

· 方法与应用 ·

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定痕量银的研究

赵学沛

(河南省地质矿产勘查开发局第一地质勘查院, 河南 南阳 473000)

摘要: 传统的应用石墨炉原子吸收光谱法测定化探样品中的痕量银, 一般采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸电热板加热溶样, 使用铱、铂为基体改进剂, 但存在分析流程繁琐、成本高等缺点。相比于电热板消解法, 微波消解技术的高压密闭消解和微波快速加热等特点, 具有酸用量少、消解完全、消解过程损失少等优点。本文对传统的微波消解和仪器工作参数进行了改良, 确定了最佳测定条件。建立了 HNO_3 - H_2O_2 高压密闭消解样品, 石墨炉原子吸收法测定水系沉积物、土壤、岩石中痕量银的方法。采用 65% 的 HNO_3 和 H_2O_2 微波消解溶样, 加入 12 g/L 硫脲为介质, 消除了基体干扰。方法检出限为 0.018 $\mu\text{g/g}$, 将所建立的分析方法用于沉积物标准物质(GBW07309、GBW07311)、土壤标准物质(GBW07402、GBW07404)和岩石标准物质(GBW07103、GBW07104)验证, 结果显示测定值与推荐值吻合, 准确度 $\Delta\lg C(\text{GBW}) \leq \pm 0.024$ 、 $RE(\text{GBW}) \leq \pm 5.71\%$, 精密度 $RSD(\text{GBW}) \leq 5.97\%$ 。该分析方法适用于大批化探样品中痕量银的测定。

关键词: 微波消解; 石墨炉原子吸收光谱法; 痕量银; 化探样品; 水; 硫脲

中图分类号: N34; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)02-0254-05

Determination of trace amounts of silver by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry

ZHAO Xue-pei

(The First Geological Survey Bureau of Henan Bureau of Geology, Mineral Exploration and Development, Nanyang 473000, China)

Abstract: A method for determination of trace silver in stream sediments, soils and rocks by graphite furnace atomic absorption spectrometry (HNO_3 - H_2O_2) was developed in this study. The microwave digestion and instrument working parameters were optimized and the optimum conditions were determined. In traditional method, determination of trace silver in geochemical exploration samples is conducted by graphite furnace atomic absorption spectrometry through heating the hydrochloric acid nitric acid hydrofluoric acid and perchloric acid electric heating plate digestion, with iridium, platinum as matrix modifier; the analytical process is complex, and the cost is high. Compared with the electric heating plate digestion method, the microwave digestion technique is characterized by high-pressure closed digestion with small amounts of acid, complete digestion and less loss in the digestion process. In this paper, HNO_3 (65%) and H_2O_2 microwave digestion was used to dissolve the matrix interference by adding 12 g/L thiourea as the medium. The detection limit was 0.018 $\mu\text{g/g}$, and the analytical method was used for verification of sediment reference materials (GBW07309, GBW07311), soil standard substance (GBW07402, GBW07404) and rock reference materials (GBW07103, GBW07104). The measured results were consistent with the recommended

收稿日期: 2018-10-29; 接受日期: 2019-02-11; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 河南省桐柏地区金银多金属矿区整装勘查矿产调查与找矿预测(121201004000160901-17)

作者简介: 赵学沛(1968-), 男, 河南南阳, 高级工程师, 主要从事实验测试工作, E-mail: 503496219@qq.com。

values, the accuracy of $\lg C$ (GBW) is $\Delta \lg C(\text{GBW}) \leq \pm 0.024$, $RE(\text{GBW}) \leq \pm 5.71\%$, the precision of RSD (GBW) is $\leq 5.97\%$. The method is suitable for the determination of trace silver in a large amount of geochemical samples.

Key words: microwave digestion; graphite furnace atomic absorption spectrometry; trace silver; geochemical samples; aqua regia; thiourea

Fund support: Investigation and Prospecting Forecast of Integrated Exploration of Gold and Silver Polymetallic Mining Areas in Tongbai Area of Henan Province (121201004000160901-17)

