

原子吸收用高精度石墨炉分析系统

牛映斗

石墨炉分析方法属超微量级分析，其检测的特征量高达 10^{-14} 克，检测物溶液浓度常为 $\mu\text{g/L}$ 水平。如此极低含量的检测水平正是当前科学和社会发展的要求，要满足此检测水平就必然要对原子吸收石墨炉系统的性能提出更高要求。如今对原子吸收分光光度计的性能评价人们也基本取得了共识，即带石墨炉系统的原子吸收分光光度计性能主要以石墨炉系统的性能作为整机评价标准。

石墨炉分析系统最重要指标是分析数据的重复性，超微量级分析对分析数据的精密度在不同含量水平上有不同的要求，各个行业都有明确地规定，一个合格的石墨炉分析系统必须能满足这一重要指标。此外还有准确的温度控制、性能优异的石墨管、快速升温电路、信号快速检测电路以及优秀的石墨炉分析操作软件等辅助手段保证分析数据的精密度。

我国已有近十多种带石墨炉原子吸收分光光度计上市，广泛用于国民经济的众多部门，执行着繁重的测试任务。在这些仪器中，北京东西分析仪器有限公司生产的 AA-7000 系列原子吸收分光光度计石墨炉系统性能优秀。以下对这一高精度石墨炉分析系统予以介绍。

一. 边缘波长元素的高精度分析

处于原子吸收分析波长边缘区的代表元素是 As(193.7nm)和 Cs(852.1nm),它们的分析线能量低，处在仪器单色器光栅的低端和高端，因而将这两元素的分析性能用作仪器光学性能的评估。以下是这两元素的石墨炉分析结果。

