

巯基棉色谱分离发射光谱法 测定水系沉积物中的痕量银和铋

湖北省地质矿产局实验研究中心

李守根 黄茶萍

在区域化探扫面样品分析中,对银和铋的检出限要求很低,一般分析方法都难以达到。本文应用巯基棉色谱柱分离富集水系沉积物中的痕量银和铋^[1]用发射光谱法同时测定,银的检出限为 $0.003\mu\text{g}$,铋为 $0.007\mu\text{g}$ 。在相同时间和条件下,银含量为 $0.04\mu\text{g}$ 时,相对标准偏差为 6.94% 、铋含量为 $0.26\mu\text{g}$ 时为 13.1% 。

实验部分

一、银和铋在巯基棉上的吸附和洗提条件

1. 银和铋在不同介质中的吸附

银在硝酸介质中,能被巯基棉完全吸附。在 $3-6\text{mol/l}$ 盐酸介质中,则完全不被吸附。铋在低浓度($0.05-0.4\text{mol/l}$)的硝酸或过氯酸或盐酸介质中,均可完全吸附。大于 1mol/l 的盐酸介质中则不被吸附。因此可在小于 0.4mol/l 的硝酸介质中将银和铋吸附在巯基棉上,然后用 6mol/l 的盐酸溶液将银和铋洗提下来。

2. 巯基棉用量以及流速对银和铋吸附的影响

分取 $8\mu\text{g}$ 银和铋的标准溶液,于 25ml 烧杯中,以 0.2mol/l 硝酸稀释至 10ml ,转入巯基棉色谱柱中,然后用 6mol/l 盐酸洗提下来,进行测定。测定结果表明, 0.1g 巯基棉可以将 $8\mu\text{g}$ 的银和铋完全吸附。而化探扫面样品中的银和铋的含量一般低于 $1\mu\text{g}$ 。流速对吸附影响不大,一般控制在 2ml/min 左右。

3. 银、铋的连续洗提液用量

分取银和铋的标准溶液各 $15\mu\text{g}$ 于 25ml 烧杯中,以 0.2mol/l 硝酸溶液稀释至 10ml 。通过巯基棉色谱柱,然后用 6mol/l 盐酸溶液洗提,用装有 50mg 缓冲剂的 5ml 瓷坩埚每 0.2ml 承接一份,低温蒸干,以光谱法进行测定。从洗提试验表明,用 6mol/l 盐酸 3ml 即可完全洗脱银和铋。

二、缓冲剂的选择

洗脱下来的银、铋,加入缓冲剂吸附,低温蒸发后,进行光谱测定。

以纯碳粉作缓冲剂,摄谱时容易飞溅,弧焰不稳定,重现性差。碳粉中加入适量硫酸钠后,弧焰较稳定。但谱带的背景却迅速增加。经过实验,确定在碳粉中加入 15% 的硫酸钠比较适宜。样品与缓冲剂量的比例,应依据银、铋的检出限来考虑。由于本法对银、铋有足够低的检出限,因此多加缓冲剂,对提高精密度及分析高含量样品都有好处。最后,确定每个样品加入 50mg 缓冲剂。

三、共存杂质元素对测定的影响

银、铋经巯基棉吸附后,绝大多数杂质元素都被分离。但是仍然有少量的杂质元素会残留在巯基棉上。洗提银和铋时,这些杂质元素也被洗提下来。经测定,铝约 $60-100\mu\text{g}$,铁约 $30-50\mu\text{g}$,钛约 $10\mu\text{g}$,钙约 $5\mu\text{g}$,镁约 $2\mu\text{g}$ 。实验证明,当杂质元素含量比样品中实际存在量高 $2-3$ 倍时,银和铋的测定不受影响。但是当杂质元素含量增加时,背景也增加。小于 $0.1\mu\text{g}$ 的铋受背景影响,使分析结果偏高。

