



I、原子吸收分光光度计的发展史和概述：

原子吸收分光光度计(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)是在 20 世纪 50 年代中期出现并逐渐发展起来的一种新型仪器分析方法,是基于蒸气相中被测元素的基态原子对其原子共振辐射的吸收强度来测定试样中被测元素含量的一种方法。

早在 1802 年, W.H.Wollaston 在研究太阳连续光谱时, 就发现太阳连续光谱中出现暗线。1817 年 J.Fraunhofer 在研究太阳连续光谱时, 再次发现这些暗线, 由于当时尚不了解产生这些暗线的原因, 于是就将这些暗线称为 Fraunhofer 线。1859 年, G.Kirchhoff 与 R.Bunson 在研究碱金属和碱土金属的火焰光谱时, 发现钠蒸气发出的光通过温度较低的钠蒸气时, 回引起钠光的吸收, 并根据钠发射线和暗线在光谱中位置相同这一事实, 断定太阳连续光谱的暗线, 这是太阳外围的钠原子对太阳光谱的钠辐射吸收的结果。

但是, 原子吸收光谱作为一种实用的分析方法在 20 世纪 50 年代中期开始的, 在 1953 年, 由澳大利亚的瓦尔西 (A. Walsh) 博士发明锐性光源 (空心阴极灯), 1954 年全球第一台原子吸收在澳大利亚由 Walsh 的指导下诞生, 在 1955 年瓦尔西 (A. Walsh) 博士的著名论文“原子吸收光谱在化学中的应用”奠定了原子吸收光谱法的基础。20 世纪 50 年代末期一些公司先后推出原子吸收光谱商品仪器, 发展了 Walsh 的设计思想。到了 60 年代中期, 原子吸收光谱开始进入迅速发展的时期。

原子吸收光谱由许多优点：检出限低, 火焰原子吸收可达 $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-3}$ 级, 石墨炉原子吸收法可达到 10^{-10} - 10^{-14}g ; 准确度高, 火焰原子吸收的相对误差 $<1\%$, 石墨炉原子吸收法的约为 3% - 5% ; 选择性好, 大多数情况下共存元素对被测元素不产生干扰; 分析速度快, 应用范围广, 能够测定的元素多达 70 多个。



国内最早商品化原子吸收光谱仪

II. 原子吸收光谱

一、 光谱的种类和原子光谱分析

光谱的种类: 物质中的原子、分子处于运动状态。这种物质的内部运动,在外部可辐射或吸收能的形式(即电磁辐射)表现出来,而光谱就是按照波长顺序排列的电磁辐射。由于原子和分子的运动是多种多样的,因此光谱的表现也是多种多样的。从不同的角度可把光谱分为不同的种类:

- 按照波长及测定方法,光谱可分为:Y射线(0.005-1.4 Å), X射线(0.1-100 Å),光学光谱(100Å-300μm)和微波波谱(0.3mm-1m)。而光学光谱又可分为真空紫外光谱(100-2000 Å)、近紫外光谱(2000-3800 Å)、可见光谱(3800-7800 Å)、近红外光谱(7800Å-3μm)和远红外光谱(3-300μm)。通常所说的光谱仅指光学光谱而言。
- 按其外形,光谱又可分为连续光谱、带光谱和线光谱。连续光谱的特点是在比较宽的波长区域呈无间断的辐射或吸收,不存在锐线和间断的谱带。炽热的熔体或固体会发射出连续光谱。这种光谱对光谱分析不利,需采取措施避免或消除之。带光谱来源于气体分子的发射或吸收,其特点是谱线彼此靠得很近,以致在通常的分光条件下,这些谱线似乎连成谱带。这种带光谱对原子发射光谱和原子吸收光谱分析都是不利的。线光谱是由外形无规则的相间谱线所组成。光谱线是单色器入口狭缝单色光像,谱线相间不连续是由原子能级的不连续(量子化)所决定的。这种线光谱是由气态原子(离子)经激发后而产生的。

按照电磁辐射的本质,光谱又可分为分子光谱和原子光谱。分子光谱是由于分子中电子能级变化而产生的。

原子光谱可分为发射光谱、原子吸收光谱、原子荧光光谱和X-射线以及X-射线荧光光谱。前三种涉及原子外层电子跃迁,后两种涉及内层电子的跃迁。目前一般认为原子光谱仅包括前三种。原子发射光谱分析是基于光谱的发射现象;原子吸收光谱分析是基于对发射光谱的吸收现象;原子荧光光谱分析是基于被光致激发的原子的再发射现象。

原子吸收光谱分析的波长区域在近紫外和可见光区。其分析原理是将光源辐射出的待测元素的特征光谱通过样品的蒸气时,被蒸气中待测元素的基态原子所吸收,由发射光谱被减弱的程度,进而求得样品中待测元素的含量。

二、 原子吸收光谱分析的特点

1. 选择性强

由于原子吸收谱线仅发生在主线系,而且谱线很窄,线重叠几率较发射光谱要小得多,所以光谱干扰较小选择性强,而且光谱干扰容易克服。在大多数情况下,共存元素不对原子吸收光谱分析产生干扰。由于选择性强,使得分析准确快速。

2. 灵敏度高

原子吸收光谱分析是目前最灵敏的方法之一。火焰原子吸收的相对灵敏度为 $\mu\text{g}/\text{ml} - \text{ng}/\text{ml}$;无火焰原子吸收的绝对灵敏度在 $10^{-10} - 10^{-14}$ 之间。如果采取预富集,可进一步提高分析灵敏度。由于该方法的灵敏度高,使分析手续简化可直接测定,则缩短分析周期加快测量进程。由于灵敏度高,则需样量少。微量进样热核的引入,可使乐趣的需样量少至20-300 μl 。无火焰原子吸收分析的需样量仅5 - 100 μl 。固体直接进样石墨炉原子吸收法仅需0.005 - 30mg,这对于试样来源困难的分析是极为有利的。

3. 分析范围广

4. 精密度好

火焰原子吸收法的精密度较好。在日常的微量分析中,精密度为1-3%。如果仪器性能好,采用精密测量精密度可达 $\times\%$ 。无火焰原子吸收法较火焰法的精密度低,目前一般可控制在15%之内。若采用自动进样技术,则可改善测定的精密度。

缺点:

原子吸收光谱分析的缺点在于每测验一种元素就要使用一种元素灯而使得操作麻烦。对于某些基体复杂的样品分析,尚存某些干扰问题需要解决。如何进一步提高灵敏度和降低干扰,仍是当前和今后原子吸收分析工作者研究的重要课题。

三、原子吸收光谱分析的应用

原子吸收光谱分析现已广泛用于各个分析领域，主要有四个方面：理论研究；元素分析；有机物分析；金属化学形态分析

1. 在理论研究中的应用：

原子吸收可作为物理和物理化学的一种实验手段，对物质的一些基本性能进行测定和研究。电热原子化器容易做到控制蒸发过程和原子化过程，所以用它测定一些基本参数有很多优点。用电热原子化器所测定的一些元素离开机体的活化能、气态原子扩散系数、解离能、振子强度、光谱线轮廓的变宽、溶解度、蒸气压等。

2. 在元素分析中应用

原子吸收光谱分析，由于其灵敏度高、干扰少、分析复合快速，现已广泛地应用于工业、农业、生化、地质、冶金、食品、环保等各个领域，目前原子吸收已成为金属元素分析的最有力工具之一，而且在许多领域已作为标准分析方法。

原子吸收光谱分析的特点决定了它在地质和冶金分析中的重要地位，它不仅取代了许多一般的湿法化学分析，而且还与 X-射线荧光分析，甚至与中子活化分析有着同等的地位。目前原子吸收法已用来测定地质样品中 40 多种元素，并且大部分能够达到足够的灵敏度和很好的精密性。钢铁、合金和高纯金属中多种痕量元素的分析现在也多用原子吸收法。

原子吸收在食品分析中越来越广泛。食品和饮料中的 20 多种元素已有满意的原子吸收分析方法。生化和临床样品中必需元素和有害元素的分析现已采用原子吸收法。有关石油产品、陶瓷、农业样品、药物和涂料中金属元素的原子吸收分析的文献报道近些年来越来越多。水体和大气等环境样品的微量金属元素分析已成为原子吸收分析的重要领域之一。

利用间接原子吸收法尚可测定某些非金属元素。

3. 在有机物分析中的应用

利用间接法可以测定多种有机物。8- 羟基喹啉(Cu)、醇类(Cr)、醛类(Ag)、酯类(Fe)、酚类(Fe)、联乙酰(Ni)、酞酸(Cu)、脂肪胺(Co)、氨基酸(Cu)、维生素 C(Ni)、氨基酸(Co)、雷米封(Cu)、甲酸奎宁(Zn)、有机酸酐(Fe)、苯甲基青霉素(Cu)、葡萄糖(Ca)、环氧化物水解酶(PbO₂、含卤素的有机化合物(Ag)等多种有机物，均通过与相应的金属元素之间的化学计量反应而间接测定。

