

肖芳, 张田园, 张丽萍, 等. 悬滴微萃取-高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定高纯石墨中的超痕量金[J]. 岩矿测试, 2024, 43(5): 734-743. DOI: 10.15898/j.ykcs.202406210137.

XIAO Fang, ZHANG Tianyuan, ZHANG Liping, et al. Ultratrace Gold in High-Purity Graphite by High-Resolution Continuous Light Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Hanging Droplet Microextraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(5): 734-743. DOI: 10.15898/j.ykcs.202406210137.

悬滴微萃取-高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定高纯石墨中的超痕量金

肖芳^{1,2,3}, 张田园^{1,2,3}, 张丽萍^{1,2,3}, 刘璐^{1,2,3}, 毛香菊^{1,2,3}, 倪文山^{1,2,3*}

1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;
2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006;
3. 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 河南 郑州 450006)

摘要: 准确测定高纯石墨中的超痕量金, 难点是如何在最大程度地减少样品前处理过程中器皿、试剂、材料、环境及设备所引入的二次污染的前提下, 实现对样品溶液中超痕量金 (0.1 ~ 1ng/mL) 的有效分离和高倍富集。本文建立了铂皿中灰化、酸解、磷酸三丁酯悬滴微萃取的方法用于高纯石墨中超痕量金分析。首先于铂皿中高温灼烧除去样品中的固定碳, 然后采用氢氟酸-王水-高氯酸将灰分消解完全制备成样品溶液, 再以微升级磷酸三丁酯悬滴作为萃取剂, 分离富集样品溶液中的金, 最后采用高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 对悬滴中的金进行测定。实验结果表明, 使用 2.5 μ L 磷酸三丁酯悬滴 (氯仿体积为 20%) 作为萃取剂, 在 10% 盐酸介质的样品溶液中萃取金 2min, 对金的富集倍数可达 283 倍。在实验条件下, 金的质量浓度在 0.1 ~ 2.0ng/mL 范围内与其吸光度呈良好的线性关系, 相关系数 r 为 0.999, 检出限为 0.11ng/g, 样品溶液中一定量的共存元素 (如钠、镁、铝) 对金的测定无干扰。按照实验方法测定 5 个高纯石墨实际样品中的金含量, 测定结果的相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 为 1.5% ~ 4.9%, 加标回收率为 94.9% ~ 105.3%。

关键词: 高纯石墨; 悬滴微萃取; 磷酸三丁酯; 石墨炉原子吸收光谱法; 超痕量; 金

要点:

- (1) 高温灰化和酸解灰分两个阶段均在铂皿中进行, 避免了传统方法将灰分转移至聚四氟乙烯烧杯中酸解的质量损失和毛刷对残渣的二次污染。
- (2) 在酸性介质中, 利用 2.5 μ L 磷酸三丁酯悬滴实现了金的高效富集, 富集倍数达 283 倍, 方法简单易操作、绿色环保。
- (3) 向萃取剂中加入体积占比为 20% 的稀释剂氯仿, 可降低磷酸三丁酯对其他金属的活性, 提高磷酸三丁酯对金的选择性。

中图分类号: O657.31; P632

文献标识码: A

石墨作为一种重要的国家战略性矿产资源, 在新一轮找矿战略行动中, 国家明确提出要加大战略性矿产勘查力度, 提高战略性矿产资源储量和矿产

资源综合利用水平。高纯石墨作为优异的功能材料和基础材料被广泛应用于冶金、机械、电子、核工业等支撑国民经济发展的重要领域。特别是近年来,

收稿日期: 2024-06-21; 修回日期: 2024-08-09; 接受日期: 2024-08-13

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20243357); 国家自然科学基金青年基金项目 (22106148)

第一作者: 肖芳, 硕士, 工程师, 主要从事岩石矿物分析测试技术、标准分析方法及标准物质研制等工作。

E-mail: xiaofang889667@126.com。

通信作者: 倪文山, 教授级高级工程师, 主要从事无机化学分析测试技术研究。E-mail: 44622725@sina.com。

随着全球新能源行业的快速发展,锂电池等储能产品的需求量剧增,高纯石墨作为储能产品负极材料的核心基础材料,其需求量也随之激增。钠镁铝钙镍铜铅锌钛铁锰金银和稀土元素等是高纯石墨中常见的杂质元素,是影响高纯石墨深加工产品性能的重要因素之一,各行业对高纯石墨中杂质元素含量都有严格的要求。例如,半导体多晶硅生产用、电池负极材料生产用高纯石墨,一般要求其杂质总量控制在 $100\mu\text{g/g}$ 以下。石墨矿矿床中会包含金银伴生矿物,高纯石墨的制备要经过石墨矿的选矿、物理或化学提纯等过程,金最终以超痕量(在试样中的含量一般小于 100ng/g)存在高纯石墨中。目前,对高纯石墨中金含量的测定方法鲜见相关文献报道。

