

# 钨(VIII)-高碘酸钾-5-Br-PADAP体系催化光度法测定痕量钨

## Determination of Trace Osmium by Catalytic Spectrophotometry in the System of Osmium(VIII)-Potassium Periodate-5-Br-PADAP

唐宁莉 杨长发

Tang Ningli Yang Changfa

(桂林工学院材料与化学工程系 桂林市建干路 12号 541004)

(Dept. of Materials and Chemical Engi., Guilin Institute of Tech., 12 Jangganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

**摘要** 研究在氢氧化钠介质中,痕量钨(VIII)催化高碘酸钾氧化 5-Br-PADAP的褪色反应及其动力学条件,建立了测定痕量钨的新方法。在选定的最佳条件下,方法的灵敏度为  $2.18 \times 10^{-10}$  g/ml,测定范围为 10~60 mg/L,表观活化能为 45.4 KJ/mol。本法用于合成矿样中钨的测定,结果满意。

**关键词** 钨 5-Br-PADAP 催化光度法

中图法分类号 O657.3

**Abstract** A new catalytic spectrophotometric method is represented for the determination of trace osmium(VIII) based on the catalytic effect of osmium(VIII) on the oxidation of 5-Br-PADAP by potassium periodate in sodium hydroxide. In the selected conditions, Beer's law is obeyed for osmium(VIII) in the range of 10~60 mg/L and the sensitivity is  $2.18 \times 10^{-10}$  g/ml. According to the equation of Arrhenius the apparent energy of activation is calculated to be 45.4 KJ/mol. The method is applied to the determination of trace osmium(VIII) in synthetic ore samples with satisfactory results.

**Key words** osmium, 5-Br-PADAP, catalytic spectrophotometry

2-[(5-溴-2-吡啶)偶氮]-5-二乙氨基苯酚(5-Br-PADAP)是一种良好的吡啶偶氮类显色剂,已用于铈<sup>[1]</sup>、铬<sup>[2]</sup>、钨<sup>[3]</sup>等金属元素的光度法测定,但用于钨(VIII)的催化光度法测定尚未见有报道。我们通过实验发现,在氢氧化钠介质中,钨对高碘酸钾氧化 5-Br-PADAP的褪色反应具有很强的催化作用,且钨浓度在 10~60 mg/L 范围内与  $\log(A_0/A)$  呈良好的线性关系,据此建立的方法用于合成矿样中钨的测定,结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

722型光栅分光光度计,501型超级恒温器。

钨(VIII)标准溶液:用  $\text{OsO}_4$  配成 1 mg/ml 的储备液,再用蒸馏水稀释成 200 ng/ml 的工作液;氢氧化

钠溶液: 0.05 mol/l;高碘酸钾溶液: 0.010 mol/l; 5-Br-PADAP溶液: 0.01%,试剂先用 95% 乙醇溶解后,再用 60% 乙醇稀释。

### 1.2 实验方法

在两支刻度一致且具塞的 25 ml 比色管中,一支管中加入 200 ng 钨(VIII)标准溶液(起催化反应,吸光度为  $A$ ),另一支不加(非催化反应,吸光度为  $A_0$ ),然后分别在两支管中依次加入氢氧化钠溶液 2.0 ml,高碘酸钾溶液 1.0 ml,5-Br-PADAP溶液 1.4 ml,均用水稀至 10 ml,摇匀后同时放入沸水浴中加热 13 min 后(用秒表计时),迅速取出比色管,用流水冷却 3 min,然后用 1 cm 比色皿,以蒸馏水为参比,于 520 nm 处测定吸光度  $A$  和  $A_0$ ,计算催化褪色反应速率  $\log(A_0/A)$  值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

实验表明,非催化反应和催化反应均在 520 nm 处有最大吸收峰,故选 520 nm 为测定波长

### 2.2 反应时间的影响

改变加热时间,按实验方法测定吸光度  $A$  和  $A_0$ ,结果表明,在 6~14 min 内,反应时间  $t$  与  $\log(A_0/A)$  值呈线性关系,在此时间范围内,催化褪色反应可视为假一级。本实验选定反应时间为 13 min 时间曲线的回归方程为:

$$\log(A_0/A) = 5.76 \times 10^{-2} + 3.9 \times 10^{-3}t, \\ r = 0.9977$$

### 2.3 反应温度的影响

由实验可知,温度低于 50°C,催化反应速率很低,高于 50°C,随着温度的升高,反应速率逐渐加快,在 100°C 时达到最大。本实验选择 100°C (沸水浴) 为反应温度,并采用高温下反应后流水冷却终止反应

