

and D. C. Seidel, Mechanisms of salt flotation Part(II), AIME, Transactions, March. 1968, vol. 241, P. 64-70.

[8] 中国科学院盐湖研究所, 氯化钾(来自盐田光卤石矿)浮选小试验报告(低镁母液部分), (1969年)。

化学光谱法测定氯化钾等盐类中的少量金属杂质

本所三室光谱组

摘要

用 8-羟基喹啉, 丹宁酸和巯乙酰替萘胺作沉淀剂, 铜作载体, 共沉淀法富集氯化钾等四种盐中的少量锰、钼、铬、锡、镍、铝、钒、钛、铜和钴 10 种元素。沉淀物灼烧后的灰分与碳粉混合, 以直流电弧激发。标准曲线是以金属氧化物与碳粉的混合试样作标准系列绘制, 内标用铜。同一套标准可用于四种盐的测定。测定范围 2.5—50 微克。氯化钾中杂质含量 20 微克时, 单次测定, 相对标准偏差在 $\pm 25\%$ 之内。

一、绪言

氯化钾、碳酸锂、氯化镁和氯化钠是盐湖卤水综合利用的重要产品。这些盐中的一些可溶性的少量金属杂质, 对于以这些盐作原料的进一步化学加工常常是有影响的。例如, 电解氯化钾等工艺中, 原料含有限量以上的杂质会使电解槽的生产效率显著下降。碳酸锂作为国防和尖端技术的材料亦要一定的纯度。因此, 较确切地提供这些盐中含有的少量金属杂质的量是有意义的。

通常, 用发射光谱法测定这些盐中的少量金属杂质, 是需要以化学法预先富集的。富集的方法常用的有溶剂萃取法和载体共沉

淀法等。如, Бабко^[1] 利用 8-羟基喹啉和铜试剂作络合剂, 将苛性钠、苛性钾、硝酸钠和硝酸钾中的 14 种杂质元素萃取到氯仿-异戊醇中, 萃取物与石墨粉混合后进行光谱测定。Farguhar^[2], Silvey^[3] 以 8-羟基喹啉、丹宁酸、巯乙酰替萘胺作沉淀剂, 用载体共沉淀法富集了氯化钾、天然水中的微量金属杂质。

本法采用 8-巯基喹啉、丹宁酸和巯乙酰替萘胺作沉淀剂, 铜作载体, 共沉淀法富集了氯化钾、碳酸锂、氯化钠和氯化镁中 Mn、Mo、Cr、Ni、Al、V、Ti、Cu、Co、10 种金属杂质。铜作内标, 光谱法测定。测定范围 2.5—50 微克。

二、实 验

(一)共沉淀富集部分:

1.试剂:(优级或一级纯)

5% 8-羟基喹啉的 2N 醋酸溶液

10% 丹宁酸的 2N 醋酸溶液

1% 巯乙酰替萘胺的冰醋酸溶液

稀 8-羟基喹啉水溶液

稀氢氧化铵溶液

4N 氢氧化铵溶液

2N 醋酸铵溶液

铟标准溶液: 三氧化二铟(光谱纯)溶于少量盐酸(1:1)中, 微热使之全部溶解, 配成 1.0 毫升 \rightleftharpoons 1.0 毫克铟。

标准杂质溶液: 用金属氧化物(光谱纯)溶于少量酸中, 分别用水稀释, 配成 1.0 毫升 \rightleftharpoons 1.0 毫克的锰、铝、铬、锡、镍、铝、钒, 钛, 铜和钴的标准溶液。

2.操作:

称取 10 克试样于 400 毫升烧杯中, 加少量盐酸, 加微热(对碳酸锂试样, 加 2N 盐酸, 加微热使全部溶解, 至不冒气泡), 加 150 毫升水溶解, 将盐酸不溶物全部过滤掉, 用水冲洗不溶物。于滤液中加入 5 毫升铟标准溶液, 充分搅拌, 加 10 毫升 5% 8-羟基喹啉溶液, 然后用氢氧化铵溶液调至 $\text{pH}=1.8$, 在搅拌下加 45 毫升 2N 醋酸铵溶液, 2 毫升 10% 丹宁酸溶液和 2 毫升 1% 巯乙酰替萘胺溶液, 用 4N 氢氧化铵溶液调至 $\text{pH}=5.2$, 静置 6—8 小时后, 用无灰滤纸过滤沉淀物, 用稀 8-羟基喹啉溶液洗涤 8 次, 冷水洗 2 次。沉淀物灰化后于 450°C 马弗炉内灼烧 8 小时(恒重), 称重。于灼烧后的灰分中加入光谱纯碳粉, 充分混合使其总重量为 50.0 毫克。

