

北京图书馆藏

17618

中文资料

分析年报

FENXI NIANBAO

1975 年号

冶金部有色金属研究院广东分院

TF03
2
1975

前 言

在毛主席革命路线的指引下，近十多年来，我国有色稀有金属事业发展很快，为了适应这个蓬勃发展新形势的需要，遵照毛主席“要認真总结經驗”、“互通情报”的教导，我們編写了《分析年報》，以供冶金分析战綫的生产、科研、分析人員和有关院校师生同志参考。

本刊主要刊登我們在稀有金属、有色金属、贵金属和环境监测等領域分析实践中的科研、革新成果，以及有关評述、展望。原則上每年出一期，必要时再增刊。

由于我們的水平有限，刊中一定会有不少缺点、錯誤，誠望大家及时批評指正，以便我們改进工作。

1976年1月

A 842232



分 析 年 报

1975 年 号

目 录

化 学 分 析

锆英石中锆的化学分离与测定

- I 硫酸—高氯酸介质中锆与铪的离子交换层析法分离.....叶富华 李培正 (1)
- II 用过氧化氢掩蔽锆,二甲酚橙分光光度法测定锆.....叶富华 计亮年 李培正 (8)
- 铈试剂 II 快速比色测定低品位矿石中铈.....黄齐博 (18)
- 偶氮磺胺在光度法测定矿石中铈组稀土元素的应用.....刘锦昌 (23)
- 3,3'-二溴邻苯三酚红分光光度法测定铈.....施绍银 (36)
- 铈、锆等难熔金属中痕量硅的测定.....曹洪科 秦光荣 (51)
- 金属铈及其化合物中微量铈的直接比色测定.....杨秀芬 秦光荣 (54)
- 大量铈存在下微量铈的直接比色测定.....梁桂兰 秦光荣 (59)
- 纸上色层分离萃取比色测定纯铈中微量铈.....林毓仙 (65)
- 纸上色层分离萃取比色测定纯铈中微量铈.....林毓仙 (72)
- 直接比色法测定海绵铈中的硅.....曹善芬 (78)
- 金属铈中微量硅的比色测定.....曹善芬 (82)
- 金属铈中微量硅的比色测定.....曹善芬 (88)
- 铈、钍中微量稀土元素总量的测定.....施昌赐 张慧茹 (94)
- 含锆、铈矿物中低含量稀土总量的测定
- PMBP—苯萃取分离偶氮胂 III 比色.....刘锦昌 孙淑芳 (99)

仪 器 分 析

- 红外线气体分析器测定金属中微量碳.....苏伯贵 陈蔼舒 吕旭贞 (103)
- 矿石中微量铈的直接光谱法测定.....王守政 黄松亮 (110)
- 闪锌矿及其冶金产品中镉、锗、铟、铊的光谱测定.....张坚镛 姜永亮 (117)
- 氧化钨中稀土杂质的控制气氛光谱测定.....蒋敬侃 郝兴仁 (121)
- 氟离子选择电极的试制与应用.....丰达明 (129)

综 述

- 光度法测定锆的若干进展.....叶富华 (131)

锆英石中钨的化学分离与测定

I、硫酸—高氯酸介质中钨与钨的

离子交换层析法分离

叶富华 李培正

在分析化学中分离钨钨比较有效的方法是纸上分配层析法、反相分配层析法和离子交换层析法[1、2]等。目前国内应用较多的纸上分配层析法[3—6]，均有较好的分离效果，但是负载量较低，只能处理很少的溶液。本工作试图寻找一个分离效率高，而且负载量和处理溶液量较多的分离钨及富集钨的方法，因而选定了离子交换层析法。

关于在硫酸介质中用强酸性阳离子交换树脂分离钨钨，曾经有过若干报导[7—10]，但所报导的方法均是采用较大型的离子交换树脂柱，需要用大量浓度较高的淋洗液，耗费较长的时间，方能达到较完全的分离，不适合化学分析的要求。根据姚克敏等[11]研究钨钨的硫酸根络合物的结果，我们推测用较稀的淋洗液，较小的树脂柱能达到好的分离效果。考虑到在此硫酸浓度下钨钨会发生水解，因而引入与钨钨离子的络合作用基本上可以忽略的高氯酸来提高介质的酸度。

初步的试验结果表明，采用硫酸—高氯酸体系确实比用纯硫酸体系的淋洗液有更优的分离效果。对此体系采用静态法及动态法进行了较详细的试验，确定了一个用小型树脂柱快速分离钨并富集钨的方法，得出满意的分离效果。

试验部分

一、试剂与仪器

钨、钨标准液：用光谱纯的氧化物配制，2 N高氯酸介质。

高氯酸溶液及硫酸溶液均用中和法准确标定。

离子交换树脂：国产732型强酸性阳离子交换树脂。（1）20—50筛目，先用4 N盐酸

及4N硫酸洗,再用水洗净。风干,贮于磨口瓶中备用,取出数克在110℃烘至恒重测定其含水量;(2)60—100筛目,研磨过筛制成,如上法洗涤干净。

二甲酚橙:(1)0.1%水溶液;(2)0.02%甲醇溶液,每100毫升中含有2毫升2.5%盐酸。

分光光度计。

二、静态法试验

实验方法:称取5克风干的20—50筛目树脂(相当于干树脂约2.5克)于250毫升锥形瓶中,加入各种量的硫酸及高氯酸,加水稀释至约90毫升,然后加入含100微克二氧化锆或200微克二氧化铪的标准液,最后用水准确地稀释至100毫升,用橡皮塞塞紧,在振荡器上振荡(110次/分钟)至平衡。测定两相中锆或铪的含量。测定的方法:当锆铪含量低时,用萃取—光度法[12],在3.2N HNO₃介质中用0.1%磷酸二丁酯氯仿溶液萃取锆或铪,取有机相加入等体积的0.02%二甲酚橙甲醇溶液显色,若锆铪含量高,则用二甲酚橙分光光度法。由于被测溶液含有影响测定的硫酸根,工作曲线亦加入同量的硫酸根以抵消其影响。

