

文章编号: 0254-5357(2000)02-0142-04

探针原子化石墨炉原子吸收法测定 高纯金属镁中痕量铝

侯书恩¹, 常 诚¹, 王亚平²

(1. 中国地质大学测试中心, 湖北 武汉 430074; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 采用探针恒温原子化技术的石墨炉原子吸收, 测定高纯金属镁中的痕量铝, 利用样品中的基体镁转化成硝酸镁成为一种有效基体改进剂, 进一步改善了铝的分析性能。实验优化了仪器条件和分析方法。结果表明, 在有 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 存在时, 可显著提高探针原子化测铝的灰化温度, 降低原子化温度, 并且使铝的灵敏度提高了 50%。方法的检出限为 $2.2 \times 10^{-11} \text{ g Al}$, 测定 $50 \mu\text{g/L Al}$ 标准溶液的相对标准偏差 ($n=12$) 为 3.1%。用该法测定了 4 个金属镁内部管理样品中 Al 的含量, 结果与推荐值相符合, 其 RSD ($n=6$) 为 3.4%~11.0%。

关键词: 铝; 探针原子化; 石墨炉原子吸收法; 高纯镁

中图分类号: O657.31; O614.31

文献标识码: B

随着金属镁应用范围的不断扩大, 对其纯度的要求越来越高。金属镁中微量杂质元素的测定, 需采用高灵敏的方法。等离子体光谱 (ICP-AES)、荧光光度法和分光光度法等金属微量杂质元素的分析中已有应用^[1-3], 但采用石墨炉原子吸收直接测定金属镁中微量铝的报道极少。石墨炉原子吸收分析中的探针原子化技术, 具有灵敏度高、干扰少、分析速度快等特点, 适用于各种复杂样品中微量元素的测定^[4-6]。另据文献^[7]报道, 硝酸镁是石墨炉原子吸收法测定铝的有效基体改进剂, 可改善测定条件, 减少干扰。本研究利用笔者研制的探针原子化装置, 试验了探针原子化技术测定高纯金属镁 ($w_{\text{Mg}}=99.9\%$) 中痕量铝的分析性能, 确定了镁作为基体改进剂的效果。实验表明, 探针原子化测定金属镁中的痕量铝, 灵敏度高、无干扰、分析速度快。

1 实验部分

1.1 仪器

日立 180-70 型偏振 Zeeman 原子吸收分光光

度计及配套石墨炉; APA-1 型自动探针原子化器^[8]; AP-1 型自动进样器; 056 双笔记录仪; 铝空心阴极灯; 日立热解涂层石墨管; 直径 0.9 mm 热解石墨涂层石墨探针。

1.2 试剂

铝标准储备溶液 (1.000 g/L Al): 称取高纯铝丝 1.0000 g (将铝丝在 1 mol/L HCl 中浸泡几分钟以除去表面的氧化层, 干燥后称重), 加入 $15 \text{ mL } 5 \text{ mol/L NaOH}$ 溶液溶解, 用 8 mol/L HNO_3 中和至微酸性, 并过量 20 mL , 移入 1 L 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

实验及标准系列溶液由上述储备液在测定前稀释而成, 介质为 0.16 mol/L HNO_3 (配制标准溶液和样品分析时, 应特别注意所用器皿和试剂的污染)。

硝酸镁溶液 (20 g/L Mg): 称取 3.3 g 高纯氧化镁溶于 $30 \text{ mL } 8 \text{ mol/L HNO}_3$ 中, 稀至 100 mL , 摇匀。

硝酸 (优级纯); 二次蒸馏水。

1.3 仪器条件

经实验选定的仪器条件和升温程序如表 1 所

收稿日期: 1999-09-10; 修订日期: 1999-12-24

基金项目: 国土资源部九五重点科技基金项目 (9505616-3.4)

作者简介: 侯书恩 (1958-), 男, 河北邯郸市人, 副研究员, 从事原子光谱分析和应用矿物学研究。

示。探针原子化的石墨炉升温程序与常规的管壁加样法有所不同,本装置采用石墨管外干燥样品溶液,使用的干燥温度较高;在原子化阶段之前增加一个预恒温阶段,目的是使石墨管的温度完全达到平衡

后再引入样品,使样品在恒温条件下解离并原子化。测定过程中使用氩气作载气和保护气,原子化阶段停载气。

表1 仪器条件和升温程序

Table 1 Instrumental parameters and heating program of graphite furnace

元素 El.	仪器参数 instrumental parameters			升温程序 heating program									
	λ/nm	$i_{\text{灯}}/\text{mA}$	$W_{\text{狭缝}}/\text{nm}$	干燥 drying		灰化 ashing		预恒温 pre isotherm		原子化 atomizing		清除 cleaning	
				$T/^{\circ}\text{C}$	t/s	$T/^{\circ}\text{C}$	t/s	$T/^{\circ}\text{C}$	t/s	$T/^{\circ}\text{C}$	t/s	$T/^{\circ}\text{C}$	t/s
Al	309.3	10	1.3	800	30	1 800	30	2 800	5	2 800	5	2 900	3

