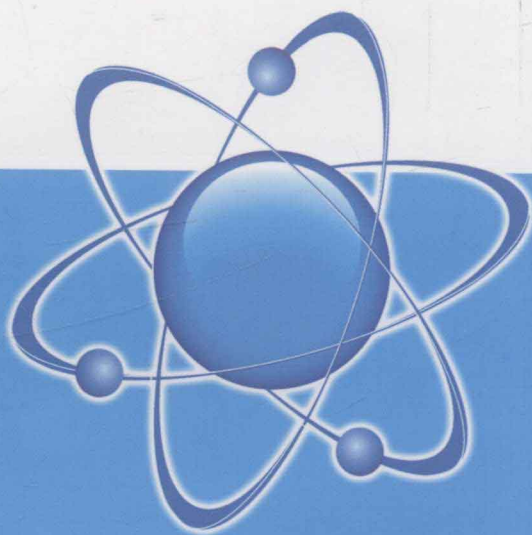


原子吸收光谱分析

应用指南

郭明才 陈金东 李 蔚 王锡宁 王国玲 主编



中国海洋大学出版社
CHINA OCEAN UNIVERSITY PRESS

原子吸收光谱分析

应用指南

郭明才 陈金东 李 蔚 王锡宁 王国玲 主编

中国海洋大学出版社

• 青岛 •

编 委 会

主 编	郭明才	陈金东	李 蔚	王锡宁	王国玲
副主编	曹艳平	季 萍	王建敏	刘素华	卢连华
	杨路平	李凤华	焦燕妮	刘文杰	宁文吉
	张桂芳	韩素平	曹小丽		

编 委 (按姓氏笔画排序)

王国玲	王建敏	王锡宁	卢连华	宁文吉
刘文杰	刘素华	张 萍	张 燕	张桂芳
李 文	李 娟	李 蔚	李凤华	杨路平
陈先献	陈金东	季 萍	郭明才	曹小丽
曹艳平	焦燕妮	韩素平		

序

分析仪器是“农、轻、重、海、陆、空、吃、穿、用”各个领域,都会使用的工具。仪器仪表是信息的源头、是科学研究的先行官、是工业生产的倍增器、是军事上的战斗力、是社会生活中的物化法官。因此,分析仪器(制造)及仪器分析(应用)是科技工作者必须高度重视的、非常重要的问题。

目前,发达国家和发展中国家,都在竭尽全力研发各类新型分析仪器和推广新的检测方法;这些已经成为新世纪科学领域的发展潮流和新的标志。对中国这样高速发展的国家,分析仪器和仪器分析事业的大发展是必不可少、不可迟缓的,已经引起了政府和科技界的广泛、高度重视。

1955年,澳大利亚物理学家 A. Walsh 发表了著名的《原子吸收光谱在分析化学中的应用》的论文,并研制了第一台原子吸收光谱仪,为原子吸收光谱技术奠定了理论基础。原子吸收光谱可测定的元素已经达到 70 多种,其灵敏度可达 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ 。原子吸收光谱分析具有快速、准确、灵敏度高、测定动态范围宽等优点,尤其是在测定含量极低的生物样品、环境样品(Zn、Cu、Pb、Cd、Fe、Ni、Mn、Cr、Ca、Mg、Na、K)等元素时,更加具有优越性。原子吸收光谱技术已经在许多领域得到了极其广泛的应用。

我国分析仪器和仪器分析领域,长期以来存在如何做出“好用”的仪器,如何“用好”仪器的问题。设计制造仪器的人不了解使用者对仪器有哪些要求,不了解使用者如何使用仪器,因此很难做出“好用”的仪器;使用者不了解仪器学的基本知识,不懂得从仪器学理论角度去分析自己得到的分析数据是否准确可靠,因此很难“用好”仪器。

本书作者从事原子吸收光谱应用多年,还做了大量的原子吸收光谱应用的培训工作。在分析工作和培训工作中积累了大量的经验,编写的培训教材《原子吸收光谱分析应用指南》很受广大应用原子吸收光谱的科技人员欢迎。

《原子吸收光谱分析应用指南》将正式出版了。该书凝聚了作者多年来在使用、安装、维修、培训工作中的实践经验;书的内容兼顾了初学者和高中级科技人员的需要,结构紧凑、条理清晰、思路严密,非常适合不同层次的科技人员阅读,相信它会对我国的原子光谱分析工作者提供帮助和经验借鉴。

