

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 Yu - min, LUO Zhi - ding, GUO Xiao - biao, et al. Determination of Trace Gold in Geochemical Samples by Flame Atomic Fluorescence Spectrometry with PUF Separation and Enrichment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 127 - 134.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201809260108】

# 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

申玉民<sup>1</sup>, 罗治定<sup>1</sup>, 郭小彪<sup>1</sup>, 吴刚<sup>1</sup>, 王趁荣<sup>1</sup>, 付爱瑞<sup>1</sup>, 高树林<sup>2</sup>, 肖凡<sup>1\*</sup>

(1. 河北省地质实验测试中心, 河北 保定 071052;  
2. 北京金索坤技术开发有限公司, 北京 亦庄 102600)

**摘要:** 火焰原子荧光光谱法 (FAFS) 测定痕量金的灵敏度好、稳定性高及线性范围广, 但在测定时干扰极为严重, 如果干扰元素不加以分离或扣除, 对 0.5 ng/g 以下金无法进行准确测定。本方法在传统泡塑分离富集金的基础上, 研究了 FAFS 法测定痕量金的最佳条件: 在选定仪器条件下, 提出了选择低背景值 ( $\leq 0.25$  ng/g Au) 泡塑分离富集 Au, 采用 3.0 g/L 硫脲 - 1% 盐酸为解脱液可消除记忆效应, 在标准系列中加入 5  $\mu$ g/mL 的  $\text{Fe}^{3+}$  溶液扣除铁对测定金的干扰。采用本分析方法对国家标准物质 GBW07805、GBW07242、GBW07244a、GBW07245a 和 GBW07247 进行测定, 相对误差  $\leq 4.7\%$ , 相对标准偏差 (RSD)  $\leq 23.2\%$ ; 采用 FAFS 法与 ICP - MS 法对 90 个原生晕样品和 4 个控制样品中痕量金同时进行测定, 两组测定结果数统计分析的  $F$  检验值为 1.23, 相关系数为 1.01, 符合性较好, 无显著性差异。本分析方法简便、快速与实用, 金检出限为 0.08 ng/g, 线性范围为 0.08 ~ 500 ng/g, 可达 3 个数量级。

**关键词:** 痕量金; 火焰原子荧光光谱法; 硫脲 - 盐酸; 基体干扰; 记忆效应

**要点:**

(1) 研究了火焰原子荧光光谱法测定地球化学样品中痕量 Au 的基体干扰及消除方法。

(2) 采用 3.0 g/L 硫脲 - 1% 盐酸为解脱液可有效消除记忆效应。

(3) 与 ICP - MS 进行比对验证, 确认了 FAFS 测定痕量 Au 的准确性。

中图分类号: O657.31      文献标识码: B

原子荧光光谱法分析有着扎实的理论基础<sup>[1-5]</sup>。气体发生原子荧光光谱法在分析易生成氢化物和蒸汽的痕量汞、砷、硒、锑、铋、锗等<sup>[6]</sup>元素时, 目前被广泛应用, 但对不能直接产生氢化物或蒸汽的元素几乎无能为力。火焰原子荧光光谱法 (FAFS) 由于采用了双光源单道增强技术、双光源扣背景技术、双曲涡旋气溶胶传输技术及阵列火焰汇聚原子化技术, 突破了氢化物发生或蒸汽发生法在原子荧光光谱分析方面的应用局限性, 使 FAFS 测定其他元素成为现实。

痕量金的分析测定方法很多, 有化学光谱法、原子吸收光谱法 (AAS)、比色法 (COL)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP - OES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP - MS) 和火焰原子荧光光谱法 (FAFS) 等<sup>[7]</sup>。化学光谱法<sup>[8]</sup>有着很好的测定线性, 但操作繁琐且空白不易控制, COL 法存在检出限不够、

收稿日期: 2018 - 09 - 26; 修回日期: 2019 - 06 - 10; 接受日期: 2019 - 10 - 21

基金项目: 首都科技条件平台科学仪器开发培育项目“火焰法与氢化法联用原子荧光光谱仪的完善及产业化” (Z151100002415012)

作者简介: 申玉民, 实验测试分析高级工程师, 从事实验分析测试工作。E - mail: 464943298@qq.com。

通信作者: 肖凡, 实验测试分析正高级工程师, 从事实验分析测试工作。E - mail: 168941141@qq.com。

操作繁琐等缺点,这两种方法已很少使用。目前测定地质样品中的痕量金主要采用 AAS<sup>[9-10]</sup>、ICP-OES<sup>[11-12]</sup> 和 ICP-MS<sup>[13-14]</sup>。但在称样量为 10g 时,AAS 无法测定  $\leq 200\text{ng/mL Au}$ ;NAAS 测定线性范围较窄( $0 \sim 40\text{ng/mL Au}$ ),测定速度慢,且对低于  $2.0\text{ng/mL Au}$  的测定精密度较差;ICP-OES 灵敏度较低,满足不了  $3.0\text{ng/g}$  及以下 Au 的测定;ICP-MS 存在记忆效应。而火焰原子荧光光谱法 (FAFS) 具有检出限低、稳定性好、测定范围宽、仪器成本低等优点,但参与其研究的人员很少。火焰原子荧光光谱法 (FAFS) 测定金具有一定优势,如谷晓霞等<sup>[15]</sup>采用该方法测定了氰化法选矿工艺各环节中的 Au,但对于干扰没有进行研究;刘德林等<sup>[16]</sup>只研究了火焰位置和干扰的关系,由于现有文献对该方法干扰及干扰消除等方面研究得不够充分,导致 FAFS 法测定痕量 Au 没有进入人们的视野。本文详细研究了 FAFS 法测定 Au 的仪器条件、干扰情况,以及试验了传统的泡塑吸附-硫脲解脱法<sup>[17-18]</sup>干扰消除、泡塑的选择原则、仪器记忆效应的消除、泡塑吸附及解脱条件等,实现了对痕量 Au 的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与工作条件

