

文章编号: 0254 - 5357(2013)01 - 0048 - 05

# 石墨炉原子吸收光谱法测定化探样中痕量银的方法改进

夏 辉<sup>1</sup>, 张永花<sup>2</sup>, 李景文<sup>1</sup>, 杨惠玲<sup>1</sup>, 梁 倩<sup>1</sup>, 韩华云<sup>3</sup>

(1. 河南省有色金属地质勘查总院, 河南 郑州 450052;

2. 洛阳师范学院化学化工学院, 河南 洛阳 471022;

3. 郑州大学化学与分子工程学院, 河南 郑州 450052)

**摘要:** 应用石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中的痕量银, 一般采用盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸电加热溶样, 铈、钼为基体改进剂, 以硫脲作为介质可能会导致大量铜与硫脲发生沉淀, 干扰测量结果, 分析流程繁琐、成本高。本文采用 50% 的王水水浴溶样, 以湿加方式加入 50 g/L 硫脲基体改进剂, 避免了铜在溶液中与硫脲络合, 消除了干扰。方法检出限为 0.01 μg/g, 准确度和精密度好, 内外检合格率符合地质矿产行业标准。该方法简化了样品处理步骤, 提高了工作效率, 分析成本降低, 适合批量样品的分析, 且溶解样品的溶液还可继续用于氢化物发生法测定砷、汞、铋、锑等元素。

**关键词:** 化探样品; 痕量银; 王水; 硫脲; 石墨炉原子吸收光谱法

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

银作为一种重要的贵金属, 一直以来都是地质行业寻找和研究的重点, 也是分析化学行业的热点。地球化学样品中痕量银的测定有多种方法, 如有机试剂萃取 - 火焰原子吸收光谱法<sup>[1-2]</sup>、流动注射 - 火焰光谱法<sup>[1,3]</sup>、分光光度法<sup>[1]</sup>等, 但都因存在一些不容忽视的问题, 如基体干扰、方法灵敏度低、受试剂污染等而影响测定结果。石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)具有灵敏度高、准确度高、操作方便等特点, 在用于分析化探样中的痕量银时, 一般采用盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸四酸电加热溶样, 选择 Ir、Pt、Co、磷酸氢二铵作为基体改进剂, 以硫脲作为介质进行测定, 但 Ir、Pt 等试剂比较昂贵, 且磷酸氢二铵容易造成石墨管的阻塞, 使得该方法繁琐、流程长、成本高; 若在前处理样品溶液中加入定量的硫脲作为介质, 还可能会导致大量铜与硫脲发生沉淀, 干扰测量结果<sup>[4-7]</sup>。

针对以上不足, 本文采用王水水浴溶样, 以湿加方式加入 50 g/L 硫脲作为基体改进剂, 简化了 GFAAS 分析的操作步骤, 节约了成本, 延长了石墨管的寿命。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

Thermo M 系列石墨炉原子吸收分光光度计(美国 Thermo 公司); 长寿命石墨管; GFS Fumace 自

动进样器; 一般实验室玻璃仪器。仪器工作条件见表 1, 石墨炉升温程序见表 2。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the instrument

工作参数	条件	工作参数	条件
波长	328.1 nm	进样体积	20 μL
狭缝	0.5 nm	基体改进剂体积	5 μL
灯电流	7.5 mA	辅助气流速	0.2 L/min
积分方式	峰高	重复次数	1
背景扣除	Zeeman	积分时间	2 s

表 2 石墨炉升温程序

Table 2 Temperature program of graphite furnace

步骤	温度 θ/°C	时间 t/s	斜坡/(°C · s <sup>-1</sup> )	气体流量 ν/(L · min <sup>-1</sup> )
干燥	90	30.0	0	0.2
干燥	130	15.0	5	0.2
灰化	750	10.0	0	0.2
原子化	2100	1.5	0	0
除残	2500	3.0	0	0.2

### 1.2 标准溶液和主要试剂

100 mg/L 银标准储备溶液(1% 的硝酸和 1% 的

收稿日期: 2012 - 03 - 28; 接受日期: 2012 - 07 - 06

作者简介: 夏辉, 硕士研究生, 环境科学专业, 主要从事光谱、质谱分析应用工作。E-mail: xiahui\_21@126.com。

氨水介质)。

1  $\mu\text{g/mL}$  银标准溶液(5%的盐酸和10 g/L 氯化铁介质):移取上述银标准储备液 2.5 mL 于 250 mL 容量瓶中,用 5%的盐酸和 10 g/L 氯化铁溶液定容。

