

廈門大學



# 儀器分析 (下)

## 第十章

### 原子吸收光譜法

*Atomic Absorption Spectrometry*  
**AAS**

## § 10.1 概述

### 1. 原子吸收光谱

- ✦ 溶液中的**金属离子化合物**在高温下能够解离成**原子蒸气**，两种形态间存在定量关系。
- ✦ 当光源发射出的**特征波长光辐射**通过**原子蒸气**时，原子中的外层电子**吸收能量**，特征谱线的光强度减弱。
- ✦ 光强度的变化符合**朗伯-比耳定律**，进行定量分析。

它是基于物质所产生的原子蒸气对特征谱线的吸收作用来进行定量分析的一种方法。
- ❖ 原子与分子一样，吸收特定能量后，产生**基态→激发态**跃迁；产生原子吸收光谱，即**共振吸收**。
- ❖ 原子由**基态→第一激发态**的跃迁，最易发生。
- ❖ 每种原子的核外电子能级分布不同，当产生由**基态→第一激发态**的跃迁时，**吸收特定频率的辐射能量**。
- ❖ 原子吸收光谱是**线状光谱**。

原子吸收现象早19世纪已被人们所知，但一直未能应用于元素的实际分析。

1955年，**澳大利亚物理学家沃尔森(Walsh)**采用特殊装置，成功地建立了原子吸收分析方法，发表了经典论文：“原子吸收分光光度法在分析化学中的应用”。

## 2. 原子吸收光谱与原子发射光谱的关系

**共振线与吸收线**

原子发射光谱称**共振发射线**



原子吸收光谱称为**共振吸收线**

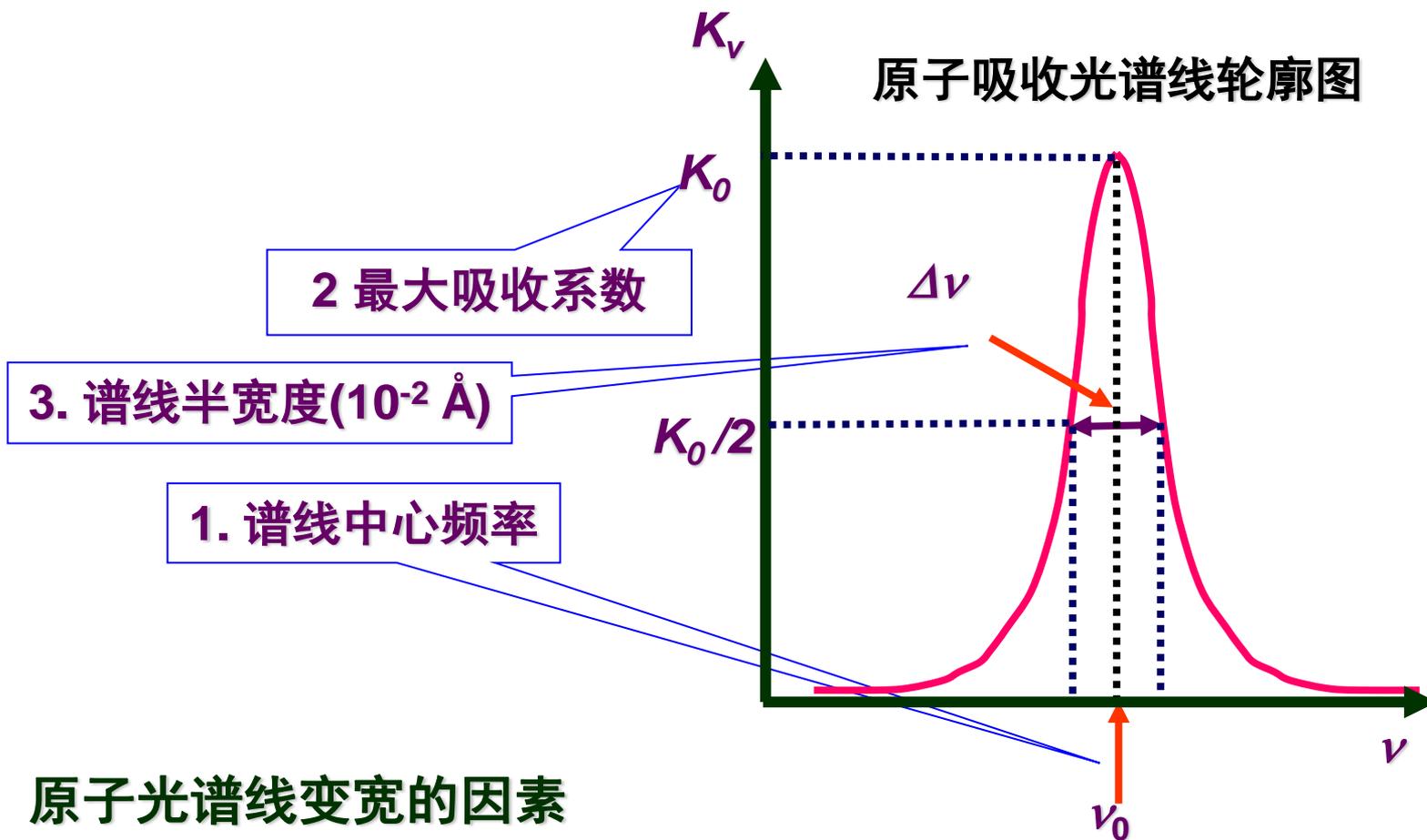
## 3. 基态原子数 $N_0$ 与各激发态原子数 $N_i$ 的关系

在高温下，处于热力学平衡状态时，单位体积的基态原子数 $N_0$ 与激发态原子数 $N_i$ 之间遵守**Boltzmann**分布定律：

$$N_i = N_0 g_i/g_0 e^{-E_i/kT}$$

## § 10.2 原子光谱线的轮廓

### 一. 原子光谱线(吸收线)的宽度



### 二. 原子光谱线变宽的因素

## 自然宽度 $\Delta \nu_N$

与原子外层电子发生能级间跃迁时**激发态原子的寿命有关**，是客观存在。一般情况下约相当于 **$10^{-4}\text{\AA}$** ，通常可以忽略。

## 多普勒宽度 $\Delta \nu_D$ (Doppler Broadening)

这是由原子在空间作无规热运动所引致的。故又称**热变宽**。

$$\Delta \nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

式中： $M$  ---- 原子量；  
 $T$  ---- 绝对温度；  
 $\nu_0$  ---- 谱线中心频率

即使在较低的温度，也比**自然宽度  $\Delta \nu_N$** 来得严重，是**谱线变宽的主要因素**。一般情况： **$\Delta \nu_D = 10^{-2} \text{\AA}$** 。

## 压力变宽 (碰撞变宽)

原子与等离子体中的其他粒子（原子、离子、电子）相互碰撞而使谱线变宽，等离子体蒸气压愈大，谱线愈宽。

- ❖ 同种粒子碰撞——称**赫尔兹马克 (Holtzmank)** 变宽..
- ❖ 异种粒子碰撞——称**罗伦兹 (Lorentz)** 变宽。

**压力变宽 (碰撞变宽) 为  $10^{-2} \text{\AA}$** ，也是谱线变宽的主要因素。

## 自然宽度 $\Delta \nu_N$

与原子外层电子发生能级间跃迁时**激发态原子的寿命有关**，是客观存在。一般情况下约相当于 **$10^{-4}\text{\AA}$** ，通常可以忽略。

## 多普勒宽度 $\Delta \nu_D$ (Doppler Broadening)

这是由原子在空间作无规热运动所引致的。故又称**热变宽**。

$$\Delta \nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

式中： $M$  ---- 原子量；  
 $T$  ---- 绝对温度；  
 $\nu_0$  ---- 谱线中心频率

即使在较低的温度，也比**自然宽度  $\Delta \nu_N$** 来得严重，是**谱线变宽的主要因素**。一般情况： **$\Delta \nu_D = 10^{-2} \text{\AA}$** 。

