

PAR 比色法测定 矿石中的微量钴

桂林冶金地质研究所 蒋月瑾 张玉清

近年来,应用 1-2 (吡啶偶氮)-间苯二酚钠 (简称 PAR) 作为测定钴的灵敏试剂发表了不少文章。由于 PAR 与许多金属离子均能生成有色络合物,特别是铁、铜、镍对测定钴有严重干扰,一般都用萃取法、纸层法来分离干扰元素。我们根据 A. И. Бусев 的介绍,用硫代硫酸钠和 EDTA 掩蔽铜、镍;应用氟化钠消除铁的影响。

笔者着重在干扰元素的掩蔽及其消除和显色条件等方面做了一些工作,并应用于不同矿种矿石中微量钴的测定,结果良好。

实验部份

一、试剂与仪器

1、标准钴溶液:

称取 0.1000 克金属钴 (99.90%), 用 10 毫升硝酸 (1:1) 加热溶解, 移入 1000 毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液 1 毫升相当于 0.1 毫克钴。吸取上述溶液 50 毫升于 1000 毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 本溶液 1 毫升相当于 5 微克钴。

2、柠檬酸铵:

30% 溶液, 以氨水调至 pH = 8。

3、醋酸钠:

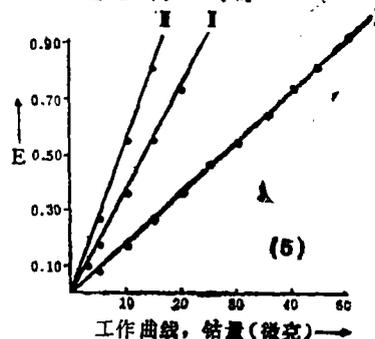
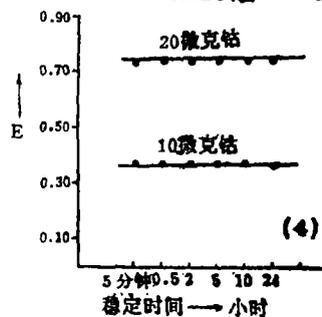
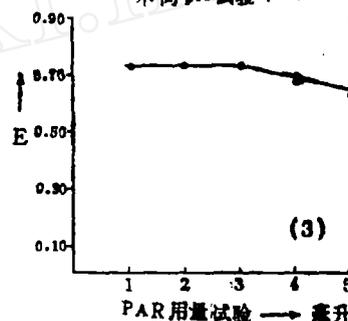
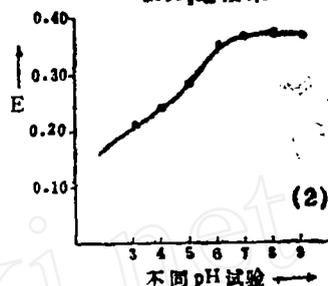
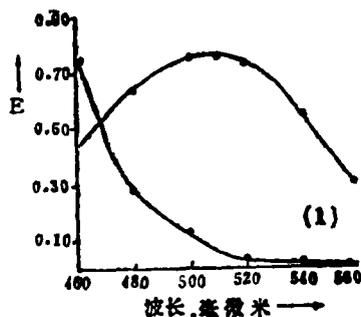
20% 溶液 (混浊时需过滤)。

4、硫代硫酸钠:

20% 溶液, 过滤后使用。

5、PAR:

1- (2-吡啶偶氮)-间苯二酚钠 0.025% 水溶液, 用氢氧化钠调至 pH = 8。



液池: I-1厘米; II-2厘米; III-3厘米

6. EDTA:

15%溶液,以氨水调至pH=8。

7. 72型分光光度计。

二、显色条件

试验方法:于50毫升容量瓶中加入5毫升20%醋酸钠、2.5毫升0.025%PAR,摇匀,用水稀至刻度,于72型分光光度计测定,波长510毫微米,液池2厘米。

1.吸收曲线:取10微克钴按试验方法显色,选择不同波长,测出吸收曲线。图1(吸收曲线)表明络合物在波长510毫微米处呈现最大吸收。

2.pH的影响:由图2结果表明,钴与PAR络合物在pH6~9时具有最大吸收峰,

且显色时间快,颜色稳定,故选用pH8为宜。

3.PAR用量试验:取20微克钴,其他试剂不变,加入不同量的0.025%PAR显色,用量在1~3毫升间可获最高消光。采用2.5毫升为宜。

4.稳定时间:取10、20微克钴,显色后放置不同时间测定光密度,图4表明常温下络合物可以稳定24小时。

5.工作曲线:取1.0~20.0微克钴分别于50毫升容量瓶中,按操作手续中显色条件进行,从图5可知:钴量在1.0~20.0微克/50毫升范围内符合比耳定律(2厘米液池)。测定灵敏度为0.0011微克Co/cm²(510mμ)

三、共存离子的影响及消除方法

Fe³⁺含量高于0.1毫克时有干扰。我们应用氟化钠除铁,实验证明100毫克铁用2克氟化钠可基本消除。铜的干扰应用硫代硫酸钠掩蔽(见表1)。Ni—PAR络合物在加热情况下被EDTA所破坏而消除其影响。当锌存在时,加入PAR显色后必须放置5分钟,然后加EDTA。其他常见的阳、阴离子均无干扰(见表2)。

