

单矿物微量化学分析Ⅲ 荧光分光光度法直接测定钛铁矿中铈

中国地质科学院测试所 朱玉伦

铈(Ⅲ)在硫酸、高氯酸、盐酸介质中出现荧光,可以在其他希土离子存在下进行测定^[1-4]。本文针对地质试样观察了32种金属成分允许存在量。铁(Ⅲ)、铬(Ⅲ)导致荧光熄灭,用盐酸羟胺还原;铈(Ⅰ)用铝片还原;铂(Ⅳ)在处理矿样过程中转化成硫酸络合物消除干扰。本法取毫克量试样经处理后,直接测定钛铁矿中铈;并对GSD系列试样中铈做了测定,结果相符。二氧化铈线性动态范围在5至800 ppb可用。

实验部分

一、仪器和主要试剂

日立650—40荧光分光光度计,056记录器,ME 30电子微量天平。

铈的标准溶液:准确称取50毫克光谱纯二氧化铈,用盐酸、过氧化氢溶解,最后体积为100毫升,盐酸酸度为4%。用此溶液制备每毫升含10、5、1微克二氧化铈的工作溶液。

二、实验方法

取标准铈溶液,放入10毫升比色管中,加入1:1盐酸使最后酸度为10%,放置5分

钟后,在650—40荧光光度计上,激发波长256nm、发射波长354nm,狭缝各为10nm,10mm荧光池,2秒积分时间,比例形式测量相对荧光强度。

结果与讨论

一、荧光激发和发射光谱

取1.0微克二氧化铈(实际存在形式为铈(Ⅲ)),按实验方法在650—40荧光分光光度计上选定参数,056记录器上记录光谱。测得发射波长为354nm,激发波长为256nm。

二、其他成分的影响

从资料^[4]中可见在256nm激发,354nm测量荧光强度,除铈以外其他希土离子均无荧光,并给出一些非希土离子允许存在量(毫克):K⁺(100)、Na⁺(100)、Ca²⁺(20)、Mg²⁺(100)、Cu²⁺(0.1)、Al³⁺(3)、Fe²⁺(0.5)、Ti³⁺(1)、NH₄⁺(275)、F⁻(1)、Si⁺(0.2)、NO₃⁻(0.1)、CO₃²⁻(25)、SO₄²⁻(850)、ClO₄⁻(1000)、H₂O₂(1)、EDTA(20)、Fe³⁺5微克、盐酸羟胺1克。

针对岩石矿物分析情况,本文试验了32

种金属成分的影响。允许较大的元素(毫克): MnO(1)、AsO₃(0.5)、TeO₂(0.6)、SnO₂(0.5)、BeO(0.5)、Sb₂O₃(0.6)、WO₃(0.2)、MoO₃(0.2)、NiO(0.25)、CoO(0.3)、ZnO(0.25)、CdO(0.25)、ZrO₂(0.2)、ThO₂(0.25)、Sc₂O₃(0.3)、U₃O₈(0.1)、In₂O₃(0.1)、HgO(0.1)、Ag₂O(0.1)、GeO₂(0.1)、Ga₂O₃(0.1)、SeO₂(0.1)、Nb₂O₅(0.1)、Ta₂O₅(0.1), 更高含量未做。允许量较少的元素(微克): Bi₂O₃(50)、PbO(50)、V₂O₅(50)、Au(III)(50)。上述元素含量一般不致对分析造成影响。Tl(I) 5微克、Pt(IV) 5微克造成严重干扰。Fe(III)、Cr(VI) 导致荧光熄灭。

1. 铁(III)和铬(VI)的干扰消除

资料^[4]提到在所述条件下, 0.5克盐酸羟胺存在时可允许20微克铁(III), 同时又提到铁(II) 500微克没有干扰。由此看出只要Fe(III)完全还原成铁(II), 干扰是可以消除的。

本文试验了在6%以下的盐酸分质中, 用0.2克盐酸羟胺可以使500微克的铁(III)干扰消除(实际可达1毫克)。还原铁(III)时溶液须在80—90℃水浴保温。本文选定在4%盐酸(~0.5N)介质中, 80—90℃水浴保温30—40分钟。还原后再补加1:1盐酸, 使总体积10毫升中盐酸酸度为10%(1.2N)效果良好。

铬(VI)的干扰在同样条件下处理可以消除影响。

2. 铈(I)的干扰消除

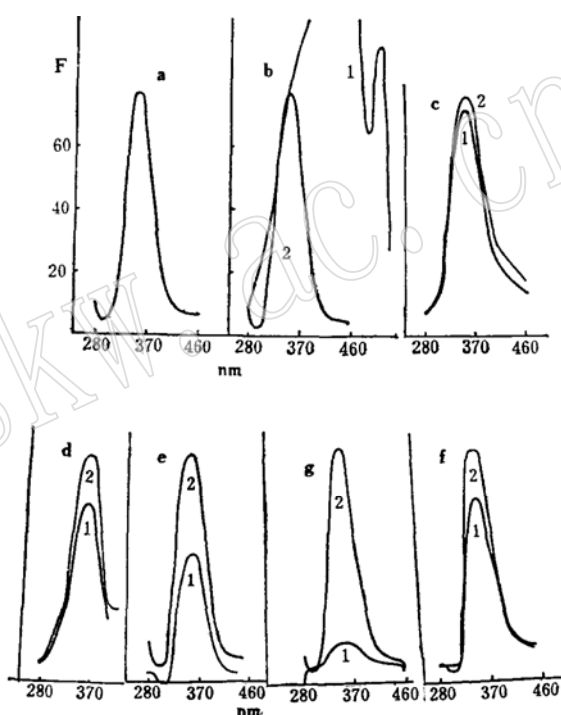
铈(I)在盐酸介质中曾经作为定量方法在250nm/430nm测定铈(I)^[5]。铈(I)和铈(III)共存时发射光谱(激发波长256nm)。盐酸羟胺只能使铈(III)还原至铈(I)不能消除铈(I)的干扰。试验确定用2—3毫克铝片, 8%盐酸酸度中, 80℃水浴上放20分钟使铈(I)还原成金属状态, 消除了干扰(见图)。

