

成果与方法

石墨炉原子吸收法测定地质样品中的微量银

姜云,王卿

(山东省地质科学实验研究院,山东 济南 250013)

摘要:研究了石墨炉原子吸收法测定地质样品中微量 Ag 的方法,探索了以 NH_4IrCl_6 做基体改进剂的最佳仪器工作条件。在取样 0.2000g,定容 25mL 的情况下,方法检出限为 $0.010\mu\text{g/g}$,用国家标准物质验证,其准确度 (RE%) 小于 10%,10 次测定的精密度 (RSD%) 小于 10%。

关键词:石墨炉原子吸收法;检测方法;微量银;地质样品

中图分类号:O657.31;TG146.3⁺²

文献标识码:A

在地质样品分析中,微量 Ag 的测定方法有很多种,如光谱法、有机溶剂萃取火焰原子吸收法、光度法等,其中,传统的光谱法在此间应用的最为广泛。但是随着近几年分析仪器的不断发展,对检测方法的检出限、精密度、准确度都相应的提出了更高的要求,传统的检测方法已经无法满足这些要求。迫切地需要建立一种更准确的仪器分析方法测定微量银。石墨炉原子吸收法测微量 Ag 在水分析中已经得到广泛应用^[1]。但在地质样品分析中,由于一直无法解决因基体复杂引起的准确度低、精密度差、空白值高的问题而无法广泛应用于地质样品的分析中。

1 测定方法

1.1 仪器

P-E600 石墨炉原子吸收光谱仪,AS-800 自动进样器,HP-1010 打印机,进口带端盖的石墨管,银空心阴极灯。

1.2 仪器工作条件

波长 328.1nm,狭缝 0.7nm,灯电流 10mA,积分时间 3s,测定方式为塞曼扣背景、纵向磁场、横向加热,信号处理方式为峰面积,进样体积 $15\mu\text{L}$,基体改进剂体积 $5\mu\text{L}$,石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

条件	干燥	灰化	原子化	除残
温度(°C)	130	800	1700	2450
升温时间(s)	5	5	0	1
保持时间(s)	20	20	3	3
氩气流速(mL/min)	250	250	0	250

1.3 试剂

Ag 标准溶液 1000mg/L(购自国家标准物质中心); NH_4IrCl_6 溶液用光谱纯 NH_4IrCl_6 配成含银 1500mg/L 的 1% 硝酸溶液;HCl, HNO_3 , HF 均为 UP 级;优级纯 HClO_4 和去离子水。

1.4 分析步骤

称取 0.2000~0.5000g 样品于 30mL 聚四氟乙烯坩锅中,加少量水润湿。加 9mL 的 HCl 和 3mL 的 HNO_3 ,放于控温电热板上 130°C 加热 1 小时。再加入 10mL 的 HF 和 1mL 的 HClO_4 ,继续加热 1 小时。升温至 250°C ,加热直至 HClO_4 白烟冒尽,取下。加 1mL(1+1)的 HNO_3 ,少量水冲洗坩锅壁,继续加热溶解残渣。定容到 25mL 比色管中,按照上述仪器条件测定银。标准系列:配制 0, $2\mu\text{g/L}$, $4\mu\text{g/L}$, $6\mu\text{g/L}$, $8\mu\text{g/L}$, $10\mu\text{g/L}$ 的 Ag 标准,按条件测定,并绘制工作曲线。

* 收稿日期:2008-01-17;修订日期:2008-06-23;编辑:陶卫卫

作者简介:姜云(1981-),女,山东胶州人,助理工程师,主要从事分析测试工作。

2 实验分析

2.1 基体改进剂的选择

矿石样品较复杂,测定时的干扰元素多,因此选择一种合适的基体改进剂消除干扰尤为重要。Ag的基体改进剂有多种选择,常见的有EDTA, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, Pd-Mg, Ni, Ir等。该文分别吸取上述6种基体改进剂 $5\mu\text{L}$,再吸取 $15\mu\text{L}$ 浓度为 $10\mu\text{g/L}$ 的 Ag 标准共同注入到石墨管中进行测定,结果见表2。

表2 基体改进剂对 Ag 测定的增感率

基体改进剂	A/A ₀	增感率(%)
EDTA	1.05	5
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1.14	14
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	1.28	28
Pd-Mg	1.45	45
Ni	1.14	14
NH_4IrCl_6	1.24	24

其中以 Pd-Mg 的增感效果最好,但其价格昂贵,为大批量的样品分析增加了成本。而 EDTA 和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 都含有有机成分,大量使用对石墨管和石墨锥会造成不必要的损耗。在剩余3种基体改进剂中,又以 NH_4IrCl_6 的增感效果为最好。因此,试验选择 NH_4IrCl_6 做基体改进剂。

2.2 灰化温度的选择

向石墨管内注入 $15\mu\text{L}$ 浓度为 $10\mu\text{g/L}$ 的银标准, $5\mu\text{L}$ 的 NH_4IrCl_6 溶液,原子化温度确定到 1600°C ,试验灰化温度对银吸光度的影响,绘制曲线见图1。

