

doi: 10.12452/j.fxcxb.26011102

# 四酸消解-活性炭富集-火焰原子荧光光谱法测定 化探样品中痕量金的研究

陈奎<sup>1\*</sup>, 李哲<sup>1</sup>, 邵鑫<sup>2</sup>, 王沛<sup>1</sup>, 杨红梅<sup>2</sup>, 邢智<sup>1</sup>, 陈艳波<sup>2</sup>

(1. 四川省第五地质大队, 四川 成都 610000; 2. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205)

**摘要:** 化探样品中痕量金的精准测定对地质找矿至关重要。针对传统活性炭富集法传质效率低、操作繁琐, 且与火焰原子荧光光谱法(FAFS)联用空白的问题, 该研究构建了四酸消解-活性炭富集-FAFS检测新体系。创新采用旋涡混匀仪强化传质与高速离心机快速澄清的协同策略, 配合氟化氢铵-盐酸组合预处理活性炭, 优化30 min富集、(50±5) °C硫脲20 min解脱参数, 首次实现了活性炭与FAFS的高效适配。结果表明, 方法检出限为0.07 ng/g, 定量下限为0.14 ng/g, 优于标准方法(DZ/T 0279.35-2022); 6种一级标准物质测定的相对标准偏差为4.4%~11%, 相对误差绝对值为2.7%~5.1%, 与标准方法无显著性差异。该方法成本可控、效率高, 填补了技术空白, 为化探样品痕量金精准检测提供了可靠新方案。

**关键词:** 痕量金; 化探样品; 四酸消解; 活性炭富集; 火焰原子荧光光谱法

**中图分类号:** O657.3; TQ424.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)05-0001-08

## Determination of Trace Gold in Geochemical Samples by Four-acid Digestion-Activated Carbon Enrichment-Flame Atomic Fluorescence Spectrometry

CHEN Kui<sup>1\*</sup>, LI Zhe<sup>1</sup>, SHAO Xin<sup>2</sup>, WANG Pei<sup>1</sup>, YANG Hong-mei<sup>2</sup>, XING Zhi<sup>1</sup>, CHEN Yan-bo<sup>2</sup>

(1. No. 5 Geological Brigade of Sichuan Province, Chengdu 610000, China; 2. Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, China)

**Abstract:** Accurate determination of trace gold in geochemical exploration samples is crucial for geological prospecting. Aiming at the problems of low mass transfer efficiency and cumbersome operation of the traditional activated carbon enrichment method, as well as the technical gap in its coupling with flame atomic fluorescence spectrometry (FAFS), this study established a novel detection system integrating tetraacid digestion, activated carbon enrichment and FAFS. An innovative synergistic strategy was adopted, which combined mass transfer enhancement by a vortex mixer with rapid clarification by a high-speed centrifuge. Meanwhile, activated carbon was pretreated with the combined system of ammonium hydrogen fluoride and hydrochloric acid, and the key process parameters were optimized as 30 min for enrichment and 20 min for desorption with thiourea at (50±5) °C, thus realizing the efficient coupling of activated carbon and FAFS for the first time. The results show that, the limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) of the method were 0.07 ng/g and 0.14 ng/g, respectively, which were superior to those of the standard method (DZ/T 0279.35-2022). For six national first-class certified reference materials, the relative standard deviations (RSDs) of the determination results were in the range of 4.4% to 11%, and the absolute value of the relative error ranges from 2.7% to 5.1%, showing no significant difference from the standard method. This method has the advantages of controllable cost and high analysis efficiency, which fills the relevant technical gap and provides a reliable new approach for the accurate determination of trace gold in geochemical exploration samples.

**Key words:** trace gold; geochemical samples; four-acid digestion; activated carbon enrichment; flame atomic fluorescence spectrometry

收稿日期: 2026-01-11; 修回日期: 2026-03-13

基金项目: 四川省第五地质大队科技创新项目(WDKJ202502)

\* 通讯作者: 陈奎, 研究方向: 地球化学样品分析方法的研究和应用, E-mail: 280559519@qq.com

化探样品中痕量金分析是金矿勘查与评价的关键技术手段,可快速圈定金地球化学异常、定位找矿靶区,指示矿化中心与矿体延伸,为勘探工程部署提供依据,同时可支撑矿床远景评价、资源量估算与成矿规律研究,也可为矿山环境生态评价提供基础数据,贯穿金矿“找、探、评、研、治”全流程,其检测方法的灵敏度、稳定性与效率直接影响地质勘查与矿产开发的精准度<sup>[1-3]</sup>。目前,痕量金的主流检测技术包括电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[4-10]</sup>、石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)<sup>[11-12]</sup>、发射光谱法<sup>[13-14]</sup>、火焰原子吸收法(FAAS)<sup>[15-17]</sup>及火焰原子荧光光谱法(FAFS)<sup>[18-19]</sup>。其中,ICP-MS法灵敏度高但仪器成本昂贵、基体效应显著,GFAAS法操作繁琐且分析周期长,FAAS对痕量金的测定稳定性和精度不太理想,而FAFS法凭借仪器性价比高、操作简便、成本低、抗干扰能力较强等特点,逐步成为常规实验室痕量金检测的重要技术手段。

