

文章编号 : 0254 - 5357(2008)04 - 0305 - 05

Z - 2000 偏振塞曼石墨炉原子吸收分光光度计 测定地球化学样品中痕量金

李 勇

(中国人民武装警察部队黄金第三支队 , 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要 : 用 $\varphi = 50\%$ 的王水分解样品 , 聚氨酯泡沫塑料吸附富集金 , 10 g/L 硫脲为解脱剂 , 偏振塞曼石墨炉原子吸收分光光度计测定痕量金。对干燥、灰化、原子化、净化温度和时间 , 以及载气流量和灯电流强度进行了讨论 , 对影响金吸附效果的泡塑载体和王水浓度等因素进行了研究。通过实验得到了 Z - 2000 偏振塞曼原子吸收分光光度计最佳石墨炉分析测试条件。方法检出限为 0.3 ng/g , 回收率为 95.0% ~ 101.0% , 精密度(RSD $n = 12$) 低于 8.0% , 经国家一级标准物质(GBW 07243 ~ GBW 07245) 分析验证 , 结果与标准值相符。

关键词 : 偏振塞曼 ; 石墨炉原子吸收分光光度法 ; 金 ; 地球化学样品 ; 聚氨酯泡沫塑料
中图分类号 : O657.31 ; O614.123 文献标识码 : B

Determination of Trace Gold in Geochemical Exploration Samples by Z-2000 Polarized Zeeman Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry

LI Yong

(No. 3 Gold Geological Party , Chinese People's Armed Police Force , Harbin 150086 , China)

Abstract : A method for the determination of trace gold in geochemical exploration samples by Z-2000 polarized Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrophotometer (GFAAS) was reported in this paper. The sample was dissolved with 50% aqua regia and the gold in the sample solution was then concentrated with polyurethane foam plastic and using 10 g/L thiourea solution as release agent. The factors influencing Au adsorption , such as physical properties of polyurethane foam plastic and concentration of aqua regia were studied. And GFAAS determination parameters including temperature and time in ashing , atomization and cleaning steps , carrier gas flow rate , lamp current intensity were also optimized. The detection limit of the method is 0.3 ng/g for gold and the recovery is 95.0% ~ 101.0% with precision of less than 8.0% RSD ($n = 12$). The method has been applied to the determination of trace Au in National Standard Reference Materials (GBW 07243 ~ GBW 07245) and the results were in agreement with certified values.

Key words : polarized Zeeman ; graphite furnace atomic absorption spectrophotometry ; gold ; geochemical exploration sample ; polyurethane foam plastic

收稿日期 : 2007-12-03 ; 修订日期 : 2008-02-13

作者简介 : 李勇 (1969 -) , 男 , 辽宁沈阳市人 , 高级工程师 , 主要从事化学分析测试研究工作。

E-mail : liminghan1998130@ yahoo. com. cn.

智能化分析仪器跨越式的发展,带动了分析测试领域方法和手段的逐步改进,样品检测准确度和精密度的逐步提高,分析方法检出限逐步降低,地球化学样品中痕量金检测方法^[1-12]的不断更新正得益于此。日立Z-2000偏振塞曼原子吸收光度计石墨炉温控程序,拥有灵活的11个阶段光学温度控制。本文经过万余件地球化学样品中痕量金检测证明,选择Z-2000偏振塞曼石墨炉原子吸收光度计最佳仪器设置和分析条件,可以有效地延长石墨管和金空心阴极灯的使用寿命,降低成本,提高分析方法的准确度和精密度的。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Z-2000偏振塞曼火焰/石墨炉原子吸收光度计(日本日立公司)。高阻热解石墨管(德国制造)。金空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。工作条件为:测量波长242.8 nm,波长设置为自动,狭缝宽度1.3 nm,积分为峰高,时间常数0.1 s,信号方式为偏振塞曼背景校正,初始灯电流5.0 mA,负高压345 V,吸光度小数点后4位。样品导入为自动进样器,自动进样体积20 μ L,测定方式为工作曲线,工作曲线阶次为一次线性拟合方式,样品含量单位为ng/g。

1.2 主要试剂和材料

Au标准储备溶液(1.0 mg/mL)。分析纯HCl、HNO₃(天津化学试剂三厂)。分析纯硫脲(北京益利精细化工公司)。

聚氨酯泡沫塑料:剪成1 cm \times 1 cm \times 1 cm方块。实验用水为二次去离子水。

1.3 实验方法

(1)分取1 mL Au标准储备溶液(1.0 mg/mL)移入100 mL容量瓶中,用 $\varphi=10\%$ (体积分数,下同)的王水稀释至刻度,此溶液 $\rho(\text{Au})=10 \mu\text{g/mL}$ 。

