

石墨炉原子吸收测定土壤中锡

金龙珠 倪哲明

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

土壤样品用高氯酸——硝酸——氢氟酸或在高压罐中分解后,以0.2%草酸水溶液提取,继以最大功率升温石墨炉原子吸收测定锡。将草酸介质与目前常用的盐酸介质比较,具有试剂空白低、灵敏度高和干扰少等优点。本文还讨论了用抗坏血酸消除高氯酸干扰的方法。在含锡量为3.5—12.5 $\mu\text{g/g}$ 的样品中加入标准锡的回收率为92—112%。取锡含量为3.8 $\mu\text{g/g}$ 的土壤样品,作七份平行试验,其相对标准偏差为3.2%。

电热原子吸收法已经广泛地应用于各种环境样品的分析。Ohta^[1]等应用钼管原子化器以萃取及反萃取技术测定地质样品中锡,在保护气体氩气中加入氢可改善锡的原子化效率,而磷酸的存在降低原子化温度并能减少共存离子的干扰。Tominaga等^[2]报道了石墨炉原子吸收测定废水和沉积物中亚微克量锡,着重讨论了用有机试剂消除硫酸盐和金属离子对锡的干扰。Sterritt^[3]等将污泥样品用硝酸酸化,并稀释10倍以后,用8000周/分的均相器搅匀10分钟,直接取混浊液进样,用石墨炉原子吸收测定。该方法虽然无需溶样和分离等预处理手续,但测定精密度差。由于岩石和土壤中锡普遍以硅酸盐晶格键及锡石的形式存在,为了得到准确的分析结果,样品必须完全分解。Subramanian等^[4]应用偏硼酸锂熔融地质样品后氢化物发生法测定锡。

本文指出了高氯酸对锡的测定有严重的抑制作用,但如果在进样的同时,往石墨炉中加入适量抗坏血酸溶液,则土壤样品溶液中小于0.2N的高氯酸,不再抑制锡的原子吸收信号,可以直接测定。原子化阶段采用最大功率升温方式,在较低的温度原子化,从而延长石墨管寿命,改善测定精密度。为了防止锡的水解,锡标准溶液或样品溶液均配成0.2%草酸介质。

一、实 验 部 分

1. 仪 器

Perkin-Elmer 503型原子吸收分光光度计,400型石墨炉及56型记录仪。国产锡空心阴极灯,灯电流18毫安。光谱通带宽0.7毫微米。氘弧灯背景校正器。10和20微升 Eppendorf微量进样器。

2. 试 剂

锡标准溶液,1000 $\mu\text{g/ml}$:0.500克金属锡(G. R)溶于50毫升浓盐酸(优级纯)并用二次去离子水稀释至500毫升。其余工作溶液均由此储备液用0.2%草酸溶液稀释而成。

0.2%草酸溶液: 溶解0.2克草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A·R)于100毫升去离子水中。

10%抗坏血酸溶液: 1克抗坏血酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (A·R)溶于10毫升去离子水, 当天配制。

68%硝酸、72%高氯酸及35%氢氟酸均为高纯试剂。

3. 操作步骤

(1) 土壤样品的分解

1.1. 高氯酸—硝酸—氢氟酸混合酸分解法: 准确称取0.1克已风干研细过200目的样品, 置于35毫升聚四氟乙稀坩埚中(南京塑料八厂)。加入高氯酸1.5毫升, 加盖, 于 160°C 加热分解约1小时, 稍冷后, 用1毫克硝酸淋洗坩埚盖的内壁, 去盖加热至体积约为0.2毫升。加入3毫升氢氟酸, 于 100°C 加热去硅, 然后升温至 160°C 继续分解样品, 待呈黄色粘稠液后, 用10毫升0.2%草酸溶液加热浸取, 得到清亮的黄色溶液。将此溶液转入25毫升容量瓶中(为防止锡水解, 预先用0.2%草酸液润湿其内壁), 并用草酸溶液稀释至刻度、摇匀。

1.2. 高压闷罐熔样法: 准确称取0.1克样品于容量为20毫升的聚四氟乙稀管内, 加入高氯酸、硝酸及氢氟酸各1毫升, 加盖后, 将高压罐的不锈钢外套拧紧(高压罐的结构图见参考文献^[52])。于 170°C 加热4小时。冷至室温, 打开高压罐, 取出聚四氟乙稀管置电炉上, 开盖加热, 先于 100°C 去硅, 然后升温至 160°C , 至呈黄色粘稠液(体积约为0.2毫升), 用0.2%草酸溶液加热浸取, 样品溶液总体积为25毫升。

