

海水中超痕量钨及痕量钼的 极谱催化波连续测定

杨孙楷

陈立义

(厦门大学环境科学研究所)

(吉首大学化学系)

【摘 要】

本文研究了海水中超痕量钨与痕量钼的极谱催化波连续快速测定方法。在 $0.04M HCl-2.0 \times 10^{-4} M$ 二苯羟乙酸的天然海水体系中, 钨于 -1.2 伏 (对 SCE) 出现一个十分灵敏的氢催化波, 可定量测定低至 $5 \times 10^{-12} M$ 。在此体系中加入适量 $KClO_3$, 则可在 -0.3 伏测定相当灵敏的钼平行催化波, 测定限量低至 $6 \times 10^{-10} M$ 。海水取样少于 50 毫升, 便可直接测定其钨与钼含量。

海水中钨的含量约在 $10^{-10} M$ 数量级, Bardet 等^[1] 虽早于 1938 年报道了海水中钨的浓度, 但至今所见诸文献的其它分析方法, 却屈指可数^[2-6]。海水中钼的含量约大于钨量 100 倍, 分析方法颇多, 陈国珍和 Riley 等^[7-8] 已有精辟评论。而不经任何分离富集手续, 直接快速地连续测定海水中钨与钼的分析方法, 则少见报道。本文研究了海水中超痕量钨与痕量钼的极谱催化波连续测定的方法, 在 $0.04 M HCl-2 \times 10^{-4} M$ 二苯羟乙酸-氯化钠体系中, 钨在 -1.22 伏 (对 SCE) 有一个十分灵敏的氢催化波; 最低检出限达 $5 \times 10^{-12} M$ 。在此体系中加入适量的 $KClO_3$, 钼在 -0.3 伏 (对 SCE) 出现灵敏的平行催化波, 检出限可低至 $5 \times 10^{-10} M$, 钨与钼共存互不干扰, 因此可以在同一份水样中直接进行连续测定。实际海水试样测定的结果表明, 本分析方法相对误差低于 $\pm 10\%$, 测得含量为 0.05 ppb 级钨及 0.01 ppm 级钼的 10 次平行试样测定, 其变异系数分别为 5% 和 2% , 分析快速, 方法稳定。

一、方法试验

(一) 仪器与试剂

1. 仪器

JP-1A型示波极谱仪(成都分析仪器厂); 超级恒温器(501型上海实验仪器厂); 密封式电解池(自制, 见图1)。

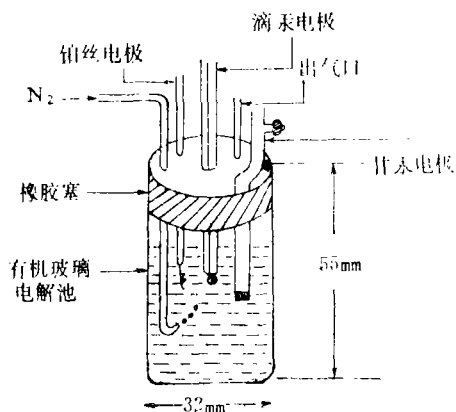


图1 电解池示意图

2. 试剂

2M HCl, 饱和KClO₃ (优质纯); 0.005M苯羟乙酸(分析纯); 30%NaCl(光谱纯); 标准海水(山东海洋学院)。

铈标准溶液: 称取经105°C烘干的光谱纯W₂O₃ 0.1261克, 于20毫升20%的氢氧化钠溶液中加热溶解, 移入1000毫升容量瓶中定容, 立即倒入聚乙烯瓶中储存, 此溶液每毫升含铈100微克, 将此溶液用0.5N氢氧化钠溶液稀释100倍, 即得每毫升含铈1微克的储备液, 移此储备液1.00毫升置聚乙烯量瓶中, 用去离子水稀至约30毫升, 加入1毫升2N HCl, 定容为100毫升, 摇匀后作为操作用的标准溶液(每毫升含铈0.0100微克), 当日配用。

铈标准溶液: 准确称取经500°C灼烧过的光谱纯MnO₂ 0.1500克, 以20%氢氧化钠加热溶解, 定容为1000毫升, 此溶液每毫升含铈100微克, 取此溶液0.50毫升, 加水至80毫升, 滴加2M HCl 2毫升, 摇匀后稀释至100毫升定容, 此溶液每毫升含铈0.500微克, 即为铈的操作标准溶液。

(二) 底液条件实验

以下实验均在50毫升聚乙烯烧杯中, 按表1各组分的量加入试剂, 在各项实验中只改变其中一种试剂的量, 按测定步骤定容为50毫升分别进行催化波测定, 铈实验时不加入

KClO₃溶液, 从而选择最佳的底液条件.

