富集.

本文承蒙汪尔康研究员和东北师大化学系环科所副所长郎佩珍副教授审阅，特此致谢.

## 参 考 文 献

[1] Mindrup, R. Jr., *Industrial Research/Development*, **20**(8), 79 (1978).
[2] Bertsch et al., *J. Chromatogr.*, **112**, 701 (1975).

# 塞曼效应原子吸收分光光度计的标定

景士廉 孙 健 张东华 李国龙
(中国科学院环境化学研究所)

1976 年底日本日立公司把塞曼效应应用于原子吸收分光光度计，成功地扣除了背景干扰. 由于它能够自动完成背景和光源强度变化的同时校正，可用于复杂样品的直接分析，避免复杂的化学前处理以及由于操作和试剂带入的沾污和损失，使测量结果准确可靠. 目前国内已有几个单位研制成功了这类仪器.

但是，一台塞曼效应原子吸收分光光度计使用了一段时间后，它所测量的消光值是否还准确，不同厂家生产的不同型号的仪器能否找到一种简单的统一方法进行标定以便比较它们的性能，这是许多原子吸收分析工作者所关心的问题之一.

## 一、电信号标定法

国外制造厂商标定塞曼效应原子吸收分光光度计，大都采用电信号方法，现以日立 170-70 机为例加以说明.

如图 1 所示，为了标定，必须从仪器的前置级输入一载波频率为 1.5KC 调制频率为 100Hz 的塞曼调制模拟信号，然后再用示波器在低通滤波器输出端测绘出如图 2 所示的输出波形. 标定时，首先去掉输入至调制器

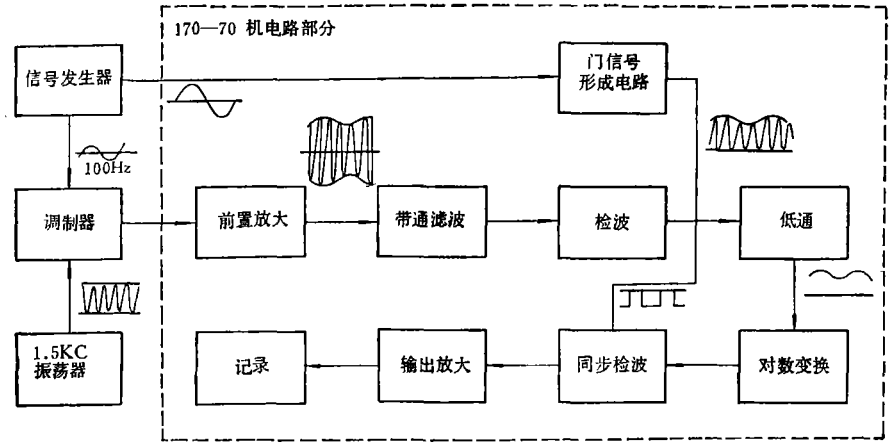


图 1 电信号标定示意图

的 100Hz 信号，由前置级直接输入 1.5KC 等幅信号，转动调零旋钮调节记录输出，使其为零。然后接通输入至调制器的 100Hz 信号，使在低通滤波器输出端得到如图 2 所示的信

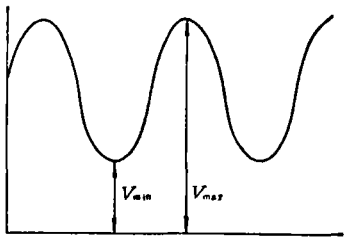


图 2　低通滤波器输出波形

号。根据朗伯比耳定律

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{V_{max}}{V_{min}}$$

即可计算出输入电信号所代表的消光值。最后调节仪器内部放大器的放大倍数，使记录仪的记录值等于计算值。

这种标定方法，除了需要一些专用电子仪器外，更主要的是定标手续繁杂，对于缺乏电子专业人员的分析实验室是难以自行标定的。

## 二、起偏器定标

我们研制了一种简单的部分起偏器，利用它，不再需要任何其他设备，也不需要打开仪器，便可检验仪器标定是否准确。标定一台仪器十余分钟即可完成，而采用上述方法则往往费时半天。它的优点除了使用方便、结构简单，在一般的实验室里就可以自己动手制做外，它还具有一定的普遍性，可以标定不同厂家生产的不同型号的塞曼效应原子吸收分光光度计，以便比较它们的性能。

现在市售的塞曼效应原子吸收分光光度计以及国内研制的同类仪器，都是把磁场加于石墨炉原子化器，其方向垂直于空心阴极灯发射的光束。当石墨炉中被测物质原子化时，其吸收线分裂成 $\pi$ 和 $\sigma^{\pm}$ 成分。分析光源发射的光，经过起偏器后，变成线偏振光，进入原子化器。若光的偏振方向不同，则产生的原子吸收也不同。偏振面平行于磁场时，产生 $\pi$ 吸收和背景吸收，光电倍增管接收到的是原子吸收加背景吸收信号；当光束偏振面垂直于磁场时，光电倍增管接收到的是背景吸收信号。两者相减，便得到真实的原子吸收。所以塞曼效应原子吸收分光光度计是对偏振面相互正交的线偏振光强度比的变化进行测量的，只要在这两个方向上人为地造成一定的强度差，便可对仪器进行定标。定标器的结构示于图 3。它主要是根据自然光经石英片折射产生部分偏振的原理制成的。

