

5-Br-PADAP二波长联合分光光度法 同时测定矿石中铌和钽

广东省地质测试研究中心

吴桂流 高孝礼*

铌、钽的显色剂很多,但由于两元素性质相近,常互相干扰,特效的光度测定方法却不多,能同时测定的更少。

5-Br-PADAP近年已成功用于测定铌,测钽时则无法消除铌的干扰⁽¹⁾,有人

分别测铌钽含量和铌后,差减计算钽⁽²⁾;也有测定几个波长的吸光度后,用电子计算机分别计算铌、钽含量⁽³⁾,实用上都还存在一些问题。

在水相中比色测定铌、钽,主要困难

是：两元素易水解聚合，共存时会形成混合多核络合物^[4]，使混合组分与单组分显色的吸光度不一致。本文提出：络合剂与显色剂适当配合，加入乙醇显色，使问题得到解决；利用二波长联合法即可同时测定铌、钽，用程序型袖珍电子计算器计算结果，操作简便、快速，用于矿石、矿物分析，结果满意。

实验部分

1. 主要仪器与试剂

UV—240分光光度计（日本岛津）

CAC1 601P或SHARP 5100S 电子计算器

铌标准溶液：Nb₂O₅粉用氢氟酸加压溶解，蒸至刚干，用6%酒石酸提取，制成每毫升含200μg和20μg的Nb₂O₅溶液。

钽标准溶液：钽粉用氢氟酸、硝酸溶解，低温蒸至近干，用6%酒石酸提取，制成每毫升含200μg和20μg的Ta₂O₅溶液。

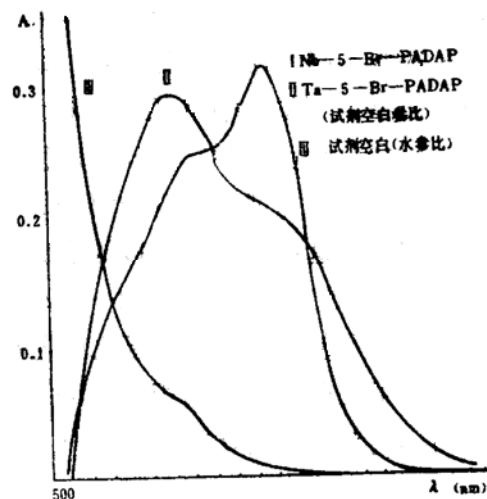
5-Br-PADAP 溶液：0.04%，称取分析纯2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二氨基苯酚0.2克，用1.8N H₂SO₄溶解并稀释至500ml，摇匀。

2. 实验手续

分别取定量的Nb₂O₅和Ta₂O₅标准溶液于25ml容量瓶中，以6%酒石酸溶液补足5ml，依次加入3.6N H₂SO₄溶液7.5ml，无水乙醇5ml，0.04% 5-Br-PADAP溶液5ml，每加一试剂后均摇匀，以水稀至刻度，摇匀。放置2.5h，以试剂空白作参比，在UV—240分光光度计上，用二/三波长键，连续测量605和560nm吸光度。

(一) 吸收曲线

从下图看出：铌、钽络合物的吸收曲线是互相覆盖的，其吸收峰分别为605nm和560nm，按多组份法，只要在两个波长分别测得混合组份络合物的吸光度，解二元一次联立方程式，即可计得两组份的含量。



吸收曲线 Absorption curves

(二) 显色条件试验

本法成功的关键是：Nb₂O₅和Ta₂O₅标准曲线在两个波长处线性均良好；混合组份显色与单一组份分别显色吸光度一致。因此各个条件的选择均以满足上述要求为原则。

(1) 酸度试验：随酸度的增加铌络合物吸光度迅速下降，而钽络合物的吸光度则变化不大。在应用时，可根据铌、钽含量选择合适的酸度，本文选用3.6N H₂SO₄10毫升，此时铌、钽络合物的吸光度大致相等。

(2) 酒石酸的影响：由于酒石酸对钽有较强的络合能力，其用量增加时，钽的收光度下降，尤以低钽为甚，当酒石酸溶液为5ml时，铌、钽标准曲线线性均较好，混合组份显色与单一组份分别显色吸光度相差不大，见表1。

(3) 5-Br-PADAP浓度的影响：从表2看出，铌、钽络合物吸光度均随显色剂用量而增加，以铌量高时尤甚，而钽则以低量时增加较快。显色剂用量5~7ml时铌、钽的标准曲线的线性较好，而且混合组份与单一组份显色的吸光度也较接近。

