

錫礦中微量鈮的比色測定

姜日輝

我們知道錫礦中僅含微量鈮〔1〕。用過氧化氫法測定〔2〕不但靈敏度不夠,且受鉬鈦干擾。如用磷鈮酸法〔3〕則靈敏度亦不夠高,且礦樣中含有較大量硅時,會增加直接測定的困難。最近蘇聯 И.Г.ЧЕНЫШЕВ-СКОГО〔4〕提出用鉍試劑法測定鋼中的鈮,但由於錫礦中大量鉍及其他干擾元素的存在,使測定手續複雜化。普通測定微量鈮所用的抽提法〔5〕,例如用哥羅芳提取8-羥基喹啉與鈮生成之化合物,由於錫、鉬等之存在,抽提時有大量沉澱,使操作不能順利進行。

蘇聯 А.И.Поломаев 提出的聯吡啶〔6〕用於測定岩石

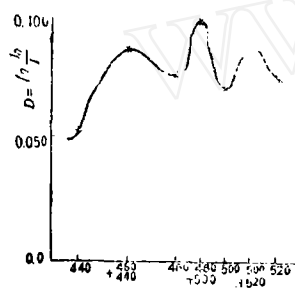
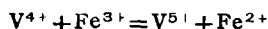


圖 1 比色溶液消光度
曲綫圖(28°C, V8r/25ml)
科偉581型光电比色計
比色層厚度0.5cm

及礦石中的鈮,反應靈敏。但我們的實驗証明,由於錫礦中大量干擾元素的存在,其顏色非常穩定。特別當溫度高於 35°C 時,色度激烈減弱。

蘇聯 А.И.Поломаев 及 Л.Л.Рамина 提出用亞鉄聯吡啶法〔7〕測定鉄礦石中的鈮,它是基於

在鹼性或弱鹼性溶液中四價鈮與三價鉄發生氧化還原反應:



反應中產生當量的亞鉄與 α , α' 聯吡啶構成可溶性的深紅色絡合物〔8〕 $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]^{2+}$,反應很靈敏,且具有特效。我們的試驗結果証明:將測定容積縮小,並改變某些操作條件,可用以測定錫礦中的鈮。我們用鉄坩堝、過氧化鈉代替用鉬坩堝碳酸鈉分解礦樣。並在浸取液加熱煮沸下,加入少許硫化鈉可完全分離唯一的干擾元素 Cu^{2+} 。我們還應用在鹼性液中加入氯化鉍分離鉍以代替氨基三乙醇法〔9〕掩蔽鉍。

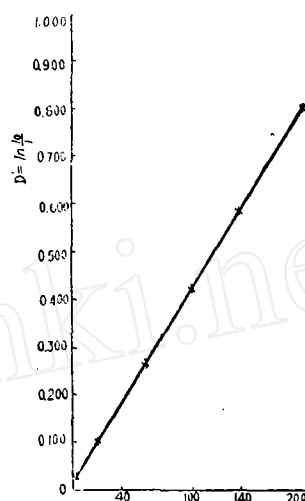


圖 2 標準曲綫圖 (28°C) V r/25ml.
·國產科偉581型光电比色計
濾光鏡480+500. 比色層厚度0.5cm

用國產科偉 581 型光电比色計時,溶液對 480+500 藍綠色濾光鏡有最大消光度(見圖 1)。在一定範圍內(1~200rv/25ml, (遵守蘭勃-比爾定律,見圖 2))。

實驗過程:

1. 所需試劑及其配制:

標準鈮溶液: 0.2285g NH_4VO_4 溶于蒸餾水, 並稀釋至 1000ml, 則此液每 ml $\approx 100rv$ 。

將此液稀釋 10 倍, 則得每 ml $\approx 10rv$
8% $NaNO_2$: 8g $NaNO_2$ (C.P) 溶于 100ml 冷水中, 藏於暗色瓶內。

0.25% 聯吡啶: 0.25g α , α' 聯吡啶 (A.R) 溶于熱水中稀至 100ml (必要時加幾滴濃硫酸助溶)。

NH_4Cl (A.R), 脲 (C.P), Na_2O_2 (固粒 C.P)
HCl (1:1)

2. 比色條件試驗:

我們的試驗說明,溫度對顯色沒有影響,絡合物之顏色在長時間內穩定。此外確定 $NaNO_2$ 用量應在 1~3 ml, $NaNO_2$ 還原時鹽酸酸度應為 2~10% (以體積計), 放置時間不應少於 15 分鐘, 脲用量為 1g, 放置時間不應少於 15 分鐘, Fe^{3+} 加入量為 120r (若鈮之最高含量為 200r 時則需加入 240r) 聯吡啶用量為 1ml, 顯色十五分鐘後達最大深度, 日久不褪。顯色時溶液 PH 值對色度之影響見表 1。

溶液pH值对色度之影响 (以 50r/25ml V 为例)

表 1

pH 值	1	2	3	4	5	6~7	8	9	10
消光度	0.055	0.135	0.238	0.238	0.238	0.238	0.238	0.238	不显色

从表 1 可看出: 显色时适宜的 pH 值为 3~9, 联吡啶之显色反应为特效的, 我们进行了锡矿中常存强酸及强碱性溶液中均不显色或不完全。元素试验, 其结果见表 2。

3. 干扰元素及其分离试验: 资料指出 Fe^{2+} 与

从表 2 结果可看出: Cu^{2+} 能与联吡啶形成蓝绿色

各干扰元素对铜之测定影响:

表 2

干扰元素名称	Cu^{2+}					WO_3	MoO_4^{2-}	CrO_4^{2-}	
加入量(mg/25ml)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	5.00	15.00	10.00	0.10 1.00
含铜量(γ /25ml)	50	48	紫	蓝紫	蓝绿	50	49	50	50 49.5
误差($\Delta\gamma$ /25ml)	0	-2				0	-0	0	0 -0.5

MnO_4^-	Al^{3+}	Fe^{3+}	NO_2^-		Pb^{2+}	Ti^{4+}	Sn^{4+}	Zn^{2+}	檸檬酸
5.00	10.00	5.00	0.10	0.10	2.00	2.00	5.00	5.00	2.00
50	30	50	48	45	50	50	50	50	35
0	-20	0	-2	-5	0	0	0	0	-15

络合物而干扰; Al^{3+} 由于在调节 pH 值时生成氢氧化物沉淀吸附铜而使结果偏低, 因此显色前 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 必须分离。柠檬酸不应存在, NaNO_2 必须完全去除, 否则均会使测定结果偏低。 WO_3 , MoO_4^{2-} , MnO_4^{1-} , CrO_4^{2-} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} 等没有干扰, 其中 Na_2WO_4 在酸化时发生 H_2WO_4 沉淀, 但在显色时随

NH_4OH 加入而溶解。 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 分离结果见表 3。

表 3 结果说明: 我们所选用的分离方法是可行的。但必须注意: NH_4Cl 必须在分离 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ 后

 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{7+} 的分离

表 3

干扰元素	Cu^{2+}			Al^{3+}				Mn^{7+}	
加入量 (mg)	2.0	5.0	10.0	5.0	10.0	10.0	10.0	5.0	10.0
分离法	Na_2S	Na_2S	Na_2S	NH_4Cl	NH_4Cl	胍基	三乙醇	H_2O_2	H_2O_2
加入铜 (γ)	50	50	100	50	100	50	100	50	100
测得值 (γ)	50	50	99	50	99.5	50	100	50	100
误差 ($\Delta\gamma$)	0	0	-1	0	-0.5	0	0	0	0

加入。否则在氨性液中铜酸盐将与之共沉淀。同时加入 NH_4Cl 之试液不应加热煮沸, 也不应放置过久, 否则亦将使结果偏低。

4. 矿样分析手续: 试样 0.5000g 于铁坩埚中加入 3.5g 过氧化钠熔融。熔融物用沸水浸取于 150 ml 烧杯中。加入 2~3 滴 3% 过氧化氢小心煮沸 1 分钟。若煮沸之溶液蓝绿色不褪者即表示有 CuO_2^{2-} , 则需加入 5~10 滴 Na_2S , 再继续煮沸 1 分钟。冷却,

移置于 100ml 容量瓶中, 并用水稀至标线, 摇匀, 迅速用干滤纸滤入干烧杯中, 吸取中间滤液 5~10ml (视含量而定) 于小烧杯中, 加入 0.5~1.0g NH_4Cl , 用定性滤纸 (9cm) 滤入 25ml 比色管中。用水吹洗至 15ml。加入 4ml 1:1 HCl , 2ml 8% NaNO_2 , 摇匀放置 15 分钟。然后加入 1g 脲素以分解过剩之 HNO_2 , 不时摇动并放置 15 分钟。