根据 Arrhenius 方程,在温度  $T$  与  $\log(A_0/A)$  呈直线的区间 (60~100°C),以  $\log \log(A_0/A)$  值对  $1/T$  作图,得到一条直线,该直线的回归方程为:

$$\log \log(A_0/A) = -2.37 \times 10^3 / T + 5.49, \\ r = 0.9911$$

由斜率可求出表观活化能为 45.4 KJ/mol

### 2.4 氢氧化钠用量的影响

实验结果表明,当氢氧化钠用量在 1.0~2.0 ml 时,  $\log(A_0/A)$  值随其用量的增加而增大,2.0 ml 时达到最大值,超过 2.0 ml 时,  $\log(A_0/A)$  值随其用量的增加反而减小,故氢氧化钠选用 2.0 ml

### 2.5 高碘酸钾用量的影响

由实验可知,高碘酸钾用量在 0.6~1.0 ml 时,  $\log(A_0/A)$  值随其用量的增加而增大,1.0 ml 时达到最大值,超过 1.0 ml 时,  $\log(A_0/A)$  值随其用量的增加反而减小,实验时高碘酸钾选用 1.0 ml

### 2.6 5-Br-PADAP 用量的影响

当 5-Br-PADAP 用量在 1.0~1.4 ml 时,  $\log(A_0/A)$  值随其用量的增加而增大,超过 1.4 ml 时,  $\log(A_0/A)$  值随其用量的增加反而减小,故 5-Br-PADAP 选用 1.4 ml

### 2.7 体系的稳定性

反应体系在 100°C 水浴中反应 13 min 后,用流水冷却 3 min,至少可稳定 40 min

### 2.8 标准曲线

在选定的最佳条件下,钷(VIII)含量在 10~60 mg/L 范围内与  $\log(A_0/A)$  呈良好的线性关系,线性回归方程为:

$$\log(A_0/A) = 0.310 + 3.04 \times 10^{-3}C \text{ (mg/L)}, \\ r = 0.9953$$

根据反应速率  $\log(A_0/A) = 0.001$  时,所能检测到的最低物质含量为方法的灵敏度,则本法灵敏度为  $2.18 \times 10^{-10}$  g/ml

### 2.9 共存离子的影响

在 10 ml 溶液中,对 200 ng 钷(VIII)进行测定,当相对误差控制在  $\pm 10\%$  以内时,允许下列倍数的外来离子存在:  $\text{Br}^-$  (5 000);  $\text{Pb}^{2+}$  (800);  $\text{Al}^{3+}$  (500);  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  (200);  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{W(VI)}$  (100);  $\text{V(V)}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  (50);  $\text{Au(III)}$  (40);  $\text{Pt(IV)}$ 、 $\text{K}^+$  (30);  $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{As(III)}$  (25);  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mo(VI)}$  (10);  $\text{Ni}^{2+}$  (5);  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Rh(IV)}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ir(IV)}$ 、 $\text{Pd(II)}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  ( $< 1$ )。在进行实际样品分析时,采用蒸馏分离法即可将干扰消除<sup>[4]</sup>。

## 3 样品分析

参考文献 [5] 中自然钷钷矿、自然峨眉矿的组成,合成了自然钷钷矿、自然峨眉矿,分别取此溶液适量体积,按实验方法测定,结果见表 1。由表 1 可知,测定的相对误差均小于 2%,结果满意。

表 1 合成矿样中钷的分析结果

样品 Sample	标准值 Standard value (ng/ml)	单次测定值 Single test (ng/ml)	平均值 Average (ng/ml)	相对误差 Relative error (%)
钷钷矿 Iridos- mine	700	683	689	-1.6
		686		
		687		
		694		
		693		
峨眉矿 E mei ore	500	493	493	-1.4
		497		
		491		
		495		
		487		

## 参考文献

- 李 姝,罗扶中. 5-Br-PADAP 与钷的显色反应的研究及应用. 分析试验室, 1995, 14(1): 32~33.
- 何晓玲,王亚林. 5-Br-PADAP 分光光度法测定废水中微量钷(VI)的研究. 光谱实验室, 1997, 14(4): 50~52.
- 夏月莲,毛海燕. 5-Br-PADAP 分光光度法测定多金属结核中的钷. 岩矿测试, 1997, 16(3): 180~182.
- 周惠兰,王建文. 5-Br-PADAP 光度法测定微量钷(VIII). 光谱实验室, 1992, 9(3): 12~15.
- 蔡树型,黄 超. 贵金属分析. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 4

(责任编辑: 蒋汉明)