

www.yskw.ac.cn

锆与茜素S-络合物吸附波的探讨及其在矿石中的应用

中国地质科学院天津地质矿产研究所 卢奚珍

锆是典型的稀散元素，一般伴生于岩石矿物之中，其含量很低，需要有个灵敏的测定方法，目前仍普遍采用苯芴酮萃取比色法。近

年来鉴于许多文献的报导锆与含有

$$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ | \\ \text{>C—OH} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} =\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{或} \quad \text{C}-\text{OH} \\ | \\ =\text{C}-\text{OH} \end{array}$$
 基团的有机试剂能形成络合物

的分析特征^[1]，我们选择了几种有机试剂（如溴邻苯三酚红、苯芴酮、变色酸、茜素-S）进行条件试验。发现锆与茜素-S络合物在各种支持电解质中 pH2.5-2.6 左右，均有对称性良好的导数示波极谱波。峰电位约为 -0.65 伏，灵敏度相当高，可检测 0.005 ppm 锆。茜素-S 具有不易氧化、稳定性好的优点。

仪器与试剂

1. 仪器 JP-1A型示波极谱仪，三电极。

2. 试剂 2M 氯化铵；1:9 甲酸（用氨水调到 pH2.5-2.6）； $1 \cdot 10^{-2}$ M 茜素-S 水溶液。锆标准溶液：称取经 600°C 灼烧过的光谱纯二氧化锆 0.0144 克置于烧杯中，加水约 80 毫升，加热溶解，冷后移入 100 毫升容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，此溶液 1 毫升含 100 微克锆，用时可稀释至所需浓度。

结果与讨论

实验步骤 吸取不同量锆于 10 毫升比色管中，加入 2M 氯化铵 1 毫升，1:9 甲酸 2 毫

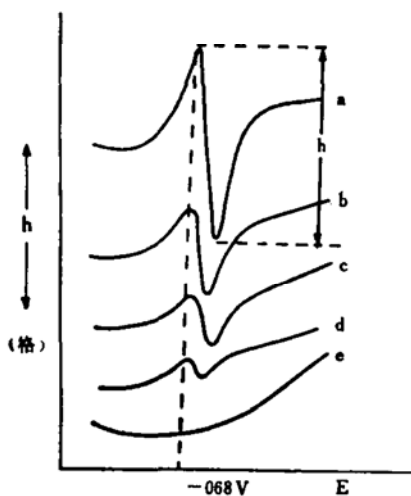


图 1 锆与茜素-S络合物导数波
底液 0.2M NH₄Cl, 2% 甲酸 $1 \cdot 10^{-3}$ M 茜素-S, S = 0.006
Ge 含量 a, 1 μ g; b, 0.5 μ g; c, 0.25 μ g; d, 0.1 μ g; e, 0

升， $1 \cdot 10^{-2}$ M 茜素-S 1 毫升，稀释至刻度，摇匀，起始电位 -0.5 伏进行测定，图 1 为锆与茜素-S 络合物的导数示波极谱波。

底液条件的选择

1. 酸度试验及缓冲液的选择

我们的实验结果表明，pH > 1 开始有波峰呈现，随着 pH 增大，波峰增高，峰电位负移，在 pH 2.6-2.8 之间波峰最高，而后随 pH 增大而下降。当 pH > 4 时波峰消失。为控制溶液的酸度，我们比较了几种弱酸（如抗坏血酸、甲酸、盐酸羧胺、磺基水杨酸、氨基乙酸、一氯乙酸等）认为在此酸度甲酸具有良好的缓冲效果。

2. 支持电解质的选择及用量试验

锆与茜素-S 络合物在下面各种支持电解质中 (KBr, KNO₃, KCNS, KCl, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, NH₄CNS, NH₄Cl, NaClO₄, NaH₂PO₄) pH 2.6 左右，均有良好的波峰，其中以 NH₄Cl 介质为最好。随着 NH₄Cl 量增大波峰增高，在 0.1-0.35 M 时趋于稳定。以后随 NH₄Cl 量增大而下降，最后选用 0.2 M NH₄Cl。

3. 茜素-S 浓度的影响

在上述介质中，没有茜素-S 存在就没有波峰，引入 $2.5 \cdot 10^{-4}$ M 茜素-S 立即产生很高的波峰，随着茜素-S 浓度增大，波峰逐渐增高，在 $1 \cdot 10^{-3}$ M 时波峰最高，而后波峰又逐渐下降，波形也变宽，这是茜素-S 吸附于电极表面的量过多阻碍了锆与茜素-S 络合物在电极上的还原作用。