SK-880 型火焰原子荧光光谱仪(北京金索坤技术开发有限公司),金双极空心阴极灯。振荡器:往复型。燃气:丙烷。泡沫塑料:聚氨酯型或聚醚型。仪器测定参数:灯电流为低含量段  $80\text{mA}$ ,高含量段  $40\text{mA}$ ;负高压为低含量段  $-420\text{V}$ ,高含量段  $-300\text{V}$ ;测量时间:延时时间  $3\text{s}$ ,测定时间  $2\text{s}$ ;测量方式:低含量段/单道增强,高含量段/单道;工作方式:浓度直读;燃气流量  $190\text{mL/min}$ ;载气流量  $6000\text{mL/min}$ ;辅助气流量  $1300\text{mL/min}$ ;原子化器高度  $12\text{mm}$ 。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

金标准储备液(Au 浓度  $1000.0\text{mg/L}$ ):准确称取高纯金丝(纯度为  $99.99\%$ )  $1.0000\text{g}$  置于  $200\text{mL}$  烧杯中,加入  $20\text{mL}$  王水,在热水浴加热溶解后,移到  $1000\text{mL}$  容量瓶中,用水稀释到刻度。金标准工作液 1(Au 浓度  $10.0\text{mg/L}$ )、金标准工作液 2(Au 浓度  $1.00\text{mg/L}$ ):采用逐级稀释的方法进行配制,均为  $10\%$  王水介质。

盐酸、硝酸、三氯化铁和硫脲均为分析纯,去离子水(电阻率  $\geq 15\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。

$\text{Fe}^{3+}$  溶液( $100\text{mg/mL}$ ):称取  $485\text{g}$  的氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),加热溶解,水定容至  $1\text{L}$ 。

硫脲溶液( $3.0\text{g/L}$ ):称取  $3.0\text{g}$  硫脲,定容到  $1\text{L}$  水中,混匀。

解脱液: $3.0\text{g/L}$  硫脲- $1\%$  盐酸。

燃气调制液: $3.0\text{g/L}$  硫脲- $1\%$  盐酸- $5\mu\text{g/mL Fe}^{3+}$  溶液。

### 1.3 实验方法

选择一定量的金标准溶液于  $250\text{mL}$  溶样瓶中,加入  $20\text{mL}$   $50\%$  王水、 $4\text{mL Fe}^{3+}$  溶液( $100\text{mg/mL}$ ),用水稀释至  $100\text{mL}$ ,加入泡沫塑料振荡吸附  $40\text{min}$ 。取出泡塑,分别用自来水洗涤三次、去离子水洗涤两次,放入已加入  $10\text{mL}$  解脱液溶液的比色管中,在高于  $90^\circ\text{C}$  水中水浴解脱  $20\text{min}$ 。取出泡塑,冷却至室温,澄清后上机测定。

标准曲线 1 的绘制(适合样品金含量小于  $50\text{ng/g}$ ):吸取金标准工作液 2 体积为  $0$ 、 $0.10$ 、 $0.30$ 、 $1.00$ 、 $2.00$ 、 $5.00\text{mL}$  于  $100\text{mL}$  容量瓶中,加入  $500\mu\text{g Fe}^{3+}$  溶液,用解脱液稀释到刻度,摇匀,按仪器工作参数进行测定,绘制校准曲线。

标准曲线 2 的绘制(适合样品金含量  $\geq 30\text{ng/g}$ ):吸取金标准工作液 1 体积为  $0$ 、 $0.50$ 、 $1.00$ 、 $3.00$ 、 $5.00$ 、 $10.00\text{mL}$  于  $100\text{mL}$  容量瓶中,以下同标准曲线 1 的绘制。

#### 1.3.1 实验样品

金矿石国家标准物质:GBW07805、GBW07242、GBW07244a、GBW07245a 和 GBW07247。

水系沉积物国家标准物质:GBW07360、GBW07366。

某地 165 件原生晕样品和 4 个控制样品(标准物质:GBW07805b、GBW07242a、GBW07244b、GBW07243)。

#### 1.3.2 样品分析步骤

称取  $10.0\text{g}$ (精确到  $0.1\text{g}$ ) 实验样品于  $30 \sim 50\text{mL}$  瓷坩埚(瓷舟)中,置于高温炉中升温至  $650 \sim 700^\circ\text{C}$  后,焙烧  $1\text{h}$ 。取出,放置至室温,将样品移至  $250\text{mL}$  溶样瓶中,加入  $30\text{mL}$   $1\%$  的王水和  $4\text{mL Fe}^{3+}$  溶液,摇匀,以下同实验方法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法条件的探讨

#### 2.1.1 仪器工作条件选择方法及测量线性

火焰原子荧光光谱法的仪器测定参数选择与火焰原子吸收光谱法相似,灵敏度调节可通过调节灯电流和负高压实现。实验发现燃气流量对金测定影响较大,特别是测定低含量 Au 时。当仪器灵敏度

满足条件时,需要对燃气流量再次调制,这样可减少火焰的背景干扰。燃气调制方法:采用燃气调制液进行测定,测定期间不断地微调燃气流量,当测定背景值为最小时,此时燃气流量为选定值,本文选择的仪器测定参数见 1.1 节。

按实验方法,在选定的仪器工作条件下,绘制两条不同含量段的 Au 标准曲线,标准曲线 1 (测定低含量段)的线性方程为: $y = 328.2988 + 56.6549x$ ,相关系数为 1.0000;标准曲线 2 (测定高含量段)的线性方程为: $y = 62.9461 + 1.9051x$ ,相关系数为 0.9992。从线性方程上可以看出,FAFS 测定 Au 不仅具有较高灵敏度,且线性范围宽。

