# 火焰原子吸收法测定和计算误差的减小

温现明,谈晶,朱朝梁,祝增虎

(中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008)

摘要:通过对火焰原子吸收法样品分析误差产生的各主要环节的分析和实验的验证,指出在盐湖资源开发 过程产生的混合样品分析中,样品稀释倍数、光谱干扰、电离干扰和计算方法是影响结果准确性的主要因 素,进一步提出了减小误差的办法,并给出了用 Excel 处理数据的示例表格和相应的 VBA 程序代码。

关键词:火焰原子吸收法;干扰;线性最小二乘法;拟合;VBA

中图分类号:0657.31 文献标识码:A 文章编号:1008-858X(2002)02-0040-07

原子吸收光谱分析是 1955 年由澳大利亚 的 A·Walsh 博士创立的<sup>[1]</sup>。四十多年来,它获 得了迅速的发展,被广泛地用于地质、冶金、农 业、石油、化工、医药、食品、生化和环境等各个 部门。火焰原子吸收法(FAAS)具有灵敏度高、 干扰易于克服、操作简便、分析快速、和相对准 确的优点,其测定的相对偏差,一般可控制在 3%以内<sup>[1]</sup>。因此,它不仅仅是一种微量分析方 法,它还可以作为一种有效的方法而完全胜任 常量物质的分析测定。这决定了它在化工、冶 金等过程开发,特别是盐湖资源开发的试验研 究中具有不可替代的作用。

但是,工艺过程的开发需要分析测定大量 的样品,时间紧迫,任务艰巨,不可能同时保证 每个样品的测量准确性。很多情况下,部分样 品的测量误差达到或超过 10%,甚至出现严重 的失真。本文拟对火焰原子吸收法的测定和计 算两个环节进行分析,通过实验数据说明误差 的主要来源,并提出解决的办法,以把测量计算 的误差限制在工艺所允许的范围(<5%)内。

1 误差来源分析

FAAS 分析的最终结果误差主要来源于样

品预处理、测定和计算等环节。在样品预处理 和测定环节中,样品的稀释过程,仪器测定条件 的选定过程,以及各种干扰因素的存在给结果 带来很大的误差。干扰因素通常有5种类型: 化学干扰、物理干扰、电离干扰、光谱干扰和背 景干扰<sup>[1]</sup>。在盐湖卤水的FAAS分析中,测定 结果主要受光谱干扰和电离干扰的影响,其它 干扰影响较小,并可通过相应的措施加以消除。

在 FAAS 测定中,由于入射光中存在很少量不能被调制的邻近吸收线的非吸收光,或者 光路没有完全通过火焰,或者存在少量散射光, 导致很少一部分辐射不能被吸收。因而,Lambert - Beer 定律变成了<sup>[2]</sup>:

$$A_T = log_{10} \frac{I_0}{I_t + k}$$

其中, $A_T$ 为吸光测定值, $I'_t$ 为可吸收的入 射光百分数,k为不能被吸收的辐射百分数。 即当k=1时, $I'_t=99_{max}$ 。如果透过率为0%,则

> 理想吸光值: $A_{I} = lg \frac{100}{0} = \infty$ 典型测定值: $A_{T} = lg \frac{100}{0+1} = 2$ 因此,由于上述光谱于扰的存在,使得实际

收稿日期:2002-03-25

<sup>(</sup>C)作者節介()温现明后招名AdaBer用国利完院青海棠湖研究低,顾古生shing House. All rights reserved. http://www.cnl

测定的吸光值比理想吸光值小,并且 k 值越大, 二者差值越明显。将  $A_T/A_I$  在不同 k 值下随透 过率的变化作图,结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,在透过率为  $20\% \sim 80\%$ 的范围工作时,测定结果具有较好的准确度。 并且,对于一定的 k 值,  $A_T/A_I$  曲线有一最高 点。在多数情况下, FAAS 测定的 k 值接近于 1。对图 1 中 k=1 的曲线,在 I'<sub>1</sub>=33~38%的 范围内用二次曲线拟合,结果如图 2 所示。

拟合所得曲线方程为: $A_{T}/A_{I} = 0.95993 +$ 7.3045 $E^{-4}I_{t} = 1.0063E^{-5}I_{t}^{2}$ ,相关系数 R = 0.99994。据此,可求得该曲线上的最佳吸光点 为 $A_{T} = 0.428(36.3\%T)$ 。因此,若 k = 1,在样 品稀释时,应尽可能使样品的吸光值的期望值 靠近该点。





Fig.1 The ratio of typical absorption to ideal absorption VS the ratio of transmission



