

文章编号: 0254-5357(2007)06-0485-05

## 高分辨连续光源原子吸收光谱仪检测 饮用矿泉水中的金属离子

汪雨

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 简要介绍了高分辨连续光源原子吸收光谱仪(HS-CS-AAS)的基本特点, 并利用HS-CS-AAS测定了饮用矿泉水中的钙、镁、锶、钾、钠等微量元素。结果表明, 测定各种离子的加标回收率为96.2%~100.9%, 相对标准偏差(RSD,  $n=7$ )为0.44%~4.90%。

**关键词:** 连续光源原子吸收光谱仪; 高分辨; 饮用矿泉水; 微量元素检测

中图分类号: O657.31; O661.1 文献标识码: A

## High-resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer and Its Application in Determination of Metal Ions in Drinking Mineral Water

WANG Yu

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The basic characteristics of high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer (HS-CS-AAS) is introduced in this paper and a method based on the instrument for the determination of trace metal elements of calcium, magnesium, strontium, potassium and sodium in drinking mineral water has been developed. The recovery of the method is 96.2%~100.9% with precision of 0.44%~4.90% RSD ( $n=7$ ).

**Key words:** continuum source atomic absorption spectrometer; high-resolution; drinking mineral water; trace element detection

原子吸收光谱仪是分析实验室中常规的检测设备, 在微量及痕量分析中占有重要地位, 也广泛应用于检测水中的各种离子<sup>[1-3]</sup>。目前使用较多的光源是空心阴极灯, 即为待测元素提供锐线光源(Line Source)。锐线光源有其优点, 但每分析一个元素就得更换一个元素灯, 还需要调节灯工作电流、波长等参数, 使原子吸收光谱分析速度和方便性等方面受到了限制<sup>[4-6]</sup>。

高分辨连续光源-原子吸收光谱仪(High-resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer, HS-CS-AAS)采用高压短弧氙灯(High-pressure Xenon Short-arc Lamp)作为连续光源, 光

学系统由石英棱镜(Prism)和高分辨率大面积中阶梯光栅(Echelle Grating)组成的双单色器(Double Monochromator)构成, 检测系统采用高灵敏度电感耦合器件(Charge Coupled Device, CCD)线阵检测器。HS-CS-AAS具有不需要空心阴极灯、分辨率高、可获得更多的光谱信息和分析速度快等突出的优点, 目前国外已有一些HS-CS-AAS应用报道<sup>[6-10]</sup>。此外, HS-CS-AAS还可以应用于双原子分子吸收峰的测定<sup>[11-13]</sup>。

本文就HS-CS-AAS的一些基本特点作一介绍, 并利用HS-CS-AAS测定了饮用矿泉水中Ca、Mg、Sr、K和Na等5种微量元素。

收稿日期: 2007-05-16; 修订日期: 2007-06-30

作者简介: 汪雨(1979-), 男, 浙江湖州人, 在读博士研究生, 从事地球化学研究。E-mail: wuyrain68@163.com。

## 1 仪器的基本特点<sup>[13-15]</sup>

### 1.1 连续光源

HS-CS-AAS 与锐线光源原子吸收光谱仪 (Line Source-AAS, LS-AAS) 最大的区别在于: HS-CS-AAS 采用高压短弧氙灯 (图 1) 代替了传统的空心阴极灯。高压短弧氙灯是一个气体放电光源, 灯内充有高压氙气 (非工作条件下, 压力为 1.7 MPa)。灯内两个电极之间距离 < 1 mm, 在光源工作时, 灯内会形成一个“热点”模式, 即在阴极表面形成一个极小 (直径 < 0.2 mm) 的等离子体发光点 (图 2), 温度达到 10000 K。短弧氙灯的能量比一般氙灯高 10 ~ 100 倍, 而且能量较为稳定, 高强度的光源有助于提高信噪比。高压短弧氙灯所辐射的波长范围为 189 ~ 900 nm, 不仅能满足所有元素的原子吸收测定, 还能提供更丰富的谱线信息。