2.1.2 仪器测定记忆效应的消除

实验发现,测定 100ng/mL Au 溶液,当测定介质为硫脲溶液时,随着测定时间增加或测定次数的增多(连续测定),仪器记忆效应逐渐增大。当测定介质中含有少量盐酸时,其记忆效应明显减小且稳定。实验选择硫脲-1% 盐酸溶液作为介质,仪器记忆效应明显改善,实验结果见图 1。在测定高含量 Au 后,可采用 1% ~ 10% 的盐酸为清洗液,对仪器的原子化系统进行 2 ~ 3 次喷洗,仪器信号值即可恢复至零点状态。

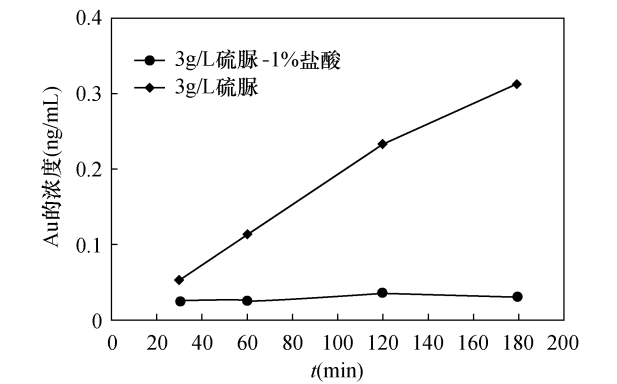


图 1 Au 的记忆效应  
Fig.1 Memory effect of Au

2.1.3 共存元素干扰及其消除

火焰原子荧光光谱法的干扰主要来自于火焰背景和火焰散射(反射或折射)。火焰背景主要是测定介质产生,这种干扰可以在测定时抵扣扣除。而火焰散射的干扰主要来自于那些未被激发的物质微粒,这种干扰如果简单,可以扣除,否则干扰元素需要进行分离。

(1) 共存元素干扰

对不同元素、测定介质的影响情况进行定性研究,按仪器工作条件,分别采用不同浓度的 50 个元素(除稀土分量元素外)进行干扰测定。当测定溶液中不含 Au 时,发现除 1.0mg/mL 的 Li、K、Na、Cs、Rb,20μg/mL 的 B,100μg/mL 的 Zn、Cu、Pb、Te、Bi 外,几乎所有元素都产生不同程度的正干扰,不同元素的干扰程度情况见表 1。可以判断,Se、Sc 干扰最严重;Ca、Mg、Al、Be、Y、Zr 的干扰较为严重;其次为 Cr、Ni、Mn、V、La、Ce、Nb、Ta、Sn 的干扰;P、Ag、Ba、W、Mo 的干扰相对较小;Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 的干扰除其自身干扰外,还由其杂质 Au 而引起(贵金属标准溶液中含有不同含量的 Au)。这些元素的干扰似乎与它们的原子化程度成一定的反比关系,原子化程度越好,其干扰越低,反之,干扰越强。同时,对不同浓度的盐酸、硝酸、硫脲介质和两个采用四酸溶矿后的样品(GBW07360、GBW07366)进行实验,发现它们的干扰强度都随着溶液离子浓度的增加而增加,如 Ca 对 Au 的干扰,见图 2。

表 1 不同元素对测定 Au 荧光强度的影响  
Table 1 Effect of different elements on the fluorescence intensity of Au

| 元素 | 浓度<br>(μg/mL) | 荧光强度 | 元素 | 浓度<br>(μg/mL) | 荧光强度 |
|----|---------------|------|----|---------------|------|
| Ca | 80            | 4400 | P  | 100           | 600  |
| Mg | 40            | 1740 | B  | 20            | 350  |
| Al | 80            | 3830 | Ag | 100           | 863  |
| Fe | 80            | 2000 | Ba | 80            | 420  |
| K  | 1000          | 350  | Mo | 100           | 470  |
| Na | 1000          | 350  | W  | 100           | 670  |
| Li | 1000          | 350  | Pt | 100           | 2250 |
| Rb | 1000          | 350  | Pd | 100           | 1450 |
| Cs | 1000          | 350  | Ir | 100           | 1550 |
| Cr | 200           | 3500 | Ru | 100           | 1800 |
| Ni | 400           | 4150 | Rh | 100           | 4330 |
| Mn | 400           | 3000 | Sc | 100           | 7000 |
| Co | 200           | 2800 | Be | 50            | 2120 |
| Cu | 100           | 350  | Ta | 10            | 640  |
| Pb | 100           | 350  | La | 40            | 1340 |
| Zn | 400           | 350  | Sn | 10            | 700  |
| As | 100           | 470  | Tl | 50            | 610  |
| Sb | 10            | 400  | U  | 10            | 530  |
| Bi | 80            | 360  | Ce | 80            | 1300 |
| Hg | 10            | 400  | V  | 100           | 1670 |
| Se | 10            | 1400 | Y  | 40            | 2000 |
| Ge | 10            | 400  | Zr | 40            | 2000 |
| Ga | 50            | 770  | Nb | 500           | 8000 |
| In | 10            | 380  | Re | 1.0           | 400  |
| Te | 100           | 350  | Cd | 10            | 530  |

注:元素 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 的测定介质为 10% 王水,As、Sb、Bi、Hg、Se 为 10% 盐酸,Pb、Nb、Ta 为 5% 硝酸,La、Ce、Sc、Be 为 5% 盐酸,其他元素的测定介质均为水。

