

二甲酚橙分光光度法测定锆和铪

——应用均匀设计试验选择最佳显色条件

罗志刚 张国权 吕小欢

(华南农业大学理学院, 广州 510642)

摘要 研究了锆和铪的二甲酚橙络合物的吸收光谱, 结果表明: 对于 $Zr-XO$, $\lambda_{max}=550\text{ nm}$; 对于 $Hf-XO$, $\lambda_{max}=546\text{ nm}$. 应用均匀设计试验选择最佳显色条件, 作了标准曲线和标准回收试验, 结果锆的回收率为 99.74%; 铪的回收率为 99.79%. 同时用 EDTA 络合滴定法进行比较, 结果 EDTA 络合滴定法的相对误差为 0.22% 和 0.13%; 二甲酚橙分光光度法的相对误差为 0.26% 和 0.21%, 表明 2 种分析方法的准确度基本一致.

关键词 锆; 铪; 二甲酚橙分光光度法; 吸收光谱; 均匀设计试验; 显色条件; 标准曲线; 标准回收
中图分类号 O 614.412; O 614.413

锆和铪都是稀有金属, 位于元素周期系的第 IVB 族, 由于镧系收缩, 使得它们的化学性质极其相似, 主要应用于核反应堆中. 对锆、铪化合物尤其是有机化合物的研究是目前比较活跃的领域, 而锆、铪的分析更是研究中不可缺少的一环, 比较经典的分析方法是 EDTA 络合滴定法. 本世纪 70 年代, Pande 等(1972)用 1-萘乙酸重量法测定锆; Rama Rao 等(1977)又用全顺-1, 2, 3, 4-环戊烷四羧酸重量法测定锆. 这些方法准确度高但流程长、手续繁且只能用于常量分析或半微量分析, 不能用于微量分析. 本文用二甲酚橙分光光度法测定锆和铪, 研究了络合物的吸收光谱, 探索了样品的分解方法并应用均匀设计试验(方开泰等, 1996)选择最佳显色条件, 作了标准曲线和标准回收试验, 均得到满意的结果. 此法不仅能用于微量分析, 而且还能用于超微量分析, 同时具有灵敏、快速、简便的优点. 为进行比较, 本文同时用 EDTA 络合滴定法进行了测定, 结果两种分析方法的准确度基本一致.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 仪器 UV-120-02 分光光度计(日本岛津制作所); 铂坩埚.

1.1.2 试剂 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 锆标准溶液: 准确称取光谱纯二氧化锆 13.51 mg 置于铂坩埚中, 加入浓 HCl 和浓 HF, 加热使其溶解, 放冷后加入浓 H_2SO_4 , 再加热除去 Cl^- 和 F^- , 最后用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$ 定容至 1 L; $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 铪标准溶液: 准确称取电解精炼铪 9.00 mg 置于铂坩埚中, 加入浓 HCl 和浓 HF, 加热使其溶解, 放冷后加入浓 H_2SO_4 , 再加热除去 Cl^- 和 F^- , 最后用 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$ 定容至 1 L; EDTA 标准溶液(用锌标定); 二氯化二环戊二烯基锆; 二氯化二环戊二烯基铪; 高氯酸; 二甲酚橙; 次甲基蓝; 酚酞; 以上试剂均为优级纯或分析纯. 水用去离子水.

1.2 实验方法

1.2.1 二甲酚橙分光光度法 分别吸取锆溶液和铪溶液于 25 mL 容量瓶中,加入 w 为 0.2% 二甲酚橙,用 HClO_4 稀释到刻度,摇匀. 用 1 cm 比色皿,以试剂溶液作参比,测定吸光度.

