

现代仪器分析

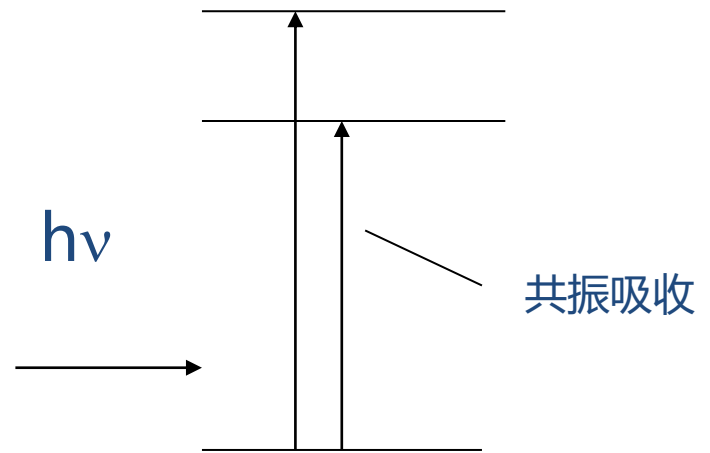
马登龙 副教授

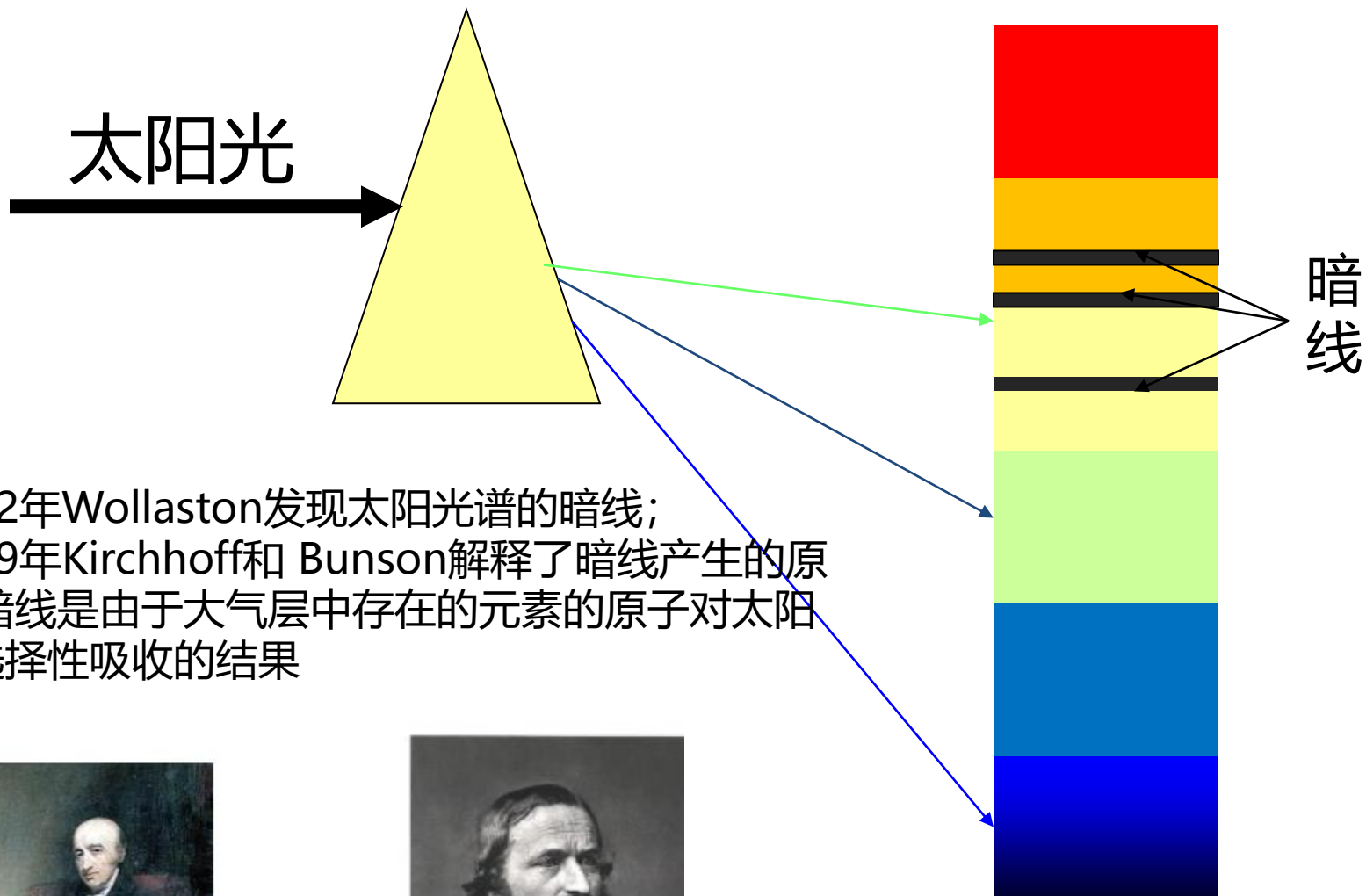
第三章 原子吸收光谱与原子荧光光谱法

一、原子吸收光谱概述

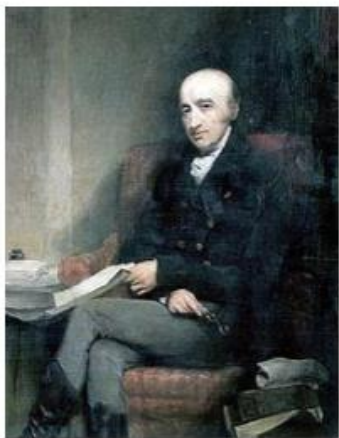
(Atomic Absorption Spectrometry (AAS))

原子吸收光谱法是一种基于待测基态原子核外层电子对特征谱线的吸收而建立的分析方法。





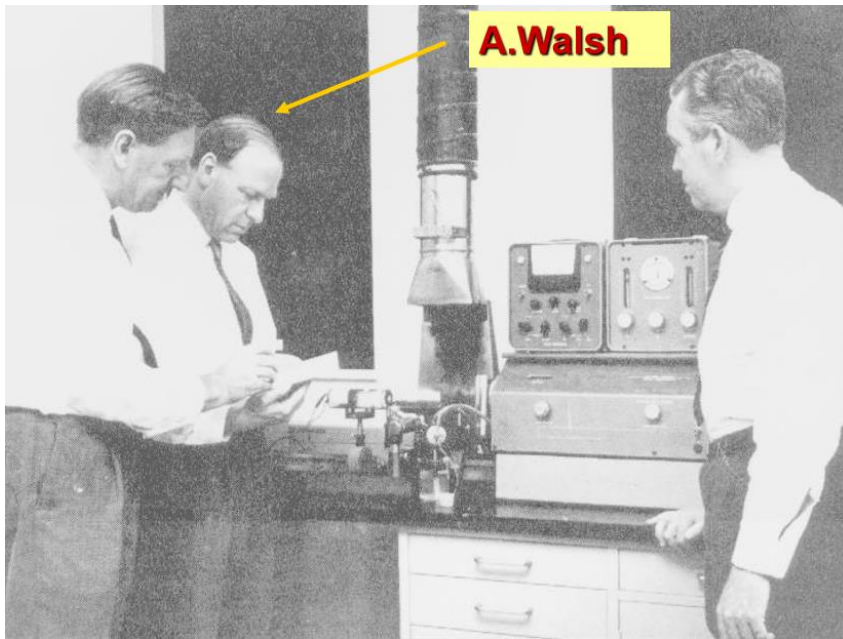
- ✓ 1802年Wollaston发现太阳光谱的暗线;
- ✓ 1859年Kirchhoff和 Bunson解释了暗线产生的原因,暗线是由于大气层中存在的元素的原子对太阳光选择性吸收的结果



W.H. Wollaston

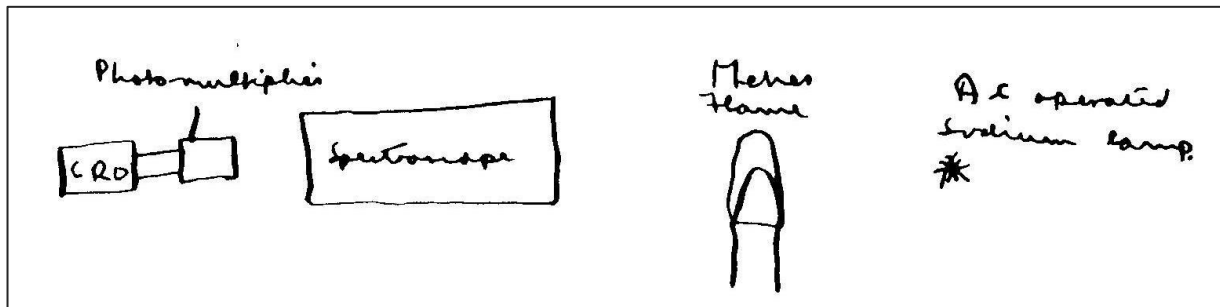


G. Kirchhoff



Sir Alan Walsh
1916-1998

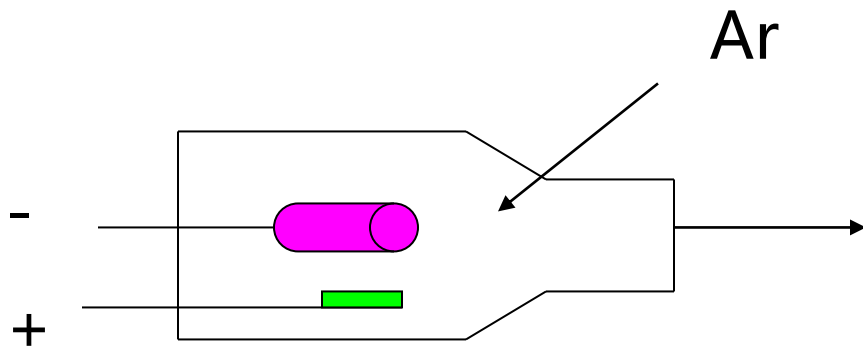
世界第一台原子吸收分光光度计



- ✓ 1955年 澳大利亚物理学家Walsh A（瓦尔西）发表了著名论文《原子吸收光谱法在分析化学中的应用》，奠定了原子吸收光谱法的基础。

空心阴极灯的发明

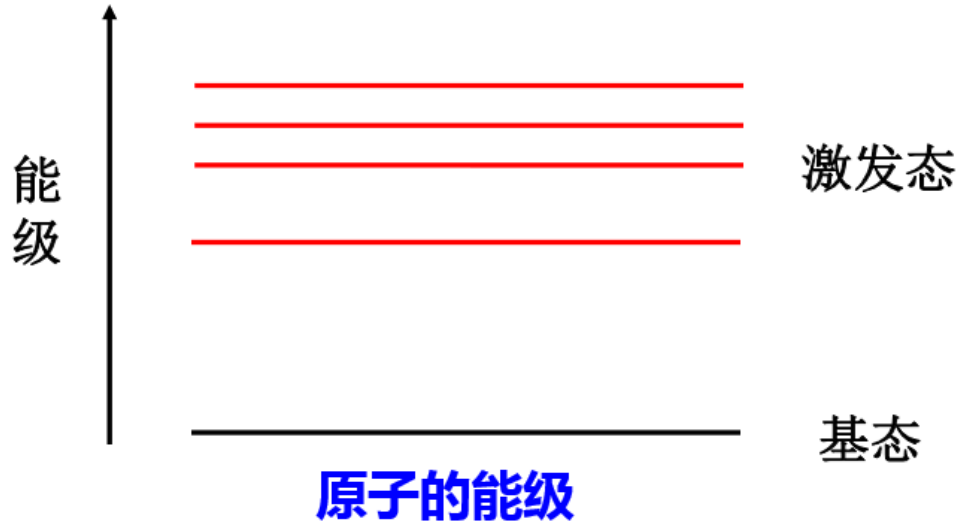
1955年Walsh发表的这一篇论文解决了原子吸收光谱的光源问题，随后 PE 和 Varian公司推出了原子吸收商品仪器。



✓ 1970年制成了以石墨炉为原子化装置的仪器;

