

原子吸收分析理论基础和应用

(下 册)

广东矿冶学院 李 超 隆

一九八〇年二月

57

2

目 录

第五章 无焰原子化	(1)
概 述	(1)
1. 高温石墨炉原理 (HGA)	(2)
1.1 蒸发曲线和原子化曲线轮廓	(3)
1.2 反应机理	(3)
一、热解作用	(4)
二、还原作用	(4)
三、碳化物形成	(5)
2. 峰值法和积分法	(5)
3. 高温石墨炉结构与作用 HGA	(8)
3.1 石墨管和石墨棒	(8)
3.2 炉体	(10)
3.3 电源	(13)
一、石墨管温度控制	(13)
二、升温速度	(14)
三、斜坡升温	(14)
4. 工作条件选择	(16)
4.1 定位	(16)
4.2 干燥温度和时间	(16)
4.3 灰化温度和时间	(17)
4.4 原子化温度和时间	(18)
4.5 净化	(19)
4.6 惰性气体保护	(20)
4.7 仪器参数选择	(20)
一、波长	(20)
二、缝宽	(21)
三、光源及工作电流 (功率)	(21)
5. 试样处理	(21)
5.1 实验室	(21)
5.2 器皿	(21)
5.3 溶剂	(21)
5.4 标准配制	(21)

5.5 样品处理	(22)
一、液体试样	(22)
二、固体试样, 悬浮液	(22)
6. 高温石墨炉的分析元素	(23)
7. 干扰和抑制	(23)
7.1 背景干扰	(23)
一、光散射	(23)
二、宽带分子吸收	(25)
三、分子的电子振动光谱带吸收	(25)
四、石墨炉热辐射	(25)
7.2 “记忆”效应	(26)
7.3 载气的影响	(27)
7.4 “灰化”损失	(27)
7.5 “基体”效应	(28)
7.6 元素价态及化合物的变化	(29)
8. 低温原子化技术	(29)
8.1 方法原理	(30)
8.2 装置原理	(30)
一、发生器	(30)
二、吸收池	(31)
8.3 实用中的几个问题讨论	(31)
一、测量方式	(31)
二、光源	(32)
三、元素价态稳定性	(32)
四、通风	(34)
第六章 原子吸收分光光度计	(35)
引 言	(35)
1. 吸收池的外光路系统	(36)
1.1 吸收池外光路结构	(36)
1.2 光学元件特性	(36)
一、光的反射和折射	(36)
二、聚光元件	(39)
三、光阑、滤光片	(42)
2. 光波的干涉	(43)
3. 光波的衍射	(48)
3.1 单缝衍射	(48)
3.2 双缝衍射、多缝衍射	(50)
4. 衍射光栅	(51)

4.1 光栅分光原理——光栅公式	(51)
4.2 定向光栅	(54)
4.3 光栅的色散 D	(56)
4.4 光栅的分辨本领 R	(58)
4.5 光栅的强度分布和最宜工作波段	(59)
5. 光栅单色器	(61)
5.1 艾伯特装置	(61)
一、垂直对称式 (Fastie——Ebert 式)	(61)
二、水平对称式 (Czerny——Turney 式)	(61)
5.2 自准式装置 (Littrow 式)	(62)
5.3 单色器通带	(62)
6. 几种常见的原子吸收分光光度计	(63)
6.1 (单道) 单光束型	(64)
6.2 (单道) 双光束型	(65)
6.3 (双道) 双光束型	(67)
7. 电源和信号检测系统	(68)
7.1 电 源	(71)
一、稳流灯电源	(71)
(1) 直流稳流灯电源	(71)
(2) 交流稳流灯电源	(71)
二、负高压稳定电源	(72)
三、稳压工作电源	(73)
7.2 信号检测系统	(73)
一、光电倍增管和前置放大器	(74)
(1) 光电倍增管原理和特性	(74)
A 光电转换原理	(74)
B 量子效率 $Q(\lambda)$	(75)
C 阴极灵敏度 S 、总灵敏度 M	(75)
D 增益 G	(75)
E 光谱响应	(76)
F 暗电流	(79)
G 噪 声	(79)
H “疲劳”效应	(79)
I 光电倍增管标准电路	(79)
(2) 前置放大器	(80)
二、信号分离解调放大器	(80)
三、对数转换与对数放大器	(81)
四、自动调零 A/Z	(85)