银作为一种重要的贵金属,在地壳中的丰度值仅为 1×10^{-7} ,矿产资源调查项目中的化探样品银是必测元素之一。化探样品中测定痕量银的方法有多种:原子吸收法(代素芳等, 2000; 徐强等, 2005)、发射光谱法(张雪梅, 2006)、分光光度法(陈玉静等, 2007)等。一般采用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS), 该方法具有灵敏度高、准确度好、操作方便等特点, 大多采用盐酸或硝酸(陈雪等, 2011; 叶家瑜等, 2004; 黄俭惠等, 2014; 苏丹等, 2015)作为介质上机测定, 但该介质极易腐蚀石墨管和石墨锥; 化探样品在溶解时, 一般采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸四酸电热板溶样, 这样不仅耗时长、酸用量大, 而且容易影响实验人员的身体健康; 若选择 Ir、Pt、Co、磷酸氢二铵作为基体改进剂, 由于 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。

微波消解(王云玲等, 2013; 潘伟, 2016)技术具有高压密闭消解和微波快速加热等特点, 样品溶解完全、快速, 试剂消耗少, 空白值低, 同时可避免挥发元素损失, 回收率高, 将微波消解应用到化探样品的测定还未见报道。本文尝试将样品用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 进行微波消解、硫脲提取, 使银与大部分基体元素分离, 再用石墨炉原子吸收法直接测定化探样品中的银, 对传统银痕量的测定方法加以改进, 并利用该方法对沉积物标准物质、土壤标准物质和岩石标准物质进行了验证。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AA800 石墨炉原子吸收光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司), 带交流塞曼背景校正、最大功率升温功能的石墨炉及自动进样装置。波长 328.1 nm、升温方式: 最大功率、狭缝 0.5 nm、灯电流 10 mA、进样体

积 20 μL , 测定方式: 峰高。石墨炉加热程序按仪器条件进行测定。

MARS 高压反应罐 XP Plus 自控密闭微波溶样系统(美国 CEM), 聚四氟乙烯高压消解罐。

1.2 标准溶液和主要试剂

银标准储备溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$): 准确称取 0.1574 g 光谱纯硝酸银, 加入硝酸溶液溶解后, 用水移入 1000 mL 棕色容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。

分别用 12 g/L 硫脲和 HNO_3 溶液逐级稀释成 20 ng/mL 的银标准工作液。

硫脲溶液(100 g/L): 称取 10 g 硫脲, 用水经加热溶解后稀释至 100 mL 搅匀。现用现配。

铱溶液(Ir 含量 1.5 g/L): 称取光谱纯氯铱酸铵 0.3441 g, 用 1% 的硝酸溶解后, 移入 100 mL 容量瓶中, 再用 1% 的硝酸稀释至刻度, 摇匀备用。

硝酸、过氧化氢均为化学纯, 实验所用试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

1.3 样品前处理

称取 0.5000 g 化探样品于聚四氟乙烯高压消解罐中, 以水湿润, 分别加入 5 mL 65% 的 HNO_3 和 2 mL 30% 的 H_2O_2 , 轻摇消解罐, 使试剂与样品充分混匀, 密闭后置于微波消解装置内按微波消解条件进行消解, 消解完毕后将消解罐取出, 加入 100 g/L 硫脲 3.0 mL, 用水移入 25.0 mL 比色管, 混匀。澄清后, 按照选定的仪器工作条件和标准系列(表 1)同时测定。

表 1 样品微波消解条件

Table 1 Microwave digestion conditions

步骤	功率/ kW	升温 时间/min	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/Pa	保持 时间/min
1	500	5	80	5	5
2	800	3	120	8	10
3	800	3	160	8	15

2 结果与讨论

2.1 微波消解试剂和用量

用电热板对化探样品进行加热处理要用大量的 HCl-HNO₃-HF-HClO₄, 比较复杂繁琐, 耗时大约 8 h, 氢氟酸和高氯酸在蒸发过程中对实验人员身体有害。相对微波消解用酸量要少很多, 且是在密闭容器中进行, 整个消解过程没有酸挥发, 用时少, 提高了样品处理速度, 很适合大批化探样品的前处理; 常规消解试剂有 HNO₃-H₂O₂-HF、HNO₃-HClO₄-HF、HNO₃-H₂SO₄-HF、HCl-HClO₄-HF 等。HClO₄、H₂SO₄ 易引入干扰基体, 氢氟酸处理不干净会腐蚀石墨管和石墨锥, 且高氯酸分解产生的压力对密闭的罐可能会造成安全隐患。

硝酸可将样品中的微量元素释放出来, 形成易溶解的硝酸盐, 过氧化氢可降解有机物, 两者混合其氧化能力将大大提高, 完全破坏有机物, 使样品彻底消解。对 HNO₃-H₂O₂ 体系中各物质的加入量也进行了反复试验, 为使得称样量达到 0.5 g 左右时化探样品消解完全, 最终确定加入 5 mL 65% 的 HNO₃ 和 2 mL 30% 的 H₂O₂ 混合酸实验较为合适。同时为避免快速升温, 反应剧烈而引起不安全事故的发生, 对微波消解的工作条件进行了反复试验, 最后确定采用梯度消解, 安全、消解效果好。并对三步梯度的消解温度、压力、功率进行摸索, 确定了合适的消解条件。

