

综述

增压溶样及其应用

薛澄泽

(西北农学院基础课部)

增压溶样或称封闭溶样、封闭弹消解、高压釜消解等,它是pressure digestion、pressure dissolution、bomb decomposition、closed-system digestion、acid pressure bomb digestion或autoclave digestion等的译名。它是在密闭容器(主要为聚四氟乙烯塑料)内用酸或碱在比敞口高的温度(100—250℃)下进行的湿法加压消解。

Bernas^(5·76)(1973)认为常用的敞口湿法消解有以下特点:(1)它是在敞口容器中于比较低的温度下消解,不易溶解的物质,很难消解完全。(2)消解某些烧灼过的残余物时,不易使要分析的成份从其中完全提取出来。(3)长时间的沸腾,容易引起炭化。这可能由于吸附或者包藏而使某些分析成份被保留下来。(4)过度的炭化,会引起某些成分的损失。如果氯化物存在时,尤其是这样。(5)因为挥发或者分析成分和反应容器(玻璃或金属)可能相互化合使分析成分被保留下来,所以总是存在着分析成分损失的危险。(6)易被环境和容器所污染。(7)分析成分浓度较低时,回收率不高。(8)目前所用的破坏有机物的手续是回收率不完全的来源。(9)因为破坏有机物和分离分析成分比测定分析成分困难得多,所以精密度不高。(10)需要相当多的照料。(11)操作费时间,并且在操纵热的浓酸时是有危险性的。

以上这些缺点,如果用增压溶样的方法,可以较好地加以克服。所以,近二十年来,它发展较快,广泛地应用于岩石、矿物、硅酸盐、煤炭、合金以及生物材料的分析,已经发表的文献约有八十余篇。凌进中⁽⁷⁹⁾(1977)在《近年来硅酸盐岩石快速分析概况》的综述中,曾有简要评论,引用有关文献12篇(内国内6篇)。高野穆一郎及绵拔邦彦⁽⁶⁷⁾(1977)发表的《聚四氟乙烯内衬的试料分解容器的性能与应用》综述,引用文献37篇,其中有关增压溶样的文献26篇。池家祥⁽⁷⁸⁾(1978)在《封闭溶解及其在地球化学分析中的应用》一文中有详细评论,引用国外文献9篇。Dolezal、Povondra及 Sulcek⁽¹¹⁾(1968)等著有《无机分析中的分解技术》捷文专著,并被译为英文。Sandell等(1978)⁽⁶⁰⁾《痕量金属元素的光度测定》一书中“样品处理”的一章以及Zief与 Mitchell⁽⁷⁹⁾(1976)合著的《痕量元素分析中的污染控制》一书,都介绍了增压溶样的方法。

一、不同增压消解器的设计

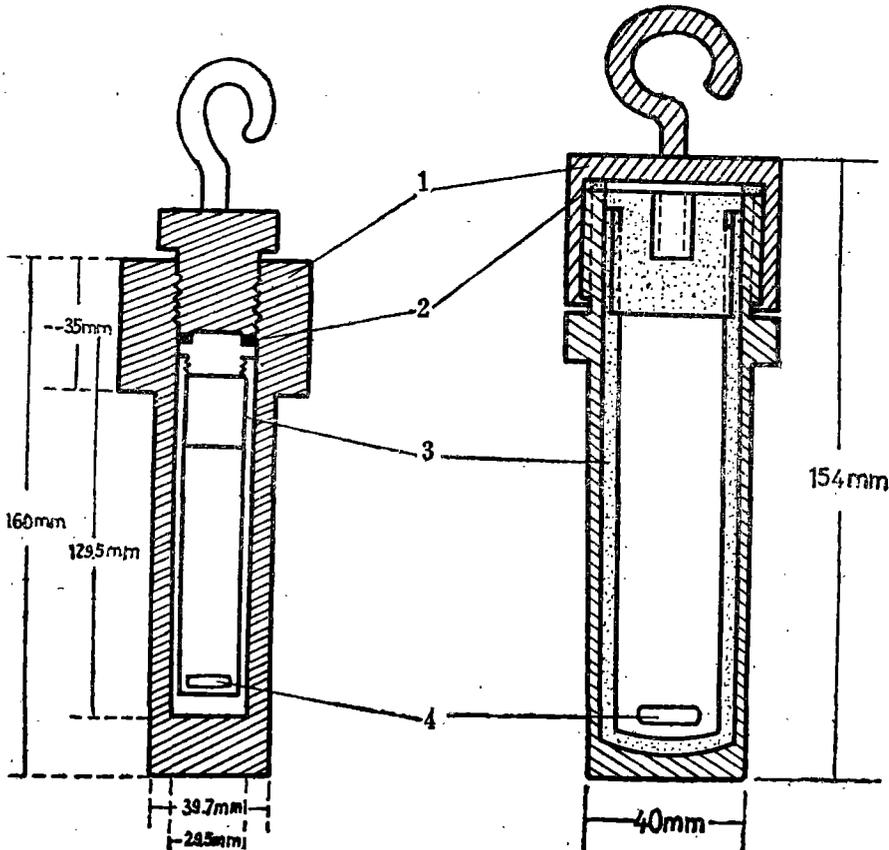
最早使用增压溶样的要算九十年前Janasch⁽²⁴⁾(1891)的工作。他使用铂作内衬

的玻璃容器于四百余度高温下进行增压消解。Wichers等⁽⁷⁴⁾(1944)用玻璃作内衬的不锈钢增压消解器于250—300℃用盐酸及氢碘酸消解铍及其它铂族金属或合金，並研究了温度、酸的浓度、容器的大小、是否加入氧化剂以及反应容器是否加以保护等条件对消解的影响。这些增压消解器的缺点是使用了玻器，容易引入硅，而且不能使用消解能力很强的氢氟酸作为试剂。