## 压力变宽 (碰撞变宽)

原子与等离子体中的其他粒子（原子、离子、电子）相互碰撞而使谱线变宽，等离子体蒸气压愈大，谱线愈宽。

- ❖ 同种粒子碰撞——称**赫尔兹马克 (Holtzmark)** 变宽。
- ❖ 异种粒子碰撞——称**罗伦兹 (Lorentz)** 变宽。

**压力变宽 (碰撞变宽) 为  $10^{-2} \text{\AA}$** ，也是谱线变宽的主要因素。

## 自吸变宽

当基态、气态原子密度较大时产生。

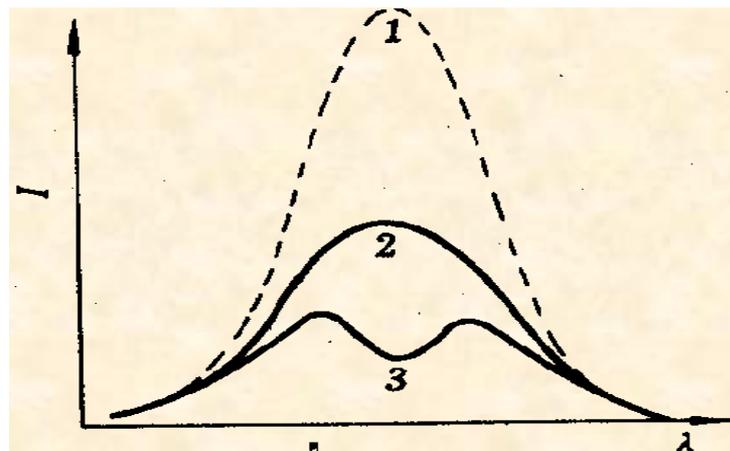


图2-3 谱线的自吸

1—无自吸; 2—自吸; 3—自蚀

## 场致变宽

**斯塔克变宽(Stark Broadening):** 由于外部的电场或等离子体中离子、电子所形成的电场引起。

**齐曼变宽(Zeeman Broadening):** 由于外部的磁场影响，导致谱线的分裂，在单色器分辨率无法分辨时，也产生谱线变宽。

在1000~3000K、0.101MPa状态，多普勒宽度 $\Delta\nu_D$ 和压力变宽(碰撞变宽)是谱线变宽的主要因素。

## § 10.3 原子吸收光谱的测量

### 一. 积分吸收

积分公式

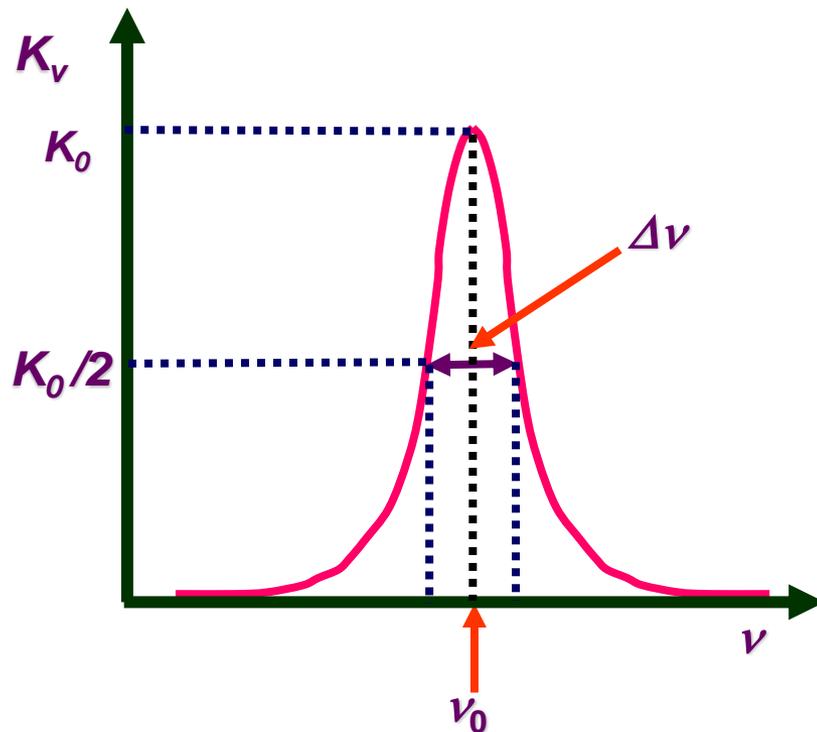
$$\int K_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} f N$$

$f$ -----振子强度

$e$ -----为电子电荷

$N$ -----单位积内的自由原子数

$m$ -----电子的质量



### 二. 积分吸收的限制

#### 1. 平面衍射光栅分辨率R

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = kN$$

式中：

$\lambda$  是相邻两谱线的平均波长；

$\Delta\lambda$  是相邻两谱线的波长差；

$k$  是光谱的级次；

$N$  是光栅的刻线数。

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = kN$$

在5000Å的波长，要积分半宽度为0.01Å的谱线，至少要取10点，每点为0.001Å。根据分辨率公式，可以计算光栅所需的分辨率 $R$ 和光栅常数 $d$ 。

$$R = \frac{5000}{0.001} = 5 \times 10^6 \quad d = \frac{5 \times 10^6}{50\text{mm}} = 1 \times 10^5 (\text{条} / \text{mm})$$

目前，光栅常数 $d$ 无法达到此要求。

## 2.检测器的灵敏度

即使色散能力达到此要求，还要考虑到检测器的灵敏度；在以上条件下检测器的灵敏度也无法达到要求。

综合以上讨论：

如果我们测量 $I K_{\nu} du$ ，就可求出原子浓度 $N$ ，但是谱线宽度为 $10^{-2}\text{Å}$ 左右。需要用高分辨率的分光仪器，高灵敏度的检测器这是目前难以达到的。这就是早在100多年前就已发现原子吸收的现象，但一直难以使用于分析科学的原因。

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = kN$$

在5000Å的波长，要积分半宽度为0.01Å的谱线，至少要取10点，每点为0.001Å。根据分辨率公式，可以计算光栅所需的分辨率 $R$ 和光栅常数 $d$ 。

$$R = \frac{5000}{0.001} = 5 \times 10^6 \quad d = \frac{5 \times 10^6}{50\text{mm}} = 1 \times 10^5 (\text{条} / \text{mm})$$

目前，光栅常数 $d$ 无法达到此要求。

## 2.检测器的灵敏度

即使色散能力达到此要求，还要考虑到检测器的灵敏度；在以上条件下检测器的灵敏度也无法达到要求。

综合以上讨论：

如果我们测量 $K_{\nu}du$ ，就可求出原子浓度 $N$ ，但是谱线宽度为 $10^{-2}\text{Å}$ 左右。需要用高分辨率的分光仪器，高灵敏度的检测器这是目前难以达到的。这就是早在100多年前就已发现原子吸收的现象，但一直难以使用于分析科学的原因。

### 三. 峰值吸收

1. 积分吸收与峰值吸收的关系：1955年澳大利亚学者沃尔森(Walsh)提出，在温度不太高的稳定火焰条件下，**峰值吸收系数与火焰中被测元素的原子浓度也成正比。**

积分吸收与火焰中基态原子数的关系为：

$$\int K_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N \cdot f \quad (1)$$

当仅考虑原子的热运动时， $K_{\nu} = K_0 \times \exp\left\{-\left[\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}\right]^2\right\}$  吸收系数的关系为：

$$K_{\nu} = K_0 \times \exp\left\{-\left[\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}\right]^2\right\} \quad (2)$$

把式 (2) 积分后，得到：

$$\int_0^{\infty} K_{\nu} d\nu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} K_0 \Delta\nu_D \quad (3)$$

合并式 (1) 与 (3) 整理后，得到：

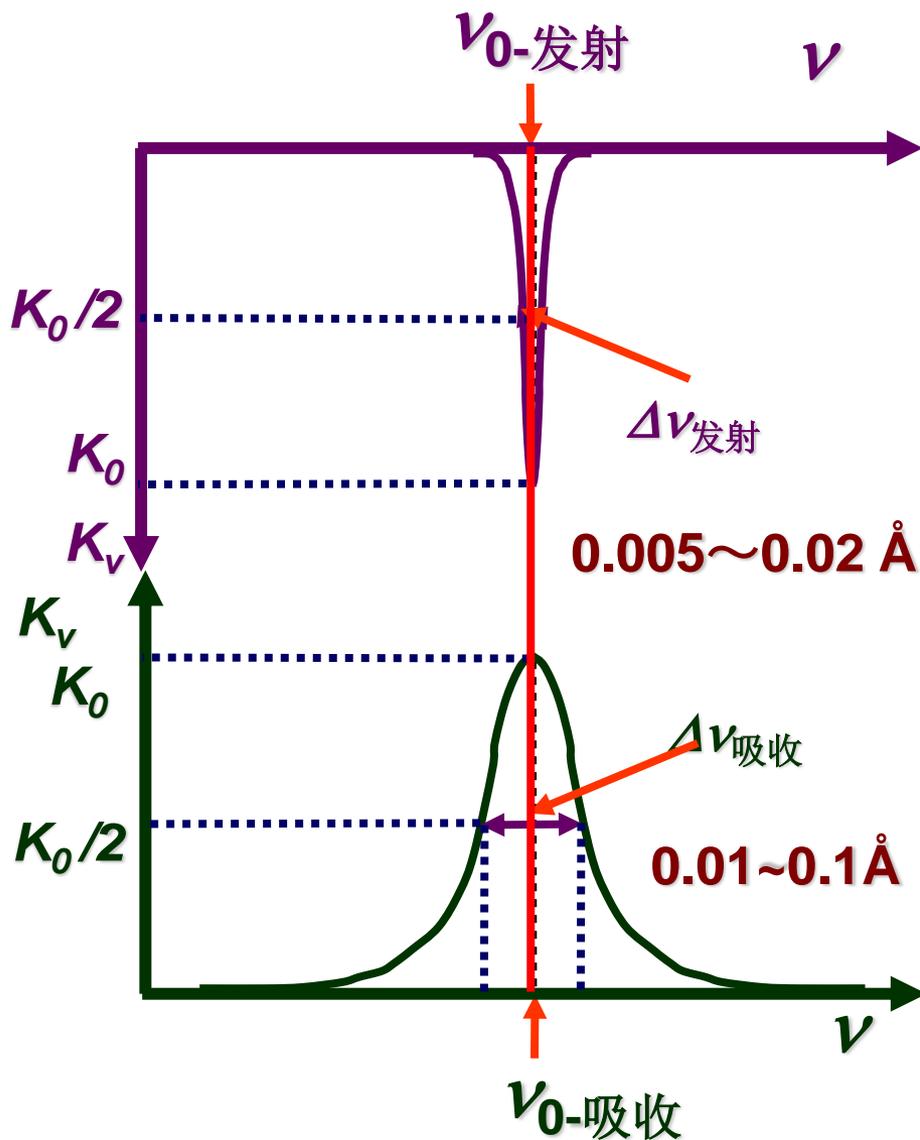
$$\frac{\pi e^2}{mc} N \cdot f = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} K_0 \Delta\nu_D$$

整理后，得到：

$$K_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{mc} \cdot N \cdot f \quad (4)$$

