

无火焰原子吸收操作手册

陈震阳 · 编译

北京市劳动卫生职业病防治研究所
化学研究室

1986.11.

原子吸收光谱分析问世只不过二、三十年的历史，六十年代初开始到现在，发展非常迅速。由开始的火焰法到无火焰法、由非吸收线背景校正到用氘灯、塞曼效应、到自吸收校正。仪器越来越复杂，然而操作越来越简单，尤其是专用计算机及自动进样装置的配置，使仪器趋向无人化，一个人管几台仪器。

但要分析好样品，必须把握好各个环节，才能避免分析结果不致错误。无火焰原子吸收法在卫生部门的使用尚不普遍，不少人尚处于陌生阶段，经验更谈不上。现根据日本日立公司原子吸收分析手册编译而成一本比较简单、实用的小册子，供一般分析工作者参阅。这里没有什么深奥理论及计算推导，都是在工作实际遇到的问题，提醒注意，因此是一本原子吸收操作指南。

对刘若曼同志、郭金兰同志帮助整理，在此表示谢意。

编译者 1985.10

第一章

- 一、空心阴极灯..... (1)
- 二、灯电流..... (1)
- 三、灯的热稳定时间..... (3)
- 四、狭缝宽度..... (5)
- 五、分析波长的选择..... (10)
- 六、石墨管的选取..... (16)
- 七、载气流速..... (21)
- 八、进样体积..... (23)
- 九、记录仪的响应速度..... (24)
- 十、标准线的范围..... (25)

第二章 石墨管温度的设定..... (28)

- 一、干燥阶段..... (28)
- 二、灰化阶段..... (35)
- 三、原子化阶段..... (49)
- 四、热除阶段..... (59)
- 五、载气..... (59)

第三章 实验及测量误差的防止..... (59)

- 一、环境条件..... (59)
- 二、分析用具的处理..... (60)
- 三、样品准备..... (62)

四、标准溶液.....	(68)
五、正确使用加液器.....	(70)
六、干扰.....	(75)
七、标准加入法.....	(89)
八、分析的上限和下限.....	(92)
九、分析准确度.....	(93)
十、测量误差的其他因素.....	(93)

第一章 分析条件的设立

为了获得正确的分析结果，有必要选择最优化工作条件。

一、空心阴极灯：

装灯时应注意如下几点：

a. 如果灯的窗口不干净，分析准确度自然会下降。窗口必须始终保持清洁。一些油脂类物质，对紫外区有吸收，容易附着在窗口，加热后又向灯下部垂流，使发射谱线改变，结果发光强度和吸收灵敏度都在改变，光能不稳。透镜也一样，必须用纱布经常掸净或蘸乙醚、乙醇（1：1）擦洗，但单色器上铝膜不能擦！否则导致严重损坏。

b. 灯的玻璃壁在点燃时，温度较高，必须当心。

c. 灯电流必须从小往大调，不能在高电流时直接插上或拨下灯座。

d. 空阴灯有单元素灯及复合灯，复合灯的噪声比单元素灯大。

e. 灯点着时不要振动，以免损坏。

二、灯电流

灯电流与灯寿命有关。一般是5000 mA小时， $\text{电流} \times \text{时间} = \text{寿命}$ ，灯的最大允许电流都标在灯上。

灯电流与原子吸收灵敏度（信噪比）有关。

a. 当灯电流加大，噪声会降低，但原子吸收灵敏度变坏，尤其是低挥发元素，如Cd、Zn，这是由于灯内原子自吸收的原因，灵敏度降低，而且稳定时间就要延长。对高温元素来说，如Fe，大电流反能提高信噪比。

