

负载苯基荧光酮纤维柱富集-GFAAS 测定痕量铟

李兴扬, 韦小玲, 龚琦*

广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004

摘要 研究负载苯基荧光酮(PF)滤纸纤维柱预富集痕量铟, 确立了制备负载苯基荧光酮纤维的最佳条件, 对铟的富集、洗脱和测量条件进行了优化。含 In 待富集液在 pH 5 时, 以 $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率过柱, 用 $8 \text{ mL } 5.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 以 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率可以完全洗脱。用涂钨普通石墨管 GFAAS 测量 In, 选 Ag 作基体改进剂, 提高了灵敏度。该方法检出限为 $0.32 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 回收率为 $95.0\% \sim 101\%$, RSD $1.8\% \sim 7.0\%$, 测定自来水样品和人工合成铟、铝等样品的 In, 得到满意的结果。

关键词 苯基荧光酮; 负载纤维; 富集; 石墨炉原子吸收; 铟

中图分类号: O657.3; O652.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)06-1225-04

引言

金属铟主要应用在手机, 电视的液晶屏幕, 国防军事, 航天航空, 核工业等高科技领域。铟属稀有金属元素, 均伴生于铟、铜、铝等金属矿中。近几年来, 我国铟回收工业发展迅速, 大多是从冶炼渣料中进行回收, 因此需要一种能准确、经济、快速测定铟含量的方法, 为冶炼及回收铟提供科学数据。

目前, In 的测定方法有极谱法^[1]、反相离子对高效液相色谱法^[2]、光度法等。其中, 光度法属于研究得最多、最活跃的领域。苯基荧光酮类试剂可作为包括铟在内的许多元素的显色剂^[3-5]。Martínez 等采用 PAN 层的 XAD-2 离子交换树脂富集环境试样中的铟, 并以 GFAAS(GFAAS 常被用于样品的分析)进行测定^[6]。文献^[7]报道了苯基荧光酮沉淀捕集痕量铟。本文提出用负载苯基荧光酮的纤维柱分离富集痕量铟, 再用 GFAAS 进行测定。在酸性条件下, 负载于纤维上的苯基荧光酮有选择的吸附 In, 使得 In 与共存成分分离。本方法所用试剂材料容易获取, 操作简便, 避免了使用有机溶剂进行反复萃取和反萃取等操作。采用涂钨石墨管(GFAAS)和 AgNO_3 基体改进剂进行测定, 进一步改善了分析灵敏度。对水样、人工合成铟和铝样的分析表明, 方法准确、可靠。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Z-8000 型偏振塞曼原子吸收分光光度计(日立), In 空心阴极灯(中国电子科技集团公司第十二研究所), Zn 空心阴极灯(日立), 普通石墨管和热解石墨管(核工业部北京第五研究所); 涂钨普通石墨管(本实验室自制)。

$1.00 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ In 标准储备液: 准确称取 0.0500 g 高纯金属 In(99.99%)于 50 mL 小烧杯中, 滴加 2.5 mL 硝酸, 煮沸, 赶走硝酸冷却后, 用蒸馏水稀释至 50 mL 容量瓶, 得到 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 In 标准储备液。实验时, 逐级稀释至 $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ In 标准溶液工作液。

$1.00 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ Zn 溶液, $1.00 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ Al 溶液, $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 苯基荧光酮(PF)溶液, $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ Ag 溶液, $15 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 酒石酸溶液, $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 抗坏血酸溶液; 各种干扰离子溶液。所用物质均为分析纯或色谱纯, 用水为一次蒸馏水。

1.2 仪器工作条件

原子吸收测量参数: 分析线 325.6 nm , 灯电流 7.5 mA , 狭缝 1.3 nm , 背景扣除方式为 Zeeman, 进样体积 $10 \mu\text{L}$, 分析信号为峰面积。

石墨炉升温程序: 干燥温度 $80 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 15 s ; 灰化温度 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 15 s ; 原子化温度 $1800 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 4 s ; 除残温度 $2400 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 3 s 。载气(Ar)流量除原子化阶段为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 外, 其他阶段均为 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3 实验方法

1.3.1 负载 PF 滤纸纤维的制备

将普通滤纸剪成细碎片放入烧杯中, 加水浸泡, 搅拌成纸浆, 再经减压抽滤后进行干燥。将干燥的滤纸纤维装入样

收稿日期: 2006-03-16, 修订日期: 2006-07-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(20366002-2)和广西教育厅科研基金项目(桂教科研[2003]22号)资助

