

微波等离子体原子发射光谱分析膨润土中总砷的研究

李爱阳¹, 符 靓^{2*}

1. 湖南工学院材料与化学工程学院, 湖南 衡阳 421002
2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045

摘 要 膨润土是由比例为 2 : 1 的 Si—O 四面体和 Al—O 八面体交替组成具有层状结构的硅酸盐天然黏土矿物, 膨润土的多孔结构、化学组成、可交换离子类型以及较小的晶体尺寸, 赋予了膨润土具有化学活性表面积大、阳离子交换容量大以及孔隙率高的独特性能, 广泛应用于石化、冶金、食品、医药和环保等各个领域。在膨润土的开发利用过程中, 其所含元素 As 可能通过迁移对人体健康构成潜在风险。采用硝酸-盐酸-氢氟酸对膨润土进行微波消解, 加入高氯酸在电热板上对消解溶液继续进行低温消解, 利用微波等离子体原子发射光谱(MP-AES)联用多模式样品引入系统(MSIS)测定膨润土中总 As 含量。采用 25% (w/v) 碘化钾为预还原溶液对 As 的形态进行预还原, 将 As(V) 还原为 As(III), 利用硼氢化钠/氢氧化钠在 MSIS 中将 As(III) 转变为气态氢化物(AsH₃), 通过优化 MP-AES 的最佳观测位置和雾化气流量, 获得最佳分析性能, 选择 188.979 nm 为 As 的分析波长避开了谱线重叠干扰, 使用快速线性干扰校正(FLIC)模型校正了背景干扰, 选择 261.542 nm 为内标元素 Lu 的分析波长校正了基体效应。As 的检出限(LOD)为 0.41 μg · L⁻¹, 通过测定国家标准参考物质对分析方法进行评价, As 的测定值与标准参考物质的认定值一致, 相对标准偏差(RSD) ≤ 2.80%, 验证了方法的准确性好, 精密度高。对来自中国不同产地的 12 个膨润土的分析显示, 所有样品中总 As 的浓度相对较低(As 的平均含量在 3.51~12.6 mg · kg⁻¹ 之间), 按照中华人民共和国国家标准 GB 2760—2014 食品安全国家标准食品添加剂膨润土中规定的总 As 浓度限量标准, 所有膨润土样品中的 As 含量均没有超标。采用大气氮气为等离子体气的 MP-AES 降低了运行成本, 提高了分析效率, 为膨润土的质量控制提供了可靠的方法, 具有运行安全稳定、操作简单快速、适用性强等优点。

关键词 膨润土; 微波等离子体原子发射光谱; 总 As; 氢化物发生; 快速线性干扰校正

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3671-05

引 言

膨润土是具有层状结构的硅酸盐天然黏土矿物, 独特的多孔结构、化学组成、可交换离子类型以及较小的晶体尺寸赋予了膨润土具有吸附表面积大、孔隙率高、阳离子交换容量大等特征^[1], 在食品、环境、医药、化工、材料等领域得到了广泛应用^[2]。As 是分布在膨润土中的非金属元素, 国际癌症组织将 As 及其化合物列为一类致癌物, 在膨润土的开发利用过程中, 其所含 As 可能通过迁移对人体健康构成潜在风险^[3], 因此必须严格限制膨润土中 As 的含量, GB 2760—2014 食品安全国家标准食品添加剂膨润土中规定 As

的含量 ≤ 15 mg · kg⁻¹, 建立快速准确测定膨润土中 As 含量分析方法具有十分重要的意义。

目前, 有关 As 的测定已开发出多项重要的技术, 主要分析方法有电化学分析法和原子光谱法。电化学分析法具有操作简单、分析速度快、选择性好和灵敏度高的优势, 但电化学分析法的重复性差, 抗干扰能力弱, 高酸性介质中可能导致析氢, 许多电化学行为尚不清楚或无法解释, 限制了电化学分析法的应用^[4]。原子光谱分析法包括原子吸收光谱法(AAS)^[5]、原子荧光光谱法(AFS)^[6]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[7-9], 其中, 采用 AAS 法测 As 的原子化效率低, 导致分析灵敏度低, 检出限偏高; 采用 AFS 测 As 易产生荧光猝灭