4. 在金属化学形态分析中的应用

通过气相色谱和液体色谱分离然后以原子吸收光谱加以测定，可以分析同种金属元素的不同有机化合物。例如汽油中 5 种烷基铅，大气中的 5 种烷基铅、烷基硒、烷基砷、烷基锡，水体中的烷基砷、烷基铅、烷基镉、烷基汞、有机铬，生物中的烷基铅、烷基汞、有机锌、有机铜等多种金属有机化合物，均可通过不同类型的光谱原子吸收联用方式加以鉴别和测定。

四、原子吸收光谱法

原子吸收光谱法是将待测元素的溶液在高温下进行原子化变成原子蒸气，由一束锐线辐射穿过一定厚度的原子蒸气，光的一部分被原子蒸气中的基态原子吸收。透射光经单色器分光，测量减弱后的光强度。然后，利用吸光度与火焰中原子浓度成正比的关系求得待测元素的浓度。

原子吸收技术如今已成为元素分析方面很受欢迎的一种方法。按朗比定律计算，吸收值与火焰中游离原子的浓度成正比：

$$\text{吸收值} = \text{Log}_{10}(I_0 / I_t) = K \cdot C \cdot L$$

其中： I_0 = 由光源发出的入射光强度； I_t = 透过的光强度(未被吸收部分)；

C = 样品的浓度(自由原子)； K = 常数(可由实验测定)； L = 光径长度

原子吸收法与紫外分光光谱法相似，即使用相似的波长，并且使用同一种定律(朗比定律)。不同之处是，原子吸收法使用一种线光源，并且样品器(火焰或石墨炉原子化器)位于单色器前方，而不是其后面。

在原子吸收法实用方面，可将朗比定律简化如下：

$$\text{吸收值} = \text{Log}_{10}(I_0/I_t) = KC$$

因为该仪器是用一系列标准样品进行校准的，由此即可推导出各项样品的浓度。该法并不是计算绝对值，而是一种比较方法，因而不必象紫外光谱法测定消光系数那样来测定常数。

在产生原子吸收过程时，样品、火焰及样品中的其它成分也都会有发射过程。为了将原子吸收过程与其它所有作用相区别，须将光源发生的能量进行调制，即按规定间隔开启“编码”，电子仪器即会同步地专门“搜索”来自该光源的信号。利用本方法时电子仪器不能探测到基本稳定的火焰发射过程，仅能观测到原子吸收过程

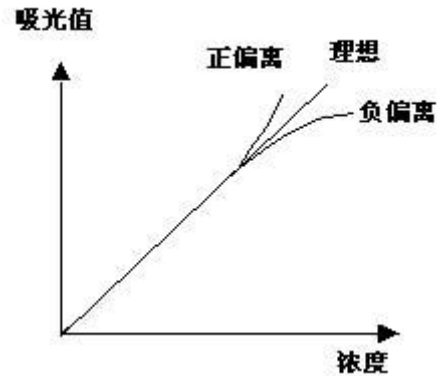
二) 贝尔-兰贝特定律的偏差

贝尔-兰贝特定律只在理想情况下成立。以下情况，均能引起此定律出现偏差

- 1) 辐射带过宽引至杂波干扰
- 2) 样本中可能存在的发射、荧光、散射等干扰
- 3) 样本中的待测成分受非待测成分的干扰
- 4) 样本中因浓度不同或温度变化而引至化学平衡的迁移

解决办法是作出校正曲线，当干扰情况严重时，采用标准添加法

注意：所有溶液都必须稀释到相同的最终浓度，因为这样才能使任何存在的干扰物在所有溶液中浓度相同，并对原子总量具相同的影响

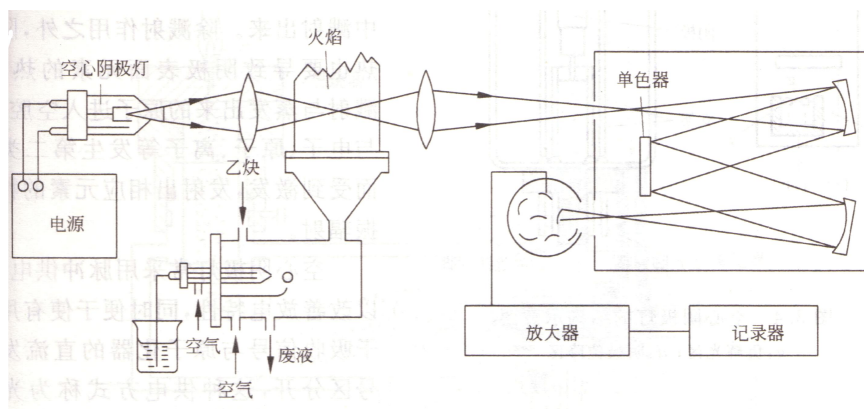
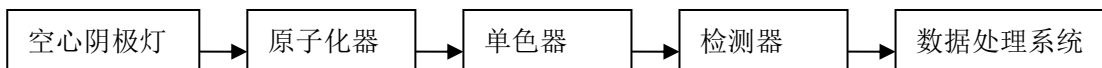


偏离贝尔-兰贝特定律的主要因素

1. 与测定样品溶液有关的因素：通常在浓度小于 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的稀溶液中，贝尔-兰贝特定律才能成立
2. 贝尔-兰贝特定律只适用于单色光

III . 原子吸收光谱仪的组成

原子吸收光谱仪主要包括五大部分：

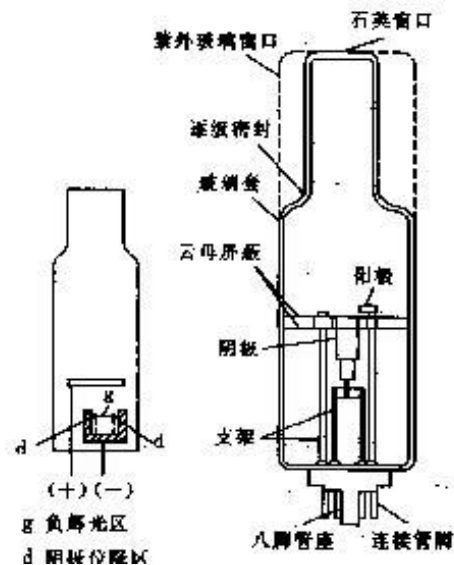


- ◆ 光源：空心阴极灯
- ◆ 原子化系统：火焰原子发生器或石墨炉
- ◆ 光学系统：单色器
- ◆ 电学系统：检测器
- ◆ 数据处理部分

1 光源--空心阴极灯

辐射源是一只空心阴极灯，借以激发火焰中的游离原子。该灯管发出其阴极材料及充填气体（氖或氩）所特有的狭窄光谱线。由一个中空阴极（由一种元素或其它化合物制成）和一个环形阳极组成，外有玻璃管密封，其中充填氖气或氩气管内压力减至 7.5 毫巴。选用的充填气体可减低光谱干扰。对于在紫外线中是有共振波长的元素材料，需用石英作为窗口材料，而对于其它元素则可用硅硼玻璃（Pyrex）。电极上加上 150-750 伏的电压（阳极正和阴极负之间），使充填气体电离，并使气体离子加速运转，撞击阴极，从中释放出原子雾，（此过程称为“溅射”）。这团原子雾受气体离子撞击后，进一步被激发而处于高能态，待其返回基态时就可发射特定的波长。

阴极和阳极的设计要求是可以产生稳定的受控放电，可以产生很狭窄的线性输出。因为空心阴极灯的输出光束与灯电流成正比，所以微小的电流变化即可使光束发生变化，因此灯电流须精确控制。增大灯电流可减少放大器的增益，从而改善信噪比。



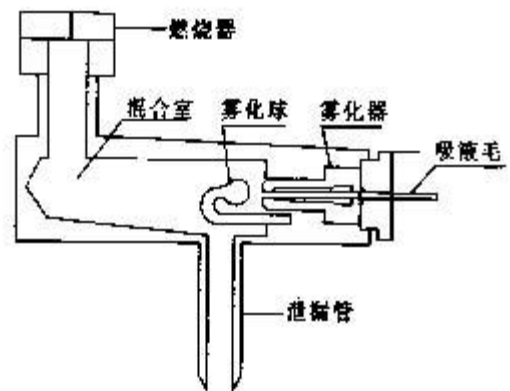
在使用时要注意如下两点：

- (1) 制造商已规定了最大电流，不得超过，否则可发生永久性损坏。例如：阴极材料大量溅射；寿命缩短，热蒸发或阴极熔化。
- (2) 有些元素采用较高电流操作时，其标准线可出现严重弯曲，并由于自吸收效应而降低灵敏度。空心阴极灯制造厂规定了最佳工作电流和最大电流。使用时不得超过最大电流，而工作电流对大多数分析项目只是一个参考依据。用不同灯电流对一种溶液进行分析（保持火焰条件：燃烧器位置和吸液速度恒定）来确定最佳灯电流。灯电流越大吸收值越小。要确定吸收值大而吸收信号又稳定的灯电流值。在阴极原子雾团中的基态原子吸收发射出的辐射，即发生自吸收过程（这是在火焰中发生的过程）。该现象随灯电流增加而增长。

