

重温 AAS 基础知识： 仪器维护和分析的窍门与技巧

原子吸收光谱是一种强大的元素分析仪器技术，可通过少量的关键维护和系统验证方案长期提供一致、准确的结果



作者

Eric Vanclay,
安捷伦科技有限公司

前言

各版本型号的原子吸收光谱 (AAS) 一直被认为是元素分析的主力仪器。无论是基于火焰原子化还是石墨炉原子化，AAS 均可提供简单的操作，并及时生成可重现、灵敏且准确的结果。然而，与所有类型的光谱仪器一样，一定程度的维护对于确保 AAS 系统保持出色的分析性能至关重要。一些基本方面的 AAS 维护可为系统操作和缩短停机时间带来诸多益处，具体包括样品雾化器的保养维护、样品引入组件的清洁、分析标准品的准确制备、入射光源的优化以及分析灵敏度的验证。鉴于火焰原子化系统比石墨炉系统更为普遍，本摘要将重点介绍火焰 AAS 平台的维护，并提供适用于所有 AAS 仪器的建议。

维持雾化器性能的方法

样品雾化器正常运行对于 AAS 操作至关重要，而雾化器堵塞是阻碍正常运行的常见问题。如果在雾化器的样品毛细管内存在样品溶液残留，溶液可能会结晶从而堵塞雾化器。此外，样品溶液中任何来源的未溶解颗粒物也可能导致堵塞，包括沉积物、沉淀物、灰尘，甚至是实验室中使用的擦拭布上的棉绒。从维护效率的角度来看，最简单的方法是防止雾化器堵塞，而不是等到堵塞发生后再花更多的时间来清除堵塞。确保在火焰熄灭之前用空白溶液冲洗样品引入管线是一种有助于防止堵塞的简单方法。对于溶液中含有悬浮颗粒的样品，可能需要进行过滤、离心，或在吸液之前让悬浮颗粒沉降。但在雾化器已经堵塞的情况下，则需要清除堵塞。这需要完全卸下雾化器，然后在清洗溶液中对组件进行超声处理，用去离子水冲洗，重新组装后确认堵塞是否清除。

除了这些样品处理方法外，某些 AAS 系统和方法参数能够尽可能减少堵塞，同时还可根据每种应用的需要平衡灵敏度和选择性。要想实现理想性能，有以下一般建议：在雾化室中安装扰流器；调整撞击球的位置以获得出色灵敏度；以及使用窄径样品引入毛细管。然而，当吸取需要更高灵敏度的低浓度样品时，应更改这些方法参数以提高灵敏度，或在吸取总溶解固体含量较高的溶液时，应调整撞击球，使其更靠近雾化器，从而尽可能降低通过样品引入毛细管吸取的悬浮颗粒的影响。此外，在每天结束时，应在火焰仍点燃的情况下通过吸取酸性冲洗溶液彻底冲洗系统，然后用水冲洗雾化室组件。

清洁样品引入系统

为进一步缩短停机时间并延长仪器使用寿命，应特别注意保持样品引入和原子化系统（包括雾化室和燃烧头组件）清洁干净。清洁雾化室包括拆卸系统并在清洗溶液中清洗组件，然后冲洗和干燥。重新组装雾化室时，应检查各组件的物理状况。雾化室的工作部件对于获得出色灵敏度及正常运转至关重要，因此任何损坏或磨损迹象（例如玻璃撞击球表面有凹痕或裂痕，或者 O 形圈发生其他损坏）均表明组件损坏且需要更换。对于与火焰 AAS 配套使用的燃烧头，主要关注的是燃烧头缝隙是否清洁。使用富燃性火焰或测量溶解固体含量高的样品可能会在燃烧头上形成沉积物积聚，从而降低原子化效率和灵敏度。使用推荐用于清洁黄铜的金属抛光剂抛光燃烧头内部和外部的缝隙，可以清除燃烧头表面的此类残留物。安捷伦提供特殊的非金属燃烧头清洁条，可用于将抛光剂引入燃烧头缝隙。燃烧头缝隙抛光后，用水彻底冲洗并干燥，然后重新装回仪器。