(2) 锡的石墨炉原子吸收测定: 在石墨管中依次加入10微升10%抗坏血酸溶液和20微升待测样品溶液, 于 100°C 干燥40秒, 700°C 灰化30秒, 2400°C 最大功率升温, 原子化4秒, 最后在 2700°C 空烧3秒。原子化阶段停气, 并用氩弧灯校正背景。在286.3nm处记录峰值。

二、结果与讨论

1. 草酸介质与盐酸介质的比较: 为了防止锡的水解, 目前石墨炉原子吸收分析中常用10%盐酸溶液。高浓度盐酸溶液直接进样容易腐蚀炉体; 而且盐酸中常有锡的空白。同时, 共存离子对锡测定的干扰比较严重; 测定灵敏度也较低。Nyagah等^[53]在研究锡的络合配位剂时, 指出氟化铵、酒石酸、草酸、柠檬酸或2-巯基丙酸等络合剂能防止稀盐酸溶液中锡(1mg/ml)的水解。我们的工作证明, 草酸介质与盐酸介质比较, 具有明显的优点。0.2%草酸溶液中, $10\mu\text{g/ml}$ 锡的标准溶液至少可以稳定3个月。浓度更低的锡标准溶液($0.1\mu\text{g/ml}$)也能保存一星期。此外, 草酸溶液所含杂质锡, 低于本法的检出限。由图1锡的灰化温度曲线与原子化温度曲线可见, 当进样20微升 $0.1\mu\text{g/ml}$ 锡溶液(最大功率升温), 草酸介质中锡的灵敏度为10%盐酸介质时的3倍, 而且允许灰化温度也从盐酸介质中的 800°C 上升到 1000°C 。另一不可忽视的优点是共存离子对测定锡的干扰较少。

2. 斜坡升温与最大功率升温的比较: 我们用 $0.1\mu\text{g/ml}$ 锡的草酸溶液比较了斜坡升温与快速升温两种原子化方式。斜坡升温原子化时, 锡的吸收峰值随原子化温度升高而增加。最大功率升温原子化时, 原子化曲线在温度 2200°C 以上出现平台区。用最大功率升温, 2400°C 原子化, 锡的灵敏度为斜坡升温 2600°C 原子化的1.6倍, 这些结果如图1所示。

不少作者在石墨管内注入钼^[12]、钨^{[7][10]}、钽^[7-10]、钨^[7]、钒^[7]、钛^[7]、硅^[7]和钨^[11]等,以期生成一层比较稳定的碳化物涂层,借以改变锡的原子化过程,从而减少干扰,改善测定灵敏度和精密度。由于本工作中应用草酸介质和最大功率升温提高了测定灵敏度,所以除钨以外,其它金属涂层均不再呈增感作用。但在应用涂钨技术时,钨对锡的增感效应随着高氯酸含量和进样次数的增加不断递降。故本法不采用涂层技术。

3. 共存离子的影响: 根据小林隆^[12]报道的土壤中各种金属离子含量的平均值,按取样0.1克和土壤分解液的最终体积为25毫升计算,我们试验了20多种离子对测定锡的干扰影响,结果列于表1。由表1看出,绝大多数共存离子均不干扰锡的测定,仅1000倍过量的 Zn^{2+} , Si^{4+} , SO_4^{2-} 和 5×10^4 倍的 ClO_4^- 对锡呈抑制作用,锡的回收率分别为85%、73%、33%和43%。硫酸根的干扰之所以如此严重, Hocguellet等^[8]认为是硫酸根在石墨炉内热

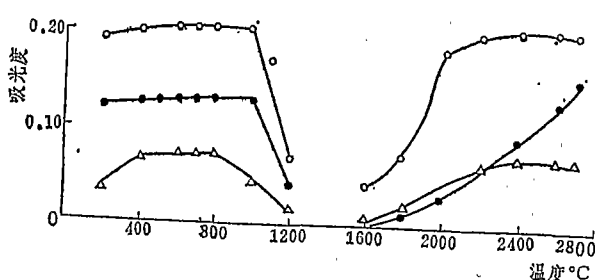


图1 锡的灰化温度与原子化温度曲线

- (O) 20 μ l 0.1 μ g Sn/ml标准草酸溶液,最大功率升温原子化
(●) 20 μ l 0.1 μ g Sn/ml标准草酸溶液,普通斜坡升温原子化
(Δ) 20 μ l 0.1 μ g Sn/ml标准盐酸溶液,最大功率升温原子化