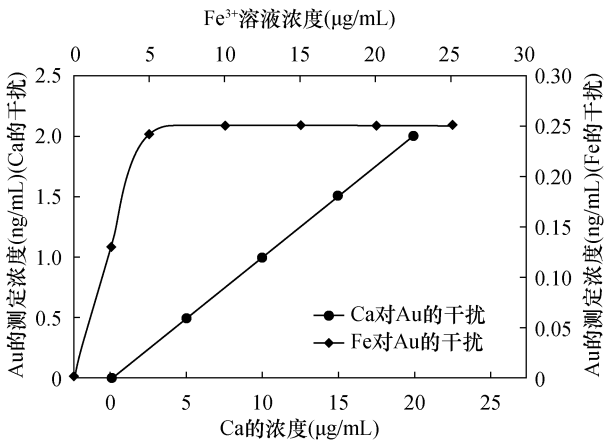


图 2 Ca 和 Fe 对 Au 的干扰  
Fig.2 Effect of Ca and Fe on Au

(2) 干扰元素的消除

按实验方法,对可能产生干扰的 47 个元素(包括 11 个稀土分量元素)进行了干扰分离实验。加入 25μg 的 Pt、Pd、Rh、Ir、Ru,50μg 的 Se、Ga、In、U、Re,100μg 的 Ag、Ta、Sc、Cd、P、Mo、W、V、Zr、Nb、Ce、La、Nd、Tm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Lu、Th,500μg 的 Cu、Pb、Ba、Be,2.0mg 的 Co、Ni、Cr、Al、Mn、Ca、Mg、Al 和 400mg 的 Fe,经泡塑分离富集后,除 Fe 对 Au 有一定的干扰外,其他元素对 2.5ng 的 Au 均不产生干扰。用 ICP-MS 测定检测液中干扰元素的残留量,见表 2。

在样品的焙烧过程中,可去除大量的 As、Sb、Hg、Se、Ge、Ga、In、Re;在王水溶矿时,Ta、Nb、Zr、Sc、W、Mo 和硅酸盐只能部分溶出。从表 2 中可以看出,采用泡塑分离富集法,干扰消除得较为彻底,其中只有 Tl 被定量回收,Fe 回收量小于 50μg,其他各元素残留最大值≤1.01μg,已不影响 Au 测定。由于 Tl 在地壳分布含量较低,其干扰可以不予考虑。Fe 的干扰有点特别,实验研究发现,当测定溶液中 Fe<sup>3+</sup> 浓度高于 5μg/mL(50μg) 时,其干扰信号值不再增加,为一恒定值,相当于 Au 的浓度为 0.25 ng/mL,干扰 0.5ng/g 以下 Au 的测定。从图 1 中可以看出,只需在校准系列和样品中加入 Fe<sup>3+</sup> 溶液,控制其浓度为 5μg/mL,测定时即可对 Fe 干扰加以扣除。检测液中 Fe<sup>3+</sup> 浓度≤5μg/mL 时,干扰随 Fe<sup>3+</sup> 浓度增加而增加,将影响低含量 Au 测定,当 Fe<sup>3+</sup> 浓度>5μg/mL 时,其干扰为一恒定值。故只需在校准系列和样品检测液中加入 5μg/mL Fe<sup>3+</sup> 溶液,测定时即可对 Fe 干扰加以扣除。

表 2 分离富集后测定液中的元素残留量

| Table 2 Elemental residues after separation and enrichment |          |          |    |          |          |
|------------------------------------------------------------|----------|----------|----|----------|----------|
| 元素                                                         | 加入量 (μg) | 残余量 (μg) | 元素 | 加入量 (μg) | 残余量 (μg) |
| Ca                                                         | 2000     | 1.01     | Cd | 50       | 0.0014   |
| Mg                                                         | 2000     | 0.2      | Pt | 25       | 0.0104   |
| Al                                                         | 2000     | 0.4      | Pd | 25       | 0.0325   |
| Be                                                         | 50       | 0.15     | Ir | 25       | 0.0311   |
| Fe                                                         | 400000   | 49       | Ru | 25       | 0.0048   |
| Cr                                                         | 2000     | 0.075    | Rh | 25       | 0.0004   |
| Ni                                                         | 2000     | 0.0045   | Sc | 100      | 0.0005   |
| Mn                                                         | 2000     | 0.0075   | Nb | 100      | 0.0005   |
| Co                                                         | 2000     | ND       | Ta | 100      | 0.0005   |
| Cu                                                         | 500      | ND       | Zr | 100      | 0.0006   |
| Pb                                                         | 500      | ND       | Y  | 100      | ND       |
| P                                                          | 100      | ND       | La | 100      | ND       |
| Ba                                                         | 500      | ND       | Ce | 100      | ND       |
| Ag                                                         | 100      | 0.0125   | Nd | 100      | ND       |
| Mo                                                         | 100      | 0.0025   | Sm | 100      | 0.0006   |
| W                                                          | 100      | ND       | Gd | 100      | ND       |
| Tl                                                         | 50       | 50       | Tb | 100      | ND       |
| U                                                          | 100      | ND       | Dy | 100      | ND       |
| V                                                          | 500      | 0.0055   | Ho | 100      | ND       |
| Re                                                         | 50       | 0.455    | Er | 100      | ND       |
| Se                                                         | 50       | ND       | Tm | 100      | ND       |
| In                                                         | 50       | 0.0101   | Yb | 100      | ND       |
| Ga                                                         | 50       | 0.0003   | Lu | 100      | ND       |
| Th                                                         | 50       | 0.005    | Ge | 50       | ND       |
| Sn                                                         | 100      | 0.003    |    |          |          |