(4) 乙醇的作用：选用了适当量的络

表 1 酒石酸的影响
Table 1 Effect of tartaric acid

6% Tar (ml)	Ta ₂ O ₅ (μg)		Nb ₂ O ₅		A ₅₆₀		A ₆₀₅	
	20	60	100	0	0	0	20	60
2.5	0.120	0.375	0.560	0.093	0.288	0.484	0.396	0.450
	0.098	0.264	0.406	0.121	0.404	0.651	0.471	0.368
4	0.124	0.368	0.574	0.088	0.285	0.487	0.397	0.448
	0.096	0.272	0.452	0.129	0.379	0.659	0.465	0.388
5	0.118	0.356	0.597	0.098	0.296	0.486	0.415	0.455
	0.094	0.273	0.468	0.132	0.392	0.661	0.483	0.405
7.5	0.107	0.336	0.585	0.081	0.257	0.444	0.352	0.414
	0.089	0.256	0.463	0.118	0.354	0.598	0.431	0.372
10	0.097	0.321	0.567	0.083	0.246	0.414	0.346	0.400
	0.082	0.242	0.432	0.113	0.341	0.560	0.419	0.356

表 2 5-Br-PADAP用量的影响
Table 2 Effect of amount of 5-Br-PADAP

0.04% 显色剂 (ml)	Ta ₂ O ₅ (μg)		Nb ₂ O ₅		A ₅₆₀		A ₆₀₅	
	20	60	100	0	0	0	0	20
2	0.086	0.313	0.535	0.058	0.143	0.255	0.216	0.358
	0.068	0.235	0.380	0.064	0.196	0.342	0.248	0.281
3	0.088	0.336	0.556	0.069	0.199	0.343	0.274	0.395
	0.076	0.245	0.398	0.087	0.267	0.457	0.328	0.319
4	0.115	0.337	0.565	0.080	0.238	0.412	0.344	0.410
	0.086	0.258	0.440	0.108	0.325	0.552	0.396	0.358
5	0.119	0.356	0.597	0.098	0.297	0.493	0.413	0.457
	0.094	0.274	0.468	0.132	0.392	0.658	0.484	0.403
6	0.126	0.372	0.593	0.116	0.375	0.547	0.482	0.476
	0.098	0.266	0.466	0.136	0.454	0.722	0.512	0.381
7	0.131	0.384	0.594	0.121	0.388	0.578	0.495	0.480
	0.099	0.269	0.468	0.150	0.463	0.773	0.529	0.374

合剂和显色剂后, 铌钽混合显色与单独显色吸光度不一致的情况虽然有所改善, 但仍未完全解决, 加入乙醇后, 此关键问题

才得到解决。乙醇用量以 5 毫升为宜 (见表 3)。

(5) 显色时间和稳定时间: 钽络合

表3 乙醇的影响
Table 3 Effect of ethyl alcohol

无水乙醇 (ml)	Ta_2O_5 (μg)		Nb_2O_5		Ta_2O_5 (μg)		Nb_2O_5	
	A_{560}	A_{605}	20	60	100	0	0	0
0	0.111	0.327	0.507	0.054	0.181	0.315	0.285	0.368
	0.075	0.210	0.318	0.068	0.205	0.346	0.260	0.257
1	0.112	0.334	0.551	0.073	0.221	0.380	0.337	0.405
	0.076	0.216	0.350	0.088	0.265	0.440	0.328	0.287
3	0.116	0.350	0.575	0.090	0.273	0.426	0.369	0.442
	0.080	0.232	0.387	0.116	0.342	0.559	0.414	0.338
5	0.119	0.354	0.600	0.098	0.296	0.487	0.415	0.455
	0.094	0.273	0.468	0.132	0.393	0.662	0.485	0.404
7	0.125	0.355	0.606	0.133	0.401	0.623	0.524	0.492
	0.100	0.288	0.481	0.183	0.537	0.885	0.472	0.635
9	0.130	0.374	0.616	0.155	0.447	0.662	0.576	0.528
	0.108	0.312	0.519	0.227	0.664	0.016	0.775	0.536

表4 标准回收结果
Table 4 Recovery of standard

加入标准(μg)		回收结果(μg)		加入标准(μg)		回收结果(μg)	
Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
0	10	-0.02	9.97	90	10	91.12	8.93
0	20	-0.01	20.23	80	20	80.69	19.97
0	40	0.12	39.94	60	40	59.88	40.22
0	60	-0.08	60.35	40	60	40.45	60.01
0	80	0.07	80.74	20	80	20.08	79.77
0	100	0.03	99.41	10	90	10.86	89.38
10	0	9.96	0.03	50	10	50.00	9.75
20	0	19.98	-0.01	40	20	40.77	20.20
40	0	40.62	0.00	30	30	30.54	29.63
90	0	59.74	-0.04	20	40	20.34	39.45
80	0	80.40	0.13	10	50	9.83	50.41
100	0	99.66	-0.09	20	10	19.58	10.02
				10	20	10.13	19.76