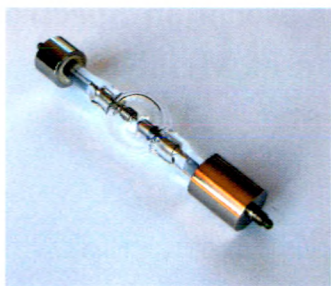


图1 高压短弧氙灯

Fig. 1 High-pressure Xenon short-arc lamp

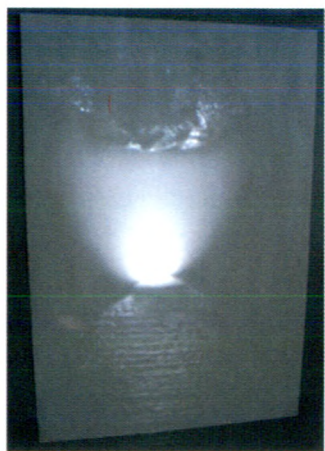


图2 高压短弧氙灯热斑轮廓

Fig. 2 Spot profile of the high-pressure Xenon short-arc lamp

### 1.2 高分辨率中阶梯光栅 - 双单色器

HS-CS-AAS 的整个光学构造如图 3 所示。

HS-CS-AAS 的分光系统采用大面积中阶梯光

栅 (每毫米刻线数目为 75, 闪耀角为  $76^\circ$ , 面积为  $270 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ ) 和石英棱镜 (顶角  $25^\circ$ ) 组成的双单色器 (图 4) 光学系统, 使吸收谱线的宽度大大降低, 可得到  $0.00 \text{ nm}$  的分辨率。在 HS-CS-AAS 仪器系统中, 还采用氙灯进行多谱线同时波长定位和动态校正, 以保证波长的准确性和重现性。

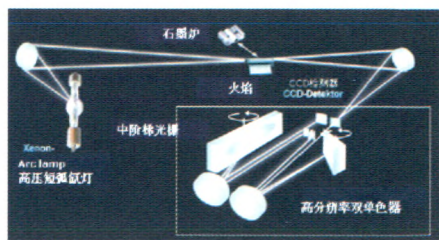


图3 HS-CS-AAS 的光学构造

Fig. 3 Basic layout of a HS-CS-AAS

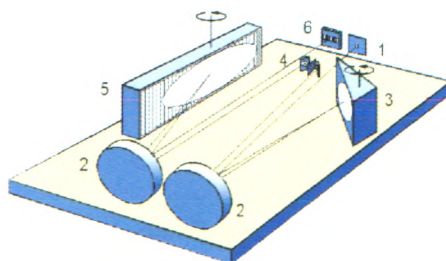


图4 中阶梯光栅 - 双单色器

Fig. 4 Echelle-double monochromator

1—入射狭缝 (固定); 2—抛物柱面反射镜; 3—棱镜; 4—折叠式反射镜和中间狭缝 (可变); 5—中阶梯光栅; 6—CCD 检测器。

### 1.3 检测器

HS-CS-AAS 采用高性能 CCD 线阵检测器 ( $512 \times 58$  点阵), 这些感光点同时检测 1 ~ 2 nm 波长段的全部精细光谱信息, 描绘一个吸收信号的轮廓。CCD 检测器不仅能显示吸光度 - 波长的二维谱图, 还能同时得到时间 - 波长 - 光谱信号的三维谱图, 这提供了更多的光谱信息。

HS-CS-AAS 还能全自动地对分析线附近背景干扰进行校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器与工作条件

ContrAA 300 连续光源原子吸收光谱仪 (德国耶拿分析仪器股份公司), 高聚焦短弧氙灯, 燃烧气为乙炔, 助燃气为空气。其工作条件见表 1。



表1 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the instrument

元素	$\lambda/\text{nm}$	流量比 (乙炔/空气)	燃烧器高度 $h/\text{mm}$
Ca	239.8559	0.15	6
Mg	285.2125	0.13	6
Sr	460.7331	0.12	6
K	769.8974	0.15	8
Na	330.2370	0.16	6