2 原子发生器

原子化法：要产生原子吸收，必须将原子导入激发光束成为“游离”原子。通常是在原子可发生化学键合并形成溶剂化物中的一种溶液进行分析的。要形成游离必须将溶剂驱除，并使化学键断裂而成为游离状态。一般有三种方法可达到这一要求，即化学火焰法、无火焰加热法和氢化物发生法。

2.1 火焰原子化法



预混合火焰原子化器

火焰原子化法通过火焰原子发生器完成样品的原子化。

火焰原子发生器由三部分构成，即喷雾器（nebulizer）、雾化室（spray chamber）和燃烧器（burner）。整个装置必须能使液体分散成气溶状态，选择所需雾滴大小（排除过大的液滴），

并能将样品输送到燃烧器，使之形成原子态。这种装置便是原子吸收仪器的心脏。

如果输至火焰的液滴过大，那么原子在“游离出来”发生吸收作用之前即已损失。研究这一过程便可发现，在气体流未将上述粒子“冲洗”出来之前，这批粒子就必须脱出溶剂化物状态而转化为“游离”原子。

2.1.1 各部分的具体作用是：

A 喷雾器

原子吸收法中所采用的喷雾器是一种气压式装置。气体通过其中的小口可使其内腔形成负压，从而将样品吸入毛细管，调节毛细管的位置即可改变负压强度而影响吸入速度。当溶液通过文氏管时即可形成气溶状态。装在喷雾头末端的玻璃撞击球的作用就是使小型微粒的比例增多，而有利于原子化。原子吸收仪器都装有按标准配置的可调吸入量或固定吸入量的耐腐蚀喷雾器。其特点如下：

- （1）可调节吸入量，其吸入速度被改变而改变灵敏度。
- （2）如果吸入的是有机溶剂的话，则因为它可作为燃料，调节吸入速度可使对火焰的干扰变小。
- （3）粘度和表面张力等因素可影响喷雾器的效率，可利用可调式喷雾器获得补偿。
- （4）在空气 - 乙炔火焰获得最佳灵敏度所需的吸入速度，在氧化亚氮 - 乙炔火焰中却未必能产生最大信号，特别对于难溶性元素。故通常在使用氧化亚氮 - 乙炔火焰时需减慢吸入速度。如果吸入速度较快时，就会使火焰明显降温，以至减低灵敏度。使用空气 - 乙炔火焰的最适宜的吸入速度为 4-6mL/min。而在使用氧化亚氮 - 乙炔火焰时，通常以 2-4 mL/min 为最佳吸入速度。

玻璃撞击球的调节

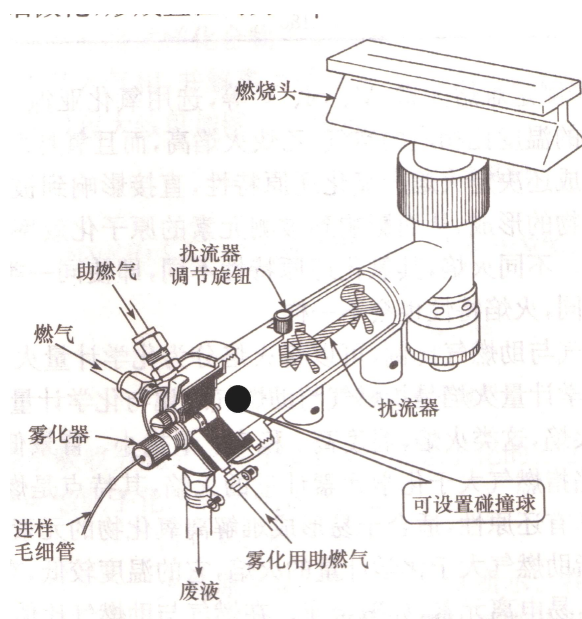
玻璃撞击球在出厂时已调整在最佳操作条件，可最大限度地消除干扰，不得随意更改。

（在仪器说明书中有关于更换撞击球的方法介绍。）

B 雾化室

燃气(乙炔)在雾化室内与试液的细小雾滴混合，雾化室内部安装的抗气叶轮，既可使气、液混合均匀，也使大的液滴凝聚后从带有水封的废液排出口排出(水封可防止乙炔，Air 逸出)。雾化室的记忆效应要小、废液排出要快。

雾化室具有一种将颗粒分类的作用，即排除大颗粒而均匀地将细微颗粒送入燃烧器。如果有粗大颗粒进入燃烧器，就会出现明显干扰，并且使火焰温度下降。因为此种粗颗粒不能迅速挥发，会产生光线散射现象。只有大小均匀的颗粒（小于 10um），喷液速度约 1-12ml/min，雾化率达 10%以上，进入燃烧器，才能获得最佳灵敏度。



C 燃烧器

燃烧器的作用是使样品原子化。被雾化的试样进入燃烧器，在燃烧的火焰中蒸发、干燥形成气固态气溶胶雾粒，再经熔化、受热分解成基态自由原子蒸气，原子化效率约为 10%。为保证大量基态自由原子的存在，燃烧器的火焰的温度要适当，若火焰过高会引起基态原子的激发或电离，使测试灵敏度降低。

原子吸收法中采用一种长通径的层流“预混”（premix）燃烧器，系由对样品污染最小的材料构成。燃烧器应能使火焰燃烧稳定，原子化程度高，并能耐高温、耐腐蚀。燃烧器最理想是由纯钛材料制成，其强度大，化学性能稳定而呈惰性。燃烧器通常分为 2 种：

- 空气-乙炔燃烧器：缝长 10cm,缝宽 0.5-0.7mm
- 氧化二氮-乙炔燃烧器：缝长 5cm, 缝宽 0.5mm

2.1.2 火焰的性质

1) 火焰的结构

- ① 预混合区：试液雾滴与燃气、助燃气混合。
- ② 燃烧器缝口：
- ③ 预燃区：在灯口狭缝上方不远处，上升的燃气被加热至 350°C 而着火燃烧。
- ④ 第一反应区：在预燃区的上方，是燃烧的前沿区，燃烧不充分的火焰温度低于 2300°C (Air—C₂H₂)。此区域反应复杂生成多种分子和游离基，如 H₂O、CO、·OH、·CH、·C₂ 等，产生连续分子光谱对测定有干扰，不宜做原子吸收测定区域使用。
- ⑤ 中间薄层区：在第一和第二反应区之间，火焰温度最高，对空气—乙炔火焰可达 2300°C，为强还原气氛。待测元素的化合物在此区域还原并热解成基态原子。此区为锐线光源辐射光通过的主要区域，适于作原子吸收测定使用。
- ⑥ 第二反应区：在火焰的上半部，覆盖火焰的外表面温度低于 2300°C，由于空气供应充分燃烧比较完全。

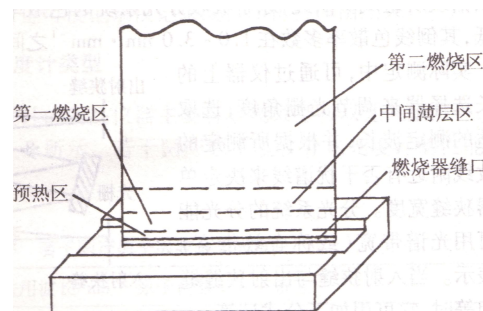


图 6-6 层流火焰形状示意图

2) 火焰的性质：原子吸收光谱分析中，一般用乙炔作为燃气，以空气、氧化二氮作助燃气。火焰的组成决定了火焰的温度及氧化还原特性，直接影响化合物的解离和原子化的效率。

通常采用两种火焰，其性质如下：

- 空气乙炔火焰：是原子吸收光谱中应用最广泛的火焰，其最高温度为 2300°C。在化学计量火焰中，大多数元素都呈现最佳灵敏度，现使用的有 4 种容易识别的火焰。
 - (1) 氧化焰--蓝色锥芯小，焰头强劲。空气:乙炔 (5-6): 1，由于助燃气多，燃烧完全，火焰呈强氧化性，发射背景低，适合于不易氧化的元素测定，如 Ag、Au、Cu、Pb、Cd、Co、Ni、Bi、Pd 和碱土金属的测定。
 - (2) 化学计量焰--焰头坚挺，蓝色锥芯稍大，较明亮。空气:乙炔 4: 1，火焰呈氧化性，背景低、噪音低，适合 30 多种金属元素的测量。
 - (3) 亮焰--焰头明亮仍显出蓝色锥芯。空气:乙炔 3: 1
 - (4) 还原焰--十分明亮。此种火焰的温度接近 2300°C，但其热度还不足以使元素形成耐熔氧化物。空气:乙炔 2: 1，火焰呈还原性，发射背景强、噪音高、温度低，适合于难离解，且易氧化元素的测定。如：Cr、Mo、Sn 和稀土元素的测定

