

雾化进样石墨炉原子吸收光谱法的研究

I. 直接雾化进样装置及其性能^①

侯书恩^② 常 诚

中国地质大学测试中心 武汉 430074

摘要 介绍一种自行设计和加工的直接雾化石墨炉进样装置的结构、工作原理和操作方法。该装置由微机控制与石墨炉加热程序同步工作,可以实现自动控制和自动测量。对雾化进样石墨炉分析的仪器参数和实验条件进行了研究和选择。结果表明,该装置与石墨炉结合具有自动化程度高、重现性好、样品利用率高和分析速度快等特点。

关键词 雾化进样 石墨炉 原子吸收法

石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)经过30年的发展,在原子化器方面得到不断改进和完善。由最初的 Massmann 型石墨炉发展到现在普遍使用的平台炉以及性能更好的探针等温炉^[1]和空间等温炉^[2],使 GFAAS 的分析性能得到很大改善。但 GFAAS 的分析速度慢及成本高的问题始终没有得到很好解决。目前采用的将样品加在石墨管内壁或平台上的加样方法,所需干燥时间较长(约30s),原子化结束后的冷却时间也较长(20~30s),是影响分析速度的主要原因。70年代由 Matousek 提出的同步干燥雾化进样技术^[3]使加样和干燥合并为一个阶段,如果省去灰化阶段可以使分析周期由100s减至20s,大大加快了分析速度。近年来这项技术在国外得到较快发展^[4~6]。

随着基体改进技术的发展,雾化进样快速分析技术与其结合,具有更广阔的发展前景。由于雾化进样样品干燥后均匀分布在石墨管表面,能有效地消除凝固相干扰,有利于

基体干扰机理和原子化机理的研究。目前已有的雾化装置类似于火焰法使用的气动雾化系统,装置较复杂,样品利用率也很低(1%左右)。作者研制了直接雾化进样装置,并以 Cd 为实验元素,详细研究了该装置的各项性能。

1 实验部分

1.1 仪器

日立180-70型偏振 Zeeman 原子吸收光谱仪及其配套石墨炉,056双笔记录仪,日立普通石墨管,镉空心阴极灯等。

1.2 雾化装置

笔者设计的直接雾化进样装置,样品由雾化器直接喷入石墨管,通过减小吸样管的直径使进样速率控制在5 μ l/s左右。雾化器的动作由气动装置控制,气动装置包括气动活塞,时间继电器和电磁阀;而另一组时间继电器和电磁阀则用来控制喷雾时间(可调)。整个装置由微处理机控制,达到与石墨炉升温程序同步工作的目的(图1)。

① 本文曾在全国第2届青年分析测试学术报告会上交流(北京,1991年10月),获优秀论文奖。

② 侯书恩 男,工程师,常诚 女,高级工程师,两人都从事原子光谱分析。

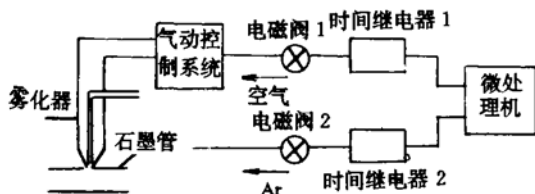


图1 直接雾化进样装置示意图

1.3 装置工作原理

该装置采用气动方式工作。将雾化器固定在气动活塞上,用压缩空气作动力。由电磁阀1控制压缩空气的通断,其断通时间由时间继电器1控制,压缩空气导通时雾化器由炉外被推进炉中,当雾化器喷嘴接近石墨管的加样孔时电磁阀2导通,用氩气将样品雾化喷入石墨管,喷雾时间由时间继电器2控制。当选择的喷雾时间结束时,电磁阀2关闭,喷雾结束,电磁阀1关闭,压缩空气切断,由弹簧的作用力使雾化器退出石墨炉。时间继电器1和2的工作时间连续可调。雾化器退出石墨炉后,改用空气喷雾,对雾化器进行清洗,并喷入下一样品约5s后可使雾化性能达到稳定。废液由盛液杯承接。装置与微处理机结合,实现了自动分析。

