

仪器研制

MT-1 石 墨 炉 测 温 仪

张仲明 李绍元 马怡载 吴正科

(中国科学院环境化学研究所)

石墨炉原子吸收光谱分析, 目前已发展成一种重要的痕量分析手段, 广泛用于环境监测、医疗卫生、生物样品的分析等。

石墨炉法的分析精度、灵敏度和抗干扰能力均与石墨管的温度和升温速率有关^[1]。石墨炉原子化机理的研究也需要准确测量石墨管温度^[1,2]。目前进口的和国产的石墨炉原子化器大多数只有电流指示, 有的虽采用温度刻度, 但实际是电流的间接指示。为此设计一台能真正测量石墨管温度的仪器是很有必要的。我们用光学高温计的原理研制出 MT-1 型石墨炉测温仪。

1. 石墨炉测温原理

按普朗克公式^[3], 黑体辐射本领为

$$\begin{aligned} r_{\lambda \cdot T} &= 2\pi h C^2 \frac{\lambda^{-5}}{e^{hc/K \cdot \lambda \cdot T} - 1} \\ &= C_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{C_2/\lambda \cdot T} - 1} \end{aligned} \quad (1)$$

式中 $r_{\lambda \cdot T}$ 为波长 λ , 温度 $T^\circ\text{K}$ 时的物体辐射本领。 h 为普朗克常数 ($h = 6.624 \times 10^{-27}$ 尔格·秒)。 C 为真空中的光速。 λ 为波长。 K 为波尔兹曼常数 ($K = 1.381 \times 10^{-16}$ 尔格/ $^\circ\text{K}$)。 $C_1 = 3.70 \times 10^{-5}$ 尔格·厘米²/秒。 $C_2 = 1.433$ 厘米·度。

当测量温度低于 3273°K 和使用 0.66μ 滤光片时, $e^{C_2/\lambda \cdot T} \gg 1$, 则式(1)简化为

$$r_{\lambda \cdot T} = C_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-C_2/\lambda \cdot T} \quad (2)$$

公式(1)(2)适用于黑体。对于属非黑体的石墨管则可引入亮度比值 K 。

$$K = \frac{b'_{\lambda \cdot T}}{b_{\lambda \cdot T}} = \frac{r'_{\lambda \cdot T}/\pi}{r_{\lambda \cdot T}/\pi} = \frac{r'_{\lambda \cdot T}}{r_{\lambda \cdot T}} \quad (3)$$

式中, $b'_{\lambda \cdot T}$ 为实际石墨管的亮度, $b_{\lambda \cdot T}$ 为黑体的亮度。下式为石墨炉测温仪的基本公式:

$$r'_{\lambda \cdot T} = K \cdot C_1 \lambda^{-5} \cdot e^{-C_2/\lambda \cdot T} \quad (4)$$

2. 测温仪的原理及主要性能指标

MT-1 测温仪的原理见图 1。光电探头从测温窗口接收石墨炉的光辐射能量, 光电池把光辐射能量转换成光电流, 经电子线路放大, 由表头指示温度。光电转换探头是仪器的关键部件它的结构如图 2 所示。

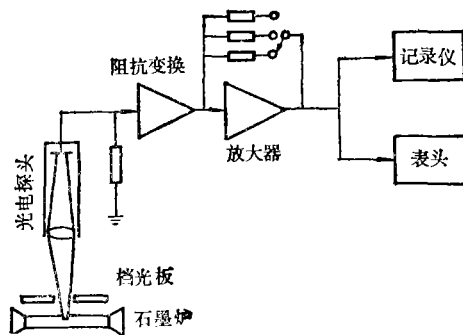
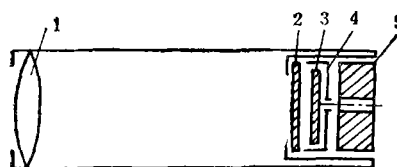


图 1 MT-1 测温仪工作原理

MT-1 测温仪安装在我所自制的 ZM-1 型塞曼效应原子吸收分光光度计上^[4]。其主要性能指标如下:

- (1) 测温范围 $900-3000^\circ\text{C}$
- (2) 灵敏度 20°C
- (3) 误差 $< \pm 20^\circ\text{C}$
- (4) 测量目标 $\phi = 6\text{mm}$
- (5) 测量距离 $l = 150\text{mm}$