三、原子吸收光谱原理

3.1 原子吸收的产生

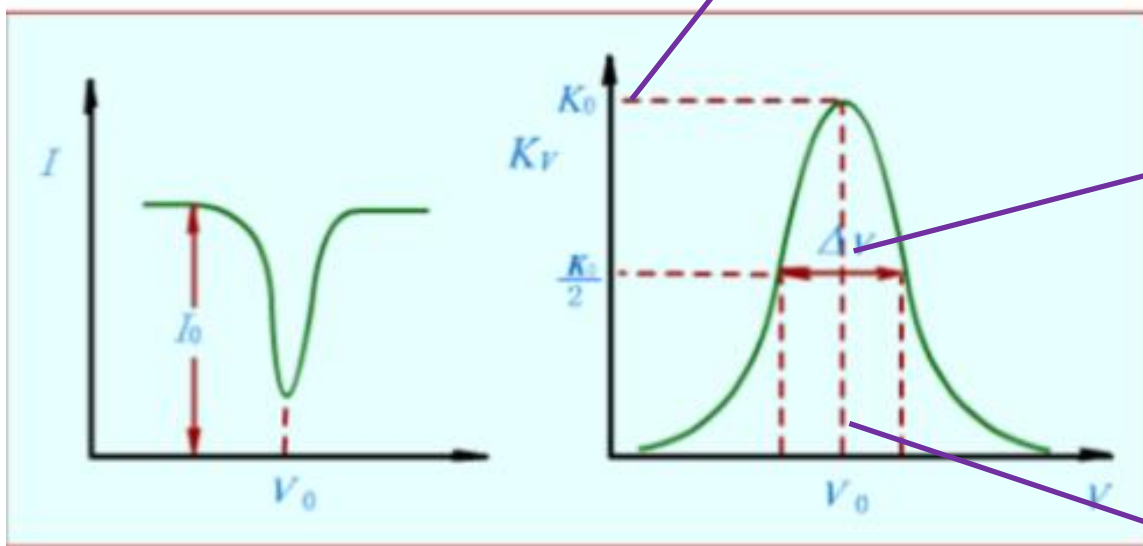


- ✓ 基态 → 第一激发态,
- ✓ 吸收一定频率的辐射能量。产生**共振吸收线**。

- 如果外界所提供特定能量的光辐射恰好等于核外层电子基态与某一激发态之间的能量差时，核外层电子将吸收特征能量的光辐射，由基态跃迁到相应激发态，从而产生**原子吸收光谱**。
- **原子吸收光谱位于光谱的紫外区和可见区。**

3.2 原子吸收谱线轮廓及变宽

- 原子结构较分子结构简单，理论上应产生线状光谱吸收线。
- 实际上用特征吸收频率辐射光照射时，获得一峰形吸收（**具有一定宽度**）



吸收线轮廓

吸收线轮廓与半宽度

$$I_t = I_0 e^{-K\nu b}$$

3. 谱线半宽度，最大吸收系数一半处，频率差或波长差

1. 谱线特征频率
最大吸收系数对应频率（中心频率）

原子吸收谱线变宽原因：

1)自然变宽 ($\Delta\nu_N$)

谱线本身固有的宽度称为自然宽度，与激发态原子的平均寿命有关，寿命越长， $\Delta\nu_N$ 越窄，一般约 10^{-5}nm 。

2)温度变宽 (多普勒变宽, $\Delta\nu_D$)

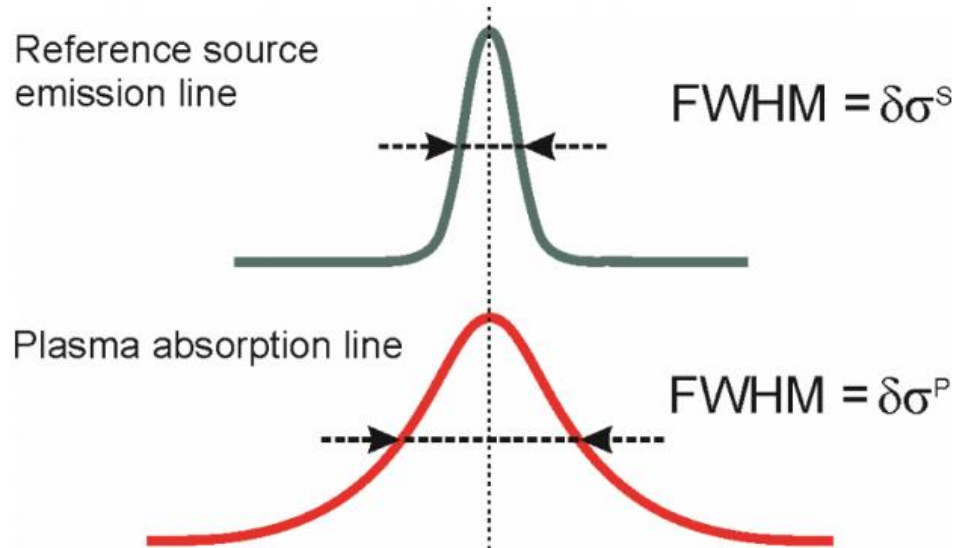
✓ **多普勒效应**：一个运动着的原子发出的光，如果运动方向离开观察者（接受器），则在观察者看来，其频率较静止原子所发的频率低，反之则高。

✓ **Dopple 变宽可达 10^{-3}nm 数量级**

$$\Delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad 0.001 \sim 0.005\text{nm}$$

3) 压力变宽

- 压力变宽指压力增大后，原子之间相互碰撞引起的变宽。分为：
 - **Lorentz 变宽**：指被测元素原子和其它粒子碰撞引起的变宽（ $<10^{-3}$ nm）；（随原子蒸气压力增大和温度增大而增大）
 - **Holtsmart 变宽**：指同种原子碰撞引起的变宽。在原子吸收法中可忽略。（ 10^{-5} nm）

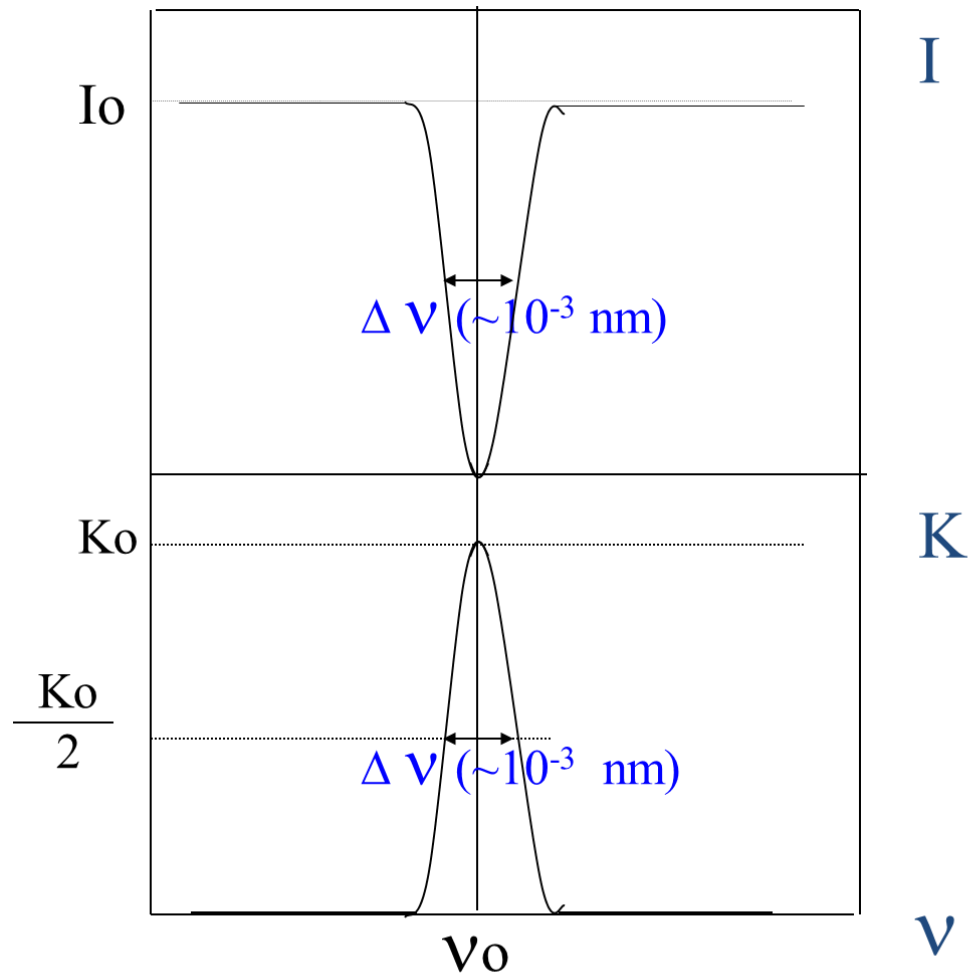


4) 自吸变宽

光源发射的共振线被灯内同种基态原子所吸收产生自吸现象。灯电流越大，自吸现象越严重。

5) 场致变宽

外界电场、带电粒子、离子形成的电场及磁场的作用使谱线变宽的现象；影响较小。

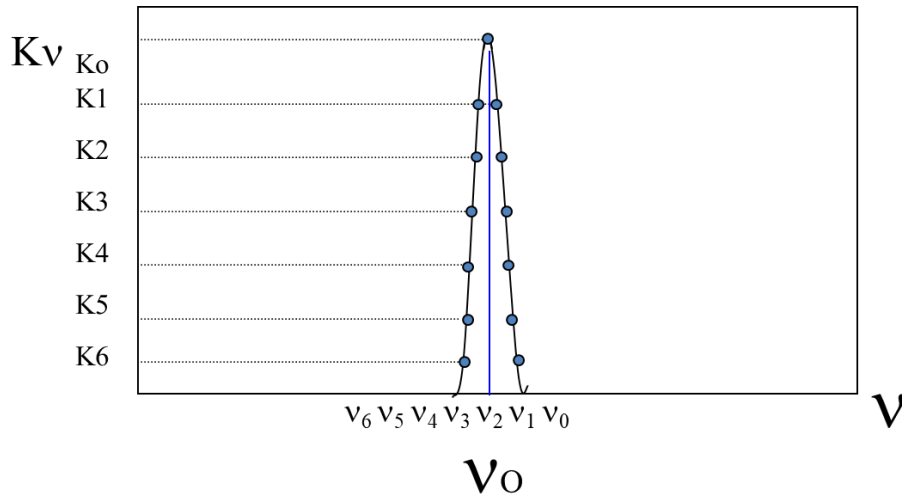


- ◆ 综合上述因素，实际原子吸收线的宽度约为 10^{-3} nm 数量级，主要是受 Doppler 变宽

四、原子吸收光谱的测量

1、积分吸收

吸光基态原子数 N_0 越多，吸光曲线面积越大（峰越高），因此，理论上积分吸收与 N_0 呈正比



$$\int K_v d\nu = \frac{\pi e^2}{m c} N_0 f \propto C$$

$$\int K_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{m c} N_0 f$$

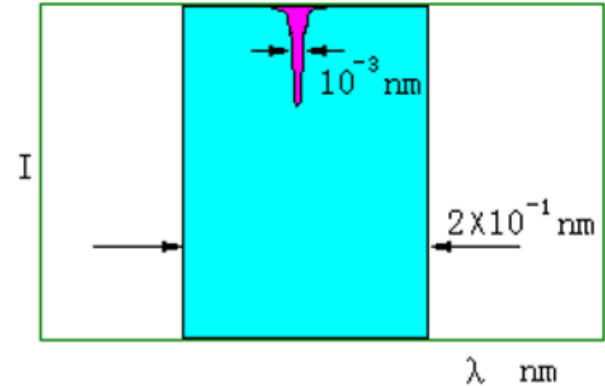
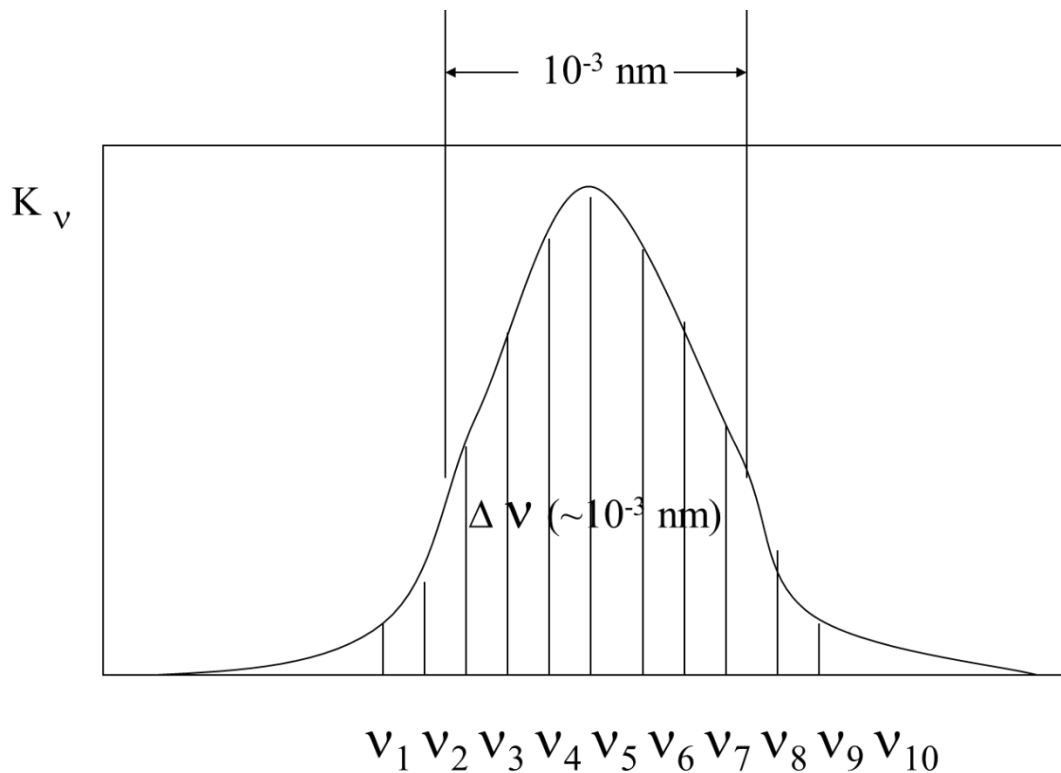
e - 电子电荷 m - 电子质量 c - 光速
 N_0 - 基态原子数 f - 振子强度

由于: $N_0 = \alpha C$, 因此:

$$\int K_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{m c} \alpha C f$$

$$\int K_{\nu} d\nu \propto C$$

若能获得积分吸收, 即可测得原子浓度。



连续光源 \square 与原子吸收线 ∇ 的通带宽度对比示意图

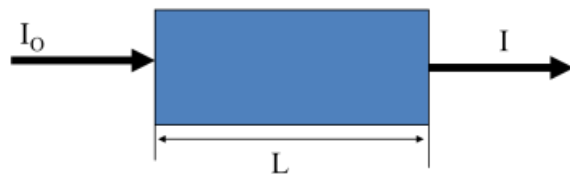
问题来了?

