

原子光谱分析

ATMOSPHERIC PHYSICS LIBRARY COPY

1

北京大学出版社

原子光谱分析

第一期 1981年1月份

目 录

综 述

激光与光谱分析.....北京钢铁学院 钱振彭 (1)

原子吸收光谱分析最近的进展.....有色金属研究总院 吴廷照 (6)
刘纪琳

研究报告

基体改进效应用于石墨炉原子吸收测定血中铅...科学院环境化学研究所 孙汉文 (10)
单孝全
倪哲明

用氢化法对三、五价锑的原子吸收测定.....北京大学 严 杜 (13)
钒渣中氧化钙、氧化镁及氧化锰的原子吸收快速测定 李安模

.....钢铁研究总院 王文汝 (16)
朱一钧
李玉珍

石墨炉原子吸收法测定镍基及铁基高温合金中的铅、铈和镉
.....北京航空材料研究所 赵 祎 (19)
朱重庆

高频等离子体发射光谱法分析水中微量元素.....广东测试分析研究所 张济南 (24)
梁业成
黄素慧

工作简报

原子吸收光谱法测定铁矿石中的钠、钾.....矿冶研究总院 高介平 (28)

低酸度介质原子吸收法测定矿石中银.....河南地质局实验室 马重光 (29)

问题讨论

如何正确使用标准加入法.....有色金属研究总院 严慰章 (30)

仪器装置

氧气屏蔽空气-液化石油气火焰在原子吸收分析中的应用

——燃烧器的设计及其初步应用.....矿冶研究总院 于家翘 (31)

会议消息..... (36)

ZM-1 型塞曼效应原子吸收分光光度计鉴定会在北京召开

ZKG-1型自动空心阴极光源鉴定会在北京召开

澳大利亚Varian-Techtron公司在北京举办技术座谈会

全国冶金系统首届激光显微光谱分析交流会在昆明举行

冶金分析原子吸收情报网会议在上海召开

7501型光电光谱仪鉴定会在北京召开

新书介绍

《原子光谱分析进展》 第一卷简介..... (39)

原子光谱分析文献题录索引..... (40)

本期内容英文题录..... (45)

激光与光谱分析*

钱 振 彭

(北京钢铁学院)

激光显微光谱分析是发射光谱分析内的一种专门技术。对解决某些任务有独到之处。例如,在地质勘探中,采集到矿石后,从上面剥离一个小颗粒;要判断是什么东西,用激光显微光谱分析,问题可以迎刃而解。作这样的分析,有专门的设备。在欧洲有 Zeiss 厂的仪器,在美国有 Jarrell-Ash 厂的仪器,其它许多国家也生产类似的仪器。我国研制使用这种情况是地质系统走在前面;冶金系统开展这方面的科学研究及日常分析工作,也有几年了,但召开全国性的交流会这还是第一次。

激光在分析化学的许多方面都能起作用。更接近的自然光谱分析,这里提的光谱分析包括发射、吸收、荧光等方面。已有报导。采用激光作分析,检测极限是 10^2 — 1 原子/厘米²(1)用常规光谱方法,只是 10^7 原子/厘米²,可见用激光作分析的优点所在。这个例子的简单情况介绍如下:用的是称为“共振电离光谱术”,借助于将单个原子转化为一个离子,并与探测单个电子的方法相结合,从而可测单个原子。具体的方法是:用 $4593\text{\AA}$ 的激光脉冲照射处于充气正比计数器中的铯蒸气。只要激光足够强,第一个光脉冲可使被照射的铯原子的基态 $6^2S_{1/2}$ 和激发态 $7^2P_{1/2}$ 的原子数相等 ($6^2S_{1/2}$ — $7^2P_{1/2}$ 的跃迁波长为 $4593\text{\AA}$)。紧接着第二个光脉冲又可使第一个光脉冲激发的原子全部电离,电离产生的电子用充气正比计数器

探测,可测到单个电子,所以也就测到单个原子。

上面讲的是激光用在光谱分析上能得到极低的检测极限。在光谱分析中,可用激光的方面很多。下面我想分三个问题来讲。

一、激光已经用在光谱分析的几个方面

在这一节里,我将要讲的是:(一)原子吸收方面,(二)原子荧光方面,(三)炉前测定钢水中的碳,(四)激光的光声和光热效应用于分析。

(一)激光用于原子吸收方面 已有两种用处:1.代替空心阴极灯,2.使样品原子化。先说国内情况。北京光电技术研究所,1978年1月曾在北京召开一次“可调谐激光原子吸收光度计”研制计划讨论会。在会上,光电技术研究所、冶金部矿冶研究总院,北京第二光学仪器厂提出题为“用可调谐染料激光器作钠原子吸收分析”的报告。其装置示意图见图1。图2则是说明染料激光器的基本构造示意图。这就是用激光代替空心阴极灯的实例。

在此基础上,光电技术研究所等单位要设计制造一个能分析几种元素的激光原子吸收光度计。沈阳冶炼厂想用在冶炼锌车间;作流程的自动分析,要求分析的元素,所用分析线及要求达到的检出限是:

* 本文曾在冶金系统首届激光显微光谱分析经验交流会上报告过

Cu 324.7nm, 检出限 0.05mg/l

Fe 248.3nm, 检出限 0.08mg/l

Pb 240.7nm, 检出限 0.09mg/l

Cd 228.8nm, 检出限 0.03mg/l

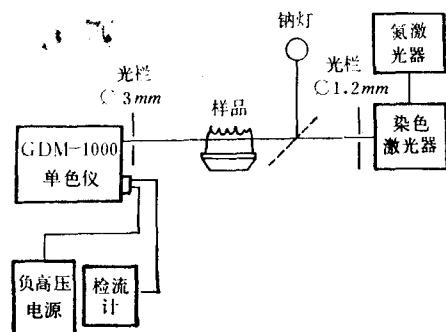


图1 可调谐染料激光器作钠原子吸收分析装置示意图*

氮激光器500KW染料若丹明6G的乙醇溶液, 输出波长5890Å, 峰值功率50KW, 脉冲宽度4ns, 带宽<0.2Å, 检测极限0.02ppm。

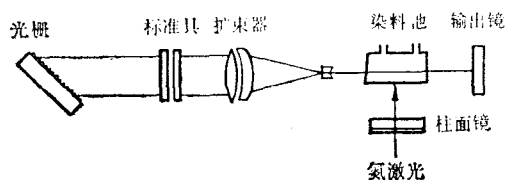


图2 染料激光器的基本构造示意图

采用氮分子激光器作为泵浦源, 利用氮激光器输出的3371Å紫外激光束激励荧光染料使染料受激后产生的荧光实现谐振。由于这种振荡是宽带的荧光振荡。在谐振腔内装有波长选择元件(光栅及法布里-珀洛标准具), 得到可调谐的激光输出。

由于欲测元素的分析线都在紫外光谱区, 染料激光器须增加倍频部份(基波3800—8000Å, 谐波2250—4000Å)。另外, 要用六种不同的染料(所用染料有ADP 2600—4000Å, KPB2250—2800Å, LiCOO-H·H₂O 2250—3100Å等), 还要有自动切换装置。这些都是很麻烦的。讨论的结果认为一是贵, 二是频率难稳定。用在车间作流程

