

氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定锡矿石中砷和锑

袁永海, 尹昌慧, 元志红, 徐 华

(中国有色桂林矿产地质研究院有限公司, 广西桂林 541004)

摘 要:通常锡矿石中砷、锑含量的检测方法都是以分光光度法为主, 实验以盐酸-硝酸混合酸微波消解样品, 建立了氢化物发生-原子荧光光谱法测定锡矿石中砷和锑的新方法。实验表明: 以 8 mL 盐酸-硝酸(5+3)混酸为溶剂, 采用微波消解样品, 在盐酸浓度约为 0.96 mol/L, 硫脲和抗坏血酸的质量浓度均为 10 g/L 时, 以 HCl(1+9)作为载流液, 20 g/L 硼氢化钾溶液为上机还原剂进行测定, 以砷和锑的荧光强度与其对应的质量浓度绘制校准曲线, 线性相关系数均不小于 0.999 8。砷和锑的方法检出限分别为 0.044 2 $\mu\text{g/L}$ 和 0.020 4 $\mu\text{g/L}$ 。干扰试验表明, 锡矿石样品中的共存元素不干扰测定。采用实验方法对锡矿石实际样品中砷和锑进行测定, 测得结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)分别为 1.1%~1.3%和 0.99%~1.4%, 加标回收率分别为 99%~104%和 98%~104%。将实验方法应用于锡矿石标准物质的测定, 测定值与认定值基本一致。

关键词:微波消解; 锡矿石; 砷; 锑; 氢化物发生-原子荧光光谱法

文献标志码:A **文章编号:**1000-7571(2016)03-0039-05

锡矿是我国重要的战略资源, 用途十分广泛。锡矿中砷和锑的含量涉及到锡矿使用时的安全问题, 是影响其质量的重要指标。通常锡矿中砷、锑含量的检测方法都是以分光光度法^[1-2]为主。国家标准化管理委员会在 2008 年发布了锡精矿中砷量(GB/T 1819.5—2004)和锑量(GB/T 1819.6—2004)的测定方法, 其中砷量的测定采用砷锑钼蓝分光光度法和蒸馏分离-碘滴定法, 锑量的测定采用孔雀绿分光光度法和火焰原子吸收光谱法; 但是上述方法步骤繁琐, 实验流程较长, 操作起来具有一定的局限性。而氢化物发生-原子荧光光谱法具有仪器成本低、灵敏度高、干扰少、分析速度快等特点, 已成为测定地质^[3-4]、冶金^[5]、环境^[6-7]样品中砷或锑广泛使用和较为理想的一种分析方法。

微波消解技术因具有消解能力强, 快速高效, 空白值低等优点, 被广泛的应用于各种矿石样品的前处理中^[8-12]。本文利用微波消解法对样品进行消解, 采用氢化物发生-双道原子荧光光谱法同时测定了锡矿石中砷和锑。砷和锑的方法检出限分别为 0.044 2 $\mu\text{g/L}$ 和 0.020 4 $\mu\text{g/L}$ 。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Milestone ethos1 微波消解仪(意大利 LabTech 公司), 配有高压消解罐、温度传感器。

AFS-3000 双道原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司); 高强度砷、锑原子荧光空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。仪器工作参数条件见表 1。

表 1 原子荧光光度计工作条件

Table 1 Operating parameters of atomic fluorescence spectrometer

仪器参数 Instrument parameter	As	Sb
灯主电流/mA	50	60
灯辅助电流/mA	25	30
光电倍增管负高压/V	275	275
原子化器高度/mm	8.0	8.0
载气流量/(mL/min)	400	400
屏蔽气流量/(mL/min)	900	900
测量方式	标准曲线法	标准曲线法
读数方式	峰面积	峰面积
积分读取时间/s	10	10

收稿日期: 2015-09-07

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科能 14123006-16)

