

导数分光光度法测定含稀土、铀和钍的岩矿中微量锆

王 长 发

地质矿产部天津地质矿产研究所

摘要 本文研究了过氯酸介质中偶氮胂Ⅲ与锆形成的配合物并以导数法测定微量锆, 采用四阶导数微分宽度为10nm时, 该配合物摩尔导数吸光系数为 $4.19 \times 10^5 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是普通光度法的2.57倍, 其检出限为 $0.016 \mu\text{g Zr}/10\text{ml}$, 比普通光度法低2.7倍, 工作曲线在 $0-10 \mu\text{g Zr}/10\text{ml}$ 呈线性关系。有良好的选择性, 对于普通岩石中含有的稀土、铀、钍、钽、钼、磷酸根、氟根等不必分离, 可用于测定岩矿中ppm级的锆。操作简便, 重现性好, 应用于各种岩矿标样分析, 获得了满意的结果。

锆的分光光度法迄今已提出许多高灵敏的体系^[1-4], 但都存在着选择性差的问题, 尤其是应用于岩矿中微量锆的测定, 必须分离干扰元素。偶氮胂Ⅲ与锆在高酸度介质形成配合物^[3,4], 其选择性虽可大大改善, 但用于含稀土、铀、钍、钽、钼等岩矿时仍有干扰, 且在9 mol/L HCl介质中显色, 已超过HCl的共沸点, 对操作及仪器极为不利。

导数光度法对于改善选择性和提高灵敏度及降低检出限等方面有它独特的优点^[5-8]。本文研究了在7.2 mol/L 过氯酸中锆与偶氮胂Ⅲ的配合物, 采用导数法对于一般的含上述干扰元素的岩矿可不作分离, 能直接测定ppm级的锆。实验观察到三阶导数比四阶导数更可提高镧、铀的允许量, 本法特点是允许酸度较宽, 抗干扰能力强, 灵敏度高、检出限低, 试验了40多种阴、阳离子对锆的影响, 锆的回收率均在95—105%。与国家地质标样标准值对比, 相对误差均在 $\pm 5\%$ 以内, 对两个水系沉积物及铁矿进行10次测定, 其相对标准偏差(%)分别为4.93、3.63、4.25。

实验部分

一、主要试剂与仪器

分光光度计: 日立220A型。

偶氮胂Ⅲ: 0.05%水溶液 含2.5% HClO₄

锆工作溶液: 将储备标准溶液用(1+3) HCl 稀释成 $1.0 \mu\text{g Zr}/\text{ml}$ 。

二、实验方法 吸取 $1 \mu\text{g Zr}$ 于25ml烧杯中, 加3.00ml HClO₄(2+1)置于电热板上, 蒸发至冒白烟即取下, 冷却后加6.00ml HClO₄(2+1)和2.00ml偶氮胂Ⅲ摇匀, 10分钟后用1cm比色皿以试剂空白参比, 于665nm处测量吸光度或测量700-640nm的导数吸光值。

仪器测量参数: 响应时间1 sec.; 狭缝2nm; 标尺范围-0.3—+0.3或依工作曲线范围而定; 作三阶或四阶导数值($\Delta\lambda = 10\text{nm}$); 扫描速度30、60、120nm/min均可(速度慢灵敏度高); 横轴扩展因子20nm/Cm; 也可接打印机打出导数吸光值。

结果与讨论

一、显色介质选择 偶氮胂Ⅲ-锆配合物只有在强酸介质中才有较好的选择性。但在磷酸、硫酸中不显色, 较浓硝酸中会分解显色剂。故只有盐酸, 过氯酸可供选择, 两者浓度与吸光度关系如图1, 可见过氯酸浓度允许较宽, 它在常温不挥发, 是理想的介质。

