

图 1—1, Au的热解温度与原子化温度曲线

Fig. 1—1. The curves of charring and atomization temperature of Au

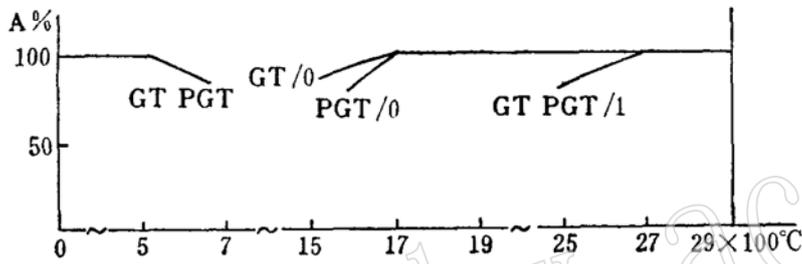


图 1—2, Ag的热解温度与原子化温度曲线

Fig. 1—2. The curves of charring and atomization temperature of Ag

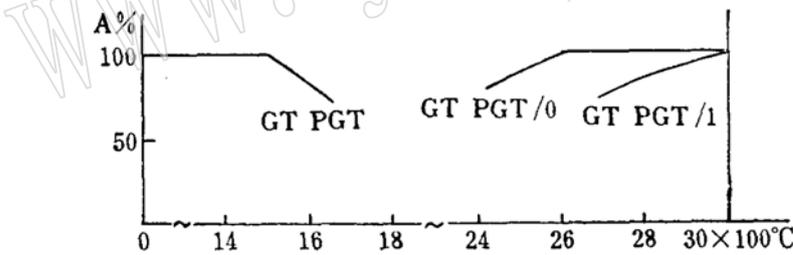


图 1—3, Pt的热解温度与原子化温度曲线

Fig. 1—3. The curves of charring and atomization temperature of Pt

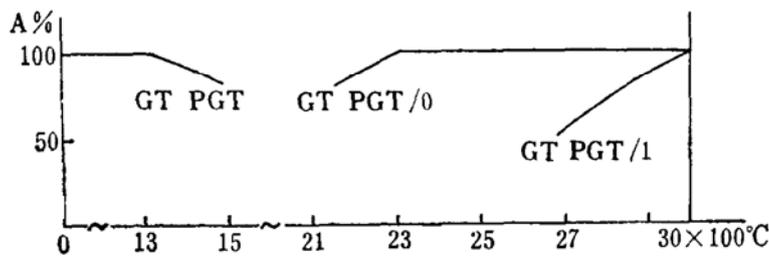


图 1—4, Pd的热解温度与原子化温度曲线

Fig. 1—4. The curves of charring and atomization temperature of Pd

表 1. 仪器测定参数

Table 1. The parameter for determination

元素 (mm)		Au		Ag		Pt		Pd		Rh		Ir		Os		Ru	
波长 (nm)		242.7		327.9		265.9		244.7		343.3		263.9		290.9		349.8	
管 类		GT	PGT														
烘	温度(°C)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	升温(秒)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	保持(秒)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
干	温度(°C)	1000	1000	500	500	1400	1400	1200	1200	1700	1700	1800	1800	2100	2100	1800	1800
	升温(秒)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保持(秒)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
热	温度(°C)	2000	2000	2000	2000	2700	2700	2500	2500	2700	2700	2900	2900	3000	3000	2800	2800
	升温(秒)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	保持(秒)	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
解	温度(°C)	2500	2500	2500	2500	2800	2800	2600	2600	2800	2800	3000	3000	3000	3000	3000	3000
	升温(秒)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	保持(秒)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

二、仪器测定条件

测定时元素空心阴极灯电流的大小以能量读数达到45—55为工作电流，光谱通带(低狭缝)用0.2mm，原子化时停氩气(99.99%)，积分时间以原子化的时间为准，原子化时采用最大功率(0秒)升温 and 1秒升温；峰高测量；进样体积20微升，其余条件见表一。

(0秒)升温时，除Os未出现原子化温度平台外，其余贵金属均出现原子化温度平台，与1秒升温比较，原子化温度可下降200—700℃，而Au、Ag则可下降1000℃。采用最大功率升温，不仅可以提高贵金属

