

电热原子吸收光谱分析中进样技术的进展 (上)

邓 勃

(清华大学化学系 北京 100084)

摘 要 进样是联系分析样品制备与样品中分析物测定的‘界面’, 本文概述石墨炉原子吸收光谱分析中进样技术近年来的进展, 内容包括溶液进样(制样、乳化液进样和微渗析进样), 固体进样(固体直接进样、悬浮液进样)、化学蒸气发生进样(冷蒸气发生进样、氢化物发生进样、挥发物发生进样)和在线流动注射进样等。引用2000–2009年文献102篇。

关键词 聚焦微波消解 激光烧蚀 乳化液 微渗析 固体进样 悬浮液 冷蒸气发生 氢化物发生 挥发物发生 流动注射

样品采集、制备(包括预分离和富集)是整个分析过程的重要一环, 向来都给予高度重视。在石墨炉原子吸收光谱分析中, 它占据全部分析过程的大部分时间, 对数据的质量有重要的影响。进样是联系分析样品制备与样品中分析物测定的‘界面’, 以什么方式进样取决于分析样品的性质、样品预处理方法、测定方法及所使用的分析仪器。

1 溶液进样

1.1 制样

溶液进样是最常用的进样方法。溶液进样需首先将样品转化为适合于测定的溶液, 微波消解技术出现之前, 使用加热设备从外部加热盛样容器, 通过热传导将热传给容器内的消解介质, 将分析物转变为可溶性盐。这种热传导方式消解样品, 消解时间长, 消耗试剂量多, 易造成环境污染, 存在样品玷污和损失的潜在危险。微波消解技术出现之后, 从根本上改变这一局面。具有偶极矩的分析物和消解介质分子, 依靠在交流电磁场中偶极子重排, 分子摩擦和介电损失及离子传导将电场能转变为热量传递给介质, 产生介质加热。微波加热的主要特点是均匀加热整个介质, 微波加热下液体介质沸腾时的温度高于大气压下该液体的平衡沸点, 升温速度快。密闭容器微波高压消解, 避免元素的挥发损失、有毒危险气体对环境的污染和对操作人员的伤害; 试剂用量少, 空白值低, 可得到更低的检出限。但密闭容器微波消解样品溶解量小, 有机样品量下一般是0.5g左右, 且存在潜在的隐患。

样品消解技术的重要进展是20世纪90年代出现聚焦微波常压消解新技术^[1], 聚焦微波常压消解是在常压下将微波直接对准样品进行高效聚焦, 按

消解反应需要供给微波功率; 使用高沸点酸增强消解能力; 通过回流系统避免消解过程中挥发性元素损失。专用聚焦微波消解装置利用反馈控制技术, 实现温度和压力的实时控制, 能同时用多种不同的独立程序控制多种样品和试剂的自动计量添加、冷凝回收、蒸发浓缩、样品转移和定容等全过程, 提高消解反应稳定性, 消除安全隐患。处理有机样品量多达10g/罐。使用低功率聚焦微波, 通过控制微波能量和辐照时间, 加速有机金属形态浸取而又不破坏碳-金属键, 避免任何化合物降解和人工产物的形成, 为形态分析的样品制备提供新方法^[2]。1997年6月美国EPA将聚焦微波样品前处理的技术编进样品处理标准SW846/3050B, 作为新的固体样品处理方法。1997年美国将R&D 100技术进步奖授予CEM的全自动聚焦微波系统STAR系统。Araújo等在STAR-System 6聚焦微波炉内在常压下, 用硝酸蒸气消解生物样品ETAAS测定生物材料中Fe和Co, 用特殊设计的样品支架在6腔聚焦微波炉内可同时制备24个样品。测定Co和Fe的回收率是82%~99%, 相对标准偏差分别是4.3%~10%和7%~13%^[3]。蒋茗等用美国CEM公司STARTM自动聚焦微波消解富硒大米、猪肝、魔芋粉和荞麦等食品样品中硒^[4]。

激光烧蚀(laser ablation, LA)固体样品在等离子体发射光谱和质谱分析中早有应用。Muravitskaya等所做的工作新颖之处是在溶液中激光烧蚀固体样品, 制得纳米尺寸的均匀胶体溶液样品, 为固体制样开辟另一途径。将样品放在盛有蒸馏水的烧杯内, 烧杯置于激光分析器的台上, 50 mJ激光束聚焦于固体样品表面, 提供平均功率密度是 10^{10} W/cm², 脉冲之间的延迟时间是8μs。激光在每个样品点的

烧蚀时间是 3s, 产生颗粒的粒度是 10~15nm, 以蒸气和液滴相形式留在溶液内, 形成纳米尺寸的均匀胶体溶液。激光烧蚀制样特别适用于难溶于酸的样品分析, 可用通常的溶液标准进行校正^[5]。

1.2 乳化液进样

乳化液进样 (emulsion sampling) 是先将油脂类样品在乳化剂存在下制成乳化液, 再将乳化液直接进样石墨炉测定。优点是样品预处理简便、快速, 不消耗贵重的有机试剂, 不需使用难得的金属有机化合物标样, 可用标准的水溶液进行校正, 在制样过程中没有分析物损失。分析准确度在很大程度上依赖于乳化液的稳定性以及试液与校正溶液物理化学性质 (如粘度、表面张力等) 的相似性。乳化液进样常用在火焰原子吸收光谱分析中, 很少用于石墨炉原子吸收光谱分析。

用甲苯稀释残留油和残留燃料油, 加入 1mL 3% Triton 溶液, 电磁搅拌制成稳定的油包水乳状液。Meeravali 等用乳化液进样到涂 W-Ir 平台原子化, 测定石脑油乳化液中的镍与钒的检出限分别是 0.002 $\mu\text{g/g}$ 和 0.006 $\mu\text{g/g}$; 测定重基体残留油和残留燃料油中的镍与钒, 检出限 (3s, n=10) 分别是 0.1 $\mu\text{g/g}$ 和 0.5 $\mu\text{g/g}$, RSD 小于 5%, 加标回收率分别是 100%~104% 和 100%~105%^[6]。Aucelio 等在 10mL 容量瓶内混合非表面活性剂 Triton-100 (4% v/v)、水与汽油或煤油在超声水浴上振荡搅拌制成微乳液, 用固定在自动进样器臂上的超声微探针连续自动搅拌微乳液保持其均匀性。直接进样热解涂层平台管, 测定 As 和 Se 用硝酸钡+硝酸镁混合化学改进剂, 测定 Sb 用 Ru 持久化学改进剂。检出限对 Sb、As、Se 分别是 4 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 和 3 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率 (n=4) 是 94.1%~102.6%。测定 50 $\mu\text{g/L}$ 样品的 RSD (n=10) <8%^[7]。柴油、汽油、石脑油与 1-丙醇 (propan-1-ol) 和硝酸水溶液分别按照体积比 5.9 : 4.0 : 0.1, 6.7 : 3.2 : 0.1, 6.6 : 3.3 : 0.1 混合, HNO₃ 浓度分别是 45%、40% 和 75% v/v, 手工摇动之后立刻形成稳定均匀的微乳液。20 μL 柴油、汽油和石脑油的微乳液直接进样石墨炉测定 Mn, 检出限 (3s, n=10) 分别是 0.6 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 和 0.3 $\mu\text{g/L}$, 特征质量是 3.4 pg。对微乳液中 Mn 浓度为 1.3 $\mu\text{g/L}$ 、0.8 $\mu\text{g/L}$ 和 1.5 $\mu\text{g/L}$, RSD(n=5) 分别是 8%、6% 和 7%。在微乳液和在 0.2% v/v HNO₃ 介质中测定 Mn 得到的灵敏度相同, 使用无机和有机锰标准, 加标回收率是 98%~107%, 可用锰的 0.2% v/v HNO₃ 标准溶液校正^[8]。

