

⑨

## 磷钨钼蓝光度法测定钼的研究和应用

54-60

### STUDY AND APPLICATION OF THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MOLYBDENUM WITH PHOSPHOWOLFROMOLYBDATE BLUE

罗 守 宽

Luo Shoukuan

(重庆大学冶金及材料工程系)

TG 115.335

**摘 要** 本文研究了磷钨钼杂多蓝的形成条件及某些光度性质和组成:在0.05~0.20 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $[\text{P}]:[\text{W}]:[\text{Mo}]=3:10:1$ 和0.4 g/L 抗坏血酸时形成磷钨钼蓝,其 $\lambda_{\text{max}}=500$  nm,  $\epsilon=1.3 \times 10^3$  L/mol·cm,以 Mo(VI)计0~0.20 g/L 遵守比尔定律,磷钨钼蓝络合比 $n_{\text{P}}:n_{\text{W}}:n_{\text{Mo}}=1:1:2$ 。首次提出测定高速钢中钼的磷钨钼蓝光度法,此法有较高的准确度、重现性、选择性而且较简单快速。

**关键词** 杂多酸;分光光度法;测定;高速工具钢;钼 } 磷钨钼杂多蓝  
中国图书资料分类法分类号 O656.32

**ABSTRACT** The formation conditions, some photometric properties and the constituent of phospho-wolfromolybdate blue (PwMoB) have been investigated. In solution, with 0.05~0.20 mol/L sulfuric acid, the molar ratio of  $[\text{P}]:[\text{W}]:[\text{Mo}]$  is 3:10:1 and in ascorbic acid 0.4 g/L, the PwMoB is formed. The maximum absorption of the PwMoB is 500 nm, its apparent molar absorption coefficient is  $1.3 \times 10^3$  L/mol·cm. Beer's law is obeyed for 0~0.200 g Mo in 1.000L. The molar ratio P:W:Mo of PwMoB is 1:1:2. The photometric determination of molybdenum in high speed steels by phospho-wolfromolybdate blue is presented for the first time. The method has good accuracy, repeatability, selectivity, simplicity and rapidity.

**KEY WORDS** heteropolyacids; spectrophotometry; determination; high-speed tool steels; molybdenum / phosphowolfromolybdate heteropoly blue

## 0 引 言

迄今为止,测定钢铁中钼常用硫氰酸盐光度法,此法受钨、钒、铌、钴和铜等元素干扰,要准确测定钼量,必须采取消除干扰的手续,而与钼量相同的铌和钒干扰却难以消除;1987年出现了磷钼钽三元络合物光度法<sup>[1]</sup>,但高于钼量一倍的钨却干扰钼的测定。可见,测定高速钢中钼尚缺少选择性良好的光度法。本文在文献<sup>[2-3]</sup>的基础上进一步研究了磷钨钼三元杂

多酸(蓝)的形成条件、主要光度性质及其组成并首先提出选择性较高的、测定高速钢中铝的磷钨钼蓝光度法,获得满意结果。

## 1 实 验

### 1.1 主要试剂与仪器

钨酸钠溶液:称2.30 g 钨酸钠和2.5 g 氢氧化钠,加水溶解(适当加热),冷却、过滤、滤液稀释至25.00 ml 经标定此液浓度为0.254 mol/L。

钼酸铵溶液:0.258 mol/L 和0.0258 mol/L

磷酸:0.0300 mol/L

抗坏血酸(A.A)溶液:50 g/L(沉淀过滤)

硫酸亚铁铵 FeA 溶液:60 g/L

盐磷混酸: $V_{\text{HCl}}:V_{\text{H}_3\text{PO}_4}=3:2$

硫酸:(1:1)与1.8 mol/L

纯钼标液:以 Mo(VI)计2.50 mg/mL 和0.250 mg/mL(用高纯钼以适量硝酸和硫酸溶解而成)。

上述试剂均为分析纯。

721型分光光度计。

### 1.2 基本试验方法

分取1.00 ml 0.0258 mol/L Mo(VI)标液于25 ml 容量瓶中,加3.0 ml 0.0300 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,1.8 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3.5 ml 加0.254 mol/L 钨酸钠溶液1.0 ml,加水至20 ml 左右,摇匀,放置15 min 左右;再加0.20 ml 50 g/L A.A,以水稀释至刻度,摇匀,放25 min 左右,显色液倒入1 cm 比色皿中,以相应的不含钼的试样—试剂空白为参比于500 nm 读取吸光度。

