

# 横向加热石墨管的发展与应用优势

王小菊

(北京普析通用仪器有限责任公司 100081)

**摘要:**本文介绍了横向加热石墨管的发展和特点;评述了横向加热的应用优势,比较了普析通用的氘灯扣背景加长光程石墨管和国外纵向塞曼加短光程石墨管各自的特色。

**关键词:**原子吸收分光光度计 横向加热 石墨管 发展 应用优势

## 1. 横向加热石墨管的历史发展

自从 1956 年电热原子吸收光谱法被提出,近百年来众多的国内外科研工作者在电热原子吸收光谱法和电热原子化器的研究上做出了卓越的贡献。石墨管作为石墨炉原子化器的关键器件也经历了从无到有,从简单到复杂,在一定程度上记录了石墨炉原子吸收光谱法的发展历程。

1959 年, B. V. L'vov 在 King<sup>[1]</sup>基础上研究出世界上第一支石墨管。1967 年结构简单的 Massmann 石墨炉诞生,并于 1970 年被美国 Perkin Elmer 公司商品化,推出世界上第一台石墨炉原子吸收分光光度计,其上采用的是最简单的纵向加热石墨管。纵向加热石墨管在通电加热过程中,与石墨管两端接触的电极必须水冷,这就使石墨管两端的热量不断被带走,造成管的两端温度低中心部分高的状态,形成了原子化过程中明显的温度梯度。

虽然在 20 世纪 80 年代,平台和探针的应用对纵向加热石墨管的温度特性有了明显的改善,但是原子化过程中石墨管两端的热量不断损耗造成的化学干扰和物理干扰依然很严重, B. V. L'vov 提出的“恒温原子化”方案没有得到根本解决。

20 世纪 90 年代出现的横向加热石墨管由于电流方向和光路方向正交,消除了循环冷却水带走石墨管两端热量的弊端,从理论上讲石墨管光路方向不存在温度梯度。

最早用横向加热方式的是 Varian 公司在 20 世纪 70 年代生产的 CRA-63 型石墨炉,因其采用的横向加热石墨管长只有 9mm,不能显示横向加热石墨管的优越性。20 世纪 80 年代,国外原子光谱工作者致力于横向加热方式的研究。瑞典的 W. Frech 和荷兰的 de Galan 对横向加热石墨管和横向加热石墨炉的设计作出了实质上的贡献<sup>[2]</sup>。到了 1990 年美国 Perkin Elmer 公司推出了世界上第一台横向加热石墨炉 GFAAS 仪器<sup>[3]</sup>。

B. V. L'vov 1978 年提出在 Massmann 炉中放置平台的思想,目的是要实现恒温条件原子化,横向加热石墨炉可进一步将实现“恒温条件原子化”提高到新的水平。平台的出现,尤其

是近年来全热解石墨平台的应用对横向石墨管的整体性能有了很大的提高。

2. 横向加热石墨管的应用优势

石墨炉和 L' VOV 平台技术相结合有相当大的优越性, 所以如今国内外厂家生产的石墨管不论是横向加热石墨管还是纵向加热石墨管大都采用的是带平台的石墨管。本文以普析通用公司生产的横向加热石墨管的性能测试为基础, 结合 B. V. L' VOV “恒温原子化” 的思想和 Slavin 博士的 “STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) ” 的概念介绍一下横向加热全热解平台石墨管的优越性。

① 横向加热石墨管克服了纵向加热石墨管温度的不均匀性所造成的温度梯度。横向加热石墨管通电后整个石墨管几乎是同时达到所要求的温度。图 1-1 和图 1-2 分别是 Perkin Elmer 公司研究其横向加热石墨管 (THGA) 和纵向加热石墨管 (HGA) 沿光路方向的温度特性。

