

监测分析

塞曼效应原子吸收分光光度计的设计

景士廉 王荣荣 俞楚明 张东华 阎炎 马怡载

(中国科学院环境化学研究所)

1980年,我们研制成功了 ZM-1 型塞曼效应原子吸收分光光度计. 仪器的主要技术指标达到了国外同类仪器水平,并可测定钇、镧等稀土元素.

一、ZM-1 型仪器结构

ZM-1 型仪器的原理,总体布局、机械结构,参考文献^[1]中已有详细讨论,本文着重讨论带磁铁的石墨炉结构.

ZM-1 型仪器使用加磁场的石墨炉,结构示于图 1. 它是根据光、电及化学分析提出的要求设计的. 左右腔和底座部分选用非铁磁性物质黄铜为原料,以保证良好的导热和导电性能. 由于原子化时,中心最高温度可

达 3000℃,所以样品池和锥体采用耐高温材料——石墨. 为了保证在居里温度以下工作,永磁体和左右腔加有冷却装置. 石墨管和石墨锥在惰性气体氩保护下工作,流量为 2 升/分.

磁铁两极间距 10 毫米,磁场强度 10.5 千高斯,永磁铁长(连同极靴)100 毫米,磁极工作面直径 15 毫米. 永磁铁材料为取向结晶的 AlNiCo_5 , 性能指标为: 磁感应强度 $B_r \geq 13$ 千高斯,矫顽力 $H_c \geq 710$ 奥斯特,最大磁能积 $(HB)_M \geq 7 \times 10^6$ 高斯·奥斯特. 磁回路材料为 DTC₄ 电工软铁,与永磁体接触光洁度为 $\nabla 6$,永磁体与磁回路装配成整体后充磁,这样制作的磁铁具有良好的稳定性. 充

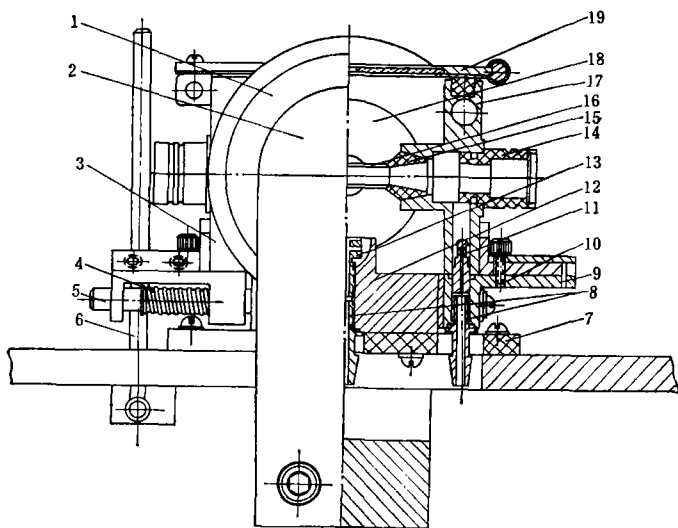


图 1 带磁铁的石墨炉

- 1 冷却水套 2 磁回路 3 左腔 4 压缩弹簧 5 导杆 6 拨杆 7 底板 8 气嘴 9 定位销 10 右腔底座
11 载气嘴 12 底座 13 护气嘴 14 石英窗 15 石墨锥 16 石墨管 17 右腔 18 磁铁 19 盖板

磁时为 11 千高斯, 使用三年后场强保持在 10.5 千高斯。

二、ZM-1 型仪器光路

根据使用的要求, 2000—3000 埃可测元

素谱线较密, 故光路计算取波长为 2650 埃, 石英玻璃在此波长 $n = 1.5$, 天然石英晶体 $n_o = 1.5924$, $n_e = 1.603$ 。为保证 Rochon 棱镜能使 O、E 两束光的最小分开角度不小于 1.9° , 计算棱镜时取波长为 8671 埃。

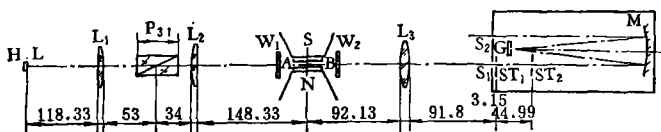


图 2 仪器总体光路图

H. L. 空心阴极灯, P Rochon 棱镜, A. B 石墨管前后端 $S_1 S_2$ 单色仪 λ_1 出射狭缝, M 准直兼会聚反射镜 L_1 准直透镜 $W_1 W_2$ 石英玻璃窗口 SN 磁铁 ST_1, ST_2 光栏 L_2 聚光透镜 L_3 会聚透镜 G 平面光栅

