

氢化物发生-原子荧光法同时测定 铀矿石中的砷和汞

丁媛媛, 卢阳, 杜凯华, 刘武燃, 郭国龙

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要: 建立了氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定铀矿石中 As 和 Hg 的方法, 考察了消解温度、消解时间、载流体系、 KBH_4 浓度、铀含量对检测结果的影响。结果表明: 在 125 °C 条件下, 用 (1+1) 王水消解铀矿石 60 min, 以 (5+95) 盐酸为载流、2.0% 的 KBH_4 溶液为还原剂时, 测定结果最优, 该方法对 As 和 Hg 的检出限分别为 0.006、0.001 $\mu\text{g/g}$, 相对标准偏差分别为 2.46% 和 4.22%, 加标回收率分别为 98%~103% 和 97%~106%。该方法准确性和精密度较高, 可满足铀矿石中 As 和 Hg 的测定要求。

关键词: 氢化物发生-原子荧光法; 铀矿石; As; Hg; 加标回收率

中图分类号: O657.31; TN92; TL212 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)03-0050-06

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2024.03.06

《铀矿石浓缩物》(GB/T 10268—2008)^[1] 规定了铀矿石浓缩物中 As 的最高含量限值, 且要求供方提供铀矿石浓缩物中有害元素 Hg 等的含量。因此, 在铀矿石处理阶段明确 As、Hg 的含量, 有利于在铀矿冶及纯化工艺中控制其含量, 满足后续产品验收要求。

目前, 常用于 As、Hg 检测的方法包括电感耦合等离子质谱法、原子吸收法和原子荧光法等。采用电感耦合等离子质谱法测定矿物中的砷、汞时, 基体干扰严重, 且设备昂贵^[2]; 原子吸收法具备灵敏度高、分析范围广等优点, 但存在工作曲线线性范围窄、不能同时测定多元素、干扰较多等局限性^[3-4]; 原子荧光光谱法具有选择性好、灵敏度高、重现性好、线性范围宽等优点^[5-7], 且原子荧光光度计为中国自主研发、生产的仪器, 原子荧光光谱技术在铀矿石检测领域的应用具有重要意义。

氢化物发生-原子荧光光谱法已广泛应用于食品、水质、土壤等领域中 As、Hg、Se、Pb、Sb、Sn、Bi 等元素的检测^[8-10], 且在铀矿石领域的应用已有相关报道, 已经形成相关核工业行业标准^[11-12]。在同一介质中, 以氢化物发生-双通道

原子荧光光谱同时测定铀矿石中 As、Hg 的方法还未见研究, 双通道原子荧光光度计可支持 2 种元素在互不干扰的情况下进行同时测定, 同时测定能够显著提高测试人员的工作效率。As、Hg 同时测定需考虑氢化物发生体系条件是否同时适配 2 种元素, 以及元素之间的相互干扰。因此, 笔者探究了用氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定铀矿石中 As 和 Hg 的方法, 旨在为相关工作提供参考。

1 试验部分

1.1 主要试剂

As 标准溶液, 100 $\mu\text{g/mL}$, GBW(E)082112; Hg 标准溶液, 100 $\mu\text{g/mL}$, GBW(E)082134; 硝酸、盐酸, MOS 级; 硫脲、抗坏血酸、硼氢化钾, GR 级; 除特殊说明外, 试验用水均为去离子水。

为保证测试样品的均匀性与稳定性, 以铀矿石标准物质(GBW 04103, U 质量分数为 0.219%) 为测试对象; MD-1 样品取自内蒙古 XX 砂岩铀矿。

1.2 试验仪器

原子荧光光度计型号 AFS-230E(北京海光仪器有限公司), 其工作条件见表 1。

收稿日期: 2024-03-26

第一作者简介: 丁媛媛(1998—), 女, 山东德州人, 硕士, 助理工程师, 主要从事铀矿冶分析测试。

通信作者简介: 郭国龙(1983—), 男, 江西乐安人, 硕士, 正高级工程师, 主要从事铀矿冶分析测试与化学计量。

表1 试验仪器工作条件

Table 1 Working conditions of the experimental instrument

元素	光电倍增管 负高压/V	原子化器 高度/mm	灯电流/mA	载气流量/ (mL/min)	屏蔽气流量/ (mL/min)	读数 时间/s	延迟 时间/s	读数 方式
As	280	9	60	400	900	13	1	峰面积
Hg	280	9	20	400	900	13	1	峰面积