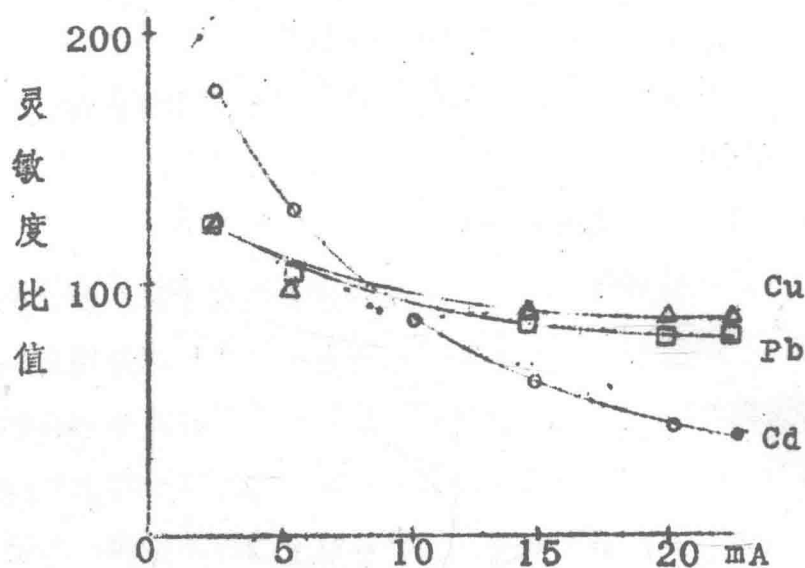


图 1—1 空心阴极灯电流与灵敏度
一般情况，灯电流越大，灵敏度越低。

b. 当灯电流在低的水平时，原子吸收灵敏度增多，但噪声因提高放大器电压而加大。

一般而言，低挥发性元素，应选低电流。

高挥发性元素，应选高电流较好些。

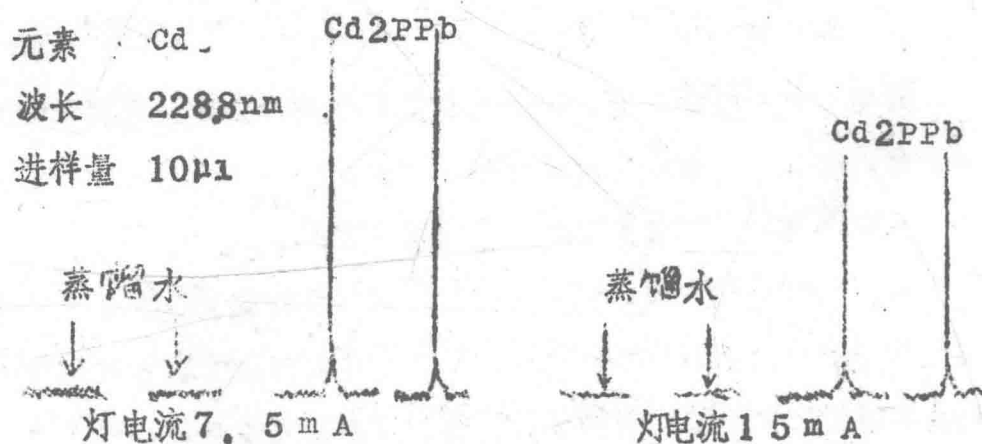


图 1—2 灯电流与灵敏度 (铜)

元素：Fe

波长：248.3nm Fe100PPb

进样量：10 μ l

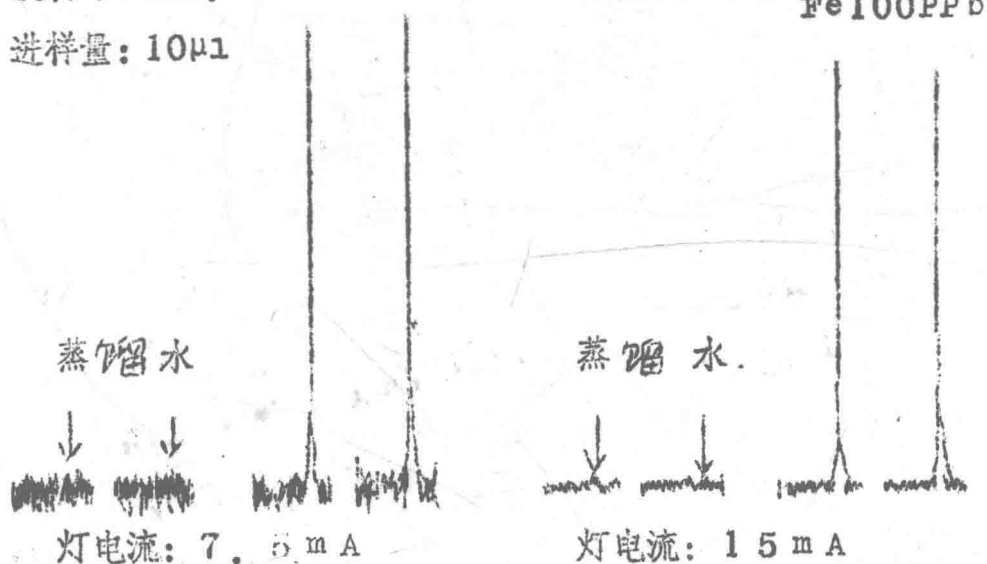


图 1—3 空心阴极灯电流与原子吸收灵敏度的关系 (铁)

