

地质实验

6 辑

地质出版社

地 质 实 验

第 六 辑

地质实验编写组编

地 质 出 版 社

地 质 实 验

第 六 辑

地质实验编写组 编

(限国内发行)

*

国家地质总局书刊编辑室编辑

地 质 出 版 社 出 版

地 质 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

1978年2月北京第一版·1978年2月北京第一次印刷

统一书号：15038·新259·定价0.68元

目 录

岩 矿 分 析

硅酸岩中铝的原子吸收测定	浙江省地质局实验室 何铭慈 浙江化工学院工农兵学员 裘松严为立	(1)
矿石中铈的快速比色测定	广东省地质局中心实验室 杨国裕	(10)
钾的快速半定量分析——斑点比色法	广西地质局中心实验室	(15)
混合稀土氧化物中十五个稀土元素的 X-射线荧光光谱分析	陕西省地质局西安实验室 陶友增 关兰	(18)
自准式棱镜摄谱仪自动调整机械设计原理的探讨	西北地质科学研究所 陈隆懋	(29)
在中型光谱仪上应用铈铈试金光谱法测定矿石中铂族元素	云南省地质局第十二地质队光谱组	(33)
金属量测量标准基物的改进	广东省地质局 704 地质队 湛达海	(36)
光电直读光谱仪的试装及其在矿石分析中的应用	江苏省地质局实验室	(40)
海相沉积岩的氧化还原电位和酸碱度的测定	河北省地质局实验室化二组	(44)
矿石中铈的催化极谱测定	江苏省地质局实验室	(49)
微量铈铈稀土矿物中主要组成元素的分析	湖北省地质局实验室化二组 中南矿冶学院工农兵学员	(55)
PMBP 沉淀分离比色法测定稀土总量	福建省地质局中心实验室	(61)
辉石单矿物微量分析	北京市地质研究所实验室	(64)
碘绿萃取比色法测定矿石中微量铈	江西省地质局实验室 虞承伟 江西大学工农兵学员 李忠心 李建华	(66)
冷原子吸收法测定水样中的痕量汞	辽宁省地质局中心实验室	(69)
固体电极在矿石极谱分析中的应用近况	陈永乐	(71)

岩 矿 鉴 定

湖北某地的钒电气石	湖北省地质局实验室 X 光组	(78)
青海某地菱氟钒钙矿的研究	青海省地质局实验室	(83)
江西某地火山岩型铈磷矿石中铈的赋存状态研究	广东省地质局第九实验室 张振中 钟玲 张家林	(92)
用一种岩石化学法对超基性火山岩进行分类	湖北省地质局实验室 愈惠隆	(98)
硅铁矿——地壳中的新矿物	江苏省地质局实验室	(102)

- 自制简易快速微量差热分析仪..... 甘肃 207 指挥部实验室岩矿组 (106)
- 矿物折光率测定的一种新方法偏光干涉差显微镜的原理和方法
..... 中国地质科学院地矿所六室 (113)

岩石物性测试

- 有关坚硬和半坚硬岩石剪力试验的几个问题..... 江苏省地质局实验室 (123)

硅酸岩中铝的原子吸收测定

浙江省地质局实验室 何铭慈

浙江化工学院工农兵学员 裘松 严为立

用原子吸收分光光度法测定铝时,在空气—乙炔火焰中铝几乎不吸收这一现象已为人们所熟知。因此,近年来除了广泛使用氧化亚氮—乙炔火焰外^[1,2],经常有人探索如何在空气—乙炔火焰中作铝的测定,诸如间接法^[3,4],加入络合剂增感铝在空气—乙炔火焰中的吸收^[5-7]等,但由于灵敏度较低,实用意义不大。

资料^[8]曾报导了铝在氧屏蔽空气—乙炔火焰中有吸收,找到了氧化亚氮—乙炔火焰之外的新的高温火焰。嗣后,王升章等^[9]对氧屏蔽空气—乙炔火焰的燃烧器结构、火焰条件、干扰情况以及对各元素的灵敏度等作了深入的研究与改进,并提出了测定铝的方法。但由于这种火焰需要的乙炔量甚大,不易取得稳定的乙炔流量,而吸光度的稳定性又直接与乙炔流量的稳定性密切相关,因此,该法要求严格,不易掌握。

资料^[7]研究了各种氮和氮、氧配位基对铝在空气—乙炔火焰中的增感效果,认为氮、氧配位能形成配位整合,故其增感效果更好,并选用8-羟基喹啉作为在空气—乙炔火焰中测定铝合金中铝的增感剂,但方法灵敏度也比较低。

本文尝试用8-羟基喹啉作为在氧屏蔽空气—乙炔火焰中测定铝的增感剂,用较低的乙炔量(以取得稳定的乙炔流量)来获得较高的分析灵敏度。还着重研究了各种共存元素对铝—8-羟基喹啉的干扰行为,特别研究了阴离子对测定的影响;选定了适用于硅酸岩中测定铝的“无干扰区”吸收部位,以及适用于较为复杂的岩石样品中测定铝时用三氯化钛抑制干扰的条件。方法灵敏度与精密度能满足要求,较易掌握。

实 验 部 分

一、仪器与试剂

1. Unicam SP90A系列2原子吸收分光光度计。Pye Unicam铝HSO(高强度光谱输出)空心阴极灯,最大电流10毫安,实际工作电流7毫安。共振线波长3092.71与3092.84埃双线^[10]。雾室中使用碰撞珠作二次雾化。

2. 燃烧器结构参照资料^[9]。改由两端进氧,气室内有直径1毫米小孔两排,每排25个,孔距均匀排列。无底座,直接安装在燃烧器柱上。循环水泵冷却。

3. 铝标准溶液:称取高纯铝(含量99.999%,抚顺铝厂)1克于250毫升烧杯中,加盐酸30毫升和硝酸5—10毫升,盖表皿,置电热板上加热溶解。待溶解完毕,洗去表皿,加热蒸发至氯化铝结晶析出。冷却,用水移入500毫升容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含铝2毫克。

