

原子吸收分析中背景的校正

孙宏伟

(北京普析通用仪器有限责任公司 北京 100083)

5.7 背景校正^[1-2]

前几节介绍了原子吸收光谱分析中经常遇到的各种干扰,虽然通过样品预处理,加化学改进剂等方法可减小背景干扰的影响,但随着分析领域和分析对象的不断扩大,特别是石墨炉原子化器的广泛应用,测定痕量、超痕量元素时背景校正已必不可少。

当今常用的校正背景技术有连续光源法(氘灯法),塞曼效应法和自吸收法。其他还有非吸收线法(或称双线法)等,因应用很有限,本书不作论述。

背景干扰是由分子吸收和光散射所产生的分布在共振吸收线附近的连续光谱。背景校正技术的原理是利用样品光束测量分析原子吸收及背景吸收(干扰吸收),利用参考光束(或称背景光束)测量背景吸收及部分共振吸收,As为样品光束测得的吸光度,Ar为参考光束测得的吸光度,则:

$$As = Asa + Asb$$

$$Ar = Ara + Arb$$

式中下标 a、b 分别表示分析原子吸收及背景吸收,经背景校正后的测量吸光度为

$$A = As - Ar$$

$$= (Asa + Asb) - (Ara + Arb)$$

$$= (Asa - Ara) + (Asb - Arb)$$

(5-13)

从式(5-13)可以看出,要真实的反映样品的分析原子吸收,参比光束测得的分析原子吸收 Ara 应尽可能的小,参比光束测得的背景吸收应尽可能的与样品光束测得的背景吸收相等。可以以此衡量背景校正技术的

性能。图 5.15 是北京普析通用公司的 TAS-986 原子吸收光谱仪,利用氘灯法校正背景测定对虾中 Pb 的吸光度—时间图谱。图中 AA+BG 是空心阴极灯测得的分析原子与背景的总吸收曲线即 As, BG 为氘灯测得的背景吸收曲线即 Ar, AA 为分析原子吸收 As-Ar 即 A。从 AA 的曲线上可以看出背景吸收被很好的扣除,只在 51-52 秒之间有分析原子的最大吸收。没有背景校正时,背景干扰直接影响测试,以致无法准确定量。

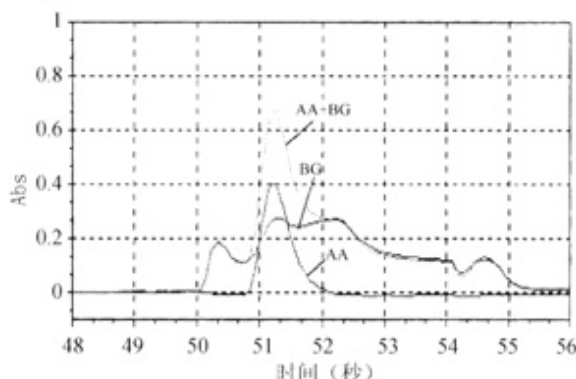


图 5.15 对虾中 Pb 的测量

理想的背景校正技术应满足:样品光束与参考光束在原子化器中完全重合;参考光束的波长与样品的分析线波长严格相等;测量样品信号及参考信号的时间同时。实际的背景校正技术与理想情况或多或少都存在差异。