有些元素如石墨炉温度高时，会有较大发射光影响其灵敏度，尤其在可见光范围内的谱线，则提高些灯电流为好。详见后面干扰章。

三、灯的热稳定时间：

一般大致 15 分钟达到平衡。

空阴灯的阴极由被测元素构成，在有直流负荷下，元素溅射出来，原子被激发，发射出特定谱线如图 1—4

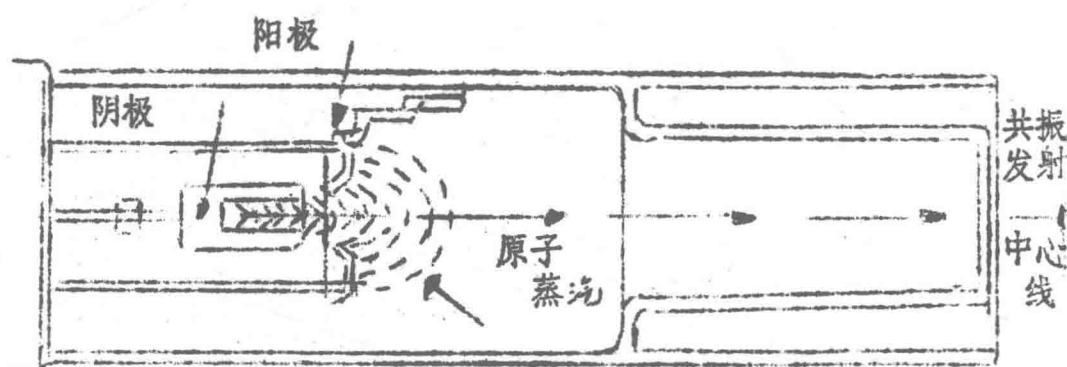


图 1—4 空心阴极灯的发射

此溅射出的原子蒸汽并不局限在阴极上，而在一定空间。当一束光穿过这原子空间时，被一部分处于基态的原子所吸收，而受激发。被激发的原子回到基态时，也发射共振线，但方向不规则。结果使发射的谱线降低。造成一个凹陷，此现象称为自吸收或自逆转。也就是说自己发射的谱线被自己吸收了。

灯在点亮的时候，开始只有一小部分原子发射，光强度低，原子数增大时，光也就加强，外围原子数增加，自吸收也增加，到一定程度就形成平衡，谱线强度也达到一定程度了。

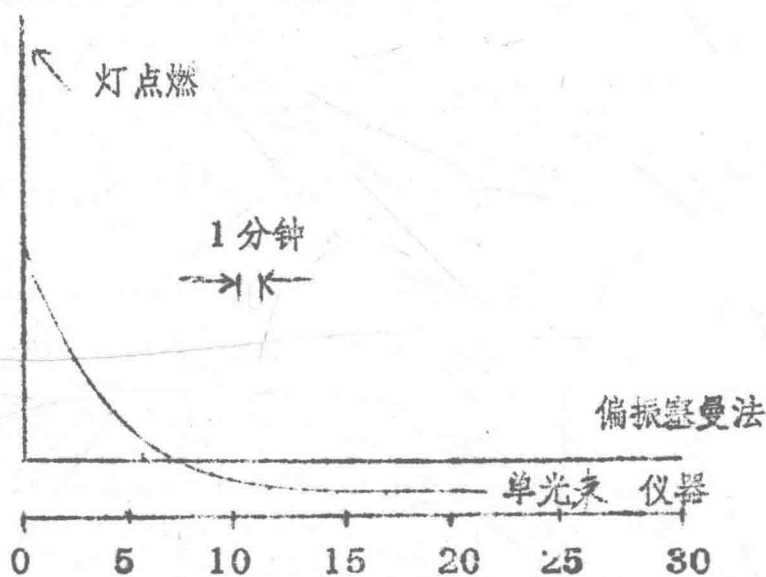


图1-5 单光束与双光束仪器稳定时间

图1—5中可以看到，单光束仪器在15分钟达到平衡。对Zeeman校正的仪器来说，它属双光束仪器，两条光取同一光源，波长也绝对相同，光路也一样，只有偏振不同的差别，一路作为参比，一路作为分析，而且参比光路与分析光路都通过相同的条件，所以光强度比单光束低。