表1 底液组成

试剂	浓度	二苯羟乙酸	氯化钠	氯酸钾	钨标准液	钼标准液
浓度	2.0M	0.005M	30%	饱和	0.0100 $\mu\text{g/ml}$	0.500 $\mu\text{g/ml}$
加入体积	1.0ml	2.0ml	5.0ml	10ml	1.0ml	1.0ml

1. 酸度的影响

按表1加入试剂, 改变不同的盐酸量, 绘制图2曲线, 说明酸的浓度在0.04M左右, 对钨、钼的测定均适宜.

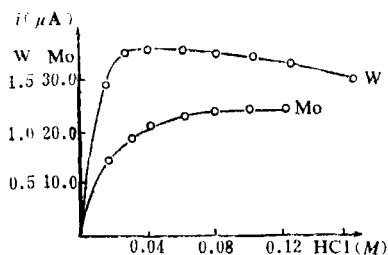


图2 盐酸对峰高的影响

2. 二苯羟乙酸的影响

如表1试剂组分, 加入不同量的二苯羟乙酸, 发现当其浓度在 $2 \times 10^{-4}M$ — $3 \times 10^{-4}M$ 之间时, 钨、钼均具有较高灵敏度的催化波(图3), 但钼的波形以常规催化波为佳, 而

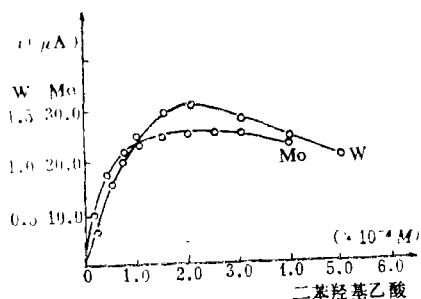


图3 二苯羟乙酸的影响

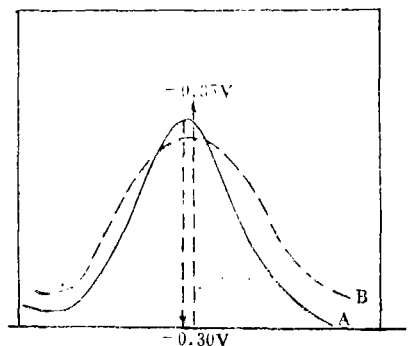


图4 钼的二苯羟乙酸(A)与苦杏仁酸(B)催化波波形

且发现改用二苯羟乙酸取代苦杏仁酸半波宽较窄，波形也好（图4）。

3. 氯化钠的影响

钨的测定要有一定量氯化钠的存在，它具有提高钨的氢催化波灵敏度的良好作用，但过量的氯化钠又使其催化波高随浓度的增大而逐渐降低。对钼而言，氯化钠的存在则未见有明显的影响，这恰好适应海水分析的要求。因此，在海水分析中，可根据试样的氯度值确定试验的海水用量，不必另加氯化钠（图5）。

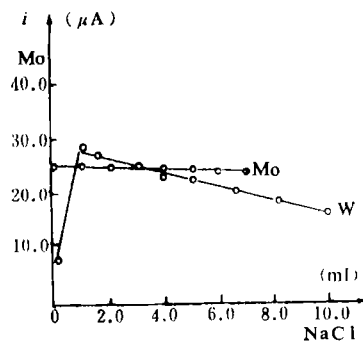


图5 NaCl的影响

4. 氯酸钾对钼的影响

为了在海水中试验 $KClO_3$ 对钼催化波的影响，按测定钨的底液体系，加入不同量的 $KClO_3$ ，发现钼的催化电流是随着氯酸钾的加入量而增大的。从海水中钼的测定实际情况出发，并考虑本分析方法对海水分析有足够的灵敏度，所以在测定钨之后的50毫升试液中加入饱和氯酸钾10毫升即可满足要求（图6）。

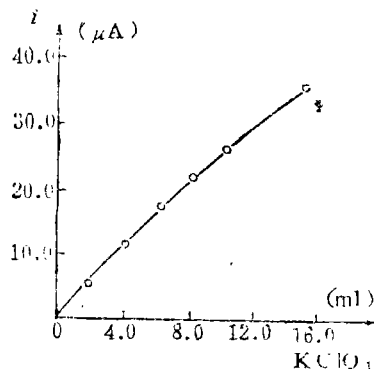


图6 $KClO_3$ 对钼催化波的影响

综上所述，测定海水中钨、钼的最佳底液组成以盐酸 $0.04M-0.10M$ ，二苯羟乙酸

$2 \times 10^{-4} M - 3 \times 10^{-4} M$, 以及 NaCl 在 10% 左右为佳。对于钼的测定, 氯酸钾的加入量亦应适当。本文主要考虑到海水中钨含量不到钼含量的 1/100, 因此是以测定钨的最佳条件为主来选择底液的组成。下述分析步骤就是依据这一原则拟定的。若是单独测定钼, 其底液组成则可依据上述实验结果来选择。

