

硝酸介质中铌(V)-酒石酸-硝基磺酚C络合物 极谱催化波的研究

李惠民 卢翼珍

天津地质矿产研究所

铌的极谱催化波研究,已有文献报导^[1-3],所采用的介质,均为硫酸或醋酸盐缓冲溶液,资料[4]介绍过硝酸介质中铌的极谱波研究。S. Zeltzer 在1mol/L硝酸溶液中得到铌酸的明晰波, $E_{1/2}$ 为-0.8伏(S. C. E)。Виварели 等在0.01—1mol/L硝酸

介质中也找到铌酸的极谱波,其波高与铌的浓度在 $8 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内成正比关系。他认为此波具有动力性质。А. Г. Сромбегр 则认为此波是 Nb^{5+} 在电极上还原为 Nb^{3+} , 而 Nb^{3+} 被 NO_3^- 氧化再生 Nb^{5+} , 如此循环,使灵敏度提高。在硝酸介质中,

我们确实观察到铌酸的波(图1—d),但其灵敏度并不高,远不能满足微量铌测定的要求。我们试验在硝酸介质中引入一些能与铌(V)形成络合物的有机试剂,如硝基磺酚C、硝基磺酚M、氯代磺酚C、PAR等,均能获得灵敏的络合物极谱催化波。其中在引入硝基磺酚C(或硝基磺酚M)后,在-0.75伏处获得一个对称性良好的导数示波极谱波(图1—b),其灵敏度相当高,可检测1ppb Nb_2O_5 (图2—b)。此波非常稳定,而且具有很高的选择性。本文对硝酸介质中铌(V)-酒石酸-硝基磺酚C络合物极谱催化波进行

了研究。并拟定一个不必经过任何分离手续,溶样之后直接测定矿石中微量铌的方法。标样分析的结果全部合乎要求。

实验部分

一、仪器: JP-1型示波极谱仪。PAR-370型电化系列

二、试剂

1. 铌标准溶液

a. 称取高纯五氧化二铌0.0200克于瓷坩埚中,加入5克焦硫酸钾,于650—700℃马弗炉中熔融30分钟,取出冷却后,用6%酒石酸溶液浸取熔块,然后移入200毫升容量瓶中用6%酒石酸稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含100微克五氧化二铌。吸取此溶液,逐级用6%酒石酸溶液稀释至每毫升含2微克五氧化二铌。

b. 称取高纯五氧化二铌0.0200克于铂坩埚中,加4克无水碳酸钾,混匀,于900℃马弗炉中熔融30分钟,取出冷却后,用0.5mol·L⁻¹氢氧化钾浸取熔块,移入200毫升容量瓶中,用0.5mol·L⁻¹氢氧化钾溶液稀释至刻度,摇匀。倒入干燥的塑料瓶中保存。此溶液每毫升含五氧化二铌100微克。用时吸取适量母液,用0.5mol·L⁻¹氢氧化钾稀释。

2. 硝基磺酚C: 1·10⁻³mol·L⁻¹, 称取0.0810克硝基磺酚C〔4,5-二羟基-3,6-二(2-羟基-3-磺酸基-5-硝基苯偶氮)-2,7-萘二磺酸〕(分析纯,北京化工厂生产)于小烧杯中,加入100毫升水溶解。(以下硝基磺酚C以SNFC代表)

3. 酒石酸溶液: 6%

三、实验方法: 在25毫升比色管中加入1微克五氧化二铌,补加适量酒石酸溶液,加入4mol·L⁻¹硝酸3毫升,1·10⁻³mol·L⁻¹SNFC溶液1毫升,以水稀释至刻度,摇匀,在测定温度下放置半小时,起始电位-0.5伏用导数示波极谱进行测定。

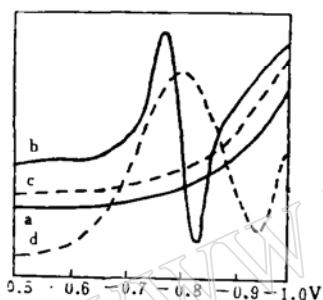


图1 两种体系的导数示波极谱波

a—0.5mol/L HNO_3 + $3 \cdot 10^{-5}$ mol/L硝基磺酚C.