在实际样品分析中,高纯石墨中的金含量通常很低,一般在 $0.01\mu\text{g/g}$ 以下,在仪器分析之前需要采用样品前处理技术对样品溶液中的金进行分离富集。常用的分离富集技术有吸附法^[1-3]、离子树脂交换法^[4-5]、共沉淀法^[6-7]、溶剂萃取法^[8]、试金法^[9-11]等;检测方法有火试金法(重量法)^[12-13]、原子吸收光谱法^[14-15]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[16-17]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[18-20]等。但这些样品前处理方法普遍操作流程繁琐复杂,耗时长,使用的吸附材料、树脂、共沉淀剂及萃取剂易对样品产生二次污染。近年来,建立简单、快速、有效的微型化样品前处理技术已成为一种发展趋势。悬滴微萃取是由溶剂萃取技术演化而来的一种绿色微型化样品前处理技术,该技术仅使用微升级悬滴有机溶剂萃取目标物,将萃取、纯化、浓缩同时进行,选择性强,操作简单,特别适合于较低含量成分的测定,常与气相或液相色谱联用应用于环境、生物样品中有机物的萃取分离,但应用于萃取金属元素的研究仅有少量报道。邵敏等^[14]以双硫脲-四氯化碳为萃取体系,结合石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)实现了环境水样中的超痕量镉的快速测定,方法检出限较低,对镉的富集倍数为82倍。Xia等^[21]提出以1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸单滴为萃取剂,结合电热汽化ICP-MS法解决了复杂基体人血清和环境水样中的痕量钴、汞和铅的测定问题,但对汞和铅的富集倍数较低,分别为50倍和60倍。Jiang等^[15]以双硫脲单滴为萃取剂,结合电热原子吸收光谱法实现了水体中的超痕量镉和铅的快速测定,对镉和铅的富集倍数分别为118倍和90倍。上述实例均通过单滴微萃取方法实现了样品溶液中的超痕量元素的分离和富集,方法检出限较低,但普遍存在萃取

时间较长(5min或10min),导致悬滴有挥发损失和脱落的风险,这也是导致以上实例中方法相对标准偏差(RSD)普遍较大、富集倍数不高的原因。

基于此,本文将高纯石墨样品的高温灰化和酸解均在铂皿坩埚中进行,最大程度地减少传统方法将灰分转移至聚四氟乙烯烧杯中,毛刷和烧杯等对灰分可能造成的污染;重点探讨了萃取剂的选择及如何提高萃取剂对金的选择性、液滴大小、萃取时间和搅拌速度对萃取效果的影响等。微升级进样量的石墨炉原子吸收光谱仪是悬滴进样技术理想检测技术,具有化学干扰少、灵敏度高、检出限低等优点,被广泛应用于高纯样品中痕量和超痕量元素的检测。本文结合悬滴进样技术的特点和优势,实验中采用高温灼烧除去高纯石墨中的固定碳,然后用氢氟酸-王水-高氯酸完全分解灰分后制成样品溶液,以微升级悬滴磷酸三丁酯作为萃取剂,实现了样品溶液中的金和基体溶液的分离和高倍富集,避免金在萃取过程中受到二次污染,结合高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法(HR-GFAAS)测定悬滴中的金含量,实现了高纯石墨中的超痕量金的准确测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

高分辨连续光源原子吸收光谱仪(ContrAA700,德国Analytik Jena AG公司)。对仪器工作条件进行优化的参数为:分析谱线 242.795nm ;读数时间5s;波长调制背景校正模式;工作气体Ar;进样体积 $2.5\mu\text{L}$ 。金的石墨炉升温程序见表1。金的干燥温度从 90°C 开始保持10s,然后在 100°C 保持3s,可避免溶液因暴沸造成的迸溅损失;载气流速采用 2L/min 时,结果值良好。采用峰面积积分,可消除信号的动力学影响,且实验也证明峰面积的相关系数优于峰高。

烘箱(DHG-9245A,上海一恒科学仪器有限公司);马弗炉(SX2-4-10,北京实焰电炉厂);高纯石墨

表1 金的石墨炉升温程序

Table 1 The heating program for graphite furnace of Au.

步骤编号	升温程序	温度 ($^\circ\text{C}$)	斜坡 ($^\circ\text{C/s}$)	保持时间 (s)	载气流速 (L/min)
1	干燥	90	6	10	2
2	干燥	100	3	20	2
3	干燥	150	5	10	2
4	灰化	300	100	20	2
5	灰化	500	250	10	2
6	调零	950	0	5	0
7	原子化	2000	1500	5	0
8	清洗	2450	500	5	2

电热板 (DBF-II, 北京莱伯泰科有限公司)。

1.2 实验材料和主要试剂

微量进样针 (5 μ L, ThermoFisher Scientific); 磁力搅拌器 (BX-2F 型, 常州普天仪器制造有限公司); 聚四氟乙烯小磁子 (椭圆柱, 5mm \times 3mm); 高纯氦气 (纯度 99.999%)。

金标准储备溶液: 1000 μ g/mL (国家有色金属及电子材料分析测试中心); 金标准工作溶液: 5ng/mL, 10% 盐酸介质。

硝酸 (1:19); 甲基异丁基酮 (含苯 20%, 滴加乙醇防止出现乳化现象, 上海麦克林试剂公司)、磷酸三丁酯 (氯仿体积占比 20%, 上海麦克林试剂公司)、乙酸丁酯 (上海麦克林试剂公司); 硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸均为电子级纯, 购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

实验用水为纯水机 (Milli-Q, 美国 Merck Millipore 公司) 制备的超纯水 (电阻率 18.25M Ω ·cm, 25 $^{\circ}$ C)。

1.3 实验样品

纯度为 4N9 ~ 5N9 的高纯石墨样品 5 个 (购自鸡西浩市新能源材料有限公司, 样品编号 GC-1 至 GC-5), 均为鳞片状石墨, 粒径在 200 目以下。使用前在 60 $^{\circ}$ C 专用烘箱中预干燥 2h, 置于专用干燥器中, 冷却至室温。

