

氢化物—石墨炉原子吸收光谱法测定岩石土壤 及水样中的微量锡

南京大学地质系 于振凡 李贤琏 徐洁

本文针对地质样品中的微量锡,汇集了氢化物、石墨炉二种方法的优点,对仪器及操作作了改进,将发生的气相氢化物通过干燥,用液氮冷凝使之富集,最后导入石墨炉原子化,从而使原子吸收分光光度法测定锡的灵敏度有很大的提高^[1]。分析方法的检出限为0.035ppm灵敏度为0.024ng/ml/1%。可分析含 2×10^{-5} — 3×10^{-3} %锡的样品。

一、仪器及装置

1. 仪器 P—E420 型原子吸收分光光度计

HAG 400型石墨炉

056记录仪

自制氢化物发生器

磁力恒温搅拌器

2. 工作条件见下表

3. 装置

氢化物的发生和导入石墨炉的基本装置如图1所示:

氮气线路 N_2 从钢瓶压力表用玻璃Y管分成二路分别通向二条气体线路,一路直接进入石墨炉程序器,作为石墨管的外部屏蔽气,另一路通过流量计接到氢化物发生器,作为载气将氢化物送入石墨炉内进行原子化。

氢化物发生器 一个50毫升的锥形瓶,装有一带有三孔的橡皮塞,三孔分别是氮气的进出管、还原剂 KBH_4 或 $NaBH_4$ 的加入管(还原剂由可调定量加液器注入),及氮气输出管与凝水器及干燥管相接。

凝水器及干燥管 凝水器是二个125毫升的玻璃广口瓶,以及附有进出管的橡皮塞,放在盛有冰—氯化钠的混合物的杜瓦瓶*

主 机		石 墨 炉			氢 化 物 发 生 器		
波 长	2863Å	预	温 度	200℃	还	浓 度	5%KBH ₄
狭 缝	0.7		升 温	5秒		原	体 积
光 源	Sn无极放电灯 或空心阴极灯		热	保 温	45秒	测 定 溶 液 体 积	10—25毫升
		原 子 化	温 度	2500℃	载 气	N ₂	
灯 电 流	8 w 或10mA		升 温	1秒	流 量	350毫升/分	
			保 温	20秒	记 录 仪		
积 分	18秒	气 体	内 部	停 气	量 程	10毫伏	
信 号	峰值测定		流 量	外 部	550毫升/分	走 速	20毫米/分

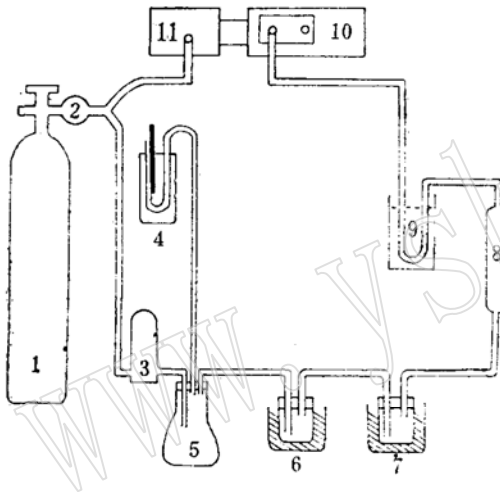


图 1

1—钢瓶；2—压力表；3—转子流量计；4—可定量加液器；5—氢化物发生器；6，7—凝水器；8—干燥管；9—氢化物冷凝管；10—主机及石墨炉接口；11—石墨炉程序器

内，温度保持在-10℃左右。干燥管是20×90mm的塑料柱（或玻璃柱），盛有约8目的无水氯化钙，该柱出口接氢化物冷凝管。

氢化物冷凝管 一个直径5mm，长30mm的玻璃U形管，内装约120mm长度的玻璃纤维，此管浸没在盛有液氮的杜瓦瓶内，输出的一端用25厘米氯乙烯管**接到石墨炉的内部气流的进出口，而将炉的另一头的出口管从石墨炉上脱开，使原子化后的废气直接从此出口及石墨管上的小孔处引入通风管

道。

* 杜瓦瓶均可用保温瓶代替。

** 各管口都可用氯乙烯管连接且尽量短些。

二、试剂

5%KBH₄（或NaBH₄）溶于0.5%KOH（或NaOH）溶液中，过滤，新鲜配制。

混合熔剂 一份碳酸锂与二份硼酸均匀混合。分析纯。

锡标准溶液

储存液 每毫升含1000微克锡（5% H₂SO₄）

工作液 每毫升含0.1微克锡，用空白溶液稀释。

标准系列配制 取0.1微克/毫升锡溶液配制0，5，10，30，50，70毫微克/10毫升溶液，用空白溶液稀释。

空白溶液 按操作步骤中样品熔矿的方法（不含样品），配制出1000毫升含有熔剂的1% H₂SO₄溶液。

三、操作步骤

样品的分解 取0.02—0.2克样品放在已装有0.500克混合熔剂^[2]的4×4cm的定量滤纸上，用细玻璃棒搅匀后包成小团，将小团放在装有5—6克纯石墨粉的刚玉坩埚中（石墨粉事前已压实成凹形，移入高温炉中低温

