

Chapter 10

原子吸收光谱法

内容

- ❖ **10-1 概述**
- ❖ **10-2 原子吸收光谱法基本原理**
- ❖ **10-3 原子吸收光谱仪**
- ❖ **10-4 定量分析方法**
- ❖ **10-5 原子吸收光谱法中的干扰及其抑制**
- ❖ **10-6 灵敏度、检出极限、测定条件的选择**
- ❖ **10-7 原子发射光谱法简介**
- ❖ **10-8 原子荧光光谱法简介**

原子光谱是基于原子外层电子能级的跃迁。

研究两个特征物理量：

光谱线的波长：定性的依据

光谱线的强度：定量的依据

原子吸收光谱法的优点：

- (1) 灵敏度高
- (2) 选择性好
- (3) 测定范围广
- (4) 操作简便、分析速度快

10-2 原子吸收光谱法的基本原理

10-2-1 原子的能级与跃迁

基态→激发态 吸收一定频率的辐射能量。

$$\Delta E = E_i - E_0 = h\nu$$

共振线：电子从基态向激发态跃迁产生的谱线。

典型的原子吸收光谱都是由共振线组成，即由基态向高激发态跃迁产生的。

10-2-2 元素的特征谱线

(1) 各种元素的原子结构和外层电子排布不同

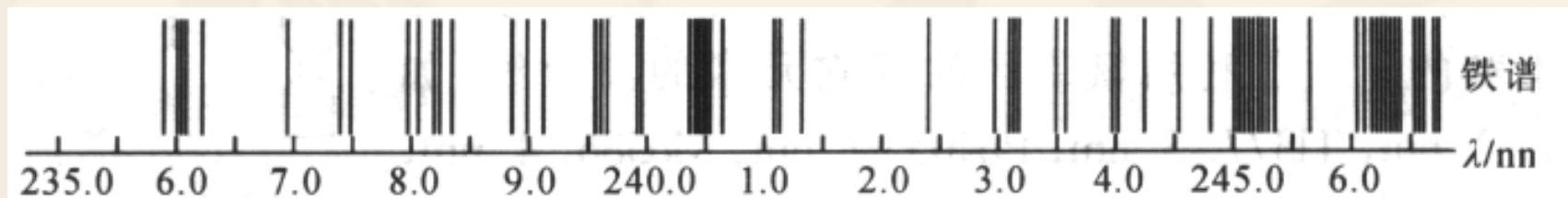
基态→第一激发态

跃迁吸收能量不同——具有特征性。

最易发生，吸收最强，最灵敏线。特征谱线。

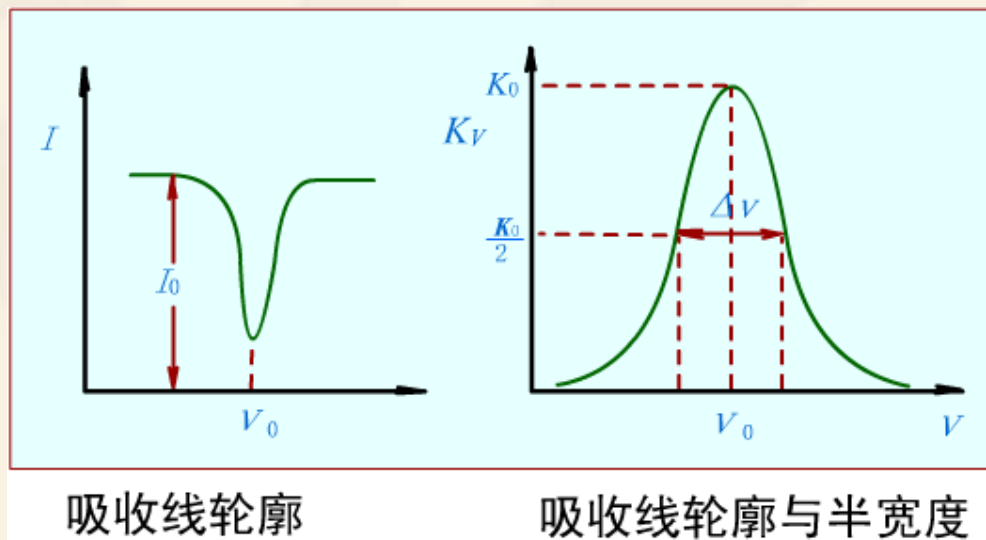
(2) 利用原子蒸气对特征谱线的吸收可以进行定量分析

10-2-3 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)。

透射光强度 I_t 和吸收系数及辐射频率有关:



吸收线轮廓

吸收线轮廓与半宽度

表征吸收线轮廓(峰)的参数:

中心频率 ν_0 (峰值频率): 最大吸收辐射强度对应的频率;

半宽度 $\Delta \nu_0$: 峰值辐射强度1/2处所对应的频率范围。

吸收峰变宽原因:

(1) 自然宽度

决定于激发态原子的有限寿命。 10^{-5}nm

(2) 多普勒变宽 (热变宽) ΔV_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。

$$\Delta V_D = 7.162 \times 10^{-7} \cdot V_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

$10^{-4}-10^{-3}\text{nm}$

(3) 碰撞变宽（洛伦兹变宽，赫尔兹马克变宽） ΔV_L

由于原子相互碰撞使能量发生稍微变化。

洛伦兹（Lorentz）变宽（**压力变宽**）：

待测原子和其他原子碰撞。随原子区压力增加而增大。

赫尔兹马克（Holtsmark）变宽（**共振变宽**）：

同种原子碰撞。浓度高时起作用，在原子吸收中可忽略。

(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

10-2-4 温度对原子光谱的影响

原子吸收光谱是利用待测元素的原子蒸气中基态原子与共振线吸收之间的关系来测定的。

需要考虑原子化过程中，原子蒸气中基态原子与待测元素原子总数之间的定量关系。

热力学平衡时，激发和未激发原子微粒的比例符合 Boltzmann 分布定律：

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} e^{\frac{E_0 - E_j}{kT}} = \frac{P_j}{P_0} e^{\frac{-\Delta E}{kT}} = \frac{P_j}{P_0} e^{\frac{-h\nu}{kT}}$$

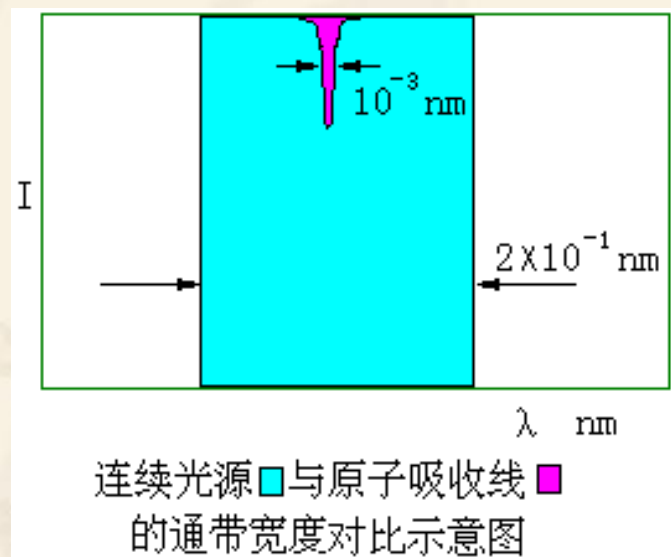
其中： P_j 和 P_0 分别为激发态和基态的统计权重。

10-2-5 积分吸收和峰值吸收

10-2-5-1 积分吸收的限制

钨丝灯光源和氘灯，经分光后，光谱通带 0.2nm 。而原子吸收线半宽度： 10^{-3}nm 。如图：

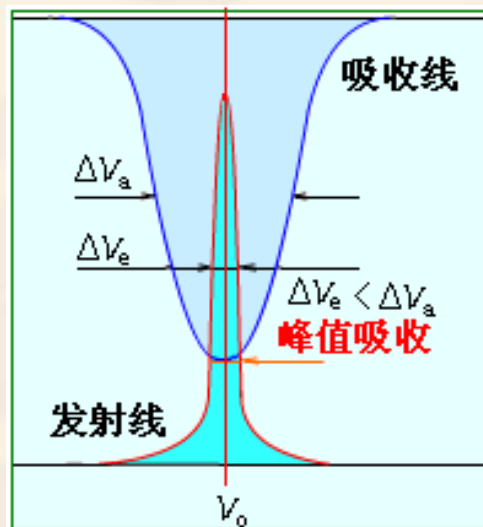
若用一般光源照射时，吸收光的强度变化仅为 0.5% 。灵敏度极差。



10-2-5-2 峰值吸收与浓度关系成正比的条件下

在原子吸收分析中需要使用锐线光源，测量谱线的峰值吸收，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 $\Delta\nu_{1/2}$ 小于吸收线的 $\Delta\nu_{1/2}$ 。



