

## 溶剂浮选分光光度法测定痕量锆的研究

何应律 赵锦端 许晓卫 赵中一 王第鹏

中国地质大学应用化学系 武汉

**摘要** 本文研究了溶剂浮选水杨基荧光酮(SAF)分光光度法测定痕量锆的条件,方法灵敏度高,选择性较好,锆的配合物可被环己烷+醋酸异戊酯定量浮选。用乙醇溶解浮选物后进行光度测定,在 $\lambda_{\max}$ 502nm处,其摩尔吸光系数为 $1.75 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,锆的含量在0—20 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内服从比尔定律。本法应用于煤灰中痕量锆的测定,结果令人满意。

波兰的分析化学家Z. 马尔钦科<sup>[1]</sup>研究了不少振荡浮选分光光度法缔合物体系,而对螯合物体系研究甚少。在日本有人<sup>[2]</sup>对振荡浮选分光光度法的螯合物体系进行过研究。

本文提出利用螯合物体系振荡浮选分光光度法测定锆的新方法。

研究表明,在1.4mol/L HCl介质中Ge-SAF配合物可被环己烷和醋酸异戊酯定量浮选。配合物的最大吸收波长为502nm,摩尔吸光系数高达 $1.75 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,通过对20多种共存离子试验表明,方法选择性较好,灵敏度高,且操作简便快速,可应用于煤样中痕量锆的测定,结果令人满意。

### 实 验 部 分

#### 一、仪器和主要试剂

1. XG-125分光光度计(厦门分析仪器厂)。

2. Ge标准溶液:称取光谱纯 $\text{GeO}_2$  0.1441g于400ml烧杯中,加水300ml,加热溶解,移入1000ml容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。此溶液含Ge 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。吸取上

述溶液用水稀释成含Ge 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的工作溶液。

3. 水杨基荧光酮(0.04%乙醇溶液):称取0.040g SAF于烧杯中,加乙醇溶解,加入2ml 2mol/L HCl,移入100ml容量瓶中,用乙醇稀至刻度。

#### 二、试验方法

吸取含10 $\mu\text{g}$  Ge的标准溶液于60ml分液漏斗中,加入2mol/L HCl 35ml, 1mol/L KCl 5ml, 0.04% SAF 8ml,摇匀。再加入环己烷5ml和醋酸异戊酯2ml,振荡2min静置分层后,弃去水相。加入20ml 2mol/L HCl振荡30s,待溶液分层后弃去水相,塞子和漏斗颈用少量0.01mol/L HCl洗涤,弃去洗涤液,然后加入10ml无水乙醇振荡,溶解浮选物,并将溶液转入25ml比色管中,用无水乙醇稀至刻度,摇匀,以试剂空白为参比,用0.5cm比色皿,于502nm处测定吸光度。

### 结 果 与 讨 论

#### 一、吸收光谱

按实验方法,测得配合物和试剂空白的

吸收光谱(下图),其最大吸收在502nm,在此处试剂空白的吸光度很小。

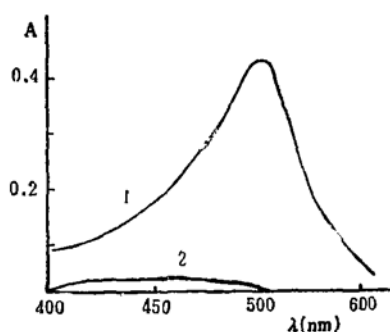


图 吸收光谱

1—配合物对试剂空白 2—试剂空白对水

## 二、酸度的影响

本文研究了在形成Ge-SAF配合物时水相的酸度,发现用2mol/L HCl其用量在30—45ml范围内,吸光度稳定且最大,本实验选用35ml。

## 三、盐析效应的利用

在水相中加盐类,产生盐析效应,其结果是降低微溶物质的溶解度,有利于配合物被有机溶剂浮选。通过对 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{MgCl}_2$ 等盐类的试验,发现加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{KCl}$ 可得到较大的吸光度。由于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的加入,引入大量 $\text{SO}_4^{2-}$ 会与另外一些离子反应产生沉淀,本实验选用 $\text{KCl}$ 。

## 四、SAF的用量选择

按试验方法改变SAF的用量,结果表明,当0.04% SAF的用量在6—12ml时,可获得较高的吸光度,本试验选用SAF的用量为8ml。

## 五、浮选时有机溶剂的选择

通过对苯、甲苯、乙醚、醋酸异戊酯、异戊醇、环己烷的浮选试验,其结果为:乙醚无浮选作用;异戊醇只具萃取作用;而苯、甲苯、二甲苯、环己烷、醋酸异戊酯则具有定量浮选能力。

