

研 究 簡 报

二甲酚橙在比色分析的应用

I. 少量钍的测定*

龔 美 菱**

(陕西省冶金工业局地质公司中心化验室)

由于钍和二甲酚橙在 $\text{pH} \approx 2$ 时显色很深,而在此 pH 区域,稀土元素绝大部分不显色,有可能经过简单的分离即进行钍的测定。

本文报告二甲酚橙与钍的反应条件。由于在一定 pH 值时,钍显色深度与钍有一比例关系,并证明用钍试剂比色测定钍时钍不干扰钍的测定,因此可分取同一溶液以钍试剂测定钍,并换算而扣除之。

实 验 部 分

仪器和试剂

分光光度计: 71 型。

光电比色计: ФЭК-М 型。

雷磁 19 型酸度计和玻璃电极。

钍标准溶液: 称取三氧化二钍 (Sojuzchimexport) 0.5 克,用 20 毫升浓盐酸溶解之,并蒸发至 2—3 毫升,借水转移入 500 毫升容量瓶中,用水稀至刻度。曾用络合滴定法^[1]和氨水沉淀重量法^[2]测定其浓度分别为 0.986 和 0.990 毫克/毫升。

二甲酚橙(上海新中化学厂出品) 0.2% 水溶液和 0.001 M (0.076%) 水溶液。

$\text{pH} = 2.3$ — 2.4 缓冲溶液: 一氯乙酸(北京化工研究所三级品) 125 克溶于水,氢氧化钠(E. Merck 厂出品) 14 克溶于水,混合并稀释至 1 升。

实验方法

于 50 毫升容量瓶中,加入钍标准溶液、缓冲溶液,再加入二甲酚橙溶液 1.0 毫升,用水稀至刻度,摇匀,用 Ilford 625 (最大透过波长在 545 毫微米左右)滤光片,10 毫米厚比色皿进行光密度测量。

酸度的影响

加入 100 微克 Sc_2O_3 ,用盐酸和乙酸按照 Britton^[3] 配制缓冲溶液,在 ФЭК-М 光电比色计上测得光密度与 pH 的关系(图 1)。又曾用一氯乙

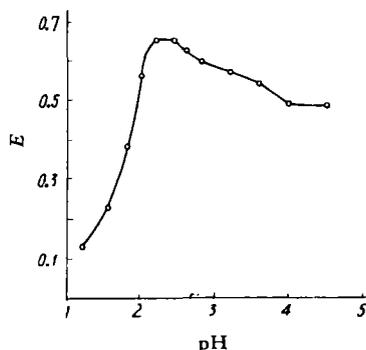


图 1 pH 对显色的影响

* 一九六二年五月卅一日收到。

** 现在通讯处: 西安西北冶金地质勘探公司地质研究所。

酸和氢氧化钠配制缓冲溶液进行检查,所得曲线形状基本上一致。

从图 1 可见,在 $\text{pH} = 2.2-2.45$ 处,出现最高值,在 $\text{pH} = 4.0-4.5$ 有一平台。为减少阳离子的干扰,采用 $\text{pH} = 2.3-2.4$ 。

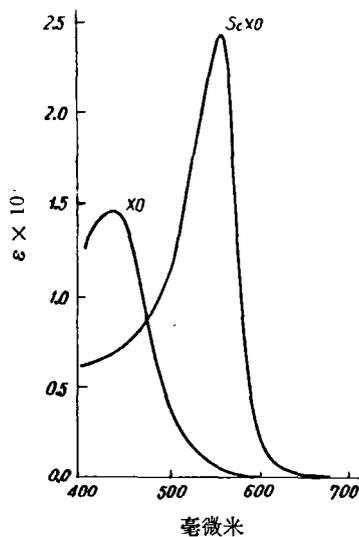


图 2 二甲酚橙和二甲酚橙铈络合物光吸收曲线

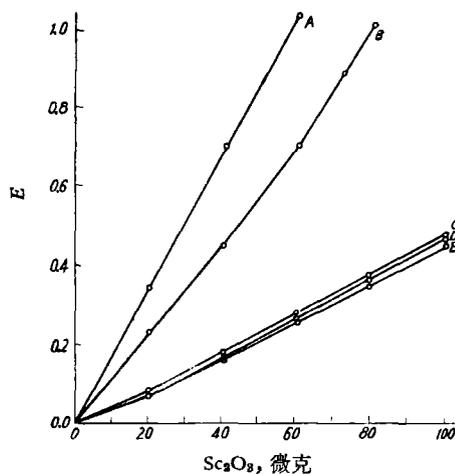


图 3 二甲酚橙测定铈的标准曲线

A—5 厘米比色皿 } 加入 0.5 毫升 2% 醋酸
B—3 厘米比色皿 }
C—1 厘米比色皿 }
D—1 厘米比色皿, 加入 1 毫升 2% 醋酸
E—1 厘米比色皿, 加入 2 毫升 2% 醋酸

表 1 共存离子的影响

(每一试验中加入 100 微克 Sc_2O_3 , 0.5 毫升 2% 醋酸)