收稿日期: 2020-12-01, 修订日期: 2021-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(81603400), 湖南省自然科学基金项目(2019JJ60026), 湖南省教育厅重点项目(20A140), 湖南省应用特色学科材料科学与工程学科(湘教通[2018]469号), 湖南省工程研究中心(湘发改委高技[2019]853号)资助

作者简介: 李爱阳, 女, 1969年生, 湖南工学院材料与化学工程学院教授 e-mail: layllp@163.com

* 通讯作者 e-mail: fuliang@vip.163.com

现象,受散射光干扰导致分析过程的稳定性差;采用 ICP-AES 和 ICP-MS 法测 As 仍然面临诸多挑战,As 的第一电离能很高,即使在高温电感耦合等离子体(ICP)中,由于 As 电离不充分,在高基质样品中的分析信号会仍然受到严重抑制;氢化物发生(HG)为氢化物元素的测定提供了强大的进样技术,与原子光谱技术联用提高了灵敏度,消除了基质干扰^[10]。然而,这些原子光谱分析技术均需使用易燃气体或高纯氦气,存在安全隐患或分析成本高,限制了对大量样品进行日常现场监测的应用。

微波等离子体原子发射光谱(MP-AES)利用磁场耦合微波能量激发微波等离子体(MP)光源,形成稳定的 MP,属于微波激发的原子光谱分析技术^[11-13]。集成在 MP-AES 中的氮气发生器从空气中提取氮气为 MP 提供连续的工作气源,降低了分析运行成本。本文采用硝酸-盐酸-氢氟酸对膨润土进行微波消解,经高氯酸低温消解后赶酸,利用 MP-AES 测定其中总 As 含量,以期对膨润土中总 As 的高通量测定提供低成本分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

Agilent 4200 微波等离子体原子发射光谱仪,配备多模式样品引入系统(MSIS)、4107 氮气发生器、惰性氧化铝炬、惰性 OneNeb 雾化器、惰性双通道雾化室(美国 Agilent 公司);MARs 5 微波消解系统(美国 CEM 公司);Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

MP-AES 优化后的操作条件为:雾化气流量 $0.45 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;泵速 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$;观测位置 10;读数时间 20 s;重复 3 次;稳定时间 20 s;样品提升延迟时间 40 s;背景校正;快速线性干扰校正(FLIC);As 的分析波长 188.979 nm ;内标元素 Lu 的分析波长 261.542 nm 。

1.2 标准溶液与试剂

$1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As 单元素标准溶液、碘化钾(优级纯)、硼氢化钠(优级纯)、氢氧化钠(优级纯):国药集团化学试剂有限公司;65%(w/w)的硝酸、37%(w/w)的盐酸、40%(w/w)的氢氟酸:德国 Merck 公司;岩石成分分析标准物质 GBW07104,GBW07106,GBW07109 和 GBW07110,地球物理地球化学勘查研究所;膨润土样品来自河南、浙江、河北。

1.3 样品处理

准确称取在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下烘干 2 h 的膨润土样品 0.2 g 于微波消解罐中,加入少量超纯水润湿后依次加入 6 mL 硝酸,2 mL 盐酸和 5 mL 氢氟酸,旋紧罐盖进行消解。设置微波消解最大功率 $1\ 600 \text{ W}$,升温程序为:3 min 升温至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 3 min;7 min 升温至 $150 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 3 min;5 min 升温至 $170 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 3 min;5 min 升温至 $190 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 10 min。消解完成后转移至聚四氟乙烯烧杯中,加入 1 mL 高氯酸后在电热板上低温加热冒烟近干,冷却后用 10%(v/v)的盐酸溶液转移至 50 mL 容量瓶中,加入 25%(w/v)的碘化钾溶液 2 mL,用 10%(v/v)的盐酸溶液定容待测。

1.4 方法

设置 MSIS 的氢化物发生模式(见图 1),将硼氢化钠/氢氧化钠还原剂溶液经管线 1 连接至雾化器顶部,样品溶液经管线 3 连接至雾化器底部,管线 4 为废液排出通道,由于不使用传统雾化技术,用堵头将闲置管线 2 堵住。