五十年代以后，聚四氟乙烯(PTFE)材料大量生产，它有一定的耐热性和无与伦比的耐药品性为它在消解试样的应用，开辟了广阔的天地。氢氟酸这时也可以得到很纯的试剂。

Lounamaa⁽⁴³⁾(1955)首先设计了以PTFE作内衬的钢弹，並用氢氟酸于150℃增压消解硅酸盐矿物。

Ito^(22,23)(1961)所使用的以PTFE作内衬的不锈钢弹见图1之A。它是将PTFE棒加工为外径为5/8吋、内径为19/32吋的坩埚，再配上一个PTFE螺口塞。然后，把它置于密闭的不锈钢弹中。Ito用硫酸及氢氟酸于240℃消解抗蚀性矿样。高野⁽⁶⁷⁾等(1977)对Ito的设计进行的改进见图1之B。



A Ito型最高温度:250℃,最大压力:约50大气压,容量:50毫升 B 改进Ito型 最高温度:250℃,最大压力:约20大气压,容量:50毫升

图1 Ito设计的增压消解器

- 1、不锈钢弹 2、PTFE环 3、PTFE坩埚 4、覆以PTFE的搅拌子

Wahler⁽⁰²⁾ (1964)用PTFE作内衬的铝弹进行增压溶样。另外，他还设计了一种用聚丙烯塑料制作的增压消解器。

May、Rowe及Letner⁽⁴⁷⁾ (1965)设计了一种以铂作内衬的增压消解器(见图2)。它可耐425℃高温及6,000—30,000磅/吋²的高压。

Langmyhr及Paus⁽³¹⁾ (1968)提出：氢氟酸恒沸点(112℃)以下的温度可用聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯等作成的增压消解器，用于消解易溶解的样品。需要较高的温度时，则用PTFE或铂作内衬的增压消解器。

Langmyhr及Paus⁽³⁰⁾ (1970)设计了一种能够加热及调节温度的增压消解器(见图3)。所用的120毫升PTFE坩埚用2吋的棒材加工而成，外套为含有1.0%Si及0.9%Mg的能抗海水侵蚀的铝合金。它附有电炉丝可以加热，器内还可用以PTFE封闭的搅拌子进行电磁搅拌。因为它的容量大，又是密封的，如果加入的试剂和水是定量的话，可以不用容量瓶而在其中直接定容。

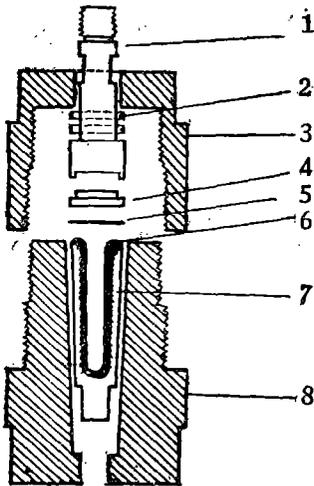


图2 May等设计的增压消解器

- 1、柱塞 2、垫环 3、钢帽 4、铜垫板
5、铂片 6、铂衬里 7、镍铬合金
8、耐蚀镍基合金

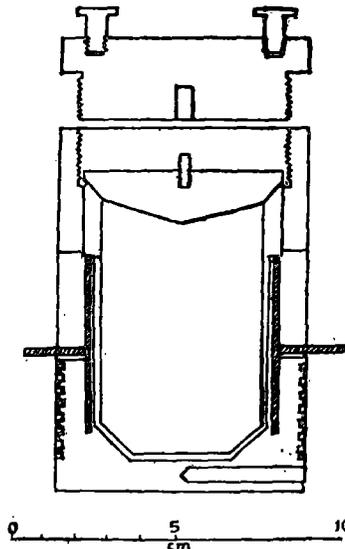


图3 Langmyhr及Paus
增压消解器

Paus⁽⁶³⁾ (1971)设计的110毫升PTFE作内衬的铝质增压消解器能插入温度计，並附有冷却系统，可用自来水迅速冷却。铝弹上还有一个安全阀，温度过高时，可自动开启。

Bernax⁽⁴⁾ (1968)设计的PTFE内衬不锈钢增压消解器见图4，为了便于转移消解溶液，将不锈钢盖取掉以后，在坩埚口嵌入一个PTFE流出槽，可避免侵蚀性消解液与金属的接触。

Dolezal、Lenz及Sulcek⁽¹⁰⁾(1969)设计了一种带有旋转架的加热炉，每分钟可旋转60转，使消解效率增高约一倍。

Mitchell^(48,76)(1973)设计的一种能容纳6个PNFF密闭坩埚的不锈钢架见图5。

图4 Bernas增压消解器

(170℃, 84大气压, 23毫升)

