



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113686827 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 22

(21) 申请号 202110980490.6

(22) 申请日 2019.03.25

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113686827 A

(43) 申请公布日 2021.11.23

(66) 本国优先权数据  
201811270818.X 2018.10.29 CN

(62) 分案原申请数据  
201910227203.7 2019.03.25

(73) 专利权人 重庆民泰新农业科技发展集团有  
限公司  
地址 400063 重庆市南岸区鸡冠石石龙工  
业园区民泰路

(72) 发明人 杨梅

(74) 专利代理机构 北京市万慧达律师事务所  
11111

专利代理师 史雅琪

(51) Int.Cl.  
G01N 21/64 (2006.01)  
G01N 21/01 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 202583068 U, 2012.12.05  
CN 203231971 U, 2013.10.09

审查员 辛欣

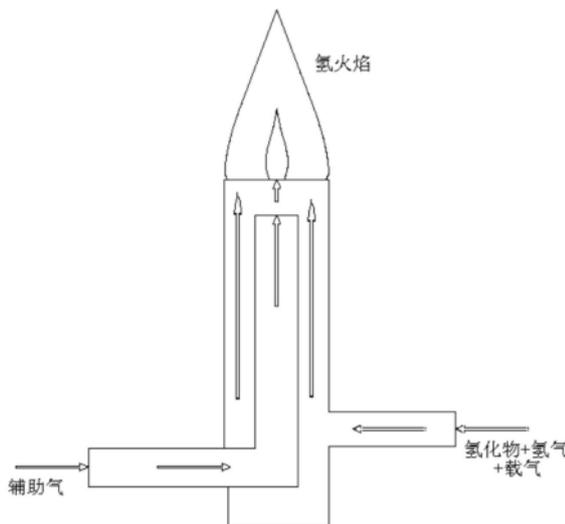
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

## (54) 发明名称

氢化物发生原子荧光分析系统

## (57) 摘要

本发明公开了一种氢化物发生原子荧光分析系统,包括进样系统、气液分离器、原子化器以及惰性气体产生装置,在所述气液分离器中进行还原反应产生混合气体,所述混合气体通过载气载带进入所述原子化器,所述原子化器包括内管和套装于所述内管外侧的外管,其特征在于,所述气液分离器的气体出口管与所述外管连通,所述惰性气体产生装置与所述内管连通。本发明利用原有石英炉实施外管进样,氢火焰极易点燃,检测灵敏度提高,是原子荧光分析技术的创新。



1. 一种氢化物发生原子荧光分析系统,包括进样系统、气液分离器、原子化器以及惰性气体产生装置,在所述气液分离器中进行还原反应产生混合气体,所述混合气体通过载气载带进入所述原子化器,所述原子化器包括内管和套装于所述内管外侧的外管,其特征在于,

所述气液分离器的气体出口管与所述外管连通,所述惰性气体产生装置与所述内管连通;所述混合气体包括待测元素氢化物以及氢气。

2. 根据权利要求1所述的原子荧光分析系统,其特征在于,所述惰性气体为氩气;所述惰性气体产生装置为氩气瓶。

3. 根据权利要求1所述的原子荧光分析系统,其特征在于,载带所述混合气体进入所述原子化器外管的载气流量为1000-1200ml/min。

4. 根据权利要求1所述的原子荧光分析系统,其特征在于,引入所述原子化器内管的惰性气体流量为400-600ml/min。

5. 根据权利要求1所述的原子荧光分析系统,其特征在于,所述待测元素为As、Hg、Se、Pb或Cd。

6. 根据权利要求1所述的原子荧光分析系统,其特征在于,所述载气为惰性气体。

7. 根据权利要求1所述的原子荧光分析系统,其特征在于,所述载气为氩气。

## 氢化物发生原子荧光分析系统

[0001] 本申请为分案申请,母案申请号为201910227203.7,申请日为2019年03月25日,优先权号201811270818.X,优先权日为2018年10月29日,发明名称为:外管进样的原子荧光分析方法。