1.3 微渗析进样

微渗析技术是以膜透析原理为基础的一种新兴的很有发展前途的在体连续取样技术, 最初用于测定实验动物大脑中的神经传导介质。微渗析 (microdialysis, μD) 是在非平衡条件下, 生理学相容的灌注液 (perfusate) 以恒定的低流速 (流速一般是 0.1~10 $\mu\text{L/min}$) 通过植入肌体组织内的探针渗析膜 (常用的膜有纤维素膜、聚丙烯腈膜和聚碳酸酯膜等) 与组织中的分析物进行交换, 组织中分析物沿浓度梯度扩散到渗析液中 (见图 1)。随着渗析液不断被带走, 从而实现分析物在体连续取样。分析物在渗析膜上的渗透主要由膜的截留分子量决定, 低于截留分子量的小分子药物和水分子可以自由透过探针渗析膜, 蛋白质大分子则不能通过渗析膜。微渗析在一定时间间隔所收集的微渗析物能提供所需要的样品量, 每一个样品代表该取样时间间隔的分析物的平均游离浓度。

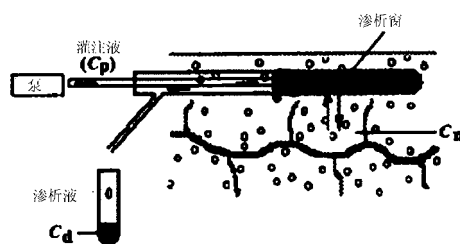


图 1 微渗析原理图

因大分子蛋白质不能透过渗析膜, 生命体内含大量蛋白质样品可不经预处理直接对目标分子进行分析; 可以连续数小时甚至几天在体取样, 保证时间动力学的准确性, 真正做到对组织中的药物进行实时监测; 微渗析取样对动物组织的损伤小; 可在实验对象苏醒条件下几小时连续取样, 避免麻醉剂影响, 相对于体外研究获得的试验数据更接近真实值。微渗析存在问题是, 缺少标准化实验步骤, 取样部位不易固定, 难以获得良好的重现性; 流速慢、浓度低, 要求有高灵敏的检测方法相配合, 常用的检测方法是高效液相色谱和毛细管电泳。由于亲脂性强和高蛋白结合的药物分子难以透过渗析膜, 因此微渗析难以应用于亲脂性和高蛋白结合药物^[9-11]。

Wei-Chang Tseng 等所做工作的创新性在于将在体微渗析进样与流动注射石墨炉原子吸收光谱法联用 (见图 2), 监测活老鼠脑中细胞外的锰^[12]。所用灌注液为 0.9% 超纯氯化钠溶液, 以 1 $\mu\text{L/min}$ 流速通过微渗析探针, 微渗析液收集在 25 μL 样品环内, 在三通内与 251 μL 0.4g/L Mg(NO₃)₂ 化学改进剂在线混合。由 6 通阀、50 μL 样品环, 蠕动泵

和自动进样器臂组成的自制 FI 系统直接引样到热解涂层平台石墨管, 在 1500℃ 热解、2300℃ 原子化测定 Mn, 检出限 (3s, n=7) 是 0.43ng/mL, 回收率 (n=3) 是 98%~114%, RSD(n=20) 是 7.2%, 线性范围上限是 20ng/mL。利用在线 μ D-FI-ETAAS 系统原位、动态和连续在体监测用 $MnCl_2$ 处理活老鼠及异常情况消退 25min 后麻痹的活老鼠脑中细胞外扩散的锰。

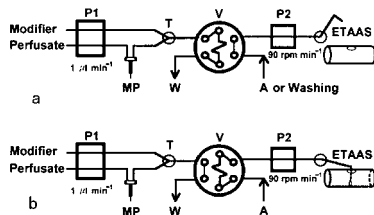


图 2 微渗析和 ETAAS 联用接口 FI 系统示意图

P1 微注射泵, MP 微渗析探针, T 三通阀, W 废液, V 在线注射阀, A 空气, P2 蠕动泵, ETAAS 电热原子吸收光谱仪。阀位置: a. 负载; b. 注射

2 固体进样

在石墨炉原子吸收光谱分析中, 分析固体样品的传统方法是先消解样品, 将被测元素转入液相, 再注射到原子化器进行测定。正如前面所指出的, 该方法缺点是消解时间长, 消耗试剂量多, 易造成环境污染, 存在样品玷污和损失的潜在危险。为克服这些缺点, 开发出固体直接进样分析仪器和技术。

2.1 固体直接进样

1971 年首次使用商业化原子化器直接固体进样 (Solid Sampling, SS), 这是一种快速分析固体试样的方法。1998 年德国 Analytik Jena AG 公司推出的 AASvario6 型商品原子吸收光谱仪, 将液体样品和固体样品分析结合在单一系统中实现, 成为当时唯一可直接固体进样的塞曼效应原子吸收光谱仪^[13, 14]。固体直接进样的石墨炉原子吸收光谱分析

(SS-GFAAS) 的优点是: 直接分析原始样品, 不需消解样品因而避免使用有毒和腐蚀性试剂, 空白值低有利于降低检出限, 也减小被测组分损失和玷污的风险; 不需稀释样品, 提高灵敏度; 简化麻烦费时的样品预处理, 加快样品分析速度; 许多场合可使用标准水溶液进行校正。但其问题是样品进样量小, 由于粒子分布的不均匀性难以保证进样的代表性, 取样量、样品粒度、形态等影响结果准确度和精密性; 背景水平高; 难于觅得合适的基体匹配的专用固体标准物质进行校正; 每次重复测定都需要称样等。2006 年刘海宏曾介绍过 2000 年前石墨炉原子吸收光谱法固体样品直接分析技术的进展^[15]。

