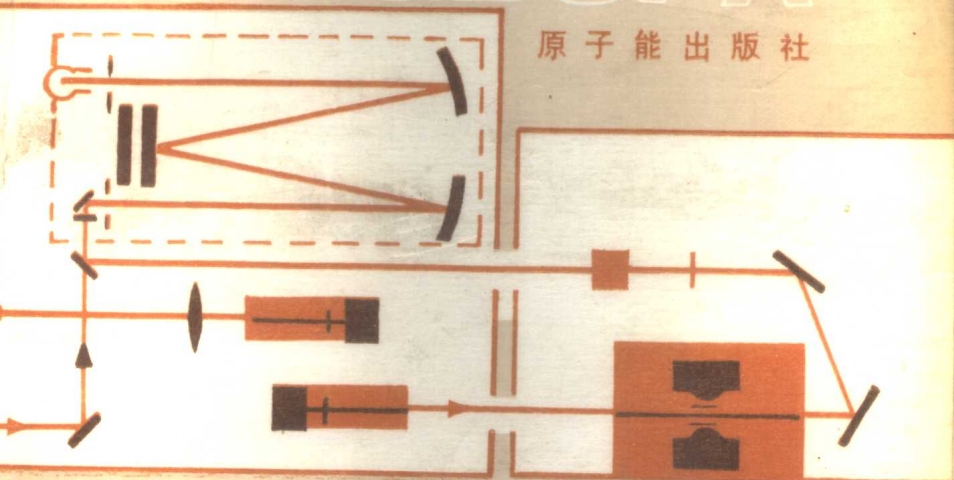


SHIMOLU
YUANZIXISHOU
FENGUANG
GUANGDUFA

马怡载 何华焜
杨啸涛 编著

原子能出版社



石墨炉 原子吸收分光光度法

石墨炉原子吸收 分光光度法

马怡毅

何华焜

杨啸涛

编著

原子能出版社

石墨炉原子吸收分光光度法

马怡载·何华焜 杨啸涛 编著

责任编辑 张恩海

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/32·印张16.75 字数374千字

1989年5月北京第一版·1989年5月北京第一次印刷

印数1—1300

ISBN 7-5022-0140-8

O·16 定价: 16.55元

序

石墨炉原子吸收分光光度分析技术的发展虽然只有约30年的时间，但由于它灵敏度高、选择性好，现已成为仪器分析中不可缺少的一种技术，其应用正向各个领域推广。

作者在该分析技术领域有多年的实际工作经验，在此基础上，收集了80年代国内外石墨炉原子吸收分光光度分析技术的最新成果，补充了不少应用实例，撰写成此书。

本书第一、六、九章由马怡载、何华焜合作编写，第二、三、八章由马怡载、杨啸涛合作编写，第四、七章由杨啸涛编写，第五章由何华焜、杨啸涛合作编写。杨啸涛参与了第一、六章的修改工作。

本书承蒙邓勃教授审阅，在编写过程中还得到了李梅同志的支持和帮助，在此一并致谢。

作者

1988年1月

绪 论

自从Walsh于1953年研究火焰原子吸收分光光度法以来,原子吸收分光光度法由于其选择性好、受干扰少而得到迅速发展。但火焰原子化器灵敏度较低,因此,人们一直在研究更灵敏的原子化器以取代火焰原子化器。1958年,L'vov研究了石墨坩埚原子化器,其灵敏度比火焰原子化器提高了二到三个数量级,但因其结构复杂,始终未能得到推广。1967年,Massmann在此基础上研究了一种简化的设计装置,称为马斯曼(Massmann)石墨炉,此装置结构简单,于1970年首先被珀金-埃尔默(Perkin-Elmer)公司商品化。从这时起,石墨炉原子化器和火焰原子化器一样,几乎被所有厂商作为必要部件与原子吸收分光光度计一起出售。随着石墨炉原子吸收分光光度法应用的迅速发展,马斯曼石墨炉也充分暴露出它的缺点:背景吸收和基体干扰严重,标准曲线时常变动,石墨管使用寿命短和质量不稳定等。这些缺点使分析工作者对石墨炉原子吸收分光光度法难以掌握。因此,石墨炉原子吸收分光光度法往往不像火焰原子吸收分光光度法那样容易得到可靠的分析结果,常常要借助化学分离法消除干扰,从而丧失了石墨炉原子吸收分光光度法灵敏、快速和简便的优点。1976年,日本日立公司生产了塞曼效应的原子吸收分光光度计,较好地解决了背景吸收干扰的问题。1977年,市售的热解涂层石墨管开始大量出现,高性能全热解石墨管的研究工作也开展起来,解决了石墨管的使用寿命与质量问题。1978年,L'vov针对商品石墨炉的时间

