

来稿摘登

乙酸乙酯萃取-氢化物发生-原子荧光光谱法测定金铤中铋和铊

倪迎瑞*^{1,2} 李中玺^{1,2} 李海涛^{1,2} 闵 丁丁

¹(陕西黄金集团西安秦金有限责任公司, 西安 710054) ²(西北有色地质研究院, 西安 710054)

1 引 言

铋和铊是金铤中的主要杂质元素, 依据国家金铤标准^[1], 铋和铊是必检项目。测试铋和铊的国家标准方法^[2]不可同时测定, 且检出限太高, 对于高纯金铤无法做到精确测定。氢化物发生-原子荧光光谱法具有灵敏度高、检出限低、仪器相对便宜的优点, 已广泛应用于冶金、地质和生物样品分析^[3-4]。本研究采用乙酸乙酯萃取-氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定金铤中铋和铊的含量, 检出限低, 完全满足高纯金铤中铋和铊的含量分析。采用本方法对本公司高纯金铤样品进行加标回收实验, 其结果与国家标准方法吻合。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂 AFS-2300E 氢化物发生-非色散型原子荧光光度计(北京科创海光公司); 铋和铊硒高性能空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。1000 mg/L 铋和铊标准储备液(国家标准物质研究中心); 乙酸乙酯: 稀王水($\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$, 1: 3: 3, V/V); HCl , HNO_3 , 酒石酸为优级纯, 500 g/L 酒石酸溶液(预先净化); 硫脲-抗坏血酸溶液: 分别称取 5.0 g 硫脲和 5.0 g 抗坏血酸, 溶于 100 mL 水中, 混匀, 现用现配; KBH_4 溶液: 称取 2 g NaOH 溶于水, 溶解后加入 8.0 g KBH_4 , 加水稀释至 400 mL; 其它试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

2.2 实验方法 称取 1.000 g 金铤样品于 100 mL 烧杯中, 加 12 mL 稀王水, 盖上表面皿, 低温加热使试料完全分解, 低温蒸发至试液颜色呈棕褐色(冷却后不能析出单体金), 打开表皿挥发氮的氧化物, 冷却至室温。加 1 mL 酒石酸溶液, 冷却至室温。用去离子水将试液移入 125 mL 分液漏斗中, 加 25 mL 乙酸乙酯, 振荡 0.5 min, 静置分层, 水相放入烧杯中(有机相另存供回收)。再将水相移入 125 mL 分液漏斗中, 加 20 mL 乙酸乙酯, 振荡 30 s, 静置分层, 水相合并于烧杯中, 将试液蒸发至 5 mL 左右, 移入 25 mL 容量瓶中定容, 摇匀。同时做空白实验。在选定的仪器工作条件下测定, 根据待测元素铋和铊的含量移取相应体积的溶液至 25 mL 比色管, 分别加入 4 mL 硫脲-抗坏血酸溶液和 2 mL HCl , 定容。30 min 后, 用 AFS 按选定的仪器条件和编好的程序与标准系列同时测定。在原子荧光光谱仪上, 测量被测元素的谱线强度, 扣除空白值, 从工作曲线上确定被测元素的质量浓度。

2.3 仪器工作条件的选择 通过实验优化了仪器的工作条件, 主要工作参数如下: 炉温 200 $^{\circ}\text{C}$, 载气流量 400 mL/min, 屏蔽气流量 900 mL/min, 延迟时间 1 s, 读数时间 12 s; Bi 和 Sb 的灯电流分别为 50 和 45 mA。

2.4 工作曲线的绘制 分别移取适量 Sb 和 Bi 标准贮存溶液, 逐步稀释, 配制 8% HCl (V/V), 硫脲-抗坏血酸溶液浓度为 15% (V/V) 的 0.00, 1.00, 2.00, 4.00, 8.00 和 10.00 mg/L 的 Sb 和 Bi 混合标准溶液。在与试料测定相同条件下, 测量标准溶液中各元素的吸光度。以各被测元素的质量浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

3 结果与讨论

3.1 Au 残留量对 Sb 和 Bi 的影响 在 2 ng/L Sb 和 Bi 的标准溶液中加入不同量的 Au, 其它实验条件不变, 测定 Sb 和 Bi 的荧光强度, 结果见图 1。图 1 表明, 金残留量对铋的影响较大; 金残留量小于 1 mg/L 时, 对铋和铊的测定无影响。实验表明, 样品经处理分离后, 分液体积按照 1 mL 计算, 金残留小于 1 mg/L, 因此残留金不干扰 Sb 和 Bi 的测定。

