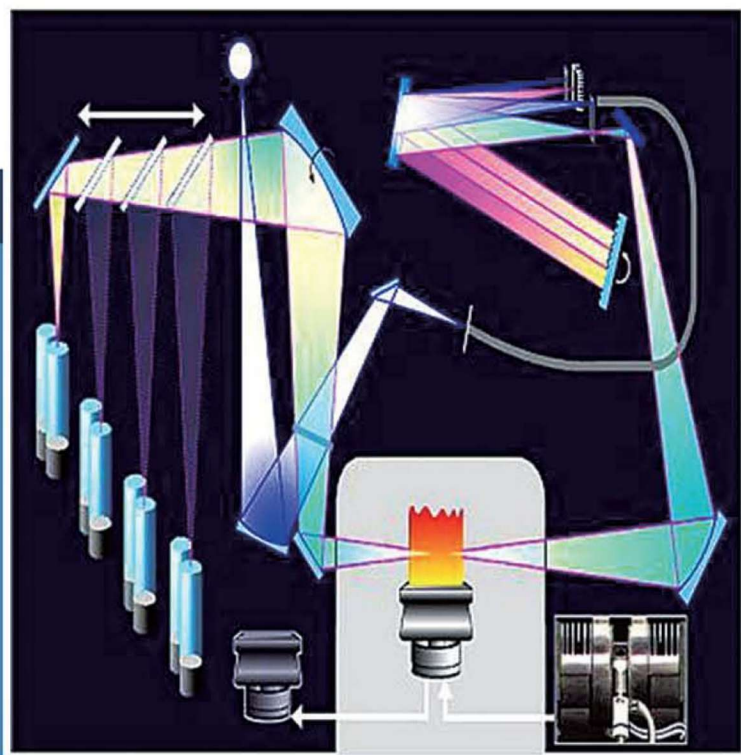


国外原子吸收光谱仪

发展概论与新趋势

THE INTRODUCTION TO THE DEVELOPMENT AND NEW TREND
OF FOREIGN ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETERS

编著：刘英波



国外原子吸收光谱仪发展概论与新趋势

THE INTRODUCTION TO THE DEVELOPMENT AND NEW TREND
OF FOREIGN ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETERS

编 著：刘英波



云南出版集团



云南科技出版社

· 昆 明 ·

图书在版编目 (C I P) 数据

国外原子吸收光谱仪发展概论与新趋势 / 刘英波编著. -- 昆明 : 云南科技出版社, 2021.9

ISBN 978-7-5587-3738-1

I. ①国… II. ①刘… III. ①原子吸收分光光度计—技术史—国外 IV. ①TH744.12-091

中国版本图书馆CIP数据核字(2021)第177399号

国外原子吸收光谱仪发展概论与新趋势

GUOWAI YUANZI XISHOU GUANGPUYI FAZHAN GAILUN YU XIN QUSHI

刘英波 编著

出版人：温翔

责任编辑：王永洁

封面设计：昆明视方数字印刷有限公司

责任校对：张舒园

责任印刷：蒋丽芬

书号：ISBN 978-7-5587-3738-1

印刷：昆明视方数字印刷有限公司

开本：787mm × 1092mm 1/16

印张：7

字数：160千字

版次：2021年9月第1版

印次：2021年9月第1次印刷

定价：48.00元

出版发行：云南出版集团 云南科技出版社

地址：昆明市环城西路609号

电话：0871-64170939

版权所有 侵权必究

目 录

前 言	1
1 原子吸收光谱仪的研发和商品化仪器的开发过程	3
1.1 原子吸收光谱仪的工作原理	3
1.1.1 历史上的原子吸收光谱法	3
1.1.2 A.Walsh 的贡献	3
1.1.3 L'vov 的贡献	5
1.2 由原理样机到生产样机的研究开发	6
1.2.1 Massmann 的贡献与石墨炉商品化仪器的诞生	7
1.2.2 纵向磁场横向加热石墨炉塞曼原子吸收光谱仪器的商品化过程	8
1.2.3 商品化仪器的问世	11
2 美国 PE 公司原子吸收光谱仪	13
2.1 PE 公司 AAnalyst 600 型原子吸收光谱仪	14
2.1.1 AAnalyst 600 型系统的特点	14
2.1.2 光学系统	15
2.1.3 横向加热石墨炉 (THGA)	15
2.1.4 等温一体化平台石墨管	16
2.2 PE 公司 AAnalyst 700 型原子吸收光谱仪	17
2.2.1 AAnalyst 700 型系统的特点	17
2.2.2 AAnalyst 700 型光学系统	17
2.2.3 燃烧系统设计	18
2.2.4 HGA 石墨炉	19
2.2.5 石墨炉气路系统	20
2.2.6 AS-800 石墨炉自动进样器	21
2.3 PE 公司 AAnalyst 800 型原子吸收光谱仪	23
2.4 PE 公司 PinAAcle 900 型原子吸收光谱仪	23
2.4.1 仪器主机配置	24
2.4.2 火焰型仪器配置	29

