

催化动力学分析法测定粗硒粉中微量碲的研究

张渝阳^{1,2}, 邓桂春^{1*}, 张新¹, 邢楠楠¹, 王微¹, 张倩¹

1. 辽宁大学化学学院, 辽宁 沈阳 110036

2. 华东师范大学化学系, 上海 200062

摘要 提出基于 Te(IV) 催化 S^{2-} 还原亚甲基蓝褪色反应, 建立了新的测定微量碲的动力学分析方法。研究了催化反应条件, 并测定了催化反应的表现活化能为 $68.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应速率常数为 $1.63 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。 Te(IV) 浓度在 $20 \sim 220 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内服从比尔定律, 回归曲线的线性方程为 $y = 0.0038x + 0.2191$, 相关系数 $r = 0.9995$, 方法的检出限为 $3.04 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。应用于粗硒粉中微量碲的测定, 相对标准偏差为 3.1% ($n = 7$), 加标回收率为 $98.4\% \sim 100.4\%$ 。

关键词 粗硒粉; 碲; 催化动力学; 分光光度法

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)03-0652-04

引言

硒与碲是同族元素, 性质相似, 在矿物或材料中常伴生在一起, 硒粉中碲的分析是分析工作者的热点问题。国内外学者对碲的痕量分析方法研究较多, Shiue^[1] 等应用 AAS 对半导体材料 InSb 中掺杂物 Te 进行了分析; Gaspar^[2] 等发展了新的火焰原子吸收光谱, 即束流注射火焰原子吸收光谱, 使被分析的液体样品以高速液流型式喷射到位于空气/乙炔火焰中的加热炉中进行 AAS 测定; Patricia^[3] 等用 HG-AFS 对水中的 Se、Te 进行了形态分析; Mar'yanov^[4] 采用示差电位滴定法滴定不同价态的二元混合物; Yun 等^[5] 采用固相萃取技术, 使 Te(IV) 与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 络合, 并保留在固相分离柱内, 用 ICP-MS 对 Te(VI) 进行了测定。应用动力学方法测定硒粉中的微量碲的研究国内外尚未见报道。文章采用催化动力学分光光度法对微量碲的测定进行了研究, 建立了新的催化反应体系, 即 Na_2S -亚甲基蓝- Te(IV) -CTMAB-醋酸缓冲体系。实验证明, 该反应体系具有简便、快速, 灵敏度高, 且环境友好的特点, 应用于硒粉中碲的测定结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与药品

Cary 100/300 UV/Vis Spectrometer (VARIAN), 超级

恒温水浴 (常州国华电器有限公司), PHS-3C 精密 pH 计 (上海精密科学仪器有限公司), D-8401 型多功能搅拌机 (天津市华兴科学仪器厂)。

Te(IV) 储备液 ($10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$): 准确称取 0.1000 g 光谱纯碲粉于 100 mL 的烧杯中, 加入 5 mL 浓 HCl 和几滴浓 HNO_3 在 60°C 水浴中缓慢溶解, 溶液由黄绿色变成无色, 冷却后定容到 100 mL 的容量瓶中, Te(IV) 工作溶液为 $100 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$; 0.015% (ρ) 亚甲基蓝水溶液 (MB); $0.013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溴化十六烷基三甲基铵 (CTMAB) 水溶液; $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 水溶液, 由于 Na_2S 溶液在空气中易被氧化, 用时新鲜配制; pH 3.8 的 HAc-NaAc 缓冲溶液; 本实验中所有用水均为去离子水经过亚沸蒸馏后使用。

1.2 样品消解与除硒过程

准确称取一定量的粗硒样品于 100 mL 烧杯中, 用 10 mL 的浓 HNO_3 在通风橱中缓慢加热溶解, 并赶尽 NO_2 气体, 蒸发至近干有白色的残渣生成为止。然后用 10 mL 80% 的 HCl 溶解该残渣后, 移入 50 mL 的刻度试管中, 反复用 80% 的浓 HCl 洗涤烧杯, 合并溶解液, 再用 80% 的 HCl 稀释至 15 mL。向该溶液中通入 SO_2 气体, 将溶液中的 Se(IV) 还原成红色的初生态单质 Se, 放置一段时间 (24 h) 后转化为褐色的沉淀, 将溶液定容。干滤纸过滤, 离心分离, 取上层清液 1.0 mL 于烧杯中, 用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中和该溶液至 pH 4.0, 然后蒸发浓缩该溶液, 并定容至 10 mL 容量瓶中, 作为待测的样品溶液。

