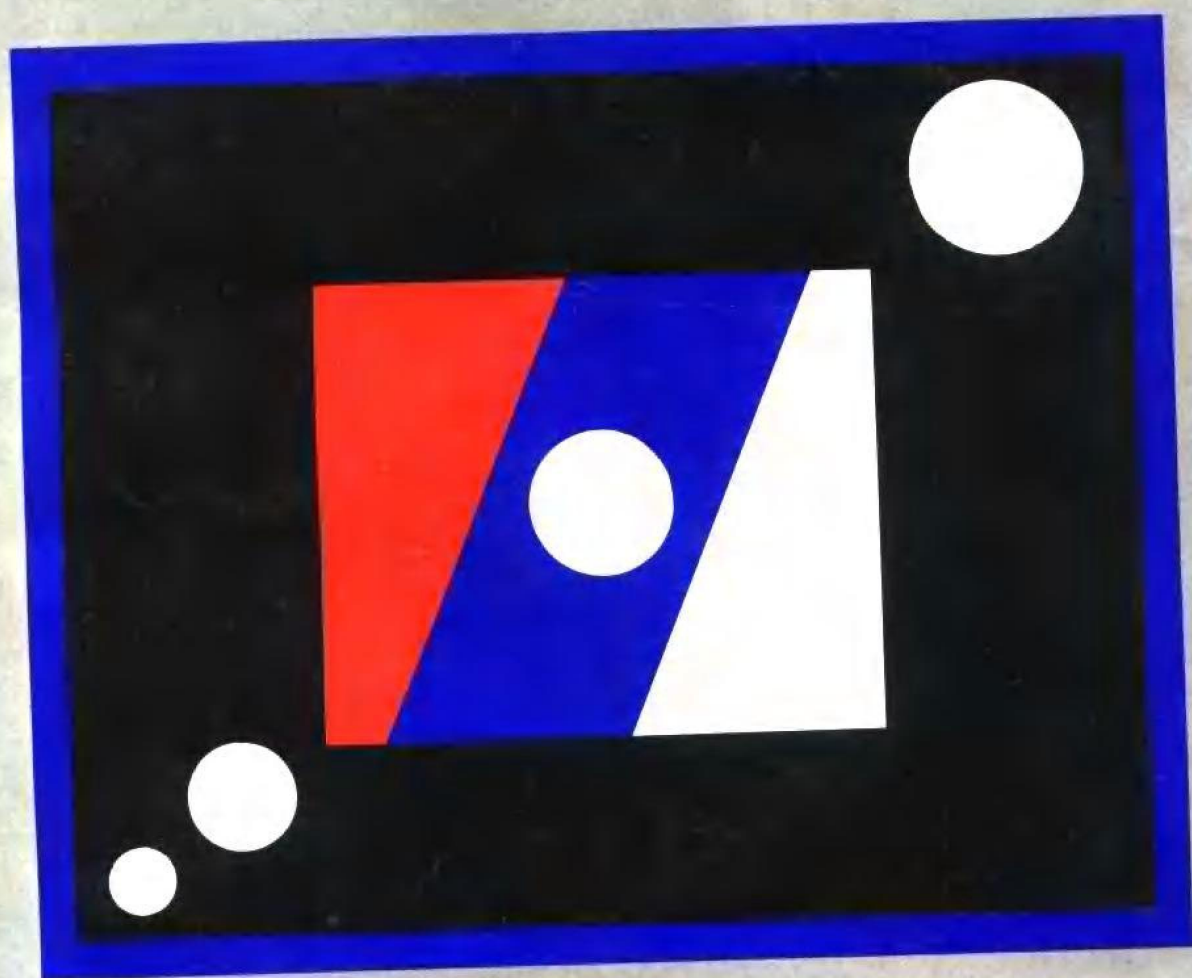




水和废水 监测分析方法指南

中 册

魏复盛等 编著



中国环境科学出版社

水和废水监测分析方法指南

中 册

魏复盛等 编著

中国环境科学出版社

1997

(京)新登字 089 号

内 容 简 介

本书包括四部分：第一部分是原子吸收、离子选择电极、阳极溶出法、离子色谱、气相色谱、液相色谱的测试技术及在环境监测中的应用；第二部分是环境标样及应用，实验室分析误差及其控制；第三部分包括了15个项目的监测分析方法介绍（包括近几年新的发展和新的经验）；第四部分是新增的“水和废水监测分析方法”项目，是这几年由中国环境监测总站组织全国监测站、科研单位进行研究和验证的，并已通过专家会议鉴定，作为《水和废水监测分析方法》（第三版）的补充。

