

二溴苯芴酮高灵敏度胶束增溶 分光光度法测定微量钛

陈淑群 容庆新 潘庆洪 苏一凡 黄南哲
(化学系)

摘 要

二溴苯芴酮是测定钛的高灵敏而且具有较高选择性的显色剂。在 pH1.2—1.9 且有 CTAB 存在时,试剂与 Ti(IV) 生成可溶性红紫色 1:2 络合物。

许多金属离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Be^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Th^{4+} 、以及 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、酒石酸根、柠檬酸根、草酸根、抗坏血酸等都没有干扰,少于 0.5 毫克的 F^- 及 0.05 毫克的 NO_2^- 也没有妨碍。有抗坏血酸、硫酸羟胺及碱离子存在时,可以掩蔽下列数量(毫克)的金属离子: Sb(III) (0.025)、Sn(IV) (0.006)、Mo(VI) (0.002)、W(VI) (0.015)、Nb(V) (0.0035)、Ta(V) (0.005)、 Ge^{4+} (0.002)、V(V) (0.012)、 Fe^{3+} (17)、Cr(VI) (4)、Zr(IV) (0.03)。

拟定了测定纯铝、铝合金、合金钢、铬铁矿和超基性岩中微量钛的测定方法。溶样后即可直接测定,操作简便,结果满意。

测定钢铁、合金、岩矿中微量钛的分光光度法,目前主要用过氧化氢法、二安替比林甲烷法、变色酸法等^[1-2],这些方法灵敏度都不够高。目前,岩矿中低含量钛的测定亦有采用萃取光度法,如钛-硫氰酸盐-二苯胍法^[3]等,但手续较繁琐。最近,有用水杨基荧光酮和溴化十六烷基三甲基铵胶束增溶光度法测定钛的报导^[4],灵敏度很高,但钨干扰严重,且对某些试验条件亦无详细介绍。1978年 Атнович 等^[5]介绍了新的显色剂二溴苯芴酮的制备方法及其性质。我们在参考此文的基础上合成了二溴苯芴酮(DBPF),并详细研究了用 DBPF 测定钛的条件。当有阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)存在时,DBPF 与 Ti(IV) 生成一种可溶于水且灵敏度极高的紫红色 Ti(IV)-DBPF-CTAB 胶束三元络合物。该络合物形成的 pH 为 1.2—1.9、最大吸收峰在 570nm,摩尔吸光系数为 1.91×10^6 , $\Delta\lambda = 70\text{nm}$ 。还详细研究了外界离子的影响及消除干扰的方法。并应用此法测定了矿石、纯铝、铝合金及钢铁中微量钛。实验证明,此法不但操作简便快速,条件易于掌握,而且方法的选择性以及分析结果的准

本文1982年9月收到,苏一凡、黄南哲为该校81届毕业生。

确度及重现性均令人满意,是目前光度法测定钛的一种灵敏度最高的方法;对于矿石及高纯金属中微量钛的测定,尤有实际意义。

实 验 部 分

(一) 主要试剂与仪器

1, 钛标准溶液: 称取0.2085克烘干的光谱纯 TiO_2 于烧杯中, 加入10克硫酸铵及15毫升浓硫酸, 加热至 TiO_2 全溶, 冷却, 将溶液移入盛有约100毫升水的250毫升容量瓶中, 冷后用水稀至刻度, 摇匀。此溶液为500微克Ti/毫升(储备液)。

吸取上述储备液10毫升, 以5%硫酸准确稀释至1升, 得浓度为5微克Ti/毫升的工作液。

2, $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 二溴苯芴酮溶液: 称取48毫克二溴苯芴酮, 加入40—50毫升95%乙醇及2毫升6M硫酸, 于水浴上温热及搅拌使全部溶解后, 加1毫升10%硫酸羟胺, 以95%乙醇稀释至100毫升, 放在棕色瓶中保存。此试剂可以稳定五天(如不加硫酸羟胺, 则试剂溶液只能稳定一天半)。

3, 4%CTAB溶液: 称取4克CTAB于烧杯中, 加入10毫升95%乙醇, 搅拌使大部分溶解后, 加水至100毫升, 再搅拌至全部溶解为止(冷天如有结晶析出, 可在水浴上温热溶解后再使用)。

4, 0.1%百里酚蓝溶液: 0.1克指示剂溶于100毫升50%乙醇中。

其余试剂均为二级纯。

仪器为西德Opton PM4型分光光度计、72型分光光度计、雷磁25型酸度计。

(二) 实验条件

实验方法:

