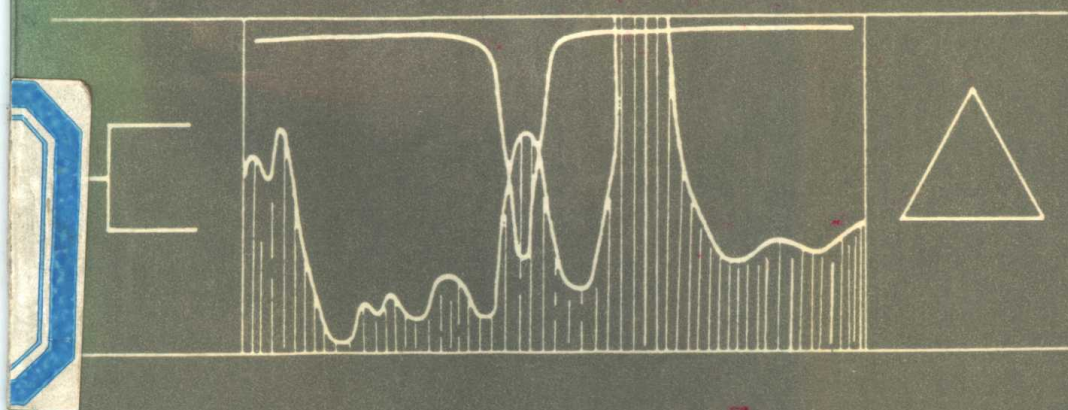


原子吸收分析 中的背景吸收及其校正

杨 啸 涛 等著



北 京 大 学 出 版 社

原子吸收分析中的背景 吸收及其校正

杨啸涛 何₄

彭润

江苏工业学院图书馆
藏书章

北京大学出版社

内 容 简 介

本书是一本通俗性专题读物。论述了原子吸收分光光度分析中背景吸收的来源、特点和各种背景校正方法，并对这些方法进行了全面的评价。全书共分七章，引用了二百余篇文献，并介绍了作者的许多有关实验。

本书可供从事光谱分析的工人、科技人员以及高等院校的师生参考。

原子吸收光谱分析中的背景及其校正

杨 啸 涛 等 编著

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京妙峰山印刷厂印刷

光谱学与光谱分析编辑部 发行

(北京海淀区魏公村学院南路76号)

*

787×1092毫米 32开本8印张184千字

1989年1月第一版 1989年1月第一次印刷

ISBN7-301-00816-3/O ·147

定价：4元

编著者的话

背景吸收在原子吸收分析中只是许多干扰的一种，然而它很重要。随着石墨炉原子吸收分析在各领域内的广泛应用，对背景吸收干扰的报导和研究越来越多。由于有关背景吸收的定义并不十分明确，各文献在论述背景吸收和背景校正问题时存在很多不一致的提法和相互矛盾的观点。为了澄清某些概念，作者在多年研究工作的基础上，结合国内外有关的重要文献，由杨啸涛执笔编写了本书，试图作一全面的评述。

本书总结了背景吸收的起源和特征，介绍了各种背景校正方法以及它们各自的特点和缺陷。总结归纳了各种背景校正装置的分析灵敏度，检出限及光谱干扰等数据，发表了一些新的实验数据，并根据这些数据提出了一些新的观点，供大家参考和讨论。在编写本书的过程中，作者还针对一些文献的观点进行了评论。鉴于作者水平有限，很可能有不妥之处，恳切希望读者给予批评指正。

在本书的编写整理过程中得到了陈耀惠，马怡载等同志的指正和热情支持，在此谨致谢意。

一九八八年九月

目 录

1.	原子吸收中的背景吸收干扰	
1.1	什么是背景吸收干扰	(4)
1.2	分子吸收	(7)
1.3	光散射	(25)
1.4	背景吸收的其它特征	(29)
2..	石墨炉原子吸收分析中降低和消除 背景吸收干扰的各种方法	
2.1	选择蒸发	(39)
2.2	化学处理	(46)
2.3	萃取技术	(56)
3.	原子吸收分析中的各种背景校正方法	
3.1	非共振线法背景校正	(62)
3.2	连续光源背景校正	(65)
3.2.1	连续光源背景校正系统的构造及原理	(65)
3.2.2	背景校正光源及其供电系统	(70)
3.2.2.1	氘灯的光电特性	(70)
3.2.2.2	氘灯电源	(72)
3.3	塞曼效应背景校正	(74)
3.3.1	塞曼效应及其用于原子吸收的历史	(75)
3.3.2	塞曼背景校正的各种方案和商品塞曼原子 吸收分光光度计的原理.....	(82)
3.3.2.1	横向恒定磁场置于光源的塞曼原子吸收	

