

· 方法与应用 ·

# 土壤样品中痕量价态金石墨炉原子吸收光谱法的测定及分离方法实验研究

赵学沛, 王明军, 沙艳梅, 袁波, 焦万里

(河南省地质矿产勘查开发局第一地质勘查院, 河南 南阳 473000)

**摘要:** 在前人研究泡塑吸附金分离的基础上, 用聚氨酯泡沫塑料吸附, 利用石墨炉原子吸收法测定了痕量价态金的含量, 探讨了溶矿介质、解脱时间、吸附温度、 $\text{Fe}^{3+}$  加入量等对测定结果的影响, 确定了最佳测定条件, 详细讨论了 $\text{Fe}^{3+}$  在溶矿和吸附过程中的作用, 并将该方法用于土壤中痕量价态金的测定。方法检出限为 0.01 ng/g, 测定范围为 0.03 ~ 300 ng/g, 价态金回收率分别是  $\text{Au}^{3+}$  97.3%、 $\text{Au}^+$  95.8%、 $\text{Au}^0$  98.9%, 价态金分离精密度 ( $RSD, n = 12$ ) 为 7.3% ~ 18.8%。用石墨炉原子吸收光谱法测定价态金, 不但有效地抑制了共存元素的干扰, 而且能降低检出限, 提高灵敏度和准确度, 自动化进样减少了劳动强度, 提高了分析测试效率, 适合大批量样品的测试。

**关键词:** 痕量价态金; 石墨炉原子吸收光谱法; 聚氨酯泡沫塑料吸附; 土壤

中图分类号: N34; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)03-0424-07

## Experimental study of determination and separation methods of trace valence gold and stone ink in soil samples by atomic absorption spectrometry

ZHAO Xue-pei, WANG Ming-jun, SHA Yan-mei, YUAN Bo and JIAO Wan-li

(No. 1 Geological Exploration Institute, Henan Provincial Bureau of Geological and Mineral Exploration, Nanyang 473000, China)

**Abstract:** The effects of dissolution medium, liberation time, adsorption temperature and  $\text{Fe}^{3+}$  addition amount on the determination results were discussed in this paper. The best determination conditions were determined, and the role of  $\text{Fe}^{3+}$  in ore dissolution and adsorption was discussed in detail. A trace amount of valence gold was separated and adsorbed by polyurethane foam. Gold was directly determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry with thiourea solution to remove gold. The method is suitable for the determination of trace valence gold in stream sediments, soil and rocks. The detection limit of the method is 0.01 ng/g, the determination range is 0.03 ~ 300 ng/g, the recovery rates of valence gold are  $\text{Au}^{3+}$  97.3%,  $\text{Au}^+$  95.8%,  $\text{Au}^0$  98.9%, respectively, and the separation precision ( $RSD, n = 12$ ) of valence gold is 7.3% ~ 18.8%. Determination of valence gold by graphite furnace atomic absorption spectrometry can not only effectively inhibit interference of coexisting elements, but also reduce detection limit and improve sensitivity and accuracy. Automatic sample introduction reduces labor intensity and improves analysis and testing efficiency, thus suitable for testing large quantities of samples.

**Key words:** trace valence gold; graphite furnace atomic absorption spectrometry; polyurethane foam adsorption; soil

**Fund support:** Project of China Geological Survey (121201004000160901-17)

收稿日期: 2018-10-29; 接受日期: 2019-03-19; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 中国地质调查局地质矿产调查评价专项项目(121201004000160901-17)

作者简介: 赵学沛(1968-), 男, 高级工程师, 主要从事实验测试工作, E-mail: 503496219@qq.com。

土壤中金的存在方式主要为自然金( $\text{Au}^0$ ), 还有以化合物形式存在的价态金。土壤在表生作用下, 金以价态金的形式(包括无机或有机络合物形式)从地下深处运移到地表或在地表迁移较远的距离。除自然金( $\text{Au}^0$ )外, 三价( $\text{Au}^{3+}$ )和一价( $\text{Au}^+$ )是金迁移的主要价态。金在地质样品中含量低且分布不均匀, 一般痕量价态金分析检出限要求比痕量金分析检出限要低, 在 $0.01 \text{ ng/g}$ 左右(熊昭春, 1998), 在进行分析前必须进行分离富集, 而土壤样品中金的3种价态赋存状态不稳定造成了分离困难。熊昭春(1993)、邹海峰等(2001)对泡塑吸附价态金的分离进行了研究, 实验结果证明, 聚氨酯泡塑对 $\text{Au}^{3+}$ 具有选择性吸附, 而对 $\text{Au}^+$ 、 $\text{Au}^0$ 不产生吸附, 其原因是 $\text{Au}^+$ 、 $\text{Au}^0$ 均不能形成稳定的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子结构, 从而导致无法与泡塑中的活性基结合。因此利用聚氨酯泡塑分离富集金选择性强、经济实用、易于保存, 在地质中应用较为广泛(熊昭春, 1993; 熊昭春等, 1995; 沙艳梅等, 1997)。