1.4 实验条件选择

雾化进样的分析条件与常规的加样法不同,雾化进样时样品以气溶胶形式喷入石墨管,需要边加热边沉积。即在干燥阶段进样,干燥温度一般为150~200℃^[4]。加样结束后,经过很短的过渡阶段就可以直接进入原子化阶段,清除阶段结束后不必等待石墨管的温度完全冷却就可以进下一个样,这有利于加快分析速度。雾化进样的其它条件,如灯电流、分析波长、测量方式等与常规的加样法相同。

以Cd作为实验元素,选择雾化进样测定的仪器条件为:灯电流5mA,波长228.8nm,狭缝1.3nm。石墨炉加热程序见表1。气动装

置所用压缩空气和喷雾氩气的压力分别为1.0kg/cm²和0.7kg/cm²。喷雾时间5s,进样量25μl。

表1 石墨炉升温程序

程序	温度 (℃)	时间 (s)	氩气流速 (ml/min)
干燥	200	8	200
灰化(过渡)	350	2	200
原子化	1500	5	0
清除	2000	3	200
冷却	0	5	0

2 结果与讨论

2.1 载气流量的影响

日立180-70型石墨炉的载气由石墨管的两端流进,从石墨管的加样孔流出。雾化进样时样品气溶胶是由加样孔喷入。本文试验了载气流量的大小对雾化沉积的影响,结果表明,载气流量对Cd吸光度的影响不明显。载气流量在100~350ml/min范围内,0.15ng Cd的吸光度最大(0.49A)且趋于稳定,流量小于100ml/min或大于350ml/min时,吸光度都略有下降,重现性变差。选择雾化进样干燥阶段的载气流量为200ml/min。

2.2 干燥温度的影响

热雾化沉积技术是石墨管在加热条件下进样,进样与干燥同时进行,需要对干燥温度进行选择。用本装置直接雾化进样,不同干燥温度对0.05ng Cd吸光度的影响见图2。干燥温度低于150℃时,由于喷入石墨管中的气溶胶不能及时蒸干,逐渐形成水滴在灰化阶段发生飞溅损失,使吸光度下降。干燥温度过高(高于250℃)时,喷入的气溶胶与过热的管壁接触发生飞溅,不能完全在管壁上沉积,温度超过400℃时,Cd开始挥发损失,吸光度急剧下降。选择干燥温度为200℃,时间8s(其中喷雾时间5s)。

2.3 灰化和原子化温度的影响

雾化进样的灰化和原子化曲线与管壁加

样法相同。灰化时 Cd 在 400℃ 开始损失, 温度高于 600℃ 损失加快。原子化时 Cd 的吸光度随温度的升高 (600~1900℃) 而增加, 温度高于 1100℃ 时, 吸光度的增加趋于平缓。选择 Cd 的原子化温度为 1500℃, 时间 5s。灰化阶段可以省去 (如果需要时, 选择 350℃ 灰化)。

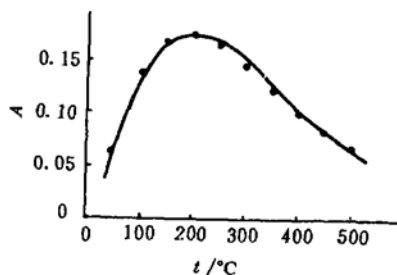


图2 干燥温度对雾化进样测 Cd 吸光度影响
0.05ng Cd, 1500℃ 原子化。

2.4 冷却时间的影响

雾化进样测量时, 清除阶段结束后不必等石墨管的温度降到室温就可以进下一个样品。我们实验和比较了不同冷却时间对测定灵敏度和精度的影响 (同一冷却时间重复测量 8 次), 结果见图 3。由曲线 1 可见, 冷却时间为 5s 时吸光度最大, 冷却时间太短或太长吸光度均有所下降。由曲线 2 可以看出, 冷却时间为 5s 时, 相对标准偏差 (RSD) 最小。选择直接雾化进样石墨炉的冷却时间为 5s。由自制的测温装置^[7]测量表明, 最高温度为 1800℃ 时, 经过 5s 冷却, 石墨管的温度已降至 250℃ 左右。