五、积分器	(85)
六、标尺扩展和浓度直读	(86)
七、曲线校直	(87)
八、自动增益 (AGC) 和自动强度调节 (AIC)	(87)
九、模拟数字转换器 (ADC)	(89)
十、“峰值保持”	(89)
十一、微处理器——微型电子计算机	(90)
第七章 应 用	(92)
1. 标准溶液和样品溶液配制	(92)
1.1 标准溶液配制和贮存	(92)
1.2 样品溶液配制和贮存	(93)
2. 分析方法	(93)
2.1 标准曲线法	(93)
2.2 标准加入法	(94)
2.3 内标法	(95)
3. 工作条件的选择	(96)
3.1 光源及其工作电流	(96)
3.2 火焰	(97)
3.3 吸收线	(100)
3.4 单色器通带	(101)
3.5 光电倍增管负高压	(101)
4. 分析应用技巧	(102)
4.1 “非零空白调整”	(102)
4.2 “Y”形毛细管	(103)
4.3 高精确度测量	(105)
5. 提高灵敏度的措施	(105)
6. 降低灵敏度的措施	(106)
7. 原子吸收的间接分析法	(108)
7.1 金属元素的间接分析法	(109)
7.2 非金属元素的间接分析法	(111)
7.3 有机化合物的间接分析法	(114)
第八章 干扰和抑制	(115)
1. 光学干扰	(115)
1.1 光谱线干扰	(115)
一、非吸收线未能被分辨开	(115)
(1) 同一元素辐射的非吸收线	(116)
(2) 其它元素辐射的非吸收线	(117)
(3) 光源辐射连续谱	(117)

(4) 载气的发射光谱	(118)
二、存在两条或多条非吸收线	(120)
三、吸收线重迭	(122)
四、基体元素吸收线碰撞变宽	(123)
1.2 背景吸收	(124)
一、光散射和折射	(124)
二、分子吸收	(125)
(1) 碱金属或碱土金属盐类的分子吸收	(125)
(2) 无机酸的分子吸收	(126)
(3) 火焰气体的吸收	(126)
1.3 火焰发射线干扰	(127)
2. 物理干扰	(129)
2.1 电离干扰	(129)
2.2 样液粘度和表面张力	(129)
3. 化学干扰	(131)
3.1 形成难离解化合物	(131)
3.2 阴离子干扰效应	(131)
4. 干扰的抑制和消除	(131)
4.1 物理干扰方面	(131)
4.2 化学干扰方面	(132)
一、加进释放剂	(132)
二、化学预分离	(132)
三、加入缓冲剂	(133)
四、加入保护剂	(133)
五、标准加入法	(133)
5. 背景干扰	(133)
5.1 采用邻近非吸收线扣除背景	(133)
一、采用同种元素的非吸收线	(134)
二、采用不同元素的非吸收线	(134)
5.2 采用“空白溶液”	(135)
5.3 使用连续光源	(135)
5.4 塞曼效应原子吸收(见第九章)	(137)
第九章 塞曼效应原子吸收	(137)
引言	(137)
1. 塞曼效应原子吸收原理	(138)
2. 仪器装置原理	(139)
2.1 光源调制	(140)
一、非偏振光和偏振光 $\pi\sigma^\pm$ 交变调制	(140)

二、非偏振光和偏振光 $\sigma^{\pm}$ 交变调制	(141)
三、采用旋转偏振器调制 $\pi\sigma^{\pm}$	(142)
四、旋转偏振器调制 $\sigma^{\pm}$	(142)
2.2 吸收线调制	(143)
一、非偏振光和偏振光 $\sigma^{\pm}$ 交变调制	(143)
二、旋转偏振器调制 π	(144)
3. 应用中几个问题讨论	(144)
3.1 π 、 σ 成份的分裂特征	(145)
3.2 π 、 σ 成份谱线中心波长移位	(147)
3.3 π 、 σ 线与吸收线的相对位置	(147)
3.4 π 、 σ 成份的透过率与磁场强度关系	(148)
3.5 谱线超精细结构的影响	(150)
4. Zeeman 塞曼效应原子吸收分光光度计	(150)
4.1 501 汞分析器	(150)
4.2 170—70 型塞曼效应原子吸收分光光度计	(150)
第十章 原子吸收分光光度计的安装、调试、使用和维护	(153)
1. 安装	(153)
1.1 开箱 数量验收和外观验收	(153)
1.2 安装 仪器用房、通风、供电、供水、“气阀”	(153)
2. 调试	(154)
2.1 调整	(154)
一、对光调整	(155)
二、喷雾器调整	(155)
三、碰撞球调整	(155)
2.2 测试	(155)
一、有关测试的几个问题	(155)
(1) 最佳测试条件	(155)
(2) 信噪比	(155)
(3) 工作波段	(156)
(4) 试验溶液	(156)
二、主要测试项目	(156)
(1) 波长精度	(156)
(2) 单色器的分辨率	(157)
(3) 输出能量	(158)
(4) 零吸收稳定度	(159)
(5) 灵敏度	(159)
(6) 检测极限	(160)
(7) 精密度	(162)

