

文章编号: 0254-5357(2015)03-0325-05

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.03.011

盐酸-硝酸水浴消解氢化物发生原子荧光光谱法测定钨矿石和钼矿石中的砷

蔡玉曼, 李明, 陆丽君, 张培新
(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要:应用氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)测定钨矿石和钼矿石中的砷,钨钼铜铅锌铋镉等共存元素在不经分离或不加掩蔽剂的情况下对砷测定产生严重干扰。本文采用盐酸-硝酸(5:1)水浴加热分解样品,加入柠檬酸-碘化钾掩蔽共存元素,促进这些元素还原成低价离子或者直接形成沉淀以消除干扰;再加入硫脲-抗坏血酸还原后直接用HG-AFS测定砷量。砷的检出限为0.014 μg/g,测定范围为0.2~2000 μg/g,方法精密度为0.7%~7.5%,加标回收率为92.3%~102.9%。本方法与国家标准方法相比,检出限低,检测范围宽,干扰元素不经分离可直接测定砷的含量。

关键词:钨矿石;钼矿石;砷;盐酸-硝酸水浴加热;氢化物发生原子荧光光谱法

中图分类号: O613.63; O657.31 **文献标识码:** B

钨矿石和钼矿石是非常重要的矿产资源,中国作为世界第一的钨钼资源大国,对于钨钼矿的开采利用越来越为重视^[1-2]。砷及其化合物是钨钼矿中最常见的伴生有害元素和资源开采中的主要污染物。目前分析钨矿石和钼矿石国家标准方法GB/T 14352.10—2010是氢化物发生Ag-DDTC分光光度法,采用先气化合分离再显色测定,其测定范围为5~1500 μg/g,检出限较高;分析钨精矿国家标准方法GB/T 6150.13—2008是采用HG-AFS法和DDTC-Ag分光光度法,检测范围分别为0.005%~0.50%和0.01%~0.50%,适合高含量砷的测定。氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)是测定岩石、土壤、矿物、水质等样品中砷含量的首选方法^[3-7],其灵敏度和分析效率高,但应用于分析与钨矿石和钼矿石相关矿石的报道不多。

分析钨矿石和钼矿石中的砷,样品前处理方法可采用湿法消解、坩埚碱熔法消解、微波消解等,例如用硫酸-硫酸铵^[8-9]、盐酸-硝酸-饱和酒石酸^[9]和过氧化钠^[9-10]分解钨精矿,用盐酸-硝酸(体积比2:1)溶矿以及微波消解^[11]、过氧化钠熔融分解钨矿石,用硝酸-硫酸^[12]分解钼精矿等。测定方法主要是HG-AFS法、氢化物发生原子吸收

光谱法和砷化氢分离砷钼蓝分光光度法,使用的掩蔽剂有柠檬酸、酒石酸、硫脲-抗坏血酸等。其中,用硫酸-硫酸铵溶样过程复杂,碱熔方法需要分离,盐酸-硝酸溶样的回收率较低,而且对于一般的钨矿石和钼矿石,由于钨和钼共生,同时伴生有铜、铅、锌、铋、镉等元素,单独加入酒石酸、柠檬酸或硫脲-抗坏血酸不能完全消除干扰。为了解决以上问题,本文采用大比例的盐酸-硝酸(5:1)体系水浴溶矿,加入柠檬酸-碘化钾溶液掩蔽钨、钼、铜、铅、锌、铋、镉等共存元素,同时加入硫脲-抗坏血酸预还原后不经分离直接采用HG-AFS测定钨矿石和钼矿石中砷的含量。

1 实验部分

1.1 仪器和工作参数

AFS-820 原子荧光光度计(北京吉天公司),砷特种空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。仪器工作参数为:负高压280 V,灯电流45 mA,原子化器高度8 mm,载气流量300 mL/min,屏蔽气流量800 mL/min,泵速180 r/min,进样量0.5 mL,读数方式为峰面积,读数时间7 s,延迟时间1 s。

载气为氩气。

1.2 标准溶液和标准物质

砷标准储备溶液(100.00 $\mu\text{g/mL}$):称取0.1320 g 光谱纯三氧化二砷置于100 mL 烧杯中,加10 mL 氢氧化钠(100 g/L)溶解,用50% 硫酸中和至微酸性,移入1000 mL 容量瓶中,水稀释至刻度,摇匀。

