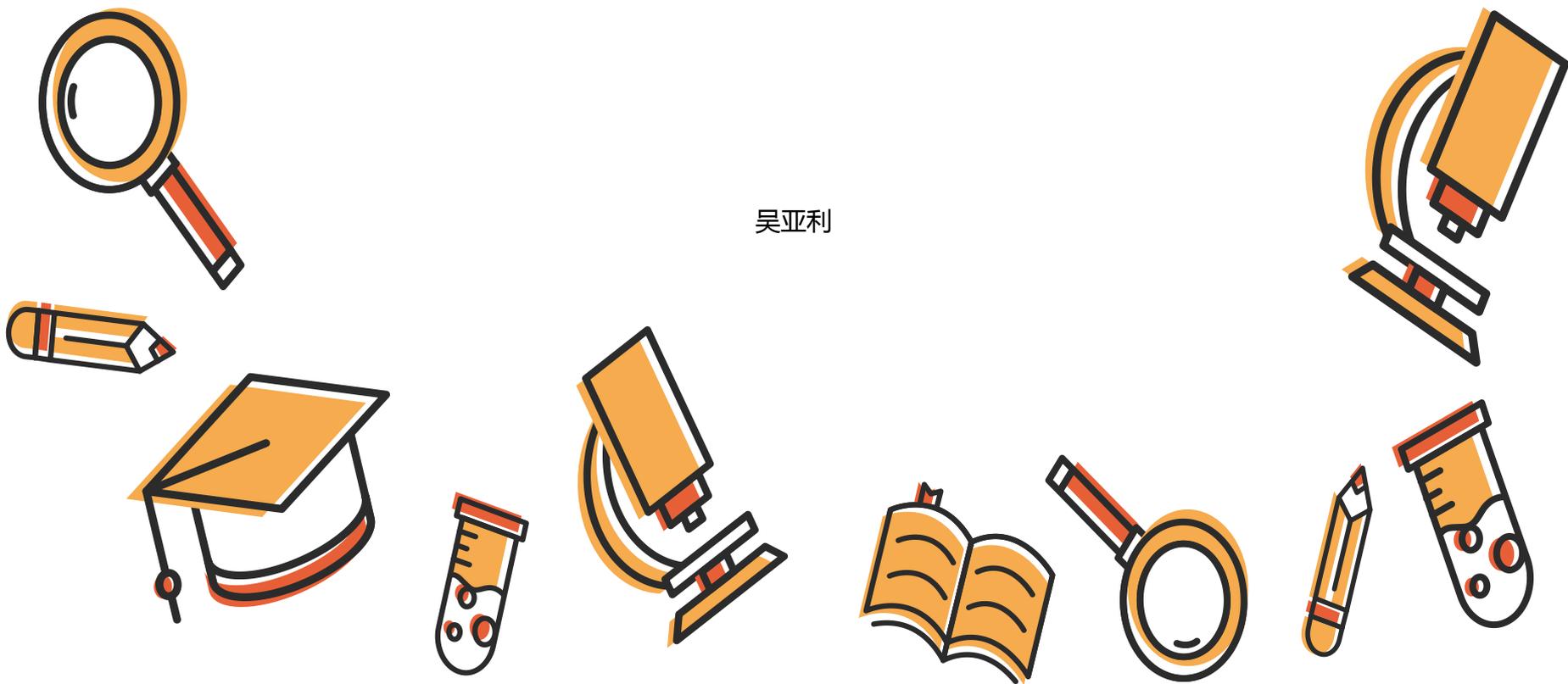


第二章 原子吸收光谱法

吴亚利





2.1 概述



2.2 基本原理



2.3 原子吸收分光光度计



2.4 原子吸收光谱分析实验技术

原子吸收仪器（1）

原子吸收光谱法，是基于被测元素的原子蒸气对共振波长光的吸收作用，进行定量分析的一种方法。这种方法已广泛地用于低含量元素的定量测定，可对70余种金属元素及非金属元素进行定量，其检测限可达 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ ，相对标准偏差约为1%~2%。



原子吸收仪

原子吸收仪器（2）

原子吸收仪



原子吸收仪器 (3)



原子吸收仪器（4）



上分 **AA320**型原子吸收分光光度计

2.1 概述

◆ 定义及其分类

原子吸收光谱法 (atomic absorption spectrometry **AAS**): 又称为原子吸收光谱分析, 简称**原子吸收法**, 是基于自由原子吸收光辐射的一种元素定量分析方法, 即被测元素的基态原子对由光源发出的该原子的**特征性窄频辐射产生共振吸收**, 其吸光度在**一定浓度范围内与蒸汽相中被测元素的基态原子浓度成正比**。

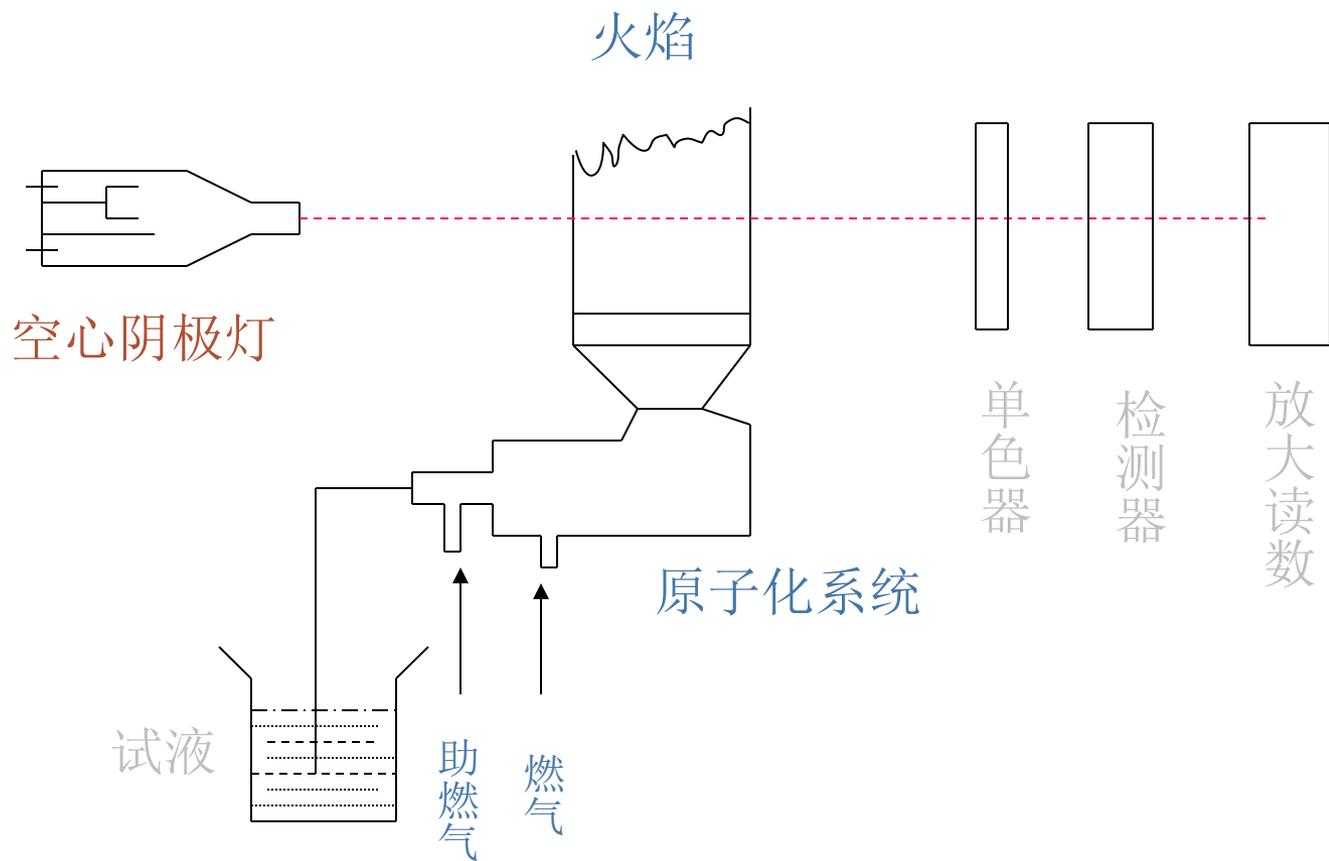
即原子吸收法与紫外可见光光度法的基本原理相同, 都遵循Beer定律。

根据原子化方式可分为:

