

文章编号: 0254 - 5357(2009)02 - 0143 - 04

氢化物发生 - 原子荧光光谱法直接测定多金属矿中的硒和碲

柴昌信, 陈世焱*, 陈月源

(国土资源部兰州矿产资源监督检测中心, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 用硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸分解多金属矿物样品, 在 6 mol/L 盐酸介质中, 以 Fe^{3+} 盐为减缓剂, 直接在双道原子荧光光度计上同时测定多金属矿中硒和碲。该方法用同一混合酸一次分解样品, 不经分离富集, 同时测定硒和碲, 过程简单快捷, 适合于批量样品的检测。将样品与标准曲线同时分解至冒高氯酸白烟, 从而准确地测定多金属矿物样品中硒和碲的含量。方法检出限为硒 0.032 $\mu\text{g/g}$, 碲 0.023 $\mu\text{g/g}$; 方法精密度(RSD, $n=8$)为硒 < 4.0%, 碲 < 7.0%。经国家一级标准物质 GBW 07283、GBW 07233、GBW 07234 验证, 硒和碲的测定值与标准值吻合。

关键词: 原子荧光光度法; 氢化物发生; 直接测定; 硒; 碲; 多金属矿物

中图分类号: O657.31; O613.52; O613.53 **文献标识码:** B

Determination of Selenium and Tellurium in Polymetallic Minerals by Hydride-generation Atomic Fluorescence Spectrophotometry

CHAI Chang-xin, CHEN Shi-yan*, CHEN Yue-yuan

(Lanzhou Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products,
The Ministry of Land Resources, Lanzhou 730050, China)

Abstract: A method for determination of selenium and tellurium in polymetallic minerals by hydride-generation atomic fluorescence spectrophotometry was developed. The samples were decomposed with HNO_3 -HF- HClO_4 . In 6 mol/L HCl media and using Fe^{3+} as relieving reagent, selenium and tellurium in the sample solutions were directly determined by double channel atomic fluorescence spectrophotometer. The detection limits of the method were 0.032 $\mu\text{g/g}$ for selenium and 0.023 $\mu\text{g/g}$ for tellurium. The method has been applied to the determination of selenium and tellurium in National Standard Reference materials and the results are in agreement with certified values with precision of less than 4.0% RSD for selenium and less than 7.0% RSD for tellurium ($n=8$). The method also provides the advantages of easy sample pretreatment, is more efficient and suitable for determination of selenium and tellurium in polymetallic minerals.

Key words: atomic fluorescence spectrophotometry; hydride-generation; direct determination; selenium; tellurium; polymetallic mineral

硒和碲属于分散元素, 在自然界中往往共存, 均为亲铜元素。多金属矿物的基体成分复杂、待测元素含量差异较大, 其中硒、碲是多金属矿床的指

示元素, 反映的地球化学信息是矿(化)体的定位标志, 可卓有成效地运用到多金属矿的勘查中^[1]。随着硒和碲在电子材料等高科技领域中的广泛应

收稿日期: 2008-08-04; 修订日期: 2008-10-20

作者简介: 柴昌信(1971-), 男, 甘肃静宁县人, 工程师, 主要从事原子荧光光谱分析研究工作。

通讯作者: 陈世焱(1983-), 男, 江西赣州市人, 助理工程师, 从事微量分析。E-mail: rencaishiyang@163.com。

用和资源危机所带来的地质找矿的机遇和挑战,建立一种检出限低、精密度好、准确度高、操作简单快捷,适合于批量多金属矿样品中硒和碲同时测定的方法,具有重要的现实意义。

硒和碲的测定方法主要有比色法、石墨炉原子吸收光谱法、催化极谱法^[2]等,这些方法都要对样品进行分离富集,手续冗长繁琐。氢化物发生-原子荧光光谱(HG-AFS)技术具有检出限低、精密度好、准确度高、操作简单快捷的特点,也早已应用到硒、碲的检测中;但通常也要采用巯基棉富集分离、焙烧富集、沉淀分离、密闭溶矿等操作繁琐的分析手段^[3-5]。由于硒、碲的化学性质比较接近,其很多氧化物易于挥发,再加上多金属矿物复杂的基体和众多干扰元素的存在,使样品分解处理方法和干扰消除办法成为解决硒、碲同时准确测定的关键。