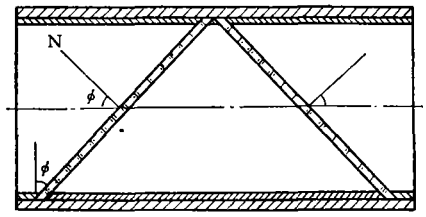


图 3　定标器结构示意图

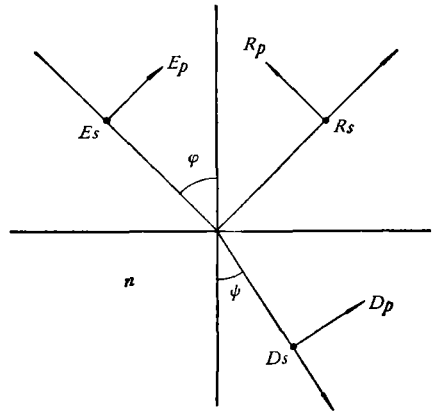


图 4　$p$、$s$ 分量反射、折射示意图

根据费涅尔公式可以算出入射光为线偏振的情况下反射与透射系数。现在我们只计算两个极端位置——偏振面与入射面平行和垂直的两种情况，而且只需计算透射量。图 4 中 $E_s$、$R_s$、$D_s$ 分别为偏振面垂直入射平面的入射光、反射光和折射光；$E_p$、$R_p$、$D_p$

为偏振面平行于入射平面的入射光、反射光和折射光，$\varphi$ 为入射角、$\phi$ 为折射角，$n$ 为折射率.

则

$$d_s = \frac{I_s^d}{I_s^c} = \frac{\sin 2\phi \cdot \sin 2\phi}{\sin^2(\phi + \psi)} \quad (1)$$

$$d_p = \frac{I_p^d}{I_p^c} = \frac{\sin 2\psi \sin 2\phi}{\sin^2(\phi + \psi)\cos^2(\psi - \phi)} \quad (2)$$

这里 $I_s^c$、$I_s^d$、$d_s$ 分别为偏振面垂直于入射平面的入射光、折射光强度和透射系数，而 $I_p^c$、$I_p^d$、$d_p$ 分别为偏振面平行于入射平面的入射光、折射光强度和透射系数. 现取石英玻璃材料，在 Cu3247nm 线上进行计算. 其折射率为 1.4818. 经计算发现为达到 $d_p/d_s = 1.3$—$1.6$，$\varphi$ 值则在 55—65° 之间，这样石英尺寸过大不易加工，也无法安装. 为了缩小尺寸，又要自动补偿光线通过定标器后的轴平移，则采用图 3 所示的两块石英片对顶放置的结构. 这样为达到上述偏振面相互垂直两束折射光强度的比值，$\varphi = 41°$. 这里仅把 $\varphi = 41°$ 的计算值列于表 1. 若取筒

表 1

| | |
|---|---|
| $\phi$ | 41°00′ |
| $\psi$ | 26°17′ |
| $\sin 2\phi$ | 0.9903 |
| $\sin 2\psi$ | 0.7940 |
| $\sin^2(\phi + \psi)$ | 0.8508 |
| $\cos(\phi - \psi)$ | 0.9354 |
| $d_p$ | 0.9759 |
| $d_s$ | 0.8540 |
| $d_p/d_s$（单块） | 1.143 |
| $(d_p/d_s)^2$（两块） | 1.306 |
| $\log(d_p/d_s)^2$ | 0.1150 |

直径为 16mm，则石英片尺寸应为：

$$D_l = 21.2\text{mm}$$

$$D_s = 16.0\text{mm}$$

$D_l$、$D_s$ 分别为椭园形石英片的长、短轴尺寸，可根据机械上允许的空间缩放这个尺寸.

标定仪器时，可拔下石墨炉后面的出射石英窗，将定标器插入石英窗座，并转动它，使记录仪记录值最大. 如记录仪记录的极大值与上述计算定标值不符，可调节仪器内部的放大器放大倍数，使两者一致.

## 三、结 束 语

除了上述标定仪器的方法外，还可以利用反射式光栅对入射偏振光的不同偏振方向，有不同的反射进行标定. 进行标定时，只要记录起偏器转动与不转动时记录仪两次记录值之差，此值便是仪器的“固有消光”，然后根据示波器观测到的图 2 波形进行计算，调整仪器内部的放大倍数，使“固有消光”值等于计算值. 用这种方法标定仪器较电信号法简单、速度快，比利用定标器法复杂而且慢，但它不需要制做定标器，除了一台示波器外，不再需要其他设备.

我们用其他两种标定仪器的方法对定标器的计算结果进行核对，其结果是十分令人满意的. 计算得到定标器消光值为 0.115. 用其他两种方法标定仪器后，测量定标器的消光值为 0.110.

除了上述定标器的优点之外，它还可以由仪器生产厂家作为一个配件生产，在它的外壳上刻上定标的波长和所代表的消光值. 这样，分析工作者便可以随时检验仪器标定得是否准确.

## 参 考 文 献


[1] Hideaki Kaizumi, *Analytical Chemistry*, **49** (8), 1106 (1977).

[2] Stephens, R. and D. E. Ryan, *Talanta*, **22** (8), 659—662 (1975).

[3] Hideaki Kaizumi and Kazuo Yasuda, *Spectrochem.*, **48**(8), 1178 (1976).

[4] Hideaki Kaizumi and Kazuo Yasuda, *Spectrochemica Acta*, **31B**(5), (1976).