由式 (4) 可以得出峰值吸收系数  $K_0$  与自由原子数  $N$  成正比。

## 2. 峰值吸收与浓度关系成立的条件



**AAS的定量依据：**  
峰值吸收代替积分吸收  
需要特殊的锐线光源

**所谓的锐线光源：**  
 $\Delta\nu_{\text{发射}} \ll \Delta\nu_{\text{吸收}}$   
 $\nu_{0\text{-发射}} = \nu_{0\text{-吸收}}$

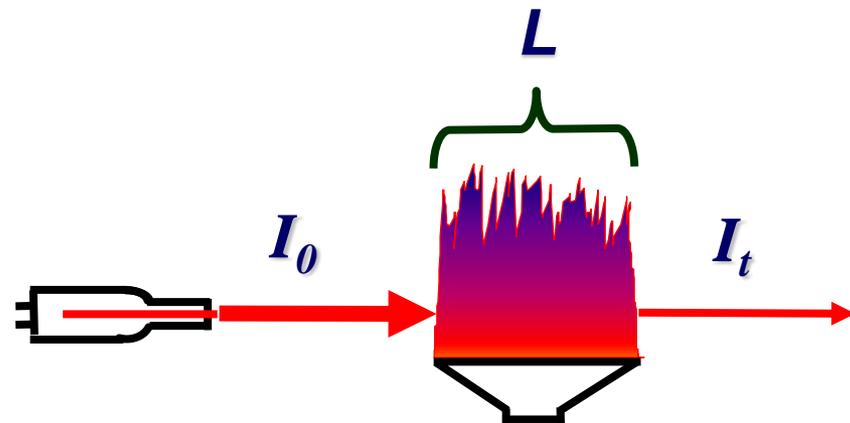
## 四. 光吸收定律

光吸收定律---定量分析的依据:

$$I_t = I_0 \cdot \exp(-K_v L)$$

$$A = -\log T = -\log I_t / I_0$$

$$= -\log [\exp(-K_v L)] = 0.43 K_v L$$



式中:  $I_t$ -----透过光强度

$I_0$ -----入射光强度

$K_v$ ---吸收系数

$L$  --- 蒸气厚度

$$A = 0.43 \frac{2}{\Delta \nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi}{mc} \cdot N \cdot f \cdot L$$

当用锐线光源时将 $K_0$ 代替 $K_v$ ,用吸光度表示:

简化为:

$$A = k \cdot N \cdot L$$

因为:

$$N \propto C$$

所以:

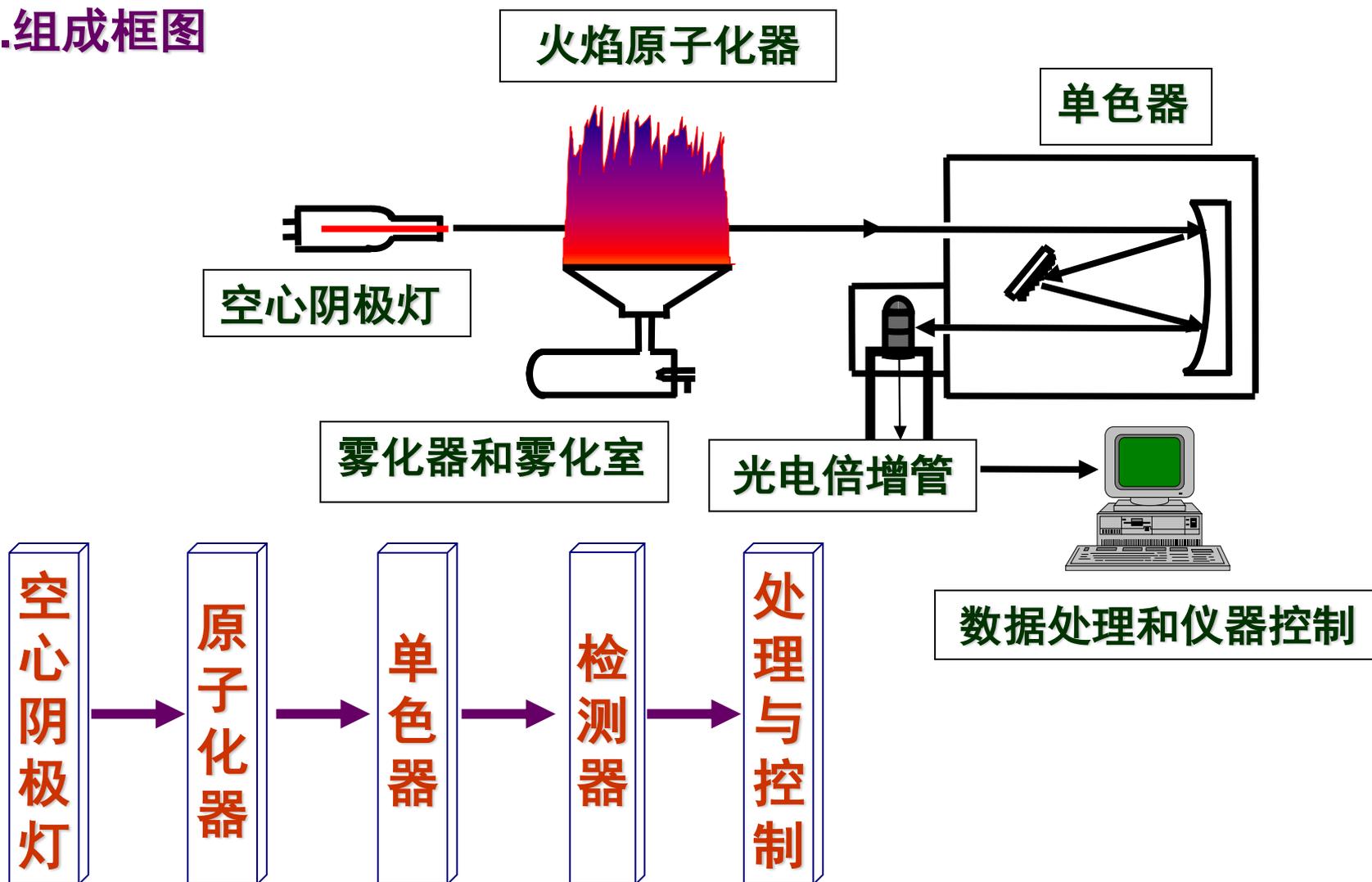
$$A = KC$$

定量分析的依据

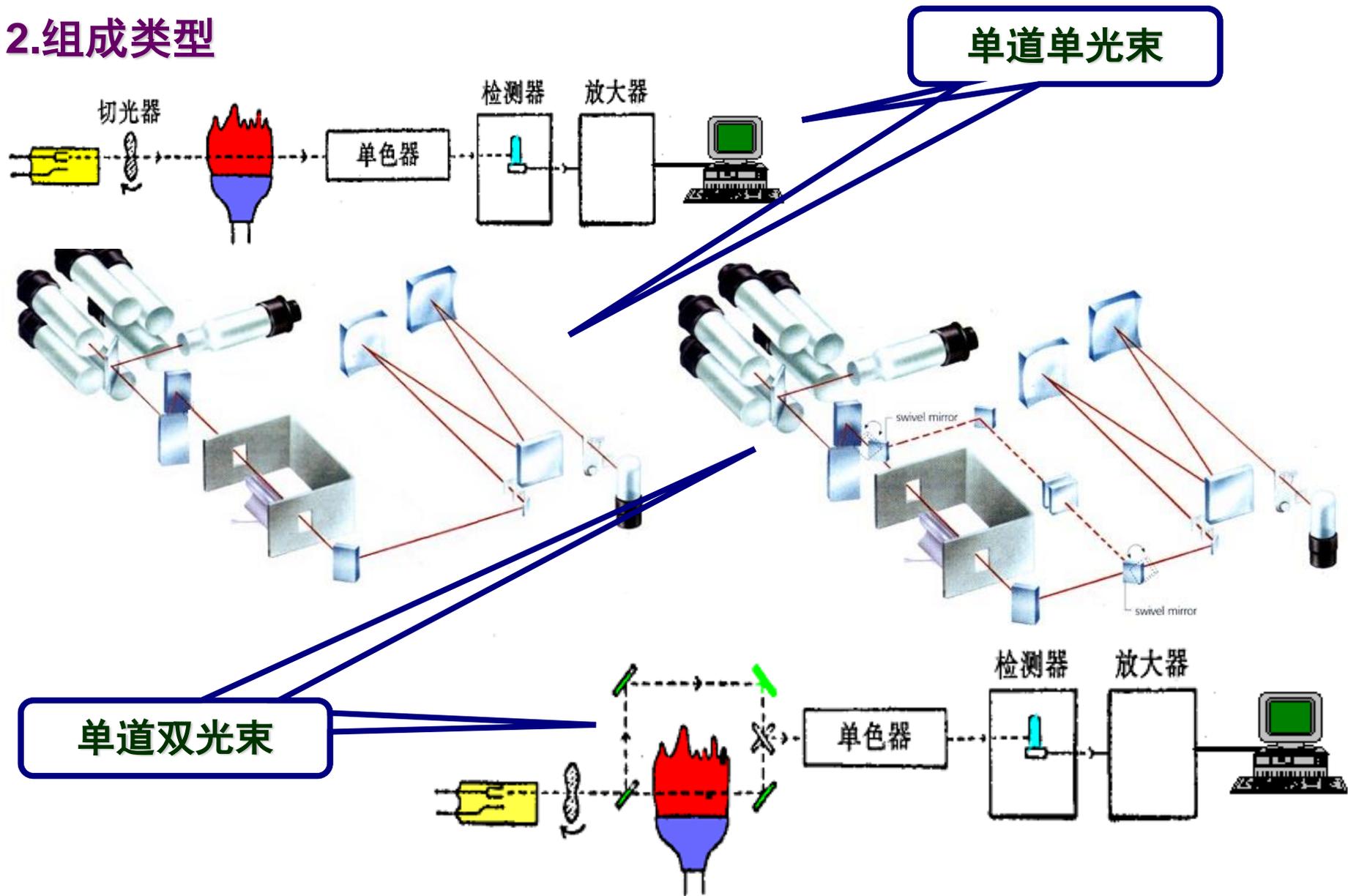
# § 10.4 原子吸收分光光度计

## 一. 组成框图与工作原理

### 1. 组成框图



## 2.组成类型



## 二.光源（空心阴极灯）

### 1. 构造

**空心阴极：**钨棒作成圆筒形筒内熔入被测元素

**阳极：**钨棒装有钛、锆, 钽金属做成的阳极

**管内充气：**氩或氖 133.3~266.6Pa

**工作电压：**150~300伏

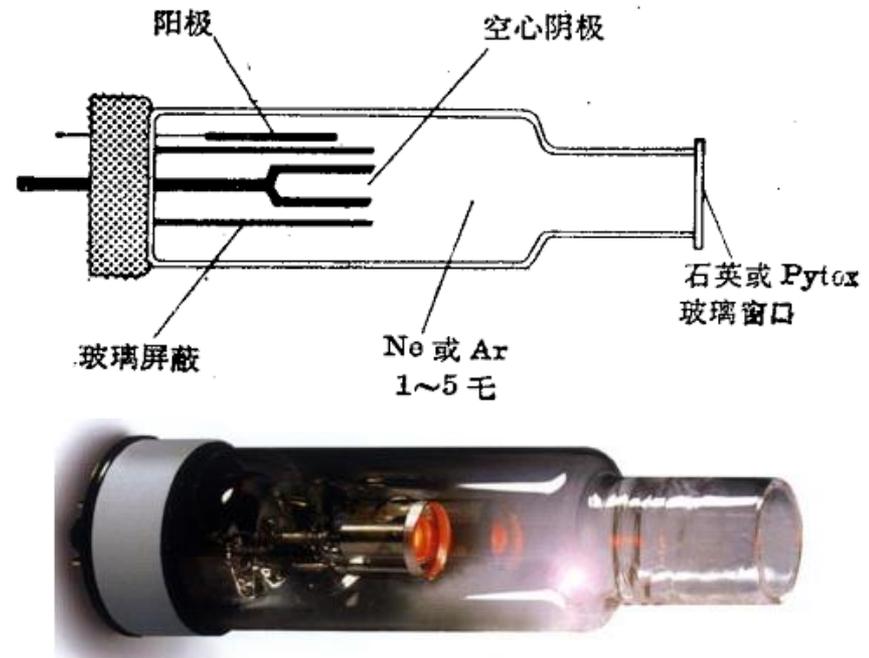
**启动电压：**300~500伏 要求稳流电源供电。

### 2. 锐线光产生原理

在高压电场下，阴极电子向阳极高速飞溅放电，并与载气原子碰撞，使之电离放出二次电子，而使场内正离子和电子增加以维持电流。

载气阳离子在电场中大大加速，轰击阴极表面时可将被测元素的原子从晶格中轰击出来，即溅射。

溅射出的原子大量聚集在空心阴极内，经与其它粒子碰撞而被激发，发射出相应元素的特征谱线——共振谱线。



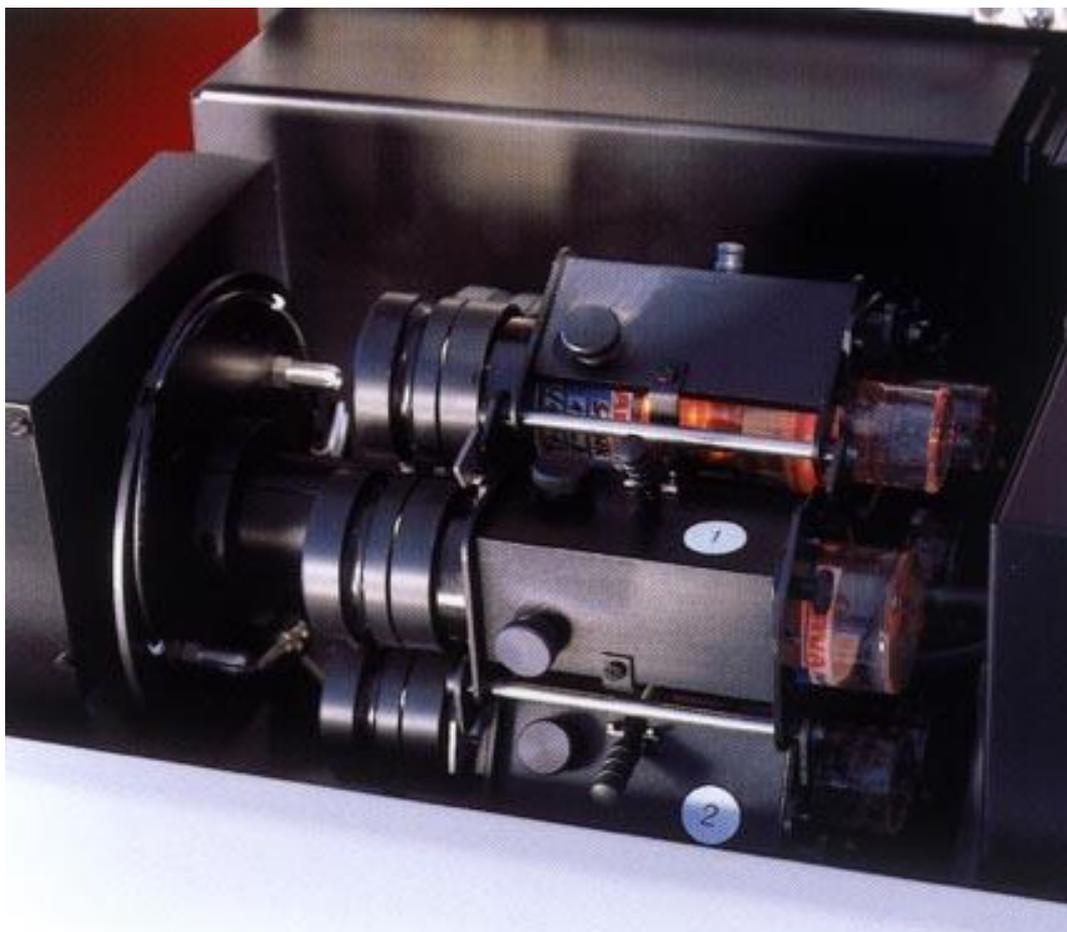
### Hollow Cathode Lamp--HCL

即发射线半宽度远小于吸收线半宽度光源。

### 3.对光源的要求

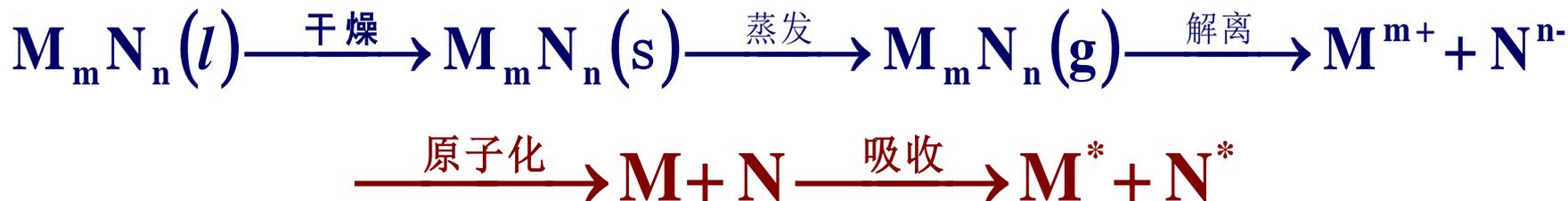
辐射强度大，稳定性高，锐线性强，背景小等。

要用被测元素做阴极材料，所以有些物质无法实现。



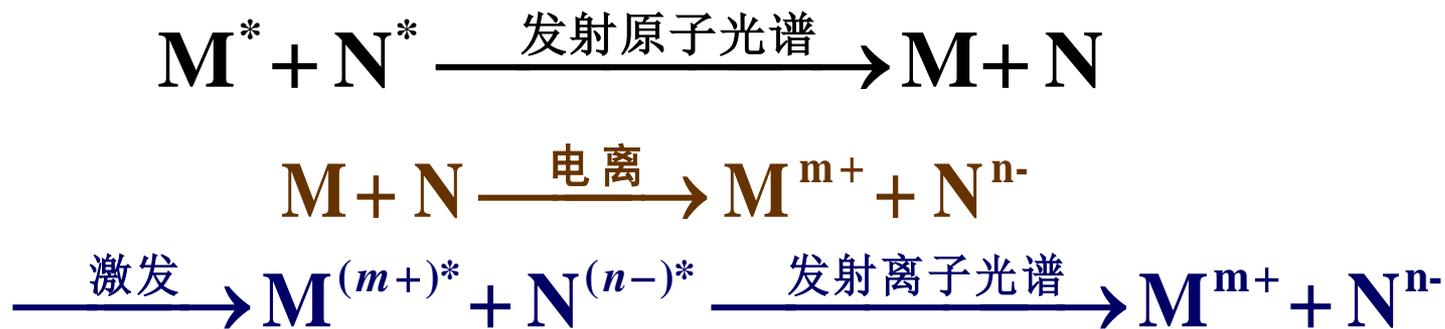
### 三. 原子化器

#### 1. 原子化器的作用



气态、基态原子蒸气越多，测定的灵敏度、准确度越高。

下列的副反应越少，测定的灵敏度、准确度越高。



#### 2. 原子化器的类型

火焰原子化

石墨炉(电热)原子化

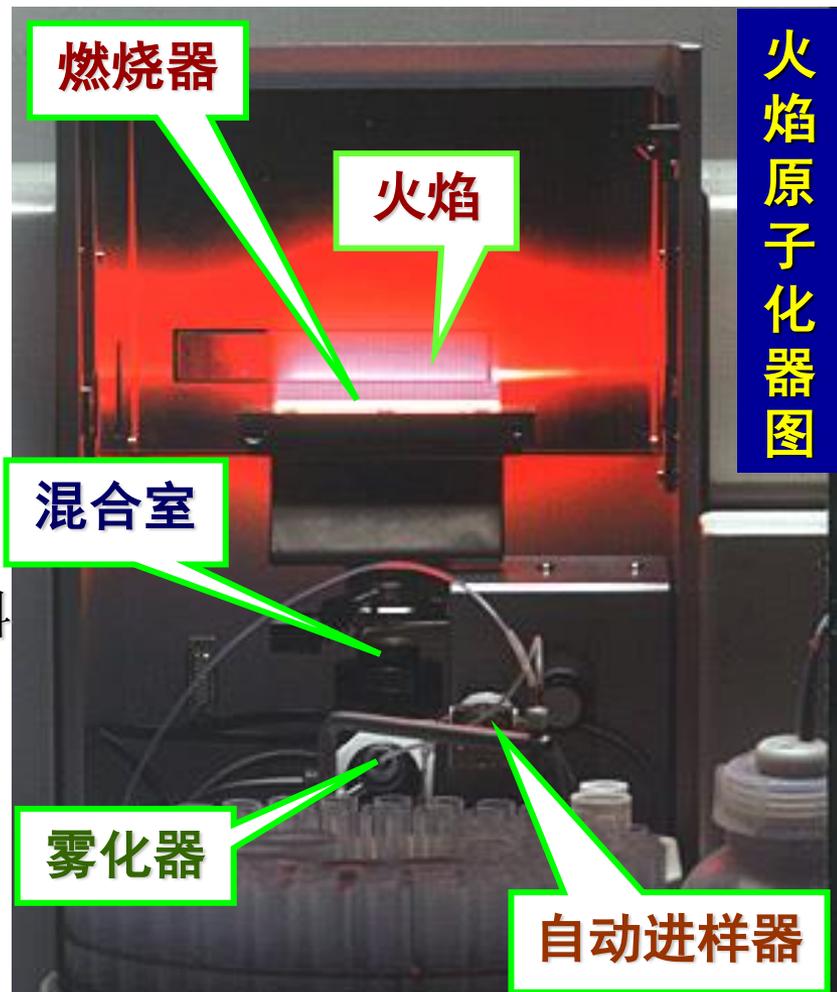
