

活性气体在石墨炉原子吸收法测定高背景样品中的应用

AAS-088

摘要：本文探究了在石墨炉原子化法测试复杂基质样品时，为促使基体在灰化过程中燃尽，改善待测元素的热稳定性及灵敏度，在灰化阶段通入一定量的活性气体对测试结果的影响。本文选择食用柠檬蜜为实验对象，直接稀释，测试其中的 Pb 含量。实验结果表明，Pb 的背景干扰有较大幅度的降低，同时灵敏度也提高了 4 倍。标准曲线线性相关系数良好，样品回收率达 99.5%。该方法方便可靠，适合测试复杂基质及高背景干扰的样品。

关键词：石墨炉 原子吸收 活性气体 复杂基质

石墨炉原子吸收测定基体复杂的样品如食品、生物、海水等样品中易挥发痕量金属元素时，背景吸收和灰化损失严重干扰测定。通常对于该类样品，可以采取优化前处理条件消解复杂基质、添加有机或无机基体改进剂等方法减少基质干扰，降低背景吸收。但是繁琐的前处理不仅消耗了大量的时间精力，同时增加了样品中目标元素的污染和损失的可能性。添加有机类无机类基体改进剂，同样要优化添加量及考虑添加物的纯度等因素。而活性气体改进剂，只要在灰化阶段掺入一定量的氧气、

空气或氢气等，就可以促使基体在灰化过程中燃尽，改善待测元素的热稳定性，防止待测元素的缔合等化学干扰，提高其灵敏度。本文使用粘稠的柠檬蜜为实验对象，直接纯水稀释，上机测试，对引入活性气体（空气）前后样品的背景及吸收强度做了对比实验，发现在背景降低的同时，灵敏度也得到了大幅提高。实验数据表明，该方法简单易行，可用于复杂基质中的痕量金属元素测定。

实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品（30% 硝酸浸泡 24 小时）；实验用水为超纯去离子水。

1.3 仪器条件和参数的优化

1.3.1 引入空气前后数据对比

辅助空气气路的引入，如图 1 所示。

取 10 g 柠檬蜜直接纯水稀释样品至 50 mL，40℃超声 2 min 溶解。使用热解涂层石墨管，氘灯扣背景点灯方式，仪器稳定后，按照表 1 中条件 1、条件 2 仪器工作条件，分别测定。对应原子化阶段谱图如图 2、图 3。

表 1 石墨炉法工作条件

元素名称	分析波长 (nm)	测定条件	灰化阶段 气体类型	气体流量 (mL/min)	灰化时间 (s)	背景值	吸光度值 (Abs.)
Pb	283.2	条件1	氩气	1.0	20	-0.011	0.019
		条件2	空气	0.2	20	-0.002	0.079