传统的采用摄谱法或原子吸收光谱法对土壤及黄铁矿、毒砂中金总量和价态金进行测定, 分析流程过长, 极易造成分析误差, 从而导致金的分析灵敏度和准确度偏低。而利用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)(杨理勤等, 2002; 孙晓玲等, 2002; 宋丽华等, 2009; 王祝等, 2010)测定地质化探样品中的痕量金, 较好地克服了光谱法灵敏度和准确度偏低的问题, 适用于痕量价态金的分析测定。

因此, 本文在前人研究泡塑吸附金分离的基础上, 利用高效、快速、稳定、灵敏度较高的石墨炉原子吸收法测定地质样品中痕量价态金的含量, 该方法具有检出限低、精密度高、分析速度快、仪器自动化程度高等特点, 能满足短时间内大批样品的分析要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

AA800 石墨炉原子吸收光谱仪(美国PerkinElmer公司), 带交流塞曼背景校正、最大功率升温功能的石墨炉及自动进样装置。工作条件: 波长 $242.8 \text{ nm}$ , 灯电流 $10 \text{ mA}$ , 升温方式: 最大功率, 测定方式: 峰高、狭缝 $0.5 \text{ nm}$ , 进样体积 $20 \mu\text{L}$ 。石墨炉加热程序按仪器条件进行测定。

### 1.2 标准溶液

#### 1.2.1 价态金标准溶液

金标准储备溶液( $100 \mu\text{g/mL}$ ): 称取纯金基准物质 $0.1000 \text{ g}$ , 置于 $50 \text{ mL}$ 烧杯中, 加入 $20 \text{ mL}$ 新配制的王水, 放入沸水浴中溶解并蒸发至小体积。移入 $1000 \text{ mL}$ 容量瓶中, 加 $2 \text{ g}$ 氯化钾、 $200 \text{ mL}$ 王水, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。溶液中金价态为 $\text{Au}^{3+}$ 。

$\text{Au}^{3+}$ 标准溶液( $100 \text{ ng/mL}$ 、 $10 \text{ ng/mL}$ ): 由金标准储备溶液, 逐级稀释配制。10%王水介质。

$\text{Au}^+$ 标准溶液( $100 \text{ ng/mL}$ ): 分取金标准储备液( $100 \mu\text{g/mL}$ ) $1 \text{ mL}$ 于 $1000 \text{ mL}$ 容量瓶中, 在 $\text{pH} = 6 \sim 7$ 溶液中加入5%亚硫酸钠溶液 $1 \text{ mL}$ , 用10%盐酸稀释至刻度, 摇匀备用。

$\text{Au}^0$ 标准溶液( $100 \text{ ng/mL}$ ): 分取金标准储备液( $100 \mu\text{g/mL}$ ) $1 \text{ mL}$ 于 $1000 \text{ mL}$ 容量瓶中, 加入 $\text{pH} = 3.2 \sim 3.3$ 的磷酸盐缓冲液, 加入 $0.03 \text{ g/L}$ 氢醌溶液 $1 \text{ mL}$ , 用10%盐酸稀释至刻度, 摇匀备用。

#### 1.2.2 标准系列配制

分别移取 $10 \text{ ng/mL}$   $\text{Au}^{3+}$ 标准溶液 $0.0$ 、 $0.5$ 、 $5.0$ 、 $10.0$ 、 $25.0$ 、 $50.0 \text{ mL}$ , 置于 $200 \text{ mL}$ 三角瓶后加入 $20 \text{ mL}$ 王水、 $1 \text{ mL}$   $\text{Fe}^{3+}$ 溶液, 用水稀释至 $100 \text{ mL}$ , 摇匀后放入一块已制备好的泡沫塑料, 置于振荡器上振荡 $1 \text{ h}$ 。

金的解脱: 取出泡塑, 用自来水洗去泡塑上的酸, 挤干, 放入已准确加入 $10.0 \text{ mL}$ 硫脲溶液的试管中, 排去气泡, 放入沸水浴中, 保持 $20 \text{ min}$ 。然后立即将泡塑取出, 待溶液冷至室温后上机测定。将试管中溶液倒入试样杯中, 以抗坏血酸溶液作为基体改进剂,  $\text{Au}^{3+}$ 系列标准溶液浓度分别为 $0.0$ 、 $5.0$ 、 $50.0$ 、 $100.0$ 、 $250.0$ 、 $500.0 \text{ ng/mL}$ 。

### 1.3 试剂

聚醚型聚氨基甲酸酯泡塑: 用10%盐酸浸泡 $24 \text{ h}$ 后以蒸馏水清洗。晾干, 备用。

硫脲溶液( $12 \text{ g/L}$ ): 称取 $1.2 \text{ g}$ 硫脲, 用水经加热溶解后稀释至 $100 \text{ mL}$ 搅匀。现用现配。

