

文章编号 : 0254 - 5357(2008)03 - 0237 - 02

硫脲介质 - 石墨炉原子吸收光谱法测定化探样品中微量银

黄仁忠

(福建环闽矿业有限公司, 福建 福州 350008)

摘要 : 样品经王水分解 硫脲提取 石墨炉原子吸收光谱法测定化探样品中的微量银。方法检出限为 0.058 ng/mL ; 精密度 (RSD $n=6$) 为 0.8% ~ 5.4% 回收率为 94% ~ 105%。方法经国家一级标准物质验证 测定结果与标准值相符。

关键词 : 硫脲 ; 石墨炉原子吸收光谱法 ; 银 ; 化探样品

中图分类号 : O657.31 ; O614.122 文献标识码 : B

Determinations of Micro-amount of Silver in Geochemical Exploration Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry in Thiourea Medium

HUANG Ren-zhong

(Fujian Huanmin Mining Co. , Ltd. , Fuzhou 350008 , China)

Abstract : The micro-amount of Ag in geochemical exploration samples is determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry in 10 g/L of thiourea medium. The detection limit of the method for Ag is 0.058 ng/mL and the recovery of the method is 94% ~ 105% with precision of 0.8% ~ 5.4% RSD($n=6$). The method has been verified by the determination of Ag in the National Standard Reference Materials and the results are in agreement with the certified values.

Key words : thiourea ; graphite furnace atomic absorption spectrometry ; silver ; geochemical exploration sample

银在地壳中的丰度值为 $1 \times 10^{-5}\%$ 在自然界中 银主要以硫化矿物的形式存在。化探样品中银的含量一般为 $0.0x \sim 0.x \mu\text{g/g}$ 微量银的测定方法主要有原子吸收光谱法^[1-7]、发射光谱法^[8]、质谱法^[9]、极谱法^[10]等。用原子吸收光谱法测定化探样品中微量银较普遍,目前在化探样品测试中 样品一般预处理为盐酸或硝酸介质,并多以 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为基体改进剂 用石墨炉原子吸收光谱法测定;也有以二乙三胺 + 盐酸^[4]、高氯酸 + 酒石酸 + 硫脲^[7]等为介质进行原子吸收光谱法测定。将样品预处理成单一硫脲介质直接进行石墨炉原子吸收光谱法测定的方法,尚未见报道。本文试验了样品经王水分解 硫脲提取 石墨炉原子吸收光谱法直接测定化探样品中的微量银 方法简便、结果重现性好、稳定可靠。

Transferpette 单道移液器(10 ~ 100 μL 、100 ~ 1000 μL , 德国普兰德公司)。

表1 石墨炉升温程序^①

Table 1 Temperature program of graphite furnace

步骤	温度 $\theta/^\circ\text{C}$	时间 t/s	斜坡 ($^\circ\text{C}/\text{s}$)	气体流量 $v/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$
干燥	140	10.0	5	0.2
灰化	700	10.0	100	0.2
原子化	1600	3.0	0	0
除残	2000	3.0	0	0.2

① 原子化阶段停气,最大功率升温,测量方式 峰高(浓度直读)。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

MQZ 石墨炉原子吸收光谱仪(美国热电公司),FS95 自动进样器。银空心阴极灯(国产),热电镀层石墨管(北京友谊丹诺科技有限公司)。仪器工作条件为 :波长 328.1 nm,灯电流 6.0 mA,光谱通带 0.5 nm,进样量 10 μL 。石墨炉升温程序见表 1。

1.2 标准溶液与主要试剂

银标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$,国家标准物质研究中心)。用 10 g/L 硫脲溶液逐级稀释成 20 ng/mL 的银标准工作液。

HCl、HNO₃ 均为分析纯 ;100 g/L 硫脲溶液(分析纯)。实验用水为去离子水。

1.3 样品前处理

准确称取 1.0 g(精确至 0.0001 g)样品于 50 mL 烧杯中,用少量水润湿。加入 20 mL HCl,盖上表面皿,在电热板上煮沸 10 min,加入 5 mL HNO₃,继续煮沸至黄烟消失。

收稿日期 : 2007-12-03 ; 修订日期 : 2008-02-20

作者简介 : 黄仁忠(1964 -) ,男,福建浦城县人,工程师,从事岩石矿物分析测试工作。E-mail : swklnm@163.com。

吹洗表面皿,将溶液蒸至近干,取下稍冷,加少量HCl重复蒸至近干一次;取下冷却至室温,加入100 g/L硫脲溶液5.0 mL,用少量水冲洗杯壁,加热溶解盐类。取下冷却,移入50 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。澄清后,按照选定的仪器工作条件与标准系列同时测定。

2 结果与讨论

2.1 灰化温度与原子化温度

实验表明,灰化温度高于800℃,吸光度下降明显(图1)。原子化温度在1400~2100℃,吸光度比较平稳(图2)。本法选择灰化与原子化温度分别为700℃和1600℃。

