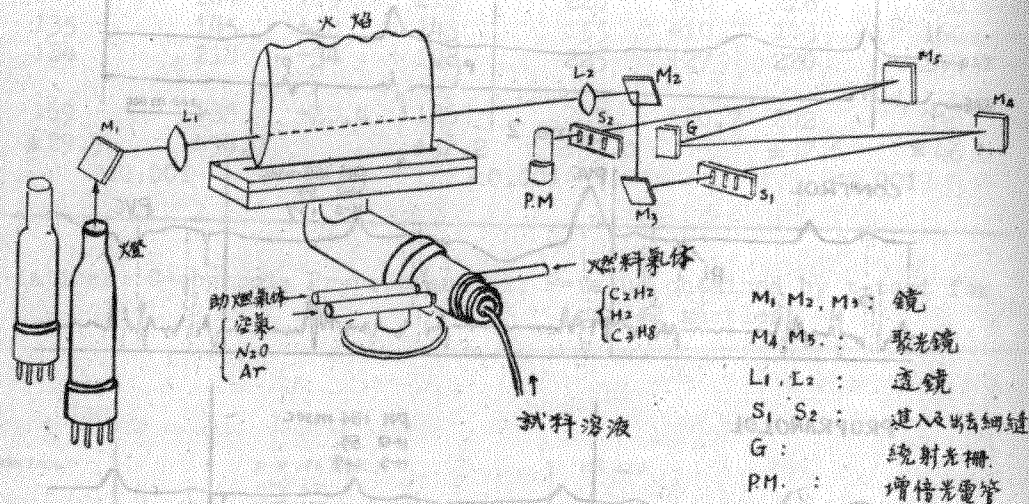


原子吸光分析法

—— 曾文斗 ——



原子吸光分析儀器內部裝置模式圖

緒論：原子吸光分析法，是利用原子於氣體狀態時，吸收紫外光或可視光作基礎的分析方法。要將試料（至少一部份）轉變成原子狀態氣體，是使一溶液以噴霧狀態進入火焰中而達成。提供作被吸收用之紫外光或可視光源，則用一含有要測定元素之凹形燈泡。在火焰中呈氣體狀態之此元素原子，恰好能吸收光源所放射出之特定波長之光線。不管光源所放射出之光線，或火焰中同樣元素原子所吸收光線之波長幅度皆極其狹窄。職是之故，其他元素吸收光譜線而造成之干擾情形幾乎沒有。

大體來說，原子吸光現象，是在火焰中之原子受熱而放射出光譜線之相反情形。雖則兩種方法都是將試料噴霧狀進入火焰中，火焰放射法是激發狀態原子在火焰中放射光譜線，而原子吸光法，是未被激發之中性原子之吸收。故原子吸光法是利用火焰中之原子吸收通過火焰中之紫外光，或可視光，作為基礎的分析法（見後表）。

原子吸光分析法較之火焰放射光譜法有幾個優點：

1. 可能遭遇其他金屬鹽類之干擾，較之一般火焰原子放射光譜法為少。
2. 原子吸收法比較不受實驗條件變動的影響。因之也不需（如火焰放射光譜法）使用內部標準，以修正火焰中或其他條件的微小變動。
3. 對某些元素來說，原子吸光法之靈敏度及精確度皆較佳。

原子吸光法之一項缺點，是每測定一種元素，必需有一單獨昂貴的光源作測定之用。

現已知有 68 種不同的元素（包括 15 種稀土元素）可用原子吸光法測定。除了硼、矽、砷、碲及碲等非金屬外，只有金屬元素可以測定。正如溶液分光比色法及火焰放射光譜法，原子吸光法主要用於測定少量或微量元素。對大部份元素來講，靈敏度在 1 ppm (1 ug 每 ml 溶液) 左右。此方法之正確度約為 $\pm 2\%$ ，此對少量成份可以滿意，但對分析試料中大量成份而言則感不足。