### 1.3 试验结果

#### 1.3.1 吸收曲线

试验表明,在 $\sim 0.15$  mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中,由  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  和 A.A 组成的反应体系,可形成两种三元杂多蓝。当  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{WO}_4^{2-}$  过量时,形成一种可称为“磷钨钼蓝”的蓝紫色络合物,吸收峰在500 nm 附近(图1a);当  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{MoO}_4^{2-}$  过量时,形成另一种可称为“磷钼钨蓝”的纯蓝色络合物,有两个吸收峰,分别位于 $<400$  nm 和800 nm 附近(图1b)。本文利用磷钨钼蓝形式测定铝。

#### 1.3.2 磷钨钼杂多酸的络合酸度和还原时间

图2a 示出吸光度与1.80 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  用量关系;可见适宜的加入量为1.0~4.0 ml(酸度0.05~0.20 mol/L)之间,取3.5 ml 左右。

图2b 示出吸光度随时间的变化;加入50 g/L A.A, 0.20 ml 后25 min,吸光度上升趋缓,1 h 上升极少,经3h 才达稳定,此后经10 h 未变,在试验中放置25 min 左右。

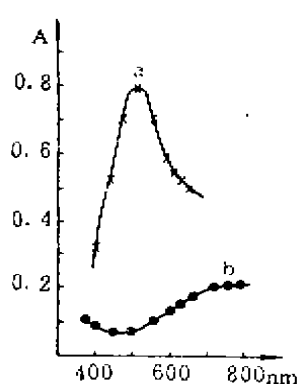
#### 1.3.3 各种试剂加入量

图3a 示出50 g/L A.A 用量与吸光度的关系;加入0.15 ml~0.80 ml 吸光度一致,取0.20 ml。

图3b 所示出吸光度与0.0254 mol/L 钨酸钠用量关系;加入8.0~20.0 ml 吸光度相近,

取10.0 ml(即1.0 ml 0.254 mol/L  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )。

图3c示出吸光度与0.0300 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 用量关系;加入2.0~5.0 ml时吸光度一致,可取3.0 ml。



a—磷钨钼蓝;  
b—磷钼钨蓝

图1 吸收曲线

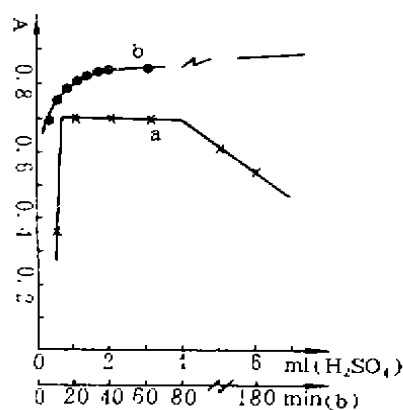


图2 吸光度与酸度、时间关系

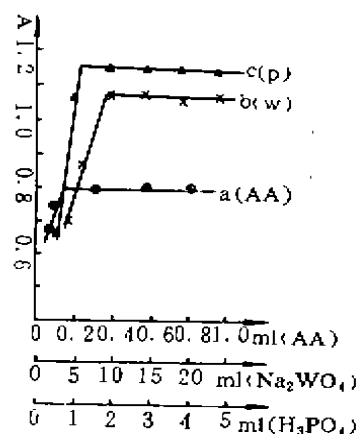


图3 吸光度与试剂用量关系

表1 图1—图3的条件注解

图号	0.0258mol/L Mo(VI)ml	0.0300mol/L $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ml	1.8mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ml	0.254mol/L $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , ml	50 g/L AA, ml	还原时间 min	参 比	备 注
1a	0.80	3.0	3.70	2.0	0.2	25	试剂空白	x 为可变 因素
1b	3.0	3.0	3.40	0.05	0.2	25	试剂空白	
2a	1.0	1.0	x	0.50	0.20	5	水	
2b	1.0	1.0	2.90	0.50	0.20	x	水	
3a	1.0	1.0	2.90	0.50	x	25	水	
3b	1.0	1.0	(~0.18mol/L)	x/10	0.20	25	水	
3c	1.0	x	3.70	2.0	0.20	25	水	

#### 1.3.4 标准曲线绘制

综合以上试验结果,得到前面的基本试验方法,按此方法绘制出的纯钼标准曲线如图4a、b所示,可见,以 Mo(VI)计0~0.100 g/L 遵守比尔定律,但钼量增到0.200 g/L 时吸光度亦增到2.04,表明以 Mo(VI)计0.100~0.200 g/L 也合乎比尔定律(图4中未示出)。比较图4a、b 可知,显色1h 曲线斜率更高。

