

荧光光度法测定化探标样中的铈

中国地质科学院岩矿测试技术研究所 李蓉华 李连仲

铈和铈的化学性质非常相似,要用简便方法分离这两个元素是困难的,用化学方法测定微量铈和铈也是困难的。Kouimtzis和Brookes曾经在这方面做了一些工作^[1,2],在他们工作的基础上,我们确立了实验条件并应用于化探标样中铈、铈的测定。

实验部分

(一) 仪器和试剂

日立650—40型荧光分光光度计

铈标准溶液:称0.1351克光谱纯二氧化铈(含量为99.99%)放在聚四氟乙烯高压釜里,加0.5毫升氢氟酸,放在150℃的烘箱中,5小时后取出,加0.5毫升高氯酸赶氢氟酸,连续赶三次,然后用9N高氯酸稀释

至100毫升,此溶液为每毫升含1毫克铈。用此溶液配成每毫升含100微克铈的工作溶液。

铈的标率溶液:称0.118克光谱纯的二氧化铈(含30ppm铈)放在聚四氟乙烯高压釜里,加0.5毫升氢氟酸,放在150℃的烘箱中,5小时后取出,加0.5毫升高氯酸赶氢氟酸,连续赶三次,然后用9N高氯酸稀释至100毫升,此溶液为每毫升含1毫克铈。用此溶液配成每毫升含1微克铈的工作溶液。

槲皮素—乙醇溶液,槲皮素浓度为 $0.9 \times 10^{-3}M$ 。

743阳离子交换树脂(80—100目):用蒸馏水浸泡半天,然后用4N盐酸浸泡半天,再

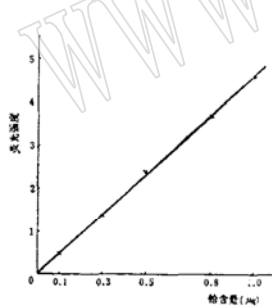
用4N盐酸洗一次。洗至中性,装交换柱,在使用前用1N盐酸平衡。

树脂的再生:洗脱锆钍以后的树脂用100毫升6N盐酸洗脱稀土,加入15毫升20%氯化铵溶液转型,并用10毫升水洗,以25毫升4%草酸铵洗脱钍,用10毫升水洗,然后用20毫升4N盐酸洗,最后用水洗至中性备用。

717阴离子交换树脂(100—200目):先用蒸馏水浸泡除去粉末,再用2N氢氧化钠浸泡2小时,洗至中性,然后用4N盐酸浸泡4小时,洗至中性,装交换柱,用3M硫酸使其转型并洗尽氯离子,用水洗至中性,交换前用1N硫酸平衡。

树脂的再生:用1N硫酸淋洗钍后,用50毫升2N硫酸洗脱锆,然后用50毫升3M硫酸洗柱,再用水洗至中性备用。

(二)标准曲线的绘制:取0、0.1、0.3、……、1.0微克钍于10毫升比色管中,用9N高氯酸稀至约9毫升,加1毫升 0.9×10^{-3} M 槲皮素—乙醇溶液,再用9N高氯酸稀释至刻度,摇匀,在室温下(如果温度太高可放在水浴中)放置半小时,用401毫微米射线激发,在506毫微米下测定它的荧光强度,以钍的含量相对荧光强度绘制标准曲线,见图1。



钍的工作曲线

(三)实验条件的选择:按实验方法在650—40荧光分光光度计上选定参数,测得钍的激发光谱及发射光谱为401和506毫微

米。

酸度对荧光强度的影响:从试验看出槲皮素以及槲皮素和钍所生成的络合物所发生的荧光强度随着高氯酸浓度的增大而增强,槲皮素和钍所生成的络合物在低酸度时荧光强度大,在4N时达到最大,然后随着酸度增大荧光强度减弱。在8.0—8.4N范围内钍和槲皮素所发出的络合物的荧光强度与槲皮素所生成的荧光强度之差为最大,这时钍和槲皮素所生成的络合物的荧光强度变化不大,而且接近槲皮素所发出的荧光强度,所以实验中选择8.2N为酸度条件。

其它的最佳条件是:槲皮素浓度为 $0.7-0.9 \times 10^{-4}$ M,乙醇用量在0.8—1.8毫升;测定时温度为10—30℃皆可;络合物放置半小时即可进行测定,两小时以内保持稳定不变;光照时间不影响荧光强度。

(四)锆对测定钍的影响

样品经碱熔后用4N盐酸溶解沉淀,又经过阳离子交换树脂的分离,在阳离子树脂的交换过程中,上柱的离子有锆、钍、钽、铀、稀土。在用1.5N盐酸淋洗时,有少量钙还留在柱上。用硫酸洗脱锆钍时,引入硫酸根。因此我们对这几个元素做了干扰实验,发现100微克的钽,5毫克钙,30微克铀,20微克镧、铈、钆,8微克镨、钇、镉、铟、0.4微克铊、钒、铋、铷、铯、镱,500微克硫酸根对本测定没有干扰。我们又重点做了锆对钍的干扰试验。