2.5 雾化进样分析性能

2.5.1 精密度

使用本装置雾化进样重复测定 12 次, 0.05ng Cd 的吸光度分别为: 0.097, 0.098, 0.101, 0.100, 0.102, 0.097, 0.104, 0.108, 0.101, 0.102, 0.105, 0.104。计算得其相对标准偏差为 3.29%, 说明该装置的测量精度良好。

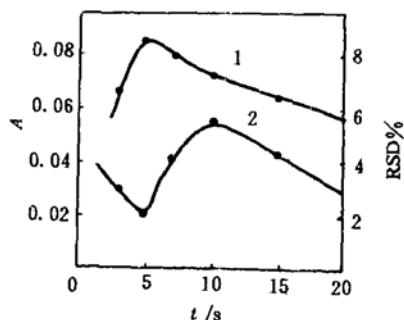


图3 冷却时间对测 Cd 灵敏度和精度的影响
1—吸光度; 2—相对标准偏差。

2.5.2 工作曲线

用本法测 Cd 绘制工作曲线, 其范围与其它进样方式相近, 进样量在 0~0.3ng 范围内, 曲线线性良好。

2.5.3 灵敏度

本装置测 Cd 的灵敏度为 3.6×10^{-12} g (1% 吸收), 此值与管壁加样的灵敏度 (6.0×10^{-12} g) 相近。

2.5.4 干扰效应

雾化进样时, 样品以薄层均匀分布于石墨管内表面, 有利于消除基体干扰。据文献报道, 在石墨炉分析中 $MgCl_2$ 对 Cd 的原子化有严重干扰, $MgCl_2$ 的存在抑制 Cd 的信号^[8]。我们比较了雾化进样和管壁加样时 $MgCl_2$ 对 Cd 的干扰情况 (图 4)。结果表明, 雾化进样技术对减轻金属卤化物对易挥发元素的气相干扰有一定作用。

2.6 雾化进样与管壁加样分析周期的比较

与常规的管壁 (或平台) 加样比较, 雾化进样的优点之一是分析周期短, 测定速度快。表 2 列出了有灰化和无灰化情况下, 两种进样方法各阶段所用时间。可见, 雾化进样可以使每次测定所用时间比常规加样法缩短一半以上。如省去灰化阶段, 可使每次测定在 20s 内完成, 大大加快了分析速度。

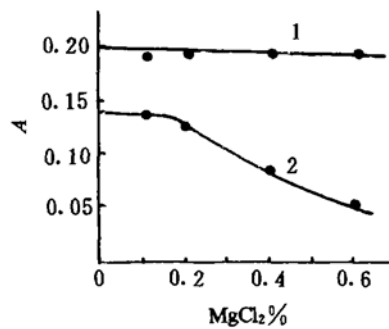


图4 MgCl_2 对测 Cd 的干扰效应对比
1—雾化进样;2—管壁加样。
(0.05ng Cd, 1500℃原子化)

表2 雾化进样与管壁加样分析周期(s)的比较

阶段	雾化进样		管壁加样	
	无灰化	灰化	无灰化	灰化
加样	5	5	5	5
干燥	0	0	30	30
灰化	2	20	2	20
原子化	5	5	5	5
清除	3	3	3	3
冷却	5	5	30	30
(总时间)	20	38	75	93

3 结语

本文介绍的直接雾化进样装置具有下列特点:

- a. 装置的自动化程度高,整个装置由微机控制,实现了雾化进样全自动分析。
- b. 装置结构简单,操作容易,测量精度高。

- c. 样品利用率在90%以上,比带有雾化室的进样系统(1%左右)有较大改进。
- d. 分析速度快,比常规方法快1倍,测量速度达到180N/h,降低了分析成本。

4 参考文献

1 Slavin W, Manning D C. The Graphite Probe Constant Temperature Furnace. *Spectrochim Acta*. 1982, 37B:955.

2 Frech W, Baxter D C, Lundberg E. Spatial and Temporal Non-isothermality as Limiting Factors for Absolute Analysis by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *J Anal At Spectrom*. 1988, 3:21.