4. 8-羟基喹啉溶液, 20%: 称取8-羟基喹啉 100 克于 600 毫升烧杯中, 用少量水润湿, 加盐酸100毫升, 搅拌至溶解后, 用中速滤纸过滤于500毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液含盐酸20%。

5. 三氯化钛溶液 (含氯化锌), 15—18%W/V, 每毫升含二氧化钛约100毫克。

二、仪器参数的确定

1. 实验方法: 调整空气压力为2.1公斤/平方厘米, 流速 5 升/分; 乙炔压力为0.8公斤/平方厘米, 流速2.4升/分; 氧气流速为 5 升/分; 燃烧器高度0.5厘米, 狭缝宽 0.1 毫米。用含铝200ppm、8-羟基喹啉 1 % 的溶液, 依次选择火焰条件, 燃烧器高度与光谱通带的最优点。以选到的最优点, 作为下一项选择的条件。

2. 火焰条件: 火焰状态对测定铝的影响很大, 铝的吸收随乙炔量的增加而急剧上升。

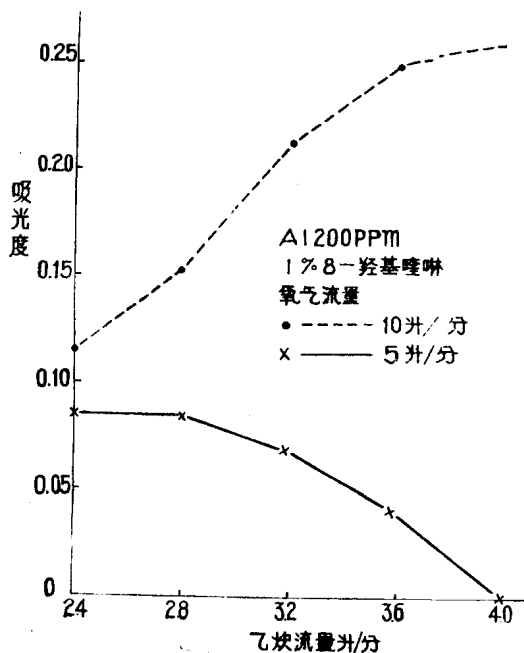


图 1 乙炔流量对铝吸收的影响

根据我们的观察, 在氧气量适当的情况下, 铝的吸收随乙炔流量的增加而增加, 而在氧气量不适当的情况下, 则铝的吸收随乙炔流量的增加而减少 (图 1)。而在固定乙炔为 2.8 升/分的情况下, 改变氧气流量, 铝的吸收虽有所增加, 但增加幅度比较平缓 (图 2)。由此可见, 氧气与乙炔中起主要作用的是乙炔。为便于掌握, 我们选定乙炔流量为 2.8 升/分、氧气流量为 9 升/分。我们认为, 在此条件下, 易使乙炔流量保持恒定, 同时也为节约使用乙炔创造了条件。

氧屏蔽空气—乙炔火焰的火焰发射, 要比

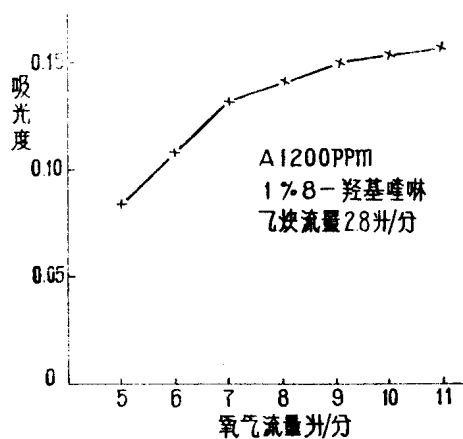


图 2 氧气流量对铝吸收的影响

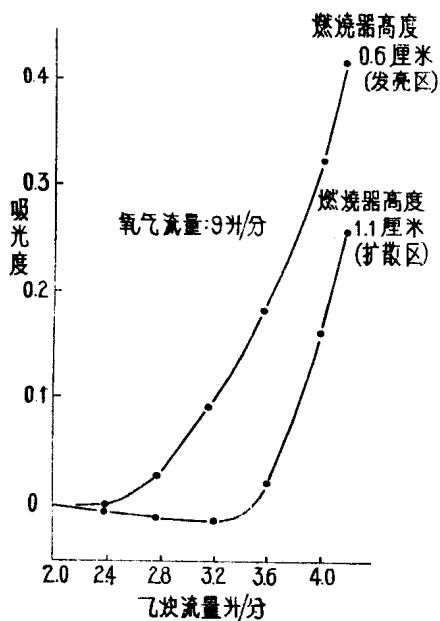


图 3 火焰吸收

(以乙炔流量2.0升/分调节为零)

非屏蔽焰的强30倍。我们在工作中发现，氧屏蔽焰对铝3092埃线的吸收随乙炔流量的增加而增强，无论在火焰的发亮区抑扩散区情况均如此。图3表明，选择2.8升/分的乙炔流量，正是火焰吸收比较小的位置，可以使由于乙炔量变动而引起的火焰噪声降至最低。

