

文章编号: 0254-5357(2009)06-0590-03

对磺基苯偶氮变色酸分光光度法测定岩石样品中的氟

魏少妮, 古丽冰

(北京大学地球与空间科学学院造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 采用对磺基苯偶氮变色酸分光光度法对岩石样品中氟的含量进行测定。确定的最佳测定条件为: 测定波长570 nm, 放置2 h后测定, 盐酸介质浓度0.84 mol/L, 显色剂用量5.0 mL。氟离子浓度在0~1.4 mg/L时符合比尔定律, 方法检出限为0.06 μg/g。以岩石标准物质代替氟标准溶液制作标准曲线, 可有效降低杂质元素的干扰。对国家一级标准物质和日本玄武岩标准物质6次测定的相对标准偏差(RSD)为2.37%~6.32%。

关键词: 对磺基苯偶氮变色酸(SPADNS); 氧氯化锆; 分光光度法; 氟; 岩石样品

中图分类号: O657.32; O613.41 **文献标识码:** B

Spectrophotometric Determination of Fluorine in Rock Samples with *p*-Sulfophenylazo Chromotropic Acid

WEI Shao-ni, GU Li-bing

(The Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The concentration of fluorine in rock samples was determined by spectrophotometry in *p*-sulfophenylazo chromotropic acid (SPADNS) system. The best determination conditions are: measurement wavelength of 570 nm, determination media of 0.84 mol/L HCl, chromogenic reagent (SPADNS) dosage of 5.0 mL and reaction equilibrium time of 2 h. The Beer's law was obeyed in 0~1.4 mg/L of F⁻ with detection limit of 0.06 μg/g. The interference from coexistent elements could be effectively reduced by using standard rock samples for calibration instead of using standard fluorine solutions. The method has been applied to the determination of fluorine in National Standard Reference Materials and Japan Standard Reference Basalt sample. The results are in agreement with certified values with precision of 2.37%~6.32% RSD (*n*=6).

Key words: *p*-sulfophenylazo chromotropic acid (SPADNS); zirconium oxychloride; spectrophotometry; fluorine; rock samples

氟元素在地球化学找矿中有着重要的作用。在岩浆和热液作用过程中, 氟可与 Nb、Be、W、Sn、Mo 等稀有元素和有色金属元素形成络合物进行迁移, 是主要的矿化剂元素^[1-5]。同时, 氟以其较强的挥发性和活动性, 可在含矿岩体和围岩之间形成广泛的原生分散晕, 是显著的地球化学找矿标志元素。目前水溶液和食品中氟化物的测定方法主要有: 离子选择电极法、离子色谱法和分光光度法, 其中分光光度法以其较高的准确度和重现性应用广泛^[6-10]。本文将分光光度法应用于岩石样品, 以求获得高精度、易操作的氟含量测定方法。

对磺基苯偶氮变色酸(SPADNS)可与多种金属元素形成显色络合物^[11-13]。在酸性条件下, 与氧氯化锆形成的络合物呈紫色, 当氟离子存在时会夺取锆离子, 生成无色难游离的氟化锆离子[ZrF₆]²⁻, 溶液的紫色随氟离子含量的增加而减退, 当氟含量在0~1.40 mg/L时此关系近于直线^[14-16]。本文采用对磺基苯偶氮变色酸分光光度法对岩石样品中的氟含量进行测定, 方法反应迅速, 操作过程简

单, 试剂稳定性好。以标准岩石样品代替氟标准溶液制作标准曲线, 有效消除了杂质元素的干扰, 可用于岩石样品中氟含量的测定。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

V1100 可见光分光光度计(上海美谱达仪器有限公司)。

混合熔剂: $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) : m(\text{ZnO}) = 5 : 1$, 将混合熔剂和固体样品以质量比6:1在铂-金坩埚内混合均匀。

氟标准储备溶液: 准确称取0.2210 g干燥的分析纯NaF, 溶于去离子水中, 稀释至100 mL。此溶液 $\rho(\text{F}) = 1 \text{ mg/mL}$ 。

