

石墨管涂覆-塞曼效应石墨炉原子吸收法测定土壤和沉积物中钡

季海冰, 刘劲松, 庞晓露

浙江省环境监测中心, 浙江 杭州 310012

摘要 样品使用硝酸-氢氟酸-高氯酸湿法消解, 在 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸介质中, 采用自制涂钨石墨管, 塞曼效应背景校正技术石墨炉原子吸收法测定了土壤和沉积物中的钡。经涂钨处理的石墨管表面形成了稳定的碳化钨层, 有效避免了在原子化过程中待测元素钡与石墨管直接接触形成难熔碳化物, 大幅度提高了检测的灵敏度和精密度, 显著延长了石墨管使用寿命。碳化钨为间充型碳化物, 在高温下可以产生较强的还原性氛围, 可在一定程度上避免土壤和沉积物中常见的高浓度基体成分在原子化阶段生成难熔的氧化物而干扰钡的测定。氢氧化钙分子带背景干扰可以通过稀释法消除。该法测定土壤和沉积物中钡操作简便, 快速; 检出限为 $4.2 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。环境样品中钡测定的相对标准偏差范围为 $2.0\% \sim 6.5\%$, 测定标准土壤的相对偏差均小于 5% 。

关键词 钡; 石墨炉原子吸收法; 涂钨石墨管; 土壤; 沉积物

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)11-2349-04

引言

钡是一种中毒性元素, 其可溶性钡盐对生物体有较大的毒性^[1,2]。随着工业生产的发展, 钡被广泛地应用于石油、天然气、玻璃、搪瓷、油漆、杀虫剂等领域, 因而生产过程中向环境排放的含钡废物也随之增多, 对环境造成一定程度的污染。各种作物生长在土壤中, 土壤的质量直接影响着作物和地下水的品质。因此, 建立快速、准确测定土壤中钡的方法对于评价环境中钡的污染状况十分有意义。

目前测钡方法有分光光度法^[3-5]、电位滴定法^[2]、离子发射光谱法^[6,7]和火焰原子吸收分光光度法^[8-10]。石墨炉原子吸收法测定环境样品中痕量的重金属具有取样量小, 灵敏度高, 选择性好的优点, 因此应用广泛^[11, 12]。但是由于钡是高温元素, 易与碳生成难熔物, 故需要较高的原子化温度和质量高的石墨管; 又由于钡的测量波长位于可见区, 管壁连续辐射增加了测定钡的影响因素; 再加上土壤和沉积物样品基体组分复杂, 主要成分对钡测定的干扰严重, 因此石墨炉原子吸收法测定土壤中钡的难度较大^[13]。在采用涂钨石墨管原子吸收法测定土壤和水样的钡时, 加入硝酸镁作基体改进剂可以在一定程度上消除基体的干扰^[14], 方法的检出限可达 $2.1 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。采用涂钨石墨管, 配以硝酸铵和表面活性剂及塞曼效应背景校正技术, 可以准确测定生物

样品中的微量钡, 特征浓度为 $1.57 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} / 1\%^{[15]}$ 。本文采用钨盐涂覆处理石墨管, 控制 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸介质及应用塞曼效应背景校正技术, 直接测定了土壤和沉积物消化液中的钡, 方法简便, 灵敏, 结果令人满意。

1 试验部分

1.1 仪器和工作条件

Zeenit 700 型塞曼效应原子吸收分光光度仪(德国耶拿分析仪器股份公司), 波长: 553.6 nm ; 灯电流: 8.0 mA ; 狭缝宽度: 0.2 nm ; 进样量: $20 \mu\text{L}$; 升温程序见表 1。

Table 1 Temperature program of graphite furnace

项目	温度 / °C	升温速率 / (°C · s ⁻¹)	温度保持时间 / s	氩气流量 / (L · min ⁻¹)
干燥阶段(1)	90	5	20	2.0
干燥阶段(2)	105	3	20	2.0
干燥阶段(3)	110	2	10	2.0
灰化阶段	1 100	250	10	2.0
原子化阶段	2 550	1 150	14	0
清洗阶段	2 600	500	4	2.0

1.2 试剂

$1.00 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 钡标准贮备液: 准确称取分析纯氯化钡

收稿日期: 2006-09-11, 修订日期: 2006-12-26

基金项目: 科技部国家科技基础条件平台项目(2004DKA01150)资助

作者简介: 季海冰, 女, 1977年生, 浙江省环境监测中心硕士, e-mail: jihb@zjeme.org.cn

(BaCl₂·2H₂O)0.1779 g(预先在干燥器中放置 48 h), 加少量超纯水, 搅拌溶解后, 加 1 mol·L⁻¹ 盐酸 5.0 mL, 转移至 100 mL 容量瓶中, 加超纯水至标线摇匀。

