

矿石中金的在线固相萃取及缝管火焰原子吸收测定^①

徐淑坤 孙励敬 方肇伦^②

中国科学院沈阳应用生态研究所 流动注射分析研究中心 110015

摘要 介绍了将流动注射在线固相萃取预浓集与石英缝管火焰原子吸收相结合测定矿石中金的方法。用XAD-8吸附树脂填充的微型柱(100 μ l)在6ml/min的流速下,从0.5mol/L HCl介质的试样溶液中浓集金氯络合物,再用乙醇洗脱,最后由火焰原子吸收检测。在采样频率为103样/h的流速下灵敏度提高47倍,分析精度(RSD)为1.3% (0.1 μ g/ml Au, $n=11$),检出限为1.0 μ g/L (3σ);在65样/h的采样频率下灵敏度提高95倍,检出限可达0.6 μ g/L,对于矿石的检出限为0.015g/t,矿样消化液加金的回收率为91%~106%。

关键词 在线固相萃取 金 石英缝管 原子吸收光谱

采用流动注射技术(FI)的在线固相萃取预浓集已被证明是非常实用和有效的预浓集方法,其效率高又简单易行而且能节省大量试样和试剂。近年来,Karlberg^[1],Ruzicka和Arndal^[2]把在线固相萃取作为流动注射溶剂萃取的一种替代方式。与离子交换预浓集相似,固相萃取也可以在填充柱上进行,同时保持液-液溶剂萃取分离浓集的所有特性。方肇伦等^[3]将DDC-C18-乙醇固相萃取体系和高效率在线预浓集系统结合用于火焰原子吸收光谱测定水中Cd、Pb和Cu,在采样频率和试样体积均与传统火焰原子吸收测定相近的情况下得到20倍的浓集效果。徐淑坤等^[4]建立了在线固相萃取预浓集火焰原子吸收测定矿石中Au的方法,用装在微型柱中的中极性吸附树脂从0.5mol/L HCl介质中浓集Au,然后用乙醇将吸附树脂柱上的金氯络合物洗脱送至火焰原子吸收仪进行测定,该方法用于测定矿石中0.1~10g/t的Au,但对低品位矿的测定仍有困难。

石英管提高一系列元素用火焰原子吸收法测定时的灵敏度,由于增加了待测原子在检测光路中的留存时间可将灵敏度提高3~5倍。然而,该技术的缺点是石英管的工作寿命十分有限,特别是当样品中含有碱金属时情况更为严重,测定次数仅为140次左右。通过在石英管上喷涂耐熔氧化物^[6]使其寿命提高到240次。后来Thornburn Burns等^[7]采用流动注射样品引入技术显著延长了工作寿命,在无涂层处理的情况下寿命也可达1200样次。笔者^[8]用流动注射法引入100 μ l试样溶液使经涂层处理的石英管工作寿命提高到2000样次。该法在不使用撞击球的情况下仍达到1%~2%(RSD)的良好精度并在原石英缝管增感的基础上再提高灵敏度1倍左右,使总增感效应与使用撞击球时相比达到4~6倍。

本文将金的流动注射在线固相萃取预浓集^[4]与石英缝管火焰原子吸收^[8]结合,进一步提高了矿石中低含量金的测定灵敏度。

1977年,Watling^[5]首次报道了用缝式石

1 实验部分

① 国家自然科学基金资助项目。

② 方肇伦 男,教授,本文通讯联系人

1.1 仪器设备和试剂

Perkin-Elmer 2100 型原子吸收分光光度计, 附氘灯背景校正装置, 金空心阴极灯, 波长 242.8nm, 工作电流 10mA, 雾化室中未装撞击球和扰流器, 用峰高计算结果, 时间常数 0.5s。

单缝石英管长 130mm、内径 8mm、外径 10mm、缝长 55mm、宽 1mm, 石英管与燃烧头间距离 4mm, 通过用传统的雾化方法连续吸入含 Al 0.5% 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液为加热的石英管喷涂氧化铝 10~15min, 以延长其使用寿命。

Perkin-Elmer FIAS-200 型流动注射系

统用于在线预浓集, 实验系统与文献^[4]相似, 流路见下图。从阀到雾化器的传输管为长 20cm, 内径 0.35mm 的 PVC 管。

所用试剂均为分析纯级, 用去离子水配制溶液。用 0.5mol/L HCl 对含 Au 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的储备液进行逐级稀释制备 40、80、120、160 和 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准工作液, 95% 乙醇用于洗脱。

