

原子吸收光谱法基础

原子吸收光谱分析(又称原子吸收分光光度分析)是基于从光源辐射出待测元素的特征光波,通过样品的蒸汽时,被蒸汽中待测元素的基态原子所吸收,由辐射光波强度减弱的程度,可以求出样品中待测元素的含量。

1 原子吸收光谱的理论基础

1.1 原子吸收光谱的产生

在原子中,电子按一定的轨道绕原子核旋转,各个电子的运动状态是由4个量子数来描述。不同量子数的电子,具有不同的能量,原子的能量为其所含电子能量的总和。原子处于完全游离状态时,具有最低的能量,称为基态(E_0)。在热能、电能或光能的作用下,基态原子吸收了能量,最外层的电子产生跃迁,从低能态跃迁到较高能态,它就成为激发态原子。激发态原子(民)很不稳定,当它回到基态时,这些能量以热或光的形式辐射出来,成为发射光谱。其辐射能量大小,用下列公式示:

式中 h ——普朗克常数,其数值为 $6.626 \times 10^{-27} \text{J} \cdot \text{s}$;

$$\Delta E = E_q - E_0 = h\nu = hc / \lambda$$

c ——光速($3 \times 10^8 \text{km} / \text{s}$);

ν 、 λ ——分别为发射光的频率和波长;

E_0 、 e_q ——分别代表基态和激发态原子的能量,它们与原子的结构有关。由于不同元素的原子结构不同,所以一种元素的原子只能发射由其已与 E_q 决定的特定频率的光。这样,每一种元素都有其特征的光谱线。即使同一种元素的原子,它们的 E_q 也可以不同,也能产生不同的谱线。

原子吸收光谱是原子发射光谱的逆过程。基态原子只能吸收频率为 $\nu = (E_q - E_0) / h$ 的光,跃迁到高能态 E_q 。因此,原子吸收光谱的谱线也取决于元素的原子结构,每一种元素有其特征的吸收光谱线。

原子的电子从基态激发到最接近于基态的激发态,称为共振激发。当电子从共振激发态跃迁回基态时,称为共振跃迁。这种共振跃迁所发射的谱线称为共振发射线,与此过程相反的谱线称为共振吸收线。元素的共振吸收线一般有好几条,其测定灵敏度也不同。在测定时,一般选用灵敏线,但当被测元素含量较高时,也可采用次灵敏线。

1.2 吸收强度与分析物质浓度的关系

原子蒸气对不同频率的光具有不同的吸收率,因此,原子蒸气对光的吸收是频率的函数。但是对固定频率的光,原子蒸气对它的吸收是与单位体积中的原子的浓度成正比并符合朗格一比尔定律。当一条频率为 ν ,强度为 I_0 的单色光透过长度为 L 的原子蒸气层后,透射光的强度为 I_ν ,令比例常数为 K_ν ,则吸光度 A 与试样中基态原子的浓度 N 。有如下关系:

$$A = \lg(I_0/I) = KLN$$

在原子吸收光谱法中,原子池中激发态的原子和离子数很少,因此蒸气中的基态原子数目实际上接近于被测元素总的原子数目,与试样中被测元素的浓度 C 成正比。因此吸光度 A 与试样中被测元素浓度 C 的关系如下:

$$A = KC$$

式中 K ——吸收系数

只有当入射光是单色光，上式才能成立。由于原子吸收光的频率范围很窄（0.01nm 以下），只有锐线光源才能满足要求。

在原子吸收光谱分析中，由于存在多种谱线变宽的因素，例如自然变宽、多普勒（热）变宽、同位素效应、罗兰兹（压力）变宽、场变宽、自吸和自蚀变宽等，引起了发射线扣吸收线变宽，尤以发射线变宽影响最大。谱线变宽能引起校正曲线弯曲，灵敏度下降。

减小校正曲线弯曲的几点措施：

- (1) 选择性能好的空心阴极灯，减少发射线变宽。
- (2) 灯电流不要过高，减少自吸变宽。
- (3) 分析元素的浓度不要过高。
- (4) 对准发射光，使其从吸收层中央穿过。
- (5) 工作时间不要过长，避免光电倍增管和灯过热。。
- (6) 助燃气体压力不要过高，可减小压力变宽。

2 原子化过程

原子吸收光谱法采用的原子化方法主要有火焰法、石墨炉法和氢化物发生法。

2.1 火焰原子化

其过程如图 1 所示。在这过程中，大致分为两个主要阶段：(1) 从溶液雾化至蒸发为分子蒸气的过程。主要依赖于雾化器的性能、雾滴大小、溶液性质、火焰温度和溶液的浓度等。

(2) 从分子蒸气至解离成基态原子的过程。主要依赖于被测物形成分子键能，同时还与火焰的温度及气份相关。分子的离解能越低，对离解越有利，就原子吸收光谱分析而言，解高能小于 3.5eV 的分子，容易被解离，当大于 5eV 时，解离就比较困难。

图 1

2.2 石墨炉原子化

样品置于石墨管内，用大电流通过石墨管，产生 3000℃ 以下的高温，使样品蒸发和原子化。为了阻止石墨管在高温氧化，在石墨管内、外部用惰性气体保护。石墨炉加温阶段一般可分为：

