

钼(VI)-硫酸肼-金莲橙 IV 体系催化 动力学示波极谱法测定钼*

Catalytic Kinetic Oscillopolarography for the Determination of Molybdenum-Mo(VI)- (NH₂NH₂)₂SO₄-Methyl Orange IV System

蒋治良 牛雪梅 王力生 刘晓安 骆翠琳 覃诚真
Jiang Zhiliang Niu Xuemei Wang Lisheng Liu Xiao'an Luo Cuilin Qin Chenzhen

(广西师范大学 桂林市三里店 541004)
(Guangxi Normal Univ. Sanlidian, Guilin, Guangxi, 541004)

摘要 利用酸性介质中钼(VI)对硫酸肼-金莲橙 IV 体系缓慢反应的催化作用,以氢氧化钠溶液中止反应,建立了一个动力学示波极谱测定钼的新方法。方法的线性范围为 0.01 μg/mL~0.2 μg/mL,已用于钢样中痕量钼的测定,结果满意。

关键词 钼 金莲橙 IV 动力学示波极谱法

Abstract In acidic medium, Mo(VI) has strong catalytic effect on the slow redox reaction of (NH₂NH₂)₂SO₄ and methyl orange IV, and the catalytic reaction can be quenched with NaOH solution based on the experimental facts, a new catalytic oscillopolarographic method determining 0.01 μg/mL~0.2 μg/mL Mo(VI) has been proposed. The method has been applied to the determination of ultrace amounts of molybdenum in steel sample with satisfactory results.

Key words molybdenum, methyl orange IV, kinetic oscillopolarography

钼是生命体系中的必需微量元素,在地质、冶金等方面有着重要的作用^[1~3]。

金莲橙 IV 是一种常见的有机指示剂,用于动力学对钼的测定中尚未见报道。实验发现,在酸性介质中,钼对金莲橙 IV-硫酸肼体系的缓慢反应有极强的催化作用,而在碱性介质中的影响不明显,且金莲橙 IV 在碱性溶液中产生灵敏的二阶导数示波极谱波。藉此,作者以在酸性介质中钼催化金莲橙 IV 的退色反应改变其浓度,加氢氧化钠溶液将反应体系调至碱性来中止反应,利用单扫描示波极谱法测出金莲橙 IV 的浓度,拟定了一个可检测低至 0.005 μg/mL Mo(VI)的新方法。该法灵敏、快速,已成功用于钢样中痕量钼的测定。

1 实验

1.1 仪器与试剂

JP-2 型示波极谱仪(成都仪器厂)。测定条件:三

电极系统、阴极化,起始电位-0.40 V,二阶导数波。

钼标准溶液:1 μg/mL,以(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 加蒸馏水配制。0.133 mol/L 硫酸肼溶液;1.0×10⁻⁶ mol/L 金莲橙 IV 溶液;2.5 mol/L 硫酸溶液;4.0 mol/L 氢氧化钠溶液。

1.2 实验方法

称取一定量的 Mo(VI)标准溶液于 25 mL 比色管中,加入 2 mL 2.5 mol·L⁻¹H₂SO₄,0.5 mL 1×10⁻⁶ mol·L⁻¹金莲橙 IV,4 mL 0.133 mol·L⁻¹硫酸肼,以蒸馏水定容至 10 mL 刻度,摇匀。将比色管置于沸水浴中加热 10 min,冷却。然后加入 4 mL 4 mol·L⁻¹NaOH,摇匀后倒入极谱池中,记录金莲橙 IV 在-0.7 V_{vs}.SCE)处产生的二阶导数波(图 1)的波高,计算峰电流强度(I_p)_{cat}。同法测出无钼催化体系中金莲橙 IV 的波高,计算峰电流强度(I_p)_{un}。

2 结果与讨论

2.1 硫酸浓度的影响

当 H₂SO₄ 浓度大于 0.25 mol·L⁻¹时,随

1995-01-23 收稿,1996-06-16 修回。

* 国家自然科学基金,广西自然科学基金及广西师大青年基金资助项目。

酸度的增大,催化反应速度加快;当浓度超过 $0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\ln[(I_p'')_{\text{un}}/(I_p'')_{\text{cat}}]$ 值趋于稳定,如图2。本文选取反应体系的酸度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸。

