

## 原子簇化合物中钨含量的测定

邢永恒 李健秀 牛淑云 田元  
(吉林化工学院) (吉林大学)

摘要 建立了原子簇化合物中钨的测定方法,并讨论了钨的回收率及各种阳离子对钨的影响.该方法分析速度快,操作简便.

关键词 金属簇状络合物;钨 测定, 络合物,

中图分类号 O 614.61

### 0 前 言

近年来,国内外广泛开展了过渡金属簇化合物的合成及研究工作.簇合物化学是生物无机、金属有机、结构化学和催化化学有紧密相关的交叉学科<sup>(1,2)</sup>,是近二十几年来化学学科中十分活跃的研究领域之一.

对于原子簇化合物中钨的测定,目前还没有一种成型的较稳定的方法.有必要对原子簇化合物中钨的测定进行研究.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及试液配制

##### 1.1.1 仪器

UV-3100 紫外可见光谱仪,波长范围 3200 nm-200 nm

##### 1.1.2 试液配制

##### 1.1.2.1 钨的标准储备液

准确称取光谱纯  $WO_3$  0.6305 克,加入到 20 mL NaOH (20%) 水溶液中,待全部溶解后移入 1000 mL 容量瓶中,稀至刻度备用,该溶液含钨  $500 \mu\text{g/mL}$ .

##### 1.1.2.2 三氯化钛溶液

将 15% 的  $TiCl_3$  2 mL,加浓 HCl 5 mL,加水 25 mL,加数粒锌进行还原处理.该溶液浓度为 1% (W/W).

##### 1.1.2.3 氟化亚锡溶液

收稿日期:1996-03-14

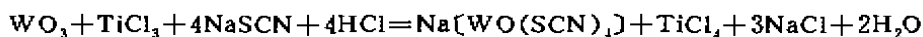
取 1 克氯化亚锡溶于 1 : 1 盐酸 100 mL 中, 该溶液浓度为 0.5%.

#### 1.1.2.4 硫氰酸溶液

取 25 g NaSCN 溶于 100 g 水中, 该溶液浓度为 25%.

### 1.2 实验原理

本实验以氯化亚锡及三氯化钛将钨还原为低价, 然后与硫氰酸盐形成黄绿色可溶性络合物, 并用可见紫外光谱仪 UV-3100 测定钨的含量<sup>(3,4,5)</sup>, 其中 SnCl<sub>2</sub> 还有还原 Fe<sup>3+</sup> 等可能有的干扰. 其方程式如下:



### 1.3 工作曲线的绘制及样品分析

#### 1.3.1 工作曲线的制作

分别取钨标液(500  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 0.5; 1; 2; 3; 4 mL 于 50 mL 容量瓶中, 向各容量瓶中加入 30 mL SnCl<sub>2</sub>, 6 mL NaSCN, 2 mL TiCl<sub>3</sub> 溶液稀释至刻度, 摇匀, 放置 30 分钟. 用含钨 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的溶液在 350 nm ~ 500 nm 范围内作紫外定性吸收, 见图 1, 测得最大波长为 400 nm. 以后, 工作曲线及样品测定均用此波长. 下面是最大吸收及工作曲线图:

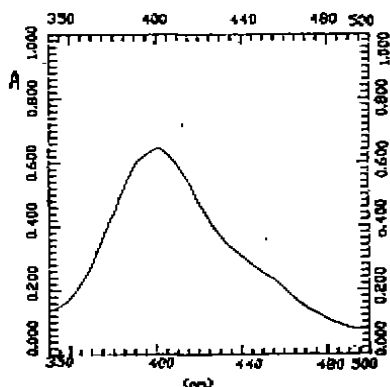


图 1 钨溶液的紫外可见光度法测定的最大吸收  
工作曲线线性关系  $\tau = 16.831 \times A$

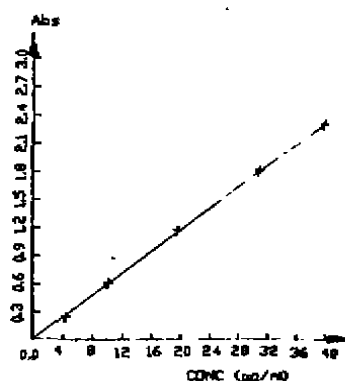


图 2 标准溶液的工作曲线

#### 1.3.2 样品处理及测定

准确称取 3 mg ~ 5 mg 于小烧杯中, 用浓 HNO<sub>3</sub> 在电炉上加热硝化, 待样品呈黄色时, 加一滴 NaOH 20% 溶液, 再加少量水移至 50 mL 容量瓶中, 以下步骤与工作曲线一致. 测定吸光度, 从而算出浓度.

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 酸根对钨的影响

从溶解样品及样品本身可能带来的阴离子有 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等, 故试验了 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对钨的吸光值的影响. 见图 3、图 4.

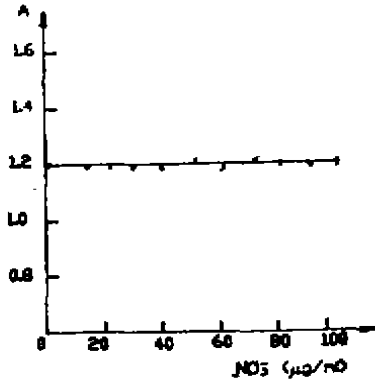


图3  $\text{NO}_3^-$ 离子对钨的影响

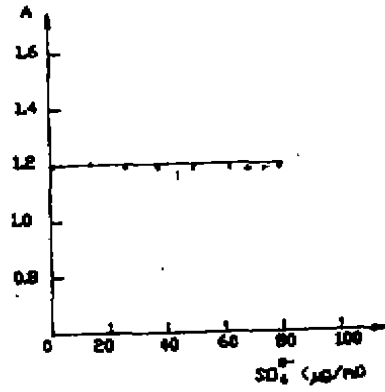


图4  $\text{SO}_4^{2-}$ 离子对钨的影响

实验结果表明  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  对钨测定无影响.

## 2.2 金属离子的影响

$\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  对钨的测定的影响, 其结果见图 5; 6; 7; 8.