空气-乙炔火焰不适合测定高温难熔元素和吸收波长小于 220nm 锐线光的元素 (如 As、Se、Zn、Pb)

乙炔钢瓶：乙炔在丙酮中具有高度溶解性（在 1100Kpa 下的容量比为 300 : 1），可溶于丙酮中使用。乙炔钢瓶内充填多孔材料，以容留丙酮。使用时该钢瓶始终保持垂直位置，以尽量减少液态丙酮流入燃气通道。在钢瓶内压下降至一定程度时，进入燃气流中的丙酮就会增加而使火焰稳定性下降，对火焰化学计量灵敏度高的元素如：钙、锡等结果就会出现漂移。故乙炔钢瓶的压力低于 500Kpa 70psi（5 公斤）时即不可再用了。

注意：乙炔管道内的压力不得高于 100Kpa(15psi)，否则乙炔即会自发分解或爆炸，乙炔与铜可发生反应而形成易暴化合物，故不得使用铜质管道及其配件。仪器厂商提供的配件均安全可靠。如对其它配件有怀疑，可与燃气供应部门联系。

使用乙炔应注意安全，燃气钢瓶与乙炔发生器附近不可有明火。燃气管路上最好有一快速开关。目前均用流量计带针形阀作为开关，这种开关关不紧，有余气时常易逸漏造成事故。若没有决速开关，应在做完实验后将发生器内的余气烧掉。现使用的燃烧器即使由于先断助燃气等原因回火，也仅回到雾化室。担任应注意在操作时先开助燃气再开燃气点火的操作规程，关气时应先关燃气。

- 氧化亚氮 - 乙炔火焰：氧化亚氮-乙炔火焰，其热量显著高于空气-乙炔火焰（2900°C）点燃也较快。氧化亚氮 - 乙炔火焰燃烧剧烈，发射背景大，噪音大，必须使用专用的燃烧器，不能用空气-乙炔燃烧器代替。由于其温度高，且还原能力强，利用此焰能分析多种耐熔元素，如：B、Be、Ba、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、V、Mo、W、稀土元素等

使用氧化二氮-乙炔火焰应小心，注意防止回火，禁止直接点燃二氮-乙炔火焰。点燃时应先点燃空气-乙炔火焰并调节为还原性火焰（火焰变黄，出现黑烟），在过渡到二氮-乙炔火焰，并用保持为还原性火焰。

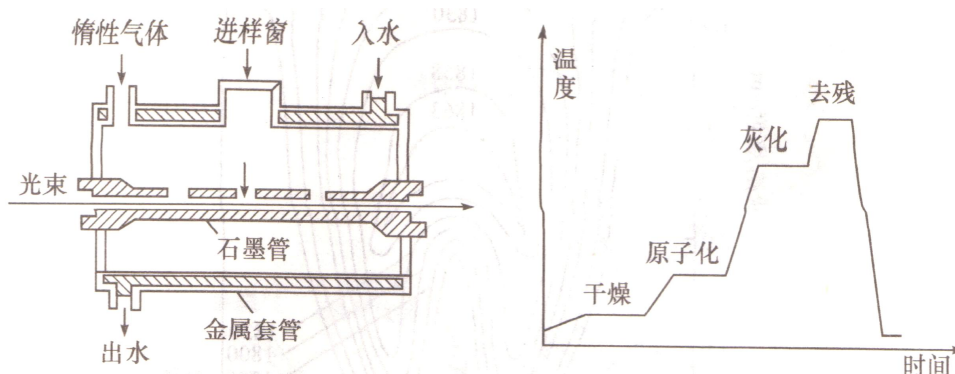
其焰头可分三区：初级燃烧区呈白蓝色、次级内锥区呈红粉色（常称红羽毛）、扩散区呈蓝色。火焰性质可划分为如下四类：

- （1）氧化焰（瘦削）：焰头强劲清澄，其红羽毛区高 1cm。（该火焰无红羽毛区时不适用）。
- （2）化学计量焰：焰头清澄，红羽毛区达 1-2cm 高，在内外焰连接处略呈黄色。
- （3）还原焰（粗状）：焰头黄色，略显红羽毛区。
- （4）强还原焰：焰头明亮。

注意：使用此种火焰时仪器上需安装火焰护板，或戴护目镜，以减低发射的紫外线。在寒冷潮湿季节，须注意氧化亚氮流经调节器时会形成冰晶，甚至冻结，从而导致结果不准。调节器应有加温设备。

2.2 无火焰加热法

无火焰加热法采用电热式石墨炉代替上述的喷雾器、雾化室和燃烧器。利用低压、大电流来热解石墨管，可升温至 3000°C，使管中的少量液体或固体蒸发和原子化。石墨管长 30-60mm，外径 6mm、内径 4mm，管上有三个小孔，中间小孔用于注射试液石墨炉要不断地充入惰性气体（Ar 气或 N₂ 气），以保护石墨管不被高温氧化、清洗石墨管和原子化的基态原子不再被氧化。为使石墨管在每次分析之间能迅速降至室温，在上面冷却水入口通入 20°C 的水以冷却石墨炉原子化器。



石墨炉的优点是体积小，可保证在光路上有大量“游离”原子（喷雾器/燃烧器的原子化效率是 10%，而石墨炉则可达约 90%），且所需样品量极微，（通常为 2-5 μ l）。由于其效率高，灵敏度也提高了 10-200 倍（视元素种类而异）。

石墨炉的电源供应可分 10 步，每一步可用四项参数编成程序：

（1）初始温度；（2）最终温度；（3）斜坡温度；（4）保留温度。

程序升温相对于定温加热的优点：

干燥：按起始温度至最终温度顺序递增加热的能力，意味着样品能更可靠地干燥，因为样品能从大大低于沸点的温度开始，然后顺序升温至超过沸点。在时间和温度方面并不需有何变化。

灰化：在此阶段，程序升温（下同）是一个重要条件。因为通常在样品中均含有挥发性（酸、有机复合物）和非挥发性（无机化合物）成份，均需在原子化之前排除。采用缓慢递增加热方法时，需调节较低的起始温度，并使之缓慢递增（即每秒低于 0.5 $^{\circ}$ C）。缓慢升温，可使最易挥发的成份灰化，从而防止因快速升温而发生溅爆引起分析成份的损失。为使有机和无机成份均能充分灰化，递增加热可分成 10 级，根据情况，一般可采用其中 8 级。

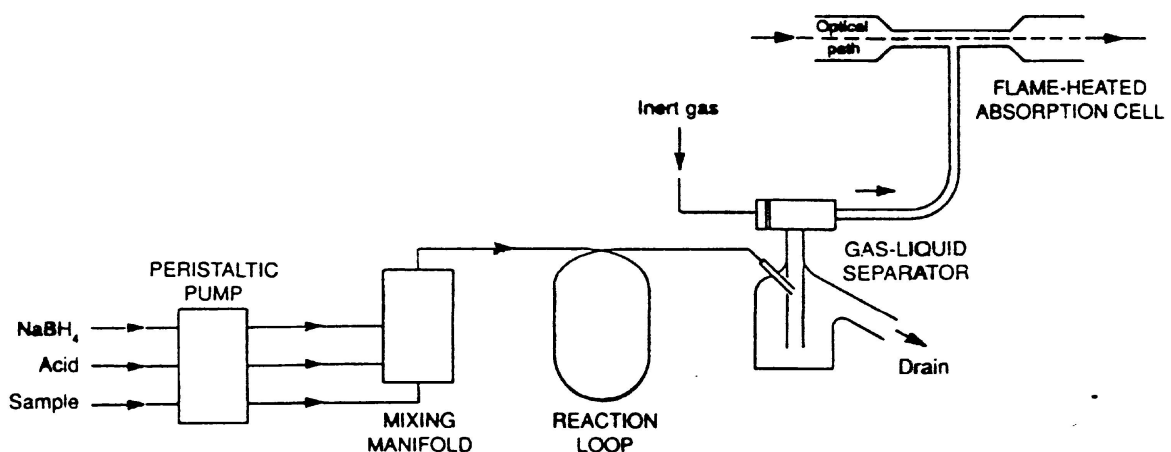
通过反馈电路监控对燃烧炉供应的电流和电压，进行快速加热时，电流供应最高可达 300 安培，以保证在原子化阶段，游离原子的产生达到最大效能。

引入炉内的样品经过灰化阶段后，大大减少了预处理步骤。但是，在电热原子化装置中，光的散射及非原子吸收过程均高于他法。其结果是出现一个瞬时的波峰显示，而火焰原子法则显示出相对稳定的读数值。