我们在工作中发现：在空气—乙炔焰中，加入8-羟基喹啉，其增感倍数随乙炔流量的增加而减少（表1）。

表1 不同乙炔流量时8-羟基喹啉对铝的增感

（氧气流量9升/分，燃烧器高度0.6厘米）

乙炔流量（升/分）	Al200ppm 的 吸 光 度		增 感 倍 数
	含1%8-羟基喹啉	无8-羟基喹啉	
2.4	0.113	0.026	4.3
2.8	0.172	0.044	3.9
3.2	0.212	0.063	3.8
3.6	0.309	0.090	3.4
4.0	0.328	0.105	3.1

表1说明在乙炔流量为2.8升/分的条件下，虽然基数比较低，但读数稳定，增感倍数接近四倍。而在乙炔流量为3.2升/分的情况下，增感倍数接近，且基数较高。但由于本工作使用的仪器乙炔流量超过3升/分就不易控制稳定，读数易变动，因此进一步说明所选定的乙炔流量（2.8升/分）与氧气流量（9升/分）是合适的。

3. 燃烧器高度：在上述火焰条件下，火焰的发亮区高0.9—1.0厘米左右。

图4说明铝的最灵敏区在燃烧器高度为0.6厘米处。我们还发现，在燃烧器高度为0.6厘米处，虽然灵敏度较高，但相应的化学干扰，特别是阴离子的化学干扰比较严重。而在1.1厘米处（即光轴于发亮区上沿通过）则为“无干扰区”，将在下面进一步叙述。

4. 狭缝宽度与灯电流：王升章等指出，为了得到较好的信噪比，减少火焰发射的影

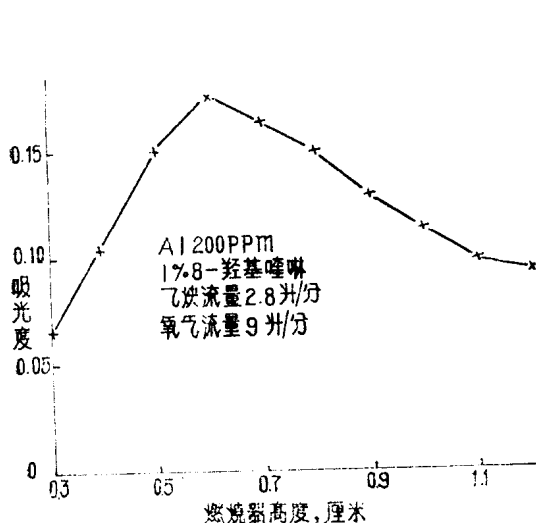


图4 燃烧器高度对铝吸收的影响

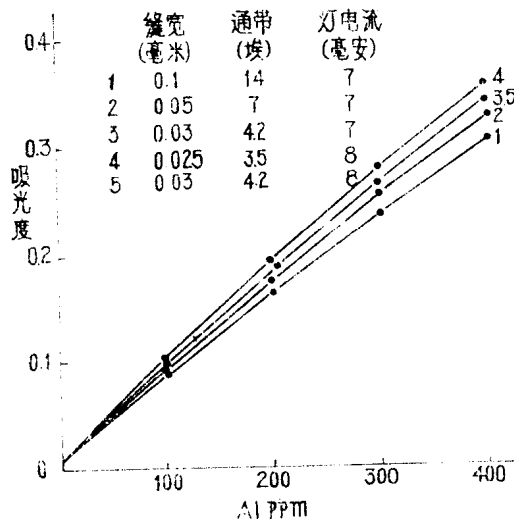


图5 不同光谱通带时铝的工作曲线

响，在测定时必须选用较小的狭缝和较大的灯电流。我们在不同光谱通带时作工作曲线，其结果见图 5。

图 5 的五条工作曲线说明铝的吸光度随缝宽的缩小而增加，而与灯电流无关。根据我们的仪器条件，如果再缩小缝宽，必须增加光电倍增管电压，否则即无法调零，但这将导致噪声增加，不利于信噪比。因此在以下的工作中，选用缝宽 0.03 毫米，灯电流 7 毫安。

三、无机酸的影响

在上述仪器参数下，盐酸、硝酸、高氯酸、硫酸及磷酸对铝吸收的影响见图 6 与图 7。当硝酸浓度大于 4 % 时即产生棕色沉淀，我们认为这是由于在 8-羟基喹啉溶液中含有相当量的盐酸，遇到多量硝酸时，促使 8-羟基喹啉氧化而生成沉淀。高氯酸、硫酸和磷酸作为阴离子干扰加入，只试验到 1 %。

图 6 说明盐酸与硝酸对铝的吸收无显著影响，考虑到处理样品的需要，以采用 5 % 盐酸为宜。

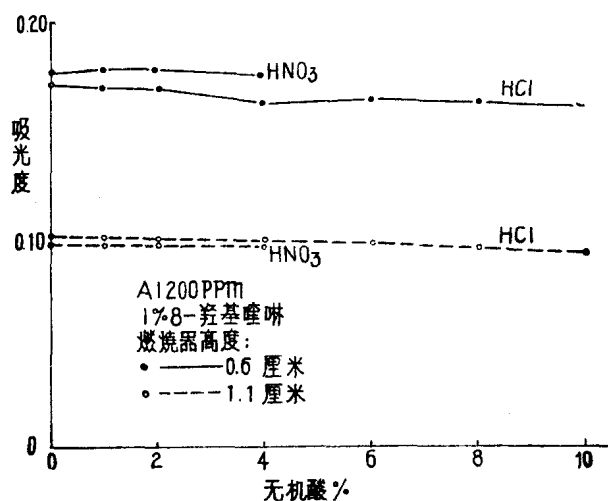


图 6 无机酸对铝吸收的影响 (一)

