

5-Br-PADAP萃取分光光度法测定 矿石中微量铌

吴 曼 君

(中国地质科学院岩矿测试技术研究所)

目前测定铌钽方法范围为几十微克,对于少量样品中痕量铌、钽难于测定。

Гусев等^[1]研究了吡啶偶氮类八种衍生物与铌的反应,并发现与二十八种金属离子(包括铌)能生成有色络合物。其后Елинсон等^[2]利用5-(3,5-溴-吡啶偶氮)-2-乙氨基对甲酚研制了测定铌的方法(0—60微克)。史慧明等^[3,4]研究了铌与5-Br-PADAP在各种络合剂体系中的反应行为,制定了测定数十微克铌的方法。文献^[4]还试验了络合物的有机溶剂萃取。

基于该显色剂能形成三元络合物的优点,本文在以上文献基础上采用正丁醇萃取铌-5-Br-PADAP-酒石酸络合物以提高方法的灵敏度。在萃取情况下对显色条件,共存离子干扰情况作了进一步试验。观察到钽与5-Br-PADAP也有生色反应,但颜色强度比铌弱7倍多。提高酒石酸浓度可以抑制钽的生色反应。

根据试验结果,制定了在矿石中测定微量铌的方法。本法比较简便,选择性较好,五氧化二铌在0—10微克范围内符合比耳定律。

实 验 部 分

一、仪器及主要试剂

SP 1700 B分光光度计,

五氧化二铌标准溶液:称取在800℃灼烧过的光谱纯五氧化二铌10毫克放于石英坩埚中,加入4克焦硫酸钠,先在高温电炉上熔3—4小时,然后移至苯灯上熔融至透明,冷却。将坩埚放入200毫升烧杯内,用80毫升15%酒石酸溶液加热浸取,冷却,移入200毫升容量瓶中,用水稀释至刻度,摇

匀。此溶液每毫升含50微克五氧化二铌。溶液可保存半年。

工作溶液 每毫升含1微克或2微克五氧化二铌。取适量上述溶液用6%酒石酸-0.5%硫酸溶液稀释制成。此溶液可保存两星期。

0.1M EDTA-Ca溶液 称取5.6克氧化钙放于100毫升烧杯中,加入34毫升1:1盐酸加热溶解。称取37.2克EDTA二钠盐溶于800毫升水中,将氧化钙溶液倒入其中,加入34毫升20%氢氧化钠,用水稀释至1000毫升,此溶液pH为4.4左右。

0.4M EDTA-Ca溶液 称取4.48克氧化钙放入100毫升烧杯中,加入27毫升1:1盐酸溶解。称取29.7克EDTA二钠盐溶于100毫升水中,加入27毫升20%氢氧化钠,将钙溶液倒入其中,用水稀释至200毫升。

盐酸 2M 吸取167毫升浓盐酸放于1000毫升容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

溴酚兰指示剂,0.1%溶液 称取0.1克溴酚兰溶于20毫升乙醇中,用水稀至100毫升。

50%酒石酸溶液:称取500克酒石酸加热溶于500毫升水中,冷却后稀释至1000毫升。

5-Br-PADAP溶液:0.05%乙醇溶液。

镁溶液,每毫升含5毫克氧化镁 称取分析纯 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25克溶于水中,稀释至1000毫升。

(以上试剂均用二次蒸馏水配制)

二、实验方法

吸取含有0.00、0.50、1.0、2.0、3.0、4.0……10.0微克五氧化二铌的标准溶液分别放入50毫升比色管中,用6%酒石酸-0.5%硫酸溶液补加至5毫升,加入0.1M EDTA-Ca 1.5毫升,摇匀。加入一滴溴酚兰指示剂,用20%氢氧化钠和10%盐酸

