

# 横向加热石墨管的性能与测试

王小菊

(中国地质大学 武汉 430074)

**摘 要** 在文中挑选了 7 种特征元素,就普析通用公司用的石墨管进行了如特征质量,精密度,检出限等性能测试;考察了石墨管本身的热,电,抗基体等效应;对比了横向加热石墨管和纵向加热石墨管相关的性能参数。

**关键词** 石墨炉原子吸收光谱; 横向加热石墨管; 纵向加热石墨管;分析性能

## 前言

1978 年, L'vov 提出平台石墨炉原子化技术,使石墨炉原子吸收光谱法的分析性能有了明显改善。后来, Slavin 在平台原子化的基础上,将一系列改进技术应用于石墨炉原子化,提出了“恒温平台石墨炉”(STPF)技术<sup>[1]</sup>。

## 1 性能测试

### 1.1 仪器及试剂

TAS-990 原子吸收光谱仪(北京普析通用有限责任公司)

带 AA-win 软件的工作站(北京普析通用仪器有限责任公司)

自动进样器(ASC-990 型,北京普析通用仪器有限责任公司)

可调式移液器(FINNPipette)(上海雷勃分析仪器有限公司)

打印机(HP5000LE)

Pb、As、Cu、Mn、Cr、Mo、V 空心阴极灯;

横向加热石墨管(北京普析通用仪器有限责任公司)

纵向加热石墨管(北京普析通用仪器有限责任公司)

Pb、As、Cu、Mn、Cr、Mo、V 的标准储备液,均为  $1.000\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,根据需要配制成工作溶液,均保持  $1\% \text{HNO}_3$  介质;

浓  $\text{HNO}_3$  为优级纯;

水为三次去离子水;

氩气纯度:  $99.999\%$ ;

每次进样量为:  $10 \mu\text{L}$ 。

### 1.2 原子化温度

选低温元素 Pb,中温元素 As、Cu、Mn,中高温元素 Cr,高温元素 Mo、V,分别用横向加热,纵向加热方式原子化。记录各元素最佳原子化温度。如表 1-1

表 1-1 横向加热与纵向加热原子化温度/ $^{\circ}\text{C}$

元素	纵向涂层管	横向平台热解涂层
----	-------	----------

Pb	2000	1600
As		1750
Cu	2400	1800
Mn	2200	1900
Cr	2300	2100
Mo	2700	2650
V	2700	2400

1.3 各元素的特征质量与检出限

1.3.1 特征质量

设置最佳仪器参数和升温程序，进行干燥，灰化，原子化和净化 4 个过程，用微量进样器将不同浓度的工作溶液 10 μL 注入石墨炉中，连续测 3 次，记录吸收值见表 1-2

表 1-2 横向加热和纵向加热各 3 次的吸收值

元素	吸收值					
	横 向			纵 向		
Pb	0. 5097	0. 5208	0. 5230	0. 3220	0. 3195	0. 3192
As	0. 1654	0. 2107	0. 2063			
Cu	0. 2366	0. 2346	0. 2315	0. 2429	0. 2443	0. 2567
Mn	0. 2413	0. 2626	0. 3465	0. 3640	0. 3610	0. 3340
Cr	0. 3454	0. 3778	0. 3437	0. 4080	0. 4140	0. 4090
Mo	0. 2654	0. 2794	0. 2708	0. 3950	0. 4410	0. 4400
V	0. 0714	0. 0694	0. 0727	0. 1116	0. 1045	0. 0760

表 1-3 各元素的特征质量 m0

元素	m <sub>0</sub> (pg/0. 0044A)		
	横向加热	纵向加热	推荐指标
Pb	8. 8	13. 74	10
As	25. 6	19	25
Cu	8. 15	8. 9	6
Mn	1. 23	1. 25	2
Cr	2. 99	2. 68	3. 0
Mo	15. 4	10. 4	10
V	63. 4	45. 2	42

1.3.2 检出限

将仪器各参数调至最佳工作状态，分别对空白和三种不同的标准溶液进行奇数次（≥3）

重复测定，取各次测定的平均值后，按线性回归法求出工作曲线的斜率，即为灵敏度（S）  
将仪器各参数调至最佳工作状态，对空白溶液进行 11 次吸收值测定，并求出其标准偏差（SD）

按照检出限的计算公式计算列表 1-4 所示

表 1-4 两种加热方式的各元素的检出限/ng

元素	检出限 ng	
	横向	纵向
Pb	0.098	0.12
As	0.141	
Cu	0.02	1.25
Mn	1.23	0.01
Cr	0.03	0.02
Mo	0.06	0.14
V	1.07	0.13