水和废水监测分析方法指南

中 册

魏复盛等 编著

责任编辑 吴淑岱

*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区北岗子街8号

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

1994年3月第一版 开本 787×1092 1/16

1997年5月第二次印刷 印张 30 1/2

印数 10001—15000 字数 750千字

ISBN 7-80093-552-3/X·814

定价：36.00元（平）

编写说明

《水和废水监测分析方法》(第三版)自1989年出版以来,已有5万余册流通在全国各部门的环境监测科研人员手中,可见大家对本书所具有的兴趣和偏爱。另一方面也说明有着成千上万人在进行水质监测科研的实践,他们在不断地积累着新的经验,研究并创造着新的分析方法。为了使从事水质监测科研的工作者能更好地理解与掌握本书所列各种分析测试技术与方法,我们编写了注释性读物——《水和废水监测分析方法指南》(上册)。该书一问世,即获得广大读者的欢迎,所印1万多册销售一空,中国环境科学出版社根据读者的要求又进行了重印。同时我们又收到读者的来信,希望尽快能见到下册。

根据近几年水质监测科研工作的进展,又特别注重污染源的监测、有机毒物监测及野外布点采样的代表性、科学性的研究,我们决定将原定的下册分为中册和下册出版。

中册主要包括了三个部分:第一部分是原子吸收、离子选择性电极、阳极溶出法、离子色谱、气相色谱、液相色谱有关的测试技术及在环境监测中的应用;第二部分是环境标样及应用,实验室分析误差及其控制;第三部分包括了约15个项目的监测分析方法介绍,其中硫化物、 COD_Cr 虽在上册中作过介绍,但近几年又有新的发展和新的经验,因此又作了补充介绍,希望这些新的经验对大家的工作有所帮助。最后一章介绍了有机溶剂。

下册准备着重介绍环境水质监测的优化布点、水样的采集与保存技术,废水的采样、测流和总量控制监测技术以及在上、中册中未作介绍的分析技术(如原子荧光、分子荧光、红外光谱等)和新项目的监测方法等。这些方面的内容还有待于监测科研工作的进展和大家在实践中积累更多的经验,尤其是污染源监测方法的经验。

参加中册的主要编写人员有16人,已在相应各章署名,以便读者和作者直接见面,共同交流经验和探讨有关技术问题。全书由魏复盛、陈赋杏同志进行整编和审定。由于我们的水平和经验有限,书中难免有不妥之处,恳请广大读者提出宝贵意见。

另外,这几年由中国环境监测总站组织进行了水和废水监测分析方法的研究和验证,新增加了一些监测项目和方法作为《水和废水监测分析方法》(第三版)的补充,附在本书的后面,供大家使用。希望大家在使用中积累经验,不断完善,并把使用的情况和问题函告我们,以便为将来修订再版《水和废水监测分析方法》准备技术条件。

魏复盛

1993年夏于北京

前 言

在国家环保局的领导下,经过全国各部门 120 余个单位的共同努力,《水和废水监测分析方法》(第三版)已经和广大读者见面了,这是一本水质监测的统一操作规程。在推荐的 200 余个方法中,包括了 60 多个国家水质标准分析方法和百余个统一分析方法。为了使从事水质科研监测的工作者能更好地理解与掌握书中所列的各种分析测试技术与方法,我们组织了部分有丰富实践经验和一定理论基础的专家编写了这本水质监测分析方法注释性的读物——《水和废水监测分析方法指南》,对《水和废水监测分析方法》操作规程中不便详细叙述的有关项目的背景材料、监测方法评价、研究进展、方法原理、实验的关键技术、边界条件、可能存在的干扰及消除方法等作了系统介绍,尽量从纵横两个方面提供详实的资料,以便扩大我们的知识视野。希望这本书能为监测科研工作者在研究和解决他们实际工作中的问题提供一些思路和方法,同时在培训、提高监测科研人员的业务素质与水平方面,本书亦可作为一本实用性的教材。