四、回收试验

挑选了4个不同类型的样品,加入相同量的银、铋,按照样品分析手续进行样品分解、巯基棉分离富集,光谱测定。结果见表1。

五、分析方法质量水平

1. 检出限和测定限

采用统计精密度的样品,测量分析线近旁的背景值 P ,与内标线的黑度换值 P 相减,计算出 ΔP 的平均值 $\overline{\Delta P}$ 和标准偏差 S ,按下列公式:

$$X_L = \overline{\Delta P} + 3S \quad \text{和} \quad X_a = \overline{\Delta P} + 10S$$

求出 X_L 和 X ,然后从工作曲线上查得 C_L 和 C_a 。见表3。

2. 精密度与准确度

称取样品15份,经巯基棉分离富集后进行光谱测定(Ag 平均值为 $0.0379\mu\text{g}$, Bi 为 $0.262\mu\text{g}$),计算

表1 样品加入回收
Table1 Recovery with addition of Sample

样号	Ag				Bi			
	原样测得 (μg)	加入0.05 μg 后测得	回收 (μg)	回收率 (%)	原样测得 (μg)	加入0.1 μg 后测得	回收 (μg)	回收率 (%)
GSD-1	0.0102	0.057	0.047	94	0.152	0.27	0.118	118
43GRD-30	0.071	0.114	0.043	86	0.054	0.17	0.116	116
43GRD-33	0.0345	0.096	0.062	123	0.146	0.27	0.124	124
43GRD-37	0.029	0.076	0.047	94	0.14	0.24	0.10	100

表2 银、铋的析出限和测定限
Table2 Detection limits and determination
limits of Ag Bi

元素	测量 次数	黑度换值 ΔP	标准偏差 s	检出限 (μg)	测定限 (μg)
Ag	29	-1.29	0.0525	0.003	0.0097
Bi	29	-1.50	0.085	0.007	0.093

表3 一级标准样品分析结果对照
Table 3 Analytical results (GSD1-8)

样号	Ag			Bi		
	推荐值 X_0 (ppm)	本法X (ppm)	RE%	推荐值 X_0 (ppm)	本法X (ppm)	RE%
GSD-1	0.047	0.036	-23.4	0.66	0.45	-31.8
2	0.069	0.061	-11.6	1.64	1.33	-18.9
3	0.59	0.56	-5.1	0.79	0.96	21.5
4	0.083	0.089	7.2	0.63	0.42	-33.3
5	0.36	0.41	13.9	2.4	2.5	4.2
6	0.36	0.42	16.7	4.9	4.93	0.6
7	1.05	0.97	-7.6	0.66	0.63	-4.5
8	0.062	0.057	-8.1	0.19	0.20	5.3

$$\text{注: RE\%} = \frac{X - X_0}{X_0} \times 100$$

出精密度Ag为6.94%，Bi为13.1%。

对地质矿产部GSD1-8进行分析，结果列于表3。

样品分析

一、巯基棉的制备

取100毫升硫代乙醇酸于250ml烧杯中，加70ml乙酸酐和32ml36%的乙酸，准确加入0.3ml硫

酸和10ml蒸馏水，摇匀。称取30g脱脂棉，分若干次放入棕色广口瓶中，将上述混合液也分次加入广口瓶中。每加一次，用平头玻璃棒挤压，使棉花全部浸泡在溶液中，盖好盖，在40—45℃下保温4天，备用。使用时，将巯基棉取出，先用自来水洗至中性，再用蒸馏水洗三次，平压挤干，放在瓷盘中，用吹风机吹干。需要多少，取出多少水洗，吹干，效果较好。

称取0.1g已经吹干的巯基棉，装入长8cm，内径6—7mm的交换管中，松紧适度。然后用6mol/l盐酸3ml淋洗，再加30ml蒸馏水淋洗，最后加3ml 0.12mol/l硝酸淋洗，备用。