仪器的灵敏度在灯刚点燃后的一段短时间内不一样，这无法用Zeeman方法来克服。

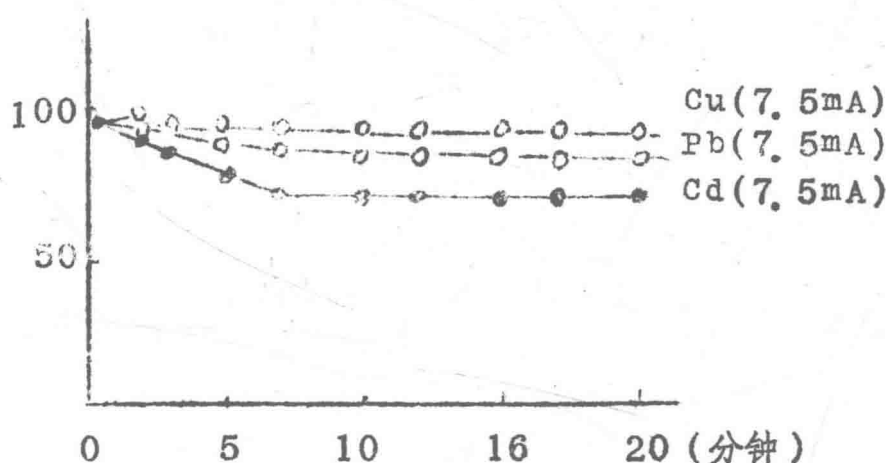


图1—6 灯点燃时间与灵敏度

图1—6说明有的元素与稳定时间关系较大，有的则较小，因此对Zeeman效应来说，灯稳定时间取决于不同元素。

要说明一点，如果灯在抽风口部位，灯的热平衡受到破坏，灯内原子蒸汽层不稳定，影响灵敏度，为此，灯的部位要盖好，不允许有温度的微小变动。就是整个仪器亦要避开窗户或空调的进风。

四、狭缝宽度

狭缝的作用是使两条谱线具有分开的能力与控制噪声，所以要选取适当，才能获得最好的信噪比。

如果邻近有吸收线，就必须用小的狭缝宽度，但狭缝太小，始必加大倍增管电压，那么噪声又会增加，信噪比降低；在此情况下，灯电流就要加大，因此，狭缝与分析灵敏度和线性情况有关，如果两谱线分不开，线性下降。