(8) 标准工作曲线·····	(163)
三、其它测试项目·····	(163)
(1) 试样提取率·····	(163)
(2) 雾化率·····	(163)
(3) 双光束性能·····	(163)
(4) 背景校正·····	(164)
(5) 曲线校直·····	(164)
(6) 浓度直读·····	(164)
(7) 自动调零·····	(165)
3. 使 用·····	(165)
3.1 标准溶液和样品溶液的配制(见第七章)·····	(165)
3.2 光源(见第三章)·····	(166)
3.3 火焰(见第四章)·····	(167)
3.4 喷雾器、雾化室、燃烧器·····	(171)
3.5 单色器和光学元件(见第六章)·····	(172)
3.6 氘灯背景校正器·····	(173)
4. 故障检修·····	(173)
4.1 故障现象的几种表现·····	(174)
4.2 故障寻找办法与步骤·····	(174)
4.3 几种常见的故障·····	(175)
一、漂 移·····	(175)
二、零点不对·····	(175)
三、读数不稳定·····	(176)
四、灵敏度低·····	(176)
五、输出能量低·····	(176)
六、工作电源故障·····	(177)

第五章 无焰原子化

概 述

火焰原子吸收法在解决元素的常规测定中，是令人满意的，有效的。经过近廿年发展和广泛应用，火焰法已较为完善、定型了。成为目前仪器分析中惯用手段之一。

然而，火焰法仍然有它的局限性。首先，雾化效率低。到达火焰的样液，仅为提取量（一般是4~6 ml/分）的5~15%，即大约只有0.2~0.6 ml/分的样液。这就是说，大部分样品通过废液管道排泄掉了。其次，火焰气体的稀释作用与高速燃烧，一方面使原子化度降低，另一方面，使原子在吸收区停留时间很短，大约是 10^{-3} 秒数量级。因此，使火焰法的灵敏度提高受到限制。对于那些含量 $< 10^{-9}$ g元素测定，困难很多，手续复杂，含量达 10^{-9} g数量级超微量元素的测定，火焰法就无能为力了。第三，火焰法要获取一个稳定读数，样液最少也得有0.5~1 ml。对那些来源困难，数量很少的样品分析，受到很大局限。而且，火焰法一般不能分析固体试样。

显然，必须寻找其它的有效原子化手段。其实，在火焰原子吸收法提出初期，大多数研究工作者，主要放在提高火焰原子化技术和仪器制造的研究上。但在这同时，有人在深入探讨新的高效原子化理论和技术。1959年JlbBOB，首先提出电加热“无焰原子吸收法”，并在定量分析上得到应用。七十年代来，许多部门，尤其是环保，生化部门提出 $< 10^{-9}$ g超微量元素测定。无焰原子吸收法得到迅速发展，先后出现了“石墨炉”、石墨棒、“炭丝”、“金属丝”、“钽舟”、“镍杯”、“阴极溅射”、“等离子喷焰”、“高频感应”、“激光”、“溶液火花”技术等。

在无焰原子化装置中，“高温石墨炉”（HGA）是目前发展最快，结构完善，使用最多的一种技术。这种炉子最早是由马斯曼（Massman）在〔JlbBOB〕炉基础上，作了重大改进后提出来的。由于它简便、小巧，使用效果好，被商品仪器所普遍采用。目前，已经出现带电子计算机程序控制，自动化程度很高的商品仪器。

“高温石墨炉”就是利用高温（~3000℃）石墨管，使试样完全蒸发，充分原子化，从而进行吸收测定。HGA的试样能得到完全气化，试样利用率几乎达100%，原子化度高，自由原子在吸收区停留时间长，达 $1 \sim 10^{-1}$ 秒数量级。因此，也就显示它的一系列特点：

（1）灵敏度和检测极限很高。对许多元素测定表明，要高出100~1000倍，甚至更多。因此，可直接检测极微量元素，试样无需进行预浓缩处理，比如，废水或天然水中微量元素，含量一般为~0.01 μg/ml，也可直接取样测定。并且具有较高的信噪比。如图5.1所示

（2）试样用量少。一般是5~100 μl（微升）。当然，试样必须具有代表性。

（3）能直接进行粘度很大的样液、悬浮液或固体样品分析。

(4) 整个分析过程可在封闭系统里进行, 这对操作者的安全防护是有利的。

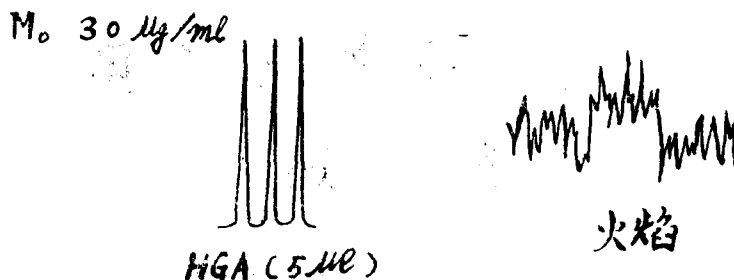


图5.1 石墨炉和火焰原子化器 (M_o 的信噪比)

