

## 利用基体改进效应—无火焰原子吸收测定矿石中微量镓

中国地质科学院岩矿测试技术研究所 秦忠骏 周剑林\*

关于矿石中微量镓的测定方法,以前一般采用化学比色法或光谱法。比色法其灵敏度较高,但分析手续冗长,且取样量较多,不宜于一般单矿物中镓的测定。近年来,随着原子吸收光谱分析技术的发展,有关镓的火焰<sup>[2]</sup>及无火焰的测定已有所报导<sup>[3-5]</sup>,以萃取分离的方法,基本上解决了单矿物样少及矿石中低含量镓的测定,但同样存在着分析手续繁琐的问题。

本文利用基体改进效应,样品经溶解后,在2%硝酸介质中,加入1毫克/毫升的镍,用氘灯扣除背景进行测定,分析手续大为简便。标准溶液的回收率在90%以上,其灵敏度为 $8.8 \times 10^{-12}$ 克/1%吸收。当氧化镓的浓度为0.02ppm时,连续11次测定,其平均吸收值为0.146,变动系数为1.81%

### 实验部分

#### 一、仪器及工作条件的选择

1. 仪器:美国 PERKIN-ELMER MO DEL5000 原子吸收分光光度计, HGA-500 石墨炉, AS-1 自动进样装置, PRS-10 数字打印机及上海电光厂生产的镓空心阴极灯。

#### 2. 工作条件

波 长	287.4nm
光谱带宽	0.2nm (低狭缝)
保护气体	氩气, 原子化阶段停气
进样体积	20 $\mu$ L
记录方式	AA-BG

#### 3. 石墨炉指示参数的选择

\* 长春地院1982年毕业生。

对 0.05 微克/毫升的氧化镓溶液，以含有 1 毫克/毫升的镍及 2 毫克/毫升的钠作基体改进剂。

(i) 灰化温度曲线

固定干燥阶段温度 100℃ 升温时间 1 秒，保持时间 19 秒；原子化温度 2500℃，升温时间 0 秒，保持时间 2 秒，并停气；热排除阶段温度 2600℃，升温时间 1 秒，保持时间 2 秒。灰化阶段升温时间 8 秒，保持时间 8 秒，改变灰化阶段的温度，得到灰化温度曲线如图 1。

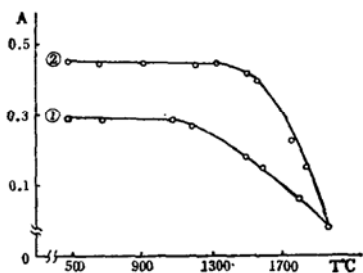


图 1 灰化温度曲线

(1) 0.05 μg/ml Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 2% HNO<sub>3</sub> 介质中。

(2) 0.05 μg/ml Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 2% HNO<sub>3</sub> 介质中，并加入 2mg/ml 的钠和 1mg/ml 的镍。

从图 (1) 的曲线可以看出，当加入一定量的钠和镍作为基体改进剂后，可提高灰化温度，使一些易挥发元素，在灰化阶段除去，同时由于钠和镍的加入能提高测定镓的灵敏度。

(ii) 原子化温度曲线

干燥和热排除阶段同 (i)，固定灰化温度 1200℃，升温时间 8 秒，保持时间 8 秒，改变原子化阶段的温度，分别在升温时间 0 秒及 1 秒的条件下，测得吸收值。从而得出原子化温度曲线。如图 (2)

(1) 0.05 μg/ml Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在含有 2mg/ml 的钠，1mg/ml 的镍及 2% HNO<sub>3</sub> 介质中，升温时间为 0 秒。

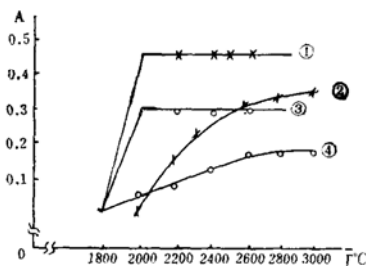


图 2 原子化温度曲线

(2) 在上述介质中升温时间为 1 秒。

(3) 0.05 μg/ml Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 2% HNO<sub>3</sub> 介质中，升温时间为 0 秒。

