

用热解石墨管和锆+酒石酸改进剂 测定环境样品中锡¹⁾

马怡载 王晓慧

(国家环境分析测试中心, 北京, 100029)

摘 要

本文提出一种新的混合改进剂(锆+酒石酸), 能有效消除高氯酸、硝酸以及各种基体的干扰。比较了各原子化温度时理论和实验特征量, 使热解石墨管有可能用于石墨炉原子吸收法测定各种环境样品中的锡, 准确度和精度优于8%。

关键词: 锡, (锆+酒石酸)改进剂, 热解石墨管, 石墨炉原子吸收法。

用石墨炉原子吸收法测定环境样品中的锡, 面临的最大困难是基体干扰问题。这是由于锡在原子化过程中易形成气体分子 SnO 和 SnCl 从而降低原子化效率。硝酸、高氯酸和硫酸均产生干扰。各种氯化物、硫酸盐和硝酸盐也会抑制锡的信号而产生基体干扰。使用涂 Zr 管或涂 La 管^[1]未能有效地抑制基体干扰, 如文献所报导那样^[1-3], 但本文仍使用涂锆管以减少基体干扰。常用改进剂如钼^[4]、钼加酒石酸^[5]、氨水^[6]和抗坏血酸^[7]未能有效抑制基体干扰。本文提出一种新混合基体改进剂 ($1\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}\text{Zr} + 10\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 酒石酸) 能有效消除高氯酸、硝酸以及各种基体的干扰, 从而使热解涂层石墨管 (PGT) 有可能用于石墨炉原子吸收法测定各种环境样品中的锡。L'vov 只计算过 PGT 的理论特征量 ($m_{0,\text{cal}}$) 在 2500K 之值 13.5pg。本文首次计算了锡的理论特征量从 1400—3200K, 并列表以备查用。本文还详细研究了不同原子化温度时 $m_{0,\text{cal}}$ 和实验特征量 ($m_{0,\text{exp}}$) 的比较, 这部分工作尚未有人进行过。

1 实验部分

1.1 仪器

日立公司 Z-8000 型恒磁场塞曼效应原子吸收分光光度计采用 Sn 286.3nm, 灯电流 7.5mA, 狭缝 1.3nm。原子化温度由光电测温仪测量, 原子化时停气, 氢气外气路流量 $3\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。热解涂层石墨管 (PGT) 外径 8.08mm, 内径 5.9mm, 长 28mm (航天部北京材料工艺研究所提供)。PGT 用涂 Zr 处理^[1], 涂层处理方法是: 取 $10\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}\text{ZrOCl}_2$ 盐, 加三次 $50\mu\text{l}$ 即 $150\mu\text{l}$ 滴入待处理的 PGT 中, 每次进样后蒸干, 方能再进样。最后用

1) 本文系国家环境保护局科技发展计划项目。

灰化、原子化过程加热处理一次。设置的温度程序为 120℃ 20s, 400℃ 40s, 2700℃ 6s 和清除 2700℃ 3s。进样 20 μ l, 改进剂 10 μ l。

1.2 试剂

0.500mg $\cdot$ ml⁻¹锡标准溶液(中国环境监测总站提供),其介质为1%(V/V)的硝酸,按总站说明书要求,用1% HNO_3 稀释配成系列标准溶液;500,200,100,50.0,20.0,10.0,5.00ng $\cdot$ ml⁻¹。(铅加酒石酸)改进剂配法如下:10mg $\cdot$ ml⁻¹ ZrCOI_2 1ml用蒸馏水稀释至10ml,加100mg酒石酸,改进剂中含 ZrOCl_2 1mg $\cdot$ ml⁻¹,酒石酸10mg $\cdot$ ml⁻¹。使用酒石酸的目的是改进剂在酒石酸介质中较稳定可长期存放,其次可减少氯化锡挥发引起的干扰。其余试剂均由优级纯或光谱纯试剂配成。

2 结果与讨论

2.1 理论特征量的计算

$L'_{\text{vov}}^{[8]}$ 给出的理论特征量($m_{0,\text{cal}}$)计算公式:

$$m_{0,\text{cal}} = 5.08 \times 10^{-13} \frac{MD\Delta\bar{\nu}_D}{H(a,\omega)\gamma'\delta f} \times \frac{Z(T)}{g \exp(-E/KT)} \times \frac{r^2}{L^2} \quad (1)$$