1.4 实验方法

1.4.1 样品溶液的制备

将高纯石墨样品 (GC-1 至 GC-5) 在烘箱中 105 $^{\circ}$ C 烘干, 称取 5g 样品 (精确至 0.0001g) 于带嘴的铂皿中, 然后将样品置于马弗炉中, 将马弗炉温度从室温升至 970 $^{\circ}$ C 保温 3.5h, 直至样品灰化完全。取出铂皿, 冷却至室温, 加入 3mL 硝酸、2mL 水, 将灰分在室温下浸泡 20min (期间用塑料棒沿铂皿壁和底部分次搅拌溶液, 以便使灰分更好地脱离铂皿底部), 然后将酸液和灰分转移到 30mL 聚四氟乙烯烧杯中, 依次加入 3mL 氢氟酸、5mL 王水和 0.5mL 高氯酸, 在电热板上加热至白烟冒尽。取下冷却, 再加入 1.0mL 盐酸和 2.5mL 水, 在电热板上加热至微沸, 取下, 冷却至室温, 将溶液转移至 15mL 聚乙烯比色管中, 用水定容, 摇匀。

1.4.2 萃取方法

移取 5.00mL 待测溶液于 10mL 小烧杯中, 放入小磁子, 再将烧杯置于磁力搅拌器上, 然后将吸取 2.50 μ L 磷酸三丁酯萃取液的微量进样针头浸入样品溶液中上部, 缓慢推出 2.50 μ L 萃取液 (此时萃取液呈液滴悬于针头尖端), 最后打开搅拌器, 缓慢调至搅

拌速度为 150r/min, 对样品溶液中的金萃取 2min 后, 将悬滴抽回注射器内并注入 HR-GFAAS 光谱仪进行金含量的测定。

1.4.3 校准溶液系列的配制

分别移取 0、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00mL 浓度为 5ng/mL 的金标准工作溶液于 25mL 比色管中, 然后加入 2.5mL 浓盐酸, 最后用水定容, 摇匀。此标准系列溶液浓度分别为 0、0.10、0.20、0.50、1.0、2.0ng/mL。其余按萃取方法操作。

2 结果与讨论

2.1 样品分解试剂

高纯石墨中的固定碳具有耐高温、抗酸碱的特性, 一般需要高温将其灰化, 再用酸或碱将灰分分解, 高温灰化-碱熔法^[16-17]和高温灰化-酸溶法^[22]是目前常用的测定高纯石墨中杂质元素含量的样品前处理方法。

Zhao 等^[16]将石墨样品和一定量的偏硼酸锂混合后高温灰化, 用热盐酸超声振动溶解熔块, 结合 ICP-OES 测定铝、钙、铁等 10 种杂质元素, 但方法检出限较高, 为 17 ~ 890 μ g/g。碱熔法虽能有效地分解灰分, 但引入的碱性熔剂易造成样品的二次污染和空白值偏高。高温灰化-酸溶法操作简单, 使用酸试剂种类少、用量少, 酸处理时间短, 大大降低了试剂引入的二次污染, 所以实验选择酸溶法来溶解灰分。

灰分的主要成分是二氧化硅, 须使用氢氟酸才能将其完全分解; 加入王水可使金定量地进入酸性溶液中; 高氯酸是一种强氧化性酸, 沸点较高, 可以起到赶酸的作用。所以, 采用氢氟酸-王水-高氯酸是溶解灰分理想的混合酸体系。按照实验方法, 以高纯石墨样品为研究对象, 其他实验条件不变, 分别采用三种混合酸体系: ①3mL 氢氟酸-5mL 王水、②3mL 氢氟酸-5mL 王水-0.5mL 高氯酸、③3mL 氢氟酸-5mL 王水-1mL 高氯酸对灰分的分解效果进行试验。使用混合酸体系②和③, 金的测定结果分别为 3.78ng/g 和 3.60ng/g, 两者基本一致, 而使用混合酸体系①, 金的测定结果为 3.23ng/g, 比使用混合酸体系②和③的测定结果小。结合观察实验现象, 三种酸体系均能将灰分灰化完全, 但使用混合酸体系①, 当溶液蒸发至小体积时溶液易发生溅跳, 这是用混合酸体系①导致金的测定结果偏低的原因。而使用高氯酸赶酸, 可有效地防止溶液的溅跳, 保证了测定结果的准确度。综合考虑, 实验选择用 3mL 氢氟酸-5mL 王水-0.5mL 高氯酸溶解灰分。

2.2 实验条件的优化

2.2.1 萃取剂

在盐酸介质中,金的萃取剂常用的有甲基异丁基酮(MIBK)^[23]、乙酸丁酯^[24-25]、磷酸三丁酯^[25]等。

实验对比了甲基异丁基酮、乙酸丁酯、磷酸三丁酯对金的萃取效果。实验方法为:取 1.0ng/mL 金标准溶液 5mL 于 10mL 小烧杯中,以下步骤同 1.4.2 节萃取方法。结果表明,乙酸丁酯和甲基异丁基酮对金的萃取率分别为 82% 和 84%,磷酸三丁酯对金的萃取率最高为 90.7%。究其原因,在盐酸介质中,甲基异丁基酮作为中性含氧萃取剂与金形成的烺盐离子缔合物不稳定,导致其对金的萃取率欠佳;乙酸丁酯可与金的氯络合物发生反应,形成稳定的萃合物,但使用乙酸丁酯直接萃取金时,对金的选择性不是很高;而磷酸三丁酯通过氢键作用可与金形成稳定的络合物,对金的选择性更好。实验选择磷酸三

