

# 铌-铬天青 S-氯代十六烷基吡啶体系 光度法测定铌

陶慧林 司得勇

(桂林工学院材料工程系 541004)

**摘 要** 研究了铌与铬天青 S 及氯代十六烷基吡啶的显色反应及其应用。试验表明:在六次甲基四胺-盐酸缓冲液中, Nb(V)-CAS-CPC 形成稳定的三元配合物, 最大吸收波长为 520nm, 表观摩尔吸光系数为  $3.41 \times 10^5 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。铌浓度在  $0 \sim 0.44 \mu\text{g/mL}$  范围内符合比尔定律, 基于此建立测铌的新方法, 考察了 30 种共存离子的影响, 结果表明干扰较少, 该方法可用于矿样和合金钢中铌的测定。

**关键词** 分光光度法; 铌; 铬天青 S; 氯代十六烷基吡啶

**分类号** O657.32

三苯甲烷类及 吨类碱性染料用于光度法测定铌的报道较多, 一般灵敏度为  $10^4 \sim 10^5 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ , 但大多数体系线性范围较窄<sup>[1]</sup>, 其中以铌-硫氰酸盐-结晶紫体系灵敏度较高 ( $\epsilon = 1.6 \times 10^6 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ ), 但操作条件苛刻, 稳定时间短<sup>[2]</sup>, 而耐尔蓝-铌钼杂多酸-聚乙烯醇体系测铌的灵敏度最高 ( $\epsilon = 2.46 \times 10^6 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ ), 但线性范围太窄 ( $0 \sim 0.048 \mu\text{g/mL}$ )<sup>[3]</sup>。铬天青 S 是属于三苯甲烷类, 最初作为金属指示剂, 现主要作为显色剂, 并已在分析化学中得到广泛应用。目前, 该显色剂已用于十多种金属离子的测定<sup>[4-6]</sup>, 而用于测定铌未见报道。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

722 型光栅分光光度计(上海分析仪器厂)。

**铌标准溶液:** 准确称取 0.1431g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (光谱纯)于瓷坩埚中, 加 5g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 于 700 ~ 750 °C 马沸炉中, 熔融至桃红色透明状, 取出稍冷, 用 50g/L 酒石酸溶液浸取, 在搅拌下加热至清亮, 冷后用 50g/L 的酒石酸溶液定容至 1L。此液含铌 100 $\mu\text{g/mL}$ 。取储备液用 50g/L 酒石酸液逐级稀释成含铌 2.0 $\mu\text{g/mL}$  的工作液; **铬天青 S (CAS) 溶液:** 2.0 $\times 10^{-3}$  mol/L; **氯代十六烷基吡啶 (CPC) 溶液:** 1.0 $\times 10^{-2}$  mol/L; **六次甲基四胺-盐酸缓冲液:** 40g (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> N<sub>4</sub> 加 100mL H<sub>2</sub>O, 再加 20mL 6mol/L HCL, 以水定容至 1L。此液 pH 为 5.4, 其它不同 pH 值的缓冲液可在 pH 计上调节所需的 pH 值。

1997 年 10 月 8 日收稿, 1998 年 2 月 27 日改回。

第一作者简介: 陶慧林, 女, 1961 年出生, 讲师 分析化学专业。

## 1.2 实验方法

于25mL比色管中,加入 $4.0\mu\text{g Nb(V)}$ , $1.50\text{mL } 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L CAS}$ 溶液, $5.00\text{mL } (\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{-HCl}$ 缓冲液( $\text{pH}=5.4$ ), $1.50\text{mL } 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L CPC}$ 溶液,以水稀至刻度,摇匀。然后于722型分光光度计上,用1cm比色皿,在520nm处,以试剂空白为参比测其吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收曲线

按实验方法,在光度计上测量了几种不同情况的吸收曲线(如图1)。由图1知, $\text{Nb(V)}$ 与CAS可形成二元配合物,对比度为70nm,当加入CPC时,则形成三元配合物,试剂空白与三元配合物最大吸收峰分别为420nm和520nm,即对比度为100nm。

