

# 海水中钼的催化光度—流动注射分析法

李 静      陈淑珠      刘 欣      刘文娟

(青岛海洋大学, 266003)

近年来许多作者研究了直接测定海水及天然水中钼的方法, 其中催化动力学法灵敏度高, 适合于海水中痕量钼的测定 Fuge(1970)和方肇伦(1983)等发展了钼的催化光度法并用于天然水中钼的分析。本文选用  $M_o-H_2O_2-KI$ -淀粉催化体系, 以因子设计和单纯形化法研究了测定海水中痕量钼的各种条件, 本法检出限可满足

近岸及大洋海水中钼分析的需要。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

蠕动泵, LZ1010; 多功能采样阀, LZ1020; 流通池

*MARINE SCIENCES*, No. 2, Mar. , 1993

(1cm);721 分光光度计。

## 1.2 试剂

钼标准液:以基准  $\text{MoO}_3$  加热溶解于 20% 氢氧化钠溶液中,制成  $100\text{mg}/\text{dm}^3$  钼标准液。

钼的海水介质标准使用液:用  $3.5\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{NaCl}$  溶液配制含  $10\text{mg}/\text{dm}^3$ 。

钼的淡水介质标准使用液:用去离子水稀释而成,  $\text{Mo}$  浓度  $10\text{mg}/\text{dm}^3$ 。

人工海水:按 Subow 配方配制。

3%  $\text{KI}$ -0.4% 淀粉溶液。

过氧化氢试剂:取  $16.67\text{cm}^3$ ,  $6\text{mol}/\text{dm}^3$  盐酸和  $0.83\text{cm}^3$ , 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  以去离子水稀释定容于  $500\text{cm}^3$  容量瓶中。

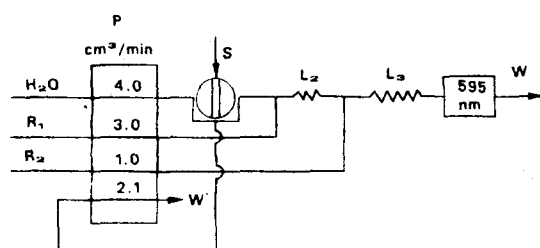


图1 测定海水中钼的分析线路

P——蠕动泵;S——多功能采样阀(采样管长为  $L_1$ );  
R——3%  $\text{KI}$ +0.4% 淀粉溶液; $R_2$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  试剂(0.03%  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $0.2\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{HCl}$  溶液);  $L_2$ -混合管;  $L_3$ -反应管;D——检测器;  
W——废液排出口

## 1.3 分析线路

测定时,样品经蠕动泵泵入  $200\mu\text{l}$  采样环中,采样时间为 40s,然后旋转多功能阀,将样品注入载流中,注入

时间为 20s。注入样品后,采样阀自动恢复原位,进行下一次采样。 $\text{KI}$ -淀粉溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  试剂经蠕动泵与通过采样阀的载流或样品在反应盘中混合,样品中含有的钼,催化  $\text{KI}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  反应,生成  $\text{I}_3$ ,进而与淀粉生成蓝色化合物,在  $595\text{nm}$  波长下测其吸光度进行定量分析。

海水样品进入管路前需经  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤,以免堵塞。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件的优化选择

#### 2.1.1 因子设计

对采样管长  $L_1$ ,载流与  $\text{KI}$ -淀粉混合管长  $L_2$ ,反应管长  $L_3$ ,样品流速  $F_1$ , $\text{KI}$ -淀粉液流速  $F_2$ , $\text{H}_2\text{O}_2$  试剂流速  $F_3$  和载流流速  $F_4$ ,进行高、低两水平因子设计试验,结果列于表 1。由表 1 看出  $L_1$ , $L_3$ , $F_2$  的效应值为正,且数值较大,对测定影响较大,取高水平有利于测定。 $F_3$  效应值为负,数值也较大,说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  试剂的流速对实验影响甚大,取低水平有利。其余 3 个因子  $L_2$ , $L_1$ , $F_4$  效应值低,其影响较小,初步固定为: $L_2=20\text{cm}$ , $F_1=1.9\text{cm}^3/\text{min}$ , $F_4=2.4\text{cm}^3/\text{min}$ 。

#### 2.1.2 正交因子设计

由因子设计及测定知  $L_1$ , $L_3$  和  $F_2$  是主要影响因子,故对其采样管长  $F_3$  进行高水平正交设计以求得最佳组合条件。

结果表明,实验条件选择  $L_1=42\text{cm}$ , $L_3=100\text{cm}$ , $F_2=3.0\text{cm}^3/\text{min}$ , $F_3=1.0\text{cm}^3/\text{min}$  似为适宜。考虑到  $L_3$  的级差与其它因子间的级差差值甚大,故又对其进行了单因子实验,选定  $L_3$  为  $200\text{cm}$ 。可见随着反应管长增加,催化反应时间延长,有利于灵敏度的提高。

