

原子吸收法测定矿石中铬

地质部岩矿测试技术研究所 陈友祯

采用乙炔空气火焰原子吸收法测定铬, 要获得较高的灵敏度必须使用富燃气火焰。在此火焰中, 有许多元素干扰铬的测定。使用干扰抑制剂是一种比较简便的方法, 其中以硫酸钠作为干扰抑制剂是比较理想的, 可以克服几乎所有元素对铬的干扰作用。文献⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾中提到铁镁对铬的影响无法克服, 而采用分离的办法进行铬的测定。作者经过试验认为, 只要不引入氯化物, 适当增加干扰抑制剂量, 完全可以消除铁镁对铬测定的影响, 并且对干扰现象进行了解释。此一问题的解决, 免去了分离铁镁的手续, 大大加快了分析速度。

样品用过氧化钠分解, 硫酸中和后清溶液即可进行测定。铬的百分吸收灵敏度为0.05ppm。

实验部分

一、仪器及工作条件

1. 仪器: YXG-71型原子吸收光谱仪, 地质科学院南京仪器室造。

2. 经过试验, 测铬的工作条件确定如下:

波长: 3579 Å

狭缝: 0.1 mm (2 Å), 狭缝小于 0.09 mm (1.8 Å) 铬吸收值降低, 0.09—0.3 mm 吸收值是一恒值。

灯电流: 4 毫安。灯电流大于 4 毫安铬吸收是一偏低的恒值。

乙炔流量: 1.9—2.0 升/分。

压缩空气流量: 4.5 升/分。

火焰状况: 有 1—2 厘米高的还原焰。火焰状况确定后, 调节燃烧器高度使铬有最大吸收。

二、试剂及标准系列

铬标准溶液: 称取 0.9675 克重铬酸钾 (重结晶, 105℃ 烘干), 加水溶解后, 移入 1 升容量瓶中, 水稀释至刻度, 摇匀。此溶液每毫升含 500 微克三氧化二铬。将此溶液稀成每毫升含 100 微克三氧化二铬。

标准系列: 取上述溶液 1.0, 2.0, 3.0……10.0 毫升放在 50 毫升容量瓶中, 加入 10% 硫酸钠 5 毫

升, 50% 硫酸 1.0 毫升, 水稀释至刻度, 摇匀。

三、酸的影响

1. 在没有硫酸钠存在下, 进行了硝酸、盐酸、磷酸、高氯酸、硫酸的加入试验, 见图 1。

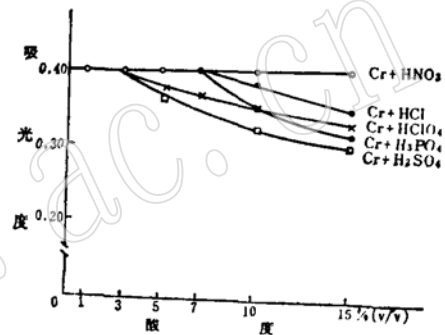


图 1 硫酸钠不存在时各种酸对铬的影响

图 1 表明, 15% 的硝酸, 7% 的盐酸、磷酸、3% 的高氯酸、硫酸对铬的测定没有影响。

2. 当硫酸钠存在时, 加入上述各酸对铬测定的影响, 见图 2。

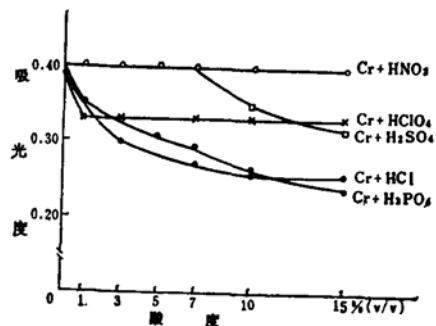


图 2 1% 硫酸钠存在时酸对铬的影响

图 2 表明, 15% 的硝酸, 7% 的硫酸对铬的测定没有影响, 高氯酸对铬的影响是一降低的恒值, 盐酸、磷酸均使铬的吸收值降低, 酸度越大, 降低越严重。因此采用硫酸钠作为干扰抑制剂的溶液中不能有盐酸、磷酸存在。

四、硫酸钠对测铬的影响

硫酸钠作为干扰抑制剂时，硫酸钠的量对测铬的影响进行了试验，试验在1%硫酸介质中进行，见图3。

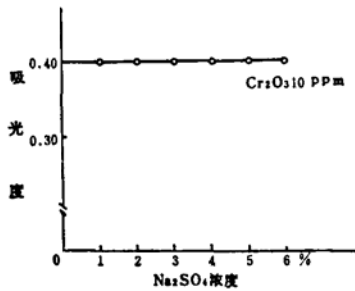


图3 硫酸钠对铬测定的影响

图3表明，测定液中加入6%的硫酸钠不影响铬的测定。

五、干扰元素的试验

10ppm三氧化二铬溶液中，加入30多种干扰元素，在1%硫酸介质中有1—5%硫酸钠抑制剂及无抑制剂存在下进行对比测试。

结果说明，钡、锶、镁、镧、铈、钇、锆、银、铁、铝、钛、钒、镍、钴、铜、铅、铋、汞、硼、锡、氟等元素干扰铬的测定，但是在干扰抑制剂硫酸钠存在下，上述各元素的干扰完全可以消除，为测定矿石中的铬创造了有利条件。