### 技术领域

[0002] 本发明属于分析化学领域,涉及原子荧光分析。它改变了原子荧光分析中原子化器传统的进样模式及相应技术,具体涉及对原有原子荧光分析方法中进样方法的改进。

### 背景技术

[0003] 原子荧光分析已广泛用于痕量As、Sb、Bi、Hg、Se等元素的测定。基本原理是,在酸性介质(通常为盐酸)中待测元素的离子与强还原剂(通常为硼氢化钾或硼氢化钠)作用,被还原成气态氢化物或原子,同时产生大量氢气。氢化物分子在高温氢火焰中解离成基态原子,并被激发光源特定频率的辐射所激发至高能状态,由于高能级极不稳定,激发态原子在去激发过程中以光辐射的形式发射出特征波长的荧光。荧光强度与待测元素的浓度相关,通过检测器(通常为光电倍增管)测定其荧光信号强度得到被测元素的浓度。

[0004] 根据以上原理设计的原子荧光分析装置(也称原子荧光仪、原子荧光光度计)主要包括输液系统、蒸气发生系统(或称反应器)、原子化器、激发光源及检测系统几部分。试液和还原剂通过输液系统传送、并被载液(也称载流)载带送入反应器中发生化学反应,生成气态氢化物分子及氢气,在载气(通常为氩气)的载带下进入原子化器。

[0005] 氢化物的原子化依赖氢火焰的高温,原子化过程借鉴原子化器中的石英炉完成。参见图1所示,通常石英炉为套管形式,包括中心管(内管)和外管,一直以来载气(氩气)载带氢化物及氢气从深入石英炉内部的中心管引出,屏蔽气(氩气)从外管输入,中心管引出的氢化物在点燃的氢火焰中原子化(屏蔽气氩气保护)。通常用小流量载气(Ar气)载带方可获得稳定而细长的氢火焰,用于点燃氢气的炉丝位于外管管口,由于石英炉中心管管口位于石英炉内部,离石英炉外管管口有一定距离,常常无法点燃氢火焰,对反应中生成氢气少的元素尤其如此。这成为原子荧光仪用以测定这些元素的障碍。

### 发明内容

[0006] 本发明目的在于提供一种氢化物发生原子荧光分析系统,以有效解决原子荧光分析中的上述问题。

[0007] 本发明的氢化物发生原子荧光分析系统,包括进样系统、气液分离器、原子化器以及惰性气体产生装置,在所述气液分离器中进行还原反应产生混合气体,所述混合气体通过载气载带进入所述原子化器,所述原子化器包括内管和套装于所述内管外侧的外管,其特征在于,所述气液分离器的气体出口管与所述外管连通,所述惰性气体产生装置与所述内管连通。

[0008] 优选地,所述混合气体包括待测元素氢化物以及氢气。

- [0009] 优选地,所述惰性气体为氩气。
- [0010] 优选地,载带所述混合气体进入所述原子化器外管的载气流量为1000-1200ml/min。
- [0011] 优选地,引入所述原子化器内管的惰性气体流量为400-600ml/min。
- [0012] 优选地,所述待测元素为As、Hg、Se、Pb或Cd。
- [0013] 优选地,所述载气为惰性气体。优选地,所述载气为氩气。
- [0014] 采用以上方案,本发明在原子荧光分析过程不改变原有原子化器的结构,利用原型石英炉实施外管进样,克服了内管进样的缺陷,氢气被位于外管管口的炉丝加热,氢火焰极易点燃,形成的氢火焰形体大且稳定,测定灵敏度得到明显提高。实验证明,本发明外管进样的方式,特别适用于产生氢气少的元素,解决了之前原子荧光检测中的难题。
- [0015] 以下结合附图和实施例对本发明做详细说明。