1 聚光透镜 2 滤光片(0.66 μ)
3 硅光电池 4 光电池合 5 后压盖

图2 光电转换探头结构

1—聚光透镜 2—滤光片(0.66 μ) 3—硅光
电池 4—光电池合 5—后压盖

3. 测温部位的选择

ZM-1 使用的石墨管尺寸为长 28 毫米, 外径 8 毫米, 内径 5.5 毫米(见图 3)。我们用 IPTS-68 型铂铑热电偶测量了石墨管的温度。当 A 点温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$ 时, B 点为 1250 $^{\circ}\text{C}$, C 点为 1170 $^{\circ}\text{C}$ 。我们曾从管子的一端取光进行测温, 发现温度波动大, 重现性差, 主要原因是不同管子二端发热情况不一样, 当管子与锥座的接触电阻小时, 发热是从管子中间开始。当管子与锥座接触不良时, 管子从一端或二端开始发热, 甚至打火。正常的原子化首先应在管子中心的高温区发生, 因此必须准确测量管子中心的温度, 才能使测温的准确性提高。

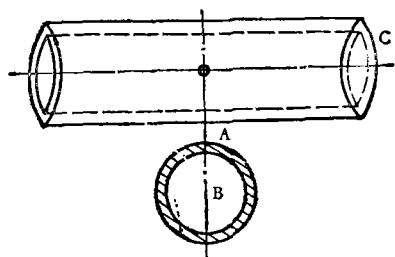


图3 测温位置

4. 温度标定

温度标定有多种方法, 为了减小误差, 我们使用计量院标定的钨带灯 BW-1600 作为标准温度源, 对仪器进行温度标定(图 4)。标温范围是 900—2200 $^{\circ}\text{C}$ 。改变 JWL-30 恒流源的电流, 便可从钨带灯上得到温度为

$T^{\circ}\text{K}$ 的光辐射能量。光电探头把光辐射能量转换成电流信号, 放大后用数字电压表指示与 $T^{\circ}\text{K}$ 相对应的电压 V 。光辐射能量与距离 l 相关^[3], 因此绘制测温曲线时必须首先确定测温距离 l 。我们在 100—200 毫米范围内, 每改变 10 毫米, 绘制一条测温曲线, 以供在不同型号石墨炉原子吸收分光光度计上安装测温仪时, 从中选择合适的标定曲线。表 1 和图 5 是 $l = 150$ 毫米时的标温曲线。

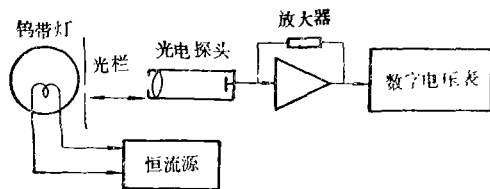


图4 温度标定方框图

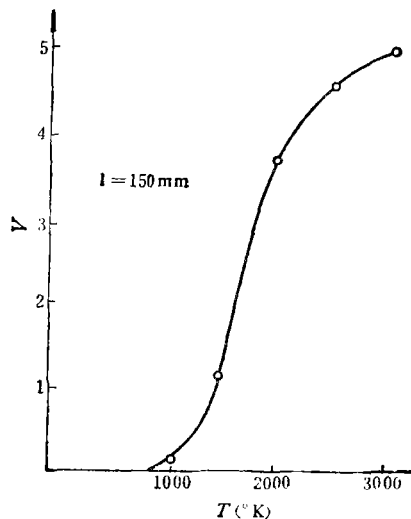


图5 温度电压曲线

对于 $> 2200^{\circ}\text{C}$ 的温度标定, 我们使用金属熔点法标定温度。R. Teujino 等^[5] 用 Pb、Al、Au、Ti、Mo 标定石墨管的温度。我们用 Pt、Nb、Mo、Ta 的熔点来标定测温仪, 从实验结果看, 用金属熔点标温精度比较高, 误差小于 1%。几安倍原子化电流变化, 即可判断金属熔与不熔。其缺点是, 清除管子中的熔化金属时, 容易损伤管内壁热解石墨层。

表 1 温度-电压数值表

$T/^{\circ}\text{K}$	光电 电压 V	$T/^{\circ}\text{K}$	光电 电压 V	$T/^{\circ}\text{K}$	光电 电压 V	$T/^{\circ}\text{K}$	光电 电压 V	$T/^{\circ}\text{K}$	光电 电压 V
1173	0.006	1673	0.612	2173	3.28	2673*	4.33	3173*	4.77
1273	0.018	1773	1.11	2273	3.60	2773*	4.45	3273*	4.85
1373	0.048	1873	1.78	2373	3.83	2873*	4.54		
1473	0.135	1973	2.43	2473	4.07	2973*	4.61		
1573	0.316	2073	2.93	2573*	4.20	3073*	4.69		