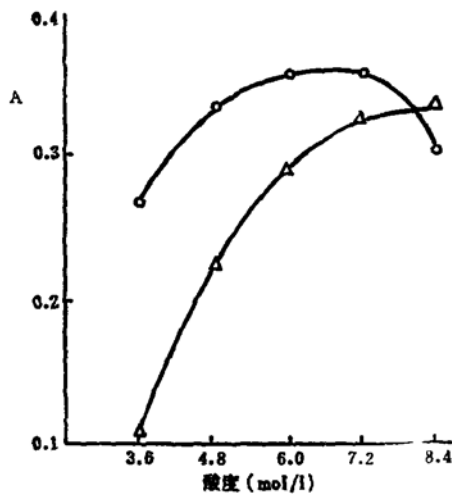


图1 酸度对配合物的影响

(2 $\mu\text{gZr}/10\text{ml}$)○—— HClO_4 $\triangle$ —— HCl

二、工作曲线及灵敏度 操作同实验方法, 依照样品含量可配制两条工作曲线; (a) 0—0.6 $\mu\text{gZr}/10\text{ml}$; (b) 0—10 $\mu\text{gZr}/10\text{ml}$ 。其三阶、四阶导数图见图2。经计算(a)线的相关系数为0.9988, (b)线为0.9990, 表观摩尔导数导吸光系数: 四阶的 ε 双峰(655(+)-666(-)nm) = 4.19×10^5 、 ε 单峰656(+)nm = 2.72×10^5 , 三阶的 ε 双峰(646(-)-662(+)nm) = 2.48×10^5 、 ε 单峰662(+)nm = 1.32×10^5 , 普通分光光度法的 $\varepsilon_{665\text{nm}}$ = 1.63×10^5 。由10个样品空白测得检出限, 四阶导数为0.016 $\mu\text{gZr}/10\text{ml}$, 普通光度法为0.043 $\mu\text{gZr}/10\text{ml}$, 可见四阶导数($\Delta\lambda = 10\text{nm}$)的灵敏度和检出限均优于普通光度法。

三、稳定性 该配合物稳定性较好, 随铅浓度增大而降低, 实验表明, 10ml中1 μgZr 至少稳定7小时, 5 μg 稳定2小时, 10 μg 只能稳定半小时。

四、过氯酸和偶氮胂Ⅲ的影响 图3明显表示了这两种试剂对普通光度法与导数光度法的影响程度, 在吸收波长大于600nm时, 偶氮胂Ⅲ本身有较强吸收, 且随酸度增大而

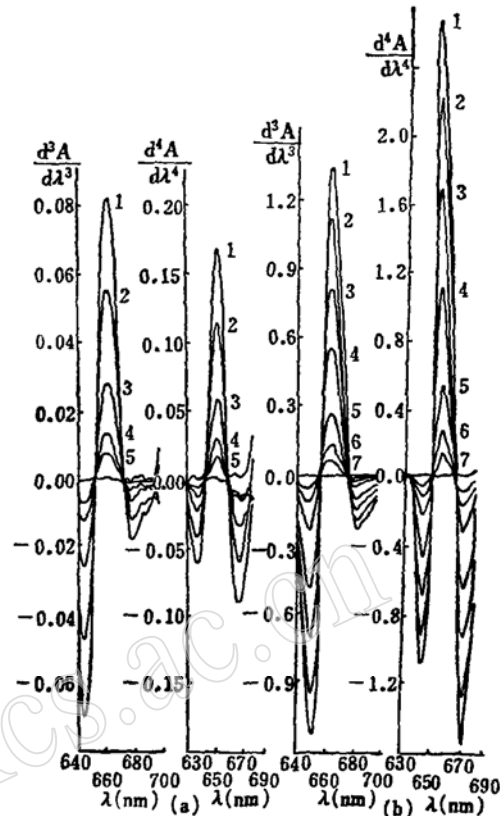
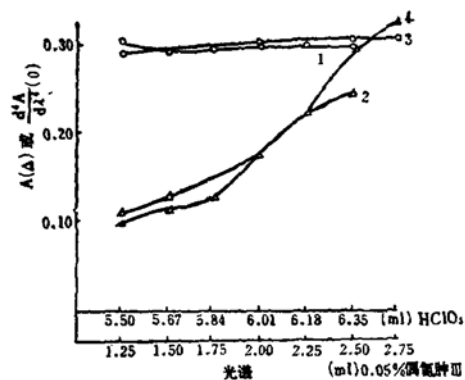


图2 工作曲线的三、四阶导数光谱图

(a) 含Zr($\mu\text{g}/10\text{ml}$): (1) 0.60, (2) 0.40, (3) 0.20, (4) 0.10, (5) 0.05;
(b) 含Zr($\mu\text{g}/10\text{ml}$): (1) 10.0, (2) 8.0, (3) 6.0, (4) 4.0, (5) 2.0, (6) 1.0, (7) 0.5。

