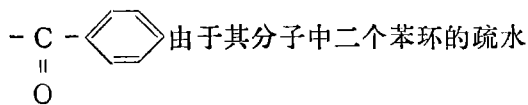
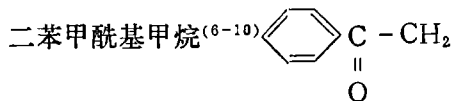


从铷盐及铯盐中萃取—原子吸收 分光光度法测定微量的锂

沈振天

高纯度的铷、铯化合物,在国防工业上,对其杂质的含量均有一定的要求。锂的含量低,取一定量的主体组成铷和铯的化合物(包括铬酸铷、铬酸铯),容易电离,致使结果导致正误差。 $\times\times$ 化学试剂厂生产的99%的铷铯盐中的锂,没有分析结果。KYCTAC^[1-4]等人均以标准加入法为测定的主要方法。检测范围只能达到 $1\times 10^{-2}\%$ 手续繁琐,准确度差。应用萃取分离测定氯化铷、铯中的锂(包括铬酸铷、铯)至目前为止,还未见有专题报导。氯化钠、钾中用萃取分离后测定锂,有些作者曾做过这方面的工作。

我们的工作论证了新名昭三^[5]综述的七种 β -双酮对碱金属离子的萃取试验,其中以二苯甲酰基甲烷(DBM)为最优,可萃取百分之百的锂,而铷和铯离子几乎不被萃取。从而提供了一个新方法,排除了贯常采用的标准加入法的缺陷。方法灵敏度为 $\text{Li}0.018$ 微克/毫升/1%,相对误差 $<\pm 6\%$,检测量可达 $1\times 10^{-5}\%$ 。方法还可适用于卤水、氯化钠、钾盐类样品、白云母矿及血清中微量锂的测定。



性,使得金属盐的分配常数要较乙酰丙酮等 β -双酮相应金属盐的分配常数大得多,二苯

甲酰基甲烷对大多数金属离子萃取平衡比较慢(4~5小时)而对U、Fe、Li等离子萃取比较快。对Al、Be、Mo、Ni、Pd、Hg等离子达到平衡需要震荡几天,因此易于与锂进行分离。

我们在试验中,得出溶剂给予体的能力是随着下述溶剂增加而增加的。

如苯<乙醚<醋酸正丁脂<磷酸三丁酯。

萃取剂的能力是按 $\text{Li}>\text{Na}>\text{K}>\text{Rb}>\text{Cs}$ 而排列的。

在试验中我们对各种有机溶剂作稀释剂作了一个对比。确定了在0.06N NaOH中,用0.1M-二苯甲酰基甲烷-10%磷酸三丁酯-90%煤油作稀释剂为比较好。由于磷酸三丁酯粘度大,阻碍了有机相的直接喷雾,我们改用了90%煤油作稀释剂可不影响萃取率,省略了反萃取这一步骤,且提高了灵敏度。为了避免在碱性溶液中沉淀,溶液中加入一些酒石酸盐作掩蔽剂,震荡时间为一分钟。2克计的氯化钠,1克计的氯化钾、铷、铯及铬酸根均没有影响。主要干扰离子钙可达2毫克,锶1.6毫克,镁为1毫克。

实 验 部 分

(一)仪器和试剂:

YM-2型单色仪改装式短脉冲供电原子吸收分光光度计。

锂空心阳极灯—英国Unicam公司制

离心机—北京仪器修理厂(医疗)4000转/分

1. 0.1M二苯甲酰基甲烷(DBM)(上海试剂一厂)

称取4.5克DBM加20毫升磷酸三丁酯，微热溶解后，加煤油(重蒸馏)至200 毫升刻度，摇匀，备用。使用后，可用0.5N HCl(1:4)进行洗涤，震荡五分钟，放出水相继用蒸馏水50毫升再反复洗涤三次至呈中性，此萃取剂可连续反复使用。

- 2. 0.5M酒石酸钠
- 3. 0.6N氢氧化钠
- 4. 锂标准溶液

称取5.323克于105℃烘干的Li₂CO₃(G.R)于500毫升烧杯中，加50毫升水，滴加6N HCl(约25毫升)直至完全溶解，热至微沸，驱除CO₂，冷后转入1000毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液1 毫升⇌1.0毫克Li。取上述溶液配取1 ml= 5 微克锂。