准确制备分析标准品

由于 AAS 信号与分析物浓度之间的任何相关性均取决于数据校准的准确度，因此制备的校准标样溶液的准确度决定了定量结果的准确度。分析物定量错误可能源自过程中的许多方面，例如前处理、污染或样品来源问题。除了可能生成不准确的结果外，使用不适当的参比标样则可能会因故障排除、仪器停机时间过长以及需要制备新的标样并重新分析样品而造成时间损失。此外，标样制备错误甚至可能导致仪器组件过早出现性能下降、质量控制审计失败，并可能失去 ISO 认证资格。

但精心选择高质量的有证标准物质就可以解决这些难题，例如如图 1 所示的安捷伦生产的有证标准物质。安捷伦有证标准物质均在符合 ISO 9001、ISO Guide 34 要求的工厂中使用包含高纯度原料成分的高纯度纯化溶剂（通常 > 99.999%）生产。这些洁净的生产条件均以质量保证测试为支撑，采用美国国家标准技术研究院 (NIST) 制定的高性能光谱方案进行认证。安捷伦有证标准物质获得 ISO/IEC 17025 认证，并拥有报告多达 68 种痕量杂质浓度的分析证书。相应地，安捷伦有证标准物质的浓度和不确定度值均可直接追溯至 NIST SRM 3100 参比

此外，在复杂基质背景下，效率低下的分析物前处理方法可能导致样品中的分析物仅有一部分留存在溶液中。

标样，确保具有出色的准确度和可追溯性。此外，所有安捷伦有证标准物质均采用预先清洁过的 PTFE 或 HDPE 容器包装。安捷伦在有证标准物质生产过程中采用严格要求精心制造，使保质期得以延长，其中大部分为 18 个月或更长。

除了选择理想有证标准物质外，适当的样品处理方法和校准标样使用方案对于始终维持有证标准物质的准确度和精密度至关重要。使用的所有标准物质都应在规定的有效期内，超过此期限后，无法保证化合物的稳定性和纯度在制造商认证的限值内。通过定期校准移液器并使用 A 级定容玻璃器皿能够尽可能

高级别 ISO 认证	在满足 ISO 9001、ISO Guide 34 要求的工厂制造，并在满足 ISO 17025 要求的检测实验室进行认证
高纯度	使用经过杂质检测的高纯度原料和试剂制造
NIST 可溯源	经 NIST 高性能 ICP-OES 测试方案认证 可直接溯源至 NIST 3100 系列 SRMs
无污染	使用预清洗的高纯度 HDPE 瓶包装 包装于聚合物密封袋中运输
保质期长	多数标样具有 18 个月的保质期 有短期与长期稳定性研究提供支持
全面确认	痕量杂质经过安捷伦 ICP-MS 测定 实际浓度报告于 CoA 中，痕量杂质最多达到 68 种

图 1. 安捷伦有证标准物质特性

减少实际样品处理错误，同时使用 18 MΩ 去离子水或高纯度有机溶剂能够尽可能减少溶剂污染。在稀释过程中，当使用高浓度储备液制备校准溶液时，应采用逐步连续稀释直至达到目标浓度，而不是使浓度骤降。稀释后，必须定期重新制备低浓度 (μg/L) 校准标样，贴上浓度标签，将标样储存在塑料 PFA 或 FEP 容器中并添加酸以稳定分析物。

导致样品污染和结果不准确的其他可能途径甚至存在于样品材料和容器之外。应避免使用任何带有颜色的塑料组件（例如带有颜色的一次性移液吸头和离心管）。塑料制品中的着色剂可能会在样品前处理或储存过程中浸出到溶液中，Cu、Fe、Zn 和 Cd 杂质经此途径引入，这是一个常见原因。同样，切勿将移液吸头插入储备液中，尤其是酸性溶液。带粉手套和空气中的灰尘也可能导致颗粒污染。对于强挥发性化合物，甚至可能观察到分析物损失。此外，在复杂基质背景下，效率低下的分析物前处理方法可能导致样品中的分析物仅有一部分留存在溶液中。在样品批次中使用试剂和方法空白结合样品加标（消解前和消解后），以及在样品前处理过程中使用基质类似的标准参比物质，都是注意前处理方法是否引入问题的有效方式，但也可能存在所用试剂和容器的潜在污染。

