

现代原子吸收光谱仪器重要部件进展 及方法优势互补之述评

戴亚明 张宏鹤 鄢国强

(上海材料研究所检测中心, 上海 200437)

摘要 调研了国外大多数知名品牌的最新原子吸收光谱仪系列。对仪器重要部件的新设计、改进、发展以及利弊得失作了叙说和讨论。对异军突起的电感耦合等离子发射光谱是否会取代原子吸收光谱的功能及它们测量方法之间有无互补优势问题作了述评。

关键词: 双原子化器; 双光束优化; 背景校正技术; 自动化控制; 方法优势互补

MARCH OF THE IMPORTANT PARTS FOR MODERN ATOMIC ABSORPTION
SPECTROMETRY AND COMMENT ABOUT THE COMPLEMENTARITY GOODNESS
OF ANALYTICAL METHODS

Ya ming-Dai Hong he-Zhang Guo qiang-Yan

(Testing center for shanghai research institute of materials, shanghai:200437)

Abstract: Investigating the many foreign AAs' instruments series for famous instrumental companies. The important parts in modern AAs' instruments be discussed, example, AAs' new designs, main innovations, developments and advantage with shortage. An overview be commented to that the ICP-AES whether will replace AAs' function and their advantage for the measuring methods each other may be complementarity.

Keywords: Double-atomization device; Double-light beam majorization; Background correcting technique; Auto-control; Method complementarity

0 引言

原子吸收光谱(AAS)作为分析实验室的重要检测手段之一,它已走过近五十年的发展历史。对各类光谱仪综合比对后的评价是:具有较强的互补性以及不可取代性。从澳大利亚 A. wal sh 教授提出用锐线光源和峰值吸收系数的测量方法替代理论上的用积分吸收系数的测量方案以后^[1],理论上的突破转向实际应用上的普及,有火焰法^[2],石墨炉法^[3],汞/氢化物发生法^[4],高灵敏金汞齐冷原子吸收测汞^[5]等等,可以说,影响了整整一代分析工作者。到了八十年代后期,独特稳定的电感耦合等离子体光源(简称:ICP)的出现,为传统的发射光谱法(AES)提供了腾飞的机遇,由于它灵敏度高、线性范围延伸至5~6个数量级,并大大拓展了周期表中d区、p区易生成耐热氧化物的金属元素;贵金属元素和f区的稀土分量元素的分析应用^[6],有人就预言原子吸收光谱将在20世纪末走向穷途、遭遇淘汰;此时有争论,有困惑,有努力,有创新^[7-14]。

新世纪来临后,原子吸收光谱并没有遭到预言之厄运。在光谱仪类别选型上仍占有一席之地。究其原因,第一,机型和方法较为成熟;第二,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)替代不了石

墨炉原子吸收的采样微量化和痕量元素分析的绝对灵敏度 ($1 \times 10^{-10} \text{g} \sim 1 \times 10^{-12} \text{g}$)。第三,原子吸收的锐线光源使得吸收线相对少以至光谱干扰亦非常少。第四,价格优势依然存在(和 ICP-AES 及 ICP-MS 相比)。下面就现代原子吸收光谱的重要部件的改进发展及其测量问题(即和 ICP-AES 法优势互补问题)发表一些拙见,希望能起到抛砖引玉的作用。

1 双原子化器的进展^[15-22]

火焰和石墨炉原子化是原子吸收诸多元素测量手段的两个主要方面。早期,一台原子吸收主机在这两种分析手段各自切换使用时,要经过拆卸、装配及准直光路等繁琐步骤。多年来国外的著名仪器厂商致力于一台主机和两种原子化器转换时的方便性和可靠性的研究,形成了以下系列产品。

1.1 串联转换型双原子化器

火焰和石墨炉串联在同一光轴的原子化器光室中,分析转换时位置无须改变,使用很方便。但光路延长,减弱了光通量,在使用个别 63 共振谱线较弱的元素灯时,光电倍增管散粒噪声增强,即光电转换统计特性变差。仪器体积亦会相对增大。

1.2 并联转换型双原子化器

光路不延长,火焰燃烧器和石墨炉并联式地与光路轴向放置在同一原子化器光室中,以同步电机脉冲计数横向移动来替代手工卸装。转换后所用原子化吸收池每次需检查是否和光路严格准直。

1.3 机械转换型双原子化器

仪器底层铺设道轨,双原子化器具有最佳间隔距离,串联并架在道轨上;而道轨在严格准直的光路中。转换时,利用空气压缩机的压力传输动力和同步电机的脉冲计数,两个原子化器同时移动,所用原子化器之一到达原子化器光室时,自动上升到所需高度,另一原子化器恰好进入左(或右)“库房”被隐藏。它们亦共用同一原子化器光室。能保证 $\pm 0.16 \mu\text{m}$ 精确的机械传动精度。转换时间尚短,但设计构成较复杂、成本高。

