

綠柱石中鉍的比色測定

陈永兆 刘群珍 陈志澄 郑丽碧

(化学系)

重量法測定鉍虽然准确,但費时,手續繁复,应用比色法进行測定,近年来已广泛地試驗,一般多是应用在測定低含量的鉍,現試提出一个能測定較高含量鉍的方法。

G. H. Osborn 等^[1]曾用硼砂在鉑坩堝中熔矿,用碱提取,过滤后在硼酸—氢氧化鈉介质中,用对一硝基苯偶氮甲苯二酚为显色剂,进行光度法比色測定。Pollock^[2]提出用氯化鈉熔矿,以硫酸除氟离子后,在酒石酸的碱性溶液中,加入上述显色剂进行比色。有建議在鉄坩堝中用过氧化鈉熔矿,过滤除去残渣,在弱碱性溶液中硼酸緩冲剂存在下,加入了 EDTA 二鈉盐及上述显色剂进行鉍的比色測定^[3]。G. H. Osborn^[1]等提出显色时溶液的碱度极为重要,范围頗窄,如碱度不够高,不能显色,但过高时显色剂本身呈棕色。根据文献^[2],我們发觉在硼酸緩冲液环境中顏色不显,可能由于碱度不够,加入酒石酸用刚果紅試紙以調节溶液的碱度則无色,再加入 3 毫升 20% NaOH (在 50 毫升溶液中),发觉亦影响鉍的显色。又用鉄坩堝熔矿时,氢氧化鉄沉淀过多,吸附大,影响測定。因此本法以鉑坩堝用 KHF_2 熔矿,用热水提取后使呈碱性,过滤除去少量的氢氧化鉄等,后以 EDTA 为掩蔽剂然后加入显色剂进行比色。曾用本法来測定鉍精矿,并与磷酸鉍鉍重量法^[4]比較,結果良好。

实 驗 部 分

I. 仪器: 单光電池比色計(英国 Unicam 厂出品), 1cm 比色槽。

药品: (1) 标准鉍溶液: 准确称取 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (二級, 北京試剂厂) 溶于 0.1% H_2SO_4 中, 使每毫升含 0.25mg BeO。

(2) 显色剂: 称 0.05 克对硝基苯偶氮甲苯二酚 (B. D. H. spot test reagent) 溶于 10 克 NaOH 溶液中, 充分攪拌, 过滤, 用水稀释到 500 ml。

(3) 5% 乙二胺四乙酸二鈉盐溶液

(4) 1%, 20% NaOH 溶液

(5) H_2SO_4 : 比重 1.84, 配成 1:1 的溶液

(6) KHF_2 固体

II. 鉍的显色条件的試驗:

(一)显色剂与铍络合的稳定性:

在50毫升容量瓶中,加4毫升标准铍溶液,10毫升EDTA二钠盐溶液,用刚果红试纸调节pH,使刚变为无色,加3毫升20% NaOH及10毫升显色剂,稀至刻度,在不同时间下测定其光密度。结果见表(一)

表(一)

时 間	即 測	3 小 时	24 小 时
D	0.260	0.260	0.263

颜色稳定,放置3小时后,光密度不变,放置24小时后,光密度基本上仍不改变。

(二)显色剂用量

按(一)法分别加入表(二)所列的显色剂量,然后测定光密度,结果如下:

表(二)

显 色 剂 量 (ml)	3	4	6	8	10	12	14	16
D	0.090	0.158	0.222	0.278	0.330	0.375	0.414	0.453

由表(二)可见显色剂量增加,光密度增大,因此显色剂量应严格控制。本法是在50毫升比色液中准确加入10毫升,經試驗在綠柱石的铍含量范围内,此量是适当的。

本显色剂固体状态时是紅棕色,曝于空气中或受热后呈黑褐色,配成溶液后呈黃棕色,在两星期內基本上稳定,两星期后色变浅。

(三)溶液碱度变化的影响:

测定方法如(一),不同之处只按表(三)加入不同量的20%NaOH溶液。

表(三)