- 1) 火焰原子吸收法
- 2) 非火焰原子吸收法
- 3) 冷原子吸收法

1、概述

● 原子吸收光谱法工作的一般过程



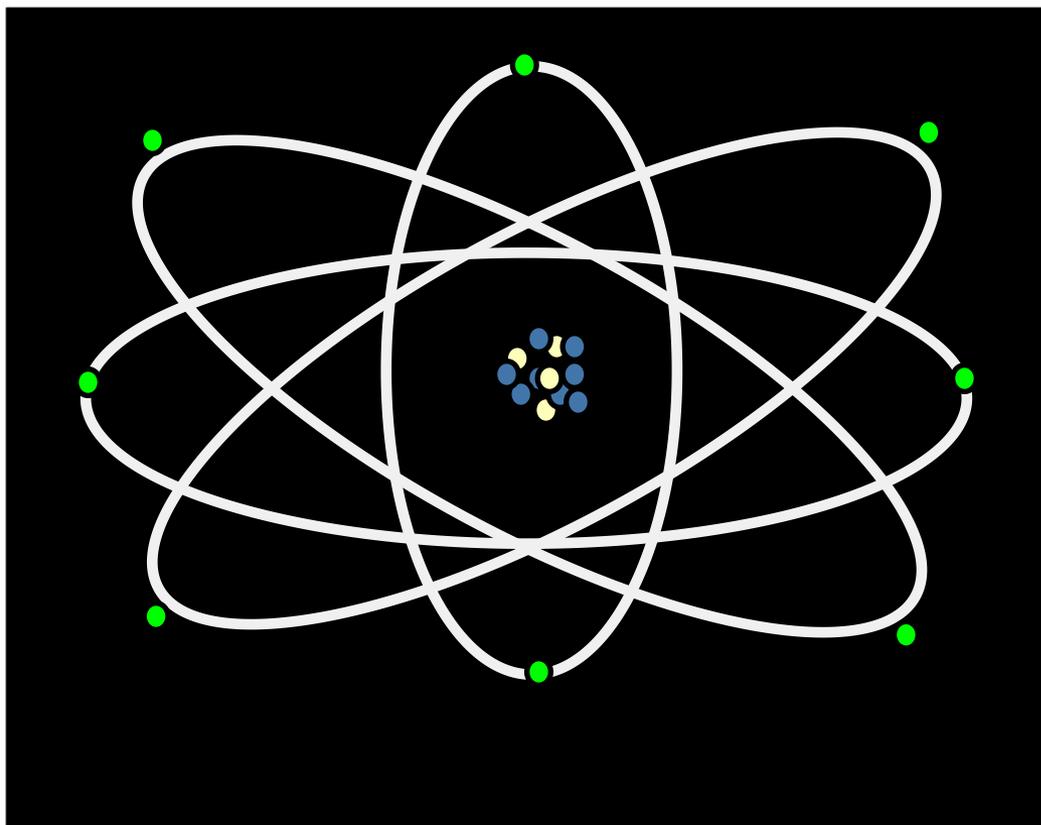
1、概述

◆ 原子吸收光谱法的优点与不足。

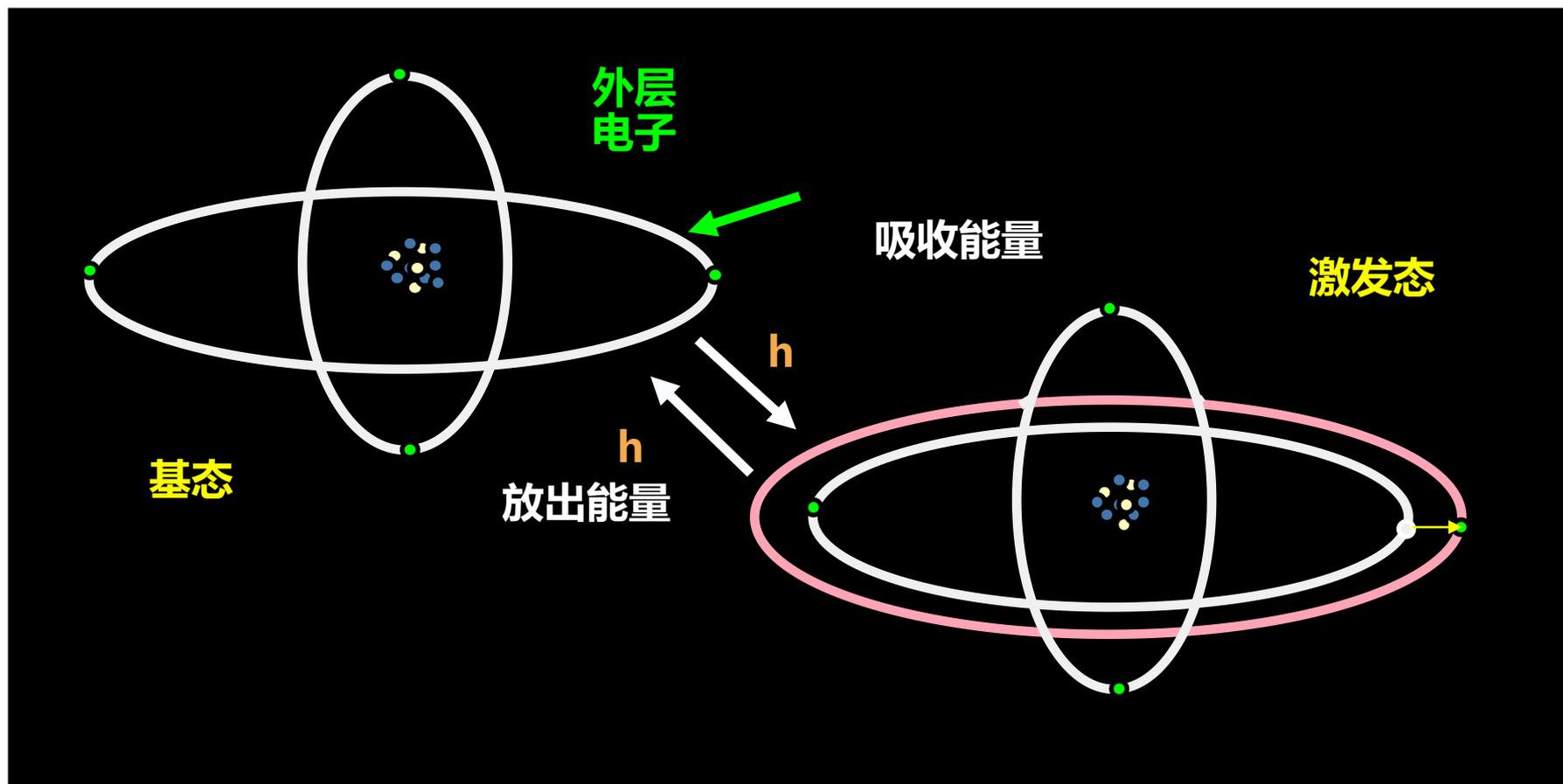
- **检出限低，灵敏度高**；火焰原子吸收法的检出限可达到 10^{-9}g 级，石墨炉原子吸收法的检出限可达到 $10^{-14}\sim 10^{-10}\text{g}$ 。
- **分析精度高**；火焰原子吸收法测定中等和高含量元素的相对标准差可小于1%，其准确度已接近于经典化学方法。石墨炉原子吸收法的分析精度一般为3%~5%。
- **分析速度快**；原子吸收光谱仪在35min内能连续测定50个试样中的6种元素。
- **应用范围广**；可测定的元素达70多种，不仅可以测定金属元素，也可以用间接原子吸收法测定非金属元素和有机化合物。
- **仪器比较简单，操作方便**；
- **原子吸收光谱法的不足之处是多元素同时测定尚有困难，有相当一些元素的测定灵敏度还不能令人满意，且仪器测定过程中要校准标准曲线。**