原理：當一試料溶液被吸入火焰後，溶媒被蒸發或燃燒掉，試料化合物受熱分解，而轉變成個別原子氣體。大部份原子呈基礎狀態。僅少數被激發而呈激發狀態，可以放射光線。基礎狀態之中性原子乃可吸收。來自光源之單一元素所放射出之某特定波長之光線。

氣體狀態之原子對光線之吸收，與離子或分子在溶液中可吸收輻射能之情形相同。主要不同之點，是氣體原子之吸收光譜（放射光譜亦同），是明顯的線狀光譜，與離子或分子在溶液中吸收較寬幅度之吸收峰不同。此乃因原子中具有之能階變化較分子（其有較複雜之化學構造）為小。另因無溶質與溶媒間之相互作用。

因凹形陰極燈泡（見下面）放射之光譜線極度十分狹窄，僅約 0.01\AA 。此為凹形陰極燈泡之一優點；利用現存之任何單光器皆無法由連續光譜獲得如此狹窄之波長幅度。雖然一元素吸收之光譜線極度亦十分狹窄，但比較所使用之光源所放射出之光譜線較寬些。此等安排可用吸收之尖峰來作測定（見圖 1）

圖 2 顯示出之事實一凹形陰極所放出之光譜線，僅數條可用於分析。此處鎂之 2852\text{\AA} 線，乃作為光源及測定試料中鎂含量之吸收線。有疑問之線可用簡單的單光器分離，因並無其他線十分靠近此線。

將凹形陰極光源導向含有試料溶液之火焰時，有一部份之光源乃被原子化的試料成份吸收，其餘則穿越而過。選用之光譜線穿過火焰後，可用單光器分離，其強度用光電池或增倍光電管測量之。進入之光 (P_0) 強度與穿過之光 (P) 強度之比值可以測得。

被吸收光量依光路中原子數目之變化而變動。假定火焰之熱度足 將化合物轉變為游離原子，被吸收之光量幾乎與火焰溫度及吸收波長無關。於某些例子中，過度之熱火焰可能激發多量之游離原子成為激發狀態，因之未被激發原子的數目，所以也呈光度，乃減小。如果火焰條件，以及試料吸入火焰之速率保持大的不變，吸光對數 ($\log P_0/P$) 將直接與金屬在試料之濃度成正比例。

儀器：凹形陰極，一凹形陰極光源之模式圖，可見圖 3。此管子先抽成真空，內充入少許之氬及氫氣。陰極使用與要測定元素相同金屬。使用高電壓（約 400 V 至 20 ma）使氬原子或氫原子帶電，而彼乃能撞擊陰極，此其撞擊震出金屬原子進入管氣中，由撞擊乃被激發放射出構成陰極金屬之特性波長之光譜線。

調幅當一元素在火焰中原子化時，部份之原子可能被激發而放射光譜線。因一元素之放射與其吸收是波長相同之光譜線，放射出之光線加到穿過火焰之光線中。如果此現象未加以補償，吾人測到者將是吸光對數減去放射，而非真正的吸光對數。此可使吸收之靈敏度減少些，但更重要的，其將使此等過程遭受如火焰放射光譜法一樣，

因火焰溫度及其他實驗條件的變動，而影響火焰中激發狀態原子之放射光譜線。

茲說明之，假定有1000個原子在火焰中，其中有一個被激發，一項變動使被激發原子增加至2時，放射光度將增加一倍，而由於減少未激發原子之吸光度，僅減少千分之1。

為避免此等困難，加之於凹形陰極燈泡的電力，可以加以調整，而光源之輻射線強度可用一交流放大器，其頻率與光源電力保持順調。任何來自火焰之光所產生之電流因其為直流，對交流電放大器輸出信號未發生影響。另一種調整方法是使用直電源於凹形陰極上，但另應用間歇遮光器供給間歇光源。偵測器調整時間，與間歇光源保持順調，而不受任何火焰中，放射出之連續不間歇之光源的影響。

