

火焰原子吸收光谱仪中的燃烧头自动旋转 (ABR) 技术

GBC SavantAA Σ 标准配置

简介

当要测量的样品浓度相差较大时, 要使结果最准确, 可能会用到不止一条工作曲线。

过去有三种办法来解决这个问题:

1 换波长, 选次灵敏线。如果第 2 条或第 3 条共振线对应的工作曲线的范围合适, 这是一个有用的方法。锌主灵敏线 (213.9nm) 的灵敏度是次灵敏线 (307.6nm) 的 8000 倍, 所以次灵敏线对大多数样品而言并不合适。有些元素, 如铍、汞、磷和铈, 没有第二条谱线供选择, 必须另外想办法。

2 样品稀释至合适浓度, 这可能要经过多次试验, 还可能会出错。即使是非常熟练的化学家, 稀释过程也容易出错, 并与样品制备过程中其他步骤的错误纠缠在一起, 还费时费力。

3 燃烧头手动旋转。这常作为候补方案, 简单快速的达到所需要的灵敏度, 但缺点是很难保证燃烧头角度的准确性, 组内和组间重复性差, 且需要操作人员干预。

GBC 是第一个设计燃烧头自动旋转 (Automatic Burner Rotation) 的原子吸收光谱仪制造商, 燃烧头角度由软件自动控制, 角度的重复性精确到 0.1 度。

分析过程是这样的: 燃烧头先在零度建立工作曲线, 测量所有样品。如果有浓度太高的样品, 浓度栏会显示“浓度太大”并用错误标志提示。全部样品测完后, 如果有超标样品, 燃烧头会自动旋转到预先设定的角度建立第二条工作曲线。那些超标样品被重新测量得到合理的吸光度数值。一个分析最多包括 5 条工作曲线, 各自对应不同的燃烧头角度。图 4 是利用 2 个燃烧头角度的一个范例。

这篇论文是为了演示用燃烧头自动旋转以扩展火焰法工作曲线线性范围。

实验

仪器

使用的是 GBC SavantAA Σ 双光束原子吸收光谱仪, 有超脉冲背景校正和 SDS-270 火焰自动进样器, 有燃烧头自动旋转功能。用软件开发方法, 收集和保存数据, 显示图形, 控制燃烧头自动旋转, 并有质量控制功能, 确保数据可靠。Al, Cd, Ca, Cu, Fe, Si 的测量条件见表 1。

元素	波长	狭缝宽度	火焰类型
Al	396.2	0.5	笑气/乙炔
Ca	422.7	0.5	笑气/乙炔
Cd	228.8	0.5	空气/乙炔
Cu	324.8	0.5	空气/乙炔
Fe	248.3	0.2	空气/乙炔
Si	251.6	0.2	笑气/乙炔

表 1: Al, Cd, Ca, Cu, Fe, Si 的测量条件

试剂和样品

所有的化学品都是分析纯。硝酸和所用的标准溶液 1000ug/ml 的 Cu, Fe, Cd, Al, Si, Ca 由 BDH 化学品公司 (澳大利亚) 制造。洗涤用的水经 Continental Water Systems Pty Ltd. 的离子交换设备 Service Exchange Deionization System。样品制备和分析用的水是由 I 级水再经过 Continental Water Systems Pty Ltd. 的试剂级纯水装置, 电阻率达到 18Mohms。每个元素的标准溶液都新制备合适浓度。每个样品积分时间 3 秒重复 3 次取平均, 评价准确性以及组内和组间的重复性。Al, Cd 和 Si 样品的浓度是已知的。

结果和讨论

Ca 通常用笑气乙炔燃烧头提高灵敏度。422.7nm 对应的线性范围通常是 1-5ug/ml。要测量 50ug/ml 的 Ca，燃烧头的角度要从 0 转到 30 度直到 90 度，相应的工作曲线都是线性，表明燃烧头旋转可以扩展线性范围至 100 ug/ml 而不影响准确度。Ca 的次灵敏线 239.9nm 并不合适，对应的线性范围大致是 180-760ug/ml。燃烧头自动旋转能实现的工作曲线的线性范围是 5-50ug/ml。

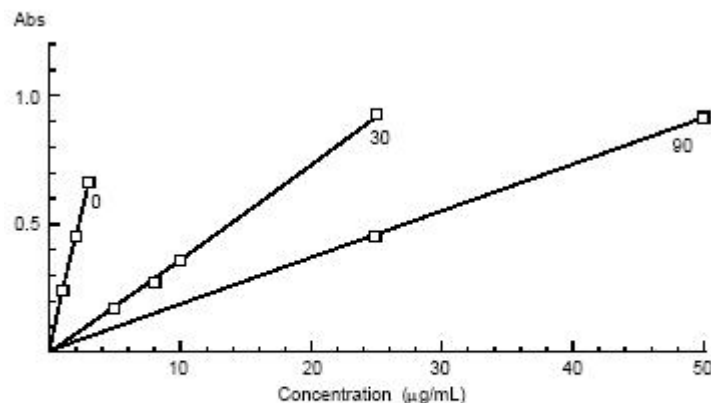


Figure 1: Calibration curves for calcium measurement in samples at concentrations ranging from 1–50 µg/mL at burner angles of 0, 30 and 90 degrees.

