

方法介绍

土壤全量快速分析

——碳酸锂—硼酸、石墨粉坩埚熔样法

郑春荣 沈壬水 钱钦文

(中国科学院南京土壤研究所)

从1965年以来偏硼酸锂熔融技术较普遍地应用于硅酸盐岩石快速分析中。Ingamells^[1]首先推荐偏硼酸锂作熔剂,提供了适合于快速分析方法的岩石全熔融的制备方法,并报导了以钴作内标的偏硼酸锂—硝酸溶液的火花源发射光谱方法^[2],测定硅酸盐岩石中大量和微量成分,后又以同样的含钴溶液用比色法^[3]测定Si, Al, Fe, Mn, Ti, Cr和Ni。Maessen和Boumans^[4]讨论了地质样品中用偏硼酸锂熔融技术的痕量元素光谱分析,并提供了熔融期间某些元素挥发的数据,确定了最佳熔融条件。Boar和Ingram^[5]应用偏硼酸锂熔融硅酸盐矿、煤灰等以原子吸收法测定样品中的大量成分。Ingamells^[6]对偏硼酸锂的性质、制备、纯化、熔融条件和熔融以后的处理进行了详细叙述,还简述了各种仪器分析方法对前处理的选择。近来此熔融方法已应用于直流等离子体发射光谱测定硅酸盐岩石中大量和痕量元素^[7]。这一技术近年来也引起了国内分析工作者的重视,在应用于硅酸盐岩石全分析方面,进行了各种试验^{①—③},但在土壤全量快速分析方面尚未见专门介绍该法的报导。

土壤矿质全量分析中土样的分解通常用酸或碱性熔剂。酸溶试剂一般用氢氟酸加氧化性酸分解样品,其优点是酸度小,适用于仪器分析测定,但对某些难溶矿物分解不完全,特别对于Al, Ti的测定结果会偏低,且硅已去除不能测定。碱熔试剂常用碳酸钠,碳酸钾和氢氧化钠等,它的优点是分解样品较完全,其中以碳酸钠熔融较好,但需用铂坩埚,且钠、钾的测定需另用酸溶,同时硅的测定也不简便。用偏硼酸锂作熔剂分解试样,可以克服上述缺点,能在同一份溶液中进行土壤的全分析,且可以用石墨粉坩埚代替铂坩埚。

本文以碳酸锂—硼酸代替偏硼酸锂在石墨粉坩埚内熔样,用超声波提取熔块,用直流等离子体光谱仪测定土壤中常量元素。此方法分析速度快,效果好。

一、实验部分

1. 测量仪器 SpectraSpan II A型3-电极氩直流等离子体中阶梯光栅直读光谱仪。

2. 主要试剂 碳酸锂—硼酸混合试剂(Li₂CO₃: H₃BO₃ = 1:2); 石墨粉; 硝酸。

3. 测定步骤 在30毫升瓷坩埚内充满石墨粉,置于900℃高温电炉中灼烧半小时,取出冷却,用乳钵棒压一空穴。

称取经105℃烘干的土样0.2克于定量滤纸上,与1.5克Li₂CO₃—H₃BO₃混合试剂均匀搅拌,捏成小团,放入瓷坩埚内石墨粉洞穴中,然后将坩埚放入已升温到950℃的马福炉中,20分钟后取出,趁热将熔块投入盛有100毫升4% HNO₃溶液的250毫升烧杯中,立即于250W功率的超声波清洗槽内超声(或用磁力搅拌),直到熔块完全溶解;将溶液转移到200毫升量瓶中,并用4% HNO₃定容。

吸取20毫升样品液到25毫升量瓶中,加入锂溶液使最终待测液中含5毫克锂/毫升,最后用4% HNO₃溶液定容,直接于光谱仪上进行多元素同时测定。

标准溶液和空白溶液也同样配制成含5毫克锂/毫升的4% HNO₃溶液,标准液内含各元素为: Si 500, Al, Na和K各100, Fe 50, Ca 20, Mg, Mn, Ti和P各10微克/毫升。