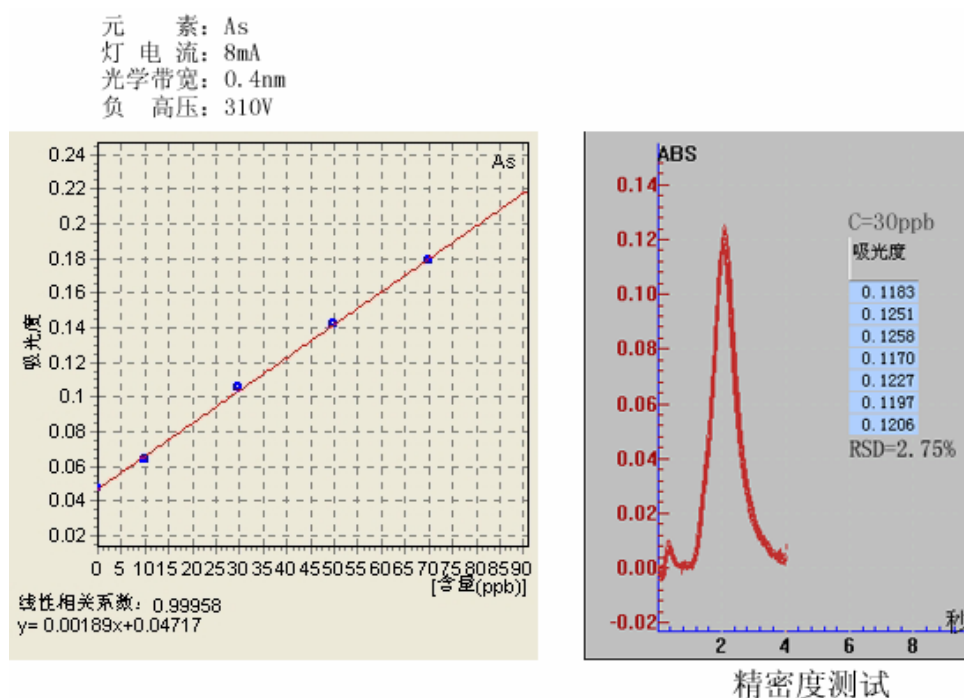


图 1 As 的线性和精密度图

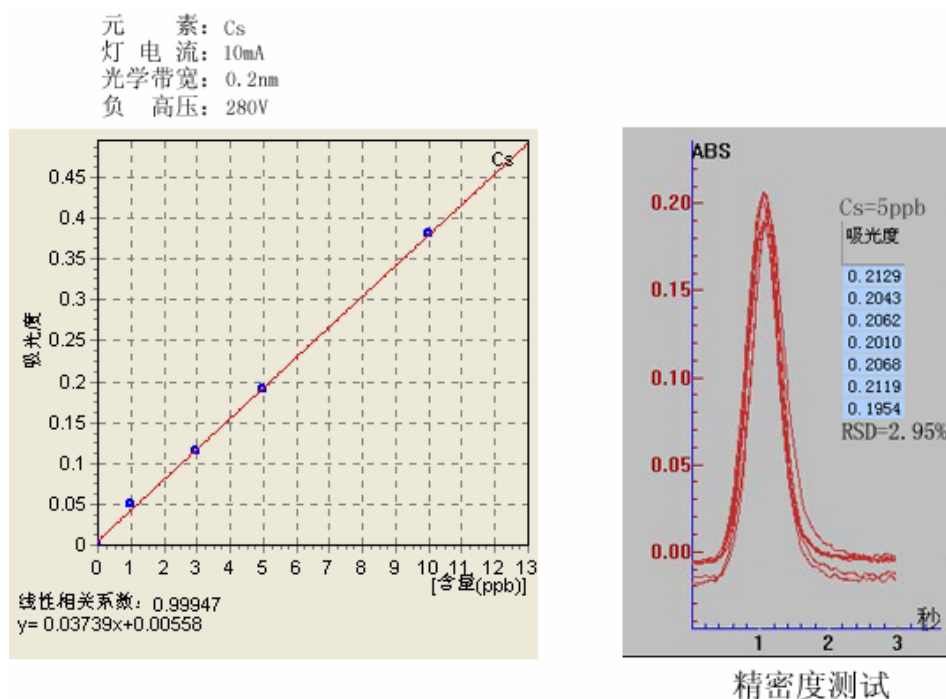


图2 Cs 的线性和精密度图

从这两个边缘波长元素的石墨炉分析数据可看出，即使是这种最低端波长和最高端波长能量很低的元素其灵敏度、线性关系以及不超过 350 伏的负高压（这意味着仪器的高光学能量！）都表现得十分优秀。

应用 5 μ g/L 的 Cs 溶液 20 μ L 连续七次手工进样获得的精密度 2.95%(RSD%)和应用 30 μ g/L 的 As 溶液 20 μ L 连续七次手工进样获得的精密度 2.75% (RSD%)均达到了石墨炉分析的优秀水平。

二. 石墨炉分析的鉴定元素 Cd 和高温元素 Mo、Al 的高精度分析

Cd 元素在石墨炉分析中具有极高的灵敏度，因而在国家标准（JJG694—90）中作为石墨炉分析性能的鉴定元素⁽¹⁾。Mo 和 Al 是一个在石墨炉中典型的易生成碳化物的高温元素，因而它的石墨炉分析数据往往反映石墨炉系统的高温性能、石墨管的品质和高温元素的灵敏度。

Mo 和 Al 元素的测试均使用热解涂层石墨管，Al 做了涂层处理。从 Mo 的结果看，良好的热解涂层能经受数十次（至少六十多次，原子化温度 2700 $^{\circ}$ C）的程序升温不会有明显的记忆效应，灵敏度也不会有大的降低。Al 使用锆处理的热解涂层石墨管获得良好的灵敏度和精密度⁽²⁾。