2.4.3 石墨炉型仪器配置	30
2.4.4 仪器可选附件	36
3 美国热电公司原子吸收光谱仪	38
3.1 热电 iCE 3000 系列原子吸收光谱仪	38
3.1.1 显著不同的原子吸收仪——iCE 3000 系列	38
3.1.2 热电 iCE 3000 系列产品范围	40
3.1.3 热电原子吸收光谱仪附件	41
3.2 热电 iCE 3500 系列原子吸收光谱仪	41
3.2.1 iCE 3500 型仪器主机	42
3.2.2 火焰分析部分仪器主机配置	43
3.2.3 石墨炉分析部分仪器主机配置	45
3.2.4 仪器主机的背景校正	46
4 美国安捷伦公司原子吸收光谱仪	47
4.1 安捷伦 50/55 系列原子吸收光谱仪	47
4.1.1 光学系统	48
4.1.2 单色仪	48
4.1.3 灯	48
4.1.4 背景校正	48
4.1.5 内部空气吹扫	48
4.1.6 气体控制	48
4.1.7 火焰原子化系统	49
4.1.8 典型性能	49
4.2 安捷伦 140/240/280 系列原子吸收光谱仪	49
4.2.1 最快速的火焰 AA 系列	50
4.2.2 灵敏度最高的石墨炉 AA	50
4.2.3 安捷伦 AA 系列仪器的可选配附件	51
4.2.4 易于使用的软件	52
5 德国耶拿公司连续光源原子吸收光谱仪	53
5.1 连续光源原子吸收的三大关键技术	54
5.1.1 稳定的高强度连续光源	54

5.1.2 高分辨率的分光系统	55
5.1.3 紫外高灵敏度 CCD 线阵检测器	56
5.2 连续光源原子吸收的分析技术优势	56
5.2.1 提高灵敏度, 显著改善检出限	56
5.2.2 多元素快速顺序测定	57
5.2.3 任选谱线同时分析	57
5.2.4 可用分子谱带进行测定	58
5.2.5 灵活调节灵敏度	58
5.2.6 高光谱分辨率	58
5.2.7 同时双光束、同时背景校正功能	59
5.3 连续光源 CS-AAS 与 ICP-AES 对比	59
5.4 固体进样技术与连续光源 CS-AAS 联用	60
5.4.1 直接固体进样的技术瓶颈	61
5.4.2 直接固体进样的相关应用研究	62
6 日本岛津公司原子吸收光谱仪	63
6.1 岛津 AA-7000 系列原子吸收光谱仪	64
6.1.1 能随需而变的系统配置	64
6.1.2 极高性能的火焰分析	67
6.1.3 高灵敏度的石墨炉分析	68
6.1.4 改良的双原子化系统	70
6.1.5 先进的安全联锁技术	72
6.1.6 双背景校正功能	73
7 日本日立公司原子吸收光谱仪	77
7.1 偏振塞曼原子吸收分光光度计 Z-2000 系列	77
7.1.1 偏振塞曼法扣背景原理	77
7.1.2 几种背景校正方法的比较	78
7.1.3 Z-2010 新型原子吸收光谱仪	80
7.1.4 Z-2310 火焰原子吸收光谱仪	81
7.1.5 Z-2700 石墨炉原子吸收光谱仪	83
7.2 日立 Z-2000 系列优异的性能	84

7.2.1 最低的基线噪音	84
7.2.2 石墨炉原子化的特点	86
7.2.3 高性能日立 Z-2000 系列原子吸收光谱仪的应用	87
8 澳大利亚 GBC 公司原子吸收光谱仪	90
8.1 GBC SensAA、Avanta P,M,PM, Σ 、Avanta Ultra Z 系列原子吸收光谱仪	90
8.1.1 专利应用灯源实现快速多元素分析	90
8.1.2 专利超灯具有更低的检出限	91
8.1.3 完美的光学系统设计	91
8.1.4 非对称光束调制技术	91
8.1.5 世界领先的火焰原子化系统	92
8.1.6 先进的超脉冲氙灯背景校正技术	92
8.1.7 世界最高水平的石墨炉系统	92
8.1.8 建立在 Windows 平台上强大的软件	92
8.1.9 SensAA 系列技术指标	93
8.1.10 Avanta (P、M、G、PM) 系列技术指标	94
8.1.11 Avanta Σ 系列技术指标	95
8.1.12 Avanta Ultra Z 系列技术指标	96
8.2 GBC SavantAA 系列原子吸收光谱仪	97
8.2.1 完全可编程火焰控制	97
8.2.2 火焰原子化系统	97
8.2.3 全面的火焰安全互锁装置	98
8.2.4 独特设计的一氧化二氮 - 乙炔燃烧头	98
8.2.5 光学系统	98
8.2.6 SavantAA Σ 的动态扩展线性范围	99
8.2.7 SavantAA Zeeman 顶级石墨炉原子吸收的新标准	101
8.2.8 SavantAA 和 SavantAA Σ 的附件	103
9 总 结	106
参考文献	107