中国科学院上海生物工程研究中心

教授 博士生导师 李昌厚

2012-02-01

前 言

自 20 世纪 50 年代中期原子吸收光谱分析出现以来,逐渐发展成为一种成熟的仪器分析方法,该方法具有灵敏度高、精密度好、选择性好、方法简便、分析速度快等优点,被广泛应用于地质、冶金、机械、化工、农业、食品、轻工、生物医药、环境保护、材料科学等各个领域,主要适用于对样品中的微量及痕量无机组分进行分析。

本书以提高原子吸收光谱分析的实际应用能力为目的,较全面、系统地介绍了原子吸收光谱分析的基本原理、仪器结构、干扰消除、化学改进技术、背景校正、测定条件的优化、分析质量控制、常见元素分析、仪器的维护保养、实验室条件和安全事项、测量不确定度评定等内容,尤其是非吸收线扣背景、石墨炉原子吸收光谱分析中影响标准系列线性相关系数的因素分析、石墨炉原子吸收光谱分析中各种异常峰的处理对策,是作者在总结前人研究成果的基础上,经过长期工作实践总结出来的宝贵经验,在此一并呈现给大家。

本书主要适用于各行业从事原子吸收光谱分析的检验人员,也可供包括相关专业大专院校师生在内的其他人员参考。

书中引用了一些公开发表的文献资料,在此不能一一列举,谨向这些文献的原作者表示感谢。

非常感谢中国科学院上海生物工程研究中心研究员、博士生导师李昌厚教授为本书作序。

本书编写过程中,限于我们的学识,疏漏和错误在所难免,恳请各位专家和同行指正。

编者

2012 年 2 月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 原子吸收光谱研究的历史	(1)
第二节 原子吸收光谱分析的特点	(4)
第二章 原子吸收光谱仪的基本构造	(7)
第一节 光源	(10)
第二节 原子化器	(15)
第三节 分光器	(42)
第四节 检测器	(46)
第三章 干扰及其消除	(48)
第一节 概述	(48)
第二节 干扰的分类与消除方法	(49)
第四章 化学改进技术	(61)
第一节 化学改进剂的类型	(62)
第二节 持久化学改进技术	(66)
第三节 化学改进剂的作用	(68)
第四节 化学改进剂的机理	(69)
第五节 化学改进剂的应用	(71)
第五章 背景校正技术	(73)
第一节 背景吸收的特性	(73)
第二节 连续光源校正背景	(75)
第三节 用邻近非共振线校正背景	(77)
第四节 塞曼效应校正背景	(81)
第六章 分析方法与条件	(89)
第一节 标准曲线法	(89)
第二节 标准加入法	(95)
第三节 稀释法	(96)

第四节 内标法	(96)
第五节 原子吸收间接分析法	(97)
第六节 内插法	(98)
第七节 仪器工作条件的选择	(98)
第七章 异常峰形的处理对策	(104)
第八章 分析质量保证	(113)
第一节 实验室质量体系的建立与运行	(113)
第二节 实验室工作条件的质量控制	(114)
第三节 分析方法的质量评价	(117)
第四节 分析质量的监控与评价	(121)
第九章 元素各论	(147)
第一节 总论	(147)
第二节 常见元素的分析	(148)
附录	(162)
一、原子吸收光谱仪的安装与调试	(162)
二、标准溶液的不确定度评定	(165)
三、火焰原子吸收光谱法测量不确定度评定	(168)
四、原子吸收光谱法测定陶瓷中溶出的镉	(173)
五、能力验证结果的统计处理和评价	(180)
六、WEEE/RoSH 指令简介	(185)
参考文献	(186)

第一章 绪 论

原子吸收光谱测定法(atomic absorption spectrometry,简称 AAS),亦称原子吸收分光光度法(atomic absorption spectrophotometry),是基于蒸气中待测元素的基态原子对特征电磁辐射的吸收强度来测定试样中待测元素含量的一种仪器分析方法。

第一节 原子吸收光谱研究的历史

人们对光吸收现象的研究始于 18 世纪初叶,原子吸收光谱的发展经历了以下几个阶段。

一、原子吸收现象的发现与科学解释

1802 年,伍朗斯顿(W. H. Wollaston)在研究太阳连续光谱时,就发现了太阳连续光谱中出现的暗线。

1817 年,弗劳霍费(J. Fraunhofer)在研究太阳连续光谱时,再次发现了这些暗线,由于当时尚不了解产生这些暗线的原因,于是就将这些暗线称为弗劳霍费线。

