

铌-硫氰酸盐-丁基罗丹明 B体系光度法测定铌

Determination of Niobium by Spectrophotometry Based on Niobium with Thiocyanate and Butyl Rhodamine B

陶慧林

Tao Huilin

(桂林工学院材料与化学工程系, 广西桂林 541004)

(Dept. of Material and Chemical Engi., Guilin Institute of Tech., Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要: 研究在醋酸介质中,在表面活性剂阿拉伯树胶 (AG)存在下,铌与硫氰酸盐和丁基罗丹明 B (BRB)生成紫红色离子络合物的显色反应条件,并考察近 30种共存离子对体系的影响。结果表明,络合物最大吸收波长在 570nm,表观摩尔吸收系数 $\epsilon_{570} = 7.59 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,相关系数 $r = 0.9980$,铌的质量浓度在 0~ 0.24 mg/L 范围内符合比尔定律。当采用盐酸羟胺、 H_2O_2 和 EDTA掩蔽剂时,多数离子对体系不干扰。本方法用于矿样中铌的测定,结果与标准值相符,6次测定的 RSD 小于 4.3%,加标回收率为 93%~ 104%。

关键词: 铌 硫氰酸盐 丁基罗丹明 B (BRB) 阿拉伯树胶 (AG) 分光光度法

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2005)01-0052-03

Abstract In the present of AG, niobium reacted with thiocyanate and Butyl Rhodamine B to forms a stable ion-associated complex. The maximum absorption of the complex is at 570 nm with molar absorptivity of $7.59 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed in the range of 0~ 0.24 mg/L for Nb(V). The interference effect from nearly 30 coexistent ions were studied and the results showed that the interference of coexistent ions were small when hydroxylamine hydrochloride and EDTA were added as marking agents. The method has been applied to the determination of trace Nb in standard reference materials. The results were in agreement with standard values. Recovery of the standard addition for Nb was 93%~ 104% with precision RSD of 2.1%~ 4.3%.

Key words niobium, thiocyanate, BRB, AG, spectrophotometry

铌是一种稀有金属元素,在地壳中的含量为 $2.4 \times 10^{-3}\%$,约比钽多十倍。铌和钽的化学性质极为相似,所以在自然界总是共生的,给分离和测定这两个元素带来困难。有关铌的测定方法很多,而光度法是最常见的分析方法,在此方面的文献最多^[1]。在光度法中,比较灵敏的显色剂有结晶紫、溴邻苯三酚红、水杨基荧光酮、邻氯苯基荧光酮等。近几年文献 [2~ 4]介绍了偶氮胂III、偶氮氯膦-mA、偶氮氯膦-III、偶氮氯膦-mK与铌形成络合物的显色反应,摩尔吸光系数也达 $10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,说明偶氮氯膦类试剂对铌的测定也具有较高的灵敏度。文献 [5]介绍在 HCl中铌与罗丹明 B的显色反应。本文探讨在阿拉伯树胶存在下,铌-硫氰酸盐-丁基罗丹明 B的显色反应。实验表明,在醋酸介质中,体系所形成的络合

物稳定性和选择性更好,同时,线性范围较文献 [5]宽,干扰也较少,用于矿样中铌的测定,其 $RSD \leq 4.3\%$ ($n = 6$),加标回收率为 93%~ 104%,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

铌标准储备液:称取 0.1430 g光谱纯 Nb_2O_5 于铂坩埚中,加 5g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 于 730~ 750°C 马弗炉中熔融 40min后,取出稍冷,用 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵浸取熔块,加热下搅拌至清亮,移入 1L容量瓶,冷后用 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵稀释至刻度,摇匀。此溶液 $\rho(\text{Nb}) = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。取上述储备液,用 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵稀释成含铌为 $2 \mu \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 工作溶液。

仪器: 722型光栅分光光度计 (上海第三分析仪器厂生产)。

1.2 实验方法

准确移取含 $2 \mu \text{g Nb}$ 的标准液于 25 ml比色管,

收稿日期: 2004-07-26

修回日期: 2004-08-30

作者简介:陶慧林 (1961-),女,广西贺州人,副教授,从事分析化学专业工作。

依次加入 $3.5 \text{ ml } 200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫氰酸钾溶液, $4.0 \text{ ml } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液, 加 $4.0 \text{ ml } 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基罗丹明 B 水溶液 (BRB), 混匀。加入 $3.0 \text{ ml } 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 阿拉伯树胶 (AG), 用水稀释至刻度, 混匀。
6 min 后在 722 型光栅分光光度计上 570 nm 处, 用 1 cm 比色皿, 以试剂空白为参比测其吸光度值。

