

## 第4章 原子吸收光谱法

教学时数：4 学时

教学要求：

1. 较好掌握原子吸收与分子吸收在原理、测量方法、仪器及应用上的异同
2. 掌握峰值吸收测量应具备的必要条件
3. 深刻了解原子谱线变宽的因素
4. 掌握空心阴极灯的结构、工作原理及特点
5. 较深入比较非火焰及火焰原子化器的结构、工作流程及优缺点
6. 原子吸收光谱定量分析：定量分析方法，标准曲线法和标准加入法；特征浓度和检出限。
7. 基本了解工作条件的选择、干扰及消除
8. 干扰及其背景消除方法(非光谱干扰；光谱干扰)
9. 了解原子荧光光谱法的基本原理、仪器及工作原理

教学重点与难点：

1. 原子吸收与分子吸收在原理上，测量方法上、仪器上的异同点
2. 原子吸收光谱法的原理；吸收线的产生和吸收轮廓；基态原子数与原子化温度的关系；原子吸收的测量方法(积分吸收和峰值吸收)。
3. 峰值吸收的测量条件
4. 仪器组成；光源（空心阴极灯）原子化器（火焰和石墨炉）；
5. 空心阴极灯、原子化系统的结构、工作原理及特点
6. 原子吸收光谱定量分析方法-标准曲线法和标准加入法；特征浓度和检出限。
7. 干扰及消除。

## 4-1 概述

原子吸收光谱法是基于待测组分的原子蒸汽对同种原子辐射出来的待测元素的特征谱线的吸收作用来进行定量分析的。

原子吸收光谱法的分析过程：首先把分析试样经适当的化学处理后变为试液，然后把试液引入原子化器中进行蒸发离解及原子化，使被测组成变成气态基态原子。用被测元素对应的特征波长辐射(元素的共振线)照射原子化器中的原子蒸汽，则该辐射部分被吸收，通过检测，记录被吸收的程度，进行该元素的定量分析。

### 二、原子吸收光谱法的实验装置

光源：提供待测元素的特征辐射。常用的光源是空心阴极灯。

原子化器：提供能量使被测元素转变为气态基态原子

分光系统：将吸收线和非吸收线分离开

检测系统：接受要测量的光信号，并将光信号转变为电信号

### 三、原子吸收法与紫外-可见分光光度法的比较

相同点：

1. 都属于吸收光谱
2. 遵守  $A=KC$
3. 仪器基本组成相同：光源      单色器      吸收池      检测器
4. 测量过程基本相同

不同点：

1. 吸收机理不同
2. 光源不同
3. 仪器各部件排列顺序不同

#### 四、原子吸收光谱分析的特点：

优点：

- (1) 灵敏度高,检出限低
- (2) 精密度高,准确度高,
- (3) 选择性高
- (4) 分析速度快, 操作方便
- (5) 应用范围广, 可测定 70 多个元素 (各种样品中);

缺点：

- (1) 大多数仪器都不能同时进行多元素的测定
- (2) 对有些元素, 结果不能令人满意

#### 4-2 原子吸收光谱法的基本原理

当通过基态原子的光辐射的能量  $h\nu$  恰好等于原子由基态跃迁到激发态所含有的能量  $\Delta E$  时,  $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ , 基态原子吸收光辐射, 产生原子吸收光谱 (线)。其中原子由基态直接跃迁至激发态所产生的谱线称为共振线。由基态跃迁至第一激发态所产生的谱线称为第一共振线或主共振线或共振线。

#### 二、基态原子数与激发态原子数的关系

在一定温度下的热力学平衡体系中, 基态与激发态的原子数比遵循波尔茨曼分布定律, 即

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{KT}\right)$$

式中,  $N_i$ 和 $N_0$ 分别为激发态和基态的原子数(密度);  $g_i$ 和 $g_0$ 为激发态和基态原子能级的统计权重, 它表示能级的简并度;  $E_i$ 为激发能;  $K$ 的波尔茨曼常数, 其值为  $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ;

$K$ 为热力学温度。从上式可以计算在一定温度下的  $\frac{N_i}{N_0}$  值。

表 某些元素共振线的 $N_i/N_0$ 值

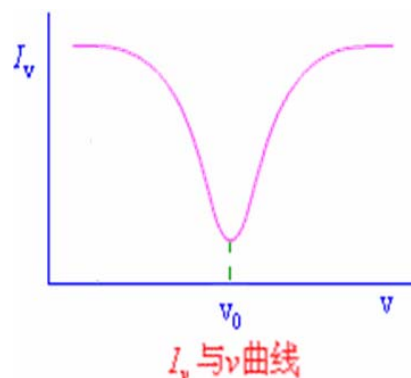
$\lambda$ 共振线/nm	$g_i/g_0$	激发能/eV	$N_i/N_0$		
			T = 2000 K	T=2500K	T =3000 K
Cs 852.1	2	1.45	$4.44 \times 10^{-4}$	$2.33 \times 10^{-3}$	$7.24 \times 10^{-3}$
Na 589.0	2	2.104	$9.86 \times 10^{-6}$	$1.14 \times 10^{-4}$	$5.83 \times 10^{-4}$
Sr 460.7	3	2.690	$4.99 \times 10^{-7}$	$1.13 \times 10^{-6}$	$9.07 \times 10^{-9}$
Ca 422.7	3	2.932	$1.22 \times 10^{-7}$	$3.67 \times 10^{-6}$	$3.55 \times 10^{-5}$
Fe 372.0		3.332	$2.99 \times 10^{-9}$		$1.31 \times 10^{-6}$
Ag 328.1	2	3.778	$6.03 \times 10^{-10}$	$4.84 \times 10^{-9}$	$8.99 \times 10^{-7}$
Cu 324.8	2	3.817	$4.82 \times 10^{-10}$	$4.04 \times 10^{-8}$	$6.65 \times 10^{-7}$
Mg 285.2	3	4.346	$3.35 \times 10^{-11}$	$5.20 \times 10^{-9}$	$1.50 \times 10^{-7}$
Pb 283.3	3	4.375	$2.83 \times 10^{-11}$	$4.55 \times 10^{-9}$	$1.34 \times 10^{-7}$
Zn 213.9	3	5.795	$7.45 \times 10^{-15}$	$6.22 \times 10^{-12}$	$5.50 \times 10^{-10}$