利用带固体进样附件的仪器直接固体进样, 是最便捷的途径。表 1 列出有关的部分文献资料。

Reyes 等使用耶拿 Zeenit 60 型仪器固体进样附件分析粘稠植物油样, 用微量分析天平上准确称取 0.5mg 油样置于样品舟内, 用固体进样装置将

表 1 直接固体进样分析实例

样品类型	被测元素	主要分析条件	分析特性参数	文献
聚合物、铝 Pd 基汽车催化剂和药物马来酸依那普利		干燥温度 200℃, 热解温度 1200℃, 原子化温度 2400℃。不使用改进剂。	检出限 (3s) 是 0.4ng/g。回收率 94.6% ± [16] 12.6%, 分析聚合物标样误差小于 3%。标准水溶液校正。	
牛肝、聚丙烯、硫化物和土壤	Ag	干燥温度 125℃ (硫化物 60℃), 热解温度 800℃ (聚合物和牛肝) 和 600℃ (硫化物和土壤), 原子化温度 800℃。分析 Cu-Ni 硫化物, 用 1.4 M HNO ₃ 为化学改进剂。分析高 Ag 含量样品, 采用 3-磁场工作模式。	检出限 2 ng/g, 线性范围是 0.01~0.50 ng。[17] 分析聚合物、牛肝、土壤和硫化物的 RSD (n=12): 6.1%、6.9%、8.7% 和 13.5%。	
塑料	Cd, Pb	干燥温度 175℃, 热解温度 550℃, 原子化温度 1750℃ (Cd) 和 2100℃ (Pb)。	RSD 为 1.9%~14.8%。测定结果与用 65% 的 [18] HNO ₃ + 30% 的双氧水微波消解样品后的测定结果一致。	
煤	Hg	石墨管没有进样口, 所有原子必须经过管端扩散。在 500 ± 50℃ 汞蒸发原位富集在电解沉积在石墨管内表面的钽表面上, 在 120℃ 干燥、1300℃ 原子化。	特征质量 m ₀ = 64pg, 接近 L'vov 计算的 [19] 理论值 69pg。检出限 (3s) 是 0.025~0.05 μg/g。完全消除连续光谱背景干扰。	
沉积物	As	热解涂层平台管。105℃ 干燥, 300℃ 和 900℃ 分级热解, 2400℃ 原子化。测量峰高, 得到的信噪比比峰面积法高 1.5~3 倍。用河口沉积物和湖底沉积物建立校正曲线。	检出限 (n=15) 2.22 ng, 分析限 (检出限与最大实验样品量之比) 是 0.44mg/kg。测定 5 和 10ng 砷的长期 (6 个月) RSD(n=5): 22% 和 15%。总砷回收率是 72%~118%。	[20]
土壤	Pb	磷酸二氢铵为化学改进剂, 90~110℃ 干燥, 850℃ 灰化 (O ₂ 流量 1 L/min), 1600℃ 原子化。用铅标准水溶液校正。	检出限 (3s, n=11) 为 0.018ng, 加标回收率 [21] 为 89.8%~102.2%, RSD(n=7) 是 7.3%~11.4%。	

维生素 土壤	Co, Zn	干燥温度 120℃, 测定维生素和土壤的 Co 热解温度分别为 1300℃ 和 1400℃, 原子化温度: 2300 和 2200℃。测定土壤中 Co 原子化阶段 Ar 流量 50 mL/min。测定维生素和土壤的 Zn 热解温度分别为 700℃ 和 300℃, 原子化温度: 2000℃ 和 1400℃。	Co 和 Zn 检出限: 0.5mg/kg 和 4.1mg/kg。[22] Zn 和 Co 线性范围: 4~8ng 和 0.5~10ng。 测定土壤中 Co 原子化阶段保持 Ar 流量 50mL/min, 提高峰高信噪比 2 倍, 峰面积信噪比 3 倍。
石油	Cu, Fe, Pd+Triton X-100 V	溶液为化学改进剂。测定 Cu、Fe 和 V 的磁场强度: 0.8Tesla, 0.8Tesla 和 0.4 Tesla。温度 95℃、150℃ 和 350℃ 分级干燥, 热解温度: 900℃、1100℃ 和 1300℃, 原子化温度 2400℃、2650℃ 和 2700℃。	检出限 (3s, n=10): 10pg、200pg 和 800pg, [23] 特征质量: 6pg, 19pg 和 72 pg, 线性范围: 0.003~15 μg/g、0.07~150 μg/g 和 0.53~600 μg/g。
测定氧化 铝基催化 剂	Cd, Cu, Pb	干燥温度 120℃, 热解温度: 350℃、1100℃ 和 650℃, 原子化温度 1790℃、2500℃ 和 1900℃。	测定 Cd, Cu 和 Pb 的检出限: 0.2ng/g、22 [24] ng/g 和 1.2 ng/g, 比溶液进样的检出限改善 达 20 倍。RSD: 小于 5.2%、8.5% 和 7.4%。 加标回收率是 95%~102%。
大鼠脑组 织	Fe	在 90℃、105℃ 和 110℃ 分三级干燥, 保持时间: 20s、20s 和 10s; 在 1100℃ 热解 10s, 于 2000℃ 原子化 6s。	固体进样与溶液进样测定结果之间无显著性 [25] 差异。
食品包装 纸	Pb, Cd	化学改进剂 (NH ₄) ₂ HPO ₄ 。峰面积测量, 塞曼背景校正。测定 Cd 热解和原子化温度: 800℃ 和 1300℃。 测定 Pb 热解和原子化温度: 850℃ 和 1600℃。	铅、镉检出限 (n=11): 0.002ng/mL 和 0.001 [26] ng/mL。RSD(n=7)3.3%~10.6%, 分析 5 个样 品中的铅、镉测定值与国际方法测定值一致。
海产品	Hg, Cd, Pb, Mn, Sn	100℃, 200℃ 分级干燥, 热解温度: 425℃、700℃、750℃、1000℃, 原子化温度分别 2000℃、2000℃、2300℃、2400℃。测定 Hg 用峰高, 测定 Cd、Pb、Mn 和 Sn 用峰面积。	检出限: 0.04ng、0.0013ng、0.012ng、0.008ng [27] 和 0.07ng。RSD 均小于 2%。分析标准物质 标准值与测定值一致, 在少数场合, 误差超 过 10%, 但置信区间是重叠的。
香蕉	P	用 Pd + Ca 为化学改进剂。在 120℃ 干燥, 在 1100℃ 热解之后冷却到 300℃, 降低背景吸收。2500℃ 原子化。用非共振双重线 213.5~213.6nm。用标准水溶液校正。	检出限是 0.018 μg 磷。线性范围上限是 [28] 2 μg 磷。样品量在 0.15~0.40mg 之间精密 度基本不变。

样品舟推入石墨炉原子化器正确位置。测定 Ni 在 90℃、120℃、350℃、800℃ 分级干燥, 1200℃ 热解, 2400℃ (玉米油) 和 2300℃ (大豆油) 原子化, 测定 Cu 在 90℃、150℃、300℃ 分级干燥, 1000℃ 热解, 2000℃ 原子化。使用铜、镍标准水溶液分析曲线校正, 测定 Cu 和 Ni 的检出限分别是 0.001 μg/g 和 0.002 μg/g。线性范围分别是 20~100 μg/L 和 25~100 μg/L。RSD 优于 5%^[29]。

除利用带固体进样附件的仪器直接固体进样分析外, 一些分析者还采用其他措施, 如用双热源或双原子化器分别独立控制热解过程和原子化过程, 直接分析固体样品。黄汝锦等用两级原子化器直接固体进样分析雄性大鼠的脑、心、肝、肾、睾丸和背毛以及中药六味地黄丸, 牛黄清心丸和天王补心丸中的汞, 用石英进样器将粒度小于 90 μm 固体粉末样引入温度约为 750℃ 的第一级原子化器, 样品中部分汞化合物热解离形成汞原子蒸气, 而有机汞和来不及还原成汞蒸气的汞化合物随载气进入温度 800℃ 的第二级原子化器, 在催化剂的作用下热解离成汞原子蒸气随载气带入吸收池检测。测定