(2)取 $\rho(\text{Au})=10 \mu\text{g/mL}$ 的溶液1 mL于500 mL容量瓶中,加10%的王水稀释至刻度,配制成Au标准溶液 $\rho(\text{Au})=20 \text{ ng/mL}$ 。

(3)分别吸取Au标准溶液0、1、2、5、8、10 mL于250 mL塑料试剂瓶中,加入50%的王水20 mL,加入2 mL 250 g/L FeCl₃溶液,再加100 mL水,放入已经处理好的聚氨酯泡沫塑料(以下简称泡塑)

一块,加盖振荡60 min,取出泡塑用清水洗净,挤干后放入25 mL比色管中,加入解脱剂10 g/L硫脲5 mL,加盖,置于100 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中解脱60 min,趁热用玻璃棒搅匀,勾出泡塑,解脱后的溶液上机测试,标准系列、监控样品和分析样品操作条件相同,标准系列为0、2、4、10、16、20 ng/g。

2 结果与讨论

2.1 金空心阴极灯电流强度的选择

空心阴极灯受制造技术和材料的影响,特征辐射谱线强度、背景、稳定性、使用寿命等性能指标存在很大差异。日立原装金空心阴极灯性能最佳,国产品牌金空心阴极灯性价比占有优势。本实验仪器空心阴极灯的应用可以国产化,但是国产灯属于低强度灯。

本实验以相当于样品2 ng/g的Au标准溶液为待测样品,在日立Z-2000偏振塞曼石墨炉原子吸收光度计上,通过观察吸光度随灯电流强度的变化,来选择最佳灯电流强度。从图1结果可以看出,灯电流强度为5~6 mA时,吸光度最大且稳定,同时,检测系统的负高压(显示值为286 V)比较适当,这样可以有效地延长金空心阴极灯的使用寿命。本实验灯电流强度选择5 mA。

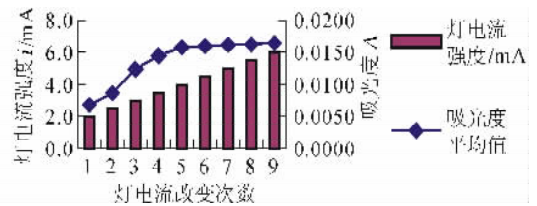


图1 最佳灯电流强度
Fig. 1 Optimum lamp current

2.2 各阶段温度程序的选择

高阻热解石墨管的干燥、灰化、原子化、净化温度程序,对待测元素的吸光度值影响很大。本实验待测样品的溶液介质为10 g/L硫脲溶液,以相当于样品2 ng/g的Au标准溶液为待测样品,固定仪器条件设置,升温方式为斜坡升温,观察吸光度分别随干燥、灰化、原子化、净化温度程序改变而发生的变化。

干燥温度在60~160 $^{\circ}\text{C}$,每升高20 $^{\circ}\text{C}$ 测定一次吸光度。干燥温度过高会引起硫脲溶液爆沸,造成检测结果偏低;干燥温度过低会延长干燥时间,降低生产效率。本实验选择干燥温度开始温度为

80℃, 结束温度为140℃。

灰化温度在200~700℃, 每升高100℃测定一次吸光度。灰化温度过低, 会使硫脲灰化不完全, 在原子化阶段造成很大的背景; 灰化温度过高, 痕量 Au 会受到很大的损失, 样品检测灵敏度偏低。本实验选择灰化温度开始温度为300℃, 结束温度为400℃。

原子化温度在2100~2500℃, 每升高100℃测定一次吸光度。原子化温度过低, 痕量 Au 原子化效率低, 样品检测灵敏度偏低; 原子化温度过高, 会使痕量 Au 在检测系统积分计算之前出现原子吸收峰, 从而造成检测不到峰高信号, 出现无吸光度的现象。本实验选择原子化温度开始温度为2400℃, 结束温度为2400℃。

净化温度在2400~2700℃, 每升高100℃测定一次吸光度。净化温度过低, 高浓度样品会产生很大的记忆效应; 净化温度过高, 会使高阻热解石墨管表面过早老化, 痕量 Au 会吸附在管壁影响原子化, 降低石墨管使用寿命。由图2可见, 2700℃时的吸收净化信号平稳且最低。本实验选择净化温度开始温度为2700℃, 结束温度为2700℃。