#### 1.3.5 磷钨钼蓝络合比测定

用 Lewis-Skoog 法和限定对数法测定磷钨钼杂多蓝络合比结果如图5所示,可知杂多蓝中物质的量比  $n(\text{p}):n(\text{v}):n(\text{Mo})=1:1:2$ ,属不饱和杂多酸。

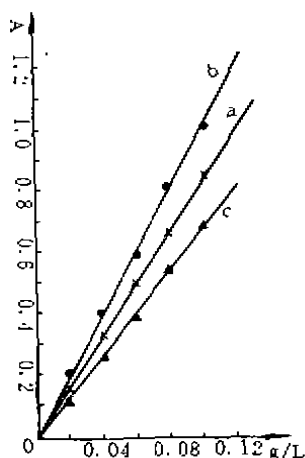


图4 标准曲线

a—加 Vc 后 25min 比色  
b—1h  
c—模拟试样, 放 1h 比色

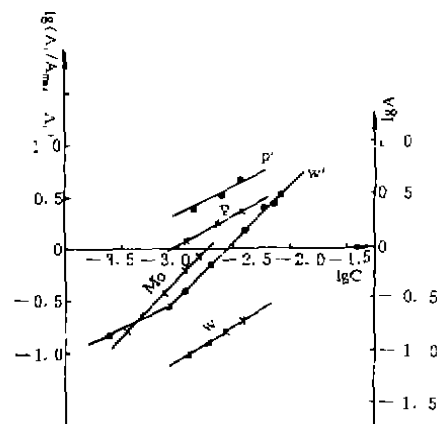


图5 络合比测定

×—Lawis-Skoog 法  
(lgA—lgC 坐标)  
●—限定对数法

### 1.3.6 共存离子允许量

适当改变一些条件,测得对0.500 mgMo(VI)不干扰的共存离子允许量如下:  $\text{Cu}^{2+}$  0.25 mg,  $\text{Ti}^{4+}$  0.05 mg,  $\text{Si(IV)}$  0.25 mg,  $\text{Ni}^{2+}$  2 mg,  $\text{Nb(V)}$  0.5 mg,  $\text{Cr(VI)}$  12 mg (补加60 g/LFeA3 ml),  $\text{V(V)}$  1 mg (补加60 g/LFeA2 ml),  $\text{Fe}^{3+} \geq 50$  mg (加50 g/LA. A. 3~5 ml)。若  $\text{V(V)} > 1$  mg,产生干扰,曾试验加入  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , EDTA, NaF,  $\text{H}_2\text{O}_2$  以及提高显色酸度到1 mol/L来掩蔽,效果皆不普遍,但通过不含钼而含相当钒量的试样—试剂空白可予消除。

### 1.3.7 模拟试样标准曲线的绘制

在6只25 ml量瓶中,各加50 mg  $\text{Fe}^{3+}$ , 3 mg  $\text{Cr(VI)}$  和3 mg  $\text{V(V)}$ ,再依次加0.050、1.00、1.50、2.00、2.50 mgMo(VI)组成模拟试样,然后按“基本试验方法”加入试剂(仅在加0.254 mol/L  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  前要加入60 g/LFeA 2.0 ml和50 g/LAA改加3.0 ml)放1 h比色,绘制的标准曲线如图4c所示。可见,磷钨钼蓝光度法用于分析模拟试样是可行的,3 mg  $\text{V(V)}$  存在只是使曲线下降。

### 1.3.8 应用时的还原条件试验

在将磷钨钼蓝法应用于实际样品分析时,由于溶样引入了较多的磷酸,应查明还原条件有何变化。为此,在12只25 ml量瓶中,分取不含钼的钨钢(109#  $\text{W}_3\text{Cr}_4\text{V}$ )试液50 mg,分成四组,每组3只各加Mo(VI)0.100、2.00 mg,按“模拟试样标准曲线绘制方法”,得到4种50 g/LA. A. 加入量下的吸光度,如表2第1、2、3行所示。

由表2可知:室温显色1 h,吸光度随A. A. 用量增加不成比例地增加,低浓度钼的显色液吸光度偏低,故又进行提高显色温度的试验。按上面所述于25 ml量瓶中连续加入“底液”、Mo(VI)及各种试剂定容后,置低温电炉上加热沸腾30 s,取下,冷却,比色结果见表2第4、5、6行。

