

HG-AFS 测定高纯碲中痕量硒干扰的消除

马名扬, 苏流坤*

中国广州分析测试中心, 广东省分析测试技术公共实验室, 广东 广州 510070

摘要 用 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 分解样品, 采用 Fe^{3+} -柠檬酸混合溶液作抑制剂, 研究了下氢化物发生-原子荧光光谱法测定痕量硒时的干扰及其机理, 探讨了 NO_3^- 和 NO_2^- 残留的影响, 并用正交试验设计结合单因素试验研究了不同浓度 Fe^{3+} 盐、盐酸、柠檬酸、硼氢化钾等条件下 Se 的回收率。该方法的检出限为 $0.15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 样品中 Se 含量为 $27.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的相对标准偏差在 $3.1\% \sim 4.2\%$ 之间 ($n=11$), 加标回收率为 $96.1\% \sim 102.3\%$ 。用于实际样品的测定, 结果满意。

关键词 高纯碲; 硒; 干扰及消除; 原子荧光光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-3123-03

引言

碲是制作半导体、制冷元件、光电元件等的基础材料, 在航空航天、军事、电子、制冷工业等领域中具有广泛的应用^[1, 2]。碲中杂质元素的含量高低, 对碲材料的物理性能会产生严重的影响, 所以检测这些杂质元素的含量是高纯碲生产工业中的重要环节, 而硒是高纯碲中存在的杂质元素之一^[3]。

氢化物原子荧光法(HG-AFS)测定环境样品中硒简便可行^[4, 5]。由于硒与碲存在着某些地球化学性质的相似性, 使得 HG-AFS 法测定高纯碲样品中痕量硒时存在着较大的基体干扰。张锦茂等^[4]指出, 在选定的 Fe^{3+} 与 HCl 酸度测定下, 岩石中 $7.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 Te^{4+} 不干扰 Se 的测定, 而本文涉及的 Te 含量显然要远高于该文献所报道的。本文用实验方法作了探讨, 首次提出了 Fe^{3+} -柠檬酸体系抑制碲的化学干扰, 初步探讨了消除干扰的机理, 并实现了高纯碲中杂质硒的准确测定。

1 实验部分

1.1 仪器

AFS-820 型双道原子荧光光度计, 由北京吉天仪器有限公司生产, 硒空心阴极灯及断续流动进样系统。

1.2 试剂及制备

实验所用盐酸、硝酸、硫酸、硼氢化钾、氢氧化钾、柠檬酸均为优级纯; 三氯化铁为分析纯; 试验用水为高纯水; 所用实验器皿均用 1:1(φ)硝酸溶液浸泡 24 h, 经高纯水淋洗后使用。

Fe^{3+} -柠檬酸溶液体系: $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 三氯化铁 + $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸; 0.5% KBH_4 溶液: 称取 2.50 g KBH_4 溶于 500 mL 0.5% KOH 溶液中, 临用时现配。

Se 标准储备液($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 由国家标准物质研究中心提供, 使用时用 $\text{HCl}(1+5)$ 溶液稀释成所需浓度。

1.3 样品处理

准确称取 1.000 g (精确至 0.001 g) 高纯碲(99.999%)样品, 置于 100 mL 石英三角瓶中, 加入 10 mL 浓硝酸, 盖上小漏斗, 在电热板上低温加热。样品分解至澄清并剩余 1 mL 左右后, 稍冷, 加入 20 mL 浓盐酸加热近沸 2 min 。冷却后将试液移入 50 mL 容量瓶, 加入 Fe^{3+} -柠檬酸溶液 10 mL , 用高纯水稀释至刻度, 混匀, 同时准备一份空白。与绘制标准工作曲线相同的条件下测定。

1.4 样品测定

仪器设置条件 光电倍增管负高压: 250 V , 原子化器温度: $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 原子化器高度: 8 mm , 灯电流: 60 mA , 载气流量: $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 屏蔽气流量: $900 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

标准曲线的配置 移取 $0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 10.0 \text{ mL}$ 硒标准使用溶液($1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)于一组 100 mL 容量瓶中, 加入 Fe^{3+} -柠檬酸混合溶液 10 mL , 浓盐酸 30 mL , 用高纯水定容后, 混匀, 待测。

收稿日期: 2010-09-04, 修订日期: 2011-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20807012)和广东省自然科学基金项目(9151065003000010)资助

作者简介: 马名扬, 1976 年生, 中国广州分析测试中心高级工程师 e-mail: cemmy0909@hotmail.com

* 通讯联系人 e-mail: suliukun_062@126.com

按仪器的操作规程,进行校正曲线和试样的测定,将标准系列的浓度、称样量和稀释体积输入计算机,仪器测定后自动计算结果打印。

2 结果与讨论

2.1 酸分解体系的选择

根据碲的基本化学性质,常用的强氧化性酸能将其溶解。试验了 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ 和 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 两种酸分解体系。在 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ 分解体系中,由于 H_2SO_4 中 Se 含量较高不利于痕量 Se 的测定;考虑到酸分解试样,Se 以六价态存在于溶液中,Se(VI)在酸性溶液中不能与 KBH_4 反应,为将 Se(VI)还原至 Se(IV),用 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 分解样品可以达到目的。分解试样时必须严格控制剩余溶液的体积。