硫代米蚩酮( $0.2 \text{ g/L}$ ): 准确称取 $20 \text{ mg}$ 硫代米蚩酮(TMK)溶于 $85 \text{ mL}$ 无水乙醇, 加入 $0.5 \text{ g}$ 三水乙酸钠和 $15 \text{ mL}$ 乙酸, 摇匀, 置于避光处保存。

尿素溶液( $200 \text{ g/L}$ ), 氯化钾溶液( $100 \text{ g/L}$ )。

氢醌溶液: 称取 $0.0300 \text{ g}$ 氢醌溶于 $400 \text{ mL}$ 水中, 移入 $1000 \text{ mL}$ 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

三氯化铁溶液(100 g/L):称取485 g三氯化铁于500 mL烧杯中,加水加热溶解后,用水稀释到1 000 mL。

抗坏血酸溶液:称取2 g抗坏血酸置于100 mL烧杯中,加水加热溶解后,用水稀释至100 mL。用时配制。

实验所用试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。溶解样品用盐酸、硝酸均为化学纯。本实验所用试剂在使用前进行空白实验,如果检测到试剂金含量大于0.02 ng/g,进行试剂净化。

#### 1.4 样品前处理

$Au^{3+}$ :称取10.0 g土壤样品于25 mL瓷舟中,置于低温马弗炉中,升温至650℃灼烧1.5 h,取出冷却后,倒入250 mL烧杯中,以水湿润,加入1%盐酸50 mL、三氯化铁溶液1 mL,再加入0.3 g泡塑振荡1 h,取出泡塑搓洗干净,泡塑定量吸附溶液中的 $Au^{3+}$ 、 $Au^+$ 和 $Au^0$ 不被泡塑吸附,保留在溶液中。金的解脱过程与1.2.2步骤相同。

$Au^+$ :将分离 $Au^{3+}$ 后的溶液过滤,用2.5%盐酸洗涤沉淀至无 $Fe^{3+}$ 。滤液中加入10 mL王水、1 mL三氯化铁溶液,电热板上加热溶解至50 mL,控制滤液王水浓度20%, $Au^+$ 氧化为 $Au^{3+}$ 。加入0.3 g泡塑振荡1 h,取出泡塑搓洗干净。金的解脱过程与1.2.2步骤相同。

$Au^0$ :在滤渣中加入40 mL王水、1 mL三氯化铁溶液,电热板上加热溶解,保持微沸1 h,蒸至体积约20 mL,取下。用水稀释至约100 mL, $Au^0$ 氧化为 $Au^{3+}$ 。加入0.3 g泡塑振荡1 h,取出泡塑搓洗干净,金的解脱过程与1.2.2步骤相同。

## 2 结果与讨论

由于 $Au^+$ 、 $Au^0$ 经溶解均氧化为 $Au^{3+}$ ,以下2.1~2.3节泡塑吸附及解脱实验以 $Au^{3+}$ 为例进行实验。

#### 2.1 $Fe^{3+}$ 加入量的选择

三氯化铁溶液的加入可提高泡塑吸附介质的氧化性,使低价态的金完全氧化为 $Au^{3+}$ ,被泡塑吸附,同时使溶液中的 $Cl^-$ 浓度增加,形成稳定的 $[AuCl_4]^-$ 离子结构有利于金的吸附。取含 $Au^{3+}$ 100 ng的标准溶液6份,分别加入0、20、30、40、100、200 mg三氯化铁溶液,加水稀释至100 mL,溶液中 $Au^{3+}$ 浓度为1 ng/mL。按1.2.2节方法进行金的解

脱实验,三氯化铁加入量对泡塑吸附性能的影响见图1。

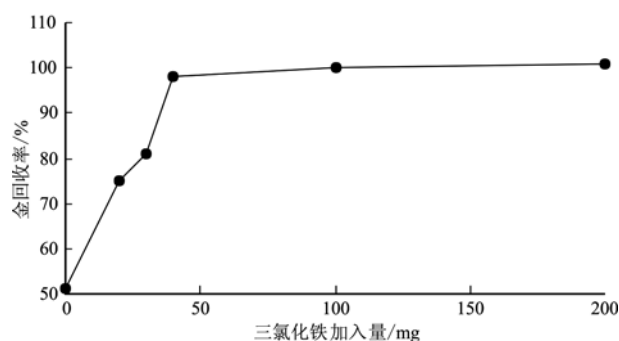


图1 三氯化铁加入量对金回收率的影响

Fig. 1 Effect of ferric chloride addition on gold recovery rate

实验结果表明,如果不加入三氯化铁溶液,经泡塑吸附并解脱后标准溶液中 $Au^{3+}$ 测定结果偏低;随着三氯化铁溶液加入量的提高,泡塑对 $Au^{3+}$ 的吸附能力逐渐提高;当其加入量大于40 mg后,吸附趋于完全, $Au^{3+}$ 回收率达到100%。为了保证实际样品溶液中金定量吸附,本方法选择三氯化铁的加入量为100 mg。