中药和生物样品中汞的检出限 (3s, n=11) 为 6.3ng/g, RSD(n=5) 为 2.1% (峰面积) 和 9.1% (峰高), 回收率为 95%~105%^[30]。分析标准物质苹果叶、稻米和人发, 误差分别是 2.2%、2.6% 和 3.7%, 回收率是 95.2%~105%, 表明没有明显的挥发损失和基体效应。测定桃叶标准物质中汞的 RSD (n=6) 是 2.1%, 分析含辰砂中草药的 RSD 是 2.5%~6.3%, 分析不含辰砂中草药的 2.7%~8.2%。本法分析结果与 ICP-MS 法的测定结果, 在 95% 置信水平没有显著性差异。分析流程 (见图 3)^[31]。测定毛发中痕量汞, 检出限为 26ng/g (3s, n=6), RSD(n=6) 为 3.9% (峰面积) 和 7.2% (峰高)。测定标准参考物质桃叶的回收率为 94%~103%。大鼠背毛中汞的含量总是比肾组织中低, 但是两者表现出一定的相关性, 毛发中汞含量可以作为体内受汞毒害和人体内汞代谢情况的“监视器”^[32]。Friese 用两个独立电源加热石墨管原子化器与蒸发杯, 分别控制蒸发和原子化温度直接分析固体样品, 大大降低基体效应, 避免在原子化器内产生基体残留, 能在时间和空间等温条件下测定原子吸收。杯的进样体积可增大到 105 μL。

蒸发杯寿命 400 次以上, 原子化器使用寿命大于 1000 次。加入 $50\mu\text{g NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $3\mu\text{g Mg}(\text{NO}_3)_2$, Cd 灰化温度由 300°C 提高至 1400°C 。在蒸发杯基体残留物中加入标准的水溶液和化学改进剂进行校正。测定二氧化钛中的 Fe, K, Mg, Mn, Na 和 Zn, 检出限 (3s) 分别是 0.7 ng/g 、 0.1 ng/g 、 0.06 ng/g 、 0.2 ng/g 、 0.1 ng/g 和 0.1 ng/g , 比通常液体进样改善 9 到 140 倍。分析牛肝, 测定 Ag、Cu 和 Pb 的 RSD 是 4%, 测定 Cd 和 Mn 的 RSD 分别是 10% 与 14%^[33]。

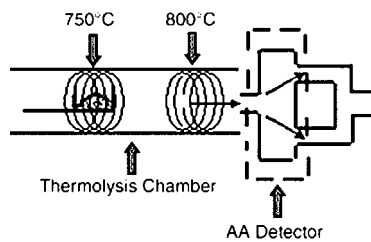


图 3 两级原子化器分析流程示意图

Grobecke 等用特殊设计的石墨炉 (炉管由 Ni-Cr 合金制造), 在 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 恒温加热固体样品, Ni-Cr 表面催化汞和基体化合物的还原和从鱼、海产品基体内快速释放 Hg, 避免 Hg 在管冷端冷凝, 改善重复性, 测定 $0.5\sim 50\text{ ng Hg}$, RSD 小于 3%。 22.5 cm 长光程吸收池有利于提高灵敏度。在进样区水冷防止 Hg 损失和仪器的光和电子装置过热, 定量限是 $0.008\mu\text{g/g}$ 。没有基体效应。分析水生植物、橄榄叶、果树叶、胡椒粉、菠菜、贻贝组织、浮游生物、角鲨鱼、鲑鱼、龙虾、牛肝、人发、奶粉等标准物质中的微量汞, 测定值与标准值一致, 误差是 $0.29\%\sim 6.25\%$ 。相当高的氯含量不干扰分析。管寿命 $>2000\text{ h}$ ^[34]。

2.2 悬浮液进样

1974 年 Brady 等引进悬浮液进样技术。悬浮液进样 (suspension sampling), 又称为浆液进样

(slurry sampling), 是在悬浮剂存在下在液体介质内通过搅拌或超声波作用将粉末状固体样品制成悬浮液, 然后将悬浮液直接引入电热原子化器进行检测。它结合直接固体进样与液体进样的优点, 是解决固体进样的有效方法之一^[35]。

对于粉末样品或通过研磨、冷冻等手段能粉碎为粉状物的样品, 在悬浮剂存在下易于制得具有足够稳定性和均匀性的悬浮液。最常用的悬浮剂有琼脂、TritonX-100、甘油、黄原胶等。特别是基体复杂又难于从其中提取被测组分的粉状样品, 采用悬浮液直接进样进行分析是可取的。悬浮液进样的优点是: (1) 简化样品制备操作, 缩短样品预处理时间; (2) 高含量样品易于稀释; (3) 减小玷污和挥发损失的危险; (4) 试剂用量减小, 降低空白值; (5) 避免标样来源的困难, 有可能使用标准物质的水溶液或标准加入法校正; (6) 可用于有机和无机物质分析, 特别适用于通过研磨易获得粒度小的样品和基体复杂或难于消解的样品分析; (7) 仪器原有的溶液进样系统基本上可用于悬浮液进样。悬浮液进样是正在兴起的一种固体进样方式, 已广泛地用来制备地质样品、土壤、沉积物、生物样品和食品样品。M.J.Cal-Prieto 详细地讨论过悬浮液进样问题, 评述 1990~2000 年发表的悬浮液进样文献 [36]。李英等对 2000 年以前悬浮液直接进样原子吸收光谱分析的文献 [37] 分别进行过综述。马勤等^[38], 原霞等^[39] 在其综述文章中对悬浮液进样技术亦有介绍 (见表 2)。

Acar 详细评价电热原子吸收光谱测定植物和生物悬浮液中 Cd、Pb、Zn 时 V, Ir, Ru, V-Ir, V-Ru 和 W-V 等持久化学改进剂的效果。在 HNO_3 、 H_2O_2 和 Triton X-100 混合介质内, 在超声水浴内搅拌制成均匀悬浮液。在 130°C 、 200°C 和合适温度分级干燥。用 V、Ir、Ru、V-Ir、W-V、V-Ru 涂层

