

第十一章

原子吸收光谱分析法



第一节 原子吸收光谱分析基本原理

- 一、概述
- 二、原子吸收光谱的产生
- 三、谱线轮廓与谱线变宽
- 四、谱线自吸与自蚀
- 五、基态原子数与原子化温度
- 六、定量基础



一、概述

原子吸收现象：原子蒸气对其原子共振辐射吸收的现象；

1802年被人们发现：即观察太阳光谱黑线时发现了原子吸收现象

1955年以前，一直未用于分析化学。随后澳大利亚物理学家 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》

从而奠定了原子吸收光谱法的基础，之后迅速发展。

特点：

- (1) 检出限低， $10^{-10} \sim 10^{-14}$ g；
- (2) 准确度高，1%~5%；
- (3) 选择性高，一般情况下共存元素不干扰；
- (4) 应用广，可测定70多个元素（各种样品中）；

局限性：难熔元素、非金属元素测定困难、不能同时多元素



二、原子吸收光谱的产生

1. **定义：**基于原子由基态跃迁至激发态时对辐射光吸收的测量。通过选择一定波长的辐射光源，使之满足某一元素的原子由基态跃迁至激发态能级的能量要求，则辐射后基态的原子数减少，而辐射吸收值与基态原子数有关，即由吸收前后辐射光强度的变化可确定待测元素的浓度。



2. 基本原理：原子的能级与跃迁

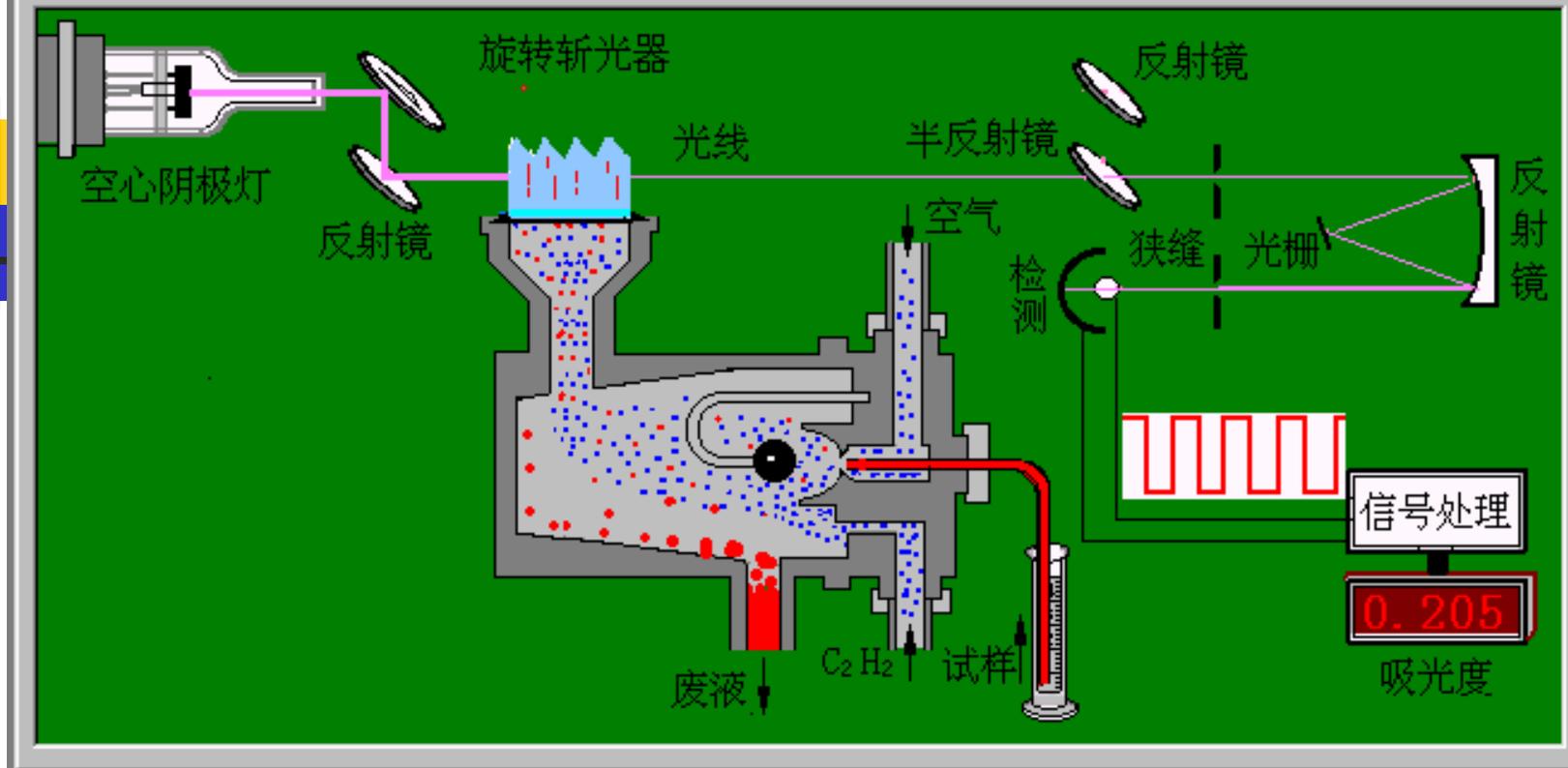
➤ 基态→第一激发态,吸收一定频率的辐射能量。

产生共振吸收线 (简称共振线) 吸收光谱

➤ 激发态→基态 发射出一定频率的辐射。

产生共振吸收线 (也简称共振线) 发射光谱

双光束原子吸收分光光度计原理图



- 与原子发射法相比较，原子吸收光谱**更为简单**，由谱线重叠引起光谱干扰的可能性很小
- 在AES法中，原子的蒸发与激发过程都在同一个能源中完成，而AAS法则分别由**原子化器**和**辐射光源**提供



3. 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。

(2) 各种元素的基态→第一激发态

最易发生，吸收最强，最灵敏线。特征谱线。

(3) 利用原子蒸气对特征谱线的吸收可以进行定量分析



三、基态原子数与原子化温度

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，两者符合Boltzmann分布定律：

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{E_0 - E_j}{kT}} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

上式中 g_j 和 g_0 分别为激发态和基态的统计权重，激发态原子数 N_j 与基态原子数 N_0 之比较小， $<1\%$ 。可以用基态原子数代表待测元素的原子总数。公式右边除温度 T 外，都是常数。 T 一定，比值一定。



表 几种元素共振线的 N_j/N_0 值

共振线波长 nm	$\frac{P_j}{P_0}$	激发能 eV	N_j/N_0		
			2 000 K	2 500 K	3 000 K
K 766.49	2	1.617	1.68×10^{-4}	1.10×10^{-3}	3.84×10^{-3}
Na 589.0	2	2.104	0.99×10^{-5}	1.14×10^{-4}	5.83×10^{-4}
Ba 553.56	3	2.239	6.83×10^{-6}	3.19×10^{-5}	5.19×10^{-4}
Ca 422.67	3	2.932	1.22×10^{-7}	3.67×10^{-6}	3.55×10^{-5}
Fe 371.99	—	3.332	2.29×10^{-9}	1.04×10^{-7}	1.31×10^{-6}
Ag 328.07	2	3.778	6.03×10^{-10}	4.84×10^{-8}	8.99×10^{-7}
Cu 324.75	2	3.817	4.82×10^{-10}	4.04×10^{-8}	6.65×10^{-7}
Mg 285.21	3	4.346	3.35×10^{-11}	5.20×10^{-9}	1.50×10^{-7}
Zn 213.86	3	5.795	7.45×10^{-15}	6.22×10^{-12}	5.50×10^{-10}



➤ 由于常用的火焰温度一般低于3000K，而大多数的共振线波长都小于6000Å，因此对大多数元素来说， N_i/N_0 值都很小，即火焰中的激发态原子数远小于基态原子数，也就是说火焰中基态原子数占绝大多数。因此，可以近似地把参予吸收的基态原子数看做是原子总数。



四、谱线的轮廓与谱线变宽

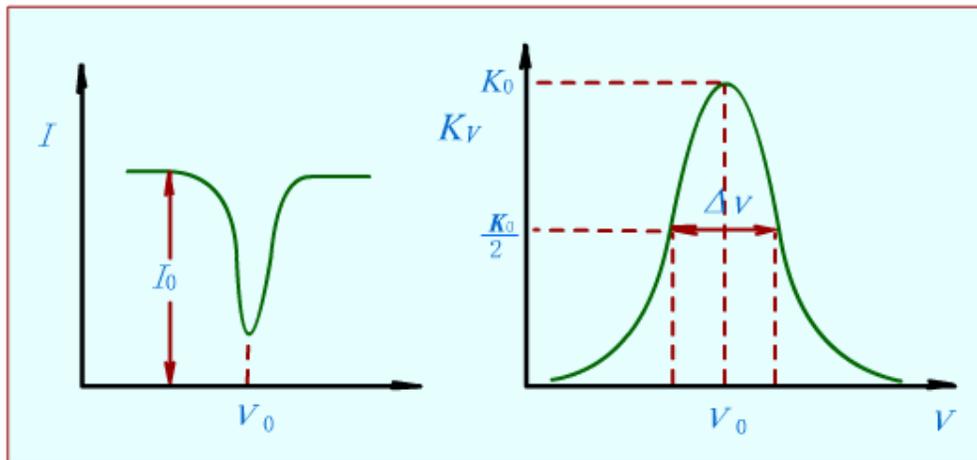
- 原子结构较分子结构简单，理论上应产生**线状光谱**吸收线。
- 实际上用特征吸收频率辐射光照射时，获得一**峰形吸收峰**(具有一定宽度)。



➤ 当一束不同频率、强度为 I_0 的平行光通过厚度为 l 的原子蒸气时，透过光强度为 I_t ，服从吸收定律：

$$I_t = I_0 e^{-Kl}$$

透射光强度 I_t 和吸收系数 K 及辐射频率 ν 有关。分别以 I_t 和 K_ν 对 ν 作图：



表征吸收线轮廓(峰)的参数：

- 中心频率 ν_0 (峰值频率)：
- 最大吸收系数对应的频率；
- 中心波长： $\lambda(\text{nm})$
- 半宽度： $\Delta\nu_0$

吸收线轮廓

吸收线轮廓与半宽度



吸收峰变宽原因：

(1) 自然宽度：照射光具有一定的宽度， $\Delta\nu$ 一般为 10^{-4} \AA 。

(2) 多普勒变宽：又称热变宽 $\Delta\nu_D$ ：是由原子无规则的热运动所引起的

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，即发生红移，相当于波长被拉长；反之，如果运动方向向着观察者（接受器），则在观察者看来，其频率较静止原子所发的频率高，即发生紫移，相当于波长被压缩。在原子化器中，原子的无规则热运动，对检测器来说具有不同的运动速度分量，使检测器接收到光的频率有所差异，造成谱线变宽。



谱线变宽的宽度可用下式表示：

$$\Delta\nu_D = K\nu_0\sqrt{\frac{T}{M}}$$

- 温度越高，空心阴极灯内的原子的相对运动越大，则发射谱线越宽；
- 与元素的原子量有关，不同元素的谱线变宽是不一样的；
- 通常在1500~3000K时， $\Delta\nu_D$ 约为0.01~0.05 Å；
- 空心阴极灯的温度决定于灯电流的大小，电流越大，温度越高，其 $\Delta\nu_D$ 越大，因此实验时灯电流不宜过大；
- 在火焰原子化器中，温度变宽是造成谱线变宽的主要因素，但温度变化不会引起吸收峰中心频率的偏移。



(3) 压力变宽 (劳伦兹变宽, 赫鲁兹马克变宽) $\Delta\nu_L$

由于激发态原子或吸收原子与蒸气中其它气体原子、离子等相互碰撞引起发射或吸收谱线变宽的现象, 称为**劳伦兹 (Lorentz) 变宽**。

赫鲁兹马克 (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

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;



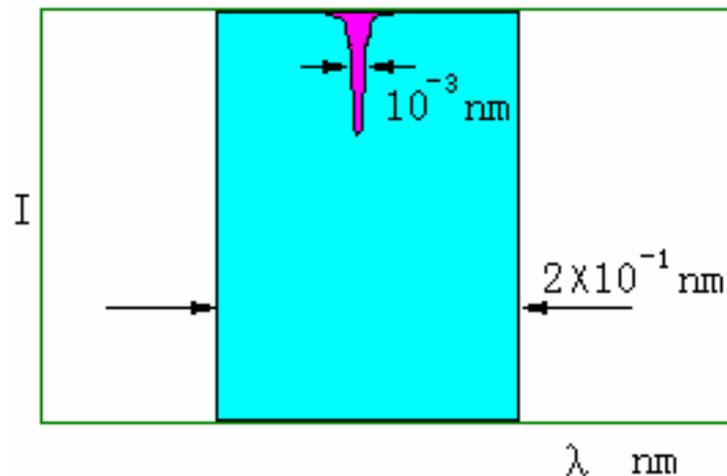
五、积分吸收和峰值吸收

1. 积分吸收

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：

若用一般的连续光源照射时，吸收光的强度变化仅为 0.5% 。灵敏度极差。理论上：如果将图中吸收线所包含的面积进行积分，代表总的吸收，即积分吸收，其数学表达式为：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} K_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_0 f$$