图3 HClO_4 、偶氮胂Ⅲ对导数光谱(○)及普通光谱(▲)的影响

1, 2—— HClO_4 , 以试剂空白含6 $\text{ml}^{-1}\text{HClO}_4$ 作参比;
3, 4——偶氮胂Ⅲ, 以试剂空白含2 ml^{-1} 偶氮胂Ⅲ作参比。

增大,当这两种试剂小量变化都会影响普通光度法的吸光值。但在665 nm处吸收曲线平缓,导数法有消除宽频带干扰的特点,这是本法能大大降低检出限、提高精度的主要原因之一。

五、零阶导数和三、四阶导数图谱特性及共存离子干扰讨论 由图4可知,铀、钍、稀土、钍、铈与锆的最大吸收峰相近。用普通

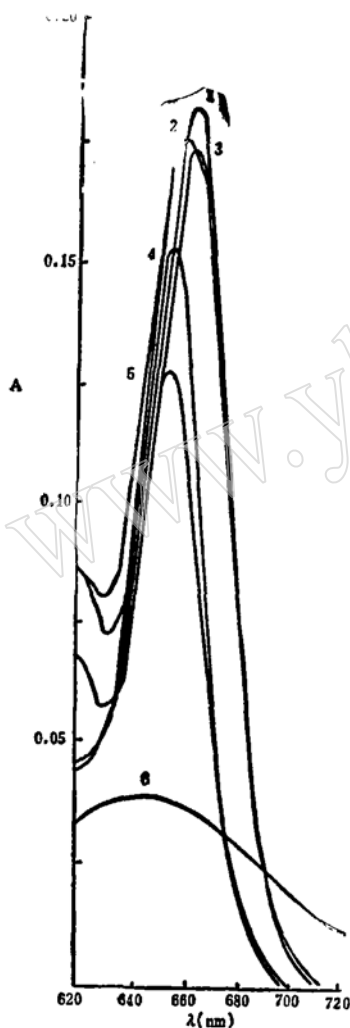


图4 零阶导数光谱图

10 ml 体积中含: (1)Hf 2μg, (2)Th 3μg, (3)Zr 1μg, (4)U 4μg, (5)La 20μg, (6)Ti 100μg。

光度法测锆时,这些元素是本体系统测锆的主要干扰。但由于铀、镧的最大吸收与锆差12 nm左右,导数光谱法则可降低它们的干扰

程度。图5(b)表明了锆、铀、镧配合物的三阶导数图谱的特性;在662 nm处锆有最大值,而铀、镧恰巧在662 nm附近通过基线,可以清除对锆的干扰,而四阶导数图(图5(a))锆的最大吸收在656 nm处,此处铀、镧出现负吸收而产生负干扰,故消除铀、镧对锆的干扰来说,三阶导数优于四阶导数。钍的最大吸收与锆仅差6 nm,用普通光度法将产生严重正干扰。一般岩矿中钍与锆的比值远小于表1中比值,用导数法则可不必分离。又由图4可知,钍和锆的吸收光谱叠加将导致吸收曲线斜率降低,钍量过大时用导数法测定会产生负误差。铈与锆的最大吸收相差甚微,波形也相似,导数法也无明显消除作用,对岩矿样品的比值一般为10:1左右,铈不致影响锆的测定。以上叙述详见表1数据。

表1中还列出了40多种阴、阳离子对锆

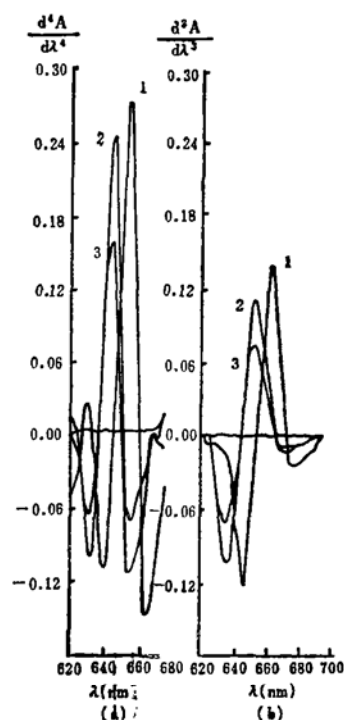


图5 三、四阶导数光谱图

10 ml 体积中含: (1)Zr 1μg, (2)U 3μg, (3)La 20μg。

的影响,将导数法与普通光度法作了对比,前者抗干扰能力大大优于后者,锆的回收率均在95—105%之间。此外导数法还允许少量含产生沉淀的离子 (Ag^+ 、 SiO_3^{2-}),破坏

