泡塑吸附火焰原子吸收

光谱法测定地质样品金含量前的处理优化

陈琳 (黑龙江省有色金属地质勘查七〇三队, 黑龙江 哈尔滨 150300)

摘要: 地质样品金含量测定有多种不同的方法, 相较于传统的碘量法、催化光度法等, 泡沫塑料吸附火焰原子吸收光谱法不仅操作更简便, 并且检测成本低, 所获得的检测结果也相对精准, 因而专业领域针对此方法所展现的研究较多。地质样品中金含量测定前需经过焙烧、王水分解、富集振荡、水浴解脱等多个环节, 经过这一系列处理之后方可利用火焰原子吸收光谱仪进行地质样品中金含量的测定。要进一步提高此方法应用的测定效率, 应将焙烧、振荡以及硫脲解脱三个过程作为技术优化重点, 确定最佳的焙烧方法、明确最为适宜的振荡与解脱时间。

关键词: 地质样品; 金含量测定; 泡塑吸附; 火焰原子吸收光谱法

在地质测试分析任务逐步增加的过程中, 针对金含量的测定要求也不断提升, 需要探寻出检测效率高、测定结果精准且可达到地质测试要求的可靠方法。为此, 笔者通过实验分析, 对应用泡塑吸附火焰原子吸收光谱法进行地质样品中金含量测定的前处理方法进行了分析, 探明了焙烧时的升温方法对测定过程的影响, 明确了泡沫吸附富集振荡时间、硫脲解脱时间对测定过程的影响, 试图探寻最佳的前处理优化方法。

1 实验部分

1.1 实验仪器

实验所需火焰原子吸收光谱仪型号为 NovAA300, 电子天平型号为 AB204-S。且需准备空心阴极灯、恒温水浴锅、马弗炉等器具, 除此之外, 实验还需应用到控温电热板以及振荡器, 均需提前准备好。

1.2 实验试剂

1.2.1 金标准贮备溶液制备

用电子天平称量 0.5g 纯度为 99.9% 的金粉, 将之加入到准备好的 200mL 烧杯当中, 之后再加入 10mL 王水, 消解完成之后, 在 500mL 容量瓶用 2mol 的盐酸定容, 配制成每毫升含金量为 1mg 的金标准贮备溶液。

1.2.2 金标准溶液制备

从配制好的金标准贮备溶液中取出 5mL 放置于 500mL 容量瓶中, 加入 1% 王水定容, 摇匀之后使之混合成为 10ug/mL 的金标准溶液。

1.2.3 含铁的 10g/L 硫脲-盐酸溶液制备

用电子天平称量出 10g 硫脲, 加入到 250mL 蒸馏水中使之溶解, 而后取 1g/L 的三氯化铁溶液 1mL 加入其中, 再加入盐酸 10mL, 之后倒入 1L 的容量瓶中定容。

1.2.4 其他材料

实验还需准备硝酸 (分析纯) 及盐酸 (分析纯), 此外, 需提前准备好泡沫塑料。具备制备方法是, 按照 1cm × 1cm × 2.5cm 的尺寸进行聚氨酯软质泡沫塑料的裁切, 而后将之浸泡在沸水中, 半小时后取出放置于烘箱中, 温度调至 80℃ 将之烘干。

2 前处理方法

2.1 焙烧

在砂矿及岩石中, 金是以游离的形态而分布的, 具有含量低且分布均匀性差等特点, 并且受其特性影响, 其常会与硫、砷或汞等物质混合分布。因此, 需要通过焙烧将地质样品中的杂质去除, 但焙烧时, 应控制好焙烧温度, 以免因温度过高而使金大量挥发, 或是因温度过低而使杂质去除不完全。此外, 若是焙烧时温度提升速度过快也会导致地质样品出现烧结现象。基于此, 应对焙烧升温方式进行合理调节, 笔者设计了几种焙烧方案, 具体见表 1 所示。

方案	升温方式
方案一	常温 - 升至 250℃ 持续 30min - 升至 650℃ 持续 60min
方案二	常温 - 升至 350℃ 持续 30min - 升至 650℃ 持续 60min
方案三	常温 - 升至 450℃ 持续 30min - 升至 650℃ 持续 60min
方案四	常温 - 升至 550℃ 持续 30min - 升至 650℃ 持续 60min
方案五 (马弗炉关紧)	常温 - 升至 550℃ 持续 30min - 升至 650℃ 持续 60min

前四种方案应用中, 加热过程中不可将马弗炉炉门完全关闭, 而是应留一道空隙以便于气体杂质的挥发, 在温度升高至 650℃ 再将炉门完全闭合, 方案五则是全程完全关紧马弗炉。取 15 份地质样品, 分成五组, 每组各三份, 分别按照表 1 中五种方案进行焙烧处理, 用浓度为 15% 的王水热溶后, 分别放置于振荡器中, 按照相同频率各自振荡 50min, 之后再分别放入到温度为 95℃ 的 10g/L 硫脲-盐酸溶液中水浴解脱, 30min 后取出放置在火焰原子吸收光谱仪上进行金含量检测。

2.2 振荡

取六个塑料瓶, 分别放入一块尺寸相同的聚氨酯泡沫塑料, 再各加入 10μg/mL 的金标准溶液 1mL, 而后用 15% 的王水消解。将六个塑料瓶放置在频率相同的振荡器当中, 第一瓶振荡时间为 10min, 之后五瓶每瓶以

10min 时间递增, 第六瓶振荡时间为 60min, 而后放置于温度为 95℃ 的 10g/L 硫脲-盐酸溶液中解脱, 30min 后上机测定。此实验反复实施三次。

