

塞曼原子吸收法测定大洋多金属结核中的铜钴镍^①

刘昌岭^② 张红 江志刚 宋苏顷 夏宁

地矿部海洋地质研究所 青岛 266071

摘要 报道了以 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 分解多金属结核样品,用日立 180_80 偏振塞曼原子吸收分光光度计测定 Cu、Co 和 Ni 的方法。试验了介质及共存元素对测定的影响,选择了最佳测定条件。用该法测定了大洋锰结核标准物质中的 Cu、Co、Ni,结果与标准值符合,且方法已应用于大批量样品分析中。对这些标样 6 次测定的 RSD 分别是 Cu 0.49% ~ 1.99%, Co 1.86% ~ 2.66%, Ni 0.46% ~ 1.96%。

关键词 塞曼原子吸收 多金属结核 铜 钴 镍 标准物质

多金属结核(Polymetallic Nodule)亦称锰结核(Manganese Nodule),是在 3 000~6 000 m 水深的大洋底普遍生长着的一种自生矿产。除含 Fe、Mn 外,还富含 Cu、Co、Ni、Ti、Mo 和 Th 等 30 多种元素。世界大洋多金属结核储量丰富且仍以每年 $6 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ t 的速率生长着^[1],是人类正在研究和等待开发的巨大矿产资源。

评价多金属结核资源最基本的因素是丰度(Abundance, kg/m^2)和品位(Grade, %)。结核中的 Cu、Co、Ni 具有很高的经济价值,故一般以 Co、Ni 和 Cu 的质量分数(w)之和作为锰结核品位的衡量指标。

目前陆地开采的 Cu、Co 和 Ni 等金属矿物几乎都是硫化物矿床,冶炼过程对空气污染严重、能耗大,而多金属结核的冶炼既不污染空气又节能 50% 左右。对多金属结核的分析早在 1969 年已经开始,但当时主要是用湿化学分析或 X 射线荧光法。原子吸收法选择性好、灵敏度高,日本的寺岛兹^[2]用 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ 在水浴加热消化多金属结核样品,用 AAS 法测定,该法速度快,但样品分解不

完全。Charles 等^[3]也曾使用 $\text{HF} + \text{HCl} + \text{HNO}_3$ 在密封罐中消化样品。本文用 $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 分解锰结核样品后, AAS 法测定,准确度高、回收率好,用于大批量样品的测试取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器

日立 180_80 偏振塞曼原子吸收分光光度计。

铜、钴和镍的空心阴极灯。

1.2 试剂

钴标准溶液: $\rho(\text{Co}) = 1 \text{ g/L}$ 。准确称取已于 650°C 灼烧过的 Co_2O_3 1.407 3 g 溶于 20 mL 6 mol/L HCl 中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。使用时稀释成 $\rho(\text{Co}) = 100 \text{ mg/L}$, 0.24 mol/L HCl 介质。

镍标准溶液: $\rho(\text{Ni}) = 1 \text{ g/L}$ 。称取高纯海绵镍 1.000 0 g 溶于 20 mL 8 mol/L HNO_3 中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。使用时稀释成 $\rho(\text{Ni}) = 100 \text{ mg/L}$,

① 中国大洋矿产资源研究与开发协会八五综合研究课题(DY 85_05_03)。

② 刘昌岭 男,工程师,从事化学分析与仪器分析工作。

0.32 mol/L HNO₃ 介质。

铜标准溶液: $\rho(\text{Cu}) = 1 \text{ g/L}$ 。称取 1.000 0 g 金属铜(99.99%), 溶于 20 mL 8 mol/L HNO₃ 中, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。使用时稀释成 $\rho(\text{Cu}) = 100 \text{ mg/L}$, 0.32 mol/L HNO₃ 介质。

1.3 仪器工作条件

选择仪器的最佳工作条件列于表 1。

表 1 仪器工作条件^①

元素	$i_{\text{灯}}/\text{mA}$	N/nm	$p_{\text{空气}}/\text{MPa}$	$p_{\text{乙炔}}/\text{MPa}$	$H_{\text{燃烧器}}/\text{mm}$
Cu	7.5	324.8	0.16	0.03	7.5
Co	10	240.7	0.16	0.02	10
Ni	7.5	232.0	0.16	0.03	7.5

