

铬天青S-氯化十六烷基吡啶比色法测定钪

邓 维 群

(福建省地质局中心实验室)

矿石中微量钪的测定, 由于没有高选择性和高灵敏度的方法, 分析手续繁杂冗长。特别当试样含有大量钍、铀, 铈(铈)、铀和稀土元素时, 更增加分析的困难。钪与铬天青S和氯化十四烷基二甲基苄基胺于微酸性介质中形成的三元络合物^[1], 具有很高的灵敏度, 但是选择性仍然不好。本文试验钪与铬天青S和氯化十六烷基吡啶在微酸性和氨性介质中分别形成两种配位数不同的三元络合物, 均具有很高的灵敏度。在微酸性介质中, 灵敏度虽高但选择性较差, 在氨性介质中配合掩蔽剂可提高方法的选择性, 有利于简化分离手续。

矿样碱熔后, 在三乙醇胺和EDTA存在下, 以镁为聚集剂沉淀富集钪, 使与大量元素分离, 必要时加入碳酸钠可使铀分离^[2]、加入乙二胺可增加铜、钴、镍、镉的分离效果^[3]。然后在14%盐酸溶液中, 用PMBP-三氯甲烷萃取分离钍、铈、铀、铁等元素。再调节溶液pH, 用PMBP-苯萃取钪, 以3%盐酸反萃取后进行比色测定。本法可以测定矿石中0.001—0.2%钪。

实 验 部 分

一、试剂

钪标准溶液 称取0.0500克三氧化二钪放于烧杯中, 加入80毫升1:5盐酸, 加热溶解并蒸发至2—3毫升, 移入250毫升容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。此溶液1

毫升含200微克三氧化二钪。再稀释成1毫升含5微克三氧化二钪。

混合掩蔽剂 10毫升1:9巯基乙酸、100毫升饱和半胱氨酸、100毫升1:1三乙醇胺、100毫升10%碳酸胺溶液、50毫升10%盐酸羟胺溶液和100毫升1:1氨水混合。现用现配。

活性炭 经10%盐酸加热处理, 过滤、水洗、烘干。

氯化十六烷基吡啶溶液 0.5% 室温低于15℃时使用前微热溶解。

二、比色条件试验

1. 试验方法

在25毫升比色管中加入10微克 Sc_2O_3 标准溶液, 加水稀释至约15毫升, 加入2.5毫升0.2%铬天青S溶液、1毫升0.5%氯化十六烷基吡啶溶液、混合掩蔽剂5.5毫升。加水稀释至刻度, 摇匀。放置10分钟后, 于波长530毫微米处, 用2厘米比色池在ELKO II型比色计上, 以试剂空白作参比进行比色。

2. 铬天青S用量

铬天青的S用量影响很大, 加入2.5毫升0.2%铬天青S溶液才接近发色完全。因铬天青S在氨性介质中呈黄色, 于波长530毫微米处仍有一定吸收峰, 所以用量也不宜过多, 我们选择2.5毫升。

3. 氯化十六烷基吡啶用量的影响

氯化十六烷基吡啶用量经过试验, 以1毫升为最佳, 用量不足或过多均使吸光度严

重下降。但用 1 毫升时, 在室温较高的情况下, 易发生混浊或沉淀, 应改用 1.5 毫米为宜。

4. pH 值的影响

pH 值的影响, 试验证明, pH 值必需 ≥ 10 , 才能达到最高吸光度。

5. 吸收曲线

在不同 pH 条件下, 三元络合物呈现不同的颜色, 吸收曲线如图 1 所示。在 pH 5.5

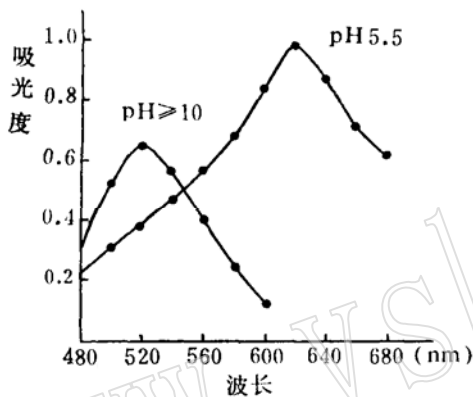


图 1 铈的吸收曲线

于波长 625 毫微米附近有最大吸收, 克分子消光系数 $\epsilon = 8.6 \times 10^4$ 。在 pH ≥ 10 , 于波长 520 毫微米附近有最大吸收, $\epsilon = 5.7 \times 10^4$ 。可见铈与铬天青 S 和氯化十六烷基吡啶在不同 pH 介质中分别生成两种配位数不同的三元络合物。

