

泡塑富集-石墨炉原子吸收光谱法测定痕量金*

The determination of trace Au by GFAAS after preconcentration with polyurethane foam

刘红毅¹, 李红叶², 梁祖顺²

(1 中国人民武装警察部队黄金第十支队, 云南 昆明 650111; 2 云南核工业 209 地质队实验室, 云南 昆明 650011)

LIU HongYi¹, LI HongYe² and LIANG ZuShun²

(1 No. 10 Detachment of General Gold Party, Chinese People's Armed Police Force, Kunming 650111, Yunnan, China; 2 Lab of No. 209 Geological Party, Yunnan Nuclear Industry, Kunming 650011, Yunnan, China)

摘要 文章介绍了在 Fe^{3+} 存在条件下, 以抗坏血酸和硝酸铵为基体改进剂, 利用泡沫塑料分离富集, 采用斜坡升温 and 长寿命石墨管的石墨炉原子吸收光谱法, 对化探样品中的痕量金进行测定。实验结果表明, 在 Fe^{3+} 加入量 $\geq 50 \text{ mg}$, 王水浓度在 5%~20%, 硫脲浓度 $\geq 8 \text{ g/L}$ 条件下, 解脱时间 $\geq 10 \text{ min}$ 时, 泡塑对金的吸附趋于完全。方法检测限为 0.1×10^{-9} , 精密度达 11.49%~14.95%。该方法已应用于化探样品中金的分析工作中, 并取得了令人满意的结果。

关键词 地质学; 痕量金; 泡塑分离富集; 基体改进剂; 原子吸收光谱法

随着分析仪器技术的不断发展和推广, 石墨炉原子吸收光谱法已广泛应用于地质样品中痕量金的测定(孙晓玲等, 2002; 云作敏等, 2006; 袁园, 1998)。本文在前人工作的基础上, 对聚醚型聚胺酯泡塑富集金的介质条件进行了详细研究。使用美国热电公司的 M-6 型原子吸收分光光度计, 标准涂层石墨管, 采用斜坡升温技术, 以抗坏血酸和硝酸铵为基体改进剂, 提高了测定灵敏度和精密度, 同时也延长了石墨管的使用寿命。利用交流塞曼扣背景和峰高的测量技术, 仪器自动稀释标准曲线, 实验测定限低、灵敏度高、精密度好, 能满足地勘样品中化探样品的痕量金分析的要求。该实验方法已成功地应用于化探样品中金的生分析中。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

主要仪器: 美国热电公司生产的 M-6 型原子吸收分光光谱仪; 标准涂层石墨管; 金空心阴极灯。

主要试剂: 金标准储备液 1 mg/ml (10%王水介质); 金标液工作液, 40 ng/ml (10%王水介质), 由金标准储备液采用逐级稀释法配制而成; 硫脲溶液, 10 g/L水溶液, 现用现配; 抗坏血酸溶液, 20 g/L水溶液, 现用现配; 硝酸铵溶液, 20 g/L水溶液; Fe^{3+} 溶液, 100 g/L水溶液, 称取 485 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 L水中。实验所用试剂均为分析纯, 水为去离子水。

1.2 泡塑的制备

将市售的聚醚型聚胺酯泡沫塑料(薛光, 1990)剪去边皮后, 锥成约 0.05 g 左右的泡塑, 用 5%的盐

*第一作者简介 刘红毅, 女, 1968 年生, 高级工程师, 主要从事地质矿产品化学分析及技术管理工作。E-mail: liuhongyi92@sohu.com

酸溶液泡 1 h 后, 用水漂洗, 挤干后备用。

1.3 仪器工作条件

实验样品在 M-6 型原子吸收分光光度计上测定。仪器工作条件: 灯电流 8 mA, Au 的测定波长 242.8 nm, 狭缝长 0.5 nm, 进样体积为 10 μ l 或 20 μ l, 测定方式为峰高直读。石墨炉加热程序见表 1。