化探样品痕量金的检测性能高度依赖前处理过程的富集分离效果,分离富集是提升检测准确性的关键环节,传统富集方法涵盖活性炭富集法<sup>[15-16]</sup>、泡沫塑料吸附法<sup>[20-23]</sup>、试金法<sup>[24-27]</sup>、萃取法<sup>[28-29]</sup>、离子交换树脂法<sup>[30]</sup>等。其中,活性炭作为痕量金富集领域的经典材料,现有研究多将其与原子吸收、质谱等仪器联用,而与其FAFS协同应用的系统性研究尚未见报道。同时,传统活性炭富集法存在显著技术局限:样品通常采用王水消解,消解液中残留的硅胶体及未溶解矿物颗粒易吸附于活性炭表面、堵塞其孔隙结构,需额外增加抽滤设施以保障富集效率,导致分析流程复杂化;该富集方法多依赖静态吸附模式,富集后的活性炭还需经灰化、提取等步骤方可开展后续测定,存在传质效率低、操作流程繁琐、分析周期长等固有缺陷。

本研究旨在构建高效稳定的化探样品痕量金检测体系,创新性提出两大核心技术方案:一是整合旋涡混匀仪强化传质与高速离心机快速澄清的协同前处理策略,结合“氟化氢铵浸泡过夜-5%温热盐酸清洗”的活性炭预处理工艺,大幅提升检测效率,破解了传统方法的诸多技术痛点;二是首次实现了活性炭富集与FAFS的高效适配联用,通过四酸消解体系彻底去除硅基质<sup>[31]</sup>,削弱基体干扰,并优化富集、解脱的关键参数,成功构建了一体化的完整检测流程,为地质找矿领域提供了兼具高效性、稳定性与实用性的化探样品中痕量金检测技术方案。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

SK-典越型火焰原子荧光光谱仪(北京金索坤技术开发有限公司);AE163型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);HAF-2型金高强度空心阴极灯(国标北京检验认证有限公司);SX-8-10型箱式电阻炉、FL-2型万用电炉(北京中兴伟业仪器有限公司);VM-600Max多功能旋涡混匀仪,配置50 mL\*25离心管,TD-5Z高速离心机(四川蜀科仪器有限公司)。

金标准储备溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心研制);氟化氢铵(分析纯,成都金山化学试剂有限公司);活性炭(粒度不大于0.074 mm);定性滤纸(思拓凡201号定性滤纸,规格58 cm×58 cm);硝酸、盐酸、高氯酸、氢氟酸(优级纯,成都金山化学试剂有限公司);丙烷气体(纯度99.9%以上,大特成都气体有限公司);痕量金标准物质(GBW07805a、GBW07806a、GBW07243b、GBW07244b、GBW07245b、GBW07246a,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

### 1.2 仪器工作条件

灯电流:80 mA;波长:242.8 nm;负高压:-375 V;积分时间:5 s;放大倍数:1倍;泵速:100 r·min<sup>-1</sup>;燃气(丙烷)流速:200 mL·min<sup>-1</sup>;辅气(空气)流速:800 mL·min<sup>-1</sup>;载气(空气)流速:600 mL·min<sup>-1</sup>;采样延时:2 s(避免原子蒸气未充分形成导致的信号偏低或波动)。

### 1.3 试剂配制

1.0 g/L 硫脲解脱液:称取1.0 g 硫脲,加入10 mL 盐酸溶液,用纯水稀释至1 000 mL,混匀。

20 g/L 氟化氢铵浸泡液:称取40.0 g 氟化氢铵于2 500 mL 塑料烧杯中,适量水溶解后加入400 mL 浓王水,用纯水稀释至2 000 mL,混匀。

活性炭-纸浆混合物(1:2):将活性炭在氟化氢铵中浸泡过夜,并用(50±5) °C的5%盐酸溶液反复清洗2~3次,抽滤后和定性滤纸按照质量比1:2混合于塑料桶,加入适量纯水捣成糊状。

1 mg/L 金中间标准溶液：移取 1 mL 金标准储备溶液于 1 000 mL 容量瓶中，加入 10 mL 王水溶液(1+1)，用水稀释至刻度，摇匀。

10 ng/mL 金工作标准溶液：移取 10 mL 金标准溶液(1 mg/L)于 1 000 mL 容量瓶中，加入 10 mL 王水溶液(1+1)，用水稀释至刻度，摇匀。

#### 1.4 实验步骤

精确称取 10.00 g(精确至 0.01 g)经研磨并过 200 目标准筛的样品置于方瓷舟内，放入马弗炉中从低温梯度升温至 650 °C，恒温保温 60 min 后取出，冷却至室温。将样品转移至 250 mL 聚四氟乙烯烧杯，用少量纯水润湿分散样品，先加入 100 mL 50% 王水(盐酸：硝酸=3：1，体积比)，盖上表面皿，于电热板 150 °C 低温加热 1 h，利用王水初步溶解硫化物、氧化物等易溶组分，避免高温导致金络合物挥发损失；取下稍冷后，加入 3 mL 高氯酸和 30 mL 氢氟酸，升温至 250 °C，以促进有机质分解和硅的快速清除。持续加热至溶液成湿盐状，随后加入 20 mL 50% 王水，加热浸提至残渣充分溶解。将样品溶液转移至装有均匀的 10 mL 活性炭-纸浆混合物的 50 mL 塑料比色管中，置于多功能旋涡混匀仪富集 30 min，为避免活性炭颗粒未沉降而损失，本实验选择较高的离心机转速(8 000 r/min)和较长的离心时间(10 min)进行离心，弃去上层清液(经对照实验验证，该操作无明显金损失，活性炭颗粒夹带风险极低)，以除去样品的基体干扰杂质。加入 20 mL 50 °C、1 g/L 硫脲<sup>[32]</sup>解脱液，置于多功能旋涡混匀仪解脱 10 min，将该解脱液转移至 25 mL 容量瓶并用 1 g/L 硫脲解脱液定容，摇匀后转移至干燥 50 mL 离心管，再次离心 10 min，使活性炭-纸浆混合物沉降，取上层清液待测。实验流程图见图 1。