2.3 氢化物蒸汽发生法

锑、砷、铋、铅、硒、碲和锡等元素，在酸性介质中用硼氢化钠处理后，都可形成挥发性氢化物(如 AsH₃, SnH₄, BiH₃)。汞在酸性介质中与氯化亚锡发生还原作用时就可产生元素态的汞蒸汽。经载气送入在燃烧器上方装有石英吸收池，调节燃烧器使光束通过石英吸收池。氢化物蒸汽发生法可将被测元素从大量溶剂中分离出来，其检测限要比火焰法低 1~3 个数量级，选择性好，干扰少

测汞时，可将经酸处理的样品注入反应管内，再加入定量 70% 的氯化亚锡，将溶液搅拌 90 秒钟，然后导入氮或氩气，将汞蒸汽携带至石英吸收池内。在分析过程中，火焰不可熄灭。对于可形成氢化物的元素，在将样品注入反应池后，需连续导入惰性气体以驱除空气。待其基线稳定后，投入一小粒硼氢化钠（或以 0.5% 氢氧化钠液制备的 2.5% 硼氢化钠溶液）。将形成的氢化物载至吸收池，加热吸收池，以保证该氢化物分解。

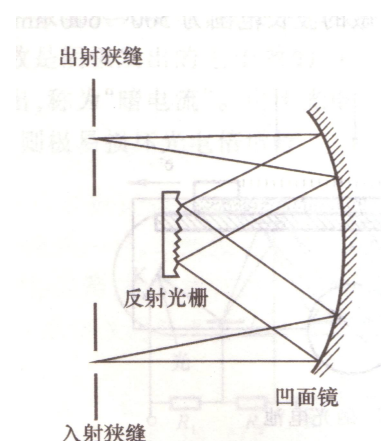


3、光学系统：单色器

单色器：将复合光分解成单色光或有一定宽度的谱带，单色器由入射狭缝和出射狭缝、准直镜、色散元件（光栅）和聚焦装置（透镜或凹面反射镜）组成

采用窄谱带和单色光用作分析原因：

- 1) 可将彼此非常接近的吸收带分开



- 2) 采用窄带才可能在最大吸收波长处测量
- 3) 贝尔-兰贝特定律的要求

1) 光栅：一系列相距很近、等距、等宽、平行排列的狭缝阵列

光栅公式： $m\lambda = d(\sin\alpha - \sin\beta)$

m:光谱级

λ : 波长

d:光栅刻线间距离, 光栅常数

α :入射角 β :反射角

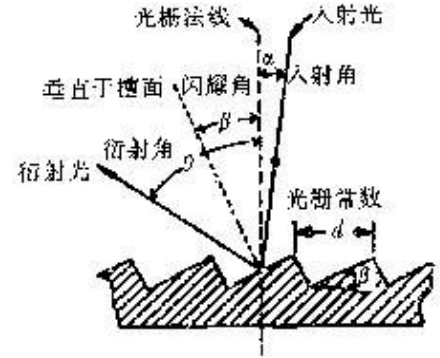
光栅的色散率：不同波长的光分散的能力

$$R = mN$$

m: 光谱级次 N:光栅总可刻线数

- ◆ 焦距越大(光谱级数), 色散率越大
- ◆ 光栅常数 d 越小, 每毫米刻线数越多, 色散率越大

单色器



高质量的分光光度计单色器采用全息光栅代替机械刻制和复制光栅, 其制造原理是利用激光束射: 光栅 束, 照射到涂有抗蚀层的毛坯片上, 使干涉条纹成像在抗光蚀层上, 再用适当的化学试剂蚀掉被照射的部分(显影), 从而在蚀层产生一定空间的干涉条纹---衍射光栅。光栅质量高, 从而使仪器可向小型化发展。还消除了刻制光栅由于机械变动和环境条件产生的误差。具消相差、杂散光低特点

2) 入射和出射狭缝

当入射狭缝被单色光照射时, 则在出射狭缝表面形成单色谱线的像, 单色器对两条相邻谱线分开的能力, 不仅与光栅的色散率有关, 而且与成像大小有关。入射狭缝可限制进入色散元件的光能量, 起着光栏作用, 入射狭缝形状的变化也使谱线形状发生改变。因此, 设计单色器时, 对狭缝机构有严格的技术要求。单色器的狭缝通常由两个具有锐刀口的金属片精密制作而成, 两刀口的平行性很好, 并处于同一平面。大多数分光光度计的单色器装有狭缝调节机构, 通过调节狭缝宽度改变谱带的有效带宽。狭缝过大, 谱带单色性变差, 不利于定性分析, 也影响定量分析的工作曲线线性范围; 狭缝过小, 光通量减弱, 降低了信噪比, 影响测量精密度。狭缝宽度一般有两种表示法: 一种是以狭缝两刀口间的实际宽度表示; 另一种以谱带的有效带宽表示。前者表示的单位为毫米(mm), 后者单位为纳米(nm)。

通常, 在定量分析时, 为了达到足够的测量信号, 应采用较大的狭缝。在定性分析时则采用较小的狭缝, 这样可以提高分辨率。当出射狭缝和入射狭缝的宽度相等时, 狭缝宽度引起的误差最小。对原子吸收光谱来说, 由于吸收线的数目比发射线少得多, 谱线重叠的几率小, 因此常采用大的狭缝, 以得到较大的光强。当然, 如果背景发射太强, 则要适当减小狭缝宽度。一般原则是, 在不引起吸光度减小的情况下, 采用尽可能大的狭缝宽度。

我们注意到, 由于在一般状态下, 光谱线的宽度小于 0.001nm, 故狭缝宽度减半时, 光通量也相应减半(即相应呈线性关系), 而在连续辐射过程中, 谱带宽度要受狭缝宽度控制。因而在狭缝宽度减半时, 能量衰减系数为 4。在有强烈的宽谱带发射光抵达光电倍增管时(例如, 对钡元素进行火焰分析或从石墨炉发出的炽热光)。减少狭缝宽度可使发射量减少 4 倍, 而光谱能量减半。

原子吸收光谱仪中最常用的狭缝大小是: 0.2、0.5 和 1.0nm, 现有些高级仪器狭缝宽度 0.2-2.0 连续可调, 可极好地优化测量条件。如需分辨两紧挨的谱线, 如在测定钒元素时, 可使用更窄的狭缝。

3) 准直和聚焦装置 : 多采用消色差特性、聚焦性能好的抛物面反光镜

4、检测器(光电倍增管)

在原子吸收光谱仪中, 几乎都是采用光电倍增管作为检测器的。最常用的则是峰响应在 185-900nm 范围的广域光电倍增管。检测器象空心阴极灯一样可以“看见”由火焰发射作用引起的成分。空心阴极灯的发光是调制编码的, 使电子流与该过程同步, 以保证只能检测具有同样频率的光。

光电倍增管是在普通光电管中引入具有二次电子发射特性的倍增电极——打拿极组合而成，倍增电极间的电位逐增高，相邻两倍增电极的电位约为 90V，当辐射照射光阴极时，产生的电子受第一级倍增电极正电位作用，加速并撞击到该电极上，产生二次电子发射，这些二次发射电子在第二级倍增电极作用又被加速并撞击到该电极上，产生二次电子发射，这样继续下去，经多级放大的电子最后收集到阳极上，产生的电流再进行放大和测量，由于光电流逐级倍增，光电倍增管具有很高的灵敏度，特别适合于弱辐射能的检加。一般光电倍增管的倍增电极可达 11—14 级，每个光子可产生 10^6 — 10^7 个电子。

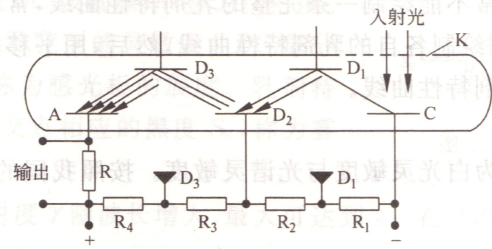


图 2.14 光电倍增管的工作原理图

IV . 原子吸收光谱仪干扰效应及其消除方法：

一、干扰效应

干扰效应按其性质和产生的原因，可以分为 4 类：化学干扰、电离干扰、物理干扰和光谱干扰。

1、化学干扰

化学干扰与被测元素本身的性质和在火焰中引起的化学反应有关。产生化学干扰的主要原因是由于被测元素不能全部由它的化合物中解离出来，从而使参与锐线吸收的基态原子数目减少，而影响测定结果的准确性。由于产生化学干扰的因素多种多样，消除干扰的方法要是具体情况而不同，常用以下方法：

1) 改变火焰温度

对于生成难熔、难解离化合物的干扰，可以通过改变火焰的种类、提高火焰的温度来消除。如在空气-乙炔火焰的 PO_4^{3-} 对该的测定有干扰，当改用氧化二氮-乙炔火焰后，提高火焰温度，可消除此类干扰。