作者简介: 李兴扬, 1980年生, 广西大学应用化学硕士研究生, 现在安徽工程技术学院任教 * 通讯联系人 e-mail: gongqi@gxu.edu.cn

品袋中密封保存, 待用。

称取一定质量的干燥滤纸纤维置于棕色广口瓶中, 加入适量 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 苯基荧光酮溶液浸泡, 搅拌均匀, 避光密封放置约 3 h, 取出滤干, 立即用 $1+1(\varphi)$ 盐酸酸化, 蒸馏水洗涤, 待用。

1.3.2 负载 PF 纤维柱的制备

称取干燥的滤纸纤维 0.300 g , 按 1.3.1 得到 0.300 g 负载 PF 滤纸纤维, 用适当酸度的蒸馏水调成糊状, 小心加入到下端垫有少量脱脂棉的玻璃柱中, 使纤维自由沉降, 并使其填充紧密, 厚度恒定。

1.3.3 实验步骤

用 pH 5 的蒸馏水将负载 PF 纤维柱活化, 将含 In 的待富集液酸度调至 pH 5, 以不大于 $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速过柱, 再用 2 mL 蒸馏水淋洗柱, 然后用 $8 \text{ mL } 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 以 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速洗脱柱, 2 mL 蒸馏水淋洗, 将洗脱液和淋洗液一并收集到 25.00 mL 比色管中, 向其中加入 $1.5 \text{ mL } 1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Ag 基体改进剂, 然后用 $1+1(\varphi)$ 氨水调至 pH 2, 用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 定容, 按 1.2 节仪器工作条件进行测定。

1.4 标准曲线的制作

分别移取 $1.00 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ In 标准溶液 $0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 \text{ mL}$ 于 6 支 25.00 mL 比色管中, 再分别加入 $1.5 \text{ mL } 1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Ag 溶液, 用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 定容, 按 1.2 节仪器工作条件进行测定。得到标准曲线方程为 $A=0.256c+0.0002$, 相关系数 $r=0.9987$ 。

2 结果与讨论

2.1 制备负载 PF 滤纸纤维条件的确定

实验表明, 1.00 g 滤纸用 $20.00 \text{ mL } 10.00 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 苯基荧光酮溶液浸泡 3 h, 负载的 PF 量达到最大。

2.2 测量条件的优化

2.2.1 酸介质对 In 测定的影响

比较了 $\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质对 In 吸光度的影响。实验表明, 在浓度为 $0.01 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 介质中进行测量, 灵敏度最高, 且吸光度值比较稳定。

2.2.2 石墨管的选择

比较了普通石墨管、全热解石墨管、涂钨普通石墨管和涂钨全热解石墨管四种石墨管, 用涂钨普通石墨管的测量灵敏度和精密度均高于其他三种, 且其使用寿命可达 $600 \sim 800$ 次。

2.2.3 基体改进剂的选择

以 Ag 作为基体改进剂, 获得较 Ni 和 Pd 基体改进剂更好的效果。实验表明, 25 mL 溶液中, 加入 1.5 mg Ag 可获得最好的灵敏度和精密度。

2.3 富集条件的优化

2.3.1 富集液 pH 值的影响

将负载滤纸纤维分别放入 pH 值依次为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 的含过量 In 的待富集液中, 搅拌富集 40 min, 取其滤液测定吸光度。pH 5 时 In 的吸光度最低, 所以本文选定富集

液 pH 5。

2.3.2 富集液过柱流速的影响

将含 In $2.00 \text{ } \mu\text{g}$ 的 50 mL 溶液在 pH 5 时, 分别以 1, 2, 3, 4, $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速过柱, 以下操作同 1.3.3 节实验步骤。富集液过柱流速不大于 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, In 的回收率在 90% 以上, 满足定量富集的要求。

2.3.3 富集液体积的影响

固定 In 的绝对量为 $2.00 \text{ } \mu\text{g}$, 依次增加待富集溶液的体积, 按 1.3.3 节实验步骤测定。结果表明, 当富集液体积不大于 300 mL 时, In 回收率在 90% 以上, 满足痕量分析的要求。

