

# 微波消解-原子荧光光谱法测定化探样品中的砷和锑

郑智慷<sup>1,2\*</sup>,王家松<sup>1,2\*</sup>,曾江萍<sup>1,2,3</sup>,王力强<sup>1,2</sup>,吴良英<sup>1,2</sup>,刘义博<sup>1,2</sup>

(1.中国地质调查局天津地质调查中心,天津 300170; 2.华北地质科技创新中心,天津 300170;  
3.中国地质调查局泥质海岸带地质环境重点实验室,天津 300170)

**摘要:** 准确测定砷和锑的含量是化探样品测定中的重要内容。本文介绍了测定这两种元素的一种新方法,笔者基于原子荧光光谱仪,试样经氢氟酸-盐酸-硝酸混酸微波消解,高氯酸-硫酸混酸蒸发除去氢氟酸,由盐酸-酒石酸混合溶液定容,从而得到样品中准确的砷、锑含量。本方法砷、锑校准曲线的线性相关系数均大于0.999;检出限分别为砷0.039 μg/L、锑0.005 8 μg/L。按照实验方法测定水系沉积物、土壤标准物质中砷、锑,结果的相对误差砷为1.52%~6.77%,锑为1.25%~7.17%;相对标准偏差(RSD,n=6)砷为2.27%~5.15%、锑为1.88%~5.81%。本方法适用于化探样品中砷含量在0.05~500 μg/g、锑含量在0.05~300 μg/g之间的样品测定。

**关键词:** 化探、砷、锑、微波消解、原子荧光光谱仪

**中图分类号:** 0657.31

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-4135(2019)04-0263-04

自然界中砷、锑属亲硫元素,在土壤、水系沉积物中倾向于与硫结合形成硫化物、硫酸盐矿物等<sup>[1-3]</sup>。硫化物、硫酸盐矿物易被王水分解。因此,生产中通常采用王水水浴作为化探样品中砷、锑元素测定的前处理方法<sup>[4-9]</sup>。然而在实际工作中发现,王水水浴所得溶液经测定后,所得锑的结果较认定值偏低<sup>[8]</sup>;也有文献采用氢氟酸-硝酸-高氯酸混酸溶样<sup>[11]</sup>,通过氢氟酸的引入,充分溶解样品中的硅酸盐,进行砷、锑的测定,然而所得砷的结果较认定值也有大幅偏低。因此,通过一次前处理方式准确测定砷、锑含量,是化探样品中砷、锑测定的主要问题。

目前常用的砷、锑的测定方法主要有应用较为广泛的双道原子荧光光谱法<sup>[12-14]</sup>,此外还有电感耦合等离子体质谱法<sup>[15-17]</sup>、X荧光光谱法<sup>[18-19]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[20]</sup>、容量法<sup>[21-22]</sup>,这些方法相较原子荧光光谱法操作较为繁琐。因此,本文基于原子荧光光谱仪,试样通过氢氟酸-硝酸-盐酸混酸微波消解,待消解完成后经高氯酸-硫酸混酸溶液蒸发除去氢氟酸,由盐酸-酒石酸混合溶液定容后经硫脲-抗坏血酸还原,测定后得到准确的砷、锑含量。该方法较目前现有的测定方法,溶样时间较短;溶样体系中引入氢氟

酸,溶样更为彻底;提取过程中通过酒石酸对锑的络合作用,更好的抑制了锑的水解;通过硫酸-高氯酸混酸蒸发,避免了砷在蒸发过程中的挥发损失。本方法适用于砷含量在0.05~500 μg/g、锑含量在0.05~300 μg/g之间的样品测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和工作参数

仪器:FA2004CS电子分析天平(杭州浣熊仪器科技有限公司);MARS6高通量密闭微波消解系统(美国CEM公司);AFS-933原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司)。仪器工作参数为:砷灯工作电流40 mA, Sb灯工作电流60 mA,光电倍增管负高压270 V,原子化器温度200℃,载气流量400 mL·min<sup>-1</sup>,屏蔽气流量800 mL·min<sup>-1</sup>,原子化器高度8 mm。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

