

磺基水杨酸光度法同时测定岩石中的铁和钛

刘良书* 赵宗明**
四川攀西地质实验室

文献^[1-3]已先后报导了钛铁试剂光度法同时测定铁和钛的方法。Д. П. Щербов 等根据铁、钛的磺基水杨酸 (Ssal) 络合物的光谱特征, 提出在对钛无吸收的 500nm 下测定铁, 而在对钛有较大吸收的 370nm 下测定铁钛含量。此法借助于 pH5.1 时生成 $[\text{Fe}(\text{Ssal})_2]^{3-}$ 络合物测定铁 (我们验证 pH 为 4.7)。其缺点是 pH 无平台区, 测定铁的灵敏度不高, $[\text{Fe}(\text{Ssal})_2]^{3-}$ 在 370nm 吸收较大, 影响测定钛的精密度。

本文采用 pH3.2 借生成 $[\text{Fe}(\text{Ssal})]^\circ$ 测定铁。此时铁的灵敏度有所提高, 而对钛的灵敏度没有影响。此外测铁的 pH 有一平台范围, 易于调节和控制。由于降低 pH, 提高了二者分析的选择性。

本文对 pH3.2 的一氯乙酸-乙酸钠介质中光度法同时测定铁和钛进行了详细试验工作, 确立了最佳条件, 试验了干扰元素的影响及消除干扰的方法。当采用 3cm 比色池于 500nm 波长测量时, 0—700 $\mu\text{g Fe}_2\text{O}_3$ ($l=1\text{cm}$ 时, 0—1000 $\mu\text{g Fe}_2\text{O}_3$), 以及在 380nm 测量时 0—100 $\mu\text{g TiO}_2$ 遵循比耳定律。在这个范围内 $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 从 1:50 到 10:1 均能得到满意的回收。对于含 Fe_2O_3 (全铁) 4.65% 和 TiO_2 0.51% 的标准偏差分别为 6.0×10^{-2} 和 1.0×10^{-2} ($n=9$), 其变动系数分别为 1.29% 和 2.0%。本法不需要特殊仪器, 较沿用的分别测定铁和钛的方法快速, 成本低。结果较为满意。

实 验 部 分

一、主要试剂和仪器

铁标准溶液: 50 $\mu\text{g Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}^{-1}$ 和 100 μg

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}^{-1}$ 。

钛标准溶液: 20 $\mu\text{g TiO}_2/\text{ml}^{-1}$ 。

一氯乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH3.2):

称取 51.4 克无水乙酸钠溶于适量水中, 加入 100 克一氯乙酸, 用水稀至 1 升, 在 SL-2 型数字式离子计上用饱和乙酸钠或一氯乙酸调节至 pH3.2。

磺基水杨酸 25%。

SPECORD UV VIS 分光光度计和 7520 型分光光度计。

二、试验方法

取 150 $\mu\text{g Fe}_2\text{O}_3$ (或 60 $\mu\text{g TiO}_2$) 于 50ml 容量瓶中, 加入 25% Ssal 10ml, 滴加 1:1 氨水经棕红色至刚变黄色 (单一钛存在则黄颜色变浅), 立即滴加 1:4 盐酸至刚恢复成红色 (纯钛为黄色), 过量 4 滴 (纯钛为 8 滴), 此时溶液的 pH 在 3.0—4.0 之间, 加入 pH3.2 缓冲液 5ml, 用水稀至刻度, 摇匀。用 3cm 比色池在 500nm 和 380nm 处测其吸光度。

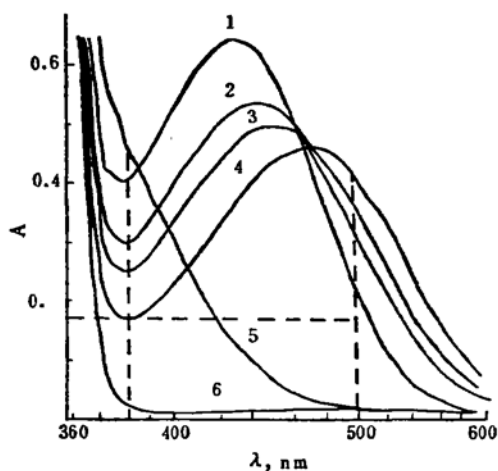
结 果 与 讨 论

一、不同 pH 下络合物的吸收光谱及测定波长的选择

参照试验方法制备不同 pH 的显色溶液在 SPECORD UV VIS 分光光度计上扫描得吸收曲线如图 1。当 pH3.2 时 $\text{Fe}(\text{III})$ 与 Ssal 形成 1:1 的褐紫色络合物, 最大吸收峰在 475nm, 380nm 有一低谷峰。方法中选用 380nm 测铁钛含量, 500nm 测定铁。如果钛的含量较低, 也可选用 490nm 测定铁, 此时测铁的灵敏度可提高 12.5%。

* 现在重庆市南方煤炭测试中心。

** 安徽省屯溪市 332 地质队实验室。

图1 吸收曲线 ($l = 3\text{cm}$, 水参比)