分别移取 1  $\mu\text{g/mL}$  银标准溶液 0、0.05、0.1、0.2、0.5、1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 10% 盐酸,于石墨炉原子吸收分光光度计测定并绘制标准曲线。

基体改进剂:50 g/L 硫脲,10 g/L 氯铈酸铵。1%的硝酸。

硫脲(优级纯),氯铈酸铵(光谱纯),硝酸(优级纯),盐酸(优级纯),超纯水。

### 1.3 实验方法

称取 0.5 g(精确至 0.0001 g)试样于 50 mL 比色管中,加入 10 mL 50%的王水,沸水浴加热 2 h,此时溶液体积剩 7~8 mL,取下冷却后用 5%的盐酸定容,溶液酸度约为 10%,盖上塞子,摇匀,静置过夜,待溶液澄清之后,在选定的仪器工作条件下,用 GFAAS 测量,基体改进剂通过仪器设定的程序单独加入。此方法适用于大批量样品的溶解。若样品较少时,可过滤后直接测量,无需放置过夜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶样方式的选择

测定化探样品中的 Ag 时,一般采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸电加热或王水溶样,实验证明前者溶样时间约为 18 h,而王水溶样仅需 2 h,极大地缩短了溶样时间,且避免了使用对人体危害性较大的氢氟酸和高氯酸。因此,本文选用 50%的王水水浴溶样。

### 2.2 基体改进剂和灰化温度的选择

依据文献报道,铈、钡、钴、硝酸镁、磷酸氢二铵、吡咯啉二硫代氨基甲酸铵均可作为银的基体改进剂<sup>[7-10]</sup>。其中,氯铈酸铵是公认最好的,但是铈作为稀有金属,价格昂贵,而硫脲为实验室常用试剂,价格便宜且制备简单。本文以 10 ng/mL 银标准溶液,对比了硫脲和铈作为基体改进剂和不加基体改进剂的灰化曲线,如图 1 所示。可以看出:用硫脲作为基体改进剂,在 700~800 $^{\circ}\text{C}$ 处吸光度达到最大,并出现一个平台,在这个温度上,其吸光度和以铈作基体改进剂的吸光度相当,这说明在这个温度下,二者的灰化效果近似相同。用 GFAAS 法测定痕量银,一般 700~800 $^{\circ}\text{C}$ 的灰化温度即可达到分析要求。通过实验对比,本文选择硫脲为基体改进剂,灰化温度选为 750 $^{\circ}\text{C}$ 。

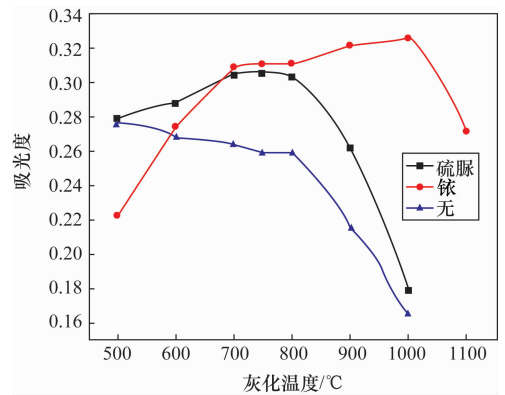


图 1 基体改进剂对灰化温度的影响

Fig. 1 Effect of matrix modifier on ashing temperature

### 2.3 基体改进剂硫脲的浓度

本文以 10 ng/mL 银标准溶液,改变硫脲的浓度进行测量。图 2 结果表明:在硫脲浓度为 5~20 g/L 时,随着浓度的增大,分析信号迅速增强;进一步增加硫脲的用量,吸光度变化较小;当浓度大于 50 g/L 时,吸光度达到最大并趋于稳定。实验选择硫脲的质量浓度为 50 g/L。

