



双叉毛细管微量取样火焰原子吸收测定包裹体 液相成分中的钾、钠、锂、钙、镁

冶金部地质研究所分析室原子吸收组、矿床室包裹体组

矿物中气液包裹体虽然数量很多,但含量极微。在气液包裹体成分分析中,目前国内多采用原子吸收的常规方法进行,因此,需要挑选纯度为98%以上的单矿物几十克,才能达到分析下限对样品量的要求。要挑选几十克单矿物,用一般的方法困难很大,有些矿物甚至是不可能的,特别是在选矿设备不太完善的单位更是如此。因而大大限制了包裹体成分分析方法的推广和应用。

目前解决这个问题有二个途径:

1. 采用更为灵敏的分析仪器,如等离子体光源的多道光谱分析,高效液相色谱等,但这在一般实验室很难做到;

2. 利用现有仪器,减少分析溶液体积而间接地提高分析灵敏度。

本方法是在现有原子吸收分光光度计上,采用微量取样、脉冲雾化技术,使测定单个元素所需试液量降至1毫升以下^[1, 2]。采用双叉毛细管喷雾法,可以从一管吸入被测试液,由另一管吸入干扰抑制剂来消除对被测元素的干扰,使得可在同一份试液中连续测定多种元素。本法兼取微量取样技术及双叉毛细管喷雾法两者之长,用于包裹体浸出液中钾、钠、锂、钙、镁的测定,取得了较好的效果。

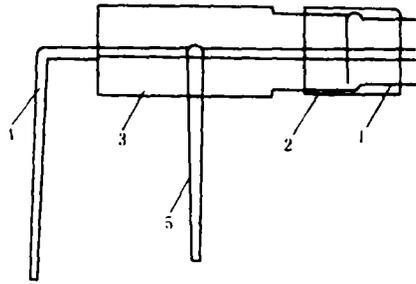
1. 仪器 日立508型原子吸收分光光度计,日立QD 15记录仪。

2. 送样器及取样量

(1) 双叉毛细管 在仪器原有玻璃喷雾器尾部连上有机玻璃三通管,三通管的尾部和侧面分别插入两根毛细管,为区别起见,把吸试液的称为主管,吸干扰抑制剂的称为支管见图。

(2) 微量量样器 在一块尼龙或聚四氟乙烯板上,依次钻出一系列可容0.6毫升溶液的圆锥凹穴(底部为锥形)。

(3) 取样量



双叉毛细管

1—喷雾器; 2—胶管; 3—双叉管;

4—主毛细管; 5—支毛细管

1 毛细管提液速率: 为减少试液需要量,希望在不降低灵敏度的前提下,尽量减少毛细管的提液速率。在该仪器上试验表明,主管低于3毫升/分的提液速率,使测定的灵敏度下降;支管提液速率可根据干扰抑制剂的需要量及浓度选定。在本方法中我们选用主、支管提液速率均为3.5~4.0毫升/分。

2 注入体积: 本仪器达到最大峰值的吸收所需体积不能少于300微升,本法采用500微升。

3. 钾、钠、锂测定条件的选定

(1) 仪器工作条件 (略)。

(2) 测定介质 盐酸酸度在0.5%以下时,对钾、钠、锂的测定无影响。本法选用0.2%盐酸为测定介质,对于需要保持较大酸度的试液,可使标准溶液的酸度与试液酸度保持一致。

(3) 干扰试验 大多数元素对碱金属的测定没有显著影响,但碱金属元素相互之间的影响问题,过去的报道中有不同的结论。有些试验报告认为碱金属之间相互影响不大^[3, 4],有些报告则认为碱金属之间相互影响不可忽略,需加入大量的铯盐^[5]或钠盐^[6]来克服其影响。为此本法着重考察了钾、钠、锂三个元素之间的相互影响情况:

1 钠、锂存在对钾的影响: 从表1看出,钠、

锂对测定钾的影响较大,在燃烧“高度3”(氧化焰区)比在“高度1”(内焰区)时影响大。在贫燃火焰中比在富燃火焰中影响大(数据略)。在国产GGX-1型仪器上的试验结果也证实了在不同的火焰部位测定钾时,受到钠、锂的影响不同。这是因为在内焰区测定钾时火焰温度较低,钾本身的电离程度较小,其他碱金属抑制其电离的作用也就较小;反之,在氧化焰区测定钾时,由于火焰温度较高,钾本身电离较严重,当其他易电离的碱金属与其共存时,抑制了钾的电离,使钾的吸收灵敏度随共存离子浓度的增大而迅速

提高。因此,本法选用微富的空气-乙炔火焰,在较低的火焰部位(高度1)测定钾,并采用双叉毛细管进液,在主管脉冲雾化待测溶液的同时,由支管连续吸入高浓度钠盐,使钾的吸光度趋于稳定。在支管吸入1mg/mlNa₂O的条件下,试液中含有不等量的钠或锂时,钾的吸光度变化情况列于表2。