#### 2.2 振荡吸附条件

##### 2.2.1 泡塑吸附介质酸度

王水是常用的泡塑吸附介质,取10份含 $Au^{3+}$ 100 ng标准溶液,分别在0、1%、3%、5%、10%、15%、20%、30%、40%、50%王水介质中,按1.2.2节实验方法进行实验,不同王水浓度对泡塑吸附的影响见图2。

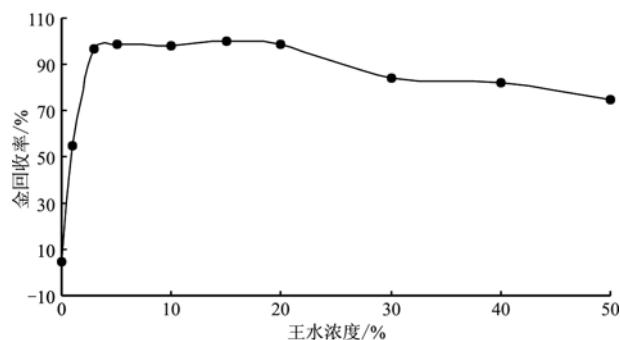


图2 王水浓度对金回收率的影响

Fig. 2 Effect of aqua regia concentration on gold recovery rate

结果表明,在3%~20%王水介质中,泡塑对金的吸附率较稳定在97%~100%;当王水浓度高于30%时,回收率下降为84%。本实验选择王水浓度

为5%~10%。

### 2.2.2 振荡时间

取5份含 $\text{Au}^{3+}$  100 ng标准溶液,选择0、0.5、1.0、1.5、2.0 h为振荡时间,按1.2.2节方法进行实验,结果见图3。

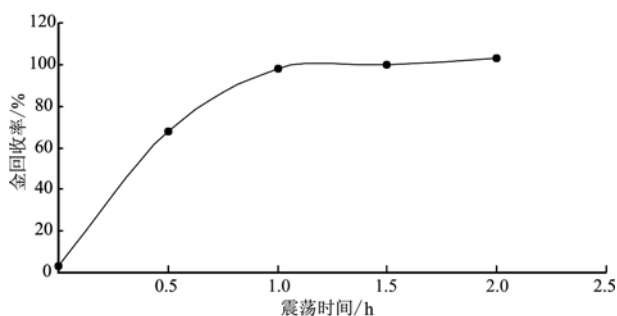


图3 振荡时间对金回收率的影响

Fig. 3 Effect of shaking time on gold recovery rate

结果表明金的吸附率随着振荡时间的增长而增加;振荡时间超过1 h后,吸附率增加幅度不大。本实验选择振荡时间为1 h。

### 2.2.3 吸附温度

取5份含 $\text{Au}^{3+}$  100 ng标准溶液,选择10、20、30、40、50℃作为吸附温度,按1.2.2节实验方法进行实验,结果见图4。

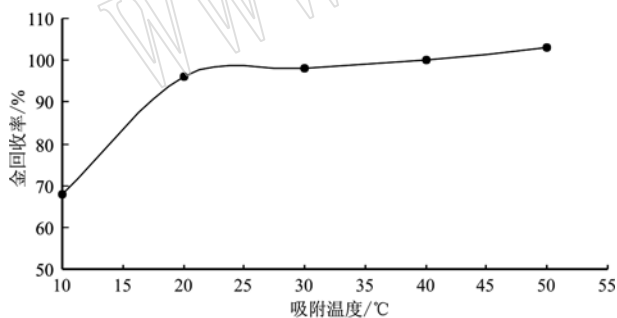


图4 吸附温度对金回收率的影响

Fig. 4 Effect of adsorption temperature on gold recovery rate

结果表明吸附温度对回收率影响较大,当温度大于20℃后回收率趋于稳定。本实验采用溶解样品后在锥形瓶中加入温度约50℃的热水提高吸附率。

## 2.3 解脱体系

### 2.3.1 硫脲浓度

硫脲可与 $\text{Au}^{3+}$ 生成络合物,使吸附在泡塑中的 $\text{Au}^{3+}$ 从泡塑中解脱。通过实验分析了不同硫脲浓度对解脱效果的影响。取6份含 $\text{Au}^{3+}$  100 ng标准溶液,按1.2.2节实验方法进行实验。解脱时加入5、

10、15、20、25、30 g/L硫脲溶液,结果详见图5。

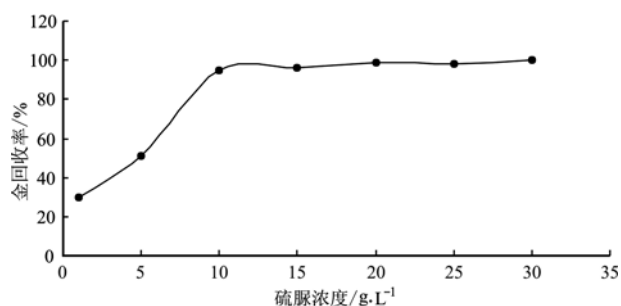


图5 硫脲浓度对金回收率的影响

Fig. 5 Effect of thiourea concentration on gold recovery rate

硫脲溶液浓度在10~30 g/L时金的解脱率达到95%以上。本实验选择12 g/L作为解脱时硫脲的浓度。

### 2.3.2 解脱时间及解脱后泡塑取出时间

$\text{Au}^{3+}$ 完全从泡塑中解脱出来需要一定时间。实验选择0、1、5、15、10、20、30、40 min,解脱时改变沸水浴中保持的时间,结果详见图6。