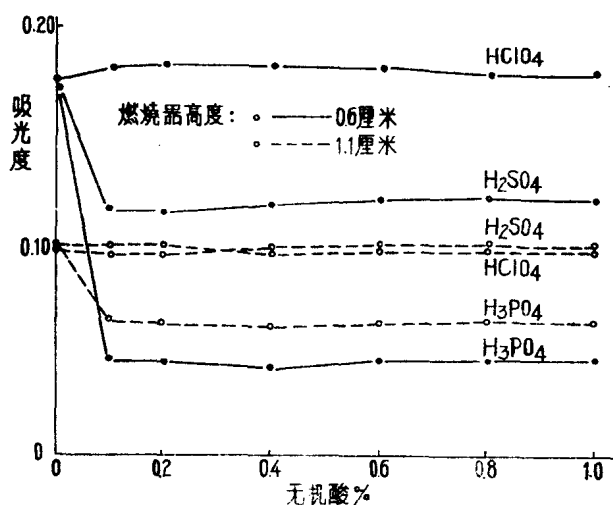


图 7 无机酸对铝吸收的影响 (二)

图 7 说明少量高氯酸在燃烧器高度为 0.6 厘米时有使吸收稍微增加的趋势, 而随高氯酸量的增加, 吸收又有所下降。在燃烧器高度为 1.1 厘米时, 则无显著影响。硫酸和磷酸在燃烧器高度为 0.6 厘米时, 使吸收显著降低, 干扰严重。而在燃烧器高度为 1.1 厘米时, 硫酸的干扰可以消除, 但磷酸的干扰仍不能完全消除。根据样品中的实际情况, 不可能含有这样高的磷, 可不考虑。

四、8-羟基喹啉的用量

资料^[1]指出, 铝与 8-羟基喹啉的螯合系三份 8-羟基喹啉与一份铝相作用, 形成三一 8-羟基喹啉基—铝(Ⅲ)络盐。资料^[7]也指出, 8-羟基喹啉系因氮、氧配位, 形成螯合环, 而较之单纯氮配位的效果增加 50—60%。并指出铝与 8-羟基喹啉的克分子比为 1:3 时已形成稳定的络盐, 8-羟基喹啉的用量为每 100 毫升 1 克。我们对 8-羟基喹啉的用量作了试验, 结果见图 8。

图 8 表明, 在 100 毫升溶液中, 含 8-羟基喹啉 1 克与铝 500 ppm 已形成稳定的络合物。如按克分子比计算, 0.84 克处即为铝: 8-羟基喹啉克分子比 1:3 处, 而在此以前, 吸光度随 8-羟基喹啉量的增加而逐步上升, 说明尚未形成中性螯合物, 而在 0.84 克以后即形成稳定的中性螯合物。考虑到样品中多种元素均能与 8-羟基喹啉络合, 故在以下工作中, 100 毫升溶液中以加入 8-羟基喹啉 2 克为宜。

由于配制的 20% 8-羟基喹啉溶液中含 20% 盐酸, 因此供测量的溶液的实际盐酸浓度为 7%。

五、共存元素在不同吸收部位的影响

在初步的工作中发现一定含量的共存元素对铝—8-羟基喹啉络合物在燃烧器高度为 1.1 厘米处无影响, 是一个无干扰区。现根据硅酸岩中可能共存的元素, 以及在少量高氯酸存在时, 对铝—8-羟基喹啉吸收的影响进行试验, 结果见表 2。

表 2 结果说明, 在燃烧器高度为 0.6 厘米时, 无高氯酸存在的情况下, 仅钾、钠、磷抑制吸收; 而当有少量高氯酸存在时, 则干扰情况趋于复杂, 铁有增感, 钾、钠、磷、钙、镁、锰均抑制吸收。而在燃烧器高度为 1.1 厘米处, 无论有无高氯酸的情况下, 干扰都基本趋于消除。我们认为, 选择火焰的最灵敏区作铝的原子吸收测定, 很多元素有干扰, 但干扰并不十分严重; 若有高氯酸存在时, 干扰就比较严重, 而样品最后正是转化成高氯酸盐的, 就往往得到偏低的结果。这就说明在诸干扰元素中起主要作用的是高氯酸, 即干扰元素的高氯酸盐。在燃烧器高度 1.1 厘米处, 无论有无高氯酸存在, 干扰已基本消除, 有些尚未消除的, 则是由于干扰加入量过大而引起的。

为了进一步阐明高氯酸盐的影响, 我们根据样品中各共存组份所可能存在的最高量配制混合干扰液及各分组干扰液, 在有、无高氯酸的不同情况下, 分别在不同燃烧器高度测量其吸收, 并计算与纯铝溶液吸收的相对偏差。试验中铝取 400 ppm, 50 毫升体积中含各