注:ND 为未检出,Fe 元素为 10 次实验测定结果的最大值,其他元素为两次实验测定结果的平均值。

2.1.4 泡塑的选择

FAFS 测定 Au 时的空白值主要是由泡塑中基体引起。在选择泡塑时,除要保证 Au 的吸附率满足要求外,还要考虑其空白基体对 Au 的影响。由于有的泡塑中可能含有大量的 Ca(泡塑生产时添加 CaO 作为助剂)、Mg、Al 等杂质,这些杂质按通常的洗涤方法或在吸附 Au 时都不能将其完全去除,且硫脲解脱时溶出的杂质量又不一致,忽高忽低,导致无法控制测定结果,特别是对低含量 Au(0.5ng/g 级以下)测定影响较大。因此,在泡塑使用前应该进行空白实验,检测其空白值。空白液可采用相关分析方法进行干扰元素(参照表 1)检查,或者直接进行 FAFS 测定。在测定 Au 含量小于 0.3ng/g 的样品时,要引起足够重视。空白液中主要干扰元素的总浓度不能大于 2.5μg/mL,或者 FAFS 空白测定值要小于 0.25ng/g Au,以此作为选择泡塑的依据,本文选择空白值≤0.25ng/g Au 的泡塑进行实验。

2.1.5 解脱液的选择

泡塑分离富集法已经是非常成熟的方法,但是当采用的纯硫脲溶液浓度过大时,仪器的雾化器易堵塞,明显存在记忆效应,影响测定。按实验方法,对载金 1000ng 的泡塑,选择不同浓度硫脲(1~10 g/L)与(1~10g/L)硫脲-1% 盐酸的解脱液进行对比实验,发现在此浓度范围内的解脱液都能完全解脱 Au,解脱率没有显著差异。考虑到较高含量 Au 的测定,同时为减小记忆效应(图 1),故选择低浓度的酸性硫脲溶液,解脱液为 3g/L 硫脲-1% 盐酸。

2.1.6 解脱温度与解脱时间的选择

按实验方法,对载金 1000ng 的泡塑,研究不同温度 and 不同时间对金的解脱率的影响,见图 3。实验表明,温度对解脱金的影响较大,温度低于 70℃,金不能完全解脱;温度在 70~80℃时,保温时间小于 20min 解脱率偏低;温度在 90~100℃时,保温时间大于 10min 金可完全解脱。本实验选择解脱温度为 90~100℃,解脱时间为 20min。

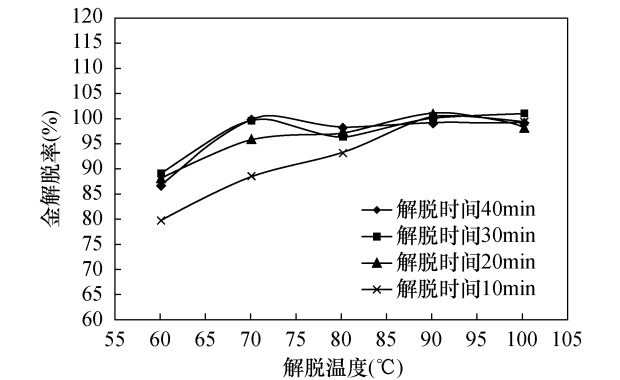


图3 不同解脱时间和温度对金解脱率的影响  
Fig.3 Effect of desorption time and temperature on desorption rate of Au

2.2 方法评价

2.2.1 方法检出限

按分析步骤对 12 个空白样品进行测定,以 3 倍标准偏差计算其检出限,金测定检出限为0.08ng/g。测定痕量 Au 目前经常使用 ICP-MS 和 NAAS 这两种方法,ICP-MS 检出限为 0.10ng/g,NAAS 检出限为 0.3ng/g。FAFS 检出限优于 NAAS,与 ICP-MS 基本一致,说明 FAFS 具有很高的灵敏度。

2.2.2 方法准确度和精密度

选择国家标准物质 GBW07242、GBW07805、GBW07244a、GBW07245a 和 GBW07247,按分析步骤,对其进行 9 次测定计算准确度和精密度。检测

结果及其平均值、相对标准偏差(RSD,≤23.2%)、相对误差的绝对值(≤4.7%)见表 3。从准确度、精密度和误差来看,均满足痕量 Au 的测定要求。

表3 标准物质分析结果

| 标准物质<br>编号 | Au 测定值(ng/g)   |      | RSD<br>(%) | Au 认定值<br>(ng/g) | 相对误差<br>(%) |
|------------|----------------|------|------------|------------------|-------------|
|            | 分次测定值          | 平均值  |            |                  |             |
| GBW07242   | 0.50 0.61 0.60 | 0.50 | 23.2       | 0.5<br>(0.1)     | 0.0         |
|            | 0.39 0.50 0.32 |      |            |                  |             |
|            | 0.66 0.38 0.53 |      |            |                  |             |
| GBW07805   | 0.72 0.62 0.97 | 0.84 | 18.0       | 0.85<br>(0.04)   | -1.2        |
|            | 0.82 0.82 0.82 |      |            |                  |             |
|            | 0.82 1.16 0.82 |      |            |                  |             |
| GBW07244a  | 4.68 4.60 5.46 | 4.86 | 17.0       | 5.1<br>(0.2)     | -4.7        |
|            | 4.35 4.08 4.23 |      |            |                  |             |
|            | 6.67 5.34 4.35 |      |            |                  |             |
| GBW07245   | 9.61 10.1 10.3 | 10.1 | 6.2        | 10.5<br>(0.5)    | 3.8         |
|            | 10.0 10.4 10.9 |      |            |                  |             |
|            | 9.00 9.45 10.8 |      |            |                  |             |
| GBW07247   | 46.0 48.0 52.0 | 49.0 | 5.1        | 51<br>(1)        | -3.9        |
|            | 50.0 46.0 53.0 |      |            |                  |             |
|            | 49.0 47.0 50.0 |      |            |                  |             |

