

KT—81 型塞曼效应测汞仪的研制

林瑞国 钟兆群 林绍发 曾祥湖
李矩昌 黄桂兰 张荣湘 何华焜

(广东省测试分析研究所)

汞是环境污染调查、食品卫生检验中的重点元素。关于汞的分析方法和测量装置的研究在我国已经取得了很大的进展。但是,目前国内广泛使用的各类测汞仪一般都要经过化学前处理,分析流程长,步骤繁琐,甚至会造成较大的测量误差。

KT—81 型测汞仪采用加热分解,塞曼效应原子吸收方法,是一种新型测汞仪。它与湿式分解法的测汞仪,金汞齐法的测汞仪相比具有如下优点。

(1) 分析速度快。试样不需要化学前处理,就能直接测量,1—2 分钟就能分析一个样品。

(2) 准确度高,避免了化学前处理带来的误差,提高了仪器校正背景的能力。

(3) 绝对灵敏度高,可检测痕量汞。

(4) 应用范围较广。如对土壤、人发、食物、药品以及煤等样品能直接测量。

一、工作原理

所谓塞曼效应是指谱线在外磁场作用下发生分裂的现象。图 1 是汞的塞曼分裂模式——汞的发射线和吸收线轮廓^[1]。考虑到测汞的特点,本仪器采用光源调制方式^[2]。光路原理图如图 2 所示。

汞灯置于强的永久磁场中间,从横向观察,汞的特征辐射 253.7nm 分裂为三个组份,其中一个组份与未加磁场时的谱线位置即 (253.7nm) 一致,称 π 组份;其余两个

组份对称地分布在 π 组份的两侧,总称为 σ 组份。 π 和 σ 组份都是线性偏振光,前者偏振方向和磁场方向平行,后者和磁场方向垂直。这两种偏振光通过旋转检偏振器后,在时间上调制分离成两束光线—— π 光束和 σ 光束。它们按一定的时间间隔交替通过吸收管, π 组份被吸收管中汞原子和背景干扰组份所吸收 (称为吸收波长, $\lambda_{\pi} = \lambda_0 = 253.7$ nm), 而 σ 组份只被背景吸收 (称为参考

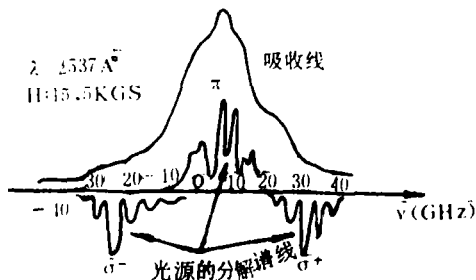


图 1 汞的塞曼分裂模式——汞的发射线和吸收线

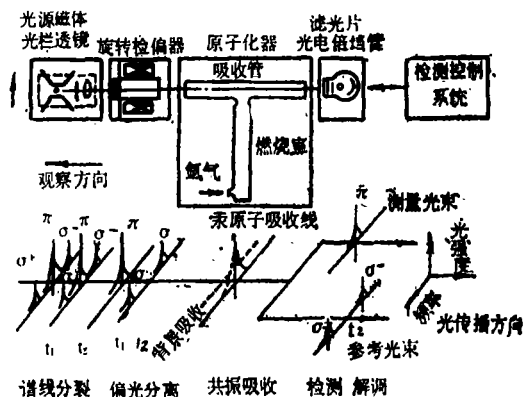


图 2 光路原理方框图

波长, $\lambda_{\sigma} = \lambda_0 \pm \Delta\lambda = 253.7\text{nm} \pm 0.00\text{nm}$) 而后, 这两种组份由光电倍增管检测, 求出它们的相对强度, 从而测量出吸收管中真正的汞原子浓度, 达到校正背景的目的。

上述系统与普通的单光束原子吸收系统相比, 只是多了一个磁场和一个旋转检偏振器。由于采用了塞曼效应的原理和检偏振光技术, 使该系统实际上成为双波长和双光束的仪器。这样就大大地提高了仪器的稳定性和校正背景的能力。

根据比尔定律, 在一定浓度范围内, 通过吸收介质后 π 组份和 σ 组份的光强度分别用下式表示:

$$I_{\pi} = I_{\pi 0} \exp[-C_A K_{\pi}^A L - C_B K_{\pi}^B L] \quad (1)$$

$$I_{\sigma} = I_{\sigma 0} \exp[-C_A K_{\sigma}^A L - C_B K_{\sigma}^B L] \quad (2)$$