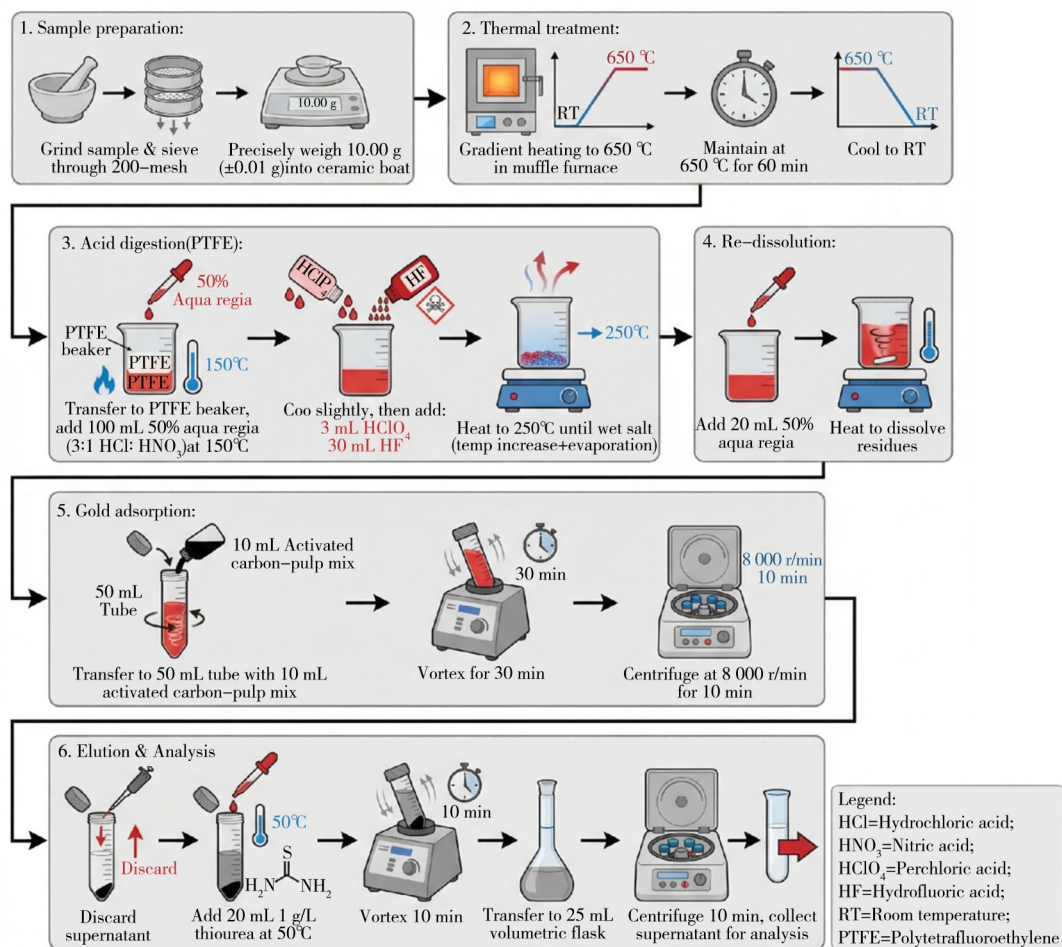


图1 四酸消解-活性炭富集测定化探样品中痕量金的实验流程图

Fig. 1 Experimental flow chart for the determination of trace gold in geochemical samples by four-acid digestion-activated carbon enrichment

## 1.5 样品测定

在“1.2”仪器工作条件下,以纯水为载流,高纯丙烷为燃气,按照仪器操作规程,上机测定,由仪器软件绘制标准工作曲线,计算样品中金元素的含量。

## 1.6 工作曲线

分别移取 10 ng/mL 金标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00、25.00 mL 于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,按照“1.4”实验步骤进行操作,最终定容至 25 mL 容量瓶中,制得系列工作曲线标准溶液,其对应质量浓度依次为 0.00、0.20、0.40、1.00、2.00、4.00、10.00 ng/mL。经测定,该体系下荧光强度( $y$ )与待测物质量浓度( $x$ )呈现良好的线性关系,线性回归方程为  $y=103.33x+234.33$ ,相关系数  $r=0.9999$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品消解方法的选择

常规活性炭富集法中,样品多采用王水(或添加适量氟化钠)消解,消解液易呈浑浊状,富集前需经布氏漏斗抽滤,对实验设施及场地条件要求较高。若省略过滤直接富集,浑浊液中的硅胶体及未溶解矿物颗粒(如硅酸盐、氧化物)会快速吸附于活性炭表面,堵塞其微孔与介孔结构,阻碍金络合物( $[\text{AuCl}_4]^-$ )与内部吸附活性位点的接触,显著降低后续解脱效率。本研究采用的四酸消解体系,消解后溶液可直接用于富集解脱,简化了操作流程。选择 6 件痕量金标准物质进行消解方法比较实验,由表 1 可见,王水消解后直接富集,金回收率仅为 57.7%~82.7%,而王水消解后抽滤再富集及四酸消解浸提后直接富集的金回收率达 95.2%~104%,表明本研究采用的四酸消解方法可有效替代王水消解。