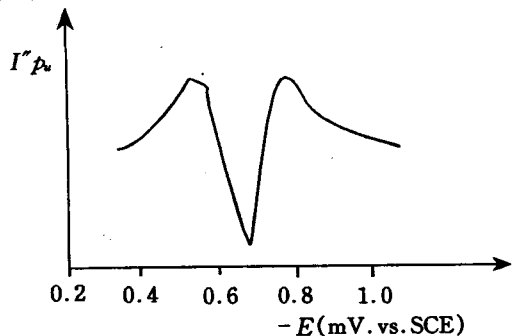


图1 金莲橙 IV 在 NaOH 介质中的二阶导数波

Fig.1 Quadratic derivative of methyl orange IV in NaOH medium

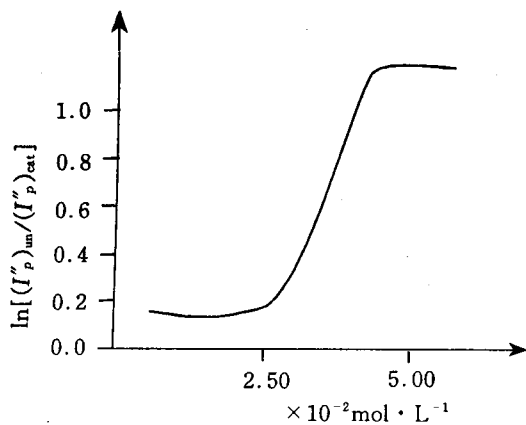


图2 硫酸浓度的影响

Fig.2 Effect of H_2SO_4 concentration

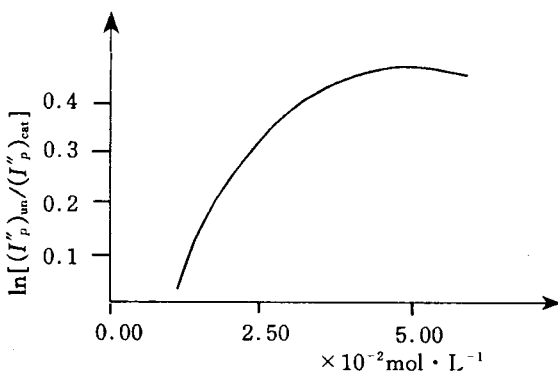


图3 硫酸肼浓度的影响

Fig.3 Effect of $(\text{NH}_2\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$ concentration

2.2 硫酸肼浓度的影响

由图3可知,体系中硫酸肼的最佳浓度为 $5.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 金莲橙 IV 浓度的影响

金莲橙 IV 浓度与 $\ln[(I_p'')_{\text{un}}/(I_p'')_{\text{cat}}]$ 的关系曲线见图4,作者认为以 $5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 金莲橙 IV

为宜。

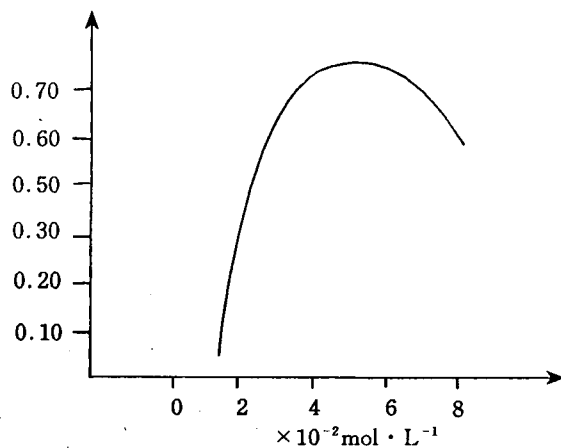


图4 金莲橙 IV 浓度的影响

Fig.4 Effect of methyl orange N concentration

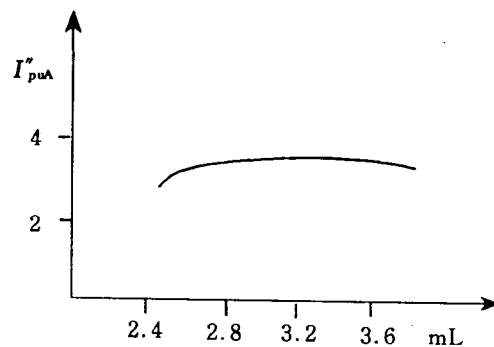


图5 峰电流与氢氧化钠浓度关系图

Fig.5 Relationship between the peak current and NaOH concentration

2.4 氢氧化钠浓度的影响

在酸性介质中,金莲橙 IV 不产生示波极谱波。在碱性介质中,随 NaOH 用量的增大,金莲橙 IV 的峰电流强度逐渐增大,当 NaOH 用量增加到一定量后,金莲橙 IV 的峰电流强度趋于稳定,本文选取加入 $4.0 \text{ mL } 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 。见图5。

2.5 反应时间的影响

实验表明,在 100°C 水浴中, $\ln[(I_p'')_{\text{un}}/(I_p'')_{\text{cat}}]$ 与加热时间(6 min~16 min)成线性关系(图6),作者

