

兴多偶氮氯膦-I与铍显色反应的研究

凌进中 潘 靖*

地质矿产部西安地质矿产研究所

铍的光度测定已经进行了广泛的研究。主要的显色剂有两类：三苯甲烷染料和邻羟基偶氮染料。前者主要有铬菁R和铬天青S，在表面活性剂存在下，用三元络合物光度法测定铍，有很高的灵敏度。后者有铍试剂II、铍试剂III和铍试剂IV等，较新的显色剂是偶氮氯膦-I^[1,2]。

兴多偶氮氯膦-I已作为镁的显色剂^[3,4]。鉴于铍、镁同属一个主族，外层电子结构相同，故本文首次研究了兴多偶氮氯膦-I与铍的显色反应。

在pH 5的六次甲基四胺缓冲溶液中，

* 成都地院二系1985年毕业生

铍与显色剂形成稳定的 1:1 红紫色络合物。显色剂和络合物的吸收峰分别位于波长 540 和 590 nm 处。络合物的摩尔吸光系数约为 9.44×10^3 。在 25 毫升溶液中, 0—25 微克铍服从比耳定律。研究了共存离子的干扰及其消除办法, 提出了岩石矿物中铍的分析方法。

实验部分

1. 仪器和试剂

岛津 UV-250 型分光光度计, 1 厘米比色杯。

兴多偶氮氯膦-I 溶液, 0.03% 水溶液。

铍标准溶液: 准确称取 0.3469 克光谱纯氧化铍, 加热溶于数毫升 1:2 硫酸中, 用水稀释至 500 毫升。此溶液 1 毫升含铍 250 微克。用时用水稀释至 1 毫升含铍 10 微克。

六次甲基四胺缓冲溶液, pH5: 六次甲基四胺 200 克, 溶于水中, 加浓盐酸 70.0 毫升, 用水稀释至 1000 毫升。

EDTA 溶液, 0.1 M (显色用); 10% (萃取分离用)。

乙酰丙酮溶液, 20%。

2. 实验方法

于 25 毫升比色管中, 加入一定量的铍标准溶液, 0.1 M EDTA 溶液 1.0 毫升、pH5 缓冲溶液 5 毫升、兴多偶氮氯膦-I 溶液 6.0 毫升, 以水稀释至刻度, 摇匀。于波长 590 nm 处, 用 1 厘米比色杯, 以试剂空白作参比, 测量吸光度。

结果和讨论

1. 吸收光谱 测得了显色剂和络合物的吸收峰分别位于波长 540 和 590 nm 处。对比度 $\Delta\lambda$ 为 50 nm。

2. 酸度的影响 在 pH5—7 范围内, 络合物的吸光度基本一致。

3. 缓冲溶液的选择 文献[2]曾报导,

不同组成的缓冲溶液, 对铍与偶氮氯膦-I 络合物的吸光度有明显影响。本实验证明, 铍-兴多偶氮氯膦-I 络合物的吸光度在六次甲基四胺缓冲溶液中较乙酸钠缓冲溶液的吸光度要高。钠离子可能有负干扰, 故宜选用六次甲基四胺缓冲溶液。该缓冲溶液用量在 2.5—10 毫升之间对络合物吸光度无明显影响。本法选用 5 毫升。

4. 显色剂用量 随着显色剂用量的增加, 络合物的吸光度增高。但当 0.03% 显色剂用量为 6—7 毫升时, 吸光度增加不多。本法选用 6.0 毫升。

5. EDTA 用量 为了掩蔽干扰元素需加入少量 EDTA。试验表明: 随着 0.1 M EDTA 用量增加, 络合物吸光度急剧下降, 故 EDTA 溶液应准确加入。本法用量为 0.1 M EDTA 溶液 1.0 毫升。

6. 络合物的稳定性 加入显色剂后络合物的反应瞬间可达最大值, 至少稳定 24 小时。

7. 络合物的组成 分别用摩尔比法和连续变化法测定了络合物的组成, 结果均证明显色剂与铍之比为 1:1。

8. 共存元素的影响 在 0.1 M EDTA 用量为 1.0 毫升时, 下列元素的量 (微克) 不干扰铍的测定 (非干扰限量): Al_2O_3 (500, 沸水浴加热 5 分钟)、 Fe_2O_3 (1000)、 CaO (2000)、 MgO (2570)、 TiO_2 (250)、 Mn (50)、 Ni (40)、 Co (50)、 Pb (200)、 Zn (50)、 Li (100)。此外, Cl^- 、 SO_4^{2-} 也无影响。若共存元素量高时, 可用乙酰丙酮-乙酸丁酯^[6]或乙酰丙酮-氯仿^[5]萃取。