### 附图说明

- [0016] 图1为原子荧光分析中石英炉原有进样方式的示意图;
- [0017] 图2为原子荧光分析中本发明外管进样方式的示意图;
- [0018] 图3为实施例1用本发明外管进样的原子荧光分析方法测定Cd的峰值曲线(A幅,荧光值-时间)和Cd的0.1-0.5ng/mL标准曲线(B幅,荧光值-浓度);
- [0019] 图4为实施例2用本发明外管进样的原子荧光分析方法同时测定Hg/As的峰值曲线(A幅,荧光值-时间)和Hg的0.1-0.5ng/mlHg和As的10-50ng/mlAs混合液的标准曲线(B幅,荧光值-浓度)。
- [0020] 图5为实施例1用本发明外管进样的原子荧光分析方法测定Pb的峰值曲线(A幅,荧光值-时间)和Pb的2-10ng/mL标准曲线(B幅,荧光值-浓度)。

### 具体实施方式

- [0021] 本发明公开一种外管进样的原子荧光分析方法。参见图2所示并与图1比较,该方法将原来连接石英炉内管的载气(氩气)载带的氢化物及氢气混合气(气液分离器中产生的)改接在外管上,同时将外管的屏蔽气(Ar气)管改接在内管上作为辅助气;另一方面,将载带混合气的载气(也为Ar气)流量增加至1000-1200ml/min,将屏蔽气流量(Ar气量)从原有方式的1000ml/min降低至400-600ml/min,某些元素甚至不通入辅助气(即0ml/min)也能测定。
- [0022] 本发明外管进样方式,改变了原子荧光法历来由内管引入氢化物(或Hg原子)的模式。其机理是:化学还原反应产生的气态原子或分子及氢气,随载气Ar气载带从石英炉的外管引入,待测元素氢化物(或汞原子)和氢气混合气沿石英炉外管内壁上升,氢气在石英炉管口立即遇热被点燃,氢化物在Ar气氛围中氢氧焰高温作用下被解离。而进入内管的辅助气(通常为氩气)将氢火焰向上拉升,所形成的氢焰形体比内管进样大许多,参见图2所示。
- [0023] 利用这种进样方式结合原有的原子荧光分析过程,已成功用于多种样品中As、Hg、Se、Pb和Cd的测定,提高了原子荧光法测定的灵敏度,同时也解决了原子荧光分析测定痕量Pb等元素的难题。
- [0024] 检测中能利用已有的原子荧光仪,原子荧光仪包括进样系统、气液分离器、原子化

器、激发光源和检测器,利用该原子荧光仪检测实例的具体操作为:

[0025] 操作1.将气液分离器的气体出口支管(氢化物、氢气及载气混合气)接入原子化器石英炉外管,同时将辅助气(Ar气)与石英炉内管连接;

[0026] 操作2.接通原子荧光仪电源,在桌面系统的设置页选择单道或双道,确认测试所需条件,点亮待测元素激发光源并预热5-10分钟;

[0027] 操作3.打开载气和辅助气(可均为Ar气)钢瓶阀门,按设定调节各自气压和流量,并打开原子化器的排风装置,接通电炉丝电源;

[0028] 操作4.启动进样系统进样,气液分离器完成还原反应后,石英炉的加热炉丝、激发光源和检测器工作,获得试液中待测元素的荧光信号值;荧光信号的峰值曲线(荧光值-时间)可同步生成;

[0029] 操作4.分别获得标准系列溶液中待测元素的荧光信号值,并制作荧光值—浓度标准曲线;测定样品溶液中待测元素的荧光信号值,从标准曲线得到样品溶液中待测元素的浓度,输入相关参数后计算出样品中被测元素的含量。

[0030] 以上方法可测定单一元素,也可同时测定两个或以上元素。测定多元素时,配制同时含有各元素的(各元素浓度可以不相同)的标准混合溶液,一次进样并同步使用各元素对应的激发光作用样品,分别获得不同元素的荧光信号值,根据对应元素的标准曲线得到该试样中该待测元素的含量。

