

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dowex1×8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。

进样体积 20~50 微升。

实验条件的选择:

一、717 阴离子树脂 交换分离的条件选择

1. 上柱溶液酸度与树脂对银、镉的吸附: 取银 1 微克置于 100 毫升烧杯中, 加热至干, 用不同量的浓盐酸提取, 然后调节到所需酸度 0.1N、0.3N、0.6N、1N、1.2N、1.5N、1.8N、2.0N 并使总体积为 100 毫升。通过已用同样浓度盐酸平衡过的交换柱。以下按操作步骤进行。用同样的操作步骤做上柱溶液酸度与树脂对 1 微克镉的吸附。

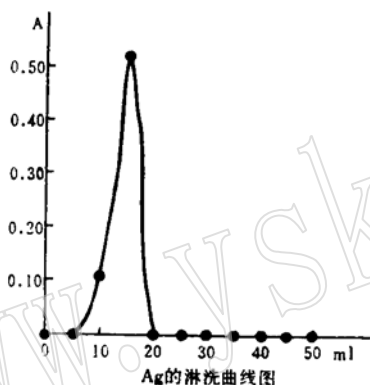


图 2 A_g 的淋洗曲线图

至 20 毫升银全部淋洗下来, 而镉从 0~15 毫升全部淋洗下。为此承接 30 毫升淋洗液供测定银镉用。

二、无火焰原子吸收法测定条件的选择

1. 灰化温度的选择: 固定烘干温度 100℃, 原子化温度 2200℃, 热除残温度 2500℃, 作银的灰化温度试验。固定烘干温度 100℃, 原子化温度 1600℃, 热除残温度 2500℃, 作镉的灰化温度试验。其它条件按操作步骤所述。

实验表明, 灰化温度在 630℃ 以下银的吸光度为恒值, 在 550℃ 以下, 镉的吸光度为恒值。选用 500℃ 为银的灰化温度, 450℃ 为镉的灰化温度。

2. 原子化温度的选择: 固定烘干温度 100℃, 灰化温度 500℃, 热除残温度 2500℃, 其他操作条件按操作步骤所述, 作银的原子化温度试验。烘干温度 100℃, 灰化温度 450℃, 热除残温度 2500℃, 其它条件按操作步骤所述, 作镉的原子化温度选择。

由实验表明, 在 1900~2300℃ 之间银的吸光度

为恒值。在 1200~1750℃ 之间镉的吸光度为恒值。故选择 2200℃ 作为银的原子化温度, 1600℃ 作为镉的原子化温度。

在此条件下铅、锌、铋、金也被吸附。

2. 银、镉的淋洗曲线: 取 1 微克银置于 100 毫升烧杯中。以下按操作步骤进行。淋洗时用 10 份 5 毫升 1.5N 硝酸淋洗交换柱, 承接于 10 个 10 毫升比色管中, 用水稀释至刻度, 将此液用无火焰原子吸收法测定银, 结果见图 2。

