

金屬鈷中比色法 測定微量鐵方法試驗報告

中国科学院化工冶金研究所

1960年4月21日

金屬鈷中比色法測定微量鐵方法試驗

一、序

本文以双成份比色法和增量比色法进行金屬鈷中測定微量鐵的試驗。根据試驗結果选择了其中一个方法制定为本室金屬鈷中測定微量鐵的分析方法。

二、双成份比色法

1. 引言:

在金屬鈷中用硫氰酸盐比色法測定微量鐵时, 由于鈷本身呈紅色而有干扰。如用化学分离法手續煩瑣而且难于做到完全分离(1), 为此, 用双成份比色法(2)可以避免分离手續, 同时也克服了单色法中硫氰酸鐵和硫氰酸鈷的吸收带有重叠在一起的缺点。这个方法最后运用計算公式

$$C_1 = \frac{K_2^A E^B - K_2^B E^A}{K_2^A K_1^B - K_2^B K_1^A}$$

可以求得結果。式中 C_1 为鐵之浓度; E^A 、 E^B 分别为用滤光片 A、B 所得之消光值; 各个常数 K 值, 可由每一成份已知量的純溶液和滤光片 A、B 求得之消光值后, 以 $E \sim C$ 作图, 求其斜率便得各个 K 值, 也可以用公式計算求得(1)(2)(3)。

本試驗在 0.005 ~ 0.010N 酸度范围进行显色(4), 同时控制硫氰酸盐浓度使絡合物得到最深顏色的范围(5)。金屬鈷中之伴生元素很少, 不足以引起干扰(6)。

本法以曲綫斜率法求得各个 K 值后, 代入上述公式求得計算鐵量的公式, 同时进行了回收率試驗, 以及与其他公式(1)(3)相比較的計算。

2. 分析方法

①仪器和試剂

仪器: 浦夫立許 (pulfrieh) 光度計、2 厘米比色槽、 S_{45} 和 S_{55} 号滤光片。

試剂: a. 标准鈷溶液, 4.50mg/ml: 称取光谱純之 Co_3O_4 6.73 克, 經硝酸溶解并蒸发至近干后, 用水稀譯至 1 升。

b. 标准鐵溶液, 0.05mg/ml: 溶解 0.05 克純鐵于几毫升稀盐酸(G. R.)中, 氧化后, 稀釋至 1 升。

c. 硫氰酸盐溶液, 10% (A. R.)。

d. 盐酸, 1:5 (G. R.)

②操作手續及实验数据:

a. 求 K 值: 取 4 个 100 毫升容量瓶, 于其中分別加入 22.5、45.0、67.5、90.0 毫克鈷溶液, 加 0.5 毫升盐酸, 稀釋至 80 毫升, 加 10 毫升硫氰酸盐溶液, 調整至刻度, 混勻。以 S_{45} 和 S_{55} 号滤光片、2 厘米比色槽, 分別測其消光值。用試剂溶液做空白溶液。同理, 取鐵溶

液使得另两个消光值。将每一个滤光片测得的消光值作 $E \sim C$ 曲线, 然后由斜率求得各个 K 的常数值。将此数值代入上式便得计算铁量的公式。其实验数据列于下表 1 和 2:

表 1

$Fe^{++}(mg)$	$E(S_{45})$	K_1^B	$E(S_{55})$	K_1^A
0.10	0.295	1550.0	0.153	798.0
0.20	0.570	1509.0	0.314	788.0
0.30	1.100	1509.0	0.590	798.0
0.40	1.520	平均 1523.0	0.838	平均 795.0

表 2

$Co^{++}(mg)$	$E(S_{45})$	K_2^B	$E(S_{55})$	K_2^A
22.5	0.063	0.524	0.070	0.642
45.0	0.132	0.524	0.152	0.642
67.5	0.188	0.524	0.220	0.642
90.0	0.247	平均 0.524	0.289	平均 0.642

将各个 K 值代入上式得 $C_1 = \frac{0.642E^B - 0.524E^A}{56.10}$

b. “样品”分析:

于一系列 100 毫升容量瓶中分别加入 2 毫升钴溶液和不同量的铁溶液。在每一个瓶中加入 0.5 毫升盐酸, 稀释至约 80 毫升后, 分别加入 10 毫升硫氰酸盐溶液, 并以水稀释至刻度, 摇匀之。以试剂溶液为空白溶液, 用 S_{45} 和 S_{55} 号滤光片、2 厘米比色槽, 在浦氏光度计上进行比色。其实验数据列于下表 3:

表 3

$Co^{++}(mg)$	加入 Fe^{++} 量 (mg)	$E(S_{45})$	$E(S_{55})$	回收 Fe^{++} 量 (mg)	誤 差	
					绝对(mg)	相对(%)
22.5	0.050	0.198	0.142	0.052	+0.002	4.00
22.5	0.150	0.453	0.280	0.144	-0.006	4.00
22.5	0.250	0.750	0.424	0.259	+0.009	3.60
22.5	0.350	0.980	0.605	0.312	-0.038	10.86
22.5	0.450	1.234	0.750	0.400	-0.050	11.11