①狭缝均为 0.2 nm。

1.4 实验方法

1.4.1 样品的处理

将采集的锰结核样品, 先用自来水逐个冲洗干净, 除去表面附着的软泥和海水, 再用蒸馏水冲洗数遍, 然后置于干净搪瓷盘中晾干, 注意防止污染。上述干燥过的样品用磨盘式细碎机粉碎, 过 200 目筛, 然后装入广口瓶中, 备用。

1.4.2 测定步骤

取研细并于 105 ℃烘 6 h 的锰结核样品 0.100 0 g 于聚四氟乙烯坩埚中, 用少许水湿润, 加 HNO₃ 5 mL, HF 10 mL, HClO₄ 0.5 mL, 电热板上加热分解至 HClO₄ 冒白烟, 取下, 稍冷, 用水吹洗坩埚壁, 继续加热至白烟冒尽, 取下稍冷。准确加入 2 mL 6 mol/L HCl, 10 mL 热水, 几滴 H₂O₂, 加热溶解盐类, 待溶液清亮, 取下冷却后移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。与标准系列溶液一同测定 Cu、Co 和 Ni。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

取适当浓度的待测元素标准溶液(0.24 mol/L HCl 介质), 进行最佳工作条件选择试验。结果表明, 灯电流 $i_{\text{灯}}$ 在 5~10 mA 变化时, Cu 和 Ni 的吸光度高且稳定, 但 Co 的吸光度逐渐下降, 而灯电流大于 10 mA 时 Cu 和 Ni 的吸光度呈下降趋势而 Co 的吸光度趋于稳定。本法选择 Cu、Ni 的灯电流为 7.5 mA, Co 的灯电流为 10 mA。

乙炔压力 $p_{\text{乙炔}}$ 试验表明: Cu 的吸光度受乙炔压力影响较小; 当乙炔压力在 0.02~0.03 MPa 时 Co 的吸光度最大且稳定, 大于 0.03 MPa 后呈下降趋势; Ni 的吸光度随压力增加而增加, 在 0.03~0.04 MPa 达最大且稳定。因此, Cu 和 Ni 的乙炔压力选择 0.03 MPa, Co 选择 0.02 MPa。

燃烧器高度 $H_{\text{燃烧器}}$ 同样影响测定灵敏度、稳定性和干扰程度。经试验, Cu、Ni 选择 7.5 mm, Co 选择 10 mm。

2.2 介质对被测元素的影响

取一定量 Cu、Co、Ni 标准溶液于一系列 100 mL 容量瓶中, 分别加入不同量的 HCl、HNO₃、HCl+HNO₃, 按仪器设定条件测其吸光度。结果表明, Co、Ni 在 HNO₃ 和 HCl+HNO₃ 介质中吸光度比在 HCl 介质中稍高, Cu 在三种介质中无明显差异。

考虑到锰结核中主元素 Mn 和 Fe 易被 HCl 溶解, 因此, 本法选择介质为 0.24 mol/L HCl。

2.3 共存离子对被测元素的影响

于一系列 100 mL 容量瓶中加入一定量的待测元素和不同量的各种干扰元素, 制成 0.24 mol/L HCl 溶液, 按设定的仪器工作条件分别测量各元素的吸光度(表 2)。结果表明, 在加入干扰元素范围内, Cu 几乎不受干扰, Fe、Mn 对 Co, Fe、Mn 和 Co 对 Ni 有正干扰。而在 Cu、Co、Ni 的纯标准溶液中加入 Fe、Mn 基体后, Co、Ni 的数据有明显的改善, 可以有效地消除这种干扰。

