

无焰原子吸收分光光度法测定水系中的 铍、锑、钼、钒、钴、镍、镉

中国科学院吉林应用化学研究所

摘 要

本文介绍用石墨炉原子化器无焰原子吸收分光光度法对水系中微量铍锑钼钒钴镍镉等七个金属元素的直接测定方法。用微量注射器将 20 或 100 微升样品溶液注入石墨管中,经干燥、灰化和原子化后,在吸收线记录吸收信号,用校正曲线法求出其浓度。本文还讨论了某些共存元素的干扰及其抑制方法,并测定方法的灵敏度、精密度和准确度。方法简单快速,为水中微量金属元素的直接测定提供了较好的方法。

铍、锑、钼、钒、钴、镍、镉等金属元素对人体健康有一定危害,因此建立微量金属元素快速灵敏的分析方法,检测和研究它们对环境分析中的含量,对保护环境、造福人民有着极为重要的意义。

近年来,在环境分析中广泛采用了原子吸收分析方法,Ediger^[1]还对原子吸收光谱用于水份分析写过评论。但由于火焰原子吸收法灵敏度远远达不到水质标准的要求,为了提高灵敏度,无焰原子吸收法得到了新的应用,其中石墨炉原子化器已成为分析水及矿石中痕量金属元素的有效方法。^[2-9]实验证明,石墨炉原子化器以其灵敏度高、选择性好、抗干扰性强等优点,已普遍用于环境分析中。

一、仪器及试剂

1. 仪器:

Perkin-Elmer 403 型双光束原子吸收分光光度计。

空心阴极灯

56 型记录器

仪器条件见表 1。

2. 试剂:

铍的标准溶液:准确称取 1.964 克 BeSO_4 溶于去离子水中,加入 1% H_2SO_4 后,再用去离子水稀释至 100 毫升,其浓度为 1 毫克/毫升铍。

锑的标准溶液:准确称取 0.1 克金属锑溶于 3 毫升浓盐酸和 1 毫升浓硝酸中,用去离子水稀释至 100 毫升,其浓度为 1 毫克/毫升锑。

钼的标准溶液:准确称取 1.840 克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (保证试剂),溶于 1% 的氨水(优级纯)中,以石英蒸馏水稀释至 1 升,其浓度为 1 毫克/毫升钼。

钒的标准溶液:准确称取 0.23 克 NH_4VO_3 溶于 4 毫升 1:1 盐酸中,用去离子水稀释至 100 毫升,其浓度为 1 毫克/毫升钒。

钴的标准溶液:准确称取 1 克金属钴

表 1 仪器条件

工作条件 \ 元 素	Be	Sb	Mo	V	Co	Ni	Cd
波 长 ($\text{\AA}$)	2349	2175	3133	3183	2407	2320	2288
光谱通带($\text{\AA}$)	7	2	7	7	2	2	7
氮气流量(升/分)	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
干 燥 温 度 $^{\circ}\text{C}$ (时间·秒)	100	100	100	100	100	100	100
	(30)	(30)	(30)	(30)	(30)	(30)	(30)
灰 化 温 度 $^{\circ}\text{C}$ (时间·秒)	1100	1000	1800	1600	1200	1000	350
	(30)	(30)	(30)	(30)	(30)	(30)	(60)
原子化温度 $^{\circ}\text{C}$ (时间·秒)	2500	2300	2500	2500	2500	2500	1500
	(5)	(6)	(20)	(20)	(10)	(10)	(5)
烧 尽 温 度 $^{\circ}\text{C}$ (时间·秒)	2500	2400	—	—	—	—	2300
	(5)	(7)					(5)
原子化阶段气体流动方式	停气	停气	不停气	不停气	停气	不停气	停气
氘灯扣背景	—	—	—	—	—	—	扣背景