这本“指南”计划分上、下两册出版。上册包括了水质常规监测的 21 个项目,是以化学分析方法为主的,同时还将水质监测中经常遇到的一些共同性的技术问题,如水质分析概述、分光光度及其在水质分析中的应用、掩蔽与解蔽技术、分离与富集技术、有机试剂等,分章作了简明扼要的论述。参加上册编写的作者有 15 人,均在相应各章署名,以便读者和作者直接联系,共同探讨有关的问题。全书由魏复盛、沈叔平、陈赋杏同志进行整编和审定。由于编著者的水平、时间和条件限制,征求意见又不够广泛,因此本书可能有不少缺点或不妥之处,望广大读者批评指正。

下册将主要介绍仪器监测技术和有机污染物的测定方法。

魏复盛

1989 年春于北京

《水和废水监测分析方法指南》编委会

主 编 魏复盛

各章编写人员（以出现先后为序）

魏复盛	齐文启	华 秀	王维德	牟世芬	张烈文	章安安
张美云	王一峰	洪晓倩	陈超五	冷文宣	沈叔平	卢大远
章安安	齐文启	程秉珂	沈叔平	董淑英	尚邦懿	岳志孝
朱泽玉	魏复盛	陈赋杏	沈叔平	齐文启	魏复盛	沈叔平
沈叔平	魏复盛	柳庸行				

目 录

第一章 火焰原子吸收测量技术	魏复盛 (1)
一、概述	(1)
二、提高测量灵敏度、降低检测限的方法	(4)
三、扩大测量浓度范围的方法	(13)
四、提高测量精密度和准确度的方法	(15)
参考文献	(25)
第二章 无火焰原子吸收法的有关技术问题	齐文启 (27)
一、概述	(27)
二、石墨炉原子化法	(27)
三、提高测量精密度和准确度的方法	(34)
四、石墨炉原子吸收的基体效应与基体改进技术	(35)
五、石墨炉的涂层处理技术	(38)
六、石墨炉的平台技术	(42)
七、氢化物发生原子吸收技术	(45)
八、石墨炉原子吸收法在水质分析中的应用	(55)
参考文献	(61)
第三章 离子选择性电极在环境监测中的应用	华 秀 (64)
一、测量原理	(64)
二、环境监测中常用的离子选择性电极	(65)
三、离子选择性电极的主要特性	(68)
四、测量方法	(75)
五、离子选择性电极分析中的误差来源及常见问题	(80)
六、离子选择性电极在环境监测中的应用	(86)
参考文献	(88)
第四章 阳极溶出法测定水中金属的有关技术问题	王维德 (93)
一、概述	(93)
二、阳极溶出伏安法	(94)
三、测定设备与条件	(96)
四、有关技术问题	(99)
参考文献	(106)
第五章 离子色谱及其应用技术	牟世芬 (107)
一、概述	(107)
二、离子色谱的分离机理	(108)
三、离子色谱的检测器	(118)
四、离子色谱的关键技巧	(121)