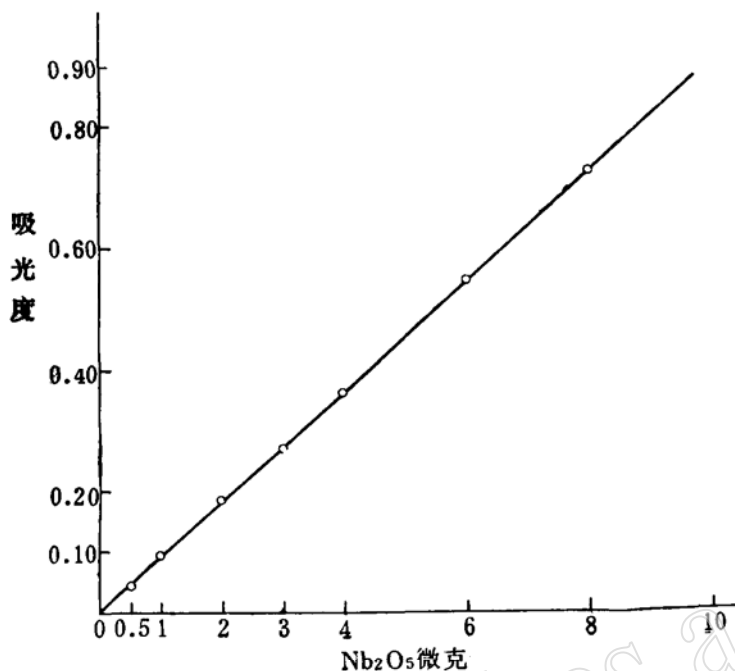


图1 工作曲线

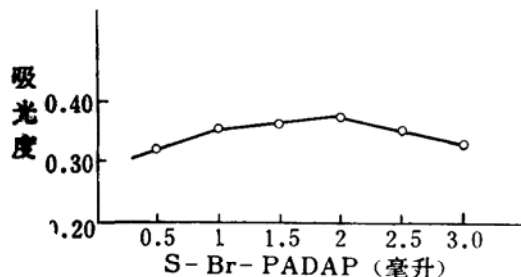
调节溶液颜色由蓝变成黄色, 然后加入3毫升50%酒石酸, 1毫升2M盐酸, 2毫升0.05%5-Br-PADAP乙醇溶液, 用水稀至25毫升, 摇匀。在沸水浴上加热5分钟, 自然冷却后加入6毫升正丁醇, 萃取一分钟, 放置1小时, 有机层用SP 1700 B分光光度计, 1厘米比色杯, 于600毫微米处进行测定, 工作曲线见图1。

三、条件试验

以下试验都是加入4微克五氧化二铌。

1. 显色剂用量

按实验方法加入不同量的0.05%5-Br-PADAP, 试验结果说明加入1—2.5毫升吸光度相近, 而2毫升最高, 我们选用加入2毫升。结果见图2。

图2 显色剂用量的影响 (4微克Nb₂O₅)

更正: 上图中S应为5

2. 酒石酸用量

按实验方法加入不同量酒石酸, 如图3所示, 在25毫升体积中含酒石酸2.4—8%时(即存在0.6—2克)基本成直线, 高于8%时吸光度随酒石酸用量增加而逐渐降低。为了抑制铌的发色反应, 选用了7.2%酒石酸浓度。

3. 掩蔽剂0.1M EDTA-Ca用量

比较了CyDTA、EDTA、EDTA-Ca的掩蔽效果, 经试验CyDTA析出沉淀较多。EDTA加入3毫升以上就有沉淀析出, 测得数据也不稳定。EDTA-Ca较好, 故选用此试剂。