丁酯作为金的萃取剂。

2.2.2 稀释剂

稀释剂对磷酸三丁酯的萃取性能具有十分明显的影响。稀释剂一般使用惰性试剂,通过降低磷酸三丁酯的活性以提高其对金的选择性。如果稀释剂用量过少,会影响磷酸三丁酯的选择性;稀释剂用量过多,则会降低磷酸三丁酯对金的萃取效果。实验选择氯仿(CHCl_3)作为稀释剂,分别对比了氯仿和磷酸三丁酯不同体积比时对金的萃取效果,测定结果如图 1a 所示。当氯仿体积占比从 10% 增加到 20% 时,磷酸三丁酯对金的萃取率逐渐增加;当氯仿体积占比大于 20% 时,磷酸三丁酯对金的萃取率随着氯仿体积的增大而急剧下降。其可能原因是氯仿通过与磷酸三丁酯形成混合物,改变了其物理和化学性质如表面张力、溶解度等,这些性质的变化直接影响了 TBP 的活性。因此,实验选择氯仿-磷酸三丁酯的最佳体积比为 2 : 8。

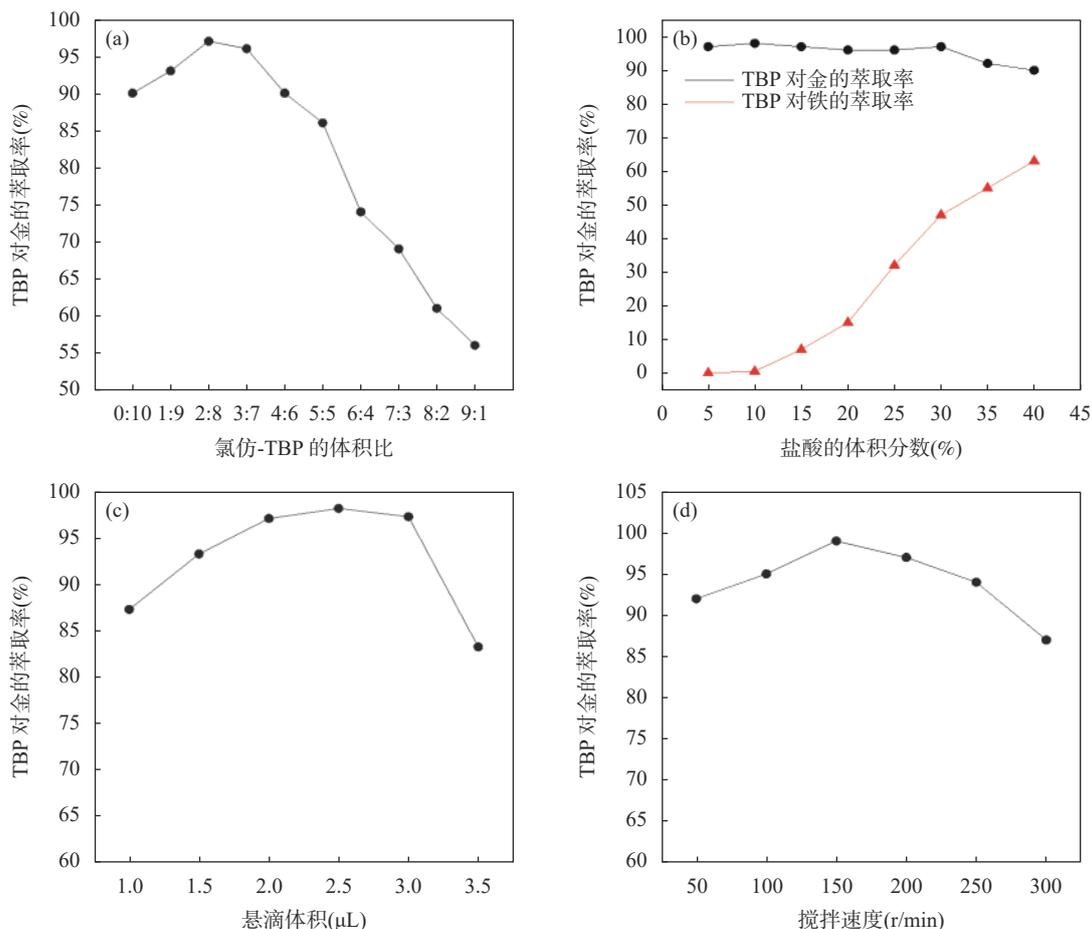


图1 不同 CHCl_3 -TBP 体积比 (a)、盐酸体积 (b)、悬滴体积 (c) 和搅拌速度 (d) 对金萃取效果的影响

Fig. 1 Influence of experimental conditions on the gold extraction efficiency: CHCl_3 -TBP with different volume ratios (a), hydrochloric acid volumes (b), drop volumes (c), and stirring speeds (d).

2.2.3 萃取酸度

磷酸三丁酯属于含氧萃取剂,其萃取金的机理主要为烱盐机理,即在酸性溶液中,金与 H^+ 作用生成烱盐离子,然后与金的卤化物配阴离子作用生成中性离子配合物,含金配合物进入有机相,达到金被萃取目的,溶液的酸度直接决定了萃取效果。

样品溶液中含有钠镁铝钙镍铜铅锌钛铁锰钡和铂等金属离子,实验发现,在萃取过程中,除铁外,磷酸三丁酯使金能与以上金属很好地分离,但磷酸三丁酯对铁的萃取率会随酸度的增加而快速增加,所以实验只考察了不同酸度下铁离子对金萃取的干扰,结果如图1b所示。当盐酸体积分数小于10%,铁几乎不干扰金的萃取。因此,选取盐酸体积分数为10%作为磷酸三丁酯萃取金的萃取酸度。