1.4 光学转换型双原子化器

仪器设计作了彻底调整,主机左边是火焰部分,右边是石墨炉部份,中间是空心阴极灯的置放位置。分光系统采用中阶梯光栅(Echelle),具有全波长闪耀的特点,采用近 30 个光谱级序,可获 $0.5 \text{nm}/\text{mm}$ 的高色散率;焦距短、近紫外光能量高、信号稳定性好。火焰和石墨炉,分别可以和光路进行准直。转换时,方法软件自动控制前、后选择镜协调动作,依靠改变镜子的角度来完成双原子化器的使用模式,无机械位移;双原子化器采用左右两个原子化器光室,有两个通风口;这对金属材料分析中火焰法称量较大、喷雾时基体较高、其双原子化器互相间不沾污、干扰有了良好保证。(因为绝对灵敏度:火焰法 $1 \times 10^{-6} \text{g}$;石墨炉法则为 $1 \times 10^{-12} \text{g}$)。其石墨炉电源外置式,主机简单紧凑体积更小。但二维多级序平面光谱是通过棱镜搜寻谱线级数、又经过光栅搜寻某元素分析谱线采样信号,这其中有多对对应的入口、出口狭缝(包括中间狭缝)等,当温度湿度变化超过极限时(极罕见),需用钙镁灯进行基础谱线定位自校准。

1.5 火焰、阴极溅射型双原子化器

转换采用搬出、嵌入式,无须进行管路、电缆线等衔接;嵌入时就一一对应锁定。这种原子吸收除有火焰法外的最大特点是:用 AtomsourcesTM(类似阴极溅射原理)技术替代石墨炉的痕量分析,但只限于固态样品。它测量的动态范围很宽,含量范围可从 $0.00000\% \sim < 100\%$ 。石墨炉原子吸收属加热原子化机理,B.welz 证实^[23],若于 2700 原子化,管端与中心的温度差可高达 1200 。故其中原子、分子的重组畸变,凝聚态干扰与记忆效应等很突出,各种物理化学干扰很严重。而 AtomsourcesTM置固态样品于直径约 22mm 的“0”形环上,样品和电极间的钨电流将氩气离子化形成等离子体流通过

六个喷嘴冲击样品表面，溅射出样品的基态原子，由氩气携带进入原子吸收光路中进行分析。这种类似阴极溅射机理产生的基态原子温度不高或说不受温度影响，它仅与氩气流速及样品和电极间的钨电流有关，由于这些参数的值非常稳定，因此数据精密度较好，10% 含量 100%，RSD 接近 0.1%。低含量如 5 个 9 纯金中杂质可测到 (%) Ag0.0000075；Pt0.00013；Rh0.00025；Al0.00014；Bi0.00016；Ca0.0000075；Cd0.0000025 等 (n=5, RSD=0.34~0.73%)。由于是原子吸收分析，所以没有发射光谱的光谱干扰，基体化学干扰和背景干扰均低。仪器不需限定基体种类(火花光电直读光谱需限定)，但同样需要用固体标样作校正曲线。^[19]。

1.6 双原子化器归属 DOUBLE 型主机

火焰和石墨炉分别属于两台独立原子吸收主机，但由一台电脑控制。也就是说一个分析人员通过一台电脑来同时控制和操作火焰法和石墨炉法。优点是工作效率高。因为石墨炉有自动进样器，可按时序工作，自动化程度高但节奏却较慢，基本上不用多关注；而火焰法测定一次几秒钟，虽分析速度快，可一人也能跟得上。但占地面积大，售价和成本稍高，两台仪器同时需养护。

下面讨论双原子化器自身的改进。

火焰法雾化燃烧器形状功能改变不大，多数是在材质上。如采用聚四氟乙烯和聚丙烯等工程塑料雾化室，耐腐蚀。独特的反锥度设计能降低憎水、塑性材料记忆效应大的劣势，雾化室包括可调或固定式碰撞球与扰流器，铂/铱合金及四氟乙烯喷嘴雾化器，能耐 HF 酸，灵敏度高；大都采用纯钛紊流型燃烧器，达到热平衡时间快。5ug/ml Cu 产生 0.75~1.00A 吸光度。建设性建议如下：第一，若采用同样耐腐蚀的但亲水性的塑质氯化聚醚材料作雾化室，它记忆效应更小。第二，也可增加水冷 half 式燃烧头选配件，因它无须热平衡时间，灵敏度会更高，并且火焰能长时间耐高盐而不会开裂，吸光度非常稳定，对金属基体多有变化情况，沾污以后可更彻底拆开来洗，经久耐用。其水冷却源可和石墨炉水循环结合起来，加个三位两通液体电磁阀就能控制火焰水冷却和石墨炉水冷却的转换。第三，观察发现这些高档的原子吸收，喷雾气和辅助气大都合并成一路，没有分开；当改变火焰状态时会影响喷雾量，这样简化不利于仪器的高技术性能发挥。

