

铋盐-磷钼酸和抗坏血酸反应

——动力学极谱法测定铋

李建平

朱军涛

(桂林工学院应用化学系)

(浙江省工程勘察院)

摘 要 基于铋对抗坏血酸还原磷钼酸反应的催化作用, 提出了测定微量铋的动力学极谱法。催化反应产物在 pH9.6 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中于 -1.20V (vs. SCE) 可产生一个灵敏的极谱波。催化体系与非催化体系的 Δi 与铋浓度在 $0\sim 1.0\mu\text{g/mL}$ 范围内有线性关系。拟定了利用氯化铋沉淀法分离, 示波极谱测定合金标样中微量铋的方法。

关键词 铋; 磷钼酸; 抗坏血酸; 极谱法

中图分类号 O657.14; O655.11

铋盐、磷钼酸和抗坏血酸反应的机理, 至今未获定论^[1~6], 研究证实其为铋(III)催化抗坏血酸还原磷钼酸的反应(另文报道)。本文据此建立了测定微量铋的动力学极谱法。

1 实验部分

仪器 JP₃-1 型示波极谱仪, 三电极系统; pH_S-2 型酸度计; CB801 型超级恒温箱。

试剂 (1) 铋标准溶液: 称取 0.1000 g 金属铋, 加入 3.6 mL 硝酸使之溶解, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液含铋为 1 mg/mL 。用水逐级稀释成 $10\mu\text{g/mL}$ 的标准工作液。(2) $1.6\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 钼酸钠与 $1.4\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 磷酸二氢钠混合溶液: 1.4 mL 0.05 mol/L 磷酸二氢钠溶液与 8.0 mL 0.1 mol/L 钼酸钠溶液混合后用水稀释至 50 mL 制成。(3) $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液: 用 0.2 mol/L NH_3 与 0.2 mol/L NH_4Cl 配制, 调节 pH 至 9.6。(4) 2% (m/V) 抗坏血酸溶液, 现用现配。

实验方法 吸取一定量的铋标准溶液于 10 mL 比色管中, 加入 1 滴 1% 甲基橙, 用 0.2 mol/L 氢氧化钠调至刚变黄色, 加入 0.8 mL 1 mol/L 硫酸和 1 mL 钼酸钠与磷酸二氢钠混合溶液, 加入 0.8 mL 2% 抗坏血酸溶液, 加水稀释至 5 mL, 摇匀, 在 $35\pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中放置 30 min, 然后加入约 2 mL 1 mol/L 氢氧化钠调成碱性, 加入 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 2 mL, 用水稀释至刻度, 转入 10 mL 小烧杯, 在极谱仪上于 -1.00V (vs. SCE) 起扫, 测量导数波高, 同时作试剂空白, 计算催化反应波高 i 与非催化反应波高 i_0 的 Δi 。

2 结果与讨论

(1) 在硝酸、硫酸、盐酸和高氯酸介质中, Bi(III) 均能催化磷钼酸与抗坏血酸的

1995年9月27日收稿, 1996年1月3日改回。

第一作者简介: 李建平, 男, 1966 年出生, 硕士, 讲师, 分析化学专业。

反应。催化体系与非催化体系在 pH9.6 的氨性溶液中均可于 -1.20V 产生极谱波, 只是在硝酸介质中催化反应与非催化反应速度都较快, 反应 30 min, 二者的波高基本相同, 而且催化反应产物稳定性很差; 在硫酸介质中, 非催化反应速度很慢, 而催化反应速度适中, Δi 可获得较大值; 在盐酸和高氯酸介质中, 催化反应与非催化反应的速度都很慢, Δi 值较小, 且在盐酸介质中由于易生成铋的氯化物而降低 Bi(III) 的活性, 从而降低了催化效率。本文选择硫酸溶液作为催化反应的介质。试验了硫酸浓度对催化反应的影响, 当硫酸浓度为 0.16 mol/L 时, 可获得最大的 Δi 。

(2) 试验了氯化亚锡、氯化亚铁、亚硫酸钠和抗坏血酸等几种还原剂。结果表明, 只有采用抗坏血酸溶液作还原剂时, 催化反应速度较大, 测定灵敏度高。并且 2% 抗坏血酸溶液用量为 0.6~1.2 mL 时, Δi 最大且恒定。本文选择 0.8 mL。

(3) 在钼酸钠、磷酸二氢钠的酸性溶液中加入 Bi(III) 后先放置一天, 再加入抗坏血酸, 反应 30 min, 与加入 Bi(III) 后立即加入抗坏血酸, 反应 30 min, 得到的极谱波高基本相同, 说明 Bi(III) 的催化作用发生在抗坏血酸还原磷钼杂多酸的阶段。当钼酸钠的浓度为 $3.2 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-3}$ mol/L, 磷酸二氢钠的浓度为 $2.4 \times 10^{-4} \sim 3.2 \times 10^{-4}$ mol/L 时, Δi 较大且变化小。将钼酸钠与磷酸二氢钠配成混合溶液使用, 选择 1.6×10^{-2} mol/L 钼酸钠与 1.4×10^{-3} mol/L 磷酸二氢钠混合溶液, 用量为 1 mL。

