

应用塞曼原子吸收石墨炉法的固体进样 技术测定柑桔叶中的硼

孙贵恒 王伟 曾烯 史继孔

(贵州农学院实验中心, 550025, 贵阳)

摘要 在石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)中采用石墨杯插入石墨管技术对柑桔叶固体样品直接进行分析,管中杯(cup-in-tube)的作用相当于稳定温度平台(STPF)在近热平衡条件下,减少了非光谱干扰,采用塞曼效应扣除了光谱干扰。用此法精密度在4.1%~11.2%之间,线性范围在0~1.6 mg·B·L⁻¹之间。本文同时对固体进样量进行了讨论。

关键词 石墨管中杯;塞曼效应;固体进样;稳定温度平台

中图分类号 Q654

在微量营养元素中,硼是唯一的非金属,硼是高等植物生长的必不可少的元素(莫尔维德特等,1984)。

常用比色法和发射光谱法测定硼,用氧化亚氮-乙炔火焰及热解涂层石墨管的原子吸收光谱法测定也有良好的效果。但上述方法常常因样品处理过程中的不慎及容器的污染而造成测定值的偏差(Norozamsky et al,1990;Pougnnet et al,1990)。用固体直接进样的方法,是把仔细研磨后的样品用固体进样装置,直接放进石墨杯中,石墨杯不仅易于微量称样,易于放进扩大了进样口的石墨管中,并在分析后取出,同时,石墨杯在石墨管中(cup-in-tube)的作用相当于稳定温度平台(STPF)。在程序升温过程中,样品在杯中的挥发时间比在石墨管中的挥发时间延迟,这段时间能使惰性气体与管的温度趋于热平衡,因而背景干扰及非光谱干扰得到较好的抑制(Vollkopf et al,1985;Ohla,1990)。使用塞曼效应扣背景消除光谱干扰,因此重现性好。

本实验采用直接固体进样法,一是减少样品的处理时间;二是减少样品在分析前由于挥发引起的损失;三是减少了由不溶性残留物的记忆效应引起的分析物的损失;四是减少了样品被污染的可能。因此,直接固体进样法有着发展前景;但这种方法仍有一些待解决的问题,它包括:微量样品的均匀性和代表性问题,使用基体改进剂的问题,操作过程的自动化问题;样品粒子尺度高背景单位问题,如何用固体样品作标准曲线问题,样品的非均匀受热而引起测量不稳定的问题以及较低的精密度问题(Wagley et al,1989;Vollkopf et al,1985)。因此,固体样品的无干扰分析看来比溶液样品的分析困难得多。在本实验中使用了管中杯技术及塞曼效应扣除背景,在一定程度上对固体样品的分析,做出了相应的改进,在精密度要求不高的情况下,用于半定量分析或以筛选为目的的分析,仍不失为一种

1993-04-10 收稿

良好的分析法。

1 实验部分

1.1 实验仪器

吸收测量是用 P-E 公司的塞曼5100型原子吸收分光光度计,备用 HGA-60型自动进样系统。一台7700型个人计算机进行操作过程的自动化,可进行不失真的彩色显示在快速原子化时的信号记录。另外备有一台 PRS-31型的自动打印机。

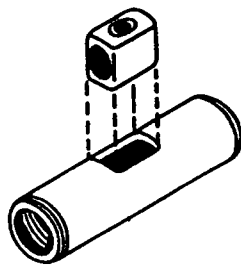


图1 石墨管与石墨杯示意图

用于装固体样品杯的石墨管的进样口是扩大了,其进口尺寸等于石墨杯的底面尺寸(如图1示)。石墨杯的尺寸约为7.0 mm×4.5 mm×6.8 mm,两侧的孔径中心与石墨管的孔径中心重合,光束从中心通过,石墨杯和石墨管都经过热解涂层处理。

自动进样器(图2示),用于转移固体样品。

Mettler AE-240型双精度电子天平,40 g 称量范围内的读数能为0.01 mg,标准偏差为0.02 mg。

1.2 试剂及样品

用于制定标准曲线的硼酸为优级纯试剂,硝酸、硝酸铈为优级纯,硝酸镁为分析纯试剂。

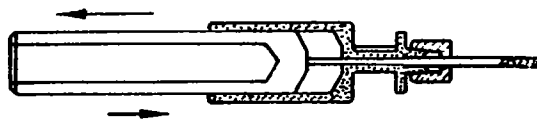


图2 进样器

用于参考的苹果叶标样为国标 GB7171-81号,用码脑研钵再一次研细,过200目筛。

柑桔叶 I *、II *、III * 是当年采的叶样,经洗涤烘干处理后,研细、过200目筛。

1.3 分析步骤

电子天平称取石墨杯的质量后,用固体进样器把样品送入石墨杯中,再次称量石墨杯(两次称量结果之差即为样品净质量)。用塑料镊子小心把石墨杯放入石墨管中,按表1所设条件进行测定。

表1 工作条件

λ /nm	通带宽/nm	$I_{\text{灯}}$ /mA	$t_{\text{积分}}$ /s	测定方式	最大功率升温
249.7	0.7	30	5	峰面积	

程序升温的选择:

用石墨炉原子化器测定液体试样时,至少要有以下4个步骤:干燥、灰化、原子化、清洗。直接固体进样法测量固体样品不需干燥阶段,但由于样品中含有大量基体,因此,有必

要延长前处理时间以便除去基体干扰。同时,由于在分析中需加溶液基体改进剂并要绘制测定线,故而在程序中仍有干燥阶段(张巽等,1992)。原子化温度低于2 500℃时,吸光度偏低,高于2 700℃时吸光度开始下降,故选2 650℃为原子化温度。

表2 石墨炉工作参数

程 序	升温时间	保持时间	氩气流/mL·min ⁻¹
干燥110℃	10	30	300
灰化1400℃	20	20	300
原子化2650℃	0	5	100
清洗2700℃	1	5	300
冷却20℃	1	30	300

2 结果与讨论

2.1 样品分析

表3 样品分析结果

试 样	平均值	相对标准偏差	推荐值	推荐值允许范围
苹果叶	35.7 _{10次测量}	8.6	36.1	32.8~39.4
柑桔叶 I	45.3 _{4次测量}	7.4		
柑桔叶 II	15.1 _{4次测量}	11.2		
柑桔叶 III	27.8 _{4次测量}	4.1		

为确证样品用量甚少的代表性,用苹果叶标样做10次测量,其结果与推荐值相比较,在允许范围内。

2.2 线性范围和特征量

在所选择的条件下,硼的线性范围是0~1.6 mg·B·L⁻¹,但存在记忆效应,即使用了Sr-Mg改进剂,延长清洗时间,也不能完全免除。为此,采取每测4次空烧一次石墨管中杯的办法。1%吸收测量特征浓度为1.2×10⁻⁶ g。

2.3 用Sr-Mg混合改进剂

Sr和Mg的用量各为0.01 mg和0.05 mg(蒋永清等,1988)。固体进样后由自动进样器按程序把Sr和Mg的硝酸溶液加在石墨杯的样品上。这样灰化温度可提高到1400℃,但由于固体进样法中,取样多少由操作者掌握,每次所进的样品量不象液体样品那样易于准确控制,所以存在着样品与改进剂的非均匀混合而造成的峰形拖尾现象。

2.4 固体进样量

在直接固体进样法中,样品量的多少对分析结果仍有一定的影响,尽管实验中用了塞曼效应,消除了背景干扰,分析的固体样品量在0.28~0.91 mg间时,相对标准偏差从11.2%~4.1%,但进样量大于1 mg时,误差就十分大,因此,用直接固体进样法,仍需对样品加以控制,本实验证明,样品量大于0.1 mg,小于0.9 mg时,样品有足够代表性。

参 考 文 献

- 张巽,李彬贤,周德昌. 1992. 固体进样石墨炉原子吸收法测定岩矿样品中微量银. 光谱与光谱分析, 12(5):83~89
- 蒋永清,姚金玉,黄本立. 1988. 石墨炉原子吸收法直接测定——镍基合金钢中的痕量硼. 分析实验室,7(12):21~22
- 莫尔维德特 J J,吉奥尔达诺 P W,林塞 W L. 1984. 农业中的微量营养元素. 北京:农业出版社,183~185
- Novozamsky I, Eck R Van, Houba V J G. 1990. A new solvent extraction for the determination of traces of boron by icp-aes. *At Spectrosc(Eng)*, 11:83~86
- Ohls K D. 1990. Solid sample atomic absorption analysis after glow discharge sputtering *Analytical Chemistry(Eng)*, 37:280~284
- Pougnat M A B, Wgrley-Birch J M, Orren M J. 1990. The boron and lithium content of south african coals and coal ashes. *Analytical Chemistry(Eng)*, 38:539~541
- Völkopf Uwe, Grobanski Zvonimir, Tamm Rolf, et al. 1985. Solid sampling in graphite furnace atomic-absorption spectrometry using the cup-in-tube technique. *Analyst*, 110(7):573~577
- Wagley D, Schmiedel G, Mainka E, et al. 1989. Direct determination of some essential and toxic elements in milk and milk powder by graphic furnace atomic absorption spectrometry. *Atomic Spectroscopy*, 10(4):106~111

DIRECT DETERMINATION OF BORON IN ORANGE LEAVES USING THE SOLID SAMPLING IN GRAPHITE FURNACE ZEEMAN AAS

Sun Guiheng Wang Wei Zeng Xi Shi Jikong
(Center Lab. ,Guizhou Agr. College, 550025, Guiyang)

Abstract A graphite cup inserted into a graphite tube was used for direct analysis of solid samples of orange leaves using graphite furnace AAS. Optimum operating conditions and control experiment to check the precision and the detection limit of the methods using the GB717~81 apple leaves standard were worked out. The relative standard deviation was between 4.1%~11.2%, The detection limit in the range of 0~1.6 mg·B·L⁻¹ for eight replication determinations using solid samples from 0.28 to 0.91 mg. So the direct analysis of solid samples has considerable potential as a method.

Key words Cup-in-graphite tube; Zeeman effect; Solid samling; Stabilized Temperature Platform Furnace(STPF)