

文章编号:1673-9981(2012)03-0207-04

氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒中微量铋

戴凤英,刘天平,李沁

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)分析测试中心,广东 广州 510650

摘要: 硒样品经硝酸和盐酸溶解后,加入氯化羟胺将硒(VI)还原成单质硒,使基体与杂质元素分离,用氢化物发生-原子荧光光谱法测定样品中微量铋。研究了氢化物发生的介质和酸度、硼氢化钾溶液浓度、预还原剂用量、预还原时间、氯化羟胺用量、共存元素等因素对测定结果的影响。在最佳测定条件下,铋的质量浓度在0~100 ng/mL范围内与荧光强度呈良好线性关系,相关系数大于0.9995,方法的检出限为0.18 ng/mL,加标回收率在96%~106%之间。本法测得结果和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)基本一致,相对标准偏差($n=11$)小于10%。

关键词: 氢化物发生-原子荧光光谱法;硒;铋

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

硒是介于金属与非金属之间的化学元素,是制作半导体、制冷元件、光电元件等的基础材料,广泛应用于冶金、电子、玻璃、化工等行业。硒中铋等杂质元素的含量直接影响半导体等基础材料的物理性能。目前,硒中铋的测定方法有分光光度法^[1]、原子吸收光谱法^[2]和ICP-AES法^[3]。氢化物发生-原子荧光光谱法具有灵敏度高、选择性好的特点,在可形成氢化物等挥发性组分的元素测定方面表现出极大的优越性,已广泛应用于地质^[4]、冶金^[5]、生物^[6]、食品^[7]、环保^[8]等领域中铋的测定。本文介绍了用硝酸、盐酸溶解试样硒,在5~6 mol/L盐酸介质中,加入氯化羟胺将硒(VI)还原成单质硒,使基体与铋等杂质元素分离,采用断续流动进样装置实现铋氢化物的发生,利用原子荧光光谱仪进行测定,研究了氢化物发生条件、还原剂用量、共存元素等因素对测定的影响。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

仪器:AFS-2202a型原子荧光光谱仪(北京万拓

仪器有限公司),附铋特种空心阴极灯及断续流动进样装置。

试剂:硝酸,盐酸,硫脲,抗坏血酸,硼氢化钾,氢氧化钾,氯化羟胺;所用试剂均为分析纯试剂,实验用水均为二次离子交换水。

铋标准贮存溶液(500 $\mu\text{g/mL}$):称取0.5000 g金属铋(铋的质量分数 $\geq 99.95\%$)置于250 mL烧杯中,加入50 mL硝酸(1+1),盖上表皿,于电热板上低温加热至完全溶解,取下冷却,移入1000 mL容量瓶中(容量瓶中预先加入150 mL硝酸(1+1)),用水稀释至刻度,混匀。

铋标准溶液A(20 $\mu\text{g/mL}$):移取10.00 mL铋标准贮存溶液置于250 mL容量瓶中,加入25 mL硝酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀。

铋标准溶液B(1 $\mu\text{g/mL}$):移取10.00 mL铋标准溶液A置于200 mL容量瓶中,加入20 mL盐酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀。

硫脲-抗坏血酸溶液(50 g/L + 50 g/L):分别称取硫脲、抗坏血酸各25 g,加水溶解后定容至500 mL容量瓶中,现配现用。

硼氢化钾溶液(15 g/L):称取7.5 g硼氢化钾溶解于500 mL 5g/L氢氧化钾溶液中,现配现用。

收稿日期:2012-05-08

作者简介:戴凤英,(1965-),女,黑龙江省哈尔滨市人,教授,硕士,从事分析化学研究工作。

1.2 仪器工作条件

灯电流为 40 mA, 负高压为 260 V, 原子化器温度为 200 °C, 原子化器高度为 8 mm, 载气流量为 500 mL/min, 屏蔽气流量为 1000 mL/min, 延迟时间为 1 s, 读数时间为 10 s.

1.3 实验方法

称取 1.00 g 试样(精确至 0.000 1 g)置于 250 mL 烧杯中, 以少量水润湿试样, 加入 2 mL 硝酸, 微热溶解试样. 加入 20 mL 盐酸, 加热使试样溶解, 取下稍冷. 加水至体积约 60 mL, 再加入 25 mL 盐酸, 加热至沸. 取下稍冷, 加入 7 g 氯化羟胺并搅拌, 使硒沉淀析出并凝聚. 将烧杯置于沸水浴中静置 1.5 ~ 2 h, 冷却后将试液移入 100 mL 容量瓶中(凝聚的单质硒可留在烧杯中), 以水稀释至刻度, 混匀. 分取适量试液于 50 mL 容量瓶中(当铋的质量分数在 0.0002% ~ 0.005% 之间时分取 10.00 mL 试液; 当铋的质量分数在 0.005% ~ 0.010% 之间时分取 5.00 mL 试液, 补加 5.0 mL 盐酸(1+1)). 然后加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液, 用水稀释至刻度, 混匀, 放置 20 min, 随同试样做空白试验.

