

原子吸收和原子共振荧光光谱中 一种统一的消光处理法

林 应 荣
(暨南大学物理系)

提 要

提出一种使原子吸收与原子共振荧光光谱分析均能得到与被测元素浓度成线性关系的消光值的方法。模拟实验结果表明,这种方法还能显著地提高实测灵敏度。当用原子共振荧光光谱取代原子吸收光谱分析时,不仅保留了用消光值表示测定物理量的传统性,而且兼有原子共振荧光光谱分析方法适合于采用连续光源和低分辨率单色仪的特点,从而预示这种统一的消光处理方法潜在的优越性。

一、引 言

众所周知,在通常的原子吸收分光光度法中,实验测得的表观消光值为

$$\begin{aligned} E'_a &= 0.4343 \ln I_0 I^{-1} = 0.4343 \ln (I_e + I_n) (I_e e^{-klc} + I_n)^{-1} \\ &= -0.4343 \ln [1 - I_e (I_e + I_n)^{-1} (1 - e^{-klc})], \end{aligned} \quad (1)$$

而原子共振荧光光谱强度则为

$$I_f = b(I_0 - I) = b[(I_e + I_n) - (I_e e^{-klc} + I_n)] = bI_e(1 - e^{-klc}), \quad (2)$$

式(1)、(2)中 \ln 表示自然对数, I_0 表示入射光强度, I 表示通过吸收介质的光强度, I_e 为吸收线有效宽度内光源发射光谱的平均强度, I_n 则为吸收线以外的平均强度,即仪器测量通带内光源发射光谱平均强度以及其它未参与吸收作用的衍射光、杂散光强度之总和^[1], k 为吸收宽度内的平均吸收系数, l 为吸收介质长度, c 为吸收原子浓度, b 为比例系数。显然,由于一般情况下 $I_n \neq 0$, 因此 E'_a 和 I_f 与 c 之间只能是一个非线性关系。

检测信号与被测浓度之间的非线性关系所造成的主要缺点是: (1) 缩小了准线性区间, 也即缩小了实际测定的有效范围; (2) 降低了测定灵敏度。长期以来, 为了克服这些影响, 曾进行了大量的研究工作^[2~9], 但都只注重原子吸收方面, 而对原子共振荧光方面则未见有扩展高浓度区线性测定范围的报道。本文旨在探讨一种既适用于原子吸收又适用于原子共振荧光分光光度法的统一的消光数据处理原理, 达到既提高测定灵敏度又扩大高浓度区线性分析范围的目的。

二、处 理 方 法

1. 原子吸收光谱的消光处理

参看图1所示的原理装置。假设吸收介质中被测元素浓度为 c , 当切光器 C 上 100% 反

射面进入光路时, 光线经 M_2 反射而通过吸收介质其强度为

$$I = I_e e^{-kIc} + I_n \quad (3)$$

而当切光器 C 上 100% 透射面进入光路时, 设通过可调光阑 A' 的光强度为 I_m 。由于切光器

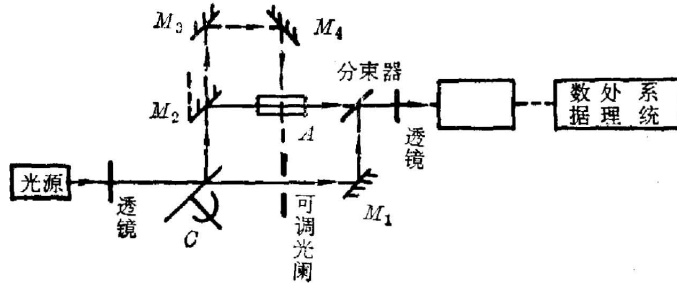


图1 原理性光路图

Fig. 1 Principal design of light path

是以特定频率转动的, 因此 I_m 与 I 之间应有固定的相位关系。信号检测-处理系统接收到这两个信号后进行除法运算而得到

$$II_m^{-1} = I_e I_m^{-1} e^{-kIc} + I_n I_m^{-1} \quad (4)$$

对于空白样品, 浓度 $c=0$, 相应地有

$$I_0 = I_e + I_n \quad (5)$$

$$I_0 I_m^{-1} = I_e I_m^{-1} + I_n I_m^{-1} \quad (6)$$

一般地说, 信号检测-处理系统先得到式(6)所示的信号并存储在记忆元件中, 而在获得式(4)所示的信号后, 自动地进行相减运算而得到

$$A = I_0 I_m^{-1} - II_m^{-1} \quad (7)$$

最后再将信号 A 按如下定义处理而得

$$E_a = -0.4343 \ln(1 - A) \quad (8)$$

显然, 利用光阑 A' 调节到 $I_m = I_e$, 则必有

$$E_a = 0.4343 kIc \quad (9)$$

这正是理想情况下的 Lambert-Beer 定律的结果, 与式(1)比较, 可见 $E_a > E'_a$, 即提高了测定灵敏度, 并且得到与浓度 c 成线性关系的消光值。