(1) 干燥。此阶段是将溶剂蒸发掉，加热的温度控制在溶剂的沸点左右，但应避免暴沸和发生溅射，否则会严重影响分析精度和灵敏度。

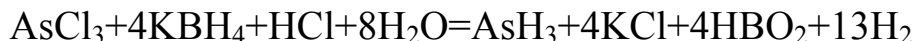
(2) 灰化。这是比较重要的加热阶段。其目的是在保证被测元素没有明显损失的前提下，将样品加热到尽可能高的温度，破坏或蒸发掉基体，减少原子化阶段可能遇到的元素间干扰，以及光散射或分子吸收引起的背景吸收，同时使被测元素变为氧化物或其他类型物。

(3) 原子化。在高温下，把被测元素的氧化物或其它类型物热解和还原（主要的）成自

由原子蒸气。

2, 3 氢化物发生法

在酸性介质中，以硼氢化钾（ KBH_4 ）作为还原剂，使锗、锡、铅、砷、铋、秘、硒和锑还原生成共价分子型氢化物的气体，然后将这种气体引入火焰或加热的石英管中，进行原子化。



3 火焰

3. 1 火焰的种类

原子吸收光谱分析中常用的火焰有：空气—乙炔、空气—煤气（丙烷）和一氧化二氮—乙炔等火焰。

(1) 空气—乙炔。这是最常用的火焰。此焰温度高（ 2300°C ），乙炔在燃烧过程中产生的半分解物 C^* 、 CO^* 、 CH^* 等活性基因，构成强还原气氛，特别是富燃火焰，具有较好的原子化能力。

(2) 空气—煤气（丙烷）。此焰燃烧速度慢、安全、温度较低（ $1840\sim 1925^\circ\text{C}$ ），火焰稳定透明。火焰背景低，适用于易离解和干扰较少的元素，但化学干扰多。

(3) 一氧化二氮—乙炔。由于在一氧化二氮中，含氧量比空气高，所以这种火焰有更高的温度（约 3000°C ）。在富燃火焰中，除了产生半分解物 C^* 、 CO^* 、 CH^* 外，还有更强还原性的成分 CN^* 及 NH^* 等，这些成分能更有效地抢夺金属氧化物中氧，从而达到原子化的目的。这就是为什么空气乙炔火焰不能测定的硅、铝、钛、铌等特别难离解的元素，在一氧化二氮—乙炔火焰中就能测定的原因。

本书除特指外均属空气—乙炔火焰。

3. 2 火焰的类型

(1) 化学计量火焰。又称中性火焰，这种火焰的燃气及助燃气，基本上是按照它们之间的化学反应式提供的。对空气—乙炔火焰，空气与乙炔之比约为 4: 1。火焰是蓝色透明的，具有温度高，干扰少，背景发射低的特点。火焰中半分解产物比贫燃火焰高，但还原气氛不突出，对火焰中不特别易形成单氧化物的元素，除碱金属外，采用化学计量火焰进行分析为好。

(2) 贫焰火焰。当燃气与助燃气之比小于化学反应所需量时，就产生贫燃火焰。其空气与乙炔之比为 4: 1 至 6: 1。火焰清晰，呈淡蓝色。由于大量冷的助燃气带走火焰中的热量，所以温度较低。由于燃烧充分，火焰中半分解产物少，还原性气氛低，不利于较难离解元素的原子化，不能用于易生成单氧化物元素的分析。但温度低对易离解元素的测定有利。

(3) 富燃火焰。燃气与助燃气之比大于化学反应量时，就产生富燃火焰。空气与乙炔之比为 4: 1. 2~二. 5 或更大，由于燃烧不充分，半分解物浓度大，具有较强的还原气氛。温度略低于化学计量火焰，中间薄层区域比较大，对易形成单氧化物难离解元素的测定有利，但火焰发射和火焰吸收及背景较强，干扰较多，不如化学计量火焰稳定。

3. 3 火焰结构

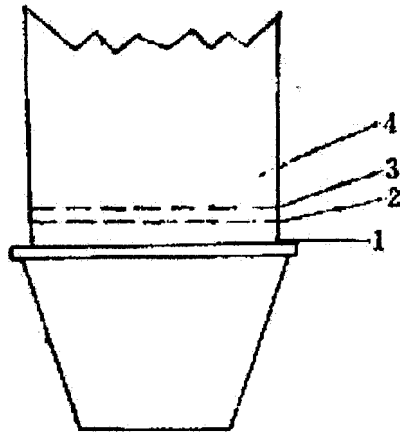


图2 火焰结构

1—预热区；2—第一反应区；3—中间薄层区；4—第二反应区

空气—乙炔火焰结构如图2所示。正常的火焰是由预热区、第一反应区、中间薄层区和第二反应区组成。

(1) 预热区又称干燥区。其特点是燃烧不完全，温度不高，试液在此区被干燥，呈固态微粒。

(2) 第一反应区又称蒸发区。它是一条清晰的蓝色光带。其特点是燃烧不充分，半分解产物多，温度未达到最高点。干燥的固态微粒在此区被熔化，蒸发或升华。这一区域很少作为吸收区，但对易原子化，干扰少的碱金属可进行测定。

(3) 中间薄层区又称原子化区。其特点是燃烧完全，温度高，被蒸发的化合物在此区被原子化。此层是火焰原子吸收光谱法的主要应用区。

(4) 第二反应区。燃烧完全，温度逐渐下降，被离解的基态原子开始重新形成化合物。因此这一区域不能用于实际原子吸收光谱分析。

进行原子吸收光谱分析时，燃烧器高度的选择，也就是火焰区域的选择。

4 仪器装置

原子吸收分光光度计主要由四部分组成：光源、原子化器、光学系统和检测系统。图3为火焰原子吸收分光光度计示意图。

4.1 光源

原子吸收分光光度计的光源主要有空心阴极灯和无极放电灯两种。

(1) 空心阴极灯。这种灯是目前最普遍应用的光源，是由一个钨棒阳极和一个内含有待测元素的金属或合金的空心圆柱形阴极组成的。两极密封于充有低压惰性气体(氖或氩)带有窗口的玻璃管中。接通电源后，在空心阴极上发生辉光放电而辐射出阴极所含元素的共振线。见图3

