第3卷 第3期 高等学校化学学报 Vol.3, No.3
1982年 CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES 1982

钼-水杨基荧光酮-溴化十六烷基三甲基铵显色反应的研究

沈含熙 王振清

(南开大学化学系)

摘 要

在0.2—0.8N的盐酸介质中，钼(Ⅵ)与水杨基荧光酮以及溴化十六烷基三甲基铵，可以形成一红色三元络合物。络合物的最大吸收峰位于530纳米，表观摩尔吸光系数$\varepsilon_{530}=1.40\times10^5$。钼的浓度为0—8微克/25毫升时，络合物溶液的吸光度遵守比尔定律。三元络合物的组成经测定Mo:SAF:CTMAB=1:2:2。常见金属离子中，除钛与钨(Ⅵ)以外，均不干扰钼的测定。利用本显色反应，曾对多种合金钢中的钼含量进行了测定，取得了较好的效果。

利用阳离子表面活性剂的胶束增敏分光光度法可能是提高测定钼灵敏度的一种有效手段[1]。苯基荧光酮类显色剂在阳离子表面活性剂存在下，可以与钼形成稳定的灵敏度较高的三元络合物[2,3]。但是，苯基荧光酮在水中的溶解度较小，在显色过程中比较容易析出沉淀。我们采用水杨基荧光酮与溴化十六烷基三甲基铵测定钼，不仅可以获得较为稳定的显色溶液，同时灵敏度较苯基荧光酮又有较大幅度的提高，其摩尔吸光系数达到1.40×10^5，为目前水相介质中分光光度法测定钼的灵敏度最高的方法之一[4]。

实 验 部 分

仪器

72型及751G型分光光度计。

试剂

1. 钼的标准溶液：准确称取光谱纯三氧化钼0.1500克于小烧杯中，用少量稀氨水溶解，移入100毫升容量瓶中，用水稀释至刻度摇匀。此溶液每毫升含钼1.00毫克。使用时，再用水稀释至每毫升含钼10.0微克备用。

2. 水杨基荧光酮$1.0\times10^{-3}M$溶液：水杨基荧光酮由我室自制。称取33.6毫克试剂，

本文于1981年1月5日收到.

溶于5.0毫升5N HCl溶液，并用乙醇稀释至100毫升，在棕色瓶中保存。

3. 溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)溶液($5\times10^{-3}M$)：称取1.822克CTMAB，并溶于500毫升水中，如果使用时有结晶析出，可于水浴上温热溶解后使用。

4. 5N盐酸溶液。

实验步骤：

于25毫升容量瓶中加入一定量的钼标准溶液（0—10微克Mo），2.5毫升5N盐酸溶液，$1\times10^{-3}M$水杨基荧光酮2.0毫升及$5\times10^{-3}M$ CTMAB溶液3.0毫升，用水稀释至刻度摇匀，放置5分钟后，于72型分光光度计上，选择波长525—530纳米，用1厘米吸收池测量溶液吸光值。

结果与讨论

1. 络合物的吸收光谱　根据实验方法，配制了一组成分不同的溶液（试制及络合物），于751 G型分光光度计上绘制其吸收光谱，结果见图1。

从图1可知，在0.5N的盐酸介质中，钼并不与水杨基荧光酮形成有色络合物。但当加入阳离子表面活性剂CTMAB或CPB（溴化十六烷基吡啶）以后，立即形成红紫色三元络合物，其最大吸收峰位于530纳米，此外在560纳米处还有一个肩峰。与此同时，在阳离子表面活性剂存在下，水楊基荧光酮的吸收峰位于460纳米处，其位差$\Delta\lambda$约等于70纳米左右。从图中还可看到，在络合物的最大吸收峰下，试剂的吸光值极小，说明络合物具有较好的对比性。关于阳离子表面活性剂的增敏效果，CTMAB比CPB要好。因此，本文选择CTMAB作为增敏剂。

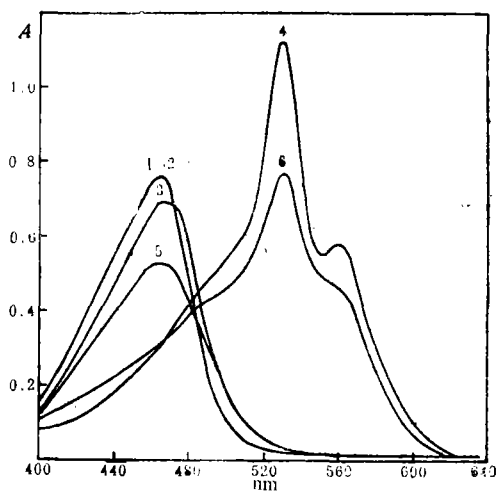

图1　试剂与络合物吸收光谱的比较

1. Mo+SAF, 2. SAF, 3. SAF+CTMAB, 4. Mo+SAF+CTMAB, 5. SAF+CPB, 6. SAF+Mo+CPB. [Mo]$=4\times10^{-5}M$; [SAF]$=2\times10^{-5}M$; [CTMAB]$=6\times10^{-4}M$ [CPB]$=6\times10^{-4}M$; [HCl]$=0.5M$.