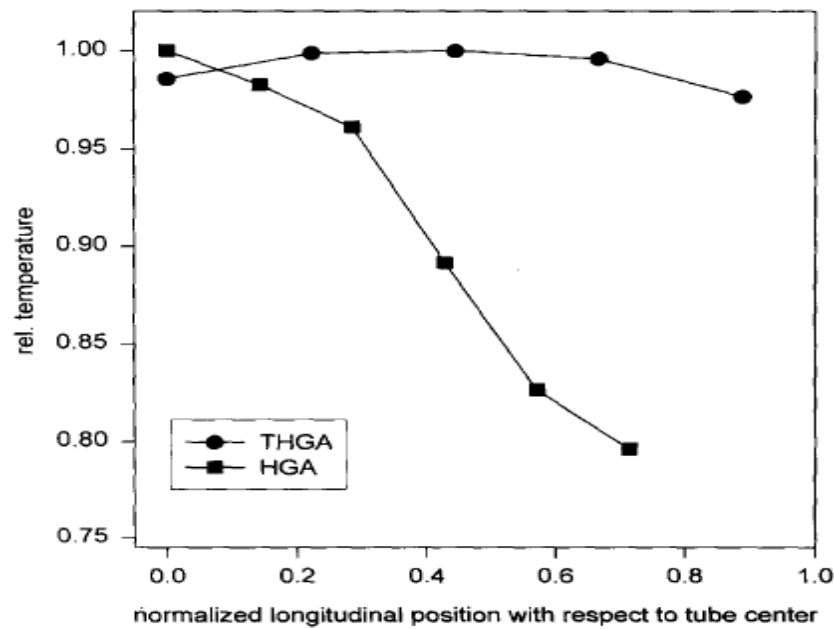


图 1-1 用光学测温仪测沿光路方向 THGA 和 HGA 石墨管壁的温度分布

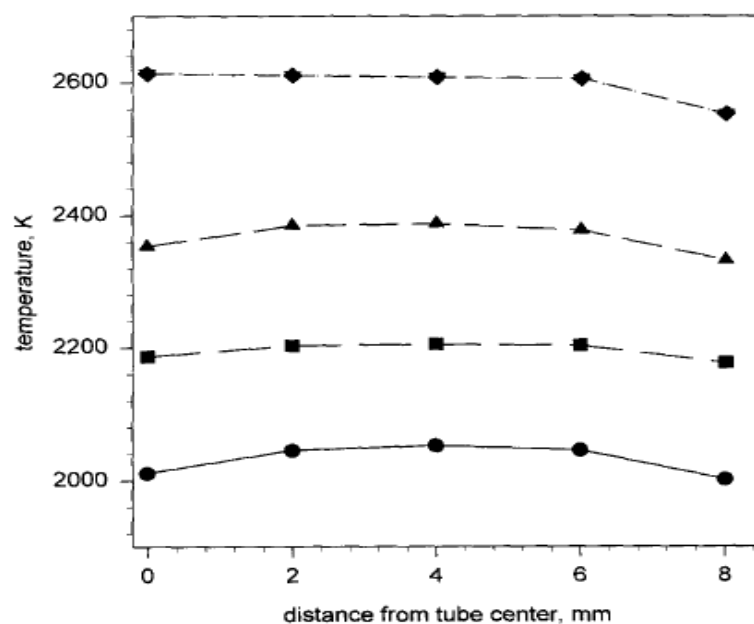


图 1-2 用光学测温仪在不同的设定温度下沿光路方向 THGA 管壁的温度分布

② 降低元素原子化温度。由于是整个石墨管同时达到所要求的原子化温度，没有温度梯度的影响，所以有许多元素原子化温度都有所下降，表 1 列举了采用普析通用公司的横向加热石墨管和国外某纵向加热石墨管针对某些元素的原子化温度。

表 1 横向加热与纵向加热原子化温度/°C

元素	纵向涂层管	横向加热热解平台
Pb	2000	1500
As	2200	1800
Cu	2300	1800
Mn	2300	1900
Cr	2500	2100
Mo	2700	2400
V	2700	2400

③ 原子化时间较短，元素的特征质量低。

在横向加热石墨管中原子化时间一般较短，大部分元素采用 3 秒的原子化时间足以实现很好的原子化。用横向加热石墨管获得的特征质量普遍优于纵向加热石墨管，这得益于横向加热石墨管提供了待测元素比较好的恒温环境。相对较短的原子化时间对于延长石墨管寿命是有贡献的。横向加热石墨管采用全热解平台还可以提高石墨管的抗腐蚀性和抗氧化性。