显色剂物质 (V^{5+} 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 H_2O_2 、抗坏血酸),消耗显色剂的离子 (Fe^{3+} 、 $\text{Ti}(\text{IV})$)以及在665 nm附近有吸收的有色离子 (Cu^{2+} 、 Ni^{2+}) 的存在。这是普通光度法无法达到的。

表 1 共存离子对测定锆的影响 ($\text{Zr}:1\mu\text{g}$)

共存离子	存 在 量 (mg)	普 通 光 度 法		四 阶 导 数 法	
		回 收 锆 量 (μg)	相 对 误 差 (%)	回 收 锆 量 (μg)	相 对 误 差 (%)
Fe(III)	10	1.18	+18	1.01	+1
Fe(II)	10	1.02	+2	1.01	+1
Al(III)	10	1.01	+1	1.01	+1
Ca(II)	10	1.25	+25	1.00	± 0
Mg(II)	10	1.03	+3	0.98	-2
Mn(II)	1	1.01	+1	1.01	+1
SiO_3^{2-}	8	1.01	+1	1.00	± 0
Ti(IV)	0.075 ^{*1}	0.58	-42	0.82	-18
Ti(IV)	0.100	1.13	+13	0.97	-3
Ti(IV)	0.250 ^{*2}	1.34	+34	0.96	-4
Cr(VI)	0.200	0.98	-2	1.00	± 0
Cr(III)	1	1.09	+9	1.01	+1
V(V)	0.200	0.3	-70	0.93	-7
V(IV)	1	1.17	+17	1.02	+2
Cu(II)	1	1.12	+12	0.99	-1
Co(II)	1	1.09	+9	1.03	+3
Ni(II)	5	1.18	+18	1.00	± 0
Pb(II)	1	1.08	+8	1.00	± 0
Zn(II)	5	1.04	+4	1.00	± 0
Cd(II)	1	1.05	+5	1.02	+2
As(III)	1	0.99	-1	0.99	-1
Pt(IV)	0.100	0.87	-13	1.02	+2
Au(III)	0.100	1.02	+2	0.99	-1
Ag(I)	0.200	1.50	+50	1.03	+3
Mo(VI)	0.05	1.01	+1	0.97	-3
W(VI)	0.025	1.04	+4	0.96	-4
Nb(V)	0.020	0.99	-1	1.00	± 0
Ta(V)	0.020	0.91	-9	0.99	-1
Hf(IV)	0.0001	1.05	+5	1.04	+4
Hf(IV)	0.0002 ^{*2}	1.17	+17	1.06	+6
Th(IV)	0.0005	1.18	+18	1.05	+5
Sc(III)	0.001	1.09	+9	0.98	-2
La(III)	0.010	1.12	+12	0.90	-10
La(III)	0.010 ^{*3}	1.12	+12	1.01	+1
Ce(III)	0.010	1.40	+40	0.83	-17
Ce(IV)	0.010 ^{*3}	1.40	+40	1.04	+4
Y(III)	0.010	1.22	+22	0.85	-15
Y(III)	0.010 ^{*3}	1.22	+22	1.01	+1

续表

共存离子	存 在 量 (mg)	普 通 光 度 法		四 阶 导 数 法	
		回 收 锆 量 (μg)	相 对 误 差 (%)	回 收 锆 量 (μg)	相 对 误 差 (%)
Yb(Ⅲ)	0.010	1.08	+8	0.99	-1
Yb(Ⅲ)	0.020	1.10	+10	0.90	-10
Yb(Ⅲ)	0.020**	1.10	+10	1.02	+2
U(Ⅵ)	0.001	1.11	+11	0.85	-15
U(Ⅵ)	0.001**	1.11	+11	1.00	±0
SO ₄ ²⁻	50	0.99	-1	1.00	±0
BO ₃ ³⁻	300	1.08	+8	1.00	±0
酒石酸	30	1.03	+3	1.02	+2
柠檬酸	50	0.90	-10	0.99	-1
乙酸根	25	1.00	±0	1.00	±0
草酸根	0.2	0.91	-9	0.99	-1
NO ₃ ⁻	1400	0.99	-1	1.02	+2
F ⁻	0.1	0.89	-11	0.94	-6
F ⁻	0.5	1.01	+1	1.00	±0
(含BO ₃ ³⁻ 10mg)					
F ⁻	0.2	0.86	-14	1.00	±0
(含Al(Ⅲ) 5mg)					
PO ₄ ³⁻	0.5	0.41	-59	0.43	-57
(含Al(Ⅲ)10mg)					
PO ₄ ³⁻	0.5	0.96	-4	0.99	-1
(含Fe(Ⅲ))Al(Ⅲ)各5mg)					
混合溶液 I **	25	1.20	+20	1.03	+3
混合溶液 II **	22.8	1.52	+52	0.98	-2