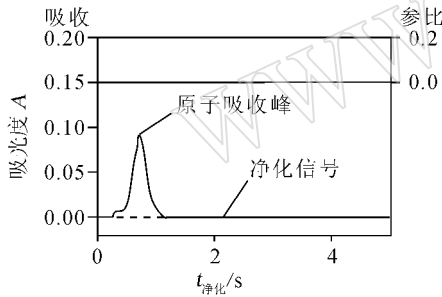


图2 2700℃原子吸收净化信号

Fig.2 Clean signal of atomic absorption at the temperature of 2700℃

2.3 各阶段时间程序的选择

高阻热解石墨管的干燥、灰化、原子化、净化时间程序, 对待测元素的吸光度同样有不小的影响。本实验待测样品的介质为10 g/L 硫脲溶液, 以相当于样品2 ng/g 的 Au 标准溶液为待测样品, 固定仪器条件设置, 观察吸光度分别随干燥、灰化、原子化、净化时间程序改变而发生的变化。

选择斜坡时间可以使样品在设定的时间内, 温度从开始呈线性上升到结束, 这样有利于样品的干燥。干燥时间过短会引起硫脲溶液爆沸, 检测结果

偏低; 干燥时间过长, 降低测定效率。本实验选择干燥斜坡时间为40 s。

灰化时间过短, 会使硫脲灰化不完全, 在原子化阶段造成很大的背景; 灰化时间过长, 痕量 Au 就会受到很大的损失, 样品检测灵敏度降低。斜坡时间10 s, 样品灰化吸收信号出现完整尖锐的背景参比吸收峰, 因此本实验选择灰化斜坡时间10 s。

原子化时间过短, 痕量 Au 原子化效率低, 样品检测灵敏度偏低; 原子化时间过长, 会使痕量 Au 在检测系统积分计算之前出现原子吸收峰, 从而造成检测不到峰高信号, 出现无吸光度的现象。由表1结果可知, 原子化阶段保持时间超过5 s后, 吸光度平均值变化趋于稳定, 说明样品已经完全原子化, 故本实验选择原子化阶段保持时间为5 s。

表1 原子化阶段时间程序控制

Table 1 The time control program in atomization stage

$t_{\text{保持}}/s$	吸光度 A			
	本法分次测定值			平均值
2	0.0128	0.0129	0.0122	0.0126
3	0.0133	0.0131	0.0136	0.0133
4	0.0142	0.0147	0.0146	0.0145
5	0.0159	0.0161	0.0161	0.0160
6	0.0159	0.0163	0.0162	0.0161

净化时间过短, 高浓度样品会产生很大的记忆效应; 净化时间过长, 会使高阻热解石墨管表面涂有的超高密度石墨过早老化, 痕量 Au 会吸附在管壁而影响原子化效率, 降低石墨管使用寿命。净化保持时间为4 s, 样品净化吸收信号无原子吸收峰。为了延长石墨管使用寿命, 降低分析测试成本, 本实验选择净化保持时间为4 s。

2.4 载气流量的选择

载气流量主要影响石墨管使用寿命。由于石墨管被反复高温加热而会被烧蚀, 原子吸收的灵敏度就会随之波动, 重现性降低, 因此在开始测量之前需检查石墨管操作的累积次数。在检测过程中, 应当关注石墨管恶化的过程。在分析硫脲介质溶液的样品时, 热解石墨管的寿命在800~1000次测量。

载气流量在干燥、灰化、原子化、净化、冷却等5个阶段的影响各有不同。干燥阶段, 载气流量影响干燥速度; 灰化阶段, 载气在石墨管周围形成无氧包裹气团, 避免石墨管因高温氧化, 但载气流量影响硫脲灰分的排出速度; 原子化阶段, 通过增加

原子蒸汽的密度和减小气体流速而提高吸光灵敏度,灵敏度低,说明在原子化阶段载气的流量过大;净化阶段,载气流量影响净化效果,载气流量过大会造成气体浪费,载气流量过小会产生记忆效应;冷却阶段,载气流量影响冷却速度。通过实验,选择干燥、灰化、净化、冷却等4个阶段载气流量为200 mL/min,原子化阶段载气流量为30 mL/min。