从实验数据看出相同量的锆对不同量的钍的影响是不同的,即使锆钍比例相同,由于锆钍绝对量不同,锆对钍的影响也不同,由此看出锆钍之间的关系是复杂的。从数据中看出锆在100微克之内,钍在0.5微克之内,锆对钍的干扰在5%之内,所以我们在取样时尽量控制在这范围之内。

(2)锆钍分离:由于上述的复杂情况,所以采用了717阴离子交换树脂分离锆

铅。分离铅的最佳酸度为1N硫酸。从铅的洗脱曲线看出接取50毫升溶液,铅已经洗脱完全。从铅的洗脱曲线来看,到50毫升才有少量的铅被洗下来(300微克铅上柱大约有20微克被洗下来)。此量对铅的测定影响不大。

(五) 样品分析

准确称取1克样品置于刚玉坩埚中,加5克过氧化钠拌匀,放在700℃的马弗炉中溶解10分钟。用大约100毫升热水提取,放在电热板上加热煮沸10分钟,洗出坩埚,冷却,过滤,以含有几滴过氧化氢的0.4%氢氧化钠洗涤烧杯和沉淀数次。沉淀用25毫升热的4N盐酸溶解,溶液酸度调至1N盐酸。以1—2毫升/分流速通过预先用1N盐酸平衡过的阳离子交换柱,用100毫升1.5N盐酸洗烧杯和交换柱3—4次,流出液弃去,待洗涤液流至树脂床时,用50毫升7%的硫酸洗脱铅和铊,蒸干。用1:1硫酸提取,并用1:1硫酸稀释至10毫升,取出一部分用铊试剂Ⅲ比色测定铊的含量。另外取出5毫升蒸干,加0.25—0.28毫升浓硫酸提取,再加10毫升水,使溶液酸度调至大约1N硫酸,酸度调好后,立即以1—2毫升/分的流速(加压)经过预先用1N硫酸平衡过的阴离子交换柱,溶液流至树脂床时,用40毫升1N硫酸分三次洗烧杯和交换柱,接取流出液,把流出液蒸干,用9N高氟酸提取并蒸干,再用9N高氯酸提取并稀释至25毫升。根据含量的大小取出一部分溶液测定铅,以下步骤同工作曲线绘制。

(六) 结果比较

从表中可以看出本法所做的数据与火花源质谱和中子活化的数据基本一致。

(七) 讨论

1. Strelow^[3]认为铊和铅的硫酸溶液在硫酸浓度低于1N时,放置时间过长,会形

样品分析结果对比

样品号	方 法	本 法	火 花 源质谱	中子活化
	数据 ppm			
GSD-12		7.0	6.9	9.4
GSS-8		7.5	7.7	7.5
GSR-3		6.5	6.7	6.8
GSR-6		2.1	2.0	1.8
				推荐值
*GXR-1		1.0	1.4	1.1±0.3
*GXR-3		2.6	2.4	2.4±0.2

* 此样品为美国地调所提供的。

成巴布卡聚合离子,使铊铅不能很好的分离,因此在交换之前一定要加热冒硫酸烟使其解聚,当稀释至低硫酸浓度时立即进行离子交换分离。在我们的实验中也是这样处理的。

2. 实验中发现荧光最大激发峰随着酸度的变化峰值位置也有变化,所以在用不同厂家的高氯酸时最好事先做一下激发光谱确定激发峰的位置。

3. Strelow^[3]还认为不同型号的离子交换树脂铊铅的分离效果不同,所以在用不同型号的树脂前需做淋洗曲线。

结 论

(1) 本法灵敏度较高,但由于空白太高,限制了方法灵敏度的提高。

(2) 本法第一次应用于地质样品,所测数据与火花源质谱和中子活化所测数据基本一致。铅的样品回收率为98—108%。

参 考 文 献

- [1] Th Kouimtzis and Alan Town Shend Analyst **98** 40-41(1973)。
- [2] A. Brookes and Alan TownShend. Analyst **95** 781-785(1970)
- [3] F. W. E. strelow and C. J. C. Bothma. Anal Chem. **39** 597(1967)。

Fluorimetric Determination of Hafnium in Geochemical Reference Samples with Quercetin

Li Rang-hua

The optimum conditions are studied for fluorimetric determination of hafnium based on separation with 743 cation and 717 anion exchange resins. The excitation wave length and the emission wave length are found to be 401 nm and 506 nm respectively. The concentration of Hf obeys Beer's law in the range of 0-1 μ g/10ml. The recoveries obtained by addition of standard Hf-solution were 98-108%.

www.yskw.ac.cn