1.3 标准曲线绘制

将 As 标准溶液和 Hg 标准溶液采用逐级稀释法分别稀释至 100 $\mu\text{g/L}$ (As 标准工作溶液) 和 20 $\mu\text{g/L}$ (Hg 标准工作溶液)。向 6 个 50 mL 的容量瓶中分别依次加入 Hg 标准工作溶液 0、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00 mL, As 标准工作溶液 0、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00 mL; 再依次加入 5 mL (1+1) 盐酸、5 mL 硫脲/抗坏血酸溶液, 定容, 摇匀, 静置 30 min, 上机测定。此系列混合溶液中 Hg 质量浓度分别为 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.6 $\mu\text{g/L}$, As 质量浓度分别为 0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 。

1.4 试验方法

准确称取 0.500 0 g (精确至 0.000 2 g) 铀矿石 (-150 目) 于 50 mL 的三角瓶中, 加少量水润湿; 再加入 15 mL (1+1) 王水, 混匀后于电热板上加热消解 1 h, 在消解过程中摇动几次; 消解后冷却至室温, 然后用水转移至 50 mL 容量瓶中, 定容、摇匀、静置。

2 结果与讨论

2.1 试验条件优化

2.1.1 消解温度对测定结果的影响

消解温度是影响铀矿石消解效果的关键因素, 在低温条件下铀矿石消解速度慢、消解不完全, 使测定值偏低; 在高温条件下, Hg 不稳定, 易挥发, 影响测定结果^[13]。因此, 为了在前处理过程中准确、高效完成消解过程, 研究了消解温度对铀矿石中 As、Hg 测定结果的影响。

分别设置消解温度为 75、100、115、125、135、150、175 $^{\circ}\text{C}$, 进行前处理消解试验, 测试 As、Hg 的响应值, 结果见图 1。可以看出, 铀矿石在 75 $^{\circ}\text{C}$ 消解 1 h, 消解不完全; 当温度升高至 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 消解较完全; 温度继续升高, Hg 的测定值保持稳定。结合能耗和稳定性考虑, 选择 125 $^{\circ}\text{C}$ 作

为最优消解温度。

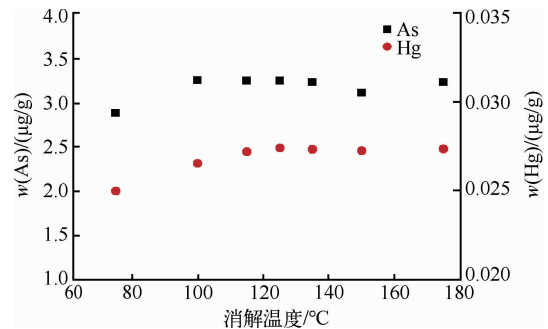


图1 消解温度对测定铀矿石中 As、Hg 的影响
Fig. 1 Influence of digestion temperature on the determination of As and Hg in uranium ore

2.1.2 消解时间对测定结果的影响

设置消解温度为 125 $^{\circ}\text{C}$, 分别设置消解时间为 20、40、50、60、70、80、100、120 min, 测试 As、Hg 的响应值, 结果见图 2。可以看出, 铀矿石在 125 $^{\circ}\text{C}$ 消解 50 min 时, 消解较完全; 消解时间超过 80 min 时, As、Hg 加速挥发。因此, 选择消解时间 60 min 为宜。

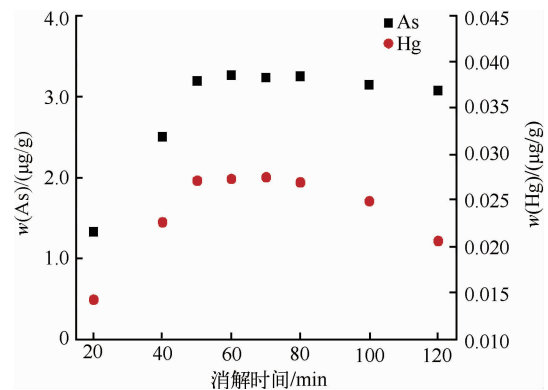


图2 消解时间对测定铀矿石中 As、Hg 的影响
Fig. 2 Influence of digestion time on the determination of As and Hg in uranium ore

2.1.3 酸体系对测定结果的影响

当As、Hg单独测试时,盐酸载流体系对As的测定更有利^[14],硝酸载流体系对Hg的测定更有利,且硝酸会消耗一部分的硼氢化钾,因此研究了酸体系对同时测定As和Hg的影响。在(5+95)盐酸与(5+95)硝酸比分别为10:0、7:3、5:5、3:7、0:10条件下进行试验,测试As、Hg的响应值,结果见图3。可以看出,在不同盐酸硝酸比下,Hg和As的测得值较为稳定,没有明显的趋势。为同时保证试验的简便性与经济性,试验选择盐酸体系。