注:认定值中括号内数据为标准偏差值。

2.2.3 方法比对验证

对某地区原生晕样品 90 件,按分析步骤采用 4 个控制样品(GBW07805b、GBW07242a、GBW07244b、GBW07243)和 2 个分析批次,并且使用同一份样品溶液和不同检测人员分别采用 FAFS 与 ICP-MS 进行 Au 的测定,两种分析方法测定数据(表 4)的数理统计结果为  $F_{\text{检验值}}=1.23$ ,相关系数为 1.01。Au 含量在 0.10~2143ng/g 之间的样品,两种分析方法的误差满足地质行业分析质量要求,且两组数据的  $F_{\text{检验值}}$  小于 1.60(临界值),相关系数很好,说明两种分析方法的检测数据没有显著性差异,符合性较好,进一步确认了应用 FAFS 测定痕量 Au 的分析方法可靠。

3 结论

本文对火焰原子荧光光谱法中共存元素的干扰情况及其干扰消除进行了系统研究,传统泡塑分离富集可以消除铊以外干扰元素,提出采用低背景泡塑进行分离富集,减小测定背景值;以 3g/L 硫脲-1% 盐酸为解脱液,可以有效消除仪器的记忆效应;5μg/mL Fe<sup>3+</sup> 溶液的存在可有效扣除铁对 0.5ng/g 以下金的干扰;通过对痕量金国家标准物质的测定、

表 4 ICP-MS 与 FAFS 测定 Au 数据比较

Table 4 Comparison of analytical results of Au determined by ICP-MS and FAFS

| Au 测定值(ng/g) |                 |       | Au 测定值(ng/g) |                 |      |
|--------------|-----------------|-------|--------------|-----------------|------|
| 样品编号         | ICP-MS 法 FAFS 法 |       | 样品编号         | ICP-MS 法 FAFS 法 |      |
|              |                 |       |              |                 |      |
| 样品 1         | 2.88            | 2.55  | 样品 46        | 0.42            | 0.42 |
| 样品 2         | 1.78            | 1.55  | 样品 47        | 0.15            | 0.3  |
| 样品 3         | 2.90            | 2.56  | 样品 48        | 0.11            | 0.22 |
| 样品 4         | 6.83            | 5.81  | GBW07805b    | 0.79            | 0.62 |
| 样品 5         | 23.19           | 19.5  | 样品 49        | 0.38            | 0.45 |
| GBW07805b    | 0.85            | 0.61  | 样品 50        | 0.21            | 0.23 |
| 样品 6         | 25.22           | 20.0  | 样品 51        | 0.22            | 0.21 |
| 样品 7         | 20.52           | 16.6  | 样品 52        | 0.18            | 0.22 |
| 样品 8         | 11.10           | 9.32  | 样品 53        | 0.23            | 0.27 |
| 样品 9         | 9.15            | 7.66  | 样品 54        | 0.11            | 0.18 |
| 样品 10        | 3.85            | 3.24  | 样品 55        | 0.97            | 0.89 |
| 样品 11        | 2.48            | 2.23  | 样品 56        | 0.22            | 0.26 |
| 样品 12        | 8.93            | 7.51  | 样品 57        | 0.19            | 0.29 |
| 样品 13        | 1.82            | 1.71  | 样品 58        | 0.32            | 0.35 |
| GBW07244b    | 5.04            | 4.32  | 样品 59        | 0.74            | 0.64 |
| 样品 14        | 46.65           | 37.7  | GBW07244b    | 4.93            | 5.30 |
| 样品 15        | 303.18          | 248.0 | 样品 60        | 0.78            | 0.83 |
| 样品 16        | 2.08            | 1.95  | 样品 61        | 0.50            | 0.56 |
| 样品 17        | 1.38            | 1.35  | 样品 62        | 0.99            | 0.92 |
| 样品 18        | 7.30            | 6.15  | 样品 63        | 1.64            | 1.28 |
| 样品 19        | 2.56            | 2.57  | 样品 64        | 1.15            | 1.03 |
| 样品 20        | 1.63            | 1.59  | 样品 65        | 1.14            | 1.03 |
| 样品 21        | 1.16            | 1.23  | 样品 66        | 1.55            | 0.60 |
| 样品 22        | 0.73            | 0.61  | 样品 67        | 0.79            | 0.89 |
| 样品 23        | 0.42            | 0.41  | 样品 68        | 0.46            | 0.56 |
| 样品 24        | 2.35            | 2.18  | GBW07242a    | 0.44            | 0.42 |
| 样品 25        | 1.37            | 1.45  | 样品 69        | 0.79            | 0.89 |
| 样品 26        | 1.49            | 1.47  | 样品 70        | 0.28            | 0.32 |
| 样品 27        | 1.68            | 1.51  | 样品 71        | 0.36            | 0.49 |
| 样品 28        | 1.68            | 1.61  | 样品 72        | 0.46            | 0.42 |
| GBW07242a    | 0.47            | 0.40  | 样品 73        | 0.47            | 0.49 |
| 样品 29        | 0.26            | 0.52  | 样品 74        | 27.91           | 25.1 |
| 样品 30        | 0.46            | 0.46  | 样品 75        | 1.25            | 1.23 |
| 样品 31        | 0.28            | 0.36  | 样品 76        | 0.29            | 0.26 |
| 样品 32        | 5.13            | 4.54  | 样品 77        | 0.60            | 0.58 |
| 样品 33        | 0.22            | 0.31  | 样品 78        | 1.52            | 1.56 |
| 样品 34        | 0.64            | 0.80  | 样品 79        | 48.49           | 43.0 |
| 样品 35        | 0.42            | 0.58  | 样品 80        | 5.46            | 4.95 |
| 样品 36        | 0.51            | 0.63  | 样品 81        | 5.05            | 4.80 |
| 样品 37        | 0.21            | 0.44  | 样品 82        | 0.92            | 0.90 |
| 样品 38        | 0.13            | 0.28  | 样品 83        | 4.96            | 4.70 |
| 样品 39        | 0.18            | 0.3   | GBW07243     | 1.49            | 1.19 |
| 样品 40        | 0.25            | 0.38  | 样品 84        | 1.98            | 1.91 |
| 样品 41        | 0.13            | 0.18  | 样品 85        | 1.02            | 1.03 |
| 样品 42        | 0.45            | 0.41  | 样品 86        | 4.71            | 4.40 |
| GBW07243     | 1.43            | 1.27  | 样品 87        | 1287            | 1054 |
| 样品 43        | 0.33            | 0.34  | 样品 88        | 840             | 744  |
| 样品 44        | 0.17            | 0.19  | 样品 89        | 2143            | 1898 |
| 样品 45        | 0.53            | 0.53  | 样品 90        | 2068            | 1971 |