式中: $I_{\pi 0}$ 和 $I_{\sigma 0}$ 分别为 π 和 σ 组份的入射光强度。 K_{π}^A 和 K_{π}^B 分别为 π 组份的原子吸收系数和背景吸收系数。 K_{σ}^A 和 K_{σ}^B 分别为 σ 组份的原子吸收系数和背景吸收系数。 C_A 和 C_B 分别为汞原子浓度和现在的背景吸收浓度。 L 为吸收光程, 即吸收管有效长度。

本系统基本上实现下述三个条件: (1) $I_{\pi 0} \approx I_{\sigma 0}$ 。 (2) $K_{\sigma}^B \approx 0$, 即 σ 组份基本移到吸收线轮廓之外, 从而 σ 组份不被汞原子吸收。实验表明^[1]: 当磁场强度大于 15 千高斯时, 能满足这一点, (3) $K_{\pi}^B = K_{\sigma}^B$ 。由于 π 和 σ 组份波长相差甚微 (只有 0.00 nm), 两组份对背景干扰有基本相同的吸收系数。

对方程 (1) 和 (2) 分别取对数后相减得到关系式:

$$A_t = r \cdot C_A \cdot L \quad (3)$$

其中 $A_t = \lg \frac{I_{\sigma}}{I_{\pi}}$ 称为 (磁) 吸光度

因此 $r = \frac{1}{2.3} K_{\pi}^A$, 在一定的浓度范围

内, 本仪器测得的吸光度仅与汞原子浓度、吸收光程成正比, 而与背景干扰物质无关。

二、仪器结构和电子线路

如图 2 所示, 虽然本仪器光路采用单灯、单原子化器、单检测器的结构, 但实际上却具有双波长、双光束光路系统的性能。整个光路结构简单, 易于调整。其中永久磁体、汞无极放电灯, 检偏振器和原子化器是本仪器的关键部件。

1. 永久磁体

我们选用稀土合金 $\text{Sm}-\text{Co}_5$ 永磁部件, 取 C 型自屏蔽结构, 如图 3 所示。

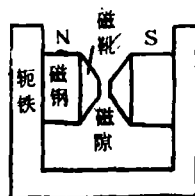


图3 永磁部件的C型结构

磁隙间距3mm, 磁场强度高达 16 千高斯, 满足理论上的要求。其体积小, 重量轻、保磁性能好。

2. 汞无极放电灯

仪器要求将汞灯放置在强磁场中, 为避免磁体造得过大, 要求汞灯微型化。

汞无极放电灯如图 4 所示。它是用石英

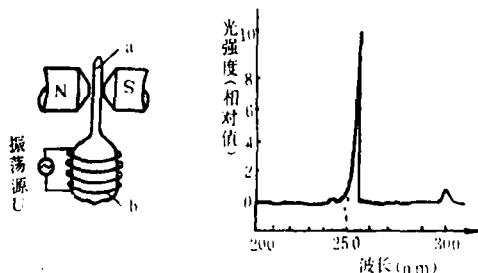


图4 汞的无极放电灯及其紫外光谱特性图

玻璃吹制而成的蝌蚪形灯。将汞槽 b 部份放进高频线圈, 线圈中的高频电磁场 (~ 22

MC) 激发无极放电灯发光。毛细管 a 位于磁隙中间, 在强磁场作用下, 能使发光体很好地充满整个毛细管, 场强越强, 亮度越大^[3]。该灯的光谱扫描图见图 4。

3. 检偏振器

为把偏振光方向正交的 π 和 σ 组份分离开来, 选用浸碘聚乙烯醇片作为检偏振元件。检偏原理如图 5 所示。当偏振光方向与偏光片分子排列方向相一致时, 偏振光通过偏光片。而振动方向与分子排列方向相垂直的偏振光, 则被碘分子所吸收。如果使偏光片垂直于光束传播方向作周期性的转动, 则 π 和 σ 组份就交替通过偏光片, 在时间上调制成两束振动方向正交的光线。浸碘聚乙烯醇片一般只能用于可见光波段。但恰巧在汞共振吸收线周围存在一个“窗口”, 如图 6

