

5-Br-PADAP萃取光度法测定化探样品中的微量铈

中国地质科学院岩矿测试技术研究所 林歆壁

资料[1,2]研究了5-Br-PADAP和碘化钾同三价铈能够形成蓝绿色的三元络合物,且能被苯萃取。但未见应用于岩矿中微量铈的测定。资料[3]介绍了碘化铵能对岩矿样品进行挥发性分解,铈以三价铈和五价铈的形式挥发出来,达到分离目的。

本文在前人工作的基础上,进行了条件试验,采用碘化铵既分解样品,又能代替碘化钾形成络合物,选择了合适的分解条件以及吸收波长、酸度等最佳条件,应用于化探样品中微量铈的测定。其克分子消光系数为77000。铈含量为3.7ppm时,10次测定的标准偏差为0.26,变动系数为7.03%。最低检出限为0.02微克/毫升。

实验部分

一、仪器和主要试剂

SP1700 分光光度计

铈标准溶液 称取三氧化二铈(光谱纯)0.05986克,置于100毫升烧杯中,加入30毫升硫酸,温热溶解,冷却。移入500毫升容量瓶中,用水稀释至350毫升左右,加入118毫升硫酸。冷至室温后,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液每毫升含100微克铈,硫酸酸度为10N。储存备用。

使用时,用5N硫酸分别稀释至每毫升含0.4微克、1微克、4微克三种浓度的铈标准溶液。

碘化钾溶液:25%水溶液。

硫脲溶液:10%水溶液。

0.004% 5-Br-PADAP [2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙胺苯酚]溶液:称取0.2克5-Br-PADAP,用乙醇溶解后,移入50毫升容量瓶中,并用乙醇稀释至刻度,摇匀。吸

取此溶液 5 毫升，置于 500 毫升容量瓶中，用乙醇稀释至刻度，摇匀。

碘化铵：固体、分析纯，在 105—110℃ 烘干后，磨细。

二、试验方法

吸取含 0.1—10 微克的锑，置于 25 毫升比色管中，补加 5N 硫酸至 3 毫升，加入 25% 碘化钾溶液 3 毫升*，摇匀；加入 10% 硫脲溶液 2 毫升，摇匀。用水稀释至 15 毫升左右，加入 0.004% 5-Br-PADAP 溶液 4 毫升，摇匀，准确加入苯 5 毫升，再用水稀释至刻度（水相体积为 20 毫升），萃取 1 分钟，静置分层。10 分钟后，有机相移入 1 厘米比色杯，以试剂空白作参比，在波长 610 毫微米处，测量吸光度。络合物稳定时间至少 10 小时。

钴 100、 钽 50、 铬 5000、 铅 100、 硅 20000、 铝 50000、 铁 50000、
 钛 5000、 锰 5000、 镁 50000、 钙 50000、 钠 100000、 钾 5000、 硼 2000、
 硒 500、 碲 500、 镓 400、 铟 500、 铊 500、 铀 60、 钍 100、
 锂 5000、 铷 5000、 铯 500、 铜 8000、 镍 8000、 铅 5000、 锌 7000、
 锡 100、 砷 7000、 镉 5000、 汞 2000、 银 5000、 钒 4000、 钼 2000、
 钨 1000、 铋 2000、 铌 100、 锆 500、 硝酸根 67000、 磷酸根 25000、
 高铬酸根 35000、 氟 50000、 氯 50000、 溴 50000。

分析手续

标准曲线的绘制：吸取含 0、0.1、0.4、0.6、0.8、1.0 微克锑的标准溶液，分别置于 25 毫升比色管中，按试验方法测量吸光度。从 0.1 至 10 微克锑均成直线关系。

称取 0.5—1 克样品，装入双球管中，加入 0.5 克碘化铵，转动管子混匀。置于熔矿炉中（见图），于 450—500℃ 加热 15 分钟，取出，在苯灯上将盛样品的玻璃球拉断，并封闭分离端。放冷，加入 5N 硫酸 1 毫升及 1 毫升左右的水，浸取碘化物 20 分钟后，移入 25 毫升比色管中，继续用 2 毫升 5N 硫酸及适量的水，分次溶解碘化物，合并入比色

