

基体改进效应石墨炉原子 吸收法测定海水中钼

黄素梅 蔡怒潮 张贤玥 吴金章 林 峰

(厦门大学海洋系)

摘 要

本文提出EDTA铵盐为基体改进剂,石墨炉原子吸收法直接测定海水中痕量钼的方法。EDTA铵盐有效地降低钼的原子化温度,增大测定钼的灵敏度,消除海水基体及微量元素干扰。用标准曲线法计算钼含量,检测限为 $0.69\mu\text{g}/\text{l}$,相对标准偏差为2.5%,回收率为94.3%。

海水中钼是海洋植物与藻类生长繁殖必不可少的七种微量营养元素之一,其主要存在形式为 MoO_4^{2-} 。Head^[1]测得沿岸水及河口中钼的浓度为 $9-13\mu\text{g}/\text{l}$ 。海水中钼的分析一般采用共沉淀^[2-4]、溶剂萃取^[5-7]、离子交换^[8]和活性炭吸附^[9-10]等方法预分离富集,继用分光光度法^[2-3]、火焰原子吸收法^[5-6,8]或无火焰原子吸收法^[7]、中子活化法^[1,10]等测定。但这些分离方法操作冗长费时,需用种种超纯试剂,难免引入沾污或导致待测组分损失。Nakahara等^[11]在含 NaCl , KCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 和 CaCl_2 等五种组分的人工海水中,以选择挥发法直接测定其中ppb级钼,精密度为10%,未见报告回收率和检测限。基体改进效应石墨炉原子吸收法未见应用于海水中钼的测定,本文探索了多种基体改进剂,其中 $0.3\text{mol}/\text{l}$ 硝酸,钼的回收率仅60%, 0.1% 硝酸铵回收率不稳定, NH_4NO_3 易使石墨管表面性质变坏,而有机试剂以EDTA铵盐效果最好。本文建立直接测定海水中钼的方法,用标准曲线法测定,检测限为 $0.69\mu\text{g}/\text{l}$,精密度2.5%,回收率94.3%,对厦门海区海水中钼的测定结果,符合河口海区的含量范围。

一、实验部分

(一) 试剂

高纯水:电阻率大于 $10\text{M}\Omega\text{-cm}$ 的去离子水用石英蒸馏器提纯。配制试剂时应现提纯现配。

钼标准溶液: 准确称取一定量钼酸铵(优级纯), 溶于高纯水中, 配成 $1000\mu\text{g Mo/ml}$ 的标准贮备液, 溶液逐级稀释到所需浓度。

5%EDTA铵盐水溶液: 用 5mol/l 高纯铵水和分析纯乙二氨四乙酸制备, 重结晶提纯。

高纯盐酸及氨水: 分别以浓盐酸(优质纯)和浓氨水(分析纯)用等温蒸馏提纯。

(二) 仪 器

Varian AA-475 ABD型原子吸收分光光度计, CRA-90碳棒原子化器, 9176型记录仪, 钼空心阴极灯。

表1 仪器最佳参数*

分析线 波 长 nm	光谱 通带 nm	灯电流 mA	干 燥 温度/时间 °C/s	灰 化 温度/时间 °C/s	原 子 化 温度/时间 °C/s	升温 速率 °C/s	进样 体积 μl	氩 气 流 量 l/min	背景 校正
313.3	0.5	5	100/60	1200/25	5200/3	800	10	4.0	氬灯

*表中系测定含0.5%EDTA铵盐的钼标准溶液的参数, 测定海水中钼, 干燥循环时间为90s, 灰化时间为40s。

二、结果与讨论

(一) EDTA铵盐改进基体的效应

本文考查了APDC、NaDDC、8-羟基喹啉和乙基黄原酸钾这些在弱酸性介质中能与钼形成螯合物的试剂, 实验结果都没增加钼的吸收或降低钼的原子化温度。相反, EDTA铵盐不与钼形成螯合物, 既能促进钼在较低温度下原子化, 又有增感效应, 是个较理想的基体改进剂。

图1表明含0.5%EDTA铵盐的钼标准溶液, 在 2000°C 开始出现钼原子吸收讯号(0.013A), 比单纯钼标准溶液降低 200°C 。在同一温度下, 曲线1的吸光度均比曲线2高, 在 2500°C 前者为后者的1.5倍。钼的原子化温度为 2700°C , EDTA铵盐存在下可选择 2500°C 。