9. 标准曲线 于 25 毫升比色管中加入铍标准溶液 0、2.5、5、10……25 微克, 按实验方法显色并测量吸光度, 绘制标准曲线。铍浓度在 0—25 μgml^{-1} 范围内, 标准曲线有良好的线性。由标准曲线计算络合物的摩尔吸光系数约为 9.44×10^{-3} , Sandell 灵

灵敏度为 $0.00096\text{微克}\cdot\text{厘米}^{-2}$ 。

样 品 分 析

1. 分析手续

视铍含量称取 $0.25\text{—}1.00\text{克}$ 样品,置于铂坩埚中,加氢氟酸 $5\text{—}10\text{毫升}$, $1:1$ 硫酸 4毫升 ,加盖于电热板上分解。待样品基本溶完后,取下盖子,用少量水冲洗后再加热将样品溶完并冒烟至剩下约 0.5毫升 硫酸,取下(若样品仍未全部分解,则将硫酸蒸干,残渣用焦硫酸钾熔融)。如样品系水系沉积物,可在聚四氟乙烯烧杯中用氢氟酸-盐酸-硝酸-高氯酸溶样,待冒高氯酸烟 20分钟 后转移至玻璃烧杯中,补加 $1:1$ 硫酸 2毫升 ,加热至剩 0.5毫升 左右硫酸时取下。用水提取后移入 100毫升 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

移取 10毫升 溶液,置于 60毫升 分液漏斗中。加 10% EDTA溶液 10毫升 、 20% 乙酰丙酮溶液 10毫升 和甲基红指示剂溶液 2滴 ,用 1N 氢氧化钠溶液调至溶液恰变黄色。加乙酸丁酯 20毫升 ,萃取 2分钟 ,水相弃去。加水 20毫升 ,振摇 2分钟 ,水相弃去。有机相先后用 6N 盐酸 20毫升 和 10毫升 反萃取各一次,振荡时间分别为 2分钟 和 1分钟 。两次反萃取液合并于 100毫升 烧杯中,于低温电热板上蒸至近干(勿蒸干)。加水 5毫升 ,待盐类溶解后移入 25毫升 比色管中。加甲基红指示剂溶液 1滴 ,用 2N 氨水调至溶液恰变黄色,以下手续同标准曲线。

2. 样品分析结果

用本法测定了地质样品中的铍,结果如下。

样品分析结果

Analytical results

硅酸盐管理样	原 结 果 Be%	本 法 结 果 Be%	地球化学标样	标 准 值 Be($\mu\text{g/g}$)	本 法 结 果 Be($\mu\text{g/g}$)
G-5	0.0195	0.0209, 0.0205	GSD-1	3.0	2.7, 3.1
铍-2	0.0180	0.0166, 0.0184	GSD-2	17.1	17.2, 17.7
铍-3	0.0115	0.0112, 0.0115			

3. 方法的准确度与精密度

用本法对铍-3和GSD-2两个样品各进行六次独立测定,分别计算相对标准偏差为 8.2% 和 9.8% 。

〔2〕 顾启元,同上,20(4), 1 1984。

〔3〕 吴斌才等,同上,20(6), 2 1984。

〔4〕 凌进中,分析测试通报,(2), 38 1985。

〔5〕 Sauerer A., et al., Talanta, 31,249 1984。

〔6〕 平锡康,1981年岩矿测试科研及试验成果汇编
54页 1982。

参 考 文 献

〔1〕 丁俐俐,理化检验(化学分册),20(2), 201984。

A Study on The Chromogenic Reaction of Beryllium With Khimduchlorophosphonazo- I

Ling Jin-zhong

Beryllium forms a red violet 1:1 complex with khimduchlorophosphonazo-I

rapidly in the presence of hexamethylene-tetramine buffer (pH 5), which exhibits maximum absorbance at 590 nm (molar absorptivity = $9.44 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Beer's law is obeyed for solution containing 0-25 μg of beryllium in 25ml of solution. Interfering ions can be masked by the addition of small amounts of EDTA.