表 1 石墨炉加热程序

实验步骤	温度/°C	时间/s	斜坡 / (°C/s)	氩气流量/ (L/min)
干燥	80	20	10	0.2
干燥	100	30	10	0.2
灰化	800	20	150	0.2
原子化	1900	3		
清除	2500	3		0.2
冷却		10		0.2

1.4 实验方法

实验步骤: 移取适量的金标准工作液于 250 ml 锥形瓶中, 加入 20 ml 王水, 再入 1 ml 左右的 Fe^{3+} 溶液, 稀释至 100 ml, 摇匀后加入 4 个小泡塑, 排去气泡后, 将锥形瓶置于振荡器上振荡 1 h; 取出泡塑, 用水洗净, 挤干, 放入预先准确加入了 5 ml 硫脲溶液的 10 ml 比色管中, 在沸水浴中保持 20 min, 趁热取出泡塑, 溶液冷却后上机测定。

标准曲线绘制: 移取 200 ng 金标准, 按实验方法操作, 所得溶液作为主标准, 利用仪器自动稀释功能得到如下不同含量 (ng/ml) 的标准曲线: 0, 4, 8, 16, 20, 30, 40。

1.5 样品分析方法

称取 10.0 g 样品于 25 ml 瓷坩埚中, 低温置于马弗炉中, 于 700 °C 灼烧 2 h, 取出冷却后, 倒入 250 ml 锥形瓶中, 加少量的水润湿样品, 加入新配制的浓王水 40 ml 和 1 ml Fe^{3+} 溶液, 置于电热板上加热 30 min 左右后取下, 加入 60 ml 左右的水, 放入 4 个小泡塑, 以下操作同实验方法。

2 结果讨论

2.1 干燥温度与时间的选择

配制 40 ng/ml 金标准溶液, 选择 80~120 °C 斜坡升温, 将干燥阶段分为 80 °C 和 100 °C 两阶段, 有效防止了溶液在干燥阶段溅飞而损失的现象。干燥时间选择为 20s 和 30s。

2.2 灰化、原子化温度选择

选择确定的干燥温度和时间, 经过试验, 得到灰化和原子化温度曲线 (见图 1)。由图 1 可知, 最佳的灰化温度为 800 °C, 最佳原子化温度为 1900 °C。

2.3 Fe^{3+} 用量选择

按照实验方法, 分别取含 100 ng Au 的金标准溶液, 改变 Fe^{3+} 溶液的加入量, 进行 Au 的回收实验。实验结果表明 (表 2), Fe^{3+} 溶液的加入可明显提高泡塑对 Au 的吸附能力, 当其加入量大于 50 mg, 吸附趋于完全。为了保证实际样品溶液中 Au 的定量吸附, 本实验选择 Fe^{3+} 的加入量为 100 mg。