作者简介: 袁永海(1983—), 男, 工程师, 硕士, 从事岩石矿物分析测试工作; E-mail: hg20109@163.com

1.2 试剂

硫脲-抗坏血酸混合溶液:称取 5.0 g 硫脲和 5.0 g 抗坏血酸,加入 100 mL 水溶解,混匀;硼氢化钾溶液:称取 2.0 g 硼氢化钾,溶于含有 0.2 g 氢氧化钾的 100 mL 水中,用脱脂棉过滤;砷标准储备溶液:100.0 mg/L,称取 0.013 2 g 光谱纯三氧化二砷溶于 20 mL 56 g/L 氢氧化钠溶液中,用盐酸(1+1)中和至 pH~6,移入 100 mL 容量瓶中,用盐酸(1+9)稀释至刻度,混匀;锑标准储备溶液:100.0 mg/L,称取 0.020 0 g 光谱纯金属锑于 50 mL 烧杯中,加入 1 mL 硫酸微热溶解,冷却后移入 200 mL 容量瓶中,用盐酸(1+1)稀释至刻度,混匀;砷、锑混合标准溶液:其中砷的质量浓度为 1.0 mg/L,锑的质量浓度为 0.5 mg/L,将砷、锑标准储备溶液用盐酸(1+9)逐级稀释配制而成。

实验所用酸均为优级纯,未注明的其他试剂为分析纯;实验用水为去离子水;实验器皿均用热稀王水(1+3)浸泡 1 h 后使用。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

样品要求:样品粒度小于 0.074 mm(相当于过 200 目筛),称样前于 65 °C 烘干 2 h,置于干燥器中冷却至室温。

样品前处理:称取 0.10~0.30 g 样品(精确至 0.000 1 g)于消解罐中,用少量水润湿,加入 8 mL 盐酸-硝酸(5+3),按设定的消解程序(见表 2),于数控微波消解仪中分解消化。取出消解罐,把溶液全部转入 100 mL 烧杯中,低温加热,赶酸至近干(湿盐状),取下冷却,加入 10 mL 盐酸(1+9),低温加热至溶液清亮,取下冷却,用盐酸(1+9)定容至 100 mL。

表 2 微波消解程序

Table 2 Program of the microwave digester

步骤 Step	温度 Temperature/ °C	功率 Power/ W	加热时间 Heating time/min	保持时间 Duration time/min
1	120	400	5	2
2	160	800	5	5
3	180	1 200	4	10

准确移取 2~10 mL 上述溶液至 50 mL 容量瓶,加入 10 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液,用盐酸(1+9)定容,摇匀待测。随同试样做空白试验。

1.3.2 标准溶液系列配制

吸取砷、锑混合标准溶液 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入 10

mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液,用盐酸(1+9)定容至刻度,摇匀。制成含砷 0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 μg/L,含锑 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 μg/L 的混合标准溶液系列,用时现配。

1.3.3 样品测定

按表 1 设定好仪器条件及其他相关参数,开机预热 30 min 后,以盐酸(1+9)作为载流液,20 g/L 硼氢化钾溶液为上机还原剂,依次对标准空白溶液、标准溶液系列、样品空白溶液和待测样品溶液进行测定;然后绘制校准曲线,按以下公式分别计算砷和锑的含量

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m} \times F$$

式中: w 为试样中砷、锑的含量,ng/g; ρ 为从校准曲线上查得的试样溶液中砷、锑的质量浓度,ng/mL; ρ_0 为样品空白溶液中砷、锑的质量浓度,ng/mL; V 为待测溶液的体积,mL; m 为试样的质量,g; F 为试样溶液的稀释倍数。

2 结果与讨论

2.1 样品处理条件

2.1.1 消解体系

微波消解常用的酸有盐酸、硝酸,由于硫酸、磷酸易产生高温,高氯酸易爆炸,因此一般在微波消解系统中不使用。由于锡矿石中有机质含量较低,因此选择盐酸和硝酸混合酸作为消解溶液。按照实验方法,分别采用盐酸-硝酸(5+3)、盐酸-硝酸(4+4)、盐酸-硝酸(3+5)各 8 mL 作为消解溶液对锡矿石标准物质 GBW07282(国家地质实验测试中心研制, $w(\text{As})=0.78\%$, $w(\text{Sb})=0.012\%$) 进行处理,以探讨盐酸和硝酸比例及用量对砷、锑提取效果的影响。结果表明,采用 3 种不同比例的混酸,在设定的微波消解条件下(表 2)消解样品,均得到淡黄色清亮溶液,最后测得砷、锑的结果和认定值一致,这说明这 3 种体系均可以将样品中的砷、锑提取完全。考虑到标准溶液用盐酸配制,为避免硝酸挥发不完全,实验选择 8 mL 盐酸-硝酸(5+3)混酸作为消解溶液。