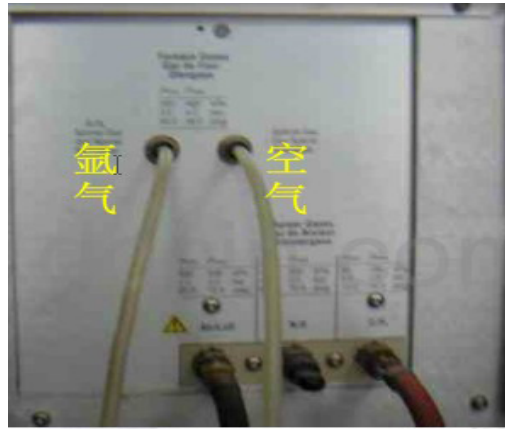


图1 石墨炉主机后侧气路

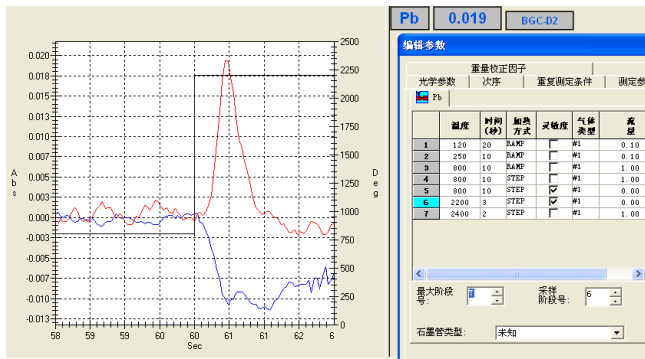


图2 默认升温程序原子吸收谱图

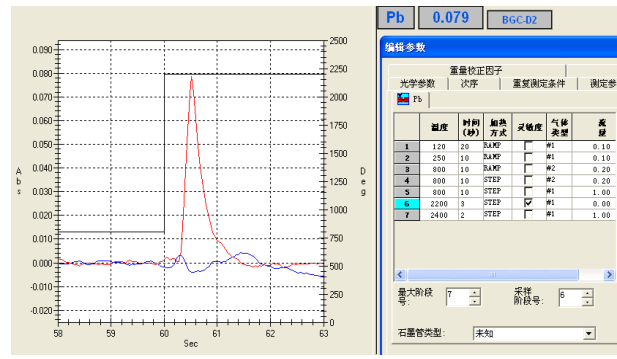


图3 引入空气后样品原子吸收谱图

以上谱图数据显示，灰化阶段引入空气后，样品的吸光度值由 0.019 增大到 0.079。灵敏度提高到 4 倍。

1.4 仪器条件和参数

采用石墨炉原子化法进行实验，其中仪器光学参数和优化后的石墨炉升温程序分别参照表 2 和表 3、表 4。

1.3.2 空气流量大小的优化

灰化阶段空气流量分别为 0.1、0.2、0.4、0.8 mL/min 时，样品的吸光度及背景值如下图：

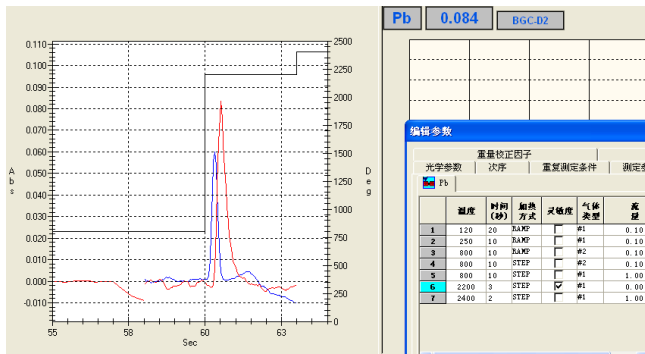


图4 0.1 mL/min原子吸收谱图

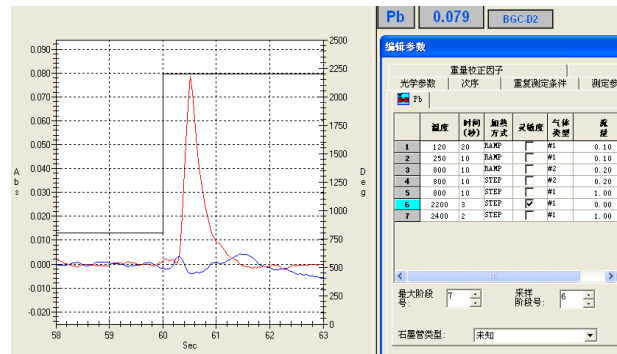


图5 0.2 mL/min原子吸收谱图

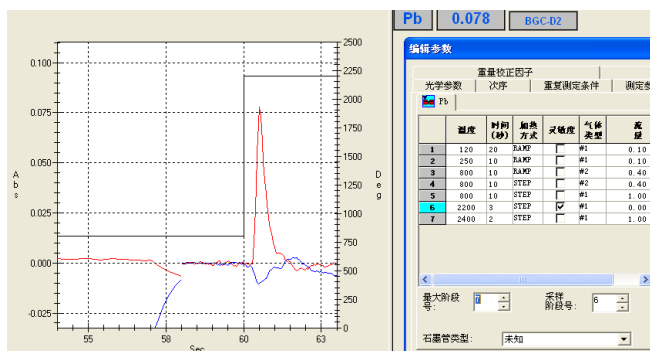


图6 0.4 mL/min原子吸收谱图

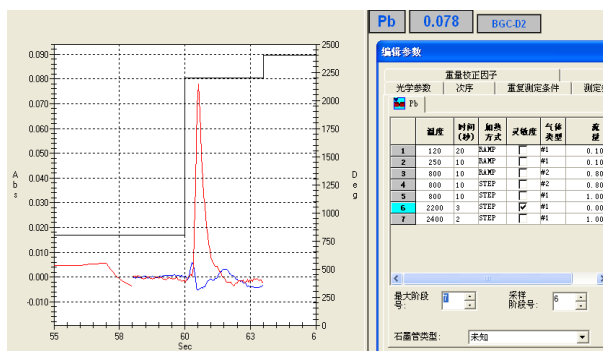


图7 0.8 mL/min原子吸收谱图

1.3.3 灰化温度的优化

0.2 mL/min 的空气作为灰化阶段的氛围气体，使用 400°C、500°C、600°C、800°C 作为灰化温度，原子化阶段吸光度及背景如下图所示：

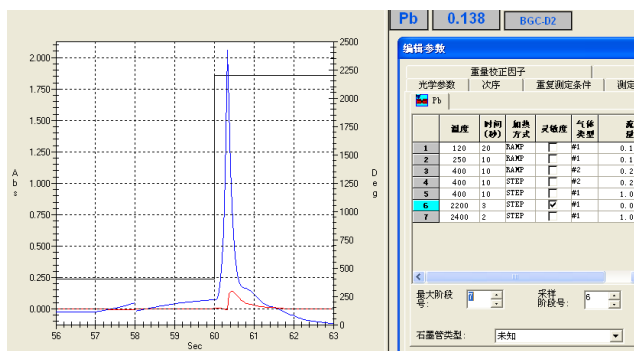


图8 400°C灰化原子吸收谱图

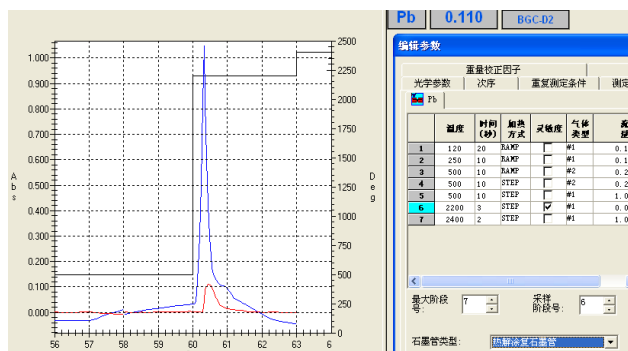


图9 500°C灰化原子吸收谱图

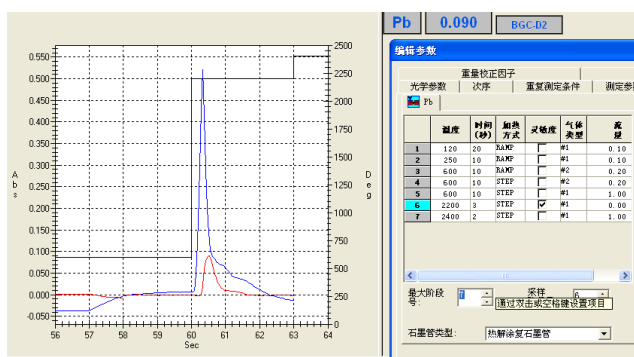