(二)光谱分析部分

1.仪器和工作条件:

摄谱仪: E 742 型水晶系统大型摄谱仪

光源: FS 138 万用光源

电压: 直流 270 伏

电流: 7 安

狭宽: 10 微米

光谱区: 2480—3600 Å

测定谱线的波长:

Mn(II) 2593.73, Mo(II) 2816.15,

Cr(II) 2835.63, Sn(I) 2839.99,

In(I) 2932.62(内标 1),

Ni(I) 3002.49, Al(I) 3082.16,

V(I) 3183.98, Ti(II) 3241.99,

In(I) 3258.56(内标 2),

Cu(I) 3273.96, Co(I) 3367.11 Å

电极形状: 光谱纯碳棒作电极, 形状如

图 1。

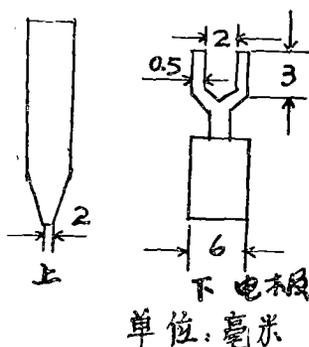


图 1 电极形状

曝光时间: 70 秒(不预烧)

底片: 比利时生产 Gevaert 紫外底片

显影: D-19, 18—20°C, 3 分钟

定影: F-5, 18—20°C, 20 分钟

测微光度计: Ziess 2 型快速测微光度计, 狭缝高 12 毫米, 宽 2.5 毫米

2.标准试样的制备:

将锰、铝、铬、锡、镍、铝、钒、钛、铜、和钴的氧化物粉末(光谱纯)与光谱纯碳粉置于玛瑙研钵中, 加入少量丙酮充分混合, 待丙酮蒸发后于红外灯下干燥半小时, 再次混合, 配成含各种金属杂质均为 1.000% 的

碳粉，以此为储备碳粉。由含 1.000% 金属杂质的碳粉经光谱纯碳粉稀释并加入三氧化二铈粉末，配成含杂质分别为 50, 100, 300, 500, 1000 ppm 标准系列，三氧化二铈含量为 12.1%，即每 50 毫克标准试样中含铈 5 毫克。

3. 标准曲线的绘制:

取标准试样一个四份分别装入电极中，用二阶梯减光板中的第一阶梯减光区 $D = 0.572$ 减光，按上列条件摄谱，测光后以 $\Delta W - \lg C$ 绘制标准曲线，如图 2。待测试样的杂质含量从标准曲线上查找，以下式计算:

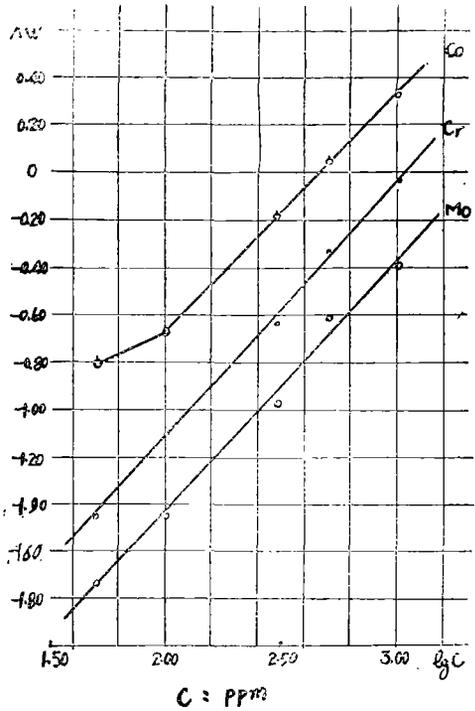


图2—2 标准曲线

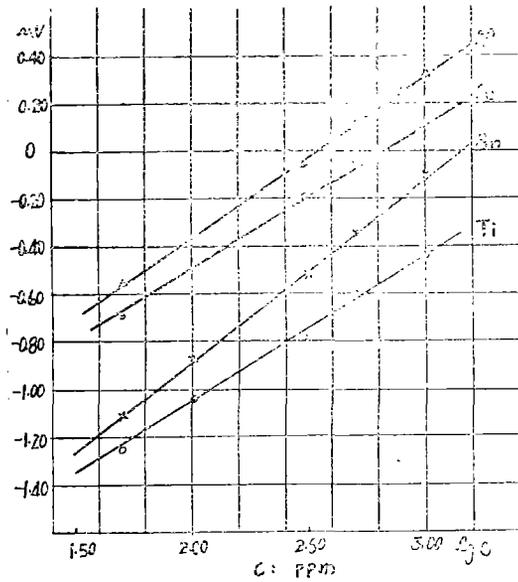


图2—1 标准曲线

$$X(\text{ppm}) = \frac{C}{20 \times G}$$

C: 标准曲线上查到的浓度(ppm)

G: 取待测试样的克数

4. 实验条件的选择:

本法中的化学富集是采用铈作载体的共

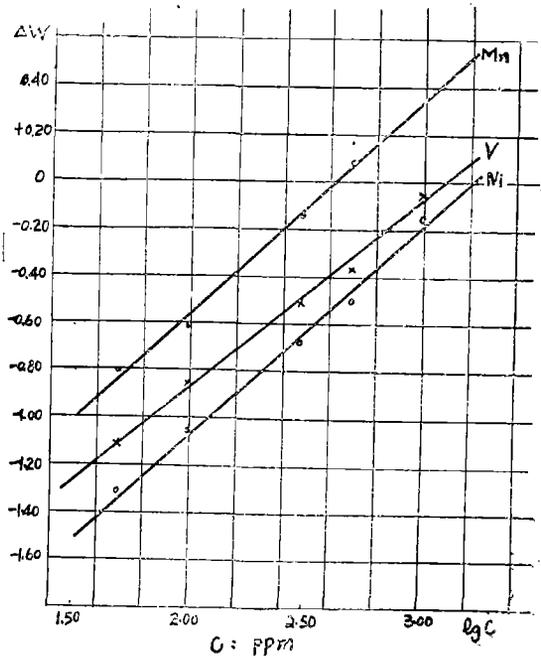


图2—3 标准曲线

沉淀法，灼烧后的灰分系以钼氧化物为主体的金属杂质氧化物。在这种简单体系的情况下选用碳粉作基质是适宜的，它具有防止溅散和稳定弧烧的作用。实验表明，钼的氧化物亦可起到缓冲剂的作用，而无需另加其他的缓冲剂。

从蒸发曲线(图3)可以看出，待测元素的蒸发行为与钼的蒸发行为是很相似的，这样就同时使钼具备作为内标的条件。在70秒内所有元素燃烧基本上是完全的。在不减光的情况，背景显得比较深，采用了减光之后尽管损失了一些灵敏度，但对测定铝、钒、钛，和钴较为有利。

实验选定电流强度为7安，曝光时间70秒，如大于7安，则燃烧速度太快，单位时间内弧焰中的元素原子浓度过高，产生自吸或谱线变宽，强度降低。另外，高电流也造成喷溅，这些都会增加偶然误差，影响结果；电流强度小于7安，欲达到燃烧完全，必要延长曝光时间，相应增加了背景深度。

关于电极形状的选择，经过对比后选用细颈杯形电极，它比筒状电极虽然在加工上烦琐些，但能量集中，弧烧稳定。

在测定线对中，Mn、Mo、Cr、Sn、Ni、Al以In 2933.62 Å为内标；V、Ti、Cu、和Co以In 3258.56 Å作内标。唯Mn 2593.73 Å距内标线In 2933.62 Å远些，但实验结果证明仍是可用的。曾选用过Mn 2798.27 Å，而多次实验表明，标准曲线的斜率太低，远不如Mn 2593.73 Å。

三、结果和讨论

1.应用本法对氯化钾等四种盐进行了杂质回收和氯化钾的增量回收实验，结果列于表1—5中，从数据来看，结果基本上是良好的。

2.方法的精密度列于表6中。相对标准偏差在±25%以内。

3.本法的特点在于在化学富集过程中利

用钼作载体，在光谱技术上又用钼作缓冲剂和内标。在测定上，以同一套标准系列同时可测几种不同试样。在正确操作下，结果不受试样差异的影响。

4.本法的缺点是化学富集操作烦琐，过程冗长，容易引起偶然误差。

表1 从氯化钾中回收杂质
(三次实验的平均值)