前 言

20世纪50年代末，英国Hilger&Watts公司和美国Perkin-Elmer公司分别在Uvispek和P-E 13型紫外分光光度计基础上研发了火焰原子吸收分光光度计，即在紫外分光光度计上增加一个附件，使之具有火焰原子吸收光谱仪器的功能。当时，Hilger&Watts公司Uvispek型紫外分光光度计由于没有增加机械斩波装置以隔除火焰直流发射信号的干扰，使火焰原子吸收光谱分析的性能很差，但还是被称为第一台问世的商品化火焰原子吸收光谱仪^[1]，1970年美国Perkin-Elmer公司推出了第一台商品化的石墨炉原子吸收光谱仪^[2]，到今天也已分别过去60年和50年了。1965年Willis将 $N_2O-C_2H_2$ 高温火焰引入火焰原子吸收分析法中^[3]，同年Kairtyohann和Pickett研究开发成功连续光源背景校正方法^[4]，满足了对非特征吸收和光散射背景校正的需要。1969年Prugger和Torge申请了塞曼背景校正方法的专利^[5]。1976年日本Hitachi公司的第一台恒定磁场塞曼原子吸收光谱仪器投放市场。1983年S.B.Smith和G.M.Hieftje发表了自吸收背景校正方法的论文^[6]，同年在匹兹堡会上展出了带自吸收背景校正装置的原子吸收光谱分析仪器。1990年推出了第一个纵向磁场、横向加热石墨炉塞曼原子吸收光谱仪。1997年北京瑞利分析仪器公司推出了带富氧空气—乙炔高温火焰原子化器的原子吸收光谱仪器。进入21世纪前夕，美国Thermo公司、Perkin-Elmer公司和德国Analytikjena公司又先后将高分辨率的分光系统——中阶梯光栅单色器引入原子吸收光谱仪器中。可以说，自1960年以来原子吸收光谱仪器经历了飞跃发展的60年。

综上所述，从第一台火焰原子吸收光谱商品仪器问世到现在的60年间，原子吸收光谱仪器的设计和制造已进入成熟时期并达到高水平发展的平台阶段，本书将从原子吸收光谱仪器研究和商品仪器的开发、原子吸收光谱仪器技术的进步以及国外原子吸收光谱仪器的主要特点等三个方面对原子吸收光谱仪器的发展进行概述。

1 原子吸收光谱仪的研发和商品化仪器的开发过程

1.1 原子吸收光谱仪的工作原理^[7]

1.1.1 历史上的原子吸收光谱法

广义地说，原子吸收光谱法是一种测量气态原子对光辐射吸收的方法。进而言之，原子吸收光谱分析法是利用原子蒸汽能够吸收该元素本身特征辐射波长光的现象，进行化学分析的方法。但是由原子吸收光谱理论演变成原子吸收光谱分析法，却经历了一个半世纪的岁月。

原子吸收光谱法起源于古代对天文现象的观察研究，1802年，Wollastone发现了太阳光谱的照片上有许多未知的暗线，这些暗线由于被Fraunhofer（1814年）详细研究过，后被称为Fraunhofer线，但是Fraunhofer未曾解开这些暗线之谜。1820年，Brewster发表见解认为，这些暗线是由于大气层对太阳光的吸收作用所致。而正确地把握住这个现象内在本质的的是Kirchhoff和Bunsen，在1860年间发表了有杰出贡献的实验研究工作，用钠光灯作光源，通过含有食盐的本生（Bunsen）灯的火焰时，观测到钠的共振吸收现象，并进一步对碱金属和碱土金属光谱中的谱线自蚀现象作了系统的研究。Kirchhoff得出了结论：任何能够发射给定波长辐射的物质都能吸收同一波长的辐射。所以Kirchhoff阐明了光谱吸收的基本原理，这也就是原子吸收光谱法原理的早期雏形。Kirchhoff研究观察钠原子吸收的这一套实验装置的设计思想，对A.Walsh创建原子吸收光谱分析法与B.V.L'vov提出和建立石墨炉原子吸收光谱分析法有着重要影响。

1.1.2 A.Walsh的贡献

虽然Kirchhoff早已在1860年就阐明了原子吸收的原理，并且此理论基础在以后的几十年中又不断有所发展，但这一方法的实际意义却在很长一段时间内没有被人们所认识，原子吸收的原理主要被天文学家用来测定星球大气中的金属浓度。今天深受广大分析化学工作者喜爱的原子吸收光谱法实际上诞生于1955年，在这一年，由澳大利亚科学家A.Walsh^[8]、荷兰科学家C.T.J.Alkemade和J.M.W.Milatz^[9]分别独立发表了原子吸收光谱分析的论文，开创了火焰原子吸收光谱分析法。特别是A.Walsh，他阐述了方法的物理基础，即被测元素浓度处于低含量范围时，吸光度与试液中被测元素浓度具有线性关系，并指出了方法的通用性，能用于所有蒸发产生自由原子的元素的测定，发明了用于吸收系数测量的封闭式空心阴极灯和增强输出的空心阴极灯（即高强度空心阴极灯）锐线光源，从理论上预言了绝对分析的可能性，发展了在吸收线中心测定吸收系数的有效方法，被全世界公认为原子吸收光谱分析的奠基人。

