

二苯基碳酰二肼光度法测定 精炼锰铁中的微量铬

吴宝庆

(湖南铁合金集团有限公司 湘乡 411400)

摘要 在0.3~0.5 M的硫酸介质中,Cr(VI)与二苯基碳酰二肼生成玫瑰红络合物,最大吸收波长 $\lambda = 540 \text{ nm}$,Cr(VI)量在0~50 $\mu\text{g}/100 \text{ ml}$ 范围内符合比尔定律,此方法能够满足精炼锰铁中铬的测定。

关键词 铬 二苯基碳酰二肼 精炼锰铁 氧化 沉淀

中图分类号 TF642.34 文献标识码 B 文章编号 1001-1943(2002)06-0037-03

DETERMINING MICRO-CHROMIUM IN REFINING FERRO-MANGANESE WITH PHOTOMETRIC METHOD IN DIPHENYLCARBAZIDE

Wu Baoqing

(Hunan Ferroalloy Group Co., Ltd., Xiangxiang 411400)

Abstract In sulfuric acid medium with 0.3~0.5 M, Cr(VI) reacts with diphenylcarbazide forming aurin complex. The maximum absorption wave length $\lambda = 540 \text{ nm}$, Cr(VI) content accords with the law of Bill within the range of 0~50 $\mu\text{g}/100\text{ml}$. The method can meet the need of determining Cr content in refining ferromanganese.

Keywords chromium, diphenylcarbazide, refining ferromanganese

微量铬的测定多采用原子吸收法和 ICP-axs 法。受条件限制,湖南铁合金集团公司选用二苯基碳酰二肼光度法测定精炼锰铁中的微量铬。试样用硝酸-高氯酸溶解,过硫酸铵将铬氧化为 Cr(VI),碳酸钠沉淀分离干扰离子,在 0.3~0.5 M 的硫酸介质中,Cr(VI)与二苯基碳酰二肼反应生成玫瑰红络合物,试样中铬含量在 0.01%~1.00% 时与吸光度有良好的线性关系,重现性及回收率较好,用于精炼锰铁中铬元素的测定,获得满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

试验仪器为 UV-9100 型紫外可见分光光度计。

1.1.1 铬标准溶液:称取 0.2829 g 烘干的重铬酸钾基准试剂溶于水并稀释于 1 000 ml 容量瓶中,混匀(Cr⁶⁺的浓度 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

移取 20.00 ml 铬标母液用水稀释于 200 ml 容量瓶中,混匀(Cr⁶⁺的浓度 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

1.1.2 二苯基碳酰二肼乙醇溶液:称取 1 g 二苯基碳酰二肼加入 50 ml 乙酸,350 ml 无水乙醇,混匀。

1.1.3 备用试剂:Na₂CO₃ 溶液:20%, AgNO₃ 溶液:0.2%, (NH₄)₂S₂O₈ 溶液:20%, H₂SO₄ 溶液:1+9, MnSO₄ 溶液:1%, 酚酞乙醇:0.1%, 硫酸铁铵:Fe³⁺的浓度 10 mg/ml, MnSO₄ 溶液:Mn²⁺的浓度 20 mg/ml。

1.2 实验方法

作者简介 吴宝庆 男,1964年8月出生,1986年毕业于中南工业大学分析化学专业,化学工程师。现从事化学分析工作。
收稿日期 2002-08-23

取 20.00 $\mu\text{gCr(VI)}$ 于 100 ml 容量瓶中, 加入 5.0 ml (1+9) H_2SO_4 , 5.0 ml 二苯基碳酰二肼乙醇溶液, 用水稀释至刻度混匀, 于 540 nm 处, 2 cm 比色皿, 以试剂空白液作参比测其吸光度。

2 结果及讨论

2.1 吸收波长的选择

按实验方法测定不同波长的吸光度, 结果见表 1。

表 1 不同波长的吸光度

波长/nm	500	510	520	530	540	550	560	570	580
吸光度/E	0.180	0.222	0.248	0.285	0.293	0.287	0.256	0.221	0.183

从表 1 可以看出, 波长在 530 ~ 550 nm 处达到最大吸收, 本方法选用波长 $\lambda = 540 \text{ nm}$

按实验方法改变 (1+9) H_2SO_4 的加入量测其吸光度, 结果如表 2 所示。

2.2 溶液酸度的影响

从表 2 可以看出, (1+9) H_2SO_4 加入量在 4.0 ~

表 2 加入 (1+9) H_2SO_4 对吸光度的影响

(1+9) H_2SO_4 加入量/ml	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
吸光度/E	0.247	0.251	0.269	0.286	0.292	0.291	0.286	0.280	0.271