本文在总结前人成果^[6-10]和多次试验的基础上,采用 HNO_3 -HF- HClO_4 处理样品, Fe^{3+} 盐抑制 Cu^{2+} 等过渡金属离子的干扰,采用6 mol/L HCl将硒、碲还原成四价状态,直接用双道原子荧光光度计同时测定硒、碲。方法分析速度快、过程简单,适合于批量样品的分析,测定结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-820型双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司);As-2型硒、碲高强度空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。仪器的最佳工作参数见表1,断续流动氢化反应程序见表2。

表1 仪器最佳工作参数^①

Table 1 Optimal operating parameters of AFS instrument

元素	负高压 ρ/V	原子化器 温度/ $^{\circ}\text{C}$	灯电流 高度/mm	灯电流 i/mA	流速/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	载气	屏蔽气	延迟	读数
Se	260	200	9	80	400	800	1.0	10.0	
Te	260	200	9	50	400	800	1.0	10.0	

① 测量方式为标准曲线,读数方式为峰面积。

表2 断续流动氢化反应程序

Table 2 Operating program of the intermittent hydride generation

步骤	时间 t/s	转速 $v/(r \cdot \text{min}^{-1})$	读数
1	4	0	No
2	4	100	Yes
3	3	0	No
4	12	120	Yes

1.2 主要试剂

Se、Te 混合标准储备溶液:准确称取高纯硒粉、碲粉各0.1000 g于200 mL烧杯中,加入20 mL 7.85 mol/L HNO_3 于电热板上低温加热溶解。加入6 mL 5.8 mol/L HClO_4 继续加热至冒白烟,取下冷却,用水稀释至1000 mL,摇匀,储存于聚乙烯瓶中。此溶液 $\rho(\text{Se}) = 100 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Te}) = 100 \mu\text{g/mL}$ 。

Se、Te 混合标准溶液:使用时用标准储备溶液逐级稀释制备。此溶液 $\rho(\text{Se}) = 0.5 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Te}) = 0.5 \mu\text{g/mL}$ 。

FeCl_3 溶液:称取1 g Fe_2O_3 ,溶于15 mL HCl中,用水稀释至100 mL,摇匀。此溶液 $\rho(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ mg/mL}$ 。

KBH_4 溶液:称取30 g KBH_4 溶解于5 g/L KOH溶液中,用水稀释至1000 mL,摇匀。现用现配。此溶液 $\rho(\text{KBH}_4) = 30 \text{ g/L}$ 。

HNO_3 、HF、 HClO_4 均为分析纯。实验用水为去离子水。

1.3 样品处理

准确称取0.2000 g试样于聚乙烯坩埚中,以少量的水湿润,加入5 mL HNO_3 、5 mL HF、2 mL HClO_4 ,置于电热板上低温加热至试样溶解。继续升温溶解,蒸发至冒浓白烟,待残留液约1 mL时,取下,趁热加入12.5 mL HCl,在低温电热板上加热2~3 min,然后加入2.5 mL FeCl_3 溶液,移入25 mL比色管中,冷却至室温,用去离子水稀释至刻度,摇匀静置,待溶液澄清后与标准系列溶液一起测定。

2 结果与讨论

2.1 样品处理方法的影响

Se、Te的化学性质相近,属于易挥发元素,常用 HNO_3 - HClO_4 、 HNO_3 - H_2SO_4 、 HNO_3 - H_2SO_4 - HClO_4 混合酸湿法分解。由于当 H_2SO_4 冒烟时,Se、Te会形成其氧化物挥发损失,加之 H_2SO_4 中含有微量的Se,故常采用 HNO_3 -HF- HClO_4 分解样品并控制1 mL左右体积,以大大降低Se、Te的挥发损失。实验表明,在样品处理过程中,保证溶液中不能存在氧化性 NO_3^- ,可避免测定结果严重偏低。

