

氢化物—无色散原子荧光法 测定地质样品中微量硒及碲

西北冶金地质研究所 郭小伟 张文琴 杨密云

在过去的报告^[1]中,我们曾详细地报导了有关氢化物—无色散原子荧光光谱法的实验技术及有关装置。目前,我们已将这个方法应用于化探样品中测定微量砷、锑及铋。两年来,在我们的实验室中已分析了近三万个样品。方法简便、快速。

关于硒及碲的测定Kirkbright^[2]曾作过报导,但是,检出限较差。Nakahara^[3]也曾详细研究了硒及碲的测定,所报导的检出限分别为0.3及30ng,由于采用了碘化碲无极灯,碲的测定受到铋的光谱干扰。在本文中,我们研究了各种元素的干扰及其消除,拟定了一般地质样品中不经分离直接测定微量硒碲的方法。最低含量可测至0.0001%。

实验部分

仪器及装置 如前报导^[1],但硼氢化钠的加入用电磁阀控制^[2],装置的示意图如图1。

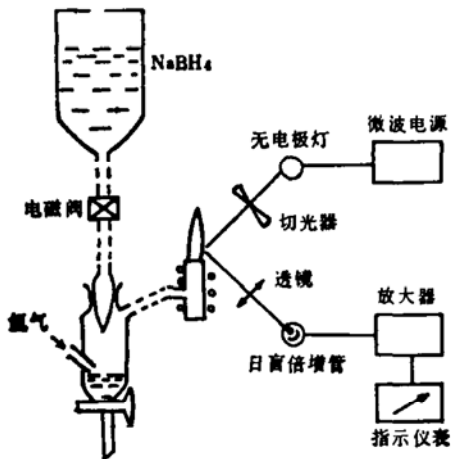


图1 装置简图

硒无极放电灯 我所自制,灯管内所装的为元素硒,充氩。

碲无极放电灯 我所自制,正如我们过去所指出的^[1],为防止铋的光谱干扰,灯管内所装为溴化碲,充氩。

试验时测得的数据均由XWC-100型记录仪记录。

试剂 硒及碲标准液:储藏液每毫升含10微克硒(IV)及碲(IV)。试验时稀释为每毫升0.2微克的硒标液(酸度2N盐酸)及碲标液(酸度6N盐酸)。

硼氢化钠(1%) 称取1克硼氢化钠溶解于100毫升含有数颗氢氧化钠的蒸馏水中,过滤。

所有干扰试验用的各元素标准溶液均为盐酸溶液。各种酸均为分析纯,其中硫酸为除硒硫酸。其具体制法如下^[4]:500毫升浓硫酸中加入溴化钠1克,加热蒸发到硫酸无色。

实验方法

硒 吸取4毫升2N盐酸于发生器中,加1毫升硒标准液(0.2微克/毫升),盖上发生器盖,按电磁阀启动开关。硼氢化钠加入后,所生成的氢化物由氩气载入石英炉进行原子化同时被无极放电灯激发出荧光。由记录仪记录信号。工作时无极放电灯的功率为40瓦。返回功率<5瓦。载气为氩,流速1毫升/分。

酸度试验时,改变盐酸酸度。干扰试验时,加入3毫升2N盐酸。1毫升干扰元素溶

液(2N盐酸酸度)然后再加入硒标液。

碲 吸取4毫升6N盐酸于发生器中,用微量吸液管加入100微升碲标液(0.2微克/毫升)、如上操作并记录荧光。工作时无电极放电灯的功率为25瓦。返回功率 < 5 瓦。载气为氩。流速1升/分,注意不要采用过大的功率。否则会降低荧光信号对散射信号的比例。

酸度试验时,加入的酸量变化。干扰试验时,加入的干扰元素溶液酸度为6N,体积补足4毫升时再加入碲标液。

注意在所有的试验中均加盐酸后再加碲标准液。

结果及讨论

一 酸度及硼氢化钠浓度的选择

Kirkbright^[2]指出,在盐酸酸度为1N以上时,硒原子荧光信号基本上为一恒值。测定可在大于1N盐酸时进行。我们的试验结论与此相似。对上述二个元素来说,硼氢化钠的浓度可选为1%,大于此浓度时形成的火焰过大。容易引起不必要的噪声、因而在以后的试验中均采用1%的硼氢化钠浓度。