式中, M 为元素的原子量,对Sn为118.6g $\cdot$ mol⁻¹; D 为扩散系数, $D=7.6 \times 10^{-2} (T/273)^{1.90}$,单位为cm² $\cdot$ s⁻¹; $\Delta\bar{\nu}_D$ 为谱线Doppler宽度(cm⁻¹), $\Delta\bar{\nu}_D = \frac{7.16}{286.3} \left(\frac{T}{118.6} \right)^{1/2} = 0.002296T^{1/2}$; $H(a,\omega)$:当 $\omega=0.72a$ 时Voigt积分, a 为Voigt参数; $a=K_aT^{-1.2}$,对Sn, $K_a=7.29 \times 10^3$,求出 a 后可查表求出 $H(a,\omega)=0.72a^{[8]}$; γ' :估计谱线精细及超精细结构参数,对Sn, $\gamma'(2500+\Delta T)=0.814-12.4 \times 10^{-5}\Delta T$; δ 为估计邻近叠加线干扰的校正系数,对Sn, $\delta=1.00$; f :振子强度,对Sn, $f=0.20$; $Z(T)$ 为统计权重总和; g 和 E 分别为低能级的统计权重和能量,可由手册查出; r 和 L 为石墨管的内径和长度, $r=2.95\text{mm}$, $L=28\text{mm}$ 。计算得到的 $m_{0,\text{cal}}$ 值列于表1。

表1 各原子化温度计算得到的特征量($m_{0,\text{cal}}$)值

Table 1 Calculated characteristic mass values ($m_{0,\text{cal}}$) at different temperatures

原子化温度/K	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100	2200	2300
$m_{0,\text{cal}}/\text{pg}$	3.18	3.66	4.18	4.81	5.49	6.26	7.18	8.16	9.33	10.6
原子化温度/K	2400	2500	2600	2700	2800	2900	3000	3100	3200	
$m_{0,\text{cal}}/\text{pg}$	11.9	13.6	15.1	17.0	19.0	21.3	23.7	25.2	29.1	

2.2 原子化效率与原子化温度的相关性

Frech^[9]讨论了原子化效率与原子化温度的相关性。理论原子化效率(ϵ'_A)被定义如下:

$$\epsilon'_A = 100 (m_{0,\text{cal}}/m_{0,\text{exp}}) \quad (2)$$

$m_{0,\text{cal}}$ 和 $m_{0,\text{exp}}$ 是计算和实验得出的峰面积特征量,表2列出Sn的原子化效率与温度的相

关性, $L'_{\text{vov}}^{[8]}$ 使用 PGT 于 2800K 得到的 $m_{0,\text{cal}}=13.5\text{pg}$, $m_{0,\text{exp}}=20.0\text{pg}$, $\epsilon_A=67.5\%$. 使用 PGT 时, 原子化曲线的峰值温度 (T_{max}) 通常小于原子化曲线结束点的温度 T_{end} , 为此, 本文使用有效原子化温度 $T_{\text{eff}}=1/2(T_{\text{max}}+T_{\text{end}})$. 表 2 还同时列出实验得出的峰高特征量 $m_{p,\text{exp}}$. 在表 2 中 Sn $100\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, 进样 $20\mu\text{l}$, 改进剂 (锆加酒石酸) 进样 $10\mu\text{l}$.

从表 2 数据可得: 在 $T_{\text{eff}}=2500\text{K}$ 时, $m_{0,\text{cal}}=13.5\text{pg}$, $m_{0,\text{exp}}=20.7\text{pg}$, $\epsilon_A=65.2\%$, 和 $L'_{\text{vov}}^{[8]}$ 使用 PGT 加石墨平台所得数据相近. 使用较高原子化温度有利于提高原子化效率及得到较高的峰高灵敏度, 为此本文选用设置温度为 2700°C , 根据石墨管不同, T_{set} 为 $2800\text{--}2900\text{K}$. 表 2 中数据已将塞曼原子吸收吸光值换算成普通原子吸收吸光值. 相对吸光值 $A_r=A_{\text{塞曼}}/A_{\text{普通}}$ (取自文献 [1] 中 258 页), $A_r=0.97$.