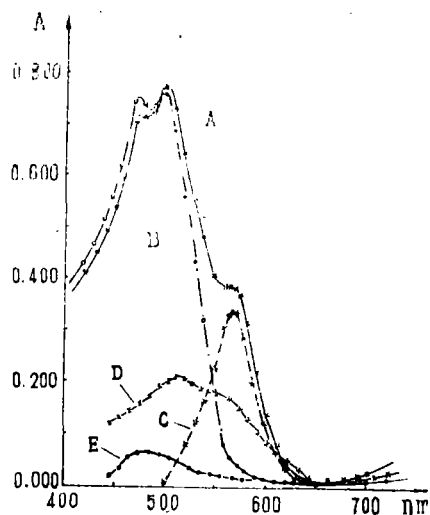
取含钛的溶液于25毫升容量瓶中, 加入1滴百里酚蓝指示剂, 滴加2N NaOH至溶液由红变为浅橙红色(如NaOH过量使溶液变成黄色甚至呈蓝色, 可用1N H_2SO_4 回滴), 然后加入1N H_2SO_4 1毫升, 4%CTAB 5毫升以及 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 二溴苯芴酮溶液2毫升, 以水稀至刻度, 摇匀。5分钟后, 以试剂空白作参比, 于570nm处, 用0.5厘米比色皿测量其吸光度。

1. 吸收曲线,

Ti(IV)-DBPF为红色沉淀, 加入CTAB后, 则生成一种颜色极深且易溶于水的紫红色Ti(IV)-DBPF-CTAB三元络合物。最大吸收峰在570nm, $\Delta\lambda = 70\text{nm}$ (见图C)。在此波长下, 试剂的光吸收很小, 因此测钛的灵敏度很高。

2. 酸度试验,

pH1.2—1.9时, 吸光度最大且恒定, 相应于在实验中指示剂变色后加入0—2.2毫升1N H_2SO_4 的酸度范围, 故一般在操作中加入1N H_2SO_4 1毫升, 此时pH~1.5。



- A、络合物吸收曲线(水作参比)；
 B、DBPF—CTAB吸收曲线(水作参比)；
 C、络合物吸收曲线(试剂空白作参比)；
 D、Ti(IV)—DBPF吸收曲线(1%阿拉伯胶存在下以试剂空白作参比)；
 E、DBPF吸收曲线(1%阿拉伯胶存在下以水作参比)。

吸收曲线图

[Ti(IV)]: $4.2 \times 10^{-6} M$; [DBPF]: $8.0 \times 10^{-3} M$;
 [CTAB]: $2.2 \times 10^{-2} M$; pH 1.5; 比色皿0.5cm.

3、显色剂用量:

DBPF浓度在 5.2×10^{-5} — $1.3 \times 10^{-4} M$ 时,吸光度最高且恒定,相当于25毫升总体积中加入 $1 \times 10^{-3} M$ DBPF 1.3—3.2毫升。一般加入2毫升。

4. CTAB用量:当加入4% CTAB 4毫升时,吸光度达到最高值。CTAB量即使达15毫升,吸光度仍保持恒定。一般加入5毫升。

5、显色温度及时间:

温度在20—80℃时,显色后2分钟即可达到最大吸光值。低于20℃,显色需3—4分钟才完全;>80℃显色,吸光度降低。

6、络合物的稳定性:

温度降低,络合物的稳定性增加。在15℃下可稳定1.5小时;夏天温度>25℃时,稳定40分钟。

7、乙醇用量的影响:

在25毫升中只能加95%乙醇的量4毫升(包括所用试剂含的乙醇在内)。超过4毫升,吸光度开始下降。

8、工作曲线:

分别吸取1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0毫升的钛标准液按实验方法操作。实验表明,Ti(IV)量为0—7微克/25毫升时服从比耳定律。表观摩尔吸光系数为 1.91×10^5 。

9、络合物的组成:

前面谈过Ti(IV)-DBPF为一不溶于水的红色沉淀。当我们在5微克Ti(IV)试液中先加入1%中性阿拉伯胶5毫升,再加入 $1 \times 10^{-3} M$ DBPF 2毫升,并用水稀至25毫升时,得一橙(红)色溶液,此溶液放置2分钟后逐渐变浑浊(试剂空白亦是如此,且更快