AAS 系统操作条件和灵敏度

在考虑了常见的混淆因素后，应验证 AAS 系统的整体运行情况，确保其处于理想运行状态。在确保整个系统以理想状态运行时，应考虑仪器的每个工作组件，并特别注意燃烧头、雾化器和撞击球的位置以及火焰成分。燃烧头校准应使火焰原子化器中尽可能多的分析物暴露在入射光束下。安捷伦 AAS 系统包含的燃烧头校准卡有一个目标区域，有助于使燃烧头处于理想位置。燃烧头安装到位后，标准溶液以约 5 mL/min 的适当速率雾化，通过调整高度、旋转和横向移动来优化燃烧头的位置，同时监测最大输出信号。以类似的方式，根据吸取标准溶液时产生的信号调整撞击球的位置，使其靠近或远离雾化器，从而尽可能提高灵敏度。对于火焰原子化器使用一氧化二氮-乙炔气体混合物的 AAS 系统，需要将乙炔的流量增加到高达 8 L/min，以便获得理想的信号强度。乙炔比例高对于实现“富燃”火焰（图 2）必不可少，是检测需要一氧化二氮-乙炔火焰的难熔元素（例如 Al、Mo 和 Si）的理想选择。



贫燃
乙炔流速降低



化学计量



富燃
额外添加乙炔

图 2. 一氧化二氮/乙炔火焰的优化

有助于实现理想性能的灯选择

合理选择和优化空心阴极灯是改善 AAS 性能的补充途径。安捷伦生产的空心阴极灯包括编码和未编码两种类型，编码灯的底座带有额外的插脚，有助于安捷伦系统自动识别元素。虽然未编码的安捷伦空心阴极灯无法提供自动元素识别，但此类灯具有出色的整体性能，并且与大多数其他品牌的 AAS 系统兼容（珀金埃尔默除外，安捷伦还提供一系列专门用于珀金埃尔默 AAS 仪器的灯）。高强度灯（例如 Agilent UltrAA 灯系列）适用于痕量分析，因为它具有更高的分析物灵敏度，并且因发射强度更高和基线噪音更低而具备更低检测限。安捷伦灯的显著寿命优势（传统空心阴极灯 > 5000 mAh，而 UltrAA 灯 > 8000 mAh）源于专利工艺方法，能够尽可能提升气体填充度并保持较高的材料纯度。相应地，配备安捷伦空心阴极灯的 AAS 系统得益于稳定的光源和低噪音光谱，可生成一致

且准确的测量结果。相对于竞争产品而言，安捷伦空心阴极灯的短期和长期稳定性使安捷伦灯能够可靠提供可预测的行为（图 3）。同样，与其他制造商生产的经济型灯相比，安捷伦空心阴极灯可提供竞争力十足的动态范围和更低检测限，如两个示例元素铅和镉所示（图 4）。

有关空心阴极灯的另一误区是单元素灯和多元素灯之间的选择。选择单元素灯通常是因为认为多元素灯寿命较短且分析性能较差，但实际使用情况数据却与这些谬论相悖。安捷伦提供的各种多元素灯（例如 Co/Mo/Pb/Zn、Cu/Zn、Na/K、Ag/Cd/Pb/Zn 和 Cr/Co/Cu/Fe/Mn/Ni 的组合）的寿命均超过 7500 mAh，与传统的单元素空心阴极灯相比，使用寿命延长了 1.5 倍。同样，当使用图 5 所示的推荐操作条件时，多元素灯可提供相似的分析灵敏度和测量精密度。