用上述方法作了五组试验,各组的硫酸浓度分别是0.10N, 0.15N, 0.20N, 0.30N, 0.4N,每组的高氯酸浓度则在0—2N的范围内变化。

由所得的实验数据计算分配系数K_d。每一硫酸组中均以lgK_d对高氯酸浓度作图,得出五组曲线。见图1(图中仅列出0.15N及0.20N硫酸组的曲线,其他组相似)。由图1看出:(1)铪的分配系数均比锆高;(2)分配系数随高氯酸浓度增大而减小;(3)在所试验的范围内,分离因数($\beta = K_d\text{Hf}/K_d\text{Zr}$)大致为3—5。

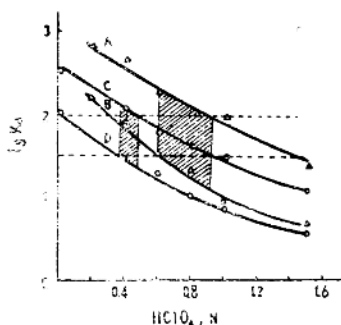


图1 各硫酸组中lgK_d与HClO₄浓度的关系

- A. 0.15NH₂SO₄组, Hf曲线
- B. 0.15NH₂SO₄组, Zr曲线
- C. 0.20NH₂SO₄组, Hf曲线
- D. 0.20NH₂SO₄组, Zr曲线

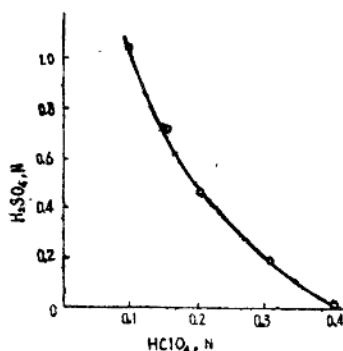


图2 最佳分离时硫酸与高氯酸浓度之间的关系

最佳分离条件的确定。我们曾用 0.8×20 厘米（其中含干树脂约3克）的离子交换树脂柱作试验，对某一浓度的淋洗介质，若满足下述要求，即 $K_dZr \sim 30$ ， $K_dHf > 100$ ，则用150—200毫升，此淋洗液基本上可使锆洗脱完全，而铪未明显地损失。用理论计算也能得出相同的结论。假定淋洗曲线是呈对称形状的，欲用150—200毫升淋洗液将锆洗脱完全，而铪并不损失，锆的淋洗曲线的峰位 V_{max} 应为75—100毫升，铪的峰位应在300毫升以上，按下式进行计算： $K_d = V_{max}/m$ （ m 为干树脂量），求得 $K_dZr = 25-33$ ， $K_dHf > 100$ ，或 $\lg K_dZr \sim 1.5$ ， $\lg K_dHf > 2$ 。

据此，可以从图1求出各硫酸组中高氯酸的最适宜浓度。如 $0.15N$ 硫酸组的高氯酸最适宜浓度为 $0.6N-0.92N$ ，平均为 $0.76N$ 。 $0.20N$ 硫酸组的高氯酸最适宜浓度则为 $0.37N-0.48N$ ，平均为 $0.43N$ 。

图2表示出用上述树脂柱进行最佳分离时的硫酸浓度与高氯酸浓度的关系。

三、动态法试验

1、基本条件：

所用的离子交换树脂柱按下法装制：取内径为0.8厘米的10毫升滴定管，下端垫以少许玻璃丝，然后装入60—100筛目的阳离子交换树脂，树脂层高度约为20厘米。用 $4N$ 盐酸洗至无 Fe^{3+} 离子反应，再用水洗净备用。使用前用10—20毫升锆淋洗液饱和一次。

分别取锆或铪标准液（含二氧化物1—2毫克）于小烧杯中，用锆淋洗液稀释至10—15毫升，将溶液倒入离子交换树脂柱中，并以0.5毫升/分钟的速度放出，然后用锆淋洗液洗脱锆，淋洗速度控制在1毫升/分钟左右，锆淋洗完后用数毫升水洗涤树脂，最后用铪淋洗液将铪洗脱。

流出液中锆或铪的测定用静态法试验时所采用的方法。

2、淋洗液的选择：

（1）锆淋洗液：

根据图2所指出的硫酸与高氯酸的适宜配比关系配制了若干组淋洗液进行动态法试验，所得的结果列于表1中。可以看出，表列的几组淋洗液均有较好的分离效果。说明静态法得到的结论是正确的。其中分离效果最好的是第二组淋洗液。

进一步试验证明，硫酸浓度从 $0.32-0.28N$ 的范围内变化，高氯酸浓度从 $0.22-0.15N$ 的范围内变化时，均有较好的分离效果，故以后的试验采用 $0.30NH_2SO_4-0.18NHClO_4$ 作为锆淋洗液。