结果与讨论

一、热解温度与原子化温度的选择

配制一定浓度的贵金属标准溶液，采用120℃为烘干温度。原子化温度根据不同贵金属元素采用2800℃ (Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir) 或3000℃ (Os、Ru) 进行各贵金属元素的热解温度试验。由各贵金属元素热解温度的不同产生不同的吸收信号，求得各贵金属元素的热解温度吸收曲线，确定热解温度。见图1左。热解温度确定后，采用最大功率(0秒)或1秒升温，改变各贵金属元素原子化时的温度，可获得各贵金属原子化时温度与吸收信号曲线，确定各贵金属原子化温度。见图1右。

由于HGA-500型石墨炉电源设置有最大功率(0秒)升温(2000℃/秒)和≥1秒升温装置。由图1可见，采用1秒升温时，除Au、Ag≥2700℃可达原子化温度平台外，其余铂族金属均达不到原子化温度平台，吸收信号随炉温改变。当采用最大功率

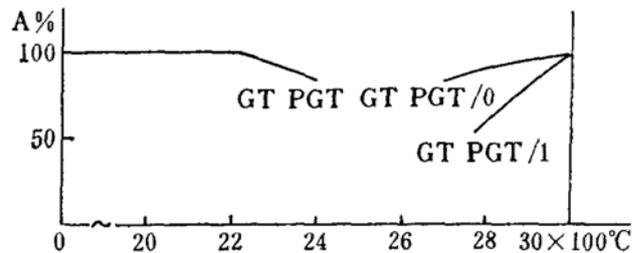


图 1—5, Rh的热解温度与原子化温度曲线
Fig.1—5. The curves of charring and atomization temperature of Rh

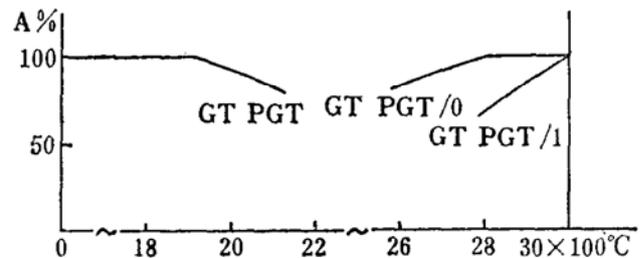


图 1—6, Ir的热解温度与原子化温度曲线
Fig.1—6. The curves of charring and atomization temperature of Ir

属的灵敏度，原子化时温度的降低，大大延长了石墨管的使用寿命。

二、原子化时停气与否对吸收信号的影响

贵金属原子化时产生的吸收信号，峰形尖陡，起始与终止间距窄，属易原子化元素。因此，电热

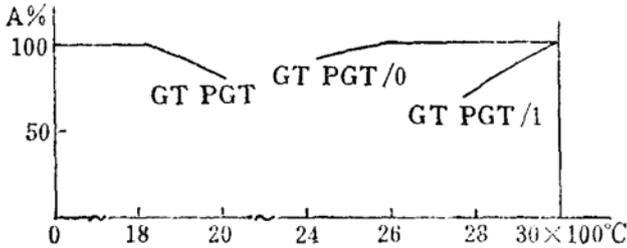


图 1—7, Os的热解温度与原子化温度曲线

Fig.1—7, The curves of charring and atomization temperature of Os

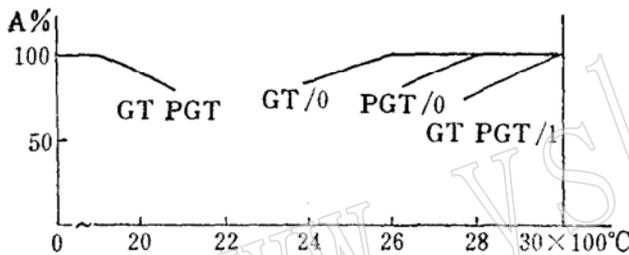


图 1—8, Ru的热解温度与原子化温度曲线

Fig.1—8, The curves of charring and atomization temperature of Ru

石墨炉法测定贵金属原子化时一般均采用停气方式，这样可以获得高的灵敏度，精度也大有改善。经试验HGA—500型石墨炉测定贵金属原子化时保护气体氩气对吸收信号的影响是小于4毫升/分对吸收信号没有影响，大于4毫升/分信号开始下降，随着氩气流量的增加，吸收信号逐渐降低。

