

# 超级微波消解电感耦合等离子体质谱法测定硫磺中砷含量

## 1、前言

硫磺，是一种非金属单质，化学式为 S，为淡黄色脆性结晶或粉末，有特殊臭味，不溶于水，微溶于乙醇、乙醚，易溶于二硫化碳。作为易燃固体，硫磺主要用于制造染料、农药、火柴、火药、橡胶、人造丝等。生产中常把硫磺加工成胶悬剂用于防治病虫害，它对人、畜安全，不易使作物产生药害。

石油炼厂气回收制取的工业硫磺是化工、医药、橡胶、造纸、食品等工业的重要原料，由于砷含量制约着硫磺的质量等级和用途，所以成为工业硫磺中常规检测的重要项目。优等品工业硫磺要求砷含量要小于等于 0.0001%。根据《GB/T 2449.1-2021 工业硫磺 第 1 部分：固体产品》，采用微波消解原子荧光光谱法测砷，称样量为 0.2 g，由于称样量较少，低含量的砷容易未检出。为了满足生产对优等品硫磺质量控制的需要，必须建立灵敏可靠的方法测定工业硫磺中低含量的砷。

工业硫磺：



本方法采用超级微波消解 0.2 g/1 g 硫磺，ICPMS 法测定消解液中的砷含量。方法分析时间短、试剂用量少、操作简单，灵敏度和准确度好，回收率在 93.8-98.9%之间，方法的相对标准偏差小于 3.8%，可作为工业硫磺中砷含量的分析方法。

**关键词：**超级微波；电感耦合等离子体质谱法；工业硫磺；砷

## 2、实验部分

### 1.1 仪器与试剂

表 1 电感耦合等离子质谱仪及超级微波消解仪

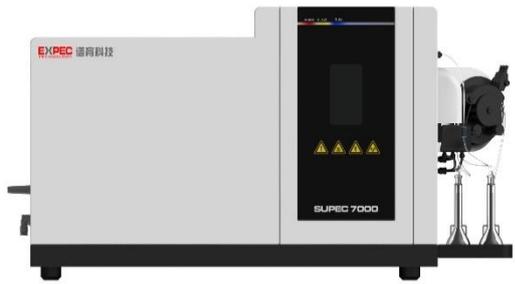
型号：SUPEC 7000 型 ICP-MS	型号：EXPEC 790S 超级微波化学工作站
配置：标准石英进样系统	配置：15/30 mL 石英消解管
	

表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1400
雾化气流量 (L/min)	1.247
碰撞气流量 (mL/min)	1.46
辅助气流量 (L/min)	1.00
冷却气流量 (L/min)	14.0
稀释气流量 (L/min)	0.00
冲洗/分析泵速 (rpm)	20
采样深度 (mm)	1.17
采样锥	镍锥
驻留时间 (ms)	50

### 2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；

纯水：18.2 M $\Omega$ ·cm 去离子水；

标准溶液：砷单元素标准溶液 1000  $\mu$ g/mL（国家有色金属及电子材料分析测试中心）。

市售工业硫磺。

### 2.3 样品处理

#### (1) 0.2 g 样品前处理方法

准确称取硫磺样品 0.200 g（精确至 0.0002 g）于 15 mL 的石英消解管中，

加入 3 mL 硝酸，手动摇匀。将消解管装入消解管架，载液采用 150 mL 超纯水+5 mL 硝酸，转移至超级微波平台，按照表 1 的程序进行消解。取出后用超纯水定容至 50 mL，取 6 个样品平行试验，同时做空白，采用加标回收实验的方法验证本方法的可靠性。

