

萃取/反相萃取分离富集-氢化物无色散原子荧光法 测定复杂地质样品中的痕量碲

肖凡¹, 刘金巍¹, 王永青², 刘庆学¹, 李娜¹, 孟志鑫¹

1. 河北省地矿中心实验室, 河北 保定 071051

2. 河北大学电子信息工程学院, 河北 保定 071002

摘要 采用 MIBK 萃取/反相萃取分离富集的方法, 建立了氢化物无色散原子荧光法测定复杂地质样品中的痕量碲的新方法。实验了 HCl-NaBr MIBK 体系萃取 Te(IV) 的能力, 研究了 Te(IV) 在 $\text{KMnO}_4\text{-HCl-MIBK}$ 体系中的反相萃取行为。当萃取条件为 $3.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaBr}$ 时, Te(IV) 可被 MIBK 完全萃取; 用 HCl-KMnO_4 氧化 MIBK 相中的 Te(IV) , 水相反相萃取 Te(VI) , 成功分离了氢化物原子荧光法测定 Te 的 Au , Ag , Pt , Pd , Cu , Pb , Co , Ni , Cd , As , Sb , Bi , Hg , Tl 和 Se 等干扰元素, 方法检出限为 $1.14 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 相对标准偏差为 6.84%, 对国家标准物质样品分析的结果与所给参考值吻合, 可用于复杂地质样品中痕量 Te 的测定。

关键词 萃取/反相萃取; 氢化物原子荧光法; 碲; 地质

中图分类号: O657.3, O613.5 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-1123-04

引言

氢化物发生无色散原子荧光法(HGAFS)测定 Te 具有较高的灵敏度, 但是干扰元素较多且干扰较为严重, 致使 HGAFS 法直接测定复杂样品存在明显不足。目前在消除干扰方面只消除了部分元素的干扰: 三价铁盐^[1]可以抑制 Bi 和 As 的干扰, $\text{M}_{-}(17)$ 树脂^[2]可分离 Ag , Bi , Pb , Cd 的干扰, 柠檬酸可掩蔽 Co 和 Ni 的干扰^[3], 碱性氢化物发生模式^[4]可分离大量的 Cu , Co , Ni 等干扰元素。本实验研究了 HCl-NaBr MIBK 体系萃取 Te(IV) 的能力和 MIBK 相中 Te(IV) 的反相萃取条件, 较完全地分离了 Au , Ag , Pt , Pd , Cu , Pb , Co , Ni , Cd , As , Sb , Bi , Hg , Tl 和 Se 等干扰元素, 基本实现碲的无干扰 HGAFS 测定, 方法灵敏度高, 准确度高。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-2202a 原子荧光光度计(北京万拓公司), 碲高强度空心阴极灯(北京曙光公司); 灯电流 70 mA, 载气(Ar)流量 $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 屏蔽气 $1200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 负高压 300

V, 炉高 126 mm, 积分时间 10 s, 延迟时间 1 s。

1.2 主要试剂

碲标准溶液: 准确称取高纯 TeO_2 0.03217 g, 加入 2.5 mL $400 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶解后, 移入 250 mL 容量瓶定容, 配制成含碲 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的母液备用。工作溶液浓度 $\rho(\text{Te}) = 1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 介质。

硼氢化钾溶液: $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBH}_4$ 水溶液 ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 介质); **高锰酸钾溶液:** $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 水溶液; **溴化钠溶液:** $250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaBr}$ 水溶液; 水为去离子水, 其他试剂均为分析纯。

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线的绘制

在 25 mL 比色管中分别加入碲 (μg) 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.20 和 0.24, 加入 12.5 mL HCl , 用水定容, 摇匀, 在选定的仪器工作条件下, 直接进行测定, 绘制标准曲线。

1.3.2 分离富集方法

在 25 mL 比色管中加入 $0.2 \mu\text{gTe}$, 加入 3 mL HCl , 4 mL NaBr 溶液, 定容至 10 mL, 摇匀, 加入 5 mL MIBK, 于振荡器上萃取 2 min, 取下分层后, 弃去水相。加入 0.5 mL KMnO_4 溶液, 0.25 mL HCl , 对 Te(IV) 进行氧化片刻, 摇匀, 加入 20 mL 水于振荡器上反相萃取 2 min, 取下分层后,

