

# Determination of Molybdenum in Solid Waste Leaching Liquors

Yanting Han<sup>1\*</sup>, Shasha Liu<sup>1</sup>, Meizhen Ning<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Shaanxi Environmental Monitoring Technology Advisory Service Center, Xi'an Shaanxi

<sup>2</sup>Xi'an Northern Huian Chemical Engineering Ltd. Co., Xi'an Shaanxi

Email: <sup>1</sup>hyt041142005@126.com

Received: Jun. 3<sup>rd</sup>, 2018; accepted: Jul. 19<sup>th</sup>, 2018; published: Jul. 26<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Graphite furnace atomic absorption spectrometry was applied to determine molybdenum in Solid Waste Leaching Liquors. Solid waste leaching liquors was prepared with sulphuric acid & nitric acid method. Factors optimized to improve the performance of the determination include ashing temperature and atomization temperature. The developed method was validated by applying it to actual samples. The experimental results showed that the method was fast, sensitive and simple. The detection limit was 0.3 µg/L, the spike recovery ranged from 94.0% to 104.0% with RSD of 6.83% - 8.82% (n = 6). The method can be used to determine molybdenum in Solid Waste Leaching Liquors.

## Keywords

Graphite Furnace, Atomic Absorption Spectrometry, Solid Waste Leaching Liquors, Molybdenum

---

# 固体废物浸出液中钼含量的测定方法

韩艳婷<sup>1\*</sup>, 刘莎莎<sup>1</sup>, 宁美珍<sup>2</sup>

<sup>1</sup>陕西环境监测技术服务咨询中心, 陕西 西安

<sup>2</sup>西安北方惠安化学工业有限公司, 陕西 西安

Email: <sup>1</sup>hyt041142005@126.com

收稿日期: 2018年6月3日; 录用日期: 2018年7月19日; 发布日期: 2018年7月26日

---

## 摘要

建立一种石墨炉原子吸收光谱法测定固体废物浸出液中钼含量的方法。采用硫酸硝酸浸出法制备固体废物\*通讯作者。

物浸出液,通过优化灰化温度和原子化温度对方法进行了优化,通过实际样品检测验证了方法的可行性。该方法快速、灵敏、简便,检出限为 $0.3 \mu\text{g/L}$ ,加标回收率为 $94.0\%\sim 104.0\%$ ,相对标准偏差(RSD)为 $6.83\%\sim 8.82\%$  ( $n = 6$ ),可用于固体废物浸出液中钼的测定。

## 关键词

石墨炉,原子吸收,固体废物浸出液,钼

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

钼是人体和动植物必需的微量元素,具有高强度、高熔点、耐腐蚀、耐磨研等优点,是难熔高温金属元素之一,被广泛的应用于电气和电子技术、炼钢工业、石油、化工、医药和农业等领域[1],并影响着我们的生活。因此,能够有效、快速的测定环境中的钼,对保护我们的环境也同样具有十分重要的意义。

环境样品中钼的测定方法有分光光度法[2]、原子吸收分光光度法[3] [4] [5] [6] [7]、催化极谱法[8]、ICP-AES [9]、ICP-MS [10] [11] [12]等,石墨炉原子吸收法是痕量分析的经典方法,分析成本较 ICP-MS 低,是单元素痕量分析的重要手段。ICP-AES、ICP-MS 对于多元素痕量分析具有优势,但分析成本较高。因此,本文采用硫酸硝酸法制备固体废物浸出液,以钼盐作基体改进剂,经过前处理的样品,在惰性气体保护下经干燥、灰化和原子化,解离为基态原子蒸气,其吸收强度与元素的质量浓度成正比。用石墨炉原子吸收光谱法测定固体废物浸出液中钼,以期探索一种操作简便、灵敏度高、准确性好的固体废物浸出液中钼含量的测定方法。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要仪器与试剂

ICE3500 原子吸收分光光度计(ThermoFisher,带有自动进样器),普通石墨管,ELC (长寿命)石墨管,钼空心阴极灯,氩气(99.99%),翻转式振荡器。