2.2 基本原理

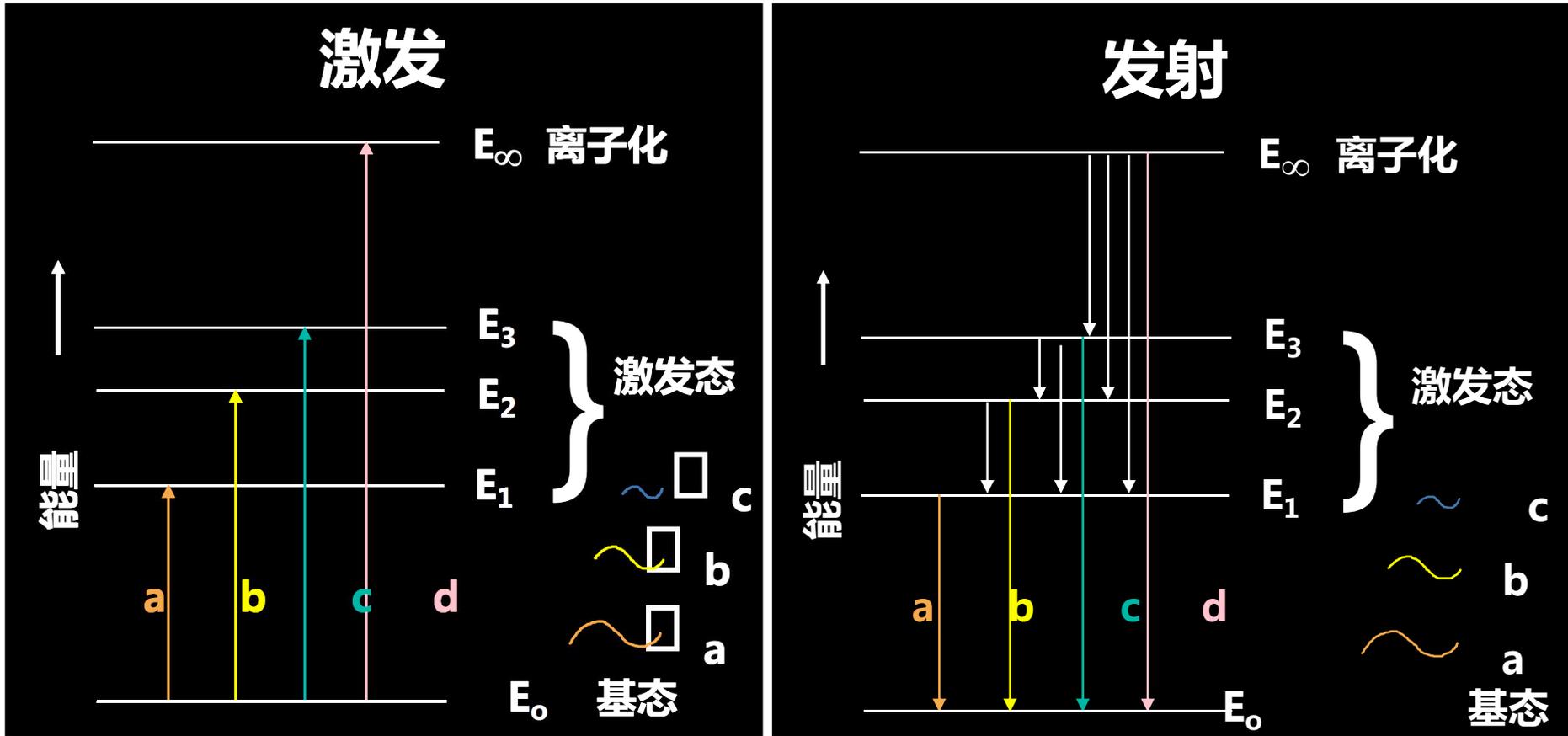
◆ 共振线和吸收线



● 原子能量的吸收和发射

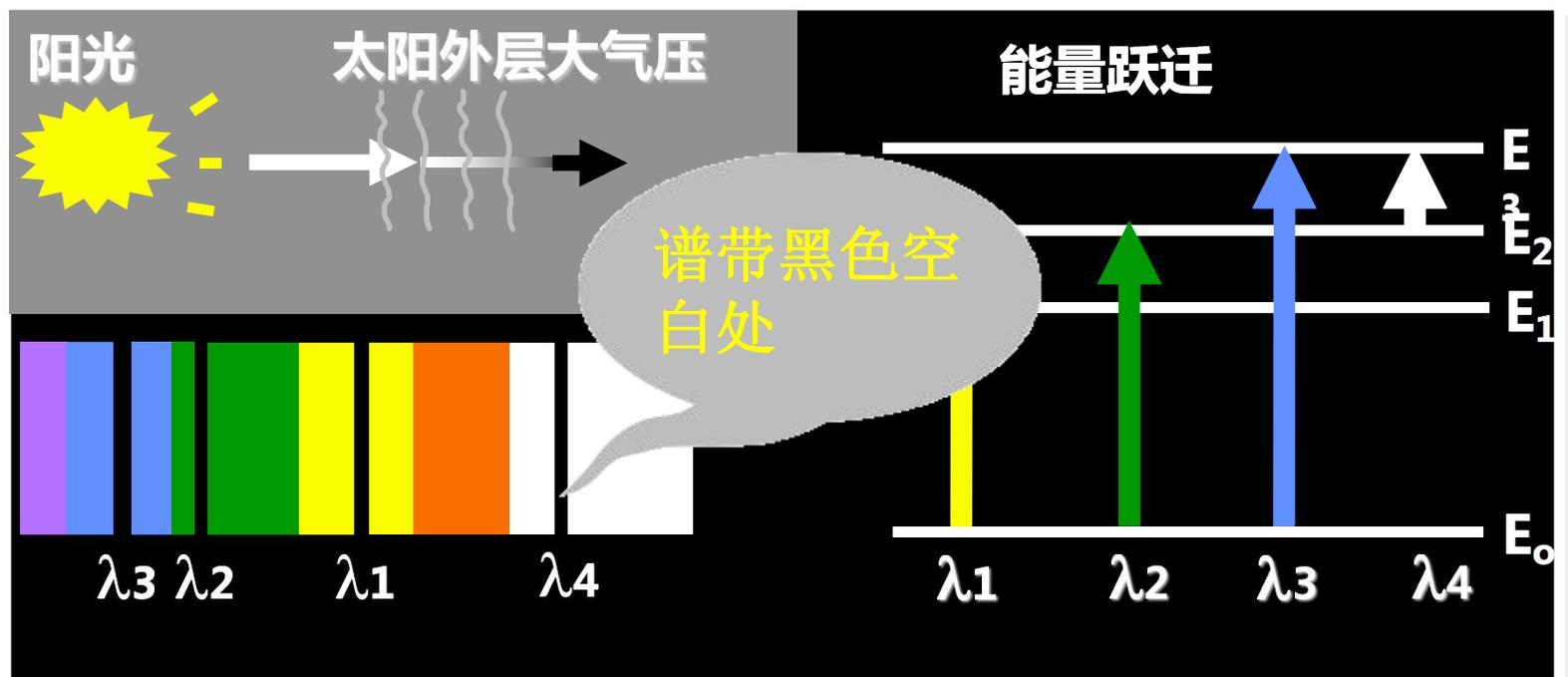


● 能级跃迁图



★ 每个元素有较多的发射线

● 原子吸收过程



- 当电子吸收一定能量后从基态跃迁到能量最低的激发态时所产生的吸收谱线叫做**共振吸收谱线**，简称为**共振线**；
- 当电子从第一激发态跃迁回基态跃迁时发射出的光辐射谱线叫做**共振发射谱线**，简称为**共振线**；

● 原子吸收光谱与原子结构

由于原子能级是量子化的，因此，在所有情况下，原子对辐射的吸收都是有选择性的。由于各元素的原了结构和外层电了的排布不同，元素从基态跃迁至第一激发态时吸收的能量不同，因而各元素的共振吸收线具有不同的特征。

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

原子吸收光谱位于光谱的紫外区和可见区。

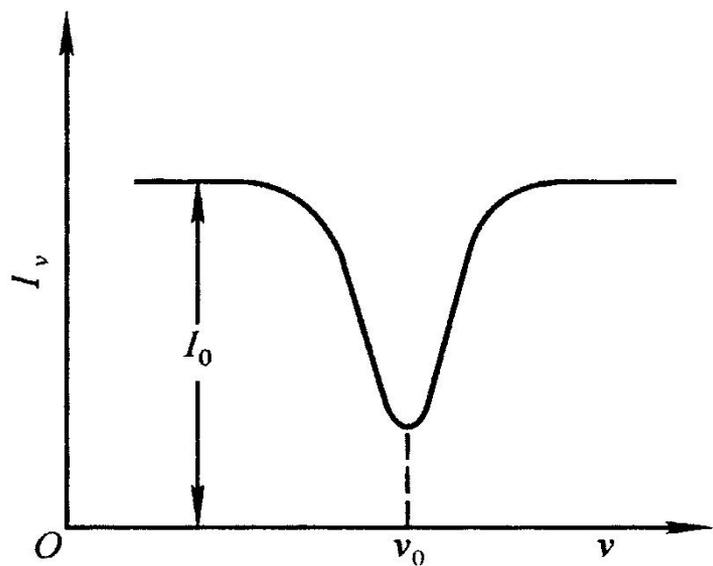
◆ 谱线轮廓与谱线变宽

原子吸收光谱线并不是严格几何意义上的线，而是占据着**有限的相当窄的频率或波长范围**，即有一定的宽度。

原子吸收光谱的轮廓以原了吸收谱线的中心波长和半宽度来表征。**中心波长**由原子能级决定。**半宽度**是指在中心波长的地方，极大吸收系数一半处，吸收光谱线轮廓上两点之间的频率差或波长差，半宽度受到很多实验因素的影响。

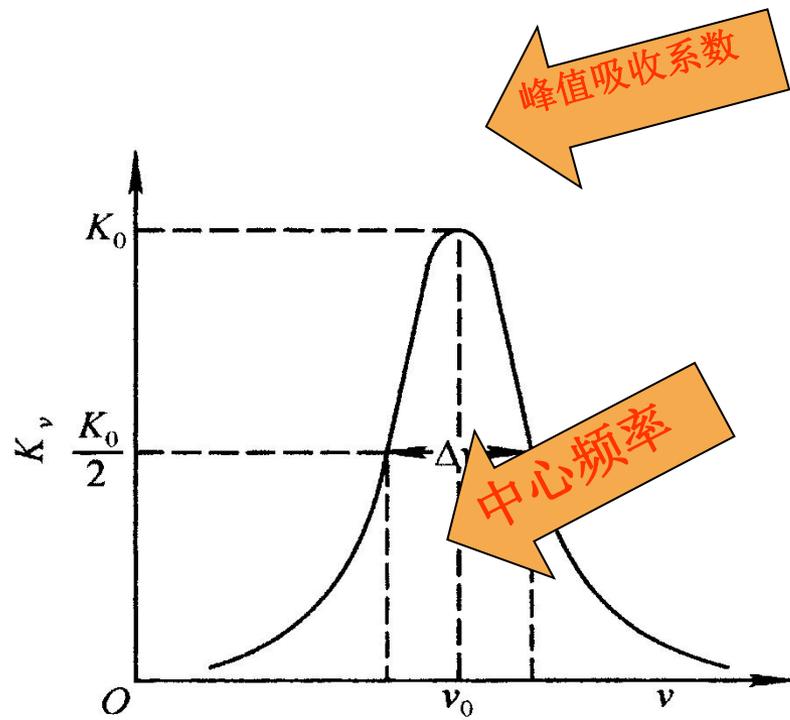
影响原子吸收谱线轮廓的两个主要因素：

- ① 原子吸收谱线的中心波长
- ② 原子吸收谱线的半宽度。



I_ν 与 ν 的关系

I_ν 与 ν 的关系



吸收线轮廓与半宽度

原子吸收光谱轮廓图

◆ 谱线变宽

(1) 自然宽度

没有外界影响，谱线仍有一定的宽度称为自然宽度。它与激发态原子的平均寿命有关，平均寿命愈长，谱线宽度愈窄。不同谱线有不同的自然宽度，在多数情况下约为 10^{-5}nm 数量级。

(2) Doppler（多普勒）变宽

通常在原子吸收光谱法测定条件下，Doppler变宽是影响原子吸收光谱线宽度的主要因素。**Doppler宽度是由于原子热运动引起的，又称为热变宽。**从物理学中可知，无规则热运动的发光的原子运动方向背离检测器，则检测器接收到的光的频率较静止原子所发的光的频率低。反之，发光原子向着检测器运动，检测器接受光的频率较静止原子发的光频率高，这就是Doppler效应。

谱线的多普勒变宽 Δu_D 可由式(4-1)决定:

$$\Delta v_D = \frac{2v_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2RT}{M}} = 7.162 \times 10^{-7} v_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (4-1)$$

式中 R — 气体常数;

c — 光速;

M — 原子量;

T — 热力学温度, 单位为K;

u_0 — 谱线的中心频率。

由式(4-1)可见, 多普勒变宽与元素的原了量、温度和谱线频率有关。随温度升高和原了量减小, 多普勒变宽增加(中心频率无位移, 只有两侧对称变宽, 但吸收峰值系数 K_0 减小)。

(3) 压力变宽

当原子吸收区气体压力变大时，相互碰撞引起的变宽是不可忽略的。原子之间的相互碰撞导致激发态原子平均寿命缩短，引起谱线变宽。根据与其碰撞的原子不同，又可分为**Lorentz (劳伦茨) 变宽**及**Holtzmark (赫鲁兹马克) 变宽**两种。

Lorentz变宽是指被测元素原子和其它种粒子碰撞引起的变宽，它随原子区内气体压力增大和温度升高而增大。

Holtzmark) 变宽是指和同种原子碰撞而引起的变宽，也称为共振变宽。只有在被测元素浓度高时才起作用，在原子吸收法中可忽略不计。

Lorentz变宽与**Doppler**变宽有相同的数量级，也可达 10^{-3}nm 。

◆ 原子蒸汽中基态与激发态原子的分配

在进行原子吸收光谱分析时，首先要使样品中的待测元素由化合物转变为基态原子（通常通过燃烧加热实现），在通常的原子吸收测定条件下，原子蒸气中基态原子数近似地等于总原子数。在原子蒸气中（包括被测元素原子），可能会有基态与激发态存在。根据热力学原理，在一定温度下达到热平衡时，基态与激发态的原子数的比例遵循Boltzmann（波尔兹曼）分布定律：

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

式中 N_j 与 N_0 分别为激发态与基态的原子数；
 P_j 与 P_0 为激发态与基态能级的统计权重；
 k 为Boltzmann常数，其值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ；
 T 为热力学温度；
 ΔE 为激发能。

在原子吸收光谱法中，原子化温度一般小于3000K，大多数元素的最强共振线都低于600nm， P_j/P_0 值绝大部分都在 10^{-3} 以下，激发态和基态原子数之比小于千分之一，激发态原子可以忽略。因此，**可以认为，基态原子数 N_0 近似地等于总原子数 N 。**

