

石墨炉原子吸收光谱 分析技术手册

35

株式会社 日立制作所那珂工厂

53.8235
251

石墨炉原子吸收光谱 分析技术手册

翻译 李镒生 李 梅 杨啸涛
校译 杨啸涛 王建国 秋 成



株式会社 日立制作所那珂工厂

8810386

石墨炉原子吸收光谱分析技术手册

目 录

前 言	(1)
塞曼原子吸收分析原理	(2)
1 分析条件的设定	(8)
1.1 空心阴极灯的装卸	(8)
1.2 空心阴极灯电流	(8)
1.3 空心阴极灯的预热时间	(10)
1.4 狭缝宽度	(13)
1.5 分析波长的选择和设定	(16)
1.5.1 分析波长的选择	(16)
1.5.2 分析波长的设定	(21)
1.6 石墨管的种类和选择	(22)
1.6.1 普通石墨管	(22)
1.6.2 石墨杯	(22)
1.6.3 热解石墨管	(23)
1.7 载气流速	(27)
1.8 试样注入体积	(28)
2 石墨管加热程序的设置	(30)
2.1 干燥阶段	(31)
2.2 灰化阶段	(35)
2.3 原子化阶段	(49)
2.4 清除阶段	(58)

2.5	载气	(59)
3	测量误差的原因和校正测量	(60)
3.1	环境条件	(60)
3.1.1	尘埃	(60)
3.1.2	气流	(60)
3.1.3	仪器和前处理室附近的污染源	(60)
3.1.4	仪器或工作台上的灰尘	(60)
3.1.5	炉体内的污染	(60)
3.1.6	仪器附近的化学操作	(60)
3.2	分析器皿的使用	(60)
3.2.1	洗涤	(61)
3.2.2	微量进样器嘴	(61)
3.3	蒸馏水和试剂	(61)
3.3.1	蒸馏水	(61)
3.3.2	试剂	(61)
3.4	试样前处理	(62)
3.4.1	前处理方法	(62)
3.4.2	有机溶剂萃取	(63)
3.5	标准溶液	(67)
3.5.1	储存标准溶液	(67)
3.5.2	绘制校正曲线的标准溶液	(68)
3.5.3	有机金属的标准溶液 (用非水溶液制备标准溶液)	(68)
3.6	校正曲线的精确度	(69)
3.7	吸管的作用	(70)
3.7.1	制备试样和标准溶液时吸管的使用	(70)

3.7.2	试样注入石墨管	(70)
3.8	共存物质的干扰	(73)
3.8.1	光谱干扰	(73)
3.8.2	电离干扰	(82)
3.8.3	化学干扰	(82)
3.8.4	物理干扰	(85)
3.9	分析方法	(87)
3.9.1	校正曲线法 (浓度直读)	(87)
3.9.2	标准加入法	(88)
3.9.3	简单标准加入法	(89)
3.10	分析的上下限	(89)
3.11	测量精度	(90)
3.12	引起误差的其他因素	(90)
4.	分析实例	(91)
4.1	银 (Ag)	(92)
4.2	铝 (Al)	(93)
4.3	砷 (As)	(94)
4.4	钡 (Ba)	(95)
4.5	铍 (Be)	(96)
4.6	钙 (Ca)	(97)
4.7	镉 (Cd)	(98)
4.8	钴 (Co)	(99)
4.9	铬 (Cr)	(100)
4.10	铜 (Cu)	(101)
4.11	铁 (Fe)	(102)

4.12	镓 (Ga)		(103)
4.13	锗 (Ge)		(104)
4.14	铟 (In)		(105)
4.15	钾 (K)		(106)
4.16	锂 (Li)		(107)
4.17	镁 (Mg)		(108)
4.18	锰 (Mn)		(109)
4.19	钠 (Na)		(110)
4.20	镍 (Ni)		(111)
4.21	铅 (Pb)		(112)
4.22	钯 (Pd)		(113)
4.23	铑 (Rh)		(114)
4.24	锑 (Sb)		(115)
4.25	硒 (Se)		(116)
4.26	硅 (Si)		(117)
4.27	锡 (Sn)		(118)
4.28	钛 (Ti)		(119)
4.29	钒 (V)		(120)

XX

前 言

这本手册是偏振塞曼石墨炉原子吸收分析方法的指导书。主要论述了使用直流塞曼原子吸收仪器进行石墨炉分析所必须了解的知识。要更详细的了解请参阅其它有关书籍。

手册中的数据是用来解释分析测量和操作的。由于这些数据与实际分析差别很大，因此这些数据不能作为评价仪器的技术指标。

.....

塞曼原子吸收分析原理

1. 简介

在原子吸收分析的背景校正技术中, 氘灯连续光源法已经得到广泛的应用^[1]。目前, 塞曼背景校正技术作为一种新方法正在迅速发展^[2-4]。特别在石墨炉原子吸收分析中, 这种方法极大地改善了背景校正的性能。进行塞曼原子吸收分析时出现了一些普通原子吸收中没有的现象。为了更好地使用这种仪器, 本节对这些现象作了解释, 并同氘灯法作了比较。

2. 塞曼效应

在原子光谱中, 无论是发射线还是吸收线在强磁场作用下(约10千高斯磁场)都会发生分裂和偏振化。众所周知, 这个效应是荷兰科学家Zeeman在1891年发现的^[5]。最典型的例子是图1所示的Cd 228.8nm共振发射线的塞曼分裂光谱。

图1(A)表示无磁场时的光谱图, (B)表示在10千高斯磁场作用下这条共振线分裂为三个光谱组分, 它们分别是:

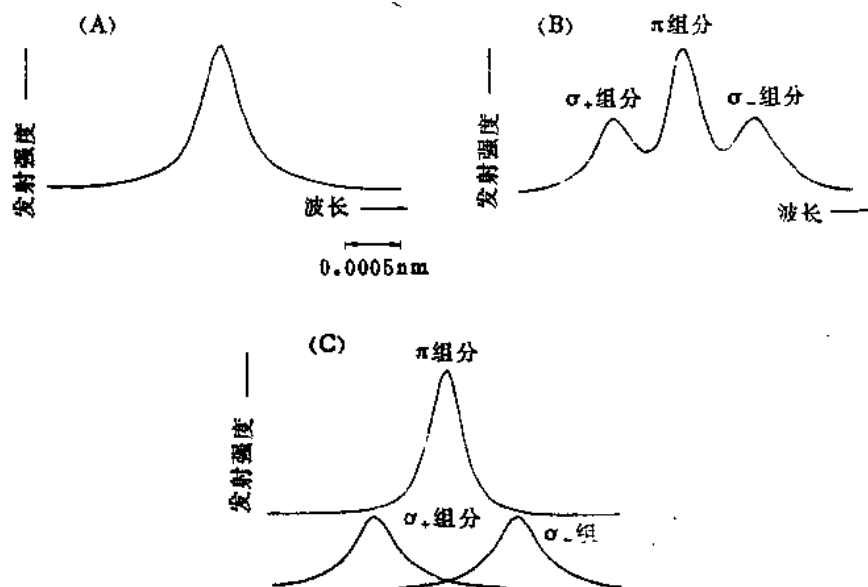


图 1 Cd 228.8nm塞曼分裂光谱图

(1) 波长不变的中心组分, 称为 π 组分。它的偏振方向与磁场方向平行。

(2) 在 π 组分两边相对称的组分, 称为 $\sigma_{\pm}$ 组分。它的偏振方向与磁场方向相垂直。

在10千高斯磁场作用下, 这些光谱组分并没有完全分开。图1(C)则是把相应的这三条光谱线分开表示了。通常, 原子光谱近似为指数函数, 具有一定的半宽度。因此, 要把 σ_{+} 和 σ_{-} 组分从 π 组分中完全分开, 需

要一个很强的磁场。

图2表明在10千高斯磁场下,Cd 228.8 nm吸收线塞曼分裂与发射线(空心阴极灯)的关系。通常的原子吸收线就与 π 组分相当。这个例子中施加的磁场方向与测量光束的传播方向垂直。

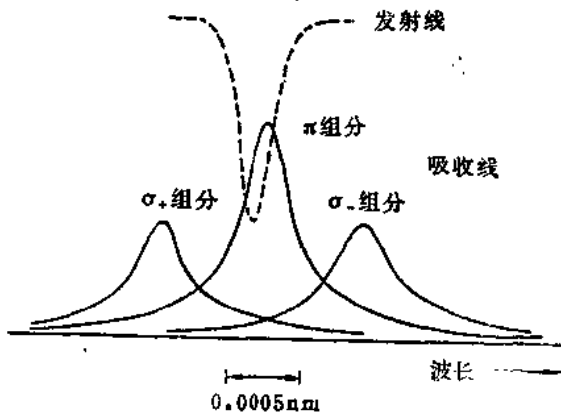


图2 塞曼分裂的吸收线与发射线的关系

当施加磁场的方向与测量的光束传播方向平行时 π 组分消失,而 σ_+ 和 σ_- 组分则分别成为顺时针和逆时针方向旋转的圆偏振光。

3. 塞曼分裂模型

一些元素象Cd 228.8nm一样具有三条塞曼分裂谱线,而更多的元素具有四条、五条、乃至七条分裂谱线。表1给出了各元素塞曼分裂的谱线模型。

π 组分的偏振方向与外加磁场的方向相同,标在横线的上面。而 σ 组分的偏振方向垂直于磁场,标在横线的下面。

横线所标出的黑点是罗伦兹单位,即一定磁场强度下正常塞曼分裂的波长间隔。换言之,对同样的磁场强度,Hg 253.7nm塞曼分裂的裂距为Cd 228.8nm的1.5倍。

反常塞曼效应 象Cd228.8nm一样具有三条分裂谱线的称为正常塞曼分裂,而象

Cu324.8nm一样具有多个 π 组分的就称为反常塞曼分裂。对于Ag328.1nm的分裂模型由于 π 组分分裂成四条谱线,与发射线中心部位的重叠非常小,因此使吸收灵敏度降低。

对于Cu324.8nm共振线, π 组分分裂成两条谱线,但其裂距只有Cu327.4nm的1/3,因而它与发射线的重叠部分并没有减小很多,在10千高斯磁场下, π 组分的吸收约降低40%。图3给出了Cu324.8nm磁场强度与 π 组分和 $\sigma_{\pm}$ 组分吸光度之间的关系曲线。

表1 塞曼分裂模型

Zn 213.9 Cd 228.8 Ba 234.9 Ba 553.6 Sr 460.7 Ca 422.7	Se 196.0 Te 214.3 Mo 313.3 Cr 357.9 Mn 279.5
Hg 253.7 Pb 283.3 Sn 286.3 Ge 265.2 Si 251.6 Cd 326.1	Cu 324.8 Bi 308.8 Bi 223.1 As 197.2 As 193.7
Ni 232.0 Al 309.3 Cr 359.3 Co 240.7 Fe 248.3	Ag 328.1

磁场强度的增加使 π 组分的吸光度逐渐降低, $\sigma_{\pm}$ 组分也同样降低, 在3千高斯磁场附近降到谷点。这表明即使没有磁场时, Cu 324.8nm仍具有双重谱线^[6]。

