

# 标准加入法在原子吸收光度法中的应用

周世兴<sup>1</sup>, 李 辉<sup>2</sup>, 张丽莉<sup>3</sup>, 潘贤军<sup>3</sup>

(1. 杭州市余杭区环境监测站, 浙江 杭州 311100; 2. 杭州市质量技术监督局  
余杭分院, 浙江 杭州 311100; 3. 杭州市余杭区环境保护局, 浙江 杭州 311100)

**摘要:** 介绍了原子吸收光度法中的光谱干扰和非光谱干扰, 指出标准加入法和分析校准曲线法是消除和减少某些干扰最简单、快速的校准方法。在标准加入法中, 当分析曲线呈线性时, 表明分析结果可信, 当分析曲线不呈线性, 表明方法灵敏度随质量浓度变化而变化, 分析结果的准确性有问题。以改变基体的质量浓度和在同一质量浓度的基体溶液中加入不同量的标准两个实验可以验证标准加入法在原子吸收光度法中的适用性。

**关键词:** 原子吸收光度法; 光谱干扰; 标准加入法; 应用

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2003)06-0041-03

## Application of Standard Addition Method in Atomic Absorption Spectrometric

ZHOU Shi-xing<sup>1</sup>, LI Hui<sup>2</sup>, ZHANG Li-li<sup>3</sup>, PAN Xian-jun<sup>3</sup>

(1. Yuhang Environmental Monitoring Station, Hangzhou, Zhejiang 311100, China; 2. Hangzhou Quality  
Technology and Metering Supervision Institute, Yuhang Branch, Hangzhou, Zhejiang 311100, China;  
3. Yuhang Environmental Protection Bureau, Hangzhou, Zhejiang 311100, China)

**Abstract:** The spectrum disturbance and non-spectrum disturbance in atomic absorption spectrometric was introduced. Standard addition method and analysis correction curve method were the two simple and fast ways to check disturbance. With standard addition method, when the analysis curve was linear, the analysis result was believable, not was unbelievable. The standard addition method can be used in atomic absorption spectrometric, two experiments tested it.

**Key words:** Atomic absorption spectrometric; Spectrum disturbance; Standard addition; Application

在原子吸收分光光度法中, 常用一系列已知含量的标准样品校准分析样品中待测元素的质量浓度。但是, 由于样品中的共存物会影响待测元素的分析, 使之不同于校准溶液中该元素的行为, 故而即便完成了对相同质量浓度的溶液测定, 也会给出不同的吸收值而引起干扰。现探讨标准加入法在消除干扰方面所起的作用及其应用的局限性。

### 1 原子吸收干扰

原子吸收干扰一般分为光谱干扰和非光谱干扰两类<sup>[1]</sup>。

#### 1.1 光谱干扰

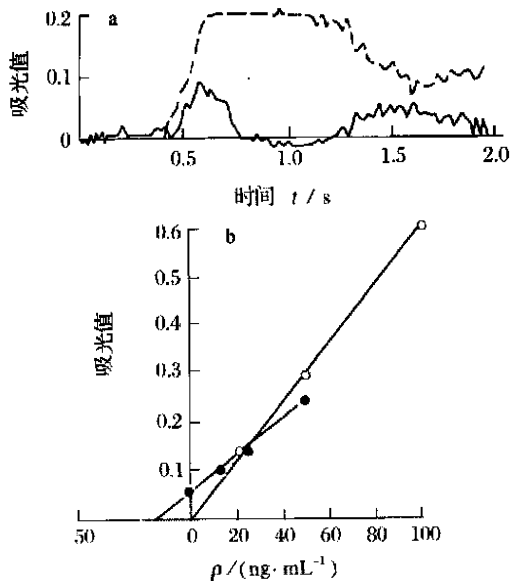
最主要的光谱干扰有两种: 共存物的分子谱带或共存物的原子谱线与待测元素的原子谱线相重叠; 共

存物形成的非挥发性颗粒的散射。光谱干扰通常又称背景吸收干扰。背景吸收干扰与分析物的质量浓度无关, 干扰的结果是使吸收曲线上上下下平移, 但不改变吸收曲线的斜率, 是一种加和性干扰。该干扰可利用背景校正装置加以扣除, 而不能用标准加入法消除, 因为在测得的吸收值  $A$  中 ( $A = x + y$ ), 即使加入已知质量浓度的待测元素,  $y$  值也是消除不了的。

