

文章编号: 0254- 5357(2010) 03- 0282- 05

## 低氧低分压环境下泡塑吸附 - 石墨炉原子吸收光谱法 测定化探样品中的痕量金

王 祝, 邵 蓓, 邬国栋, 李明礼

(西藏地勘局中心实验室, 西藏 拉萨 850033)

**摘要:** 针对西藏低氧低分压环境下痕量金的测定, 探讨了溶矿介质、解脱时间、吸附温度、 $\text{Fe}^{3+}$ 加入量等对测定结果的影响。确定了最佳测定条件, 并较详细讨论了  $\text{Fe}^{3+}$ 在溶矿和吸附过程中的重要作用。方法检出限为 0. 102 ng/g, 测定范围为 0. 24 ~ 300 ng/g, 准确度 ( $\lg C$ ,  $n = 12$ ) 为 0. 01 ~ 0. 03, 精密度 (RSD,  $n = 12$ ) 为 1. 61% ~ 7. 33%, 很好地解决了西藏地区低氧低分压低温环境下痕量金测定的技术难题。

**关键词:** 低氧低分压; 化探样品; 痕量金; 石墨炉原子吸收光谱法

**中图分类号:** O614. 123; O657. 31

**文献标识码:** B

## Determination of Trace Gold in Geochemical Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Polyurethane Foam Preconcentration under Hypobaric Hypoxia Condition

WANG Zhu, SHAO Bei, WU Guo-dong, LIM ing-li

(Central Laboratory of Tibet Geological Exploration Bureau, Lhasa 850033, China)

**Abstract:** In order to determine trace gold in geochemical samples by GF-AAS under hypobaric hypoxia condition in Tibetan areas, the effects of digestion solvents, adsorption temperature, desorption time and dosage of  $\text{Fe}^{3+}$  on the determination were discussed. GF-AAS measurement condition was optimized and the catalytic mechanism of  $\text{Fe}^{3+}$  during sample processing and pre-concentration steps was studied in detail. The detection limit of the method for Au was 0. 102 ng/g with dynamic range of 0. 24 ~ 300 ng/g. The accuracy of the method was 0. 01 ~ 0. 03 ( $\lg C$ ,  $n = 12$ ) with precision of 1. 61% ~ 7. 33% RSD ( $n = 12$ ). The method has been applied to the determination of trace gold in geochemical samples in Tibetan with satisfactory results.

**Key words:** hypobaric hypoxia condition; geochemical sample; trace gold; graphite furnace atomic absorption spectrometry

由于分析测试技术的不断发展, 化探样品的分析测试已不仅仅是满足异常查证。为了加强矿产资源远景调查工作, 进一步提高样品分析测试质量, 中国地质调查局组织专家编写了《地球化学普查 (比例尺 1: 50 000) 规范样品分析技术要求补充规定》<sup>[1]</sup>, 同时强调在矿产远景调查地球化学样

品测试分析中达到定量分析水平, 并确定了地球化学普查多元素分析质量等级评分标准。痕量金作为化探样品的基本分析元素之一, 采用的方法主要有发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 和石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS)。GFAAS法检出限低、精密度好、准确度高, 且分析

收稿日期: 2009-08-12; 修订日期: 2009-12-09

作者简介: 王祝 (1982 - ), 男, 四川绵竹市人, 工程师, 主要从事地质实验测试、盐湖无机化工工作。

E-mail: wang\_zhu825@163.com。

仪器自动化程度高,能满足短时间内大批量样品的分析要求,是地球化学样品痕量金测试的理想方法;但针对西藏及高原地区低氧低分压环境下痕量金的分析测试技术研究,尚未见文献报道。