$$I_v = I_0 e^{-K_0 b} \quad A = \lg \frac{I_0}{I_v} = 0.4343 K_0 b$$

$$\therefore K_0 = \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta \nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} N f$$

$$\therefore A = 0.434 \times \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta \nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} N f b$$

$$\text{令 } 0.434 \times \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta \nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} f = k$$

$$\text{则 } A = k N b$$

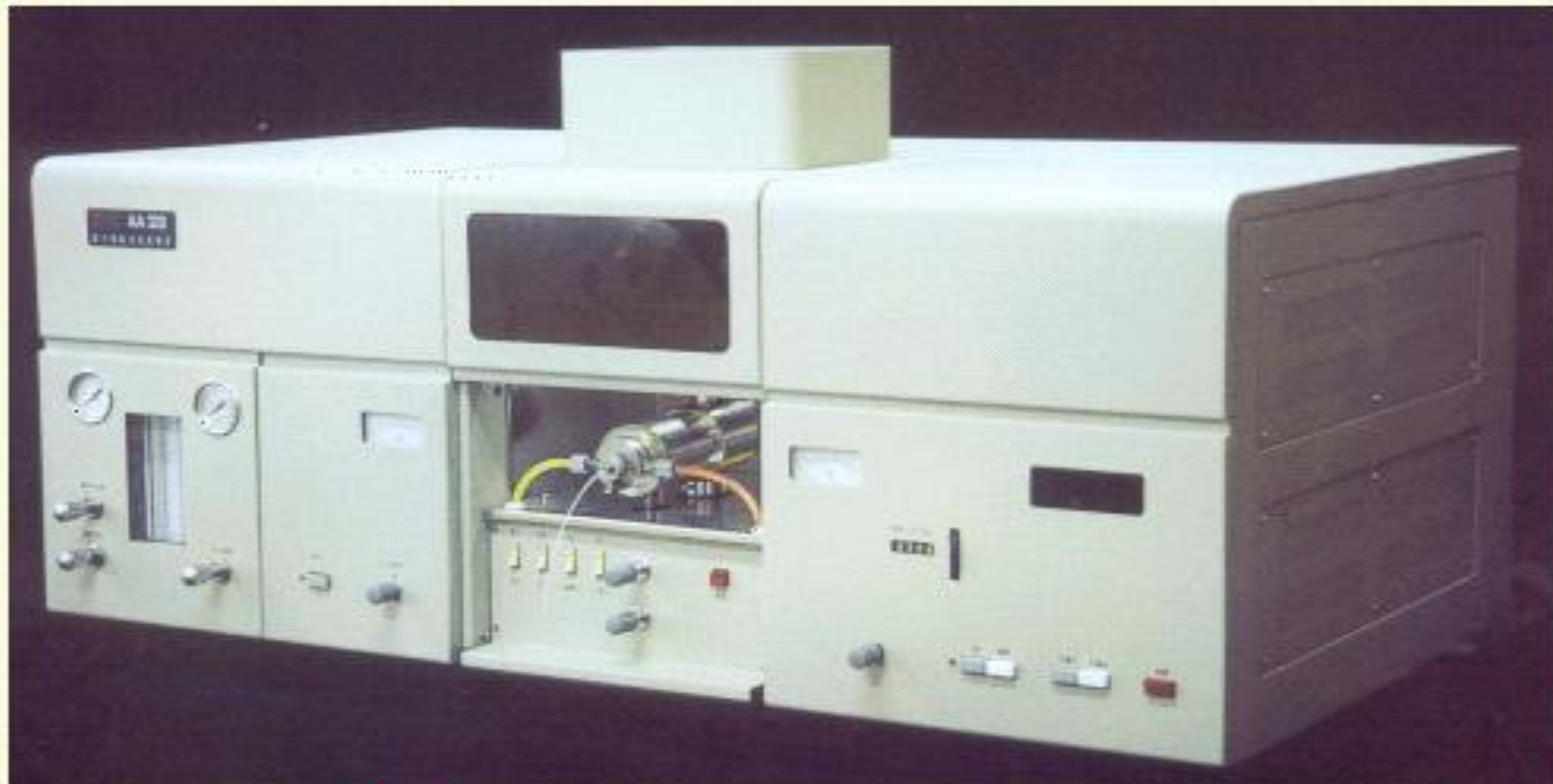
$$A = KC$$

这是原子吸收光谱法的定量基础。

10-3 原子吸收光谱仪

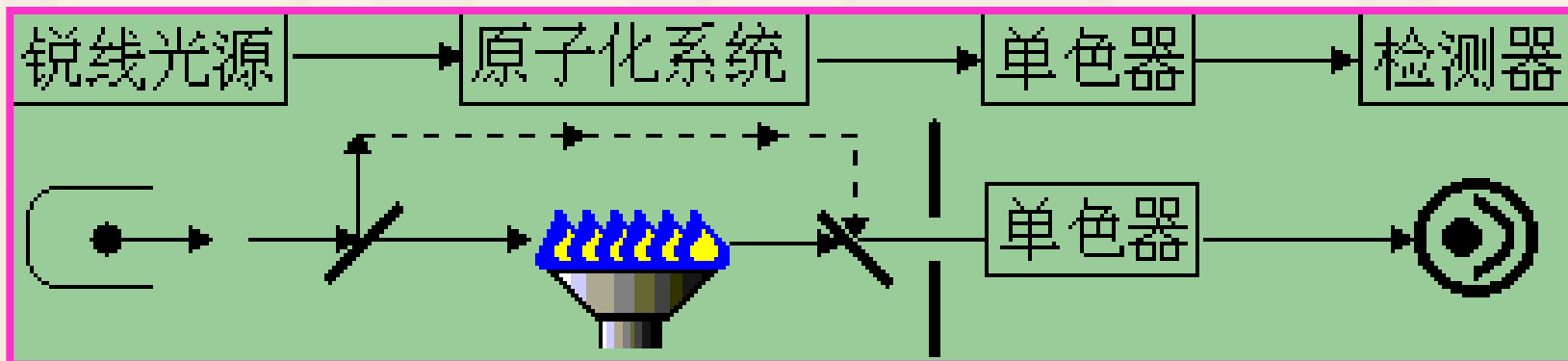
- ❖ 10-3-1 流程
- ❖ 10-3-2 光源
- ❖ 10-3-3 原子化装置
- ❖ 10-3-4 分光系统
- ❖ 10-3-5 检测系统

原子吸收光谱仪



上分 **AA320**型原子吸收分光光度计

10-3-1 流程



特点

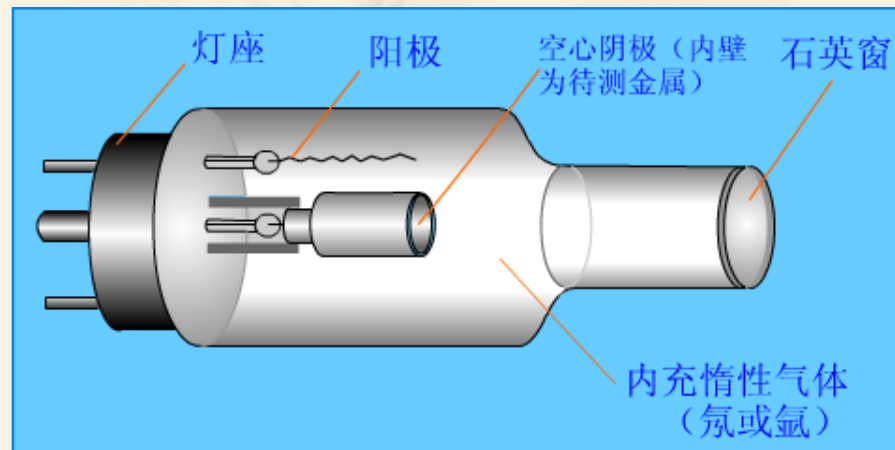
- (1) 采用锐线光源
- (2) 单色器在火焰与检测器之间 (原因?)
- (3) 原子化系统