何志荣和陈江韩等在《横向加热石墨炉的分析性能研究》一文中对具有氘灯背景校正装置的横向加热石墨炉的分析性能进行了研究实验, 并比较了横向加热石墨炉和 Massmann 型炉的分析性能, 结果表明, 横向加热石墨炉具有较好的恒温性能, 其原子化时间短, 原子化温度低, 原子吸收信号的占有时间短, 特征质量低。

④ 横向加热平台石墨管测定易形成碳化物的元素钼时, 较纵向加热石墨炉所产生的记忆效应要小。图 1-3 和图 1-4 是用普析通用公司生产的横向加热石墨管测试 Mo 元素的结果。

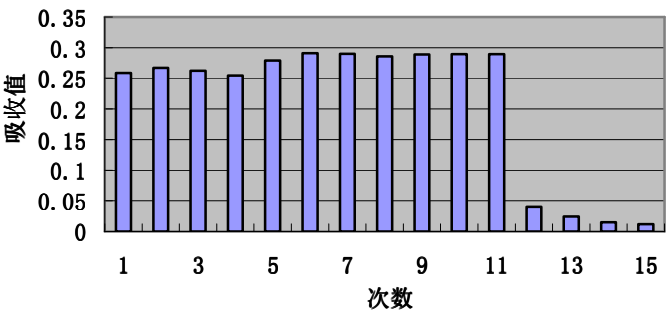


图 1-3 横向平台石墨管测钼记忆效应

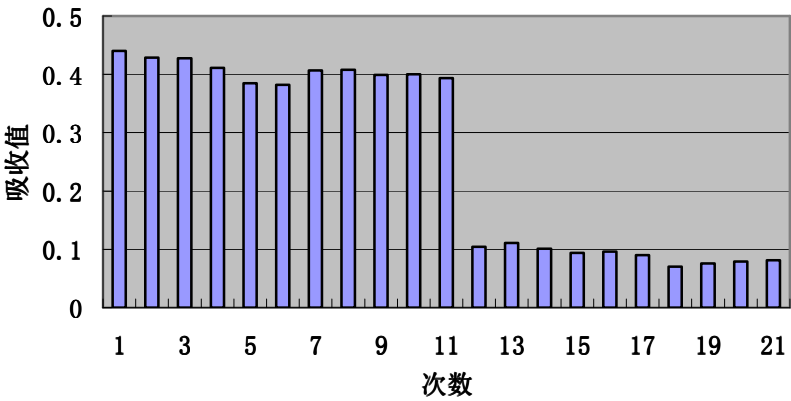


图 1-4 纵向石墨管测钼记忆效应

⑤ 横向加热石墨管的抗基体干扰能力强。分别用纵向热解涂层石墨管, 横向加热全热解平台石墨管测定  $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  Pb 标准液,  $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  Pb+0.5%NaCl 溶液。用基体 Abs 的平均值和标准 Abs 的平均值作对比图 1-5, 结论表明, 横向加热石墨管测试加入基体 0.5%NaCl 的 Pb 的 Abs 和不加基体的 Pb 的 Abs 较接近, 而纵向加热石墨管测试结果表明管子的抗基体干扰能力有限。