- ✓ 需要一个分光系统，谱带宽度为 0.0001 nm ，且连续可调
- ✓ 要分开两束波长相差 0.0001 nm 的光，需要很高的分辨率，技术上难以实现；如：波长 500 nm ，分辨率 = $500 / 0.0001 = 5000000$ ；
- ✓ 此外，即使光栅满足了要求，分出的光也太弱，难以用于实际测量。

2.峰值吸收

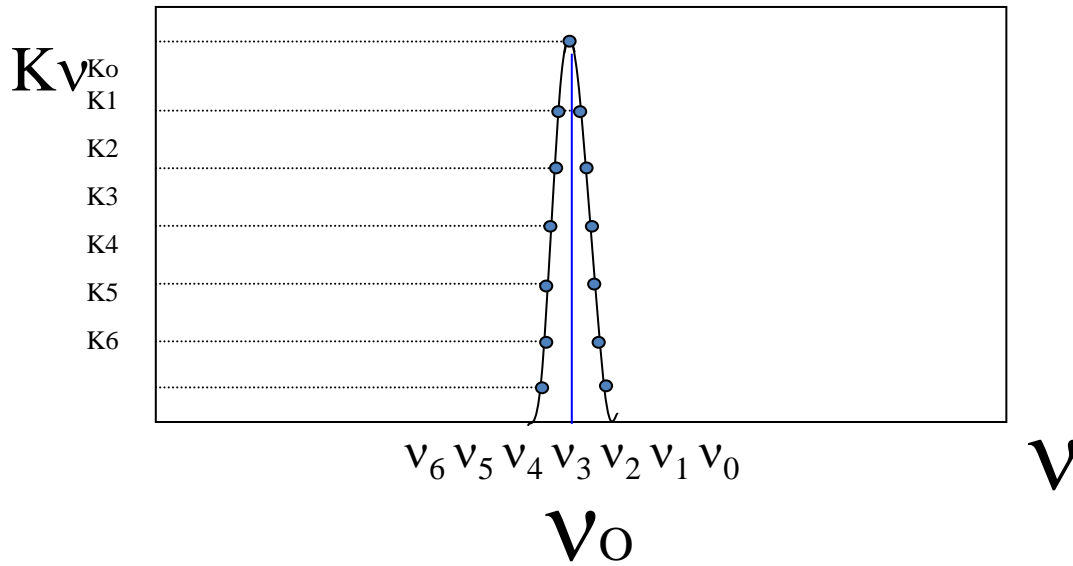
1955年Walsh 提出，可以采用锐线光源，来测量峰值吸收。根据经典理论，推导出**峰值吸收系数与被测元素的基态原子数成正比（仅考虑多普勒变宽条件下）**。

$$K_o = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mC} N_o f$$



$$I = I_o e^{-K_o L}$$

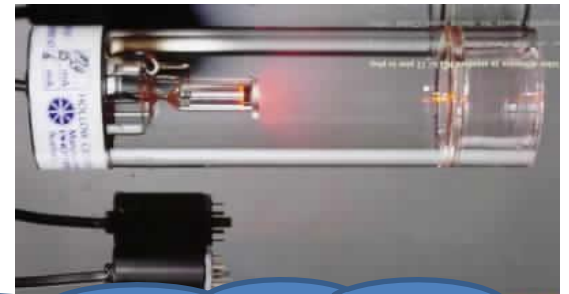
$$N_o = \alpha C$$



自然变宽
多普勒变宽
劳伦磁变宽
 10^{-3}\AA

$$\int K_v d\nu = \frac{\pi e^2}{m c} \alpha C f$$

$$K_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int K_v d\nu$$



此公式推导作为作业

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = 0.43 K_0 L$$

$$I = I_0 e^{-K_0 L}$$

因此吸光度为:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = 0.43 K_0 L$$

因为:

$$K_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mc} \propto f C$$

则

$$A = 0.43 \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mc} \propto f L C$$

令

$$K = 0.43 \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mc} \propto f L$$

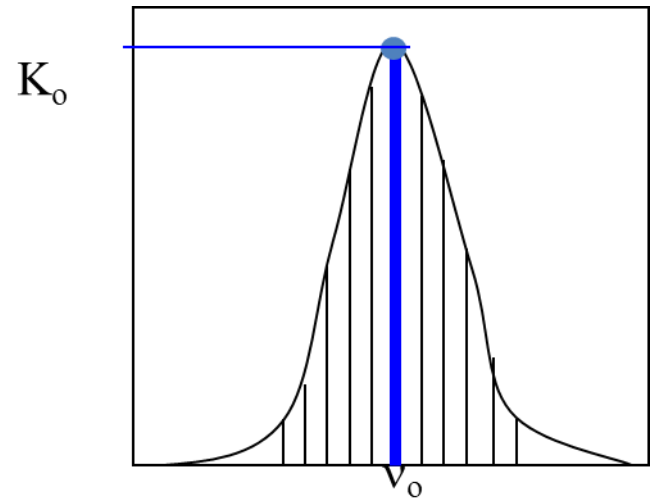
则

$$A = KC$$

- 在选定的实验条件下,被测元素的气态 基态原子对特征谱线的**吸光度**与待测元素在溶液中的**浓度**成正比。

$$A=KC \quad \text{定量分析理论依据}$$

- 在仪器条件、原子化条件和测定元素及其浓度恒定时, **K为常数**

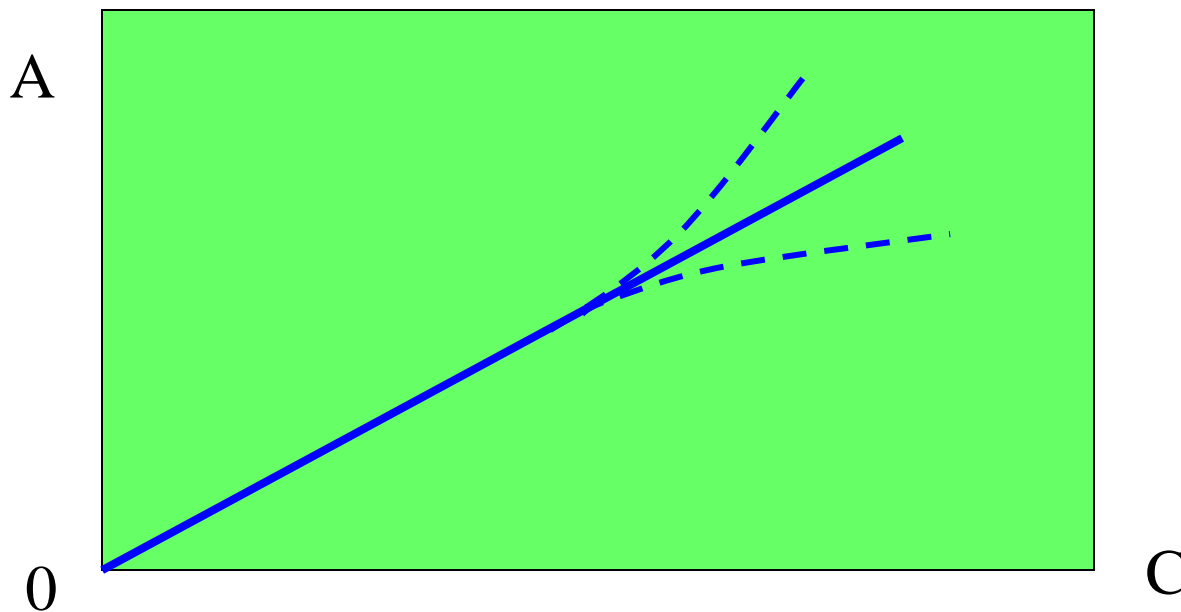


值得指出的是，上式假定 $N_0 = \alpha C$

(1) 由于基体成分的影响和化学干扰影响原子化过程，上式不成立，导致曲线弯曲；

(2) 对易电离的物质，温度较高时 N_i 很大，Boltzmann分布中 N_i/N_0 增大，影响曲线弯曲；

(3) **发射光源的辐射半宽度要小于吸收线宽度**，因此光源温度不能高。

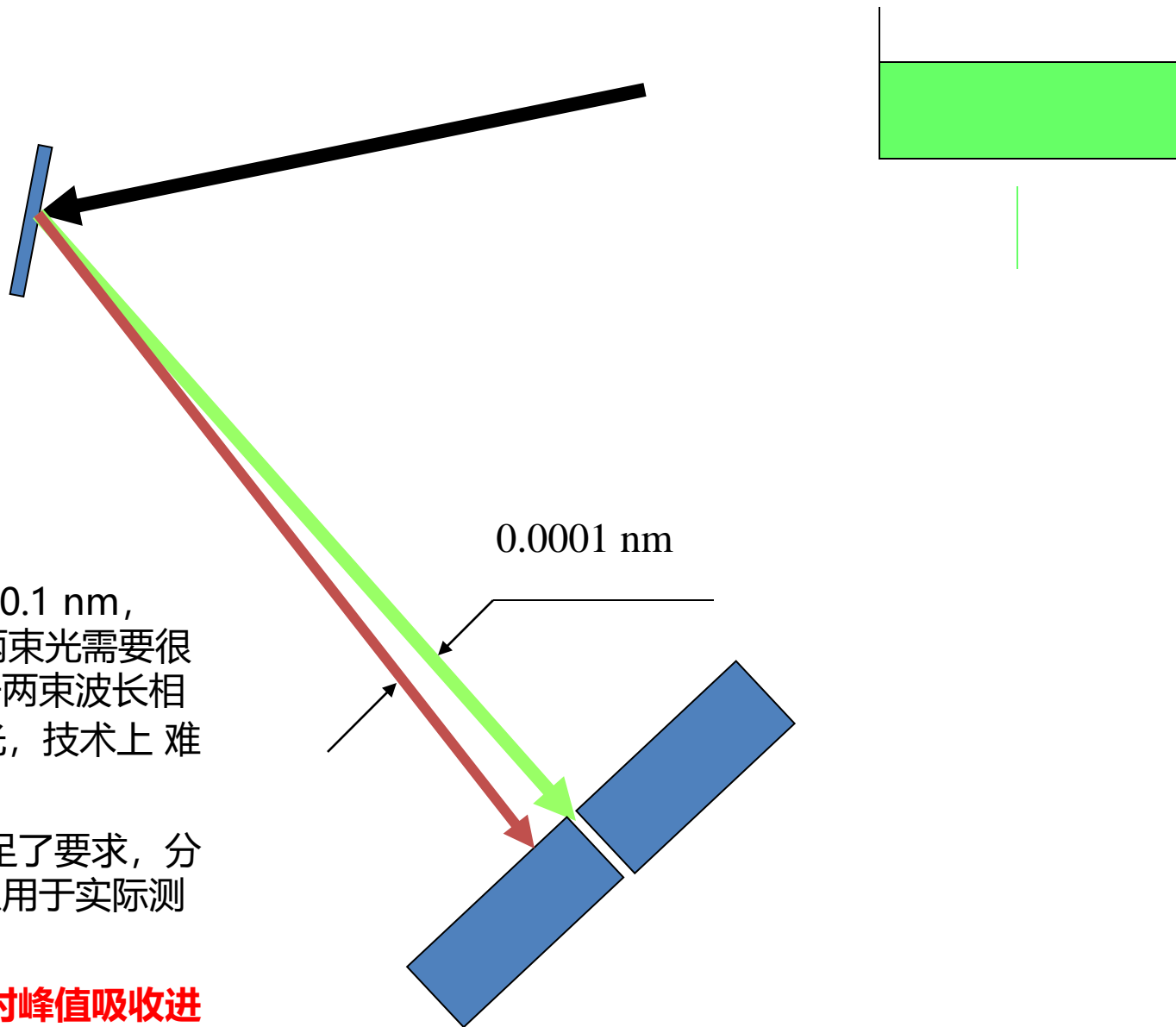


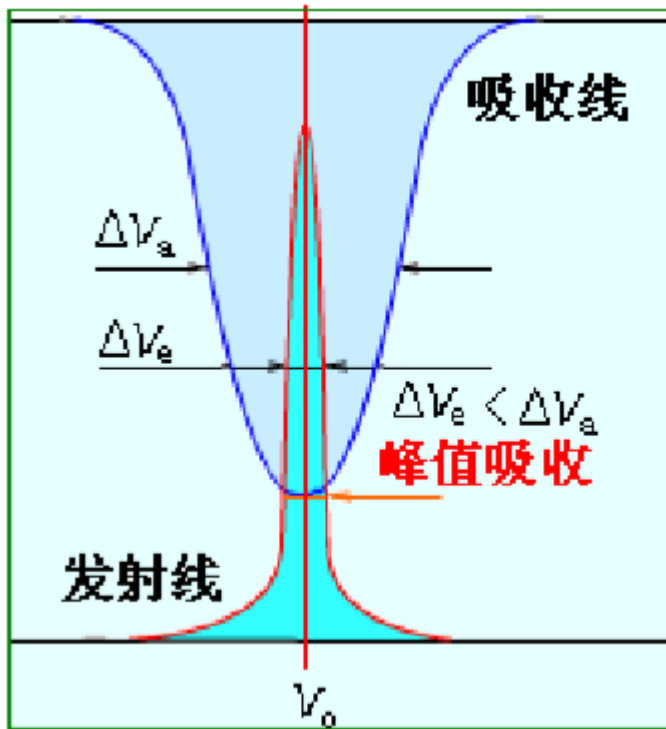
关键性难题

- 通常光栅可分开0.1 nm, 要分开0.01 nm 的两束光需要很昂贵的光栅; 要分开两束波长相差0.0001 nm 的光, 技术上难以实现;