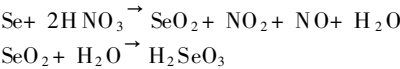
消解反应:

收稿日期: 2006-12-02, 修订日期: 2007-03-08

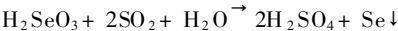
基金项目: 辽宁省科学技术计划项目-院校合作工程资金专项计划 (200502003) 资助

作者简介: 张渝阳, 1975 年生, 辽宁大学化学学院讲师 * 通讯联系人 e-mail: dgclnu@163.com

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



除硒反应:



1.3 实验方法

取两只 10 mL 比色管, 向其中一支比色管中加入一定量的 Te(IV), 然后分别向两只比色管中加入 2.0 mL HAc-NaAc 缓冲溶液, 2.0 mL CTMAB 溶液, 2.0 mL MB 溶液, 定容至 9.0 mL 混匀后, 放入 30 ℃ 的超级恒温水浴器中加热 10 min, 准确移取 1.0 mL Na₂S 溶液迅速加入比色管中, 以加入最后一滴 Na₂S 为计时起点, 继续在水浴中反应 1.5 min 后, 倒入 1 cm 比色皿中, 以二次亚沸水作为参比, 在 665 nm 处测定其吸光度 A_{Te}, 另一支没加 Te(IV) 的比色管作为非催化反应体系, 以同样方法测定非催化反应的吸光度 A₀, 计算 $\Delta A = A_0 - A_{Te}$.

2 结果与讨论

2.1 催化反应与非催化反应的吸收光谱

按实验方法研究 50 ng · mL⁻¹ Te(IV) 催化的反应体系和非催化反应体系的吸收光谱, 结果见图 1。反应体系的最大吸收位于 665 nm 处, 从图 1 可以看出随着反应时间的进行催化褪色反应速度加快。

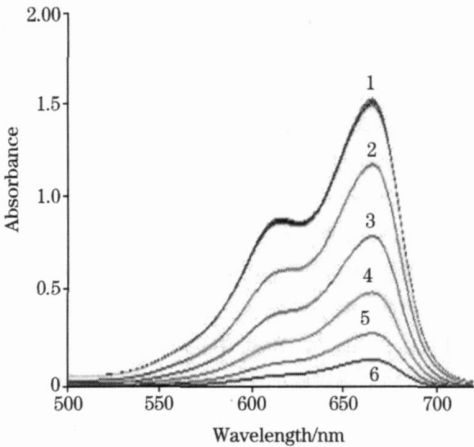


Fig 1 Absorption spectra of catalytic and non catalytic reaction

1: non catalytic; 2: 1.5 min; 3: 2.5 min; 4: 3.5 min; 5: 4.5 min; 6: 5.5 min (2~6 catalytic)

2.2 时间对催化反应速率的影响

如图 1 所示, 位于最上部的比较密集的曲线为非催化反应体系, 5 条曲线几乎重合, 说明非催化反应在 6.5 min 内反应非常缓慢, 吸光度在 6 min 时间内由 1.190 降至 1.142, 减少了 0.048, 非催化体系稳定性比较好。而催化反应体系 (曲线 2~6) 的吸光度由 0.934 降至 0.019, 减少了 0.915, 发生了显著的催化褪色反应, 且随着时间的延长, 吸光度逐渐减小, 直至褪为无色, 证明了 Te(IV) 的催化作用。

2.3 催化反应速率与催化剂浓度间的相关性

实验研究了不同含量 Te(IV) 的反应体系中反应速率对时间的变化关系, 结果表明, 时间在 0.5~3.0 min 之间, 含有 20, 60 和 100 ng · mL⁻¹ 的 Te(IV) 的反应体系, 各自吸光度对时间的相关系数分别为 $r = 0.9972$, $r = 0.9985$, $r = 0.9999$ 。由图 2 可以看出, 不同量的 Te(IV) 对体系的催化作用成一定的线性关系。

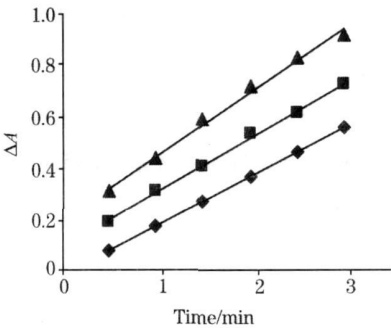


Fig 2 Relationship between reaction rate and time in different contents of Te(IV)