硫代硫酸钠掩蔽铜用量 表1

钴微克数	铜毫克数	20%Na ₂ S ₂ O ₃	消光值
10		2毫升	0.37
10	1.0	4毫升	0.375
10	2.0	8毫升	0.38
10	2.5	10毫升	0.38

共存离子的影响(各份均加入5微克钴) 表2

加入离子	加入毫克数	测得钴微克	加入离子	加入毫克数	测得钴微克
Cu ²⁺	0.5	5.0	Cd ²⁺	5.0	5.0
	2.5	5.0	Pb ²⁺	5.0	5.1
Fe ³⁺	0.1	5.1	Ca ²⁺	10.0	5.1
	0.2	5.6	Mg ²⁺	5.0	5.0
Ni ²⁺	0.2	5.0	Mo ⁶⁺	5.0	4.8
	0.5	5.3	Bi ³⁺	5.0	5.0
V ⁵⁺	0.5	5.1	Ti ⁴⁺	2.5	5.5
Al ³⁺	10.0	4.9	Zn ²⁺	5.0	5.0
Sb ³⁺	1.0	5.0	Mn ²⁺	10.0	5.1
W ⁵⁺	1.0	4.8	SO ₄ ²⁻	500	5.1
Cr ⁶⁺	5.0	5.2	NO ₃ ⁻	500	5.0
As ⁵⁺	5.0	5.0	Cl ⁻	500	5.0
Sn ²⁺	2.0	5.1	IO ₄ ⁻	5.0	5.0
Nb ⁵⁺	0.1	5.0	NaF	200	5.0

矿样分析结果 表3

矿样名称	PAR结果%	亚硝基R盐结果%	矿样名称	PAR结果%	亚硝基R盐结果%
钴土矿	0.069, 0.067	0.068	锰矿	0.372, 0.396	0.380
硫钴精矿*	0.208, 0.224	0.216	3923原矿	0.013, 0.014	0.013
铜矿*	0.260, 0.255	0.270	伟晶岩	0.021, 0.022	0.021
鄂铜中*	0.012, 0.013	0.012	伟晶岩	0.009, 0.009	0.010
铁矿*	0.025, 0.024	0.023	超基性岩	0.007, 0.006	0.010
基性辉长岩*	0.003, 0.003	0.003	超基性岩	0.013, 0.013	0.013
硫化矿	0.006, 0.0055	0.008	锰矿	0.065, 0.068	0.070
黄铁矿	0.52, 0.50	0.50	闪锌矿	0.011, 0.012	0.012

* 为标样

分析手续

称0.1~0.2克矿样于150毫升烧杯中,加入10毫升盐酸加热煮沸(如是硅酸盐矿样,加少许氟化钠),加3~5毫升硝酸,继续加热至矿样分解完全。蒸发近干用水吹洗表皿和烧杯,加水30~40毫升,煮沸使盐类溶解,加1~2克氟化钠(视铁含量而定),煮沸1分钟,冷却移入100毫升容量瓶中,以水稀至刻度,摇匀。干过滤,吸取2~20毫升分液于50毫升容量瓶中,加4毫升30%柠檬酸铵,4毫升20%硫代硫酸钠(摇动1分钟促使 Cu^{2+} 还原,如仍有铜的蓝色,补加硫代硫酸钠,直至蓝色消失),加5毫升20%醋酸钠,2.5毫升0.025%PAR放置2~3分钟,加3毫升15%EDTA,用水稀释

至刻度,摇匀。在70~80℃水浴上加热10分钟,冷却,用72型分光光度计测定,波长510毫微米,液池2厘米。

结 语

1、本文拟定了应用氟化钠除铁,硫代硫酸钠掩蔽铜,EDTA消除Ni、Zn、V、Al、Bi、Pb等干扰元素的影响,不经预先将钴富集分离,而直接应用PAR显色测定,灵敏度达0.0011微克 Co/cm^2 ,为亚硝基R盐法的四倍。

2、通过对铁矿、锰矿、钴土矿、铜矿和岩石的分析,结果尚为满意。方法对镍的允许量较小(不超过0.5毫克),故镍含量太高时结果易偏高。

* 分析铜矿时,加热温度不能超过75℃,否则易混浊。

正 稿

本刊热烈欢迎从事地质工作的广大工人、技术人员和干部的来稿。稿件内容可包括以下几方面:

(一)国内外地质勘探工作发展动向,特别是我国广大冶金地质工作者在毛主席革命路线指引下,运用毛主席的哲学思想开展找矿、勘探工作的经验。

(二)冶金工业所需铁、铜、稀缺矿种和其它矿种的矿床地质、成矿规律、找矿标志、勘探方法的论述,以及在找矿、评价、勘探实践中的新发

现、新认识和理论探讨。

(三)矿产资源的综合利用、岩矿鉴定、物探、化探、钻探技术、分析化验等方面的经验交流及其发展动态。

(四)有关专业新技术、新设备、新仪器的介绍或讲座,以及技术革新、修旧利废的成果和经验。

来稿请寄:广西桂林103邮政信箱。

本刊编辑部