10-3-2 光源

10-3-2-1 光源应满足如下要求：

- (1) 能发射待测元素的共振线；
- (2) 能发射锐线；
- (3) 辐射光强度大，稳定性好。

10-3-2-2 空心阴极灯



10-3-2-3 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撞碰而被激发，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。

优缺点：

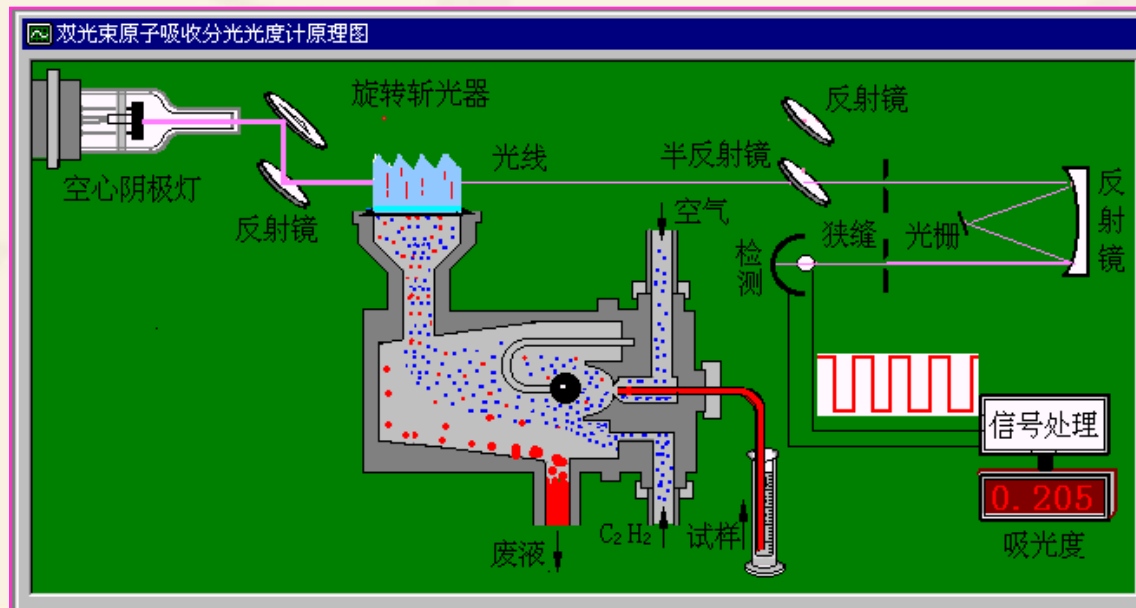
- (1) 辐射光强度大，稳定，谱线窄，灯容易更换。
- (2) 每测一种元素需更换相应的灯。

11-3-2-4 光源调制

原因：火焰本身也发射光线

消除干扰的措施：

- (1) 将发射的光调制成一定频率；检测器只接受该频率的光信号；
- (2) 原子化过程发射的非调频干扰信号不被检测；

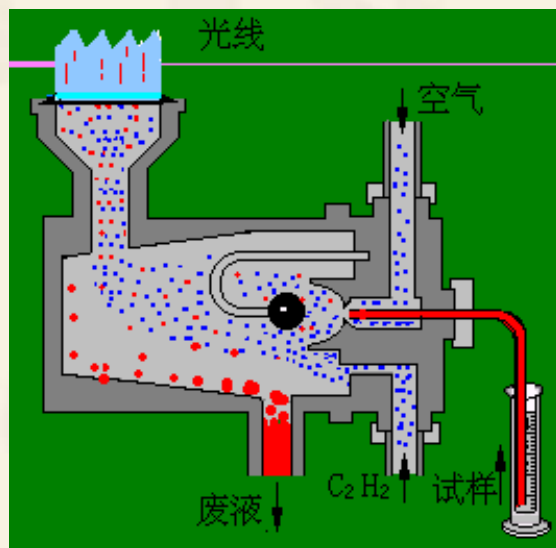


11-3-3 原子化装置

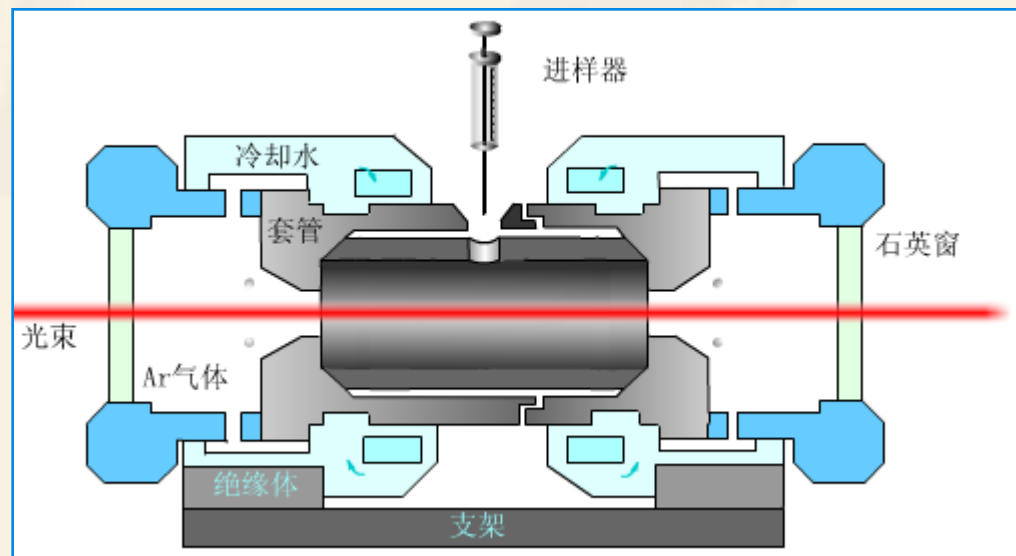
11-3-3-1 作用

将试样中离子转变成原子蒸气。

11-3-3-2 原子化方法



火焰原子化



电热原子化

10-3-3-3 火焰原子化装置

1、组成：雾化器、雾化室和燃烧器

附：由于不同原子在火焰中的空间分布不同，实验前必须仔细调节燃烧器高度，直到获得最大吸收值为止。

2、原子化过程：试样雾滴在火焰中，经干燥，蒸发，解离（还原）等过程产生大量基态原子。

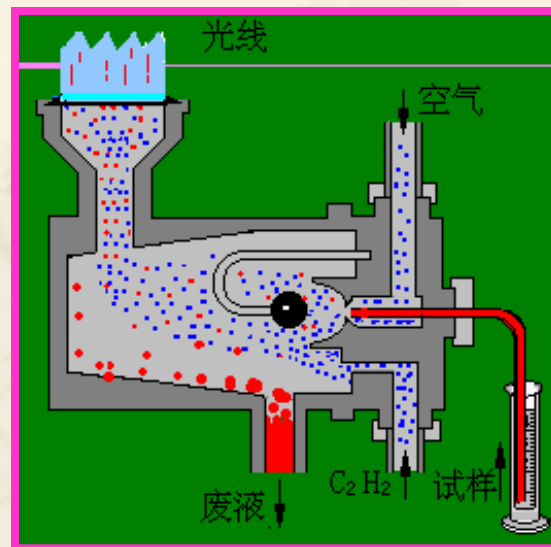




表 火焰的温度

火焰	发火温度 ℃	<u>燃烧速度</u> $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	火焰温度 ℃
煤气 - 空气	560	55	1840
煤气 - 氧	450		2730
丙烷 - 空气	510	82	1935
丙烷 - 氧	490		2850
氢 - 空气	530	320	2050
氢 - 氧	450	900	2700
<u>乙炔 - 空气</u>	350	160	<u>2300</u>
乙炔 - 氧	335	1130	3060
乙炔 - 氧化亚氮	400	180	2955
<u>乙炔 - 氧化氮</u>	-	90	<u>3095</u>
氟 - 空气	-	20	2330
氟 - 氧	-	140	4640
氧氮(50%) - 乙炔	-	640	2815