2.2 NO_3^- 和 NO_2^- 残留的影响

一定量的 NO_3^- 和 NO_2^- 残留对硒测定的影响较大。根据能斯特方程,溶液中的酸浓度越高,残留在消解液中的 NO_3^- 和 NO_2^- 的电极电位越高,它们的氧化能力也越强,通过降低酸度可以降低它们的氧化能力^[5, 6]。因此,本试验考察了在 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中, NO_3^- 和 NO_2^- 对 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Se(IV) 的干扰情况。表 1 实验结果证明控制消解液剩余 1 mL 左右,剩余的 NO_3^- 和 NO_2^- 对硒的测定基本没有干扰。

Table 1 Interference of NO_3^- and NO_2^- with the determination of $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Se(IV)

Ion added	Concentration/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery/%
NO_3^-	0	100
	0.25	95
	0.5	93
	1.0	61
NO_2^-	0	100
	0.1	96
	0.4	92
	0.8	59

2.3 Fe^{3+} 对硒测定的影响

Fe^{3+} 对硒测定是否有影响,从图 1 和图 2 可以看出, Fe^{3+} 对 Se 荧光强度没有影响;一定 Fe^{3+} 存在时(实验含

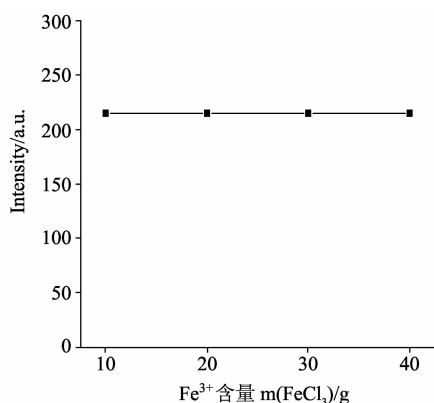


Fig. 1 Effect of Fe^{3+} on the fluorescence intensity of Se

Fe^{3+} 量为 $40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 对 Se 的标准曲线没有干扰。

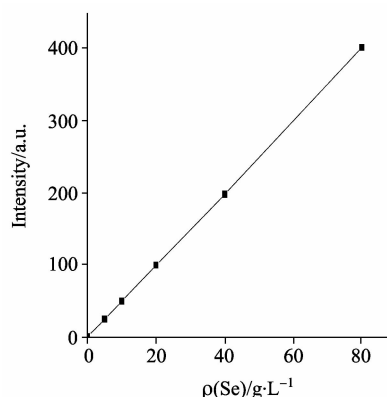


Fig. 2 Standard curve for Se within Fe^{3+}

2.4 Fe^{3+} -柠檬酸对基体干扰的消除

在试验中我们发现:在过低的酸度与过高的硼氢化钾浓度条件下, Fe^{3+} -柠檬酸对基体 Te 的抗干扰效果并不明显。而在高酸度与低浓度硼氢化钾的条件下,加入 Fe^{3+} -柠檬酸有明显的抗干扰作用。

Table 2 $L_9(3^4)$ orthogonal test design for recovery of selenium

Factor/level	HCl /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	KBH_4 /%	FeCl_3 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	PBH /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	1	0.25	10	20
2	4	0.5	50	80
3	8	1.0	100	160

本试验采用表 2 正交试验设计四因素三水平 $L_9(3^4)$ 方法,对盐酸浓度、硼氢化钾浓度、 Fe^{3+} 含量和柠檬酸浓度等条件进行了优化,根据 Se 的回收率进行直观分析和方差分析,其正交优化提取条件分别是 $A_2B_2C_1D_2$, $A_2B_1C_2D_3$ 和 $A_3B_1C_2D_2$ 。由于是多目标的正交试验,影响因素较多,在实验次数较少的情况下正交试验往往不能得到最优条件,因此在此基础上进行了单因素试验,进一步考察了在上述因素不同水平下的 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Se(IV) 的回收率。结果表明,在 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸, 0.5% 硼氢化钾, $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 和 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸条件下,基本消除了高浓度 Te 对硒测定的干扰。关于 Fe^{3+} -柠檬酸消除干扰的机理可初步推断为:(1)样品溶液与含有氢氧化钾的硼氢化钾溶液混合并反应时,会出现溶液局部 pH 值“过高”现象,从而导致铁的硼化物固体微粒的形成,在载气搅拌下与新生态的 H_2Se 和 H_2Te 在液相和气-液界面接触,并吸附和催化分解 H_2Se 和 H_2Te 分子。由于 Te—H 键弱于 Se—H 键,使得 Te—H 键首先断裂,分解生成的 Te 部分被铁的硼化物所吸附,并形成分子量更大的碲、铁硼化物黑色沉淀。(2)生成的碲、铁硼化物固体颗粒由于体积增大,表面张力增大,具有更强的吸附和催化分解作用,所以使部分 H_2Se 分子被吸附并被催化断裂 Se—H 键,生成的 Se 留在液相中与气体分离,导致 H_2Se 气化效率的减小,从而抑制硒化氢的发生或吸附硒化氢阻碍其原子化,从

