

吸光光度法测定铍的进展

鄢 国 强

(上海材料研究所)

本文介绍了近几年来国内外吸光光度法测定合金、地质试样、废水、饮用水中铍的进展情况。

一、铍的各种显色剂

测定铍的显色剂中,应用得最多的是三苯甲烷类试剂,其次是偶氮类试剂。

(一) 三苯甲烷类试剂

用铬天青S (CAS) 测定铍的方法^[1],由于使用了阳离子表面活性剂如氯化十二烷基三甲基铵 (DTTC)^[2]、溴化十六烷基三甲基铵 (CTMAB)^[3]、溴化苄基十二烷基二甲基铵 (BDDDB)^[4]、氯化十四烷基二甲基苄基铵 (Zeph)^[5]、氯化苄基十六烷基二甲基铵 (BCDC)^[6]、溴化十六烷基吡啶 (CPB)^[7]等以及非离子表面活性剂如异辛基苯氧基聚乙氧基乙醇 (Triton X-100)^[8]、聚乙二醇辛基苯基醚 (OP)^[9]、聚氧乙烯烷基酚 (TX-10)^[10]等,使灵敏度提高了2~5倍。以Be-CAS-DTTC三元体系为基础的方法在620nm处的摩尔吸光系数为 1.12×10^5 ^[2];以Be-CAS-OP三元体系为基础的方法在605nm处的摩尔吸光系数为 9.6×10^4 ^[9]。

文献^[11]报道,在阳离子表面活性剂的增溶显色体系 (Be-CAS-CTMAB) 中引入无机盐阴离子对体系有明显的增敏作用,敏化作用顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$,敏化过程与加入阳离子(Li^+ , Na^+ , K^+ 或 NH_4^+)的浓度有关,而与离子本质无关,所有盐均引起最大吸收波长红移12~14nm。张贵珠等^[12]讨论了非离子表面活性剂 (Triton X-100、吐温-80、OP) 及无机阴离子(NO_3^-)对Be-CAS-CTMAB体系显色反应的影响,

表明两者的加入均可抑制显色配位体 (CAS) 的第三、第四级酸离解,从而促进其第二级酸离解,增加了显色反应的灵敏度,使原配合物的最大吸收波长紫移,配合反应的适宜pH范围增宽,且增加了配合物的稳定性。

郑用熙等^[13~16]研究了阳、阴、非离子型表面活性剂及阳、阴离子表面活性剂搭配作用对漂蓝6B (ECAB) 测定铍的增溶作用,并提出了作用机理,给出了胶束增溶及混合胶束的结构示意图。各体系的灵敏度均很高且反应速度也较快。其中以溴化己基三甲基铵 (C_6NBr) 与十二烷基硫酸钠 (SDS) 6:1混合增溶的Be-ECAB多元体系^[13]为基础的方法628nm处的摩尔吸光系数高达 1.33×10^5 ;而以Be-ECAB-SDS为基础的三元体系灵敏度也很高,616nm处的摩尔吸光系数为 1.11×10^5 ,在EDTA-二乙酯存在下选择性良好,已应用于矿石和铍青铜中铍的测定^[15]。

此外,尚有文献报道了铬青R、铬青B、溴邻苯三酚红、二甲酚橙等三苯甲烷类显色剂测定铍的方法,这里不一一赘述,具体的显色条件及应用范围详见表1。

(二) 偶氮类试剂

用于测定铍的偶氮类试剂主要是变色酸偶氮类显色剂。以铍-偶氮氯膦mA二元体系为基础的方法在600nm处摩尔吸光系数为 1.69×10^4 ,用EDTA作掩蔽剂可选择性测定铍青铜中的铍^[35]。但这类显色剂因其灵敏度稍差,不及三苯甲烷类试剂应用广泛。

