

# 化学分析法测定锆的进展

鄢 国 强

(上海材料研究所)

摘 要

本文介绍了近几年来国内外化学分析法测定金属合金、地质及环境试样中锆的进展情况。

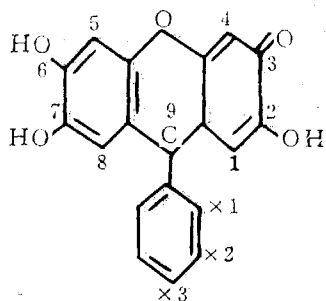
**关键词:** 化学分析法 锆

锆是稀散元素,早期广泛用作半导体材料。近十多年来,锆在军事技术、电子、光学通讯、超导和医学等领域内获得了广泛应用。测定锆的化学分析方法不断完善和更新,各种仪器分析方法亦迅速发展。本文就最近五年来,化学分析法测定锆的进展情况作一综合介绍,旨在对化学分析工作者有所裨益。

## 一、吸光光度法

测定锆的显色剂中,应用得最多的是咕吨类试剂,其次是碱性三苯甲烷类试剂。

**1. 咕吨试剂** 苯基荧光酮(见下图)是常用于吸光光度法测定锆的灵敏咕吨类显色剂。近年来国内外分析工作者通过在苯基上引入不同基团,从而改善试剂的光度特性方



面做了大量的工作,合适的表面活性剂的增溶作用进一步提高了显色体系的灵敏度和选

择性。表1概述了有关用苯基荧光酮及其衍生物测定锆的资料。

文献[9]研究了甲基荧光酮(MF)、苯基荧光酮(PF)、对溴苯基荧光酮(p-BPF)、对二甲氨基荧光酮(p-DMPF)、间硝基苯基荧光酮(m-NPF)、邻硝基苯基荧光酮(o-NPF)、水杨基荧光酮(SAF)、 $\beta$ -羟基萘基荧光酮( $\beta$ -HNF)等八种2,6,7-三羟基-9-取代荧光酮在溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)存在下与锆的胶束增敏显色反应,发现水杨基荧光酮及邻硝基苯基荧光酮在强酸性介质中可以与锆和CTMAB形成高灵敏的胶束三元络合物,用于锆的测定,具有较高的灵敏度和选择性,是测定锆比较理想的显色剂。

郑用熙等<sup>[17]</sup>研究了溴化十六烷基三甲基铵存在下,锆与十一烷基荧光酮(UF)的显色反应,在0.7~1.8M HCl介质中,获得了 $\lambda_{\max}=500\text{nm}$ 的橙红色络合物,摩尔吸光系数 $\epsilon_{500}=1.4 \times 10^5$ ,0~11 $\mu\text{gGe}/25\text{ml}$ 符合比尔定律,用标准矿样进行对照分析,结果满意。

新近,潘庆洪等<sup>[18]</sup>合成了4,5-二溴-2,7-二羟基荧光黄并研究了在Triton X-100存在下,吸光光度法测定微量锆的合适条件,在5M HCl介质中,形成1:2的络合物, $\lambda_{\max}=512\text{nm}$ , $\epsilon_{512}=1.72 \times 10^6$ ,