6. 掩蔽剂的应用

在显色时为了清除残余干扰元素的影响, 加入适当掩蔽剂予以解决。

铁虽经分离, 但试剂及操作过程中仍重新引入微量铁, 严重干扰铈的测定, 这从空白试验中可以看出, 需用少量巯基乙酸还原。

如在显色时不加三乙醇胺, 试样空白常有较高的空白值 (吸光度 0.06~0.10), 这是由于熔样时刚玉坩埚引进大量铝盐, 在分析过程中虽经分离, 仍难免有微量残余, 以

致干扰测定。加入 0.25~0.5 毫升 1:1 三乙醇胺就可以掩蔽, 使试样空白的吸光度下降至小于 0.02。

在分析过程中铈也不能分离完全, 所以在显色时用盐酸羟胺掩蔽微量铈, 效果良好。盐酸羟胺与巯基乙酸联合使用, 还能保持试剂空白长时间不致变深, 提高方法的稳定性。

大量钍虽经萃取分离, 也仍有微量残余, 影响测定。若用碳酸铵掩蔽, 则效果良好。碳酸铵尚可部分掩蔽铈的干扰。

大量锰也不能完全分离, 干扰比色测定 (与试剂生成绿色螯合物), 用半胱氨酸可有效掩蔽锰。

7. 铈的测定范围

在 25 毫升体积中, 0~10 微克三氧化二铈有良好的线性关系, 至少稳定二小时以上。

三、铈的 PMBP 萃取分离效果

用苯萃取铈-PMBP 螯合物时^[4], 许多金属也一起被萃取和反萃取, 不能完全分离除去。试验表明: 锆、钍、铁和铈大部分被萃取入苯层中 (铈在磺基水杨酸掩蔽下仍萃取约 50%), 锆、铁不被 3% 盐酸反萃取, 钍有部分被反萃取 (约 5%), 铈则定量被反萃取。由于比色测定时可掩蔽的量有限, 因此铈、钍量稍高时 (>150—200 微克), 仍会引起正干扰。当试样含有大量锆、钍、铈、铁时, 则由于它们与 PMBP 生成螯合物的能力较强, 妨碍铈的定量萃取, 因此在萃取富集铈之前, 必须预先将这些元素大部分分离除去。有磺基水杨酸存在, 钍的允许量较大。一些重金属, 也部分被萃取或反萃取, 使结果偏高。如在萃取时加入硫脲作掩蔽剂, 可明显改善分离效果 (见表 1)。铍、铝、钙、镁存在时, 必须充分洗涤, 方能避免干扰。

苯萃取钪-PMBP螯合物的分离效果 表 1

SC ₂ O ₃ (微克)	加入元素 (毫克)	测得 SC ₂ O ₃ (微克)	
		加硫脲掩蔽	不加硫脲掩蔽
20	MnO 5	20.0	23.0
20	Cu 1	20.4	25.1
20	Ni 1	20.7	25.0
20	Co 1	20.0	23.5
20	Bi 1	*19.0, **21.2	27.5
20	Cd 1	23.1	28.5
20	Sn 1	20.2	23.2
20	Pb 1	20.2	20.2
20	ThO ₂ 0.15	20.5	20.5
20	ZrO ₂ 1	20.2	20.2
20	TiO ₂ 1	20.0	20.1
20	Y ₂ O ₃ 10	20.0	20.0
20	U 0.2	20.0	20.1
20	BeO 0.2		20.2
20	CaO 10		20.3
20	MgO 20		20.1
20	Al ₂ O ₃ 5		20.2
20	Fe ₂ O ₃ 1		20.1