表1 共存离子的影响 (0.1 μ g Sn/ml标准溶液, 20 μ l)

离子	加入形式	加入浓度(μ g/ml)	共存离子存在时Sn的吸收值: 同体积同浓度Sn标准溶液吸收值
Al^{3+}	$Al(NO_3)_3$	500	0.95
Si^{4+}	Na_2SiO_3	100	1.12*
Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	100	1.05*
Fe^{3+}	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	100	0.95
Mn^{2+}	$MnCl_2$	100	0.98
K^+	KNO_3	100	1.00
Na^+	$NaCl$	100	1.03
Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	100	0.97
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	100	1.06
Sr^{2+}	$SrCl_2$	100	1.00
Mo^{6+}	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	100	1.03
V^{5+}	NH_4VO_3	100	1.00
Zr^{4+}	$ZrO(NO_3)_2$	100	0.96
Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	10	0.96
Cu^{2+}	$Cu(NO_3)_2$	10	0.98
Cr^{6+}	$K_2Cr_2O_7$	10	0.98
Ni^{2+}	$Ni(NO_3)_2$	10	0.98
Cd^{2+}	$Cd(NO_3)_2$	1.0	0.96
As^{5+}	$NaAsO_3$	1.0	0.96
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	100	0.91*
PO_4^{3-}	$(NH_4)_2HPO_4$	100	0.97
F^-	NH_4F	100	0.98
ClO_4^-	$NaClO_4$	5×10^3	0.92*

* 测定时,往石墨管中加入10 μ l 10%抗坏血酸溶液,

分解产生硫,进而与锡形成易挥发的硫化锡(熔点 882°C ,沸点 1230°C)。但加入抗坏血酸以后,这些干扰均可消除。所以进行原子吸收测定时均加入10微升10%抗坏血酸溶液。

为分解土壤中的有机物,高氯酸是相当有效的。但残留在样品溶液中的少量高氯酸对锡有抑制效应,导致分析结果偏低。由图2可见,在 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$ 锡的标准草酸溶液中,若含有 $0.05N$ 的高氯酸溶液,吸收峰值将只有原来的50%。高氯酸浓度为 $0.3N$ 时,吸收峰高仅是标准值的25%。为了去除高氯酸对锡的干扰,Tominaga^[5]建议样品预处理或应用标准加入法。也有作者^[6]认为用石墨炉原子吸收法测锡时,溶液中不能含有高氯酸。本实验结果表明,若加入10微升10%的抗坏血酸溶液,可完全消除浓度不大于 $0.2N$ 高氯酸的干扰。当进样20微升高氯酸浓度为 $0.1N$ 的 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$ 锡的草酸溶液,并同时加入10微升不同浓度的抗坏血酸溶液,浓度大于5%时,高氯酸的干扰可以完全消除(图3)。

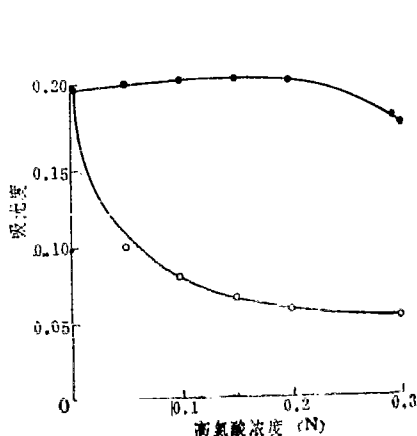


图2 高氯酸浓度对锡测定的干扰及其消除

(○) $20\mu\text{l}$ 含不同高氯酸浓度的 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$ 锡草酸溶液
(●) $10\mu\text{l}$ 10%抗坏血酸溶液 + $20\mu\text{l}$ 含不同高氯酸浓度的 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$ 锡草酸溶液

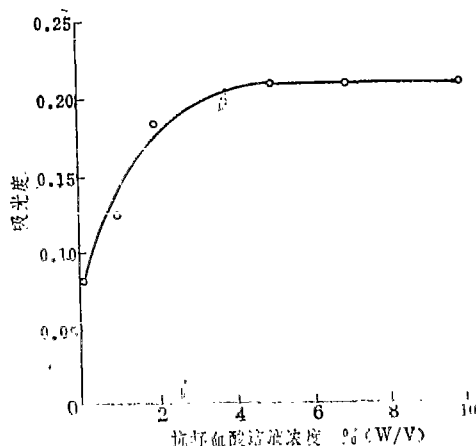


图3 抗坏血酸消除高氯酸干扰的作用

$10\mu\text{l}$ 不同浓度抗坏血酸溶液 + $20\mu\text{l}$ 0.1N HClO_4 —
 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$ 锡草酸溶液