碱度 (ml) 20%NaOH	0.5	1.0	2.0	3.0	3.5	4.0	5.0
D	0.057	0.085	0.100	0.098	0.096	0.087	0.085

从表(三)可见溶液碱度为影响显色的主要因素之一。而调节好比色液的碱度是一关键性的問題。

当加入2.0—3.0毫升NaOH时光密度最大,而且比較稳定,即在此碱度范围内显色最好,所以本法决定采取加入3毫升20%NaOH的碱度。

在采取本法碱度之前,曾以孔雀綠作指示剂调节溶液碱度,但孔雀綠不稳定,难控制所加的碱量,后改用硼酸加氢氧化鈉作緩冲液,此时pH等于10,但仍不显色。

因此用上法(即用加入20%NaOH 3毫升),这时的pH在11.5—12,显色最好。

(四)乙二胺四乙酸二钠盐用量的影响:

也按(一)法加入不同量的EDTA二钠盐溶液作試驗。

表(四)

EDTA-2Na (ml)	3	4	5	6	7	10
D	0	0	0	0.005	0	0

由表(四)可见其用量对铍的显色无影响,至于在分析过程中,应用多少毫升,则视试样中共存元素的量而决定,本法采用10毫升。

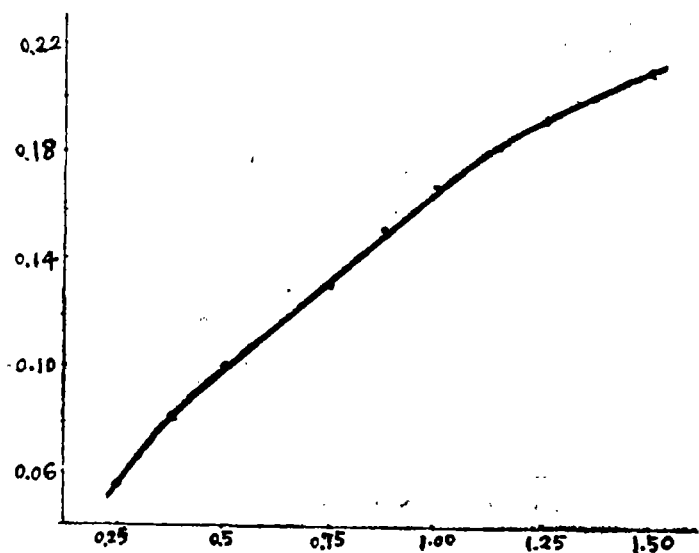
(五)测定范围

在50毫升容量瓶中加入表(五)的标准铍量及10毫升EDTA二钠盐溶液,也按(一)法测定光密度。

(表五)

标准铍量 (mg)	0.250	0.375	0.500	0.750	0.875	1.000	1.125	1.250	1.500
D	0.055	0.080	0.100	0.131	0.148	0.166	0.178	0.185	0.210

从图一发觉光密度与不同的标准铍量所得的曲线斜率是良好的。在50毫升比色液中,含BeO 0.5—1.125毫克,符合皮尔定律,所以本法适用于较高含量的测定。



图一

(六)干扰离子:

(i) Pb、Ca、Zn等在碱性溶液中大部分成为沉淀除去,余下的能与EDTA二钠盐络合,不起干扰。

(ii) Fe、Mn、Mg、Ti、Zr在碱性溶液中能生成氢氧化物沉淀而滤去。如果碱性很强时,Al³⁺成AlO₂⁻留在溶液中,当铝的量就是铍量的10倍,(在正常情况下是不可能的),经过多次测定,结果也只稍为偏高。

(iii) 据一般文献认为 Cu^{+2} 的存在干扰严重, 本法测定结果认为在碱性条件下大部分能成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀滤出, 溶于碱中的微量铜, 与 EDTA 络合, 使溶液呈微蓝色, 对比色不利。现所用的綠柱石含铜量极微, 在分析矿样的过程中, 观察不到有干扰。

