

文章编号: 0254 - 5357(2013)06 - 0982 - 04

钒钛磁铁矿中 V_2O_5 和 TiO_2 的连续测定

王荣社¹, 刘智鹏², 李智涛², 谢 媛²

(1. 陕西省地矿局第六地质队, 陕西 西安 710611; 2. 陕西省地矿局汉中地质大队, 陕西 汉中 723007)

关键词: 钒钛磁铁矿; V_2O_5 ; TiO_2 ; 连续测定

钒钛磁铁矿是一种富含多种有益伴生元素并可被综合利用的矿产资源, 矿石中 V_2O_5 和 TiO_2 的含量是综合评价钒钛磁铁矿床的重要指标。 V_2O_5 在钒钛磁铁矿中含量较低, 普遍在 0.50% 以下, 一级品的含量下限为 0.42%, TiO_2 的含量则视产地的不同在 4% ~ 5% 之间变化^[1]。

通常用传统的化学法测定钒钛磁铁矿中的钒和钛, 效果较好, 但是手续繁琐。用硫 - 磷混合酸溶矿硫酸亚铁铵容量法测定, 适用于含量在 0.05% ~ 5% 之间的 V_2O_5 的测定, 标准溶液的用量大多在 0.50 mL 以下, 分析结果的准确度和精密密度很难保证^[1-2]。用过氧化钠熔融磷钨钒酸光度法测定, 需要加大取样量满足方法的灵敏度要求, 但是难以保证熔矿彻底, 并且干扰元素增加。钼试剂萃取比色法需用有机试剂进行萃取, 然后比色, 操作繁杂。锌片还原 - 重铬酸钾容量法测定 TiO_2 含量, 过程冗长, 操作要求严格, 最终结果需用 V_2O_5 含量进行校正。再如以过氧化氢光度法测定 TiO_2 , 由于分析需在 5% ~ 10% 硫酸介质中进行, 铁含量很高时, $Fe(III)$ 的黄色和钛与过氧化氢生成的黄色络合物颜色相近, 产生正干扰, 加入磷酸, 颜色虽被掩蔽, 但仍然吸光, 铁的干扰不能完全消除, 每份测试溶液需制备不加显色剂的参比溶液, 减去参比才能得到可靠结果, 工作强度较大。

本文采用过氧化钠熔矿, 热水提取, 钒以 VO_3^- 或 VO_4^{3-} 在澄清液中, 钛以沉淀形式存在。吸取部分澄清液, 在 pH 1.0 ~ 2.5 的磷酸介质中, 钒与过氧化氢及 5-Br-PADAP 生成 1:1:1 的红色络合物; 在 0.5 ~ 2 mol/L 盐酸介质中溶解沉淀, 四价钛与二安替比林甲烷形成稳定的黄色配合物后进行光度法测定。本方法可以一次溶矿, 连续测定 V_2O_5 和 TiO_2 的含量, 降低了工作强度。

1 实验部分

1.1 仪器

T6 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器公司)。

PHS-3B 酸度计(上海雷磁公司)。

1.2 标准溶液及主要试剂

本方法的主要试剂及其浓度参考文献[3-4]。

1.3 标准曲线

1.3.1 五氧化二钒标准曲线

分别取 10 $\mu\text{g/mL}$ 五氧化二钒标准工作溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 于 50 mL 比色管中, 用水稀释至 10 mL, 加 5 mL 混合掩蔽剂(0.6% CyDTA - 1% 氟化钠 - 5% 焦磷酸钠溶液), 摇匀, 放置 5 min, 加 3 滴 2,4-二硝基酚指示剂, 用 17% 硫酸小心调至溶液由黄色变为无色, 再多加 2 滴后加入 15 mL 磷酸 - 磷酸氢二钠缓冲溶液, 摇匀。加入 2 mL 的 5-Br-PADAP 显色剂, 摇匀, 再加入 1.0 mL 过氧化氢溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 1 h, 在分光光度计上, 用 1 cm 比色皿于 590 nm 波长下, 以标准空白溶液为参比, 测量各标准溶液的吸光度。以浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