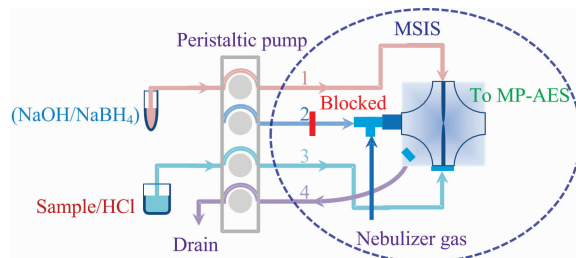


图 1 用于氢化物发生的多模式样品引入系统(MSIS)设置
Fig. 1 Multimode sample introduction system (MSIS) setup for hydride generation

分别配制 $0.0, 10, 20, 50, 100$ 和 $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As 标准溶液,在优化的 MP-AES 操作条件下进行测定,利用 As 与内标元素镧(Lu)谱线强度的比值所对应的浓度进行线性回归,建立校准曲线。在相同操作条件下测定空白和样品溶液,根据校准曲线计算样品溶液中 As 的含量。

2 结果与讨论

2.1 样品处理方法选择

膨润土结构复杂,主要基质组成成分为硅铝,通常夹杂有泥砂、火山碎屑以及凝灰质泥岩等,给膨润土样品的处理带来难度。采用碱熔融法处理膨润土样品消解效果好,但 As 及其化合物在高温熔融条件下会挥发损失;GB 5009.11—2014 中的 HG-AFS 法采用硝酸-高氯酸-硫酸体系在电热板上消解膨润土样品,在消解过程中膨润土会膨胀和崩解,出现爬壁现象,由于消解体系不能破坏膨润土的矿物晶格,对于膨润土中夹杂的致密坚硬碎屑消解不彻底,该国标法有必要补充完善;由硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸组成的混合酸是岩矿分析中通用的消解体系,在常压敞开消解过程中,经长时间低温加,热膨润土仍然出现了爬壁现象,需反复加酸溶解残渣并不断赶酸才能彻底消解,操作复杂烦琐且费时;采用硝酸-盐酸-氢氟酸在微波消解系统中消解膨润土样品,硝酸主导氧化作用,盐酸能破坏膨润土中的铝氧八面体结构,氢氟酸破坏膨润土中的硅氧四面体结构,但消解结束后仍有少量有机质残留,后续采用高氯酸辅助氧化去除,具有消解速度快、试剂消耗少、样品消解彻底等优势。因此,本实验首先采用硝酸-盐酸-氢氟酸对膨润土样品进行微波消解,然后加入高氯酸在电热板上低温加热消解,得到了清澈透明无残渣的膨润土消解溶液。

2.2 工作条件优化

采用氮气的微波等离子体(microwave plasma, MP)所形成的等离子体温度(约 $5\ 000 \text{ K}$)比氦气的 ICP($8\ 000 \sim 10\ 000 \text{ K}$)低,低温限制了高电离能元素 As 在 MP 中不能完全电离,MP 诱导样品热分解的能力也比 ICP 弱。因此,As 在

MP 中受激发形成的谱线数量少且强度低, 需通过优化 MP-AES 工作条件减少干扰并获得 As 的高信号强度。从表 1 可以看出, As 在 193.695 nm 处的原子线为最灵敏谱线, 在 234.984 nm 处的原子线为次灵敏谱线, 在 188.979 nm 处的原子线为第三灵敏谱线, 然而, Fe 在 193.663 nm 处的谱线对 As 的最灵敏谱线构成了干扰, As 在 234.984 nm 处的次灵敏线受到了来自 Fe, Co 和 Be 的干扰, 由于膨润土中 Fe

的含量远高于 As 的含量, Co 和 Be 的含量与 As 相当, 因此, 本实验中 As 的最灵敏线和次灵敏线均受到了严重干扰。As 在 188.979 nm 处的谱线灵敏度稍低于 193.695 和 234.984 nm, 但无其他元素的谱线重叠干扰, 因此选择 188.979 nm 为 As 的分析波长, 从图 2 可以看出, 在 188.979 nm 处 As 的发射光谱峰对称性好且无干扰。