1859 年,克希荷夫(G. Kirchhoff)与本生(R. Bunson)在研究碱金属和碱土金属的火焰光谱时,发现钠蒸气发出的光通过温度较低的钠蒸气时,会引起钠光的吸收,并且根据钠发射线与暗线在光谱中位置相同这一事实,断定太阳连续光谱中的暗线正是太阳外围大气圈中的钠原子对太阳光谱中的钠辐射吸收的结果。

原子吸收的基础理论在以后的几十年中又有所发展,但这一方法的实际意义却在很长的一段时间内没有被人们所认识。

二、技术突破和在分析化学上的应用

1955 年,澳大利亚物理学家沃尔什(A. Walsh)发表了著名论文《原子吸收光谱在化学分析中的应用》。在论文中,沃尔什阐述了如下几个观点:

- (1)可以用简单的仪器作原子吸收分析。
- (2)峰值吸收系数与待测元素原子浓度存在线性关系。
- (3)锐线光源可以准确测定峰值吸收系数。
- (4)空心阴极灯是一种实用的锐线光源,可以作为原子吸收光谱分析的光源。
- (5)原子吸收光谱法和发射法不同,它具有与跃迁激发电压无关,很少受温度变化及其他辐射线或原子间能量交换的影响等优点。

这一论文奠定了原子吸收分光光度法的理论基础,开拓了它广泛应用的前景,沃尔什被全世界公认为原子吸收光谱分析法的奠基人。

另外,在这一年中,荷兰学者阿尔克马德(Alkemade)和米拉兹(Milatz)也分别独立地发表了几篇文章,建议将原子吸收光谱法作为常规的分析方法。这些文献促使人们不断重视火焰光谱学的分析应用。在此之后的几年中,主要是沃尔什和他在澳大利亚联邦科学与工业研究机构的合作者们将原子吸收光谱理论发展成为一种具有高灵敏度和高选择性的定量分析技术,并命名为原子吸收分光光度法(Atomic absorption spectrophotometry)。

自此以后,不少学者对这一方法的理论和实验作了进一步的研究和探索,并且研制出各种型号性能优良的仪器和元素灯,加速了这一新技术的发展和应用。

原子吸收分光光度法作为一种强有力的分析测试手段得到广泛应用与飞跃发展,还是1955年以后的事情。其发展的速度和规模,从以下的数字就可以看出来。1954年在澳大利亚墨尔本物理研究所展览会上展览出第一台简单的原子吸收分光光度计。1961年,推出了原子吸收分光光度计商品仪器,促使原子吸收分析趋于实用,并迅速发展起来。1962年,世界上只有少数几台原子吸收分光光度计;1964年,全世界只有400台;1966年2000台,1968年达到5000台,而到1972年,估计全世界已有20000台原子吸收分光光度计在使用。



图 1-1 沃尔什(1916—1998)和他的原子吸收光谱仪

空心阴极灯的应用,原子吸收分光光度计商品仪器的大量生产,为原子吸收分光光度法的推广提供了实际的可能性。从1967年开始,每隔两年就召开一次国际原子吸收光谱会议,原子吸收分光光度法得到迅速发展。

三、近代常用技术的出现

1959年,俄罗斯学者里沃夫(B. V. L'vov)提出电加热石墨管原子化技术,大大提高了原子吸收的灵敏度。

1961年,里沃夫发表了非火焰原子吸收法的论文,提出了电热原子化原子吸收分析,用里沃夫炉作原子化器,此法的灵敏度比火焰原子吸收法要高得多,绝对灵敏度可达到 $10^{-14} \sim 10^{-10}$ g,使原子吸收分光光度法又向前跨进了一大步。但这一套系统由于结构过于复杂,操作烦琐而未能推广。

1968年,马斯曼(H. Massmann)对该装置作了重大改进,在半密闭条件下用低压大电流直接加热石墨炉,分阶段将石墨炉的温度升至原子化温度,样品在石墨管管壁上直接原子化,提出和发展了便于推广的马斯曼石墨炉。

针对马斯曼石墨炉在升温过程中存在的时间和空间的不等温性,1978年,里沃夫首先提出了在马斯曼石墨炉内实现等温原子化的三条途径:平台原子化、探针原子化和电容放电强脉冲加热石墨炉。在这之后,W. Slavin 在里沃夫工作的基础上,提出了稳定温度平台石墨炉(stabilized temperature platform furnace, STPF)原子化技术,综合应用多种措施,有效地控制和消除了基体和共存组分的干扰。无焰原子化装置为原子吸收分析开拓了新的途径。