图10 600°C灰化原子吸收谱图

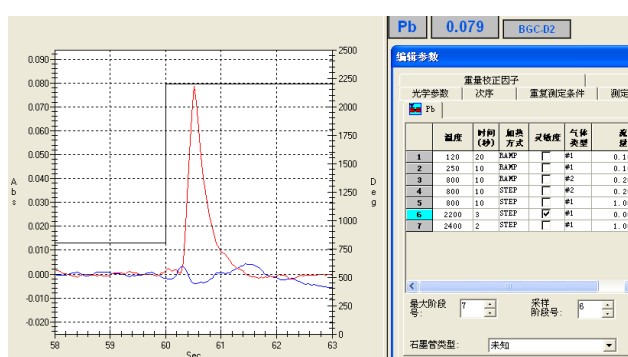


图11 800°C灰化原子吸收谱图

结合以上谱图数据中背景值和吸收值的大小，综合考虑，设定灰化阶段程序为：空气流速：0.2 mL/min；灰化温度：800°C；时间：20s；原子化温度：2200°C；时间：2s；清洁温度：2400°C，时间：3s。

结果与讨论

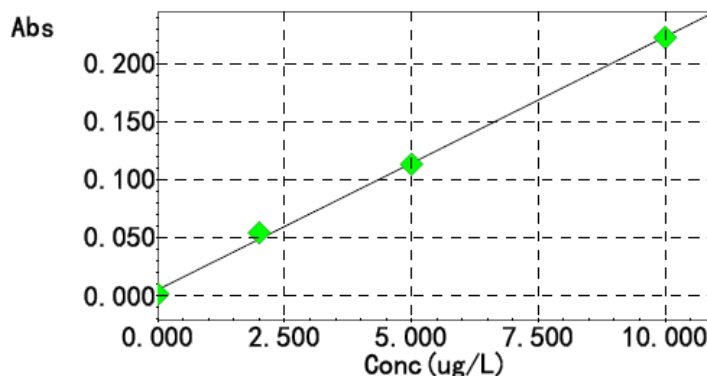
2.1 标准曲线及方程式

配制 20.0 μg/L 铅标准溶液，利用自动进样器自动稀释功能制备系列标准溶液，用石墨炉原子吸收仪测定。标准系列见表 2。

表2 标准曲线浓度

元素	仪器测定方法	标准曲线浓度(μg/L)			
Pb	石墨炉法	0	2	5	10

标准曲线如下:



$$\text{Abs} = 0.021838 \text{Conc} + 0.0048890$$

$$r = 0.9991$$

图 12 铅元素的标准曲线

2.2 仪器检出限

对空白标准溶液进行 10 次测定, 3 倍的标准偏差除以斜率计算得到检出限为: 0.029μg/L。

2.3 样品测定结果及标准添加回收率对比

取 2.1g 样品, 纯水定容至 50 mL, 按实验方法对样品进行测定分析, 分析结果见表 4。

表3测定结果

元素名称	Pb
样品溶液测定结果(μg/L)	0.55
样品含量(μg/g)	0.013
加标量(μg/L)	2.0
加标后浓度(μg/L)	2.54
回收率(%)	99.5

结论

本文使用石墨炉原子吸收法, 在石墨炉灰化阶段通入少量空气作为活性气体, 直接纯水稀释有机物含量较高的柠檬蜜, 测定了其中的 Pb 含量。实验结果表明, 空气活性气体的引入降低了原子化阶段的高背景干扰, 同时提高了测试的灵敏度 4 倍。前处理使用直接稀释, 减少了样品的污染和损失的可能, 回收率数据达 99.5%。该方法操作简便, 适合测定复杂基质中的痕量金属元素。