Cu 324.8nm的吸收谱线宽度比Cd 228.8

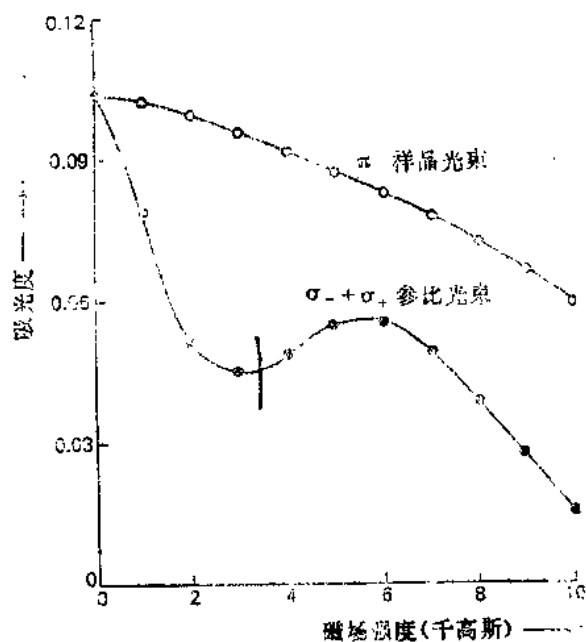


图 3 Cu 324.8nm 磁场强度与吸光度的关系

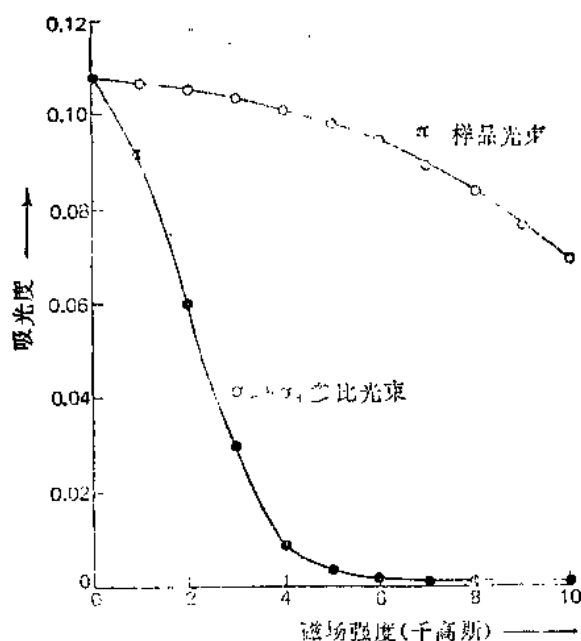


图 4 Cr 359.3nm 磁场强度与吸光度的关系

nm至少宽两倍, 即使磁场强度有 9 千高斯, $\sigma_{\pm}$ 组分的吸光度仍然不能明显降低。

图 4 给出了Cr 359.3nm反常塞曼分裂的

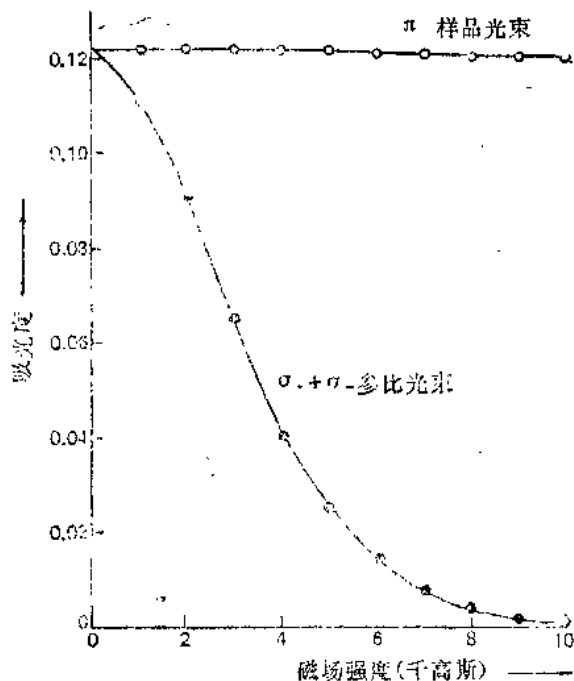


图 5 Mg 285.2nm 磁场强度与吸光度的关系

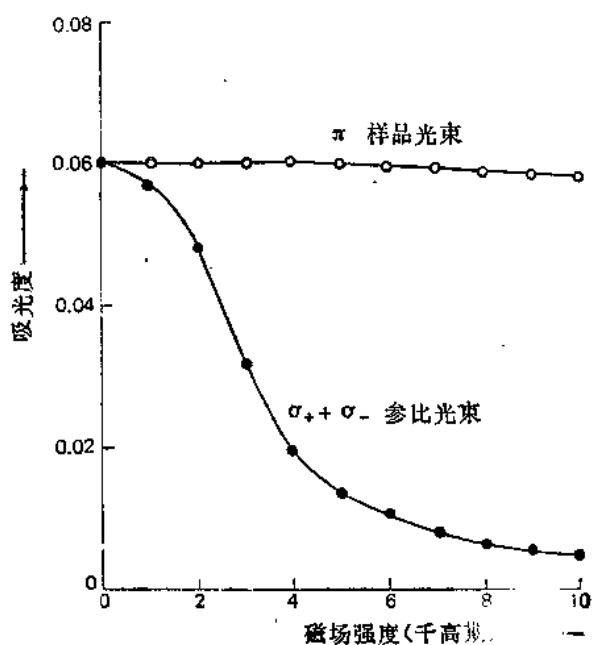


图 6 Pb 283.3nm 磁场强度与吸光度的关系

例子。它的 π 和 $\sigma_{\pm}$ 组分各分裂成七条谱线。在2000°C原子化时，每一组分都具有各自的宽度并互相重叠。在9千高斯磁场下，中心 π 组分不变， σ_{+} 和 σ_{-} 与 π 组分完全分开。