* 图1中染色改为染料

分析, 不能保证有稳定的结果。

北京光电技术研究所1979年6月已制成WDJ-1型激光单色仪。这种仪器没有倍频(工作频率3800—7000Å), 也没有用在原子吸收分析工作上。

国外, 染料激光器已是商品, 要求得到稳定的某一波长的激光作为代替空心阴极灯的光源, 想来无问题。但未见普遍用, 估计贵是原因之一。

在分析化学方面的杂志上登载的关于染料激光器的制造及应用的文章, 最近有Malmstadt等人(2)的一篇。

原子吸收方面, 用激光使样品原子化, 国内尚无报导。国外则已有人在用(3,4,5)。Matousek等人(3)是用于石墨炉, 使用二氧化碳激光器。他们指出光源(空心阴极灯)发光亦必须是脉冲的, 时间必须与样品蒸发一致。Johizuka等人(4)则给出一种吸收池的设计。他们认为原子化室及吸收通道要分开, 原因是激光发射强, 有连续光谱, 背景大; 通道分开则可降低背景。他们曾用作钢、铜及铝合金的分析。Kantor等人(5)是用来作银、金及镍镀层厚度的分析。看来这也是利用激光作局部分析的例子。

二原子荧光方面 激光是用来作为激发光源, 起到蒸发及激发两重作用, 用激光是取其强度大。并且要用染料激光器, 为的是可转换得到不同波长的激光。文献(6,7,8)中列出近年国外的报导。

其中Bolshov等人(8)的方法用来测定超痕量的Pb及Fe。他们这个工作是在石墨炉中作的, 样品是溶液。染料激光器是可调频的, 可作多种元素的分析, 光很强。他们所用Pb及Fe的谱线都短于3000Å, 因此曾用倍频。所用谱线的波长是:

Pb 激发288.3nm 荧光 405.78nm

Fe 激发296.69nm 荧光 373.49nm

检出限是: Fe 25pg/ml, Pb 2.5pg/ml。

(三) 炉前测定钢水中的碳 这是转炉

炼钢的重要课题。炼一炉钢，大约经 20 分钟，要求随时知道钢水中碳含量的变化，现在做不到。目前用结晶法定碳，要取样，因此仍嫌慢。

日本作过激光光谱法定碳的研究。国内对此问题也很重视。科学院硅酸盐研究所陈阳光等人曾作过工作。天津也有实验室作得初步实验结果，曾在去年北京开的小型激光显微光谱分析经验交流会报告过。说明用激光定碳，C 2296、C 2509、C 2512 及 C 4267 Å 等谱线都有足够的强度，能测低至 0.07% 的 C。报告是由天津冶金局钢铁研究所提供的。这方面工作要用在炉前，相距不远。但是个发展方向，希望得到重视。

激光的光声和光热效应用于分析 北京大学物理系和科学院环化所合作曾作过光声方面的研究工作。武汉大学的邓延綽及盛蓉生曾作过光热方面的研究工作。我认为两者都是探索性的工作，都用作痕量分析，值得一提。

北京大学等的报告也是在去年北京开的小型激光显微光谱分析经验交流会上提出的。题目是“二氧化碳激光光声光谱测污物的制造”。用这种仪器作分析时，待测样品是气体分子。如果入射激光束的波长和待测气体分子吸收体的波长相同，气体分子将吸收激光束的能量，产生无辐射跃迁，导致气体温度上升。当气体是被密闭在一容器中，气体温度的变化将引起气体压力的变化。当气体受激光的周期性照射时，将产生声波，这声波的振幅既和入射光的强度成正比，也和气体分子的浓度成正比。用声振动探测器（电容微音器）将这种声波转变成电讯号，用锁定放大器测出这种电讯号，与激光功率相比，结合标准的定标值，就可以测出所测的气体分子浓度。这种仪器的工作波段在红外光域（9.2—10.8 μm）。他们曾用来测大气中有害的有机分子（如氯乙烯、乙烯等）。

武汉大学邓延綽及盛蓉生文章的题目是

“激光热透镜技术在分析化学中的应用——痕量钴的量热测定”。在他们的工作中，样品取溶液状态。他们用氦氖激光器，发出 6328 Å 的激光，经透镜聚焦，入射到样品池。荧光量子产额非常低的分子吸收光能后，达到较高的能级，然后无辐射弛豫使激发能转换为热能，对溶剂加热。由于热能向周围溶剂的传导，形成光束中心向边缘递减的温度梯度分布。温度的变化导致溶剂折射率的变化。大多数溶剂，折射率随温度增加而降低。因此当光束通过样品时，样品形成一个散焦的负透镜。在距样品池几米的地方，观察到一个扩散的光斑。用探测器测光斑的光强随时间的变化，从而可以作定量分析。他们曾试作钴的痕量测定。

这两个工作说明，激光用于分析，开辟许多新的领域。还说明，作分析经常是通过测量物质的某一属性，只要此属性能反映待测的含量，就能用来作定量分析。在这两个例子中说明，在激光作用下，产生的声、热等物理属性是如何用于分析的。

二、与激光显微光谱分析相关的技术

激光显微光谱分析是一种局部分析。局部可大可小，光谱分析与化学分析相比较，就是一种局部分析。因为电弧或火花的斑痕很小，分析时的“取样量”很少。当然，光谱分析方法中的局部分析是指斑痕更小的，传统的方法是用尖头的辅助电极，用弱的电弧或火花激发样品。总之，所谓局部，并没有严格的尺寸规定。因此，我们必须清楚地知道，不一定要用激光显微光谱分析来解决所有局部分析方法，以便得到最好的效果。激光显微光谱分析在目前作定量分析尚难有足够的准确度。所以，应该掌握许多局部分析方法，灵活运用。

我下面讲两种局部光谱分析方法。当然，它们的局部是远大于激光显微光谱分析

的,并且限于能导电的金属或合金样品。

(一)高频火花局部分析 这是我作过的工作⁽⁹⁾。高频火花是很少有人用的光源,可以提倡用它。天津制造的 WPF-2 型交流电弧发生器就能提供这种光源工作状态,用起来很方便。工作时用半球体头或锥体头铜或石墨的辅助电极,斑痕直径约 3mm,深 0.013mm,极距用 0.5mm,作常量的定量分析很准。

我曾用高频火花作文物的分析。分析的样品是3400年前的金器,很珍贵。经分析后,抹去表面的斑痕,又复原样。很多历史文物,本来出土后要修复,作分析时烧损一些,不影响它的价值。另外,我也曾分析过外国样机零件,分析以后,原件仍可装回机器上用。因为零件小,希望不引起大的烧损,所以用高频火花。

我要再次强调许多局部分析不应该用局部到最小的微米范围的分析方法。不要一提起微区分析就想到激光显微光谱分析或电子探针。人们有一种错觉,认为愈高级的仪器愈万能,这完全不对。这些高级的技术,其实只对某些任务的解决有专长。随使用,有时反而得到错误的结果。由于对仪器性能不了解,以致进口许多贵重仪器而没有充份发挥作用。另一种错觉,认为仪器愈新和自动化程度愈高,愈好。其实外国的新型仪器也时常不成熟,使用不当,出故障多;条件环境不合适则难掌握使用。虽有自动化的仪器,但因我们的分析任务并不多,或者多变化,用起来反而不方便,而仪器贵得多,得不偿失。

(二) Grimm 辉光放电作薄层分析 1968年西德人 Grimm 创造了这种光源。这种光源是空心阴极放电光源的变种,可以作金属块样的直接激发。在光源作用下,样品被溅射,并且被激发。1975年科学院金属研究所⁽¹⁰⁾开始自己组装这种光源,几年来作了不少工作。现在用这种光源工作的已有

五、六家。这种光源可以用在两个方面,作合金中高含量元素的分析,有高的准确度。作薄层分析,可以分辨微米量级厚度的层间分析。薄层分析可以认为是与显微分析相关连的技术。