5. 0.5%溴代麝香草酚兰溶解于10%甲醇溶液。

6. 10%三氯醋酸

(二)测量条件——火焰条件参数试验：

1. 乙炔流量—测量位置

表1 乙炔流量—测量位置 Li6708 空气流速1.4升/分 1毫升= 3微克Li

高度 (公分)	2.3	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
乙炔								
25	0.23	0.26	0.54	0.69	0.64	0.52	0.48	0.45
30	0.14	0.16	0.41	0.69	0.07	0.58	0.48	0.46
35	0.15	0.17	0.33	0.59	0.65	0.64	0.62	0.58
40	0.10	0.12	0.20	0.40	0.52	0.54	0.54	0.58
45	0.08	0.10	0.13	0.27	0.37	0.44	0.47	0.50

2. 狭缝宽度—灯电流

经过火焰条件参数试验，确定了最佳化的测量条件，以下均以均按表3进行操作。

(三)试验部分：

1. 碱度对锂的萃取率影响

按表3实验条件，试验了不同浓度的氢氧化钠对锂的萃取率影响，结果示于图1。

表2 狭缝宽度—灯电流 Li6708 空气流速1.4升/分 乙炔流速180毫升/分

狭缝宽度 电流 (mA)	0.4	0.5	0.6	0.7	1.0
0.03	0.65	0.65	0.62	0.64	0.64
0.04	0.68	0.68	0.65	0.65	0.65
0.05	0.69	0.68	0.64	0.67	0.66
0.06	0.70	0.68	0.66	0.68	0.67
0.08	0.72	0.69	0.68	0.68	0.69

表3 原子吸收分光光度计法的测量条件

测 量 条 件	锂
波长(埃)	6708
灯用电流(mA)	0.5
狭缝(mm)	0.05
燃烧器位置(mm)	26
乙炔流速	180毫升/分
空气流速	1.4升/分
高压电源	550伏
光电倍增管为日本滨松厂	R446uR

附冷冻装置

锂的萃取率是随着碱度增加而增加，碱度增加到0.05N NaOH 以后，锂的一次萃取率就可达到100%。继续再提高碱度，仍能保持较高的萃取率，所以选定以 0.06N NaOH 为好。

2. 不同比例的磷酸三丁酯对锂萃取率影响

试验了0.1 MDBM-10%TBP-90%煤油溶液与0.1 MDBM-20%TBP-80% 煤油溶液对锂的萃取率进行了对比试验。结果证明二者萃取率在大于0.05N NaOH以后完全相同。所以不必采用 100%TBP,由于粘度大，而直接影响喷雾，省去反萃取这一步骤，提高了灵敏度，其结果示于表4。

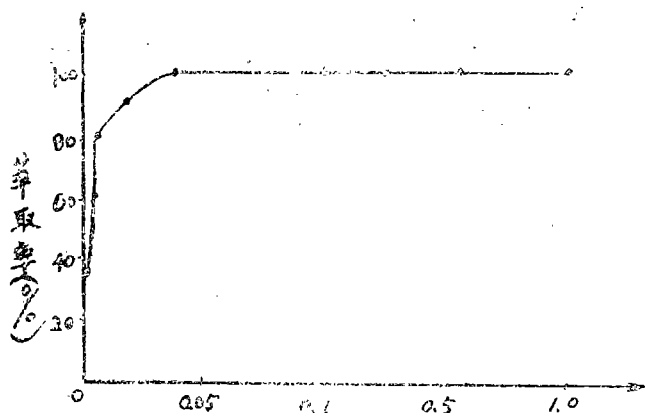


图1 NaOH浓度的影响

表4 不同比例的磷酸三丁酯对锂萃取率的影响

氢氧化钠 (N)	萃 取 %	
	0.1MDBM	
	80%煤油 20%TBP	90%煤油 10%TBP
0.001	40.3	37.0
0.005	88.0	87.0
0.01	93.6	91.0
0.03	98.0	97.6
0.05	100	100
0.06	100	100
0.10	100	100

