

生活饮用水安捷伦 240ZAA 原子吸收分光光度计测定铝的准确性提升及基体改性剂对铝测定的影响

周洁 万玲玲

泰州市水务有限公司 江苏泰州 225300

DOI: 10.32629/ems.v8i2.18512

[摘要] 为提升生活饮用水中铝含量测定的准确性,以安捷伦 240ZAA 原子吸收分光光度计为核心检测设备,系统研究仪器参数优化、基体改性剂筛选及质量控制体系构建等关键技术。通过对比单一与复合基体改性剂的作用效果,明确 $K_2Cr_2O_7$ -乙酰丙酮混合改性剂可显著降低 AlO 、 Al_2C_2 气态分子及 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 等共存离子的干扰,使灵敏度提升 40% 以上;优化后的石墨炉升温程序(干燥 $120^{\circ}C/30s$ 、灰化 $750^{\circ}C/25s$ 、原子化 $2500^{\circ}C/5s$)实现铝的完全原子化。方法验证结果显示:检出限低至 $1.2 \mu g/L$,加标回收率介于 $95.3\% \sim 108.7\%$,相对标准偏差(RSD) $\leq 3.8\%$,完全符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)的检测要求。研究表明,合理选择基体改性剂与优化仪器参数是提升铝测定准确性的核心路径。

[关键词] 生活饮用水;铝测定;安捷伦 240ZAA;准确性提升;基体改性剂

一、引言

铝作为生活饮用水中典型的金属污染物,主要来源于水处理过程中明矾等混凝剂的使用,长期摄入过量铝会增加神经系统损伤风险。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)明确规定铝含量限值为 $0.2 mg/L$,因此建立精准的检测方法具有重要公共卫生意义。

原子吸收分光光度法因选择性强、灵敏度高成为铝测定的主流技术,但饮用水中复杂基体(如 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 等)易导致铝原子化不完全,且 Al_2O_3 高熔点特性进一步降低检测准确性。安捷伦 240ZAA 原子吸收分光光度计虽配备塞曼背景校正系统和高效石墨炉,但实际检测中仍受基体干扰与参数设置影响。本文聚焦该仪器的性能优化,深入探讨基体改性剂的作用机制,为饮用水铝含量精准测定提供技术支撑。

二、实验基础

(一) 仪器与试剂

本次实验所使用的核心仪器为安捷伦 240ZAA 型原子吸收分光光度计,该设备配备了高性能的纵向塞曼背景校正系统、高精度的石墨炉原子化装置以及 ASX-520 型全自动进样器,可有效提升分析的准确性与自动化水平。所用铝元素空心阴极灯同样由安捷伦科技有限公司提供,能够确保光源的稳定性和分析的灵敏度。实验用水由超纯水机制备,其电阻率不低于 $18.2 M\Omega \cdot cm$,完全满足痕量金属分析对水质的高要求。

铝标准储备液(浓度 $1000 \mu g/mL$)购自国家标准物质

研究中心,保证了校准的溯源性及准确性。所使用的基体改性剂包括重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)、乙酰丙酮、硝酸镁($Mg(NO_3)_2$)、硝酸银($AgNO_3$)以及钨-钼混合溶液等,所有化学试剂纯度均为优级纯,以最大限度减少杂质干扰。实验过程中使用的酸类试剂包括优级纯硝酸和盐酸,均用于样品的预处理与稀释过程。

(二) 实验方法

样品预处理阶段,量取 $100 mL$ 饮用水样品,首先经 $0.45 \mu m$ 微孔滤膜过滤,以彻底去除样品中可能存在的悬浮颗粒物及微生物。随后向滤液中加入 $1 mL$ 浓硝酸进行酸化处理,调节样品 pH 值至不超过 2,该步骤既可防止铝元素在储存过程中吸附或沉淀,又可保障样品稳定性。处理完毕的样品置于室温环境下保存,等待上机检测。