1.2.2 EDTA 络合滴定法 分别称取二氯化二环戊二烯基锆和二氯化二环戊二烯基铪于 100 mL 烧杯中,加入 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 及浓 HNO_3 , 加热使其分解. 冷却后加入 20 mL H_2O 及 2 滴 w 为 0.5% 酚酞,用 NaOH 溶液中和到呈浅红色. 然后锆溶液加入 3 mL $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 铪溶液加入 2 mL $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$. 将溶液加热到近沸,加入 3 滴 w 为 0.2% 二甲酚橙及 1 滴 w 为 0.1% 次甲基蓝,趁热用 EDTA 标准溶液滴定到紫色变为绿色.

2 结果与分析

2.1 吸收光谱

锆和铪的二甲酚橙络合物的吸收光谱见图 1 和图 2. 由图可见, Zr-XO 的 $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$; Hf-XO 的 $\lambda_{\max} = 546 \text{ nm}$.

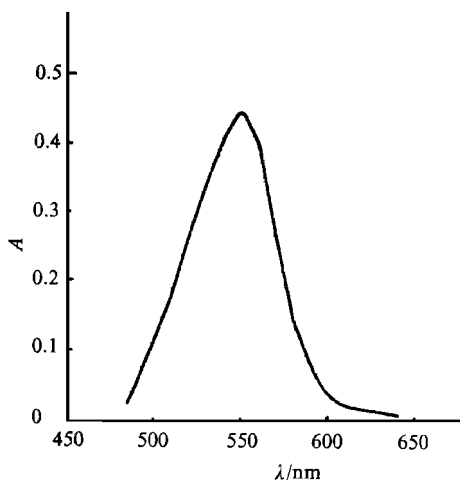


图1 锆的二甲酚橙络合物的吸收光谱

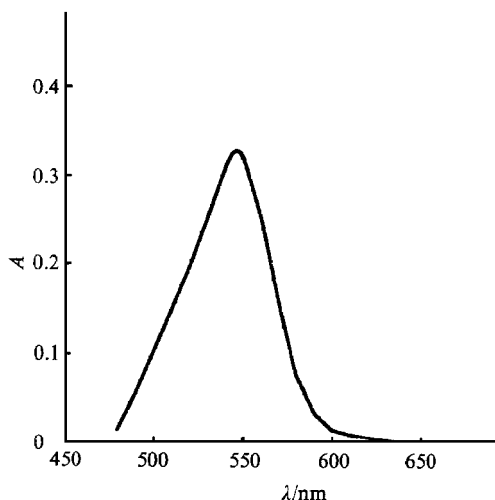


图2 铪的二甲酚橙络合物的吸收光谱

2.2 显色条件的选择——应用均匀设计试验

本测定中,影响显色的因素有显色剂用量、酸度、温度及络合物稳定时间等 4 个. 根据初步试验,显色剂用量在 0.1 ~ 1.3 mL 范围, HClO_4 浓度在 $0.1 \sim 1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围,而温度取 $20 \sim 80^\circ\text{C}$,稳定时间取 0 ~ 24 h. 应用均匀设计 $U_{13}(13^4)$ 试验方案(方开泰, 1994)进行试验,结果见表 1.

根据表 1 数据,结合以往经验进行效应分析,可大致推测,对锆的测定,最佳显色条件可能是显色剂用量 0.8 mL, HClO_4 浓度 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 对铪的测定,最佳显色条件可能是显色剂用量 0.7 mL, HClO_4 浓度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 而温度和稳定时间在试验范围内均影响不大.