5.7.1 氘灯校正背景

氘灯背景校正装置是现代原子吸收光谱仪配置最多的连续光源背景校正装置。氘灯校正背景的工作波段为 180~400nm,波长

大于 400nm 处氙灯的能量很低, 不易实现能量平衡, 可能产生测定误差, 使用时应注意这一点。

在氙灯背景校正方式中, 被测元素的元

素灯的辐射作为样品光束, 测量总的吸收信号 (分析原子吸收与背景吸收之和), 氙灯的辐射作为参考光束, 用以测量背景吸收。其基本原理如图 5.16 所示。

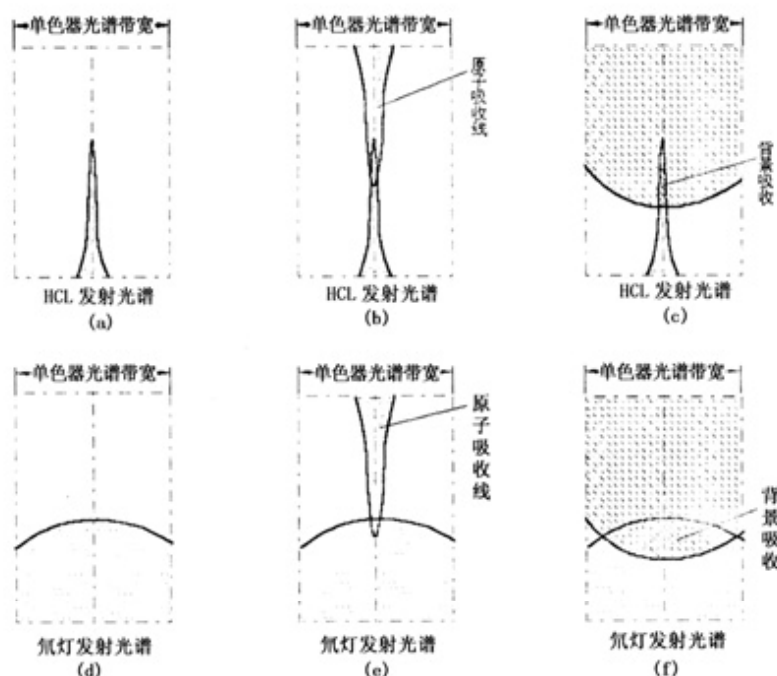


图 5.16 连续光源背景校正原理

图中 (a)、(b)、(c) 为被测元素的元素灯发射光谱, 作为样品光束测量分析原子吸收及背景吸收的情况, (d)、(e)、(f) 为氙灯的连续光谱作为参考光束测量分析原子吸收及背景吸收的情况。

背景是连续光谱的宽带吸收, 它对元素灯的锐线辐射和连续光源辐射具有相同的吸收 (图中 c、f)。即:

$$A_{sb} = A_{rb}$$

而分析原子吸收是锐线吸收, 对元素灯的吸收为 A_{sa} (图中 b), 对参考光的连续辐射吸收则为:

$$A_{ra} = 2.4 \frac{\Delta\lambda}{W} \cdot A_{sa} \quad (5-14)$$

式中 $\Delta\lambda$ 是以波长为单位分析线的罗伦兹半宽度, W 为单色器光谱带宽。

经校正后的吸光度为 (参见 5-13 式):

$$A = A_{sa} + A_{sb} - A_{ra} - A_{rb} = A_{sa}(1 - 2.4 \frac{\Delta\lambda}{W}) \quad (5-15)$$

式 5-15 中, $\Delta\lambda$ 一般为 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ nm}$, W 为 $0.2 \sim 2.0 \text{ nm}$, 这样 $2.4 \frac{\Delta\lambda}{W}$ 为 $0.001 \sim 0.1$ 之间, 即校正后的吸光度与未经校正的吸光度相差不大, 而校正吸光度与背景吸收无关, 因此实现了背景校正。

氙灯校正背景主要优点是对灵敏度的影响较小, 从式 (5-15) 得 $A_{ra} = 0.001 \sim 0.1 A_{sa}$, 即校正后的吸光度降低 $0.1\% \sim 10\%$, 这比塞曼法和自吸法都小。但由于两个光源不易准确聚光于原子化器的同一部位, 两种灯的光斑大小也存在差异, 故影响背景校正效果, 容易出现校正不足或校正过度的现象。

5.7.2 塞曼效应背景校正

在数千至数万高斯的磁场作用于光源时,光源的发射谱线分裂为不同波长的几个成分,如果磁场作用于原子化器中的原子蒸气时,原子的吸收谱线也产生光谱分裂,这种现象称为塞曼效应。利用塞曼效应的不同成分,作为样品光及参考光分别测试 As 及 Ar 可实现校正背景。

