

文章编号: 0254-5357(2007)01-0067-04

碘化钾-甲基异丁基甲酮萃取-火焰原子吸收分光光度法 连续测定地球化学样品中痕量银镉铊

肖凡, 徐崇颖, 邢刚, 付爱瑞
(河北省地矿中心实验室, 河北保定 071051)

摘要: 研究了碘化钾-甲基异丁基甲酮(KI-MIBK)萃取-火焰原子吸收分光光度法连续测定地球化学样品中痕量银、镉和铊的主要条件。通过对火焰原子吸收分光光度计气路控制系统及雾化器的改进, 较大地改善了萃取-火焰原子吸收分光光度法测定银、镉和铊的稳定性和灵敏度。选择萃取酸度为 1.2 mol/L HCl、水相和有机相体积配比为 3:1~4:1, 方法精密度(RSD, $n=12$)为 Ag 4.5%~9.6%、Cd 1.5%~7.9%、Tl 4.5%~5.4%, 检出限($3s$)为 Ag 0.004 $\mu\text{g/g}$ 、Cd 0.007 $\mu\text{g/g}$ 、Tl 0.011 $\mu\text{g/g}$, 符合多目标地球化学调查样品测试及质量监控要求。用国家一级标准物质和密码组合标准物质进行验证, 测试结果令人满意。

关键词: 碘化钾-甲基异丁基甲酮萃取; 气路控制系统及雾化器改进; 火焰原子吸收分光光度法; 银; 镉; 铊; 地球化学样品

中图分类号: O657.31; O614.122; O614.242; O614.373 文献标识码: B

Continuous Determination of Trace Silver, Cadmium and Thallium in Geochemical Samples by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry with KI-MIBK Extraction

XIAO Fan, XU Chong-ying, XING Gang, FU Ai-rui
(The Geoanalytical Laboratory of Hebei, Baoding 071051, China)

Abstract: A method for continuous determination of trace Ag, Cd and Tl in geochemical samples by flame atomic absorption spectrophotometry with KI-MIBK extraction was developed. The sensitivity and signal stability for these elements were remarkably improved by modification of gas control system and nebulizer of flame atomic absorption spectrophotometer. The extraction condition was also optimized with 1.2 mol/L HCl extraction system and phase ratio (A/O) of 3:1~4:1. At the optimum conditions the detection limits ($3s$) were 0.004 $\mu\text{g/g}$ for Ag, 0.007 $\mu\text{g/g}$ for Cd and 0.011 $\mu\text{g/g}$ for Tl. The precisions (RSD, $n=12$) of the method for Ag, Cd and Tl were 4.5%~9.6%, 1.5%~7.9% and 4.5%~5.4% respectively. The method has been applied to the determination of these elements in internal control samples and National Standard Reference Materials with satisfactory results.

Key words: KI-MIBK extraction; improvement of gas control system and nebulizer; flame atomic absorption spectrophotometry; silver; cadmium; thallium; geochemical sample

在开展国土资源地质大调查中, 对覆盖区多目标地球化学调查样品的测试及质量监控提出了

更高的要求。其中对 Ag、Cd、Tl 元素的分析, 要求的测定检出限分别为 0.02 $\mu\text{g/g}$ 、0.01 $\mu\text{g/g}$ 和 0.1

收稿日期: 2006-03-19; 修订日期: 2006-06-07

基金项目: 河北省地勘局科技计划项目(0401)

作者简介: 肖凡(1962-), 男, 四川营山县人, 高工, 从事分析测试方法研究及质量管理工作。E-mail: xfan62@vip.sina.com。

$\mu\text{g/g}$ ^[1]。目前,测定地质样品中痕量 Ag 和 Cd 通常采用发射光谱法^[2]、原子吸收光谱法^[3-4]。分光光度法^[5-6]、原子吸收光谱法^[7-8]广泛用于痕量 Tl 的测定。近年来,等离子体质谱法(ICP-MS)以其较低的检出限和高的精密度,已被用于化探样品中痕量 Ag、Cd 和 Tl 的测定^[9-10]。

萃取-火焰原子吸收分光光度法是一种富集简便、测定快速、实用的分析方法,对于火焰性质要求较高,要求具备燃烧稳定、均匀,才能获取稳定、准确的测定结果;但采用该法测定 Ag、Cd、Tl^[2],由于精密度存在缺陷,且不易掌握已极少采用。