2. 原子共振荧光光谱的消光处理

依然参看图1, 但是将反射镜 M_2 转至虚线位置, 吸收室也相应地转动 90° , 其它不变。这样, 当切光器上 100% 反射面进入光路时, 光经反射镜 M_3 、 M_4 反射而进入吸收介质, 被测原子由于共振吸收入射光能量而处于激发态, 当从激发态跃迁至基态时所辐射的共振荧光强度如式(2)所示。而当切光器上 100% 透射面进入光路时, 从可调光阑 A' 通过的光强度为 I_m 。这样, 与式(4)的处理程序类似可得

$$I_f I_m^{-1} = b I_e I_m^{-1} (1 - e^{-kIc}), \quad (10)$$

由于空白样品 $c=0$, 相应地有

$$I_{0f} I_m^{-1} = 0 \quad (11)$$

因此对荧光光谱来说, 可省去式(7)这一处理程序, 即直接令 $B = I_f I_m^{-1}$, 再按与式(7)相同的程序处理而得

$$E_f = -0.4343 \ln(1 - B) \quad (12)$$

同样, 利用光阑 A' 调节到有 $I_m = bI_e$, 则可得到。

$$E_f = 0.4343 kIc \quad (13)$$

3. I_m 值的估计方法

由式(3)、(5)可知, 被吸收的光强度为

$$I_0 - I = I_e (1 - e^{-kIc}) \quad (14)$$

选择浓度为 c_1 和 $c_2 = 2c_1$ 的两个样品, 有

$$I_0 - I_1 = I_e(1 - e^{-kc_1}), \quad (15)$$

$$I_0 - I_2 = I_e(1 - e^{-kc_2}) = (I_0 - I_1)(1 + e^{-kc_1}). \quad (16)$$

由式(16)与式(15)比较得

$$I_e = (I_0 - I_2)^2 [2(I_0 - I_1) - (I_0 - I_2)]^{-1}. \quad (17)$$

在原子吸收中, 通常规定 I_0 为 1 单位相对强度即对应于空白样品时 100% 的透过率; 而 I 则为对应的被测样品的透过率, 即 $T = II_0^{-1} = I$ 。由于表观消光值 $E'_a = -\log T = -\log I$, 故知有 $I = 10^{-E'_a}$ 。这样, 我们可以用测定 I 或 E'_a 的方法, 由式(17)计算 I_e , 即 I_m 。

对共振荧光光谱, 通常是测定 I_f , 与式(15)~(17)类似, 有

$$I_{f1} = bI_e(1 - e^{-kc_1}), \quad (18)$$

$$I_{f2} = bI_e(1 - e^{-kc_2}) = I_{f1}(1 + e^{-kc_1}), \quad (19)$$

则

$$bI_e = I_{f1}^2 (2I_{f1} - I_{f2})^{-1} = I_m. \quad (20)$$

三、实验结果与讨论

由于尚未根据上述处理方法设计、制造一种新型的仪器进行自动检测和处理, 我们只能利用现在通用的仪器的实验结果来进行模拟实验。对原子吸收和原子共振荧光光谱, 其消光值分别为

$$E_a = -0.4343 \ln \{1 - (1 - 10^{-E_a}) [2(1 - 10^{-E_{a1}}) - (1 - 10^{-E_{a2}})] (1 - 10^{-E_{a1}})^{-2}\}, \quad (21)$$

$$E_f = -0.4343 \ln [1 - I_f (2I_{f1} - I_{f2}) I_{f1}^{-2}], \quad (22)$$

式中 E'_{a1} , E'_{a2} 以及 I_{f1} , I_{f2} 分别表示 c_1 和 $c_2 = 2c_1$ 的两个标准样品的表观消光值和原子荧光强度; E'_a 和 I_f 表示某一样品的表观消光值和原子荧光强度。把式(21)、(22)编成计算程序输入 TRS-80 电子计算机, 便可得到相应的 E_a 和 E_f 值。我们曾经对近三十个不同的例子进行类似的处理, 都得到预期的结果。在这里我们只举两个例子作为说明, 如图 2 和图 3 所示。

(1) 当 $I_m = I_e$ 和 $I_m = bI_e$ 时, 共振线的原子吸收消光值与原子荧光转换的消光值是等价的, 即 $E_a = E_f$ 。因此可用原子荧光光度法代替原子吸收光度法, 这将使荧光光度法的优点得到充分发挥; 即采用通用的连续辐射光源和低色散率的单色仪, 灵敏度高又能进一步扩大高浓度区的线性范围。

