

碳糊电极伏安法测定南方石煤中四价和五价钒

阎 欣 许国镇

中国地质大学, 北京, 100083

摘要 本文用含有四价和五价钒的活性待测试样、碳粉和粘合剂混合组成的碳糊电极为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极和Pt电极为对电极组成三电极系统。由伏安曲线测出 V(V) 和 V(IV) 的含量。在0.2000g碳粉中测定线性范围为0—16.00mg V_2O_5 , 0—10.00mg V_2O_4 。方法用于石煤

中V(IV)和V(V)的测定,试样可不经分解、分离等化学处理过程。对于含 V_2O_4 、 V_2O_5 0.1—1%的煤样测定其变异系数(n为15—24)分别为5.9—10.0%和2.2—9.3%。

近年来电分析化学中固体电极的应用迅速发展,其中碳糊电极伏安法对元素的价态分析、相分析以及晶体缺陷结构和电极过程机理等研究十分活跃^[1]。1974年苏联学者H. C. Браинина提出了应用碳糊电极伏安法进行定量分析的理论^[2]以电极反应: $M \rightarrow M^{n+} + ne$ 为模型导出了极化曲线上峰电流 i_p 与电极中电活性物质浓度C呈正比的基本公式。对于不可逆电极反应:

$$i_p = 0.37 \frac{(nF)^2}{RT} \beta A D V C^{[2,3]}$$

当实验条件一定

时,峰电流与电极中电活性物质浓度成正比^[2,4-6],峰电位取决于电活性物质的性质以及电解质的成分^[7]。

据此本文^①设计了碳糊电极,由具有电活性的V(IV)和V(V)待测试样、碳粉和粘合剂混合组成的碳糊电极为工作电极,Ag/AgCl电极为参考电极,Pt电极为对电极,组成三电极系统,在一定极化电位下通过阳极化或阴极化,电活性物质V(IV)和V(V)发生氧化或还原,由伏安曲线测出其含量。方法用于直接测定石煤中V(IV)和V(V)。使用0.2000g碳粉线性范围在0—16.00mg V_2O_5 , 0—10.00mg V_2O_4 ,对于含0.1—1%的 V_2O_4 或 V_2O_5 煤样测定,变异系数(n为15—24)分别为5.9—10.0%和2.2—9.3%,其测试精度有待于进一步改善。

实验部分

一、仪器与试剂

79-1型伏安分析仪(济南无线电厂)。
L23-100型记录仪(上海自动化仪表二厂)。
3DG20-1单盘微量天平(湘仪天平仪器厂)。

50 μ l微量注射器。

光谱纯碳粉(在800℃,焙烧40min活化,然后过320目筛)。

粘合剂: α -溴代萘和液体石蜡(分析纯)。

光谱纯 V_2O_5 (纯度>99.9%,北京化工厂生产)过320目筛。 V_2O_4 (纯度>99.9%,Aldrich Chemical Company, Inc. USA)过320目筛。

二、电极的制备

碳糊电极如图1所示,在聚四氟乙烯棒的中央凹槽填充糊状物,凹槽直径10mm(大号)或5mm(小号),深5mm,电极长6cm。碳糊物的制备:准确称取所需比例的碳粉、 V_2O_5 或 V_2O_4 于玛瑙研钵中,研磨搅拌均匀,用微量注射器注入一定量粘合剂,研磨均匀,用不锈钢铲将碳糊装入电极中,压紧,在不吸附液体的记录纸上磨平,使表面光滑。工作电极浸入底液后,立即扫描,同时记录伏安曲线。