(三) 温度对催化电流的影响

在不同的温度下, 按上述分析条件测定钨、钼的极谱催化电流, 分别表示于图 7 和图 8。结果表明: 钨在 25°C 之前为正的的温度系数, 超过 26°C 则出现负的温度系数, 其数值皆在 10% 左右。而对钼的影响, 均为正的的温度系数。因此, 本文的分析过程中, 采用超级恒温器予以控制。

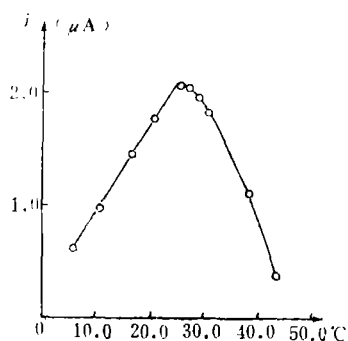


图 7 温度对钨催化电流的影响

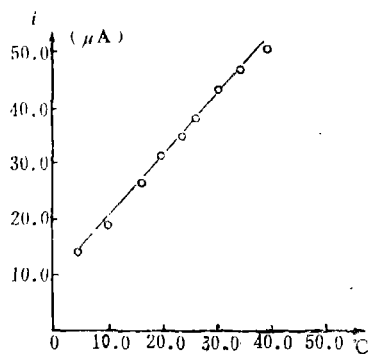


图 8 温度对钼催化电流的影响

(四) 共存离子的影响

我们根据海水中的组份, 以陈海水作试液^[1], 依次进行海水中可能存在的微量盐类的影响试验, 发现 As (IV) 的量超过钨量 10 倍时即干扰测定, 天然海水中砷量虽大于钨量数十倍, 而其主要以 As (V) 形态存在, 所以不影响钨的测定, 锡量超过钨量 200 倍以上, 对测定亦有影响, 而天然海水中通常锡量约为钨量数十倍, 超过 200 倍以上为罕见的。此外, 如上所述氯度对钨的催化电流虽有一定影响, 但不是十分显著, 因此对于氯度变化较大的海水试样, 采用标准加入法测定仍可得到满意的结果。其它常见离子对钨的测定均未发现有明显干扰。试验中还发现超过钼量 40 倍的锡, 将使其极谱波高下降, 而在天然海水中, 钼量往往大于锡量 2—3 倍, 只有个别近岸海水因受陆地影响, 才应考虑这些干扰因素。此外, 尚未见其它离子的干扰。

(五) 钨、钼浓度与催化电流的关系

于 50 毫升聚乙烯烧杯中分别加入 1.5 M 盐酸 1 毫升, 二苯羟乙酸 2 毫升, 30% 氯化钠溶液 2

毫升, 分别配成不同量的钨、钼标准试液, 按分析步骤进行测定, 绘得浓度与催化电流关系曲线于图9和图10.

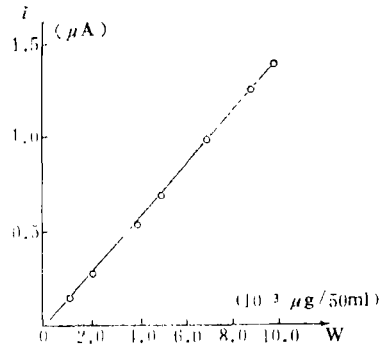


图9 钨浓度与电流关系

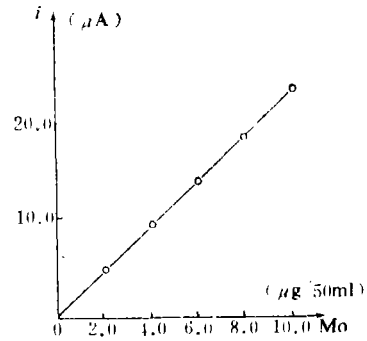


图10 钼浓度与电流关系

(六) 回收率试验

表2 钨的回收率试验

海水原含量(ng)	107.0	107.0	107.0	107.0	107.0	107.0
加入钨量(ng)	40.0	60.0	100.0	300.0	700.0	1000.0
测得总钨量(ng)	145.0	167.0	217.0	397.0	837.0	1107.0
回收钨量(ng)	38.0	60.0	110.0	290.0	730.0	1000.0
回收率(%)	95	100	110	97	104	100

表3 钼的回收率试验

海水原含量(μg)	0.605	0.605	0.605	0.605	0.605	0.605
加入钼量(μg)	0.100	0.200	0.400	0.600	1.000	2.000
测得总钼量(μg)	0.704	0.805	1.012	1.204	1.604	2.640
回收钼量(μg)	0.099	0.200	0.407	0.599	0.999	2.035
回收率(%)	99.0	100	102	99.8	99.9	102

在天然海水中, 加入不同量的钨、钼, 然后按分析步骤进行测定, 其结果列于表 2 和表 3.