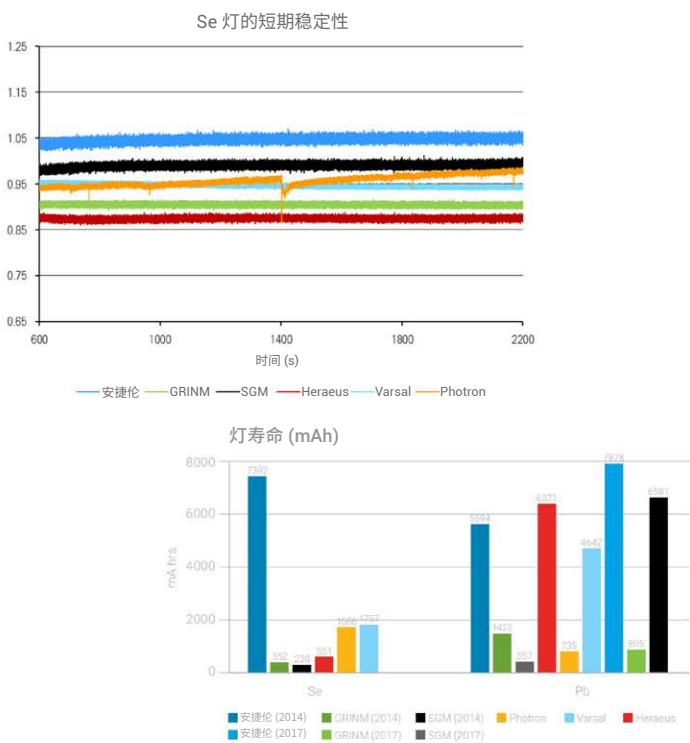


图 3. 安捷伦空心阴极灯的性能。在 10 分钟预热后测量短期稳定性，并通过在 1 小时内对具有出色 S/N 的标准品进行反复读数来确定长期稳定性。通过连续运行灯直至其发生故障来测定灯的使用寿命

