

文章编号: 0254-5357(2005)02-0138-03

# P<sub>350</sub> 萃取色谱分离无火焰原子吸收光谱法 测定地球化学样品中的铟

冯 静

(中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110032)

**摘要:**应用甲基膦酸二甲庚脂(P<sub>350</sub>)萃取分离干扰元素,无火焰原子吸收光谱法测定地球化学样品中的铟。方法检出限为 $0.022 \times 10^{-6}$ ,对铟含量为 $0.064 \mu\text{g/g}$ 和 $4.1 \mu\text{g/g}$ 的样品进行11次测定,RSD分别为12.2%和6.4%。经过国家一级标准物质分析验证,结果与标准值符合。

**关键词:**甲基膦酸二甲庚脂;萃取色谱;铟;无火焰原子吸收光谱法;地球化学样品

**中图分类号:** O614.372; O657.31 **文献标识码:** B

铟是一种稀散元素,是很多造岩矿物的组成部分。虽然它在地壳中的丰度很低,但是,随着地质找矿工作的深入开展,对此元素的分析也尤为重要。以往对于痕量、超痕量铟的分析,大多数采用有机试剂萃取分光光度法或原子吸收法测定<sup>[1-4]</sup>。有机试剂萃取劳动强度大,对环境污染严重。本文借鉴前人的经验<sup>[5]</sup>,用甲基膦酸二甲庚脂预分离富集后,采用无火焰原子吸收光谱法测定地球化学样品中的铟。方法简便、快速,能够满足地球化学样品的测试要求。

**铟标准溶液** 按照常规方法配制成 $\rho(\text{In}) = 500 \text{ mg/L}$ 的标准储备液,逐级稀释成 $\rho(\text{In}) = 0.2 \text{ mg/L}$ 的工作标准溶液。

表1 石墨炉工作程序

Table 1 Operation sequence of graphite furnace

| 步骤  | $\theta/^{\circ}\text{C}$ | $t_{\text{升温}}/\text{s}$ | $t_{\text{保持}}/\text{s}$ |
|-----|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 干燥  | 150                       | 20                       | 10                       |
| 灰化  | 800                       | 10                       | 20                       |
| 原子化 | 2200                      | 0                        | 3                        |
| 净化  | 2500                      | 1                        | 3                        |

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

PE 5000 型原子吸收分光光度计, HGA-500 型石墨炉, PRS-10 型打印机。铟单元素空心阴极灯;工作条件:波长 $303.9 \text{ nm}$ ,灯电流 $7 \text{ mA}$ ,狭缝 $0.2 \text{ nm}$ ,峰高积分时间 $3 \text{ s}$ ,测量方式 AA-BG,进样量 $20 \mu\text{L}$ ,原子化时停气。石墨炉工作程序见表1。

### 1.2 主要试剂

甲基膦酸二甲庚脂(P<sub>350</sub>);聚二乙烯苯(X-5)型大孔吸附树脂;上柱液: $1 \text{ mol/L HBr}$ ;提取液: $3.2 \text{ mol/L HNO}_3 - 100 \text{ g/L}$ 抗坏血酸。

### 1.3 色层柱的制备

**X-5 型吸附树脂的处理** 取 $200 \text{ g}$ 树脂,放入 $300 \text{ mL}$ 三角瓶中,加 $200 \text{ mL}$ 无水乙醇,放在振荡器上振荡 $30 \text{ min}$ ,取下,用布氏漏斗抽滤,反复用乙醇洗至无混浊为止。再用水洗两次,把树脂转移到瓷盘中于 $80^{\circ}\text{C}$ 烘干,即可使用。

**固定相的制备** 取 $100 \text{ g}$ 树脂于 $300 \text{ mL}$ 烧杯中,在不断搅拌下,逐滴加入 $150 \text{ mL P}_{350}$ 溶液至呈均匀的颗粒状,在 $80^{\circ}\text{C}$ 烘干 $4 \text{ h}$ ,使呈流动的颗粒状,备用。

**装柱** 将干净的漏斗式S型玻璃色层柱( $\phi 0.4 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ ),底部垫少许玻璃棉,加入 $0.5 \text{ g}$ 固

收稿日期: 2004-08-27; 修订日期: 2004-12-19

作者简介: 冯静(1957-),女,辽宁省沈阳市人,教授级高级工程师,长期从事岩矿测试工作。

定相,高度约 5 cm。加少许水通过色层柱,搅至无气泡,上盖少许脱脂棉。色层柱使用前,用 20 mL 上柱液平衡。

1.4 实验方法

1.4.1 标准系列的制备

取 In 标准工作液 0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 于 10 mL 比色管中,加 1 mL 提取液,用水稀释至刻度,摇匀测定。