六、氯根的影响

作者发现，物质的组成对铬的测定有较大的影响，不仅阳离子对测铬有影响，而且阴离子对测铬也有影响，尤其是氯离子。这种影响都使铬的吸收

其他元素对铬的影响

表1

干扰物		未加Na ₂ SO ₄	加入Na ₂ SO ₄	干扰物		未加Na ₂ SO ₄	加入Na ₂ SO ₄
计算形式	含量 毫克/毫升	Cr ₂ O ₃ (p.p.m)	Cr ₂ O ₃ (p.p.m)	计算形式	含量 毫克/毫升	Cr ₂ O ₃ (p.p.m)	Cr ₂ O ₃ (p.p.m)
Li ₂ O	0.5	10	10	La	1.0	8.3	10
Na	7.0	10	10	CeO ₂	1.0	11.1	10
K ₂ O	5.0	10	10	Y ₂ O ₃	1.0	11.1	10
Ba	0.5	9.4	9.7	Yb ₂ O	1.0	10	10
	0.7	9.4	9.7	ZrO ₂	0.5	8.0	10
Sr	1.0	10.3	10	Ag	4.0	0.4	10
Ca	1.0	10	10	Au	0.010	10	10
	2.0	10	10	Pt	0.010	10	10
MgO	2.0	7.0	10	Fe ₂ O ₃	10.0	5.1	10
Al ₂ O ₃	5.0	5.1	10	Bi ₂ O ₃	1.0	0.03	10
MnO	2.0	10	10	Hg	1.0	0.2	10
Ti ₂ O ₃	1.0	3.1	10	Sb	1.0	10	10
SiO ₂	3.0	10	10	W	1.0	10	10
V	0.5	8.5	10	Zn	1.0	10	10
	1.0	7.4	8.4	B ₄ O ₇	1.0	11.7	10
NiO	1.0	0.5	10	As	1.0	10	10
	2.0	0.1	8.7	Cd	0.5	10	10
Co	1.0	3.1	10	Mo	1.0	10	10
Cu	1.0	8.0	10	Sn	0.5	8.0	10
Pb	1.0	0.03	10	Po ₄	1.0	10	10
F	1.0	8.3	10	NH ₄ NO ₃	100	10	10
NH ₄ Cl	50	10	10	(NH ₄) ₂ SO ₄	50	9.4	10