石墨炉横向加热与纵向塞曼(THGA/ZL)相结合是九十年代原子吸收光谱分析技术的重大发展^[24-25]到目前为止至少有五家知名国外仪器公司已采用该技术。它源于瑞典 W. Frech 教授创新设计，石墨管内含半园同心弧形平台并和整管连于一点，目的要使试样的蒸发、原子化几乎全靠管对平台的辐射热；加上石墨炉辅以横向加热，从根本上提供了时间与空间的等温环境，^[26]能使本来的原子化温度平均下降 100~300、元素间特征的温度差开始趋近；有助于广泛运用美国 W. Slavi 博士倡导的一整套现代化石墨炉技术(STPF: Stabilized Temperature Platform Furnace)，^[27-30]统一使用平台来测定最易和最难挥发的各元素，^[31]减少或消除拖尾和记忆效应，使高温元素的残留降至最低或可忽略。^[32-34]大大增加石墨炉抗干扰性、稳定性和使用寿命。有的公司石墨炉平台用各向异性热解石墨制成。因为这种石墨在平行于沉积层的方向上，热的传导率是垂直于沉积方向的 225 倍，使平台表面温度均匀分布，并使它侧面和管壁接触的热传导降至最小；蒸发出来的样品处于较高炉温中，使化学平衡向生成自由原子的方向移动，降低了样品在管壁冷凝带来的干扰。有的公司提供长寿命石墨管(ELC)，在 2800 可以使用 2000 次(从初始到 2000 次的重复使用精度达 7%±0.5%)；它在 2000 时可以使用 10000 次，精度更佳，ELC 长寿命管的优化性能为实现无标准分析和实施多元素石墨炉通宵达旦无人操作分析提供了可能。有趋势表明石墨炉采用直流加热，可从根本上改变难熔基体存在的光散射在 54Hz 调制下诱发的信号振荡或过校正现象。纵向塞曼无须用偏振镜，简化了光、机、电系统，使光通量和信

噪比大增。但纵向交变磁场由于增大了磁距，较难达到所需的磁场强度，所处原子化区域也较难达到磁场的均匀分布，因此背景校正能力和原来比相对有所下降。可是总体说石墨炉（THGA/ZL）技术使石墨炉整体性能空前改善，动态分析范围也有所展宽。^[35]

2 双光束功能的优化

原子吸收光谱最早使用的是单光束，为了抑止空心阴极灯的温飘，采用高速斩光器，将一路光分成两路。一路通过吸收池，作为测量光束；一路不通过吸收池作为参比光束，来达到补偿基线的飘移、使之稳定的目的。但随之新的问题又出现了，因为有的共振谱线发射强度本来就弱，现在又将一束光分成两路，使得光能量大为减弱，基线的瞬时抖动噪声远大于原来的单光束仪器；但是真正影响测量精度的则是瞬时抖动噪声，而不是有规律性的灯的温飘。随着空心阴极灯制作水平的提高，空心阴极灯稳定性大为增加，预热时间不断减少，在更高层次上将单光束和双光束各自的优点结合起来的研究成果不断展现。

2.1 电脑控制吸收池移动模拟双光束

原子吸收池经准直在光轴中，测量时根据同步马达一定步距使吸收池作精确横向移动，吸收池离开光轴时，空心阴极灯作为参比光束；吸收池进入光轴时它作为测量光束。其动作循环往复。特点：既有单光束的光强，又有双光束的参比作用。但长期使用，校准养护困难。一旦再现性变差，那末，可靠性和准确性就不复存在。

2.2 光导纤维实时双光束

只使用一块半透半反镜而进行“实时”的双光束的测定，创造性地采用高透过率的光导纤维将参比光束聚焦到单色器上。这样，参比光束和通过原子化吸收池的样品光束都经过单色器并被相同的色散，然后通过出口狭缝聚焦到同一固体检测器（采光性能优于光电倍增管）的预定位置而被完全同时地检测，由于两束光出自同一光源，检测系统检出的是它们的信号差，因此光源来的实时抖动和任何漂移，都将被同步地补偿消除。避免样品光束和参比光束交替测量时间差带来的校正误差。此创新既有利于仪器性能提高、又可以减少光学器件，降低成本。但要考虑光导纤维使用老化时期对紫外光的传导损失，必要时及时更新光导纤维。