三、酸介质的影响

各贵金属元素的烘干温度、热解温度、原子化温度确定后，进行了盐酸、硝酸、王水、硫酸、高氯酸、磷酸及其酸度对测定贵金属的影响试验。

Au

GT管：大于15%的高氯酸稍有偏低，磷酸产生严重干扰为一偏低的恒值，其余各酸不影响。

PGT管：20%的各种酸均不影响金的测定。

Ag

GT管：大于1%的高氯酸、磷酸影响测定，随酸度增大吸收信号降低。其余各酸试到20%不影响

银的测定。

PGT管：大于1%的高氯酸有降低吸收信号的影响，其余各酸不影响测定。

Pt

GT管：大于1%的硝酸、高氯酸降低铂的吸收信号。磷酸产生一偏高的结果。硫酸1—10%使铂的吸收信号逐渐增大，大于10%趋于不变。

PGT管：20%以内各种酸类均不影响铂的测定。

Pd

GT管：20%以内各种酸类均不影响钯的测定。

PGT管：大于5%磷酸产生一增高的影响，其余各酸不影响钯的测定。

Rh

GT管：大于4%硝酸、大于10%王水、大于5%高氯酸对铑产生负干扰。其余各酸试到20%不影响铑的测定。

Ir

GT管：硝酸、硫酸、高氯酸、磷酸对Ir均产生负干扰，大于7%的硫酸使吸收信号增大，大于10%王水使结果降低。

PGT管：大于10%的硫酸产生偏低的结果，其余各酸不影响铱的测定。

Os

GT管：硝酸、硫酸、王水、高氯酸严重降低铱的吸收信号，主要是这些氧化性的酸与铱生成挥发性的四氧化铱所致。

PGT管：上述酸产生同样的现象。因此，用GT、PGT管测铱的酸介质只能选用盐酸或磷酸。

Ru

测钌的酸介质不能有氧化性酸，否则将与钌生成挥发性的四氧化钌，严重降低吸收信号。因此，使用GT、PGT管测钌的酸介质最好选用盐酸。

四、贵金属元素互相间的干扰

本文列出贵金属在不同原子化温度时二种管子的干扰情况。

Au 0.02ppm

GT管：原子化温度为2000℃，采用最大功率升温时，500ppm的其它贵金属不干扰金的测定。当采用1秒升温，原子化温度2800℃时，500ppm的Ag、Pt、Pd、Ir、Os、Ru及300ppm的Rh不干扰，大于300ppm的Rh使Au的吸收信号降低。

PGT管：采用0秒升温，原子化温度为2000℃时，Ir产生一偏高50%的恒值干扰，500ppm的其它

贵金属不干扰Au的测定。采用1秒升温,原子化温度为2700℃时,大于300ppm的Pt产生负干扰,其它贵金属不干扰。

Ag 0.005ppm

GT管:原子化温度为2000℃,0秒升温及原子化温度为2800℃,1秒升温时,500ppm的Ir、Os、Ru、100ppm的Rh不干扰Ag的测定;小于100ppm的Au、Pt、Pd产生一偏高30%的恒值干扰,大于100ppm的Au、Pt、Pd、Rh使吸收信号下降。

PGT管:500ppm的Pt、Ir、小于100ppm的Pd产生一偏高10%的恒值干扰;500ppm的Os、Ru小于100ppm的Au、Rh不干扰Ag的测定,大于100ppm的Au、Pd、Rh使吸收信号下降。

Pt 0.4ppm

GT管:采用0秒升温,原子化温度为2700℃时,500ppm的Au、Ag、Pd、25ppm的Ru、50ppm的Rh、Ir、100ppm的Os不干扰Pt的测定。大于25ppm的Ru、50ppm的Rh、Ir及100ppm的Os产生负干扰。当原子化温度提高到2900℃时,所有其它贵金属不干扰Pt的测定。1秒升温,原子化温度为3000℃时产生同样的结果。

