

原子吸收光谱仪器发展现状探究

章诒学

(北京瑞利分析仪器公司 北京 100016)

摘要 本文论述 2003 年以来原子吸收光谱仪器的技术进步与发展趋势。

关键词 原子吸收光谱仪器 技术发展

前言

澳大利亚物理学家 A. Walsh 于 1955 年首先提出有关原子吸收光谱分析方法的理论, 1959 年前苏联物理学家 L'vov 研究电加热石墨炉用于原子吸收光谱分析获得成功。理论与方法的问世催生 20 世纪 60 年代初最早的原子吸收光谱商品仪器。从此, 原子吸收光谱分析的方法、仪器与应用踏上迅速发展、不断完善、日臻成熟之路。自理论诞生之日至今的半个世纪里, 方法、仪器与应用三者之间相互依存、相互促进, 都获得长足的发展。方法与应用方面的国内外论文和著作非常丰富, 在上世纪 70 年代末期至 80 年代中期, 论文数量达到高峰。有许多文章评述我国原子吸收光谱分析的理论研究、方法应用、技术拓展、仪器制造诸方面 30 年的成就与进展^[1~14]。文献 [15] 收集 2002 年 12 月至 2004 年 11 月期间国内主要刊物发表的有关原子吸收和原子荧光光谱法的论文进行评述, 感兴趣的读者可以参考。笔者亦在该专辑撰文评述国产商品仪器 30 年的发展历程、成就及问题。因此, 本文仅就 2003 年以后获知和收集到的有限信息, 探究进入 21 世纪后, 仪器研发的某些进展与趋势。

1 仪器发展的新平台

何华焜先生不久前提出将原子吸收光谱仪器的发展过程划分为 4 个阶段^[16]: 1954~1959 实验室仪器装置研发阶段; 1960~1970 商品仪器初级阶段; 1971~1990 商品仪器完善阶段; 1991 至现在 商品仪器高水平技术发展平台阶段。并从以下 4 个方面说明当前的高水平技术发展平台阶段: (1) 原子化器系统的不断完善与发展。(2) 仪器的分析性能不断提高和完善。(3) 仪器的自动化水平的不断提高并开始向智能化方向发展。(4) 各大公司 AAS 仪器的主要技术指标已互相接近。

仪器经过 30 多年的技术积累, 尽管技术发展实

际上没有停步, 但基数加大以后, 同样的技术增量, 其相对增幅自然就小, 使人产生仪器发展缓慢的感觉。可以列举出 2000 年以来, 制造商利用新技术、新器件、新材料不断改进与完善仪器性能的一些例子, 说明仪器的技术进步始终在进行。

广州分析测试中心何华焜先生曾解及收集德国耶拿公司 (Analytik Jena AG) 2000 年推向市场的 ZEE nit 700 型交变磁场塞曼背景校正仪器有关资料及图片。该型仪器解决横向磁场纵向加热石墨炉结构向横向磁场横向加热石墨炉结构转变的工程技术难题。图 1 照片显示 ZEE nit 700 型仪器横向加热石墨炉 5 个关键零件的构造。图 1 中零件结构表明, 横向磁场位于炉体 3 的左右两侧, 石墨管 4 由炉体 3 上面的长方形孔装入, 炉体前后端面的孔是石墨管的光束通道, 上下电极 2 和 5 则通过炉体上下方与石墨管两侧翼连接。与横向磁场纵向加热石墨炉结构进行比较后不难发现, 这一工程技术难题的解决是将沿石墨管轴向加热的电极沿垂直磁场方向平面旋转 90°, 变为沿石墨管径向加热的电极。从解决原子化系统部件结构的工程技术问题角度看, 也许只能算是迈出一小步。但从横向磁场中石墨炉纵向加热方式能变为横向加热方式的角度看, 却是向恒温原子化迈出一大步。

