

技术方法

石墨炉原子吸收法测定钛铁矿中的微量镉

姜云

(山东省地质科学研究所, 山东 济南 250013)

摘要:研究了石墨炉原子吸收测定钛铁矿中微量元素 Cd 的方法,探索了在高含量的 Fe, Ti 基体干扰下以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{NCSNH}_2 - \text{EDTA}$ 为混合基体改进剂的最佳仪器工作条件。在取样 0.2000 g, 定容 25 mL 的条件下, 方法检出限为 0.006 $\mu\text{g/g}$, 用国家标准物质验证, 其准确度 ($RE\%$) $< 10\%$, 12 次测定精密度 ($RSD\%$) $< 10\%$, 加标回收率 90%~110% 之间, 符合国家相关要求。

关键词:钛铁矿; 石墨炉原子吸收; 微量镉; 测定方法

中图分类号: S566.3

文献标识码: B

石墨炉原子吸收光谱法测定痕量镉是一个较好的方法, 配合相应的前处理方法并加入适当的基体改进剂, 利用快速升温程序测定可以获得满意的结果^[1,2]。在地质行业中, 该方法主要用于化探样品^[3]、土壤样品^[4]以及一些机体结构简单的硅酸盐、岩石样品。而钛铁矿中钛含量高, 容易在低酸度条件下产生沉淀; 高含量的铁又会对镉的测定产生干扰。因此, 目前还没有一种行之有效的方法完成钛铁矿中微量镉的测定。

1 方法与实验

1.1 仪器设备与工作条件

PE-600 石墨炉原子吸收光谱仪, AS-800 自动进样器, Cd 单元素无级放电灯, 30 mL 聚四氟乙烯坩埚, 25 mL 塑料试管, 控温电热板, 分析天平。仪器工作条件及程序见表 1, 表 2。

表 1 PE-600 石墨炉原子吸收光谱仪(美国)工作条件

元素	Cd
波长/nm	228.8
无极放电灯灯电流/mA	200
狭缝/nm	0.7L
积分时间/s	3
进样体积/ μL	20
基体改进剂体积/ μL	5
测量方式	AA-BG
积分方式	峰面积
操作方法	浓度直读

1.2 试剂

去离子水; Cd 标准溶液 1 000 mg/L (购自国家标准物质中心); Cd 基体改进剂 (用分析纯 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, H_2NCSNH_2 和 EDTA 配制成 10% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 10\% \text{H}_2\text{NCSNH}_2 - 2\% \text{EDTA}$ 溶液); HNO_3 , HCl , HF , HClO_4 均为优级纯。

表 2 石墨炉程序

程序	温度/°C	坡升时间/S	维持时间/S	氩气流量 mL/min
干燥 1	110	1	20	250
干燥 2	130	10	20	250
灰化	500	10	20	250
原子化	1500	0	3	0
除残	2450	1	3	250

1.3 分析步骤

称取试样 0.2000 g (精确至 0.0002 g), 置于聚四氟乙烯坩埚中, 加水润湿, 加入 6 mL HCl , 2 mL HNO_3 , 于电热板上低温加热半小时, 加入 1 mL HClO_4 , 6 mL HF 继续加热至白烟冒尽。取下, 加入 2 mL (1+1) HCl , 用水冲洗坩埚壁, 加热溶解盐类后, 移入 25 mL 比色管中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置澄清。取上清液按上述仪器条件测定 Cd。

工作曲线: 配制 0.0 ng/mL, 0.25 ng/mL, 0.5 ng/mL, 1.0 ng/mL, 3.0 ng/mL, 5.0 ng/mL 的 Cd 标准溶液, 按上述仪器条件测定并绘制工作曲线。