可见，基态原子数  $N_0$  比  $N_j$  大的多，占总原子数的 99% 以上，通常情况下可忽略不计，则在原子吸收分析条件下， $N_0=N$

## 二、原子吸收谱线的轮廓

原子吸收所产生的的是线状光谱，其光谱线并不是严格的几何意义上的线(几何线无宽度)，而是有相当窄的频率或波长范围，即谱线有一定的宽度。

当强度为 $I_0$ 的不同频率的光，通过原子蒸气时，透过光的强度 $I_\nu$ 与频率 $\nu$  关系图。



在 $\nu_0$ 处，透射光强度最小，即吸收最大。因此，在 $\nu_0$ 频率处为基态原子的最大吸收。若将吸收系数 $K_\nu$ 对频率 $\nu$ 作图，得一曲线如图所示。

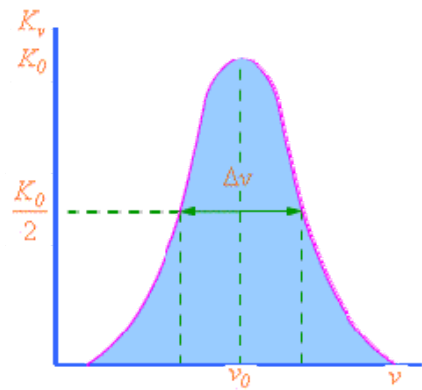


图11.6 吸收线轮廓

吸收线最高点对应的吸收系数 $K_0$ 叫峰值吸收系数或中心吸收系数。最大吸收对应的频率叫中心频率或特征频率 $\nu_0$ 。极大吸收系数一半 $K_0/2$ 处的

宽度叫半宽度用 $\Delta\nu$ 表示。 $\nu_0$ 及 $\Delta\nu$ 可表征吸收线的总体轮廓，是表征吸收线轮廓的两个重要参数。

### 谱线变宽的因素

吸收线的宽度受多种因素影响，一类是由原子性质所决定，另一类是外界因素

#### 1. 自然宽度

无外界因素影响时，谱线固有的宽度叫自然宽度。用 $\Delta\nu_N$ (或 $\Delta\lambda_N$ )表示。自然宽度与激发态原子的平均寿命有关。寿命越短，谱线宽度越大。自然宽度一般约  $10^{-5}$  nm。自然宽度不是谱线变宽的主要原因。

#### 2 多普勒变宽

这是由于原子在空间作无规则热运动所导致的，故又称热变宽。用 $\Delta\nu_D$ (或 $\Delta\lambda_D$ )表示，

$$\Delta\nu_D = 7.162 \times 10^{-7} \cdot \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

式中 $\nu_0$ 、 $\lambda_0$ 为谱线的中心频率、中心波长， $c$ 为光速， $R$ 为摩尔气体常数， $T$ 为热力学温度， $A_r$ 为相对原子量。可见 $\Delta\nu_D$ 或 $\Delta\lambda_D$ 随温度的升高及相对原子质量的减小而变大。对于大多数元素来说，多普勒变宽约为  $10^{-3}$  nm数量级。多普勒变宽是谱线变宽的主要因素。

#### 3. 碰撞变宽

由于吸光原子与蒸气中原子或分子相互碰撞而引起的谱线变宽。分为劳伦兹

(Lorents)变宽和赫尔兹马克(Holtzmark)变宽两种。

共振变宽(赫鲁兹马克 (Holtzmark) 变宽): 是指和同种原子碰撞所引起的变宽不是原子吸收线变宽的主要原因。

洛伦兹变宽: 是由吸光原子与其它外来粒子(原子、分子、离子、电子)相互碰撞时产生的洛伦兹变宽与多普勒变宽变宽具有相同的数量级, 也可达  $10^{-3}\text{nm}$ 。也是谱线变宽的主要因素。以  $\Delta \nu_L$ 表示。

#### 4. 自吸变宽

光源空心阴极灯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。

火焰原子化法中,  $\Delta \nu_L$ 是主要的, 非火焰原子化法中,  $\Delta \nu_D$ 是主要的。谱线变宽, 会导致测定的灵敏度下降。

### 三、原子吸收光谱的测量

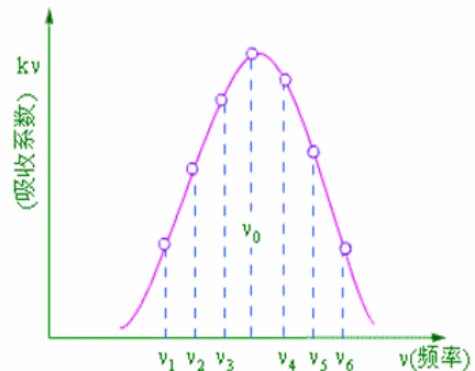
#### 1 积分吸收测量法

在吸收轮廓的频率范围内, 吸收系数  $K_\nu$  对于频率的积分, 称为积分吸收系数, 简称积分吸收。

积分吸收与原子蒸汽中吸收辐射的基态原子数成正比。可表达为:

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

在一定条件下,  $\frac{\pi e^2}{mc} f$  为常数, 用K表示则



积分吸收曲线

$$\int K_{\nu} d\nu = kN_0, \text{ 而 } N_0=N, \text{ 所以, } \int K_{\nu} d\nu = kN。$$

此式表明，积分吸收与与单位体积原子蒸气中能够吸收辐射的基态原子数成正比，而与  $\nu$  等因素无关。这是原子吸收光谱分析的理论依据。

如果能准确测出积分吸收值，即可计算出待测原子的  $N_0$ ，那么，AAS就会成为一种绝对测量方法（不需要标准与之比较）。但原子吸收线的半宽度仅为  $10^{-3} \text{ nm}$ ，要在这样一个小的范围内，测定  $K_{\nu}$ 对频率  $\nu$ 的积分值，分辨率高达 50 万的单色器 ( $R=\lambda/\Delta\lambda$ )，这实际上是很难达到的。现在的分光装置无法实现。

这就是原子吸收现象早在 19 世纪初就被发现，但在很长的时间内，原子吸收现象作为一种分析方法的原因。

## 2 峰值吸收测量法

1955 年，澳大利亚物理学家 A.Walsh 提出以锐线光源为激发光源，用测量峰值吸收的方法代替积分吸收，解决了原子吸收测量的难题，使原子吸收成为一种分析方法。

锐线光源——发射线的半宽度比吸收线的半宽度窄的多的光源。

锐线光源需要满足的条件（用峰值吸收代替积分吸收的必要条件）：

1. 发射线的中心频率  $\nu_{0 \text{ 发}}$  与吸收线的中心频率  $\nu_{0 \text{ 吸}}$  相同：  $\nu_{0, \text{e}} = \nu_{0, \text{a}}$
2. 发射线的  $\Delta\nu_{\text{发}}$  小于吸收线的  $\Delta\nu_{\text{吸}}$ ：  $\Delta\nu_{1/2, \text{e}} \ll \Delta\nu_{\text{吸}}$

