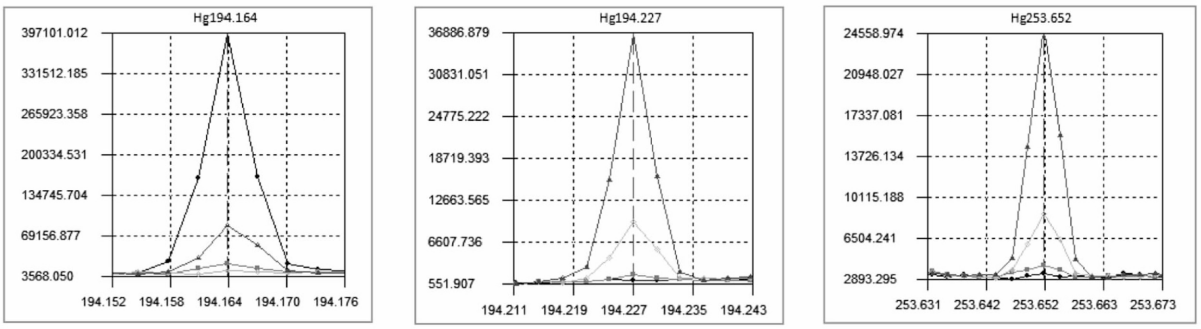


图 1 分析谱线图

中国知网 https://www.cnki.net

表 1　不同质量浓度各谱线的信背比

谱线	0.010 μg/mL			0.100 μg/mL			1.000 μg/mL		
	背景强度	信号强度	信背比	背景强度	信号强度	信背比	背景强度	信号强度	信背比
Hg194.164	5 620	19 728	2.51	6 661	80 198	11.04	7 020	351 351	49.05
Hg194.227	1 030	2 035	0.98	1 222	9 504	6.78	1 416	36 237	24.59
Hg253.652	2 702	5 236	0.94	2 867	9 672	2.37	3 038	24 872	7.19

2.2　共存元素间的干扰

在选定的分析线波长下，考查了盐酸中可能共存的 8 种元素 Fe、Ca、Al、Mg、Pb、Zn、Si、Na 对汞测定的干扰情况。配制 8 个 10.0 μg/mL 单一共存元素的待测溶液，分别加入 1.000 μg 汞标准溶液，进行共存离子干扰试验，测定结果见表 2。

表 2　共存元素浓度及汞元素测定结果

指标	Fe	Ca	Al	Mg	Pb	Zn	Si	Na
共存元素浓度/(μg·mL^{-1})	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
汞元素测定值/μg	1.02	1.00	1.01	0.99	0.99	0.98	1.00	1.00

从表 2 可知：共存元素在 10.0 μg/mL 时，汞元素测定结果波动很小，说明 8 种共存元素对汞元素的干扰很小，可以忽略。

2.3　酸度的选择

制备汞元素浓度为 0.100 μg/mL，酸度分别为 1 +99、2 +98、5 +95、10 +90、20 +80 的试验用溶液。在同一仪器试验条件下检测汞的信号强度，以 20 +80 酸度下的信号值为基准信号值，求得各酸度的信号强度比值，测定结果见表 3。

表 3　不同酸度条件下信背比

酸度	1 +99	2 +98	5 +95	10 +90	20 +80
信背比	1.01	1.01	1.01	1.02	1.00

由表 3 可知，酸度对测定无影响，本文选取的酸度为 20 +80。

2.4　功率选择

制备 1 份盐酸酸度为 20 + 80，含有 1.000 μg/mL的汞溶液。在不同功率下检测出汞元素的信号强度及其背景强度，求得不同功率条件下的信背比。结果见表 4。

表 4　不同功率条件下信背比

功率/W	背景强度	信号强度	信背比
900	6 676	342 123	50.25
1 000	7 020	351 351	49.05
1 100	8 120	375 012	45.18

由表 4 可知：提高功率可以增加信号值，但背景值也增加，信背比随着功率的增加而略有下降。综合考虑，本文使用 1 000 W 工作功率。

2.5　方法检出限

对盐酸(2 +98) 空白溶液进行 11 次测定，计算其标准偏差；以 3 倍标准偏差所对应的质量浓度计算出方法检出限；以 10 倍标准偏差所对应的质量浓度计算出方法检测下限，结果见表 5。