◆ 原子吸收值与待测元素的定量关系

(1) 积分吸收

在吸收线轮廓内，吸收系数的积分称为积分吸收系数，简称为积分吸收，它表示吸收的全部能量。从理论上可以得出，积分吸收与原子蒸气中吸收辐射的原子数成正比。数学表达式为：

$$\int K_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_0 f \quad (4.1)$$

式中， e 为电子电荷； m 为电子质量； c 为光速； N_0 为单位体积内基态原子数； f 为振子强度，即能被入射辐射激发的每个原子的平均电子数，它正比于原子对特定波长辐射的吸收几率。

在火焰原子化中，火焰温度一定时， N_0 与喷雾速度，雾化效率以及试液浓度等因素有关，当喷雾速度等试验条件恒定时，基态原子密度 N_0 与试液浓度成正比， $N_0 \propto c$ ，对给定的元素，在一定的试验条件下， $\frac{f}{mc}$ 为常数。因此4.1式可简化为：

$$\int K_{\nu} d\nu = kf \quad (4.2)$$

★ 这以公式表明：积分吸收值与单位原子蒸汽中吸收辐射的基态原子数呈简单的线性关系，这是原子吸收光谱分析法的重要理论依据。

★ 若能测定积分吸收，则可求出原子浓度。但是，测定谱线宽度仅为 10^{-3}nm 的积分吸收，需要分辨率非常高的色散仪器，技术上很难实现。

(2) 峰值吸收

1955年Walsh A提出，在温度不太高的稳定火焰条件下，峰值吸收系数与火焰中被测元素的原子浓度也成正比。吸收线中心波长处的吸收系数 K_0 为峰值吸收系数，简称峰值吸收。前面指出，在通常原子吸收测定条件下，原子吸收线轮廓取决于Doppler宽度，吸收系数为：

$$K_\nu = K_0 \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{2(\nu - \nu_0) \sqrt{\ln 2}}{\Delta \nu_D} \right]^2 \right\} \quad (4.3)$$

积分式4.3，得：

$$\int_0^\infty K_\nu d\nu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} K_0 \Delta \nu_D \quad (4.4)$$

将式4.1代入式4.4，得

$$K_0 = \frac{N_0}{\Delta\nu_D} \times \frac{2\sqrt{\pi \ln 2} e^2 f}{mc} \quad (4.5)$$

当温度等试验条件恒定时，对于给定元素， $\frac{2\sqrt{\pi \ln 2} e^2 f}{\Delta\nu_D mc}$ 为常数，则4.5式可简写为：

$$K_0 = k' c \quad (4.6)$$

由4.5式可知：峰值吸收系数与原子浓度成正比，只要能测出 K_0 就可得到 N_0 。

◆ 定量分析依据

峰值吸收系数与原子浓度成正比，只要能测出 K_0 就可得到 N_0 。但在实际测量过程中我们并不是直接测量峰值吸收系数 K_0 的大小，而是通过测量基态原子蒸汽的吸光度后依据郎伯-比尔定律计算得出的。

若以 Φ_0 和 Φ_{tr} 分别代表光源通过原子蒸汽前后的总光强度，根据吸收定律， $\frac{\Phi_{tr}}{\Phi_0} = e^{-K_0 b}$ 有：

$$A = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_{tr}} = K_0 b \lg e \quad (4.7)$$

即：

$$A = K_0 b \lg e \quad (4.8)$$

依据公式4.6 $K_0 = k'c$ 带入4.8式得：

$$A = k'cb \lg e \quad (4.9)$$

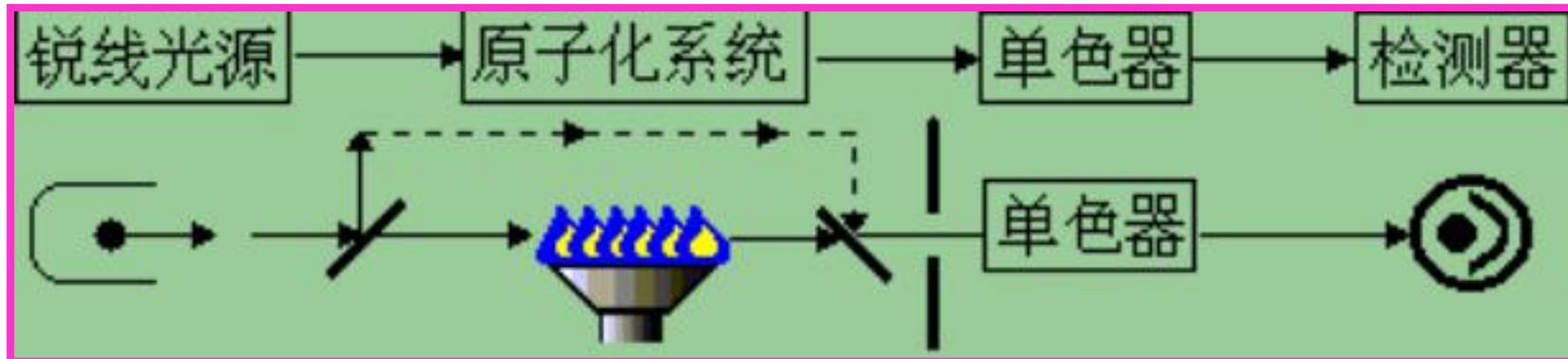
当实验条件一定时， $k' \lg e$ 令为常数，且火焰法中的**b**也通常不变，则可以 $K = k'b \lg e$ ，则4.9式可以改写为：

$$A = Kc \quad (4.10)$$

4.10式就是原子吸收分光光度分析的理论基础，式中**K**与实验条件有关

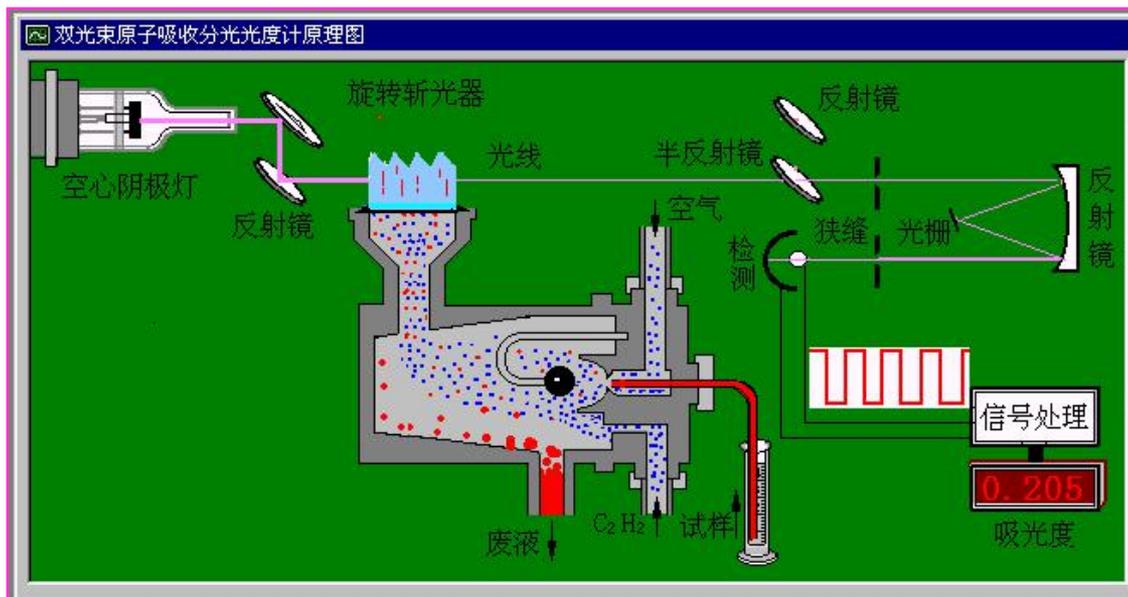
2.3 原子吸收分光光度计

◆ 原子吸收分光光度计的主要部件



1. 特点

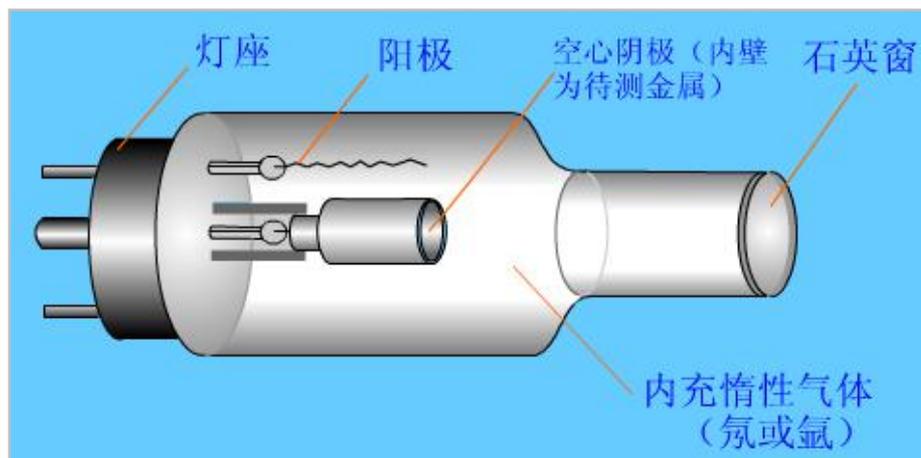
- (1) 采用锐线光源
- (2) 单色器在火焰与检测器之间
- (3) 原子化系统



● 光源

原子吸收分光光度计光源的作用是辐射基态原子吸收所需的特征谱线。对光源的要求是：发射待测元素的锐线光谱有足够的发射强度、背景小、稳定性高；原子吸收分光光度计广泛使用的光源有**空心阴极灯**，偶尔使用**蒸气放电灯**和**无极放电灯**。

(1) 空心阴极灯



➤ **空心阴极灯的原理** 施加适当电压时，电子将从空心阴极内壁流向阳极；与充入的惰性气体碰撞而使之电离，产生正电荷，其在电场作用下，向阴极内壁猛烈轰击；使阴极表面的金属原子溅射出来，溅射出来的金属原子再与电子、惰性气体原子及离子发生撞碰而被激发，于是阴极内辉光中便出现了阴极物质和内充惰性气体的光谱。