表 2 用 PGT 测 Sn 时的特征量和原子化效率

Table 2 Characteristic mass values and atomization efficiencies for Sn using a PGT

T_{set}	原子化温度/K										
	3000	2900	2800	2600	2400	2300	2100	1900	1800	1600	1400
T_{eff}	2800	2700	2600	2450	2300	2130	1960	1750	1700	1600	1400
$m_{0,\text{cal}}/\text{pg}$	19.0	17.0	15.1	12.7	10.6	8.52	6.80	5.15	4.81	4.18	3.18
$m_{0,\text{exp}}/\text{pg}$	21.8	21.5	21.0	20.6	18.7	17.3	16.1	15.1	17.6	21.7	13.7
$\epsilon_A/\%$	87.2	79.1	71.9	61.7	56.7	49.2	42.2	34.1	27.3	19.3	2.3
$m_{p,\text{exp}}/\text{pg}$	27.0	31.7	34.3	37.6	42.0	45.5	58.0	82.5	102	190	1000

2.3 混合基体改进剂 (锆加酒石酸) 的作用

用 PGT 测 Sn 时, 基体干扰是很严重的. 常用于溶解各种环境、生物和地质样品的硝酸和高氯酸就产生严重的基体干扰, 如表 3 所示.

表 3 用 PGT 测 Sn 时, 基体效应和使用基体改进剂的 R_i 和 R_p 值 (Sn 2.00ng)Table 3 Matrix effect on the determination of Sn using PGT and values of R_i and R_p using different matrix modifiers (Sn 2.00ng)

		无改进剂	浓氨水	酒石酸 $10\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Pd $0.5\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ 1:3 氨水	Pd $5\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$	酒石酸 $10\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Zr $1\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$
$1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HClO_4	R_i	0.54	0.61	0.64	0.74	0.93
	R_p	0.53	0.64	0.54	0.66	0.93
$1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HNO_3	R_i	0.53	0.58	0.63	0.79	1.00
	R_p	0.59	0.66	0.56	0.68	1.02
水系沉积物 GSD 10 $2\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$	R_i	0.52	0.57	0.61	0.73	0.98
	R_p	0.56	0.61	0.58	0.63	1.04

* 灰化温度 770K 40s, 原子化温度 2900K 6s, $T_{\text{eff}} 2700\text{K}$, $R_i = (m_{0,\text{exp}})_{\text{基体}} / (m_{0,\text{exp}})_{\text{普通}}$, $R_p = (m_{p,\text{exp}})_{\text{基体}} / (m_{p,\text{exp}})_{\text{普通}}$, 进样体积: 样品 0.020ml , 基体改进剂 0.010ml .

使用简单的基体改进剂和氨水未能消除基体干扰. $10\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 酒石酸 + $1\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Pd 能有效消除 Cd 和许多元素的基体干扰^[5], 但未能消除 Sn 的基体干扰. Pd 能有效消除许多元素的基体干扰^[4], 但我们使用 Pd 浓度高达 $5\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, 仍未能消除 Sn 的基体干扰. 只有使用 $10\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 酒石酸 + $1\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Zr 混合改进剂才能有效消除高达 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 HNO_3 或 HClO_4 的基体干扰, 以及使用 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 溶解的水系沉积物 GSD10 的基体干扰. 但即使用酒石酸加锆的改进剂, 高浓度 HClO_4 仍略有降低.

从图 1 可以看出, 使用锆加酒石酸改进剂后, 峰值时间从 3.7s 提高到 2.9s, 峰值温度从 2600K 提前至 2400K.

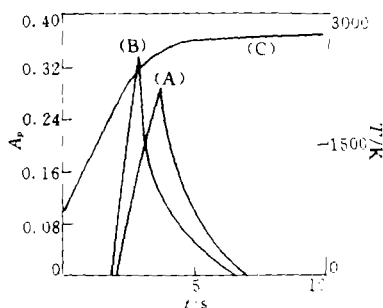
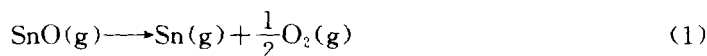
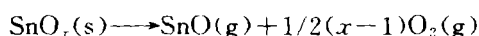


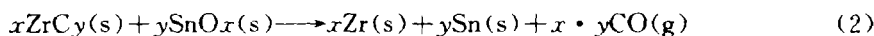
图 1 Sn 在 PGT 中的原子化曲线
(A) 2.00ng Sn, 20 μl (水)
(B) 2.00ng Sn, 10 μl 改进剂
(1 $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Zr + 10 $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 酒石酸)
(C) 原子化温度曲线

Fig. 1 Atomization curve for Sn in PGT

作者曾认为 Sn 属于氧化物分解型 (文献 [1], 30—39 页), 其化学反应式为:



使用酒石酸加锆改进剂后, 锆和石墨中碳极易生成 ZrCy , 文献认为 ZrCy 在 1000°C 时极易氧化^[10], ZrCy 有很强的还原能力.



