

鈦 的 比 色 測 定

万 子 李全謀

鈦的有色反应虽然很多,但用作鈦的比色测定并不合适。文献曾介绍鈦的荧光测定,此法既不特效,要求的条件亦甚严格。A. E. Eberle 等提出用茜素磺酸钠显色测定鈦的分光光度法,由于茜素磺酸钠亦非鈦的特效试剂,故 Eberle 等综合了 Miller、Fisher 及 Peppard 等的方法,使所有的干扰元素与鈦分离。该法首先用磷酸三丁酯萃取分离稀土,然后,用铁试剂——三氯甲烷萃取除去铁、钛、锆、锡……等杂质,更以钼为载体用酒石酸钼沉淀鈦,最后再用磷酸三丁酯萃取而与钼分离。当矿样中有钼存在时,分离的手续则更为繁琐。

考虑到如直接用铜铁试剂——三氯甲烷萃取后,溶液中可能剩下的仅钼、铀、铝、钙、镁及稀土等元素,这些元素除钼及铀外,均不被磷酸三丁酯所萃取。故当矿物中没有钼及铀存在时,经过这样萃取后,便可直接用磷酸三丁酯萃取以纯化鈦。工作中途看到波波夫测定鈦的方法,发现与我们拟议的步骤基本上相同。

Furman 及 Fritz 等曾提到鈦可以被铜铁试剂——乙酸乙酯,三氯甲烷或苯和异戊醇所萃取。试验中我们证实了降低萃取时的酸度为 5% 左右,鈦也可与铁、钛、锆……等一併分离,与 Fritz 的结论相符,这就使分析手续大为简化。最后我们用光电比色计完成鈦的比色测定。

實 驗 部 份

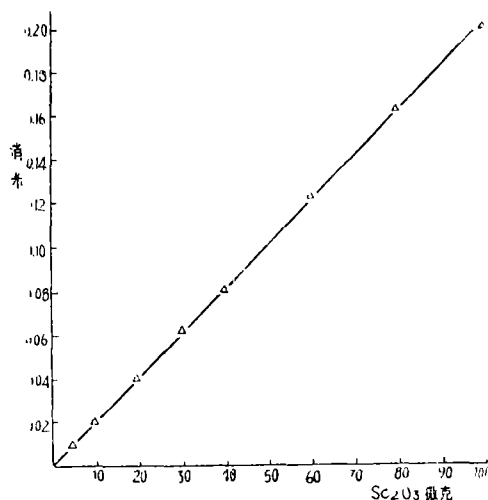
一、鈦與茜素磺酸钠有色物的标准曲线:

分别取不同鈦量的溶液于一系列 100 毫升容量瓶中,用水稀释至约 50 毫升,加入 1 毫升 10% 乙硫醇酸及 2 毫升 0.1% 的茜素磺酸钠,以稀氨水及盐酸调至溶液刚变成蓝紫色,之后加入 5 毫升醋酸铵缓冲液 (PH=3.5),用水稀释到刻度,混匀,于 Dr. B. Lange V 型光电比色计上用绿色滤光片于 100 毫升液槽中测定其消光。结果绘于图中。由图中可以看出, Sc_2O_3 自 5 至 100 微克间成一直线,符合比尔定律,且颜色稳定,在五小时内无显著差别。见表 1

表 1

鈦与茜素磺酸钠有色物的颜色稳定度

$Sc_2O_3 r$	消 光 E		
	1/2 小时	2 小时	5 小时
10	0.018	0.019	0.020
40	0.080	0.081	0.085
100	0.198	0.198	0.201



