

## 发射光谱法测定二氧化碲中的杂质元素

赵秀岩, 陆 蓉, 叶肇云, 姜 华, 赵 岩

(北京原子高科有限公司, 北京 102413)

**摘要:** 采用发射光谱粉末法同时测定二氧化碲中 Pb、Mn、Ba、Sn、Fe、Co、Cd、Al、Si、B、Bi、Ni、Sb、Zn、Ag、Mg、Cu 17 种杂质元素的含量。选择 KCl 和石墨粉混合物为载体, 直接压样于细颈杯式石墨电极中, 其回收率为 80%~120%, 相对标准偏差 1.8%~6.5%。该方法操作简单, 快速且结果准确。

**关键词:** 发射光谱法; 二氧化碲; 杂质元素

中图分类号: TQ463.7; O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1000-7512(2007)02-0101-04

## Determination of Eighteen Trace Impurities in Tellurium Oxide by Atomic Emission Spectrometry

ZHAO Xiu-yan, LU Rong, Ye Zhao-yun, JIANG Hua, ZHAO Yan  
(Beijing Atom High Tech Co. Ltd., Beijing 102413, China)

**Abstract:** The determination of tracing Pb, Mn, Ba, Sn, Fe, Al, etc in tellurium oxide by atomic emission spectrometry(AES) is studied. The sample is directly loaded into a cup electrode with fine neck. The range of the recovery is 80%-120%, and relative standard deviation(RSD) is 1.8%-6.5%. The method is simple, rapid and accurate.

**Key words:** atomic emission spectrometry; tellurium oxide; impurity element

$^{131}\text{I}$  是常用的治疗用放射性核素之一。作为生产  $^{131}\text{I}$  靶材料的二氧化碲, 其纯度直接影响到  $^{131}\text{I}$  产品核素纯度及产品质量, 因此建立一套准确、可靠的分析方法测定其所含杂质, 并对其有害杂质元素(如 Al, Pb, Cu, Sb, Zn 等)加以控制, 对保证产品的质量具有非常重要的意义。用发射光谱法测定纯碲中多种金属元素的含量, 国内外的相关报道比较多, 苏联早在 20 世纪六七十年代就曾有报道<sup>[1,2]</sup>, 国内也于 20 世纪 70 年代和 2000 年用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定高纯碲中的多种杂质元素<sup>[3~5]</sup>。但用发射光谱法测定二氧化碲中的多种杂质元素报道很少。苏联的 КРАСИЛБЬ ШИК ВЗ 等<sup>[6]</sup>曾采用原子发射光谱法, 将样品

装在一水平放置且缓慢旋转的薄壁小室电极中, 直流电弧, 电流强度 25 A, 用大型自准式摄谱仪测定其中 12 种杂质元素的含量, 而国内尚未见报道。本工作拟采用发射光谱法, 用中型 ИСЛ-28 型摄谱仪, 对二氧化碲中 Co、Mn、Ba、Fe、Pb、Sn、Mg、Bi、Al、Cu、Cd、Ag 等 17 种元素的含量进行测定, 从而实现对上述元素的高灵敏度的分析。

### 1 主要试剂与仪器

#### 1.1 主要试剂

二氧化碲: A Johnson Matthey Company; 氧化铜、氧化铬、氧化铅、二氧化锰: 北京化工厂产品; 三氧化二铁、三氧化二铝: 上海试剂厂产

品;三氧化二铋、氧化镁、氧化钴、氧化钛;上海试剂一厂产品;氧化锡、氧化镍、硼酸;上海试剂三厂产品;硝酸银、氧化铍、三氧化二锑、五氧化二磷;天津市化工试剂一厂产品;碳粉:自制。以上试剂均为光谱纯。

1.2 仪器及工作条件

ИСЛ-28 型摄谱仪;苏联;光源:交流电弧,试样的激发电流 6 A;8 W 型光谱投影仪和 9 W 型测微光度计;上海光学仪器厂;紫外 I 型、III 型光谱感光板;天津光学胶片厂;光谱纯石墨电极;上电极为柱状锥形平头电极;下电极为细颈杯式电极(自制)。

2 实验方法

采用原子发射光谱,标准加入法直接分析二氧化铋中杂质的含量,具体步骤是:将样品粉末直接压样于细颈杯式电极中,采用电流强度为 6 A 交流电弧,选择合适的光谱分析条件,摄谱,对紫外 I 型、III 型光谱感光板在 20 °C 下显影和定影,测量分析元素的谱线黑度 S。对数据进行处理,以 S-IgC 作图,确定各分析元素的线性分析范围,并对方法的准确性和精密度进行验证。其中 C 为元素含量, g/μg。