1.4 实验方法

称取 0.100 0 g 样品于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 二次蒸馏水,滴加 4 mL 8 mol/L HNO_3 ,待溶解完全后,冷至室温,移入 100 mL 容量瓶,稀至刻度,摇匀。

吸取(自动进样器或手工均可)10 μL 样品溶液于探针头上,样品位于石墨管上方 3 mm 处,通过干燥阶段石墨管的热辐射使样品溶液干燥。APA-1 型自动探针原子化器的使用方法及操作步骤参见文献[8]。

标准系列配制:分取经逐级稀释的铝标准溶液(1.0 mg/L Al)0~5.0 mL 于一系列 50 mL 容量瓶中,加入基体改进剂 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 5 mL,水稀至刻度,摇匀。按表 1 的条件与样品溶液同时测定,记录峰高吸光度,工作曲线法计算样品中 Al 的含量。

2 结果与讨论

2.1 基体改进剂 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的影响

如果能将金属镁中的主量成分 Mg 转变成为对测定 Al 的有效基体改进剂,不仅改善了 Al 的测试性能,而且避免了分离手续,是很有意义的。实验表明,探针原子化测定 Al 的吸光度随着加入 Mg 量的变化而变化,如图 1 所示。可以看出,在既无改进剂又无 HNO_3 情况下,Al 的吸光度很低。在 HNO_3 的浓度为 0.16 mol/L 的介质中,当 Mg 量在 0.1~6.0 g/L 时,Al 的吸光度提高约 4 倍且趋于恒定,当 Mg 的加入量大于 6.0 g/L 时,Al 的吸光度则随 Mg 量的增加而下降。这说明 Mg 量在一个很宽的浓度范围内,对探针法测 Al 的灵敏度有显著提高,并且其影响是一致的。这样,可以根据样品中 Al 含量的高

低,对样品溶液进行稀释。

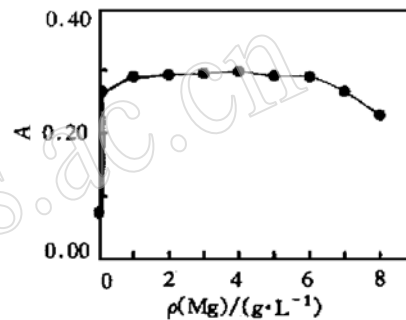


图1 基体改进剂用量的影响

Fig. 1 The influence of amounts of matrix modifier on absorbance
 $\rho(\text{Al}) = 50 \mu\text{g/L}$

2.2 介质试验

实验了不同浓度的各种介质对探针原子化测定 Al 的吸光度的影响,几种常用酸的影响有很大差别,如当 HNO_3 的浓度 $\leq 2.4 \text{ mol/L}$ 时,对 Al 的吸光度无影响。而 HCl H_2SO_4 H_3PO_4 介质中,Al 的吸光度随其量的增加而增加。其中,当 HCl 的浓度大于 1.2 mol/L 时,吸光度下降; H_2SO_4 浓度大于 0.36 mol/L 时,由于灰化阶段探针插入石墨管时会发生爆裂,而无法测定;当 H_3PO_4 的浓度大于 0.7 mol/L 时,Al 的吸光度显著下降。本研究采用 0.3 mol/L HNO_3 介质。

2.3 灰化和原子化曲线

图 2 和图 3 给出了有和没有基体改进剂 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 时探针原子化技术测定 Al 的灰化和原子化曲线。由图 2 可以看出,有 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 存在时,Al 的灰化温度明显提高,由 1 600 $^\circ\text{C}$ 提高到 1 900 $^\circ\text{C}$ 。

在原子化曲线中(图 3),加入 Mg 可以使 Al 的原子化温度明显降低。从图 2 和图 3 还可以看出,在有基体改进剂时,Al 的测定灵敏度提高近 50%。通过与管壁加样法比较,探针原子化的测定灵敏度是管壁法的 1.5 倍。本法选择了 Al 的灰化温度为 1 800 ℃,原子化温度为 2 800 ℃。

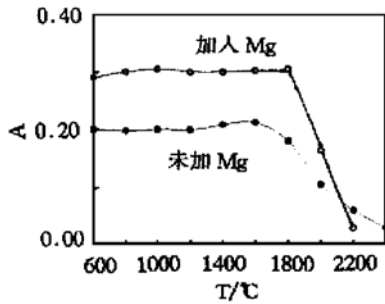


图 2 探针原子化测 Al 的灰化曲线
Fig. 2 The ashing curve of Al with and without Mg as matrix modifier in probe atomization

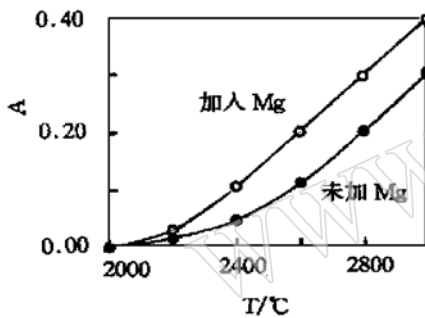


图 3 探针原子化测 Al 的原子化曲线
Fig. 3 The atomizing curve of Al with and without Mg as matrix modifier in probe atomization