鈦与茜素磺酸钠有色物的曲线

二、磷酸三丁酯 (T. B. P) 萃取鈦的试验

用 T. B. P. 自 9M 以上的盐酸液中萃取鈦, 可与稀土分离, 盐酸浓度愈大鈦的萃取率愈高。T. B. P. 在临用前应加以处理, 除去其中微量的磷酸丁酯及磷酸二丁酯等不纯物, 否则萃取效果不好。Peppard 等提出用 5% Na_2CO_3 溶液处理二次, Coddling 则建议先以 0.1M $Na_2Cr_2O_7$ 及 0.1M HNO_3 混合液处理后, 再用 10% 的 Na_2CO_3 洗涤, 之后更以水洗二次。波波夫等用两倍体积的 10% Na_2CO_3 处理后, 再用等体积的水洗一次。在我们的试验中发现利用 Coddling 法进行处理后效果最好。T. B. P. 的分层也较为迅速。

取不同量的鈦液于小烧杯中, 蒸干后, 加入 15 毫

升的濃鹽酸，轉入 100 毫升的分液漏斗中，加入 10~15 毫升的 T. B. P. 激烈振搖 2 分鐘，之後棄去鹽酸層，有機層再用濃鹽酸洗三次。有機層中的鈦用 40 毫升水反萃。水液中殘留的 T. B. P. 用 10 毫升乙醚洗滌。此後溶液在燒杯中加熱逐去乙醚，按前述方法比色。結果列於表 2

表 2

磷酸三丁酯萃取，則得 Sc_2O_3 結果

加入 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{mg})$	0.005	0.010	0.030	0.040	0.060	0.080	0.100
測得 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{mg})$	0.005	0.009	0.029	0.043	0.058	0.080	0.100

表 2 結果說明鈦的萃取是完全的。

三、鈦及其他雜質的分離

Eberle 等對鈦的分離系於硝酸介質中用亞汞作載體使鈦成碘酸鹽沉澱而除去。鐵、鈦、鋯等雜質則用銅鐵試劑——三氯甲烷萃取。

Furman 等曾提到在 10% 的鹽酸液中鈦——銅鐵試劑用乙酸乙酯萃取時接近完全的分離，但經我們重複的結果並未得到預期的目的，鈦的萃取率僅達 50% 左右，或甚至更低。

Fritz 等提出在 pH 0.3~0.8 的鹽酸中，鈦、鐵等可被銅鐵試劑——苯及異戊醇定量地萃取，也可用三氯甲烷代替此混合溶劑。我們在 4%，5%，6% 的鹽酸酸度中進行試驗，結果列於表 3 中。

表 3

不同酸度時鈦的萃取率

加入 $\text{ThO}_2(\text{mg})$	HCl%	測得 $\text{ThO}_2^*(\text{mg})$	萃取率 %
0.054	4	0.007	87.0
0.118	4	0.006	94.8
0.236	4	0.003	98.7
0.054	5	0.008	85.0
0.118	5	0.010	91.5
0.236	5	0.006	97.4
0.236	6	0.006	97.0
0.054	6	0.007	88.8
0.118	6	0.006	94.8

* ThO_2 的測定系將用銅鐵試劑——三氯甲烷萃取後的水液蒸至近干，干渣用 1 毫升鹽酸 (1:1) 及少許水溶解，轉入 25 毫升容量瓶中，之後加入 9% 的酒石酸溶液 2 毫升，10% 的鹽酸乙酸 1 毫升，0.15% 的鈦試劑 2 毫升，以水稀釋至刻度，于光電比色計上測定其消光。

表 3 結果說明此酸度範圍內鈦的萃取率在 85~98% 之間，鈦量較高時，萃取率也較高。於是我們確定以 5% 的鹽酸酸度作為分離的條件。銅鐵試劑需品質優良的白色片狀結晶方可合用，變質的試劑萃取雜質的效果不好，且試劑本身也難於被除去。

為了探究在 5% 酸度萃取鈦時能否引起鈦的損失，以及有鐵、鋁、鈦等雜質存在時鈦的回收情況。我們又作了列於表 4 中的一些試驗，結果說明在此酸度時，銅鐵試劑萃取鈦的損失甚微，而在有雜質存在時，鈦的回收亦甚滿意。