- 此外, 即使光栅满足了要求, 分出的光也太弱, 难以用于实际测量。

- **需要采用锐线光源对峰值吸收进行测量**

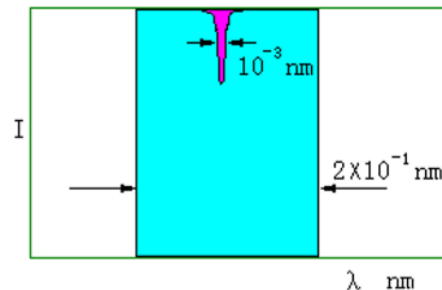




锐线光源需要满足的条件:

- 1) 光源的发射线与吸收线的 ν_0 一致。
- 2) 发射线的半宽度 $\Delta\nu_{1/2}$ 远小于 (5-10倍) 吸收线的 $\Delta\nu_{1/2}$ 。

提供锐线光源的方法: 空心阴极灯

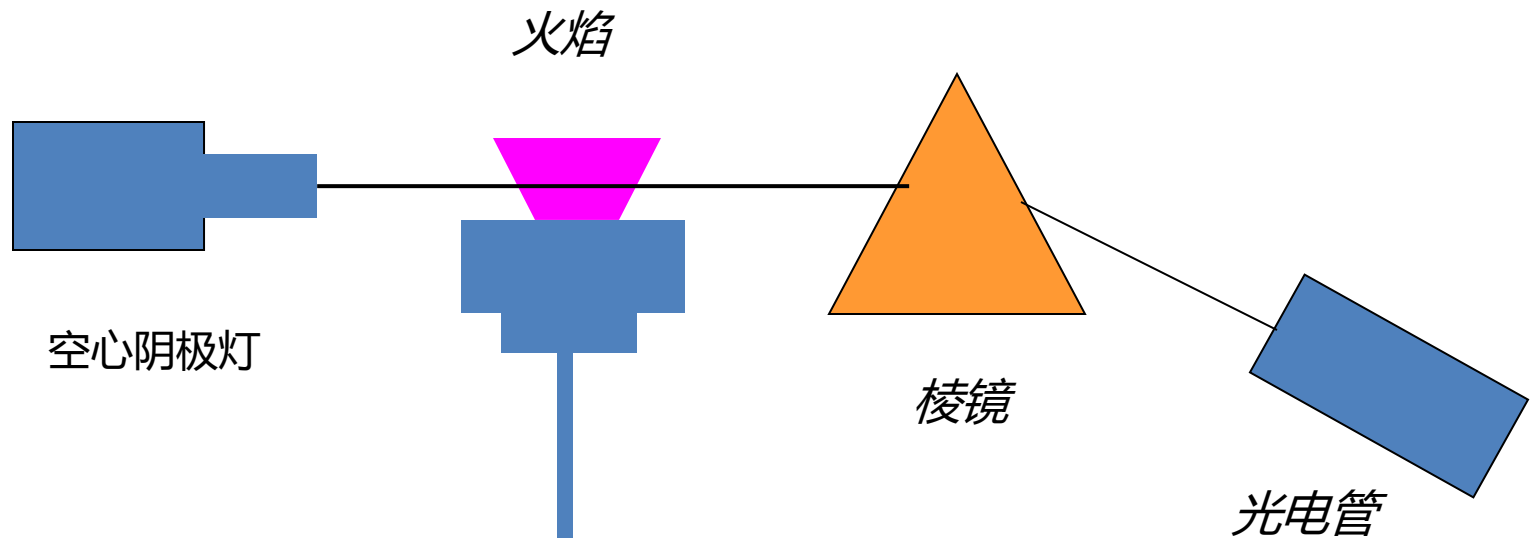


连续光源与原子吸收线的通带宽度对比示意图

五、原子吸收光谱分析的仪器

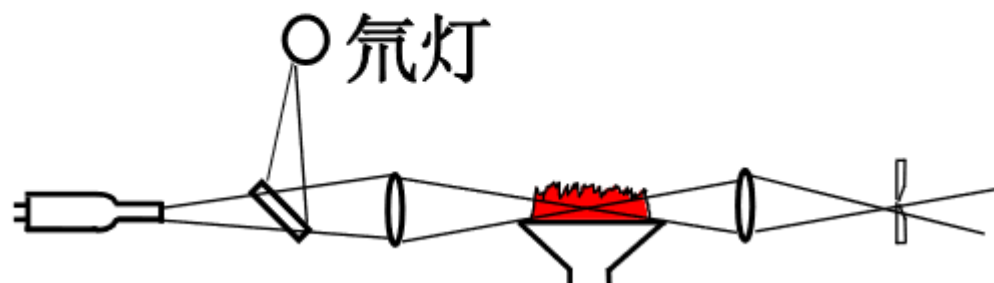
原子吸收光谱分析的仪器包括四大部分

- 光源（空心阴极灯）
- 原子化器（火焰、石墨炉、氢化物原子化器）
- 单色器（光栅、棱镜）
- 检测器（PMT等）



5.1 原子吸收分光光度计的光路系统

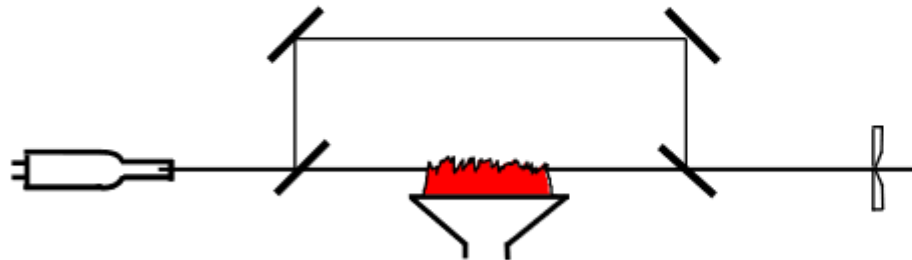
● 单光束系统



优点：结构简单、光信号强，信噪比高。

缺点：基线漂移大。

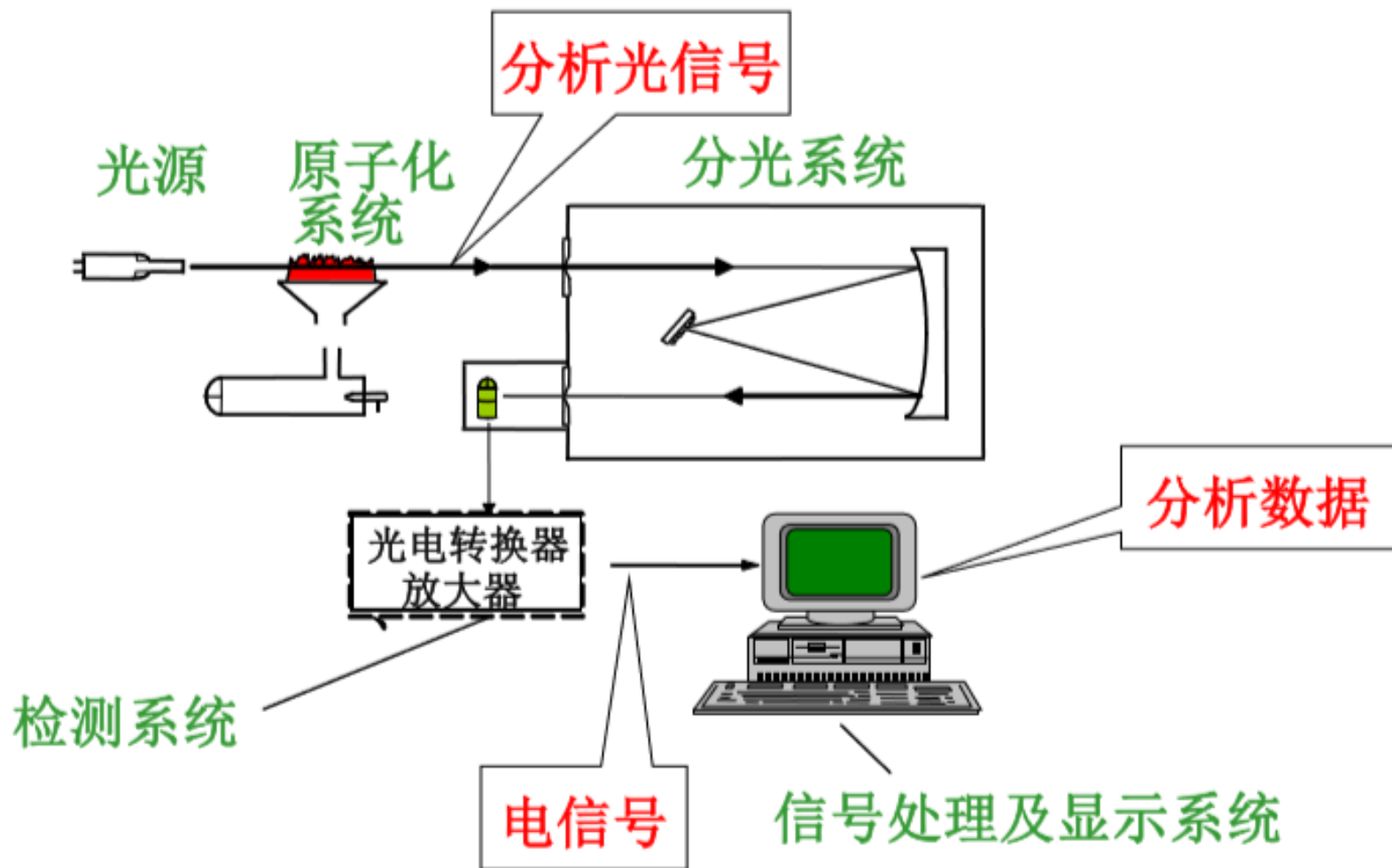
● 双光束系统



优点：基线漂移小，稳定性好。

缺点：光能损失大，仪器结构复杂。

5.2 仪器工作流程



5.3 各部分组成

(1) 光源：发射待测元素的特征谱线

光源的类型主要有：**空心阴极灯 (Hollow Cathode Lamp, HCL)**、无极放电灯、蒸气放电灯等；

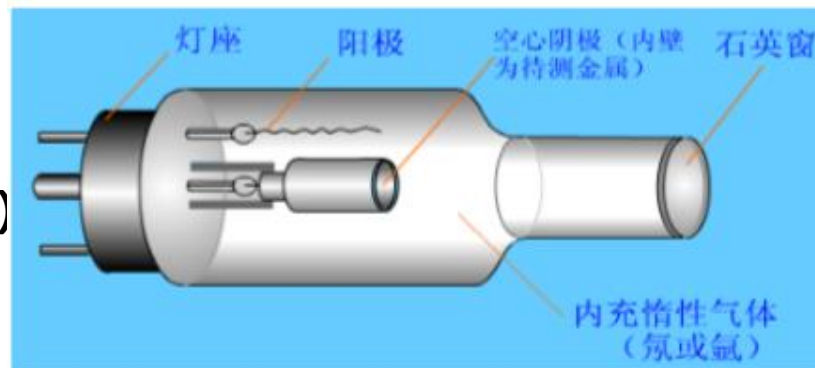
光源
基本
要求

锐线 (发射线半宽 \ll 吸收线半宽)

高强度

稳定 (30分钟漂移不超过1%)

背景低 (低于特征共振辐射强度的1%)



- ✓ **阳极**：金属钨或金属钛组成，金属钛有吸收杂质气体吸气剂的作用；
- ✓ **空心阴极**：待测元素的金属或合金制成空心阴极圈和钨或其他高熔点金属制成；
- ✓ **窗片材料**：石英窗 (200nm~900 nm, 耐热玻璃 (360 nm-900 nm))