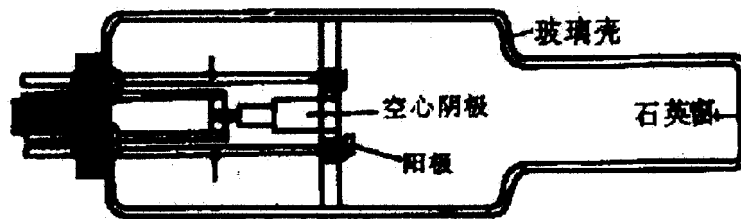


图3 空心阴极灯结构

(2) 无极放电灯。这种灯是把被测元素的金属粉末与碘(或溴)一起装入一根

小的石英管中，封入 267~667Pa 压力的氮气。将石英管放于 2450MHz 微波发生器的微波谐振腔中进行激发。这种灯发射的原子谱线强，谱线宽度窄，测定的灵敏度高，是原子吸收光谱法中较为突出的光源。

优良的光源应具有下列的性能：

- 1) 使用寿命长，一般要求达到 5000mA · h。
- 2) 发射的共振线强度高。
- 3) 共振线宽度窄。
- 4) 背景强度低，不超过特征线的 1%。
- 5) 稳定性好，预热 30min 后，在 30min 内，漂移应小于 1%。

4. 2 原子化器

4. 2. 1 火焰原子化器

它是由雾化器、雾室和燃烧头组成的，能把试样变为原子蒸气的装置。它对测定的灵敏度和精度有重大的影响。

(1) 雾化器。雾化器能使试液变为细小的雾滴，并使其与气体混合成为气溶胶。要求其有适当的提开量（一般为 4~7mL / min），高雾化率（10~30%）和耐腐蚀，喷出的雾滴小、均匀、稳定。

(2) 雾室。又称预混合室，它要求有一个充分混合的环境，能使较大的液滴得到沉降，里面的压力变化要平滑、稳定，不产生气体旋转噪声，排水畅通，记忆效应小，耐腐蚀。

(3) 燃烧头。它是根据混合气体的燃烧速度设计成的，因此不同的混合气体有不同的燃烧头。它应是稳定的、再现性好的火焰，有防止回火的保护装置，抗腐蚀，受热不变形，在水平和垂直万向能准确、重复地调节位置。一般以钛或钛钢制品为好。

4. 2. 2 石墨炉

目前，应用最普遍的是 Massmann 型石墨炉。这种石墨炉的结构如图 4 所示。

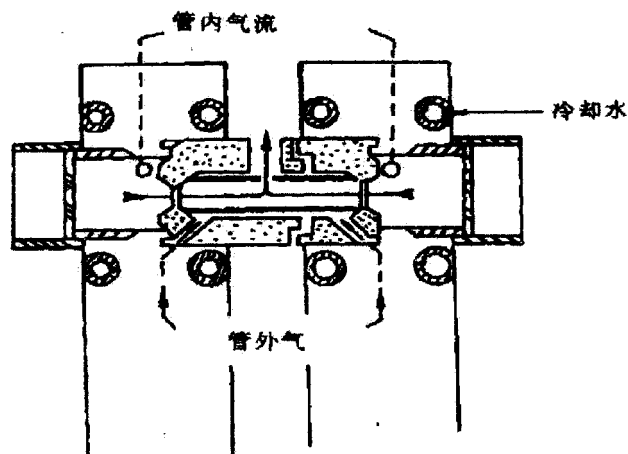


图 4 石墨炉结构图

石墨炉的核心部件是一个长约 50mm、外径为 8~9mm、内径为 5~6mm 的石墨管，管壁中间部位有一个用于注入试样溶液的直径为 1~2mm 的小孔。石墨管两端安装在连接电源的石墨锥体上。为了防止石墨管在高温下燃烧，其外侧设置了一个惰性气氛保护罩，保护罩内有惰性气体流过。这一路保护气称为外气。另有一路惰性气体从石墨管两端进入其中，从中间的小孔逸出。这一路气流称为内气或载气。炉体两端装有石英窗，光束透过石英窗从石墨管内通过。炉体的最外层是一个水冷套，以降低电接点的温度和炉体的热辐射。

4. 3 光学系统

(1)单光束系统。具有结构简单，价格低，能量高等特点，但不能消除光源波动所引起的基线漂移。使用时要使光源预热 30min 并在测量过程中注意校正零点，补偿基线漂移(见图 5a)。

(2) 双光束系统。此系统把光源发射的光分为两束，一束不通过原子化器而直接照射在检测器上，称为参比光束，另一束通过原子化器后再到检测器上，称为样品光束。最后显示出的是两路光信号的差，它可克服光源波动所引起的基线漂移，因此，此系统不需要预热光源，但光能损失大，仪器价格高。(见图 5b)