表 1 吸光光度法测定铍一览表

显色剂 (R)	表面活性剂 (sf)	适宜的pH及络合比 (Be:R:sf)	λ_{max} , nm ($\epsilon \times 10^4$)	测定范围	备注
铬天青 S	氯化十二烷基三甲基铵	pH5.5HAc-NaAc, 1:2:2	615 (8.1)	0~7 μ gBe/25ml	铝合金、镁合金 ^[17]
	溴化十六烷基三甲基铵	pH5.0六次甲基四胺	600 (9.0)	0.025~0.75 μ gBe/25ml	厂矿矿水及地面水, ^[18] 乙酰丙酮-四氯化碳萃 取富集
	溴化十六烷基三甲基铵	pH9.3NH ₃ -NH ₄ NO ₃ 1:2:4	525 (4.4)	0~4 μ gBe/25ml	含铀花岗岩 ^[3] , 分离 富集后测定
	溴化十六烷基吡啶	pH5.5HAc-NaAc	520 (4.4)	0~10 μ gBe/50ml	矿石 ^[7]
	溴化苄基十二烷二甲基 铵	pH5.0HAc-NaAc 1:2:4	610(10.5)	2~200ppbBe	[4]
	聚乙二醇辛基苯基醚 聚氧乙烯烷基酸	pH5.1HAc-NaAc pH5.8~6.5HAc-NaAc	605 (9.9) 615 (9.5)	0~4.5 μ gBe/25ml 0~5 μ gBe/50ml	矿石 ^[9] 纯铜、纯铝 ^[10]
漂蓝 6 B	溴化己基三甲基铵 + 十二烷基硫酸铵 (6+1)	pH6.5~7.5 1:1	626(13.3)	0.002~0.088 μ gBe/ml	铍青铜 ^[13]
	十二烷基硫酸钠	pH6.3六次甲基四胺 1:1	616(11.1)	0.25~4 μ gBe/25ml	矿石, 铍青铜 ^[15]
铬青 R	溴化十六烷基吡啶	pH5.5HAc-NaAc	588~594 (8.3)	0~4 μ gBe/25ml	化探试样 ^[18]
		pH8.8~10.3 NH ₃ -NH ₄ Cl	545	0~6.0 μ gBe/25ml	天然水 ^[20] 、离子交换 树脂富集
	溴化十六烷基三甲基铵	pH7.5 硼酸-NaCl-NaOH	590 (6.25)	0~10 μ gBe/50ml	矿石、化探扫面样品 ^[21]
	氯化十四烷基吡啶	pH5.5~6.0 六次甲基四胺 1:3 pH10.5~11.5 NH ₃ -NH ₄ Cl	585 (8.3) 512 (1.5)	0~2.5 μ gBe/50ml 0~0.25 μ gBe/ml	含铍含铜废水 ^[22] , MnO ₂ 共沉淀富集 硅酸盐 ^[23] , 乙酰丙酮- 氯仿萃取分离
铬天青 B	吐温-20	pH6.8六次甲基四胺 1:1	615(12.8)	0~1.6 μ gBe/25ml	铍青铜 ^[24]
二甲酚橙		pH6.4HAc-NaAc 2:3	510 (1.0)	1~25 μ gBe/50ml	铍青铜 ^[25]
甲基百里酚蓝		pH6.4HAc-NaAc 2:3	530(0.77)	1~30 μ gBe/50ml	铍青铜 ^[26]
溴邻苯三酚红 (BPR)	氯化十六烷基吡啶 (CPC), 聚乙二醇辛 基苯基醚	pH7.8硼砂 1:2:4 (Be:BPR:CPC)	640 (3.6)	0~20 μ gBe/50ml	合金、矿石、废水 ^[27, 28]
钙试剂羧 酸钠盐		pH5.0~6.5 1:1	640 (1.1)	0~7 μ gBe/25ml	泉水、自来水 ^[24] , 乙酰 丙酮-四氯化碳萃取分 离
偶氮氯膦 I		pH6.0HAc-NaAc 1:1	580 (0.89)	25~200 μ gBeO/ 50ml	矿石, 以25 μ gBeO作参 比 ^[31]
		pH4.8~5EDTA-六次甲基 四胺 2:1和1:1	600 (0.81)	5~50 μ gBe/50ml	铍青铜 ^[30]
六多偶氮 氯膦 I		pH5.0六次甲基四胺 1:1	590 (0.94)	0~25 μ gBe/25ml	矿石 ^[32] , 乙酰丙酮-乙 酸乙酯萃取分离
		pH5~7六次甲基四胺 1:1	595 (1.14)	0~20 μ gBe/25ml	铍青铜 ^[33]
偶氮溴膦 I		pH5六次甲基四胺 1:1	580 (0.78)	0~1.2 μ gBe/ml	地质试样 ^[34]