砷标准工作溶液(4.00 $\mu\text{g/mL}$):采用砷标准储备溶液逐级稀释配制而成。

钨矿石标准物质:GBW07240、GBW07241(湖北省地质实验研究所研制)。

钼矿石标准物质:GBW07238、GBW07239、GBW07285(湖北省地质实验研究所研制),GMo-1、GMo-3(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制)。

1.3 主要试剂

去离子水:符合 GB/T 6682 规定的二级水。载流:10% 的盐酸。

硼氢化钾溶液:称取20 g 硼氢化钾,溶于已加有2 g 氢氧化钠的1000 mL 水中。

柠檬酸-碘化钾溶液:称取20.0 g 柠檬酸和5 g 碘化钾溶于水中,用水稀释至100 mL,摇匀。

硫脲-抗坏血酸溶液:称取10 g 硫脲和10 g 抗坏血酸溶于水中,用水稀释至100 mL,摇匀。

1.4 实验方法

1.4.1 校准溶液配制

分别移取0.00、0.10、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 的4.00 $\mu\text{g/mL}$ 砷标准工作溶液,置于一组100 mL 容量瓶中,加入20 mL 50% 盐酸、20 mL 柠檬酸-碘化钾溶液、10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀待测。

1.4.2 试样溶液制备与测定

根据钨矿石和钼矿石中的砷量,称取0.1~0.5 g 试样(精确至0.0001 g)置于50 mL 比色管中,分别加入5 mL 盐酸和1 mL 硝酸,摇匀,盖盖后放置过夜。取下盖子,加盖玻璃小漏斗,置于水浴中煮沸2 h,中间每半小时摇动一次,取下。稍冷后加入10 mL 柠檬酸-碘化钾溶液,摇匀冷却,加入5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,澄清。按原子荧光光谱仪工作条件,以硼氢化钾溶液为还原剂,10% 盐酸为载流,分别测量校准溶液和试样溶液中砷的荧光强度。溶液需在12 h 内完成测定。

2 结果与讨论

2.1 称样量的确定

钨矿石、钼矿石样品中砷的含量一般在1 $\mu\text{g/g}$

到2000 $\mu\text{g/g}$ 之间不等,称样量在0.1~0.5 g 之间,并根据含量稀释10~20 倍进行最后测定。

2.2 消解方法的确定

试样用盐酸-硝酸体系在水浴中加热消解,同时加盖玻璃漏斗,经过盐酸、硝酸不同比例加入量试验和加热时间试验,结果表明,采用盐酸5 mL、硝酸1 mL 时溶矿2 h 为最合适。采用水浴消解^[13] 样品受热均匀,反应温度易于控制,消解过程中温度变化平稳有利于反应的进行,避免常因温度控制不当而造成砷的损失。砷在自然界中主要以硫化物和氧化物的形式存在,用盐酸-硝酸混合酸水浴加热即可。加入少量的硝酸,最终使溶液中氮氧化物含量尽可能得少,这样有利于后期的预还原效果^[14],否则硝酸量越多砷的回收率越低。加盖玻璃漏斗,溶矿时有回流作用,在去除氮氧化物的同时减少酸的挥发,保持了酸度,保证了样品分解完全。

2.3 样品溶液还原时间的确定

应用 HG-AFS 法测定砷之前,需进行预还原使五价砷还原成三价砷,还原时间对最终的测定值有一定影响。从图1 看出还原时间在12 h 内标准物质 GBW07241(钨矿石)和 GBW07285(钼矿石)中砷的测定值相对恒定,而在12~48 h 内测定值明显下降。故样品加还原剂后要在12 h 内测定完毕。

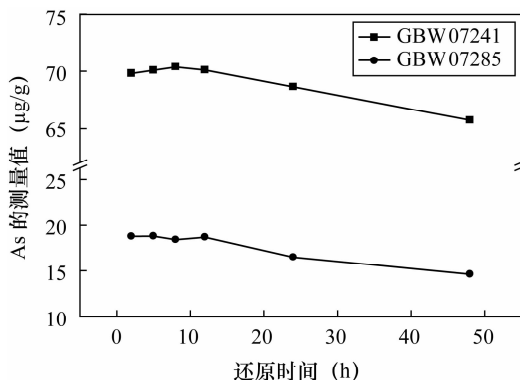


图1 还原时间对钨矿石标准物质 GBW07241 和钼矿石标准物质 GBW07285 中 As 测定的影响

Fig. 1 Effect of reduction time on the determination of As in GBW07241 and GBW07285

2.4 仪器工作条件的确定

2.4.1 负高压和灯电流

以200 ng/mL 砷标准溶液进行负高压和灯电流试验。负高压在250~300 V 范围内,负高压与荧光信号成正比;灯电流在30~90 mA 范围内,灯电流与荧光信号成正比。在满足分析的情况下,尽量不