收稿日期: 2006-11-28, 修订日期: 2007-03-06

基金项目: 河北省地质勘察局发展基金项目资助

作者简介: 肖凡, 1962年生, 河北省地矿中心实验室高级工程师

e-mail: xfan62@vip.sina.com

弃去有机相。将水相移入 25 mL 烧杯中, 加入 0.5 mL HClO_4 于电热板上加热至冒白烟且泡沫完全消失时, 加入 5 mL HCl 煮沸, 取下, 用水定容 10 mL, 在选定的仪器条件下进行测定。

1.3.3 样品分解及测定

准确称取 0.2 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 3 mL HF , 3 mL HNO_3 和 1 mL HClO_4 于温控电热板上加热, 溶至 HClO_4 白烟冒尽时, 取下趁热加入 4 mL HCl , 煮沸, 盐类溶解后, 移入 25 mL 比色管中, 加入 NaBr 溶液 4 mL, 定容 10 mL, 摇匀, 加入 5 mL MIBK , 以下同分离富集方法。

2 结果与讨论

2.1 测定介质及 Te(VI) 的预还原

碲在盐酸介质中的灵敏度较高, 且较为稳定, 当盐酸浓度在 $3 \sim 9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 碲的信号基本一致, 但由于本实验中引入了大量锰, 经实验确定, 选用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 介质较为适宜。

实验发现, Te(VI) 信号仅为 Te(IV) 信号的 50% 左右, 当 Te(VI) 的溶液蒸发至近干时, 趁热加入浓 HCl 煮沸, 即可将 Te(VI) 迅速还原为 Te(IV) 。

2.2 萃取条件的选择

实验了在不同浓度 HCl NaBr 体系中 MIBK 对 Te(IV) 的萃取能力。

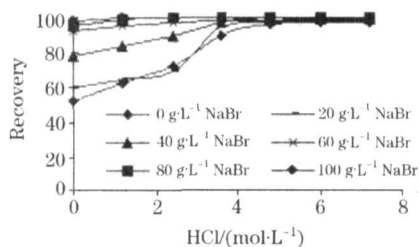


Fig 1 Extraction rate of Te(IV) in the different density of HCl-NaBr

从图 1 可以看出, 在 HCl 存在下, Te(IV) 的萃取率随 HCl 浓度增加而加大, 当 HCl 浓度为 $4.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时, 萃取率恒定在 97% 左右; 在 NaBr 存在下, 萃取率随 NaBr 浓度的增加而增加, 当 NaBr 浓度为 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 萃取率在 95% 左右; 在 NaBr 和 HCl 同时存在下, 当 NaBr 浓度为 $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 HCl 浓度为 $2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时, Te(IV) 可被完全萃取。实验选择 $3.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl — $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr 为萃取介质。

2.3 反相萃取条件的选择

实验发现 KMnO_4 溶液对 Te(IV) 的反相萃取较为有利。这是由于 MIBK 相中有少量的 HCl 存在, 此时有如下反应发生

$16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
 Cl_2 极易进入有机相将 Te(IV) 迅速氧化成 Te(VI) 而被水反相萃取。 HCl 和 KMnO_4 的用量是决定反相萃取的关键因素, 它们必须要保证产生足量的 Cl_2 来氧化 Te(IV) 。

2.3.1 KMnO_4 用量的选择

KMnO_4 溶液反相萃取情况如图 2, 当 KMnO_4 溶液用量在 $0.1 \sim 1.0 \text{ mL}$ 时, Te 的回收率在 80% 左右, 当 KMnO_4 溶液大于 1 mL 时, 随着 KMnO_4 用量的增加回收率逐渐下降, 这是由于 Mn 干扰测定造成的。实验选用 0.5 mL KMnO_4 溶液。