当然, HGA也有它的缺点。比如, 它的测量精度 (一般 $\sim 5\%$) 不如火焰法。这主要是因为它的干扰比火焰法复杂。可以说, 没有扣除背景装置的仪器, 一般是不能进行HGA测定的。另外, 其操作过程也不及火焰法快速、简便。

本章着重讨论高温石墨炉和低温原子化技术(蒸汽发生法)。因为汞的冷原子技术, 以及一些易氢化元素, 为As、Se、Sn、Pb、Zn、Sb、Te、Bi, 采用氢化无焰技术, 倒有其独到之处。

1、高温石墨炉原理

至今, 商品仪器附有的高温石墨炉, 结构各异。性能和使用效果往往有较大差异。表5.1给出了目前所见高温石墨炉原子化装置的主要技术参数。

表5.1 高温石墨炉性能

国 产	Y_3	石 墨 管		电源功率 (KW)	温 度 $^{\circ}C$
		内径mm	长mm		
		6	28		3000
Perkin-Elmer	HGA—2100	6	28	3	2700
	HGA—2200	6	28	3.5	3000
	HGA—500	6	28	3.6	3000
Varian-Techtron	CRA—61	1.5	45	3	3000
	CRA—63	3	9	1.8	3000
	CRA—90	3	9	3	3000
Massmann炉		6.5	55	4	2600
Beckman 1271		13	70	17	3100
I·L—455		4.25	38	3.3	3500
Pye. Unicam		10	68	15	3100
Woodriff 炉		7	300	10	3000
Lundgren 炉		4	100	15	2600
石墨棒炉		3.1	73	2	3000

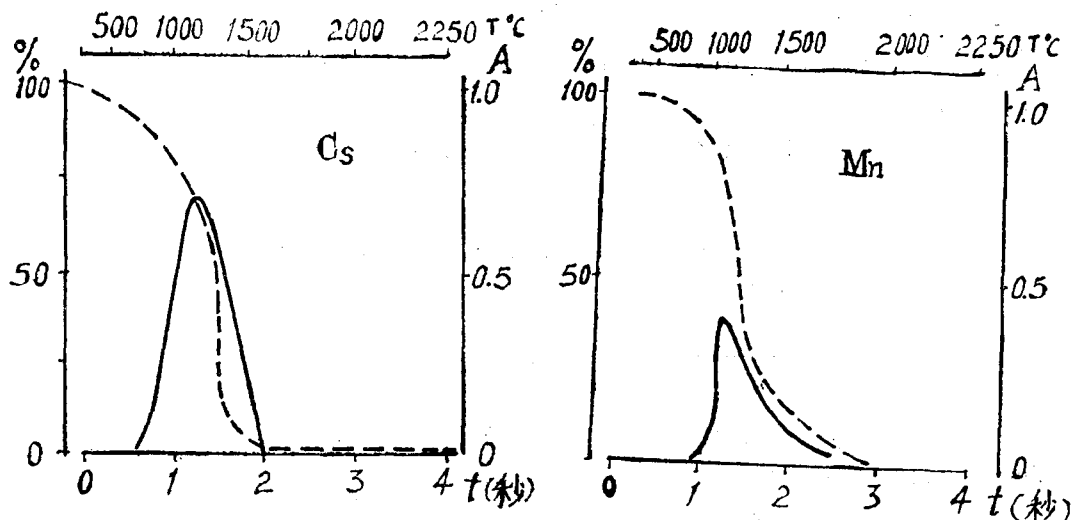


图5.2 Cs、Mn、Be纯水溶液的蒸发曲线和原子化曲线

注：元素Be的原子化曲线在第34页

目前，使用较好的要数HGA系列（Perkin—Elmer公司）CRA系列（Varian Techtron公司）。国产Y₃系列。它们均属Massmann型炉的改进。

1.1 蒸发曲线和原子化曲线轮廓

原子化曲线轮廓，就是原子吸光信号随时间变化的关系。火焰原子化取样方式是连续恒定式的，而无焰原子化取样方式则是断续固定式的，即是一次一次地分别摄取固定体积（或重量）。前者可连续读数测定之，后者只能是一次读数测定。因此，无焰法的原子化曲线轮廓完全不同于火焰法。如图5.2所示。

（1）首先，无焰法原子化曲线是一条具有峰值的曲线。这是一次取样原子化方式所造成的。峰值处就是原子浓度最高的时候。峰值出现时间 < 1 秒，大多在0.2~0.5秒的范围，随不同元素有异。