2.3 Stockdale 专利双光束

这也是一种构思新颖的双光束技术。仪器开启而不测量时，它以双光束随时补偿来自光源的飘移；在仪器接到测量指令时，采用全数字电路的仪器会周期性地移掉参比光束，自动进行光强的自校准和全电子自动调零，以单光束形式完成信号到噪声的测定。拟举例来讨论其大概实际情况：原子吸收一般对灯的飘移规定（铜灯为例）， $< 0.005A / 30 \text{ min}$ 。Stockdale 在采用单光束完成信号到噪声的测量一般为两次平均，时间 8 秒。如就按灯最大飘移量 $0.005A / \text{每 } 30 \text{ min}$ 计，8 秒内飘移量仅为 $0.000022A$ 。可见它和测量信号所产生的吸光度相比是可以忽略不计的；但更重要的是该仪器在测量时能迅即转为单光束的功能，弥补和增强了原子吸收时段其光的减弱将引起的瞬时抖动噪声增大的弊病。具有较佳的稳定性、检出限和灵敏度。[仪器噪声主要取决于光电倍增管（PMT）的散粒噪声，而散粒噪声则和 PMT 阴极光电流大小成反比：并是高次幂的关系，可见光能量大小对稳定原子吸收仪器有举足轻重影响。] 另外它左右两个原子化器切换工作时，其样品信号光束和参比光束的功能亦可以切换改变，只需用软件控制（光束方向选择器的位置）即可。可是石墨炉不以氘灯而以塞曼扣背景方式检测试样时采用的却是完全的单光束模式。

3 不同扣背景的互补方式

3.1 采用氙灯连续光源作背景校正仍是普及技术

要注意氙灯扣背景波长要在 350 nm 以下, 否则, 氙灯的光谱带会变得很弱。>350 nm, 有的仪器用碘钨灯来扣背景。但分析线集中区域还是在 350 nm 以下。氙灯连续光源对于火焰法一般不高的基体背景扣除来说, 大多数情况下是有效的(指分子背景在较宽的光谱范围内应具有较恒定值或由于原子吸收池内未降解的微粒引起的光散射所造成的假吸收)。这种扣除背景方式优点, 不会影响灵敏度、浓度和线性范围。缺点是: 1) 当基体的原子吸收线离被测元素的分析线很近($< 0.7\text{nm}$; $\approx 0.1\text{nm}$) 以至落在光谱通带以内时, 一些基体的谱线就会吸收从氙灯连续光源来的幅射而不吸收从分析线光源来的辐射, 所以吸收信号就会被过度地校正^[36]。举例我们工作中遇到的光谱线重叠的实际情况: 如铁基中铅分析线 217.0nm (干扰线 Fe216.7nm); 铜基中铋分析线 223.1nm (干扰线 Cu223.0nm); 铁基中锑分析线 217.6nm (干扰线 Fe217.8nm); 镁基中锰分析线 279.48nm (干扰线 Mg279.55nm); 纯镍中铜分析线 324.7nm (干扰线 Ni 324.8nm); 纯铜中铅分析线 217.0nm (干扰线 Cu216.5nm) 等, 用氙灯扣背景都要扣过头。2) 然而我们也发现当基体的原子吸收线和被测元素的分析线基本重叠:

$\approx 0.003\text{nm}$ 时, 一些基体谱线就会过多地吸收从分析线光源来的辐射和少吸收从氙灯连续光源来的辐射, 这样即使扣了背景但分析结果仍大大偏高。譬如, 锰基中镍分析线 231.095nm (干扰线 Mn231.096nm); 稀土(含铈)中铜分析线 324.754nm (干扰线 Eu324.753nm); 钒酸铵中铝分析线 308.216nm (干扰线 V308.211nm); 铜基、镍基和铁基中锌分析线 213.856nm, (干扰线 Cu213.851nm、Ni 213.858nm、Fe213.859nm) 等, 都属于基体谱线和分析线波长太靠近, 以至波长特征性不明显所造成的完全光谱重叠干扰而使分析结果偏高、用氙灯扣背景无效的实例。作者曾作过这样实验, 有一有证铜标样, 无论称 0.3g、0.5g 或 1.0g 质量测锌, 其锌结果始终为 0.0011%~0.0012%, 而去除铜基体后正确结果为 0.00032%。以上 1) 问题解决办法之一就是不含该分析元素的单基体或复合基体产生的背景吸光度作零浓度处置, 而不用氙灯扣背景, (或该浓度是经过标定的已知值亦可)。办法之二换其它没有干扰的分析线。办法之三只能用塞曼效应扣背景。另外需要使用塞曼效应的还有: 当光谱带宽中的背景信号具有精细结构或者说随波长扫描其吸收系数有显著变化的背景(主要由分子内部电子跃迁引起); 从而导致了氙灯所测背景和空心阴极灯锐线辐射所测背景不相等的情况发生。

