

文章编号: 0254-5357(2005)02-0148-03

火焰发射光谱法测定卤水中铷和铯

何文鉴¹, 赵海英¹, 王 慧¹, 郑民奇²
(1. 青海柴达木综合地质勘查大队实验室, 青海 格尔木 816000;
2. 西安地质矿产研究所, 陕西 西安 710054)

摘要: 选择 LaCl_3 作电离缓冲剂, 用火焰发射光谱法测定卤水中的 Rb 和 Cs, 有效地降低了基体干扰, 提高了方法的灵敏度。方法的测定下限为: $18\text{ }\mu\text{g/L}$ Rb, $1.8\text{ }\mu\text{g/L}$ Cs; 加标回收率在 $92.4\% \sim 105.0\%$ 。方法用于实际样品分析, 结果与 KCl 电离缓冲剂原子吸收光谱法相吻合, 且减少了预先测定 K^+ 的操作。对卤水样品中 Rb 和 Cs 11 次平行测定, 计算方法的 RSD 分别为 5.78% 和 8.11% 。

关键词: 卤水; 铷; 铯; 火焰发射光谱法

中图分类号: TS312; O614.114; O614.115; O657.31 **文献标识码:** B

Rb 和 Cs 离子在天然卤水及盐水中分布比较广, 但含量较低。天然卤水中 Rb 和 Cs 含量一般在 $0.x \sim xx.x\text{ mg/L}$ 与 $0.0x \sim x.x\text{ mg/L}$ 。早先卤水中 Rb 和 Cs 测定需要预富集^[1,2], 如: 四苯硼钾共沉淀火焰发射光谱法测定; 4-另丁基 2-(α -甲基)苯酚萃取原子吸收光谱法测定; 离子交换萃取原子吸收光谱法测定^[2]; 也有采用加入 KCl 电离缓冲液抑制电离干扰提高灵敏度, 实现原子吸收光谱法直接测定^[3], 但此法需要预先测定卤水中 K^+ 浓度, 以便计算和控制加入 KCl 量, 手续繁琐。本文在前人工作^[3]的基础上, 选择 LaCl_3 作电离缓冲剂, 用火焰发射光谱法测定天然卤水中的 Rb 和 Cs。此分析方法空白值低, 降低了基体的干扰, 适用于硫酸盐、氯化物类型含 Li、Sr 卤水及高 $\text{K}(>40\text{ g/L})$ 、高 $\text{Na}(>120\text{ g/L})$ 卤水中 Rb 和 Cs 的测定。经过 500 件样品的分析, 证明此方法简单、快速、准确、灵敏度高、精密度好, 分析结果满足要求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

日立 180-80 型原子吸收分光光度计, 仪器工作条件见表 1, 以火焰发射光谱方式测量。

收稿日期: 2004-04-15; 修订日期: 2005-03-01
作者简介: 何文鉴(1968-), 男, 四川南充人, 助理工程师, 从事卤水、盐样化学分析。

Table 1 Measurement condition of the instrument				
元素	λ/nm	狭缝/ nm	测试方式	火焰类型
Rb	780.0	1.3	E. M	贫燃
Cs	852.1	1.3	E. M	贫燃

1.2 主要试剂

Rb 标准溶液: $\rho(\text{Rb}) = 1.0000\text{ g/L}$, 按常规方法配制成水溶液。

Cs 标准溶液: $\rho(\text{Cs}) = 1.0000\text{ g/L}$, 按常规方法配制成水溶液。

混合标准液: 每毫升含 Rb $25.0\text{ }\mu\text{g}$ 、Cs $1.00\text{ }\mu\text{g}$ 。

LaCl_3 电离缓冲液: 称取优级纯 LaCl_3 10.00 g 溶于水中, 转入 500 mL 容量瓶中, 水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 $\rho(\text{LaCl}_3) = 20\text{ g/L}$ 。

1.3 实验方法

取卤水 5.0 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加 3 mL LaCl_3 电离缓冲液, 水稀释至刻度, 摇匀。使用日立 180-80 型原子吸收分光光度计, 按选定的仪器工作条件进行 Rb 和 Cs 的测定。