氟标准溶液: 分取10.0 mL氟标准储备溶液, 稀释至1000 mL。此溶液 $\rho(\text{F}) = 0.01 \text{ mg/mL}$ 。

SPADNS 溶液: 准确称取0.9580 g对磺基苯偶氮变色酸(C₁₆H₉N₂O₁₁S₃Na₃)于100 mL烧杯中, 加入少量去离子水溶解, 然后转入500 mL棕色瓶中, 避光保存。

收稿日期: 2009-03-27; 修订日期: 2009-08-06

基金项目: 国家科技支撑计划重点项目资助(2006BAB07B08)

作者简介: 魏少妮(1984-), 女, 陕西西安市人, 博士研究生, 矿床地球化学专业。E-mail: weishaoni03@163.com。

氧氯化锆酸性溶液:称取 0.1330 g 分析纯氧氯化锆 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 于 100 mL 烧杯中,溶于少量去离子水后,转入 500 mL 容量瓶,加入 350 mL 浓 HCl,用去离子水稀释至 500 mL。

参比溶液:量取 3.5 mL 浓 HCl,用去离子水稀释至 5 mL;吸取 5 mL SPADNS 溶液,将两溶液混匀,用去离子水稀释至 50 mL。

1.2 实验方法

称取 0.5 g 岩石样品,置于已加入 2.5 g Na_2CO_3 和 0.5 g ZnO 混合熔剂的铂-金坩埚内,混合均匀。随同实验做一份试剂空白,在高温炉内 950℃ 熔融 30 min,取出冷却。将铂-金坩埚放入盛有 30 mL 热去离子水的 100 mL 烧杯内,在电加热板上温和加热 3~4 h 至熔块全部溶解。将溶液及沉淀移入 50 mL 比色管中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,干过滤。

移取适量氟标准溶液或岩石样品溶液,置于 50 mL 比色管中,加入 SPADNS 溶液和氧氯化锆酸性溶液各 5 mL,用去离子水稀释至刻度,摇匀。放置 2 h 后,用 1 cm 比色皿,以参比溶液或去离子水为参比,在 V1100 可见分光光度计上于波长 570 nm 处测量其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 波长的选择

吸收光谱如图 1 所示。由图可见,Zr-SPADNS 络合物、含氟的 Zr-SPADNS 溶液均在 508 nm 处获得最高的吸光度。由前述可知,溶液中氟离子的含量与其吸光度呈负相关关系,因此应取吸光度较低时的波长位置。实验观察可知,Zr-SPADNS 络合物呈紫色,紫色物质的吸收波长为 560~580 nm,因此本文选择 570 nm 为实验检测波长。

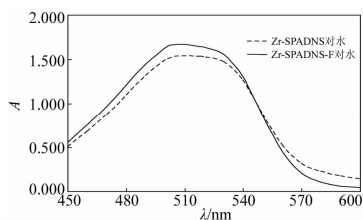


图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

2.2 络合物的稳定性

吸取 2.0 mL 氟标准溶液,置于 50 mL 比色管中,加入 SPADNS 溶液和氧氯化锆酸性溶液各 5 mL,用去离子水稀释至刻度,混合均匀,放置 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 h 后,在波长 570 nm 处测量其吸光度,结果见图 2。由图 2 可知,在 1.5 h 之内络合物是不稳定的,1.5 h 之后趋于稳定。本实验采用放置 2 h 之后测定。

2.3 络合物稳定存在的酸度范围

根据反应原理,此反应须在酸性溶液中进行,因此按照实验方法,分别考察了 HCl 介质浓度在 0~0.960 mol/L 时的显色反应。由图 3 可见,HCl 介质浓度小于 0.84 mol/L 时,络合物不稳定;浓度大于 0.84 mol/L 时,络合物趋于稳定。考虑到加入太多的 HCl 会增加 Cl^- 的干扰,因此本实验采用 HCl 介质浓度为 0.84 mol/L。