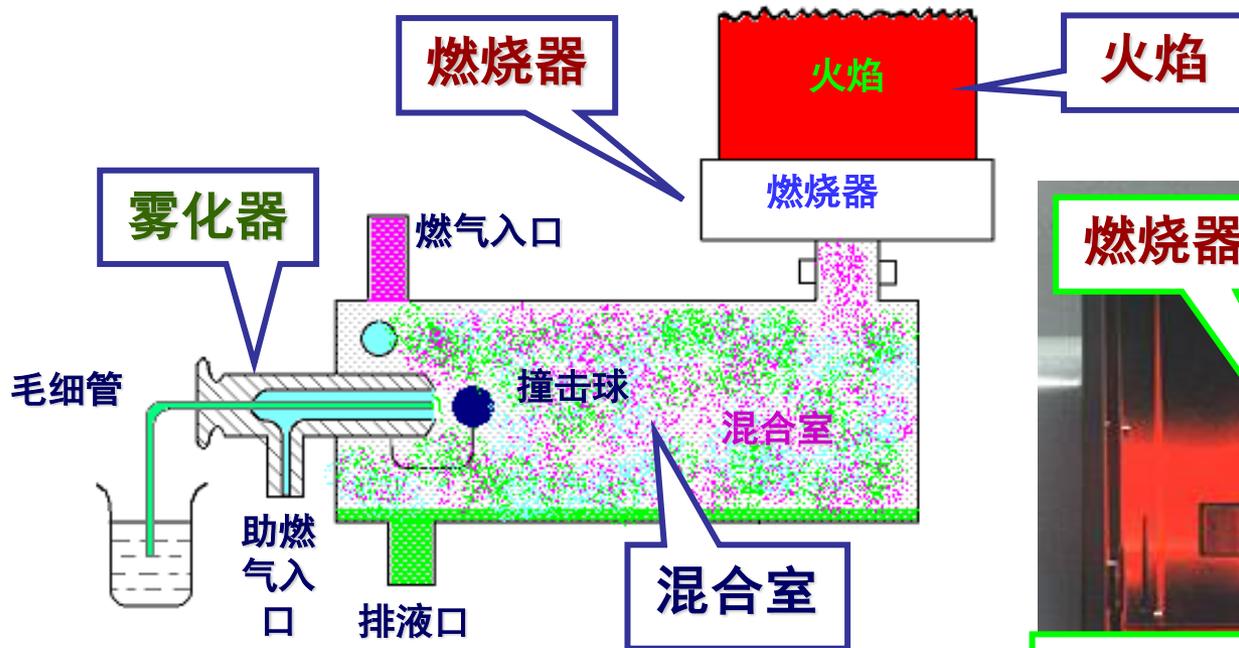
ICP原子化

氢化物原子化

冷原子化

## 1) 火焰原子化器

A. 构造：四部分组成：雾化器，预混合室，燃烧器，火焰。



雾化器：由不锈钢或聚四氟乙烯做成。

预混合室：由不锈钢、聚四氟乙烯等材料做成。

燃烧器：不锈钢，单缝，双缝和三缝  
(5、10cm)

火焰：空气-乙炔，氧气-乙炔，  
笑气-乙炔

## B. 化学火焰的基本特性

燃气供气速度过大，导致**吹灭**  
燃气供气速度不足将会引起**回火**

点火时：先通**助燃气**，后通**燃气**，  
立即**点火**。

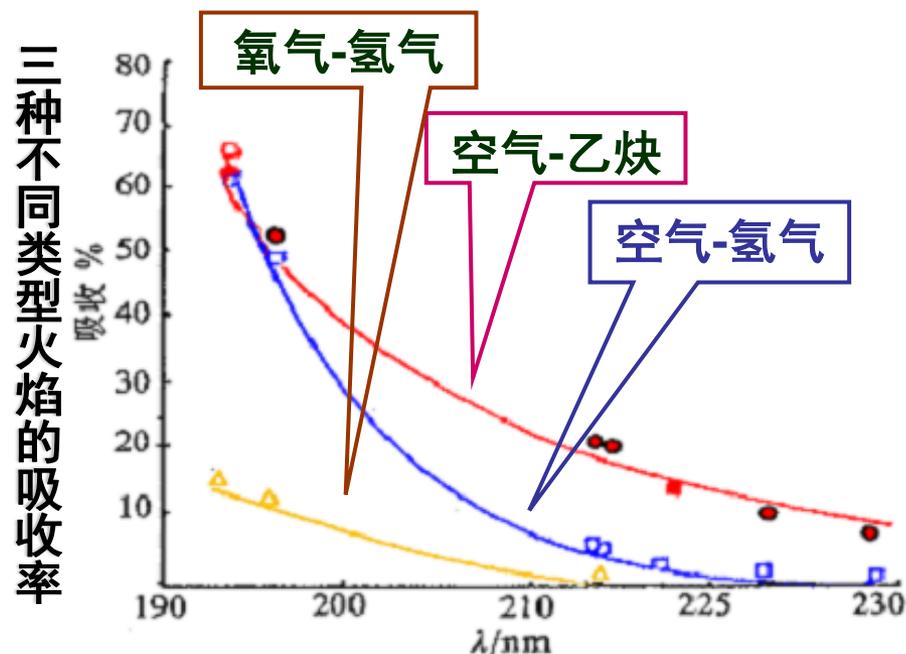
熄灭时：先断**燃气**，待火焰熄灭  
后，再断**助燃气**。

b) 火焰温度与发火温度

c) 火焰的吸收率

e.g. 196.0 nm 测定Se  
193.7 nm 测定As  
宜采用**氧气-氢气**火焰

火焰类型	发火温度 °C	燃烧速度 cm*s <sup>-1</sup>	火焰温度°C
空气-乙炔	350	160	2300
空气-氢气	530	320	2050
笑气-乙炔	400	180	2955



波长小于190.0nm属于真空紫外区，一般的仪器无法测定

## C. 化学火焰的氧化与还原特性

按照火焰**燃气**与**助燃气**的比例不同，火焰可以分为三类。

$$\frac{\text{燃气}}{\text{助燃气}} \begin{pmatrix} \geq \\ = \\ \leq \end{pmatrix} \text{化学计量} \begin{cases} \text{富燃火焰} \\ \text{中性火焰} \\ \text{贫燃火焰} \end{cases}$$

- a) 中性火焰：温度高、稳定、干扰小、背景低，适合于许多元素的测定。
- b) 富燃火焰（还原性火焰）：燃烧不完全，具有还原性；适合于易形成难解离氧化物的元素测定；干扰较多；背景高。如锡等。
- c) 贫燃火焰（氧化性火焰）：它的温度较低，有较强的氧化性，有利于测定易解离，易电离元素，如碱、碱土金属。