能将负高压和灯电流设置过大,以免影响光电倍增管和灯的使用寿命。本实验采用 280 V 的负高压、45 mA 的灯电流。

2.4.2 原子化器高度

以 200 ng/mL 砷标准溶液试验,通过对不同的原子化器高度(6、7、8、9、10 mm)与检出信号的关系研究表明,当原子化器高度为 8 mm 时信号强度最大。

2.4.3 氩气载流量

氩气流量大小直接影响荧光强度,当氩气流量太小时,不能及时而全部地将释放出来的氢化物导入石英炉内而被氩气稀释使荧光强度变小。实验结果表明,氩气流量在 300 mL/min 时荧光强度最大。

2.5 酸介质浓度的影响

单纯用砷标准溶液来衡量酸度影响无法适用于钨矿石和钼矿石的特殊背景,故本实验以 GBW07241 和 GBW07285 为考察对象,用盐酸作为载流介质,测定结果表明盐酸浓度在 10%~25% 之内荧光强度趋于稳定。选择适当的酸度可减轻氢化物生产过程中的干扰,同时考虑酸度大对环境和仪器的影响,本实验选择 10% 的盐酸作为载流介质。

2.6 共存元素干扰的影响研究

2.6.1 掩蔽剂的选择及用量

钨矿石和钼矿石的钨和钼含量比较高,只用硫脲-抗坏血酸^[10]不加其他掩蔽剂情况下以砷标准溶液进行试验,结果表明单纯的钨对砷的测定存在明显干扰,对钼的干扰很小,当钨和钼同时存在时干扰显著,说明单独用硫脲-抗坏血酸不能全部掩蔽。

钨矿石和钼矿石是多组分矿石,共生或伴生铜、铅、锌、铋、镉等元素,文献[15]报道铜、铅、锌等金属元素在相同条件下对砷的测定会产生不同程度的干扰。柠檬酸和酒石酸可以提高氢化物发生的灵敏度,且对钨具有较好的掩蔽作用^[9]。实验证明,当钨和钼同时存在时,酒石酸不能完全掩蔽干扰,而柠檬酸的掩蔽效果要比酒石酸好,因此本文采用柠檬酸作掩蔽剂。此外加入碘化钾可提高预还原能力^[16],与硫脲-抗坏血酸^[10]一起促进五价砷的预还原,并将铜、铅、锌等干扰元素还原成低价离子或者直接形成沉淀分离,再结合柠檬酸的掩蔽作用消除钨、钼、铜、铅、锌、铋、镉等元素的干扰。故本文采用碘化钾-柠檬酸联合掩蔽剂消除干扰元素的影响。

以分析 GBW07285 (钼矿石)为例,钼含量 5.17%,钨含量 0.0055%,铜含量 0.031%,铅含量 0.20%,锌含量 0.024%,特别是硫的含量较高(4.06%),砷含量为 18.8 μg/g,这个样品比较能代

表钨矿石和钼矿石。分别在 4% 柠檬酸量下加入不同量碘化钾和 1% 碘化钾量下加入不同量柠檬酸试验对砷测定的影响,结果表明在 1% 碘化钾和 4% 柠檬酸体系中砷的测定值最佳。

2.6.2 加入掩蔽剂后共存元素的允许存在量

在 4% 柠檬酸、1% 碘化钾和 10% 盐酸的体系中,试验了钨和钼、钼同时存在下对砷测定的影响。以《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130.3—2006)要求回收率在 90%~110% 来判断,至少 10 mg/mL 的钨、5 mg/mL 的钼和钼同时存在时没有影响,500 倍以内的铜、铅、锌、铋、镉及 200 倍以内的锑没有影响。

2.7 方法检出限和测定范围

对方法全过程进行 12 份空白样品测定,分次测定结果 (ng/mL) 为 0.302、0.255、0.339、0.408、0.358、0.215、0.325、0.298、0.333、0.352、0.418、0.305,平均值为 0.326 ng/mL,标准偏差为 0.06 ng/mL,根据 3 倍标准偏差计算的方法检出限为 0.014 μg/g。与国家标准方法 GB/T 14352.10—2008 中采用氢化物发生-Ag-DDTC 分光光度法测定砷量相比,检出限更低。

根据砷标准曲线,砷的浓度在 0.2~2000 μg/g 范围内与荧光强度呈良好的线性关系,线性方程为: $y = 16.5868x + 11.138$ (相关系数为 0.9992)。