姚克敏等[11]曾经用离子交换法详细研究过锆铪的硫酸根络合物。锆离子与硫酸根生成 $1:1$ ， $1:2$ ， $1:3$ 的络合物，而铪离子只生成 $1:1$ 和 $1:2$ 的两种络合物。根据他们提出的锆铪硫酸根络合物的逐级生成常数进行近似的计算（把生成常数视作不稳定常数），可求出在不同浓度硫酸根的溶液中，各级络合物的比例。计算的结果表明，硫酸根浓度为 $0.1-0.15M$ 时，锆与铪的硫酸根络合离子的荷电情况有最大的差异，锆70%以上以 $Zr(SO_4)_2$

表 1

各种淋洗液的锆铪洗脱效果比较

ZrO₂加入量 1 毫克, HfO₂加入量 0.5 毫克

淋 洗 液 浓 度			各种淋洗体积(毫升)下 锆残留量 ZrO ₂ %			各种淋洗体积(毫升)下 铪回收率 HfO ₂ %		
组别	H ₂ SO ₄ , N	HClO ₄ , N	250ml	200ml	250ml	150ml	200ml	250ml
1	0.42	0	1.8	1.2	0.5	99.0	96.0	91.0
2	0.32	0.20	1.1	0.45	0.2	99.5	98.5	96.0
3	0.22	0.40	1.8	0.7	0.3	99.5	98.0	90.0
4	0.16	0.70	18.6	1.9	0.9	98.5	97.0	91.0

及 $Zr(SO_4)_3^{2-}$ 状态存在, 而铪则只有 30—40% 左右生成 $Hf(SO_4)_2$, 大部分仍以 $Hf(SO_4)_3^{2+}$ 及 Hf^{4+} 状态存在。这一计算结果与我们实验得出的锆淋洗液的硫酸浓度基本上是吻合的。实验表明, 如果只采用这种浓度的硫酸作锆的淋洗液, 锆的洗脱速度很慢, 淋洗曲线的谱峰宽且拖尾严重。即使将硫酸浓度提高至 0.4N 时, 锆的拖尾现象仍比较明显, 而铪的损失已比较严重。引入适量的高氯酸, 并将硫酸浓度控制在 0.2—0.3N 左右, 则获得了满意的结果, 锆的拖尾现象明显地降低。这可以解释为在较高的酸度下锆在水溶液中的状态较为简单的缘故。随着酸度的增加, 铪在交换柱中移动的速度加快, 铪损失的倾向增大。因此, 总酸度亦不能太高, 大约是 0.5—0.6N 较为合适。

用盐酸代替高氯酸作试验, 锆的洗脱情况变化不大, 铪的移动速度加快, 因此分离效果大为降低。

(2) 铪淋洗液:

用锆淋洗液洗脱铪时, 铪亦从柱的上端逐渐向下移动, 当锆洗脱完全时, 铪已经移至柱的下端。因此, 在锆洗脱后将铪洗脱出来是比较容易的。用 4NHNO₃、2N、4N、6N HCl 及 2% 草酸作铪淋洗液, 均能将铪定量洗脱。对于达到 1 毫克量的铪, 用 25 毫升淋洗液, 铪即洗脱完全, 在洗脱铪的同时, 树脂柱上原来残留的锆亦一同被洗脱进入铪溶液中。

3、离子交换树脂柱的高度

前面的试验, 用 20 厘米树脂柱, 用 0.18NHClO₄—0.5N H₂SO₄ 淋洗液。淋洗体积为 200 毫升, 可以除去 99.5% 左右的锆, 铪的回收率在 98% 以上。将树脂柱高度降低至 15 厘米左右, 仍然有较好的分离效果, 锆可以除去 99.6% 左右, 但铪容易损失, 若较严格地控制淋洗液体积在 150 毫升左右, 也能获得好的结果。若将树脂柱高度增高至 25 厘米以上, 为了将锆洗脱完全, 需要增加淋洗液的用量, 分离效果没有显著的改善。因此, 选用 17—20 厘米高的树脂柱(柱高是指湿法装柱时树脂自由降落沉积的高度)。

4、树脂的粒度

上述试验均采用60—100筛目的树脂,若使用未经研磨的20—50筛目的树脂,此时可以观察到淋洗曲线的谱峰宽度大大增加,分离效果显著降低。若采用粒度小于100筛目的树脂,分离效果没有显著改善,且由于树脂太细小,影响流速。

5、流速

加料速度。为了使锆钪在加料时吸附在柱的上端,加料速度宜慢。当加料溶液的金属氧化物浓度为0.1—0.2毫克/毫升时,采用0.5毫升/分钟的速度(线速度1厘米/分钟)已获得满意的结果。

锆的淋洗速度,采用1毫升/分钟(线速度2厘米/分钟)的速度。试验证明,流速在0.8—1.2毫升/分钟变化时,分离效果变化不大。

钪的淋洗速度与锆相同。

6、淋洗曲线

根据以上实验得出下述的分离条件。柱高:20厘米;柱内径:0.8厘米;树脂粒度:60—100筛目;锆淋洗液:0.18N HClO_4 —0.3N H_2SO_4 ;流速:1毫升/分钟。按此条件作出锆及钪的淋洗曲线,见图3。锆的淋洗曲线对称性良好,谱峰窄,拖尾现象较小,峰的位置在60毫升左右,150毫升时锆已接近洗脱完全,150毫升以后锆的洗脱变得缓慢,原因可能与锆的状态有关。特别是若用陈旧的锆溶液作试验,或者在加料时锆溶液用2N高氯酸溶液稀释而没有引入适量的硫酸,则拖尾现象更为严重。钪的淋洗曲线谱峰较宽,峰位约在300毫升以后,在250毫升以前,仅有少量钪随锆一起流出。