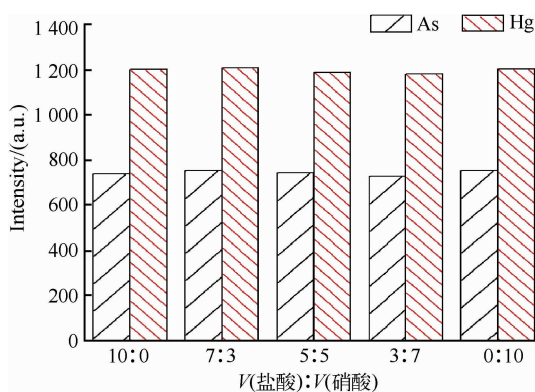


图3 酸体系对测定铀矿石中As、Hg的影响

Fig. 3 Influence of acid on the determination of As and Hg in uranium ore

2.1.4 KBH_4 浓度对测定结果的影响

当采用氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定As和Hg时, KBH_4 将样品中所含As、Hg分别还原为砷化氢、原子态汞蒸汽。As和Hg的测试荧光强度分别受 KBH_4 的浓度影响,且影响变化不呈正相关^[15-16];因此同时测定As和Hg时需研究最优 KBH_4 浓度。测试 $w(\text{KBH}_4)$ 为0.3%、0.5%、1.0%、2.0%、5.0%时,As、Hg的荧光响应值,结果见图4。可以看出,当 $w(\text{KBH}_4) \leq 0.5\%$ 时,无法正常检测到As;当 $w(\text{KBH}_4)$ 在0.3%~5.0%时,随着 $w(\text{KBH}_4)$ 的升高Hg响应值降低。为同时保证仪器灵敏度与荧光强度最佳响应状态,试验选择 $w(\text{KBH}_4) = 2.0\%$ 的溶液作为还原剂。

2.1.5 铀浓度对测定结果的影响

向As、Hg混标液中加入铀标准溶液,调

整 $w(\text{U})$ 分别为0、0.01%、0.03%、0.05%、0.07%、0.10%、0.20%,研究氢化物发生-原子荧光光谱法测定As、Hg时铀的容许浓度,结果见图5。可以看出,当 $w(\text{U})$ 低于0.20%时,铀矿石中的铀不会对As、Hg的检测产生明显影响,可能的原因是酸性待测液中低浓度的铀、As、Hg分别稳定存在,且铀在氢化物发生阶段与待测元素分开^[17],因此不会干扰As、Hg的测定。

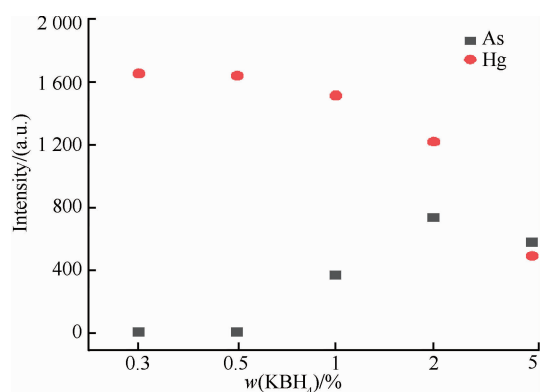


图4 $w(\text{KBH}_4)$ 对测定铀矿石中As、Hg的影响

Fig. 4 Influence of $w(\text{KBH}_4)$ on the determination of As and Hg in uranium ore

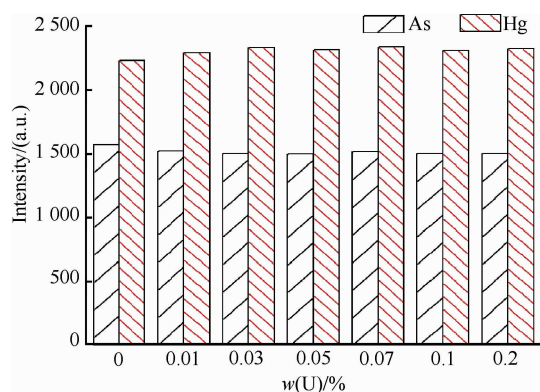


图5 $w(\text{U})$ 对测定铀矿石中As、Hg的影响

Fig. 5 The influence of $w(\text{U})$ on the determination of As and Hg in uranium ore

2.2 标准曲线绘制

以(5+95)盐酸为载流、2.0%的 KBH_4 溶液为还原剂, $\rho(\text{As})$ 在0~20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $\rho(\text{Hg})$ 在0~1.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时标准曲线线性和相关性良好,结果见图6。