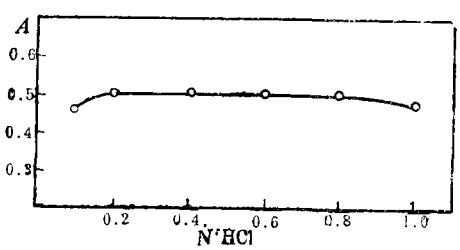

图2　显色酸度的影响

2. 显色适宜酸度　钼-水楊基荧光酮-溴化十六烷基三甲基铵三元络合物的形成，系在强酸性介质中进行。我们选择了盐酸作为介质，并试验了络合物形成的适宜酸度，其结果参阅图2。

由图可知，钼三元络合物形成的适宜酸度为0.2—0.8N盐酸。实验条件选择0.5N HCl。

3. 试剂用量的影响 试验结果表明，显色剂及CTMAB用量的影响不大（参阅图3）。水楊基荧光酮($1\times10^{-3}M$)溶液的用量在1.0—2.5毫升以及CTMAB($5\times10^{-3}M$)溶液的用量在2.0—5.0毫升时，均不影响络合物溶液的吸光值。因此，显色剂用量选取2毫升，CTMAB用量选取3毫升较为适宜。

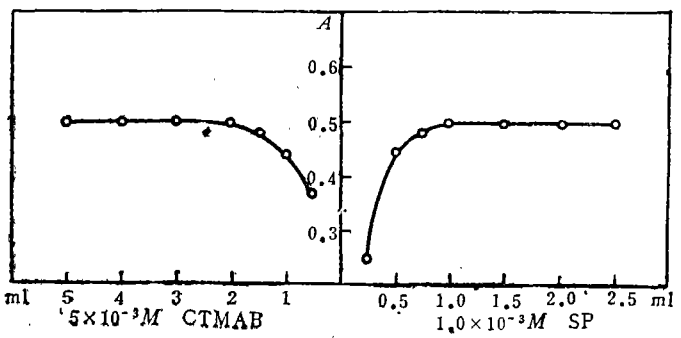

图3 试剂用量的影响

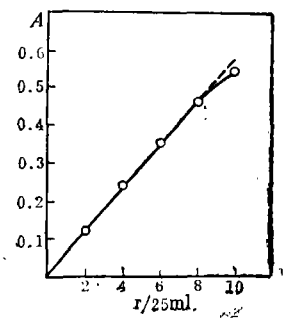

图4 测定钼的工作曲线

4. 工作曲线的绘制 参照实验步骤，我们绘制了测定钼的工作曲线，当钼量为0—8微克/25毫升时，有色溶液遵守比尔定律（参阅图4）。

根据工作曲线的斜率计算，测得三元络合物的表观摩尔吸光系数 $\varepsilon_{530}=1.40\times10^5$（为751G型分光光度计上所测数据）。

5. 其它各种离子干扰情况 为进一步考察方法的选择性，对常见的各种金属及非金属离子的干扰情况进行了初步试验。碱金属及铵离子大量存在，对钼的测定没有干扰。其它两价、三价金属离子，以及氧化性金属离子（如：Fe(Ⅲ)、Cr(Ⅵ)、Mn(Ⅶ)、V(Ⅴ)）用抗坏血酸还原后，对钼的测定也无干扰。铁(Ⅲ)经还原后允许存在量在3毫

表1 其它金属及非金属离子对测定钼的干扰

干扰离子	加入量（毫克）	测得钼量（微克）	备注	干扰离子	加入量（毫克）	测得钼量（微克）	备注
—	—	5.0		Y	0.5	5.0	
Ca	0.5	4.9		Sn(Ⅳ)	0.5	5.0	加入0.2克次亚磷酸钠还原（汞盐催化）
Mg	0.5	5.0		Zr	0.5	5.0	加入0.1克EDTA掩蔽
Co	0.5	5.0		V(Ⅴ)	0.5	5.0	加入0.1克抗坏血酸还原
Ni	0.5	5.0		W(Ⅵ)	0.01	干扰	
Cu	0.5	5.0		Ti	0.01	干扰	
Pb	0.5	5.0		酒石酸	100.0	5.0	
Zn	0.5	5.0		柠檬酸	100.0	5.0	
Mn	0.5	5.0	Mn(Ⅶ)可用抗坏血酸还原	抗坏血酸	100.0	5.0	
Hg	0.5	4.9		EDTA	100.0	5.0	
Cd	0.5	5.1		PO_4^{3-}	100.0	5.0	
Al	0.5	5.0		$H_2PO_2^-$	300.0	5.0	
Cr	0.5	4.9	Cr(Ⅵ)可用抗坏血酸还原	F^-	5.0	4.9	
Fe(Ⅲ)	3.0	5.0	加入0.1克抗坏血酸还原	$C_2O_4^{2-}$	5.0	4.9	
La	0.5	5.1					