2.2 共存离子的干扰及抑制

HG-AFS法测定多金属矿物样品中的Se、Te时,其主要的干扰元素为Cu、Co、Ni、Bi、As、Ag、Sb、Hg、Pb、Zn、Au等,这些元素与 KBH_4 反应生成氢化

物或能与 KBH_4 发生氧化还原反应生成金属硼化物,从而导致结果偏低。实验表明,在多金属矿物样品中 Cu 、 Ni 、 Bi 对 Se 、 Te 的测定产生严重的干扰,采用加入 Fe^{3+} 盐,增加 HCl 的摩尔浓度可抑制其干扰。

2.2.1 铁(Ⅲ)量与共存离子的允许量

文献[3,11]报道,溶液中存在以下含量的元素时不干扰测定: Cu 、 Co 、 Ni 、 Pb 、 $\text{Zn} < 100 \text{ }\mu\text{g/mL}$; $\text{Bi} < 8 \text{ }\mu\text{g/mL}$, As 、 $\text{Ag} < 2.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$, $\text{Sb} < 1.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$, $\text{Au} < 0.002 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。本文经试验验证与文献报道一致,并确定当 Fe^{3+} 盐加入量为 25 mg 时,干扰离子被有效抑制(见图1)。

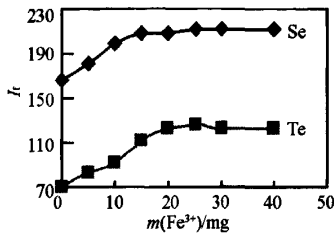


图1 Fe^{3+} 对干扰的抑制
Fig. 1 Suppression effect of Fe^{3+} on interference in Se and Te determination

HCl 浓度 6 mol/L ; Se 、 Te 均为 $0.01 \text{ }\mu\text{g/mL}$, Cu 、 Ni 、 Zn 为 $24 \text{ }\mu\text{g/mL}$, Pb 、 Co 为 $20 \text{ }\mu\text{g/mL}$, Bi 为 $4 \text{ }\mu\text{g/mL}$, As 为 $1.5 \text{ }\mu\text{g/mL}$, Sb 为 $0.8 \text{ }\mu\text{g/mL}$, Au 为 $0.001 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

2.2.2 主要干扰离子考察

在多金属矿中干扰元素往往不是共存的,其含量差异较大。本文针对多金属矿样的特点,按照1.3节实验方法重点对易产生干扰的元素 Cu 、 Co 、 Ni 、 Bi 进行了考察,为此选用上述干扰元素含量比较高的国家一级标准样品 GBW 07283 ($\text{GSO}-\text{NiCo}-1$)、 GBW 07233 ($\text{GSO}-\text{Cu}-1$) 及 Cu 、 Ni 二级标样 $5-04$ 进行干扰试验。表3结果表明,在 6 mol/L HCl 介质中, 25 mg Fe^{3+} 盐的掩蔽下, Cu 、 Co 、 Ni 、 Bi 的干扰被有效抑制。

2.3 硒和碲之间相互干扰实验

参考文献[8-9],在 25 mg Fe^{3+} 盐、 6 mol/L HCl 介质中,测定了不同比例 Se 、 Te 混合溶液中的 Se 、 Te 量。由表4可见,当 Se 、 Te 质量比由 $1:1$ 变到 $1:50$,再由 $1:1$ 变到 $50:1$ 时, Se 和 Te 之间相互不干扰,其回收率 Se 为 $92\% \sim 106\%$, Te 为 $96\% \sim 112\%$ 。

表3 共存离子的干扰及抑制试验
Table 3 Interference from some coexisting ions and interference suppression test