金属研究所的工作已达到很高的水平。作这种局部分析的一个关键问题是均匀的标准样品难制备。但他们已做到可以用纯金属作为标准样品来分析合金。他们的作法是,工作曲线以分析线黑度 S 以及与含量相关的量 ($qctA$)、毫克毫安为座标。例如作黄铜中锌及铜,可以用纯锌及纯铜作为标样,黄铜中 Zn 的工作曲线和以纯锌作出的工作曲线和以纯铜作出的工作曲线是重合的。 $qctA$ 是什么呢? q 为溅射率,即单位时间内溅射下来的试样的重量,这个重量可由称取样品溅射前后的重量差而求得。 c 是分析元素的百分含量, t 是曝光时间, A 是电流强度。他们认为分析线应限于用原子线,并且是无自吸的线;但也有不符合上述规律的情况。因此,用这种方法的前提是与化学分析作校对,互相符合时,才采用。

金属研究所的方法有先进性,因为这种方法已接近所谓“绝对的光谱分析方法”,可以不依靠标准样品而作分析。

我介绍这个工作是因为感到作激光显微光谱定量分析也同样有制备标准样品困难的问题。作分析时要考虑斑痕的深度、体积等因素,和用 Grimm 辉光放电时要考虑溅射量等因素有雷同之处。金属研究所的工作对我们作激光显微光谱定量分析能否有所借鉴。有兴趣者,可以进一步去研究。

三、激光显微光谱定量分析

现在介绍 1979 年荷兰学者讨论的情况⁽¹¹⁾。他们认为激光显微光谱定量分析是困难的。下面是他们的论点,每点都与精密度有关。

激光输出的稳定性 激光能量输出有波

动,因此分析结果的精密度受到影响。用水冷却激光器的外套,能有改进。用示波器监测激光输出,用光电积分方法记录激光的能量来作校正则无效。降低功率密度(Power density)则有效。激光输出不稳定的偏差,估计为5%。

样品及标准样品的均匀性 工作的斑痕面积约 $100\mu\text{m}^2$,体积约 $1000\mu\text{m}^3$,不可能均匀,偏差至少有20%。

样品损失的再现性 在低功率密度($10^7\text{W}/\text{cm}^2$)下,样品大都以微粒状被击出。在较高功率密度($\geq 10^9\text{W}/\text{cm}^2$)下,主要是蒸发。在 $10^9\text{W}/\text{cm}^2$ 以下时,激光对样品表面的反射须考虑。因此样品损失的再现性,以大功率密度为好,用Q开关为好,斑痕深度与激光能量间关系的研究,还仅限于化学及物理性质已知的光谱纯金属,已有一些计算的公式,有Ready的,有Klocke的,还有Isaac and Koru的(此二人的计算及测量两方面的偏差不大于6%)。

对辅助放电的估计 火花辅助放电效果并不好,有时激光击出的样品材料未到,而放电先到。改进引燃,可改善某些元素的信噪(S/N)比。总结采用辅助放电的优、缺点为:

优点:信噪比改善,少谱线变宽,少自吸。

缺点:带来污染,样品表面沾污,蒸气被冲稀,分析过程复杂化。

记录方法 摄谱法比光电法好是可同时测许多元素。但摄谱时因光弱,须用粗晶粒的感光板,误差大。用光电法则可改善信噪比。

目前用Zeiss厂的LMA型仪器不用辅助放电,加上记录方面产生的偏差至少有4%。如果辅助放电,加上记录方面产生的偏差至少有8%,有时达20%。

灵敏度(指工作曲线斜率) 用双对数座标,斜率小于1,在0.5至0.75之间。加大功率密度,斜率有提高。应用稀有气体控制气氛,或在低气压下工作,可提高灵敏度。用Q开关,可提高灵敏度。

基体效应 基体效应是有的,源于物理性质或化学性质。不同工作者论点不同,远未弄清。

以上是作者调查研究后整理出的论点,认为激光显微光谱难以作定量分析(准确度不够高)。虽有人作了一些试验,结果未有改进。

我在此讲这些,目的不是否定作定量分析的可能性。相反,认为问题没有解决,我们大有可为。激光用于局部或微区分析之外,另一重大领域是超痕量分析。国内这方面要求还少,宜早作准备。国际水平并不高,可以努力走到人家前面去。

因为我没有作过激光显微光谱分析方面的工作,不当之处希望得到批评指正。

参 考 文 献

- (1) 邱元武、沃新能:自然, 2, (1) 28 (1979)
- (2) H.V. Malmstadt 等 *Anal. Chem.* 49 1702 (1977)
- (3) J.P. Matousek and B.J. Orr: *Spectrochimica Acta* 31B 475 (1976)
- (4) T. Ishizuka, Y. Uwamino, and H. Sumahara: *Anal. Chim.* 49 1739 (1977)
- (5) T. Kantor, L. Bezur, E. Runger, and P. Fodor: *Spectrochimica Acta* 34B 344 (1979)
- (6) H.L. Brod and E.S. Yeung: *Anal. Chem.* 48, 344 (1976)
- (7) R.B. Green, J.C. Travis, and R.A. Keller: *Anal. Chem.* 48 1954 (1976)
- (8) M.A. Bolshov, A.V. Zybin, A. Zybina, V.G. Koloshnikov, I.A. Majorov: *Spectrochimica Acta* 31B 493 (1976)
- (9) 钱振彭:理化检验, 化学分册 1979 2期 3页
- (10) 徐升美、张功抒, 张洪度、于波、王淑梅:金属学报 15 126 (1979)
- (11) W. Van Deljik, J. Balke and F.J.M.J. Messen: *Spectrochimica Acta* 34B 359 (1979)

原子吸收光谱分析最近的进展

吴廷照 刘纪琳

(有色金属研究总院)

自从1955年 A. Walsh 发表了其著名的论文⁽¹⁾, 首先提出原子吸收光谱分析法以来, 这种分析技术获得了飞速的发展, 至今已经过大约四分之一世纪。这项分析技术的现状和前景如何? 它是不是正在走向“衰老”时期, 是不是面临新的竞争者——其他新的分析技术的挑战, 而处于被取代的地位? 从近两年来发表的有关文献来看, 不仅不应当对其前景做出任何悲观的预测, 而是恰好相反, 此项技术充满着新的旺盛的生命力, 仍在向前发展, 继续开拓自己的分析领域。绝对分析是人们理想的十分诱人的目标。哪怕是向它接近一步, 也将会在应用方面带来巨大的好处。正是原子吸收光谱分析法在向绝对分析目标的发展方向, 最近两年已有或将要有重要的突破。本文仅就近两年多来发表的部分有关文献, 概略地评述原子吸收光谱分析最近的重要进展。

一、火焰原子吸收光谱法

火焰原子吸收光谱法在理论、仪器和应用等方面仍不断有新的报导。就发表的文献数量而言, 虽然若干年来比无火焰法少, 但是恰好说明火焰原子吸收法更加成熟。而我国在今后若干年内, 火焰原子吸收法的应用仍将多于无火焰原子吸收法。

关于火焰原子吸收最佳测定条件的确定, 日置利之等⁽²⁾在拟定硅酸盐中铜、锌、镍的测定方法时, 绘制了响应面图。它是一种三变量的三维图, 便于观察各种参数影响的趋势和确定最佳条件, 但是试验工作量较

大。胡丰等⁽³⁾采用三维表法使测定条件最佳化。其效用与三维图法相似, 但是比较简便。邓勃⁽⁴⁾应用数理统计方法研究原子吸收测定铂、钼、金的条件, 对于改善试验工作的质量和实现测定条件的最佳化有一定作用。Bower 等⁽⁵⁾专门讨论和研究了火焰原子吸收法各种参数的最佳化问题。认为应当根据待测元素的浓度(或信号)范围的不同, 从精密度和灵敏度两个方面来考虑才对。