➤ **灯电流是空心阴极灯的主要控制因素**

✓ **太小：信号弱**

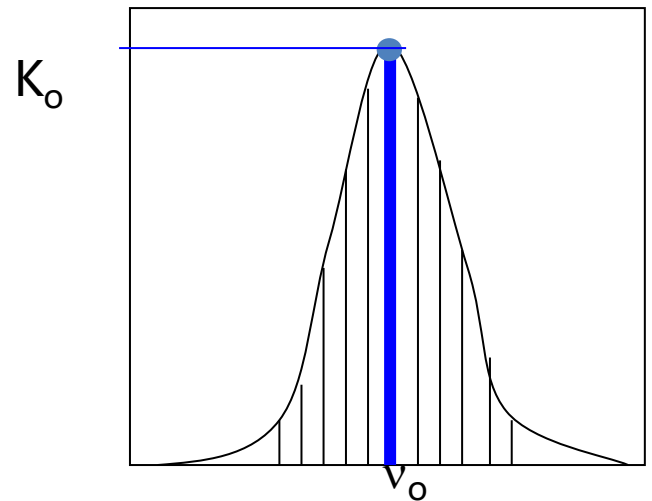
✓ **太大：产生自吸**

➤ **原子吸收分析中需要研究的条件之-----
-----灯电流的选择**

思考题

- ✓ 空心阴极灯发出的谱线是同一元素的价电子能级跃迁产生的结果，因此，其波长位于该元素中心吸收峰位置没有问题，但是，怎样保证发射线比吸收线窄？

- ✓ 原子吸收不适于定性分析的原因是测一个元素得换一个灯，直接采用连续光源，通过分光，产生单色光进行原子吸收分析？



(2) 原子化系统：

- 将待测试液中的待测元素转化成气态基态原子, 以便吸收特征谱线。

1) 火焰原子化法 (FAAS)

2) 石墨炉原子化法 (GFAAS)

3) 氢化物发生原子化法 (HGAAS)

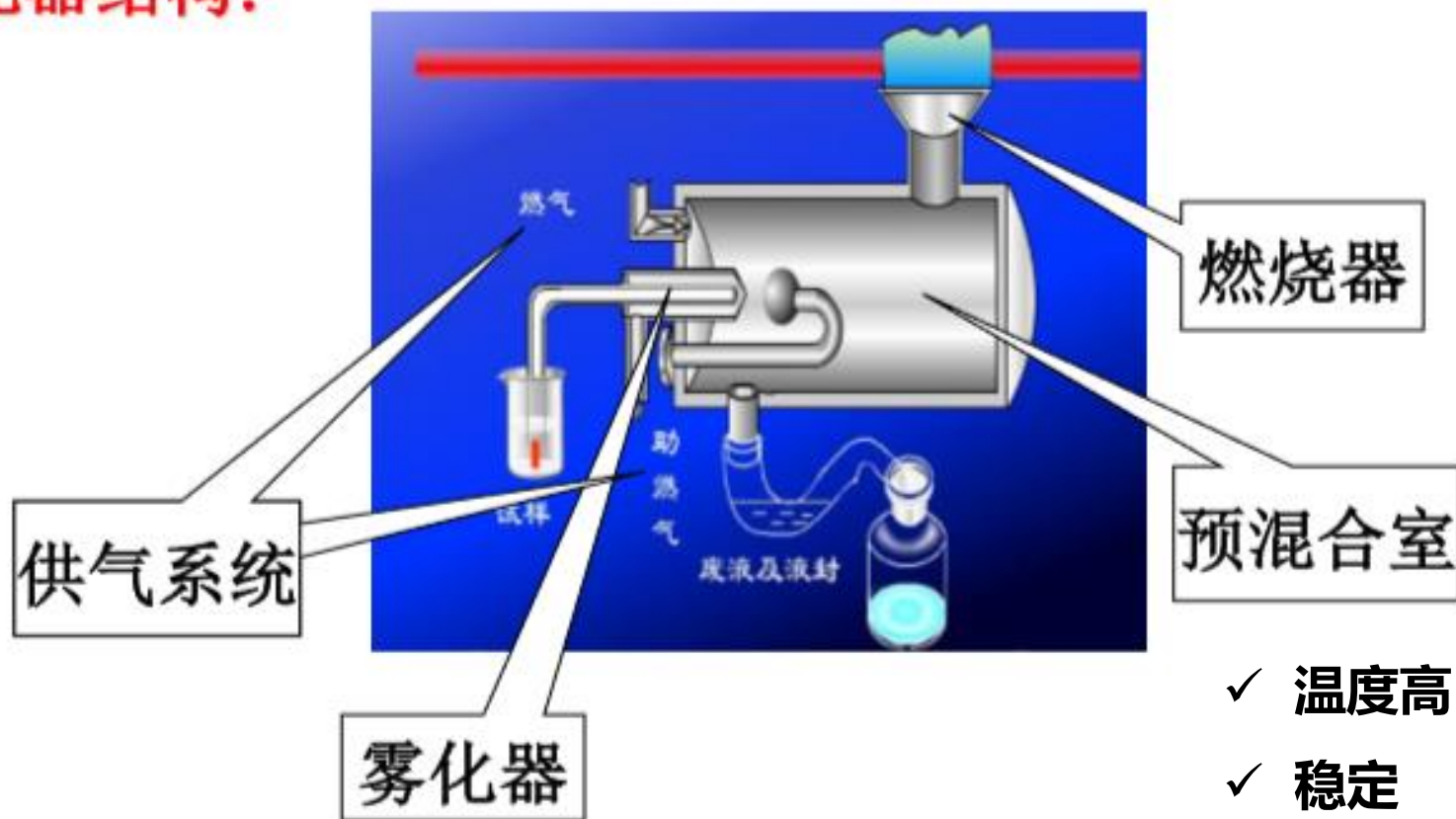
← 原子化方法

对比AES中的原子化
系统

➤ 火焰原子化法(Flame atomization AS, FAAS)

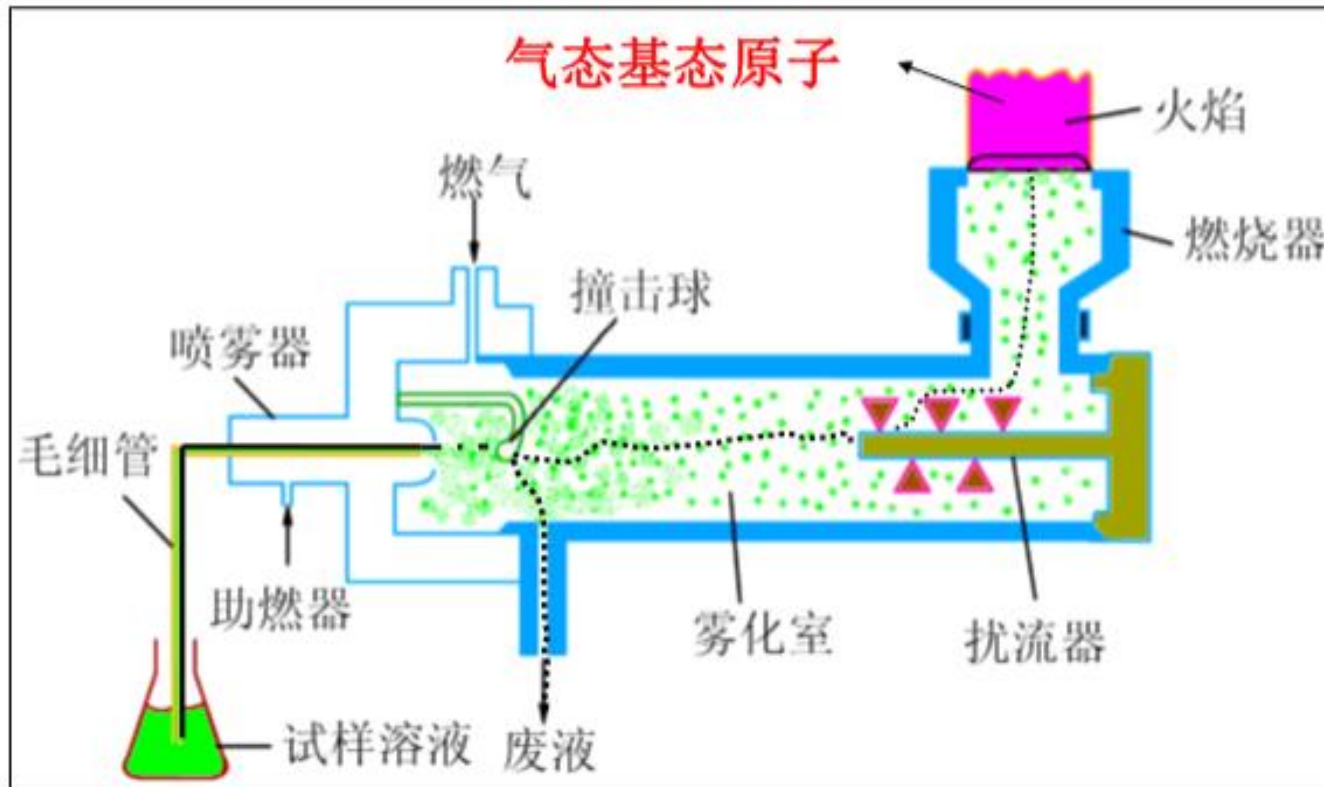
✓ 化学火焰提供能量使待测元素原子化

原子化器结构:



- ✓ 温度高
- ✓ 稳定
- ✓ 背景发射噪声低
- ✓ 燃烧安全

- 火焰原子化过程包括: **雾化**、**蒸发(脱溶剂)**、**熔化**、**气化**、**解离**等五个步骤。



火焰类型:

燃烧温度由火焰种类决定:

燃气	助燃气	温度 (K)
乙炔	空气	2500
	笑气 (N_2O)	3000
	氧气	3160
氢气	空气	2300



火焰的氧化-还原性

火焰的氧化-还原性与火焰组成有关

化学计量火焰

燃气=助燃气

中性火焰

温度 中

适于多种元素

贫燃火焰

燃气<助燃气

氧化性火焰

温度 低

适于易电离元素
干扰大

富燃火焰

燃气>助燃气

还原性火焰

温度 高

适于难解离氧化物,

火焰的透射比

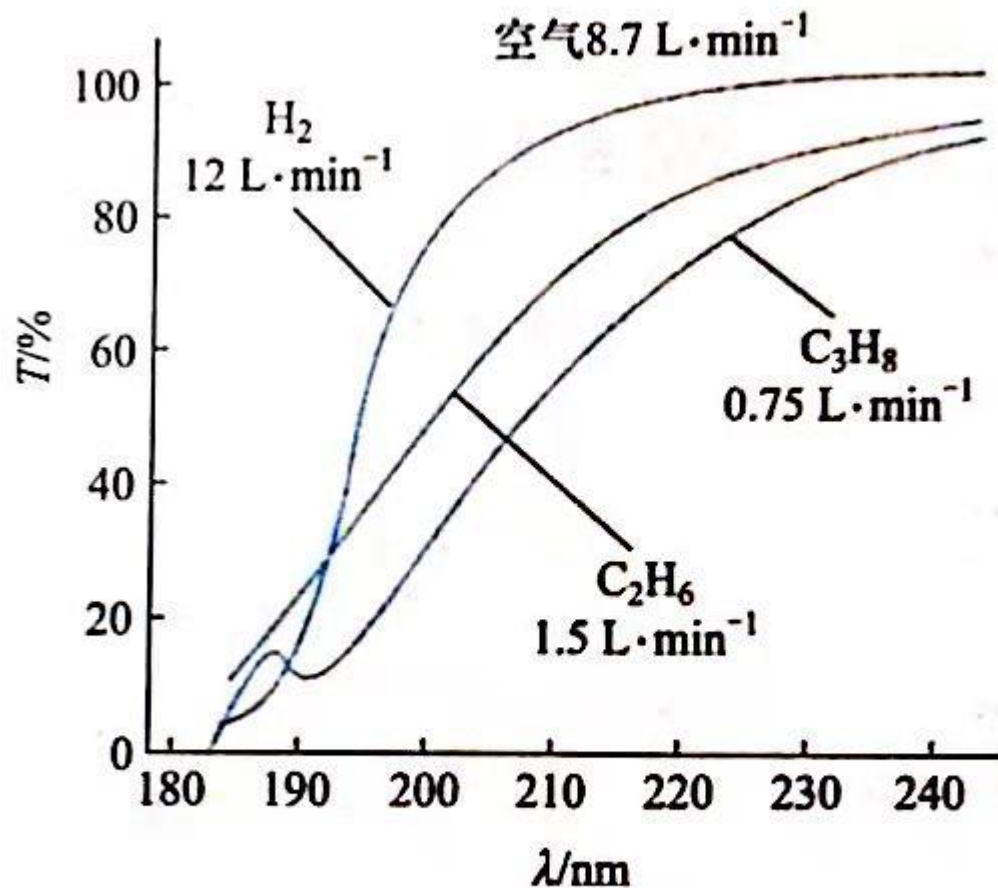
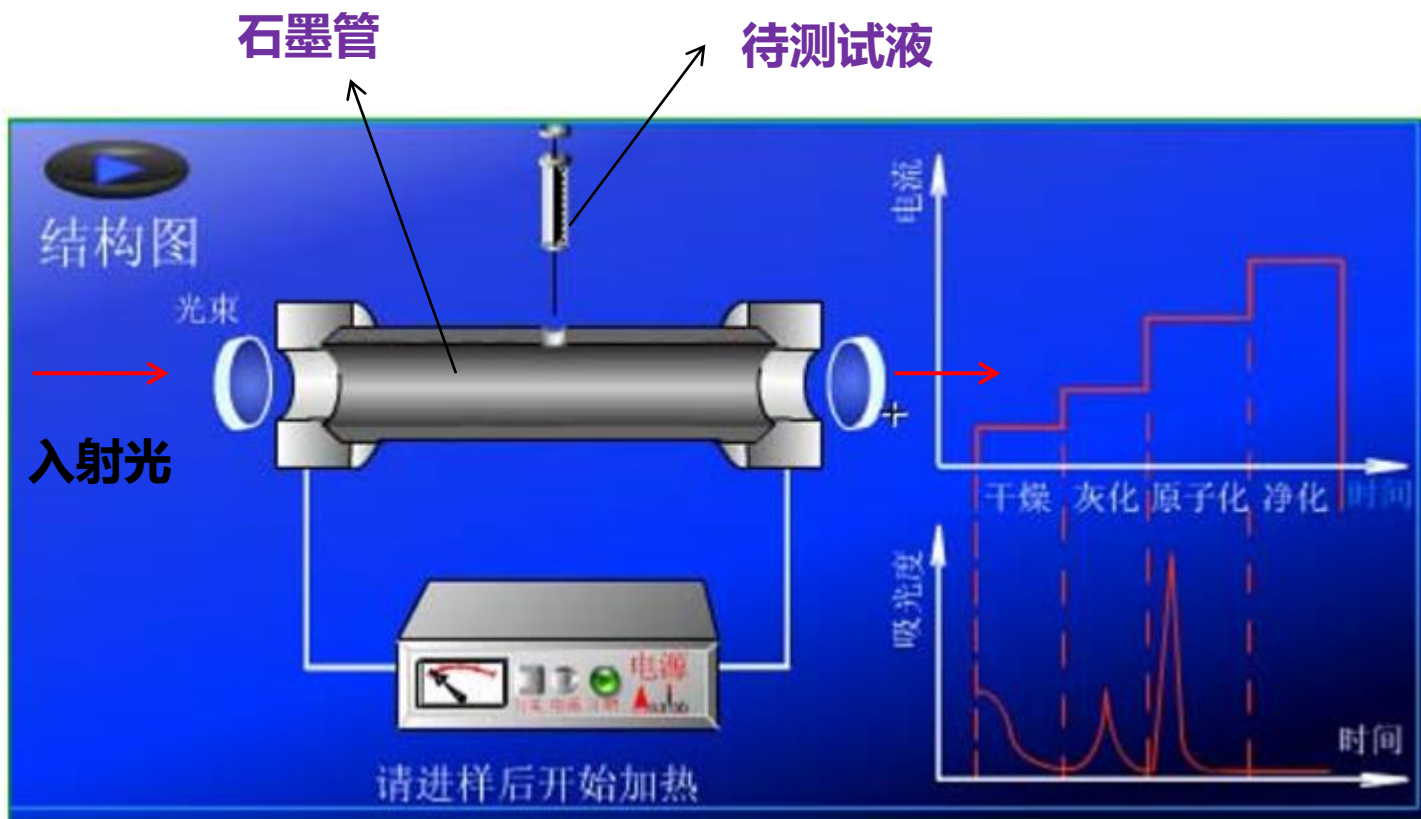