(4) 在上述介质中升温时间为 1 秒。

从原子化温度曲线看出，快速升温，即 0 秒升温，可以避免在升温过程中镓原子的损失，有利于提高原子化的效率，提高测定的灵敏度，这与 CHAKRABARTI 的理论<sup>[6]</sup>相符。

干燥和热排除阶段的参数及原子化阶段停气均参阅文献[5]。

根据灰化及原子化温度曲线将石墨炉各阶段的指示参数列于表 1

	石墨炉指示参数			
	干燥	灰化	原子化	热排除
温度 °C	100	1200	2500	2600
升温时间(秒)	1	8	0	1
保持时间(秒)	19	8	2	2

二、酸介质的影响

本文在有 2mgNa/ml 和 1mgNi/ml 存在的条件下，对不同浓度的硝酸，盐酸，硫酸分别进行了试验，结果表明 1—4% HNO<sub>3</sub> 基本上是一个恒值，过高的酸度使吸收值降低，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在 2—4% 范围内其吸收值为偏低的恒值，HCl 有严重的影响。所以选用 2% HNO<sub>3</sub> 为宜。

### 三、基体改进剂的选择

基体效应在光谱分析中已被广泛地应用,通过加入光谱缓冲剂来减小组分的影响,以达到控制激发条件,提高分析准确度。在原子吸收中已被采用,它能抑止或增感被测元素的信号,同时还会影响加快原子化的速度,改变原子化温度曲线的最高值的位置,并能消除干扰元素的影响。

本文发现加入镓后,对镓的吸收值有明显地提高,为此在2% HNO<sub>3</sub>介质中,加入不同量的镓,对0.02 μg/ml镓的影响进行了试验。结果表明在0.3—4毫克/毫升镓存在的条件下,镓的吸收值有明显地提高,并且是一个恒值。为此我们选用1毫克/毫升镓作为基体改进剂。

同时我们考虑到有些矿石样品必须进行碱熔处理,因而引进了大量的钠盐,所以在加入1毫克/毫升的镓以后,同时加入不同量的钠进行测定。结果表明,当溶液中含有1—6mg/ml钠时,对镓的测定没有影响。大于6mg钠原有下降的趋势,由于加入镓以后有小量的背景存在,为此需用氘灯进行背景扣除。

综上所述,在酸溶时,可单独选用硝酸镓作为基体改进剂;在碱熔时,考虑到工作曲线的基体尽可能与样品保持一致,故选择加钠和镓作为基体改进剂。

### 四、干扰及其消除

在含有0.05微克/毫升Ca<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液中,按表(2)所列,加入各种元素进行回收试验,发现Ba、Sr、Ca、Mg、Al、Fe、Co、Ge、Cr、Mn等在一定量时均产生正干扰或负干扰。当溶液中含有2mgNa/ml及1mgNi/ml时,用氘灯扣除背景,上述这些元素均不影响镓的测定。可直接进行无火焰原子吸收的测定。

## 分析方法

### 一、试剂

#### 1. 镓标准溶液的配制

准确称取0.1000克光谱纯Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>于150毫升烧杯中,加少许水润湿,加2毫升盐酸置于水浴上溶解,蒸干,取下冷却。加1:1硝酸10毫升蒸干去除盐酸连续操作数次,最后用1:1硝酸溶解,冲至500毫升容量瓶中,使其酸度为10%硝酸。此溶液为200 μg/ml Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>备用。

#### 2. 基体改进剂的配制

称取优级纯氧化镓2.8克于150毫升烧杯中,加少许水润湿,加10毫升硝酸溶解并蒸干再加1:1硝酸2毫升及少许水溶解,冲至100毫升容量瓶中。此溶液为20毫克/毫升镓。

## 二、工作曲线

取上述标准溶液制成工作曲线,使其含量为0.01, 0.02……0.10 μg/ml Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>并含有1mgNi/ml。按上述仪器的操作条件进行测定,测得的吸收值绘制工作曲线。