用同样的操作步骤作 1 微克镉的淋洗曲线。结果见图 3。

从 2、3 图可以看出用 1.5N 硝酸淋洗时, 从 5

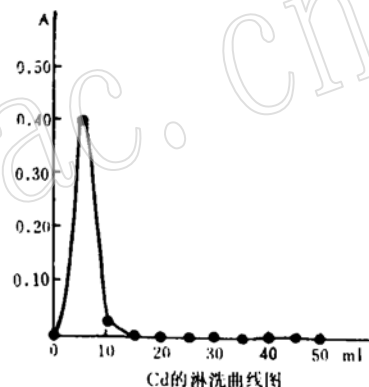


图 3 Cd 的淋洗曲线图

为恒值。在 1200~1750℃ 之间镉的吸光度为恒值。故选择 2200℃ 作为银的原子化温度, 1600℃ 作为镉的原子化温度。

3. 不同石墨管在停气和吹气时对灵敏度的影响: 分别做了普通石墨管和涂层石墨管在原子化阶段停气和吹气时对灵敏度影响的试验, 结果见图 4。

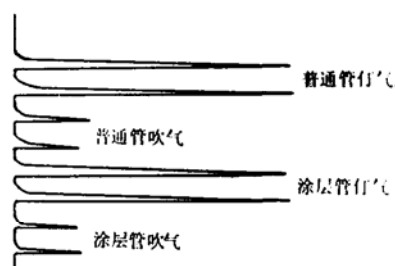


图 4 不同石墨管在停气与吹气时对银灵敏度的影响

由图 4 可见, 银在原子化阶段采用停气时灵敏度要比吹气高得多, 采用涂层管与普通管其灵敏度差不多。

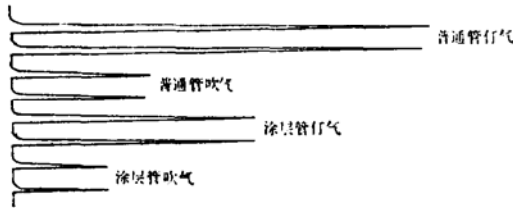


图 5 不同石墨管在停气与吹气时对镉灵敏度的影响

由图 5 可见, 镉在原子化阶段采用停气其灵敏度比吹气高得多, 且涂层管的灵敏度反低于普通管, 故银和镉的测定均采用普通管并在原子化阶段采用停气。

4. 硝酸酸度的影响: 鉴于洗涤液为硝酸介质, 故只作硝酸浓度对测定的影响, 见表 1, 2。

硝酸酸度对镉测定的影响 表 1

酸度 %	5	10	15	20
吸光度	0.380	0.380	0.370	0.250

硝酸酸度对银测定的影响 表 2

酸度 %	2	5	10	15	20
吸光度	0.385	0.390	0.390	0.350	0.145

由表 1、2 可见, 小于百分之十的硝酸浓度对银和镉的测定均无影响。为降低硝酸对石墨管的腐蚀, 均采用百分之五的硝酸介质。

5. 测定精度: 用银和镉的标准溶液分别作 10 次和 15 次的连续测定, 以此来计算银和镉的测定精密密度。取 5 ppb 银和镉作重复试验。银的标准偏差为 0.0156, 变动系数为 3.89%; 镉的标准偏差为 0.00914, 变动系数为 1.47%。

6. 标准系列测定范围: 经试验浓度范围在 1~10 ppb 内的银和镉成线性。分别吸取 0.0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 ppb 的 5% 硝酸介质的银镉, 置于 10 毫升比色管中, 按选定的仪器参数测定, 绘制工作曲线。

7. 干扰元素试验: 由于试样溶液经过树脂交换

分离以后, 测定液中还残存有银、镉、锌、铝和部份的铋, 为此对上述元素进行干扰试验。实验测得: 铋 400 ppm、铅 300 ppm、镉 300 ppm、锌 100 ppm 对银的测定不产生干扰, 而 300~1000 ppm 的锌对银的测定有一个恒定的偏高值。

铋 20 ppm, 锌 40 ppm, 铅 50 ppm, 银 200 ppm 对镉的测定不产生干扰, 而 100~500 ppm 的铋对镉的测定有一个恒定的偏低值。

回收试验:

取 1 微克银的标准溶液, 1 微克镉的标准溶液经离子交换分离, 用无火焰原子吸收法测定, 得到的结果如下:

表 3

元素	分离情况		回收率 %
	吸收值	不经分离	
银	0.47	0.47	100
镉	0.61	0.61	100

注 即使取 5 克样, 分离效果同样是好的

样品分析:

称取 0.5~1.0 克样品置于 100 毫升烧杯中, 加水润湿, 加浓盐酸 25 毫升, 盖上表皿, 在电热板上加热使试样分解, 当盐酸体积约为 10 毫升时, 加浓硝酸 25 毫升, 盖上表皿, 再加热使试样分解, 当溶液体积约 10 毫升时, 移去表皿, 低温加热至干。再加浓盐酸 5 毫升, 重复 2~3 次以除硝酸。最后加 5 毫升浓盐酸溶解残渣, 用水稀释至约 20 毫升, 过滤, 多次用水洗烧杯及沉淀, 用 100 毫升烧杯接取

结果比较 表 4

测定结果 样品编号	本 法		可用值*	
	银 (ppm)	镉 (ppm)	银 (ppm)	镉 (ppm)
GSD-2	0.066	0.064	0.070	0.064
GSD-3	0.60	0.091	0.59	0.10
GSD-4	0.089	0.205	0.085	0.19
GSD-6	0.32	0.42	0.35	0.42
GSD-7	1.03	1.01	1.1	1.0

* 可用值的数据为各种方法和各个实验室测得数据的平均值。

滤液,把滤液稀释至约100毫升。此滤液按操作步骤所述进行分离和测定。

参 考 文 献

[1] 官本益夫, Japan Analyst 10(4)321—326

(1961)

[2] 区域化探样品分析方法研究报告汇编3—1

(1981) 辽宁省地质局中心实验室。

[3] F. Bea, Barredo和C. Polo Polo, Anal. Chim. Acta 94(2)283—287.(1977)。

The Simultaneous Determination of Silver and Cadmium in Geochemical reference Samples by Flameless Atomic Absorption Spectrometry

Li Ronghua

A method for the determination of Ag and Cd at ppb levels in geochemical reference samples by flameless atomic absorption spectrometry after separation with an anion-exchange resin was described

The samples are digested with aqua regia. The resultant solutions of 0.6N hydrochloric acid were passed through a column of 717 anion-exchange resin, and eluted quantitatively with 30 ml 1.5 N nitric acid. The amounts of Ag and Cd in the eluate were determined by flameless absorption spectrometry.