2.5 泡塑载体的选择和预处理

首先,从泡塑物理性质方面,要选择密度小、扩张强度大、撕裂强度大、扯断强度大、永久变形小的泡塑作为吸附痕量 Au 的载体;其次,在大批量购买泡塑前,应选取几种泡塑样品做灼烧残渣试验,选择灰分最小的泡塑作为吸附 Au 的载体;最后,泡塑放入蒸馏水中,煮沸1 h,去除杂质碎屑,减小泡塑的表面张力,使泡塑更容易与硫脲接触,增加吸附率。

2.6 王水介质对泡塑吸附率的影响

移取20 ng/mL Au 标准溶液1 mL共5份,移入250 mL 塑料试剂瓶中,加入50%的王水5、10、20、30、40 mL和250 g/L FeCl₃溶液2 mL,再加水100 mL,以下同1.3节实验方法操作。结果表明,随着介质酸度的增加,吸光度会呈抛物线变化,Au 的吸附率在93.3%~98.2%,说明酸度过低或过高均会对泡塑吸附率产生影响。本实验选用50%的王水介质,其用量为20 mL。

2.7 振荡吸附时间对泡塑吸附率的影响

移取20 ng/mL Au 标准溶液1 mL共5份,按实验方法操作,改变振荡吸附时间分别为20、40、60、70、90 min,结果表明,随着振荡吸附时间的延长,吸光度会呈上升趋势,泡塑吸附率由低到动态饱和。本实验选择振荡吸附时间为60 min。

2.8 硫脲浓度对痕量金解脱率的影响

移取20 ng/mL Au 标准溶液1 mL共5份,按实验方法操作,只改变硫脲用量,结果表明,随着硫脲浓度的增加,吸光度逐渐加大,痕量 Au 解脱率逐步升高,当硫脲浓度低于8 g/L时,不能保证痕量 Au 完全解脱。本实验选择解脱剂硫脲浓度为10 g/L。

2.9 解脱时间对痕量金解脱率的影响

移取20 ng/mL Au 标准溶液1 mL共5份,按实验方法操作,改变解脱时间分别为10、20、30、40、60 min,结果表明,随着解脱时间的增加,吸光度逐渐上升,痕量 Au 解脱率逐渐升高。为了保证痕量 Au 彻底解脱,本实验选择解脱时间为60 min。

3 方法技术参数

3.1 检出限

Z-2000 偏振塞曼石墨炉原子吸收光度计检测痕量 Au 时,Au 金属原子发出的锐线光源置于磁场中,由于塞曼现象而产生两种偏振光成分,一种是平行于磁场方向的偏振光成分(P//),被基态原子吸收;另一种是垂直于磁场方向的偏振光成分(P⊥),几乎不被原子吸收。分子或微粒叫做背景因素,是没有偏振塞曼现象的,即使当磁场被施加到它们时,对于平行光(P//)和垂直光(P⊥)的两种吸收是相同的。通过执行这两种成分信号的减法,背景吸收被消除,获得所需的原子吸收信号。在这种光度测定系统中,P//和P⊥成分就像双光束光度计中的样品光束和参比光束一样,因为含有P//和P⊥成分的单光束通过偏振被分裂成P//和P⊥,所以同样的空间路径获得双光束测量更能有效地降低方法检出限。按本方法实验条件对试剂空白样品平行测定12次,以测量结果的平均值加上3倍标准偏差计算 Au 的检出限为0.3 ng/g。

3.2 精密度

Z-2000 偏振塞曼石墨炉原子吸收光度计智能化在于无论浓度是否在工作曲线范围之内,未知样品都能被检测,如果不在其范围内,在规定稀释因子后,样品将被稀释,然后再次进行测量,如果相对标准偏差不在其规定的范围之内,样品将被重新测量。本实验采用中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所制备的国家一级标准物质GAu-2a、GBW 07243~GBW 07245为待测样品,考察方法的精密度,表2结果表明,方法的精密度(RSD)低于8.0%(n=12)。

表2 精密度试验

Table 2 Precision test of the method

标准物质 编号	标准值	$\mu(\text{Au})(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$						RSD/%	
		本法分次测定值						平均值	
GAu-2a	0.86	0.9	0.9	0.9	1.0	0.8	0.8	0.9	7.5
		0.8	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8		
GBW 07243	1.5 ± 0.2	1.4	1.7	1.6	1.6	1.8	1.5	1.6	7.8
		1.5	1.6	1.4	1.7	1.6	1.7		
GBW 07244	5.3 ± 0.2	4.4	5.3	5.0	4.8	5.2	4.5	4.9	5.6
		4.8	4.9	5.2	5.1	5.0	4.8		
GBW 07245	11.4 ± 0.7	10.1	9.7	8.5	11.2	10.3	9.5	9.9	6.7
		10.2	9.9	9.6	10.3	10.0	9.2		