1: 20 ng · mL⁻¹; 2: 60 ng · mL⁻¹; 3: 100 ng · mL⁻¹

2.4 温度对催化反应速率的影响

对于非催化反应, 随着温度的升高, 反应速率有所加快, 但加快的幅度不大; 而对于催化反应速率的影响很大, 在 65 ℃ 时, 反应已褪为无色。在 45 ℃ 时 ΔA 值最大, 表明该温度下催化速率最大。具体结果见表 1。

Table 1 Effect of temperature on the reaction rate

$T / ^\circ\text{C}$	A_0	A_{Te}	ΔA
25	1.031	0.641	0.390
30	1.065	0.412	0.653
35	1.061	0.225	0.836
40	1.042	0.075	0.967
45	1.040	0.029	1.011
50	1.023	0.022	1.001
55	0.960	0.022	0.938
60	0.965	0.031	0.934
65	0.818	0.03	0.788

2.5 温度对催化体系线性关系的影响

实验考查了在 45 ℃ 的条件下 ΔA 与 Te(IV) 浓度的相关性。结果表明, ΔA 与 $c_{Te(IV)}$ 不呈现出很好的线性关系, 而将 $\ln(A_0/A_{Te})$ 对 $c_{Te(IV)}$ 作图则线性关系很好, 证明反应为假一级反应, 如图 3 所示。线性方程为 $y = 0.0369x - 0.1625$, 相关系数 $r = 0.9993$, $c_{Te(IV)}$ 的线性范围为 6~60 ng · mL⁻¹。如反应温度降至 30 ℃, 此时吸光度 A_{Te} 与 $c_{Te(IV)}$ 存在良好的线性关系, 见图 4 所示。

2.6 酸度对催化反应速率的影响

实验研究了在 HAc-NaAc 缓冲体系中酸度对反应速率的影响, 结果见表 2。在 pH 值为 3.6~4.2 时, ΔA 变化不大, 反应体系比较稳定, 并且有较高的灵敏度, 因此选择 pH 值为 3.8 的缓冲体系。

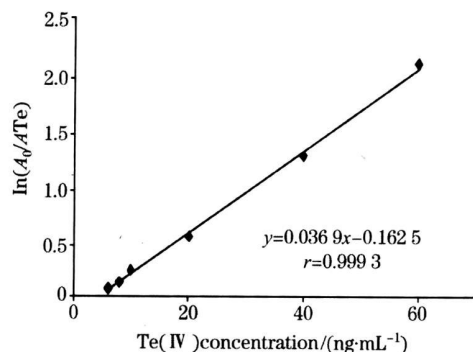


Fig. 3 Calibration graph at 45 °C

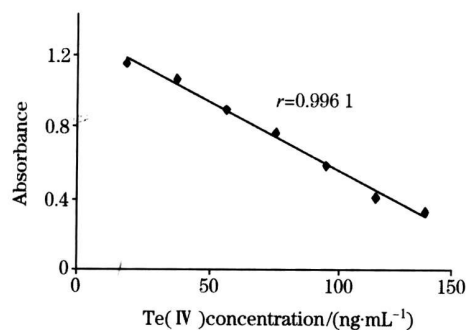


Fig. 4 Calibration graph at 30 °C

Table 2 Effect of pH on the reaction rate

pH	A_0	A_{Te}	ΔA
3.0	1.393	0.738	0.655
3.4	1.306	0.316	0.990
3.6	1.283	0.110	1.173
3.8	1.233	0.026	1.207
4.0	1.167	0.016	1.151
4.2	1.082	0.020	1.063
4.4	0.780	0.020	0.761
4.6	0.424	0.019	0.405

2.7 表面活性剂对反应速率的影响

研究了儿种表面活性剂对反应速率的影响, 各自浓度分别为: CTMAB $1.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 氯化十四烷基吡啶 $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 十二烷基硫酸钠 $8.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Triton X 100 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 吐温 20 1.0%, 聚乙烯醇 124 1.0%。结果表明, 只有阳离子表面活性剂 CTMAB 对催化反应有助催化作用, 其他表面活性剂对催化反应有略微的抑制作用。当 CTMAB 的体积在 1.2~2.8 mL 时, ΔA 变化平稳。因此, 本实验选择其用量为 2.0 mL, 即体系中 CTMAB 的浓度为 $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.8 Na_2S 浓度对净反应速率的影响