表 2 不同50 g/LA. A. 加入量(ml)下的吸光度

加入 Mo(VI)	3.00 ml			3.30 ml			4.00 ml			5.00 ml			备 注		
mg	A	$\Delta A$	k	A	$\Delta A$	k	A	$\Delta A$	k	A	$\Delta A$	k			
0	0.13			0.145			0.14			0.16			$k = \Delta A_2 / \Delta A_1$		
1.00	0.40	0.27		0.43	0.285		0.415	0.305		0.48	0.32		①经4h后测的		
2.00	0.87	0.74	2.74	0.86	0.715	2.55	0.92	0.78	2.56	0.97	0.71	2.22	1.15	0.99	2.15
0	0.14												0.165		
1.00	0.59	0.45											0.66	0.49	
2.00	1.09	0.94	2.09										1.16	0.99	2.02

可知高温显色较室温显色的比例关系为好。试验还表明,沸腾10~50s吸光度一致且经6h无明显变化。因此,实际分析时显色条件为:加50 g/LA. A. 5.0 ml且加热沸腾30 s。

应指出的是,高温下V(IV)的行为亦如V(V),它与 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$ 的反应加强了(如1.5 mgV(IV)在室温吸光度仅0.12,在高温下为0.285(而1.5 mgV(V)在室温显色吸光度也是0.285))。

## 2 应用—高速钢中钼的测定

### 2.1 分析手续甲

称取0.500 g试样于250 ml锥形瓶(同时称一份不含钼的同类高速钢样做空白),加5.0 ml盐磷混酸和2 ml过氧化氢(30%)低温加热溶解;加(1:1) $\text{H}_2\text{SO}_4$  6.0 ml,继续加热分解试样,滴加浓硝酸分解碳化物,加热至冒硫酸烟约30 s(此时溶液变清亮),取下,稍冷,加水20 ml左右,加热煮沸溶解盐类,冷却,移入100 ml量瓶中(如有硅酸等沉淀物则先行过滤),以水稀释至标线,摇匀。

分取试液10.00 ml于25 ml量瓶中,加入60g/LFeA溶液2.0 ml,加0.254 mol/L $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 溶液1.0 ml和50 g/LA. A. 溶液5.0 ml,摇匀,以水稀释至标线,摇匀。倾出少许溶液后,将25 ml量瓶内的溶液置低温电炉上小心加热至沸腾30 s,取下,冷却至室温,着色液倒入1 cm比色皿中,于500 nm处,以试剂空白(不含钼的试液同样加试剂制成)作参比,读取吸光度。

#### 工作曲线绘制

分取作空白用的不含钼的同类高速钢样品制成的试液10.00 ml数份置于数只25 ml量瓶中,分别加入标准Mo(VI)一系列后,如法显色,以不加Mo(VI)的一份作参比,读取吸光度后,绘制工作曲线。如以不含钼的109# $\text{W}_6\text{Cr}_4\text{V}$ 标钢打底绘制的工作曲线见图6a,此时曲线可通过原点。

以上是理想的情况,因为此时钼的干扰已借无钼的试样—试剂空白完全予以消除了。

### 2.2 分析手续乙

当没有不含钼的高速钢标样或试样时,分析手续可有多种选择。简便的方法是称取一只与试样成分(特别是钼)相近的标样如甲法溶解、定容后,分取数份试液,适当添加若干标准

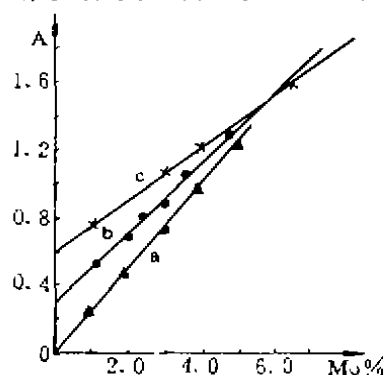


图 6 工作曲线

a—无钼试样试剂空白参比

b,c—试样本身空白参比

钼量,组成标样绘制工作曲线。

也可选取数只与试样成分相近但钼量不同的同一系列高速钢标样绘制工作曲线(见图6b和c)。图6b是 $W_6Mo_5Cr_4V_2$ 系列工作曲线,图6c是 $W_{12}Cr_4V_4Mo$ 系列工作曲线。此时是以试样自身空白(不加 $Na_2WO_4$ )作参比,故工作曲线不通过原点。