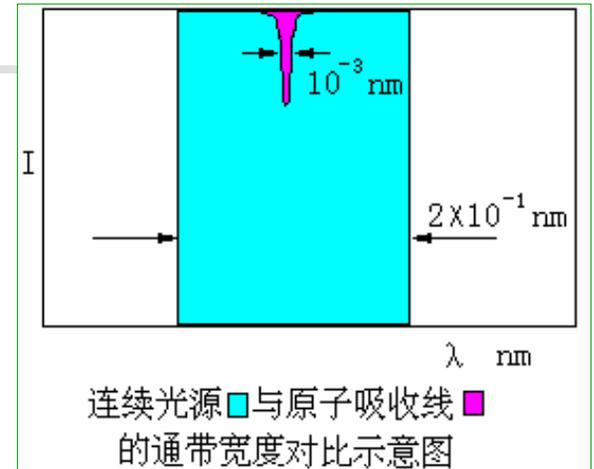


连续光源 ■ 与原子吸收线 ■ 的通带宽度对比示意图



讨论:
$$\int_{-\infty}^{+\infty} K_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_0 f = KN_0$$

峰面积与基态原子数是成正比的，得到积分值即可得到单位体积原子蒸气中吸收辐射的基态原子数 N_0 。



但是这是一种绝对测量方法，现在的分光装置无法实现。

(如 $\Delta\lambda=10^{-3}$ ，若 λ 设定为600nm，单色器分辨率 $R=\lambda/\Delta\lambda=6\times 10^5$)，目前的制造技术无法完成。

长期以来无法解决的难题!

能否提供共振辐射（锐线光源），测定峰值吸收?



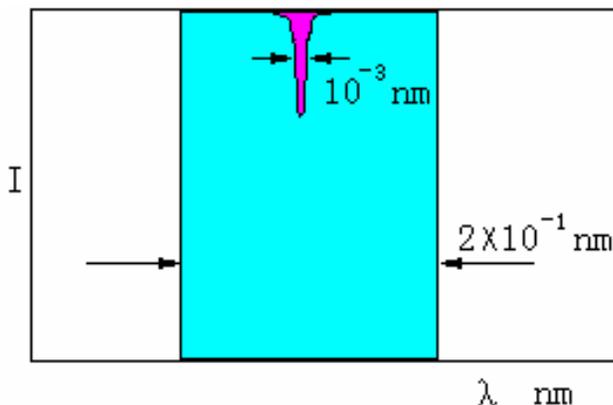
2. 锐线光源

1955年，Walsh提出了以锐线光源作为激发光源，用测量峰值吸收代替积分吸收的方法，使得这一难题得以解决！

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 $\Delta\nu_1/2$ 。

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



3. 峰值吸收

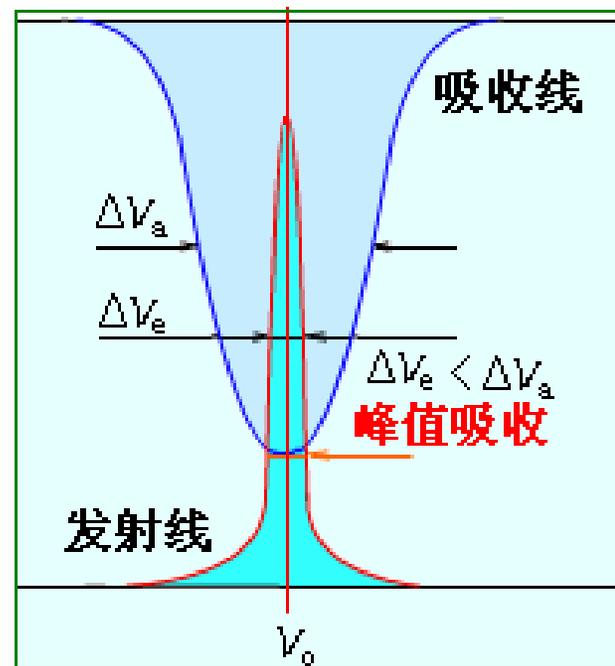
$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad I_0 = \int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} d\nu; \quad I = \int_0^{\Delta\nu_e} I_\nu d\nu$$

将 $I_t = I_0 e^{-K\nu b}$ 代入上式:

$$I = \int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} e^{-K_\nu L} d\nu \quad A = \lg \frac{\int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} d\nu}{\int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} e^{-K_\nu L} d\nu}$$

则:

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_ν 可近似认为不变, 并近似等于峰值时的吸收系数 K_0





峰值吸收

$$A = \lg \frac{\int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} d\nu}{\int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} e^{-K_\nu L} d\nu}$$

$$A = \lg \frac{1}{e^{-K_0 L}} = \lg e^{K_0 L} = 0.434 K_0 L$$

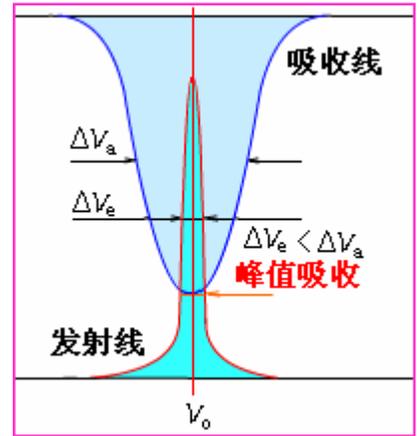
在原子吸收中，谱线变宽主要受多普勒效应影响，则：

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

$$A = 0.434 \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} N_0 f L = k L N_0$$

上式的前提条件：

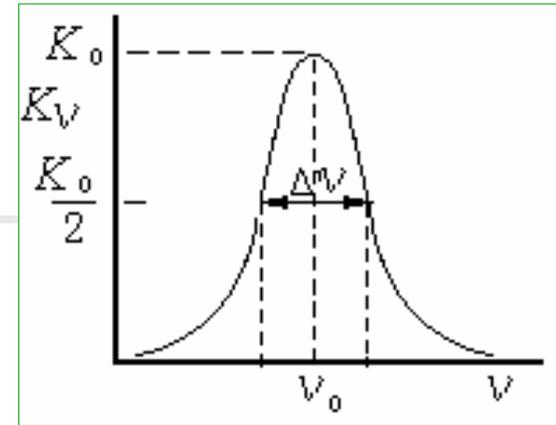
- (1) $\Delta\nu_e < \Delta\nu_a$;
- (2) 辐射线与吸收线的中心频率一致。





六、定量基础

$$I_t = I_0 e^{-K_v \cdot l}$$



当使用锐线光源时，可用 K_0 代替 K_v ，则：

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = 0.434 K_0 \cdot l = 0.434 \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta \nu_D} \frac{e^2}{mc} N_0 \cdot f \cdot l$$

峰值吸收系数：
$$K_0 = 0.434 \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta \nu_D} \frac{e^2}{mc} N_0 \cdot f$$

$$A = K N_0 l$$

$$N_0 \propto N \propto C$$

(N_0 激发态原子数， N 基态原子数， C 待测元素浓度)

所以：
$$A = \lg(I_0/I) = K' c$$



第二节 原子吸收光谱仪及主要部件

- 一、流程
- 二、光源
- 三、原子化装置
- 四、单色器
- 五、检测器



原子吸收仪器 (1)



原子吸收仪



原子吸收仪器 (2)

原子吸收仪



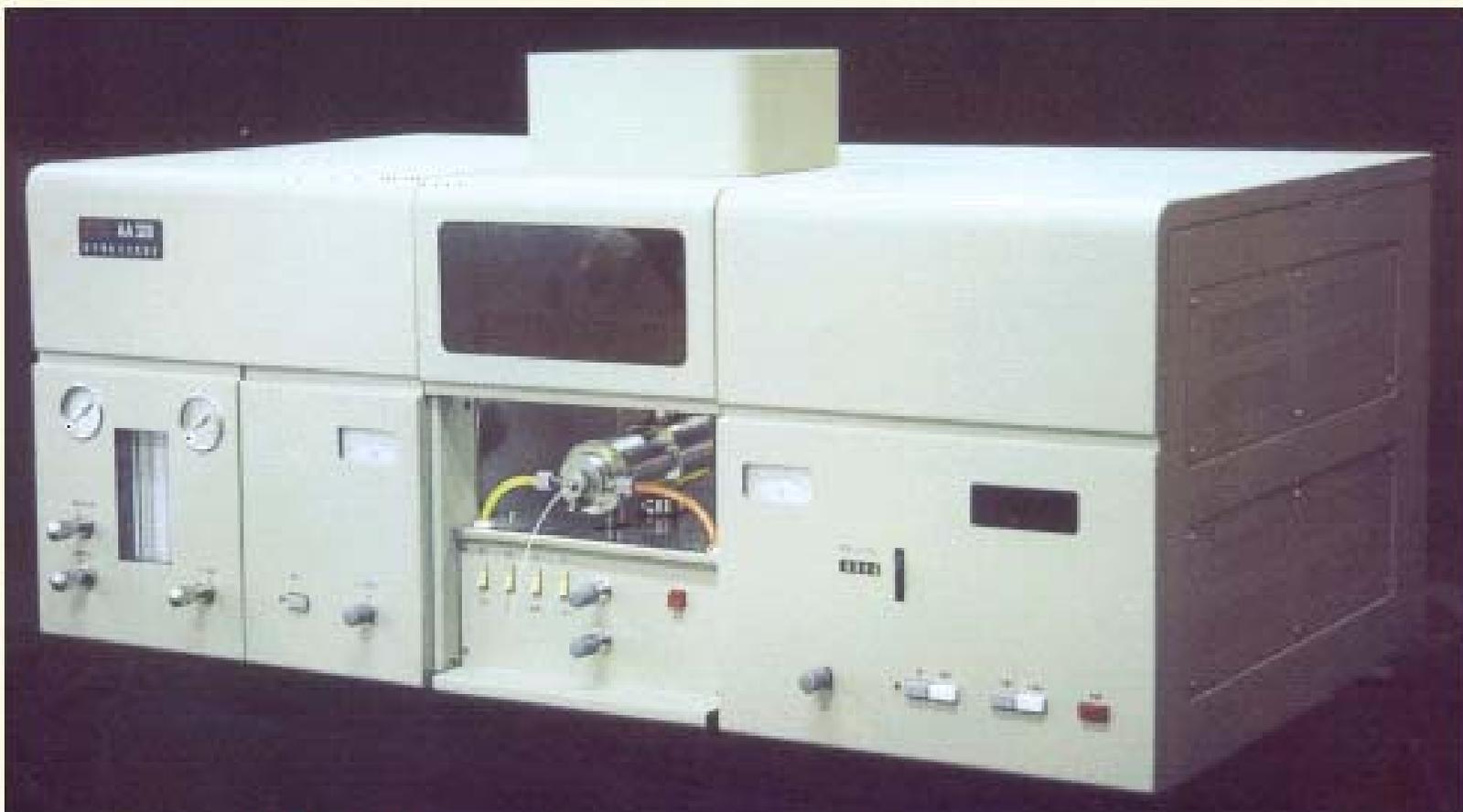


原子吸收仪器 (3)

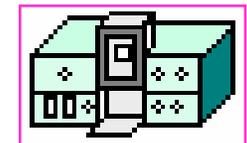




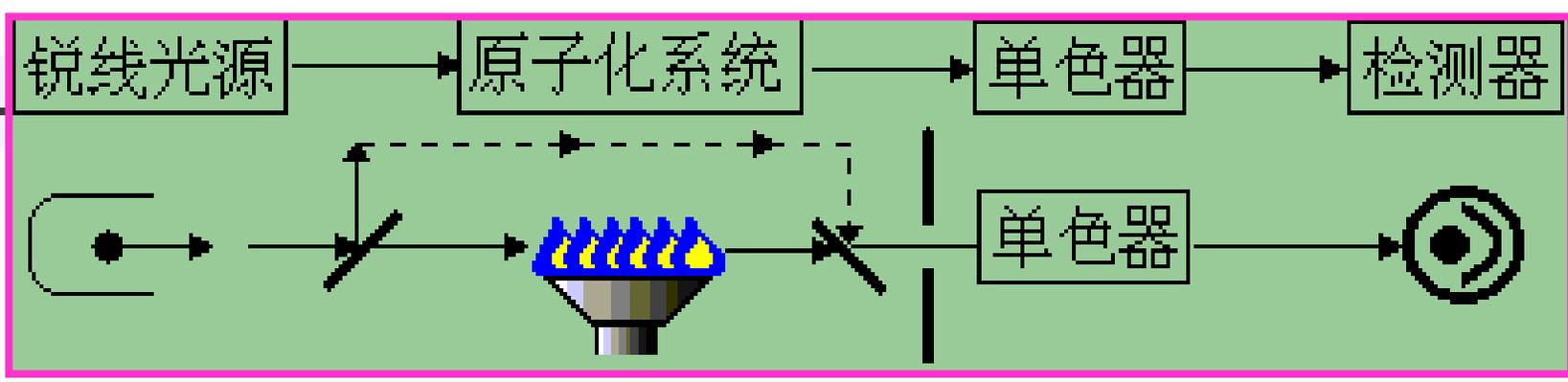
原子吸收仪器 (4)