(纯度 99.98%)溶于 20 毫升 1:1 盐酸(超纯工艺用)中,以石英蒸馏水稀释至 1 升,其浓度为 1 毫克/毫升钴。

镍的标准溶液: 准确称取 0.1 克金属镍溶于 20 毫升 5M HNO_3 中,用去离子水稀释至 100 毫升,其浓度为 1 毫克/毫升镍。

镉的标准溶液: 准确称取氧化镉(光谱纯) 1.1422 克溶于 10 毫升 1:1 的盐酸(超纯工艺用)中,以石英蒸馏水稀释至 1 升,其浓度为 1 毫克/毫升镉。

工作时再将上述溶液稀释到所需浓度。
所用试剂为保证试剂,水为去离子水。

二、实 验 部 分

1. 工作条件的选择

(1) 干燥温度 在火焰原子吸收光谱中,试样溶液在很短的时间内即完成干燥、灰化和原子化三个步骤,而在石墨炉原子吸收光谱中,干燥、灰化和原子化是在较长的时间内分三个步骤按顺序进行的,各步骤的加热温度和加热时间直接影响着被测元素的灵敏

度,当试样溶液加入石墨管后,首先要选择合适的干燥温度和时间,使试样溶液蒸干并避免溅射造成损失,本试验中各个元素的干燥温度均为 100°C ,干燥时间为 30 秒。

(2) 灰化温度 灰化阶段是使分析试样中的基体及其伴随物受热分解,避免原子化阶段产生非特征吸收而干扰分析元素,合适的灰化温度应该是使基体及其伴随物全部或大部除去,而分析元素却不受损失的最高温度,图 1 为各个元素的灰化温度与吸光度的关系,由图可见铍、锑、钼、钒、钴、镍、镉的灰化温度分别为 1200、1000、1800、1600、1200、1000、 310°C 时较合适,但实际实验时,镉的灰化温度采用 350°C ,其原因见镁对镉的干扰,除镉的灰化时间为 60 秒外,其它元素的灰化时间均为 30 秒。

(3) 原子化温度 是使分析元素分解成原子的必要条件,因此它对吸收信号的高度有着严重影响。通常,最佳的原子化温度应该是吸收信号最高和石墨管损耗最小的温度,各个元素的原子化温度与吸光度的关系

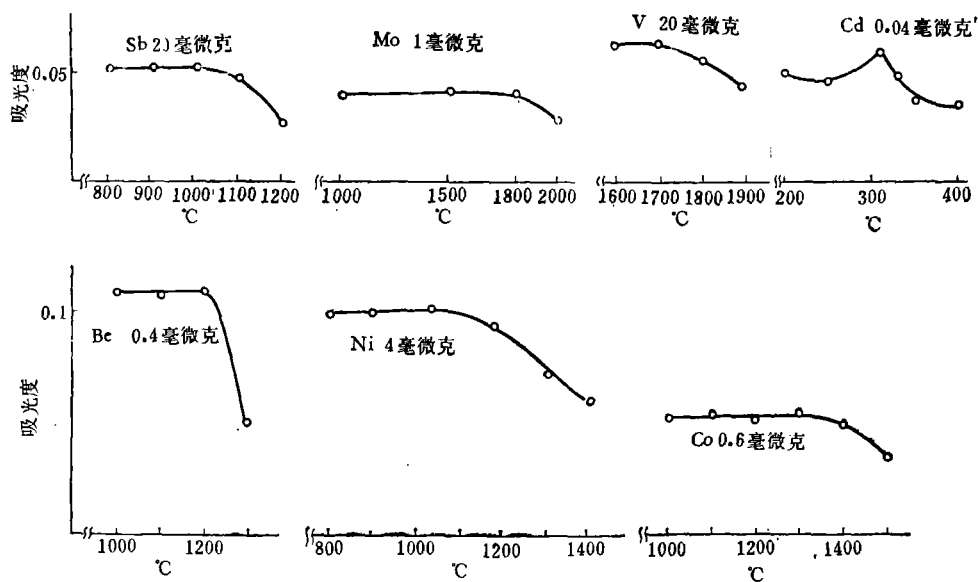


图1 灰化温度与吸光度的关系

见图2, 由图可见, 铍、锑、钼、钒、钴、镍、镉的最佳原子化温度分别为2500、2300、2500、2500、2500、2500、1500°C, 原子化时间分别为5、6、20、20、10、10、5秒。