3 Matousek J P. Aerosol Deposition in Furnace Atomization. *Talanta*. 1977, 24:315.

4 Apostoli P, Alessio L, Dal Farra M et al. Determination of Vanadium in Urine by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Tube Preheating. *J Anal At Spectrom*. 1988, 3:471.

5 Kunwar U K, Littlejohn D, Halls D J. Rapid Analysis of Water Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using Hot Injection. *J Anal At Spectrom*. 1989, 4:153.

6 Kunwar U K, Littlejohn D, Halls D J. Hot Injection Procedures for the Rapid Analysis of Biological Samples by Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry. *Talanta*. 1990, 37:555.

7 侯书恩, 常诚, 林守麟. 不同原子化方法对样品气化速率的影响. *岩矿测试*. 1991, 10(1):21.

8 Campbell W C, Ottaway J M. Direct Determination of Cadmium and Zinc in Sea Water by Carbon Furnace Atomic-Absorption Spectrometry. *Analyst*. 1977, 102:495.

(收稿日期:1991-11-25, 修回日期:1992-06-30)

Nebulization Sampling for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Analysis

I . Apparatus and Analytical Performance of Direct Nebulization Sampling

Hou Shu'en and Chang Cheng

(Central Laboratory, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

An automatic apparatus for the direct pneumatic nebulization sampling is devised. It is controlled by a microprocessor to synchronize the sampling and graphite furnace heating and automation of sampling and measurement is achieved. A schematic representation of the system is given, with description of principles and operating procedures. The instrumental parameters and experimental conditions for direct nebulization sampling are studied. The use of the system improves the automation and the analytical speed and reproducibility.

Key words: nebulization sampling, graphite furnace, atomic absorption spectrometry

1993年《光谱实验室》杂志征订启事

《光谱实验室》杂志是经中国科学院和国家科学技术委员会批准,在中国科学院化工冶金研究所等国务院十四部委(局院)主要直属单位领导下,由《光谱实验室》编辑部自筹经费,编辑、出版的学术刊物。

本刊发扬实事求是、理论联系实际学风,以普及为主,兼顾提高。报道的内容有发射光谱、原子吸收、X射线荧光、分光光度、原子和分子荧光、磷光和化学发光、红外和拉曼光谱、穆斯堡尔谱、核磁共振波谱、光电子能谱和俄歇电子能谱(表面分析)、仪器维修与改进等。选用的论文种类有:综述评、工作报告、经验交流、仪器更新、知识介绍、问题讨论、专题译文、简讯报道、书刊评介以及科学家故事、传记等。本刊包含的信息丰富、实用,是科技同仁观察光谱能谱世界的窗口、学术交流的园地和真诚的朋友。欢迎订阅,欢迎惠赐稿件。

《光谱实验室》杂志1984年开始出版,每年1卷,第1、2卷为半年刊,第3、4、5卷为季刊,第6、7、8、9卷为双月刊,1993年为第10卷,仍为双月刊,国内外公开发行,国内统一刊号 CN 11-3157/O4,国际标准刊号为 ISSN 1004-8138,国外由中国国际图书贸易总公司发行(北京市399信箱,邮政编码:100044),国内由编辑部秘书组发行(北京市学院南路76号,24楼14-3号,邮政编码:100081)。每年每份订费20元(含邮费)。欢迎冶金、机械、地质、航空、建材、铁道、环保、石化、农业、卫生、核能、高教等系统的光谱能谱分析同行订阅。