

酸溶二苯碳酰二胍分光光度法 测定水系沉积物样品中微量铬

郭晓红¹, 刘桂玲¹, 侯南芬², 张广隆³

(1. 山东省第四地质矿产勘查院, 山东 潍坊 261021 2. 山东省地矿工程勘察院, 山东 济南 250014 3. 山东省地质科学实验研究院, 山东 济南 250013)

摘要 采用王水分解样品, 分光光度法测定水系沉积物样品中微量铬, 方法简便, 易操作, 成本低。通过对比, 测定结果的 $RE \leq 10\%$, $RSD \leq 5\%$ ($n = 12$) 与标准值吻合。

关键词 酸溶; 分光光度法; 水系沉积物; 微量铬

中图分类号: O614.61⁺1 文献标识码: A

水系沉积物和土壤地球化学样品中微量铬的测定, 一般采用 X 荧光光谱法, 不涉及样品的分解问题。其他岩石矿物样品中, 铬的测定, 样品分解通常采用过氧化钠碱熔法, 手续繁杂, 周期长, 劳动强度大^[1]。在地质样品中, 单项铬的分析方法中, 用磷酸、硫酸 (1:1 ~ 1:2) 分解样品, 取得了较好的效果。本实验采用王水分解样品, 二苯碳酰二胍分光光度法测定水系沉积物中微量铬, 探索体系的稳定性及共有元素的影响, 并在同一介质中实现铜、铅、锌、镉连测。经用于国家标准物质的测定, 符合要求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

53WB/753 型分光光度计 (上海分析仪器厂); 波长 550nm; 比色皿 3cm。

1.2 试剂及配制方法

① 铬标准溶液: 称取预先在 150℃ 烘干 2h 的 $K_2Cr_2O_7$ (基准试剂) 0.2829 g, 溶入水中移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度摇匀。此溶液 $\rho(Cr^{6+}) = 100 \mu g/mL$, 由逐级稀释成 $\rho(Cr^{6+}) = 10 \mu g/mL$, $\rho(Cr^{6+}) = 1 \mu g/mL$ 。② 二苯碳酰二胍: 0.2 g 二苯碳酰二胍, 1g 磷苯二甲酸酐溶入 100 mL 丙酮溶液中。③ 硫酸 (分析纯): 1 + 5。④ 磷酸 (分析纯): 1 +

2。⑤ 硝酸、盐酸 (分析纯)。

1.3 标准曲线

分取 $\rho(Cr^{6+}) = 10 \mu g/mL$ 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 μg 于 50 mL 比色管中, 依次加入 10 mL 空白试液, (1 + 5) 的硫酸 2 mL (1 + 2) 的磷酸 0.5 mL, 加水至 45 mL 左右, 摇匀加入 1 mL 显色剂, 放置 10 min 后, 2h 内在 753B 型分光光度计上 550 nm, 以零微克作参比, 测量吸光度, 绘制标准曲线。

1.4 标准色阶

分取 $\rho(Cr^{6+}) = 1.0 \mu g/mL$ 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 μg 于 50 mL 比色管中, 加入 10 mL 空白试液, 其下过程同 1.3 操作步骤。

1.5 测定步骤

准确称取 0.500 ~ 1.000 g 样品于 50 mL 烧杯中, 用少量水湿润, 加入 15 mL 浓盐酸, 在电热板上加热溶解, 待硫化氢气体逸出后, 再加入 5 mL 硝酸。矿样溶解完全后, 蒸干, 取下冷却, 再加入 (1 + 1) 硝酸 2 mL, 加热至可溶性盐类溶解, 冷却后移入 25 mL 比色管中, 用水稀释至刻度, 摇匀放置澄清。准确分取清液 10 mL 于 50 mL 比色管中, 其下过程同 1.3 操作步骤。

2 结果和讨论

*收稿日期: 2004-04-19; 修订日期: 2004-06-09; 编辑: 张天祯

作者简介: 郭晓红 (1960-) 女, 山东文登人, 工程师, 主要从事岩石矿物分析工作。

2.1 吸收曲线及检出限

2.1.1 吸收曲线

表1 不同波长时吸光度

波长 nm	490	500	510	520	530	540	550	560	570	580	590	600
A	0.110	0.150	0.180	0.205	0.235	0.255	0.260	0.252	0.235	0.205	0.170	0.130

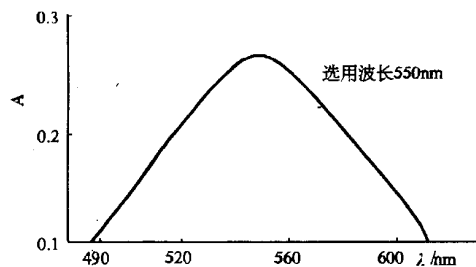


图1 吸收曲线

2.1.2 检出限

经测定,该方法的检出限为 5 ng/mL。在本实验条件下,于 753B 型分光光度计,测得标准系列吸光度值见表 2。

表2 标准系列吸光度值

铬(μg)	1	2	4	6	8	10	12	14
A	0.042	0.088	0.182	0.280	0.372	0.465	0.558	0.650

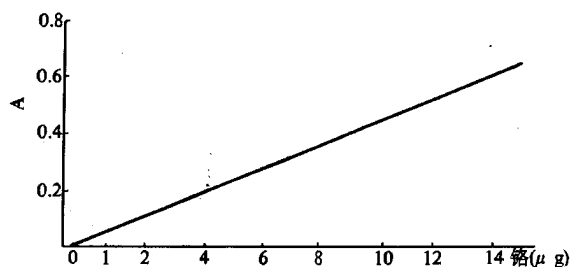


图2 标准曲线

标准吸收曲线如图 2。该法也可用于目视比色,于 50 mL 体积中分别含有 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 2.75, 3.00 μg 铬。其色阶,能明显分辨。