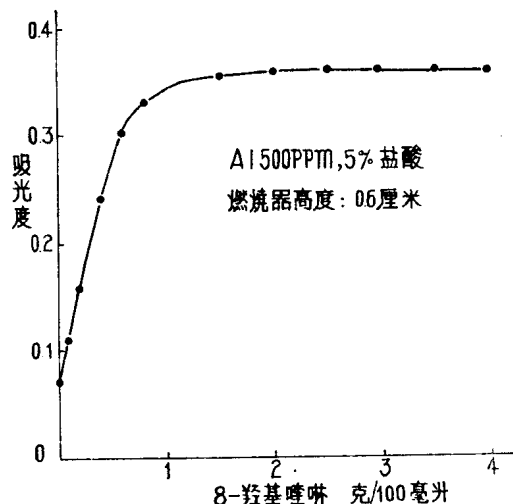


图 8 8-羟基喹啉用量对铝吸收的影响

表 2 共存元素对铝吸收的影响

共存元素	共存量(ppm)	加入形式	铝 200ppm 的吸光度			
			燃烧器高度(厘米)			
			0.6		1.1	
			无高氯酸	含1%高氯酸	无高氯酸	含1%高氯酸
Fe	1000	FeCl ₃	0.365	0.364	0.181	0.182
TiO ₂	100	TiCl ₃	0.360	0.380	0.180	0.183
MnO	100	MnCl ₂	0.366	0.364	0.180	0.180
MnO	100	MnCl ₂	0.369	0.356	0.183	0.181
CaO	1000	CaCl ₂	0.364	0.348	0.180	0.184
MgO	500	MgCl ₂	0.363	0.358	0.181	0.180
K ₂ O	1000	KCl	0.350	0.356	0.182	0.174
Na ₂ O	1000	NaCl	0.359	0.361	0.183	0.180
P ₂ O ₅	50	H ₃ PO ₄	0.322	0.335	0.181	0.180
F	50	HF	0.365	0.364	0.182	0.182

种干扰液10毫升, 加高氯酸的含高氯酸1%, 其结果见表3。

表3结果说明, 纯铝溶液加入高氯酸后, 吸收有微小的增感。当有混合干扰存在时, 吸收就被抑制。而当混合干扰加上高氯酸时, 则抑制更为严重。从分组干扰来看, 第一组(铁、锰、钛)有增感趋势, 而第二组(钙、镁)与第三组(钠、钾、磷)均是抑制。从燃烧器高度可以看到在0.6厘米最灵敏的吸收部位是干扰比较严重的部位, 而在1.1厘米处则没有任何干扰, 可以作为“无干扰区”作样品分析。

表 3 混合干扰元素对铝吸收的影响

偏 差 试 液	燃烧器高度 (厘米)	% 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2										
		0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	
1. Al + HClO ₄		+1	0	+1	+2	+1	-1	0	0	0	0	
2. Al + 混合干扰 ^①		-11	-3	-2	-3	-3	-1	-1	-2	0	-1	
3. Al + 混合干扰 + HClO ₄		-17	-9	-5	-4	-6	-2	-1	-1	0	-1	
4. Al + 第一分组干扰(Fe, Mn, Ti)		0	+1	0	0	-1	-3	-1	0	0	0	
5. Al + 第一分组干扰 + HClO ₄		-5	-2	+2	+4	+1	0	+2	+2	0	0	
6. Al + 第二分组干扰(Ca, Mg)		0	0	+2	-3	-1	-1	-1	+2	0	-1	
7. Al + 第二分组干扰 + HClO ₄		0	-1	0	-4	+2	-3	-1	+1	0	-3	
8. Al + 第三分组干扰(K, Na, P)		-2	-3	0	-5	-2	-3	-1	+2	0	-2	
9. Al + 第三分组干扰 + HClO ₄		-2	-2	0	-5	-3	-3	-1	-1	0	0	

① 10毫升溶液中含量(毫克): Fe₂O₃(20), CaO, K₂O, Na₂O(10), MgO(6), TiO₂(2), MnO, P₂O₅(1)。

为了再次说明阴离子干扰的作用, 我们按图9的条件, 加入不同量的混合干扰液, 在不同燃烧器高度测量其吸收, 结果见图9。

图9结果表明, 有不同量混合干扰存在时, 高氯酸在燃烧器高度0.6厘米处, 随其量的增加使铝的吸收由抑制而变为增感; 而在燃烧器高度1.1厘米处, 则完全没有干扰, 且与干扰的量无关。硫酸不论在那一个燃烧器高度, 量少时都严重抑制吸收, 而随其量的增

加吸收有所上升。当硫酸浓度为1%，在燃烧器高度0.6厘米处，吸收仍偏低20%，而在燃烧器高度1.1厘米处，仅偏低3%，其干扰程度与干扰量有关。磷酸的情况与硫酸基本相似，抑制更严重，且随磷酸量的增加吸收无上升现象。

试验表明阴离子干扰比较复杂，这是由于火焰温度不够高而引起的。因为氧屏蔽空气—乙炔火焰的温度是随乙炔量的增加而增加的，根据资料^[8]的数据与我们所用的燃烧器相对比，乙炔流量须4升/分，才能达到2900°，因此2.8升/分的乙炔流量是显然不能达到这种高温的，而阴离子的干扰正是在较低的火焰温度中才比较显著。

表3与图4均告诉我们，无论是最灵敏区还是“无干扰区”，区域都很狭窄，测定时一定要仔细对准光路，否则不易获得满意的结果。

六、干扰的抑制

由于岩石样品种类繁多，对组成较为简单的样品，可以采用“无干扰区”进行测量，而对组成复杂的样品，则“无干扰区”往往不能适应而测得偏低的结果，此时可用钛盐作干扰抑制剂^[12,13]。

经试验发现溶液中含钛2000ppm（即含15—18%W/V三氯化钛溶液2%）时就能抑

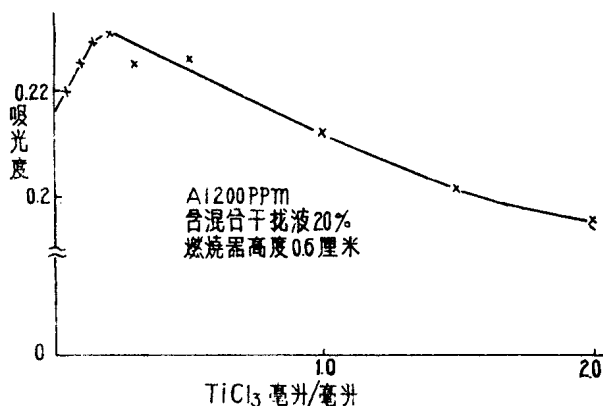


图10 三氯化钛用量的影响

制干扰，钛盐浓度过高反而使吸光度偏低，影响灵敏度（见图10）。

七、样品分析与标准回收

1. 分析手续 称取样品0.1克于聚四氟乙烯坩埚中，加硝酸2毫升、高氯酸2毫升和氢氟酸5毫升，置电热板上加热分解样品，并蒸发至冒尽高氯酸白烟。取下冷却，加盐酸2.5毫升和水10毫升，置电热板上加热提取，待清澈后，取下冷却。移入50毫升容量瓶，用水洗净坩埚。在容量瓶