(3) 单色仪。这种仪器采用光栅将非分析线成分从光源发射出来的光中分离出去。

4. 4 检测系统

元素灯发出的光谱线被待测元素的基态原子吸收后，经单色仪分选出特征的光谱线，送入光电倍增管中，将光信号转变为电信号，此信号经前置放大和交流放大后，进入解调器进行同步检波，得到一个和输入信号成正比的直流信号。再把直流信号进行对数转换、标尺扩展，最后用读数器读数或记录。

4. 5 原子吸收分光光度计的类型

目前国内绝大多数商品原子吸收分光光度计都是单道型仪器。这种类型的仪器只有一个单色器和一个检测器，工作时只使用一支空心阴极灯。使用连续光源校正背景的仪器，连续光源用氘灯。单道仪器不能同时测定两种或两种以上的元素。单道仪器有单光束型和双光束型两种，它们的原理如图 5 所示。

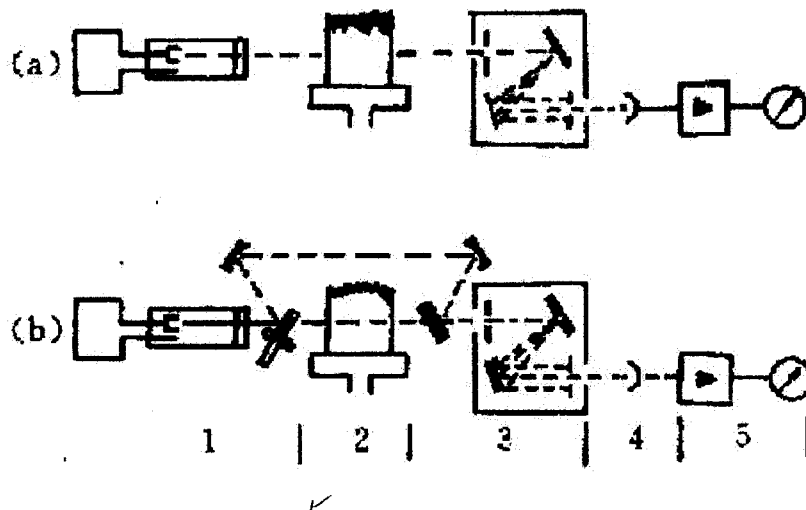


图 5 原子吸收光谱仪

(a) 单道单光束

(b) 单道双光束

1—光源；2—火焰；3—分光器；4—检测器；5—放大及显示系统

5 干扰及消除

原子吸收光谱分析的干扰通常有 5 种类型：化学干扰、物理干扰、电高干扰、光谱干扰及背景干扰等。

(1) 化学干扰。化学干扰是原子吸收光谱分析中经常遇到的。产生化学干扰的主要原因是被测元素形成稳定或难溶的化合物不能完全离解出来所致。它又分为阳离子干扰和阴离子干扰。在阳离子干扰中，有根大一部分是属于被测元素与干扰离子形成的难熔混晶体，如铝、钛、硅对碱土金属的干扰；硼、铍、铬、铁、铝、硅、钛、铀、钒、钨和稀土元素等，易与被测元素形成不易挥发的混合氧化物，使吸收降低；也有增大吸收（增感效应）的，如锰、铁、钴、镍对铝、镍、铬的影响。阴离子的干扰更为复杂，不同的阴离子与被测元素形成不同熔点、沸点的化合物而影响其原子化，如磷酸根和硫酸根会抑制碱土金属的吸收。其

影响的次序为：



消除化学干扰最常用的方法：

1) 利用温度效应和火焰气氛。如在空气—乙炔火焰中测定钙时， PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 对其有明显的干扰，但在—氧化二氮—乙炔火焰中可以消除。测定铬时，用富燃的空气—乙炔火焰可得到较高的灵敏度；在—氧化二氮—乙炔火焰的红羽毛区，干扰现象就大大地减少。

2) 加入释放剂。释放剂是指能与干扰元素形成更稳定或更难挥发的化合物而释放被测元素的试剂。如加入锅盐或湖盐，可以消除 PO_4^{3-} 铝对钙、镁的干扰。

3) 加入保护络合剂。保护络合剂与被测元素或干扰元素形成稳定的络合物。如加入EDTA可以防止 PO_4^{3-} 对钙的干扰。8-羟基喹啉与铝形成络合物，可消除铝对镁的干扰。加入F⁻防止铝对铍的干扰。

4) 加入助熔剂。氯化铵对很多元素有提高灵敏度的作用，当有足够的氯化铵存在时，可以大大提高铬的灵敏度。

5) 改变溶液的性质或雾化器的性能。在高氯酸溶液中，铬、铝的灵敏度较高，在氨性溶液中，银、铜、镍等有较高的灵敏度。使用有机溶液喷雾，不仅改变化合物的键型，而且改变火焰的气氛，有利于消除干扰，提高灵敏度。使用性能好的雾化器，雾滴更小，熔融蒸发加快，可降低干扰。

6) 预先分离干扰物。如采用有机溶剂萃取、离子交换、共沉淀等方法预先分离干扰物。

7) 采用标准加入法。此法不但能补偿化学干扰，也能补偿物理干扰。但不能补偿背景吸收和光谱干扰。

(2) 物理干扰。当溶液的物理性质（粘度、表面张力等）发生变化时，吸入溶液的速度和雾化率也发生变化，因而影响吸收的强度。为了克服物理干扰，采用稀释试液或在标准溶液中加入与试液相同的基体的办法或采用标准加入法。

