

V—5-Br-PADAP—H₂O₂三元络合物分光光度 法测定矿石中的微量钒

河北省地质局实验室 孙丕均

2—(5—溴—吡啶偶氮)—5—二乙氨基苯酚(简称5-Br-PADAP)已成功地用作分光光度法测定钒的灵敏试剂^[1-3]。

文献[3]报告在过氧化氢存在下,用一氯醋酸控制酸度(pH1.5~2.0),钒与5-Br-PADAP生成1:1的络合物进行比色测定,但我们在实验中发现在该体系中络合物不太稳定,故改用磷酸-磷酸氢二钠缓冲液控制溶液酸度(pH2.0~2.25)显色测定,效果良好,并进一步证实此有色络合物为V、5-Br-PADAP、H₂O₂三元络合,其络合比为1:1:1。对其他条件也做了些试验,并拟定了一个简便的分析流程。测定下限为10ppm,适用于五氧化二钒含量,在0.00X%以上的矿样。

实验部分

一、试剂与仪器

五氧化二钒标准溶液准确称取1.2863克干燥过的GR偏钒酸铵(NH₄VO₃)用水溶解,移入1000毫升容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含1毫克五氧化二钒。将此标准溶液用水稀释,配制成每毫升含有10微克五氧化二钒的工作溶液。

5-Br-PADAP显色液0.05克5-Br-PADAP(北京化工厂产品,)溶于100毫升无水乙醇中。

混合掩蔽剂(氟化钠1%—焦磷酸钠5%—CyDTA0.5%)用含有少量氢氧化钠的水溶解0.5克1,2-环己二胺四醋酸,再加入1克氟化钠及5克焦磷酸

钠, 溶解后, 用水稀至100毫升, 贮于塑料瓶中。

磷酸—磷酸氢二钠缓冲溶液 (pH1.7~1.8) 72克磷酸氢二钠(Na₂HPO₄·12H₂O)溶于适量水中, 加入处理过的磷酸60毫升, 用水稀至1000毫升。必要时, 以酸度计校正。

磷酸的处理将浓磷酸加热至冒小气泡, 滴加0.1N高锰酸钾溶液, 直至呈现稳定的微红色继续加热5分钟不褪为止, 取下冷却备用。

二、试验方法

准确分取含30微克五氧化二钒的标准溶液于50毫升容量瓶中, 加入混合掩蔽剂5毫升, 加1滴酚酞指示剂, 用1:1硫酸调至无色; 加入3滴2,4-二硝基酚指示剂, 用1:5硫酸小心调至由黄色变为无色; 加入15毫升缓冲溶液, 以水稀释至45毫升左右, 摇匀, 准确加入显色剂2毫升, 摇匀; 加入2%过氧化氢0.5毫升, 稀释至刻度, 摇匀, 三十分钟后用1厘米比色杯以试剂空白为参比测量吸光值, 绘制吸收曲线。按此程序测得了络合物的最大吸收峰为590毫微米, 实验证实了钒-5-Br-PADAP与过氧化氢为三元络合物, 其络合比为1:1:1。试验了最佳测试条件为: 显色时酸度为pH2.0~3.0, 选

用pH1.7~1.8的磷酸—磷酸氢二钠缓冲液15毫升; 显色剂用量为0.5~6毫升; 2%过氧化氢用量为0.2~1.0毫升; 混合掩蔽剂用量为1~15毫升。此络合物15分钟显色完全, 稳定时间在24小时以上。试验结果与文献[3]符合。

三、干扰实验

在加入5毫升混合掩蔽剂的情况下, 对一些元素(离子)的干扰情况进行了实验, 在测定30微克五氧化二钒时有10毫克Al³⁺、Mn²⁺、Zn²⁺, 5毫克Ca²⁺、Mg²⁺, 2毫克UO₂²⁺, 1毫克Fe³⁺、W⁶⁺, 0.5毫克Cr⁶⁺、Sn⁴⁺、Mo⁶⁺、Ni²⁺、As⁵⁺、Sb⁵⁺和25毫克SiO₂共存时不干扰测定。钛、钴、铜产生正干扰, 钛和钴已在熔矿后除去。有W⁶⁺存在时, 放置过久, 会使吸光度逐渐增大。

四、工作曲线的绘制

分取含0、5、10、20、30、40、50微克五氧化二钒的标准溶液于50毫升容量瓶中, 加入试剂程序同试验方法。于波长590毫微米处, 测量吸光值, 绘制工作曲线。

在50毫升体积中, 五氧化二钒量0—50微克符合比耳定律。由工作曲线求得克分子吸收系数。

结果对照

序号	矿种	原结果*	本法 V ₂ O ₅ %	序号	矿种	原结果*	本法 V ₂ O ₅ %
1	钒钛磁铁矿	0.06	0.058	6	片麻岩	0.005	0.005
2	"	0.280	0.290	7	苏长岩	0.401	0.380
3	"	0.323	0.301	8	闪长岩	0.216	0.229
4	蛇纹石	0.018	0.019	9	"	0.385	0.412
5	片麻岩	0.050	0.045	10	"	0.113	0.107

* 1—4为管理样的分析结果; 5—7为钽试剂比色法分析结果; 8—10为磷钒钨酸比色法分析结果。

分析手续

称取0.1000~0.5000克样品, 于铁坩锅中, 加入2~4克过氧化钠, 搅匀, 再覆盖一薄层, 放入700℃马弗炉中, 待坩锅刚呈暗红色后, 再熔5分钟, 取出冷却, 置于250毫升烧杯中, 加入1毫升无水乙醇, 再加60~70毫升沸水, 煮沸3分钟, 赶净过氧化氢, 洗出坩锅, 冷后移入100毫升容量瓶中, 以水稀至刻度摇匀, 放置澄清或干过滤。

根据五氧化二钒的含量, 分取2~10毫升上述

清液注于50毫升容量瓶中, 以下按试验方法的手续进行操作。上表列入用本法分析的结果。

此工作得到了杨政副总工程师及伍文炼、宋百林、黄瑞芳等同志的指导, 在此致谢。

参考文献

- [1] С. И. Гусев等, 1968, <Ж·А·Х>, 23, 5, 686—690
- [2] 胡之德、高建力, 1979, <化学通报>, 3, 236—239
- [3] 杨德平, 1980年全国岩矿测试经验交流会(桂林), 地质出版社

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF VANADIUM WITH 5-BR-PADAP AS A CHROMOGENIC AGENT

Sun Pi-jun

The conditions for micro determination of Vanadium with 5-Br-PADAP as a chromogenic agent have been tested. The complex formation occurs in phosphate medium in the presence of H_2O_2 at pH 2.0-2.25. Detection limit of Vanadium is 10 ppm. It has been Confirmed that Vanadium, 5-Br-PADAP and H_2O_2 forms a ternary complex, and the combined ratio of this complex is 1:1:1.

www.yskw.ac.cn