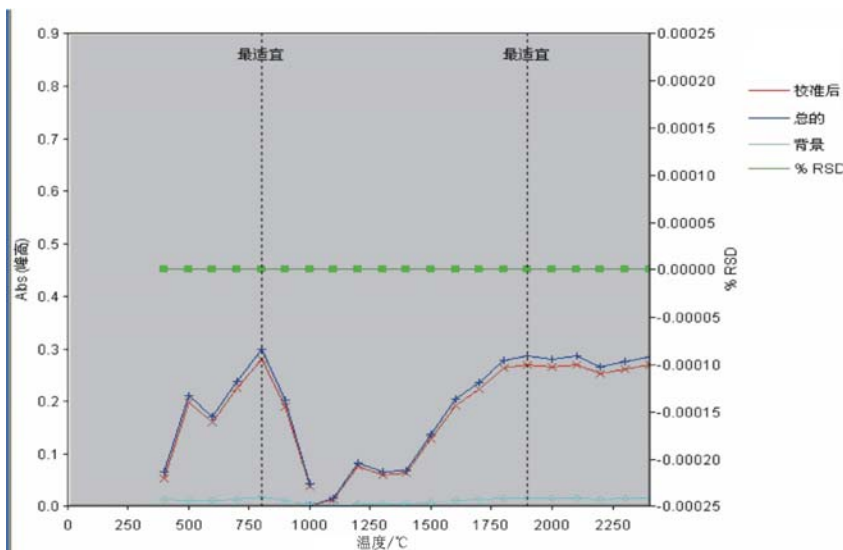


图 1 灰化、原子化温度曲线图

表 2 Fe³⁺加入量与金回收率的关系

加入量/mg	回收率/%	加入量/mg	回收率/%
0	79.8	40	97.8
10	82	50	100.2
20	83.5	80	100.8
30	91	100	100.1

2.4 王水介质浓度选择

分别移取 0.04 μg 金于 6 个 250 ml 锥形瓶中，选择王水浓度分别为 2 %、5 %、10 %、15 %、20 %、30 %，控制体积为 100 ml，以下按本实验方法。测得结果表明（表 3），当王水浓度为 5 %~20 % 时，泡塑对金的吸附趋于完全，回收率理想，但当王水浓度达到 30 % 时，回收率明显降低，泡塑对金的吸附能力也随之降低。本实验选择王水浓度为 5 %~15 %。

表 3 介质浓度对泡塑吸附的影响

金加入量/μg	王水浓度/%	吸光度 A	回收率/%
0.04	2	0.283	65
0.04	5	0.408	95
0.04	10	0.43	100
0.04	15	0.426	100
0.04	20	0.442	102
0.04	30	0.366	85

2.5 振荡时间选择

分别移取 0.04 μg 金于 5 个 250 ml 锥形瓶中，按照实验方法操作。改变振荡时间，得到测定结果见表 4。由表 4 可知：当振荡时间≥40 min 时，吸附趋于完全。本实验选择振荡时间为 1 h。

表 4 振荡时间对泡塑吸附的影响

金加入量/ μg	振荡时间/min	吸光度 A	回收率/%
0.04	20	0.378	87.5
0.04	30	0.413	95
0.04	40	0.432	100
0.04	60	0.435	100
0.04	80	0.426	97.5

2.6 硫脲浓度选择

分别取 0.04 μg 金于 6 个 250 ml 锥形瓶中, 按实验方法操作。解脱时选择如下 6 种不同的硫脲浓度, 实验结果表明 (见表 5), 硫脲浓度在 ≥ 8 g/L 时解脱完全。本实验选择 10 g/L 的硫脲溶液作为解脱液。

表 5 硫脲浓度对泡塑吸附的影响

金加入量/ μg	硫脲浓度/g/L	吸光度 A	回收率/%
0.04	2	0.306	70
0.04	4	0.381	87.5
0.04	6	0.414	95
0.04	8	0.433	100
0.04	10	0.435	100
0.04	12	0.447	102

2.7 解脱时间的选择

分别移取 0.04 μg 金于 250 ml 锥形瓶中, 按照实验方法操作。改变沸水浴保持的时间, 所得实验结果见表 6。由表 6 可看出, 解脱时间在 ≥ 10 min 时, 解脱趋于完全, 但当解脱时间超过 30 min, 由于挥发作用使溶液体积减少, 导致测定结果偏高。本实验选择 15 min 作为解脱时间。

表 6 解脱时间对泡塑吸附的影响

金加入量/ μg	解脱时间/min	吸光度 A	回收率/%
0.04	5	0.358	82.5
0.04	10	0.433	100
0.04	15	0.436	100
0.04	20	0.433	100
0.04	30	0.444	102
0.04	40	0.466	107.5