- 1—Fe-S sal, pH 9
- 2—Fe-S sal, pH 5.1
- 3—Fe-S sal, pH 4.7
- 4—Fe-S sal, pH 3.2
- 5—Ti-S sal, pH 3.2和pH 5.1
- 6—试剂空白

二、酸度影响

pH 2.6—5.4 范围内对钛的测定没有影响。pH 大于5.4吸光度逐渐降低。

铁与磺基水杨酸络合物由于不同 pH 其络合比也不同^[5]。以 $[\text{Fe}(\text{Ssal})]^\circ$ 形态测定时的pH影响比 $[\text{Fe}(\text{Ssal})_2]^{3-}$ 形态小,并在pH 3.0—3.4之间有一平台。pH 3.4—5.2时,随着pH增大, $[\text{Fe}(\text{Ssal})]^\circ$ 逐渐变成 $[\text{Fe}(\text{Ssal})_2]^{3-}$,溶液中 $[\text{Fe}(\text{Ssal})]^\circ$ 和 $[\text{Fe}(\text{Ssal})_2]^{3-}$ 共存由于。在500nm时后者的灵敏度小于前者,所以吸光度逐渐降低。继续增大pH,溶液中将有 $[\text{Fe}(\text{Ssal})_3]^{6-}$ 存在,使吸光度继续降低。因此作为中间形态的 $[\text{Fe}(\text{Ssal})_2]^{3-}$ 不可能单一存在,这也就是没有pH平台的原因。为此,本试验采用pH 3.2的一氯乙酸-乙酸钠介质。此缓冲液用量在较大范围内无影响,方法中采用5毫升。

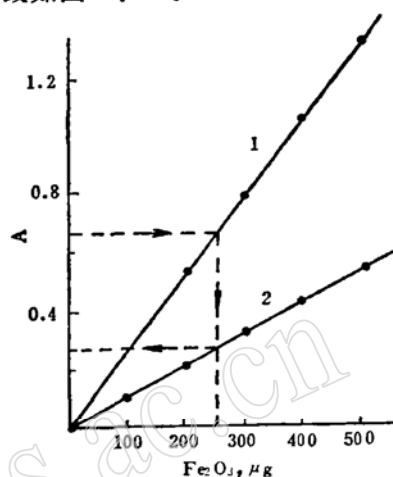
三、磺基水杨酸用量

当500 μg Fe_2O_3 和80 μg TiO_2 共存时,加入25% Ssal 6毫升已足够,考虑到试样中的

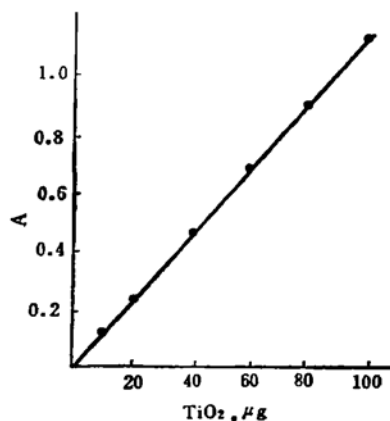
铝、钙、镁和锰等需消耗试剂,故采用10毫升。

四、络合物的稳定性及工作曲线

加入S sal 并调节pH后立即显色完全,两种络合物至少可稳定两天。本法绘制的工作曲线如图2、3。

图2 Fe_2O_3 工作曲线

- 1—500nm ($l = 3\text{cm}$)
- 2—380nm ($l = 3\text{cm}$)

图3 TiO_2 工作曲线

$\lambda = 380\text{nm}$, $l = 3\text{cm}$

五、共存元素的影响及干扰的消除

对近二十种共存元素进行的试验表明,岩石中可能存在的元素均不致干扰测定。在pH 3.2时, Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Al^{3+} 的允许量均比pH 4.7时大,方法有较好的选择性。在测定的条件以下的量(mg): Mn^{2+} (15)、 F^- (1.5)、 PO_4^{3-} (150)、 U(VI) (0.1)以及至

少 Cu^{2+} (30)、 Ni^{2+} (15) 不干扰铁的测定。 Mn^{2+} (1.0)、 Cu^{2+} (1.5)、 F^- (1.0)、 PO_4^{3-} (150)、 U(VI) (0.05) 以及至少 Ni^{2+} (5) 不干扰钛的测定。至少 Ca^{2+} (30)、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} (20)、 SiO_2 (5)、 Co^{2+} (1.5)、 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} (0.1) 不干扰二者的测定。银坩埚熔矿引入的银的干扰, 可加入硫脲掩蔽。5% 硫脲 2 毫升可掩蔽 15mg Ag(I) 。需要指出的是, 硫脲的存在使某些元素的允许量减少, 此时试液中允许存在量 (μg): Cu^{2+} (100)、 Sb^{3+} (10)、 Te^{4+} 、 Sn^{4+} (5) 及 Bi^{3+} (2) 等。但由于这些元素在岩石中含量很微, 不致影响本法的测定。

