

催化极谱分析法连续测定土壤 中的钼和钨

陈新生 李海琼 贺 铭 王素芳 (中国环境监测总站)

〔摘要〕 本文选择硫酸—二苯羟乙酸—二苯胍—氯酸钾催化波体系, 对土壤中钼、钨同时测定; 对碱溶法和酸溶法消解样品, 进行了对比研究; 选定刚果红为指示剂, 中和试样消解后过量的碱或酸, 并加入一定量的硫酸盐, 使它与底液中的硫酸组成缓冲溶液体系, 以稳定体系中的PH值。

实验部分

一、仪器与试剂:

1. 仪器: PAR384 极谱分析仪
303 静汞电极

2. 试剂: 所用试剂均为优级纯或分析纯
钼标准液: 称取于90—95℃烘干1小时后的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.2522g, 加水溶解, 移入100 ml容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。其含量为1 mg/ml。

钨标准液: 称取于200℃烘干半小时的 WO_3 0.1261g, 加入15ml氢氧化钠溶液, 加热溶解后, 移至100 ml容量瓶中, 稀释至标准, 立即转入聚乙烯瓶中储存。其含量为1 mg/ml。

二、实验方法:

取一定量的钼、钨标准溶液置于10ml比色管中, 加1滴刚果红指示剂, 用(1+1)氨水调至试液由兰紫到红色, 再用1M硫酸回调至试液恰好变兰, 加入适量的含有(1+1)硫酸、二苯羟乙酸、二苯胍和氯酸钾的底液, 及固体硫酸铵, 加水稀释至标线, 放置半小时后, 转入电解池, 通氮2分钟除氧。在-0.2V ~ -1.10V 的范围内, 进行电势扫描, 求出峰电流值。

结果与讨论

一、催化体系条件的选择:

1. 二苯羟乙酸的影响:

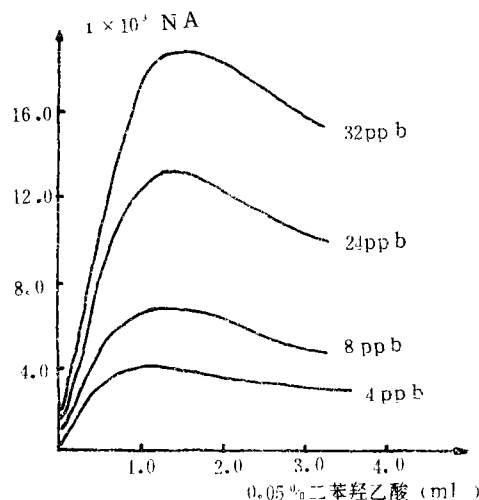


图1 二苯羟乙酸对钼峰电流的影响

图1表明, 二苯羟乙酸的用量在0.8 ~ 2.0 ml即 $1.75 \times 10^{-5}\text{M} \sim 4.4 \times 10^{-4}\text{M}$ 之间的峰电流值较大。由图2可见, 二苯羟乙酸的用量在0.2 ml ~ 0.8 ml即 $4.4 \times 10^{-5}\text{M} \sim 1.75 \times 10^{-4}\text{M}$ 之间钨的峰电流值较大, 综合考虑二苯羟乙酸对钼钨峰电流的影响, 选择每10ml溶液中含0.80ml 0.05%二苯羟乙酸为宜, 即浓度为 $1.75 \times 10^{-4}\text{M}$ 。

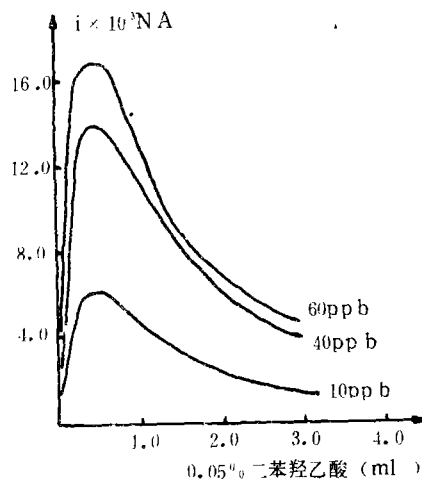


图2 二苯基乙炔对钨峰电流的影响

2. 饱和氯酸钾的影响:

氯酸钾的用量与钨、钨峰电流的关系, 随着氯酸钾用量增加, 它们的峰电流增大 (图3)。考虑在有足够的灵敏度条件下, 应尽量用较少量的氯酸钾, 选择每10ml溶液中含饱和氯酸钾溶液2.0 ml为宜 (浓度为0.14M)。

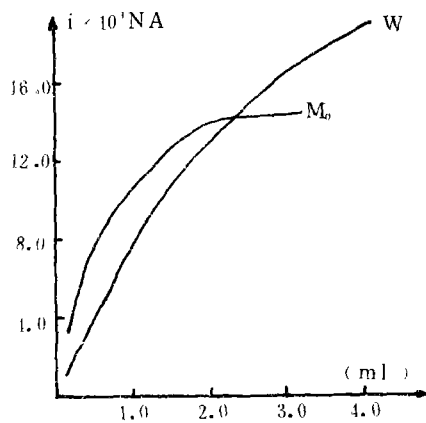


图3 氯酸钾对钨钨峰电流的影响

3. 二苯胍的影响:

加入二苯胍可大大增大钨的催化峰电流, 而对钨的催化峰电流影响不大, 且钨的峰形得到改善 (图4)。所以, 加入二苯胍对于实现钨、钨连测非常重要。选择每10ml溶液含0.2

ml, 0.15% 二苯胍溶液, 浓度为 $1.4 \times 10^{-4} M$

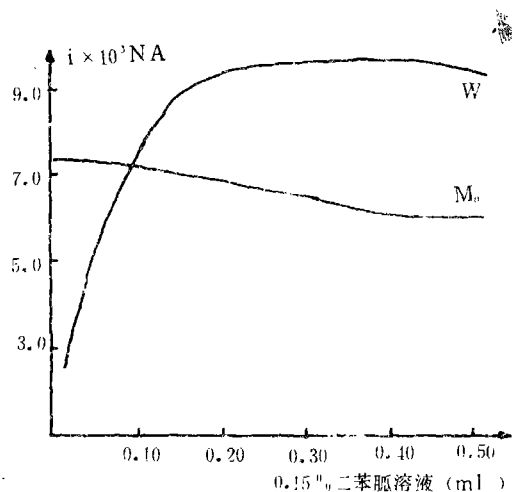


图4 二苯胍对钨钨峰电流的影响

4. 酸度的影响:

硫酸浓度的微小变化, 即引起峰电流的较大变化 (图5)。考虑到溶液中硫酸二级电离是弱酸电离, 加入一定量的硫酸盐可形成缓冲溶液体系, 以减少酸碱度变化对峰电流产生的影响 (图6)。根据实验结果, 选择10ml溶液中加入1.8 硫酸铵, 0.2 ml (1+1) 的硫酸。

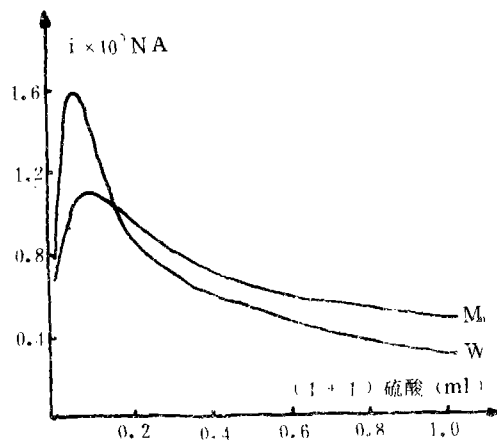


图5 未加硫酸铵时硫酸对钨钨峰电流的影响

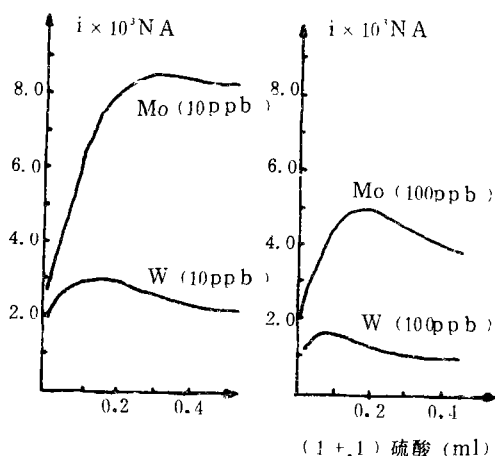


图6 硫酸铵存在下硫酸对钼钨峰电流的影响

二、线性范围和检测限

按前述实验方法, 配制标准系列进行测定, 观察钼、钨浓度与催化电流的关系。结果表明, 钼在0.2 ~ 20 ppb的浓度范围内与峰电流成良好的线性关系。因此, 对于高浓度的样品必须稀释, 使之保持在测定的线性范围内, 该方法检出限为0.05 ppb。

钨在0.4 ~ 10 ppb及20 ~ 100 ppb的浓度范围内与峰电流均具有线性关系, 检出限为0.2 ppb。

三、干扰元素实验:

在含有3 ppb的钼和5 ppb钨的溶液中, 加入干扰离子, 观察峰电流的变化。实验表明, 小于200倍钼浓度的 Sb^{3+} , Hg^{2+} , Cr^{6+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , CO^{2+} , Te^{4+} , Cu^{2+} , Li^{+} ; 小于100倍钼的 Cu^{2+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Se^{4+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ; 小于20倍钼浓度的 Ni^{2+} ; 50倍的 Mn^{2+} , 对钼测定均不干扰。

小于200倍钨的 Sb^{3+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Li^{+} ; 小于100倍的 Cr^{6+} , Co^{2+} , Pb^{2+} ; 小于50倍的 Cu^{2+} , As^{3+} , Te^{4+} , Mn^{2+} ; 小于20倍的 Se^{4+} , Sr^{2+} 小于10倍的 Ni^{2+} 对钨测定均不干扰。