根据塞曼效应施加于光源或原子化器,磁场调制方式以及观察塞曼效应的方向不同,可有多种塞曼效应背景校正装置,但不

是所有的塞曼效应都可用来校正背景,表(5-13)列出了塞曼效应应用于原子吸收背景校正的原理与特点。

目前,商品化仪器大部分是将塞曼效应施加于原子化器,应用较多的有横向恒定磁场塞曼效应、横向交变磁场塞曼效应及纵向交变磁场塞曼效应。其中,纵向交变磁场塞曼效应效果最好,它无需偏振器,能量损失最小,在磁场足够大时不影响检出限等指标。图 5.17 所示为交变磁场背景校正原理示意图。

表 5-13 塞曼效应 AAS 的原理与特点

磁场位置	磁场调制方式	观察方向	塞曼分裂特点	背景校正原理	特 点
灯	恒定	纵向	发射线分裂成园偏振光 σ^\pm 成分,没有 π 成分	光源辐射由于没有 π 成分,不能用于背景校正	
		横向	发射线分裂成线偏振光 σ^\pm 成分和 π 成分	使用旋转偏振器产生不同偏振成分的共振辐射。在共振辐射的 P_\perp 时测量吸收线的 π 成分与背景吸收;在共振辐射的 P_\parallel 时吸收线的 π 成分偏振特性与共振辐射的共振特性不同 吸收共振辐射, σ^\pm 成分与共振辐射的波长不同 吸收共振辐射,此时测量背景吸收。	1. 只测量吸收线的 π 成分,灵敏度有损失 2. π 成分分裂以及 π 和 σ^\pm 间严重重叠时,灵敏度有损失 3. 4. 使用偏振器,能量有损失 5. 旋转偏振器时光学系统有影响
	交变	纵向	B=0 时发射线不分裂,有磁场时分裂成园偏振光 σ^\pm 成分	B=0 时共振辐射不分裂,测量总吸收;最大磁场时发射线分裂为 σ^\pm 成分,测量背景吸收。	需特殊光源,没有商品化仪器
		横向	B=0 时发射线不分裂,有磁场时分裂成线偏振光 σ^\pm 成分和 π 成分	使用固定偏振器滤除光源的 P_\parallel 成分。 B=0 时光源的 P_\perp 成分测量总吸收;最大磁场时偏振器滤除发射线的 π 成分,用 σ^\pm 成分测量背景吸收。	1. 使用偏振器,能量有损失 2. 需特殊小光源 3. 光源稳定性差
原子	恒定	纵向	吸收线分裂成园偏振光 σ^\pm 成分	吸收线没有 π 成分,不能用于背景校正	

磁场位置	磁场调制方式	观察方向	塞曼分裂特点	背景校正原理	特点
化器		横向	吸收线分裂成线偏振光 σ^\pm 成分和 π 成分	使用旋转偏振器产生不同偏振成分的共振辐射。在共振辐射的 P_\perp 时测量吸收线的 π 成分与背景吸收；在共振辐射的 P_\parallel 时吸收线的 π 成分偏振特性与共振辐射的共振特性不同于不吸收共振辐射， σ^\pm 成分与共振辐射的波长不同不吸收共振辐射，此时测量背景吸收。	1. 只测量吸收线的 π 成分，灵敏度有损失 2. π 成分分裂以及 π 和 σ^\pm 间严重重叠时，灵敏度有损失 3. 使用偏振器，能量有损失 4. 旋转偏振器对光学系统有影响
		纵向	$B=0$ 时吸收线不分裂，有磁场时吸收线分裂成圆偏振光 σ^\pm 成分	$B=0$ 时吸收线不分裂测量总吸收；最大磁场时吸收线的 σ^\pm 成分不吸收光源的共振辐射，测量背景吸收。	1. 不用偏振器，能量高 2. 磁场足够大时灵敏度不降低
	应变	横向	$B=0$ 时吸收线不分裂，有磁场时吸收线分裂成线偏振光 σ^\pm 和 π 成分	使用固定偏振器滤除光源的 P_\parallel 成分。 $B=0$ 时光源的 P_\perp 成分测量总吸收；最大磁场时吸收线的 π 成分与光源的 P_\perp 激发偏振特性不同不吸收共振辐射， σ^\pm 成分与共振辐射波长不同不吸收共振辐射，此时测量背景吸收。	1. 使用偏振器，能量有损失 2. 固定偏振器对光学系统的影响小 3. 能量降低，噪声增大对检出限有少许影响