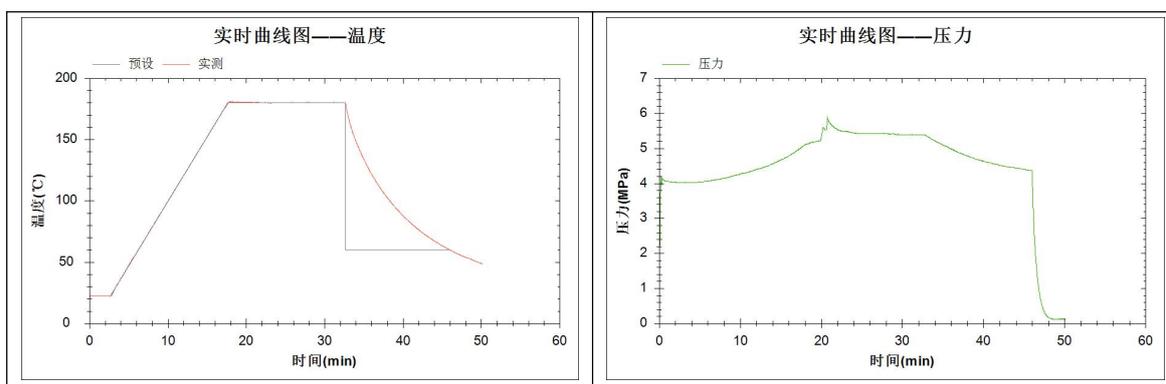
## (2) 1 g 样品前处理方法

准确称取硫磺样品 1.000 g（精确至 0.0002 g）于 30 mL 的石英消解管中，加入 3 mL 超纯水和 8 mL 硝酸，手动摇匀。将消解管装入消解管架，载液采用 150 mL 超纯水+5 mL 硝酸，转移至超级微波平台，按照表 1 的程序进行消解。取出后用超纯水定容至 50 mL，取 6 个样品平行试验，同时做空白，采用加标回收实验的方法验证本方法的可靠性。

表 1 消解程序

称样量(g)	预加压(Mpa)	工步	升温时间(min)	设定温度(°C)	保持时间(min)
0.200 g	4	1	15	180	15
1.000 g	4	1	10	150	0
		2	15	240	20

### 0.2 g 样品消解曲线



### 1 g 样品消解曲线

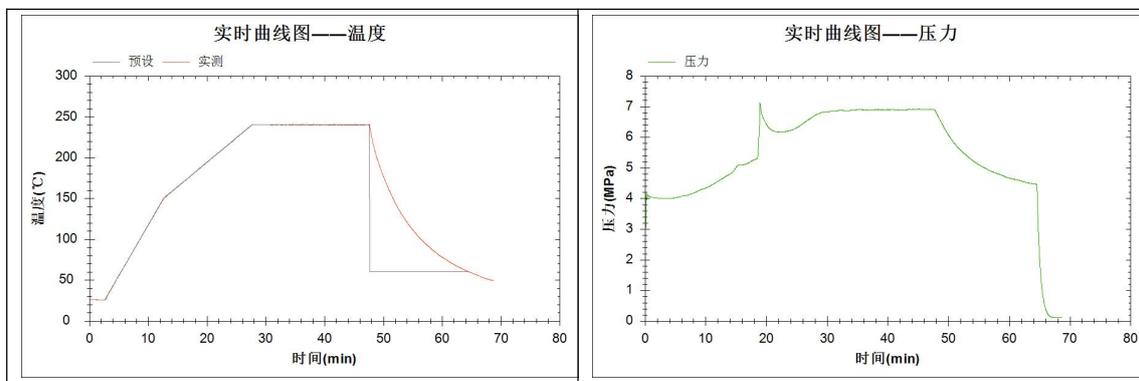


图 1 超级微波升温曲线

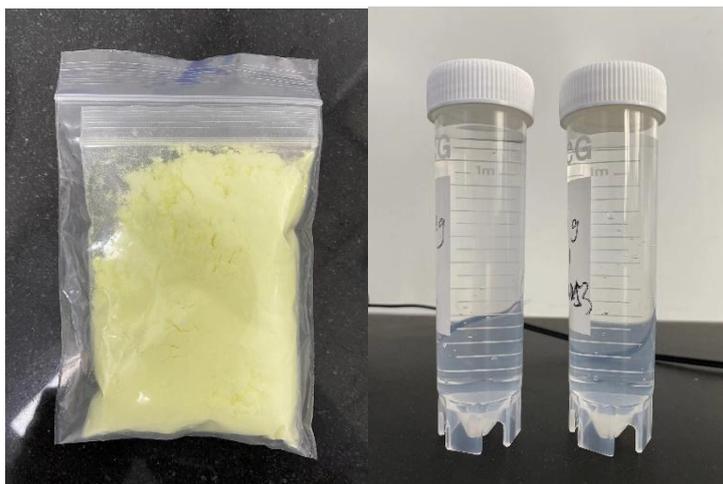


图 2 硫砷样品消解前后图片

## 2.4 标准曲线

用精密移液器分别量取单元素标准溶液配制的混标稀释得到的标准溶液浓度梯度见表 4。取 6 个 10 mL 比色管，依次加入砷标准使用液 0  $\mu\text{L}$ ，80  $\mu\text{L}$ ，200  $\mu\text{L}$ ，400  $\mu\text{L}$ ，1200  $\mu\text{L}$ ，2400  $\mu\text{L}$ ，用（95+5）的硝酸水溶液定容至 10 mL。