1965年,威立斯(J. B. Willis)成功地将氧化亚氮—乙炔火焰用于火焰原子吸收法中,使许多高温元素的金属氧化物原子化,把火焰法所能测定元素的范围由30多个扩大到近70个。然而,有一些元素,化学火焰不足以使其产生自由原子。

在整个20世纪60年代,原子吸收光谱分析解决了许多应用技术上的问题,例如:60年代后期发展了“间接”原子吸收分光光度法,使许多过去难以用直接原子吸收法测定的元素和有机化合物的测定有了可能,或者有了明显的改善,大大拓宽了原子吸收光谱分析的应用领域。

近年来,磁光谱学在分析中的应用,引起人们的重视。1974年,出现了采用塞曼效应校正背景的商用原子吸收光谱仪,塞曼效应扣除背景技术的发展,使在很高的背景下亦可顺利地实现原子吸收测定。

四、研究展望

近年来,国内外都有人致力于研究原子吸收分析方面的问题:

(1)用可调谐激光代替空心阴极灯光源。

(2)用激光使样品原子化。它为难熔元素的原子化提供了新方法。

(3)连续光源、中阶梯光栅单色器、波长调制原子吸收法(简称CEWM-AA法),该方法是20世纪70年代后期发展起来的一种背景校正新技术。它的主要优点是仅用一个连续光源,就能在紫外区到可见区全波段工作,具有二维空间色散能力的高分辨本领的中阶梯光栅单色器将光谱线在二维空间色散,不仅能扣除散射光和分子吸收光谱带背景,还能校正与分析线直接重叠的其他原子吸收线的干扰。

(4)高效分离技术气相色谱、液相色谱的引入,实现分离仪器和测定仪器联用,将会使原子吸收分光光度法的发展现状发生重大变化。

(5)微量进样技术和固体直接进样原子吸收分析受到了人们的注意。固体直接进样原子吸收分析的显著优点是:省去了分解试样步骤,不加试剂,不经任何分离、富集手续,减少了污染和损失的可能性,这对生物、医药、环境、化学等只有少量样品供分析的领域将特别有意义。

所有这些新的发展动向,都很值得我们的重视。近年来,微型电子计算机应用到原子吸收分光光度计后,使仪器的整机性能和自动化程度达到一个新的阶段。

从世界上第一台原子吸收光谱仪的问世到第一台商品石墨炉的推出,从横向交变磁场到纵向交变磁场塞曼背景校正,从纵向加热石墨炉到横向加热无温度梯度石墨炉,从光电倍增管到半导体固态检测器……原子吸收光谱仪的发展跨越了一个又一个里程碑。

20世纪90年代前,无论是恒定磁场—偏振调制型还是交变磁场调制型都是横向磁

场,这两种仪器因置偏振镜的使用,使光强减弱 50%~60%,灵敏度和检出限受到限制。在原子吸收光谱测定法可能的 8 种塞曼组合中,以纵向(交变)磁场为最佳,在横向加热石墨炉问世以后,该技术已得到实现。从目前的情况看,商用原子吸收光谱仪的最佳组合将是横向加热石墨炉原子化器加纵向塞曼效应背景校正等新技术。

目前原子吸收法已广泛应用于各个领域,对工业、农业、医药卫生、教学科研等发展起着积极的作用。

第二节 原子吸收光谱分析的特点

原子吸收光谱分析能在短短的几十年中迅速成为分析实验室的有力武器,是因为它具有许多其他分析方法无可比拟的优点。

一、灵敏度高

原子吸收光谱分析法是目前最灵敏的方法之一。采用火焰原子化方式,大多数元素的灵敏度可达 mg/kg(L) 级,少数元素可达 $\mu\text{g/kg(L)}$ 级,若用石墨炉原子化,其绝对灵敏度可达 $10^{-14} \sim 10^{-10} \text{ g}$,因此,原子吸收光谱法适用于痕量元素分析。常规分析中大多数元素均能达到 mg/kg(L) 数量级。如果采用特殊手段,例如预富集,还可进行 $\mu\text{g/kg(L)}$ 数量级浓度范围测定。由于该方法的灵敏度高,使分析手续简化而可进行直接测定,缩短分析周期加快测量进程;由于灵敏度高,需要的进样量少。无火焰原子吸收分析的试样用量仅需试液 $5 \sim 100 \mu\text{L}$ 。固体直接进样石墨炉原子吸收法仅需 $0.05 \sim 30 \text{ mg}$,这对于试样来源困难的分析是极为有利的。譬如,测定小儿血清中的铅,取样只需 $10 \mu\text{L}$ 即可。

