

文章编号:1671-4814(2009)04-297-04

平台石墨炉原子吸收法测定地球化学样品中痕量锡*

蔡述伟,张 飞,黄 洁

(南京地质矿产研究所,江苏 南京 210016)

摘要:本文采用石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中痕量锡。以硝酸钡、硝酸镁和硝酸铵为基体改进剂,研究了最佳的分析测定条件。用该方法测定国家地球化学标准样品的结果与标准值相符。

关键词:石墨炉原子吸收光谱法;地球化学样品;痕量锡

中图分类号:O657.31

文献标识码:A

测定样品中痕量锡有多种方法^[1-5]。石墨炉原子吸收光谱法作为一种快速、灵敏的分析方法已得到广泛应用。由于锡的氯化物和硫化物的易挥发性质,在采用石墨炉原子吸收光谱法测定锡时存在着原子化效率低,基体干扰严重和测量重现性差等问题。我们用硝酸钡、硝酸镁和硝酸铵为基体改进剂,塞曼效应扣除背景、平台石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中痕量锡,获得良好效果。

1 实验方法与技术

1.1 主要仪器、试剂

ZEEnit600 型石墨炉原子吸收分光光度计,AS260 自动进样器,锡空心阴极灯。

锡标准溶液:100.00 $\mu\text{g/mL}$,用4%(v/v)硝酸逐级稀释到所需浓度。

含0.5%硝酸镁、0.1%硝酸钡、1%硝酸铵、4%硝酸的基体改进剂溶液。

硝酸、氢氟酸、高氯酸等试剂均为分析纯。

1.2 仪器工作条件和参数

经试验确定的仪器工作条件和参数见表1、表2。

* 收稿日期:2009-05-31

第一作者简介:蔡述伟(1958~),男,江苏人,教授级高级工程师,从事岩石矿物等的分析研究工作。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Operating conditions of the instrument

项目	参数
波长	224.6 nm
狭缝	0.8 nm
灯电流	6 mA
积分时间	4.0 s
测量方式	峰面积
背景扣除	Zeeman
进样体积	20 μ L

表 2 石墨炉条件

Table 2 Graphite furnace program

步骤	温度($^{\circ}$ C)	升温速度($^{\circ}$ C/s)	保持时间(s)
干燥 1	90	5	15
干燥 2	105	3	15
干燥 3	110	2	10
灰化	1300	250	10
原子化	2400	1300	4
除残	2500	500	4

1.3 实验方法

1.3.1 工作曲线绘制

分别吸取 0.00mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 的锡标准溶液 [$\rho(\text{Sn})=500 \text{ ng/mL}$] 于加有 1 mL 硝酸的 25 mL 比色管中,用水稀释至刻度,摇匀。此标准系列的锡含量分别为 0.0 ng/mL、20.0 ng/mL、40.0 ng/mL、60.0 ng/mL、80.0 ng/mL、100.0 ng/mL。分别倒入样品杯中,置于自动进样器样品盘指定位置,按仪器工作条件测定。

1.3.2 样品分解方法

称取 0.100 0 g~0.500 0 g 样品于聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿,加 5 mL 硝酸,在电热板上加热 10 min,取下冷后加入 5 mL 氢氟酸和 0.5 mL 高氯酸,在电热板上加热至白烟冒尽,加 1 mL 硝酸,用水吹洗杯壁,加热使盐类溶解,取下冷后移入 25 mL 比色管中,加水稀释至刻度,摇匀,放置澄清。

2 结果与讨论

2.1 石墨炉测定条件的选择

经条件试验,对干燥、灰化、原子化温度、斜坡升温时间、保持时间等作了选择。

在所选的试验条件下,锡的吸光度随原子化温度升高而提高,且原子化温度在 2 400 $^{\circ}$ C 以后出现平缓区,因此选择原子化温度为 2 400 $^{\circ}$ C。

为了减少试样在干燥、灰化阶段锡的损失,干燥及灰化阶段均采用斜坡升温方式。根据试验结果,确定了表 2 所示的仪器测定条件。

2.2 基体改进剂的选择

由于制备的样品溶液中的一些共存物在测定锡时常会引起严重干扰,需要通过平台原子化技术和加入基体改进剂来消除或降低基体的干扰。

基体改进剂的加入可提高锡的灰化温度。我们分别试验了硝酸钡、硝酸镁、硝酸铵、硫酸、磷酸二氢铵等作基体改进剂。这几种试剂单独作为测定锡的基体改进剂效果均不太理想。试验结果表明,以 0.5%硝酸镁、0.1%硝酸钡、1%硝酸铵混合溶液作为测定锡的基体改进剂,可使锡的灰化温度提高到 1 300 $^{\circ}$ C。我们选择此混合溶液作为测定锡的基体改进剂。