气动雾化器是决定火焰原子吸收测定灵敏度和稳定性的重要器件。它所产生的气溶胶雾滴粒度和不同粒度的雾滴所占的百分数, 是说明雾化器性能的重要指标。曾用多种方法研究过这个问题。Novak⁽⁶⁾提出一种新方法, 使用电子气溶胶分析器测量直径在0.1~10微米范围的低挥发性液体雾滴的分配。Cresser等⁽⁷⁾也研究过测量直径0.5~10微米的雾滴分配情况的方法。

火焰原子吸收测定的化学干扰仍是分析工作者经常需要解决的问题。莫胜钩⁽⁸⁾等讨论了磷、钛对钙干扰时, 采用标准加入法存在的问题和解决的办法。Hosking 等⁽⁹⁾则研究了用标准加入法测定钙的误差。Luipen⁽¹⁰⁾考察了一氧化二氮/乙炔火焰原子吸收测定钽的干扰。认为产生干扰的最可能的原因是形成了挥发性不同的化合物 $Ta_2O_5 \cdot Ti_2O_3$, $Ta_2O_5 \cdot V_2O_3$, $Ta_2O_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ 等。

继续改进火焰原子化系统, 也是文献中常见的内容之一。Fernandez 等⁽¹¹⁾最近报

导了一种改进的新型雾化器—燃烧器系统,对比了用带有扰流器或撞击球的火焰原子化系统测定22种元素得到的灵敏度和检出限数据。自1973年提出溶液样品的微量取样方法后, Wolf⁽¹²⁾介绍了一种样品溶液自动注入装置,它具有取样少(25~300微升),精密度好(相对标准偏差2%),绝对检出限低(3ng Zn, 4ng Cu),速度快(每小时120~180个样品)的优点。Eaton等⁽¹³⁾介绍了聚氟乙烯制的一种简单的少量样品取样器。Berndt等⁽¹⁴⁾评述了少量样品的注入法自动分析。吴廷照、郑永章等⁽¹⁵⁾也研究了火焰原子吸收法的微量溶液脉冲雾化技术,获得良好的效果。

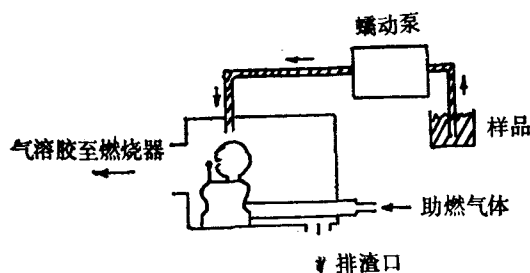


图1 “高固体”雾化器⁽¹⁶⁾

对于含盐量高或粘度大的样品溶液,使用普通雾化器容易堵塞雾化器毛细管。Fry等⁽¹⁶⁾设计出几种“高固体”雾化器(图1为其中一种),并考察了它们的性能。可直接分析海水、尿和全血等一类样品。

二、无火焰原子吸收光谱法

各种无火焰原子化器中,最有代表性的研究得最多的是电热石墨炉原子化器。十几年前,这种原子化方法尚不甚完善,实际应用较少。如今已发展到能从理论上比较充分地说明原子化器内发生的物理化学过程、了解干扰的机制及控制干扰。有多种型号的商品石墨炉原子化器供人们选用。无火焰原子吸收法的应用迅速增加。这种发展趋势方兴未艾,预计将有更大的进展。

无火焰法元素间的干扰比火焰法严重,本质亦不一样。因此,对干扰的控制有重要的意义。倪哲明⁽¹⁷⁾评述了无火焰原子吸收法的干扰及其消除。

Eklund等⁽¹⁸⁾研究碳丝炉原子吸收测定的几种增敏作用的机理,得到的结论是干扰元素与氧有较强的结合键能,能保护待测元素不被氧化。Zatka等⁽¹⁹⁾提出用钽化物处理石墨管的详细方法,在2700℃使用寿命达到350~400次,认为比热解石墨涂层优越。Frigier等⁽²⁰⁾通过理论计算,设计出一种光束形状(两端较粗到中间逐渐变细)的石墨炉,使灵敏度提高,高者可达100%。L'vov等⁽²¹⁾系统地研究了在衬钽箔的石墨管中测定36种元素,可提高测定灵敏度,降低原子化温度,减少记忆效应,但是对不形成碳化物的元素作用不大。L'vov等^(22,23)还研究用石墨炉原子吸收法测定铈和磷,并指出铈与碳形成难蒸发的中间化合物是使其灵敏度低的重要原因。Frech等⁽²⁴⁾利用高温平衡计算法,对影响石墨炉原子吸收测定硅的诸因素进行理论和实验研究。结果表明:2600°K时,定量形成硅原子的基本条件是氧的分压低于 10^{-12} 大气压,并提出了硅原子形成的平衡模型。

Gregoire等⁽²⁵⁾用改进的HGA-2000型原子化器,研究加热速率对Mo、V、Al、Ni、Cu、Zn、Cd的峰吸收和积分吸收的影响。随加热速率的增加,较易蒸发的元素的吸收信号按指数关系减小,较难蒸发的元素(Mo、V)信号按指数关系增大。

1978和L'vov⁽²⁶⁾发表了“电热原子化器原子吸收光谱法走向绝对分析的途径”的重要论文。详细论述了各种商品电热原子化器,从理论上说明了灵敏度方面的差异,并证明原子化器的非等温特性不可能准确地记录吸收信号。在石墨管内放置用各向异性石墨材料制作的平台(被称为L'vov平台),可以使原子化时间延迟到(或者接近)石墨

管的平衡温度。另外, 1976年L'vov就提出利用脉冲加热和各向异性石墨管原子化器相结合是一种比较理想的原子化方法。Slavin等⁽²⁷⁾利用L'vov平台测定铅, 可以减小基体效应; 而Chakrabarti等⁽²⁸⁾则利用这种平台直接测定固体牛肝样品中多种元素。

也是在1978年, Sturgeon和Chakrabarti⁽²⁹⁾的论文针对各种商品仪器所用的石墨炉原子化器的几何形状、加热速率、温度随时间和空间的变化过程、石墨炉表面的物理化学性质等进行详细的讨论。其结论认为原子化器应当用热解石墨制作成内径小、重量轻、尽量长的管状炉是有利的, 而且快速升温 and 等温测量有利于改善原子吸收测定。

三、脉冲加热技术

文献^(26,29)都认为无火焰原子化法的脉冲加热技术是原子吸收光谱法的重要发展方向。脉冲加热技术是电容放电供电方式与各向异性石墨炉相结合的结果。

高温下, 气相生成的石墨是在基体上逐层沉积生长的。平行于沉积方向(a向)和垂直于沉积方向(c向)的许多物理性质相差悬殊(这正是各向异性的由来), 其中与石

向数值之间。

如果用各向异性石墨材料制作石墨管炉, 使电流从c向通过, 由于其电阻率比普通石墨大, 工作电压也较高。在加热功率相同的条件下, 工作电流较低。这正好克服了普通石墨管炉低电压(约10伏)而高电流(高达400安培)的不利状况。石墨管与电极的接触面积也大大减小。另外, 由于a向电阻率低, 只要一处接通, 就相当于整个面接通, 使石墨管各部有大致相同的电流密度, 再加上a向良好的热传导性能, 整个石墨管的温度也大致相同。这是温度梯度大的普通石墨管炉远远达不到的。各向异性石墨炉最早是L'vov提出的。图2是L'vov⁽²⁶⁾和Chakrabarti⁽³⁰⁾各自设计的各向异性石墨炉结构。