本文作者在前人工作基础上<sup>[2-10]</sup>,针对低氧低分压环境下的样品处理和仪器条件,进行了一系列的优化试验,解决了低氧低分压环境下样品中金的溶解不完全、样品处理时间长、低温环境下泡沫塑料对金的吸附不完全(回收率低)的技术难题,使用美国 PerkinElmer 公司 AA600 石墨炉原子吸收光谱仪,采用斜坡升温技术,探索出了适合西藏等高原地区低氧低分压环境下地质样品中痕量金测定的方法。方法检出限低、准确度高和精密度好,已成功应用于西藏地勘局中心实验室化探样品痕量金的分析测试工作中。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

AA600 石墨炉原子吸收光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),标准涂层石墨管, Au 空心阴极灯。

仪器工作条件为:灯电流 10 mA,波长 242.8 nm,狭缝宽度 0.5 nm,进样体积 20  $\mu$ L,测量方式为峰高方式。由于化探样品中金的含量非常低,属于痕量分析,采用峰高测量方式,能有效提高分析方法的灵敏度,降低检出限。

### 1.2 标准和主要试剂

Au 标准溶液(100 ng/mL):介质为 9%的王水(体积分数,下同)。

Au 标准溶液(1 000 ng/mL):介质为 9%的王水。

硫脲溶液(10 g/L):现用现配。

$\text{Fe}^{3+}$  溶液(100 g/L):称取 485 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 1 000 mL 水中。

实验所用试剂均为分析纯,去离子水,溶矿用  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$  为化学纯。

泡塑的制备:将市售聚醚型聚胺酯泡沫塑料剪成质量约 0.2 g 的小块(大小约 2 cm  $\times$  1 cm  $\times$  1 cm),用 10%的  $\text{HCl}$  浸泡 30 min 后,用清水漂洗,挤干备用。

### 1.3 标准曲线绘制

分别吸取 0.00、0.10、0.25、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0 mL 的 100 ng/mL Au 标准溶液,3.0、5.0、7.0 mL 的 1 000 ng/mL Au 标准溶液于锥形瓶

中,加入 20 mL 王水,加入 1 mL  $\text{Fe}^{3+}$  溶液,用水稀释至 100 mL,摇匀后加入 1 个已制备好的泡塑,置于振荡器上振荡 1 h,取出泡塑,用清水冲洗干净,挤干,放入已准确加入 10 mL 10 g/L 硫脲溶液的 25 mL 比色管中,在沸水浴中解脱 20 min,趁热取出泡塑,待溶液冷至室温后上机测定。即配制成 0.00、1.00、2.50、5.00、10.0、20.0、50.0、100.0、300.0、500.0、700.0 ng/mL 的 Au 标准系列,备用。

### 1.4 样品处理

称取 10.0 g 样品于 50 mL 瓷舟中,置于高温马弗炉内,由低温升至 650,保温 1.5 h,取出冷却,移入 250 mL 锥形瓶中,用少量水润湿,加入 40 mL 新配制的浓王水、1 mL  $\text{Fe}^{3+}$  溶液,加盖瓷坩埚盖,于电热板上加热溶解,保持微沸 1 h,取下瓷坩埚盖,蒸至体积约 20 mL,取下,用水稀释至 100 mL 左右,以下同标准曲线绘制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨炉升温程序优化

#### 2.1.1 石墨炉升温各阶段的温度

石墨炉升温程序分为 4 步:干燥、灰化、原子化、除残,配制 10 ng/mL Au 标准溶液,以仪器提供的默认条件为基础,分别改变其干燥、灰化、原子化和除残温度,逐步确定其最佳温度,得到相关温度及其对应的吸光度。

由图 1 可知,原子化温度在 2300 时吸光度达到峰值,但考虑到石墨管的使用寿命和测量的稳定性,选择 2100 为原子化温度。因此本试验得出的最佳干燥温度为 100~120,最佳灰化温度为 800,最佳原子化温度为 2100,最佳除残温度为 2400。