图5,6,7分别给出了 Mg285.2nm, Pb 283.3nm, 和Mn279.5nm分析线磁场强度与吸光度之间的关系曲线。从这些数据可见9到10千高斯是最合适的磁场强度。

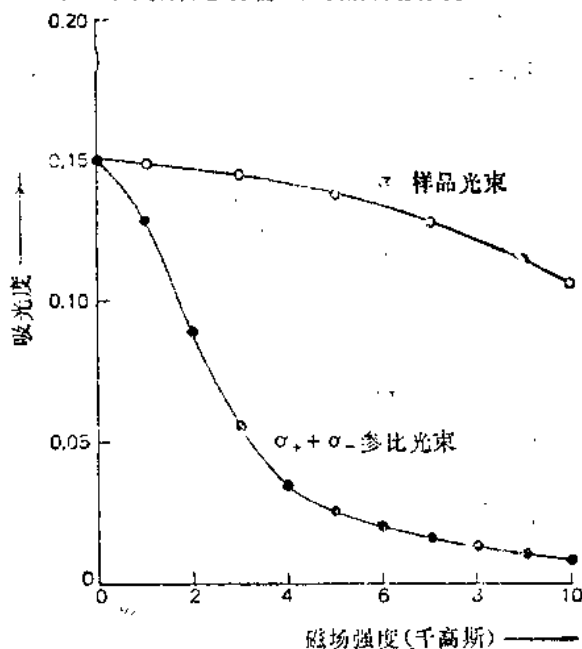


图7 Mn279.5nm 磁场强度与吸光度的关系

4. 偏振塞曼法原理

分析物原子蒸气在磁场作用下，由于塞曼效应产生如下现象：

(1) 原子蒸气吸收平行于磁场方向的偏振辐射 ($P_{\text{平行}}$)。

(2) 原子蒸气对垂直于磁场方向的偏振辐射 ($P_{\text{垂直}}$) 的吸收很少。

另一方面，分子和颗粒，或者说背景吸收不受磁场影响，无论是 $P_{\text{平行}}$ 还是 $P_{\text{垂直}}$ 产生的吸收相同。因此，从 $P_{\text{平行}}$ 得到的总原子吸收信号中减去 $P_{\text{垂直}}$ 的吸收信号，即可完成背景校正。在偏振塞曼法中，样品光束 $P_{\text{平行}}$ 和参比光束 $P_{\text{垂直}}$ 恰是一个完整的双光束系统。由于 $P_{\text{平行}}$ 和 $P_{\text{垂直}}$ 从同一个光源发射，仅由偏振器分为 $P_{\text{平行}}$ 和 $P_{\text{垂直}}$ ，所以，偏振塞曼法建立了这样一种双光束系统：两个光束通过了同样的空间（这台仪器获得了60项专利）。

在火焰和石墨炉原子化器中，存在有各种分子气体、引起光散射的大颗粒和原子。但是，这些元素的分子在磁场下不发生分裂。更明确地讲，这些分子、粒子的背景吸收及光散射在两个平面偏振光束产生的吸收值是一样的。

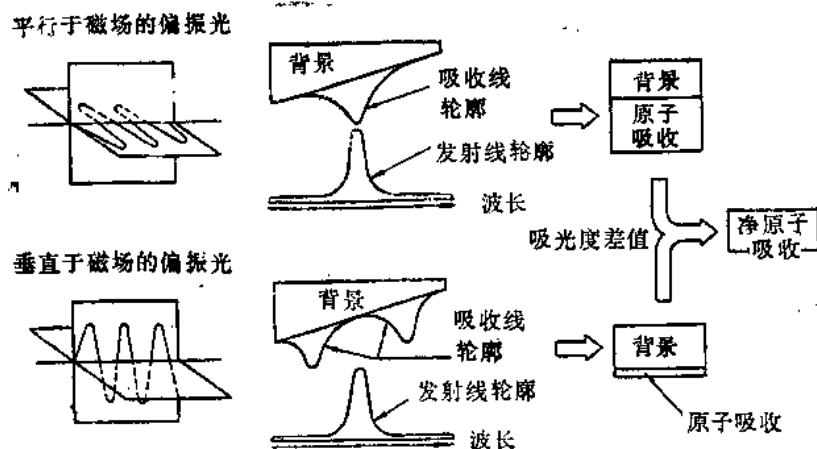


图8 塞曼背景校正原理

(3) 如果待测样品引起背景吸收, 样品信号和参比信号受其影响的大小一样。

(4) 样品信号和参比信号之差, 根本不包括背景吸收。从图5、6、7可见, 即使10千高斯的磁场, 塞曼分裂的 $\sigma_{\pm}$ 组分的吸光度仍然不可能降到零。所以:

(5) 在参比信号中含有部分原子吸收信号。

(6) 参比信号是背景吸收信号与一个极小的原子吸收信号之和 (这就是仪器上的BKG信号)。

在背景校正技术上氘灯法比塞曼法应用得更早, 但是这两种技术所获得的背景吸收并不总是相等, 这是因为用于测量的光束光谱宽度相差1000倍甚至更多。例如氘灯的光谱宽度等于狭缝宽度, 为0.5到1.0nm, 而塞曼背景校正使用的光谱线宽度与原子吸收相等, 约为0.0005nm。由于在分析化学文献上对背景并没有精确的定义, 所以不能明确指出那一种技术得到的背景值更正确。然而, 要精确地完成背景校正, 必须使样品光束(P平行)和参比光束(P垂直)中所得到的背景吸收信号相等。