* 为熔点法测得的数据

5. 温度测量误差及实验结果

为了检验 MT-1 的测温误差,曾用几种方法与 MT-1 相对照

(1) 用铂铑热电偶测量石墨管温度

这是一个比较方便的测温方法,测温范围为 900—1500 $^{\circ}\text{C}$ 。用 MT-1 测温仪和铂铑热电偶同时测量石墨炉温度,二种方法测量数据基本一致。(见表 2)。

表 2 MT-1 测温仪与铂铑热电偶测得温度对照

MT-1 测温仪 $^{\circ}\text{C}$	910	1000	1110	1200	1310	1420	1510
铂铑热电偶 $^{\circ}\text{C}$	900	990	1100	1180	1290	1400	1490

(2) 用 Pt、Nb、Ta 的熔点测量石墨管温度

按文献^[6] Pt 熔点是 2043 $^{\circ}\text{K}$,用 MT-1 测量为 2048 $\pm$ 20 $^{\circ}\text{K}$; Nb 是 2770 $^{\circ}\text{K}$,用 MT-1 测量为 2720 $\pm$ 20 $^{\circ}\text{K}$; Ta 是 3270 $^{\circ}\text{K}$; 用 MT-1 测量为 3270 $\pm$ 20 $^{\circ}\text{K}$ 。

(3) 用 T_{app} (原子化出现时的温度) 测量石墨管温度

测定元素的 T_{app} 值可以判断石墨管中产生高温化学反应的类型。反过来,我们也可以挑选一些元素,这些元素的 T_{app} 值比较稳定,用它们的 T_{app} 值测量石墨管温度。表 3 列出了 T_{app} 文献值和用 MT-1 测量所得结果的对比。经过反复验证,可以用钒的 T_{app} 测量,因为钒的 T_{app} 相对比较稳定,不同日期用不同种类的管子进行测定,变化很小(见表 4)。

6. 应用

表 3 T_{app} 文献值与用 MT-1 测量结果对比

T_{app} 方法 ($^{\circ}\text{K}$)	元素 ($^{\circ}\text{K}$)	Cu (5ng)	Mn (0.5 ng)	Rb (0.2 μg)	Pt (0.1 μg)	V (0.2 μg)
MT-1 测量 ($^{\circ}\text{K}$)		1270 $\pm$ 20	1460 $\pm$ 30	2010 $\pm$ 70	2090 $\pm$ 30	2313 $\pm$ 20
文献值 ($^{\circ}\text{K}$)		1270 ^[7]	1480 ^[8]	1910 ^[7]	2070 ^[7]	2280 $\pm$ 180 ^[7]

注: 圆括号内数据为该元素进样量

方括号内数字为参考文献序号

表 4 钒的 T_{app} 重现性*

时 间	石墨管类别	石墨管使用情况	T_{app} ($^{\circ}\text{K}$)
1981.4.29	PGT	测过 Cu、Co、Mn	2313
5.2	PGT	测过 Sm、Gd、Tb、Y、Ln	2313
5.7	PGT	测过 Cu、Ni、Pt (用混合 V 溶液)	2273
5.7	PGT	同上用纯 V 溶液	2293
5.7	WTa PGT	新管(纯 V 溶液)	2293
5.12	WTa PGT	测过 Lu、Ce	2313
5.12	WTa PGT	测过 Nd	2319
5.13	PGT	新管第 13 次	2273
平均			2300 $\pm$ 20

* 测量条件: 波长 3184 $\text{\AA}$, 狭缝 0.2mm, 灯电流 10 mA, 负高压 340V, 进样量 10ml(2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

我们应用 MT-1 测量了稀土元素的 T_{app} 值(见表 5)。稀土元素的 T_{app} 变化范围很宽, Eu 的变化量达 600 $^{\circ}\text{K}$, 其他元素的变化量也有 100—300 $^{\circ}\text{K}$ 对比表 4, 钒的 T_{app} 变化不大, 最大变化量仅 40 $^{\circ}\text{K}$ 。