2.1.2 消解程序

消解程序的影响主要包括消解时间、消解温度和消解功率 3 个因素,消解时间和温度对测定结果影响较大;砷、锑是易挥发元素,消解时间过长,温度过高,即使是密闭体系,也可能会有微量损失,而消解时间太短,体系不能升至合适的反应温度,则样品分解不完全。按照实验方法,在参考文献[13]的基

基础上,对锡矿石标准物质 GBW07282 进行消解,考察了不同消解时间、温度和功率对测定结果的影响。结果显示,在选择如表 2 所设定的梯度微波消解程序时,所得到的消解液为淡黄色透亮溶液,且测定结果与认定值一致。故实验选用表 2 中的消解程序。

2.2 原子荧光光谱测定条件

2.2.1 氢化物发生介质

测定过程中酸介质及其浓度影响氢化物的产生效率。由于硝酸具有较强的氧化性,会降低硼氢化物对砷、锑的还原效率。而分别以盐酸和硫酸为介质时硼氢化物能将砷、锑还原成三价氢化物,且都有较高的灵敏度^[14]。为了使标准溶液的介质与测定溶液的介质保持一致,本文选择盐酸为测定介质。考察了盐酸浓度在 0.06~1.2 mol/L 范围时砷、锑的荧光强度变化情况。结果表明,当盐酸浓度在 0.48~1.2 mol/L 范围时,砷、锑的荧光强度趋于稳定。实验选择用盐酸(1+9)将测定液定容,此时测定体系中盐酸浓度约为 0.96 mol/L。

2.2.2 硼氢化钾质量浓度

硼氢化钾浓度过低,氢化物的生成效率低,砷、锑的荧光强度弱;但硼氢化钾浓度过高时,会因反应产生的氢气过多,反而降低测定的灵敏度。试验考察了 2.5~40 g/L 质量浓度范围的硼氢化钾对测定砷、锑的影响。结果表明:当硼氢化钾质量浓度为 20 g/L 左右时,砷、锑的荧光强度最大且稳定。实验选择硼氢化钾质量浓度为 20 g/L。

2.2.3 预还原剂用量

测定前加入硫脲可使试液中的五价砷、锑被还原为三价;加入抗坏血酸可进一步增强还原作用,同时消除部分共存离子的干扰。试验考察了在 50 mL 试液中加入 2.0~16.0 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液对测定的影响。结果表明:试液中加入大于等于 8 mL 硫脲-抗坏血酸溶液时,砷、锑的荧光强度最大,且随着加入量的增加,荧光强度变化不大。因此,实验选择加入 10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,此时试液中硫脲和抗坏血酸的质量浓度均为 10 g/L。

2.3 线性范围及检出限

在上述选择的最佳实验条件下,测定砷、锑标准

溶液系列,以砷和锑的荧光强度与其对应的质量浓度绘制校准曲线,结果见表 3。在选定的实验条件下,使用空白溶液连续测量 12 次,根据 3 倍信噪比计算检出限,砷和锑的检出限分别为 0.044 2 $\mu\text{g/L}$ 和 0.020 4 $\mu\text{g/L}$ 。

表 3 砷、锑的线性范围、线性回归方程及相关系数

Table 3 The linearity ranges, linear regression equations and correlation coefficients

元素 Element	线性范围 Linear range/ ($\mu\text{g/L}$)	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient
As	0.5~10.0	$Y=11.503X-0.009$	0.999 8
Sb	0.5~5.0	$Y=48.247X+0.036$	0.999 9

2.4 共存元素的干扰

锡矿石中主要基体元素为锡、钨、铁。其中,锡质量分数为 1%~60%,钨为 0.05~10%,铁为 0.5%~20%,铜、铅、锌不超过 1%。按照称取 0.3 g 样品经微波消解处理后定容于 100 mL 容量瓶,移取 10 mL 样品溶液稀释为 50 mL 计算,50 mL 待测溶液中,这些共存元素的最高含量(以 mg 计)依次如下:Sn(IV)(360),W(VI)(60), Fe^{3+} (120), Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} (6)。由于实验选择用强氧化性的硝酸-盐酸混合酸消解样品,故考察了上述离子在稳定的高价态下对测定的影响。在砷、锑质量浓度分别为 40、20 $\mu\text{g/L}$ 时,分别加入一定量 Sn(IV)、W(VI)、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 进行干扰试验。结果表明,各离子最大允许量(以 mg 计)分别如下:Sn(IV)(400),W(VI)(100), Fe^{3+} (150), Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} (10)。由上可知,待测液中以上共存元素的含量均小于其最大允许量。故这些共存元素不干扰砷、锑的测定。