2) 加入释放剂：

向试样中加入一种试剂，使干扰元素与之生成更稳定、更难解离的化合物，而将待测元素从其与干扰元素生成的化合物中释放出来。如测 Mg^{2+} 时铝盐会与镁生成 $MgAl_2O_4$ 难熔晶体，使镁难于原子化而干扰测定。若在试液中加入释放剂 $SrCl_2$ ，可与铝结合成稳定的 $SrAl_2O_4$ 而将镁释放出来。磷酸根会与钙生成难解离化合物而干扰钙的测定，若加入释放剂 $LaCl_3$ ，则由于生成更难离解的 $LaPO_4$ 而将该释放出来。

3) 加入保护络合剂：

保护络合剂可与待测元素生成稳定的络合物，而是待测元素不再与干扰元素生成难解离的化合物而消除干扰。如 PO_4^{3-} 干扰钙的测定，当加入络合剂 EDTA 后，钙与 EDTA 生成稳定的螯合物，而消除 PO_4^{3-} 的干扰。

4) 加入缓冲剂

加入缓冲剂即向试样中加入过量的干扰成分，使干扰趋于稳定状态，此含干扰成分的试剂称为缓冲剂。如用氧化二氮-乙炔测定钛时，铝有干扰，难以获准结果，向试样中加入铝盐使铝的浓度达到 200ug/ml 时，铝对钛的干扰就不再随溶液中铝含量的变化而改变，从而可以准确测定钛。但这种方法不很理想，它会大大降低测定灵敏度。

2、电离干扰

是指待测元素在火焰中吸收能量后，除进行原子化外，还是部分原子电离，从而降低了火焰中基态原子的浓度，使待测元素的吸光度降低，造成结果偏低。火焰温度愈高，电离干扰越显著。当分析电离电位较低的元素（如 Be、Sr、Ba、Al），为抑制电离干扰，出采用降低火焰温度的方法外，还可以向试液中加入消电离剂，如 1%CsCl(或 KCl、RbCl)溶液，因 CsCl 在火焰中极易电离产生高的电子云密度，此高电子云密度可以只待测元素的电离而除去干扰。

3、物理干扰

物理干扰是指试样在转移、蒸发和原子化的过程中，由于物理的特性（如粘度、表面张力、密度等）的变化引起吸收强度下降的效应。采用可调式雾化器通过改变进样量的大小、采用标准加入法（配置与被测样品相似组成的标准样品）或稀释来消除物理干扰。

4、光谱干扰

光谱干扰包括谱线重叠、光谱通带内存在吸收线、原子化池内的直流发射、分子吸收、光散射等。当采用锐性光源和交流调制技术时，前三种因素一般可以不予考虑，主要考虑分子吸收和光散射，它们是形成光谱背景干扰的主要因素：

- 分子吸收是指在原子化过程中生成的分子对辐射的吸收，分子吸收是带状光谱，会在一定波长范围内形成干扰。
- 光散射是在原子化过程中产生的微小固体颗粒使光产生散射，造成透光度减小，吸收度增加

二、背景干扰的校正技术：

1.背景干扰的产生

背景干扰是一种光谱干扰，形成光谱背景的主要因素是分子吸收与光散射。表现为增加表观吸光度，使测定结果偏高。

2.背景校正的方法

1) 连续光源背景校正法（氙灯校正）

连续光源采用氙灯在紫外区；碘钨灯在可见光区背景校正。切光器可使锐线光源与氙灯连续光源交替进入原子化器。锐线光源测定的吸光度值为原子吸收与背景吸收的总吸光度。连续光源所测吸光度为背景吸收，因为在使用连续光源时，被测元素的共振线吸收相对于总入射光强度是可以忽略不计的。因此连续光源的吸光度值即为背景吸收。将锐线光源吸光度值减去连续光源吸光度值，即为校正背景后的被测元素的吸光度值。

氙灯校正法灵敏度高，应用广泛。非常适合火焰校正，在火焰和石墨炉共用的机型中，采用氙灯校正法是最折衷的方法，虽然在石墨炉中氙灯校正法不及塞曼效应背景校正理想，但在火焰分析中由于火焰产生的粒子造成光散塞曼效应而使塞曼效应无法正常地进行磁场分裂，氙灯校正法在火焰分析中比塞曼效应校正法优越的多。

氙灯校正法的缺点采用两种不同的光源，需较高技术调整光路平衡。

2) 塞曼效应背景校正

当仅使用石墨炉进行原子化时，最理想是利用塞曼效应进行背景校正。塞曼效应是指光通过加在石墨炉上的强磁场时，引起光谱线发生分裂的现象。塞曼效应分为正常塞曼和反常塞曼效应：

a、正常塞曼效应背景校正

光的方向与磁场方向垂直，在强磁场作用下，原子吸收线分裂为 π 和 δ_{\pm} 组分： π 平行于磁场方向，波长不变； δ_{\pm} 组分垂直于磁场方向，波长分别向长波与短波移动。这两个分量之间的主要差别是 π 分量只能吸收与磁场平行的偏振光，而 δ_{\pm} 分量只能吸收与磁场垂直的偏振光，而且很弱。引起的分子完全等同地吸收平行与垂直的偏振光。即 δ_{\pm} 组分为背景吸收， π 组分为原子吸收。

在原子化器上加一电磁铁，电磁铁仅原子化阶段被激磁，偏振器是固定不变的，它只让垂直于磁场方向的偏振光通过原子化器，去掉平行于磁场方向的偏振光。在零磁场时，吸收线不发生分裂，测得的是被测元素的原子吸收与背景吸收的总吸光度值。激磁时测得的仅为背景吸收的吸光度值，两次测定吸光度之差，就是校正了背景吸收后被测元素的净吸光度值。

正常塞曼的缺点是在光路中加有偏振器，去掉平行于磁场方向的偏振光，使光的能量损失了一半，大大降低了检测的灵敏度。

b、反常塞曼效应背景校正

光的方向与磁场方向水平，当光通过在原子化器上加一电磁铁，在强磁场作用下，抑制了 π 组分（原子吸收）的产生，只产生 δ_{\pm} 组分（背景吸收）。在不通电无磁场存在下，空心阴极灯的共振线通过石墨炉，测得待测元素和背景吸收的总和。通电后在强磁场存在下，产生反常塞曼效应，此时只有共振线分裂后产生的 δ_{\pm} 组分通过石墨炉，其不被基态原子吸收，仅测得背景吸收。通过两次吸光度之差，即可进行背景校正。反常塞曼由于光路中没有偏振器，光的能量较正常塞曼多 50%，检测灵敏度较正常塞曼高

塞曼效应使用同一光源进行测量，是非常理想的校正方法，它要求光能集中同方向地通过电磁场中线进行分裂，但在火焰分析中，由于火焰中的固体颗粒对锐性光源产生多种散射、光偏离，燃烧时粒子互相碰撞等因素产生许多不可预见因素，造成光谱线分裂紊乱，在火焰中的应用极不理想。并且，塞曼效应的检测灵敏度低于氙灯校正法。

3) 自吸收校正法（SR法）

当空心阴极灯在高电流工作时，其阴极发射的锐线光会被灯内产生的原子云基态原子吸收，是发射的锐线光谱变宽，吸收度下降，灵敏度液下降。这种自吸现象无法避免。因此，可首先在空心阴极灯低电流下工作，使锐线光通过原子化器，测得待测元素和背景吸收的总和。然后使它在高电流下工作，通过原子化器，测得相当于背景的吸收。将两次测的吸光度相减，就

可扣除背景的影响。优点是使用同一光源，不足是加速空心阴极灯的老化，其寿命只有正常的 1/3，现这种方式已基本不被采用。

4) 邻近非共振线校正背景：

用分析线测量原子吸收和背景吸收的总吸光度，因非共振线不产生原子吸收，用它来测量背景吸收的吸光度，两次测量值相减即得到背景之后的原子吸收的吸光度。

背景吸收随波长而改变，因此，非共振线校正背景法的准确度较差。这种方法只适用于分析线附近背景分布比较均匀的情况。

V.最佳实验条件的选择

原子吸收光谱分析中影响测量条件的可变因素多，在测量同种样品的各种测量条件不同时，对测定结果的准确度和灵敏度影响很大。选择最适的工作条件，能有效地消除干扰因素，可得到最好的测量结果和灵敏度。

测量条件的选择

1、吸收波长（分析线）的选择：

通常选用共振吸收线为分析线，测量高含量元素时，可选用灵敏度较低的非共振线为分析线。如测 Zn 时常选用最灵敏的 213.9nm 波长，但当 Zn 的含量高时，为保证工作曲线的线性范围，可改用次灵敏线 307.5nm 波长进行测量。As, Se 等共振吸收线位于 200nm 以下的远紫外区，火焰组分对其明显吸收，故用火焰原子吸收法测定这些元素时，不宜选用共振吸收线为分析线。测 Hg 时由于共振线 184.9nm 会被空气强烈吸收，只能改用此灵敏线 253.7nm 测定。