3 结果与讨论

3.1 实验条件选择

3.1.1 单透镜与三透镜照明系统比较 单透镜和三透镜时各元素谱线黑度值的变化示于图 1。由图 1 可以看出,单透镜照明系统所得各分析元素的谱线强度明显高于三透镜系统。说明单透镜照明系统更灵敏,因此选用单透镜照明系统。

3.1.2 载体选择 载体必须能消除不同试样组分对分析结果的影响,保证良好的摄影再现性,

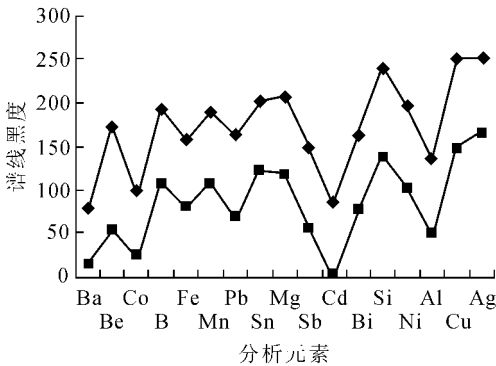


图 1 单透镜与三透镜照明系统比较

◆——单透镜; ■——三透镜

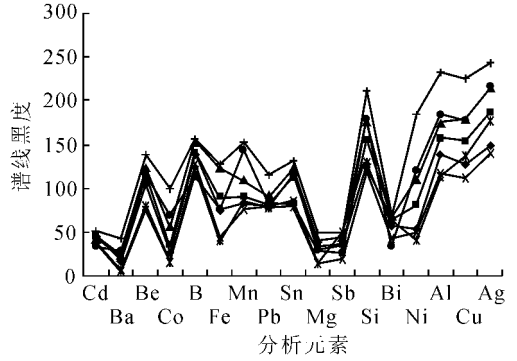


图 2 不同载体对黑度的影响

◆——不加载体 N5; ■——10% 石墨粉;  
▲——20% 石墨粉; ×——5% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
✱——5% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ●——10% NaCl;  
|——KCl+石墨粉混合物

增强弧焰,减弱光谱背景,提高分析灵敏度。实验选用了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NaCl、KCl 和石墨粉数种类型的载体,并对样品和载体的比例进行研究,结果示于图 2。由图 2 可以看出,加入载体后,大多数分析元素的黑度均高于无载体下的元素分析,而 KCl 和石墨粉混合物作载体谱线黑度增加最大,实验观测其弧焰稳定,效果最佳,适合定量分析。因此选用 KCl 和石墨混合物作载体。

3.1.3 电极规格选择 自制细颈杯式电极,电极规格(孔径×深度)分别为 4.7 mm×3 mm, 4.7 mm×4 mm, 4.7 mm×5 mm 及 4 mm×3 mm, 4 mm×4 mm, 4 mm×5 mm, 4 mm×7 mm。观测不同规格电极下,各元素谱线黑度值的变化,结果示于图 3。由图 3 可以看出,电极直径 4 mm 的各分析元素的谱线黑度皆大于直径 4.7 mm 的电极。与同直径的电极相比较,深度为 3 mm 和 5 mm 的电极各分析元素的谱线黑度均大于深度 4 mm 的电极,但对于难于测到的 Ba、Co,前两种电极均不如深度 4 mm 的电极,综合考虑基体谱线出现情况及电极谱线背景大小,最终选用 4 mm×4 mm 的电极,此电极样品装量合适,而谱线背景较弱,保证了较低的检出限。

3.1.4 电极间隙选择 实验分别采用间隙距离 1.5、2.0、2.5 mm 的电极间隙。实验结果示于图 4。由图 4 可以看出,电极间隙距离对谱线强度的递增影响不大,实验采用间隙距离为 1.5 mm。

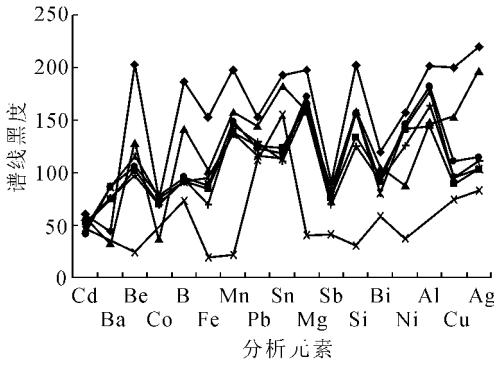


图 3 电极孔径及深度对黑度的影响

- ◆—4 mm×3 mm; ■—4 mm×4 mm;
- ▲—4 mm×5 mm; ×—4 mm×7 mm;
- ×—4.7 mm×3 mm; ●—4.7 mm×4 mm;
- ┆—4.7 mm×5 mm