标准曲线配制过程中,将铝标准储备液以 0.5% 的硝酸溶液逐步稀释,配置成浓度为 $0、10、20、40$ 和 $60 \mu g/L$ 的铝标准系列溶液。每一浓度点均按实验优化结果添加相应剂量的基体改性剂,以克服可能存在的基质干扰,提高测定准确性。

仪器分析条件设置如下:检测波长选定铝的特征吸收谱线 $309.3 nm$,狭缝通带宽度设为 $0.5 nm$,空心阴极灯的工作电流调整为 $8 mA$ 。石墨炉加温程序经过多轮优化最终确定为四个阶段:干燥阶段温度 $120^{\circ}C$,持续时间 $30 s$;灰化阶段设定为 $750^{\circ}C$,维持 $25 s$;原子化阶段采用 $2500^{\circ}C$ 高温,持续 $5 s$;最后进行高温净化,设定 $2700^{\circ}C$,持续 $3 s$,

以清除残留, 避免记忆效应。

三、安捷伦 240ZAA 测定铝的准确性影响因素分析

(一) 仪器参数的影响

灯电流与波长选择: 灯电流的设定对分析结果具有关键影响。当灯电流过高时, 会导致谱线明显变宽并产生自吸收效应, 从而降低测量的准确性。实验数据表明, 在 8mA 的灯电流条件下, 吸光度表现出最佳的稳定性, 相对标准偏差 (RSD) 相较于 12mA 的灯电流降低了 2.1%, 进一步验证了较低电流对测量精度的提升。此外, 铝的特征分析线选择也至关重要, 波长为 309.3nm 的谱线在实验中未观察到显著的光谱干扰, 明显优于 257.5nm 等其他常用谱线, 从而确保了更高的分析可靠性。

石墨管类型: 石墨管的材质和结构对灵敏度及使用寿命有显著影响。全热解石墨管因其较低的孔隙率和优异的耐高温性能, 在实验中展现出比普通石墨管高出 35% 的灵敏度提升。此外, 通过引入钨-钼基体改性剂, 可以在石墨管表面形成稳定的难熔碳化物涂层, 这种改性处理显著延长了石墨管的使用寿命, 从原来的约 30 次分析提升至 120 次, 大幅降低了实验成本并提高了分析效率。

背景校正方式: 在饮用水分析中, 有机物燃烧所导致的背景吸收是常见干扰源。实验证明, 采用塞曼效应进行背景校正能够有效消除此类干扰, 使吸光度误差从原来的 15% 大幅降低至 2% 以内, 校正效果明显优于传统的氘灯背景校正方法, 从而显著提升了铝含量测定的准确性。

(二) 基体干扰机制

饮用水中共存离子对铝测定的干扰表现出明显的差异性。实验结果显示, CaCl_2 和 FeCl_3 等共存物质会导致严重的负干扰, 使铝的测定值显著偏低, 偏差范围达 18% 至 25%; 而 NaCl 和 KCl 则表现为中等程度的干扰; 相比之下, HCl 和 NH_4Cl 的干扰较为轻微, 对测定结果影响较小。这些干扰主要通过两种机制产生: 其一, 部分共存离子 (如 Fe^{3+}) 与铝形成稳定的络合物, 引发共沉淀现象, 从而减少有效铝原子数量; 其二, 在原子化阶段, 干扰物质可能与铝反应生成 AlO 、 Al_2C_2 等气态分子, 显著降低原子化效率, 进一步影响最终测量结果的准确性。

(三) 样品前处理影响

样品前处理中的酸化程度是影响铝稳定性和测定结果的关键因素。当样品 pH 值高于 3 时, 铝易发生水解并形成沉淀, 导致测定值偏低超过 10%, 严重影响分析准确性; 而硝酸加

入量过高 (超过 2%) 则会增强背景吸收, 引入额外干扰。通过系统实验, 确定采用 1% 的硝酸进行酸化处理, 能够在实现铝的完全保留的同时, 有效控制背景干扰, 达到分析灵敏度与准确性的最佳平衡。