2.3.4 饱和吸附量的确定

在 pH 5 时分别将含 In $34.00, 35.00, 36.00, 37.00, 39.00, 41.00 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的溶液, 以 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速过柱, 用 25.00 mL 比色管承接流出液, 定容后按 1.2 节仪器工作条件测得 In 加入量与流出液中 In 吸光度的关系曲线, 结果见图 1。线性方程为 $A=0.0079m-0.2614$, 相关系数 $r=0.998$ 。此直线外推至吸光度 $A=0$ 处的 In 的质量, 即为 0.300 g 负载纤维的饱和吸附量: $m_0=33.1 \text{ } \mu\text{g}$ 。则负载滤纸纤维对 In 的饱和吸附量为 $M_0=\frac{33.1}{0.300}=110 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

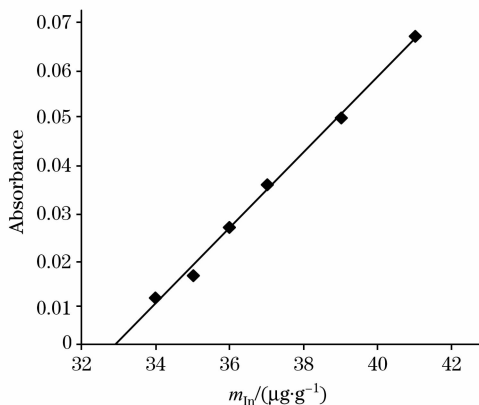


Fig. 1 The curve of saturated adsorption

2.4 洗脱条件的优化

2.4.1 洗脱剂的选择

考虑到苯基荧光酮及其络合物易溶于弱碱性溶液, 本文曾试用稀氨水为负载纤维柱上 In 的洗脱剂, In 回收率仅为 45%, 可能是因为形成了 $\text{In}(\text{OH})_3$, 导致其未被完全洗脱。实验表明, $8 \text{ mL } 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液可将负载纤维柱上的 In 完全洗脱, In 回收率可达 98%。

2.4.2 洗脱液中 In 测量条件的选择

由 2.2.1 节可知, HNO_3 浓度在 $0.01 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时较适宜于 In 的测定, 而洗脱液中含有大量 HNO_3 , 故须降低其酸度后进行测定。加入 $1+1(\varphi)$ 氨水中和洗脱液中的酸至 pH 2, 此时 In 的回收率达 95% 以上, 满足痕量分析的要求。

2.5 共存离子的影响

在含 In $2.00 \text{ } \mu\text{g}$ 的 25.00 mL 溶液中, 实验了以下各种离子对石墨炉原子吸收测定 In 的影响, 以允许测量相对误

差 $\leq 5\%$ 计, 下列各离子的允许量为(mg): Ca(0.5), Mg(0.4), Cu(0.5), Zn(2.5), As(0.75), Mn(0.25), Na(3.8), Au(0.5), K(2.5), Cr(0.6)。

2.6 富集倍数、方法检出限和定量限

按实验步骤制备 10 份空白溶液进行测定, 计算标准偏差 s , 分别以 $3 \times s$ 和 $10 \times s$ 除以标准曲线的斜率并考虑富集倍数(即再除以富集倍数), 计算方法的检出限和定量下限列于表 1。

Table 1 Enrichment factor, detection limit and quantitative limit

s $n=10$	Enrichment factor ¹	Detection limit /(ng · mL ⁻¹)	Quantitative limit/(ng · mL ⁻¹)
0.001	38	0.32	1.07

1: 这里的富集倍数仅是自来水样品的富集倍数, 不同样品的富集倍数不同

2.7 样品分析

2.7.1 自来水样品中 In 的富集

取 $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ In 标准溶液 2.00, 3.00, 4.00 mL, 分别加入到 100 mL 自来水中, 调节 pH 5 时过柱, 以下操作同 1.3.3 节实验步骤。平行测定 5 次, 实验得回收率为 97.5%~101%, RSD=1.8%~5.5%。

2.7.2 人工合成样品的测定

在没有和有掩蔽剂存在的情况下, 测定三种人工合成锌样品和三种人工合成铝样品。调节待富集液 pH 5 时过柱, 余下操作同 1.3.3 节实验步骤。测定结果如表 2, 表 3 和表 4。

实验表明, 按 $n_{\text{Zn}} : n_{\text{phen}} = 1 : 3$ 加入适量邻二氮菲作为 Zn 的掩蔽剂, 可提高富集倍数, 见表 3。

