

土壤中14个痕量元素的发射光谱测定

毛春爱

林昌森

浙江省第七地质大队实验室

浙江省瑞安市府经济技术协作办公室

摘要 本文用发射光谱测定土壤中痕量Ag、B、W、Cu等14个元素,选用CaCl₂为氯化剂加快元素蒸发速度并辅以适量AlF₃为氟化剂控制蒸发均匀。经GSS系列标样验证,检测下限满足测定要求,结果与推荐值相符,RSD(n=15)在3.78—15.12%范围。

在电弧粉末光谱分析中,经常采用卤化反应来加速某些元素的蒸发速度,以降低检出限和避免各元素间的干扰。有关卤化反应的作用机理和实际应用已做了大量的工作^[1-6]。吴景铤等人还提出了一个被分析物质预先用HF煮解进行卤化物转化后,再在电弧中继续起氟化反应的方法,取得了很好的效果^[10-11],但对土壤中的多元素同时测定报导的文献不多。根据各元素氯化物的沸点比氟化物低的事实,要加速元素的蒸发速度,在电极中进行氯化反应优于氟化反应,但由于蒸发迅速造成分析再现性较差。本文在前期工作^[8,12]的基础上,提出了一个以氯化反应为主,辅以一定的氟化反应,即以CdCl₂+AlF₃为反应剂来控制蒸发速度和更均匀地蒸发。经对土壤中痕量Ag、B、W、Cu等14个元素实验,取得各元素的测定下限(ppm)为:Ag(0.01)、B(3)、Co(0.3)、Cr(0.1)、Cu(0.1)、Ga(0.1)、Ge(1)、Mn(10)、Mo(0.1)、Ni(0.3)、Pb(0.3)、Sn(1)、V(0.1)、W(1)。RSD在3.78%—15.12%范围。

一、实验部分

1. 标准配制

基体模拟土壤成份,用纯试剂按下列比例配制:SiO₂ 68.5%、Al₂O₃ 18%、Fe₂O₃ 6%、MgO 1.5%、CaCO₃ 1%、Na₂CO₃ 2%、K₂SO₄ 2%、TiO₂ 1%。在玛瑙研钵中磨匀,

经800℃焙烧10小时。精确加入被测元素的光谱纯氧化物,按表1配制成一套系列标准样品。由于Ag、B、Cu等元素易污染,因此在摄谱标准样品的同时,摄入一个水系沉积物GSD-8号一级标样作标准来校正工作曲线。

表1 标准系列

元素 含量(ppm) 顺序号	元素													
	Ag	Mo	Cr	Ga	Cu	W	B	Mn	Ge	Pb	Ni	Co	Sn	V
1				1000				10000						
2				300				3000						
3	10	100		100		1000		1000						
4	3	30		30		300		300						
5	1	10		10		100		100						
6	0.3	3		3		30		30						
7	0.1	1		1		10		10						
8	0.03	0.3		0.3		3		3						
9	0.01	0.1		0.1		1		1						

2. 反应剂的选择

参照有关文献和我们前期工作的经验,选用CdCl₂作为氯化剂。但由于氯化物沸点低、蒸发快,在等离子体中不均匀,存在分析精度差的弱点。经试验在氯化物中加入适量的氟化物后,能在一定程度上控制蒸发速度并使之更均匀地蒸发,降低了待测原子从弧柱中向外扩散与对流速度,弧烧稳定,大大地提高了分析精度,且还能辅以一定的氟化作用。对NaF、LiF、NH₄HF₂、AlF₃等

氟化物进行试验, 结果表明碱金属元素的电离能低, 弧温的降低明显阻碍了氯化作用和蒸发速度, 最后选用 AlF_3 较为理想。

另外, 在反应剂混合物中加入一定量的 SiO_2 来消除天然样品中各被测元素的赋存状态不同及与标准样品组份差异的影响, 且增强W、Cr、Pb、Ga等元素的谱线强度, 虽对Sn、Ni等元素的谱线有削弱, 但对土壤样品而言, 其检测能力是足够的。