8.0 ml 时吸光度基本稳定。本方法加入量为 5.0 ml。

实验中最大铬量 50 μg 改变显色剂的用量测其吸光度, 结果如表 3 所示。

2.3 显色剂的用量

表 3 最大铬量 50 μg 时显色剂加入量与吸光度的比值

显色剂加入量/ml	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
吸光度/E	0.646	0.646	0.745	0.744	0.757	0.744	0.729	0.739

从表 3 可以看出, 显色剂加入量在 3.0 ~ 8.0 ml 时吸光度基本稳定, 故本方法选用加入量为 5.0 ml。

表 7 加入 HClO_4 (滴) 对吸光度的影响

加入浓 HClO_4 /滴	1	2	3	4	5
吸光度/E	0.287	0.293	0.299	0.288	0.297

2.4 显色温度及络合物的稳定性

按实验方法改变显色温度, 测其吸光度, 不同放置时间测其吸光度, 结果见表 4、表 5。

从表 6、表 7 可以看出, 一定量的 HNO_3 和 HClO_4 不影响显色反应, 满足分析方法的要求。

表 4 显色温度与吸光度的关系

显色温度/ $^{\circ}\text{C}$	10	25	30	40	50	60	70
吸光度/E	0.290	0.291	0.292	0.293	0.281	0.270	0.250

2.6 共存离子的影响

在实验方法中, 加入与精炼锰铁基体一致的共存离子 $\text{Ca(II)} 50 \mu\text{g}$ 、 $\text{Al(III)} 20 \mu\text{g}$ 、 $\text{Mn(II)} 80 \text{ mg}$ 、 $\text{Fe(III)} 20 \text{ mg}$ 、 $\text{Si(IV)} 3 \text{ mg}$ 、 $\text{Na(I)} 10 \text{ mg}$ 等进行测定, 其中 Fe(III) 干扰严重, 可通过加入 Na_2CO_3 进行沉淀分离消除干扰。

表 5 放置时间与吸光度的关系

放置时间/min	1	5	10	30
吸光度/E	0.293	0.293	0.294	0.292

从表 4 可以看出, 显色反应在常温下反应完全, 温度超过 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始破坏螯合物, 故本方法采用常温显色。

从表 5 可以看出, 30 min 内吸光度基本稳定, 故本方法选用 30 min 内比色完毕。

2.7 工作曲线的绘制

2.7.1 移取 10.0 $\mu\text{g/ml Cr(VI)}$ 0、1.0、2.0、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 ml 按实验方法测其吸光度, 以铬含量 (μg) 为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制曲线 I 见图 1。

2.7.2 移取 100 $\mu\text{g/ml Cr(VI)}$ 标液 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 ml 于 300 ml 烧杯中分别加入 80 mg Mn(II) , 20 mg Fe(III) , 3 ml $\text{H}_2\text{SO}_4(1+9)$, 80 ml H_2O , 5.0 ml $\text{AgNO}_3(0.2\%)$, 5.0 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 以下同样品分析, 其中 6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 ml Cr(VI) 标液的滤液只移取 10.00 ml 测其吸光度绘制工作曲线 II、III, 见图 1。