对于铍、锑、镉, 原子化后用较高的温度烧尽, 可以除去残余的基体及消除记忆效应。

(4) 惰性气体 使用惰性气体的目的是为了保护石墨管并延长其使用寿命, 以及清扫石墨管, 将灰化和原子化阶段产生的物质

吹离石墨管。本试验用氮气作清扫气体, 流量为1.75升/分, 对于铍、锑、镉、钴惰性气体的流量对分析灵敏度有明显影响, 因此在原子化阶段停止氮气流动可以使灵敏度提高2—8倍(见图3)。

2. 酸度试验

为了使水样中的金属量稳定, 常常在取水样的同时加入一定量的稀酸, 本文仅就盐酸、硝酸和硫酸对锑、钼、钒、钴、镍、镉及硫酸

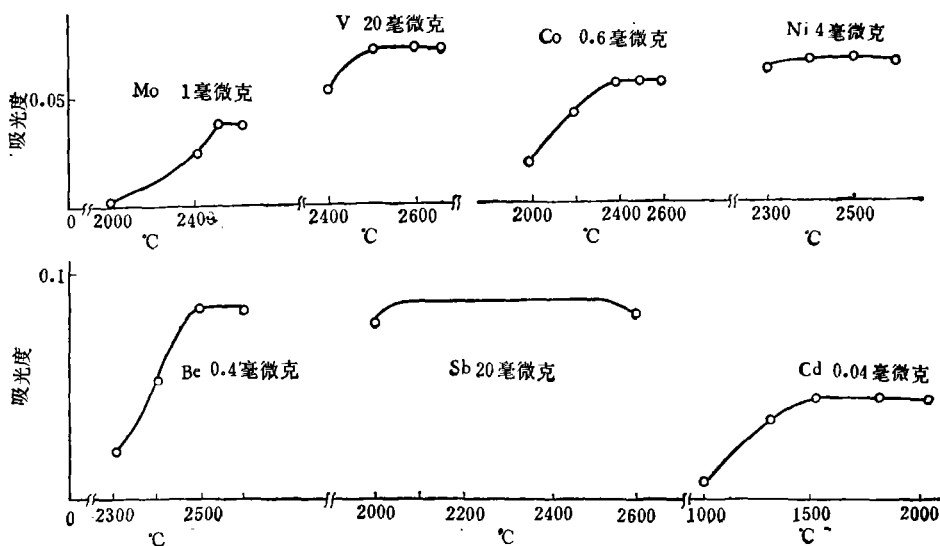


图2 原子化温度与吸光度的关系

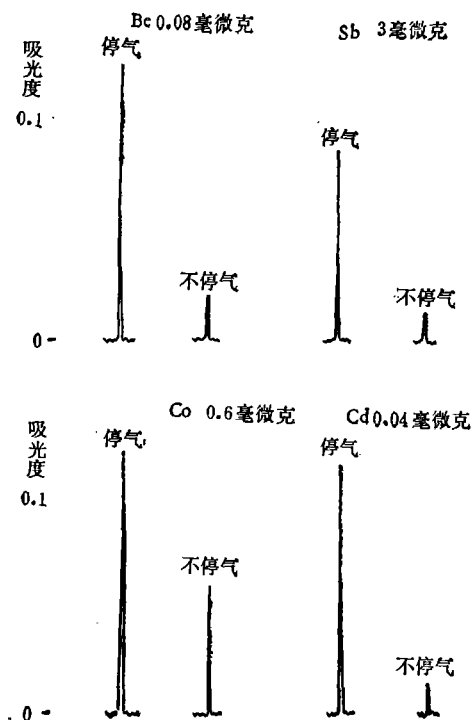


图3 原子化阶段氮气停止和不停止的比较

对铍的影响进行了试验,发现0—2N的硝酸、硫酸对铍、钼、钒、钴、镍、镉无影响,0—2N的盐酸对铍、钼、钒、钴、镍亦无影响,而对镉则有影响,如图4中曲线a所示。盐酸酸度大于0.5N时镉的吸光度增加,盐酸酸度大于2N时镉的吸光度稍有下降。硫酸的存在使