* 钪被部分萃取, 于制备比色溶液时水解析出。加活性炭过滤除去后再显色。** 系未加活性炭, 直接过滤后再显色测得结果。

四、大量锆、钍、铀的 PMBP 萃取分离

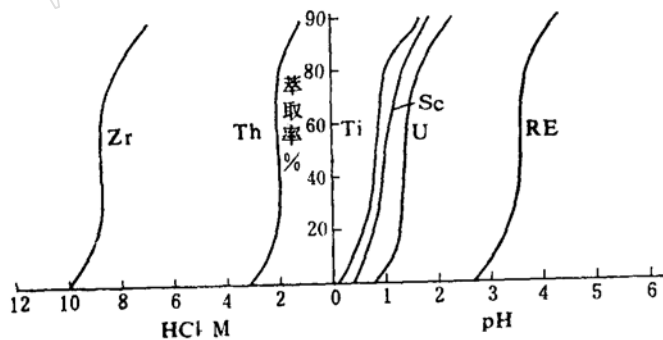


图 2 酸度对 PMBP 萃取的影响
0.1M PMBP 苯:水 = 1:1

根据金属离子的 PMBP-苯萃取酸度的资料⁽⁴⁻⁶⁾, 综合如图 2 所示。可以看出: 钪、铀与钪的萃取酸度相近, 不能相互完全分离, 但它们的干扰可在别的分离步骤中解决。铈、铁 (其萃取酸度与铈相近) 与钪的萃

取分离是没有疑问的。尚需进一步试验的是使钪与钪也能得到分离。

1. 萃取剂的加入方式

用不同方式加入萃取剂, 试验结果见表 2, 将 PMBP 直接溶于三氯甲烷中进行萃取, 即使酸度降低至钪已被部分萃取损失时 (<7.5% 盐酸), 钪仍不能萃取完全。但若萃取前先将 PMBP 溶于丙酮中, 预先加进溶液中使金属螯合物沉淀完全后, 再以三氯甲烷进行萃取, 则钪的萃取率可提高, 在酸度降低至钪可能被部分萃取损失以前 (<12% 盐酸), 钪的分离程度已足够保证不再干扰钪的测定。

2. 萃取酸度的影响

萃取酸度的影响 当用 PMBP 沉淀金属螯合物后再行萃取, 水相盐酸酸度为 14% 时, 钪可不被萃取损失, 而钪的分离程度已可达到不再干扰钪的测定。

3. 萃取剂浓度

试验了两种萃取剂浓度, 一种是加 PMBP 丙酮溶液沉淀后用纯三氯甲烷进行萃取 (使成 0.5M PMBP 浓度)。另一种是加 PMBP 丙酮溶液沉淀后, 再用含 0.05M PMBP 的三氯甲烷进行萃取 (使成 0.1M PMBP 浓度)。试验结果表明, 用 0.05M PMBP 浓度时效果较好, 于 14% 盐酸酸度时钪可不损失而钪可分离至不再干扰钪的测定。

五、铋的分离

在含有三乙醇胺、EDTA 等掩蔽剂的碱性介质中, 铋仍有部分沉淀; 于 PMBP-三氯甲烷萃取分离钪等元素时, 它不能一起被萃取除去; 当用 PMBP-苯萃取富集钪时, 铋也被萃取和反萃取。如在 PMBP-苯萃取前加入硫脲, 则少量铋使溶液呈现黄色, 较大量铋 (1毫克)

生成黄色混浊或沉淀。由于生成硫脲-铀络合物的结果，而它的稳定性稍较铀-PMBP螯合物差，萃取过程中又有部分铀转化成铀-PMBP螯合物而被萃取。在盐酸反萃取后制备比色溶液时，铀大部分水解析出，溶液中少量铀，再用少量活性炭吸附，一并过滤除去后不影响铀的测定（见表1）。铀量过高时（<1毫克），应在萃取前用活性炭将硫脲-铀络合物吸附，过滤除去后再调节酸度进行萃取。

矿石分析

称取 0.1—0.5 克矿样置于刚玉坩埚中，加 5~8 克过氧化钠搅匀（铀 > 1% 时，用过氧化钠碳酸钠 1:1），在高温炉中 750℃ 熔融 8 分钟。冷却，放入盛有 100 毫升 1:9 三乙醇胺和 5 毫升 10% EDTA 溶液（1:9 氨性溶液）的 250 毫升烧杯中（含铀高时另加 10 毫升饱和碳酸钠溶液，含铜、钴、镍较高时，另加 5 毫升 1:1 乙二胺）。加热提取，洗出坩埚，加 1 毫升 6.5% 氯化镁溶液搅匀，加热近沸并保温 20 分钟。冷却后过滤，用 2% 氢氧化钠溶液洗涤 7~8 次，再水洗 2 次。用热的 14% 盐酸溶解沉淀于 50 或 100 毫升容量瓶中（有锰时滴加过氧化氢助溶），以 14% 盐酸洗涤并稀释至刻度，摇匀。