变浑),而且颜色加深。当颜色稳定后,离心分离,所得清液呈红紫色,沉淀为棕(红)色(与试剂空白的沉淀颜色相似,故估计此沉淀为析出的过量试剂,亦可能含有部分不溶的Ti(IV)-DBPF络合物)。将所得清液对试剂空白(分出沉淀的试剂清液)作吸收曲线,其 $\lambda_{max} \sim 520\text{nm}$ (见图D);而有CTAB存在时,络合物的 λ_{max} 为570nm,比Ti(IV)-DBPF红移了50nm之多,而且吸光度显著增高。由于中性阿拉伯胶对Ti(IV)-DBPF只起分散作用,因此作者认为有CTAB存在时,生成的是Ti(IV)-DBPF-CTAB三元胶束络合物。

用连续变化法及平衡移动法测得Ti(IV)-DBPF的络合比均为1:2。至于Ti(IV)-CTAB的络合比至今尚未能确定。这是由于CTAB量少时易产生浑浊,且发色较慢,虽同时加入保护胶体,亦不能完全阻止溶液变浑。

10、共存离子的影响及干扰的消除:

(1)试验了十几种阴离子及近三十种阳离子的影响。实验结果表明,本法测钛有较高的选择性。在含5微克Ti/25毫升的溶液中,下列数量(毫克)的物质不干扰测定:

酒石酸(80),柠檬酸根(350),苹果酸(100),硫酸羟胺(200),盐酸羟胺(300,但显色慢,15分钟才完全),草酸根(1),EDTA(5,但显色慢,需30分钟才完全),抗坏血酸(250), NO_2^- (0.05), NO_3^- (90), H_2O_2 (5), H_3PO_4 (145), SiO_2 (5.5), BO_3^{3-} (5)*, F^- (0.5), Cl^- (200), Br^- (75)。

当有抗坏血酸、硫酸羟胺及 F^- 作掩蔽剂时,下列数量(毫克)的阳离子不干扰:

Ca^{2+} (30), Mg^{2+} (10), Be^{2+} (7), Zn (50)*, Cu^{2+} (20), Pb^{2+} (1), Mn^{2+} (0.25), Co^{2+} (10)*, Ni^{2+} (5), Cd^{2+} (20)*, Fe^{3+} (17), Al^{3+} (30), Bi^{3+} (0.015), Sb (Ⅲ)(0.025), Ce^{3+} (1.5)*, La^{3+} (5)*, Y^{3+} (5)*, Sn (Ⅳ)(0.006), Ge (0.002), Th^{4+} (0.8)*, V (Ⅴ)(0.012), Nb (Ⅴ)(0.0035), Ta (Ⅴ)(0.005), As (Ⅴ)(0.075), Mo (Ⅵ)(0.002), W (Ⅵ)(0.015), Cr (Ⅵ)(4), Au^{3+} (0.1)*, Ag^+ (0.05), Zr (Ⅳ)(0.03)。

(2) Fe^{3+} 与试剂呈深蓝色, Cr (Ⅵ)和 V (Ⅴ)使吸光度偏高。此三者的干扰可加入10%抗坏血酸1—2毫升掩蔽(由于 Cr (Ⅵ)还原为 Cr^{3+} 后呈蓝色,影响指示剂的观察,故当 Cr 量大于1毫克时,最好加2滴指示剂)。

(3) Sb (Ⅲ)、 Zr (Ⅳ)、 Ta (Ⅴ)、 Sn (Ⅳ)、 W (Ⅵ)干扰,可加0.4毫克 F^- 掩蔽。

(4) Mo (Ⅵ)、 Nb (Ⅴ)干扰,可于试液中先加10%硫酸羟胺1.5毫升及0.4毫克 F^- ,然后加指示剂并以 NaOH 调至浅橙红色后,放在沸水浴中加热10分钟,冷却,再加1毫升1N硫酸及其它试剂显色。

(5)若试液中 NO_2^- 量多时(>0.05 毫克),吸光值下降。可在试液调酸度后,加20%尿素5滴,于沸水浴中加热5—10分钟,如此可消除15毫克 NO_2^- 的干扰。

(6)由于 Zr (Ⅳ)、 Sn (Ⅳ)、 Sb (Ⅲ)、 Mo (Ⅵ)、 W (Ⅵ)、 Nb (Ⅴ)、 Ta (Ⅴ)均需加 F^- 掩蔽,但当这些离子与 Al^{3+} 共存时,因 Al^{3+} 与 F^- 络合,会使 F^- 的掩蔽作用大大降低。为此,可加入一定量的柠檬酸铵与 Al^{3+} 络合,以保证有足够的 F^- 掩蔽干扰离子。