1.4 上机测定

在选定仪器工作条件下, 以盐酸(1+9)作载流, 硼氢化钾溶液为还原剂进入空白值测量状态, 待读数稳定后以试剂空白溶液为零点进行标准系列溶液的测定, 随后依次测定空白溶液和试样溶液的荧光强度, 从校准曲线上查出铋的质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 介质和酸度

氢化物的发生要求有合适的介质和酸度. 分别以盐酸(1+9)、硝酸(1+9)、硫酸(1+9)为介质, 在相同条件下测定 100 ng/mL 铋标准溶液的荧光强度. 结果表明, 盐酸和硝酸介质荧光强度相差不大, 盐酸介质效果比硝酸介质更好, 而硫酸介质荧光强度较低. 本实验选择盐酸作为测定介质.

分别在不同浓度的盐酸介质中, 在相同条件下测定 100 ng/mL 铋标准溶液的荧光强度. 当盐酸酸度为(5+95) ~ (3+7)时, 荧光强度最大并趋于稳定. 考虑到酸度稍大有利于减少金属离子的干扰, 选择盐酸酸度为(1+9).

2.2 硼氢化钾溶液浓度

配制一系列不同浓度的硼氢化钾溶液(固定氢氧化钾浓度为 5 g/L), 在相同条件下测定 100 ng/mL 铋标准溶液的荧光强度. 结果表明, 硼氢化钾溶液的浓度太低, 不利于气态铋化物的生成; 浓度过高, 反应过于剧烈, 所产生的大量氢气反而会稀释铋化物的浓度, 导致荧光强度下降, 精密度变差. 硼氢化钾溶液的质量浓度为 10 ~ 25 g/L 时荧光强度较大. 故选择硼氢化钾溶液的质量浓度为 15 g/L.

2.3 预还原剂用量

由于 Bi(III) 的测定灵敏度比 Bi(V) 高, 因此需要加入硫脲-抗坏血酸预还原剂将 Bi(V) 还原为 Bi(III). 为了使 Bi(V) 完全还原至 Bi(III), 对预还原剂用量进行了试验. 结果表明, 加入 2 mL 以上预还原剂时即可达到较好的还原效果. 为了保证还原完全及掩蔽金属离子的需要, 选择预还原剂加入量为 5 mL.

2.4 预还原时间

在相同条件下测定 100 ng/mL 铋标准溶液的荧光强度, 同时进行预还原时间的影响试验. 结果表明, 放置 10 min 以后荧光强度趋于稳定. 本试验选择预还原时间为 20 min. 如室温较低时应适当延长预还原时间.

2.5 氯化羟胺用量

由于大量基体硒对微量铋的测定产生严重干扰, 因此有必要在样品前处理过程中加入还原剂氯化羟胺使大量硒(VI)还原为单质硒, 以期达到基体硒与待测元素分离的目的. 试验结果表明: 在称样量为 1 g 时, 加入 6 g 以上氯化羟胺, 硒的残存浓度小于 0.1 µg/mL, 不干扰铋的测定, 可满足测定要求, 故实验时选择氯化羟胺的加入量为 7 g. 试液中的氯化羟胺对铋的测定基本无影响, 因此铋标准系列溶液中不必加入氯化羟胺进行匹配.

2.6 共存元素干扰

依据硒产品标准要求及硒中可能共存的杂质元素含量, 考察了十几种共存元素对测定的影响. 结果表明, 在测定 4 µg/50 mL 铋溶液时, Cu, Hg, As, Fe, Pb, Sn, Ni, Sb, Mg, Al, Si, B, Te 等元素分别为 10 µg 时均不产生干扰. 由于硒样品中这些杂质元素含量低于上述含量, 因此这些共存元素对铋的测定无影响.