注:4 个控制样品 Au 的认定值分别为:GBW07805b (0.87±0.07ng/g)、GBW07242a (0.5±0.1ng/g)、GBW07244b (5.1±0.2ng/g)、GBW07243 (1.5±0.1ng/g)。

90 件原生晕样品分析以及与 ICP-MS 方法的比对验证,确认了该方法测定痕量金的结果准确、稳定。

应用火焰原子荧光光谱法测定金,5s 即可完成一次测定,可对 0.10ng/g 以上金进行测定。对高含量金的测定,只需对泡塑用量及解脱液体积加以控制,即可实现。该方法测定方式简便、快速,可为地矿行业测定金的方法提供一个重要补充。

4 参考文献

[1] Winefordner J D, Vickers T J. Atomic fluorescence spectrometry as a means of chemical analysis [ J ]. Analytical Chemistry, 1964, 36(1):161-165.

[2] Demers D R, Allemand C D. Atomic fluorescence spectrometry with an inductively coupled plasma as atomization cell and pulsed hollow cathode lamps for excitation [ J ]. Analytical Chemistry, 1981, 53 ( 12 ): 1915-1921.

[3] Montaser A, Fassel V A. Inductively coupled plasmas as atomization cells for atomic fluorescence spectrometry [ J ]. Analytical Chemistry, 1976, 48(11):1490-1499.

[4] Weeks S J, Haraguchi H, Winefordner J D. Improvement of detection limits in laser-excited atomic fluorescence flame spectrometry [ J ]. Analytical Chemistry, 1978, 50 ( 2 ): 360-368.

[5] Bolshov M A, Zybin A V, Smmirenkina I I. Atomic fluorescence spectrometry with laser excitation [ J ]. Spectrochimica Acta, 1981, 36B(12):1143-1152.

[6] 李刚, 胡斯宪, 陈琳玲. 原子荧光光谱分析技术的创新与发展 [ J ]. 岩矿测试, 2013, 32(3):358-376.

Li G, Hu S X, Chen L L. Innovation and development for atomic fluorescence spectrometry analysis [ J ]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3):358-376.

[7] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析 (第四版 第三分册) [ M ]. 北京:地质出版社, 2011:623-638.

The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (The Fourth Edition: Volume III) [ M ]. Beijing: Geological Press, 2011:623-638.

[8] 刘向磊, 文田耀, 孙文军, 等. 聚氨酯泡塑富集硫脲解脱-石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中金铂 [ J ]. 岩矿测试, 2013, 32(4):576-580.

Liu X L, Wen T Y, Sun W J, et al. Determination of Au and Pt in geological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with concentrate and extraction by foam plastics and thiourea [ J ]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4):576-580.

[9] 邢夏, 徐进力, 陈海杰, 等. 抗坏血酸为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定金矿区植物样品中的痕量

金[J]. 岩矿测试,2015,34(3):319–324.

Xing X,Xu L J,Chen H J,et al. Determination of trace gold in plant samples from a gold mining mrea by graphite furnace atomic absorption spectrometry with ascorbic acid as the matrix modifier [J]. Rock and Mineral Analysis,2015,34(3):319–324.

[10] 陈景伟,李玉明,宋双喜,等. 载炭泡塑吸附 – 电感耦合等离子体发射光谱测定金矿石的金量[J]. 岩矿测试,2015,34(3):314–318.

Chen J W,Li Y M,Song S X,et al. Determination of gold in gold ores by inductively coupled plasma – optical emission spectrometry with carbon – loaded foam flastic adsorption [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34 (3):314–318.

[11] 魏轶,窦向丽,巨力佩,等. 四酸溶解 – 电感耦合等离子体发射光谱法测定金锑矿和锑矿石中的锑[J]. 岩矿测试,2013,32(5):715–718.

Wei Y,Dou X L,Ju L P,et al. Determination of antimony in gold – antimony ore and antimony ore by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry with four acids dissolution[J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(5):715–718.

[12] 张翼明,张立锋,周凯红. 电感耦合等离子体质谱法测定硫化矿中金[J]. 冶金分析,2014,34(12):44–47.

Zhang Y M,Zhang L F,Zhou K H. Determination of gold in sulphide ore by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis,2014,34(12):44–47.

[13] 刘军,闫红岭,连文莉,等. 封闭溶矿 – 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中金银铂钯[J]. 冶金分析,2016,36(7):25–33.

Liu J,Yan H L,Lian W L,et al. Determination of gold, silver, platinum and palladium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with sealed dissolution [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36 (7):25–33.

[14] 蒋建华,马重光,陈方伦. 化学光谱法测定超痕量的金[J]. 岩矿测试,1982,1(2):48–52.

Jiang J H,Ma C G,Chen F L. Determination of ultratrace of gold by chemical spectrographic method[J]. Rock and Mineral Analysis,1982,1(2):48–52.

[15] 谷晓霞,郎存棵,夏爱利. SK – 800 型原子荧光测定仪在黄金矿山的应用[J]. 黄金,2002,23(9):45–48.