图4是用200毫升锆淋液淋洗后用4N盐酸洗脱钪时的淋洗曲线,可以看出,很容易被洗脱完全。

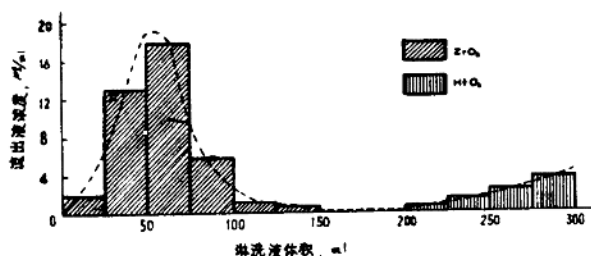


图3 用0.3N H_2SO_4 —0.18N HClO_4 作淋洗液时锆及钪的淋洗曲线

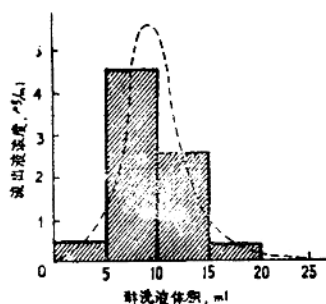


图4 用4N HCl 作淋洗液时钪的淋洗曲线(在锆淋洗液淋洗后)

7、柱的负载量

增加 ZrO_2 加料的量,用200毫升锆淋洗液洗脱锆,然后用4 $NHNO_3$ 将残留在柱上的锆洗脱,并用萃取-光度法测定之。结果列于图5中。从图5看出, ZrO_2 量不超过4毫克时有好的分离效果,超过4毫克后,残留锆量迅速增加。因而,柱的适宜负载量在4毫克以下。

铪的加料量大至1毫克时仍有很好的回收率,更大的加料量未作试验。

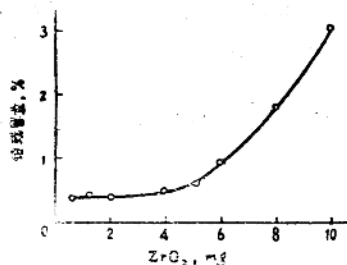


图5 不同负载量时锆的分离效果

四、标准回收试验

取含不同比例锆铪的溶液,按照制作淋洗曲线的条件进行分离,先用200毫升锆淋洗液洗脱锆,然后用数毫升水洗涤树脂柱,最后用25—50毫升4 $NHCl$ 洗脱铪。铪的测定采用两种方法,1、萃取光度法,在3.2 $NHNO_3$ 介质中用磷酸二丁酯氯仿溶液萃取铪(包括残留的锆),然后用二甲酚橙溶液显色。应该指出,用此法测定时,锆的灵敏度约为铪的2倍;2、掩蔽比色法,在0.25 $NHClO_4$ 介质中,在 Na_2SO_4 存在下以过氧化氢掩蔽残留的锆,用二甲酚橙显色(详见本专题报告第二部分)。标准回收的结果列于表2中。

表2 不同量锆存在下铪的标准回收

加入 ZrO_2 毫克	加入 HfO_2 毫克	$ZrO_2:HfO_2$	铪的回收,毫克	
			萃取-光度法	掩蔽比色法
0.96	0.919	1:1	0.940(102%)*	0.898(98%)
1.92	0.403	5:1	0.404(100%)	0.388(99%)
3.35	0.407	10:1	0.403(99%)	0.402(99%)
3.85	0.207	20:1	0.228(110%)	0.204(99%)
3.80	0.077	50:1	0.086(112%)	0.078(101%)
4.00	0.060	100:1.5	0.078(130%)	0.058(96%)
4.00	0.040	100:1	0.061(152%)	0.043(107%)
4.00	0.020	200:1	0.048(240%)	0.019(96%)

*括号内的数字为铪的回收率。

从表2看出,采用萃取—光度法测定时,若锆与铪之比大于10:1,铪的测定结果严重偏高。但从铪的偏高值可以粗略估计出锆的残留量均在加料量的0.5%以下。采用过氧化氢掩蔽残留锆然后比色测定铪,则锆铪比($\text{ZrO}_2:\text{HfO}_2$)大至200:1时仍能获得满意的结果。

结 论

- 1、用本法进行锆铪分离,一次操作可以分离除去99.5%以上的锆,铪定量回收。柱的最大负载量为4毫克。
- 2、本法与掩蔽铪比色测定铪的方法相结合,可以在200倍锆存在下测定铪。
- 3、本法条件容易控制,重现性好,分离操作约需5小时。

参 考 资 料

- [1]Винаров И.В., Успехи Химии, 36(7), 1244(1967)。
- [2]Mukherji A.K., Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium, 第157~197页, 1970。
- [3a]邹时复, 陶佩琰, 化学学报, 28, 344(1962)。
- [3b]广东地质检验所, 纸色层分离铪的比色测定, 1972(内部资料)。
- [4]中国科学院贵阳地球化学研究所, 分析化学, 1, 86(1973)。
- [5]陕西冶金地质研究所, 锆与铪的分离及铪的测定, 1972(内部资料)。
- [6]内蒙古地质局中心实验室, 矿石中锆与铪的分别测定, 1972(内部资料)。
- [7]Lister B.A.J., J. Amer. Chem. Soc., 73, 3123(1951)。
- [8]易宪武, 化学世界, 14, 125(1951)。
- [9]Krynicky J., Prace inst. hutn., 12, 101(1960)。
- [10]Маров И.Н., Беляева В.Н., Ермаков А.Н., Рыбчиков Д.И., Укр. Неорг. Химии, 5, 2844(1960)。
- [11]Рыбчиков Д.И., Ермаков А.Н., 姚克敏等, 化学学报, 27, 19(1961)。
- [12]矿石中微量锆(铪)萃取—比色测定, 本单位内部资料, 1967。