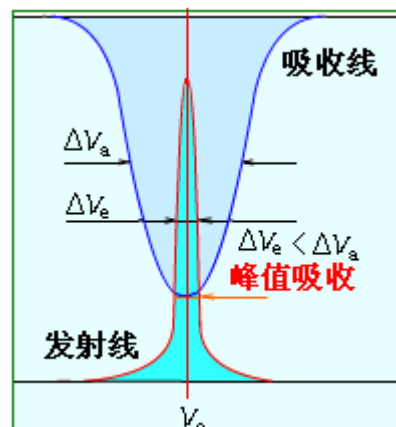
## 3. 实际测量

一强度为  $I_0$  的某一波长的辐射通过均匀的原子蒸气时，若原子蒸气层的厚度为  $l$ ,

则根据吸收定律，  $A = \lg \frac{I_0}{I}$

$I_0$ 和  $I$ 分别表示在  $\Delta\nu_{\text{a}}$ ，入射光和透射光的强度，

$$I_0 = \int_0^{\infty} I_{0, \nu} d\nu$$



$$I = \int_0^{\Delta\nu} I_{\nu} d\nu$$

将  $I_{\nu} = I_{0,\nu} e^{-K_{\nu}L}$  代入 上式:

$$I = \int_0^{\Delta\nu} I_{\nu} d\nu = \int_0^{\Delta\nu} I_{0,\nu} e^{-K_{\nu}L} d\nu$$

$$\text{所以, } A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{\int_0^{\Delta\nu} I_{0\nu} d\nu}{\int_0^{\Delta\nu} I_{0\nu} e^{-K_{\nu}L} d\nu}$$

采用锐线光源进行测量, 则  $\Delta\nu_e < \Delta\nu_a$ , 由图可见, 在辐射线宽度范围内,  $K_{\nu}$  可近似认为不变, 并近似等于峰值时的吸收系数  $K_0$ , 则

$$A = \lg \frac{\int_0^{\Delta\nu} I_{0\nu} d\nu}{e^{-K_0L} \int_0^{\Delta\nu} I_{0\nu} d\nu} = \lg \frac{1}{e^{-K_0L}} = \lg e^{K_0L} = 0.43K_0L$$

在原子吸收中, 谱线变宽主要受多普勒效应影响, 则:

$$K_0 = \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \cdot \frac{e^2}{mC} \cdot N_0 f$$

所以,

$$\begin{aligned} A &= 0.43K_0L \\ &= 0.43 \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \cdot \frac{e^2}{mC} \cdot N_0 fL \end{aligned}$$

又:  $N_0 = N$ ,  $N = aC$

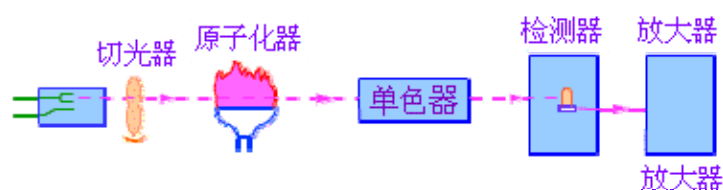
$$\text{故: } A = 0.43 \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \cdot \frac{e^2}{mC} \cdot fLaC$$

即:  $A = KC$

此式表明: 当使用锐线光源时, 吸光度  $A$  与单位体积原子蒸气中待测元素的基态原子数  $N$  成正比。该式为原子吸收测量的基本关系式。

#### 4-3 原子吸收光谱法的仪器

由光源、原子化器、分光系统和检测系统四大部件组成。



## 一、光源

1. 作用：提供待测元素的特征光谱。

光源应满足如下要求

(1) 能发射锐线

发射的谱线宽度小于吸收线的宽度:  $\Delta\nu_{\text{发}} \ll \Delta\nu_{\text{吸}}$ ,

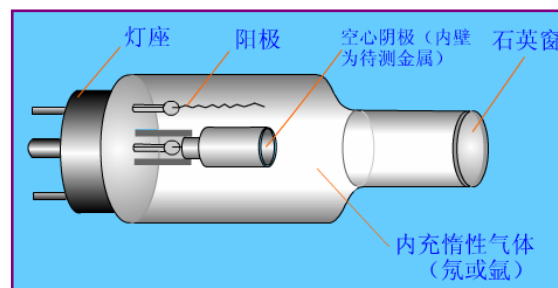
(2) 辐射光强度大

(3) 稳定性好

(4) 寿命长

2. 空心阴极灯的构造及工作原理

构造：空心阴极灯是一个封闭的低压气体放电管。一个阳极：钨棒（末端焊有钛丝或钽片，作用是吸收有害气体）；一个空心圆柱形阴极：待测元素（由待测元素制成，



或将待测元素衬在内壁如低熔点金属、难加工金属、活泼金属采用合金）；一个带有石英窗的玻璃管，管内充入低压惰性气体。

空心阴极灯的原理：施加适当电压时，电子将从空心阴极内壁流向阳极；与充入的惰性气体碰撞而使之电离，产生正电荷，其在电场作用下，向阴极内壁猛烈轰击；使阴极表面的金属原子溅射出来，溅射出来的金属原子再与电子、惰性气体原子及离子发生碰撞而被激发，于是阴极内辉光中便出现了阴极物质和内充惰性气体的光谱。

用不同待测元素作阴极材料，可制成相应空心阴极灯。

空心阴极灯的辐射强度与灯的工作电流有关。其主要操作参数是灯电流。灯电流过低，发射不稳定，且发射强度降低，信噪比下降；但灯电流过大，溅射增强，灯内原子密度增加，压力增大，谱线变宽，甚至引起自吸收，引起测定的灵敏度下降，且灯的寿命缩短。因此在实际工作中要选择合适的灯电流。使用前，一般要预热 5~20 min。