经反复对比试验, 最后选定反应剂混合物组成为: $CdCl_2 \cdot 2.5 H_2O : AlF_3 \cdot 3.5 H_2O : SiO_2 = 65 : 15 : 20$ 。图1示出标样与反应剂1:1混合后, 在 $\phi 4.6 \times 5 \times 0.7 mm$ 电极中交流电弧19A作的蒸发曲线。从蒸发曲线看出, 多数待测元素在点弧后10秒钟内即产生强烈的蒸发, 40秒已蒸完毕。仅B、Cr、V在40秒后还有蒸发, 但明显的蒸发峰40秒时也已过。这就证明, 这些被测元素点弧初期即已形成了易挥发的卤化物。

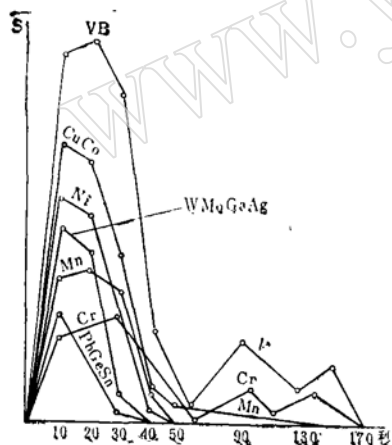


图1 蒸发曲线

3. 电极形状和激发条件的选择

选用大孔径电极, 对 $\phi 4.6 mm$, 孔深分别为4、5、6、7 mm规格电极(即装样量)进行对比试验, 发现当孔深为5 mm后再加深电极孔穴, 对测定检出限无明显降低, 且背景随之加深, 因此选用 $\phi 4.6 \times 5 \times 0.7 mm$ 规格作为工作电极。采用交流电弧,

对15—20 A激发电流进行比较, 结果是17A以上的电流弧焰更趋于稳定, 考虑到分析精度和背景, 最后选用19A。

4. 工作条件及分析手续

(1) 摄谱仪: WPG-100型1米平面光栅摄谱仪, 刻线1200条/mm, 一级, 中心波长290.0nm, 中间光栏高3.2mm, 狭缝宽10微米。

(2) 激发源: 交流电弧, 5 A 5秒预燃, 19A曝光40秒。

(3) 电极系统与试样处理: 上电极孔 $\phi 3 \times 3 mm$, 装满光谱纯碳粉后, 滴加50%酒精溶液, 置红外灯下烘干。下电极装满已与反应剂混合物1:1混匀的试样后, 用不锈钢小刀插入电极转动刮去1 mm, 滴入2% $CdCl_2 \cdot 2.5 H_2O$ 溶液1滴, 烘干后与上电极对电极摄谱。

(4) 内标: 由于各待测元素在卤化反

表2 分析线及测定范围

元素	分析线 (nm)	内标位置	测定范围 (ppm)
W	I 294.70	左 ϕ	1—1000
Ge	I 303.91	"	1—100
B	I 249.77	右 ϕ	3—1000
调零位置			
Ag	I 328.07	右 ϕ	0.01—10
Co	I 345.35	"	0.3—300
	I 344.94	"	30—1000
Cr	I 301.49	左 ϕ	0.1—1000
Cu	I 327.40	"	0.1—30
	I 282.44	右 ϕ	10—1000
Ga	I 294.36	左 ϕ	0.1—300
Mn	II 293.31	"	10—3000
	I 304.06	右 ϕ	100—10000
Mo	I 317.03	左 ϕ	0.1—100
Ni	I 305.08	右 ϕ	0.3—1000
Pb	I 283.31	"	0.3—300
	I 266.32	左 ϕ	30—1000
Sn	I 317.50	"	1—100
	I 303.41	"	10—1000
V	I 318.54	右 ϕ	0.1—1000
	II 295.21	左 ϕ	30—1000