[0031] 以下结合具体实施例进一步说明本发明,实施例中所列内容为示例而非对本发明的限制。实施例中试剂浓度“%”表示为质量百分浓度。

[0032] 实施例1: Cd的分析

[0033] 测试样本: 大米、黄豆

[0034] 镉标准曲线的制作:先配制10ng/ml镉标准溶液(现配),然后分别取此标准溶液0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5ml于50ml塑料定量瓶中,于每个溶液中各加入浓度为50%的HCl溶液4ml,5%硫脲5ml,用水稀释至刻度,此标准系列溶液的浓度为0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5ng/ml Cd。摇匀后按操作过程测定空白和标准系列溶液的荧光信号,制作标准曲线(见图3B幅,标准曲线的斜率超过4000/ng/ml。A幅为Cd的峰值曲线)。操作中载气和辅助气均为Ar气,控制作为载气的氩气(外管)流量1000-1200ml/min,关闭内管作为辅助气的氩气(流量为0ml/min)。

[0035] 试液的制备和测定:称取大米或黄豆样本0.1-0.2g,置于50ml塑料定量瓶中,各加入浓度为50%的HCl4ml,5%硫脲5ml,振摇5-10min后,用水稀释至刻度,摇匀后将样本溶液作为试液按与标准曲线测定中相同的操作测定样本溶液的荧光信号,从标准曲线中获得Cd的浓度并换算为在样本中的含量。食品样品中Cd的测定结果见表1。

[0036] 表1. 大米及黄豆粉中Cd的测试结果 (ng/g)

编号	GSS-1 (大米)		GSS-21 (大米)		GSS-4(黄豆)
[0037] 称样量 G/g	0.1172	0.2265	0.0915	0.2170	0.1022

	荧光强度	1955	1889	285	308	153
	浓度 ng/ml	0.201	0.200	0.033	0.035	0.020
[0038]	体积分数	50	100	50	100	50
	测定值 ng/g	86	88	18	16	10
	推荐值 ng/g	87±5	87±5	18±2	18±2	11

[0039] 从表中数据可以看出,称样量(G)虽相差很大,使用外管进样的原子荧光分析能快速测定大米等食品中的镉,测得样本中Cd的含量和推荐值吻合。

[0040] 实施例2:Hg/As同时测定

[0041] 测试样本:土壤

[0042] 由于土壤中As的含量远高于Hg,现有的原子荧光仪一直不能同时测定这种样品中的Hg和As。本实施例以外管进样原子荧光检测技术实现同一样品中Hg和As两种元素的同时检测。

[0043] 标准曲线的制作:预先配制含500ng/mlAs和5ng/mlHg的混合标准溶液。分别取此标准溶液0、1、2、3、4、5ml于50ml塑料定量瓶中,各加5%Vc—5%硫脲溶液5ml,浓度为50%的HCl10ml,用水稀释至刻度,所得系列标准溶液中的Hg浓度为0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5ng/ml,As浓度为0、10、20、30、40、50ng/ml。

[0044] 选择双道模式(分别装有对应Hg和As的激发光源),按上述操作过程同时测定空白和标准系列溶液中Hg和As的荧光信号,分别制作混合标准液的0.1-0.5ng/mlHg和10-50ng/mlAs标准曲线。图4的A幅为Hg/As的峰值曲线,图4的B幅为混合标准溶液Hg和As的标准曲线(标准曲线的信号根据谱图面积计算,且已减去空白面积)。操作中载气和辅助气均为Ar气,控制作为载气的氩气(外管)流量1000-1200ml/min,控制作为辅助气的氩气(内管)流量400-600ml/min。

[0045] 试液的制备和测定:土壤样本0.1-0.2g,置于50ml塑料定量瓶中,加5%Vc—5%硫脲溶液5ml,加浓度为50%的HCl10ml,用水稀释至刻度,摇匀后将样本溶液作为试液按按与标准曲线测定中相同的操作同时测定样本溶液Hg和As的荧光信号,依据各自的标准曲线获得对应元素的浓度从而计算出各自在样本中的含量。测定结果见表2。