图 3 是 Rochon 棱镜结构, 它由单光轴双折射天然石英做成, 两个直角棱镜相胶合, I 的光轴与入射面 A 垂直, 与光线进入方向一致。II 的光轴与 I 正交, 且与弦面平行。当一束平行光沿 I 的光轴进入时, 寻常光 O 与非寻常光 E 均以同一速度传播, 不分裂, 保持自然光的性质。经过胶合面后, 由于光束进行方向与 II 的光轴垂直, E 光折射率增至最大, 而 O 光折射率不变, 因此 O 光沿原方向垂直于 B 面射出, E 光射出后发生偏转。这样两束正交的线偏振光分离开了, 分开角度随直角棱镜中大锐角的加大而增大, 使用时拦掉 E 光, 只用 O 光。通过棱镜系统的转动, 就可以改变 O 光偏振面相对于磁场的方向, 时而平行于磁场, 时而正交, 满足仪器对光的特性要求。

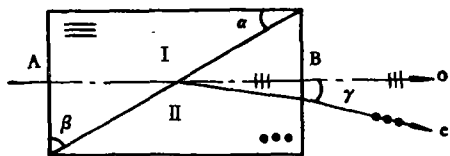


图 3 Rochon 棱镜

进行高温元素分析时, 石墨炉辐射光, 尤其在 5000—6500 埃区间, 必须拦去。

石墨管尺寸为 $\phi 6 \times 28$ 毫米, 因此只需求出石墨管两端在狭缝 S_1 附近由 L_3 所成象

的大小和位置即可。现取 Na 线 5892.9 埃计算, 此时 $n = 1.4586$ (熔融石英玻璃)。根据物象关系可求出光栏的位置和大小。

$$f' = 50.5637$$

$$\begin{cases} l'_A = 95.9934 \\ \phi_A = 5.3909 \end{cases}$$

$$\begin{cases} l'_B = 140.9804 \\ \phi_B = 10.7292 \end{cases}$$

f' 为透镜 L_3 在 $\lambda = 5893$ 埃时的焦距, l'_A, l'_B 分别为石墨管前后端的象距, ϕ_A, ϕ_B 分别为石墨管前、后端口径象的大小, 因此由图 2 可以看出 ST_1 处加一个 $\phi 5$ 的光栏, 可将 A 端辐射光拦掉, 在 ST_2 处加一个 $\phi 10$ 的光栏, 可将 B 端的辐射光拦掉, AB 之间的辐射也被拦掉。

三、电子线路部分

ZM-1 型仪器的电原理方框图示于图 4。

为了提高空心阴极灯的发光强度, 而又不增加灯的工作温度, 本电路与通常的灯电源线路不同, 它把重复频率为 3 千周, 占空比 1:4 的方波加到空心阴极灯上, 发光强度调制的另一个目的是消除石墨炉辐射的影响。在通常的空心阴极灯脉冲供电系统中, 放电的启辉与熄灭是随每个脉冲进行的。可是在本仪器中 3 千周的脉冲方波是叠加在一个约

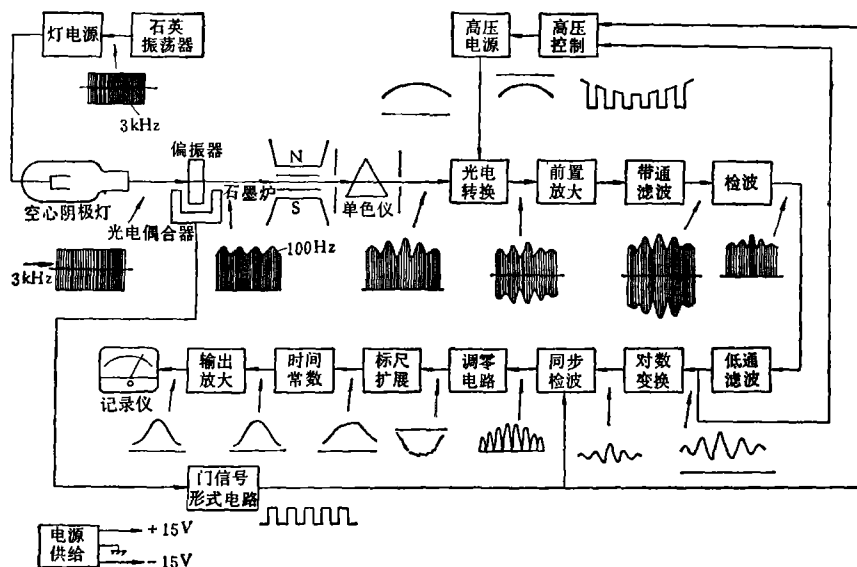


图 4 电原理方框图

为 2 毫安的直流电流的基础上进行的。这样空心阴极灯在使用的任何时候都是点燃的，从而消除了空心阴极灯启辉一瞬间产生的失控尖脉冲对总机指标的影响。

前置放大器做成一块圆形印刷板，连同光电倍增管一起置于电工软铁制成的屏蔽罩内。

带通滤波器是由运算放大器与 RC 元件组成的有源滤波，它的作用是只把频率范围在 3 千周 $\pm$ 100 赫兹范围内的有用信号从输入端传送到输出端，而把偏离这一频率范围的信号衰减，这样它就能控制由辐射光和其它原因造成的噪音讯号，并把光电倍增管接收到的 3 千周，占空比 1:4 的脉冲信号变换成 3 千周的正弦波。

