

离子色谱-氢化物发生-原子荧光法测定含金尾矿中砷

罗锡明¹, 赵立谦¹, 徐步县²

1. 中国地质大学水资源与环境学院, 北京 100083
2. 东华理工学院土木与环境工程系, 江西 抚州 344000

摘要 研究了离子色谱-氢化物发生-原子荧光(IG-HG-AFS)联用测定金矿尾矿淋滤液中各种价态砷的方法。以 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液(pH 6.00)为流动相,阴离子分离柱分离,原子荧光进行检测,As(III)加标回收率在97%~107%、As(V)在95%~109%之间,相对标准偏差小于4%。从测试结果和色谱分离图可以看出,该方法能够使As(III), As(V), MMA和DMA等四种形态的砷完全分离。检出限可达到As(III) $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, As(V) $2.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该方法适用于金矿石、尾矿石淋出液及金矿周边环境水体中不同价态砷和总砷的定性和定量测定。

关键词 离子色谱-氢化物发生-原子荧光联用方法; 砷形态分析; 金矿尾矿

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)01-0206-03

引言

目前,砷形态分析主要采用的方法是联用技术^[1]。比较典型的方法是利用色谱柱对样品中不同形态的砷进行分离,然后再用光谱仪或者质谱仪进行检测,以确定不同形态砷的含量。常用色谱分离方法有阳离子交换、阴离子交换、反相色谱,或是这些技术的组合。其中阴离子交换色谱可以很好分离具有阴离子特性的无机砷、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)等形态化合物。检测系统主要采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)^[2-4]、原子吸收光谱(AAS)^[4,6]、原子荧光光谱(AFS)^[4,5,7-10]等。其中北京吉天仪器公司的刘霁欣研发的离子色谱-氢化物发生-原子荧光(IG-HG-AFS)联用方法具有成本低,灵敏度高,As(III), As(V), MMA和DMA最小检出量分别可达1.0, 2.3, 2.1, 8.3 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对标准偏差($n=7$)小于4%。是目前国内研究砷形态比较理想的方法。

金矿开发所产生的尾矿是一种危险的工业固体废弃物。其中所含的砷,能在降水淋滤和浸泡的作用下迁移到附近的水体中。不同形态的砷在水环境中表现出不同的性质和毒性,对水体及其周围的环境能够造成不同程度的污染。

砷的测试方法和技术的不断发展完善。本研究对金矿含砷样品及模拟自然条件提取的含砷淋滤液,采用IG-HG-AFS联用的方法对砷进行了测量,获得了满意的检测结果。

1 实验

1.1 实验试剂

$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ (DMA)(Acros, USA),
 $\text{CH}_3\text{AsNa}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MMA)
(Sigma Aldrich Chemical Company, USA),
 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (As⁵⁺)
(Sigma Aldrich Chemical Company, USA),
 As_2O_3 (As³⁺)(国家标准物质中心),
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (国药集团化学试剂有限公司)。

用As³⁺, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ (DMA), $\text{CH}_3\text{AsNa}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MMA), $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (As⁵⁺)四种形态砷标准物质分别配制单标 $1.000 \times 10^6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备溶液,然后逐级稀释配制单标 $1.000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备溶液。

流动相 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液的pH值用4%甲酸调节到6.00,溶液用溶剂过滤器过0.45 μm 水系醋酸纤维素膜,超声10 min。

1.2 仪器

砷的测定使用离子色谱-氢化物发生-原子荧光联用系统(IG-HG-AFS)。仪器由三部分组成:离子色谱分离,氢化物发生系统和原子荧光光度计检测。其中HG-AFS部分包括特制的气液分离器(北京吉天仪器有限公司 Beijing Titan Instruments Ltd Co), AFS-820原子荧光光度计(北京吉天),

收稿日期: 2006-08-06, 修订日期: 2006-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(40572146)和武警环境指挥部项目资助

作者简介: 罗锡明, 1967年生, 中国地质大学(北京)在读博士研究生, e-mail: lxming@cugb.edu.cn

测量采用北京吉天公司的形态分析专用数据采集、处理软件系统。

1.3 测试原理与条件

测定淋滤水样中各种形态砷采用的方法是 IG-HG-AFS 联用方法。其原理是利用离子色谱将水样中的 As(III), As(V), MMA, DMA 等四种形态的砷分离, 分离物依次进入氢化物发生系统, 被还原为三氢化砷(AsH₃), 在载气的推动下, 进入原子荧光检测器, 测定水样中各形态砷的含量。

