

火焰原子吸收分光光度法测定尾砂矿中的微量铟

Determination of Trace Indium in the Last Placer by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

韦永先

WEI Yong-xian

(河池市产品质量监督检验所, 广西河池 547000)

(Hechi Products Quality Supervision and Inspection Institute, Hechi, Guangxi 547000, China)

摘要: 以 HCl、HNO₃、HF、HClO₄ 溶解样品, 采用火焰原子吸收分光光度法测定尾砂矿中的铟含量, 对仪器的工作条件和反应条件进行了选择和优化。该方法线性范围为 0 ~ 10 μg · ml⁻¹, 线性方程 $y = 0.001809 + 0.01497x$, 相关系数为 0.9994, 检出限 0.090 μg · ml⁻¹, RSD = 1.39%, 回收率 96.0% ~ 106.0%。该方法操作简便, 准确度和精密性能够满足分析要求。

关键词: 铟 尾砂矿 火焰原子吸收分光光度法

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2012)02-0152-03

Abstract: With HCl, HNO₃, HF and HClO₄ dissolved samples, indium content in the last placer was determined by the use of flame atomic absorption spectrophotometric, of which the working conditions, instrument choice and reaction conditions were optimized. The experimental results show the linear range of 0 ~ 10 μg · ml⁻¹, the linear equation of $y = 0.001809 + 0.01497x$, the correlation coefficient of 0.9994, the detection limit at 0.090 μg · ml⁻¹, RSD of 1.39%, 96.0% and recovery rate of 106.0%. This method is simple, accurate and precise, and can meet the analysis requirements.

Key words: indium, last placer, flame atomic absorption spectrophotometry

铟是一种银白色易熔的稀散金属, 质软, 延展性好, 可塑性强, 是制造半导体、焊料、无线电工业、整流器、热电偶的重要材料, 广泛应用于航天、通讯、交通等高科技领域, 价格昂贵。铟在地壳中的含量极低, 没有独立矿物, 它以微量形式伴生于锌、锡等矿物中, 可以从矿物中提取, 也可从锌、锡精矿的尾砂中回收。目前测定铟含量的方法有容量法^[1]、分光光度法^[2]、化学光谱法^[3], 火焰原子吸收分光光度法测定铟含量的报道极少。本文用 HCl、HNO₃、HF、HClO₄ 处理样品, 采用火焰原子吸收分光光度法测定尾砂矿中的铟含量。测定结果准确可靠, 灵敏度高, 值得推广应用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AA7003 型原子吸收分光光度计(北京市东西电子技术研究所出品), 配有计算机处理工作站及铟空心阴极灯。

铟标准溶液 1000 μg · ml⁻¹ (由国家钢铁材料测试中心钢铁研究院提供), 稀释至 100 μg · ml⁻¹ 铟标准使用液; HCl、HNO₃、HF、HClO₄ 均为分析纯; 水为超纯水。标准样品由地矿部岩矿测试技术研究所提供(铟含量为 21.0 μg · g⁻¹, 编号 GBW07270)。测定样品为河池市产品质量监督检验所留存的南丹大厂尾砂矿。

1.2 仪器条件

波长 303.9 nm, 灯电流 3 mA, 光谱通带 0.4 nm, 燃烧器高度 10 mm, 助燃气(空气)流量 6.0 L · min⁻¹, 燃气(乙炔)流量 2.0 L · min⁻¹, 氙灯扣背景。

收稿日期: 2012-01-07

修回日期: 2012-03-06

作者简介: 韦永先(1967-), 男, 工程师, 主要从事食品检验工作。

1.3 样品处理

准确称取试样 0.2000 ~ 0.4000g 于 100ml 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水湿润样品,加 20ml 浓 HCl,在电炉上加热数分钟,加 2ml 浓 HNO₃ 和 1ml HF,继续加热,使样品完全溶解。如果样品中含游离碳较多,再加少量高氯酸至冒白烟,近干取下冷却,加少量浓 HNO₃ 溶解,加热至湿盐状,取下冷却,加 20ml 水,加热溶解盐类,取下冷却,用干滤纸过滤于 50ml 比色管中,加入 1+1 HNO₃ 溶液 2ml,加水定容至刻度,摇匀待测,同时做空白试验。

1.4 绘制标准工作曲线

分别准确移取 100 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 铟标准使用液 0.00ml、1.00ml、2.00ml、3.00ml、4.00ml、5.00ml 于 50ml 比色管中,加入 2.00ml 1+1 HNO₃ 溶液,加水定容至刻度,摇匀,该标准系列浓度分别为 0.00 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、2.00 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、4.00 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、6.00 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、8.00 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、10.00 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。在最佳工作条件下测定其吸光度值分别为 0.001、0.030、0.065、0.092、0.122、0.150 标准工作曲线如图 1 所示。