b—a + 1.0 μg Nb_2O_5

c—0.5mol/L HNO_3

d—c + 50 μg Nb_2O_5

体积为25毫升,电流倍率=0.05

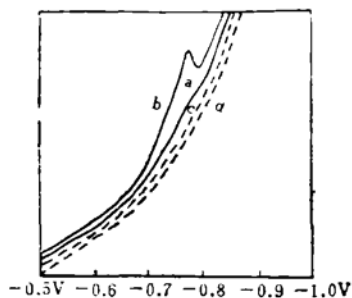


图2 两种体系检出限的比较

a—0.5mol/L HNO_3 + $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L硝基磺酚C

b—0.025 μg Nb_2O_5 + a

c—0.5mol/L HNO_3

d—2.5 μg Nb_2O_5 + c

体积为25毫升, S = 0.006

结果与讨论

一、硝酸浓度对催化波的影响

实验结果表明, 硝酸浓度为 $0.42\sim 0.52\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 铌—SNPC 络合物催化波峰一致。硝酸浓度低于 $0.42\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或高于 $0.52\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 波高降低。硝酸浓度大于 $0.65\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 分裂为两个波。本文选择硝酸浓度为 $0.48\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

在这一酸度下存在少量的氯根或硫酸根, 对络合物催化波无影响。如果体系中含有硝酸根, 而用硫酸或盐酸, 就没有催化波产生, 由此可见, 硝酸是产生催化波的一个重要因素。在 $0.48\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸介质中再加入少量硝酸盐(KNO_3)对催化波也无影响。但盐类量过大, 峰电流下降。

二、硝基磺酚C浓度的影响

从图1—d表明, 50微克五氧化二铌在硝酸介质中于 -0.8 伏处得到一个既不对称又不灵敏的波。如果仅含1微克 Nb_2O_5 就根本得不到波。但是引入SNPC之后, 就产生一个对称性良好又非常灵敏的催化波(图1—a), 开始随着SNPC加入量增大, 波峰增高, 当SNPC浓度达 $2.4\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之后, 波峰趋于稳定, 本文选用 $4\cdot 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SNPC。

三、酒石酸浓度的影响

在体系中加入一定量酒石酸能略为提高催化波的高度, 但酒石酸量不宜过大, 考虑到酒石酸对铌溶液的稳定作用及对某些金属离子的掩蔽作用, 本文确定加入6%酒石酸1.5毫升。

根据以上试验, 确定铌的最佳测定条件为 $0.48\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸, $4\cdot 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SNPC, 0.36%酒石酸。

四、络合物催化波的稳定性

在 $0.48\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸介质中, 铌—酒石酸—SNPC络合物非常稳定。无其他共存干

扰离子存在时, 络合物至少可稳定72小时, 当有铬(VI)、钼(VI)、钨(VI)等高价金属离子共存时, 也至少稳定4小时。

五、各种离子对催化波的影响

对1.0微克五氧化二铌, 当允许误差为 $\pm 5\%$ 时, 各种离子的允许共存量(μg)分别为: SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO (10); La(III) 、 Ba(II) (2); MnO 、 Y 、 Dy 、 Ho 、 Tm 、 Lu 、 Pb(II) 、 Zn(II) 、 Co(II) 、 Ce(IV) 、 Th(IV) 、 Be(II) 、 Bi(III) 、 Tl(III) 、 P_2O_5 (1); Sb(III) 、 Sn(IV) 、 Ag(I) (0.5); Ti(IV) 、 F^- (0.25); V(V) 、 Mo(VI) 、 Cr(VI) 、 Cu(II) 、 Sc(III) 、 Ga(III) 、 In(III) 、 Ni(II) 、 U(IV) (0.1); WO_3 、 Ta_2O_5 、 As(III) 、 Au(III) 、 Cd(II) 、 Pt(IV) (0.05); Zr(IV) 、 Se(IV) (0.01); Te(IV) (0.001); EDTA(2.5)。