续表 1

显示剂 (R)	表面活性剂 (sf)	适宜的pH及络合比 (Be:R:Sf)	λ_{max} , nm ($\epsilon \times 10^4$)	测定范围	备注
偶氮氯膦 mA		pH5.8 六次甲基四胺 1:2	620 (1.69)	0~6 μ gBe/25ml	铍青铜 ^[36]
1-(2-噻唑基 偶氮)-2-萘酚	异辛基苯氧基聚乙氧基 乙醇 (Triton \times 100)	pH6.3~6.9 六次甲基四胺 -盐酸 1:2	555 (2.25)	0.02~0.34 μ gBe/ml	绿柱石 ^[36] , 反相萃取 色谱分离
羧基偶氮膦		pH6.0 HAC-NaAC	620 (1.34)	0~40 μ gBeO/50ml	矿石 ^[37]

二、吸光光度法测定铍时 的分离富集方法

由于Be²⁺与EDTA的络合能力较弱,其形成常数lg K_f = 9.2^[39],因此吸光光度测定铍的方法在EDTA存在时是高选择性的。但是分析组分复杂以及含铍量极低的试样时,还需将分离富集方法结合起来使用,使分析复杂化。

共沉淀及萃取富集分离是最简便、常用的方法,刘万昌等^[3]提出了用TBP色谱柱滤除铀,继以磷酸钛共沉淀富集痕量铍,最后在pH9.3的NH₃-NH₄NO₃中用CAS-CTMAB吸光光度法测定含铀花岗岩石中痕量铍的方法。Sauerer等^[23]采用在EDTA存在下,先用乙酰丙酮-三氯甲烷从溶液中萃取富集铍,再返萃取至5mol/LHCl中,从而消除了共存的大量铁、铝等元素的干扰。Petrova等^[38]以含水2~3%、乙酸1~2%的丙酮作测试介质,用8-羟基喹啉作掩蔽剂,铬天青S作显色剂,可测定0.02~0.2 μ g/ml的Be,最大吸收波长为580nm,摩尔吸光系数为4.8 \times 10⁴,允许2000 μ gAl、7800 μ gNi、2500 μ gIn、700 μ gZn、100 μ gV、90 μ gCa、20 μ gMg存在,但Cu、Fe、U干扰测定。

