

铈量滴定法测定铌精矿中的铌

罗宗铭 黄伟琪*

广东工学院化工系, 广州

摘要 在 $1.4 \sim 2.4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 介质中, Nb(V) 与 H_2O_2 形成 $1:1$ 的稳定络合物。定量加入过量硫酸亚铁铵, 将 $\text{Nb(V)}-\text{H}_2\text{O}_2$ 破坏, 用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 滴定剩余的亚铁, 测定铌的含量。一定量的 V 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Fe 及 Ti 等存在不干扰测定, 方法简便、快速。可用于直接测定铌钽精矿中的铌。

常量铌的测定, 一般采用重量法, 但繁琐、费时。容量法具有简便、快速的优点, 但因铌(V) 易于水解聚合, 不易准确测定^[1]。1963年, Lassner^[2] 提出利用 $\text{Nb(V)}-\text{H}_2\text{O}_2$ -NTA 三元络合物的形成, 可间接螯合滴定铌, 我们对此进行过研究, 用于化合物及合金中铌的测定, 效果良好^[3,4]。最近, Винарава^[5] 在文献^[6,7] 基础上, 于 0.5 mol/L

H_2SO_4 介质中, 用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 滴定过氧铌络合物中的 H_2O_2 , 按 $\text{Nb}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$ 计算铌量, 可获准确结果, 并可允许10倍铌量的钽存在, 但钛、钒、钨及钼等有干扰, 难于直接应用于铌钽精矿中铌的测定。我们试验发现, $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 介质滴定铌的准确度较差, 适宜酸度应为 $1.4 \sim 2.4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 介质。在此条件下, 可允许一定量钽、钨、钼、钛及钒等存在, 可不经分离直接用于铌钽精矿中铌的测定, 方法简便、快速。

* 现在广州市感光材料厂

实验部分

一、主要试剂

标准铌溶液 称取 0.3577g Nb_2O_5 (99.95%以上), 在瓷坩埚中用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融, 再用 3 ml H_2SO_4 及 1.5 ml 30% H_2O_2 浸出熔块, 定容成 250 ml 溶液, 浓度为 1.00 mg ml^{-1} 铌。

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液 0.01 mol/L 8.6g CeO_2 (99.9%以上) 经 H_2SO_4 溶解, 稀至 5 升, 用标准亚铁盐标定。

硫酸亚铁铵溶液 4g $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于含 6 ml 1+1 的 H_2SO_4 水溶液中, 稀至 500 ml。

邻二氮菲-亚铁溶液 1.624g 盐酸邻二氮菲和 0.695g FeSO_4 溶于 100 ml 水中。

二、滴定操作

取 2.00 mg 标准铌溶液, 置于 250 ml 锥形瓶中, 加入 11 ml 6 mol/L H_2SO_4 , 用水

稀至近 50 ml, 加 2 滴邻二氮菲-亚铁溶液, 用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定至溶液由桔红色变成淡蓝色。加入 10.00 ml 硫酸亚铁铵溶液, 将过氧铌络合物破坏, 溶液复呈桔红色, 再用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴至淡蓝色, 记下后者消耗的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 体积, 设为 $V_1 \text{ ml}$ 。另取 10.00 ml 硫酸亚铁铵溶液, 在无过氧铌络合物的情况下, 同样滴定至溶液由桔红色变为淡蓝色, 设消耗 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 为 $V_2 \text{ ml}$ 。按下式计算铌的含量:

$$\text{Nb}(\text{mg}) = C \times (V_2 - V_1) \times 46.453$$

式中 C 为 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 浓度

结果与讨论

一、条件试验

1. 滴定溶液的酸度及温度 文献^[5]比较了各种酸介质, 认为 H_2SO_4 为优, 故仍选用 H_2SO_4 介质进行试验。按滴定操作, 在不同酸度下进行滴定, 结果如表 1。

表 1 酸度对滴定铌的影响 (铌, 2 mg)

H_2SO_4 用量 (6 mol/L , ml)	1	5	10	11	12	15	20	25
测得铌 (mg)	2.22	2.10	2.07	2.03	1.99	2.01	1.99	1.94
偏差 (mg)	+0.22	+0.10	+0.07	+0.03	-0.01	+0.01	-0.01	-0.06

从表 1 看出, 滴定溶液的酸度在 $1.4 \sim 2.4 \text{ mol/L}$ H_2SO_4 时, 结果准确。本文选用 1.6 mol/L H_2SO_4 介质, 即加入 6 mol/L H_2SO_4 14 ml。

试验了滴定溶液温度的影响, 在 $20 \sim 32^\circ\text{C}$ 滴定时, 终点明显。若在 $5 \sim 10^\circ\text{C}$ ^[5] 下滴定时, 终点敏锐性有所提高, 但操作不便, 且大量水雾凝聚杯壁, 反而影响观察, 故选用在 $20 \sim 32^\circ\text{C}$ 下滴定。

