

PAN 沉淀富集、ICP-AES 法测定岩石 中 31 个微量元素

地质部宜昌地质矿产研究所 黄金钰 王宏中

感耦高频等离子体发射光谱分析要求在总盐分浓度较低的溶液中进行，因此在测定岩石中的微量元素时，一般需要分离大量的基体元素。

PAN 不仅可作显色剂和金属指示剂，还可作萃取剂，此外还能与多种金属离子即使是微量元素也形成难溶性的沉淀。

本文在文献^[1-3]的基础上，对铜、镍、铁、铈、钽及稀土等 40 多个元素在不同条件下用 PAN 进行沉淀试验。最后确定在 pH 8 时，使 PAN 与待测金属

离子生成沉淀，并选择 5% 的盐酸溶液洗沉淀物，使大量的碱金属和碱土金属及大部分铁、铝等基体元素得以分离（残存的部分杂质不影响测定），以等离子体发射光谱测定铈、钽、钨、钒、钼、镉、镍、钛、钪、锰、钒、铅、锌、锡、镉、钨、镧、铈、铀、铯、钆、铋、钪、钪、钪、铈、钪、铈、钪、钪、钪、钪、钪、钪、钪、钪、钪、钪、钪、钪等 31 个微量元素。方法快速、简便，灵敏度较高，精度可满足地质科研工作的要求。

混 合 标 准 溶 液

表 1

含量 r/ml	标 准 号	I	II	III	含量 r/ml	标 准 号	I	II	III
元素					元素				
Cu	2		0.2		Dy ₂ O ₃	1		0.1	
ZrO ₂	4		0.4		Ho ₂ O ₃	1		0.1	
ThO ₂	7.5		0.75		Er ₂ O ₃	1		0.1	
V ₂ O ₅	10		1		Tm ₂ O ₃	1		0.1	
Ta ₂ O ₅	20		2		Lu ₂ O ₃	1		0.1	
Nb ₂ O ₅	20		2		La ₂ O ₃	2		0.2	
Co	20		2		Y ₂ O ₃	2		0.2	
NiO	20		2		Sm ₂ O ₃	2		0.2	
HfO ₂	20		2		Gd ₂ O ₃	2		0.2	
MoO ₃	20		2		CeO ₂	10		1	
Cr ₂ O ₃	20		2		Pr ₂ O ₁₁	10		1	
MnO	40		4		Nd ₂ O ₃	10		1	
CdO	40		4		Ga				2
TiO ₂	100		10		GeO ₂				2
Sn	100		10		Sb				4
In	100		10		Re				10
Tl	100		10		Bi				4
Pb	100		10		SrO				2
ZnO	100		10		B ₂ O				2
Sc ₂ O ₃	1		0.1		Fe ₂ O ₃				25
Yb ₂ O ₃	1		0.1		CaO				32
Eu ₂ O ₃	1		0.1		MgO				32
Tb ₄ O ₇	1		0.1		Al ₂ O ₃				32

一、主要试剂

PAN 0.5% 无水乙醇溶液。

缓冲液 pH 8 102.6 克氯化铵溶于水，加入 8 毫升氨水，用水稀释到 2000 毫升。

内标 I 每毫升含镓、钯各 30 微克。

内标 II 每毫升含镓、钯各 13.5 微克。

基体溶液 每毫升含三氧化二铁、三氧化二铝各 5 毫克；氧化钙、氧化镁各 1 毫克。

混合标准溶液：各元素浓度见表 1。

二、沉淀富集条件的选择

1. 沉淀 pH 值的选择

取标准溶液 9 份，用稀盐酸和氨水调节 pH 分别为 2、3、4、5、6、7、8、9、10，加入 0.5% PAN 溶液 5 毫升，在 60℃ 保温 30 分钟，放置 1 小时，过滤，用 5% 盐酸溶洗沉淀或用硝酸—过氯酸处理沉淀，制成 10 毫升溶液，用等离子体光谱测定。

试验表明 PAN 能与除镉金属、砷土金属外的大多数金属元素生成难溶性络合物沉淀。如图 1 所示：

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
		Ce Pr Nd			Pm		Sm Eu Gd Tb			Dy Ho Er Tm Yo Lu								
		Th		Pa U		Np Pu												