2.3 硫脲解脱

取六个塑料瓶, 分别放入一块尺寸相同的聚氨酯泡沫塑料, 再各加入 10 μg/mL 的金标准溶液 1mL, 而后用 15% 的王水消解。将六个塑料瓶放置在频率相同的振荡器当中, 以相同频率各振荡 30min, 而后在温度为 95℃ 的 10g/L 硫脲-盐酸溶液中解脱, 第一瓶解脱时间为 10min, 而后每瓶解脱时间各递增 10min, 之后上机测定, 此实验需重复进行三次。

3 结果与讨论

3.1 绘制标准工作曲线

取六个容量为 250mL 的塑料瓶, 分别加入 1、2、3、4、5mL 不等的 10 μg/mL 的金标准溶液, 再各加入一块相同尺寸的聚氨酯软质泡沫塑料, 并各加入 10mL 浓度为 15% 的王水消解, 各瓶均振荡 50min, 而后将泡沫塑料取出, 挤出液体并冲洗干净后放置于比色管中, 加入 10g/L 硫脲溶液 10mL 于 95℃ 温度下解脱 30min, 之后取出泡塑小块放置于室温下冷却, 然后再上机测定金的吸光度, 并同步绘制标准工作曲线。

3.2 焙烧方法对地质样品金含量测定的影响

采用上述五种焙烧方案下测定得出的地质样品金含量值各不相同, 这说明焙烧方法不同时, 金含量的测定结果并不一致。其中, 焙烧最充分的是方案三, 金元素的挥发损失最低。说明以方案三的升温变化方案焙烧时金含量测定的效果最佳。

3.3 振荡时间对地质样品金含量测定的影响

通过调整振荡时间, 得出金元素的回收率并不一致, 并且振荡时间与金回收率呈正相关, 振荡时间为 50min 以上时得到的金回收率均超过了 99%, 但时间继续增加时差异并不显著, 说明地质样品金含量测定实验中振荡时间设置为 50min 为最佳。

3.4 解脱时间对地质样品金含量测定的影响

解脱时间不同时, 地质样品金含量的测定结果也不一致, 解脱时间持续增加时, 金回收率先持续上升, 在解脱 30min 时达到峰值, 之后逐步递减, 这说明 30min 是最为适合的解脱时间, 时间过长或过短时聚氨酯泡沫塑料中金的解脱效果都不理想。

3.5 准确度与精密度对比

利用本文的优化方法针对三种国家一级标准物进行了分别测定, 且各种物质均进行了四次实验, 实验表明, 样品测定值的准确度及精密度均较为理想, 并且通过地质测试发现, 所得物质的质量规范可达到规定要求, 这说明, 本文提出的地质样品金含量测定前的处理优化方法有利于测定准确度及精密度的提升。

3.6 方法检出限获取

利用经过优化的方法, 在标准工作状态下进行空白试验溶液的测定, 测定样品为 12 份, 通过试验得出的

标准偏差数值为 0.032 μg/mL, 根据这一数值进行测算, 得出的方法检出限为 0.1 μg/mL。

4 保证金含量处理与测定效果的注意要点

4.1 充分灼烧

确保试样灼烧充分, 保证试样中的有机物以及炭或硫等元素充分去除, 以免出现分析结果低于实际值的现象。

4.2 选用同批次泡塑

若所选用的泡沫塑料来自于不同厂家, 或是生产批次并不相同, 将会对金元素的吸附效果产生影响, 因此, 同批试样应选用相同的泡沫材料, 以免因泡沫塑料吸附率不同而出现误差。

4.3 控制好泡塑吸附时间

处理过程中, 应将泡塑吸附时间控制在 20℃ 与 35℃ 之间, 若是处理时室温条件达不到 20℃, 应结合具体情况适当进行吸附时间的延长。

4.4 选择适合的酸度值

金元素吸附时, 应控制好酸度值, 通常泡沫塑料变为橙黄色时酸度值最佳, 若是泡塑呈现出氧化变黑现象, 则表明酸度值超出规定值 25% 左右。

4.5 应用二次曲线法

受到测定仪器灵敏度限制, 会在高浓度时出现浓度翻倍现象, 而吸光度的响应值未同步进行完全翻倍, 而是稍低于翻倍后的数值, 此现象在浓度越大时变化差异越显著。为此, 所得出的直线关系也不够标准, 因而可利用二次曲线进行标准曲线计算, 方能得到更加准确的直线关系。

4.6 总结经验系数

若实验室常利用此方法进行金的处理与测定, 可在多次实验后确定一个经验系数, 以此进行吸附率的校正, 以此保证测定准确度的提升。

综上所述, 在地质样品金含量测定中, 若利用聚氨酯泡沫塑料吸附后再采用火焰原子光谱法测定时, 可对其焙烧方法、振荡时间以及解脱时间进行分别优化。经实验得出, 最佳的焙烧方法是在 450℃ 下持续焙烧 30min 后再升温至 650℃ 焙烧 60min, 可确保地质样品的充分燃烧且可降低金元素的挥发量, 同时振荡时间及解脱时间分别设置为 50min 与 30min 为最佳。此种优化方式有利于提高测定结果的准确度与精密度, 也可提高检测效率, 实现检测成本的有效节约。

参考文献:

- [1] 申玉民, 罗治定, 郭小彪, 等. 泡塑分离富集-火焰原子荧光光谱法测定地球化学样品中的痕量金 [J]. 岩矿测试, 2020, 39(01): 136-143.
- [2] 贾欣欣. 地质样品中金的测定研究 [J]. 世界有色金属, 2020, 546(06): 176-177.

作者简介:

陈琳 (1988-), 女, 汉族, 籍贯: 辽宁省绥中县, 研究生, 工程师, 研究方向: 分析化学。