

电热石墨炉原子吸收法测定岩石矿物中痕量铊

郑民奇

青海地矿局中心实验室

地质样品中微量铊的分析,常采用有机试剂萃取分离后,进行比色法测定^[1],其分析手续较繁、灵敏度低。近年来,随着原子吸收分析技术的发展,使用石墨炉原子吸收法测定痕量铊已有报导^[2,3],也有用钒作为基体改进剂测定矿石中痕量镓、铟、铊^[4]。本文提出在盐酸-碘化钾-抗坏血酸介质中,用甲基异丁基甲酮(MIBK)萃取铊,不加基体改进剂,直接用自制的简易石墨炉平台测定有机相中的铊。

本方法简单、快速、可准确测定含量为ppb级的铊。其灵敏度为 $Tl\ 3.6 \times 10^{-12}g/1\%$ 吸收, $RSD=9.1\%$ ($1.0ppbTl$, $n=11$)。本法也适应于水质及土壤中痕量铊的测定。

实验部分

一、仪器及试剂

本实验使用PERKIN—ELMER5000型原子吸收分光光度计, HGA—500型石墨炉,

铊空心阴极灯(上海电光仪器厂产)。

简易石墨炉平台的制作:将一支新石墨管截成8片,每片为 $12.5mm \times 5.1mm$ 。取其中一片放入旧石墨管(测定过50—60次)中央。所用石墨管为PERKIN—ELMER生产的普通石墨管。

主要试剂

铊的标准溶液:准确称取三氧化二铊(光谱纯)0.1117克于烧杯中,用100毫升氢溴酸溶解,移入1000毫升容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为贮备液,含 $Tl\ 10\mu g/ml$ 。

工作溶液:含 $Tl\ 0.02\mu g/ml$ (5%的盐酸介质)。

还原剂:称取30克碘化钾和20克抗坏血酸,用100毫升水溶解。此溶液为30%碘化钾-20%抗坏血酸(现用现配)。

所使用的试剂均为优级纯。

二、实验条件

1. 仪器工作条件的选定

i) 灰化曲线: 在原子化阶段停止氩气瓶1秒升温条件下, 灰化温度500~800℃时其吸收值基本是一个恒值。灰化温度超过800℃时, 吸收值偏低。

ii) 原子化曲线: 在固定干燥、灰化温度及原子化阶段停止氩气时, 分别对简易石墨炉平台作0秒升温 and 1秒升温的原子化曲线。由图可见, 利用最大功率升温, 吸收值比1秒升温高, 同时空白值也较高, 吸收值不稳定; 采用1秒升温, 虽然灵敏度低, 但吸收值在2300~2500℃时基本为恒值, 故选择1秒升温。仪器的工作条件见表1。

2. 介质和酸度的选择

我们对硫酸、硝酸和盐酸介质进行了试验, 结果盐酸介质的吸光值较高。酸度对萃取有影响, 吸收值随酸度的增大而增高。考虑在同一溶液测定银和镉, 选择20%的盐酸酸度。

3. 还原剂的用量

表 1. 仪器工作条件 Table 1. Working condition					
分析波长 nm	灯电流 mA	狭缝 nm	测定方式	测量方式	积分时间 s
276.8	15	1.0.7	AA—BG	峰值测量	5
HGA—500程序					
步骤	温度(℃)	升温时间 (s)	保持时间 (s)	气流 (ml/min)	
干燥	130	10	20	300	
灰化	600	10	30	300	
原子化	2400	1	4	0	
除残	2700	1	3	300	

还原剂的用量过多, 使溶液中盐类析出, 结果偏低; 用量不足会形成碘化物及还原不完全, 也使结果偏低。选用30%碘化钾—20%抗坏血酸1ml。

4. 萃取剂用量及萃取时间

用甲基异丁基甲酮萃取铈, 其水相与有

表 2. 共存元素对测定的影响(8.0ppbTl)