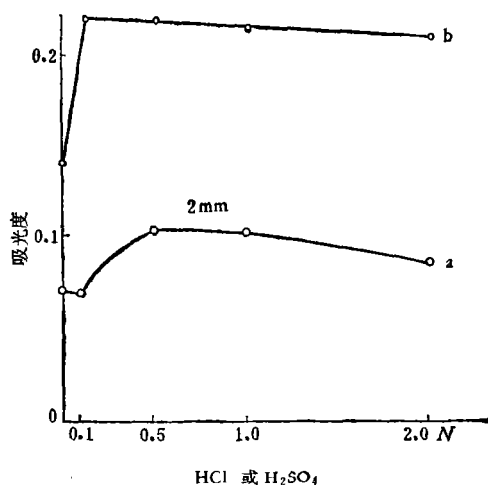


图4 酸度试验

a. 盐酸对镉的影响 b. 硫酸对镉的影响

铍的吸光度明显增强,结果见图4中曲线b。

3. 金属离子的影响及其消除方法

水系统中含量较高的元素为钾、钠、钙、镁,其次为铁。本文仅就这几个元素讨论其干扰,并找出消除的方法。

(1) 镁对镉的干扰及其抑制方法 当镁浓度为被测元素镉浓度的几万倍时,发现镁使镉的吸光度下降,干扰情况见图5,我们采用较高的灰化温度(宁可稍牺牲灵敏度)和较长的灰化时间,消除了镁对镉的影响。

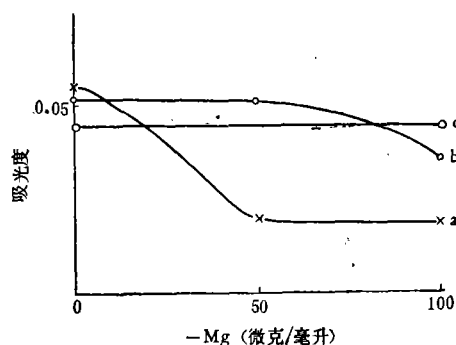


图5 镁对镉的干扰及其抑制(镉0.04毫克)

- a. 灰化温度 310℃ 灰化时间 30 秒
- b. 灰化温度 350℃ 灰化时间 30 秒
- c. 灰化温度 350℃ 灰化时间 60 秒

(2) 钠对镉的干扰及其抑制方法 分析镉时分子吸收影响很严重,其中主要是 NaCl 分子吸收的影响,本试验在吸收线 228.8 毫微米测定了吸光度(见图6曲线a),又在非

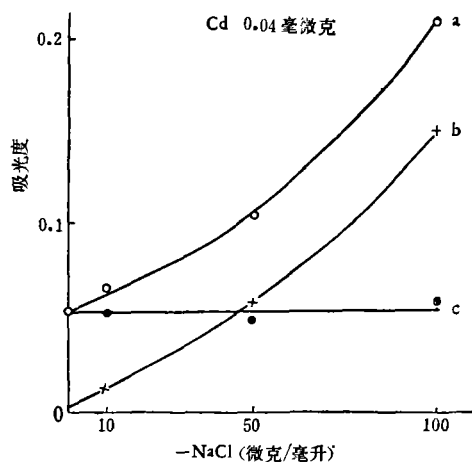


图6 NaCl 分子吸收对镉的影响

吸收线 226.5 毫微米测定了分子吸收值(见图 6 曲线 b), 二者之差(图 6 曲线 c) 为镉的原子吸收值, 加氘灯扣除背景与用氘灯改正器扣除背景得到的结果是一致的。

(3) 钙对铍的干扰及其抑制方法 200 ppm 的钙共存时, 几乎可使 0.01ppm 的铍吸光度降低 50%。由于 H₂SO₄ 的存在使铍的吸光度有增强的作用, 加入 1% 或 3% 的 H₂SO₄ 可以消除钙对铍的抑制, 结果见图 7。