表 5　方法的检出限及测定下限 (n = 11)　μg/mL

谱线	标准偏差	检出限	检测下限
Hg194.164	0.000 40	0.001 2	0.004 0

由表 5 可以看到，方法检出限为 0.001 2 μg/mL，方法检测下限为 0.004 0 μg/mL。

2.6　方法回收率实验

移取盐酸试样处理成酸度为 20 +80 的 4 份溶液，分别制成汞元素质量浓度为 0.010、0.100、1.000、5.000 μg/mL 的 4 份待测溶液，分别测定质量浓度，计算其回收率，结果见表 6。

表 6　回收率结果

编号	本底值 /(μg·mL^{-1})	加标量 /(μg·mL^{-1})	测定值 /(μg·mL^{-1})	回收率 /%
1	0.000 8	0.010	0.010 1	93.0
2	0.000 8	0.100	0.106 0	105.2
3	0.000 8	1.000	0.975 0	97.4
4	0.000 8	5.000	4.790 0	95.8

中国知网　https://www.cnki.net

由表6可知，汞元素的加标回收率在93.0% ~ 105.2%之间，表明本方法测定结果准确。

2.7 精密度试验及方法对照

选取4个盐酸样品按1.4检测方法分别进行11次测定，并与ICP - MS方法进行对照，结果见表7。

表7 精密度及方法对照结果(n = 11)

样品编号	ICP - MS 平均值 /(μg·mL^{-1})	ICP - AES		
		平均值/(μg·mL^{-1})	标准偏差/(μg·mL^{-1})	*RSD*/%
样品1#	0.009 1	0.008 9	0.000 36	4.04
样品2#	0.010 0	0.012 0	0.000 82	6.84
样品3#	0.045 0	0.047 0	0.001 66	3.53
样品4#	0.720 0	0.690 0	0.005 30	0.77

由表7可看出，测定样品的相对标准偏差较小，*RSD* ≤ 6.84%，精密度较好。本文方法测定结果与ICP - MS测定结果基本一致，准确度较高。

3 结束语

通过实验研究，建立了ICP - AES法测定工业盐酸中微量汞的分析方法，方法快速、稳定、准确，确定最佳分析条件为：汞分析谱线为194.164，酸度为20 + 80，功率为1 000 W。方法检测下限为0.004 0 μg/mL，本文方法测定结果与ICP - MS测定结果基本一致，能够满足工业盐酸中微量汞分析检测的要求。

参 考 文 献

[1] 安建博，张瑞娟. 低剂量汞毒性与人体健康[J]. 国外医学，2007，28(1)：39 - 42.

[2] 余淑媛，陈向阳，李彬，等. 直接进样 - 冷原子吸收光谱法测定润滑油中汞[J]. 理化检验(化学分册)，2010，(9)：1070 - 1072.

[3] 海燕，王晨，王伟平. 氢化物发生—原子荧光光谱法同时测定水样中汞和砷的方法研究[J]. 环境研究与监测，2014，(3)：59 - 60.

[4] 李艳琳，陆建平，倪湖权，等. 原子荧光光谱法测定砷锭中汞[J]. 理化检验(化学分册)，2013，49(12)：1462 - 1464.

[5] 江瑜，俞善辉，戴聪聪，等. meso - 四(4 - 羟基 - 3 - 甲氧基苯基)卟啉光度法测定汞(Ⅱ)[J]. 冶金分析，2015，35(2)：45 - 48.

[6] 杨树泉，陈吉祥，庞洪福，等. ICP - AES法测定土壤中铅、锌、镉、镍、铜、铬、汞、砷八种元素[J]. 世界有色金属，2015，(6)：33 - 35.

[7] 卞大勇. ICP - AES测定铜精矿中的汞和砷[J]. 天津化工，2013，27(5)：46 - 47.

[8] 杨林，闫金亮，赵元成，等. ICP - AES法测定烟花爆竹药物中的砷、汞、铅[J]. 分析测试技术与仪器，2015，(2)：77 - 79.

[9] 胡德新，王昊云，王兆瑞，等. 微波消解样品 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅精矿中铅、砷、镉、汞[J]. 理化检验(化学分册)，2012，48(7)：828 - 830.

中国知网 https://www.cnki.net