

· 监测技术 ·

# 无标准石墨炉原子吸收的绝对分析

吴福全, 吴 华, 范 苓, 李绍南

(苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004)

**摘 要:** 介绍和讨论了石墨炉原子吸收特征质量  $m_0$  的概念, 并对一些元素  $m_0$  的理论计算值与测定值作了比较。结果表明, 鉴于恒温平台石墨炉 (STPE) 技术的应用, 有可能发展为无标准原子吸收的绝对分析。

**关键词:** 特征质量  $m_0$ ; 恒温平台石墨炉; 绝对分析

**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2005)01-0030-04

## Absolute Analysis of Standardless Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

WU Fu-quan, WU Hua, FAN Ling, LI Shao-nan

(Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

**Abstract:** In this paper, the concept of characteristic mass  $m_0$ , the comparison of calculated and experimental values are discussed. The result discussed support the possibility of developing a absolute analysis of standardless atomic absorption spectrometry based on the application of the satabilized temperature platform furnace (STPE) technique.

**Key words:** Characteristic mass  $m_0$ ; Satabilized temperature platform furnace; Absolute analysis

迄今为止,任何仪器的定量分析都离不开标准,只能在标准的比较下相对地进行定量。因为对于每次的测定,不可能做到仪器的条件固定不变,也不可能完全消除包括样品基体在内的各种干扰。自 1955 年 Walsh<sup>[1]</sup>提出锐线光源的原子吸收法,可使测定干扰大为减少,而被预言可望发展为不用标准就能定量的绝对分析的方法。其后, L'vov<sup>[2,3]</sup>、Slavin<sup>[4,5]</sup>和 马怡载<sup>[6]</sup>等学者在各自的实验室致力于电加热石墨炉原子吸收的研究与应用,进而展现了绝对分析的广阔前景。近年来通过一些元素特征质量  $m_0$  的理论计算值与其测定值的比较,特别是对恒温平台石墨炉新技术的采用,实现原子吸收的绝对分析已成为可能。为此,今结合多年实践<sup>[7]</sup>,论述这一令人向往的方法,供分析工作者参考。

### 1 特征质量 $m_0$ <sup>[4,8]</sup> 的意义

石墨炉测定的特征质量  $m_0$  是一个重要概念,定义为石墨炉原子化时能产生 0.004 4 峰面积吸

光度 ( $A_s$ ) 所对应的质量数,单位为 pg。这个值也就是使火焰原子吸收能产生 1% 峰高吸光度 (0.004 4  $A_s$ ) 所对应溶液的质量浓度,单位为 mg/L。特征质量  $m_0$  的公式:

$$m_0 = \frac{0.0044}{S} = \frac{0.0044}{A} m \quad (1)$$

式 (1) 中,  $S$  为工作曲线线性部分的斜率;  $A$  为峰面积吸光度,  $A_s m$  为被测物质的质量, pg;  $m_0$ , pg/0.004 4  $A_s$ 。

$m_0$  作为石墨炉测定灵敏度的质量标准,不仅表示了分析物的质量与期望信号之间的关系,且还与以 2 倍标准差定义的检测限所对应的信号 0.004 4  $A_s$  相近。这是一个切合实际而又通用的定义。

元素的特征质量  $m_0$  值一经确定,其后的测定只将待测元素峰面积吸光度乘以  $m_0$  值即可得出

收稿日期: 2004-10-15; 修订日期: 2004-11-27

作者简介: 吴福全 (1961—), 男, 江苏苏州人, 高级工程师, 大学, 从事环境监测分析和管理工。

它的含量,使原子吸收方法变得非常简便快速。

### 2 绝对分析的主要条件<sup>[3]</sup>

绝对分析的障碍,主要一是每次测定的仪器条件无法在规定的范围内变化,二是测定的干扰难以完全克服。L'vov 等诸多研究者<sup>[4,8]</sup>提出的恒温平台石墨炉(STPF)技术,正是针对解决这两个问题做出卓有成效的努力。构成这一整体技术不可缺少而又密切相关的组成部分及其作用为:

(1)L'vov 平台,可使原子化推迟到恒温进行,减少或消除了基体的影响。

(2)加入基体改进剂使被测物质在灰化阶段稳定,或使基体容易挥发。

(3)炉管快速升温,其升温速率为 > 1 500 /s,有利于炉温快速恒定,相当于降低基体干扰,样品能完全解离,增加气相中的原子浓度。

(4)快速数字式电子电路,使每次测定所需时间小于 20 ms,以适应快速升温测定的要求。

(5)灰化温度和原子化温度相差不应 > 1 000 ,灰化温度高,对下一步原子化有利。

(6)采用峰面积吸光度信号  $A_s$  定量。因为原子化时测量的峰高吸光度  $A$  可能受基体的影响,而峰面积吸光度信号  $A_s$  却无明显变化。

(7)使用高质量热解涂层石墨管可使管与被测物或基体的化学反应降至最小程度。

(8)原子化阶段不通载气,停气是为不影响炉

的热稳定性,同时还延长原子在管内的停留时间,提高吸收信号和准确度。

(9)氩作载气,不用氮是避免产生氰化物。

(10)有效的背景校正技术,除最简单情况外,应采用塞曼效应背景校正器。

### 3 $m_0$ 的理论计算值 $m_{0\text{ cal}}$

对于待测元素的理论特征质量  $m_0$  的计算,通常应用 L'vov<sup>[3,8]</sup> 推导的公式:

$$m_0 = 5.08 \times 10^{-13} \frac{MD \nu_D}{H(a, \nu_D)} \cdot \frac{Z(T)}{g \exp(-E/kT)} \cdot \frac{f}{l^2} \quad (2)$$

式(2)中  $M$  为分析物的摩尔质量, g/mol;  $D$  为氩中温度  $T$  (热力学温度)时的原子扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $\nu_D$  为谱线 Doppler 宽度,  $\text{cm}^{-1}$ ;  $H(a, \nu_D)$  为  $= 0.72a$  时距吸收线分布该线中心某一点的 Voigt 函数 (积分);  $a$  为衰减常数;  $\nu_D$  为估计分析谱线和光源 Doppler 谱线半宽的系数;  $\nu_D$  为估计邻近叠加线干扰的校正系数;  $f$  为振子强度;  $Z(T)$  为分配函数;  $g$  和  $E$  分别为分析线低能级的统计权重和能量;  $k$  为玻耳兹曼常数,  $1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ;  $r$  和  $l$  分别为石墨管的半径和长度, mm。

L'vov 根据其设计的公式(2)曾计算了 40 种元素的理论特征质量  $m_{0\text{ cal}}$  后,将公式(2)的有关参数作了修正,重新计算了 35 种元素的理论特征质量  $m_{0\text{ cal}}$ ,这里将常用元素的  $m_{0\text{ cal}}$  列于表 1。

表 1 元素特征质量的计算值<sup>[3,8]</sup>

元素	波长	$T$	$M$	$D$	$\nu_D$	$a$	$H(a, \nu_D)$	$f$	$\frac{g \exp(-E/kT)}{Z(T)}$	$m_{0\text{ cal}}$		
Ag	328.1	2 000	107.9	3.4	0.094	0.618	0.506	0.833	1.00	0.45	1.000	1.02
Al	309.3	2 600	27.0	8.1	0.227	0.447	0.605	0.723	1.00	0.16	0.653	6.1
As	193.8	2 500	74.9	5.7	0.214	0.414	0.626	0.941	1.00	0.11	0.995	7.9
Au	242.8	2 400	197.0	4.5	0.103	0.52	0.560	0.529	1.00	0.27	0.988	6.5
Be	234.9	2 700	9.0	13.8	0.528	0.176	0.818	0.922	1.00	1.34	1.000	0.37
Bi	306.8	2 100	209.0	3.4	0.074	1.23	0.298	0.360	1.00	0.15	1.000	18.4
Cd	228.8	1 800	112.4	3.6	0.125	0.67	0.480	0.947	1.00	1.4	1.000	0.44
Co	240.7	2 600	58.9	6.9	0.198	0.264	0.740	0.928	0.95	0.38	0.445	4.11
Cr	357.9	2 700	52.0	7.7	0.144	0.325	0.691	0.936	1.00	0.34	0.943	1.57
Cu	324.8	2 600	63.5	6.9	0.141	0.30	0.710	0.501	1.00	0.44	0.993	2.24
Fe	248.3	2 600	55.8	6.5	0.197	0.47	0.590	0.947	0.96	0.55	0.429	3.18
Ge	265.1	2 800	72.6	6.8	0.168	0.48	0.583	0.952	0.91	0.21	0.417	10.5
Hg	253.7	1 400	200.5	2.06	0.075	0.85	0.406	0.250	1.00	0.025	1.000	68.8
K	766.5	2 100	39.1	6.3	0.068	1.54	0.242	0.996	1.00	0.67	1.000	0.59
Li	670.8	2 700	6.94	14.6	0.211	0.310	0.702	0.531	1.00	0.75	0.999	0.43