三元配合物比二元配合物的最大吸收峰红移了10nm,且灵敏度有较大提高。

### 2.2 最佳显色条件的选择

#### 2.2.1 介质的选择 试验了体系在

$\text{HAc}-\text{NaAc}$ 、 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 、 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4-\text{HCl}$ 、 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4-\text{HNO}_3$ 等介质中的显色反应,结果表明于 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4-\text{HCl}$ 介质中最佳。

进一步试验表明在 $\text{pH}5.0\sim 5.8$ 的 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4-\text{HCl}$ 体系中,显色反应灵敏度较高且体系较稳定。选用 $\text{pH}=5.4$ 的 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4-\text{HCl}$ 缓冲液进行用量试验(表1),可见用量在4.0~7.0mL可有效控制体系的pH值,本文选用5.0mL。

2.2.2 显色剂的用量 试验表明CAS用量在1.00~2.20mL范围内体系吸光度达最大且基本不变(图2)。本实验选用1.50mL。

2.2.3 表面活性剂的影响 试验了CPB, Tween 80, PVA-124, OP, CTMAB, CPC等表面活性剂,以及它们相互混合时对显色反应的影响(表2)。结果表明,除CPB外,其它均有不同程度的增敏作用,尤以CPC的效果最佳。进一步试验表明,当CPC用量在1.20~2.50mL时(图2),吸光度最大且恒定,本文选用1.50mL。

### 2.3 显色时间及配合物的稳定性

试验结果如表3。可知 $\text{Nb(V)}-\text{CAS}$ 体系20min显色完全,稳定2h,而 $\text{Nb(V)}-\text{CAS}-\text{CPC}$ 体系则显色迅速,至少稳定3.5h。说明

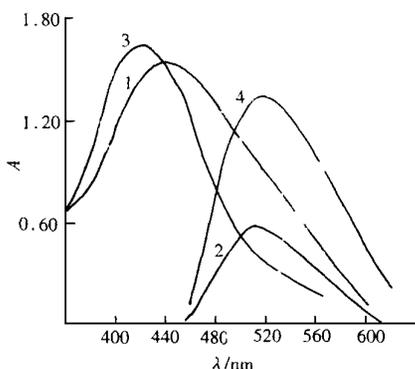


图1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption spectra

1—CAS, 水作参比; 2— $\text{Nb(V)}-\text{CAS}$ , 试剂空白作参比; 3—CAS—CPC, 水作参比; 4— $\text{Nb(V)}-\text{CAS}-\text{CPC}$ , 试剂空白作参比。

$C_{\text{Nb(V)}}=0.4\mu\text{g/mL}$

表1 缓冲溶液用量的影响

Table 1 The effect of buffer solution concentration on determination

$V_{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{-HCl}}/\text{mL}$	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
吸光值 $A$	0.650	0.631	0.621	0.622	0.620	0.621	0.602

进一步试验表明在 $\text{pH}5.0\sim 5.8$ 的 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4-\text{HCl}$ 体系中,显色反应灵敏度较高且体系较稳定。选用 $\text{pH}=5.4$ 的 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4-\text{HCl}$ 缓冲液进行用量试验(表1),可见用量在4.0~7.0mL可有效控制体系的pH值,本文选用5.0mL。

2.2.2 显色剂的用量 试验表明CAS用量在1.00~2.20mL范围内体系吸光度达最大且基本不变(图2)。本实验选用1.50mL。

2.2.3 表面活性剂的影响 试验了CPB, Tween 80, PVA-124, OP, CTMAB, CPC等表面活性剂,以及它们相互混合时对显色反应的影响(表2)。结果表明,除CPB外,其它均有不同程度的增敏作用,尤以CPC的效果最佳。进一步试验表明,当CPC用量在1.20~2.50mL时(图2),吸光度最大且恒定,本文选用1.50mL。

### 2.3 显色时间及配合物的稳定性

试验结果如表3。可知 $\text{Nb(V)}-\text{CAS}$ 体系20min显色完全,稳定2h,而 $\text{Nb(V)}-\text{CAS}-\text{CPC}$ 体系则显色迅速,至少稳定3.5h。说明