1.4 标准系列

取混合标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加 3 mL LaCl_3 电离缓冲液,水稀释至刻度,摇匀。以下同实验方法。

2 结果与讨论

2.1 电离缓冲剂的选择

KCl 、 LaCl_3 都是测定卤水中 Rb、Cs 的电离缓冲液。用 KCl 作电离缓冲液,因空白值高(2 mg/mL KCl 发射强度值为 0.107),每次都要测定卤水中 K^+ 含量,使每批样品中加入 KCl 电离缓冲液后,其 K^+ 含量与标准系列相同;用 LaCl_3 作电离缓冲液,可直接加入固定量,且空白值低(1.2 mg/mL LaCl_3 发射强度值为 0.056)。

2.2 灵敏度比较

用相同浓度的 Rb 或 Cs 的相对强度(I_R)来比较使用 LaCl_3 或 KCl 做电离缓冲液的灵敏度,由结果(表 2)可见:采用 LaCl_3 比 KCl 电离缓冲液灵敏度高。

表 2 灵敏度比对^①

Table 2 A comparison of sensitivity			
电离缓冲剂	I_R		
	Rb	Cs	
LaCl_3	0.682	0.320	
KCl	0.427	0.222	

① $\rho(\text{Rb}) = 1 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Cs}) = 0.04 \text{ mg/L}$ 。

2.3 LaCl_3 的电离缓冲效应

取 LaCl_3 电离缓冲液 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,分别加入 2 mL 混合标准液,水稀释至刻度,摇匀。以下同实验方法,结果如图 1 所示。可见测量液含 LaCl_3 1~2 g/L 时,可稳定火焰 Rb 与 Cs 的电离度,获得增强及稳定的发射强度。

2.4 基体的影响

卤水中 Li、Sr、K、Na 对测定 Rb 和 Cs 有干扰。含 Li 卤水中 $\rho(\text{Li})$ 为 0.6~0.12 g/L,含 Sr 卤水中 $\rho(\text{Sr})$ 为 0.2~0.05 g/L,高 K 卤水中 $\rho(\text{K})$ 为 40~10 g/L,高 Na 卤水 $\rho(\text{Na})$ 为 120~50 g/L。选择 LaCl_3 作电离缓冲液,钝化了共存物的电离干扰,降低了基体的影响,0.6 g/L Li,0.2 g/L Sr,40 g/L K,120 g/L Na 对测定无干扰。使用 KCl 作电离缓

冲液时,0.4 g/L Li,0.2 g/L Sr,60 g/L Na 对测定无干扰。

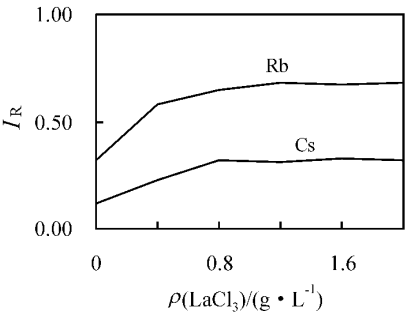


图 1 LaCl_3 对测定 Rb 和 Cs 的影响

Fig. 1 Effect of LaCl_3 on Rb and Cs
 $\rho(\text{Rb}) = 1 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Cs}) = 0.04 \text{ mg/L}$

2.5 酸度的影响

酸度对测定有影响,实验结果见表 3。pH 值在 6.27~8.67 时,发射强度稳定。卤水样品按实验方法稀释后,pH 值一般在 7.50~8.50,对测定无影响。

表 3 酸度实验^①

Table 3 The results of acid tests					
pH 值	$\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		pH 值	$\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
	Rb	Cs		Rb	Cs
4.22	4.10	0.27	8.67	5.23	0.39
5.70	4.80	0.28	9.20	5.27	0.32
6.27	5.20	0.37	10.10	5.20	0.30
7.25	5.22	0.36			

① 试验溶液浓度 $\rho(\text{Rb}) = 5.20 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Cs}) = 0.37 \text{ mg/L}$ 。