最佳酸度的选择不宜只在纯溶液的情况下进行。有文献指出,氢化物—原子吸收测定硒时各种元素的干扰情况与所选的酸度有很大的关系。因此在初步选定可用的酸度范围后。应在其它元素(特别是主要共存及干扰元素)存在下再进一步选定最佳酸度。为此我们曾进行了一系列的探索性试验。通过这些试验,我们选择2N盐酸介质作为测定硒的酸度,而选择4.8N盐酸酸度作为碲的酸度,选择这些酸度的理由我们将在下一节中加以叙述。

在所选条件下,硒及碲的检出限均为 $3 \cdot 10^{-10}$ 克。

二 共存元素的影响及干扰元素的消除。

硒 根据文献上已做过的工作。我们研究的主要对象为铜、铋、锡、镍、砷等元素的干扰。初步工作表明,在我们的实验条件下,铜及铋严重干扰硒的测定。但是锡、镍、砷在样品中的浓度分别为100微克、1000微克、100微克/5毫升时,对0.2毫微克/5毫升的硒无干扰。在取10毫克样品时,相当于1%、10%及1%的锡、镍及砷。为了克服铜及铋的干扰,我们对各种干扰抑制剂进行研究,发现在铁盐存在时,铜及铋的干扰可以大大降低,在2N盐酸酸度、10毫克铁盐存在时,铜及铋的容许存在量可以分别为150微克及50微克。图2,3表明在有及没有铁盐时,铜及铋对硒的干扰。

由图3可以看出,铁盐的存在有效的抑制了铜及铋的干扰。应当注意的是,在酸度低时,铁盐的存在量可以提高。但是铜及铋的干扰较严重。相反在酸度太高时,铁(Ⅲ)对硒也有抑制作用。铁的容许存在量减少,因此在分析时必须控制溶液的盐酸酸度为2N。

在铁盐存在下,我们全面地试验了各种元素对硒的干扰。下列元素量不大于括号内

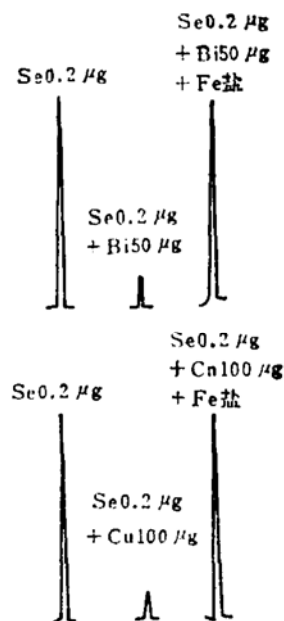


图2 铜及铋对硒的干扰

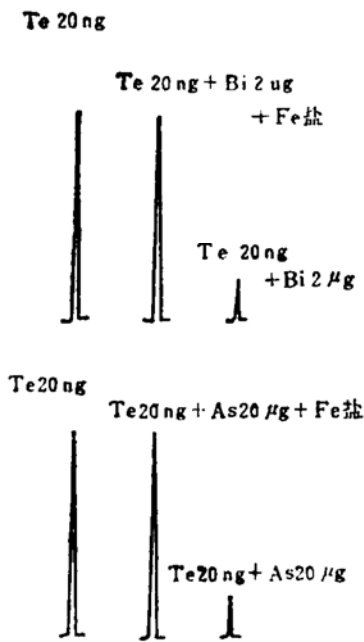


图3 铁存在下砷、铋对碲的影响

所标出的量(微克)时不干扰:铜(150)、铋(50)、镍(1000)、钴(1000)、镉(1000)、铈(2500)、钡(10000)、铍(1000)、钨(1000)、锡(100)、铁(10000)、钇(5)、铂(5)、银(0.5)、钪(0.1)、铝(5000)、锌(5000)、铅(1000)、钼(1000)、钒(1000)、铬(2000)、钙(12500)、镁(10000)、锰(1000)、碲(100)、砷(100)、铈(100)、锆(10)、钽(200)、钛(10000)、金(0.5)、镓(20)、铟(25)、汞(100)、铊(100)、镧(10000)、铷(50000)、铀(1000)、试验时碲为0.2微克。上述元素中铜、铋、铂族元素、金及银为最大容许存在量。由于无色散原子荧光法对碲有很低的检出限。因此在分析时取样量为10毫克即可测定低至0.1ppm的碲。可以看出,在此取样量时上述38种元素的容许存在量已足够大,对于一般的地质样品,可以分离干扰元素而直接进行分析。一般化探样品由于组成简单取样量还可适当增加。但是对于铜矿这一类单矿物,取样量应酌情减少。总的原则是各干扰元素的绝对量不应超过上述的最大容许量。