图 1 能与 PAN 生成沉淀的元素

图中虚线外的元素未试验，实线内的元素能与 PAN 生成沉淀。其中稀土和铁在 pH>3 沉淀，铜、锌、镍、钨、锡、铈、铈、铈、铝和钴在 pH>6 沉淀，钛、锆、钽、铪、铬、钒、钨、和锰在 pH>7 沉淀，钍在 pH>5 沉淀，以及镓在 pH 6-7 沉淀。

2. 沉淀体积、温度及放置时间的影响

沉淀的体积、温度及放置时间对沉淀的影响不大。本试验在 50~100 毫升体积中沉淀，60~80℃ 的温度下保温 30 分钟，并在室温下放置 30~120 分钟。在上述条件范围内，对结果没有影响。

3. 沉淀的处理

我们先后试验了三种不同方法来处理 PAN 与待测元素所形成的沉淀以制取分析溶液。

(1) 将沉淀连同滤纸一起用硝酸—高氯酸处理，除去有机物，然后以盐酸溶解。

(2) 将沉淀连同滤纸一起灰化、灼烧，然后以盐酸处理，制成分析溶液。

(3) 以热的 5%~10% 的盐酸直接溶洗沉淀于原烧杯中，蒸到小体积，制成分析溶液。

实验表明三种方法各有利弊。前两种方法优缺点相近，优点是除 31 个元素外尚可测定钍和铀，缺点是用硝酸—高氯酸处理时钍几乎全部损失，在高

温处理过的残渣中，稀土不能被盐酸完全分解，致使回收率降低，特别是全部铁、铝都转入分析溶液，盐份增加，不能进一步缩小体积，降低了测定的灵敏度和精度。后一种方法的缺点是钍、铀不能被稀盐酸溶洗下来，不能测定，钨、锌、镍也溶洗不完全，回收结果偏低。其优点是能够分离大部分铁、铝，减少了溶液的盐分浓度，便于进一步浓缩富集，提高了测定灵敏度和精度。因而选取了后一种方法。对钨、锌、镍的结果偏低现象利用将标准与试样同样处理的方法来校正其工作曲线，以达到校正分析结果的目的。

4. 溶洗沉淀时盐酸酸度和用量的选择

沉淀中主要的杂质是铁铝，此外尚有被吸附的少量钙、镁，要求进一步分离。我们分别以 1%、3%、5%、10% 的热盐酸分多次溶洗沉淀物，收集体积每次 15 毫升。试验表明：用 5~10% 的盐酸溶洗沉淀，收集体积在 45~60 毫升时，钍、铀完全不被溶解，铜、铁、铝仅部分溶解，在被测的 31 个元素中除钨、锌、镍有少量残留外，其他元素均能完全溶解，我们最后选取的盐酸酸度为 5%。若盐酸的酸度和体积增大，溶解的铁、铝也相应增加。不同酸度及用量的盐酸溶洗沉淀物的情况见图 2。