共存离子		测得 Sc_2O_3 微克	共存离子		测得 Sc_2O_3 微克
化合物	数量		化合物	数量	
LaCl_3	10 毫克	99.5	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	100 微克*	42**
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$	10 毫克*	87.0	„	200 微克*	81**
PrCl_3	10 毫克	102	„	100 微克*	92***
NdCl_3	10 毫克	103	Na_2SO_4	0.5 克	33
EuCl_3	10 毫克	103	抗坏血酸	40 毫克	76
GdCl_3	10 毫克	106	酒石酸	200 毫克	37
TbCl_3	10 毫克	100	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	200 毫克	68
HoCl_3	10 毫克	101	H_3PO_4	2M 2 毫升	34
ErCl_3	10 毫克	101	NH_4F	100 毫克	0
LuCl_3	10 毫克	100	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	100 毫克	0
YCl_3	10 毫克	110	氨三乙酸	0.05M 2 毫升	0
FeCl_3	0.5 毫克*	103	硫脲	100 毫克	56
MnCl_2	2 毫克*	100	醋酸	2% 2 毫升	97
AlCl_3	2 毫克	101	NH_4NO_3	0.5 克	98

* 以金属元素计,其他氯化物均以氧化物计。

** 试验中未加入 Sc_2O_3 标准溶液。

*** 试验中加入 Sc_2O_3 为 50 微克。

絡合物的光吸收曲綫

加入 0.001 M 二甲酚橙 1.0 毫升, 并加入稍为过量的鈦标准溶液, 在不同波长处测定絡合物及純試剂的光吸收曲綫, 繪如图 2。

从图 2 可見, 絡合物的最大吸收波峯在 560 毫微米附近, 克分子消光系数为 24,400。

有色絡合物实际上迅即形成, 消光值在廿四小时内无变化(更长时间未試驗)。

标准曲綫的繪制

为分析矿样, 可能有未除尽的少量鉄, 因此, 在显色中将鉄(III)还原为二价是必要的, 而常用的还原剂中多少都要降低比色测定鈦的灵敏度。采用巯乙酸。

于 50 毫升容量瓶中加入 Sc_2O_3 为 0, 20, 40, 60, 80 和 100 微克, 0.5 毫升 2% 巯乙酸, 10 毫升 $pH = 2.3-2.4$ 緩冲溶液; 2.5 毫升 0.2% 二甲酚橙, 用水稀释至刻度, 用 Ilford 625 滤光片作光密度测量。巯乙酸量不同时对曲綫的影响亦列入图 3。

共存离子的影响

鉴于上述测定中 100 微克鈦大致相当 41 微克氧化鈦, 因此可用测定鈦再扣除的办法。

茲用鈦試剂比色测定鈦^[4], 检查鈦的干扰情形。結果列于表 2。

从結果可見, 鈦不干扰用鈦試剂测定鈦, 这就有可能根据实验換算成相当量的鈦以扣除鈦干扰的办法。

絡合物組成

用 Job 連續变更浓度法所得結果繪如图 4。可見在此条件下絡合物中[試剂]:[Sc] = 1:1。

表 2 用鈦試剂测定鈦时鈦的影响

加入 Th 微克	加入 Sc_2O_3 微克	测得 Th 微克
60	0	60
60	100	60
60	200	60
0	100	0
0	200	0

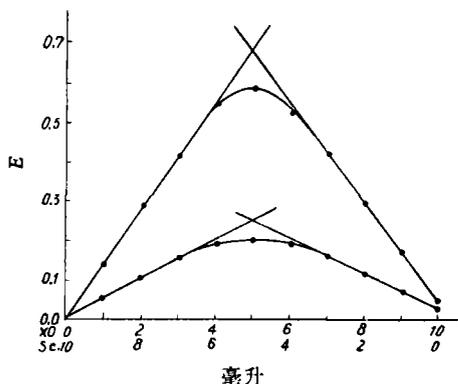


图 4 絡合物組成的测定(連續改变浓度法)

X.O.	Sc
上 $2 \times 10^{-4} M$	$2 \times 10^{-4} M$
下 $1 \times 10^{-4} M$	$1 \times 10^{-4} M$

摘 要

本文报告以二甲酚橙作显色剂比色法测定鈦的条件, 最好的 pH 区域为 2.2—2.45, 在此条件下, 絡合物在波长 560 毫微米附近有最大吸收波峯。絡合物中[試剂]:[鈦]=1:1。当試样中有鈦时, 采取同一溶液用鈦試剂测定鈦的含量, 并根据試驗結果, 換算为相当量的鈦, 并減去之。

参 考 文 献

- [1] Б. С. Цыбина и О. В. Конькова Зав. Лаб. **25**, 1430 (1959).
[2] W. R. Schoeller and A. R. Powell, "The Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements", 3rd ed., p. 70, Griffin, London, 1955.
[3] H. T. S. Britton, "Hydrogen Ions", 4th ed., vol. 1, p. 353, Chapman, London, 1955.
[4] 郭小伟, 化学学报 **26**, 103 (1960).

APPLICATION OF THE XYLENOL ORANGE IN COLORIMETRIC ANALYSIS

I. COLORIMETRIC DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF SCANDIUM

GONG MEI-LING

(The Central Laboratory of Geological Enterprise, Bureau of Metallurgical Industries, Shensi)

ABSTRACT

The stable purple-red complex of xylenol orange and scandium (III) can be utilized for colorimetric determination of scandium. It is found that the solution should be adjusted to pH 2.2—2.45. Optical density should be measured at 560 m μ , where the maximum absorption of the complex occurs. Small amounts of trivalent rare earth metals, iron(III), manganese(II), and aluminum do not interfere, while sulfate, phosphate, fluoride, oxalate, thiourea, ascorbic acid, and nitrilotriacetic acid interfere seriously. Among reductants studied, thioglycolic acid interferes the least. The interference due to thorium can be eliminated by determining thorium separately and then deducing from the sum of thorium and scandium (100 μ g of thorium corresponds to 41 μ g of scandium oxide in the xylenol orange determination).