实验研究了 Na_2S 的浓度对净反应速率的影响, 当 Na_2S 浓度在 $2.0 \sim 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内出现一个平台, 此时浓度对净反应速率的影响不大, 测定体系比较稳定。实验选择 Na_2S 的浓度 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜。

2.9 共存离子干扰实验

实验表明, 大部分阴离子和常见的阳离子对于 $\text{Te}(\text{IV})$ 的测定都不造成干扰, 200 倍的 Cl^- , NO_3^- , Br^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Ba^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Al^{3+} ; 100 倍的 Mn^{2+} , Cr^{3+} ; 50 倍的 I^- , BrO_3^- ; 10 倍的 Fe^{2+} , Co^{2+} 存在时测定的相对误差 $E_r \leq \pm 5\%$; $\text{Se}(\text{IV})$ 对 $\text{Te}(\text{IV})$ 干扰比为 1:1 时相对误差 $E_r \leq -3.5\%$ 。 Mo^{6+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Pb^{2+} 对 $\text{Te}(\text{IV})$ 干扰比在 1:1 时产生沉淀, 严重干扰测定。应用该反应体系进行粗硒粉中 Te 的测定时应先分离除去基体硒然后测定。

3 应用

3.1 标准曲线与检出限

准确移取一系列 $\text{Te}(\text{IV})$ 的标准溶液按实验方法测定吸光度 A_{Te} 值, 并测定非催化反应的空白值 A_0 值, 计算 $\Delta A = A_0 - A_{Te}$ 。采用固定时间法绘制 $\Delta A \sim c_{\text{Te}(\text{IV})}$ 标准曲线, 当 $\text{Te}(\text{IV})$ 含量在 $20 \sim 220 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 之间时, 线性方程为 $y = 0.003 8x + 0.219 1$, 相关系数 $r = 0.999 5$ 。当对空白进行 10 次测量时, 测得方法的检出限为 $3.04 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1} (3s/k)$ 。

3.2 样品测定

3.2.1 除硒率的测定

采用 DAN 分子荧光法测定硒的含量^[6]。 $\text{Se}(\text{IV})$ 与 2,3-二氨基萘 (2,3-Diaminonaphthalene, DAN) 反应生成 4,5-苯并呋喃硒 (4,5-benzopiaselenol), 用环己烷萃取, 在波长 520 nm 处测定荧光强度, 硒的浓度在一定条件下与荧光强度成正比, 硒标准曲线的回归方程为 $y = 101.24c + 7.1296$, $r = 0.999 5$ 。准确移取一定量的除硒后的样品溶液, 实验测得粗硒样品经过除硒后的溶液中硒的浓度为 $14.26 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 除硒率为 99.999%。

3.2.2 样品及回收率测定

移取一定量的按 1.2 消除除硒后的待测溶液, 按实验方法测定碲的含量, 结果见表 3。测得样品中的 $\text{Te}(\text{IV})$ 的浓度为 $103.11 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 样品中剩余的硒与碲的比值为 1:7.2, 说明剩余硒对碲的测定不构成干扰。测定粗硒样品中碲含量的平均值为 0.077 3%; 相对标准偏差为 3.1% ($n=7$), 采用标准加入法测得回收率为 98.4%~100.4%。

4 反应机理探讨

亚甲基蓝 (MB) 可以与 S^{2-} 发生褪色的氧化还原反应, 但褪色反应速度很慢。如果在反应体系中加入痕量的 $\text{Te}(\text{IV})$, 则反应速度加快, 其速率方程为:

$$-d[\text{MB}]/dt = k[\text{MB}]^m[\text{S}^{2-}]^n[\text{Te}^{4+}]$$

$m=1$, n 为常数, 当 $[\text{S}^{2-}] \gg [\text{MB}]$ 时, $[\text{S}^{2-}]^n$ 可视为常数, 则

$$-d[\text{MB}]/dt = k_1[\text{MB}][\text{Te}^{4+}] \quad (1)$$

对 (1) 式积分得

$$\ln[\text{MB}] = k_2[\text{Te}^{4+}]t + b_2 \quad (2)$$

将比尔定律 $A = \epsilon l[\text{MB}]$ 代入 (2) 式中得:

$$\ln A = k_3[\text{Te}^{4+}]t + b_3 \quad (3)$$

Table 3 Determination of tellurium in crude selenium

Samples	ΔA	Mean of Te /(ng·mL ⁻¹)	Te in crude Se/%	RSD/%	Added Te /ng	Found /ng	Recovery /%
1	0.602	100.8	0.0756	3.1	50.0	49.9	99.8
2	0.604	101.3	0.0760		50.0	50.1	100.2
3	0.601	100.5	0.0754		50.0	50.2	100.4
4	0.630	108.2	0.0812		50.0	50.1	100.2
5	0.601	100.5	0.0754		70.0	69.8	99.7
6	0.625	106.8	0.0801		70.0	68.9	98.4
7	0.613	103.7	0.0777		70.0	70.2	100.3

(3) 式为催化动力学测量 Te(IV) 的理论基础。若固定反应时间, 则 $\ln A$ 与 $[Te(IV)]$ 成正比, 该反应可看成假一级反应。由 Arrhenius 公式可知:

$-\lg K = E_a / 2.302RT + \text{速率常数}$, 由方程 $-dc_R / dt = \lg(A_0 / A) = Kc_R$ 得出:

$-\lg[\lg(A_0 / A)] = E_a / 2.302RT + \text{速率常数}$

在温度为 20℃~34℃ 范围内, 以 $-\lg[\lg(A_0 / A_{Te})] \sim 1/T \times 10^{-3}$ 作图, 得到的线性方程为 $y = 3.602x - 11.41$, 相关系数 $r = 0.997$, 由此可计算出表观活化能 $E_a = 68.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

实验结果表明, 当反应时间在 0.5~3.5 min 范围内, ΔA 与时间成正比, 线性方程为 $y = 0.197x + 0.0521$, $r =$

0.998。对 Te(IV) 而言, 反应速度只与反应物浓度的一次方成正比, 因此, 该反应为假一级反应, 由直线斜率法求得表观速率常数 $k' = 1.63 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。

5 结 论

采用二氧化硫除去粗硒粉中基体硒, 在 pH 3.8 的 HAc-NaAc 的缓冲介质中, 利用 Te(IV) 催化硫化钠还原亚甲基蓝褪色反应作为指示反应, 建立了可以用于测定微量碲的新方法。该法简便、灵敏, 可操作性强, 应用于粗硒粉中碲的测定结果满意。

参 考 文 献

[1] Shiue M Y. Analyst, 2001, 126(8): 1449.
[2] Gaspar Attila. Anal. Chem., 2000, 72(1): 240.
[3] Patricia C M. J. Anal. At. Spectrom., 2004, 19(5): 696.
[4] Mar'yanov B M. Journal of Analytical Chemistry, 2003, 58(4): 300.
[5] Yun Chunhai. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 376(2): 236.
[6] DENG Guichun, HOU Songmei, TIAN Dongmei, et al(邓桂春, 侯松岷, 田冬梅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 522.

Determination of Micro Amount of Tellurium(IV) in Crude Selenium Sample by Kinetic Spectrophotometry

ZHANG Yur yang^{1,2}, DENG Guichun^{1*}, ZHANG Xin¹, XING Nannan¹, WANG Wei¹, ZHANG Qian¹

1. College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China
2. College of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China

Abstract A new indicator reaction based on the interaction of sodium sulfide reducing properties with methylene blue in cetyltrimethylammonium bromide pH 3.8 acetic acid buffer solution. was put forward to determine micro amount of tellurium. The effect of concentration of reaction substances, acidity, interfering ions etc. on the analytical results was studied. The apparent activation energy is 68.94 kJ·mol⁻¹ and the constant of reaction rate is 1.63×10⁻² s⁻¹. Beer's law is obeyed for tellurium in the range of 20-220 ng·mL⁻¹. The regression equation is $y = 0.0038x + 0.2191$ and the correlation coefficient is $r = 0.9995$. The limit of detection for Te is 3.04 ng·mL⁻¹. The method was applied to the determination of Te in crude selenium sample, and the relative standard deviation is 3.1%($n = 7$). The recovery was between 98.4% and 100.4%.

Keywords Crude selenium powder; Tellurium; Catalysis kinetic; Spectrophotometry

* Corresponding author

(Received Dec. 2, 2006; accepted Mar. 28, 2007)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>