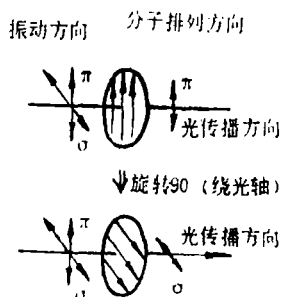


图 5 检偏振原理示意图

所示。在这一窗口, 汞辐射线有较好的透光度^[4]。本仪器所用的偏光片, 单片透过率 (253.7nm) 约 30%, 偏光度可达 90%。

4. T 型原子化器

它由吸收管 V_a 和燃烧室 V_c 两部分组成, 见图 7。燃烧室用电热丝加热, 温度通过 SCR 比例控制技术加以维持。为达到助燃目的, 用氧气作载气。待测样品放在石英进样舟中, 持样器直接把样品送入燃烧室加热分解, 产生的汞蒸气随同烟雾等燃烧产物一道由载气送入吸收管 V_a , 从而发生汞原子共

振吸收而测出样品中实际的汞含量。废气经一个由充满银丝的集汞阱后排空。该结构容易拆装和清洗。对于一般样品可长期使用。本仪器中, V_a 取 $260 \times \phi 10$, 容量约 20cm^3 。

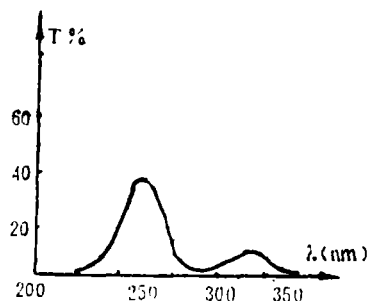


图 6 浸碘聚乙烯醇片紫外光谱特性图

实践表明, 光路系统良好的背景校正能力是直接进样测量的前提, 而合理的原子化器结构及相应的工作条件是保证直接测量的关键。

5. 电路原理

图 8 是本仪器电路原理方框图。由光电倍增管检测到的 π 信号和 σ 信号经前置放大器后, 送入解调器。由解调器分两路输出 π 信号和 σ 信号, 而后一起送入对数比较放大器, 经自动调零电路之后, 送入积分器。从对数比较放大器可以得到吸光度输出 A_i 值。从积分器可以得到与吸光度 A_i 值相适应的积分输出 A_i 值。该电路系统的功能与一般的双光束原子吸收分光光度计的电路相类似。结合本仪器的特点, 电子线路有独特之处。