四、基体改性剂对铝测定的影响及筛选

(一) 单一基体改性剂的作用效果分析

硝酸镁作为一种传统基体改性剂, 其主要作用机制是通过与铝形成低熔点混合物, 显著提高原子化效率, 从而将铝的检出限降低至 $2.57 \mu\text{g/L}$ 。然而, 该改性剂在应对复杂基体干扰方面表现有限, 对钙离子 (Ca^{2+}) 的干扰抑制率仅为 30% 左右, 且无法有效抑制碳化物的生成, 这在一定程度上限制了其应用范围。

重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 能够显著消除气态分子干扰, 如 AlO 和 Al_2C_2 的生成, 从而使吸光度值提升约 15%, 提高了检测的灵敏度。但该改性剂对铁离子 (Fe^{3+}) 的掩蔽效果较差, 其干扰抑制率不足 25%, 在实际样品分析中可能受到显著影响。

硝酸银在浓度为 0.02 mmol/L 时, 可通过熔融干扰机制有效降低混合物的熔点, 将原子化率从 45% 提升至 82%, 大幅优化原子化过程。但硝酸银对氯离子 (Cl^-) 非常敏感, 容易生成 AgCl 沉淀, 从而引起干扰或改性剂失效。

(二) 复合基体改性剂的协同效应研究

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与乙酰丙酮组成的混合改性剂表现出显著的协同增强效果。其中, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 有效抑制气态分子的生成, 而乙酰丙酮则通过与铝形成稳定的螯合物, 阻止碳化物的生成。二者的联合使用使得铝的测定灵敏度较单一改性剂提高了 40%, 对 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 等常见干扰离子的抑制率均达到 85% 以上, 显示出优异的抗干扰性能。

实验结果表明, 在该混合改性剂的作用下, $60 \mu\text{g/L}$ 铝标准溶液的吸光度从 0.32 显著提升至 0.55, 同时相对标准偏差 (RSD) 从 4.2% 降低至 1.8%, 说明该方法不仅灵敏度高, 重复性也非常良好。

(三) 改性剂用量优化及影响

通过系统优化, 确定混合改性剂中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (浓度为 5g/L) 与乙酰丙酮 (体积分数 10%) 的最佳用量比例为 1: 1, 添加体积为 $2 \mu\text{L}$ 时协同效果最优。若改性剂用量不足, 则无法完全抑制干扰, 影响分析准确性; 而用量过量则易导致背景吸收增强, 使最终测定结果偏高约 5%~8%。因此, 严格控制改性剂添加量对保证测定准确性非常关键。

五、准确性提升的综合技术方案

(一) 仪器参数优化组合

确立安捷伦 240ZAA 原子吸收光谱仪的最优分析工作条件: 选择特征吸收谱线 309.3 nm 作为检测波长, 灯电流设定为 8 mA, 选用全热解涂层石墨管以增强耐高温性与分析重现性, 同时配合塞曼背景校正技术有效扣除复杂背景干扰; 石墨炉升温程序设定包括四个阶段, 分别为干燥阶段 120℃ 保持 30 秒以彻底去除溶剂、灰化阶段 750℃ 维持 25 秒以分解有机物及消除部分基体干扰、原子化阶段迅速升温至 2500℃ 并保持 5 秒实现待测元素高效原子化, 最后为高温净化阶段 2700℃ 持续 3 秒以清除残留, 确保石墨管清洁。

(二) 基体干扰控制策略

采用“混合化学改性剂 + 优化灰化温度”的双重干扰控制策略: 通过加入 2 μ L 的 $K_2Cr_2O_7$ -乙酰丙酮混合溶液作为改性剂, 有效稳定目标元素并抑制基体效应, 同时将灰化温度提高至 750℃, 可显著消除约 90% 以上的氯离子干扰。针对高铁基质样品 (铁浓度 > 100 μ g/L), 额外添加 1% 盐酸羟胺溶液将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 降低其在 370 nm 附近的背景吸收影响, 并通过光谱校正方法扣除其对测定信号的贡献。