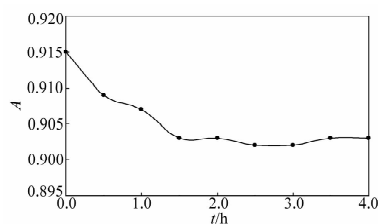


图 2 络合物的稳定时间与吸光度的关系

Fig. 2 The relationship between stability time of the complex and the absorbance

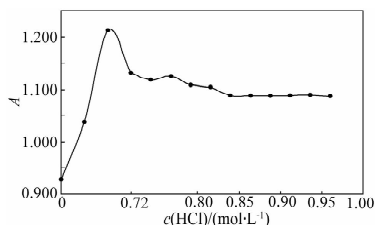


图 3 络合物稳定存在的酸度范围

Fig. 3 The acidity range of the complex

2.4 显色剂的用量

对于 20 μg 氟离子,考察了不同用量的显色剂对显色反应的影响。由图 4 可知,随显色剂用量的不断增加,溶液的吸光度逐渐升高。考虑到仪器的吸光度范围 (0~1.999),本实验选择显色剂用量为 5.0 mL。

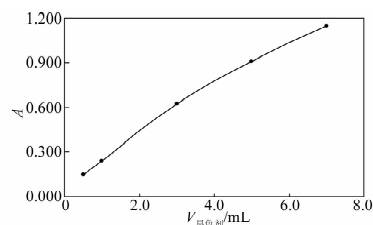


图 4 显色剂用量对吸光度的影响

Fig. 4 The effect of chromogenic reagent dosage on absorbance

2.5 线性范围和检出限

针对本实验采用的显色剂用量,考察了氟离子浓度的线性范围。由图 5 测定结果可知,氟离子浓度在 0~1.40 mg/L 时,溶液的吸光度与氟离子的含量呈很好的负相关关系;当氟离子浓度超过 1.40 mg/L 时,线性关系消失。因此氟离子的检测范围为 0~1.40 mg/L。

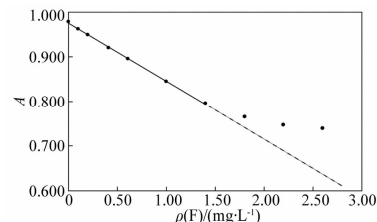


图 5 氟离子含量与吸光度的关系

Fig. 5 The relationship between fluorine concentration and absorbance

根据岩石标准物质中氟离子的含量,分取已分解的标准物质溶液 1.5 ~ 10 mL,按实验方法测定,绘制标准曲线,得回归方程为 $A = -0.1502\rho + 0.9875, R^2 = 0.9999$ 。对样品空白连续测定 8 次,以结果的 3 倍标准偏差计算方法检出限为 0.06 $\mu\text{g/g}$ (表 1)。

表 1 检出限

Fig. 1 Detection limit of the method

测定次数	A	$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	测定次数	A	$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
1	0.991	-0.02	5	0.995	-0.05
2	0.988	0	6	0.987	0
3	0.986	0.01	7	0.987	0
4	0.989	-0.01	8	0.986	0.01

2.6 干扰的消除

以氟标准溶液制作标准曲线,计算获得的氟含量误差很大,扣除空白溶液后,岩石国家一级标准物质(GBW 07103)和日本花岗闪长岩标准物质(JG-1a)的测定值仍明显高于真实值(表 2)。分析认为,去离子水中杂质元素的种类和含量均很低,测定过程中对氟离子的干扰很小;而岩石样品中元素种类繁多,其他杂质元素可能与显色剂发生反应,干扰氟离子的测定。本实验采用氟含量已知的岩石标准物质(GBW 07104、GBW 07105、JG-1a)制作标准曲线,有效消除了杂质元素的干扰。

2.7 精密度和准确度

对岩石国家一级标准物质和日本玄武岩标准物质(JB-3)进行测定,结果见表 3。高含量样品测定精密度(RSD)较高(2.37% ~ 2.80%),低含量样品测定精密度相对较低(5.51% ~ 6.32%)。所有样品氟的测定值均与标准值相符。

