

文章编号: 0254-5357(2007)05-0388-03

## 快速消除铈-砷体系催化动力学光度法测定铱的干扰

王君玉<sup>1</sup>, 吴建政<sup>1</sup>, 张学华<sup>2</sup>

(1. 河南省地质调查院, 河南 郑州 450007;

2. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006)

**摘要:** Ce(IV)-As(III)体系测定铱的关键问题是解决干扰。讨论了利用此体系测定复杂地质样品中痕量铱的干扰问题。通过加入活化剂等方法,有效消除了 Ce(IV)-As(III)体系中铂、钯元素对测定铱的严重干扰。用此拟定的方法一人测定一批 50 个样品,仅需 3 天,标样的测定值与标准值符合较好。

**关键词:** 铱;催化动力学光度法;干扰消除

中图分类号: O657.32; O614.825 文献标识码: B

## Rapid Elimination of the Interference in Determination of Iridium by Catalytic Kinetic Spectrophotometry in Ce-As System

WANG Jun-yu<sup>1</sup>, WU Jian-zheng<sup>1</sup>, ZHANG Xue-hua<sup>2</sup>

(1. Henan Institute of Geological Survey, Zhengzhou 450007, China;

2. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengzhou 450006, China)

**Abstract:** The key point in determination of iridium in Ce(IV)-As(III) system is interference-eliminating. In this paper the interference in the determination of trace iridium in complicated geological samples is discussed. The results show that the significant interference from Pt and Pd on the determination of trace iridium in Ce(IV)-As(III) system can be effectively eliminated by addition of active agents. Based on the discussion above, a method for the determination of trace iridium in Ce(IV)-As(III) system has been developed and applied to the certification of iridium in National Standard Reference Materials with satisfactory results.

**Key words:** iridium; catalytic kinetic spectrophotometry; interference elimination

在众多催化动力学光度法测定铱的方法<sup>[1]</sup>中,应用较好的是 Ce(IV)-As(III)体系<sup>[2-3]</sup>,该体系灵敏度高,非催化反应小,前人对此作了大量工作<sup>[4]</sup>,但该方法存在分析流程长,不能有效消除铂族元素之间(尤其是铂含量高的样品中铱的测定)干扰等问题。文献[4]用有机溶剂萃取分离铂族元素,一是对操作者健康和环境不利;二是用水溶解铂族元素后,必须在水浴上用盐酸反复多次赶硝酸之后才能用有机溶剂萃取分离铂族元素,

时间长。本文在文献的基础上,进行了大量细致的实验工作,加入了活化剂硫酸胍,加快了黄原脂棉吸附 Pt(IV)的速度,缩短了分析流程,消除了干扰,且可操作性强。经过上千件实际样品考验,完全能适应于复杂地质样品中痕量铱的分析。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与主要试剂

U-2001 型分光光度计(日本日立公司)。

收稿日期: 2006-12-09; 修订日期: 2007-02-20

基金项目: 国土资源地质大调查项目——痕量级铂族元素地球化学成分分析标准物质研制(科[2005]008-02-05)

作者简介: 王君玉(1965-),女,河南林州人,高级工程师,长期从事贵金属分析与研究。E-mail: junyu65@126.com。

铱标准溶液:100 μg/L,1 mol/L HNO<sub>3</sub> 介质(北京钢铁研究总院提供)。用时以 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 逐级稀释。

焦硫酸钠(分析纯);As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液 5 g/L,1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质;HgSO<sub>4</sub> 溶液:30 g/L,1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质 砷-汞混合溶液 3 份 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液 + 1 份 HgSO<sub>4</sub> 溶液 硫酸铈铵溶液 25 g/L,1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质。

### 1.2 实验方法

称样 10 g, 铈试金分解试样并富集铂族元素, 除去 Fe、Ni 等易溶于酸的硫化物, 过滤, 灰化, 焦硫酸钠熔融, 水提取定容于 25 mL 比色管中(可分取溶液测定 Pt 和 Rh)。在比色管中加入活化剂硫酸胼, 温水浴(30~60℃) 3~5 min 后, 加入黄原脂棉振摇 2 min。分取 2 mL 此溶液于 25 mL 小烧杯中, 加入 1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 在电热板上加热至 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 冒烟 5 min 后取下, 冷却, 准确加入 5 mL 砷-汞(3:1) 混合溶液, 室温放置 20 min 后, 计时(15 s 或 20 s) 加入 1 mL 硫酸铈铵溶液, 边加边摇匀, 放置一定时间后, 用 1 cm 比色杯于 420 nm 处计时(15 s 或 20 s) 比色。