各向异性石墨炉必须结合电容放电脉冲加热才能充分发挥快速升温的优点。1974年就有人提出电容放电供给瞬间大电流, 使石墨炉快速升温的方法, 由于当时没有使用各向异性石墨炉, 只是用于普通石墨炉。所用低电压大电流供电装置的电容柜重达80公斤, 不利于实际应用。采用和各向异性的石墨炉相结合, 电容柜重量减少到6公斤, 具

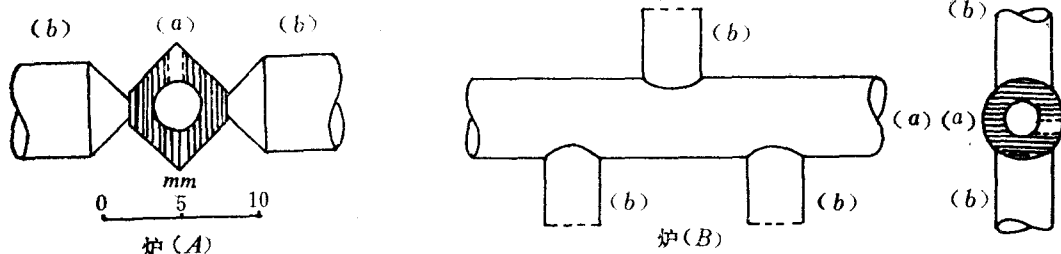


图2 两种各向异性石墨炉(A)⁽²⁶⁾和(B)⁽³⁰⁾

墨炉有关的性质有:

1. **电阻率:** a向($4.0 \pm 0.5 \times 10^5$ 欧姆·厘米)比c向低5000倍。

2. **热传导率:** a向(18 ± 2 瓦·厘米· $^{\circ}\text{K}^{-1}$)比c向低225倍。

普通无方向性(各向同性)石墨的电阻率和热传导率都介于各向异性石墨的a向和c

向备了实际应用价值。

Chakrabarti⁽³⁰⁾提出一种脉冲加热供电线路(图3)。以电容放电快速升温, 然后用普通供电方式保持温度。电容容量0.15法(耐压300伏), 充电电源仅有0.1~0.2千瓦, 电容放电的升温速率可达到 $60^{\circ}\text{K}/\text{毫秒}$ (普通石墨炉只有 $1 \sim 2^{\circ}\text{K}/\text{毫秒}$)。在电容

放电的同时(或以后),触发可控硅开启维持温度的交流电源。样品原子化时间是在到达平衡温度以后,原子化持续时间缩短,炉内就能有较大的原子密度,因而峰吸收信号也大。由于石墨炉脉冲加热的原子化持续时间只有几毫秒,测量系统必须与之相适应,例

告。只能将此看作是原子吸收光谱法尚待进一步开发的诱人的境界。

四、塞曼效应原子吸收光谱分析

利用塞曼效应扣除背景吸收的方法,是近几年研究的主要课题之一,已取得积极的进展。已有日立170-70型(石墨炉法专用)和更新的180-70型(增添了常规火焰法功能)塞曼效应原子吸收分光光度计商品仪器。国内在这种仪器的研制方面,也取得很大进展,不久可望有国产仪器问世。何华焜⁽³¹⁾

曾评述过塞曼效应原子吸收法的原理和各种仪器装置。

五、元素的分离和富集技术

干扰元素的分离或待测元素的富集仍然是比较活跃的研究课题。无论火焰法,还是无火焰法都存在这种客观需要。在原子吸收分析时,使用最多的手段是溶剂萃取,其次是离子交换。其他如吸附、共沉淀等分离富集手段,在特定情况下也有良好的效果。这是常规分析工作者很关心的内容。Wilson⁽³²⁾评述了原子吸收分析的各种分离和富集技术,包括了71篇文献,是一篇有价值的关于这方面的文献指南。

致谢:郑永章同志为本文制图、校对,谨表谢意。

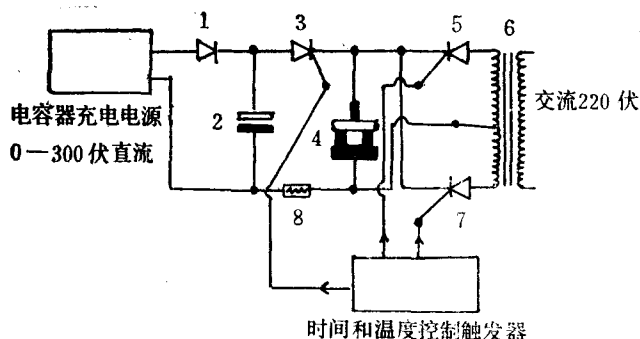


图 3 石墨炉脉冲升温电源

1—二极管; 2—电容; 3, 5, 7—可控硅; 4—石墨管原子化器; 6—3.3 千瓦变压器; 8—电流分流器

如使用记忆示波器来记录吸收信号。

根据Chakrabarti待发表的论文,他曾分析某些天然或合成样品,从分析结果得到如下的结论: 1.可以消除基体干扰(光谱的、化学的和物理的干扰,以及背景吸收)。2.允许固体取样(溶液标准)。3.只需要三个甚至一个标准,不必绘制标准工作曲线。4.缩短分析过程和时间,减少分析费用。5.结果的准确度和精密度较好。应当说,得到的结果已是相当理想。它使原子吸收光谱法向人们渴望实现的绝对分析的目标大大靠近了一步。目前尚未见到正式发表的应用报

参 考 文 献

- (1) A. Walsh: *Spectrochim. Acta* 7 108 (1955)
- (2) 日置利之: 土器屋由纪子等 分析化学(日) 27 (11) T48 (1978)
- (3) 胡丰: 王瑞陵等 科学通报 18 (4) 174 (1973)
- (4) 邓勃: “应用数理统计方法研究原子吸收测定铂、钼、金的条件” 清华大学化学化工系 (1980)
- (5) N. W. Bower, J. D. Ingle: *Anal. Chim. Acta* 105 (1) 199 (1979)
- (6) J. W. Novak R. F. Browner: *Anal. Chem.* 52 (2) 287 (1980)
- (7) M. S. Cresser R. F. Browner: *Spectrochim. Acta* 35 B (2) 73 (1980)
- (8) 莫胜钧、刘永懋: 分析化学 7 (3) 173 (1979)
- (9) J. W. Hosking, K. R. Oliver 等 同(6) 51 (2) 307 (1979)

- (10) J.V n Luipen: *At. Absorpt. Newsl.* 17 (6) 144 (1978)
- (11) F.J.Fernandez, B.Lumas 等 *At. Spectroscopy* 1 (2) 55 (1980)
- (12) W.R.Wolf, K.K.Stewart: 同(6) 51 (8) 1201 (1979)
- (13) A.Eaton: 同(10) 17 (5) 113 (1978)
- (14) H.Berndt, W.Slavin: 同(10) 17 (5) 103 (1978)
- (15) 吴廷照、郑永章、刘纪琳: “火焰原子吸收分析的微量溶液脉冲雾化法的研究” 本院内部报告 (待发表), 1980
- (16) R.C.Fry, M.B.Denton: *Applied Spectroscopy* 33 (4) 393 (1979)
- (17) 倪哲明: 同(8) 7 (3) 217 (1979)
- (18) R.H.Eklund, J.A.Holcombe: 同(5) 108 (1) 53 (1979)
- (19) V.J.Zatka: 同(6) 50 (3) 412 (1978)
- (20) P.Frigieri R.Trusco: *Analyst* 103 (1232) 1089 (1978)
- (21) Б.В.Львов: *Зав.лаб.* 44 (2) 173 (1978)
- (22) Б.В.Львов Л.А.Пелиева: *Ж.А.Х.* 34 (9) 1744 (1979)
- (23) Б.В.Львов Л.А.Пелиева: 同(22) 33 (8) 1572 (1978)
- (24) W.Frech, A.Cedegren 同(5) 113 (2) 227 (1980)
- (25) D.C.Gregoire, C.L.Chakrabarti等 *Anal. Chem.* 50 (13) 1730 (1978)
- (26) B.V.L'vov: 同(7) 35B (5) 153 (1978)
- (27) W.Slavin; D.C.Manning: 同(25) 51 (2) 261 (1979)
- (28) C.L.Chakrabarti, C.C.Wan 等 同(7) 35B (2) 93 (1980)
- (29) B.L.Chakrabarti; R.E.Sturgeon: *Prog. Analyt. Atom. Spectroscopy* 1 1 (1978)
- (30) C.L.Chakrabarti, H.A.Hamed等 同(25) 52 (1) 167 (1980)
- (31) 何华焜: 分析仪器 (2) 11 (1979)
- (32) D.L.Wilson: 同(10) 18 (1) 13 (1979)