如果附近无相邻谱线，灵敏度与狭缝宽度关系不大，就可以选一个宽的狭缝。

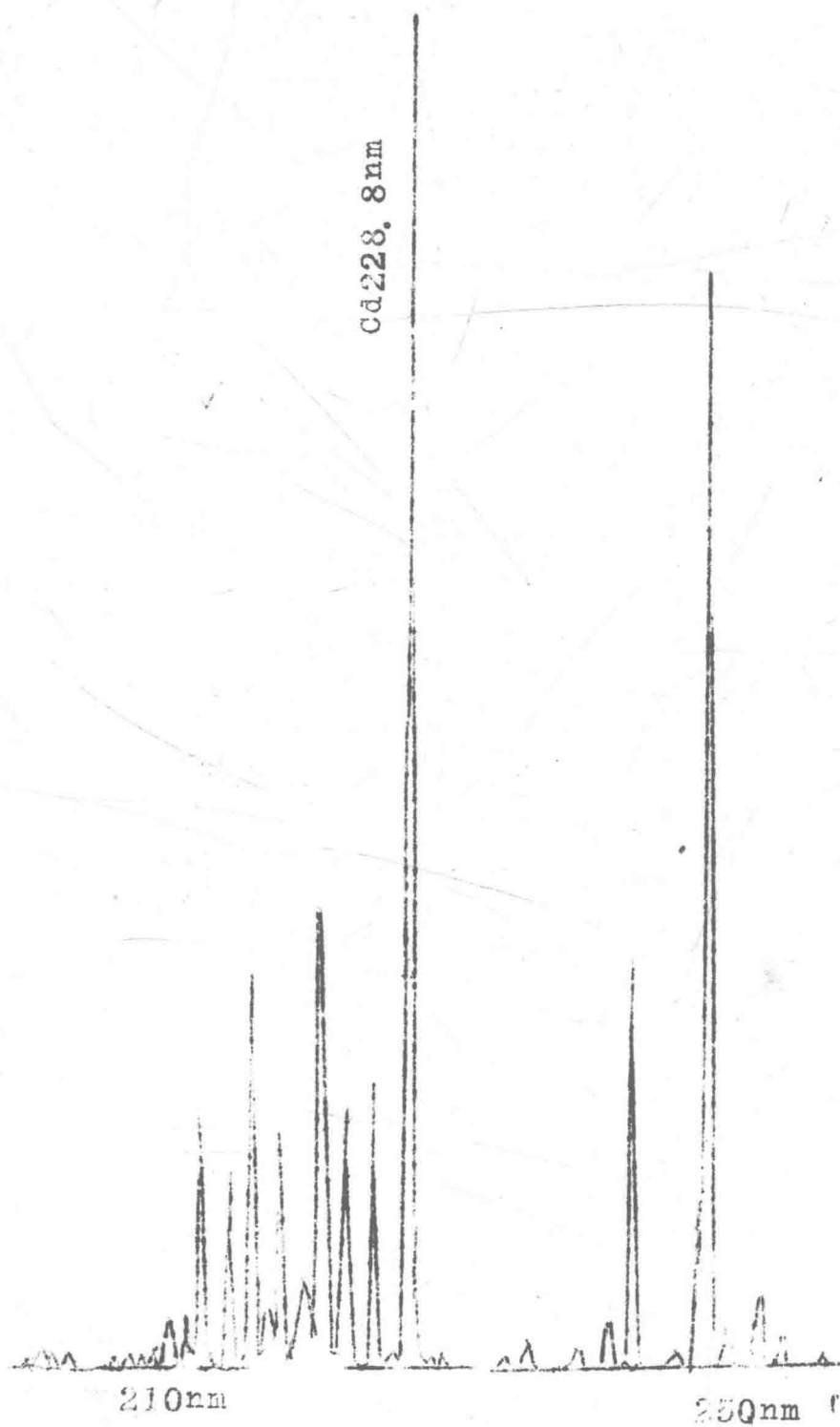


图 1—7 镉空心阴极灯发射的光谱线

图 1—7 是 Cd 的共振线，从 $210\text{ nm} \sim 250\text{ nm}$ ，在 228.8 周围一定宽度范围内无邻近谱线，可以选稍宽一点狭缝。