表 1 $U_{13}^*(13^4)$ 试验方案和结果¹⁾

试验号	显色剂用量 /mL	$c_{HClO_4}/mol \cdot L^{-1}$	$\theta/^\circ C$	t/h	A	
					锆	铈
1	0.1 (1)	0.5(5)	60(9)	20(11)	0.376	0.272
2	0.2(2)	1.0(10)	35(4)	14(8)	0.384	0.209
3	0.3(3)	0.1(1)	80(13)	8(5)	0.342	0.223
4	0.4(4)	0.6(6)	55(8)	2(2)	0.412	0.275
5	0.5(5)	1.1(11)	30(3)	24(13)	0.387	0.213
6	0.6(6)	0.2(2)	75(12)	18(10)	0.368	0.257
7	0.7(7)	0.7(7)	50(7)	12(7)	0.438	0.279
8	0.8(8)	1.2(12)	25(2)	6(4)	0.391	0.210
9	0.9(9)	0.3(3)	70(11)	0(1)	0.385	0.262
10	1.0(10)	0.8(8)	45(6)	22(12)	0.441	0.254
11	1.1(11)	1.3(13)	20(1)	16(9)	0.363	0.181
12	1.2(12)	0.4(4)	65(10)	10(6)	0.380	0.259
13	1.3(13)	0.9(9)	40(5)	4(3)	0.426	0.217

1)表中括号内的数字是水平编号. 显色剂的 w 为 0.2%, 锆标准溶液用 3 mL, 铈标准溶液用 5 mL, 锆测定波长 550 nm, 铈测定波长 546 nm

再运用回归分析来确定最佳显色条件并揭示试验指标与因素间的关系. 经计算发现线性回归模型不可信, 于是考虑二次回归模型:

$$Y = a + \sum_{i=1}^4 b_{ii}x_i + \sum_{i=1}^4 b_{ii}x_i^2 + \sum_{i < j} b_{ij}x_i x_j,$$
 (1)

其中 Y 为吸光度, x_1 为显色剂用量, x_2 为酸度, x_3 为温度, x_4 为络合物稳定时间.

首先根据试验数据用国际流行的统计分析软件包 Minitab 的“最优子集回归”模块筛选回归变量及二次多项式的项, 经计算机运行发现不论锆或铈在二次回归模型中因素显色剂用量 x_1 、酸度 x_2 及其交互作用对响应值即吸光度 Y 的影响最显著, 而另两因素温度 x_3 和络合物稳定时间 x_4 的影响都不显著, 应予剔除. 经计算, 得对于锆的二次回归方程:

$$Y = 0.282 + 0.101x_1 + 0.300x_2 + 0.0705x_1x_2 - 0.0915x_1^2 - 0.238x_2^2.$$
 (2)

其显著性检验的统计量 $F=27.31$. 因为 $F_{5,7}(0.05)=3.97 < F=27.31$, 故回归方程式 (2)在置信水平 $1-0.05=0.95$ 下是可信的.

又经计算, 得对于铈的二次回归方程:

$$Y = 0.194 + 0.0982x_1 + 0.183x_2 - 0.0717x_1^2 - 0.0168x_2^2.$$
 (3)

其显著性检验的统计量 $F=13.43$. 因为 $F_{5,7}(0.05)=3.97 < F=13.43$, 故回归方程式 (3)在置信水平 $1-0.05=0.95$ 下是可信的.

从上面建立的回归方程式 (2)和式 (3)可得到以下有用的信息.

2.2.1 各因素效应分析 由因素筛选的结果可知温度 x_3 和络合物稳定时间 x_4 对试验结果即吸光度 Y 的影响不显著, 而显色剂用量 x_1 、酸度 x_2 的影响显著, 是试验的主因素. 回归系数 b_i 标准化后其绝对值的大小可直接反映因素 x_i 对吸光度 Y 的影响程度. 由于 x_1 、 x_2 平

方项的系数均为负,表明不适当地增加显色剂用量 x_1 、酸度 x_2 的值会引起吸光度 Y 的下降. 锆的回归方程式(2)含 x_1x_2 项表明两因素有交互作用.

2.2.2 寻找最佳显色条件 运用微积分求极值的方法,经计算得,对回归方程式(2),当 $x_1=0.8428$, $x_2=0.7551$ 时, Y 取极大值;而对回归方程式(3),当 $x_1=0.6848$, $x_2=0.5446$ 时, Y 取极大值. 推算所得的结果与上述推测所得的结果非常接近.

