

文章编号: 0254-5357(2002)02-0152-03

催化动力学光度法测定煤矸石中痕量钼

罗道成, 易平贵, 陈安国, 胡忠于
(湘潭工学院化工系, 湖南 湘潭 411201)

摘要: 研究了在 HCl 介质中, Mo(VI) 催化盐酸胍还原劳氏紫使之褪色的新指示反应, 确定了催化褪色反应测定 Mo(VI) 的动力学条件, 建立了测定痕量 Mo(VI) 的新方法。方法的表观摩尔吸收系数为 $1.4 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 线性范围为 $0 \sim 350 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $6.2 \times 10^{-11} \text{ g/L}$, 6 次测定的 $\text{RSD} \leq 5\%$, 加标回收率为 $96.0\% \sim 106.7\%$, 已用于测定煤矸石中的痕量 Mo(VI)。

关键词: 催化动力学光度法; 钼; 劳氏紫; 煤矸石

中图分类号: O657.32; O614.612

文献标识码: B

煤矸石中含有一些重要的微量元素^[1], 钼是其中之一, 痕量钼的测定为人们所注意。催化动力学分析法的灵敏度高, 检出限低, 在解决痕量分析和微量分析中发挥着重要作用^[2,3]。催化动力学光度法测定痕量钼已有报道^[4,5]。本文研究了 Mo(VI) 催化盐酸胍还原劳氏紫褪色反应的动力学条件, 结果表明, 在 HCl 介质中, 褪色反应速率 ΔA 与 Mo(VI) 含量呈线性关系, 据此建立了测定痕量 Mo(VI) 的新方法。该法灵敏度高、操作简便、条件易于控制。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

722 型分光光度计(上海第三分析仪器厂); pHs-3C 型酸度计(上海第二分析仪器厂); CS-501 型超级恒温槽(重庆四达实验仪器厂)。

Mo(VI) 标准溶液: 准确称取光谱纯的 MoO_3 1.5003 g, 以 1.4 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解并定容至 1 L 容量瓶中, 配成 1 g/L Mo(VI) 的标准溶液, 用时再稀释为 1 mg/L Mo(VI) 的工作液; 劳氏紫溶液: 1 mmol/L , 准确称取劳氏紫 0.5275 g, 加 80 mL 无水乙醇溶解后, 用去离子水定容于 2000 mL 容量瓶中, 摇匀, 并将该溶液置于阴暗处保存(至少可保存一周); 盐酸胍($\text{NH}_2\text{NH}_2\text{HCl}$) 溶液: 1 mol/L , 准确称取盐酸胍 52.4850 g, 加少量去离子水微热溶解后, 定容于 500 mL 容量瓶中, 摇匀, 并将该

溶液置于阴暗处保存(至少可保存一周); HCl 溶液: 6 mol/L ; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液: 1.4 mol/L 。以上试剂均为分析纯, 实验用水均为去离子水。

1.2 实验方法

在两支刻度一致的具有玻璃塞的 25 mL 比色管中, 分别加入 6.0 mL 6 mol/L 的 HCl 溶液, 5.0 mL 1 mol/L 的盐酸胍溶液, 6.0 mL 1 mmol/L 的劳氏紫溶液, 在其中一支比色管中加入 $6 \mu\text{g}$ Mo(VI), 另一支比色管中不加 Mo(VI), 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 置于 $60^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温水浴中加热 10 min, 迅速用流水冷却至室温, 在 620 nm 波长处, 用 1 cm 比色皿, 以去离子水作参比, 分别测定试剂空白和催化体系的吸光度 A_1 和 A_2 , 并计算吸光度差 $\Delta A = A_1 - A_2$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按实验方法配制不同组成的溶液, 在不同波长下测定吸光度值并做出吸收曲线, 结果见图 1。从图 1 可知, Mo(VI) 未与劳氏紫(LV) 发生任何反应(曲线 2); 曲线 3 是盐酸胍起还原作用, 使劳氏紫褪色, 但速度较慢; Mo(VI) 的存在具有加速盐酸胍还原劳氏紫褪色作用(曲线 4 和 5)。反应液的最大吸收波长均在 620 nm 处。本文选择 620 nm 作为测定波长。

