

四、矿样分析

称取0.1000~0.5000g试样于镍坩锅中,加入4gNa₂CO₃+Na₂O₂(1+2)搅匀,表面再复盖混合熔剂,于马弗炉中750℃熔融15分钟。用水浸取熔块,煮沸几分钟赶过氧化氢,冷却后移入100ml容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,澄清或干过滤。

吸取适量清液于25ml容量瓶中,加1滴酚酞指示剂,用盐酸(1+1)中和至无色,加2.0ml 20%KF液(高铝试样在水浴上加热10分钟),1.0ml 5%EGTA, 0.5ml 1%TGA,以下按试验方法进行。应用本法测定了硅酸盐及银钒矿中的钒,结果见表1。

表1 矿样中钒的测定结果

矿 样	原结果 (%)	本法结果 (n=3)(%)
标 样 43GRD30	0.0147	0.0144
标 样 43GRD31	0.0099	0.0104
标 样 43GRD32	0.0095	0.0100
管型样 银钒矿	0.280	0.0265

参 考 文 献

- (1) 沈含熙等,冶金分析,2,49(1984)。
- (2) 吴大白等,分析化学,11(7),529(1983)。
- (3) 岩石矿物分析编写小组,岩石矿物分析,地质出版社,328(1973)。

菲咯嗪分光光度法测定纯钛及其合金中的铁

鄢国强

(上海材料研究所)

纯钛及其合金中铁的测定方法很多,其中以1, 10-邻菲咯啉分光光度法应用最普遍[1,2]。

3-(2-吡啶)-5, 6-双(4-苯磺酸)-1, 2, 4-三嗪(菲咯嗪或亚铁嗪)为显色剂应用于生物体及环境试样中铁的测定已有报道[3~5]。实验证明,该试剂与铁显色性能及灵敏度均优于1, 10-邻菲咯啉。本文详细研究了菲咯嗪分光光度法测定纯钛及其合金中铁的显色条件,拟定了简便、相对快速及高选择性的测定方法。该方法结果与原子吸收法分析对照结果吻合。

一、仪器与试剂

上分7211型分光光度计;雷磁pHS-3C型酸度计。

硼酸溶液:5%;盐酸羟胺溶液:5%;酒石酸溶液:10%;菲咯嗪溶液: 5×10^{-3} mol/L,称取0.2733g菲咯嗪,用水溶解并稀释到100ml;乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH4.7;铁标准溶液:称取0.1000g纯铁,溶于盐酸(1+1)中,移入1000ml量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含0.1mg/ml铁。移取5ml该溶液于50ml量瓶中,加入1ml浓盐酸,用水稀释至刻度,配制成含10 μg/ml铁的标准溶液。

二、分析步骤

称取0.1000g试样,置于150ml氟塑料杯中,加入20ml盐酸(1+1)及2滴氢氟酸,温热至试样完全溶解,冷却。加入10ml硼酸溶液,移入100ml量瓶中,加水至刻度,摇

匀。

随同试样做试剂空白。

移取试液及试剂空白溶液各5ml, 分别置于25ml量瓶中, 各加入5ml盐酸羟胺溶液; 2ml酒石酸溶液及2ml菲咯啉溶液, 摇匀。滴加氨水(1+1)至溶液呈品红色并过量5滴, 加入5ml乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 加水至刻度, 摇匀。放置20分钟(当室温低于10℃时)后, 用1或2cm比色皿, 在562nm波长处, 以试剂空白作参比, 测量吸光度。

工作曲线的绘制: 称取0.1000g纯钛(含铁<0.005%), 按上述方法溶解并稀释至100ml, 绘制工作曲线时以相应量此溶液打底。

移取6份各5ml钛溶液, 分别置于25ml量瓶中, 依次加入0.5, 1, 2, 3及4ml铁标准溶液(10μg/ml), 以下显色步骤同上。

三、结果与讨论

1. 试样溶解: 比较了用20ml硫酸(1+1), 20ml盐酸(1+1)及20ml盐酸(1+1)和2滴氢氟酸等三种溶样方法。结果表明后者最为快速, 故本法选用盐酸-氢氟酸溶解试样。

2. 吸收光谱: 试验表明铁-菲咯啉络合物的最大吸收位于562nm, 而在此处试剂本身几乎不吸收。

3. pH影响: 显色溶液在pH2.5~6.0之间吸光度最大且恒定, 选择pH4.7。

4. 试剂用量: 对40μg铁, 0.85ml 5×10⁻³mol/L菲咯啉溶液以上吸光度恒定且

最大, 选用2ml; 盐酸羟胺至少要100mg才能使铁(Ⅲ)完全还原成铁(Ⅱ), 选择加入5ml 5%盐酸羟胺; 显色系中共存1000mg酒石酸及1500mg乙酸钠均对显色反应无影响, 因此加入2ml 10%酒石酸溶液以防止钛等高价离子水解并选用乙酸-乙酸钠作缓冲介质。

