

微波消解石墨炉原子吸收法 测定土壤中痕量锡

刘源源

(湖南省永州市环境监测站,湖南 永州 425000)

摘要:建立了硝酸-氢氟酸-盐酸体系微波消解石墨炉原子吸收法测定土壤中痕量锡的方法。以硝酸镍和酒石酸为基体改进剂,热解涂层石墨管,塞曼效应扣除背景。该方法前处理操作过程简单,酸用量少,方法的最低检出质量分数为 0.49 $\mu\text{g/g}$ (以取样质量 0.250 0 g,定容体积 50 mL 计),样品的加标回收率为 89.0% ~ 96.0%。

关键词:土壤;微波消解;基体改进剂;锡;石墨炉原子吸收法

中图分类号:X833

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)06-0183-03

Determination of trace tin in soil by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry

LIU Yuan-yuan

(Hunan Province Yongzhou Environmental Monitoring Station, Yongzhou 425000, China)

Abstract: A method for determination of trace tin in soil is established by using microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry. The mixed acid of nitrate acid-hydrofluoric acid-hydrochloric acid is used as digestion solution. Nickel nitrate and tartaric acid are used as matrix modifiers. The coated graphite tube is pyrolyzed and the Zeeman effect is applied to correct the background. This method takes the advantages such as simple pretreatment process and less acid dosage. The minimum detection limit is 0.49 $\mu\text{g/g}$ and the recovery of standard sample rate is 89% - 96%.

Key words: soil; microwave digestion; matrix modifier; tin; graphite furnace atomic absorption spectrometry

锡是人体不可缺少的微量元素之一,对人体各种生理活动和维护人体的健康有重要影响,但食入或吸入过多的锡会导致神经系统、肝脏功能、皮肤黏膜等受到损害。随着工业的不断发展,锡的使用范围越来越广,锡对土壤的污染主要来自锡的开采、冶炼、加工和使用等。石墨炉原子吸收法作为一种快速、灵敏的分析方法广泛应用于环境样品中重金属的分析,但对土壤中锡的直接测定尚有一些困难^[1]。在土壤样品预处理及测定过程中,锡易水解、挥发,且石墨炉原子吸收法测锡时机体干扰显著,使测试的灵敏度较低,重现性较差。电热板湿法消解土壤样品时间长,步骤繁琐,酸用量大,微波消解技术具有快速、完全、低空白的优点,现已广泛应用于各种样品的预处理^[2]。笔者采用微波消解方式分解土壤样品,硝酸镍和酒石酸作为混合基体改进剂,以热解涂层石墨管为原子化器,石墨炉原子吸收法测定土壤中痕量锡,该方法具有快速简便,消解液不易挥发污染,测定结果准确等优点^[3]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

日立 Z-2000 石墨炉原子吸收光谱仪;锡空心阴极灯;Milestone 型微波消解装置;电子控温电加热器。硝酸、氢氟酸、盐酸、高氯酸均为优级纯;3%硝酸镍和 10% 酒石酸混合基体改进剂溶液;100 mg/L 锡标准溶液(国家钢铁材料测试中心生产);土壤国家标准物质 GSS-1、GSS-4;试验用水均为二次去离子水。

1.2 仪器工作条件

选用锡灯,波长为 286.3 nm;灯电流为 5.0 mA,狭缝为 2.0 nm;石墨管为热解涂层管;进样量为 20 μL ,基体改进剂加 10 μL 。石墨炉升温程序:干燥温度为 90 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 30 s;灰化温度为 800 $^{\circ}\text{C}$,灰化时间为 20 s;原子化温度为 1 800 $^{\circ}\text{C}$,原子化时间为 5 s;清除温度为 2 400 $^{\circ}\text{C}$,清除时间为 3 s。石墨炉载气流量为 200 mL/min,原子化时停气。原子吸收光谱仪采用横向加热,纵向交流塞曼

效应扣除背景。

1.3 样品前处理

准确称取经阴干、研磨、过 120 目筛的土壤样品 0.250 0 g 于消解罐中,用少量去离子水浸湿后加入硝酸 5 mL、盐酸 3 mL、氢氟酸 2 mL,放入微波消解装置中按表 1 所示消解程序消解^[9]。消解完毕,消解罐冷却后加入 1 mL 高氯酸,转移至电子控温电加热器于 140℃ 加热 1 h,蒸至样液呈白色或淡黄色黏稠状。消解罐冷却后用少量温热 5% 硝酸溶液将罐内黏稠物及残液转移至 50 mL 比色管中,用 5% 硝酸定容至标线,摇匀待测,同时进行样品空白实验。