表 2 悬浮液进样电热原子吸收光谱分析的部分实例

样品类型	被测元素	主要分析条件	分析特性参数	文献
河流沉积物	Pb	在悬浮剂丙三醇:水为 4:1 介质内, 超声搅拌制成悬浮液, 可稳定 30 min。磷酸二氢铵为化学改进剂, 干燥温度 170°C , 灰化温度 900°C , 原子化温度 2000°C 。	测定河流沉积物标准中的 Pb, 相对误差小于 50%。RSD(n=10) 为 3.8%。	[40]
湖底沉积物	Pb	在 $5.0\%\text{ HNO}_3 + 0.1\%\text{ Triton X-100}$ 介质内超声制成悬浮液, 浓度是 $0.025\sim 0.15\%\text{ w/v}$ 。Pd + Mg 混合化学改进剂。在 120°C 和 250°C 分级干燥, 1100°C 热解和 1700°C 原子化。	检出限 (n=6) $0.35\mu\text{ g/g}$, 特征质量 $5.5\pm 0.5\text{ pg}$ 。回收率是 $95\%\sim 104\%$, RSD(n=6) 4.9% 。用标准水溶液校正。	[41]
湖泊底泥	Pb	在 1.5 g/L 琼脂介质内用力搅拌制成悬浮液, 至少可稳定 36h。磷酸二氢铵化学改进剂。 80°C 干燥, 800°C 热解, 2300°C 原子化。	特征质量为 $2.1\times 10^{-11}\text{ g}$, 检测限 (3s) 为 $2.5\times 10^{-11}\text{ g}$, 加标回收率是 $90\%\sim 110\%$, RSD (n=6) 小于 4%。	[42]
湖泊沉积物	Cd	超声制成含 $5\%\text{ (v/v)}$ 浓硝酸和 $0.1\%\text{ (v/v)}$ Triton X-100 的悬浮液。用 W-Rh 持久改进剂与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 化学改进剂, 不经灰化, 在 2200°C 原子化。用标准水溶液校正。	特征质量是 $9.6\pm 0.7\text{ pg}$, 检出限是 0.56 ng/mL , RSD(n=6) 是 11.2% 。回收率是 $90.0\%\sim 96.3\%$ 。	[43]

河流沉积物、牡蛎、食物沉积物、土壤、淤积泥	在适量 HNO ₃ + HCl 存在下, 加入 0.2% Triton X-100 溶液, 超声水浴内搅拌制成悬浮液。110℃ 和 130℃ 两步干燥, 热解 1400℃ (沉积物和食物) 和 1000℃ (牡蛎), 2200℃ 原子化。	特征质量是 32 ± 2pg, 比非 Zr-Ir 涂层管改善 5 倍。分析三种样品的检出限: 6.0ng/mL、6.0 ng/mL 和 4.5ng/mL。RSD = 2%。回收率是 95%~100%。
土壤、淤积泥	V, 在 2.5%、10% 和 75% HF 介质内, 在微波炉上最大功率加热 30s, 在连续电磁搅拌下制成 Mo、Cr 和 V 的悬浮液。全热解石墨管, 160℃ 干燥, V 和 Mo 在 2650℃, Cr 在 2200℃ 原子化。用水标准溶液校正。	特征质量: 31pg, 9pg 和 5.8pg, 检出限: [45] 70.2pg、22.6pg 和 11.1pg。RSD(n=10): 4.3%、1.9% 和 2.0%。线性范围上限: 25ng/mL、60ng/mL 和 60ng/mL。
沉积物、土壤、淤积泥	Ti, 在 50% HF 介质内, 在微波炉上加热 30s 或在蒸气浴上加热 10min 制成悬浮液, 酸量决定固体样品中 Ti 和 Sn 浸取进入液相的量。以 Pd 和磷酸氢二铵分别作为测定钛和锡的化学改进剂。分别在 200℃ 和 400℃ 干燥, 2650℃ 和 2200℃ 原子化。	特征质量: 240pg 和 23pg, 检出限: 34 μg/g [46] 和 0.02 μg/g, RSD: 4.1% 和 2.3%。线性范围上限: 4500 μg/mL 和 300 μg/mL。使用标准水溶液校正。
土壤、沉积物	Co 在 0.5%(v/v) 硝酸介质内, 超声制备悬浮液。在 1450℃ 热解, 2100℃ 原子化。用标准水溶液校正。	特征质量是 13.0 ± 0.8pg。检出限为 0.04 μg/g。[47] RSD(n=10) 是 <3.0%, 回收率是 99%~110%。
土壤	Pb, 0.15% 琼脂溶液超声搅拌制成悬浮液, 可稳定 24h。磷酸二氢铵化学改进剂。干燥温度 90℃, 热解温度: 800℃ 和 700℃, 原子化温度: 2000℃ 和 2100℃。用标准的水溶液校正。	检出限: 9.05 × 10 ⁻¹⁰ g/mL 和 1.76 × 10 ⁻¹¹ g/mL, [48] 回收率: 91%~97% 和 93%~109%, 线性范围上限: 50ng/mL 和 30 ng/mL, RSD 为 4.2%~7.8%。
地质样品	Cr 在 2% HCl 溶液介质内电磁搅拌制成悬浮液。800℃ 干燥, 1600℃ 热解, 在 2600℃ 探针原子化。可用标准水溶液校正。	检测限为 5.1 × 10 ⁻¹² g。RSD(n=11) 为 3.0%, [49]
煤	As 在 1.5mg/mL 琼脂悬浮液介质中, 超声分散制成悬浮液, 可稳定 100min。化学改进剂 Pd(NO ₃) ₂ 。100℃ 干燥, 900℃ 灰化, 2400℃ 原子化。	检出限 (3s) 为 0.054 μg/g, RSD) 为 8.9%。线性范围上限是 100ng/mL。
钛白粉	Fe 在乙醇介质内, 将过 120 目筛的钛白粉, 摇动制成悬浮液。80℃ 干燥, 600℃ 灰化, 2500℃ 原子化。	检出限 0.0034 μg/mL, 回收率为 90%~112%。[51] RSD 是 11.6%, 线性范围上限是 0.6 μg/mL。
ZrO ₂ 粉	Al 将 20nm 左右 ZrO ₂ 粉体超声制成悬浮液, 可以长时间稳定。100℃ 和 120℃ 分级干燥, 1000℃ 灰化, 2800℃ 原子化。可用标准的水溶液校正。	检出限 (3s) 为 0.5ng/g, [52] RSD(n=5) 是 6.0%。线性范围上限为 2.5mg/L。
ZrO ₂ 粉	Cr, Co, V 用 60% PTFE 悬浮液悬浮 ZrO ₂ , 0.1% 琼脂溶液稳定悬浮液。PTFE 热解产生的活性炭氟化物与 Zr 反应, 生成挥发性 ZrF ₄ 除去。热解温度: 1300℃、1000℃ 和 900℃, 原子化温度别是 2700℃、2700℃ 和 2800℃。	检出限: 0.20 μg/g, 0.32 μg/g 和 3.7 μg/g, RSD [53] (n=7): 3.4%、3.8% 和 4.0%。完全消除背景吸收, 可用标准的水溶液校正。
脑浆液	Mn 在高速均浆机内制备去离子水脑浆液, 可稳定 30min。Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂ 为化学改进剂。90℃ 和 120℃ 分级干燥, 1000℃ 灰化, 冷却到 200℃, 再于 2000℃ 原子化。用标准的水溶液校正。	锰特征质量是 3.0pg, 检出限为 0.3ng/mL。平均 RSD(n=6) 是 4.3%。背景信号非常低, 基体没有影响。
头发	V 在液氮内粉碎发样, 在 0.14 mol/L HNO ₃ 0.1%(v/v) CFA-C 介质内超声制成悬浮液。130℃ 和 300℃ 分级干燥, 纵向石墨炉 1400℃ 热解, 2800℃ 原子化; 横向石墨炉 1700℃ 热解, 2600℃ 原子化。	用纵向和横向石墨炉测定钒的检出限: 0.28 μg/L [55] 和 0.34 μg/L, 特征质量: 35pg 和 78pg。校正曲线范围 5.0~30.0ng/mL。
海产品、儿童食品	Hg 海产品冷冻干燥, 球磨机粉碎。在 Triton X-100、浓硝酸和硅消泡剂的混合介质中, 超声制成悬浮液, 加入 40% (m/v) 硝酸银和 10% (m/v) 高锰酸钾氧化有机汞。150℃ 干燥, 800℃ 热解, 2600℃ 原子化。用标准的水溶液校正。	检出限是 0.03mg/g, RSD(n=10) 是 4.1%。线性范围上限到 600 ng/mL。[56]
生物样品	Cr 在 1.2g/L 琼脂溶液内, 超声制成悬浮液, 可稳定 100min。硝酸镁化学改进剂, 800℃ 灰化, 2200℃ 原子化。	检出限 (3s) 0.5pg/L, 线性范围上限 50pg/L, 加标回收率 98.6%~103.2%。测定猪肉样品的铬, RSD (n=8) < 3.8%。
紫菜	Cd 在琼脂溶液内, 旋涡混匀器混匀, 超声制成悬浮液。化学改进剂 NH ₄ H ₂ PO ₄ 750℃ 灰化, 1100℃ 原子化。峰面积定量。	特征质量是 0.7 pg, 检出限 (3s, n=20) 为 1.2pg, [58] RSD 为 2.7%~6.5%。
面粉、大米粉	Cu, Zn, Mn 在 PTFE 乳液和琼脂溶液内超声制成悬浮液。120℃ 干燥, 700℃ 热解, 2400℃ 原子化。用标准的水溶液校正。	特征质量: 3.1pg、0.8pg 和 1.8pg, 加标回收率 [59] 率在 95%~106%。
蔬菜	Cd 在稳定剂 10% 甘油存在下, 超声搅拌制成悬浮液。硫脲为化学改进剂。在 Ar+H ₂ 混合气保护下, 在钼原子化器内 300℃ 热解, 2100℃ 原子化。钼原子化器寿命是 5000 次测定。	测定镉的特征质量 53fg, 检出限 13fg(3S)。RSD [60] 9% (n=7), 线性范围上限 50ng/mL(100mg/g 干重), 加标回收率 97%~103%。RSD(n=7) 9%。