美 Amberlite XAD-8 吸附树脂, 基本结构为交联聚丙烯酸酯, 60~100 目, 孔隙度约为 52%。用乙醇洗脱即可再生, 寿命 1000 次以上。干树脂装柱即可, 柱装好后先通乙醇洗 2min, 即可进行预浓集。

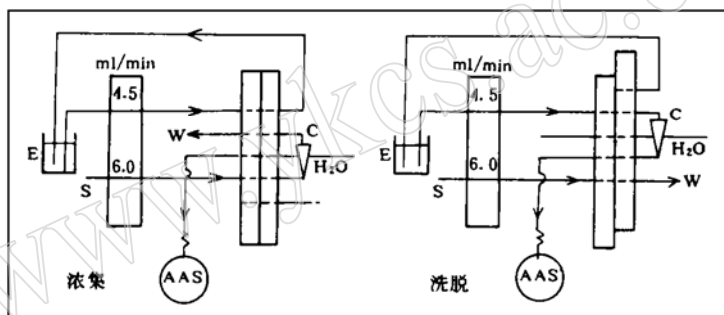


图 在线固相萃取流路

S 试液; E 乙醇; C 微柱; W 废液; AAS 装有石英缝管的火焰原子吸收光谱仪。

1.2 分析步骤

样品处理及测定步骤与文献^[4]相同: 准确称取 10.00g 样品于瓷坩锅中, 置于马弗炉内 570℃ 灼烧 30min。将样品转移至 250ml 烧杯中加入 80ml 1+1 王水在电热板上加热, 保持煮沸 50min。然后将此消解液在水浴上蒸发近干, 加入 10ml HCl, 加热至微沸溶解残渣, 冷却后用去离子水洗至 250ml 容量瓶定容, 静置过液。取上层清液待测, 在仪器操作程序中, 设定采样时间 (20s 或 40s), 洗脱时间为 15s, 雾化器自由提升量为 8.0ml/min。

2 结果与讨论

在固相萃取预浓集提高灵敏度^[4]的基础上由于使用缝式石英管, 使测定灵敏度又提高了 2.7 倍, 在 103 样/h 的采样频率下 (20s 浓集, 15s 洗脱), 溶液中 Au 的检出限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。校正曲线范围是 0~200 $\mu\text{g}/\text{L}$, 其回归方程为 $A = 0.005 + 0.001C$, $r = 0.999$ 。在 65 样/h 的分析速度下 (40s 浓集, 15s 洗脱), 溶液中 Au 测定的检出限为 0.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ (3σ), 相当于矿石中 0.015g/t 的 Au。在含 Au 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 水平时, 测定 11 次的相对标准偏差为 1.3%。

用该系统测定 3 个矿石样品消解液及回收实验结果见下表。

表 矿石消解液中 Au 的测定及标准加入回收实验

样号	测得值 ^① (μg/L)	加标后测得值 ^② (μg/L)	回收率 (%)
1	65	118	106
	64	116	104
	67	120	106
2	56	102	92
	57	102	90
	55	101	92
3	51	102	102
	50	101	102
	53	103	100

① 矿石消解液浓度。② 标准加入量相当浓度为 50μg/L。

提高 47 倍，而 55s 预处理提高 95 倍，是重金属在线预浓集领域迄今文献中报道的最高指标，该系统可以弥补火焰原子吸收法的灵敏度不足而在很大程度上可取代石墨炉原子吸收光谱测 Au 的方法并大大提高测定效率。

4 参考文献

1 Karlberg B. The Theoretical and Practical Development of Flow Injection Extraction. *Anal Chim Acta*. 1988,214: 29.

2 Ruzicka J, Arndal A. Sorbent Extraction in Flow Injection Analysis and its Application to Enhancement of Atomic Spectrometry. *Anal Chim Acta*. 1989,216:243.

3 Fang Z, Guo T, Welz B. Determination of Cadmium Lead and Copper in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry by Flow Injection On-Line Sorbent Extraction. *Talanta*. 1991,38:613.

