

4.5—二溴苯基荧光酮比色法测定锑

杨淑芬

(广东省地质局第九实验室)

安托诺维奇 B. II. 等^[1]合成了新的三羟基荧光酮的衍生物—4.5-二溴苯基荧光酮。研究了该试剂的酸碱性质及分光光度特性, 以及同某些离子的反应, 并报导了该试剂的合成方法, 但在分析上的实际应用至今尚未见报导。

我们按^[1]的手续合成了4.5-二溴苯基荧光酮, 研究了该试剂和 Sb(III) 反应的诸条件, 共存离子的干扰及其消除方法, 以及用二溴苯基荧光酮光度法测定矿物岩石中锑的可能性。

实 验 部 分

一、试剂及仪器

SP500型分光光度计

ELKO II 型光电比色计

4.5-二溴苯基荧光酮: 0.05%乙醇溶液

抗坏血酸: 10%水溶液(现配)

动物胶: 1%水溶液

磷酸三钠: 20%水溶液

各种干扰元素均配于20%硫酸中, 掩蔽物质均配成相应浓度的水溶液。

锑标准溶液 准确称取 Sb_2O_3 598.6 毫克, 加热溶于浓硫酸中, 用水转移于 500 毫升容量瓶中, 使最后硫酸酸度为 18N, 该溶液每毫升含 1 毫克锑。

每毫升等于 10 微克锑的工作溶液用上述溶液稀释, 最终浓度为 20% 硫酸。

二、试验结果及讨论

1. 锑(III)同 4.5-二溴苯基荧光酮络合物的吸收曲线

在 25 毫升比色管中, 加入 50 微克锑, 1 毫升 10% 抗坏血酸溶液, 2 毫升 20% 磷酸三钠, 1 毫升 1% 动物胶, 1:1 硫酸 4.5 毫升(使最后酸度为 4.5N), 摇匀, 加入 5 毫升显色剂用水稀释至刻度,

摇匀, 放置 30 分钟后于 SP500 型分光光度计, 1 厘米比色杯, 在不同波长处测定溶液的吸光度。结果见图 1。

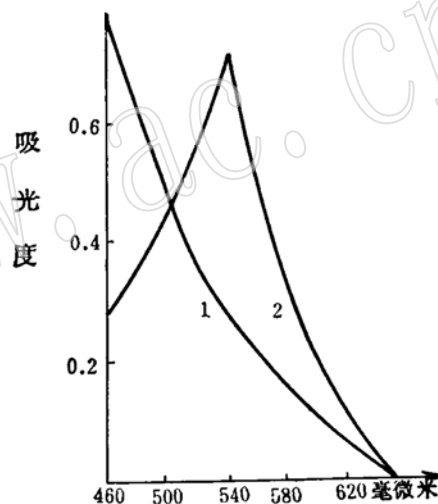


图 1 50 微克锑在不同波长的吸光度

由图 1 可见, 络合物的最大吸收值, 在 540 毫微米处, 该络合物在 8 小时内稳定, 据^[1]导, 该络合物组成为 1:1. $\epsilon_{540nm} = 4.33 \times 10^4$ 。

2. 酸度的影响

实验条件同 1, 只改变硫酸的浓度, 试验结果硫酸酸度在 1~4.5N 之间络合物的吸光度无明显变化, 为了提高选择性采用 4.5N。

为了消除钛等的干扰, 可提高酸度至 6N, 但灵敏度有所下降。而且酸度的变化会引起光密度的变化, 所以当提高酸度为 6N 时, 应严格控制最终酸度。

3. 动物胶的用量

三羟基荧光酮与元素的络合物在水相中不够稳定, 要加动物胶作保护剂, 因此实验了动物胶用

量。实验条件同1,只是改变动物胶的用量加入20微克铈;试验结果1%动物胶的加入1—2毫升时,光密度不变,本实验选用加入1毫升。

4. 乙醇用量的影响

没有加入乙醇时,显色溶液混浊,因为4.5-二溴苯基荧光酮不溶于水而溶于乙醇,所以乙醇的用量要考虑显色剂的用量,显色剂用量定为(0.1%)2.5毫升。但乙醇用量在3—7.5毫升范围内,吸光度值变化不大,多于此量或少于此量灵敏度均降低。故选用以0.05%显色剂加入5毫升。

5. 显色剂的用量

4.5-二溴苯基荧光酮配成0.05%乙醇溶液,50微克铈,实验条件同1,只改变显色剂的用量;实验表明,显色剂的用量在3—6毫升,吸光度变化不大,本实验选用5毫升。

6. 外来元素的干扰及消除

实验证明,在有掩蔽物质抗坏血酸,磷酸三钠存在下,下述量的元素不干扰铈的测定:(括号内为加入干扰元素的毫克量)。

铁(5)、锡(0.6)、钴(0.5)、铝(10)、镍(10)、铜(5)、双氧铀(5)、稀土(5)、钍(5)、铋(1)、钒(2)、氧化铍(0.5)、钨(0.5)、钨(0.5)、砷(0.5)、碲(0.5)、锗(0.01)、镓(0.5)、铟(0.2)、铊(1)、锰(1)。

铁大于5毫克用抗坏血酸消除,锡大于0.6毫克用磷酸三钠掩蔽,钍、钨、铋、锗干扰测定。为了消除这些元素的干扰,溶液酸度可在6N硫酸介质中显色。此时,钍(0.1),铋(0.1),锡(1.0),锗(0.05)不干扰测定,但钨的干扰无法消除。提高酸度后,该法的灵敏度有所降低。