2 结果与讨论

收稿日期: 2013-08-05; 修订日期: 2013-10-21; 编辑: 王秀元

作者简介: 姜云 (1981—), 女, 山东胶州人, 工程师, 主要从事岩矿分析工作; E-mail: jy800502@sina.com。

2.1 测量条件的选择

2.1.1 灰化温度

加入混合基体后, Cd 的灰化温度在 400~500 °C 出现平台(图 1), 基于样品绘画效果的考虑, 尽量选较高的灰化温度, 该法灰化选用 500 °C。

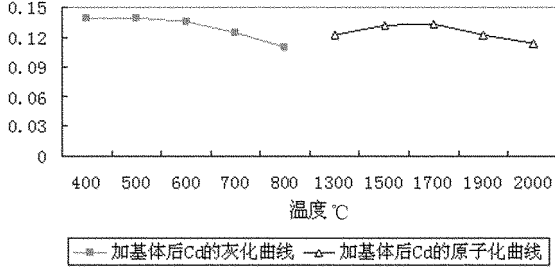


图 1 Cd 的灰化和原子化温度曲线图

2.1.2 原子化温度

Cd 的原子化平台较宽, 1 450~1 800 °C 结果稳定(图 1)。基于石墨管使用寿命的考虑, 尽量选用较低的原子化温度, 该法选用 1 500 °C。

2.1.3 酸类及浓度的影响

对不同酸类和浓度进行了试验, 情况见表 3。

表 3 酸类及酸度对测定镉的影响 (2 ng/mL)

酸类	0%	1%	2%	3%	5%
HCl	0.138	0.138	0.139	0.136	0.137
HNO ₃	0.137	0.138	0.136	0.136	0.133
H ₂ SO ₄	0.140	0.136	0.132	0.135	0.131

由表 3 可看出, 5% 以下的上述 3 种酸对 Cd 的测定无影响。考虑到钛铁矿的特殊性, HNO₃ 无法完全提取, 为延长石墨管的寿命, 尽量不使用 H₂SO₄, 而且酸度要低, 该方法选用 4% HCl 介质。

2.2 基体影响及消除

由于试样为钛铁矿, 故试样溶液中 Ti, Fe 为主要基体元素, 对这 2 种元素是否对被测元素产生干扰以及加入基体改进剂后的干扰克服情况进行了实验, 结果见表 4。

从表 4 可以看出, Ti 对 Cd 的测定有轻微负干扰, Fe 对 Cd 的测定有严重负干扰。加入基体改进剂后干扰克服。

2.3 溶矿方法选择

由于钛铁矿中 Cd 的含量太低, 为了能准确检出, 确定称样 0.20 g, 定容 25 mL, 直接上机测定。

选择了 GBW07112 和 GBW07105 两个标样试验了 H₂SO₄ 和 HClO₄ 两种熔矿体系(表 5)。

表 4 Ti, Fe 的干扰

元素	不加基体改进剂	加入基体改进剂	
Cd	40ng/20mL	0.134	0.138
	+2.5mg	0.135	0.138
	+5.0mg	0.131	0.136
	+10.0mg	0.127	0.135
	+20.0mg	0.124	0.133
加入 Ti 后 干扰情况	+30.0mg	0.121	0.137
	+5.0mg	0.089	0.138
	+10.0mg	0.078	0.144
	+20.0mg	0.072	0.130
	+30.0mg	0.066	0.138
加入 Fe 后 干扰情况	+40.0mg	0.061	0.137
	+60.0mg	0.052	0.135
	+80.0mg	0.041	0.141

表 5 溶矿方法实验 (Cd: μg/g)

GBW07112	H ₂ SO ₄ 敞开	0.106
	HClO ₄ 敞开	0.101
GBW07105	H ₂ SO ₄ 敞开	0.064
	HClO ₄ 敞开	0.063