中加20% 8-羟基喹啉溶液5毫升，如为复杂样品，则再加三氯化钛溶液1毫升，用水稀释至刻度，摇匀。按仪器参数，在原子吸收分光光度计上测量吸光度。

2. 工作曲线 量取每毫升含铝2毫克的标准溶液0、2.5、5、7.5、10毫升于一系列50毫升容量瓶中，加盐酸2.5毫升，与样品同样操作。

3. 样品分析的精密度与标准回收

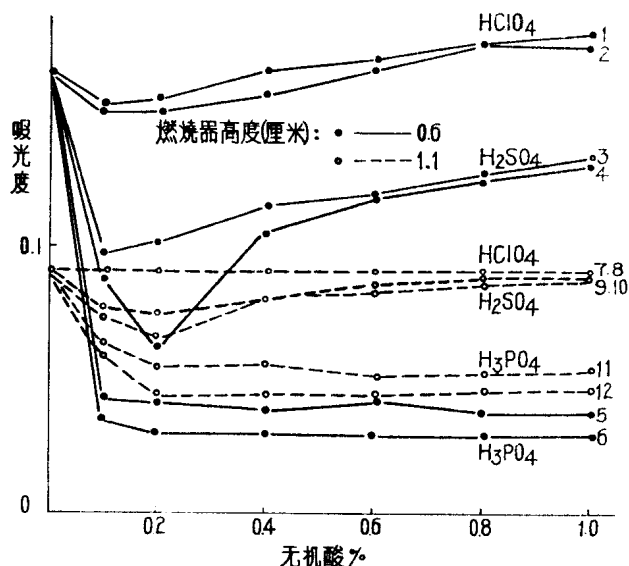


图9 无机酸和混合干扰液共存时对铝吸收的影响

混合干扰液% (V/V): 10%: 1、3、5、7、9、11,
20%: 2、4、6、8、10、12。

我们用管理样进行多次测定,说明方法的精密度是较好的(表4)。在样品分析中,加入不同量铝进行标准回收试验,回收率平均为95%左右(表5)。取不同组成样品,用本法测得的结果与化学法相对照(表6),除磷矿外,无论是“无干扰区”法还是加三氯化钛法,均能获得满意结果。由于磷矿含磷较高,宜用加三氯化钛法。

表 4 样品分析的精密度

样品名称	Al ₂ O ₃ %			相对误差 %	标准偏差	变动系数
	原结果	本法10次测定结果	平均			
①陕西花岗岩10	12.56	12.52,12.57,12.52,12.52,12.42, 12.52,12.57,12.42,12.33,12.52	12.49	-0.56	0.076	0.61
①湖北闪长岩	16.44	16.06,16.16,16.01,16.30,16.06 16.53,16.25,16.25,16.01,16.16	16.18	-1.58	0.115	0.71
②湖北闪长岩	16.44	16.58,16.58,16.49,16.49,16.44 16.39,16.44,16.58,16.39,16.44	16.48	+0.24	0.075	0.46

① “无干扰区”法。

② 加 TiCl₃ 法。

表 5 标准回收●(三次平均值)

加入铝(毫克)	回收铝(毫克)	回收率(%)
1.00	0.93	93
2.50	2.54	101.6
5.00	4.66	93.2
7.50	6.99	93.2

① “无干扰区”法。

表 6 样品分析结果

样品名称	化学法结果 Al ₂ O ₃ %	本法结果, Al ₂ O ₃ %	
		“无干扰区”法	加三氯化钛法
陕西花岗岩10	12.56	12.49①	12.53②
湖北闪长岩	16.44	16.18①	16.48①
硅酸盐80	16.65	16.49, 16.44	
花岗闪长岩77	15.46	15.35, 15.21	
高岭土 187	7.27	7.23, 7.27	7.27, 7.23
高岭土48	14.56	14.64, 14.74	14.41, 14.36
高岭土49	13.53	13.51, 13.37	13.41, 13.32
高岭土178	14.70	15.07, 15.07	14.36, 14.36
高岭土179	15.77	15.82, 15.87	
鄂磷11中	5.63	4.82, 4.91	5.67, 5.81

① 10次测定平均值。

② 多次测定平均值。

讨 论

1. 本文报告了铝—8-羟基喹啉络合物在氧屏蔽空气—乙炔火焰中的分析特征。8-羟基喹啉在空气—乙炔火焰中对铝有增感作用,而在氧屏蔽空气—乙炔焰中增感作用有进一步提高,利用这种增感特性,使用较低的乙炔流量,得到可实际应用于矿石分析的灵敏度,为络合物在氧屏蔽空气—乙炔焰原子吸收中的应用提供了途径。

2. 铝—8-羟基喹啉中性螯合物比较稳定,喷入火焰中后,生成一种中间化合物,并解离为铝原子,避免了铝在原子化以前被氧化的可能,因此具有增感作用。而氧屏蔽焰比空气—乙炔焰的温度高,因此解离得更完全;且氧屏蔽空气—乙炔焰具有还原气氛,所以铝在原子化以前被氧化的机会更少,正是由于以上两点,才使8-羟基喹啉对铝在氧屏蔽焰中的增感作用比在空气—乙炔焰中更高。