I、用过氧化氢掩蔽锆，二甲酚橙

分光光度法测定铅

叶富华 计亮年* 李培正

用离子交换法分离锆铅，很难达到十分完全，残留的少至数微克的锆也会给铅的测定带来不能忽视的正偏差。需要寻找一个在少量锆存在下测定铅的简捷方法。

在锆存在下铅的测定方法已有详细的评述[1]，已经发表的各种在锆存在下测定铅的化学方法均有若干缺点，影响其实际应用。Cheng K.L.[2,3]最先提出用 H_2O_2 掩蔽锆，用二甲酚橙测定铅，其后，又有人用同样的方法掩蔽锆以测定铅，所用的显色剂是槲皮素[4]及铬天青S[5]。这些方法的共同缺点是锆的干扰仍比较严重，而且颜色不稳定。有的文章[6]对于用过氧化氢作掩蔽剂，用二甲酚橙分光光度法测定铅的方法持否定的态度。

我们根据近年来有关锆铅水溶液状态等研究成果，对过氧化氢与锆铅作用的机理等问题作了探讨，找出一个在锆存在下测定铅的较为满意的条件，可以在数倍锆的存在下测定铅。但方法仍有缺点，有待改进。

实验部份

一、试剂与仪器

锆、铅标准溶液：用光谱纯的氧化物配制，2N高氯酸介质。

过氧化氢：30%（约10M），用高锰酸钾容量法标定。

二甲酚橙：上海试剂总厂第三分厂出品， 10^{-3} M水溶液。用等克分子系列法标定其实际浓度为 0.88×10^{-3} M。

分光光度计。

二、 H_2O_2 与锆、铅的络合作用

实验方法：取锆或铅的标准液（<100微克 MeO_2 ），放入25毫升比色管中，补加2N $HClO_4$ 至3.1毫升，再用水稀释至15—20毫升，摇匀，加入1—7毫升10M H_2O_2 ，摇匀，放至5—10分钟，加入2毫升 10^{-3} M二甲酚橙，用水稀释至刻度，摇匀，在535毫微米处用1厘米液槽测定光密度。以试剂空白作参比溶液。

*广东矿冶学院教师，协助络合物化学工作。

另作一组不加入 H_2O_2 的对照试验。

从图1看出, 加入 H_2O_2 之后, 锆的光密度大大降低, 铪的光密度亦有所降低; 锆及铪的浓度—光密度曲线向下弯曲, 锆曲线的弯曲程度尤其显著; 放置一段时间之后, 铪曲线中含铪量高的部分光密度略有上升, 而锆曲线的变化不大。另外, H_2O_2 对锆的掩蔽是不完全的, 也就是说锆对铪的测定仍有一定的正干扰。

图2及图3说明在没有 H_2O_2 存在时, 锆铪混合溶液的光密度具有很好的加和性(图2及图3的曲线1)。而在加入 H_2O_2 的溶液中, 锆铪混合溶液的光密度比锆铪单独存在时的光密度之和要低得多。对于一定量的铪来说, 加入的锆量越多, 铪的光密度越低(图2曲线2); 而若加入一固定量的锆, 当铪量增大时, 光密度与铪量的比值下降(图3曲线2, 曲线是向下弯曲的)。可见, 锆对铪的测定有负干扰, 铪量越多, 负干扰越大; 铪量越多, 受锆的负干扰也越大。

图4表示在 H_2O_2 存在下, 锆溶液、铪溶液或锆铪混合溶液光密度的稳定性。值得指出的是, 含50微克 HfO_2 的溶液的光密度随时间而较快地升高, 而含25微克 ZrO_2 及50微克 HfO_2 的锆铪混合溶液的光密度随时间只是缓慢地上升。

上述的几种现象, 我们认为在 H_2O_2 存在下锆或铪可能形成一种聚合型的多核络合物。

关于锆、铪离子与 H_2O_2 络合物的研究, 近年来有不少报导[7—11]在较高的酸度及较低的 H_2O_2 浓度下, H_2O_2 是以分子形式与 Zr^{4+} 或 Hf^{4+} 结合。这种类型络合物的稳定性较差, 不太可能明显地破坏稳定性高的锆或铪与二甲酚橙的络合物。当酸度降低, H_2O_2 浓度增高时, 一部分 H_2O_2 离解为负过氧离子 OOH^- , 形成很稳定的 $[Me(OH)_{n-1}OOH]^{4-n}$ [11]。