## 三、分析手续

### 1. 碱熔法

称取10—100毫克矿样于镍坩锅中,加入1克NaOH,必要时可加少许Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,在700℃左右熔融,冷却后,用热水提取坩锅,然后用1:1HNO<sub>3</sub>中和至沉淀消失,并过量1毫升,然后冲至50毫升容量瓶中,摇匀。待澄清后,吸取5毫升样品溶液于10毫升比色管中加入硝酸镓基体改进剂0.5毫升、1:4HNO<sub>3</sub>1毫升,稀释至刻度摇匀后,即可按上述仪器条件进行测定。

### 2. 酸溶法

称取矿样10—100毫克,于铂坩锅或塑料坩锅中。用水润湿,加10毫升氢氟酸及0.5毫升1:1硫酸置于低温电热板上,直至冒浓烟,取下冷却,用少许水冲坩锅壁,继续蒸至冒尽浓烟,然后用4毫升1:1硝酸加热使盐类溶解,冲至50毫升容量瓶中,用水稀释至刻度并摇匀。吸取5毫升样品溶液于10

毫升比色管中,加硝酸镍基体改进剂溶液0.5毫升,稀释至刻度。摇匀后,即可按上述仪器的操作条件进行测定。

### 3. 标准溶液的回收及结果对照

按上述分析手续,对五个样品进行测定。吸取样品溶液5毫升于10毫升比色管中,加入1毫升0.25 $\mu$ g/ml Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液,冲至刻度,然后进行测定,其回收率为92—96%。

结果对照 Ca% 表4

样品编号	比色法	无火焰分离	本法结果	推荐值
GSD—1	0.0025	0.0023	0.0024	0.0023
GSD—2	0.0027	0.0030	0.0028	0.0027
GSD—3	0.0017	0.0018	0.0017	0.0016
GSD—4	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021
GSD—5	0.0021	0.0020	0.0020	0.0020
鄂铜中	0.0017		0.0016	

### 结果与讨论

一、本法对含0.000x%以上的一般矿样中镓的测定,结果是令人满意的。方法不经萃取分离,可直接进行测定。但对于镓含量更低样品的测定,由于取样量的增加,相应地干扰量就增大,在上述条件下,干扰不

能完全消除,尚需萃取分离测定之。

二、加入一定量的镍能消除绝大多数元素的干扰,当镍为溶液中基体的主要成份后,其它元素的干扰即被消除,其原因是生成了稳定的NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的晶体,该晶体的晶格能大于未加入镍时Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶体的晶格能,从试验结果看,当溶液中加入镍后,其灰化温度可提高,可见NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的晶体较Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>更为稳定。因此在原子化以前的过程中,镍的损失量相应地要小得多,相对地提高了测定的灵敏度。

### 考虑文献

- [1] 原子吸收光谱分析编写组《原子吸收光谱》地质出版社 1977年
- [2] C. PELOSI, G. ATTOLINI Anal. Chem. Acta. 84(1) 179—183(1976)
- [3] KIYOHISA OHTA and MASAMI SUZUKI Anal. Chem. Acta. 85(1) 83—88(1976)
- [4] 秦忠骏《无火焰原子吸收测定矿石中微量镓》测试所资料 1980年
- [5] C. L. CHAKRABARTI, C. C. WAN, H. A. HAMED and C. BERTELS. Anal. Chem. 53 444 (1981)

## Determination of Ga in Rocks by Flameless AAS Using Matrix Correction

Qin Zhong-jun

The matrix correction is suggested for determining Ga by flameless aas. The background is corrected by adding 1mg/ml Ni using D<sub>2</sub> lamp in 2% nitric acid medium. The sensitivity of this method is  $8.8 \times 10^{-2}$ g/1%

Its C. V. for sample containing 0.02ppm of Ga is 1.81% (n=11). The recoveries obtained by addition of standard Ga-solution are over 90%. The measurable concentration range is 0.000x—0.00x% Ga.