五、离子色谱在环境分析中的应用	(125)
参考文献	(132)
第六章 气相色谱测试技术	张烈文 (134)
一、概述	(134)
二、色谱柱	(136)
三、检测器	(141)
四、气相色谱法最佳操作条件的选择	(143)
五、气相色谱定性、定量分析方法	(148)
六、气相色谱-质谱联用分析 (GC-MS)	(150)
七、超临界流体色谱分析 (SFC)	(151)
八、气相色谱法最新 (近期) 发展	(152)
九、气相色谱法应用示例	(153)
十、水样的预处理	(168)
参考文献	(169)
第七章 液相色谱法及其在水质分析中的应用	章安安 张美云 王一峰 洪晓倩 (172)
一、液相色谱的发展简介	(172)
二、高压液相色谱法的特点	(1733)
三、液相色谱的基本原理	(174)
四、高压液相色谱的装置	(177)
五、液相色谱的分类及固定相和流动相的选择	(185)
六、样品的衍生化	(195)
七、微柱液相色谱	(197)
八、液相色谱的进展	(198)
九、高压液相色谱在环境监测中的应用	(199)
参考文献	(207)
第八章 标准样品及其应用	陈超五 (209)
一、概述	(209)
二、标准样品的研制	(212)
三、标准样品的主要用途	(216)
四、国内外水质标准样品	(220)
参考文献	(224)
第九章 环境监测实验室分析误差及其控制	冷文宣 (225)
一、环境监测对数据质量的要求	(225)
二、分析测试中的误差	(226)
三、测试结果的准确度和精密度	(229)
四、实验室分析质量控制指标的制定	(230)
五、最终测试结果的确定	(238)
参考文献	(240)
第十章 苯胺类和硝基苯类——分光光度法	沈叔平 (241)
一、概述	(241)
二、样品的采集和保存	(242)

三、分析方法简介	(242)
四、苯胺类的测定	(243)
五、硝基苯类的测定	(248)
参考文献	(250)
第十一章 硝基苯类——气相色谱法	卢大远 (251)
一、概述	(251)
二、重点分析对象的选择	(254)
三、样品的预处理技术	(258)
四、GC 分析	(262)
五、实验室分析质量控制	(267)
参考文献	(269)
第十二章 挥发性卤代烃	章安安 (270)
一、概述	(270)
二、分析方法的选择	(273)
三、水样的采集与保存	(278)
四、顶空分析法原理	(278)
五、纯水的制备	(279)
六、顶空条件的选择	(280)
七、色谱条件的选择	(282)
参考文献	(284)
第十三章 硫化物	齐文启 (287)
一、概述	(287)
二、硫化物标准溶液的制备与保存	(287)
三、水样的预处理	(289)
四、吸收液	(293)
五、测定方法	(297)
参考文献	(304)
第十四章 催化消解密封法测定化学需氧量	程秉珂 (306)
一、概述	(306)
二、方法原理	(307)
三、方法介绍	(310)
四、方法在环境监测中的应用	(314)
参考文献	(316)
第十五章 表面活性剂	沈叔平 (317)
一、概述	(317)
二、分析方法简述	(319)
三、水样的采集和保存	(319)
四、阴离子表面活性剂的测定(亚甲蓝法)	(319)
参考文献	(325)
第十六章 甲醛	董淑英 尚邦懿 (326)
一、概述	(326)
二、分析方法简介	(327)

三、样品的采集与保存	(328)
四、样品的预处理技术	(328)
五、乙酰丙酮分光光度法	(329)
六、变色酸分光光度法	(332)
七、两种不同测定方法的比较	(335)
参考文献	(336)
第十七章 氯苯类化合物的气相色谱法	岳志孝 朱译玉 (337)
一、概述	(337)
二、水样的保存和预处理方法	(339)
三、色谱柱简介	(340)
四、分析方法	(341)
参考文献	(348)
第十八章 银	魏复盛 (349)
一、概述	(349)
二、水样的保存和处理	(350)
三、原子吸收光谱法	(350)
四、分光光度法	(352)
参考文献	(357)
第十九章 镍	陈赋杏 (359)
一、概述	(359)
二、水样的保存和预处理	(362)
三、火焰原子吸收分光光度法	(362)
四、丁二酮肟分光光度法	(363)
参考文献	(366)
第二十章 锰	沈叔平 齐文启 (367)
一、概述	(367)
二、分析方法简述	(367)
三、样品的采集与保存	(368)
四、原子吸收分光光度法	(368)
五、高锰酸盐法	(371)
六、甲醛肟法	(374)
参考文献	(376)
第二十一章 铁	魏复盛 (378)
一、概述	(378)
二、水样的保存和预处理	(382)
三、邻菲罗啉光度法	(383)
四、原子吸收法	(385)
参考文献	(387)
第二十二章 硬度——EDTA 滴定法	沈叔平 (389)
一、概述	(389)
二、EDTA 滴定法反应机理	(389)
三、指示剂的选择	(390)