1.4.2 样品分析

称取试样 0.1000~1.0000 g 于聚四氟乙烯坩埚中,加 10 mL HF,5 mL HNO<sub>3</sub>,1 mL 9 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,于中温电热板上溶解矿样至 SO<sub>3</sub> 烟冒尽,取下。稍冷,加约 2 mL HBr,继续于电热板上蒸干(视 As、Sb、Sn 等含量确定加入 HBr 的次数),取下。加 10 mL 1 mol/L HBr,提取盐类,加热使之溶解。过滤于已用 1 mol/L HBr 平衡好的色层柱中。待流尽后,用 30 mL 上柱液(分几次)淋洗色层柱,加热水 2 mL,待流尽后,用 15 mL 热水(分 2 次)洗脱 In 于 25 mL 烧杯中,取下,加 5 滴 9 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,于电热板上蒸至 SO<sub>3</sub> 烟冒尽,取下。用 1 mL 3.2 mol/L HNO<sub>3</sub>-100 g/L 抗坏血酸提取液提取后转入 10 mL 比色管中,用水稀至刻度,摇匀,测定。

2 结果与讨论

2.1 灰化和原子化温度的影响

按照实验方法,制备 0.2 mg/L In 标准溶液,固定其它测定条件,试验灰化温度及原子化温度的影响(表 2)。结果表明:灰化温度达到 800 ℃,原子化温度达到 2200 ℃,灵敏度最佳。

| 表 2 灰化和原子化温度的影响                                        |       |                                |       |
|--------------------------------------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| Table 2 The effect of ashing and atomizing temperature |       |                                |       |
| $\theta_{\text{灰化}}/\text{℃}$                          | 吸光值 A | $\theta_{\text{原子化}}/\text{℃}$ | 吸光值 A |
| 500                                                    | 0.233 | 1900                           | 0.159 |
| 600                                                    | 0.236 | 2000                           | 0.219 |
| 700                                                    | 0.239 | 2100                           | 0.232 |
| 800                                                    | 0.241 | 2200                           | 0.236 |
| 900                                                    | 0.236 | 2300                           | 0.189 |
| 1000                                                   | 0.230 | 2400                           | 0.143 |
| 1100                                                   | 0.192 |                                |       |

2.2 介质选择

在所选用的 HBr 体系中,采用 P<sub>350</sub>分离富集的同时,有部分 Fe(Ⅲ)、Ti(Ⅳ)等能同时被吸附,当

用水洗脱 In 的同时,也随之被解脱下来,抑制 In 的吸光度,干扰测定。本文试验了几种基体改进剂。试验表明:抗坏血酸不仅能消除 Fe(Ⅲ)、Ti(Ⅳ)等的干扰,而且对 In 的吸光值具有增感效应(表 3)。通过对同一浓度的 In 试验,抗坏血酸浓度在 10~50 g/L,其 In 的吸光值基本一致。故本文确定测定 In 的介质为 10 g/L 抗坏血酸-0.32 mol/L HNO<sub>3</sub>。

| 表 3 抗坏血酸对 In 测定的影响 <sup>①</sup>                    |       |       |                                                |       |       |
|----------------------------------------------------|-------|-------|------------------------------------------------|-------|-------|
| Table 3 The effect of Vc on the detemination of In |       |       |                                                |       |       |
| $w(\text{In})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$     | 吸光值 A |       | $w(\text{In})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 吸光值 A |       |
|                                                    | 加入 Vc | 不加 Vc |                                                | 加入 Vc | 不加 Vc |
| 5                                                  | 0.046 | 0.030 | 20                                             | 0.181 | 0.131 |
| 10                                                 | 0.091 | 0.062 | 25                                             | 0.227 | 0.160 |
| 15                                                 | 0.141 | 0.094 | 50                                             | 0.461 | 0.320 |

① 测定介质为 0.32 mol/L HNO<sub>3</sub>,加入抗坏血酸的质量浓度为 10 g/L。

2.3 分离富集条件的选择

本文试验了用于 P<sub>350</sub>分离富集 In 的上柱溶液及淋洗液,结果表明:在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系中<sup>[6]</sup>,大量的 Na 盐存在,严重干扰 In 的测量信号,即使采用卤素灯扣背景,也无法消除。而在 HBr 体系中,当 HBr 的浓度为 1 mol/L 时,In 的吸附就基本完全<sup>[6]</sup>。当 HBr 的浓度低于 1 mol/L 时,In 的吸附会随之降低。这样用水即可改变吸附条件,使之被吸附的 In 随着酸度的改变而解吸下来。本文试验用 10 mL 水做解脱剂,即可将 In 全部解脱完全。

2.4 洗脱曲线

取 0.5 μg In 和 2 μg In 标准溶液于事先平衡好的色层柱上(用 30 mL 1 mol/L HBr 平衡),待流尽后,用 30 mL 上柱液(分几次)淋洗色层柱,用热水洗脱柱上的 In,每 2 mL 接一份,共 10 份,取下,加 5 滴 9 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,于电热板上蒸至 SO<sub>3</sub> 烟冒尽,取下,用 1 mL 提取液提取后转入 10 mL 比色管中,用水稀至刻度,摇匀,测定。结果如图 1 所示,10 mL 热水就可将 In 洗脱完全。