2.5 精密度和加标回收试验

选择不同锡矿石样品(桂林金泽丽矿业有限公司)进行重复性试验,以考察不同含量测试结果的精密度,结果如表 4 所示。同时按照实验方法,在样品 1# 中分别依次加入砷、锑混合标准溶液进行加标回收试验,结果如表 5 所示。由表 5 可见,砷和锑的回收率分别为 99%~104% 和 98%~104%。

表 4 精密度试验

Table 4 Precision test

样品编号 Sample No.	元素 Element	测定值 Found/ ($\mu\text{g/g}$)	平均值 Average/ ($\mu\text{g/g}$)	相对标准偏差 RSD/%
样品 1	As	10.33,10.41,10.29,10.17,10.26,10.28	10.32	1.1
	Sb	3.81,3.90,3.85,3.96,3.91,3.88	3.89	1.3
样品 2	As	1.845,1.894,1.867,1.855,1.886,1.873	1.870	0.99
	Sb	647.2,651.8,638.9,655.0,645.3,666.4	650.8	1.4

表 5 加标回收试验

Table 5 Recovery test

元素 Element	测定值 Found/ ($\mu\text{g/g}$)	加标量 Added/ ($\mu\text{g/g}$)	测得总量 Total found/ ($\mu\text{g/g}$)	回收率 Recovery/ %
As	10.32	2.50	12.76	98
		5.00	15.38	101
		10.00	20.71	104
Sb	3.89	1.50	5.43	103
		3.00	6.79	97
		6.00	10.05	103

3 样品分析

按实验方法对两种锡矿石标准物质(均由国家地质实验测试中心研制)进行分析,结果见表 6。

表 6 锡矿石标准物质中砷和锑的分析结果

Table 6 Determination results of arsenic and antimony in tin ore certified reference materials $w/\%$

标准物质编号 CRM No.	元素 Element	认定值 Certified	测定值 Found
GBW07281	As	0.79	0.79
	Sb	0.018	0.019
GBW07282	As	0.78	0.77
	Sb	0.012	0.012

参考文献:

[1] 《岩石矿物分析》编委会编著. 岩石矿物分析:第 3 分册 [M]. 4 版. 北京:地质出版社, 2011:186-189.

[2] 陈林, 贺与平. 碘液吸收砷化氢砷锑钼蓝分光光度法测定锡精矿中砷[J]. 云南冶金, 2011, 40(6): 50-52.
CHEN Lin, HE Yu-ping. Determination of arsenic in tin concentrate by iodine solution absorption arsine and arseno-antimono-molybdenum blue spectrophotometric method[J]. Yunnan Metallurgy, 2011, 40(6): 50-52.

[3] 徐国栋, 葛建华, 贾慧娟, 等. 水浴浸提-氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定地质样品中痕量砷和汞[J]. 岩矿测试, 2008, 29(4): 391-394.
XU Guo-dong, GE Jian-hua, JIA Hui-xian, et al. Simultaneous determination of trace arsenic and mercury in geological samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry with water bath soaking sample preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 29(4): 391-394.

[4] 金宇, 刘曙, 李晨, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定氟石中锑[J]. 冶金分析, 2014, 34(5): 64-67.
JIN Yu, LIU Shu, LI Chen, et al. Determination of antimony in fluorite by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(5): 64-67.

[5] 韩宗才, 关弘弢. 原子荧光光谱法测定合金钢中锑[J]. 光谱实验室, 2014, 31(2): 281-283.
HAN Zong-cai, GUAN Hong-tao. Determination of antimony in alloy steel by atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2014, 31(2): 281-283.

[6] 温晓华, 邵超英, 张琢, 等. 悬浮液进样-氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中痕量砷锑硒[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 460-464.
WEN Xiao-hua, SHAO Chao-ying, ZHANG Zhuo, et al. Determination of trace arsenic, antimony, selenium in soil samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry with slurry sample introduction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(6): 460-464.

[7] 樊有俊, 樊姝芳, 高颜. 水质汞的原子荧光技术研究[J]. 实验室科学, 2010, 13(6): 107-110.
FAN You-jun, FAN Shu-fang, GAO Yan. Research on water quality determination technique of mercury by atomic fluorescence spectrometry[J]. Laboratory Science, 2010, 13(6): 107-110.