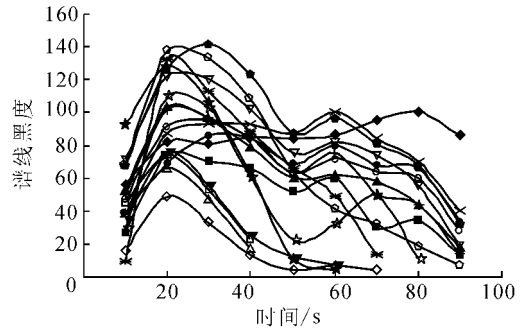


图 5 燃烧曲线

- ◆—Be; ■—Co; ▲—Mn; ×—Ba;
- ×—B; ●—Fe; ┆—Pb; □—Sn;
- Mg; ◇—Sb; ○—Si; ▽—Bi;
- Ni; ☆—Al; ○—Cu; ●—Cd;
- ◆—Ag

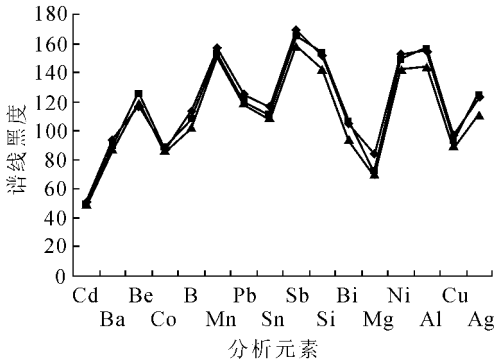


图 4 电机间隙对黑度的影响

- ◆—1.5 mm; ■—2.0 mm;
- ▲—2.5 mm

表 1 被测元素的分析线及线性范围

分析元素	分析线/nm	线性范围/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )
Ag	328.0	0.1~1
B	249.7	1~100
Be	234.8	1~100
Al	308.2	1~100
Cu	327.4	1~100
Mn	279.8	1~100
Mg	285.2	1~100
Sn	283.9	3~300
Si	288.1	3~300
Ni	300.3	3~300
Cd	326.1	10~1 000
Fe	259.9	10~1 000
Co	242.4	10~1 000
Pb	283.3	10~1 000
Ba	233.5	30~3 000
Sb	287.9	30~3 000
Bi	289.7	30~3 000

3.1.5 曝光时间选择及燃烧曲线制作 试样经过蒸发和激发,发出各光谱的特征谱线。但是,各元素的蒸发行为比较复杂,必须作蒸发曲线,了解各待测元素的谱线强度随时间变化的关系,以及谱线强度与各元素蒸发速度的关系。将样品每隔 10 s 作板移,做出各元素蒸发曲线,结果示于图 5。图 5 显示,大部分杂质在 20 s 内出现最大值,其中 Pb、Bi、Cd、Sb 在 40 s 内全部蒸发,而 Co、Ba、Fe、Mg、Si、Ni、Al 和 Ag 在 70 s 又出现第二高峰,为保证谱线强度,选择曝光时间为 50 s。

3.1.6 分析线及样品线性范围 在光谱纯  $\text{TeO}_2$  样品中加入 Be、Co、Mn、Ba、B、Fe、Pb、Sn、Mg、Sb、Si、Bi、Ni、Al、Cu、Cd、Ag 17 种元素氯化物配成含量不同的混合物,然后逐级稀释。测定样品的线性范围,所得结果列于表 1。由表 1 可以看出,此分析方法对 Be、Co、Mn、Ba、B、Fe、

Pb、Sn、Mg、Sb、Si、Bi、Ni、Al、Cu、Cd、Ag 17 种分析元素可保证的测量下限是  $0.1 \sim 30 \mu\text{g}/\text{g}$ 。

### 3.2 分析方法的检验

3.2.1 方法的准确度验证 对被测元素采用标准加入法,连续摄谱 5 次,测量各种元素的平均回收率,结果列于表 2。由表 2 可以看出,除 Fe 和 Cd 外,各元素的回收率为  $80\% \sim 120\%$ 。Cd 回收率较差的原因是由于 Cd 受基体二氧化碲谱线干扰较严重。而作为载体的光谱纯石墨中由于含有微量的 Fe 元素,影响了 Fe 测量的准确度。