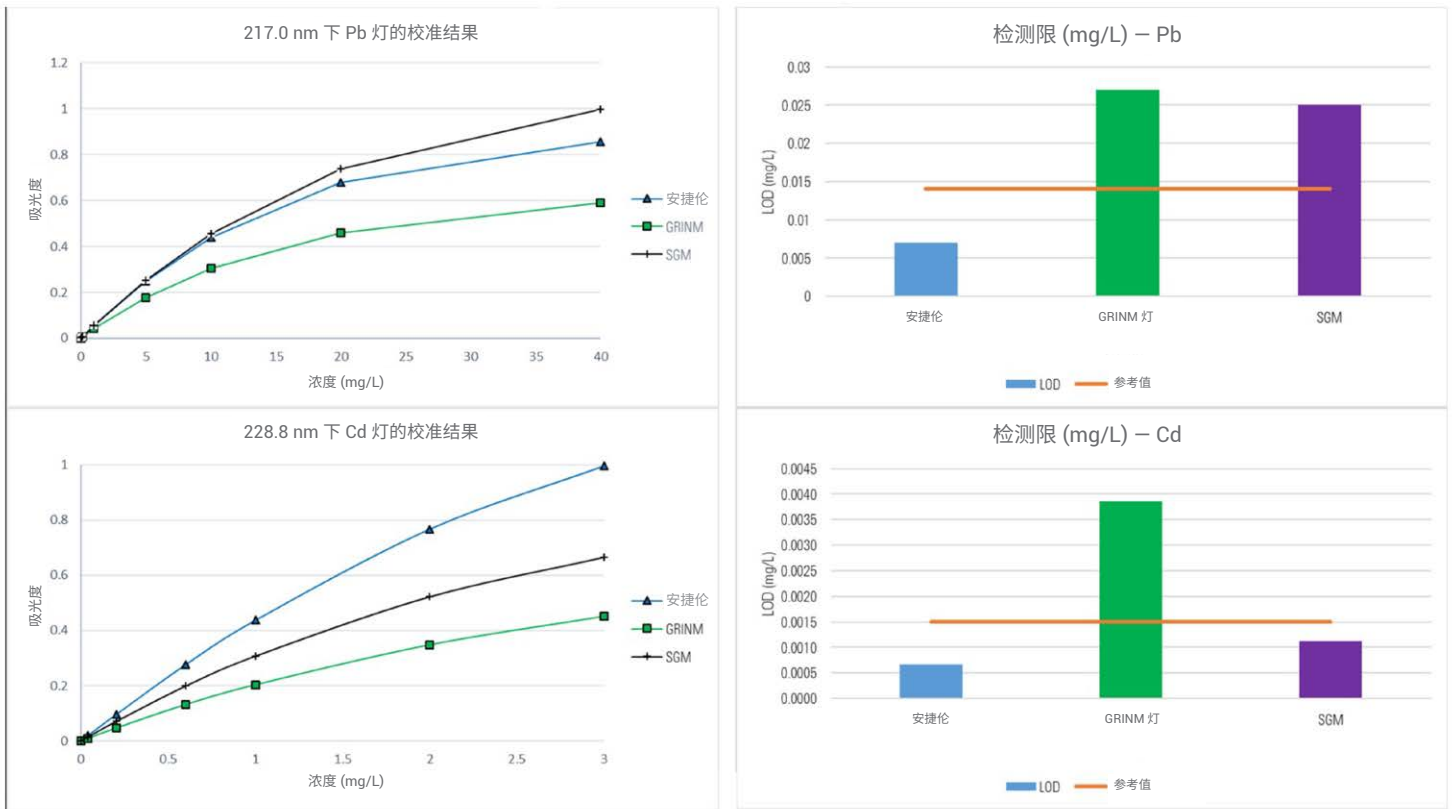


图 4. 安捷伦空心阴极灯的性能。Pb 和 Cd 的校准曲线的比较结果。同时还显示了仪器检测限 (3σ)

