



波长扫描技术在原子吸收分析中的应用

——火焰法多元素分析的实现

Application of wavelength scanning technology in AAS

——Practice on flame multielement analysis

摘要 本文研究了波长扫描技术在火焰原子吸收分析中的应用的可能性，证明它完全可以在通用的原子吸收分光光度计上实现。它的主要用途是进行多元素分析，并已用于血液中五元素的快速分析。除此而外，还能够带来一些其它的扩展功能，是一种很有发展前途的新技术。

关键词 波长扫描； 多元素分析； 火焰法原子吸收

1 前言

从1955年A. Walsh 推出实用的原子吸收分析装置以来，原子吸收技术因其优异的分析性能、较低的分析成本而成为仪器分析领域最重要的测试手段之一。仪器的构造以及配套设备（尤其是计算机数据处理系统）也得到突飞猛进的发展。但是有些工作需要测定样品中的多个元素，而原子吸收一次只能测定一个元素，这无疑是一个重大的缺憾。实现一次进样测定几个元素无疑是很有意义的，从原子吸收分析法产生的初期至今，人们一直对此进行努力〔1〕。

原子吸收法的多元素分析大体可以分为顺序多元素分析和同时多元素分析。根据原子化器的不同也可以分为火焰法多元素分析和石墨炉法的多元素分析。对于石墨炉原子吸收来说，由于样品的分析流程较长，要经过干燥、灰化和原子化等过程，不同元素的干燥、灰化、原子化条件差异很大，而在原子化阶段原子蒸气浓度变化率极大，能用于采集数据的时间很短，往往还要测量背景吸收。综合这些情况，在石墨炉法中实现多元素分析的难度较大，耶拿公司的contrAA 和日立公司的Z9000 用独特的技术和光路结构在这方面有较大的突破。

在火焰法原子吸收分析中，一经开始进样，原子化器中原子蒸气的浓度能够持续稳定较长的时间，实现多元素测定相对较为容易。Varian公司、JENA公司和TJA公司等已经推出各自的产品。例如，Varian公司的AA280FS型仪器可以装8个单元素空心阴极灯，各个灯发出的光线用一个反射镜反射到原子化器（火焰）上，通过转动反射镜顺序测量各个待测元素。德国耶拿公司的contrAA型仪器则用特制的高聚焦短弧氙灯作为连续光源，采用高分辨率的中阶梯光栅双单色器进



行分光，CCD阵列检测器（512 点阵）进行检测，当进行快速顺序多元素分析时，可以达到每分钟分析10-20 个元素的分析速度。这些新技术的应用、新型仪器开发无疑是原子吸收分析技术的新进展。但是，这些新型仪器因为采用昂贵的元器件且整体结构复杂，所以价格很高，难以在短期内普及。

东西分析仪器有限公司在原有AA7000 系列原子吸收分光光度计的基础上，参照顺序扫描发射光谱法的工作方式，研发出AA-7003M 原子吸收分光光度计，实现了火焰法顺序波长扫描多元素分析的功能。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

AA-7003M 原子吸收分光光度计(北京东西分析仪器有限公司)

五元素(镁、锌、铜、铁、钙)空芯阴极灯(北京曙光电子光源仪器厂)

高纯乙炔(北京航空地面设备制造厂)

五元素混合标准溶液：用镁、锌、铜、铁、钙的国家标准溶液（国家钢铁材料测试中心）

配制以下浓度（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）：

序号	Mg	Zn	Cu	Fe	Ca
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.50	0.10	0.050	5.0	1.00
2	1.00	0.25	0.10	15.0	2.00
3	2.00	0.40	0.15	25.0	3.00

2.2 主要工作参数：

通带宽度：0.2 nm 空气压力：0.2Mpa

标	Mg	Zn	Cu	Fe	Ca
---	----	----	----	----	----

乙炔流量：1.8L/分 雾化器提升量：3.5mL/分

灯电流：6mA 燃烧器高度：5mm

2.3 实验方法



2.3.1 各元素峰形的考查:

打开主机和波长扫描数据处理工作站,仪器经预热后,设定各元素波长扫描宽度(即“窗口宽度”)后进行波长扫描。当扫描窗口宽度为0.5、0.2 和0.02nm 时得到的Mg202.58nm 谱图