钼标准溶液:  $\rho(\text{Mo}) = 1000 \text{ mg/L}$  (国家有色金属及电子材料分析测试中心);钼工作溶液:  $\rho(\text{Mo}) = 50 \mu\text{g/L}$ ,用 1%硝酸稀释;硝酸(优级纯);实验用水(娃哈哈纯净水)。

### 2.2. 仪器工作条件

波长  $313.3 \text{ nm}$ ,狭缝  $0.5 \text{ nm}$ ,灯电流  $7.0 \text{ mA}$ ,载气  $0.2 \text{ L/min}$ ,原子化阶段停气,进样量  $20 \mu\text{L}$ ,石墨炉最佳升温程序见表 1。

### 2.3. 样品前处理

按照《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)进行浸出液的制备。称取  $150 \text{ g}$  样品,置于  $2 \text{ L}$  提取瓶中,加入  $1.5 \text{ L}$  浸提剂,盖紧瓶盖后固定在翻转式振荡装置上,调节转速为  $30 \text{ r/min}$ ,于  $23^\circ\text{C}$  下振荡  $18 \text{ h}$ 。在压力过滤器上装好滤膜,用稀硝酸淋洗过滤器和滤膜,弃掉淋洗液,过滤并收集浸出液,于  $4^\circ\text{C}$  下保存。

**Table 1.** Temperature program of graphite furnace  
**表 1.** 石墨炉升温程序

程序	温度(°C)	时间(s)	斜坡(°C/s)
干燥	100	30.0	10
灰化	1500	20.0	150
原子化	2750	3.0	0
净化	2850	3.0	0

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 石墨管的选择

分别采用普通石墨管和 ELC (长寿命)石墨管进行钼的测定(见表 2), 结果表明普通石墨管耐高温性能差, 寿命短, 灵敏度低。钼在高温下易形成碳化物, 其测定波长为可见光区, 导致测定背景较大, 检测灵敏度降低, 记忆效应显著[13], 实验选择使用 ELC (长寿命)石墨管, 可以简化碳化物的形成, 有助于提高灵敏度。

#### 3.2. 灰化温度的优化

固定原子化温度为 2750°C, 以 1400°C 为灰化温度, 测定 20 µg/L 钼标准溶液的吸光值, 再分别以 100°C 的间隔逐步升高灰化温度, 测定不同灰化温度下的吸光值。依据测定结果, 绘制灰化温度曲线(图 1)。可以看出, 在灰化温度达到 1500°C 时吸光值最大。因此, 选择 1500°C 为最佳灰化温度。

#### 3.3. 原子化温度的优化

固定灰化温度为 1500°C, 以 2500°C 原子化温度为起点, 测定 20 µg/L 钼标准溶液吸光值。再分别以 50°C 的间隔逐步升高原子化温度, 测定不同原子化温度下的吸光值。依据测定结果, 绘制原子化温度曲线(图 2)。可以看出, 随着原子化温度的升高, 吸光度不断升高, 但考虑到石墨管的最高承受温度, 确定该试验的最佳原子化温度为 2750°C。

#### 3.4. 标准曲线的绘制

在以上优化的条件下, 以 50 µg/L 的钼工作溶液作为母液, 仪器进行自动稀释, 标准溶液系列依次为 0, 20, 25, 30, 35, 40 µg/L, 采用 1%硝酸为标准空白, 按照优化的仪器工作条件测定标准系列吸光度, 以吸光值  $y$  对浓度  $x$  (单位 µg/L) 绘制校准曲线(见图 3)。回归方程为  $Y = 0.01745X + 0.0359$ , 相关系数为 0.9995。

#### 3.5. 方法检出限

采用低浓度加标方式计算检出限。分别取 7 份 1.00 µg/L 钼标准溶液, 按样品分析全过程进行测定, 以  $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$  计算出方法检出限为 0.3 µg/L。

#### 3.6. 精密度试验

依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的精密度测试相关要求, 取 3 个固废样品浸出液分别重复测定 6 次, 结果见表 3, 可以看出, 相对标准偏为 6.83%~8.82%之间, 表明该方法精密度良好。

