

原子荧光光谱法测定以磷块岩为原料 制备磷酸中的砷

王娅楠 郭冬发 李黎 李伯平 张良圣 刘瑞萍

(核工业北京地质研究院,北京 100029)

摘 要 利用以水作载流的氢化物发生-原子荧光光谱法测定了以磷块岩为原料自制磷酸中的砷(As)。利用硫酸法溶融磷块岩自制出磷酸,优化仪器的工作条件,通过条件实验选择出适用于测定砷所需的盐酸和 5% L(+)-抗坏血酸-硫脲(5%)的用量。结果表明,在 0.5~8.0 ng/mL 浓度范围内线性相关系数 $R^2=0.999\ 96$,检出限为 0.001 9 ng/mL,样品的相对标准偏差(RSD)为 0.82%,样品的加标回收率在 92.4%~103%,表明方法准确、可靠。

关键词 磷块岩;磷酸;原子荧光光谱;砷

中图分类号:O657.31 TH744.16

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)06-0008-04

Determination of Arsenic in Phosphoric Acid Prepared from Phosphorite by Atomic Fluorescence Spectrometry

WANG Yanan, GUO Dongfa, LI Li, LI Boping, ZHANG Liangsheng, LIU Ruiping

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract The content of arsenic in phosphoric acid prepared from phosphorite was determined by a hydride generation-atomic fluorescence spectrometer with water as the carrier. Phosphoric acid was produced by solving the phosphorous rock by the sulfuric acid method, then the working conditions of the instrument were optimized, and the amount of hydrochloric acid and 5% L(+)-ascorbic acid-thioureasuitable (5%) for the determination of arsenic was selected through the condition experiment. The results of atomic fluorescence spectrometry are as follows: the linear correlation coefficient R^2 is 0.999 96 in the concentration range of 0.5—8.0 ng/mL; the detection limit is 0.001 9 ng/mL; relative standard deviation (RSD) is 0.82%; the recoveries of samples are 92.4%—103%. It shows that the method is accurate and reliable.

Keywords arsenic; phosphoric acid; phosphorite; atomic fluorescence spectrometry

前言

磷块岩是制备磷酸的重要矿物原料。利用磷块

岩生产磷酸并提取有价值的元素、降低有害元素^[1]已经成为有吸引力的工作^[2]。其中,砷元素是需要引起注意的有害元素之一,因为在磷矿岩转化为磷

收稿日期:2021-04-13 修回日期:2020-08-18

基金项目:核能开发项目(测 HDJS2102)

作者简介:王娅楠,女,硕士研究生,主要从事光谱分析研究。E-mail:2214259621@qq.com

引用格式:王娅楠,郭冬发,李黎,等.原子荧光光谱法测定以磷块岩为原料制备磷酸中的砷[J].中国无机分析化学,2021,11(6):8-11.

WANG Yanan, GUO Dongfa, LI Li, et al. Determination of Arsenic in Phosphoric Acid Prepared from Phosphorite by Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6): 8-11.

酸的过程中,砷会进入磷酸产品或废液中,对环境造成潜在危害^[3-4]。因此,监测由磷块岩制备的磷酸中的砷含量具有必要性。

砷的测定方法有很多,主要有银盐法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法及原子荧光光谱法等^[5-6]。原子荧光光谱法具有灵敏度高、检出限低、选择性好等特点,是目前非常受欢迎的痕量、超痕量无机元素的定量分析方法^[7]。LUO 等^[8]建立了一种使用零价铁纳米颗粒进行分离和预富集的氢化物发生原子荧光光谱(HG-AFS)法同时测定痕量砷和镉的新方法,在最佳条件下,As(III)和 Cd(II)的检出限分别为 0.002 ng/mL 和 0.000 8 ng/mL,比常规方法提高约 40 倍,相对标准偏差(RSD)优于 2.0%。ANDREY 等^[9]开发了流动系统自动连续均相微萃取与氢化物发生原子荧光光谱(HG-AFS)联用的分析技术,依次测定环境中水样和肝脏样品中的痕量砷和硒。

以磷块岩为原料制备的磷酸,含有较多杂质,黏度较大,原子荧光光谱法采用氢化物发生分离磷酸基体,直接测定此类样品中的砷含量具有显著优势。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GAF18-YG201 重金属测定仪(非色散原子荧光光度计,伯桥(重庆)科学技术研究院有限公司产品),5300 DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(Perkin Elmer Optima),分析天平(精度为 0.01 g),循环水式多用真空泵(抽气量为 10 L/min),实验室常用器皿。

