第4卷 第2期 岩石矿物及测试 Vol.4,No.2
1985年6月 ACTA PETROLOGICA MINERALOGICA ET ANALYTICA June. 1985

用钒作为基体改进剂对矿石中痕量镓、铟、铊的无火焰原子吸收测定

秦忠骏、吴增淑、杨胜初*、李其晃*
（中国地质科学院岩矿测试技术研究所）

近年来，随着原子吸收分析技术的发展，关于镓、铟、铊的测定已有不少报导，但在矿石样品中，在一次取样的条件下，连续测定这三个元素的方法还很少见。本文是将样品先经分解后，在5.5N的氢溴酸介质中利用乙酸丁酯进行萃取然后将有机试剂破坏后在2%硝酸介质中，利用基体改进技术可以定量测定矿石中低于0.0xppm级含量的镓、铟和铊。本文对地质矿产部地球化学八个标样的分析及标准回收试验的结果，令人满意。

镓、铟、铊的灵敏度分别为5×10^{-12}、9×10^{-12}、9×10^{-12}克/1%吸收。对0.1微克/毫升的镓及0.02微克/毫升的铟铊试验，其相对标准偏差分别为1.33%，1.52%，1.47%。

实验部分

一仪器及试剂

1．本实验是用PERKIN—ELMER 5000型原子吸收分光光度计，HGA—500型石墨炉，PRS—10数字打印机及AS—1、自动进样装置及上海电光厂生产的镓、铟、铊空心阴极灯选用热解石墨管。

2．主要试剂

镓、铟、铊储备溶液的配制：称取光谱纯氯化镓0.1344克，氯化铟0.1209克，氯化铊0.1117克，分别置于150毫升烧杯中，用少量水润湿，加盐酸20毫升，于水浴上溶解，并蒸干，然后加入100毫升盐酸，分别冲至1000毫升容量瓶中，即为含镓、铟、铊100微克/毫升的10%盐酸溶液。

基体改进剂的配制：称取优级纯偏钒酸铵1.15克于150毫升烧杯中，加入适量水，在电热板上温热，使其溶解，然后冲至100毫升容量瓶中，用水稀释至刻度摇匀，备用。此溶液为含钒5毫克/毫升。

二、实验条件

1．介质的选定

镓、铟、铊的氯化物沸点均较低，所以当选用盐酸介质时，很容易在灰化阶段损失以致得到一个偏低的结果，为此我们选用硝酸介质进行测定，就硝酸的浓度进行了试验，所用镓的浓度为0.01微克/毫升铟、铊的浓度为0.02微克/毫升（以后的试验均是此浓度）

由实验表明，选用2%硝酸介质为宜。

镓、铟、铊与干扰物质的分离，文献[1]介绍镍的存在对镓的测定具有增感作用，并能消除干扰。本文发现镍对铊的测定未见增感，而镍的次灵敏线与铟的波长正好重合。当在2%硝酸介质中含有每毫升/毫克钒时，大大地提高了测定灵敏度（在热解管中），为此我们选用钒作为基体改进剂，达到了在一份溶液中同时测定镓、铟、铊的目的。钒的用量在0.5—2.0毫克钒/毫升增感为一恒值。

2．仪器条件的选定

在2%硝酸介质中，对普通管和热解管分别进行了试验

i）灰化曲线　在原子化阶段停气并0秒升温条件下，在两种石墨管中分别作了加钒和不加钒的灰化曲线。普通石墨管的灰化

* 武汉地院1981年毕业生

情况说明了在加钒后灰化温度700—1200℃时其吸收值基本是一个恒值。热解石墨管的灰化情况，加钒后灰化温度900—1600℃时其吸收值基本是恒值。铊灰化温度明显地后延，而镓、铟由于灵敏度较低，所以不易看出后延的现象。

ii）原子化曲线　在含 1 毫克钒/毫升的介质中，固定灰化温度并原子化阶段停气时，分别作两种管子的 1 秒升温及 0 秒升温的原子化曲线（图1,2）。可是，镓、铟的 0 秒升温从2300—3000℃时，其吸收值为一恒值而铊的 1 秒升温似乎更好些。