加入 1 ml 联吡啶, 1 ml Fe^{3+} (120 或 240 γ Fe^{3+})

搖勻。分三次加入約 1.50ml 濃氨水（每次加入后充分搖勻），這時溶液的 PH 值應在 3—9 之間（必要時用 PH 試紙試之），否則繼續加入氨水至顯色完全。用水稀至刻度，搖勻，放置 15 分鐘后比色。按其標準曲線（見圖 2）查出含鉬量，然后按下式計算：

$$V_2O_5\% = 1.6285 \times 0.004A$$

式中：A 為從圖 2 查出之含鉬量；1.6285 系為由 V 換算為 V_2O_5 的系數。

標準曲線用標準鉬溶液（1~200r/25ml）在相同條件下測定、繪制之。

礦樣分析數據見表 4。

礦 樣 分 析 數 據

表 4

礦樣編號	聯苯胺法 測 得 值	加入標準鉬 %	加入雜質 (ml)	聯吡啶法測得值	誤 差 (%)	光 譜 分 析 結 果
1	0.013	0	Cu10.0	0.012, 0.013, 0.013	0	大 Si Mg Al Fe Na W
	0.013	0.020	Cu10.0	0.034, 0.031, 0.033	+0.001	小 Mn Ni Cr Ca
	0.013	0.200	Cu10.0	0.210, 0.210, 0.211	-0.003	微 Ti Cu V Ba
	0.013	0.400	Cu10.0	0.408, 0.407, 0.405	-0.006	痕 Th Li Co
2	0.002	0		0.003, 0.003, 0.004	+0.001	
3	0.001	0		0.002, 0.002, 0.0015	+0.001	
4	0.014	0	Cu10.0	0.014, 0.013, 0.013	-0.001	大 Si Fe Al Na
	0.014	0.200	Cu10.0	0.210, 0.209, 0.210	-0.004	小 Mn Ni Cr Ti W
	0.014	0.400	Cu10.0	0.410, 0.410, 0.412	-0.003	微 Th Cu V Li Ca
5	0.015	0		0.015, 0.014, 0.015	0	痕 Ta Sn Ce Ba
6	0.004	0		0.004, 0.005, 0.005	+0.001	
	0.004	0.020		0.025, 0.025, 0.024	+0.001	
7	0.000	0	Cu10.0	0.000, 0.000, 0.000	0	大 Si Mg Al K Na
	"	0.004	"	0.004, 0.003, 0.004	0	小 Mo W Ti Ba Li
	"	0.020	"	0.021, 0.021, 0.021	+0.001	微 Mo Cr Cu Sn Pb Zn Ga Be
	"	0.100	"	0.100, 0.098, 0.101	0	痕 Bi Co Ca Zr Ag
	"	0.250	"	0.245, 0.248, 0.246	-0.004	
	"	0.400	"	0.395, 0.395, 0.397	-0.004	

5. 优 点:

(1) 本法可測 V_2O_5 範圍為 0.0002~1.000%，再現性良好，且具有特效。

(2) 用硫化鈉分離銅，氯化銨分離鉬，結果良好，手續簡便。

(3) 用鉄坩堝以过氧化鈉熔融可代替鉑坩堝以碳酸鈉熔融。

(4) 測定容積小，消耗試劑少。

(5) 測定手續簡便，迅速，結果準確。可供其他礦石分析參考。

参 考 文 献

- [1] А. И. Покомарев 礦物岩石化學分析法 164 (1955)
- [2] [3] Е. Ф. 貝尼柯娃著，張蘊珍譯，化學世界(1957年第6期)；梁樹叔譯德國煉鉄學會方法化學世界(1954年第10期) Е. Б. Севдэл 微跡金屬比色分析(1953)
- [4] Н. Г. Ченывевского, ЖАХ 2, (1958)
- [5] Ю. А. Черныхов и Б. М. Лобкина, зав. лаб. 4 (1950)
- [6] И. П. Алимарин ЖПХ 17, 83 (1944)
- [7] А. И. Покомарев и Л. Л. Ратина, зав. лаб. XXI, 8, (1955)
易宪武譯，化學世界(1957年第6期)
- [8] Б. А. Казаринова, зав. лаб. VII, 10 (1938)
- [9] М. В. Либерман, зав. лаб. 2, 147 (1958)