和空间的非等温性，提出三种解决途径，即采用电容放电石墨炉电源、探针炉和里沃夫 (L'vov) 平台。以此为基础，珀金-埃尔默公司把里沃夫平台和塞曼背景校正、热解涂层石墨管、快速升温石墨炉电源、积分吸收测量、快速响应电子测量系统、基体改进剂等一系列技术结合使用，提出“稳温平台石墨炉技术”（简称STPF技术）。使用STPF技术后，基本上消除了基体干扰，使用同类仪器，不仅在同一实验室不同时间所得到的标准曲线是稳定的，而且对不同实验室、不同基体组成的样品所得到的工作曲线和特征量数值也很相近。在此基础上，采用“无标准分析方法”的可能性又重新提出来了。在我国，石墨炉原子吸收分光光度法的应用发展也很快，马怡载等提出的钨石墨管和钨钼石墨管技术，较好地解决了STPF法在测定高温元素（尤其是稀土元素）时难以解决的问题。最近，L'vov从理论上计算了采用STPF技术测定40种元素的特征量值。这一切都表明石墨炉原子吸收分光光度法已经日趋成熟。

本书列举了数百个应用实例，目的在于推广使用石墨炉原子吸收分光光度法，并进一步提高水平；希望有更多的工厂致力于仪器条件的研究，生产出具有新型原子化器的商品仪器。本书的编写有利于科技人员对新型原子化器的设计原理、原子化机理、原子蒸气和石墨表面（或钨钼表面）的高温化学反应、原子化曲线和特征量的计算、标准曲线等进行探讨，使各种新型原子化器更趋完善。

内 容 简 介

这是一本系统地介绍石墨炉原子吸收分光光度分析法的专著。全书在理论、原子化器、石墨炉电源、仪器装置、分析技术（包括塞曼效应的原子吸收分光光度法）等方面都作了详细的论述。另外，书中还介绍了大量的应用实例，列举了许多重要的参考资料。此分析方法可广泛应用于环境分析与监测、医学、农业、食品、生物、石油、动力、能源开发、化工、冶金、机械、电子、地质、原子能等各个领域。

本书可供在科研单位、产业部门从事分析工作的科技人员和大专院校师生参考。

目 录

绪论.....	(I)
第一章 石墨炉原子吸收分光光度法基本原理.....	(1)
§ 1 样品原子化和原子化曲线.....	(1)
一、峰值法.....	(3)
二、积分法.....	(5)
§ 2 用原子化曲线研究高温化学反应.....	(12)
一、原子化曲线的上升沿.....	(12)
二、原子化曲线的下降沿.....	(18)
§ 3 碳化物对原子化的影响.....	(22)
§ 4 原子化起始温度的研究和测量.....	(24)
一、理论.....	(24)
二、 $T_{10\%}$ 的实验测定.....	(28)
三、原子化起始温度和高温化学反应.....	(34)
四、碳化物 (MC_x) 和钽化物 (MTa_x) 的生成 对原子化的影响.....	(39)
五、各元素原子化难易程度的分类.....	(41)
参考文献.....	(42)
第二章 石墨炉原子化器及其特性.....	(45)
§ 1 石墨炉原子化器的种类.....	(45)
§ 2 石墨管和石墨材料的研究.....	(49)
§ 3 钨钽热解石墨管 (简称 WTaPGT).....	(59)
§ 4 原子化器的时间空间温度特性.....	(74)
一、石墨炉的时间-温度特性, 升温速率.....	(74)