金(III)和铅(II)、钒(V)、铋(III)如果含量高时, 用铝片还原同样可以改善对铈(III)的影响(见图)。铁(III)、铬(VI)也被还原。此时如有沉淀物可过滤除去。

3. 铂(IV)的干扰消除

铂(IV)的氯络合物对铈(III)的荧光强度有熄灭作用, 试验经硫酸冒烟使其转化为硫酸络合物。由于铂(IV)的硫酸络合物难于转变为氯络合物, 借此可以消除干扰(见图)。本文矿样经氢氟酸—硫酸、焦硫酸钾处理过程实际已完成这一步骤, 所以虽用铂坩埚处理试样, 没有发现影响。

从以上试验结果表明: 以荧光法直接测



在曲线a. CeO₂ 1.0 μg中各干扰元素的消除情况:
b1. Tl(I) 200 μg, b2. Tl(II) 200 μg 铝片还原后;
c1. Au(III) 100 μg, c2. Au(III) 100 μg 铝片还原后;
d1. Pb(II) 200 μg, d2. Pb(II) 200 μg 铝片还原后;
e1. V(V) 200 μg, e2. V(V) 200 μg 铝片还原后;
f1. Bi(III) 200 μg, f2. Bi(III) 200 μg 铝片还原后;
g1. Pt(IV) 200 μg, g2. Pt(IV) 200 μg 经硫酸处理。

定钛铁矿和某些岩石矿物中的铈是可能的。

样品分析

一、分析方法

称取试样(钛铁矿5毫克, GSD系列试样20毫克)放入15毫升铂坩埚中, 少量水润湿, 加入氢氟酸1毫升, 1:1硫酸2毫升, 放在电热板上加热, 蒸发冒烟至干。加2—3滴浓硫酸, 1克焦硫酸钾将试样熔解。熔物加入10毫升浸取液(5%酒石酸—20%盐酸), 温热浸取。溶液转入50毫升容量瓶, 用水稀释到刻度, 摇匀。

1. 钛铁矿中铈的测定: 分取5毫升溶液移入10毫升比色管中, 加入10%盐酸羟胺2毫升, 在80—90℃热水浴上保温30—40分钟, 使铁(Ⅲ)还原, 溶液褪色。冷却后补

加1:1盐酸1.6毫升, 用水稀释到刻度, 摇匀。放5分钟后, 在256nm/354nm测量铈的荧光强度。

2. GSD试样中铈的测定: 分取5毫升溶液, 放入25毫升小烧杯中, 加1:1盐酸0.4毫升, 加入铝片2—3毫克, 在80℃水浴放置20分钟, 时加摇动。冷却后转入10毫升比色管中, 加入1:1盐酸1.2毫升, 用水稀释到刻度, 摇匀后测量。

3. 工作曲线: 按实际需要, 取标准铈溶液, 加入稀释液(1%酒石酸—4%盐酸—1%硫酸钾)5毫升, 以后按分析方法1或2进行。

二、分析结果及精度

钛铁矿成分较单纯, 用盐酸羟胺还原铁(Ⅲ); GSD系列试样含有较多微量金属成分, 采用铝片为还原剂消除干扰。结果见表1、表2。

对钛铁矿2010334进行7次测定变动系数为2.6%。

钛铁矿分析结果 (Ce ppm) 表 1

样品号	本法 (盐酸羟胺还原)	ICP
2010332	1320	1366
2010333	1337	1331
2010334	2975	2911

水系沉积物分析结果 (Ce ppm) 表 2

样品石	本法 (铝片还原)	可用值
GSD-1	80	81
GSD-2	190	192
GSD-3	72	44
GSD-4	74	78

参 考 文 献

- [1] G. F. Kirkbright et al, Anal. Chim. Acta, 36, 298(1966)
- [2] P. CuKor et al, Anal. Chim. Acta, 41, 404(1968)
- [3] Н. С. Попузков И Др, ЖАХ. 22, 707(1967)
- [4] 刘金荣等, 稀土, 1982 (3), 61
- [5] G. F. Kirkbright et al, Talanta, 12, 517(1965)

Micro Analysis of Minerals

VI. The Directed Determination of Cerium in Ilmenite by Fluorescence Spectrophotometry

Zhu Yu-lun

A rapid and simple fluorescence spectrophotometric method for determina-

tion of cerium in ilmenite is studied. Ferric ion and Cr (VI) are reduced by hydroxylamine hydrochloride; Tl(I), Au(III), Pb(II), V(V), Bi(III) are reduced by aluminum foil. There is no interference from 32 kinds of metal ions common in ilmenite. Beer's law is obeyed in the range of 5-800 ppb of cerium. Its C. V. for sample containing 2911 ppm and 78 ppm of Ce are 2.6% and 11.6% respectively (n=7).

www.yskw.ac.cn