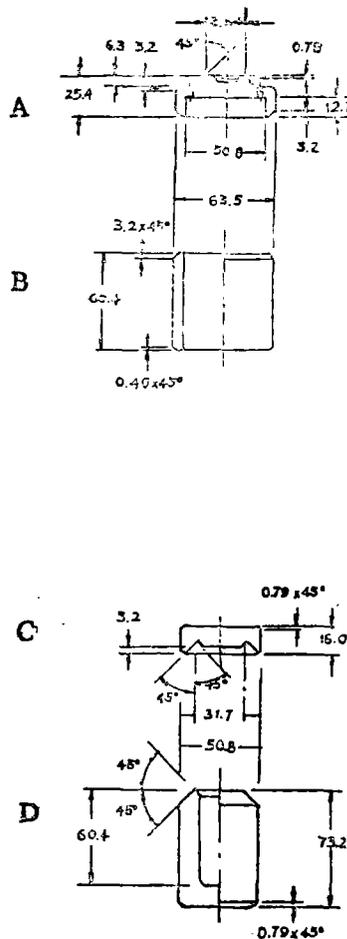
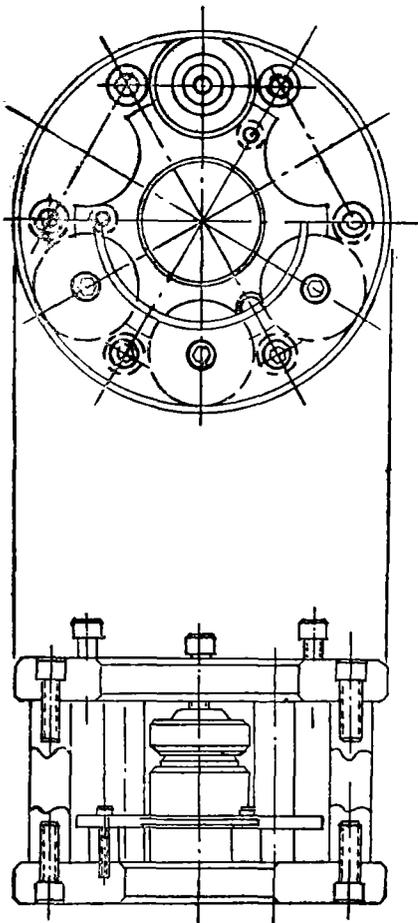
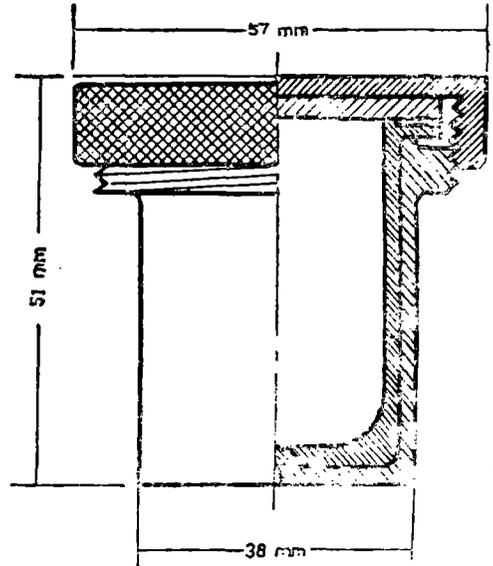


图5

Mitchell设计的六杯增压消解器

A: 铝盖

B: 铝筒

C: PTFE盖

D: PTFE坩埚

Rantata及Loring⁽⁵⁶⁾ (1933)只用PTFE制作了一种造价低廉的增压消解器。它是用直径为2吋及2.5吋的棒材加工的具有螺口的带盖密封坩埚。

Tereshchenko⁽⁷⁰⁾ (1974)设计了一种能使PTFE内衬的不锈钢弹摇动及转动的操纵架以及能够保持180—220℃的恒温器。每1.5秒可转动180°，每4.5秒可使之处于垂直位置。反应容器依取样的不同可采用10、20、30、100、150毫升等。恒温器可同时操纵20个反应器。

Manoliu及Zugravescu⁽⁴⁴⁾ (1975)设计的PTFE高压釜具有冷却水套，容积为80—120毫升，用于160℃进行消解，可耐6个大气压。

Tereshchenko及Razued⁽⁷¹⁾ (1977)又设计了一种新的可以机械摇动的增压消解器。用40个这样的消解器，每年可完成2万个试样的消解。

郑鹤鸣⁽⁷⁷⁾ (1977)设计的高压釜可耐90公斤/平方厘米的压力，它为容积50毫升的PTFE内衬不锈钢弹，大小为76—99×155毫米，在150℃、1—3小时可完成消解。

美国Parr仪器公司生产的4745型增压消解器^(10,67)可耐150℃温度，最高压力为84大气压，(见图6)。4746×4747型的可耐285℃高温，最大压力为350大气压。为了保持密封，金属盖与PTFE盖之间有一个加压弹簧。

增压溶样的一个关键问题是热压器中PTFE坩埚要求高度密封。PTFE盖的构造有平板形(Bernae)、螺口形(Ito)、沟槽形(Parr)及锥形(Riley)等数种，它们的工艺要求都很严格。

Weichert及Hoffman⁽⁷³⁾ (1977)设计的增压消解器中有一个平板，试样置于板上与硝酸蒸汽反应而消解。这实际上为气相消解的方法。

Knop⁽²⁵⁾ (1974)的增压消解器是将试样放入微量PTFE试管，加入50微升氢氟酸。8个同样处理的试管与2个空白试管一起放入增压消解器中，(见图7)，器内再加入10—15毫升氢氟酸，密闭后，130—150℃消解1小时后测定。这也是一种气相消解法。