（2）不同元素的原子化曲线轮廓是不同的，峰值出现时间也不相同。Cs、Mn、Be是具有三个不同原子化温度的曲线轮廓。

（3）原子化曲线轮廓出现，产生了两种测量方式——“峰值法”和“积分法”。各有所长。从测量结果考虑，有些元素宜选取峰值法；有些元素宜选取“积分法”；有些元素则两者皆可。我们将在后面讨论。

（4）原子化曲线轮廓受原子化器结构，工作条件，基体元素影响很大。惯常，是通过仔细的实验比较，才能加以确定。

1.2 反应机理

许多作者对无焰原子化理论进行深入研究，并试图得出定量结果。其中，以ЛbBOB和Fuller工作比较突出。目前，大多数理论研究工作，倾向于使用“化学热力学”理论和“化学动力学”理论，来研究和解释无焰原子化过程。其实，在石墨炉内的高温化学反应，生成物的产生，粒子的输运，都涉及到热力学过程和动力学过程的。

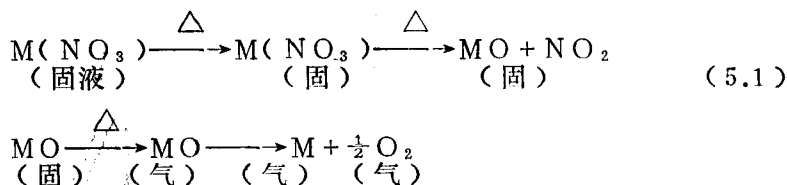
高温石墨炉内可能的反应过程，普遍的看法是在原子化过程中，有三种主要反应：

一、热解作用

通过炉子的高温,使金属氧化物解离。有两种类型盐类——硝酸盐和氯化物的不同分解方式:

硝酸盐:首先转化为氧化物,随即气态氧化物热解成自由原子。

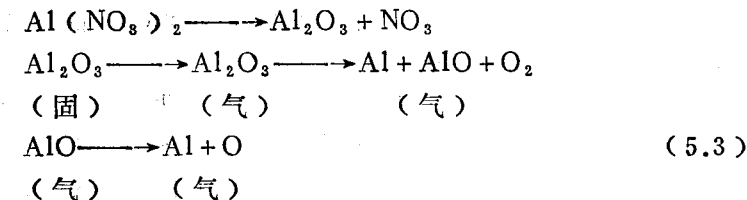
即



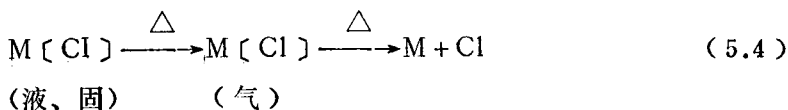
当然,金属氧化物量,取决于样品体积,但金属自由原子量,则取决于温度,被分解出来的氧还会与碳产生作用,即



常见的有色金属,碱土金属等,如: Cd、Mn、Ca、Mg、Ag、Zn、Sr、Ba、Bi 等,均按(5.1)式进行。Al的情况稍有不同。



氯化物:许多元素的金属氯化物具有热稳定性,加热时氯化物很容易蒸发,但很难直接解离。不利于原子化。然而金属氯化物的热解,主要是通过氯化物直接解离,无需转化成氧化物。即



硫酸盐:可以分解成氧化物热解,也可以分解成硫化物热解。磷酸盐,硼酸盐的热解形式,更为复杂。

尚有一种情况,是固态或液态金属直接热解,即



二、还原作用

石墨炉内,具有较强的碳还原气氛,使一些金属氧化物(或硝酸盐热解的氧化物)被碳还原产生自由原子,即

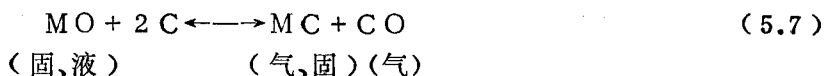


如: Pb、Cu、Ni、Co、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Mo、Cr、Sb、Fe等元素就是按

(5.6) 式反应进行。易氧化难解离元素，大部以还原方式形成自由原子。

三、碳化物形成

许多元素在炉内的高温作用下，形成稳定的碳化物，即



金属元素的碳化物具有极稳定结构，甚至在极高温下 ($\sim 3400^\circ\text{C}$) 也无法解离，比如：W、B、Nb、Si、Zr、Hf、Ta、V等元素碳化物。易生成金属碳化物的元素，往往难于进行无焰法原子吸收测定。而且，有高达90%的残留物。

