

文章编号: 0254-5357(2010)02-0193-03

青海省察尔汗盐湖卤水中有效硒的测定

靳芳¹, 郭敏¹, 李吉生²
(1. 青海省柴达木综合地质矿产勘查院实验室, 青海 格尔木 816000;
2. 青海省地质矿产测试应用中心, 青海 西宁 810000)

摘要: 针对氯化物型卤水, 用氯化镧作为共沉淀剂进行分离富集, 在盐酸介质中, 用氢化物发生-原子荧光光谱法测定卤水中的有效硒。结果表明, 方法检出限为 0.008 μg/L, 硒的含量在 0~100 μg/L 范围内呈线性关系, 标准加入回收率为 97.5%~101.9%。方法准确可靠。
关键词: 卤水; 氢化物-原子荧光光谱法; 有效硒; 氢氧化镧; 共沉淀
中图分类号: O657.31; O613.52 **文献标识码:** B

Determination of Available Selenium in Brine of Qarhan Salt Lake in Qinghai Province

JIN Fang¹, GUO Min¹, LI Ji-sheng²
(1. Laboratory of Chaidamu Integrated Institute of Geology and Mineral Exploration, Golmud 816000, China;
2. Application Center for Geoanalysis of Qinghai Province, Xining 810000, China)

Abstract: For the chloride-type brine from the Charhan salt lake of Qinghai province, lanthanum chloride was used as co-precipitator in hydrochloride medium for separation and pre-concentration of available selenium in brine samples and available selenium was then determined by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. The detection limit of method is 0.008 μg/L for selenium with linear dynamic range of 0~100 μg/L and standard addition recovery of 97.5%~101.9%. The method has been applied to the determination of available selenium in chloride-type brine samples and has been proved to be accurate and reliable.
Key words: brine; hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; available selenium; lanthanum hydroxide; co-precipitation

卤水作为生产钾肥的原料, 是西北地区特有的矿产资源, 而青海省察尔汗盐湖卤水是青海省百万吨钾肥项目的主要原料来源, 对卤水进行综合利用, 实现资源良性循环开发是目前重要而迫切的任务。对卤水中硒含量的测定, 目前多用火焰原子吸收光谱法, 由于卤水固有的高盐、高矿化度特点, Se 元素含量又相对较低, 灵敏度较低, 方法稳定性差。本文采用氯化镧作为共沉淀剂, 调节溶液的 pH 至 8.5 左右, 沉淀分离其中的有效硒, 用盐酸溶解沉淀后, 采用氢化物-原子荧光光谱法测定。方法灵敏度高, 重现性好, 分析结果可靠, 操作简单。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-230E 原子荧光光度计(北京海光仪器公司)。硒空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件
Table 1 Working conditions of instrument

参数	设定值	参数	设定值
灯电流	40 mA	加样体积	1.0 mL
负高压	260 V	读数时间	10 s
原子化器高度	8 mm	延迟时间	1.0 s
载气(Ar)流量	400 mL/min	积分方式	峰积分
屏蔽气(Ar)流量	900 mL/min	测定方式	标准曲线法
加还原剂时间	8 s	加热温度	200 ℃

1.2 主要试剂

Se 标准储备溶液(A): 称取 1.000 0 g 基准硒粉于 100 mL 烧杯中, 加入 10 mL HNO₃, 水浴加热使之溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。此溶液 ρ(Se) = 1 mg/mL。

Se 标准溶液(B): 移取 10 mL 硒标准储备溶液(A)于 100 mL 容量瓶, 用水定容, 摇匀; 再移取此溶液 10 mL 于 1000 mL 容量瓶中, 加入 30 mL 6 mol/L HCl, 用蒸馏水定容摇匀。此溶液 ρ(Se) = 1 μg/mL, HCl 浓度 0.18 mol/L。

KBH₄溶液: 称取 3.0 g KBH₄于 250 mL 烧杯中, 加入

1.0 g KOH,再加入 200 mL 水使之溶解,此溶液 KBH_4 浓度为 15.0 g/L。该溶液现配现用。

LaCl₃ 溶液:称取 1.328 g La_2O_3 于 100 mL 烧杯中,加入 6 mol/L HCl 至溶解,用水冲洗至 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀。此溶液 $\rho(\text{LaCl}_3) = 20 \text{ g/L}$ 。

本实验所用试剂除特别说明外均为分析纯,实验用水为二级去离子水。

1.3 实验方法

称取 10.00 g 卤水于 250 mL 烧杯中,加 100 mL 水,搅拌均匀,用中速定量滤纸过滤于另一 250 mL 烧杯中,并用热水洗涤滤纸 5 遍,以滤去悬浮物。在滤液中加入 10 g/L 酚酞指示剂 1 滴,用 200 g/L NaOH 溶液调至溶液刚变红,加入 2.0 mL LaCl_3 溶液,搅拌生成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀,放置 30 min 后用中速定量滤纸过滤,用蒸馏水洗涤沉淀 5 ~ 8 遍,使 $\text{La}(\text{OH})_3$ 表面的盐类完全溶解,弃去滤液,将 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀移到原烧杯中,加入 125 mL HCl,在沸水浴中加热 20 min,待 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀完全溶解后,移入 250 mL 容量瓶中,用水冲洗至刻度,摇匀。以 KBH_4 溶液为还原剂,在选定的实验条件下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 测定介质及酸度