物经30分钟即显色完全, 铌、钽混合液需1.5h, 铌络合物需2h才显色完全, 4h以内吸光度不变。此后, 钽络合物吸光度稍下降, 铌络合物则稍上升。因此, 应在显色后

2.5—4h内测量吸光度。

(三) 铌、钽互相影响的扣除和标准溶液回收: 从表4看出, 试液中 $Nb_2O_5:Ta_2O_5$ 从2:3到8:2互不影响, 标准回收满意。

(四) 共存元素的影响

鉴于现用微量铌、钽的分析方法多是经丹宁沉淀分离富集的, 因此共存元素的试验均以此出发, 未作最高量, 从试验看出, 经分离后共存的元素对本法测定无影响, 对含量较高的样品, 由于取样量减少, 大部分共存元素均在允许范围内, 可不经丹宁分离富集而直接测定。共存元素的允许量 (mg) 如下: Ti(IV)0.1、Fe(III)0.5、Fe(II)0.5、 Al^{3+} 50、Sn(IV)0.1、W(VI)0.2、Mo(VI)0.2、Zr(IV)0.1、Mn(II)0.05、 Ca^{2+} 50、 Mg^{2+} 50、 F^{-} 0.1、 Cl^{-} 500。

样品分析

(一) 矿石分析手续

按丹宁沉淀分离法*制成6%酒石酸试液(使铌、钽含量共为10—100 μ g), 移入25ml容量瓶中, 用6%酒石酸补足至5ml, 按实验手续显色和测量吸光度; 同时, 分别取含 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 50 μ g的标准溶液, 按分析手续显色, 测量吸光度, 分别求出 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 络合物在560nm和605nm的吸光度; 然后, 用电子计算器, 按解二元一次联立方程序计算样品中铌、钽的含量。

(二) 矿物及高量铌、钽样品分析

取样10—50mg于瓷坩埚中, 用焦硫酸钠熔融, 6%酒石酸提取, 分取部分溶液, 按矿石分析完成测定。

(三) 分析结果 见表5

表5 矿样分析结果对比
Table 5 Analytical results

矿样编号	矿种	$Ta_2O_5\%$			$Nb_2O_5\%$			
		本法	孔雀绿	X 荧光	本法	氯化磷酚 C	X 荧光	PAR
1	伟晶岩	0.0046	0.0054	0.0063	0.0092	0.0104	0.0084	
2		0.0451	0.0444	0.0437	0.0158	0.0176	0.0157	
3		0.0001	0.0005		0.0558	0.0558		
8	花岗岩	1.0618	1.0750		1.5167	1.500		
9		3.5757	3.6250		0.5833	0.6250		
10		0.5938	0.5743		0.7192	0.7188		
11	铌钽单矿物	27.62	27.76		49.59			49.74
12		14.59	14.22		63.16			63.28
13		4.26	4.94		42.27			43.46

* 铌钽单矿物系直接比色测定, 未经丹宁沉淀分离。

参考文献

- (1) 刘新臣等, 化学试剂 6, 43—49 1982
(2) 刘新臣, 理化检验 1, 4 1982
(3) 陈耀明等, 理化检验 1, 1984

[4] 沈含熙, 化学试剂 6, 18—26 1980

[5] 王毓岳, 一九七三年全国岩矿分析经验交流会文集77页

* 广东省地质局中心实验室编: 矿物岩石化学分析

Simultaneous Determination of Niobium and Tantalum with 5-Br-PADAP by Two Wavelength Spectrophotometry

Wu Gui-liu

In H_2SO_4 medium both Nb and Ta form complex with 5-Br-PADAP with maximum absorptions at 605 and 506 nm respectively.

If the absorbances of the complex mixture and the individual complexes are all measured at both 605 and 506 nm, the contents of Nb and Ta can be calculated easily with an electronic calculator. But the sum of the individual absorbances are not always in good congruity with the absorbance of the complex mixture. By regulation of the concentrations of the reagent and the complexing agent for Nb and Ta and adding alcohol to the solution the absorbances can be made in good congruity, and linear calibration curves can be obtained. The common elements such as Ti, Fe, Al, Sn, W, Mo, Zr, Mn, Ca, Mg, F^- , Cl^- etc. do not interfere.