2、峰值法和积分法

李沃夫(JlbBOB)和富勒(Fuller)曾从不同角度，来描述炉内元素的原子化过程。

JlbBOB认为，在逐渐增加温度条件下的原子化，达到平衡时，原子数的变化率为

$$\frac{dN}{dt} = n_1 - n_2 \quad (5.8)$$

n_1 : t时刻进入石墨管内原子数

n_2 : t时刻离开石墨管内原子数

假定: No为样品里被测元素的原子总数, τ_1 为No全部蒸发所需时间, 那么

$$n_1 = 2 \frac{\text{No}}{\tau_1^2} \cdot t \quad (5.9)$$

由于扩散, 迁移使用,

$$n_2 = \frac{N}{\tau_2} \quad (5.10)$$

其中,

N为t时刻炉内的原子总数

τ_2 原子在炉内停留时间

将(5.9)、(5.10)代入(5.8)得

$$\frac{dN}{dt} = \left(\frac{2\text{No}}{\tau_1^2} \cdot t \right) - \frac{N}{\tau_2} \quad (5.11)$$

解方程(5.11), 并令 $t \leq \tau_1 \ll \tau_2$, 则得时间t的原子数

$$N_{\text{峰}} = \text{No} \frac{\tau_2}{\tau_1} \left(1 - 1^{-\frac{\tau_1}{\tau_2}} \right) \quad (5.12)$$

因为 $\tau_1 \ll \tau_2$, 即 $\frac{\tau_1}{\tau_2} \ll 1$

$$1 - 1^{-\frac{\tau_1}{\tau_2}} \longrightarrow \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

(5.13)式为

$$N_{\text{峰}} = N_0 \quad (5.13)$$

这就是说, 当原子化速度很快 (τ_1 就小), 原子在炉内停留时间又长时, 具有最大的灵敏度, 即所测峰值吸收信号, 越接近样品中被测元素原子数之信号。比如

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \begin{cases} 0.1 \\ 0.2 \\ 1 \\ 5 \end{cases}, \quad N_{\text{峰}} = \begin{cases} 0.95 N_0 \\ 0.90 N_0 \\ 0.40 N_0 \\ 0.20 N_0 \end{cases}$$

原子在炉内停留时间 τ_2 , 取决于气体的扩散与迁移, 因此

$$\tau_2 \propto \frac{1}{D} = \sqrt{M} \cdot d^2 \quad (5.14)$$

式中: D : 扩散系数 M : 气体分子量
 d : 气体分子直径

图5.3是分别采用Ar和He作载气时, Zn3076 Å 原子化曲线之轮廓。可见, 无论是峰高与峰面都有较大差异。

Fuller 讨论了在恒定炉温条件下的原子化过程。根据 (5.8) 式

$$\frac{dN}{dt} = n_1 - n_2$$

在达到平衡状态时, 进入炉内原子数

式中,

$$n_1 = k_1 \cdot N_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (5.15)$$

N_0 : 样品里被测元素的原子数

K_2 : 原子化速度因子

由于扩散迁移效应, 自由原子从炉内逸出数

$$n_2 = k_2 N \quad (5.16)$$

式中,

N : t 时刻炉内原子总数

k_2 : 自由原子从炉内逸出的速度因子, 将 (5.15) (5.16) 代入 (5.8) 式, 得出在某一时刻炉内原子数的变化率:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 \cdot N_0 \cdot e^{-k_1 t} - k_2 N \quad (5.17)$$

积分 (5.17) 式, 得原子化期间任一时刻, 炉内的原子浓度

$$N = \frac{k_1}{k_2 - k_1} N_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.18)$$

如果我们考虑到原子化效率的影响, 引进 p 因子, 它意味着炉内被蒸发的金属化合物,

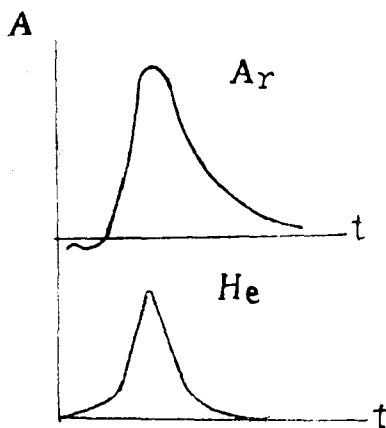


图5.3 Zn3076 Å 原子化曲线

有多少被解离成自由原子，则(5.18)式改写为：

$$N = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot p \cdot N_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.19)$$

公式(5.19)描述了原子曲线轮廓：

(1) 开始时， t 小，指数项影响较大，曲线是上升的。 $\frac{dN}{dt} > 0$ 。达到峰值处， $\frac{dN}{dt} = 0$ 。随后曲线开始下降， $\frac{dN}{dt} < 0$ 。