二、温度的空间分布特性, 温度梯度·····	(76)
三、石墨管形状对时间-温度分布的影响·····	(81)
§ 5 商品原子化器与理想原子化器的差别·····	(84)
一、原子化器的温度特性和积分测量·····	(85)
二、原子化器的温度特性与基体干扰·····	(86)
参考文献·····	(91)
第三章 原子化器的改进 ·····	(94)
§ 1 概述·····	(94)
§ 2 平台炉·····	(96)
§ 3 钨钼热解石墨管和钨热解石墨管·····	(107)
一、Pb 的干扰·····	(120)
二、Cd 的干扰·····	(122)
三、Be 的干扰·····	(125)
§ 4 探针炉·····	(127)
§ 5 第二表面原子化·····	(132)
§ 6 石墨炉的电容放电加热技术·····	(135)
§ 7 双电源炉·····	(140)
§ 8 碳棒原子化器的改进·····	(144)
参考文献·····	(151)
第四章 石墨炉电源 ·····	(154)
§ 1 概述·····	(154)
§ 2 加热方式和反馈方式·····	(156)
§ 3 光学温度控制和快速升温电源·····	(161)
§ 4 石墨炉电源电路原理简要说明·····	(169)
参考文献·····	(173)
第五章 背景吸收及其校正方法 ·····	(174)
§ 1 背景吸收信号的来源及特征·····	(174)

一、分子吸收.....	(174)
二、光散射.....	(177)
三、背景吸收的信号特征.....	(178)
§ 2 背景校正的原理和方法.....	(179)
一、连续光源法(氙灯法).....	(181)
二、塞曼法(见第六章).....	(185)
三、自吸收法(S-H法).....	(185)
四、双波长法.....	(187)
五、CEWM法.....	(190)
§ 3 背景校正方法误差来源的分析研究.....	(192)
一、时间差的误差.....	(192)
二、空间差(样品蒸气在原子化器内分布的影响).....	(194)
三、光子噪声对背景校正的限制.....	(196)
§ 4 背景校正性能的测试方法和讨论.....	(197)
一、测试方法.....	(198)
二、讨论.....	(202)
三、各种背景校正方法的比较.....	(203)
参考文献.....	(205)
第六章 塞曼效应背景校正技术	(207)
概述.....	(207)
§ 1 塞曼效应的基本概念.....	(208)
一、塞曼效应.....	(208)
二、塞曼效应的量子论解释.....	(210)
三、光谱线的塞曼效应.....	(212)
四、塞曼光谱成份的强度.....	(217)
五、反塞曼效应(Inverse Zeeman Effect).....	(219)

六、塞曼分裂光谱图.....	(220)
§ 2 塞曼原子吸收分光光度法的原理.....	(222)
一、塞曼效应背景校正原理.....	(223)
二、各种塞曼调制方式.....	(224)
§ 3 塞曼原子吸收分光光度计.....	(233)
一、偏振调制型塞曼原子吸收分光光度计.....	(234)
二、磁场调制型塞曼原子吸收分光光度计.....	(240)
§ 4 各种塞曼调制系统的分析比较.....	(245)
一、分析灵敏度.....	(246)
二、工作曲线.....	(275)
三、其他.....	(280)
§ 5 塞曼原子吸收分光光度法的应用技术.....	(280)
参考文献.....	(286)
第七章 与石墨炉原子吸收分光光度法相关的仪器技	
术.....	(289)
§ 1 峰值测量和积分测量.....	(289)
一、灵敏度和精密度.....	(290)
二、校正曲线.....	(291)
三、积分测量和背景扣除的精密度.....	(292)
四、积分测量用于平台技术.....	(294)
§ 2 石墨管辐射干扰.....	(296)
§ 3 样品的导入, 自动进样技术.....	(299)
§ 4 快速响应电子电路及微处理机的应用.....	(307)
参考文献.....	(314)
第八章 石墨炉原子吸收分光光度法的测定技术...	(316)
§ 1 实验室条件及标准溶液的制备.....	(316)
§ 2 石墨炉加热参数的选择.....	(318)