Walsh对于原子吸收光谱分析方法的贡献主要有以下几方面：

(1) 提出了将原子吸收光谱法作为常规的分析方法。A.Walsh，一个在金属光谱化学分析领域工作了7年，在分子光谱分析领域工作了6年的澳大利亚科学家，于1952年开始考虑一个问题：为什么分子光谱分析总是在吸收光谱领域进行，而原子光谱分析总是在发射光谱领域进行。他思考的结果是：似乎没有很好的理由忽视原子吸收光谱，相反，原子吸收光谱比起原子发射光谱好像有更多重要的优势。因此，他第一次开始了原子吸收光谱(AAS)的实验研究。在他的早期实验过程中，Walsh讨论了以连续光源火焰原子吸收光谱信号的记录问题，并且得出结论：需要光谱分辨能力精密到2pm，这项需求远远超过那个时期他实验室里最好的光谱仪器所能提供的性能。他因此总结出一个结论：“主要困难之一是因为吸光度和浓度之间的关系严重依赖于光谱仪器的分辨能力，以及是否能够测量峰值吸收或者总吸收。”Walsh更具体的实验是测定连续光源下铜元素的含量，他的结论是：“低灵敏度归结于Littrow装置的低分辨率和低波长谱域里过多的杂散光，使用空心阴极灯作为光源解决这个问题是完全有希望的。这种光源能够发射尖锐的谱线，这样中等分辨率的光谱仪就已经足够了。”

(2) 建立了原子吸收光谱分析法。Walsh不仅提出了将原子吸收光谱法作为常规的分析方法，还在测量原理、测量仪器装置的设计与制作、样品中金属元素的分析等方面具体实现了他的构想。正如前面所说的，原子吸收的原理主要还局限于天文物理学的研究和应用方面，而在化学分析中一直未能得到重视与应用，其主要原因之一是没有找到测量原子吸收系数的适用方法。

要准确测量原子吸收系数，必须对宽度只有约0.002nm的原子吸收谱线轮廓进行精确的扫描，测量吸收谱线轮廓所包含的面积（即积分吸收系数）。这就需要分辨率高达 10^6 的分光系统，在一般的光谱仪器中是难以实现的。Walsh在他1955年发表的著名论文《原子吸收光谱在化学分析中的应用》中提出：①峰值吸收测量原理，用测量峰值吸收系数代替积分吸收系数的测定。并进一步指出，峰值吸收与待分析原子浓度之间存在线性关系。

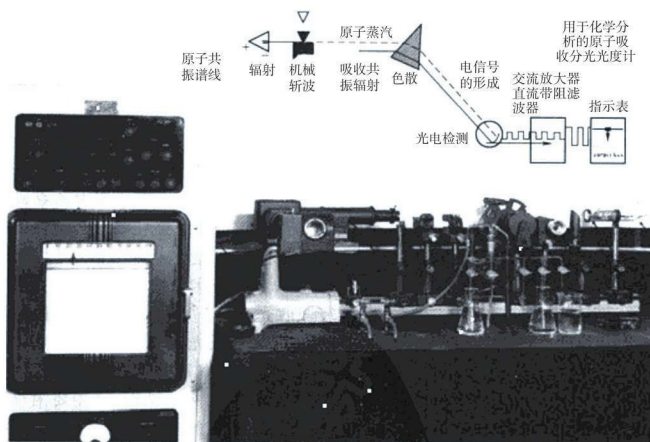


图1.1 1954年在墨尔本物理学会展览会上展出的第一台AAS照片

②采用锐线光源空心阴极灯可以准确测定峰值吸收系数。这就解决了实际测量的困难，促成了原子吸收光谱仪器工作原理的形成。在1999年发表的Walsh一篇手稿中，有一张AAS的照片，如图1.1所示，这台AAS仪器装置的光源为封闭式空心阴极灯，其外光路是双光束设计。从文中还了解到1953年11月和1954年Walsh在澳大利亚先后取得了两项光谱化学分析仪器的专利^[10]。