## 2.2 主要试剂

Mg 标准溶液 5 mg/mL、Sr 标准溶液 1 mg/mL 及 Ca、K 和 Na 标准溶液均为 2 mg/mL(购自国家标准物质研究中心);La 溶液 50 mg/mL。

## 2.3 样品测定

分别配制 Ca、Mg、Sr、K、Na 各个浓度的溶液,测定各元素的吸光度(A),然后根据吸光度(A)和浓度( $\rho$ )绘制工作曲线,再测定水样中各元素的含量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 酸度的选择

溶液酸度对测定的吸光度有较大的影响。实验比较了控制不同酸度对吸光度的影响,结果显示,在含浓  $\text{HNO}_3$  为 2% ~ 3% (体积分数)时,其灵敏度、稳定性和重现性均较好。

### 3.2 干扰离子的试验

在测定 Ca、Mg、Sr 的溶液中加入 5 mg/mL La 溶液 1 mL,以消除  $\text{SO}_4^{2-}$  等离子的干扰。实验同时表明,加入 5 mg/mL La 溶液也可以消除 Na、K 和 Sr 的电离干扰。

### 3.3 标准工作曲线

各元素在线性范围内吸光度(A)与浓度( $\rho$ )均呈良好的线性关系,相关系数均大于 0.9993 (表2)。

表2 方法的线性范围及线性关系

Table 2 Linear range and linear correlation coefficients of the method

元素	线性范围 $\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	标准工作曲线	相关系数
Ca	0 ~ 80	$A = 0.0001\rho - 0.0004$	0.9994
Mg	0 ~ 1	$A = 1.3207\rho + 0.0096$	0.9996
Sr	0 ~ 2	$A = 0.0183\rho - 0.0006$	0.9997
K	0 ~ 1	$A = 0.3574\rho + 0.0032$	0.9999
Na	0 ~ 15	$A = 0.0095\rho + 0.0006$	0.9999

## 3.4 仪器性能

### 3.4.1 仪器的精密度

为考察仪器的精密度,实验采用在校准曲线浓度范围内的各元素的标准溶液,在不同的时间内分别测定 7 次,由表 3 结果可见,仪器的精密度(RSD)为 0.47% ~ 1.38%。

表3 仪器精密度

Table 3 The precision test of the instrument

元素	测量波长 $\lambda/\text{nm}$	浓度 $\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	吸光度 A			RSD/%	
			分次测定值				$\bar{x}$
Ca	239.9	80	0.0183	0.0185	0.0188	0.0186	1.38
			0.0185	0.0186	0.0186		
			0.0183	0.0190	0.0190		
K	769.9	0.6	0.2868	0.2853	0.2900	0.2879	0.94
			0.2852	0.2904	0.2879		
			0.2916	0.2859	0.2859		
Mg	285.2	0.15	0.2046	0.2064	0.2069	0.2061	0.59
			0.2075	0.2059	0.2061		
			0.2071	0.2044	0.2044		
Na	330.2	15	0.1413	0.1420	0.1414	0.1417	0.47
			0.1409	0.1418	0.1418		
			0.1430	0.1418	0.1418		
Sr	460.7	1	0.0332	0.0341	0.0342	0.0339	1.27
			0.0342	0.0343	0.0343		
			0.0334	0.0339	0.0339		

### 3.4.2 仪器的谱图信息

HS-CS-AAS(CCD 检测器)提供了较多的谱图信息。不仅可以获得吸光度-波长的谱图,还提供了时间-波长-光谱信号的三维谱图,从而可以获得更多的信息,如图 5、图 6 所示。