上分 **AA320**型原子吸收分光光度计

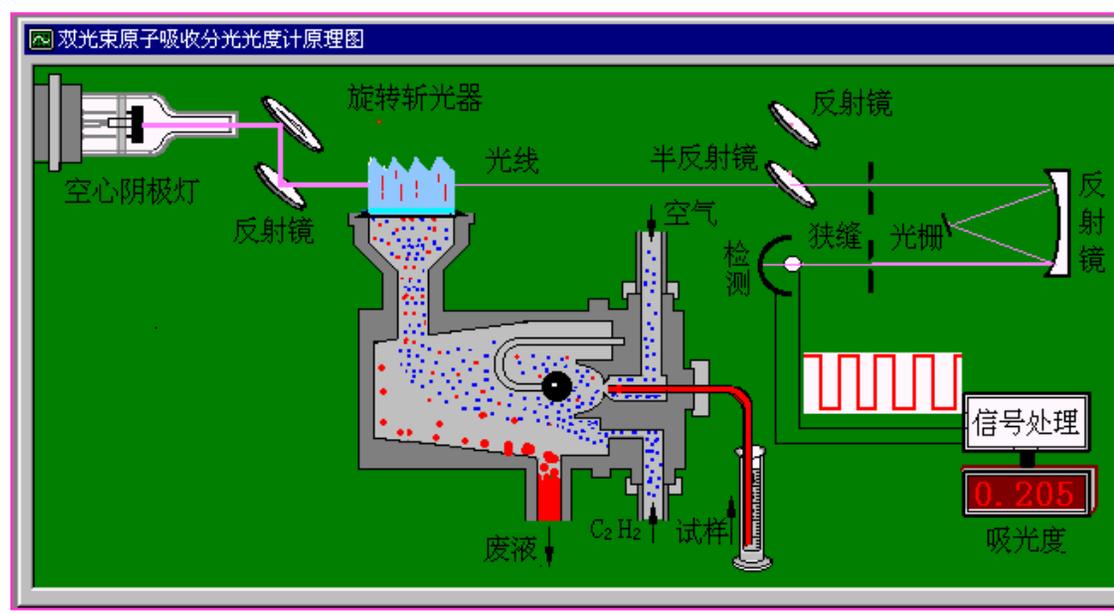


一、流程



1. 特点

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





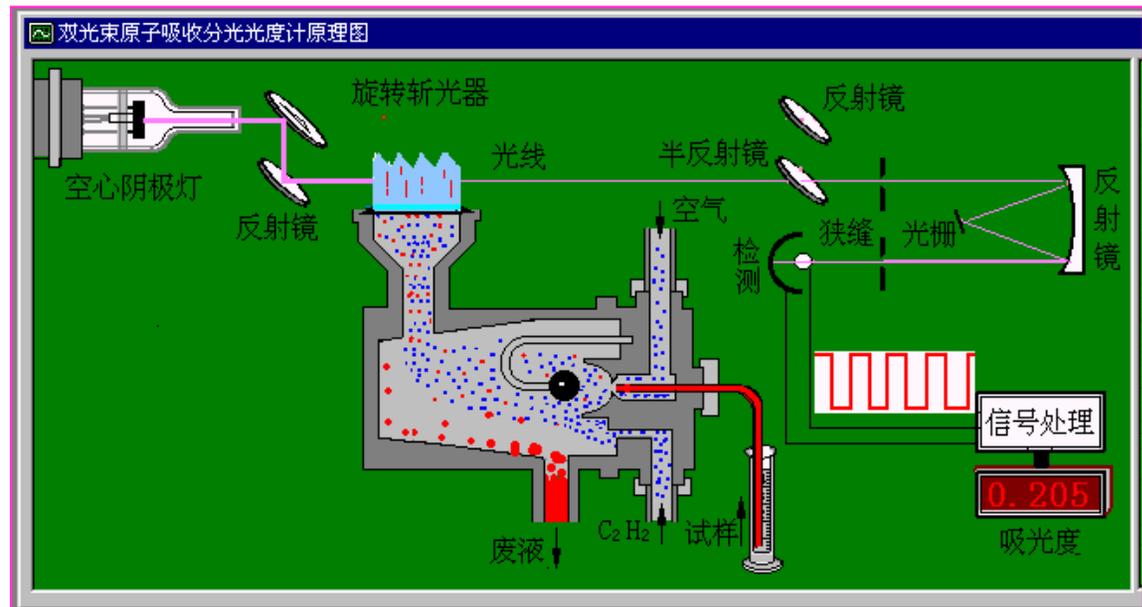
2. 原子吸收中的原子发射现象

在原子化过程中，原子受到辐射跃迁到激发态后，处于不稳定状态，将再跃迁至基态，故既存在原子吸收，也有原子发射。但返回释放出的能量可能有多种形式，产生的辐射也不在一个方向上，但对测量仍将产生一定干扰。

消除干扰的措施：

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；

原子化过程发射的非调频干扰信号不被检测；



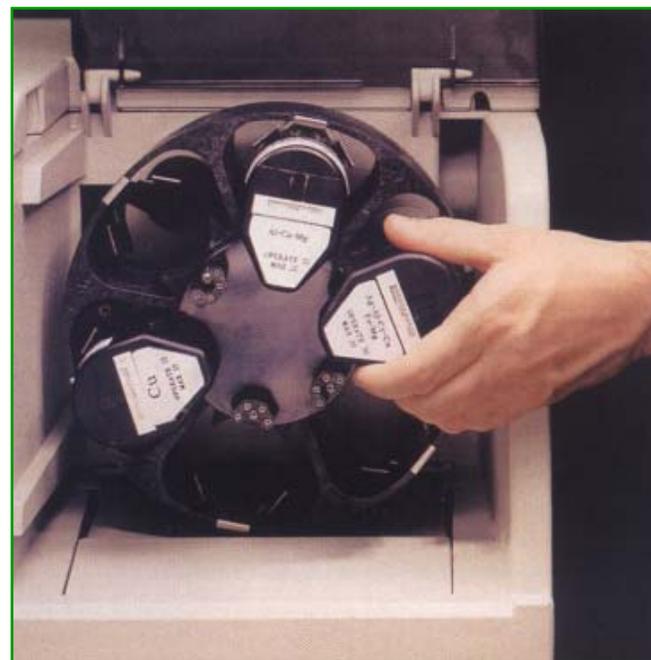


二、光源

1. **作用:** 提供待测元素的特征光谱。获得较高的灵敏度和准确度。

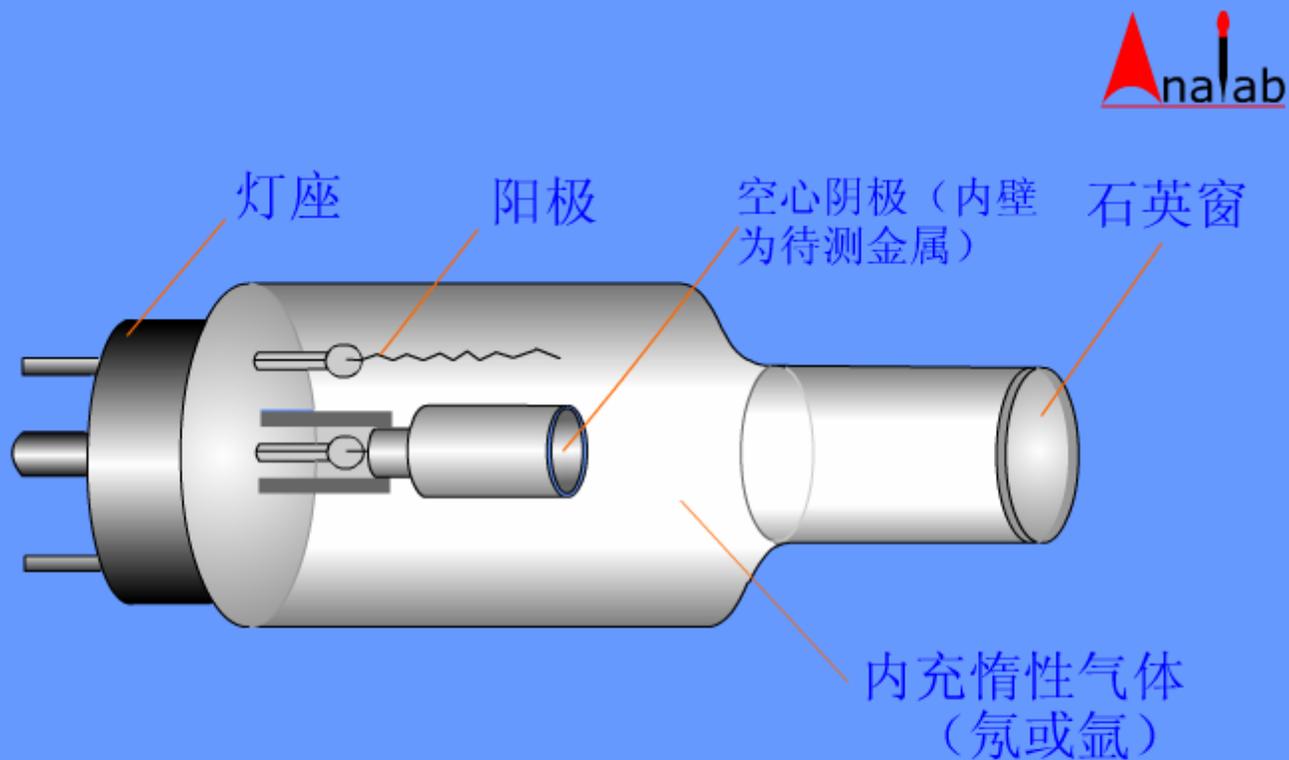
光源应满足如下要求;

- (1) 能发射待测元素的共振线;
- (2) 发射线的宽度要窄, 小于吸收线的宽度, 能发射锐线;
- (3) 辐射光强度大, 稳定性好, 背景小;
- (4) 操作方便, 寿命长





2. 空心阴极灯：结构如图所示



结构



原理

空心阴极灯



3. 空心阴极灯的原理

(1) 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；

(2) 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，于是产生的辉光中便出现了阴极表面金属的特征光谱；