Gu X X,Lang C K,Xia A L. Application of SK – 800 atom fluorecence spectrometric gold analyzer in gold mine[J]. Gold,2002,23(9):45–48.

[16] 刘德林,高树林,黄炼. 火焰 – 原子荧光光谱法测定微量金的研究[J]. 黄金,2011,32(6):53–56.

Liu D L,Gao S L,Huang L. Study on detecting trace gold with flame atomic fluorecence spectrometry [J]. Gold, 2011,32(6):53–56.

[17] 熊昭春. 聚氨酯泡沫塑料离富集之应用与进展综述 [J]. 岩石矿物及测试,1985,4(4):278–283.

Xiong Z C. A summary of applications of polyurethane foam in separation and preconcentration techniques[J]. Rock and Mineral Analysis,1985,4(4):278–283.

[18] 任英,张晶玉,张佩勋. 分光光度法测定矿石中痕量金的富集方法的研究 I. 泡沫塑料静态吸附解脱金的研究[J]. 分析化学,1991,19(5):588–590.

Ren Y, Zhang J Y, Zhang P X. Separation and preconcentration of trace gold in ores with polyurethane foam for spoctrophotometric determination I. Studies on static adsorption and de – adsorption of gold[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1991, 19 ( 5 ): 588–590.

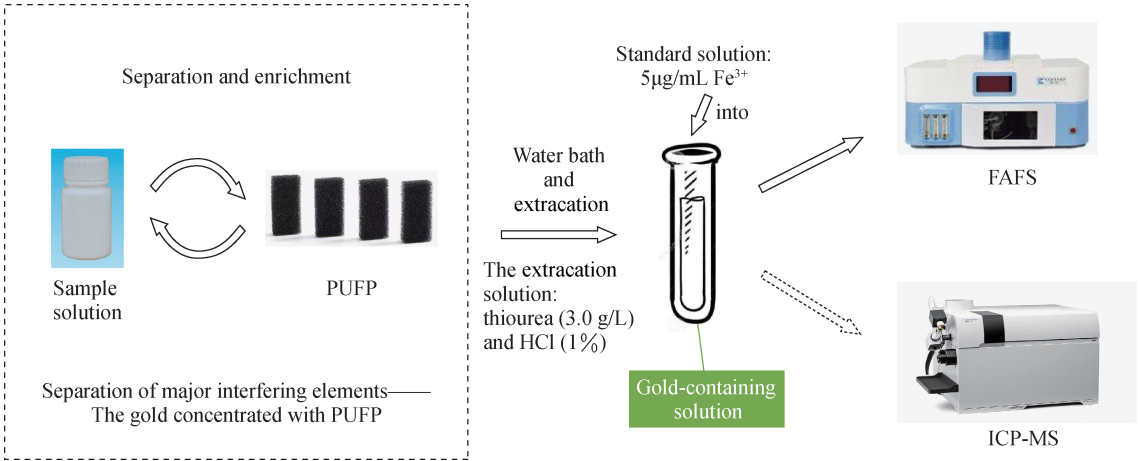
# Determination of Trace Gold in Geochemical Samples by Flame Atomic Fluorescence Spectrometry with PUFPP Separation and Enrichment

*SHEN Yu – min<sup>1</sup>, LUO Zhi – ding<sup>1</sup>, GUO Xiao – biao<sup>1</sup>, WU Gang<sup>1</sup>, WANG Chen – rong<sup>1</sup>, FU Ai – rui<sup>1</sup>, GAO Shu – lin<sup>2</sup>, XIAO Fan<sup>1\*</sup>*

(1. Hebei Research Center for Geoanalsis, Baoding 071052, China;  
2. Beijing Gold – Suokun Technology Developing Co. LTD, Beijing 102600, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The matrix interference and its elimination method for the determination of trace Au by FAFS was studied.
- (2) Using 3.0g/L thiourea – 1% hydrochloric acid as the extrication solution can effectively eliminate the memory effect.
- (3) Compared with ICP – MS, the accuracy of FAFS in the determination of trace Au was confirmed.



ABSTRACT

**BACKGROUND:** The detection sensitivity, stability, and linear range of Au using flame atomic fluorescence spectrometry (FAFS) is comparable to the method of inductivity coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS). When Au concentration is below 0.5ng/g, it is difficult to accurately determine Au if the interference elements in FAFS are not separated and eliminated.

**OBJECTIVES:** To optimize the conditions during determination of trace Au by FAFS method.

**METHODS:** The optimized conditions for trace Au detection using FAFS were provided based on the conventional Au separation and enrichment method of polyurethane foam plastics (PUFP). Using the thiourea (3.0g/L) and HCl (1%) as desorption solution can effectively eliminate the Au memory effect after separation by PUFP with low Au background value (≤0.25ng/g), and 5µg/mL of Fe<sup>3+</sup> solution added into Au standard solutions was used to eliminate the interference during Au detection using FAFS.

**RESULTS:** The method was used to analyze national standard materials GBW07805, GBW07242, GBW07244a, GBW07245a and GBW07247, which yielded the relative error (RE) and relative standard deviation (RSD) of less than 4.7% and 23.2%, respectively. The Au contents for 90 primary halo samples and 4 monitor samples were analyzed simultaneously using FAFS and ICP – MS. Results showed that no significant differences existed between the two methods with *F* = 1.23 and the correlation coefficient of 1.01, which further proved the accuracy and reliability of FAFS.

**CONCLUSIONS:** FAFS is simple, convenient, fast and practical. Method detection limit of Au is as low as 0.08ng/g, and the linear range (0.08 – 500ng/g) is three orders of magnitude.

**KEY WORDS:** trace gold; flame atomic fluorescence spectrometry; thiourea – hydrochloric acid; matrix interference; memory effect