图 1 为砷标准溶液色谱图。各形态砷标准溶液的浓度是 As(III) 为 50 μg · L⁻¹, DMA, MMA 和 As(V) 为 100 μg · L⁻¹。测试条件: 流动相为 pH 6.00, 15 mmol · L⁻¹ 的 (NH₄)₂HPO₄ 溶液, 采用恒流模式, 流动速度为 1.000 mL · min⁻¹; 以 0.5% KOH 与 1.5% KBH₄ 的混合溶液和 7% 盐酸反应产生的 H₂ 作为还原剂; 空心阴极灯的电流是 80 mA, 辅助电流 40 mA; 光电倍增管的负高压 270 mV; 载气为氩气, 载气流量 400 mL · min⁻¹, 屏蔽气流量 600 mL · min⁻¹。

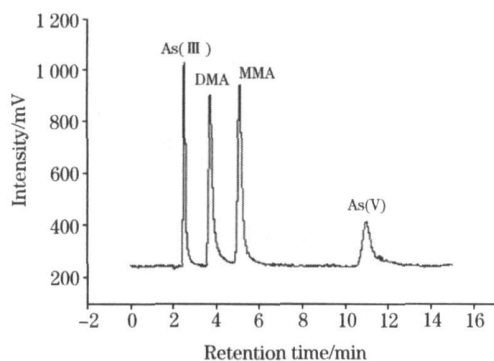


Fig 1 Chromatogram of Standard solution containing various As species

2 结果与讨论

2.1 淋滤液的精密密度实验

为防止水样中的颗粒物堵塞分离柱, 在测试前需要用 0.45 μm 的醋酸纤维素滤膜过滤处理水样。采用 IG-HG-AFS

Table 1 Relative standard deviation of As(III) and As(V) (μg · L⁻¹)

浓度	As(III)	As(V)
1	44.31	86.81
2	41.45	86.92
3	43.96	93.95
4	42.16	92.60
5	43.83	86.90
6	44.26	94.91
7	44.54	90.35
平均值	43.50	90.35
标准偏差	1.20	3.54
RSD	0.030	0.039

联用方法, As(III), As(V), MMA, DMA 等四种形态砷的最小检出量分别为: 1.0, 2.3, 2.1, 8.3 μg · L⁻¹, As(III) 和 As(V) 的相对标准偏差(n=7) 分别小于 3% 和 4%。具体数据见表 1。

2.2 加标回收结果

抽取两个样品作加标回收实验。将每个样品平均分为 7 份, 分别加入同样体积的 As(III) 40 μg · L⁻¹, As(V) 80 μg · L⁻¹ 标准溶液, 回收率测定结果见表 2 和 3 表。

Table 2 Recovery of As(III) with the standard solution of arsenic added (μg · L⁻¹)

编号	试液浓度	测试浓度	回收率/%
1	42.16	42.57	100.99
2	40.73	41.84	102.73
3	41.98	41.11	97.92
4	41.08	43.91	106.89
5	41.92	42.39	101.12
6	42.13	42.73	101.42
7	42.27	41.58	98.37

Table 3 Recovery of As(V) with the standard solution of arsenic added (μg · L⁻¹)

编号	试液浓度	测试浓度	回收率/%
1	83.40	85.22	102.18
2	83.46	90.82	108.82
3	86.98	87.37	100.46
4	94.52	96.88	102.49
5	86.30	82.72	95.85
6	83.45	84.87	101.70
7	87.46	92.48	105.74

实验数据表明, As(III) 和 As(V) 的回收率分别在 97% ~ 107% 与 9% 5~ 109% 之间, 说明用该方法测定砷的存在形态是可行的。

2.3 淋滤液测试

为了研究金矿浮选尾矿中砷的形态, 在实验室进行了柱实验研究。浮选尾矿来自辽宁凤城, 采用去离子水以 8.9 × 10⁻⁶ cm · s⁻¹ ~ 1.07 × 10⁻⁵ cm · s⁻¹ 流速淋滤尾矿柱, 图 2 为淋滤液谱图。淋滤液与标准溶液谱图相比同样具有很好的峰形, 但当 As(V) 浓度较高时, 有拖尾现象。造成 As(V) 谱

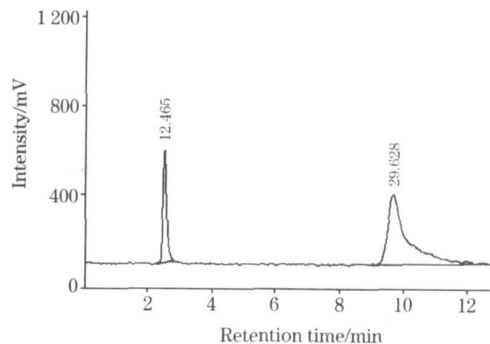


Fig 2 Chromatogram of of leachate from gold mine tailings

线拖尾现象的原因是使用的流动相 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液, 其价态低, 同 As(V) 结合程度高, 因而造成分离时间长, 反应在图谱上为拖尾。消除高浓度砷拖尾现象可以采用稀释测试样品, 或使用高价态的流动相, 或采用剃度淋洗的方法。实验中四种价态的砷能够彻底分离, 且无干扰离子, 采用峰面积积分的方法, 可计算出砷含量。