2. 滴定方式的选择 文献^[6,7]报导, 在低于 10 mol/L H_2SO_4 介质中, Nb(V) 与 H_2O_2 形成的 1:1 过氧络合物相当稳定, 当用 KMnO_4 或 NH_4VO_3 滴定该溶液中的游离 H_2O_2 时, 过氧铌络合物不受影响。氧化游

离 H_2O_2 之后, 再提高 H_2SO_4 浓度在 10 mol/L 以上, 这时上述过氧铌络合物便离解, 定量放出 H_2O_2 , 继用 KMnO_4 或 NH_4VO_3 滴定, 以此求得铌量。但这时铌的过氧络合物已不稳定, 同样放出 H_2O_2 , 干扰铌的滴定^[6], 故此法不可取。我们曾在 1.6 mol/L H_2SO_4 介质中, 用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 氧化游离 H_2O_2 之后, 加入 F^- 将过氧铌中 H_2O_2 置换出来进行滴定, 但这时终点突变较差, 且不够稳定, 改用 KMnO_4 滴定时, 结果类似。再者, 氟化物置换滴定, 铌可能干扰铈, 因过氧铌络合物中 H_2O_2 , 也会被 F^- 置换出来^[8]。为此, 选用了定量加入过量硫酸亚铁铵, 将过氧铌络合物破坏, 剩余的 $\text{Fe}^{(2+)}$ 再用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 滴定

(用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定时效果较差)。据此计算铌量。实验表明, 此法终点敏锐, 结果准确。

从理论上考虑, 在所述的实验条件下, 计算得到的等当点电位为 $E'_{eq} = 1.06V$, 与选用的指示剂邻二氮菲-亚铁的克式量电位 $E^{\circ'} = 1.06V^{(9)}$, 两者非常一致, 可见用 $Ce(SO_4)_2$ 滴定 $Fe(II)$ 的误差很小。

3. H_2O_2 及亚铁用量 待测溶液中, 游离 H_2O_2 在 $1.2 \sim 20.0 \times 10^{-3} mol/L$ 时结果较好。加入 $Fe(II)$ 与过氧铌络合物反应之后, 剩余 $Fe(II)$ 以消耗 $0.01 mol/L Ce(SO_4)_2$ 为 $10 \sim 20 ml$ 为宜。

4. 铌的滴定范围 取不同铌量, 按滴定操作进行滴定, 结果如表 2。从表中看

到, 铌量在 $1 \sim 5 mg$ 范围, 结果准确, 铌量太小, 滴定误差大, 铌量太多时, 结果又会偏高。

表 2 铌的滴定范围 (mg)

加入铌	0.50	1.00	2.00	4.00	5.00	6.00
测得铌	0.47	1.01	2.00	4.02	4.99	6.12
偏差	-0.03	+0.01	0.00	0.02	-0.01	+0.12

5. 干扰试验 本文试验的 23 种金属离子, 大多数的允许量都超过铌量 1 倍以上, 只有 $Ti(IV)$ 和 $Cu(II)$ 的允许量较小 (表 3)。 $Ti(IV)$ 超过 $1.0 mg$ 时, 使结果偏高, 这可能是 $Ti(IV)-H_2O_2$ 络合物亦较稳定之故。但 $Cu(II)$ 大于 $1.0 mg$ 时使结果偏低的机理, 尚待研究。

表 3 共存离子的影响 (Nb, 2.00mg)

共存离子 (mg)	测得铌 (mg)	备 注	共存离子 (mg)	测得铌 (mg)	备 注
Ta(V) 4.0	2.01		Co(II) 10.0	2.00	终点返红
V(V) 5.0	1.99		Ni(II) 7.0	2.00	
W(VI) 1.5	1.99		Zn(II) 18.0	1.99	
Mo(VI) 3.0	2.00		Cu(II) 0.5	1.98	
Ti(IV) 0.8	2.01	溶液略黄	Pb(II) 28.0	2.01	
Fe(III) 1.5	2.00		Bi(II) 150.0	2.00	
Sn(IV) 9.0	1.99	溶液稍浊	Cd(II) 90.0	2.00	
Zr(IV) 21.0	1.99		Ca(II) 90.0	2.00	微混浊
Th(IV) 90.0	2.01		Mg(II) 20.0	2.00	
Al(III) 100.0	1.99		Ba(II) 5.0	1.99	有沉淀
U(VI) 20.0	2.00	溶液黄色	EDTA 12.0	2.01	
Mn(II) 46.0	2.01	终点回头较快	酒石酸 10.0	2.00	
Cr(III) 20.0	1.99		柠檬酸 40.0	2.00	

