

冶金产品化学分析
火焰原子吸收光谱法通则

UDC 669·543·06

GB 7728—87

Chemical analysis of metallurgical products
General rule for flame atomic absorption
spectrometric methods

1 适用范围

1.1 本通则就火焰原子吸收光谱法测定冶金产品中金属元素的共同性问题,如仪器的准备工作、仪器性能判断标准的确定、校准方法、溶液的测量、结果的计算等,提出要求和规定。此外,还简单介绍了原子吸收的理论。

1.2 制(修)订冶金产品的火焰原子吸收光谱法国家标准时,应遵守本标准。

2 术语

有关火焰原子吸收光谱法的术语,引用 GB 4470—84《火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析法术语》。

3 原子吸收理论简述

以火焰原子吸收光谱法分析时,将试样的溶液以雾状喷入火焰,使得测元素原子化,同时用待测元素的线光源辐射通过火焰。这时,火焰中该元素的中性原子就吸收一部分单色辐射,且被吸收的部分与火焰中该原子的浓度在一定程度上成正比。因此,利用校准溶液与试样溶液作比较,就可以求得试样溶液中该元素浓度。利用原子吸收光谱法测定原子浓度的理论基础如下:

3.1 设一束平行的单色辐射能,其频率为 ν ,原来的强度为 I_0 ,通过原子蒸气,通过原子蒸气的长度为 l ,那么,若透过原子蒸气后光束的强度为 I ,则蒸气在频率 ν 处的吸收系数 K ,由下式决定:

$$I = I_0 \exp(-Kl) \dots\dots\dots (1)$$

由于吸收线具有有限的半宽度,故吸收系数 K ,将随频率 ν 而变,然而,根据经典色散理论,积分吸收($\int K_\nu d\nu$)可由下式给出:

$$\int K_\nu d\nu = (\pi e^2/mc) N f \dots\dots\dots (2)$$

式中: e —— 电子的电荷;

m —— 电子的质量;

c —— 光速;

N —— 每立方厘米内能吸收频率为 ν 的辐射的原子数目;

f —— 振子强度。

3.2 这一方程式,只有当跃迁是由基态开始时才是正确的。 N 基本上等于每立方厘米内该原子的总数 N_0 。于是,积分吸收就正比于蒸气中自由原子的浓度,而与蒸气的温度无关。对大多数元素来说,方程式

(2)中的 N_0 可以用 N_1 来代替,这就使积分吸收系数与原子浓度之间具有简单的正比关系。由于测量积分吸收系数困难,故采用测量峰值吸收。在实践中,方程式(1)只有在采用校准溶液时方为有效。

3.3 虽然积分吸收与吸收介质中自由原子浓度成正比而与蒸气温度无关,但火焰产生基态原子的能力是与其温度有关的。火焰必须具有足以使分子解离的温度,但又不宜太高,以免原子大量电离而导致自由原子浓度减少。

3.4 在原子吸收或火焰发射分析中,单色器用来分离并得到所需的共振线,而排除邻近的谱线和背景辐射。光谱带宽则用狭缝的宽度来调节,然而狭缝宽度又会影响到到达检测器的辐射的强弱。另外,火焰中还存在火焰本身及其他元素所发出的背景辐射。为消除这种干扰,分析元素辐射源的入射光需经调制,并采用交流放大器放大。这样,检测系统就只接受调制的入射光,而不接受火焰中发射的背景辐射。

3.5 窄谱线的不同宽度,会导致积分吸收系数测量上的困难。影响谱线宽度和形状的因素有多普勒变宽、压力变宽、共振变宽和自吸收等。

关于原子吸收理论的详情,参阅有关专著。

4 安全注意事项

操作人员应严格遵守仪器说明书中有关规定,如燃气、助燃气(特别是一氧化二氮)的存放和使用,火焰的点火和熄灭办法等,以免引起爆炸。另外,紫外线易伤害眼睛,在火焰区应设有防护板,或戴玻璃眼镜;不要直接注视点燃的元素灯窗口。

5 校准溶液的配制

配制一套(约6~8个)校准溶液,使分析元素的浓度范围包含所求得特征浓度的20~125倍(最佳范围)或更大些。校准溶液内除已知量的分析元素外,所含其他物质,应尽可能与试样的最终测试液中的组分一致或近似。在这套校准溶液中,加入的分析元素量为零的那一个校准溶液,称为“零”校准溶液(或基体溶液)。

注:① 溶液中所溶解的固体的总量最好不超过1%,以防燃烧器缝被堵塞。

② 若吸测的溶液中试样量(包括其他所溶解的固体)不超过0.1%,则校准溶液中其他组分不一定要和试样溶液完全一致,这时为了确认是否存在基体影响,可以用标准试样进行分析检验。

如果不了解试样组分,无法配制与分析试样相似的校准溶液,则可按加入法(7.3)配制校准溶液。

6 仪器的准备工作及仪器性能的判断和要求

原子吸收光谱仪操作参数的调节,随所用仪器不同而异,一般都应遵照仪器说明书和有关分析方法来进行。

6.1 仪器操作参数的调节

6.1.1 装好所需要的元素灯(空心阴极灯或无极放电灯)。接通电源,按说明书所推荐的数值范围选定灯电流(或电功率)。

6.1.2 按说明书和分析方法所推荐的光谱通带调好狭缝宽度(若用多元素灯工作,狭缝宽度可能需要更小些)。在保证光束不被燃烧器遮挡的情况下调节波长钮使达到所需波长,并根据仪器的能量指示的极大值找到波长的精确位置(注意调节增益钮,使能量指示适宜,不过大或过小)。

6.1.3 调节元素灯的位置,对准在光轴上,这时信号强度指示应为极大。

6.1.4 元素灯按说明书所述经过一段预热时间(一般为15min)后,调节仪器的吸光度读数为零(透光率为100%)。在选用阻尼常数或积分时间为数秒钟的条件下,检查仪器读数的稳定性。这时读数的波动在数秒钟内不应大于0.002吸光度单位(或99.5%透光率)。

6.1.5 根据所用火焰的类别装好合适的燃烧器,并初步调好位置,使处于光束的正下方。

6.1.6 在检查并确保废液排放管水封良好,并打开仪器上方排风扇后,点燃空气-乙炔火焰,在用水喷