按实验方法加入不同量0.1M EDTA-Ca, 试验结果说明2毫升以内无影响, 2毫升以上吸光度偏低(图4), 并有沉淀析出, 选用了1.5毫升。

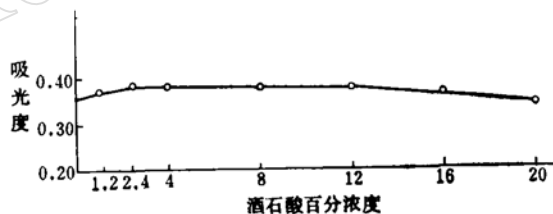


图3 酒石酸用量的影响

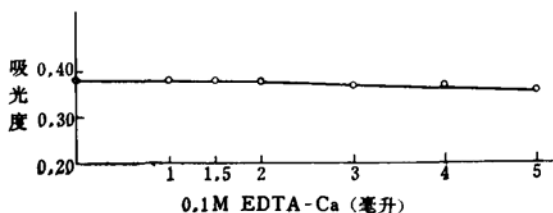


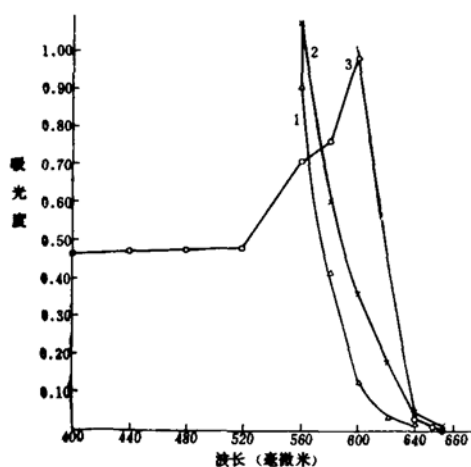
图4 EDTA-Ca用量的影响

4. 络合物吸收曲线

文献^[4]指出络合物反应最佳pH范围为0.5—3.5, 我们采用的条件为pH1.7左右, 由于酒石酸的缓冲能力较强, 经试验从2.4—20%浓度, pH在2—1.3之间变动。按实验方法绘制吸收曲线, 在水相分别以水和试剂空白作参比, 如图5所示最大吸收在600毫微米。

5. 萃取溶剂的选择

本文试验了醇类、酯类、苯等的萃取, 结果是

图 5 吸收曲线 (Nb_2O_5 10 微克)

1. 5-Br-PADAP-酒石酸 (以水作参比)
2. 5-Br-PADAP- Nb_2O_5 -酒石酸 (以水作参比)
3. 5-Br-PADAP- Nb_2O_5 -酒石酸 (以试剂空白参比)

正丁醇、异丁醇最佳,与文献^[4]一致,戊醇其次。此络合物不被酯类、苯所萃取。

6. 络合物显色的温度

文献^[3]指出室温显色约需一小时吸光度可达最大值,沸水浴上加热 5 分钟显色完全。试验说明室温 (14℃) 下显色放置 4 小时仍不完全,在沸水浴上加热 5—10 分钟吸光度一致,选用了加热 5 分钟。

7. 络合物稳定性试验

按实验方法准确加入 6 毫升正丁醇萃取一分钟,放置半小时后将有机层吸入 10 毫升干比色管中进行测定。实验结果表明在 40 小时内是稳定的。

8. 共存离子的影响及消除

按实验方法进行了 26 种元素和化合物干扰试验,其中干扰最严重的是铂、钽、钴;铂 5 微克,五氧化二钽 1 微克,钴 0.2 微克就有影响。

(1) 钽干扰的消除:钽与 5-Br-PADAP 有发色反应,吸光度比铌弱 7—9 倍。加大酒石酸浓度可以抑制钽的发色反应,反应溶液中有 1.8 克酒石酸时可允许有 5 微克五氧化二钽,有 2.8 克酒石酸时可允许 10 微克五氧化二钽存在。一般在试样中铌与钽的比例为 10:1,个别的稍高些,故选用 1.8 克酒石酸 (50% 加 3 毫升)。

(2) 钴干扰的消除:文献^[4]提出可用邻啡罗啉掩蔽钴,经试验发现加入此试剂对铌吸光度有所降低,经试验加入 1 毫升 1% 邻啡罗啉可掩蔽 1 微克钴,铌的吸光度降低 3%;加 2 毫升 1% 邻啡罗啉可掩蔽 5 微克钴,铌的吸光度降低 7%。一般在试样中钴的含量约为 0.00x%,按本法取样量加入 1% 邻啡罗啉 1—2 毫升可以消除干扰。

试验表明:三氧化二铁单独存在时最高允许量为 15 毫克;三氧化二铝单独存在 40 毫克无影响 (未试最高量)。而铁铝共存时两者之和最高允许量为 15 毫克。共存元素最高允许量见表 1。

共存元素最高允许量 (4 微克 Nb_2O_5)

表 1

元素名称	计算形式	允许量 (毫克)	元素名称	计算形式	允许量 (毫克)	元素名称	计算形式	允许量 (毫克)
Fe	Fe_2O_3	15	V	V_2O_5	0.5	Co	Co	5 (微克)
Al	Al_2O_3	40	Sc	Sc_2O_3	0.4	Ni	Ni	0.6
RE	稀土氧化物	2	Ta	Ta_2O_5	10 (微克)	Sn	Sn	40 (微克)
Th	Th	1	Cr	Cr_2O_3	0.1		SO_4^{2-}	175
U	U	0.5	MgO	MgO	24		$\text{Cl}^- (\text{NaCl})$	100
Ti	TiO_2	2	Mn	MnO	0.1		$\text{Cl}^- (\text{KCl})$	20
Zr	ZrO_2	1.5	Cu	Cu	1		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100
W	WO_3	0.5	Pb	Pb	0.5		$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	200
Mo	MoO_3	0.5	Zn	Zn	2		PO_4^{3-}	25