1.3.2 二氧化钛标准曲线

移取 100 $\mu\text{g/mL}$ 二氧化钛标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 于一系列 100 mL 比色管中, 用水稀释至 50 mL 左右, 加入 50% 盐酸 10 mL, 摇匀。加入 5 mL 抗坏血酸溶液, 摇匀。放置 5 min 后, 加入 15 mL 二安替比林甲烷溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。放置 1 h 后, 在分光光度计上, 用 1 cm 比色皿于 390 nm 波长下, 以标准空白溶液为参比, 测量各标准溶液的吸光度。以浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

收稿日期: 2013 - 05 - 30; 接受日期: 2013 - 09 - 03

作者简介: 王荣社, 工程师, 主要从事地质实验测试。E-mail: wanggong83931218@163.com。

1.4 分析方法

称取 0.2000 ~ 0.5000 g 试样于高铝坩埚中,加入 3 g 过氧化钠,用玻璃棒将样品与熔剂充分混匀,并用 1 g 过氧化钠覆盖,置于已升温至 650 ~ 700℃ 的高温炉中,熔融 15 min,取出冷却。置于 250 mL 烧杯中,用约 50 mL 热水提取,洗净坩埚,煮沸 5 min (若溶液呈锰酸盐的绿色,加入少许 95% 乙醇使锰酸盐的绿色消失后再过量 3 ~ 4 滴)以破坏溶液中 H_2O_2 ,取下冷至室温,移入 100 mL 比色管中,用水稀释至刻度,摇匀,静置澄清。

根据 V_2O_5 的估计含量,分取 5.00 ~ 10.00 mL 澄清分析制备液(一般情况下分取 10.00 mL 试样溶液, V_2O_5 含量在 0.025% ~ 0.25% 之间,也是测试的大多数含量范围),置于 50 mL 比色管中,用水稀释至约 10 mL,加 5 mL 混合掩蔽剂,摇匀,放置 5 min,加 3 滴 2,4 - 二硝基酚指示剂,以下按 1.3.1 节分析步骤进行。依据试样溶液的吸光度,计算试样中 V_2O_5 含量。

用吸管抽去分析制备液上部的清液(小心操作,不要搅动底部沉淀),用 10 mL 盐酸溶解沉淀,纯净水定容至 100 mL。抽取 2.00 ~ 5.00 mL 溶液。以下按 1.3.2 节分析步骤进行。依据试样溶液的吸光度,计算试样中 TiO_2 含量。

2 结果与讨论

2.1 铁和钛的干扰影响及消除

5 - Br - PADAP 光度法测定 V_2O_5 的主要干扰元素为铁和钛^[5]。进行以下实验,对以 CyDTA - 焦磷酸钠 - 氟化钠混合掩蔽剂和以抗坏血酸为掩蔽剂对 V_2O_5 测定的影响进行比较。

称取 0.2000 g 钒钛磁铁矿标准物质 YSBC 19701 - 76 两份,一份按 1.4 节方法用过氧化钠熔融,热水

浸提处理试样,然后抽取浸提液两份各取 2.00 mL 于 100 mL 比色管中,其中一份溶液加入 0.6% CyDTA - 1% 氟化钠 - 5% 焦磷酸钠混合掩蔽剂 5 mL,另一份不加。其他加入试剂不变;另一份试样以过氧化钠熔融、盐酸浸提,同样抽取两种浸提液两份各 2.00 mL 于 100 mL 比色管中,其中一份溶液加入 5% 的抗坏血酸溶液 5 mL,另一份不加。其他加入试剂不变。以上实验依照 1.3 节及 1.4 节步骤测定溶液中 V_2O_5 ,浸提液中钛及氯化亚锡 - 重铬酸钾滴定法测定铁的残留量。