## 二、原子化器

作用：将试样中的待测元素转变成气态的基态原子（原子蒸气）。实现原子化的方法，可分为：火焰原子化法和非火焰原子化法。

### 1. 火焰原子化系统

火焰原子化系统是由化学火焰热能提供能量，是被测元素原子化。可分为预混合式和全消耗式(直接注入式)两种，应用较多的为预混合式。

(1) 预混合式火焰原子化系统的结构--分为三部分，即喷雾器、雾化室与燃烧器，

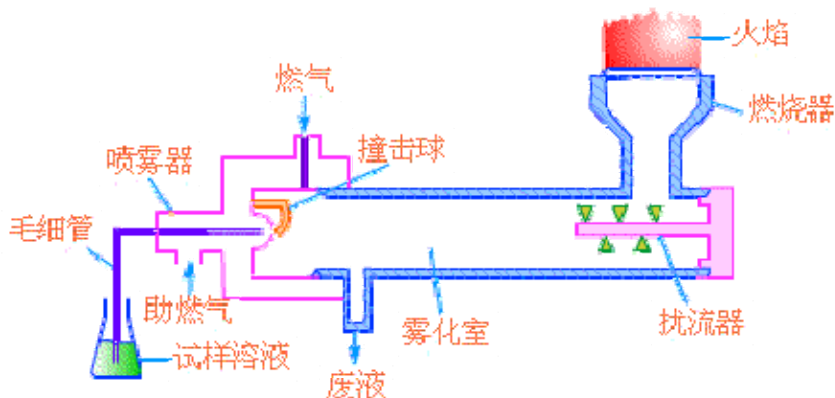


图11.11 预混合型燃烧器

**喷雾器** 喷雾器的作用是将试样溶液雾化，供给细小的雾滴。喷雾器喷出微米直径雾粒的气溶胶。喷雾的雾滴直径愈小，在火焰中生成的基态原子就愈多，即原子化效率就愈高。雾粒的粒度及试液的提升量，对测定的精密度及化学干扰的大小有一定的影响。

**雾化室** 雾化室的作用是使气溶胶的雾粒更为细微、更均匀，并与燃气、助燃气混合均匀后进行燃烧。雾化室中装有撞击球，其作用是把雾滴撞碎，还装有扰流器，可

以阻挡大的雾滴进入燃烧器，使其沿室壁流入废液管排出，还可使气体混合均匀。目前，这种气动雾化器的雾化效率比较低，大约只能达到 5%~15%。它是影响火焰原子化法灵敏度提高与检测限降低的主要因素。

雾化室的记忆效应，记忆效应也叫残留效应。它是指将试液喷雾停止后，立即用蒸馏水喷雾，仪器读数返回至零点或基线的时间，记忆效应小时，仪器返回零点或基线时间短，测定的精密度、准确度好。为了降低记忆效应，雾化室内壁的水浸润性要好，雾化器本身要稍有倾斜，以利于废液的排出，废液排出管要水封，或者会引起火焰不稳定，甚至发生回火现象。

**燃烧器** 燃烧器的作用是产生火焰使进入火焰的气溶胶蒸发和原子化。燃烧器有单缝和三缝两种，多用不锈钢做成，常用的是单缝燃烧器，燃烧器一般应满足能使火焰稳定、原子化效率高、吸收光程长、噪声小、背景低的要求。燃烧器应能旋转一定的角度，高度也能上下调节，以便选择合适的火焰部位进行测量。

## 火焰

正常燃烧的火焰结构由预热区、第一反应区、中间薄层区和第二反应区组成，试样原子化主要在第一反应区和中间薄层区进行。中间薄层区的温度达到最高点，是原子吸收分析的主要应用区(对于易原子化、干扰效应小的碱金属分析，可以在第一反应区进行)。

### 火焰类型

化学计量火焰（正常焰、中性焰）：燃气与助燃气的比例与它们之间的化学计量关系相近。

特点：燃烧完全、温度高、稳定、干扰小、背景低。适用于许多元素的分析

富燃焰（还原焰）：燃气与助燃气的比例大于它们之间的化学计量关系

特点：燃烧不完全、温度较低，还原性强。适用于分析容易形成难离解化合物的许多元素的分析

贫燃火焰：燃气与助燃气的比例小于它们之间的化学计量关系。

温度低，燃烧完全，氧化性较强。适用于易解离、易电离、不易氧化的元素分析  
火焰原子化系统的特点

优点：结构简单，操作方便，应用较广；火焰稳定，重现性及精密度较好；基体效应及记忆效应较小。

缺点：雾化效率低，原子化效率低(一般低于 30%)，检测限比非火焰原子化器高；使用大量载气，起了稀释作用，使原子蒸气浓度降低，也限制其灵敏度和检测限；某些金属原子易受助燃气或火焰周围空气的氧化作用生成难熔氧化物或发生某些化学反应，也会减少原子蒸气的密度。

火焰的组成关系到测定的灵敏度、稳定性和干扰等。常用的火焰有空气—乙炔、氧化亚氮—乙炔、空气—氢气等多种。

## 2 非火焰原子化器

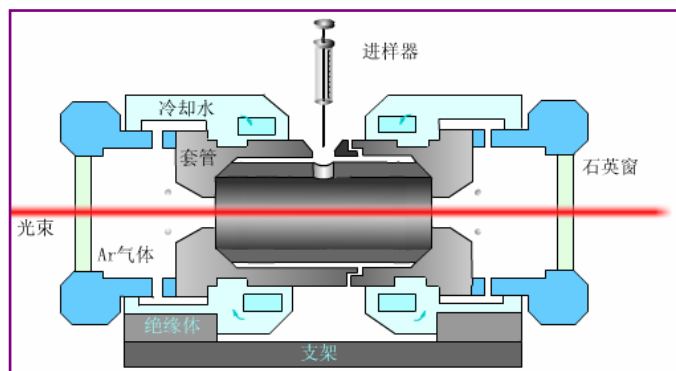
无火焰原子化装置是利用电热、阴极溅射、等离子体或激光等方法使试样中待测元素形成基态自由原子。目前广泛使用的是电热高温石墨炉原子化法。

石墨炉原子器本质就是一个电加热器，通电加热盛放试样的石墨管，使之升温，以实现试样的蒸发、原子化和激发。

### (1) 石墨炉原子化器结构

石墨炉原子器由石墨炉电源、炉体和石墨管三部分组成。将石墨管固定在两个电极

之间（接石墨炉电源），石墨管具有冷却水外套（炉体）。石墨管中心有一进样口，试样由此注入。



石墨炉电源是能提供低电压（10V），大电流（500A）的供电设备。当其与石墨管接通时，能使石墨管迅速加热到 2000~3000 度的高温，以使试样蒸发、原子化和激发。炉体具有冷却水外套（水冷装置），用于保护炉体。当电源切断时，炉子很快冷却至室温。炉体内通有惰性气体（Ar,N<sub>2</sub>），其作用是：a.防止石墨管在高温下被氧化；b.保护原子化了的原子不再被氧化；c.排除在分析过程中形成的烟气。另外，炉体两端是两个石英窗。