由于不可吸收辐射的存在,必然使得标准 曲线随标准液浓度的增高而发生弯曲,并且随 k值的增大,弯曲越明显,如图<sup>3</sup>所示。

在计算环节,多采用非过零的线性最小二 乘法(LLSNIZ)求算样品中待测元素的含量,其 他方法还有过零的线性最小二乘法(LLSIZ)和 二次曲线拟合法(QDF)等。由于标准曲线的弯 曲,将会给分析结果带来很大的误差。图4和 表1分别给出了在一次锂测定中用三种方法求 算时的拟和曲线和结果数据。

由图4可以看出,二次拟合曲线和吸光值 曲线基本完全吻合,因而利用该法求算将会有 较小的误差。LLSNIZ 拟合直线和吸光值曲线 有A、B两个交点,但由于A点距零点较近,即 使吸光值离该点较近的点,在利用 LLSNIZ 法 计算时也会产生较大的误差。而 B 点距零点 较远,吸光值在该点附近的点将会有较小的误 差。在 A 点以下, 特别是距吸光值零点较近 时,用LLSNIZ法求算将会产生很大的负偏差, 浓度计算值有时会成为负值;在A、B点之间, 用 LLSNTZ 法求算将会产生较大的正偏差;在 B 点以上,用LLSNTZ 法求算将会产生较大的负 偏差。LLSTZ 拟合直线和吸光值曲线在 B 点左 面靠近处有一交点 C。在该点以下,用 LLSTZ 法将会产生比 LLSNIZ 法还要大的正偏差,但 在零点附近会有相对较为准确的计算值;在C 点以上,用 LLSTZ 法将会产生比 LLSNTZ 法还 要大的负偏差。三种方法在零点附近都会产生 较大的误差。





**图**<sup>4</sup> 一次测定中用不同方法对标准曲线的拟合曲线 **Fig**-4 Different fitting curve for one typical detection

**表**1 一次测定中不同拟合方法的计算结果比较

 Table 1
 Comparison of the calculation results of different fitting methods

Sample	Abs	QDF value $\times 10^{-6}$	LLSNTZ $Value \times 10^{-6}$	LLSTZ $V_{alue} \times 10^{-6}$	QDF (%)	LLSNTZ (%)	LLSTZ (%)
W1	0.104	0.8590	0.727	0.973	100.0	84.6	113.3
$\mathbf{W}^2$	0.119	0.9872	0.882	1.111	100.0	89.3	112.5
$\mathbf{W}^3$	0.177	1.5044	1.492	1.655	100.0	99.2	110.0
$\mathbf{W}4$	0.213	1.8409	1.874	1.996	100.0	101.8	108.4
$\mathbf{W}^{5}$	0.284	2.5278	2.618	2.659	100.0	103.6	105.2
$\mathbf{W}^{6}$	0.416	3.9478	4.005	3.896	100.0	101.4	98.7
W7	0.429	4.0990	4.139	4.016	100.0	101.0	98.0
$\mathbf{W}^{8}$	0.435	4.1666	4.199	4.069	100.0	100.8	97.7
<b>W</b> 9	0.442	4.2492	4.272	4.134	100.0	100.5	97.3
W10	0.498	4.9570	4.864	4.662	100.0	98.1	94.0
		0.99994	0.99747	0.99747			

表 1 中以 QDF 法计算值为 100%, LLSNIZ 和 LLSTZ 法计算值与之相比所得百分数列于表的右面两列。由表 1 可以看出, 三种方法计算值在 $(0\sim2)\times10^{-6}$ 的区间内和 B 点以上有较大的差别,在 A 点附近三者的差别可达 15%左右;在 B 点附近, 三者相差很小(样品 W6、W7和 W8), 从而证明了在吸光值 0.428 附近分析值将会有最好的精度。

# 2 试验测定与数据处理

# 为了进一步说明稀释倍数、光谱干扰、电离干

扰以及计算方法的影响,用 GBC 932 plus 型 FAAS 分光光度计在相同的仪器条件下对两组 Li 含量 已知的样品进行了测定和计算。一组样品未加电 离缓冲剂,另一种样品加入了浓度为 2000×10<sup>-6</sup> 的 KCl 缓冲剂,标准系列中均加入了相同含量的 KCl 缓冲剂。测定和计算结果分列于表 2 和表 3。

由表 2 可以看出,由于没有使用电离缓冲 剂,用三种方法计算的结果均比真实值偏小。 在缓冲剂浓度为(0~1.5)×10<sup>-6</sup>之间,用 LL-SNIZ 法计算结果严重失真或完全错误,正值误差可 远远超过 50%;用 QDF 法计算结果也有很大的误 差;而用 LLSIZ 法计算结果相对较为准确。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