克以上。锆(Ⅳ)的干扰可采用EDTA掩蔽消除。锡(Ⅳ)可用次亚磷酸钠还原至低价。唯钨(Ⅵ)与钛有较严重干扰。在阴离子中，硫酸盐、硝酸盐大量存在均无明显干扰。有机酸中，酒石酸、柠檬酸及抗坏血酸也没有影响。F^-与$C_2O_4^{2-}$允许存在5毫克。各种离子干扰试验结果见表1。

6. 三元络合物组成的测定　我们采用了等摩尔连续变化法、斜率比法及三元相图法对钼-水杨基荧光酮-CTMAB三元络合物的组成进行了测定，结果确定三元络合物中各组分之比为Mo:SAF:CTMAB=1:2:2。三元相图法测定络合物组成的情况如图5所示。

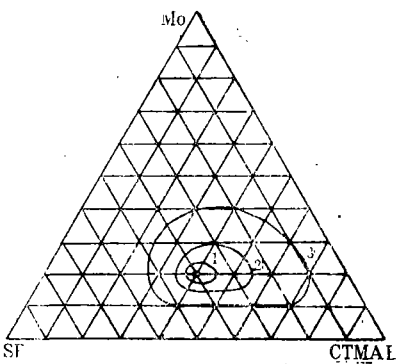

图5　三元相图法测定络合物组成

最大吸光点：$A=0.46$，等吸收曲线：
1. $A=0.43$　2. $A=0.39$　3. $A=0.33$.
$[Mo]+[SAF]+[CTMAB]=1.0\times10^{-4}M$.

7. 试样分析　根据方法的选择性，我们利用本法对数种含钼的合金钢试样进行直接快速测定，并取得了满意的结果。

称取钢样0.1克于小烧杯中，用1:1盐酸溶液10毫升溶解试样，滴加数滴浓硝酸，蒸发至浓烟冒尽，用水溶解残渣，移入100毫升容量瓶中并稀释至刻度摇匀。用移液管分取1—3毫升试样溶液于25毫升容量瓶中，加入5毫升2%抗坏血酸溶液还原铁(Ⅲ)，再加入5N盐酸溶液2.5毫升，继续按实验步骤进行显色，并以试剂空白溶液作参比，测量溶液吸光值。最后与纯钼溶液制作的工作曲线进行校对，并计算试样中的钼含量。

对于含钨及钛的试样，可在试样用酸分解后，从容量瓶中分取两份等量的试样溶液，其中一份按上法进行显色，另一份试样溶液在显色前加入10%盐酸羟胺3毫升及2%EDTA 2毫升，于水浴上煮沸15分钟，冷却后再按上法进行显色。以第二份显色溶液作参比测量第一份显色溶液的吸光值。最后再从工作曲线上找出相应的钼含量。分析结果见表2。

表2　合金钢中钼含量的测定

钢样名称及来源	原结果(%)	本法测定结果(%)
38 Cr Mo Al 钢（钢研院170-2号）	0.20	0.19; 0.20
38 Cr Mo Al 钢（钢研院170号）	0.15	0.17; 0.18
Cr Mo W V 钢（上海7029厂标-5）	0.46	0.45; 0.45
10 Mn Mo V Ti 钢（上钢一厂2-201号）	0.149	0.147; 0.150
10 Mn Mo V Ti 钢（上钢一厂 2-203号）	0.096	0.096; 0.095

参考文献

〔1〕 沈含熙，化学试剂，(4)，13 (总205) (1981).
〔2〕 张德良、郭晓琴、曾序玲、许洪沛，分析化学，5,383 (1977).
〔3〕 张在整，化学试剂，(5)，23 (总279) (1979).
〔4〕 森逸男、藤田芳一、镰田吉介、榎健寿，分析化学(日)，27，259 (1978).

A STUDY ON THE COLOUR REACTION OF MOLYBDENUM WITH SALICYLFLUORONE AND CETYL TRIMETHYL AMMONIUM BROMIDE

Shen Hanxi and Wang Zhenqing

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin*)

ABSTRACT

A new colour reaction of the molybdenum with salicylfluorone and cetyl trimethyl ammonium bromide has been studied. In a dilute hydrochloride acid medium (0.2—0.8N) molybdenum can form a red-colour tenary complex with the above-mentioned reagents. The complex exhibits maximum absorption at 530nm, and the value of apparent molar absorption coefficient is found to be 1.40×10^5. The constituent of the complex is also established as Mo:SAF:CTMAB=1:2:2 by the methods of isomolar continuous variation and slop ratio, as well as triple diagram.

A high sensitive and selective spectrophotometric method is developed for the determination of molybdenum. The Beer's law is obeyed in the range of 0—8μg Mo/25ml. Most metal ions do not interfere with the determination of molybdenum. Oxidized metal ions, such as Fe(Ⅲ), Cr(Ⅵ), V(Ⅴ) and Mn(Ⅶ), must be reduced with ascorbic acid. The ions of tin (Ⅳ) were reduced by sodium hypophosphite in the presence of mercuric ions as catalyst. The ions of zirconium were masked by EDTA. Only the ions of tungsten and titanium interfere seriously. The method is used in the determination of molybdenum in some high alloy steel with satisfactory results.