研究报告

基体改进效应用于石墨炉 原子吸收测定血中铅

孙汉文 单孝全 倪哲明

(中国科学院环化所)

生物样品中痕量金属元素的分析, 对生理、病理的研究及环境质量评价, 均具有重要意义。众所周知, 人体血液中铅含量与人体健康密切相关。有关血铅的测定, 已有一些文献报导^(1,2)。以往多采用萃取-火焰原子吸收法⁽³⁻⁶⁾, 但因其灵敏度较低, 故血液取样量较大, 又由于操作冗长, 容易损失或沾污, 难于取得准确的分析结果。无火焰原子吸收灵敏度高, 所以可以直接测定血铅^(2,7)。测定时一般用水^(8,9)、硝酸⁽¹⁰⁻¹²⁾或Triton x-100^(13,14)作稀释剂。

石墨炉原子吸收测定血铅时的主要困难在于如何防止铅的损失和消除复杂基体的严重干扰。应用溶剂萃取⁽¹⁵⁾、湿式消化⁽¹⁶⁾和微型石墨舟预灰化技术⁽¹⁴⁾可以减少背景吸收, 但操作比较繁琐。硝酸铵和季铵碱作为基体改进剂, 可以在一定程度上改善灰化过程, 降低基体对血铅测定的影响, 但最高允许灰化温度仅为500℃⁽¹⁷⁾。迄今为止, 石墨炉原子吸收测定血铅所报导的灰化温度均低于600℃。本研究工作证明, 当血样以0.02%柠檬酸铵稀释10倍, 进样20 μl时, 若

灰化温度低于600℃,即使应用氙弧灯也不能完全扣除背景吸收。但若灰化温度超过600℃,就导致铅的损失。本文基于基体改进效应用于海水中铅的测定^[18],应用微量铂和钯改进基体,血铅的最高允许灰化温度为900℃,既能保证在灰化阶段完全烧尽基体,又能防止血铅的灰化损失,血样经适当稀释后,即可借石墨炉原子吸收直接测定。

实验部份

仪器 P-E503型原子吸收分光光度计, HGA-72型石墨炉和 056型记录仪, 氙弧灯扣除背景, 铅空心阴极灯。

试剂 铅贮备溶液(10mg/ml): 准确称取 1.599克硝酸铅(分析纯, 北京化工厂)溶于 50毫升 0.1N 硝酸, 以二次离子交换水稀释至 100毫升。其余铅的标准溶液均由此贮备溶液以 0.01N 硝酸逐级稀释而成。

柠檬酸铵水溶液: 0.02%。

铂和钯溶液: 分别溶解分析纯 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 和 PdCl_2 于离子交换水或稀硝酸而制成。

肝素 (200单位/毫升): 将 1克肝素(上海生化制剂厂)溶于 100ml 二次蒸馏水, 为 1000单位/毫升, 继以生理盐水稀释至 200单位/毫升 备用。

操作步骤

一、基体改进效应的研究 应用 Eppendorf 微量进样器取 20 μl 0.040ppm 铅标准溶液或稀释 10 倍的血样和相同体积的 100ppm 铂或钯溶液同时加入石墨炉内, 缓慢干燥后, 在不同灰化温度下灰化 30 秒, 在 2400℃ 原子化, 用波长 283.3nm 测定铅的吸光度, 绘制灰化温度—吸光度曲线, 研究铂和钯的基体改进作用。

二、血铅的测定 医用带不锈钢针头的注射器抽取血样, 以肝素作抗凝剂 (0.1毫升肝素/毫升血), 充分混合后, 保存于

4~6℃ 的冰箱内。移取血样 50 μl , 以 0.02% 柠檬酸铵溶液稀释 10 倍, 待测定。其余操作同步骤一, 惟灰化温度为 800℃ 和仅用铂作为基体改进剂。

结果和讨论

铂和钯改进基体的作用 石墨炉原子吸收测定血铅时, 由于复杂基体产生严重的背景吸收, 干扰铅的测定。Issaq^[12]曾研究了灰化温度对铅标准溶液以及血清中铅测定的影响, 作者指出, 若灰化温度为 575℃ 时标准铅加入血清中, 回收率约为 50%。Alt 和 Massmann^[17]曾应用季铵碱和硝酸铵作基体改进剂测血铅, 最高允许灰化温度仅为 500℃。我们以 0.02% 柠檬酸铵稀释铅标准溶液和血样, 与相同体积的基体改进剂同时加入石墨炉内, 研究其改进基体的作用。结果如图 1 所示。

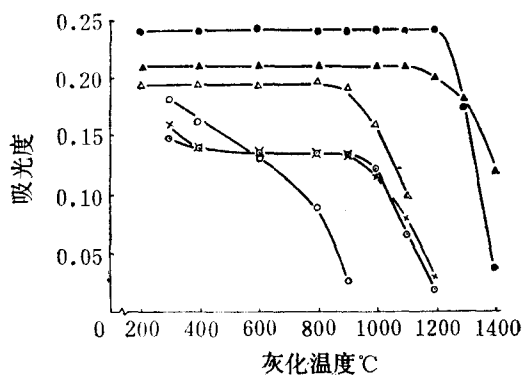


图 1 基体改进剂对铅灰化温度的影响

由图可见, 加入微量铂和钯以后, 铅的最高允许灰化温度提高到 1200℃。值得指出的是, 由于血液中含有大量的有机物和无机物盐类, 而血液中铅的存在形式似与水溶液中标准铅的存在形式不同, 因此加入基体改进剂以后, 其最高允许灰化温度约为 900℃, 当灰化温度为 1000℃, 血铅损失约 10%。若无基体改进剂存在, 则血铅的吸光随着灰化温度的升高而不断降低。当灰化温度低时, 背景吸收不能完全扣除, 当灰化温

度高时, 铅的灰化损失就很严重, 这就难于准确测定血铅的含量。相反, 应用本文推荐基体改进技术, 可以应用相当高的灰化温度, 就能有效地消除基体干扰和防止铅的灰化损失, 准确地测定血铅值。由于铂和钯的性能类似, 在以后的工作, 仅应用铂作基体改进剂。