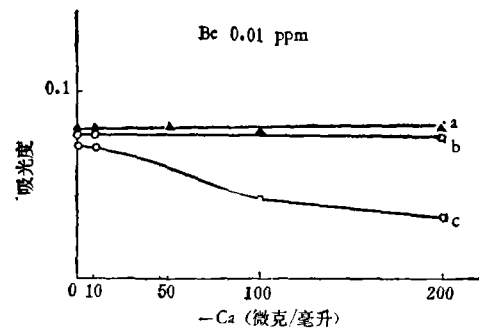


图 7 钙对铍的抑制及其消除

a. 加 1% H₂SO₄, b. 加 3% H₂SO₄, c. 不加

4. 灵敏度、精密度和准确度

图 8 为七个被分析元素用表 1 条件得到

表 2 方法的灵敏度精密度和准确度

元 素	Be	Sb	Mo	V	Co	Ni	Cd
灵敏度 (毫微克)	0.003	0.12	0.3	0.8	0.07	0.18	0.004
变动系数 (%)	4.0	3.0	1.2	4.2	0.3	4.2	4.1

表 3 方法的准确度

元素	样品中含量 (毫微克)	加入量 (毫微克)	测得总量 (毫微克)	回收率 (%)
铍	0.006	0.02	0.026	100
锑	0.2	0.4	0.6	100
钼	—	2.0	1.96	98
钒	—	5.0	5.2	104
钴	3.0	3.0	5.9	97
镍	0.62	2.0	2.66	102
镉	0.013	0.008	0.022	110

的校正曲线, 它们的绝对灵敏度(给出 1% 吸收信号的重量)见表 2。

为了检验方法的重现性, 在水样中加入适当量的标准溶液, 使其吸光度在 0.06—0.1 之间, 作 11 次重复测量计算变动系数, 变动系数结果见表 2, 方法的准确度见表 3。

表 4 分析结果

含量(毫克/升) 元素		铍	锑	钼	钒	钴	镍	镉
取样点(编号)								
甲左		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.003	0.12	<0.0003
甲中		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.004	0.05	<0.0003
甲右		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.004	0.13	<0.0003
乙		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.004	0.08	<0.0003
丙		0.0003	<0.025	<0.03	<0.1	0.004	0.07	<0.0003
丁		0.0007	<0.025	<0.03	<0.1	0.011	0.05	<0.0003
戊左		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.006	0.11	0.0003
戊中		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.004	<0.05	<0.0003
戊右		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.007	<0.05	0.0005
己左		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.004	0.15	0.0003
己中		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.004	0.14	<0.0003
己右		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.006	0.14	0.0004
庚左		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.006	0.13	<0.0003
庚中		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.004	0.06	<0.0003
庚右		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.004	<0.05	<0.0003
辛左		0.0004	<0.025	<0.03	<0.1	0.006	<0.05	<0.0003
辛中		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.005	<0.05	0.0003
辛右		<0.0002	<0.025	<0.03	<0.1	0.004	<0.05	<0.0003