2.2 方法的稳定性

由表 3 可见,放置 2.5 h 吸光度明显下降,在 2 h 以内吸光度较一致。

2.3 共存元素干扰

王水溶矿可能有下列元素干扰:Fe, Co, Ni, V,

见图 1。以含铬 0.3 μg/mL 的标准溶液在不同波长测得其吸光度见表 1。

Cu, Mo, Sn, Zn。根据标准水系沉积物各干扰元素的含量进行了实验,在 50 mL 溶液中测定 4 μg 铬时,分别加入不同量的各种离子,相对误差 < 5%, 8 μg Co²⁺, 100 μg Mo⁶⁺, 20 μg Ni²⁺, 100 μg Zn²⁺, 100 μg Sn⁶⁺, 200 μg Cu²⁺ 不干扰测定。钒在 10 μg 以上显黄色,但放置 10 min 以后黄色消失,因此不影响比色。Fe 与显色剂形成黄色络合物,使结果偏低,可加入一定量的磷酸消除干扰。

表3 不同时间测得溶液的吸光度(μg/mL)

放置时间 min	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
10	0.040	0.085	0.132	0.172	0.026	0.355	0.430	0.510
20	0.040	0.085	0.130	0.170	0.026	0.352	0.428	0.510
30	0.038	0.085	0.130	0.170	0.255	0.350	0.425	0.502
40	0.038	0.082	0.125	0.170	0.260	0.352	0.425	0.510
60	0.040	0.086	0.130	0.180	0.265	0.350	0.428	0.510
90	0.040	0.085	0.130	0.178	0.265	0.350	0.430	0.508
120	0.040	0.085	0.128	0.176	0.262	0.345	0.428	0.502
150	0.040	0.085	0.128	0.175	0.262	0.340	0.420	0.490
180	0.035	0.076	0.120	0.162	0.245	0.330	0.395	0.475
240	0.035	0.076	0.120	0.155	0.238	0.325	0.385	0.470

2.4 方法的精密度和准确度

2.4.1 精密度

按分析手续对样品进行 12 份平行分析,确定精密度,见表 4。

表4 方法精密度

	α(Cr)10 ⁻⁶				RSD%
	测得值		平均值		
12.1	11.6	12.6	11.4		
12.8	12.4	13.1	13.0	12.3	4.11
11.9	12.2	12.6	12.3		

2.4.2 准确度

用本法对国家一级标准物质进行测定,结果见表 5。

表 5 标准物质分析结果对照

标准物质	$\alpha(\text{Cr})/10^{-6}$		RE%
	标准值	测得值	
GBW07302	12.0	12.3	2.50
GBW07303	87	83	-4.59
GBW07307	122	126	3.28
GBW07308	7.6	7.4	-2.63
GBW07311	40	43	7.50
GBW07312	35	34	-2.86

3 结论

本法测水系沉积物中微量铬,准确度和精密度均符合要求。二苯碳酰二胍与铬显色可以稳定 2 h,不经预先分离。一定范围内共有元素干扰甚微,只有 Fe 干扰严重,可以加入磷酸消除。

参考文献:

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册) [M]. 北京:地质出版社, 1991, 100-101, 319.

Determination of Micro - chrome in Drainage Sedimentary Samples by Using Acid - soluted Diphenylcarbazine

GUO Xiao - hong¹, LIU Gui - ling¹, HOU Nan - fen², ZHANG Guang - long²

(1. No.4 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Weifang 261021, China; 2. Shandong Geo - engineering Institute, Shandong Jinan 250014, China; 3. Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: By using sulpho acid to dissociate samples, using spectrophotometric method to determine micro - chrome in drainage sedimentary is very easy and simple with low cost. Through contrast, the determination result is $RE \leq 10\%$, $RSD \leq 5\%$ ($n = 12$), which is confirmed with standard values.

Key words: Acid - soluted; spectrophotometric method; drainage sedimentary; micro - chrome

(上接第 49 页)

Recognition and Variation Characteristics of Second Order Sequence Boundary in Middle Part of Cambrian in Luxi Area

LI Qing - ping^{1, 2}, WANG Ji - guang¹, ZHANG Fu - zhong¹, DUAN Jing - wen³, XIAO Wu¹, ZHU Ji - tuo¹, HOU Jian - hua¹

(1. Shandong Geological Survey Institute, Shandong Jinan 250013, China; 2. No.1 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Jinan 250014, China; 3. Shandong Geophysical and Geochemical Exploration Institute, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: On the basis of biostratigraphic information of strata profile with the scale of 1:50000 and 1:200000, combining with field trace, and using proximate isochronism of biostratigraphic zone, second order sequence boundary in middle part of Cambrian in Luxi area is studied emphatically. It is regarded that this boundary occurs in lower part of shale in Mantou formation, upper part of shale in Honghe formation and Mantou formation and lower part of limestone in Zhangxia formation. It occurs in Luxi area widely with stable strend. It transits from deceptive conformity to paraconformity from NW to SE, and has an evident sedimentary break in west part. Sequence boundary belongs to II type discontinuity.

Key words: Cambrian; biostratigraphic; Luxi; rock strata