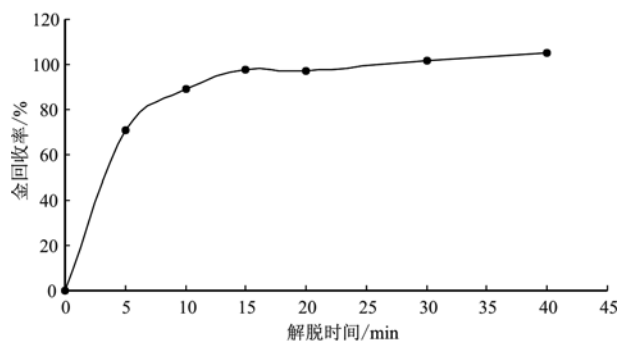


图6 解脱时间对金回收率的影响

Fig. 6 Effect of release time on gold recovery rate

实验结果表明,解脱时间在15~30 min即可。当解脱时间达到20 min以上, $\text{Au}^{3+}$ 的回收率有上升,但增加幅度不大。超过30 min后由于温度较高溶液开始蒸发,会造成测定结果偏高。通过以上实验可以认为在解脱时间20 min时, $\text{Au}^{3+}$ 已经从泡塑中完全解脱,因此本研究选择20 min作为解脱时间。

解脱后改变泡塑在硫脲中的放置时间实验表明,加热解脱后必须快速取出泡塑,否则随溶液温度降低,泡塑会反吸附溶液中的 $\text{Au}^{3+}$ ,造成测定结果偏低。

## 2.4 价态金标准溶液配制还原剂的选择

### 2.4.1 Au<sup>+</sup>标准溶液

要实现泡塑对不同价态金的选择吸附,首先必须制备出可靠的、不同价态的金标准液。除考虑泡塑吸附特性外,还应选择适宜的还原剂,以确保获得可靠的价态的金标准液。

Au<sup>+</sup>是3种主要价态中性质最不稳定的状态,故最难配制。取含Au<sup>3+</sup> 1 000 ng标准溶液,按1.2.1节中Au<sup>+</sup>标准溶液配制方法进行回收实验,与硫代米蚩酮、亚硫酸钠、KI + I<sub>2</sub>还原剂进行比较,数据见表1。

表1 还原剂对泡塑吸附选择性影响

Table 1 Effect of reducing agent on foam adsorption selectivity

还原剂名称	加入金量/ng	价态金的回收率/%		
		Au <sup>3+</sup>	Au <sup>+</sup>	Au <sup>0</sup>
硫代米蚩酮	100	66.47	33.53	—
亚硫酸钠	100	0.14	92.18	0.10
KI + I <sub>2</sub>	100	86.40	9.40	—

实验表明,在溶液pH值为6~7时,加入5%亚硫酸钠溶液1 mL,可使Au<sup>3+</sup>定量转变为Au<sup>+</sup>。本实验选择在标准溶液中加入5%亚硫酸钠作为还原剂。为了保持Au<sup>+</sup>标准溶液的稳定性,必须现用现配。

### 2.4.2 Au<sup>0</sup>标准溶液

使用氢醌、氯化亚锡作为还原剂可将标准储备液中的Au<sup>3+</sup>还原为Au<sup>0</sup>。按1.2.2节方法,加入氢醌、氯化亚锡,然后用水稀释,制成10%盐酸溶液,以泡塑分别吸附。实验结果表明Au<sup>3+</sup>回收率分别为0.2%和5.8%,说明溶液中的Au<sup>3+</sup>已基本转变为Au<sup>0</sup>,泡塑已无法吸附。

为了验证还原剂是否将溶液中Au<sup>3+</sup>定量还原为Au<sup>0</sup>。将上一步已分离Au<sup>3+</sup>的溶液过滤分离,滤渣用王水加热消解配制成10%王水溶液,再经泡塑分别吸附。结果表明,金回收率分别为98.9%和90.4%。实验结果说明,标准储备液中Au<sup>3+</sup>定量还原为Au<sup>0</sup>,Au<sup>0</sup>在加热氧化作用下,定量转变为Au<sup>3+</sup>被泡塑吸附。氢醌还原剂优于氯化亚锡,原因在于后者往往出现黄色锡盐沉淀,从而使泡塑回收困难。本方法选择氢醌作为配制Au<sup>0</sup>标准溶液的还原剂。为了保证Au<sup>0</sup>状态的稳定,标准溶液需现用现配。