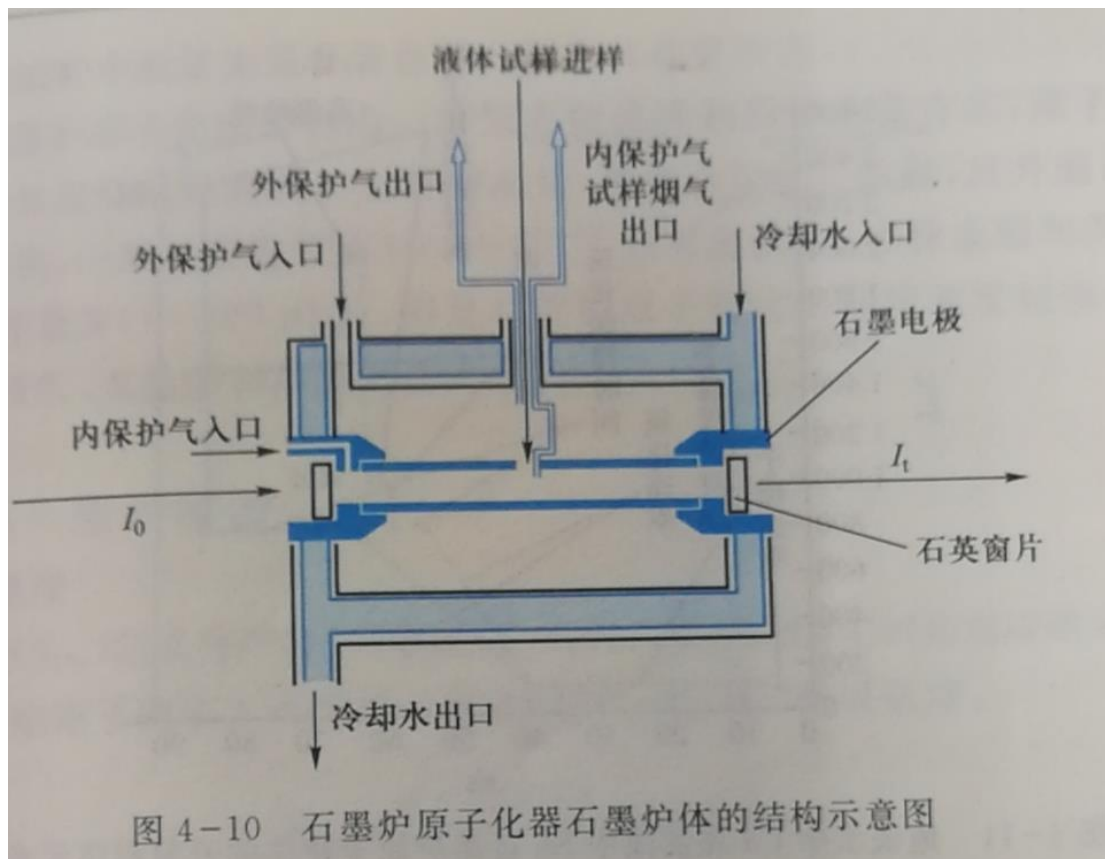
图 4-8 三种类型火焰的透射比

- ✓ 不同波长范围不同火焰的吸收性能不同;
- ✓ 选择待测波段下透射比最大的火焰;

➤ 石墨炉原子化法(Graphite furnace AAS, GFAAS)

- 利用电热使待测元素原子化。





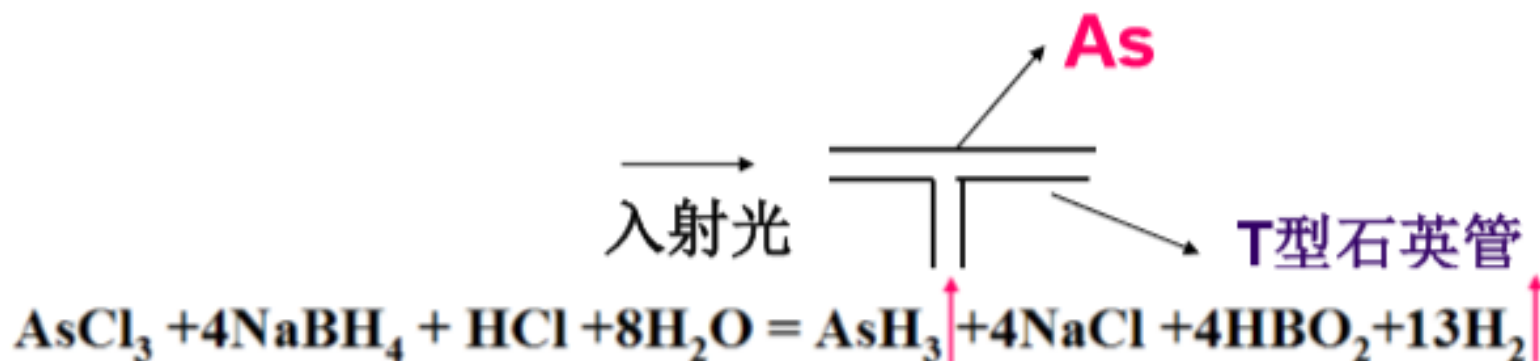
- ✓ 直流电源:12-24DVC
- ✓ 石墨管:
- ✓ 内外保护气;
- ✓ 冷却系统;
- ✓ 石英窗口;

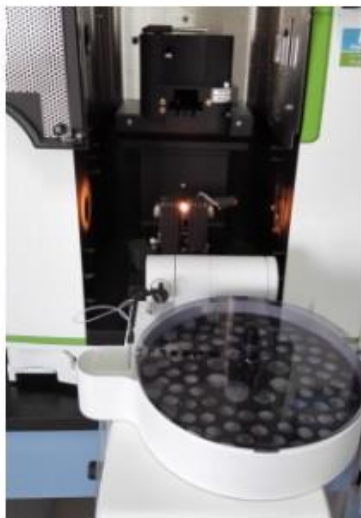
优点: 原子化程度高, 试样用量少 (1-100 μ L, 可测固体及粘稠试样, 灵敏度高, 检测极限 10^{-12} g/L。

缺点: 精密度差, 测定速度慢, 操作不够简便, 装置复杂。

➤ 低温原子化方法（主要是氢化物原子化方法，）

- 利用氢化物发生反应使待测元素原子化。
- As, Se, Sb, Bi, Ge, Sn, Te, Pb, Cd and Zn 可经还原后形成气态氢化物，通过加热破坏氢化物释放出单质元素。





graphite furnace aas



air - acetylene flame aas



hydride generator method



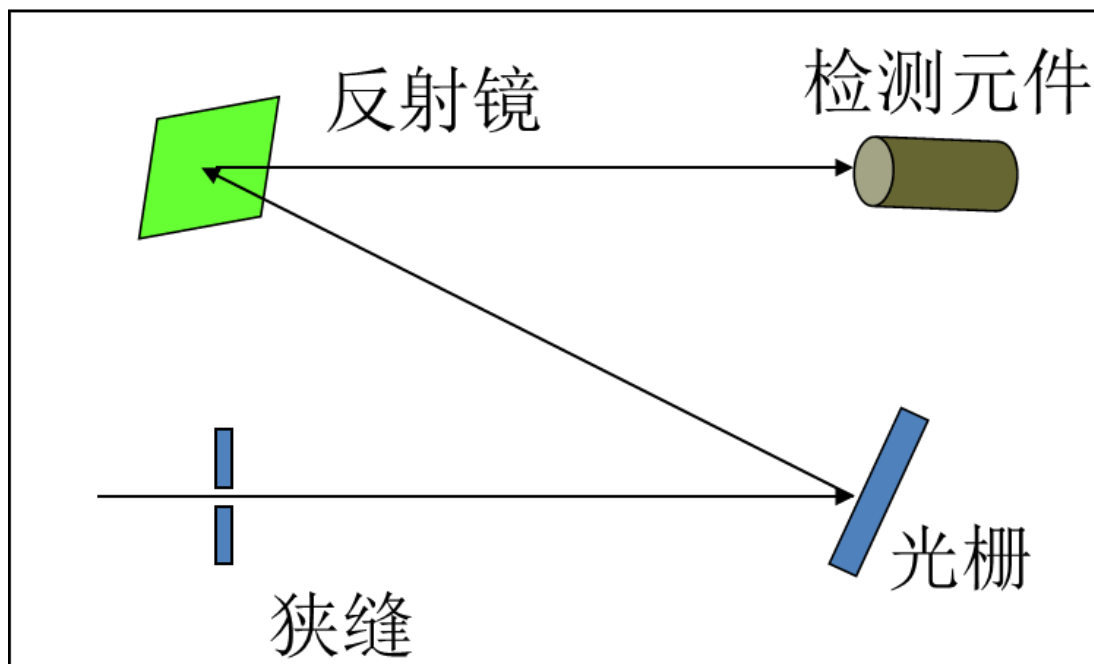
1

原子化方法	灵敏度	精密度及重现性	操作难易	应用
火焰原子化法	低	好	易	常量/微量
石墨炉原子化法	高	差	难	微量/痕量
低温原子化法	高	中等	中等	微量/痕量