二、选择性好

原子吸收光谱分析法具有好的选择性是因为原子吸收带宽很窄。在发射光谱分析中,当共存元素的辐射线或分子辐射线不能和待测元素的辐射线相分离时,会引起表观强度的变化。而对原子吸收光谱分析来说:谱线干扰的几率小,由于谱线仅发生在主线系,而且谱线很窄,谱线重叠几率较发射光谱小得多,所以光谱干扰较小。即便是和邻近线分离得不完全,由于空心阴极灯不发射那种波长的辐射线,所以辐射线干扰少,容易克服。在大多数情况下,共存元素不对原子吸收光谱分析产生干扰。

由于原子吸收线比原子发射线少得多,因此,原子吸收光谱分析的光谱干扰少,加之采用单元素制成的空心阴极灯作锐线光源,光源辐射的光谱较纯,在样品溶液中被测元素的共振线波长处不易产生干扰。

三、操作方便、快速

原子吸收光谱分析与分光光度分析极为类似,其仪器结构、原理也大致相同,因此对于长期从事化学分析的人来说,使用原子吸收仪器极为方便,火焰原子吸收分析的速度也较快。

四、抗干扰能力强

第三组分的存在,等离子体温度的变动,对原子发射谱线强度影响比较严重。而原子吸收谱线的强度受温度影响相对说来要小得多。和发射光谱法不同,不是测定相对于背景的信号强度,所以背景影响小。在原子吸收光谱分析中,待测元素只需从它的化合物中离解出来,而不必激发,故化学干扰也比发射光谱法少得多。

五、精密度好

空心阴极灯辐射出的特征谱线仅被其特定元素所吸收,所以原子吸收分析的精密度较好,在日常的一般低含量测定中(火焰原子吸收法),精密度为 $1\% \sim 3\%$ 。如果仪器性能好,采用高精度测量方法,精密度会小于 1% 。无火焰原子吸收法较火焰法的精密度低,目前一般可控制在 15% 之内。若采用自动进样技术,则可改善测定的精密度。火焰法: $RSD < 1\%$,石墨炉 $3\% \sim 5\%$ 。

六、测定元素多

从理论上说,原子吸收光谱分析可直接测定自然界中存在的所有金属元素。火焰原子吸收法采用空气—乙炔火焰可测定 30 多种元素,采用氧化亚氮—乙炔火焰,测定的元素可达 70 余种。

七、分析范围广

在原子吸收光谱分析中,只要使化合物离解成原子就行了,不必激发,测定的是大部分原子。目前应用原子吸收光谱法可测定的元素达 73 种。就含量而言,既可测定低含量和常量元素,又可测定微量、痕量甚至超痕量元素;就元素的性质而言,既可测定金属元素、类金属元素,又可间接测定某些非金属元素,也可间接测定有机物;就样品的状态而言,既可测定液态样品,也可测定气态样品,甚至可以直接测定某些固态样品,这是其他分析技术所不能及的。

八、原子吸收光谱分析法的缺点

原子吸收光谱分析法测定不同的元素,必须更换相应的空心阴极灯,这是它的不便之处。除此之外,其测定难熔元素的灵敏度也不令人满意。在可以用其进行测定的 70 多种元素中,比较常用的仅 30 多种。当采用将试样溶液喷雾到火焰的方法实现原子化时,会产生一些变化因素,因此精密度比分光光度法差。原子吸收光谱分析法现在还不能测定共振线处于真空紫外区域的元素,如磷、硫等。标准工作曲线的线性范围窄,这给实际分析工作带来了不便。对于某些基体复杂的样品进行分析时,尚存在某些干扰问题需要解决。在高背景、低含量样品的测定任务中,精密度会下降。

【相关链接】

一、光谱分类

按照波长划分,光谱可分为真空紫外光谱(10~200 nm)、近紫外光谱(200~380 nm)、可见光谱(380~780 nm)、近红外光谱(780~3 000 nm)和远红外光谱(3~300 μm)。