铂对铅的稳定作用随其用量而异, 如图2所示。当铂的浓度超过60ppm, 则血铅的损失甚微。

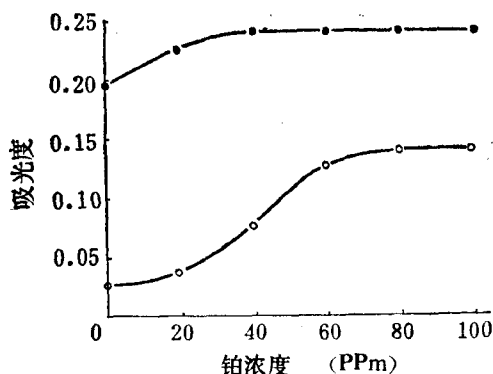


图2 铂浓度与铅吸光度的关系

背景吸收的考察 为使普通石墨炉原子吸收和基体改进技术测定血铅的比较更直观起见, 将正常人血样以0.02%柠檬酸铵稀释10倍以后, 进样20 μ l, 在不同灰化温度下灰化30秒, 应用氙弧灯扣除背景, 记录铅非共振线280.1nm的背景吸收图形(图3)。

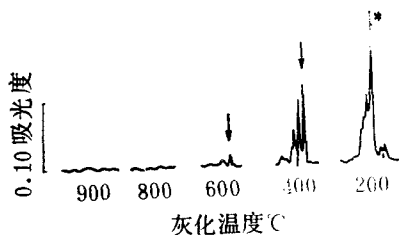


图3 背景吸收信号

由图可见, 当灰化温度为200和400℃时, 背景干扰严重。当灰化温度为600℃, 即使应用氙弧灯, 仍不能完全扣除背景吸

收。但若延长灰化时间, 就导致血铅的损失。现有石墨炉测定血铅的文献报导, 所用灰化温度均低于600℃。由此可见, 普通石墨炉测定血铅的准确度在相当程度上受基体干扰的影响。与此相反, 由于基体改进剂存在时, 允许的灰化温度可达900℃, 因此基体干扰就不复存在, 铅的灰化损失也得以避免, 可望得出更准确的血铅分析结果。

血样稀释倍数和进样体积对测定的影响 血样以0.02%柠檬酸铵稀释不同倍数, 进样20 μ l, 同时加入基体改进剂铂, 所记录的铅吸收信号如图4。

由图可见, 稀释不同倍数血铅的吸光度与其含量之间存在线性关系。

实验证明, 血样稀释倍数小, 比较粘稠, 不便进样, 而且在若干次测定以后, 石墨炉内壁就附有一层不规则附着的残渣, 即使以最高温度空烧, 也不能烧尽, 从而改变炉壁的物理化学性质, 影响测定精度。若过度稀释, 则铅的吸光度太低, 误差亦大。如果血样稀释10倍, 进样改为50 μ l, 除难于

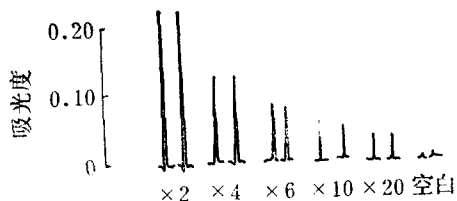


图4 不同稀释倍数的血铅吸收信号

干燥, 容易产生进样外, 亦在炉壁形成残渣。因此, 血样的稀释倍数与进样体积要兼顾上述各项因素。对正常人血样而言, 以稀释10倍, 进样20 μ l为宜。对铅中毒患者之血样, 当可进一步稀释。

回收率试验 本试验室曾报导血液中其它无机离子对铅测定的影响, 结果表明, 并无严重干扰⁽⁹⁾。我们将不同浓度的标准铅加入到不同血样中, 铅的回收率约为83—98%。

血样的分析 按操作步骤二制作铅的标

准曲线, 并将标准铅加入稀释10倍的血样中, 绘制工作曲线。标准曲线与工作曲线的线性范围为2—20 ppb。本工作的所有血样分析均由工作曲线求得血铅值, 其结果列表1中。正常人的血铅含量在40—140 $\mu\text{g/L}$ 之间, 铅中毒患者的血铅值高于200 $\mu\text{g/L}$ 。

血铅含量为73和258 $\mu\text{g/L}$ 的血样经10次测定, 其相对标准偏差各为5.0%和4.0%。

表1 人体血中铅的测定

血样编号	血铅测定值($\mu\text{g/L}$)
1	42, 44
2	59, 60
3	64, 60
4	72, 70
5	72, 74
6	91, 88
7	96, 96
8	110, 110
9	138, 139
10	209, 206
11	257, 259
12	283, 285
13	300, 300

参 考 文 献

- (1) J.Y.Hwang, P.A.Ullucci, and J.Mokeler: *Anal. Chem.* **45** 795 (1973)
- (2) J.Boone, T.Hearn, and S.Lewis: *Clin. Chem.* **25** 389 (1979)
- (3) E.Berman: *At. Absorpt. Newsl.* **3** 111 (1964)
- (4) E.Berman, V.Valavanis, and A.Dubin: *Clin. Chem.* **14** 239 (1968)
- (5) R.O.Farrelly and J.Pybus: *Clin. Chem.* **15** 566 (1969)
- (6) D.W.Hessel, *At. Absorpt. Newsl.* **7** 55 (1968)
- (7) P.A.Pleban and K.H.Pearson: *Anal. Lett.* **12** 935 (1979)
- (8) E.Norval and L.R.P.Butler: *Anal. Chim. Acta* **58** 47 (1972)
- (9) 中国科学院环境化学所无机分析室: 环境科学参考资料 **3** 8 (1976)
- (10) P.D.Castilho and R.F.M.Herber: *Anal. Chim. Acta* **84** 269 (1977)
- (11) M.Stoeppler, K.Brandt, and T.C.Rains: *Analyst* **103** 714 (1978)
- (12) H.J.Issaq, *Anal. Chem.* **51** 657 (1979)
- (13) F.J.Fernandez: *At. Absorpt. Newsl.* **17** 115 (1978)
- (14) V.Lagesson and L.Andrasko: *Clin. Chem.* **25** 1948 (1979)
- (15) P.Allain and Y.Mauras: *Clin. Chim. Acta* **91** 41 (1979)
- (16) Y.P.Garnys and L.E.Smythe: *Talanta* **22** 881 (1975)
- (17) F.Alt and H.Massmann: *Spectrochimica Acta* **33B** 337 (1978)
- (18) 单孝全, 倪哲明: 环境科学 **2** 24 (1980)

用氢化法对三、五价锑的原子吸收测定

严 杜 李安模

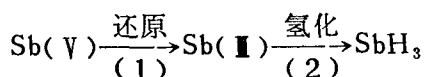
(北京大学化学系)

在环境污染研究中, 发现随着As、Sb等有害元素价态的不同毒性亦不大相同。目前的分析方法通常是测定其总量。

关于Sb的价态分析, 在文献中⁽¹⁾曾报导用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)和甲基异丁酮(MIBK)在pH 5—8.5范围内萃取分离Sb(Ⅲ); 又在pH 1—3范围内萃取

总锑。1977年Bowen⁽²⁾用聚氨基甲酸酯泡沫吸附Sb(Ⅲ)与Sb(V)分离, 再用丙酮进行洗脱。上述两类方法均可结合原子吸收进行测定。

参考测定不同价态砷的有关报导^(3,4), 我们研究了不同价态锑生成氢化物的条件。实验表明锑的还原反应经历下述步:



Sb(V)/Sb(III)电对的电势是pH的函数。在较高pH条件下(pH 4—5)反应(2)速度远大于反应(1),因此有可能在Sb(V)存在下单独测定Sb(III)。而在强酸溶液中,反应(1)也得到加速,因而可选择适当酸度以测定锑的总量。

一、实验设备

P-E: 403原子吸收分光光度计,光源:Sb无汞放电灯,原子化装置T型石英管(直径1cm,壁厚1mm,长13cm),外绕电炉丝(AlFeCr丝,Φ-0.32mm,长6m)加热至 $920 \pm 10^\circ\text{C}$ 。