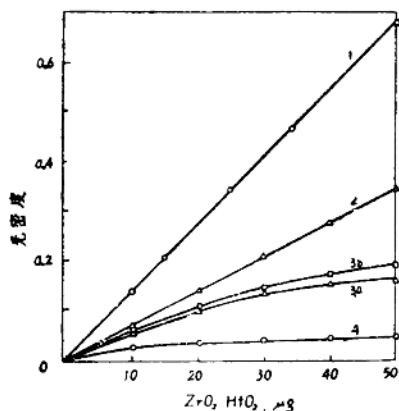


图1 H_2O_2 对纯锆纯铪溶液光密度的影响

1. Zr曲线, 不加 H_2O_2
2. Hf曲线, 不加 H_2O_2
- 3a. Hf曲线, 加入4ml 10M H_2O_2
- 3b. 100分钟后的3a曲线
4. Zr曲线, 加入4ml 10M H_2O_2

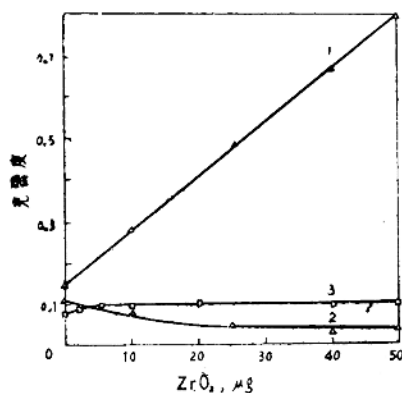


图2 锆对铪光密度的影响
(加入变化量锆)

1. 加入20微克 HfO_2 , 不加入 H_2O_2
2. 加入20微克 HfO_2 , 加入4ml 10M H_2O_2
3. 与2相同, 但加 H_2O_2 前加入2ml 1M Na_2SO_4

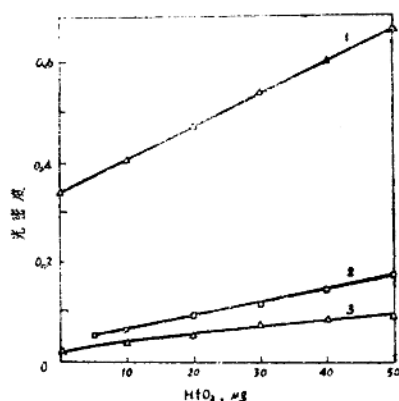


图3 锆对铈光密度的影响
(加入固定量铈)

1. 加入25微克 ZrO_2 , 不加 H_2O_2
2. 加入25微克 ZrO_2 , 加入4ml 10M H_2O_2
3. 与2相同, 但加 H_2O_2 前加入2ml 1M Na_2SO_4

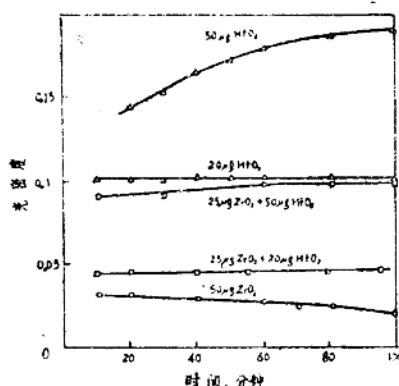


图4 在 H_2O_2 存在时含铈、锆及其混合物溶液的光密度的稳定性

在我们所试验的条件下, 由于酸度较低, H_2O_2 浓度较高, 可能产生二级离解, 形成二价的负过氧离子 O_2^{2-} , 负过氧离子可以分别取代二个(或多个) $[Zr(OH)_n]^{4-n}$ 离子中的羟基, 形成了稳定的以过氧团为中介基的 μ -过氧基多核络合物, 推测其结构类似于羟联或氧联的多核络合物。因而 H_2O_2 能强烈地掩蔽锆与二甲酚橙的反应。 Hf^{4+} 由于其极化能力较差, 与 H_2O_2 生成的多核络合物的稳定性较小。因此, 当铈单独存在时, H_2O_2 只能较小程度地掩蔽铈与二甲酚橙的反应, 而当铈锆共存时, 由于生成了稳定的 μ -过氧基锆铈异多核络合物, 使铈的被掩蔽程度大大增加。

关于锆铈的 μ -过氧基多核络合物, 至今尚未见有报导。但与锆铈原子结构相似的 Pu, Connick[12]曾报导它与 H_2O_2 形成 2:1 的聚合物。

三、硫酸钠的作用

Cheng K. L. [2, 3] 为了克服锆对铈测定的负干扰, 曾引用 Na_2SO_4 , 但他提出的测定条件, 经我们多次试验表明, 测定的精密性及准确度都很差。

用 Na_2SO_4 可以破坏锆铈的羟联和氧联聚合物[13—17]。例如在 0.01N HCl 的低酸度下, 由于锆形成羟联和氧联之聚合物, 与二甲酚橙反应能力大大降低, 加入十倍量的 Na_2SO_4 , 反应能力即完全恢复[15]。有人比较了各种无机离子破坏锆铈的多核络合物能力, 认为 Na_2SO_4 是最好的[16]。还曾用电迁移法证明 SO_4^{2-} 破坏锆铈的羟联及氧联聚合物的过程, 提出解聚反应的机理[17]。

我们的实验表明, Na_2SO_4 同样具有破坏锆或铈的 μ -过氧基多核络合物的能力。

实验方法同前，在加入 H_2O_2 之前先加入0—7毫升1M Na_2SO_4 溶液。

图5是加入 Na_2SO_4 后铅的光密度发生变化的一个典型例子，曲线上含铅较多的部分光密度升高，而含铅较少的曲线部分光密度降低。这说明 SO_4^{2-} 起着两种作用：破坏铅的聚合物，同时又与二甲酚橙竞争。对于锆溶液，只有在加入大量的 Na_2SO_4 时，光密度才会有较明显的升高，见图7含100微克 ZrO_2 的曲线。

