第 27 卷, 第 4 期　　光 谱 实 验 室　　Vol. 27, No. 4
2010 年 7 月　　Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory　　July, 2010

高纯稀土氧化铕中氯离子测定方法及干扰效应

叶晓萍[①]　谢 玮
(惠州学院化学工程系　广东省惠州市河南岸惠州学院金山湖校区　516007)

摘　要　研究了利用火焰原子吸收光谱法(FAAS)间接测定高纯稀土氧化铕中的痕量氯离子时, 高纯氧化铕基体溶液对氯离子测定产生的干扰效应及消除干扰的方法。柠檬酸及 8-羟基喹啉都可作为基体改进剂, 且对不同含量的稀土基体溶液, 其作用效果不同。以在 2% 的氧化铕基体溶液中, 加入 1% 的柠檬酸为最佳。该法灵敏度高, 线性范围是 0.0—9.0mg/L, 相关系数是 0.9998, 检出限 1.8μg/L, 相对标准偏差为 3.3%, 回收率为 95.7%—100.2%。

关键词　火焰原子吸收光谱法; 高纯氧化铕; 氯离子; 干扰; 基体改进剂
中图分类号: O657.31　　文献标识码: A　　文章编号: 1004-8138(2010)04-1621-04

1　引言

高纯高价稀土氧化物纯度高、氧化性强, 其中的氯离子很难测定。本人曾提出用双氧水、硝酸溶解高纯 Pr_6O_{11}, 并加入银标准液再测定余银, 可间接测定稀土中痕量氯离子[1,2]。FAAS 灵敏度不高, 基体干扰小[3], 但用上述方法处理高纯 Eu_2O_3 样品[1,2], 采用 FAAS 间接测定氯离子时, 却产生了基体干扰。在 FAAS 中, 合适的有机试剂能提高待测元素的灵敏度[4—6]。本文针对这种干扰进行研究, 提出选择合适的基体改进剂, 在一定的范围内可消除稀土基体溶液干扰, 建立了灵敏度较高的间接测定高纯 Eu_2O_3 中痕量氯离子方法。

2　实验部分

2.1　主要仪器与试剂

WFX-1F2B2 原子吸收仪(北京瑞利光学仪器有限公司); LD-10LG-E1 超纯水机(重庆利迪实验仪器设备有限公司); 800B 离心机(长沙英泰仪器有限公司); HH-S26S 恒温水浴锅(天津历中环实验电炉有限公司); FA1604A 电子天平(上海精天电子仪器厂)。

银离子标准溶液(10mg/L); 氯离子标准溶液(50μg/L): 准确称取分析纯 NaCl 0.0833g, 配成 1000mL 溶液; 明胶-乙醇溶液; 20g/L 8-羟基喹啉; 20g/L 柠檬酸溶液; 4mol/L 硝酸; 30% 过氧化氢; 以上试剂均为分析纯; 高纯氧化铕 Eu_2O_3(宜兴市长江稀土公司提供)。实验用水为高纯水。

2.2　实验方法

2.2.1　样品的处理[1,2]

2.0000g/L 氧化铕样品溶液: 准确称取 0.1000g 稀土样品于烧杯中, 依次加入 2.0mL 过氧化

① 联系人, 电话: (0752) 2577954; E-mail: yexiaopinghz@126.com
作者简介: 叶晓萍(1964—), 女, 广东省惠州市人, 讲师, 主要从事无机及材料的教学及分析工作。
收稿日期: 2010-02-04; 接受日期: 2010-03-10
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

氢、3.5mL 银标准溶液、2.0mL 硝酸、5mL 高纯水, 在恒温水浴 30℃下加盖溶解。在溶解时, 试样渐渐变成粉色, 最后为粉红色的澄清液。再加 2.5mL 乙醇–明胶, 充分搅拌, 放置 2.0h 后移入离心试管中, 在 3000r/min 离心分离 10min。上清液倒入 50mL 容量瓶中, 再用少量高纯水洗涤沉淀 3 次, 洗液一并倒入该容量瓶中, 再加入 0.25mL 的 0.1% 脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO–7), 并用高纯水定容。