3.3 回收率

分别移取相当于样品 2、4、10 ng/g 的 Au 标准溶液于 GBW 07243 标准样品溶液中,按照本实验选定的分析条件进行测定,由表 3 结果可见,方法的回收率为 95.0% ~ 101.0%。

表 3 回收率试验^①
Table 3 Recovery test of the method

加入量	$u(\text{Au})(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$				回收率 R/%
	本法分次测定值		平均值		
2.0	3.8	3.4	3.3	3.5	95.0
4.0	5.7	5.6	5.4	5.6	100.0
10.0	11.4	11.8	11.9	11.7	101.0

① GBW 07243 样品 12 次测定平均值为 1.6 ng/g。

4 标准物质分析

称取 10.0 g 样品于长方形瓷舟中,500 °C 敞开高温炉门灰化 30 min,700 °C 恒温 60 min,取出样品冷却后,移入 250 mL 塑料试剂瓶中,加入 50% 的王水 40 mL,于 100 °C 水浴锅中溶解样品 1 h,再加水 100 mL,放入已经处理好的泡塑一块,加盖振荡 60 min,以下操作同 1.3 节实验方法(3) 解脱液按照选定的最佳石墨炉原子吸收光度计测定条件上机测试。由表 4 结果可见,原子吸收光谱法的结果与标准值相吻合。

表 4 标准物质中金的分析结果

Table 4 Analytical results of Au in National Standard Reference Materials

标准物质 编号	$u(\text{Au})(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$						
	标准值	本法分次测定值					平均值
GAu-2a	0.86	0.9	0.7	1.0	0.8	0.6	0.8
GBW 07243	1.5 ± 0.2	1.7	1.2	1.6	1.8	1.5	1.6
GBW 07244	5.3 ± 0.2	5.3	5.0	4.8	5.2	4.5	5.0
GBW 07245	11.4 ± 0.7	9.7	8.5	11.2	10.3	9.5	9.8

5 结语

用 Z-2000 偏振塞曼石墨炉原子吸收分光光

度计测定地球化学样品中痕量金的分析误差主要来源是振荡吸附时间对泡塑吸附率的影响和硫脲用量对痕量金解脱率的影响。解决泡塑吸附率和硫脲解脱率的有效方法是选择对金吸附率高的泡塑及高浓度的王水介质,振荡吸附时间不低于 60 min,硫脲溶液浓度不低于 10 g/L,而且现用现配,解脱时间为 60 min。本文数据结果误差统计和合格率判定均符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[13]要求。

6 参考文献

- [1] 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.
- [2] 范铁成,王丽敏,高平,王秀兰. 石墨炉原子吸收法测定原油中微量金[J]. 油气地面工程, 2003(3): 73.
- [3] 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: 127-130.
- [4] 卢兵,李勇,王丽娟,孟令晶. 泡塑吸附发射光谱测痕量金方法的改进[J]. 黄金, 2004, 25(10): 52-53.
- [5] 武西社,李山. 石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中的痕量金[J]. 化学分析计量, 2005(2): 34-35.
- [6] 郑浩,李红,曾扬,马龙. 阴离子交换树脂-活性炭动态吸附无火焰原子吸收法测定矿石中的微量金铂钨[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 63-66.
- [7] 张碧玲,孙爱琴,姚文生,王军梅,袁海燕. 石墨炉原子吸收测定岩石样品中痕量金的研究[J]. 黄金, 2005, 26(5): 42-44.
- [8] 徐文胜,陈佩锋. 石墨炉原子吸收法测定化探样品中的痕量金[J]. 矿产与地质, 2006(3): 291-293.
- [9] 刘金平. 石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中痕量金、铂和钨[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(2): 48-52.
- [10] 陈佩锋,徐文胜. 石墨炉原子吸收法测定化探样品中的痕量金[J]. 矿产与地质, 2006, 21(6): 7-10.
- [11] 胡明,关逸考. 石墨炉原子吸收测定化探样品中痕量金的研究[J]. 黄金, 2006, 27(8): 47-50.
- [12] 云作敏,孟红,苏丹. 石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中痕量金[J]. 黄金, 2006, 27(10): 50-51.
- [13] DZ/T 0130.3-4-2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].