此外,还有文献介绍用二氧化锰作载体沉淀富集^[22]、反相液相色谱分离^[36]、离子交换树脂富集^[20]等方法。

三、结 语

1. 表面活性剂增溶的铍-三苯甲烷类显色剂多元体系是目前广泛应用的灵敏度高、选择性好(EDTA存在下)的测铍分析方法。

2. 对于测定铍含量较高的试样(如铍青铜),采用灵敏度较低的偶氮类显色剂更为合适。

参 考 文 献

- [1] Marzenko Z., Spectrophotometric Determination of Elements, Horwood-wiely Chichester, England, 1976
- [2] 史慧明等,化学试剂,1983,5(2),65
- [3] 刘万昌等,理化检验(化学分册),1983,19(5),11
- [4] Kwapulinska G. et. al., Mikrochim. Acta, 1984, I(5-6), 333
- [5] Nishida H., Bunseki Kagaku, 1985, 34(3), 143
- [6] Nishida H., Bunseki Kagaku, 1986, 35(4), 368
- [7] 丁俐俐,分析试验室,1985,4(5),53
- [8] Hayashi K. et. al., Anal. Chem., 1986, 58(7), 1444
- [9] 范蔚全等,理化检验(化学分册),1984,20(4),27
- [10] 郭采文等,分析试验室,1985,4(3),4
- [11] Callahan J. H. et. al., Anal. Chem., 1982, 54(1), 59
- [12] 张贵珠等,分析试验室,1986,5(7),5
- [13] 郑用熙等,分析化学,1984,12(9),828
- [14] 郑用熙等,中国化学学会第三届全国分析化学年会文集,1983,128

锗在红外技术上的应用和发展趋势

张兴德 赵秀丽 程玉峰

(电子工业部第十一研究所)

本文介绍了锗作为红外光学材料的生产状况及其特性。现在生产的红外用锗单晶 $\phi > 200\text{mm}$ 、多晶 $\phi > 300\text{mm}$ 。对锗的光学特性如吸收系数、折射率、透过率等与温度的关系进行了讨论,并展望了国内、外光学锗的应用趋势与发展前景。

一、前言

锗被用于制作红外光学零件的材料,已有了几十年的历史。随着红外技术的迅速发展,锗以其良好的透红外特性,越来越广泛地被应用于热成像、成像跟踪、红外前视、红外夜视等红外仪器的光学系统中。由于镀膜技术的完善,使光学锗的透过率已接近光学玻璃的透过率。这为设计更复杂、成像质量更佳、高效率的红外光学系统提供了条件。

国内现已生产出各种规格锗单晶、多晶,其均匀性、电阻率等多项特性指标,已可满足锗作为红外光学材料的应用要求。

二、光学用锗的生产及特性

(一) 光学锗的生产

锗最早被用于制作半导体材料,红外技术的应用使锗作为优质红外光学材料进入了红外技术领域,并在该领域中起着极其重要的作用。

光学用锗的生产方法有:拉制单晶、铸

- [15] 郑用熙等,分析试验室,1984,3(6),1.
[16] 郑用熙等,中国化学会第二届多元络合物光度分析法学术会议论文集,1984,B1
[17] 赵书林等,理化检验(化学分册),1985,21(1),26
[18] 莫予彬等,湖南冶金,1984,(6),55
[19] 罗肇丽,分析试验室,1985,4(2),23
[20] 易瑞士等,分析化学,1985,13(2),130
[21] 金桂珍,分析测试通报,1986,5(2),32
[22] 紫华丽等,复旦大学学报(自然科学版),1985,24(3),265
[23] Sauerer A. et al., Talanta, 1984, 31(4), 249
[24] 李金和等,冶金分析与测试(冶金分析分册),1985,5(3),1
[25] 刘绮洪,分析试验室,1984,3(5),64.
[26] 刘绮洪,分析化学,1983,11(7),527
[27] 徐其享等,冶金分析,1986,6(4),10
[28] 潘艳兰等,云南大学学报,1986,8(1),61
[29] 马秀英等,河北大学学报(自然科学版),1986,6(1),61
[30] 顾启元,理化检验(化学分册),1984,20(4),封2
[31] 丁俐俐,理化检验(化学分册),1984,20(2),20
[32] 凌进中等,岩石矿物及测试,1985,4(4),339
[33] 郭采文等,分析试验室,1986,5(12),31
[34] 凌进中等,分析试验室,1986,5(8),59
[35] 康平等,分析试验室,1986,5(10),36
[36] Eshwar M. C. et al., Curr. Sci., 1986, 55(20), 1023
[37] 金桂珍,理化检验(化学分册),1984,20(3),28
[38] Petrova T.V. et al., Zh. Anal. Khim., 1983, 38(4), 646
[39] Martell A. E. et al., Critical Stability Constants, New York: Plenum Press, 1974, 1, 204

(1987年11月27日收稿)