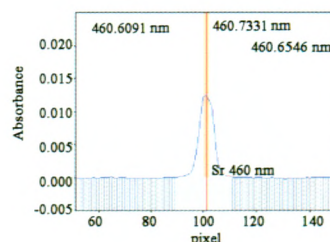


图5 Sr 460.7331 nm 的吸光度-波长谱图

Fig.5 Absorbance-wavelength spectrum of Sr at 460.7331 nm  
Sr 标准溶液浓度为 2 mg/L,吸收波长 460.7331 nm。

### 3.4.3 仪器的分辨率

实验发现,高分辨连续光源 AAS 对 Na 元素两条吸收线有较好的分辨率(图 7、图 8)。Na 在两处吸收波长分别为 330.2370 nm 和 330.2978 nm,其波长之差  $\Delta\lambda = 0.0608 \text{ nm}$ ;但是锐线光源-AAS 的光

谱通带一般在 0.1 ~ 2.6 nm<sup>[16]</sup>,对波长之差  $\Delta\lambda = 0.0608$  nm的两处吸收峰是不能有效分辨的。而 HS-CS-AAS 的最小分辨率可达 0.00x nm(在图 7、图 8 中表示 0.18 nm/100 pixel),因此对于  $\Delta\lambda = 0.0608$  nm 的 Na 的两条吸收线有良好的分辨率。

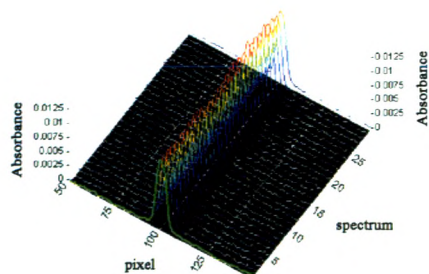


图 6 Sr 460.7331 nm 时间-波长-光谱信息三维谱图

Fig. 6 Time-wavelength-resolved absorbance spectrum for Sr at 460.7331 nm  
Sr 标准溶液浓度为 2 mg/L,吸收波长 460.7331 nm;  
在 3 s 内采集 30 个光谱信号。

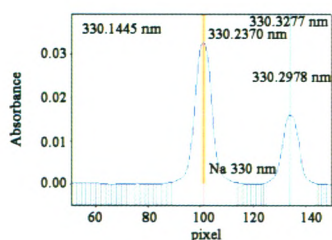


图 7 Na 在不同波长处的吸光度-波长谱图

Fig. 7 The absorbance-wavelength spectrum for Na at 330.2370 nm and Na at 330.2978 nm

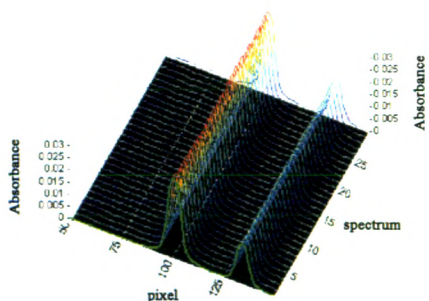


图 8 Na 在不同波长处的时间-波长-光谱信息三维谱图

Fig. 8 Time-wavelength-resolved absorbance spectrum for Na at 330.2370 nm and Na at 330.2978 nm

### 3.5 试样的测定

矿泉水试样经过处理后,测定结果见表 4。为考察实验结果的准确性和可靠性,对试样进行了精

密度和加标回收率试验,表 4 结果表明,方法的回收率为 96.2% ~ 100.9%,精密度 (RSD,  $n = 7$ ) 为 0.44% ~ 4.90%。

表 4 样品的分析结果<sup>①</sup>

Table 4 Analytical results of elements in samples

元素	测量波长 $\lambda/\text{nm}$	本底平均值 $\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	$\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		回收率 R/%
				加入量	测定平均值	
Ca	239.8559	4.00	3.20	40.00	44.06	100.2
Mg	285.2125	1.44	0.64	10.00	11.06	96.2
Sr	460.7331	0.054	4.90	0.800	0.879	103.1
K	769.8974	0.054	3.10	0.800	0.859	100.6
Na	330.2370	0.551	0.44	6.000	6.604	100.9