(3) 用不同待测元素作阴极材料，可制成相应空心阴极灯。

(4) 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。

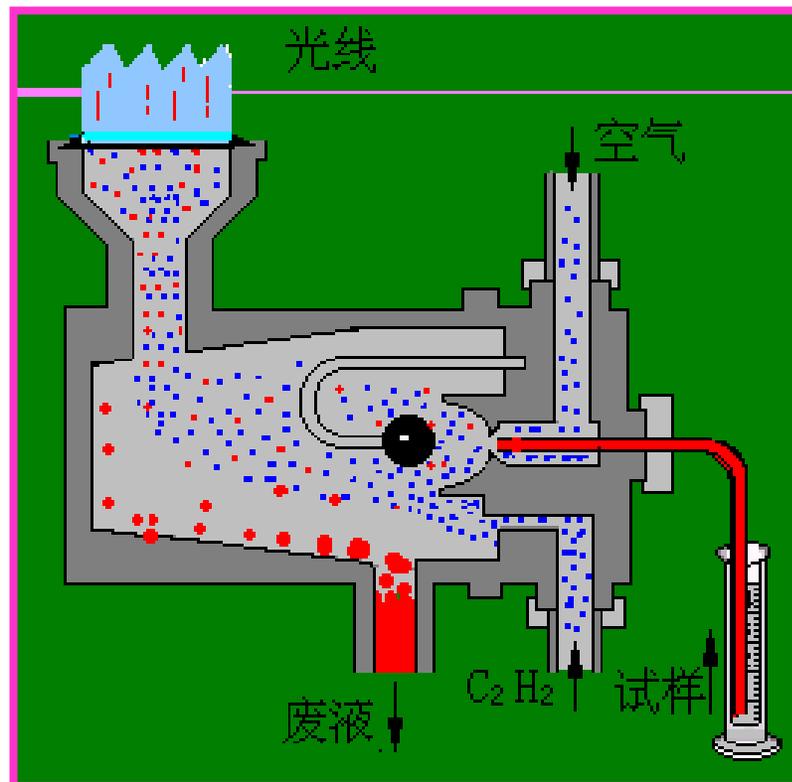
(2) 每测一种元素需更换相应的灯。



三、原子化系统

1. 作用

将试样中离子态待测元素转变成原子蒸气。常用的有火焰法和非火焰法。

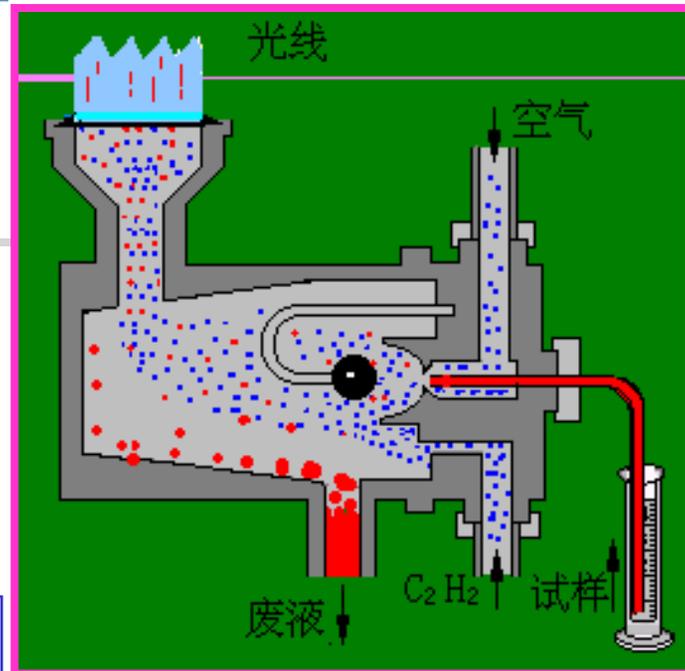
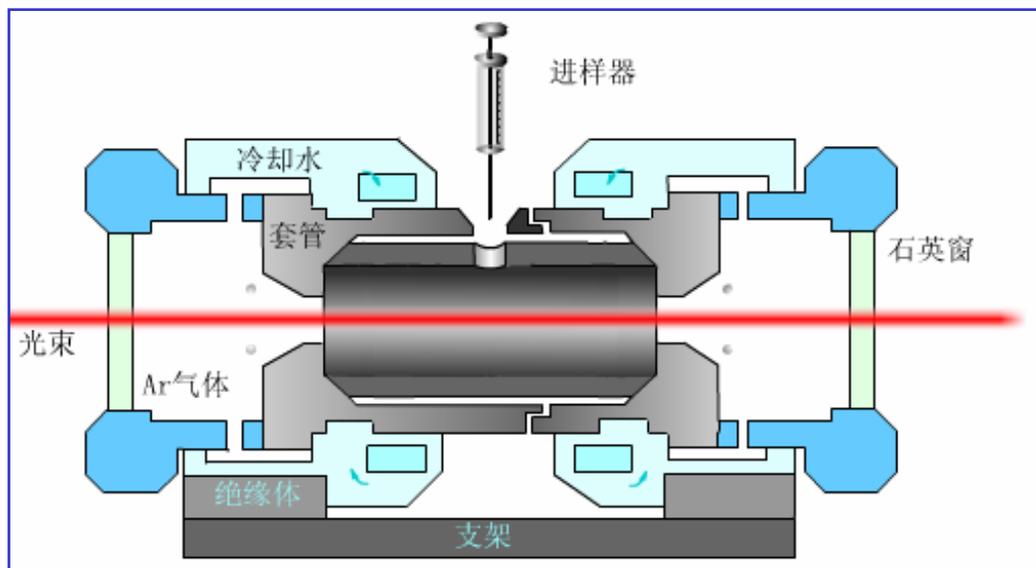




2. 原子化方法

火焰法

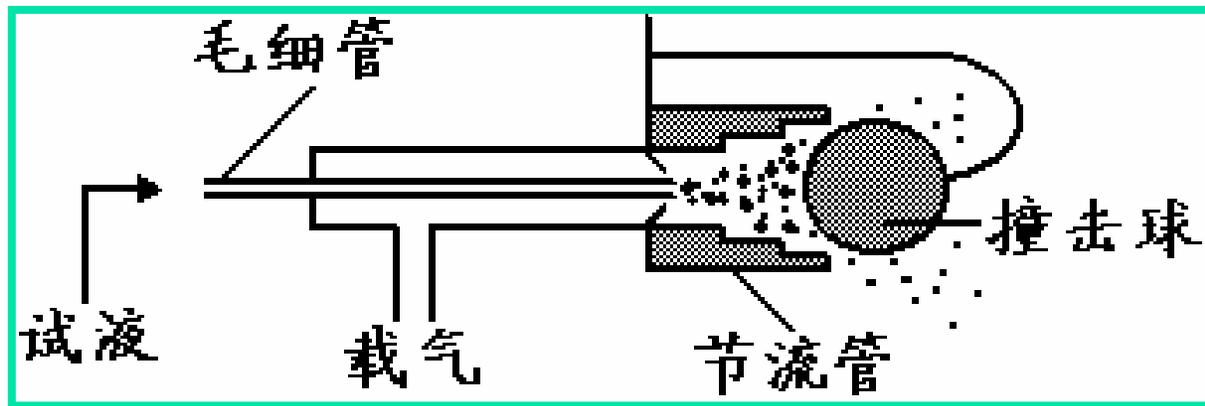
石墨炉法—电热高温石墨管





3. 火焰原子化装置——雾化器和燃烧器

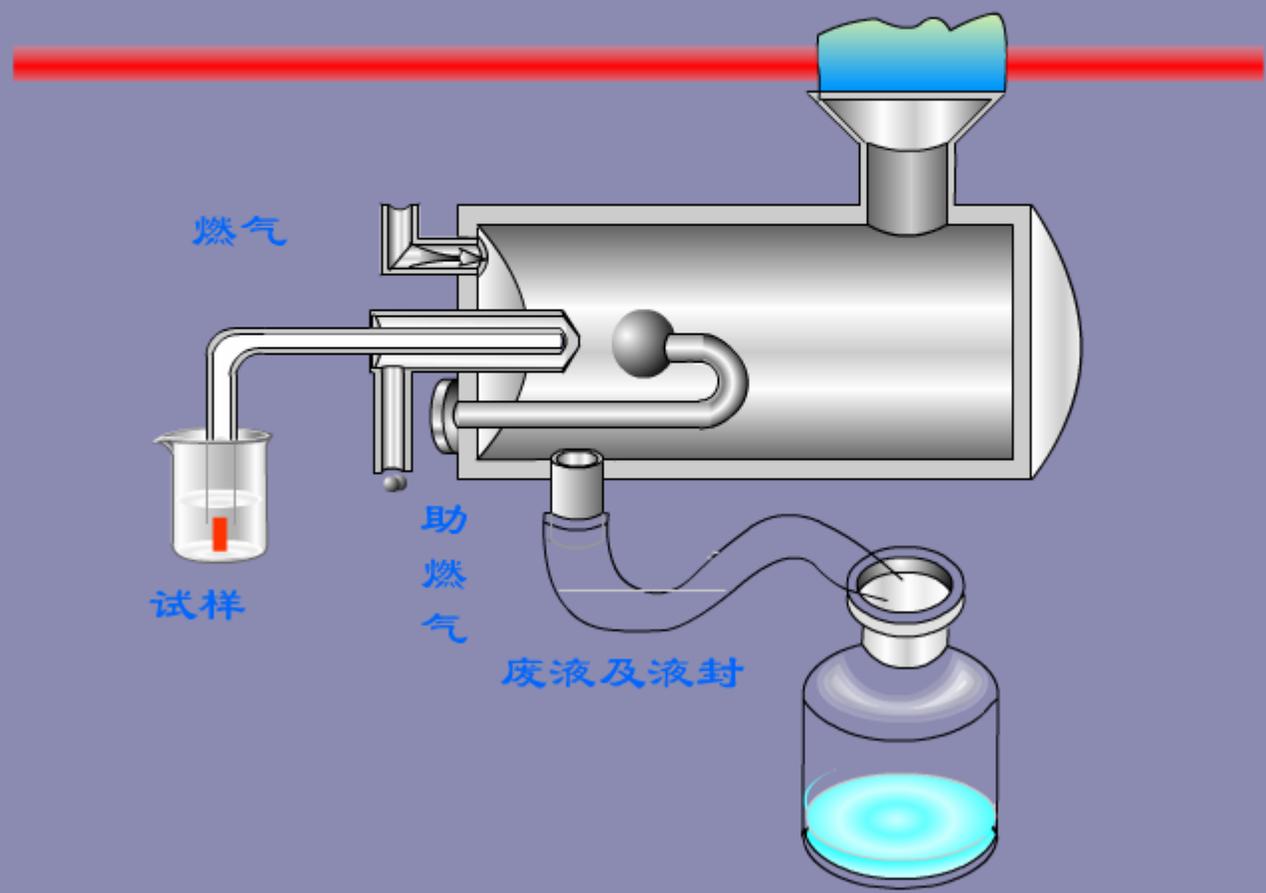
(1) 雾化器：使试液雾化形成气溶胶后进入燃烧器火焰中，气溶胶的直径越小，在火焰中生成的基态原子越多。



主要缺点：雾化效率低。



雾化室结构与原理



原子化器



(2) 火焰

试样雾滴在火焰中，经蒸发，干燥，离解（还原）等过程产生大量基态原子。

火焰温度的选择：

- (a) 保证待测元素充分离解为基态原子的前提下，尽量采用低温火焰；
- (b) 火焰温度越高，产生的热激发态原子越多；
- (c) 火焰温度取决于燃气与助燃气类型，常用空气—乙炔最高温度2600K能测35种元素。



火焰类型：

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，测定较易形成难熔氧化物的元素Mo、Cr稀土等。

贫燃火焰：

火焰温度低，氧化性气氛，适用于碱金属测定。

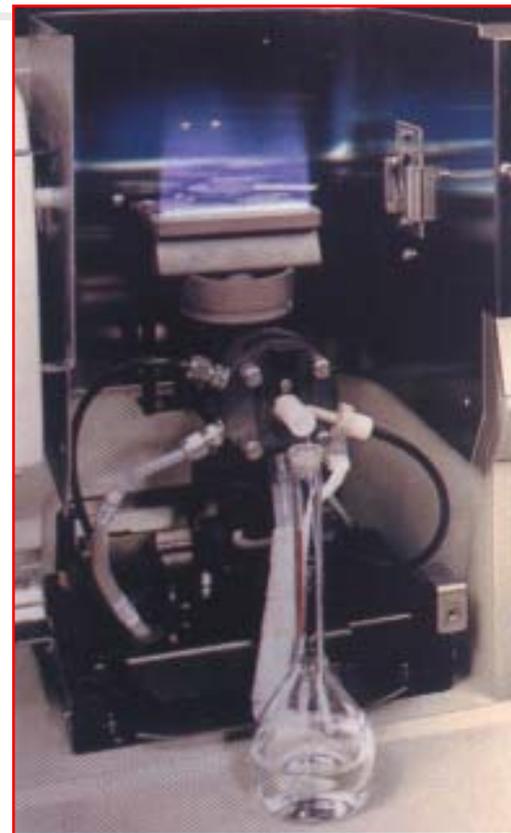
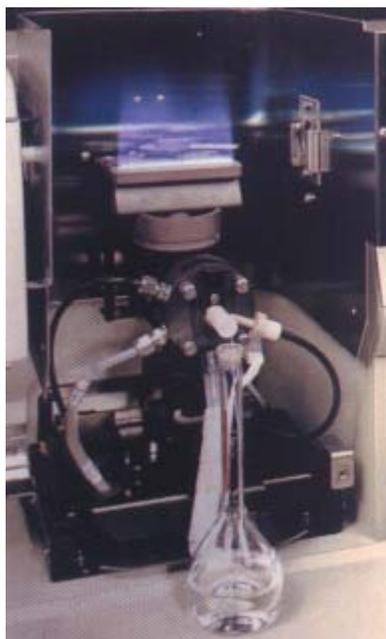




表 火焰的温度

火焰	发火温度 ℃	燃烧速度 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	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
乙炔 - 空气	350	160	2300
乙炔 - 氧	335	1130	3060
乙炔 - 氧化亚氮	400	180	2955
乙炔 - 氧化氮	-	90	3095
氟 - 空气	-	20	2330
氟 - 氧	-	140	4640
氧氮(50%) - 乙炔	-	640	2815





火焰种类及对光的吸收:

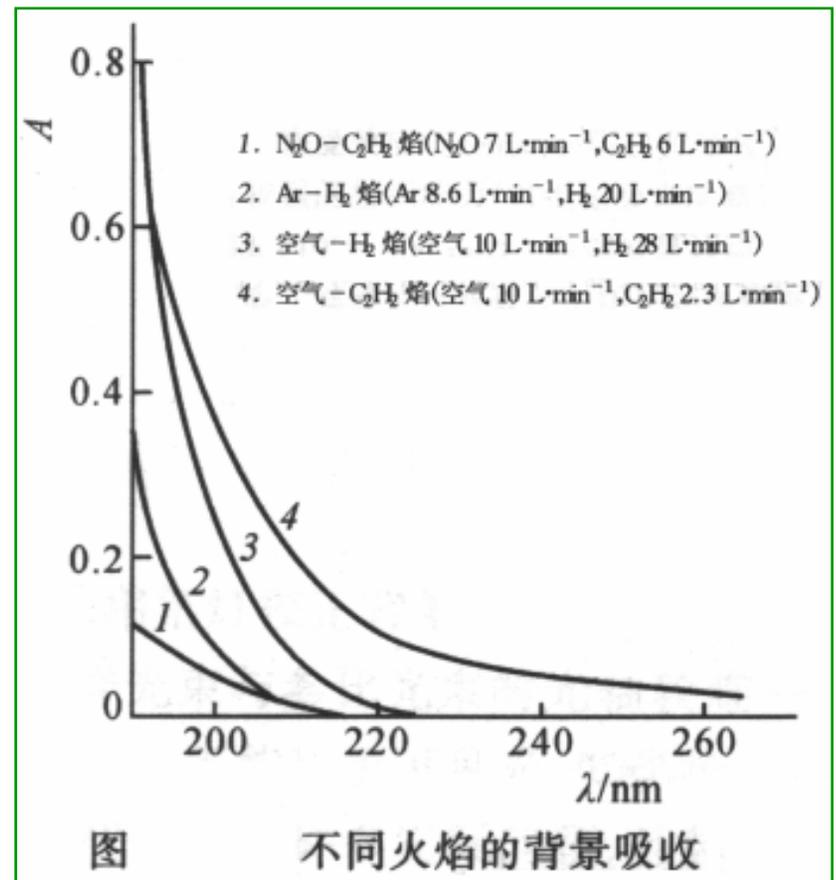
选择火焰时，还应考虑火焰本身对光的吸收。根据待测元素的共振线，选择不同的火焰，可避开干扰：

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，而选氢-空气火焰则较好；

空气-乙炔火焰：最常用；可测定30多种元素；

N₂O-乙炔火焰：火焰温度高，可测定的增加到70多种。



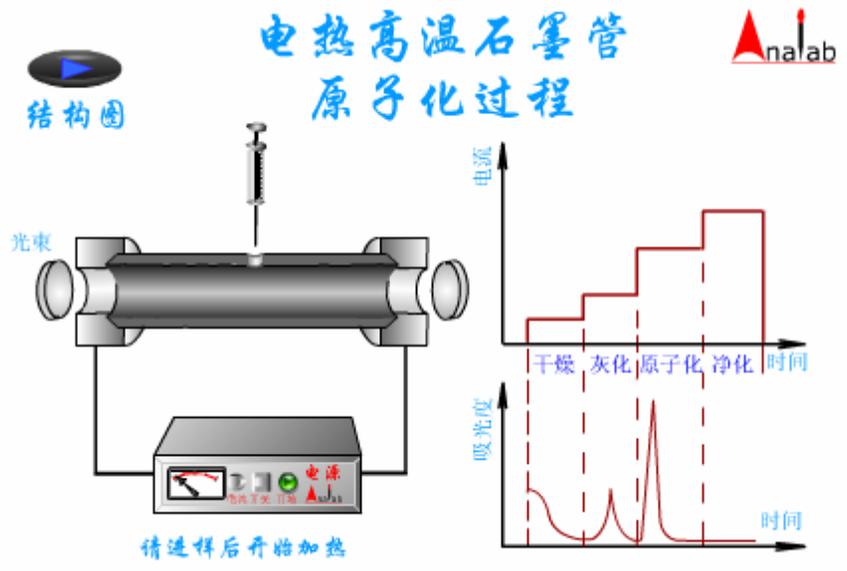


4. 石墨炉原子化装置

(1) 结构

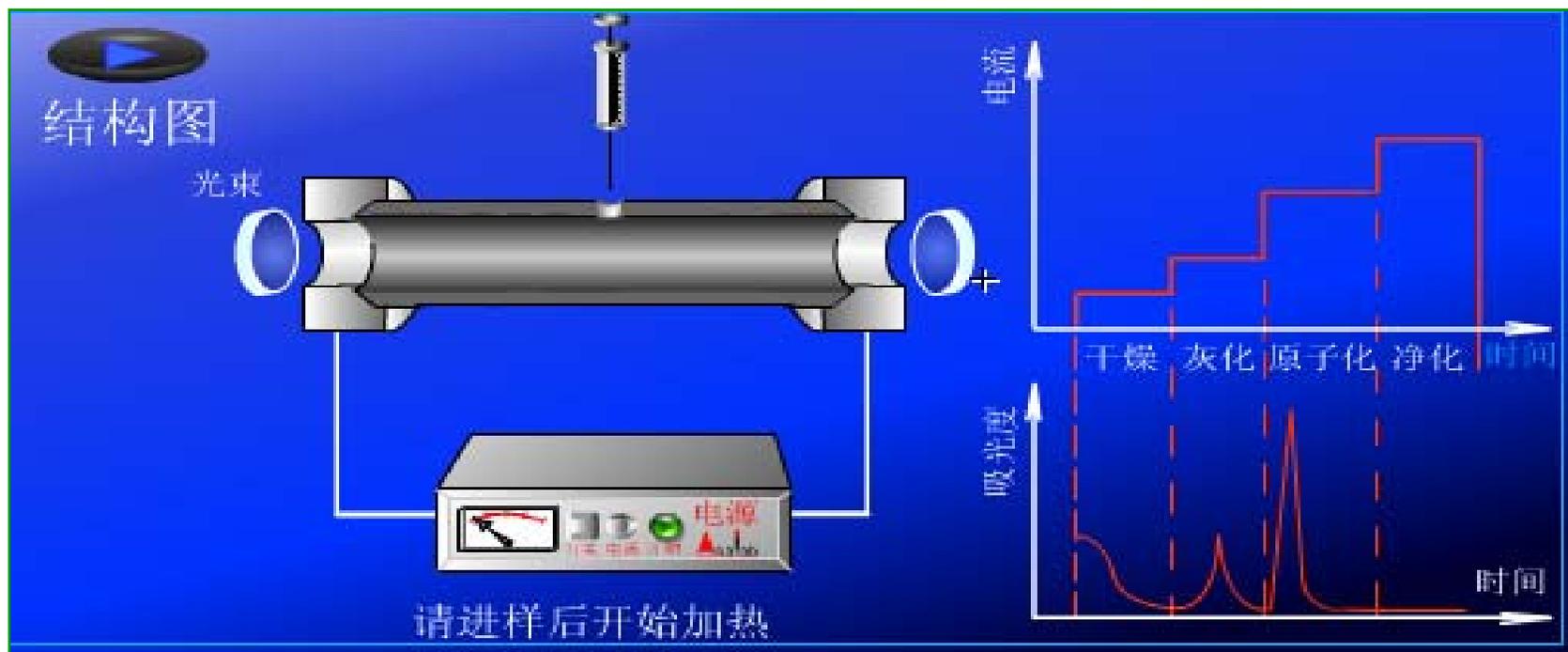
外气路中Ar气体沿石墨管外壁流动，冷却保护石墨管；
内气路中Ar气体由管两端流向管中心，从中心孔流出，用来
保护原子不被氧化，同时排除干燥和灰化过程中产生的蒸汽。

。





(2) 原子化过程



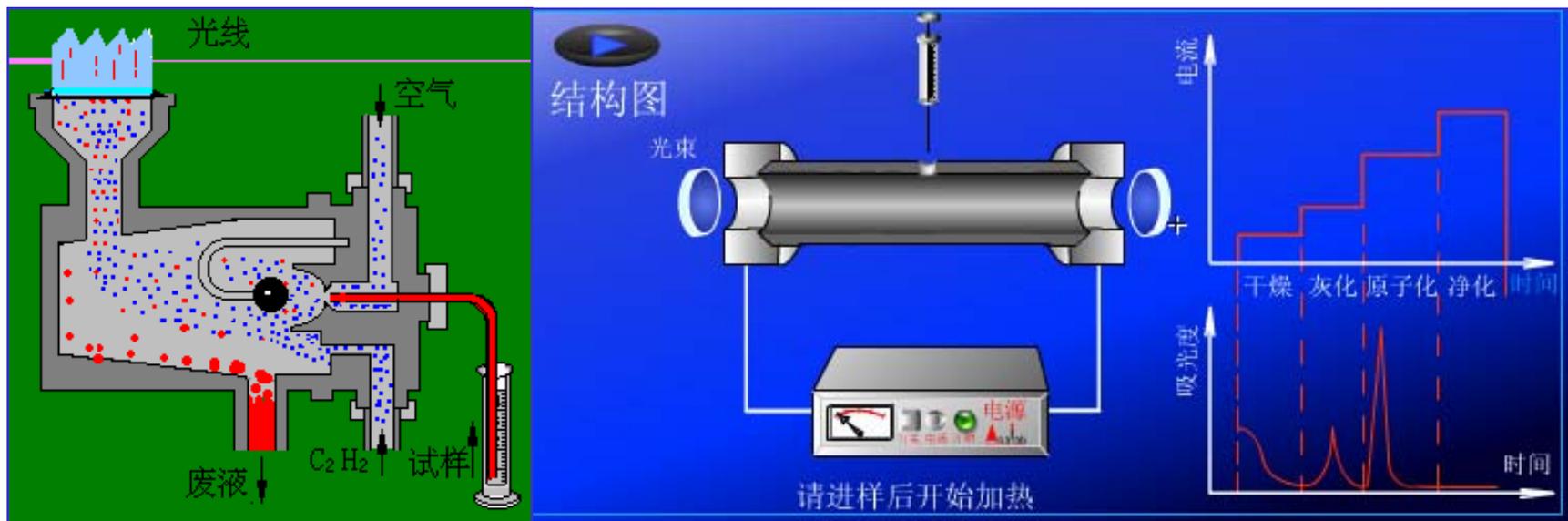
原子化过程分为干燥、灰化（去除基体）、原子化、净化（去除残渣）四个阶段，待测元素在高温下生成基态原子。



(3) 优缺点

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。





5. 其他原子化方法

(1) 低温原子化方法

主要是氢化物原子化方法，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 $\text{AsCl}_3 + 4\text{NaBH}_4 + \text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{AsH}_3 + 4\text{NaCl} + 4\text{HBO}_2 + 13\text{H}_2$

将待测试样在专门的氢化物生成器中产生氢化物，送入原子化器中检测。

特点：原子化温度低；

灵敏度高（对砷、硒可达 10^{-9}g ）；

基体干扰和化学干扰小；



(2) 冷原子化法

低温原子化方法（一般700~900 °C）；

主要应用于：各种试样中Hg元素的测量；

原理： 将试样中的汞离子用 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}g 汞）；



四、单色器

1. 作用 由于使用了锐线光源，因此对单色器的要求不高，多采用平面反射光栅，单色器仅需将待测元素的共振线与邻近线分开。

2. 组件 色散元件（棱镜、光栅），凹凸镜、狭缝等。

3. 单色器性能参数

(1) 线色散率 (D) 两条谱线间的距离与波长差的比值 $\Delta X/\Delta\lambda$ 。实际工作中常用其倒数 $\Delta\lambda/\Delta X$

(2) 分辨率 仪器分开相邻两条谱线的能力。用该两条谱线的平均波长与其波长差的比值 $\lambda/\Delta\lambda$ 表示。

(3) 通带宽度 (W) 指通过单色器出射狭缝的某标准波长处的辐射范围。当倒色散率 (D) 一定时，可通过选择狭缝宽度 (S) 来确定：

$$W=D \times S$$



五、检测系统

主要由检测器、放大器、对数变换器、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。

如：光电池、光电倍增管、光敏晶体管等。

分光后的光照射到光敏阴极K上，轰击出的光电子又射向光敏阴极1，轰击出更多的光电子，依次倍增，在最后放出的光电子比最初多到 10^6 倍以上，最大电流可达 $10\mu\text{A}$ ，电流经负载电阻转变为电压信号送入放大器。

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. **对数变换器**-----光强度与吸光度之间的转换。