2.2 灰化与原子化温度的选择

用仪器自带的优化升温程序对灰化温度和原子化温度进行优化。

2.2.1 灰化温度的选择

根据原子吸收光谱法的原理, 在保证被测元素不损失条件下尽量采用较高的灰化温度, 从而有利于去除样品基体和其他共存组分。实验中, 在其他条件不变的情况下, 分别考察不同灰化温度对 Ag 吸光度的影响。灰化温度对 Ag 吸光度的影响见图 1。

由图 1 可知, 灰化温度达到 700℃ 时, Ag 吸光度达到最大值; 灰化温度再升高, Ag 吸光度变化趋势不明显。因此, 选用 700℃ 为适宜的灰化温度。

2.2.2 原子化温度的选择

原子化温度是由元素及化合物的性质决定的, 其选择原则是选用最大吸收信号的最低温度作为原

子化温度, 这样既可以延长石墨管的使用寿命, 同时又能获得满意的测定结果。实验中, 在其他条件不变的情况下, 分别考察不同原子化温度对 Ag 吸光度的影响。原子化温度对 Ag 吸光度的影响见图 2。

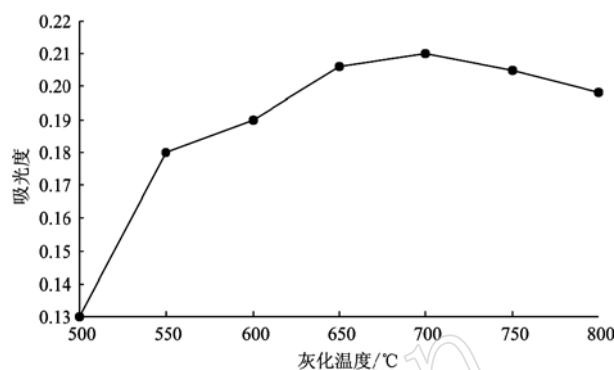


图 1 灰化温度对 Ag 吸光度的影响

Fig. 1 Effect of ashing temperature on absorbance of Ag

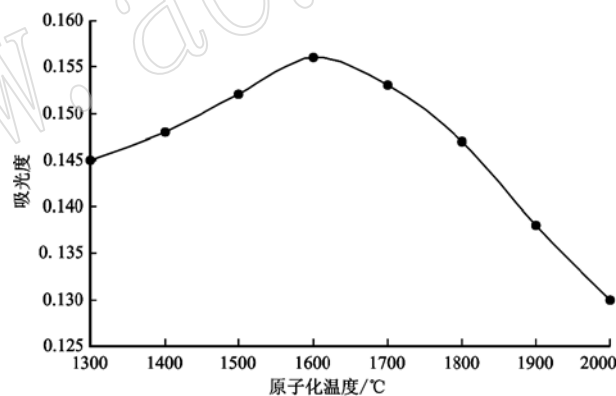


图 2 原子化温度对 Ag 吸光度的影响

Fig. 2 Effect of atomization temperature on Ag absorbance

由图 2 可知, 原子化温度达到 1 600℃ 时, Ag 吸光度达到最大值; 原子化温度再升高, Ag 吸光度呈现较大的下降趋势。因此, 选用 1 600℃ 为适宜的原子化温度。

2.3 介质对石墨管使用次数的影响

硫脲在贵金属测定中是一种常用溶剂, 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。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、盐酸 3 种介质对石墨管使用寿命的影响, 同一批次新的石墨管一个, 硫脲介质可测定 728 次、硝酸介质可测定 296 次、盐酸介质可测定 436 次, 各介质对石墨管的使用寿命影响长短顺序为: 硫脲 > 盐酸 > 硝酸。本实验选择硫脲作介质。

2.4 基体改进剂和硫脲溶液的浓度

铊、钡、钴、硝酸镁、磷酸氢二胺均可作为银的基体改进剂(李建, 1997; 牛占海等, 2001; 李维等, 2011), 其中氯铊酸铵是公认最好的, 但是铊作为稀有金属, 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 20 ng/mL 银标准溶液对比了硫脲介质不加基体改进剂直接测定和银标准溶液为硝酸介质以铊为基体改进剂测定吸光度值, 实验表明: 用硫脲作介质其吸光度与以铊作基体改进剂的吸光度值相当, 说明以硫脲介质测定银也是可行的。