用空气/乙炔燃烧头测量较高浓度的钙，只要考虑了化学干扰，也可以达到类似的重复性。

燃烧头角度	实际浓度 (ug/ml)	测量值 (ug/ml)	回收率	相对标准偏差
30°	5	4.99	99.8	0.92
30°	10	10.26	102.6	0.86
90°	50	50.14	100.3	0.92

表 2: 燃烧头在 30 和 90 度 5-50ug/ml 的 Ca 的测量结果。

Cu 工作曲线的线性范围通常是 1-5ug/ml，要扩展线性范围有四条共振线可选，但是四个不同的测量，而使用燃烧头自动旋转是一个测量，可以做到 125ug/ml。燃烧头在 0，20° 和 90° 度工作曲线均稍有弯曲，浓度最高大概可测至 250mg/ml。

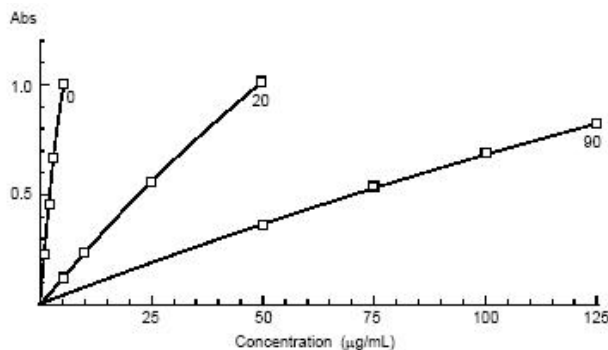


Figure 2: Calibration curves for copper measurement in samples at concentrations ranging from 1–125 µg/mL at burner angles of 0, 20 and 90 degrees.

表 3 列出了铜的测量结果，准确性和回收率，回收率很好而且与燃烧头角度没有关系。重复性的平均值是 0.4%，组间测量的的重复性也只是稍稍高于 1.01%。包括最高浓度的铜测量结果都非常好。

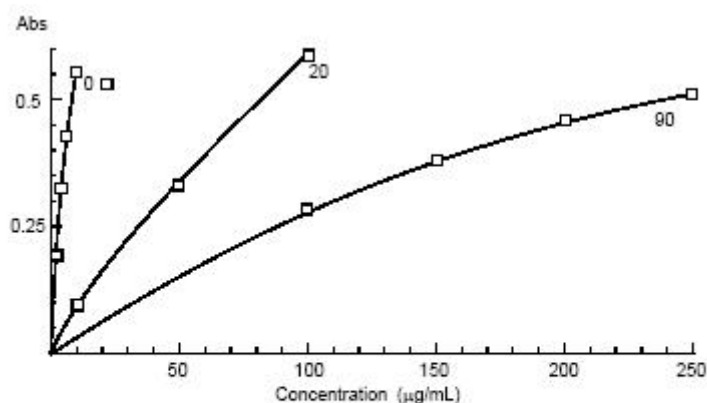


Figure 3: Calibration curves for iron measurement in samples at concentrations ranging from 1–250 µg/mL at burner angles of 0, 20, and 90 degrees.

燃烧头角度	实际浓度 (ug/ml)	测量浓度 (ug/ml)	回收率	相对标准偏差
20°	8	7.99	99.9	0.46
20°	10	9.97	99.7	0.47
20°	25	24.65	98.6	0.15
20°	50	49.32	98.6	0.30
90°	75	74.89	99.9	0.53
90°	100	99.77	99.8	0.69
90°	125	122.7	98.2	0.327

表 3 燃烧头角度在 20 和 90 度 8-125 ug/ml 的铜溶液的测量结果。

铁选最灵敏线 248.3nm 通常能测量的最高浓度是 10 ug/ml。如果样品超过上述浓度，有两条共振线可选：372.0nm 和 386.0nm 。386.0nm 能测量的最高浓度是 150 ug/ml。用燃烧头自动旋转在主灵敏线 248.3nm 可测至 250 ug/ml。每一个燃烧头角度工作曲线都有弯曲，对铁来说是正常的。但是，准确性和重复性是非常好的，而且与燃烧头角度无关。