表 1 微波消解程序

步骤	升温时间/min	功率/W	温度/℃	保持时间/min
1	5	800	室温 ~ 110	4
2	4	1000	120 ~ 150	4
3	5	1500	150 ~ 190	15

1.4 标准溶液配制和样品测定

将 100 mg/L 锡标准液用 5% 硝酸溶液稀释成质量浓度为 0.00、10.0、20.0、30.0、60.0、80.0 μg/L 标准系列,在上述仪器工作条件下进行测定,以吸光值对应质量浓度绘制标准曲线,线性回归方程为 $Y=0.00145X+0.002$,相关系数 $r=0.9995$ 。

按标准系列绘制时的仪器工作条件和方法步骤分别测定样品和样品空白,将测得的样品吸光度值减去空白吸光度值后,由标准曲线得样品中锡的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件优化

微波消解仪是密闭的高温高压系统,能使氧化剂的氧化能力得以提高,使待测组分消解更彻底且样品无挥发,参加消解的酸用量较少,解决了电热板消解法用酸量消耗多、消解时间长和操作繁琐的问题。微波消解常用的酸包括硝酸、氢氟酸、盐酸和过氧化氢等。土壤有机物质量分数较高,加入过氧化氢后反应激烈,通常需放置一段时间;如微波消解时加入高氯酸破坏有机物,高氯酸氧化性极强,与有机物混合有爆炸的危险,在微波消解中应尽可能不使用。因此,采用硝酸 + 氢氟酸 + 盐酸体系消解土壤样品,消解后加入高氯酸进行硅钼。

微波消解土壤时,采用梯度升温程序中步骤 1、步骤 2 缓慢升温并进行短暂保持,步骤 3 的温度和时间设计较为重要,温度过低或保持时间过短会使样品测定结果的准确度和精密度较差。实验结果表明,当步骤 3 中温度设置小于 180℃ 时,土壤标准样品的测定值偏低;当温度设置为 190 ~ 200℃ 时,样品消解完全,标准样品测定值较准确。

2.2 灰化温度和原子化温度的选择

较高的灰化温度有助于共存物质的蒸发,降低背景吸收,提高灵敏度;较低的原子化温度又有利于延长石墨管的使用寿命。以 30 μg/L 锡标准溶液进行灰化温度和原子化温度的选择,灰化温度在 500 ~ 1 200℃ 之间进行选择,原子化温度在 1 500 ~ 2 000℃ 之间进行选择,实验结果表明,灰化温度在

(上接第 182 页)

- [1] Juskowiak B. Nucleic acid-based fluorescent probes and their analytical potential[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 399(9):3157-3176.
- [2] 廉淑芹,徐洲,郁兴太,等. 固定波长同步荧光法测定生物样品中蛋白含量[J]. 分析科学学报, 2012, 28(6):870-873.
- [3] 吴彤,彭孝军,胡明明,等. 一种高效灵敏的 DNA 荧光探针的合成及应用[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(7):1407-1412.
- [4] 胡悦立,孙玉绣,李妍. 荧光探针组合技术研究进展[J]. 现代化工, 2013, 33(8):29-32.
- [5] Pan X B, Li Z, Wang T L, et al. Study of polycation-capped Mn: ZnSe quantum dots as a novel fluorescent probe for living cells[J]. Journal of Fluorescence, 2014, 24(3):767-774.
- [6] 陈启凡,王文星,葛颖新,等. 水热法合成 CdTe 量子点及其与蛋白质连接作为生物荧光探针的研究[J]. 分析实验室, 2007, 26

(3):1-5.

- [7] 代昭,张纪梅,许世超,等. 新型量子点修饰分子灯塔探针及其作为 DNA 传感器应用[J]. 现代化工, 2008, 28(3):47-51.
- [8] 赵丹华,李永新,朱昌青. L-半胱氨酸包覆纳米 ZnS 荧光探针在测定人血清中蛋白质的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7):1318-1321.
- [9] 邹函君,曹渊,徐彦芹,等. 荧光量子点及其在生物检测中的应用[J]. 化学通报, 2012, 75(3):209-215.
- [10] Wang L, Wang L Y, Zhu C Q, et al. Preparation and application of functionalized nanoparticles of CdS as a fluorescence probe[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 468(1):35-41.
- [11] 陈红旗,梁阿妮,许轶,等. CdS/PPA 纳米溶胶荧光探针同步荧光光度法测定水溶液中牛血清蛋白[J]. 应用化学, 2008, 25(12):1484-1486.
- [12] Chen Y F, Rosenzweig Z. Luminescent CdS Quantum dots as selective ion probes[J]. Anal Chem, 2002, 74:5132-5138. ■