2.7 校准曲线的绘制

移取0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 铋标准溶液B于一组50 mL容量瓶中,分别加入10 mL盐酸(1+1)、5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,混匀,放置20 min.以盐酸(1+9)作载流,硼氢化钾溶液为还原剂,在原子荧光光谱仪上测量标准系列溶液的荧光强度.以铋的质量浓度为横坐标,相应的荧光强度为纵坐标,绘制校准曲线.或求出铋标准系列溶液的质量浓度与荧光强度之间的线性回归方程.

2.8 线性范围和方法检出限

试验结果表明,铋的质量浓度在0~100 ng/mL范围内与荧光强度呈良好的线性关系,相关系数大于0.9995.在实验选定的条件下,根据公式 $D=3S/K$ (D 为检出限, S 为11次连续测定空白溶液的标准偏

差, K 为校准曲线的斜率),计算出方法的检出限为0.18 ng/mL.

3 样品分析

3.1 加标回收试验

在两个硒样品中分别加入不同量的铋标准溶液,按照实验方法对样品中的铋进行加标回收试验,试验结果列于表1.结果表明,本法的加标回收率在96%~106%之间.

3.2 方法比对

用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法^[3]和本法对三个硒样品进行分析,分析结果列于表2.从表2可以看出,本法的测定结果与ICP-AES法基本一致,相对标准偏差($n=11$)小于10%.

表1 铋的加标回收试验结果

Table 1 Results of recovery test for bismuth

样品编号	测定值/ μg	加入量/ μg	测得总量/ μg	回收率/%
1号	2.23	2.00	4.28	102
		4.00	6.06	96
		8.00	10.71	106
2号	35.20	20.00	54.82	98
		40.00	75.45	101
		60.00	93.48	97

表2 不同方法分析结果对照

Table 2 Comparison of analytic results with different methods

样品编号	本法测定值 $w/\%$	RSD/%, $n=11$	ICP-AES法测定值 $w/\%$
1号	0.00022	9.3	0.00023
2号	0.00352	4.6	0.00367
3号	0.00847	3.0	0.00825

4 结论

在5~6 mol/L盐酸介质中,加入氯化羟胺将硒还原成单质硒,使基体与铋等杂质元素分离,再采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒中微量铋.该法灵敏度高、选择性好,操作简便,精密度和准确度能满足测定的要求.本法已转化并发布为中华人民共和国有色金属行业标准YS/T226.1-2009

《硒化学分析方法 第1部分:铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》.

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家标准.GB2110-2124—80 硒化学分析方法[S].北京:中国标准出版社,1982:1-35.
- [2] 万银兰,邵存权.原子吸收法测定精硒中碲铅铋铟铜铁镍镁[J].理化检验-化学分册,1997,33(11):511-512.
- [3] 熊晓燕,麦丽碧.纯硒中杂质元素的ICP-AES测定[J].光

- 谱实验室, 2007, 24(3):313-315.
- [4] 孙伟. 原子荧光光谱法快速测定化探样品中微量砷、锑、铋、汞 [J]. 光谱实验室, 2001, 18(4):513-516.
- [5] 张遵, 卢玉琦, 高若煜, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅锭中砷锑铋 [J]. 理化检验化学分册, 2000, 36(1): 26-28.
- [6] 王永芳, 韩宏伟, 赵馨. 氢化物发生-原子荧光法测定生物样品中的铋 [J]. 微量元素与健康研究, 2000, 17(2): 62-63.
- [7] 石杰, 宋庆国, 赵开楼, 等. 断续流动氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定茶叶中的痕量铋、镉 [J]. 食品科学, 2005, 26(7):163-165.
- [8] 徐文军. 顺序注射氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定环境水样中铋和汞 [J]. 冶金分析, 2009, 29(11):61-64.

Determination of trace bismuth in selenium by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

DAI Fengying, LIU Tianping, LI Qin

Analysis and Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: After the selenium sample was dissolved with nitric acid and hydrochloric acid, hydroxylammonium chloride was added to reduce selenium(VI) to elementary selenium, realizing the separation of matrix from impurity elements. Then, the content of bismuth in sample was determined by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. The effects of medium and acidity in hydride generation, potassium borohydride concentration, dosage of pre-reduction reagent, pre-reduction time, dosage of hydroxylammonium chloride and coexisting elements on the determination results were investigated. Under the optimum conditions, the concentration of bismuth in range of 0-100 ng/mL had good linearity to the fluorescence intensity with correlation coefficient higher than 0.9995. Detection limit of this method was 0.18ng/mL. The addition recovery is between 96% -106%. The results determined by proposed method were consistent with those obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) with relative standard deviation (RSD, $n=11$) less than 10%.

Key words: hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; selenium; bismuth