表 4

于 5% HCl 中有鈦及雜質存在時測得 Sc_2O_3 結果*

編號	加入 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{mg})$	加入 $\text{ThO}_2(\text{mg})$	加入雜質量 mg	測得 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{mg})$	偏差
1	0.020	0	—	0.019	-0.001
2	0.020	0	—	0.017	-0.003
3	0.020	0	—	0.017	-0.003
4	0.020	0.054	—	0.018	-0.002
5	0.020	0.054	—	0.022	+0.002
6	0.020	0.054	—	0.019	-0.001
7	0.020	0.118	—	0.019	-0.001
8	0.020	0.118	—	0.021	+0.001
9	0.020	0.118	—	0.017	-0.003
10	0.020	0.344	—	0.020	±0.000
11	0.020	0.344	—	0.022	+0.002
12	0.020	0.344	—	0.021	+0.001
13	0.040	0.236	Fe100; Al75;	0.040	±0.000
14	0.040	0.236	Ca75; Mg25;	0.037	-0.003
15	0.040	0.236	Mn25; Ti1.5;	0.038	-0.002
16	0.080	0.118	Bi2.5; Pb5;	0.085	+0.005
17	0.080	0.118	Zn1.0; Sn2.5;	0.078	-0.002
18	0.080	0.118	Mo2.5; Cr0.5;	0.082	+0.002
			Co2.5。		
19	0.010	—		0.009	-0.001
20	0.010	—		0.011	+0.001
21	0.050	—		0.048	-0.002
22	0.050	—		0.045	-0.005
23	0.090	—		0.092	+0.002
24	0.090	—		0.097	+0.007

* (1) 1~12 號的試驗系萃出鈦後的溶液即顯色測定 Sc_2O_3 。

(2) 13~24 號中的雜質用銅鐵試劑三氯甲烷萃出後，更用磷酸三丁酯萃取，測定 Sc_2O_3 。

(3) 19~24 號用銅鐵試劑三氯甲烷萃取時，系在 10% 的鹽酸介質中進行。

四、礦樣測定結果

礦樣按後面所述方法進行分析，結果列於表 5 中。

表 5

黑鎢礦中 Sc_2O_3 測定結果

礦樣編號	測 得 Sc_2O_3 %
W001	0.074; 0.076; 0.077; 0.074
W002	0.018; 0.020; 0.022; 0.017
W005	0.050; 0.050; 0.054; 0.056; 0.058。
W010	0.070; 0.070; 0.076
委 9	0.042; 0.038
委 31	0.038; 0.043

五、測定方法

必需試劑：（一般試劑從略）

1. 銅鐵試劑（分析純），白色片狀晶体。
2. 磷酸三丁酯（特純），商品試劑臨用前按下述方法處理，用多少處理多少。取需用量的磷酸三丁酯於分液漏斗中，先以等體積含有 0.1M HNO_3 及 0.1 $\text{MK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶液振搖約 30 分鐘，待分清後棄去水層，其次用等體積 10% NO_3CO_3 處理二次，每次振搖約 15 分鐘。最後再用等體積蒸餾水洗滌二次。殘余的水滴用干濾紙片吸取盡，經過這樣處理後之磷酸三丁酯乃可應用。

3. 茜素磺酸鈉：0.1%，過濾後使用。
4. 醋酸鈹緩沖液：50 克醋酸鈹溶於 150 毫升水中，用濃鹽酸調至 $\text{PH}=3.5$ ，再用水稀釋到 250 毫升（每 50 克醋酸鈹大約需用 48.6 毫升鹽酸）。

5. 乙醚醇酸：10%。

6. 鈦標準液：秤取 Sc_2O_3 0.05 克溶於 25 毫升濃鹽酸中，用水稀釋至 500 毫升。或秤取煅去水份之 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1371 克溶於 25 毫升鹽酸中，用水稀釋至 500 毫升。