由表 1 结果可以看出,采用过氧化钠熔矿,热水浸提,浸取液中 Fe 的含量为 0.24 $\mu\text{g/mL}$, TiO_2 的含量也只有 0.02 $\mu\text{g/mL}$, V_2O_5 的测定值与标准值吻合较好。以过氧化钠熔融、盐酸浸提处理试样,浸取液中 Fe 与 TiO_2 的残留量分别达到了 53.3 $\mu\text{g/mL}$ 、2.19 $\mu\text{g/mL}$,测定值与标准值偏差较大,尤其是在不加掩蔽剂的情况下,分析结果高出标准值近两倍。以上实验结果表明,使用本法处理试样,大量干扰测定的铁、钛形成沉淀被分离,再加入混合掩蔽剂,浸取液中残存的微量铁和钛被掩蔽,而以盐酸浸取处理试样,铁、钛不能有效分离,即使采取同样掩蔽措施,仍会产生较大的分析误差。

Fe(III) 可与二安替比林甲烷形成棕红色络合物,是二安替比林甲烷光度法测定 TiO_2 的主要干扰元素。分别测定以两种试样处理方法所制的各自两份 TiO_2 测定溶液的吸光度结果可知:以本文方法测定 TiO_2 ,加入抗坏血酸作为掩蔽剂可以有效消除 Fe(III) 的干扰,标准物质的 TiO_2 测定值与标准值吻合良好(见表 1);而未加抗坏血酸的溶液呈现棕红色,测得的吸光度超出校准曲线最大点吸光度。因此以二安替比林甲烷光度法测定 TiO_2 加入抗坏血酸掩蔽消除 Fe(III) 是必需的。

表 1 试样处理方法及掩蔽剂对测定结果的影响
Table 1 Effect of sample processing and masking agent

标准物质 编号	元素	标准值 $w/\%$	测定值 $w/\%$				测定值 $w/\%$	
			碱熔水提		碱熔盐酸提取		碱熔水提	
			加掩蔽剂	不加掩蔽剂	加掩蔽剂	不加掩蔽剂	加掩蔽剂	不加掩蔽剂
YSBC19701 - 76 (钒钛磁铁矿)	V_2O_5	0.25	0.254	0.27	0.27	0.50	-	-
	TFe	26.69	0.24 ^①	-	53.3 ^①	-	-	-
	TiO_2	8.73	0.02 ^①	-	2.19 ^①	-	8.76	吸光度超出曲线

注: ① 数值单位是 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.2 显色酸度对钒钛吸光度的影响

溶液酸度直接影响着金属离子和显色剂的存在形式以及有色配合物的组成和稳定性^[6],准确控制溶液酸度对获得可靠分析结果非常关键。对缓冲溶液的pH值和显色溶液的pH值两者的影响关系进行了实验。由图1可以看出,本方法测定 V_2O_5 所用的CyDTA-氟化钠-焦磷酸钠缓冲溶液的pH值对5-Br-PADAP显色溶液pH值的影响呈线性关系,即所选缓冲溶液能有效保证显色溶液酸度处于合适控制范围。

文献[7-8]研究在过氧化氢存在的条件下,V(IV)与过氧化氢和5-Br-PADAP生成棕红色配合物,在pH 0.5~2.0之间,吸光度最大且平稳;pH>2.0,吸光度急剧下降;pH<0.50,反应能力差。为确定本文方法适宜的酸度范围,按照本文方法样品处理过程,制作YSBC19701-76标样浸取液,分别加入不同pH值的CyDTA-氟化钠-焦磷酸钠缓冲溶液并测量其吸光度,绘制影响关系曲线(图2)。由图2可见:在过氧化氢存在下,以5-Br-PADAP光度法测定 V_2O_5 的含量,显色酸度对测定结果影响很大,当pH>2.45和pH<1.70,络合物的吸光度开始降低,且酸度偏离越多,吸光度降低越多,尤其是在pH>2.45以后,显色剂析出并沉淀,吸光度急剧下降。因此,在本文方法选定条件下,合适的显色酸度应控制在pH 1.70~2.45之间。在本文条件下,显色酸度可控制在pH 1.85~2.15之间,此时V(IV)与5-Br-PADAP和过氧化氢配合物吸光度稳定且最大。

二安替比林甲烷与V(IV)在0.5~4 mol/L盐酸介质中均能形成黄色络合物,因此显色时对酸度的调节要求比较宽松,所生成的络合物在较宽的酸度范围内吸光度无显著变化^[9]。