PGT管:采用0秒升温,原子化温度为2700℃时,数ppm的Rh严重干扰Pt的测定,其它贵金属允许量为Ru10ppm, Ir30ppm, Os100ppm, Pd300ppm, Au、Ag500ppm。当原子化温度为2900℃时,允许量可达Ru30ppm, Rh、Ir50ppm, Os100ppm, Au、Ag、Pd500ppm。1秒升温原子化温度为300℃时得同样结果。

当测Pt的溶液中,其它贵金属含量较高时,应提高测Pt时原子化温度,主要是其它贵金属的存在,尤其是Rh、Ir、Os、Ru与Pt形成合金,提高了Pt的熔点所致。

Pd0.1ppm(GT);0.05ppm(PGT)

GT管:原子化温度为2300℃,0秒升温 和原子化温度为3000℃,1秒升温时,其它贵金属不干扰Pd的测定。

PGT管:采用和GT管同样的原子化温度及升温方式,除Ag不干扰外,其它贵金属均产生一偏高20%的恒值干扰。

Rh0.2ppm(GT);0.0ppm(PGT)

GT管:原子化温度为2800℃,0秒升温时,大于100ppm的Ru、Ir、Os、大于300ppm的Pt使Rh的吸收信号下降,Au、Ag、Pd、500ppm不干扰测定。当原子化温度提高到3000℃时,所有贵金属元素不干扰

Rh的测定。

PGT管:原子化温度为3000℃升温方式为0秒或1秒时,Ru60ppm、Ir80ppm、Os100ppm、Au、Ag、Pt、Pd500ppm不干扰Rh的测定。当原子化温度为2800℃时,允许量为Ru、Ir10ppm、Os、Pt100ppm、Au、Ag、Pd500ppm不干扰Rh的测定。因此,适当提高原子化温度可减轻干扰。

Ir0.2ppm

GT管:原子化温度为2800℃,0秒升温时,Os、Ru2ppm、Pt10ppm、Au、Pd100ppm、Ag、Rh500ppm不干扰Ir的测定。当原子化温度为3000℃,0秒升温时,Os 50ppm、Ru 100ppm、Au 300ppm、Ag、Pt、Pd Rh500ppm不干扰Ir的测定。而采用1秒升温时,Os 10ppm, Ru、Au、Pt 100ppm, Ag、Pd Rh500ppm不干扰Ir的测定。

PGT管:原子化温度为2800℃,0秒升温时,Rh、Os、Ru 1ppm、Pt、Pd10ppm、Au、Ag 500ppm不干扰Ir的测定。原子化温度为3000℃时,Os 2ppm、Rh 5ppm、Ru 10ppm、Pt、Pd50ppm、Au、Ag 500ppm不干扰Ir的测定。原子化温度为3000℃,1秒升温时干扰较0秒升温时严重。

Os 2ppm

GT管:原子化温度为3000℃,升温方式为0秒或1秒时,AuPt 20ppm、Pd、Ir 30ppm、Rh、Ru50ppm、Ag 500ppm不干扰Os的测定。

PGT管:原子化温度为3000℃,升温方式为0秒或1秒时,Au、Pt5ppm、Pd、Ir、Ru10ppm、Rh、Ag 50ppm不干扰Os的测定。

Ru0.5ppm(GT);0.2ppm(PGT)

GT管:原子化温度为2800℃,0秒升温时,Ir5ppm、Os10ppm、Pt Rh50ppm、Au70ppm、Pd 100ppm、Ag500ppm不干扰Ru的测定。原子化温度为3000℃,0秒或1秒升温时,大于100ppm的Au、Os、Ir、Pt、Pd使吸收信号降低,Ag、Rh500ppm不干扰Ru的测定。

PGT管:原子化温度为2800℃,0秒升温及原子化温度为3000℃,1秒升温时,Ir 2ppm、Pt、Pd、Ir、Au、Os 10ppm、Ph 50ppm、Ag500ppm不干扰Ru的测定。

五、贵金属互相间对热解温度的影响

电热石墨炉原子吸收法测定痕量元素,热解温度的确定是很重要的一环。尤其是一些低沸点易原子化的元素,其热解温度也相应比较低,原子化时基体产生的背景比较大,给测定带来不利因素。因

此,有许多作者^(1,2)在测定低温度原子化的元素时,在石墨管中加入另一种元素或试剂,使之在烘干与热解过程中与待测元素生成比较难挥发的化合物或合金,以防热解损失。热解温度的提高有利于驱除基体。