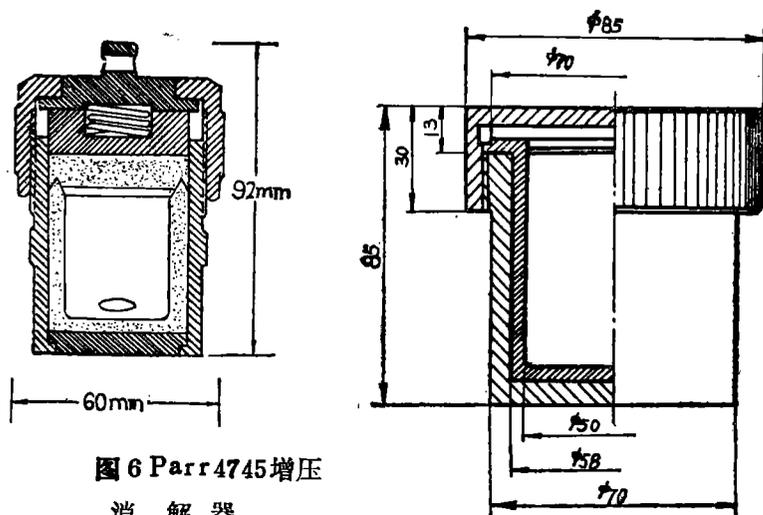


图6 Parr4745增压
消解器

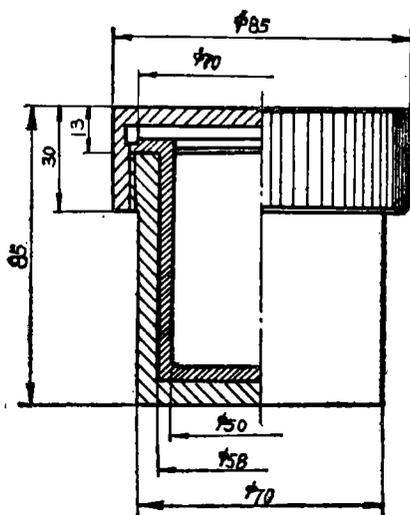


图 7

Knop增压消解器

关于影响增压溶样效果的因素包括温度、压力、时间、分解试剂的种类和浓度、试样粒度、搅拌与否、容器大小、试样性质等。池家祥⁽⁷⁸⁾的综述中有详细阐述,并有实例说明。

二、增压溶样在岩石、矿物、硅酸盐、煤炭、钢铁、合金等无机材料分析中的应用

Wichers等⁽⁷⁴⁾(1944)曾用玻璃作内衬的不锈钢热压器消解铍及其它铂族金属或合金。他们⁽⁷⁵⁾还用这种热压器消解抗融性的氧化物、硅酸盐以及陶瓷等。

Lounamaa⁽⁴³⁾(1955)于150℃用氢氟酸增压消解硅酸盐矿,测定其中的As,他测得花岗岩、蛇纹石中含砷量为18—79微克/克。Riley及Williams⁽⁶⁷⁾(1959)在PTFE管中用氮气饱和的氢氟酸硫酸混合溶液消解硅酸盐及碳酸盐(将管浸于沸水中40分钟),然后比色测定消解液中的Fe(II)。

Shapiro⁽⁶²⁾(1959)用氢氟酸消解岩石。他将30个密封的PTFE容器置于铝板或碳质塑料板的孔穴中,再将其浸于水蒸汽中过夜。消解后排去氢,再加入硝酸破坏有机物以后进行分析。

Shapiro⁽⁶³⁾(1960)将过以200目的岩石试样放入塑料瓶中,加入磷二氮杂菲、硫酸、氢氟酸,在汽浴上加热30分钟,然后加入柠檬酸钠,再移入含有硼酸的100毫升容量瓶中定容后,比色测定Fe(II)。

Ito^(22,23)(1961)取抗蚀性矿样,放入PTFE内衬钢弹中,用新沸过的硫酸及氢氟酸于240℃消解3—4小时,冷后测定其中的Fe(II)及碱金属。

Wahler⁽⁷²⁾(1964)于200℃以氢氟酸及过氯酸消解岩石及矿物,然后分析地球化学中的痕量元素。另外,他还设计了一种用聚丙烯塑料制作的仪器用于氢氟酸的消解。这种消解方法因为硅无损失,所以将消解液用铝盐掩蔽氢氟酸以后,可直接比色测定Si。

May、Rowe及Letner⁽⁴⁶⁾的铂内衬高压弹,可耐高温高压,他们研究了多种抗蚀性矿物的消解。池家祥⁽⁷⁸⁾的综述中汇集了其研究结果。

Langmyhr及Graff⁽³⁰⁾(1965)研究了用氢氟酸在PTFE坩埚中对硅酸盐的消解,并提出了硅酸盐中11种主要成分的分析程序。同年,Langmyhr及Sveen⁽²⁹⁾比较详细地研究了增压溶样对硅酸盐岩石中矿物的消解,并用以分析其中微量及痕量的成分。对于常法不易被氢氟酸过氯酸混合液消解的样品,放增压消解器中于250±10℃消解60分钟可使之溶解。

Langmyhr及Paus以“用原子吸收分光光度法与氢氟酸消解技术分析无机含硅物质”为题于1968—1970年先后连续发表了8篇论文,研究硅酸盐岩石⁽³¹⁾、硅石⁽³²⁾、绿柱石⁽³³⁾、水泥、熔渣、拌合物及硅质石灰石⁽³⁴⁾、硅铁⁽³⁵⁾、长石⁽³⁶⁾、铁矿及矿渣⁽³⁷⁾、硫化物矿石⁽⁴⁰⁾的分析。他们于1969年^(39,41)对9种标准岩石及矿物试样以氢氟酸消解并用原子吸收方法测定Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Ti、Mn等,准确度甚好。几个实验室对硅酸盐岩石的协同分析结果的精密度可与其它方法所得的结果相媲美。

Bernax⁽⁴⁾(1968)以王水与氢氟酸于110℃消解硅酸盐样30—40分钟后,加入硼酸

定容，用原子吸收法测定Si、Fe、Al、Ti、V、Ca、Mg、K、Na等。在标准溶液中他也加入了氢氟酸及硼酸。

Dolezal、Lenz及Sulcek⁽¹⁰⁾ (1969)增压溶样消解刚玉（用2：1硫酸、240℃、2小时），效率提高一倍，成功地应用于许多地质、岩石、矿物的分析。

Langmyhr及Paus⁽³⁹⁾ (1970)以120毫升PTFE铝弹消解岩石、矿渣、矿物等，效果很好。

Parker及Healy (1970)测氮化硅中的氮，以氢氟酸盐酸于150℃过夜增压溶样，再加碱蒸馏后滴定，其相对标准偏差~1%。

Buckley及Cranston⁽⁷⁾ (1971)以氢氟酸及王水消解硅铝酸盐后，加入硼酸定容，用原子吸收法可同时测定18种元素。许多测定的精密度和准确度与其它方法相同，但次要快速得多。

French及Abams⁽¹²⁾ (1972)把硅酸盐或矿物试样在聚丙烯塑料瓶中以盐酸硫酸混合液在沸水中消解10分钟后，加入硼酸，以钽盐滴定Fe(II)。他们⁽¹⁹⁾还把聚丙烯瓶用于以氢氟酸消解硅酸盐矿石。

Smith⁽⁸⁴⁾ (1972)在聚丙烯瓶中以盐酸、氢氟酸或再加上过氧化氢于沸水浴上过夜以消解岩石、沉积物及土壤，并比色测定其中的Sn。检出限量为0.1ppm，含Sn1.8ppm时相对标准偏差为1.8%。