表2表明,在支管吸入1mgNa₂O/ml的条件下,试液中钠量或锂量在一定范围内的增减,对钾的测定已无显著影响。

钠、锂对测定钾的影响

表1

加入 Na ₂ O (ppm)		0	10	20	40	60	80	100	200	500	800	1000	1500	2000	3000
2 ppm K ₂ O 吸光读数	高 ₁	31.0	33.0	33.7	34.3	36.0	37.8	37.2	40.0	42.5	44.2	45.0	45.5	46.5	47.5
	高 ₂	33.2	34.8	37.2	40.5	44.0	45.0	46.0	49.2	58.7	62.0	63.7	67.0	68.5	70.1
加入 Li ₂ O (ppm)		0	50	100	150	200	500								
2 ppm K ₂ O 吸光读数	高 ₁	34.0	35.0	35.3	35.3	35.8	37.0								
	高 ₂	34.8	38.0	38.3	40.4	42.0	46.0								

注:高₁、高₂分别为燃烧器高度标尺刻度。

钠、锂对测定钾的影响

表2

加入 Na ₂ O (ppm)	0	20	40	60	80	100	150	200
2 ppm K ₂ O 吸光读数	41.5	42.3	41.2	40.8	41.5	42.0	41.5	42.3
加入 Li ₂ O (ppm)	0	50	100	150	200	500		
2 ppm K ₂ O 吸光读数	43.2	42.4	43.0	42.8	42.9	43.0		

钾、锂对测定钠的影响

表3

加入 K ₂ O (ppm)		0	50	100	150	200	400	600	800	1000
1 ppm Na ₂ O 吸光读数	高 ₁	49.6	52.5	52.7	53.0	52.5	49.6	49.0	49.6	47.0
	高 ₂	53.2	56.3	55.6	56.6	56.4	54.3	54.5	53.1	52.5
加入 Li ₂ O (ppm)		0	20	40	60	80	100	200		
1 ppm Na ₂ O 吸光读数	高 ₁	49.6	50.2	50.9	50.3	49.2	49.7	49.3		
	高 ₂	53.2	53.0	54.5	54.6	53.7	54.8	—		

②钾、锂对测定钠的影响:从表3看出,钾、锂对钠的测定稍有影响,但在可允许范围内。

③钾、钠对测定锂的影响:从表4看出,钾、钠对锂的测定没有影响。

④其他元素对钾、钠、锂测定的影响:本法还试验了其他一些非碱金属共存元素对钾、钠、锂测定的影响情况。鉴于包裹体中较大量存在的是Ca、Mg,因此,表5只列出钙、镁对测定钾、

钠、锂的影响, 而其他非碱金属如Fe、Al、Mn、Ti、Cu、Pb、Zn在包裹体中含量极低, 一般不干扰测定。

从表5试验结果表明, 钙、镁在通常的含量范围内对钾、钠、锂的测定无显著影响。

4. 钙、镁测定条件的选择 钙、镁的原子吸收测定法已是各实验室的例行分析方法。本方法主要试验, 由主管脉冲雾化分析试液的同时, 由支管连续吸入铯盐来消除钙、镁测定时的干扰是否可行, 其余试验条件从简。

钾、钠对测定锂的影响

表4

加入 K ₂ O (ppm)		0	50	100	150	200	400	600	800	1000
2 ppm Li ₂ O 吸光读数	高1	33.0	33.8	33.7	33.5	33.7	33.6	34.2	33.3	33.0
	高2	38.2	38.7	39.0	39.3	38.3	38.5	37.8	38.0	37.4
加入 Na ₂ O (ppm)		0	50	100	150	200	400	600	800	1000
2 ppm Li ₂ O 吸光读数	高1	33.0	34.2	34.0	34.0	34.2	33.2	33.7	33.6	33.2
	高2	38.2	38.1	38.3	38.3	37.2	37.8	37.5	37.6	37.2

钙、镁对测定钾、钠、锂的影响

表5

加入共存元素	加入形式	计量形式	加入浓度 (ppm)	2 ppm K ₂ O 吸光读数		1 ppm Na ₂ O 吸光读数	2 ppm Li ₂ O 吸光读数
				无抑制剂	有抑制剂		
—	—	—	—	41.8	42.0	49.0	31.2
钙	CaCl ₂	CaO	1000	43.0	41.5	—	29.4
			500	—	—	47.8	—
镁	MgCl ₂	MgO	1000	40.7	41.1	—	29.6
			500	—	—	49.5	—

(1) 仪器工作条件 (略)。

(2) 测定介质 试验表明, 在支管吸入铯盐 (系指 SrCl₂ · 6 H₂O 浓度以下同) 的条件下, 盐水浓度在 2.0% 以下范围内变化时, 对钙的吸收影响甚小; 而对镁的测定, 盐酸浓度达到 10% 其吸光度不变。本方法选用 0.2% 的盐酸为测定介质, 对于需要较大酸度的试液, 可配制同样酸度的标准溶液进行测定。