## D. 火焰原子化器特点

### 优点:

空气-乙炔火焰(2300°C): 30多种金属元素的测定,  $10^{-4}\%$ ~10%含量。

笑气-乙炔火焰(2955°C): 70多种金属元素的测定,  $10^{-4}\%$ ~10%含量。

### 缺点:

同轴气动雾化器的雾化效率低。 5~10%

火焰的原子化效率低、还伴随着复杂的火焰反应

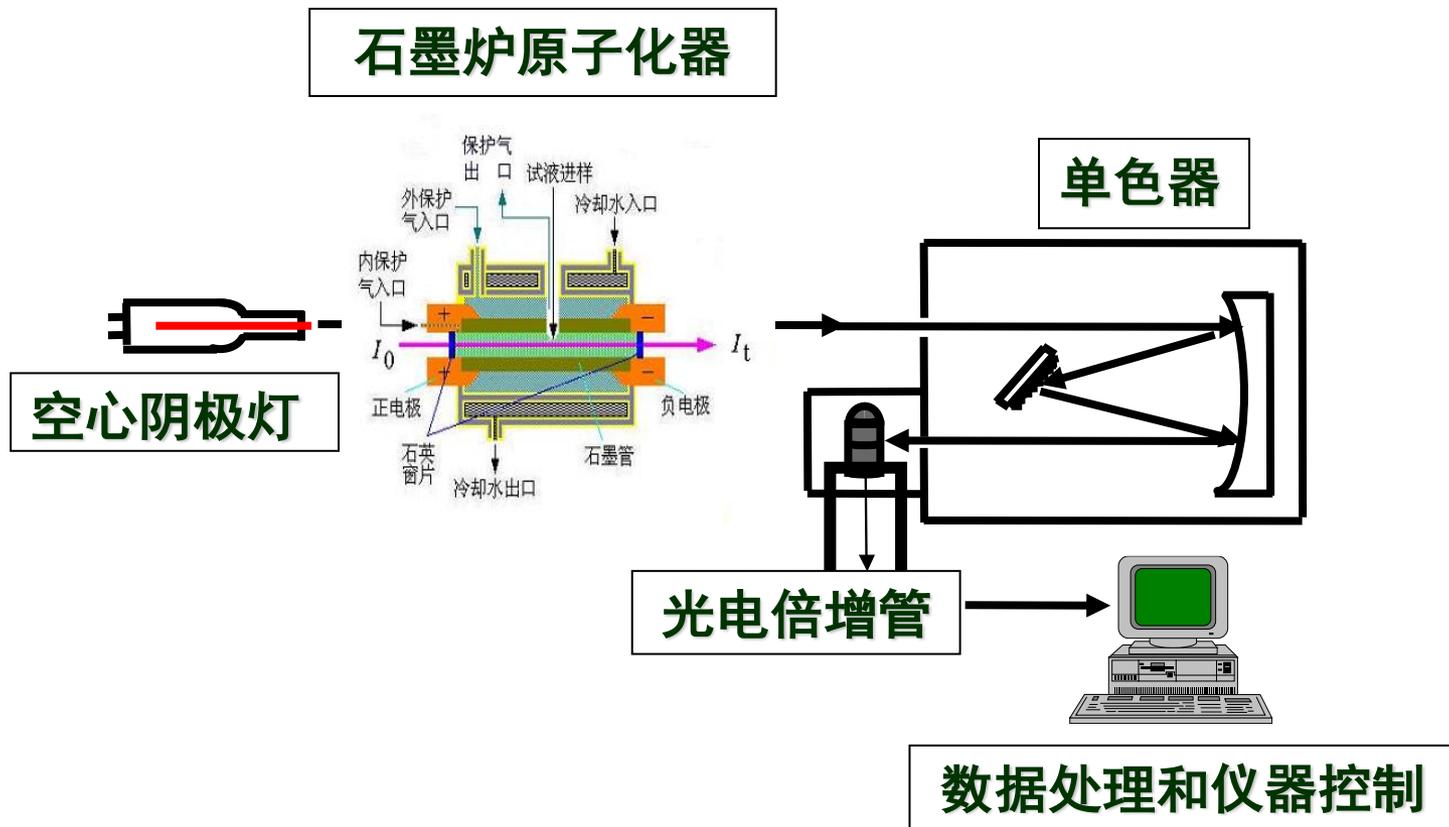
原子蒸气在光程中的滞留时间短  $\sim 10^{-4}\text{s}$

大量气体的稀释作用, 限制了检测限的降低

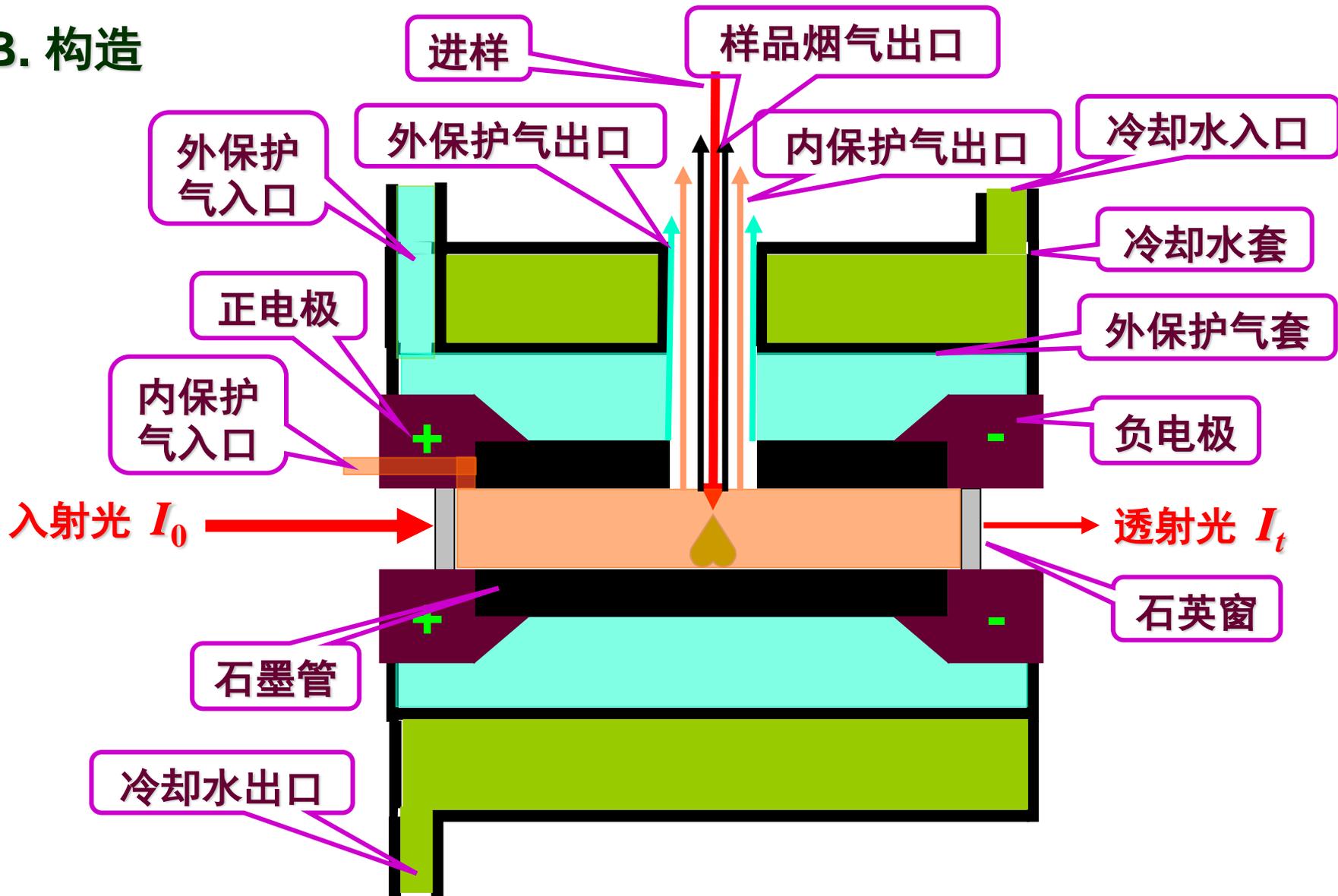
只能测定液体样品

## 2) 石墨炉原子化器（非火焰、电热原子化器）

### A 工作原理



## B. 构造



a) 电源: 12~24V      0~500 A 直流电

c) 石墨管: 光谱纯石墨

b) 炉体: 冷却水、套; 内、外惰性气体Ar

长28mm、内径8mm

## C. 石墨炉原子化器的工作程序

### a) 进样程序

0~100 $\mu$ l

### b) 干燥程序

$\geq$ 溶剂的沸点

20~60s

### c) 灰化程序

(分离干扰元素)