2.2.4 悬滴体积和萃取时间

一般来说,悬滴体积越大,对分析物的萃取量越大;但悬滴体积越大,达到平衡所需的时间越长,且悬滴易脱落,增加实验操作难度。实验分别选1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 μ L悬滴体积进行萃取试验,考察其对测量的影响,结果如图1c所示。当悬滴体积为2.5 μ L时,磷酸三丁酯对金的萃取率最高;且实验时发现,悬滴体积为3.5 μ L时,萃取结束后抽回的悬滴体积有较为明显的损失现象,原因可能是悬滴体积较大,萃取时搅拌所致。考虑到悬滴的稳定性及其体积较大会出现损失的现象,实验选择2.5 μ L悬滴体积为最佳。

悬滴微萃取过程是分析物在样品与萃取剂之间分配平衡的过程,所以萃取平衡时对分析物的萃取量达到最大。虽然磷酸三丁酯在水中的溶解度较小,但随着萃取时间的增加,微升级的悬滴会出现较为明显的损失,所以必须严格控制萃取时间。为了保

证结果的重现性,选择的萃取时间一般在平衡之前(非平衡)^[14]。根据实验对萃取时间的优化选择,得出萃取的平衡时间为5min,最佳萃取时间为2min。

2.2.5 搅拌速度

搅拌速度影响萃取平衡的时间和悬滴的稳定性。搅拌速度越快,萃取达到平衡的时间越短,萃取时间就越短;但速度过快,悬滴会损失,甚至会脱落。实验分别对比了不同搅拌速度下磷酸三丁酯对金的萃取率,实验结果如图1d所示。当搅拌速度为150r/min时,磷酸三丁酯对金的萃取率最大,萃取效果最好;当搅拌速度大于150r/min时,磷酸三丁酯对金的萃取率逐渐下降,且下降速度越来越快。原因是搅拌速度过快,溶液温度升高,造成了悬滴的蒸发损失。实验选择150r/min为最佳搅拌速度。

2.3 干扰实验和像素点的选择

2.3.1 共存离子和谱线干扰

由于高纯石墨经灰化、酸溶、酸化处理后,碳以二氧化碳形式释放,灰分中的硅和氢氟酸反应生成四氟化硅气体释放,溶液基体中还可能共存有钠镁铝钙镍铜铅锌钛铁锰钡和铂等元素,以5g样品计,向含有20ng金的15mL溶液中,按照样品中共存元素的最大量分别加入5 μ g钠、5 μ g镁、5 μ g铝、5 μ g钙、5 μ g镍、3.5 μ g铜、3.5 μ g铅、3.5 μ g锌、3 μ g钛、3 μ g铁、2.0 μ g锰、10ng钡和10ng铂,按照实验方法进行元素干扰试验。结果表明以上含量的共存元素对金的测定无干扰;另外,采用高分辨率连续光源原子吸收光谱仪对高纯石墨样品溶液进行测定,得到金的平均吸收光谱图(二维图)(图2a)和吸光度-波长-时间三维吸收光谱图(图2b)。从图2a可以看出,金的电荷耦合元件(CCD)检测器分辨率242.795nm在242.651~242.938nm范围内,以上共

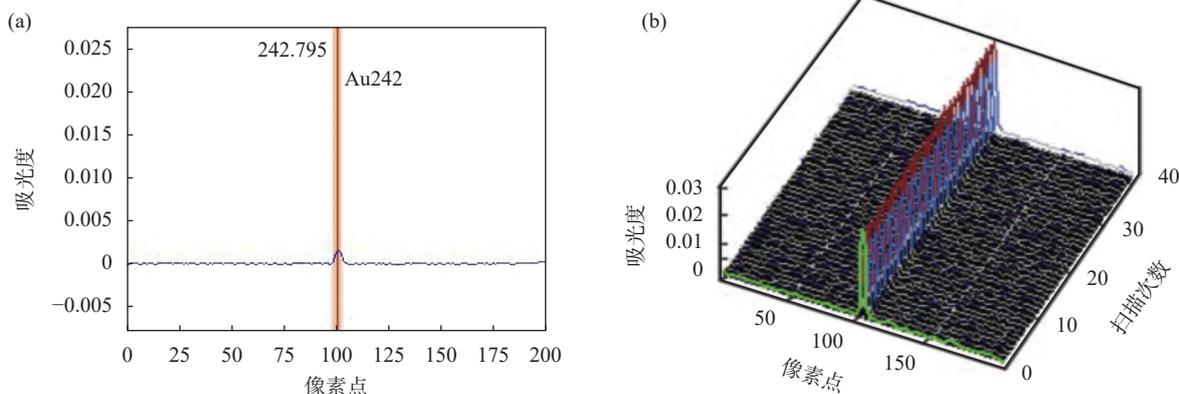


图2 金的平均吸收光谱图(a)和三维吸收光谱(b)

Fig. 2 Average absorption spectrum (a) and three-dimensional absorption spectrum(b) of gold.