本仪器利用晶体管对数特性实现对数变换。它可以在三个数量级范围内保持较好的对数关系（相当于消光值 3），保证背景消光为 2 (ABS) 的情况下，原子吸收信号在 1 (ABS) 以内的精密测量。

为了提高仪器扣背景能力，可在对数放大器之后，同步检波之前加一级中心频率为 100 赫兹带宽为 20 赫兹的带通滤波器。

同步检波电路，由两个场效应晶体管分别接入运算放大器的反相和同相输入端组成。两个场效应管受门信号形成电路所产生的两路大小相等，相位相反的门信号控制。门信号由和起偏器一起旋转的调制盘产生。同步检波器与前置放大器、带通滤波器和后面的时间常数选择电路构成了一个完整的锁相放大器，使该机能检测出淹没于噪声中的微弱信号。

四、实验结果和讨论

为了验证 ZM-1 型仪器的性能，我们花了近半年的时间，通过对 As、Cd、V、Y、Rb 等三十余种元素的分析测试，对仪器的噪声，线性范围，重复性，扣背景能力，抗辐射光能力，波长范围等主要技术指标进行了反复测试，并使用 ZM-1 型仪器对实际样品进行了 Co、Sr、Be 的测定。主要性能指标与国外同类仪器相当^[2]。

该仪器就其所利用的塞曼效应原理而言，扣除背景的能力是很高的，但不是无限的，其主要限制是能量。实践证明，使用较好的空心阴极灯具有较好的背景校正能力，这

说明到达光电倍增管能量的大小直接影响扣背景的效果。这是因为样品原子化的一刹那间,若是样品产生强烈的背景吸收,如背景消光为 1.7,那么到达光电倍增管的能量还不到吸收前的 2%,相当于空心阴极灯的能量衰减了五十余倍。仪器记录噪声将是原子化前的五十倍左右。可是这种噪声的升高产生在背景吸收发生的一瞬间,只要背景吸收完毕,就一切恢复正常,因而在记录仪上产生小于 0.1 消光度的随机峰,峰大小与能量成反比关系(图略)。

增加空心阴极灯的能量,减少 Rochon 棱镜,单色仪等光路上的损失,降低电子线路及机械上的噪声,将会提高仪器扣除背景的能力,增加某些元素测试的线性范围,降低检测限。现以 Rochon 棱镜的改进说明之。

按 ZM-1 型机使用的石墨管计算,光源成象于石墨管的中心,光束不应被石墨管遮挡,那么图 2 中透镜 L_2 的口径应为 24 毫米左右,而 ZM-1 型机使用的 Rochon 棱镜为 30 毫米左右,因此 O, E 光最小分开角度为 1.9° 时,其口径为 8×12 毫米, L_2 的通光

口径只能用到 15 毫米左右。若将棱镜长度增至 50 毫米,直角棱镜的大锐角改为 76° ,通光口径可以变成 12.466×16.466 毫米²,此时 L_2 的通光口径增大到 20.653 毫米左右。把光的损失计算在内,其能量增加为

$$\frac{12.466 \times 16.466}{8212} \times 0.98^2 = 2.054$$

0.98^2 为加长部分的吸收,即能量增加一倍。

影响仪器扣背景能力的另一重要因素是电子学系统性能限制,其中检波器的非线性,对数变换精度不够以及运算放大器的失调等会严重损失仪器扣背景的能力,因此元件的筛选,仔细地调整是很重要的。

图 2 中,把透镜 L_2 换成表面镀铝的轮胎面反射镜组,既可消除象散,又可解决由于波长差造成的象位移,也使调整更方便。这样,单色仪折叠到石墨炉之后,使整个仪器更为紧凑。

参 考 文 献

- [1] 环境化学研究所,原子光谱分析,2,34(1981).
- [2] Hideaki Kaizumi et al., *Spectrochem.*, 48(8), 1178(1976).

用可变波长紫外检测器定量分析液相色谱未分离峰中的多环芳烃异构体

金 祖 亮

(中国科学院环境化学研究所)

用高效液相色谱分析环境样品中的多环芳烃类污染物时,若不采用梯度淋洗技术,则四环的苯并(a)蒽-蒎,五环的苯并(e)芘-芘等两对异构体不能得到满意的分离^[1,2],由于多环芳烃异构体之间的毒性差异^[3],有必要对未分离的异构体进行分别定量分析。

对未分离色谱峰的定量分析方法有不少报道^[4-6]。B. S. Das 等^[1]用荧光检定器,

在不同激发和发射波长下测定未分离峰的峰高,分别定量测定了两对未分离色谱峰中的苯并(a)蒽-蒎和苯并(e)芘-芘四个化合物。本文采用可变波长紫外检测器在分析了两对化合物的紫外光谱特点之后,选择合适的波长,分别测定上述两对异构体的未分离色谱峰峰面积,通过一个简单关系式计算,对每一化合物进行定量。并对北京某些地区的大气