[8] 冯广林, 李力, 朱立军, 等. 微波消解样品-离子色谱法测定卷烟纸中钠、钾、镁、钙的含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2012, 48(4): 449-451.
FENG Guang-lin, LI Li, ZHU Li-jun, et al. IC determination of sodium, potassium, magnesium and calcium in cigarette paper with microwave assisted sample digestion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2012, 48(4): 449-451.

[9] 何晓梅, 符靓, 聂西度, 等. 微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定二氧化钛中痕量砷和锑[J]. 冶金分析, 2009, 29(11): 54-56.
HE Xiao-mei, FU Liang, NIE Xi-du, et al. Simultaneous determination of trace arsenic and antimony in titanium dioxide by microwave digestion-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(11): 54-56.

[10] 任占军, 郝贵奇, 尹长田, 等. 微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定污泥中汞和砷[J]. 冶金分析, 2014, 34(3): 52-56.
REN Zhan-jun, HAO Gui-qi, YIN Chang-tian, et al. Determination of mercury and arsenic in sludge by microwave digestion-hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(3): 52-56.

[11] 陈国友. 微波消解 ICP-MS 法同时测定蔬菜中 14 种元素[J]. 分析测试学报, 2007, 26(5): 742-745.
CHEN Guo-you. Simultaneous determination of 14 elements in vegetables by ICP-MS with microwave diges-

- tion[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2007, 26(5): 742-745.
- [12] 齐剑英,李祥平,王春林,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定黄铁矿中重金属元素[J]. 冶金分析, 2007, 27(12): 1-6.
QI Jian-ying, LI Xiang-ping, WANG Chun-lin, et al. Determination of heavy metal elements in pyrite by inductively coupled plasma mass spectrometry after microwave digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27 (12): 1-6.
- [13] 雷美康,彭芳,曹培林,等. 微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法同时测定钨矿中砷汞[J]. 冶金分析, 2013, 33(4): 44-47.
LEI Mei-Kang, PENG Fang, CAO Pei-lin, et al. Simul-
- taneous determination of arsenic and mercury in tungsten ore by microwave digestion-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(4): 44-47.
- [14] 陈新焕,肖家勇,朱中武,等. 微波消解样品-原子荧光光谱法测定皮革及其制品中砷、锑和汞[J]. 理化检验: 化学分册, 2013, 49(11): 320-323.
CHEN Xin-huan, XIAO Jia-yong, ZHU Zhong-wu, et al. AFS determination of arsenic, antimony and mercury in leather and its products with microwave assisted sample digestion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2013, 49 (11): 320-323.

Determination of arsenic and antimony in tin ore by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

YUAN Yong-hai, YIN Chang-hui, YUAN Zhi-hong, XU Hua

(China Nonferrous Metal(Guilin) Geology and Mining Co., Ltd., Guilin 541004, China)

Abstract: The determination method of arsenic and antimony in tin ore usually adopts spectrophotometry. A new determination method of arsenic and antimony in tin ore by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry was established after the sample was dissolved in hydrochloric acid-nitric acid by microwave digestion. The results showed that the sample could be dissolved by microwave digestion with 8 mL of mixed hydrochloric acid-nitric acid (5+3) as solvent. When the concentration of hydrochloric acid was about 0.96 mol/L, the mass concentration of both thiourea and ascorbic acid were 10 g/L, HCl (1+9) was used as carrier liquid, and 20 g/L potassium borohydride solution was used as reducing agent, the calibration curves were plotted based on the fluorescence intensity of arsenic and antimony against the corresponding mass concentration. The linear correlation coefficients were both not less than 0.999 8. The detection limit of arsenic and antimony was 0.044 2 $\mu\text{g/L}$ and 0.020 4 $\mu\text{g/L}$, respectively. The interference test showed that the coexisting elements in tin ore sample did not interfere with the determination. The proposed method was applied to the determination of arsenic and antimony in tin ore actual samples. The relative standard deviation(RSD, $n=6$) was 1.1%-1.3% and 0.99%-1.4%, respectively. The recoveries were 99%-104% and 98%-104%, respectively. The certified reference materials of tin ore were determined by the experimental method. The results were basically consistent with the certified values.

Key words: microwave digestion; tin ore; arsenic; antimony; hydride generation-atomic fluorescence spectrometry