二、化学处理操作手续

称取0.1—0.5g样品于聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿，加5ml氢氟酸，3ml硝酸，2ml过氧酸，置于电热板上，加热分解样品。过氧酸冒烟至近千（不能有三氧化二铁干涸物出现）。取下，加0.3ml浓硝酸，7ml蒸馏水，加热溶解盐类。将溶液移入10ml离心试管中，用0.12mol/l硝酸溶液将坩埚中的残渣洗入试管内。在离心机中离心5min，将溶液轻轻倒回原坩埚中，用0.12mol/l硝酸溶液小心吹洗管壁（不要吹动沉淀）。用0.12mol/l硝酸溶液注满坩埚。将溶液倒入预先用6mol/l盐酸3ml、30ml蒸馏水、3ml 0.12mol/l硝酸淋洗过的巯基棉色谱柱中，待溶液流完后，用0.12mol/l硝酸溶液洗坩埚3次，洗巯基棉柱3次，用洗耳球将残余的溶液吹去。用6mol/l盐酸3ml分3次洗提银和铋于盛有50mg缓冲剂的5ml瓷坩埚中。将瓷坩埚移至电热板上，低温蒸干。将吸附有银和铋的缓冲剂刮松，装入 $\phi 2.5 \times 2.5\text{mm}$ 杯形电极中（装二根），滴加酒精糖水，烘干，进行光谱。

三、光谱测定条件

摄谱仪: WPG-100型平面光栅摄谱仪, 狭缝宽10 μ m、遮光板孔高3.2mm, 一级光谱, 中间波长3200埃。

缓冲剂: 碳粉:硫酸钠 = 85:15, 每 200mg缓冲剂加入1 μ g银作内标。

表 4 Ag、Bi 标准系列的配制

Table 4 Preparation of Standard Series (Ag, Bi)

浓度(μ g) 元素	标准号	1	2	3	4	5	6	7
Ag		0.5	0.25	0.1	0.05	0.025	0.01	0.005
Bi	1	0.5	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	

标准配制: 以缓冲剂作基物。分取新配制的标准溶液, 按表 4 所列浓度配成系列。分别加入50毫克缓冲剂, 低温蒸干, 备用。

电极形状: 下电极 $\phi 2.5 \times 2.5$ (壁厚0.5)mm杯形碳电极, 上电极为圆锥形。

激发条件: 交流电弧激发, 电流8A, 曝光 15s。

感光板: 天津 II 型光谱干板。

分析线对: Ag338.29nm/In325.61nm (0.005—0.25 μ g)

Bi 306.77nm/In325.61nm (0.02—1 μ g)

四、注意事项

1. 低于100 μ g 银的标准溶液放置时间过长不稳定。必须用新配制的标准溶液。

2. 过氯酸冒烟时不能有干涸物出现, 否则铋会偏低。如果出现干涸物, 可加2ml盐酸, 1ml 过氯酸重新冒烟。

3. 操作过程中应防止水解, 否则银和铋 均会偏低。

4. 室温超过30 $^{\circ}$ C时, 铋在巯基棉色谱柱上交换吸附不完全, 使结果偏低。应注意室温变化。

5. 巯基棉色谱柱可以反复使用5—6次。实验证明, 使用到第九次时, 银的回收才稍有下降。

参 考 文 献

1. 俞穆清等, 环境科学学报, 1(2), 180, 1981.
2. 吴敦虎等, 环境科学丛刊, No.3, 6, 1980.
3. 黄芸萍等, 岩石矿物及测试, 2(3), 211, 1983.

Determination of Traces of Ag and Bi in Drainage Deposit by Chromatographic Separation with Sulphydryl Cotton

Li Shou-gen

The ion exchange behavior of silver and bismuth ions on sulphydryl cotton was studied. Ag⁺ and Bi³⁺ were adsorbed from HNO₃ solution and eluted easily with 3 ml of 6 N-HCl. The detection limits were estimated to be 0.003 μ g for Ag, 0.007 μ g for Bi. The relative standard deviations of Ag (0.04 μ g) and Bi (0.26 μ g) were about 6.94 and 13.1% respectively (n=15).