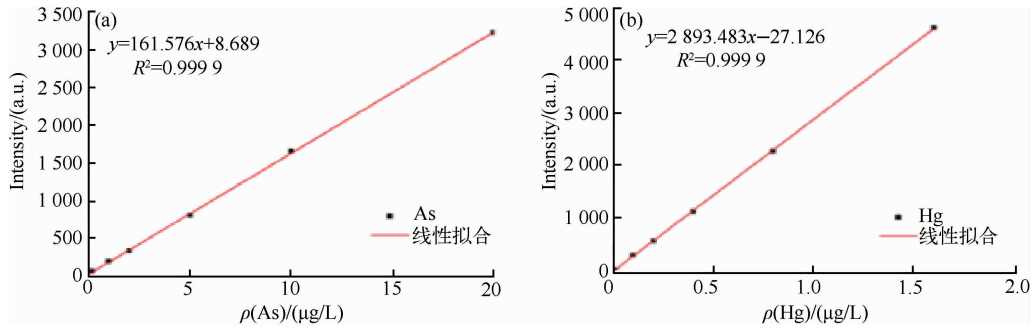


图 6 As 标准溶液曲线(a)和 Hg 标准溶液曲线(b)

Fig. 6 As standard solution curve(a) and Hg standard solution curve(b)

2.3 方法检出限

参照 HJ 168—2020^[18] 确定方法检出限,按照样品分析步骤,对浓度值为预估方法检出限值 3~5 倍的样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行

测定的标准偏差,按公式 $MDL=t(n-1,0.99) \times S$ 计算方法检出限,结果见表 2。当取样量为 0.50 g、定容体积为 50 mL 时,测得 As 的检出限为 0.006 $\mu\text{g/g}$,Hg 的检出限为 0.001 $\mu\text{g/g}$ 。

表 2 检出限试验结果

Table 2 Results of detection limit test

元素	配制浓度/ $(\mu\text{g/L})$	测定浓度/ $(\mu\text{g/L})$							$t(6,0.99)$	S	MDL/ $(\mu\text{g/L})$
		1	2	3	4	5	6	7			
As	0.50	0.51	0.52	0.48	0.49	0.52	0.51	0.48	3.143	0.017 7	0.055 6
Hg	0.03	0.032	0.034	0.029	0.032	0.031	0.029	0.032	3.143	0.001 8	0.005 7

2.4 准确度试验

为探究该方法的准确度,以加标回收试验进行验证。在未知样品中加入已知量的 As、Hg 标

准溶液,进行加标回收试验,结果见表 3。可以看出,As 的加标回收率为 98%~103%,Hg 的加标回收率为 97%~106%,满足试验要求。

表 3 加标回收试验结果

Table 3 Results of recovery test

样品	本底值/ $(\mu\text{g/g})$		加标量/ $(\mu\text{g/g})$		测试结果/ $(\mu\text{g/g})$		加标回收率/%	
	As	Hg	As	Hg	As	Hg	As	Hg
MD-1	5.90	0.208	1.0	0.1	6.81	0.321	98.7	104.2
	5.84	0.206	5.0	0.5	10.6	0.744	98.2	105.4
	5.82	0.215	10.0	1.0	16.2	1.19	102.4	97.9

2.5 精密度试验

选择 2 个铀矿石标准物质样品,连续测定含

量 6 次,结果见表 4,其中测得的 As、Hg 最大相对标准偏差(RSD)分别为 2.46%和 4.22%。

表4 精密度试验结果
Table 4 Results of precision test

序号	GBW 04103		GBW 04106	
	As 测定结果/ $(\mu\text{g/g})$	Hg 测定结果/ $(\mu\text{g/g})$	As 测定结果/ $(\mu\text{g/g})$	Hg 测定结果/ $(\mu\text{g/g})$
1	3.21	0.026	101.0	0.178
2	3.24	0.026	104.0	0.179
3	3.20	0.026	97.9	0.174
4	3.33	0.028	102.0	0.179
5	3.29	0.027	99.0	0.180
6	3.24	0.029	104.0	0.175
Avg. / $(\mu\text{g/g})$	3.25	0.027	101.0	0.177
S/ $(\mu\text{g/g})$	0.05	0.001	2.49	0.002
RSD/%	1.49	4.22	2.46	1.31