以下是这叁元素的石墨炉分析结果。

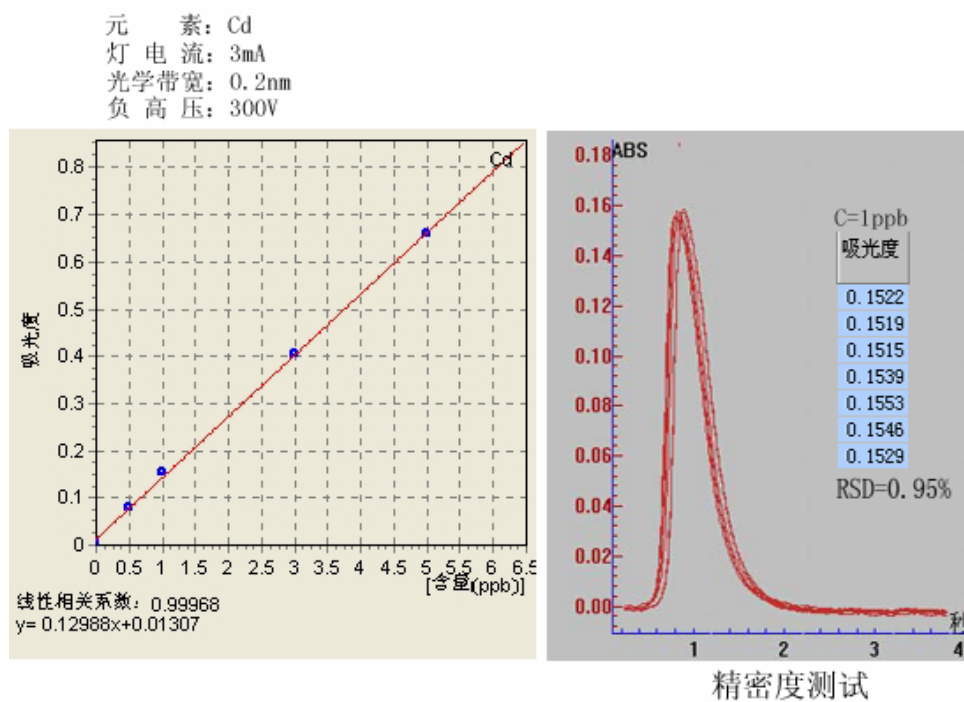


图 3 Cd 的线性和精密度图

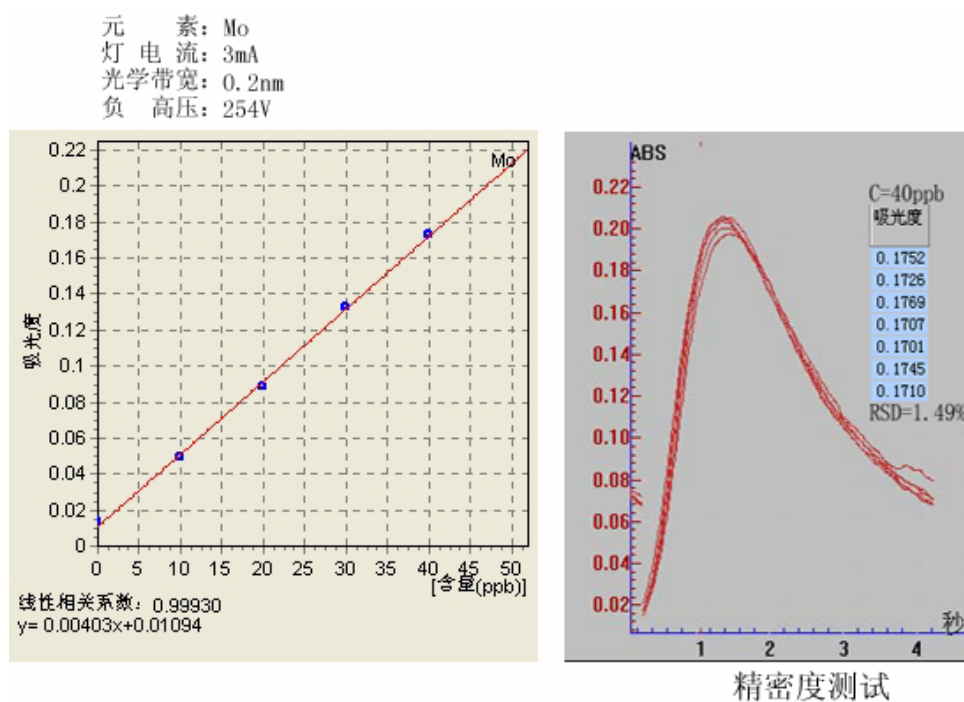


图 4 Mo 的线性和精密度图

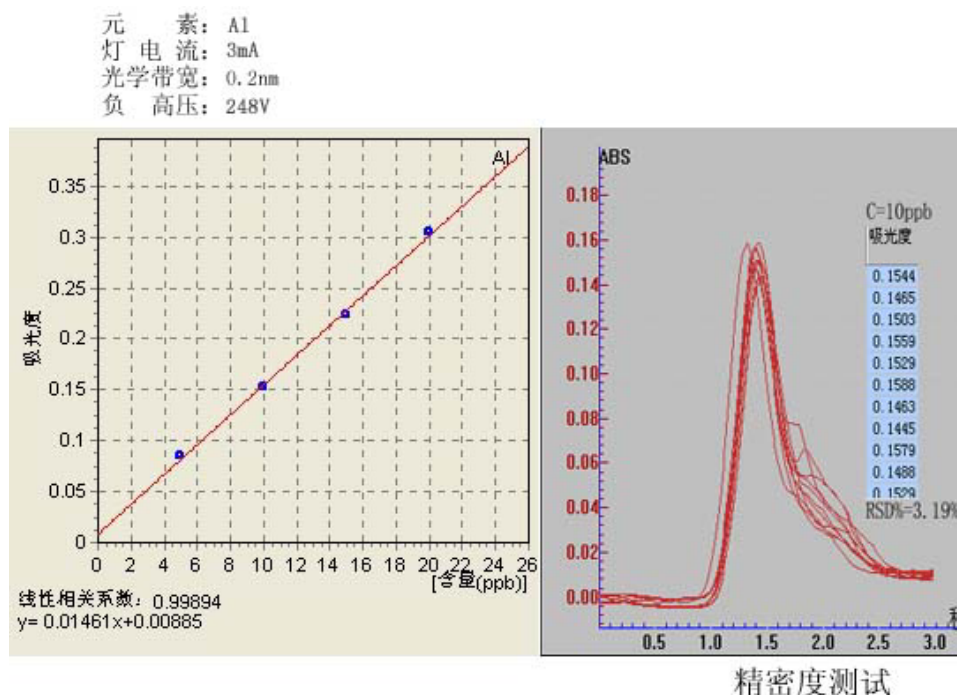


图 5 Al 的线性和精密度图

应用 $1\mu\text{g/L}$ Cd 溶液（国标使用 $3\mu\text{g/L}$ 浓度） $20\mu\text{L}$ 连续七次手工进样获得的精密度 0.95% (RSD%) 和应用 $40\mu\text{g/L}$ Mo 溶液 $20\mu\text{L}$ 连续七次手工进样获得的精密度 1.49% (RSD%) 以及 $10\mu\text{g/L}$ Al 连续 11 次 $10\mu\text{L}$ 进样精密度 3.19% (RSD%) 均达到了非常满意的精度。

从叁元素的线性关系和不大于 300 伏的负高压值可看出该石墨炉系统具有很高的灵敏度和整机稳定性，即使像 Mo 这种高温低灵敏的元素也具有十分令人满意地灵敏度。Al 的灵敏度和精密度表明 AA7000 系统的石墨炉对 Al 的分析效果甚佳。