表 1 样品消解方法比较实验

Table 1 Experiment on comparison of sample digestion methods

Reference material	Certified value/ (ng·g <sup>-1</sup> )	Aqua regia digestion (Non-vacuum-filtered)		Aqua regia digestion (Vacuum-filtered)		Four-acid digestion	
		Found/(ng·g <sup>-1</sup> )	Recovery/%	Found/(ng·g <sup>-1</sup> )	Recovery/%	Found/(ng·g <sup>-1</sup> )	Recovery/%
GBW07805a	0.87	0.56	64.4	0.88	101	0.85	97.7
GBW07806a	3.1	2.22	71.6	2.95	95.2	3.12	101
GBW07243b	1.5	1.07	71.3	1.49	99.3	1.56	104
GBW07244b	5.1	4.22	82.7	5.12	100	4.91	96.3
GBW07245b	10.4	7.65	73.6	9.92	95.4	10.2	98.1
GBW07246a	21.3	12.3	57.7	21.0	98.6	20.5	96.2

### 2.2 活性炭预处理实验

氟化氢铵对  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等共存干扰离子具有络合作用,活性炭经氟化氢铵浸泡过夜结合 5% 温热盐酸清洗活化预处理后,表面含有干扰离子的杂质被有效去除、孔隙结构得以疏通,从而可提高金络合物( $[\text{AuCl}_4]^-$ )的富集效率;同时可有效减少活性炭解脱过程中干扰离子进入解脱液引发的火焰原子荧光检测信号干扰。按照“1.6”工作曲线配制方法,配制质量浓度分别为 0.40、2.00、4.00 ng/mL 的待测液进行回收率实验。由图 2 和图 3 可见,相较于未经处理的活性炭,经处理的活性炭不仅可显著提升待测液的回收率且回收率稳定在 95% 以上,同时还降低了背景值,提升了方法的抗干扰能力与稳定性。

### 2.3 活性炭混匀富集实验

活性炭富集时间是影响地球化学样品中痕量金测定结果准确性与稳定性的关键动力学因素。本实验在优化条件下,以 0.40、2.00、4.00 ng/mL 金标液为研究对象,考察了富集时间对金回收率的影响。由图 4 可见,富集初期,随着时间的延长,金络合物( $[\text{AuCl}_4]^-$ )与活性炭表面吸附位点的结合效率逐渐

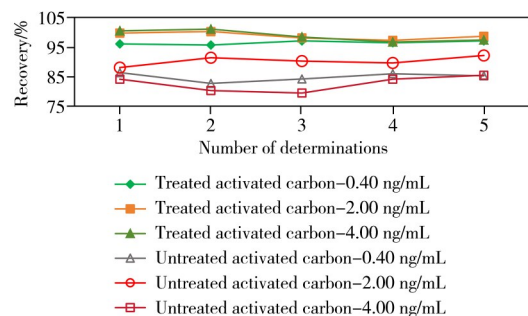


图 2 活性炭预处理对金富集回收率的影响  
Fig. 2 Effect of activated carbon pretreatment on gold enrichment recovery

提升,金的吸附量呈显著上升趋势,对应的测定结果与实际含量的偏差逐渐缩小;当富集时间达到30 min以上时,吸附过程基本达到动态平衡,此时金的富集效率稳定在95%以上,表明该时间下活性炭已能充分捕获样品溶液中的痕量金。若进一步延长富集时间,回收率无显著变化。因此,本实验选择活性炭对金的最佳富集时间为30 min,该条件下既能保证金的充分富集,又能有效避免因时间不足或过长导致的测定结果偏差。

同时,为评估富集后离心弃去上层清液操作中活性炭颗粒夹带以及金的潜在损失风险,本研究继续以0.40、2.00、4.00 ng/mL金标液为研究对象,考察了富集后清洗次数对结果的影响。由图5可见,5次实验(清洗次数1~5次)的金测定回收率均稳定在95%以上,无显著统计学差异。表明在本实验的高转速离心条件下,活性炭-纸浆混合物沉降完全,纸浆可有效吸附活性炭细颗粒,弃去全部上层清液的操作无明显金损失,活性炭颗粒夹带风险极低,操作方法兼具可靠性与简便性。

#### 2.4 活性炭混匀解脱实验

硫脲解脱的核心原理是利用硫脲与目标金离子的高选择性配位作用,通过形成稳定且可溶性的配合物,打破金离子与活性炭表面的物理吸附及化学吸附结合,实现金离子从固相载体向液相体系的高效转移。本实验在优化条件下,以0.40、2.00、4.00 ng/mL金标液为研究对象,考察了混匀解脱时间对金回收率的影响。由图6可见,解脱时间达20 min以上时可实现目标金的完全解脱,回收率在95%以上,因此本研究选择混匀解脱时间为20 min。

#### 2.5 活性炭解脱液温度选择实验

常温条件下,硫脲与目标金离子的配位反应速率较慢,脱附平衡时间较长,且吸附-脱附平衡偏向“吸附”侧,导致目标金离子解脱不完全,回收率偏低。升高解脱液温度能加快硫脲分子扩散速率,强化液-固相传质效率,同时提升配位反应活性,快速打破目标元素与活性炭的吸附结合,在较短时间内实现完全解脱,回收率达到峰值且稳定。

本实验在优化条件下,以2.00 ng/mL金标液为研究对象,考察了解脱温度对金回收率的影响。由图7可见,当解脱液温度在50℃以上时,20 min即可实现目标金的完全脱附,考虑到实验效率和实验稳定性,选择50℃作为解脱液温度。

#### 2.6 共存干扰离子的影响

本研究采用的四酸消解法虽能实现样品的完全分解,但消解液中易共存多种离子,这类离子成为火焰原子荧光光谱法测定金时仪器端检测信号偏差的核心诱因。火焰原子荧光光谱法测定金的光谱干扰核心原理