(4) 随着反应温度的提高, 催化反应的速率大大增加, 同时非催化反应的速率也加快, Δi 逐渐增大, 当温度高于 35℃ 时, 由于非催化反应速度增加更快, Δi 反而减小。另外, 随着反应温度升高, 催化反应生成的磷钼蓝稳定性变差。本文选择反应温度为 35℃。

在 35℃ 下, 随着催化反应时间的延长, i 及 i_0 均增加, 在 2~30 min 内, Δi 与反应时间之间有良好的线性关系, 表现为准一级反应。本文选择催化反应时间为 30 min。

(5) 催化反应及非催化反应在 pH 大于 7 的溶液中即可中止, 本试验通过加入 1 mol/L 氨水调节溶液呈微碱性来中止反应。在氨性溶液中, 催化反应与非催化反应产物均可于 -1.20V 产生一个灵敏的极谱波。实验表明, 在 pH9.0~10.0 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中 Δi 最大, 本文选择 pH9.6。在此溶液中, 测量放置不同时间的 Δi , 其值在 50 min 内无变化, 时间再延长, Δi 值减小。

(6) 在选定的最佳实验条件下, Δi 与 Bi(III) 浓度在 0~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内成线性关系, 回归方程为 $\Delta i(\mu\text{A}) = 19.543C - 1.048$, 相关系数 0.9996。

(7) 考查了约 20 种离子共存时的影响。对于 5 $\mu\text{g/10 mL}$ 铋的测定, 大量的 K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 不干扰, 其它离子的最大允许量 (μg) 分别为: Al^{3+} 1000, Ca^{2+} 800, Mg^{2+} 500, Zn^{2+} 200, Ni^{2+} 100, Mn^{2+} 50, Cd^{2+} 30, Se^{4+} 20, V^{5+} 20, Sn^{4+} 15, Cr^{6+} 12, Cu^{2+} 12, Fe^{3+} 12, Pb^{2+} 5, Sb^{3+} 5, As^{3+} 5, Br^- 500, F^- 20, SiO_3^{2-} 5。少量酒石酸根、EDTA 有干扰。样品分析据参考文献〔4〕, 采用氯化铋沉淀法使 Bi(III) 与大多数离子分离。结果表明, 溶液 pH 为 1.5 时既可使 Bi(III) 沉淀完全, 又可避免其它离子发生沉淀。此时只有少量 As^{3+} 、 Sb^{3+} 共沉淀, 可在溶样时加氢溴酸蒸发除去。

(8) 催化反应产物所产生的极谱波, 随扫前静止时间延长, 波高增加; 加入少量不同的表面活性剂后, 均使波高下降; 扫描速度与波高有良好的线性关系; 起扫电位越正, 波高越高; 当起扫电位较正时, 扫描前电极表面有蓝色物质吸附。可见, 该催化反应产物所产生的极谱波为一吸附波。

3 分析应用

(1) 工作曲线绘制 分别取 0、10、20、40、60、80 μ g 铋标准溶液, 加入 1 mL 0.1 mol/L NH_4Cl , 用 0.1 mol/L 氨水调节溶液的 pH 约为 1.5, 此时出现白色沉淀, 用 $\Phi 5\sim 6$ cm 的定量滤纸过滤, 用水冲洗滤纸二次, 弃去滤液, 滤纸用 1 mL 硝酸 (1+1) 浸泡, 然后加入水 9 mL。各吸取 1 mL 该溶液于 10 mL 比色管中, 加入 1 滴 1% 甲基橙溶液, 其余同实验方法操作。

(2) 合金标样的测定 称取 0.5~1.0 g 合金标样于聚四氟乙烯坩埚中, 加入 4 mL HNO_3 和 4 mL HF, 加热溶解, 加入 4 mL H_2SO_4 (1+1) 蒸发至冒白烟, 加入 5 mL 氢溴酸, 蒸至近干, 用水稍加热溶解 (有不溶物时过滤除去), 加入 0.1 mol/L 氨水调节 pH 值约为 1.5, 过滤出白色沉淀, 以下同工作曲线绘制方法操作, 同时做试剂空白, 结果如表 1。

表 1 合金标样中铋的分析结果: $\omega\times 10^{-2}$
Table 1 Analysis results of standard samples of alloy

合金标样	推荐值	测 定 值			平均值	RSD (%)
HPb 59-1	0.0040	0.0039	0.0044	0.0039	0.0040	5.8
铅 黄 铜		0.0038	0.0041			
Ch Sn Sb 11-6	0.0080	0.0078	0.0077	0.0090	0.0081	6.4
锡基轴承合金		0.0079	0.0081			