(2) 当用本文所述原理设计一种新型光度计时, 最好能显示 I_f 值或直接显示式(20)的值, 以便于对 A' 的调节。当然, 从经验方面讲, 不一定需要预先估计 I_m 值, 而是用多次调节 A' 的逐步逼近法来获得与浓度成线性关系的消光值。对于 c_1 和 $c_2 = 2c_1$ 的两个样品, 如果有 $E_{f2}E_{f1}^{-1} > c_2c_1^{-1}$, 则 $I_m < I_e$, 因此可逐步扩大 A' 使 I_m 增大, 一直到 $I_m = I_e$, 即 $E_{f2}E_{f1}^{-1} = c_2c_1^{-1}$ 为止。若 $E_{f2}E_{f1}^{-1} < c_2c_1^{-1}$, 则沿相反方向调节即可。

(3) 还应指出, 浓度显著增大时, 某些可能的物理效应如压力增宽会使吸收线轮廓改变, 从而使 K 、 I_e 及 I_n 可能发生变化, 这将使消光值与浓度 c 的线性关系不复存在。显然, 在允许的误差范围内, 存在一个浓度上限 $c_2 = c_{\max}$, 而不可能使 c_2 无限增大。

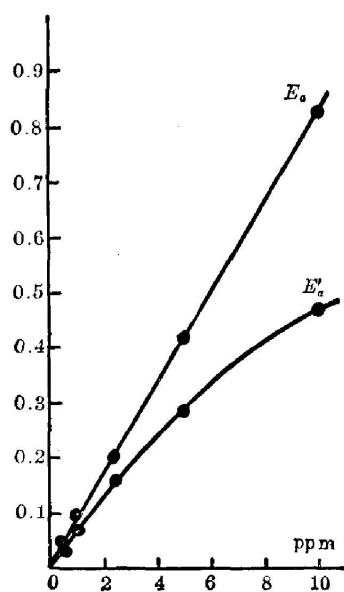


图2 银的原子吸收消光曲线

Fig. 2 Atomic absorption extinction curves of silver

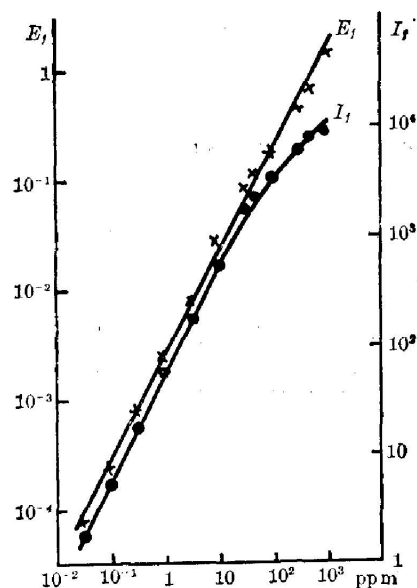
图3 铝的原子荧光强度曲线^[10]和消光曲线

Fig. 3 Atomic resonant fluorescent intensity^[10] and extinction curves of aluminium

参 考 文 献

- [1] 林应荣;《暨南大学学报》, (自然科学版), 1980, No. 2, 55.
- [2] C. Th. J. Alkemade, J. M. W. Milatz; *Appl. Sci. Res. (B)*, 1955, **4**, 289.
- [3] J. A. Bowan, J. V. Sullivan *et al.*; *Spectrochim. Acta*, 1966, **22**, No. 2 (Feb), 205.
- [4] M. Marinkovic, T. J. Vickers; *Analy. Chem.*, 1970, **42**, No. 13 (Nov), 1613.
- [5] V. G. Mossotti, F. N. Abercrombie *et al.*; *Appl. Spectrosc.*, 1971, **25**, No. 3 (May/June), 231.
- [6] R. L. Cochran, G. M. Hieftje; *Analy. Chem.*, 1977, **49**, No. 1 (Jan), 98.
- [7] R. L. Cochran, G. M. Hieftje; *Analy. Chem.*, 1978, **50**, No. 6 (May), 791.
- [8] 林应荣;《仪器仪表学报》, 1980, No. 4 (Nov), 34.
- [9] 林应荣;《仪器仪表学报》, 1981, No. 4 (Nov), 102.
- [10] L. M. Fraser, J. D. Wineforder; *Analy. Chem.*, 1971, **43**, No. 2 (Oct), 1693.

A unify method for extinction processing in atomic absorption and resonant fluorescent spectrometry

LIN YINGRONG

(Department of Physics, Jinan University Guangzhou)

(Received 13 August 1983; revised 6 February 1984)

Abstract

This paper introduces a new method which can obtain the extinction value linear to the concentration for the atomic absorption spectrometry (AAS) and atomic resonant fluorescent spectrometry (ARFS). The modeling experimental results exhibit that the measurement sensitivity is increased obviously too with this method. When the ARFS instead of AAS is used, not only the expression convention of the measure in extinction value is retained and there are also the property which the continuous radiant source and the lower resolution monochromator applicable in ARFS, thus this unify processing method of extinction data exhibits some potential superiority.