	Table 2	Results of one	detection of var	ious known sam	ples without using	g ionization	buffer solution	
Sample	Abs	Known $Value \times 10^{-6}$	QDF Value $ imes 10^{-6}$	LLSNIZI Value $\times 10^{-6}$	LLSTZ Value $\times 10^{-6}$	QDF (%)	LLSNTZ (%)	LLSTZ (%)
<b>S</b> 1	0.0260	0.25	0.205	-0.132	0.236	81.99	-52.94	94.50
$S^2$	0.0859	0.80	0.678	0.484	0.780	84.78	60.51	97.52
$S^3$	0.1056	1.00	0.839	0.687	0.959	83.85	68.71	95.93
S4	0.1900	1.75	1.555	1.555	1.725	88.85	88.86	98.57
$\mathbf{S}^{5}$	0.2635	2.50	2.224	2.311	2.392	88.97	92.45	95.69
<b>S</b> 6	0.3349	3.25	2.925	3.046	3.041	90.01	93.72	93.56
<b>S</b> 7	0.4060	4.00	3.687	3.778	3.686	92.17	94.45	92.16
<b>S</b> 8	0.4116	4.10	3.750	3.835	3.737	91.47	93.54	91.15
<b>S</b> 9	0.4218	4.20	3.867	3.941	3.830	92.06	93.83	91.20
<b>S</b> 10	0.5195	5.50	5.091	4.946	4.717	92.57	89.92	85.76
В			0.99992	0.99658	0.99658			

### 表 2 未加电离缓冲剂的已知样分析结果

**表**<sup>3</sup> 加入电离缓冲剂的已知样分析结果

Sample	Abs	Known $Value \times 10^{-6}$	QDF Value $ imes 10^{-6}$	$\begin{array}{c} \textbf{LLSNIZ}\\ \textbf{Value} \times 10^{-6} \end{array}$	$\begin{array}{c} \textbf{LLSTZ}\\ \textbf{Value} \times 10^{-6} \end{array}$	QDF (%)	LLSNIZ (%)	LLSTZ (%)
<b>S</b> 1	0.0308	0.25	0.249	-0.008	0.278	99.66	-3.02	111.05
$S^2$	0.0973	0.80	0.786	0.655	0.877	98.23	81.89	109.69
$S^3$	0.1198	1.00	0.973	0.879	1.080	97.26	87.94	108.04
$\mathbf{S4}$	0.2064	1.75	1.720	1.742	1.862	98.26	99.56	106.38
$S^5$	0.2835	2.50	2.427	2.512	2.558	97.09	100.47	102.32
$S^6$	0.3630	3.25	3.208	3.303	3.274	98.72	101.63	100.75
<b>S</b> 7	0.4230	4.00	3.840	3.902	3.816	96.00	97.55	95.41
<b>S</b> 8	0.4342	4.10	3.963	4.013	3.917	96.65	97.89	95.54
<b>S</b> 9	0.4377	4.20	4.001	4.048	3.948	95.27	96.38	94.01
<b>S</b> 10	0.5487	5.50	5.322	5.155	4.951	96.77	93.72	90.01
R				0.99774	0.99774	0.99996		

而由表3可以看出,由于使用了电离缓冲 剂,用三种方法计算的结果在整体上较前者准 确。使用电离缓冲剂后,三种方法的二次曲线 **拟合皆较为准确;在吸光值** 0.280~0.440 区间 内三种方法均具有较高的准确度。在零点附 近, ODF 法具有较高的准确度, LLSNTZ 法仍然 严重错误, LLSTZ 法计算结果偏高。三条拟合 曲线均具有较高的相关性。

#### 3 误差的减小

通过上面的分析,提出如下减少误差的办 法(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic

a)在样品稀释环节,应使稀释后待测样品 的吸光值的期望值在 0.280~0.440 之间。

b)在样品稀释环节,应在标准系列和待测 样品系列中加入浓度为 2000×10<sup>-6</sup>的 KCl 电离 缓冲剂。

c)在计算方法的选取环节上,应尽量采用 ODF 法或浓度法。

d)采用线性拟合时对于吸光值零点附近的 样品, 应采用 LLSTZ 法, 其它样品采用 LLSNIZ 法计算。

为了兼顾数据处理过程的自动化和灵活 性,表4、表5和表6分别给出了用 Excel 计算样 品含量的示例表格中的部分单元格。

http://www.cnl

### 盐湖研究

表4 不过零线性拟合法计算表

 Table 4
 Linear least squares fitting table

$+=$ $\sqrt{10^{-6}}$	1 × 1000	拟 合 参 数				
标准液浓度(^10 )	Abs * 1000	a	b			
0.0	0	15.02381	104.8371			
1.0	121.6	相关系数	0.99774			
2.0	236.6	均方差(	(Error)			
3.0	343.8	а	b			
4.0	438.3	10 695162	2 520102			
5.0	522.4	10.083102	5:529195			

表5 三种方法拟合结果表

Table 5 C	oeffcients	ot	3	diffierent	fitting	metho	)d	S

Method	a	b	с	R
LLSNIZ	15.0238	104.837	0	0.99774
LLSTZ	0	108.935	0	0.99774
Quadratic	-4.8125	128.9	-1.0179	0.99996