进一步试验发现,醋酸异戊酯或环己烷+醋酸异戊酯都可以得到较高的吸光度,但用醋酸异戊酯时空白值较大,故本实验选用环己烷+醋酸异戊酯为浮选有机溶剂。对醋酸异戊酯和环己烷的用量试验表明,当使用2ml醋酸异戊酯时,环己烷用量在4—8ml范围内能得到较高的,相近的吸光度。故本实验选用环己烷5ml和醋酸异戊酯2ml为浮选有机溶剂。

## 六、洗涤作用

采用洗涤技术可以降低空白值,除去过多的试剂和杂质的影响,用2mol/L HCl 20ml洗涤一次即可。

## 七、配合物的稳定时间

体系的吸光度受温度的影响,高于室温时,灵敏度降低,稳定时间缩短,在室温25℃时配合物可稳定1h左右,在低于20℃时,配合物可稳定在5h以上。

## 八、工作曲线

按实验方法和确定的最佳条件,Ge量在0—20μg/25ml范围内符合比耳定律,工作曲线的线性回归方程为 $A = 0.0339c - 0.0122$  ( $c = \mu\text{g}/25\text{ml}$ ) 相关系数 $r = 1.000$ ,由工作曲线计算出配合物的摩尔吸光系数为 $1.75 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

## 九、共存离子的影响

对20多种共存离子进行试验,结果表明,5μg的 $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ , 6μg  $\text{Ti(IV)}$ , 7μg的 $\text{Nb(V)}$ , 10μg的 $\text{Zr(IV)}$ 、 $\text{Sb(III)}$ 、 $\text{Mo(VI)}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Sn(IV)}$ 、 $\text{W(VI)}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{V(V)}$ , 20μg的 $\text{Mn}^{2+}$ , 100μg的 $\text{Ni}^{2+}$ , 0.598mg的 $\text{Tl}^{3+}$ , 1mg的 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ , 1.25mg的 $\text{Fe}^{3+}$ , 20mg的 $\text{Cl}^-$ 对测定均无干扰。

## 煤样分析

### 一、分析手续

称取0.5000g煤样于镍坩埚中,于低温

马弗炉中灼烧, 炉门半开, 烧至无黑色炭粒为止。取出冷却, 加入 3g  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{O}_2$  (2:1) 混合溶剂, 搅匀, 再盖一层(约1g)混合熔剂, 在700℃马弗炉中熔融 15min, 取出稍冷, 放入 100ml 烧杯中, 用沸水提取, 控制体积不超过50ml, 用1:1 HCl中和

至中性, 移入250ml 容量瓶中, 以水稀至刻度, 视Ge量分取溶液进行测定, 以下步骤按实验方法。

## 二、分析结果

本法用于煤样中痕量Ge的测定, 结果(见表)满意。

表 煤样分析结果(Ge, %)

| 试样  | 苯基荧光<br>酮比色法<br>( $\text{CCl}_4$ 萃取) | 本法结果  |       |       |       | 相对<br>误差<br>(%) |
|-----|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
|     |                                      | 分次测定  |       |       | 平均值   |                 |
| 煤样1 | 0.061                                | 0.061 | 0.060 | 0.058 | 0.060 | -1.64           |
| 煤样2 | 0.175                                | 0.181 | 0.180 | 0.175 | 0.179 | 2.29            |

## 参 考 文 献

- [1] Marczonko Z., Anal. Chim. Acta, 185, 331, 1986.
- [2] Junichi Shida, Yoshiko Takahashi, Koichi Ojima and Tsutomu Mafuso, 分析化学(日), 33, E 143 1984.

〈收稿日期: 1989年1月3日〉

## Flotation-Spectrophotometric Determination of Germanium

HE Yinglu, ZHAO Jinduan, XU Xiaowei, ZHAO Zhongyi  
and WANG Fupeng

(Department of Applied Chemistry, China University of  
Geosciences, Wuhan)

A highly sensitive and selective flotation-spectrophotometric determination of trace Ge with salicylfluorone has been investigated. The complex is floated with cyclohexane and iso-amyl acetate. The product is dissolved in alcohol and its absorbance measured. The molar absorptivity is  $1.75 \times 10^5 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 502nm. Beer's law is obeyed for Ge in the range 0—20 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ . The method has been applied to the determination of trace Ge in coal fly ash and satisfactory results were obtained.