### 3.7. 准确度试验

#### 3.7.1. 标准样品测定试验

选择配制的水质 GSBZ 50032-94(203806)标准样品, 在最佳测试条件下完成测定, 结果见表 4, 由表可见, 钼浓度的测定结果均在保证值误差范围内, 该方法准确度较高。

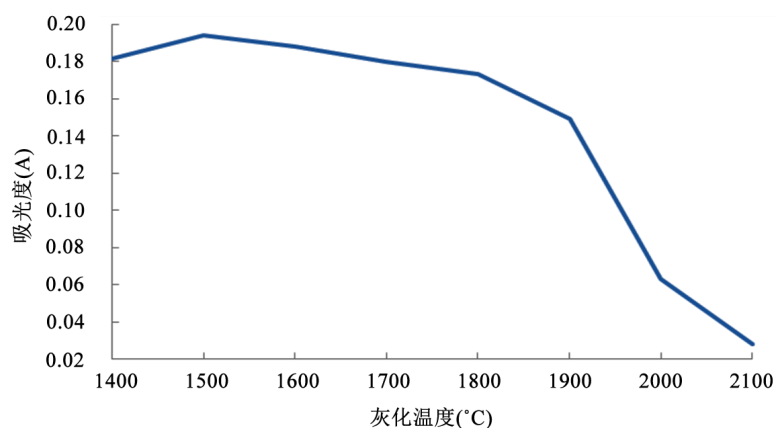
#### 3.7.2. 加标回收率试验

取样品 1, 按照 2.2 的测定条件, 向水样中添加 10  $\mu\text{g/L}$  钼标准溶液, 进行加标回收率测定。由表 5 可知, 加标回收率为 94%~104%、可满足日常分析的质量控制要求。

**Table 2.** Comparison of absorbance value of different Graphite Tubes

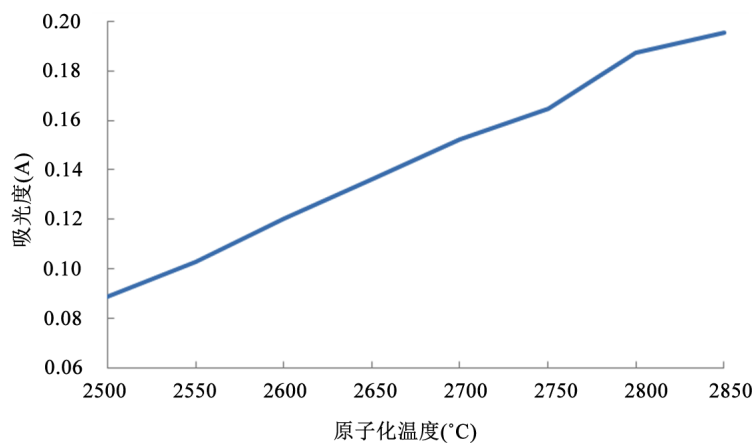
**表 2.** 不同石墨管吸光值比较

石墨管类型	标准溶液浓度( $\mu\text{g/L}$ )							
	0	5	15	20	25	30	35	40
ELC 石墨管	0.0270	0.1303	0.2883	0.3960	0.4799	0.5616	0.6436	0.7237
普通石墨管	0.0121	0.0345	0.0507	0.0752	0.0911	0.1129	0.1337	0.1517



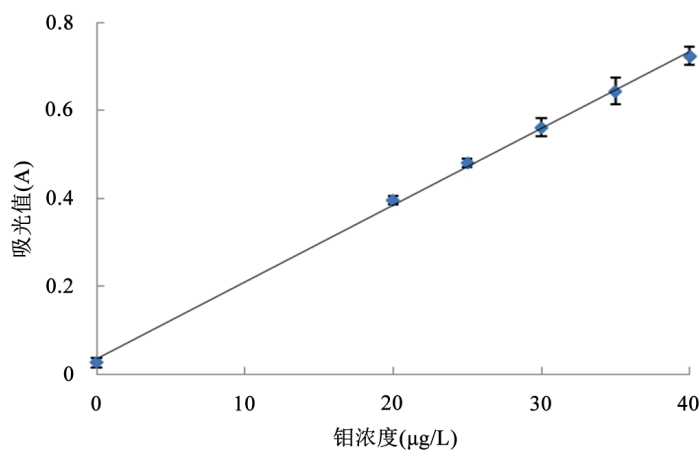
**Figure 1.** Curve of ashing temperature