气体流速应
大于燃烧速
度3~4倍，
防止回火。

3、火焰种类及对光的吸收：

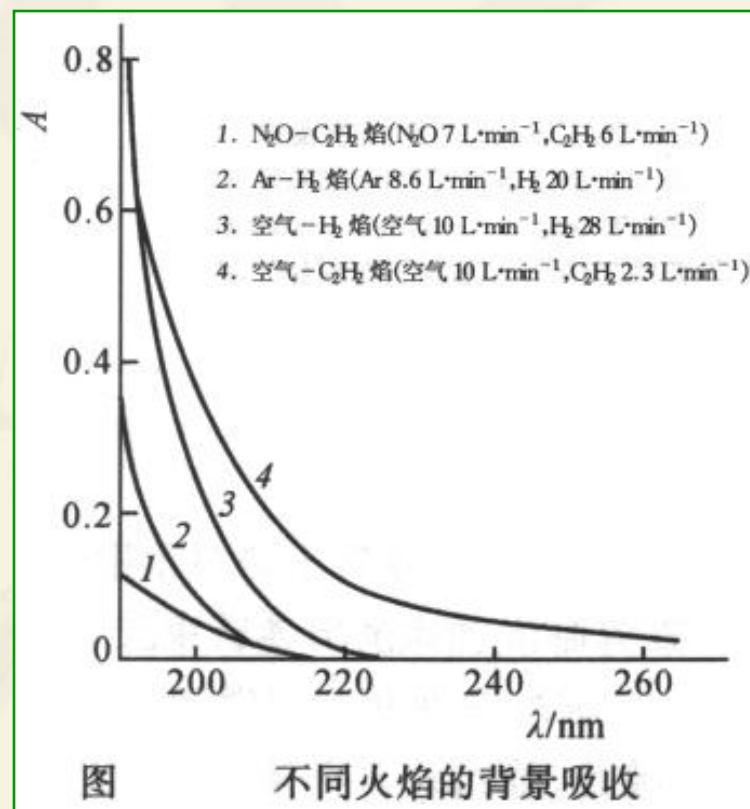
选择火焰时，还应考虑火焰本身对光的吸收。根据待测元素的共振线，选择不同的火焰，可避开干扰：