## ②. 石墨炉原子化过程一般需要经四部程序升温完成

- a. 干燥：在低温（溶剂沸点）下蒸发掉样品中溶剂。
- b. 灰化：在较高温度下除去比待测元素容易挥发的低沸点无机物及有机物，减少基体干扰。
- c. 高温原子化：使以各种形式存在的分析物挥发并离解为中性原子。
- d. 净化（高温除残）：升至更高的温度，除去石墨管中的残留分析物，以减少和避免记忆效应。

## ③. 石墨炉原子化法的特点

优点：

a. 试样原子化是在惰性气体保护下，愈强还原性的石墨介质中进行的，有利于易形成难熔氧化物的元素的原子化。

b. 取样量少。通常固体样品，0.1~10mg，液体样品 1~50 $\mu$ L。

c. 试样全部蒸发，原子在测定区的平均滞留时间长，几乎全部样品参与光吸收，绝对灵敏度高。 $10^{-9}$ ~ $10^{-13}$ g。一般比火焰原子化法提高几个数量级。

d. 测定结果受样品组成的影响小。

e. 化学干扰小。

缺点：

a. 精密度较火焰法差（记忆效应），相对偏差约为 4—12%（加样量少）。b.有背景吸收（共存化合物分子吸收），往往需要扣背景。

## 火焰原子化法与石墨炉原子化法比较

方法	原子化热源	原子化温度	原子化效率	进样体积	检出限	重现性	基体效应
火焰	化学火焰能	相对较低 (一般 <3000℃)	较低 (<30%)	较多 (100ml)	高 Cd: 0.5ng/ml Al: 20ng/ml	较好 RSD 为 0.5~1%	较小
石墨炉	电热能	相对较高 (可达 3000℃)	高 (>90%)	较少 (1~50μl)	低 Cd: 0.002ng/ml Al: 1.0ng/ml	较差 RSD 为 1.5~5%	较大

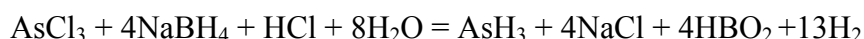
### 1. 低温原子化法

常用的有氢化物原子化法和汞低温原子化法。

#### ①. 氢化物原子化法

氢化物原子化方法属低温原子化方法（原子化温度 700~900 °C）。主要应用于：As、Sb、Bi、Sn、Ge、Se、Pb、Ti 等元素。

原理：在酸性介质中，与强还原剂硼氢化钠反应生成气态氢化物。例



将待测试样在专门的氢化物生成器中产生氢化物，然后引入加热的石英吸收管内，使氢化物分解成气态原子，并测定其吸光度。

特点：原子化温度低；灵敏度高（对砷、硒可达  $10^{-9}\text{g}$ ）；基体干扰和化学干扰小。

#### (2) 汞低温原子化法

主要应用于：各种试样中 Hg 元素的测量；

汞在室温下，有一定的蒸气压，沸点为 357 °C。只要对试样进行化学预处理还原出汞原子，由载气（Ar或N<sub>2</sub>）将汞蒸气送入吸收池内测定。

原理：将试样中的汞离子用 $\text{SnCl}_2$ 或盐酸羟胺完全还原为金属汞后，用气流将汞蒸气带入具有石英窗的气体测量管中进行吸光度测量。

特点：常温测量；灵敏度、准确度较高（可达 $10^{-8}\text{g汞}$ ）

### 三、单色器

单色器的作用：将待测元素的分析线与其它谱线分开。单色器重要参数是光谱通带。光谱通带是指单色器出射光束波长区间的宽度。

$$W = D \cdot S$$

单位：W 为光谱通带(nm), D 为倒色散率( $\text{nm mm}^{-1}$ ), S 为狭缝宽度(mm)。

### 四、检测系统

主要由检测器、放大器、显示记录装置组成。

1. 检测器----- 将单色器分出的光信号转变成电信号。

常用的光电转换器是光电倍增管，既具有光电转换作用，又有放大作用。

2. 放大器-----将光电倍增管输出的较弱信号，经电子线路进一步放大。

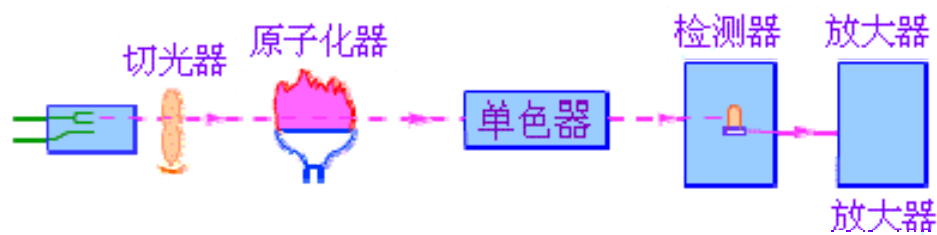
3. 显示、记录 原子吸收计算机工作站。

### 五 仪器类型

按入射光束划分，分为单光束原子吸收分光光度计和双光束原子吸收分光光度计。

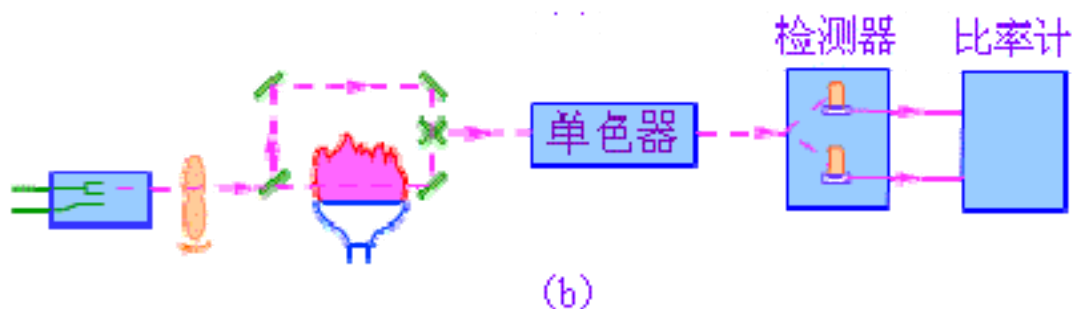
按通道划分，分为单道原子吸收分光光度计、双道原子吸收分光光度计、多道原子吸收分光光度计。