表 1 MP-AES 工作条件的优化
Table 1 Optimization of MP-AES working condition

Wavelength	Viewing position	Nebulizer gas flow / (L · min ⁻¹)	Spectral interferences	Sensitivity / (L · μg ⁻¹)
As: 193.695 nm	10	0.45	Fe: 193.663 nm	62.5
As: 234.984 nm	10	0.45	Fe: 234.830 nm, Co: 234.737 nm; Be: 234.861 nm	58.2
As: 188.979 nm	10	0.45	Interference-free	46.9

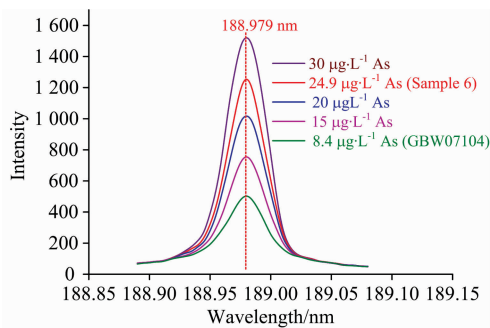


图 2 不同浓度 As 在 188.979 nm 处的发射光谱
Fig. 2 Emission spectra of As with different concentrations at 188.979 nm

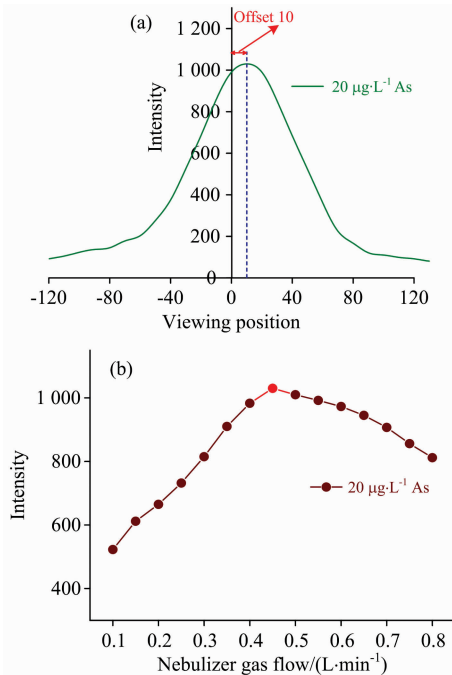


图 3 观测位置 (a) 和雾化气流量 (b) 对 As 信号强度的影响
Fig. 3 Effect of viewing position (a) and nebulizer gas flow (b) on signal intensity of As

从等离子体顶部观测, 不同分析谱线可能从中心观测点有轻微偏移, 为获得 MP-AES 测 As 的最佳观测位置, 使用 As 标准溶液优化了等离子体观测位置。通过图 3(a) 可以看出, As 的最高分析信号观察位置在等离子体对称轴外, 偏离对称轴 10 的位置, 本实验选择 As 的最佳观测位置为 10。As 的分析信号随雾化气流量的变化如图 3(b) 所示, 随着雾化气流量的增加, As 的信号强度逐渐增大, 当雾化气流量接近 0.45 L · min⁻¹ 时, As 的信号强度最大, 随后继续增大雾化气流量, As 的信号强度缓慢变小, 本实验选择雾化气流量为 0.45 L · min⁻¹。

2.3 干扰及校正

通过选择 As 的分析波长避开了光谱重叠干扰, 但仍然存在由样品基质和 MP 发射杂散光产生的背景干扰, 实验采用快速线性干扰校正 (FLIC) 技术进行校正^[11]。通过对空白溶液 (10% 的盐酸) 和 20 μg · L⁻¹ 的 As 元素标准溶液光谱响应数据进行建模, 利用数学模型将背景干扰从原始光谱信号中分离, 从而得到 As 的 FLIC 模型。从图 4 可以看出, As 的 FLIC 模型完全校正了背景干扰, 可准确获得 As 的净响应信号。

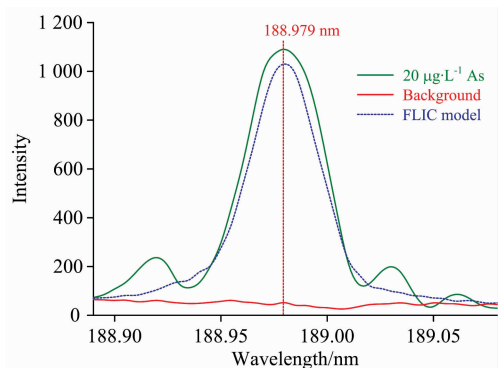


图 4 As (188.979 nm) 的快速线性干扰校正 (FLIC) 模型
Fig. 4 The fast linear interference correction (FLIC) model of As (188.979 nm)