待测元素	加入10.0微克		加入20.0微克		加入40.0微克	
	测定	误差, %	测定	误差, %	测定	误差, %
Mn	10.3	+3	17.6	-12	41.6	+4
Mo	9.6	-4	17.8	-11	38.1	-5
Cr	9.8	-2	19.5	-3	37.7	-6
Sn	10.3	+3	18.2	-9	38.9	-3
Ni	10.5	+5	20.4	+2	38.9	-3
Al	9.7	-3	20.3	+2	40.5	+1
V	10.2	+2	20.9	+5	37.8	-6
Ti	10.4	+4	21.0	+5	35.5	-11
Cu	10.1	+1	20.1	+0.5	35.2	-12
Co	11.4	+14	24.0	+20	41.6	+4

表2 从硫酸锂中回收杂质
(三次实验的平均值)

待测元素	加入10.0微克		加入20.0微克		加入40.0微克	
	测定	误差, %	测定	误差, %	测定	误差, %
Mn	10.0	0	18.2	-9	41.9	+5
Mo	10.0	0	19.6	-2	39.8	-1
Cr	9.9	-1	20.2	+1	39.3	-2
Sn	10.3	+3	20.8	+4	35.9	-10
Ni	10.3	+3	19.1	-5	39.8	-1
Al	14.3	+48	23.1	+15	37.9	-5
V	9.8	-2	18.5	-6	35.9	-10
Ti	10.0	0	19.1	-5	38.7	-3
Cu	10.2	+2	18.6	-7	41.7	+6
Co	10.7	+7	20.2	+1	37.2	-7