配制 2.0000g/L 氧化铕基体溶液: 依上述方法, 但不加银标准溶液, 放置 2.0h 后移入 50mL 容量瓶即可。

2.2.2 测定方法

采用配制与待测元素相同组成的银标准液来消除试剂溶液产生的干扰: 取 5 个 10mL 容量瓶, 依次移取 10mg/L 的银标准溶液 0.0、1.0、3.0、5.0、7.0mL, 各加入与氧化铕基体溶液相同试剂的各种溶液, 稀释至刻度, 最佳分析条件下, 测定其吸光度(A), 绘制校准曲线, 线性方程为 $A = 0.1012C + 0.0121$, $r = 0.9998$。再取上述配制好的样品上层清液 0.2mL, 加入柠檬酸 0.1mL 及 6mg/L 银标准溶液 9.7mL, 静置后测定其吸光度, 通过计算间接求出稀土氧化物中氯离子的含量。

3 结果与讨论

3.1 仪器分析条件的确定

3.1.1 光谱通带的选择

在不同的光谱通带下, 测定 3 组溶液吸光度: 第 1 组及第 2 组为在高、低 2 个不同浓度的银标准液中加入适量稀土样品溶液, 第 3 组为稀土样品溶液。从实验结果看出 3 组溶液最佳光谱通带均为 0.4nm。

3.1.2 灯电流、火焰高度、助燃气(空气)流量/燃气(C_2H_2)流量的选择

银空心阴极灯最大灯电流为 15mA, 不同灯电流下测定 1.0mg/L 银标准溶液吸光度, 结果以电流 2mA 时最佳。在火焰高度为 3—7mm 范围内, 测银标准溶液吸光度, 结果吸光度先是非线性增大, 然后非线性缓慢减少, 以高度为 5mm 时最佳。在乙炔流量为 0.6L/min 时, 不同的空气流量与乙炔流量比下, 测定吸光度, 结果显示, 选择助、燃比为 5∶1 时最大。

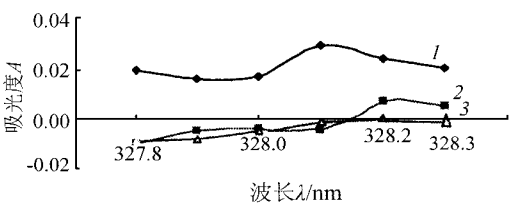

图 1 波长–吸光度曲线

1——银标液; 2——样品溶液; 3——空白溶液。

3.1.3 分析线的选择

以单一元素浓度为 5.0mg/L 银标准溶液做高标准、稀土试剂空白溶液(不含银标准溶液)为低标准, 分别在以下波长范围测定吸光度, 结果如图 1, 故选择分析线为 328.2nm 为最好。

3.2 样品的处理方法研究[1,2]

称取一定量稀土样品, 依次加入过氧化氢、银离子标准液、硝酸、高纯水使其溶解, 并在分析条件下对银离子、过氧化氢、硝酸、乙醇–明胶、AEO–7 加入量进行探讨, 同时对样品放置及离心时间加以确定, 从而得到稀土样品的最佳处理方法, 结果见 2.2.1。样品经过上述处理后, 可用于直接测定。但从图 1 知, 稀土样品溶液对银的测定存在干扰。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

3.3　实验的干扰性分析

3.3.1　基体干扰性质研究

先对样品溶液及高、低浓度的银标液进行测定: 在上述最佳分析线上左右各移动 7 步, 每步为 0.125nm, 进行不同波长的扫描测定, 如图 2; 其次, 在波长 328.1、328.2nm 处, 测定单个纯稀土溶液(仅加硝酸使其溶解, 并煮沸 5min), 其值均为 0.000。最后, 在不同浓度的单个纯稀土溶液中加入适量 1mg/L 银标液, 测定, 发现 A 值并不随纯稀土的浓度增大而增大。综上所述说明, 实验的干扰是非光谱干扰, 为稀土溶液的基体效应产生的物理干扰。