参 考 文 献

1 H. D. Goldman and L. G Hargis, A kinetic and spectrophotometric study of the formation and reduction of a phosphorus-bismuth dimeric heteropoly molybdate. Anal. Chem. 1969, 41(3): 490
2 L. D Hargis, A spectro photometric reaction rate method for determination of bismuth using a dimeric heteropolymoly bdate. Anal. Chem. 1969, 41(4): 597
3 黄祖贤, 铋盐抗坏血酸钼蓝反应机理的一般性研究. 分析化学, 1979, 7(3): 200
4 M. Jean, Spectrophotometric determination of bismuth. Anal Chim. Acta, 1956, 14: 172
5 R. H. Cambell, M. G. Mellon, Determination of bismuth based on the reduction of molybdophosphoric acid. Anal. Chem. 1960, 32(1): 54
6 焦作矿山机械厂技术科试验室, 铋盐-抗坏血酸钼蓝光度法测定磷. 理化检验 (化学分册), 1975, (1): 17

THE REACTION AMONG Bi(III), ASCORBIC ACID AND MOLYBDOPHOSPHORIC ACID: KINETIC POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF BISMUTH

Li Jianping Zhu Juntao

(Department of Applied Chemistry, Guilin Institute of Technology)

Abstract In acidic medium, bismuth can catalyze the reaction of ascorbic acid and molybdophosphoric acid. The reaction product can be reduced with a sensitive wave at $-1.20V$ (vs. SCE) in NH_3-NH_4Cl buffer solution (pH 9.6). The working curve is linear from 0 to $10 \mu g / 10 mL$ bismuth. The polarographic behavior of the catalyzed product has been studied, the wave is proved to be an adsorptive wave. The method has been used to determinate bismuth in standard samples of alloy by separating bismuth from diverse ions as the oxychloride. Satisfactory results are obtained.

Key words bismuth; molybdophosphate heteropoly acid; ascorbic acid; polarography

我国南极地质科学考察的8项成果

历经5年攻关, 中国南极地质科学考察硕果累累, 8项成果为世人瞩目。

(1) 1:5万南极洲地质图及其说明书的完成, 使我国成为世界上少数几个编制大型南极洲地质图的国家之一。该地质图编制时采用了最新资料(即截至1992年的资料), 表达形式新颖, 是迄今世界上最新的1:500万南极洲地质图。

(2) 完成了1:1000万南极洲矿产图的编制, 初步建立了南极矿产数据库, 共搜集了几十种矿产近200个矿产地质资料, 并联系冈瓦纳古陆其他陆块成矿条件进行了南极矿产资源潜力的分析, 总结了矿产分布规律, 为我国制定南极政策和人类和平利用南极资源提供了科学依据。

(3) 首次提出东南极拉斯曼丘陵地区主期变形变质是在早古生代早期, 确定5.5亿年至5亿年泛非构造热事件是在东南极克拉通最终形成, 打破了以前认为该地区麻粒岩相变质发生于11亿年至10亿年的传统观点, 在东南极地质演化认识上取得重大突破。此项成果已被诸多国际同行认同和引用。

(4) 首次在南极发现有罕见的硅硼镁铝矿和桂晶石存在。这种矿物组合在世界上目前只有20多例, 我国只有一例。首次在拉斯曼丘陵发现假蓝宝石特征变质矿物。

(5) 测制了拉斯曼丘陵1:10万卫星影像图和地形图、中山站区1:2000卫星影像图、地质图、冰貌线划图、拉斯曼丘陵地区1:25万地质图、菲尔德斯半岛1:1万航测地形图等一批基础性图件。其中, 拉斯曼丘陵地区小象幅航摄成图在国际南极制图中属于首创。1:20万中山站-80°S断面卫星影像数字制图成功, 填补了该地区大于1:100万地图的空白。

(6) 系统研究了南极南设得兰群岛火山作用, 探讨了新生代火山作用对南极环境异常的制约作用。对横贯南极山脉维多利亚地岩浆作用、变质事件和碰撞构造、威德尔生物地理区、南极半岛地区地壳活动断层等进行了一系列具有重要地质意义的研究。

(7) 完成了澳大利亚霍巴特到中山站国际重力联测和拉斯曼丘陵区36个重力点观测, 填补了该区重力值空白。通过大地电磁测深和天然地震体波拟合壳幔结构研究, 证明东、西南极地球物理场特征和地壳结构明显不同。

(8) 首次鉴定和划分出世界上第一个非平衡的低铁顽辉石球粒陨石, 系统地对抗南陨石中独特的球粒陨石类型进行了研究和总结, 同时较系统地研究了南极宇宙尘, 探明了其成因。