样 品 分 析

一、分析手续 (按文献^[5]制备试液)

称取 25 毫克—0.2 克样品放于预先称有 0.5 克碳

酸钠的高铝坩埚中,加入 1.5—2 克过氧化钠,拌匀,在碳棒炉中熔融,冷却。放入 200 毫升烧杯中,加入 50 毫升沸水提取,洗出坩埚,加入 5 毫升镁溶液 (每毫升含 5 毫克氧化镁),用水稀至 100 毫升。加入 15 克氯化钠、2 克氢氧化钠,在低温电炉上煮沸

10—15分钟赶过氧化氢。取下稍冷,用水冲洗杯壁至100毫升左右,搅匀后放置过夜。沉淀用致密滤纸过滤,用2%氢氧化钠-2%氯化钠洗烧杯沉淀各5次,用水洗一次烧杯及沉淀,然后将滤纸贴在烧杯壁上,用玻棒将沉淀刮入杯中,用沸的6%酒石酸-0.5%硫酸溶解滤纸上的沉淀,再用沸水冲洗滤纸及烧杯,最后体积控制为25毫升,弃去滤纸。将烧杯置电热板上煮沸后,打开表皿蒸发至10毫升左右,取下冷却,转入25毫升容量瓶中,用水稀释至刻度摇匀。干过滤,滤液保存测定铌、钽之用。

吸取试液2—5毫升放于25毫升或50毫升比色管中,不足5毫升的补加6%酒石酸-0.5%硫酸至5毫升,加一滴20%磺基水杨酸溶液,边摇边滴加0.4M EDTA-Ca溶液至黄色(含铁量很少可不加),再加入1.5毫升0.1M EDTA-Ca,一滴溴酚兰指示剂,用

20%氢氧化钠、10%盐酸调pH由蓝变成黄色。加入3毫升50%酒石酸,1毫升2M盐酸,2毫升0.05% 5-Br-PADAP乙醇溶液,每加一试剂均需摇匀,用水稀释至刻度摇匀。在沸水浴上加热5分钟,自然冷却后准确加入5毫升(或6毫升)正丁醇萃取一分钟,放置半小时后用1厘米比色杯在SP 1700 B分光光度计上波长600毫微米处测量吸光度。

标准曲线的绘制

吸取含有0.00、0.50、1.0、2.0、4.0……10.0微克五氧化二铌的标准溶液,分别放于25或50毫升比色管中,用6%酒石酸-0.5%硫酸溶液补至5毫升,以下操作按样品分析手续进行。

二、分析结果

进行了硅酸盐、铁矿、锰钛铁矿的分析,质量

样 品 分 析 结 果

表 2

矿种及编号	Nb ₂ O ₅ %		矿种及编号	Nb ₂ O ₅ %	
	原 结 果	本 法		原 结 果	本 法
硅酸盐			硅酸盐7	0.0049	0.0052
粤铌钽6低	0.054	0.053	8	0.0032	0.0037
硅酸盐1*	0.22	0.22	9	0.0024	0.0024
2	0.011	0.012	锰钛铁矿	1.44	1.43
3	0.0074	0.0074	铁矿 B-K-1*	0.080	0.079
4	0.015	0.017	铁矿 B-K-3*	0.098	0.099
5	0.0043	0.0045	铁矿 B-K-4*	0.100	0.099
6	0.0016	0.0015			