1 单道单光束型



单光束分光光度计缺点：不能消除光源波动带来的影响。

## 2 单道双光束型



双光束分光光度计优点：能够消除光源波动带来的影响。

缺点：不能消除原子化不稳定和背景吸收的影响

## 4-4 实验技术和实验方法

### 一、测定条件的选择

### 二、定量分析方法

#### 1. 标准曲线法

配制一系列不同浓度的标准试样，以空白溶液调零，由低到高依次分析其吸光度值

$A$ ，将获得的吸光度  $A$  数据对应于浓度  $c$  作标准曲线，在相同条件下测定试样的吸光度

$A$  数据，在标准曲线上查出对应的浓度值；

#### 2. 标准加入法

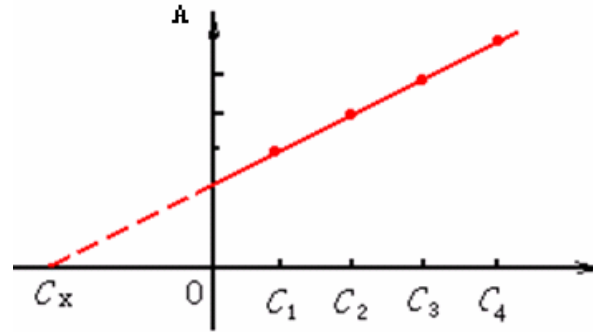
取若干份体积相同的试液 ( $c_X$ )，依次按比例加入不同量  $c_s$  的待测物的标准溶液

( $c_O$ )，定容后浓度依次为：

$$c_X, \quad c_X + c_1, \quad c_X + c_2, \quad c_X + c_3, \quad c_X + c_4 \dots\dots$$

分别测得吸光度为： $A_X, A_1, A_2, A_3, A_4, \dots$ 。

以 $A$ 对浓度 $c_i$ 做图得一直线，直线反向延长，交于 $c_s$ 负轴于一点，图中 $c_X$ 点即待测溶液浓度。



#### 4-5 灵敏度与检出限

##### 一. 灵敏度

灵敏度 ( $S$ ) ——指在一定浓度时，测定值（吸光度）的增量 ( $\Delta A$ ) 与相应的待测元素浓度（或质量）的增量 ( $\Delta c$  或  $\Delta m$ ) 的比值：

$$S_c = \Delta A / \Delta c$$

或

$$S_m = \Delta A / \Delta m$$

##### 1 特征浓度 ( $\rho_0$ )

指能产生 1%吸收或 0.0044 吸光度值时溶液中待测元素的质量浓度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) 或质量分数 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 。

溶液的质量浓度为  $\rho$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) 时，溶液吸光度为  $A$ ，

$$\rho_0 = 0.0044 \rho / A \quad \text{单位：} \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} / 1\%$$

##### 2 特征质量 ( $m_0$ )

指能产生 1%吸收或 0.0044 吸光度值时溶液中待测元素的质量 ( $\text{g} / 1\%$ )

$$m_0 = 0.0044 \rho v / A \quad \text{单位：} \text{g} / 1\%$$

式中  $\rho$  为试液的质量浓度 ( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),  $V$  为试液进样体积 ( $\text{mL}$ ),  $A$  为试液的吸光度

#### 4-6 干扰效应及其消除方法

按干扰的性质和产生原因分为物理干扰、化学干扰、电离干扰、光谱干扰。

##### 1 物理干扰

是试样与标样溶液物理性质有差别而产生的干扰。

消除办法:

(1) 可通过控制试液与标准溶液的组成尽量一致的方法来抑制。试样组成不详时,

采用标准加入法

(2) 采用稀释的办法

##### 2 化学干扰

指待测元素与共存组分之间的化学反应所引起的干扰效应.主要影响到待测元素的原子化效率。

待测元素与共存物质作用生成难挥发或难解离的化合物,致使参与吸收的基态原子减少。是主要干扰源。

##### 3 电离干扰

电离干扰指的是在高温条件下,原子发生电离成为离子,使基态原子数减少,吸光值下降。火焰温度越高,待测元素的电离能越低,电离程度越大,电离干扰越大。

减少电离干扰方法:

1. 选择合适的火焰温度

2. 加入消电离剂:

消除电离干扰的有效方法是加入消电离剂(或称电离抑制剂)。消电离剂一般是比被测元素电离电位低的元素。

## 4 光谱干扰

光谱干扰主要有谱线干扰和背景干扰两种

### (1) 谱线干扰

吸收线重叠及非吸收线的干扰。

吸收线重叠是指试样中共存元素的吸收线与被测元素的分析线波长很接近时,两谱线重叠或部分重叠,

消除吸收线干扰的方法是另选分析线,若还未能消除干扰,就只好进行试样的分离。

非吸收线干扰:指在光谱通带范围内光谱的多重发射.也就是光源不仅发射被测元素的共振线,而且在其共振线的附近有其他的谱线。

消除的方法:

可以减小狭缝宽度,使光谱通带小到足以遮去多重发射的谱线;

若波长差很小,则应选分析线;

### (2) 背景吸收

包括分子吸收和光散射引起的干扰。

分子吸收:在原子化过程中所产生的气体分子,氢氧化物,难解离的盐类,难熔氧化物等分子对待测元素共振线的吸收而产生干扰.分子吸收是带光谱。产生正误差。

光散射:原子化过程产生的微小固体颗粒使光产生散射。造成虚假吸收,使吸光度升高。

背景干扰往往产生正偏差。

## 二、背景校正方法

主要有邻近非共振线法、连续光源法和塞曼(Zeeman)效应法

### 1 邻近非共振线校正背景

背景吸收是宽带吸收。分析线测量是原子吸收与背景吸收的总吸光度 $A_T$ ，在分析线邻近选一条非共振线，非共振线不会产生共振吸收，此时测出的吸收为背景吸收 $A_B$ 。两次测量吸光度相减，所得吸光度值即为扣除背景后的原子吸收吸光度值 $A$ 。

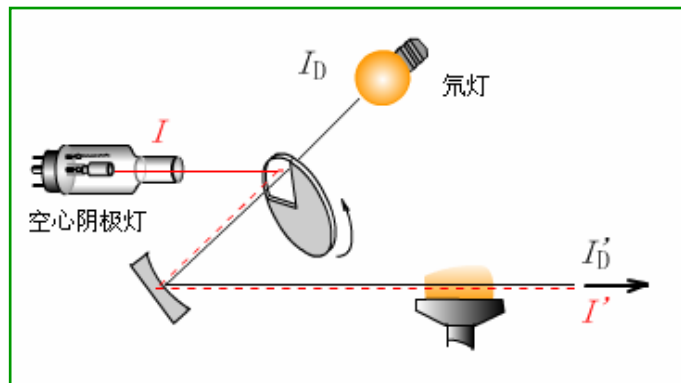
$$A_T = A + A_B$$

$$A = A_T - A_B = k c$$

本法适用于分析线附近背景吸收变化不大的情况，否则准确度较差。

## 2 连续光源背景校正法

旋转斩光器交替使氘灯提供的连续光谱和空心阴极灯提供的共振线通过火焰；锐线光源通过时：测定总吸收  $A_t$ ；氘灯连续光谱通过时：测定的为背景吸收  $A_b$