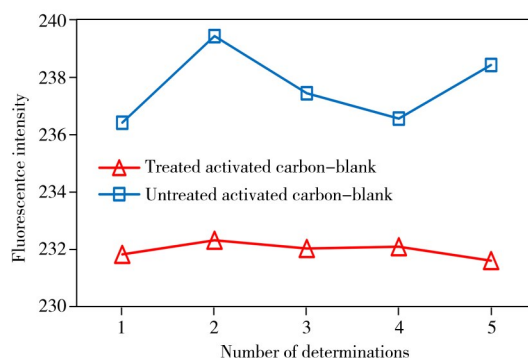


图3 活性炭预处理对空白荧光强度值的影响  
Fig. 3 Effect of activated carbon pretreatment on blank fluorescence intensity

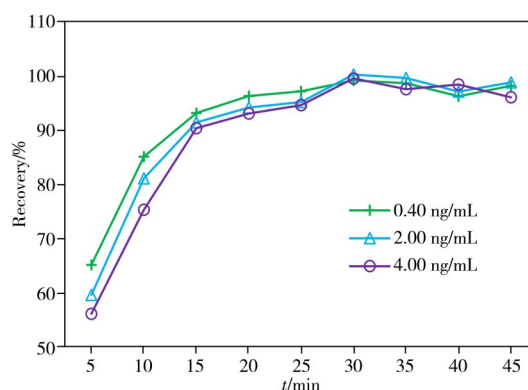


图4 混匀富集时间对于金回收率的影响  
Fig. 4 Effect of homogenization and enrichment time on gold recovery

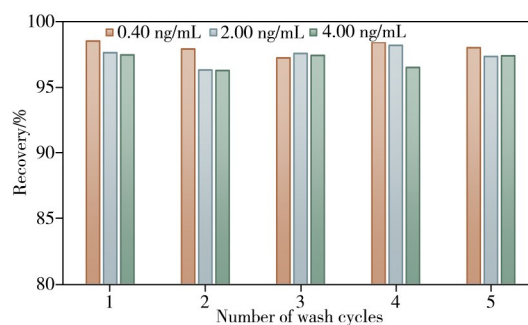


图5 富集后清洗次数对于金回收率的影响  
Fig. 5 Effect of washing times after enrichment on gold recovery

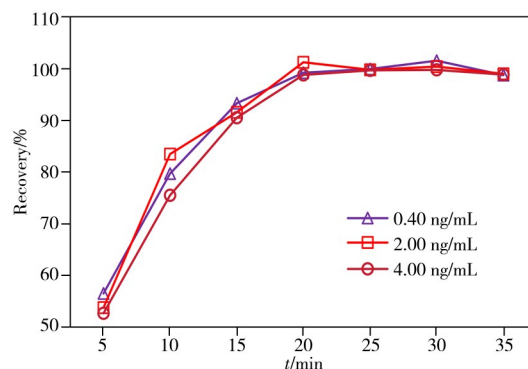


图6 活性炭解脱时间对回收率的影响  
Fig. 6 Effect of activated carbon desorption time on recovery

为:金的特征检测波长为 242.8 nm,若共存离子的特征发射谱线与该波长发生重叠,或离子在火焰原子化过程中于 242.8 nm 波段产生显著的背景辐射,会直接造成荧光检测背景值偏高、信号基线漂移,最终导致金的荧光强度测定结果失真,这类特异性光谱干扰也是仪器自带的氙灯扣背景技术难以消除的—该技术仅能去除简单的连续背景干扰,针对特征谱线重叠/邻近引发的光谱干扰,需依托活性炭富集实现干扰离子的有效分离。

化探样品各类共存离子中, Ti、Bi、Pb、Fe 为引发金光谱干扰的主要元素, Al 在高浓度下会产生辅助性连续背景干扰,而 K、Na、Ca、Mg、Zn、Cd、Cr 等为无明显光谱干扰元素。各主要干扰元素的作用机制为: Ti 的特征谱线波长为 242.7 nm,与金的 242.8 nm 检测波长几乎完全重叠,是最主要的谱线重叠型干扰元素; Bi 的 240.6 nm、Pb 的 242.0 nm 特征发射谱线与金的 242.8 nm 波长邻近,形成谱线邻近干扰,易造成金检测峰的拖尾与信号叠加; Fe 在火焰中会产生宽波段的连续背景辐射,在 242.8 nm 波段形成显著的背景抬升,放大整体光谱干扰效应; Al 在高浓度下会产生微弱的连续背景辐射,对上述主要元素的光谱干扰起到辅助增强作用。而 K、Na 等碱金属/碱土金属离子,其特征发射谱线波长与 242.8 nm 相差较大,且在本实验浓度下无明显连续背景辐射,对金的仪器光谱测定无显著干扰。

为探究不同共存离子对金测定荧光强度的影响规律,本研究参照化探样品中主要元素的含量范围配制待测液:将 K、Na、Ca、Mg、Fe、Al、Ti 配制成 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , Cu、Pb、Zn、Cr、Ba、Mn、P、V、Zr、Sr、Li、Rb、Sc、Co、Ni 配制成 1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , Cd、Bi、W、Sn、Mo、Tl、Ag、Se 配制成 100  $\text{ng}/\text{mL}$ ;并将该待测液分别稀释 2 倍、5 倍、10 倍,得到 4 个不同浓度梯度的待测液,按照实验步骤测定其荧光强度值。由图 8 可见,共存干扰离子对金测定的干扰程度随溶液中离子浓度的降低而显著减弱;且 4 个浓度梯度的待测液经活性炭富集处理后,荧光强度均显著降低且降幅基本一致。与空白样品相比,背景荧光强度值完全满足痕量金的测定要求,实验结果证实活性炭对共存干扰离子具有显著的分离效果。