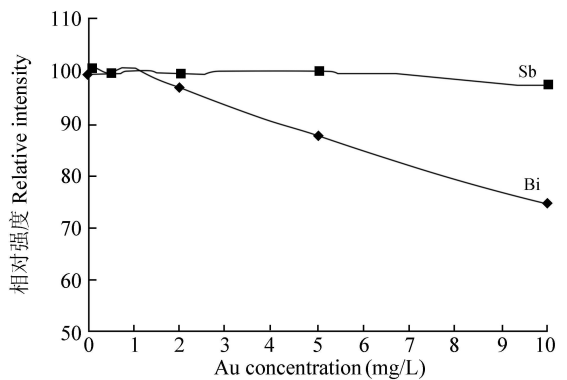


图 1 金含量对 Sb 和 Bi 的影响

Fig. 1 Influence of gold concentration on determination of Sb and Bi

2011-03-19 收稿; 2011-05-24 接受

本文系国家中小企业创新基金 (No. 0c26216113235) 资助项目

* E-mail: niyingrui@163.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

3.2 检出限、精密度和标准加入回收率 以空白溶液 11 次测定值的 3 倍标准偏差所对应的质量浓度, 分液体积 1 mL, 计算出 Bi 和 Sb 的检出限分别为 5.3 和 0.5 ng/L, 方法的检出限分别为 0.13 mg/kg 和 0.012 mg/kg, 精密度分别为 1.2% 和 0.6%。将适量的标准溶液加入到纯度为 99.99% 的金锭样品中, 再用乙酸乙酯萃取 Au 后检测。结果见表 1。

表 1 加标回收率
Table 1 Recovery of standard addition

原样品液含量 Original content (ng/L)	Bi			Sb		
	加入量 Added (ng/L)	测定值 Total found (ng/L)	回收率 Recovery (%)	加入量 Added (ng/L)	测定值 Total found (ng/L)	回收率 Recovery (%)
1.0	1.00	1.92	92	1.00	1.97	97
1.0	2.00	2.94	94	2.00	2.93	93
1.0	4.00	4.96	96	4.00	4.94	94

3.3 不同实验方法比对 本方法与普遍采用的国家标准方法^[2]进行比对, 结果完全一致。但本方法检出限更低, 结果见表 2。本方法已在陕西黄金集团西安秦金有限公司得到了实际应用, 效果良好。

表 2 不同方法的对比
Table 2 Analytical results by different methods

样品 Sample	方法 Method	测定值 Found (mg/kg)		样品 Sample	方法 Method	测定值 Found (mg/kg)		样品 Sample	方法 Method	测定值 Found (mg/kg)	
		Bi	Sb			Bi	Sb			Bi	Sb
QJ10B-003		2.5	2.2	QJ10B-004		2.1	2.6	QJ10B-005		2.3	2.4
		5	5			5	5			5	5

: 本方法(The present method); : 国家标准方法(Chinese national standard method)。

References

1 GB/T 4134-2003 *Gold Ingots*(金锭). National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准)

2 GB/T 11066.8-2009 *Methods for Chemical Analysis of Gold-Determination of Silver, Copper, Iron, Lead, Antimony, Bismuth, Palladium, Magnesium, Tin, Nickel, Manganese and Chromium Content-Ethyl Acetate Extraction-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*(金化学分析方法银、铜、铁、铅、锑、铋、钨、镁、锡、镍、锰和铬量的测定乙酸乙酯萃取-电感耦合等离子体原子发射光谱法). National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准)

3 Li Z X, Yang X M, Guo Y A, Li H T, Feng Y H. *Talanta*, **2008**, 74: 915~ 921

4 Li Z X, Guo Y A. *Talanta*, **2005**, 65: 1318~ 1325

Determination of Antimony and Bismuth in Gold Ingots by
Ethyl Acetate Extraction-Hydride Generation-Atom
Fluorescence spectrometry

NI Ying-Rui*^{1,2}, LI Zhong-Xi^{1,2}, LI Hai-Tao^{1,2}, MIN Ding-Ding¹
¹(Xi'an Qinqing Limited Liability Company of Shannxi Gold Group, Xi'an 710054)
²(Northwest Nonferrous Geological Research Institute, Xi'an 710054)

Abstract A method was proposed for the simultaneous determination of antimony and bismuth in gold ingots by ethyl acetate extraction-hydride generation-atom fluorescence spectrometry. The detection limit of the method for bismuth and antimony was 0.13 and 0.012 mg/kg, respectively, the recovery rate was 92% – 97% and the relative standard deviations were below 1.2%. The results indicated that the method is accurate with low detection limit. The analytical results were quite consistent with those by national standards method.

Keywords Gold ingots; Antimony; Bismuth; Ethyl acetate; Hydride generation; Atom fluorescence spectrometry
(Received 19 March 2011; accepted 24 May 2011)