燈式噴霧器：僅少許的修改，用於原子吸光法之燈式噴霧器，用以供給熱能及吸入試料溶液入火焰者，與火焰光度法所用者相同。有一長裂口之燈可以增加原子吸光之靈敏度，因其使穿過在火焰中之氣體原子之光路增長。

單光器及偵測器：單光器之目的選擇選用之分析光譜線，使其與鄰近光譜線分開。此項工作，因光源放射十分窄狹幅度之光譜線，以及火焰背景光譜近乎等於零，故十分簡單。

增倍光電管曾普遍應用；其所具之較高靈敏度是有用的，因大多數元素所用之分析線都位在紫外及藍光譜區。如曾提過的，交流放大器（順調或未順調）比直流放大器，常被用於放大來自偵測器之信號。

定量步驟，試料準備：所有試料必須用適當之溶媒稀釋，使其吸光對數在0.1至0.9範圍。水溶液可直接吸入火焰中。植物或動物組織用氧化酸分解，或乾式灰化，所得之溶於鹽酸中，並用水稀釋之。金屬合金，各種礦物等先溶於酸中而後稀釋。油類或其他非水液體用一種有機溶媒。（常是methyl isobutyl ketone 溶解然後分析。）

分離方法：如溶媒抽出或離子交換，皆有效地用以分離少量及微量元素。此可避免加入大量成份到標準溶液中，而可以簡單的檢量線。（缺少大量成份在標準溶液中，可能改變黏度，而改變原子化的速率）。同樣，微量元素也可用分離法濃縮，而使其偵測可能。用pyrrolidine dithiocarbamate 溶媒抽出，常用以濃縮微量之 H_2S 族金屬。

檢量曲線：製備一檢量或工作曲線，與溶液比色法相似。最簡單的情形，要測定金屬，可用標準金屬鹽溶液來配製標準溶液。選用之塩必須與金屬要測定試料中之狀態儘可能相近。如要測定之金屬呈微量或小量成份，而分離是不企希的，則通常最好加入適當濃度大量成份到檢量線溶液上去。因為難於使火焰及吸入溶液條件每日完全相同，最好每次分析時作一檢量線。

實驗上的變動：(A)火焰類型：大多數金屬元素，使用空氣-乙炔火焰可得滿意的結果，而經常被應用。但是有幾種金屬是難熔的，而不易轉變成氣體原子。此等是硼、稀土金屬、鈷、鈦、鈾及鈳。此等金屬具有強力之金屬與氧間之鍵，一般相信一氧化物特別難於熱分解。

Fassiel, 及其共同工作者，已經使用富燃料氧乙炔火焰的簡單方式解決了這問題。有一種特別設計的燈可以用於此等元素，Willis建議使用富燃料氧化氮火焰。後者之火焰溫度可達到與氧-乙炔相同，但有較大的完全性及方便。

(B)火焰高度，凹形陰極對準火焰的那一部份，是一項重要的變動。某些金屬在火焰之某一位置吸收得比其他位置強烈。提示的方法是調整光源與火焰的相對位置，以達到最高的吸光對數為止。

(C)溶媒—試料中一定濃度之金屬於有機溶媒中之吸光對數，比在水溶液中要大。吸光對數也常因有機溶媒不同而變動。很明顯的，在有機溶媒中，有比較大的部份金屬鹽類轉變成為吸收能力的，中性原子。此一增加靈敏度的現象，也是用溶媒抽出分離所需元素群的另一優點。

(MIBK)稀釋1至10倍，此噴霧狀進入氧化氮-乙炔火焰中。於此項測定中，標準的製備有些問題。加鈣之有機塩作標準不可靠，或許因可能獲得的塩中，鈣是以一種不同於油中的化學形態存在。所以必須把試料溶液與一正確鈣含量已由其他方法測得之油作比較。