板栗	Pb	在 0.17% 琼脂介质内, 超声制成悬浮液, 1h 内保持稳定。检出限 (3s) 为 0.47ng/mL, RSD 为 6.1%(n=11), [61]	在 0.17% 琼脂介质内, 超声制成悬浮液, 1h 内保持稳定。检出限 (3s) 为 0.47ng/mL, RSD 为 6.1%(n=11), [61]
茶叶	Cd	以琼脂为悬浮剂, 在旋涡混匀器上混匀制成悬浮液, 可稳定 30min。磷酸二氢铵为化学改进剂, 热解温度由 350℃ 提高到 800℃。最大功率升温到 2000℃ 原子化。检出限为 0.065 μg/L, RSD 小于 5%, 线性范围 [62]	以琼脂为悬浮剂, 在旋涡混匀器上混匀制成悬浮液, 可稳定 30min。磷酸二氢铵为化学改进剂, 热解温度由 350℃ 提高到 800℃。最大功率升温到 2000℃ 原子化。检出限为 0.065 μg/L, RSD 小于 5%, 线性范围 [62]
桃叶			
茶叶浸液	Cr(III) pH 4.0 Cr(VI)	与 Pb(APDC) ₂ 完全共沉淀, Cr(III) 留在溶液内。pH 9.0, [Cr(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ 可溶性二聚体和聚合物, 与 Pb(APDC) ₂ 完全共沉淀。加入 6% PTFE 到沉淀中, 超声制成悬浮液。PTFE 同时又是化学改进剂。检出限是 0.02ng/mL。线性范围是 0.5~80ng/mL。RSD(n = 9) : 3.2%~3.9%。	与 Pb(APDC) ₂ 完全共沉淀, Cr(III) 留在溶液内。pH 9.0, [Cr(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ 可溶性二聚体和聚合物, 与 Pb(APDC) ₂ 完全共沉淀。加入 6% PTFE 到沉淀中, 超声制成悬浮液。PTFE 同时又是化学改进剂。检出限是 0.02ng/mL。线性范围是 0.5~80ng/mL。RSD(n = 9) : 3.2%~3.9%。
苎麻	Cd	以琼脂为悬浮剂, 在旋涡混匀器上混匀制成悬浮液, 可稳定 30min。磷酸二氢铵为化学改进剂, 热解温度由 350℃ 提高到 800℃。最大功率升温到 2000℃ 原子化。回收率为 93%~104%, RSD 是 2.6%~7.5%。 [64]	以琼脂为悬浮剂, 在旋涡混匀器上混匀制成悬浮液, 可稳定 30min。磷酸二氢铵为化学改进剂, 热解温度由 350℃ 提高到 800℃。最大功率升温到 2000℃ 原子化。回收率为 93%~104%, RSD 是 2.6%~7.5%。 [64]
食品色素	As, Cd, Pb	在 Triton X-100、过氧化氢、浓硝酸和一滴含硅防沫剂混合溶液中, 在超声水浴内制成悬浮液。用镍化学改进剂测定砷, 磷酸二氢铵化学改进剂测定镉和铅。特征质量: 11pg、0.6pg 和 10pg, 检出限: 33pg, [65]	在 Triton X-100、过氧化氢、浓硝酸和一滴含硅防沫剂混合溶液中, 在超声水浴内制成悬浮液。用镍化学改进剂测定砷, 磷酸二氢铵化学改进剂测定镉和铅。特征质量: 11pg、0.6pg 和 10pg, 检出限: 33pg, [65]
琥珀	Cd	在琼脂介质内超声分散制成悬浮液, 可稳定 120 min。Pd(NO ₃) ₂ 化学改进剂。120℃ 干燥, 800℃ 灰化, 2200℃ 原子化。检出限 (3s) 为 9.4 ng/g, RSD(n=11) 为 6.1%。 [66]	在琼脂介质内超声分散制成悬浮液, 可稳定 120 min。Pd(NO ₃) ₂ 化学改进剂。120℃ 干燥, 800℃ 灰化, 2200℃ 原子化。检出限 (3s) 为 9.4 ng/g, RSD(n=11) 为 6.1%。 [66]

管测定 Cd 原子化温度是 1450℃ 和 1500℃ (Pd + Mg 改进剂); 测定 Pb、Zn 原子化温度是 1950℃ 和 2000℃ (Pd + Mg)。无改进剂和用 V、Ir、Ru、V-Ir、W-V、V-Ru 和 Pd + Mg 改进剂测定 Cd 特征质量分别是 2.2pg、1.3pg、1.2pg、1.2pg、1.0pg、1.0pg、1.0pg 和 1.9pg; 检出限分别是 18ng/g、11ng/g、7ng/g、8ng/g、3ng/g、4ng/g、4ng/g 和 24ng/g。测定 Pb 的特征质量分别是 39pg、24pg、22pg、23pg、18pg、18pg、18pg 和 36 pg; 检出限分别是 63ng/g、28ng/g、21ng/g、21ng/g、17ng/g、17ng/g、15ng/g 和 34ng/g。测定 Zn 的特征质量分别是 2.6pg、1.4pg、1.1pg、1.1pg、0.7pg、0.7pg、0.7pg 和 1.9pg; 检出限分别是 21ng/g、13ng/g、7ng/g、9ng/g、4ng/g、5ng/g、4ng/g 和 16ng/g。回收率 95%~104% (用 V 涂层平台, 回收率 < 90%)。用 V-Ir、V-Ru 和 W-V 涂层平台比用 V、Ir 和 Ru 涂层平台及 Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ 改进剂得到更低的特征质量和检出限, 更好的分析物回收率, 更高的热解温度, 更长的石墨管寿命, 寿命延长 50%~95%。V-Ir、V-Ru 和 W-V 改进剂的寿命达 250~300 次。可用标准的水溶液进行校正^[67]。