碘化钾-甲基异丁基甲酮(KI-MIBK)萃取-火焰原子吸收分光光度法单独测定化探样品中微量 Ag 已有报道^[11]。本文采用 KI-MIBK 萃取-火焰原子吸收分光光度法连续测定地球化学样品中 Ag、Cd 和 Tl。通过对火焰原子吸收分光光度计气路控制系统及雾化器的改进,优化选择空气和乙炔流量,极大地改善了测定方法的精密度和灵敏度。方法简便、快速,检出限符合多目标地球化学调查样品测试及质量监控要求。通过对国家一级标准物质的测定及考核,完全满足目前国土资源地质大调查样品测试工作需要。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

GGX-2 型原子吸收分光光度计(北京科创海光仪器有限公司),银、镉、铊元素空心阴极灯(北京曙光电子光源仪器有限公司)。

气路控制系统:拆除空气压力自动保护装置,使空气-乙炔气能任意调节;新型有机相雾化器:雾化器参数为空气流量 4~5 L/min,提升量 1.0 mL/min。仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Operating conditions for the instrument

元素	波长 λ/nm	灯电流 i/mA	光谱通带 nm	空气流量 $v/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	乙炔 流量	负高压 U/V
Ag	328.1	0.5~1.0	0.2	4~5	极小	<350
Cd	228.8	2~2.5	0.2	4~5	极小	<350
Tl	276.8	5~6	0.2	4~5	极小	<350

1.2 标准溶液

1.2.1 银标准溶液

称取高纯 AgNO_3 0.7874 g 溶于水中,加入 5 mL HNO_3 ,移入 500 mL 棕色容量瓶中,水稀释至

刻度,摇匀备用。此储备液 $\rho(\text{Ag}) = 1.000 \text{ g/L}$ 。用 $\varphi = 1\%$ (体积分数,下同)的 HNO_3 逐级稀释,配制成 Ag 标准工作液 $[\rho(\text{Ag})] = 5.0 \text{ mg/L}$ 。

1.2.2 镉标准溶液

称取高纯金属镉 0.5000 g 于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL HNO_3 溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。此储备液 $\rho(\text{Cd}) = 1.000 \text{ g/L}$ 。用 $\varphi = 1\%$ 的 HNO_3 逐级稀释,配制成 Cd 标准工作液 $[\rho(\text{Cd}) = 5.0 \text{ mg/L}]$ 。

1.2.3 铊标准溶液

称取高纯金属铊 100 mg 于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL HNO_3 、5 滴 H_2SO_4 ,置于温控电热板上加热溶解、蒸干,用水浸取,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。此储备液 $\rho(\text{Tl}) = 1.000 \text{ g/L}$ 。用水逐级稀释,配制成 Tl 标准工作液 $[\rho(\text{Tl}) = 50 \text{ mg/L}]$ 。

1.2.4 混合标准工作液

Ag、Cd、Tl 混合标准工作液 I (Ag、Cd 和 Tl 含量各为 0.5、0.5、5.0 mg/L):吸取 Ag、Cd 和 Tl 标准工作液各 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 1.0 mL HCl,用水稀释至刻度,摇匀,备用。

混合标准工作液 II (Ag、Cd 和 Tl 含量各为 0.05、0.05、0.50 mg/L):吸取 10.00 mL 混合标准工作液 I 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。

1.3 主要试剂

KI 和抗坏血酸混合液:称取 30 g KI、25 g 抗坏血酸,用水配制成 100 mL 混合溶液。

抗坏血酸和 MIBK、HCl、 HNO_3 、HF 和 HClO_4 均为分析纯;水为二次去离子水。

1.4 标准系列配制和富集

吸取混合标准工作液 II 0、0.5、1.0、1.5、2.0、4.0、6.0、10 mL 和混合标准工作液 I 2.0、4.0 mL 于 25 mL 比色管中,加入 3 mL $\varphi = 50\%$ 的 HCl、2 mL KI 和抗坏血酸混合液,稀释体积控制在 15 mL 左右,摇匀,富集步骤与样品相同。配制成 Ag、Cd 含量均为 0.000、0.025、0.050、0.075、0.10、0.20、0.30、0.50、1.0、2.0 μg 和 Tl 含量为 0.00、0.25、0.50、0.75、1.0、2.0、3.0、5.0、10、20 μg 的标准系列。