(a)有1—30毫克 Al^{3+} 共存时,加入1.5毫升25%柠檬酸铵及0.4毫克 F^- ,如此可掩

注:(1)有●者表示没有做上限。

蔽50微克Zr(IV)、10微克W(VI)、8微克Ta(V)、6微克Sn(IV)及15微克Sb(III)。

(b)当 $Al^{3+} \leq 1$ 毫克时,加入0.5毫升25%柠檬酸铵及0.4毫克 F^- ,可掩蔽30微克Zr(IV)、10微克W(VI)、5微克Ta(V)、6微克Sn(IV)及15微克Sb(III)。

(c)对于Nb(V)、Mo(VI)的掩蔽,除加入柠檬酸铵及 F^- 外,尚需加入1.5毫升10%硫酸羟胺,调pH,于沸水浴上加热10分钟,冷却后再显色。

(三) 样品分析

1、铝合金及纯铝中钛的测定

准确称取约0.5克试样于烧杯中,加入1:1HCl15毫升,随即盖上表面皿,待剧烈反应停止后,缓慢加热至试样全部溶解(如有黑色不溶物,可滴加1毫升浓硝酸使之全溶,并加热除去氮的氧化物),冷却。加入1:1 H_2SO_4 6—7毫升,将溶液移入100毫升容量瓶中,以水稀至刻度,摇匀。(若有白色残渣可进行干过滤,取滤液分析)

吸取3—5毫升试液于25毫升容量瓶中,加1滴百里酚蓝指示剂,滴加2N NaOH至溶液由红变为浅橙红色,加入1毫升1N H_2SO_4 ,1毫升10%抗坏血酸、5毫升4%CTAB、 $1 \times 10^{-3}M$ 二溴苯酚2.0毫升,以水稀至刻度,摇匀。5分钟后以试剂空白作参比,用0.5cm比色皿于570nm下测量吸光度。(如试液含钛量很低时,可用较长的比色皿)

对于含Zr、Sb的铝合金中的钛的分析,可在上述所吸取的试液中先加1.5毫升25%柠檬酸铵及1滴百里酚蓝指示剂,滴加2N NaOH至溶液由红变为浅橙红色,然后加入浓度为0.2毫克 F^- /毫升的NaF溶液2毫升、1N H_2SO_4 1毫升、1毫升10%抗坏血酸,以下的试剂用量与操作方法均与上述的相同。

2、合金钢中钛的测定

准确称取0.1—0.2克钢样(视含钛量而定)于烧杯中,加入15毫升1:4 H_2SO_4 ,加热,并加入约1毫升王水,待试样全溶后,继续加热以除去氮的氧化物,冷却。加水40—50毫升,移入100毫升容量瓶中,以水稀至刻度,摇匀。

吸取1—3毫升试液于25毫升容量瓶中,加入1.5毫升10%抗坏血酸,1滴百里酚蓝指示剂,滴加2N NaOH至溶液由红变为浅橙红色后,加1毫升1N H_2SO_4 、5毫升4%CTAB、2.0毫升 $1 \times 10^{-3}M$ 二溴苯酚,放置5分钟后,以试剂空白作参比,于570nm下测量吸光度。

对于含Mo、V的合金钢中钛的测定是,吸取适量的试液,加入1.5毫升10%硫酸羟胺及2毫升NaF溶液(0.2毫克 F^- /毫升),1滴百里酚蓝指示剂,滴加2N NaOH至溶液由红变为浅橙红色后,于沸水浴中加热10分钟。冷却后加入1毫升1N H_2SO_4 ,以下操作步骤按合金钢分析方法进行。

3、超基性岩及铬铁矿中钛的测定

准确称取0.1—0.5克(铬铁矿称0.1克,超基性岩称0.5克)试样于银坩埚中(亦可用铂坩埚),加入5克 Na_2O_2 ,搅匀,再加入2克NaOH,将坩埚放入温度为 $520 \pm 10^\circ C$ 的马弗炉中加热熔融25分钟(空白3—5分钟)。取出坩埚,冷却后置于250毫升烧杯中,加入近沸的水约0.01毫升,随即盖上表面皿,待剧烈反应完毕后,取出坩埚并洗净。