图2及图3的曲线3，均说明加入 Na_2SO_4 之后，锆对铅的负干扰受到抑制。 SO_4^{2-} 能够阻止锆铅的异多核络合物的形成。

硫酸钠用量与 H_2O_2 用量之间的关系。图6图7是表示这种关系的一个例子。从图6看出，固定硫酸钠的用量而变化 H_2O_2 用量时，随着 H_2O_2 用量增大，纯锆、纯铅或锆铅混合溶液的光密度均降低，而且，有一段比较平坦的区域，在这一区域内，光密度下降较为缓慢。而且这一平坦区域随着 Na_2SO_4 用量增大，向 H_2O_2 用量增大的方向移动。图7与图6相似，也有一段较平坦的区域。实验证明，这一平坦区域也是随着 H_2O_2 用量增大向 Na_2SO_4 用量增大的方向移动。

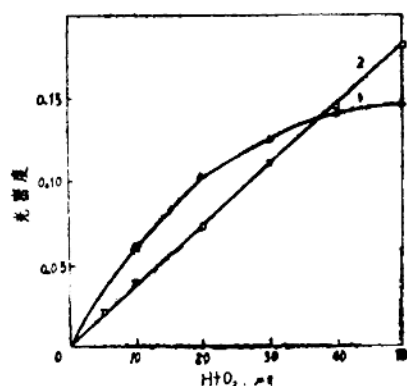


图5 加入 Na_2SO_4 后含铅溶液光密度的变化

1. 不加入 Na_2SO_4 ，加入4ml 10M H_2O_2 ；
2. 加入2ml 1M Na_2SO_4 及4ml 10M H_2O_2 ；

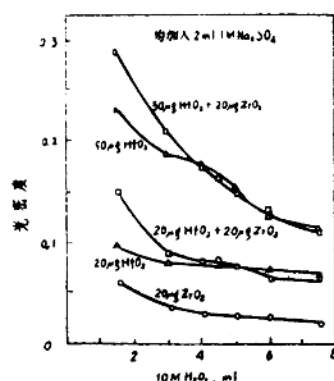


图6 H_2O_2 用量与 Na_2SO_4 用量的关系（之一）

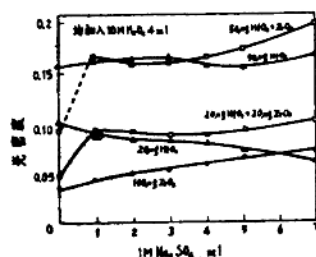


图7 H_2O_2 用量与 Na_2SO_4 用量的关系（之二）

四、测定条件的选择

1、过氧化氢与硫酸钠的用量

在图6及图7中曲线的平坦部分,含锆的铅溶液的光密度与含相等量的纯铅的溶液的光密度相当接近。即使是混合溶液中锆量发生变化,光密度波动亦较少,如图2的曲线3就是其中一例。这就有可能在锆存在下测定铅。当 Na_2SO_4 用量固定时,可以找到一个适宜的 H_2O_2 用量范围与之相配合;反之,对于一固定量的 H_2O_2 ,也可以找到一个适宜的 Na_2SO_4 用量范围与之相配合。为了满足分析的目的,我们选择的适宜条件是:10M H_2O_2 用量4毫升,1M Na_2SO_4 用量2毫升(方案一)。在此条件下,锆的正干扰较小(图8曲线6);铅曲线的线性关系好;锆的负干扰较小,当加入 ZrO_2 量从2—50微克变化时,10—50微克内的每一固定量 H_2O_2 的光密度值变化不大(图8曲线2、3、4、5);并且尚保持有较高的灵敏度;允许 H_2O_2 及 Na_2SO_4 的用量有小范围的波动,因为它们的用量在图6及图7中曲线的平坦部分的中心位置。

此外,考虑到经过离子交换法除锆后混入铅溶液的锆量很少,因此,选择了一个用少量 H_2O_2 掩蔽锆的条件(方案二),10M H_2O_2 用量为1毫升,1M Na_2SO_4 用量为0.2毫升。在这一条件下,锆的允许量虽然较小(10微克左右),但铅的灵敏度提高并且光密度稳定,测定结果的准确度和精密性更好一些(图13)。

2、试剂加入次序

Cheng K.L.提出用 XO (二甲酚橙)— H_2O_2 — Na_2SO_4 或 H_2O_2 — Na_2SO_4 — XO 的加入次序,无论从我们提出的聚合机理去分析或是从实验上证明,这两种次序均有缺点,对于第一种次序,锆的正干扰较大,溶液的光密度以较快的速度下降。对于第二种次序,锆铅首先与 H_2O_2 形成异多核络合物,加入 Na_2SO_4 时,铅不容易释放出来。试验证明,按 Na_2SO_4 — H_2O_2 — XO 的加入次序得到较好的结果,先加入 Na_2SO_4 与铅生成硫酸根络合物,可以阻碍异多核络合物的形成,减少锆对铅的负干扰, XO 最后加入,此时锆已经被络合,正干扰也较少。

3、酸度及二甲酚橙用量

二甲酚橙在功能上还起着破坏聚合的作用,也是影响整个体系的平衡的因素之一。二甲酚橙用量的改变,将会使 H_2O_2 与 Na_2SO_4 的适宜配合关系发生改变。酸度对二甲酚橙及 H_2O_2 与锆、铅的反应有影响,也间接影响体系的平衡。图9图10表示出这种影响。由于酸度及二甲酚橙的用量对光密度影响很大,因而应严格控制。因为要同时兼顾到锆的正干扰不能太高及铅灵敏度又不能太低等几方面的要求,选择的最终酸度是0.25N及加入2毫升 10^{-3}M 二甲酚橙。