六、不同比例铁、钛的回收

表 1 表明, $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 从 1:50 至 10:1 得到满意的回收。100 倍的铁使钛的结果偏高, 10 倍量的钛使铁的结果偏高。本法有广泛的适应性。

表 1 铁和钛的回收

Fe_2O_3 (μg)	TiO_2 (μg)	$\text{Fe}_2\text{O}_3:$ TiO_2	测得 Fe_2O_3		测得 TiO_2	
			μg	回收率, %	μg	回收率, %
10.0	10	1:0.1	97.14	97.14	11.17	111.70
500	10	50:1	192.84	99.77	19.39	193.93
400	20	20:1	403.47	100.87	20.04	100.20
200	20	10:1	198.96	99.48	19.78	98.90
160	20	8:1	159.10	99.44	19.96	99.80
120	20	6:1	120.48	100.40	19.28	99.40
80	20	4:1	79.64	99.93	20.31	101.55
40	20	2:1	39.78	99.45	20.39	101.95
20	20	1:1	19.55	96.63	20.13	100.65
20	50	1:1	21.73	108.67	20.65	103.25
60	80	3:1	61.50	102.50	79.17	131.91
40	80	1:2	40.15	100.38	80.00	160.00
20	80	1:4	20.46	102.30	79.66	159.32
10	100	1:10	11.56	115.60	92.82	92.82

样 品 分 析

一、分析手续

酸溶矿: 称 0.25—0.5 克样品于聚四氟乙烯坩埚中, 用 $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_3$ 处理, 继

用盐酸溶解, 以水定容 250ml。

取 5—10ml 溶液 (一般采用 10mg 样品) 于 50ml 容量瓶中, 按试验方法显色, 在 7520 型分光光度计上用 3cm 比色池分别在 380nm 和 500nm 测其吸光度。也可在 SPECORD UV VIS 分光光度计于 370—520nm 段自动扫描, 一次测量得到 380nm 和 500nm 的吸光度。

样品中铁的含量由 500nm 的吸光度从工作曲线上直接查出; 钛根据 380nm 的吸光度由公式 $A_{\text{Ti}} = A_{380} - K A_{\text{Fe}}$ (式中 $K = \text{Fe}_2\text{O}_3$ 在 380nm 和 500nm 时试液吸光度的比值) 求出, 然后从钛的工作曲线得出钛的含量。

碱熔矿: 从银坩埚 KOH 熔矿后制备的盐酸溶液或测定 SiO_2 后的滤液中吸取 5—10 ml 于 50ml 容量瓶中, 加入 5% 硫脲 2ml、25% SnCl_2 10ml, 以下同试验方法显色和测量吸光度。

二、方法准确度及部分样品分析

用样品溶液作加入试验, Fe_2O_3 回收率为 97.16—102.71%; TiO_2 回收率为 98.33—103.75%。部分样品对照分析结果列于表 2。当取样 10mg 分析时, 可测定 0.05% 以上 Fe_2O_3 和 0.02% 以上的 TiO_2 。对岩石分析有广泛的适应性, 也可以在单矿物分析上应用。

表 2 样品分析结果

样品	本法结果 %				原结果, %	
	酸溶矿		碱熔矿		Fe_2O_3	TiO_2
	Fe_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	TiO_2		
1	0.59	0.15	1.69	0.21	0.76	0.21
2	13.60	3.09	15.85	3.15	15.50	3.07
3	2.00	0.16	1.96	0.18	2.06	0.17
4	0.48	0.12	0.49	0.13	0.46	0.13
5	1.91	0.11	1.88	0.11	1.92	0.11
6	7.06	0.45	7.19	0.50	7.12	0.50
7	3.63	0.38	2.63	0.39	3.76	0.39
8	4.66	0.49	4.81	0.50	4.79	0.50
9	1.51	0.02	1.50	0.01	1.51	0.03
820 E	15.75	4.43	15.65	4.26	15.45	4.23

参 考 文 献

- [1] 岩石矿物分析编写小组,《岩石矿物分析》,地质出版社,78页,1974。
- [2] 渠荣铨,《冶金分析》,5(4),54 1985。
- [3] 蔡孟礼等,《分析化学》,13(8),613 1985。
- [4] Шербов, Л. П. Др, Зав. Лаб., 48 (8), 14 1982。
- [5] 应文河,《分析化学》,12(10),930 1984。

Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron and Titanium in Rocks with Sulphosalicylic Acid

Liu Liangshu Thao Zongming

Complexes of iron and titanium with sulphosalicylic acid were developed at pH 3.2 in $\text{CH}_2\text{ClCOOH-NaAc}$ medium. The solution was measured at 500 nm for iron and at 380 nm for titanium. The colour complex was stable in two days. Beer's law was obeyed for Fe(0—700 μg) and Ti (1—100 μg). The RSD of Fe_2O_3 (4.65%) and TiO_2 (0.51%) were 6.0×10^{-2} and 1.0×10^{-2} ($n=9$), respectively.