四、EDTA 标准溶液的配制	(391)
五、缓冲溶液的使用	(391)
六、测定操作时注意点	(392)
附录 1 钙的测定 (EDTA 滴定法)	(393)
一、概述	(393)
二、指示剂的选择	(393)
三、干扰及其消除	(394)
四、滴定操作注意	(394)
附录 2 镁的测定 (EDTA 滴定法)	(394)
参考文献	(395)
第二十三章 氯化物	沈叔平 (396)
一、概述	(396)
二、分析方法简述	(396)
三、硝酸银容量滴定法	(397)
四、硝酸汞滴定法	(399)
参考文献	(400)
第二十四章 硫酸盐	魏复盛 (401)
一、概述	(401)
二、测定方法简介	(403)
三、铬酸钡间接原子吸收法	(405)
四、铬酸钡间接分光光度法	(408)
五、硫酸钡比浊法	(409)
参考文献	(411)
第二十五章 有机溶剂	柳庸行 (412)
一、概述	(412)
二、溶剂的分类	(413)
三、溶剂的精制和纯度	(414)
四、溶剂的主要性质	(416)
参考文献	(423)
《水和废水监测分析方法》(第三版) 补充篇	
..... 齐文启 王素芳 孙文舜 陈赋杏	(424)
一、铝 间接火焰原子吸收法	(424)
二、砷 氢化物发生-原子吸收分光光度法	(427)
三、钡 铬酸盐间接分光光度法	(430)
四、钴 5-Cl-PADAB 分光光度法	(432)
五、汞 冷原子荧光法	(436)
六、铅 催化极谱法	(439)
七、钒 催化极谱法	(441)
八、氰化物 异烟酸-巴比妥酸分光光度法 (试行)	(444)
九、化学需氧量 (COD _{Cr})	(446)
十、氯离子 电极流动法 (试行)	(454)
十一、NO ₃ -N 电极流动法 (试行)	(456)

十二、硫化物 间接火焰原子吸收法	(458)
十三、硝基苯等 4 种化合物 气相色谱法	(461)
十四、氯仿等 5 种挥发性卤代烃 气相色谱法	(463)
十五、铝、砷、钡、铍等 20 个元素 ICP-AES 法 (试行)	(467)

第一章 火焰原子吸收测量技术

魏复盛

(中国环境监测总站)

一、概述

(一) 引言

气相中的基态原子对同种元素原子发射的特征波长的光波具有吸收作用,这种现象叫做原子吸收。利用这一现象对金属元素进行定量分析的方法,叫做原子吸收光谱法,简称原子吸收法。气相中基态原子对光吸收的程度是和气相中基态原子的密度(N)成正比,是和光通过有基态原子的气相光程长度(l)成正比,也就是说原子吸收在一定的测试条件下是遵守朗伯-比尔定律的。

$$A = \epsilon l N \quad (1-1)$$

如果固定测量光程(l),而其它测试条件不变,那么吸光度 A 就只和溶液中待测金属的浓度(C)成正比,即:

$$A = KC \quad (1-2)$$

这就是用原子吸收法进行定量分析的理论依据。

关于原子吸收的理论、仪器结构及应用范围已有许多专门论著出版⁽¹⁻⁶⁾,各位可以参考,在此我们不准备对原子吸收的理论作一般性的论述。我们写本章的目的是想说明如何将火焰原子吸收法应用于水质分析,在实际应用中应特别注意的技术技巧和常出现的错误及纠正的方法等。总而言之是讨论实验室测量技术问题,因此没有注意理论的系统性,就是一些实验技术也不全面,有许多要留给读者结合自己的经验去进行总结。