*₁ 无Cl⁻; *₂ 测量前加入2滴H₂O₂(1+2); *₃ 用三阶导数光度法; *₄ 含Al(Ⅲ)10mg, Ca(Ⅱ)、Mg(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)各5mg; *₅ 含Al(Ⅲ)8mg, Fe(Ⅲ)5mg, Ca(Ⅲ)、Mg(Ⅱ)各4mg, Mn(Ⅱ)1mg, Ti(Ⅳ)、Cu(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、V(Ⅳ)、Cr(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)各0.1mg。

六、样品分析 称取50—100mg样品于铂坩中,加入硼酸与碳酸锂混合熔剂(10:1)1.0—1.5g,混匀后放入马弗炉中于950℃熔融30分钟,待样品完全分解后,取出冷却后加1ml HClO₄和10ml HF,加盖低温加热20—30分钟,洗去铂盖继续加热至HClO₄冒浓烟(切勿干涸),冷却后加10ml HCl(1+3)温热浸取并用此酸将溶液移入50ml容量瓶中并定容,分取溶液(含锆<10 μg)至25ml烧杯中,准确加入3.00 HClO₄(2+1),以下同实验方法。分析结果见表2,与标准值吻合,RSD≤5%。按以上操作将锆溶液加入样品中,回收率为92—103%。

表2 标样分析结果对照

样 品	本 法 结 果 (Zr)			原值 (ppm)
	平均值 (ppm)	次数	RSD (%)	
GSD-7* (水系沉积物)	158	10	4.93	163
GSD-8 (水系沉积物)	496	10	3.63	494
7107** (铁矿)	39	10	4.25	38
GSR-3 (岩石)	265	2		272
GSS-2 (土壤)	224	2		217
GSS-4 (土壤)	514	2		500
7102 (正长岩)	136	2		132
6415 (碱性岩)	495	2		510
7601 (闪长岩)	212	2		215

* 该样中加入2.0, 1.0 μg 锆标液,回收分别为1.96, 1.03 μg Zr。

** 加入0.5, 0.25 μg Zr 回收为0.49, 0.23 μg Zr。

参 考 文 献

- [1] 沈含熙、王连生 《分析化学》, 11(8), 576, 1983。
- [2] 李金和、史慧明 《分析化学》, 13(6), 418, 1985。
- [3] Денков, Ю. М., Ж. А. Х., 20, 574, 1965.
- [4] A. Ashton, A. G. Fogg, D. T. Burns Analyst, 99, 108, 1974.
- [5] 王保宁 《分析化学》, 11(2), 149, 1983。
- [6] 渠荣巍 《分析化学》, 13(10), 732, 1985。
- [7] 王长发 《分析化学》, 14(11), 1805, 1986。
- [8] 王长发 《岩矿测试》, 6(2), 81, 1987。

**Determination of Trace Zirconium in Rocks and minerals Containing
Rare Earths, Uranium and Titanium by Derivative Spectrophotometry**

Wang Changfa

A new method has been developed for determining trace zirconium by derivative spectrophotometry. A Zirconium-arsenazo III complex was formed in a prechloric acid medium. Using fourth-derivative and $\Delta\lambda = 10\text{nm}$, the apparent derivative molar absorption coefficient of this complex is $4.19 \times 10^5 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, which is 2.57 times higher than that of ordinary spectrophotometry. The detection limit is $0.016 \mu\text{g}/10\text{ml}$ zirconium. A linear calibration curve is obtained in the range $0 - 10 \mu\text{g}/10\text{ml}$ zirconium. This method has an excellent selectivity and can be used to determine ppm level of zirconium in ordinary rocks containing rare earths, uranium, thorium, titanium phosphate and fluoride without separation. It is characterized by its simple operation procedure, good reproducibility and high accuracy. It has been successfully applied to the determination of zirconium in various standard rock samples.