1.1.3 L'vov的贡献

L'vov是石墨炉原子吸收光谱分析法（GFAAS）的提出者和奠基人，也是石墨炉原理样机的发明者和促进其商品化、并不断进步与完善的引路人。L'vov自1959年发表了第一篇关于石墨炉原子吸收光谱分析法起，至今仍在为这一方法的不断发展和进一步完善而努力工作着。为表彰他对分析化学的杰出贡献，L'vov获得了世界1979年Talanta金奖；1997年在澳大利亚墨尔本召开的第30届国际光谱学大会（CSI）上荣获了第二届CSI奖；国际著名原子光谱杂志Spectrochimica Acta（part B）还在1984年出版专集以表彰L'vov的卓越成就和纪念他的第一篇关于石墨炉原子吸收光谱分析法论文发表25周年。这篇文章发表在苏联1959年工程物理学报上，特将它译成英文并收入纪念专集中。文章题目是“用石墨坩埚炉完全蒸发样品的原子吸收光谱研究”（*The investigation of atomic absorption spectra by complete vaporization of the sample in a graphite cuvette*）。L'vov的研究工作开始于1956年，原子化器是原子吸收光谱分析的技术核心，L'vov巧妙地构想了石墨炉原子化器，在石墨炉坩埚内将样品完全蒸发，进入预先加热到高温的石墨炉形成一个吸收层，原子化时间应很短，避免气体的扩散损失。原子蒸汽在石墨坩埚炉中停留时间要长，以便进行测量。为实现上述想法，L'vov设计制造了一套石墨坩埚炉系统及整套的实验装置。图1.2为产生原子蒸汽的部分原始实验装置示意图：1是被预先加热至高温的石墨炉；2是可移动的载有样品的石墨坩埚电极；3为辅助电极；4为石墨炉内衬钽箔（作用是防止样品中待分析原子蒸汽从石墨管壁的微孔逸出）；5是当电极2插入石墨炉1时，电极2与3之间产生直流电弧（用于加热并维持样品的高温状态）的弧隙。上述这套石墨炉与石墨坩埚电极置于有密封罩的装置内，原子化程序开始前先抽真空，充氩气至1atm（1atm=101325Pa）。

图1.2集中反映了L'vov设计石墨炉原子化器的指导思想，首先要完全改变

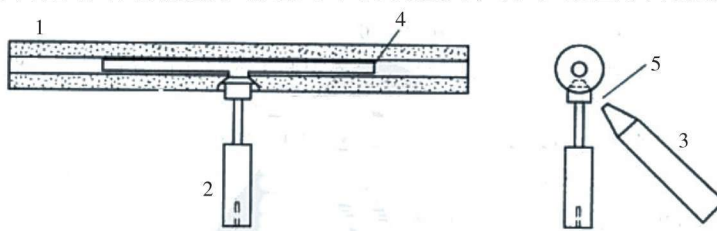


图1.2 L'vov石墨坩埚炉原子化器示意图

Walsh测量火焰原子吸收信号的工作模式，因火焰原子吸收信号是连续变化且相对稳定的。而GFAAS信号是脉冲式的，要求在同一体积内将样品完全蒸发，在恒定体积内形成一个吸收层。原子化时间应很短，以避免样品原子蒸汽的扩散损失。同时要求原子蒸汽在石墨炉内停留时间尽可能长，为此将原子化器系统设计在一个密封装置内。要求在原子化过程中实现：①在恒温条件下原子化；②待分析元素完全原子化。这两条是L'vov学术思想的精髓，并为石墨炉原子吸收分析法实现绝对分析指出了方向。至今，众多的原子光谱分析工作者仍在为之完全实现而奋斗着。在该论文中，他还对原子化过程中的蒸汽发生和扩散过程的动力学作了定量和定性的分析讨论，并详细介绍了原子化过程中石墨炉的温度测量、控制和具有瞬态特性吸收信号的测量技术。到1966年L'vov及其同事用这套系统进行实际样品分析，已能分析40余种元素，其绝对检出限为 $10^{-11} \sim 10^{-10}$ g，并能用于P 213.6nm和I 206.2nm的分析，其结果分别是 2×10^{-10} g和 2×10^{-9} g，图1.3为L'vov设计制作并完成了大量研究工作的实验装置照片。

L'vov的石墨炉实验装置，由带有石英窗的密封罩，装有10个样品电极、石墨管及通电电极等部件组成。他的分析实验工作程序如下：

第一步，工作前为密封系统抽真空至1mmHg，再充Ar至1atm。

第二步，先将在密封罩内的石墨炉用电加热至要求的温度，再将承载样品的石墨电极插入，同时通电加热进行原子化。

第三步，在密封罩内承载样品的10只电极，依序自动插入和卸出。

L'vov对这套系统进行了反复多次的改进和完善，用这种石墨炉获得了 $10^{-14} \sim 10^{-12}$ g的检出限。虽然取得了很大的进步，终因这一套系统结构过于复杂，操作繁琐而无法推广，从而制约了石墨炉原子吸收光谱分析法的发展。

1.2 由原理样机到生产样机的研究开发

从原理样机变为商品化仪器的再开发过程,需要的时间和财力不仅与仪器的技术复杂程度有关，还与生产工厂的条件有关。其实，再开发过程的本质就是一个研究过程。下面从两个实例进行论述。