2.8 基体改进剂的影响

本实验方法基体改进剂通过仪器自动进样系统自动加入, 进样量 5 μl 。按照实验方法, 制备 40 ng/ml 的金标准溶液, 选择 20 g/L 抗坏血酸溶液或 20 g/L 硝酸铵溶液作为基体改进剂。通过大量的实验得出如下结论: 当使用抗坏血酸作为基体改进剂时, 金的灵敏度明显提高; 使用硝酸铵作为基体改进剂时, 扣背景能力增强, 测定的灵敏度稍低, 但重现性有较大的提高。本实验采用两种基体改进剂联合使用, 既提高了

测定灵敏度又保证了很好的稳定性,同时也增强了石墨管的使用寿命(单用抗坏血酸石墨管用 700~800 次,用两种基体改进剂,石墨管能用到 1 000~1 200 次)。

3 方法验证

3.1 方法检出限和精密度

按选定的方法条件,以 12 件样品空白溶液的 3 倍标准偏差作为检出限,得到本法的检出限为 0.1×10^{-9} 。对 12 个不同时间、不同批次、不同分析人员所插入分析样品中的标样分析结果进行统计,计算方法的精密度分别为 14.95%、13.75%、11.88%、11.49% (表 7)。

表 7 方法精密度测试结果

标样名称	推荐值/ 10^{-9}	分析次数	平均值/ 10^{-9}	相对标准偏差/%
GAu-8	0.5	12	0.48	14.95
GAu-9	1.5	12	1.53	13.75
Gau-11	11.4	12	11.2	11.88
GAu-13	50	12	51.2	11.49

3.2 准确度

按本实验所选条件对国家一级标样 GBW07242、GBW07243、GBW07228、GBW07245、GBW07246、GBW07247 进行了分析,所测结果均在推荐值范围内 (见表 8)。采用本实验方法对 7 个生产样品的实测结果,与其他方法测定结果较为相近,说明该方法较为可靠,准确度较高 (见表 9)。

表 8 标样分析结果

样品编号	测定值/(ng/g)	推荐值/(ng/g)	相对误差/%
GBW07242	0.53	0.5±0.1	6.0
GBW07243	1.52	1.5±0.2	1.3
GBW07228	3.41	3.4±0.2	0.3
GBW07245	11.5	11.4±0.7	0.9
GBW07246	21.0	21.5±1.1	2.2
GBW07247	50.5	50±2	0.1
GBW07248	101	100±3	1.6

表 9 样品分析结果

样品编号	本测定方法结果/ 10^{-9}	其他测定方法结果/ 10^{-9}
700225	1.7	2.0 Δ
700816	5.8	4.7 Δ
701516	12.5	12.7 Δ
702356	45.9	44.8 Δ
700893	112	109 Δ
700326	>300	500 *
701258	>300	450 *

注: Δ 为活性炭吸附-化学光谱法分析结果; * 为火焰原子吸收光谱法分析结果。

4 结 论

实验表明, 泡塑富集-石墨炉原子吸光光谱法测定痕量金, 在 Fe^{3+} 加入量 $\geq 50 \text{ mg}$, 王水浓度在 5%~20%, 硫脲浓度 $\geq 8 \text{ g/L}$ 条件下, 解脱时间 $\geq 30 \text{ min}$ 时, 泡塑的吸附趋于完全。实验检测限为 0.1×10^{-9} , 精密度达 11.49%~14.95%。

该方法已应用于化探样品中金的分析工作中, 并取得了令人满意的结果。

参 考 文 献

- 薛 光. 1990. 金的分析化学[M]. 北京: 宇航出版社. 174-180.
- 孙晓玲, 于照水, 张 勤. 2002. 泡沫塑料吸附富集-石墨炉原子吸收光谱法测定勘查地球化学样品中超痕量金[J]. 岩矿测试, 21(4): 266-270.
- 云作敏, 孟 红, 苏 丹. 2006. 石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中痕量金[J]. 黄金, 27(10): 50-51.
- 袁 园. 1998. 原子吸收石墨炉快速测定痕量金[J]. 岩矿测试, 7(2): 194-197.

<http://www.kcdz.ac.cn/>