Table 2. Influence of foreign ions

元素名称	加入量 μg	回收率 %	元素名称	加入量 μg	回收率 %	元素名称	加入量 μg	回收率 %
Ag ⁺	1.0	100	Ge ⁴⁺	1.0	100	Ni ²⁺	10	100
	5.0	98		5.0	101		50	103
	10	96		10.0	104		100	106
Au ³⁺	2.0	99	In ³⁺	1.0	98	Sb ³⁺	2.0	99
	10	96		5.0	96		10	95
	20	93		10	93		20	93
Cd ²⁺	2.0	101	Se ⁴⁺	1.0	99	Bi ³⁺	2.0	100
	10	98		5.0	98		10	101
	20	96		10	94		20	104
Pb ²⁺	20	99	Te ⁴⁺	1.0	101	Hg ²⁺	1.0	99
	50	98		5.0	102		5.0	95
	100	96		10	106		10	92
Ga ³⁺	1.0	99	As ³⁺	2.0	100	W ⁶⁺	1.0	100
	5.0	97		10	98		2.0	102
	10	96		15	96		4.0	103

机相比为2.5:1时,萃取率较高。萃取要充分振荡,萃取时间一般3分钟。室温高于25℃时,萃取2分钟即可。

三、干扰试验

在盐酸-碘化钾-抗坏血酸介质中,用甲基异丁基甲酮萃取铊,同时被萃取的元素有Ag、Au、Cd、Pb、Cu、Ni、Co、Zn、Ge、Ga、In、As、Sb等。使用氘灯扣背景测定Zn、Cu、Co、Fe、Mn等元素无干扰。常见元素K、Na、Ca、Mg等均不干扰测定。某些元素的干扰见表2。

四、分析手续

1. 工作溶液配制:取0.00,0.01,0.02,0.04,0.06,0.08,0.10 μ g铊于25ml比色管中,加2ml盐酸,1ml30%碘化钾-20%抗坏血酸,用水稀释至10ml刻度,摇匀。加4

ml,甲基异丁基甲酮,萃取3min,取20 μ l有机相按仪器工作条件测定。萃取后的样品溶液要在24h内测定完。

2. 样品分析:称取0.1—0.5g样品于瓷坩埚中,在600℃马弗炉中灼烧1h移入PTFE坩埚,加水润湿,加5ml高氯酸、10ml氢氟酸,在电热板上加热至白烟冒尽,再加5ml王水在低温电热板上加热蒸干。加2ml盐酸,水洗坩埚壁,加热至样品完全溶解,移入25ml比色管中,用水稀释至刻度,摇匀。分取2ml于25ml比色管中,加2ml盐酸,1ml30%碘化钾-20%抗坏血酸,用水稀释至10ml刻度,摇匀。以下步骤与工作溶液配制相同。

3. 样品分析结果:本文对地矿部8个GSD标准进行了分析,分析结果见表3。

表 3 分 析 结 果(ppm)
Table 3 Analytical results (ppm)

样品号	GSD—1	GSD—2	GSD—3	GSD—4	GSD—5	GSD—6	GSD—7	GSD—8
参考值	0.61	1.90	0.58	1.20	1.16	1.08	0.93	0.78
测定值	0.68	1.80	0.66	1.00	1.30	1.00	0.87	0.92

参考文献

- [1] 《岩石矿物分析》, 569页, 地质出版社, 1974。
[2] Mohammed Ikramuddin, «atomic spectroscopy» Vol.4, No.3, 101, 1983。

[3] Chandler H. A and Scott M, «atomic spectroscopy», Vol. 5, No. 6, 230, 1984。

[4] 秦忠骏等, «岩石矿物及测试», Vol. 4, No. 2, 160, 1985。

[5] Walter Slavin, Glen R. Carnrick, David C. Manning and Ewa Pruszkowska, «atomic spectroscopy» Vol. 4, No. 3, 69, 1983。

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination of

Trace Thallium in Minerals and Rocks

ZhengMinqi

This paper presents a simple, rapid and precise method. The sample is decompose by hydrofluoric-perchloric acid. Thallium is extracted with MJBK from hydrochloric acid-potassium iodideascorbic acid solution. Tl in the organic phase is determined on a simple platform in the graphite furnace. This method is suitable for determining thallium at ng/g level.