2 结果与分析

2.1 吸收曲线

吸收曲线测定结果如图 1 所示。由图 1 知, $\text{Nb(V)}-\text{SCN}-\text{BRB}$ 体系形成的紫红色络合物在 570 nm 处有最大吸收峰, 并且 AG 对本体系具有增敏作用。本文选用测定波长为 570 nm

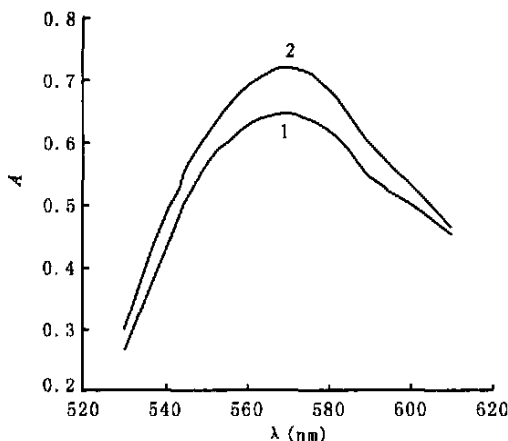


图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption curves

1. $\text{Nb(V)}-\text{SCN}-\text{BRB}$; 2. $\text{Nb(V)}-\text{SCN}-\text{BRB}-\text{AG}$; $d = 0.08 \text{ mg/L}$

2.2 反应条件的选择

2.2.1 酸度

不同介质和不同酸度对体系的影响试验结果表明: 体系在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 介质中体系吸光度值较大。进一步试验 HAc 的用量时的实验结果见表 1

由表 1 可知, 当 HAc 用量为 $3.5 \sim 4.5 \text{ ml}$ 时, 体系的吸光度值达到最大且基本恒定。本文选用 $4.0 \text{ ml } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 来控制酸度

2.2.2 硫氰酸钾溶液用量

表 2 结果表明, $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KSCN 溶液用量在 $3.0 \sim 4.5 \text{ ml}$ 时, 体系的吸光度基本保持不变。本文选用 3.5 ml KSCN 溶液

2.2.3 基罗丹明 B 的用量

试验表明, $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BRB 溶液用量为 $1.0 \sim 4.0 \text{ ml}$ 时, 体系的吸光度随用量的增加而逐渐变大, 而后随着用量的增加, 体系的吸光度逐渐降低 (见表 3)。本文选择 4.0 ml BRB 溶液。

表 1 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 用量对体系吸光度的影响

Table 1 The Effect of HAc volume on A

$V_{\text{HAc}} (\text{ml})$	A	$V_{\text{HAc}} (\text{ml})$	A
2.5	0.502	3.0	0.650
3.5	0.712	4.0	0.715
4.5	0.716	5.0	0.710
5.5	0.700		

表 2 KSCN ($200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 用量对体系吸光度的影响

Table 2 The Effect of KSCN volume on A

$V_{\text{KSCN}} (\text{ml})$	A	$V_{\text{KSCN}} (\text{ml})$	A
2.0	0.485	2.5	0.685
3.0	0.710	3.5	0.714
4.0	0.716	4.5	0.712
5.0	0.707	5.5	0.698
6.0	0.651		

表 3 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BRB 用量对体系吸光度的影响

Table 3 The Effect of BRB volume on A

$V_{\text{BRB}} (\text{ml})$	A	$V_{\text{BRB}} (\text{ml})$	A
1.5	0.273	2.0	0.334
2.5	0.456	3.0	0.586
3.5	0.682	4.0	0.716
4.5	0.710	5.0	0.680
5.5	0.621	6.0	0.520

2.2.4 表面活性剂

为了研究表面活性剂对体系的影响, 本文先后使用了 OPCTMAB, PVA, CPB, CPG, SDS, Tween-20, Tween-80, AG, 十二烷基苯磺酸钠等十几种表面活性剂, 发现只有 PVA 和 AG 的增敏效果较明显, 但若将 PVA 和 AG 一同加入, 则增敏效果又不如单独使用 AG 的效果好。本文采用 AG 作为体系的表面活性剂。进一步考察 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ AG 用量对体系的影响, 结果表明: AG 用量在 $2.5 \sim 5.0 \text{ ml}$ 时, 体系的吸光度较大, 且基本保持不变。本文选用 $3.0 \text{ ml } 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ AG 溶液作表面活性剂

2.2.5 温度

不同温度对体系的影响结果表明, 在室温 ($20 \sim 25^\circ\text{C}$) 下体系能显色完全, 吸光度最大, 之后随着温度的升高或降低吸光度又慢慢下降。本文选用在室温下进行显色反应。