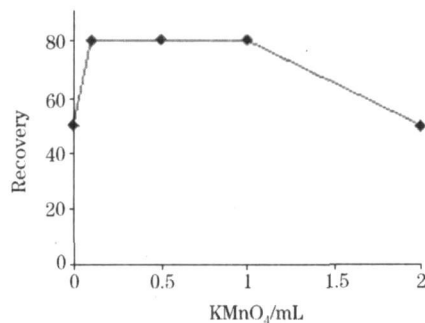


Fig 2 Effect of KMnO_4 quantity on recovery of Te

2.3.2 HCl 用量的选择

在选用 0.5 mL KMnO_4 溶液的条件下, 实验了不同量 HCl 对萃取率的影响。

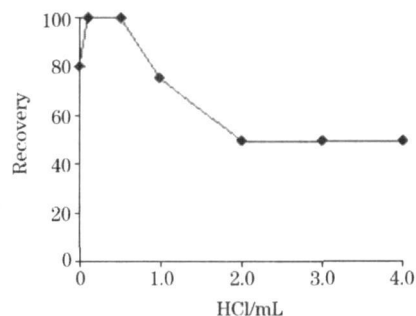


Fig 3 Effect of HCl quantity on recovery of Te

从图 3 中可以看出, 当 HCl 用量在 $0.1 \sim 0.5 \text{ mL}$ 时, Te 的回收率达到 100%。随着 HCl 用量的增加, 回收率逐渐下降, 当 HCl 用量超过 2 mL 时, 出现平台回, 收率在 50% 左右。说明 Te(VI) 的反萃在较低酸度下有利, 高酸度对反萃不利。实验选择 0.25 mL HCl 用量。

2.3.3 反相萃取条件

根据 2.3.1 节和 2.3.2 节的选择, 确定反相萃取条件 0.25 mL HCl — 0.5 mL $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 氧化 Te(VI) , 20 mL H_2O 进行反萃, 一次萃取即可。

2.4 干扰及消除

对组分较为复杂的国家标准物质 GBW07311 和 GBW07312 不经分离干扰进行直接测定, 结果见表 1。

Table 1 Direct analytical results of Te before separation of the interference elements for standard samples

标准物质	推荐值 $\times 10^{-6}$	测得值 $\times 10^{-6}$
GBW07311	0.4 ± 0.1	0.13
GBW07312	0.30 ± 0.07	0.065

在这两个样品中主要干扰元素含量(Te) 倍量分别为: Ag(8, 4), As(495, 396), Bi(132, 38), Cd(6, 14), Cu(205, 4241), Pb(1674, 943), Sb(39, 84) 和 Tl(8, 3) 等, 从测定结果中可以看出这些元素的大量存在, 将严重干扰测定, 另外, 文献^[1]报道了 Au, Pt, Pd 等的干扰更为严重。在选定的萃取和反相萃取条件下, I —II A 族元素已被完全分离, 干扰元素 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Pb, Co, Ni, Cd, As, Sb, Bi, Hg, Tl 和 Se 的分离实验和 0.1 μg Te 的回收实验见表 2。从表 2 中可以看出干扰元素分离是非常成功的。

Table 2 Separation of the interference elements and recovery tests of Te

元素	加入量/μg	回收量/μg	分离率/%	回收率/%
Cu	1 000	15.0	98.5	100
Pb	1 000	12.5	98.8	100
Co	1 000	3.75	99.6	100
Ni	1 000	7.5	99.2	100
As(V)	5	1.13	77.4	100
Sb(V)	5	0.15	97.0	100
Bi	5	0.33	93.4	100
Hg	20	0.3	98.5	100
Au	20	0	100	100
Ag	3	0.23	92.3	92
Pt	40	1.0	97.5	98
Pd	40	1.2	97.0	98
Tl	3	0.24	92.0	100
Cd	100	27	73.0	100
Se(IV)	1	0.185	81.5	100

2.5 准确度、精密度及检出限
对国家标准物质 GBW07301—07312 进行测定, 结果表 3。对 GBW07304 进行 12 次测定, RSD 为 6.84%; 对 12 个空白进行测定, 按 3s 计算, 其检出限为 $1.14 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Table 3 Analytical results of Te for standard samples

标准物质	推荐值/10 ⁻⁶	测定值/10 ⁻⁶
GBW07301	0.029±0.010	0.028
GBW07302	(0.024)	0.015
GBW07303	0.16±0.03	0.15
GBW07304	0.065±0.020	0.079
GBW07305	0.14±0.04	0.13
GBW07306	0.14±0.04	0.15
GBW07307	0.07±0.02	0.080
GBW07308	(0.01)	0.016
GBW07309	0.041±0.015	0.047
GBW073010	0.08±0.02	0.085
GBW073011	0.4±0.1	0.52
GBW073012	0.30±0.07	0.30

* 括号的值为参考值

3 结 语

本方法成功分离了 HGAFS 法测定 Te 的干扰元素 Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Pb, Co, Ni, Cd, As, Sb, Bi, Hg, Tl 和 Se, 基本实现了 Te 的无干扰测定, 可用于复杂地质样品中痕量 Te 的测定。

参 考 文 献

[1] GUO Xiaowei, ZHANG Werrqin, YANG Mryun(郭小伟, 张文琴, 杨密云). Acta Petrologica Mineralogica et Analytica(岩石矿物及测试), 1983, 2(4): 288.
[2] LIN Yourbi, ZHU Yirlun(林猷壁, 朱玉伦). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 1991, 10(4): 283.
[3] JIA Jirdu(贾进铎). Physical Testing and Chemical Analysis Part B Chemical Analysis(理化检验 化学分册), 2001, 37(3): 104.
[4] GUO Xiaowei, GUO Xurming(郭小伟, 郭旭明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1996, 16(3): 88.