## 2.5 土壤样品中价态金的回收测定

在缺少国家标准物质的情况下价态金的分离及

回收实验采用土壤加入金标准溶液的形式进行。预先按照1.4实验方法测定了样品中不加入金标准溶液时Au<sup>3+</sup>、Au<sup>+</sup>、Au<sup>0</sup>分别为0.07、0.23、1 ng/g。在以下实验计算回收率时,将已知含量扣除。

### 2.5.1 土壤中加入Au<sup>3+</sup>的回收率

土壤中还原物质(如亚铁、亚锰、氨态氮、有机碳等)容易将Au<sup>3+</sup>还原成Au<sup>0</sup>,影响泡塑对Au<sup>3+</sup>的吸收,使Au<sup>3+</sup>的回收率降低。为观察土壤中还原物的影响,取同一土壤样品分为两组,分别称取10.0 g。一组预先在650℃马弗炉中灼烧1.5 h,去除还原物质;另一组不预先灼烧。两组样品同时加入含Au<sup>3+</sup> 500 ng的标准溶液(100 ng/mL),按1.4方法浸取进行Au<sup>3+</sup>加标回收实验,结果(表2)表明,未经灼烧土壤样品中Au<sup>3+</sup>的回收率只有18.5%,说明土壤中还原物影响了Au<sup>3+</sup>,部分还原为Au<sup>0</sup>,泡塑不能吸附,测定结果偏低。经灼烧消除还原物后Au<sup>3+</sup>回收率为97.3%。

### 2.5.2 土壤中加入Au<sup>+</sup>的回收率

将含Au<sup>+</sup> 500 ng的标准溶液(100 ng/mL)加入到土壤中,混匀后按1.4方法分别浸取回收Au<sup>3+</sup>、Au<sup>+</sup>与Au<sup>0</sup>。实验结果表明样品经灼烧后的Au<sup>+</sup>回收率为95.8%,而未经灼烧的样品中Au<sup>+</sup>的回收率为76.9%(表2),说明Au<sup>+</sup>受到土壤样品中还原物质影响。

### 2.5.3 土壤中加入Au<sup>0</sup>的回收率

将含有500 ng Au<sup>0</sup>标准溶液加入到两份土壤中,按1.4方法浸取Au<sup>0</sup>进行价态金加标回收实验。结果见表2。实验结果表明,回收率分别是98.5%、98.9%,说明经过灼烧与未经灼烧的样品对金的加标回收率结果影响不大。

### 2.5.4 土壤中加入混合价态金的回收率实验

称取10.0 g土壤样品于25 mL的瓷舟中,低温置

表2 不同样品前处理方法对价态金回收率的影响

Table 2 Effect of different sample retreatment methods on recovery rate of valuable gold

回收元素	处理方法	加入金量/ng	价态金回收率/%		
			Au <sup>3+</sup>	Au <sup>+</sup>	Au <sup>0</sup>
Au <sup>3+</sup>	未灼烧	500	18.5	7.10	74.4
	灼烧	500	97.3	2.70	5.00
Au <sup>+</sup>	未灼烧	500	0.10	76.9	23.0
	灼烧	500	0.30	95.8	8.90
Au <sup>0</sup>	未灼烧	500	1.40	0.10	98.5
	灼烧	500	0.90	0.20	98.9

于马弗炉中,于650℃灼烧1.5 h,取出冷却后,倒入250 mL烧杯中,以水湿润,将现配的Au<sup>+</sup>标准溶液100 ng滴入土样中,混匀后再加入现配的Au<sup>0</sup>标准溶液100 ng。然后加入Au<sup>3+</sup>标准溶液100 ng,控制浸取液在50~70 mL,pH=1,加入1%盐酸50 mL、1 mL Fe<sup>3+</sup>溶液,再加入0.3 g泡塑振荡1 h。按本文实验条件Au<sup>3+</sup>、Au<sup>+</sup>、Au<sup>0</sup>的回收率分别为113.4%、94.6%、96.6%。实验结果表明,土壤中还原物经灼烧去除,泡塑对痕量混合价态金的加标回收率基本大于94%;Au<sup>3+</sup>回收率偏高的原因是可能一部分Au<sup>+</sup>在氧化条件下氧化为Au<sup>3+</sup>;对土壤进行灼烧后,Au<sup>+</sup>在高温条件下被氧化为Au<sup>3+</sup>,被泡塑定量吸附,回收率为94.6%,与加入单价态Au<sup>+</sup>回收率有显著改善。以上实验结果说明,金的不同价态会相互影响。土壤样品经灼烧后,泡塑对3种价态金可以定量吸附。当金以Au<sup>+</sup>、Au<sup>0</sup>两态存在时,则不产生吸附,从而可与Au<sup>3+</sup>实现分离。样品中的Au<sup>+</sup>、Au<sup>0</sup>可分别经王水介质氧化为Au<sup>3+</sup>,再进行泡塑吸附。

