

矿石中微量铍的极谱测定

周 继 兴

(地质部岩矿测试技术研究所)

铍的极谱测定研究不多,最近已有人报导了用铍试剂Ⅲ测定矿石中微量铍的催化极谱法⁽¹⁾。本文是在“铍与钍试剂Ⅰ的极谱研究”的基础上⁽²⁾,用抗坏血酸消除铬酸根的干扰,用EDTA消除铁、铅、镉等干扰,并应用于矿石中微量铍的测定。本法基于铍在 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 介质中与钍试剂Ⅰ生成络合物,在-0.55伏产生灵敏度较高的极谱波,可测到0.005微克/毫升的铍。本法具有干扰少,可直接测定矿石中微量铍。

实验部分

一、仪器部分和试剂

JP-1A型示波极谱仪(成都仪器厂)滴汞电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极。铂电极为辅助电极。

EDTA 10%,称10克EDTA加少量氨水及水溶解,并用水稀至100毫升,摇匀。

NH_4Cl 3M- NH_4OH 5%:称取162克 NH_4Cl 加水溶解,再加入50毫升氨水,移入1000毫升容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。

钍试剂Ⅰ 0.02%,称20毫克钍试剂Ⅰ溶于100毫升水中。

铍标准溶液:称取50毫克氧化铍于100毫升烧杯中,加入10毫升硫酸,加热冒烟将氧化铍溶解。移入100毫升容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。溶液为0.5毫克/毫升的氧化铍。用时再稀成1微克/毫升氧化铍的溶液。

二、底液条件选择*

1. 酸度的影响:实验表明 $\text{pH} < 6$ 时,铍没有波, pH 在8~10之间,

pH 增大铍的峰高也增加。当 $\text{pH} > 10$ 铍的峰高迅速减小到零。我们用 NH_4OH 10%来调节 pH 。实验表明氢氧化铵浓度在0.5%~1.5%之间铍的峰高基本不变,以后随氢氧化铵浓度增加而下降,故选用1%氢氧化铵浓度。

2. 氯化铵量对铍峰高影响:实验表明氯化铵浓度0.4M以前铍的峰高随氯化铵浓度增加而增加,当氯化铵的浓度在0.4M~1.0M之间,铍的峰高基本不变,选用0.6M NH_4Cl 浓度。

3. EDTA量对铍峰高影响:实验表明,EDTA 2%以内对铍峰高不影响,以后随EDTA浓度增加而下降,选用1%EDTA浓度。

4. 钍试剂Ⅰ量对铍峰高影响(见图1):当钍试剂Ⅰ的浓度为0.0006%时铍峰最高,以后随钍试剂Ⅰ的浓度增加,铍的峰高降低,我们选用0.002%钍试剂Ⅰ。

5. 工作曲线:

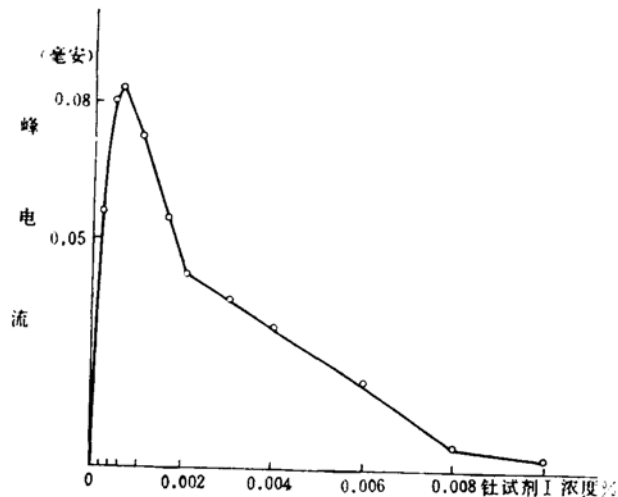


图1 钍试剂Ⅰ对铍峰高影响

*注:以后实验均是在示波导数极谱上进行测定。

在 NH_4Cl 0.6M- NH_4OH 1%-EDTA 1%-钍试剂 I 0.002% 底液条件下, 0.005~0.6 微克 $\text{BeO}/\text{毫升}$ 时波高与浓度成线性, 见图 2

