

硫氰酸盐 - 抗坏血酸体系流动注射光度法测定水中钼

王庆霞, 苏苓

(徐州建筑职业技术学院, 江苏 徐州 221008)

摘要:建立了水中钼的硫氰酸盐 - 抗坏血酸体系流动注射分光光度测定法,优化了试验条件。方法在 0 mg/L ~ 16 mg/L 范围内线性关系良好,检出限为 0.19 mg/L,废水样品测定的 RSD 1.6%,加标回收率为 96.3% ~ 104%,与国家标准的测定结果一致。

关键词:钼;流动注射;分光光度法;硫氰酸盐;抗坏血酸;水质

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2008)01 - 0037 - 02

Determination of Molybdenum in Water by Flow Injection Spectrophotometry with Thiocyanate and Ascorbic Acid System

WANG Qing-xia, SU Ling

(Xuzhou Vocational College of Architectural Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

Abstract: A method was established for determination of molybdenum in water by flow injection spectrophotometry with Thiocyanate and Ascorbic acid. The analytical condition was optimized. The results showed the good linearity was achieved in the range from 0 mg/L to 16 mg/L, the detection limit 0.19 mg/L, RSD of wastewater samples 1.6%, recoveries from 96.3% to 104%. The determination results for molybdenum of the method were compatible with those obtained by the national standard method.

Key words: Molybdenum; Flow injection; Spectrophotometry; Thiocyanate; Ascorbic acid; Water quality

硫氰酸盐分光光度法^[1]是测定水中钼的传统方法,该方法采用有机溶剂萃取,手工操作繁琐,还原条件要求严格,需选择能将钼(Ⅵ)定量还原成钼(Ⅲ)的还原剂,研究者大多选用抗坏血酸^[2-4]。今将流动注射分析技术^[5]用于硫氰酸盐-抗坏血酸分光光度法测定水中钼,并改进了抗坏血酸溶液的配制方法^[6],在不需要萃取的情况下,建立了快速、灵敏的分析体系,应用于废水样品中钼的测定,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

UV 2300型紫外-可见分光光度计,上海天美科学仪器有限公司;FA-3110型流动注射仪,北京天仪仪器有限公司。

1.00 g/L 钼(Ⅵ)标准溶液:准确称取 1.8403 g 钼酸铵 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]于烧杯

中,加少量水溶解后定容于 1 000 mL 容量瓶中,临用前逐级稀释成钼(Ⅵ)标准使用液;100 g/L 抗坏血酸溶液:称取 10.0 g 抗坏血酸(C₆H₈O₆)溶于 100 mL 水中,加入 0.1 g EDTA,再加入 2 mL 冰醋酸,摇匀,置棕色瓶贮于冷暗处;试剂 R₁: 1.5 × 10⁻³ mol/L 硫酸铜和 2.5 mol/L 硫酸混合溶液;试剂 R₂: 20 g/L 抗坏血酸和 2 mol/L 硫氰酸钾混合溶液,临用前配制;载流 C:二次蒸馏水;所用试剂均为分析纯;水为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

FA 流路见图 1。将载流 C、试剂 R₁ 和 R₂ 及试样 S 连入流动系统,启动程序,采样 20 s,注射 40 s 试样在载流带动下,与试剂 R₁ 和 R₂ 汇合并

收稿日期:2007-06-13;修订日期:2007-10-15

基金项目:徐州建筑职业技术学院科研基金资助项目(JYA3-07)

作者简介:王庆霞(1962—),女,辽宁抚顺人,实验师,本科,从事实验室分析工作。

反应, 检测器 D 在 460 nm 波长处以试样空白为参比测定, 排出废液 W。每 60 s 分析 1 次, 每小时可分析 60 个样品。

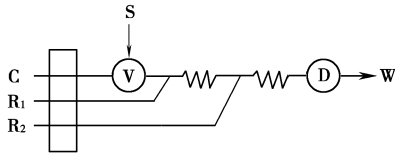


图 1 FA 流程

2 结果与讨论

2.1 流路及管道长度的优化

试验了多种流路, 结果表明, 将试样与试剂 R_1 适当混合后, 再加入试剂 R_2 , 可加快反应速率, 提高灵敏度, 反应管长度分别为 50 cm、140 cm 效果较好。

2.2 酸度的影响

试验表明, 硫酸溶液浓度 $< 2 \text{ mol/L}$ 时, 吸光值随浓度增加而增大; 浓度为 $2 \text{ mol/L} \sim 3 \text{ mol/L}$ 时, 吸光值趋于稳定。该试验选择 2.5 mol/L 的硫酸介质。