砷(As)标准溶液:用(5+95)盐酸溶液逐级稀释砷标准储备液(100 mg/L),得到砷标准使用液(ρ=1 mg/L);锑(Sb)标准溶液:用(5+95)盐酸溶液逐级稀释锑标准储备液(100 mg/L),得到锑标准使用液(ρ=100 μg/L);氢氟酸、盐酸、硝酸、硫酸:电子级,购自北

收稿日期:2019-03-22

资助项目:中国地质调查局地质调查项目“地质调查标准化与标准制修订(2019-2021)(DD20190472)”

作者简介:郑智慷(1990-),男,工程师,毕业于天津大学,主要从事岩矿分析测试工作,E-mail:1016271514@qq.com;\*通讯作者:王家松(1983-),男,高级工程师,毕业于中国地质大学(武汉),主要从事化学分析和标准化工作,E-mail:372516720@qq.com。

京兴青红精细化学品科技有限公司;高氯酸:优级纯,购自天津市鑫源化工有限公司;酒石酸:分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;抗坏血酸、硫脲:分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;硼氢化钾:优级纯,购自天津市光复精细化工研究所;实验用水为去离子水。

### 1.3 样品前处理

称取风干、过筛后磨碎、混匀的样品0.1 g~0.5 g(精确至0.000 1 g)于微波消解罐中,用少量去离子水润湿,缓慢加入4 mL王水(3 mL盐酸+1 mL硝酸)和2 mL氢氟酸,混匀,使样品与酸溶液充分接触(若反应剧烈,待初步反应过后再旋紧消解罐)。之后按照预先设定的微波消解程序,于微波消解仪中进行消解,待运行结束后冷却。表1为微波消解仪的升温程序。

表1 微波消解升温程序

Tab.1 The program of microwave digestion

步骤	升温时间/min	目标温度/℃	保持时间/min	功率/w
1	5	100	0	1 200
2	5	120	5	1 200
3	3	150	30	1 200

取出消解罐,将消解液转入聚四氟乙烯烧杯中,同时用去离子水反复冲洗消解罐,将冲洗液同样转入聚四氟乙烯烧杯中,加入1 mL高氯酸,1 mL硫酸,于电热板140℃加热蒸发。待高氯酸烟冒尽,用5 mL盐酸溶解烧杯内容物,用5%酒石酸和5%盐酸混合溶液定容于25 mL比色管中,摇匀。分取5 mL溶液于25 mL比色管中,加入50 g/L硫脲和50 g/L抗坏血酸混合溶液5 mL,混匀后于室温放置30 min,用去离子水定容于刻度后摇匀待测。

### 1.4 校准曲线

将砷、锑标准使用液逐级稀释配置成砷、锑混合标准系列。分别移取砷、锑标准溶液1、2、4、8、10 mL于100 mL容量瓶中,加入20 mL抗坏血酸-硫脲混合溶液后,用5%酒石酸和5%盐酸混合溶液定容,摇匀,得到浓度分别为10、20、40、80、100 μg/L的砷标准系列及1、2、4、8、10 μg/L的锑标准系列(该标准系列溶液现用现配)。采用原子荧光光谱仪对标准空白及标准溶液进行测定。以标准系列的光谱强度(扣除空白)为纵坐标,砷、锑的质量浓度为横坐标,绘制校准曲线,得到校准曲线方程砷: $y = 36.874x + 146.21$ 、锑: $y = 606.57x + 110.07$ ;线性相关系数砷: $r = 0.999 1$ 、锑: $r = 0.999 7$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶样体系的选择

对国家一级标准物质GBW07302a、GBW07446分别采用王水(体系1)、氢氟酸-硝酸-盐酸混酸溶液(体系2)按照1.3步骤中的消解方式重复4次实验,所得溶液于原子荧光光谱仪测定,测定结果见表2。

表2 不同溶样体系所得测定结果(n=4)(μg/g)

Tab.2 Determination results of different sample dissolving systems

溶样体系	As测定结果平均值/(μg/g)		Sb测定结果平均值/(μg/g)	
	GBW07302a	GBW07446	GBW07302a	GBW07446
体系1	6.3	5.7	0.60	0.44
体系2	6.5	6.1	0.80	0.55
认定值/(μg/g)	6.6	6.2	0.80	0.56