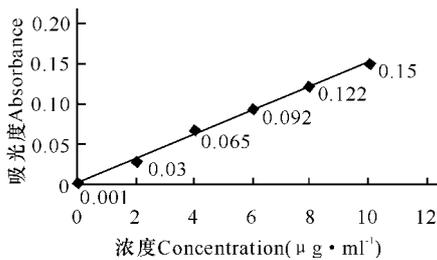


图 1 铟标准工作曲线

Fig. 1 Standard working curve of indium

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

2.1.1 波长和燃烧器高度选择

铟的吸收波长有 303.9nm、410.5nm、453.1nm、256.0nm、275.3nm,分别将仪器调节至以上吸收波长,测定其对 2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 铟标准溶液的吸光度值分别为 0.035、0.011、0.008、0.005、0.003。从测定数据可看出,波长为 303.9nm 时,吸光度值最大。所以本方法选择波长为 303.9nm。分别改变燃烧器的高度为 6mm、8mm、10mm、12mm、14mm,测定其对 2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 铟标准溶液的吸光度值分别为 0.018、0.029、0.034、0.026、0.017。从测定数据可以看出,当燃烧器高度为 10mm 时,吸光度值最大。所以本方法选择燃烧器高度为 10mm。

2.1.2 燃气(乙炔)流量和助燃气(空气)流量选择

分别改变燃气(乙炔)流量为 1.5L $\cdot\text{min}^{-1}$ 、1.8L $\cdot\text{min}^{-1}$ 、2.0L $\cdot\text{min}^{-1}$ 、2.4L $\cdot\text{min}^{-1}$ 、2.6L $\cdot\text{min}^{-1}$,测

定其对 2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 铟标准溶液的吸光度值分别为 0.031、0.037、0.043、0.041、0.039。从测定数据可以看出,当乙炔流量为 2.0L $\cdot\text{min}^{-1}$ 时,吸光度值最大。所以本方法选择燃气(乙炔)流量为 2.0L $\cdot\text{min}^{-1}$ 。

分别改变助燃气(空气)流量为 4.0L $\cdot\text{min}^{-1}$ 、5.0L $\cdot\text{min}^{-1}$ 、6.0L $\cdot\text{min}^{-1}$ 、7.0L $\cdot\text{min}^{-1}$ 、8.0L $\cdot\text{min}^{-1}$,测定其对 2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 铟标准溶液的吸光度值分别为 0.030、0.039、0.042、0.035、0.029。从测定数据可以看出,当空气流量为 6.0L $\cdot\text{min}^{-1}$ 时,吸光度值最大。所以本方法选择助燃气(空气)流量为 6.0L $\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.1.3 灯电流和光谱通带选择

空心阴极灯的发射特性取决于它的工作电流。在一般情况下,空心阴极灯应该使用一个稳定的并且可以与之相匹配的最低电流。分别改变灯电流 1mA、2mA、3mA、4mA、5mA,测定其对 2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 铟标准溶液的吸光度值分别为 0.025、0.030、0.033、0.032、0.032。从测定数据可以看出,当灯电流为 1mA 和 2mA 时,吸光度值比较低而且不稳定。当灯电流为 3mA 以上时,吸光度值无明显变化。所以本方法选择灯电流为 3mA。

原子吸收分光光度计有 4 档光谱通带,分别改变光谱通带为 0.1nm、0.2nm、0.4nm、2.0nm,测定其对 2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 铟标准溶液的吸光度值分别为 0.033、0.033、0.035、0.030。从测定数据可以看出,当光谱通带为 0.4nm 时,吸光度值最大。所以本方法选择光谱通带为 0.4nm。

2.2 酸介质的选择

取 15 支 50ml 比色管,均加入 2ml 浓度为 100 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的铟标准使用溶液,分别加入 1.00ml、2.00ml、3.00ml HCl、HNO₃、H₂SO₄、HF、HClO₄,用水定容到刻度,摇匀,各种酸的浓度(V/V)分别为 2.0%、4.0%、6.0%,在同一仪器条件下测定其吸光度值。实验结果表明,HCl 对铟的测定结果有抑制作用,HClO₄ 次之,HNO₃ 和 H₂SO₄ 略有增强,HF 无明显影响。因为 H₂SO₄ 的粘度比较大,所以本方法选用 2% (V/V) HNO₃ 作为介质。

2.3 加标回收率试验

准确称取 0.2000g 由地矿部岩矿测试技术研究所提供的标准样品(铟含量为 21.0 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,编号 GBW07270),按本方法处理样品并进行加标回收率试验,结果(表 1)加标回收率为 96.0% ~ 106.0%,说明回收效果比较好。