4. **显示、记录**----- 新仪器配置：原子吸收计算机工作站



第三节 干扰及其抑制

- 一、光谱干扰及抑制
- 二、物理干扰及抑制
- 三、化学干扰及抑制
- 四、背景干扰及抑制



一、光谱干扰

待测元素的共振线与干扰物质谱线分离不完全及背景吸收所造成的影响，这类干扰主要来自光源、试样中的共存元素和原子化装置，主要有以下几种：

1. 在分析线附近有单色器不能分离的待测元素的邻近线，或两种元素共存并有不能分离的相邻谱线时，产生谱线干扰。

可以通过调小狭缝或选其它分析线的方法来抑制这种干扰。

2. 空心阴极灯内有单色器不能分离的干扰元素的辐射。

换用纯度较高的单元素灯减小干扰。



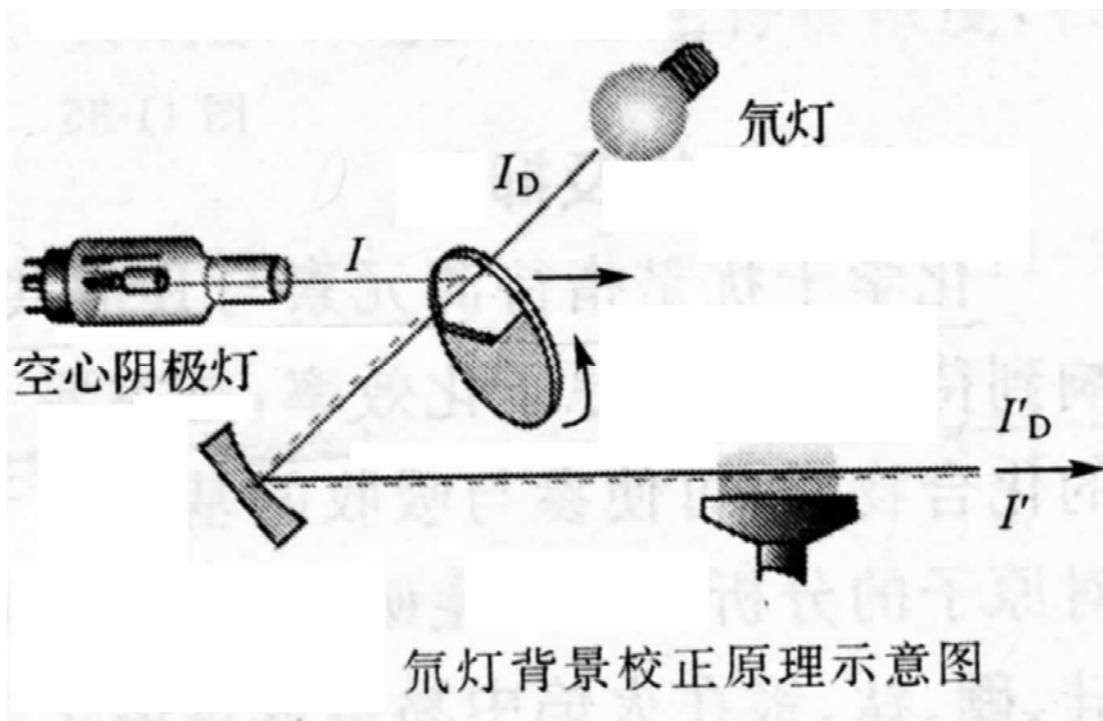
3. 背景干扰：主要是指分子吸收和光的散射所产生的背景吸收。

- 原子化过程中共存的其它分子和自由基会产生一定的干扰吸收；
- 溶液中盐含量较高时，在火焰中形成固体颗粒，对光产生散射；
- 通常，石墨炉原子化法比火焰原子化法产生的干扰严重；

空白溶液校正背景干扰的方法仅适合于化合物产生背景干扰。在原子吸收仪器中，一般采用氘灯背景扣除法和塞曼(Zeeman)效应背景扣除法。



氙灯背景扣除法：连续光源背景扣除法





塞曼(Zeeman)效应背景扣除法：利用磁场作用下谱线分裂的现象（塞曼反应）

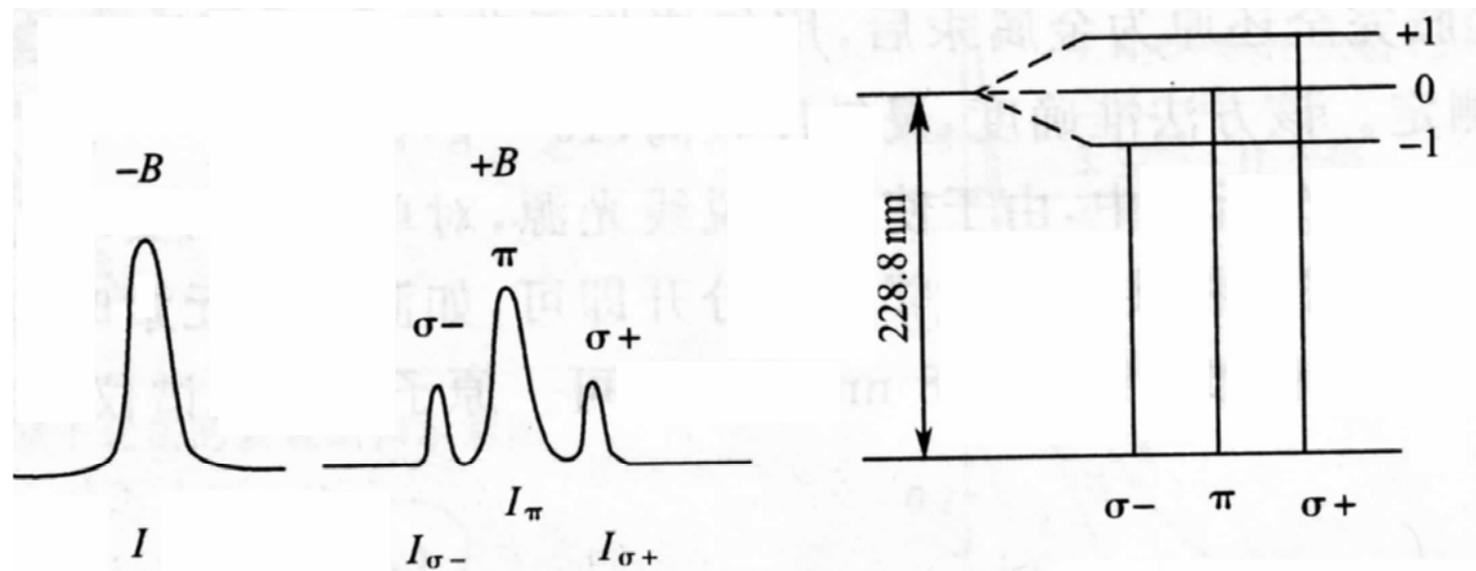
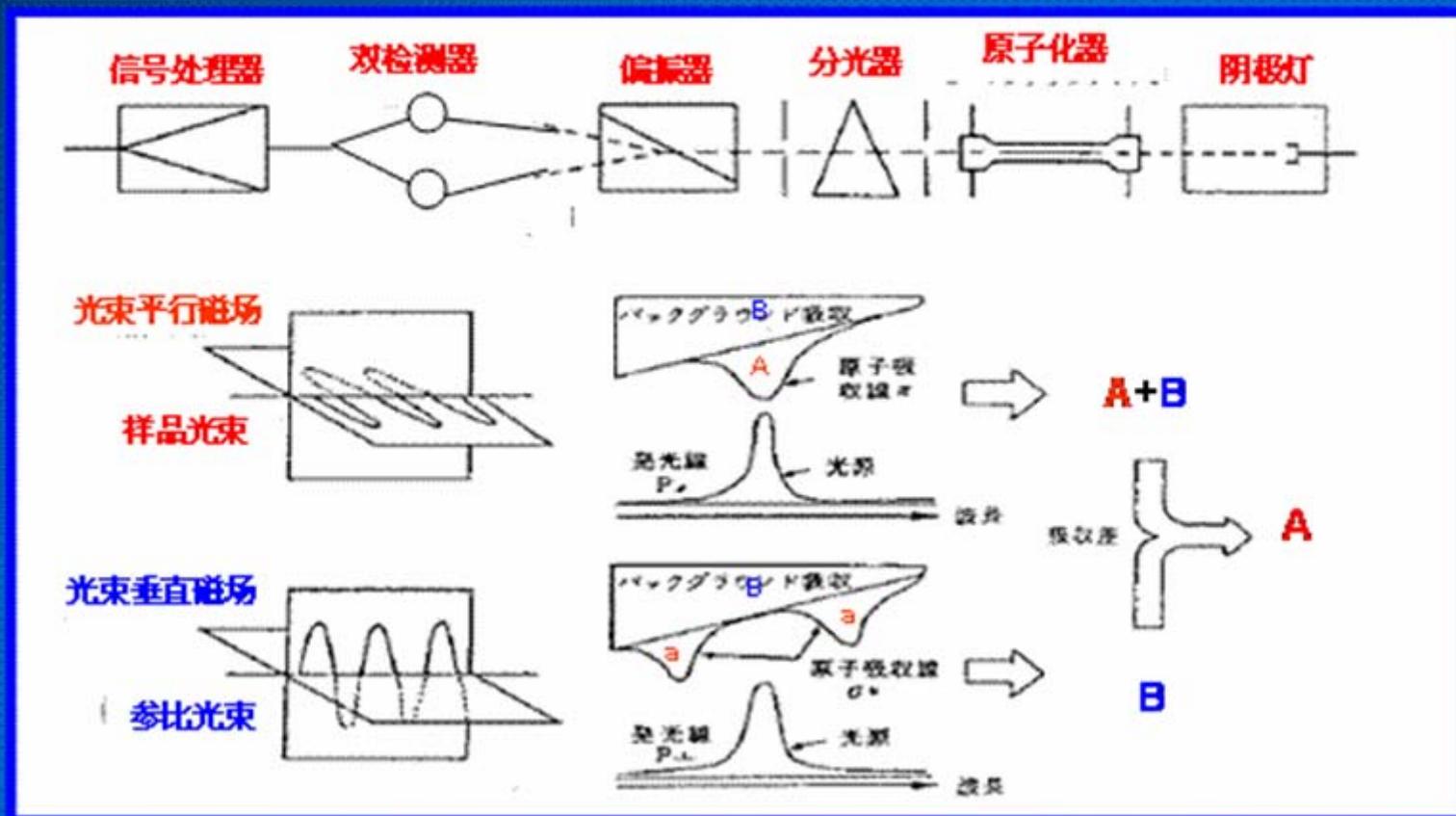


图 11-34 Cd I 228.8 nm 谱线的塞曼效应

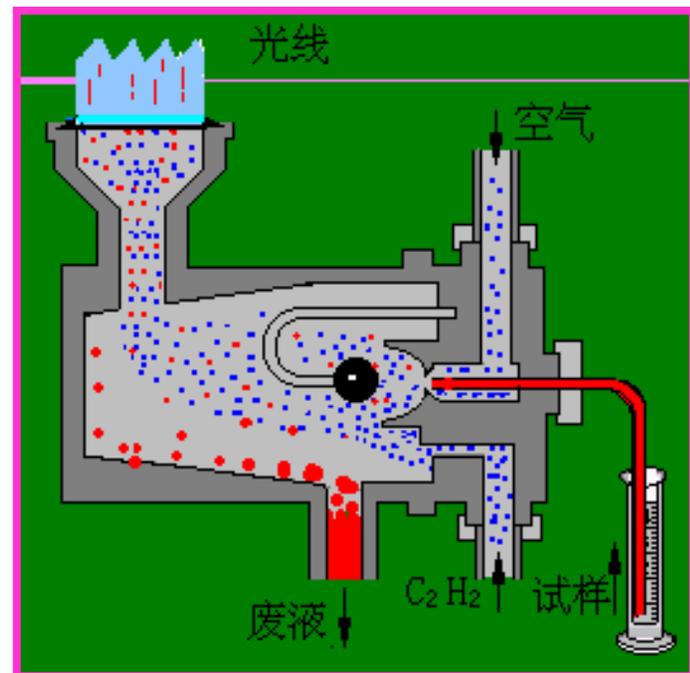
塞曼扣除背景示意图





二、物理干扰及抑制

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物理干扰。





三、化学干扰及抑制

指待测元素与其它组分之间的化学作用所引起的干扰效应,主要影响到待测元素的原子化效率,是主要干扰源。

1. 化学干扰的类型

(1) 待测元素与其共存物质作用生成难挥发的化合物,致使参与吸收的基态原子减少。

例: a、钴、硅、硼、钛、铍在火焰中易生成难熔化合物

b、硫酸盐、硅酸盐与铝生成难挥发物。

(2) 待测离子发生电离反应,生成离子,不产生吸收,总吸收强度减弱,电离电位 $\leq 6\text{eV}$ 的元素易发生电离,火焰温度越高,干扰越严重,(如碱及碱土元素)。