磷矿石(粉末),硫酸(AR),超纯水(电阻率>10 MΩ·cm),盐酸(AR),硼氢化钾(98%),氢氧化钾(GR),硫脲(AR),L(+)-抗坏血酸(AR),硝酸(AR),砷单元素标准溶液(1 000 μg/mL)。

1.2 以磷块岩为原料制备磷酸

将 5 kg 磷酸盐矿石粉末平均置于 10 个塑料桶中,每个塑料桶中分别加入 100 mL 水,并搅拌均匀;在上述 10 个塑料桶中分别加入 150 mL 硫酸并不断搅拌(在此期间会产生大量的热,避免烫伤);待矿浆反应完全(矿浆由棕褐色变为灰白色)停止搅拌,静待其冷却至室温;逐渐在矿浆中加入 250 mL 二次去离子水,使得固液比例大约维持在 1:1,对矿浆进行抽滤;将抽滤的滤液进行多次过滤,直至里面无固体不溶物;装瓶备用。

1.3 溶液配制

L(+)-抗坏血酸(5%)-硫脲(5%):用天平称取 5 g 的 L(+)-抗坏血酸和 5 g 硫脲于烧杯中,加入超纯水 100 mL,用玻璃棒搅拌均匀。砷元素为多价态元素,消解液中的高价砷只有被硫脲还原后,才能在原子荧光光度计中被检测到,为了让该混合液充分溶解并更好地还原高价砷,将其水浴(60 ℃)加热 30 min。

砷标准溶液:标准系列用 100 ng/mL 的砷标准溶液配制,分别吸取此溶液 0、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00 mL 于容量瓶中,每份溶液各加 10 mL HCl(1+1),5 mL L(+)-抗坏血酸(5%)-硫脲(5%),用去离子水定容至 50 mL,配制成 0、0.50、1.0、2.0、4.0、8.0 ng/mL 的系列标准溶液,以 HNO₃(5%)为介质。由于 As 在室温下预还原成三价的速度较慢,使用前需要放置 30 min 以上。

还原剂:用天平称取 1.4 g KBH₄ 和 0.7 g KOH 于容量瓶中,用超纯水定容至 100 mL,配制成 KBH₄(1.4%)-KOH(0.7%)还原剂。还原剂易氧化,需要现用现配。

1.4 仪器调试

开机后卡上蠕动泵,调节好灯位,预热 30 min,选择合适的测量方法进行测定,仪器运行参数如表 1 所示。

表 1 仪器运行参数	
Table 1 Instrument operating parameters	
参数	数值
工作模式	单道 B
元素	As
灯电流/mA	30
负高压/V	240
取样时间/s	4
延迟时间/s	0
换插时间/s	3
读数时间/s	8
泵转速/(r·min ⁻¹)	100
载带气/(mL·min ⁻¹)	1 000
屏蔽气/(mL·min ⁻¹)	500

2 结果讨论

2.1 测定条件验证

由于本研究所用仪器 GAF18-YG201 重金属测定仪是以水为导流,解决了困扰业界的测量记忆效应问题,同时,仪器给出了还原剂的配比 KBH₄(1.4%)-KOH(0.7%)且还原剂是单独进样,进样量由仪器自动控制,所以只需要探究盐酸酸度以及 L(+)-抗坏血酸(5%)-硫脲(5%)用量对测定结果的

影响。按照样品制备流程,利用标准物质 GBW07312 (砷的推荐值为 $115 \mu\text{g/g}$) 进行条件实验,结果如图 1 和图 2 所示。

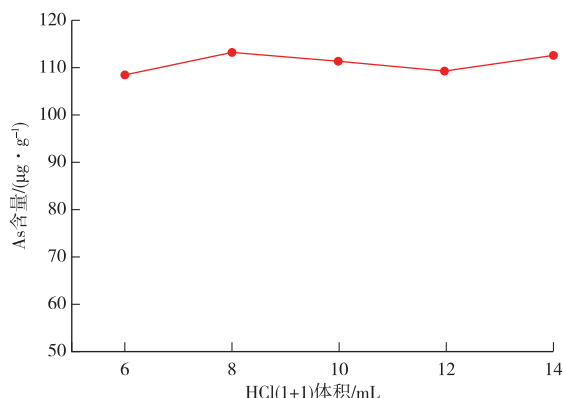


图 1 HCl(1+1)用量条件实验

Figure 1 Experiment result of the amount of HCl.