一、干燥温度和时间的选择	(319)
二、灰化温度和时间的选择	(320)
三、原子化温度和时间的选择	(322)
四、石墨管的“空烧”以及热排除	(322)
§ 3 载气	(323)
§ 4 石墨炉原子吸收分光光度法的信噪比特征	(327)
§ 5 灵敏度、特征量和检出限	(337)
一、热解涂层石墨管(PGT)	(343)
二、钨钽石墨管(WTaPGT)和钨石墨管(WPGT)	(344)
三、钨探针炉和石墨探针炉	(346)
四、普通石墨管(GT)	(347)
五、金属原子化器	(348)
§ 6 校正曲线	(377)
参考文献	(379)
第九章 应用	(385)
§ 1 无机物液体样品的分析	(385)
一、样品的采集和贮存	(386)
二、样品的制备	(387)
三、样品的分析测定	(388)
§ 2 生物类液体样品的分析	(402)
一、样品的保存和稀释	(405)
二、样品的化学处理	(405)
三、样品的分析测定方法	(406)
§ 3 石油和石油产品的分析	(420)
一、样品的稀释和保存	(421)

二、样品的制备.....	(421)
三、样品的化学处理.....	(422)
四、测定方法.....	(422)
§ 4 有机物固体样品的分析.....	(425)
一、样品的制备.....	(246)
二、样品的分解.....	(427)
三、样品的测定方法.....	(429)
§ 5 金属和非硅酸盐材料的分析.....	(445)
一、样品的制备.....	(445)
二、样品的溶解.....	(445)
三、样品的测定.....	(448)
§ 6 硅酸盐类材料的分析.....	(464)
一、样品的制备.....	(465)
二、样品的溶解.....	(465)
三、样品的测定.....	(467)
参考文献	(488)

第一章 石墨炉原子吸收分光光度法基本原理

§ 1 样品原子化和原子化曲线

石墨炉原子吸收分光光度法与火焰原子吸收分光光度法的主要区别之一是，石墨炉原子吸收分光光度法记录的是瞬间信号，其峰形如图1.1所示。

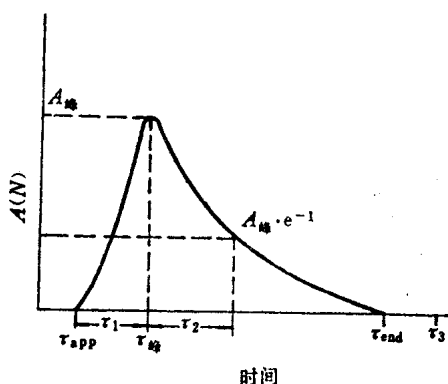


图1.1 石墨炉原子吸收信号

对图1.1原子化曲线的分析讨论，到目前为止，还是L'vov^{[1], [2]}的数学模式比较完整，其基本假设是，在逐渐升温的条件下，待测元素全部原子化，原子蒸气的消失是由于扩散引起的。同时，将峰形原子化曲线分为两部分，从信号出现开始至峰值止，相应时间为 t_1 ，称为原子化时间，原

子形成过程集中在 τ_1 时间内， τ_2 为分析体积中原子的平均停留时间，即吸收信号由峰值降低至 $\frac{1}{e}$ 所需的时间。

在原子化过程中，

$$\frac{dN}{dt} = n_1(t) - n_2(t) \quad (1-1)$$

式中， $\frac{dN}{dt}$ 为单位时间内于分析体积中原子数目的变化，

$n_1(t)$ 表示单位时间内进入分析体积的原子个数， $n_2(t)$ 表示单位时间内离开分析体积的原子个数。若原子蒸气的损失是由扩散引起的，则有

$$n_2(t) = \frac{N}{\tau_2}$$

由于石墨管表面逐渐升温，在加热蒸发过程中，单位时间进入分析体积中的原子个数 $n_1(t)$ 与时间 t 成正比，即

$$n_1(t) = Bt$$

根据归一化条件

$$\int_0^{\tau_1} n_1(t) dt = N_0$$

将 $n_1(t) = Bt$ 代入积分可求出 B ，即有

$$n_1(t) = \frac{2N_0}{\tau_1^2} t$$

整理，代入式 (1-1) 中

$$\frac{dN}{dt} = \frac{2N_0}{\tau_1^2} t - \frac{N}{\tau_2} \quad (1-2)$$

解方程式 (1-2) 可得到 $t \leq \tau_1$ 和 $t \geq \tau_1$ 的表示式, 即为

$$N_{t \leq \tau_1} = 2N_0 \frac{\tau_2^2}{\tau_1^2} \left(\frac{t}{\tau_2} - 1 + e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right) \quad (1-3)$$

$$N_{t \geq \tau_1} = 2N_0 \frac{\tau_2^2}{\tau_1^2} \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1 + e^{-\frac{\tau_1}{\tau_1}} \right) e^{-\frac{t-\tau_1}{\tau_1}} \quad (1-4)$$

