

用混合基体改进剂石墨炉AAS测定矿石中的锆

张金叶 刘献蔚* 宋金明**

(地矿部岩矿测试技术研究所)

本文在文献[1、2]的基础上研究了石墨炉原子吸收法测定锆的条件, 试验了一些金属盐类对测定锆的影响, 用氯化钡除去大量的硫酸根离子, 苯萃取四氯化锆, 水反萃取以分离干扰元素, 以镍-草酸铵-氢氧化铵为基体改进剂。可用于测定矿石中0.Xppm的锆。石墨炉原子吸收测定绝对灵敏度为 $8.8 \times 10^{-12} \text{g}/1\%$ 吸收, 含锆0.94ppm的样品, 重复测定11次相对标准偏差为3.9%。

实验部分

一、仪器和试剂

P-E5000型原子吸收分光光度计, HGA-500石墨炉, PRS-10打印机, AS-1自动进样器, 进样体积为20微升, 锆空心阴极灯(北京真空电子器件研究所), P-E或哈尔滨石墨管(北京774厂热解石墨涂层), 氩作保护气体。

锆标准溶液 称取0.1441g二氧化锆(光

谱纯, 北京化工厂)于250ml烧杯中用100ml水温热溶解, 冷却后冲入100ml容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 此溶液含锆100ug/ml, 工作溶液 含锆0.2ug/ml。

混合基体改进剂 称0.3522g三氧化二镍(化学纯, 北京化工厂), 用5ml硝酸温热溶液; 称12.5g草酸铵用200ml水温热溶解, 以上两液一起移入500ml容量瓶中, 加入53ml氨水, 摇匀, 再加入125ml硝酸, 冷却, 稀至刻度, 摇匀。

二、试验方法

取0.2ug锆放入10ml比色管中, 加2ml混合基体改进剂, 用水稀释至刻度, 摇匀, 按以下条件用原子吸收法测定。

仪器工作条件

波长265.1nm 光谱通带0.2nm 灯电流8 mA

* 成都地院1984年毕业生。

** 长春地院81届实习生。

石墨炉程序

干燥 180℃ (5s) 25s

灰化 800℃ (5s) 9s

原子化 2700℃ (0s) 3s停气

清除 2800℃ (1s) 1s

结果与讨论

1. 酸及其浓度的选择

Ediger⁽³⁾研究了不同基体对锆测定的影响,认为氧化性的酸能提高锆的灵敏度,这可能是由于在灰化阶段不至于形成GeO(气体)而损失,本文试验了以镍作基体改进剂,几种酸对石墨炉原子吸收法测定锆的影响,结果表明盐酸和少量硫酸、磷酸(微量)严重降低锆的信号;大量的硫酸和磷酸,在原子化阶段冒烟,影响了锆的信号;硝酸和高氯酸对锆的信号有增感,氢氟酸使锆有较高的稳定信号,这可能是由于F⁻与Ge形成稳定的络合物,但考虑氢氟酸介质操作不方便,故选用硝酸介质。

由试验表明,硝酸(1:1)在0.50—2.50ml范围内,锆的吸光度基本上不变,故我们选用1.0ml硝酸作为测定锆的介质(即5%的酸度)。

2. 基体改进剂的选择

用涂锆管试验金属盐类对测定锆的影响时,发现镍产生很大的正干扰,又比较了几种金属盐类对锆的吸收信号的影响,其结果见图1。

进一步试验表明,镍量在0.75—7.0mg内对锆的吸收信号影响不大。由此我们选用1毫克的镍(10ml溶液中)作为基体改进剂,其优点不仅使测定锆的灵敏度提高,而且稳定性好,硒、碲等干扰的消除,效果也比涂锆法好。

3. 用镍作为基体改进剂的灰化和原子化曲线

用热解管和普通管分别作了加镍与不加

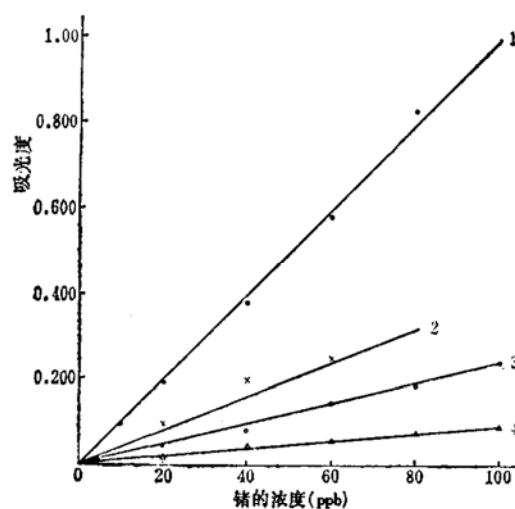


图1 几种金属盐类对测定锆的基体改进效果

Fig1. The effects of matrix modification on some metal salts for determination of Ge
1—Ni(1mg/10ml); 2—Zr(2mg/10ml); 3—La(2mg/10ml); 4—Mg(2mg/10ml)。