缝宽：0.05 0.1 0.2 2 nm

谱宽：0.1 0.2 0.4 4 nm

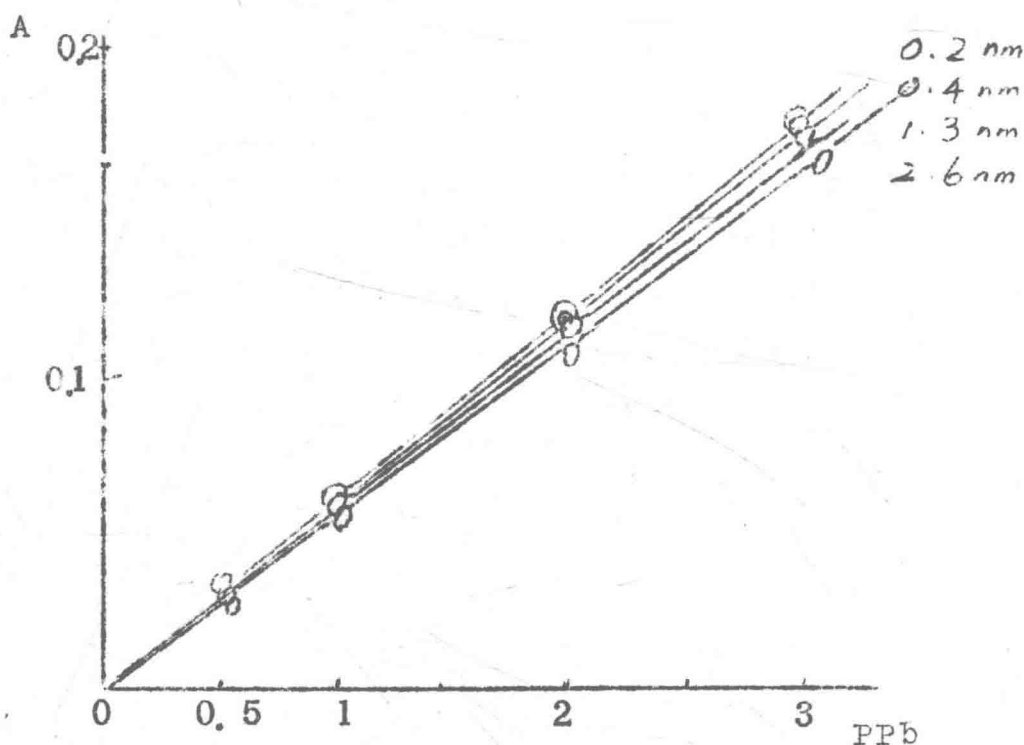


图 1—8 狭缝宽度对镉标准线的影响

图 1—8 是看 Cd 的标准曲线与狭缝宽度，从 $0.2\text{ nm} \sim 1.3\text{ nm}$ 对灵敏度没有影响。

对有些元素如 Fe、Ni、Co 灯发出的邻近谱线很密。

图 1—9 是一张 Fe 的谱线图，从 $220 \sim 280\text{ nm}$ ，分体很密，在 248.33 nm 旁边有很多邻近线，在此情况下，选取

就很重要。

248.3nm

248.8nm

252.3nm

220nm

250nm

280nm

~g~

图 1—9 铁空心阴极灯发射的光谱线

图 1—10 是 Fe 的灵敏度与狭缝宽度，明显地受狭缝宽度的影响。

复合灯的谱线较复杂，所以复合灯的噪声要大些，对狭缝的要求更重要。