100~2000 $^{\circ}$ C

0.5~5min

### d) 原子化程序

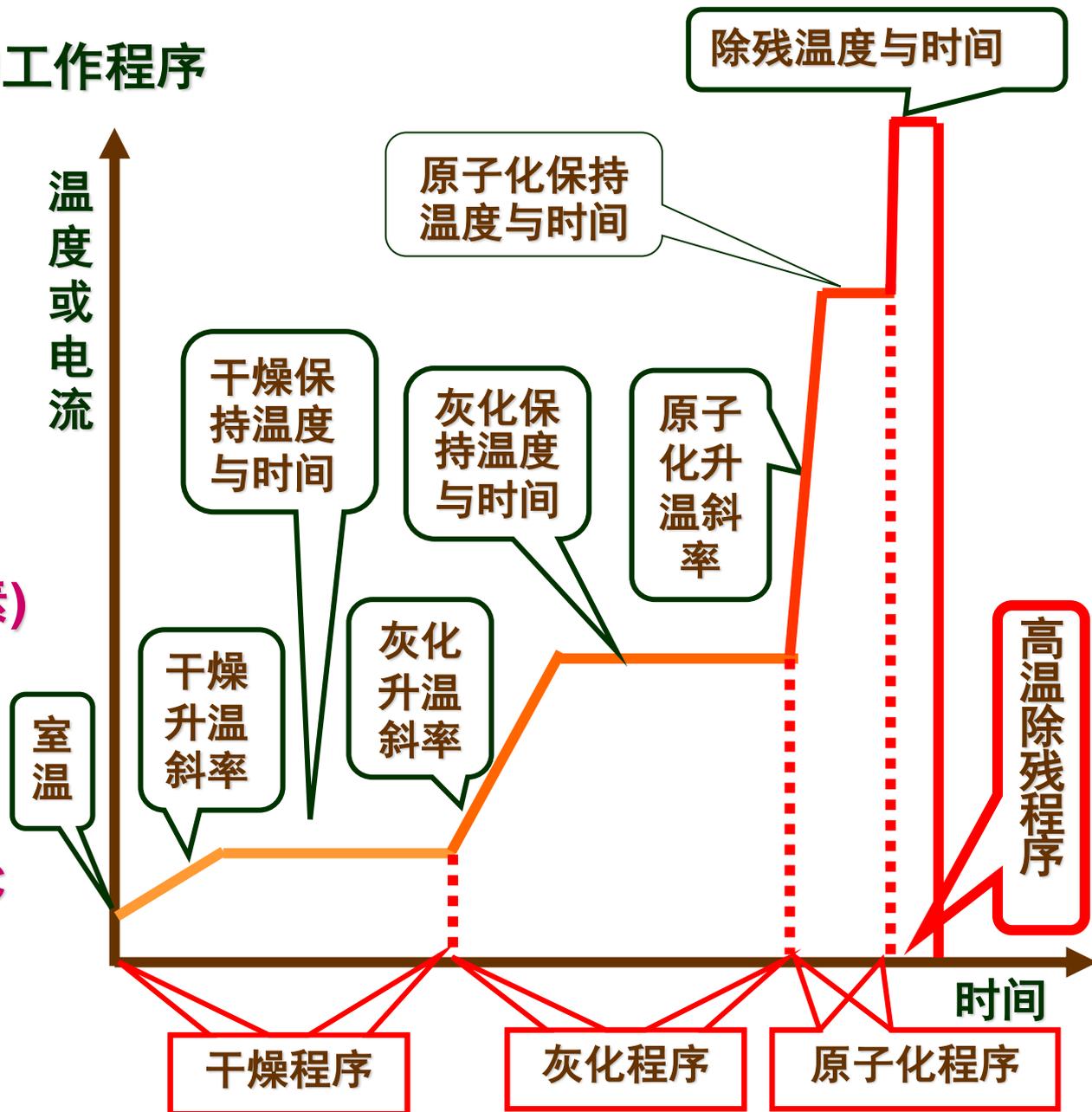
2000~3000 $^{\circ}$ C

5~10s

### e) 高温除残程序

$\geq$  3000 $^{\circ}$ C

3~5 s



## D. 石墨炉原子化器自动进样系统

## E. 石墨炉原子化器特点

### 优点:

❖ 具有较高的可控温度。  $\sim 3400^{\circ}\text{C}$

❖ 原子蒸气在光程中的滞留时间长。

$10^{-1} \sim 10^{-2}\text{s}$

❖ 样品消耗量少。

❖ 抗干扰能力强----灰化分离。

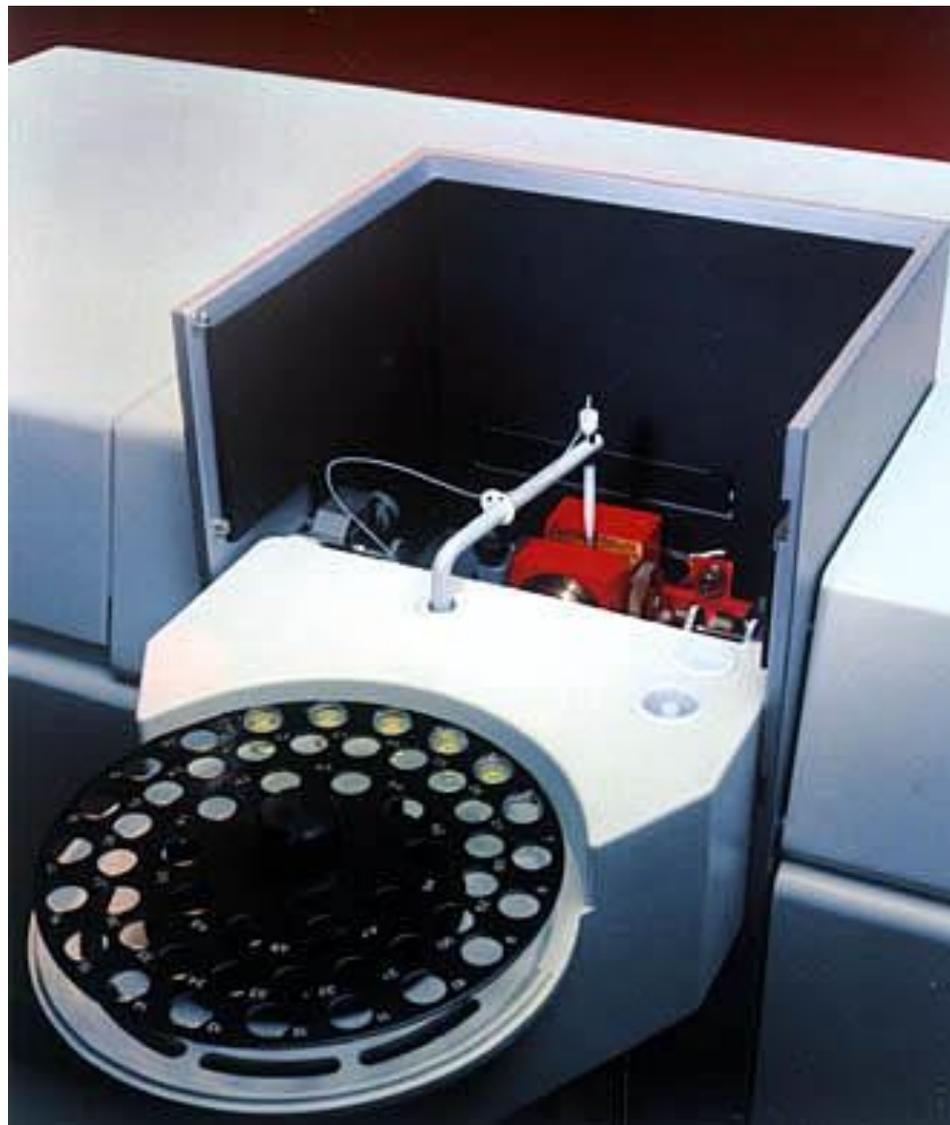
❖ 灵敏度高。  $10^{-6} \sim 10^{-9}\text{g}$

### 缺点:

✚ 分析速度慢

✚ 精密度、重现性较差。  $5 \sim 10\%$

✚ 存在记忆效应，背景吸收。



## § 10.5 原子吸收光谱法的干扰效应及消除方法

类型: 光谱干扰、化学干扰、电离干扰、物理干扰和背景干扰.

### 一. 光谱干扰及其消除方法 1. 产生的原因

❖ 吸收线重叠:

e.g. Cu 2165Å 与 2178Å。狭缝较宽时出现同时吸收

❖ 待测元素分析线与共存元素的吸收线重叠

e.g. Fe 2719.025Å      Pt 2719.038 Å

e.g. Cu 2165 Å 与 2178 Å      Pb 2170 Å

2. 消除方法: 减小狭缝、降低灯电流、或更换其它分析线.

### 二. 化学干扰及其消除方法

#### 1. 产生的原因

**化学干扰**是指被测原子与共存元素发生化学反应生成稳定的化合物, 影响被测元素原子化效率, 统称化学干扰。

e.g.1  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 的反应, 干扰Ca的测定。

e.g.2 Al, Si在空气-乙炔中形成的稳定化合物, 大量的Ni存在会抑制这种干扰。

**e.g.3** W、B、La、Zr、Mo在石墨炉形成的碳化物。

这些是选择性干扰，分不同情况采取不同方法。

如：磷酸盐干扰Ca，当加入La或Sr时，可释放出Ca来。

如：EDTA与Ca、Mg形成螯合物，从而抑制磷酸根的干扰。

## 2.消除方法

- (1) 选择合适的原子化方法 提高原子化温度，化学干扰会减小，在高温火焰中 $\text{PO}_4^{3-}$ 不干扰钙的测定。
- (2) 加入释放剂(广泛应用) 如：磷酸盐干扰Ca，当加入La或Sr时，可释放出Ca。
- (3) 加入保护剂 如：EDTA、8-羟基喹啉等，即有强的络合作用，又易于被破坏掉。
- (4) 加基体改进剂（缓冲剂）  
如：磷酸盐干扰Ca的测定，但当磷酸盐达到一定浓度时，所产生的干扰恒定，但灵敏度降低。  
如：Al干扰Ti的测定，但当Al大于 $200\mu\text{g/ml}$ 时，测定Ti的吸光度稳定。
- (5) 分离法：沉淀分离、萃取分离、离子交换等

### 三. 电离干扰及其消除方法

#### 1. 产生的原因

在高温下原子的电离使基态原子数减少, 吸收下降, 称电离干扰.

#### 2. 消除方法: 加入过量消电离剂

所谓的消电离剂, 是电离电位较低的元素, 加入时, 产生大量电子, 抑制被测元素电离.



### 四. 物理干扰及其消除方法

#### 1. 产生的原因

指试液与标准溶液物理性质的差别而产生的干扰。

溶液的**粘度**、**表面张力**或**溶液密度**等变化, 影响样品雾化效率和气溶胶到达火焰的传递等会引起的原子化效率与吸光度的改变。属于**非选择性干扰**。