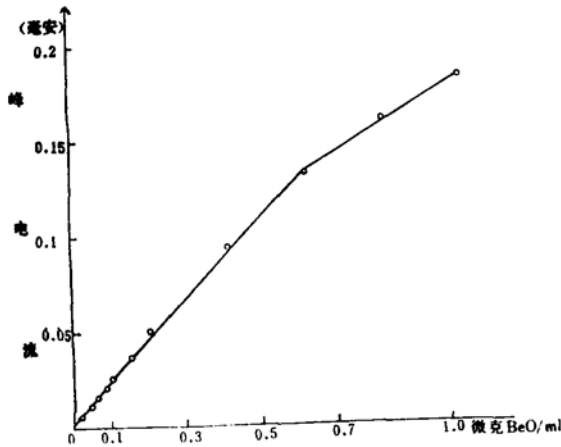


图 2 铍的工作曲线

6. 放置时间对铍峰高的影响: 加入钍试剂 I 1 小时后, 铍的峰高稳定, 在 8 小时内铍的峰高基本不变。

7. 温度对铍峰高的影响

温度在 5~12°C 内铍峰高随温度增加而略有增加, 在 12~30°C 内铍峰高稳定; 在 30°C 以上铍峰高随温度增加而降低。

三、干扰情况

在上述底液条件下, 氧化铍 0.1 微克/毫升可允许干扰元素的量如下表所示:

干扰物	毫克	干扰物	毫克	干扰物	毫克
Fe_2O_3	4	Mo_2O_3	4	As	2
CaO	6	Te	0.2	U	0.2
Pb	1	GeO_2	0.2	Ba	1
W	4	Pr	2	Mn	2
Se	0.2	Th	0.1	Cu	0.1
In	0.2	Sr	1	Cd	1
Y_2O_3	2	MgO	6	Cr^{3+}	0.5
Bi	0.05	Zn	4	Re	0.2
Li_2O	1	Co	1	La_2O_3	1
Al_2O_3	6	V_2O_5	0.1	Sb_2O_3	0.03
TiO_2	0.5	Sn	0.2	Zr	0.2
Ni	0.8	Ga_2O_3	0.2	Nb_2O_5	0.05

铬酸根影响铍的测定, 需在酸性中加入抗坏血酸, 将铬酸根还原成 Cr^{3+} 时, 则可允许铬酸根 250 微克而不影响铍的测定。

氟严重影响铍的测定, 由于我们采用高铝坩埚熔矿有大量铝存在, 可不考虑氟的干扰。

四、矿样分析

称取矿样 0.2 克 (视矿样含铍而定), 置于高铝坩埚中, 加入 1:1 H_2SO_4 1 毫升, 加入 5 毫升氢氟酸, 加热将 H_2SO_4 烟冒尽, 加入过氧化钠 2 克, 在 700°C 熔融 10 分钟, 取出冷却, 放入 250 毫升烧杯中, 用热水提取, 并加热煮沸破坏过氧化氢, 加入 1:1 HCl 20 毫升, 将溶液移入 100 毫升容量瓶中, 用水稀至刻度摇匀。

吸取滤液 2~5 毫升, 于 10 毫升比色管中, 准确加入 0.3% 抗坏血酸 0.5 毫升, 摇匀。加入 10% EDTA 1 毫升, 1 滴 0.05% 甲基橙指示剂, 用 20% 氢氧化铵中和变色, 加入氯化铵 3M-氢氧化铵 5% 2 毫升及 1 毫升 0.02% 钍试剂, 用水稀至 10 毫升摇匀。放置 1 小时后, 用示波极谱导数部分测定, 起始扫描电压为 -0.20 伏。

标准系列:

取 0.2, 0.5, 1, ... 6 微克于 10 毫升比色管中, 加入与样品相同体积的空白溶液, 准确加入 1% 抗坏血酸 0.5 毫升, 以下与矿样操作手续相同。