(2) 原子数 N 应是 k_1 、 k_2 、 P 的函数，即

$$N = f(K_1, K_2, P) \quad (5.20)$$

原子化曲线轮廓，随着原子化速度，自由原子在炉内滞留时间，原子化效率变化而不同。如图5.4所示。

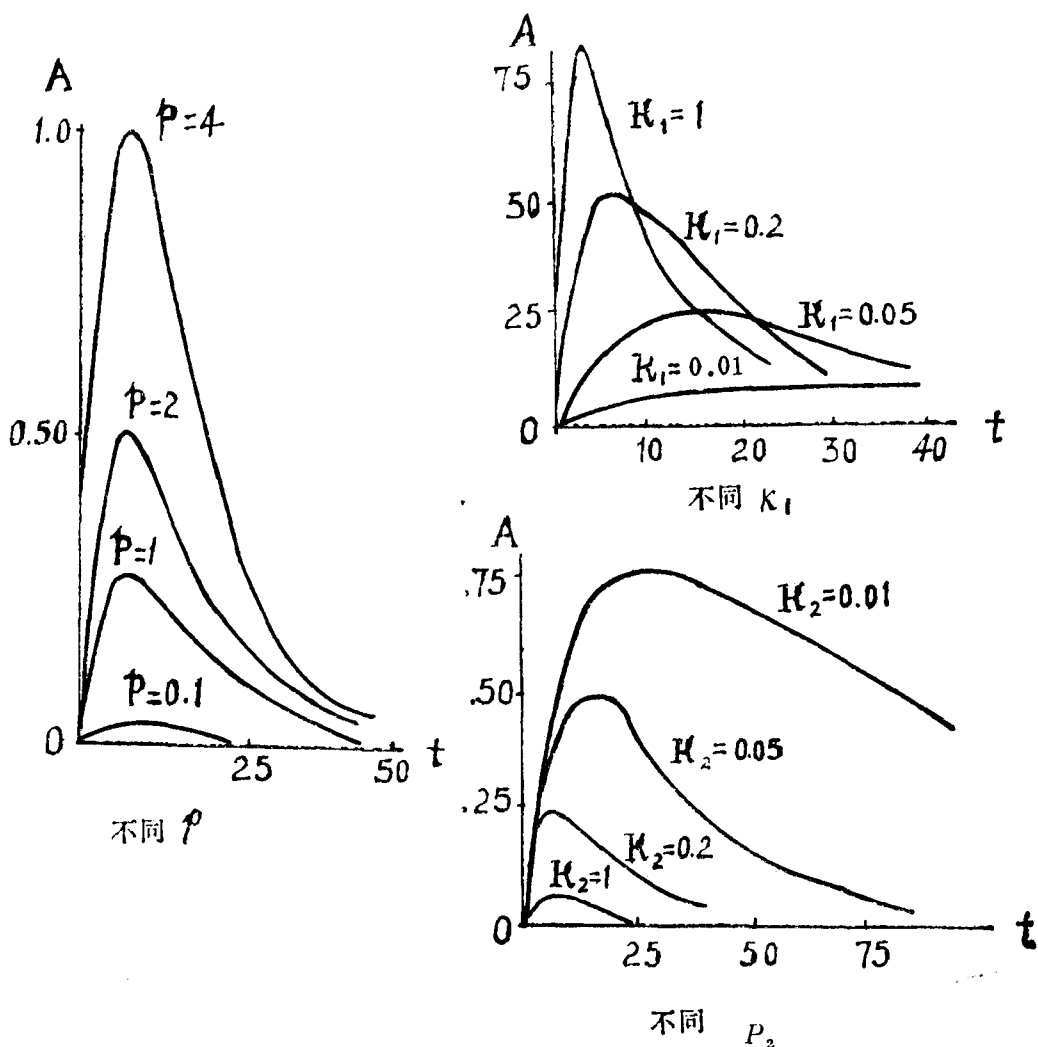


图5.4 不同 K_1 、 K_2 、 P 对原子化曲线理论轮廓的影响

当然,影响 K_1 、 K_2 、 P 的因素是比较复杂的,甚至同一仪器、同一工作条件下,由于石墨管使用损耗不同,也会带来原子化曲线轮廓的差异。有关干扰,我们放在后面讨论。

在原子化曲线峰值处,具有最大的原子数 $N_{\text{峰}}$,或最大的吸光度 $A_{\text{峰}}$ 。因为峰值处

$\frac{dN}{dt} = 0$, 根据(5.17)式得

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 e^{-k_1 t} - k_2 N_{\text{峰}} = 0$$

则

$$N_{\text{峰}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot N_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (5.21)$$

对(5.19)积分,得原子化曲线面积

$$N_{\text{积}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot P \cdot N_0 \left[\frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} \right] \quad (5.22)$$

因此,峰值法

$$N_{\text{峰}} \propto N_0 \propto C$$

积分法

$$N_{\text{积}} \propto N_0 \propto C$$

C 是样品中原子浓度。理论和实验研究表明:

对于低温元素,通常宜选取积分法。

对于中温元素,两法均可考虑使用,但有些元素用积分法具有更好的再现性。

对于高温元素,情况比较复杂。通常宜选取峰值法,具有较高的灵敏度。

一般而言,积分法具有较好的测量再现性。峰值法具有较高的信号强度。究竟应选取那一种测量方式,随不同元素、不同样品、工作条件、仪器结构而有差异。原则上应通过实验比较(比如灵敏度、信号测量的再现性)仔细确定。

3.1.3 高温石墨炉结构与作用 HGA

商品仪器的高温石墨炉,结构繁多,大多属Massann炉的改进。图5.5是一种典型的高温石墨炉结构。

HGA装置应包括:石墨管、炉体、电源三大部分。工作时经历干燥→灰化→原子化→净化四个阶段,完成一次分析。

3.1 石墨管和石墨棒

石墨管是用致密热解石墨车制而成。不同型号的HGA,石墨管规格不同。配合炉子使用。一般而论,只要原子在炉内停留时间大于或等于原子化时间,吸收灵敏度与管的长度无关,但与管的横截面成反比。因此,目前商品仪器的HGA,石墨管长度都适当取得较短了。比如Y3,Perkin—Elmer公司皆用长28mm,内径6.5mm,外径8mm。管内中央开有一小孔,用于液体试样的进样口,及保护气体出口。进样量用精密微量注射器加进,每次几微升到20微升,或50微升以下。固体试样则从石英窗(可卸式)一

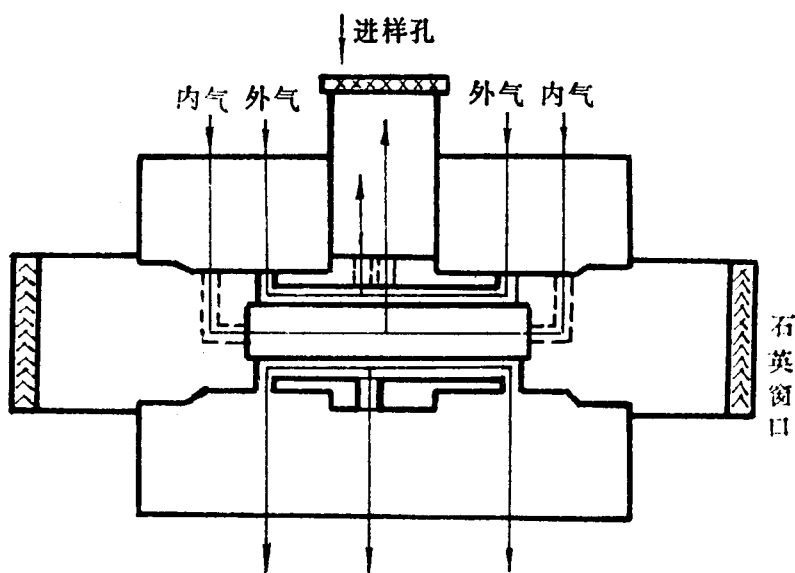


图5.5 高温石墨炉结构

侧，用专门的加样器加进石墨管中央。

最近，出现了一种带凹槽的石墨管（图5.6）。

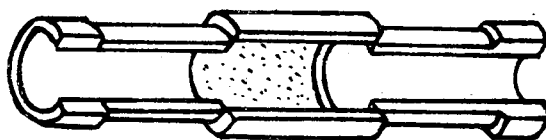


图5.6 带凹槽石墨管

凹槽刻在管中央，深1 mm，宽10mm。这种凹形石墨管，能使进样量扩大到100 μ l或更多，而且有效地防止液样流散。分析再现性提高。但管内温度稍有降低。

每根石墨管可使用50—200次。

石墨棒原子化器有两种类型：

一种是瓦里安——特克特朗（Varin——Techtron）公司生产的CRA——90型。

CRA——90型有管状和杯形两种结构。如图5.7所示。“管状”的内径3 mm，长9 mm，可取样5 μ l，“杯形”可取样至30 μ l和固体试样。由于CRA——90型体积小，结构简单，热容量小，因此，电源功率可降低（3 KW），而升温速度快，800 $^{\circ}$ C/秒。日立GA—2型石墨原子化器，基本上是仿CRA型，不过管子取长10mm，内径4 mm。能容纳液样20 μ l。

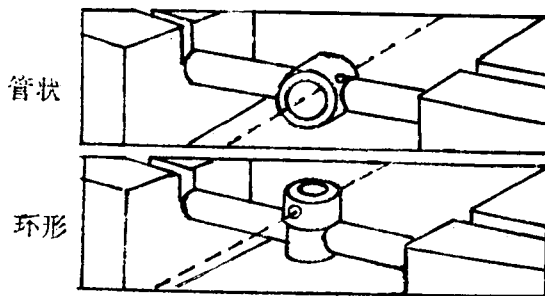


图5.7 CRA—90型石墨炉原子化器

另一种是石墨棒原子化器，由香