光谱仪.....	(84)
3.3.2.2 横向恒定磁场置于原子化器的塞曼原子 吸收光谱仪.....	(85)
3.3.2.3 横向交变磁场置于原子化器的塞曼原子 吸收光谱仪.....	(87)
3.4 空心阴极灯强脉冲自吸收法背景校正.....	(89)
3.5 连续光源——阶梯光栅单色器——波长调制 背景校正.....	(95)
4. 背景校正系统的光谱特性	
4.1 交替测量时间差引起的误差.....	(105)
4.2 样品蒸气在原子化器内分布的影响.....	(114)
4.3 光子噪声对背景校正的限制.....	(119)
4.4 检测电路对背景校正性能的影响.....	(124)
5. 背景校正性能的检测方法及其评价	
5.1 各种背景校正性能的测量方法.....	(133)
5.1.1 静态法.....	(133)
5.1.2 一定静态背景条件下测量原子吸收信号	(136)
5.1.3 动态模拟背景法.....	(138)
5.1.4 实际样品的分析.....	(141)
5.2 描述有关背景校正性能的参数.....	(144)
5.2.1 背景校正残余量.....	(144)
5.2.2 背景校正倍数.....	(145)
5.2.3 背景校正精度.....	(147)
5.2.4 背景校正能力.....	(147)

6.	背景校正中的光谱线重迭干扰	
6.1	结构背景及共存物对连续光源的吸收	(150)
6.2	共存元素的光谱线重迭干扰	(170)
6.2.1	原子吸收中的光谱线重迭干扰	(170)
6.2.2	塞曼原子吸收中的光谱线重迭干扰	(175)
6.2.3	光谱线重迭干扰的评价	(187)
7.	各种背景校正方法的分析特性	
7.1	灵敏度	(195)
7.1.1	塞曼原子吸收的灵敏度	(195)
7.1.2	S—H方法的分析灵敏度	(215)
7.2	校正曲线	(218)
7.2.1	塞曼原子吸收的校正曲线	(218)
7.2.2	S—H方法的校正曲线	(230)
7.3	各种背景校正装置中的信噪比特性	(232)
7.4	结束语	(239)

1. 原子吸收中的背景吸收干扰

原子吸收光谱分析中的背景吸收干扰几乎是每一分析工作者不能避免的问题。分析微量成分时，如果不对高浓度基体成分的背景吸收加以校正必然造成很大的误差。石墨炉原子吸收分析的广泛应用，进一步促使了背景校正技术的发展。因为石墨炉法灵敏度高，测定时基体成分与待测成分量的比例较火焰大许多倍。密集原子蒸气总是伴随着同样密集共存基体的蒸发物，背景吸收相当严重。尽管有许多减少和消除背景吸收干扰的样品处理方法，然而为了简化分析手续提高分析效率、避免和防止在微量分析时样品处理造成污染的危险，还是希望将样品直接原子化。因而，背景校正必不可少。随着商品仪器的发展，能否完善地校正背景已被认为是衡量一台原子吸收分光光度计性能的重要标志。商品仪器也因为背景校正器的改进而变得五花八门，令人眼花缭乱，许多新的背景校正方法应运而生。目前，在商品仪器中已有氘灯连续光源背景校正、塞曼效应背景校正和空心阴极灯强脉冲自吸背景校正等方法，其中塞曼背景校正还有多种形式。

曾有文献报导过，用火焰原子吸收测定烟草、苹果、树叶等植物材料时，必须使用背景校正。使用氘灯背景校正法和空心阴极灯强脉冲自吸法（S—H法）校正背景都能得到满意的效果（见表1.1），其结果与标样的确定值相当一致。如果在消化过的样品溶液中加入500至2500mg/L铁，镉的测