3. 萃取剂的浓度对萃取锂的影响

固定0.06N NaOH做了不同浓度的萃取剂,测定水相中的锂,求出萃取率示于图2。从实验中我们选用了0.1MDBM的浓度。

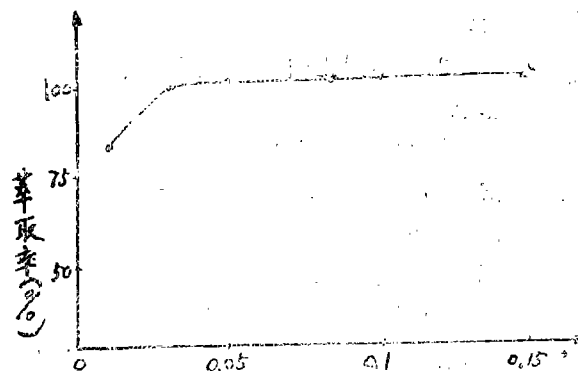


图2 DBM的浓度(M)

4. 使用各种有机溶剂作稀释剂对锂的影响

固定0.06N NaOH及0.1MDBM,改变不同性能的有机溶剂,其结果示于表5。

其萃取率以磷酸三丁酯为最好,其次序为

磷酸三丁酯>乙醚>氯仿>苯>醋酸正丁脂

5. DBM对各种碱金属离子的萃取率

表5 用DBM萃取锂各种有机溶剂稀释剂的影响

萃取离子	β-双酮	萃 取 百 分 数				
		0.1 MDBM -90%煤油		乙 醚	氯 仿	苯
		10% TBP	10%醋 酸正丁 酯			
萃	DBM	100	91.64	95.4	92.3	92.0

从表6结果看,在0.06N NaOH与酒石酸钠共存时,除萃取锂外,还萃取一定数量

表6 DBM对硷金属离子的萃取率

硷金属离子	萃 取 百 分 数
Li	100
Na	17.85
K	7.0
Rb	0.06
Cs	0.06

的钠,这对锂的测定是有利的,阻碍了锂的电离现象,使锂的结果趋于平衡。铷和铯几乎不被萃取,排除了主体的干扰,提供了一个很好的线索。

6. 相比关系

固定碱度与萃取剂的浓度,改变不同水相体积,其萃取结果示于表7。

从实验证明,有机相与水相体积之比,在0.2以上萃取率均在100%,相比在0.2以下萃取就不完全,下降也比较

表7 相比关系

有机相/水相	水相体积(毫升)	锂萃取率%
1.0	10	100
0.5	10	100
0.33	15	100
0.25	20	100
0.20	25	100
0.20	50	100
0.10	50	80.6
0.10	100	87.7
0.05	100	50.0
0.05	200	70.9
0.025	200	17.3

严重,因而萃取是随着相比体积增大而减小。

7. 震荡时间效应

自0.5分至30分钟萃取率均在100%,影响很小。实验中选用一分钟为宜,震荡次数每分钟为70~80次,剧烈震荡及长时间震荡,

将引起有机相带有小水珠,不易分层。

8. 酒石酸钠用量的影响

取一定量的镁溶液,加入0.1~1.5克酒石酸钠,用上述方法进行萃取,其效果几乎相同,只是起到在碱性溶液中阻碍沉淀的作用。

9. 萃取剂负载饱和容量试验

0.1MDBM萃取剂用5毫升进行萃取,经证明锂在500微克以内,萃取率均在100%。500微克以上的锂,萃取率均有所下降。结果示于图3。测定的量已完全满足这个数值。