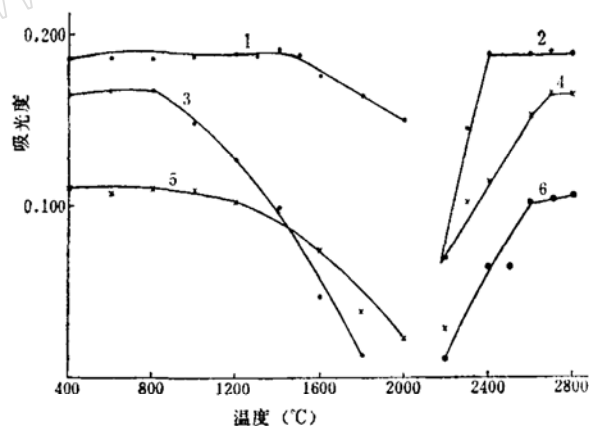


图2 锆的灰化和原子化曲线

1,2—热解管, 10ml试液中加入1mg镍(20ppb锆)
3,4—热解管, 不加镍(2000ppb锆)
5,6—普通管, 10ml试液中加入1mg镍(40ppb锆)

Fig2. Curves of ashing and atomization of Ge

镍的灰化和原子化曲线,结果见图2。

由图2看出,在热解管中,用镍作基体改进剂,不仅使锆的灵敏度提高,而且灰化和原子化曲线的平台区较宽,灰化的温度提高,原子化出现温度降低。

据文献报导^[4,5],应用镍作为硒的基体改进剂,硒与镍可能是形成NiSe化合物,起到稳定硒的作用。由图2可见,镍存在下,灰化温度高达1500℃,锆也不损失,也可能是由于形成NiGe,当温度升高后,在原子化阶段时分解为金属锆,由于锆的沸点比较高(2700℃),所以不致于损失。而无镍时可能生成GeO(710℃升华),在灰化时就挥发。

4. 干扰及其分离

试验了试样中可能存在的二十多种元素的干扰,发现即使用镍作为基体改进剂,有的元素还有不同程度的影响,试验证明,对20ppb锆的10ml溶液中,5μg钒,0.1mg铈,0.2mg铋、铅,0.2mg铬,2mg锰、钡、锶、砷,5mg氧化钙、氧化镁,10mg钠、锆,20mg锌不干扰,而超过1mg钼、2mg铁、0.1mg钴、10mg铜就有不同程度的增感;超过0.5μg硒、2μg碲、20μgSO₄²⁻,300μgPO₄³⁻严重抑制锆的信号,必须进行分离。

作为少量锆的分离方法有蒸馏法,有机溶剂萃取、离子交换和氢化物分离法,考虑到干扰中以硒、碲、硫酸根的干扰最为严重,只有用溶剂萃取才能有效地分离,萃取剂有MIBK、正丁醚、四氯化碳和苯等、从实用和经济考虑、选用苯作为萃取剂,然后用水反萃取进行测定。

由于GeCl₄用苯萃取,水反萃取时存在一定量的Cl⁻,实验证明,测定20ppb的锆,0.5毫克当量数的盐酸,就会使灵敏度下降50%,所以必须测定不同酸度下萃取,用水反萃取时残留在溶液中的盐酸量,在试验中测得残留在水相中的盐酸约为1.4毫克当量,此量严重影响锆的测定。另外,超过30mg的铁,经萃取后,残留部分的铁也有干扰,为此选择萃取后,可能残留盐酸的最大量1.7毫克当量数进行试验,选择某种试剂消除其干扰,如草酸铵-氨水-镍-硝酸介质,柠檬酸铵-氨水-镍-硝酸介质,硝酸铵-镍-硝酸

介质,氨水-镍-硝酸介质和镍-硝酸介质。试验结果是草酸铵-氨水-镍在硝酸介质中为理想混合基体改进剂。并作了无盐酸存在下锆标准曲线的比较,两条曲线相接近。说明氨水和草酸铵基本上消除了Cl⁻的干扰,而过量的铵盐在灰化阶段可以顺利除去,草酸铵的存在还可以消除萃取后残留的铁干扰,而由于镍的存在使锆不损失。