按 $n_{\text{Al}} : n_{\text{F}} = 1 : 6$ 加入适量 NaF 溶液作为 Al 离子掩蔽剂, 提高了富集倍数, 结果如表 5。

Table 2 The analytical results of the artificial zinc samples

In content / μg	Interelement Zn /mg	In Found / μg	RSD /%	Average In / μg	Recovery /%	Enrichment factor
2.00	1.0	1.98, 2.01, 1.84, 2.00, 1.87, 1.86	3.8	1.93	96.5	40
2.00	2.0	1.92, 1.84, 1.94, 1.95, 1.93, 1.81	2.9	1.90	95.0	50
2.00	5.0	1.42, 1.36, 1.49, 1.20, 1.38, 1.50	*	1.39	69.5	*

Table 3 Effect of the masking agent (Phen) on enrichment In

In content/ μg	Interelement Zn/mg	In Found/ μg	Recovery In/%	Recovery Zn/%	Enrichment factor
2.00	5.0	1.87	93.3	0.65	150
2.00	10.0	1.80	90.1	0.50	180

Table 4 The analytical results of artificial aluminium samples

In content / μg	Interelement Al / μg	In Found / μg	RSD /%	Recovery In /%	Recovery Al /%	Enrichment factor
2.00	50	1.95, 1.90, 1.86, 2.10, 2.20, 2.08	6.5	101	2.02	7
2.00	100	1.82, 1.94, 1.98, 2.03, 1.89, 1.80	4.2	95.5	1.91	9
2.00	200	0.93, 0.96, 0.91, 1.03, 0.89, 1.10	*	49	0.97	*

Table 5 Effect of masking agent (F⁻) on enrichment In

In content/ μg	Interelement Al/ μg	In Found/ μg	RSD/%	RecoveryIn/%	Recovery/Al%	Enrichment factor
2.00	200	1.95	6.2	97.5	0.5	195
2.00	800	1.90	6.8	95.0	0.24	396
2.00	1 000	1.85	7.0	92.5	0.20	463
2.00	2 000	0.88	*	44.0	*	*

* 表示 In 的回收率太低, 而没有计算

参 考 文 献

- [1] ZHOU Qing-hai, ZHOU Xiao-hua(周清海, 周晓华). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 1997, 16(4): 35.
- [2] LIU Wei, WU Xian-long, ZHU Ai-li(刘伟, 吴宪龙, 朱爱丽). Analysis Laboratory(分析试验室), 1999, 18(2): 31.
- [3] WEI Qin, DU Bin, WU Dan, et al(魏琴, 杜斌, 吴丹, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 772.
- [4] SAI Yin, LI Sheng, HAN Fu-bin(赛音, 李胜, 韩福彬). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1404.
- [5] WANG Yu-xing, ZHANG Jian-hua, HAO Jin-nü, et al(王玉兴, 张建华, 郝金女, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1994, 22(6): 623.
- [6] Martínez A N C, Adela Bermejo Barrera, Bermejo B P. Talanta, 2005, 66: 646.
- [7] GONG Qi, LI Xiang-xin, WEI Xiao-ling, et al(龚琦, 李向欣, 韦小玲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1162.

Filter Coated with Phenyl Fluorone for Enrichment and Determination of Indium by GFAAS

LI Xing-yang, WEI Xiao-ling, GONG Qi*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530014, China

Abstract The filter fiber column coated with phenyl fluorone was extended to pre-concentrate trace amount of indium determined by GFAAS. The optimized condition for filter fiber coated with phenyl fluorone was obtained. The enrichment condition was achieved when the pregnant solution at pH 5 flowed through the filter fiber column at the rate of less than $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, then 8 mL HNO_3 of $5.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ was used as an eluent. With a general graphite tube coated with tungsten and silver as matrix modifier, the sensitivity was enhanced with GFAAS. The method was validated by the determination of trace indium in water, artificial zinc, and aluminium samples. The detection limit of the method was $0.32 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, the recovery was in the range of 95.0%-101%, and the RSD was between 1.8% and 7.0%.

Keywords Phenyl fluorone; Coated fiber; GFAAS; Enrichment; Indium

(Received Mar. 16, 2006; accepted Jul. 26, 2006)

* Corresponding author