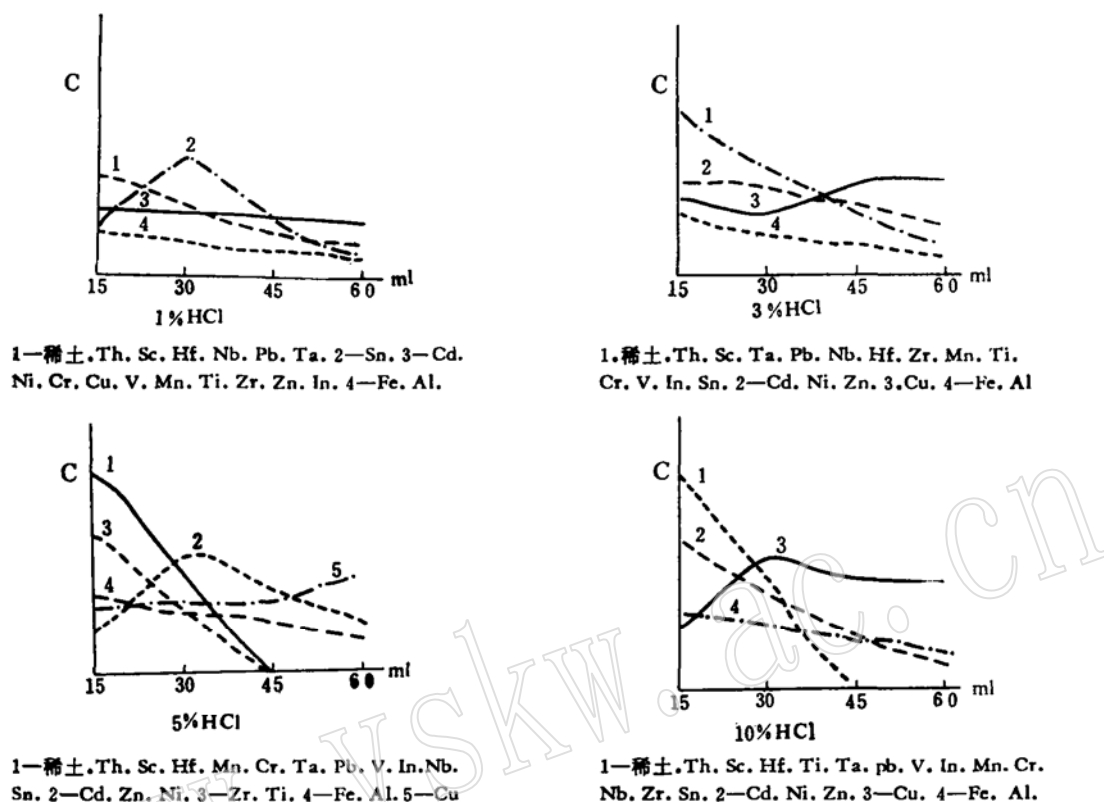


图 2 溶解沉淀酸度及用量选择

三、分析手续:

称 1 克试样于铂金坩埚中, 加入 2 毫升 1:1 盐酸, 20 毫升氢氟酸, 在中温电热板上加热, 蒸至近于干, 加入约 3 克氢氧化钠, 在 540℃ 的马弗炉中熔融 20 分钟, 取出冷后用 50 毫升 10% 盐酸提取, 洗出坩埚, 用氨水和盐酸调节 pH 为 8, 加入缓冲液 10 毫升, 0.5% PAN 溶液 5 毫升, 搅匀, 在 60~80℃ 电热板上保温 30 分钟, 取下在室温下放置 30~120 分钟, 用中速滤纸过滤, 用水洗烧杯 2~3 次, 洗沉淀 6~7 次, 用约 60 毫升 10% 热盐酸分多次溶洗沉淀于原烧杯中。弃去残留沉淀和滤纸, 溶液再用氨水调节 pH 为 8, 加入缓冲液 10 毫升, 补加 0.5% PAN 2

毫升, 重新沉淀一次。沉淀用 50 毫升热的 5% 盐酸分多次溶洗于原烧杯中, 溶液在电热板上浓缩到 10 毫升左右, 转入 25 毫升比色管中, 加入内标 I 1 毫升, 用水稀释到 20 毫升 (如部分元素含量高需稀释时, 可吸 1 毫升试液, 加内标 II 1 毫升, 加基本溶液 0.5 毫升, 用 10% 盐酸稀释到 10 毫升)。用等离子体光谱测定。

另分别取标准液 II 2 毫升、8 毫升、标准液 I 3.2 毫升与样品同样沉淀处理, 以校正镭、锌、镍的工作曲线。其它被测元素均不需校正。

四、标准系列配制

按表 2 所列分取标准溶液的毫升数, 分取混合

标准系列配制

表 2

毫升数 标准号	点	1	2	3	4	5	6	7	8
标准 I		—	—	—	—	—	1.6	3.2	6.4
标准 II		0.5	1	2	4	8	—	—	—

标准溶液于25毫升比色管中,加入基体溶液1毫升,内标I 1毫升,以10%盐酸稀到20毫升,备测。

五、光谱测定

1. 仪器设备和工作条件

高频发生器 改装的 GP 3.5-E 型高频感应加热设备。阳流 0.7 安, 栅流 180 毫安。工作线圈内径 25 毫米, 以直径 5 毫米的紫铜管绕 1.6 圈。等离子炬管内喷嘴距工作线圈下部 2 毫米, 观测高度约 18 毫米。

雾化去溶装置 玻璃同轴雾化器, 雾化氩气压力 2 公斤/厘米², 流速 0.8 升/分, 以钢制缓冲瓶稳

压, 溶液提升量为 1.5 毫升/分。去溶加热温度 200℃。

氩气流速 等离子气为 0.4 升/分, 冷却气为 13 升/分。

摄谱仪 WPG100型一米平面光栅摄谱仪, 一级光谱, 光栅闪耀波长 3000 Å。摄谱两次, 中间波长分别为 2700 Å 和 3700 Å, 狭缝宽 15 微米。水洗予燃 40 秒, 曝光 30 秒。