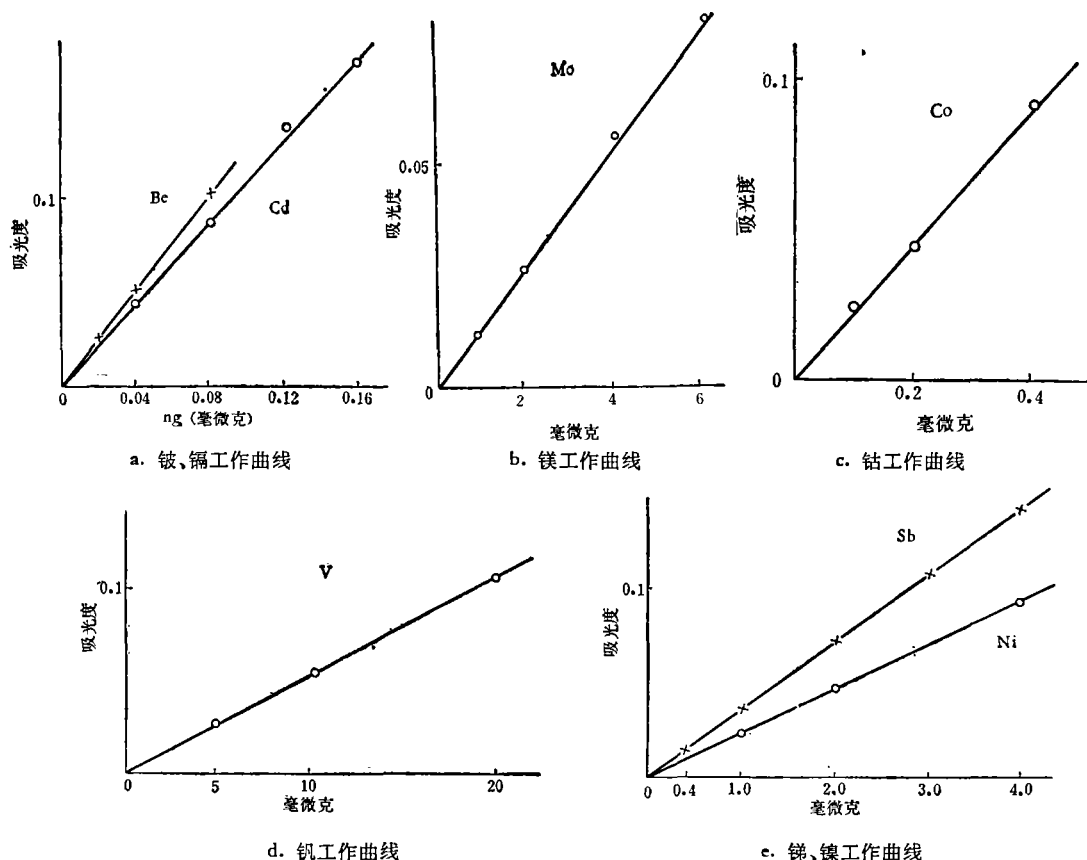


图8 工作曲线

5. 分析结果

(1) 测定铍时对所水样的处理 准备若干个10毫升的容量瓶,向每个容量瓶中加入0.2毫升(1:1) H_2SO_4 ,用需要分析的水样稀释到刻度后摇匀,再用微量注射器取20微升注入石墨管,经干燥灰化、原子化后进行原子吸收测量,在记录器上记录吸收信号,得到铍的分析结果列于表3。

(2) 测定水样中的锑、钒、镍、镉、钼及钴时,用微量注射器分别将20微升及100微升水样注入石墨管,经干燥、灰化、原子化后,进行原子吸收测量,在记录器上记录吸收信号,得到的分析结果列于表4。

三、结 论

1. 石墨炉原子化器无焰原子吸收分光光度法,可用于水系中铍、锑、钼、钒、钴、镍、镉

等七个微量元素的直接测定。

2. 该方法具有简单、快速、灵敏度高、选择性好、抗干扰性能强等优点。

参 考 资 料

- [1] Ediger, R. D., *Atm. Abs. Newsletter*, **12**, 151 (1973).
- [2] 安田诚二、垣山仁夫, *分析化学*, **23**, 406 (1974).
- [3] Henning, S., Jackson, T. L., *Atm. Abs. Newsletter*, **12**, 100 (1973).
- [4] Muzzarelli, R. A., Rocchetti, *Talanta*, **22**, 683 (1975).
- [5] 镰田俊彦、熊丸尚宏、山本勇麓, *分析化学*, **24**, 89 (1975).
- [6] 安田诚仁、垣山仁夫, *分析化学*, **23**, 620 (1974).
- [7] Cioni, R., Innocenti, F., Mazzuoli, R., *Atm. Abs. Newsletter* **11**, 102 (1972).
- [8] Sighinolfi, G. P., *Atm. Abs. Newsletter*, **11**, 96 (1972).
- [9] Guillaumin, J. C., *Atm. Abs. Newsletter*, **13**, 135 (1974).