由表2可知,经王水溶样所得锑的测定结果较认定值有明显偏低、As有较小程度偏低;经氢氟酸-硝酸-盐酸混酸溶样后所得砷、锑测定结果更接近认定值。对于这一结果,作者认为,土壤、沉积物中含有一定程度的硅酸盐,锑的地球化学特征导致锑能够以类质同象形式进入造岩矿物,部分锑会被硅酸盐包裹。王水溶样的前处理方式,难以溶解样品中的硅酸盐,从而较难溶解硅酸盐包裹的锑元素,导致锑的分析结果偏低;而砷的该种行为相比锑并不明显,因此王水溶样的前处理方式能够溶解样品中大部分砷,所得砷的测定结果仅略低于认定值。据此,本文采用氢氟酸和硝酸、盐酸的混酸体系,氢氟酸可较完全分解样品中的硅酸盐,硝酸、盐酸可较完全释放样品中的砷、锑,从而避免了测定结果偏低的情况。

### 2.2 赶酸方式的确定

混酸体系中有氢氟酸,易对器皿及仪器上的玻璃管路造成腐蚀,进而影响砷、锑的测定结果。为避免残留的氢氟酸对仪器的腐蚀,在样品消解后需将体系内的氢氟酸赶尽,即赶酸。通常可通过加入高氯酸或高氯酸-硫酸混酸进行蒸发赶酸。但相较锑而言,氯化砷更易挥发,因此须避免砷在赶酸过程中因挥发而损失。作者对标准物质GBW07446采取不同的赶酸方式,通过对比不同蒸发赶酸方式下所得砷、锑的结果,来确定蒸发赶酸的方式。不同蒸发赶酸后砷、锑测定结果见表3。

由表3可知,两种赶酸方式所得锑测定结果均接尽,体系中氢氟酸已被赶尽,然而体系中依然有硫酸

表3 不同蒸发方式的结果比较(n=4)

Tab.3 The results of different ways of acid-driving(n=4)

GBW07446	高氯酸蒸发测定结果/( $\mu\text{g/g}$ )		高氯酸-硫酸蒸发测定结果/( $\mu\text{g/g}$ )		认定值/( $\mu\text{g/g}$ )
	单次测定值	平均值	单次测定值	平均值	
As	4.0;4.2;3.8;4.1	4.0	6.1;6.2;6.1;6.3	6.2	6.2
Sb	0.54;0.53;0.56;0.53	0.54	0.54;0.56;0.55;0.53	0.55	0.56

存在,从而避免因氯化砷挥发而造成的砷测定结果偏低。因此,本方法选择高氯酸-硫酸混酸进行蒸发赶酸。

### 2.3 定容方式的选择

对标准物质 GBW07302a、GBW07446 分别取 4 份,按照 1.3 中步骤进行前处理,分别采用 5%酒石酸与 5%盐酸混合溶液、20%盐酸、去离子水定容,所得溶液砷、锑测定结果见表 4。

由表 4 可知,三种定容方式,所得砷结果均接近认定值;经 5%酒石酸与 5%盐酸混合溶液定容后所得锑结果最接近认定值,而 20%盐酸及去离子水定容后所得溶液中锑测定结果较认定值有一定程度的偏低。作者认为,锑在溶液中极易发生水解,单纯采用去离子水定容,极易导致锑的测定结果偏低。酒石

酸可与锑络合,充分地抑制了锑的水解。因此,本文选择 5%酒石酸与 5%盐酸混合溶液定容。

### 2.4 方法检出限

按照 1.3 中实验步骤得到十份空白溶液,平行测定空白溶液 10 次,根据 10 次空白测定结果,得到相对标准偏差 RSD 为砷 5.24%、锑 2.31%,以 3 倍标准偏差除以校准曲线的斜率计算检出限,得到砷检出限为 0.039  $\mu\text{g/L}$ 。锑检出限为 0.005 8  $\mu\text{g/L}$ 。