100 μg·L⁻¹ 钡标准工作液: 由超纯水逐级稀释 1.00 mg·mL⁻¹ 钡标准贮液而得。

0.15 mol·L⁻¹ 硝酸: 取优级纯硝酸 10 mL, 加超纯水定容至 1000 mL 容量瓶中。

1.3 涂层石墨管的处理

将热解石墨管放入 10% 钨盐的水溶液中浸泡 24 h, 取出, 在 105 °C 烘箱中干燥 2 h, 用滤纸擦去石墨管两端析出的固体盐类, 置于原子化器中, 按干燥(180 °C/20 s)、灰化(800 °C/30 s)、原子化(2650 °C/5 s)程序处理 2~3 次。

1.4 实验方法

1.4.1 标准工作曲线

取 100 μg·L⁻¹ 钡标准工作液, 由仪器自动进样器完成 0.0, 20.0, 40.0, 50.0, 75.0 μg·L⁻¹ 工作曲线的配制。稀释液为 0.15 mol·L⁻¹ 硝酸溶液。

1.4.2 土壤和沉积物分析

前处理: 准确称取 0.2~0.3 g(准确到 0.1 mg) 风干样品于聚四氟乙烯坩埚中, 加几滴超纯水润湿后加入 15 mL 硝酸, 加盖, 于电热板上加热消解至溶解物余 5 mL 左右, 加入 10 mL 氢氟酸并加热分解二氧化硅及胶态硅酸盐。加入 5 mL 高氯酸, 继续加热至冒白烟。白烟散尽, 土壤消解物最终呈淡黄色, 近干。若消化不完全, 可再加少量氢氟酸和高氯酸反复消解。最后加少量 0.15 mol·L⁻¹ 硝酸加热溶解残渣, 冷却后 0.15 mol·L⁻¹ 硝酸定容至 25 mL。同时制作一份全程序试剂空白。

测量: 准确移取 1.0 mL 土壤或沉积物消化液, 加入 10 mL 0.15 mol·L⁻¹ 硝酸溶液, 超纯水定容至 100 mL 比色管中, 摇匀。按上述工作条件和标准系列同时测量。

2 结果与讨论

2.1 石墨管的选择

普通热解石墨管虽然是广泛应用的加热体, 但它本身是多孔物质, 测定溶液渗透进微小空隙中, 使吸光度信号产生波动, 有时产生多重吸收峰, 容易产生记忆效应。用普通热解石墨管分析钡溶液, 所得空白值非常高, 与标准溶液响应值接近。而且标准溶液的仪器响应值重复性差, 工作曲线无法成线性。

为了克服这个困难, 可以对石墨管进行涂层处理^[13, 15]。采用扫描电镜观察经过钨、钨、钨盐等涂层处理的石墨管, 其表面形成了大片云状涂层膜^[16], 可有效减少测定溶液的渗透和蒸汽的扩散。因此一般经过涂层处理的石墨管精密度均大有改善。本文对石墨管进行了钨盐的涂层处理, 反复试验结果表明: 空白值明显下降, 数据精密度良好, 而且石墨管平均寿命均在 200 次以上。

X 射线衍射仪进一步分析结果显示涂钨石墨管表面覆盖层的主要物质为碳化钨^[16]。碳化钨性质稳定, 升华温度高, 可以有效避免在原子化过程中待测元素钡与石墨管直接接触

形成难熔的碳化物, 从而可以提高钡测定的重现性, 降低记忆效应。避免了在每次分析完毕后进行空烧, 有效地提高了石墨管寿命和分析效率。

2.2 最佳灰化温度的选择

以 50.0 μg·L⁻¹ 钡标准溶液(100 mg·L⁻¹ 钙基体改进剂)为实验对象, 固定原子化温度为 2450 °C, 改变灰化温度 900~1300 °C, 对灰化温度进行优化。结果表明, 灰化温度对检测灵敏度影响很大, 当其从 900 升至 1100 °C 时, 样品的吸光度达到最大。超过该温度后, 样品吸光度呈下降趋势。本文以 1100 °C 为最佳灰化温度。

2.3 最佳原子化温度的选择

以 50.0 μg·L⁻¹ 钡标准溶液(100 mg·L⁻¹ 钙基体改进剂)为实验对象, 固定灰化温度为 1100 °C, 改变原子化温度 2300~2600 °C, 对原子化温度进行优化。结果表明, 原子化温度是影响检测灵敏度的重要因素, 随着原子化温度升至 2550 °C, 样品吸光度升至最高值, 超过该值后, 样品吸光度明显下降。本文以 2550 °C 为最佳原子化温度。