原子吸收峰的高低和位置取决于气态原子生成的时间 σ_1 及其在分析体积中平均停留时间 σ_2 之比。EDTA铵盐存在下加速了待测组分的蒸发速率而减小 σ_1 , 另一方面EDTA铵盐热分解形成的气氛有助于增大钼原子的 σ_2 , 结果 σ_1/σ_2 比值变小, 从而提高灵敏度, 峰高出现的时间提前, 降低了原子化温度。用EDTA铵盐为基体改进剂, 易挥发组分如NaCl, KCl等被铵离子置换为 NH_4Cl , 500°C 便除去, 钠、钾形成相应的氧化物; 挥发温度较高的氯化物, 如 CaCl_2 , BaCl_2 , FeCl_3 等等, 虽然这些阳离子对氯亲和力较大, 但与EDTA形成的螯合物更稳定, 结果氯也以 NH_4Cl 形式挥发, 螯合物加热转化为氧化物。另一方面 MoO_4^{2-} 能与多数金属离子形成难溶盐, 其中有的是难解离或熔点高的盐类, 因而影响钼的原

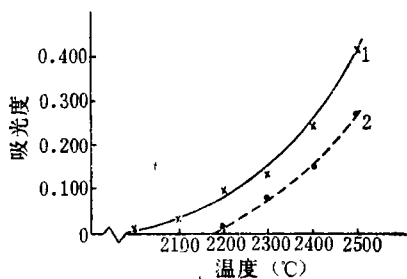


图1 钼在不同原子化温度的吸光度
曲线1为含0.5%EDTA铵盐的钼标准溶液；曲线2为钼标准溶液。以上两种溶液含钼量均为20μg/l。

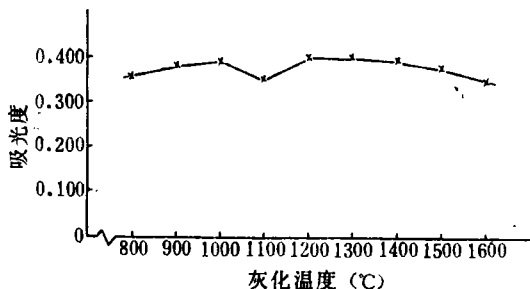


图2 灰化温度对海水中钼吸光度的影响
(海水水样在0.5%EDTA铵盐溶液中)

子化程度，EDTA与干扰金属离子形成稳定的螯合物而释放出 MoO_4^{2-} ，起了释放剂的作用。

加EDTA铵盐于海水试样，其灰化曲线如图2。在1200°C灰化40秒，消除海水基体干扰效果最好，氘灯可完全扣除背景吸收，钼的吸光度最大，加入钼标准溶液，其回收率达94.3%。

在1100°C最有利于形成碳化钼，故在此温度下灰化，钼的吸光度显著偏低。

EDTA铵盐浓度的选择：取0.3—0.69%浓度范围，分别测定三个海水水样，试验结果钼吸收讯号无明显改变，故浓度选0.5%。

(二) 提高钼灵敏度的探讨

1. 溶液pH的影响：EDTA铵盐存在下，测定Mo的灵敏度与pH有关。图3表明在盐酸介质中钼相对吸收率随着酸度的提高而提高，而在硝酸介质则几无变化。EDTA与海水中某些金属离子络合析出 H^+ 而提高酸度，EDTA铵盐溶液具有缓冲作用，海水试样在0.5%EDTA铵盐溶液中pH为4，在此酸度下钼相对吸收率（118%）最接近钼标准溶液的相对吸收率（118.7%）， $pH < 3$ 有形成白色沉淀的危险，因此海水试样和标准溶液的酸度都选

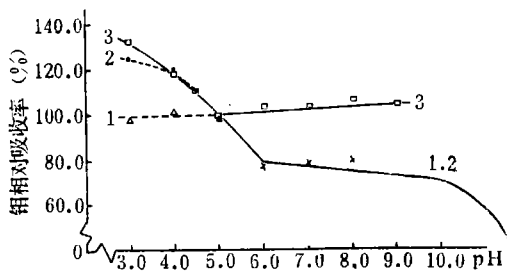


图3 酸度对钼吸收率的影响

曲线1, 2为含0.5%EDTA铵盐的钼标准溶液。pH为3—5时，△虚线为硝酸介质，·虚线为酸盐介质；pH 5为—10时，为氨水介质。曲线3含0.5%EDTA铵盐的海水试液，pH为3—4时，为盐酸介质；pH为4—9时，为氨水介质。

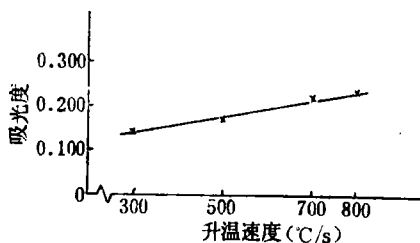


图4 升温速度对钼吸光度的影响
(钼在0.5%EDTA铵盐溶液中)

pH=4.0±0.1.