碲 碲的测定受到了多种元素的干扰。一般来说,在复杂样品中测定这个元素要比测定硒难得多。Thompson等曾研究过以ICP作光源测定氢化物时各种元素的干扰,从其发表的数据来看,钒(V)、铬(IV)、钴、镍、铜、镉、汞以及铅严重干扰碲的测定。由于这种干扰主要是发生在氢化物发生阶段、因而对原子荧光法来说仍然具有一定的参考价值。

曾有文献报导过氢化物—无色散荧光法测定碲的条件,但对干扰的克服研究得不多。我们的初步试验表明,铜的干扰十分严重,如不加以抑制,方法几乎无价值。为此试验了各种掩蔽剂,我们认为硫脲—抗坏血酸是消除铜的较为理想的掩蔽剂。在5N酸度时,加入1毫升5%硫脲—5%抗坏血酸,50微克的铜不干扰碲的测定(碲为20ng)。与测定硒时不同,铁盐对铜的抑制作用不大。进一步试验各种元素的干扰,发现铋及砷对碲的干扰严重,而且不能被硫脲所掩蔽。但在铁盐存在时,其干扰可以被抑制。图3清楚地表明了铁盐对砷及铋干扰的抑制。

铅及镉对碲的干扰既不能被硫脲所掩蔽也不能被铁盐所抑制。它所造成的干扰大小主要取决于溶液中存在的量。

综合地考虑了上述情况,我们提出了既有铁盐又有硫脲(加有抗坏血酸)的抑制体系。在此条件下,下述元素当其量不大于括号内所提出的量时(微克)不干扰碲的测定:铋(50)、钨(1000)、金(1)、钒(100)、银(0.5)、铈(20)、锆(100)、镓(1)、钼(50)、硒(2)、铅(20)、铋(2)、铜(100)、铁(2000)、镧(1000)、砷(10)、镍(2000)、钙(10000)、铝(2000)、锰(100)、锌(1000)、镁(800)、钴(400)、钒(200)、镉(5)、锡(50)、铈(500)、铬(100)、钡(500)、钪(1)、铂(1)、钪(1)、钇(1)。其中银、金、铜、铋、铅、硒、砷、镉及铂族元素为最大容许存在量。试验时碲

为0.02微克。

由于容许存在的元素量较低,分析时取样品不可太多。在我们的方法中取样品只相当于2毫克。对于一般地质样品或化探样品来说,方法可以不经分离。组成较复杂的样品最好采用标准加入法。

三 硒和碲价态的影响

在分析时应特别注意硒的价态。文献中曾提出,六价硒在酸性溶液中不能与硼氢化钠反应,因此,必须保证所有的硒均为四价状态。对于碲也应保持为四价。我们在酸性溶液中对六价硒的反应进行了试验,结论与文献一致。

四 分析方法的设计

地质样品中微量硒及碲的测定,最好用硝酸和过氯酸来分解样品。但是,由于铅对碲的干扰,我们还是采用硝酸及硫酸来分解样品,使铅以硫酸盐状态沉淀分离之。

在分析时,硒分液后取样品相当于10毫克样品。而碲相当于2毫克样品。测定下限可低到0.0001%。但是,对铜较高的样品则应当用氢氧化镉富集分离铜。而对于高铋的样品,也应相应的考虑其它分离方案。相反地对一般化探样品,由于其组成简单、取样品量可酌情提高。此时测定下限可降到0. X ppm。

分析方法

称样0.5克样品于200毫升烧杯中,加20毫升硝酸,加热溶解至约5毫升,加5毫升(1:1)除硒的硫酸,加热冒烟,取下,切勿干涸,冷却,水洗表皿及烧杯,继续加热至冒烟5分钟,冷却,用水洗至约10毫升。加热煮沸溶解盐类,用水洗入25毫升比色管中,用水稀释至刻度、摇匀。