为了验证所得的最佳显色条件的推算结果,我们重复进行了第 7~10 号试验,并按最佳显色条件的推算值作试验,试验结果见表 2

由表 2 可见,对锆和铪,在最佳显色条件的推算值下均得到最好的结果,同时证实了温度和络合物稳定时间两个因素对显色的影响都不显著. 据此可以认为上述所得的推算结果是可信的.

综上所述,对锆的测定,最佳显色条件是显色剂(w 为 0.2%)用量 0.84 mL, HClO_4 浓度 $0.76\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,在室温下测定,稳定时间可达 22 h;而对铪的测定,最佳显色条件是显色剂(w 为 0.2%)用量 0.68 mL, HClO_4 浓度 $0.54\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,在室温下测定,稳定时间可达 20 h.

均匀设计的优点是能同时考察多种因素的影响,这比单因素试验的结果更为可靠,因为各单因素试验选择的最佳条件的组合未必是多因素情况下的最佳条件. 均匀设计还具有因素均衡分散的优点,用较少的试验次数便可反映出全面试验的基本情况,结合回归设计方法,通过求回归方程的极值即能选择到最佳工艺条件.

2.3 标准曲线

锆和铪的标准曲线见图 3 和图 4.

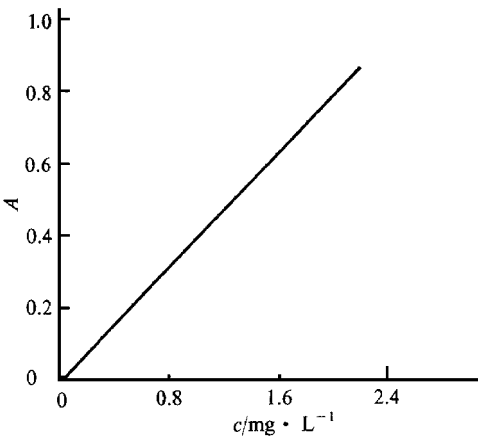


图 3 锆的标准曲线

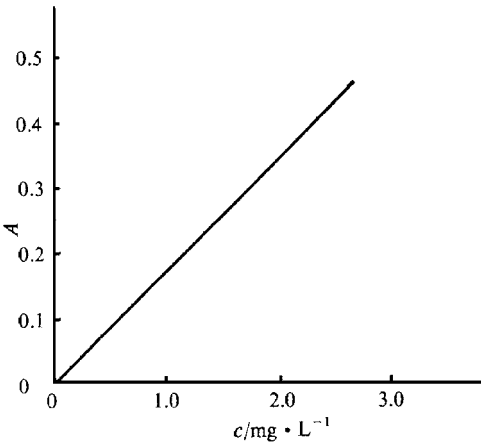


图 4 铪的标准曲线

锆浓度高于 $2.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 钪浓度高于 $2.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 标准曲线出现正偏离, 而在此浓度范围内, 线性关系良好.

2.4 标准回收试验

2.4.1 样品的分解方法 样品以浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 加热分解, 蒸发到近干时, 锆用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$ 定容, 钪用 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$ 定容.

本试验中, 样品的分解是关键的一步. 我们经反复探索, 认为开始加热时, 温度不宜太高, 以让其缓慢分解并保证分解完全. 蒸发到约 $1\sim 2\text{ mL}$ 时, 则应加大火力, 以高温除去 NO_3^- , 直至将近蒸干但又不析出结晶为宜. 我们也尝试用氧瓶燃烧法进行分解, 但结果显示, 氧瓶燃烧法由于分解后生成金属氧化物沉淀而要再加浓 HCl 和浓 HF 进行溶解, 所需时间较长, 手续也较繁, 且 F^- 干扰测定, 而湿氧化法则具有分解快速、完全的优点, 故最后采用了湿氧化法, 效果较好.