收稿日期: 2001-08-01; 修订日期: 2001-10-15

作者简介: 罗道成(1967-), 男, 湖南邵阳人, 高级工程师, 从事分析化学教学和科研工作。

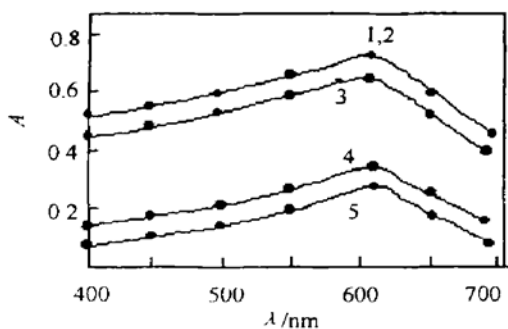


图1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption curves

- 1—6 mL Lauth's violet(LV)+ 6 mL HCl;
 2—6 mL LV+ 6 mL HCl+ 6 μg Mo(VI);
 3—6 mL LV+ 6 mL HCl+ 5 mL $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{HCl}$;
 4—6 mL LV+ 6 mL HCl+ 5 mL $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{HCl}$ + 6 μg Mo(VI);
 5—6 mL LV+ 6 mL HCl+ 5 mL $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{HCl}$ + 10 μg Mo(VI).

2.2 反应介质的选择

按照实验方法分别在 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HCl 、 H_3PO_4 和 HClO_4 等介质中进行测定,实验结果表明,在 HCl 介质中加热 10 min 褪色反应明显;而在其它 4 种酸中加热 30 min 褪色仍不明显。可见在 HCl 介质中褪色快,灵敏度高,并且 HCl 用量为 5.5~6.5 mL 时吸光度差 ΔA 最大且稳定。本文选择 6.0 mL 6 mol/L HCl 。

2.3 试剂用量的影响

实验结果表明,1 mol/L 盐酸胍溶液的用量在 4.5~5.5 mL,1 mmol/L 劳氏紫溶液的用量在 5.5~6.5 mL,吸光度差 ΔA 最大且稳定。本文选择 1 mol/L 盐酸胍溶液 5.0 mL,1 mmol/L 劳氏紫溶液 6.0 mL。

2.4 反应温度及表观活化能

按照实验方法,在固定反应时间 10 min 和前述试剂最佳用量的条件下,改变加热温度进行试验,结果表明,温度低于 45 $^{\circ}\text{C}$ 时,催化反应和非催化反应速率都很慢,高于 45 $^{\circ}\text{C}$ 时催化反应速率急速加快,当加热温度在 45~65 $^{\circ}\text{C}$ 时, ΔA 与 $T(^{\circ}\text{C})$ 呈良好的线性关系。为获得高灵敏度和宽线性范围,本文选择反应温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 。根据公式 Arrhenius,在 $\Delta A - T(^{\circ}\text{C})$ 图中 45~65 $^{\circ}\text{C}$ 直线部分取点,以 $\lg \Delta A$ 对 $1/T$ 作图得一直线,直线的回归方程为: $-\lg \Delta A = 2.750 \times 10^3 \times 1/T - 7.81$,相关系数为 $r = 0.995$,由斜率计算表观活化能 $E_a = 52.7 \text{ kJ/mol}$ 。

2.5 反应时间的影响

在确定试剂用量及反应温度的条件下,改变加热时间进行试验,结果表明,反应时间在 2~12 min 以内, ΔA 与时间 $t(\text{min})$ 呈良好的线性关系,说明在此时间范围内反应为假零级反应。考虑反应的灵敏度和线性相关性,故本文选择反应时间为 10 min。 $\Delta A - t$ 直线部分的回归方程为: $\Delta A = 0.0340 t - 0.0321$, $r = 0.9997$,由回归方程的斜率计算出催化反应速率常数 $k = 5.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

2.6 体系的稳定性

按照实验方法加入各种试剂并摇匀后,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 加热 10 min,用流水冷却至室温,然后于室温下放置 18 h,溶液的吸光度差 ΔA 基本保持不变。

2.7 线性范围和检出限

取不同量 Mo(VI) 标准溶液按实验方法进行实验,结果表明 Mo(VI) 量在 0.0~350 $\mu\text{g/L}$ 呈线性, ΔA 值与 Mo(VI) 含量具有良好的线性关系,其线性回归方程为: $\Delta A = 0.554C - 0.0131$ (C 为 25 mL 体积中 Mo(VI) 的微克数), $r = 0.9995$ 。由此可求出表观摩尔吸收系数 $\epsilon = 1.4 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。进行 11 次空白试验,按 $3\sigma/S$ (σ 代表空白值的标准偏差; S 代表工作曲线的斜率) 计算方法的检出限为 $6.2 \times 10^{-11} \text{ g/L}$ 。