例：As的共振线193.7nm

由图可见，采用空气-乙炔火焰时，火焰产生吸收；

空气-乙炔火焰：最常用；可测定30多种元素；

N_2O -乙炔火焰：火焰温度高，可测定的增加到70多种。



4、火焰类型：

中性火焰（化学计量火焰）：

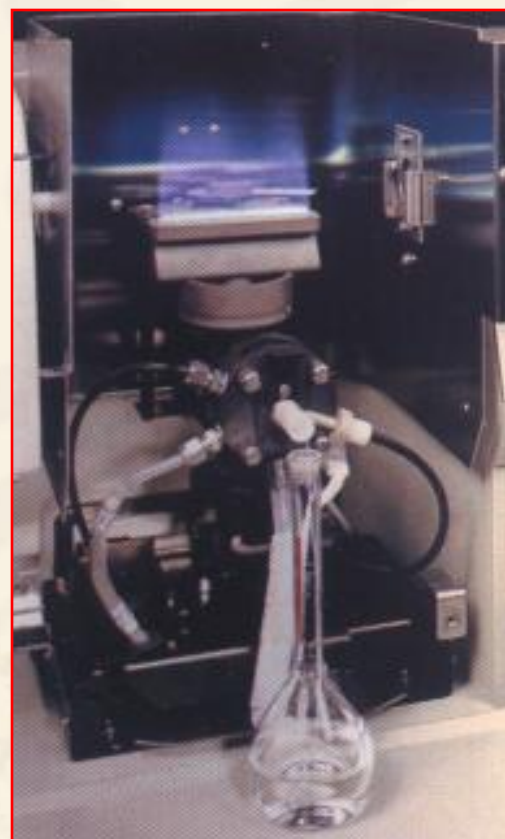
温度高，干扰少，稳定，背景低，常用。

富燃火焰：

还原性火焰，燃烧不完全，测定较易形成难解离氧化物的元素，如铁、钴、镍等。

贫燃火焰：

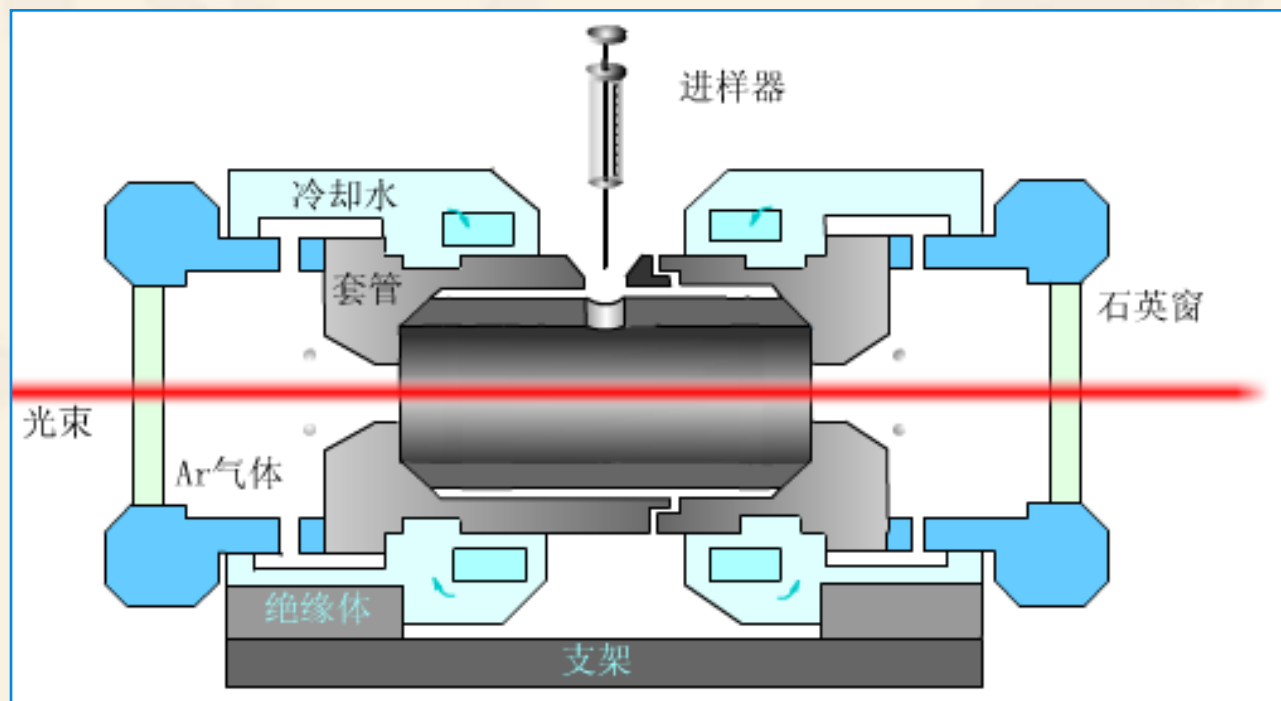
火焰温度低，氧化性气氛，适用于测定易解离的元素，如碱金属。



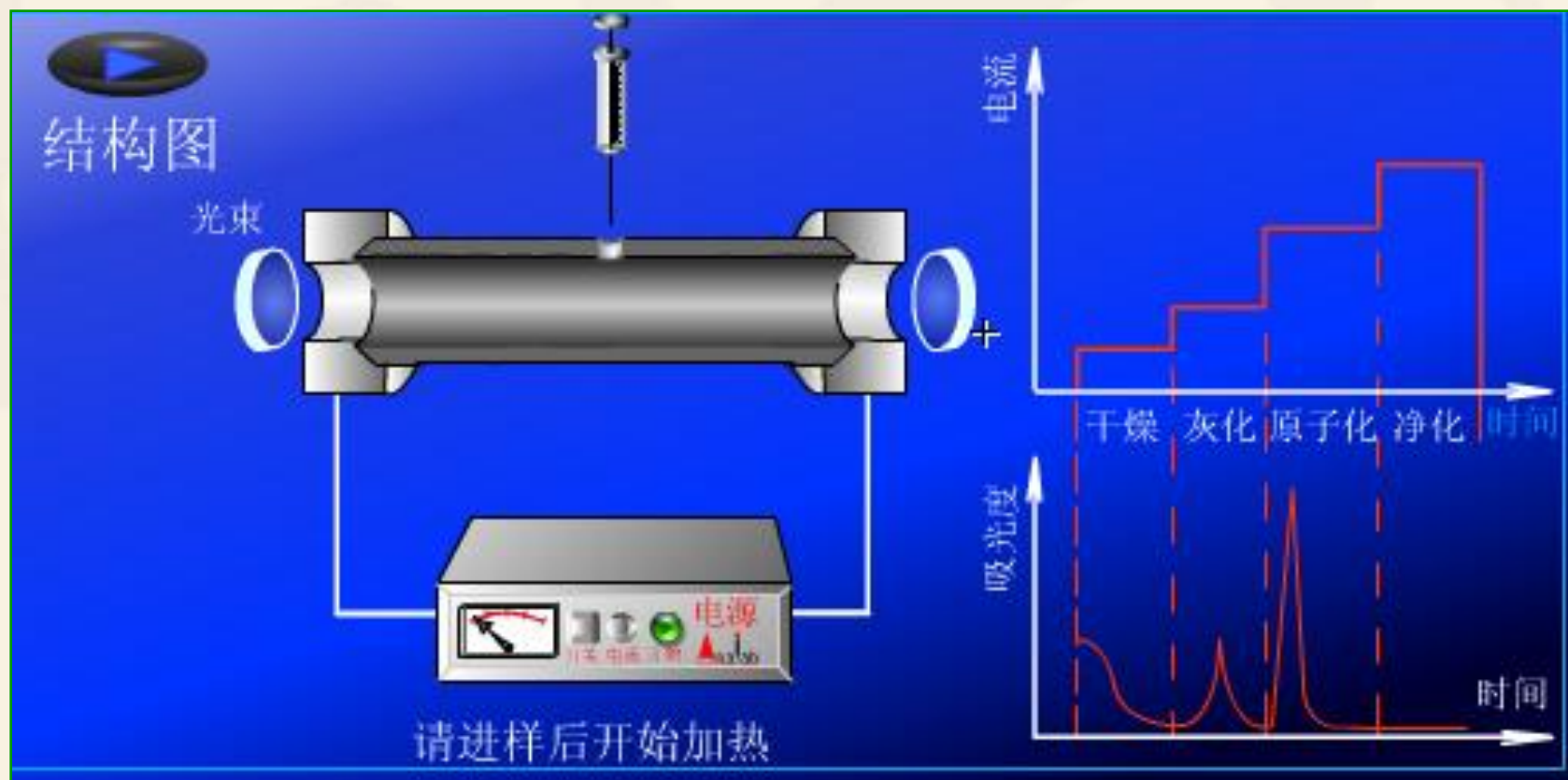
10-3-3-4 石墨炉原子化装置

1、结构：

外气路中Ar气体沿石墨管外壁流动，冷却保护石墨管；内气路中Ar气体由管两端流向管中心，从中心孔流出，用来保护原子不被氧化，同时排除干燥和灰化过程中产生的蒸汽。



2、原子化过程



原子化过程分为**干燥**、**灰化**（去除基体）、**原子化**、**净化**（去除残渣）四个阶段，待测元素在**高温**下生成**基态原子**。

火焰原子化器特点

- 1、雾化效率低和大量气体的稀释作用使得原子化效率低；
- 2、样品进样量大（几毫升）；
- 3、原子蒸汽在光程中的滞留时间短；
- 4、伴随火焰反应；

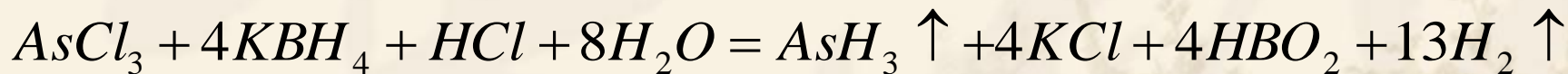
石墨炉原子化器特点

- 1、具有较高的可控温度，原子化效率高；
- 2、样品消耗少（几微升）；
- 3、原子蒸汽在光程中的滞留时间长；
- 4、灰化分离，抗干扰能力强

10-3-3-5 氢化物原子化装置

As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb, Se, Te和Hg等元素，在火焰原子吸收法测定中，由于火焰分子对其共振线的吸收，使其灵敏度很低，不能满足测定要求。目前多采用氢化物法来测定这些元素。

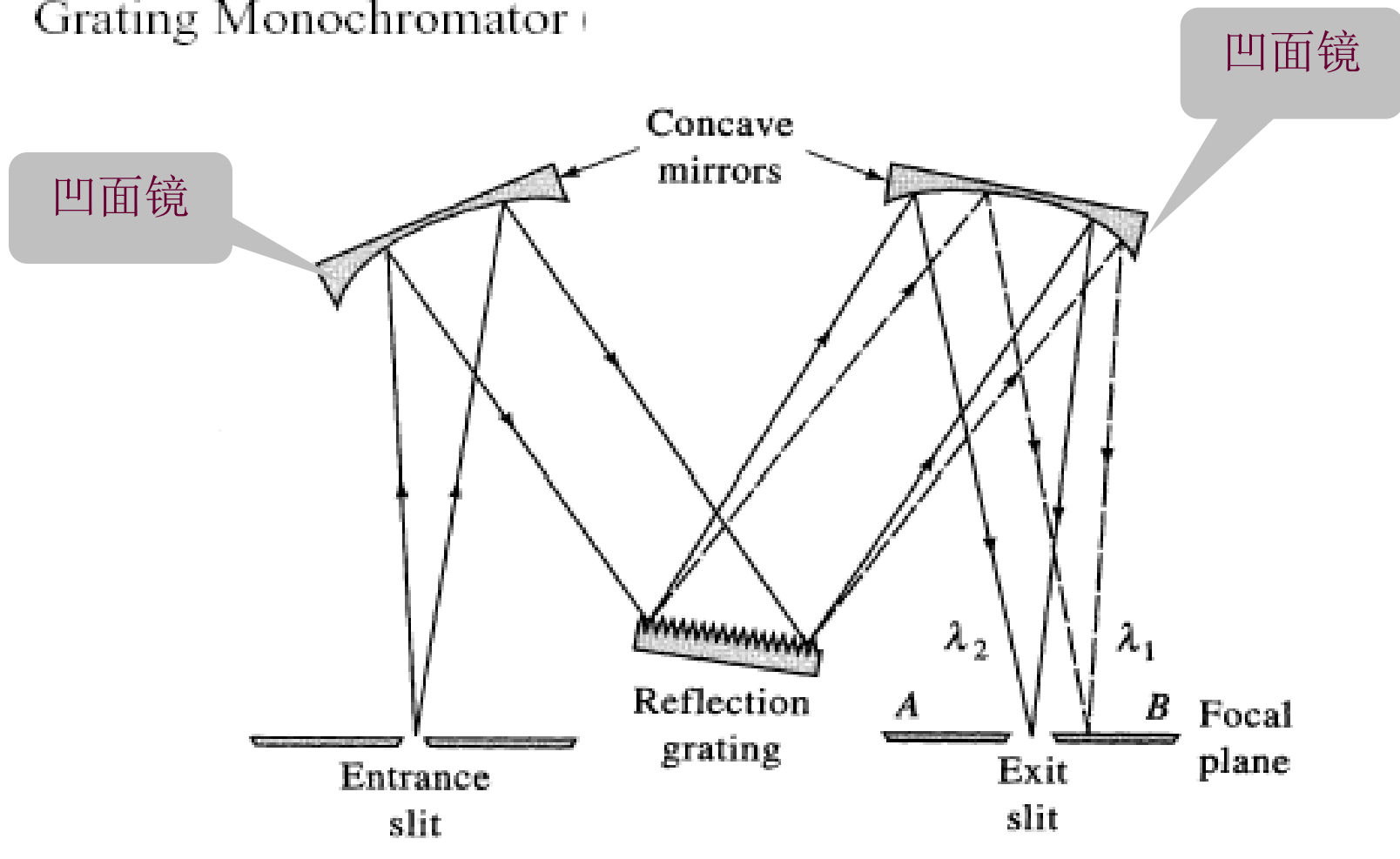
该方法主要是利用这些元素或其氢化物在低温下易于挥发的特性，用强还原剂(KBH₄或NaBH₄)在酸性介质中与其作用，生成气态氢化物。生成的氢化物不稳定，在较低的温度下发生分解，产生出自由原子，完成原子化过程。