表1 苯基荧光酮及其衍生物吸光度法测定锆

基团类型及位置 (x)	表面活性剂 (Sf)	显色酸度及络合比 (Ge:R:Sf)	$\lambda_{max}(e \times 10^4)$ (nm)	测定范围	应用、文献及备注
$x_1 = OH, x_2 = COOH$	Triton X-100	3M $H_3PO_4$ -0.7M $H_2SO_4$	502 (18.1)	0~8 $\mu g$ Ge/25ml	矿石 [1]
$x_1 = OH, x_2 = COOH$	CTMAB	4.5M $H_2SO_4$ 1:2	515 (15.1)	0~12 $\mu g$ Ge/25ml	岩矿 [2]
$x_1 = OH, x_2 = COOH$	CTMAB	3.0M $H_3PO_4$	505 (18.0)	0~0.5 $\mu g$ Ge/25ml	化探试样 [9]
$x_1 = OH, x_2 = COOH$	OP	3M $H_3PO_4$ -0.72M $H_2SO_4$	505	0~6 $\mu g$ Ge/25ml	地质物料 [4]
$x_1 = OH, x_2 = COOH$	Septonex	0.5~1M HCl	510 (13)	0.5~8 $\mu g$ Ge	[5]
$x_1 = NO_2$	OP	0.06M $H_2SO_4$ 1:3:1	492 (15)	0~10 $\mu g$ Ge/25ml	铜矿 [6]
$x_1 = NO_2$	Triton X-100	0.5M HCl-0.5M $H_3PO_4$	511 (14.5)	0~5 $\mu g$ Ge/25ml	矿石 [7]
$x_1 = NO_2$	Tween-80	1.5M $H_2SO_4$	510 (20.7)	0~6 $\mu g$ Ge/25ml	矿石 [8]
$x_1 = NO_2$	CTMAB	0.4~2.75M $H_2SO_4$ 1:4:4	512 (18.1)	0~6 $\mu g$ Ge/25ml	铅锌矿 [9]
$x_1 = Cl$	CTMAB	0.25M $H_2SO_4$ 1:3	515 (14.2)	0~10 $\mu g$ Ge/50ml	矿石 [10]
$x_1 = Cl$	CTMAB	1.2M $H_2SO_4$ -3M $H_3PO_4$ 1:4	516 (18.2)	0~5 $\mu g$ Ge/25ml	矿石 [11]
$x_1 = Cl, x_3 = Cl$	CTMAB	1~3.6M $H_2SO_4$ 1:2及1:4	513 (17)	0~9 $\mu g$ Ge/50ml	矿石 [12]
$x_2 = Br, x_3 = Br$	OP	3M $H_2SO_4$ 1:3	520 (11)	0~5 $\mu g$ Ge/25ml	锌精矿 [13]
	OP	0.08~2.5M HCl	505 (13)	0~10 $\mu g$ Ge/25ml	矿石 [14], $CCl_4$ 萃取分离
	CPC	1M HCl	512 (15.3)	0~6 $\mu g$ Ge/25ml	矿石及锆灰 [15]
	Tween-80	0.6~1.2M HCl	508 (14.3)	0~12 $\mu g$ Ge/50ml	[16], 蒸馏分离

0~3 $\mu\text{gGe}/10\text{ml}$ 符合比尔定律,在掩蔽剂的存在下,30多种离子不干扰,较之文献[19]有显色反应酸度大、共存离子允许存在量大等特点,可不经分离而直接测定铅、锌矿、方铅矿、闪锌矿等中的微量锗。

此外,王长发等<sup>[20]</sup>报道用水杨基荧光酮导数光度法测定岩矿中痕量锗,用一级标准物质检验,各项实验数据表明,导数法大大优于普通光度法。

**2. 碱性三苯甲烷类试剂** 在表面活性剂存在下,碱性三苯甲烷类染料-锗钼杂多酸吸光光度法测定微量锗是另一类值得注意的方法,从表2即可窥见一斑。但选择性不及咕吨试剂,致使应用范围受到限制。

## 二、滴定分析法

在锗的滴定分析方法中,碘滴定法是最

准确、最简单的方法。文献[26、27]应用碘滴定法分别测定了锗氧化物及铝锗合金中锗,获得了满意的结果。

## 三、锗的分离富集

分离锗的经典方法是以 $\text{GeCl}_4$ 的形式萃取或蒸馏出来。文献[28]采用四氯化碳从9M HCl中萃取锗而与镓、铟、铊分离,文献[29]利用蒸馏分离-苯基荧光酮-明胶法测定了矿石、烟尘、炉渣等物料中的锗。溶解含硅高的试样时,需加入一定量的氟化铵,带入馏出液中的少量氟离子用硼酸掩蔽而不影响锗的测定。

滴定法测定锗氧化物中的锗时,采取蒸馏法分离锗而消除砷、锡、锑、硫等元素的干扰<sup>[26]</sup>。

表2 碱性三苯甲烷类染料-锗钼杂多酸吸光光度法测定锗

显色剂 (R)	表面活性剂 (Sf)	显色酸度及络合比 (Ge:R:Sf)	$\lambda_{\text{max}}(e \times 10^4)$ (nm)	测定范围	应用、文献、备注
结晶紫	OP	0.12M $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2:5	545 (15)	1.25~7.5 $\mu\text{gGe}/25\text{ml}$	合成试样 <sup>[21]</sup>
丁基罗丹明B	PVA	1M $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1:4	582 (19)	0~6 $\mu\text{gGe}/25\text{ml}$	[22]
丁基罗丹明B	PVA	1M $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1:4	580 (17)	0~8 $\mu\text{gGe}/25\text{ml}$	煤 <sup>[23]</sup>
孔雀石绿	OP	0.17M $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2:5	602 (11.7)	0~18 $\mu\text{gGe}/25\text{ml}$	水样 <sup>[24]</sup>
罗丹明C		pH0.6~1.8 $\text{HNO}_3$	556	0.04~10.9 $\mu\text{gGe}/10\text{ml}$ (丙酮)	[25], $\text{CCl}_4$ 萃取分离

文献[15]提出利用硼氢化钾使锗还原成 $\text{GeH}_4$ 而分离出来,用丙酮-高锰酸钾吸收后,再用苯基荧光酮及氯化十六烷基吡啶(CPC)吸光光度法测定锗灰及矿石样品中的锗。