续表

元素	波长	$T$	$M$	$D$	$\nu_D$	$a$	$H(a, \nu)$		$f$	$\frac{g \exp(-E/KT)}{Z(T)}$	$m_{0 \text{ cal}}$	
Mg	285.2	2 500	24.3	7.2	0.255	0.29	0.718	0.914	1.00	1.2	1.000	0.32
Mn	279.5	2 500	54.9	5.6	0.173	0.19	0.805	0.459	1.00	0.58	1.000	1.4
Na	589.0	2 250	23.0	7.0	0.120	0.71	0.462	0.881	1.00	0.64	1.000	0.42
Ni	232.0	2 600	58.7	6.8	0.201	0.35	0.672	0.937	0.93	0.37	0.359	5.82
Pb	283.3	2 100	207.2	3.4	0.080	1.40	0.265	0.685	1.00	0.21	0.985	8.5
Sb	217.6	2 600	121.8	5.8	0.152	0.72	0.460	0.966	1.00	0.11	0.985	12.6
Se	196.1	2 400	79.0	5.3	0.201	0.453	0.600	0.942	1.00	0.11	0.805	9.5
Sn	286.3	2 500	118.6	5.1	0.115	0.61	0.510	0.814	1.00	1.20	0.349	13.5
Tl	276.8	2 000	204.4	3.5	0.081	2.15	0.172	0.636	1.00	0.30	0.991	9.9
Zn	213.9	2 000	65.4	5.4	0.185	0.40	0.636	0.915	1.00	1.5	1.000	0.42

波长单位为 nm; 热力学温度单位为 K; 为不确实数据。

4  $m_0$  的实际测定值  $m_{0 \text{ exp}}$

Slavin<sup>[4]</sup>从近期文献中收集的应用恒温平台石墨炉技术及加入基体改进剂测定各种样品一些元素的特征质量  $m_{0 \text{ exp}}$  值,列表 2。从表 2 看出,所列出的各元素的  $m_{0 \text{ exp}}$  值的精密度—相对标准差在

10% ~ 20% 范围内,表明这种测定的干扰已降到最低程度,使  $m_{0 \text{ exp}}$  值仅与元素本身有关,并具有一定的稳定性和传递性,为绝对分析奠定了可靠基础。

表 2 不同样品中一些元素的特征质量  $m_{0 \text{ exp}}$ <sup>[4]</sup>

元素	$m_{0 \text{ exp}}$	pg/0.004 4 A. s								平均值	RSD/%		
Ag	1.2												
Al	9	12	9	11	9	8	10	8	9	10	9.5	13.4	
As	13	17	14	14	17						15	12.5	
Cd	0.35	0.32	0.31	0.31	0.40	0.35	0.35	0.35	0.35			0.35	8.1
Cr	1.6												
Pb	15	11	12	12.6	9	11	11					11	20.8
Tl	9	10	9	8	11	10						9.5	11.1

应用实际测得  $m_{0 \text{ exp}}$  平均值,对一些样品中各元素进行无标准分析,结果列于表 3。由表 3 可见,无标准分析所得各元素的含量,与美国标样的

推荐值基本相符,除个别元素外,其相对标准差均在 10% 以内,进而验证了绝对分析的准确性和可靠性。

表 3 绝对分析美国标样的结果

标样	$\mu\text{g/L}$															
	Al		As		Cd		Co		Fe		Mn		Pb		Se	
	测得值	推荐值	测得值	推荐值	测得值	推荐值	测得值	推荐值	测得值	推荐值	测得值	推荐值	测得值	推荐值	测得值	推荐值
NBS 1643 a	83	77 ±1	79	76 ±7	7.1	10 ±1	20	19 ±2	8.7	88 ±4	25	29	18	20 ±1	11	11 ±1
NBS 671	—	—	540	590	7.6	7.0	—	—	—	—	—	—	172	160 ±20	21	20 ±3
USGS 67	850	900	20	17.5 ±4.3	10.9	9.5 ±2.3	13	11.6 ±2.2	790	760 ±45	532	571 ±32	3.3	5.3 ±3.7	17	12.2 ±4.7
USGS 69	17.8	18 ±1.5	14	12.0 ±1.8	0.26	0.8 ±0.1	13	14.1 ±4.1	239	223 ±33	236	224 ±12	19	23 ±1.6	8.5	6.2 ±3.7

美国标样分别为水,氧化镍,超耐热镍合金和编号不明的水样。

5  $m_{0 \text{ cal}}$  和  $m_{0 \text{ exp}}$  的比较

L'voiv<sup>[8]</sup>对 35 种元素作了进一步地比较,得出  $m_{0 \text{ cal}}/m_{0 \text{ exp}}$  的平均值为 0.85 ±0.10,足以说明应用