特点：基体干扰和化学干扰少，但精密度比火焰法差，生成的氢化物均有毒，需在良好的通风条件下操作。

10-3-4 分光系统

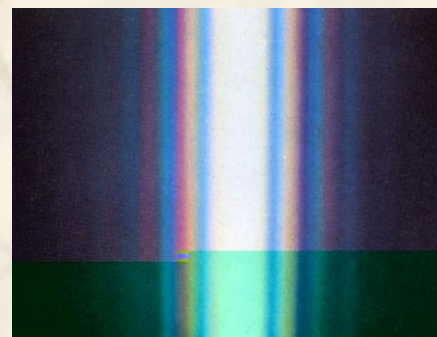
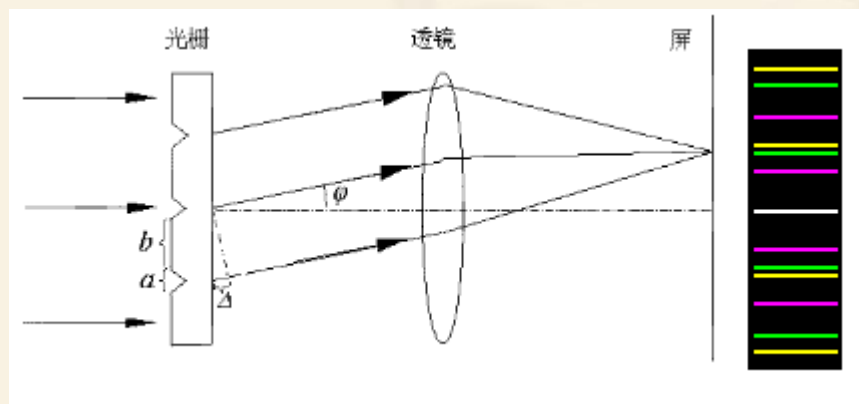
Grating Monochromator