## 2.6 检出限与测定范围

取本实验21次平行测定的空白溶液结果,按测定结果的3倍的标准偏差计算痕量金(Au<sup>3+</sup>)的检出限为0.01 ng/g,基本可以满足超痕量金及其价态分析的要求。

配制金标准系列0.00、0.50、1.0、2.5、5.0、10.0、25.0、50.0、100、200、300、400 ng/mL,测定其峰高,结果发现当金的浓度大于300 ng/mL后,其峰高增加缓慢,曲线的斜率变小,峰高细微的变化也可以引起样品浓度较大的差值。因此确定本方法的测定范围为0.03~300 ng/g。

## 2.7 准确度和精密度

### 2.7.1 方法精密度

取1份实际土壤样品,按1.4实验方法独立处理并测定12次,精密度实验结果见表3。实验表明,经本文方法处理及分离价态金,测定结果的分离方法精密度,Au<sup>3+</sup>和Au<sup>+</sup>精密度为7.3%~18.8%。

表3 方法精密度  
Table 3 Precision of methods

价态	测量金含量/ng·g <sup>-1</sup>												平均值/ng·g <sup>-1</sup>	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Au <sup>3+</sup>	0.59	0.61	0.55	0.66	0.69	0.64	0.65	0.63	0.79	0.81	0.68	0.52	0.65	13.2
Au <sup>+</sup>	2.4	2.8	2.5	2.6	2.7	2.1	2.6	2.2	1.9	1.7	1.6	2.9	2.3	18.8
Au <sup>0</sup>	9.5	9.8	10.9	9.4	10.0	10.9	9.1	11.2	8.9	9.9	9.7	10.1	10	7.3

### 2.7.2 方法对比

为了验证本方法的准确性,选择14件土壤化探样品测定价态金,分别按本法、泡塑吸附-化学光谱法(赵虹,2001)和ICP-MS法进行了比较。由表4可见,本法与泡塑吸附-化学光谱法、ICP-MS法的测定

结果基本吻合,说明本法准确度较好。

### 2.7.3 土壤中价态金准确度

将本法测定数据与文献(龚美菱,1991)中测定地质样品中金含量为1 ng/g的裸露和半裸露自然金,碳酸盐矿物包裹金,铅、锌和铜硫化物包裹金,褐

表4 方法比对结果  
Table 4 Comparison results of methods

样品编号	化学光谱法			ICP-MS法			本方法		
	Au <sup>3+</sup>	Au <sup>+</sup>	Au <sup>0</sup>	Au <sup>3+</sup>	Au <sup>+</sup>	Au <sup>0</sup>	Au <sup>3+</sup>	Au <sup>+</sup>	Au <sup>0</sup>
2012A9518	1.25	0.16	35	1.42	0.21	48	1.33	0.19	45
2012A9580	62.0	0.38	4 680	69.3	0.55	4 775	64.0	0.49	4 726
2012A9581	2.15	0.28	480	2.06	0.41	470	1.94	0.37	420
2012A9582	25.0	0.72	1 981	26.1	0.95	2 001	23.0	0.90	1 992
2012A9583	0.75	0.67	72.0	0.92	0.62	91.6	0.84	0.57	86.0
2012A9584	0.78	0.31	90.0	0.76	0.38	106	0.70	0.33	100
2012A9585	0.30	1.0	4.60	0.56	0.96	7.22	0.48	0.86	6.80
2012A9586	3.30	1.15	4.00	3.25	1.76	4.98	3.2	1.55	4.80
2012A9587	0.18	1.15	7.50	0.24	1.33	7.11	0.21	1.25	6.80
2012A9588	0.12	0.62	35.0	0.17	0.53	46.5	0.15	0.44	45.0
2012A9589	0.40	0.54	5.7	0.54	0.68	9.8	0.48	0.65	8.4
2012A9590	4.00	0.98	30	5.77	1.36	22.9	5.62	1.30	21.5

铁矿包裹金,黄铁矿包裹金和石英难溶硅酸盐包裹金等六相的物相分析方法相比较。文献(龚美菱,1991)中相态加和与本法价态金加和的测定结果比

较吻合;裸露金(即  $Au^0$ )结果与本法价态  $Au^0$  结果基本吻合,说明本法提供的  $Au^0$  测定结果可靠(表5)。

表5 标准物质价态金与相态分析结果对比  
Table 5 Comparison of valence state gold and phase state analytical results of reference materials

标准物质	标准值	文献中的测定相态金加和		本方法价态金加和		文献中提供的裸露金		本方法测定单质金	
		测定值/ng. g <sup>-1</sup>	RE/%	测定值/ng. g <sup>-1</sup>	RE/%	测定值/ng. g <sup>-1</sup>	测定值/ng. g <sup>-1</sup>	RE/%	
GAu-4	36 ± 2	31.8	-12.00	30.0	-17.00	20.90	23.40	12.00	
GAu-7	87 ± 4	63.3	-27.00	72.0	-17.00	54.90	50.6	-8.00	
MGM-01	15 ± 2	13.8	-8.00	11.8	-21.00	3.10	2.50	-19.00	

### 3 结论

选用聚氨酯泡沫塑料对不同价态金的吸附选择性进行了研究,结果表明,该泡塑具有选择性高、稳定性好、操作简便、适应性强等特点。同时研究了石墨炉原子吸收光谱法测定痕量价态金的分析方法,结果显示,测定结果准确可靠,3种价态金通过加和法计算所得金的含量与标准值相当,方法完全可以满足土壤试样检验之需要,为有关项目的研究提供了准确可靠的分析数据。

### References

Gong Meiling. 1991. Discussion on determination of trace gold by foam adsorption chemical spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 11 (3): 1~5 (in Chinese with English abstract).