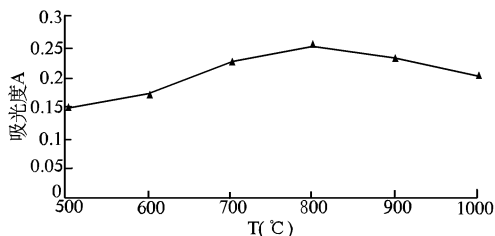


图1 灰化温度曲线

Ag 是低温易挥发元素,在不加基体改进剂的情况下,灰化温度高于 500°C 就开始出现灰化损失。而对于基体复杂的地质样品来说, 500°C 无法将 Ag

和其他干扰元素完全分离。因此,试验中加入基体改进剂,实验温度就选择在 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 。由图1可以看出,随着灰化温度升高,吸光度逐渐增大,在 800°C 时出现最大吸收值,到 900°C 以后开始出现高温灰化损失。因此,实验结果表明,以 NH_4IrCl_6 作基体改进剂时,其适宜的灰化温度为 800°C 。

2.3 原子化温度的选择

向石墨管内注入同样的溶液,灰化温度选择上述实验的最佳温度 800°C ,试验原子化温度对 Ag 吸光度的影响,其结果绘制曲线见图2。

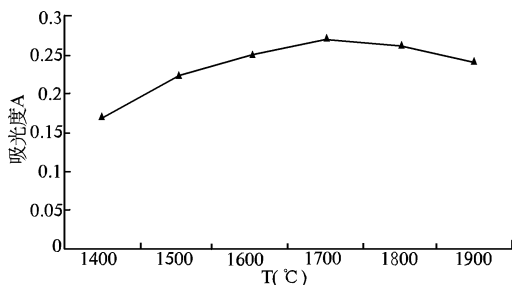


图2 原子化温度曲线

Ag 的原子化温度在 $1600 \sim 1900^\circ\text{C}$ 之间波动不大,不同的基体改进剂对 Ag 的原子化温度有不同影响^[2]。在水样分析中,Ag 采用的原子化温度为 $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ 。由图2可以看出,以 NH_4IrCl_6 作基体改进剂时,在 1700°C 时出现一个小峰值,即最大吸光度。因此,依本法操作,Ag 的最佳原子化温度为 1700°C 。

2.4 提取酸的选择

实验就 HCl 和 HNO_3 提取酸进行空白实验,结果发现 HCl 的空白值较高,大都在 $0.02\mu\text{g/g}$ 以上,平均值为 $0.029\mu\text{g/g}$ 。而大部分土壤及水系沉积物中微 Ag 的含量在 $0.10\mu\text{g/g}$ 左右,试剂空白对样品测定有无法消除的影响。而 HNO_3 的空白值较小,平均值为 $0.007\mu\text{g/g}$,都在 $0.01\mu\text{g/g}$ 以下,可以实现对土壤及水系沉积物中微量 Ag 的检测。同时,基于保护石墨管和石墨锥的目的,在溶解残渣的前提下应选择尽量小的酸度。因此,最终选定 2% 的 HNO_3 介质测定样品。

2.5 方法检出限

根据试验结果,计算以 HNO_3 为提取酸的方法检出限。结果以 3SD (标准偏差) + 平均值表示,方法检出限为 $0.010\mu\text{g/g}$ 。

2.6 方法的精密度与准确度

选取 4 个国家一级标准物质按照上述选定的试验条件进行 10 次连续测定,其结果见表 3。

表 3 标准物质分析结果 ($\mu\text{g/g}$)

样品号	平均值	标准值
GBW07103	0.031	0.033
GBW07406	0.129	0.130
GBW07302	0.061	0.066
GBW07207	0.331	0.330

由于选择了合适的提取酸及适当的酸度,使检测的空白值降低,消除了试剂干扰,同时加入适当的基体改进剂使灰化和原子化的温度得以提高,将 Ag 和干扰元素分离,消除了化学干扰,从而使 Ag 的精密度和准确度得到有效的提高。经国家一级标准物质验证,其精密度和准确度均小于 10%,满足一般地质样品分析要求。

3 结论

采用四酸熔矿、硝酸提取分解试样,石墨炉原子吸收法测定微量银。实践证明,通过一系列条件优化,用该方法测定微量 Ag 实现了检测限低,精密度和准确度高的现代仪器分析要求。适用于一般土壤、岩石、矿石、环境监测样品以及多目标地球化学样品的分析。并且该方法简单实用,相当于用机试剂富集分离,其毒副作用小,尤其适合于大批量的样品分析。

参考文献:

- [1] 朱炎坤. 石墨炉原子吸收法直接测定水中的银[J]. 实用测试技术, 2000, 16(4): 33.
- [2] 陈兵. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中银时基体改进剂的选择[J]. 净水技术, 1995, (9): 25.

How to Determine Micro – silver in Geological Samples by Using Graphite Fire Atomic Absorption Spectrum Method

JIANG Yun, WANG Qing

(Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: Micro – silver in geological samples are determined by using the method of graphite fire atomic absorption spectrum. It realized the best equipment conditions by using NH_4IrCl_6 as the matrix modifier. Under the condition of sampling 0.2000g and constant volume of 25 mL, the method detection limit is $0.010\mu\text{g/g}$. As tested by national standards, its accuracy (RE%) is less than 10%, and the precision (RSD%) in 10 times determination are less than 10%.

Key words: Graphite fire atomic absorption spectrum; silver; geological samples