2.3 方法灵敏度

摩尔吸光系数 ε 是衡量光度分析法的灵敏度的重要指标,其值愈大,表示吸光质点对某波长的光的吸收能力愈强,即光度测定的灵敏度就愈高。影响 ε 值的因素较多,但在对某一定的物质来说,在某固定条件下测量时, ε 值主要与吸收光的波长有关^[6]。

在本文1.3.1节、1.3.2节拟定条件下,分别测定以分光光度法分析 V_2O_5 和 TiO_2 的摩尔吸光系数,并与磷钨钒酸光度法和过氧化氢光度法所测得摩尔吸光系数比较。实验结果表明:与磷钨钒酸光度法和过氧化氢光度法相比,本方法具有更高的灵敏度。

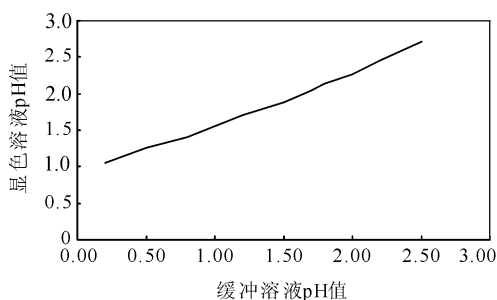


图1 缓冲溶液pH值对显色溶液pH值的影响

Fig. 1 Effect of pH of buffer solution on color solution of pH

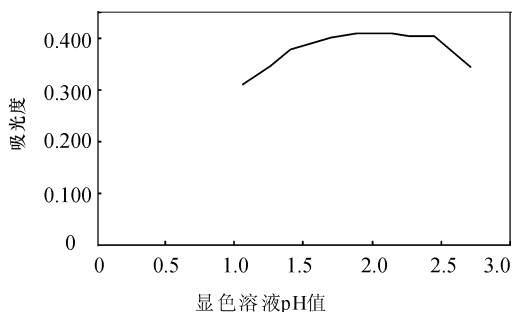


图2 缓冲溶液pH值对吸光度的影响

Fig. 2 Effect of pH of buffer solution on absorbance

这主要是由于样品中的铁、钛等干扰元素在样品处理过程中被分离或掩蔽,降低了上述干扰元素对 V_2O_5 和 TiO_2 测定的波长干扰。

2.4 方法线性范围

按照1.3.1节、1.3.2节步骤测定标准曲线可知,在50 mL溶液中, V_2O_5 含量为0~50 μg 符合比耳定律^[10],线性方程为 $y = 0.0131x + 0.0182$,线性系数0.9999。在100 mL体积中, TiO_2 含量为0~500 μg 符合比耳定律^[3],线性方程为 $y = 0.0017x + 0.018$,线性系数0.9999。实验结果表明:使用该方法测得的 V_2O_5 和 TiO_2 标准曲线线性关系良好。

2.5 方法准确度与精密度

将合成硅酸盐光谱分析标准物质GBW 07708,钒钛铁矿标准物质YSBC19701-76、GBW 07224分别进行12次独立处理并测定,计算准确度和精密度。表2实验结果表明:本文方法的测定平均值与标准值吻合性好,方法准确度和精密度较高。

2.6 不同分析方法结果对比

取合成硅酸盐光谱分析标准物质GBW 07707、GBW 07709,钒钛铁矿标准物质GBW 07225、YSBC19703-76、YBVT01,采用本方法与钼试剂光度法和硫酸亚铁铵容量法测定 V_2O_5 ,过氧化氢光度

法测定 TiO_2 进行分析比对。表 3 实验结果可见本方法的测定值与其他方法测定值及标准值吻合。

3 结语

本方法采用过氧化钠一次性熔矿,热水提取,钒以 VO_3^- 或 VO_4^{3-} 在浸取液中,干扰钒测定的铁、钛元素形成沉淀被分离,以 5 - Br - PADAP 光度法测定 V_2O_5 和二安替比林甲烷光度法测定 TiO_2 含量,建立了连续测定 V_2O_5 和 TiO_2 含量的分析方法。本方法适合于矿石中低含量 V_2O_5 (0.01% ~ 0.7%) 和 TiO_2 (0.1% ~ 10%) 的测定,在实际分析使用时应依据样品的预估含量,选取合适的称样量和分取适当的溶液量进行比色测定,在线性范围内取得准确的分析结果。