2.4 酸与酸度对测钡的影响

以 50.0 μg·L⁻¹ 钡标准溶液为试验对象, 对不同浓度的硝酸和盐酸介质进行实验, 结果见图 1 和图 2。控制硝酸介质能显著提高钡测定的灵敏度, 但硝酸浓度在 0.015~0.375 mol·L⁻¹ 范围变化, 样品吸光度变化不大; 而盐酸介质对钡测定有一定的抑制作用。考虑到硝酸酸度太高会腐蚀石墨管, 所以控制硝酸介质浓度为 0.15 mol·L⁻¹。

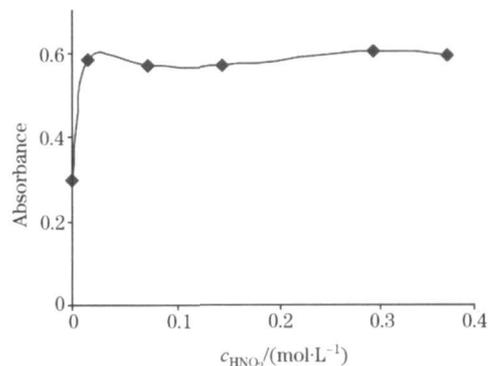


Fig 1 Effect of nitric acid

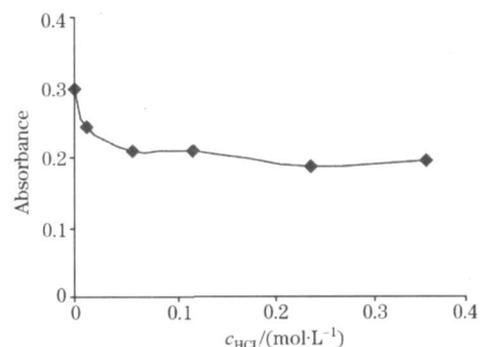


Fig 2 Effect of hydrochloric acid

2.5 共存元素的影响

在测定条件下, 本文考察了土壤和沉积物中常见的共存

元素对钡的测定影响。结果表明, 对于 $50.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 钡标准溶液, 在相对偏差小于 $\pm 7\%$ 时, 下列共存离子 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$): Ca, Fe (5); Mg (50); K, Na, Mn (25); Al (500); Zn (2.5); Sr (10); Cr (100) 不干扰测定。

对于涂层石墨管, 涂层溶液与石墨管形成的碳化物一般可分为离子型、共价型和间充型三种类型。碳化钨和碳化钼属于间充型碳化物。这种类型的碳化物在高温下能产生较强的还原性气氛^[16]。碳化钨属于共价型碳化物。对于 Al, Cr 等易生成氧化物的元素, 可能涂钨石墨管高温下产生的还原性气氛减少了其氧化物的生成, 从而在较低的灰化温度下这些干扰物质就已除去, 因此, $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Al 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr 均不对钡的测定产生干扰。但碳化钨无此作用。采用涂钨石墨管测定环境样品中钡时, 对于 $15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 钡标准溶液, 在测定回收率在 $95\% \sim 107\%$ 范围内 Al 的允许量仅为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cr 的允许量仅为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其需要加入硝酸镁基体改进剂以消除干扰^[14]。

在钡 553.6 nm 谱线附近存在着氢氧化钙分子带背景吸收^[17], 当钡在原子化过程中钙对钡有强烈的影响并存在严

重的记忆效应^[13], 因此钙是石墨炉原子吸收法测定钡时突出存在的干扰。在检测钡时, 将样品及标准中加入高浓度的钙, 可以克服钙对钡的干扰^[13]。本法中土壤和沉积物消化液稀释 100 倍后, 溶液中钙含量一般均小于 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 干扰限值浓度, 因此钙对本法测钡的影响可以不予考虑。对于土壤基体中硅的存在, 本法在消化土壤和沉积物过程加入氢氟酸赶硅以消除其干扰。残余的氢氟酸用少量高氯酸赶尽, 以防止其损害石墨管的质量。

2.6 工作曲线和检出限

本文测定土壤和沉积物中钡工作曲线方程为 $A = 0.1274 + 0.00516c$, 线性范围为 $1.7 \sim 75 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性相关系数为 0.9995。取样品空白平行测定 11 次, 以 3 倍标准偏差计算检出限为 $4.2 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.7 精密度和准确度

对国家环境保护总局标准样品研究所提供的多种土壤标样和实际环境样品进行准确度和精密度试验, 所得结果见表 2 和表 3。环境样品中钡测定的相对标准偏差范围为 $2.0\% \sim 6.5\%$, 标准土壤测定的相对偏差均小于 5% 。

Table 2 The determination results of standard samples (Ba)

