

纳米碳纤维分离富集电感耦合等离子体质谱法 测定地质样品中痕量 Au

肖明发, 陈世忠*, 陆登波, 战锡林

武汉工业学院重点实验室, 湖北 武汉 430023

摘要 提出了纳米碳纤维微柱分离富集电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定地质样品中痕量 Au 的方法。考察了在动态条件下纳米碳纤维对 Au³⁺ 的吸附行为, 并确定了最佳吸附及洗脱条件。实验结果表明: 在 pH 2 时, 待测物可被纳米碳纤维定量富集, 用 pH 1 的 3% 硫脲溶液可将吸附在纳米碳纤维上的 Au³⁺ 定量洗脱。方法对 Au 的检出限为 0.16 ng · mL⁻¹, 精密度(RSD)为 8.5% (n=6), 用于测定实际样品中痕量 Au 的含量, 所得结果与标准值吻合较好。

关键词 纳米碳纤维; 分离富集; 电感耦合等离子体质谱; 地质试样; 金

中图分类号: O657.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)02-0444-03

引言

贵金属在地壳中存在分散, 含量甚微, 并常常和大量的贱金属共生, 因而在测定时一般需要对其进行分离富集, 以消除基体干扰, 提高分析方法的灵敏度和可靠性^[1]。目前, 用于贵金属分离富集的方法主要有火试金法^[2], 共沉淀法^[3], 溶剂萃取法^[4], 吸附法^[5]及离子交换法^[6]等。近年来, 纳米材料以其特有的结构和性能引起了人们的极大兴趣。纳米材料具有高的比表面积, 表现出优良的吸附性能^[7]。纳米 TiO₂^[8], CeO₂^[9], ZrO₂^[10]及碳纳米管^[11]等已用于分离富集金属离子。纳米碳纤维是一种新型吸附材料, 已在吸附储氢技术领域表现出良好的应用前景^[12]。然而, 有关采用纳米碳纤维作为吸附剂分离富集金属离子的研究尚未见报道。本实验以电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)为检测手段, 研究了在动态条件下纳米碳纤维对金的吸附性能, 确定了最佳吸附和解脱条件, 并将其用于地质样品中痕量金的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X-7 型电感耦合等离子体质谱仪(Thermo Elemental 公司, 美国); Milli-Q A10 超纯水系统(Millipore 公司, 美国); Ethos T 微波消解系统(Milestone 公司, 意大利); 868 型 pH 计(美国 Thermo Orion 公司)。ICP-MS 的主要工作条件见

表 1。

Table 1 Operating parameters for ICP-MS

参数	数值	测量方式	跳峰
功率/kW	1.3	扫描次数	100
冷却气流量/(L · min ⁻¹)	14.5	停留时间/ms	10
辅助气流速/(L · min ⁻¹)	0.76	测定时间/s	40
载气流速/(L · min ⁻¹)	0.97	单峰采样点	3
采样锥/mm	1.1		
截取锥/mm	0.7		

1.2 试剂及标准溶液

金、钢的标准储备液浓度为 1.0 mg · mL⁻¹ (国家钢铁材料测试中心, 北京), 使用时根据需要用 2% HNO₃ 溶液逐级稀释到一定浓度。实验中所用的其它试剂均为优级纯。实验用水为经 Milli-Q A10 超纯水装置纯化的去离子高纯水。纳米碳纤维由中国科学院金属研究所提供(中国, 沈阳)。

1.3 微柱的制备

称取 20 mg 纳米碳纤维, 均匀地装入到自制的 PTFE 微柱(20 mm × 3.0 mm i. d.) 中, 柱子的两端用少许玻璃纤维堵塞, 然后旋紧螺帽, 将微柱接入恒流泵, 依次用超纯水和 pH 1.0 的 3% 硫脲溶液冲洗微柱, 然后再用超纯水洗至中性, 最后用 pH 2.0 的 HCl 溶液平衡备用。

1.4 实验方法

用 pH 2.0 的 HCl 溶液对微柱进行预平衡, 然后样品溶液在恒流泵的带动下以一定流速进入微柱进行预富集, 完成

收稿日期: 2006-09-09, 修订日期: 2006-12-12

基金项目: 湖北省教育厅重点项目(D200518003)资助

作者简介: 肖明发, 1981 年生, 武汉工业学院应用化学专业硕士研究生

* 通讯联系人 e-mail: chenshizhong62@163.com

后用少量超纯水冲洗微柱,最后用2 mL pH 1.0的3%硫脲溶液洗脱吸附在柱上的待测物,洗脱液以In为内标,用ICP-MS检测。

2 结果与讨论

2.1 pH值的影响

用盐酸将含有一定浓度的 Au^{3+} 离子溶液($1.0 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)调节到不同的pH值,按上述实验方法操作,在进样体积为20 mL的条件下,考察了在不同pH值下 Au^{3+} 在纳米碳纤维柱上的吸附行为,结果如图1所示。从图中可看出,在pH 1.0~3.0范围内, Au^{3+} 可被定量吸附,回收率在90%以上。本实验选择pH 2.0的HCl溶液为吸附介质。

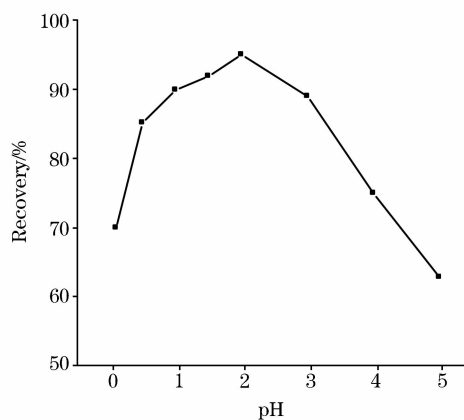


Fig. 1 Effect of pH on adsorption

2.2 流速对吸附率的影响

样品流速对吸附率有显著的影响。实验控制进样体积为20 mL,在 $0.1 \sim 2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内,考察了不同流速对待测离子吸附率的影响。结果表明,当流速低于 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,待测物的回收率在90%以上;当流速 $> 1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,由于吸附动力学方面的原因,Au的回收率随流速的增大而逐渐降低。本实验选择的进样流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.3 洗脱剂的选择