由图 1 可见,当盐酸用量过高或过低时,标准物质的测得值与其推荐值相差较大。盐酸用量太少,反应不完全,用量过高,会导致 KBH_4 分解产生氢气。当加入 $8 \sim 10 \text{ mL}$ HCl(1+1)时,测定值与推荐值基本一致,但考虑到让待测的砷更好地酸化与预还原剂反应,生成气态氢化物,所以选择加入 10 mL HCl(1+1),这也是仪器的推荐用量。

由图 2 可见,当 L(+)-抗坏血酸(5%)-硫脲(5%)用量过高或过低时,标准物质的测得值与其推荐值相差较大,当加入 5 mL 时,测定值与推荐值最为接近,所以选择加入 5 mL 的 L(+)-抗坏血酸(5%)-硫脲(5%)。

2.2 标准曲线绘制

以所测的质量浓度为横坐标,荧光强度值为纵坐标,绘制工作曲线如图 3 所示。每个质量浓度下的荧光强度测定 3 次,取其有效结果的平均值为最

终结果。

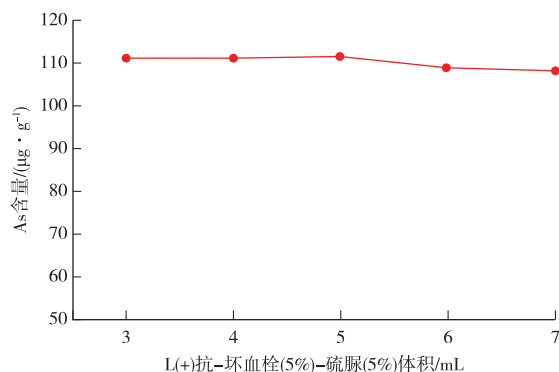


图 2 L(+)-抗坏血酸(5%)-硫脲(5%)用量条件实验

Figure 2 Experiment result of the amount of L(+)-ascorbic acid(5%)-thiourea(5%).

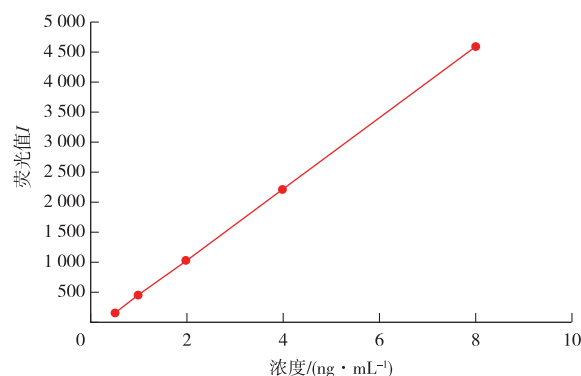


图 3 砷工作曲线

Figure 3 Working curve of arsenic.

由图 3 可知:样品质量浓度与荧光强度值在一定范围内成正相关,其线性关系为: $y = 590.07x - 130.16$,相关系数 $R^2 = 0.99996$,线性良好。

2.3 检出限实验

测定全流程空白,得到方法的检出限,测定结果如表 2 所示。

表 2 检出限测定结果

Table 2 Detection result of detection limit

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
净荧光值	-0.5	0.0	-0.1	0.0	0.3	0.1	0.6	0.1	-0.1	-0.6	-0.5
s						0.36					
k						590.07					

多次测量空白,测定结果显示,空白荧光值的标准偏差为 0.36 ,按照公式(1)计算,得到检出限为 0.0019 ng/mL 。

$$DL = 3 \times \frac{S}{k} \quad (1)$$

式中: DL ——检出限, ng/mL ;

s ——测定的标准偏差, ng/mL ;

k ——标准曲线的斜率。

2.4 精密度实验

选取其中一个样品重复测量 7 次,检验其精密度,测定结果如表 3 所示。

表 3 重复性测定结果

Table 3 Detection result of repeatability

序号	1	2	3	4	5	6	7
净荧光值	2 238.1	2 202.4	2 250.6	2 235.8	2 233.3	2 259.5	2 226.0
砷浓度/(ng·mL ⁻¹)	4.014	3.953	4.035	4.010	4.005	4.050	3.993