贵金属元素在石墨管中,在烘干与热解过程中互相间生成合金。当高熔点的贵金属加入到低熔点的贵金属时,由于形成合金,提高了低熔点贵金属的热解温度(见图2)。不同贵金属的存在,热解温度有不同程度的提高。如当Pt,Rh,Ir,Os,Ru存在时,对Au热解温度可提高400—500℃(见图2—1,2—2),Rh,Ir,Os,Ru对Pt也产生同样结果(见图2—3;图2—4),图2—5、图2—6、图2—7表明都有不同程度的提高。由此可见,当其它贵金属存在要测某一贵金属元素时,不仅热解温度可适当提高外,原子化温度也要相应提高,否则由于原子化温度不够将出现偏低的结果。



图 2—1,

Pt, Rh, Ir, Os, Ru对Au热解温度影响(GT)

- A = Au0.02ppm C = A + Ir1ppm;
- B = A + Pt10ppm; A = Os1ppm
- A = Rh1—50ppm; D = A + Ir50ppm;
- A + Ru1ppm A + Ru50ppm

Fig2—1, Effect of Pt, Rh, Ir, Os, Ru on charring temperature of Au(GT)

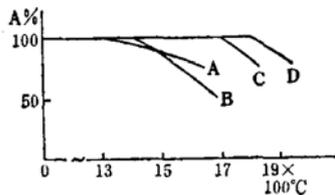


图 2—2, Pt, Rh, Os, Ru对Au热解温度影响(PGT)

- A = Au0.02ppm
- B = A + Pt1—50ppm
- C = A + Rh1—50ppm; A + Ru1—50ppm
- D = A + Os10ppm

Fig2—2, Effect of Pt, Rh, Ir, Os, Ru on charring temperature of Au(PGT)

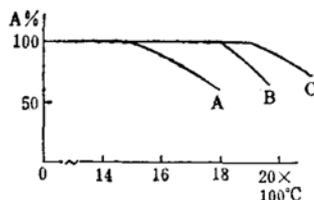


图 2—3, Rh, Ir, Os, Ru对Au热解温度影响(GT)

- A = Pt0.4ppm C = A + Rh50ppm;
- B = A + Rh1—10ppm; A + Ru50ppm
- A + Ir1—50ppm; A + Os50ppm

Fig2—3. Effect of Rh, Ir, Os, Ru on charring temperature of Au(GT)

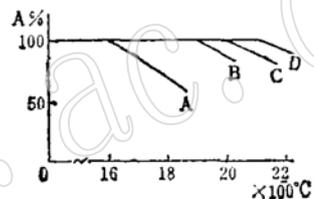


图 2—4 Rh, Ir, Os, Ru对Pt热解温度影响 (PGT)

- A = Pt0.4ppm C = A + Rh10ppm;
- B = A + Rh1ppm; A + Ir10ppm;
- A + Ir1ppm; A + Os10ppm
- A + Os1ppm; D = A + Rh50ppm
- A + Ru10—50ppm

Fig2—4 Effect of Rh, Ir, Os, Ru on charri ng temperature of Pt(PGT)

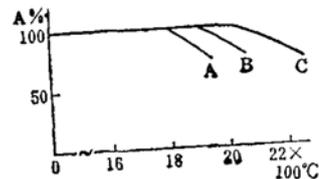


图 2—5, Pt, Ir, Ru对Rh热解温度影响 (PGT)

- A = Rh0.2ppm C = A + Ru50ppm
- B = A + Pt50ppm;
- A + Ir10—50ppm;
- A + Ru10ppm

Fig2—5, Effect of Pt, Ir, Ru on charring temperature of Rh(PGT)

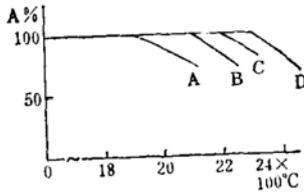


图 2—6
Rh、Os、Ru对Ir热解温度影响(PGT, GT)
A = Ir0.2ppm C = A + Ru50ppm,
B = A + Rh50ppm; A + Os10-50ppm
A + Ru10ppm D = A + Os1ppm
Fig2—6 Effect of Rh、Ru、Os on charring
temperature of Ir(PGT, GT)