二、试样分析方法及结果

(一) 海水中钨、钼连续测定步骤

1. 钨的测定

准确移取经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔过滤膜的海水47毫升于50毫升聚乙烯烧杯中, 加入 $0.005M$ 二苯羟乙酸2毫升及 $2M$ 盐酸1毫升, 摇匀后, 分取25毫升于密封电解池中(图1), 置于超级恒温水浴的外循环恒温槽内, 启动恒温器水泵, 同时通入高纯氮气三分钟, 调节仪器的原点电位为 -0.9 伏, 进行导数波测定, 以标准加入法计算钨的含量.

2. 钼的测定

在测过钨的试液中, 加入饱和氯酸钾溶液10毫升, 充分摇匀, 将电解池同上手续恒

表 4 钼的分析结果及精密度

海水编号	分析结果(mg/l)	标准偏差	变动系数	备注
1	0.0101	0.0002	1.9%	近海海水
2	0.0108	0.0002	1.8%	近海海水
3	0.0114	0.0001	0.9%	沿岸海水
4	0.0117	0.0001	0.9%	沿岸海水
5	0.0129	0.0001	0.8%	标准海水

表 5 钨的分析结果及精密度

海水编号	分析结果($\mu\text{g/l}$)	标准偏差	变动系数	备注
1	0.059	0.0010	1.7%	近海海水
2	0.057	0.0005	0.9%	近海海水
3	0.080	0.0028	3.5%	沿岸海水
4	0.087	0.0030	3.4%	沿岸海水
5	0.107	0.0023	2.1%	标准海水

温，并通氮三分钟后，于原点电位-1.0伏作常规极谱图。同样用标准加入法计算钼的含量。

由于各取样点海水的氯度及其它组分可能不尽相同，在实际试样分析中，以标准加入法测的结果为佳。

(二) 分析结果及精密度

取海水试样按分析步骤分别进行六次平行试验，结果见表4和表5。

三、讨 论

1. 本文首次提出不经任何分离手续连续测定海水中痕量钨、钼的分析方法。综合国内外文献报道，尚未见可直接用于海水中钨的测定的灵敏方法。因此，本分析方法十分快速简便，所用试剂很少，这有利于降低空白值。我们曾试验证明：试剂中引进的钨、钼是不可忽视的。

2. 由于海水中钨的含量甚微，我们发现在分析过程中所用的容器系影响分析结果稳定性和准确度的关键之一。玻璃器皿引起的玷污或被吸附较为明显，采用有机玻璃和聚乙烯器皿则效果较好。

3. 海水分析结果均扣除空白值后而得。空白值的确定，系按底液条件配制后测定，取三次测定的平均值。若试剂重新配制，应重新确定空白值。我们综阅已有文献记载，海水中钨的分析方法，载今为止无不需用大体积的海水预浓集后才可测定，而对试剂的空白值问题多未加以讨论，因此，这样能否反映出海水中钨的实际含量是值得探讨与商榷的。

4. 本文分析方法亦可适用于某些地表水或地下水中钨、钼的连续测定。

参 考 文 献

- [1] Bardet, J., Tchakirian, A., and Langrange, R., *Compt. Rend.*, **206**(1938), 450; *Cf. C. A.*, **32**(1938), 2864³.
- [2] Ishibashi, M., Shigemitsu, T. and Nakagawa, Y., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **32**(1954), 199.
- [3] Chan, K.M. and Riley, J.P., *Anal. Chim. Acta*, **39**(1967), 103.
- [4] Kawabuchi, K. and Kuroda, R., *Anal. Chim. Acta*, **46**(1969), 23.
- [5] Sloot, H.A.v.d., Wals, G.D. and Das, H.A., *Anal. Chim. Acta*, **90**(1977), 193.
- [6] 安婉如, 林家骥, 分析化学, **9**(1981), 3: 263.
- [7] 陈国珍, 化学通报, 1976, 159.
- [8] Riley, J.P. and SKirrow, G., *Chemical Oceanography*, London and New York, 1975, 2nd, ed., Vol.3, 372.
- [9] 顾宏祺, 刘明星等, 海洋与湖沼, **12**(1981), 427.