样品 编号	干扰 元素	干扰元素的量 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$w(\text{Se})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		$w(\text{Te})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	
			标准值	平均测定值 ^①	标准值	平均测定值 ^①
GBW 07283	Cu	56.0				
	Ni	346.4	29 ± 2.6	29.5 ± 1.7	2.3 ± 0.4	2.18 ± 0.18
	Co	5.53				
GBW 07233	Cu	92.0	5.1 ± 0.8	5.16 ± 0.1	0.62 ± 0.12	0.60 ± 0.01
5-04	Cu	9.6				
	Ni	238.4	29	27.6	4.0	3.94
	Bi	0.4				

① 测定次数 $n=6$ 。

表4 Se和Te之间相互干扰试验
Table 4 Interference between selenium and tellurium

$m_{\text{加入量}}/\mu\text{g}$		$m_{\text{测得量}}/\mu\text{g}$		回收率 $R/\%$		$m_{\text{加入量}}/\mu\text{g}$		$m_{\text{测得量}}/\mu\text{g}$		回收率 $R/\%$	
Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te
0.1	0.1	0.10	0.102	100	102	0.5	0.1	0.50	0.10	100	100
0.1	0.5	0.092	0.48	92	96	1.0	0.1	1.02	0.10	102	100
0.1	1.0	0.10	0.98	100	98	2.0	0.1	2.12	0.112	106	112
0.1	2.0	0.10	1.98	100	99	3.0	0.1	3.15	0.10	105	100
0.1	3.0	0.10	2.98	100	99	5.0	0.1	5.00	0.096	100	96
0.1	5.0	0.10	5.06	100	101						

2.4 酸度的影响及六价硒和碲的预还原

样品分解后 Se 、 Te 均以六价的形态存在。实验证明,在 $2 \sim 6.5 \text{ mol/L}$ HCl 介质中,四价形态的 Se 、 Te 分别被 KBH_4 定量还原成 H_2Se 、 H_2Te ;而六价形态的 Se 、 Te 则不能形成氢化物,因此测定前必须将六价还原成四价。样品分解后加入 12.5 mL HCl 并煮沸 $2 \sim 3 \text{ min}$,可使六价还原成四价。

发生氢化物的反应均需在酸性溶液中进行。分别使用 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HClO_4 和 HCl 进行试验,结果表明在 $4 \sim 6 \text{ mol/L}$ HCl 介质中, Se 、 Te 的荧光信号强且稳定。

2.5 标准曲线

分别吸取 Se 、 Te 混合标准溶液 0.00 、 0.05 、 0.10 、 0.25 、 0.50 、 1.00 、 2.00 、 4.00 、 5.00 mL 于聚乙烯坩埚中,按1.3节试样分析步骤制备工作曲线。测定荧光强度,并绘制标准曲线,回归得曲线校准方程(式中 I_f 为荧光强度; ρ 为质量浓度,单位 $\mu\text{g/mL}$): Se 为 $I_f = 19320.19\rho + 16.1961$, 相关系数为 0.9997 ; Te 为 $I_f = 13507.10\rho + 6.3921$, 相关系数为 0.9999 。

2.6 方法检出限

按照国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)推

荐的方法,在仪器设定的最佳状态下,选取基体与样品一致且含被测元素接近空白的溶液进行荧光强度测定12次,以其3倍标准偏差除以曲线的斜率,同时考虑取样量与稀释体积得出方法检出限Se为0.032 $\mu\text{g/g}$,Te为0.023 $\mu\text{g/g}$ 。

2.7 方法精密度

选取甘肃金川公司送检的有代表性的2个多金属矿样品(JCh-10[#]和JCh-17[#])及标样GBW 07233,按照本实验制订的分析步骤进行精密度的试验。表5结果表明,方法精密度(RSD, $n=8$)为Se<4.0%,Te<7.0%。