表2 干扰试验结果^①

干扰组分		A (纯标准溶液)			A (加入基体的标准溶液)		
组分	m / mg	Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni
Fe	0	0.068 6	0.128 7	0.089 4	0.069 2	0.129 4	0.090 2
	20	0.068 8	0.132 0	0.091 1	0.068 9	0.128 7	0.089 4
	40	0.069 2	0.131 1	0.092 3	0.068 6	0.129 8	0.088 7
Mn	20	0.068 4	0.135 0	0.090 9	0.068 6	0.130 7	0.088 4
	40	0.068 7	0.135 5	0.091 0	0.068 6	0.130 9	0.089 1
Al ₂ O ₃	8.0	0.067 7	0.126 6	0.088 0	0.068 1	0.127 7	0.089 9
CaO	4.0	0.067 5	0.129 0	0.089 8	0.067 6	0.129 9	0.089 4
MgO	4.0	0.068 6	0.128 8	0.089 1	0.068 3	0.127 9	0.087 9
K ₂ O	4.0	0.068 8	0.128 6	0.089 5	0.067 9	0.128 3	0.089 1
Na ₂ O	4.0	0.069 0	0.128 3	0.089 7	0.068 3	0.129 3	0.089 3
TiO ₂	2.0	0.069 3	0.129 1	0.088 9	0.068 9	0.130 4	0.089 4
Cu	0.2		0.127 1	0.089 3		0.130 2	0.089 2
Co	0.4	0.068 5		0.093 0	0.068 7		0.089 8
Ni	0.4	0.069 5	0.131 3		0.068 9	0.127 5	
Pb	0.2	0.069 1	0.126 0	0.089 0	0.067 9	0.127 4	0.089 2
Zn	0.1	0.068 9	0.130 3	0.089 2	0.068 6	0.129 9	0.089 6

① 待测元素质量浓度为 4.00 mg/L Cu, 3.50 mg/L Co 和 Ni。

2.4 工作曲线

为消除干扰,将 Cu、Co 和 Ni 的标准配制在一起,并加入与基体相当的 Mn 和 Fe,溶液介质是 0.24 mol/L HCl。按仪器工作条件测定后绘制的工作曲线表明,Cu 的工作曲线范围在 0~5.00 mg/L, Ni 和 Co 在 0~4.00 mg/L。

2.5 分析结果

经多金属结核国家标准物质 GBW 7249

分析验证,本法结果与标准值符合,同时用本法对待定值多金属结核标样 GSPN_2、GSPN_3 进行定值分析,结果与初定值相符,这些结果列于表 3 中。对这些标样平行 6 次测定,其相对标准偏差是 Cu 0.49%~1.99%, Co 1.86%~2.66%, Ni 0.46%~1.96%。可见方法准确度、精密度均好。

目前,方法已用于大批量多金属结核样品分析,结果满意。

表3 标准物质分析结果^①w_B/10⁻²

试样号	Cu		Co		Ni	
	本法值	标准值	本法值	标准值	本法值	标准值
GBW 7249	0.276±0.01	0.28±0.01	0.348±0.01	0.35±0.01	0.361±0.01	0.36±0.01
GSPN_2	0.690±0.01	0.68±0.01	0.294±0.01	0.29±0.01	1.06±0.02	1.02±0.03
GSPN_3	1.38±0.02	1.36±0.02	0.168±0.01	0.17±0.01	1.57±0.02	1.55±0.03

① 测定值及其置信区间为 6 次独立测定的结果计算的。其中 GSPN_2、GSPN_3 为初定值。

3 参考文献

- 王毅民. 深海矿产资源研究与开发中的分析技术. 岩矿测试. 1992, 11(12): 180.
- 寺岛兹. 用原子吸收光谱法测定锰结核中的锰、铁、铜、镍、钴、铅、锌、硅、铝、钙、镁、钠、钾、钛、锶. 地质调查所月报. 1980, 29(6): 25.

- Charles L M, Jean A N. Preliminary of Exploration Data from Pacific Deposits of Manganese Nodules. *Marine Georesources & Geotechnology*. 1993, 11(1): 88.

〈收稿日期: 1996_01_10 修回日期: 1997_01_22〉

(英文摘要下转第 108 页)

(英文上接第100页)

Determination of Cu, Co, Ni in Polymetallic Nodules by Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometry

Liu Changling, Zhang Hong, Jiang Zhigang, Song Suqing, Xia Ning

(Institute of Marine Geology, MGR, Qingdao, 266071)

Determination of Cu, Co and Ni in polymetallic nodules by Hitachi 180_80 polarized Zeeman AAS based on sample digestion with $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ are proposed in this paper. The effects of medium and coexistent elements in the solution on determination of Cu, Co and Ni are discussed and determination conditions are optimized. The method has been applied to the determination of Cu, Co and Ni in standard polymetallic nodule reference materials. The RSDs ($n=6$) are 0.49% ~ 1.99% for Cu, 1.86% ~ 2.66% for Co, 0.46% ~ 1.96% for Ni respectively. The results are in good agreement with certified values.

Key words: Zeeman atomic absorption spectrophotometry (AAS), polymetallic nodules, copper, cobalt, nickel, standard reference material