根据上面试验，最佳的测定条件是：0.2 M NH₄Cl, 2% 甲酸, $1 \cdot 10^{-3}$ M 茜素-S, pH 约 2.6。

4. 络合物的稳定时间

在制备完溶液之后立即测定，随后每隔不同时间进行一次测定，结果表明，在两天时间之内波峰不变。

5. 锆浓度与波峰高的关系

锗浓度在0.005—1ppm范围内与波峰成线性关系。

6. 干扰试验

我们选择30多种阳离子进行干扰试验, Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 WO_4^{2-} 、 ReO_4^- 及少量的 In^{3+} 、 Tl^+ 、 Ir^{4+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Th^{4+} 、 Au^{3+} 、稀土元素均无干扰。 Cd^{2+} 、 Te^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 、 V^{5+} 增加波高; Ba^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Be^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Fe^{3+} 、 As^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Al^{3+} 、 Se^{4+} 、 Sc^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 使波峰下降, 这主要是一些金属离子与茜素—S形成络合物, 消耗一定量试剂, 使波峰降低, 有的金属离子产生波叠加于锗的波上, 使波峰升高, 如 Cd^{2+} 离子的干扰。

阴离子如 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 ClO_3^- 等均无干扰, F^- 、酒石酸根、草酸根柠檬酸根严重降低波峰, 甚至使波完全消失。

干扰元素分离

基于上述干扰情况, 矿石中微量锗的测定, 仍须预先分离。惯用的方法是在9—10N盐酸中用苯萃取, 然后用水反萃取, 能得到满意的结果, 回收率达94.2%。

催化波机理的探讨

表面活性剂如少量的动物胶、琼胶、四甲基溴化铵、聚乙稀溴、氯代十六烷基吡啶, 溴代十六烷基三甲铵等均使波峰不同程度地降低甚至消失, 表明此波具有吸附性质。

温度从5—40℃范围内变化, 开始波峰随温度升高而增高, 温度系数为3.65%。在40℃以上则随温度升高而下降, 说明非扩散电流有吸附性。

从毛细管电荷曲线看出, 茜素—S在滴汞电极上具有强烈的吸附作用, 诱导锗与茜素—S络合物在电极表面反应, 因而提高了方法的灵敏度。这是一种吸附波。

试验表明, 汞柱高度与波峰是线性关系, $i_p = kh$, 同样具有吸附性, 非扩散波。

锗与茜素—S在上述条件下形成桔黄色络合物, 用分光光度法求得最大吸收峰为490毫微米, 用Job法求得其络合比为1:2(Ge:茜素—S)

在含有5微克溶液中, 加入底液, 在-0.8伏处进行电解2小时, 然后进行测定, 其波高与波形与未经电解时一样, 这表明此波非锗本身在电极上直接还原, 是锗与茜素—S络合物的吸附波。

矿石分析

1. 分析手续 称取0.1000—0.5000克样品, 置于聚四氟乙烯烧杯中, 加入2毫升磷酸, 5毫升硝酸, 盖上表皿, 加热分解, 待作用完毕, 洗净表皿, 加入约4毫升氢氟酸溶解残渣(如还有不溶物用硝酸和氢氟酸反复处理)待样溶完后低温蒸至仅剩磷酸, 取下完全冷后, 用水冲洗杯壁, 再蒸至只剩磷酸, 取下冷后, 加入3毫升盐酸, 移入已放有一毫升25% $AlCl_3$ 的2.5毫升比色管后, 用盐酸分几次洗净烧杯, 并用盐酸稀至20毫升。准确加入10毫升苯, 振荡1—2分钟, 待分层后, 准确吸出5毫升苯, 用水反萃取1分钟, 弃在苯层, 加入1:4氢氧化铵2滴, 加入1毫升2M氯化铵, 以下手续同标准系列。

矿样分析结果 表1

编号	本法结果 %	苯芴酮比色法 %	绝对误差
1	0.0009, 0.0010	0.0009	+0.0001
2	0.0006, 0.0005	0.0006	+0.0001
3	0.0005, 0.0004	0.0004	
	0.0004, 0.000	~0.0006	
4	0.00305, 0.00305	0.0029	+0.00015
GSD-5	1.64×10^{-4} , 1.76×10^{-4}		
	1.64×10^{-4} , 1.64×10^{-4}	1.60×10^{-4}	

注: 2号样系天津地调所管理样。

3号样系河北省地质局实验室管理样。

2. 标准系列制备

吸取 0、0.1、0.25、0.5、1、2……8 微克锗于 10 毫升比色管中，加入 1 毫升 2M 氯化铵，2 毫升 1:9 甲酸 (pH 2.5-2.6)，1 毫升 $1 \cdot 10^{-2}$ M 茜素-S，用水稀至刻度，摇匀，起

始电位 -0.5 伏进行测定。表 1 为矿样分析结果。

参 考 文 献

1. 张丝玮等 有机试剂在分析化学中的应用 第 300 页，科学出版社 (1981)。

A Research of Polarographic Adsorption Catalytic Wave of Germanium and Its Application for Determination of Germanium in Ores

Lu Xun-zhen

The polarographic behaviour of germanium complex with alizarin-S has been studied in this paper. The germanium complex gives a high sensitive wave at dropping-mercury electrode at -0.68 v. The optimum condition for determination of Ge is 0.2 M ammonium chloride, 2% formic acid, and 0.001 M alizarin-S. The linear relationship between the peak height and concentration of germanium occurs in the range of 0.005-0.8 ppm. Some interfering ions (anodic and cathodic) are tested.