文献[2]报道 HCl 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HNO_3 、 H_3PO_4 及王水等介质对测定 Se 的影响, HClO_4 是测定 Se 的良好介质,其次是 HNO_3 、 HCl 和王水, H_3PO_4 介质灵敏度低且随酸度的变化最大。但在本实验中, H_2SO_4 、 HClO_4 、 H_3PO_4 不能充分溶解 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀, HNO_3 不能使 Se 还原,而 HCl 是 Se 的良好还原剂。前人实验结果表明,在 4 ~ 6 mol/L HCl 介质中,Se 的荧光信号强且稳定。参考文献[3],本次试验结果(见表 2)和前人结论一致,因此本文选择 6 mol/L HCl 作为介质。

表 2 不同浓度的 HCl 对 Se 荧光强度的影响

Table 2 Effect of HCl concentration on fluorescence intensity of Se

HCl 浓度 $c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Se 的荧光强度 I_f	HCl 浓度 $c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Se 的荧光强度 I_f
1	52	5	122
2	68	6	122
3	95	8	116
4	120		

以 6.0 $\mu\text{g/mL}$ Se 为实验对象,选取不同浓度的 HCl,测定 Se 的荧光强度,实验表明 HCl 是 Se 的良好还原剂,且适当加大 HCl 的酸度,不仅有利于还原反应,而且还可以减少过渡金属元素 As、Sb、Cd 等对氢化反应产生的干扰。

实验还表明,六价形态的 Se 不能被 KBH_4 还原成氢化物,所以在溶解 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀时先加入 125 mL 浓 HCl,水浴加热 20 min,在 6 mol/L HCl 介质中,可以使六价态的 Se 还原为四价态,而四价态的 Se 可以被 KBH_4 还原为 H_2Se ,提高了方法的灵敏度。

2.2 还原剂硼氢化钾浓度的影响

表 3 结果表明,还原剂 KBH_4 的浓度为 12 ~ 18 g/L 时,在 12.5 g/L 开始荧光强度基本上达到最大值;浓度大于 20.0 g/L 时,反应较剧烈,但 Se 的荧光强度在测定时不稳定;浓度为 15.0 g/L 时,荧光强度稳定性更好。因此本文 KBH_4 的浓度选择 15.0 g/L。由于 KBH_4 溶液不稳定,必须加入适量的 KOH 来提高其稳定性,本文加入 KOH 溶液的浓度为 5.0 g/L。

表 3 还原剂硼氢化钾的浓度对 Se 荧光强度的影响

Table 3 Effect of KBH_4 concentration on fluorescence intensity of Se

KBH_4 浓度 $\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Se 的荧光强度 I_f	KBH_4 浓度 $\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Se 的荧光强度 I_f
5.0	155	17.5	359
7.5	232	20.0	350
10.0	310	22.5	369
12.5	356	25.0	345
15.0	357		

2.3 三氯化镧的加入量

由于卤水中 Se 的含量不高,本实验选择在 10 mL 卤水溶液中加入不同量的 20.0 g/L LaCl_3 溶液,表 4 结果表明,加入 20.0 g/L LaCl_3 溶液 5 mL 能完全共沉淀出待测元素 Se。因此本实验选择 LaCl_3 溶液加入量为 5 mL。

表 4 三氯化镧加入量对 Se 测定的影响

Table 4 Effect of LaCl_3 dosage on determination of Se

LaCl_3 溶液用量 V/mL	$\rho(\text{Se})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		LaCl_3 溶液用量 V/mL	$\rho(\text{Se})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	
	待测 Se	实测 Se		待测 Se	实测 Se
1.00	5	2.90	6.00	5	4.96
2.00	5	3.51	8.00	5	4.98
4.00	5	4.88	10.00	5	4.97
5.00	5	4.97			

2.4 线性方程、方法检出限和精密度

在 100 mL 容量瓶中加入 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、8.00、10.00 mL 的 1 $\mu\text{g/mL}$ Se 标准溶液,在每个容量瓶中分别加入 5 mL HCl,定容,相对应的 Se 标准系列为:0.00、5.00、10.00、20.00、30.00、40.00、50.00、80.00、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。按 10 mL 待测样品组成量,模拟样品组成,在 100 mL 容量瓶中分别加入 1 956 mg KCl、2 036 mg NaCl、32 477 mg MgCl_2 、32.65 mg CaSO_4 、3 580 mg CaCl_2 。在选定的实验条件下,按照 1.3 节测定方法测量荧光强度,Se 的含量在 0 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 内呈线性关系,线性方程为 $I_f = 19.506\rho + 13.484$,相关系数 $r = 0.9993$ 。

取一空白样品在同上述的实验条件下连续测定 11 次,空白测定值分别为 2.723、2.705、2.715、2.801、2.648、2.702、2.734、2.699、2.762、2.619、2.676,求得方法检出限为 0.008 $\mu\text{g/L}$ 。