邢曼钰<sup>[30]</sup>用磷酸三丁脂(TBP)萃取富集复杂矿石中的微量锗,有机相直接用苯基荧光酮和溴化十六烷基三甲基铵吸光光度法测定试样中0.0x~0.000x%锗。

## 四、结 语

综观上述分析方法,可以看出水杨基荧光酮是测定微量锗的优良试剂,在表面活性剂存在下,水杨基荧光酮与锗反应,不但具有较高的灵敏度和选择性,而且避免了苯基荧光酮等试剂因溶解度小,使操作不便的不足。可以预料,水杨基荧光酮必将在日常分析中得到广泛应用。

## 参 考 文 献

- [1] 孙丕均,地质实验室,1987,3(2),

- [2] 蔡孟孔等, 岩矿测试, 1987, 6 (1), 30
- [3] 王业服等, 冶金分析与测试 (冶金分析分册), 1985, 5 (4), 56
- [4] 刘万昌, 冶金分析与测试 (冶金分析分册), 1984, 4 (4), 1
- [5] Kult, K., et al, Sb, Vys, Sk, Chem. -Technol, Praze, Anal. Chem., 1986, H21, 71
- [6] 郭志英, 分析试验室, 1987, 6 (3), 31
- [7] 王振清等, 稀有金属, 1987, 6 (2), 149
- [8] 陈同森等, 分析化学, 1987, 15 (9), 863
- [9] 沈含熙等, 化学学报, 1983, 41 (8), 700
- [10] 徐其享等, 云南冶金, 1987, (4), 52
- [11] Shen, H., et al., Analyst, 1987, 112 (6), 867
- [12] 奚千卿等, 分析化学, 1986, 14 (4), 284
- [13] 石毓英等, 分析测试通报, 1987, 6 (3), 74
- [14] 赵国雄等, 分析试验室, 1985, 4 (2), 57
- [15] 叶英植等, 理化检验 (化学分册), 1984, 20 (2), 23
- [16] 张力等, 冶金分析与测试 (冶金分析分册), 1984, 4 (6), 22
- [17] 郑用熙等, 稀有金属, 1987, 6 (3), 222
- [18] 潘庆洪等, 分析化学, 1987, 15 (4), 513
- [19] Kitano, S. et al, Bunseki Kagaku, 1984, 33 (5), E163
- [20] 王长发等, 岩矿测试, 1987, 6 (2), 81
- [21] 王镇棣等, 化学通报, 1983, (7), 19
- [22] 许生杰等, 分析化学, 1986, 14 (12), 909
- [23] 王怀公等, 痕量分析, 1986, 2 (3), 20
- [24] 刘长松等, 山西大学学报 (自然科学版), 1987, (2), 59
- [25] Mirzoyan, F.V., et al., Ukr. Khim. Zh., 1987, 53 (4), 391
- [26] 袁盛铨等, 稀有金属, 1985, 9 (5), 33
- [27] 鄢国强等, 理化检验 (化学分册), 1987, 23 (6), 347
- [28] 傅瑞祥, 冶金分析与测试 (冶金分析分册), 1985, 5 (2), 28
- [29] 王德中, 分析试验室, 1984, 3 (3), 64
- [30] 邢曼钰, 冶金分析与测试 (冶金分析分册), 1983, 3 (3), 151

## 日本在丰田汽车中采用了陶瓷零件

据称, 日本在丰田汽车中采用了陶瓷零件。采用的功能陶瓷件包括氧敏感元件 ( $ZrO_2$ )、震动传感元件 (PZT)、辅助传感元件 (PAT)、电气信号器 (PZT)、水温热敏元件 ( $Fe_3O_4$ -Co-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NiO)、排气热敏元件 ( $Al_2O_3$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、压气机电阻器 ( $BaTiO_3$ )、燃料水平转换器 ( $Al_2O_3$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、进气加热器 ( $BaTiO_3$ )、冷凝器 ( $BaTiO_3$ )、马达铁芯 ( $Fe_2O_3$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、火花塞绝缘子 ( $Al_2O_3$ )、混合集成电路板 ( $Al_2O_3$ )、汽车节流加热器板 ( $Al_2O_3$ )、光发射二级管 (Ga-P) 和电致发光元件 (ZnS)。采用的结构陶瓷件包括水泵的机械密封件 ( $Al_2O_3$ )、催化剂小球支架 ( $Al_2O_3$ )、催化剂整体垫托物 ( $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ )、纤维增强金属活塞的陶瓷纤维 ( $Al_2O_3$ - $SiO_2$ ) 和催化剂热绝缘器 ( $Al_2O_3$ - $SiO_2$ )。

黄金昌 供稿