4、稳定性

见图11。假若以水作参比,观察到二甲酚橙溶液由于与 H_2O_2 作用光密度不断下降,而含锆铅的混合溶液,其光密度下降得更快一些,这是由于二甲酚橙浓度不断下降,整个体系的平衡向形成多核络合物的方向移动。然而,这种移动速度是很慢的,在30分钟之内光密度

仅下降一个很小的数值。

5、吸收曲线

在含 Na_2SO_4 及 H_2O_2 的溶液中，锆的吸收曲线变得平坦，吸收峰不明显，钪及锆钪混合溶液的吸收峰均在535毫微米处。见图12。

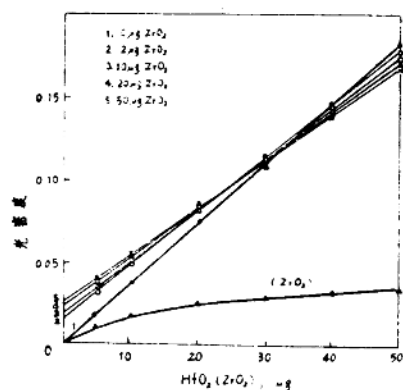


图8 含锆、钪及其混合物溶液的光密度（按方案一的条件）

1. 不加入 ZrO_2 的Hf曲线
2. 加入2微克 ZrO_2
3. 加入10微克 ZrO_2
4. 加入20微克 ZrO_2
5. 加入50微克 ZrO_2
6. 不加入 HfO_2 的Zr曲线

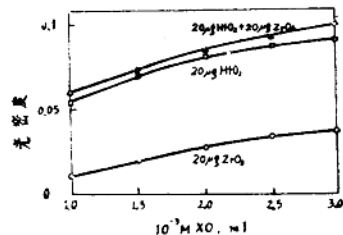


图10 二甲酚橙用量的影响（按方案一的条件）

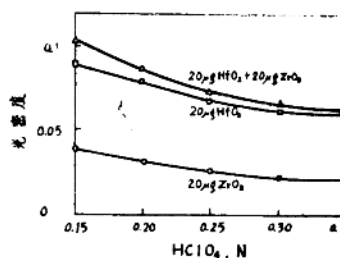


图9 HClO_4 酸度的影响（按方案一的条件）

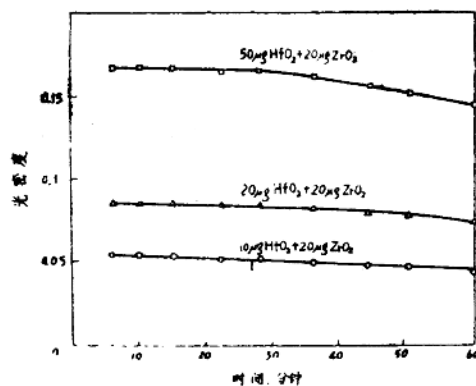


图11 光密度的稳定性（按方案一的条件）

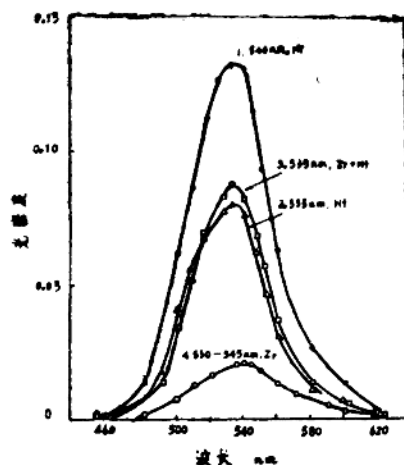


图12 吸收曲线

曲线1不加入 Na_2SO_4 及 H_2O_2 ，曲线2—4
均加入2ml 1M Na_2SO_4 及4ml 10M H_2O_2

五、标准回收试验

1、工作曲线

从图8看出，含不同量锆的各组铅曲线基本上是一根直线，而且都相当地接近。我们认为，选择位于中间的一组，例如含10微克 ZrO_2 的一组，以其曲线作为工作曲线是比较合适的。

工作曲线制作步骤：取含10—50微克 HfO_2 的标准液，加入10微克 ZrO_2 ，用2N HClO_4 稀释至3.1毫升，水稀释至约15毫升，加入2毫升1M Na_2SO_4 ，摇匀，放置1—2分钟，加入4毫升10M H_2O_2 ，摇匀，放置10—15分钟，加入2毫升 10^{-3}M 二甲酚橙，水稀释至刻度，摇匀，在535毫微米处，用1厘米液槽测定光密度。试剂空白作参比溶液。

2、标准回收

操作步骤同工作曲线，回收情况见表1，可以看出，当 ZrO_2 从2—50微克变化时，10—50微克 HfO_2 有较好的回收率。当 HfO_2 为5微克时，回收情况较差。

我们的方法与Cheng法相比，增加了 Na_2SO_4 的用量，降低了 H_2O_2 用量，并且 Na_2SO_4 在 H_2O_2 之前加入，使锆对铅的负干扰大为减少，在工作曲线中加入适当量的锆，又可以使锆的正干扰得到抵消，测定的灵敏度及准确度均有所提高。