将 40 $\mu\text{g/L}$ Se 标准液连续测定 11 次,结果为 40.938、

39.635、40.467、39.664、40.184、40.378、41.022、40.534、40.469、40.964、40.983 μg/L,求得方法的精密度(RSD)为 1.345%。

2.5 干扰因素

察尔汗地区卤水中共存主要组分有:K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻,伴生微量组分 Br⁻、I⁻、B₂O₃、CO₃²⁻、HCO₃⁻、Rb²⁺、Cs²⁺、Sr²⁺、NO₃⁻等,由于卤水固有的高盐、高矿化度特点,Se 元素含量又相对较低,在实验过程中加入 LaCl₃生成 La(OH)₃共沉淀而使大量的离子被分离,同时使 Se 得以富集,提高了灵敏度和选择性。

2.6 样品测定和加标回收率

在本实验中,对青海省察尔汗地区的地表卤水进行了测定,并且通过加入四价硒的标准溶液进行加标回收试验,测定结果、标准加入回收率(97.5%~101.9%)和 RSD 见表 5。该方法准确可靠,满足 DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求^[5]。

3 结语

本实验所测青海省察尔汗地区的地表卤水为氯化物型卤水,其中的阴离子以 Cl⁻为主,伴生的阳离子主要有 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺,基体效应对测定四价态硒的影响很小,用本文建立的方法测定结果符合规范要求。在样品测定过程中,由于 Sb、Cd 等过渡元素能与 KBH₄发生反应,生成的金属

表 5 样品加标回收试验

样品 编号	ρ _B /(μg·L ⁻¹)								回收率	
	分次测定值				平均值	加入量	测定值		R/%	RSD/%
卤水 1	5.25	5.40	5.50	5.36	5.39	5.38	3.00	8.25	98.4	1.67
卤水 2	4.86	5.02	4.98	4.95	5.00	4.95	3.00	8.10	101.9	1.29
卤水 3	5.67	5.73	5.73	5.69	5.73	5.71	3.00	8.49	97.5	0.50

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,应及时用载流清洗定量环;否则,黑色沉淀会堵塞定量环,从而导致不进样,甚至毁损定量环或使生成的氢化物产生分解。

4 参考文献

[1] 刘桂秦,俞穆清. 氢化物发生-原子吸收法测定水中的痕量硒[J]. 分析化学,1983,11(3):200-202.
[2] 李刚,李文莉. 氢化物原子荧光法测定铜矿石中微量硒和碲[J]. 岩矿测试,2002,21(3):223-226.
[3] 柴昌信,陈世炎,陈月源. 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[J]. 岩矿测试,2009,28(2):143-146.
[4] 许昆明,王佳,邓浩,倪华. 矿泉水中砷和硒的氢化物发生原子荧光测定法[J]. 实验室检测,2005,21(1):126-127.
[5] DZ/T 0130—2006,地质矿产实验室测试质量管理规范[S].

中文核心期刊
CODEN: YACEEK

《岩矿测试》
欢迎订阅 欢迎投稿

ISSN 0254-5357
CN 11-2131/TD
承接广告

《岩矿测试》是中国地质学会岩矿测试专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办的分析测试技术科技期刊。国际标准刊号:ISSN 0254-5357;国际刊名代码 CODEN:YACEEK;国内统一刊号:CN 11-2131/TD。

《岩矿测试》的宗旨是突出服务于地球科学和地质找矿事业以及促进岩矿测试技术的发展;根据国家地质工作的重点由单一资源向资源环境并重的转变,《岩矿测试》的内容有所拓宽,主要报道国内与分析科学、资源环境、地球科学相关的新技术、新方法、新理论和新设备等研究成果、动态、评述及相关实践经验。

《岩矿测试》于 1982 年创刊,国内外公开发行。近年来刊物地位不断提高,是中文核心期刊,中国科技核心期刊,中国期刊方阵双效期刊,中国科技论文统计源期刊,美国《化学文摘》、美国《剑桥科学文摘》、英国《分析文摘》、俄罗斯《文摘杂志》等数据库收录期刊;在 88 种“矿业工程”类期刊中排名第一(核心期刊 14 种)。曾先后被评为国家、原地矿部、北京市、中国科协的优秀科技刊物。适合于地质、冶金、环保、石油、化工、煤炭等部门从事分析测试的科技工作者及大专院校分析化学、环境资源、地球科学等相关专业的师生阅读。

《岩矿测试》为双月刊,大 16 开版本,逢双月出版;国内邮发代号 2-313;国际书店发行代号 BM4089;广告经营许可证:京西工商广字第 0227 号;定价 10.00 元/本,全年 60.00 元。漏订的读者可直接与编辑部联系。

《岩矿测试》编辑部地址:北京西城区百万庄大街 26 号 国家地质实验测试中心(邮政编码 100037)
电话:010-68999562;68999563 传真:010-68999563 E-mail: ykcs_zazhi@163.com; ykcs_zazhi@sina.com
《岩矿测试》网站: http://www.ykcs.ac.cn(在线投稿)