2.5 HNO_3 、 HClO_4 对显色反应的影响

按实验方法加入不同量的 HNO_3 或 HClO_4 测其吸光度, 结果见表 6、表 7。

表 6 加入浓 HNO_3 (滴) 对吸光度的影响

加入浓 HNO_3 /滴	1	2	3	4	5
吸光度/E	0.289	0.291	0.286	0.293	0.284

从图 1 可以看出曲线 II、III 基本与曲线 I 吻合,

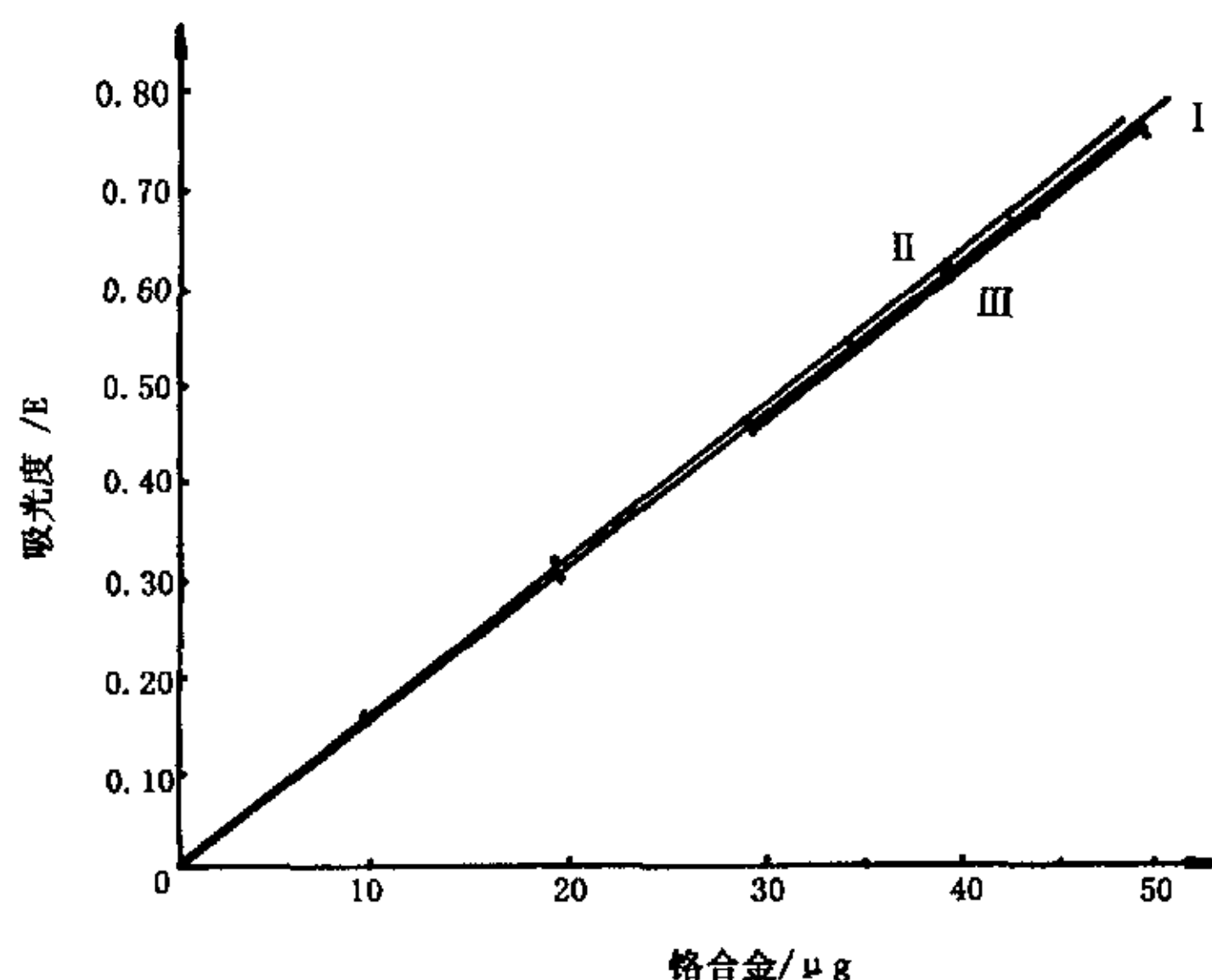


图1 铬含量与吸光度的关系

干扰离子的影响得到了消除。

3 样品分析

准确称取 0.1000 g 试样于 300 ml 烧杯中加入 10 ml HNO_3 ($\rho = 1.42$), 5 ml HClO_4 ($\rho = 1.75$), 加热溶解试样并蒸至近干, 稍冷加入 3 ml (1+9) H_2SO_4 , 80 ml H_2O 溶解盐类。加入 5.0 ml AgNO_3 (0.2%), 5.0 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (20%) 煮沸 2 min, 若溶液呈红色加入数滴 MnSO_4 (1%) 至红色消失。取下加入 Na_2CO_3 (20%) 控制 $\text{pH} \approx 9$ 继续煮沸 2 min, 冷却后过滤于 200 ml 容量瓶中, 稀释至刻度并混匀。

准确移取 20.00 ml 滤液 (若 $\text{Cr}\% > 0.5$ 取

10.00 ml) 于 100 ml 容量瓶中, 滴加 1 滴酚酞乙醇 (0.1%), 用 (1+9) H_2SO_4 调至红色消失并过量 1~2 滴, 加入 5.0 ml (1+9) H_2SO_4 , 5.0 ml 显色液, 水稀释至刻度。按实验方法测其吸光度, 在工作曲线上查出相应的铬含量。

4 测定结果

对两份试样进行多次测定, 测其结果重现性, 在试样中加入铬标液测其回收率结果见表 8。

实验结果表明, 二苯基碳酰二肼光度法测定精炼锰铁中的微量铬, 重现性及回收率较好, 取得了满意的效果。

表8 实验结果测定

试样	结果 /%	X	加入 Cr(VI) /μg	回收 Cr(VI) /μg	回收率 /%
中 MnA	0.212	0.213	200	194	97
	0.219		400	390	97.5
	0.210		500	504	100.8
	0.209				
	0.215				
中 MnB	0.321	0.323	100	97	97
	0.327		200	196	98
	0.325		300	287	96
	0.324				
	0.320				