加热,待滤纸灰化后升高温度至 950°C ,保持10分钟。取出冷却,用塑料头镊子夹出熔珠,刷去附着的石墨粉,置于100毫升烧杯中,准确加1:4 H_2SO_4 5.0毫升及20毫升水,放在有加热器的电磁搅拌器上,保温 50°C 左右,搅拌至熔珠溶解,冷却后移入100毫升容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

吸取样品溶液及标准系列10—25毫升于氢化物发生器的锥形瓶内,准确加20%抗坏血酸1.0毫升,摇匀,静止过夜。再准确加入20%酒石酸液溶1.0毫升,摇匀,进行吸收测量。

吸收测量操作 按上述工作条件调好仪器,打开氮气钢瓶、石墨炉冷却水,将盛有测定溶液的锥形瓶装上三孔橡皮塞,氢化物冷凝管浸入液氮中冷却15秒钟,从定量加液器以每秒钟0.2毫升左右的速度注入5% KBH_4 溶液5.0毫升,同时启动石墨炉程序器,当到达原子化温度(2500°C)后的10秒钟的时候,迅速将液氮中的冷凝管转移到 50°C 以上的热水杯子里,此时冷凝富集在冷凝管里的氢化锡受热挥发,迅速导入石墨管内进行原子化,用记录仪记录其吸收峰值,并绘制标准曲线。

四、结果与讨论

新技术的应用 由于用液氮冷凝氢化物起富集作用时,在反应过程中所产生的氢、水及其他气体均在原子化前被除去,故无被稀释的弊病,也减少了离子的干扰,又提高了原子化温度。氢化锡受热后从内部气体口进入石墨管,瞬间浓度增大,定留时间长,增强了吸收值。

保证氢化锡的干燥 三个凝水器凝集了反应时所产生的水份,保证气体完全干燥,为提高本方法的灵敏度提供了条件。

载气的选择 氮气的沸点为 -196°C ,氨的沸点为 -268°C 。从理论上是应该选择氮

较合适,但从实验的结果观察到流动的氮气在短时间内并不会被液氮所冷冻,而氨作载气对测定结果没有明显优越性,且氨气昂贵,故选用氮气作载气。

原子化温度的选择

从试验表明:在 $2500-2650^{\circ}\text{C}$ 范围内为最佳原子化温度,为延长石墨管的寿命,本法选用 2500°C 为原子化温度。

其它条件的最佳状态:测定溶液为10—25毫升的1%硫酸溶液,加5%硼氢化钾5毫升;含锡量 $50\text{ng}/25\text{ml}$ 时,内部气流量在350毫升/分时峰值最大。背景问题经过对比试验不需要校正。标准系列配制时需要用空矿溶液,以求得空白值的一致。

共存干扰离子的消除

在本法测定的条件下,大部分元素不干扰测定,只有大量的硅酸胶体及铁存在时,吸附锡使结果偏低。酒石酸可降低硅胶的吸附,用抗坏血酸消除铁等的干扰。少量铜、镍、铬等元素加适量硫脲即可消除干扰。由于酒石酸试剂本身含有微量锡,故要求加入量需要严格一致。

标准曲线

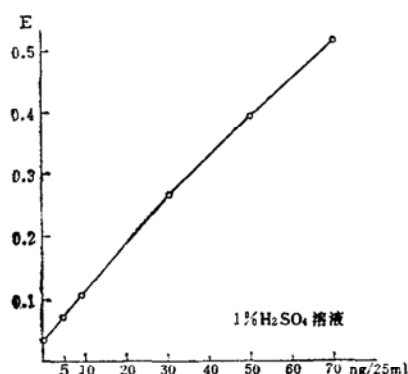


图2 锡的工作曲线

图2为25毫升体积内含锡0—70ng的1%硫酸溶液,加5% KBH_4 溶液5.0毫升所产生的氢化锡的标准曲线。

结果对照

管样 编号	推荐值 ppm	发射光谱法*		比色法*	本 法 ppm
**					多次平均值
GSD—1	3.3	3.0	1.6	3.6	3.4
GSD—2	3.0	28.3	26	43	28.8
GSD—3	3.3	3.8	3.3	3.2	3.4
GSD—4	4.1	4.6	5.3	3.0	4.1

RGM—1	3.73				3.9

- * 数据摘自“区域化探样品分析方法研究专题报告。”内部资料(1981)。
- ** 中国地质部地球化学标准参考样品。
- *** 美国地质调查局标准参考样品。

按本法所拟定的条件,测得锡(分析线 2863 Å)的检出限为 0.035ppm,测定限为 0.07ppm,化探扫面要求为 0.5ppm。我们将GSD-4(含量4.1ppm)标样测定 20 次,测得相对标准偏差为 6.8%。

参 考 文 献

1. Audreac M. D. and Froelich P. N.; Anal. Chem., 53, 287, 1981
2. Subramanian K. S.; Int. Lab., 11, No. 7, 32, 34-35, 1981

Determination of Trace Amount of Tin in Rocks, Soils and Water Samples by Hydride-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Yu Zhen-fan

This paper deals with the determination of trace amount of tin in geological materials. The advantages of both hydride method and graphite furnace method were combined. The generated gaseous hydride was dried, cooled with liquid nitrogen and finally introduced into the interior of the graphite tube and atomized. The detection limit of the method was 0.035 ppm and the sensitivity was 0.024 ng/ml/1%,