3.2 采用塞曼效应装置作背景校正

上面所述光谱线重叠和结构背景, 用氙灯扣除不正确。另外在石墨炉原子吸收中, 被测对象处于极低的浓度, 背景很高, 稳定性较差的氙灯其扣除背景的精确度不理想。因此利用谱线磁致分裂(塞曼效应)扣背景技术发展了起来, 可比较彻底解决氙灯扣不了的光谱线重叠和结构背景两大问题。国外商品性仪器现在将磁场基本上加在原子化器部分(吸收线调制型); 而不加在光源部分(光源调制型)。并有恒磁场、交变磁场之分。加上石墨炉有纵向加热横向塞曼、横向加热纵向塞曼; 共有八种组合方式, 常用的有四种。它可作全波长背景校正。恒磁场随着仪器使用年数增加, 磁场会自然减弱。交变磁场则不会, 它只在测量时以电流调制产生: 磁场为零时, 不产生塞曼分裂, 测得是原子吸收和背景吸收总和。磁场强度最大时, 塞曼分裂最大, 谱线分裂成成份和两个成份; 成份的分析线波长不变, 成份发生波长位移, 对称分布于中心波长两侧(成份和成份并且有相互垂直的偏振方向)作为背景吸收分量。前后两者之差即得原子吸收量的准确值。两磁场塞曼效应不足之处是, 会使灵敏度稍有下降、线性浓度范围变窄、以及工作曲线较早弯曲。并且成本亦较高。另外它也存在罕见的误校正。有人研究发现铁基会在 287.424nm 镓线处和 213.856nm 锌线处引起塞曼过渡扣背景的效果。^[37] 本文也发现纯铅中分析砷, 在波长 197.2nm 时会引起塞曼过度扣背景现象(在波长

193.7nm 时则正常)。现可以证明^[37]在 8 千高斯磁场中,正常的塞曼分裂可使谱线成份移到离固定分析线波长成份大约 0.01nm 的地方;如此时有一条离分析线不超过 $\pm 0.01\text{nm}$ 的基体吸收线夹杂其中,当分析元素和基体元素挥发性差别接近时,塞曼扣背景过补偿效应也会反映出来。类似这种干扰情况发生时只能换其他分析线解决。但有人已成功地确定了石墨炉两个原子化阶段,消除了 Fe213.859nm 线对 Zn213.856nm 线的光谱重叠干扰,纠正了塞曼过补偿扣背景现象之一。^[38]

3.3 三磁场塞曼背景校正技术^[39]

3.2 前述是两磁场塞曼,它有时会出现反常塞曼效应,即出现多条组分并产生多条 σ 和 π 组分,以 d 区元素为多见;分析浓度高时还会出现塞曼反转现象,吸收信号出现了双峰。为了克服上述缺陷出现了三磁场塞曼背景校正技术的商品仪器。优点是磁致分裂的磁场强度允许最佳可调,各元素可达最高灵敏度。或磁场强度改变时能够消除原固定不可调磁场存在的谱线干扰。线性范围比两磁场模式扩展一个数量级,减少稀释的麻烦。采用 3-磁场模式测定时。还可同时得到 2-磁场模式的数据和校准曲线;保持两种模式的各自优点和长处。

3.4 空心阴极灯自吸收背景校正技术^[40-41]

它利用两个时差通过不同的灯电流,即弱脉冲时为 3~5mA 平均电流,测得为原子吸收加背景值;强脉冲时为 200~600mA 平均电流,则空心阴极灯发生自吸收(或自蚀)现象,此时原子吸收趋于零可测得背景信号。两者相减即可扣除背景。和氘灯校正背景相比,此法具有如下优点:仅一个空心阴极灯做光源,样品光束与参比光束的光轴完全重合,光斑几何形状相同,能观察同一分析体积内的测定过程,并且是在同一波长,可准确地测量背景。所以校正背景的效果较好。如能够校正光谱线重叠干扰,如测定高浓度镍中镉(231.147nm)时,镍 231.097nm 有干扰吸收,自吸收法扣背景时,来自镍的吸收线重叠的光谱干扰完全清除,而氘灯却不能校正这种干扰。自吸收法还可准确校正结构背景。与塞曼法比较其优点时:不用磁场和偏光系统,提高了光通量,仪器设计制造几乎未增加太多成本。此法主要缺点是,灵敏度大为降低,文献^[42]评价为平均下降近 50-70%。并使重金属元素灯的平均寿命下降。另外对难产生自吸收元素,用此法扣背景就完全行不通。

以上四种扣背景方式各有长处。所以有的仪器公司采用组合方式。如有的公司采用氘灯和塞曼效应加以组合的背景校正系统,这种稳定性较好、噪声很小的四线氘灯既用于火焰法,还用于石墨炉原子吸收全过程(除光谱叠加干扰和结构背景外,因它仅占总量的 10%~15%),另外,该类仪器还可以在石墨炉的干燥、灰化和清除阶段采用氘灯;原子化阶段则用塞曼。这样电脑能测出干燥、灰化、原子化、清除阶段的背景及信号的读数,既有高灵敏度又能对结构化背景和光谱叠加干扰进行校正,达到了两者优势互补目的。又如有的公司则将氘灯和自吸收扣背景方式加以组合互补等。为分析工作者寻求理想的分析方法提供了开拓工具和无比的灵活性。有公司承诺背景校正能力可高达 3A(含信号);对 2A 的背景扣除误差小于 2%,1A 的误差小于 1%