(二) 原子吸收法的特点

原子吸收法已发展成为一个十分成熟的分析技术,广泛用于冶金、地质、石油、化工、农业、环境、卫生等各个领域,它有以下诸多的优点。

1. 灵敏度高

火焰原子吸收法测定金属元素的检测下限可达 0.001mg/L 级,实际测量的浓度范围

在 $\mu\text{g/L}$ 级和 mg/L 级。氢化物发生原子吸收、冷蒸气原子吸收和石墨炉原子吸收法的灵敏度比火焰高 1—3 个数量级，可测定 $\mu\text{g/L}$ 级和 ng/L 级的痕量和超痕量成分。

2. 选择性好

元素灯发射出的光谱线少而简单，因此测量方法的选择性好、干扰少。对许多元素和许多样品都可不需经过复杂的化学分离而进行直接测定，即使存在某些干扰（后面详述），也比较容易消除。

3. 操作简单、快速

正是由于有灵敏度高、选择好的优点，因此试样可省去复杂的预处理手续。此外，样品测试十分简单、快速，火焰法每小时可测定数十至数百个样品。

4. 精密度和准确度好

火焰原子吸收法的精密度可达 1%—2%；非火焰原子吸收法的精密度可达 5%—10%，对于痕量元素分析已经是很满意了。也正是由于有前述各项优点，就保证了方法有良好的准确度。

5. 测定项目多

用空气-乙炔火焰、氧化亚氮-乙炔火焰及氢化物发生原子吸收、冷蒸气技术、石墨炉技术等可测定周期表中 70 个金属元素，再利用某些化学反应还可间接测定某些非金属元素和有机化合物。

（三）在水质分析中的应用

原子吸收法是水质监测金属元素非常成熟而又成功的技术。美国环境保护局出版的水和废水化学分析方法规定了水中 34 个金属主要用原子吸收法进行测定，较高浓度用火焰法测定，而低浓度用石墨炉技术测定^[7]。美国公共卫生协会等编著的《水和废水标准检验方法》把火焰原子吸收法测定 34 个金属元素作为标准方法，见表 1-1，把石墨炉原子吸收法作为试行方法^[8]。日本的 JIS 颁布了用火焰法测定 15 个元素（Ag、Al、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Ni、Pb、V、Zn），用氢化物法测定 As、Se，用冷蒸气技术测定 Hg^[9]。我国水质监测统一用原子吸收法测定的项目有 16 项^[10]，而实际应用比 16 项要多。我们正在扩大原子吸收在水质监测中的应用范围。国际标准组织（ISO）最近几年也为把原子吸收法列为标准方法而进行积极的工作。

此外，利用某化学反应可以间接测定非金属和有机化合物，例如用 BaCrO_4 与 SO_4^{2-} 的交换反应释放出 CrO_4^{2-} ，用火焰原子吸收法测定铬而间接测定 SO_4^{2-} ；又如用 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 与 S^{2-} 的沉淀反应，通过测定剩余金属离子可测定 S^{2-} ；再如 Cu^+ 与新亚铜灵（NeC）生成的络阳离子可和阴离子表面活性剂生成电中性的离子缔合物，这种络合物被有机溶剂萃取，通过火焰原子吸收法测定有机相中铜，便可间接测定阴离子表面活性剂等等。