MT-1 测温仪除了可以直接测量石墨炉温度外, 还可作温度、时间曲线(即 $T-t$ 曲线)。把 MT-1 测温仪输出信号接到双笔记录仪上, 可以同时作出吸光度 $A-t$ 和温度 $T-t$ 曲线(图 6)。以便全面观察石墨炉中的高温化学反应和元素的原子化温度。使用一个快速比较器和计数装置(图 7), 可以测量石墨炉的平均升温速度和升温速率。

在石墨炉原子吸收分析中, 提高升温速率, 可以提高分析灵敏度, 降低基体效应和减小背景干扰。

表 5 用 MT-1 测定的稀土元素 T_{app} 值

元素	用 PGT 测定 T_{app} (K°)					用 WTa PGT 测定 T_{app} (K°)				
	最大值	最小值	测定次数	平均 T_{app}	R.S.D. %	最大值	最小值	测定次数	平均 T_{app}	R.S.D. %
La	2343	2203	6	2290±60	2.5	2443	2153	10	2300±150	6.5
Cl	2453	2248	5	2350±100	4.0	2573	2233	6	2403±170	7.8
Pr	2193	2043	6	2090±170	3.9	2473	2179	4	2326±150	6.4
Nd	2303	2093	5	2210±110	4.9	2393	2033	7	2210±180	8.2
Sm	2133	1745	2	1940±190	9.8	2193	2005	2	2109±90	4.3
Fu	2163	1570	6	1867±300	16	2108	1806	3	1957±150	7.8
Gd	2353	2193	3	2260±90	3.8	2468	2383	2	2426±40	1.6
Tb	2163	2078	2	2120±60	3.0	2443	2329	2	2386±50	2.5
Yb	1907	1606	2	1757±150	8.6	1823	1625	2	1724±100	6.9
Lu	2163	2113	3	2130±30	1.2	2443	2343	2	2390±50	2.1
Y	2343	2207	5	2275±68	3.0	2468	2389	2	2428±40	2.0
U	2163	2573	2	2590±30	1.1	2668	2593	3	2620±40	1.6
V	2313	2273	5	2290±20	0.8	2310	2293	3	2310±14	0.6

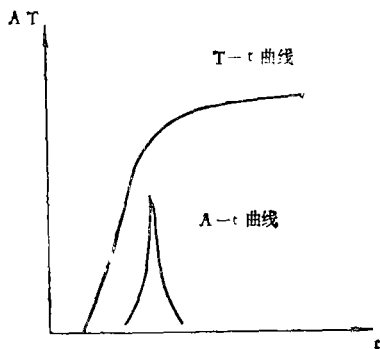
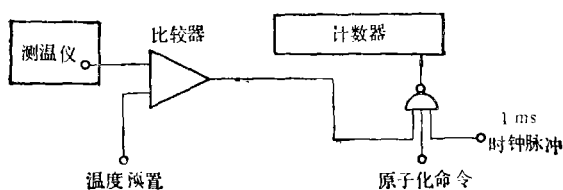
图 6 双笔记录仪记录的 $T-t$ 、 $A-t$ 曲线

图 7 升温速率测量框图

参 考 文 献

- [1] L'vov, B. V., *Spectrochimica Acta*, 33B (5), 153, (1978).
- [2] Sturgeon, R. E. et al., *Anal. Chem.* 48, 1972, (1976).
- [3] 东北人民大学物理系译, 普通物理学, 高教出版社, 第3卷, 第1分册, 第26章, p. 238, 1955.
- [4] 科学院环境化学研究所, 原子光谱分析, 2, 34, (1981).
- [5] Teujino, R. et al., *Anal. Chim. Acta*, 84 (2), 283, (1976).
- [6] L'vov, B. V., *Atomic Absorption Spectrochemical Analysis*, Adam Hilger Ltd. N-Y, 1970.
- [7] Rowston, W. B. et al., *Analyst*, 104(1240), 645, (1979).
- [8] Aggett, J. et al., *Anal. Chim. Acta*, 72(1), 49, (1974).

(上接第 77 页)

- Microbiology*, Prentice-Hall, Inc., New York, 1974.
- [7] Mitchell, R., *Water Pollution Microbiology*, Vol. 11, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.
 - [8] Alexander, M., *Introduction to Soil Microbiology*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.
 - [9] Dart, R. K. et al., *Microbiological Aspects of Pollution Control*, 2nd ed., Elsevier Scientific Publishing Co., New York, 1980.
 - [10] Guthrie et al., *Introduction to Environmental Toxicology*, Elsevier North Holland, Inc., 1980.