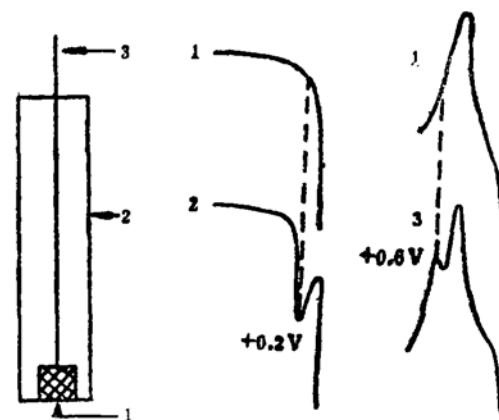


图1 碳糊电极

1—碳粉糊状物
2—聚四氟乙烯棒
3—铜棒

图2 极化曲线

1—空白, 2—V(V)还原峰,
3—V(IV)氧化峰

● 本课题为国家自然科学基金资助项目。

结果与讨论

一、V(IV)和V(V)峰电位的测定:

碳糊电极中加入 V_2O_5 或 V_2O_4 标准与空白对照,分别在 $+0.5V$ — $-0.5V$ 和 $-0.6V$ — $+1.0V$ 扫描范围内获得伏安曲线(图2)。V(V)的还原峰和V(IV)的氧化峰很清晰,峰电位分别在 $0.2V$ 和 $0.6V$ (相对于 $Ag/AgCl$ 电极),这与文献^[7]的数据一致。

二、测定条件的选择

碳糊电极伏安法测定V(IV)和V(V),其峰值电流受多种因素影响:底液组成,粘合剂用量,极化速度,电极表面积,碳糊电极浸入底液的接触时间,试样和碳粉的粒度等等。为此我们对这些因素进行了探讨,以确定最佳测定条件。试验结果表明测定V(V)的最佳条件为:利用V(V)的还原峰^[8],在 $1mol/L$ H_3PO_4 底液中,扫描速率为 $250mV/s$,范围为 $+0.5V$ — $-0.5V$,电极浸入底液后立即扫描,使用 α -溴代萘作为粘合剂,碳糊中碳粉与粘合剂的比例为 $1g:700\mu l$ 。测定V(IV)的最佳条件为:利用 V_2O_4 的氧化峰^[9],在 $1mol/L$ KNO_3 底液中,扫描速率为 $250mV/s$,范围为 $-0.6V$ —

$+1.0V$,电极浸入底液后立即扫描,使用液体石蜡为粘合剂,碳糊中碳粉与粘合剂用量的比例为 $1g:750\mu l$ 。电极表面积与峰电流成正比,电极表面积越大,峰电流越大,灵敏度越高,所以在测量低含量V时,可使用大电极。

三、干扰试验

石煤中含有多种元素。根据这些元素在石煤中的含量,分别取 $6.00mgV(IV)$ 和 $V(V)$,在上述最佳条件下作干扰试验。结果(表1)表明这些元素对两种价态V的测定均无干扰。

表 1 干扰试验^①

加入干扰物质(mg)		测得值 (mg)	
		V(IV)	V(V)
SiO ₂	30.00	5.65	6.11
Al ₂ O ₃	18.00	6.17	6.15
MgO	3.60	5.65	6.30
CaO	9.00	6.22	5.79
NaCl	1.00	5.88	5.83
S	8.00	5.79	5.83
KCl	3.20	6.22	6.38
Fe ₂ O ₃	40.00	6.08	6.15