实验研究了HCl, HNO_3 和硫脲等洗脱剂的洗脱性能。盐酸、硝酸对待测物 Au^{3+} 不能定量洗脱,用盐酸调节而得到的pH 1.0的3%硫脲溶液的洗脱效果最好,洗脱率在95%以上。此外,实验还考察了洗脱剂流速、体积对洗脱效

果的影响。结果表明,在 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速下,2 mL pH 1的3%硫脲溶液可定量洗脱待测物。

2.4 试样体积

固定待测离子 Au^{3+} 的量为10 ng,考察了试样体积变化对回收率的影响。结果显示,当溶液体积小于200 mL时, Au^{3+} 可定量富集,回收率大于90%。被吸附的 Au^{3+} 可用pH 1的3%硫脲溶液2.0 mL完全洗脱,故本法对Au的富集倍数为100。

2.5 动态吸附容量

吸附容量的大小是衡量吸附剂性能的一个重要参数。根据文献[13]推荐的方法,在所选定的实验条件下,使试液通过微柱,测定得到纳米碳纤维对Au的动态吸附容量为 $11.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.6 干扰试验

考察了常见金属离子 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 对吸附的影响。结果表明,对 $0.1 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ Au^{3+} 溶液, K^+ , Na^+ 的允许量为 5×10^4 倍; Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} 为 1×10^4 倍; Zn^{2+} , Al^{3+} 和 Fe^{3+} 为 1×10^3 倍。可以看出,本法具有较强的抗干扰能力,可用于地质样品中痕量Au的测定。

2.7 方法的检出限、精密度

根据IUPAC的定义,在选定的实验条件下,按实验方法对11个样品溶液进行测定,得到Au的检出限(3σ)为 $0.16 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,对地质标准物质(GBW07291)进行6次重复测定,通过计算得到Au的相对标准偏差(RSD)为8.5%。

2.8 样品分析

准确称取地质标准样品(GBW07291)1.000 g于消解罐中,加入3.0 mL浓 HNO_3 , 8.0 mL浓HCl和2.0 mL HF,然后将其放入微波系统中,按设定的消解程序($200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、升温10 min、保温30 min、功率1000 W)进行消解。消解结束后冷却至室温,将消解液转移至50 mL PTFE烧杯中,然后蒸至近干以尽可能除去HF,再用少许 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶解,最后转入到50 mL容量瓶中,定容至刻度(pH 2.0)。按所述实验方法测定试液中Au的含量,结果列于表2中。可见,测定值与标准值吻合较好。

Table 2 Analytical results of trace Au in geological reference materials($n=6$)

元素	测定值	标准值
$\text{Au}/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	4.6 ± 0.2	4.3 ± 0.3

参 考 文 献

- [1] Barefoot R R, Van Loon J C. *Talanta*, 1999, 49: 1.
- [2] Juvonen R, Lakomaa T, Soikkeli L. *Talanta*, 2002, 58: 595.
- [3] HUANG Yu-zhen, ZHANG Qin, HU Ke, et al(黄玉珍, 张勤, 胡克, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 962.
- [4] Pearson D G, Woodland S J. *Chem. Geol.*, 2004, 165(1-2): 87.
- [5] FANG Hong, YANG Xiao-bing, YUAN Li, et al(方红, 杨晓兵, 苑利, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 976.
- [6] ZHANG Hong-zhi, CHENG Xin-liang(张宏志, 程信良). *Chinese J. of Anal. Chem.* (分析化学), 1996, 24(1): 121.
- [7] Watzke H J, Fendler J H. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91: 854.
- [8] Liang P, Shi T, Li J. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2004, 84(4): 315.
- [9] Vassileva E, Varimezova B, Hadjiivanov K. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 336: 141.
- [10] Vassileva E, Furuta N, Fresenius J. *Anal. Chem.*, 2001, 370: 52.
- [11] Li Y, Wang S, Wei J, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 357: 263.
- [12] Chambers A, Park C, Baker K, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 4253.
- [13] Maquleira A, Elmahadi H, Puchades R. *Anal. Chem.*, 1994, 66: 3632.

Determination of Gold in Geological Sample by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Carbon Nanofibers Separation and Preconcentration

XIAO Ming-fa, CHEN Shi-zhong*, LU Deng-bo, ZHAN Xi-lin
Key Laboratory, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China

Abstract A novel method for the determination of Au by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is described. Au can be separated and preconcentrated with a micro-column packed with carbon nanofibers as an adsorption material. The adsorption and elution behaviors of Au³⁺ on carbon nanofibers were systematically investigated under dynamic conditions. The experimental results showed that the studied ions can be adsorbed quantitatively at pH 2.0, and the analytes adsorbed on the column can be eluted with H₂NCSNH₂-HCl solution at pH 1.0. Under the optimum conditions, the detection limits for Au is 0.15 ng · mL⁻¹, and the relative standard deviation (RSD) is 8.5% (n=6). The proposed method has been applied to the determination of trace Au in geological standard material with satisfactory results.

Keywords Carbon nanofibers; Separation/preconcentration; Inductively coupled plasma mass spectrometry; Geological sample; Au

(Received Sep. 9, 2006; accepted Dec. 12, 2006)

* Corresponding author