表 1 因子设计实验结果

No.	因子水平							峰值 ( $\Delta A^{12}$ )
	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	
1	+	+	+	+	+	+	+	0.157
2	+	+	+	-	-	-	-	0.095
3	+	-	-	+	+	-	-	0.128
4	+	-	-	-	-	+	+	0.025
5	-	-	+	+	-	+	-	0.006
6	-	-	+	-	+	-	+	0.105
7	-	+	-	+	-	-	+	0.003
8	-	+	-	-	+	+	-	0.032
效应值 <sup>2)</sup> (E)	6.47	0.58	4.38	0.92	7.32	-2.78	0.72	

1)  $\Delta A = A - A'$ ,  $A$  为  $150 \mu\text{g}/\text{dm}^3 \text{Mo}^{6+}$  溶液的吸收值;  $A'$  为空白吸收值。2) 效应值  $E = 1/4(U-L)$ ,  $U$  为各高水平峰值  $\Delta A$  的加合;  $L$  为各低水平峰值  $\Delta A$  的加合

### 2.1.3 载流流速选择

实验采用水作载流,其流速不同对试剂和试样均有不同的稀释作用。选择适宜的流速( $F_4$ )可避免出现双峰,故对其进行单因子实验。

实验表明,载流流速为  $5.5$  和  $4.0 \text{cm}^3/\text{min}$  时,其  $A/nA$  较大,测定灵敏度较高。考虑到流速过大时基线不稳定,实验中选择  $F_4 = 4.0 \text{cm}^3/\text{min}$ 。

### 2.1.4 试剂浓度选择

过氧化氢、碘化钾和淀粉溶液的浓度,对动力学催化反应灵敏度和分析精密度的影响较大,为确定各试剂的最佳浓度采用了单纯形优化法。实验发现过氧化氢溶液浓度不宜过高,否则将出现基线不稳定,又考虑到制备方便等原因,将过氧化氢、碘化钾和淀粉溶液的浓度分别定为  $0.04\%$ ,  $3\%$  和  $0.4\%$ 。

### 2.1.5 反应介质酸度

盐酸溶液对于过氧化氢、氧化碘离子的催化和非催化体系均具有重要作用,故在以上两种情况下考察了盐酸浓度对测定的影响。结果表明(图2),当反应介质中盐酸浓度小于  $0.2 \text{mol}/\text{dm}^3$  时,吸光度随盐酸浓度增加而上升;盐酸浓度在  $0.3 \text{mol}/\text{dm}^3$  或更高时,吸光度达稳定最大值。而在有催化和无催化时的吸光度之比( $A/nA$ )的曲线中极大值则相应于  $0.1 \sim 0.2 \text{mol}/\text{dm}^3$  盐酸浓度处。因而选择的盐酸浓度为  $0.2 \text{mol}/\text{dm}^3$ , 以获得催化体系中测定钼的较高灵敏度。

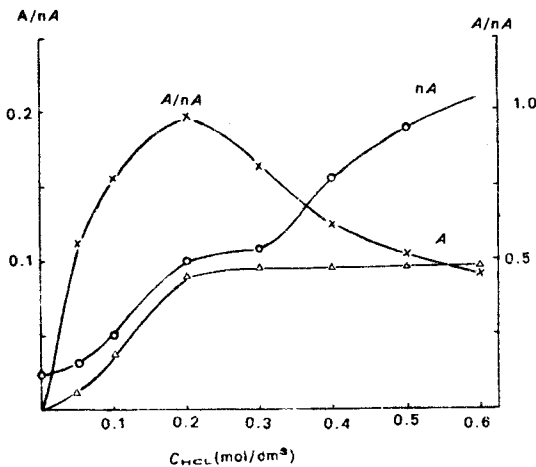


图2 介质酸度的影响

( $C_{\text{Mo}^{6+}} = 4.2 \times 10^{-7} \text{mol}/\text{dm}^3$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.03\%$ ,  $C_{\text{KI}} = 2\%$ ,  $C_{\text{淀粉}} = 3\%$ )

综上所述,测定条件为:  $L_1 = 40 \text{cm}$ ,  $L_2 = 20 \text{cm}$ ,  $L_3 = 200 \text{cm}$ ,  $F_1 = 2.1 \text{cm}^3/\text{min}^{-1}$ ,  $F_2 = 3.0 \text{cm}^3/\text{min}$ ,  $F_3 = 1.0 \text{cm}^3/\text{min}$ ,  $F_4 = 4.0 \text{cm}^3/\text{min}$ ;  $C_{\text{KI}} = 3\%$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.04\%$ ,  $C_{\text{淀粉}} = 4\%$ ,  $C_{\text{HCl}} = 0.2 \text{mol}/\text{dm}^3$ 。

$\text{min}$ ,  $F_4 = 4.0 \text{cm}^3/\text{min}$ ;  $C_{\text{KI}} = 3\%$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.04\%$ ,  $C_{\text{淀粉}} = 4\%$ ,  $C_{\text{HCl}} = 0.2 \text{mol}/\text{dm}^3$ 。