[0046] 表2. 土壤Hg/As同时测定结果

样品编号	称样量 G/g	推荐值		测定值	
		Hg ng/g	As $\mu\text{g/g}$	Hg ng/g	As $\mu\text{g/g}$
GSS-2	0.1279	15 $\pm$ 3	13.7 $\pm$ 1.2	18	13.1
GSS-3	0.1205	60 $\pm$ 4	4.4 $\pm$ 0.6	59	3.8
GSS-7	0.1230	61 $\pm$ 6	4.8 $\pm$ 1.3	64	3.4
GSS-8	0.1438	17 $\pm$ 3	12.7 $\pm$ 1.1	15	11.5
GSS-25	0.1256	43 $\pm$ 3	12.9 $\pm$ 0.5	42	11.7
GSS-2	0.1087	30 $\pm$ 3	8.90 $\pm$ 0.5	33	8.4

[0047] 数据表明,采用本方法和装置解决了同时测定土壤中的Hg和As的困难。同时也看出,6个样本(标准样品)中的Hg含量虽相差较大,但测试结果均与推荐值相符,说明本原子荧光分析方法准确性高。且本实施例两种元素共存在试液中,取样一次完成,双道检测系统的检测也一次完成,整个测试过程快速。

[0049] 实施例3:Pb的分析

[0050] 测试样本:化学试剂氯化钙和氢氧化钙

[0051] 铅标准曲线的制作:先配制100ng/ml铅标准溶液,然后分别取此标准溶液0、1、2、3、4、5ml于50ml塑料定量瓶中,于每个溶液中各加入浓度为50%的HCl溶液10ml,5%硫脲5ml,用水稀释至刻度,此标准系列溶液的浓度为0、2、4、6、8、10ng/ml Pb。摇匀后按操作过程测定空白和标准系列溶液的荧光信号,制作标准曲线(见图5B幅,A幅为Pb的峰值曲线)。操作中载气和辅助气均为Ar气,控制作为载气的氩气(外管)流量1000-1200ml/min,控制作为辅助气的氩气(内管)流量400-600ml/min。

[0052] 试液的制备和测定:称取化学试剂样本0.2-0.3g,经溶解后转入50ml塑料定量瓶中,各加入浓度为50%的HCl 10ml,5%硫脲5ml,振摇5-10min后,用水稀释至刻度,摇匀后将样本溶液作为试液按与标准曲线测定中相同的操作测定样本溶液的荧光信号,从标准曲线中获得Pb的浓度并换算为在样本中的含量。化学试剂中Pb的测定结果见表3。

[0053] 表3.氯化钙、氢氧化钙中Pb的测定结果 (ng/g)

样品名称	氯化钙		氢氧化钙	
原样号	Y-1244	Y-1095	Y-127	Y-1243
称样量/g	0.2337	0.2062	0.2369	0.2122
制备体积/ml	10	10	10	10
浓度/ng/ml	4.08	3.07	5.91	5.79
含量/ $\mu\text{g/g}$	0.17	0.15	0.25	0.27

[0056] 原有的原子荧光分析在Pb的测定中需要非常严格的控制酸度在2%,否则测不出

荧光信号,然而经过前处理后的试液很难达到这个要求,况且2%酸度的试液在还原反应后产生的氢气量较少而难以点火。本实施例使用外管进样同时加大载气流量的方式,氢火焰易于点燃,对10%酸度的试液中的Pb进行原子荧光分析,能形成明显的Pb峰值曲线(参见图5之B幅),提高检测灵敏度,实现对Pb的测定。