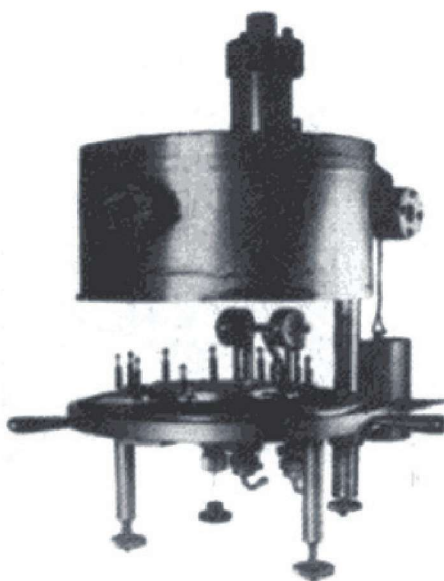


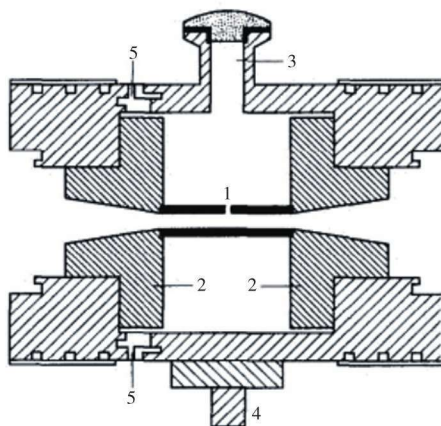
图1.3 L'vov石墨炉实验装置

1.2.1 Massmann的贡献与石墨炉商品化仪器的诞生

Massmann是商品石墨炉原子化器样机的发明者，鉴于L'vov石墨炉原子化器系统结构和操作程序方面存在的问题，Massmann为使其走向商品化仪器，提出了一套全新的设计思想，要点有以下几方面：①抛弃了L'vov在恒温条件下原子化的思想，提出在升温过程中实现原子化过程的思想。用低压大电流直接加于石墨炉上，分阶段将炉的温度升至原子化温度。②提出在半密封条件下加热石墨炉，不用抽真空后再充入氩气的办法，使石墨炉系统简化。③省去了L'vov炉的承载样品的电极，样品直接加在石墨管管壁上原子化。1968年Massmann炉问世。图1.4为其石墨炉原子化器系统的结构示意图。

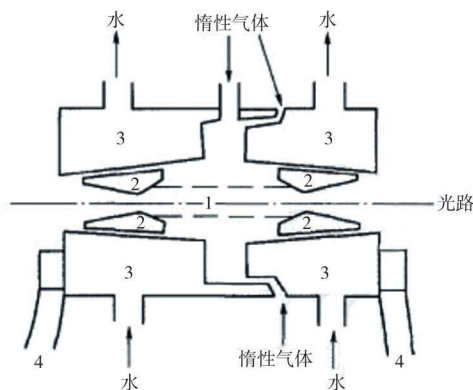
在石墨炉系统的商品化问题上，L'vov支持Massmann的方案，在1968年布拉格召开的CSI会议上，L'vov与Perkin-Elmer公司原子光谱首席专家W.Slavin讨论石墨炉系统的商品化问题时，主张采用Massmann的方案，并向Slavin提供了有关

的技术资料。离开布拉格后，Slavin即到其公司生产与开发研究原子吸收光谱仪器的基地——西德工厂，这里的技术人员也主张选用Massmann的方案，不仅方案好，又便于与德国光谱研究所合作。就在第二年，即1969年英国举行的第二届国际原子光谱分析学术会议（ICAS）上，Perkin-Elmer公司的B.Welz介绍了Massmann炉的商品化工作。1970年Perkin-Elmer公司推出了世界上第一台商品化石墨炉原子吸收分光光度计仪器（HGA-70型，如图1.5所示）。可以说Massmann在将科研成果转化为产品的过程中起了关键的作用。据有关文献统计，到20世纪80年代初，全世界的石墨炉原子吸收光谱分析仪器已超过两万台，这段时间仅关于石墨炉原子吸收光谱分析干扰问题的研究论文就发表了500余篇，可见石墨炉仪器的商品化对石墨炉原子吸收光谱分



石墨管长55mm，内径6.5mm，外径8.0mm，
石墨炉电源为10V，500A

1—石墨管；2—钢套；3—进样孔；4—支架；5—绝缘体
图1.4 Massmann石墨炉系统结构示意图



1—石墨管；2—石墨架；3—金属外壳；4—电缆
图1.5 HGA-70型商品石墨炉结构示意图

析法的发展有多么重要的作用，也表现了L'vov敏锐的战略眼光和勇气。Massmann功不可没，所以长期以来，人们将纵向加热石墨炉统称为Massmann炉。

由原理型L'vov炉到HGA-70型商品石墨炉，即Massmann炉的发展过程经历了11年的时间。这是进一步深入再研究开发的过程，是由俄罗斯、德国与美国三个国家的科学工作者L'vov、Massmann与W.Slavin及其同事们合作完成的。