表 2 样品的回收率

分析元素	样品量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	第一次			第二次		
		加入量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	回收量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	回收率/%	加入量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	回收量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	回收率/%
Ag	0.039	0.1	0.14	92.8	0.33	0.40	109
B	-	1	1.05	105	3.3	3.10	93.9
Be	-	1	0.89	89.0	3.3	3.10	93.9
Cu	0.22	1	1.02	80.0	3.3	3.28	92.7
Mn	0.15	1	0.93	78.0	3.3	3.84	112
Al	0.64	1	1.68	104	3.3	3.35	82.1
Mg	0.48	1	12.8	98.0	3.3	3.15	80.9
Sn	1.56	3	1.61	113	10	10.0	84.4
Si	3.0	10	4.39	94	10	12.8	98.0
Ni	2.58	3	5.97	113	10	8.67	86.7
Cd	-	10	136	136	33.3	26.1	76.3
Fe	0.18	10	78.1	78.1	33.3	36.1	108
Co	2.36	10	8.54	85.4	33.3	33.7	101
Pb	-	10	11.3	89.0	33.3	37.1	104
Ba	-	30	31.9	106	100	87.9	87.9
Sb	-	30	36.0	120	100	80.2	80.2
Bi	-	30	34.0	113	100	85.3	85.3

**3.2.2 方法的精密度** 取同一样品连续摄谱 10 次,其测定值的标准偏差和相对偏差列于表 3。由表 3 可以看出,其标准偏差 1.8%~7.1%,相对标准偏差 1.8%~6.5%,二者均 < 10%,说明该方法的精密度令人满意。

表 3 方法精密度实验 ( $n=10$ )

分析元素	标准偏差 /%	相对标准偏差/%	分析元素	标准偏差 /%	相对标准偏差/%
Ag	4.2	3.2	Cd	2.8	2.1
B	4.2	6.3	Fe	3	2.6
Be	3.1	4.5	Co	3.4	5.5
Cu	3.0	1.8	Pb	3.8	4.7
Mn	4.3	4.8	Ba	1.8	3.1
Mg	2.7	6.1	Sb	2.7	6.1
Sn	4.3	2.8	Si	6.8	6.3
Al	7.1	6.2	Bi	3.8	6.5
Ni	2.4	3.3			

### 3 小 结

(1) 此分析方法对 Be、Co、Mn、Ba、B、Fe、Pb、Sn、Mg、Sb、Si、Bi、Ni、Al、Cu、Cd、Ag 17 种分析元素可保证的测量下限为 0.1~30  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

(2) 标准加入法回收实验结果表明,其回收率除 Cd 和 Fe 较差,其他元素的回收率均为 80%~120%,元素的相对标准偏差为 1.8%~6.5%。方法的准确度和精确度令人满意。

本方法是将样品直接压样于电极,可同时测

定 17 种元素。即本法易取样,样品用量少,测量方法简单,快速,因此可以推广应用。

致谢:本工作得到景烈老师的指导和帮助,在此表示衷心的感谢。

### 参考文献:

- [1] УСТИМОВ АМ, ЧАЛКОВ ИЯ. Химико-спектральное Определение Примесей В Чистом Теллуре [J]. Заводска Лоборатория, 1969, 35(2): 177-178.
- [2] ШКРОЪОТ ЭП, ТАРАЯ МГ, ЪДЯХМА АА. Получение Аналитического Концентрата При Анализе Теллура Высокой Чистоты [J]. Заводска Лоборатория, 1966, 32(1): 18-19.
- [3] 丁官忠. 纯碲中 K, Na 含量的测定 [J]. 分析化学, 1977, 11(5): 386.
- [4] 张桂广. ICP-AES 法测定碲锭中的 Al, Ag, Bi, Cu, Cd 等 13 个杂质元素 [J]. 光谱实验室, 2000, 17(1): 95-97.
- [5] 张朝阳, 马善扬, 苏流坤, 等. ICP-AES 法测定高纯碲中的 11 中杂质元素 [J]. 光谱实验室, 2005, 22(1): 134-136.
- [6] КРАСИЛЬЩИК ВЗ, ВОРОПААЕВ ЕИ, ШТЕЙНЪЕР ГА. Спектральный Анализ Диоксида Теллура с Использованием Метода Движущегося Камерного Электрода [J]. Журнал Аналитической Химии, 1978, 133(6): 1 149-1 153.