图 1 是采用氘灯背景校正装置测定鱼组织中砷的情况<sup>[2]</sup>。

收稿日期: 2003-03-03; 修订日期: 2003-10-10

作者简介: 周世兴 (1948-), 男, 浙江临海人, 大学, 教授级高级工程师, 从事环境监测工作 20 余年, 发表论文 22 篇。



a——分析物和背景的时间分辨 B 信号; b——分析曲线和标准加入曲线

图 1 采用氘灯背景校正测定鱼组织中的砷

图 1a 为分析物和背景吸收的时间分辨信号,部分曲线漂移至基线以下,表明校正过度。图 1b 为标准加入曲线。从图 1b 可以看出,试液测得的质量浓度约 16 μg/L,而相应鱼组织样品中砷的含量为 1.9 mg/kg,远低于 4.6 mg/kg ± 1.6 mg/kg 的外检数据<sup>[3]</sup>。

### 1.2 非光谱干扰

非光谱干扰根据其发生的位置及发生的阶段,可分成传输干扰、溶质挥发干扰及蒸气相干扰等<sup>[1]</sup>。这些干扰均会影响待测元素的自由原子在原子化池中的密度,影响分析信号。

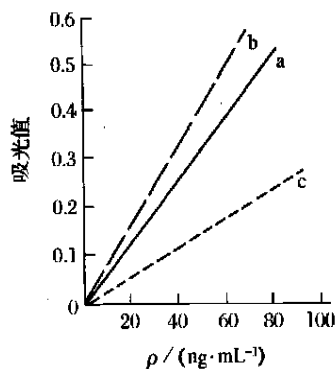
#### 1.2.1 传输干扰

传输干扰主要发生在雾化器,即燃烧器系统中。凡是影响溶液提升量、雾化率、去溶程度的因素都可导致传输干扰。传输干扰属非特效干扰,对所有元素的影响程度相同,干扰的大小与待测元素的质量浓度无关。干扰会引起分析曲线的斜率变大或变小,但不改变曲线的截距(一般应通过原点)。此种干扰称之为乘积性干扰,见图 2。

图 2 表明,非特效、乘积性的干扰可利用标准加入法消除,消除的前提是加入的元素应与样品中待测元素具有相同的分析行为。因为在一定的条件下,即使同一元素形成的不同物种、不同化合物也可能有不不同的分析行为。

#### 1.2.2 溶质挥发干扰

溶质挥发干扰是在共存物存在或不存在情况



a——无干扰的分析曲线; b——正干扰,灵敏度和分析曲线斜率增加; c——负干扰,灵敏度和分析曲线斜率变小。

图 2 乘积性干扰

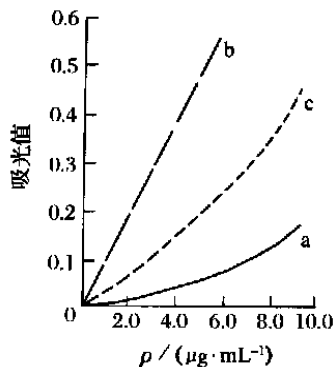
下,待测元素不完全挥发及挥发速度和(或)挥发效率发生变化而引起的。这种干扰可以是特效的(例如待测元素与干扰物形成具有不同热稳定性的新相)或非特效的(例如由于大量的干扰物存在,待测元素只是简单地被稀释)。溶质挥发干扰与待测元素的质量浓度无关,只改变分析曲线的斜率和分析灵敏度。但是,在特殊情况下,如果干扰是特效的,干扰物又很低时,则待测元素会随着自身质量浓度的增加,而使干扰影响逐渐变小,最终导致分析曲线弯向吸收轴。

多数溶质蒸发干扰和全部蒸气相干扰均属特效性的,它们对同一元素形成的不同物种和化合物具有不同程度的影响。在火焰原子吸收分析中,火焰中的大量气体犹如光谱化学的缓冲剂,使同一元素形成的不同物种、不同化合物间的行为差别大大地缩小。

#### 1.2.3 蒸气相干扰

蒸气相干扰是由于待测元素在气相中的电离程度发生改变而引起的电离干扰。所有这类干扰均具有特效性。电离干扰起因于待测元素在共存物存在或不存在情况下,形成不同热稳定性的气体分子。干扰的结果主要表现为改变了分析灵敏度和分析曲线的斜率。一个元素的电离很大程度上取决于它的电离势和质量浓度。因为离子与电子重新结合成中性原子的概率与离子和电子的个数呈指数关系,所以分析曲线总是弯向吸收轴,见图 3。