2.4 尾矿中砷分布规律

在水环境中影响砷存在形态的最主要因素是氧化还原电位(Eh)和 pH 值。本实验测试了淋滤水样的氧化还原电位和 pH 值(Eh 在 140~300 mV, pH 值在 7.4~7.9 之间)。淋滤液中砷的存在形态以无机砷为主, 淋滤水样中砷的存在形态符合不同 Eh, pH 值下各种形态砷的分布规律^[1]。说明采样和测试过程中的条件符合尾矿淋滤液的自然状态下的条件, 测试方法可行。

2.5 干扰因素分析

在使用 IG-HG-AFS 方法时, 溶液进入氢化物发生系统, 能被还原为氢化物的元素有 As, Sb, Bi, Se, Ze, Pb, Sn,

Te, Cd, Zn 等。在测试的金矿尾矿的淋滤液中只有 As 离子, 没有检测到其他离子的存在。因此在测量的过程中没有其他离子的干扰, 能够获得良好的峰形和稳定谱图。

淋滤液中含有的其他离子 Mn, Cu, Fe, SO_4^{2-} 等, 由于不能被氢化, 在原子荧光中检测不到, 同样不影响砷的测量。

3 结 论

(1) 采集的野外水样和浮选尾矿的淋滤水样中砷主要以 As(V) 的形态存在, 与不同 Eh, pH 值下各种形态砷的分布规律相符。说明实验室尾矿淋滤液能够替代自然降水条件下的淋滤液, 可以进行尾矿中砷的转化和迁移的进一步研究。

(2) 使用离子色谱-氢化物发生-原子荧光联用测试不同价态砷的方法, 测试精密密度可以达到 4%, 回收率在 95%~109% 之间, 检出限可达到 $\text{As(III)} 1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{As(V)} 2.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。没有干扰离子, 适合于金矿及其尾矿、尾矿淋滤液及环境水体中不同价态砷的测试。

参 考 文 献

- [1] ZHAO Feng-hua(赵峰华). Geochemistry of Acid Water in Coal Mine(煤矿酸性水地球化学). China Coal Industry Publishing House(煤炭工业出版社), 2005, 39.
- [2] Gong Zhilong, Lu Xiufen, Ma Mingsheng, et al. Talanta, 2002, 58: 77.
- [3] Bednar A J, Garbarino J R, Burkhardt M R, et al. Water Research, 2004, 38: 355.
- [4] Marta Segura, Juan Mu? oz, Yolanda Madrid, et al. Anal. Bioanal. Chem., 2002, 374: 513.
- [5] YANG Li-li, GAO Li-rong, ZHANG De-qiang(杨莉莉, 高丽荣, 张德强). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 491.
- [6] Ji-hun Ryn, Suduan Gao, Rand Y A Dahlgren, et al. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(17): 2981.
- [7] XING Xiao-mei, MEI Jian-ming(邢晓梅, 梅建鸣). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 995.
- [8] GONG Qi, YUAN Ai-ping, HUANG Yu-long, et al(龚琦, 袁爱萍, 黄玉龙, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 789.
- [9] ZHAO Jing-yuan, ZHAO Jian-fei, ZHAO Yu-hong(赵静媛, 赵剑飞, 赵宇宏). Environmental Science and Management(环境科学与管理), 2005, 30(3): 91.
- [10] WEI Xiang-li, WANG Jing, LUO Li-li, et al(魏向利, 王静, 罗力力, 等). Shihezi Technology(石河子科技), 2002, 3: 10.

Application of IG-HG-AFS Determination Method for Arsenic in Gold Mine Tailings

LUO Xi-ming¹, ZHAO Li-qian¹, XU Bu-xian²

1. School of Water Resource & Environment, China University of Geoscience, Beijing, 100083, China

2. School of Science and Technology, Donghua University, Fuzhou 344000, China

Abstract A method for the determination of species (arsenite (As(III)), arsenate (As(V)), monomethylarsonic acid (MMA) and dimethylarsinic acid (DMA)) in solution samples of gold mine tailings has been applied. The analytical method used was ion chromatography coupled on-line to atomic fluorescence spectroscopy through hydride generation with the mobile phase $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (pH 6.0). The recovery with the standard solution of arsenic added into the water samples was very good (recovery 95%~109%). The arsenic species were separated completely; arsenic speciation was stable and the detection limits were very low: $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ As(III) and $2.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for As(V) . The method is fit for the determination of arsenic species in the solution of gold mine, gold mine tailings and the polluted water around the gold mine.

Keywords Ion chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry(IG-HG-AFS); Arsenic speciation analysis; Gold mine tailings

(Received Aug. 6, 2006; accepted Nov. 16, 2006)