硫脲可与银生成络合物, 按 1.3 节方法处理同一标准样品(GBW073660)水系沉积物 4 份, 分别加入 100 g/L 硫脲溶液 1、2、3、5 mL, 结果见表 2。

表 2 硫脲加入量实验
Table 2 Thiourea addition test

硫脲加入量/mL	原含量/ 10^{-6}	加入银量/ 10^{-6}	测定平均值/%	回收率/%
1	0.74	1.0	1.51	77.0
2	0.74	1.0	1.70	96.0
3	0.74	1.0	1.72	98.0
5	0.74	1.0	1.71	97.0

表 3 准确度和精密度比较
Table 3 Accuracy and precision

标准物质编号	$w(\text{Ag})/10^{-6}$							$\Delta \lg C(\text{GBW})$	$RE/\%$	$RSD/\%$	
	本法分次测量值			平均值	推荐值						
GBW07309 (水系沉积物)	0.085	0.091	0.082	0.088	0.079	0.093	0.088 8	0.089	-0.000 8	-0.19	5.97
	0.094	0.087	0.086	0.096	0.095	0.090					
GBW07311 (水系沉积物)	3.15	3.21	3.19	3.18	3.30	3.14	3.16	3.2	-0.0049	-1.12	2.98
	3.17	3.06	3.33	3.17	2.99	3.08					
GBW07402 (土壤)	0.051	0.059	0.060	0.055	0.056	0.059	0.057	0.054	0.024	5.71	4.98
	0.061	0.059	0.058	0.057	0.056	0.054					
GBW07404 (土壤)	0.075	0.079	0.078	0.069	0.076	0.074	0.073	0.070	0.018	4.29	5.19
	0.068	0.067	0.071	0.072	0.074	0.073					
GBW07103 (岩石)	0.035	0.035	0.036	0.035	0.037	0.034	0.034	0.033	0.018	4.29	5.47
	0.033	0.035	0.031	0.037	0.030	0.033					
GBW07104 (岩石)	0.074	0.078	0.071	0.070	0.079	0.078	0.074	0.071	0.019	4.46	4.22
	0.076	0.072	0.073	0.070	0.074	0.075					

高氯酸电热板加热溶样带来的人员安全和环境污染问题, 缩短了溶样时间, 减少了用酸量, 方法检出限为 0.018 $\mu\text{g/g}$, 测定值与推荐值吻合, 其准确度 $\Delta \lg C(\text{GBW}) \leq \pm 0.024$ 、 $RE(\text{GBW}) \leq \pm 5.71\%$, 精

结果表明硫脲在 2 ~ 5 mL 时银的回收率达 96.0% 以上, 本实验选择 100 g/L 3.0 mL 为宜。

2.5 准确度和精密度

按 1.3 实验方法对 6 个国家一级标准物质中的痕量银进行测定, 每个标准物质平行测定 12 次, 结果列于表 3。

结果表明: 经本文方法处理测得结果准确度 $\Delta \lg C(\text{GBW}) \leq \pm 0.024$ 、 $RE(\text{GBW}) \leq \pm 5.71\%$, 精密度 $RSD(\text{GBW}) \leq 5.97\%$, 结果完全满足规范 DZ/T0130.4-2006(国家地质实验测试中心, 2006)^①要求。

2.6 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 0.018 $\mu\text{g/g}$, 满足了化探样品分析银检出限(0.02 $\mu\text{g/g}$)的规范 DZ/T0130.4-2006(国家地质实验测试中心)要求。

3 结论

本文研究了微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定痕量银的分析方法, 建立了 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 高压密闭消解样品, 实验优化了微波消解和仪器工作参数, 确定了最佳测定条件, 解决了盐酸-硝酸-氢氟酸-

密度 $RSD(\text{GBW}) \leq 5.97\%$, 准确度和精密度技术指标符合要求。该分析方法适用于大批化探样品中痕量银的测定。

① 国家地质实验测试中心. 2006. DZ/T0130.4-2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》第 4 部分: 区域地球化学调查(1:50 000)和(1:20 000)样品化学成分分析. 中国标准出版社发行。