标准系列: 分别取逐级稀释的标准溶液, 使含铱 0.0、0.02、0.05、0.10、0.30、0.50、...、2.0 ng, 于 25 mL 烧杯中, 以下同样品分析, 比色后绘制 lg(A<sub>0</sub>/A) - ρ(Ir) 含量曲线。

## 2 共存离子的影响与排除

铈试金过程中形成的不溶于稀 HCl 的硫化物有: 铂族元素硫化物以及 CdS、Hg<sub>2</sub>S、CuS、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和易伴随铂族元素而存在的 Cu、Ag、Co、Ni、Se、Te、Au 等少量元素。

实验表明, CdS、Hg<sub>2</sub>S、CuS、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 含量分别在 10 μg 以下, 对 0.1 μg/L Ir 的测定不产生干扰; 而 Au、Pt、Pd、Ru、Os、I、Te、Rh 等对此体系同样有催化或非催化作用, 对测定 Ir 产生干扰, 尤其是 Pt 元素干扰允许量极少且难以消除。

### 2.1 钨钨金的干扰及消除

Os、Ru、Au 对 Ce-As 氧化还原系统有强烈催化作用, 加入 1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在高温电热板上加热至冒 SO<sub>3</sub> 烟 5 min, 使 Os、Ru 在蒸发过程中挥发除去。Au 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 冒烟时形成元素状态, 不干扰 Ir 的测定。

从表 1 铂族元素地球化学标准物质实验可见, 保持 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 冒烟 5 min 后, Ir 的测定结果与标准值基本一致(以上样品 Pt、Pd 含量低), 消除了 Os、Ru、Au 的干扰。

表 1 干扰消除前后铱测定结果比较

Table 1 Comparison of analytical results of Ir before and after interference elimination  $\mu(\text{Ir})/10^{-9}$

测定方式	GBW 07290		GPT-8 <sup>①</sup>		GBW 07289	
	测定值	标准值	测定值	推荐值	测定值	标准值
直接熔融后测定	6.1	4.3	0.29	0.15	0.09	0.05
熔融冒烟后测定	4.1	4.3	0.17	0.15	0.04	0.05

① GPT-8 样品经过定值, 但目前不是国家标准物质。

### 2.2 铂钯的干扰及消除

影响最严重的是 Pt(IV), Pd 稍有阻化作用, 它们均产生负干扰。在含 0.1 ng Ir 的 10 mL 待测溶液中, 仅允许 0.04 μg Pt(IV) 存在, 若 Pt(IV) 高于此含量, Ir 的测定结果会严重偏低, 不能准确测定。直接用黄原脂棉或巯基棉吸附(因黄原脂棉制作较快, 实际选用的是黄原脂棉), Pd 的干扰可以消除, 但对 Pt 效果不好。实验发现, 属于第六周期的重铂族元素 Pt 比第五周期的轻铂族元素 Pd 更难被黄原脂棉吸附, 这可能与铂族元素配阴离子结构的反应热力学稳定性及动力学惰性有关。考虑用对铂络阴离子进行活化来改变 Pt(IV) 的惰性, 实验中加入不同活化剂后用黄原脂棉吸附再测定 Ir, 结果见表 2。

表 2 活化铂、钯前后铱的测定结果<sup>①</sup>

Table 2 Analytical results of Ir before and after activation of Pt and Pd  $\mu(\text{Ir})/10^{-9}$

活化条件	GPT-10		GBW 07294		GBW 07293	
	测定值	推荐值	测定值	标准值	测定值	标准值
加活化剂前	1.01	2.1	0.78	1.2	5.5	28
活化剂 1(碘化钾)	1.68	2.1	1.05	1.2	18.2	28
活化剂 2(硫脲)	1.20	2.1	0.68	1.2	11.2	28
活化剂 3(氯化亚锡)	1.78	2.1	0.89	1.2	15.5	28
活化剂 4(亚硫酸钠)	0.55	2.1	0.41	1.2	10.3	28
活化剂 5(硫酸胼)	2.05	2.1	1.35	1.2	27.1	28
活化剂 6(水合肼)	1.99	2.1	0.94	1.2	24.5	28

① 所选实验样品的结果: GPT-10 Pt 5.7 μg/g, GBW 07294 Pt 14.7 ng/g, GBW 07293 Pt 440 ng/g。GPT-10 经过定值, 但目前不是国家标准物质。

由表 2 可见, 当样品中 Pt 的含量远大于 Ir 的含量时, 采用活化剂 5、活化剂 6 均能有效消除 Pt 的干扰, 但采用活化剂 6 时, 后续测定会有沉淀出现, 而用活化剂 5 后续测定溶液清亮。本实验选用硫酸胼作活化剂, 其用量为 25 mL 比色管中加 0.5 mL 80 g/L 硫酸胼溶液。