4. 电脑带来仪器自动控制的革命

4.1 仪器自动化程度

现代原子吸收光谱基本都是独立电脑控制。譬如以往做一个元素换一个空心阴极灯并要准直光路是很麻烦的事,现在有了编码灯,计算机能识别灯元素和最大电流编码,进行智能预热开启,自动旋转至光路,自动调节波长,自动调节准直灯的发射在最佳光路,自动调节狭缝宽度、灯电流和负高压等。有的仪器空心阴极灯仓能置放 30 个编码灯^[43],根本用不着反复拆卸安装空心阴极灯,节省了人力和时间。另外装上国产非编码灯也兼容,只要在电脑上打上该灯的元素符号就行。

采用两进制数字代码控制整体电磁阀开启和关闭，并能自动完成空气/乙炔自动点火、笑气/乙炔的自动切换；结构可靠，故障率极低，计算机对所有助燃气、燃气流量实施全自动的监控，一经人工设定或自动优选，便能始终如一保持两者最佳恒定比值和良好的重复性，从而确保火焰法的高灵敏度与高精度的再现性。计算机可自动调节燃烧器高度有的甚至能准直前后位置，将不同性质的元素火焰中最佳的原子蒸汽部位置入光路，毋须手动调节。因而对于任何元素的测量都能得到最佳的灵敏度和检出限。防“回火”薄膜和水封传感器确保人体和设备的安全。哪怕软件死机或通讯故障时，也能安全熄火。

仪器公司提供十几到二十段左右线性或非线性斜坡升温设置，斜坡最小增量 $1 \sim 10$ 。2000 /秒快速高功率升温（以减少原子化阶段的化学干扰），有的最高速率升温可达 3000 /秒。^[44] 精确的光学温度或近真实的温度控制，确保每次升温保持一致。循环冷却水的温度补偿减少初始温度的差异；由于温度高、功率大，有制冷比没制冷循环冷却水为优。可供选择的两种气体的恒压供气，氧化性气体可在分析有机样品“灰化”时用，以改善基体气态和氧化氛围。有的内外气流分别进行控制，在原子化时管外惰性气体并不停气，石墨管始终置于惰性气氛中，延长了管子的使用寿命。在 Ash/Atom 窗口或设置固定原子化温度改变灰化温度，或设置固定灰化温度改变原子化温度。仪器会自动按照输入要求进行方法实验工作，并显示吸光度/灰化温度；吸光度/原子化温度曲线，分析人员从中可迅即对最佳的灰化和原子化温度方便地做出选择。石墨炉内部可视系统（GFTV），可直接监视石墨炉内部干燥、灰化、烧残过程中样液的动态演变过程。确保自动进样器管注入试液的最佳部位和最佳参数的选定。典型仪器其智能化进样器功能齐全，可以自动配制标准溶液（10 个），选择标准曲线法或标准加入法，可不同次序自动加入 6 种不同的基体改进剂，单加或混加。样品低于线性范围时可自动浓缩，样品超过线性范围时可自动稀释（必要时可稀释两次）。

以上这种 WIN32 位微机界面软件控制的原子吸收光谱自动化革命，大大提升了仪器的使用价值，降低了使用者的操作难度，无须专家或训练有素人员即能在短期内驾轻就熟地掌握仪器的操作技巧。

4.2 仪器的系列配套装置和联用技术

各仪器公司都有系列型号的配套装置供选购。

4.2.1 汞/氢化物发生装置 测定锗锡铅砷锑铋硒碲铊汞元素较有优势，有连续流动法，流动注入法，批式发生法等；石英原子化器有电热方式，火焰加热方式，测汞时不加热。如将汞/氢化物直接引入预热石墨管：经一次涂层，在其表面原位富集后再原子化，使相关元素检出限再降低，这种装置（FIAS-THGA Kit）已有供应，这种技术属于流动注射（FI）、氢化物发生（HG）、原子捕集（AT）和现代石墨炉（ETA）四连用；^[45] 但氢化物发生属硼氢化钠（钾）“还原”机理在研究讨论周期表主族时似要改写。近年来硼氢化物蒸气发生法又扩大到铜锌镉银镍等元素^[46]，机理尚不清楚。

4.2.2 流动注射与悬浮进样技术 流动注射与火焰法进样联用，使之取样微量已发展成为成熟可配技术。事实上它已发展为在线全自动的多样品集约管理（如在线调配、反应、稀释、分离、浓集、掺料、加标等）技术。^[47] 将超声探针^[48] 或氩气搅拌^[49]与自动进样器紧密配合，实现固体粉末（粒径在 500 微米）石墨炉原子吸收直接分析测定，在环境生物药物化工冶金材料等多类试样中，有实际应用。

4.2.3 原子捕获预浓集技术 它源于为提高原子吸收火焰法灵敏度所作的不懈努力，^[50-52] 已形成配套的小附件。如有水冷原子捕集器（WCAT）、缝管原子捕集管（STAT/STAR）、长光路吸接管（LPAT）和 Delves 微杯（DMC）四小类。灵敏度高于火焰法数倍甚至几个数量级，但装置简单成