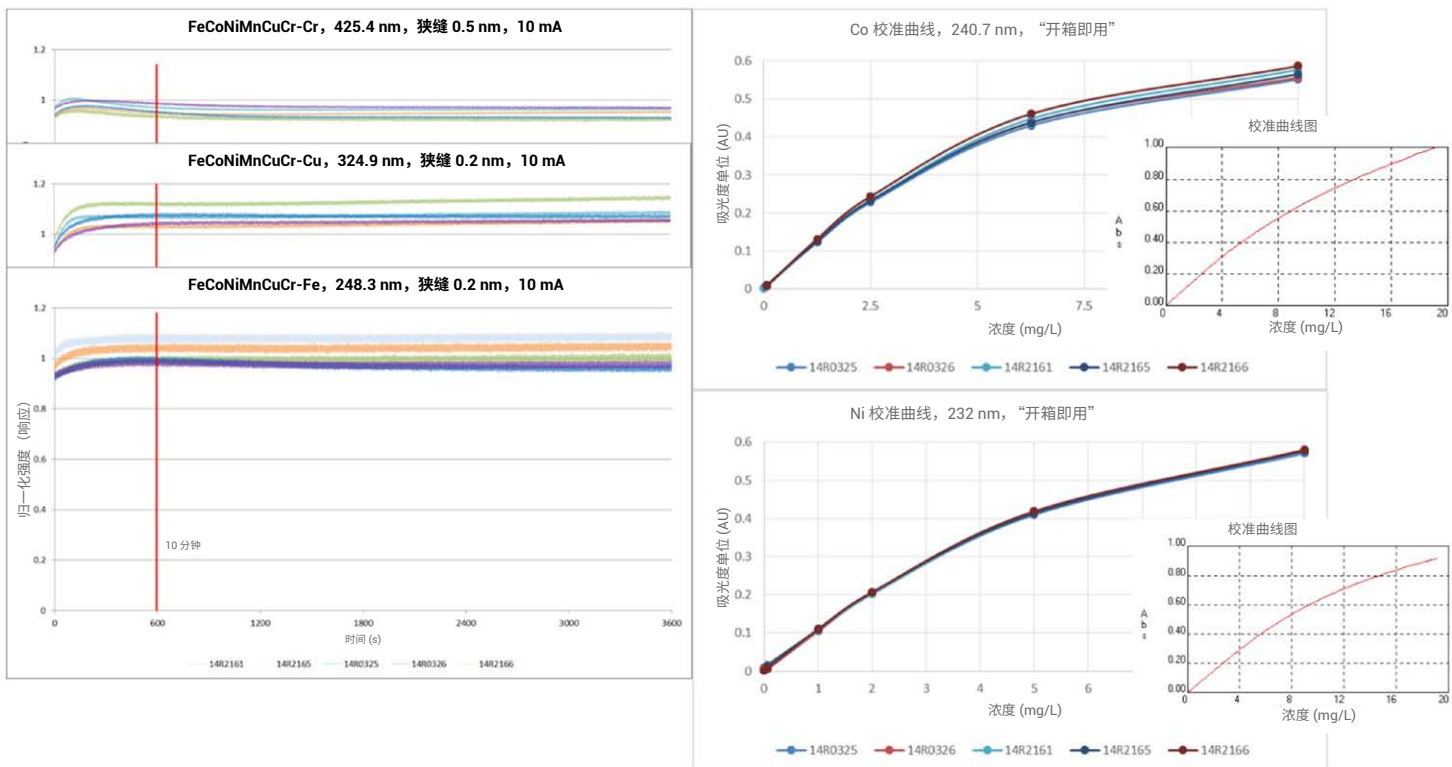


图 5. 多元素空心阴极灯。Co/Cu/Cr/Fe/Mn/Ni 在 10 分钟预热后显示出良好的稳定性，并且与火焰 AAS 说明书中所列的各元素的预期性能一致

尽可能提升石墨炉 AAS 系统的性能

火焰原子化是 AAS 中最常用的技术，而另一种常用的原子化技术涉及石墨炉 AAS，与火焰 AAS 相比可提供更出色的灵敏度，是使用 AAS 的痕量金属分析应用的不二之选。与火焰 AAS 一样，石墨炉 AAS 系统得益于有证标准物质制得的准确校准标样的制备，以及空心阴极灯的优化。然而，某些方面的优化必须根据石墨炉系统量身定制，包括进样参数、炉温程序以及石墨炉 AAS 平台特有的其他属性。在将样品注入石墨炉中时，必须验证工作台的位置是否合适，能够使光源光束通过石墨管的中心。这可以通过在没有工作台的情况下校准灯、定位工作台并重新检查整体校准情况来实现。应在仔细调整进入炉内的深度，并事先用异丙醇从外部清洁分配毛细管的尖端后运行进样过程。还建议用 10 滴硝酸和 5 滴合适的表面活性剂（例如 Triton X-100）酸化石墨炉 AAS 自动进样器中所使用的冲洗溶液，帮助在进样之间清洁分配毛细管，并改善分配特性。对于炉温程序的优化，首先需要调整样品的干燥条件，使沉积的溶液在不沸腾的情况下以均匀、平滑的方式干燥。基质的去除可以在灰化阶段完成，其中灰化温度取决于基质。目的在于尽可能多地去除基质，同时将分析物保留在石墨管中。此外，分析物原子化应在快速加热的条件下进行，确保获得较强的信号。理想的灰化和原子化温度可由内置于安捷伦石墨炉 AAS 仪器软件中的 SRM 向导自动确定。SRM 向导使用基于 12 次实验结果的数学模型来确定特定样品基质的理想灰化和原子化温度。在使用这些系统之前，应对石墨管进行老化处理，去除任何可能存在的表面污染，为分析做好准备，同时还可通过在管内涂覆选定的改性剂（如果在方法中已选择）来提高原子化效率。这可确保其从分析开始便实现高效运行。

结论

火焰和石墨炉 AAS 均为灵敏度与准确度俱佳的系统，但同所有仪器一样，必须遵循特定的维护和优化程序才能保持理想性能。样品引入和雾化、准确制备分析标准品、优化系统运行参数和选择合适空心阴极灯都是实现维护目标并尽可能缩短停机时间的关键因素。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

了解更多信息：

安捷伦原子光谱资源中心

explore.agilent.com/spectro-resource-hub

www.agilent.com

DE44413.8783449074

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2021
2021 年 8 月 9 日, 中国出版
5994-3979ZHCN