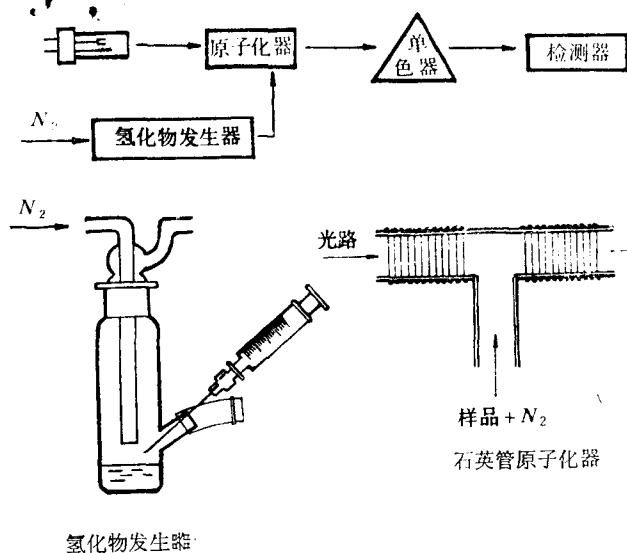


图1 氢化原子吸收装置示意图

氢化物发生器为直径2cm,长12cm的玻璃管,下端有支管,用乳胶管封闭。由此用针筒注入还原剂(KBH_4)。上端为带磨口的进气和出气口以氮气为载气和保护气。

二、试剂

(一) 锑(III)标液(1mg/ml): 用酒石酸锑钾配制。

(二) 锑(V)标液(10μg/ml): 取上述Sb(III)标准溶液在硫酸中用高锰酸钾氧化配制,过量的氧化剂用过氧化氢还原。

(三) KBH_4 (上海试剂六厂95%), 储备液浓度为10% (含KOH 1%), 用玻璃微孔漏斗抽滤,此储备溶液可保存数月。用时稀释成2%溶液。

(四) KI溶液(20%): 分析纯 北京化工一厂。

(五) 柠檬酸缓冲液(1M pH 4): 保证试剂,德国E. MERCK厂。

三、实验及结果

(一) 氢化法原子吸收测定锑的最佳条件

条件: 我们分别进行了炉温、氮气流量、还原剂浓度及用量、反应体积等因素影响。结果列于以下各图中。

2% KBH_4 用量在1—2ml之间,对吸收值影响不大。

综合上述实验结果,确定测锑的最佳条件列于表1。

(二) 溶液酸度对Sb(III)及Sb(V)还原性质的影响 我们研究了Sb(III)及Sb(V)在不同HCl浓度下的还原性质,见图5;及在pH 2—6的柠檬酸缓冲溶液中的还原性质,见图6。

实验结果证明,在0.3~6N HCl溶液中,Sb(III)的氢化物生成达到恒定。而随着盐酸浓度增加Sb(V)还原生成氢化物的倾向逐渐降低这是由于 SbCl_6 络合物更趋稳定使反应(1)的速度减小。如加入少量KI使Sb(V)予还原成Sb(III),则可得100%的回收率。

图6结果表明,在柠檬酸缓冲液(pH 2—5.5)中,Sb(V)(50ng)没有 SbH_3 产生。而同浓度的Sb(III)(A)在pH 2—5之间吸收值为定值,到pH 5.5只回收69%,而至pH 6.0

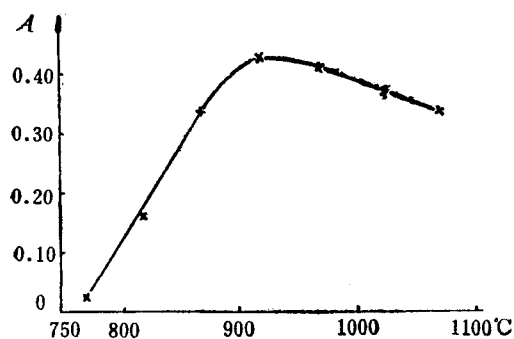


图2 炉温影响

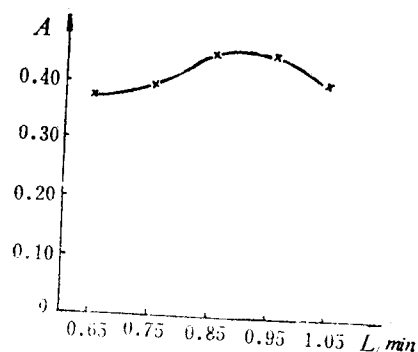


图3 载气流量

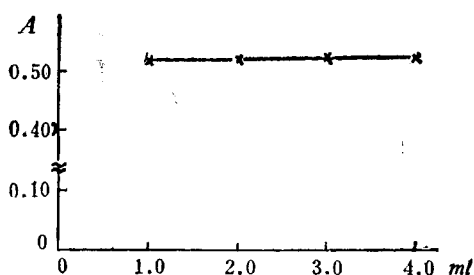


图4 溶液体积

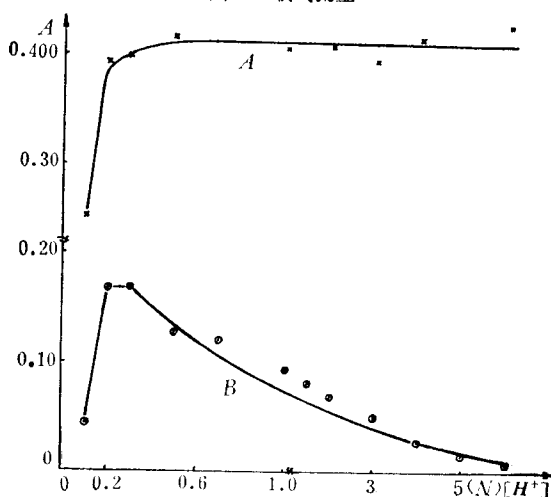


图5 盐酸浓度对生成Sb(III)(A)及Sb(V)(B)氯化物的影响

实验条件

分析线	炉温	载气流量	反应体积	KBH_4 用量
217.6 nm	$920 \pm 10^\circ \text{C}$	0.9 l/min	2 ml	2% 浓度 1 ml

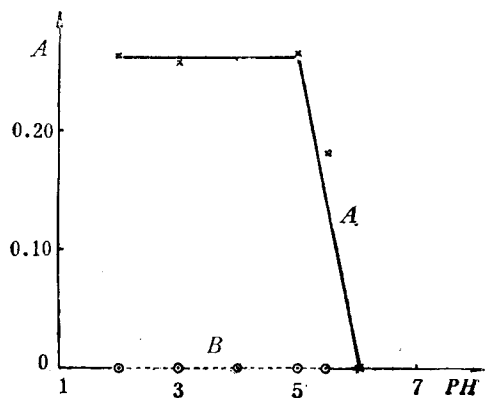


图6 PH对(A)Sb(III)及(B)Sb(V)生成氯化物的影响

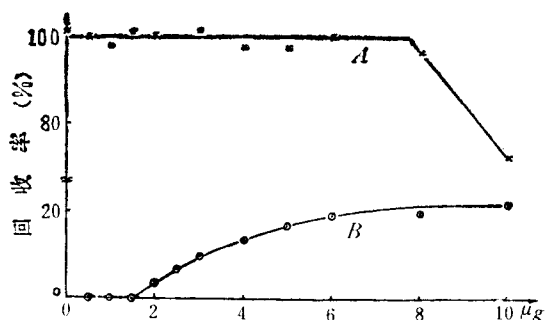


图7 在柠檬酸缓冲液中(PH 4)Sb(V)对Sb(III)吸收值的影响