活性炭能有效分离光谱干扰离子的核心机制与其表面电荷特性及对金的选择性吸附作用相关:活性炭的表面电荷主要由羧基、酚羟基等含氧官能团的电离状态决定,经盐酸预处理后,其表面含氧官能团会结合  $\text{H}^+$  而发生质子化反应,使活性炭整体带正电荷,对金在酸性体系中形成的氯络合阴离子  $[\text{AuCl}_4]^-$  产生强选择性吸附;而 Ti、Bi、Pb、Fe、Al 等光谱干扰离子,在王水的酸性消解体系中均以阳离子形式存在,难以被带正电的活性炭吸附,大多始终留在溶液相中,由此实现金与光谱干扰离子的初步相分离。

## 2.7 校准曲线、检出限和定量下限

参照 GB/T 27417-2017(合格评定 化学分析方法确认和验证指南)<sup>[33]</sup>中关于检出限和定量下限的评估方法,按照本文方法对样品空白进行 12 次平行测定,计算测定结果的标准偏差(SD),以检出限(LOD)=空白平均值+3×标准偏差(SD)、方法定量下限(LOQ)=空白平均值+10×标准偏差(SD)计算 LOD 和 LOQ。结果显示,本方法的检出限为 0.07  $\text{ng}/\text{g}$ ,定量下限为 0.14  $\text{ng}/\text{g}$ ,该数据优于 DZ/T 0279.35-2022(区域地球化学样品分析方法 第 35 部分:金量测定 泡沫塑料富集-火焰原子荧光光谱法)<sup>[34]</sup>规定的技术指标,表明本方法具备更高的灵敏度与精密度,可满足痕量金的精准检测需求。

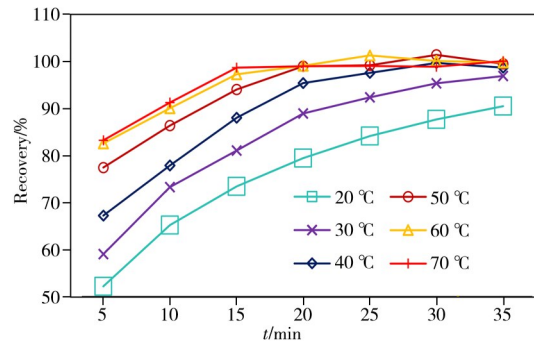


图 7 解脱液温度对回收率的影响  
Fig. 7 Effect of desorption solution temperature on recovery

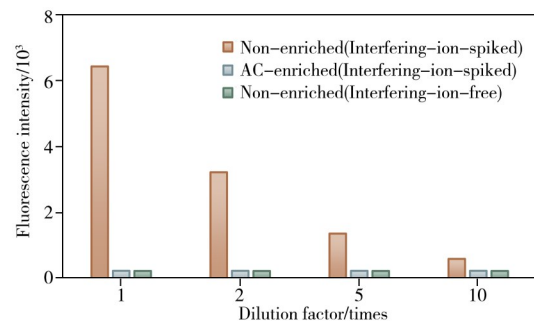


图 8 活性炭富集对共存干扰离子的分离消除影响  
Fig. 8 Effect of activated carbon enrichment on interfering ions separation and elimination

## 2.8 方法准确度和精密度实验

选择痕量金标准物质 GBW07805a、GBW07806a、GBW07243b、GBW07244b、GBW07245b、GBW07246a, 在优化条件下, 按照实验步骤进行12次平行测定。由表2可见, 检测结果的相对标准偏差(RSD)为4.4%~11%, 相对误差(RE)绝对值为2.7%~5.1%, 数据准确度和精密度均满足DZ/T 0130.4-2006(地质矿产实验室测试质量管理规范)<sup>[35]</sup>要求。

表2 本方法对标准物质的实验结果

Table 2 Experimental results of reference materials detected by this method

Reference material	Certified value /( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Results of twelve replicate determinations/( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Average value /( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	RSD/%	RE/%
GBW07805a	0.87	0.83, 0.72, 0.91, 0.88, 0.81, 0.68, 0.81, 0.87, 0.92, 0.85, 0.91, 0.72	0.83	9.8	5.1
GBW07806a	3.1	3.2, 3.1, 2.6, 2.8, 3.6, 3.1, 2.5, 2.7, 3.0, 2.6, 2.9, 3.2	2.94	11	5.1
GBW07243b	1.5	1.5, 1.4, 1.4, 1.5, 1.8, 1.6, 1.5, 1.6, 1.7, 1.6, 1.8, 1.3	1.56	10	3.9
GBW07244b	5.1	4.8, 4.8, 5.2, 5.0, 4.9, 4.9, 5.1, 4.8, 5.4, 5.1, 4.8, 4.6	4.95	4.4	2.9
GBW07245b	10.4	10.3, 10.1, 9.5, 9.7, 9.3, 10.2, 9.3, 11.3, 11.2, 9.6, 10.2, 9.6	10.03	6.7	3.6
GBW07246a	21.3	20.4, 21.2, 19.7, 19.9, 18.7, 22.2, 21.0, 20.8, 22.1, 21.4, 21.7, 19.5	20.7	5.3	2.7