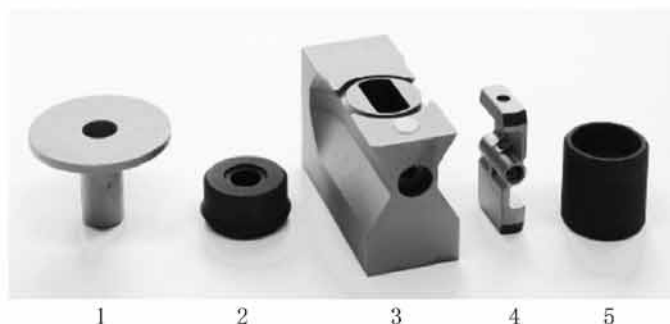


图 1 ZEE nit 700 型横向加热石墨炉

1. 进样管通道; 2. 上电极; 3. 炉体; 4. 横向加热石墨管; 5. 下电极

笔者于 2004 年 9 月 29 日参加日立公司原子吸收分光光度计新产品发布会, 日立公司平野一博先生

和李梅女士在会上介绍当年新上市 Z2000 系列原子吸收分光光度计。归纳该系列仪器的主要特点有：(1) 采用双检测器分别检测原子吸收信号(实际是原子吸收 + 背景吸收)与背景吸收信号。(2) 采用 30m Ω 高电阻石墨管。(3) 光信号采样时间加长 1 倍。(4) 光学系统设置于无震动光学平台。(5) 自动进样器装入主机内。从制造商改进仪器的角度看,似乎只是迈出解决工程技术问题 5 小步。但从提高仪器性能的角度看,却是很有创意很有效果的 5 大步: ①变现有各种背景校正技术中,原子吸收信号与背景吸收信号的分时检测为同时检测,完全消除背景校正时间误差,改善背景校正效果。②变现有石墨炉瞬间升温电流数百安培为几十安培(30A),使仪器功耗大幅下降,石墨管使用寿命大幅提高(1000 次左右)。③使光信号加强 1 倍,信噪比提高 2 倍,元素检出限显著降低。例如,日立公司老型号仪器 A s193.7nm 谱线检出限为 0.4 μg/L, Z2000 型的检出限为 0.15 μg/L。④使仪器基线的稳定度能达到小数点后 5 位。⑤进一步提高仪器一体化与结构紧凑程度。实际上 Z2000 系列还有几项技术改进:相比 5000 型使用 5 块反射镜, Z2000 型减少为 3 块;雾室材料由粉末冶金材料改为 PPS 塑料等。都会为仪器的分析性能不断提高和完善做出贡献。

2005 年 10 月北京瑞利分析仪器公司在第 11 届中国分析测试学术报告会暨展览会展出 W FX - 810 型恒磁场塞曼背景校正原子吸收分光光度计,具有下列技术特点:(1) 并联式双光源光路结构,变串联通过双原子化器的长光路为交替通过双原子化器短光路的设计构思。(2) 采用磁能积大的新型永磁材料,提高磁通密度。(3) 主机与石墨炉电源一体化,提高升温速率。取得显著减少辐射光通量损失,提高信噪比,提高分析灵敏度的实效。

2 仪器发展的新突破

2004 年 9 月 8 日笔者参观慕尼黑上海分析生化仪器展并参加德国耶拿分析仪器股份公司举行的新产品技术讲座。W emer Schrader 先生介绍该公司历经十几年研发,直至 2004 年 4 月推出的连续光源原子吸收光谱仪(简称 CS AAS)商品仪器 contuAA。CS AAS 仪器采用几项新技术:(1) 光源使用特制规格为 300W, 20V, 15A 高聚焦短弧氙灯,充气压力 16Pa; 寿命约 1000h,弧光电极距离为 1mm,弧光聚焦点直径 0.2mm,温度 10000°K(见图 2)。(2) 光学分光系统使用棱镜和高级次阶梯光栅,单色器分辨