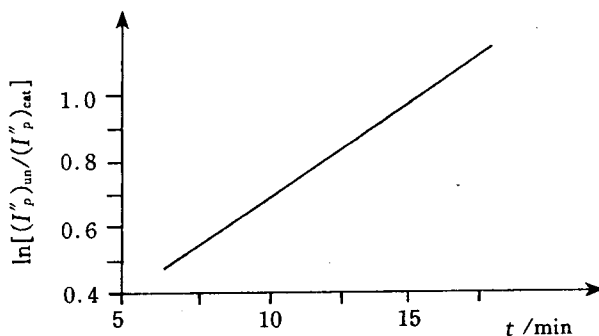


图6 反应时间的影响

Fig.6 Effect of reaction time

认为适宜的加热时间为 6 min。

2.6 反应温度的影响

当温度较低时,催化反应进行得极慢,当温度高于 50℃时,反应速度急剧上升,从分析速度和简便性考虑,本方法以沸水浴作加热介质。

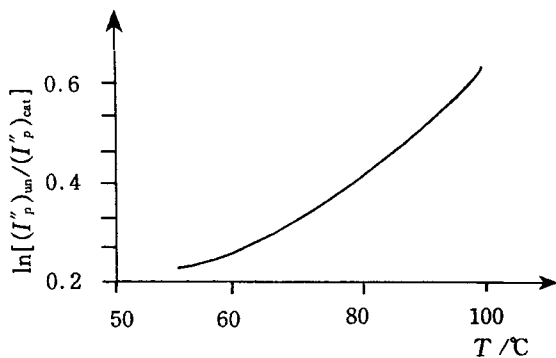


图 7 反应温度的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature

2.7 共存离子的干扰

对 0.1 μg/mL Mo 的测定,共存离子的允许倍率见表 1。

表 1 干扰离子的影响

Table 1 Effect of interference ion

(Ton)/[Mo]	外加离子 Ion added
1×10 ⁵⁰	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , K ⁺ , Na ⁺
1×10 ³	Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cr ⁶⁺ , Al ³⁺
5×10 ²	Hg ²⁺ , Ca ²⁺
1×10 ²	W ⁶⁺ , Mg ²⁺ , V ⁵⁺ , Ti ⁴⁺ , Co ²⁺ , H ₂ PO ₄ ⁻
1×10	Fe ³⁺ , Cu ²⁺

2.8 工作曲线

在一系列比色管中分别加入 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0 mL 1 μg/mL Mo 溶液, 然后按实验方法操作, 测定波高。计算 $\ln[(I_p)_{un}/(I_p)_{cat}]$ 值, 以 $\ln[(I_p)_{un}/(I_p)_{cat}]$ 对 Mo 浓度作图, 线性范围为 0.01 μg Mo/mL ~ 0.2 μg Mo/mL (图 8)。

2.9 分析应用

准确称取 10 mg 样品于 50 mL 小烧杯中, 加入约 5 mL 浓 HNO₃, 盖上表面皿, 加热半分钟。加入约 2 mL 浓 H₂SO₄, 继续加热到样品完全溶解, 并蒸

至冒白烟, 冷却, 再加入少量蒸馏水溶解, 用 NaOH 溶液调至 pH 值 5~6 (微量 Fe(OH)₃ 沉淀出现, 可视为微酸性), 然后加入 1.5 mL 4 mol·L⁻¹ NaOH, 将 Fe³⁺ 沉淀, 过滤分离, 以 0.2 mol·L⁻¹ NaOH 溶液洗涤, 将滤过后的溶液用 2.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 调至 pH 值 5~6, 移入 100 mL 容量瓶中, 加蒸馏水定容, 摇匀。取一定溶液到 25 mL 比色管中, 按实验方法测定, 对照工作曲线, 求得钢样中钼的含量。见表 2。

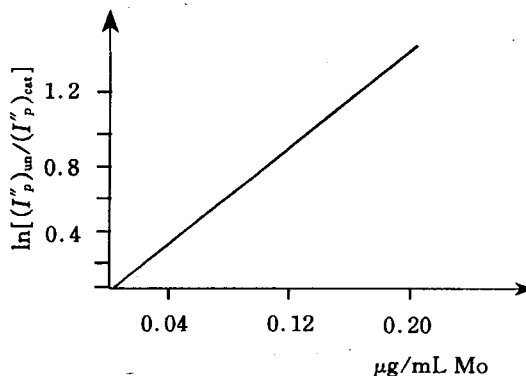


图 8 工作曲线

Fig. 8 Reference curve

表 2 钢样中钼的测定结果

Table 2 Mo content in steel samples

编号 No.	平均值* Average (%)	标准值 Standard value (%)	相对误差 Relative error (%)
N	0.520	0.53	1.9
5CrMnMo	0.224	0.23	2.6
W ₆	4.650	4.75	2.1
Z ₁	0.186	0.19	2.1

* 3 次测定的平均值 Average of three determinations.

参考文献

- 1 吴自慎, 严振寰. 中级无机化学. 武汉: 华中师范大学出版社, 1990.
- 2 Shkolnik M Ya. Trace element in plants. New York: Elsevier Science, 1984. 195.
- 3 Wang D E. 有机试剂与化探分析. 北京: 地质出版社, 1985.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)

本刊编辑部按: 作者在本刊已发表过 3 篇试验研究文章, 其中有 2 篇 [Vol. 2 (2) 24, (4) 11] 使用的仪器和本文均是 JP-2 型示波极谱仪, 另于 1995-02-20 投过与本文内容类似的稿件已发表在 1996 年 3 月的《广西师范大学学报(自然科学版)》Vol. 14 (1) 52, 所以刊登此文的目的是希望有仪器设备的实验室能在方法创新方面多下功夫。同时拟指出: 一般催化波会受温度影响, 其波形随放置时间而变差, 甚至测量不出, 如果制备好溶液即测量, 不能放置一定的时间, 则难于推广。所以波形和波高的稳定性尚有待探讨。我们欢迎科技教学人员多来稿, 更鼓励稿的高质量, 而非数量。