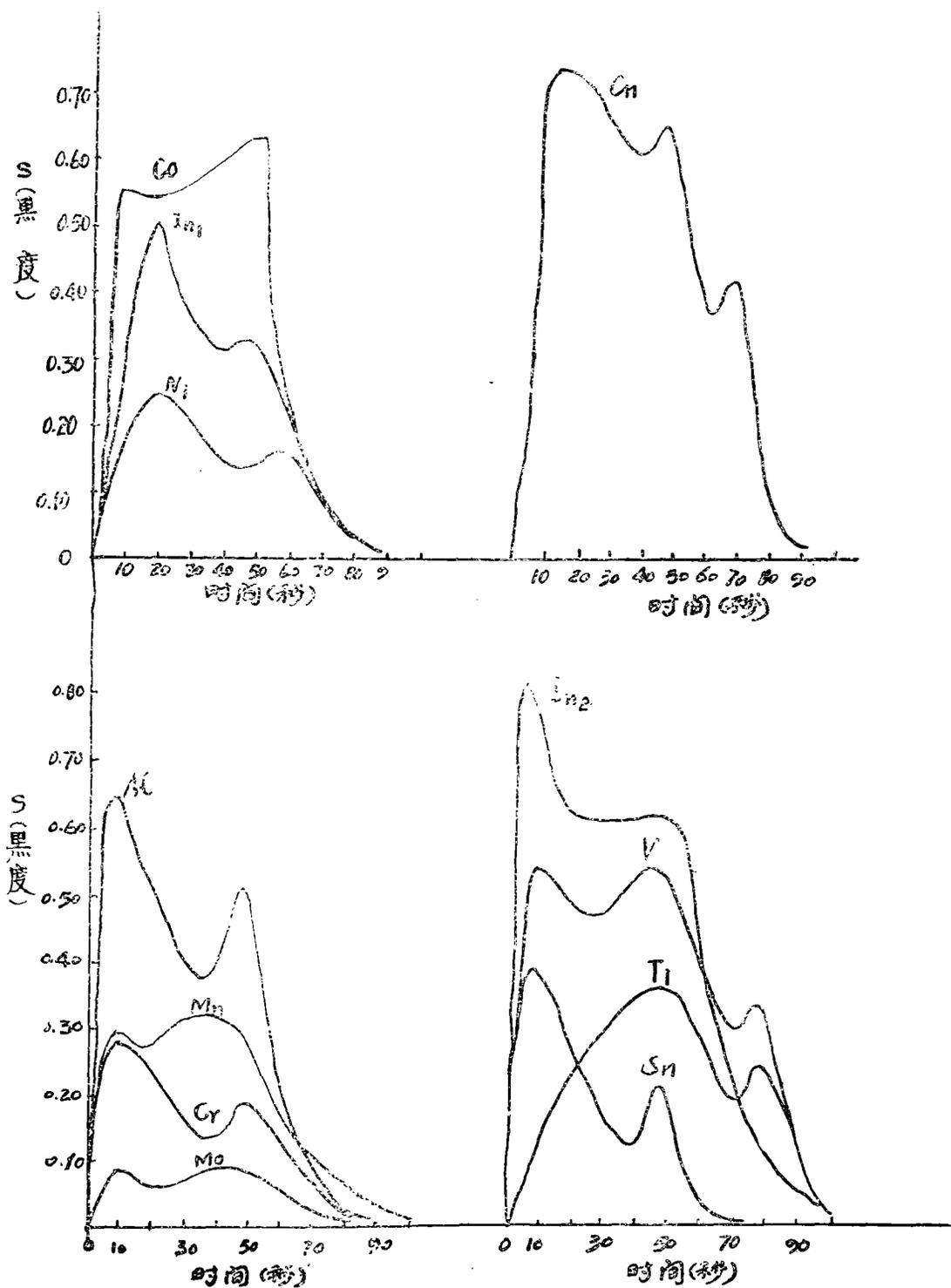


图3 蒸发曲线

表3 从氯化镁中回收杂质

待测元素	加入10.0微克		加入20.0微克		加入40.0微克	
	测定	误差, %	测定	误差, %	测定	误差, %
Mn	11.0	+10	20.8	+4	31.6	-21
Mo	10.0	0	18.2	-9	36.2	-10
Cr	8.0	-20	16.6	-17	36.2	-10
Sn	9.5	-5	21.8	+9	38.0	-5
Ni	8.0	-20	20.0	0	40.0	0
Al	10.7	+7	25.1	+26	35.4	-12
V	8.0	-20	21.8	+9	35.4	-12
Ti	8.0	-20	20.0	0	36.2	-10
Cu	9.5	-5	22.8	+14	31.6	-21
Co	—	—	—	—	—	—

表4 从氯化钠中回收杂质

测定元素	加入10.0微克		加入20.0微克		加入40.0微克	
	测定值	误差, %	测定值	误差, %	测定值	误差, %
Mn	8.3	-17	19.0	-5	33.1	-17
Mo	10.4	+4	17.8	-11	42.5	+6
Cr	8.0	-20	16.6	-17	36.2	-10
Sn	9.1	-9	20.0	0	38.0	-4
Ni	9.1	-9	20.0	0	38.0	-4
Al	—	—	—	—	—	—
V	8.3	-17	20.8	+4	33.0	-4
Ti	8.3	-17	—	—	40.0	0
Cu	8.7	-13	20.8	+4	36.2	-10
Co	—	—	—	—	—	—

参 考 文 献

[1] A. K. Бабко, Укр. хим. жур., 33(8)828(1967).
 [2] W. O. Silvey, Anal. chem., 34, 784(1962).

表5 从氯化钾试样中增量回收杂质

元 素	原试样中的杂质, 微克	加入的杂质, 微克	测定值, 微克
Mo	0	5.0	4.0
		10.0	10.0
		15.0	15.0
Sn	0.2	5.0	5.1
		10.0	9.4
		15.0	15.8
Cr	2.5	5.0	6.8
		10.0	8.7
		15.0	12.6
Ni	2.5	10.0	12.3
		15.0	13.1
Al	13.1	10.0	21.4
		20.0	31.7
		30.0	43.5
Ti	1.2	5.0	5.9
		15.0	15.9
Cu	3.6	10.0	11.2
		15.0	16.6
Co	1.3	5.0	5.8
		15.0	15.0

表6 氯化钾电极试样中杂质浓度为0.04%时, 11次实验的单个测定相对标准偏差

Mn	± 23.0%
Mo	± 21.8%
Cr	± 19.3%
Sn	± 23.4%
Ni	± 19.3%
Al	± 14.7%
V	± 22.8%
Ti	± 23.9%
Cu	± 15.3%
Co	± 19.6%

实测时取四电极平行样, 故相对标准偏差应为单个测定的相对标准偏差的二分之一。

[3] M. C. Farquahar, Anal. chem., 38, 208(1966).