5. 工作曲线

下面是空气乙炔火焰中 π 组分 (样品光束) 和 $\sigma_{\pm}$ 组分 (参比光束) 的工作曲线。图9是Cd228.8nm正常塞曼效应工作曲线的例子; 图10是Ni232.0nm反常塞曼效应工作曲线的例子。

图9中样品光束的工作曲线与不使用塞曼背景校正时的工作曲线相同, 6ppm浓度以后, 工作曲线开始缓慢地变平。这是因为光源 (空心阴极灯) 的发射线轮廓与吸收线 (空气-乙炔火焰) 的中心波长并不完全一致, 而且光源自吸改变了谱线轮廓。

$\sigma_{\pm}$ 组分 (参比光束) 的灵敏度大约是 π

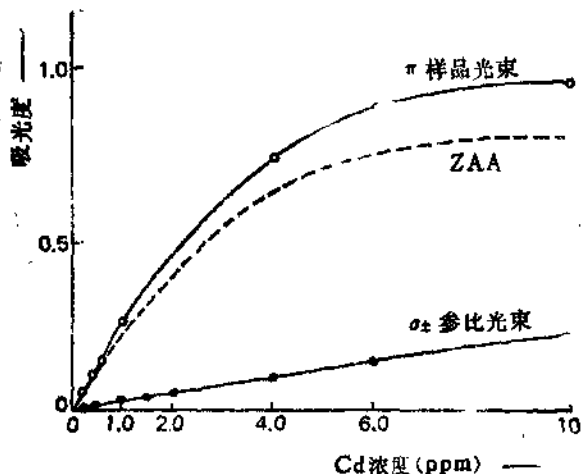


图9 Cd 228.8nm工作曲线

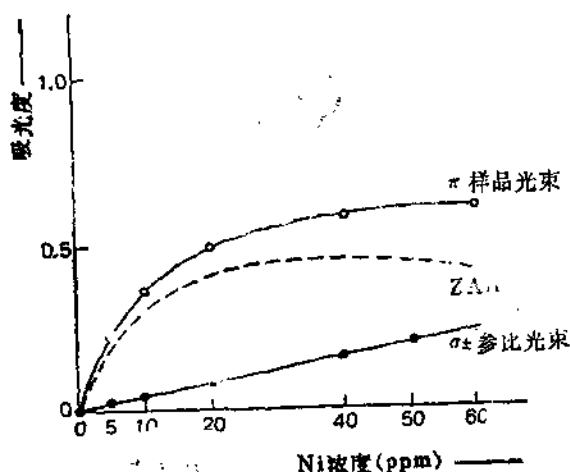


图10 Ni 232.0nm工作曲线

组分 (样品光束) 灵敏度的1/10。但 $\sigma_{\pm}$ 组分的工作曲线在10ppm时仍是直线。

在双光束背景校正系统中, 从总的原子吸收信号中减去参比光束的信号, 得到的是真实原子吸收信号 (如图9中虚线所示)。与样品光束的工作曲线相似, 在一定浓度下缓慢变平。

综上所述, 可以认为:

(7) 无论是塞曼原子吸收或是普通原子吸收在相同的浓度下工作曲线开始缓慢变平。也就是说, 塞曼法与普通原子吸收法的工作曲线的线性范围几乎是相同的。

(8) 在反常塞曼效应 $\text{Cu}324.7\text{nm}$ 的情况下, 工作曲线的斜率在高于一定的浓度区域后变为负值。

参比光束的工作曲线斜率始终保持常数, 而样品光束工作曲线的斜率随浓度增高而逐渐降为零。因此在高浓度下两者之差产生负的斜率。产生这个现象的原因是对表1中所示的分裂模型, 磁场还不足以使 π 组分和 σ 组分完全分开, 或者说吸收线波长发生位移。为了解决这个问题, 必须降低光源发射线的自吸或者使用较高的磁场强度。

测量时样品的浓度是未知的, 其浓度可能正好落在校正曲线斜率为负的区域中, 可以同时观察参比信号进行判断。在火焰AAS测量时, 因为背景很小, 参比信号可以用作低灵敏度原子吸收的测量。使用参比信号测量时, 校正曲线的线性范围更宽而且没有斜率变负的现象。

6. 附录

用自然光测量 π 组分吸收时, 灵敏度会降低一半。但自然光可以分为两束相互正交的平面偏振光。 π 组分的偏振方向与平面偏振光组互平行时, 吸收灵敏度和普通原子吸

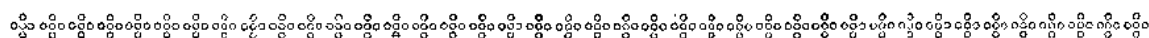
收一样。所以:

(9) 塞曼原子吸收和普通原子吸收得到的灵敏度是相近的。塞曼原子吸收中灵敏度降低的主要原因是参比光束中 σ 组分对光源辐射的吸收。

塞曼原子吸收中光源能量降低了 $1/2$ 但吸收灵敏度的下降是极为有限的。

7. 参考资料

- (1) S.R.Koirtyohann, E.E.Pickett, *Anal. Chem.*, 37, 601(1965)
- (2) T.Hadeishi et al, *Science*, N.Y., 187 348(1975)
- (3) Y.Uchida, S.Hattori, *Oyo Butsuri*, 44, 852(1975)
- (4) H.Koizumi, K.Yasuda, *Spectrochim. Acta* 31B, 237(1976)
- (5) Zeeman, P, *Phil. Mag*, 5, 43, 226(1897)
- (6) H.E.White, "Introduction to Atomic Spectra", McGraw-Hill, 152(1962)