测定结果显示,样品的相对标准偏差(RSD)为 0.82%,精密度良好。

2.5 准确度实验

对三份制备的磷酸分别加 2.0、4.0、6.0 ng/mL 不同量的砷标准,加标回收测定结果如表 4 所示。

表 4 加标回收率测定结果

Table 4 Detection result of recovery

序号	测定值/ (ng·mL ⁻¹)	加标量/ (ng·mL ⁻¹)	加标测定值/ (ng·mL ⁻¹)	加标回收率/ %
WPA-1	4.09	2.0	6.16	103
WPA-2	4.02	4.0	7.72	92.4
WPA-3	4.01	6.0	9.56	92.4

测定结果显示,三份样品的加标回收率在 92.4%~103%。在测定加标回收率实验中,加入标准物质时,要使得所加标准的浓度足够高,加入的体积尽量小,避免体积变化对结果产生影响。

2.6 样品测定

以磷块岩为原料,用同样的方法制备磷酸,进行同样的处理,上机测定,分析结果如表 5 所示。

表 5 样品测定结果

Table 5 Detection result of sample

样品	稀释倍数	荧光值	试液浓度/ (ng·mL ⁻¹)	原液浓度/ (μg·mL ⁻¹)
WPA-1	3 000	2 280.0	4.09	12.3
WPA-2	3 000	2 242.1	4.02	12.1
WPA-3	3 000	2 237.4	4.01	12.1

3 结论

根据标准物质 GBW07312 进行的条件实验,确定添加 10 mL HCl(1+1)以及 5 mL L(+)-抗坏血酸(5%)-硫脲(5%)进行分析测定,测量条件与原子荧光光谱仪的推荐值条件一致。利用原子荧光光谱仪直接测定由硫酸法溶解磷块岩制备的磷酸,线性好,检出限低,精密度高,方法的性能优良,结果可靠。因此,对于以磷块岩为原料制备磷酸中的砷,可用 AFS 直接测定。

参考文献

[1] ULRICH A E, SCHNUG E, PRASSER H M, et al. Uranium endowments in phosphate rock[J]. Ence. of the Total Environment, 2014, 478(15): 226-234.

[2] PALATTAO B L, RAMIREZ J D, TABORA E U, et al. Recovery of uranium from philippine wet phosphoric acidusing D2EHPA-TOPO solvent extraction [J].

Philippine Journal of Ence., 2018, 147(2): 275-284.

[3] 夏志先,赵九娟,张金山,等. 土壤重金属污染现状、危害以及化学修复稳定药剂研究进展[J]. 上海化工, 2017, 42(10): 24-29.

XIA Zhixian, ZHAO Jiujuan, ZHANG Jinshan, et al. Status, harm of heavy metals contaminated soil and progress of stabilizers for chemical remediation[J]. Shanghai Chemical Industry, 2017, 42(10): 24-29.

[4] 荣耀,贺攀红,杨珍,等. 水为载体-原子荧光光谱法同时测定土壤中痕量砷、汞[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1): 1-6.

RONG Yao, HE Panhong, YANG Zhen, et al. Simultaneous determination of trace arsenic and mercury in soil by atomic fluorescence spectrometry with water as carrier [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 1-6.

[5] 谢永红. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法同时测定矿泉水界限指标中的 4 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1): 36-38.

XIE Yonghong. Determination of four mineral elements in limit indicators of mineral water by ICP-OES [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 36-38.

[6] 温士强,万峰,孙衍,等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定快递包装中 5 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 1-3.

WEN Shiqiang, WAN Feng, SUN Kan, et al. Determination of the contents of 5 heavy metal elements in express packages by ICP-OES [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 1-3.

[7] 杜跃中,高宇,李乃军,等. 原子荧光光谱法同时测定人参中的砷和汞[J]. 人参研究, 2018, 30(3): 18-21.

DU Yuezhong, GAO Yu, LI Naijun, et al. Simultaneous determination of arsenic and mercury in ginseng by atomic fluorescence spectrometry [J]. Ginseng Research, 2018, 30(3): 18-21.

[8] LUO H, WANG X, DAI R, et al. Simultaneous determination of arsenic and cadmium by hydride generation atomic fluorescence spectrometry using magnetic zero-valent iron nanoparticles for separation and pre-concentration[J]. Microchemical Journal, 2017, 133: 518-523.

[9] ANDREY S, MARGN W, PAWE K, et al. An automated continuous homogeneous microextraction for the determination of selenium and arsenic by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Talanta; The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry, 2018, 181: 359-365.