土壤样品测定

一、分析步骤

碱熔法: 称取2.0 g Na_2CO_3 , 先分取约1/3铺于高铝坩埚底部, 再量取0.2 g 土样用玻棒使之与另一部分 Na_2CO_3 充分混匀。将坩埚放入马弗炉, 于920 °C熔融1小时, 待冷却后, 用去离子水浸出熔块至150 ml烧杯中, 适当加热浓缩后, 定量转移至25 ml的试管中, 加水稀释至标线, 摇匀。取一定体积的清液, 转至10 ml比色管中, 加1滴刚果红指示剂, 滴加硫酸中和过剩的 Na_2CO_3 至变色点, 再加混合底液及固体硫酸铵1 g, 稀释至标线, 测量峰电流值。

酸溶法: 准确称取0.1 g 土样, 置于聚四氟乙烯烧杯中, 加少许水润湿, 加10 ml盐酸, 在电热板上稍加热后, 再加3 ml硝酸, 5 ml氢氟酸及2 ml高氯酸, 混匀, 继续加热至白烟冒尽, 取下冷却, 加去离子水。若有不溶物存在, 可稍加热使之溶解, 转至25 ml比色管中, 稀释至标线, 摇匀。移取上述试液5 ml, 转至10 ml比色管中, 加1滴刚果红指示剂, 用氨水中和至变色点, 再加混合底液及固体硫酸铵1 g, 稀释至标线, 测量峰电流值。

二、标准土壤样品的分析结果

通过工作曲线法, 分别采用碱熔法和酸溶法对标准土样进行了测定, 结果见表1。

可见, 采用酸溶法对低含量的样品带来较大的相对误差。其原因是由于酸溶法中, 各种金属离子被引入待测试液中, 基体效应影响测定结果, 在低含量时尤为明显。而碱熔法中, 许多金属离子形成氢氧化物沉淀, 而钼, 钨以钼酸根、钨酸根的形式进入待测试液, 可消除许多金属离子的干扰及基体效应, 使方法的准确度、精密度得以提高

表1 标准土壤样品的分析结果

样 品 号	Mo					W				
	标准含量 (PPM)	碱熔法		酸溶法		标准含量 (PPM)	碱熔法		酸溶法	
		三次测定 平均值 (PPM)	相对误差 (%)	二次测定 平均值 (PPM)	相对误差 (%)		三次测定 平均值 (PPM)	相对误差 (%)	二次测定 平均值 (PPM)	相对误差 (%)
GSD—1	0.74	0.93	26			1.04	0.95	-9.5	0.41	-61
GSD—2	2.0	2.4	20	2.3	15	24.4	23.8	-2.5	17.6	-18
GSD—3	92	85.6	7.5			4.9	5.1	4.1		
GSD—4	0.86	1.1	27	0.47	-45	2.5	2.2	-14	2.7	6.9
GSD—5	7.7	8.3	7.8	9.5	23	25	24.5	-2.0	20.3	-17

新分光光度法测定水中微量亚硝酸根

沈 海 (中国科学院生态环境研究中心) 任镇章 (安徽中医学院) 唐金陵 (安徽大学)

〔摘要〕 本文提出用对氨基苯甲酸和8-羟基喹啉作为重氮化和偶联试剂,光度法测定水中微量亚硝酸根。试验了影响测定结果的因素,确定了测定亚硝酸根的最佳条件。该方法可以测定浓度在0.01—2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 NO_2^- ,测定结果变异系数不超过2.0%。

实验部分

一、仪器与试剂

1. 721 型分光光度计 (上海分析仪器厂)。

2. NO_2^- 标准溶液:称量 1.4990 g NaNO_2 ,加水溶解,定量移入1000ml容量瓶中,加水稀至刻度。加一粒氢氧化钠以防止亚硝酸游离。临用时稀释成2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ NO_2^- 的标准溶液。

3. 对氨基苯甲酸溶液:称取0.1 g 对氨基苯甲酸,用0.115 N 盐酸溶解并稀释到100 ml。

4. 8-羟基喹啉溶液:称取0.05g 8-羟基喹啉,用0.65%氢氧化钠溶液溶解并稀至

100 ml。

以上试剂均为分析纯,水为去离子水。

二、操作步骤和工作曲线绘制

取0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 ml 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ NO_2^- 溶液于10ml容量瓶中,加 1 ml对氨基苯甲酸溶液,摇匀后,加 1 ml 8-羟基喹啉溶液,加水稀释至刻度,摇匀。在496nm波长下以试剂空白作参比,用 1 cm比色皿,测吸光度,绘制标准曲线 (图1)。

三、吸收光谱

步骤同前述。用Hitachi—557 型分光光度计扫描,得图2。

从图2可见,溶液在波长496nm处吸光度最大。