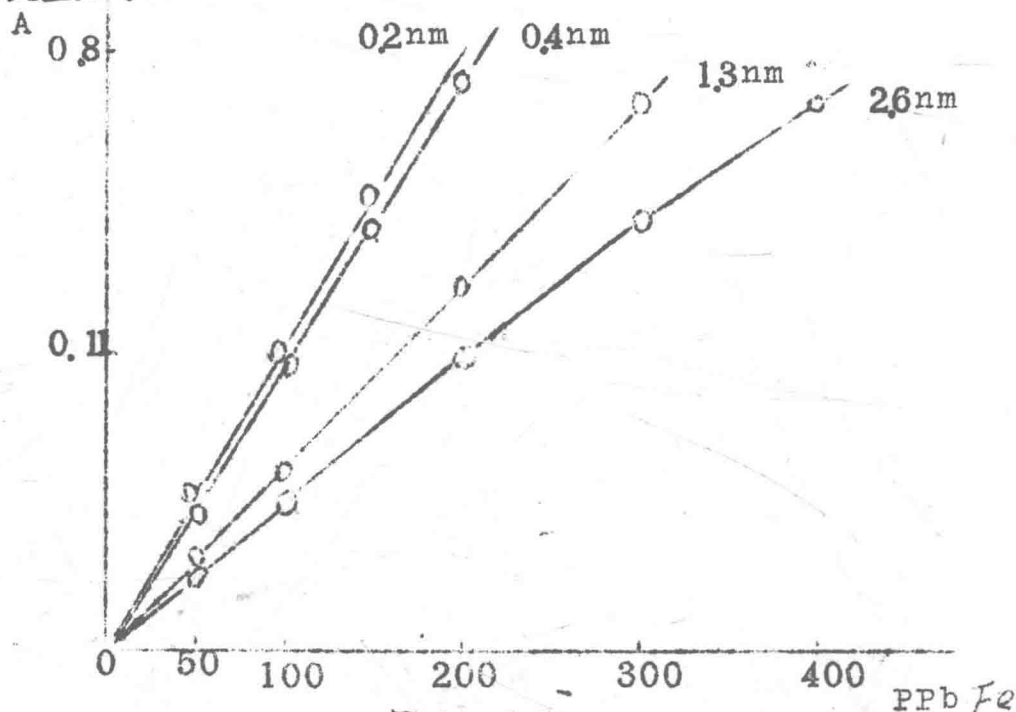


图 1—10

图 1—11 表示狭缝与噪声的关系；

再者准确度又与石墨管在高温下的发射有关，如钡的分析在 553.55 nm，属可见区，此区对高温元素发射影响颇大，要降低原子化温度及加大灯电流，减小狭缝来解决。

五、分析波长的选择：

空阴灯内的元素，以及其中所充的气体等，会发射出不少谱线来，在其中，只有某几条可被蒸汽态原子所吸收（基态原子），其

吸收程度（即其灵敏度）各不相同，原子吸收就要找一条最强吸收线。

元素：Fe

波长：248.3 nm

进样量：10 μ l

Fe 0.10 PPM

Fe 0.10 PPM

Fe 0.10 PPM

Fe 0.10 PPM

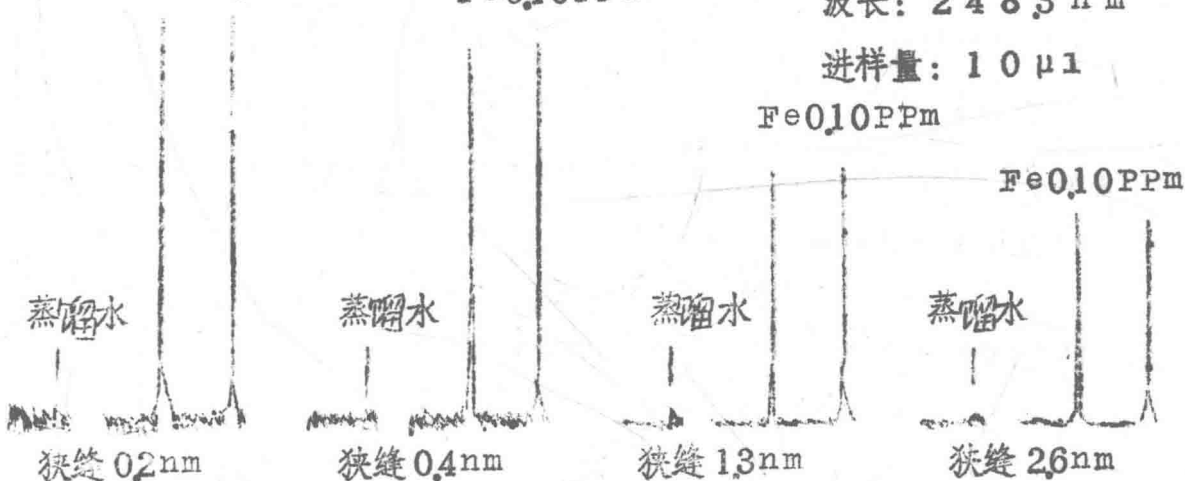


图 1—11 分析铁时狭缝宽度对噪声的影响

0 PPM Cu

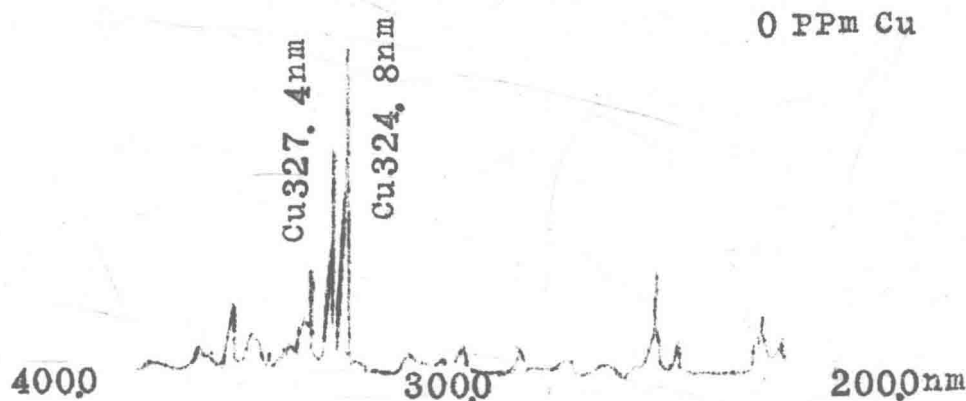