第四节 分析条件的选择与应用

- 一、特征参数
- 二、分析条件选择
- 三、定量分析方法
- 四、应用



一、特征参数

1. 灵敏度

(1) 灵敏度 (S) ——指在一定浓度时，测定值（吸光度）的增量 (ΔA) 与相应的待测元素浓度（或质量）的增量 (Δc 或 Δm) 的比值：

$$S_c = \Delta A / \Delta c \quad \text{或} \quad S_m = \Delta A / \Delta m$$

(2) 特征浓度——指对应于1%净吸收的待测物浓度(c_0)或质量(m_0)，或对应与0.00434吸光度的待测元素的浓度或质量。

$$c_0 = 0.00434 \Delta c / \Delta A \quad [\mu\text{g}/\text{mL}/1\%]$$

(3) 特征质量

$$m_0 = 0.00434 \Delta m / \Delta A \quad [\mu\text{g}/\text{g}/1\%]$$



例如：1 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的镁离子溶液，测得其吸光度为0.54，则镁的特征质量为：

$$m_0 = \frac{0.00434m_x}{A_x} = \frac{0.00434 \times 1}{0.54} = 0.008 \mu\text{g} / (\text{g} / 1\%)$$



2. 检出极限

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

$$cDL=3S_b/S_c \quad \text{单位: } \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$$

(2) 石墨炉法

$$mDL=3S_b/S_m$$

S_b : 标准偏差

S_c (S_m): 待测元素的灵敏度，即工作曲线的斜率。



二、測定條件的選擇

1. 分析線

一般選待測元素的共振線作為分析線，測量高濃度時，也可選次靈敏線

2. 通帶（可調節狹縫寬度改變）

無鄰近干擾線（如測鹼及鹼土金屬）時，選較大的通帶，反之（如測過渡及稀土金屬），宜選較小通帶。

3. 空心陰極燈電流

在保證有穩定和足夠的輻射光通量的情況下，盡量選較低的電流。

4. 火焰

依據不同試樣元素選擇不同火焰類型。

5. 觀測高度

調節觀測高度（燃燒器高度），可使元素通過自由原子濃度最大的火焰區，靈敏度高，觀測穩定性好。



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



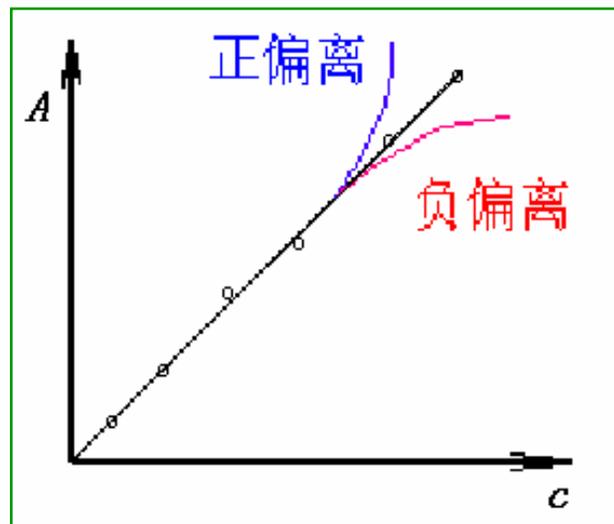
三、定量分析方法

1. 标准曲线法

配制一系列不同浓度的标准试样，由低到高依次分析，将获得的吸光度 A 数据对应于浓度作标准曲线，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；

或由标准试样数据获得线性方程，将测定试样的吸光度 A 数据带入计算。

注意在高浓度时，标准曲线易发生弯曲，压力变宽影响所致；





2. 标准加入法

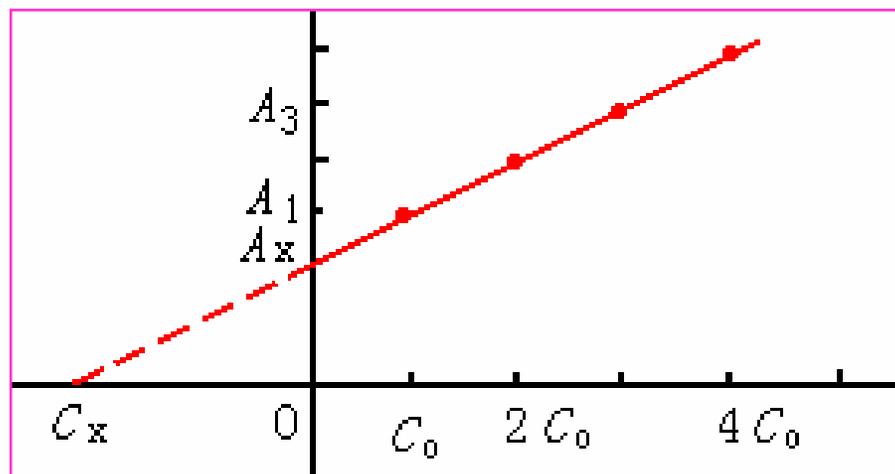
取若干份体积相同的试液 (C_x)，依次按比例加入不同量的待测物的标准溶液 (C_0)，定容后浓度依次为：

$C_x, C_x + C_0, C_x + 2C_0, C_x + 3C_0, C_x + 4C_0 \dots\dots$

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

以A对浓度c做图得一直线，图中 C_x 点即待测溶液浓度。

该法可消除基体干扰；不能消除背景干扰；





四、应用

应用广泛的微量金属元素的首选测定方法(非金属元素可采用间接法测量)。

(1) 头发中微量元素的测定—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。

原子吸收仪





Li 670.8 1,2	Be 234.9 1+,3											B 249.7 3					
Na 589.0 589.6 1,2	Mg 285.2 1+											Al 309.3 1+,3	Si 251.6 1+,3				
K 766.5 1+,2	Ca 422.7 1	Sc 391.2 3	Ti 364.3 3	V 318.4 3	Cr 357.9 1+	Mn 279.5 1,2	Fe 248.3 1	Co 240.7 1	Ni 232.0 1,2	Cu 324.8 1,2	Zn 213.9 2	Ga 287.4 1	Ge 265.2 3	As 193.7 1	Se 196.0 1		
Rb 780.0 1,2	Sr 460.7 1+	Y 407.7 3	Zr 360.1 3	Nb 405.9 3	Mo 313.3 1+		Ru 349.9 1	Rh 343.5 1,2	Pd 244.8 247.6 1,2	Ag 328.1 2	Cd 228.8 2	In 303.9 1,2	Sn 286.3 2 4,6 1	Sb 217.6 1,2	Te 214.3 1		
Cs 852.1 1	Ba 553.6 1+,3	La 392.8 3	Hf 307.2 3	Ta 271.5 3	W 400.8 3	Re 316.0 3		Ir 264.0 1	Pt 265.9 1,2	Au 242.8 1+,2	Hg 185.0 253.7 0,1,2	Tl 377.6 276.8 1,2	Pb 217.0 283.3 1,2	Bi 223.1 1,2			
			Pr 495.1 3	Nd 463.4 3													
				U 351.4 3													

图 周期表中能用原子吸收光谱法分析的元素^①

元素符号下面的数字为分析线的波长(nm),最低一排数字表示火焰的类别;0:冷原子化法
1:空气-乙炔火焰 1+:富燃空气-乙炔火焰 2:空气-丙烷,或空气-天然气 3:氧化亚氮-乙炔
火焰 大部分元素均可用石墨炉原子化法进行分析。



第五节 原子荧光光谱分析法

- 一、概述
- 二、基本原理
- 三、原子荧光光度计



一、概述

原子在辐射激发下发射的荧光强度来定量分析的方法；

1964年以后发展起来的分析方法；属发射光谱但所用仪器与原子吸收仪器相近；

1. 特点

(1) 检出限低、灵敏度高

Cd: 10^{-12} g · cm⁻³; Zn: 10^{-11} g · cm⁻³; 20种元素优于AAS

(2) 谱线简单、干扰小

(3) 线性范围宽 (可达3~5个数量级)

(4) 易实现多元素同时测定 (产生的荧光向各个方向发射)

2. 缺点 存在荧光淬灭效应、散射光干扰等问题；



二、基本原理

1. 原子荧光光谱的产生过程

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)；



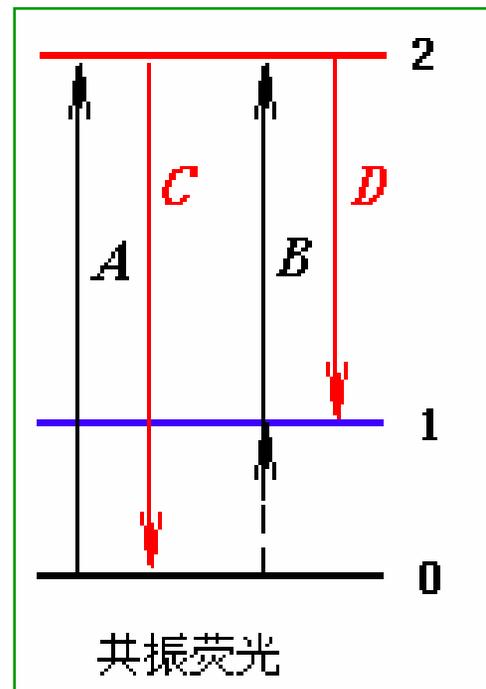
2. 原子荧光的产生类型

三种类型：共振荧光、非共振荧光与敏化荧光

(1) 共振荧光

共振荧光：气态原子吸收共振线被激发后，激发态原子再发射出与共振线波长相同的荧光；见图A、C；

热共振荧光：若原子受热激发处于亚稳态，再吸收辐射进一步激发，然后再发射出相同波长的共振荧光；见图B、D；





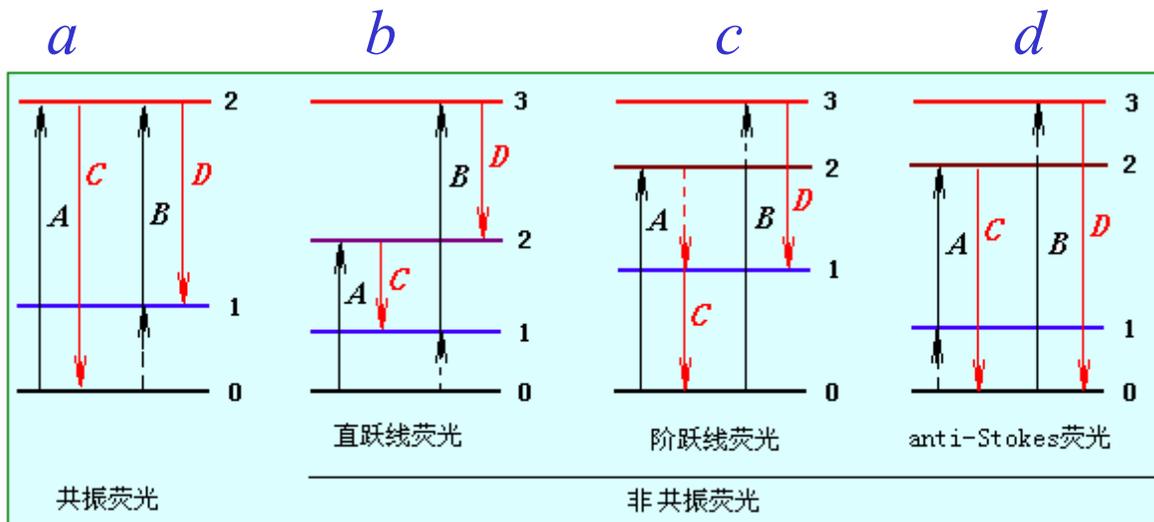
(2) 非共振荧光

当荧光与激发光的波长不相同，产生非共振荧光；

分为：直跃线荧光、阶跃线荧光、anti-Stokes 荧光三种；

直跃线荧光 (Stokes 荧光)：跃回到高于基态的亚稳态时所发射的荧光；

荧光波长大于激发线波长 (荧光能量间隔小于激发线能量间隔)；



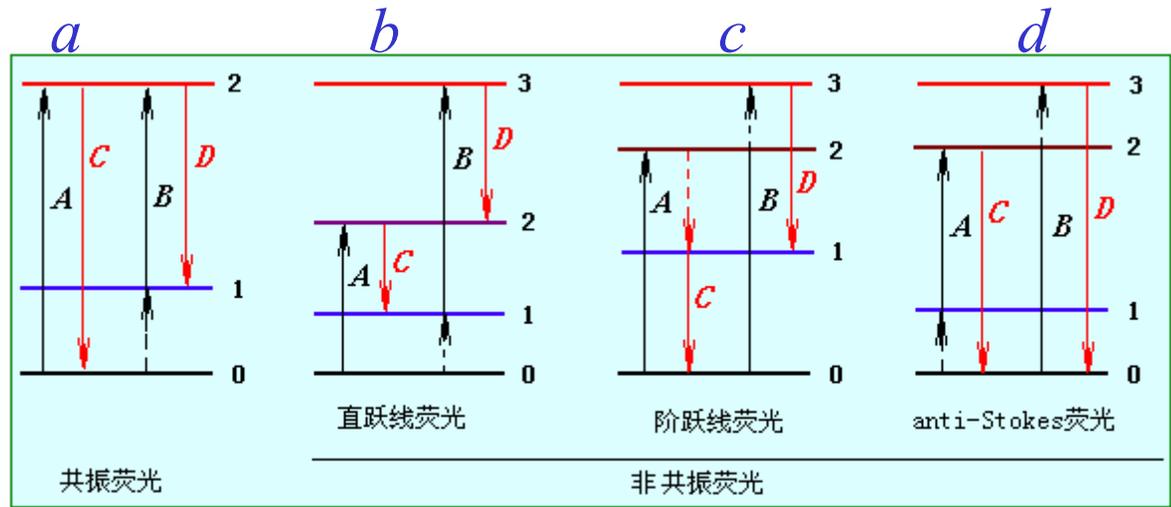
原子荧光产生的过程



直跃线荧光 (Stokes 荧光)