二、结果和讨论

1. 测定结果 我们进行了地质部标样和一些土

① 中国科学院地球化学研究所,吕银忠等,硼锂—碳酸锂熔样硅酸盐岩石快速全分析,1979。

② 广东省地质局中心实验室,刘允中等,偏硼酸锂—石墨坩埚熔样硅酸盐岩石中十个主要元素的快速分析法,1979。

③ 贵州省地质局实验室,硅酸盐岩石半微量快速分析,1980。

表1

全分析的结果对照

成 分 样 品		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
GSD-1	本 法	58.78	7.36	14.81	4.52	4.31	0.12	0.97	3.05	3.58	0.39
	原 结 果	58.48	7.34	14.86	4.64	4.15	0.12	0.98	2.78	3.49	0.34
GSD-2	本 法	69.25	1.89	15.70	0.19	0.19	0.03	0.23	5.19	2.83	0.05
	原 结 果	69.94	1.90	15.75	0.31	0.21	0.03	0.23	5.18	3.10	0.04
GSD-4	本 法	52.42	5.85	15.85	7.18	0.99	0.11	0.86	2.70	0.24	0.11
	原 结 果	52.68	5.90	15.72	7.48	1.01	0.11	0.90	2.16	0.29	0.11
GSD-7	本 法	64.75	6.47	13.38	1.59	3.22	0.09	0.73	3.75	1.24	0.19
	原 结 果	64.70	6.50	13.46	1.66	3.08	0.09	0.75	3.49	1.23	0.19
酸性土壤	本 法	65.55	8.09	16.51	0.05	0.51	0.03	1.35	1.56	0.26	0.08
	化学分析法	65.32	8.36	16.26	0.09	0.57	0.04	1.32	1.26	0.10	0.07
硷性土壤	本 法	61.85	4.41	12.39	5.92	2.27	0.09	0.68	2.58	1.92	0.18
	化学分析法	61.74	4.64	12.17	5.97	2.11	0.10	0.69	2.28	1.60	0.16

样分析,其全分析结果对照见表1。

2. 熔融器皿 偏硼酸锂熔融可以在铂,金,铂-黄金,钯金,石墨和碳化硼器皿中进行。在铂坩埚中熔融以后在壁上形成很薄一层,一般不易脱落,需用超声波提取熔块,但有些铂坩埚壁较薄,如使用不当,超声时很易造成坩埚壁震裂,对坩埚损伤较大。

铂-黄金坩埚是较理想的,熔块冷却后较易脱落,即使不脱落用超声波提取后,熔块也很快就脱落,即可洗出坩埚,只需继续溶解熔块就可以了,但它和铂坩埚一样价格昂贵。

石墨坩埚由光谱纯石墨棒车制而成,但必须选择质地致密的,否则熔融物就会渗入坩埚,使熔样失败。石墨粉坩埚是在瓷坩埚中充以石墨粉先于900℃灼烧半小时,灼烧后碳粉变得较紧密,熔块带入碳粉很少且易除去。用石墨粉坩埚代替昂贵的铂坩埚,来源容易,便于推广,有利于大批样品分析。

3. 熔剂 熔剂可以用偏硼酸锂或用碳酸锂-硼酸的混合物。含结晶水的偏硼酸锂分解能力最强,但熔融时如从低温升高,脱水过程中会膨胀将熔剂和试样混合物鼓出坩埚,因此必须在高温时将坩埚放入,使脱水和熔化同时进行才不致溢出。脱水偏硼酸锂或碳酸锂-硼酸混合物在低温或高温送入均可,脱水偏硼酸锂较蓬松而轻,体积较大,较难处理些。碳酸锂-硼酸以1:2混合后,实际上在熔样过程中生成LiBO₂而起作用。也可以用碳酸锂-硼酸先制备成偏硼酸锂,粉碎磨细后再使用。在使用中应注意试剂纯度,做主量成份分析一般用分析纯级就可以了,但测定微量元素和低含量的Na、Ca时要求对试剂进一步纯化。

4. 熔块提取 偏硼酸锂与样品作用生成玻璃状熔块,在熔融前要求将样品和熔剂充分混匀。在熔块取出后,进行超声前加入4% HNO₃溶液,如超声前过早加入酸,因熔块溶解过程很慢, SiO₂局部浓度较大,熔块表面会有硅胶沉淀出现。酸度太大对SiO₂溶解不利。提取液的体积对溶解过程也有影响,体积越小,提取时间越长,提取体积适当大些可以加快提取速度,对高硅的土样熔块溶解较完全,不致因体积过小,而使硅结果偏低。坩埚从高温电炉中取出时,将还处于流体状的熔块直接投入4% HNO₃溶液中,立即超声可以大大加快溶解速度,一般只需10分钟就可以溶解完全,而待熔块冷却后再超声需1小时左右才能溶解完全。熔块取出以后放置时间不宜过久,在当天转成溶液较好,否则时间久了,使熔块不易溶解。

参考文献

- [1] C. O. Ingamells, Talanta, 11:665, 1964.
- [2] N. H. Suhr and C. O. Ingamells, Anal. Chem., 38: 730-734, 1966.
- [3] C. O. Ingamells, Anal. Chem., 38: 1228-1234, 1966.
- [4] F. J. M. J. Maessen and P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta, 23B: 739-749, 1968.
- [5] P. L. Boar and L. K. Ingram, Analyst, 95: 124-130, 1970.
- [6] C. O. Ingamells, Anal. Chim. Acta, 52: 323-334, 1970.
- [7] Donald C. Bankston, Susan E. Humphris, Geoffrey Thompson, Anal. Chem., 51: 1218-1225, 1979.