1.5 样品分解和萃取分离富集

称取 1.0000~1.5000 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,依次加入 10 mL HCl、15 mL HF、5 mL HNO_3 和 3 mL HClO_4 ,于恒温电热板上加热分解至 HClO_4 冒白烟,用少量水冲洗杯壁,再加入 5 mL HNO_3 ,继续分解至 HClO_4 白烟冒尽,用 3 mL

$\varphi = 50\%$ 的 HCl 趁热浸取, 并加入少量水使盐类充分溶解后, 移入 25 mL 比色管中, 体积控制在 13 mL 左右, 加入 2 mL KI 和抗坏血酸混合液, 摇匀, 20 min 后加 MIBK 4.0 mL 进行萃取, 手摇振荡 100 次, 静置, 分层, 待测。

1.6 测定

在选定的仪器工作参数条件下, 于 MIBK 有机相中进行火焰原子吸收分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件控制

2.1.1 气路控制系统的改进

火焰原子吸收分光光度计的气路控制系统为防止乙炔焰回火, 一般都采用了自动保护装置, 即当空气压力、乙炔气泄漏和空气-乙炔气配比中任何一项不符合仪器的限定要求时, 乙炔气电磁阀关闭, 仪器将执行自动保护; 而对于萃取法测定, 由于在有机相中进行, 机械地控制空气-乙炔流量将无法对火焰燃烧进行控制。萃取法测定需要一个能任意调节的空气-乙炔系统, 只有在空气或乙炔的流量能任意调节时, 才能使空气-乙炔-有机相配比合理, 实现火焰燃烧均匀、稳定。

本方法采用取消空气对乙炔的控制作用措施, 使乙炔流量能够不受空气压力限制而任意调节。实验表明, 在 MIBK 介质中, 空气流量为 4~5 L/min、乙炔流量极小(流量计几乎没有反应)的条件下, 可得到燃烧极为稳定和均匀的火焰; 但当 MIBK 完全不存在时, 火焰无法燃烧, 不存在乙炔回火的危险。

2.1.2 空气流量和雾化器的选择

空气流量的大小影响测定灵敏度。空气流量大时, 提升量增加, 雾化效率好, 灵敏度增加, 对测定有利。同时空气流量的稳定性又决定着测定精密度。空气流量越稳定, 测定结果越准确。实验选择空气流量为 4~5 L/min。

雾化器是影响原子化效率的关键部件。普通的水相雾化器对有机相而言雾化效率不高, 灵敏度较差。实验设计了特定条件下的有机相雾化器, 该雾化器对 MIBK 有着较好的雾化效率。用此有机相雾化器在空气流量为 4~5 L/min、提升量为 1.0 mL/min、乙炔流量极小的条件下, 能得到较高的灵敏度。对 Ag 的测定, 灵敏度可提高近 5 倍。

2.2 萃取条件的选择

2.2.1 萃取酸度

萃取酸度对萃取效率影响不显著。萃取酸度

为 0.6~4.8 mol/L 时, 不影响萃取效率; 但酸度过高时, MIBK 的溶解度增大。实验选择酸度为 1.2 mol/L HCl。

2.2.2 水相与有机相比

振荡频率一定时, 水相与有机相比比例越小, 萃取所需时间越短。实验选择水相与有机相体积配比为 3:1~4:1, 手摇振荡萃取 100 次。

2.3 共存元素的影响

在 KI-抗坏血酸体系中, 经 MIBK 萃取后绝大部分共存元素与 Ag、Cd、Tl 分离。进入有机相的 Pb、Cu、Zn、In、Bi、Hg、Au、Te、As 和 Sb^[12], 1000 倍量(Ag 0.1 μg 、Cd 0.1 μg 、Tl 1.0 μg) 不影响测定。

2.4 方法的检出限

按样品分解及富集步骤制备 12 个空白样品, 分别加入 Ag 0.01 μg 、Cd 0.01 μg 和 Tl 0.1 μg 进行测定, 计算相应的标准偏差(s), 以 $3s$ 计算检出限(L_D)。

由表 2 结果可见, 各元素的检出限为 Ag 0.004 $\mu\text{g/g}$ 、Cd 0.007 $\mu\text{g/g}$ 和 Tl 0.011 $\mu\text{g/g}$, 符合多目标地球化学调查样品测试及质量监控要求^[1]。