## 2.9 方法对比实验

采用《区域地球化学样品分析方法 第35部分: 金量测定 泡沫塑料富集-火焰原子荧光光谱法》DZ/T 0279.35-2022标准方法<sup>[34]</sup>对“2.6”中的6个标准物质进行12次平行分析。由表3可知, 标准物质的相对标准偏差为5.8%~12%, 相对误差绝对值为0.88%~5.9%, 数据准确度和精密度均满足痕量金测定的质量要求。结合表2实验结果进行统计检验( $F$ 检验), 选择置信水平95%( $\alpha=0.05$ ), 临界值 $F_{(11, 11, 0.05)}=2.82$ , 6个标准物质计算得到的 $F$ 值为1.47~2.57, 均小于临界值2.82, 说明两种检测方法数据没有显著性差异, 符合性较好。

表3 标准方法测定的标准物质实验结果

Table 3 Experimental results of reference materials detected by standard method

Reference material	Certified value /( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Results of twelve replicate determinations/( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Average value /( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	RSD/%	RE/%
GBW07805a	0.87	0.82, 1.05, 0.77, 0.82, 0.86, 0.92, 0.78, 0.93, 0.71, 0.83, 0.95, 0.74	0.85	12	2.5
GBW07806a	3.1	2.9, 2.9, 2.6, 3.2, 3.1, 2.7, 2.8, 2.8, 3.3, 2.7, 2.9, 3.1	2.92	7.4	5.9
GBW07243b	1.5	1.4, 1.5, 1.7, 1.5, 1.6, 1.4, 1.6, 1.5, 1.3, 1.4, 1.6, 1.8	1.53	9.3	1.7
GBW07244b	5.1	4.7, 5.4, 4.6, 4.9, 5.2, 5.1, 4.7, 4.5, 5.1, 4.8, 5.2, 4.7	4.91	5.8	3.7
GBW07245b	10.4	10.5, 10.7, 11.1, 11.7, 9.6, 9.8, 9.4, 11.3, 9.1, 8.8, 11.3, 10.4	10.31	9.3	0.88
GBW07246a	21.3	21.2, 23.5, 19.4, 17.9, 22.6, 18.5, 22.5, 19.1, 19.4, 20.7, 21.4, 20.9	20.6	8.5	3.3

## 3 结论

本研究建立了一套优化的四酸消解-活性炭富集-FAFS联用技术体系, 采用四酸消解体系保证了活性炭的富集效率, 辅以旋涡混匀仪和高速离心机, 优化富集和解脱条件, 强化了富集与解脱过程的液-固相间传质效率。经方法验证, 本方法检出限(0.07 ng/g)与定量下限(0.14 ng/g)均优于标准方法(DZ/T 0279.35-2022), 精密度与准确度均满足化探样品痕量金分析的质量控制要求。在95%置信水平下, 测定结果与标准方法无显著性差异。本方法适用于化探样品中痕量金的检测, 可为区域地质勘查、矿产资源评价等相关工作提供精准可靠的检测数据支撑, 填补了活性炭富集和FAFS联用的技术空白, 丰富了化探样品痕量金检测的技术体系, 具有良好的实际应用价值。

### 参考文献:

- [1] Liu X L, Sun W J, Wen T Y, Wang T F, Wang K K, Liu Z C. *Metall. Anal.* (刘向磊, 孙文军, 文田耀, 王腾飞, 王凯凯, 刘宗超. 冶金分析), **2022**, 42(12): 23-35.
- [2] Chen Y H, Meng X W, Wang L C. *Gold*(陈永红, 孟宪伟, 王立臣. 黄金), **2022**, 43(1): 105-112.
- [3] Chen Y H, Han B B, Lu X G, Wang J, Hong B. *Gold*(陈永红, 韩冰冰, 芦新根, 王菊, 洪博. 黄金), **2025**, 46(1): 56-63.
- [4] Yang J, Tang R L, Xu J L. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (杨菊, 唐瑞玲, 徐进力. 中国无机分析化学), **2021**, 11(3): 36-41.

