

盐酸胍还原次甲基蓝催化光度法测定痕量钼(VI)

刘长久 钟胜奎

(桂林工学院材料工程系 541004)

摘 要 基于在盐酸介质中,钼对次甲基蓝与盐酸胍氧化还原反应的催化活性,建立了测定痕量钼新的动力学方法。其检出限为 $2.62 \times 10^{-10} \text{ g/mL}$,线性范围 $0 \sim 1.0 \mu\text{g}/25\text{mL}$,可用于豆类、茶叶中钼中的测定。

关键词 次甲基蓝;钼;动力学;催化光度法

分类号 O657.32 O614.612

在硫酸介质中,钼(VI)可以催化硫酸胍与次甲基蓝的氧化还原反应。而据此建立的动力学法测定钼灵敏度并不高^[1~2]。本文通过实验发现,在盐酸介质中,钼(VI)在盐酸胍与次甲基蓝组成的氧化还原体系中具有很高的催化活性,且体系的选择性很好,据此建立测定痕量钼新的催化动力学分析法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钼标准溶液,用钼酸铵配制含钼量为 1.0 mg/mL 的贮备液,工作液稀释为 $1.0 \mu\text{g/mL}$;盐酸胍浓度为 1.0 mol/L ;次甲基蓝溶液,浓度为 $1.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;盐酸溶液为 6.0 mol/L 。所用试剂均为分析纯,水为去离子水。7230 型分光光度计;501 型超级恒温器。

1.2 实验方法

于 25 mL 的比色管中,依次加入 3.0 mL 、 6.0 mol/L 盐酸溶液, 5.0 mL 、 1.0 mol/L 的盐酸胍溶液, 1.0 mL 、 $1.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的次甲基蓝溶液, $0.5 \mu\text{g}$ 钼标准溶液,用水稀释到刻度、摇匀。放入沸水浴中加热 15 min ,取出后用流水冷却 5 min 中止反应。用 1 cm 比色皿,以去离子水为参比测量此催化反应体系溶液的吸光度 A 。同时进行空白试验,并测量其非催化反应体系溶液的吸光度 A_0 ,并计算 $\Delta A = A_0 - A$ 值。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按实验方法操作,绘制指示反应体系的吸收曲线见图 1,最大吸收均在 660 nm 处,选其作为测定的工作波长。

2.2 酸度的影响

试验表明,不同的酸性介质对体系有明显的影响。选用 6.0 mol/L 的盐酸介质,催化指

1997 年 7 月 27 日收稿。

第一作者简介:刘长久,男,1948 年出生,副教授,物理化学专业。

示反应体系具有显著的效应。盐酸的用量不同, 其催化作用也有明显有区别(图 2)。当取量在 2.5~3.5mL 时, 不仅催化效应显著, 而且其左右的 ΔA 值也比较平稳, 考虑到测定的稳定性和灵敏度, 选取盐酸用量为 3.0mL。

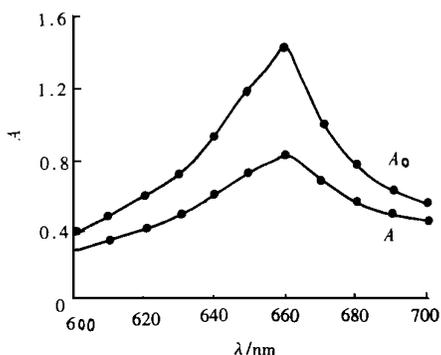


图 1 吸收光谱曲线
Fig. 1 Absorption spectrum

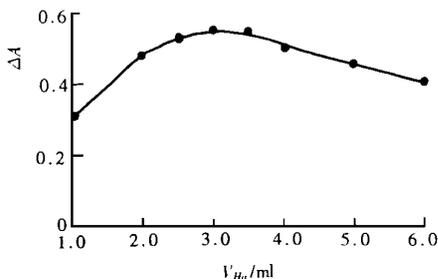


图 2 酸度的影响
Fig. 2 The effect of acidity

2.3 盐酸胍的用量

盐酸胍的用量影响如图 3 所示。本文选择 1.0mol/L 的盐酸胍溶液 5.0mL。

2.4 温度的影响

催化反应和非催化反应体系在室温下均不反应。低于 70℃时, 反应都缓慢进行, 高于 70℃后催化反应相对随着温度的升高而加快。为了便于控制温度和取得最佳催化效应的效果, 本文选择 100±0.5℃沸水浴加热。

2.5 反应时间的选择

实验表明, 受热时间对反应速度影响显著, 在选定的条件下, 指示反应体系的反应速度随时间不断加快, 在 15min 以内 ΔA 与时间呈线性关系, 因此, 指示反应体系可视为准零级反应, 选择加热反应时间为 15min。体系加热反应后, 用流水冷却 5min, 可以中止反应, 经测定, 在室温下放置 80min, ΔA 几乎稳定不变。