表 1.1 植物叶中测定铅和镉的结果

植物类型	Cd含量(mg/kg)			Pb含量(mg/kg)		
	无背景校正	D ₂ 法	S-H法	无背景校正	D ₂ 法	S-H法
烟 叶	3.7	3.2	3.1	8.2	4.5	4.3
苹果树叶	0.40	0.25	0.25	13.8	12.8	13.9
苹果树叶	1.2	1.0	0.9	23.1	20.4	20.7
葡萄藤	0.5	0.3	0.2	19.0	16.0	15.7
生 菜	1.5	1.1	1.1	8.8	6.4	6.2
野 草	0.30	0.24	0.22	3.0	3.6	4.3

量结果便发生了变化。没有背景校正时得到了很高的吸光度，氘灯法则得到比原来还低的结果，只有S—H法得到了正确的测定值。这说明铁分子产生了很高的背景吸收，因此必须使用背景校正。而在氘灯背景校正装置中铁原子吸收了氘灯辐射的连续光谱。在镉 $228.8\text{nm} \pm 0.5\text{nm}$ 的光谱范围内存在若干条铁的共振线，其中最重要的是 228.72nm ，因此氘灯观察到的吸光度比这个光谱通带范围内的实际背景吸光度大。

同样的情况出现在河床土壤和海底土壤的测量中（见表1.2）。如果样品仅经过消化处理，则所含高浓度铁盐影响镉和铝火焰原子吸收的测定结果。不用背景校正始终会得到最高的数值，氘灯法得到最低值，而S—H方法得到一个中间值。如果样品消化后经过 0.43M 的 HNO_3 萃取，对于铅，所有的测量方法将得到较为一致的数据。这是因为 0.43M 的 HNO_3 不可能从土壤中萃取很多的铁，萃取分离铁消除了对

表 1.2 含高浓度铁盐的土壤样品中铅、镉的火焰原子吸收测定

土 壤	Fe (g/kg)	Cd mg/kg		Pb mg/kg	
		无背景校正	S-H	无背景校正	S-H
样品	形态	预处理	D ₂	D ₂	S-H
OMC-2	河床土	消 化	1.87	0.52	0.74
OMC-202	河床土	消 化	1.97	0.36	0.64
OMC-203	河床土	消 化	1.32	0.14	0.34
OMC-204	海底粘土	消 化	1.40	0.47	0.68
OMC-205	海底粘土	消 化	1.27	<0.02	0.28
OMC-2	河床土	萃 取	0.50	0.50	0.50
OMC-202	河床土	萃 取	0.63	0.52	0.58
OMC-203	河床土	萃 取	0.49	0.36	0.32
OMC-204	海底粘土	萃 取	0.95	0.63	0.62
OMC-205	海底粘土	萃 取	0.35	0.32	0.29
				33.5	27.7
				46.0	34.4
				29.0	20.4
				66.4	58.7
				30.6	21.60
				18.3	18.0
				23.8	23.0
				15.8	15.0
				56.3	54.0
				18.80	19.50
					31.2
					39.3
					23.8
					62.4
					24.4
					18.2
					23.5
					15.4
					54.50
					18.50

测定的影响。对于镉，不使用背景校正测定值仍然较高，而氘灯法和S—H法则得到完全相同的结果。这表明测定过程中仍有一定的背景吸收，但铁228.72nm共振线对氘灯产生的吸收已经可以忽略。表1.2中铁的数据是用248.3nm共振线测定的。

用火焰原子吸收测定儿童头发中锌目前甚为流行。在原子吸收测定中铁对锌会产生光谱干扰，而只要在处理样品过程中不产生污染，头发中的微量铁并不足以对测定产生影响。但在实际测定中似乎仍需要背景校正，而使用塞曼背景校正则使测定结果偏低，其原因至今尚未搞清。

以上例子说明，即使在火焰原子吸收中，测定植物、人体、土壤等材料的铅、锌、镉等元素时通常也都存在背景吸收，需要进行背景校正。有时背景吸收的性质还十分复杂，使用不同原理的背景校正装置不一定能得到相同的结果，甚至还可能因此而造成分析误差。由此可见，研究背景吸收的特点，正确地了解和掌握各种背景校正方法的原理，特性和局限性对分析工作是十分重要的。

1.1 什么是背景吸收干扰

许多作者对背景吸收做过研究。然而，较完整的评述并不多见。文献〔1〕在总结了文献〔2〕〔3〕〔4〕以及其它诸文献的基础上发表了较全面的看法。

一般认为，背景吸收干扰是属于光谱干扰的一种特殊形式。文献〔5〕认为，光谱干扰就是“由于待测物质的信号与光干扰信号分离不完全而产生的干扰”。在火焰原子吸收（或火焰荧光光谱）中，光谱干扰的主要类型有：伴生组分