- 用不同待测元素作阴极材料，可制成相应空心阴极灯。
- 空心阴极灯的辐射强度与灯的工作电流有关。

※ **优缺点：**

- (1) 辐射光强度大，稳定，谱线窄，灯容易更换。
- (2) 每测一种元素需更换相应的灯。

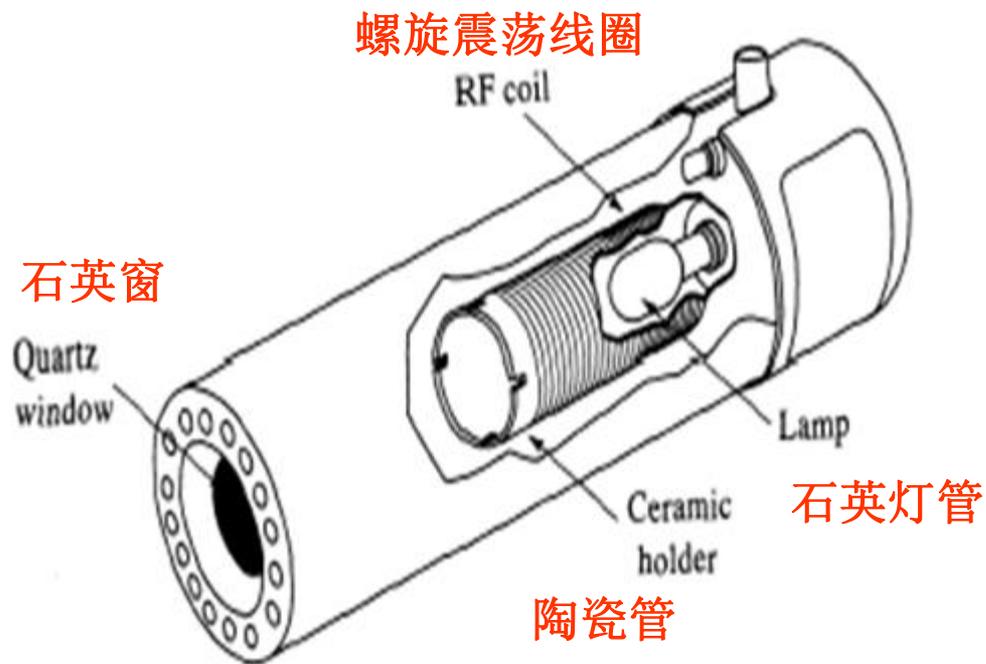
➤ **空极阴极灯的发光强度与工作电流有关。**使用灯电流过小，放电不稳定；灯电流过大，溅射作用增强，原子蒸气密度增大，谱线变宽，甚至引起自吸，导致测定灵敏度降低，灯寿命缩短。因此在实际工作中应选择合适的工作电流。

➤ 由于原子吸收分析中每测一种元素需换一个灯，很不方便，现也制成**多元素空心阴极灯**，但发射强度低于单元素灯，且如果金属组合不当，易产生光谱干扰，因此，**使用尚不普遍。**

➤ 测量不同的元素必须使用相对应的元素灯，所以衡量原子吸收分光光度计是否方便使用的一个重要指标就是在测量多个元素时，**元素灯切换是否简便易行。**从使用上看，仪器可容纳的元素灯越多，关机换灯的频率就越低，且**自动换灯比手动换灯方便准确。**同时点亮2只灯也可以节约预热的时间，提高效率。

(2) 无极放电灯

对于砷、锑等元素的分析，为提高灵敏度，也常用无极放电灯作光源。无极放电灯是由一个数厘米长、直径5 cm~12 cm的石英玻璃圆管制成。管内装入数毫克待测元素或挥发性盐类，如金属、金属氯化物或碘化物等，抽成真空并充入压力为67~200 Pa的惰性气体氢或氖，制成放电管，将此管装在一个高频发生器的线圈内，并装在一个绝缘的外套里，然后放在一个微波发生器的同步空腔谐振器中。这种灯的强度比空心阴极灯大几个数量级，没有自吸，谱线更纯。

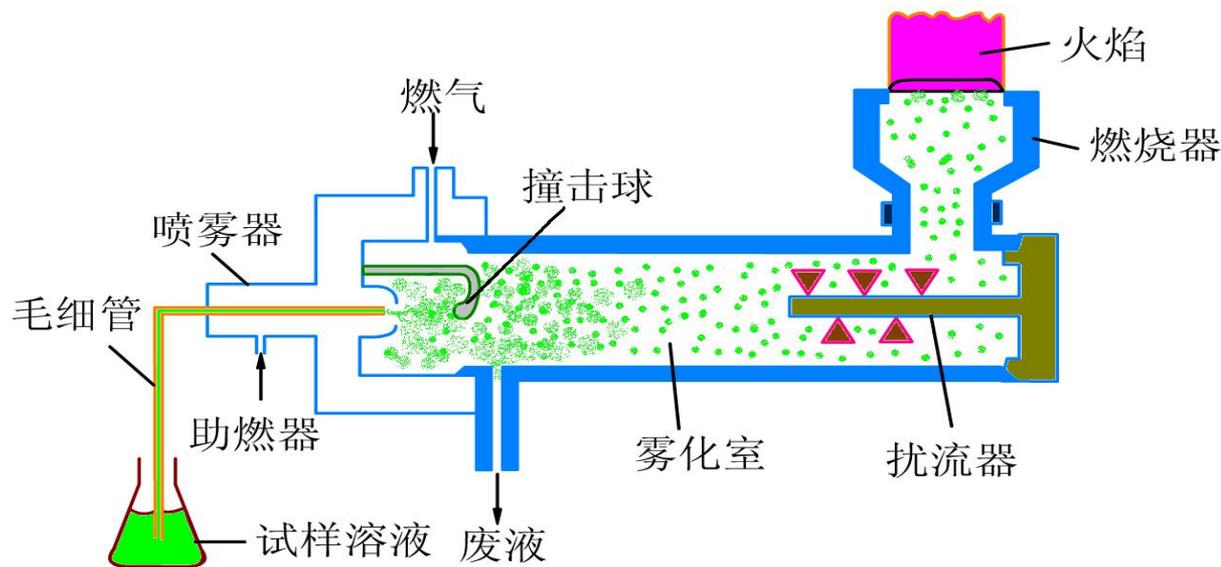


● 原子化系统

- 作用：将试样中的待测元素转变为原子蒸气。
- 原子化方法：火焰原子化法、无火焰原子化法两种。

(一) **火焰原子化器**：利用**气体燃烧形成的火焰**来进行原子化，火焰型的原子化系统叫做**火焰原子化器**。

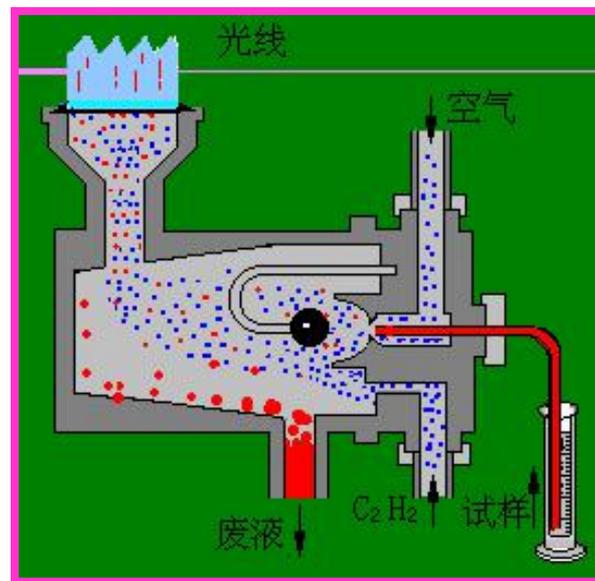
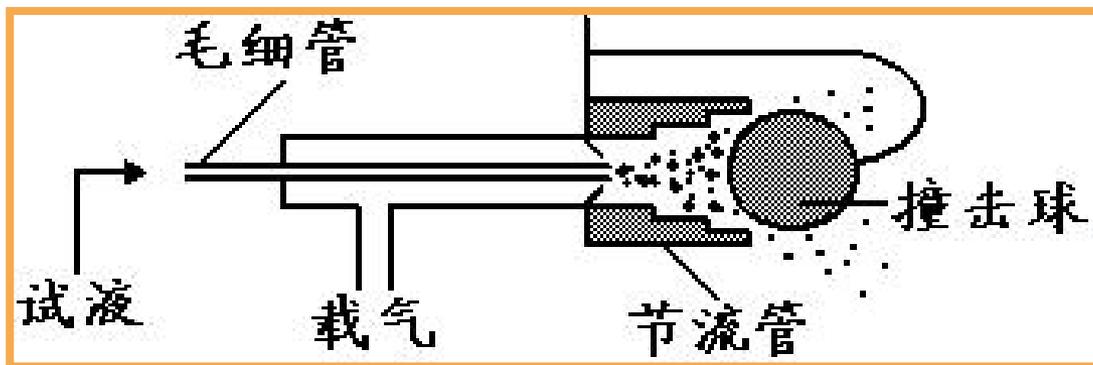
1. 结构：



①. 雾化器：作用是将试样溶液分散为极微细的雾滴，形成直径约 $10\mu\text{m}$ 的雾滴的气溶胶（使试液雾化）。

要求：a. 喷雾要稳定； b. 雾滴要细而均匀； c. 雾化效率要高； d. 有好的适应性。

气动雾化器原理：



②. 燃烧器：

分为：“单缝燃烧器”；“三缝燃烧器”；“多孔燃烧器”