(3) 电离干扰。当火焰温度足够高时，中性原子失去电子而变成带正电的离子，使火焰中的中性原子数目逐渐减小，导致测定灵敏度的降低，工作曲线向吸光度坐标方向弯曲。这种现象存在于碱金属和碱土金属等电离势较低的元素。为了消除电离干扰，一方面适当控制火焰的温度（采用富燃火焰），另一方面在标准溶液和样品溶液中加入大量容易电离的元素，如钾、钠、铷、铯，以抑制被测元素的电离。

(4) 光谱干扰。它是由于光源、样品或仪器使某些不需要的辐射光被检测器测量所引起的。它能使灵敏度降低，工作曲线弯曲，也会引起测定结果偏高等。一般采用较窄的光谱通带、提高光源的发射强度、选择其他的分析线，预先分离干扰物等方法去消除。

(5) 背景干扰。这里所指的背景干扰主要是背景吸收。它包括光散射、分子吸收和火焰吸收。可采用邻近非吸收线或邻近低灵敏度的吸收线（与分析线相差在10nm内）、连续光源（如氘灯、碘钨灯）、塞曼效应和自吸等方式进行校正。火焰吸收可用调零的方法进行校正。

6 仪器工作条件的选择

(1) 分析线。一个元素若有多条分析线，通常采用最灵敏线，但也要根据样品中被测元素的含量来选择。例如测定钴时，为了得到最高灵敏度，应使用240.7nm谱线，但要得到较高精度，而且钴的含量较高时，最好使用较强的352.7nm谱线。也要考虑干扰问题。如测定铊时，为了消除钾、钠的电离干扰，可用798.4nm代替780.0nm。测定铅时，为了克服短波区域的背景吸收和噪声，不使用217.0nm灵敏线而用283.3nm谱线。

(2) 光谱通带。它是指单色仪出口狭缝包含波长的范围。 $\Delta\lambda = D \cdot S$ ， $\Delta\lambda$ 为通带，D为线色散率倒数，S为出口狭缝宽度。

选择的原则：在能将邻近分析线的其他谱线分开的情况下，应尽可能采用较宽的通带，可提高信噪比，对测定有利。对于有复杂谱线的元素来说，如铁、钴、镍等，要求选择较窄的通带，否则会带来光谱干扰、灵敏度下降、工作曲线弯曲。

(3) 灯电流。在保证仪器的稳定前提下，采用较低的电流，可提高测定灵敏度和延长灯的使用寿命。对大多数元素而言，应采用额定电流的 40%~60%。

(4) 对光。在调节燃烧头时，使其缝口正好在光束的中央，升高或降低燃烧器，使光束正好在缝口上方。点燃火焰，吸入一个标准溶液，对燃烧器再进行调节，直到获得最大吸收。

(5) 火焰的分类选择。吸入一个标准溶液，固定助燃气的流量，逐步改变燃气的流量，使得到最大的吸收值和稳定的火焰，也要有利于减少干扰。

(6) 燃烧器高度。选择燃烧器高度也就是选择火焰的区域。首先从灵敏度和稳定性来考虑选择适宜的高度；遇到干扰时，再改变其高度以设法避免干扰。若干扰仍然存在，应考虑采用其他消除干扰的方法。

7 测量方式

7.11 作曲线法

这是原子吸收光谱法最常用的方法。此法最根据被测元素的灵敏度及其在样品中的含量来配制标准溶液系列，测出标准系列的吸光度，绘制出吸光度与浓度关系的工作曲线。测得样品溶液的吸光度后，在工作曲线上可查出样品溶液中被测元素的浓度。

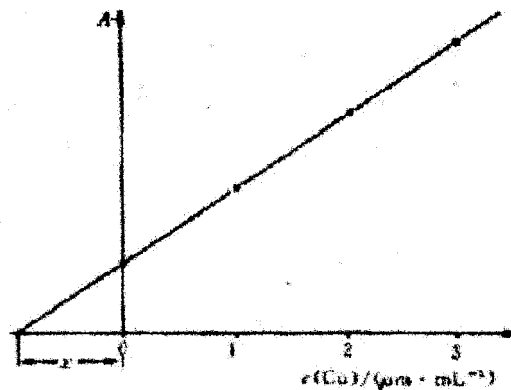


图 6 标准加入法的校正曲线

7.2 标准加入法。

标准加入法也称标准增量法、直线外推法。当样品中基体不明或基体浓度很高、变化大，很难配制相类似的标准溶液时，使用标准加入法较好。这种方法是将不同量的标准溶液分别加入数份等体积的试样溶液之中，其中一份试样溶液不加标准，均稀释至相同体积后测定（并制备一个样品空白）。以测定溶液中外加标准物质的浓度为横坐标，以吸光度为纵坐标对应作图，然后将直线延长使之与浓度轴相交，交点对应的浓度值即为试样溶液中待测元素的浓度。标准加入法的曲线如图 6 所示。图中 C_x 即为测定溶液中被测元素的浓度。

采用标准加入法测定时，也可通过计算求出测定溶液中被测元素的浓度 C_x 。

$$C_x = C_1 + (A_x \cdot (C_2 - C_1)) / (A_2 - A_1)$$

式中： C_1 、 C_2 分别为测定溶液中外加标准物质的浓度； A_1 、 A_2 分别为 C_1 、 C_2 溶液的测定值； C_x 为试样溶液的浓度； A_x 为试样溶液的测定值。