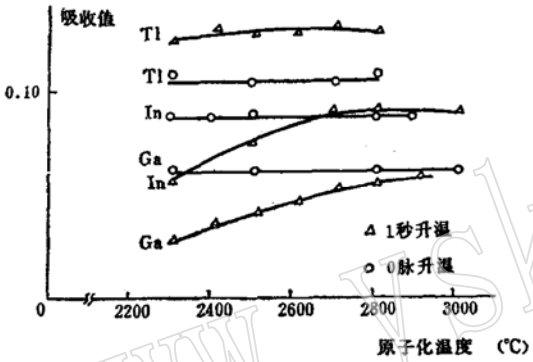

图 1　普通石墨管的原子化曲线
Fig 1. Atomized curves of the common graphited tube

由图 2 可见，利用最大功率升温对镓、铟的测定是有利的，当原子化温度下降几百度可以得到相同的灵敏度，这就可以在相对较低的温度下进行测定，还可以防止由于高温元素产生的气相干扰。

综上条件试验的结果确定仪器条件如

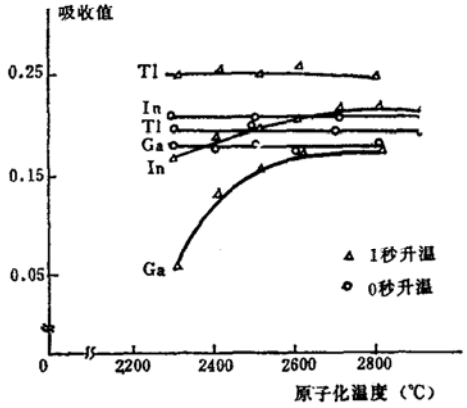

图 2　热解石墨管的原子化曲线
Fig2. Atomized curves of the pyrolytic graphited tube

表 1

热排除阶段都是2600℃升温 1 秒，保持 3 秒。

对原子化阶段时内部气体的流量进行了试验，发现停气都能得到较高的灵敏度，约提高半倍。

3．镓、铟、铊原子化机理的探讨

从灰化曲线中可见在普通管中进行测量，加钒与否，其灵敏度相差无几。而在热解管中加钒后，灵敏度显著地增高。

对此我们认为在普通管中测量时，虽然由于石墨管松散、孔隙较多，溶液易渗透，原子蒸汽亦易穿透管壁，从而损失了部分自由原子，以致降低了灵敏度，但此种管子碳气氛强，它能起到还原作用，故仍较热解管灵敏度为高。当加入钒后，钒亦会渗透同时易生成钒碳化合物，且该化合物的键能很大，不容

表 1　仪器工作条件

Table 1 Working condition

元素	波长 nm	通带 nm	烘干阶段 温度 ℃	烘干阶段 升温时间 S	烘干阶段 保持时间 S	灰化阶段 温度 ℃	灰化阶段 升温时间 S	灰化阶段 保持时间 S	原子化阶段 温度 ℃	原子化阶段 升温时间 S	原子化阶段 保持时间 S
Ga	287.4	0.2	140	1	19	300	10	5	1000	5	5	2500	0	3
In	303.9	0.2	140	1	19	300	10	5	1000	5	5	2500	0	3
Tl	276.8	0.2	140	1	19	300	10	5	1000	5	5	2500	1	3

www.yskw.ac.cn

易解离，从而起不到钒所应起的作用。

在热解管中进行测量时，由于管子致密碳气氛小，镓、铟、铊的氧化物还原少，致使不加钒进行测量时，灵敏度较普通管为低。当加入钒后，由于碳气氛小，不易生成稳定的钒碳化合物，从而钒能起到很好的夺氧作用，有利于镓、铟、铊形成基态原子，从而大大地提高了灵敏度。由于钒的原子化温度较高，所以不易跑掉，仍留在管中，故在做过加钒的热解管中，再测定镓、铟、铊，即使溶液中不含钒，其灵敏度仍与加钒的差不多，当然随着时间的推移，灵敏度还是会降低到原来的水平的。