的分子或原子谱线重迭而引起的吸收或荧光辐射；伴生组分的热发射通过单色器或以散射光形式被光检测器检测到的信号；伴生组分所形成的非挥发性颗粒对光源辐射的散射；伴生组分对空白溶液背景或火焰散射的间接影响；在单色器光谱通带内对光源发射伴生谱线的吸收或荧光作用。

然而，在该文献中对“背景”一词未能给出明确的定义。

在众多的原子吸收文献中，对背景吸收的说法并不一致，主要有如下三种：

一种观点认为，背景吸收(Background)顾名思义应该是一种非选择性吸收。在原子吸收分光光度计所使用的光谱通带中，其吸光度不随波长而变化，即在所用的光谱通带内，背景吸收是“平坦”的。然而，在实践中，人们早已发现许多伴生物产生的背景吸收具有“结构”，即在所使用的光谱通带内，背景吸收系数随波长而明显变化，这被称为“结构背景”。

另一种看法认为^[1]，原子吸收中的背景吸收干扰是：检测器测得的待测物特征吸收以外的一切吸收信号。它包括：各种分子的吸收（共存组分中的分子，以及待测元素原子及其它共存物组成的分子）和光散射，并且还包括了共存元素的光谱线重迭干扰以及基体原子对单色器通带内非待测元素特征辐射的吸收（连续辐射谱和光源的其它辐射）。

上述观点是将背景吸收干扰仅仅作为区别于待测元素吸收信号的一切其它吸收信号。待测物吸收信号总是迭加在背景吸收干扰信号之上，这种干扰多表现为正干扰。只是在用氘灯进行背景校正的情况下（此时校正了的原子吸收是总的原子吸收减去背景吸收），光谱通带范围内邻近线对氘灯产生的

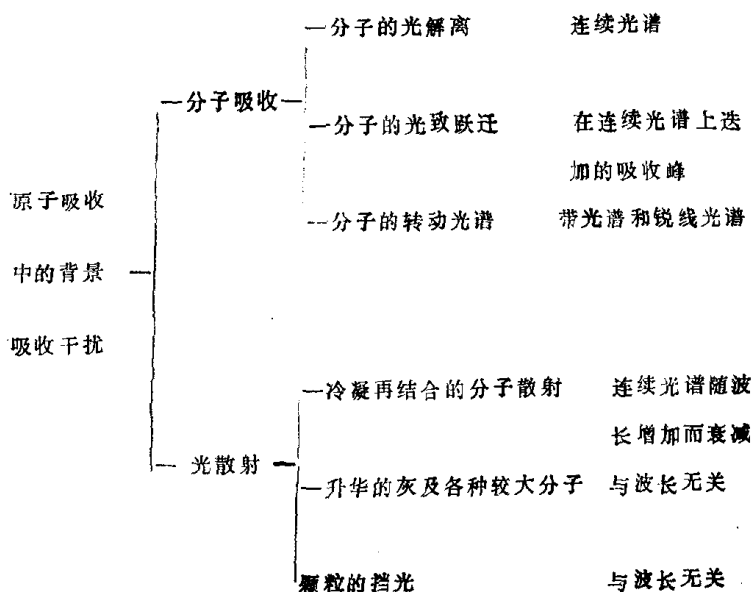
吸收干扰信号是一个负干扰。

用这种观点研究背景吸收干扰，可以不考虑产生干扰的物质是分子、其它原子、离子甚至是电子；产生干扰的原因是光解离光谱、分子振动光谱、转动光谱还是电子光谱；也可以不考虑干扰的频幅特性是连续的还是锐线的，是与波长有关的还是独立于波长的……。只要它们是非待测元素原子对光源的吸收，均可作为背景吸收干扰加以研究。

采用这种观点的另一优点是：在研究背景校正系统时，可以不去涉及光谱干扰一词，并可能统一地考察系统的背景校正性能，因为光谱线的重迭干扰只是光谱干扰之一，也可作为背景吸收干扰的一个特例。倘若一个系统不能校正光谱线的重迭干扰，也就不能有效地校正其它物种所造成的具有结构的背景吸收，这就不能称之为完善的背景校正系统。