(iv) 硅的存在据文献认为会使结果偏高, 但在本法中采用 KHF_2 熔矿, 用 H_2SO_4 除 SiF_4 的方法, 硅就不再存在于溶液中。

(v) 綠柱石的干扰离子以鉄较多, 在碱性条件下成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀除去, 但 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对铍吸附, 会使结果偏低, 所以需重沉淀一次, 以消除吸附。也曾试用酒石酸先把鉄络合, 但发现影响铍的显色, (酒石酸亦与铍络合了一部分)。如果酒石酸加入量适当, 既可以与鉄完全络合而除去干扰, 又不影响铍的显色, 但对未知的矿样来说, 酒石酸加入量是难以估计的。

III、矿样分析

标准曲线: 参阅图(一)

实验步骤: 称 3 克 KHF_2 在鉑坩埚内, 加入 0.5 克矿样, 用小玻棒搅拌均匀, 玻棒上的沾附物用少许 KHF_2 洗回到原坩埚内, 再盖上薄层的 KHF_2 , 用小火加热至没有气泡发生, 然后置于茂福炉内在 840°C 保温 20 分钟, 这时灰白色物变成白色带淡紫的熔块。以后分数次加 H_2SO_4 加热除净 HF (大约共加 H_2SO_4 5 ml 至无白烟发生), 至成黄色干固状。

用 80ml 热水浸提, 后加 4 克 NaOH , 这时白沉淀变为棕色, 过滤到 250ml 容量瓶中, 沉淀用 1% NaOH 洗涤 3 次。另用 1 : 1 H_2SO_4 溶解沉淀于原烧杯中, 用水冲洗滤纸, 滤液用 NaOH 沉淀, (用 20% NaOH 检验沉淀是否完全) 用水稀至体积约 60ml, 加热近沸, 冷后过滤到原容量瓶中, 用 1% NaOH 洗沉淀后稀至刻度。

吸取 2.5ml 上述制备溶液, 加 EDTA 二钠盐 10ml, 用 1 : 1 H_2SO_4 调至刚果红试纸刚变蓝色, 加 20% NaOH 3 ml, 对硝基苯偶氮甲苯二酚 10ml, 以水调至 50ml, 测光密度, 从工作曲线中查得 BeO 的含量。结果见表(六)

表(六)

采用方法	所测綠柱石中氧化铍的含量 %					平均含量 (%)	绝对误差
对硝基苯偶氮甲苯二酚比色测定法	10.25	10.20	10.28	10.29	10.27	10.26	0.2%
磷酸铍重量法	10.03	10.03	10.04	10.09	10.09	10.06	

从上结果看来, 本法比重量法稍偏高, 但在允许范围内, 而且能节省极多时间, 实有其优点。

在采用本法熔矿之前, 曾用镍坩埚加 NaOH 及鉄坩埚加 Na_2O_2 熔矿, 但所得的氢氧化物沉淀很多, 对铍吸附严重, 虽经重沉淀, 结果仍不好, 而且过滤困难, 浪费时间, 所以改用鉑坩埚加 KHF_2 法熔矿。

結 論

(i) 因为显色的碱度范围狭窄, 需严格控制, 发觉試液用刚果紅試紙調节酸度后, 加入3毫升20% NaOH最适宜, 此时 $\text{pH} = 11.5-12$ 。

(ii) 因显色剂本身有顏色, 故其加入量需十分准确, 本法以每50毫升中加10毫升为恰当。

(iii) 鉍与显色剂能立即形成絡合物, 且顏色稳定, 故能即測定或放置一段時間后測定, 工作方便。

(iv) 本法准确度亦高, 且能測定高含量的鉍。

(v) 如能縮减除HF的时间, 此法更快速, 可以从加入浓 H_2SO_4 量及控制除HF时间进行試驗, 以观察在何条件能使氟除尽。

参 考 文 献

- [1] G.H.Osborn, and W. Stross Metallurgia, (5) 3 (1944)
- [2] J.B.Pollock, Analyst, 81, 45 (1956)
- [3] 冶金工业部有色金属生产技术司編, 稀有金属分析法, 11—21頁, 1958年, 冶金工业出版社
- [4] 同上第8—10頁。