表 2 方法的检出限

Table 2 Detection limits of the method for Ag, Cd and Tl

元素	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		
	分次测定值				\bar{x}	s	
Ag	0.008	0.009	0.009	0.011	0.0093	0.0012	0.004
	0.012	0.009	0.009	0.010			
	0.008	0.009	0.008	0.010			
Cd	0.014	0.012	0.011	0.011	0.013	0.0024	0.007
	0.015	0.017	0.014	0.015			
	0.010	0.010	0.014	0.016			
Tl	0.009	0.016	0.011	0.018	0.015	0.0037	0.011
	0.010	0.016	0.012	0.012			
	0.015	0.020	0.019	0.018			

2.5 方法的精密度

选取国家一级标准物质 GBW 07317、GBW 07423 和 GBW 07429, 按样品分解及富集步骤进行 12 次测定, 计算相对标准偏差(RSD), 由表 3 结果可见, 各元素的精密密度为 Ag 4.5%~9.6%、Cd 1.5%~7.9% 和 Tl 4.5%~5.4%。

2.6 方法的准确度

对国家一级标准物质水系沉积物 GBW 07301a、GBW 07302~GBW 07308, 岩石 GBW 07103~GBW 07106 和土壤 GBW 07401~GBW 07408 样品进行测定, 由表 4 结果可见, 测定值与标准值吻合, 证明方法可行。

表 3 方法的精密度
Table 3 Precision test of the method

元素	GBW 07317				\bar{x}	RSD/%	GBW 07423				\bar{x}	RSD/%	GBW 07429				\bar{x}	RSD/%
	分次测定值						分次测定值						分次测定值					
Ag	0.025	0.027	0.024	0.028	0.027	9.6	0.072	0.067	0.064	0.069	0.069	4.5	0.19	0.15	0.16	0.17	0.16	6.5
	0.026	0.030	0.025	0.023			0.075	0.069	0.066	0.066			0.17	0.17	0.16	0.15		
	0.029	0.031	0.027	0.024			0.070	0.069	0.073	0.071			0.17	0.17	0.15	0.17		
Cd	0.042	0.045	0.050	0.044	0.046	7.9	0.090	0.093	0.092	0.085	0.090	4.5	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	1.5
	0.051	0.048	0.040	0.041			0.088	0.091	0.093	0.087			0.19	0.20	0.20	0.20		
	0.049	0.046	0.047	0.043			0.097	0.090	0.091	0.094			0.20	0.20	0.20	0.20		
Tl	0.31	0.29	0.30	0.32	0.30	4.5	0.52	0.55	0.58	0.58	0.58	4.9	0.61	0.68	0.61	0.69	0.65	5.4
	0.30	0.28	0.29	0.32			0.58	0.59	0.56	0.61			0.65	0.71	0.65	0.62		
	0.30	0.31	0.28	0.30			0.61	0.61	0.58	0.55			0.69	0.64	0.62	0.63		

表 4 标准物质分析

Table 4 Analytical results of elements in standard samples

样品 编号	$w(\text{Ag})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		$w(\text{Cd})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		$w(\text{Tl})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值 ^①
GBW 07301a	0.036	0.032	0.11	0.099	0.67	0.71
GBW 07302	0.066	0.064	0.065	0.058	1.9	2.3
GBW 07303	0.59	0.57	0.10	0.10	0.58	0.54
GBW 07304	0.084	0.080	0.19	0.19	1.2	1.2
GBW 07305	0.36	0.34	0.82	0.88	1.16	1.22
GBW 07306	0.36	0.34	0.43	0.39	1.08	0.96
GBW 07307	1.05	1.05	1.05	1.13	0.93	0.91
GBW 07308	0.062	0.064	0.081	0.078	0.78	0.81
GBW 07103	0.033	0.030	0.029	0.030	1.93	2.12
GBW 07104	0.071	0.072	0.061	0.057	0.16	0.17
GBW 07105	0.040	0.035	0.067	0.062	0.12	0.12
GBW 07106	0.062	0.066	0.060	0.057	0.36	0.36
GBW 07401	0.35	0.32	4.3	4.5	1.0	1.1
GBW 07402	0.054	0.058	0.071	0.064	0.62	0.58
GBW 07403	0.091	0.089	0.060	0.061	0.48	0.50
GBW 07404	0.070	0.062	0.35	0.37	0.94	0.98
GBW 07405	4.4	4.6	0.45	0.46	1.6	1.4
GBW 07406	0.20	0.20	0.13	0.12	2.4	2.1
GBW 07407	0.057	0.049	0.080	0.074	0.21	0.18
GBW 07408	0.060	0.062	0.13	0.11	0.58	0.54