差值为有效吸收  $\Delta A = A_t - A_b$

## 3 Zeeman 效应背景校正法

**Zeeman 效应** 是指在磁场作用下简并的谱线发生分裂的现。

恒定磁场调制方式

如图所示，在原子化器上施加一恒定磁场，磁场垂直于光束方向。在磁场作用下，由于 **Zeeman 效应**，原子吸收线分裂为  $\pi$  和  $\sigma_{\pm}$  组分： $\pi$  组分平行于磁场方向，波长不变； $\sigma_{\pm}$  组分垂直于磁场方向，波长分别向长波与短波方向移动。这两个分量之间的主要差别是： $\pi$  分量只能吸收与磁场平行的偏振光，而  $\sigma_{\pm}$  分量只能吸收与磁场垂直的偏振光，而且很弱。引起背景吸收的分子完全等同地吸收平行与垂直的偏振光。光源发射的共振线通过偏振器后变为偏振光，随着偏振器的旋转，某一时刻平行磁场方向的偏振光通过原子化器吸收  $\pi$  组分和背景都产生吸收。测得原子吸收和背景吸收的总吸光度。

另一时刻垂直于磁场的偏振光通过原子化器，不产生原子吸收，此时只有背景吸收。两次测定吸光度值之差，就是校正了背景吸收后的被测元素的净吸光度值。

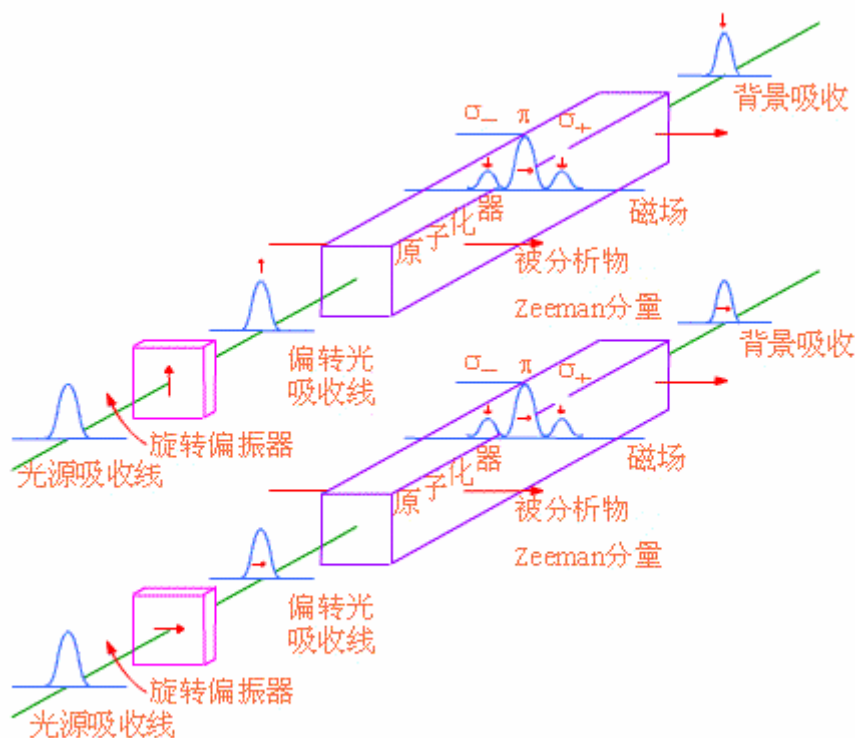


图 赛曼效应背景校正原理示意图

#### 可变磁场调制方式

在原子化器上加一电磁铁，电磁铁仅在原子化阶段被激磁，偏振器是固定不变的，它只让垂直于磁场方向的偏振光通过原子化器，去掉平行于磁场方向的偏振光。在零磁场时，吸收线不发生分裂，测得的是被测元素的原子吸收与背景吸收的总吸光度值。激磁时测得的仅为背景吸收的吸光度值，两次测定吸光度之差，就是校正了背景吸收后被测元素的净吸光度值。