吸取 5—15 毫升溶液放于分液漏斗中，以 14% 盐酸补至 15 毫升，加 8 毫升 3% PMBP 丙酮溶液，摇匀。放置 15 分钟后，加 15 毫升三氯甲烷萃取 1 分钟，弃去有机相。再用 0.05 MPMBP-三氯甲烷萃取两次（每次 8 毫升），弃去有机相（取样中铈、钍 < 1 毫克，钍 < 0.1 毫克时可省去以上萃取步骤）。

溶液中加入 2 毫升 25% 磺基水杨酸溶液和 0.5 毫升 5% 硫脲溶液（不含重金属等时可免加），再加 1 滴 0.05% 二甲基黄指示剂，

用 1:1 氨水中和至黄色，再用 1:1 盐酸调至红色。加入 0.5 毫升 1:9 甲酸和 20 毫升 0.01M PMBP-苯萃取 1 分钟，弃去水相。有机相用 0.4% 甲酸洗涤 3—4 次（每次 10 毫升），以 20 毫升 3% 盐酸反萃取 1 分钟。水相放入 50 毫升烧杯中，用少量水洗液分液漏斗并入烧杯。加 10 毫升硝酸，1 滴 1:1 硫酸和 4 滴高氯酸，加热至冒尽白烟。冷却，加 5 毫升水和 1 滴 20% 盐酸，微热溶解，移入 25 毫升比色管中（如有白色铀盐沉淀，加入 20 毫克活性炭搅匀，滤入比色管，用水洗涤），加水稀释至 15 毫升，加入 2.5 毫升 0.2% 铬天青 S 溶液、1.5 毫升 0.5% 氯化十六烷基吡啶溶液和 4.5 毫升混合掩蔽剂，加水稀释至刻度，摇匀。放置 15 分钟后于波长 530 毫微米，2 厘米比色池比色，以试剂空白作参比。计算三氧化二铀百分含量。

标准曲线：取 200 微克 Sc_2O_3 标准溶液置于分液漏斗中，调节成 15 毫升 14% 盐酸溶液，同样萃取反萃取，溶液移入 100 毫升容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。此溶液

试样中铀的测定结果 表 2

矿石种类	样号	含主要有害成分(%)	测得 Sc_2O_3 %		
			本法	光谱法	PAR-铀比色法
花岗岩	1		0.018	0.015	
			0.017		
正长斑岩	2		0.0084	0.0071	
			0.018		
			0.028		
云母	3	Th10	0.028	0.022	
			0.020		
			0.014		
铀精矿	1	Al ₂ O ₃ >20 MoO>20	0.014	0.015	0.015
			0.045		
			0.007		
铀精矿	2	WO ₃ >50 MnO>10	0.007	0.008	0.008
			0.18		
			0.18		
铀精矿	3	WO ₃ >50 MnO>10	0.0036	0.004	0.004
			0.18		
			0.18		

1 毫升含 2 微克 Sc_2O_3 。吸取 0.1……12 微克 Sc_2O_3 放于 25 毫升比色管中。加 1 滴 20% 盐酸，加水至 15 毫升左右，同样显色比色。绘制标准曲线。

用本法测定各种岩石矿物中 0.001—

0.2% Sc_2O_3 ，分析结果（见表 2）和 PAR- 铈比色法和光谱法符合，适合于含大量铀、钍、稀土、锆、钽矿石和云母、钨精石中微量钪的测定。

参 考 文 献

- [1] 北京大学化学系分析化学教研室 1974 胶束增溶分光光度法 分析化学 2(6), 481
- [2] 湖南省地质局实验室 1973 矿石中微量钪的测定。
- [3] 武汉大学分析化学教研室 1972 镍铁—基合金中微量稀土总量的测定。
- [4] 中国科学院贵阳地球化学研究所 1973 矿物中微量钪的分离和测定。
- [5] 彭春霖 1973 分析化学 1(3), 33。
- [6] 湖南冶金地质研究所 1973 PMBP 连续萃取测定矿石中少量稀土、铀、钍和锆（铈）

Photometric Determination of Scandium with Chrome Azurol S Cetylpyridinium Chloride

Deng Weiqun

Abstract

A new rapid and simple spectrophotometric method for the determination of scandium with chrome Azurol S cetylpyridinium chloride in ammoniacal medium was studied. This method based on the coloration of scandium—chrome azurol S—cpc ternary complex can be applied in the concentration range of 0—12 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ of Sc_2O_3 . It showed an absorption maximum at 530nm in a pH range ≥ 10 and its apparent molar absorptivity is 5.7×10^4 . The PMBP extraction was used to separate most accompanying elements, and the interference of the residual ions were eliminated by adding suitable masking agents.