1. 分析条件的设定

在CRT萤光屏上已经给出了所需调整和设定的分析条件(灯电流、分析波长、狭缝宽度、石墨管类型、载气流量和进样体积)。但这些分析条件仅适用于标准溶液或简单组分的水溶液。试样溶液的状态不同(溶剂的种类、试样中共存物质的种类和数量、待测元素的浓度等),测定的最佳条件也不同。设置条件时还应考虑分析精度和实际可能。

1.1 空心阴极灯的装卸

安装空心阴极灯要注意如下事项:

(1) 空心阴极灯的窗口(见图1-1)应

始终保持清洁。假如吸收紫外辐射的油脂物质粘附于空心阴极灯窗口,它会因灯的温度上升而熔化和流动,这将引起灯发射线能量改变,光强波动,测定结果不稳定。假如燃烧器和石墨炉之间的透镜粘上了油脂或类似物,光强度也会变得不稳定。空心阴极灯和透镜应经常用软布擦拭。假如这样还不能使污染物除去,则可用纱布蘸酒精和乙醚的混合物(1:1)擦拭,然后再用干纱布擦净。

注意:镀铝镜面直接用纱布擦拭会损坏,因此,应绝对避免接触装在单色仪中的镜面。

(2) 空心阴极灯点燃时,阴极周围的玻璃壁(见图1-1)温度较高,所以从灯架上

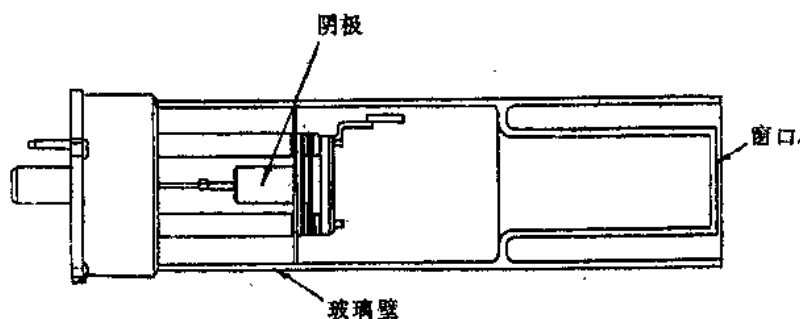


图 1-1 空心阴极灯(日立MLS-4S)示意图

卸灯时应小心。

(3) 装卸灯以前,一定要把灯电流设置为零。

(4) 日立空心阴极灯有以下两种:单元素灯和多元素灯。由于电极结构问题,多元素灯比单元素的噪音大,结果信噪比下降。在塞曼原子吸收中应使用单元素灯。

1.2 空心阴极灯电流

空心阴极灯电流影响下面两个性质:

(1) 灯寿命;(2) 灵敏度(S/N比)。

空心阴极的寿命等于灯电流和点燃时间

的乘积。即,灯的寿命随着灯电流降低而增长。日立空心阴极灯(HLA-3, HLA-3S, HLA-4, HLA-4S)的使用寿命是5安培小时(灯商标上规定了点燃时可用的最大允许电流值)。

灯电流与原子吸收灵敏度和噪音的关系如下:

使用较高灯电流时 噪音减少,但原子吸收灵敏度降低,特别是对于低熔点的元素,如镉和锌。由于空心阴极灯严重自吸,吸收灵敏度明显下降(见图1-2)。同时,光强和吸收灵敏度所需的稳定时间增长。

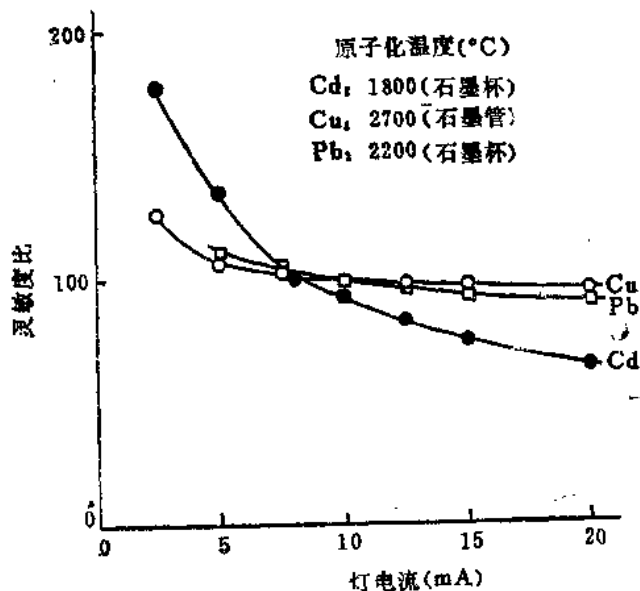


图 1-2 空心阴极灯电流与原子吸收灵敏度之间的关系

使用较低灯电流时 吸收灵敏度提高；但噪音变大。特别是对于高熔点的元素，如铁。由于原子吸收灵敏度同灯电流的关系较小，S/N比明显下降（见图 1-3）。同时，光强和吸收灵敏度由于空心阴极灯阴极的热平衡差而变得不稳定。

图1-2表示镉、铜和铅的原子吸收灵敏度与空心阴极灯电流之间的关系。通常，原子吸收灵敏度随着空心阴极灯电流的增大而下降。下降程度随元素而不同，低熔点元素镉的共振发射线容易自吸，而白