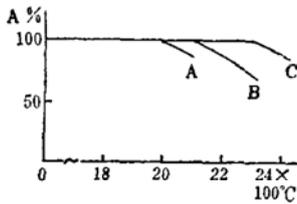


图 2—7
Pt, Ir, Os对Ru热解温度影响(GT)
A = 0.5ppm C = A + Os50ppm
B = A + Pt 1-50ppm;
A + Ir 10ppm
Fig2—7Effect of Pt, Ir, Os on charring
temperature of Ru(GT)

六、标准曲线、线性范围、灵敏度

1. 标准曲线

配置一系列不同浓度的各贵金属元素溶液，采用表一所列仪器参数，在两种石墨管中，不同原子化温度及不同升温方式对各贵金属元素的标准溶液系列进行了测试，结果列于图 3。

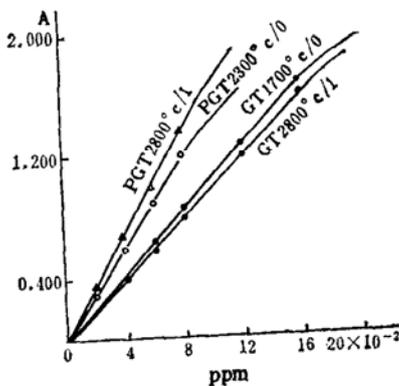


图 3—1, Au标准曲线
Fig.3—1, Standard curves of Au

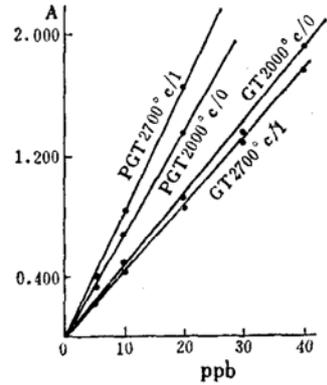


图 3—2, Ag标准曲线
Fig. 3—2, Standard curves of Ag

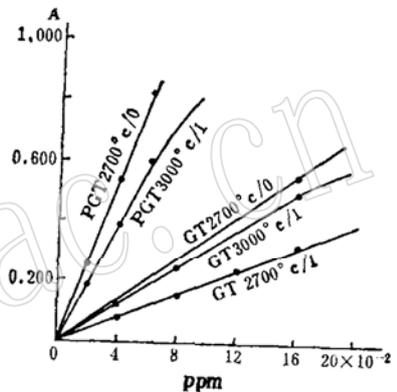


图3—3, Pt标准曲线
Fig.3—3. Standard curves of Pt

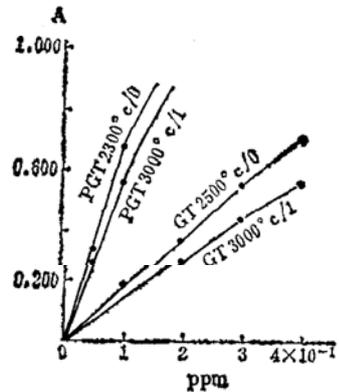


图3—4, Pd标准曲线
Fig.3—4. Standard curves of Pd

2. 线性范围及灵敏度 (见表2)

结论

贵金属互相间产生干扰(Ag、Pd例外)，干扰的性质作者认为是在石墨管中，贵金属在烘干与热解过程中生成合金之故。当高熔点贵金属存在测低熔点的贵金属时，不仅热解温度可以提高，而且原子化温度也必须作相应的提高，否则将使吸收信号大大降低。