从式 (2) — (4) 可以看出, 使用酒石酸加锆改进剂有助于减少 $\text{SnO}(\text{g})$ 生成, 提高原子化效率, 同时也减少基体干扰. 而常用的氨水, 钼和钼加酒石酸改进剂起不到式 (2) — (4) 的作用, 因而未能有效消除基体干扰.

2.4 灰化和原子化温度的选择

从图 2 可以看出, 使用锆加酒石酸改进剂时, 灰化温度最高可用到 900°C (1170K). 使用高的原子化温度可得到较高的灵敏度和检测限. 本文使用原子化温度 2700°C (2900K) 6s, $T_{\text{eff}} 2700\text{K}$. $m_{0,\text{exp}} = 21.5\text{pg}$, $m_{0,\text{cal}} = 17.0\text{pg}$, $\epsilon_A = 79.1\%$, $m_{p,\text{exp}} = 31.7\text{pg}$.

2.5 用 PGT 测定环境标准样品中的 Sn

土壤、沉积物和岩石中 Sn 的溶解采用文献 [5] 的酸溶方法. $20\mu\text{l}$ 酸溶样品溶液使用 $10\mu\text{l}$ $1\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Zr + $10\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 酒石酸为改进剂, 能有效克服基体效应. 表 4 列出用

PGT 测定环境标准样品溶液中的 Sn，使用峰面积吸收法 (Q_A) 和峰高吸收法 (A_p) 两种测量方式。从表 4 数可以看出，使用 Q_A 法得到的数据和标准确定值比较吻合，偏离确定值小于 8%。使用 A_p 法得到的数据偏离确定值较大，沉积物 GSD12 低 13%，岩石 GSR1 高 9%。使用 Q_A 法得到的数据的相对标准偏差 (RSD) 除 GSD8 外均小于 4%。使用 A_p 法 RSD 较大，但也小于 8%。

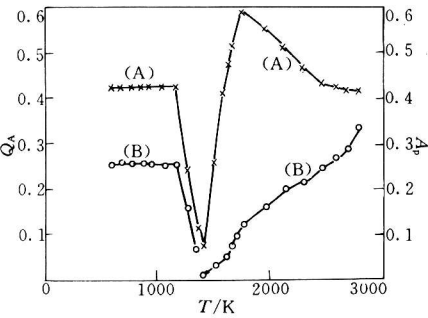


图 2 Sn 的灰化曲线 (左) 和原子化曲线 (右)
Sn2.00ng (20 μ l), 10 μ l 改进剂
(1mg $\cdot$ ml $^{-1}$ Zr+10mg $\cdot$ ml $^{-1}$ 酒石酸)
(A) 积分吸收值 (Q_A),
(B) 峰高吸收值 (A_p).

Fig. 2 Ashing curve (left) and atomization curve (right) for Sn using PGT

表 4 环境标准参考物中 Sn 的 PGT*测定

Table 4 Determination of Sn in SRM solutions with the PGT

	样品浓度 (mg $\cdot$ ml $^{-1}$)	确定值 (μ g $\cdot$ g $^{-1}$)	Sn 浓度 (ng $\cdot$ ml $^{-1}$)	实测 Sn 浓度/ng $\cdot$ ml $^{-1}$	
				Q_A	A_p
沉积物 GSD2	5.0	29	145	153 $\pm$ 4.4(2.9%,10 次)	153 $\pm$ 4.6(3.0%,10 次)
沉积物 GSD8	5.0	9.4	47	47.1 $\pm$ 3.2(6.8%,11 次)	48.1 $\pm$ 2.2(4.7%,11 次)
沉积物 GSD11	0.20	370	74	72.1 $\pm$ 1.7(2.3%,4 次)	74.7 $\pm$ 3.4(4.6%,4 次)
沉积物 GSD12	1.0	54	54	55.5 $\pm$ 1.3(2.3%,4 次)	46.8 $\pm$ 3.6(7.7%,4 次)
土壤 GSS6	2.0	72	144	144 $\pm$ 4.5(3.1%,13 次)	143 $\pm$ 12(8.1%,13 次)
岩石 GSR1	2.0	12.5	25.0	26.7 $\pm$ 1.1(4.0%,4 次)	27.3 $\pm$ 0.4(1.6%,4 次)