硒的测定

在发生器中加入4毫升2N盐酸(每毫升含有1.25毫克 Fe^{3+})。加入0.5毫升样品溶液,盖上玻璃塞,按动电磁阀,加入硼氢化钠,

所生成的氢化物及氢气经过石英炉点燃并原子化。荧光用记录仪记录。载气为氩气,流速1升/分。

与样品一样、分别绘制0,0.05,0.1,0.15,0.2微克的工作曲线。如样品很多,并确证0.2微克在线性范围内时,可以0.2微克作标准,每隔10件测一次,并根据信号强度计算系数。〔注1〕

碲的测定 吸取4毫升6N盐酸(其中含有0.5毫克 Fe^{3+} /毫升)放入发生器中,用微量吸液管加入样品100微升,加硫脲(5%)—抗坏血酸(5%)水溶液1毫升,放置30秒。按电磁阀开关,加入硼氢化钠,所产生的荧光信号用记录仪记录。载气为氩气,流速1升/分。

与样品的条件一样绘制工作曲线。为此吸取0,10,20,30,40ng碲标液于发生器中,并如上述步骤测得数据。绘制工作曲线。

如样品甚多,可用20ng碲作为控制标液。根据其信号强度计算系数。〔注2〕

五 分析结果对照

用上述方法分析了几个管理样和标准样品所得结果对照如下:(表I)

由表I结果来看,方法是可行的,硒的所有结果均直接用标准曲线法测得。碲的结果对于白银地区铜矿(346*—349*)采用标

注1 1. 含量过高时,可将高压降低,工作曲线范围增宽。

2. 必须保证硒灯已经点亮之后(兰色光辉)再进行测定。硒灯的起动需要经验,先将灯提起使其末端处在内导管之上端。约5分钟后再将灯管缓慢下推至返回功率最小。灯如果没有真正起动。返回功率将反复摆动。

注2 1. 当有少量铜存在时,峰值出现的时间拖后,但峰高一致,对于一般化探样品可不分离。

2. 对于某些复杂样品,应当采用标准加入法。注意在加入硫脲作掩蔽剂后线性范围变窄。必须保证样品在加入碲后仍落在线性范围内。

3. 含有干扰元素特别高的样品,例如铜精矿,铋精矿等。必须采用分离方案。

分析结果对照 表 I

样品编号	本法测得值		参考值	
	硒%	碲%	硒%	碲%
Se-Te-1	0.0002	0.0005	0.0002	0.0004
Se-Te-2	0.0007	0.0037	0.0008	0.0034
Se-Te-3	0.0003	0.0056	0.0004	0.0054
72-Cu-02	0.0006		0.0006	
72-Cu-03	0.0006		0.0006	
346°	0.0004	0.0001	0.0002	0.0002
347°	0.0094	0.0001	0.0096	0.0002
348°	0.0134	0.0001	0.0136	0.0002
349°	0.0023	0.0001	0.0022	0.0002

准加入法测得。(因为样品中含有很高的银、铜及镉等元素),其它均用标准曲线法测得。

主要参考文献

- (1) 郭小伟 杨密云 分析化学, 8, 466(1980).
 (2) J. Azad, G. F. Kirkbright and R. D. Snook Analyst, 104, 242 (1979).
 (3) T. Nakahara et, al., Appl. spectrosc. 34, 194 (1980).
 (4) 岩石矿物分析方法, 地质出版社 (1974).

Determination of Trace Amount of Selenium and Tellurium in Geological Samples by Hydride Generation Nondispersive Atomic Fluorescence Spectrometry

Guo Xiao-wei

A hydride generation nondispersive atomic fluorescence spectrometric method has been developed for determination of trace amount of Se and Te in geological samples. Under the optimum conditions selected by the author, the best attainable detection limits of Se and Te are both 0.3 ng. Ferric chloride and thiourea are recommended as the reagents for eliminating interferences. The spectral interference from Bi reported in the literature can be completely overcome by using Te EDL containing tellurium metal and tellurium bromide. In ordinary samples, no separation is required.