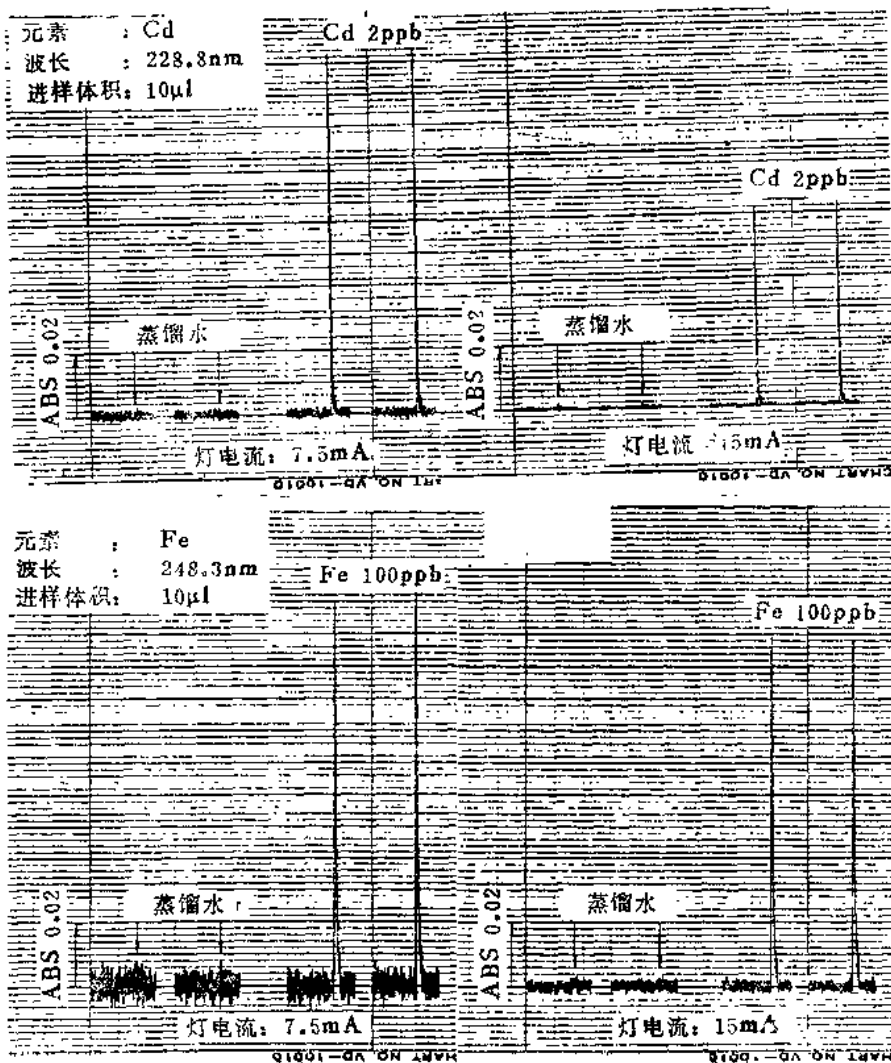


图 1-3 空心阴极灯电流与原子吸收信/噪比的关系(镉和铁)

吸随着灯电流的增大而变大,结果降低了原子吸收灵敏度。换言之,对于低熔点的元素,原子吸收灵敏度同空心阴极灯电流的关系较大。

图1-3表明镉和铁在不同灯电流下测量的例子。原子吸收的灵敏度和噪音随灯电流而变化。对于高熔点元素,如铁,因为原子吸收灵敏度与灯电流的关系较小,灯电流提高会改变S/N比。

仪器推荐的灯电流值显示于ANALYTICA CONDITIONS屏上。

在石墨炉分析中吸收信号随时间迅速变化,因此必须使用快速响应的记录系统。正是这个原因决定了光源强度的噪声对信噪比的影响增大,尤其是铁、钴或镍这类灯谱线复杂的元素,必须使用窄狭缝将分析线同邻近线分开。由于光强降低,结果使S/N比明显下降。为提高S/N比,应加大灯电流。但是,对于蒸气较高的元素如镉,灵敏度随灯电流变化很大,即增大灯电流会使S/N比变坏。

选择灯电流时应考虑到狭缝宽度和增益。

在石墨炉原子化法中,高温下石墨管产生强烈的辐射,当使用可见光范围(长波范围)的共振线时,这种辐射会大大降低分析精度。

减少这种影响的办法之一是增加灯电流,降

低石墨管辐射对光源强度的影响。

假如较大电流突然流经空心阴极灯,会出现反常发光。因此,必须从零至规定的值逐渐增大灯电流。完成测量以后,一定要将灯电流调回到零。假如出现反常发光,可切断光度计电源。一两分钟后打开光度计电源,并从零逐渐增大灯电流。

1.3 空心阴极灯的预热时间

原子吸收分析中,只有在仪器达到热平衡后才能使测量稳定。所以空心阴极灯应充分预热。空心阴极灯点燃约15分钟后空心阴极灯光强和原子吸收灵敏度便不再变化。

灯的阴极是用待测元素的金属材料制成的。通电后元素原子溅射,激发态原子发射特征谱线。灯的共振发射如图1-4所示。溅射的原子蒸气不仅停留在阴极中而且同样会与灯管壁碰撞。

