

石墨炉原子吸收光谱法测定 痕量硅的实验研究

任玉林* 郑衍生 李超生

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

王大宁 邹明强 谢淑娟 刘 丽

(吉林进出口商品检验局, 长春)

摘 要

本文采用光控石墨炉原子吸收技术系统地考察了普通石墨管、热解涂层石墨管及四种金属涂层管测硅的原子化行为, 比较了各种石墨管的灵敏度差异及线性范围, 利用光学温度控制器使测量硅的峰高信号增强一倍, 试验了时间常数、载气流量、常用酸和盐对测硅灵敏度的影响, 建立了饮料中硅含量测定的准确、可靠的分析方法。

关键词: 光控石墨炉原子吸收光谱法, 饮料分析, 硅。

石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)测定硅的方法试验始见于1974年^[1]。由于硅的测量受原子化器的表面性质、加热温度、加热时间与加热方式等因素的影响, 而且极易生成高温难熔碳化硅, 所以方法的灵敏度及精密度很不理想。

本文采用光控石墨炉原子吸收技术系统地考察了普通石墨管、热解涂层管及四种金属涂层管测硅的灰化、原子化行为, 比较了各种不同石墨管的灵敏度及线性范围, 利用光学温度控制器使测量硅的峰高信号增强一倍, 缩短了原子化时间, 提高了测量精密度及石墨管的使用寿命, 试验了时间常数、惰性气体流量和几种常用无机酸、盐对测硅灵敏度的影响。建立了饮料中硅含量测定的准确、可靠的分析方法。

实 验 部 分

1. 仪器:

原子吸收分光光度计, 光学温度控制器, 硅空心阴极灯
普通石墨管、热解涂层石墨管, 钽、锆、钼和钨涂层石墨管
(普通石墨管用相应的金属盐的饱和溶液浸渍后, 高温下烧结成金属碳化物涂层)。

2. 试剂:

硅标准储备液(1mg/ml): 准确称取5.0560g $\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于300ml蒸馏水中, 加入几粒固体NaOH, 搅拌溶解后稀释至500ml, 贮于塑料瓶中, 使用时逐级稀释配制成相应标准溶液。硝酸钼溶液: 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。其它试剂均为优级纯。实验用水为石英亚沸二次蒸馏水。

3. 仪器操作条件:

硅空心阴极灯, 波长: 251.6nm; 灯电流: 10mA; 狭缝: 0.2nm; Ar载气流速:

180ml/min, 原子化阶段: 30ml/min; 测量方式: 浓度直读; 计算时间: 5.0s; 时间常数: 0.2s; 进样体积: 10 μ l; 干燥 80~120 $^{\circ}$ C, 30s; 灰化 1400 $^{\circ}$ C, 30s; 原子化 2800 $^{\circ}$ C, 5s; 清洗 2900 $^{\circ}$ C, 3s。

结果与讨论

1. 灰化温度:

不同石墨管的灰化曲线如图1所示。尽管灵敏度有所差异, 其中GT和PGT的灰化曲线的变化趋势是一致的。而钽、钨、钼和钨盐处理的石墨管, 由于形成金属碳化物涂层, 隔绝了Si与石墨的直接接触, 减少了SiC的形成, 其变化规律也是一致的。本实验选用灰化温度 1400 $^{\circ}$ C。

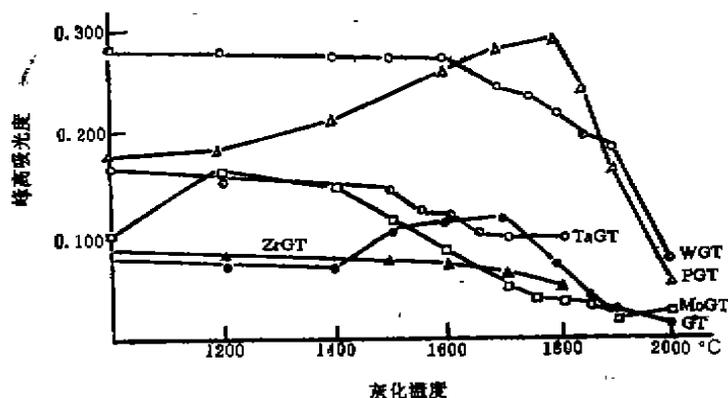


图1 不同石墨管中Si的灰化曲线

普通石墨管(GT), 热解石墨管(PGT), 钽涂层管(TaGT), 铪涂层管(ZrGT), 钼涂层管(MoGT), 钨涂层管(WGT)。

2. 原子化温度:

图2所示为不同石墨管的原子化曲线。可以看出, 2200 $^{\circ}$ C之前基本观察不到Si的信号。随着原子化温度的继续升高, 灵敏度有不同程度的提高。这是由于SiC不断解离所致^[2]。考虑到石墨管的使用寿命和测量的精密度, 实验选用原子化温度为2800 $^{\circ}$ C。

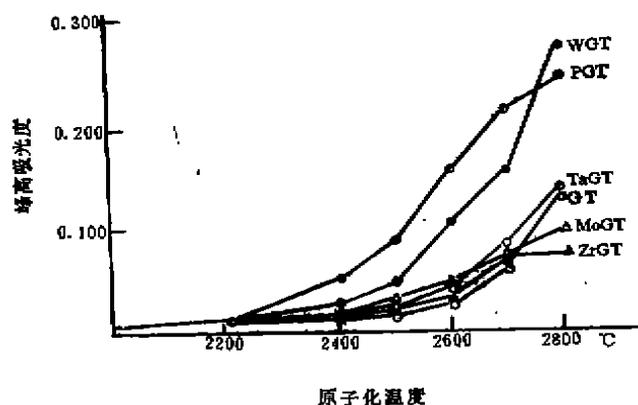


图2 不同石墨管的Si原子化曲线

3. 不同石墨管的灵敏度比较:

不同石墨管的特征量及在 0.0~0.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 浓度范围内的线性相关系数如表 1 所示。由此可见,普通石墨管的标准曲线线性相关较差。WGT 的曲线线性优于其他石墨管。虽然 PGT 的灵敏度略高于 WGT,但为保证测量的精密度并从经济效益角度考虑,以后的试验选用 WGT 进行试验测定。

表 1 不同石墨管的特征量及标准曲线的相关系数

管 型	PGT	WGT	MoGT	GT	TaGT	ZrGT
特征量($\mu\text{g}/0.0044\text{A}$)	54	70	91	110	120	200
相关系数	0.9963	0.9993	0.9976	0.9796	0.9978	0.9917

4. 共存离子的干扰:

实验表明不大于 1000 倍的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (皆为氯化物)对 Si 的测定无干扰。从图 3 可见, HCl 对测 Si 无干扰。 HNO_3 、 HClO_4 产生较大干扰。试液中 HNO_3 、 HClO_4 的量达到 5% 时, Si 的吸收信号分别下降 43% 和 53%。 PO_4^{3-} 干扰严重,试液中加入 25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 La 可完全消除 PO_4^{3-} 的干扰。

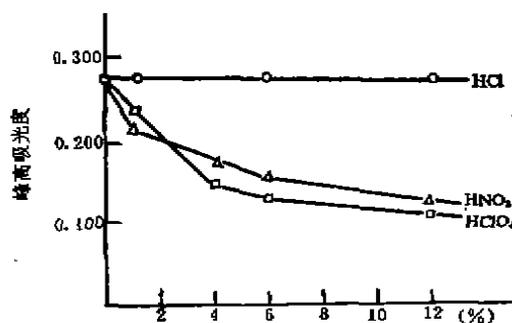


图 3 各种酸对测 Si 的影响

5. 光控和非光控对测量的影响:

光学温度控制器是使用光学敏感元件进行温度控制下的最大功率加热。这种快速升温技术可以克服一般石墨炉因升温速率低所导致的石墨管内空间温度低于石墨管壁温度的缺点,从而可以提高测量的灵敏度及精密度,并延长石墨管的使用寿命。表 2 为光控与非光控 GFAAS 测 Si 的灵敏度比较。

表 2 光控与非光控 GFAAS 法测定 Si 的吸光度比较

Si 含量($\mu\text{g}/\text{ml}$)		0.00	0.20	0.40	0.80
光 控	峰 高	0.0629	0.2004	0.3130	0.5524
	峰 面 积	0.0846	0.2209	0.3439	0.5981
非 光 控	峰 高	0.0232	0.0819	0.1366	0.3895
	峰 面 积	0.0627	0.1881	0.3254	0.5935

6. 时间常数的选择:

实验结果表明,仪器响应速率对峰高灵敏度影响较大。时间常数不大于 0.2s 时,可以保证仪器测硅的升温速率与响应速率相匹配。

7. Ar 气流速的影响:

灰化阶段载气流速在 30~200 ml/min 范围内变化对测定 Si 的灵敏度基本无影响。原子化阶段减少 Ar 气流速可增加测定 Si 的灵敏度,其中峰面积吸光度的增加幅度较大。

8. 矿泉水中痕量 Si 的测定:

不同矿泉水及其饮料中 Si 的测定结果如表 3 所示。

表3 矿泉水饮料中 Si 的测定结果

品 名	测得含量* ($\mu\text{g/ml}$)	加入量 ($\mu\text{g/ml}$)	测得总量 ($\mu\text{g/ml}$)	回收率 (%)	硅钼蓝比色法** ($\mu\text{g/ml}$)
御泉矿泉水蜜桃汽水	0.50 ± 0.02	0.20	0.70	97.5	
硒锌泉矿泉水汽水	0.19 ± 0.02	0.20	0.39 ± 0.01	98.5	
泉宝矿泉水	12.15 ± 0.75				12.06
益寿矿泉水	11.05 ± 0.70				10.80

* 4次测定的平均值 **吉林商检局二处王东平同志提供。

参 考 文 献

- [1] Guillaumin, J.C., *At. Absorpt. Newsl.*, 1974, 13, 135.
 [2] Frech, W., Cedergren, A., *Anal. Chim. Acta*, 1980, 113, 227.

(收稿日期: 1988年8月22日)

Determination of Trace Silicon by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Ren Yulin*, Zheng Yansheng, Li Chaosheng

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

Wang Daning, Zou Mingqiang, Xie Sujuan, Liu Li

(Jilin Import & Export Commodity Inspection Bureau)

Abstract

Silicon absorbance which is dependented on ash and atomization temperature has been studied for uncoated and pyrolytic coated tube and also a variety of metal coating tubes. The sensitivity and linearity for different tubes have been compared. Using the optical temperature control accessory, silica peak height signal was enhanced doubly, reducing atomization time, extending useful time of graphite tube. The effect of time constant, flow rate of inert gas and a series of acids and salts have been investigated. An accurate method for the determination of trace silicon in drinks was established.

Key words: Optical temperature control graphite furnace atomic absorption spectrometry, Drinks analysis, Silicon.

(Received August 22, 1988)