2.3 硫酸铜溶液浓度的影响

试验表明, 无 Cu^{2+} 时反应速率很慢, 随着 Cu^{2+} 浓度增加, 反应速率明显加快, 但当硫酸铜溶液浓度达 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, Cu^{2+} 会与硫氰酸钾反应生成硫氰化铜白色沉淀, 影响测定。该试验选择硫酸铜溶液浓度为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 流出溶液无混浊现象产生, 又可兼顾反应速率, 效果最佳。

2.4 硫氰酸钾溶液浓度的影响

分别试验了 1 mol/L 、 2 mol/L 、 3 mol/L 、 4 mol/L 硫氰酸钾溶液对测定的影响, 结果表明, 硫氰酸钾溶液浓度为 1 mol/L 时, 会产生硫氰化铜沉淀, 流出溶液混浊, 影响测定; 增加硫氰酸钾的用量可使沉淀溶解, 浓度为 2 mol/L 、 3 mol/L 时, 吸光值趋于稳定; 超过 4 mol/L 后, 吸光值略微减小。该试验选择 2 mol/L 的硫氰酸钾溶液。

2.5 抗坏血酸溶液质量浓度的影响

试验表明, 抗坏血酸溶液质量浓度 $< 10 \text{ g/L}$ 时, 吸光值随质量浓度增加而显著增大; 质量浓度为 $10 \text{ g/L} \sim 20 \text{ g/L}$ 时, 吸光值缓慢增大; 超过 20 g/L 后, 吸光值不再增大。该试验选择抗坏血酸溶液质量浓度为 20 g/L 。

2.6 共存离子的影响及干扰消除

试验表明, 对于 5.0 mg/L 钼标准溶液, 当相对误差 $< \pm 5\%$ 时, 下列共存离子不干扰测定: K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} (5 000 倍); Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ba^{2+} (1 000 倍); Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Cd^{2+} (500 倍)。每 10 mL 水样中滴加 3 滴 300 g/L 的酒石酸钾钠溶液可消除 V^{5+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} (200 倍) 的影响。抗坏血酸溶液可将 Fe^{3+} 还原, 从而消除干扰, 该试验允许 Fe^{3+} (50 倍) 的存在。

2.7 工作曲线与检出限

在上述试验条件下测定钼标准溶液, 吸光值 y 与钼的质量浓度 x 在 $0 \text{ mg/L} \sim 16 \text{ mg/L}$ 范围内呈良好线性关系, 回归方程为 $y = 0.0477x + 0.0033$, 相关系数 $r = 0.9995$ 。

对试剂空白进行 11 次平行测定, 按 3 倍空白值的标准偏差计算方法检出限为 0.19 mg/L 。

2.8 精密度、准确度与实际样品测定

采集澄清废水样 10 mL, 加入 1 mL 50% 硫酸溶液, 滴加 30 g/L 高锰酸钾溶液至紫红色, 再加 3 滴 300 g/L 酒石酸钾钠溶液, 按试验方法测定, 并作加标回收试验, 同时采用国家标准方法^[1]验证, 结果见表 1。

表 1 精密度、准确度与实际样品测定结果 ($n = 5$)

水样	国标法 测定值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	该方法 测定值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对标 准偏差 /%	加标量 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回 收率 /%
1	1.85	1.72	1.6	2.00	104
2	2.06	1.91	1.6	2.00	103
3	3.87	3.73	1.3	2.00	96.3

[参考文献]

- [1] 《水质分析大全》编写组. 水质分析大全 [M]. 重庆: 科学技术文献出版社重庆分社, 1989: 299 - 300.
- [2] 张金生, 李丽华, 尹艳娥, 等. 微波消解 - 分光光度法测定合金钢中钼 [J]. 冶金分析, 2005, 25 (1): 85 - 86.
- [3] 刘希东. 硫氰酸盐 - 吡啶红 - 聚乙烯醇光度法在水相中测定痕量钼 [J]. 西南民族学院学报 (自然科学版), 2001, 27 (3): 332 - 334.
- [4] 张明德. 抗坏血酸 - 硫氰酸盐分光光度法测定钼探讨 [J]. 特钢技术, 2003, 8 (36): 25 - 30.
- [5] 方肇伦. 流动注射分析法 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [6] 苏苓, 张海涛, 王庆霞, 等. 微波联合消解流动注射光度法测定水中总氮和总磷 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (1): 25 - 27.

本栏目责任编辑 姚朝英