2.8 共存离子的影响

按照实验方法,相对误差 $\leq \pm 5\%$,在 25 mL 体积中测定 0.5 μg Mo(VI),下列倍量的共存离子不干扰: Ba^{2+} 4200, NH_4^+ 3300,酒石酸根、 Ca^{2+} 、柠檬酸根、 EDTA 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 2500, Mg^{2+} 2000, Cd^{2+} 1700, K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 1670, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 1665, Al(III) 1000, Mn^{2+} 500, Br^- 250, W(VI) 200, Cr^{3+} 、 Hg^{2+} 100, V(V) 50, SCN^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 30。20 倍的 Fe^{3+} 、15 倍的 Cu^{2+} 呈现负干扰,利用阳离子交换树脂将 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 交换除去,可消除干扰。

3 样品分析

准确称取 1.000 g 粒度为 0.074 mm 的煤矸石试样于铂坩埚中,放入 600 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中灼烧至无碳,取出冷却。用水润湿后,加入 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF}$ 将 Si 挥发,冒尽 SO_3 白烟后,加入 10 mL 6.0 mol/L HCl , 5 mL HNO_3 ,在电热板上低温煮沸除去氮的氧化物,蒸发至干,用去离子水溶解残渣,冷却,用

酸度计测定水浸后溶液的 pH 为 1~2, 加入 1.0 mol/L NaOH 溶液中和, 用酸度计控制溶液的 pH ≈ 4 , 经阳离子交换树脂交换后定容于 100 mL 容量瓶中, 摇匀。分取适量溶液按实验方法分别测定不同煤矸石样品中钼的含量, 并计算相对标准偏差 (RSD, $n=6$), 结果见表 1。同时按分析手续进行标准加入回收实验, 回收率 (R) 在 96.0% ~ 106.7%, 结果见表 2。

表1 样品分析结果

Table 1 Analytical results of molybdenum in samples

样品 sample	$w(\text{Mo})/10^{-2}$				$\bar{x}$	RSD/%
	原结果 ^① original	本法结果 this method				
1	0.0026	0.0026	0.0025	0.0025	3.6	
		0.0024	0.0024			
		0.0025	0.0026			
2	0.0032	0.0033	0.0035	0.0034	4.2	
		0.0034	0.0032			
		0.0034	0.0036			
3	0.0044	0.0042	0.0044	0.0043	3.3	
		0.0043	0.0041			
		0.0043	0.0045			

① 原结果为国家标准方法: 硫氰酸盐-乙酸丁酯萃取光度法。

表2 标准加入回收实验结果

Table 2 Recovery results of Mo(VI) for standard additions

样品 sample	$m(\text{Mo})/\mu\text{g}$		$R/\%$ recovery
	加入量 added	回收量 recovery	
1	0.50	0.48	96.0
2	0.50	0.52	104.0
3	1.00	0.98	98.0
4	1.20	1.28	106.7
5	0.80	0.82	102.5

4 参考文献

- [1] 张庆玲. 用煤矸石研制有机复合肥[J]. 煤炭加工与综合利用. 1996, 63(1): 29—30.
- [2] 柯瑞华. 最新国外钢铁及合金化学分析标准方法[M]. 北京: 中国物资出版社, 1992. 254—269.
- [3] 成文. 合金钢化学分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1973. 119—120.
- [4] 范晓芸. 低合金钢中痕量钼的测定[J]. 冶金分析. 2000, 20(1): 48—49.
- [5] 李存根, 杜建民. 分光光度法快速测定钼铁合金中钼[J]. 冶金分析. 2000, 20(5): 62.

Determination of Trace Molybdenum in Coal Gangue by Catalytic Kinetic Spectrophotometry

LUO Dao-cheng, YI Ping-gui, CHEN An-guo, HU Zhong-yu

(Department of Chemical Engineering, Xiangtan Polytechnic University,
Xiangtan Hunan 411201, China)

Abstract: A catalytic decolorizing spectrophotometric method for the determination of trace Mo(VI) has been developed. The method is based on the catalytic effect of Mo(VI) on the reduction of Lauth's violet with hydrazine hydrochloride in hydrochloric acid medium. The kinetic condition on reaction rate has been studied. The molar absorbance is $1.4 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The detection limit for Mo(VI) is $6.2 \times 10^{-11} \text{ g/L}$ with linear range of 0~350 g/L. The recovery of standard addition is 96.0% ~ 106.7% with precision of $\leq 5\%$ RSD ($n=6$). The method has been applied to the determination of trace Mo(VI) in coal gangue.

Key words: catalytic kinetic spectrophotometry; molybdenum (VI); Lauth's violet; coal gangue