天津 II 型相板, 测光用 P 标尺。

2. 分析线对和测定范围见表 3

3. 工作曲线略

六、分析结果与讨论

分析线对和测定范围表

表 3

分析线 Å	测定范围		分析线 Å	测定范围	
	r/ml	ppm		r/ml	ppm
Cd I 2288.02	0.1—13	2.0—260	Dy II 3531.70	0.0025—0.32	0.05—6.4
Lu II 2615.42	0.0025—0.32	0.05—6.4	Tb II 3509.17	0.01—0.32	0.2—6.4
Hf II 2638.71	0.05—6.4	1.0—130	Ce II 3577.46	0.1—3.2	2.0—64
Ta II 2685.17	0.1—6.4	2.0—130	Cr I 3578.69	0.05—6.4	1.0—130
Pb I 2833.06	0.25—32	5.0—640	Y II 3601.92	0.005—0.64	0.1—13
Sn I 2840.00	0.25—32	5.0—640	Sm II 3604.28	0.04—0.64	0.8—13
V II 2924.02	0.05—3.2	1.0—64	Sc II 3613.84	0.0025—0.32	0.05—6.4
Nb II 2950.88	0.05—6.4	1.0—130	Er II 3692.65	0.01—0.32	0.2—6.4
In I 3039.36	0.25—32	5.0—640	Gd II 3768.39	0.04—0.64	0.8—13
Yb II 3289.37	0.0025—0.16	0.05—3.2	Th II 4019.13	0.04—2.3	0.8—46
Zn I 3345.02	0.5—32	10—640	Nd II 4061.09	0.05—3.2	1.0—64
Ni I 3414.76	0.05—6.4	1.0—130	Pr II 4062.81	0.1—3.2	2.0—64
Zr II 3438.23	0.01—1.3	0.2—26	La II 4086.72	0.01—0.64	0.2—13
Mn II 3441.98	0.3—13	4.0—260	Eu II 4129.70	0.005—0.32	0.1—6.4
Ti II 3444.31	0.25—32	5.0—640			
Ho II 3456.00	0.005—0.32	0.1—6.4			
Tm II 3462.20	0.005—0.32	0.1—6.4			
				内标线(Å)	
			Ga I 2943.64		(用于波长 < 3100 Å 的分析线)。
			Pd I 3421.24		(用于波长 > 3200 Å 的分析线)。

注: 测定范围的含量系按取样 1 克计, 除 Pb、Sn、In 外, 其余均以氧化物计。

1. 标准回收结果

分别取不同含量的混合标准溶液, 加入铁、铝、钙、镁基体元素各 100 毫克, 按分析手续用 PAN 沉淀, 以 5% 热盐酸溶洗沉淀, 制成分析溶液。所得回收结果列于表 4。

从表 4 可以看出, 回收率绝大部分都在 90% 以上, 唯镉、锌、镍的回收率明显偏低, 这主要是其

与 PAN 生成的沉淀不能为稀盐酸所完全溶洗下来。在实际样品分析时, 我们采取的措施是分别取三份不同含量的标准溶液, 加入基体元素, 与样品同样进行沉淀处理以校正镉、锌、镍的工作曲线。