为了正确地运用这种方法，在使用标准加入法时必须注意以下几点。

互) 标准加入法只能在吸光度与浓度成直线的范围内使用。

2) 为了减小测量误差必须具有足够的标准点, 通常需用四份溶液, 至少三份。

3) 标准加入法的曲线斜率应适当, 添加标准溶液的浓度最好为C、2C、3C, 尽可能使 A_0 值与 A_1-A_0 值接近, A_1 值在0.1~0.2之间。

4) 标准加入法不能消除背景吸收的影响。有背景吸收时应运用背景扣除技术加以校正。

5) 标准加入法不能消除光谱干扰和与浓度有关的化学干扰。

7.3 内插法

此法可以提高对高含量测定的准确度。这种方法只需两个标准点即可, 这两个标准点的浓度与试样溶液的浓度应该十分接近, 其中一个高于试样溶液浓度, 另一个低于试样溶液的浓度, 以使试样的测量值位于两个标准点测量值之间。采用紧密内插法可按下式计算分析结果。

$$C_X = C_1 + (C_2 - C_1) / (A_2 - A_1) * (A_X - A_1)$$

式中: C_1 、 C_2 、 C_X 分别为标准溶液1、标准溶液2和试样溶液的浓度; A_1 、 A_2 、 A_X 分别为标准溶液1、标准溶液2和试样溶液的测量值。

这种校准方法的前提是标准曲线必须是直线。这种方法的优点是简便快速, 能获得更好的测定精密密度。如果使用与试样组分一致的标准样品制备标准溶液, 还可以抵消试样组分的干扰。

8 鉴定仪器的几项指标

8.1 波长的准确性和重现性

实际调出的波长与理论波长允许相差不大于 $\pm 0.5\text{nm}$, 重复测量波长的误差应优于 0.3nm 。

8.2 基线稳定性

是指仪器在一定时间内基线漂移的情况。选择好波长 $\text{Cu}324.7\text{nm}$ 和通带 0.2nm , 把灯预热 30min , 在不点燃火焰的情况下进行测量记录, 要求吸光度漂移在 30min 不能超 0.005abs , 双光束仪器 0.004abs , 使用过的仪器为 0.006abs , 点燃火焰并吸入蒸馏水, 在 10min 内不超过 0.006abs , 使用过的仪器为 0.008abs 。

8.3 边缘能量

用绝的 852.1nm 谱线、砷的 193.7nm 谱线, 采用实际使用的光谱通带记录谱线的强度。在 10min 内, 瞬时噪声的吸光度小于 $0.03A$, 在上述两条谱线的 $\pm 1.3\text{abs}$ 内, 杂散光能量小于 2% 。

8.4 特征浓度(在水溶液中)

能产生 1% 吸收(吸光度为 0.0044)所需元素的质量浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$), 称做该元素的特征浓度。在绘制的工作曲线上, 在吸光度 0.1 附近查得相当于吸光度改变量 $\Delta A=0.10$ 的质量浓度改变量 $\Delta \rho$ ($\mu\text{g}/\text{ml}$), 然后按下式计算特征浓度:

$$\rho_k = \Delta \rho * 0.0044 / \Delta A$$

8.5 检出限

能以适当的置信度, 测出被测元素的最小浓度(或质量浓度)或最小量。选取一份标准溶液, 浓度 C 约等于资料所给出该元素检出限的5倍或10倍, 在扩展10倍条件下, 连续测定11次, 求得吸光度平均值为 A , 标准偏差为 S , 按下式计算检出限(x_{DL}):

$$x_{DL} = 3sC/A(\mu\text{g}/\text{ml})$$

8.6 工仪器实际分辨率

在光谱通常为 0.2nm 时，能清楚分开锰三线（279.5、279.8、280.1nm），279.5 与 279.8 之间的波谷透过率小于或等于 279.5nm 的发射强度的 40%。237.9 的背景透过率小于或等于 10%。其实际分辨率为 0.2nm。能分开汞的 265.2、265.37、265.51nm 的谱线组，实际分辨率为 0.1nm。能分开汞的 365.0、365.5、366.3nm 的谱线组，实际的分辨率为 0.7nm。

*参考国家计量鉴定规程 JJG694-90 和行业标准 JB7T6780-95

9 原子吸收分光光度计的使用与维护

9.1 实验室环境

安装原子吸收分光光度计的实验室应远离剧烈的振动源和强烈的电磁辐射源。室内温度应保持 10~35℃ 之间，并保证室温不在短时间内发生大幅度变化。室内相对湿度应小于 85%。实验室墙壁应防潮、防尘处理。采用石墨炉法进行痕量分析时，室内以正压送风。实验室不能同时用作化学处理间。

安放仪器的工作台应坚固稳定，能长期承重不变形。为防振防腐，台面上应铺设橡皮板或塑胶板。为防止有害气体在室内扩散，应在原子化器上方位置安装局部强制排风罩。排风罩下四尺寸一般为 350*300mm，其下口距仪器顶面以 300~400mm 为宜。风机的排风量不宜过大，否则会引起火焰飘动，影响测定的稳定性；风量过小，排风效果不好。

实验室内应具备 220V 电源。使用石墨炉时应具备 380V 电源。如果电网电压波动较大，应另行配备稳压器。使用石墨炉时，室内应具备上、下水设施。用自来水作石墨炉冷却水时，水压不应低于 0.1Mpa。火焰法使用的乙炔、液化石油气等燃气钢瓶应放在距离两米以外，出入方便的其它房间内。

9.2 性能测试

仪器技术性能的好坏直接影响分析结果的可靠性。无论是新购置的仪器还是经过长期使用的仪器，都必须进行全面的性能测试，并做出综合评价。测试的主要项目有波长指示值误差、波长指示值重复性、分辨率、基线稳定性、边缘能量、火焰法测定及石墨炉法测定的检出限、背景校正能力以及绝缘电阻等。各种技术项目的指标和检测方法可参照国家技术监督局颁布的原子吸收分光光度计检定规程（JJG694—90），或用厂商商定的标准验收。