2.8 方法精密度和准确度

按方法对 4 个未知钨钼矿石样品测定 8 次,对 7 个钨钼矿石标准物质测定 4~8 次。从表 1 可知,精密度(RSD)为 0.7%~7.5%,标准物质测定值的相对误差为 -5.32%~1.29%,均满足分析要求。

对钨矿石和钼矿石标准物质进行加标回收试验,加标回收率在 92.3%~102.9% 之间(表 2),满足 DZ/T 0130.3—2006 的要求。

表 1 方法精密度实验结果
Table 1 Precision and accuracy tests of the method

样品编号	As 含量(μg/g)		相对误差 (%)	RSD (%)
	测定平均值	标准值		
HWM-1	18.0	-	-	2.7
HWM-2	263	-	-	1.7
HWM-3	113	-	-	2.5
HWM-4	44.8	-	-	3.0
GBW07238	1.61	1.6	0.63	5.2
GBW07239	1.01	1.0	1.00	7.5
GBW07285	17.8	18.8	-5.32	3.0
GMo-1	5.17	5.2	-0.58	2.6
GMo-3	4.63	4.7	-1.49	2.6
GBW07241	70.8	69.9	1.29	3.5
GBW07240	1811	1800	0.61	0.7

表2 钨矿石和钼矿石加标回收实验结果

Table 2 Spiked recovery of the method

样品	As 本底值 (ng/mL)	As 加入量 (ng/mL)	As 测定值 (ng/mL)	As 回收率 (%)	As 加入量 (ng/mL)	As 测定值 (ng/mL)	As 回收率 (%)
GBW07238	3.16	3	6.231	102.4	6	8.698	92.3
GBW07239	2.096	2	4.03	96.7	4	6.212	102.9
GBW07240	3632.4	3000	6660	100.9	6000	9525.8	98.2
GBW07241	137.96	100	230.73	92.8	200	330	96.0
GBW07285	34.98	40	72.56	94.0	80	112.66	97.1
GMO-1	10.277	10	19.694	94.2	20	30.71	102.2
GMO-3	9.52	10	19.255	97.4	20	29.156	98.2

3 结论

本研究采用盐酸-硝酸水浴消解 HG-AFS 法测定钨矿石和钼矿石中的砷,通过一系列条件试验及钨矿石和钼矿石样品检验,确定了用大比例盐酸-硝酸(5:1)水浴分解样品,减少了硝酸用量,在分解完全的同时保证砷不损失,同时减少了溶液中氮氧化物含量,有利于后期的预还原效果。对于矿石中的钨、钼、铜、铅、锌、铋、镉等干扰元素,通过加入柠檬酸-碘化钾混合掩蔽剂,同时在预还原剂硫脲-抗坏血酸溶液共同作用下能有效消除干扰,提高了方法的准确度。

与国家标准方法相比,本方法的检出限低,检测范围宽,干扰元素可不经分离直接测定,能够用于钨矿石和钼矿石中砷量的常规分析。

4 参考文献

[1] 黄凡,王登红,陈毓川,等. 中国钼矿中辉钼矿的稀土元素地球化学及其应用[J]. 中国地质,2013,40(1): 287-301.
Huang F, Wang D H, Chen Y C, et al. REE Characteristics of Molybdenites from Endogenous Molybdenum Deposits in China[J]. Geology in China,2013,40(1): 287-301.

[2] 黄凡,陈毓川,王登红,等. 中国钼矿主要矿集区及其资源潜力探讨[J]. 中国地质,2011,38(5):1111-1134.
Huang F, Chen Y C, Wang D H, et al. A Discussion on the Major Molybdenum Ore Concentration Area in China and Their Resource Potential[J]. Geology in China, 2011,38(5):1111-1134.

[3] 李刚,胡斯宪,陈琳玲. 原子荧光光谱分析技术的创新与发展[J]. 岩矿测试,2013,32(3):358-376.
Li G, Hu S X, Chen L L. Innovation and Development for Atomic Fluorescence Spectrometry Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(3):358-376.

[4] Niedzielski P, Siepak M. Analytical Methods for Deter-

ining Arsenic, Antimony and Selenium in Environmental Samples[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2003,12(6):653-667.

[5] Cullen W R, Reimer K J. Arsenic Speciation in the Environment[J]. Chemical Reviews, 1989,89(4):713-764.

[6] Terlecka E. Arsenic Speciation Analysis in Water Samples: A Review of The Hyphenated Techniques[J]. Environmental Monitoring and Assessment,2005,107(1-3):259-284.