三、条件试验：测量了三元络合物 Sb-I-5-Br-PADAP 的吸光度，发现在 580 毫微米和 610 毫微米处有二个吸收峰。而 Sb-5-Br-PADAP 与试剂空白在 580 毫微米处仍有吸收峰，在 610 毫微米处则没有，故选择 610 毫微米为本实验的波长。根据试验，试剂用量的最佳条件为：在 0.75N 硫酸介质中，10% 硫脲溶液为 2 毫升，0.004% 5-Br-PADAP 溶液为 2—6 毫升。熔矿试验的最佳条件为：碘化铵用量为 0.25—1.0 克，分解温度为 400—550℃，所需时间为 5—20 分钟。

四、共存元素干扰试验

在本文工作条件下，5-Br-PADAP 具有较高的选择性，如下元素加入量（微克）对吸光度没有影响：

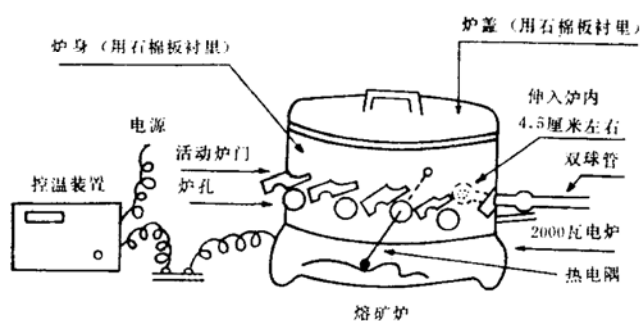
管中，体积不超过 10 毫升。溶液中有游离碘，显棕红色。加入 10% 硫脲溶液 2 毫升，摇匀，棕红色退去。用水稀释至 15 毫升左右，以下加入 5-Br-PADAP 等手续，按试验方法进行。

熔矿炉是用 2000 瓦电炉改装的。设计如下图。

注意事项

锑含量大于 10 微克时，用碘化铵挥发易损失，故宜少取样品。也可以采用氢氟酸、盐酸、硝酸、硫酸分解样品。各种酸的用量

* 考虑到样品用碘化铵分解，代替了碘化钾的作用，故在熔矿提取液中可免去加入碘化钾。



大致是氢氟酸 5—10 毫升，盐酸 5 毫升，硝酸 2 毫升，1:1 硫酸 1—2 毫升。置于聚四氟乙烯坩埚中，在电热板上蒸发至冒尽白烟，取下稍冷，加入 5 N 硫酸 2 毫升及适量水，温热浸取 20 分钟，冷至室温，移入容量瓶中，分取部分溶液，然后再按照试验方法进行测定。表中锡精矿和方铅矿的分析结果就是采用混合酸分解样品的方法测定的。

参考资料

1. 南昌市 4004 号信箱编，实验工作，3 期，1

应用本法测得样品中锑的含量，列于下表。
样品分析结果 (Sb ppm)

样品编号	原结果*	本法结果
GSD-1	0.20 ± 0.05	0.15, 0.15, 0.22, 0.16, 0.17, 0.12.
GSD-2	0.46	0.40, 0.33, 0.29, 0.42, 0.31, 0.35.
GSD-3	5.6 ± 0.8	4.4, 5.5, 5.1, 5.2, 4.9, 5.0.
GSD-4	1.9 ± 0.4	1.8, 1.7, 1.5, 1.6, 2.0, 1.6.
GSD-5	4.1 ± 0.7	3.7, 3.2, 3.3, 3.6, 4.1, 3.7.
GSD-6	1.2 ± 0.3	0.79, 0.90, 1.0, 0.79, 0.86.
GSD-7	2.7 ± 0.2	2.6, 2.9, 2.1, 2.6, 2.2, 2.5.
GSD-8	0.22	0.16, 0.29, 0.20, 0.22, 0.19, 0.18.
锡精矿	80.0	72.5, 75.0, 77.5.
方铅矿	3500	3200, 3200.

* 标准样品可用值。

-40 页 (1980)

2. 高建力等，测定锑的萃取光度新方法，分析化学，3 期，165—169 页 (1978)

3. Welsch E. P. and Chao T. T.; Anal. Chim Acta, 76, 65 (1975)

Extraction-Spectrophotometric Determination of Microamount of Antimony with 5-Br-PADAP in Geochemical Sample

Lin You-bi

In this paper the optimum condition for Sb-I-5-Br-PADAP complex formation in the presence of iodide has been studied. The interference of other elements can be eliminated by extracted of complex with benzene from 0.75N sulfuric acid. The detection limit is 0.02 μg/ml, and the color is stable for at least 10 hours.