10. 干扰离子效应

萃取前,了解和控制一定离子的浓度是必要的,其干扰效应示于表8。

11. 负载离子用水洗脱概况

用5毫升萃取剂,负载的锂离子,用水洗脱概况示于图4。

表8 测定锂时共存离子的允许浓度

化合物	阳离子	共存离子允许浓度(毫克)	化合物	阴离子	共存离子允许浓度(毫克)
NaCl	Na ⁺	786	NaF	F ⁻	4
KCl	K ⁺	524.4	NaBr	Br ⁻	16
RbCl	Rb ⁺	706.8	NaI	I ⁻	16
CsCl	Cs ⁺	789.4	NaNO ₃	NO ₃ ⁻	20
NH ₄ Cl	NH ₄ ⁺	1.6	NaClO ₄	ClO ₄ ⁻	20
Sr(NO ₃) ₂	Sr ²⁺	1.2	Na ₂ CO ₃	CO ₃ ⁻	20
CaCO ₃	Ca ²⁺	2	Na ₂ SO ₄	SO ₄ ⁻	306.8
MgCl ₂	Mg ²⁺	1.0	NaHCO ₃	HCO ₃ ⁻	10
MnSO ₄	Mn ²⁺	0.4	NaNO ₂	NO ₂ ⁻	10
BaCl ₂	Ba ²⁺	4	NaAc	AC ⁻	10
CdCl ₂	Cd ²⁺	4	Na ₂ S ₂ O ₃	S ₂ O ₃	20
ZnCl ₂	Zn ²⁺	0.2	Na ₂ C ₂ O ₄	C ₂ O ₄	10
CuCl ₂	Cu ²⁺	0.16	Na ₃ PO ₄	PO ₄ ⁼	50
AlCl ₃	Al ³⁺	5	H ₃ BO ₃	B ₂ O ₃ ⁻	0.6
FeCl ₃	Fe ³⁺	0.2	Na ₂ CrO ₄	CrO ₄ ⁻	1000

允许浓度指引起误差在2%以内的共存离子的浓度

° 指最大允许量

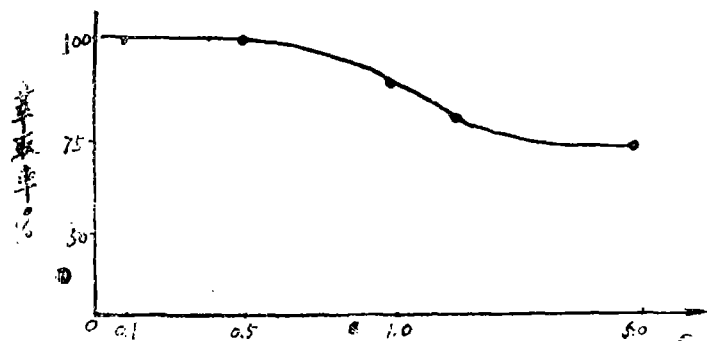


图3 负载饱和和容量 加入Li毫克

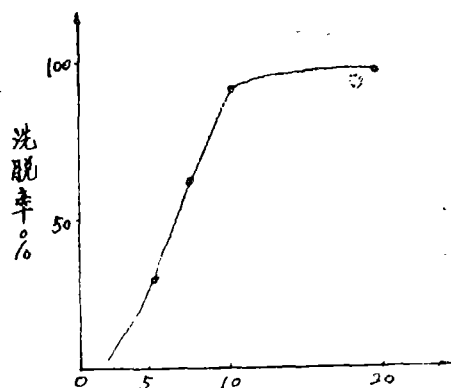


图4 萃取后,用水洗脱毫升数

(四)操作步骤:

标准系列的绘制—

取 1 ml = 5 微克 Li^+ 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 2.5 毫升分别置于 25 毫升分液漏斗中, 加 0.5M 酒石酸钠 1 毫升摇均后加 0.6N NaOH

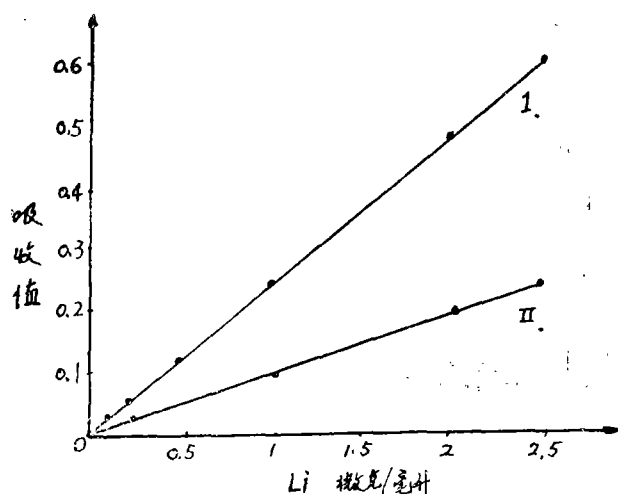


图5 I. 萃取后 II. 萃取前标准工作曲线

1.0 毫升, 各加水至 10 毫升, 加一滴溴代麝香草酚兰, 摇匀后, 准确加入 5.0 毫升萃取剂, 接触振荡一分钟, 弃去水相, 有机相待测。标准工作曲线示于图 5。