值降低。倘若测铬溶液中有干扰铬的阳离子存在，其组成又是氯化物，则其影响较其他组成更为严重。即使加入同样量的干扰抑制剂，也无法克服其干扰

的影响。下面以镁、铁、钾、钠的硫酸盐、硝酸盐及氯化物进行对比测试，见图4、图5、图6。

1. 10ppm三氧化二铬的溶液中，加入氯化钾、

氯化钠、硝酸钾、硝酸钠在 1% 硫酸钠和 1% 硫酸介质中进行测试，见图 4。

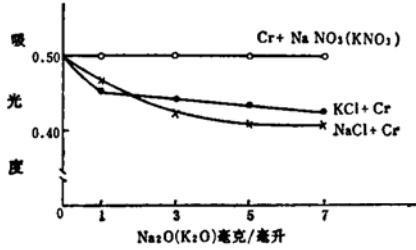


图 4 钾钠的硝酸盐和氯化物对铬的影响

图 4 表明，测定条件相同的情况下，钾钠的硝酸盐不影响铬的测定，而其氯化物则有较大的影响。

2. 10ppm 三氧化二铬的溶液中，分别加入镁的氯化物和硫酸盐，在 1% 硫酸和不同浓度的硫酸钠介质中进行测试，其结果见图 5 (1)(2)。

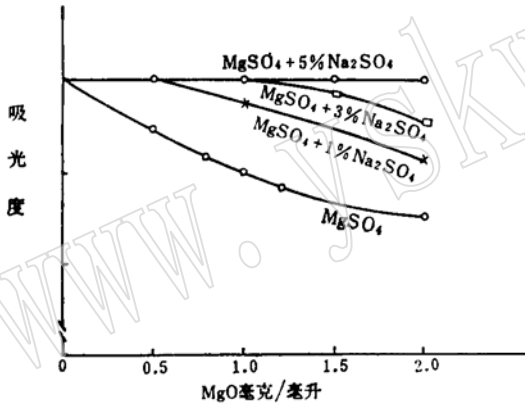


图 5(1) 镁的硫酸盐对铬的影响及硫酸钠对其影响的消除情况

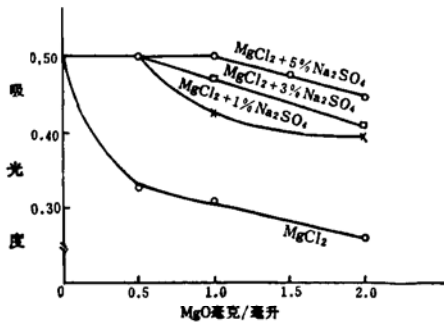


图 5(2) 镁的氯化物对铬的影响及硫酸钠对其影响的消除情况

图 5 (1),(2) 表明，镁离子对铬的测定有影响，而

其氯化物影响更严重。同样量的硫酸钠存在消除其影响，镁的硫酸盐好些，而镁的氯化物则比较差。

3. 10 ppm 三氧化二铬的溶液中，加入不同量铁的硫酸盐及其氯化物，在 1% 硫酸及不同浓度的硫酸钠介质中进行测试，结果见图 6。

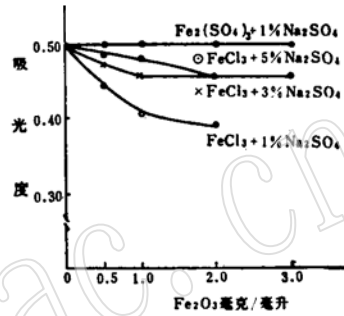


图 6 铁的硫酸盐及其氯化物对铬的影响及硫酸钠对其影响的消除情况

图 6 表明，铁离子对铬的测定有影响。铁的硫酸盐在 1% 硫酸和 1% 硫酸钠介质中可以消除铁对铬的影响，而铁的氯化物即使有 5% 硫酸钠存在也无法消除其对铬的影响。

从图 2、4、5、6 结果中可见，都一致说明氯离子对铬的测定有较大的影响，其影响的性质可能是“阴离子效应”($Cl + e = Cl^-$)所致。倘若铬溶液中存在氯化物，在火焰中氯原子捕获铬原子的电子 ($Cl + Cr \rightarrow Cl^- + Cr^+$)，使铬原子数减少，致使铬的原子吸收值降低。加入硫酸钠，其中钠较铬活泼易电离，大量激发的钠原子的电子被氯原子捕获，从而使铬原子数增加。只有钠原子的电子满足了氯原子捕获电子的要求，铬才充分以原子态表现出来，此时，氯对铬的干扰被消除。

七、矿石中铬的测定

实际工作中，含铬矿石均采用过氧化钠分解。按条件试验的要求采用硫酸钠作为干扰抑制剂来消除其他元素对铬测定的影响，因此，采用硫酸中和，生成的硫酸钠即可作为干扰抑制剂，无需过滤，清溶液即可进行测定。

分解矿石时采用银或高铝坩埚，而不采用镍坩埚。用硫酸中和后，大量银析出，不影响测定。生成硫酸钠量在 6% 左右。

分析手续

称取0.1—0.5克样品放于银或高铝坩埚中，加入1.5克过氧化钠，混匀，并复盖一层，在650—700℃熔6分钟左右，取出稍冷，放入烧杯中，用

水提取，锅内用50%硫酸洗一次。滴加2滴酚酞，以50%硫酸中和并过量2毫升，移入100或50毫升容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。清溶液与标准系列对照进行测定。

分析结果 表2

分析号 (名称)	化学法 Cr ₂ O ₃ %	原子吸收法 Cr ₂ O ₃ %
190219	0.01	0.012
189633	0.25	0.28
188987	3.25	3.24
188971	7.64	7.65
新超8(标样)	1.22	1.22
镍矿(标样)	0.38	0.38
新铬铁中(标样)	40.46	40.50

分析结果

按上述拟定的分析手续进行了样品分析，结果列于表2。

参考文献

- [1] Hurlbut, J. A., Chriswell, C. D. 1971, Anal. Chem., 43(3)465-466.
 [2] 中国科学院贵阳地化所, 1972, 岩石矿物中铬的原子吸收分光光度测定。
 [3] 黑龙江省地质实验室, 1973, 试验报告专辑, 11—14页。

Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Chromium in Ores

Chen Youwei

A simple method of atomic absorption spectrophotometric determination of chromium in ores was tested. The interference from iron and magnesium ions in solution was eliminated by adding suitable amount of the restrainer solution (Na₂SO₄). This method must be free from chloride substance.

The samples were sintered with sodium peroxide, and the leaching liquor was neutralized by adding 18 N sulfuric acid. The detection limit is 0.05 μg/ml.