#### 2. 消除方法

配制被测试样组成相近溶液。

用标准加入法进行定量分析。

浓度高的溶液可用稀释法。

## 五. 背景干扰

背景干扰，一般使吸收值增加，产生正误差。

### 1. 产生的原因

背景干扰也是光谱干扰的一种，主要指**火焰吸收、分子吸收与光散射造成光谱背景。**

**分子吸收：**是指在原子化过程中生成的分子对辐射吸收，分子吸收是**带状光谱**。

**光 散 射：**是指原子化过程中产生的微小的固体颗粒使光产生散射，造成透过光减小，吸收值增加。

### 2. 校正方法

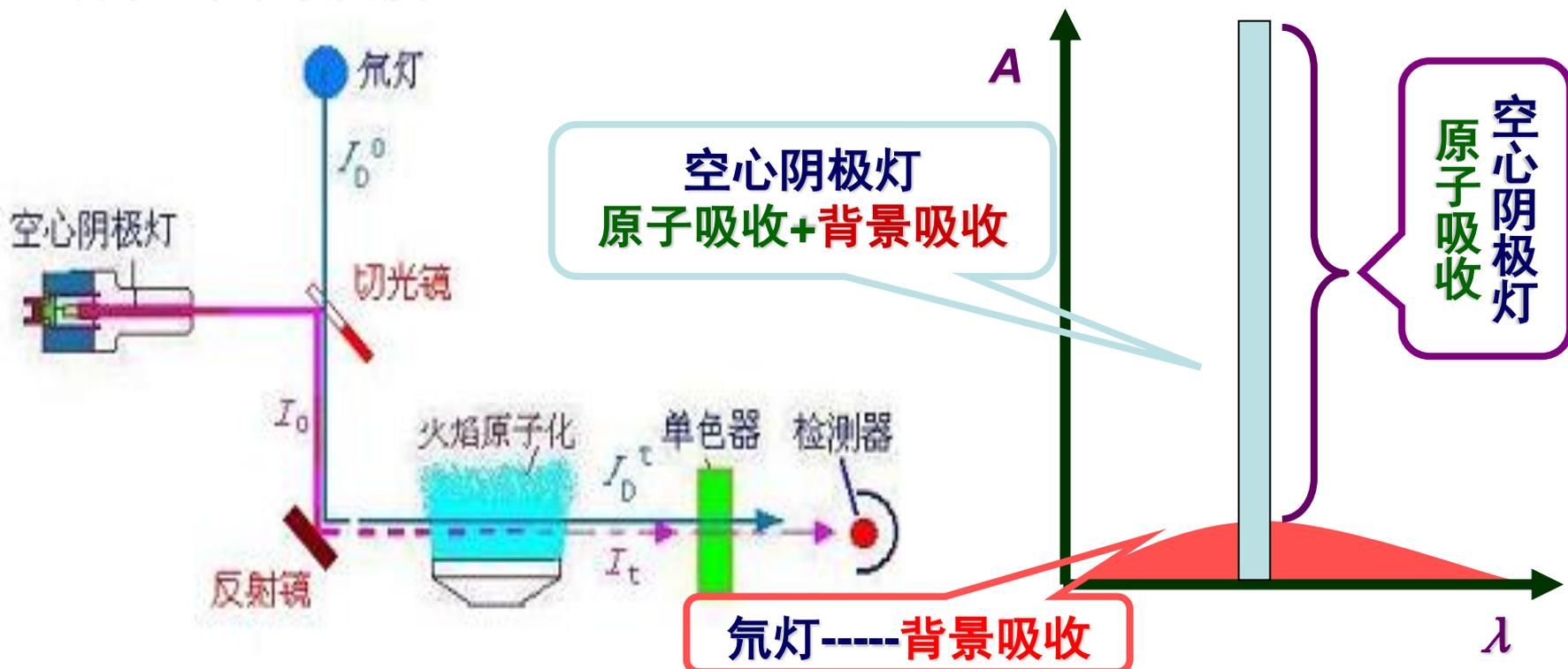
#### 1) 用非共振吸收线校正背景

用分析线测量原子吸收与背景吸收的总吸光度，因非共振线不产生原子吸收 用它来测量背景吸收的吸光度。两者之差值即为原子吸收的吸光度。

例：	分析线(nm)	非共振线(nm)
Ag	328.1	Ag 312.3
Cd	228.8	Cd 226.5
Hg	253.6	Cu 249.2

## 2) 用连续光源校正背景：火焰原子化器和石墨炉原子化器都使用。

先用锐线光源测定分析线的原子吸收和背景吸收的总和。再用氙灯(紫外光区)、碘钨灯(可见光区)、氙灯(紫外-可见光区)在同一波长测定背景吸收(这时原子吸收可忽略不计)计算两次测定吸光度之差,即为原子吸收光度。



## 3) 用Zeeman 效应校正背景：石墨炉原子化器使用。

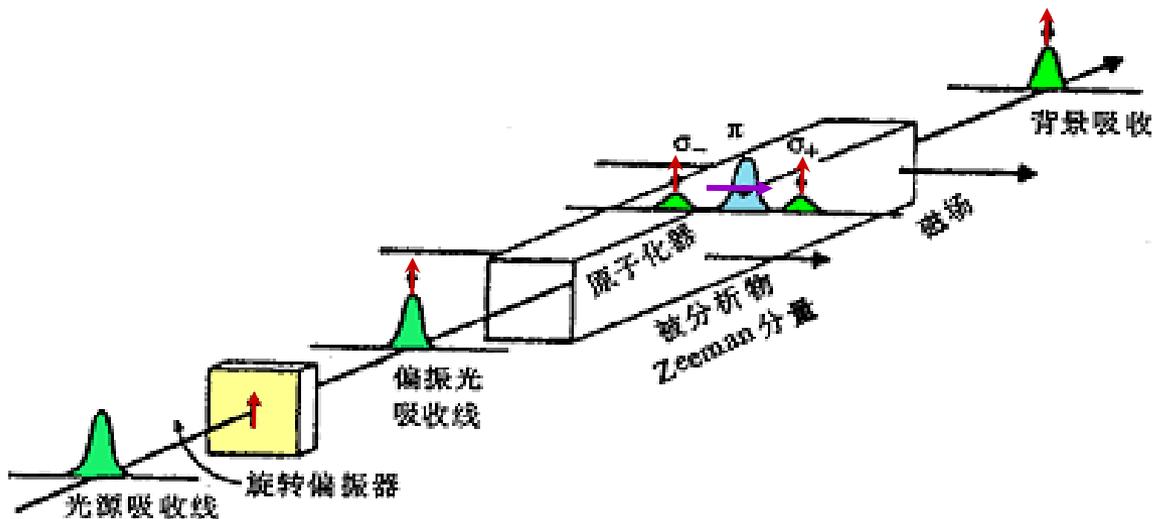
该法是在磁场作用下，能量简并态的谱线发生分裂的现象。

**Zeeman方法：光源调制——磁场加在光源上。**

**吸收线调制——磁场加在原子化器上(使用广泛)。**

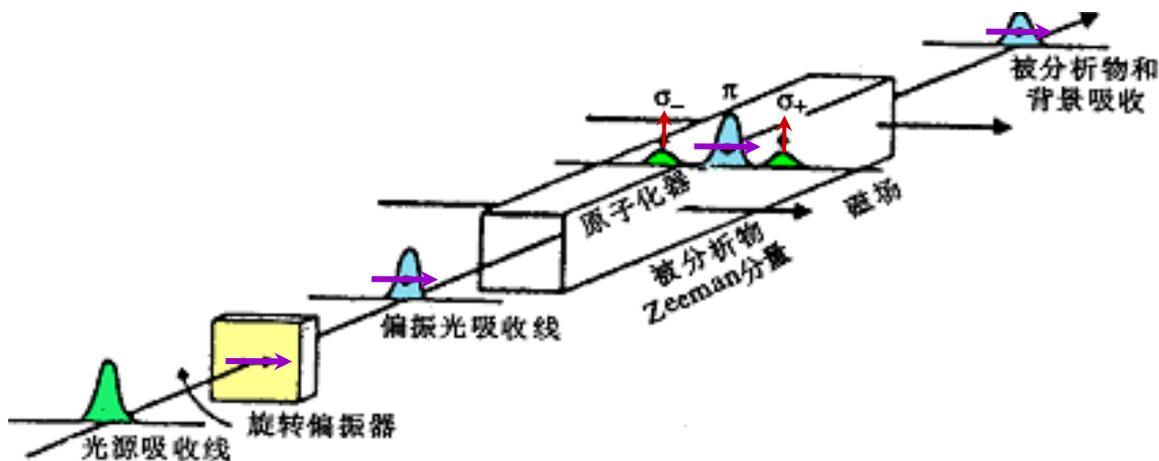
**恒磁场调制方式(吸收线调制)**

吸收线分裂为 $\pi$ 和两个 $\sigma_{\pm}$ ， $\pi$ 组分平行于磁场方向波长不变， $\sigma_{\pm}$ 组分垂直于磁场方向，波长分别向长波和短波方向移动。



光源发射线通过起偏器后变为垂直于磁场方向的偏振光，通过原子化器时，只有背景吸收，没有原子吸收。

光源发射线通过起偏器后变为平行于磁场方向偏振光，通过原子化器时，组分吸收+背景吸收。



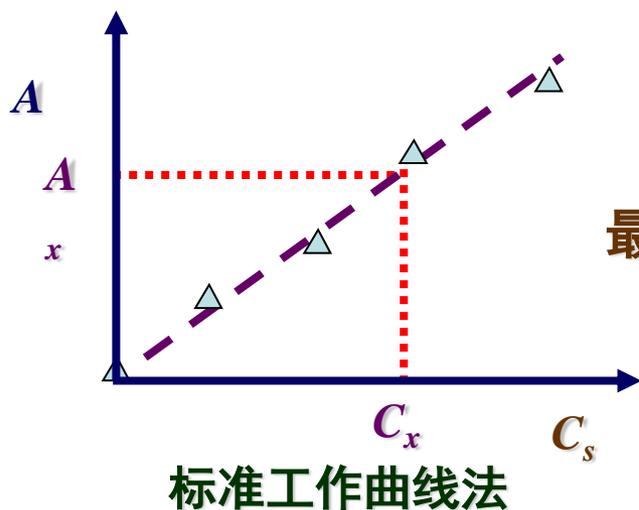
两者之差即为原子吸收

## § 10.6 原子吸收光谱法条件的选择与定量分析

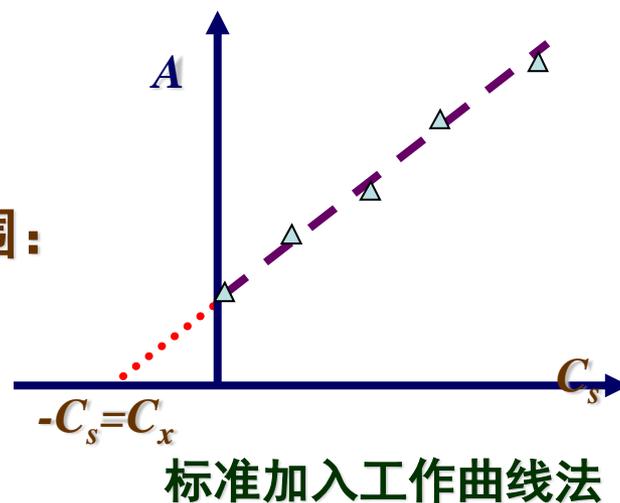
- 一 测量条件选择
1. 分析线的选择：查手册，空心阴极灯确定。
  2. 光谱通带（狭缝光度）的选择：  
没有干扰情况下，尽量增加W，增强辐射能。
  3. 灯电流的选择：按灯制造说明书要求使用。
  4. 原子化条件的选择：火焰原子化器、石墨炉原子化器
  5. 进样量与测试液浓度的选择：火焰原子化器-----测试液浓度  
石墨炉原子化器-----测试液浓度与进样量

### 标准工作曲线法、标准加入工作曲线法

二 定量分析方法



最佳的吸光度范围：  
**0.1---0.5**



## 1. 灵敏度

$$S = dA/dC$$

**AAS的灵敏度定义：**是指产生1%吸收时，溶液中某元素的浓度或质量。

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \frac{99}{100} = 0.99$$

$$A = \log(1/T) = 0.00436$$

## 1) 火焰原子吸收法

$$S_{1\%} = \frac{C \times 0.0044}{A} \text{ (mg/L)}$$

**C:** 试液的浓度.

**A:** 吸光度.

## 2) 石墨炉原子吸收法

$$S_{1\%} = \frac{C \times V \times 0.0044}{A}$$

**C:** 试液的浓度.

**A:** 吸光度.

**V:** 进样体积.