吸取上述任一溶液 10 毫升，用水稀釋至 100 毫升，此液 1 毫升相當於 0.01 毫克 Sc_2O_3 。

分析手續：

秤取 0.5~1.0 克礦樣於鎢坩堝中（注 1），用 8~10 倍 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$ (1:1) 熔融，待試樣分解完全後，冷卻，置坩堝於燒杯中，以 200 毫升水浸取，坩堝洗淨後移去。

向浸出的溶液加入鹽酸，至酸化後過量 10 毫升，加熱至黑色顆粒消失。之後，加入 10 克氯化鈹，並用鈹水中和至有濃氨味（注 2），煮沸至沉淀凝聚，靜置片刻，經快速濾紙過濾，沉淀用 2% NH_4Cl （含有

2% NH_4OH ）熱溶液洗滌四、五次，棄去濾液。

沉淀以少量熱水洗入燒杯中，加 6 毫升濃鹽酸將沉淀溶解，之後用水稀釋於 100 毫升之容量瓶中。

吸取 10~15 毫升 (Sc_2O_3 10~120r) 溶液於 100 毫升分液漏斗中，加入 1~2 克固體銅鐵試劑，激烈振搖約半分鐘，立即加入 10~25 毫升三氯甲烷（注 3），振搖一、二分鐘，待分層後棄去有機層，向水液中再加入 0.5~1 克銅鐵試劑並用三氯甲烷萃取。若第二次加入銅鐵試劑後沉淀很少或溶液不變色，可不再加入第三次銅鐵試劑。水層繼續以 5~10 毫升三氯甲烷洗三、四次，至最後一次三氯甲烷層無色為止。

水溶液移入小燒杯中，蒸干（注 4），注入 15 毫升濃鹽酸溶解干渣。酸液轉入 100 毫升分液漏斗中，以 10 毫升純制過的磷酸三丁酯萃取鈦。鹽酸層棄去，每次再以 10 毫升濃鹽酸洗滌有機層三次，然後用 40 毫升水反萃有機層中的鈦。水層移入另一分液漏斗中，用 10 毫升乙醚洗滌殘留的磷酸三丁酯。洗過的水液轉入小燒杯中，加熱逐去乙醚。溶液移至 100 毫升容量瓶中，加入 1 毫升 10% 的乙醚醇酸，靜置數分鐘，注入 2 毫升 0.1% 的茜素磺酸鈉並滴加氨水，仔細中和至恰變成蓮紫色，加入 5 毫升醋酸鈹緩沖液，用水稀釋至刻度，混勻。在光電比色計上用綠色濾光片，於 3.5（或 5.0）cm 厚度的比色槽中測定溶液的消光。空白溶液自磷酸三丁酯萃取起與分析樣品按同樣步驟制备。

標準曲線可按實驗部份（一）節所述直接制备，不必經磷酸三丁酯萃取步驟。

結 論

1. 提出了在 5% 鹽酸介質中用銅鐵試劑——三氯甲烷萃取的方法，在此情況下，鈦與鐵、鈦、鎢……等雜質一同除去。鈦被萃取的量在 85~98% 之間。免去了用碘酸鹽沉淀鈦的繁雜手續。

2. 省去了 Eberle 在用銅鐵試劑——三氯甲烷萃取後用酒石酸鈹沉淀鈦及鈹的步驟，對鈦的測定並無影響。

3. 礦樣中含有鈦時，用本法不能消除其干擾。

4. 方法的最大誤差不超過 ±15%。

注：（1）易溶于酸的礦石可不必用鹼處理。酸溶後即用氫氧化鈹沉淀。

（2）此處系除去鎢礦樣品中析出的鎢酸。

（3）銅鐵試劑極易分解，加入 CHCl_3 後可阻止它的分解，否則以後 CHCl_3 層很難洗到無色。

（4）蒸干時若有紅色沉淀析出，系銅鐵試劑未完全萃出之故，此時可加入 1~2 毫升濃硝酸，及不含有磷酸等雜質的純 H_2O_2 可將顏色褪去。