Massmann炉商品仪器的出现，将恒温原子化带到了升温原子化，其结果是分析灵敏度差了些，原子化过程中的化学干扰也增多了。以致使人们对这一方法产生了疑惑，出现了文献报道的石墨炉原子吸收光谱分析法在1974—1979年的徘徊时期。L'vov则始终抓住恒温原子化的重要学术思想，在对各种商品石墨炉与L'vov炉从理论和实验两个方面进行深入系统的分析后，提出了在商品Massmann炉中实现恒温或接近恒温原子化的三个方案^[11]：①平台原子化；②探针原子化；③电容放电电源强脉冲加热石墨炉。广大分析工作者迅速接受并进一步研究应用这三项技术，尤其是前两项，经生产商研究、开发成不同结构形式的炉中平台、炉中杯等消耗性商品。其中，还应特别提到的是W.Slavin的贡献，他经过深入的研究，将其发展成为恒温平台石墨炉分析技术（stabilized temperature platform furnace，简称STPF分析技术），从而改善了原子化过程的环境，加速推动了石墨炉原子吸收光谱分析法的应用发展^[12]。

1.2.2 纵向磁场横向加热石墨炉塞曼原子吸收光谱仪器的商品化过程

上面提到，由L'vov原理炉发展到HGA-70型商品石墨炉，是属于原创性研究开发课题。与前者不同，纵向磁场横向加热石墨炉塞曼原子吸收光谱仪器的商品化，为创新性研究开发课题，难度虽比前者小一些，但也可看作原理样机走向商品化的另一个典型范例。

1988年，荷兰学者Loos与de Galan发表了纵向磁场横向加热石墨炉原子吸收光谱仪器研究的文章，其实早在1985年Slavin访问中国广州时，就谈及正在与荷兰学者Loos与de Galan合作研究开发此项技术。1990年Perkin-Elmer公司推出了ZL4100型纵向磁场横向加热石墨炉原子吸收光谱商品化仪器，从时间上先后也经历了6~7年。技术准备方面时间就更长些，Loos与de Galan早在1980年就发表文章提出，纵向磁场调制方式是塞曼原子吸收光谱仪器中有发展潜力的一种调制方式^[13]，纵向磁场调制方式省去了光路中的偏光元件，从理论上讲，空心阴极灯（HCL）的辐射光能量应该没有损失。文献报道了纵向与横向磁场调制方式性能比较的实验研究，使用了漏磁最小的E形电磁铁（如图1.6所示）， $B=1.0\text{T}$ ，纵向磁场的磁极隙12mm，Massmann型石墨管的长度必须小于12mm。HCL的辐射光束还必须通过石墨管两端的磁铁磁极中心长度为84mm×3mm（直径）的

两个长孔 [如图1.6 (a) 所示]。与横向磁场比较,虽然光路中省去了偏光元件,但能量损失还是很大,加上石墨管长度又小于12mm,不仅在信噪比方面没有什么改善,在分析灵敏度上也差了一倍多。文献向读者阐明了在纵向磁场电磁铁的设计(在保证磁感应强度达到要求的条件下,应尽量增大磁极极隙的宽度)、磁铁极隙与石墨炉原子化器之间的

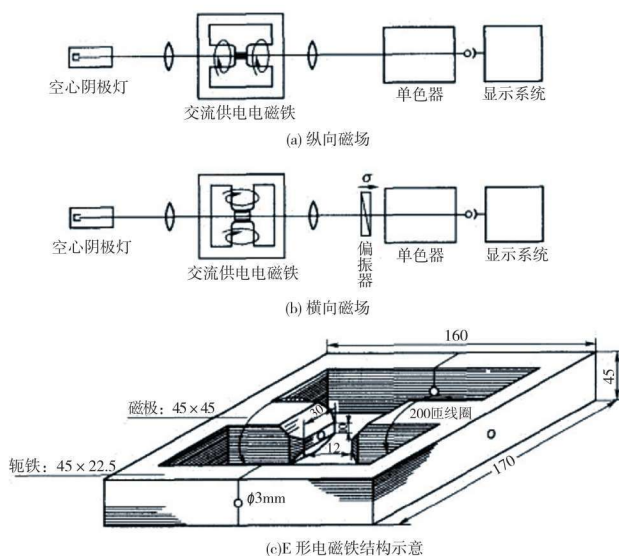


图1.6 用E形电磁铁构成的横向与纵向磁场ZAA系统及E形电磁铁结构示意图

匹配两个方面是解决这一问题的关键所在。1988年de Galan等发表了关于原子吸收光谱仪器中原子化器炉型设计研究的文章^[14],说明了他在横向加热石墨炉结构设计制作研究方面取得了突破性进展,也取得了能实际应用的成果。在1988年,他们就发表了横向加热石墨炉纵向磁场调制塞曼原子吸收光谱仪器研制成功的文章^[15]。

文章详细介绍了纵向磁场电磁铁—横向加热石墨炉原子化器系统的结构,仪器的性能与获得的分析数据,并与横向磁场调制—纵向加热石墨炉(即Massmann炉)进行分析比较。要点如下:

①纵向磁场极隙宽度为21mm,磁感应强度 $B_{\text{mam}}=1\text{T}$,横向加热石墨管长17mm。图1.7中(a)为纵向磁场—横向加热石墨炉系统电磁铁磁极与横向加热石墨管之间位置关系与光束通过电磁铁、石墨管情况;(b)标出了电磁铁的有关尺寸、线圈、氩气入口、与电磁铁极隙分开的移动机构;(c)为横向加热石墨管。与1980年文献报道的工作比较,电磁铁极隙由12mm增大为21mm,磁感应强度 B_{mam} 仍保持为1T。将电磁铁由E