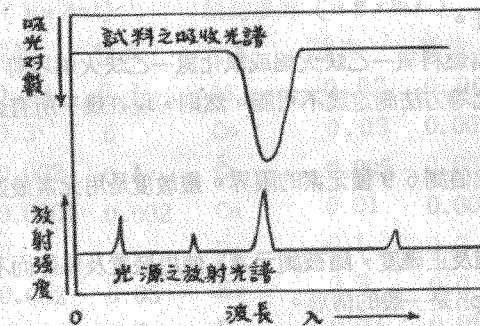


圖-1. 光源放射之光譜線遠比被吸收用以作測定之光譜線之幅度為狹窄。

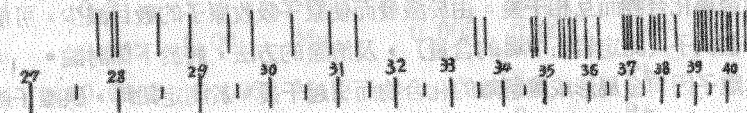


圖-2. 鎂之凹形陰極燈泡之放射光譜顯示用在吸光分析之2852Å光譜線。

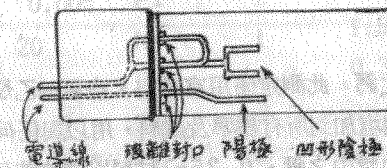


圖-3. 凹形陰極燈泡之模式圖

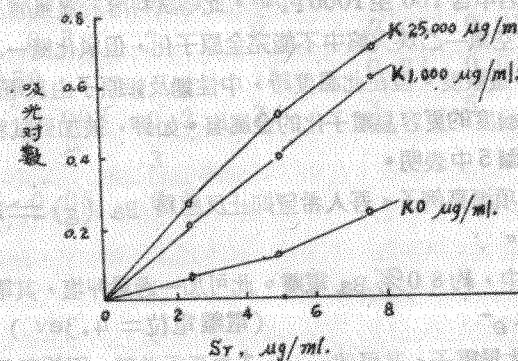


圖-4. 鉀濃度對於錫之檢量線的影響

抽出之後，作分析時，可直接把有機層吸入火焰中。

(D)吸入速率，在某一限度內，增加試料吸入火焰中，增加原子在光路中的數目，而增大靈敏度。然則，太快的速率將淹沒火焰而減低信號。所以，一種適度的速率最好，而儘可能的保持其不變，而使重現性良好。

範圍及限制：在應用一富燃料氧—乙炔火焰或氧化氮—乙炔火焰以前，約有26種元素很難應用此等方法偵測。用此等方法測定幾不可能。然則，現在幾乎所有金屬元素都可用原子吸光法測定。

表3列出用事先混合火焰偵測69種元素的界限。靈敏度是用元素最靈敏的光譜線計算出來的。

原子吸光法可獲得的精確及正確度，隨被測元素，使用裝置及條件而不同。然則平均偏差約1.5 Pph 及正確度±2.0 pph 是一般的情形。

幾乎沒有因一外金屬的干擾，而吸收要測定元素同樣波長的情形。此乃因放射波長帶與吸收波長幅度皆十分狹窄。但有其他的影響，如不加以補償則可能引起干擾。鎂與鋁於測定時因形成中間性金屬化合物而互相干擾。由於激發而使原子吸收原子的數目減少，可能引起干擾。此情形的一個例子（測定岩石中鋁的含量），及消除的方法，將於下節討論。

有些陰離子因與金屬形成難解離的化合物而引起干擾。於測定鉛時，碘離子或碳酸根大量的使用減少吸光對數。平常鉛塩所得的磷酸根可能於測定鈣及其他金屬時引起困難。一種可能解除困難的方法，是事先用如 EDTA 之試劑與金屬復結合。