按照产生光谱的基本微粒的不同,光谱可分为分子光谱和原子光谱。分子光谱是由于分子中电子能级变化而产生的。原子光谱又可分为原子发射光谱和原子吸收光谱,是根据辐射传递的情况进行划分的。

二、原子发射光谱法

原子发射光谱法是根据处于激发态的待测元素原子回到基态时发射的特征谱线对待测元素进行分析的方法。

原子发射光谱法包括了三个主要的过程,即由光源提供能量使样品蒸发、形成气态原子,并进一步使气态原子激发而产生光辐射;将光源发出的复合光经单色器分解成按波长顺序排列的谱线,形成光谱;用检测器检测光谱中谱线的波长和强度。

由于待测元素原子的能级结构不同,发射谱线的特征不同,据此可对样品进行定性分析;而根据待测元素原子的浓度不同导致的发射强度不同,可实现元素的定量测定。

三、原子吸收光谱的产生

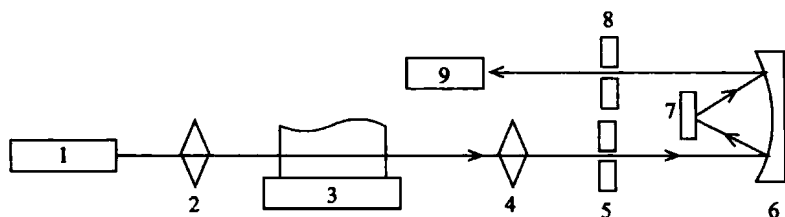
当有辐射通过自由原子蒸气,且入射辐射的频率等于原子中的电子由基态跃迁到较高能态(一般情况下都是第一激发态)所需要的能量频率时,原子就要从辐射场中吸收能量,产生共振吸收,电子由基态跃迁到激发态,同时伴随着原子吸收光谱的产生。

第二章 原子吸收光谱仪的基本构造

原子吸收光谱仪(又称原子吸收分光光度计)由光源、原子化器、分光器、检测系统等几部分组成。随着原子吸收光谱分析在工作中的广泛应用,原子吸收光谱仪也有了很大发展,不论在仪器性能、分析速度和自动化方面,均有很大改进。按光学系统分类,原子吸收光谱仪可分为单光束型(single beam type)和双光束型(double beam type)两种。这种类型的仪器工作时只使用一支空心阴极灯。使用连续光源校正背景的仪器还有一个连续光源,如氘灯;按独立的分光 and 检测系统的数目分类,原子吸收光谱仪又可分为单道、双道和多道。目前普遍使用的是单道单光束或单道双光束原子吸收光谱仪。

一、单光束型原子吸收光谱仪

一般简易的原子吸收光谱仪基本上都采用单光束型,其结构如图 2-1 所示。



1—空心阴极灯 2,4—透镜 3—原子化器 5,8—狭缝 6—反射镜 7—光栅 9—检测器

图 2-1 单光束型原子吸收光谱仪

来自光源的特征辐射通过原子化器,部分辐射被基态原子吸收,透过部分经过分光系统,使所需的辐射通向检测器,将光信号转变成电信号经放大读出。

单光束型仪器具有结构简单、体积较小、价格低、能量高等特点,能满足日常分析要求。缺点是不能消除光源波动造成的影响,基线漂移,空心阴极灯要预热 30 分钟稳定后才能进行测定。在测量过程中要注意校正零点,补偿基线漂移。这种仪器有助于获得较高的测定灵敏度和较宽的线性范围,仪器的造价也比较低。

近年来,随着电子技术的发展,单光束原子吸收光谱仪得到不断的改进和完善,稳定性有了很大提高。

二、双光束型原子吸收光谱仪

双光束型原子吸收光谱仪又可分为传统双光束系统和实时双光束系统。

(一)传统双光束型原子吸收光谱仪的基本构造

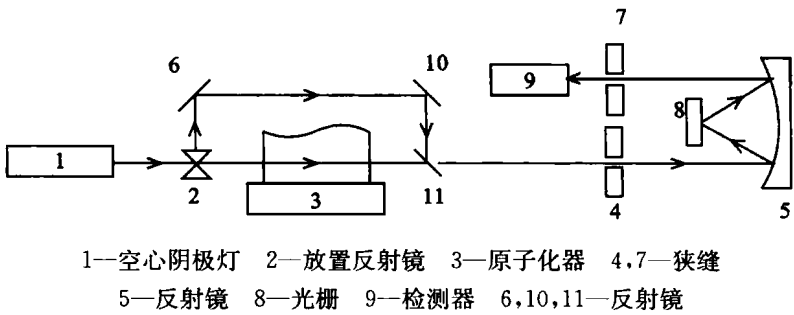


图 2-2 传统双光束型原子吸收光谱仪

如图 2-2 所示,仪器将来自光源的特征辐射经切光器(旋转反射镜)分解成样品光束(S)和参比光束(R),样品光束通过原子化器被基态原子部分吸收,参比光束不通过原子化器,其光强不被减弱,两束光由半透明反射镜(图 2-2 中的 11)合为一束,交替地进入单色器,经分光后进入检测器。