酸类只有盐酸不影响所有贵金属的测定，其余

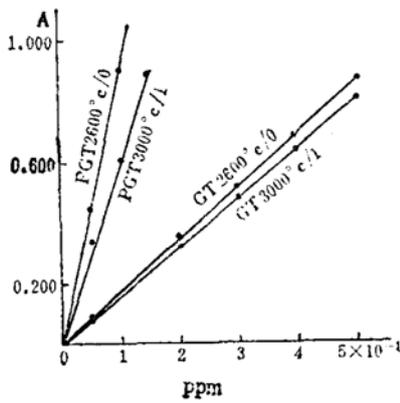


图 3—5, Rh标准曲线

Fig.3—5. Standard curves of Rh

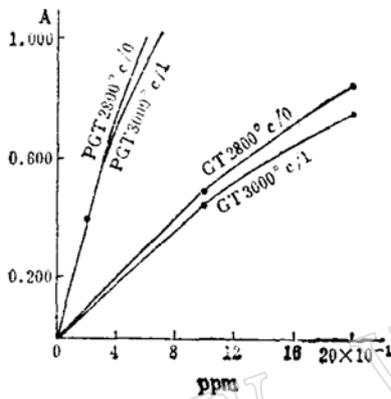


图 3—6, Ir标准曲线

Fig.3—6. Standard curves of Ir

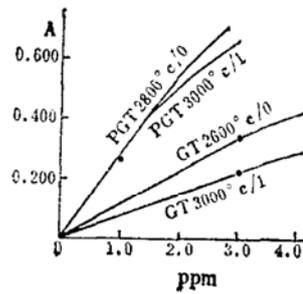


图 3—7. Os标准曲线

Fig.3—7. Standard curves of Os

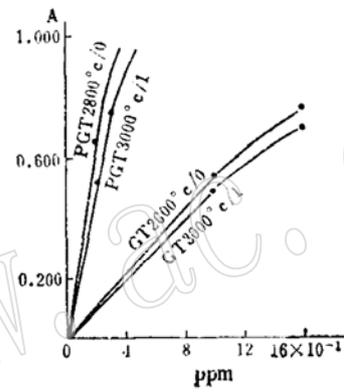


图 3—8, Ru标准曲线

Fig.3—8. Standard curves of Ru

表 2. 八个贵金属线性范围及灵敏度

Table 2. The linear range and sensitivity of noble metals

元 素	管 类	直 线 范 围 (ppm)	最大吸收 (直线部分) A	灵 敏 度 (g)
Au	GT	0—0.16	1.600	8.8×10^{-12}
	PGT	0—0.08	1.500	5.8×10^{-12}
Ag	GT	0—0.04	1.900	1.9×10^{-12}
	PGT	0—0.02	1.900	1.1×10^{-12}
Pt	GT	0—2.00	0.650	2.5×10^{-10}
	PGT	0—0.60	0.850	4.1×10^{-11}
Pd	GT	0—0.20	0.350	5.0×10^{-11}
	PGT	0—0.06	0.500	1.3×10^{-11}
Rh	GT	0—0.50	0.850	5.2×10^{-11}
	PGT	0—0.10	0.900	9.1×10^{-12}
Ir	GT	0—1.00	0.600	1.8×10^{-10}
	PGT	0—0.30	0.600	4.4×10^{-11}

续表

元 素	管 类	直 线 范 围 (ppm)	最大吸收(直线部分) A	灵 敏 度 (g)
Os	GT	0—3.00	0.350	8.0×10^{-10}
	PGT	0—1.50	0.350	3.4×10^{-10}
Ru	GT	0—1.00	0.550	1.6×10^{-10}
	PGT	0—0.30	0.650	2.8×10^{-11}

各酸对贵金属的测定有选择性。Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir在PGT管中测定,其它各酸影响较GT管小,Os、Ru的测定不能在氧化性酸介质中进行,否则生成挥发性的四氧化物。

当贵金属含量低,且较纯的溶液,完全可以采用PGT管进行测定。对于较复杂的含贵金属溶液,最好在GT管中进行测定。GT管不仅可以允许较大的干扰量,而且线性范围也较宽。

本文可适用于贵金属材料中杂质(贵金属)的

分析,同样也适用于贵金属试剂中杂质(贵金属)的测定,或其他物料经分离富集后的贵金属的含量测试。

参 考 文 献

[1] Ediger R.D., A.A. Newsletter, 14, 127, 1975.

[2] Alder J.F., et al., A.A. Newsletter, 16, 110, 1977.

Electrothermic Graphite Furnace AAS Determination of Noble Metals—Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru

Comparative Study on The Characteristics of Two Types of Graphite Tubes

Chen You-wei

The behaviour of 8 noble metals (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru) on graphite furnace HGA-500 was studied. The advantages of both common graphite tube (GT) and charring graphite tube (PGT) were compared. Optimum conditions were established for the determination of 8 noble metals and their sensitivities listed.