原子荧光仪异常荧光值和荧光谱图对分析结果的影响及纠正①

陈 韵②

(广东韶关学院英东生物工程学院生物科学系　广东省韶关市大塘路 9 号　512005)

摘　要　根据原子荧光仪实际检测操作过程中出现异常数据和谱图,分析其原因及其对分析结果的影响,并在介绍实践过程中采取相应的纠正方法。

关键词　原子荧光光谱法; 荧光值; 荧光图谱

中图分类号: O657.31　　文献标识码: B　　文章编号: 1004-8138(2011)01-0310-04

1　引言

1964 年 Winefordner J D[1]第一次介绍了原子荧光用于分析检测,此后有关原子荧光检测方法的报道越来越多,特别是我国自 1980 年自主设计成功研制国内第一台氢化物无色散单通道原子荧光分析仪[2]后,原子荧光发展变得相当迅速,研究应用领域愈加广泛,能检测的元素越来越多[3],已成为众多领域的例行分析测定方法和标准方法。在按标准方法检测时,仪器参数设定、样品前处理及检测方法等大多都有相应的规定,但由于仪器的型号、仪器和空心阴极灯的老化程度不同,如果机械地套用现行标准检测方法,其结果往往不是最理想的,有时还会严重偏离真实值。根据仪器的自身状态,对于如何优化检测方法虽然没有固定的参考,但通过观察检测时荧光值的变化情况和原子荧光谱图形状,对考量检测过程是否合理有一定的参考意义。

2　实验部分

2.1　仪器和试剂

AFS-820 双光道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司)。

Se、As 标准溶液(国家环境保护总局标准样品研究所)。

2.2　实验方法

设定不同仪器参数检测固定浓度的 Se、As 标准样品; 检测 As(Ⅲ)、As(Ⅴ)混合试样。

3　结果与讨论

3.1　原子荧光值

3.1.1　空白值

测定空白既是检测样品的必须环节,同时对待检元素能否反应产生氢化物,即对检测反应条件

① 广东省科技计划资助项目(2005B33001004)

② 联系人,手机: (0)13727586161; E-mail: yunchen68@163.com

作者简介: 陈韵(1965—),男,江西省赣州市人,助理研究员,硕士,主要从事原子荧光检测工作。

收稿日期: 2010-03-16; 接受日期: 2010-05-10

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

是否合理可作初步断定。待检元素要生成氢化物, 必须符合生成氢化物的反应条件。除样品必须完全消解外, 其中最重要的条件之一是对整个反应体系的 pH 的控制。反应体系的 pH 控制主要有以下几个方面, 即样品消解后除酸程度, 配制的还原剂(硼氢化钾或硼氢化钠)浓度和配制还原剂所用碱(氢氧化钾或氢氧化钠)溶液的浓度, 载流液所用酸的浓度等。空白值不可能为 0, 根据一般经验, 空白荧光值< 50 时, 除检查空心阴极灯是否有故障外, 必须考虑体系是否有反应。此时可以适当调节反应体系的 pH, 或用稍高浓度的待测元素的标准液检测, 如果荧光值变化甚微, 即可断定体系没反应。