2.6 工作曲线与检出限

ΔA 与钼(VD)在 0~1.0μg/25mL 范围内呈良好的线性关系, 回归方程为 $\Delta A = 0.001 + 1.139C_{Mo(VD)} (\mu g/25mL)$, 相关系数 $r = 0.9996$ 。由空白标准偏差 $S = 2.49 \times 10^{-3}$ ($n = 11$)及标准工作曲线的斜率可以计算出 $C_L = 3S/K = 2.62 \times 10^{-10} \text{g/mL}$ 。

2.7 共存离子的影响

试验了 30 种共存离子对 0.5μg/25mL Mo(VD)的影响测定, 在相对误差控制在 ±5% 以内时, 其允许量分别为: 10000 倍量的 K^+ , Na^+ , Mn^{2+} , Cl^- ; 2000 倍量的 Ca^{2+} , Ba^{2+} , Br^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} ; 1000 倍量的 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , AC^- , PO_4^{3-} ; 800 倍量的 Al^{3+} , Bi^{3+} ; 500 倍量的 Sr^{3+} , $As(III)$; 100 倍量的 $Se(IV)$, Sb^{3+} , $V(V)$; 50 倍量的 Hg^{2+} , Co^{2+} ; 20 倍量的 Ni^{2+} , I^- ; 10 倍量的 Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ ; Cu^{2+} 仅允许 0.1 倍量。数据表明, 方法的选择性较好。

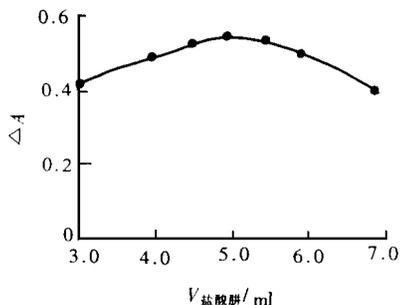


图 3 盐酸胍的影响
Fig. 3 Effect of $N_2H_4 \cdot 2HCl$

经实验验证,对于在测样中,用 1mg/mL 的硫脲 1cm 加入体系,可允许 10 倍量 Cu^{2+} 共存而不干扰体系对 Mo(VD) 的测定。

2.8 动力学参数的测定

由于反应为准零级,用 $\ln \Delta A$ 对 $1/T$ 作图得直线的回归方程为 $\ln \Delta A = 29.89 - 10.89 \times 1/T \times 10^3$, 由此可以计算出本指示反应表观活化能 $E = 90.54\text{kJ/mol}$ 。 ΔA 与 t 呈线性关系的回归方程为 $\Delta A = 0.0373 t (\text{min}) + 0.0135$, 由此可以计算出体系的反应速率常数 $K_0 = 3.73 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 。

3 样品分析

分别称取粉碎、烘干绿豆和黑豆及茶叶试样 2.0g 、 1.0g 和 1.0g 于瓷坩埚中,置于电炉上低温炭化至无烟,然后移入 500°C 马弗炉中灰化至白色。冷却后加入 $4\text{mL HCl}(1+1)$, 于电炉上微热溶解,以 0.1mol/L NaOH 调至 $\text{pH} \sim 7$, 过滤后转移到 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。各分取 5.0mL 、 2.0mL 和 2.0mL 按实验方法测定。样品分析结果见表 1。

表 1 样品中钼的测定结果 ($n=5$)

Table 1 Determination results of molybdenum in samples

样 品	测得值 / 10^{-6}	相对标准 偏差/ $\%$	本底值 / $\mu\text{g} \cdot 25\text{mL}^{-1}$	加入量 / $\mu\text{g} \cdot 25\text{mL}^{-1}$	测得值 / $\mu\text{g} \cdot 25\text{mL}^{-1}$	回收率 / $\%$
桂林地区绿豆	2.45	1.53	0.245	0.20	0.433	94.1
桂林地区黑豆	7.00	0.80	0.140	0.30	0.420	93.4
金龙茶叶	2.84	2.95	0.057	0.40	0.445	97.0

参 考 文 献

- 1 F. Feigl. 点滴试验(卷 1). 区祖鉴, 张万焯, 肖建元译. 北京: 地质出版社, 1960. 136
- 2 陈国树. 催化动力学分析法及其应用. 南昌: 江西高校出版社, 1991. 322~323

CATALYTIC SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACE MOLYBDENUM BY USING REDUCTION OF METHYLENE BLUE WITH HYDRAZINE HYDROCHLORIDE

Liu Changjiu Zhong Shengkui

(Department of Material Engineering, Guilin Institute of Technology)

Abstract A new kinetic method has been developed for determination of trace amounts of Mo(VD) . It is based on the catalytic activity of Mo(VD) in the redox reaction between methylene blue and hydrazine hydrochloride. The detection limit is $2.62 \times 10^{-10} \text{g/mL}$. The linear range of determination is $0 \sim 1.0 \mu\text{g}/25 \text{mL}$. The method has been used for the determination of trace molybdenum in gram and tea.

Key words methylene blue; molybdenum; kinetic; catalytic spectrophotometry