空心阴极灯的光脉冲和旋转反射镜是同步的,当旋转反射镜在某一位置时,只有 S 光束通过,产生 S 脉冲;当旋转反射镜转动 180°后,只有 R 光束通过,产生 R 脉冲。两个光束的信号被检测系统检出、放大和比较,最后在读数装置中显示出结果来。由于两个光束来自同一光源,检测器输出的是两个光束的信号进行比较的结果,光源的任何波动都会因参比光束的作用得到补偿。它克服了光源波动所引起的基线漂移,因此双光束型原子吸收光谱仪不需要预热光源。

传统双光束型原子吸收光谱仪的缺点是光能量损失大。光能量的损失造成信噪比变坏,往往限制了检出限的进一步改善。这种仪器结构复杂,造价也比较高。

(二)实时双光束型原子吸收光谱仪的基本构造

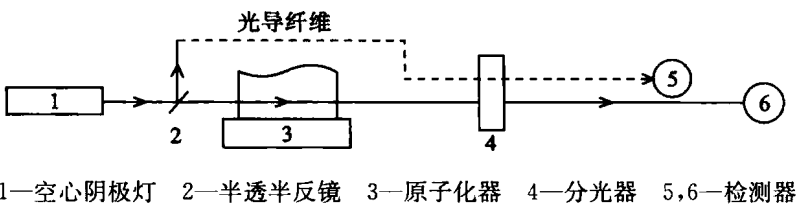


图 2-3 实时双光束仪器的基本构造

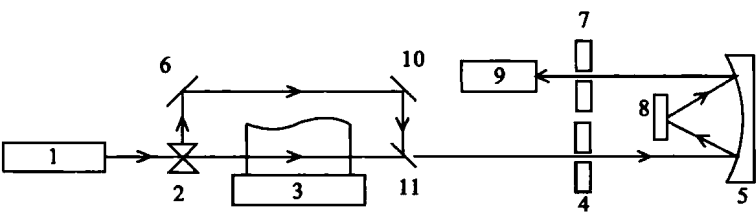
如图 2-3 所示,这种仪器将元素灯的光束通过半透半反镜的透过部分作为样品光束。元素灯的光束在半透半反镜的反射部分,通过光导纤维进入分光器中,成为参比光束。两束光在同一时间进入单色器进行分光,同一时间内分别进入两个不同的检测器中被检测。它完全克服灯发射强度的漂移,把仪器的稳定性和准确性提高到一个新的水平。

如图 2-4 所示,传统双光束型原子吸收光谱仪在仪器每一个读数周期内(如 10 ms)交替检测,仅用半个周期测定样品(5 ms),而实时双光束型原子吸收光谱仪用整个周期测定样品(10 ms)。实时双光束型原子吸收光谱仪延长了样品光束和参比光束的测量时间,提高了仪器的测定精度和准确度。

表 2-1 实时双光束与传统双光束原子吸收光谱仪测量精度对比

元素	RSD(%)	
	传统双光束	实时双光束
Al	0.23	0.18
As (AA-BG)	0.47	0.31
Ca	0.24	0.13
Cu	0.23	0.15