式中, N_0 表示样品中总原子个数, N 表示在任一瞬间 t 时刻分析体积中的原子个数。在上述推导演算中, 有三点假设, 一是原子集中在 τ_1 时间内全部原子化; 二是 $n_1(t)$ 与时间 t 成正比; 三是原子蒸气的损失是由扩散引起的, 即有 $n_2(t)$ 与 N 成正比的关系存在。显然, 这些假设是为了简化运算, 实际上, 石墨炉工作的实际情况比上述假设情况要复杂得多, 因此, 式 (1-2) 至式 (1-4) 不能完全代表石墨炉工作的实际情况。但是, L/vov 理论具有简单、直观和便于讨论的优点, 至今仍在广泛地应用着。

下面用峰值法和积分法对式 (1-3)、(1-4) 进行计算。

一、峰 值 法

当样品完全原子化时 ($t = \tau_1$), N 达到最大值 N_* , 由式 (1-3) 得

$$N_* = N_0 \frac{2\tau_2^2}{\tau_1^2} \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1 + e^{-\frac{\tau_1}{\tau_1}} \right) \quad (1-5)$$

在原子吸收光谱中, 吸光度 A 与分析体积中的原子个数成正比, 即 $A = KN$, 因此

$$A_* = KN_* = KN_0 \frac{2\tau_2^2}{\tau_1^2} \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1 + e^{-\frac{\tau_1}{\tau_1}} \right) \quad (1-6)$$

这就是峰值法的基本公式。当 $\tau_1/\tau_2 \ll 1$ (或 $\tau_1/\tau_2 \approx 0.1$ 时, 即样品在 $t \ll \tau_2$ 的时间内全部原子化, 则峰值原子个数即代表样品中的总原子个数 N_0 。 $N_{\#} \approx N_0$, $A_{\#} = KN_0$ 。只要 τ_1/τ_2 为常数, $N_{\#}$ 则与 N_0 成正比, 即

$$\frac{N_{\#}}{N_0} = \frac{2\tau_2^2}{\tau_1^2} \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1 + e^{-\frac{\tau_1}{\tau_2}} \right) \quad (1-7)$$

表1.1列出了 τ_1/τ_2 值与 $N_{\#}/N_0$ 值的关系, 要使 $N_{\#}/N_0$ 接近于1.0, τ_1/τ_2 必须小于0.10。从马怡载用Y₃型石墨炉, Sturgeon用HGA—2100和CRA—63型石墨炉对不同元素测得的 τ_1/τ_2 值中了解到^{[3], [4]}, 石墨炉原子吸收分光光度法中, $N_{\#}$ 均小于 N_0 , τ_1 、 τ_2 和 τ_1/τ_2 受分析元素浓度影响较小, 而受元素的性质、石墨管材料和石墨炉的结构影响较大。

表1.1 $N_{\#}/N_0$ 与 τ_1/τ_2 的关系

τ_1/τ_2	0.100	0.200	0.250	0.300	0.333	0.400	0.500	0.600	0.700
$N_{\#}/N_0$	0.968	0.935	0.922	0.907	0.898	0.879	0.852	0.827	0.802
τ_1/τ_2	0.800	0.900	1.00	1.10	1.25	1.50	2.00	2.50	3.00
$N_{\#}/N_0$	0.780	0.758	0.736	0.715	0.687	0.644	0.568	0.507	0.455

从表1.1看出, 当样品总原子个数一定时, $N_{\#}$ 与 τ_1/τ_2 间的关系是, τ_1/τ_2 值越小, 也就是原子化时间越短, $N_{\#}$ 越大。即低温元素(原子化起始温度较低的元素)在高温下原子化时, $N_{\#}$ 大; 对高温元素(原子化起始温度较高的元素), 原子化温度不够高时, $N_{\#}$ 变小。