4 Xu S, Sun L, Fang Z. Determination of Gold in Ore by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Flow-Injection On-Line Sorbent Extraction Preconcentration. *Anal Chim Acta*. 1991,245:7.

5 Watling R J. The Use of a Slotted Quartz Tube for the Determination of Arsenic, Antimony, Selenium and Mercury. *Anal Chim Acta*. 1977,94:181.

6 Khalighie J. Paper Presented at SAC 83. The 6th SAC International Conference on Analytical Chemistry, Edinburgh, 1983,July,17~23.

7 Burns D T, Chimpalee N, Harriott M. Determination of Lead in Copper Based Alloys Using a Modified Quartz Atom Trap and Flow Injection Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Fresenius Z Anal Chem*. 1989,335:566.

8 Xu S, Sun L, Fang Z. Application of the Slotted Quartz Tube in Flow-Injection Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta*. 1992,39:581.

与传统火焰原子吸收光谱测定相比，在浓集时间为 20s 时该方法提高灵敏度 47 倍，其中包括在线固相萃取预浓集提高了 12.5 倍，有机溶剂效应增感 1.4 倍，待测原子在石英管中留存时间的增加又提高 2.7 倍。有意义的是，这几个影响因素的作用几乎是可以加合的，这是由于这 3 个因素具有不同的作用机制，相互之间能够产生良好的协同效应。

本实验中的数据都是用实验部分描述的石英缝管得出的，后期的实验表明采用较大尺寸并于上方开有六个孔的石英缝管^[8]可得到相同的结果，而且能避免火焰从缝管两端喷出，对于燃烧器室较小的原子吸收仪器更为有利，可消除对光学元件的不良影响。

3 结论

本文所述的方法经 35s 预处理使灵敏度

(收稿日期:1993-06-28,修回日期:1994-02-09)

Determination of Gold in Ores by Atomic Absorption Spectrometry Using Slotted Quartz Tube Combined with FI On-Line Solid Phase Extraction

Xu Shukun, Sun Lijing, Fang Zhaolun

(Flow Injection Analysis Research Centre, Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang, 110015)

FI on-line solid phase extraction is combined with flame atomic absorption spectrometry using a slotted quartz tube. The microcolumn packed with XAD-8 resin (100 μ l) was used to concentrate Au-Cl complexes from samples in 0.5mol/L HCl at 6ml/min for 20s, ethanol was used to elute the analyte. An enhancement factor of 47 was obtained at a sampling frequency of 103/h with a precision of 1.3% RSD (0.1 μ g/ml level, $n=11$). The detection limit was 0.6 μ g/L (3 σ), corresponding to 0.015g/t Au in ores. Recoveries obtained by spiking ore digests with gold standard solution were 91%~106%.

Key words: on-line solid phase extraction, gold, slotted quartz tube, atomic absorption spectrometry

《化学传感器》征订启事

欢迎订阅 欢迎投稿 承接广告

《化学传感器》是经国家科委批准,由中国仪器仪表学会分析仪器学会主办的专业科技刊物,1981年创刊,公开发刊,国内统一刊号 CN32-1406/TP。本刊的主要任务是交流有关化学传感器的研制、理论研究、在各个领域的应用,仪器及与微机联用技术等方面的学术论文,促进化学传感器在各生产科技部门的普及与推广应用。是冶金、地质、卫生防疫、环境保护、食品检验、生理医学、化工、农业、国防、科研、大专院校等一切从事化学分析,工业过程控制与自动检测的科技工作者的理想工具,得力助手。得到了广大化学分析科技工作者及有关大专院校师生的热情支持和好评。

本刊为季刊,每期定价 3.00 元,全年 12.00 元(含邮费)。本刊 1995 年继续由机电部情报研究所期刊联合征订办公室征订,该办公室负责全国非邮局发行期刊 400 余种。印有统一的期刊征订通知,向全国有关单位发放。希望广大新老订户注意订阅。没有收到订单的单位(或个人),请与期刊联合征订办公室联系。地址:机电部机械科技情报所,北京百万庄路 22 号,周恒林,邮编 100037。

因错过订阅时间的订户,也可直接与江苏电分析仪器厂财计科联系(注明汇款用途)。

开户银行:中国工商银行泰县支行

帐号:201-0221006514

邮政编码:225500

《化学传感器》编辑部

江苏泰县八二二信箱