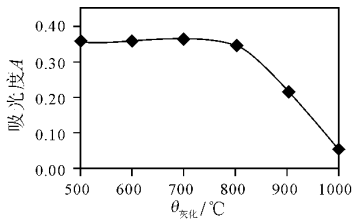


图1 灰化温度对Ag测定的影响

Fig. 1 Effect of ashing temperature on Ag determination

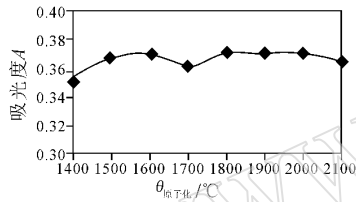


图2 原子化温度对Ag测定的影响

Fig. 2 Effect of atomization temperature on Ag determination

2.2 介质对石墨管使用次数的影响

硫脲是一种常见的还原性物质,且在灰化阶段易于分解除去,对石墨管的损耗较小,有利于提高测定的稳定性能。用同批次石墨管按照选定的仪器工作条件,分别考察了硫脲、硝酸、王水三种介质对石墨管使用寿命的影响,结果表明,各介质对石墨管的使用寿命影响大小顺序为:硫脲<硝酸<王水。本实验选择硫脲作介质。

2.3 硫脲溶液的用量

按1.3节方法处理同一样品4份,分别加入100 g/L硫脲溶液1.0 mL、2.5 mL、5.0 mL、10.0 mL,样品中Ag的测定值为0.59 μg/g、0.61 μg/g、0.61 μg/g、0.60 μg/g。考虑到样品中其他杂质也要消耗硫脲,为保证溶液中有足量的硫脲与银络合,本法硫脲溶液用量以5.0 mL为宜。

2.4 干扰试验及背景校正

实验表明,在10 g/L硫脲介质中,测定5 ng/mL Ag时,下列共存元素的允许量为(以mg/L计):K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ + 50 Mn²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺ + 20 Fe³⁺、Al³⁺ + 500。

由于试样来源区域广泛,组分相对复杂,因此基体产生的背景吸收对测定有较大影响。本法应用塞曼效应进行背景校正,实验结果表明,背景扣除率大于98%,有效地消除了基体的干扰和背景吸收。

2.5 工作曲线和检出限

Ag的浓度≤10.0 ng/mL与吸光度呈线性关系,其回归方程为 $A = 0.078 32\rho + 0.0020$,相关系数为0.9995。按照选定的仪器工作条件,重复测定空白溶液11次,以3倍标准偏差(3σ/k)计算检出限,本法的检出限为0.058 ng/mL。

2.6 精密度和准确度

用本法对国家一级标准物质中的微量Ag进行测定,并做加标回收试验,表2结果可见,方法的精密度(RSD, n=6)为0.8%~5.4%,回收率为94%~105%。

表2 精密度和准确度试验

Table 2 Precision and recovery tests of the method

标准物质 编号	$\mu(\text{Ag})(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		RSD /%	$m(\text{Ag})/\text{ng}$		回收率 R/%
	标准值	测定 平均值		加标量	加标 测定值	
GBW 07401	0.35 ± 0.05	0.36	1.8	200	195	98
GBW 07402	0.054 ± 0.007	0.047	2.6	200	202	101
GBW 07403	0.091 ± 0.007	0.096	0.8	200	206	103
GBW 07404	0.070 ± 0.011	0.064	4.2	200	194	97
GBW 07406	0.20 ± 0.02	0.20	0.8	200	196	98
GBW 07407	0.057 ± 0.011	0.048	5.4	200	210	105
GBW 07408	0.060 ± 0.009	0.062	3.7	200	188	94

3 结语

在样品前处理过程中,加盐酸重复蒸发至近干后,取下必须冷却至室温,否则加入硫脲后可能产生剧烈反应。

本法硫脲溶液用量少,试液介质单一,石墨管使用寿命长,操作流程相对简单。方法经国家一级标准物质验证,完全可满足化探工作的需要。

4 参考文献

- [1] 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,1991:860-864.
- [2] 地矿部勘查技术司. 1:5万区域地质调查及地球化学普查样品分析方法及质量管理指导性规程[J]. 地质实验室,1990,(6(增刊)):88-90.
- [3] 李华昌,金醉宝. 石墨炉原子吸收法测定地质样品中痕量银[J]. 矿冶,2001,10(4):87-89.
- [4] 王春英,张燕婕. 二乙三胺-盐酸介质原子吸收法测定地质样品中微量银元素[J]. 黄金科学技术,2005,13(4):41-44.
- [5] 徐强,曲荣君,刘英霞,等. 三乙烯四胺型螯合树脂微柱分离富集-火焰原子吸收光谱法测定地质样品中痕量银[J]. 化学世界,2005,46(3):151-154.
- [6] 肖凡,徐素颖,邢刚,等. 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[J]. 岩矿测试,2007,26(1):67-70.
- [7] 代素芳,郑浩. 高氯酸+酒石酸+硫脲介质中原子吸收光谱法测定多种矿石中的银[J]. 岩矿测试,2000,19(4):301-303.
- [8] 张雪梅. 发射光谱法测定勘查地球化学样品中银镉锡铅[J]. 岩矿测试,2006,25(4):323-326.
- [9] 张彦斌,程忠洲,李华. 硫脲树脂富集-电感耦合等离子体光谱法测定地质样品中的超痕量金、银、铂、钨[J]. 分析试验室,2006,25(7):105-108.
- [10] 郭晋川. 全微机化极谱法测定地质样品中Ag的方法探讨[J]. 光谱实验室,2005,22(1):183-185.