针对 MP-AES 分析膨润土样品所产生的基体效应, 本实

验采用内标法进行校正,所有溶液上机测试前均手动加入 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Lu 为内标元素,选择 Lu 的分析波长为 261.542 nm ,利用 As 谱线与 Lu 谱线强度比值(相对信号强度)进行定量分析。结果表明,采用内标法定量,As 在 4 h 内连续测定的相对标准偏差(RSD)小于 3%,稳定了 As 长时间测定的相对信号强度,校正了基体效应。

2.4 方法分析性能评价

采用 MP-AES 测定不同浓度的 As 系列标准溶液,以 As 的相对信号强度(y)与标准溶液浓度(x , $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)进行线性

回归,得到校准曲线方程 $y=1.72 \times 10^{-4}x+9.23 \times 10^{-4}$,As 在 $1.32 \sim 200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内具有良好的线性关系(线性相关系数为 0.999 9)。采用 10% 的盐酸连续测定 10 次,以 3 倍标准偏差所对应的浓度得到 As 的 LOD 为 $0.41 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

选择系列硅镁质岩石成分分析标准物质(GBW07104, GBW07107, GBW07109, GBW07110)对分析方法进行了评价,每个标准物质重复测定 6 次。从表 2 可以看出,4 个标准物质的测定值与认定值基本一致,方法的准确性好, $\text{RSD} \leq 2.80\%$,方法的精密度高,验证了分析方法准确可靠。

表 2 采用 MP-AES 测定标准参考物质的分析结果($n=6$)

Table 2 Results obtained for analytes in standard reference materials using MP-AES ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $n=6$)

Sample	Certified			Determined		
	Mean/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	SD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%	Mean/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	SD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%
GBW07104	2.10	0.50	23.8	2.33	0.05	2.14
GBW07107	1.40	0.40	28.6	1.64	0.03	1.83
GBW07109	6.27	0.45	7.18	6.51	0.15	2.30
GBW07110	5.96	0.89	14.9	5.72	0.16	2.80

2.5 膨润土样品分析

采用本方法分析了来自河南、浙江、河北的 12 个膨润土样品(样品编号:1—12),每个样品重复测定 6 次,同时采用 GB 5009.11—2014 中的 ICP-MS 法进行对比分析。从见表 3

可以看出,12 个膨润土中总 As 含量在 $3.51 \sim 12.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,对照 GB 2760—2014,所有样品中 As 的含量均满足食品级膨润土的要求。

表 3 膨润土样品中 As 含量的分析结果($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n=6$)

Table 3 Analysis results of As content in bentonite samples ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n=6$)

Sample ID	MP-AES	GB method	Sample ID	MP-AES	GB method	Sample ID	MP-AES	GB method
1	5.08 ± 0.16	5.15 ± 0.10	5	9.05 ± 0.40	9.16 ± 0.45	9	10.4 ± 0.37	10.2 ± 0.41
2	9.72 ± 0.30	9.84 ± 0.35	6	6.23 ± 0.27	6.38 ± 0.20	10	8.76 ± 0.28	8.55 ± 0.30
3	6.51 ± 0.19	6.40 ± 0.22	7	3.51 ± 0.12	3.62 ± 0.09	11	5.39 ± 0.16	5.32 ± 0.18
4	12.6 ± 0.45	13.1 ± 0.37	8	4.83 ± 0.15	4.69 ± 0.43	12	7.36 ± 0.23	7.45 ± 0.45

3 结 论

采用硝酸-盐酸-氢氟酸为混合酸对膨润土进行微波消解后加入高氯酸低温消解,利用 MP-AES 可准确地测定膨润土中总 As 含量。尽管 MP-AES 的激发温度较低,但通过优化

MP-AES 的观测位置和雾化气流量稳定了 As 的分析信号,选择 188.979 nm 处的原子线为分析波长并结合 FLIC 建模技术校正了光谱干扰,As 的 LOD 为 $0.41 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。方法的突出优点是运行成本低,特别适合野外地质研究的现场检测。方法能推广应用于其他岩石样品中总 As 含量的测定。