将上表中所列之实验数据用若干公式计算回收率后, 列于下表 4 以资比较:

讨论及结论:

将表 1 和 2 所得之 K 值代入求 C_1 的公式后便得出计算铁量的公式。按照这个公式计算实验回收率时, 误差在 10% 以内。当用了文献上(1)(3)记载的公式计算本实验的回收率时, 发现误差也近似于此(见表 4), 个别数处的误差更大。从定量分析的要求来看,

表 4

Co ⁺⁺ (mg)	加入 Fe ⁺⁺ (mg)	E (S ₅₅)	E (S ₅₅)	$C_1 = \frac{0.642E^2 - 0.524E^4}{56.10}$			$C_1 = \frac{3.2L_2 - 1.6L_4}{424}$			$C_1 = \frac{0.281L_2 - 0.178L_4}{25.07}$		
				回收 Fe ⁺⁺ 量 (mg)	誤 差		回收 Fe ⁺⁺ 量 (mg)	誤 差		回收 Fe ⁺⁺ 量 (mg)	誤 差	
					绝对 (mg)	相对 (%)		绝对 (mg)	相对(%)		绝对 mg	相对(%)
22.5	0.050	0.498	0.142				0.054	+0.004	+ 2.72	0.067	+0.017	+34.00
22.5	0.150	0.453	0.280				0.132	-0.018	-11.80	0.176	+0.026	+17.62
22.5	0.250	0.750	0.424	同表 3	同表 3	同表 3	0.225	-0.024	- 9.40	0.242	+0.012	+ 4.89
22.5	0.350	0.980	0.605				0.286	-0.064	-18.28	0.373	+0.023	+ 6.57
22.5	0.450	1.234	0.750				0.363	-0.087	-19.33	0.476	+0.025	+ 5.77

* 为中国科学院 1955 年分析化学报告会介绍的公式。

** 为 Ernest A. B. 介绍的公式。

誤差偏大。为了寻找誤差小的分析方法,本文还选用了增量法进行比较試驗。

参 考 文 献

- [1] Ernest, A. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 228 (1945).
- [2] Knudson, H. W., Meloche, V. W., 和 Juday, C., Ibid., 12, 715 (1940).
- [3] 中国科学院 1955 年分析化学报告会会刊。
- [4] Peters, C. A., 和 French, C. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 604 (1941)
- [5] A. K. 巴布科等著“比色分析”中譯本, p. 148, 化学工业出版社, 1953 年版。
- [6] Woods, J. T., 和 Mellon, M. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 551 (1941).

三、增量比色法

1. 概述:

采用标准加入法测定某些元素,在极譜法中用之,容量法有时也用。經有关文献(1)介紹和本实验証实在比色法中同样地可以应用。本法是为了避免繁杂的分离操作手續,在其它元素存在下經选择适当的显色剂和消色剂处理以后,就能得到与测定溶液相同条件的空白溶液,从而可以求得测定溶液和定标溶液*两者的消光值。在消光值与所测定元素的含量成直线关系的条件下,可以按下式求得結果:

$$x:(a+x) = E_1:E_2$$

$$x\% = \frac{a \cdot E_1 \cdot \text{稀释倍数}}{(E_2 - E_1) \cdot \text{样重}} \cdot 100$$

式中 E_1 和 E_2 分别为测定溶液和定标溶液的消光值, x 为测定元素的量, a 为加入之测定元素的标准溶液的量。

本法是以“双成份比色法”中的操作手續为基础,进行了选择消色剂的試驗,同时对于方法的准确性也进行了校核。經許多实验証明本法的誤差在 2% 以内,适用于金属钴中微量杂质的測定。

* 2. 分析方法

① 仪器和试剂:

仪器: 同上。

* 定标溶液: 在测定溶液中加入一定量测定元素的标准溶液。

試劑：除与“双份比色法”中的試劑相同外，还有：

- 檸檬酸鈉溶液，5% (C. P.)
- 氟化鉍溶液，5% (A. R.)
- 磷酸，1:5 (C. P.)
- 氨水，1:1 (A. R.)