2.2.6 体系的反应时间及稳定性

按实验操作方法, 以试剂空白为参比, 测定在不同时间下吸光度值的结果表明, 6 min 后体系显色反应完全, 吸光度值达最大, 而且体系至少稳定 24 h

2.3 络合物的组成

采用摩尔比法和连续变化法测定 Nb(V) 与 BRB 的络合比的结果表明: $n(\text{Nb}) : n(\text{BRB})$ 为 1

: 3 Nb(V)^[5] 常见配位数为 7 或 8, 在较高浓度 SCN⁻ 存在下, 可形成显色配阴离子 [NbO(SCN)₆]³⁻, 因此 n(Nb): n(SCN⁻): n(BRB) 可能是 1: 6: 3

2.4 工作曲线及摩尔吸光系数

实验结果表明, 铌的质量浓度在 0~ 0.24mg L⁻¹ 范围内符合比尔定律。其线性回归方程为: $A = 0.0556 + 0.3297C$, 式中 A 为吸光度, C 为 25ml 溶液中 Nb(V) 的微克数, 相关系数 $r = 0.9980$, 求得表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{570} = 7.59 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.5 共存组分的影响

在选定的最佳条件下测定 2 μ g Nb(V) 标准, 相对误差 $\leq \pm 5\%$ 的共存组分允许量 (倍) 为: EDTA 25000, K⁺, Na⁺ 50000, NH⁺, NO₃⁻ 12500, 盐酸羟胺, SO₄²⁻, F⁻ 1500, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻ 1200, Sr²⁺, Ba²⁺, Sn²⁺, Al³⁺ 500, As(III), Be²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺ 100, Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Co²⁺ 75, Fe³⁺, V(V), Ag⁺ 40, Ta(V) 5 实验表明, 用 EDTA H₂O₂ 和盐酸羟胺掩蔽时, 可消除 Fe³⁺, V(V) 等离子的干扰。

3 分析应用

3.1 样品预处理

准确称取 0.2~ 0.5g 样品于铂坩埚中, 加 5g K₂S₂O₇ 然后于 730~ 750°C 的马弗炉中熔融 40min 左右, 取出稍冷, 用 40g L⁻¹ 草酸铵溶液浸取。然后以甲基异丁基酮萃取 4~ 5 次, 以除去大量的铁, 再以 40g L⁻¹ 草酸铵溶液定容至 100 ml

3.2 样品测定

分取适量待测试液于 25 ml 比色管中, 加 1.0 ml 50 g L⁻¹ 盐酸羟胺, 1.0 ml 20 g L⁻¹ EDTA, 1.0 ml H₂O₂, 其余按试验方法操作。样品测定结果列于表 4

表 4 样品分析结果

Table 4 Analytical results of samples

样品 Sample	参考值 Reference (μ g)	测定值 Observation(μ g)						平均值 Average	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6		
1	1.4	1.42	1.36	1.32	1.40	1.26	1.35	1.35	4.3
2	2.0	2.12	2.07	2.09	2.04	2.16	2.14	2.10	2.1

由表 4 可知, 本次试验的方法用于矿样中铌的测定, 结果与推荐值相符, 6 次测定的 RSD 为 2.1%~ 4.3%。加标回收实验的回收率为 93%~ 104%, 说明本方法的准确度和精密度均较好。

4 结论

本次试验的方法灵敏度较高, 稳定性和选择性都较好, 准确度和精密度均符合微量元素的分析要求。特别是与铌性质极其相似的钽的共存允许量达到钽量的 5 倍, 这有利于铌钽共存时铌的测定。可以在实际工作中推广应用。

参考文献:

- [1] 晋勇. 国内钽铌光度分析的进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(3): 45-51.
- [2] 陶慧林. 偶氮氯膦 III 与铌的显色反应及其应用 [J]. 桂林工学院学报, 1999, 19(2): 169-171.
- [3] 陶慧林, 纪向东, 等. 偶氮氯膦-mA 光度法测定铌 [J]. 岩矿测试, 2002, 21(3): 183-186.
- [4] 马明超, 吴晓梅, 等. 双波长修正光度法测定铌-偶氮氯膦 MK 络合物性质常数 [J]. 淮北煤师院学报 (自然科学版), 2001, 22(3): 52-55.
- [5] 陶慧林. 铌-硫氰酸盐-罗丹明 B 体系光度法测微量铌 [J]. 岩矿测试, 1998, 17(1): 44-47.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 51 页 Continue from page 51)

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大词典 (下册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986 1963-1965.
- [2] 张传部. 桑叶及其保健饮料中总黄酮含量测定的研究 [J]. 食品科技, 2002, (2): 53.
- [3] 方晓. 桑叶浸出液对糖尿病模型大鼠降血糖作用初步观察 [J]. 浙江医学, 1999, 21(4): 218.

(责任编辑: 邓大玉)