五、本法分析矿样结果与其它方法结果比较

矿样号	本法结果 BeO%	比色法 BeO%	原子吸收 BeO%	光谱 BeO%
1	0.0048	—	0.0051	—
2	0.0025	0.0027	—	—
3	0.018	0.017	—	—
4	0.042	0.039	—	—
5	0.0038	—	—	0.0045

六、注意事项

1. 为了消除钠盐的影响, 所以在标准系列中也加入与矿样同样体积的空白溶液。

2. 加入抗坏血酸量一定要严格加入否则会 影响结果。

3. 起始扫描电压对铍的峰高有影响, 故扫描起始电压一定要相同。

4. 如果一般容易被 HF 分解的硅酸盐矿, 可用聚四氟乙烯坩埚, 用氢氟酸-硫酸分解矿样, 将 H_2SO_4 冒烟至近干, 加入 5 毫升 1:1 HCl, 用水提取, 并移入 50 毫升容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀。

5. 在底液中有两个波, 前面是试剂波, 后者

是铍与钍试剂 I 络合物的波。

控制钍试剂 I 的加入量。

6. 钍试剂用量严重影响铍的峰高, 必须严格

参 考 文 献

〔1〕 谭政之, 铍的极谱催化波及其在矿石中应用, 湖南省地质局实验室(特出版)。

〔2〕 罗继忠, 分析化学学术会议论文摘要集, 中国化学会(1964)。

Polarographic Determination of Trace Amount of Beryllium in ores

Zhou Jixing

Abstract

Beryllium forms a complex with Thoron I in $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ solution at pH 8—10. This complex produces a sensitive polarographic wave in this supporting electrolyte at -0.55 V . The magnitude of the current of Beryllium is proportional to its concentration from 0.05 to 0.6 ppm. The interfering ions can be eliminated by addition of EDTA.

This method has been applied to the determination of trace amounts of Beryllium in ores.

小 经 验

半二甲酚橙比色法测定高含量铝的改进

采用半二甲酚橙比色法测定高含量铝的偏低原因, 已查明是铁(毫克量以下)和钠盐存在的影响。对此测试作了以下的改进。

试剂 盐酸-苯二甲酸氢钾缓冲溶液 pH 2.4, 吸取盐酸 3.36 毫升以水稀至 500 毫升; 称取 20.4 克苯二甲酸氢钾溶于 500 毫升水中, 二者以 1:1 混合。

操作步骤 称取 5 毫克样品于铂坩中, 加入 0.3 克过氧化钠, 混匀, 再加 1 粒氢氧化钠, 盖上坩盖, 放入 520℃ 马弗炉中熔融 15 分钟, 取出, 置于聚四氟乙烯坩中, 加热水 25 毫升, 煮沸数分钟以赶去过氧化氢。加 1:1 盐酸 6 毫升, 洗出坩, 将溶液移入 50 毫升容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀(此溶液可测硅、铝、钍、铁)。

分取 10 毫升于 100 毫升容量瓶中, 加入 1% 抗坏血酸 2 毫升, 以水稀至约 20 毫升, 加 0.2% 对硝基酚 2 滴, 以 10% 氨水中和至黄色, 再以 4% 盐酸中和至黄色消失并过量 2 滴, 加入盐酸-苯二甲酸氢钾缓冲溶液 20 毫升, 准确加入 0.1% 半二甲酚橙(1% 乙醇溶液) 10 毫升, 以水稀至刻度, 摇匀, 置 70—80℃ 水浴中保温 15 分钟, 取下放冷水中冷却至室温。在 721 分光光度计上, 在波长 534 毫微米处, 0.5 公分液池, 测其消光度。

标准曲线的绘制 分取相当于 0、50、100、200、……500 微克的氧化铝于 100 毫升容量瓶中, 加入与试样相当的三氧化二铁及空白液, 然后加入抗坏血酸 2 毫升, 以下按试样分析手续进行。

北京地质局实验室 叶丽霞 范丽华