800~900℃、原子化温度在1 800~1 900℃对测定的灵敏度最高。

2.3 石墨管的选择

为防止锡的水解,石墨炉原子吸收分析常用5%硝酸溶液。在石墨管的表面涂覆一层难溶碳化物。高温下,加入的涂层处理剂在石墨管的内表面形成一层碳化物的涂层,填补了石墨管内表面的空隙,减少了渗透作用,因此灵敏度和精密度较非涂层石墨管均有显著的提高,且涂层碳化物可避免酸性样品溶液直接与石墨管管壁接触,延长了石墨管的使用寿命。

2.4 基体改进剂的选择和用量

土壤中含有大量矿物质,各成分的物理化学性质差异很大,基体干扰较为严重,选择合适的基体改进剂可以消除测定干扰,提高灰化温度和分析灵敏度。土壤消解液中残留的少量高氯酸对锡的测定有抑制效应,实验表明,抗坏血酸和酒石酸能完全去除高氯酸的干扰,但抗坏血酸用久了会在石墨管中残留颗粒,阻挡光路,需时常清除,而酒石酸无需如此。本实验中,用30 μg/L锡标准液进行单浓度吸光度的测定,对硝酸镁、硝酸铵、磷酸二氢铵、硝酸镍、硝酸钡等常用基体改进剂进行对比试验,结果表明,采用硝酸镍和硝酸钡溶液为基体改进剂时,锡测定的灵敏度得到了提高,且原子吸收峰未出现双峰和刺峰,但钡试剂较昂贵。因此,选用硝酸镍-酒石酸作为本方法的基体改进剂。

2.5 方法检出限

准确吸取7份10.0 μg/L锡标准溶液1.0 mL于微波消解罐中,按上述步骤消解后进行测定,计算测定值的标准偏差 S 为0.781 μg/L。根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2010)对检出限的规定^[5],检出限 $MDL = S \cdot t_{(n-1,0.99)}$,当 $n = 7$ 时, t 值取3.143,计算得锡的检出限为2.45 μg/L。以取样质量为0.250 0 g,定容体积为50 mL,计算出土壤中锡的测定限为0.49 μg/g。

2.6 方法的精密度和准确度

取国家土壤标准物质样品GSS-1,按试验所述方法消解样品和空白样品,连续测定6次,测得的锡质量分数为5.48 μg/g,锡的相对标准偏差为1.44%。由表2可见,土壤样品经微波消解后石墨炉原子吸收法测定锡的结果重现性较好,测定值在

定值范围内,符合分析要求。

表2 精密度和准确度试验

项目	锡的质量分数/[$(6.1 \pm 1.0) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]
测定值	5.47、5.59、5.41、5.38、5.54、5.46
平均值	5.48
RSD/%	1.44

2.7 加标回收率实验

取4组GSS-4土壤标准样品[锡质量分数为 $(5.7 \pm 1.3) \mu\text{g/g}$]均为0.250 0 g,一组双份,一份直接消解,一组分别加入5.00、5.00、10.0、10.0 mL质量浓度为100 μg/L锡溶液后进行微波消解,在上述条件下进行加标回收实验,加标回收率为89.0%~96.0%,结果如表3所示。

表3 实际样品测定

样品	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定总量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
1	28.5	10.0	37.4	89.0
2	28.5	10.0	37.9	94.0
3	28.5	20.0	47.7	96.0
4	28.5	20.0	46.8	91.5

3 结论

采用微波消解石墨炉原子吸收法测定土壤中的痕量锡,以硝酸镍-酒石酸为基体改进剂可以较好地消除基体干扰,提高测定灵敏度。该方法具有快速简便,消解液不易污染,用酸量少,测定结果准确,精密度好等优点,适用于实验室开展土壤中锡元素的测定。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第4版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002:341.
- [2] 杨启霞,孙海燕,秦绍燕. 微波消解原子吸收光谱法测定土壤中的铅、镉[J]. 环境科学与技术,2005,28(5):47-48.
- [3] 鲁丹. 石墨炉原子吸收光谱法测定罐头食品中痕量锡[J]. 中国卫生检验杂志,2004,6:734-735.
- [4] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册[M]. 第二版. 北京:化学工业出版社,2010. ■