存元素的谱线均未与该谱线范围重合;从图 2b 也可以看出,金吸收光谱峰的左右两边背景中均未受到其他元素谱图的干扰。因此,样品中共存元素对金的测定干扰可忽略。

2.3.2 电荷耦合元件 (CCD) 检测器有效像素点的选择

校准曲线的斜率反映了分析方法的灵敏度,斜率越大,灵敏度越高;灵敏度越高,分析结果的精密度一般也越高。而方法的灵敏度和 CCD 检测器的有效像素点有直接关系。故实验以 242.795nm 为吸收线,对比了有效像素点分别为 1、3、5、7、9 时校准曲线的斜率,结果列于表 2。可以看出有效像素点越多,斜率越大,检出限越小,灵敏度越高;但随着有效像素点的增多,仪器噪声也会随之增大,导致信噪比降低。实验选择 CCD 检测器的有效像素点为 5 个。

2.4 方法验证

2.4.1 方法线性范围

按照以上实验方法测定金标准溶液系列,以金的浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线,金的吸光度与其质量浓度在 0.10 ~ 2.0ng/mL 范围内,校准曲线的线性方程为 $y=0.1758x+0.02023$,相关系数 $r=0.999$ 。

2.4.2 方法精密度和准确度

按照实验方法,选择 5 个高纯石墨样品,每个样品平行称取 6 份,计算结果的相对标准偏差 (RSD) 在 1.5% ~ 4.9% 之间;采用加标回收方法以验证方法准确度,向以上选择的 5 个高纯石墨样品中分别加

表 2 CCD 检测器有效像素点的优化

Table 2 Effective pixel optimization of CCD detector.

有效像素点	校准曲线斜率	检出限 (ng/g)	方法标准偏差 (ng/mL)
1	0.1134	0.153	0.03899
3	0.1653	0.121	0.02793
5	0.1758	0.109	0.02375
7	0.1801	0.093	0.02287
9	0.1865	0.097	0.02203

表 3 方法精密度和加标回收实验

Table 3 The precision and recovery tests of the method.

样品编号	6 次分次测定值 (ng/g)						平均值 (ng/g)	RSD (%)	加标量 (ng/g)	测定总量 (ng/g)	回收率 (%)
GC-1	3.10	3.16	3.02	3.13	3.18	3.31	3.15	1.5	2.00	5.03	94.9
GC-2	5.89	5.80	5.90	5.93	5.83	5.92	5.88	4.3	5.00	11.06	102.6
GC-3	9.34	9.57	9.21	9.51	9.45	9.37	9.41	4.9	10.00	19.88	103.7
GC-4	12.07	11.91	12.33	12.23	11.88	12.32	12.12	4.5	10.00	22.02	97.9
GC-5	15.03	15.21	14.85	14.79	14.89	15.10	14.98	4.9	15.00	30.58	105.3

入一定量已知浓度的金标准溶液,按照实验方法处理样品,在选定的仪器条件下测定,加标回收率在 94.9% ~ 105.3% 之间 (表 3)。

2.4.3 方法检出限和富集倍数

制备样品空白 11 份,在选定的仪器条件下,采用实验方法进行测定,计算空白标准偏差 (σ),以 3σ 代入线性方程,计算出金的方法检出限为 0.11ng/g。

液相微萃取是一种非完全萃取的微型化前处理技术,所以,衡量富集效果的主要因素并不是萃取百分率,而是富集倍数。根据其定义 (萃取后与萃取前的工作曲线斜率之比) 来计算富集倍数,得到悬滴微萃取对金有较好的富集倍数 (283 倍)。

2.5 方法性能对比

将本文方法的性能参数与文献中测定金的方法性能进行对比,结果列于表 4。可以看出悬滴微萃取金的时间很短,方法的检出限相对较低,对于超痕量金的测定具有很好的方法优势。

3 结论

在环境和仪器设备满足要求的条件下,本文通过两种方法最大程度地降低了高纯石墨样品在前处理过程中受到试剂、器皿、材料等的污染:一是将样品中置于铂皿中高温除去其中的固定碳,再在铂皿中酸解灰分,避免了使用多种器皿对样品的污染;二是使用微型化的悬滴微萃技术直接对样品溶液中的金进行分离富集,避免了传统方法的繁琐操作,以及萃取剂、器皿等对样品溶液的二次污染。另外,在萃取剂中加入一定量的稀释剂三氯甲烷,可提高磷酸三丁酯对金的萃取率。

该微型化萃取法的萃取剂量极少仅为 2.5 μ L,操作简便、耗时短、选择性好、富集倍数高、绿色环保;建立的悬滴微萃取-高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法能够满足高纯石墨中的超痕量金的检测需求。悬滴在搅拌过程中的挥发问题、稀释剂对磷酸三丁酯的萃取性能的影响机理有待进一步研究。

表 4 不同分离富集和检测方法性能的对比

Table 4 Comparison of performance of different separation, enrichment and measurement methods.

分离富集方法	时间 (min)	方法检出限 (ng/g)	RSD (%)	检测方法	参考文献
悬滴微萃取	2	0.11	1.5 ~ 4.9 ($n=6$)	石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS)	本文方法
泡塑吸附法	60	0.08	≤ 23.2 ($n=9$)	火焰原子荧光光谱法 (FAFS)	[1]
泡塑吸附法	20	6.6	0.81 ~ 2.11 ($n=10$)	电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)	[2]
泡塑吸附法	60	0.15	/	电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	[19]
介孔吸附法	180	2.0	/	火焰原子吸收光谱法 (AAS)	[26]
火试金法	60	/	1.5 ~ 2.1 ($n=7$)	火焰原子吸收光谱法 (AAS)	[9]
铅试金法	60	5.3	2.3 ~ 3.7 ($n=6$)	火焰原子吸收光谱法 (AAS)	[10]
铋试金法	70	/	3.6 ~ 6.1 ($n=5$)	石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS)	[11]
离子树脂交换法	>60	/	<3.5 ($n=5$)	火焰原子吸收光谱法 (AAS)	[27]
共沉淀法	180	20.6	/	电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)	[18]

Ultratrace Gold in High-Purity Graphite by High-Resolution Continuous Light Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Hanging Droplet Microextraction