表6 样品锂含量计算表部分单元格

Table 6	Snapshot	of	part	of	the	calculation	table	for	determining	lithium	content
---------	----------	----	------	----	-----	-------------	-------	-----	-------------	---------	---------

Sample	Absorbance	Dil·F	$\operatorname{Con}_{\cdot}/(g/L)$		Calculation	
W1	0.0216	250	0.049571	线性过零	线性不过零	二次拟合
$W^2$	0.1187	1000	1.089645	负值检查与	<b>万校正</b>	
<b>W</b> 3	0.156	2000	2.689432	说明:"负值检查和校正"只和"纟 零"同时使用		和"线性不过

其中,表6中含有"线性过零"、"线性不过零"、 "二次拟合"和"负值检查与校正"四个功能按 钮,用以选择计算单个样品的元素含量。整体 样品的元素含量的默认计算方法为"线性不过 零"。对于零点附近的样品,假定其吸光值和浓 度完全成正比,即吸光值和稀释倍数完全成正 比,通过吸光值和稀释倍数的适度调整以减小 分析的误差。各按钮事件的 VBA 过程代码如 下:

```
负值校正按钮事件过程代码:
```

```
Private Sub Check Click()

Dim myRange As Range

Set myRange=ActiveCell.Offset(0, -2)

absp=myRange * 1000

Set myRange=Worksheets("Sheet2").Range("b2")

a=myRange

Set myRange=ActiveCell.Offset(0, -1)

dil=myRange

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl
```

**n**=0 While absp<a absp = absp \* 2n=n+1Wend ActiveCell · Offset (0, -2) · FormulaR1C1=absp/1000ActiveCell · Offset (0, -1) · FormulaR1C1=dil/ $(2^n)$ ActiveCell · FormulaR1C1= "=(RC[-2] \* 1000 - Sheet 2! R2C2) / Sheet 2! R2C3 \* Sheet 3! RC[-1] / 1000"End Sub 线性拟合不过零回算按钮事件过程代码: Private Sub llsntz Click() ActiveCell · FormulaR1C1 = $"=(RC[-2] * 1000 - Sheet 2! R^2C^2) / Sheet 2! R^2C^3 * Sheet 3! RC[-1] / 1000"$ End Sub 线性拟合过零回算按钮事件过程代码: Private Sub llstz \_\_Click() ActiveCell · FormulaR1C1=\_ "=RC[-2] \* 1000/Sheet2! R<sup>3</sup>C<sup>3</sup> \* Sheet<sup>3</sup>! RC[-1]/1000" End Sub 二次曲线回算按钮事件过程代码: Private Sub Quadratic \_\_Click() Dim a, b, c a = "(-Sheet 2! R4C2)"b = "(-Sheet 2! R4C3)" $e^{=''(RC[-2] * 1000 - Sheet 2! R4C4)''}$ ActiveCell · FormulaR $^{1}C^{1}=$ \_\_\_\_\_ "=(-"+b+"-surt("+b+"\*"+b+"-4\*"+a+"\*"+c+"))/2/"+a+"\*Sheet3! BC[-1]/1000"End Sub 手册[M].1990.

结论 4

通过以上的解决办法可以将 FAAS 分析测 定的误差控制在±5%之内,基本满足了盐湖开 发各工艺对大量卤水样品中元素的分析要求。

# 参考文献:

[1] 北京第二光学仪器厂.原子吸收分光光度计或研发分析

[2] Nick Antanasopoulos. Flame methods manual for atomic absorption[M]. Vitoria, Australia; GBC Scientific Equipment PTY LTD.

- [3] M. Slavin, Wiley. Atomic absorption spectroscopy, 2nd edition -Interscience [M] · New York ·
- [4] 程光 , 邝平先·化学中的数学模型方法 [M]·北京:科学 出版社,2000.
- [5] 刘炳文,许蔓舒. Visual basic 程序设计教程[M]. 北京:清 华大学出版社,2000(第一版).

# Minimizing the Detection and Calculation Error in FAAS Analysis

WEN Xian-ming, TAN Jing, ZHU Chao-liang, ZHU Zeng-hu

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstracts: By theoretical analysis and experimental data comparison, this paper notifies that the error in FAAS analysis for the exploitation of salt—lake resources is formed in dilution stage, detection stage and calculation stage, and that it is mainly determined by the combination of the dilution factor, spectral interference, ionization interference, and the calculation method. In order to reduce the error to a bearable degree for the development of chemical processes, the author suggests a best combination of the three stages and offers a solution in the calculation process in the form of excel spreadsheet, with the supporting VBA code given.

Key words ; FAAS ; Interference ; Linear least squares method ; Quadratic fitting method ; VBA