- [5] Lu H C, Ye Z X, Ding Y, Xiong T, Gong C. *Metall. Anal.* (陆海川, 叶芝祥, 丁洋, 熊韬, 龚仓. 冶金分析), **2022**, 42(1): 64–70.
- [6] Peng M, Li Q. *Yunnan Chem. Technol.* (彭萌, 李麒. 云南化工), **2021**, 48(4): 79–81.
- [7] Zhang J, Yang G Y. *Metall. Anal.* (张洁, 阳国运. 冶金分析), **2018**, 38(11): 18–23.
- [8] Qiu H X, Yang J B, Bian P S, Chen C, Zhang S. *Metall. Anal.* (邱红绪, 杨建博, 边朋沙, 陈超, 张硕. 冶金分析), **2019**, 39(12): 31–37.
- [9] Ma J Z, Li C, Zhang M J, Xiong Y X. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (马景治, 李策, 张明杰, 熊玉祥. 中国无机分析化学), **2020**, 10(2): 48–51.
- [10] Liu J, Yan H L, Lian W L, Chen H F, Wang L, Yu Y H. *Metall. Anal.* (刘军, 闫红岭, 连文莉, 陈浩凤, 王琳, 于亚辉. 冶金分析), **2016**, 36(7): 25–33.
- [11] Wang P, Men Q N, Gan L M, Yang K. *Spectrosc. Spectral Anal.* (王鹏, 门倩妮, 甘黎明, 杨可. 光谱学与光谱分析), **2022**, 42(8): 2334–2339.
- [12] Zhao X P, Wang M J, Sha Y M, Yuan B, Jiao W L. *Acta Petrol. Mineral.* (赵学沛, 王明军, 沙艳梅, 袁波, 焦万里. 岩石矿物学杂志), **2019**, 38(3): 424–430.
- [13] Zhao Y Q. *Polyest. Ind.* (赵延庆. 聚酯工业), **2024**, 37(4): 12–14.
- [14] Chen J W, Li Y M, Song S X, Song J T, Chu L. *Rock Miner. Anal.* (陈景伟, 李玉明, 宋双喜, 宋江涛, 初琳. 岩矿测试), **2015**, 34(3): 314–318.
- [15] He T, Wang P, Gan L M, Wang X, Zhang X X, Jing B Q, Kang D, Zhao L Q, Ba T E, Wu Y J. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (何涛, 王鹏, 甘黎明, 王西, 张晓星, 井斌强, 康栋, 赵林强, 巴特尔, 吴颜君. 中国无机分析化学), **2024**, 14(7): 973–979.
- [16] He T, Wang P, Men Q N, Gan L M, Zhang X X, Song Y T, Cheng Y. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (何涛, 王鹏, 门倩妮, 甘黎明, 张晓星, 宋永涛, 程毅. 中国无机分析化学), **2024**, 14(4): 429–435.
- [17] Yao M X, Mao X J, Guo X R, Sun Q L, Ni W S. *Metall. Anal.* (姚明星, 毛香菊, 郭晓瑞, 孙启亮, 倪文山. 冶金分析), **2022**, 42(8): 48–54.
- [18] Zhao D Y. *Gold* (赵东阳. 黄金), **2019**, 40(11): 73–75.
- [19] Liu D L, Gao S L, Huang L. *Gold* (刘德林, 高树林, 黄炼. 黄金), **2011**, 32(6): 53–56.
- [20] Liu T T, Huang D L. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (刘彤彤, 黄登丽. 中国无机分析化学), **2021**, 11(2): 45–50.
- [21] Wang X Q, Zhao Y N, Liang Q, Zhang L M, Zhang H, Yan H Y, Yu W L. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (王小强, 赵亚男, 梁倩, 张丽曼, 张会, 颜蕙园, 余文丽. 中国无机分析化学), **2022**, 12(3): 110–114.
- [22] Li J Y. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (李杰阳. 中国无机分析化学), **2021**, 11(3): 60–65.
- [23] Shen Y M, Luo Z D, Guo X B, Wu G, Wang C R, Fu A R, Gao S L, Xiao F. *Rock Miner. Anal.* (申玉民, 罗治定, 郭小彪, 吴刚, 王趁荣, 付爱瑞, 高树林, 肖凡. 岩矿测试), **2020**, 39(1): 127–134.
- [24] Liu Y H, Wang Z C, Xue D S, Yang Y H, Li W J, Cheng H, Patten C, Wan B. *At. Spectrosc.*, **2020**, 41(3): 131–140.
- [25] Sun Q L, Mao X J, Guo X R, Zhang H L, Ni W S. *Metall. Anal.* (孙启亮, 毛香菊, 郭晓瑞, 张宏丽, 倪文山. 冶金分析), **2021**, 41(7): 10–16.
- [26] Mao X J, Yao M X, Guo X R, Wang T T, Ni W S, Cheng C. *Metall. Anal.* (毛香菊, 姚明星, 郭晓瑞, 王甜甜, 倪文山, 程诚. 冶金分析), **2023**, 43(8): 24–30.
- [27] Wang N, Sun X D, Huo D. *Spectrosc. Spectral Anal.* (王楠, 孙旭东, 霍地. 光谱学与光谱分析), **2019**, 39(8): 2614–2617.
- [28] Xiao F, Zhang T Y, Zhang L P, Liu L, Mao X J, Ni W S. *Rock Miner. Anal.* (肖芳, 张田园, 张丽萍, 刘璐, 毛香菊, 倪文山. 岩矿测试), **2024**, 43(5): 734–743.
- [29] Hao Y P, Shi J Y, Fan Y M. *Chem. Ind. Times* (郝雅萍, 石佳颖, 范玉梅. 化工时刊), **2022**, 36(10): 17–19.
- [30] Zan M J. *Shanxi Chem. Ind.* (咎敏娇. 山西化工), **2021**, 41(2): 49–51.
- [31] Wang X, Liu J F, Gan L M, Li R H, Wang X, Wei X, He T. *Rock Miner. Anal.* (王啸, 刘玖芬, 甘黎明, 李荣华, 王西, 魏欣, 何涛. 岩矿测试), **2025**, 44(1): 1–11.
- [32] Chen K, Li Z, Wang P, Chen S X, Tang Z, Zhou Q. *Chem. Anal. Meterage* (陈奎, 李哲, 王沛, 陈思旭, 唐珍, 周倩. 化学分析计量), **2025**, 34(12): 94–100.
- [33] GB/T 27417–2017. Guidelines for Validation and Verification of Chemical Analysis Methods in Conformity Assessment. National Standards of the People's Republic of China (合格评定 化学分析方法确认和验证指南. 中华人民共和国国家标准).
- [34] DZ/T 0279.35–2022. Methods for Analysis of Regional Geochemical Samples—Part 35: Determination of Gold Content—Foam Plastic Enrichment—Flame Atomic Fluorescence Spectrometry. Geological and Mineral Industry Standards of the People's Republic of China (区域地球化学样品分析方法 第35部分: 金量测定 泡沫塑料富集-火焰原子荧光光谱法. 中华人民共和国地质矿产行业标准).
- [35] DZ/T 0130.4–2006. Specifications for Quality Management of Laboratory Testing in Geology and Mineral Resources—Part 4: Chemical Composition Analysis of Regional Geochemical Survey Samples. Geological and Mineral Industry Standards of the People's Republic of China (地质矿产实验室测试质量管理规范 第4部分: 区域地球化学调查样品化学成分分析. 中华人民共和国地质矿产行业标准).