Sha Yanmei and Zhou Yingfen. 1997. Improvement of separation and analysis methods of trace gold in geochemical exploration samples [J]. *Geological Laboratory*, 13(2): 16~18 (in Chinese with English abstract).

Song Lihua and Jin Yi. 2009. Determination of trace gold in geochemical exploration samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Physical and Chemical Examination (Chemical Division)*, 45 (6): 692~694 (in Chinese with English abstract).

Sun Xiaoling, Yu Zhaoshui and Zhang Qin. 2002. Determination of ultra trace gold in exploration geochemical samples by foam adsorption enrichment-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Rock and Mineral Testing*, 19(4): 266~270 (in Chinese with English abstract).

Wang Zhu, Shao Bei, Wu Guodong, et al. 2010. Determination of trace gold in geochemical exploration samples by foam adsorption-graphite furnace atomic absorption spectrometry under low oxygen and low partial pressure environment [J]. *Rock and Mineral Testing*, 29 (3): 282~286 (in Chinese with English abstract).

Xiong Zhaochun. 1993. Study on adsorption and separation of trace valuable gold on carbon foam [J]. *Rock and Mineral Testing*, 12(4): 255~258 (in Chinese with English abstract).

Xiong Zhaochun. 1998. Discussion on valence separation of trace gold in natural medium [J]. *Rock and Mineral Testing*, 14(4): 261~263 (in Chinese with English abstract).

Xiong Zhaochun, Peng Zhenying and Zhou Yingfen. 1995. Separation and analysis of trace gold and its role in exploration geochemistry [J]. *Henan Geology*, 13(2): 145~150 (in Chinese with English abstract).

Yang Liqin, Wei Wanshun, Lu Yanming, et al. 2002. Analysis and research of valence gold in stream sediments and soils in Plateau Lakes and Marshes [J]. *Gold Science and Technology*, 10(16): 39~44 (in Chinese with English abstract).

Zhao Hong. 2001. Determination of trace gold in foam with chemical spectrometric method [J]. *Nonferrous Metals and Metallurgy*, 17 (4): 39~41 (in Chinese with English abstract).

Zou Haifeng, Tian Liyu, Jiang Guilan, et al. 2001. Study and application of adsorption properties of polyurethane foam to gold with different valence [J]. *Rock and Mineral Testing*, 20(3): 187~190 (in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

龚美菱. 1991. 地质样品中痕量金的物相分析 [J]. *冶金分析*, 11 (3): 1~5.

沙艳梅, 周应芬. 1997. 化探样品中痕量金价态分离与分析方法改进 [J]. *地质实验室*, 13(2): 16~18.

宋丽华, 金一. 2009. 石墨炉原子吸收光谱法测定化探样品中痕量金 [J]. *理化检验(化学分册)*, 45(6): 692~694.

孙晓玲, 于照水, 张勤. 2002. 泡沫塑料吸附富集-石墨炉原子吸收光谱法测定勘查地球化学样品中超痕量金 [J]. *岩矿测试*, 19 (4): 266~270.

王祝, 邵蓓, 郭国栋, 等. 2010. 低氧低分压环境下泡塑吸附-石墨炉原子吸收光谱法测定化探样品中的痕量金 [J]. *岩矿测试*, 29(3): 282~286.

熊昭春. 1993. 痕量价态金的载炭泡塑吸附分离研究 [J]. *岩矿测试*, 12(4): 255~258.

熊昭春. 1998. 关于天然介质中痕量金的价态分离的讨论 [J]. *岩矿测试*, 14(4): 261~263.

熊昭春, 彭振英, 周应芬. 1995. 痕量金价态分离与分析及在勘查地球化学研究中的作用 [J]. *河南地质*, 13(2): 145~150.

杨理勤, 卫万顺, 路彦明, 等. 2002. 高原湖沼区水系沉积物和土壤中价态金的分析研究 [J]. *黄金科学技术*, 10(16): 39~44.

赵虹. 2001. 泡塑吸附化学光谱法测定痕量金的探讨 [J]. *有色矿冶*, 17(4): 39~41.

邹海峰, 田丽玉, 姜桂兰, 等. 2001. 聚氨酯泡塑对不同价态金吸附性能的研究及应用 [J]. *岩矿测试*, 20(3): 187~190.