注: “ ϕ ”指的是背景。

应中蒸发很快,且又是多元素同时测定,难以找到一种补偿效果好的元素作内标。我们对背景作内标与背景调零测光作了对照,根据测光求得含量对照结果,确定W、B、Ge三个元素以背景作内标,其余11个元素用背景调零测光求含量。

(5) 相板及暗室处理:天津I型相板,AB显影液,A:B:H₂O=1:1:1,19℃显影2分10秒。F-5定影液定影。

(6) 测光及工作曲线绘制:上海9W型测微光度计,P标尺,狭缝高16mm。W、B、Ge三个元素狭缝宽0.15mm,其余元素狭缝宽0.2mm。然后分别按 $\Delta P - \log C$ 和 $P - \log C$ 绘制工作曲线。

(7) 分析线及测定范围:见表2。

二、方法的精密度和准确度

取三个二级标样(11 GRD-34, -36,

-37)各摄谱15次结果与原结果相符,其相对标准偏差RSD(%)分别为:Ag 7.86—14.03, B 8.22—11.62, Co 4.00—6.98, Cr 4.50—6.25, Cu 4.09—7.72, Ga 3.78—11.30, Ge 5.16—7.48, Mn 4.99—11.81, Mo 4.76—8.61, Ni 7.04—15.12, Pb 3.83—5.11, Sn 6.18—11.13, V 4.14—5.95, W 5.98—11.90。

用本法测定土壤GSS 1—8八个标样中14个元素各三次,其平均值与推荐值对照见表3。

经基体元素干扰试验表明,由于大量钙的辐射背景,较大程度地影响了对B、Pb、V、Ge等元素的测定,因此本法不适合于碳酸盐样品分析。

表 3 本法测定标样结果(ppm)

结 果 元 素	标 样 号	GSS-1	GSS-2	GSS-3	GSS-4	GSS-5	GSS-6	GSS-7	GSS-8
Ag	1	0.31	0.058	0.082	0.063	3.9	0.13	0.058	0.054
	2	0.35	0.054	0.091	0.069	4.4	0.20	0.057	0.060
	3	-0.05	0.03	-0.05	-0.04	-0.05	-0.19	0.01	-0.05
B	1	43.7	35.7	23	98	72.7	64	10.3	80.5
	2	50	36	23	97	53	57	(10.5)	54
	3	-0.06	-0.004	0	0.004	0.14	0.05	-0.01	0.17
Co	1	15.2	8.4	5.9	21.5	9.4	6.8	93	12.3
	2	14.2	8.7	5.5	22.3	12.3	7.6	97	12.7
	3	0.03	-0.02	0.03	-0.02	0.12	-0.05	-0.02	-0.01
Cr	1	51	53	33	360	97	62	395	69
	2	62	47	32	370	118	75	410	68
	3	-0.08	0.05	0.01	-0.01	-0.09	-0.08	-0.02	0.01
Cu	1	24	17.3	14.5	34.3	130	440	83.5	19
	2	21	16.3	11.4	40.5	144	390	97	24.3
	3	0.06	0.03	0.10	-0.07	-0.04	0.05	-0.07	-0.11
Ga	1	20.3	10.7	15.6	30	34.5	31.8	40	13.5
	2	19.3	12	13.7	30.6	31.7	29.5	39.3	14.8
	3	0.02	-0.05	0.06	-0.01	0.04	0.03	0.01	-0.04
Ge	1	1.3	1.3	1.35	1.5	2.3	2.7	1.5	1.2
	2	1.3	1.2	1.16	1.9	2.6	3.1	1.5	1.2
	3	0	0.03	0.07	-0.10	-0.05	0.06	0	0
Mn	1	1750	553	320	1253	1177	1693	1420	597
	2	1750	513	310	1430	1370	1460	1780	653
	3	0	0.03	0.01	-0.06	-0.07	0.06	-0.10	-0.04