### 2.5 方法准确度和精密度

对水系沉积物标准样品 GBW07302a、GBW07360、和土壤标准样品 GBW07406、GBW07446、GBW07456 按照 1.3 中实验步骤,分别做 6 份平行样品,考察该方法准确度和精密度。测定结果及相对标准偏差(RSD)见表 5。由表 5 可知,该方法测定结

表 4 不同定容方式的测定结果(n=4)( $\mu\text{g/g}$ )

Tab.4 Determination results of different volumetric methods(n=4)

定容方式	As 测定结果平均值/( $\mu\text{g/g}$ )		Sb 测定结果平均值/( $\mu\text{g/g}$ )	
	GBW07302a	GBW07446	GBW07302a	GBW07446
5%酒石酸与 5%盐酸混合溶液	6.5	6.2	0.79	0.55
20%盐酸	6.5	6.1	0.74	0.52
去离子水	6.4	5.9	0.69	0.49
认定值/( $\mu\text{g/g}$ )	6.6	6.2	0.80	0.56

表 5 准确度和精密度(n=6)( $\mu\text{g/g}$ )

Tab.5 The precision and the accuracy(n=6)

	As					Sb				
	GBW07302a	GBW07360	GBW07406	GBW07446	GBW07456	GBW07302a	GBW07360	GBW07406	GBW07446	GBW07456
测量结果平均值/( $\mu\text{g/g}$ )	6.5	41.3	208	6.1	12.4	0.79	1.94	55.7	0.54	1.17
认定值/( $\mu\text{g/g}$ )	6.6	43	220	6.2	13.3	0.80	2.0	60	0.56	1.21
相对误差/%	1.52	3.95	5.45	1.61	6.77	1.25	3.0	7.17	3.57	3.31
RSD/%	2.27	4.57	5.15	2.42	4.26	1.88	3.65	5.81	2.51	3.24

果准确,且样品测定结果非常稳定。

## 3 结论

通过不同溶样体系、赶酸方式、定容方式的对比实验,确定了氢氟酸-硝酸-盐酸混酸微波消解,高氯酸-硫酸混酸蒸发,5%酒石酸与 5%盐酸混合溶液定容后于原子荧光光谱仪测量化探样品中砷、锑的方法。该方法能够准确、可靠地测定出化探样品中砷、锑的含量,是一种可行的分析方法,适用于土壤、水系沉积物中砷、锑的准确检测。

### 参考文献:

- [1] 邢怡,张素荣,刘继红,等.农作物根系土对农产品安全的影响分析—以保定东部地区为例[J].地质调查与研究,2019,42(3):219-224,234.
- [2] 武春林,成欢,王瑞廷,等.陕西省西咸新区窑店镇土地质量地球化学评价及合理开发建议[J].地质调查与研究,2019,42(3):225-234.
- [3] 孟郁苗,胡瑞忠,高剑峰,等.锑的地球化学行为以及锑同位素研究进展[J].岩矿测试,2016,35(4):339-348.
- [4] 吴峥,熊英,王龙山.自制氢化物发生系统与电感耦合等离子体发射光谱法联用测定土壤和水系沉积物中的砷锑铋[J].岩矿测试,2015,34(5):533-538.