3.1.2　样品检测荧光值的变化

对同一样品, 检测次数与荧光值的关系有以下几种情况(图 1): (1) 正常情况下荧光值围绕真实荧光值上下波动(图 1*A*)。(2) 随检测次数增加荧光值增加(图 1*B*)。这种情况多发生在开机时间和开启空心阴极灯时间不够, 在仪器不稳定的情况下就开始检测, 或空心阴极灯老化也会出现类似情况。表 1 为测定 2 μg/L Se 标准溶液时荧光值随开机时间的变化情况, 从中可以发现, 开机时间最少在 20min 以后荧光读数才趋于稳定。如果荧光仪或空心阴极灯使用年份较长, 稳定时间还要向后推延。(3) 随检测次数增加荧光值减少然后趋于稳定(图 1*C*)。这种情况较为少见, 在特殊情况下如自动连续进样测定时, 由于进样量比较大, 而前一样品待测元素浓度又比后一个样品待测元素浓度大得多时会发生这种情况。表 2 为测定浓度为 10μg/L Se 后随后测定浓度为 1μg/L Se 其荧光值的变化情况。从中可以发现, 测定同一元素高浓度样品后, 对后面低浓度样品的测定是有一定影响的, 因此在测定样品时仅测一次是不科学的, 建议一个样品至少测定 3 次, 取后 2 次荧光值的平均值。(4) 荧光值比真实值都高(图 1*D*)。这种情况发生在氢化物发生器或原子化器受被待测元素相同元素的严重污染, 或仪器室内空气受相同元素污染时发生。这种情况不易察觉, 只有在与同行对比检测时才会发现, 要特别引起重视, 在此情况下必须定期清洗氢化物发生器和原子化器, 不测样品时仪器室要经常通风。(5) 荧光值起伏不定(图 1*E*)。仪器不稳定, 须请供货商派专业维修人员进行维修。

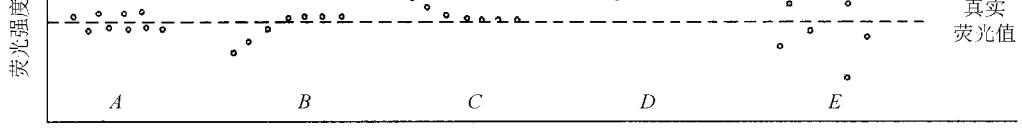

图 1　几种常见的同一样品的荧光值与检测次数的关系图

表 1　2μg/L Se 荧光值随检测时间的变化

开机时间(min)	1	2	5	10	15	20	25	30	40	60
荧光值	361.56	384.78	395.67	408.04	430.15	444.53	448.51	446.73	447.44	450.18

表 2　检测 10μg/L Se 溶液后对检测 1μg/L Se 溶液时对其荧光值的影响

测定次序	1	2	3	4	5	6	7
荧光值	106.61	93.28	89.73	88.84	89.06	87.98	88.23

3.2　原子荧光图谱

正常的荧光谱图峰型对称, 线条平滑柔和, 峰尖明显。设定仪器参数中延迟时间和读数时间也是根据测定该样品的谱图来设定(图 2)。在实际样品检测中正常谱图不是每次都会出现。如果出现

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

“畸形”谱图要特别引起注意, 因为“畸形”谱图不仅会严重干扰检测, 其检测结果往往是不可靠的。图 3 是检测实践中常见的畸形图谱。对各种畸形谱图特点、产生原因对检测结果的影响及解决办法见表 3。