References

- Chen Xue, Liu Yang, Nie Fenglian, *et al.* 2011. Determination of trace silver in geochemical exploration samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Gold*, 32(3): 63 ~ 65 (in Chinese with English abstract).
- Chen Yujing, Wang Yubao and Li Guihua. 2007. Determination of trace silver in geological samples of gold mine by microwave digestion-catalytic kinetic spectrophotometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 27(4): 48 ~ 50 (in Chinese with English abstract).
- Dai Sufang and Zheng Hao. 2000. Determination of silver in various ores by atomic absorption spectrometry in perchlorate + tartaric acid + thiourea medium[J]. *Rock and Mineral Testing*, 19(4): 301 ~ 303 (in Chinese with English abstract).
- Huang Jianhui and Lu Handi. 2014. Determination of trace silver in geological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Minerals and Geology*, 28(3): 381 ~ 384 (in Chinese with English abstract).
- Li Jian. 1997. Study on cobalt and magnesium nitrate as universal matrix modifiers[J]. *Physical and Chemical Examination: Chemical Division*, 33(4): 160 ~ 163 (in Chinese with English abstract).
- Li Wei and Yu Lincheng. 2011. Continuous determination of six metals in drinking water by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 21(8): 2 094 ~ 2 095 (in Chinese).
- Niu Zhanhai, Lin Yan and He Duhu. 2001. Determination of silver and cadmium in geochemical exploration samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 21(6): 61 ~ 63 (in Chinese with English abstract).
- Pan Wei. 2016. Determination of trace silver in soil by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Pollution Control Technology*, 29(4): 68 ~ 70 (in Chinese with English abstract).
- Su Dan, Liu Xiangdong and Zhang Kaige. 2015. Determination of trace silver in geological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Gold*, 36(10): 85 ~ 88 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yunling, Sun Naiming and Chen Yuanmao. 2013. Determination of silver in geological samples by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry[J]. *Spectral Laboratory*, 30(2): 913 ~ 915 (in Chinese with English abstract).
- Xu Qiang, Qu Rongjun, Liu Yingxia, *et al.* 2005. Determination of trace silver in geological samples by micro-column separation and enrichment with triethylenetetramine chelating resin-Flame atomic absorption spectrometry[J]. *Chemical World*, 46(3): 151 ~ 154 (in Chinese with English abstract).
- Ye Jiayu and Jiang Baolin. 2004. *Analysis Methods of Regional Geochemical Exploration Samples* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 123, 352 (in Chinese).
- Zhang Xuemei. 2006. Determination of silver, boron, tin, molybdenum and lead in exploration geochemical samples by emission spectrometry[J]. *Rock and Mineral Testing*, 25(4): 323 ~ 326 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈雪, 刘焯, 聂凤莲, 等. 2011. 石墨炉原子吸收法测定化探样品中痕量银[J]. *黄金*, 32(3): 63 ~ 65.
- 陈玉静, 王玉宝, 李桂华. 2007. 微波消解-催化动力学光度法测定金矿地质样品中痕量银[J]. *冶金分析*, 27(4): 48 ~ 50.
- 代素芳, 郑浩. 2000. 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*, 19(4): 301 ~ 303.
- 黄俭惠, 卢汉堤. 2014. 石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中痕量银[J]. *矿产与地质*, 28(3): 381 ~ 384.
- 李建. 1997. 钴和硝酸镁作为通用基体改进剂的研究[J]. *理化检验: 化学分册*, 33(4): 160 ~ 163.
- 李维, 余林成. 2011. 石墨炉原子吸收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*, 21(8): 2 094 ~ 2 095.
- 牛占海, 林焰, 和督虎. 2001. 石墨炉原子吸收法测定化探样品中银和镉[J]. *冶金分析*, 21(6): 61 ~ 63.
- 潘伟. 2016. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定土壤中痕量银[J]. *污染防治技术*, 29(4): 68 ~ 70.
- 苏丹, 刘向东, 张凯歌. 2015. 石墨炉原子吸收法测定地质样品中痕量银[J]. *黄金*, 36(10): 85 ~ 88.
- 王云玲, 孙乃明, 陈远茂. 2013. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定地质样品中的银[J]. *光谱实验室*, 30(2): 913 ~ 915.
- 徐强, 曲荣君, 刘英霞, 等. 2005. 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痕量银[J]. *化学世界*, 46(3): 151 ~ 154.
- 叶家瑜, 江宝林. 2004. *区域地球化学勘查样品分析方法* [M]. 北京: 地质出版社, 123, 352.
- 张雪梅. 2006. 发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼锡钨铅[J]. *岩矿测试*, 25(4): 323 ~ 326.