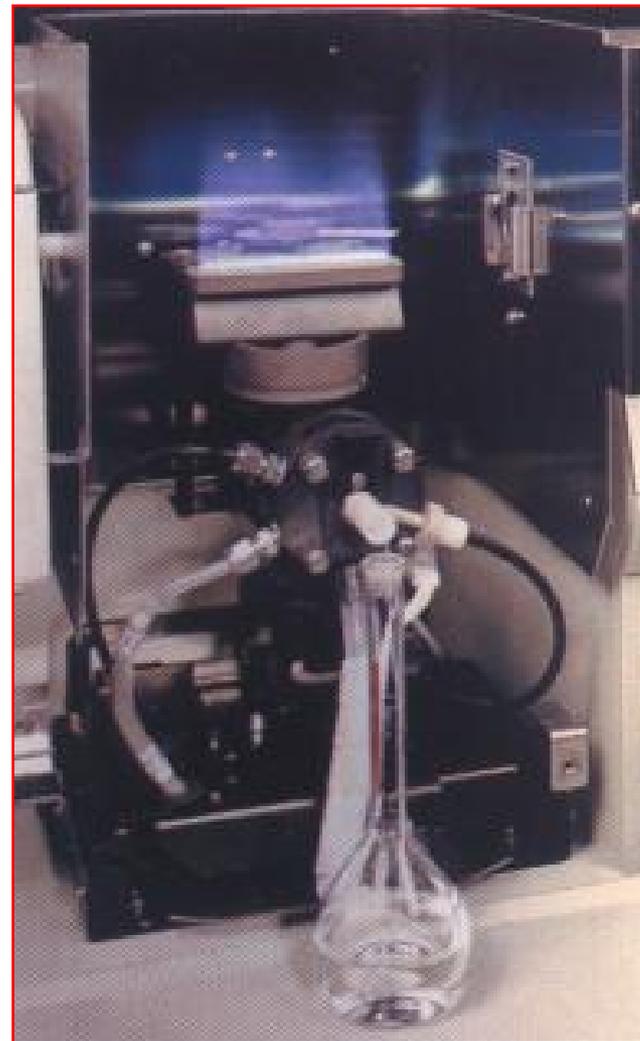
③.火焰：试样雾滴在火焰中，经蒸发，干燥，离解（还原）等过程产生大量基态原子。

火焰温度的选择：

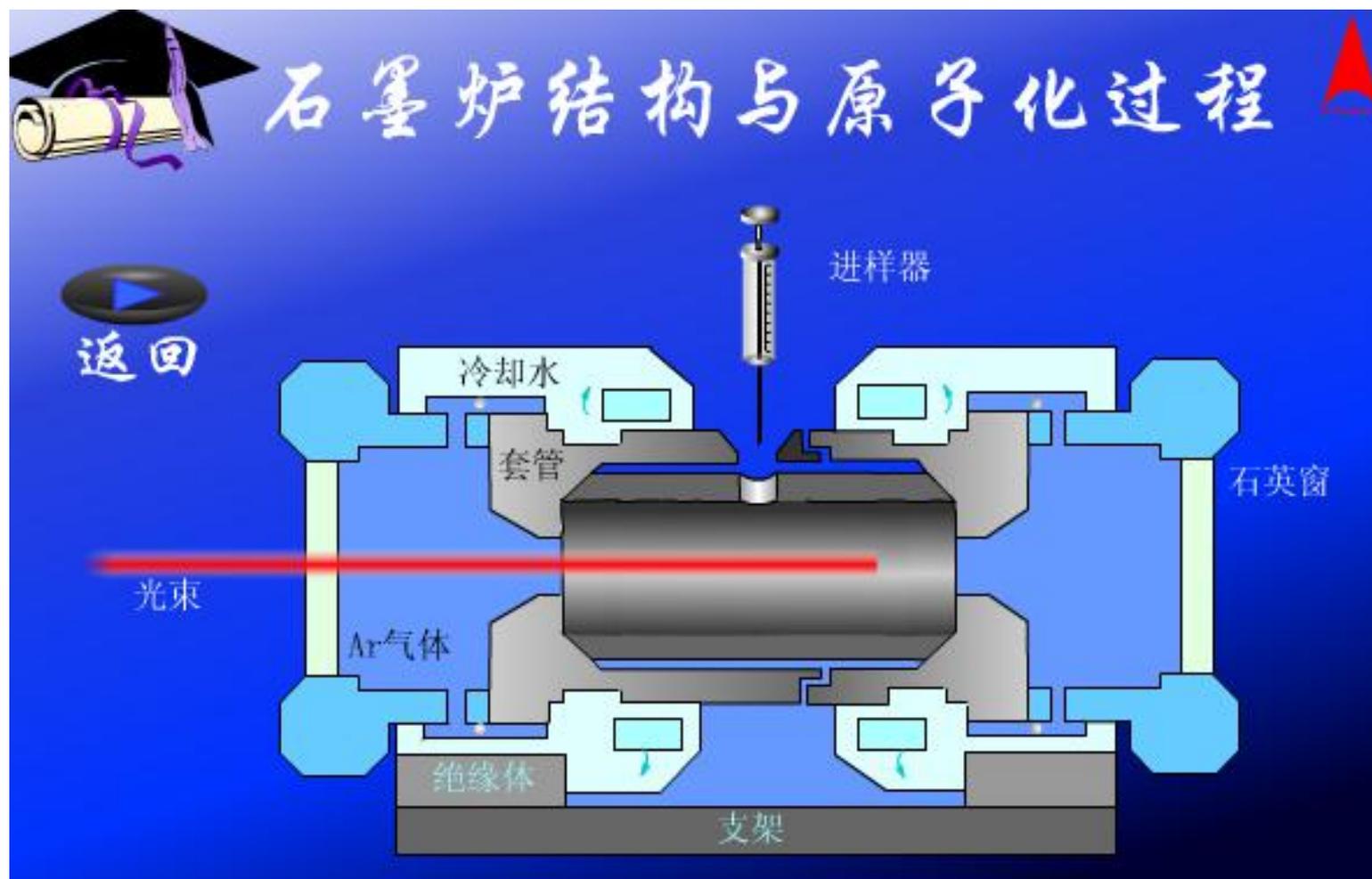
a. 保证待测元素充分离解为基态原子的前提下，尽量采用低温火焰；

b. 火焰温度越高，产生的热激发态原子越多；

c. 火焰温度取决于燃气与助燃气类型，常用空气—乙炔最高温度2600K能测35种元素。

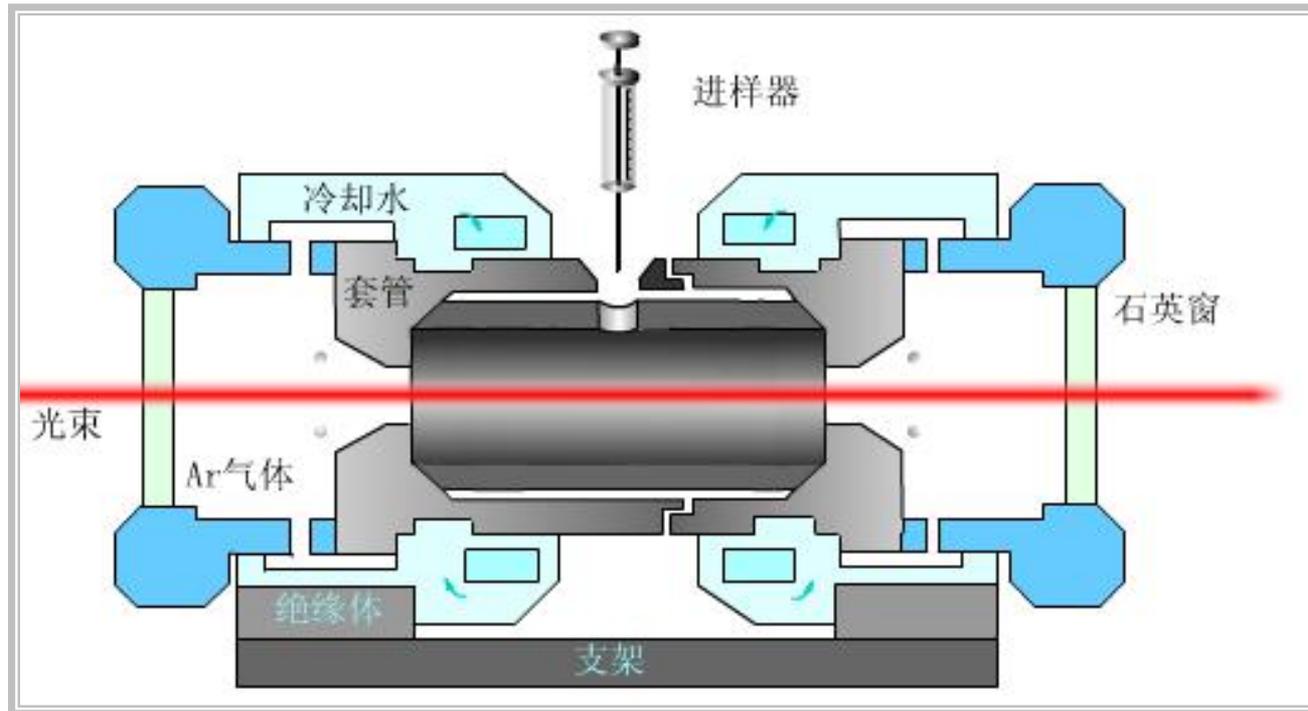


(二) 石墨炉原子化器

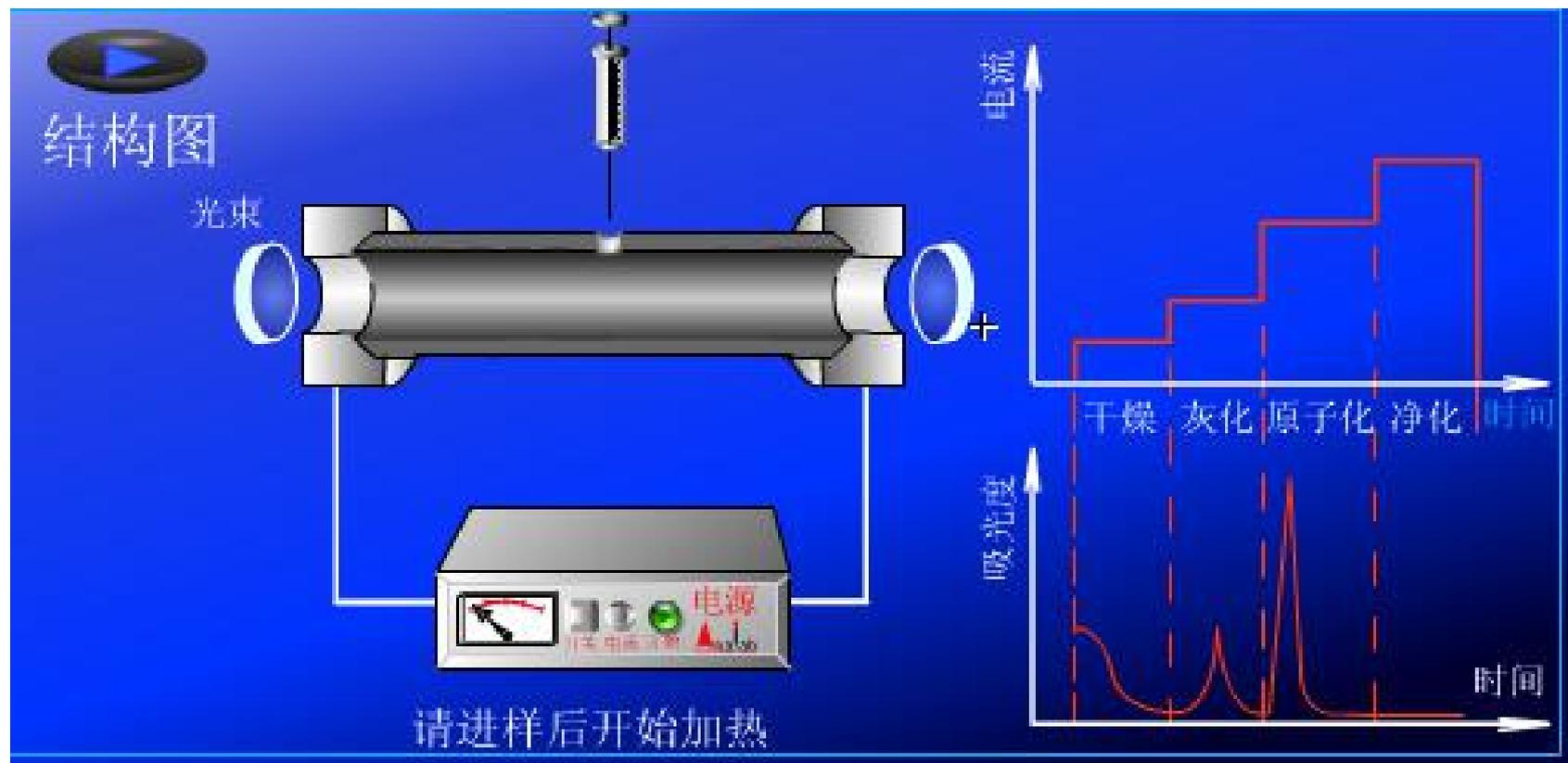


(1) 结构 如图所示：

外气路中Ar气体沿石墨管外壁流动，冷却保护石墨管；内气路中Ar气体由管两端流向管中心，从中心孔流出，用来保护原子不被氧化，同时排除干燥和灰化过程中产生的蒸气。

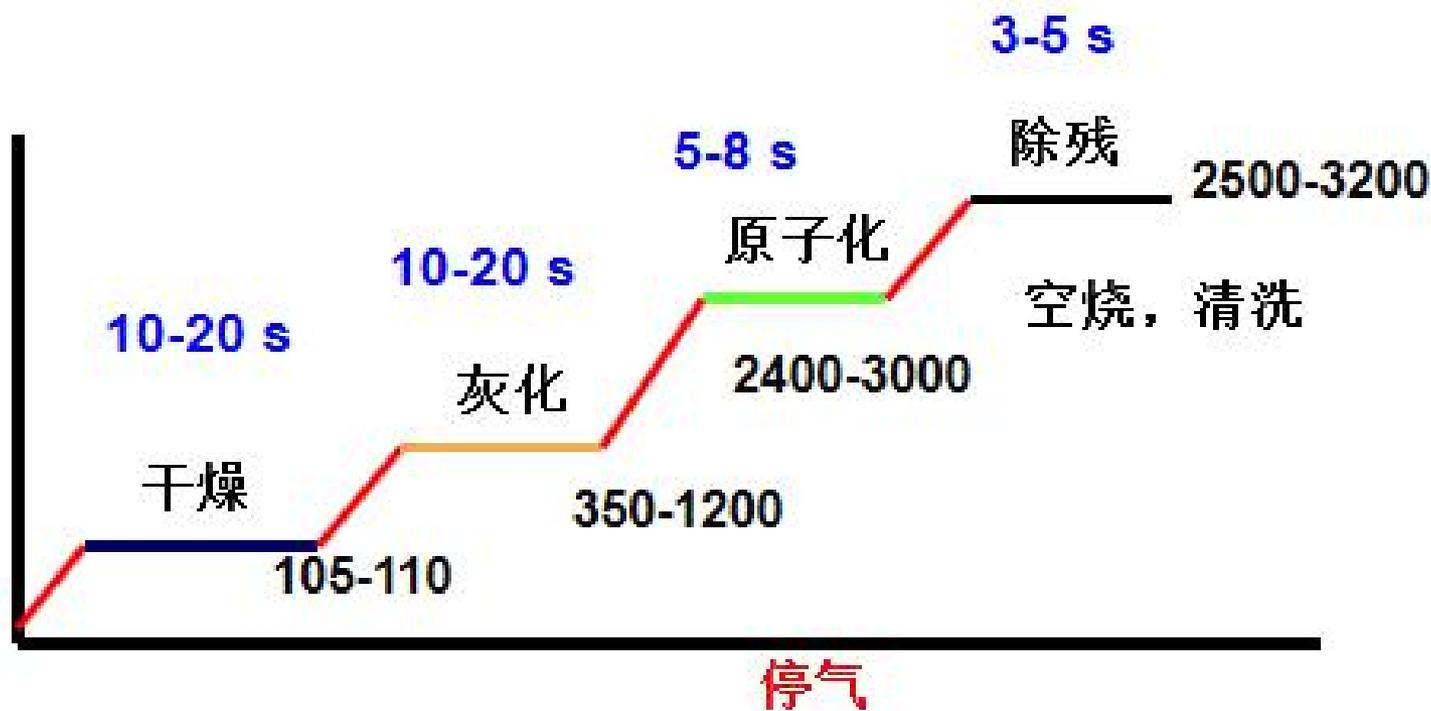


(2) 原子化过程

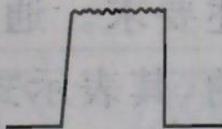
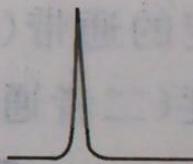


原子化过程分为干燥、灰化（去除基体）、原子化、净化（去除残渣）四个阶段，待测元素在高温下生成基态原子。

GF的操作程序：斜坡升温法



• 火焰法和无火焰法的比较

	火焰原子化法	无火焰原子化法
原子化原理	火焰热	电热
最高温度	2955 °C (对乙炔-氧化亚氮火焰)	约 3000 °C (石墨管的温度, 管内气体温度要低些)
原子化效率	约 10%	90%以上
试样体积	约 1 mL	5~100 μL
信号形状	平顶形 	峰形 
灵敏度	低	高
检出限	对 Cd $0.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 对 Al $20 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$	对 Cd $0.002 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 对 Al $0.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$