光栅光谱的产生是多狭缝干涉和单狭缝衍射联合作用的结果。

多狭缝干涉决定光谱线的空间位置，

单缝衍射决定各级光谱线的相对强度。



光栅的性能指标（1）

❖ 色散率：

线色散率

$$D = \frac{d\lambda}{d\lambda} = \frac{nF}{d \cos \theta}$$

当 $\theta < 20^\circ$ 时, $\cos \theta \approx 1$, 则 $D = \frac{nF}{d}$

线色散率与光栅常数 d ，光谱级次 n 和透镜的焦距 F 有关，与波长无关。

光栅的性能指标（2）

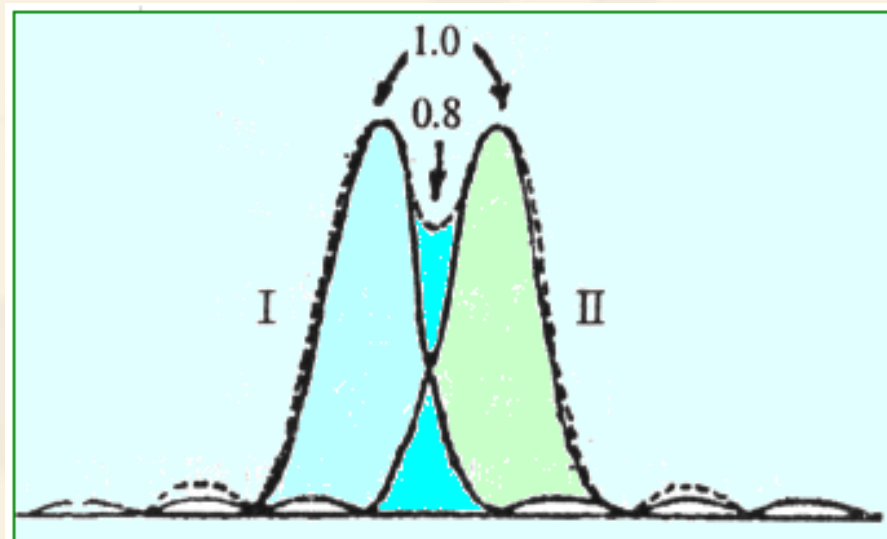
❖ 分辨率

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = nN$$

n: 级数

N: 光栅的总刻线数

光栅越宽、单位刻痕数越多， R 越大。



光栅的分辨能力示意图

光谱带宽

- ❖ 光谱带宽**S**表示在选定狭缝宽度时，通过出射狭缝的谱线宽度为：

$$W = D^{-1} \times S$$

- ❖ **W**: 光谱通带
- D⁻¹**: 倒线色散率, Å/mm
- S**: 出射狭缝宽度, μm

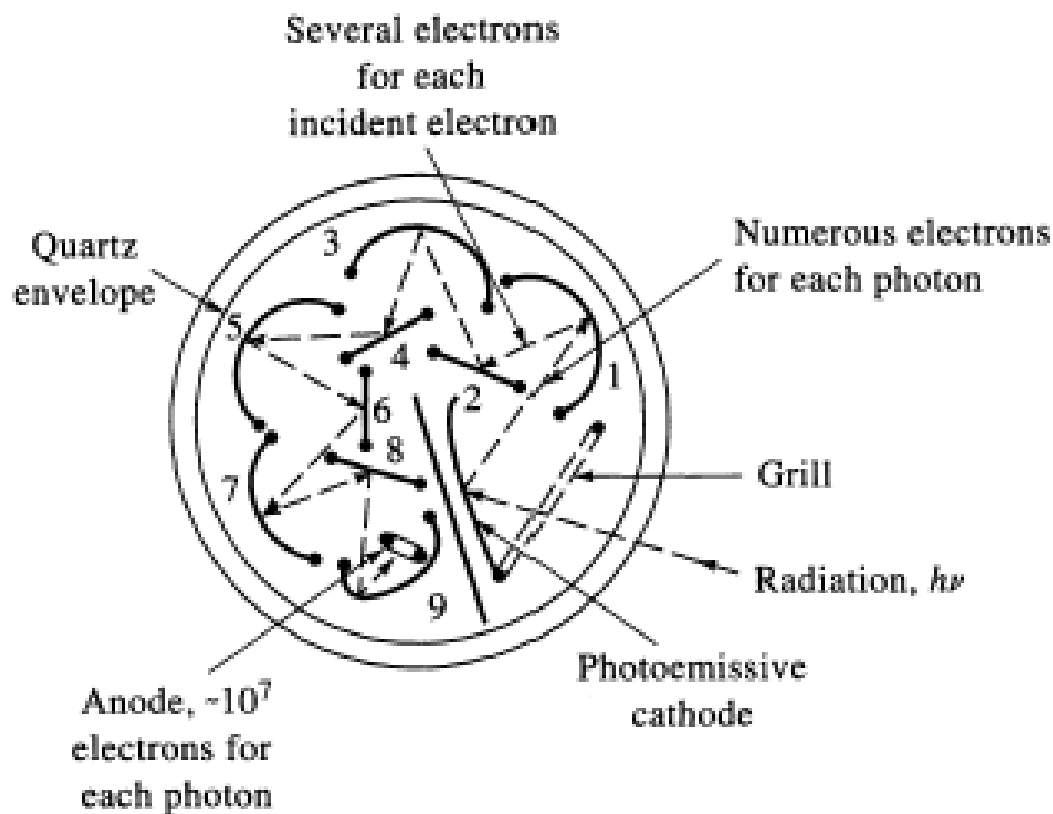
❖ 狭缝宽度的选择原则：

- ❧ **定性分析：** 选择较窄的狭缝宽度-提高分辨率，减少其它谱线的干扰，提高选择性；
- ❧ **定量分析：** 选择较宽的狭缝宽度-增加照亮狭缝的宽度，提高分析的灵敏度；
- ❧ 应根据样品性质和分析要求确定狭缝宽度。并通过条件优化确定最佳狭缝宽度；
- ❧ 原子吸收光谱因谱线数少，可以采用较宽的狭缝。但当背景大时，可适当减小缝宽。

10-3-5 检测系统：光电倍增管

(C) Photomultiplier tube (PMT) - irradiation of cathode produces electrons, series of anodes (dynodes) increases gain to 10^5 - 10^7 electrons per photon. Low incident fluxes only!

↓ Top View



作用：

- 1、光电转换
- 2、放大电流

光电倍增管

优点：高灵敏度；响应快；适用于弱光测定，甚至对单一光子均可响应。

缺点：热发射强，因此暗电流大。不得置于强光下，否则可永久损坏。

10-4 定量分析方法

(1) 工作曲线法

(2) 标准加入法:

可消除基体效应带来的影响，但不能消除分子吸收、背景吸收的影响；

例10.1：在25.0 mL含Cu²⁺试样中，获得校正空白后的信号为23.6单元，当将0.500mL浓度为0.0287mol/L的Cu(NO₃)₂溶液加到上述溶液中时，信号增加至37.9单元。试计算Cu²⁺的浓度。设信号正比于分析物的浓度。

解：

$$23.6 = Kc \Rightarrow K = \frac{23.6}{c}$$

$$37.9 = K \cdot \frac{0.500 \times 0.0287 + 25.0c}{0.5 + 25.0}$$

$$37.9 = \frac{23.6}{c} \cdot \frac{0.500 \times 0.0287 + 25.0c}{0.5 + 25.0}$$

$$\text{解得：} c = 9.00 \times 10^{-4}$$

10-5 原子吸收光谱法中的干扰及其抑制

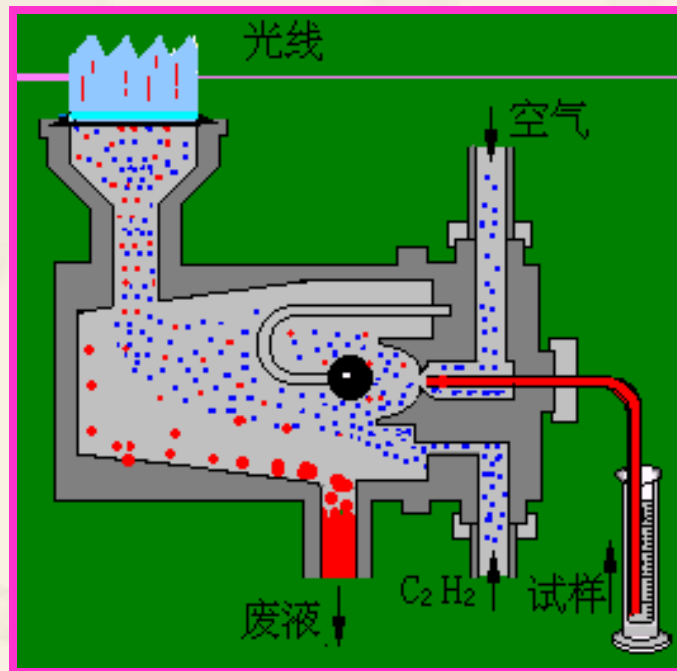
- ❖ 电离干扰：由基态原子电离而造成的干扰。
 - ❧ 电离缓冲剂—加入大量易电离的一种缓冲剂以抑制待测元素的电离。例：加入足量的铯盐，抑制K、Na的电离。
- ❖ 化学干扰：待测组分与试样中共存组分或火焰成分发生化学反应，引起原子化程度改变所造成的干扰。
 - ❧ 释放剂—与干扰元素生成更稳定化合物使待测元素释放出来。例：锶和镧可有效消除磷酸根对钙的干扰。
 - ❧ 保护剂—与待测元素形成稳定的络合物，防止干扰物质与其作用。例：加入EDTA生成EDTA-Ca，避免磷酸根与钙作用。

❖ 物理干扰

试样在转移、蒸发过程中物理因素变化引起的干扰效应，主要影响试样喷入火焰的速度、雾化效率、雾滴大小等。

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。

在满足灵敏度的条件下，可以采用稀释试样，调节试样的抽吸量，或用有机溶剂来改善溶液的表面张力等措施。



❖ 光谱干扰：指与光谱发射和吸收有关的干扰，主要来自光源和原子化装置，包括谱线干扰和背景干扰。

☞ 谱线干扰：当光源产生的共振线附近存在有非待测元素的谱线，可用减小狭缝，另选分析线的方法来抑制。

☞ 背景干扰：包括分子吸收和光散射引起的干扰。分子吸收是指在原子化过程中生成的气态分子、氧化物和盐类分子等对光源共振辐射产生吸收而引起的干扰；光散射是在原子化过程中，产生的固体颗粒对光产生散射而引起的干扰。可选用氘灯扣背景和塞曼效应扣背景的方法来消除。