交变磁场由电磁铁产生，一般由电源半波整流产生电磁铁控制电流，灯电流与磁场同步，在磁场最大与最小的时候点亮元素灯。在磁场关闭时分析线不产生分裂（图 5.17③），此时测量总吸收信号。磁场导通时，横向塞曼效应：吸收线分裂成 σ^\pm 成分及 π 成分（图 5.17②）。此时，旋转起偏器只允许辐射光的垂直偏振分量通过。由于吸收线的 π 成分为平行偏振分量，不吸收辐射光的垂直偏振分量，而吸收线的 σ^\pm 成分，波长与共振辐射不同，也不吸收光源的辐射，此时只测量背景吸收。纵向塞曼效应：吸收线只分裂成 σ^\pm 成分（图 5.17①）， σ^\pm 成分的波长与共振辐射不同，不吸收光源的辐射，此时只测量背景吸收。由于吸收线没

有 π 成分，也无需偏振器滤除光源的平行偏振分量，因此，纵向塞曼效应有很好的电器及光学性能，对噪声及检出限指标影响很小。

为抵消电流导通后产生的剩磁，“关断”时为电磁铁通一很小的反向电流。

因为背景干扰与原子化器的气氛有直接的关系，这要求测量背景信号与测量分析原子信号的时间严格重合，这一点对石墨炉原子化器尤其重要。为此，厂家采取了各种措施以减小测量误差。首先，采用 LC 振荡电路可提高磁场频率以缩短测量背景信号与分析原子信号之间的时间。另外，采用多项式插值由软件直接计算出分析原子信号测量时的背景信号，也能较好地解决问题。

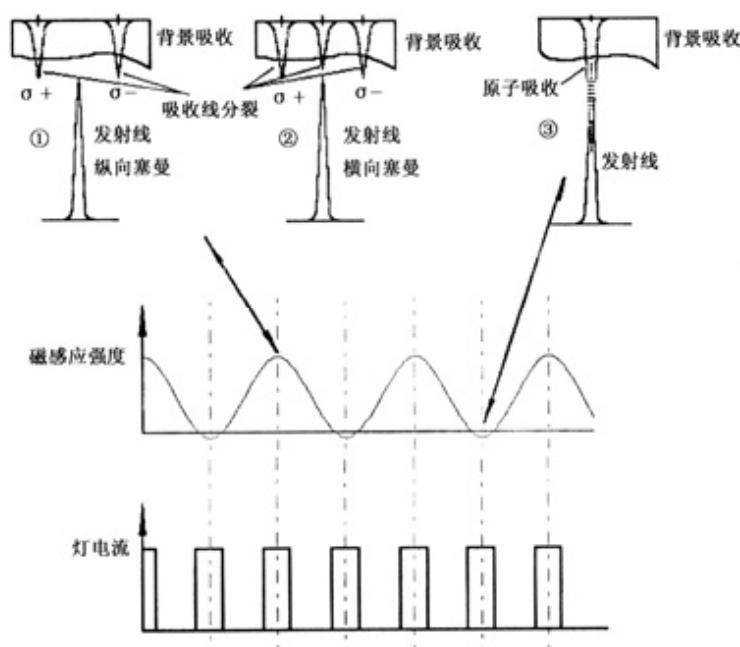


图 5.17 交变磁场背景校正原理

5.7.3 自吸收校正背景

自吸收背景校正方法是利用在大电流时空心阴极灯出现自吸收现象，发射的光谱线变宽，以此测量背景吸收。图 5.18 是空心阴极灯自吸收法校正背景的原理。图中 A 是典型的空心阴极灯电流波形，通常窄脉冲大电流（自吸电流） I_H 与宽脉冲小电流（测量电流） I_L 的比值可设置为 10—30，点灯频率可取 100—200Hz。