Schnetzler等⁽⁶¹⁾ (1972)分析阿波罗15所采集的月球玄武岩试样及土壤试样中的大量及微量元素时，曾用到增压溶样的方法（氢氟酸王水，110—120℃，45—60分）。

高野及绵拔⁽⁸⁷⁾ (1972)消解含铅重晶石时，用氢碘酸于210℃增压溶样3小时，同时进行电磁搅拌。消解好以后加热排去碘及氢碘酸，再加(NH₄)₂CO₃，过滤，沉淀溶于硝酸后以极谱法或原子吸收法测定Pb，以原子吸收法测定Ca、Mg、Sr，以重量方法测定Ba。

Headridge及Sowerbutts⁽¹⁵⁾ (1973)以增压溶样法测定钢中0.001—0.14%的铝。先在敞口容器以盐酸或盐酸与氢氟酸溶解钢样，然后于200℃进行增压溶样，使氧化物残渣溶解。将Fe(III)以MIBK于6M盐酸中萃取，再以乙酰丙酮萃取Al后用原子吸收法测定Al。

Hendel⁽¹⁹⁾ (1973)于105℃以氢氟酸增压消解玻璃30分钟，然后用原子吸收法测定其中的Si、Al、Ti、Mg、Ca、Na及K。Hendel等⁽²⁰⁾ (1973)又以Bernas法增压溶样及原子吸收法快速测定磷酸盐岩石中的Si、Al、Fe、Ti、Mn、Ca、Mg、K及Na，需时3.5小时。

Gluskoter及Lindahl⁽¹⁸⁾ (1973)，以氢氟酸及王水增压消解煤炭，并用原子吸收法测定其中的Cd。

Rantata及Loring⁽⁵⁵⁾ (1973)用PTFE作成的增压消解器消解岩石（王水氢氟酸，90—100℃，1小时），然后加入硼酸定容，以原子吸收法测定Co、Cr、Cu、Li、Ni、Pb、Sr、V、Zn等。对于W—1及W—2标准岩石试样进行的分析，与PTFE内衬铝弹消解的结果一致。对于ppm级含量的分析成分，相对标准偏差为1.3—10%。

Hartstein等⁽¹⁷⁾ (1973)以增压溶样测定煤炭中的痕量元素，将试样以发烟硝酸于

150℃消解2.5小时,冷后加入氢氟酸再于150℃消解15分钟,再加入硼酸定容后以原子吸收法测定Be、Cd、Ca、Co、Cu、Li、Mg、Mn、Ni及K。

Ranweiler及Moyers⁽⁵⁶⁾(1974)将大气粉尘于400—425℃进行干法灰化,残渣以氢氟酸王水增压消解,适当稀释后测定Si、Al、Ca、Fe、K、Na、Mg、Pb、Cu、Ti、Zn、Sr、Ni、V、Mn、Cr、Rb、Li、Bi、Co、Cs及Be等。据报告Cd在灰化时有部分挥发。

Ashton⁽³⁾(1974)以王水、氢氟酸增压消解钢样(200℃,过夜),并比色测定其中的Zr。这个方法具有很高的选择性。

Pakalns⁽⁶¹⁾(1974)以王水氢氟酸增压消解矿石(150℃,50分钟)后,加入硼酸定容后比色测定其中的U。

Tereshchenko⁽⁷⁰⁾(1974)设计的装置用于测定岩石及硫化物矿石中的Na、K、Li、Pb、Cs、Se、Te、As、Ge等。

Bernas⁽⁹⁾(1976)用增压溶样测定土壤中的硫。他将土壤与王水及氢氟酸在110—120℃增压消解45—60分钟以后进行比浊测定。并且对于试样的细度、组成、物理特征、容器温度以及容器的容积等进行了试验。他发现70毫升的容积较23毫升的消解效率要好。他还将水泥以氢氟酸消解,再加入硼酸后用原子吸收法测定Si、Al、Fe、Ti、Sr、Mg、Mn、Na、K,还包括低至0.005%的Li和Rb。所需时间仅6个小时。

Sykora及Dubsky⁽⁶⁰⁾(1977)以盐酸硝酸(16.5:1)在热压器内于250℃消解铈、铌或它们同铂所形成的合金,经16—24小时可以完全溶解。

Farrell等⁽¹³⁾(1979)以盐酸氢氟酸(7:3)消解炼钢矿渣,再以原子吸收法测定Fe、Mn、Mg、Al、Ca、Si等。

池家祥⁽⁷⁸⁾对四十余种难溶试样的增压溶样效果有详细的汇总表解,其中包括试样重、消解试剂、温度、时间、分解率、溶液状况等。对于岩石矿物试样增压溶样后进行测定的情况也有详细的汇总表解,其中包括试样、容器、试剂、温度、时间、分析方法及分析的元素等。

高野及绀拔⁽⁶⁷⁾的综述中对一些矿物、岩石、有机物的消解状况有详细汇总表解。表中包括试样、试样重、消解试剂、消解时间、分解率、消解温度及参考文献等。表中包括硅酸盐、氧化物、无机物、有机物等约六十余种试样。

凌进中⁽⁷⁰⁾及池家祥⁽⁷⁸⁾的文章也介绍了国内实验室对增压溶样的研究情况。

中科院化学所⁽⁸⁰⁾(1972)增压消解绿柱石后,在铂壶中蒸馏出SiF₄,以氟硅酸钾法定硅。蒸去硅以后的溶液以容量法定Be及Al,以原子吸收法测定Fe、Mn、Ca、Mg、K、Na、Li。