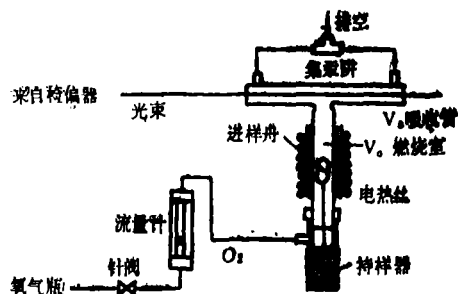


图 7 原子化器结构及气路示意图

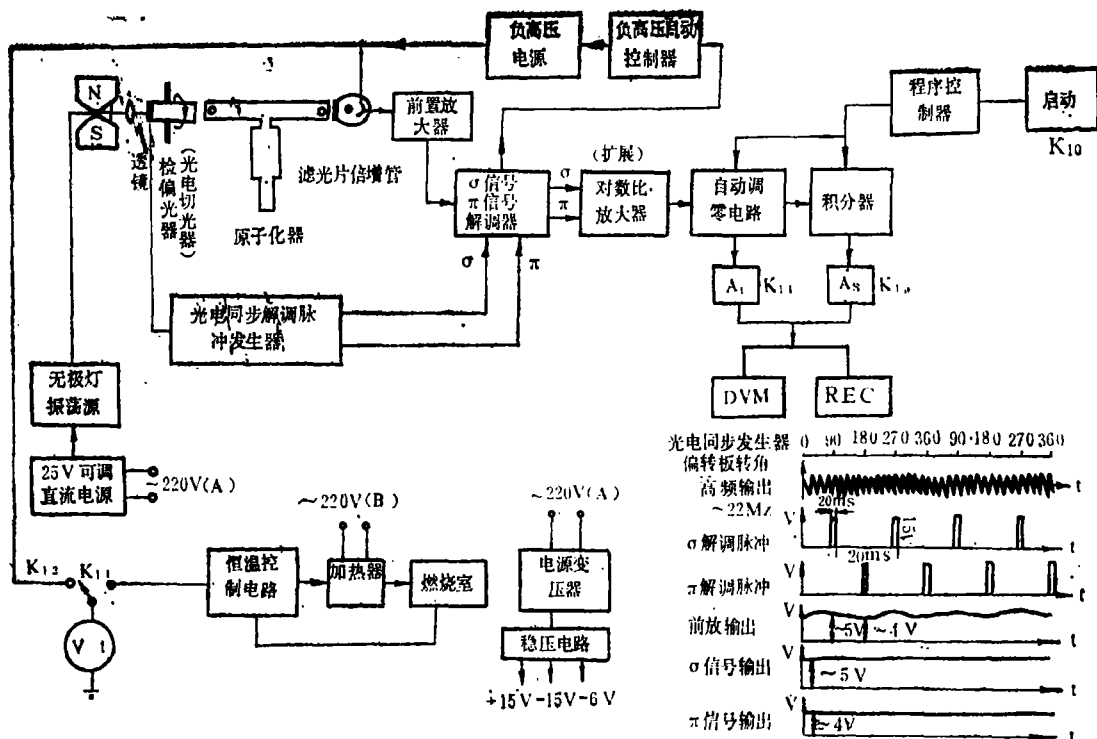


图8 光路、电路原理方框图

(1) 无极放电灯的供电电源采用单独的变压器, 单独的直流电源和简单的射频振荡源, 并严格屏蔽。以防止高频辐射对整个电路系统的影响。和无极放电灯的发光特点相适应, 前置放大采用直流放大器。

(2) 光电倍增管的负高压发生器和参考信号通道(σ 信号)组成一个闭合的自动负反馈系统, 使 σ 信号通道的输出电压在整个分析过程中维持不变。(参考信号电压不变是通过负高压的变化来维持的)。这样, 即使在高的背景吸收情况下也能保证测量的正常进行和可靠性。同时通过负高压的变化情况能了解样品背景干扰吸收的程度。

(3) 积分器。由于原始样品不经化学前处理直接加热分解, 在燃烧室中, 有些化合物会出现部分分馏的现象, 不同基体的样品脱汞速度不同, 有些样品甚至会出现双峰, 多峰的吸收信号轨迹。因此, 简单地测量吸收信号峰高处的吸光度 A 值, 往往很难反映不同类别样品中真正的汞含量。给仪

器的汞量定标造成很大困难。本仪器中, 采取在汞蒸气通过吸收管的整个时间内, 对吸收信号进行积分, 这样就有可能消除上面所说的困难, 简单地用饱和汞蒸气(或标准溶液)进行定标, 达到较准确测量的目的。由于使用了积分器, 我们可以很方便的将测量到的结果直接用数字显示, 实现总汞重量直读。

三、实验结果和讨论

(1) 本仪器用饱和汞蒸气作为汞测量标准, 仪器的性能指标如下:

灵敏度 S : 0.26ng ;

检出限 $D \cdot L$: 0.26ng ;

精密度 γ : 2% ;

测量线性范围: 分 $0-20\text{ng}$ 和 $0-100\text{ng}$ 两档;

测量时间: $1-2$ 分钟;

进样量: 一般 $<50\text{mg}$ 。

表 1

NBS标准样品测试结果

样 品	本仪器结果(ppm)			验 证 值(ppm)
	进 样 量	汞 含 量	平均汞含量	
河 泥 (NBS)	50mg	0.91	0.92	1.1±0.5
	50mg	0.94		
	50mg	0.91		