当光束通过阴极外部的低温原子蒸气层时,大量处于基态的原子吸收谱线激发。当处于激发态的原子返回基态时便发射出与入射线不同方向的共振辐射线。

例如,镉(低熔点元素)空心阴极灯用大电流供电时通过溅射产生大量原子蒸气,

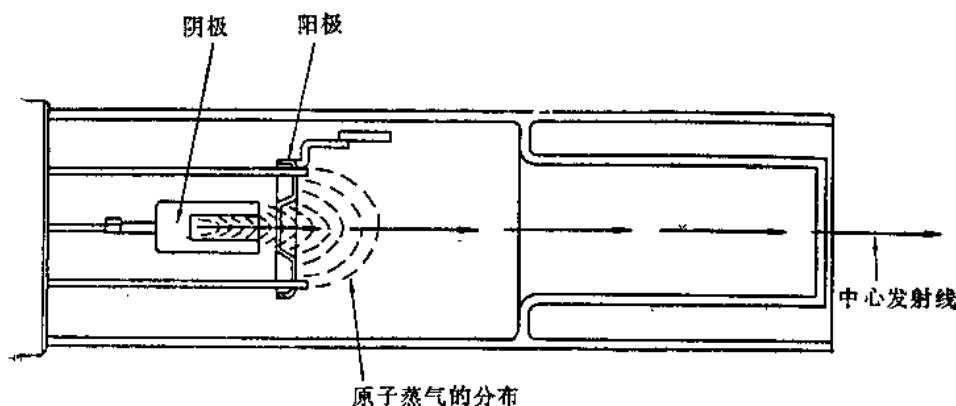


图 1-4 空心阴极灯的发射

原子蒸气聚集阴极前的低温区。因此、处于阴极的高温原子蒸气所发射的共振辐射线在通过低温原子蒸气层时,被基态原子吸收,而低温区原子几乎不被热激发。其结果,空心阴极灯发射的共振线的光强度明显下降。即,从空心阴极灯发射的共振线轮廓因处于阴极外部的低温原子蒸气而改变,这就叫自吸(自身反转)。

空心阴极灯刚点燃时溅射产生的原子蒸

气数量较少,光源的强度也较低。原子蒸气密度随着点燃时间而增大,光强变大。在空心阴极灯达到热平衡后,原子蒸气密度和分布趋于稳定,光强和灵敏度也达到稳定。

图1-5给出了偏振塞曼法(双光束方法)和单光束方法中空心阴极灯刚点燃后的基线。

灯点燃后空心阴极灯的光强度会变化。在单光束系统中。基线由于光强变化而漂移。

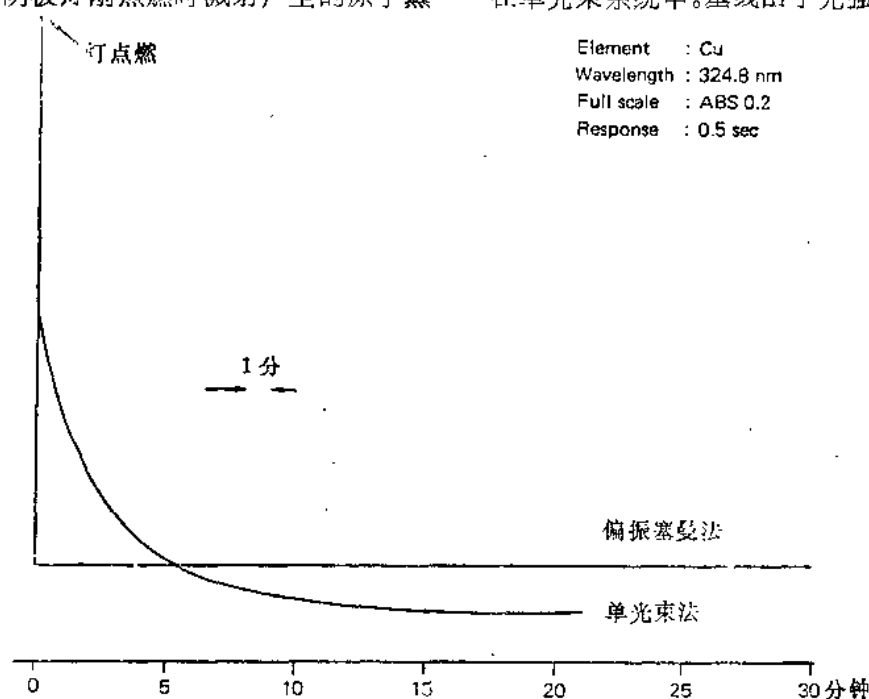


图 1-5 空心阴极灯刚燃后的基线
(偏振塞曼方法和单光束方法比较)

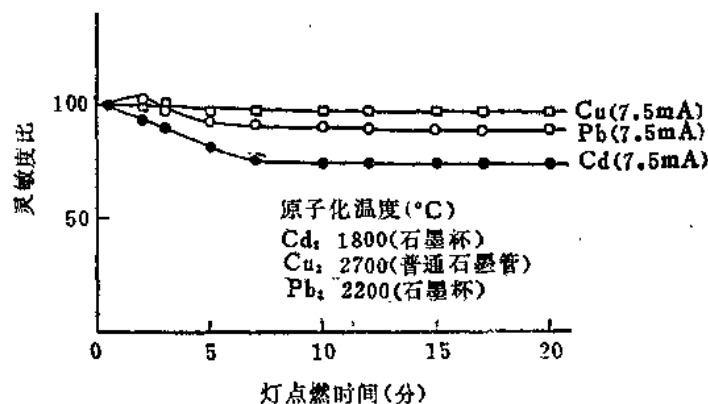


图 1-6 空心阴极灯点燃时间和原子吸收灵敏度之间的关系

偏振塞曼方法是双光束系统。两个光束从同一光源发射出,有完全相同的波长,相同的光路,两个偏振面分别用作试样光束和参比光束。此方法中参比光束和样品光束交替通过原子蒸气层。校正了光强的变化,而使基线在灯点燃后始终稳定。

但在灯点燃后吸收灵敏度在整个测量期间会有变化,即使用偏振塞曼法也无法校正。

图1-6表示铜、镉和铅灯点燃