

原子吸收分光光度计的仪器零和空白置零

牛映斗 李长青

(北京普析通用仪器公司 100081)

任何分光光度计在工作时必然会遇到两个基本操作：第一设置仪器零，它是所有分析仪器的一个参考点，是在仪器正常操作的条件下应严格执行的。例如，在火焰原子吸收分析时，仪器在置零之前必须吸入纯溶剂（通常是纯水）使之达到热平衡，再设置仪器零。第二是使用一个分析空白溶液设置“分析零”，吸入这个空白溶液是为了确定基线分析物的水平，在理想情况下，空白溶液不应含分析物，因而会得到一个零吸收。事实上，空白溶液总是含有一些分析成分而产生一个吸光值，这个吸光值便用于校正后续的分析。

以下以北京普析通用仪器公司生产的 TAS-990, TAS986 及 TAS960 原子吸收分光光度计为例讨论上述两个问题是如何执行的。这三型仪器均为单光束型，具有火焰吸收和无火焰（石墨炉）吸收两种工作方式。仪器电路系统自动测量入射光 (I_0) 和透射光 (I) 强度。并自动计算出二者的比值 I/I_0 后以对数形式显现出样品的吸光值 A 。即

$$A = \log I_0 / I$$

这正是朗伯—比耳定律的数学形式。如果测量时使用半宽度极窄的原子发射线（共振线），并且溶液中分析元素浓度很小，则吸光度值 A 便和该元素的浓度 (C) 成正比：

$$A = KC$$

这是一个线性方程。它告诉我们只要遵循单波长和稀浓度两个限制条件，则比耳定律总是一个线性方程。此外，从比尔定律数学形式中还给出一个重要信息，那就是 A 值仅和 I_0 和 I 的比值有关。而与他们绝对量的大小无关。这个信息启发人们只要随时用一个相当于 I_0 等值的补偿值 I 和 I_0 对比，就会使 $\log I_0 / I = 0$ ！从而开发出仪器的自动校零功能。

1. 仪器零

在 TAS990 系列仪器上，在火焰分析（包括氢化物分析）时，先吸入纯溶剂（通常为水）约 10 分钟使燃烧头达到热平衡，单击“校零”图标，仪器就会在这种理想的无分析成分的条件下以 1s 的积分时间测出“零补偿”值。这个零补偿便会在随后的所有读数中减去，此时屏幕上显示的吸收值为 0.000。在石墨炉分析中，由于一次进样后的加热程序是一个慢过程（通常需要 1min 至数 min），仪器状态较火焰分析更为复杂，所以此时的零补偿是以一个“采样时间”（20ms）积分值作为零补偿的，积分点正好是加热程序上“原子化”命令触发点。此时屏幕上显示的吸收值为 0.000，紧随其后的是原子化。

在常规操作中，我们总是把入射光（ I_0 ）设置在 100% 能量处（在屏幕下方以“峰高”表示），因为 $I_0=100\%$ 意味着 $A=0$ ，就可以不作任何操作进入分析。但能量是会变化的，有时甚至很严重，比如，我们不作任何零补偿，只将 I_0 改变，观察 $3\text{ }\mu\text{g/mL Cu}$ 溶液的吸光值 A 会得到下表数值：

I_0	100	88.6	79.4	69.8	59.0	49.4
A	0.476	0.524	0.570	0.627	0.702	0.769

显然，随着光能量 I_0 的降低，吸光值会越来越大，如果我们在每次 I_0 变化后立即吸入清洁纯水（不混有任何分析成分）并单击“校零”图标后，再测量 $3\text{ }\mu\text{g/mL Cu}$ 溶液的消光值 A 就会得到恒定的消光值 A 。如下表

I_0	100	90.3	80.1	69.1	60.4	49.9
A	0.476	0.477	0.474	0.475	0.474	0.475

这就证明了仪器零补偿的重要性。

2. 空白读数

空白读数是由空白溶液测得的。“空白溶液”解释为“在制备试样溶液相同条件下制备的，含有与试样溶液所用的全部试剂，但不含被测组分的溶液。”（见“邓勃主编分析化学词典”2003 年第一版第 436 页）这就是说空白溶液会产生一个吸光值，不管它来自试剂的物理、化学干扰还是混入的微量分析物。这个空白溶液引起的吸光值会使基线抬高，如果不把它扣除，会在后续的样品读数上加上这个消光值，最终造成过高的分析结果。以下表实测数据予以说明：

序号	测量对象	基线值	显示值	浓度	备注
1	水	0.000	0.000	纯水	补偿=0.000
2	空白	0.076	0.000	0.5	补偿=0.078
3	样 1	0.476	0.396	3.0	校正值=0.476-0.078
4	样 2	0.000	-0.078	纯水	校正值=0.000-0.078
5	空白	0.000	-0.001	纯水	新补偿值=0.078-0.079
6	样 3	0.078	0.078	0.5	校正值=0.078-0.000
7	样 4	0.476	0.475	3.0	校正值=0.476-0.000
8	样 5	0.001	0.001	纯水	校正值=0.000 值的轻微波动

测试溶液分别为，纯水、 $0.5\ \mu\text{g/mL}$ 、 $3.0\ \mu\text{g/mL}$ Cu，火焰法测 Cu。

首先（序 1）以纯水调仪器零，基线值是以纵轴刻度估计的，显示值即为屏幕显示的 Abs 值。此时仪器以能量 100% 置零的，所以补偿值为 0.000。然后（序 2）以 $0.5\ \mu\text{g/mL}$ Cu 溶液代表空白溶液吸入后会看到基线值抬高（约 0.076Abs），此时如果单击“校零”键，则显示值就会以 0.000 表现，也就意味着给这个空白一个 0.076 的补偿值，使显示值成为 0.000Abs。第三步（序 3）以 $3.0\ \mu\text{g/mL}$ Cu 溶液作为样品 1 吸入，基线值约为 0.476Abs，而显示值为 0.396Abs，因为真正的 $3.0\ \mu\text{g/mL}$ Cu 的消光值（0.476Abs）被减去了 0.078Abs。第四步（序 4）此时以纯水作为样品 2 吸入，基线在第三步就回到零点的，但显示值正好为 -0.078，因为此时的校正值为 $0.000 - 0.078$ 。第五步（序 5），以纯水重新校零，则基线值和显示值皆为 0.000Abs，从而建立了一个新的补偿点，新的补偿值 $= 0.078 - 0.079$ 。随后（序 6、7、8）以 $0.5\ \mu\text{g/mL}$ Cu， $3.0\ \mu\text{g/mL}$ Cu 和纯水分别代表样 3，样 4 和样 5 被吸入火焰，就会得到正确的吸光值 0.078、0.475 和 0.001。

3. 结论:

3.1 必须以纯溶剂（通常为纯水）设置仪器零。当这个溶剂被多次吸喷后有可能被分析物污染，被污染的溶剂会带来不为零的吸光值而使仪器零变大。

3.2 基线（仪器零）是会变化的，即仪器入射光强度会变的，但只要随时以纯水溶剂置零的话，就不会引起同一溶液消光值的变化。

3.3 空白溶液是人造的，它并不完全符合校正曲线的溶液组成，因此严格的分析不应以空白溶液置零，而应以校正曲线测出空白溶液的吸光值后从每个样品中减去。当样品溶液不存在干扰物或干扰物引起的误差在可允许的误差水平时，可以应用仪器的自动校零功能以空白溶液置消光值零。