(3) 共存元素的影响及消除 试验了在 0.2% 和 5% 两种盐酸酸度下, 由主管脉冲雾化试液, 由支管分别吸入水和 0.5% 铯盐时, 各个共存元素的干扰情况。试验结果列于表 6。鉴于包裹体液相成分中与 Ca、Mg 共存较多的是 K、Na, 因此表 6 重点列出 K、Na 干扰试验的数据, 对其他元素如 Al、Ti、Cr、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 也做了工作。

钾、钠对测定钙、镁的影响

表6

共存元素	共存元素计量形式及加入浓度 (ppm)	0.2% HCl				5% HCl			
		4 ppm CaO 读数		1 ppm MgO 读数		4 ppm CaO 读数		1 ppm MgO 读数	
		支管吸水	支管吸入 0.5% 铯盐						
—	—	30.0	35.0	50.0	50.0	30.0	35.0	50.0	50.0
KCl	K ₂ O 500	32.8	35.0	50.0	50.0	29.8	34.5	50.0	51.0
NaCl	Na ₂ O 500	34.5	35.0	50.5	50.0	29.8	34.5	50.0	51.0

试验结果表明, 脉冲雾化法测定钙、镁时的干扰情况与常规法相似, 用支管吸入干扰抑制剂

消除干扰与将抑制剂加入试液效果相同。因此，对于包裹体浸取液采用支管吸入0.2%盐酸、0.5%铯盐作释放剂。

5. 样品分析及结果对照 对于包裹体浸出液的分析，可直接用微量取样器移取0.5ml试液于微量盛样器之凹穴内，采用与常规方法相同的仪器工作条件于空气—乙炔火焰进行脉冲雾化（对于钾、钙、镁的测定，分别由支管吸入钠盐和铯

盐），用记录仪记录读数，同时绘制各元素的标准曲线，并计算分析结果（表7）。

对于固体矿样分析，试样用一般方法制成溶液后，测定方法同上。我们对几个硅酸盐样用本法进行了分析（表8）。

由表7、8可以看出，本方法与常规原子吸收法的结果相近，一般相差0.1%~2.0%±，个别数据相差稍大，因此本法的结果基本可靠。

包裹体浸取液分析结果对照

表7

编号	K ₂ O, μg/ml		Na ₂ O, μg/ml		编号	CaO, μg/ml		MgO, μg/ml	
	常规法	本法	常规法	本法		常规法	本法	常规法	本法
13810	0.58	0.55	0.45	0.50	13819	14.00	14.50	0.020	0.025
13811	0.62	0.62	0.35	0.35	13820	14.25	14.00	0.025	0.030
13812	0.65	0.60	0.50	0.50	13821	16.75	16.25	0.032	0.038
13813	0.25	0.20	0.28	0.28	13822	2.00	1.80	0.075	0.075
13814	0.25	0.28	0.35	0.35	13823	3.60	3.40	0.025	0.025

样品分析结果对照表

表8

样品号	本法结果, %				常规原子吸收法结果, %			
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
4246	3.95	3.18	4.85	4.00	3.98	3.26	4.81	4.10
4241	3.96	10.60	1.60	0.46	3.95	10.51	1.38	0.45
4242	0.006	0.004	0.07	11.30	—	—	0.07	11.60
4245	3.05	5.05	0.72	0.07	3.10	5.06	0.67	0.07
4240	2.60	0.37	11.30	9.90	2.60	0.40	11.32	10.15

讨论 本法采用脉冲雾化法分析钾、钠、锂、钙、镁等元素，结合使用双叉毛细管吸液测定，直接由支毛细管吸入干扰抑制剂，所用包裹体溶液由原来的25毫升减少为5~8毫升。同时，由支管吸入干扰抑制剂，不必重新配制测定液，既节省了分析试液、减少单矿物用量，又简化了分析手续，分析结果基本可靠。

参 考 文 献

[1] 卢志昌等，用于萃取原子吸收法的一种微量取样

器，昆明冶金研究所（1981）

[2] 王克刚，脉冲雾化火焰发射法测定高纯铯中锂、钠、钾、铷，冶金部有色金属研究总院（1981）

[3] 云秀英等，原子吸收法测定钾、钠，矿物原料分析试验报告（第三集），冶金部地质研究所（1981）

[4] 冶金部洛阳耐火材料研究所，原子吸收分光光度法测定铝土矿中钾、钠（1980）

[5] 锰矿和锰精矿——测定钾、钠、锂，光谱法国际标样国际标准草案（1979）

[6] 陕西冶金地质研究所，矿物岩石原子吸收分析法（1978）