还可以用“标准加入法”进行分析(必须扣除试样—试剂空白才行)。

### 2.3 方法验证

加料回收试验,标样分析和试样分析结果对照见表3。可见,本法的准确度、重复性较好。

表3 本法测定结果与标准值对照

标样编号及牌号	加入 Mo%	本法测定 Mo%	标准值 Mo%
109 $W_6Cr_4V$	1.00	1.00	
109 $W_6Cr_4V$	2.00	2.04	
109 $W_6Cr_4V$	3.00	2.94	
109 $W_6Cr_4V$	4.00	3.94	
109 $W_6Cr_4V$	5.00	5.06	
7112 $W_6Mo_5Cr_4V_2$		2.54	2.55
7113 $W_6Mo_5Cr_4V_2$		3.66	3.75
7114 $W_6Mo_5Cr_4V_2$		4.98	4.88
7115 $W_6Mo_5Cr_4V_2$		5.58	5.55
7116 $W_6Mo_5Cr_4V_2$		6.43	6.49
B52 $W_9Mo_2Cr_4V$		3.05	3.025
BH1201-1 $W_{12}Cr_4MoV_4$		1.05	1.04
181 $W_{12}Cr_4MoV_4$		1.20(CV <sub>6</sub> % = 0.65)	1.09
202 FeCrCoWV		3.30	3.22
80110 新高速钢		4.25	4.34
6911 $W_{18}Cr_4V$		0.094	0.086
6912 $W_{18}Cr_4V$		0.0165	0.162
6915 $W_{18}Cr_4V$		0.450	0.450
1 <sup>#</sup> MoFe		60.00	60.10
2 <sup>#</sup> MoFe		60.90	61.15
NH <sub>4</sub> CNS 法结果, Mo%			
1 <sup>#</sup> M <sub>2</sub> 试样	4.62	4.60	
2 <sup>#</sup> M <sub>2</sub> 试样	4.96	4.90	
3 <sup>#</sup> W <sub>12</sub> R 试样	2.34	2.45	
4 <sup>#</sup> W <sub>12</sub> R 试样	2.15	2.11	

注:每一次测定结果都是2次以上的平均值;最后5个标样是用标准加入法测定的。

## 3 结 论

本文研究表明:在 $0.05 \sim 0.20 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中,Mo(VI)与适当过量的磷酸和钨酸钠络合形成的磷钨钼三元不饱和杂多酸(络合比 $n_p:n_w:n_{Mo}=1:1:2$ ),可被抗坏血酸还原为蓝紫色的磷钨钼杂多蓝( $\lambda_{\max}=500 \text{ nm}$ ,  $\epsilon'=1.3 \times 10^3$ )。反应选择性较好。在室温和一定量 $Fe^{2+}$ 和A. A. 存在下, $>50 \text{ mgFe}^{3+}$ ,  $12 \text{ mgCr(VI)}$ ,  $2 \text{ mgNi}^{2+}$ ,  $1 \text{ mgV(V)}$ ,  $0.5 \text{ mgNb(V)}$ ,  $0.25 \text{ mgSi(IV)}$ ,

0.25mgCu<sup>2+</sup>, 0.05 mgTi(IV)不妨碍0.5 mgMo(VI)的正常显色(W(VI)的干扰已自然免除)。在室温下还原反应速度较慢,提高温度可加速显色反应完成。由此提出测定高速钢中钼的新方法:磷钨钼蓝光度法。此法系在100℃显色,操作简便快速;准确度较高;重现性较好;选择性与室温相近;钒的影响较大,但与试样成分(特别是钒)相近的同类标钢绘制工作曲线即可消除;线性范围以 Mo(VI)计0~0.200g/L。实践证明:磷钨钼蓝光度法适宜于各种牌号高速钢和含钨材料等试样中≥1%Mo的测定,高达22%W,6%Cr,5%V,1%Nb,5%Co和0.8%Si未能干扰。

本文中钒干扰的消除方法尚不理想,为此将做进一步研究。

### 参 考 文 献

- 1 胡均国. 合金钢中钼的分光光度测定. 冶金分析, 1987, 7(5): 64
- 2 Г. В. Мадыха, и др., применение фосфорнотыфрамомолибденовых комплексов для фотометрического определения молибдена и вольфрама при совместном присутствии Ж. А. Ф. 1973, 28(9): 1751
- 3 Б. Е. Рязник и др., исследование фосфорновольфрамомолибденового гетерополимерита Ж. Неорг. Химия, 1972, 17(2): 481