<sup>①</sup>  $\rho_B$  为 7 次测定的平均值。

## 4 结语

本文利用高分辨连续光源原子吸收光谱仪的一些特点,对饮用矿泉水中的钙、镁、锶、钾和钠等微量元素进行测定。相比于锐线光源原子吸收光谱仪,连续光源原子吸收光谱仪可以任意选择一条合适的谱线进行测定,不需要空心阴极灯,简化了分析操作;高强度光源及高灵敏度 CCD 检测器的结合提供了更多的谱图信息;可进行快速多元素顺序测定分析,提高了分析的速度。

## 5 参考文献

- [1] 烟伟. 火焰原子吸收光谱法测定温泉矿泉水中微量元素[J]. 理化检验:化学分册,1999,35(11):513-514.
- [2] 卢爱民,柴辛娜,高宏宇,等. 溶剂萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定水样中的痕量铅[J]. 分析科学学报,2006,22(2):190-192.
- [3] 黄晖,肖珊美,陈建荣. PAN 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定水样中的痕量钴[J]. 光谱实验室,2005,22(5):1003-1006.
- [4] 朱明华. 仪器分析[M]. 3 版. 北京:高等教育出版社,2000:234-236.
- [5] 邱德仁. 原子光谱分析[M]. 上海:复旦大学出版社,2002:260-263.
- [6] James M Harnly. The Future of Atomic Absorption Spectrometry: A Continuum Source with a Charge Coupled Array Detector[J]. *J Anal At Spectrom*,1999,14:137-146.
- [7] Becker-Ross H, Florek S, Heitmann Uwe. Observation, Identification and Correction of Structured Molecular Background by Means of Continuum Source AAS—Determination of Selenium and Arsenic in Human Urine [J]. *J Anal At Spectrom*,2000,15:137-141.



- [8] Borges Daniel L G, da Silva A F, Welz Bernhard, et al. Determination of Lead in Biological Samples by High-resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Direct Solid Sampling[J]. *J Anal At Spectrom*, 2006, 21: 763 - 769.
- [9] Lepri F G, Welz Bernhard, Borges D L G, et al. Speciation Analysis of Volatile and Non-volatile Vanadium Compounds in Brazilian Crude Oil Using High-resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 558: 195 - 200.
- [10] da Silva A F, Lepri F G, Borges D L G, et al. Determination of Mercury in Biological Samples Using Solid Sampling High-resolution Continuum Source Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry with Calibration Against Aqueous Standards[J]. *J Anal At Spectrom*, 2006, 21: 1321 - 1326.
- [11] Huang M D, Becker-Ross H, Florek S, et al. Determination of Phosphorus by Molecular Absorption of Phosphorus Monoxide Using a High-resolution Continuum Source Absorption Spectrometer and an Air-Acetylene Flame[J]. *J Anal At Spectrom*, 2006, 21: 338 - 345.
- [12] Huang Mao Dong, Becker-Rossa H, Florek S, et al. Determination of Sulfur by Molecular Absorption of Carbon Monosulfide Using a High-resolution Continuum Source Absorption Spectrometer and an Air-Acetylene Flame[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(2): 181 - 188.
- [13] Welz B, Becker H, Florek S, et al. High-resolution Continuum Source AAS [M]. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KgaA, 2005: 147 - 153.
- [14] Welz B, Becker H, Florek S, et al. High-resolution Continuum-source Atomic Absorption Spectrometry—What Can We Expect? [J]. *J Braz Chem Soc*, 2003, 14(2): 200 - 229.
- [15] Becker-Rossa H, Floreka S, Heitmann U, et al. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry and Detector Technology: A Historical Perspective [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(9): 1015 - 1030.
- [16] 邓勃, 何华焜. 原子吸收光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 79 - 81.