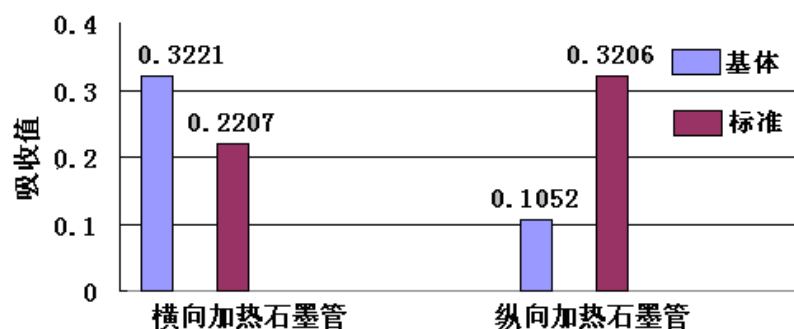


图 1-5 不同石墨管的抗基本干扰能力

### 3. 氘灯扣背景加长光程横向加热石墨管与纵向塞曼加短光程横向加热石墨管的各自特色

横向加热与纵向塞曼 (THGA/ZL) 相结合是美国 Perkin Elmer 公司九十年代原子光谱分析技术的最重大发展。其横向加热石墨炉原子化器 (TH-GA) 从根本上提供了时间和空间等温的理想环境。1992 年发表的《原子吸收光谱仪用石墨管的现状和发展》曾对 Perkin Elmer 公司推出的内附小体积 L' VOV 平台的横向加热式一体化石墨管给予了高度的评价。但是这种石墨管要配合纵向塞曼扣背景方式, 因为磁铁的宽度限制了横向加热石墨管的长度。所以管长只有 17mm。所以在相对封闭状态的石墨管中, 基态原子在有效光程的数量会减少, 影响了分析的灵敏度。

Analytic jena 公司近年推出了横向加热石墨炉和新一代高效的氘空心阴极灯背景校正技术相结合的原子吸收分光光度计 novAA400。其横向加热石墨炉满足无干扰的“STPF”概念。光谱干扰被降到最低程度, 分析数据的精确性得到显著改善。氘灯扣背景对石墨管的长度没有限制, 较长的石墨管可以最大限度的增加原子化阶段时有效光程基态原子数目。

我国普析通用公司的 TAS-990 系列采用的是氘灯扣背景加横向加热石墨炉, 配备了 28mm 径长横向加热全热解平台石墨管。可以满足快速的升温, 实现平台原子化。石墨管长度的增加不仅有利于提高原子化效率, 还有助于增加石墨管电阻。这对于全功率升温, 瞬间达到设定温度是有贡献的。

### 4. 横向加热石墨管的开发前景

原子吸收分光光度计用石墨管在制作材料和工艺上的不断发展, 热解涂层和平台原子化技术等方面的应用对石墨管的整体质量起到了重大的作用。但是横向加热石墨管的几何形状比较复杂, 对加工的精度要求很高, 所以具有良好分析性能的横向加热石墨管尚属少数。作为一个关键而又易耗部件, 它的昂贵又大大阻碍了横向加热石墨管的普及。众多的科研人员和机构对于国内石墨管可取代国外石墨管的可行性提供了有利的证据, 发表了有说服力的论文, 也提供了很好的产品, 比如国家地质实验测试中心研制的 YY 系列横向加热石墨管, 普析通用

自行研制和生产的匹配该公司仪器的横向加热全热解平台石墨管。

目前的国内横向加热石墨管在寿命及价格上又有了很大的使用价值和相当的进步,一般国外横向加热石墨管比国内石墨管贵 4~5 倍,但是寿命并不会比国内石墨管表现出明显优势。然而横向加热石墨管的加工难度和价格昂贵仍然是制约其推广的重要因素。在今后的工作中如何保证加工精度,保证尺寸的一致性,确保它很好的互换性将是众多厂家和科研工作者努力的方向。

参考文献:

- [1] 王恩福. 用于原子吸收分光光度计的石墨管. 宇航材料工艺. 1991, 2:1~2
- [2] 邓勃 何华焜. 原子吸收光谱分析. 北京:化学工业出版社, 2004. 70
- [3] 程鸿申 白喜萍 张云霞. 原子吸收光谱仪用石墨管的现状和发展. 碳素. 1992, 2: 1~7
- [4] 何志荣 陈江韩 何华焜. 横向加热石墨炉的分析性能研究. 高等学校化学学报. 1998, 4(19):534~537
- [5] Boris V.L' vov. Forty years of electrothermal atomic absorption spectrometry advances and problems in theory, Spectrochimica Acta, 1997, Part B (52): 1239~1245
- [6] Michael Sperling , Bernard Welz , Joachim Hertzberg et al. 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
- [7] 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
- [8] 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