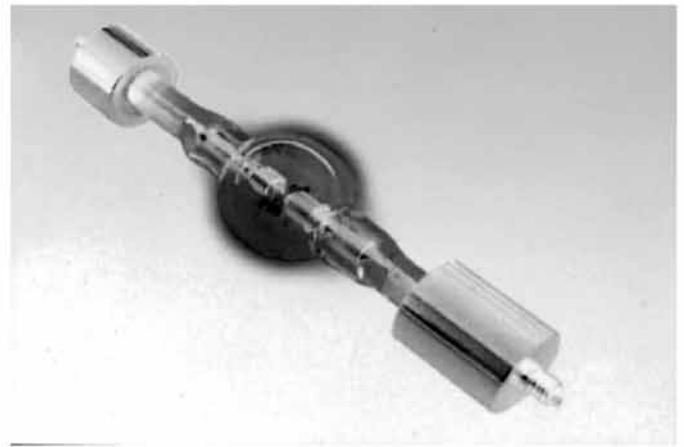


图 2 高聚焦短弧氙灯

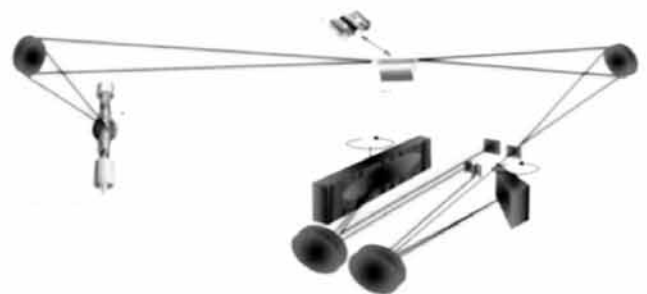


图 3 contuAA 光学系统示意

率达到 0.002nm(见图 3)。(3) 检测器使用具有紫外高量子效率的 512 点阵线阵型 CCD。与传统使用线光源的原子吸收光谱仪(简称 LS AAS)比较而言,CS AAS 中光源、分光系统、检测器 3 大核心部件的技术革命,确实在原子吸收光谱仪器发展过程中是一个具有特别重要意义的新突破。用耶拿公司自己的评语:划时代的技术革命也不为过。从 CS AAS 商品仪器 contuAA 变革的技术层面解析它对原子吸收光谱仪器性能带来的重要影响。①LS AAS 由于使用空心阴极灯做光源,导致测定不同元素需要更换不同元素的空心阴极灯,既有更换光源及波长的繁琐,还有光源预热稳定造成的测试时间延长。因此,尽管 LS AAS 具有检出限低、选择性好、精密度高等良好分析性能及仪器结构简单、操作简便、易于掌握、价格便宜等特点,尽管设计者与研究者也采取多光源自动切换,波长自动扫描,提前预热,或使用复合元素灯等措施予以弥补,但单元素分时测定的费时低效仍然是 LS AAS 应用的主要缺陷。而 CS AAS 使用单一光源,免去更换光源的程序,为实现多元素同时测定,提高测试速度(据文献 [17] 介绍 contuAA 快速顺序多元素分析速度达到 10~20 个元素/分钟)解决第一个技术难题。②LS AAS 因分时顺序测定,检测器只用一个光电倍增管。CS AAS 为

实现多元素同时测定,要解决的第二个技术难题是多信号同时检测问题。显然靠增加光电倍增管数量会有新的问题,应用性能优良的线阵型 CCD 为检测器是最佳选择。③应用连续光源伴生的问题是需要将仪器分辨率提高两个数量级。显然 LS AAS 使用的普通光栅达不到要求,采用棱镜+阶梯光栅两级色散方式是一个正确的选择。完成上述三项技术变革之后的 CS AAS 相比于 LS AAS,在技术性能方面取得的突破点,就不只是实现多元素同时测定一项。还可以归纳出以下几项:①在 LS AAS 上应用的基线漂移自动校正及各种背景校正技术,皆因信号的分时顺序采样工作原理而无法消除采样时间不同导致的误差。CS AAS 则破解实现背景吸收同时校正、基线漂移同时扣除的技术壁垒,并且取消复杂的背景校正装置,简化仪器结构。②采用辐射光通量大大提高的特制短弧氙灯(与普通氙灯比较,发光强度提高约 3 个数量级)和高量子效率的 CCD 检测器,使仪器噪声大幅度下降,信噪比提高,检出限显著改善。contuAA 与 LS AAS 对常见代表元素检出限测试比较数据(见表 1)^[6]。③使用连续光源与高分辨率光学