表 1-1 用火焰原子吸收法测定金属元素的参考条件

元素	波长 (nm)	火焰类型 ^①	检出限 (mg/L)	特征浓度 (mg/L)	测量浓度范围 (mg/L)
Ag	328.1	A-AC, 氧化型	0.01	0.06	0.1—4
Al	309.3	N-AC, 富燃型	0.1	1	5—100
As ^②	193.7	N-H, 氢火焰	0.002	—	0.002—0.02
Au	242.8	A-AC, 氧化型	0.01	0.25	0.5—20
Ba	553.6	N-AC, 富燃	0.03	0.4	1—20
Be	234.9	N-AC, 富燃	0.005	0.03	0.05—2
Bi	223.1	A-AC, —	0.06	0.4	1—50
Ca	422.7	A-AC, 还原型	0.003	0.08	0.2—20
Cd	228.8	A-AC, 氧化型	0.002	0.025	0.05—2
Co	240.7	A-AC, 氧化型	0.03	0.2	0.5—10
Cr	357.9	A-AC, 富燃	0.02	0.1	0.2—10
Cs	852.1	A-AC, 氧化型	0.02	0.3	0.5—15
Cu	324.7	A-AC, 氧化型	0.01	0.1	0.2—10
Fe	284.3	A-AC, 氧化型	0.02	0.12	0.3—10
Hg ^③	253.7	A-AC —	0.2	7.5	10—300
Ir	264.0	A-AC, 还原型	0.6	8	—
K	766.5	A-AC, 弱氧化型	0.005	0.04	0.1—2
Li	670.8	A-AC, 弱氧化型	0.002	0.04	0.1—2
Mg	285.2	A-AC, 氧化型	0.0005	0.007	0.02—2
Mn	279.5	A-AC, 氧化型	0.01	0.05	0.1—10
Mo	313.3	N-AC, 富燃型	0.1	0.5	1—20
Na	589.0	A-AC, 氧化型	0.002	0.015	0.03—1
Ni	232.0	A-AC, 氧化型	0.02	0.15	0.3—10
Os	290.9	N-AC, 富燃型	0.08	1	—
Pb	283.3	A-AC, 氧化型	0.05	0.5	1—20
Pt	265.9	A-AC, 氧化型	0.1	2	5—75
Rh	343.5	A-AC, 氧化型	0.5	0.3	—
Ru	349.9	A-AC, 氧化型	0.07	0.5	—
Sb	217.6	A-AC, 氧化型	0.07	0.5	1—40
Se ^②	196.0	N-H, 氢火焰	0.002	—	0.002—0.02

续表

元素	波长 (nm)	火焰类型 ^①	检出限 (mg/L)	特征浓度 (mg/L)	测量浓度范围 (mg/L)
Si	251.6	N-AC, 富燃	0.3	2	5—150
Sn	224.6	A-AC, 富燃	0.8	4	10—200
Sr	460.7	A-AC, 氧化型	0.03	0.15	0.3—5
Ti	365.3	N-AC, 富燃	0.3	2	5—100
V	318.4	N-AC, 富燃	0.2	1.5	2—100
Zn	213.9	A-AC, 氧化型	0.005	0.02	0.05—2

注：① A-AC=空气-乙炔火焰；N-AC=氧化亚氮-乙炔火焰；
N-H=氮气-氢气火焰。

② As、Se：用氢化物发生原子吸收法测定。

③ 用空气-乙炔火焰测汞灵敏度很低，实际多用冷蒸气原子吸收技术，其检测限可低至0.00005mg/L。

二、提高测量灵敏度、降低检测限的方法

火焰原子吸收法可测定水中 mg/L 级和 $\mu\text{g/L}$ 级的金属元素，可见灵敏度是足够高的。但是环境水质中，除了 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的浓度在 mg/L 级以外，其它的许多金属离子和非金属离子的浓度多在 $0.0x$ — $0.000x$ mg/L 级。在此种情况下，如何提高火焰原子吸收测量的灵敏度，降低检测下限，从而提高水质监测的定量水平就显得特别重要。以下一些思路和方法可供参考。

(一) 火焰温度的影响

同一元素在不同火焰中原子化程度是不同的，耐高温的、难原子化的元素（如 Be、Sr、Ba、V、Ti、Zr 等）在空气-乙炔火焰中（2300℃）难于原子化，因此测定灵敏度低。在 $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 高温火焰中（2955℃），则易于原子化，测定灵敏度明显提高，见表 1-2。