湖北地质局实验室⁽⁸²⁾(1975)提出了一个应用增压溶样的只用5毫克硅酸盐单矿物的Si、P、Ca、Mg、Mn、Al、Ti、Fe、Na、K的系统分析流程。

地质科学研究所地矿所八室⁽⁸⁴⁾(1975)将钽铌矿试样在PTFE坩埚中用氢氟酸于110—130℃增压消解1小时,然后加入酒石酸比色测定Ta和Nb。

地球化学研究所⁽⁸¹⁾(1973)用增压溶样对绿柱石等难溶矿物进行消解,并制订了绿柱石的半微量分析方法。

湖北省地质科学研究所⁽⁸³⁾ (1975) 以聚乙烯瓶密闭消解试样, 测定橄榄石等矿物中的Fe (I)。

辽宁省地质局中心实验室⁽⁸⁵⁾ (1976) 用氢氟酸硝酸在PTFE坩埚增压消解硅酸盐矿物 (130—140℃ 40分钟, 难溶矿物为160—180℃, 1小时以上), 然后经过一定的介质转换, 即可进行硅酸盐的快速分析。

三、增压溶样在有机材料分析中的应用

Paus⁽⁵⁴⁾ (1972) 用硫酸和硝酸在他设计的增压消解器⁽⁵³⁾ 中快速消解海草及鱼类, 可防止挥发性金属的损失。他用原子吸收法测定了消解液中的Hg、Zn、Cd、Cu、Fe等。

Adrian⁽¹⁾ (1971) 将生物材料放入2或4盎司的Nalgene容器中, 加入过氯酸及硝酸, 预先消解过夜, 再放热水中消解2—3小时。冷后, 排去过量的酸, 再按常法测定。和通用的方法相比, 虽然精密度未提高, 但它比较简便, 没有污染, 安全, 不需要特殊的设备, 而且也不需要多的照料。此法已用于鱼、鸟及植物组织的消解。Adrian⁽²⁾ (1973) 又应用增压溶样于消解大鼠尾草 (Big Sage), 他用HClO₄—HNO₃、HClO₄—H₂SO₄—HNO₃、及H₂SO₄—H₂O₂消解, 并测定其中的Ca、Cu、Fe、Zn、P、Mg等。

Nelson及Smith⁽⁴⁹⁾ (1972) 分析糖果及其原料中的痕量金属时, 用硝酸硫酸增压消解后以原子吸收法测定Cd与Hg。

Holak等⁽²¹⁾ (1972) 以Bernas所设计的仪器研究了用硝酸及硫酸消解鱼中汞的快速消解法 (170℃, 30分钟), 并以无火焰原子吸收法测定Hg。所得的结果与AOAC公定法相比以及回收率试验都非常良好。消解时间从原来的3—4小时缩减为45分钟。后来, Krinitz及Holak⁽²⁸⁾ (1974) 又用增压溶样来测定海味中的汞。他们把1克鲜样 (或200毫克干样) 用5毫升硝酸于150℃消解1小时。他们与协作单位共同研究加入0.25、0.30、0.45、0.50微克汞的回收率分别为92、87、100及98%。标准偏差为0.03、0.046、0.058及0.067。

Kotz等⁽²⁶⁾ (1972) 用硝酸或硝酸氢氟酸消解食品、血、组织、阴沟污泥等, 并分析其中的痕量元素 (<10⁻⁴%)。挥发性元素如Hg、Se、I含量为ng时以示踪方法所测的回收率>98%。

Mansell及Hiller⁽⁴⁵⁾ (1973) 应用Parr增压消解器消解汽油中的四乙铅。将汽油用盐酸在汽浴上消解15—30分钟以后, 加硝酸加热驱出氯, 用原子吸收法测Pb。这个方法较通用的ASTM法简便而快速。

Denbsky⁽⁹⁾ (1973) 用H₂O₂增压消解生物材料。15克试样在硝石浴上30分钟可完成消解。如果在370℃马弗炉内加热, 6—10分钟可完成消解。

Sunderman及Wacinski⁽⁶⁵⁾ (1974) 用增压溶样于组织分析。他们测定雌二醇 (12β-estradiol) 对小白鼠肝脏中铜的影响, 加于肝样中铜的回收率达102%。

武田道夫等⁽⁶⁴⁾ (1975) 在研究金枪鱼组织中的汞硒时, 以V₂O₅为催化剂进行湿法消解, 加入80%的HgCl₂于鱼粉可因加入V₂O₅而回收。

Bernas⁽⁶⁾ (1976) 用增压溶样消解植物试样以测定其中的总硫量。他应用23毫升的PTFE容器两种,把0.05~0.5克含S 0.3%的试样以发烟硝酸在135℃增压,10—90分钟后比浊测硫。Bernas研究了试样用量、试剂用量、容器的大小、温度、试样的元素组成的特征等与消解时建立压力之间的关系。对于含有纤维素及脂肪量高的试样,与硝酸反应时可生成硝基化合物,应注意安全问题。

Eustermann及Seifert⁽¹²⁾ (1977) 用叠氮化铅及硝基季戊炸药测定PTFE容器所能承受的压力试验,发现20—41大气压时,容器的外部边缘略有一小沟,大于61大气压时即破坏。但压力弹在上述压力下无损害。他们提出了一种保护外壳。

四、增压溶样在其它方面的应用

Dolezal Lenz及Sulcek⁽¹⁰⁾ (1969) 以30%KOH溶液与纯SiO₂增压消解,制备了高纯的SiO₂标准溶液。

Krogh⁽²⁷⁾ (1973) 增压消解锆石后,以离子交换法分离U与Pb,作为同位素年龄测定的低污染方法。该法测定Pb的污染范围为0.5—5.0ng,较一般硼砂熔融锆石所引的Pb的污染范围(0.2—1.0μg)降低约200倍。

Ronge及Bernhardson⁽⁵⁸⁾ (1974) 将PTFE作内衬的增压消解器用于试验热水与岩石作的小室或隧道相接触时水对于岩石或矿物的溶解度。热压器的容量为75毫升,在150℃反应1周,然后用原子吸收法测定K、Na、Ca、Fe、Mn、Ae、Si等。

