

# 偶氮胂Ⅲ光度法测定稀土时锆、钛的干扰

鄢国强 董 寿

上海材料研究所

偶氮胂Ⅲ光度法广泛用于各类金属及合金中稀元素的测定,文献[1]所拟定的分离及掩蔽方法备受推崇,并一直沿用至今<sup>[2,3]</sup>,在稀土镁合金(含与稀土等量级锆)标准物质定值分析过程中发现,磷酸二氢盐对锆的掩蔽效果,乳酸对钛的掩蔽效果与文献的结论相差甚远,本文对偶氮胂Ⅲ光度法测定稀土时的共存离子影响作进一步讨论。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器

723 型分光光度计; PHS-3C 型酸

度计。

### 1.2 试剂及分离、显色操作方法

参见文献[1]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 干扰元素钛、锆的掩蔽情况

在稀土-偶氮胂Ⅲ显色体系中,钛、锆是严重干扰元素,仅分别允许 10 $\mu$ g 及 5 $\mu$ g<sup>[4]</sup>,铜试剂分离时,也不被沉淀。尽管由于水解会共沉淀大部分,但滤液中残余量仍很高。文献[1]认为磷酸二氢铵可掩蔽 50 $\mu$ g 锆,乳酸可掩蔽 300 $\mu$ g 钛,对此作了进一步实验(见表 1)。

表 1 乳酸对钛的掩蔽情况

Y, $\mu$ g	Ti, $\mu$ g	$A_{520nm}^{Ti}$ 乳酸 (1+4) 加入量, ml			
		0	0.5	1.0	2.0
20	0	0.280 (0.017*)	0.269 (0.020)	0.250 (0.018)	0.216 (0.019)
20	5	0.283 (0.022)	0.267 (0.022)		
20	10	0.268 (0.025)	0.268 (0.021)		
20	30	0.240 (0.037)	0.261 (0.024)		
20	50	0.167 (0.045)	0.243 (0.026)		

\* 含钛试剂空白溶液吸光度(以水为参比)。

由表 1 可以看出,钛对稀土-偶氮胂Ⅲ显色呈负干扰,没有稀土存在时,在稀土-偶氮胂Ⅲ显色条件下,钛与偶氮

胂Ⅲ有微弱的显色,即使用氯化铵溶液处理也不能完全褪尽。乳酸对钛有一定的掩蔽效果,空白几乎拉平,但掩蔽范围

仍很有限(最多 30 $\mu\text{g}$ )。此外,乳酸对稀土的显色也有影响,使吸光度明显偏低。因此,乳酸作为钛的掩蔽剂应当慎重选择。

根据文献[1],锆的干扰用磷酸二氢铵掩蔽,可掩蔽至 50 $\mu\text{g}$ ,但在本实验中却发现了与此相反的情况,我们采用磷酸二氢钾作为掩蔽剂,对 Y、La、Ce 等分别作了试验,结果见表 2、表 3。

从表 2 和表 3 可以看出,锆严重干扰稀土的测定, $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对稀土无影响,但当锆共存时, $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对锆及稀土有协同掩蔽效应,随着锆含量的增加,协同掩蔽作用越明显,且呈现非线性掩蔽结果。

例如在 10.0、20.0、30.0、40.0 $\mu\text{g}$ Y 溶液中,均加入 20 $\mu\text{g}$ Zr,显色后测定吸光度,回归方程为:  $A = 0.012 \times \mu\text{g}Y + 0.07$ ,相关系数  $r$  仅为 0.94,即使采用精密检量线法,线性程度也不高。可见用磷酸二氢盐作锆的掩蔽剂是无效的。事实上,从文献[1]表 6 的含钛、锆试样的测定结果中可以看出,用  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  掩蔽法比用氟化物分离法测定的结果低。

## 2.2 钢铁试剂分离-偶氮胂 III 光度法测定含锆稀土镁合金 (MB<sub>24</sub>) 中稀土

MB<sub>24</sub> 稀土镁合金是一种新型航空材料,其中稀土 (0.6~1.4%) 及锆 ( $\geq 0.3\%$ ) 是保证合金具有高强度及热稳定

表 2  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对锆的掩蔽情况

Y, $\mu\text{g}$	Zr, $\mu\text{g}$	$A_{520\text{nm}}^{\text{测定}}$		
		$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (2%) 加入量, ml		
		0	2	4
40	0	0.698	0.688*	
40	5		0.678	
40	10		0.654	
40	20	0.781	0.608	0.606
40	30		0.586	
40	50		0.532	

\* 用加 2ml  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的空白液作参比,测未加  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的空白液的吸光度为 0.013。

表 3  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对其它稀土元素的掩蔽情况

Zr, $\mu\text{g}$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (%), ml	$A_{520\text{nm}}^{\text{测定}}$		
		La (20 $\mu\text{g}$ )	Ce (20 $\mu\text{g}$ )	$\sum \text{RE}$ (20 $\mu\text{g}$ )*
0	0	0.137	0.193	0.244
0	2	0.135	0.183	0.231
30	2	0.118	0.166	0.196

\* 这里  $\sum \text{RE}$  系指  $\sum \text{Y} + \text{Nd} + \text{Ce}$  (6+3+1)。



性的关键合金元素。我们拟定了钢铁试剂分离—偶氮胂Ⅲ光度法测定含铈稀土镁合金中稀土的定值分析方法，测定结果令人满意（见表4）。

表4 测定结果（%）

试样	稀土含量	铈	稀土测定量
MB26	0.850*	0.567	0.848
	0.844**		
合成试样	0.750***	0.532	0.750

\* MB26 标准物质定值结果，以  $\sum Y + Nd + Ce$  (6+3+1) 计。

\*\* 何春祥，钢铁试剂萃取分离—偶氮胂Ⅲ光度法结果。

\*\*\* 模拟 MB26 标准物质合成，其中加入稀土 Y。

本方法亦适用于其它含铈、钪非铁合金及钢铁中稀土的测定。

致谢：在实验过程中得到了吴继祖高级工程师的支持，谨此致谢。

#### 参考文献

- [1] 吴继祖，吴诚，理化检验通讯，1966，3，62
- [2] 潘教麦，陈亚森等编，显色剂及其在冶金分析中的应用，上海科学技术出版社，1981年10月第1版，151页
- [3] 鞍钢钢铁研究所等编，实用冶金分析—方法与基础，辽宁科学技术出版社，1990年12月第1版，223页
- [4] 胡可人，陈观铨等，理化检验通讯，1966，3，69