### 2.3 其他元素的影响及消除

Rh 稍有催化作用, 但在样品中 Rh 和 Ir 含量

基本上处于同一数量级,可以忽略。如果 Rh 的含量远高于 Ir 的含量时,可在实验步骤中加入混合活化剂 0.5 mL(活化剂 80 g/L 硫酸铈 - 20 g/L KI 溶液),并在沸水浴中加热活化 20 min,便可消除 Rh 的影响。

能生成硫酸盐沉淀的元素如 Pb,使 Ir 的测定结果偏低<sup>[2]</sup>,因此当 Pb 含量高时,在过滤时要用热的 6 mol/L HCl 洗涤 4 ~ 5 次,使 Pb 溶解除去;少量的 Cl 和 Br 有负干扰, I 有正干扰,可加入少量银盐或汞盐掩蔽;毫克量的 Cu、Ag、Co、Ni、0.1 mg 的 Se、Te 对测定 Ir 不产生干扰。

### 3 其他注意事项

催化反应与试剂、环境的关系密切,要用此方法准确测定 Ir,除有效消除以上干扰外,还需注意催化速度和 Ir 的形态、试剂的浓度、试剂的加入顺序、催化温度等因素。

温度对催化速度的影响较大。硫酸铈铵本身的吸光度也随温度变化而有升有降,因此,必须在远离热源、室温稳定的条件下进行催化比色,即一批样品必须保持各种测定条件一致。

### 4 样品分析

本方法不仅应用于零星样品的分析,也应用于批量样品的测定,批量样品为 50 件一批,1 人 3 个工作日。部分标样分析结果见表 3。

表 3 标准物质测定结果

Table 3 Analytical results of Ir in Standard Reference Materials

标准物质	$\mu(\text{Ir})/10^{-9}$			准确度			RSD/%	
	测定值		$\bar{x}$	标准值	$\Delta\lg C$	RE/%		
SARM-7 <sup>①</sup>	74.1	77.3	75.6	75.03	74	-0.006	1.5	2
	75.3	74.0	73.8					
GBW 07291	4.44	4.31	4.71	4.66	4.70	-0.004	-0.85	4
	4.88	4.91	4.89					
GBW 07293	29.1	26.8	25.9	27.8	28	-0.003	0.77	7
	30.5	28.4	26.0					
GBW 07294	0.91	1.03	0.84	1.05	1.20	-0.06	-13	16
	0.89	1.51	1.14					

① SARM-7 为南非标样  $\mu(\text{Pt})=3.74 \mu\text{g/g}$ 。

应用本法测定过上千件实际样品,结果均符合地质实验测试规范要求,且消除干扰元素的方法简便、快速,适应于复杂地质样品中铱的测定。

### 5 参考文献

- [1] 陈四藏,吴淑琪.实用动力学分析[M].北京:地质出版社,1989:161-165.
- [2] 林玉南,伍铁安.催化比色法测定铱[J].分析化学,1978,6(6):436-438.
- [3] GB/T 17418.4-1998 地球化学中贵金属分析方法:硫脲富集-催化分光光度法测定铱[S].
- [4] 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,1991:876-878.

## 《理化检验 - 化学分册》杂志 2008 年征订启事

《理化检验 - 化学分册》杂志创刊于 1963 年,系由上海材料研究所与机械工程学会理化检验分会联合主办的技术类刊物。主要报道材料的化学分析与仪器分析专业领域中的新方法、新技术、新设备以及国内外的研究方向。“面向生产、注重实用、反映动向、兼顾普及”是刊物的编辑方针,旨在最大程度地满足不同层次读者的需要。涉及的领域为机械、冶金、石油化工、环境科学、生命科学等。主要栏目有“试验与研究”、“工作简报”、“知识与经验介绍”、“综述”、“专题讲座”、“读者园地”、“动态与信息”等。

《理化检验 - 化学分册》为国内理化检验行业权威刊物,中国期刊方阵中双效期刊,已被列为全国中文核心期刊、中国科技论文统计用期刊、美国“CA 千种表”中我国化学化工类核心期刊、中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库及

美国工程信息公司 Ei Page One 数据库收录期刊。

本刊为月刊,大 16 开本,每月 18 日出版,由邮局征订向国内外公开发售,邮发代号:4-182,每册定价:10.00 元,全年 12 期共 120.00 元。

本刊已于 2006 年 12 月开通网上远程投稿系统,欢迎大家登陆 <http://www.mat-test.com> 进行网上投稿。

欲订阅本刊的单位与个人,请尽快到当地邮政局(所)办理订阅手续,切勿贻误。

本刊地址:上海市邯郸路 99 号 邮编:200437

电话:021-65556775-263 021-55882970

传真:021-65544911

E-mail:hx@mat-test.com 或 mppnc@81890.net