从上述结果可以看到, 大多数金属离子的允许共存量都较大, 仅Zr、Se、Te的允许量较小。但一般矿样中含硒、碲量甚微, 而且可以在样品分解过程中除去, 故不必考虑。锆的干扰可以加少量EDTA消除。2.5毫克EDTA能完全消除0.5毫克锆的干扰。由此可见, 该体系具有很高的选择性。

六、铌的浓度与波峰的关系

实验表明, 铌的浓度从 Nb_2O_5 0.001— $0.1\mu\text{g/ml}$ 与波峰成线性关系。

矿 样 分 析

一、分析手续: 称取0.1克矿样于铂坩埚中, 加入5—8毫升氢氟酸和2毫升1:1硫酸, 在电热板上加热溶解, 蒸至硫酸白烟冒尽。加入1.5克碾为粉状的焦硫酸钾, 放入 $650\sim 700^\circ\text{C}$ 高温炉中熔融30分钟, 取出坩埚, 冷后, 放入预先加有6%酒石酸15毫升和50毫升水的烧杯中, 加热提取熔块。用水洗净坩埚, 待溶液冷至室温后, 移入100毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。吸取10毫升于25毫升比色管中, 以下按工作曲线

进行操作。

工作曲线: 吸取含五氧化二铌0、0.05、0.1、0.2……4微克的标准溶液于25毫升比色管中, 用6%酒石酸补足至需要量, 加入10毫升空白溶液(空白溶液提取时不加酒石酸), 依次加入3.0毫升 $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸, 1.0毫升 $0.007\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA及1毫升 $1\cdot 10^{-3}$

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SNPC, 用水稀释至刻度, 摇匀, 在20—30℃放置1小时, 起始电位-0.5伏用导数示波极谱进行测定。

二、矿样分析结果

用本方法测定了我国一级化探标样及本室的某些岩石样品, 所得结果列于下表。

对 Nb_2O_5 含量为0.014%(GSD-2)和

分 析 结 果

矿 样 品	可 用 值 $\text{Nb}_2\text{O}_5\%$	本 法 测 定 结 果 $\text{Nb}_2\text{O}_5\%$
GSD-1	0.0047—0.0054	0.0048, 0.0043
GSD-2	0.013—0.014	0.015, 0.018, 0.016, 0.016, 0.015, 0.014, 0.015
GSD-3	0.0021—0.0025	0.0019, 0.0020
841006	0.0059*	0.0069, 0.0056
841012	0.013*	0.013, 0.014
841015	0.013*	0.012, 0.013

* 为本室用硫酸盐萃取分光光度法测定结果

0.005%(GSD-8)的两个标样分别进行8次测定, 其标准偏差分别为0.0011和0.0007, 变动系数分别为6.9%和13%。

从以上分析结果可以看出, 本方法的特点是操作简便、快速, 灵敏度高, 不需要任何分离手续即可直接测定岩石中 $0.000x-0.0x\%$ 的 Nb_2O_5 。其准确度及重现性完全可以满足生产要求。

络合物极谱催化波性质的探讨

一、络合物组成比的测定

在硝酸介质中, 铌与SNPC形成蓝色络合物, 我们采用分光光度法和极谱法分别测定该络合物的组成比。结果表明, 无酒石酸存在时, 铌:SNPC=1:2。在酒石酸存在下, 酒石酸成为络合物组份之一, 铌:酒石酸:SNPC=1:1:1。由于有络合物的形成, 改变了铌在硝酸介质中的电化学活性, 降低了活化能, 使得铌-SNPC络合物催化波的电位比铌在硝酸介质中的电位提前了50毫伏。形成一个催化前波。灵敏度明显地提高。

二、电毛细管曲线

实验结果表明, 在硝酸介质的电毛细管曲线与硝酸-酒石酸、硝酸-SNPC、硝酸-SNPC-酒石酸-铌所得的电毛细管曲线几乎重合。

三、i-t曲线

根据动力波方程 $i_h = kt$ 作 $\lg i - \lg t$ 曲线 β 值应为 $2/3$ (即0.67)。但我们实验结果求得 β 值为1(图3), 说明此波不是单纯的动力波, 而是包含有吸附作用。