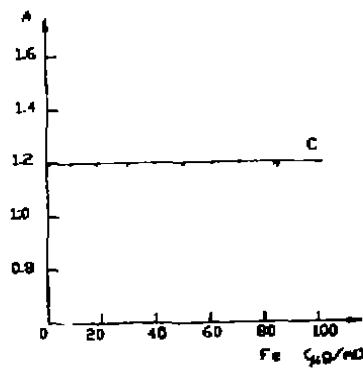


图5  $\text{Fe}^{3+}$ 离子对钨的影响

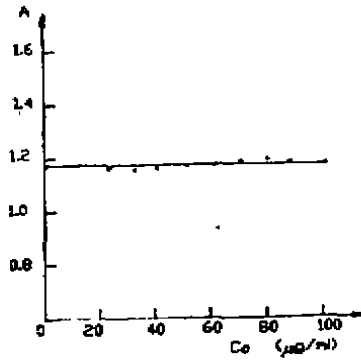


图6  $\text{Co}^{2+}$ 离子对钨的影响

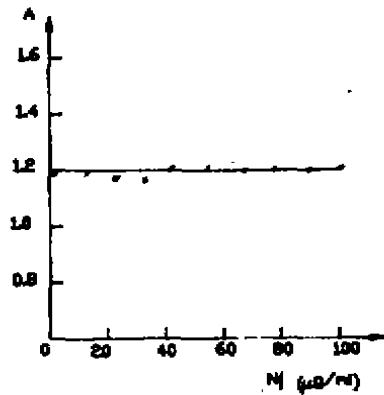


图7  $\text{Ni}^{2+}$ 离子对钨的影响

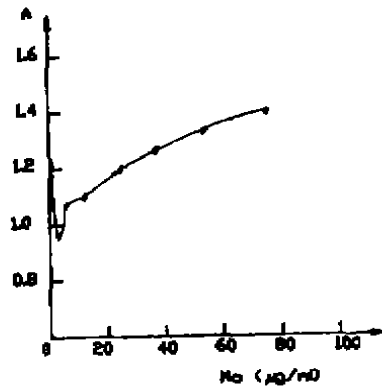


图8  $\text{MoO}_4^{2-}$ 离子对钨的影响

由此可知:  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  对钨的测定基本无影响, 而  $MoO_4^{2-}$  对钨的测定有影响. 故有 Mo 和 W 同时存在时, 不能用此方法.

### 2.3 回收率、精密度、准确度检验

#### 2.3.1 回收率检验见表 1

表 1 钨的回收率

样品	标样浓度	加入钨的标液浓度	测得钨的总浓度	回收率	回收率平均值
	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$	%	%
1#	10.811	10.00	20.700	98.89	98.71
	10.811	20.00	30.818	100.04	
	5.3578	30.00	34.533	97.19	
2#	7.8970	10	18.288	103.91	101.37
	7.8970	15	23.227	102.20	
	7.8970	25	32.400	98.01	
3#	10.344	10	20.704	100.36	100.71
	10.344	15	25.437	100.62	
	10.344	25	35.629	100.14	

由此表知钨的回收率在  $100 \pm 2\%$  以下符合分析要求.

#### 2.3.2 精密度和准确度的检验

表 2 钨的精密度数据

样品	1	2	3	4	5	6	7	$\bar{x}$	$\sigma$	$\frac{\sigma}{\bar{x}}$
001#	22.23	22.12	22.82	22.92	22.65	23.38	23.57	22.80	0.54	2.37
002#	30.45	32.82	30.37	30.93	31.20	30.77	30.97	31.07	0.82	2.65

表 3 钨的准确度数据

样品	1	2	3	4	5	6	7	$\bar{x}$	理论值	$ x_T - \bar{x} $	$\frac{x_T - \bar{x}}{x_T}$
									$x_T$		
A	51.67	50.68	52.74	53.55	52.06	51.57	50.63	51.83	52.80	0.97	1.84
B	61.96	61.47	63.67	63.66	63.98	64.14	64.15	63.29	62.57	0.72	1.15

由表 2 知 001# 标准偏差为 0.54, 变动系数为 2.37%, 002# 标准偏差为 0.82, 变动系数为 2.65%; 由表 3 知 A 的误差为 1.84, B 的误差为 1.15, 符合分析要求.

### 3 小 结

本方法测定了原子簇合物中钨的含量. 在酸性条件下加入  $\text{SnCl}_2$  消除了  $\text{Fe}^{3+}$  等对钨的干扰. 分析速度快, 操作简便.

#### 参 考 文 献

- [1] 厦门大学固氮组. 厦门大学学报, 1974, (13): 111
- [2] Cogger, N., Anal. Chem. Acta, 1976; 84: 143
- [3] Christou, G. Hagen, K. S., Holm, R. H., J. A. C. S., 1982, 104: 1744
- [4] Freurd, H. et al., Anal. Chem., 1951, 23: 781
- [5] MCDaffie, B. et al., ibid., 1989, 31: 1311

## THE DETERMINATION OF TUNGSTEN IN ATOMIC CLUSTER COMPLEX

Xing Yongheng    Li Jianxiu  
(Jilin Institute of chemical Technology)

Niu Shuyun    Tian Yuan  
(Jilin University)

**Abstract** A method of tungsten determinating in atomic cluster complex is set up. The recovery rate and influences of various cations on tungsten are discussed. The method proves to be fast and convinient.

**Key words** metal cluster complex compound; tungsten