References

- [1] Garcia-Romero E, Manchado E M, Suarez M, et al. Minerals, 2019, 2019, 9: 696.
- [2] Alexander J A, Zaini M A A, Surajudeen A, et al. Particul. Sci. Technol., 2019, 37(5): 538.
- [3] Rodriguez-Lado L, Sun G, Berg M, et al. Science, 2013, 341(6148): 866.
- [4] Liu Z G, Huang X J. TRAC-Trend. Anal. Chem., 2014, 60: 25.
- [5] Schlotthauer J, Brusa L, Liberman C, et al. J. Food Compos. Anal., 2020, 91: 103506.
- [6] Liu M, Mao X, Liu J, et al. At. Spectrosc., 2019, 40(3): 83.
- [7] HE Pan-hong, YANG Zhen, GONG Zhi-xiang, et al(贺攀红, 杨 珍, 龚治湘, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2020, 39(2): 235.
- [8] Chen S, Yan J, Li J, et al. At. Spectrosc., 2019, 40(3): 75.
- [9] Fu L, Shi S Y, Chen X Q. Food Chem., 2018, 245: 692.

- [10] CHEN Hai-jie, MA Na, BAI Jin-feng, et al(陈海杰, 马娜, 白金峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(9): 2896.
- [11] Karlsson S, Sjoberg V, Ogar A. Talanta, 2015, 135: 124.
- [12] Jung M Y, Kang J H, Choi Y S, et al. Food Chem. , 2019, 274: 20.
- [13] Balaram V. Microchem. J. , 2020, 159: 105483.

Study on the Analysis Total As in Bentonite With Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry

LI Ai-yang¹, FU Liang^{2*}

1. College of Material and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China

Abstract Bentonite is natural clay of layered phyllosilicates, composed of Si—O tetrahedral and Al—O octahedral sheets in the ratio of 2 : 1. Its vesicular structure, chemical composition, exchangeable ion type and small crystal size result in unique properties including large chemically active surface area, high cation exchange capacity and high porosity. It is widely used in petrochemical, metallurgy, food, medicine, environmental protection and other fields. As an element, bentonite may pose a potential risk to human health during the development and utilization of bentonite. This paper determined the total As content in bentonite by microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) combined with multimode sample introduction system (MSIS). Nitric acid, hydrochloric acid and hydrofluoric acid were used for microwave digestion of bentonite. After adding perchloric acid, the digestion solution was dissolved at low temperature on an electric heating plate. 25% (*w/v*) potassium iodide solution was used as prereduction solution to reduce As(V) to As(III), and sodium borohydride/sodium hydroxide was used to transform As(III) into gaseous hydride (AsH₃) in the MSIS. By optimizing the best viewing position and nebulizer gas flow of MP-AES, the best analytical performance of As measurement is achieved. The interference of spectral lines overlapping was avoided by selecting 188.979 nm as the analytical wavelength of As. The background interference was corrected by the fast linear interference correction (FLIC) model. The matrix effect was corrected by selecting 261.542 nm as the wavelength of the internal standard element Lu. The limit of detection (LOD) of As is 0.41 μg · L⁻¹. The analysis method was evaluated by the determination of national standard reference materials. The determination value of As was consistent with the certified value of standard reference material, and the relative standard deviation (RSD) was less than 2.80%, which verified the accuracy and precision of the method. The analysis of 12 bentonite samples from different places in China showed that the total As concentration was relatively low (the average content of As was between 3.51~12.6 mg · kg⁻¹). Based on the limits set by the National Standard of the People's Republic of China GB 2760—2014 food safety national standard food additive bentonite, the As content in all samples did not exceed the standard. MP-AES using atmospheric nitrogen as the plasma source reduces the operation cost, improves the analysis efficiency, and provides a reliable method for the quality control of bentonite. It has the advantages of safe and stable operation, simple and rapid operation and strong applicability.

Keywords Bentonite; Microwave plasma atomic emission spectrometry; Total As; Hydride generation; Fast linear interference correction

(Received Dec. 1, 2020; accepted Mar. 6, 2021)

* Corresponding author