如图1、图2 和图3 所示,其它各元素的谱线与此类似。

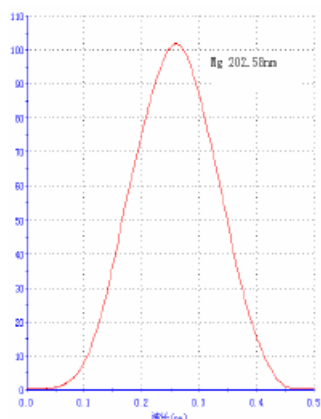


图 1

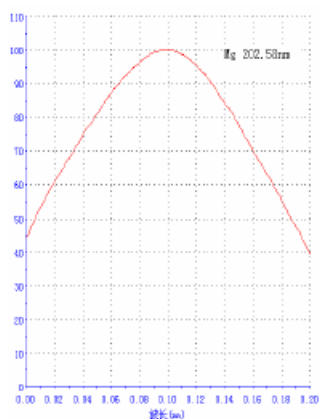


图 2

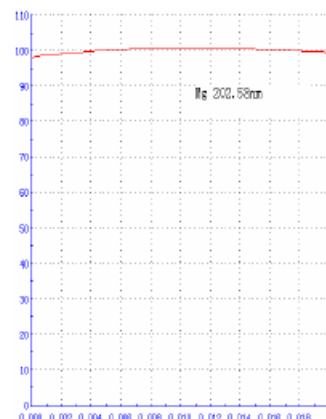


图3

2.3.2 各元素标准曲线的考查:

点燃空气-乙炔火焰,经预热后以纯水调零,对五元素混合标准溶液各进行两次波长扫描测量,得到数据和标准曲线见表1 和图4。

	吸光度	平均值	吸光度	平均值	光度	平均值	吸光度	平均值	吸光度	平均值
1	0.0087	0.0085	0.0122	0.0096	0.0013	0.0019	0.0008	0.0013	0.0056	0.0063
	0.0084		0.0071		0.0024		0.0017		0.0069	
2	0.308	0.0310	0.0545	0.0559	0.0061	0.0057	0.0536	0.0529	0.0677	0.0638
	0.0311		0.0573		0.0053		0.0521		0.0598	
3	0.0496	0.0503	0.1353	0.1345	0.0109	0.0109	0.1590	0.1588	0.1260	0.1248
	0.0510		0.1336		0.0108		0.1585		0.1235	
4	0.0880	0.0884	0.1987	0.1995	0.0149	0.0153	0.2669	0.2710	0.1822	0.1826
	0.0887		0.2002		0.0157		0.2751		0.1829	