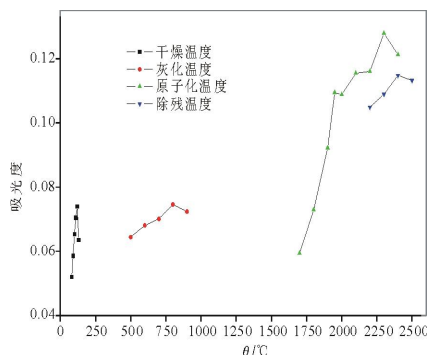


图 1 石墨炉干燥、灰化、原子化、除残温度曲线

Fig 1 Temperature absorbance curves in dryness, ashing, atomization and cleaning steps of graphite furnace

2 1 2 石墨炉升温各阶段的时间

配制 10 ng/mL 金标准溶液,以 2 1. 1 节中得到的最佳温度和程序默认时间为基础,分别改变干燥、灰化、原子化和除残各阶段升温、保持时间,得到相对应的吸光度,见表 1。

表 1 石墨炉升温各阶段时间的选择

Table 1 The time setup in each heating-up stage of graphite fumace

阶段	温度 /	升温时间 升温 / s	保持时间 保持 / s	吸光度	选择时间
干燥	100	1	30	0.1099	
		3	30	0.1106	
		5	30	0.1126	
		7	30	0.1096	升温 5 s
		5	15	0.1130	保持 20 s
		5	20	0.1155	
		5	25	0.1149	
	120	5	30	0.1126	
		2	30	0.1145	
		5	30	0.1178	
		10	30	0.1159	
		15	30	0.1155	升温 5 s
		5	15	0.0822	保持 30 s
		5	20	0.1119	
灰化	800	5	25	0.1154	
		5	30	0.1179	
		4	20	0.1209	
		6	20	0.1236	
		8	20	0.1185	
		10	20	0.1179	升温 6 s
		6	10	0.1144	保持 20 s
		6	15	0.1193	
		6	20	0.1207	
		6	25	0.1189	
原子化	2100	0	3	0.1180	
		0	4	0.1153	升温 0 s
		0	5	0.1222	保持 5 s
		0	6	0.1136	
除残	2400	1	2	0.1151	
		1	3	0.1203	升温 1 s
		1	4	0.1194	保持 3 s
		1	5	0.1168	

根据表 1 的实验数据,得出各阶段升温 and 保持的最佳时间。因此得到石墨炉加温程序各阶段的最佳温度和最佳升温、保持时间,见表 2。

2 2 溶矿介质

Au 的还原性小,稳定性高,但能完全溶解于王水体系。在王水体系中,Cl<sup>-</sup> 与 Au 生成稳定络合物,氧化态金离子的浓度降低得多,实际金离子的浓度非常小,Au 的还原性大为增强,氧化剂就能较容易的氧化 Au<sup>[11-12]</sup>。

表 2 石墨炉加温程序

Table 2 Heating program of graphite fumace

步骤	温度 /	升温时间 升温 / s	保持时间 保持 / s	Ar 气流量 /(mL · min <sup>-1</sup> )
干燥	100	5	20	250
干燥	120	5	30	250
灰化	800	6	20	250
原子化	2100	0	5	250
除残	2400	1	3	250
冷却		20		250

在王水体系中,Au 的溶解行为如下:



在低气压低含氧量的高原地区,Au 的溶解与内地较有差异,在内地采用 50% 的王水溶解 Au 就能得到很好的回收率。通过多次对比试验发现,在高海拔地区 50% 的王水体系其溶出率只有浓王水的 80%,这主要是因为高原地区气压低、溶解温度降低和 50% 王水氧化性不足而造成的。因此在高海拔地区,采用浓王水溶矿能较好地提高样品中 Au 的溶出率。