3.3.2　稀土溶液基体效应产生的干扰分析

在 2.0000g/L 氧化铕基体(已经赶走 Cl^-) 溶液中, 分别加入高、低浓度的 Ag^+ 标准溶液, 测定 A, 分别设为 A 混 1 及 A 混 2; 再测纯高、低浓度 Ag^+ 标准溶液 A, 并设为 A 纯 1 及 A 纯 2; 设 2.0000g/L 高纯稀土基体溶液的吸光度为 A 基。若 A 混 − A 基 < A 纯, 则为基体抑制效应, 若 A 混 − A 基 > A 纯则为基体增强效应, 否则无基体效应。实验结果: 无论是高、低 Ag^+ 浓度, 都出现 A 混 − A 基 < A 纯现象, 所以, 高纯氧化铕基体溶液对其中的氯离子的间接测定有抑制效应。

3.3.3　其他非稀土杂质对银测定的影响

实验中使用高纯氧化铕, 其他非稀土离子杂质非常少[7]。经过 3.3.1 的实验说明: 极少量的非稀土阳离子不影响测定。在加入硝酸后, 痕量 S^{2-}、CrO_4^{2-}、CN^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_3^{2-}、F^- 等不影响测定, 而痕量的 Br^-、I^- 在双氧水存在下可以消除。

3.4　基体改进剂的选择分析

3.4.1　基体改进剂的选择及基体浓度对改进效果的影响

在保证银离子浓度不变时, 分别加入 0.05—2.0mL 的 8-羟基喹啉、柠檬酸, 测定其吸光度 A 值。发现 2 个溶液的吸光度 A 值都有提高, 说明 8-羟基喹啉和柠檬酸都能提高测定银的灵敏度, 且最佳用量都为 0.1mL。

分取 8-羟基喹啉、柠檬酸各 0.1mL 于 10mL 容量瓶中, 再分别加入 1%—15% 不同体积的(体积百分比) 稀土基体溶液, 然后用银标液及高纯水定容, 使银浓度为 1mg/L。测定, 得图 3。从图 3 可以看出: 加入 8-羟基喹啉只能消除基体含量小于 4% 的基体干扰。根据 8- 羟基喹啉(Oxine) 抑制背景能力, 增感效果等因素, 选择柠檬酸作为基体改进剂, 且基体溶液含量为 2% 。

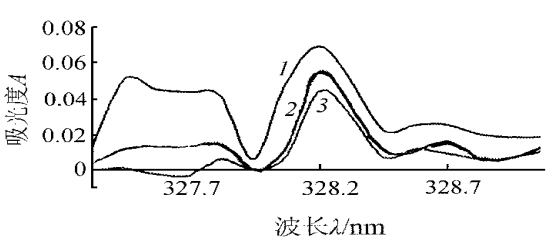

图 2　波长同步测定与吸光度曲线

1—— 高浓度银标液; *2*——低浓度银标液; *3*——样品溶液。

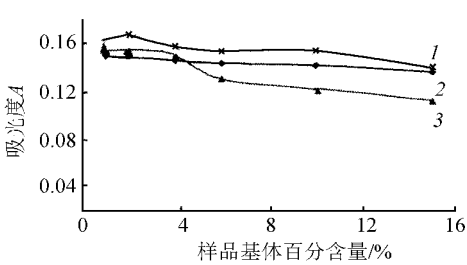

图 3　基体百分含量-吸光度曲线

1——柠檬酸; *2*——无改进剂; *3*——8-羟基喹啉。

3.4.2　银标准溶液浓度对基体改进剂作用的影响、银标准溶液加入量的确定

取 16 个 10mL 容量瓶, 8 个都加入 0.2mL 基体溶液及 0.1mL 柠檬酸, 再分别用浓度为

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

0.8—10.0mg/L的银标准溶液定容,另外 8 个不加入柠檬酸,测定这 16 个溶液吸光度。结果表明,只有在银标准溶液浓度小于 7mg/L 时,加入基体改进剂比不加时的吸光度有较大差别,并在 3—7mg/L 为最大。再以 1—10mg/L 银标准溶液及对应的吸光度绘制图4。据图4 可知,银离子浓度在 5—7mg/L 之间,吸光度较大,且曲线平缓。为了方便实验,本方法最终采用加入9.7mL 的6.0mg/L 银标液。