Separation and Preconcentration by Extraction and Anti-Extraction Determination of Trace Te in Complex Geological Samples by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

XIAO Fan¹, LIU Jirwei¹, WANG Yongqing², LIU Qingxue¹, LI Na¹, MENG Zhi xin¹
1. The Geoanalytical Laboratory of Hebei, Baoding 071051, China
2. College of Electronic & Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract A method for the determination of trace Te in the complex geological samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry using MIBK as extraction reagent was developed. The extraction ability of Te(IV) in the HCl-NaBr-MIBK system and the anti-extraction behavior of Te(IV) in the HCl-KMnO₄-MIBK system were studied. Under the optimum extraction condition of 3.6 mol·L⁻¹ HCl-100 g·L⁻¹ NaBr, Te(IV) was extracted completely by MIBK, Te(IV) in the MIBK phase was oxidized to Te(VI) with HCl-KMnO₄. Te(VI) in the MIBK phase was anti-extracted using water, then the interference ele-

ments such as Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Pb, Co, Ni, Cd, As, Sb, Bi, Hg, Tl and Se for the determination of Te by hydride generation atomic fluorescence spectrometry were eliminated successfully. The detection limit of Te was $1.14 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, and the relative standard deviations of Te was 6.84%. The method was applied to complicated geological samples.

Keywords Extraction and anti-extraction; Hydride generation atomic fluorescence spectrometry; Te; Geological sample

(Received Nov. 28, 2006; accepted Mar. 6, 2007)

(上接 1103 页)

8-13 PITTCON 2009,

Chicago, IL;

Contact: The Pittsburgh Conference, 300 Penn Center Boulevard, Suite 332, Pittsburgh, PA 15235; Tel. (412) 825-3220 or (800) 825-3221, Fax: (412) 825-3224;

E-mail: info@pittcon.org

Web site: <http://www.pittcon.org/>

22-26 ACS Spring 2009 National Meeting & Exposition,

Salt Lake City, UT;

Contact: ACS Meetings, 1155 16th St., NW, Washington, DC 20036; Tel. (202) 872-4396, Fax: (202) 872-6128;

E-mail: natlmtgs@acs.org

Web site: <http://www.chemistry.org/>

April 2009

9-11 7th China International Scientific Instrument and Laboratory Equipment Exhibition (CISILE 2009),

Beijing, China;

Contact: CISILE Exhibition Office, B2-804 Room No. 1 Building Wudongdalou No. 9, Yard Chegongzhuang Street, Beijing 100044, China; Tel. 86 10 88395128, Fax: 86 10 88395130;

E-mail: chenwei@cisile.com.cn

Web site: <http://www.cisile.com.cn/>

13-17 2009 Materials Research Society Spring Meeting,

San Francisco, CA;

Contact: Materials Research Society, 506 Keystone Drive, Warrendale, PA 15086-7573; Tel. (724) 779-3003, Fax: (724) 779-8313;

E-mail: info@mrs.org

Web site: http://www.mrs.org/s_mrs/index.asp

13-17 SPIE Defense, Security, and Sensing 2009,

Orlando, FL;

Contact: SPIE, P.O. Box 10, Bellingham, WA 98227-0010; Tel. (360) 676-3290, or (888) 504-8171, Fax: (360) 647-1445;

E-mail: meetinginfo@SPIE.org

Web site: <http://spie.org/defense-security-sensing.xml>

19-23 Third International Congress on Operando Spectroscopy (Operando III): Recent Developments and Future Perspectives in Spectroscopy of Working Catalysts,

Rostock-Warnemünde, Germany;

Contact: Secretariat: Operando III, Leibniz Institut für Katalyse, an der Universität Rostock, Albert Einstein Straße 29 a, D-18059 Rostock, Germany; Tel. 49 (0) 381 1281 169, Fax: 49 (0) 381 1281 51169;

E-mail: operando@catalysis.de

Web site: <http://www.catalysis.de/operando>

(下转 1130 页)