

催化极谱法测定水中痕量钼

曹世欣,李延辉,高平,岳双彦

(山东省地质环境监测总站,山东 济南 250014)

摘要:经 HClO_4 蒸干水样去除水样中易挥发组分及有机物后,在以 H_2SO_4 -扁桃酸- NaClO_3 为混合底液的体系中,水样中钼(VI)与扁桃酸形成的络合物会与电极产生吸附现象,产生的吸附电流与浓度成正比,形成一个灵敏的单峰极谱催化波。借此可以定量测定钼(VI)含量。这种方法简便、准确,检出限为 $0.5 \mu\text{g/L}$,回收率在 $91.30\% \sim 103.65\%$,样品测定的相对标准偏差 $RSD=9.13\%$,测量结果与标准物质一致。

关键词:催化极谱; H_2SO_4 -扁桃酸- NaClO_3 底液;钼(VI)

中图分类号:O614.612

文献标识码:B

钼元素广泛存在于地下水样中,作为动植物必需的营养元素,其含量大小与人类健康有着重要联系^[1]。目前用于测定钼元素的化学方法很多,比如石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收法、电感耦合等离子体原子发射光谱法,但是上述方法所用设备昂贵,且检出限高;另外一些方法如催化荧光法、催化光度法等,操作又很复杂,都不便于推广。催化极谱法测定钼(VI),则具有灵敏度高、选择性好、操作简单的优点,值得推广应用。

1 实验部分

1.1 仪器的选择

JP-303型极谱分析仪(成都仪器厂):作为其构成部分的三电极系统用于连接测试溶液。三电极系统:滴汞工作电极、饱和甘汞电极、铂丝辅助电极。

1.2 仪器工作参数的确定

(1)测试方法:线性扫描极谱法;导数选择,0;定量方法,标准曲线法。

(2)其他参数:原点电位,200 mV;终止电位,-500 mV;扫描速率,400 V/s;静止时间,5 s。

1.3 试剂与标准物质的配制

(1)试剂:浓高氯酸(HClO_4),优级纯;浓硫酸(H_2SO_4),优级纯 1:1;扁桃酸,15%;次氯酸钠(Na -

ClO_3),50%。

(2)标准物质:钼标准溶液是由标准物质逐步稀释至 $20.0 \mu\text{g/L}$ 。

1.4 测试分析步骤

1.4.1 标准曲线的绘制与存储

将 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00 mL 的标准溶液移入 8 支 10 mL 的试管中,依次加入 4 滴浓硫酸、0.75 mL 浓度为 15% 的扁桃酸和 5 mL 浓度为 50% 的次氯酸钠溶液。加盖摇匀后移入 10 mL 小烧杯中作为电解池,再将与仪器相连的电极组插入小烧杯电解池中,在前述所确定的仪器工作参数下操作仪器进行测定,由仪器自动录入曲线。极谱分析仪将执行内置的程序,自动对录入的曲线进行分析、计算、绘图;最后得到如图 1 所示的标准曲线。

由图 1 可知,钼质量浓度在 $0.50 \sim 10.00 \mu\text{g/L}$ 范围内,与催化波峰高呈线性关系,相关系数 $r=0.9998$,标准误差在允许范围内。

1.4.2 样品处理及分析步骤

第一步:蒸干水样。首先吸取澄清水样 5 mL 放于 50 mL 烧杯中,再加入 3~4 滴高氯酸后置于电热板上,蒸干后取下进行冷却。

第二步:溶解第一步中产生的干涸物。将 4 滴浓硫酸、5 mL 蒸馏水分别加入 50 mL 烧杯中,用玻

* 收稿日期:2013-05-02;修订日期:2013-05-15;编辑:陶卫卫

作者简介:曹世欣(1970—),女,河北新河人,高级工程师,主要从事化验测试工作;E-mail:Caoshixin70@126.com。

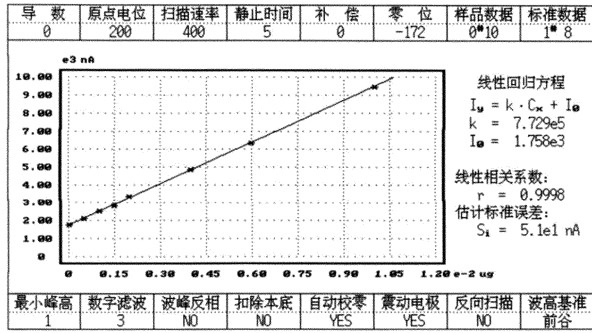


图 1 铅标准曲线

璃棒均匀搅拌以溶解干涸物,之后再精确加入 0.75 mL 浓度为 15% 的扁桃酸和 5 mL 浓度为 50% 的次氯酸钠溶液。

第三步:转移溶液。将第二步中得到的溶液移入 10 mL 小烧杯电解池中,放置至恒温。

第四步:仪器测试。利用前述得到的标准曲线,在确定好的仪器工作参数下进行分析测试。

2 实验结果探讨

2.1 仪器条件对测试结果的影响

通过调整仪器各主要参数,对标准溶液在不同参数下进行测试分析,发现存在如表 1 所示的影响波高电流值的因素:

表 1 影响波高电流值的因素

序号	1	2	3	4	5
影响因素	温度	扫描速率	汞池高度	静止时间	原点电位

表 3 回收率试验结果数据 (n=10)

加入标准物质(μg/L)	1.00	1.00	2.00	2.00	3.00	3.00	4.00	4.00	5.00	5.00
样品测定值	2.947	2.855	4.015	3.908	4.806	4.989	5.607	5.767	6.607	6.903
回收率(%)	100.50	91.30	103.65	98.30	95.47	101.57	91.62	95.62	93.30	99.22

3 结语

综上所述,由催化极谱法测试水样中的铅元素,其选择性好、准确度高、检出限低、线性关系良好($r=0.9998$)、精密度高($RSD<10\%$),准确可靠。并且该方法操作简单便捷,设备成本适中,综合考虑明显优于石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、催化荧光法、催化光度法等,更利于广泛应用于各地质实验室进行类似的分析测试。

其中除“温度”因素之外,其他 4 个因素均可由仪器本身提供充分的保证。因此在其他 4 个因素保持稳定的前提下,测试者要采取措施以保证“温度”因素的变化处于测试允许范围内:即绘制标准曲线与分析样品的测试温度一定要保持恒温,否则结果会出现较大偏差。

2.2 共存元素干扰的影响

通过大量测试发现,一般情况下常规共存元素对铅元素的测定结果不构成影响;只有当铁 $>700\mu\text{g}$ 或锰 $>150\mu\text{g}$ 时,才会对测定结果产生一定干扰;另外钨、锡的存在也会降低铅的催化波。实际情况是所送检水样中铁、锰、钨、锡等元素的含量甚微,不足以干扰测定结果,所以一般也不需要做分离处理。

2.3 精密度测试

由于精密度是获得准确分析数据的保证^[2-5],所以该次测试选取含量为 2.0 μg/L 的标准物质,按样品处理步骤进行 10 次平行处理。所得数据如表 2 所示。

表 2 精密度试验数据 (n=10)

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测定值	1.9	2.0	1.8	2.1	2.3	2.0	1.8	1.9	2.3	2.1

注:平均值 $\bar{x}=2.02\mu\text{g/L}$;相对标准偏差 $RSD=9.13\%$ 。

2.4 回收率实验

选取测定值为 1.942 μg/L 的水样,按表 3 所示的量分别加入标准物质,进行双份回收试验。结果见表 3。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国地质矿产部. 地下水标准检验方法[J]. 地质实验室,1988,4(增刊):74-76.
- [2] 孙焕振. 区域化探样品元素测定几个问题的探讨[J]. 物探与化探,1985,9(1):1-7.
- [3] 巩宝珍. 1:25 万多目标区域地球化学调查样品的分析测试质量监控方法[J]. 山东国土资源,2006,22(6-7):110-112.
- [4] 霍燕燕,韩权. 催化极谱法测定痕量铈(Ⅲ)[J]. 理化检验—化学分册,2013,49(4):391-393.
- [5] 赵庆令,武殿喜,唐洪敏,等. ICP-OES 测定地球化学样品中 La, Y, Ba[J]. 山东国土资源,2008,24(2):12-14.

Determination of Molybdenum in Water by Using Catalytic Polarography

CAO Shixin, LI Yanhui, GAO Ping, YUE Shuangyan

(Shandong Monitoring Center of Geological Environment, Shandong Jinan 250014, China)

Abstract: After dried with perchloric acid to get rid of the easy-volatile components and organic matter, in a base solution of sulfuric acid-mandelic acid-sodium chlorat, the complex of Mo(VI) with mandelic acid showed a sensitive catalytic polarographic wave. Based on this fact, a method of catalytic polarographic for the determination of trace amount of Mo(VI) has been put forward. Good linearity was obtained between the peak heights and concentration of Mo(VI). The detection limit is $0.5\mu\text{g/L}$, values of recovery are 91.30%~103.65%, the relative standard deviation is 9.13% after 10 times test of standard materials. The analyzing results are accordance with standard values.

Key words: Catalytic polarography; sulfuric acid-mandelic acid-sodium chlorat; molybdenum(VI)