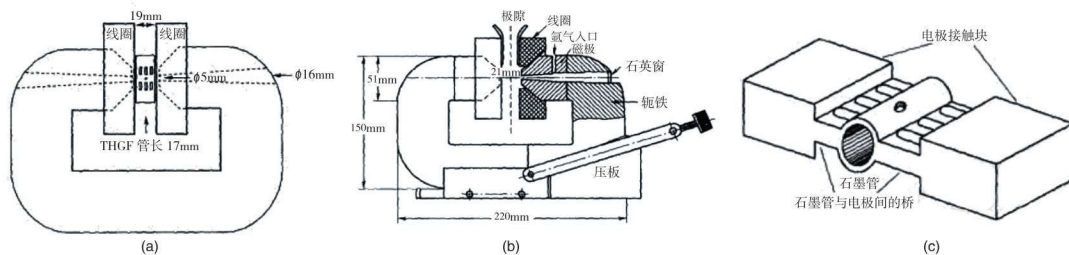


图1.7 纵向磁场—横向加热石墨炉系统结构及磁隙中的磁场分布示意图

形改为C形，还加大了轭铁的尺寸，并将电磁铁的线圈绕在电磁铁锥形磁极部分（磁极端部直径15mm），两线圈之间距离为19mm，比极隙21mm还窄2mm [图1.7中（a）、（b）所示]，这种设计保证了磁铁极隙空间内的磁感应强度大、分布均匀、漏磁小，测量得到的在极隙内中心沿光路的磁感应强度分布曲线如图1.8所示。

②横向加热石墨管的形状如图1.7（c）所示，石墨管长17mm，内径5.7mm。

③关于光束通过电磁铁小孔通道在图1.7（a）已有标示，极隙端面孔的直径为5mm，两边轭铁小孔通道的出口直径为16mm，整个小孔通道成喇叭状，基本上避免了光源辐射光束通过时的损失。两条小孔通道长度相同，大约为90mm。用直径从16~5mm由大到小的不同直径的钻头加工而成。系统的内气（氙气）入口如图1.7（b）所标示，要使氙气充满两边轭铁中喇叭状的小通道，系统的外气是由石墨管的底部通入。

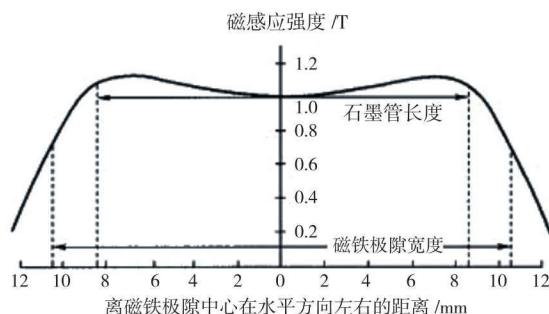


图1.8 纵向磁场磁铁极隙内中心沿光路的磁感应强度曲线

④除了在 $B=0$ 测量AA+BG， $B=B_{\max}$ 时测量BG+AA（部分）；还增加了在 $B=B_1$ 时测量AA+BG， $B=B_{\max}$ 时测量BG+AA（部分）。 B_1 是可以选择的，分为五档：0T、4.5T、5.0T、5.5T、6.0T。增加的这一部分的功能是扩展了工作曲线的浓度范围，是由降低分析灵敏度得到的。在仪器商品化时，将这部分功能去掉了。

⑤文章通过实验数据的分析比较，说明选择的分析线是在塞曼分裂中，其 σ 成分比较复杂，且有精细结构的元素，即Ag、Cd、Tl、Bi、Be和Cu，分析测试结果列在表1.1中。用符号LHGF表示纵向加热石墨炉，THGF表示横向加热石墨炉。横向磁场调制方式仪器为P-E Zeeman 5000型，纵向加热石墨炉是HGA-500型。

为进行比较，纵向磁场的 B_{\max} 为0.8T，与P-E Zeeman 5000型相同。表1.1的数据表明，用峰高测量方式，表中6个元素7条分析线，除Bi 223.1nm的LHGF和THGF的吸光度相差一倍外，其余基本相近似。而用积分测量方式时，THGF（17mm）的特征质量 m_0 比LHGF（28mm）的 m_0 大两倍左右，这一点与Frech等的实验数据相一致。文章对相对灵敏系数 R （即ZAA与NAA的 m_0 之比）也作了比较，各元素的 R 值在THGF（17mm）与LHGF（28mm）中基本相近似。严格地讲，这样比较纵向与横向磁场塞曼调制仪器的结果，条件尚不充分。因为二者有一系列的实验参数都不同，甚至有很大的差异。但这些结果毕竟有一定的参考意义，对于证明纵向磁场横向加热炉塞曼原子吸收光谱仪器能成