三. 优秀的背景校正能力

AA7000 系列原子吸收分光光度计具有连续光源 (D2) 背景校正系统和自吸收背景校正系统，能够校正高达 1.5A 的背景干扰。优良的校正背景能力源自优秀的光路设计和高速采样电路，仪器采样频率高达 400Hz，如是大大提高了数据准确度和精密度，而且在测定光和校正光之间仅有 0.4 毫秒的延迟时间，实现了真正意义上的“超频”，从而保证了在空间和时间上对背景信号的精密测量和准确扣除。由于具有优秀的高光通量的光学系统使得在 190nm~400nm 光谱范围内 D2 灯均能很好的和元素灯匹配，而在 190nm~900nm 光谱范围内均可使用自吸收法扣除背景。

四. 优秀的石墨管设计

石墨管是石墨炉分析的核心部件。除了石墨材质的良好品质外，优秀的石墨管机械设计是形成等温和类等温状态的关键因素。下图是 AA7000 系列仪器的石墨管剖面图和中间区的温度示意图。

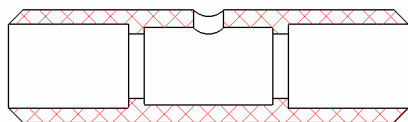


图 5 石墨管剖面图



图 6 石墨管加热状态

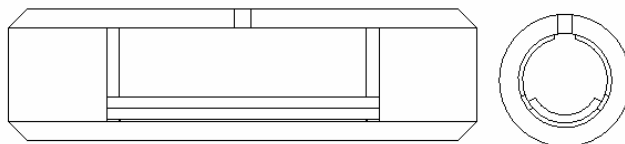


图 7 弧形平台管

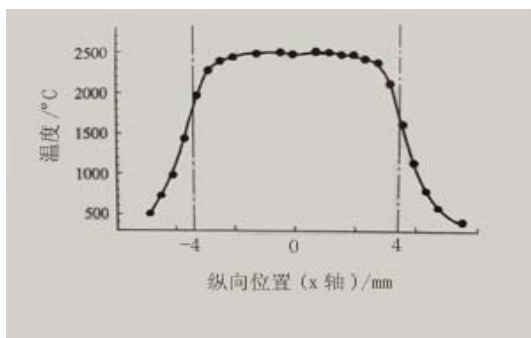


图 8 石墨炉温度分布图

为了取得原子化区的等温条件，在石墨管中部加入两个小内径的环，同时加薄两环间的管壁从而增大了电流密度保证了在 8 毫米长、170 立方毫米容积内形成几近等温的原子化条件，有利于提高灵敏度、降低干扰并提高了测量精度。经测定证实在这 8 毫米长的区域内呈现出等温分布（图 8）。石墨炉温度采用最大功率加热方式，其测温和控温由光导纤维传输的光电控温方式执行，实现了原子化时真正意义上的快速升温 and 原子化温度的维持⁽³⁾。石墨管的这种设计容许注入高达 70 μ L 的溶液进而扩大了分析范围和使用方便性，而弧形等温平台管

能保证注入多达 40 μ L 的样品并实现真正意义上的平台等温原子化。

从上述四方面以实测结果可看出 AA7000 系列原子吸收分光光度计的石墨炉分析系统具有优秀的测定准确度和精密度，是国内带石墨炉原子吸收分光光度计中少见的高精度石墨炉分析系统，是体现 Slavin 恒温平台石墨炉（STPF）理念的石墨炉原子吸收光谱仪⁽⁴⁾。加之它是一个低功耗的小型石墨炉（最大 4 千瓦，220 伏），更有利于在实验室中配置，所以是一个成熟的石墨炉分析系统，是一个可与国外先进石墨炉媲美的优秀石墨炉分析系统。

五. 参考文献:

1. 中华人民共和国质量监督检验检疫总局：原子吸收分光光度计技术标准。JJG694—90。
2. 李述信主编 原子吸收光谱分析中的干扰及消除方法.北京大学出版社，1987 年。299 页。
3. 邓 勃、何华焜 编著：原子吸收光谱分析。化学工业出版社，2004 年 9 月第一版，68—78 页。
4. Slavin W et al: Spectrochim Acta, 1989,29(B):271

2005 年 9 月