空心阴极灯窄脉冲电流 I_H 的光谱发射产生两个峰，图 5.18B 的上部所示。这是因为在大电流的激发下空心阴极里产生大量的原子云，原子间因为碰撞实现能量交换减弱了共振辐射，光谱带变宽，形成双峰。以此光束作为参考光束测量背景吸收及少量的原子吸收（ I_H 电流期间或多或少有部分共振辐射）。图 5.18 C、D 的上部所示参考光测量背景吸收及部分样品吸收的情况。

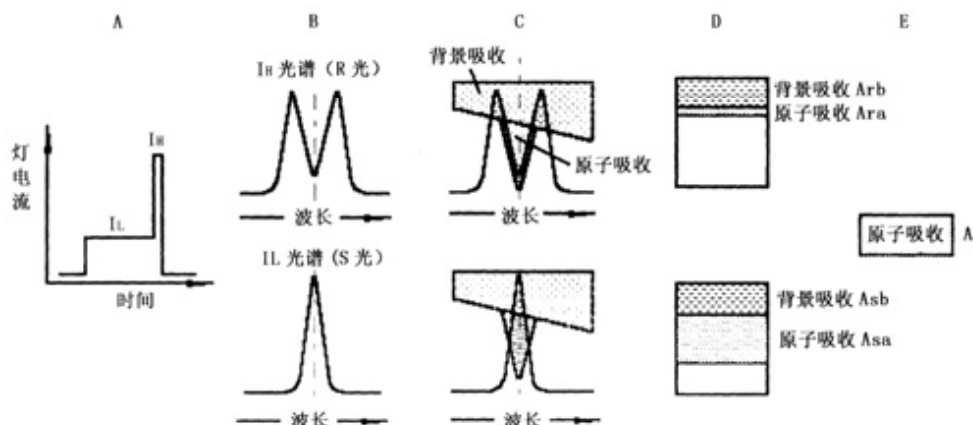


图 5.18 自吸收法背景校正原理

宽脉冲电流 I_L 因为电流较低产生的光谱发射为正常的共振辐射, 以此光束作为样品光束, 测量分析原子及背景的吸收信号, 图 5.18B、C、D 的下部所示。样品光测量信号与参考光测量信号之差即为样品的分析原子吸收。

自吸收背景校正法的测定灵敏度与窄脉冲电流 I_H 的大小有直接的关系, I_H 越大, 自吸越严重测得的 A_{ra} 越小, 对灵敏度的

影响就越小。

一些元素的谱线很容易自吸, 因而对灵敏度影响小, 如: 锌、镉等元素。而另一些元素其空心阴极灯的谱线较难发生自吸, 即使在较大的电流下测得的 A_{ra} 仍较大, 因而经过背景校正后灵敏度损失较大。表 5.14 列出了几种元素自吸法测定灵敏度与无自吸法的比较。

表 5.14 自吸收背景校正法测量的相对灵敏度

元素	分析线/nm	相对灵敏度	元素	分析线/nm	相对灵敏度
Al	309.3	0.28	Pb	217.0	0.87
Sb	217.5	0.70	Mg	285.2	0.55
As	193.7	0.55	Mn	279.5	0.75
Ba	553.5	0.24	Ni	232.0	0.86
Be	234.9	0.62	Pt	266.0	0.42
Cd	228.8	0.92	Sc	196.0	0.51
Ca	422.7	0.35	Sr	460.7	0.29
Cr	357.9	0.55	Ag	328.1	0.85
Co	240.7	0.81	Te	214.3	0.83
Cu	324.7	0.56	Tl	276.8	0.72
Au	242.8	0.58	Sn	224.6	0.48
In	303.9	0.55	V	318.5	0.30
Fe	248.3	0.52	Zn	213.9	0.91

参 考 文 献

- [1] 杨啸涛, 何华焜, 彭润中等, 原子吸收分析中的背景吸收及其校正, 北京: 北京大学出版社, 1989 年; 27
- [2] 杨啸涛等, 现代科学仪器, 2000 年, 增刊, 64

本文摘自邓勃主编“应用原子吸收与原子荧光光谱分析”第五章, P 236. 北京化工出版社, 北京, 2003 年