2. 样品分析结果

样品分析结果对照列于表 5。

标准回收结果

表 4

项 目	加入量 (微克/毫升)	回收量 (微克/毫升)	回收率 (%)	项 目	加入量 (微克/毫升)	回收量 (微克/毫升)	回收率 (%)
Nb ₂ O ₅	0.20	0.31	155	In	1.0	1.1	110
	1.0	0.99	99		5.0	5.0	100
	4.0	3.4	85		20	20	100
Ta ₂ O ₅	0.20	0.14	70	Sn	1.0	1.1	110
	1.0	0.90	90		5.0	5.8	116
	4.0	4.3	108		20	20.9	105
ZrO ₂	0.04	0.039	98	La ₂ O ₃	0.10	0.10	100
	0.20	0.21	106		0.40	0.44	110
	0.80	0.79	99	CeO ₂	0.50	0.46	92
HfO ₂	0.20	0.19	95		2.0	2.0	100
	1.0	1.03	103	Pr ₆ O ₁₁	0.50	0.50	100
	4.0	3.8	95		2.0	2.3	115
ThO ₂	0.38	0.36	95	Nd ₂ O ₃	0.50	0.50	100
	1.44	1.50	104		2.0	2.2	110
Se ₂ O	0.010	0.010	100	Sm ₂ O ₃	0.10	0.10	100
	0.050	0.050	100		0.40	0.40	100
	0.20	0.21	105	Eu ₂ O ₃	0.050	0.045	90
Cr ₂ O ₃	0.20	0.19	95		0.20	0.21	105
	1.0	1.0	100	Gd ₂ O ₃	0.10	0.10	100
	4.0	3.6	90		0.40	0.41	103
NiO	0.20	0.12	60	Tb ₄ O ₇	0.050	0.046	92
	1.0	0.60	60		0.20	0.21	105
	4.0	2.6	65	Dy ₂ O ₃	0.050	0.044	88
TiO ₂	1.0	0.96	96		0.020	0.19	95
	5.0	4.5	90	Ho ₂ O ₃	0.050	0.046	92
	20	17	85		0.20	0.22	110
V ₂ O	0.10	0.11	110	Er ₂ O ₃	0.050	0.040	80
	0.50	0.48	96		0.20	0.19	95
	2.0	2.0	100	Tm ₂ O ₃	0.050	0.044	88
MnO	0.40	0.42	105		0.20	0.21	105
	2.0	1.8	90	Yb ₂ O ₃	0.010	0.010	100
	8.0	8.4	105		0.050	0.048	96
Pb	1.0	1.03	103		0.20	0.16	80
	5.0	4.6	93	Lu ₂ O ₃	0.010	0.010	100
	20	20	100		0.050	0.050	100
ZnO	5.0	2.4	48		0.20	0.21	105
	20	10.0	50	Y ₂ O ₃	0.10	0.086	86
CdO	0.40	0.27	68		0.40	0.35	88
	2.0	1.4	69				
	8.0	5.7	72				

样品分析结果对照表

表 5

结果 (ppm) 项目	1		2		3		4		5	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
La ₂ O ₃	21.5	21.0	15.5	13.5	56.1	66	2.3	1.8	25	27
CeO ₂	52.2	48.0	36	27	155	160	32	32	65	64
Pr ₆ O ₁₁	6.4	8.7	5.2	5.7	30	29.4	11	9.8	7.6	11.6
Nd ₂ O ₃	21.9	19.0	12.8	10.4	110	88	40	27	17	17
Sm ₂ O ₃	5.6	7.4	3.8	3.9	53.9	44	23	16.4	42	62.4
Eu ₂ O ₃	0.47	<0.5	0.23	<0.5	1.7	1.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Gd ₂ O ₃	5.1	5.4	3.9	3.2	64	60	35	42	2.6	4.0
Tb ₄ O ₇	1.3	2.4	0.8	1.08	11.8	11.2	8.3	8.2	0.75	1.5
Y ₂ O ₃	37	40	13.3	11.0	140	140	400	400	31	20
Dy ₂ O ₃	6.3	6.5	2.5	1.8	46	48	61	64	3.8	4.3
Ho ₂ O ₃	1.4	1.5	0.5	0.42	6.9	6.4	12	13	0.95	1.1
Er ₂ O ₃	4.0	3.9	0.77	0.72	13	11.7	40	44	2.7	3.2
Tm ₂ O ₃	0.7	0.98	0.1	<0.1	2.3	2.4	6.3	5.4	0.61	0.84
Yb ₂ O ₃	4.6	6.0	0.6	0.68	14	15	50	60	5.8	6.6
Lu ₂ O ₃	0.97	1.1	0.19	0.20	3.2	1.4	4.3	3.0	0.87	0.62
Sc ₂ O ₃	7.1	5.4	4.4	4.5	8.6	7.8	9.5	10.5	6.0	6.1
ThO ₂		18.0		7.2		60		24		24
Pb	59	38	38	24	37	24	130	94	24	14
ZnO	460	300	10	13	240	220	160	170		<10
CdO	3.8	3.4	2.3		3.0	1.6	2.3	2.0	3.4	2.2
Sn	36	34	36	40	102	124	51	64	23	20
Cr ₂ O ₃	7.2	6.6	220	260	39	32	9.5	7.6	18	18
NiO	33	30	28	25.6	30	52	22	34	14	14
V ₂ O ₅	8.0	7.0	6.0	6.4	25	26	2.5	2.0	0.7	<1.0
TiO ₂	1200	1300	1440	1500	2000	2000	240	230	160	140
MnO	900	910	320	340	840	920	720	680	520	520
In		23		18		64		22		34
Nb ₂ O ₅		54		37		320		78		160
Ta ₂ O ₅		5.3		3.9		20		4.6		15
ZrO ₂		96		81		340		110		24
HfO ₂		4.2		3.0		28		3.6		2.8