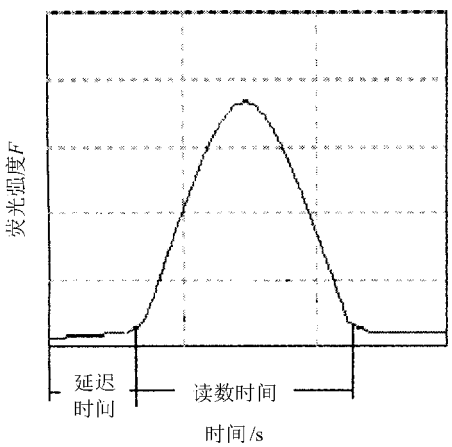

图 2 正常荧光谱图

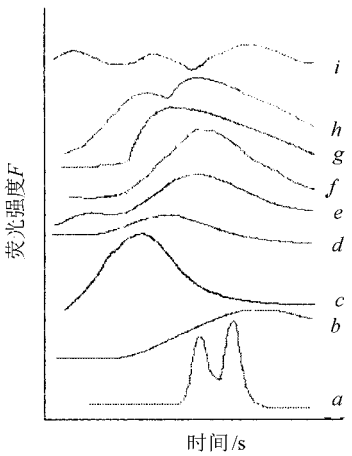

图 3 几种畸形荧光谱图

表 3 畸形原子荧光谱图对检测结果影响分析

谱图	谱图特点	产生原因	与正常谱图检测结果对比					解决办法
			真实值	RSD	SD	偶然误差	检出限	
a	双峰	样品浓度太大引起自蚀	无法测定	无法确定	无法确定	无法确定	无法确定	稀释样品
b	峰形不全	读数时间太短	不可靠	小	大	增大	高	延长读数时间
c	峰形拖尾现象	载气流量偏小	不可靠	小	小	增大	高	增大载气流量
d	峰形扁平	载气流量太大或还原剂浓度太大; 光电倍增管负高压太低或灯电流太小	影响不大	小	小	小	高	重设载气流或降低还原剂浓度; 调高负高压或灯电流
e	谱图在开始和结束阶段明显凹陷或扁平	屏弊气流量太小或原子化器较高, 屏蔽效果差, 产生的氢化物被氧化	不可靠	小	大	大	高	重设屏蔽气, 调节原子化器高度
f	谱图粗硕挺拔, 线条不流畅, 稳定性差	光电倍增管负高压设定太高	不可靠	小	大	大	低	调低光电倍增管负高压
g	荧光强度骤升, 峰型不对称	光电倍增管灯电流太大	不可靠	小	大	大	低	调低光电倍增管灯电流
h	肩峰	样品消化后待测元素价态不一[4,5]	无法确定	无法确定	无法确定	无法确定	无法确定	将待测元素氧化或还原成最适反应价态
i	波纹状	样品消化不全或室内空气流动太大	无法确定	无法确定	无法确定	无法确定	无法确定	关闭窗户, 注意室内空调排风量

4 结论

原子荧光分析仪是我国自己拥有知识产权的金属元素检测仪, 它操作方便, 经济实用, 在检测某些重金属元素如 Hg、As 等方面与 ICP-AES、AAS 相比具有灵敏度高、检出限低等的优点。但在

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

使用过程中由于仪器的状态、空心阴极灯的老化程度、各种试剂的配合使用等都可使检测结果偏离理想值。在实际检测过程中如何克服这些不利因素, 使检测结果更客观, 需要检测工作者在实践中认真分析总结。

参考文献

[1] Winefordner J D, Vickers T J. Atomicence Fluorescence Spectrometry as a Means of Chemical Analysis[J]. *Anal. Chem.*, 1964, **36**: 161—164.

[2] 郭小伟, 杨密云. 氢化物-无色散原子荧光法在分析中的应用[J]. 分析化学, 1980, **8**(5): 466—470.

[3] 舒永红, 何华焜. 原子吸收和原子荧光光谱分析[J]. 分析试验室, 2005, **24**(2): 81—92.

[4] 兰希平, 姜国君. 氢化物-原子荧光法测定水中的三价砷和五价砷[J]. 农业环境与发展, 2003, **20**(6): 37—38.

[5] 周康民, 汤志云, 肖灵等. 土壤及水中 As 价态分析方法研究[J]. 地质学刊, 2008, **32**(3): 189—197.

Effect of Abnormal Fluorescence Value and Malformed Fluorescence Spectrogram on AFS Testing and Its Correction

CHEN Yun

(*Department of Bioscience, Shaoguan University, Shaoguan, Guangdong* 512005, *P.R. China*)

Abstract The problems in AFS testing according to the abnormal fluorescence value and malformed fluorescence spectrograme were discussed, while its reason and effect of results were analyzed, and the relevant ways to resolve were also advised.

Key words Atomic Fluorescence Spectrometry; Fluorescence Value; Fluorescence Spectrogram

1980多种核心期刊从12400多种中文期刊中脱颖而出

北京高校图书馆期刊工作研究会最新评选结果汇编
北京大学图书馆馆长 朱 强 等主编
北京大学出版社出版

《中文核心期刊要目总览》(2008)
化学/晶体学类核心期刊一览表

各学科5500多位专家参加了审查工作,评议指标高达80种

序号	刊　名	序号	刊　名	序号	刊　名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B辑), 化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析试验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c