表 1 CS AAS 与 LS AAS 检出限对比

元素	波长 (nm)	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		改善倍数
		LS AAS	CS AAS	
Cd	228.802	1.2	0.4	3
Cu	324.754	3.0	0.4	8
Cr	357.869	5.0	0.9	6
Fe	248.327	4.0	0.9	4
Ni	232.003	4.0	1.2	3
Pb	216.999	13	5.0	3
Tl	276.791	55	18	3
Zn	213.856	1.4	0.7	2

系统,消除空心阴极灯谱线容易产生自吸收的问题,减少谱线重叠的干扰,扩大校准曲线的线性范围。

可以看出,仪器几项最重要技术性能获得的突破,使 CS AAS 兼具 AAS 和 ICP-AES(等离子体单道扫描原子发射光谱仪)的优点,成为一种介于两者之间而性价比更好的仪器。当然,与世界上任何一种仪器一样,CS AAS 也有不足之处。由于原子吸收分析的重要特点是不同元素的原子化条件差异很大,多元素同时分析时,显然不可能选择一个对不同元素都是最佳的原子化条件。因此,面对要被分析的多个元素,究竟以对哪一个元素更有利来确定原子化条件,而所确定的原子化条件对其余的元素测定又有什么不利影响,将是使用者需要费心考虑与选择的问题。相比火焰法分析,石墨炉法的原子化

条件对不同元素的影响更大,笔者认为这大概也是目前石墨炉法 CS AAS 尚不成熟的主要原因。

3 仪器发展的新趋势

进入 21 世纪,原子吸收仪器的发展不仅仅表现为新技术、新器件、新材料的应用,各功能部件的技术改进与完善,也不仅只体现为从 LS AAS 向 CS AAS 的突破,还出现某些发展新趋势:一是在元素形态分析新领域获得应用的色谱与原子吸收联用技术;二是仪器的小型化、专用化。

2005 年 10 月北京普析通用仪器公司在第 11 届中国分析测试学术报告会暨展览会展出的 AS-90 砷元素形态分析仪,是该公司与清华大学分析测试中心主任张新荣教授合作开发具有自主知识产权专门进行砷元素形态分析的新产品。仪器的工作原理是基于不同价态元素经高效液相色谱分离后,用氢化物原子吸收进行检测。中国仪器网采访张新荣教授的报道中介绍,该型新产品的关键技术是液相色谱与氢化物原子吸收之间的接口。该部件必须具有良好的在线紫外消解功能,接口使用的管道长度对性能也有重要影响。笔者以为,随着人们对元素价态特性认识逐步深化,元素形态分析方法日渐成熟,应用领域不断扩大,元素形态分析仪器的研发制造会呈蓬勃发展之势。

最近了解到的信息表明,随着原子光谱分析基础理论研究以及分析技术取得某些新进展,近年来研发适用于现场分析的小型化原子光谱分析仪器开始引起国内外一些分析工作者的关注。对于原子吸收光谱仪器,已经有国内外研究者投身于仪器各功能部件的小型化、微型化工作之中,取得开发小型化或微型化的光学系统、原子化系统、检测器系统的新进展。笔者相信,随着小型化、专用化分析仪器应用领域的不断拓展,市场需求量的增长,原子吸收光谱仪器的小型化、专用化将会进一步发展。

总之,原子吸收光谱仪发展 40 年经久不衰,充分表明它生命力,而仪器不断更新换代,不断寻求新突破的发展现状,也预示仪器有着光明未来之路。

参考文献

- 1 黄本立. 现代科学仪器, 2000, 总 73 5
- 2 邓勃. 现代科学仪器, 2000, 总 73 10
- 3 范健. 现代科学仪器, 2000, 总 73 19
- 4 黄淦泉, 钱沙华. 现代科学仪器, 2000, 总 73 29