而产生负干扰。(3)Fe³⁺-柠檬酸混合溶液起到减缓剂和络合剂的作用,从而降低了干扰离子的氧化-还原电位,并阻止干扰离子与硼氢化钾发生反应,在适当的酸度条件下,随着Fe³⁺-柠檬酸浓度的增大,H₂Te的生成反应有效得到抑制,当Fe³⁺含量30 g·L⁻¹、柠檬酸含量100 g·L⁻¹时,基体干扰得到抑制。

2.5 其他抗干扰剂的选择

由于柠檬酸含有羟基,对带有羟基的一些有机酸进行了试验,所选择的为甲酸、草酸、柠檬酸等。根据优选出的柠檬酸的量加入,所选择的有机酸与Fe³⁺组合均对基体干扰有抑制作用。由于柠檬酸可以使灵敏度得到进一步的提高,因此,推荐使用柠檬酸与Fe³⁺组合作为抗干扰剂。

2.6 其他共存离子的影响及其消除

针对高纯碲中的常见杂质元素^[7],实验考察共存离子的影响。在硒离子浓度20 μg·L⁻¹的条件下,偏差超过±5%认为产生干扰。消解后的样品溶液中碱金属离子及碱土金属离子不干扰测定。在Fe³⁺-柠檬酸存在的条件下,10 000 倍的Cu, Pb, As, Bi 和 Sb 对硒的测定不产生干扰。样品中

上共存离子含量均低于试验量^[8],所以不干扰Se的测定。

2.7 实际样品分析

本试验的高纯碲样品由某有色研究院提供,按照拟定的分析方法,对高纯碲样品进行了分析。所得结果令人满意,见表3。

Table 3 Determination of samples and recovery test ($n=11$)

Samples	Founded /(μg·L ⁻¹)	Spiked /(μg·L ⁻¹)	Recovery /%	RSD /%
K3-1	27.01	10	96.1	4.2
		20	97.6	3.6
		40	102.3	3.1
K3-5	10.62	5	92.3	3.8
		10	98.4	3.1
		20	99.2	3.3
K3-8	6.11	1	102.8	2.8
		5	98.1	2.2
		10	101.2	3.1

References

- [1] Pridachin D N, Yakushev M V, Sidorov Yu G, et al. Applied Surface Science, 1999, 142(14): 485.
- [2] Engelhard T, Jones E D, Viney I, et al. Thin Solid Films, 2000, 370(12): 101.
- [3] Munirathnam N R, Prasad D S, Sudheer C, et al. Journal of Crystal Growth, 2003, 254(3): 266.
- [4] ZHANG Jin-mao, FAN Fan, REN Ping(张锦茂, 范凡, 任萍). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 1993, 12(4): 264.
- [5] GUO Xiao-wei, LI Li(郭小伟, 李立). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1986, 14(2): 151.
- [6] SUN Han-wen(孙汉文). Beijing: The Science and Technology Publishing House of China(北京: 中国科学技术出版社), 1992. 119.
- [7] ZHANG Chao-yang, MA Ming-yang, SU Liu-kun(张朝阳, 马名扬, 苏流坤). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2005, 22(1): 134.
- [8] SUN Wei-mei, CHEN Rong-yu(孙伟媒, 陈蓉玉). Chemical World(化学世界), 2005, 46(5): 267.

Elimination of Interference in the Determination of Selenium in High Purity Tellurium by HG-AFS

MA Ming-yang, SU Liu-kun*

Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Techdogy, China National Analytical Center, Guangzhou, Guangzhou 510070, China

Abstract The samples were decomposed with HNO₃+HCl, and Fe³⁺-citric acid mix solution was added to eliminate interferences. The elimination and mechanism of tellurium interference with selenium determination by HG-AFS were studied, and the residuary influence of NO₃⁻ and NO₂⁻ was investigated. The interference of ferric trichloride, hydrochloric acid, citric acid and PBH concentration with the fluorescence intensity of selenium was observed by the orthogonal test design combined with the mono-factor test. The detection limit was 0.15 μg·L⁻¹. The relative standard deviation of a solution containing 27.01 μg·L⁻¹ selenium in sample was in the range of 3.1%~4.2% ($n=11$), and the recoveries of selenium were 96.1%~102.3%. The results obtained were satisfied, and the method was successfully applied to the determination of selenium in high purity tellurium samples.

Keywords High purity tellurium; Selenium; Interference and elimination; Atomic fluorescence spectrometry

* Corresponding author

(Received Sep. 4, 2010; accepted Mar. 20, 2011)