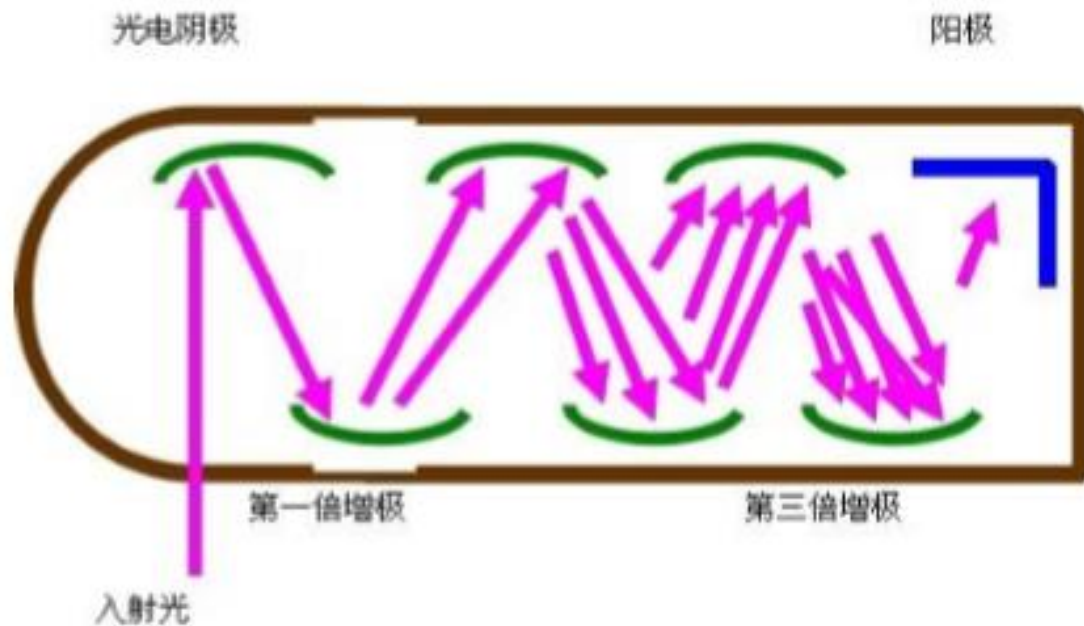
(3) 分光系统

作用：把分析线与干扰线分开, 让分析线 进入检测系统。

原理：衍射分光



(4) 检测系统



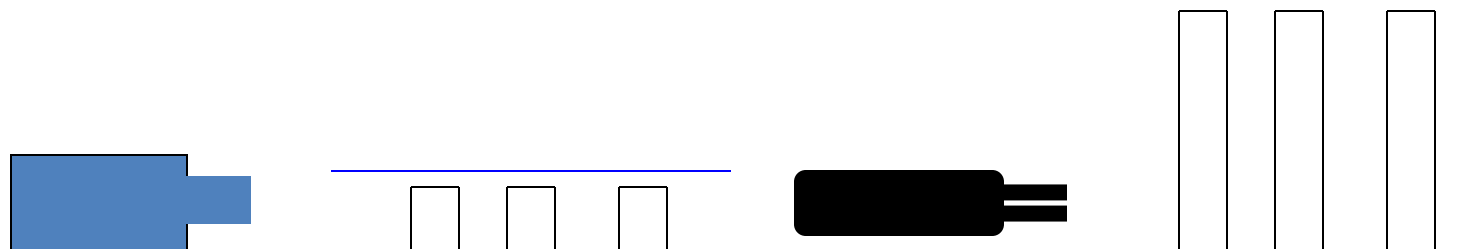
PMT

思考:

(1) 光电倍增管接受光源信号的同时，也接收日光信号，怎样区分这两种信号？

(2) 光电倍增管检测待测原子吸收信号的同时，也检测火焰中分子发射信号，怎样区分这两种信号？

➤ 光源调制：



因此，采用

脉冲光源
交流放大器

✓ 可以消除直流发射线的影响。

(5) 信号处理及显示系统

5.4 仪器测定条件的选择

- **目的:**使仪器可以在最稳定、最佳的灵敏度下，对样品进行最准确的测量。
- **工作条件:**
 - 狭缝宽度: $W=DS$
 - 分析线
 - 灯电流
 - 试样量
 - 原子化条件



6.干扰及其消除

- 物理干扰;
- 化学干扰;
- 电离干扰;
- 光谱干扰。

6.1 物理干扰

- 指试样在蒸发和原子化过程中，由于其物理特性如黏度、表面张力、密度等变化，引起的原子吸收强度下降的效应，e.g.如果待测溶液中含有的大量基体元素或高粘度的酸。

◆ 物理干扰的消除办法：

- ①对待测溶液进行**适当稀释**，使干扰物质的浓度降低，但要保证待测元素有足够浓度的前提下。
- ②采用**标准加入法**，消除待测溶液与标准溶液的物理性质的差异，进而消除干扰。
- ③避免用粘度较大的硫酸或磷酸对样品进行前处理，应**尽量采用硝酸和高氯酸**。

6.2 化学干扰

- 由于原子化过程中待测元素与共存组分发生化学反应生成难解离的化合物而使原子化效率降低所引起的干扰。它是原子吸收法中的 **主要干扰**。

- ✓ **较难原子化的元素：**

B、Ti、Zr、V、Mo、Ru (钌)、Ir、Sc (钪)、Y (钇)、La、Ce、Pr (镨)、U

- ✓ **很难原子化的元素：**

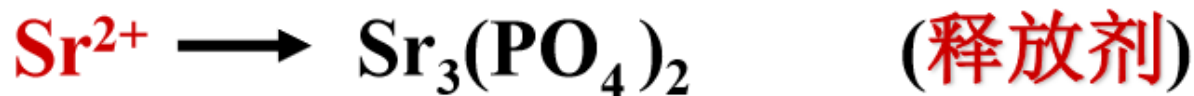
Os(锇)、Re(铼)、Nd(钕)、Ta(钽)、Hf(铪)、W(钨)

消除办法

①加入释放剂

- 使其与干扰物质生成更稳定或更难解离的化合物，使待测元素释放出来，从而排除干扰。

实例：

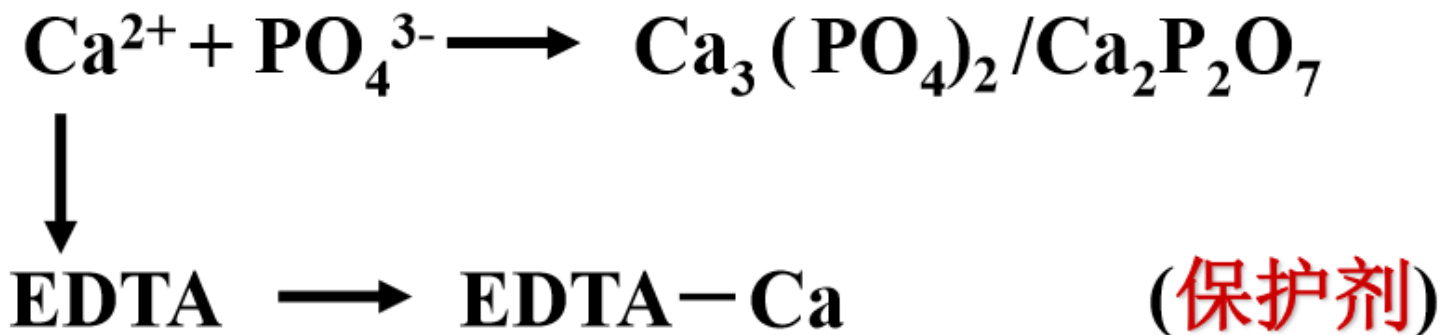


常用的释放剂有除氯化锶和氯化镧等。

②加入保护剂

- 与待测元素形成更稳定且更易解离的化合物，把待测元素保护起来，保证其顺利原子化。

实例：

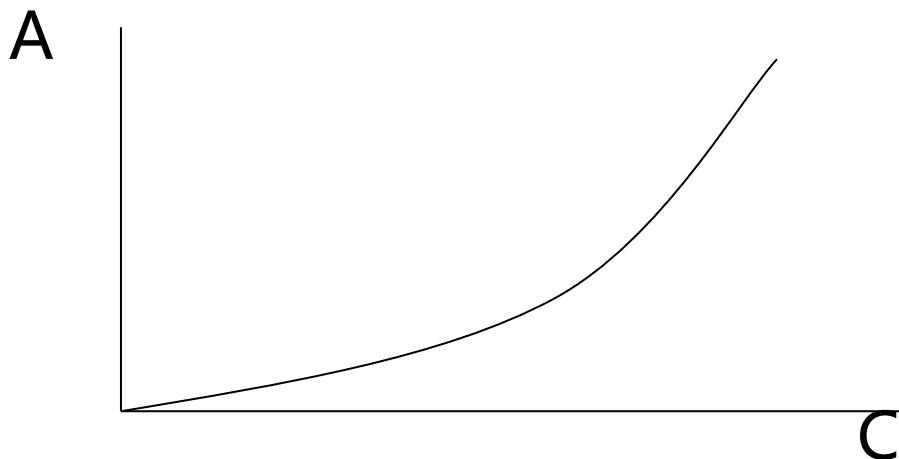


③ 其它措施

- 提高提高火焰温度，以提高难解离化合物的原子化效率；
- 或采用萃取、沉淀、离子交换等措施，把干扰物分开。

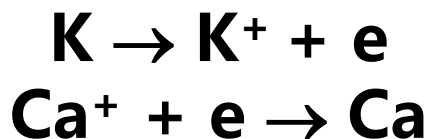
6.3 电离干扰

- 指高温电离而使基态原子数减少，引起原子吸收信号下降的现象。被测元素浓度越大，电离干扰越小。



消除办法：加入消电离剂。

- ✓ 消电离剂为碱金属元素。例如Ca测定在高温下产生电离现象，加入KCl可消除：



6.4 光谱干扰

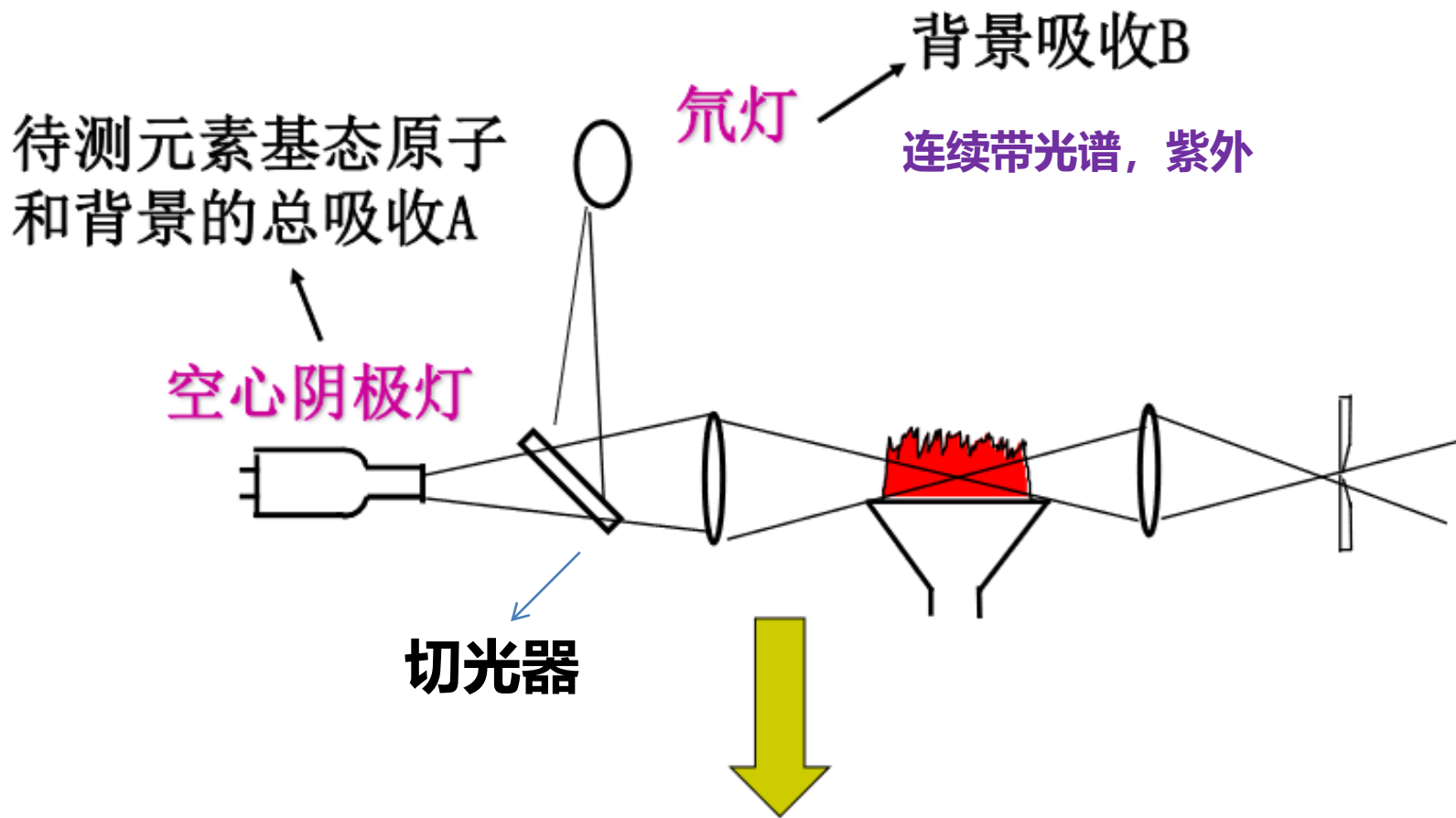


消除方法

①空白校正法

②氘灯校正法

③塞曼 (Zeeman) 效应校正法



待测元素产生的净吸收=A-B

◆ 原子吸收光谱法的特点

1、灵敏度高

(火焰法: 1 ng/ml, 石墨炉100-0.01 pg);

2、精密度好

(火焰法: RSD <1%, 石墨炉 3-5%)

3、选择性高

(可测元素达70个, 相互干扰很小)

**缺点: 难熔元素、非金属元素测定困难、
不能进行多元素同时分析**

7. 原子吸收光谱定量分析方法

- 标准曲线法
- 标准加入法

应用：

- (1) 头发、血液中微量元素的测定—微量元素与健康关系；
- (2) 水中微量元素的测定—环境中重金属污染分布规律；
- (3) 水果、蔬菜中微量元素的测定；
- (4) 矿物、合金及各种材料中微量元素的测定；
- (5) 各种生物试样中微量元素的测定。

8 原子荧光光谱法

(Atomic fluorescent spectrometry, AFS)