**图 1.** 灰化温度曲线



**Figure 2.** Curve of atomization temperature

**图 2.** 原子化温度曲线



**Figure 3.** Calibration curve of Molybdenum  
**图 3.** 钼的标准曲线

**Table 3.** The results for precision  
**表 3.** 精密度试验结果

固废样品	测定结果(μg/L)						均值(μg/L)	相对误差(%)
	1	2	3	4	5	6		
样品 1	21.4	22.3	21.0	20.3	19.9	17.1	20.3	8.82
样品 2	11.0	12.3	11.6	10.9	12.8	11.0	11.6	6.83
样品 3	14.6	12.8	11.9	13.5	14.0	14.5	13.6	7.74

**Table 4.** Test results for standard samples  
**表 4.** 标准样品测定结果

标准样品	测定结果(mg/L)						保证值(μg/L)	均值(μg/L)	相对误差(%)
	1	2	3	4	5	6			
203806	66.8	66.4	66.3	67.6	67.0	66.1	70.9	66.7	0.83

**Table 5.** Test results of spiked recovery  
**表 5.** 加标回收率测定结果

样品	本底值(μg/L)	加标量(μg/L)	测定值(μg/L)	回收率(%)
样品 1	20.8	10.0	30.2	94.0
	20.6		29.8	104.0
	21.2		29.6	94.0
	21.0		30.1	99.0
	20.1		29.3	96.0
	19.8		28.8	95.0

## 4. 结论

本文探索了测定固体废物浸出液中钼的石墨炉原子吸收分光光度法,对灰化温度和原子化温度分别进行了优化。该方法检出限为 0.3 μg/L,测定固体废物浸出液时相对标准偏差为 6.83%~8.82%,加标回收

率为 94.0%~104.0%，为实验室固体废物浸出液中钼的测定提供可靠方法。

### 参考文献

- [1] 程滢. 石墨炉原子吸收法直接测定水中钼[J]. 云南环境科学, 2006, 25(增刊): 178-179.
- [2] 孙伟, 王海治, 盛海君. 钼的测定方法研究进展[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(31): 9845-9846.
- [3] 朱青青. 火焰原子吸收光谱法测定土壤中钼[J]. 理化检验 - 化学分册, 2005, 41(5): 351-353.
- [4] 谢庆剑. 微波消解 - 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中钼[J]. 理化检验 - 化学分册, 2013, 49(7): 878-879.
- [5] 任兰, 杜青, 陆喜红. 石墨炉原子吸收分光光度法测定固体废物中铍和钼[J]. 化学分析计量, 2014, 23(4): 38-41.
- [6] 江文兵, 甘志勇. 微波消解样品 - 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中钼量[J]. 理化检验 - 化学分册, 2013, 49(9): 1061-1064.
- [7] 邓荣, 肖辰畅. 石墨炉原子吸收光谱法测定空气中钼[J]. 理化检验 - 化学分册, 2013, 49(10): 1266.
- [8] 曹世欣, 李延辉, 高平, 岳双彦. 催化极谱法测定水中痕量钼[J]. 山东国土资源, 2013, 29(6): 75-79.
- [9] 王红锋, 董俊明. ICP-AES 法测定钛合金中的铝、钒、钼、铁、锆[J]. 化学分析计量, 2004, 13(4): 20-21.
- [10] 冯信平, 田家金. ICP-MS 法测定土壤中有效钼的不确定度的研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(36): 20698-20700.
- [11] 林光西. 电感耦合等离子体质谱测定土壤中的有效钼[J]. 现代仪器, 2006, 12(4): 69-70.
- [12] 李瑞芬, 林少美, 郑三燕. 微波消解-ICP-MS 测定螃蟹中微量元素钼[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(17): 2884.
- [13] 邓勃. 原子吸收光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-1557, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [aac@hanspub.org](mailto:aac@hanspub.org)