① Tl 测定值低于 0.20 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,采取另取样, MIBK 萃取体积 2 mL 进行测定。

表 5 密码组合标准样品的测定

Table 5 Analytical results of elements in the cryptogrammic mixed standard samples

密码号	$w_{\text{B}}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			密码号	$w_{\text{B}}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
	Ag	Cd	Tl		Ag	Cd	Tl
DHB 1	0.069	0.14	0.61	DHB 16	0.089	0.083	0.52
DHB 2	0.031	0.068	0.48	DHB 17	0.13	0.15	0.64
DHB 3	0.065	0.063	0.42	DHB 18	0.050	0.086	0.63
DHB 4	0.059	0.11	0.38	DHB 19	0.13	0.28	0.78
DHB 5	0.095	0.19	0.54	DHB 20	0.11	0.24	0.92
DHB 6	0.053	0.079	0.47	DHB 21	0.060	0.061	1.50
DHB 7	0.093	0.13	1.20	DHB 22	0.045	0.083	0.27
DHB 8	0.041	0.058	0.56	DHB 23	0.088	0.12	0.55
DHB 9	0.035	0.029	0.46	DHB 24	0.073	0.11	0.57
DHB 10	0.032	0.083	0.48	DHB 25	0.072	0.070	0.33
DHB 11	0.075	0.066	0.49	DHB 26	0.081	0.13	0.65
DHB 12	0.075	0.11	0.63	DHB 27	0.091	0.23	0.57
DHB 13	0.075	0.078	0.67	DHB 28	0.12	0.12	0.73
DHB 14	0.046	0.054	1.08	DHB 29	0.60	0.49	0.97
DHB 15	0.084	0.095	0.63	DHB 30	0.051	0.092	0.41

3 方法验证

用本方法参加了中国地质调查局“多目标”样品的测试考核,30 件密码组合标准样品测定结果见表 5,准确度按 $\lg(C_{\text{测}}/C_{\text{标}}) \leq \pm 0.10$ 考核执行。经中国地质调查局质量专家组考核验收,Ag、Cd 和 Tl 合格率均为 100%。

4 参考文献

- [1] 中国地质调查局.关于印发《覆盖区多目标地球化学调查样品测试及质量监控暂行规定》通知[Z].2000.
- [2] 岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析(第一分册)[M].3 版.北京:地质出版社,1991:446,766,857-865.
- [3] 叶家喻,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,2004:69-72,123-125.
- [4] 陈金武,曾法刚,沈慧君.甲基异丁基酮负载泡塑富集-原子吸收测定岩矿中痕量金银铂镉[J].岩矿测试,1993,12(2):85-88.
- [5] 曹小安,陈永亨,周怀伟.邻羟基苯基重氮氨基偶氮苯分光光度法测定地质样品中的痕量铊[J].分析化学,2001,29(6):741.
- [6] 吴惠明,陈永亨,刘浓.地质样品中痕量铊的纸色谱法分离-分光光度法测定[J].分析测试学报,2003,22(4):86-88.
- [7] 张佩瑜,彭红卫.悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中痕量镉和铊[J].岩矿测试,1994,13(2):96-100.
- [8] 艾军,汤志勇,金泽祥.流动注射在线萃取-火焰原子吸收法测定化探样品中痕量铊[J].分析化学,1997,25(8):988.
- [9] 张勤,刘亚轩,吴健玲.电感耦合等离子体质谱法直接同时测定地球化学样品中镉铊[J].岩矿测试,2003,22(1):21-26.
- [10] 周丽萍,李中玺,王水提取-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中微量银、镉、铋[J].分析试验室,2005,24(9):20-25.
- [11] 田彦肖,李红霞.用火焰原子吸收法测定化探样品中的微量 Ag(碘化钾-MIBK 萃取)[J].黄金地质,1999,5(2):78-80.
- [12] 毛家骏,祝大昌,陈剑宏,等.无机痕量分析中的分离和预浓集方法[M].上海:复旦大学出版社,1985:204-209.