孙晓玲等<sup>[3]</sup>研究表明,Fe<sup>3+</sup> 的加入明显提高了泡沫塑料对 Au 的吸附能力。配制 10 ng/mL 的 Au 标准溶液,按照实验方法,改变 Fe<sup>3+</sup> 的加入量。图 2 结果表明,Fe<sup>3+</sup> 的加入能明显提高 Au 的吸附率。当加入量达到 60 mg 后,吸光度趋于稳定。为了保证实际样品溶液中 Au 的定量吸附,选择 Fe<sup>3+</sup> 的加入量为 100 mg,即加入 1 mL 100 g/L Fe<sup>3+</sup> 溶液。

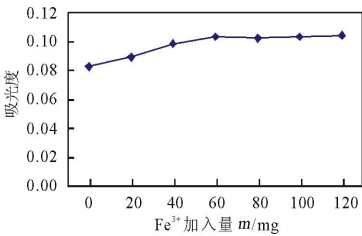
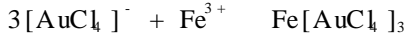


图 2 Fe<sup>3+</sup> 对测定结果的影响

Fig 2 Effect of Fe<sup>3+</sup> dosage on Au determination

文献 [13 - 14] 报道,Fe<sup>3+</sup> 不仅仅能增进 Au 的吸附,而且有能促进 Au 溶解的行为。Au 被王水溶解后,H[AuCl<sub>4</sub>] 与碱金属的卤化物在加热条件下,能形成更稳定的络合物,使游离 Au<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 浓度减小,促进 Au 的溶解,反应式如下:



这不仅能更好地促进 Au 的溶解,而且形成的络合物更容易被泡塑吸附。因此,在 Au 的溶解行

为中,可把  $\text{FeCl}_3$  看作一种催化剂,促进 Au 的溶解,改善 Au 在泡塑表面的吸附能力。本实验中采用加入 40 mL 浓王水、1 mL 100 g/L 的  $\text{Fe}^{3+}$  溶液,微沸 1 h 来进行样品中 Au 的溶解。

2.3 振荡吸附条件

2.3.1 泡塑吸附介质酸度

配制 10 ng/mL Au 标准溶液,按照 1.4 节实验方法进行实验。结果表明,在 5% ~ 20% 的王水介质中,泡沫塑料对 Au 的吸附率较稳定;当王水浓度高于 20% 后,回收率下降。实验选择王水浓度为 20%。

2.3.2 振荡时间

配制 10 ng/mL Au 标准溶液,按照 1.4 节实验方法进行实验。Au 的吸附率随着振荡时间的增加而增加;但时间超过 60 min 后,吸附率增加幅度不大。实验选择振荡时间为 60 min。

2.3.3 吸附温度

温度是影响吸附率的重要因素。西藏等高原地区日温差大、冬季温度低,有必要考察不同温度下 Au 的回收率。配制不同浓度的 Au 标准溶液,王水浓度为 20%,加入 1 mL 100 g/L  $\text{Fe}^{3+}$  溶液,置于恒温振荡箱内,分别设定 5、10、15、20 振荡 1 h。图 3 结果可见,吸附温度对回收率影响较大,当温度大于 20 后回收率趋于稳定。本实验室采用溶矿后加入温度约为 20 的热水,午间振荡吸附来提高吸附率,经多次实验吸附率大于 93%。

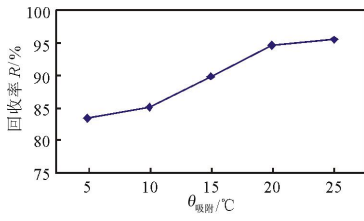


图 3 吸附温度的影响  
Fig 3 Effect of adsorption temperature on Au determination

2.4 解脱条件选择

2.4.1 硫脲浓度

配制 10 ng/mL Au 标准溶液,按照 1.4 节实验方法进行实验。解脱时选择 6 种不同的硫脲浓度,图 4 测定结果可见,硫脲浓度在 6 g/L 以上时解脱完全。本法选择 10 g/L 的硫脲溶液作为解脱液。