2.4 样品的测定

用本方法对本所留存的南丹大厂尾砂矿 1 号、2 号、3 号样品进行处理,在最佳工作条件下上机测定钢含量,每个样品采集测定数据 3 次,取其平均值。测定结果(表 2)表明该方法灵敏度高,结果可靠。

表 1 加标回收率试验结果

Table 1 Recovery of standard addition

样品编号 Sample No.	本底值 Background values(μg)	加标量 Added val- ues(μg)	实测值 Measured values(μg)	回收率 Recovery (%)
1	4.2	5	9.5	106.0
2	4.2	10	13.8	96.0
3	4.2	15	18.7	96.7

表 2 样品测定结果

Table 2 Determination results of samples

样品编号 Sample No.	称样量 Sample weights(g)	定容体积 Constant vol- umes(ml)	测定值 Measured values ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	0.3911	50.00	20.7
2	0.2023	50.00	207.1
3	0.2105	50.00	187.5
标准样品 Standard samples	0.4006	50.00	20.6

2.5 精密度与检出限

在优化的工作条件下,分别对 $2\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 钢标准溶液和空白溶液进行 11 次测定,精密度 RSD 为 1.39%,标准偏差 SD 为 4.47×10^{-4} ,标准工作曲线方程 $y = 0.001809 + 0.01497x$,根据公式 $DL = 3SD \cdot k$ (DL 为检出限, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; SD 为标准偏差; k 为标准工

作曲线斜率的倒数) 计算得出钢的检出限为 $0.090\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3 结束语

尾砂矿的成分比较复杂,因此溶解样品极为关键。一般来说尾砂矿中都含有较高的硫化物,溶解样品时先将浓 HCl 加热分解数分钟,使硫成为 H_2S 气体挥发掉,方程式为 $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} \uparrow$,然后加浓 HNO_3 使样品在王水的条件下进行溶解。如果样品不能完全溶解,是因为含有难溶的 SiO_2 ,可以加少量的 HF 除掉,如果有游离碳出现,可以加少量 HClO_4 除掉,这样能得到较好的处理效果。从本实验结果看,该方法操作简便快速,灵敏度高,精密度及检出限均达到要求。

参考文献:

- [1] 国家发展与改革委员会. YS/T372. 22-2006 贵金属合金素分析方法钢量的测定 EDTA 络合滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社 2006.
- [2] 国家发展与改革委员会. YS/T 520. 8-2007 镓化学分析方法乙基紫光度法测定钢量[S]. 北京: 中国标准出版社 2007.
- [3] 国家发展与改革委员会. YS/T 520. 12-2007 镓化学分析方法化学光谱法测定铅、铜、镍、铝、钢和锌量[S]. 北京: 中国标准出版社 2007.

(责任编辑: 邓大玉)

氮污染加剧威胁山地森林附生苔藓植物群落

在亚洲的一些国家和地区,经济的快速发展导致了氮素使用量和排放量的增加,并有进一步增加的趋势。这一人为活动驱动的过程可能在全球生态系统尺度上导致严重的后果。事实上,由于长时间的累积效应,人为活动导致的氮沉降增加已经对陆地生态系统造成了不良影响。对于森林生态系统而言,过量的氮输入可能影响树木的生长以及森林群落的结构、功能和动态等。作为山地森林生态系统中的重要组分,附生苔藓植物无根系,没有表皮细胞分化,具有较高的叶面积指数,从大气中直接吸收其生命活动所需的全部水分和养分,因此,它们对空气污染非常敏感。最近,中科院西双版纳热带植物园的科研人员在哀牢山山顶苔藓矮林中进行了模拟氮沉降实验。采用重复测量一般线性模型等分析方法,从群落到生理水平评估了模拟氮沉降增加对附生苔藓植物的潜在影响及其可能机制,并进一步探讨氮沉降停止后,附生苔藓群落的恢复情况。他们研究发现:氮沉降增加显著降低哀牢山山顶苔藓矮林中附生苔藓植物群落的物种丰富度和盖度;高氮输入不利于附生苔藓植物生长,并导致一些物种组织内叶绿素的降解;马拉雅鞭苔 (*Bazzania himalayana*)、小叶鞭苔 (*Bazzania ovistipula*) 和树平藓 (*Homaliodendron flabellatum*) 对大气氮沉降具有高度的敏感性,具有指示大气氮污染水平的潜力;附生苔藓植物一旦被破坏,在短期内难以恢复。因此,附生植物可作为检测氮沉降增加对陆生树木甚至整个陆地森林生态系统影响的指示生物。在中国西部地区,氮污染的加剧可能对非维管附生植物产生较大的影响,甚至造成大面积死亡,进而导致生物多样性的丧失,应引起有关部门的高度重视。

(据科学网)