Pb原子: 吸收线283.13 nm; 荧光线407.78nm;
 同时存在两种形式:

铊原子: 吸收线337.6 nm; 共振荧光337.6nm;
 直跃线荧光535.0nm;



原子荧光产生的过程

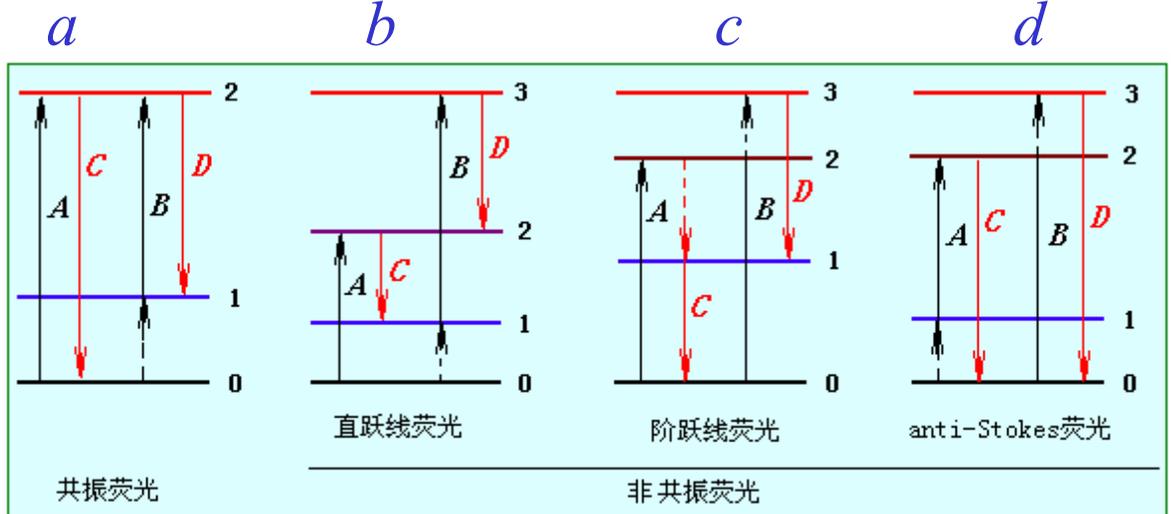


阶跃线荧光:

光照激发，非辐射方式释放部分能量后，再发射荧光返回基态；荧光波长大于激发线波长（荧光能量间隔小于激发线能量间隔）；非辐射方式释放能量：碰撞，放热；

光照激发，再热激发，返至高于基态的能级，发射荧光，图(c)B、D；

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



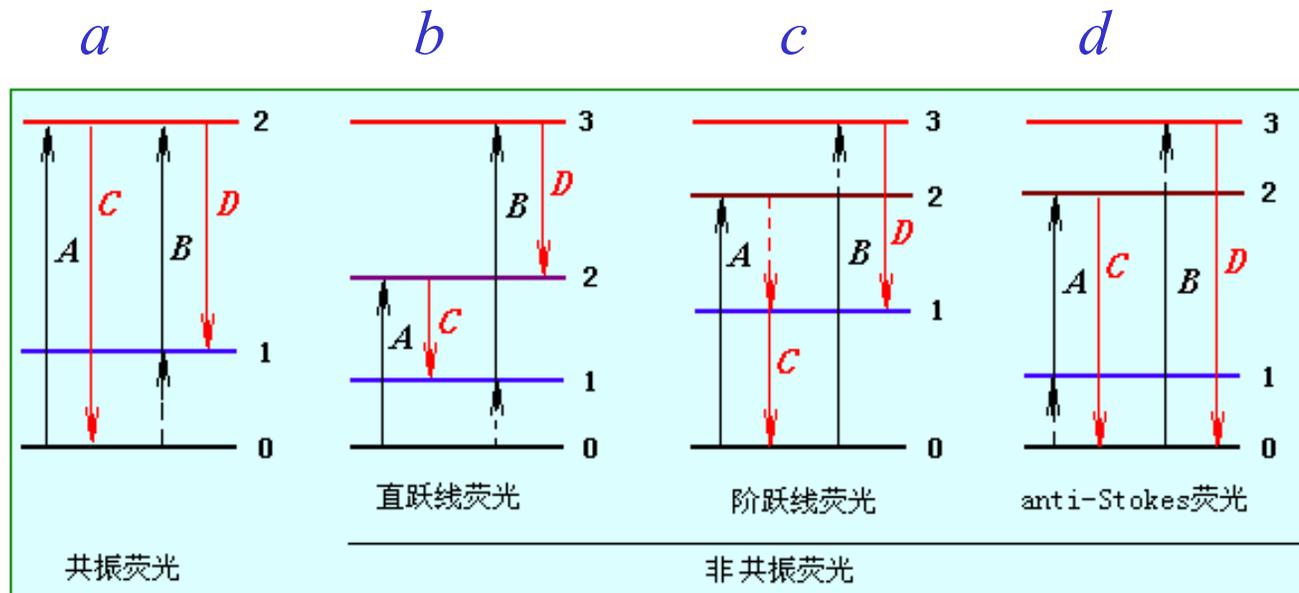
原子荧光产生的过程



anti-Stokes 荧光:

荧光波长小于激发线波长; 先热激发再光照激发(或反之), 再发射荧光直接返回基态; 图(d);

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



原子荧光产生的过程



(3) 敏化荧光

受光激发的原子与另一种原子碰撞时，把激发能传递另一个原子使其激发，后者发射荧光；

火焰原子化中观察不到敏化荧光；

非火焰原子化中可观察到。

所有类型中，共振荧光强度最大，最为有用。



3. 荧光猝灭与荧光量子效率

荧光猝灭：受激发原子与其他原子碰撞，能量以热或其他非荧光发射方式给出，产生非荧光去激发过程，使荧光减弱或完全不发生的现象。

荧光猝灭程度与原子化气氛有关，氩气气氛中荧光猝灭程度最小。如何恒量荧光猝灭程度？

荧光量子效率： $\Phi = \Phi_f / \Phi_a$

Φ_f 发射荧光的光量子数； Φ_a 吸收的光量子数之比；

荧光量子效率 ≈ 1



4. 待测原子浓度与荧光的强度

当光源强度稳定、辐射光平行、自吸可忽略，发射荧光的强度 I_f 正比于基态原子对特定频率吸收光的吸收强度 I_a ；

$$I_f = \Phi I_a$$

在理想情况下：

$$I_f = \Phi \cdot I_0 \cdot A \cdot K_0 \cdot l \cdot N = K \cdot c$$

I_0 原子化火焰单位面积接受到的光源强度； A 为受光照射在检测器中观察到的有效面积； K_0 为峰值吸收系数； l 为吸收光程； N 为单位体积内的基态原子数；



三、原子荧光光度计

1. 仪器类型

单通道：每次分析一个元素；

多通道：每次可分析多个元素；

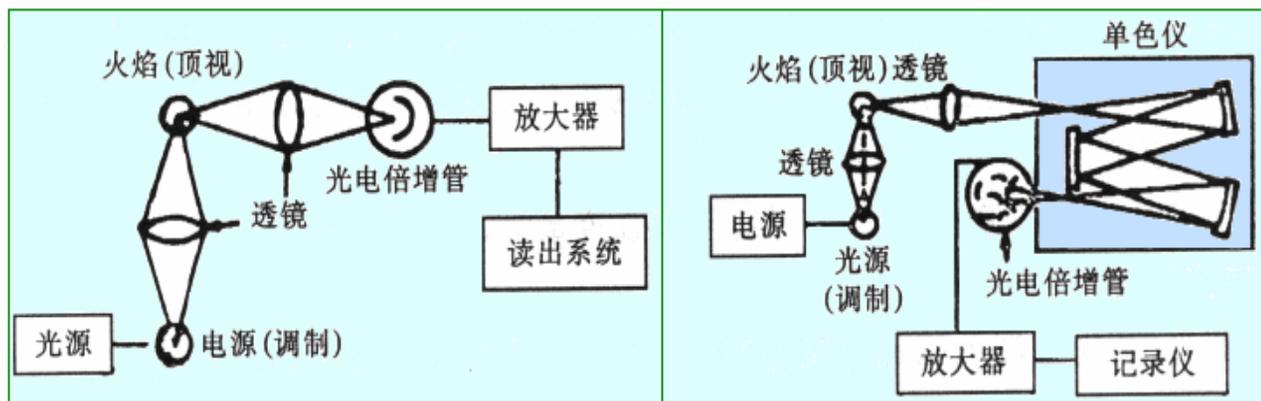
色散型：带分光系统；

非色散型：采用滤光器分离分析线和邻近线；

特点：

光源与检测器成

一定角度；



(a) 非色散型

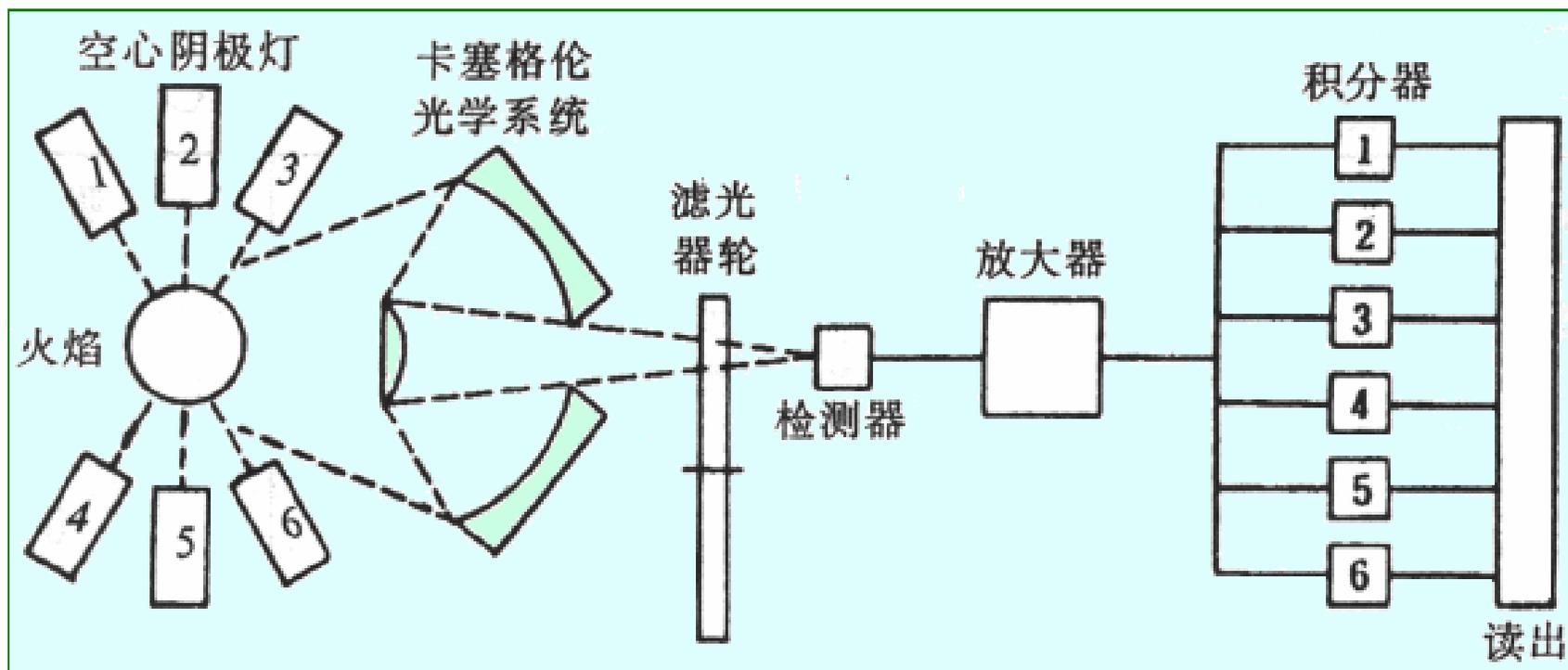
(b) 色散型

原子荧光光度计示意图



多道原子荧光仪

多个空心阴极灯同时照射，可同时分析多个元素



原子荧光法同时分析多种元素的仪器示意图



2. 主要部件

光源：高强度空心阴极灯、无极放电灯、可调频激光器；

可调频激光器：高光强、窄谱线；

原子化装置：与原子吸收法相同；

色散系统：光栅、滤光器；

检测系统：