5. 显色温度及放置时间: 室温在10℃以下时至少需要放置20分钟, 而15℃以上时无需放置即可达到最大吸光度, 且24小时内吸光度不变。

6. 共存离子的干扰及消除: 研究了30多种常见离子及其存在量(mg, 非最大量)对40μg铁的测定无干扰: Al(Ⅲ)(10), As(Ⅲ)(1), B(Ⅲ)(50), Ba(Ⅱ)(10), Be(Ⅱ)(1), Bi(Ⅲ)(0.2), Ca(Ⅱ)(10), Cd(Ⅱ)(10), Ce(Ⅳ)(1), Co(Ⅱ)(0.1), Cr(Ⅲ)(1), Cu(Ⅱ)(0.2, 加5ml 5%硫脲溶液), F⁻(5), Mg(Ⅱ)(10), Mn(Ⅱ)(10), Mo(Ⅵ)(5), Nb(Ⅴ)(1), Ni(Ⅱ)(0.1), PO₄³⁻(3), Pb(Ⅱ)(10), Pd(Ⅱ)(0.1), SiO₃²⁻(3), Sn(Ⅳ)(10), Ta(Ⅴ)(1), Te(Ⅳ)(0.01), Ti(Ⅳ)(10), Tl(Ⅲ)(1), V(Ⅴ)(0.2), W(Ⅵ)(1), Zn(Ⅱ)(10)及Zr(Ⅳ)(1)。可见, 在加入适当掩蔽剂后, 钛合金中共存元素无干扰。

7. 线性范围: 实验表明, 铁量在0~40μg/25ml范围内遵守比尔定律。

8. 试样分析结果: 见表1。

表1

试样分析结果对照

试 样	原子吸收法测定值 (%)	本法测定值 (n=5)(%)	相对标准偏差 (%)
纯 钛4-3037	0.130	0.129	1.9
钛合金B4-152	0.190	0.190	1.9

参考文献

- (1) ASTM, E120, (1982).
 (2) 第一机械工业部上海材料研究所, 金属材料化学分析方法(第二分册), 机械工业出版社, 492 (1982).
 (3) L.L. Stookey, Anal. Chem., 42 (7), 779 (1970).
 (4) A. Manasterski et al., Microchem. J., 16(2), 245 (1970).
 (5) 许溪滨等, 海洋通报, 3(3), 105 (1984).

电解铜中微量砷的原子荧光光度法测定

贺荫南

(湖南株洲冶炼厂)

近年来, 电解铜中砷的分析已广泛采用 DDTC-Ag/CHCl₃ 分光光度法。此法虽有较好选择性和较高灵敏度, 但为了消除大量铜的影响, 需进行两次沉淀分离。这样既操作繁琐, 又因反复处理加入大量试剂使空白增高, 误差来源增多。后者尤其不利于高纯电解铜中微量砷的测定。DDTC-Ag/CHCl₃ 法另外两个缺点: 一是CHCl₃ 挥发性大, 对环境和人体造成危害; 二是耗用贵重试剂多, 分析成本高。

原子荧光光度法测定微量砷是近年发展起来的分析技术, 它具有灵敏度高选择性好的特点。本文采取KI—抗坏血酸沉淀掩蔽铜和在抗坏血酸存在下加热使As(V)迅速还原成As(III)的方法, 直接分取上清液测定砷。方法快速简便, 分析成本低、且不使用对环境有害的有机溶剂。在测定条件下, 少量金属离子及低浓度HCl、HNO₃、H₂SO₄对测定无明显影响。绝对灵敏度达10⁻¹⁰g, 精密度优于10%。

一、主要仪器和试剂

WFY-3原子荧光光度计(及微波发生器、砷无极放电灯), 温州仪器厂生产。

硼氢化钾溶液(2%): 1000ml蒸馏水中加入NaOH 4g和EDTA二钠2g溶解完全后加入20g KBH₄溶解混匀。

砷标准液: 取As₂O₃ 贮备液(100μg As(III)/ml, 2% HCl溶液)用2% HCl

稀释成1.00μg/ml和0.10μg/ml的As(III)两种使用液。

二、实验

1. 实验方法: 分取适量(含As 0.1~2 μg)处理好的电解铜样溶液(≤5ml)于20ml小比色管中, 不足5ml者用H₂SO₄(3+100)溶液补足5ml。依次加入2ml 15%抗坏血酸溶液, 1ml 40% KI溶液, 用蒸馏水稀释至10ml, 混匀。轻轻盖上比色管塞(以免加热时冲开), 置沸水浴中加热5~6分钟, 冷至室温。分取0.1~0.5ml上清液于预先加有20%酒石酸和饱和硫脲溶液各1ml的砷化氢发生器中, 按下述条件测定砷^[1]:

微波发生器输出功率25~30W;

光电倍增管负高压250~280V;

信号调制方式: 机械;

石英炉加热: 第2档;

载气(N₂)流速: 60L/h。

2. 测定条件选择

(1) 铜干扰的消除: 在测定条件下铜不能生成挥发性氢化物, 但由于它存在量大, 测定中将消耗大量硼氢化钾并生成大量单体铜吸附砷, 使砷的响应值下降。实验指出, 铜存在量达2mg时会使测定值下降10%。为消除铜(II)的影响, 作者实验了KCNS—抗坏血酸和KI—抗坏血酸两种掩蔽体系。结果表明, KI—抗坏血酸掩蔽体系较好, As回收率可达90~110%, 对微量As的分析