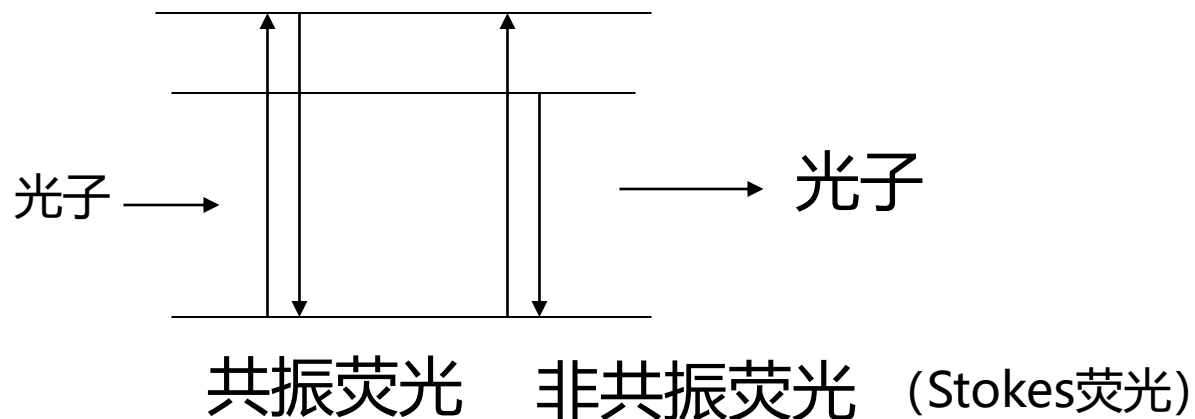
原子荧光光谱法是1964年以后发展起来的分析方法

属于原子发射光谱分析法但所用仪器与原子吸收光谱仪相近



原子荧光分析：利用光能激发产生的原子荧光谱线的波长和强度进行物质的定性定量分析的方法。它属于**光致激发**

- **激发态原子如果以辐射方式去活化，由激发态回到基态，就伴随着共振原子荧光的产生，如果经中间能级而回到基态，则产生其它类型的原子荧光。**
- **原子荧光是光致发光或二次发光。当激发源停止照射后，荧光发射过程立即停止。**



共振荧光波长 (=吸收光波长)

非共振荧光波长 (>吸收光波长)

- 思考:

1. 原子荧光光谱和原子发射光谱的异同?

2. 原子荧光光谱仪和原子吸收光谱的仪的异同?

原子荧光光谱与原子发射光谱的异同点

1、相同点:

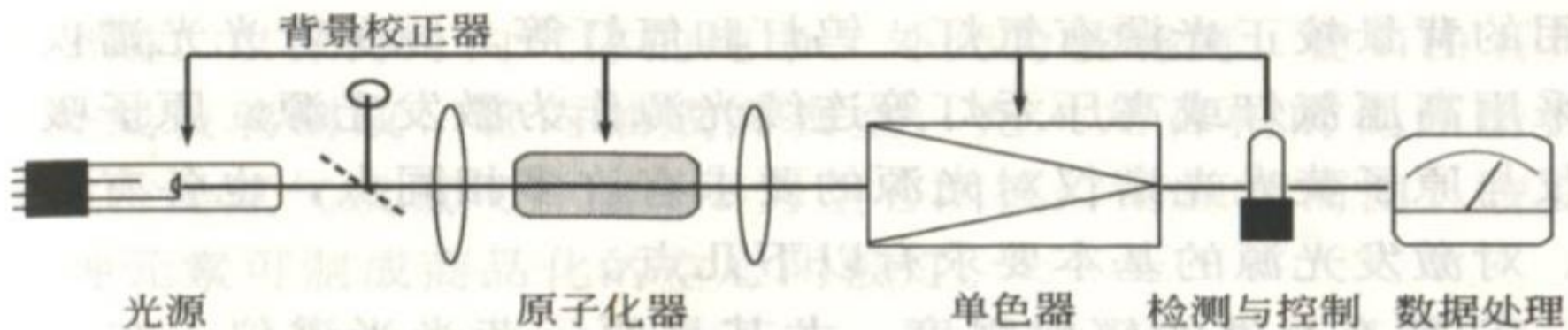
均为激发态原子发射的线光谱;

2、不同点:

激发的机理不同。

原子发射光谱是**电能或热能激发**, 原子受热运动各能级激发态原子数遵守波耳兹曼分布规律, 粒子非弹性碰撞而被激发, 辐射出原子发射光谱;

原子荧光光谱为**光致激发**, 吸收具有选择性, 各能级激发态原子分布不遵守波耳兹曼分布规律。原子荧光光谱发射的谱线较原子发射光谱简单。



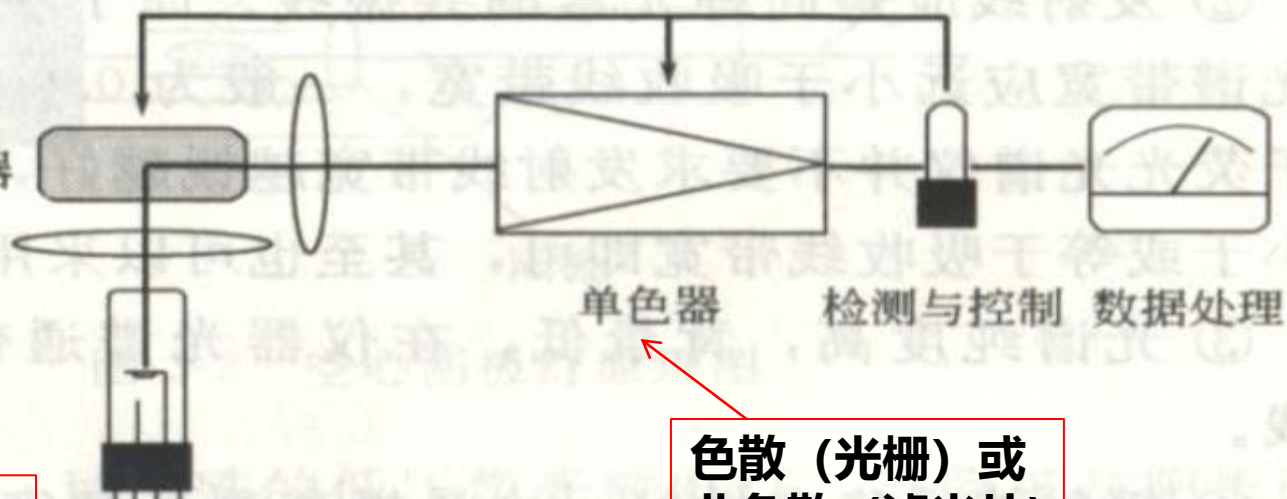
(a) 原子吸收光谱仪

氢化物冷原子发生器

原子化器

光源

锐线光源 (空心阴极灯) 或连续光源 (氙弧灯)



(b) 原子荧光光谱仪

色散 (光栅) 或非色散 (滤光片)

图 3-1 仪器原理简图

AFS应用

国家标准方法 (HG-AFS)

- 天然饮用矿泉水和生活饮用水中 Se、As、Hg;
- 食品卫生检验中As、Pb、Hg、Se、Sb、Sn、Ge 等

本章重点

- 原子吸收光谱原理；
- 原子吸收光谱谱线轮廓及变宽因素；
- 积分吸收和峰值吸收的异同；
- 原子吸收分光光度计的构成及各部分功能；
- 原子吸收光谱干扰及消除方法；
- 原子荧光光谱的原理及仪器结构；

作业: 4-1,2,6,7

谱线与发射谱线都位于紫外光谱区,不仅分析的灵敏度低,而且火焰原子化过程产生严重的背景吸收,石墨炉原子化过程的基体干扰和灰化损失比较严重,甚至电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)对低含量的这些元素和汞元素分析者无法满足要求。

表4-7是11种元素原子荧光光谱法定量分析方法的指标。可以看出,原子荧光光谱法具有较低的检出限、较高的灵敏度、较少的干扰、吸收谱线与发射谱线比较单一、标准曲线的线性范围宽(3~5个数量级)等特点;仪器结构简单且价格便宜,由于原子荧光是向空间各个方向发射,比较容易设计多元素同时分析的多通道原子荧光分光光度计。原子荧光光谱法的定量分析主要采用标准曲线法,也可以采用标准加入曲线法,见4.4.4节。

表 4-7 11 种元素原子荧光光谱法定量分析方法的指标

方法指标	元素					对象	
	As, Se Sb, Bi Pb, Te	Hg	Ge, Sn	Zn	Cd	气态汞 (空气/天然气 /实验室)	水样中汞 (饮用水/矿泉水 /海水/地面水)
检出限 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	≤ 0.06	≤ 0.005	≤ 0.5	≤ 5.0	≤ 0.008	$< 1.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$	$< 0.4 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$
精密度 (RSD)	1.0%					5.0%	2.0%
线性范围	3 个数量级					2 个数量级	

思考、练习题

- 1 ✓ 简述原子吸收光谱产生的原理,并比较与原子发射光谱有何不同。
- 2 ✓ 简述原子吸收光谱法定量分析的依据及其定量分析的特点。
- 3 ✓ 原子谱线变宽的主要因素有哪些?对原子吸收光谱分析有什么影响?
- 4-4 画出原子吸收分光光度计的结构框图,并简要叙述原子吸收分光光度计的工

作原理。

4-5 简述火焰原子化法和石墨炉原子化法的工作原理、特点及其注意事项。为什么石墨炉原子化法比火焰原子化法具有更高的灵敏度和更低的检出限？

4-6 原子吸收光谱法存在哪些主要的干扰？如何减少或消除这些干扰？

4-7 简要回答以下问题：

(1) 在测定血清中钾时，先用纯水将试样稀释40倍，再加入钠盐至 $800 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，试解释这些实验操作的理由，并简述此定量分析的标准曲线法系列标准溶液应如何配制。

(2) 硒的共振吸收线为 196.0 nm ，若分析头发中硒元素含量，应选用何种火焰类型并说明理由。

(3) 分析矿石中的锆元素含量，应选用何种火焰类型并说明理由。

4-8 火焰原子吸收光谱法分析某试样中微量 Cu 的含量，称取试样 0.500 g ，溶解后定容到 100 mL 容量瓶中作为试样溶液。分析溶液的配制及测量的吸光度如表 4-8 所示（用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液定容），计算试样中 Cu 的质量分数（%）。

表 4-8 分析溶液的配制及测量的吸光度

	1	2	3
移取试样溶液的体积/mL	0.00	5.00	5.00
加入 $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$			
标准溶液的体积/mL	0.00	0.00	1.00
定容体积/mL	25.00	25.00	25.00
测量的吸光度(A)	0.010	0.150	0.375

4-9 原子吸收光谱法测定水样中 Co 的含量，分取 $V_{\text{水样}}$ (mL) 的水样于 6 个 50.0 mL 容量瓶中，加入 $V_{\text{标准溶液}}$ (mL) 的 $60.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} \text{ Co}$ 的标准溶液，然后稀释至刻度，数据见表 4-9，计算水样中 Co 的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。

表 4-9 原子光谱法测定水样中 Co 含量数据

	1	2	3	4	5	6
$V_{\text{水样}}/\text{mL}$	0			10.0		
$V_{\text{标准溶液}}/\text{mL}$	0	0	1.0	2.0	3.0	4.0
定容体积/mL			50.0			

作原理。

4-5 简述火焰原子化法和石墨炉原子化法的工作原理、特点及其注意事项。为什么石墨炉原子化法比火焰原子化法具有更高的灵敏度和更低的检出限？

4-6 原子吸收光谱法存在哪些主要的干扰？如何减少或消除这些干扰？

4-7 简要回答以下问题：

(1) 在测定血清中钾时，先用纯水将试样稀释40倍，再加入钠盐至 $800 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，试解释这些实验操作的理由，并简述此定量分析的标准曲线法系列标准溶液应如何配制。

(2) 硒的共振吸收线为 196.0 nm ，若分析头发中硒元素含量，应选用何种火焰类型并说明理由。

(3) 分析矿石中的锆元素含量，应选用何种火焰类型并说明理由。

4-8 火焰原子吸收光谱法分析某试样中微量 Cu 的含量，称取试样 0.500 g ，溶解后定容到 100 mL 容量瓶中作为试样溶液。分析溶液的配制及测量的吸光度如表 4-8 所示（用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液定容），计算试样中 Cu 的质量分数（%）。

表 4-8 分析溶液的配制及测量的吸光度

	1	2	3
移取试样溶液的体积/mL	0.00	5.00	5.00
加入 $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$			
标准溶液的体积/mL	0.00	0.00	1.00
定容体积/mL	25.00	25.00	25.00
测量的吸光度(A)	0.010	0.150	0.375

4-9 原子吸收光谱法测定水样中 Co 的含量，分取 $V_{\text{水样}}$ (mL) 的水样于 6 个 50.0 mL 容量瓶中，加入 $V_{\text{标准溶液}}$ (mL) 的 $60.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} \text{ Co}$ 的标准溶液，然后稀释至刻度，数据见表 4-9，计算水样中 Co 的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。

表 4-9 原子光谱法测定水样中 Co 含量数据

	1	2	3	4	5	6
$V_{\text{水样}}/\text{mL}$	0			10.0		
$V_{\text{标准溶液}}/\text{mL}$	0	0	1.0	2.0	3.0	4.0
定容体积/mL			50.0			