上述反应的机理推想，还可以从热解管中加入有机试剂，因为有机试剂的加入，有利于碳气氛的生成，对镓、铟、铊的灵敏度有明显提高。

综上所述我们认为镓、铟、铊在石墨炉中是以氧化物（MO）存在的，故上述有利于形成还原气氛的物质均能提高测定灵敏度。

三、干扰试验

对矿石中可能存在的35种元素的干扰研究发现很多元素干扰测定，当样品在5.5N氢溴酸介质中，先用$TiCl_3$还原，然后用乙酸丁酯萃取，最后在上述介质中进行测定，在下述元素的含量（毫克/毫升）范围：Ca^{2+}、Fe^{3+}（6），Mg^{2+}（5），Al^{3+}（4），Na^{+}、Ni^{2+}（3），Sr^{2+}、Ba^{2+}、Cu^{2+}、Sn^{4+} Mn^{2+}、Pb^{2+}、Ce^{3+}、Co^{2+}、Ag^{+}（1）、Cr^{6+}、K^{+}（2），Sb^{3+}（0.5），Zn^{2+}、B^{2+}（0.8），Bi^{3+}（0.9），La^{3+}、W^{6+}(0.4)，B^{3+}（0.6），Zr^{4+}（0.3），Rb^{+}（0.2）、Mo^{6+}、Se^{4+}、Re^{7+}、Ge^{4+}、Li^{+}(0.1)、Sc^{3+}（0.16）、Au^{3+}（0.02）、P^{5+}（0.08），均不干扰测定，其回收率均可达90%以上。

样品分析

称取样品0.05—1克于聚四氟乙烯杯中，先用少许水润湿，然后加氢氟酸10—20毫升，1:1硫酸2毫升及硝酸2毫升，置电热板上溶解。待冒硫酸烟后，取下冷却，再加5毫升氢氟酸，加热至冒硫酸烟。冷却后用水冲洗杯壁，加热冒尽烟。冷却后加1毫升盐酸及少量水，温热使盐类溶解冲入25毫升容量瓶中，用水稀释至刻度。摇匀，待澄清后吸取清液5毫升于预先盛有20毫升氢溴酸的100毫升分液漏斗中，摇匀，滴加三氯化钛还原至溶液呈淡紫色，迅速加入20毫升乙酸丁酯进行萃取，分层后弃去水相，将有机相放入50毫升烧杯中，再用3毫升乙酸丁酯清洗分液漏斗，两次有机相合并，置烧杯于水浴上蒸干，然后加5毫升硝酸破坏有机试剂，蒸干后用1:4硝酸0.5毫升及少量水溶解盐类，冲至5毫升比色管中，加入1毫升基体改进剂，用水冲至刻度摇匀后，即可按上述仪器条件进行测定。标准溶液用同样的方法处理。结果见下表。

表2 样品分析结果（ppm）

Table 2 Analytical results (ppm)

样品编号	本法结果			推荐值		
	Ga	In	Tl	Ga	In	Tl
GSD-1	23.1	0.08	0.9	23.0	0.06	0.6
GSD-2	26.3	0.06	2.3	27.4	0.05	1.9
GSD-3	17.4	0.09	0.7	15.9	0.09	0.6
GSD-4	20.8	0.09	1.5	20.5	0.09	1.2
GSD-5	20.2	0.11	1.5	20.3	0.13	1.2
GSD-6	16.9	0.14	1.2	16.7	0.14	1.1
GSD-7	18.0	0.08	1.1	17.7	0.08	0.9
GSD-8	10.6	0.07	1.0	10.8	0.04	0.8

主要参考文献

秦忠骏、周剑林：岩石矿物及测试，Vol. 3，No. 4，367—370，1984。

Determination of Traces of Ga, In, Tl in Geological Samples by Flameless AAS Using Matrix Modifier

Qin Zhong-jun

The sample solution in 5.5 N-HBr medium was extracted by n-butyl acetate, using vanadium in 2N-HNO_3 medium as matrix modifier Ga, In and Tl could be measured less than 0.0X ppm.

The absolute sensitivity obtained for Ga, In and Tl were $5 \cdot 10^{-12}$, $9 \cdot 10^{-12}$ and $9 \cdot 10^{-12}$ respectively, The RSD of samples containing 0.1μg/ml of Ga, 0.02 μg/ml of In and Tl are 1.33%, 1.52% and 1.47% respectively (n=11).

www.yskw.ac.cn