图 3 表明,凡是存在影响分析元素电离平衡的物质,如:能提高电子密度的物质,便会产生电离干扰,该干扰不仅影响分析的灵敏度,而且影响曲线的弯曲程度。



a——强电离干扰的分析曲线( $N_2O-C_2H_2$  火焰); b——无电离干扰的分析曲线(使用电离缓冲剂); c——部分抑制电离的分析曲线

图 3 电离干扰

## 2 分析校准曲线法和标准加入法

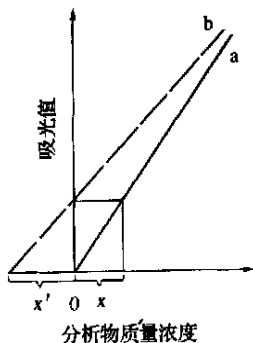
### 2.1 分析校准曲线法

消除和减少误差的校准方法很多,分析校准曲线法是通常使用的最简单、快速的校准方法。该法使用一系列已知待测元素质量浓度的溶液,经过测定,建立起吸收和质量浓度的相应关系。但该法的标准中未加入样品所含的共存物,因而只能补偿仪器参数的中、长期变化,不能补偿干扰的影响。

### 2.2 标准加入法

在一定程度上可补偿由非特效干扰引起的影响见图 4。

标准加入法是将加入到样品中的已知质量浓度的待测元素与样品中未知质量浓度的待测元素处于完全相同的分析环境中,使之受溶剂及共存物的影响也相同。这种相同的分析行为在火焰原子吸收分析中经常见到,但在石墨炉原子吸收分析中不常见到。



a——分析曲线法; b——标准加入法;  $x$  和  $x'$  分别为两种方法测定的结果

图 4 校准技术

## 3 分析曲线的线性

标准加入法用质量浓度对吸光值作图,然后外推至质量浓度轴的负端,把质量浓度读数的绝对值作为未知样品的质量浓度。如果分析曲线呈线性,表明分析结果可靠。如果曲线不呈线性,则表示方法灵敏度随浓度变化而变化,说明分析结果的准确性有问题。

经验表明,在原子吸收分光光度法中,当吸收值大于 0.5 mg/L 或 1 mg/L 时,分析曲线易发生弯曲而偏离比尔定律。某些作者<sup>[4,5]</sup>曾研究过非线性标准加入法,利用双曲函数等非线性函数拟合分析曲线,进行非线性曲线外推,计算样品质量浓度。

除了高质量浓度(高吸收值)会引起曲线弯曲以外,电离干扰及某些溶质挥发干扰也会导致分析曲线在整个质量浓度范围的弯曲。因此,在这些情况下,用外推法求算质量浓度是无效的。

## 4 结论

采用标准加入法消除非特效、乘积性的干扰时,工作曲线必须是直线。若样品中不含待测元素,工作曲线将通过原点;若存在分子吸收或散射变化,则不通过原点,此时须用背景校正器校正。

验证标准加入法是否适用,通常要做两个试验,即改变基体的质量浓度(称取不同量样品稀释至相同体积或将样品溶液稀释不同倍数)和在同一质量浓度的基体溶液中加入不同量标准(2 至 3 条标准加曲线),看测定结果是否一致。如果不一致,则加入电离缓冲剂(电离干扰),或加入释放剂(化学干扰),然后再用标准加入法校准。

### [参考文献]

- [1] 邓勃. 原子吸收分光光度法[M]. 北京: 清华大学出版社, 1981. 299
- [2] 俞志鹤, 黄慧明. 中国第二届痕量分析学术会议论文集[C]. 北京: 北京大学出版社, 1987. 362-366.
- [3] 马怡载, 倪哲明. 实验室质量控制的探讨[J]. 环境科学丛刊, 1980, 9(1): 30.
- [4] 倪哲明. 原子吸收光谱分析中的干扰及消除方法[J]. 分析化学, 1979, 18(7): 60.
- [5] 吴廷照, 刘纪林. 原子吸收光谱法测定空气污染源中镉和镍[J]. 原子光谱分析, 1981, 1(6): 19

本栏目责任编辑 张启萍