3.5 线性范围、检出限及标准偏差 SD、相对标准偏差 RSD

按 2.2.2 配制 0.1—10.0mg/L 银标准溶液,并测定,结果浓度在 0.0—9.0mg/L 时,线性良好。连续测定空白溶液 11 次,求标准偏差,得到 SD= 0.0006,再以 3SD 作为检出限,检出限 1.8 μg/L。用含基体高纯氧化物的 1mg/L 银标准溶液的混合液,测定 11 次,求得 RSD 为 3.3%。

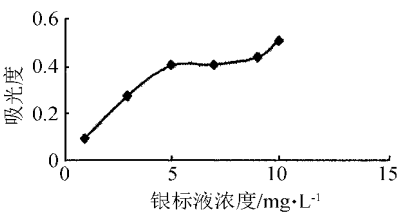

图 4 银标液-吸光度值曲线

3.6 加标回收实验

取 0.0001g 样品(含氯 9.5μg/g),按样品溶解方法处理,再加入氯离子标准溶液 19mL,最后用高纯水定容于 50mL 的容量瓶中。如此准备回收实验用液 3 份。按测定方法测定回收率为 95.7%、97.4%、100.2%。

4 结论

氧化铕不对测定产生光谱干扰,但火焰原子吸收法间接测定高纯稀土氧化铕中的氯离子时有较大的基体抑制效应。8-羟基喹啉和柠檬酸都与金属有较强的络合能力[6]。柠檬酸不但能与银离子形成热稳定的络合物,降低被分析元素银的挥发性,且在燃烧时增强了火焰的还原性气氛,防止金属氧化物的生成,提高元素的原子化效率。8-羟基喹啉只在氧化铕基体百分含量低于 4%时起改进剂的作用。在用配制与待测元素相同组成的银标准液来消除试剂溶液的干扰下,外加 1%柠檬酸、2%基体、6.0mg/L 银标准溶液可以消除干扰。该法方便、灵敏度高、线性范围宽、相对标准偏差小、回收率高。

参考文献

[1] 叶晓萍. 原子吸收法间接测定高价稀土氧化物矿物中微量氯离子[J]. 稀土, 2006, **27**(2): 54—55.
[2] 叶晓萍, 马毅红, 曾素霞. 高价稀土氧化物矿物中氯离子的测定[J]. 黄金, 2005, **26**(2): 48—50.
[3] 朱明华. 仪器分析[M]. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2006. 237—241.
[4] Sommer L, Komarek J, Bums T. Organic Analytical Reagents in Atomic Absorption Spectorphotometry of Metals[J]. *Pure & Appl. Chem.*, 1992, **64**(2): 213—226.
[5] 赵爱东. 火焰原子吸收光谱法中有机试剂的增感效应[J]. 分析化学研究简报, 2000, **28**(3): 333—336.
[6] 周执明, 华军. 稀土元素火焰原子吸收光谱法中有机试剂作用的研究进展[J]. 冶金分析, 1999, **19**(6): 29—34.
[7] 潘建忠. 荧光级氧化铕中锌的测定[J]. 光谱实验室, 2004, **21**(5): 1009—1011.

Interference Effects and Determination of Chlorion in High Pure Europium Oxide by Flame Atomic Absorption Spectrometry

YE Xiao-Ping XIE Wei
(*Department of Chemical Engineering, Huizhou University, Huizhou, Guangdong* 516007, *P.R. China*)

Abstract The interference effect of the matrix on determination of chlorion and its elimination were studied by determination of chlorion in high pure europium oxide by FAAS. Citric acid and 8-hydroxvquinoline all can be used as matrix modifiers, but it is different that the interference effect is eliminated with the content of the rare earth matrix solution. The citric acid (1%) in the matrix solution of europium oxide (2%) was used to increase the sensitivity and precision. Absorbency changes with concentration of chlorion linear range in 0.0—9.0mg/L. The detection limit is 1.8 μg/L, RSD is 3.3%. The recovery is 95.7%—100.2%.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

Key words FAAS; High Pure Rare Earths Eu_2O_3; Chlorion; Interference; Matrix Modifiers