最佳条件下的重现性	相对标准偏差 0.5%~1.0%	相对标准偏差 1.5%~5%
基体效应	小	大

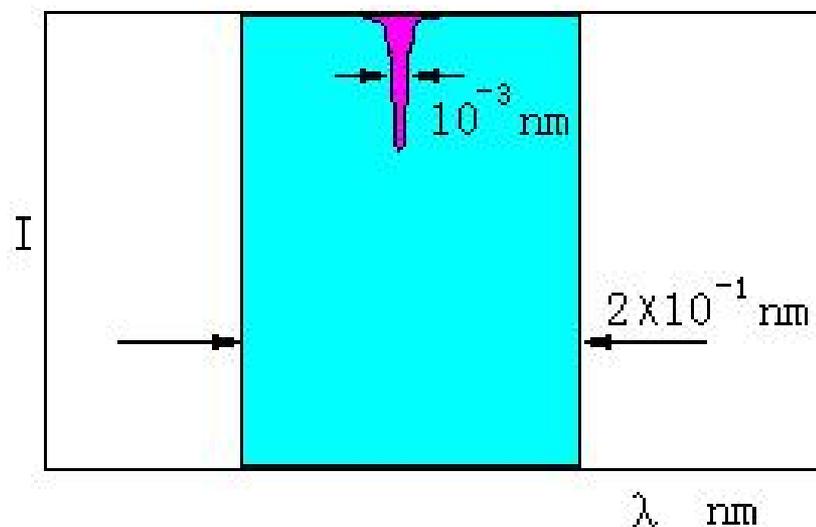
● 单色器

分光系统（单色器）：是将光源发射的未被待测元素吸收的特征谱线与邻近谱线分开。

通带宽度 (W)

指通过单色器出射狭缝通过的波长范围。当倒线色散率 (D) 一定时，可通过选择狭缝宽度 (S) 来确定： $W=D \times S$

[讨论：如何选择 W ?]



连续光源 \square 与原子吸收线 \blacksquare 的通带宽度对比示意图

● 检测系统

主要由检测器、放大器、对数变换器、显示记录装置组成。

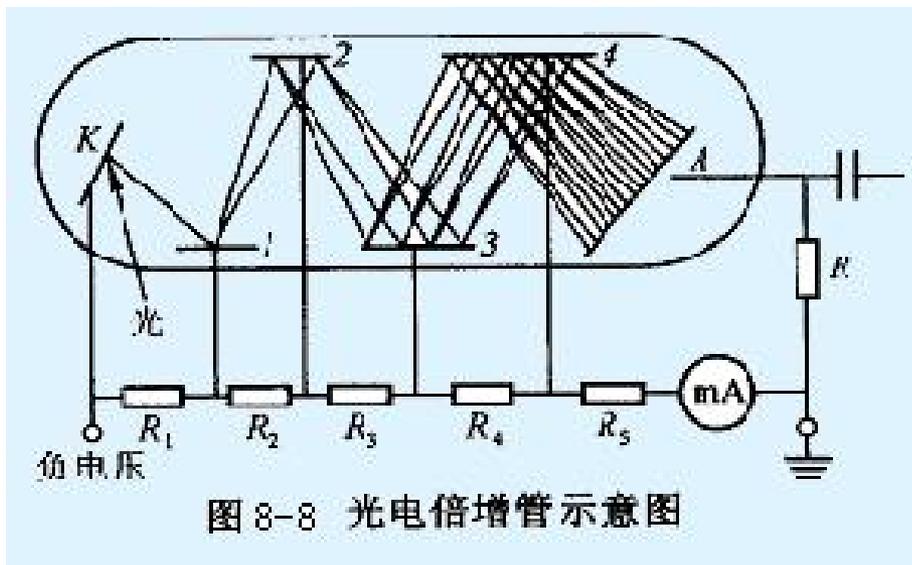
1.检测器-----将单色器分出的光信号转变成电信号。

2.放大器-----将光电倍增管输出的较弱信号，经电子线路进一步放大。

3.对数变换器-----光强度与吸光度之间的转换。

4.显示、记录 -----原子吸收计算机工作站

如：光电倍增管等。



2.4 原子吸收光谱分析实验技术

• 一、试样的制备和预处理

1. 样品的制备

- (1) 取样要有代表性
- (2) 加工过程中要防止被污染，避免引入杂质
- (3) 制成分析样品后，化学组成与原始样一致
- (4) 样品存放要选择合适的容器

- 2、样品预处理

- (1) 样品溶解

- 无机试样，首先考虑是否溶于水，再次考虑稀酸、浓酸或混合酸

- (2) 样品的灰化

- ①干法灰化

- ②湿法消化

•二、标准样品溶液的配制

配制标准溶液时,应使标准溶液的组分要尽可能与试样溶液相似。溶液中总含盐量是影响雾化和原子化效率的主要因素之一,其影响大小与盐类性质、含量、火焰温度、雾珠大小有关。如果试样中总含盐量在1%以上时,在标准溶液中就应加入等量的同一盐类,以期在雾化时和在火焰中所发生的过程相似。应用无火焰法保持标准与基体一致更具实际意义。