将溶液置于电炉上加热煮沸约10分钟以除去 H_2O_2 。冷却。用定量滤纸过滤，沉淀用1% NaOH洗涤5—10次，弃去滤液。在滤纸上用15毫升1:1 HCl热溶液溶解沉淀，溶液置于100毫升容量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。（如有AgCl沉淀，可进行干过滤，取滤液分析）

吸取上述试液2—5毫升于25毫升容量瓶中，按“铝合金及纯铝中钛的测定”方法进行分析。

样品分析结果

标 样 名 称	Ti%	本 法 测 定 结 果 %
纯铝A ₀ （山东省冶金研究所标样）	0.0046	0.0047, 0.0046, 0.0046
纯铝A ₂ （同上）	0.0106	0.0104, 0.0104, 0.0103
铝合金LF ₁₂ （含Cu0.058%。 Sb0.013%。 Zr0.12%）	0.027	0.026 0.026 0.026
铝合金LY ₁₂ （含Cu4.37%。 Mn1.00%。 Ni0.022%）	0.020	0.021, 0.020, 0.020
合金钢 20MnTiB BH0613—1 （含Cr 0.18%。 Ni 0.21%。 Mn 1.55%。 B 0.0042%）	0.0736	0.0720, 0.0720
合金钢 35MoVA1TiRe BH79—12 （含Mo 0.43%。 Cr 0.0357%。 V 0.581%。 Al 0.673%。 Re 0.0488%。 Cu 0.070%。 Ni 0.172%）	0.706	0.705 0.699 0.693
1 Cr ₁₈ Ni ₉ Ti钢（钢铁研究总院标样） （含Cr18.15%。 Ni 8.87%。 Co 0.014%。 Mn 1.92%）	0.54	0.54, 0.55
超基性岩 DZΣ—1（西安地矿所标样） （含Cr ₂ O ₃ 1.57%。 Al ₂ O ₃ 0.67%。 Fe ₂ O ₃ 4.21%。 V ₂ O ₅ 0.007%。 NiO 0.32%。 CoO 0.012%）	0.008 (TiO ₂ %)	0.008, 0.008 (TOi ₂ %)
铬铁矿DZCr—1（西安地矿所标样） （含Cr ₂ O ₃ 49.44%。 Al ₂ O ₃ 12.06%。 Fe ₂ O ₃ 金铁16.31% V ₂ O ₅ 0.14%。 NiO0.14% CoO0.024%）	0.12 (TiO ₂ %)	0.12, 0.11, 0.11 (TiO ₂ %)

参 考 文 献

1. 朱益权, 理化检验, 1977, 5—6期, 55.
2. 地质部西安地质矿产研究所等编, 铬铁矿及超基性岩标准样品的研制及测试方法, 1980. p.131.
3. 周中华, 理化检验, 1981, 2, 20.
4. 沈含熙、王振清, 水杨基萤光酮—溴化十六烷基三甲基铵高灵敏度分光光度法的研究——微量钛与钨的测定, 中国化学会多元络合物分光光度分析论文摘要汇集, 1981.
5. Б.п.Антонович等, ЖАХ, 33(1978), 3, 458—463.

A Highly Sensitive Spectrophotometric Method for the Determination of Micro Amount of Titanium

Chen Shuqun Rong Qingxin Pan Qinghong

Abstract

Dibromophenylfluorone is a highly sensitive and selective spectrophotometric reagent for titanium. It reacts with Ti(IV) in slightly acid medium (pH 1.2-1.9) to form a soluble red-violet complex in the presence of cationic surfactant agent CTAB. This micellar sensitized complex has a maximum peak at 570 nm, $\Delta\lambda=70$ nm, and its molar absorptivity is 1.91×10^5 .

Many common ions such as Ca, Mg, Be, Zn, Cu, Pb, Mn, Co, Ni, Cd, Fe(II), Al, Bi, Ce(III), La, Y, Th and tartrate, citrate, oxalate, ascorbic acid, nitrate, phosphate, chloride, bromide and fluoride do not interfere. Certain amounts of Sb(III) (0.025mg), Zr(IV) (0.03mg), Sn(IV) (0.006mg), Mo(VI) (0.002 mg), W(VI) (0.015mg), Nb(V) (0.0035mg), Ta(V) (0.005mg), Ge(IV) (0.002mg), Cr(VI) (4mg), V(V) (0.012mg), Fe(III) (17mg) can be masked.

A new method for the determination of Ti in aluminum, aluminum alloy, alloy steel and chromite without separation is described.