3. 本文仔细地研究了各共存离子特别是阴离子在不同吸收部位对铝—8-羟基喹啉吸收的影响,证实金属离子的高氯酸盐起主要作用。确立了“无干扰区”分析法,适用于硅酸岩中铝的测定,对于组成复杂的岩石样品,采用加三氯化钛抑制干扰的方法。

本法精密度良好,能满足误差要求,适用于岩石中5—20%三氧化二铝的测定。

4. 无论用不用8-羟基喹啉,铝在氧屏蔽空气—乙炔焰中的灵敏度,都随乙炔流量的增加而提高,而乙炔流量的稳定又直接影响到方法的精度。采用2.8升/分的乙炔流量比较易于控制稳定,而且避开了氧屏蔽焰的发射与吸收较强的部位,同时也为节约使用乙炔创造了条件。

5. 在工作中发现测定灵敏度有随室温升高而降低的趋势,原因尚未查明。

参 考 文 献

- [1] M. D. Amos, J. B. Willis, *Spectrochim. Acta*, 22, 1325, 1966.
- [2] 上海有色金属研究所, *分析化学*, 3, 308, 1975.
- [3] J. M. Ottaway, D. T. Coker, B. Sinpleton, *Talanta*, 19, 787, 1972.
- [4] G. P. Kirkbriht, H. N. Johnson, *Talanta*, 20, 433, 1973.
- [5] A. Hofer, *Z. anal. Chem*, 253, 206, 1971.
- [6] O. Yu. Bepak, G. I. Nikolaev, *Zav. Lab.*, 38, 1461, 1972
- [7] 古田张子, 中村和善, *日本化学会志*, 18, 1122, 1973.
- [8] R. Stephens, *Talanta*, 20, 765, 1973.
- [9] 王升章, 杨密云, 郭小伟, *分析化学*, 4, 26, 1976.
- [10] M. L. Parson, P. M. McElfresh, *Flame Spectroscopy, Atlas of Spectral Lines*, P. 7, 1971.
- [11] B. H. Smith, *Lab. Prac.*, 22, 100, 1973.
- [12] T. V. Ramakrishna, *Anal. Chim. Acta*, 39, 81, 1969.
- [13] J. Y. Marks, G. G. Welcher, *Anal. Chem.*, 42, 1033, 1970.

矿石中铈的快速比色测定

广东省地质局中心实验室 杨国裕

矿石中痕量铈的测定,不论比色法、示波极谱法、原子吸收法,都要事先分离和富集。铈的分离富集法常用的是在含溴氢溴酸介质中用乙醚萃取,操作烦琐,污染严重。我们注意到罗丹明B比色法测定镱时,钛(Ⅲ)还原铈(Ⅲ)很缓慢,而对于干扰孔雀绿法测定铈的元素如高价金、汞、锑及大量铁等却较易还原。因此,我们认为如先用钛(Ⅲ)将干扰元素还原成低价,然后加入适量铁(Ⅲ)使过量钛(Ⅲ)氧化,便可用甲苯直接萃取孔雀绿-铈的络合物,以进行铈的测定。本文对铈的氧化还原、孔雀绿显色、元素干扰,矿石分析等条件进行了试验,证明该法简易快速,适用于含铈 $0.0 \times - 0.000 \times \%$ 的矿石分析,质量符合要求。

一、主要试剂

0.1%孔雀绿溶液。

三氯化钛(15%溶液)。

50%和20%三氯化铁溶液:称取 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50克和20克分别放于250毫升烧杯中,加蒸馏水至100毫升和1:1盐酸5滴,搅拌溶解过滤后使用。

铈标准溶液:称取分析纯硝酸亚铈(TiNO_3)32.58毫克于100毫升烧杯中,加1:1盐酸30毫升,在电炉上温热搅拌溶解,冷后移入250毫升容量瓶中,用1:1盐酸稀至刻度,混匀,制得每毫升含铈100微克。吸取上述含铈溶液2毫升于100毫升容量瓶中,用1:1盐酸稀至刻度,混匀,制得每毫升含铈2微克工作液。

二、铈的氧化还原试验

1. 钛(Ⅲ)对铈(Ⅲ)的还原情况:吸取若干份每毫升含铈2微克溶液2毫升于25毫升比色管中,加入50%三氯化铁溶液3滴,调至不同酸度,滴加三氯化钛至铁(Ⅲ)黄色褪去,并过量两滴至出现稳定紫色,放置不同时间(t)后,滴加20%三氯化铁溶液至紫色消失,再过量两滴至出现稳定铁(Ⅲ)黄色,用水稀释至14毫升体积,加入0.1%孔雀绿溶液2毫升,甲苯3毫升,萃取半分钟,静置分层。在ELKO-Ⅱ光电比色计上,用J61,9滤光片,0.5厘米比色池测定其吸光度(A)。

表1试验说明:在6—4N HCl中,钛(Ⅲ)对铈(Ⅲ)的还原情况基本一致,但在3N以下时还原能力则迅速上升。在同一酸度下,还原时间越长,则钛(Ⅲ)对铈(Ⅲ)还原越明显。

2. 在6N HCl 介质中, 不加入 50%三氯化铁溶液, 直接滴入三氯化钛 2 滴, 两分钟内钛(Ⅲ)对铈(Ⅲ)的还原程度是基本一致的, 铈(Ⅲ)被还原不显著(表2)。(表1和表2中一些对应数据有所波动, 其原因和消除在钛的干扰试验部分说明)。