2.4.2 解脱时间

配制 10 ng/mL Au 标准溶液,按照 1.4 节实验方法进行实验。解脱时改变沸水浴保持时间,结果见图 5。可以看出,解脱时间在 20 min 以上,吸光

度仍有升高,但增加幅度不大。应该是随着解脱时间的增加,样品的体积减少导致样品浓度增高,可以认为在 20 min 后基本已经完全解脱。因此本文选择 20 min 作为解脱时间。

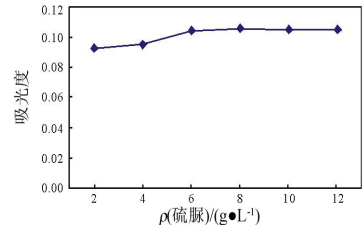


图 4 硫脲浓度的影响  
Fig 4 Effect of thiourea concentration on Au determination

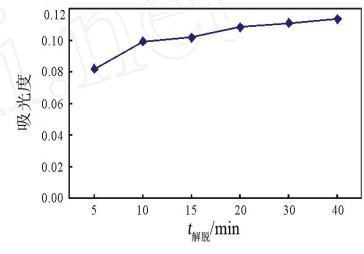


图 5 解脱时间的影响  
Fig 5 Effect of extrication time on Au determination

2.5 检出限

按优化的实验条件,以 12 件样品空白的 3 倍标准偏差作为检出限,得到本法的检出限为 0.102 ng/g。

2.6 检测范围

配制 Au 标准系列 0.00、1.00、2.50、5.00、10.0、20.0、50.0、100.0、300.0、500.0、700.0 ng/mL,分别对应样品中 Au 含量(称样 10 g,样品定容 10 mL)为 0.00、1.00、2.50、5.00、10.0、20.0、50.0、100.0、300.0、500.0、700.0 ng/g,测定其吸光度。从图 6 可以看出,当 Au 的浓度大于 300 ng/mL 后,其吸光度增加缓慢,曲线的斜率变小,吸光度细微的变化也可以引起样品浓度较大的差值。实验确定 300 ng/g 为本方法的检出上限。

李永波<sup>[15]</sup>用数理统计方法判定检测下限(MDL),首先用  $t$  检验法判断一组测定结果的可信度,然后采用公式  $\text{MDL} = \bar{X}_{\text{空白}} + t \times \bar{s} \times \sqrt{\frac{t_{\text{测定}} + t_{\text{空白}}}{N t_{\text{测定}} \times X_{\text{空白}}}}$  计算检测下限。

根据 12 次样品空白测定值和表 4 中准确度和精密度最好的 CBW 07246 的 12 次测定值,计算出本方法的检测下限为 0.24 ng/g。因此本方法的检测范围为 0.24 ~ 300 ng/g。

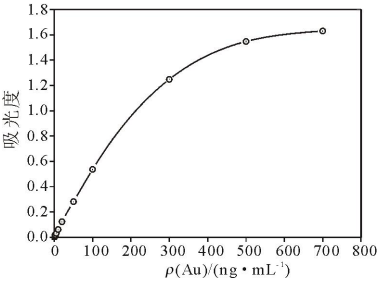


图 6 金的标准曲线

Fig 6 Calibration curve of Au

2.7 准确度和精密度

选择痕量金分析标准物质 GBW 07243a、GBW 07244a、GBW 07246,分别称取 12 份,按照实验方法测定 Au 的含量,计算方法准确度 (lgC)和精密度 (RSD),结果见表 4。

表 4 方法准确度和精密度  
Table 4 Accuracy and precision tests of the method

标准物质 编号	$w_B / (\mu g \cdot g^{-1})$				平均值	标准值	lgC RSD / %	
	测量值							
GBW 07243a	1.48	1.60	1.51	1.47	1.50	1.60	0.03	3.60
	1.50	1.49	1.43	1.51				
	1.53	1.52	1.41	1.58				
GBW 07244a	5.61	4.83	4.98	5.73	5.30	5.10	0.02	7.33
	5.40	5.81	5.41	5.06				
	5.27	4.56	5.21	5.70				
GBW 07246	20.8	20.6	20.7	21.1	21.0	21.5	0.01	1.61
	21.5	20.6	21.3	20.8				
	20.9	21.0	21.6	21.2				