高濃度的外塩，除非於製備檢量標準時加以補償，可能因改變吸入速率及影響火焰中原子化的效率，而引起誤差。

典型測定：

血漿、動物組織及骨中之鈣，此測定使用富燃料，空氣—乙炔火焰，使用凹形陰極燈泡；用4227Å光譜線。一過量的鎳塩加到所有標準及試料，用以與任何磷酸根結合，而防止其干擾鈣在火焰中形成原子。分析血漿中之鈣，0.25ml試料以鎳溶液及蒸餾水稀釋至5.0 ml。標準中製備含0.2, 5.8及10 ppm之鈣，每一個中含鎳濃度與試料中相同。組織及骨中之試料，先用高溫灰化灰化過夜。灰用塩酸及蒸餾水稀釋，至鈣之濃度在1至10ppm範圍。

岩石中之鋁及鉍在火成岩中含100至1000 ppm。此等試料溶於氫氟酸及過氯酸中，或用原子吸光法分析。鋁及鉍在空氣—乙炔火焰中不能完全原子化，但氧化氮—乙炔火焰比較高溫(2950 c)，而增加了許多靈敏度。但在此溫度時，中性鋁及鉍原子由於電離而減少。為抑止此電離現象，使用一相當高濃度的更容易離子化的金屬塩。如鉀，被加到試料及標準溶液中。此被加入之鉀塩之影響可於圖5中表明。

此為質量作用法則的一項漂亮例子。吾人希望抑止反應為 $Ba(g) \rightleftharpoons Ba^+(g) + e^-$ (電離電位=5.2 eV)。

此於氧化氮—乙炔火焰中，約80% Ba 電離。此可加一過量鉀塩，其電離較鉍更容易。



由於鉀原子之電離產生大量電子，其可使 $Ba-Ba^+$ 之平衡逆轉。因鉍原子之電離減少至可忽視情況。

石油中之鈳，測定燃料油及其他石油產品中微量之鈳及鎳，是石油工業中最重要的難題。分析的難題是困難的。因存量低，而且至少有一部份成穩定之複離子狀態存在。

使用原子吸光法，石油中鈳的含量可以容易的測定。試料用 methyl isobutyl Ketone

表 火焰放射光譜法與吸光法偵測界限比較

火焰放光較優			兩者大的相同			原火焰吸光較優		
偵測界限 (ug/ml)			偵測界限 (ug/ml)			偵測界限 (ug/ml)		
元素	放光	吸光	元素	放光	吸光	元素	放光	吸光
Al	0.01	0.1	Ag	0.02	0.005	As	6	0.5
B	0.3	6	Co	0.03	0.007	Au	0.5	0.01
Ba	0.002	0.1	Cr	0.005	0.005	Be	0.2	0.000
Ca	0.0001	0.002	Cu	0.01	0.005	Bi	9	0.02
Ce	10		Dy	0.1	0.2	Cd	0.9	0.001
Cs	0.002	0.05	Er	0.3	0.0	Hf	75	15
Eu	0.003	0.2	Fe	0.03	0.01	Hg	40	0.2
Ga	0.01	0.07	Ge	0.5	1	Ir	100	4
Gd	0.3	4	Ho	0.1	0.3	Mg	0.0044	0.0003
In	0.005	0.00	Mn	0.005	0.005	Os	10	1
K	0.0002	0.005	Mo	0.03	0.1	Pb	0.3	0.01
La	0.1	8	Nd	1	2	Rh	0.3	0.03
Li	0.000003	0.005	Ni	0.03	0.01	Sb	1.5	0.2
Lu	0.2	50	Pr	2	6	Se	0.5	—
Na	0.0001	0.005	Pt	2	0.5	Si	0.5	0.1
Nb	0.6	20	Re	1	1.5	Te	30	0.3
P	3 (PO)	—	Ru	0.2	0.3	Zu	50	0.002
Pd	0.05	0.5	Sn	0.3	0.1			
Rb	0.001	0.005	Ta	18	6			
Sc	0.03	0.2	Ti	0.2	0.1			
Sm	0.6	5	Tm	0.2	0.1			
Sr	0.0002	0.01	U	10	12			
Tb	0.3	2	V	0.01	0.02			
Th	150		Yb	0.03	0.04			
Tl	0.002	0.2	Zr	3	5			
W	0.5	3						
Y	0.06	0.3						