9.3 使用与维护面

对一台从未使用过的仪器，在动手操作之前，必须认真阅读仪器使用说明书，详细了解和熟练掌握仪器各部件的功能，严格按照仪器说明书给出的方法操作。在使用仪器的过程中，最重要的是注意安全，避免发生人身、设备事故。使用火焰法测定时排放废液管必须有水封装置，要特别注意防止回火，特别注意点火和熄火时的操作顺序。点火时一定要先打开助燃气，然后再开燃气；熄火时必须先关闭燃气，待火熄灭后再关助燃气。新安装的仪器和长时间未用的仪器，千万不要忘记在点火之前检查气路是否有泄露现象，使用石墨炉时，要特别注意先接通冷却水和氩气、确认冷却水和氩气正常后再开始工作。仪器的日常维护保养是不容忽视的。这不仅关系到仪器的使用寿命，还关系到仪器的技术性能，有时甚至直接影响分析数据的质量。仪器的日常维护与保养是分析人员必须承担的职责。这项工作，归纳起来大体上有如下几个方面：

- 1) 应保持空心阴极灯灯窗清洁，不小心被沾污时，可用酒精棉擦拭。空心阴极灯用完冷却后放好。
- 2) 定期检查供气路是否漏气。检查时可在可疑处涂一些肥皂水，看是否有气泡产生，千万不能用明火检查漏气。
- 3) 在空气压缩机的送气管道上，应安装气水分离器，经常排放气水分离器中集存的冷凝水。冷凝水进入仪器管道会引起喷雾不稳定，进入雾化器会直接影

响测定结果。

- 4) 经常保持雾室内清洁、排液通畅。测定结束后应继续喷水 5~10min, 将存残的试样溶液冲洗出去。
- 5) 燃烧器缝口积存盐类, 会使火焰分叉, 影响测定结果。遇到这种情况应熄灭, 用滤纸插入缝口擦拭, 也可以用刀片插入缝口刮除, 必要时也可用水冲洗
- 6) 测定溶液应经过过滤或彻底澄清, 防止堵塞雾化器。金属雾化器的进样毛细管堵塞时, 可用软细金属丝疏通。对于玻璃雾化器的进样毛细管堵塞, 小心拆卸下来用水或稀酸清洗。
- 7) 不要用手触摸外光路的透镜。当透镜有灰尘时, 可以用洗耳球吹去, 必要时可用镜头纸擦净。
- 8) 单色器内的光栅和反射镜多为表面有镀层的器件, 受潮容易霉变, 故应保持单色器的密封和干燥。不要轻易打开单色器。当确认单色器发生故障时, 应请专业人员处理。
- 9) 长期使用的仪器, 因内部积尘太多有时会导致电路故障; 必要时, 可用洗耳球吹控或用毛刷刷净。处理积尘时务必切断电源。
- 10) 长期不使用的仪器应保持其干燥, 潮湿季节应定期通电。

9. 4 紧急情况处理

工作中如遇突然停电, 应迅速熄灭火焰。用石墨炉分析, 应迅速关断电源。然后将仪器的各部分恢复到停机状态, 待恢复供电后再重新后在重新启用。

进行石墨炉分析时, 如遇突然停水, 应迅速停止石墨炉工作, 以免烧坏石墨炉。

进行火焰法测定时, 万一发生回火, 千万不要慌张, 首先要迅速关闭燃气和助燃气, 切断仪器的电源。如果回火引燃了供气管道和其它易燃物品, 应立即用二氧化碳灭火器灭火。发生回火后, 一定要查明回火原因, 排除引起回火的故障。在未查明回火原因之前, 不要轻易再次点火。在重新点火之前, 切记检查水封是否有效, 雾室防爆膜是否完好。

10 国内外原子吸收光谱仪介绍

国内外的主要原子吸收光谱仪厂家, 其生产的主要原子吸收光谱仪及其性能和特点如下表所示:

表 1 国内外 AAS 仪厂家及其生产的 AAS 仪一览表

厂商(公司)	仪器型号	仪器性能及特点
美国 PERKIN-EIMER 公司	AA 800	双光束、全自动、FAAS/HGA 并联。自动转换, HGA 采用 TTC 技术, 纵向交变 Zeeman 效应背景校正。无偏振镜, 直流电横向加热, FAAS 用 D ₂ 灯背景校正 8 灯灯架, 可预热 8 支灯, 可配 FIAS 并能与固体采样装置联用。
美国瓦里安公司 (VARIAN)	Spectr AA220FS	全自动、双光束、4 灯灯架、快速序列操作模式, D ₂ 灯校正背景、翅片式燃烧器, 可配 Hg/MHS、SIPS 在线系统, 一台 PC 机可同时控制 FAAS/HGA 操作。
	Spectr AA220Z	Zeeman 校正背景仪 4 个灯位, 其他同 AA220。
美国热电公司 (THERMO ELEMEN)	SOLAAR S 型 S ₂ 、S ₄)	全自动、6 灯座、仪器小巧紧凑、配 GFTV 石墨炉可内视系统、Vp90、F190MHS 系统, STAT 等装置。
	SOLAAR M _Q Ze	属 SOLAARM 系列 AAS 仪一种改良型。ZeemanHGA、HGA/MHS 为一体双原子化器, D ₂ 灯、Zeeman 双背景校正。
美国利曼-徕伯斯公司 (LEEMAN-LABS)	PUISAR A30	装 30 个灯灯架, RF 脉冲灯电流控制, 一次快速同时测定 30 种元素, 原子化采用 Atomosource 氩 (Ar) 离子溅射器系统、带 6 个 Ar 气喷嘴。可测定 C、P、S 等非金属元素及固体样。亦可测液体样, 一个单元素程序约需 2s, 全程自动化适于金属分析、无光谱、背景及基体影响。
	Hydra AA	冷原子吸收、全自动测 Hg 仪、双光速、低压 Hg 灯光源连续流动分析, 最低检出限 <1μg/L 循环清洗系统具有高 Hg 保护功能, 避免污染影响。