1.4 精密度

本次实验中，分别用横向加热石墨管和纵向加热石墨管测试各元素的标准工作溶液 7 次，吸收值记录见表 1-5 和 1-6

表 1-5 横向加热石墨管吸收值

元素	吸收值 (Abs)						
Pb	0.5007	0.4729	0.5097	0.5208	0.5230	0.5034	0.5069
As	0.1631	0.1654	0.1789	0.2107	0.2023	0.2063	0.2087
Cu	0.2386	0.2366	0.2401	0.2346	0.2377	0.2315	0.2339
Mn	0.4209	0.2413	0.3854	0.2626	0.3779	0.3465	0.3449
Cr	0.3479	0.3454	0.3746	0.3778	0.3835	0.3437	0.3499
Mo	0.2764	0.2654	0.2804	0.2794	0.2785	0.2708	0.2734
V	0.0700	0.0695	0.0698	0.0705	0.0709	0.0704	0.0700

表 1-6 纵向加热石墨管的吸收值

元素	吸收值 (Abs)						
Pb	0.2985	0.3266	0.3135	0.3197	0.3042	0.3349	0.3211
As							
Cu	0.2490	0.2420	0.2430	0.2460	0.2400	0.2600	0.2470
Mn	0.3610	0.3500	0.3380	0.3590	0.3560	0.3440	0.3290
Cr	0.4020	0.3980	0.4090	0.4140	0.4060	0.3770	0.4210
Mo	0.4410	0.4290	0.4280	0.4110	0.3850	0.3820	0.4060
V	0.1150	0.1116	0.1207	0.1132	0.1190	0.1144	0.1184

计算两种加热方式下各元素的相对标准偏差（RSD）见表 1-7

表 1-7 横向纵向各元素相对标准偏差（RSD）

元素	RSD%	
	横 向	纵 向

Pb	2.28	4.00
As	1.97	
Cu	1.26	1.41
Mn	1.81	3.32
Cr	3.11	2.92
Mo	1.96	4.58
V	0.68	4.44

### 1.5 抗基体干扰能力

分别用纵向涂层管，横向平台热解涂层管测定以下溶液： $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Pb 标准液， $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Pb+0.5%NaCl 溶液，各测 3 次，记录 Abs 如表 1-8。

表 1-8 Pb+0.5%NaCl 基体和 Pb 标准溶液的吸收值

	吸收值 (Abs)					
	横向平台热解涂层			纵向涂层		
基体	0.3548	0.3209	0.2906	0.1003	0.0946	0.1207
标准	0.2561	0.2112	0.1948	0.3220	0.3195	0.3202

计算如下：用基体 Abs 的平均值和标准 Abs 的平均值作对比图，如图 1-1 所示

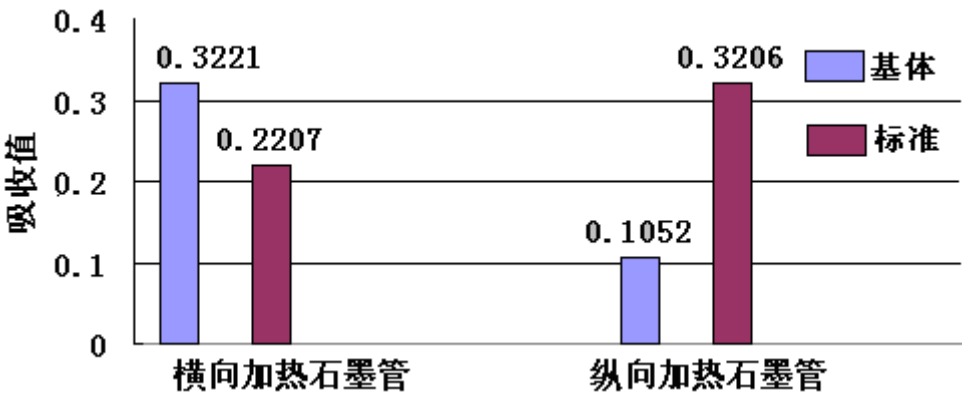


图 1-1 不同石墨管的抗基体干扰能力

### 1.6 记忆效应

先空烧石墨管，观察空烧的本底值。然后选择氘灯扣背景方式，用  $80\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mo 的标准工作溶液，进样 11 次，每次进样量  $10\mu\text{L}$ ，从第 12 次加入空白标准 ( $1\%\text{HNO}_3$ )  $10\mu\text{L}$ ，直到吸收值降到空烧的本底值。记录从第一次进样开始到最后清管整个过程的 Abs 和次数。

用横向加热石墨管和纵向加热石墨管原子化，测量标准溶液 11 次后测量空白标准，测量实验数据如表 1-9

表 1-9 两种加热方式 11 次测 Mo 后测空白的 Abs 值和次数

横向加热石墨管		纵向加热石墨管	
次数	吸收值 (Abs)	次数	吸收值 (Abs)
1	0.2586	1	0.4400
2	0.2671	2	0.4289

3	0.2620	3	0.4276
4	0.2542	4	0.4110
5	0.2789	5	0.3845
6	0.2908	6	0.3818
7	0.2899	7	0.4065
8	0.2858	8	0.4076
9	0.2887	9	0.3990
10	0.2894	10	0.4000
11	0.2896	11	0.3936
12	0.0403	12	0.1045
13	0.0246	13	0.1110
14	0.0151	14	0.1009
15	0.0118	15	0.0940
		16	0.0960
		17	0.090
		18	0.070
		19	0.076
		20	0.079
		21	0.081