Zeeman 效应校正背景波长范围很宽，可在 190~900nm 范围内进行，背景校正准确度较高，可校正吸光度高达 1.5~2.0 的背景。但仪器的价格较贵。

#### 4-7 原子荧光光谱法

##### 一、概述

原子荧光光谱法是根据被测元素的气态基态原子在辐射能激发下，所发射的荧光强度进行定量分析的方法

## 二、基本原理

### 1. 原子荧光光谱的产生过程

当气态原子受到强特征辐射时，由基态跃迁到激发态，约在  $10^{-8}$ s 后，再由激发态跃迁回到基态，辐射出与吸收光波长相同或不同的荧光

特点：

(1) 属光致发光；二次发光；

(2) 激发光源停止后，荧光立即消失；

(3) 发射的荧光强度与照射的光强有关；

(4) 不同元素的荧光波长不同；

(5) 浓度很低时，强度与蒸气中该元素的密度成正比，定量依据(适用于微量或痕量分析)；

### 2. 原子荧光的类型

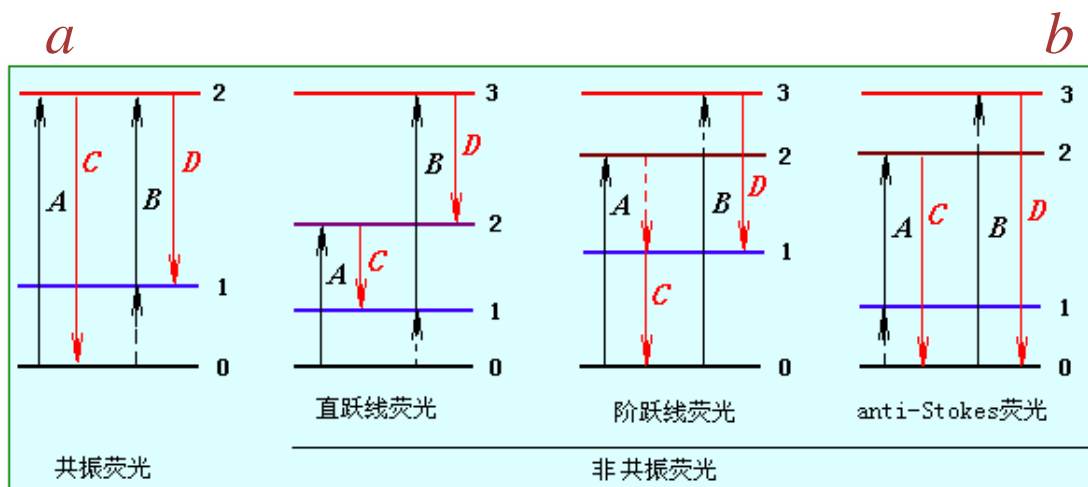
原子荧光可分为共振荧光、非共振荧光与敏化荧光等三种类型。

#### ①. 共振荧光

气态自由原子吸收共振线被激发后，再发射出与原激发辐射波长相同的辐射即为共振荧光。

它的特点是激发线与荧光线的低能级相同，其产生过程如图 A；若原子受激发处于亚稳态，再吸收辐射进一步激发，然后再发射相同波长的共振荧光，此种原子荧光称

为热助共振荧光。



原子荧光产生的过程

## ②. 非共振荧光

当荧光与激发光的波长不相同，产生非共振荧光。非共振荧光又分为直跃线荧光、阶跃线荧光和 anti-Stokes 荧光。

### a. 直跃线荧光

激发态原子跃迁回至高于基态的亚稳态时所发射的荧光称为直跃线荧光。由于荧光能级间隔小于激发线的能级间隔，所以荧光的波长大于激发线的波长。如果荧光能大于激发能，即 荧光线的波长大于激发线的波长称为 Stokes 荧光。反之，称为 anti-Stokes 荧光。直跃线荧光为 Stokes 荧光。

### b. 阶跃线荧光

阶跃线荧光有两种情况，正常阶跃线荧光为被光照激发的原子，以非辐射形式去激发返回到较低能级，再以辐射形式返回基态而发射的荧光（A）。其荧光波长大于激发线波长。

热助阶跃线荧光为被光致激发的原子，跃迁至中间能级，又发生热激发至高能级，然后返回至低能级发射的荧光（B）。

Cr 原子：吸收线 359.35nm；再热激发，荧光发射线 357.87nm，图(c)B、D

### c. anti-Stokes 荧光

当自由原子跃迁至某一能级，其获得的能量一部分是由光源激发能供给，另一部分是热能供给，然后返回低能级所发射的荧光为 anti-Stokes 荧光。其荧光能大于激发能，荧光波长小于激发线波长。

铟原子：先热激发，再吸收光跃迁 451.13nm；发射荧光 410.18nm，图(d)A、C。

### d. 敏化荧光

受光激发的原子与另一种原子碰撞时，把激发能传递给另一个原子使其激发，后者再以辐射形式去激发而发射荧光即为敏化荧光。

## 3 原子浓度与荧光的强度的关系

$$I_f = \Phi \cdot A \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot N = K \cdot c$$

式中 $I_0$ 为原子化器内单位面积上接受的光源强度， $A$ 为受光源照射在检测器系统中观察到的有效面积， $l$ 为吸收光程长， $\varepsilon$ 为峰值吸收系数， $N$ 为单位体积内的基态原子数。

上式为原子荧光定量分析的基础。

## 三、原子荧光光度计

原子荧光光度计分为非色散型和色散型。这两类仪器的结构基本相似，只是单色器不同。

原子荧光光度计的色散型有下列四部分组成

光源：锐线光源（高强度空心阴极灯等）、连续光源（氙灯）提供辐射能，使基态气态原子转化为激发态原子。

原子化器：提供能量使被测元素转化为基态气态原子。

色散系统：分离分析线和邻近谱线。

检测系统：光电倍增管接受光信号，并将光信号转化为电信号。

## 本章小结

1. 原子吸收光谱法是利用待测元素所产生的气态基态原子对其特征谱线的吸收程度来进行定量分析的方法。
2. 吸收线的宽度：谱线具有一定的宽度，主要有两方面的因素：一类是由原子性质所决定的，例如，自然宽度；另一类是外界影响所引起的，例如，热变宽、碰撞变宽等。谱线变宽的因素主要是多普勒变宽。中心频率 $\nu_0$ 及半宽度 $\Delta\nu$ 可表征吸收线的总体轮廓，是表征吸收线轮廓的两个重要参数。
3. 原子吸收光谱仪由光源、原子化器、分光系统、检测系统四部分组成。熟悉各部分作用。
4. 空心阴极灯是一个封闭的低压气体放电管。阴极为空心圆柱形，由待测元素制成。用不同待测元素作阴极材料，可制成相应空心阴极灯。空心阴极灯的辐射强度与灯的工作电流有关。其主要操作参数是灯电流。
5. 火焰原子化器的火焰类型有三种：化学计量火焰（正常焰、中性焰）：燃气与助燃气的比例与它们之间的化学计量关系相近。特点：燃烧完全、温度高、稳定、干扰小、背景低。富燃焰（还原焰）：燃气与助燃气的比例大于它们之间的化学计量关系。特点：燃烧不完全、温度较低，还原性强。适用于分析容易形成难离解化合物的许多元素的分析。贫燃火焰：燃气与助燃气的比例小于它们之间的化学计量关系。温度低，燃烧完全，氧化性较强。适用于易解离、易电离、不易氧化的元素分析
6. 石墨炉原子器本质就是一个电加热器，通电加热盛放试样的石墨管，使之升温，以实现试样的蒸发、原子化和激发。石墨炉原子化过程一般需要经四部程序升温完成：干燥、灰化、高温原子化、净化（高温除残）。

7. 原子吸收光谱法的定量分析方法有标准曲线法和标准加入法。
8. 灵敏度 ( $S$ ), 特征浓度 ( $\rho_0$ ), 特征质量 ( $m_0$ )
9. 原子吸收分析中的干扰包括物理干扰、化学干扰、电离干扰、光谱干扰。熟悉干扰的产生和消除方法。
10. 气态自由原子吸收光源的特征辐射后, 原子的外层电子跃迁到较高能级, 然后又跃迁返回基态或较低能级, 同时发射出与原激发辐射波长相同或不同的辐射即为原子荧光。原子荧光属光致发光, 也是二次发光。当激发光源停止照射后, 再发射过程立即停止。原子荧光可分为共振荧光、非共振荧光与敏化荧光等三种类型。