PTFE增压消解器也能用于合成矿物与络合物,一国⁽⁶⁸⁾ (1976) 用Bernas增压消解器研究Sr在硬石膏中的分配实验。高野⁽⁶⁸⁾ (1972) 用增压消解研究SrSO₄中Pb的分配实验。Saito⁽⁵⁹⁾ (1977) 研究,在100℃敞口反应时,铋与EDTA络合物仅能合成30%以下,但如增压反应,合成率达65%。铕的EDTA络合物增压反应时,140℃、16小时可得70%的合成率。

增压溶样在试样分析的预处理中具有无比的优越性已广泛应用于地球化学分析。在环境保护监测分析上的应用还不多。用它消解土壤大气粉尘应该是可行和有益的。作者等⁽⁸⁶⁾ (1980) 参照Bernas⁽⁴⁾ 及Rantata和Loring⁽⁵⁵⁾ 的设计,加工了PTFE内衬的铝质增压消解器及PTFE螺口增压消解器,并用它来消解土壤,初步试探了一些金属元素的测定。以硫磷硝酸法于190℃增压消解2小时后,用二甲苯碳酰二肼法比色定络与敞口消解所得的结果十分相近,用这个增压消解液还可测定土壤中的汞。用硫硝酸增压消解土壤后比色定砷,也同敞口消解的分析结果相近。另外还以逆王水过氧化酸增压消解土壤后用原子吸收法测定土壤中的锌和铜,都得到满意的结果。作者(87) 还用硫酸过氯酸增压消解土壤后测定了土壤中的全磷量。增压溶样在生物材料分析中的应用目前还比较少,今后会有这一方面研究工作出现的。

增压消解器的密闭要求很高,工艺质量要求很严,否则会出现漏气现象。另外PTFE加工成型困难,价格高,导热性、耐热性较差,大于250℃会放出有毒的全氟异丁烯气体,这也是增压溶样应用还不很普遍的原因。今后,随着高分子化学的进展,将会出现能耐更高温、耐侵蚀、价格低廉的合成材料用于增压溶样。

参 考 文 献

- 1、Adrian, W.J., *At. Absorption Newslett*, 10 (4), 96 (1971) .
- 2、Adrian, W.J., *Analyst*, 98, 213 (1973) .
- 3、Ashton, A.; Fogg, A.G.; Thorburns, D.; *Analyst*, 99, 108 (1974) .
- 4、Bernas, B., *Anal.Chem.*, 1682 (1968) .
- 5、Bernas, B., *Am.Lab.*, August, 41—43 (1973) .
- 6、Bernas, B., *Am.Lab.*, August, 27—34 (1979) .
- 7、Bvckleg, D.E.; Cranston, R.E., *Chem.Geol.*, 7 (4), 273—284 (1971) ; *CA* 75 : 83867K (1971) .
- 8、Bvckley, D.E.; Cranston, R.E., *Chem.Geol.*, 9 (4) ,311—314 (1972) ; *CA* 77 : 108976b (1972) .
- 9、Denbský, G., *Z.Anal.Chem.*, 267 (5) , 350 (1973) .
- 10、Dolezal, J.; Lenz, J.; Sulcek, Z. , *Anal.Chim.Acta*, 47, 517 (1969) .
- 11、TecDolezal, J.; Povondra, P.; Sulcek, Z., “Decomposition Techniques in Inorganic Analysis” (Elsevier,N.Y.)1968, translated from Czeck.
- 12、Eustermann, K.; Seifert, D., *Z.Anal.*285 (3) 253 (1977) ; *CA* 87 : 80842k (1977) .
- 13、Farrell, R. F.; Mackie, A.J.; Lessick, W.R., *U.S. Bur. Mines, ReP. Invest.* RI8336 (1979) ; *CA* 90 : 197086v (1979) .
- 14、French, W. J.; Adams, S. T., *Analyst*, 97, 828 (1972) .
- 15、French, W. J.; Adams, S. T., *Anal. Chim. Acta.* 92, 324 (1973) .
- 16、Gluskoter, H. J.; Lindahl, P. C., *Science*, 184, 264—266 (1973) .
- 17、Hartstein, A. M; Freeman, R. W.; platter, D.W., *Anal. Chem.*, 45, 911 (1973) .
- 18、Headridge, J. B.; Sowerbutts, A., *Analyst*, 98, 57 (1973) .
- 19、Hendel, Y., *Analyst*, 98, 450 (1973) .
- 20、Hendel, Y., Ehrental, A.; Bernas, B., *At. Absorption Newslett*, 12 (5) , 130 (1973) .
- 21、Holak, W.; Krinitz, B.; Williams, J. C., *JAOAC*, 55, 74 (1972) .