抗坏血酸(500),酒石酸(100),柠檬酸(100),磷酸三钠(600),草酸(100)不干扰测定,氟离子破坏络合物,使结果偏低,不应存在。

三、综上所述,拟定了矿石中铈的测定方法

1. 分析手续

称取0.1000~0.5000克样品放于150毫升烧杯中,加入浓硫酸20毫升,于电热板上煮沸后加1小片滤纸,继续煮沸,约30分钟取下,冷却,溶液用水转入100毫升容量瓶中,并稀至刻度,摇匀。用中速定性滤纸过滤,滤液接于小烧杯中。吸

取清液2—10毫升,注于25毫升比色管中,用20%硫酸稀至10毫升,加1:1硫酸2.2毫升,使溶液的酸度为4.5N。加入10%抗坏血酸1毫升(视铁的含量多少而定),20%磷酸三钠1—3毫升,1%动物胶1毫升,0.05%显色剂5毫升,以水稀至刻度摇匀(每加一种试剂均需摇匀)。放置30分钟于SP500型分光光度计上,波长540毫微米处,1厘米比色杯测吸光度。

2. 标准曲线的绘制:

于25毫升比色管中,加入含0、2、4、6、8、10微克铈标准溶液,以20% H_2SO_4 补加至10毫升并加入1:1 H_2SO_4 2.2毫升,以下手续同样品分析。

3. 样品分析结果对比

用本法分析了××铈矿选矿、中矿和尾矿,同其它方法结果对比列于表1。

分析结果 表1

号码	4.5-二溴苯基 荧光酮比色法 Sb%	容量法 Sb%	孔雀绿比色法 Sb %
1	0.192	0.195	
2	0.225	0.223	
3	0.084		0.094
4	0.065		0.054

从表中的对比结果可以看出,本法结果和容量法及孔雀绿比色法结果基本一致,没有系统误差。对平均值为0.0686%的样品进行11次平行分析,其标准偏差为0.00426,变动系数为6.2%。

结 论

本文试验了4.5-二溴苯基荧光酮和铈相互反应的最佳条件,研究了近30种元素及掩蔽物质对反应的影响,找出了外来元素干扰的消除方法,当钍、铋、锗、铋含量较高时,可以提高测定酸度(6 NH_2SO_4),以消除其影响。

本法不足之处是钨的干扰无法消除,只适用不含钨的样品分析。

该法简便快速,易于掌握,劳动强度低,不接触有机试剂,适用于矿石中含铈在0.00x—x%范围内样品的分析。

参 考 文 献

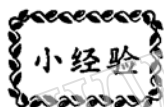
- [1] Антонович. В. П. 1978, ЖАХ, т. 33, с. 458—459.

Spectrophotometric Determination of Antimony with (4.5-Dibromo—phenyl fluorone)

Yang shufen

Abstract

Reaction between phenylfluorone derivative—(4.5-dibromo-phenyl fluorone) and antimony has been investigated, and optimum analytical conditions were given. The effects of thirty elements and some masking agents for the determination of antimony were tested. When amounts of titanium, niobium, bismuth and germanium are higher, antimony can be determined in 6N sulphuric acid, but molybdenum interferes seriously. The standard deviation is 0.0043%, coefficient of variation is 6.2% for 11 determinations of 0.06—0.07% of Antimony.



黄铁矿中硫、铁连续测定

黄铁矿用硝酸氯酸钾混合物分解。将溶液之 pH 值调至 1.5, 以磺基水杨酸为指示剂, 用 EDTA 络合滴定铁。测完铁的溶液调节 pH 为 3 左右, 加硝酸铅溶液使硫酸根呈硫酸铅沉淀析出与其它元素分离。最后在 pH 5.9 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中, 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 滴定铅, 计算硫的含量。

主要试剂

EDTA 0.05M

乙酸-乙酸钠缓冲溶液 pH 5.9 称 130 克乙酸钠 (带有 3 个结晶水) 溶于水, 加 3 毫升冰醋酸, 稀至 1 升。

乙醇洗液 1+4

15% 硝酸铅溶液 150 克硝酸铅溶于 1 升水中。

操作步骤

称取黄铁矿 0.2000 克, 置于 200 毫升烧杯中,

用少许水湿润, 加入氯酸钾 1 克, 浓硝酸 15 毫升, 低温加热分解, 待作用缓慢后, 升高温度, 蒸发体积至 3—4 毫升, 加水 100 毫升, 加热溶解盐类, 冷却, 以氨水中和至沉淀开始析出, 再以 1:1 硝酸溶解并过量 5—6 滴, 溶液加热至 50—70℃, 加入 20% 磺基水杨酸 1 毫升, 以 0.05M EDTA 滴至亮黄色为终点。

测完铁后的溶液, 加 1:2 氨水 1 毫升 (pH 为 2—4), 加热煮沸, 加 15% 硝酸铅溶液 10 毫升, 搅匀后煮沸 1—2 分钟。加 20 毫升乙醇, 流水冷却, 用慢速滤纸过滤, 用乙醇洗液洗涤烧杯和漏斗, 洗至无铅离子为止。将沉淀连同滤纸移入原烧杯中, 加 50 毫升乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 煮沸 1—2 分钟, 加水 50 毫升, 加 0.5 克抗坏血酸, 适量 0.5% 二甲酚橙, 用 EDTA 滴定至亮黄色为终点。

湖南地质局 405 队 江兴彪