[7] Sánchez-Rodas D, Corns W T, Chen B, et al. Atomic Fluorescence Spectrometry: A Suitable Detection Technique in Speciation Studies for Arsenic, Selenium, Antimony and Mercury[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2010,25:933-946.

[8] 叶先伟. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定钨精矿中砷、锑[J]. 中国钨业,2001,16(4):30-32.
Ye X W. The Determination of Arsenic and Antimony in Tungsten Concentrates by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. China Tungsten Industry, 2001,16(4):30-32.

[9] 朱诗秀. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定钨精矿的砷、锑[J]. 中国钨业,2012,27(4):45-47.
Zhu S X. Determination of Arsenic & Antimony Contents in Tungsten Concentrates by Hydride Generation and Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. China Tungsten Industry, 2012,27(4):45-47.

[10] 刘红波,李勋,薛磊,等. 氢化物发生-原子吸收光谱法测定钨精矿中的痕量砷[J]. 中国钨业,2007,22(4):39-41.
Liu H B, Li X, Xue J R, et al. Determination of Trace Arsenic in Tungsten Concentrates by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry[J]. China Tungsten Industry,2007,22(4):39-41.

[11] 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 M K, Peng F, Cao P L, et al. Simultaneous Determination of Arsenic and Mercury in Tungsten Ore by Microwave Digestion-Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013,33(4):44-47.

[12] 何英. 砷化氢分离砷钼蓝分光光度法测定钨矿中砷 [J]. 冶金分析, 2005,25(1):60-62.

He Y. Arsenic-molybdenum Blue Spectrophotometric Determination of Arsenic in Tungsten Mine Using Separation of Hydrogen Arsenide [J]. Metallurgical Analysis, 2005,25(1):60-62.

[13] 苏明跃,陈广志,王晶,等. 水浴消解-顺序注射-氢化物发生原子荧光光谱法测定铁矿石中砷和汞 [J]. 岩矿测试, 2011,30(2):210-213.

Su M Y, Chen G Z, Wang J, et al. Determination of Arsenic and Mercury in Iron Ores by Water-bath Digestion-Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry with a Sequential Injection System [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011,30(2):210-213.

[14] 王雪芹,鲁丹,刘金华,等. 快速去除硝酸和亚硝酸对氢化物发生原子荧光法测定砷的干扰 [J]. 分析化学, 2009,37(2):288-290.

Wang X Q, Lu D, Liu J H, et al. Rapid Removal of Interference from Nitric and Nitrous Acid on the Determination of Arsenic with Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009,37(2):288-290.

[15] 张瑜龙,皮宁宁,余海. 金属元素对原子荧光法测定砷的干扰研究 [J]. 环境污染与防治, 2013,35(3):35-38.

Zhang Y L, Pi N N, Yu H. Research on the Interferences of Metallic Elements on Arsenic Determination by Atomic Fluorometric Analysis [J]. Environmental Pollution & Control, 2013,35(3):35-38.

[16] 胡郁. 氢化物原子荧光光谱法测定铜精矿及铜矿石中砷的研究 [J]. 吉林地质, 2012,31(3):101-102.

Hu Y. Determination of Arsenic in Copper Concentrate and Copper Ore by Hydride Atomic Fluorescent Spectrometry [J]. Jilin Geology, 2012,31(3):101-102.

Determination of Arsenic in Tungsten and Molybdenum Ores by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry with Hydrochloric Acid-Nitric Acid Water-bath Digestion

CAI Yu-man, LI Ming, LU Li-jun, ZHANG Pei-xin
(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

Abstract: Determining arsenic in tungsten and molybdenum ores using Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry (HG-AFS) without separation and a screening agent commonly suffer from the interferences of associated elements such as W, Mo, Cu, Pb, Zn, Bi and Cd. In this study, the samples were digested by hydrochloric acid-nitric acid (volume ratio of 5 : 1) in a water bath. Citric acid and potassium iodide solution were used to screen interferences of associated elements by reducing these elements to low valences or forming the precipitates. Lastly thiourea-ascorbic acid solution was added and As content was determined directly by HG-AFS. The method yields an As detection limit of 0.014 μg/g, precision of 0.7% - 7.5%, and recovery of 92.3% - 102.9%. Compared to the national standard method, this method has the advantages of low detection limit, wide detection ranges, and direct determination without separating interference elements.

Key words: tungsten ores; molybdenum ores; arsenic; hydrochloric acid-nitric acid water bath heating; Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry