

用5-Br-PADAP为显色剂萃取光度法 测定铁矿中微量镍

李 玉 珍

(地质部岩矿测试技术研究所)

2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚(简称5-Br-PADAP)是一高灵敏的显色剂,它与铋、钴、铜、镍、铁、镉、锰、铈、铀等十多种元素都能生成有色络合物^[1-3]。资料^[4,5]对镍与5-Br-PADAP络合物的光谱特征有所叙述。本文试验了5-Br-PADAP络合物显色的最佳条件,并考查了其它元素的干扰情况,采用了有机溶剂萃取比色,使灵敏度较水相提高了十倍。

镍的测定主要干扰元素是铁、铜、钴。铁的干扰可用焦磷酸钠、柠檬酸钠等掩蔽。铜和钴的干扰还没有找到理想的掩蔽剂。因此,必须加以分离。

将镍与铁、铜、钴分离较成功的办法是在7-8N盐酸介质中,用三辛胺-二甲苯溶液萃取^[4,5]。铁、铜和钴等被三辛胺萃取到有机相,镍留在水相,借以达到分离的目的。

本法灵敏度较 α -吡喃二脒高,络合物克分子吸光度为 2.4×10^5 。对10毫克取样量可测定0.0005%—0.02%镍。

实 验 部 分

一、试剂和仪器

5-Br-PADAP, 0.1%乙醇溶液。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液 pH6 称取三水乙酸钠230克,溶于700毫升水中,加冰乙酸5.5毫升,以水稀释到1升,摇匀。

磷酸盐缓冲溶液 pH10 0.5M磷酸氢二钠溶液300毫升与1M氢氧化钠溶液10毫升混合, pH值用pH计校正。

镍标准溶液 取光谱纯镍0.1000克,溶于盐酸及过氧化氢中,煮沸除尽过氧化氢,蒸发至10毫升左右,冷却,以水稀释到500毫升。此溶液每毫升含镍200微克。

工作溶液 用上述镍标准溶液配成每毫升含镍0.4微克,盐酸浓度为1%。

50%乙酸钠水溶液。

5%焦磷酸钠水溶液

15%三辛胺(或三壬胺)-二甲苯液 量取75毫升三辛胺,溶于425毫升二甲苯中。将配好的三辛胺溶液与等体积的1N盐酸在分液漏斗中振荡2—3分钟,分层后弃去水相。有机相再用等体积的1N氢氧化铵溶液振荡2—3分钟,分层后弃去水相,再与等体积的1N盐酸振荡2—3分钟,使转变为氯化物,分层后弃去水相,放置过夜,待澄清后使用。

S-2型pH计。

SP1700B分光光度计。

二、显色条件及干扰试验

将含镍试验溶液置25毫升比色管中,加pH8乙酸-乙酸钠缓冲溶液3毫升,以水稀释到10毫升刻度,加0.1%5-Br-PADAP 0.50毫升,摇匀,用5毫升乙酸乙酯萃取1分钟,静止分层后用1厘米比色杯在SP1700B分光光度计上530毫微米处测量吸光度。

1. 波长的选择

分取含1微克镍溶液按上述实验方法,测量试剂空白和Ni-5-Br-PADAP络合物对水的吸收曲线,以及Ni-5-Br-PADAP络合物对试剂空白的吸收曲线,找出最大吸收波长。

图1表明, Ni-5-Br-PADAP络合物在波长530毫微米和波长560毫微米出现双峰,本文选择波长530毫微米。

2. pH的选择

取0.5微克含镍溶液按上述实验方法,加入不同的pH缓冲溶液,在波长530毫微米处测量吸光

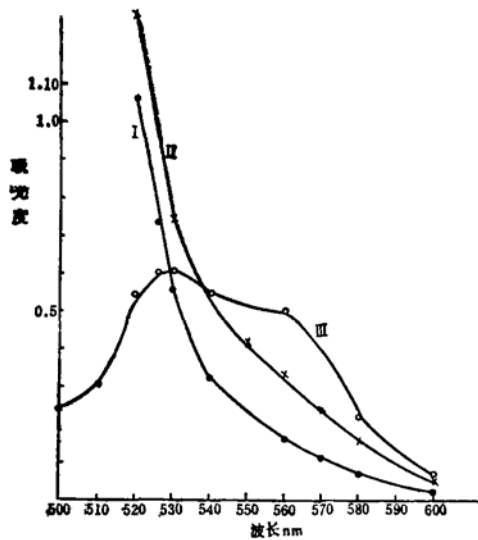


图 1 试剂及络合物的吸收曲线
 曲线 I 试剂空白对水的吸收曲线
 曲线 II Ni-5-Br-PADAP 有色络合物对水的吸收曲线
 曲线 III Ni-5-Br-PADAP 有色络合物对试剂空白的吸收曲线。

度。

pH4—6 用乙酸乙酸钠缓冲溶液。pH7—10 用磷酸氢二钠—氢氧化钠缓冲溶液。

图 2 表明 pH 从 5—10 吸光度基本一致。本文选择 pH6 乙酸—乙酸钠缓冲溶液 3 毫升为工作条件。

3. 显色剂的用量

取 1 微克含镍溶液，加 1 毫升 50% 乙酸钠，1 毫升 5% 焦磷酸钠，3 毫升 pH6 乙酸—乙酸钠缓冲溶液，用水稀释至 10 毫升，加不同量的 0.1% 5-Br-PADAP，用 5 毫升乙酸乙酯萃取，测量其吸光度。

试验表明 0.1% 5-Br-PADAP 0.5—1.0 毫升吸光度不变。本文选用 0.5 毫升。

4. 显色络合物的稳定性

Ni-5-Br-PADAP 有色络合物在有机相中，吸光度从 15 分钟到 24 小时，稳定不变。

5. 有机萃取剂的选择

本文试用了多种有机萃取剂，结果表明，正丁醇、异丁醇、正戊醇，丁酮都不适用。乙酸乙酯、乙酸丁酯可用，但乙酸乙酯与水相有互溶现象。苯最好，以下的操作都采用苯萃取。

6. 其它元素的影响

在上述条件的试验中，干扰物质的最大允许量为铝(III)2毫克、钙(II)和镁(II)1毫克、锰(II)锶(II)钡(II)各 200 微克、磷(V)100 微克、钛(IV)和铬(VI)50 微克、钒(V)10 微克、铂(IV)和硅(II)各 100 微克、锌(II)20 微克、铍(II)10 微克、铅(II)5 微克、铀(VI)2 微克、钼(IV)锗(III)和镭(II)各 1 微克不影响测定。

加 3% 过氧化氢 1 毫升后，钒(V)可允许 150 微克，钛(IV)可允许 500 微克。

本法主要干扰元素是铁、铜、钴，它们都与 5-Br-PADAP 形成有色络合物，使镍的吸光度增加。三氧化二铁可用乙酸钠—焦磷酸钠掩蔽。钴可用亚硝基红盐掩蔽。铜可用水杨醛肟掩蔽。但同时加入后两种掩蔽剂时，使吸光度大大下降，致使结果偏低。所以必须加以分离。

三、萃取分离试验

将溶液转化成 8N 盐酸溶液，移入 50 毫升分液漏斗中，控制体积在 10 毫升左右。加 10 毫升三辛胺溶液，在电动振荡机上振荡 2 分钟，静置分层后水相移入 25 毫升烧杯中。有机相用 2—3 毫升 8N 盐酸洗 2 次，水相合并。烧杯放电板上，加几滴硝酸，蒸干，用几滴盐酸赶硝酸，蒸干，取下。加 1 滴 1:1 盐酸和少许水煮沸，冷却后移入 25 毫升比色管中，用水稀释至 10 毫升，加 50% 乙酸钠 1 毫升、5% 焦磷酸钠 1 毫升，摇匀。加 pH6 乙酸—乙酸钠缓冲溶液 3 毫升、0.1% 5-Br-PADAP 显色