* 灰化温度 770K 40s, 原子化温度 2900 K 6s, T_{eff} 2700K. 进样体积: 样品 20 μ l, 基体改进剂 (1mg $\cdot$ ml $^{-1}$ Zr+10 mg $\cdot$ ml $^{-1}$ 酒石酸) 10 μ l.

3 结论

- (1) 用热解镀层石墨管测定锡时，使用一种新的混合基体改进剂（锆加酒石酸），能有效地克服测定环境样品中锡时存在的严重基体效应。改进中的锆和酒石酸在原子化时创造强还原性气氛，使原子化温度提前，达到消除基体干扰的目的。
- (2) 使用 PGT 和锆加酒石酸改进剂测定锡时，选择原子化温度 2900K (2700 $^{\circ}$ C) 6s, T_{eff} 2700K, $m_{0,exp}$ =21.5pg, $m_{0,cal}$ =17.0pg, ϵ'_A =79.1%, $m_{p,exp}$ =31.7pg.
- (3) 使用 PGT 和混合改进剂（锆加酒石酸）测定六种环境标准样品，用峰面积吸收测量法可得到准确的分析结果，偏高确定值小于 8%，相对标准偏差小于 7%。

参 考 文 献

- [1] 马怡载, 何华焜, 杨啸涛, 石墨炉原子吸收分光光度法. 原子能出版社, 北京, 1989, p385—522
- [2] 威尔茨, B [西德], 原子吸收光谱法. 地质出版社, 北京, 1989, p383—386
- [3] Slavin W, Graphite Furnace AAS. A Source Book. The Perkin-Elmer Corp., Norwalk, 1984, p144
- [4] 单孝全, 倪哲明, 基体改进石墨炉原子吸收测定易挥发元素 As, Se, Te, Ag, Sb 和 Bi. 化学学报, 1981, **39**: 575
- [5] Ma Yizai, Li Zhikun, Wang Xiaohui et al., Determination of Cadmium by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Palladium and Tartaric Acid as a Mixed Chemical Modifier and a Tungsten-Foil Platform with the Possibility of Standardless Analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**: 679
- [6] 马怡载, 李炳伟, 李永泉等, 石墨炉原子吸收法中热解涂层石墨管在无标准分析法测定环境样品中铬的应用. 分析化学, 1993, **21**: 745
- [7] Tominaga M, Umezaki Y, Comparison of Ascorbic Acid and Related Compounds as Interference Suppressors in Electrothermal AAS. *Anal. Chim. Acta*, 1982, **139**: 279
- [8] L'vov B V, Recent Advances in Absolute Analysis by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 1990, **45B**: 633
- [9] Frech W, Baxter D C, Temperature Dependence of Atomization Efficiencies in Graphite Furnace. *Spectrochim. Acta*, 1990, **45B** (8): 863
- [10] Volynsky A B, Sedykh E M, Spivakov B Ya, Factors Influencing the Free Oxygen content in an Electrothermal Atomizer. *Anal. Chim. Acta*, 1985, **174**: 173

1997 年 7 月 12 日收到.

THE DETERMINATION OF ENVIRONMENTAL TIN USING PYROLYTIC COATING GRAPHITE TUBE AND ZIRCONIUM+TARTARIC ACID AS A MIXED CHEMICAL MODIFIER

Ma Yizai Wang Xiaohui

(China National Center for Environmental Analysis and Measurement, Beijing, 100029)

ABSTRACT

A new mixed chemical modifier (Zr+tartaric acid) and pyrolytic coating graphite tube were selected for the determination of tin in environmental samples. The new modifier was used for elimination of matrix effect from HClO_4 , HNO_3 and other matrices. A comparison of experimental and calculated characteristic mass was made. This paper shows that the modern graphite furnace technique provides the possibility of Sn determination in a variety of complex matrices within 8% accuracy.

Keywords: tin, chemical modifier (Zr+tartaric acid), pyrolytic coating graphite tube, graphite furnace atomic absorption spectrometry.