法中结果错误是由于镍的干扰引起的,如带含镍低的普碳钢标样或带含镍与实际样品有差异的低合金钢标样仍不能确认样品分析值的准确与否。原子吸收火焰法中,由于灵敏度低(No2.扣纯铁后锑净吸光度值只有0.0047A,而0.5g纯铁背景吸光度已为0.0333A)此时测不准因素使锑含量还是偏高。而在原子吸收石墨炉分析中No2.的净吸光度有0.13A,是火焰法的28倍;而取样量则比ICP以及火焰法少四百多倍。由于用塞曼扣背景方式,所以光谱线叠加干扰被准确扣除。如有证低合金钢标样:含镍牌号(26Cr2Ni4MoV)Sb 0.0019%、测得结果为:Sb 0.00181%、不含镍牌号(25Cr1MoV)Sb 0.00097%,测得结果为:Sb 0.00098%。又如铝青铜中砷的分析,在ICP光谱中铝的干扰峰宽尾翼将砷196.999nm和193.752nm全都干扰了,但在石墨炉原子吸收分析中没有此种光谱干扰发生。它和中子活化法及ICP-MS法相比,其购置和维护成本相对较低,大致可分析60个元素,加上电脑最佳条件提示和自动控制运行,因此普及面可能会进一步拓宽。石墨炉法和中子活化法及ICP-MS法都并列为微量采样的痕量元素分析手段。

然而原子吸收双原子化器最高摄氏温度3000,较易形成基体的化学干扰。例如:空气-乙炔火焰测定铝合金中镁,不加化学释放剂氯化锶,镁的抑止率高达80%。这是氧化铝凝相包裹化学干扰引起的混晶。^[53]。而在ICP光源中,镁的测定根本用不着加释放剂,因为在这种高温和氩气氛中,凝相包裹化学干扰早已消除并不存在。实验证实,铝合金国家标准方法中测镁^[54]用纯铝打底作工作曲线并加释放剂,但对铸铝和硬铝中镁的测定还存在较大的误差,用标准加入法才能消除这种不正确的误差;或在ICP法的测量中,才能得到和有证标样吻合的正确值。又如在四氧化三铁中测钙铝硅,原子吸收火焰法测量有困难,灵敏度低、干扰大。而用ICP测,则灵敏度高,线性好,还能连测,工作曲线纯铁打底即可。又如铜和铜合金、镁和镁合金中铍钴铬的测定,用氧化亚氮-乙炔火焰法仍得不到良好结果,而在ICP法中,则能做到最好,铍铜中铍高的测到2%左右,免去化学重量法的操作冗长;镁合金中最低能测到0.00000x%铍。还有石墨炉中和碳结合力强的高温元素的残留效应,在ICP中是不存在的,如钨钼铌钛钒钨钼等。再如稀土分量的测定石墨炉要求的原子化温度均太高,空心阴极灯的制作也不理想,如ICP光谱分辨力能达要求,则分析此含量ICP光谱法更见长。

总之,以上所述,原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法之间其优势互补还是很明显的:AAS光谱干扰小、化学干扰大;而ICP-AES则光谱干扰显著、化学干扰却小或无。另外石墨炉原子吸收微量采样的痕量元素分析优势,是目前ICP-AES所不能取代的。因此,在公正的对外分析的第三方实验室中,原子吸收光谱这种仪器的添置还是必不可少的,是能发挥其最大效用的。中国的光谱仪器制造基础工业还很薄弱,学习借鉴国外先进经验倍感重要。^[55-56]但人和仪器的关系,人是第一位的,如何发挥主观能动性、扬长避短用好仪器,是发展新仪器及其新手段的基础。^[57]

6. 参考文献

- [1] Walsh A. Spectrochim. Acta[J], 1955, 7: 108
- [2] Russel B J, Shelton J P, Walsh A. Spectrochim. Acta[J], 1957, 8: 317
- [3] L'vov B V. Spectrochim. Acta[J] 1984, 39B: 149
- [4] Holak W. Anal. Chem[J], 1969, 41: 1712
- [5] Thermo Elemental, HS90 高灵敏汞分析装置(金汞齐收集装置)联用说明书[Z]. 2003
- [6] 戴亚明, 现代科学仪器[J], 1998, 6: 52
- [7] Hieftje G M. J. Anal. At. Spectrom[J], 1989, 4: 117