2.3 无机酸的影响

在不同酸介质条件下考察了几种常用酸对锡测定的影响。结果表明盐酸、 H_2SO_4 及

HClO_4 对 Sn 有不同程度的干扰。

锡在含盐酸的溶液中以 SnCl_2 的形式存在^[6]。 SnCl_2 的沸点低,高温灰化时锡有损失。在硝酸与硫酸基体中,锡易被氧化成 SnO_2 ,以 SnO_2 形式分解或还原时锡灰化损失较小。但在硫酸中由于升温过程中会产生部分的 SnS ,高温灰化时锡也会有损失。高氯酸对锡的测定信号有抑制效应,而且高氯酸对石墨管壁有腐蚀作用,引起吸收信号衰减,故样品分解后应赶尽高氯酸。基于锡在硝酸中较稳定,且灰化温度较高。我们选择 4%硝酸酸度作为溶液最终酸度。

2.4 精密度试验结果

地球化学标准样品 GBW07301 锡的标准值为 $3.1\text{ }\mu\text{g/g}$ 。我们用本法对其进行 6 次平行测定,测定结果的相对标准偏差(RSD)为 5.16 %,测定精密度较好。

2.5 标准样品测定结果

用本方法分别对岩石、土壤及水系沉积物标准样品进行了测定,结果见表 3。

表 3 标准样品测定结果

Table 3 Experiment result of the geochemical standard materials($\mu\text{g/g}$)

标准样品	GSD-1	GSD-5	GSD-9	GSS-1	GSS-10	GSS-15	GSR-2	GSR-8	GSR-9
标准值	3.1	4.6	2.6	6.1	3.4	4.5	0.79	3.12	1.44
测定值	3.2	4.6	2.7	6.3	2.7	4.2	0.78	3.23	1.27

表 3 结果表明,用本法对上述地球化学标准样品的分析结果与标准值相符。

3 结 论

(1)用硝酸钡、硝酸镁和硝酸铵混合溶液作基体改进剂,可使测定锡的灰化温度提高至 $1\text{ }300\text{ }^\circ\text{C}$,利用平台原子化技术和塞曼效应扣除背景,降低了样品基体对测定锡的影响。以该法对含锡 0.5×10^{-6} 以上的地球化学样品测定,获得了满意结果。

(2)对岩石、土壤及水系沉积物地球化学标样测定结果与标准值相符,方法具有较好的精密度、准确度。

参考文献

[1] 杨风华. 锡及其化合物分析方法的研究进展[J]. 理化检验——化学分册,2007,43(8):698-700.
[2] 王晓慧,齐文启,刘廷良,等. 石墨炉原子吸收法测定土壤中的锡[J]. 环境科学研究,1999,12(1):54-59.
[3] 韩华云,唐静,王哲光,等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定钢中微量锡[J]. 冶金分析,2008,28(6):45-48.
[4] 周之荣,高忆慈. 溴酸钾氧化靛红褪色催化光度法测定痕量锡[J]. 冶金分析,2005,25(3):25-29.
[5] 周正,王玉,郭晋川. 利用全微机化示波极谱法测定复杂地质样品中锡[J]. 光谱实验室,2006,23(4):803-806.
[6] 何金兰,莫少波,姚松年,等. 锡石墨炉原子化机理研究[J]. 分析测试通报,1991,10(3):21-26.

Determination of trace tin in geochemical materials by platform GFAAS

CAI Shu-wei, ZHANG Fei, HUANG Jie

(Nanjing Institute of geology and Mineral resources, Nanjing 210016, China)

Abstract

A platform graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) method was established for the determination of trace tin in geochemical samples. By using of magnesium nitrate, palladium nitrate and ammonium nitrate selected as the matrix modifier, the optimum conditions of analysis were studied. The analysis results of the national geochemical standard samples determined by the method are coincided well with the standard values of the samples.

Key words: GFAAS; geochemical sample; trace tin