二、与其它滴定方法的比较

从表 3 可以看出, 许多常与铌共存的金属离子对铌的滴定不干扰, 这是本法较其它一些滴定方法的最大特点, 为比较各类滴定法

的选择性, 现将一些方法摘录于表 4。

从表 4 可以看出, 列出的几种主要金属离子的相对允许量都较其它方法高, 可见本法的选择性是较好的。

表 4 滴定测铌的方法比较

滴 定 方 法		滴定条件	共存离子相对允许量 $M^*:Nb$						应 用	文 献
滴定剂	指 示 剂		Ta	V	W	Mo	Ti	Fe		
NTA螯合滴定 (铜盐回滴)	甲基钙黄绿素	pH5.0~5.5								[2]
	紫脲酸铵	pH5.6	0.2	0.02	0.07	1.0	0.03	0.08	化 合 物	[3]
	CAS+CTMAB	pH5.5~6.0	0.6	0.04	0.14	0.5	0.2	0.6	合 金	[4]
KMnO ₄	KMnO ₄	H ₂ SO ₄ 1和10mol/L	0	大量		大量	大量		纯Nb ₂ O ₅	[6]
NH ₄ VO ₃	N-苯基邻氨基苯酸	同 上	0.2						同 上	[7]
Ce(SO ₄) ₂	Fe(II)-phen	H ₂ SO ₄ 0.5mol/L	10	0	0	0	0		氧化物铌精矿	[5]
Ce(SO ₄) ₂	同 上	H ₂ SO ₄ 1.6mol/L	2.0	2.5	0.75	1.5	0.4	0.75	铌钽精矿	本法

* M = Ta, V, W, Mo, Ti和Fe

样品分析

一、铌精矿

称取0.1500g样品,置于盛有6g已脱水的K₂S₂O₇瓷坩埚中,再盖上2g脱水K₂S₂O₇,在喷灯上熔融至红色透明,冷却。加1ml H₂SO₄在电炉上加热成流体,立即倒入干燥的烧杯中,用0.5ml 30% H₂O₂洗坩埚壁,洗出液并入烧杯中。向烧杯中加入2ml H₂SO₄和0.3ml 30% H₂O₂,小心加入适量水溶解熔块,同时用水吹洗坩埚。滤去白色沉淀,稀至250ml定容,摇匀。吸取10.00ml上述溶液,按滴定操作进行滴定,结果列于表5。

表 5 样品分析结果

样品	原结果 Nb ₂ O ₅ %	本 法 测 得 Nb ₂ O ₅ %		
		单 次	平均	标准偏差
铌精矿*	46.83	46.41, 46.29, 46.17	46.42	0.15
		46.53, 46.29, 46.64		
		46.29, 46.41, 46.64		
		46.41, 46.53		
钽精矿**	21.04	20.76, 20.87, 21.14	20.96	0.13
		21.03, 20.92, 20.87		
		21.03, 20.87, 20.92		
		21.14		

* 铌精矿中: Ta₂O₅% = 7.26; TiO₂% = 4.22; WO₃% = 8.05** 钽精矿中: Ta₂O₅% = 25.63; TiO₂% = 4.59

二、钽精矿

准确称取约0.27g样品于聚四氟乙烯烧杯中,加5ml HF及1ml HNO₃,在电炉上隔石棉网加热溶解,蒸至近干,再补加HF和HNO₃反复溶解,至无黑色粉末。加1ml H₂SO₄移至电热板上蒸发除去HF。蒸至约0.5ml时可再补加0.5ml H₂SO₄继续蒸发一次。然后沿杯壁加0.3ml 30% H₂O₂,再用水稀至100ml容量瓶中定容。吸取5.00ml,按滴定操作进行滴定,结果列于表5。

参考文献

- [1] Ross W. Moshier, "Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum", Pergamon Press, New York, p171, 1964.
- [2] E. Lassner, Talanta, 10(2), 1229, 1963.
- [3] 罗宗铭, 杨树南, 《分析化学》, 4(2), 117, 1976.
- [4] 罗宗铭, 杨树南, 《化学试剂》, 3(3), 28, 1981.
- [5] Л. И. Винарова И. Др., ЖАХ., 10(9), 1645, 1985.
- [6] А. К. Бабко И. Др., ЖАХ., 20(1), 72, 1965.
- [7] Е. А. Бирюк И Р. В. Равицкая, Зав Лаб., 35(6), 665, 1969.
- [8] 罗宗铭, 黄典文, 《化学试剂》, 5(6), 376, 1983.
- [9] 武汉大学主编《分析化学》, 高等教育出版社, 北京, 1982, 第366页.

〈收稿日期: 1988年3月26日〉

Cerimetric Determination of Nb in Concentrates

LUO Zangming and HUANG Weiqi

(Department of Chemical Engineering, Guangdong Institute of
Technology, Guangzhou)

It was found that niobium(V) reacts with H_2O_2 to form a stable complex in a medium of $1.4 \sim 2.4 \text{ mol} \cdot L^{-1} H_2SO_4$, and the molar ratio of Nb to H_2O_2 is 1:1. An excess of standard ferrous sulfate was added to the peroxide complex and the Nb content can be found by back titration against standard ceric sulfate. Amounts of V, Ta, Mo, W or Fe, 2.5, 2.0, 1.5, 0.75 and 0.75 times that of Nb, not interfere with the titration of 2 mg Nb. The method has been successfully used to determine Nb in niobium or tantalum concentrates without prior separation.