②操作手續：

在三个 100 毫升容量瓶中分別加入 2 毫升鉈溶液和同样量的鉄溶液，在第三个瓶中再多加一份鉄溶液作为定标溶液。在各个瓶中加入約 0.5 毫升鹽酸，稍为稀释之，加入 10 毫升硫氰酸盐溶液后，于第一个容量瓶中加入一定量的消色剂去掉鉄的絡合物顏色作为空白溶液。如用磷酸为消色剂时，当加入此試剂后，将溶液用氨水調至弱酸性。用水将各瓶稀释至刻度，搖勻后，用 S_{85} 号濾光片，2 厘米比色槽，在浦氏光度計上进行比色。其实驗数据列于表 5~7。

3. 实验数据：

①选择消色剂：

表 5 以氟化鉍为消色剂之实验*数据

Fe ³⁺ 加入量 (mg)	Fe ³⁺ 回收量 (mg)	誤 差	
		绝对 (mg)	相对 (%)
0.100	0.102	+0.002	+2.00
0.100	0.100	0.000	0.00
0.100	0.099	-0.001	-1.00
0.200	0.202	+0.002	+1.00
0.200	0.198	-0.002	-1.00
0.200	0.194	-0.006	-3.00
0.300	0.301	+0.001	+0.33
0.300	0.306	+0.006	+2.00
0.500	0.496	-0.004	-0.80

* 空白溶液：2ml Co²⁺ 溶液 + Xml Fe³⁺ 溶液 + 0.5ml HCl + NH₄CNS 10ml + NH₄F 5ml + 水稀释至刻度

測定溶液：2ml Co²⁺ 溶液 + Xml Fe³⁺ 溶液 + 0.5ml HCl + NH₄CNS 10ml + 水稀释至刻度

定标溶液：2ml Co²⁺ 溶液 + (Xml + Xml) Fe³⁺ 溶液 + 0.5ml HCl + NH₄CNS 10ml + 水稀释至刻度

表 6 以檸檬酸鉍为消色剂之实验**数据

Fe ³⁺ 加入量 (mg)	Fe ³⁺ 回收量 (mg)	誤 差	
		绝对 (mg)	相对 (%)
0.100	0.107	+0.007	+7.00
0.100	0.108	+0.008	+8.00
0.100	0.097	-0.003	-3.00
0.200	0.199	-0.001	-0.50
0.200	0.203	+0.003	+1.50
0.200	0.208	+0.008	+4.00
0.300	0.313	+0.013	+4.33
0.300	0.314	+0.014	+4.67
0.400	0.413	+0.013	+3.25
0.400	0.421	+0.021	+5.25

** 同上一操作，以檸檬酸鉍代替鉍代鉍。

表7 以磷酸为消色剂之实验***数据

Fe ³⁺ 加入量 (mg)	Fe ³⁺ 回收量 (mg)	誤 差	
		绝对 (mg)	相对 (%)
0.100	0.108	+0.008	+8.00
0.103	0.107	+0.007	+7.00
0.200	0.206	+0.006	+3.00
0.200	0.210	+0.010	+5.00
0.300	0.303	+0.003	+1.00
0.300	0.300	0.000	0.00
0.300	0.301	+0.001	+0.33
0.400	0.395	-0.005	-1.25
0.400	0.404	+0.004	+1.00
0.400	0.395	-0.005	-1.25
0.500	0.500	0.000	0.00
0.500	0.511	+0.011	+2.20
0.600	0.595	-0.005	-0.83
0.600	0.618	+0.018	+3.00

*** 以磷酸代替氟化铵,测定溶液和定标溶液的操作手續也相同。空白溶液中加入磷酸后,用氨水将溶液调至弱酸性后才稀释至刻度。

②干扰元素:

根据光谱对金属镍定性结果有如下伴生元素: Fe、Cu、Cr、Zn、Co、Mn、S, 但我们定量测得的仅有 Cu、Cr、Fe、S, 这些元素也存在于金属钴中 (因制备的条件关系), 因此这里只考虑 Cu、Cr、S 对测定 Fe 的干扰即可。一般进行分析时, 我们取 0.5 克金属粉末溶解后, 稀释至 250 毫升。定铁时从中取 2~10 毫升已足。按取最大量计, 这时含有:

Cu²⁺ 10r (根据分析结果之最大含量百分数计)

Cr³⁺ 50r (同上)

SO₄²⁻ 21r (同上)

取这些元素的量进行单独试验, 当加硫氰酸盐时, 溶液皆无颜色。由此可见, 这些元素的存在并无干扰。

4. 讨论及结论:

从以上所列之表上的回收率数据比较来看, 选用氟化铵比柠檬酸铵好 (见表 5 和 6), 唯氟离子对玻璃有腐蚀作用是其缺点, 但本试剂的用量很少, 同时在半小时内比色完以后立即冲洗容量瓶可以大大减少此弊。如选用磷酸为消色剂也得到满意的结果 (见表 7)。干扰元素在金属钴存在甚微, 根据光谱定性结果仅有微量的铁、铜、铬、锌、锰、镍、和硫等杂质, 当中其它元素都比铁量少, 而根据文献 (2) 记载, 这些元素要比铁量大 250 倍时才有干扰, 因此, 在用本法测定微量铁时可以无忧。方法准确度比双成份比色法要高。根据以上事实可以确定: 采用以氟化铵或磷酸为消色剂的增量法作为金属钴中测定微量铁的分析方法是切实可行的。

参 考 文 献

- [1] 化学通报 1960, No. 1, 39-41.
- [2] Woods, J. T., 和 Mellon, M. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 551 (1941).