

Application News

No. A564

原子吸光法

利用火焰一滴法（微采样法）进行海水中 Li 的直接测定

火焰原子吸光法易于维护，也可以测定高基质的样品。但是，对高基质样品进行多样品测定时，有时会在燃烧器狭缝析出固体物造成堵塞。在这种情况下，作为减少燃烧器狭缝堵塞的方法，吸引少量样品进行测定的火焰一滴法（微采样法）比较有效。

这里，为了显示一滴法的有效性，我们介绍采用常规连续吸引法和火焰一滴法对海水中的锂（Li）这种高基质样品进行测定的事例。

众所周知，锂可作为电池材料，海水中存在 0.1~0.2 mg/L（10~20 $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ ）的微量锂，并且我们还研究了作为资源进行回收的技术。

T. Kawakami

关于火焰一滴法及其优点

在通常的火焰连续吸引法（以下简称连续法）中，抽取样品，待稳定后，累积一定时间的吸光度并采用其平均。在这种情况下，样品的吸引时间为（稳定时间）+（预备喷雾时间）+（累积时间） \times （重复次数）。例如，预备喷雾 5 秒、3 秒累积重复 3 次时，包括稳定化时间在内将样品连续吸入约 20 秒。另一方面，由于火焰一滴法（以下简称一滴法）吸取样品约 2~3 秒，采用所获得的梯形信号的高度，所以，即使重复 3 次，抽取样品的时间也在 10 秒以下。因此，可以用少量样品进行测定。并且，在高基质样品的情况下，可以减少燃烧器狭缝的堵塞，并且可以稳定地测定更多样品。

测定样品和测定方法

将采集的海水过滤后作为测定样品。

采用检量线法进行了测定。将氯化钠以 2.5 wt/v% 添加到标准液中。

为了评价稳妥性，还测定了添加一定量标准液的样品，并求得添加回收率。

为了比较长期稳定性，对相同海水连续测定了 60 个样品。

装置构成和测定条件

我们使用原子吸光分光光度计 AA-7000 作为装置。主要测定条件如表 1 所示。

测定元素	: Li
分析波长	: 670.8 nm
亮灯模式	: NON-BGC
狭缝宽度	: 0.7 nm
燃烧器高度	: 7 mm
峰值处理	: 连续法 : 时间平均 一滴法 : 峰值高度
信号处理时间和重复次数	: 连续法 : 累积 3 秒 \times 3 次 一滴法 : 取入时间 10 秒 \times 3 次
标准液浓度 ($\mu\text{g}/100\text{ mL}$)	: 0 (Blank)、5、10、20、30

* : 10 秒内仅吸取样品 2~3 秒

测定结果和总结

表 2 所示为连续法和一滴法各标准液的测定结果，图 1 所示为检量线。吸光度大致相同。关于单纯重复的相对标准偏差（%RSD），进行一定时间累积的连续法更好。

表 3 中列出了海水的测定结果。测定值大致相同，添加回收率均在 90% 以上，结果很好。一滴法每次测定的样品使用量约为 0.3mL。

图 2 显示了一滴法测定时的分布图例。

图 3 中显示了测定相同海水 60 个样品的结果。使用连续法时，从 20 次左右火焰开始分散，值有所降低，但使用一滴法时火焰没有明显的分散，与连续法相比，值的降低幅度较小且比较稳定。图 4 显示了测定 60 个样品后火焰的情况。

在高基质海水中锂的直接测定中，通过使用一滴法，可以减轻燃烧器狭缝的堵塞，测定时 60 个样品的相对标准偏差（%RSD）也能稳定在 1.0%。

本次介绍的一滴法的样品使用量少，所以，对于只能少量确保的样品的测定比较有效。利用 AA-7000 的话，可以按照标准系统使用本次介绍的一滴法进行测定。

表 2 标准液的测定结果

设定浓度	连续法		一滴法	
	吸光度	%RSD (n=3)	吸光度	%RSD (n=3)
0	-0.0001	100	0.0008	30
5	0.0109	1.40	0.0119	5.74
10	0.0221	0.90	0.0214	1.17
20	0.0432	0.48	0.0425	1.08
30	0.0642	0.31	0.0631	1.11

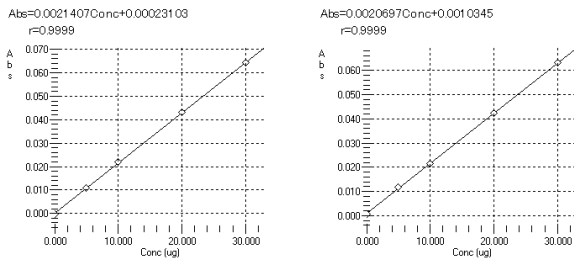


图1 连续法（左）和一滴法（右）的检量线

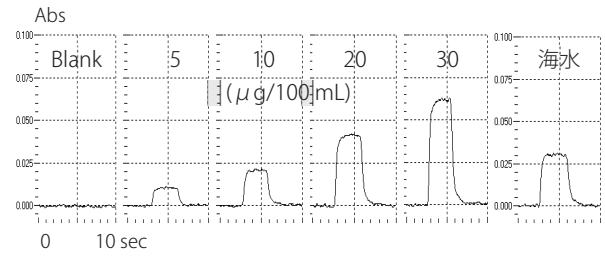


图2 利用一滴法定时的分布图

表3 海水中锂的测定结果

	连续法	一滴法
吸光度	0.0313	0.0312
设定浓度 (µg/100 mL)	14.5	14.6
添加回收率	94 %	93 %

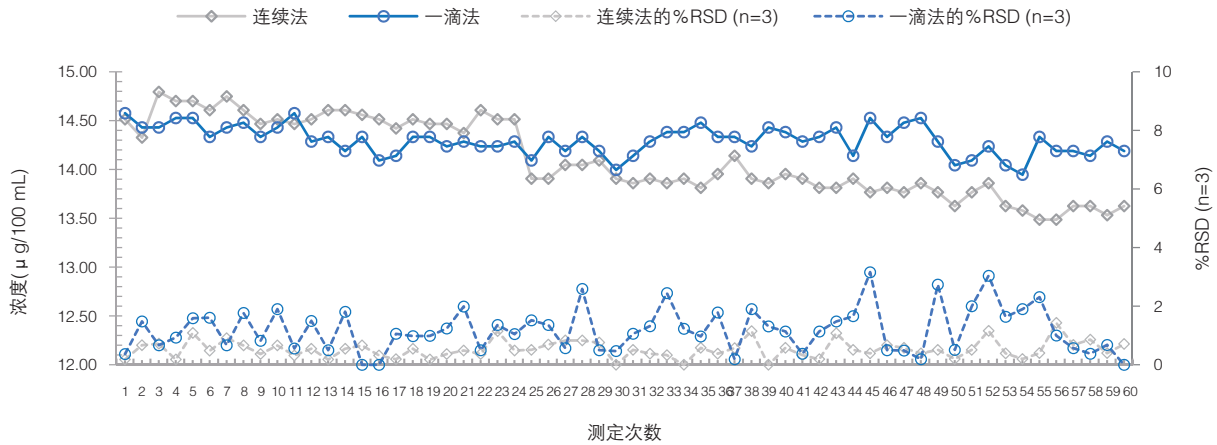


图3 60个样品连续测定时值的变化



图4 60个样品连续测定后火焰的状态（左：连续法；右：一滴法）