表 4 标准溶液浓度梯度

元素	标准曲线浓度范围（单位： $\mu\text{g/L}$ ）
As	0/4/10/20/60/120

## 3、结果和讨论

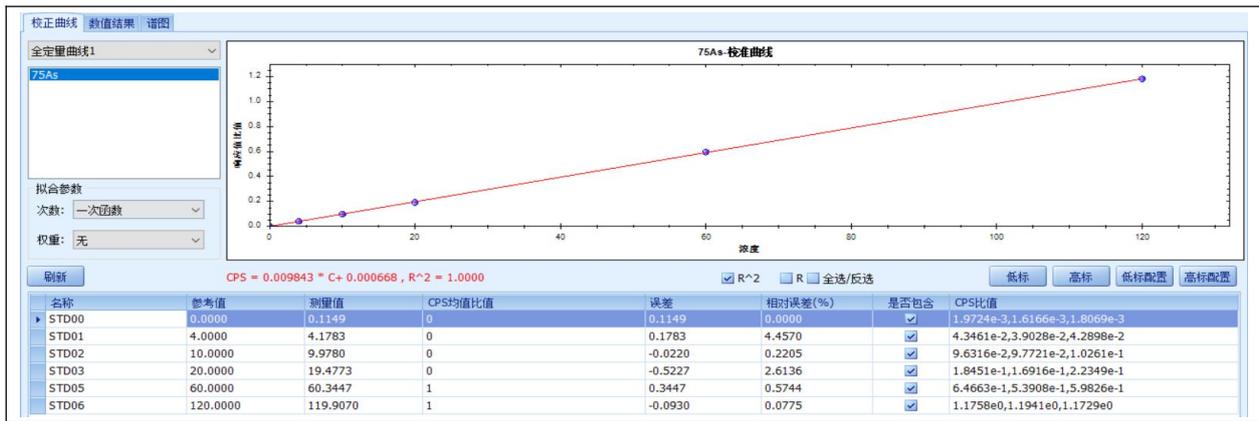
### 3.1 标准曲线与检出限

在表 4 所示的浓度范围内，待测元素线性相关系数值 1.0000。以 5%硝酸空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差作为仪器检出限，元素检出限见表 5。

表 5 砷元素线性相关系数、检出限及内标元素

待测元素	线性相关系数	检出限（ $\mu\text{g/L}$ ）	内标元素
$^{75}\text{As}$	1.0000	0.0215	$^{72}\text{Ge}$

表 6 砷元素标准曲线



### 3.2 精密度测试

表 7 精密度测试结果

称样量 (g)	测定值( $\mu\text{g/mL}$ )	平均值 ( $\mu\text{g/mL}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/mL}$ )	相对标准偏差 (%)
0.2	0.542,0.503,0.549,0.504,0.538,0.539	0.529	0.0203	3.8
1	0.552,0.538,0.548,0.546,0.514,0.521	0.537	0.0156	2.9

由表 7 可见，称样量 0.2 g 时的相对标准偏差 3.8% 大于称样量 1 g 时的相对标准偏差 2.9%，这可能是由于样品不够均匀造成的。

### 3.3 加标回收率测试

对样品进行加标回收率测试，每个样品按照各元素含量选择合适的浓度进行加标，取三次加标测试结果的平均值计算加标回收率，由表 8 可见，砷的加标回收率在 93.8-98.9% 之间，证明本方法准确可靠。

表 8 加标回收率测试结果

称样量 (g)	样品含量( $\mu\text{g/mL}$ )	标准溶液加入量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	实测平均值 ( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率 (%)
0.2	0.530	0.400	0.905	93.8
		0.800	1.318	98.5
1	0.537	0.400	0.924	96.3
		0.800	1.330	98.9

## 结论

本方法用超级微波消解,电感耦合等离子体质谱法测定工业硫磺中的砷含量,该方法操作简便,操作时间短,消解 0.2 g 和 1 g 样品,测定的回收率在 93.8-98.9% 之间,方法的相对标准偏差小于 3.8%。