续表

结 果 元 素	样品号	GSS-1	GSS-2	GSS-3	GSS-4	GSS-5	GSS-6	GSS-7	GSS-8
		1	2	3	1	2	3	1	2
Mo	1	1.4	0.97	0.36	2.3	4.5	17.5	3.1	1.21
	2	1.4	0.98	0.30	2.6	4.6	18	2.9	1.16
	3	0	-0.04	0.08	-0.05	-0.01	-0.01	0.03	0.02
Ni	1	20.7	17.8	12.9	62	38.5	62	278	33.5
	2	20.4	19.4	12.2	64.2	40	53	276	31.5
	3	0.01	-0.04	0.02	-0.02	-0.02	0.07	0.003	0.63
Pb	1	105	25.5	33	65	493	315	12.4	22.5
	2	98	20.2	26	58.5	552	314	13.6	21
	3	0.03	0.10	0.10	0.05	-0.05	0.001	-0.04	0.03
Sn	1	4.2	2.7	3.0	5.7	17.4	68.3	4.5	2.8
	2	6.1	3.0	2.5	5.7	17.7	72.4	3.6	2.8
	3	0.16	-0.05	0.08	0	-0.01	-0.03	0.10	0
V	1	84	75	45	258	165	135	230	80
	2	86	62	36.5	247	166	130	245	81.4
	3	0.01	0.08	0.09	0.02	-0.003	0.02	-0.03	-0.01
W	1	2.8	1.08	1.53	7.8	35	90	1.15	1.8
	2	3.1	1.03	1.0	6.2	34	90	1.2	1.7
	3	-0.04	-0.02	0.18	0.10	0.01	0	-0.02	0.02

注: 1—本法值; 2—推荐值; 3— $\Delta \log C$

参考文献

- [1] 吴景铤等,《岩石矿物及测试》, 2(2), 133, 1983.
- [2] 吴景铤等,《岩石矿物及测试》, 4(2), 175, 1985.
- [3] 陈寿根,《理化检验》(化学分册), 20(5), 57, 1984.
- [4] 陈寿根,蔡志贞等,《分析实验室》, 3, 48, 1983.
- [5] Holclajtner—Antunovic et al., *Spectrochimica Acta*, 40B, 7, 919, 1985.
- [6] 沈瑞平,《稀有元素及其矿物量的光谱分

析》, 江苏科学技术出版社, 1983.

- [7] 陈寿根,《痕量分析》, 3(4), 71, 1985.
- [8] 林昌森,毛春爱,《理化检验》(化学分册), 34(2), 100, 1988.
- [9] 丁宝卿,《岩矿测试》, 6(4), 274, 1987.
- [10] 吴景铤,李雅英,《光谱学与光谱分析》, 7(2), 20, 1987.
- [11] 吴景铤等,《中国化学会第二届原子光谱分析学术报告会论文集》, 下册, F-05.
- [12] 林昌森,毛春爱,《岩矿测试》, 6(4), 270, 1987.

〈收稿日期: 1988年2月4日〉

Atomic Emission Spectrographic Determination of 14 Trace Elements in Soils

MAO Chunai and LIN Changsen

A method is proposed to determine 14 trace elements (Ag, B, W, Cu, Mn, etc.) in soils. The elements are allowed to react with a mixture of $CdCl_2$, AlF_3 and SiO_2 in the electrode cup at the high temperature of the arc. The ele-

ments to be determined volatile as chlorides or fluorides immediately. An effective separation from the matrix is thus achieved. The method is convenient and rapid. The determination limits are as follows (ppm): Ag 0.01, B 3, Co 0.3, Cr 0.1, Cu 0.1, Ga 0.1, Ge 1, Mn 10, Mo 0.1, Ni 0.3, Pb 0.3 Sn 1, V 0.1, W 1. The relative standard deviations are from 3.78% to 15.12%.