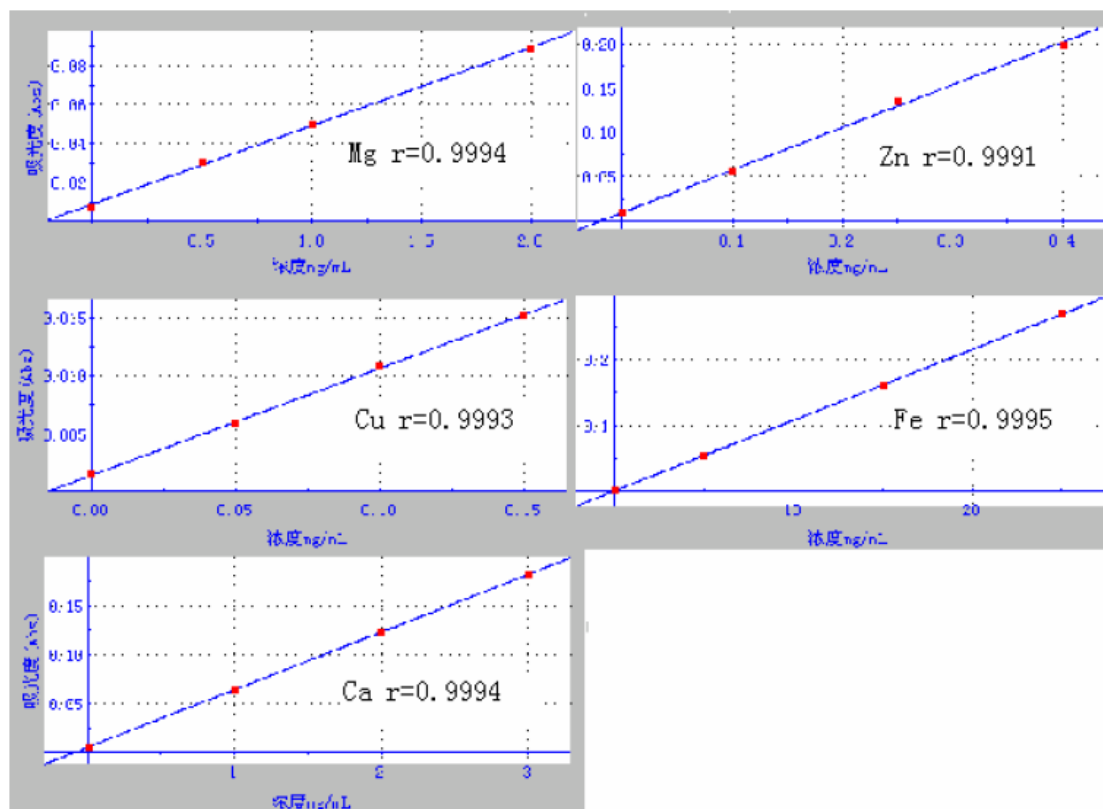


图4

3 讨论

仪器的工作方式是这样的：多元素灯发射出待测元素的特征谱线经过原子化器，受到各种原子的吸收，进入单色器的入射狭缝。由工作站控制，单色仪中的光栅在步进电机带动下转动，经色散得到的单色光依波长从短到长的顺序掠过出射狭缝并射入光电倍增管。原子的线状光谱经波长扫描测得的光强度变化曲线接近高斯曲线。用峰的高度即可计算吸光度。

向火焰中喷入不同的溶液，重复以上过程，就可以采集空白溶液、标准样品或试样的数据，计算得到各元素的标准曲线和样品的测定结果。

空芯阴极灯发射的光谱线的半宽度在pm 级水平，原子吸收分析时仪器的带宽在0.1 至几nm，仪器的狭缝宽度大于临界宽度。在这种情况下，经分光后单色光在焦面上形成的谱线的几何宽度等于入射狭宽〔2〕。例如，用0.2nm 带宽扫描得到的峰半宽度都约为0.2nm（参见图1，为测量Mg202.58nm 附近0.5nm 范围得到的峰形，其它各元素的情况相似）。

当扫描范围减小时，就只能测量到峰顶的一部分。图2 为测量范围为0.2nm 的情况。



当进一步减小扫描范围时,就只能测量峰顶附近的数据,这时的峰形图就是一条比较平坦的弧线了(参见图3,扫描范围为0.02nm)。当每步的分辩率达到0.00075nm 时,在峰顶已经有几步的数据相同,也就是说在一步步测量时不会把峰顶数据丢失。实验也证明,用这种方式得到的数据已经和定波长测定的数据质量无显著性差异。例如在30 分钟时间内,对Cu324.75nm 谱线强度连续测定54 次,所得数据换算成吸光度后的标准偏差小于0.0007。

以测定全血样品中Mg、Zn、Cu、Fe、Ca 5 元素为例,选取各元素特征吸收谱线分别为: Mg 202.58nm, Zn 213.86nm、Cu 324.75nm、Fe 371.99nm 和Ca 422.67nm。

在每个波长处扫描采集数据的波长范围为0.01nm,将5 个波长(元素)测定一次需时约16 秒;加上返回起始位置作好下次测定准备工作的时间,每个测定周期约30 秒。这样,采集40 微升的末梢血稀释到1.2 毫升,以3.5 毫升/分钟的提升量,就可以完成一次测量。

用上述方式工作方式得到的典型标准曲线如图4。

用上述方式工作的仪器可以达到如下指标:

(1)静态(不点火)基线稳定性(用所有测定值的极差表示):在20 分钟内,各元素选定的谱线吸光度的极差小于0.006;

(2)静态(不点火)噪声(用相邻两次测定值差中的最大值表示):在20 分钟内,各元素选定的谱线吸光度噪声小于0.004;

(3)动态(点火)基线稳定性(用所有测定值的极差表示):在20 分钟内,各元素选定的谱线吸光度漂移小于0.008;

(4)动态(点火)噪声(用相邻两次测定值差中的最大值表示):在20 分钟内,各元素选定的谱线吸光度噪声小于0.006;

(5)在推荐的波长测量镁、锌、铜、铁、钙5 元素时,各元素的特征浓度和检出限不大于下列各值:



元素	波长(nm)	特征浓度 ($\mu\text{g/mL} / 1\%$)	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
Mg	202.55	0.20	0.1
Zn	213.86	0.02	0.01
Cu	324.75	0.08	0.02
Fe	371.99	0.5	0.2
Ca	422.67	0.10	0.03

(6)在推荐的波长测量 5 元素时，各元素在下列浓度的相对标准偏差不大于下列各值：

元素	波长(nm)	浓 度 ($\mu\text{g/mL}$)	相 对 标准偏差(%)
Mg	202.55	2.00	3
Zn	213.86	0.40	3
Cu	324.75	2.00	3
Fe	371.99	25.0	3
Ca	422.67	3.00	3

与定波长测量方式相比，扫描测量的缺点是采集的峰顶数据个数少，当原子化器的噪声大时，得到的数据的精密度不好。这可以用增加每走一步采集的数据个数来解决。

波长扫描的工作方式，除了可以一次进样，顺序测定多个元素外，还能派生出其它一些功能：

(1) 一元素多谱线测定：

在日常分析工作中，如果被测样品的浓度范围比较大，标准系列的浓度范围就要配得比较大，如只用一条谱线测定，有时标准曲线发生弯曲甚至无法工作。在一般的仪器上，可以用扭转燃烧头或选择两条灵敏度不同的谱线进行两次测定的方法解决，这就要增加许多工作量。在我们的新型仪器上可以选择该元素的两条灵敏度不同的谱线，用一次进样完成两个波长谱线的测定，从而得到两条灵敏度不同的标准曲线(不需要多元素灯)，大大提高了工作效率。

(2) 吸收线扣背景：

非吸收线扣背景曾是一项广泛应用的技术，只是因为它要两次调整仪器进行两次测定和不是在分析线原位扣背景等原因，后来被方便的氘灯扣背景等技术代替。但在某些情况下(例如仪器没有扣背景功能时，或有氘灯扣背景功能，但是



当所测谱线波长大于400nm，氘灯能量太低不能用来扣背景时)，还是很有用的。〈化学试剂-火焰原子吸收光谱法通则〉(GB9723)中就规定了可以用这种方法进行扣除背景，且列出了多种元素的可用谱线(包括同元素的非吸收线钱和不同元素的非吸收线)。

现在有了各种多元素灯，使得更容易选择用于非吸收线扣背景的谱线。在进行火焰原子吸收测定时，在选定了分析谱线和背景谱线后，用快速扫描方式经一次进样就可以完成原子吸收线和背景吸收线的测量，从而完成背景校正。这种扣背景方法不像氘灯扣背景和塞曼技术扣背景那样对许多元素都适用，但也能成为仪器的一种辅助功能。

当然，无论是多元素分析、同一元素的多谱线测定还是非吸收线扣背景，在使用的过程中都要考虑到各方面的条件。例如有没有合适的多元素灯，欲测定元素的原子化的条件，所用各谱线的状况等等。

总之，东西分析仪器有限公司开发的波长扫描原子吸收技术具有以下特点：

- 1、能够用火焰法进行顺序扫描多元素分析；
- 2、能进行单元素的多谱线分析；
- 3、在需要时，如果有合适的元素灯和适当的谱线，能比较方便地进行非吸收线扣背景，作为其它扣背景方法的补充；
- 4、这种技术是在原有仪器的基础上发展起来的。仪器原来的通用元素分析功能(包括石墨炉法、火焰光度法)完全不受影响，甚至有所提高。一台仪器既可作为通用原子吸收分光光度计分析常规单元素，同时亦具有专用功能，顺序扫描分析多元素。如使用一台AA-7003M, 既可用火焰法作血液中五元素分析，又可用石墨炉法进行血中铅的分析。提高了设备的利用率，节约了投资，对于处于发展中的我国具有重要意义。
- 5、最后，与国外开发出来的具有多元素分析功能的原子吸收分光光度计相比，仪器结构简单，价格低廉，易于推广。

参考文献

(1) Walsh, A. Simultaneous multi-element analysis by atomic absorption spectroscopy. XIII Colloquium Spectroscopicum Internationale, Ottawa, 1967. 257

(2) 邱德仁, 〈原子光谱分析〉, 上海: 复旦大学出版社, 2002. 162