2.4 精密度和检出限

重复测定了浓度为 50 μg/L Al 的标准溶液 12 次,计算得相对标准偏差为 3.1%。当置信度为 3σ 时,其检出限为 2.2×10^{-11} g Al。

2.5 干扰试验

通过实验一些常见金属元素对探针原子化测定 Al 的干扰,结果表明,小于 100 mg/L 的 Si、Ca、Mn、Fe、K、Na、Ni 和 Cu 等对测定无干扰。在金属镁中,除 Mg 外,其它元素的含量一般都很低,在探针原子化分析中,不足以引起对测定的干扰。

2.6 工作曲线

按选定的实验条件和仪器最佳条件,得到本法测定 Al 的工作曲线如图 4 所示,可以看出在所使用的浓度范围内,探针原子化测定 Al 的工作曲线线性良好。

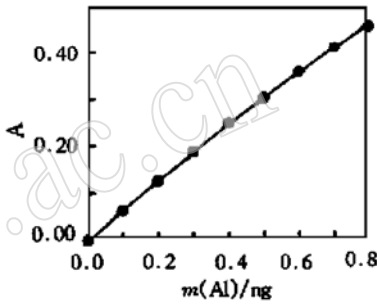


图 4 探针原子化测 Al 的工作曲线
Fig. 4 The calibration curve of Al in probe atomization

2.7 样品分析结果

分别测定了 4 个金属镁内部管理样品中 Al 的含量,测定结果(表 2)与推荐值相吻合。本法测定金属镁中的痕量铝,灵敏度高、无干扰、分析速度快。

表 2 管理样分析结果

Table 2 The analytical results of Al in reference materials

样品 sample	$w(\text{Al})/10^{-2}$							推荐值 recommended values	RSD/ %
	本法结果 this method						$\bar{x}$		
管 01	0.001 3	0.001 2	0.001 0	0.001 3	0.001 4	0.001 3	0.001 3	0.001 3	11.0
管 02	0.007 4	0.007 9	0.007 8	0.008 2	0.007 7	0.007 9	0.007 8	0.008 1	3.4
管 03	0.014 3	0.013 3	0.013 8	0.013 6	0.014 6	0.014 8	0.014 1	0.013	4.2
管 04	0.012 0	0.013 1	0.012 5	0.013 3	0.013 0	0.012 3	0.012 7	0.012	4.0

3 参考文献

[1] 秦景云,崔海容. ICP- AES 法同时测定金属镁中微量元素[J]. 理化检验(化). 1993, 29(4): 217.

[2] 崔万苍,孔令根,史慧明. 铝- 7- 碘- 8 羟基喹啉- 5- 磺酸表面活性剂荧光光度法的研究与应用[J]. 冶金分析. 1992, 12(4): 1.

- [3] 宗兆伟, 于振安. 流动注射胶束增溶分光光度法同时测定镁砖中微量铁铝[J]. 分析化学. 1994, 22(2): 153.
- [4] Gilchrist G F R, Chakrabarti C L, Cheng J, et al. Mechanisms of Atomization of Lead from Nitric Acid, Hydrochloric Acid, Sodium Chloride Matrices in Atomic Absorption Spectrometry Using a Graphite Probe Furnace [J]. *J Anal At Spectrom.* 1993, 8(4): 623.
- [5] Cimadevilla E A, Wrobel K, Gayon M M, et al. Determination of Chromium in Biological Fluids by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Wall, Platform and Probe Atomization from Different Surfaces [J]. *J Anal At Spectrom.* 1994, 9(4): 117.
- [6] 侯书恩, 常诚. 悬浮液进样探针原子化石墨炉原子吸收法测定地质样品中铍的研究[J]. 光谱学与光谱分析. 1998, 18(1): 73.
- [7] 孙汉文 编著. 原子吸收光谱分析技术[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992. 219.
- [8] 侯书恩, 林守麟, 常诚. APA-1 型自动探针原子化器的研制[J]. 分析测试仪器通讯. 1996, 6(3): 129.

Determination of Trace Aluminum in High-purity Magnesium by Probe Atomization-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

HOU Shu-en¹, CHANG Cheng¹, WANG Ya-ping²

(1. Central Laboratory, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: A method for the determination of trace aluminum in high-purity magnesium by probe atomization-graphite furnace atomic absorption spectrometry has been developed. The magnesium in the sample is transferred into $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and applied as a matrix modifier that can further improve the analytical performance of Al. The instrument operating conditions and determination conditions are optimized. The experimental results show that the ashing temperature is increased observably and the optimum atomization temperature is decreased when $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ is used as matrix modifier for the determination of Al. The detection limit for Al is 2.2×10^{-11} g. The method has been applied to the determination of Al in 4 high-purity magnesium reference samples. The results are in agreement with recommended values with precision of 3.4% ~ 11% RSD ($n=6$).

Key words: aluminum; probe atomization; graphite furnace atomic absorption spectrometry; high-purity magnesium