经试验证明:用苯萃取,水反萃取后,加入混合基体改进剂,对20ppb锆的10ml溶液中,4μg碲,50μg钒、硒,0.5mg钨,1mg钼、铋、锆、钴,2mg砷、铝、锰、钼,银,10mg镁、钾、铈、锡,50mg钠、钙、铅、铁和2mg的SO₄²⁻不干扰。但超过2mg的SO₄²⁻抑制锆的信号。

硫化矿用硝酸分解后产生的SO₄²⁻大大超过2mg,故必须在萃取前用氯化钡沉淀除去大部分的SO₄²⁻。为此试验了氯化钡的用量。用0.1g硫化矿按操作手续进行分解和测定,其结果表明10%氯化钡2—4ml,锆的吸光度稳定,与比色法测锆的结果相符。样品回收也比较满意。(详见样品分析结果)。由于氯化钡在盐酸中的溶解度降低,超过5ml时,使结果略有偏低,故选用2ml氯化钡(10%)。

样品分析

1. 工作曲线绘制

取0.00、0.05、……0.60μg锆的标准溶液分别放入150ml分液漏斗中,加水至5ml,加10ml盐酸、10ml苯、在振荡器上萃取3min。分层后弃去水相,准确加入5ml水,反萃取3min,用水洗漏斗颈,水层放入10ml比色管中,加入混合基体改进剂2ml,稀至刻度(或不稀释),摇匀,按工作条件进行石墨炉原子吸收法测定,绘制工作曲线。

2. 硅酸盐分析

称取0.5000g样品于塑料坩中,用少量水润湿,加10ml硝酸,5ml氢氟酸,加热溶

分析结果

Analytical results of standard reference samples

样号	定 值 (ppm)	本 法 (ppm)	比 色 法 (%)	本 法 (%)
GSD-1	1.3	1.37		
GSD-2	1.7	1.67		
GSD-8	0.94	0.93		
硫化矿-1			0.0016	0.0017
-2			0.0051	0.0066
-3			0.012	0.012

解，并蒸发至恰干，加水5ml温热浸取残渣，取下冷至室温，加入10ml盐酸，然后用8N盐酸冲入50ml或25ml容量瓶中，并稀至刻度，摇匀，澄清。吸取10—15ml清液于50ml分液漏斗中，加入10ml苯，以下操作按工作曲线绘制进行。

3. 硫化矿分析

称取0.1000g样品于150ml烧杯中，用少量水润湿，加入10ml硝酸，待剧烈作用后，在电热板上加热并蒸至恰干，加少量水温热溶解，冷却后加0.5ml盐酸(1:1)，用水转入25ml比色管中，加2ml 10%氯化钡溶液，稀至刻度，摇匀，放置过夜，吸取5ml清液于50ml分液漏斗中，加10ml盐酸，10ml苯，以下操作同工作曲线绘制。测定时需氙灯进行背景校正。

4. 分析结果

用本法测定硅酸盐(标准参考样)和硫化矿(闪锌矿)，结果见表。对硅酸盐、闪锌矿、辉锑矿及锡石进行回收试验，结果比

较满意，回收率为90—120%，含锗0.94ppm的样品(GSD—8)重复测定11次，相对标准偏差为3.9%。

注意事项

1. 若样品中含铁比较高，在萃取时分液漏斗活塞上有少量铁的浅黄色残迹，可用8N盐酸5ml洗涤苯层一次，以达到更完全分离的目的。

2. 锡石在硝酸溶矿时不被分解，辉锑矿在稀硝酸溶液中大部分水解析出，样品超过20mg时锗的回收偏低。

3. 石墨管对锗的灵敏度影响很大，各种石墨管的灵敏度不一样，必须注意。

参考文献

1. Mino, Y, et al. Anal. Chim. Acta, 107, 253, 1979.
2. 高英奇等 化学学报 40 1021 1982.
3. Ediger R. D. At. Absorpt. Newsl, 14, 127, 1975.
4. Martin T. D, et al. At. Absorpt. Newsl, 14, 109, 1975.
5. Welcher G. G, Anal. Chem., 46, 1227, 1974.

Determination of Germanium in Geological Samples by Graphite Furnace AAS Using Mixed Matrix Modifier

Zhang Jin-ye

Optimum conditions for the determination of Ge by graphite furnace AAS were studied. The effects of some metal salts on the determination of Ge were tested, the bulk of sulphate ions derived from the sample was eliminated by

means of barium chloride. GeCl_4 was extracted with benzene and back extracted with water. Sensitivity for Ge was increased by about 100 times using $\text{Ni}-(\text{NH}_4)_2-\text{C}_2\text{O}_4-\text{NH}_4\text{OH}$ as mixed matrix modifier.

The absolute sensitivity of Ge was $8.8 \times 10^{-12}\text{g}$. The RSD for sample containing 0.94ppm of Ge was 3.9% ($n=11$).