表 2 标准溶液为标准曲线的测定结果

Table 2 Analytical results of fluorine from calibration with standard solution

标准物质 编号	$w(\text{F})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$							RSD/%	
	标准值	本法分次测定值					平均值		
GBW 07103	2350	2805	2743	2726	2743	2608	2458	2680	4.32
JG-1a	439	551	520	643	461	405	402	497	17.06

表 3 岩石标准物质为标准曲线的测定结果

Table 3 Analytical results of fluorine from calibration with Standard Reference Materials

标准物质 编号	$w(\text{F})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$								RSD/%
	标准值	本法分次测定值							
GBW 07103	2350	2377	2280	2334	2410	2258	2283	2324	2.37
GBW 07105	700	664	640	711	741	741	741	706	6.32
GBW 07107	1290	1263	1263	1309	1294	1355	1248	1288	2.80
JB-3	253	269	240	272	251	261	240	255	5.51

3 结语

采用对磺基苯偶氮变色酸分光光度法测定岩石样品中的氟,确定了实验最佳测定条件,用岩石标准物质制作标准曲线,消除了杂质元素的干扰。方法流程简单,稳定性好,

测定结果的精密度和准确度均可达到《地质矿产实验室测定质量管理规范》^[17]的要求。

致谢:感谢北京大学朱永峰教授对本工作的大力支持和悉心指导。

4 参考文献

- [1] 刘英俊,曹励明,李兆麟,王鹤年,储同庆,张景荣.元素地球化学[M].北京:科学出版社,1984:471-480.
- [2] Zhu Y F. Liquid immiscibility in felsic magma and its ore-forming potentiality [C] // Proceedings of 30th International Geological Congress. Vol. 9. Energy and mineral resources for the 21st century, Geology of mineral deposits, mineral economics. Netherlands: VSP International Science Publishers, 1997:321-328.
- [3] Zhu Y F, Zeng Y S, Ai Y F. Experimental evidence for a relationship between liquid immiscibility and ore-formation in felsic magmas [J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11 (3): 481-487.
- [4] 朱永峰.长英质岩浆的液态不混溶作用及其成矿潜力[C]//第30届国际地质大会论文集,1999:279-285.
- [5] 王联魁,黄志龙. Li-F 花岗岩液相分离与实验[M].北京:科学出版社,2000:1-279.
- [6] 岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析(第一分册)[M].3版.北京:地质出版社,1991:196-198.
- [7] 马运明,马蔚.氟化物的分析方法进展[J].环境与健康杂志,2003,20(2):125-126.
- [8] Dressler V L, Pozebon D, Flores L M, Paniz N G, Flores M M. Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition [J]. *Analytical Chimica Acta*, 2002, 466:117-123.
- [9] 何良汉.浅谈氟试剂分光光度法测定水中氟化物[J].工业水处理,2007,27(1):64-65.
- [10] Faraj-Zadeh M A, Kalthor E G. Extraction-spectrophotometric method for determination of fluoride in the range of microgram per liter in natural waters [J]. *Mikrochimica Acta*, 2001, 137: 169-171.
- [11] Rizk M, Zakhari N A, Toubar S S, El-Shabrawy Y. Spectrophotometric determination of aluminum and copper ions using SPADNS [J]. *Mikrochimica Acta*, 1995, 118:239-247.
- [12] Banerjee G, Kanji S K, Mandal S. Direct spectrophotometric determination of calcium and magnesium using SPADNS [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1976, 282(1):47.
- [13] Banerjee G. Direct spectrophotometric determination of aluminum with SPADNS [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1974, 271:284.
- [14] Belcher R, Leonard M A, West T S. Submicro-methods for the analysis of organic compounds. Part X. Determination of fluorine [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1959:3577-3579.
- [15] 中国医学科学院卫生研究所.水质分析法[M].北京:人民卫生出版社,1954:182-185.
- [16] 中国地质大学(北京)化学分析室.硅酸盐岩石和矿物分析[M].北京:地质出版社,1990:135-144.
- [17] DZ/T 0130—2006,地质矿产实验室测定质量管理规范[S].