2.6 加标回收及精密度实验

在选定的实验条件下,分别对四种卤水进行了加标回收实验,实验结果见表 4,对 1 号卤水样品按实验方法平行测定 11 次,计算方法的精密度(RSD),结果见表 5。

表 4 加标回收结果

Table 4 The results of recovery tests						
样品号 ^①	$m(\text{Rb})/\mu\text{g}$			$m(\text{Cs})/\mu\text{g}$		
	加入量	回收量	回收率/%	加入量	回收量	回收率/%
1(含 Li)	25.0	23.1	92.4	1.0	0.95	95.0
2(含 Sr)	25.0	23.7	94.8	1.0	1.05	105.0
3(含 K)	25.0	25.4	101.6	1.0	0.97	97.0
4(含 Na)	25.0	24.3	97.2	1.0	0.95	95.0

① 1 号 $\rho(\text{Li}) = 0.6 \text{ g/L}$; 2 号 $\rho(\text{Sr}) = 0.2 \text{ g/L}$; 3 号 $\rho(\text{K}) = 40 \text{ g/L}$; 4 号 $\rho(\text{Na}) = 120 \text{ g/L}$ 。

表5 精密度实验结果
Table 5 The results of precision tests

$\rho(\text{Rb})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$						RSD/%	$\rho(\text{Cs})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$						RSD/%		
分次测定值							分次测定值								
$\bar{x}$							$\bar{x}$								
5.25	5.50	5.40	5.70	5.25	5.80	5.36	5.78	0.40	0.37	0.32	0.33	0.35	0.37	0.37	8.11
4.90	4.80	5.60	5.30	5.50	5.36		0.40	0.41	0.40	0.36	0.36	0.37			

2.7 测定下限

按照实验方法,对1号卤水样品进行11次测定并计算其标准偏差(s),以3 s 计算方法的测定下限为:18 $\mu\text{g/L}$ Rb、1.8 $\mu\text{g/L}$ Cs。

2.8 分析结果

本方法对上述四种卤水样品中的Rb、Cs进行了测定,同时用KCl电离缓冲液原子吸收法进行了比对,分析结果见表6。两种方法结果相符,但加入 LaCl_3 做电离缓冲剂操作简便、快速。

3 参考文献

[1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 第三版. 北京:地质出版社,1991. 1031—1032.

表6 分析结果对照
Table 6 A comparison of analytical results

样品	$\rho(\text{Rb})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		$\rho(\text{Cs})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
	本法	KCl法	本法	KCl法
1(含Li)	5.25	5.32	0.37	0.38
2(含Sr)	9.00	8.96	0.25	0.23
3(含K)	1.00	1.10	0.075	0.072
4(含Na)	0.80	0.81	0.062	0.061

[2] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京:科学出版社,1988. 184,224—232.
[3] 李梅,蔡宁,曹亚萍,等. 塞曼火焰原子吸收光谱应用手册[M]. 北京:地质出版社,1996. 141,363.

A Flame Emission Spectrometry Method for
Determination of Rubidium and Cesium in Bittern

HE Wen-jian¹, ZHAO Hai-ying¹, WANG Hui¹, ZHENG Min-qi²

(1. Laboratory of Composit Geology Investigation Team of Qinghai Germu, Germu 816000 China;
2. Research Center of Xi'an Institute of Geology and Mineral Resources, Xi'an 710054, China)

Abstract: A method for determination of rubidium and cesium in bittern by flame emission spectrometry was developed using LaCl_3 as the ionization buffer which effectively reduced the matrix interference and increase the sensitivity. The detection limits are 18 $\mu\text{g/L}$ for Rb and 1.8 $\mu\text{g/L}$ for Cs. The recovery with standard addition are 92.4% ~ 105.0%. Applied to the real sample analysis, the results obtained by this method were in conformity with those by using KCl ionization buffer-atomic absorption spectrometry method, without pre-analysis of K^+ . The precision were 5.78% for Rb and 8.11% for Cs RSD($n = 11$).

Key words: bittern; rubidium; cesium; flame emission spectrometry