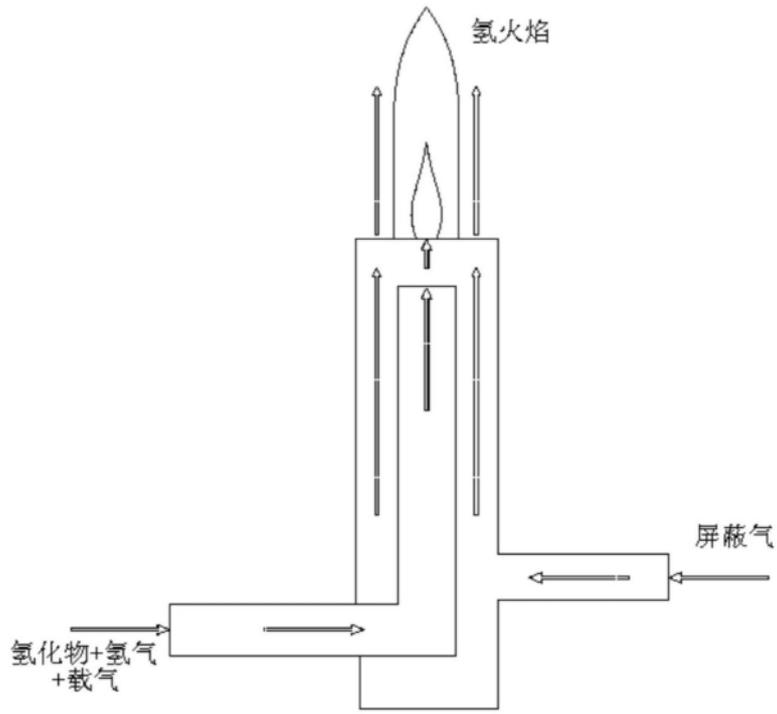


图1

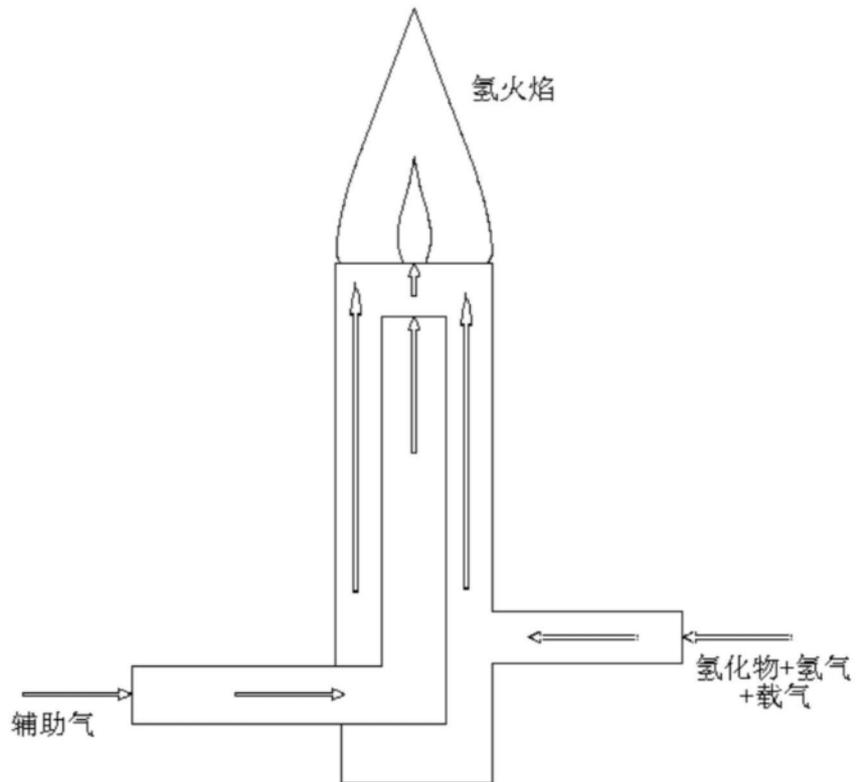


图2

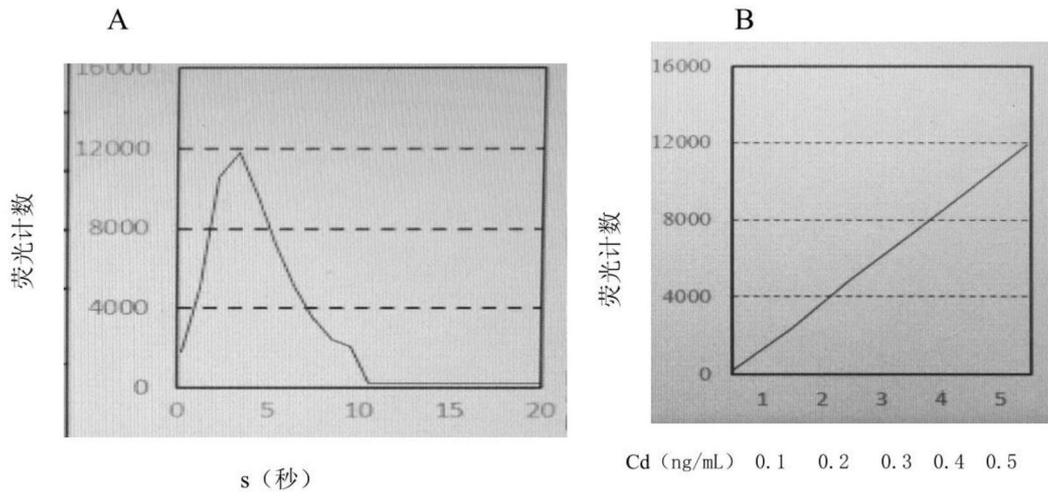