四、循环伏安法

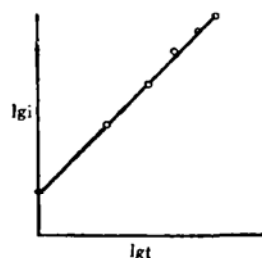


图 3 i-t曲线

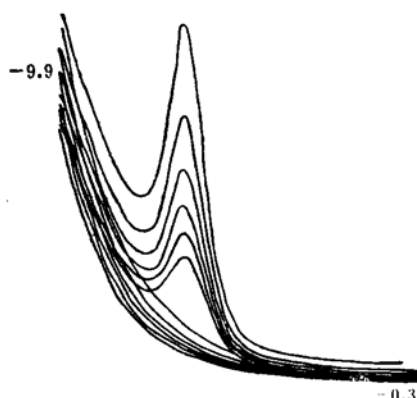


图4 铌-SNPC络合物的循环伏安图
 $\text{Nb}_2\text{O}_5 2\text{g}/10\text{ml}$ 。底液 0.48mol/L HNO_3 , 0.36%
 酒石酸 $3 \cdot 10^{-5}\text{mol/L SNPC}$

图4表明铌-SNPC络合物催化波是一个不可逆的波,而且具有明显的吸附性质,几次连续循环扫描,一次比一次波峰降低。

五、 i_p 与 $v^{1/2}$ 的关系

根据Delahay对不可逆波推导的方程式 $i_p = kv^{1/2}$,我们做了不同扫描速度与峰电流的关系,发现扫描速率越大, i_p 与 $v^{1/2}$ 偏离了线性关系。这是由于络合物的吸附,使得反应



图5 直流极谱与常规极谱图
 a. 样品DC直流极谱 ($10\mu\text{A}$) b. 常规脉冲极谱 ($100\mu\text{A}$) 扫描速率 5mv/s

层内反应物富集,因此扫描速度加快,峰电流急剧增加。

六、直流极谱图与常规脉冲极谱图的比较

我们用直流极谱和常规脉冲极谱对铌-SNPC络合物在硝酸介质中进行测定(图5),常规脉冲呈现峰状,而且峰出现在极谱波的平台之后,F. Anson曾应用脉冲极谱研究反应物的吸附,就出现类似的情况。

七、温度的影响

实验结果表明,温度低于 25°C 时随温度升高催化波峰增高,在 $20-30^\circ\text{C}$ 之间温度变化,影响较小。在 30°C 以后,再升高温度波峰迅速下降,可能是络合物脱附之故。在测定时,最好温度保持在 $20-30^\circ\text{C}$ 之间。

根据以上实验,我们认为此波有平行催化作用,即中心离子—铌(V)在电极上还原为铌(III), NO_3^- 将铌(III)氧化为铌(V),往复循环;由于SNPC加入与铌形成络合物在电极上吸附,降低了铌在硝酸介质中的活化能,使铌的还原电位提前,产生了催化前波,吸附作用提高了平行催化波的灵敏度。

参考资料

- [1] 《岩石矿物分析》,地质出版社,796,1973。
- [2] 宋俊峰、曹元哲、胡荫华 《分析化学》13 (5)337, 1985。
- [3] 莫茂生、邓益和 《理化检验》21 (6)345, 1955。
- [4] Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. «Поляррографический Анализ» 1959.

A Study of The Catalytic Wave of The Complex of Nb(V)- Tartaric acid-Sulfonitrophenol C in Nitric Acid

Li Hiumin Lu Xunzhen

A well-defined catalytic wave was observed in the presence of sulfonitro-

phenol C in 0.4 mol/L nitric acid at -0.75 v(S. C. E.). The catalytic current is proportional to the concentration of Nb_2O_5 between 1ppb and 100 ppb in a medium of 0.4 mol/L HNO_3 , 4×10^{-5} mol/L SNPC and 0.36% tartaric acid. The effects of over 40 cations have been investigated. The interference of Zr(IV) was eliminated by the addition of EDTA. A complex with a molar ratio of $\text{Nb(V)} : \text{tartaric acid} : \text{SNPC} = 1:1:1$ was formed. The RSD was 6.9% for the sample containing 0.014% Nb_2O_5 ($n=8$).