表5 精密度的试验

Table 5 Precision test of the method

样品编号	$w(\text{Se})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		RSD/%		$w(\text{Te})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		RSD/%
	分次测定值	平均值			分次测定值	平均值	
JCh-10 [#]	0.98	0.92	0.92	3.90	0.17	0.18	0.19
	0.92	0.87			0.18	0.21	
	0.96	0.90			0.19	0.18	
	0.92	0.89			0.18	0.20	
JCh-17 [#]	5.04	5.06	5.04	2.68	0.45	0.41	0.44
	4.78	5.01			0.47	0.44	
	4.95	5.11			0.39	0.45	
	5.17	5.21			0.46	0.42	
GBW 07233	5.11	5.23	5.15	1.19	0.58	0.59	0.60
	5.16	5.13			0.60	0.60	
	5.20	5.18			0.60	0.60	
	5.03	5.16			0.59	0.61	

3 方法验证

应用本法测定国家一级多金属矿标准物质样品GBW 07283(镍钴矿石)、GBW 07233(铜矿石)、GBW 07234(铜矿石)及二级标样5-04中微量和痕量的Se、Te,表6结果表明,测定值与标准值吻合。

表6 样品分析

Table 6 Analytical results of selenium and tellurium in samples

样品编号	$w(\text{Se})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		$w(\text{Te})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	
	标准值	平均测定值 ^①	标准值	平均测定值 ^①
GBW 07283	29±2.6	29.5±1.7	2.3±0.4	2.18±0.18
GBW 07233	5.1±0.8	5.16±0.1	0.62±0.12	0.60±0.01
GBW 07234	0.89	0.94	0.13	0.112
5-04	29	27.6	4.0	3.94

① 测定次数为 $n=6$ 。

4 结语

用HNO₃、HF、HClO₄同时溶解样品,很好地补偿了Se、Te的挥发损失。方法经国家一级标准物质多金属矿样品验证,Se、Te的准确度可以满足样品分析要求。在样品测定过程中,由于Cu、Co、Ni、Pb、Zn等过渡元素能与KBH₄发生氧化还原反应,生成的金属硼化物沉淀会聚集在氢化反应模块定量环中;因此在测定过程中注意观察定量环中金属硼化物的产生,及时用载流(0.6 mol/L HCl)清洗定量环;否则,黑色沉淀会堵塞定量环,从而导致不进样甚至损毁定量环或使生成的氢化物产生分解。

5 参考文献

- [1] 司荣军,顾雪祥,周登诗,高鹏,杨开岐.分散元素-金矿床中应引起注意的地球化学信息[J].地质与勘探,2006,42(1):68-71.
- [2] 地质矿产部科学技术司实验管理处.岩石和矿石分析规程(第一分册)[M].西安:陕西科学技术出版社,1993:277-291.
- [3] 苏文峰,李刚.焙烧分离-氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤样品中微量硒[J].岩矿测试,2008,27(2):120-122.
- [4] 樊海峰,温汉捷,凌宏文,于文修.氢化物-原子荧光光谱法测定地质样品中的痕量硒——不同溶样方式的比较[J].矿物岩石地球化学通报,2005,24(3):200-203.
- [5] 戴建中,周春波.巯基棉分离-氢化物-无色散原子荧光光度法测定岩石中硒和碲[J].理化检验:化学分册,1991,27(4):232-233.
- [6] 耿学道.氢化原子吸收法测定矿石及地球化学样品中微量硒、碲[J].岩矿测试,1986,5(1):58-61.
- [7] 李刚,李文莉.氢化物-原子荧光法测定铜矿中微量硒和碲[J].岩矿测试,2002,21(3):223-226.
- [8] 张锦茂,范凡,任萍.氢化物-原子荧光法测定岩石中痕量硒的干扰及消除[J].岩矿测试,1993,12(4):264-267.
- [9] 杨理勤. Fe³⁺、碲对硒的氢化物化学干扰机理的实验研究[J].光谱学与光谱分析,1999,19(3):399-401.
- [10] 岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析(第一分册)[M].3版.北京:地质出版社,1991:800-801.
- [11] 林光西.氢化物发生-原子荧光光谱法直接测定地球化学样品中痕量碲[J].岩矿测试,2008,27(2):151-152.