3. 按实验方法, 显色体系中大量铁(Ⅲ)被还原成铁(Ⅱ), 铁(Ⅱ)也是还原剂。试验表明, 在2—6N HCl中铁(Ⅱ)对铈(Ⅲ)的还原情况基本一致, 随时间变化甚微。由此可知, 在过量钛(Ⅲ)后, 立即滴加适量铁(Ⅲ)使钛(Ⅲ)氧化, 可消除钛(Ⅲ)对铈(Ⅲ)的还原影响(表3)。

表 1 钛(Ⅲ)对铈(Ⅲ)的还原情况

A HCl(N)	t (分)	1	5	10	20	30
6		0.172	0.088	0.040	0.028	0.026
5		0.188	0.094	0.038	0.030	0.028
4		0.198	0.095	0.030	0.024	0.028
3			0.075			
2			0.019			
0.75			0.011			

表 2 两分钟内钛(Ⅲ)对铈(Ⅲ)的还原情况

t (秒)	0	20	40	60	80	100	120
A	0.228	0.238	0.223	0.220	0.210	0.210	0.218

表 3 铁(Ⅱ)对铈(Ⅲ)的还原情况

A HCl(N)	t (分)	1	5	10	20	30
6		0.192	0.210	0.200	0.182	0.182
4		0.218	0.208	0.218	0.204	0.200
2		0.220	0.205			0.200

三、铈(Ⅲ)与孔雀绿的显色反应

在盐酸介质中, 铈(Ⅲ)的氯络阴离子与孔雀绿反应能生成被甲苯萃取的有色络合物。由本实验方法测得最佳显色条件和络合物性质是: 显色酸度0.13—0.8N HCl(图1); 0.075%孔雀绿溶液2—4毫升(图2); 显色后用甲苯萃取半分钟(图3); 络合物最大吸收波长645nm(图4); 络合物稳定时间3小时(图5); 甲苯3毫升内含铈0—4微克符合比耳定律(图6)。

孔雀绿-铊的显色酸度曲线(图1),在0.5—0.8N HCl范围内不如0.13—0.5N HCl范围内平坦,但因考虑氧化还原酸度不宜太小和萃取时水相体积不宜太大,故矿石分析时显色酸度选为0.75N。

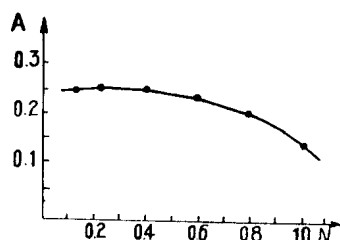


图 1 显色酸度

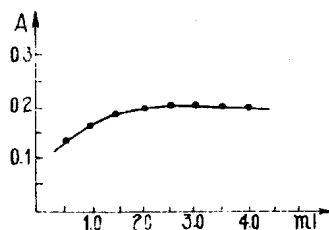


图 2 显色剂量

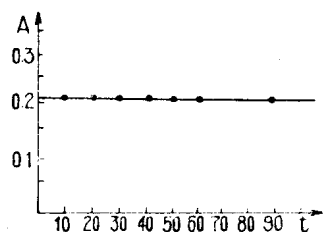


图 3 萃取时间(秒)

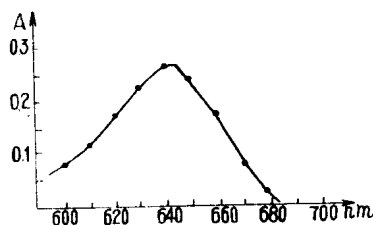


图 4 吸收曲线

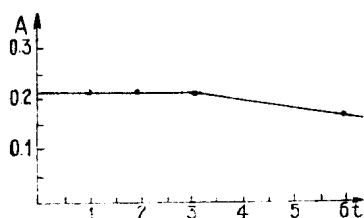


图 5 络合物稳定时间(小时)

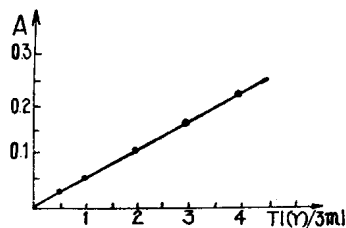


图 6 工作曲线

四、干 扰 元 素

1. 钛(Ⅲ)和钛(Ⅳ)不显色,但钛(Ⅲ)能还原铊(Ⅲ)成铊(Ⅰ),严重干扰;钛(Ⅲ)过量30毫克以下时,可加入铁(Ⅲ)使过量钛(Ⅲ)氧化成钛(Ⅳ)后,则无显著影响。由于三氯化钛溶液是稀盐酸介质,会引起显色体系酸度增加,使铊(Ⅲ)的显色灵敏度降低,可在标准系列中加入与样品大致相同量铁(Ⅲ),使钛(Ⅲ)的用量大致相同而消除其影响。

2. 金(Ⅲ)、汞(Ⅱ)、锑(Ⅴ)与孔雀绿显色所生成络合物也被甲苯萃取而干扰测定,金(Ⅲ)最严重。但在加入钛(Ⅲ)还原后,4微克金、2毫克汞和1毫克锑不干扰。

3. 铜(Ⅱ)、镍(Ⅱ)、铬(Ⅲ)由于离子本身有颜色,含量高时因滴入钛(Ⅲ)还原会生成混色,不易判断变色点,往往钛(Ⅲ)过量较多方能出现明显紫色而影响测定。但0.5毫克铜(Ⅱ)、1毫克镍(Ⅱ)、1毫克铬酸根不干扰,在此范围内过量1滴钛(Ⅲ)就