三、单光束/双光束自动切换型原子吸收光谱仪

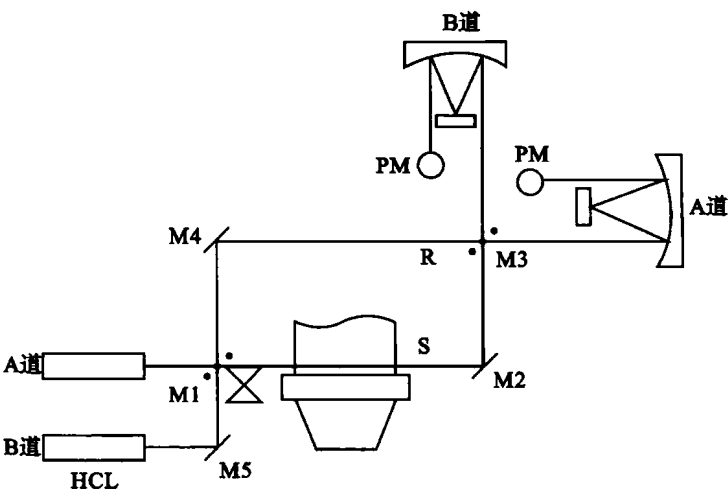


1—空心阴极灯 2—旋转反射镜 3—原子化器 4,7—狭缝
5—反射镜 8—光栅 9—检测器 6,10,11—反射镜
图 2-4 单光束/双光束自动切换型原子吸收光谱仪

如图 2-4 所示,这种类型的仪器,其旋转反射镜是可移动的,将它切入光路后,仪器为双光束工作模式,将旋转反射镜移离光路,仪器就变成了单光束工作模式。

四、双道双光束型原子吸收光谱仪

双道双光束型原子吸收光谱仪的基本结构如图 2-5 所示。



⊗—切光器 M1,M3—半透半反镜 M2,M4,M5—反射镜
R—参比光束 S—样品光束 PM—检测器
图 2-5 双道双光束型原子吸收光谱仪

其检测系统可以进行 4 种运算方式: A 和 B 方式为单道双光束, A-B 方式为背景扣除, A/B 方式为内标运算。

第一节 光源

原子吸收光谱仪的光源主要有空心阴极灯和无极放电灯两种。

一、空心阴极灯

最早将空心阴极灯(HCL)用于原子吸收光谱分析法的是沃尔什和他的同事,他们制作了 Ag、Al、Au 等空心阴极灯。国内关于空心阴极灯的研制开始于 20 世纪 60 年代初期,到 20 世纪 70 年代初期已经能生产 30 多种空心阴极灯。

1. 空心阴极灯的结构

如图 2-6 所示,在密闭的硬质玻璃壳内封入一个位于灯的中心线上、内径为 2~5 mm、由被测元素材料制成的空心圆筒形阴极,以及一个偏置的由钛、锆、钽或其他材料制作的阳极。灯内充有压强 2~10 mmHg(1 mmHg=133.322 Pa,下同)的惰性气体(氖或氩)。灯的前端正对阴极口的位置是光学窗,要求对灯产生的相应元素的特征波长辐射能完全透过或透过率最大。阴极套在陶瓷或玻璃屏蔽管中,以避免阴极外侧放电发光。云母屏蔽片也有助于使放电集中在阴极内侧,同时还有使阴极定位的作用。灯一般配八脚灯座,阴极和阳极通过引线分别与灯座的 1 和 3 脚插针相连接,这是国际通用的标准接线规则。

原子吸收分析用的空心阴极灯,其性能与灯的结构设计、充入气体的种类和最佳压强的选择、各部件的加工及阴极的形状、制灯工艺条件以及灯的正确使用等因素有密切关系。空心阴极灯的阴极形状设计和充入的气体是两个至关重要的因素。

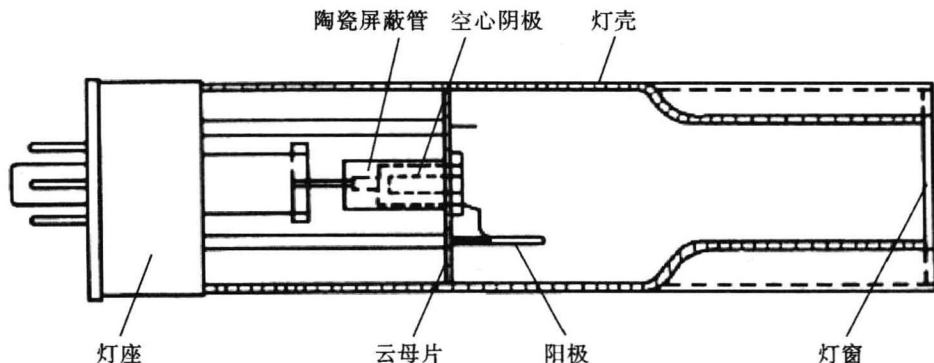


图 2-6 空心阴极灯的结构

窗口材料的选择与所测定波长有关。对于波长在 350 nm 以下的元素,需用石英片,而对于波长在 350 nm 以上的元素则可用光学玻璃(硅硼玻璃 Pyrex)。