2.4.2 样品的测定及回收率 样品的测定按标准溶液的显色步骤进行显色后在相同条件下测定吸光度, 再从标准曲线上查出对应的浓度并计算结果. 结果及回收率见表 3.

表 3 二氯化二环戊二烯基锆和二氯化二环戊二烯基钪的测定结果及回收率 %

试验编号	锆真实值	测定结果	回收率	钪真实值	测定结果	回收率
1	31.21	30.98	99.26	47.03	46.94	99.81
2	31.21	30.96	99.20	47.03	46.69	99.28
3	31.21	31.35	100.45	47.03	46.81	99.53
4	31.21	31.00	99.33	47.03	47.08	100.11
5	31.21	31.08	99.58	47.03	46.92	99.77
6	31.21	31.41	100.64	47.03	46.87	99.66
7	—	—	—	47.03	47.19	100.34

2.5 干扰试验

试验结果表明: SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对测定没有干扰, 少量 Cl^- 对测定也没有干扰, 而 F^- 和 H_2O_2 能产生干扰, 使溶液的吸光度偏低, 尤其是 H_2O_2 的干扰较为严重.

2.6 比较试验

二甲酚橙分光光度法与 EDTA 络合滴定法比较试验结果见表 4. 结果表明: 2 种分析方法的准确度基本一致.

表 4 比较试验结果 %

分析方法	锆真实值	测定平均值	相对误差 ¹⁾	钪真实值	测定平均值	相对误差
二甲酚橙分光光度法	31.21	31.13	0.26	47.03	46.93	0.21
EDTA 络合滴定法	31.21	31.14	0.22	47.03	46.97	0.13

1) 相对误差取绝对值

3 结论

二甲酚橙分光光度法可用于锆、钪有机化合物中锆、钪的测定, 样品的分解宜采用湿氧化

法. 应用均匀设计试验能同时考察多种因素对显色反应的影响, 结合效应分析或回归分析, 即可用较少的试验次数便能选择到最佳显色条件.

参 考 文 献

方开泰. 1994. 均匀设计与均匀设计表. 北京: 科学出版社. 69~155

方开泰, 王 元. 1996. 数论方法在统计中的应用. 北京: 科学出版社. 187~230

Pande C S, Misra G N. 1972. Gravimetric determination of zirconium with 1-naphthylacetic acid. *Z Analyt Chem*, 262(5): 365

Rama Rao G A, Srinivasulu K. 1977. All-cis-1, 2, 3, 4-cyclopentanetetracarboxylic acid for the gravimetric determination of zirconium. *Talanta*, 24(2): 122~123

DETERMINATION OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM WITH THE XYLENOL ORANGE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

——APPLICATION OF THE UNIFORM EXPERIMENTAL DESIGN METHOD ON THE SELECTION OF THE BEST COLOURED CONDITIONS

Luo Zhigang Zhang Guoquan Lu Xiaohuan

(College of Science, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642)

Abstract

Studies were performed on the absorption spectra of the xylénol orange complex compound to zirconium and hafnium. The results showed that $\text{Zr}-\text{XO}$, $\lambda_{\max}=550\text{ nm}$; $\text{Hf}-\text{XO}$, $\lambda_{\max}=546\text{ nm}$. With the application of the uniform experimental design method, the best coloured conditions were selected, standard curves were drawn, and standard recovery tests conducted. It was shown that the recovery rate of zirconium was 99.74%, and that of hafnium 99.79%. Tests were also conducted with the EDTA complexing titration method. It was found that using the EDTA complexing titration method, the relative errors for zirconium and hafnium were 0.22% and 0.13%, respectively, while using the xylénol orange spectrophotometric method, the relative errors were 0.26% and 0.21%, respectively. These show that the accuracies provided by the two analytical methods agree well with each other.

Key words zirconium; hafnium; xylénol orange spectrophotometric method; absorption spectrum; uniform experimental design; coloured condition; standard curve; standard recovery

[责任编辑 张 砾]