XIAO Fang^{1,2,3}, ZHANG Tianyuan^{1,2,3}, ZHANG Liping^{1,2,3}, LIU Lu^{1,2,3}, MAO Xiangju^{1,2,3}, NI Wenshan^{1,2,3*}

- (1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengzhou 450006, China;
2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China;
3. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, Ministry of Natural Resources, Zhengzhou 450006, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The traditional method of transferring ash content to the PTFE crucible and then acidifying it is avoided, thus preventing the loss of ash content during this process. It also eliminates the contamination of ash content by brushes and acidifying vessels.
- (2) In acidic medium, efficient enrichment of gold was achieved by using 2.5 μ L of tributyl phosphate droplets, with an enrichment factor of 283 times. The method was simple, easy to operate, and environmentally friendly.
- (3) Adding diluent chloroform with 20% volume fraction to the extractant could reduce the activity of tributyl phosphate towards other metals and enhance its selectivity for gold.

ABSTRACT: The major challenge in accurately determining ultratrace gold in high-purity graphite is how to achieve effective separation and high enrichment of it (0.1–1ng/mL) in the sample solution, while minimizing the secondary pollution introduced by vessels, reagents, materials, environment, and equipment during the sample pretreatment process. A new method for the analysis of ultratrace gold in high-purity graphite is established by ashing and acid dissolution in a platinum dish, followed by microextraction with a hanging droplet of tributyl phosphate. Firstly, the fixed carbon in the sample was removed by high-temperature burning in a platinum vessel; then, the ash was completely dissolved into a sample solution using hydrofluoric acid-*aqua regia*-perchloric acid; next, micro-upgraded tributyl phosphate droplets were used as an extractant to separate and enrich gold from the sample solution; finally, gold in the droplets was determined using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. The experimental results showed that by using 2.5 μ L of tributyl phosphate (chloroform volume fraction 20%) as the extractant, gold can be extracted from a sample solution in 10% hydrochloric acid medium for 2min, and the enrichment factor for gold can reach up to 283 times. Under the selected experimental conditions, the mass concentration of gold showed a good linear relationship with its absorbance values in the range of 0.1 to 2.0ng/mL. The correlation coefficient (r) was 0.999, and the detection limit of the method was 0.11ng/g. Interference tests showed that the presence of certain coexisting elements such as sodium, magnesium, and aluminum in the sample solution had no effect on the determination of gold. According to the experimental method, the gold content in five high-purity graphite samples was measured. The relative standard deviation (RSD, $n=6$) of the results was 1.5%–4.9%, and the recovery rate was 94.9%–105.3%.

KEY WORDS: high purity graphite; hanging droplet microextraction; tributyl phosphate; graphite furnace atomic absorption spectrometry; ultratrace; gold

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(1): 127–134.
- Shen Y M, Luo Z D, Guo X B, et al. Determination of trace gold in geochemical samples by flame atomic fluorescence spectrometry with PUFP separation and enrichment[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 127–134.
- [2] 马怡飞, 汪广恒, 张尼, 等. 乙醇介质制备载炭泡塑及其在地质样品金测定中的应用[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(5): 533–540.
- Ma Y F, Wang G H, Zhang N, et al. Determination of gold in geological samples[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(5): 533–540.
- [3] Liu Y H, Wang Z C, Xue D S, et al. An improved analytical protocol for the determination of sub-nanogram gold in 1-2g rock samples using GFAAS after polyurethane foam pretreatment[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2020, 41(3): 131–140.
- [4] 王明双, 荀维超. 717 阴离子交换树脂吸附高盐废水中金的性能研究[J]. *贵金属*, 2022, 43(2): 47–50.
- Wang M S, Xun W C. Study on the adsorption performance of 717 anion resin for gold in high-salt waste water[J]. *Preciousmetals*, 2022, 43(2): 47–50.
- [5] Fischer L, Moser B, Hann S. Determination of background concentrations of Ag, Pd, Pt and Au in highly mineralized ground waters at sub-ng·L⁻¹ concentrations by online matrix separation/pre-concentration coupled to ICP-SFMS[J]. *Molecules*, 2021, 26(23): 1–21.
- [6] 齐白羽, 王丁, 王卓, 等. 低温乙醇分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定粗铅中金[J]. *理化检验(化学分册)*, 2021, 57(11): 977–979.
- Qi B Y, Wang D, Wang Z, et al. Determination of gold in crude lead by ICP-AES after separation with low temperature ethano[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2021, 57(11): 977–979.
- [7] Liu Y H, Wan B, Xue D S. Sample digestion and