土壤标样号	保证值 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定结果 1 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定结果 2 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定均值 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	相对标准偏差 / %
ESS-1	618 ± 24	600	616	608	-1.6
ESS-2	520 ± 15	514	544	529	+1.7
ESS-4	568 ± 16	571	526	548	-3.5

Table 3 The determination results of environmental samples (Ba)

样品	测定结果 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定均值 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD / %
1#	507, 495, 453, 478	483	4.8
2#	674, 679, 670, 631	664	3.4
3#	584, 565, 564, 558	568	2.0
4#	371, 348, 371, 361	363	3.0
5#	743, 694, 634, 688	690	6.5

3 结 论

本文对石墨管采取了钨盐的涂层处理, 并控制 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸介质, 优化并建立了石墨炉原子吸收法测定土壤和沉积物中的痕量钡, 取得了较好的测定准确度和精密度。

参 考 文 献

- [1] Ohanian E V, et al. Trace Subst. Environ. Health, 1983, 17(1): 109.
- [2] XIA Yuan-xun (夏元洵). Toxicity Book of Chemical Substance (化学物质毒性全书). Shanghai: Shanghai Science and Technology Literature Publishing Company (上海: 上海科学技术文献出版社), 1991. 109.
- [3] State Environmental Protection Administration (国家环保局编). Analysis Methods of Water and Wastewater Monitoring, the Fourth Edition (水和废水监测分析方法, 第 4 版). Beijing: China Environmental Science Publishing Company (北京: 中国环境科学出版社), 2002. 311.
- [4] LIU Jia-ming, LAN Yi-bin, LIN Xuan (刘佳铭, 蓝毅斌, 林璇). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2002, 30(9): 1148.
- [5] WAN Yun-zhou, YAN Ze-biao, WAN Qi-guang, et al (王云舟, 杨泽彪, 王齐光, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (光谱实验室), 2001, 18(4): 468.
- [6] LIU Xi-wen, CUI Su-jun (刘信文, 崔素君). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2001, 21(6): 852.
- [7] XIN Pei-zhi, LIAO Lei (邢培志, 廖磊). Chinese Journal of Health Laboratory Technology (中国卫生检验杂志), 2005, 15(2): 177.
- [8] OU Hong, CHEN Bin, HE Zhi-rong, et al (区红, 陈斌, 何志荣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2002, 22(1): 146.
- [9] AO Jia-you (高甲友). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 320.

- [10] JIN Shan(金 珊). Analytical Laboratory(分析实验室), 1995, 14(4): 57.
- [11] TIE Mei, ZHAN Wei, LI Jing, et al(铁 梅, 张 蔚, 李 晶, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 151.
- [12] XIAO Shan-mei, CHEN Jian-rong, SHEN Yu-qin(肖珊美, 陈健荣, 沈玉勤). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 955.
- [13] HE Zi-ming(何自冀). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 1996, 15(2): 97.
- [14] HAN Hua-yun, LIN Lin, CHEN Ke, et al(韩华云, 林 琳, 陈 克, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(1): 143.
- [15] BU Hai-fu, XUN Xin, DOU Hong-man(卜海富, 孙 昕, 窦红漫). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(5): 726.
- [16] QI Wen-qi, CAO Jie-shan, LIN Shu-qin, et al(齐文启, 曹杰山, 林淑钦, 等). Environmental Monitoring of China(中国环境监测), 1990, 6(4): 13.
- [17] JIAO En-xue, LEI Shu-juan(焦跟学, 雷淑娟). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验—化学分册), 1996, 32(5): 280.

Determination of Trace Barium in Soil and Sediment by Zeeman Graphite AAS with Tungsten-coated Graphite Tube

JI Hai-bing, LIU Jin-song, PAN Xiao-lu

Zhejiang Environmental Monitoring Centre, Hangzhou 310012, China

Abstract The sample was decomposed by $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$. Using a tungsten-coated graphite tube, trace barium in soil and sediment was determined by Zeeman graphite AAS. To avoid producing carbide, the graphite tube was coated with tungsten. Tungsten and carbon in the surface layer of graphite tube became tungsten carbide. Tungsten carbide prevented barium and carbon from forming barium carbide, which in turn not only led to a long service life for the tube, but also increased greatly the sensitivity and precision of the determination Ba. Tungsten carbide belongs to internal filled type and can give reduction environment. To some extent, the common interfering elements co-existing in the soil and sediment had little chance to form oxides to interfere the determination of Ba in the atomization period. The method was easy and sensitive. The detection limit of Ba was $4.2 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$. The relative standard deviation (RSD) was in the range of 2.0%-6.5% ($n=4$). The relative deviations from the certificated values of standard soils were under 5%.

Keywords Barium; Graphite AAS; Tungsten-coated graphite; Soil; Sediment

(Received Sep. 11, 2006; accepted Dec. 26, 2006)