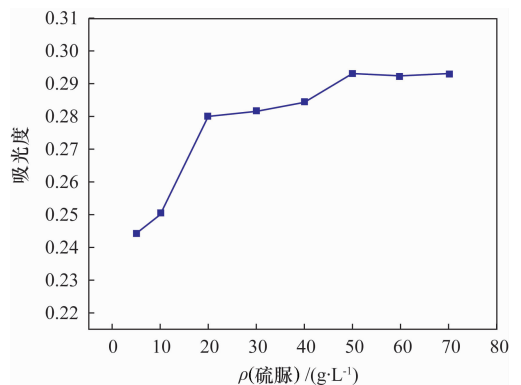


图 2 基体改进剂硫脲的浓度对银吸光度的影响

Fig. 2 Effect of thiourea concentration on absorbance of Ag

### 2.4 酸度的影响

如图 3 所示,随着酸度的增大,吸光度逐渐增大,当盐酸的浓度达到 10% 之后,吸光度达到最大并趋于稳定。一般认为,随着盐酸的浓度增大,银与  $\text{H}^+$  和  $\text{Cl}^-$  形成稳定络合物  $\text{H}[\text{AgCl}_2]$ ,抑制了玻璃容器表面对 Ag 的吸附力,使 Ag 可以稳定存在于溶液中。本文通过测定同一批样品,发现样品存放两周后的吸光度与存放之前的吸光度变化不大,且该溶液存放时间可达两周。但是酸度越大,对石墨管的损耗越大,为延长石墨管的使用寿命,本文选择酸度为 10% 的盐酸,而这个酸度恰好与溶样的酸度相一致。

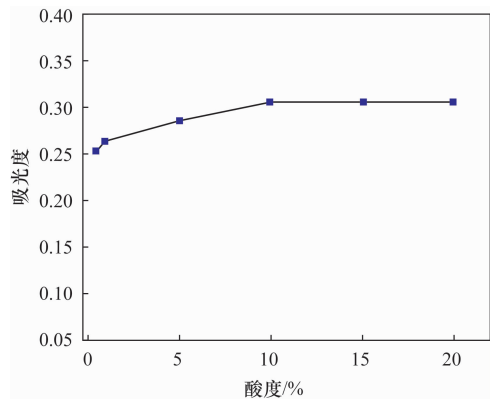


图3 酸度对银吸光度的影响

Fig. 3 Effect of acidity on absorbance of Ag

## 2.5 原子化温度

以 10 ng/mL 银标准溶液制作原子化曲线,如图 4 所示。可以看出,吸光度在 1400℃ 处达到最大,1800 ~ 2400℃ 区间内趋于平缓。但是从高温和低温下原子化的峰形(图 5)来看,随着原子化温度的升高,峰形拖尾现象逐渐不明显。在 1400 ~ 2000℃ 之间,其峰形存在拖尾现象(图 5a),尤其是在 1400 ~ 1700℃ 之间,拖尾现象比较严重,而原子化温度在 2100 ~ 2400℃ 拖尾现象不明显(图 5b)。为了保护石墨管的使用寿命,本文选择原子化温度为 2100℃。

## 2.6 石墨管的影响

在实际工作中发现,随着石墨炉的使用,石墨管表面的涂层会损害,造成标准溶液的峰高降低,而样品由于基体效应的存在,样品的峰高变化不大,从而使测定结果偏高。但是可以采用国家一级标准物质制作工作曲线,有效地消除基体效应的干扰,从而延长了石墨管的使用寿命。

## 2.7 方法准确度和精密度

本分析方法的准确度和精密度通过分析 12 个国家一级地球化学标准物质的方法进行检验,每个标准样品平行分析 12 次,结果列于表 3。

本方法内检合格率为 98%,外检合格率为 94%。准确度和精密度的技术指标符合区域地球化学调查(1:5 万和 1:20 万)多目标地球化学调查(1:25 万)规范,即符合 DZ/T 0130—2006 地质矿业行业标准。