① 电流倍率0.005,极化速度 $250mV/s$,扫描范围分别为 $-0.6V$ — $+1.0V$, $+0.5V$ — $-0.5V$

表 2 石煤中V的测定结果

石 煤 产 地	样 品 处 理	本 法 测 定					电位滴定 法 结 果 (%)
		分次取样数	钒价态	平均值 $\bar{x}$ (%)	标准偏差 s (%)	$\bar{x} \pm \frac{t-s}{\sqrt{N}}$ (%)	
杨家堡	558℃焙烧1 h	15	V_2O_4	1.30	0.0840	1.30 ± 0.05	1.33
杨家堡	500—550℃焙烧 75min	17	V_2O_4	1.38	0.0955	1.38 ± 0.05	1.49
白泥洞	500℃焙烧1 h	19	V_2O_4	1.36	0.0297	1.36 ± 0.02	1.46
白泥洞	600℃焙烧1 h	20	V_2O_4	1.12	0.104	1.12 ± 0.05	1.16
张家湾	500℃焙烧1 h	20	V_2O_4	1.13	0.0671	1.13 ± 0.03	1.19
双 溪	700℃焙烧1 h	14	V_2O_5	2.37	0.139	2.37 ± 0.08	2.43
杨家堡	700℃焙烧1 h	18	V_2O_5	1.07	0.0784	1.07 ± 0.04	1.10
白泥洞	700℃焙烧1 h	24	V_2O_5	1.10	0.0775	1.10 ± 0.03	1.07
双 溪	500℃焙烧1 h	20	V_2O_5	1.74	0.173	1.74 ± 0.08	1.81
双 溪	500℃焙烧1 h	13	V_2O_4	0.56	0.112	0.56 ± 0.07	0.65
		13	V_2O_5	1.91	0.161	1.91 ± 0.10	1.81

四、校正曲线的绘制

在上述最佳测定条件下,由极化曲线测得不同含量 V_2O_5 和 V_2O_4 的峰电流值,分别作出校正曲线,在0.2000g 碳粉中 0—16.00 mg V_2O_5 和 0—10.00 mg V_2O_4 范围内具有线性关系。

五、石煤中V(IV)和V(V)的测定

我国南方石煤价态研究中,已采用本方法测定不同地区石煤及其焙烧物中 V(IV) 和 V(V)。样品过 320 目筛,称 10.00—100.00 mg 加 0.2000 g 碳粉制成糊状物,测定条件按校正曲线的操作步骤进行。有关测定数据列于表2中。测定 V_2O_4 , V_2O_5 的变异系数分别为: 5.9%—10.0% 和 2.2%—9.3% 并与电位滴定法对照,测定结果相符。具有准确、快速、简便及良好的选择性等优点。

参 考 文 献

- [1] 张寿松《分析化学》16(1) 78, 1988.
- [2] Н. С. Брагинна, и др. Ж. А. Х. 29, 1302, 1974.
- [3] Kh. Z. Brainina and M. B. Vydrevich. J. Electro. Chem. 121, 1—28, 1981.
- [4] О. А. Сонгина, и др. завод, лаб. 42, 379, 1976.
- [5] Е. Л. Медведева, и др. вестник, А. Н. Каз. сср. 3, 61, 1976.
- [6] Е. Л. Медведева, и др. ив. А. Н. Каз. сср. серия. ХИМ, 801, 1976.
- [7] О. А. Songina, Talanta, 25(2), 116, 1978.
- [8] М. Ф. Тригорьева, и др. завод, лаб. 46 1, 24, 1980.
- [9] О. А. Сонгина, и др. вестник, А. Н. Каз. сср. 8, 63, 1977.
- [10] Lindquist, Anal. Chem. 45, 1006, 1973.

〈收稿日期: 1989年11月11日〉

Voltammetric Determination of V(IV) and V(V) in Stone Coal by Use of CPEE

Yan Xin and Xu Guozhen

(China University of Geosciences, Beijing)

The determination of V(IV) and V(V) is effected by using a carbon paste electroactive electrode (CPEE) which consists of carbon powder, binding material, and the electroactive material which is itself a sample to be determined or a vanadium (V_2O_5 or V_2O_4) standard. The electroactive material is subjected to oxidation or reduction by anodic or cathodic polarization under a polarized potential and the polarization curve recorded. The peak current obtained is directly proportional to the concentration of the electroactive material in the CPEE. A linear relationship holds in the range 0—16mg V_2O_5 or 0—10mg V_2O_4 in 0.2g carbon powder. The method is rapid and accurate and has been successfully applied to the determination of V(IV) and V(V) in stone coal samples without a chemical treatment.

Key words: voltammetry; paste electroactive electrode; stone coal; vanadium (IV) and vanadium (V) determination