虽然也有文献把邻近线干扰和光谱线重迭干扰称为线背景^[6]，把光谱通带内共存元素的邻近线对连续光源的吸收称为结构背景^[43]，但是把其它原子热激发产生的光谱干扰统称为背景吸收干扰似乎显得牵强附会，因为光谱线重迭干扰很早就已经定义得十分严格，而且这样一种定义的推广使得背景吸收干扰与光谱干扰的范围难以区别。

文献^[7]在研究光谱干扰时，把伴生物分子谱带与待测元素共振线重迭产生的吸收和未挥发颗粒对辐射光的散射合并起来称为非特征衰减、背景衰减或背景吸收。作者认为，虽然两种效应性质完全不同，但是实际上很难将两者区别开，它们在测量中产生的效果完全一致，都使光源辐射衰减而产生偏高的错误结果，而且消除它们影响的方法也相同。根据这种定义可以把背景吸收干扰分为以下类型：



1.2 分子吸收

分子吸收主要是原子化器中气态分子物种在未被热解离时吸收光源辐射的光量子而产生光解离的过程。

文献〔8〕对各种火焰中的分子背景吸收光谱进行了总结、观察和测量。空气-乙炔火焰中各种分子的分子吸收光谱带见表1.3。作者发现,分子吸收光谱的强度分布和发射光谱、荧光光谱的形状几乎完全一致。一些分子吸收光谱中包括着分子的激发光谱。某种分子是否产生吸收主要视其是否在火焰中解离,以及该火焰温度下的解离度。当然受火焰中还原气氛的影响。在较低温度火焰中测定易原子化的元素时若共存物能生成氧化物、氢氧化物、氰化物等难分解化合物,最可能出现分子吸收。一般来说采用高温火焰能减少某

表 1.3 空气-乙炔火焰中的分子吸收光谱

分子吸收带		吸收波长范 围(nm)	最大吸收 波长 (nm)	分子吸收带		吸收波长范 围(nm)	最大吸收 波长 (nm)
Li	LiCl	190.0—270.0	226.0	Sr	SrO或SrOH	590.0—660.0	625.0
	LiBr	190.0—310.0	190.0			200.0—400.0	200.0
	LiI	190.0—350.0	250.0	SrOH	620.0—700.0	670.0	
			190.0	BaO或BaOH	200.0—350.0	200.0	
	LiOH	190.0—340.0	225.0	LaO或LaOH	200.0—430.0	200.0	
		200.0	Ce	CeO ₂	200.0—400.0		
		260.0	Ti	TiO ₂	200.0—400.0		
Na	NaCl	190.0—300.0	236.0	V	VO ₂	200.0—400.0	250.0
	NaBr	190.0—350.0	190.0				300.0
	NaI	200.0—380.0	250.0	Cr	CrO	200.0—400.0	219.0
			220.0				297.5
	NaOH	200.0—400.0	234.0				
		332.0					

K	KCl	190.0—285.0	243.0	Mo	MoO?	200.0—380.0	208.0
	KBr	200.0—320.0	210.0	W		200.0—400.0	220.0
	KI	190.0—380.0	19.00	Mn	MnOH	200.0—400.0	
			240.0	Fe		200.0—400.0	
	KOH	200.0—400.0	200.0	Co		200.0—400.0	
			329.0	Ni		200.0—400.0	
Rb	RbCl	190.0—295.0	190.0	Pt		200.0—350.0	205.0
			250.0	Au		200.0—400.0	
	RbBr		215.0	Al	AlO?	200.0—430.0	241.0
			190.0		GaCl		
	RbI	190.0—380.0	245.0	Ga	GaO	200.0—300.0	240.0

续表

分子吸收带	吸收波长范围(nm)	最大吸收波长(nm)	分子吸收带	吸收波长范围(nm)	最大吸收波长(nm)
Cs	CsCl	190.0—285.0	In	InCl InO	200.0—340.0 267.0
	CsBr	190.0—330.0	C	C ₂	
			Si	?	200.0—400.0 225.0
	CsI	190.0—380.0	Sn	SnO	200.0—380.0 322.0
			N	NO	190.0—230.0 214.9
Be	BeO或BeOH	190.0—400.0	P	PO	200.0—390.0 246.3
Mg	MgOH	200.0—400.0	S	SO ₂	180.0—350.0 207.0
Ca	CaO或CaOH	200.0—400.0		?	200.0—400.0
	CaOH	540.0—600.0	Tl		200.0—250.0 216.0