(注1)*系冶金部标准样品。粤铌钽6低系地质部管理样。

(注2)原结果为丹宁—硅胶沉淀分离后硫氰酸盐比色测得。系殷萍君、夏月莲分析数据。

本法的精密度 含量0.054%;变动系数为4.9%;含量0.0064%变动系数为4.4%

符合要求,结果见表2。

讨 论

1. 如25毫升比色管刻度较高,上部空隙小,加入5毫升有机溶剂后不便萃取时,也可采用50毫升比色管,加入6毫升正丁醇萃取。

2. 如样品中含有钴,则在加入溴酚蓝调pH后加入1—2毫升1%邻啡啉,一般加1毫升,含钴在1微克以上加2毫升,标准曲线中也同样加入。

3. 注意所取试样溶液钽含量不得超过10微克,在试液中钽含量在6—10微克时,需加入50%酒石酸5毫升。

4. 采用正丁醇萃取铌-5-Br PADAP-酒石酸

三元络合物,灵敏度提高近5倍,能够满足目前地质样品的要求。如矿样含铌量较高,则不用萃取,在水相直接测定,测定范围0—50微克。

参 考 文 献

- [1] Гусев С. И., Щурова Л. М., ЖАХ, 21(9), 1042—1049 (1966)
- [2] Елинсон С. В., Мальцева Л. С., ЖАХ, 22(1), 79—85 (1967)
- [3] 史慧明等 铌-5-Br-PADAP-羟基酸体系混合型络合物的研究及测定合金钢中微量铌(全国岩矿测试会议交流资料)(1980)
- [4] 陈祥彬、李春兰 5-Br-PADAP 分光光度法测定铌, 全国岩矿测试会议交流资料(1980)
- [5] 吴曼君 地质汇报第1期, 5—13页, (1964)

Extraction-Spectrophotometric Determination of Niobium at Microgram level in ores with 5-Br-PADAP

Wu Manjun

Abstract

A method of determination of niobium in the form of Nb-Br-PADAP-tart-rate complex extracted with n-butyl alcohol is described. The interference of tantalum is eliminated by increasing the amounts of tartaric acid, and the color is stable for at least 40 hours. The detection limit is 0.01 $\mu\text{g/ml}$, and the C. V. % is 4.9% for 10 determinations with sample containing 0.054% of Nb_2O_5 .

小 经 验

岩石中锶钡的光谱定量分析

本文采用中型水晶摄谱仪测定岩石中 Sr、Ba, 测定范围 0.005—0.3%, 单次摄谱 22 次, 变动系数 Sr 为 1.7%, Ba 为 5.0%。其工作条件为:

1. 采用人工合成基体制备标准, 组成为 SiO_2 75%, Fe_2O_3 5%, Al_2O_3 8%, CaCO_3 5%, MgSO_4 2.5%, Na_2CO_3 2%, K_2SO_4 2%, MnO_2 0.1%。混合物在马弗炉中 900℃ 灼烧 2 小时;

2. 缓冲剂: C:KCl:S=60:30:10 内含 Cr_2O_3 0.02% Eu_2O_3 0.001% 分别作 Sr、Ba 的

内标; 样品与缓冲剂之比 1:6, 装入 $2.5 \times 3 \times 0.7$ 毫米的杯形电极, 对电极为圆锥形, 以交流电弧激发, 15 安, 曝光 60 秒;

3. 天津 I 型相板, 分析线对

$\text{Sr} 4607.3 \text{ \AA} / \text{Eu} 4660.3 \text{ \AA}$

$\text{Ba} 4554.0 \text{ \AA} / \text{Cr} 4646.1 \text{ \AA}$

试验了氧化铁含量 50%, 氧化钙 40%, 氧化铝、氧化镁各 30%, 氟化钠, 硫酸钾各 20% 时, 对测定结果均无影响。

广东地质局第九实验室 龚清云

小 经 验

把感耦等离子体光源粉末法由每次进样需点火 改进到不熄火

这个问题在感耦等离子体光源溶液法中不存在。一次点火, 逐个进样。但在双高频粉末法中每换一个样品, 需点一次火。因为粉末进样雾化器由双高频发生器和密封式雾化室两部分组成。换料时, 需打开密封式雾化室; 再一关闭时, 等离子体熄灭。这就难以保持精度好, 一般需采用内标。再者每次点火, 需要稳定, 拖长时间。我们在实践中发现只

要在关闭封式雾化室的瞬间, 将载气加大到不少于 1.6 升/分, 仍能保持等离子体不熄灭, 关闭后载气又复原到原来采用的 0.4 升/分, 这个过程只需 1—2 秒钟就能完成。做到不熄火后, 通过试验, 精度得到改善。每设一块谱板, 缩短了 1/3 的时间, 如果动作熟练, 也可相应节约氩气, 降低分析成本。

湖南地质局实验 陈小署