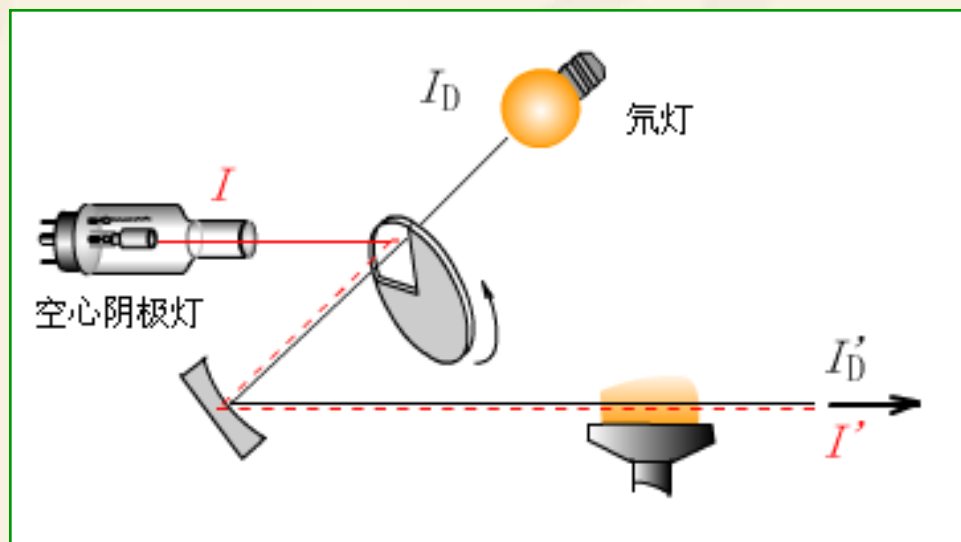
连续光源氘灯校正法

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；

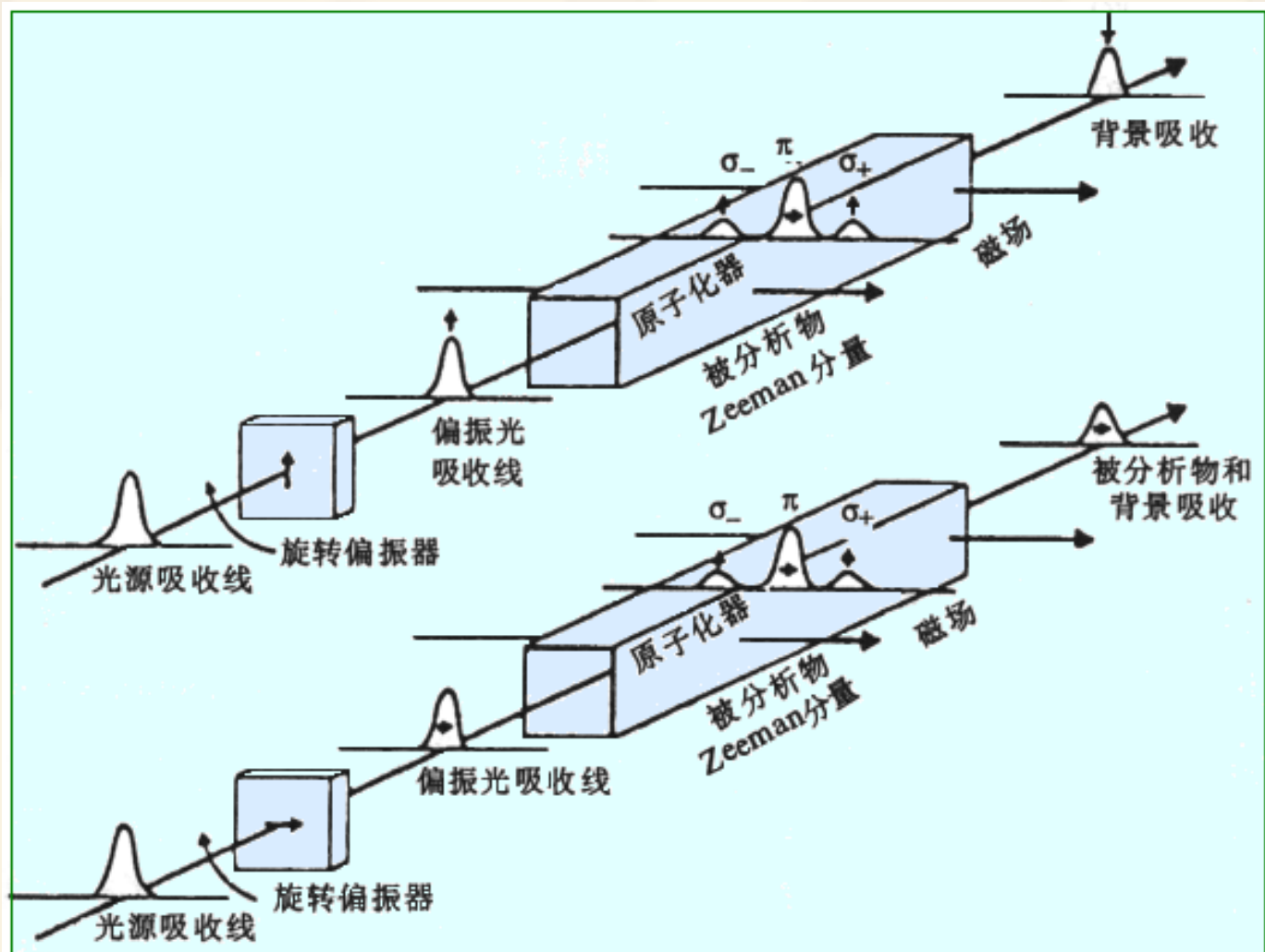
连续光谱通过时：测定的为背景吸收（此时的共振线吸收相对于总吸收可忽略）；

共振线通过时，测定总吸收；

差值为有效吸收；



塞曼 (Zeeman) 效应背景校正法



恒定磁场调制方式 Zeeman 效应背景校正原理示意图

10-6 灵敏度、检出限、测定条件的选择

灵敏度

(1) **特征浓度**——指对应于1%净吸收的待测物浓度，或对应于0.0044吸光度的待测元素浓度。 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}/1\%$)

$$S=0.0044\cdot\rho/A$$

(3) **特征质量**

$$S=0.0044\cdot\rho\cdot V/A$$

S: 绝对灵敏度 ($\text{g}/1\%$) , ρ : 试液质量浓度 ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

V: 试液体积 (mL)

检出限

在适当置信度下，能检测出的待测元素的最小浓度或最小量。用接近于空白的溶液，经若干次（10~20次）重复测定所得吸光度的标准偏差的3倍求得。

- (1) **火焰法** 1~20ng/g
- (2) **石墨炉法** 0.002~0.02 ng/g

准确度

- (1) **火焰法** 相对误差：1%~2%
- (2) **石墨炉法** 通常超过火焰法2~5倍。

测定条件的选择

分析线的选择

一般选待测元素的共振线作为分析线，测量高浓度时，也可选次灵敏线。

例如：Hg: 185.0 nm? 253.65 nm?

Hg 185.0 nm线会被大气和火焰气体强烈吸收。

空心阴极灯电流

在保证有稳定和足够的辐射光通量的情况下，尽量选较低的电流。

表 原子吸收光谱法中常用的分析线

元素	λ/nm	元素	λ/nm	元素	λ/nm	元素	λ/nm
Ag	328.07, 338.29	Eu	459.40, 462.72	Na	589.00, 330.30	Sr	460.73, 407.77
Al	309.27, 308.22	Fe	248.33, 352.29	Nb	334.37, 358.03	Ta	271.47, 277.59
As	193.64, 197.20	Ga	287.42, 294.42	Os	290.91, 305.87	Tb	432.65, 431.89
Au	242.80, 267.60	Gd	368.41, 407.87	Pb	216.70, 283.31	Te	214.28, 225.90
B	249.68, 249.77	Ge	265.16, 275.46	Pd	247.64, 244.79	Th	371.9, 380.3
Ba	553.55, 455.40	Hf	307.29, 286.64	Pr	495.14, 513.34	Ti	364.27, 337.15
Be	234.86	Hg	253.65	Pt	265.95, 306.47	Tl	276.79, 377.58
Bi	223.06, 222.83	Ho	410.38, 405.39	Rb	780.02, 794.76	Tm	409.4
Ca	422.67, 239.86	In	303.94, 325.61	Re	346.05, 346.47	U	351.46, 358.49
Cd	228.80, 326.11	Ir	209.26, 208.88	Rh	343.49, 339.69	V	318.40, 385.58
Ce	520.0, 369.7	K	766.49, 769.90	Ru	349.89, 372.80	W	255.14, 294.74
Co	240.71, 242.49	La	550.13, 418.73	Sb	217.58, 206.83	Y	410.24, 412.83
Cr	357.87, 359.35	Li	670.78, 323.26	Sc	391.18, 402.04	Yb	398.80, 346.44
Cs	852.11, 455.54	Lu	335.96, 328.17	Se	196.09, 703.99	Zn	213.86, 307.59
Cu	324.75, 327.40	Mg	285.21, 279.55	Si	251.61, 250.69	Zr	360.12, 301.18
Dy	421.17, 404.60	Mn	279.48, 403.68	Sm	429.67, 520.06	Nd	463.42, 471.90
Er	400.80, 415.11	Mo	313.26, 317.04	Sn	224.61, 286.33	Ni	232.00, 341.48

光谱通带（可调节狭缝宽度改变）

无邻近干扰线（如测碱及碱土金属）时，选较大的通带，反之（如测过渡及稀土金属），宜选较小通带。

一般元素通带在 **0.4~4nm**之间

火焰的类型及观测高度

依据不同试样元素选择不同火焰类型。

通过实验选定混合气的比例。

调节观测高度（燃烧器高度），可使元素通过自由原子浓度最大的火焰区，灵敏度高，观测稳定性好。