样品分析

1. 称取 0.5 克氯化钠、钾、铷、铯或铬酸铷、铯盐类样品于 25 毫升分液漏斗中, 卤水吸样量按稀释后镁含量及锂

含量具体而定。

表9 标准工作曲线

Li^+ $\mu\text{g}/\text{毫升}$	0.1	0.2	0.5	1	2	2.5
新配制萃取剂	0.030	0.058	0.130	0.262	0.495	0.602
循环五次后萃取剂	0.030	0.054	0.126	0.255	0.490	0.600
灵敏度 $\mu\text{g}/\text{毫升}/\%$	0.016	0.016	0.017	0.017	0.018	0.018

2. 取 1~2 毫升血清样品于 10 毫升容量瓶中, 加 5 毫升水及 10% 三氯醋酸 2 毫升, 加水稀释至刻度, 摇匀后, 离心二分钟 (2000 转/分)。吸取上述澄清溶液 5 毫升于 25 毫升分液漏斗中, 加 0.5M 酒石酸钠 1 毫升及 0.5N NaOH 4 毫升, 均匀后加入 2.0 毫升, 有机萃取剂, 震荡一分钟, 弃去水相, 有机相待测。若含量较高, 可省略萃取这一个步骤。唯在溶液中要保持 Na^+ 2 毫克/毫升。

3. 称取 0.50 克白云母矿于白金坩埚中, 加 H_2SO_4 及 HF, 加热溶解反复三次, 用 1:4 盐酸浸出, 调至中性, 取一定量溶液按上述标准系列绘制方法进行测定。

(五)应用:

做了二种方法比较结果示于图 10。

为了检验测定的准确度, 以标准增量引入样品中, 测量后计算其分析结果列于表 11。

表10 二种方法测定锂的比较结果

样品名称	锂的含量		相对误差 %
	磷酸钠法*	本法	
湖水 1	176毫克/升	185毫克/升	4.8
湖水 2	18毫克/升	17毫克/升	5.6
湖水 3	75毫克/升	70毫克/升	6.6
湖水 4	505毫克/升	486毫克/升	4.0
湖水 5	608毫克/升	648毫克/升	6.2
芒硝 1	0.0034%	0.0036%	5.5
芒硝 2	0.0008%	0.0008%	0
含硼碳酸盐芒硝	0.0024%	0.0023%	4.1

* 外组供给的数据

(六)讨论:

1.在碱性溶液中,用DBM-TBP-煤油溶液可有效地萃出锂,对其他碱金属有较高的选择性,然而对硷土金属离子是有一定影响的。镁含量控制的 300 微克以下,测定结果较好。1 毫克以下的镁可不影响结果,但务需待有机相澄清后(或过滤)进行测定,1 毫克以上的镁就显现干扰。

2. 本方法应用范围较广,除盐类样品外还可应用于血清中微量锂的测定⁽¹²⁾。Broat⁽¹⁸⁾认为原子吸收法或发射光谱法准确度较差,提出用稳定同位素稀释质谱法(ID MS)进行测定。而我们采用除蛋白质,离心后用原子吸收法进行测定,仍可得到较好的