2、光路准直

在分析之前，必须调整空心阴极灯光的发射与检测器的接受位置为最佳状态，保证提供最大的测量能量。

3、狭缝宽度的选择

狭缝宽度影响光谱通带宽度与检测器接受的能量。调节不同的狭缝宽度，测定吸光度随狭缝宽度而变化，当有其它谱线或非吸收光进入光谱通带时，吸光度将立即减少。不引起吸光度减少的最大狭缝宽度，即为应选取得适合狭缝宽度。对于谱线简单的元素，如碱金属、碱土金属可采用较宽的狭缝以减少灯电流和光电倍增管高压来提高信噪比，增加稳定性。对谱线复杂的元素如铁、钴、镍等，需选择较小的狭缝，防止非吸收线进入检测器，来提高灵敏度，改善标准曲线的线性关系。

4、燃烧器的高度及与光轴的角度

锐线光源的光束通过火焰的不同部位时对测定的灵敏度和稳定性有一定影响，为保证测定的灵敏度高应使光源发出的锐线光通过火焰中基态原子密度最大的“中间薄层区”。这个区的火焰比较稳定，干扰也少，约位于燃烧器狭缝口上方 20mm-30mm 附近。通过实验来选择适当的燃烧器高度，方法是用一固定浓度的溶液喷雾，再缓缓上下移动燃烧器直到吸光度达最大值，此时的位置即为最佳燃烧器高度。此外燃烧器也可以转动，当其缝口与光轴一致时（0）由最高灵敏度。当欲测试样浓度高时，可转动燃烧器至适当角度以减少吸收的长度来降低灵敏度。

5、空心阴极灯工作条件的选择

a、预热时间：

灯点燃后，由于阴极受热蒸发产生原子蒸汽，其辐射的锐线光经过灯内原子蒸汽再由石英窗射出。使用时为使发射的共振线稳定，必须对灯进行预热，以使灯内原子蒸汽层的分布及蒸汽厚度恒定，这样会使灯内原子蒸汽产生的自吸收和发射的共振线的强度稳定。通常对于单光束仪器，灯预热时间应在 30 分钟以上，才能达到辐射的锐线光稳定。对双光束仪器，由于参比光束和测量光束的强度同时变化，其比值恒定，能使基线很快稳定。空心阴极灯使用前，若在施加 1/3 工作电流的情况下预热 0.5-1.0h，并定期活化，可增加使用寿命。

B、工作电流：

元素灯本身质量好坏直接影响测量的灵敏度，及标准曲线的线性。有的灯背景过大而不能正常使用。灯在使用过程中会在灯管中释放出微量氢气，而氢气发射的光是连续光谱，称之为灯的背景发射。当关闭光闸调零，然后打开光闸，改变波长，使之离开发射的波长，在没有发射线的地方，如仍有读数这就是背景连续光谱。背景读数不应大于 5%，较好的灯，此值应小于 1%。所以选择灯电流前应检查一下灯的质量。

灯工作电流的大小直接影响灯放电的稳定性和锐性光的输出强度。灯电流小，使能辐射的锐性光谱线窄、使测量灵敏度高，但灯电流太小时使透过光太弱，需提高光电倍增管灵敏度的增益，此时会增加噪音、降低信噪比；若灯电流过大，会使辐射的光谱产生热变宽和碰撞变宽，灯内自吸收增大，使辐射锐线光的强度下降，背景增大，使灵敏度下降，还会加快灯内

惰性气体的消耗，缩短灯的使用寿命。空心阴极灯上都标有最大使用电流（额定电流，约为 5-10mA），对大多数元素，日常分析的工作电流应保持额定电流的 40%-60% 较为合适，可保证稳定、合适的锐线光强输出。通常对于高熔点的镍、钴、钛、锆等的空心阴极灯使用电流可大些，对于低熔点易溅射的铋、钾、钠、铷、铯、镓等的空心阴极灯，使用电流以小为宜。

6、测器光电倍增管工作条件的选择：

日常分析中光电倍增管的工作电压一定选择在最大工作电压的 1/3-2/3 范围内。增加付高压能提高灵敏度，噪音增大，稳定性差；降低负高压，会使灵敏度降低，提高信噪比，改善测定的稳定性，并能延长光电倍增管的使用寿命。

7、火焰燃烧器操作条件的选择：

1) 进样量：

选择可调进样量雾化器，可根据样品的黏度选择进样量，提高测量的灵敏度。进样量小，吸收信号弱，不便于测量；进样量过大，在火焰原子化法中，对火焰产生冷却效应，在石墨炉原子化法中，会增加除残的困难。在实际工作中，应测定吸光度随进样量的变化，达到最满意的吸光度的进样量，即为应选择的进样量。

2) 原子化条件的选择

a、火焰原子化法

在火焰原子化法中，火焰类型和性质是影响原子化效率的主要因素。

火焰类型的选择原则：

- 对低、中温元素（易电离、易挥发），如碱金属和部分碱土金属及易于硫化物的元素（如 Cu、Ag、Pb、Cd、Zn、Sn、Se 等）可使用低温火焰。如空气-乙炔火焰
- 对高温元素（难挥发和易生成氧化物的元素）如 Al、Si、V、Ti、W、B 等，使用氧化二氮-乙炔高温火焰。
- 对分析线位于短波区（200nm 以下），使用空气-氢火焰
- 对其余多数元素，多采用空气-乙炔火焰（背景干扰低）

火焰性质的选择

调节燃气和助燃气的比例，可获得所需性质的火焰。

- 对于确定类型的火焰，一般来说呈还原性火焰（燃气量大于化学计量）是有利的。
- 对氧化物不十分稳定的元素如 Cu、Mg、Fe、Co、Ni 等用化学计量火焰（燃气与助燃气比例与它们之间化学反应计量相近）或氧化性火焰（燃气量小于化学计量）

b、石墨炉原子化法：

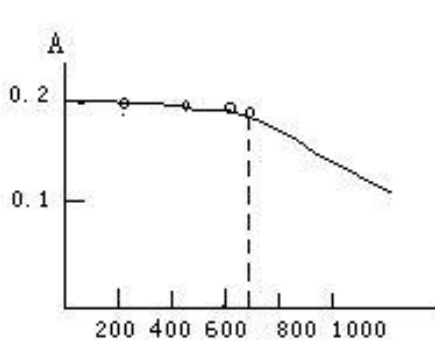
在石墨炉原子化法中，合理选择干燥、灰化、原子化及除残温度与时间是十分重要的。干燥应在稍低于溶剂沸点的温度下进行，以防止试剂飞溅。灰化的目的是除去基体和局外组分，在保证被测元素没有损失的前提下尽可能使用较高的灰化温度。原子化温度的选择原则是，选用达到最大吸收信号的最低温度作为原子化温度。原子化时间的选择，应以保证完全原子化为准。在原子化阶段停止通保护气，以延长自由原子在石墨炉中的停留时间。除残的目的是为了消除残留物产生的记忆效应，除残温度应高于原子化温度。

惰性气体

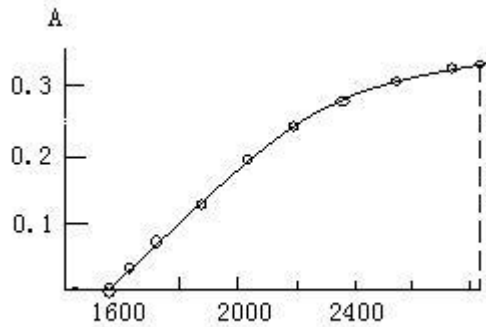
原子化时常采用氩气和氮气作为保护气，氩气比氮气更好。氩气作为载气通入石墨管中，一方面将已气化的样品带走，另一方面可保护石墨管不致因高温灼烧被氧化。通常仪器都采用石墨管内、外单独供气，管外供气连续的且流量大，管内供气小并可在原子化期间中断。最佳灰化温度和最佳原子化时间

干燥时间常选择 100℃，时间为 60s。灰化阶段为除去基体组分，以减少共存元素的干扰，通过绘制吸光度 A 与灰化温度 t 的关系来确定最佳灰化温度。在低温下吸光度 A 保持不变，当吸光度 A 下降时对应的较高温

度即为最佳灰化温度，灰化时间约为 30s。原子化阶段的最佳温度也可通过绘制吸光度 A 与原子化温度 t 的关系来确定，对多数元素来讲，当曲线上升至平顶形时，与最大 A 值对应的温度就是最佳原子化温度。在每个样品测定结束后，可在短时间内使石墨炉的温度上升至最高，空烧一次石墨管，燃尽残留样品，以实现高温净化。