图3

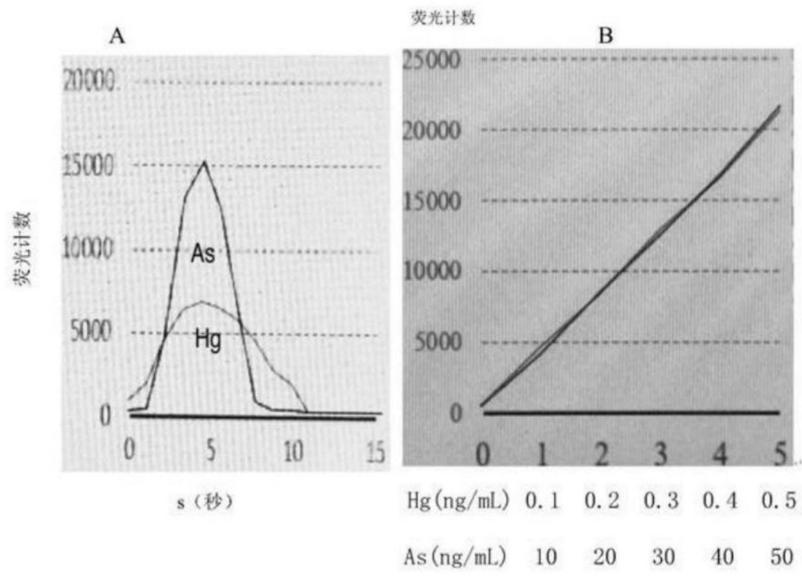


图4

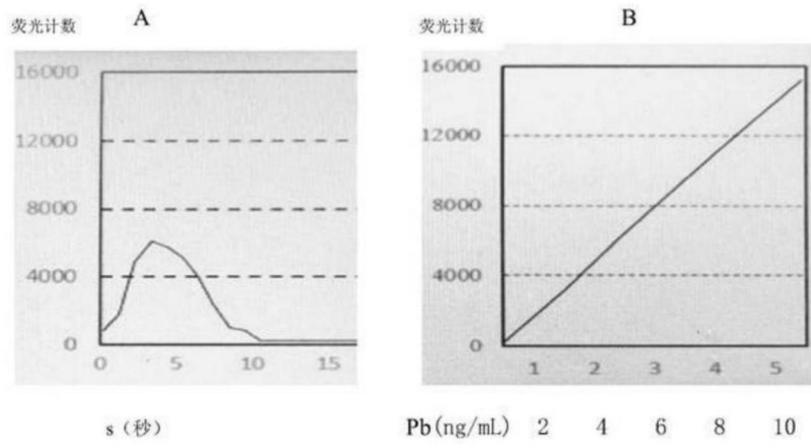


图5