### 2.2 校准曲线和盐误差

分别用蒸馏水、人工海水和  $3.5\%$  NaCl 溶液作介质,加入不同量的钼标准液,并分别用蒸馏水和  $3.5\%$  NaCl 溶液作载流,按上述所选条件(2.1.5)测定,绘制校准曲线,结果见图3。

结果表明:(1)3种反应介质所做校准曲线在钼浓度为  $(0 \sim 1.25) \times 10^{-8} \text{mol}/\text{dm}^3$  范围内,钼浓度与吸光度之间有良好的线性关系,对应于图3中曲线1,2和3,相关系数分别为  $0.9996$ ,  $0.9995$  和  $0.9998$  (2)蒸馏水,人工海水和  $3.5\%$  NaCl 溶液3种反应介质中所得校准曲线的斜率分别为  $0.00466$ ,  $0.00391$  和  $0.00381$  (吸光度  $1 \text{mol}/\text{dm}^3$ )。蒸馏水和其余两种介质校准曲线斜率间的明显差异反映了钼对  $\text{H}_2\text{O}_2$ -KI-淀粉体系的催化作用存在盐误差,这和 Fuge (1970) 及 Bradfield and stickland (1975) 所得结论一致。(3)图3曲线2和3其斜率十分相近,说明若以  $3.5\%$  NaCl 溶液为介质,并以其作载流,可以消除盐误差。

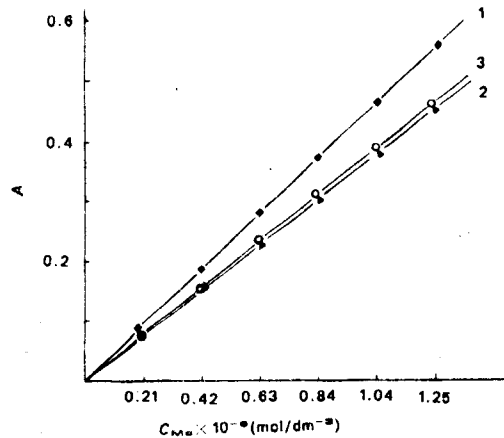


图3 钼的校准曲线

1—蒸馏水介质,蒸馏水作载流

2—人工海水介质,  $3.5\%$  NaCl 溶液作载流

3—  $3.5\%$  NaCl 介质,  $3.5\%$  NaCl 溶液作载流

### 2.3 回收率、检出限和精密度

#### 2.3.1 回收率

向膜滤天然海水中分别加入不同量的钼标准溶液,测定其回收率。实验测得回收率为  $100 \pm 2\%$ 。

#### 2.3.2 检出限

用天然海水拟做空白溶液进行9次连续重复测定,根据空白为信号标准偏差的3倍定义计算检出限为  $1.25 \times 10^{-8} \text{mol}/\text{dm}^3$ 。

### 2.3.3 精密度

本法测定海水中溶解态钼的变异系数为 0.0338 (3.38%), 表明结果满意。

## 3 干扰

对海水体系中可能产生干扰的离子如  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  做干扰实验。结果表明, 除  $\text{Fe}^{3+}$  离子外, 在海水浓度条件下的上述各离子对钼测定均无明显干扰。天然海水中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度为  $(0\sim 2)\times 10^{-7}\text{mol/dm}^3$ , 和海水中钼浓度处同量级, 对钼测定有较在干扰, 在测定时, 向水样中加入 0.2% 盐酸羟胺, 可以消除其干扰。

表 2 青岛近岸海水溶解态钼的分析结果

样品采集地点	海水溶解态钼含量 ( $\times 10^{-7}\text{mol/dm}^3$ )
鲁迅公园	1.23 $\pm$ 0.023
栈桥	1.26 $\pm$ 0.031
大港港内	1.50 $\pm$ 0.025

## 4 海水样品测定

根据所测定的实验条件, 以校准曲线法直接测定了

青岛近岸海水中溶解态钼的含量。结果列于表 2。分析海水样品的测定频率为 60 次/min。

## 参考文献

- [1] 崔万巷, 袁秀顺, 1981. 水中钼的催化比色测定分析化学 9(4): 461~463.
- [2] 杨孙楷, 陈立义, 1985. 海水中超痕量钨及痕量钼的极谱催化波连续测定. 海洋学报 7(1): 40~7.
- [3] 陈国珍, 1965. 海水分析化学, 科学出版社, 399.
- [4] Dickson, E. Leslie and Svehla, Gyula; 1982. determination of molybdenum by the catalyzed peroxyacetic acid-iodide-ascorbic acid reaction. *Anal. Chem. Acta.* 139: 117-26.
- [5] Fang, Zhao lun and Xu Shukun; 1983. Determination of molybdenum at  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  levels by catalytic spectrophotometric flow injection analysis, *Anal. Chim. Acta.* 145: 143-50.
- [6] R. Fuge, 1970. An automated method for the determination of molybdenum in geological and biological samples. *Analyst* 95: 171-176.
- [7] Bradfield, E. G and stickland, J. F. 1975. The determination of molybdenum in plants by an autonated catalytic method. *Analyst* 100: 1-11.