- [5] 贺攀红, 吴领军, 杨珍, 等. 氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中痕量砷铋汞[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2):240-243.
- [6] 袁永海, 尹昌慧, 元志红, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定锡矿石中砷和铋[J]. 冶金分析, 2016, 36(3):39-43.
- [7] 李日升, 郭跃安, 孙冬娥, 等. 化学蒸汽发生-多通道原子荧光光谱法同时测定化探样品中的砷、铋、铊、汞[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(5):569-571.
- [8] 邱国良, 陈泓霖. 原子荧光光度法测定土壤中砷、硒、铋含量研究[J]. 环境与可持续发展, 2016, 41(3):107-109.
- [9] 闫楠楠. 王水消解-原子荧光法测定土壤中的铋[J]. 能源与节能, 2014(12):112-113.
- [10] 何贵, 韦平, 王禄军, 等. 溶样方法对化探样品中砷铋测定的影响[J]. 黄金, 2013, 34(02):77-79.
- [11] 魏轶, 窦向丽, 巨力佩, 等. 四酸溶解-电感耦合等离子体发射光谱法测定金铋矿和铋矿石中的铋[J]. 岩矿测试, 2013, 32(5):715-718.
- [12] 袁永海, 尹昌慧, 元志红, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定锡矿石中砷和铋[J]. 冶金分析, 2016, 36(3):39-43.
- [13] 李美秀, 齐少华. 微波消解-双通道原子荧光光谱法同时测定土壤中的硒和铋[J]. 化学分析计量, 2018, 27(6):81-86.
- [14] 李颜君, 杨占菊, 董更福, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定铅铋中砷铋[J]. 冶金分析, 2017, 37(11):75-79.
- [15] 张廷中, 何建华. 电感耦合等离子体质谱法快速测定岩石、土壤中的砷、铋、铊、汞[J]. 世界有色金属, 2017, (7):118-119.
- [16] 杨艳明. 电感耦合等离子体质谱法测定水系沉积物中银铜砷铋铊[J]. 冶金分析, 2019, 39(7):58-64.
- [17] 瞿江. 硝酸-氢氟酸快速消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤及水系沉积物中19种金属元素[J]. 中国金属通报, 2018(11):205-206.
- [18] 王干珍, 王子杰, 郭腊梅, 等. 稀释剂粉末压片-X射线荧光光谱法测定铋矿石中铋及主量组分[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(1):22-25.
- [19] 黎香荣, 唐梦奇, 袁焕明, 等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定铋矿石中主次成分[J]. 冶金分析, 2014, 34(7):38-42.
- [20] 刘志仓, 郭国涛, 王宏强, 等. 火焰原子吸收法测定矿石中铋元素的方法试验[J]. 中国金属通报, 2018, (4):198, 200.
- [21] 高春英, 王琳, 范世华. 自动点位滴定法测定铋矿石中铋[J]. 分析实验室, 2016, 35(12):1441-1444.
- [22] 高云, 宋召霞. 硫化钠还原-硫酸铋滴定法测定含铋金精矿中铋[J]. 冶金分析, 2017, 37(3):39-43.

## Determination of arsenic and antimony in geochemical samples by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry

ZHENG Zhi-kang<sup>1,2</sup>, WANG Jia-song<sup>1,2\*</sup>, ZENG Jiang-ping<sup>1,2,3</sup>, WANG Li-qiang<sup>1,2</sup>,  
WU Liang-ying<sup>1,2</sup>, LIU Yi-bo<sup>1,2</sup>

(1. Tianjin center of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

2. North China Center for Geoscience Innovation, Tianjin 300170, China;

3. Key Laboratory of Geological Environment of Muddy Coastal Zone, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

**Abstract:** Accurate determination of Arsenic and Antimony is an important content in the determination of geochemical samples. A new method to determine the two elements is proposed in this paper. Based on the atomic fluorescence spectrometer, the sample was digested by microwave digestion of hydrofluoric acid-hydrochloric acid-nitric acid mixture, evaporated by perchloric acid-sulfuric acid mixture to remove hydrofluoric acid, and was volume-stabilized by hydrochloric acid-tartaric acid mixture solution, thus obtaining the accurate content of arsenic and antimony in the sample. The linear correlation coefficients of the calibration curves of arsenic and antimony in this method are greater than 0.999, and the detection limits are 0.046  $\mu\text{g/L}$  for arsenic and 0.0072  $\mu\text{g/L}$  for antimony, respectively. The relative errors of arsenic and antimony in stream sediments, soil reference materials GBW07302a and GBW07446 were 1.52% ~ 1.61% and 1.25% ~ 3.57% respectively, and the relative standard deviations (RSD, n=6) were 2.27% ~ 2.42% and 1.88% ~ 2.51% respectively. This method is suitable for the determination of arsenic (0.05 ~ 500  $\mu\text{g/g}$ ) and antimony (0.05 ~ 300  $\mu\text{g/g}$ ) in geochemical samples.

**Key words:** geochemical exploration; arsenic; antimony; microwave digestion; atomic fluorescence spectrometer