2. 升温速率: 钼这类难挥发元素, 原子吸收讯号随着升温速率升高而增大, 试验结果如图4. 据图4可知, 若用更高升温速率可望进一步提高灵敏度.

3. 保护气体: 保护气体采用氩气, 钼的吸光度比氮气增大25%.

4. 石墨炉表面状态: 用热解涂层石墨管, 在2500℃进行钼原子化多次后, 钼灵敏度下降, 重现性变差, 管寿命缩短, 我们将石墨管涂钼, 生成钼的氧化物和碳化物层, 其热稳定性好, 改变了石墨管的表面性质, 结果钼的吸光度比没有涂钼提高25%, 而且改善了上述存在问题.

(三) 海水中共存组份的干扰与消除

结果说明(见表2)绝大多数有干扰的组分, 当加入0.5%EDTA铵盐都能消除, 但Na₂SO₄除外. Nakahara等人^[11]指出CaCl₂可消除Na₂SO₄的干扰. 海水常量组分保持恒比关系, 我们认为可互相补偿干扰, 因此用比较接近海水基体组成的McClendon 等人的人工海水配方, 加入钼20μg/l及EDTA 铵盐使其浓度为0.5%, 测得钼回收率为91.9%, 海水样品钼的回收率为94.3%, 可见EDTA铵盐能有效地消除海水中常量和微量组分的干扰.

表2 共存组分的干扰与消除

共存 组分	加 入 形 式	加入量 (μg/l)	钼相对吸收率		共存 组分	加 入 形 式	加入量 (μg/l)	钼相对吸收率	
			A	B				A	B
Ag	AgNO ₃	0.8	101		Ni	NiCl ₂	1.0	72.4	93.3
Al	Al(NO ₃) ₃	20.0*	100		Pb	Pb(NO ₃) ₂	1.0	80.7	91.8
Ba	BaCl ₂	90.0	119	104	V	NaVO ₃	7.0		100
Bi	Bi(NO ₃) ₃	0.04*	98.7		W	Na ₂ WO ₄	0.2*		107
Cd	Cd(NO ₃) ₂	0.06	92.8		Zn	Zn(NO ₃) ₂	21	80.0	98.8
Co	Co(NO ₃) ₂	1.35	95.6		Br	KBr	129.2×10 ³ *	137	106
Cr	Cr(NO ₃) ₃	5.0*	89.9		Ca	CaCl ₂	400×10 ³	113	102
Cu	CuSO ₄	10.0	96.0		Cl	NaCl	1898×10 ⁵		107
Fe	FeCl ₃	20.0	80.4	103	Mg	MgCl ₂	1272×10 ³	72.4	101
I	NaI	61.0	90.0		SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2648×10 ³	61.5	80.3
La	La(NO ₃) ₃	0.6*	93.8		Sr	SrCl ₂	26.6×10 ³ *	95.8	
Mn	MnCl	10.0	127	94.5					

表中A为钼标准溶液; B为含0.5%EDTA铵盐钼标准溶液. 表中加入量一般是按有关组分在海水中最高浓度; 带*者为最高浓度的2倍.

(四) 回收率、精密度和检测限的测定

1. 回收率

表3 回收率试验

加入量($\mu\text{g/l}$)	回 收 率(%)	平均回收率 (%)	相对标准偏差(%)
10.0	88.0 91.2 90.0 95.5	91.2	3.5
20.0	94.8 91.6 97.7 93.1	94.3	2.8

2. 精密度

表4 精密度试验

分析序号	1	2	3	4	5	6	平均值($\mu\text{g Mo/l}$)	相对标准偏差(%)
测得量($\mu\text{g Mo/l}$)	7.2	7.3	7.6	7.2	7.3	7.6	7.4	2.5

3. 按海水分析步骤,使用同样器皿和试剂,以高纯水代替海水,平行测定10次,按下式计算检测限:

检测限 = 平均空白值 + $3 \times$ 平均空白值的标准偏差。

实验结果为 $0.69\mu\text{g/l}$ 。

(五) 海水中钼的测定

在测定条件下,标准溶液与海水试液钼的吸收率几乎相等,因此可用标准曲线法计算海水中钼含量。图5标准曲线,灵敏度为 0.20ng/ml/1\% 。

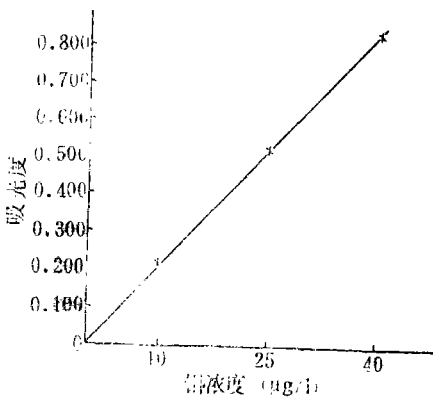


图5 钼标准曲线

(钼在0.5%EDTA铵盐溶液中)

溶解态钼的测定:水样采集于聚乙烯瓶中,尽快用 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤。取 1.0ml 5%EDTA 铵盐溶液于 10ml 石英容量瓶中,加过滤后海水样品稀释到刻度,摇匀,用热解除层石墨管涂钼后,按表1参数测定钼吸光度,记录峰高值,根据钼标准曲线,求出海水中钼含量。

海水水样在0.5%EDTA 铵盐溶液中 pH 为 4 ± 0.1 ,若 pH 超出此范围,可用高纯 1mol/l 盐酸或 1mol/l 氨水调节。海水盐分高,为避免干燥时喷溅,干燥起始温度约 $60-70^\circ\text{C}$,然后缓慢升温,在 100°C 维持45秒,干燥循环共90秒。

三、结 论

EDTA铵盐是原子吸收法测定海水中钼的良好基体改进剂，既能降低钼的原子化温度，增强钼吸收讯号，又能消除基体和微量元素的干扰，EDTA与大多数金属离子形成螯合物，释放出 MoO_4^{2-} ，起了多种作用，此规律预计有广泛应用前景。检测限好，灵敏精确，海水试样不必稀释，可直接用标准曲线计算钼含量。操作简便，使用试剂种类少，减少沾污来源。取样量少，约10ml，这对于样品来源少的，意义更大。分析快速，测定一个样品只须数分钟。本方法可用于海洋现场大量样品常规分析。

参 考 文 献

- [1] Head, P.C. and Burton, J.D., Molybdenum in some ocean and estuarine waters, *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **50**(1970), 439.
- [2] Chan, K.M. and Riley, J. P., The determination of molybdenum in natural waters, silicates and biological materials, *Anal. Chim. Acta*, **36**(1966), 220.
- [3] Kim, Y.S. and Zeitlin, H., The determination of molybdenum in sea water, *Limnol. Oceanog.*, **13**(1968), 534.
- [4] Kulathilake, A. I. and Chatt, A., Determination of molybdenum in sea and estuarine water with β -naphthoin oxime and neutron activation analysis, *Anal. Chem.*, **52**(1980), 828.
- [5] Bone, K. M. and Hibbert, W.D., Solvent extraction with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate and 2, 6-dimethyl-4-heptanone for the determination of trace metals in effluent and natural waters, *Anal. Chim. Acta*, **107**(1979), 219.
- [6] 赤間美文・中井敏夫・河村文一，チーベンゾイルー3ーメチルー1ーフェニルー5ーピテゾロンを用いる海水モリブデンの溶媒抽出～原子吸光分析，日本海水学会誌，**33**(1979)180.
- [7] Monien, H., Bovenkerk, R., Kringe, K.P. and Rath, D., Zur Bestimmung von molybden in meerwasser mit verschie denen methoden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **300**(1980), 363.
- [8] Miguel Temero and Ignacio Gracia, Determination of trace amounts of molybdenum in natural waters by solvent extraction-atomic absorption spectrometry after chelating ion-exchange pre-concentration, *The Analyst*, **108**(1983), 310.
- [9] Vander Sloot, H. A, Wals, G. D. and Das, H. A., The determination of molybdenum and tungsten in sea and surface water, *Anal. Chim. Acta*, **90**(1977), 193.
- [10] Heuss, E. and Liesser, K.H., Separation of trace elements from sea water by absorption and their determination by neutron-activation analysis, *J. Radioanal. Chem.*, **50**(1979), 289.
- [11] Nakahara, T. and Chakrabarti, C. L., Direct determination of traces of molybdenum in synthetic sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization and select volatilization of the salt matrix, *Anal. Chem. Acta*, **104**(1979), 99.
- [12] 陈国珍主编，海水分析化学，科学出版社，1965，399.