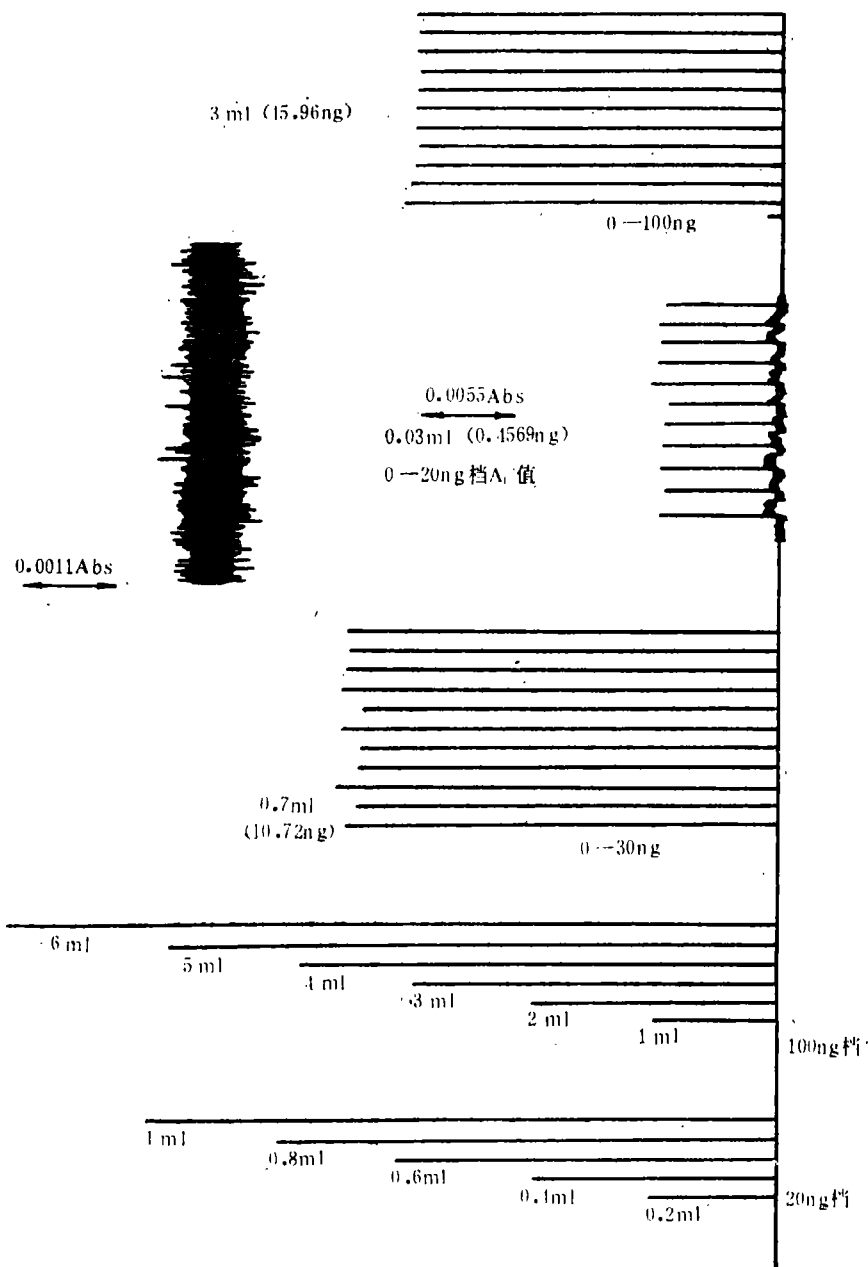


图 9 主要性能测试图

静态扣背景能力实验可扣除大于1.5Abs的背景干扰吸收。动态实验能消除30ml饱和丙酮蒸气的干扰吸收。仪器噪声 <0.0014 Abs, 开机20分钟后基线漂移 <0.001 Abs/20min。记录谱图见图9。

(2) 为了验证仪器测量固体样品汞含量的准确性, 测量了NBS标准样品中的含

量(见表1), 其结果与NBS标准参考值相符合。

(3) 用本法对泥土、污泥、人发、奶粉等的测试结果与常用测汞方法的分析数据作了比较。表2列出本法及湿式分解法对各种土壤标本测试的结果, 表3列出与日本理学电机SP-I型测汞仪测量结果对比。

表2 本法和通用的湿式分解法结果比较

样 品	汞含量(ppm)			R.S.D.
	590测汞仪	CH7601测汞仪	KT-81型	
浙江红壤	0.039	0.037	0.036	4%
华家池土壤	0.45	0.39	0.31	18%
华中磁灰	0.55	0.58	0.57	3%
北京10号	6.78	7.4	7.5	6%

表3 本法和金汞法结果比较

样 品	汞含量(ppm)		R.S.D.
	理学SP-I型结果 (金汞齐法)	KT-81型(ZM分光法)	
人发(A)	1.96	1.87	3%
上海土壤	0.405	0.450	7%
29*污泥	2.16	2.09	2%
奶 粉	0.043	0.041	3%

以上两组数据表明, 本仪器采用的直接加热分解、塞曼分光方法和通用的湿式分解法, 金汞齐法所得的结果均能较好的一致。这就从另一面说明本仪器测量结果的准确性。

(4) 仪器能直接测量奶粉、香精、煤、药品等背景干扰严重, 复杂的样品, 为食品卫生检验提供了快速、方便、准确的分析仪器。

(5) 选择适当工作条件, 对实现直接测量也有重要作用。一般样品加热温度取750℃, 氧气流量500毫升/分, 进样量通常少于50毫克, 有些样品还需加适当的添加剂

(如氢氧化钙等)与样品一起加热分解, 测量过程中, 氧气流量将严重影响系统的灵敏度。

参 考 文 献

- [1] H.Koizumi and K.Yasuda, Anal.chem, 47, 1679(1975).
- [2] 何华焜, 分析化学, 6(2), 138 (1978)。
- [3] 小泉英明, 特许公报, 昭52—4 (1981)。
- [4] 郑康乐、邓宜成, 《一九七八年度岩矿测试科研成果汇编》, (41), (内部资料)。