- [8] Sturgen R E. Fresenius J. Anal. chem[J], 1990, 337: 538
- [9] L'vov B V, Slavin W. J. Anal. At. Spectrom[J], 1991, 6: 191
- [10] Hieftje, G. M. J. Anal. At. Spectrom[J], 1991, 6: 192
- [11] Sturgeon, R. E. Analyst[J], 1992, 117: 233
- [12] Jordan, J. R. Anal. Consumer[J], 1995, 5(9): 5
- [13] Singer, R. LaborPraxis[J], 1995, 19(12): 48
- [14] Ivaldi, J. C.; Carnrick, G.; Grosser, Z. Presented at Pittsburgh Conference, Chicago, [M]. USA, March 1996, 3-8
- [15] 日本日立仪器公司, 原子吸收系列使用说明书[Z]. 2003
- [16] 日本岛津仪器公司, 原子吸收系列使用说明书[Z]. 2003
- [17] 美国 Perkin-Elmer 仪器公司, 原子吸收系列使用说明书[Z]. 2003
- [18] 美国 ThermoElemental 公司(-英国 Unicom 子公司), 原子吸收系列使用说明书[Z]. 2003
- [19] 美国 Leeman 仪器公司, 原子吸收系列使用说明书[Z]. 2003
- [20] 美国 Vari an 仪器公司, 原子吸收系列使用说明书[Z]. 2003
- [21] 澳大利亚 GBC 仪器公司, 原子吸收系列使用说明书[Z]. 2003
- [22] 德国 Jena 仪器公司, 原子吸收系列使用说明书[Z]. 2003
- [23] Welz, B, Sperling, M, Schlemmer, G, Wenzel, N, Marowsky, G. Spectrochim. Acta[J], 1988, 43B: 1187
- [24] Hill, S. J, Dawson, J. B, Price, W. J, et al. J. Anal. At. Spectrom[J], 1992, 7: 215R
- [25] 程志臣, 申守乾, 陈友纬等. 理化检验-化学分册[J], 2003, 39(4): 237
- [26] Frech, W, Baxter, D. C, Hutsch, B. Anal. Chem[J]. 1986, 58: 1973
- [27] Slavin, W, Carnrick, G. R, Manning, D. C. Anal. Chem[J], 1982, 54: 621
- [28] Slavin, W, Manning, D. C, Carnrick, G. R. At. Spectrosc [J], 1981, 2: 137
- [29] Slavin, W, Carnrick, G. R. Spectrochim. Acta[J], 1984, 39B: 271
- [30] 罗方若, 分析测试通报[J], 1987, 6(2): 25
- [31] Harnly, J. M, Radziuk, B. J. Anal. At. Spectrom[J], 1995, 10(3): 197
- [32] Shuttler, I. At. Spectrosc[J], 1992, 13(5): 174
- [33] Hpautkorn, S, Schneider, G, Kri van, V. J. Anal. At. Spectrosc[J], 1994, 9: 463
- [34] Skroce, A, McCormick, M, Meehan, B, et al. Spectrochim. Acta[J], 1993, 48B(13): 1639
- [35] de Loos-Vollebregt, M. T. C, van Oosten, P, de Koning, M. J, et al. Padmos J. Spectrochim. Acta, [J], 1993, 48B(13): 1505
- [36] Slavin W, Carnrick G R. At. Spectrosc[J], 1986, 7(1): 9-13
- [37] 李述信, 分析化学译刊[J], 第一集, 1987, 4(9-12): 95-102
- [38] 赵乃福, 光谱实验室[J], 1999, 16(2): 129
- [39] 何细华, 赵秦. 现代仪器[J], 2004, 1: 60
- [40] 扬啸涛, 何华琨, 彭润中等. 原子吸收分析中的背景吸收及仪器校正[M], 北京: 北京大学出版社 1989, 1-247
- [41] 陈九武, 冯雪松. 现代科学仪器[J], 2001, 3: 23
- [42] 李述信, 分析化学译刊[J], 第一集, 1987, 4(9-12): 371

- [43] 戴亚明, 国外分析仪器技术与应用[J], 1997, 3 : 57
- [44] 何志荣, 陈江韩, 何华缙. 高等学校化学学报[J], 1998, 12 (4) : 534
- [45] Hanna, C. P. Carnrick, G. R. McIntosh, S. A. et al. At. Spectrosc. [J], 1995, 16(2) : 80
- [46] 张召香, 淦五二, 何友昭等. 分析试验室, 2004, 23 (3) : 25
- [47] Howard, A. J. At. Spectrom[J], 1997, 12(3) : 267
- [48] Miller-Ihli, N. J. Fresenius J. Anal. Chem[J], 1990, 337: 271
- [49] Lopez-Garcia, I. G. ; Sanchez-Merlos, M. ; Hernandez-Cordoba, M. J. Anal. At. Spectrom[J], 1997, 12(7)777
- [50] Matusiewicz, H. Spectrochim. Acta[J], 1997, 52B(12) ; 1711
- [51] Matusiewicz, H. Koprzas, M. J. Anal. At. Spectrom[J], 1997, 12 : 1287
- [52] 张德强, 分析试验室[J], 2002, 21(1): 9
- [53] 原子吸收光谱编写组, 原子吸收光谱分析[M]. 北京: 地质出版社, 1979, 77
- [54] GB/T6987. 17-2001, 铝及铝合金化学分析方法-火焰原子吸收光谱法测定镁量[S]
- [55] 邱海欧, 郑洪涛, 汤志勇. 分析试验室[J], 2003, 22 (1) : 102
- [56] 胡延吉, 现代科学仪器[J], 1998, 3: 5
- [57] 李昌厚, 孙吟秋, 光谱仪器与分析[J], 2003, 1 : 9