表11 卤水、盐类矿物及血清中锂的测定

样品名称	分析结果	增 量 检 查		
		加入Li微克	测得Li微克	回收率%
青海湖	0.67毫克/升	5	4.90	98.0
卤水 1	606毫克/升	5	4.95	99.0
卤水 2	531毫克/升	5	5.25	105.0
卤水 3	285毫克/升	5	5.30	106.0
卤水 4	5.3毫克/升	5	4.80	96.0
白云母矿	0.11%	5	5.0	100
柯柯盐	$1 \times 10^{-4} \%$	5	4.8	96.0
大柴旦盐	$1.4 \times 10^{-3} \%$	5	4.75	95.0
茶卡盐	$3 \times 10^{-5} \%$	5	4.75	95.0
冷湖KCl	$3 \times 10^{-5} \%$	5	4.82	96.3
A.R级KCl	$2 \times 10^{-5} \%$	5	4.95	99
A.R级NaCl	$5 \times 10^{-5} \%$	5	5.15	103
工业RbCl	$3 \times 10^{-4} \%$	5	5.25	105
RbCl原料	$1.4 \times 10^{-3} \%$	5	5.20	100
(B-2) Rb ₂ CrO ₄	$<1 \times 10^{-5} \%$	5	5.04	99.2
99%RbCl	$3 \times 10^{-4} \%$	5	5.1	102
99%CsCl	$1.3 \times 10^{-3} \%$	5	5.25	105
CsCl ₁	$<1 \times 10^{-5} \%$	5	5.05	101
CsCl ₂	$1.4 \times 10^{-3} \%$	5	5.0	100
Na ₂ CrO ₄	$7 \times 10^{-5} \%$	5	4.82	96.4
A ₄ Cs ₂ CrO ₄	$<1 \times 10^{-5} \%$	5	5.19	103.8
A ₇ Cs ₂ CrO ₇	$<1 \times 10^{-5} \%$	5	5.29	105.8
长春市血清	0.80毫克/升	5	5.0	100
西宁市血清 1—15个	<0.05 毫克/升	5	4.93~5.51	98.6~103

结果。

3. 近年来, 锂盐已广泛地被提到在医务界临床试验中对患有躁狂精神病人服锂盐后有良好疗效。因此观察血清中锂的浓度问题, 正引起了重视和注意, 而过量锂的含量, 将导致严重副反应, 曾至死亡⁽¹³⁾。Brost 认为经常的, 安全的检验血清中锂的浓度是绝对重要的。并提出血清中的锂在 5~10P.P.m (0.75~1.5毫克当量/升) 为医治(安全)剂量范围。Irving⁽¹⁴⁾ 提出血清中锂的浓度超过 4 毫克当量/升是十分危险的, 并可能致死的论点。

4. 目前国内对治疗躁狂抑郁症精神病人服锂盐后, 也进行了一些试验。现已证明对临床诊断确有疗效¹⁸ 患者均有显效和好转。但是否象 T uhl¹⁵ 所认为的是一种特效药还有待探讨之。

5. 对某些有机溶剂含有锂的试剂如工业酒精及酒类等均可进行测定。

参 考 文 献

1. Кустас в. л. Додева. г. б., Чууевза р. с. Юделезиуи. Мотоды аналиа. хим реактивов и преларатор Вил 20М., 1971.32—34.
2. M, C. FARQUHAR Anal. Chem. 1962. Feb. Vol. 34. No. 2.
3. Vashum Z. M. Gorbenko. F. P. And Shevchuk. I. A. Ukr. Khim. Zh.

- 1972.38(10).1058 (in Ukrainien).
4. 高纯铷、铯盐中杂质分析 试验报告 (二), 1978年新疆冶金研究所
5. 宗像惠, 新名昭三, Japan Analyst. 1974. 第23卷, 第12号。
6. F. G. Seelay and W. H. Baldwin. J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol 38. P. 1049—1052.
7. D. A. Lee. W. L. Taylor, W. J. McDowell. J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30. P. 2807.
8. T. V. Healy. J. Inorg. nucl. chem. 1959. Vol. 31. P. 499.
9. 芝田隼次, 河烟久一, 日本金属学会志 1975. Vol. 38. No. 1.
10. J. Stary and E. Hladky (prague, Czechoslovakia). Anal. Chimica Acta. 1963. March. Vol. 28. No. 3.
11. 盐湖科技资料, 1975. 12. 第四辑。
12. 长春市解放军208医院, 于家录, 于景春; 中国科学院青海盐湖研究所, 沈振天 血清中锂的测定, 1980. 11 (内部资料)。
13. D. F. Srost. Analytical Chemistry, 1979. Aug. Vol. 51. No. 9. P. 1512.
14. Irying Sunshine. Methodology for analytical Toxicology. 1975.
15. Juhl. R. P. et. al. Dis. New Syst. 38 (7) 675 1977.