- combined preconcentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks[J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1778: 1–20.
- [8] 吴俊, 傅昊, 李冰健, 等. 疏水性离子液体萃取-原子吸收光谱法分离分析微量金[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(1): 260–262.
- Wu J, Fu H, Li B J, et al. Hydrophobic ionic liquid extraction-flame atomic absorption spectrometry for separation/analysis trace gold[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(1): 260–262.
- [9] 巫贞祥, 赖秋祥, 袁水平, 等. 火试金预富集-原子吸收光谱法测定文丘里泥中的金[J]. *黄金*, 2021, 42(1): 88–90.
- Wu Z X, Lai Q X, Zhong S P, et al. Determination of gold in Venturi mud by fire assay preconcentration-atomic absorption spectrometry[J]. *Gold*, 2021, 42(1): 88–90.
- [10] 姚明星, 毛香菊, 郭晓瑞, 等. 银保护灰吹铅试金-高分辨率连续光源火焰原子吸收光谱法测定铁粉中痕量金[J]. *冶金分析*, 2022, 42(8): 48–54.
- Yao M X, Mao X J, Guo X R, et al. Determination of trace gold in iron powder by high resolution continuous light source flame atomic absorption spectrometry with silver protection cupellation lead fire assay enrichment[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(8): 48–54.
- [11] 姚明星, 王威, 毛香菊, 等. 铋试金-石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中痕量金铂钨钽铀[J]. *冶金分析*, 2022, 42(9): 42–47.
- Yao M X, Wang W, Mao X J, et al. Determination of trace gold, platinum, palladium, ruthenium, rhodium and iridium in geochemical samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with bismuth fire assay[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(9): 42–47.
- [12] 刘娜, 刘芳美, 赖秋祥, 等. 火试金重量法测定碲化铜中的金和银[J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(6): 65–70.
- Liu N, Liu F M, Lai Q X, et al. Determination of gold and silver in copper telluride by fire assay gravimetric method[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(6): 65–70.
- [13] 崔行宪, 石奇超. 火试金重量法与原子吸收光谱(AAS)法测定砂金矿中金的含量[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 4(11): 45–49.
- Cui X X, Shi Q C. Determination of gold in placer golder by fire assay gravimetry method combined with AAS wet method and atomic absorption spectrometry (AAS)[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 4(11): 45–49.
- [14] 邵敏, 宋虎跃, 沈芳存, 等. 液滴微萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定环境水样中痕量镉[J]. *冶金分析*, 2011, 31(2): 52–55.
- Shao M, Song H Y, Shen F C, et al. Determination of trace cadmium in environmental watersamples by graphite furnace atomic absorption spectrometry combined with droplet microextraction[J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 31(2): 52–55.
- [15] Jiang H M, Hu B. Determination of trace Cd and Pb in natural waters by direct single drop microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. *Microchim Acta*, 2008, 161: 101–107.
- [16] Zhao L C, Li W, Hu Y Q, et al. Optimization of lithium metaborate fusion and post-ultrasonic extraction for multi-element determination in graphite by ICP-AES[J]. *Analytical Sciences* December, 2021, 37: 1735–1740.
- [17] 杨倩倩, 何石, 胡月, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯石墨中9种元素[J]. *冶金分析*, 2016, 36(3): 49–53.
- Yang Q Q, He S, Hu Y, et al. Determination of nine elements in high purity graphite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(3): 49–53.
- [18] 王琳, 唐志中, 来新泽, 等. 混合吸附剂分离富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铂钨金[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(3): 420–426.
- Wang L, Tang Z Z, Lai X Z, et al. Determination of platinum, palladium and gold in geological samples by bomb-inductively coupled plasma-mass spectrometry with concentrate and extraction by mixed adsorbent[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(3): 420–426.
- [19] 于立华. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定地球化学样品中金时样品前处理条件的优化[J]. *中国无机分析化学*, 2019, 9(2): 46–49.
- Yu L H. Optimization of pretreatment conditions for determination of gold in geochemical samples by ICP-MS[J]. *Chinese Journal Inorganic Analytical Chemistry*,

- 2019, 9(2): 46–49.
- [20] Yu H, Jia Y L, Hong M, et al. Hybrid monolith assisted magnetic ion-imprinted polymer extraction coupled with ICP-MS for determination of trace Au(III) in environmental and mineral samples[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 158(1): 1–8.
- [21] Xia L, Li X, Wu Y, et al. Ionic liquids based single drop microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of Co, Hg and Pb in biological and environmental samples[J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2008, 63: 1290–1296.
- [22] 张爱滨, 魏进武, 王燕, 等. 顺序扫描 ICP-AES 法测定高纯石墨灰分中 14 种杂质金属元素的方法研究[J]. *青岛海洋大学学报*, 2003, 33(4): 609–614.
- Zhang A B, Wei J W, Wang Y, et al. Determination of impurity elements in high purity graphite ash by equential scan inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Journal of Ocean University of Qingdao*, 2003, 33(4): 609–614.
- [23] Oshima T, Koyama T, Otsuki A N. A comparative study on the extraction of Au(III) using cyclopentylmethyl ether, dibutylcarbitol, and methyl isobutyl ketone in acidic chloride media[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2021, 39: 477–490.
- [24] 王小强, 赵亚男, 梁倩, 等. 泡沫塑料富集-火焰原子吸收光谱法测定金矿石中金[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(3): 110–114.
- Wang X Q, Zhao Y N, Liang Q. Determination of gold in gold ores by flame atomic absorption spectrometry with foam plastics enrichment[J]. *China Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(3): 110–114.
- [25] 单兴刚, 林云芬. 乙酸丁酯萃取-火焰原子吸收光谱法测定矿石中痕量金[J]. *冶金分析*, 2011, 31(3): 64–67.
- Shan X G, Lin Y F. Determination of trace gold in ore by butylacetate extraction and flame atomic absorption spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 31(3): 64–67.
- [26] Joanna D, Marzena D, Rafał O, et al. An ion-imprinted thiocyanato-functionalized mesoporous silica for preconcentration of gold(III) prior to its quantitation by slurry sampling graphite furnace AAS[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(12): 564.
- [27] 周陶鸿, 黄健, 田琼, 等. 阴离子交换固相萃取在测定铜矿和粗铜中金的应用[J]. *冶金分析*, 2010, 30(8): 66–69.
- Zhou T H, Huang J, Tian Q, et al. Application of anion exchange solid phase extraction in determination of gold in copper concentrate and blister copper[J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(8): 66–69.