参考文献

- 1 孙大海. 全自动聚焦微波消解系统的崛起, 现代科学仪器, 2000, (6):49~51
- 2 J.A.Nóbrega, L.C.Trevizan, C.L.Geórgia, et al. Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation. Spectrochim. Acta, 2002, 57B(12):1855~1876
- 3 G.C.L.Araújo, A.R.A.Nogueira, J.A.Nóbrega. Single vessel procedure for acid-vapour partial digestion in a focused microwave: Fe and Co determination in biological samples by ETAAS. The Analyst, 2000, 125(10):1861~1864
- 4 蒋茗, 李冬梅, 谈春洁. 微波消化-氢化物原子荧光光度法测定食品中硒, 铁道劳动安全卫生与环保, 2005, 32(2):92~93

- 5 E.V.Muravitskaya, V.A.Rosantsev, M.V.Belkov, et al. Laser ablation in liquids as a new technique of sampling in elemental analysis of solid materials. Spectrochim. Acta, 2009, 64B(2):119~125
- 6 N.N.Meeravali, S.J.Kumar. The utility of a W-Ir permanent chemical modifier for the determination of Ni and V in emulsified fuel oils and naphthaby transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometer. J. Anal. At. Spectrom., 2001, 16(5):527~532
- 7 R.Q.Aucelio, A.J.Curtius. Evaluation of electrothermal atomic absorption spectrometry for trace determination of Sb, As and Se in gasoline and kerosene using microemulsion sample introduction and two approaches for chemical modification. J. Anal. At. Spectrom., 2002, 17(3):242~247
- 8 G.P.Brandão, R.C.Campos, E.V.R.Castro, et al. Determination of manganese in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization. Spectrochim. Acta, 2008, 63B(8):880~884
- 9 丁平田, 徐晖, 郑俊民. 微渗析技术在药代动力学和药物代谢研究中的应用, 药学学报, 2002, 37(4):316~320
- 10 朱全刚, 奚炜, 胡晋红. 微渗析技术及在经皮吸收研究中的应用, 中国临床药理学杂志, 2003, 19(5):384~387
- 11 C.S.Chaurasia, M.Muller, E.D.Bashaw, et al. Microdialysis principles, application and regulatory perspectives. Pharmaceutical Research, 2007, 24(5):1014~1025
- 12 Wei-Chang Tseng, Yuh-Chang Sun, Mo-Hsiung Yang, et al. On-line microdialysis sampling coupled with flow injection electrothermal atomic absorption spectrometry for in vivo monitoring of extracellular manganese in brains of living rats. J. Anal. At. Spectrom., 2003, 18(1):38~43
- 13 赵泰, Rene Nowka. 新技术应用 - 直接固体进样石墨炉分析, 岩矿测试, 2003, 22(1):79~80
- 14 汪素萍. 直接固体进样石墨炉原子吸收分析技术在农产品检测中的应用, 现代科学仪器, 2006, (1):39~41

- 15 刘海宏. 石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)样品直接分析技术的进展, 环境, 2006, (s2): 137~140
- 16 M.Resano,E.G.Ruiz,C.Crespo,et al.Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for palladium determination at trace and ultratrace levels J.Anal.At.. Spectrom., 2003,18(12):1477~1484
- 17 M.Resano,M.Aramendía,E.G.Ruiz,et al.Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of silver at trace and ultratrace levels. Anal. Chim.Acta.2006,571(1):142~149
- 18 何安标,段菁华,董亮.直接固体进样石墨炉原子吸收光谱仪测定RoHS指令中铅镉.分析测试,2006,(3):57~59
- 19 S.M.Maia,B.Welz,E.Ganzarolli,et al.Feasibility of eliminating interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry using analyte transfer to the permanently modified graphite tube surface.Spectrochim.Acta.2002,57B(3): 473~484
- 20 A.Sahuquillo,G.Rauret,A.Rehnert,et al.Solid sample graphite furnace atomic absorption spectroscopy for supporting arsenic determination in sediments following a sequential extraction procedure Anal.Chim.Acta,2003,476(1):15~24
- 21 汪素萍,孙普兵,刘文丽.直接固体进样-石墨炉原子吸收法测定土壤中铅含量,现代仪器,2008,(4):70~71
- 22 M.A.Belarra,C.Crespo,M.P.M.Garbayo,et al.Direct determination of cobalt and zinc in samples of different volatility by means of solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry.Spectrochim.Acta,2003, 58B(10): 1847~1858
- 23 G.P.Brandão,R.C.Campos,E.V.R.Castro,et al.Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. Spectrochim. Acta,2007,62B(9):962~969
- 24 L.F.Rodrigues,J.C.Mattos,V.L.Dressler,et al.Determination of cadmium, copper and lead in alumina based catalysts by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry.Spectrochim.Acta,2007,62B(9):933~938
- 25 张楠,生庆海,石振华等.固体进样石墨炉原子吸收光谱技术在测定大鼠脑铁含量中的应用,光谱学与光谱分析,2009,29(4):1127~1130
- 26 孙普兵,刘建宇,刘文丽等.直接固体进样石墨炉原子吸收光谱法测定食品包装纸中铅镉,检验检疫科学,2007, 17(5): 24~26
- 27 A.Detcheva ,K.H.Grobecker.Determination of Hg,Cd,Mn,Pb and Sn in seafood by solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry.Spectrochim.Acta,2006,61B(4): 454~ 459
- 28 N.Coskun,S.Akman.Direct determination of phosphorus in different food samples by means of solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using Pd+Ca chemical modified. Spectrochim Acta 2005,60B(3):415~419
- 29 M.N.M.Reyes,R.C.Campos. Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry.Talanta,2006,70(5): 929~932
- 30 黄汝锦,庄峙厦,魏金锋等.固体热解塞曼原子吸收光谱法用于中药和生物样品中痕量汞的快速测定,光谱学与光谱分析,2005,25(10):1708~1710
- 31 Huang Ru-Jin, Zhuang Zhi-Xia, Tai Yi, et al. Direct analysis of mercury in Traditional Chinese Medicines using thermolysis coupled with on-line atomic absorption spectrometry. Talanta, 2006, 68(3): 728~734
- 32 黄汝锦,庄峙厦,杨妙峰等.固体热解塞曼原子吸收光谱法在毛发痕量汞分析中的应用,分析测试学报,2005, 24(1): 93~95
- 33 K.C.Friese,M.D.Huang,G.Schlemmer, et al.A two-step atomizer system using a transversely heated furnace with Zeeman background correction: Design and first solid sampling applications.Spectrochim.Acta, 2006, 61B(9): 1054~1062
- 34 K.H.Grobecker, A.Detcheva.Validation of mercury determination by solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry and a specially designed furnace.Talanta, 2006, 70(5): 962~965
- 35 D.V.Brady,J.Montalvo,Jr.,G.Glowacki, et al. Direct determination of zinc in sea-bottom sediments by carbon tube atomic absorption spectrometry. Anal.Chim.Acta. 1974, 70(2) : 448~452
- 36 M.J.C.Prieto,M.Felipe-Sotelo,A.Carlosená,et al. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000. Talanta,2002,56(1):1~51
- 37 李英,王成云.悬浮液直接进样原子吸收光谱法及其应用进展,常德师范学院学报(自然科学版),2001, 13(1): 60~65
- 38 马勤,陆嘉星,张贵荣.原子吸收光谱的样品前处理方法进展,化学世界,2007,(7): 431~436
- 39 原霞,孙汉文,赵明等.石墨炉原子吸收光谱分析悬浮进样技术,舰船科学技术,2006, 28(2):83~85
- 40 苏耀东,王中平,倪亚明等.悬浮液进样石墨炉原子吸收测定痕量铅,分析化学,2000,28(5):660
- 41 D.Barákiewicz. Fast determination of lead in lake sediment samples using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry samples introduction. Talanta,2002, 56(1): 105~114
- 42 戴秀丽.悬浮液直接进样石墨炉原子吸收法测定湖泊底泥中的铅,环境监测管理与技术,2002, 14(1):30~31
- 43 D.Baralkiewicz, H.Gramowska. Study of parameters associated with the determination of cadmium in lake sediments by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry.Anal. chim. Acta, 2004, 510(2): 249~256
- 44 N.N.Meeravali,S.J.Kumar. Zirconium-iridium coating as a permanent modifier for determination of tin in stream sediment, oyster tissue and total diet slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry.J.Anal.At. Spectrom., 2002, 17(7): 704~709
- 45 N.Campillo,I.L.García, P.Viñas,et al.Determination of vanadium, molybdenum and chromium in soils, sediments and sludges by electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction. J.Anal.At.Spectrom., 2002, 17(10): 1429~1433
- 46 I.L.García, I.A.Jerez,N.Campillo,et al.Determination of tin and titanium in soils, sediments and sludges using electro-

- thermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction. *Talanta*, 2004, 62(2): 413~419
- 47 M.F.Sotelo, A.Carlosena, E.Fernández, et al. Microwave-assisted extraction and ultrasonic slurry sampling procedures for cobalt determination in geological samples by electrothermal atomic absorption spectroscopy. *Talanta*, 2004, 63(3): 735~742
- 48 孙汉文, 温晓华, 梁淑轩. 悬浮体进样 - 基体改进效应石墨炉原子吸收光谱法直接测定土壤中的铅和镉, *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(5): 950~954
- 49 侯书恩, 常诚. 悬浮进样探针原子化石墨炉原子吸收法测定地质样品中的铬, *光谱学与光谱分析*, 2000, 20(3): 364~367
- 50 陈世忠. 悬浮体进样石墨炉原子吸收光谱法直接测定煤中微量砷, *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(10): 1267~1269
- 51 李林德. 悬浮液进样石墨炉原子吸收法测定钛白粉中铁, *冶金分析*, 2000, 20(2): 58~59
- 52 彭勇, 朱明燕, 侯书恩等. 悬浮进样石墨炉原子吸收法测定纳米氧化锆粉体中的微量铝, *岩矿测试*, 2004, 23(2): 109~112
- 53 Wang Lei, Li Shengqing, Hu Bin, et al. In-situ electrothermal fluorination-assisted matrix removal, slurry sampling, graphite furnace atomic absorption spectrometry for the Determination of trace-level chromium, cobalt and vanadium in zirconium dioxide powder. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16(8): 847~851
- 54 L.M.Marcóp., E.A.H.Caraballo, C.Pascusso, et al. Determination of manganese in brain samples by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2003, 59(5): 897~904
- 55 K.G.Fernandes, A.R.A.Nogueira, J.A.G.Neto, et al. Determination of vanadium in human hair slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2007, 71(3): 1118~1123
- 56 P.Viñas, M.P.Martínez, I.L.García, et al. Determination of mercury in baby food and seafood samples using electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry atomization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16(6): 633~637
- 57 张锂, 韩国才. 悬浮液进样 - 石墨炉原子吸收光谱法测定生物样品中微量铬, *理化检验 - 化学分册*, 2008, 44(4): 361~363
- 58 问思恩. 悬浮液进样 - 石墨炉原子吸收光谱法测定紫菜中镉, *微量元素与健康研究*, 2006, 23(5): 38~39
- 59 李胜清, 王雷, 胡斌等. 悬浮体制样石墨炉原子吸收光谱法直接测定食品中的 Cu、Zn、Mn, *分析科学学报*, 2002, 18(2): 105~110
- 60 M.N.Amin, S.Kaneco, T.Suzuki, et al. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cadmium in Bangladeshi vegetables with a metal tube atomizer and slurry sampling technique. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2003, 83(12): 1035~1044
- 61 宋光森. 悬浮体制样石墨炉原子吸收光谱法直接测定板栗中微量铅, *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(4): 570~572
- 62 邓世林, 李新凤, 邓富良. 固体悬浮液进样石墨炉原子吸收法测定茶叶中的微量镉, *食品科学*, 2004, 25(2): 141~143
- 63 Wang Lei, Hu Bin, Jiang Zucheng, et al. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous samples by coprecipitation/slurry sampling fluorination assisted graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2002, 82(6): 387~393
- 64 邓世林, 李新凤, 邓富良等. 悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法测定苧麻中镉, *理化检验 - 化学分册*, 2004, 25(2): 79~81
- 65 P.Vinas, M.P.Martínez, I.L.García, et al. Slurry atomisation for the determination of arsenic, cadmium and Lead in food colourants using electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16(10): 1202~1205
- 66 陈世忠, 陆登波. 悬浮体制样石墨炉原子吸收光谱法直接测定琥珀中微量镉, *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(10): 1928~1930
- 67 O.Acar. Evaluation of V, Ir, Ru, V-Ir, V-Ru, and W-V as permanent chemical modifiers for the determination of cadmium, lead, and zinc in botanic and biological slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2005, 545(2): 244~251

Advance of sampling technique in electrothermal atomic absorption spectrometry(I)

Deng Bo

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The sampling is 'interface' linked sample preparation with analyte determination. The recent development of sampling technique in electrothermal atomic absorption spectrometry was introduced generally in this paper. The contents include solution sampling (focused-microwave digestion, laser ablation, emulsion sampling, microdialysis), solid sampling (direct solid sampling, slurry sampling), chemical vapor generation sampling (cold vapor generation, hydride generation, volatile generation) and on-line flow injection sampling. 102 references from 2000 to 2009 were cited.

Key words Focused-microwave digestion Laser ablation Emulsion sampling Microdialysis Solid sampling Slurry sampling Cold vapor generation Hydride generation Volatile generation Flow injection