厂商(公司)	仪器型号	仪器性能及特点
德国耶拿公司 (Analytik Jena, AJ)	AAS Vario-6	FAAS/HGA 旋转快速转换,Hg/MHS 联用,单/双光束互 换。6 灯位,氘 HCL 校正背景, HGA 横向加热, STC、 ETR 技术控制温度, 全程自动操作。
	ZEEnit -60	单光束构型具有双光束稳定性, 双极横向磁场, 校正模 式为二。①2-磁场②3-磁场, 配固体样品进样器, 可直接 测定固体样品, HydrEA 技术将 MHS/HGA 直接联用, 其 他同(-6)型。
日本岛津制作所 (SHIMADZU)	AA-6800	全自动、双原子化系统 FAAS/HGA 自动切换, HGA 双 光束基线, 双重背景校正、(D ₂ 灯, S-H 法)配 ASC6100、 ASK6100、FAAS/HGA 并联, 单光束, 8 个灯位。
日本日立公司 (HITACHI) 香 港天美公司代理	Z-5000	双光束、FAAS/HGA、直流偏振 Zeeman 校正背景, 全 自动 8 灯位, FAAS/HGA 串联、采用 3D 光路, 灯垂直放 置。Z5300 火焰型, Z5700HGA 专用型。
澳大利亚 GBC 公司, 香港照生 公司代理	AA932	双光束、FAAS 配 HGA, 配 6 阴极多元素灯, D ₂ 灯背 景校正。
	Avanta- Σ型	HGA 仪有石墨炉内视系统。
	Wtra-Z	HGA 仪、Zeeman 背景校正, 其他同 Avanta-Σ型。
Agilent 公司安捷 伦(美国)中国 上海公司代理	4510	单光束、FAAS、HGA 仪、全自动、D ₂ 灯背景校正。
美国 BUCK 公司 中国威格拉斯公 司代理	2101220	单光束 FAAS/HGA 仪、D ₂ 灯背景校正。
北京瑞利公司 (原北二光)	WFX-110	单光束、FAAS/HGA 仪双背景校正系统(D ₂ 灯, S-H 法)6 灯灯架、Air/富氧火焰可测部分高温元素, HGA 电 源采用 FUZZY-DID 控温操作系统。自动化, 可配 FMHS, WF-8 在线富集装置含 FAES 功能。
	-120	同 110, 不含富氧火焰。
	-130	同 120, 不含 FAES 功能。
北京海光公司 北京地质研究所	GGX-6/698	准双光束、5 灯灯架、全自动、Zeeman 背景校正, 可配 FMHS 系统及 PC 机中文软件, 698 型优于-6 型。
	GGX-9	单光束、FAAS/FAES(不配 HGA), D ₂ 灯校正背景, 微机控制操作, 配 FMHS。

厂商(公司)	仪器型号	仪器性能及特点
北京普析通用公司	TAS-986	双光束、FAAS/HGA 一体化, 自动换; FAAS 双背景校正 (D ₂ 灯, S-H 法) 8 灯灯架、5 档光谱通带自动切换, HGA 采用横向加热, 可配 FMHS 装置, AAwin 控制软件。
北京拓普公司	AA2620	单光束、FAAS、D ₂ 灯背景校正, 4 灯灯架自动转换, 微机控制操作, 结构简单, 可配 FMHS 装置。
东西电子研究所 (三雄公司)	AA7003	全自动、FAAS/HGA 固定同一平台 (并联) 6 灯灯架, 配 HG-01 型 FMHS 系统及 As-01HGA 自动进样器, PC 机控制操作全程, D ₂ 灯背景校正, 配 Air/N ₂ O 切换装置。
北京瀚时制作所	CAAM-2001	单光束、FAAS/FAES, HCL- D ₂ 灯背景校正, FAES 设置低温/高温火焰, 多柱型燃烧器可作火焰屏蔽测低 Na、可以作分子吸收 IR/UV 光度计用, 配 FMHS 装置。
沈阳仪通公司 (原沈分厂)	WYX-9004	FAAS 仪、HCL- D ₂ 背景校正, 单片机/PC 机可互换操作, 配 HGA 装置 (半自动)。
上海天美公司	AA6000	单光束 FAAS 仪、D ₂ 灯校正背景, 2 灯灯架, 全自动, 燃烧器采用助燃气 (Air) 强制冷却平衡方式 (非翅片型燃烧头)
上海精密科学仪器公司	AA370-MC	FAAS, 单光束, 全自动, 内置微机翅片型燃烧器 (带散热片)、D ₂ 灯背景校正, 配 FAES、HGA、FMHS 等装置、4 灯灯架。
	AA361-CRT	同 AA370MC 由 PC 机控制操作。