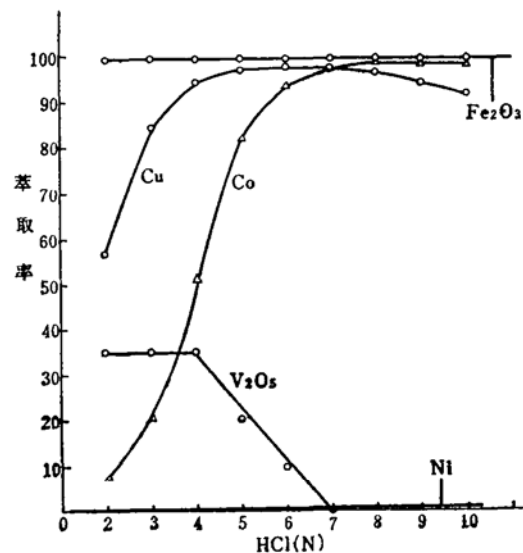


图 2 几种元素的萃取率

剂 0.50 毫升, 摇匀。用 5 毫升苯萃取 1 分钟, 半小时后在 SP1700B 分光光度计上, 用 1 厘米比色杯, 在波长 530 毫微米处, 测量吸光度。

在不同浓度的盐酸溶液中三辛胺对镍、铁、铜、钴、锌、钒的萃取率。

配制 2—10N 盐酸溶液, 按上述萃取分离手续, 萃取后用光度法或原子吸收法测定留在水相中的各元素含量, 计算它们的萃取率, 从图 2 看出, 8N 盐酸溶液为宜。

在 8N 盐酸溶液中几种元素被三辛胺萃取情况, 试验结果见表 1。

在 8N 盐酸溶液中三辛胺萃取情况 表 1

被三辛胺萃取的元素	Fe, Co, Cu, Ba, Zn
不被三辛胺萃取的元素	V, Ti, P, Cr, Sr, Al, Ni,
大部分被三辛胺萃取元素	Mn, Mg
小部分被三辛胺萃取元素	Ca

矿样分析及结果

一、矿样分析手续

分取相当于 10 毫克铁矿样品的系统溶液 (盐酸溶液) 放于 25 毫升烧杯中, 在电热板上加热蒸干, 用 8N 盐酸提取, 移入分液漏斗中, 以下操作手续同萃取分离试验。

二、标准曲线的绘制

取含有 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 ……2.0 微克镍的标准溶液, 分别置于 25 毫升比色管中, 用水稀释至 10 毫升, 以下操作手续同萃取分离试验。样品分析结果见表 2。

参 考 文 献

- [1] 魏复盛等 1980 高灵敏显色剂 5-Br-PADAP 化学试剂 1, 52
- [2] 杨乡珍 1980 新显色剂 2-(5-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚在光度分析上的应用 实工实验 3
- [3] Johnson D. A., Florence, T. M. : 1975 Talanta, 22, 253
- [4] 漆德瑶等 1980 理化检验第 3 期 28 页
- [5] 道野鹤松等 1962 Japan Analyst, 11, 654

Extractive Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Nickel in Iron ores with 5-Br-PADAP as Chromogenic agent

Li Yuzhen

Abstract

In this paper the optimum conditions for 5 Br-PADAP-Ni complex formation have been studied. The interference of other elements can be eliminated by extraction of the complex with tri-octylamine-dimethyl benzene from 7—8 N hydrochloric acid. The sensitivity of this extractant is about ten times than that with ethyl ether.

样品分析结果(Ni%)

表 2

样号	矿种	本法结果	无火焰原子吸收结
1	磁铁矿	0.0014	0.0005
2	磁铁矿	0.0005	0.0003
3	磁铁矿	0.0083	0.0097
4	磁铁矿	0.0037	0.0026
5	菱铁矿	0.0018	0.0018
6	菱铁矿	0.0015	0.0017
7	菱铁矿	0.0013	0.0013
川铁 2 高	铁 矿	0.0078	0.0080

分析的精密度按铁矿样品 15 次结果计算算术平均值 0.0021, 标准偏差 0.00014, 变动系数 6.67%。

讨 论

1. 本法可允许 1:1 硝酸 0.5 毫升, 10% 硫酸钾 1 毫升存在。高氯酸对显色有偏高影响。

2. 用三辛胺萃取分离干扰元素时, 室温要在 10℃ 以上, 否则萃取率低。

3. 钴和铜的含量在 10 微克以内萃取分离一次即可, 含量高时应萃取分离二次。

4. 如果矿样不含铜和钴, 只有大量铁存在时, 可不经萃取分离, 直接比色。将乙酸钠和焦磷酸钠用量都加大到 3 毫升。标准系列加与矿样相当的铁即可。

5. 如果五氧化二钒和二氧化钛的含量超过允许量, 可在加缓冲溶液前加 1 毫升 3% H₂O₂ 掩蔽之。