表 3 本法与其他方法的比较

Table 3 Comparison of analytical results of V and Ti with this method and other methods

标准物质编号	$w(V_2O_5)/\%$				$w(TiO_2)/\%$		
	标准值	钽试剂比色法	硫酸亚铁容量法	本法	标准值	过氧化氢比色法	本法
GBW 07707 (合成硅酸盐光谱分析标准物质)	0.036	0.041	—	0.034	0.334	0.338	0.329
YSBC 19703 - 76 (钒钛磁铁矿)	0.076	0.079	—	0.078	7.43	7.36	7.47
GBW 07709 (合成硅酸盐光谱分析标准物质)	0.179	—	0.183	0.177	1.67	1.53	1.56
GBW 07225 (钒钛磁铁矿)	0.258	—	0.254	0.261	9.72	9.63	9.80
YBVT 01 (钒钛磁铁矿)	0.323	—	0.338	0.319	10.80	10.93	10.69

4 参考文献

[1] DZG 93 - 07, 岩石和矿石分析规程[S]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1994, 376; 380 - 384, 393 - 397.

[2] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 707 - 708, 767 - 769.

[3] GB/T 14506. 8—2010, 硅酸盐岩石化学分析方法; 第 8 部分: 二氧化钛量测定[S].

[4] GB/T 14506. 22—2010, 硅酸盐岩石化学分析方法; 第 22 部分: 钒量测定[S].

[5] 尹继先, 朱霞萍, 梁庆勋, 梁丹, 周惠琼, 梁庆辉. 微波消解 - 分光光度法测定钒钛磁铁矿中的钒[J]. 岩矿

表 2 方法准确度和精密度

Table 2 Accuracy and precision tests of the method

标准物质编号	元素	$w/\%$		相对误差 RE/%	RSD/%
		标准值	测定值		
GBW 07708 (合成硅酸盐光谱 分析标准物质)	V_2O_5	0.089	0.089	0.0	4.2
YSBC 19701 - 76 (钒钛磁铁矿)	V_2O_5	0.252	0.249	4.0	1.2
GBW 07224 (钒钛磁铁矿)	V_2O_5	0.313	0.311	4.0	1.4
GBW 07708 (合成硅酸 盐光谱分析标准物质)	TiO_2	0.834	0.831	2.0	1.9
YSBC 19701 - 76 (钒钛磁铁矿)	TiO_2	8.73	8.74	1.0	0.8
GBW 07224 (钒钛磁铁矿)	TiO_2	10.63	10.65	1.0	0.7

测试, 2010, 29(12): 719 - 722.

[6] 华中师范大学, 东北师范大学, 陕西师范大学. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1981: 496 - 514.

[7] 靳晓珠. 含钒炭质页岩中钒的物相分析[J]. 分析试验室, 2000, 29(3): 50 - 52.

[8] 刘绍璞. 5 - Br - PADAP 和过氧化氢光度法测定钢铁中钒[J]. 理化检验(化学分册), 1981, 17(2): 24.

[9] 张毅主编. 岩石矿物分析[M]. 北京: 地质出版社, 1986: 228.

[10] 孙丕显. V - 5 - Br - PADAP - H_2O_2 三元络合物分光光度法测定矿石中微量钒[J]. 岩矿测试, 1983, 2(2): 138 - 140.

Continuous Determination of V_2O_5 and TiO_2 in Vanadium Titano-Magnetite

WANG Rong-she¹, LIU Zhi-peng², LI Zhi-tao², XIE Yuan²

- (1. Geological Team No. 6 of Shanxi Bureau of Geology and Mineral Resources, Xi'an 710611, China;
2. Han Zhong Geological Team of Shanxi Bureau of Geology and Mineral Resources, Hanzhong 723007, China)

Key words: vanadium titano-magnetite; V_2O_5 ; TiO_2 ; continuous determination