(三) 全流程质量控制体系

校准与准确性验证: 绘制标准曲线时, 其浓度范围应覆盖 10~60 μ g/L, 确保实际样品浓度处于线性良好的区间 (要求相关系数 $R^2 \geq 0.999$); 每分析 20 个样品后插入中间浓度标准溶液进行再校准, 以监控仪器信号漂移, 控制其误差在 3% 以内。

空白与回收率质控: 使用 0.5% 稀硝酸作为试剂空白, 要求其吸光度值低于 0.005, 以评估试剂及环境本底; 通过加标回收实验系统评估方法准确度, 加标浓度水平为样品自身浓度的 0.5~2 倍, 要求回收率结果严格控制在 95%~110% 范围内。

仪器维护与性能保障: 每日检测前对石墨管及自动进样针进行清洁维护, 每周执行一次波长校准与光学强度检查, 每月定期更换雾化器及高纯气体过滤器, 以保证仪器持续处于最佳工作状态。

六、方法验证与应用

(一) 方法性能指标

在最优条件下, 方法检出限为 1.2 μ g/L (以 3 倍空白标准偏差计算), 定量限为 4.0 μ g/L; 对 0.05、0.10、

0.20mg/L 三个浓度水平的标准样品进行测定, RSD 分别为 3.8%、2.5%、1.9%; 实际水样加标回收率介于 95.3%~108.7%, 满足检测方法的精密度与准确性要求。

(二) 实际样品检测应用

对 20 份生活饮用水样品进行检测, 铝含量范围为 12.5~86.3 μ g/L, 均低于 0.2mg/L 的国家标准限值。其中水厂出厂水铝含量显著低于管网末梢水, 表明管道腐蚀可能导致铝含量升高。检测结果与电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 对比, 相对偏差 < 5%, 证实方法的可靠性。

七、结论与展望

(一) 研究结论

安捷伦 240ZAA 原子吸收分光光度计测定饮用水中铝的准确性受仪器参数、基体干扰及前处理条件综合影响, 其中灯电流、石墨管类型与背景校正方式是关键仪器参数。

$K_2Cr_2O_7$ -乙酰丙酮混合基体改性剂通过协同抑制碳化物生成与络合铝离子, 显著优于单一改性剂, 可使干扰抑制率提升至 85% 以上。

构建的“参数优化 - 改性剂控制 - 质量验证”技术方案, 实现检出限 1.2 μ g/L、回收率 95.3%~108.7% 的优异性能, 适用于生活饮用水中痕量铝的精准测定。

(二) 展望

未来可进一步研究微波辅助消解与基体改性剂的联合应用, 以应对高难度饮用水样品的检测需求; 同时探索与自动进样器适配的在线改性剂添加系统, 提升检测效率与自动化水平, 为饮用水安全监测提供更高效的技术支撑。

[参考文献]

- [1] 李宗来, 龚道孝, 赵素丽, 等. 采用安捷伦车载 5975T LTMGC/MSD 系统对供水过程水样中挥发性有机化合物 (VOC) 进行现场检测[J]. 环境化学, 2014, 33 (05): 865-867.
- [2] Naegle E. 利用安捷伦 1200 在线 SPE 结合三重四极杆质谱定量分析饮用水中痕量除草剂[J]. 环境化学, 2013, 32 (05): 908-911.
- [3] 载有安捷伦车载式气质联用仪的移动检测车奔赴地震灾区[J]. 生命科学仪器, 2013, 11 (Z1): 78.
- [4] 水中高氯酸盐检测新方法问世[J]. 食品科学, 2004, (11): 157.
- [5] 陈登云, Tye Christopher. ICP-MS 技术及其应用[J]. 现代仪器, 2001, (04): 8-11+38.