最佳灰化温度



最佳原子化时间

VI. 定量分析方法

应用原子吸收光谱分析进行定量测定时主要使用工作曲线法，标准加入法。

(一) 标准溶液的配制

火焰原子吸收测定中常用标准溶液浓度单位为 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。无火焰原子吸收测定中标准溶液浓度为 $\mu\text{g}/\text{l}$ 。选用高纯金属 (99.99%) 或被测元素的盐类溶解后配成 $1\text{mg}/\text{mL}$ 的贮备溶液 (可购买专用储备液)，当测定时再将储备液稀释配制标准溶液系列。

配制标准溶液应使用去离子水，保证玻璃器皿纯净，防止玷污。溶解高纯金属使用的硝酸、盐酸应为优级纯。贮备液要保持一定酸度防止金属离子水解，存放在玻璃或聚乙烯试剂瓶中，有些元素(如金、银)的贮备液应存放在棕色试剂瓶中。在配置标准溶液时，一般避免使用磷酸或硫酸。

(二) 工作曲线法

原子吸收光谱分析的工作曲线法和分光光度法相似。根据样品的实际情况配制一组浓度适宜的标准溶液，在选定的操作条件下，将标准溶液由低浓度到高浓度依次喷入火焰中，分别测出个溶液的吸光度，以待测元素的浓度 c 作横坐标，以吸光度 A 作纵坐标，绘制 $A-C$ 标准工作曲线。然后在相同的实验条件下，喷入待测试液，测其吸光度，再从标准工作曲线上查出该吸光度所对应的浓度，即为试液中待测元素的浓度，通过计算可求出试样中待测元素的含量。

若标准溶液与试样溶液基本成分(基体)差别较大，则在测定中引入误差。因而标准溶液于试样溶液所加的试剂应一致。在测定过程中要吸喷去离子水或空白溶液，以校正基线(零点)的漂移。由于燃气流量的变化或空气流量变化所引起的吸喷速率变化，会引起测定过程中标准曲线斜率发生变化。因而在测定过程中，要用标准溶液检查测试条件有没有发生变化，以保证在测定过程中标准溶液及试样溶液测试条件完全一致。

在实际分析中，当待测元素浓度较高时，常看到工作曲线向浓度坐标弯曲，这是由于待测元素含量较高时，吸收线产生热变宽和压力变宽，使锐线光源辐射的共振线的中心波长与共振吸收线的中心波长错位，使吸光度减小而造成的。此外化学干扰和物理干扰的存在也会导致工作曲线弯曲。

工作曲线法适用于样品组成简单或共存元素无干扰的情况，可用

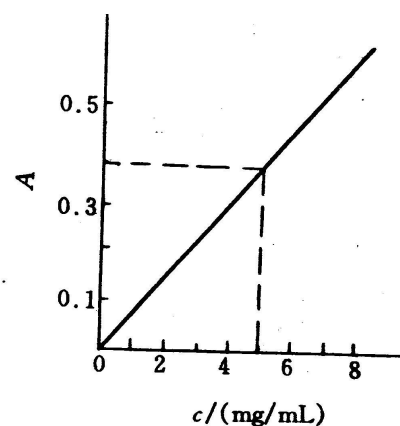
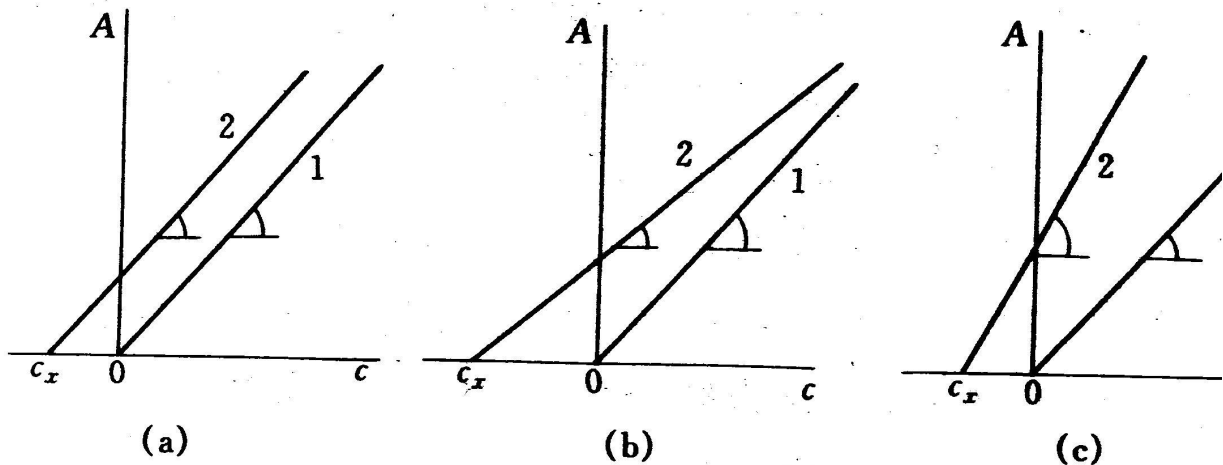


图 15-15 标准曲线法

于同类大批量样品的分析。为保证测定的准确度，应尽量使标准溶液的组成与待测试液的基体组成相一致，以减少因基体组成的差异而产生的测定误差。

(三)标准加入法

此法是一种用于消除基体干扰的测定方法，适用于少量样品的分析。其具体操作方法是：取 4—5 份相同体积的被测元素试液，从第二份起再分别加入同一浓度不同体积的被测元素的标准溶液，用溶剂稀释至相同体积，于相同实验条件下依次测量各个试液的吸光度，绘制出标准加入法曲线。将此曲线向左外延至与横坐标交点 C_x 即为待测元素的浓度。将试液的标准加入法曲线斜率和待测元素标准工作曲线斜率比较，可说明基体效应是否存在。见下图，其中图(a)中两条曲线斜率相同，表示试液不存在基体干扰；图(b)中“2”的斜率小于“1”，表明存在基体抑制效应，使灵敏度下降；图(c)中“2”斜率大于“1”表明存在基体增敏效率，使灵敏度增加。本法的不足之处是不能消除背景干扰，因此只有扣除背景之后，才能得到待测元素的真实含量，否则将使测定结果偏高。



标准加入法工作曲线

(a) 无基体干扰 (b) 基体抑制效应 (c) 基体增敏效应

1—待测元素工作标准曲线； 2—标准加入法工作标准曲线

VII.原子吸收光谱仪好坏的评估方法

- 仪器安全性

AAS 为光谱仪系列产品，实验过程中涉及到水电气等要素，且部分具备累计性及身体不可感知性，故其对于人员的危害性更加隐蔽、更加危险。优良的 AAS 必须首先确保操作仪器安全的基本条件实现。

用户可以详细了解仪器厂家的防护原理、防护措施、索要相关检验证书。

- 仪器稳定性测试

AAS 属于对比型分析仪器，其数据的稳定性及同一样品的再现性对于后期鉴定及测试极为重要。

将各种有害元素居中的样品用仪器进行测量，连续测量 21 次（即 95 % 的置信度），这 21 次的结果波动误差范围基本上反映了正常使用时，仪器测量的误差范围；此误差范围应该小于我们要求的测量误差。

- 仪器分辨能力测试

对不同含量的样品测试数据是否保持相关线形，是决定未来测试不同含量样品是否可以产生相关的数据变化，从而引起检测人员关注的重要属性。

使用的仪器工作曲线，逐个对准备好的样品进行测量，测试结果的规律应该与已知的含量结果的规律有较好的一致性（即较好的线性关系）；则说明仪器具有较好的分辨能力。

- 仪器软件操作便捷性

由于原子吸收光谱仪 AAS 本身原理局限性，测试样品同时最多只能测试几种元素，所以对于测样多的用户来说，测试软件设计的合理性和数据处理功能都能影响测试的效率。

原子吸收光谱仪应用领域

陶瓷

- 陶瓷元素分析
- 玻璃元素分析
- 水泥元素分析

环境

- 土壤元素分析
- 废水元素分析
- 燃烧灰分元素分析

食品

- 各种食物中异物分析
- 饲料中元素分析
- 食品容器中不纯物分析

化学

- 橡胶中不纯物分析-RoHS
- 塑料中金属成分分析-RoHS
- 涂料元素分析
- 石油重油中不纯物分析
- 电镀液中主成分及不纯物分析
- 金属、非金属

原料分析

- 合金、非金属主成分及不纯物分析
- 矿石元素分析
- 固体主成分及不纯物分析
- 重金属主成分及不纯物分析
- 矿渣精炼分析

电子、电器产品

- 电子零件有害物质分析-RoHS
- 多层镀层镀膜厚度及主成测定
- 各种电子零件镀膜厚度及主成测定

其它

- 纤维中元素分析
- 考古学古物元素分析
- 宝石元素分析与鉴定
- 各种样品元素快速鉴定
- 血液中重金属快速分析

深圳市鸿永精仪科技有限公司是国内最先从事仪器设备生产，销售，服务为一体的企业平台，重点推荐我司产品 AA7020 系列原子吸收光谱仪，详情来电咨询：18665977891.或了解更多请加 Vxin (鸿永精仪)。