## 2.8 方法检出限

测量 12 份空白,以测定结果的 3 倍标准偏差计算方法检出限为 0.010 μg/g,满足了地球化学调查样品分析银检出限(0.02 μg/g)的要求。

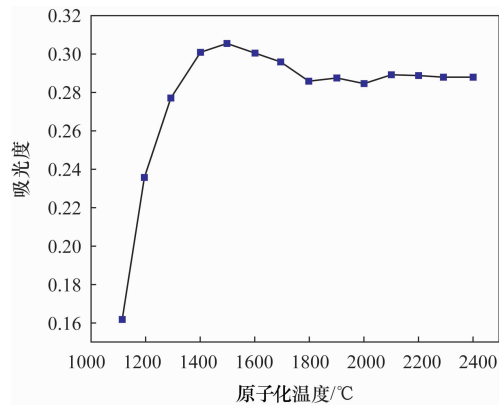


图4 原子化曲线

Fig. 4 Atomization curve

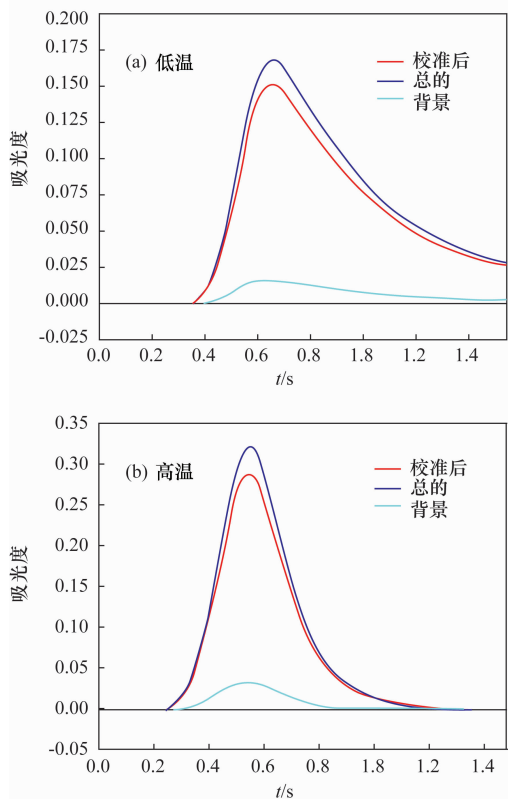


图5 原子化曲线峰形图对比

Fig. 5 Comparison of atomization peak shape

## 2.9 共存元素干扰的影响

实验表明,铝、钙、镁的浓度在 8 mg/mL,铁的浓度在 4 mg/mL,钠、钾的浓度在 2 mg/mL,铜、铅和锌的浓度在 0.5 mg/mL 时均不干扰银的测定。若将银存放在硫脲介质中,可与硫脲络合,使溶液更稳定,但是大量的铜也能与硫脲生成沉淀物,使结果偏低。本文采用硫脲以湿加的方式,避免了在溶液中铜与硫脲络合,消除了干扰。

表3 准确度和精密度试验

Table 3 Accuracy and precision tests of the method

标准物质编号	$w(\text{Ag})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$						平均值	标准值	准确度		精密度 RSD/%
	本法分次测定值								$\Delta\lg C$	RE/%	
GWB 07448	0.058	0.051	0.041	0.047	0.046	0.049	0.050	0.050	0.000	0.0	10
	0.050	0.054	0.051	0.052	0.057	0.050					
GWB 07447	0.079	0.070	0.071	0.067	0.064	0.071	0.072	0.066	0.038	9.1	7
	0.071	0.076	0.078	0.076	0.079	0.068					
GWB 07456	0.158	0.166	0.157	0.150	0.147	0.159	0.155	0.140	0.044	10.7	5
	0.164	0.147	0.163	0.156	0.138	0.162					
GWB 07402	0.057	0.058	0.067	0.049	0.057	0.062	0.056	0.054	0.016	3.7	11
	0.063	0.047	0.054	0.050	0.057	0.052					
GWB 07406	0.216	0.204	0.208	0.213	0.194	0.189	0.218	0.200	0.037	9.0	12
	0.193	0.201	0.243	0.248	0.257	0.246					
GWB 07455	0.055	0.065	0.063	0.067	0.061	0.076	0.071	0.070	0.006	1.4	10
	0.066	0.075	0.085	0.071	0.074	0.075					
GWB 07305	0.358	0.368	0.340	0.333	0.345	0.334	0.341	0.36	-0.024	-5.3	4
	0.328	0.356	0.332	0.329	0.336	0.338					
GWB 07305a	0.697	0.644	0.681	0.671	0.587	0.643	0.650	0.630	0.014	3.2	8
	0.558	0.656	0.700	0.620	0.615	0.756					
GWB 07307a	1.200	1.120	1.280	1.100	1.380	1.020	1.240	1.200	0.014	3.3	12
	1.070	1.200	1.390	1.470	1.250	1.410					
GWB 07308a	0.121	0.112	0.114	0.113	0.146	0.121	0.122	0.120	0.007	1.6	9
	0.116	0.113	0.132	0.123	0.135	0.121					
GWB 07312	1.170	1.170	1.120	1.150	1.380	1.110	1.150	1.150	0.000	0.0	8
	1.170	1.080	1.060	1.050	1.140	1.190					
GWB 07107	0.042	0.045	0.047	0.049	0.045	0.040	0.043	0.047	-0.039	-8.5	9
	0.038	0.044	0.040	0.035	0.041	0.045					

### 3 结语

本文改进了地球化学勘查样品测定银的方法,采用50%的王水溶样,以湿加的方法加入硫脲基体改进剂,避免了使用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸四酸溶样带来的安全问题,极大地缩短了溶样时间,减少了操作步骤。方法的准确度和精密度均较好,适合批量化探样品的分析,可在该行业实验室推广使用。采用本文溶样方法处理的溶液,还可以继续用于氢化物发生法测定砷、汞、铋、锑等元素。

### 4 参考文献

[1] 张志龙. 有色地质分析规程[M]. 北京:中国有色金属工业总公司地质局,1992: 41-49.