表 1-2 不同火焰测定某些元素灵敏度比较*

元素	波长 (nm)	空气-乙炔 mg/L/1%吸收	氧化亚氮-乙炔 mg/L/1%吸收
Be	234.7	—	0.025
Ca	422.7	0.07	0.03
Sr	460.7	0.2	0.04
Ba	553.6	7	0.4
Sn	286.3	10	2.5

* 此处讲灵敏度指特征浓度，即产生 1% 吸收 ($A=0.0044$) 时所对应的浓度，下同。

相反对易于原子化的元素（如 Na、K、Rb、Cs、Mg 等），在高温火焰中发生了电离，测量灵敏度反而下降。因此对那些易于原子化的元素，应该用空气-乙炔火焰。对于高温元素则选用 $N_2O-C_2H_2$ 火焰。

（二）光源的选择

对于大多数金属元素可用空心阴极灯，用它发射出的特征光谱线作锐线光源。空心阴极灯要点燃预热 10—20min，在进行测量时灯电流大小要选择适当。一般说来灯电流越小，获得谱线越窄，因而它的灵敏度越高。随着灯电流的增大，测量灵敏度逐渐减少，如图 1-1 所示。但是灯电流过小，则发射光强度低，为满足测量的要求就必须增大增益负高压，使噪声放大。且空心阴极灯难于达到热平衡，其光发射强度也不稳定。虽然灵敏度高了，但由于这些副作用的结果并不能使检测限降低。相反适当增加灯电流，使光源有足够的和稳定的发射强度，可使灵敏度和检测限达到一个最佳的配合。过大的灯电流，会使灯发射的光谱线热变宽和压力变宽，是测量灵敏度下降的原因。再者由于热蒸发出的灯阴极材料元素，使空心阴极灯内该元素原子浓度增加，它仍会吸收阴极发射出的原子谱线，这就是自吸收现象（自蚀）。灯电流越大，自吸收也越严重（如图 1-2），这是应该避免的。

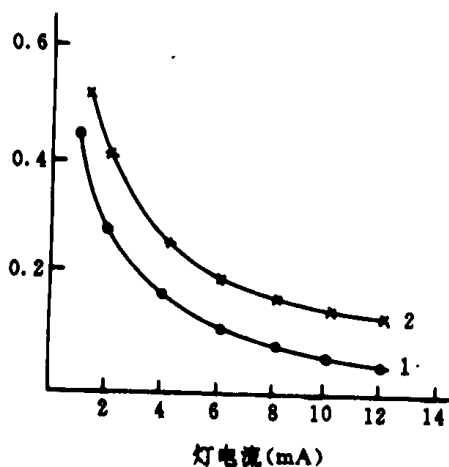


图 1-1 灯电流对灵敏度的影响
1—Cd, 1 μ g/ml; 2—Mg, 1 μ g/ml

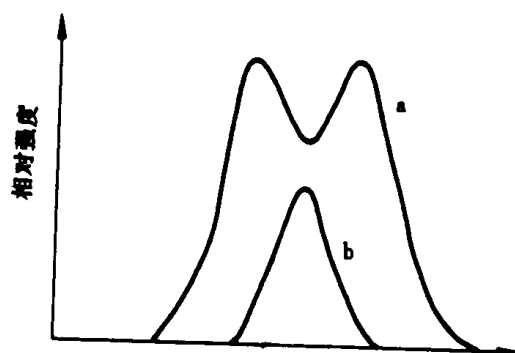


图 1-2 灯电流不同的发射谱线
a. 高电流; b. 低电流

近年来发展了无极放电灯（EDL），其光的发射强度比空心阴极灯大几十至几百倍，而且很稳定。例如用 As 无极放电灯测定砷，使测定灵敏度提高 1 倍，最低检测限降低 1 个数量级。

（三）测量波长的选择

元素灯发射的特征谱线较少，但是它仍然有若干条光谱线可供选择，如图 1-3。一般总是选择最灵敏的吸收线作为测量波长，如表 1-3 所示。因为用最灵敏吸收线作测量波长，一般可以获得较高的灵敏度和较低的检测限。此外还要考虑所选波长有无干扰。例