22. Ito, J., Tokyo Univ. Coll. Gen. Educ., Sci. Papers, 11, 47 (1961), CA 56:5389j (1962).
23. Ito, J., Bull. Chem. Sol. Jap., 225 (1962).
24. Jannasch, P., Ber. Deut. chem. Ges., 24, 273 (1891).
25. Knoop, Pieter, Anal. Chem., 49, 965 (1974).
26. Kotz, L., Kaiser, G.; Tschöppel, P.; Toelg, G., Z. Anal. Chem., 260 (3), 207 (1972).
27. Krogh, T. E., Geochim. Cosmochim. Acta, 37 (3), 45 (1973), CA 78:149857c (1973).
28. Krinitz, B.; Holak, W., JAOAC, 57, 568 (1974).
29. Langmyhr, E. J.; Sveen, S., Anal. Chim. Acta, 32 (1), 1 (1965).
30. Langmyhr, F. J.; Graff, R. R., Norg. Geol. Undersokelse, No.230, 1—128 (1965), CA 95:2987g (1966).
- 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38. Langmyhr, F. J.; Paus, P. E., Anal. Chim. Acta, 43 (3), 397 (1968), 43 (3), 508 (1968), 44 (2) 445 (1969), 45 (1), 173 (1969), 45 (1), 176 (1969), 45(1), 157 (1969), 47 (2), 371 (1969).
- 39, 40. Langmyhr, F. J.; Paus, P. E., Anal. Chim. Acta, 49(2), 358 (1970), 50 (3), 515 (1970).
- 41, 42. Langmyhr, F. J.; Paus, P. E., At. Absorption Newslett, 7 (6), 103 (1968), 8 (6), 131 (1969).
43. Lounamaa, K., Z. Anal. Chem., 146, 422 (1955).
44. Manoliu, C.; Zugravescu, P., Rev. Chim., 26 (11), 959 (1975), CA 85:48680 d (1976).
45. ManseLL, R. E.; Hiller, T. A., Anal. Chem., 45, 6, 975 (1973).
46. May, I.; Rowe, J. J.; Letner, R., U. S. Geol. Surv. Profess. paper 525B, 165 (1965), CA 63:7914h (1965).
47. May, I.; Rewe, J. J., Anal. Chim. Acta, 33 (6), 648 (1965).
48. Mitchell, J. W., Anal. Chem., 45, 497A (1973).
49. Nelson, G.; Smith, D. L., Proc. Soc. Anal. Chem., 168 (1972).
50. Omang, S. H.; Paus, P. E., Anal. Chim. Acta, 56 (3), 393 (1971).
51. PakaLns, P., Anal. Chim. Acta, 69 (1), 211 (1974).
52. Parker, A.; Healy, C., Analyst, 95, 1122, 204 (1970).

- 53、Pans, P. E., *At. Absorption Newsllett*, 10 (1), 44 (1971) .
- 54、Pans, P. E., *At. Absorption Newsllett*, 11 (6), 129 (1972) .
- 55、Rantata, R. T. T.; Loring, D. H., *At. Absorption*, 12 (4), 97 (1973) .
- 56、Ranweiler, L. E.; Moyers, J.L.; *Environ. Sci. Technol.*, 8 (2), 152 (1974) .
- 57、Riley, T. P.; Williams, H. P., *Mikrochim. Acta*, 4, 516 (1959) .
- 58、Ronge, B. S. H.; Bernhardson, H., *At. Absorption Newsllett*, 13 (3), 70 (1974) .
- 59、Saito, M.; Uehiro, T.; Yoshino, Y.; *Chem. Lett.*, 809 (1977) .
- 60、Sandell, E. B.; Hiroshi, O., "Photometric Determination of Traces of Metals", 4th Edition, 1978, pp111—112, 118.
- 61、Schnetzler, C. C.; Philpotts, J. A.; Nova, D. E.; Schukmann, S.; Thomas, H. H., *Science*, 175, 426 (1972) .
- 62、Shapiro, L., *Chemist Analyst*, 48 (2), 46 (1959) .
- 63、Shapiro, L., *U. S. Geol. Surv., Profess. Paper, No. 400B*, 496 (1960) ; *Anal. Abstr.*, 2415 (1961) .
- 64、Smith, J. D., *Anal. Chim. Acta*, 57 (2), 371 (1971) .
- 65、Sunderman, F. W. Jr.; Wacinski, E. T., *Ann. Chim. Lab. Sci.*, 4 (4), 299 (1974) ; *CA* 82:151794f (1975) .
- 66、Sykora, V.; Dubsky, F., *Sb. Vys. Sk. Chem-Technol. prace, Anal. Chem*, H12, 167 (1977) ; *CA* 90:33487a (1979) .
- 67、高野穆一郎、绵拔邦彦, *分析化学*, 21 (10), 1376 (1972) .
- 68、高野穆一郎、绵拔邦彦, *地球化学*, 11, 75—82 (1977) .
- 69、武田道夫, 稻益猷二, 富田辉雄, 滨田盛承, 腾浦洋, *下关水产大学校杂志*, 23, 145—153 (1975) ,
- 70、Tereshchenko, B. S., *Zavod. Lab.*, 40 (12), 1452 (1974) .
- 71、Tereshchenko, B. S., *Razed Okhr. Nedr.*, 131, 49 (1976) ; *CA* 89:25462r (1977) .
- 72、Wahler, W., *Neues Jahrb. Mineral., Abhandl.*, 101, 109 (1964); *CA* 91:15328h (1964) .
- 73、Weichert, N., Hoffmann, H., *Ger. Offen.* 2618969, 10, Nov., (1977) ; *CA* 88:182097j (1976) .
- 74、Wichers, E.; Schlecht, W. G.; Gordon, C. L., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 33, 363 (1944) ; *CA* 39:1612, (1945) .
- 75、Wichers, E.; Schlecht, W. G.; Gordon, C. L., *J. Res. Natl.*

Bur.Std., 33, 451 (1944) ; CA 39:2298_s (1945) .

76、Zief, M., Mitchell, J. W, "Contamination Control in Trace Element Analysis" , 1976, pp. 195—168.

77、郑鹤鸣, 分析化学, 6卷3期, 244 (1977) 。

78、池家祥, 地质地球化学, 第4期, 9—18 (1977) 。

79、凌进中, 分析化学, 5卷5期389 (1977) 。

80、中国科学院化学研究所无机分析室, 分析化学(试剂), 108 (1972) 。

81、中国科学院贵阳地球化学研究所, 难溶矿物的封闭分解及其应用(内部资料), 1973。

82、湖北省地质局实验室, 黄会萍, 硅酸盐矿物质系统微量分析(内部资料), 1975。

83、湖北省地质科学研究所, 陈志澄, 橄榄石单矿物微量全分析(内部资料), 1975。

84、地质科学研究所地矿所八室, 铌钽铁矿、钛铁矿等单矿物中亚铁的测定(内部资料), 1975。

85、辽宁省地质局中心实验室, 辽宁地质实验, 2, 1976。

86、薛澄泽、曲尔复、任景华、赵振东、林秀云, 增压溶样用于测定土壤中的铬、砷、汞、铜、锌(未发表)。

87、薛澄泽, 增压溶样用于测定土壤全量磷(未发表)。