土壤样品经混合酸分解后,待测溶液中高氯酸的浓度不超过 $0.2N$,即可直接进样测定。为了研究高氯酸对锡干扰的机理,我们从石墨管的一端(进样时取下石英窗,进样后立即安上)将10微升 $0.2N$ 高氯酸溶液和10微升 $0.2\mu\text{g}/\text{ml}$ 锡的标准溶液分别置于普通石墨管中心位置的两旁,即在进样和干燥过程中不互相接触。在这种条件下,高氯酸仍然抑制锡的信号,可见,高氯酸对锡的干扰是一种气相反应。但将 $0.2N$ 高氯酸与等体积10%抗坏血酸溶液混合后,取20微升此混合液与10微升 $0.2\mu\text{g}/\text{ml}$ 锡标准溶液分别进样于石墨管中心的两侧,或者同时从进样孔注入石墨管,均不再干扰锡的测定。这可能是由于抗坏血酸与高氯酸反应,使高氯酸分解,从而消除了它对锡的干扰。

4. 土壤样品的分解和锡的测定: Agterdenbos等人^[19]指出,硅酸盐岩石中的锡,一部分以硅酸盐晶格(晶格键)锡存在,一部分以锡石—二氧化锡存在。为了得到准确的分析结果,岩石样品必须完全分解。在 $400-500^{\circ}\text{C}$ 的条件下,应用碘化铵可以将锡石定量转变为碘化锡(IV),但不能分解晶格键锡。相反,氢氟酸和硫酸或高氯酸和硝酸可以分解晶格键锡而不能分解锡石。所以作者先用氢氟酸—硝酸混合酸后用碘化铵分解样品。我

们比较了高氯酸—硝酸、高氯酸—硝酸—氢氟酸和高压罐法分解土壤样品,对测定锡的影响。实验结果证明,若应用高氯酸—硝酸分解时,大部分锡仍包藏在硅酸盐不溶物中,测定结果偏低。应用高氯酸—硝酸—氢氟酸分解土壤样品,样品基本上分解完全,与高压罐溶样方法测得锡的含量相符(见表2)。加入标准锡的回收率为92—112%。在若干土壤样品中取含量为 $3.8\mu\text{g/g}$ 锡的土壤样品作七份平行测定,其相对标准偏差为3.2%。

表2 土壤样品分析结果

样 品	土 壤 中 $\text{Sn}(\mu\text{g/g})$		Sn 的回收(混合酸分解法)		
	高压闷罐法	混合酸分解法	加入 $\text{Sn}(\mu\text{g/g})$	测得总 $\text{Sn}(\mu\text{g/g})$	回 收 率 %
1	12.0	12.5	12.5	25.8	106
2	3.8	3.5	10.0	14.0	105
3	—	6.5	10.0	16.6	101
4	—	5.0	5.0	9.9	98
5	7.3	8.0	5.0	13.0	100
6	3.8	3.8	5.0	8.4	92
7	—	5.0	5.0	10.3	106
8	8.9	7.5	5.0	12.2	94
9	—	5.5	5.0	12.1	112

(1982年2月6日收到)

参 考 文 献

- (1) K. Ohta and M. Suzuki, Anal. Chim. Acta, 107, 245 (1979).
- (2) M. Tominaga and Y. Umezaki, Anal. Chim. Acta, 110, 55 (1979).
- (3) R. M. Storrit and J. N. Lester, Analyst, 105, 616 (1980).
- (4) K. S. Subramanian and V. S. Sastri, Talanta, 27, 469 (1980).
- (5) L. Kotz, G. Kaiser, P. Tschöpel and G. Tölg, Fresenius Z. Anal. Chem., 260, 207 (1972).
- (6) C. G. Nyagah and S. O. Wandiga, Talanta, 26, 333 (1979).
- (7) H. Fritzsche, W. Wegscheider, G. Knapp, Talanta, 26, 219 (1979).
- (8) P. Hoeguellet and N. Labeyrie, At. Absorpt. Newsl., 16, 124 (1977).
- (9) V. J. Zatka, Anal. Chem., 50, 538 (1978).
- (10) E. Norval, H. G. C. Human and L. R. P. Butler, Anal. Chem., 51, 2045 (1979).
- (11) 齐加富彦, 池田友成, 分析化学(日), 29, 309 (1980).
- (12) 小林隆, 公害と対策, 11, 1300 (1975).
- (13) J. Agterdenbos and J. Vlogtman, Talanta, 19, 1295 (1972).