3 结论

建立了在 125 °C 下用王水消解铀矿石,以盐酸为介质,以 2.0% 的 KBH_4 溶液为还原剂,用氢化物发生-原子荧光光度计同时测定铀矿石中 As 和 Hg 的方法,并对该方法进行验证。该方法对矿石中 As、Hg 的检出限分别为 0.006 $\mu\text{g/g}$ 、0.001 $\mu\text{g/g}$,测定 As、Hg 混合标准工作液的相对标准偏差分别为 2.46% 和 4.22%,对 As、Hg 样品加标回收率分别为 98%~103% 和 97%~106%。其检出限、准确度、精密度和回收率均满足标准要求,该方法能够满足铀矿石 As、Hg 的同时测定需求。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 铀矿石浓缩物: GB/T 10268—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 曾泽, 富瑶, 盛向军, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定轻烧镁中铅、镉、砷、汞[J]. 检验检疫学刊, 2013, 23(3): 8-10.
- [3] 曹小勇, 李新生, 冯晓东. 原子吸收分光光度法测定 3 种中成药中铜铅砷汞的含量[J]. 中成药, 2004 (5): 97-98.
- [4] 李兴林, 王传化, 熊晓红, 等. 氢化物发生-原子吸收光谱法测定磷矿石、湿法磷酸中微量砷、汞元素的应用研究[J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(6): 67-70.
- [5] 常安刚, 朱振东, 张祯. 基于王水石墨密封消解体系-原子荧光法测定土壤和沉积物中汞、砷[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3738-3743.
- [6] 罗治定, 陈庆芝, 金倩, 等. 预还原氢化物发生-原子荧光光谱法快速测定化探样品中的 As、Sb、Bi、Hg[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(2): 17-21.
- [7] 李阿宁, 杨磊. 原子荧光法联合测定砷、锑、铋、汞的研究[J]. 世界有色金属, 2017(14): 256-258.
- [8] 冯先进, 章连香. 原子荧光光谱技术在我国发展及标准化应用现状[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(2): 16-25.
- [9] 潘崇双. 高原条件下原子荧光法测定土壤中的砷和汞[J]. 西藏农业科技, 2023, 45(3): 37-41.
- [10] 未敏, 干正强, 武威威, 等. 王水提取-原子荧光光谱法同时测定煤炭中的砷和汞[J]. 分析仪器, 2023 (6): 51-56.
- [11] 国防科学技术工业委员会. 含铀矿石中微量铋、汞的测定氢化物发生-双道原子荧光法: EJ/T 1149—2001[S]. 北京: 核工业标准化研究所, 2001.
- [12] 中国核工业总公司. 原子荧光光谱法测定含铀岩石中的微量硒: EJ/T 754—1993[S]. 北京: 核工业标准化研究所, 1993.
- [13] 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.
- [14] 丁冬梅, 杨华, 李炜. 原子荧光光谱法测定砷过程中还原反应条件的优化[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(3): 261-266.
- [15] 章斐, 陶哲甫, 许晓艳, 等. 水浴消解-氢化物发生-原子荧光法测定土壤中的汞和砷[J]. 绿色科技, 2023, 25(8): 162-166.
- [16] 王天亮. 氢化物发生-原子荧光法测定土壤样品中砷、汞的研究及应用[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [17] 周京霞. 氢化物发生-原子荧光光谱法在铀矿冶

分析中的应用[C]//中国核学会.中国核科学技术进展报告(第四卷)——中国核学会2015年学术年会论文集:第9册.北京:中国原子能出版社,2015:363-370.

[18] 生态环境部.环境监测分析方法标准制定技术导则:HJ 168—2020[S].北京:中国环境出版社,2020.

Simultaneous Determination of As and Hg in Uranium Ore by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometer

DING Yuanyuan, LU Yang, DU Kaihua, LIU Wuran, GUO Guolong

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of As and Hg in uranium ore by hydride generation atomic fluorescence spectrometer was established, and the effects of digestion temperature, digestion time, medium system, KBH_4 concentration, and uranium content on the detection results were investigated. The results show that the optimal conditions for this method are to dissolve uranium ore with (1+1) aqua regia for 60 minutes at 125 °C, (5+95) HCl as the medium and 2.0% KBH_4 solution as the reducing agent. The detection limits of this method are 0.006 $\mu\text{g/g}$ (for As) and 0.001 $\mu\text{g/g}$ (for Hg), with relative standard deviations of 2.46% (for As) and 4.22% (for Hg), and recovery rates of 98%~103% (for As) and 97%~106% (for Hg). This method has high accuracy and precision, and can meet the requirements for the determination of As and Hg in uranium ore.

Key words: hydride generation atomic fluorescence spectrometer; uranium ore; As; Hg; recovery