2.5 干扰元素的分离

取 0.2 μg In 标准溶液,试验了常见的 11 种元素的干扰情况。当相对误差不大于 ±5% 时,其允许存在量分别为 Fe<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup> 100 mg, Al<sup>3+</sup> 50 mg, K<sup>+</sup> 40 mg, Ti<sup>4+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 10 mg,经色层柱分离后均不干扰测定。

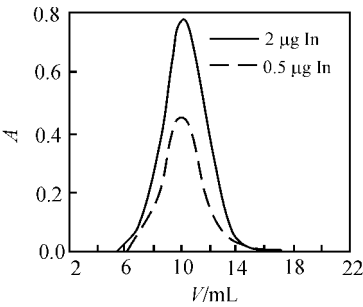


图1 In 标准溶液洗脱曲线  
Fig. 1 The elution curve of In

2.6 方法精密度

按实验方法,对国家一级标准物质 GBW 07105、GBW 07405 各取 11 份,按样品分析进行测定,精密度试验结果见表 4。

表4 方法的精密度  
Table 4 The precision of the method

| 样号        | $w(\text{In})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ |       |       |       |       |           | RSD/% |
|-----------|------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|
|           | 标准值                                            | 单次测定值 |       |       |       | $\bar{x}$ |       |
| GBW 07105 | 0.064                                          | 0.068 | 0.080 | 0.058 | 0.062 | 0.064     | 11.52 |
|           |                                                | 0.062 | 0.069 | 0.062 | 0.070 |           |       |
| GBW 07405 | 4.1                                            | 0.056 | 0.054 | 0.064 |       | 3.94      | 6.04  |
|           |                                                | 4.3   | 4.0   | 4.0   | 4.1   |           |       |
|           |                                                | 3.9   | 3.6   |       |       |           |       |
|           |                                                | 4.1   | 3.6   | 3.8   | 3.7   |           |       |

2.7 检出限和准确度

在选定的最佳实验条件下,In 的浓度在 0 ~ 0.50 mg/L,工作曲线呈良好的线性。用11份空

白(加少许 In 的标准溶液),按样品分析手续进行测定,吸光度在 0.023 ~ 0.039。检出限(3σ)为 0.022 × 10<sup>-6</sup>。对 7 个不同岩性的国家一级标准物质,按样品分析手续进行测定,分析结果见表 5。

表5 分析结果对照  
Table 5 Comparison of analytical results

| 样号        | $w(\text{In})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ |       | 相对误差<br>RE/% |
|-----------|------------------------------------------------|-------|--------------|
|           | 标准值                                            | 测定值   |              |
| GBW 07105 | 0.064 ± 0.022                                  | 0.070 | 9.38         |
| GBW 07402 | 0.09 ± 0.03                                    | 0.094 | 4.44         |
| GBW 07405 | 4.1 ± 0.6                                      | 4.16  | 1.46         |
| GBW 07306 | 0.14 ± 0.02                                    | 0.13  | -7.14        |
| GBW 07310 | 0.067 ± 0.015                                  | 0.072 | 7.46         |
| GBW 07311 | 1.9 ± 0.3                                      | 1.83  | -3.68        |
| GBW 07312 | 0.96 ± 0.17                                    | 0.90  | -6.25        |

3 参考文献

[1] 段群章,段武君. 铟的光度分析近况[J]. 上海金属. 1990, 11(4): 51—55.  
[2] 王仁寿,陆春华. 原子吸收光谱法测定岩石矿物中的微量铟[J]. 桂林冶金地质学院学报. 1992, 12(1): 113—116.  
[3] 杨军红. 石墨炉原子吸收光谱法测定高温合金中痕量铟[J]. 光谱实验室. 2000, 17(2): 176—180.  
[4] 王文国. 高温合金中痕量 In、Tl 分析方法研究[J]. 金属材料研究. 2001, 27(4): 38—40.  
[5] 钱程. P<sub>350</sub> 萃取色谱分离和岩石中痕量镓的测定[J]. 岩石矿物及测试(岩矿测试). 1985, 4(4): 346—350.  
[6] 范必威,孔青春. P<sub>350</sub> 萃取色谱法分离镓、铟、铊[J]. 分析化学. 1988, 16(7): 625—626.

Determination of Indium in Geochemical Samples by Non-flame Atomic Absorption Spectroscopy with P<sub>350</sub> Extraction Chromatography

FENG Jing  
( Shenyang Center, China Geological Survey, Shenyang Liaoning 110032, China )

**Abstract:** Indium in geochemical samples can be determined by non-flame atomic absorption spectroscopy with P<sub>350</sub> extraction to remove interference elements. The detection limit of the method is 0.022 × 10<sup>-6</sup>. The analytical precision for the samples with  $w(\text{In}) = 0.064 \mu\text{g/g}$  and  $w(\text{In}) = 4.1 \mu\text{g/g}$  were 6.4% and 12.2% ( RSD,  $n = 11$  ). The method has been verified by determination of indium in standard reference samples.

**Key words:** P<sub>350</sub> extraction chromatograph; indium; non-flame atomic absorption spectroscopy; geochemical sample