图 1—12 是 Cu 灯从 200~400 nm 发射的谱线
及能被基态原子吸收的谱线

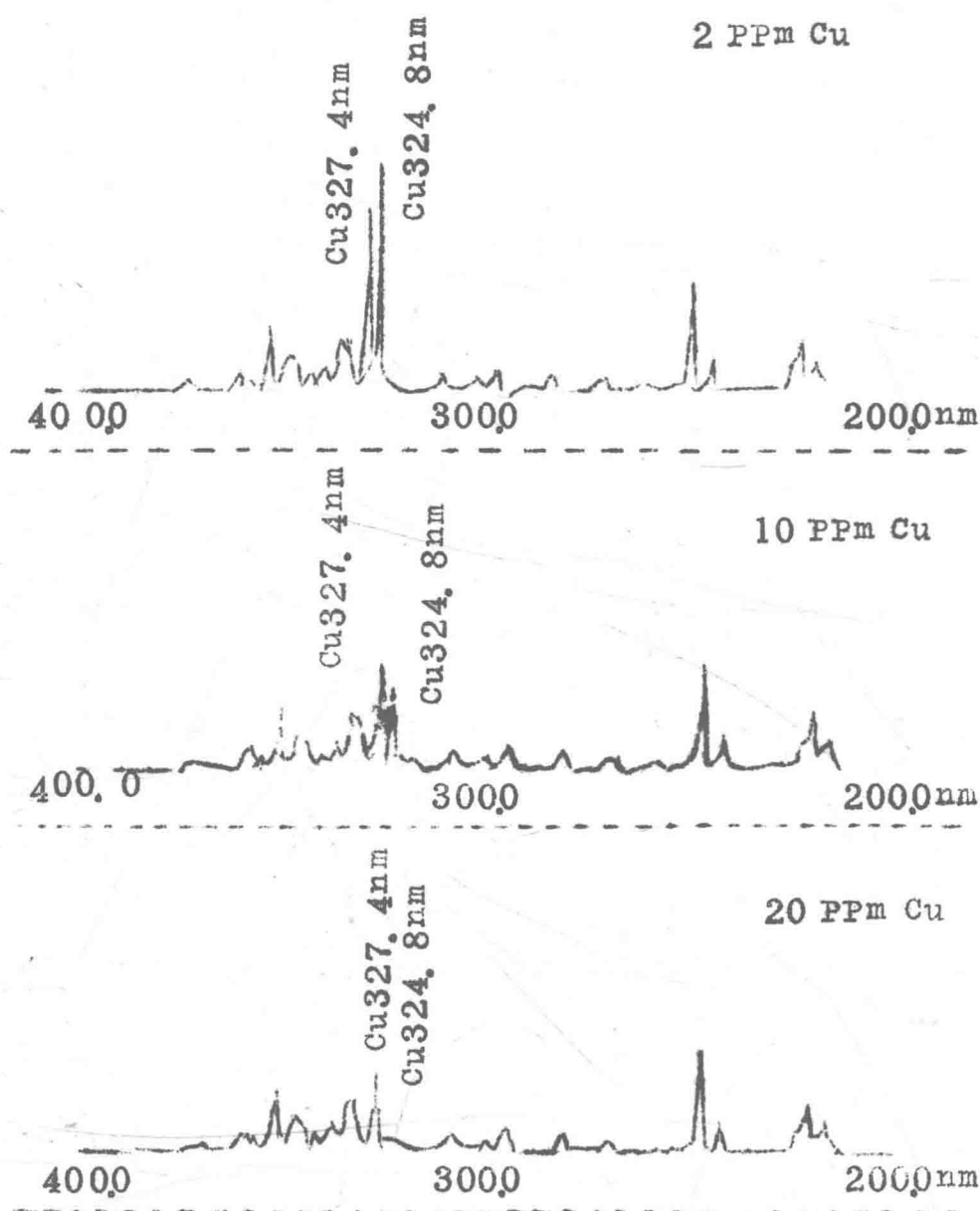


图 1--12 铜灯发射的光谱线的吸收情况

分别被2、10、20 PPM Cu吸收时的情况。

324.8 nm能被20 PPM Cu全部吸收，而327.4 nm在此浓度下仍未饱和，而其他成为非吸收线。

因此，最灵敏的线为324.8 nm，可作为分析线。

图1—13是Cu的标准曲线，324.8，327.4，249.2 nm与浓度的依赖关系。

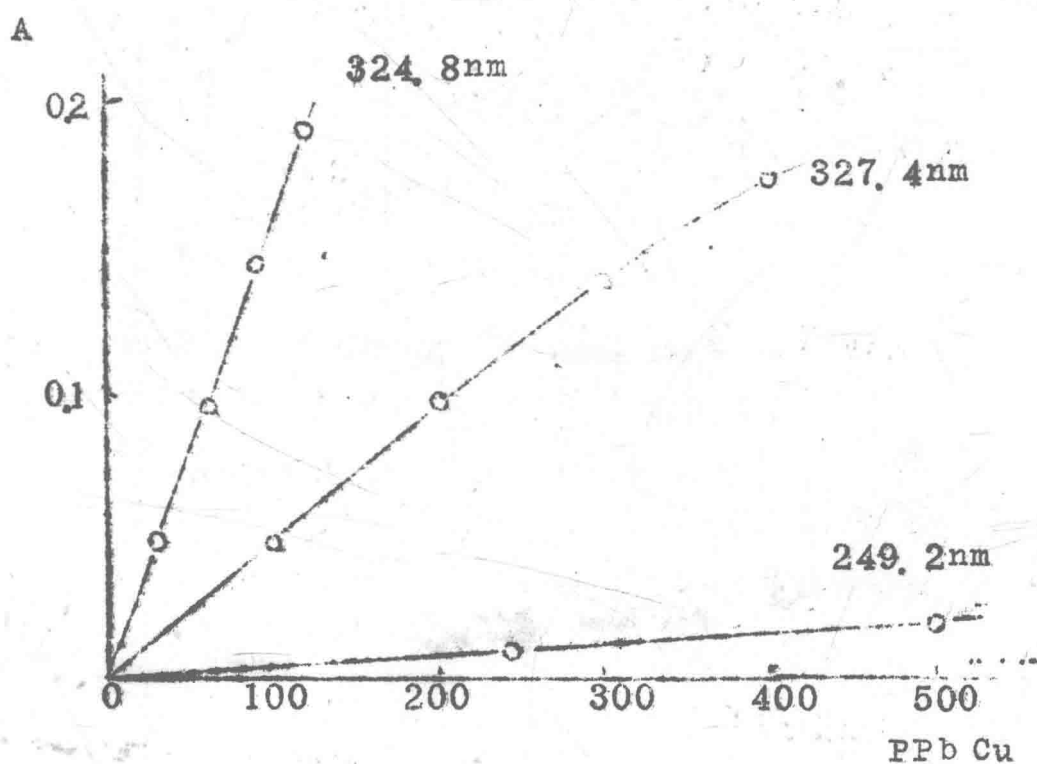


图1—13 几条共振线与铜标准（液）的关系

对于Ca、Cu这样谱线相对比较简单元素，吸收线就是光强最高的谱线，而对Fe、Co、Ni来说，就比较复杂，邻近线多，能量最大的线不一定是吸收线。

如果分析线超出紫外区，噪声会加大，信噪比严重变坏，在此