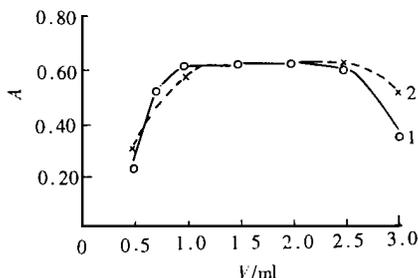


图2 CAS和CPC用量的影响

Fig. 2 The effects of CAS and CPC concentration on determination

1—CPS;  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;

2—CPC;  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

CPC 对体系不仅起到增敏增稳作用, 而且可促使体系迅速显色完全。

## 2.4 温度对体系的影响

试验表明在  $10 \sim 35^{\circ}\text{C}$  内, 吸光度基本不变, 若在沸水浴中加热, 吸光度稍有下降。表明配合物的热稳定性较好。

## 2.5 工作曲线和灵敏度

图 3 所示。可知 Nb(V) 量在  $0 \sim 0.44 \mu\text{g}/\text{mL}$  范围内符合比耳定律。根据工作曲线的斜率求得表观摩尔吸光系数为  $3.41 \times 10^5 \text{ L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$ 。

## 2.6 配合物的组成

用摩尔比法和等摩尔连续变化法测得 Nb(V) : CAS : CPC 为 1 : 2 : 4。

## 2.7 共存离子的影响

在 25mL 体积中, 对  $4.0 \mu\text{g}$  Nb(V) 的测定, 在相对误差

$\leq \pm 5\%$  的前提下, 各种共存

离子的允许量 (mg): Ba<sup>2+</sup> 2,

Fe<sup>3+</sup> 0.1, Pb<sup>2+</sup> 0.2,

Mn<sup>2+</sup> 0.1, Co<sup>2+</sup> 0.1, Cd<sup>2+</sup>

0.05, Cr<sup>3+</sup> 0.04, Cu<sup>2+</sup> 0.05,

Ni<sup>2+</sup> 0.05, Zn<sup>2+</sup> 0.05, Hg<sup>2+</sup>

0.06, Sn(V) 0.02, V(V) 0.05, Al<sup>3+</sup>

0.05, Sb(III) 0.02,

Bi<sup>3+</sup> 0.05, Ag<sup>+</sup> 0.06, Mo(V) 0.07,

Ti(III) 0.02, W(V) 0.20, Ta(V) 0.002,

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 0.50。

大量的 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, EDTA, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, 及 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 不干扰测定。超过允许量时, 抗坏

血酸可还原 Fe(III) 至 Fe(II) 和 V(V) 至 V(IV), EDTA 可掩蔽 Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>,

Mn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> 等离子, 而 Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 与 EDTA 的配合物形成较慢, 故当加入 EDTA 后,

需加热溶液。

表 2 表面活性剂的影响

Table 2 The effect of surface active agent on determination

序号	表面活性剂	吸光度
1	无	0.240
2	CPB	色淀
3	Tween80	0.324
4	PVA	0.580
5	OP	0.608
6	CTMAB	0.610
7	CPC	0.622
8	CPC+OP	0.605
9	CPC+CTMAB	0.600

表 3 显色时间和配合物的稳定性

Table 3 Colouring time and the stability of complex

t/min	2	5	10	20	30	120	150	210
$A_{\text{Nb(V)}-\text{CAS}}$	0.101	0.175	0.202	0.234	0.235	0.235	0.220	—
$A_{\text{Nb(V)}-\text{CAS}-\text{CPC}}$	0.620	0.622	0.621	0.623	0.617	0.620	0.624	0.620

大量的 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, EDTA, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, 及 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 不干扰测定。超过允许量时, 抗坏

血酸可还原 Fe(III) 至 Fe(II) 和 V(V) 至 V(IV), EDTA 可掩蔽 Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>,

Mn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> 等离子, 而 Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 与 EDTA 的配合物形成较慢, 故当加入 EDTA 后, 需加热溶液。

## 3 分析应用

矿样分析: 准确称取试样约 0.5g 于瓷坩埚中, 在电炉上灰化后, 加入 5g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 放入马沸炉中 ( $700 \sim 750^{\circ}\text{C}$ ) 熔融 30min, 取出稍冷, 加几滴 150g/L 酒石酸, 后以 30g/L 酒石酸溶液浸取, 冷却后用 30g/L 酒石酸溶液定容至 100mL。