了恒温平台石墨炉技术,使石墨炉测定能将整个样品快速地完全原子化,几乎不再产生分子吸收的干扰,使  $m_{0 \text{ exp}}$  值已经向  $m_{0 \text{ cal}}$  值逼近,有望实现绝对分

析。这里仅摘其常用的一些元素的比值列入表 4, 供参考和应用。

[参考文献]

表 4 元素特征计算值与测定值之比<sup>[8]</sup>

元素	波长 /nm	温度 T/K	$m_0 \text{ cal}$ /pg	$m_0 \text{ exp}$ /pg	$m_0 \text{ cal} / m_0 \text{ exp}$
Ag	328.1	2 000	1.02	1.2	0.85
Al	309.3	2 600	6.1	7.3	0.84
As	193.8	2 500	7.9	10.3	0.77
Cd	228.8	1 800	0.44	0.42	1.05
Cr	357.9	2 700	1.57	2.1	0.75
Pb	283.3	2 100	8.5	10.9	0.78
Tl	276.8	2 000	9.9	10.0	0.99

6 结论

当今绝对分析已取得两个方面的进展,一是 L'VOV 建立的石墨炉特征质量  $m_0$  的计算模式<sup>[8]</sup> 奠定了理论基础;二是石墨炉技术得到了不断改进,尽管样品不同,但对同一元素的测定,其  $m_0$  值都能趋于一定的稳定性和传递性,达到了理论指导实践,实践丰富理论的相互融合境界。

对于绝对分析,除了必须应用恒温平台石墨炉技术外,还要注意仪器工作条件诸如灯电流、分析谱线、光谱带宽以及原子化温度的一致性,当然仪器标准化也是不可缺少的,这方面早已引起有关分析工作者的关注。

[1] WALSH A. Application of Atomic Absorption Spectrometry to chemical analysis [J]. Spectrochim Acta, 1955, (7): 108-117.

[2] L'VOV B V. Electrothermal atomization the way forward absolute method of atomic absorption analysis [J]. Spectrochim Acta, 1978, 33B (5): 153-193.

[3] L'VOV B V, NIKOLAEV V G, NORMAN EA, et al Theoretical Calculation of the characteristic mass in graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Spectrochim Acta, 1986, 41B (10): 1 043-1 053.

[4] SLAVN W, GARNRICK G R. The possibility of tandardless furnace atomic absorption Spectrometry[J]. Spectrochim Acta, 1984, 39B (2/3): 271-282.

[5] SLAVN W, MANNING D C, GARNRICK G R. The stabilized temperature platform furnace[J]. At Spoctrosc, 1981, 2 (5): 137-195.

[6] 马怡载,李炳伟,李永泉,等. 石墨炉原子吸收法中热解涂层石墨管在无标准分析法测定环境样品中铬的应用 [J]. 分析化学, 1993, 21 (7): 745-749.

[7] 吴 华,吴福全,李绍南. 纵向塞曼恒温平台石墨炉原子吸收连续测定环境中痕量镉砷铜铅 [J]. 中国环境科学, 1998, 18 (4): 374-377.

[8] L'VOV B V. Recent advances in absolute furnace atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochim Acta, 1990, 45B (7): 633-655.

· 简讯 ·

德国环保专家到郑州市就垃圾处理新技术进行交流

应郑州市人民政府邀请,德国格林 MCG 管理顾问集团公司总经理克劳斯·格吕茨马赫尔和德国环保工程技术有限公司总经理道普博士两位德国专家对郑州市部分企业的污水处理进行了现场考察,并重点了解了污泥与垃圾处理技术,随后应邀到郑州市环保局进行了讲课,并与郑州市环境监测站相关技术人员就当前城市垃圾处理技术进行了学术交流。

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2004 年第 11 期

南通市环境监测中心站积极做好“服务三农”工作

南通市环境监测中心站积极做好“服务三农”工作,2004 年 12 月上旬,对如东小洋口和大洋港滩涂进行了滩涂养殖区海水、滩涂沉积物、水产品中重金属、农药残留的监测。监测结果表明,滩涂海水总体水质状况良好,各项指标均达到《渔业水质标准》(GB 11607-89)的要求,水质能保证鱼、虾、贝类的正常生长繁殖。滩涂沉积物中铅、锌、汞、镉、铬、铜、砷含量均符合《海洋沉积物质量》(GB 18668-2002)一类标准,满足沿岸盐业养殖功能区的要求。此次监测为南通市进行海洋滩涂养殖、开发提供了科学依据。

摘自江苏省环境监测中心《环境监测工作通讯》2004 年第 12 期