原子吸收分析用的标准溶液(储备溶液)浓度一般为1mg/ml,有些元素的标准溶液需加入少量无机酸以利储存,浓度 $<1\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准溶液要现用现配。用来制作标准曲线的标准系列溶液的浓度范围,原则上根据标准曲线范围和试样中待测元素的浓度确定,整套标准溶液的浓度应把试样溶液的浓度包括在其范围内。不同元素其灵敏度不同,标准系列溶液的浓度范围也不相同,对于常规分析,从测量精度来看,最佳的浓度范围的吸光值为0.1~0.6,而微量元素的测定,浓度下限的吸光值 <0.1 。

• 三、测定条件的选择

• 1. 分析线

- 一般选待测元素的共振线作为分析线，测量高浓度时，也可选次灵敏线。

• 2. 空心阴极灯电流

- 在保证有稳定和足够的辐射光通量的情况下，尽量选较低的电流（最大电流的 $1/2 \sim 2/3$ 为工作电流）。

• 3. 火焰

- 依据不同试样元素选择不同火焰类型。

• 4. 观测高度

- 调节观测高度（燃烧器高度），可使光束通过自由原子浓度最大的火焰区，灵敏度高，观测稳定性好。

• 5. 光谱通带（可调节狭缝宽度改变）

- 无邻近干扰线（如测碱及碱土金属）时，选较大的通带，反之（如测过渡及稀土金属），宜选较小通带。

- 四、干扰及其消除技术

- 1、物理干扰（基体效应）

- 是指试样在转移、蒸发过程中任何物理因素变化而引起的干扰效应。

- 消除方法：

- （1）配制与待测试样具有相似组成的标准溶液。

- （2）若待测元素含量高，用稀释试液的方法。

- （3）标准加入法消除干扰。

- 2、化学干扰

- 干扰形式有两种：

- (1) 待测元素与共存物质作用生成难挥发化合物，使 N_0 减小。

- (2) 电离干扰

- 消除干扰方法：

- (1) 在标准溶液和试样溶液中加入某些试剂，控制化学干扰。如加入消电离剂、释放剂、保护剂和缓冲剂等。

- **如：测定钙时，加入EDTA使其生成稳定化合物CaY，CaY又很容易挥发和原子化，从而消除了磷酸根对钙测定的干扰。**

-
- (2) 用标准加入法抑制化学干扰。
 - (3) 用沉淀剂、离子交换、溶剂萃取等方法，将干扰组分与待测组分分离。
 - (4) 适当提高火焰温度也可以消除某些化学干扰。

•3、电离干扰

- 在高温下，原子离解成离子，而使基态原子数目减少，导致测定结果偏低，此种干扰称为电离干扰。

•消除方法：

- 在试液中加入过量比待测元素电离电位低的其他元素

•4、光谱干扰

- 主要有谱线干扰和背景干扰两种。

- (1) 谱线干扰和抑制

- ①与光源有关的光谱干扰

- a.与分析线相邻的是非待测元素的谱线

- **干扰产生原因：**

- (a) 由于空心阴极灯的阴极材料不纯。

- (b) 空心阴极灯中有连续背景发射 (原因：灯制作不良或长期不用)

- **消除方法：**

- (a) 选用具有合适惰性气体，纯度又较高的单元素灯。

- (b) 将元素灯反接，用大电流空点，以纯化灯内气体。

- b.与分析线相邻的是待测元素的谱线

- 产生原因：

- 由于这些谱线不被待测元素所吸收，导致灵敏度下降，工作曲线弯曲。

- 消除方法：减小狭峰宽度。

- 2、光谱线重叠干扰

- 消除方法：

- 分析时选用其它非重叠谱线或分离干扰元素。

- (2) 背景干扰

- 产生原因：

- 原子化过程中产生的分子吸收和固体微粒产生的光散射干扰效应。

- 校正方法：

- a 邻近线校正法

- b 用与试样溶液有相似组成的标准溶液校正。

- c 用分离基体的方法来消除影响。

- d 氙灯扣背景

- 如：测Cu324.8nm，用Cu空心阴极灯。首先氙灯和空心阴极灯同时通过样品，测得 $A_{Cu} + A_{背景}$ 氙灯测分子吸收 $A_{背景}$ 两者相减即可。

•五、定量分析方法

•定量分析基础： $A=KC$

•1、标准曲线法

•配制一组合适的标准溶液（因对不同元素，采用不同的原子化方法所能检测元素浓度不同），由低浓度到高浓度依次喷入火焰，分别测定其吸光度 A 。

•浓度（参比液） 0 C_1 C_2 C_3 C_4 C_X

• A 值 0 A_1 A_2 A_3 A_4 A_X

•作 A - C 标准曲线，应为过原点的直线，从图上查出 A_X 对应的 C_X 值。

•注意：

- 1．配制标准溶液时，应尽量选用与试样组成接近的标准样品，并用相同的方法处理。
- 2．应尽量使得测定范围在 $T=30 \sim 90\%$ 之间（即 $A=0.05 \sim 0.5$ ），此时的测量误差较小。
- 3．每次测定前必须用标准溶液检查，并保持测定条件的稳定。
- 4．应扣除空白值，为此可选用空白溶液调零。

• 2、标准加入法

• (1) 一次标准加入法

• 设试样中待测元素的浓度为 C_X ，加入标准溶液的浓度为 C_0 ，A溶液的吸光度为 A_x ，B溶液的吸光度为 A_0 。则：

• $A_x = KC_X$

• $A_0 = K(C_0 + C_X)$

• 得出： $C_X = A_x / (A_0 - A_x) * C_0$

• 一次标准加入，偶然误差大，实际常使用多次标准加入法。

• (2) 多次标准加入法

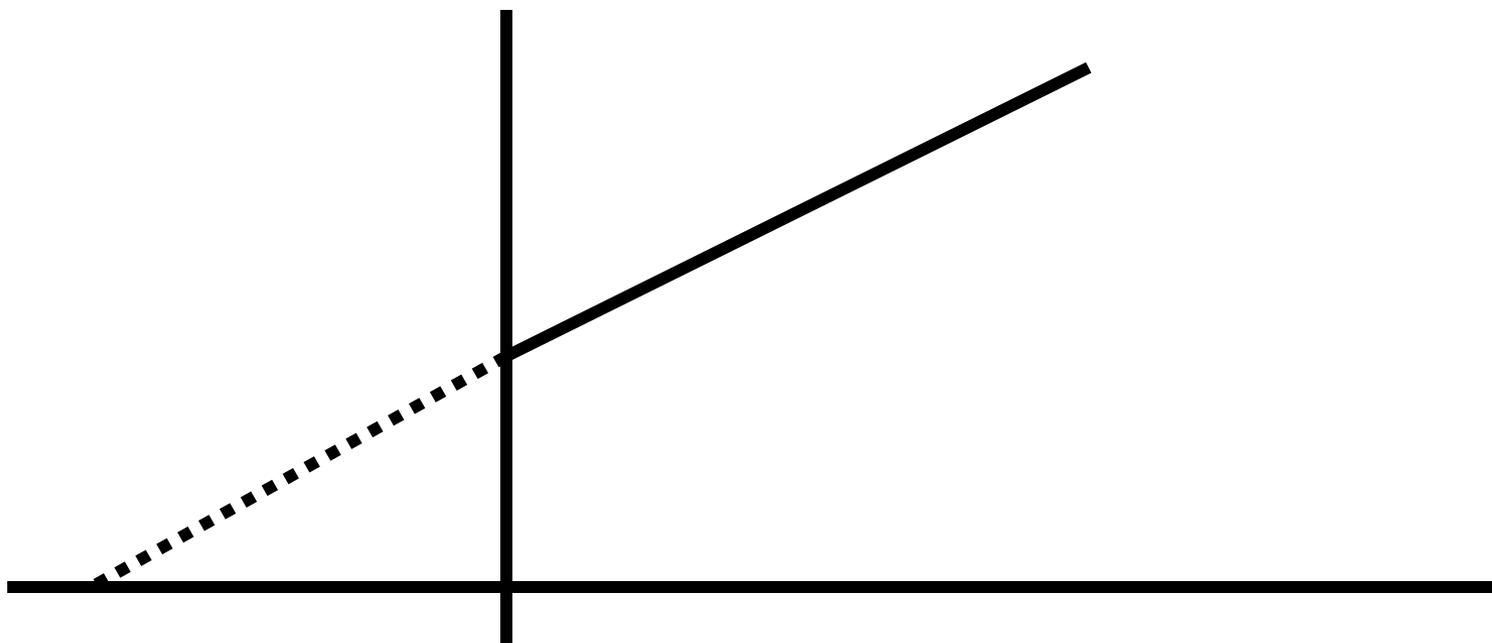
• 配制好试样溶液，分成四份。

• 第一份，不加标液；第二份，加 C_0 的标液；

• 第三份，加 $2C_0$ 的标液；第四份，加 $3C_0$ 的标液。然后用溶剂稀释到一定体积，测吸光度A值。

• 1	2	3	4
• C_X	$C_X + C_0$	$C_X + 2C_0$	$C_X + 3C_0$
• A_X	A_1	A_2	A_3

-
- 作A-C曲线，以A对浓度加入量作图，延长与横轴交点为 C_x



•六、灵敏度、特征浓度及检出限

•1、灵敏度及特征浓度

• (1) 在AAS中，灵敏度S定义为校正曲线的斜率。

• $S=dA/dc$ 或 $S=dA/dm$ 即：当待测元素的浓度C或m改变一个单位时，A的变化量。

•在火焰原子化法中，用特征浓度来表征灵敏度。

- (2) 特征浓度

- 指能产生1%吸收或0.0044的吸光度值时，溶液中待测元素的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}/1\%$) 或质量分数 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}/1\%$)

- 特征浓度 = $C/A * 0.0044$ (火焰法)

- $= C * V / A * 0.0044$ (无火焰法)

- 无火焰法用特征质量：C：g/ml V：ml

- 特征质量：g/1%

- 指产生1%吸收时，溶液中待测元素的质量。

-
- 2. 检测限：指仪器所能检出的元素的最低浓度或最小质量。
 - 定义为：能给出信号强度等于3倍噪声信号强度标准偏差时所对应的元素浓度或质量。