注 表 5 中 II 为本法结果; I 为其他方法结果, 其中 1—3 号样稀土结果为外检结果。

参 考 文 献

科学出版社 26~52

〔1〕 北京化工厂, 1972, 《特效试剂及其用途》

〔2〕 湖南区测队, 1977, 《地质实验》33 第四辑

〔3〕 李其英, 1980, 《青海地质实验》9, 9。

PAN Enriching and ICP-AES Determination
of 31 Trace Elements in Rocks

Huang Jinkun, Wang Hongzhong

A method for ICP-AES determination of 31 trace elements in rocks with PAN enriching

was studied. These elements were precipitated with PAN in a chloride solution of pH 8. The Precipitate was then dissolved in 5% HCl solution. The dissolved amounts of iron and aluminium were so small that they could not cause interference in the determination. In this method the concentrations of Nb, Ta, Hf, Th, Sc, Cr, Ni, Ti, V, Mn, Pb, Zn, Sn, Cd, In, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu and Y were determined simultaneously by ICP-AES method.

无火焰原子吸收法测定化探样中痕量银和镉

(地质部岩矿测试技术研究所) 李琴华 高建国

化探样中的痕量银和镉 (0.0xppm) 不经分离直接用无火焰原子吸收法测定银和镉是困难的。宫本益夫曾用dowex 1×8阴离子树脂分离和富集电解铜中的银^[1]；辽宁地质局中心实验室曾用717阴离子树脂分离和富集化探样中的镉^[2]；F. Bea. Barredo和C. Polo polo曾用dowex 1×8阴离子树脂分离硅酸盐岩石中的金、银和镉后，用无火焰原子吸收法测定^[3]。本工作参考了他人的工作，结合我们的工作情况，确定了实验条件。其绝对灵敏度银为 1.5×10^{-11} 克，镉为 1×10^{-11} 克。

实验部分：

1. 试剂及装置：

银标准溶液：0.1575克硝酸银溶于水中，加1~2毫升硝酸，稀释至1升。此溶液每毫升含银100微克（贮备在棕色瓶中）。用时稀释100倍，即为每毫升含1微克银。

镉标准溶液：准确称取光谱纯氧化镉0.1142克，溶于盐酸中，移入500毫升容量瓶中，酸度为1%，每毫升含200微克镉；将此溶液稀释成每毫升含1微克镉的标准溶液。

717阴离子交换树脂：80~100目，先用水浸泡，除去细末，用2N氢氧化钠浸泡1~2小时后，用水洗至中性，再用4N盐酸浸泡1~2小时后用水洗至中性，备用。

树脂再生：1.5N硝酸淋洗银、镉后，先用水把树脂洗至中性，然后用4N盐酸30毫升洗交换柱，使树脂转成氯型，再用水洗至中性，备用。

南京I型原子吸收分光光度计，附HGA-72型石墨炉，日立56型记录仪。

2. 操作步骤：

取一定量的银和镉置于烧杯中，加5毫升浓盐



图 1 离子交换柱

1—交换柱贮液部份，体积为25~30毫升。2—交换柱装树脂部份，内径为8毫米，长度为80毫米。柱的上端和末端填上玻璃毛

酸蒸干，再用5毫升浓盐酸提取，然后稀释至100毫升，使其酸度为0.6N。以2~3毫升/分的流速上柱（已用0.6N盐酸平衡过的），待溶液流至树脂层时用50毫升0.6N盐酸分三次洗烧杯及交换柱，待溶液流至树脂层时，用30毫升1.5N硝酸淋洗银和镉，用50毫升容量瓶承接，然后用水冲至刻度，此液与标准系列一起用无火焰原子吸收法测定。测量条件为：

波长：银3280.7 Å，镉2288 Å。

光源：空心阴极灯（上海电光仪器厂产）。

灯电流：银5毫安，镉10毫安。

狭缝：4 Å

响应：1

烘干温度与时间：银 100℃ 25秒；

镉 100℃ 25秒。

灰化温度与时间：银 500℃ 25秒；

镉 450℃ 25秒。

原子化温度与时间：银 2200℃ 6秒（停气）；

镉 1600℃ 6秒（停气）。

热排除温度与时间：银：2500℃ 5秒；

镉：2500℃ 5秒。

氩气流量：1.7升/分。