对所测结果作柱形图，见图 1-2 和图 1-3

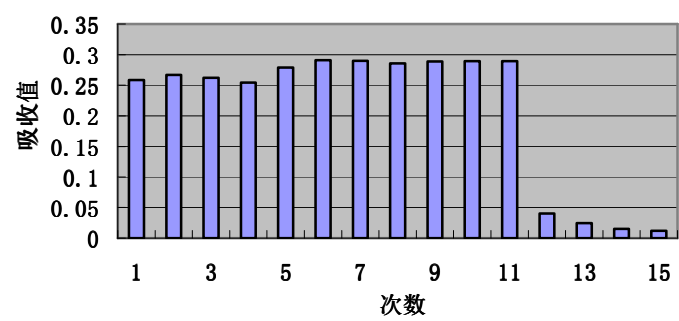


图 1-2 横向平台石墨管测钼记忆效应

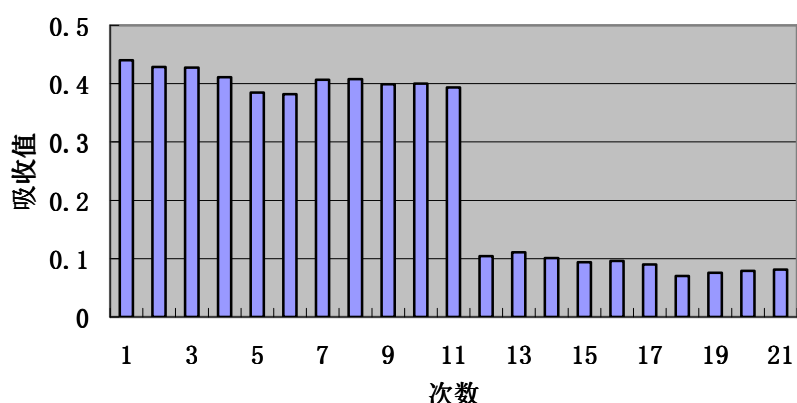


图 1—3 纵向石墨管测钼记忆效应

## 2 结果与讨论

从 1—1 表中可以看到：分别用横向石墨管加热和用纵向石墨管加热以上元素，Pb、Cu、Mn、Cr、Mo、V 的原子化温度分别降了 400℃，600℃，300℃，200℃，50℃，300℃，而用纵向加热，在不加基体改进剂的情况下，无法得到吸收值。由此可以说，横向平台热解涂层加热比纵向加热需要更低的原子化温度。

从 1—2 和 1—3 表中我们可以看到：用横向加热石墨管和用纵向加热石墨管在测定元素的特征质量结果差不多。

根据各元素测定的检出限，用横向加热测 Pb、Cu、Mo，检出限比用纵向加热低；用纵向加热测定 Mn、V 比用横向加热能得到更低的检出限；用横向加热和用纵向加热测定 Cr，得到相差不大的检出限；在不加基体改进剂的情况下，用纵向加热无法测定 As。

从 1—7 表中我们可以看出：对于低温元素 Pb，横向加热比纵向加热精密度要好；对于中温元素 Cu、Cr，横向加热和纵向加热差不多；对于中温元素 Mn、As，我们可以看到横向加热比纵向加热好，尤其是 As，在未加基体改进剂的情况下，用纵向加热无法得出吸收值；在高温元素 Mo 和 V 上，横向加热原子化表现出优越的性能，相对标准偏差是用纵向加热原子化的 43% 和 15%。

由图 3—1 可以看出横向平台热解涂层石墨管的抗基体干扰能力比纵向强。但是就此横向石墨管本身而言，其抗基体干扰能力还不够理想，我们期望基体 Abs / 标准 Abs 越接近 1 越好。

对比横向加热和纵向加热测 Mo 记忆效应，横向加热石墨管比纵向加热石墨管产生的记忆效应要小。。

## 参考文献

- [1] Boris V.L' vov. Forty years of electrothermal atomic absorption spectrometry advances and problems in theory, Spectrochimica Acta, 1997, Part B (52): 1239~1245
- [2] Michael Sperling , Bernard Welz , Joachim Hertzberg etal. Temporal and spatial temperature distributions in transversely heated graphite tube atomizers and

their analytical characteristics for atomic absorption spectrometry ,  
Spectrochimica Acta , 1996, Part B 51: 897-930。

- [3] 程志臣,王学峰,王素兰等. 两种横向加热石墨管原子化性能的比较,现代仪器, 2001: 2
- [4] 程志臣,申守乾,陈有祎等.YY2 型横向加热石墨管原子化性能的研究,理化检验—化分手册, 2003, 39 (4): 237~238
- [5] 邓勃. 原子吸收与原子荧光光谱分析. 北京: 化学工业出版社, 2003. 84