2.8 方法比对

为了验证本方法的准确性,选择国家标准物质 GBW 07242、GBW 07243a、GBW 07244a、GBW 07246、GBW 07247、GBW 07248,分别按本法和化学光谱法 (活性炭吸附)进行对比。表 5 结果可见,本方法具有很好的检测准确度。

表 5 方法比对  
Table 5 Analytical results of Au in National Reference Standard Materials determined by two methods

标准物质编号	$w_B / (ng \cdot g^{-1})$		
	标准值	本法	光谱法
GBW 07242	0.50	0.46	-
GBW 07243a	1.60	1.50	1.31
GBW 07244a	5.10	5.30	3.87
GBW 07246	21.5	21.0	16.3
GBW 07247	50.0	48.0	42.0
GBW 07248	100.0	96.0	88.0

3 结语

方法经本实验室上万件化探样品的实际测试,分析结果令人满意。方法检出限低、准确度高、精密度好,适用于大批量化探样品中痕量金的分析,检测质量完全符合 DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》<sup>[16]</sup>和《地球化学普查 (比例尺 1 : 50000)规范样品分析技术要求补充规定》<sup>[11]</sup>要求。

4 参考文献

[1] DZ/T 0011—91,地球化学普查 (比例尺 1 : 50000)规范样品分析技术要求补充规定 [S].  
[2] 赵虹. 泡塑吸附化学光谱法测定痕量金的探讨 [J]. 有色矿冶, 2001, 17 (4): 39 - 41.  
[3] 孙晓玲,于兆水,张勤. 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, 2002, 21 (4): 266 - 270.  
[4] 叶家瑜,江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法 [M]. 北京:地质出版社, 2004: 86 - 93, 127 - 130, 358 - 361.  
[5] 罗卫. 冷浸溶样 - 泡塑吸附化学光谱法测定痕量金 [J]. 新疆有色金属, 2004 (Z1): 34, 36.  
[6] 李小红,储湊,张蕾,丁莹,方金东. 泡沫塑料富集 - 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量金 [J]. 资源环境与工程, 2006, 20 (3): 329 - 331.  
[7] 刘红毅,李红叶,梁祖顺,许海娥. 泡塑富集 - 石墨炉原子吸收光谱法测定痕量金 [J]. 云南地质, 2007, 26 (4): 450 - 457.  
[8] 艾晓军,聂凤莲. Z - 5000 石墨炉原子吸收光谱法测定痕量金升温程序研究 [J]. 黄金, 2006, 27 (9): 42 - 45.  
[9] 李锐. 聚氨酯泡沫塑料富集 - ICP - MS测定化探样品中微量金的方法 [J]. 化工矿产地质, 2007, 29 (4): 242 - 244.  
[10] 卢军红,曹春雷. 发射光谱法测定化探样品中金 [J]. 岩矿测试, 2009, 28 (5): 499 - 500.  
[11] 兰传权. 金只溶于王水吗 [J]. 安庆师范学院学报: 自然科学版, 1999, 5 (2): 89 - 90.  
[12] 王占国. 用王水分解含金矿物的机理探讨 [J]. 铀矿地质, 1989, 5 (5): 311 - 316.  
[13] 彭求年. 氧化矿中金被盐酸溶解的原因 [J]. 地质实验室, 1993, 9 (4): 219 - 220.  
[14] 赵敏政,赵多仲,董守安. 贵金属分析 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1990 (11): 10, 18.  
[15] 李永波. 用数理统计方法判定检测下限 [J]. 福建分析测试, 2002, 11 (4): 1674 - 1675.  
[16] DZ/T 0130—2006,地质矿产实验室测试质量管理规范 [S].