从表 5 可以看出, 不同溶矿方法对所测元素影响不大。考虑到 H₂SO₄ 沸点较高, 导致溶矿所需温度高, 故最终溶矿体系选择 HClO₄。

该实验选择的酸溶体系为: HNO₃, HCl, HF, HClO₄。

2.4 方法质量水平

2.4.1 方法检出限

在该方法拟定的实验条件中, 按试样分析步骤平行制备 12 份空白溶液, 测定其吸光度, 以 3SD 计算; 计算得到检出限为 0.002 μg/g。以 3 倍标准偏差计算检出限为 0.006 μg/g。

2.4.2 方法精密度

选择国家标样 GBW07112, 分别称取 12 份样品按样品分析步骤制备后进行测定, 计算方法精密度见表 6。相对标准偏差 < 10%。

表 6 方法精密度

GBW07112 的 12 份 Cd 测定值(μg/g)	平均值 (n=12)	SD	RSD%
0.118 0.095 0.101 0.093 0.099 0.115	0.109	0.0097	8.9
0.1160.119 0.117 0.114 0.117 0.107			

2.4.3 方法准确度

选择国家标样 GBW07112 和 GBW07105, 各称取 3 份试样按分析步骤制备成溶液。上机测定, 以

3 份测定的平均值,同标准值比较结果见表 7。相对误差均 $<10\%$ 。

表 7 方法准确度

样号	测定值($\mu\text{g/g}$)			平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	RE%
GBW07112	0.097	0.098	0.099	0.098	0.09	8.9
GBW07105	0.063	0.062	0.061	0.062	0.067	7.3

2.4.4 标准回收实验

选择钒钛磁铁矿标样 GBW07224 和 GBW07226 进行加标回收实验(表 8)。

表 8 标准回收实验

样号	原样测定值 ($\mu\text{g/g}$)	平均值 ($\mu\text{g/g}$)	加标值 ($\mu\text{g/g}$)	加标测定值 ($\mu\text{g/g}$)	平均值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
GBW07224	0.145	0.152	0.200	0.340	0.340	94.0
	0.160					
GBW07226	0.140	0.140	0.200	0.365	0.352	106.0
				0.340		

从表 8 中可以看出,对微量元素 Cd 进行加标回收实验,结果回收率在 $90\% \sim 110\%$ 之间,说明熔矿过程中产生的沉淀对 Cd 测定不影响,满足实验要求。

Determination of Trace Cadmium in Ilmenite by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

JIANG Yun

(Shandong Institute of Geological Sciences, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: Determination of trace elements Cd in ilmenite deposit by using graphite furnace atomic absorption method has been studied, and the best instrument condition under the matrix interference with high content of Fe, Ti and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{NCSNH}_2 - \text{EDTA}$ mixed matrix modifier has been studied. In picking sampling 0.2000g, 25 mL volumetric conditions, the detection limit was $0.006\mu\text{g/g}$, and using a national standard to verify, its accuracy (RE%) $<10\%$, 12 times measured precision degree (RSD%) $<10\%$, and the recovery is $90\% \sim 110\%$.

Key word: Ilmenite deposit; graphite furnace atomic absorption; trace cadmium; determination

3 结语

采用四酸熔矿—石墨炉原子吸收法测定钛铁矿中的镉,加入基体改进后方法不受主量元素铁、钛的干扰,通过条件优化实现了检出限低,精密度好,准确度高,且方法简单、准确、实用,尤其适合大批量的样品分析。

参考文献:

- [1] 许吉秀. 快速升温石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中痕量镉[J]. 黑龙江国土资源, 2012, (5): 53—53.
- [2] 吴峥, 牟乃仓, 王龙山, 等. 快速程序升温—石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中的痕量镉[J]. 岩矿测试, 2011, (2): 186—189.
- [3] 邵明风. 石墨炉原子吸收法测定化探样品中的微量镉[J]. 科学咨询, 2012, (6): 57—57.
- [4] 宋宝宁. 石墨炉原子吸收法测定土壤样品中的痕量镉[J]. 黑龙江科技信息, 2012, (11): 94—94.