钢样分析: 准确称取 0.3~0.5g 试样, 于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加 HCl 与 HNO<sub>3</sub> (3 : 2) 的混酸 5mL, 10mol/L HF 约 15 滴, 加热使试样溶解后, 滴加数滴 9mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 加热至冒白烟, 并蒸发至干, 稍冷, 以 30g/L 酒石酸浸取并定容至 100mL。如试样含铁量较高时, 则在定容前以甲基异丁基酮萃取<sup>[7]</sup>, 除去大量铁, 再定容至 100mL。

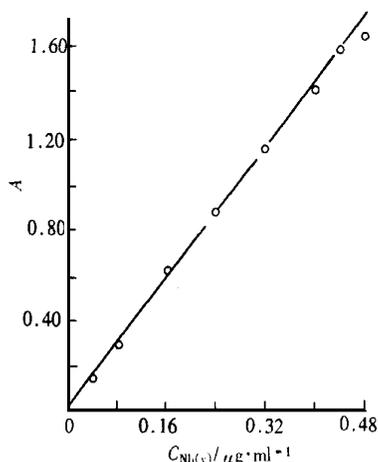


图 3 工作曲线

Fig. 3 Calibration curve

分取适量的试液,加 1.0mL 100g/L 盐酸羟胺,1.0mL 50g/L EDTA,1mg NaF 并水浴加热数分钟,冷却后,按实验方法操作。样品分析结果列于表 4。

标准加入回收试验结果见表 5。其回收率为 97%~106%。

表 4 样品分析结果

Table 4 The analytical results of samples  $w_{Nb}/10^{-6}$

样 品	标准值	本 法 结 果				平均值	RSD/%
		单 次 测 定 值					
中合金钢	270	285	280	276		274.5	2.6
		270	270	266			
GSD-2	95	98	98	97		96.2	2.0
		96	95	93			

表 5 标准加入回收结果

Table 5 The results of recovery

样 品	加 Nb(V)量	测得 Nb(V)量	回收率
	/μg	/μg	
中合金钢	2.0	2.05	103
	3.0	3.10	103
	3.0	3.15	106
GSD-2	2.0	1.92	97
	3.0	3.05	102
	3.0	3.12	104

### 参考文献

- 1 罗宗铭. 铌和钽的分光光度及荧光光度分析近况. 冶金分析, 1990, 10(1): 44~49
- 2 李祖碧, 徐其亨. 铌-硫氰酸盐-结晶紫高灵敏显色反应的研究及应用. 稀有金属, 1988, 12(2): 152~154
- 3 李祖碧, 徐其亨. 耐尔蓝-铌钼杂多酸-聚乙烯醇<sub>-124</sub>体系测定铌. 分析化学, 1992, 20(5): 520~523
- 4 李治良. 铬天青 S 在分析化学中的应用(II)报. 冶金分析, 1988, 8(2): 43~47
- 5 李 镇. 铌-铬天青 S-邻菲罗啉-溴化十六烷基三甲胺体系的多元络合物的分光光度法研究. 分析化学, 1985, 13(2): 96~100
- 6 杨晓秋. 铝-铬天青 S-溴化十六烷基吡啶三元配合物的结构研究. 辽宁大学学报, 1995, 22(3): 11~15
- 7 陶慧林. 混合增溶剂多元配合物体系光度法测定铌. 岩矿测试, 1995, 14(4): 298~300

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NIOBIUM BY THE REACTION SYSTEM OF Nb(V)—CAS—CPC

Tao Huilin Si Deyong

(Department of Material Engineering, Guilin Institute of Technology)

**Abstract** The colour-reaction and its application of Nb(V) with CAS and CPC have been studied. It was found that a ternary complex was obtained by the reaction between Nb(V), CAS and CPC in  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{-HCl}$  buffer solution. The complex has a maximum absorption at 520nm with a molar absorptivity of  $3.41 \times 10^5 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ . Beer's law is obeyed for Nb(V) in the range of 0~0.44 μg/mL. The effects of 30 foreign ions were studied and the method is free from most interferences. The method has been applied to the determination of Nb(V) in mineral and alloy steel with satisfactory results

**Key words** spectrophotometry; niobium; CAS; CPC