[2] 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: 123,352.

[3] 刘红毅,罗大芳,鲍爱华. GFAAS 法测定地质样品中痕量银[J]. 云南地质,2011(3): 348-352.

[4] 蔡述伟,张飞,谢恩平,黄洁. 石墨炉原子吸收法测定地球化学样品中痕量银[J]. 资源调查与环境,2008,29(4): 257-260.

[5] 黄仁忠. 硫脲介质-石墨炉原子吸收光谱法测定化探样品中微量银[J]. 岩矿测试,2008,27(3): 237-238.

[6] 陈立华. 原子吸收法测定矿石中银的几种溶矿方法比较[J]. 有色矿业,2010,26(6): 51-53.

[7] 李建. 钴和硝酸镁作为通用基体改进剂的研究[J]. 理化检测: 化学分册,1997,33(4): 160-163.

[8] 李维,余林成. 石墨炉原子化光谱法连续测定饮水中6种金属含量[J]. 中国卫生检验杂志,2011,21(8): 2094-2095.

[9] 牛占海,林焰,和督虎. 石墨炉原子吸收法测定化探样品中银和镉[J]. 冶金分析,2001,21(6): 61-63.

[10] 王新华. 以吡咯啉二硫代氨基甲酸铵为基体改进剂的水中银的石墨炉原子吸收测定法[J]. 环境与健康杂志,2010,27(10): 895-897.

# An Improved Method for Determination of Trace Silver in Geochemical Exploration Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

XIA Hui<sup>1</sup>, ZHANG Yong-hua<sup>2</sup>, LI Jing-wen<sup>1</sup>, YANG Hui-ling<sup>1</sup>, LIANG Qian<sup>1</sup>, HAN Hua-yun<sup>3</sup>

(1. General Institute for Nonferrous Metals and Geological Exploration of Henan Province, Zhengzhou 450052, China;

2. Luoyang Normal University College of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang 471022, China;

3. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** The chemical procedure of the HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> acids system on the electric heating plate is usually used to determine trace Ag in geochemical exploration samples using the Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFASS) method. Ir and Pt are usually used as the matrix modifiers. However, the thiourea serving as the medium probably leads to a large amount of precipitation with Cu, which interferes with the measurement results. Also, this dissolution method is time consuming during the analysis process and costly. In this paper it is reported that sample in water bath is dissolved by 50% aqua regia. The 50 g/L thiourea matrix modifier was added as the solution, avoiding the precipitation with Cu. The detection limit was 0.01 μg/g with good accuracy and precision. The qualified rates of internal and external examination were in agreement with the standard values. This new method simplifies the processing steps, saving time and cost, and is suitable for batch samples analyses. Furthermore, the dissolved solution of the samples was applied to determine As, Hg, Bi, Sb and other elements by the hydride generation method.

**Key words:** geochemical exploration sample; trace silver; aqua regia; thiourea; Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

## 《岩矿测试》影响因子和排名再获提高

2012年12月7日,“2012年中国科技论文统计结果”新闻发布会在北京国际会议中心召开,科技部中国科学技术信息研究所正式公布《2012年版中国科技期刊引证报告(核心版)》。报告数据显示,2011年我国发表在各学科领域代表性期刊的论文数量居世界第2位,国际热点论文数量居世界第4位,高被引国际论文数量居世界第6位。

1998种中国科技核心期刊的平均影响因子为0.454。《岩矿测试》在2011年发布论文149篇,总被引频次为1172次;影响因子为1.319,在中国科技核心期刊中排名由第62位上升至第46位,在32种地质科学类期刊中排名由第8位上升至第5位。

近年来我刊在办刊思想、出版内容、采编系统建设、国际数据库收录、印刷质量等方面,取得了一系列的成果。今后,我刊将潜力研究与探索,深刻了解和把握科技期刊发展的本质特征,进一步明确办刊定位,培养对学科发展的前瞻性、预见性、敏锐性和适应性,从多个层面提升学术水平、出版质量、阅读品位,更好地发挥在地学和相关学科领域中展示科技进步、倡导科学道德的学术引领作用。