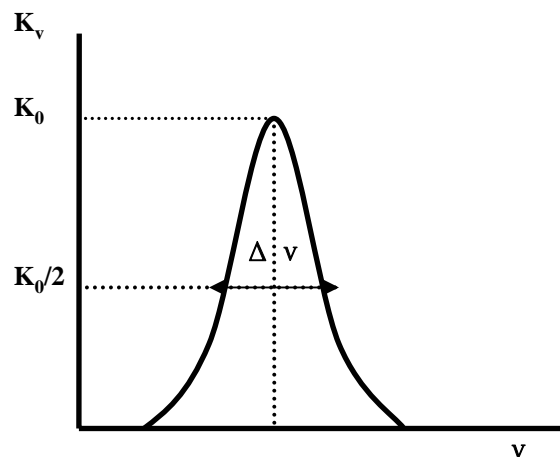


第三章 原子吸收光谱法

3.1 基本原理

3.1.1 谱线轮廓及变宽



谱线轮廓示意图



影响谱线变宽的因素

- 1. 自然变宽
- 2. 热变宽（多普勒变宽）
- 3. 碰撞变宽

Holzmark变宽

Lorentz变宽

- 4. 自吸变宽



3.1.2 原子吸收的测量

1. 朗伯—比尔定律

- $I = I_0 e^{-K\nu L}$

- 定义: $A = \lg(I_0 / I) = 0.434 k\nu L$

2. 积分吸收

$$\int K_\nu d\nu = kN_0$$

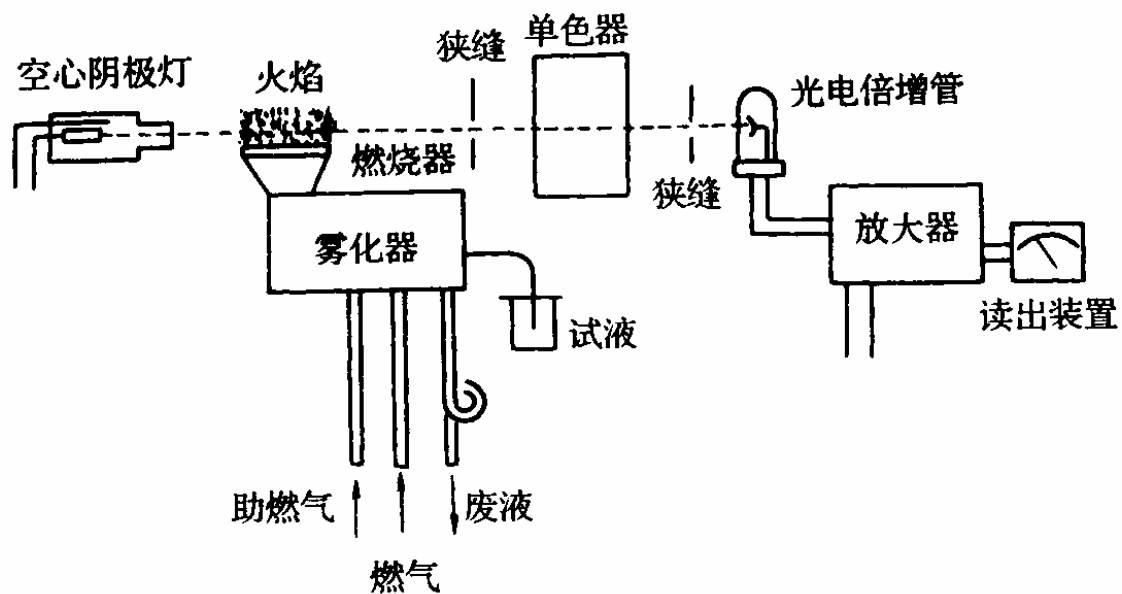
仪器分辨率难以达到



3. 峰值吸收

- 直接测量吸收线中心频率或中心波长所对应的峰值原子吸收系数 K_0 来确定蒸气中的原子浓度
- $A = K N_0 L = k C L$
- 发射线必须比吸收线要窄得多，同时发射线的中心频率或中心波长要与吸收线的中心频率或中心波长相一致
- 锐线光源：发射线半宽度很窄的光源

3.2 原子吸收分光光度计



原子吸收分光光度计原理图



3.2.1 原子化器

- 原子化器的作用：

提供合适的能量将试样中的被测元素转变为处于基态的原子。

- 类型：

火焰原子化、电热原子化



1. 火焰原子化

(1) 火焰的类型:

(2) 火焰的构造及其温度分布:

干燥区、蒸发区、原子化区和电离化合区

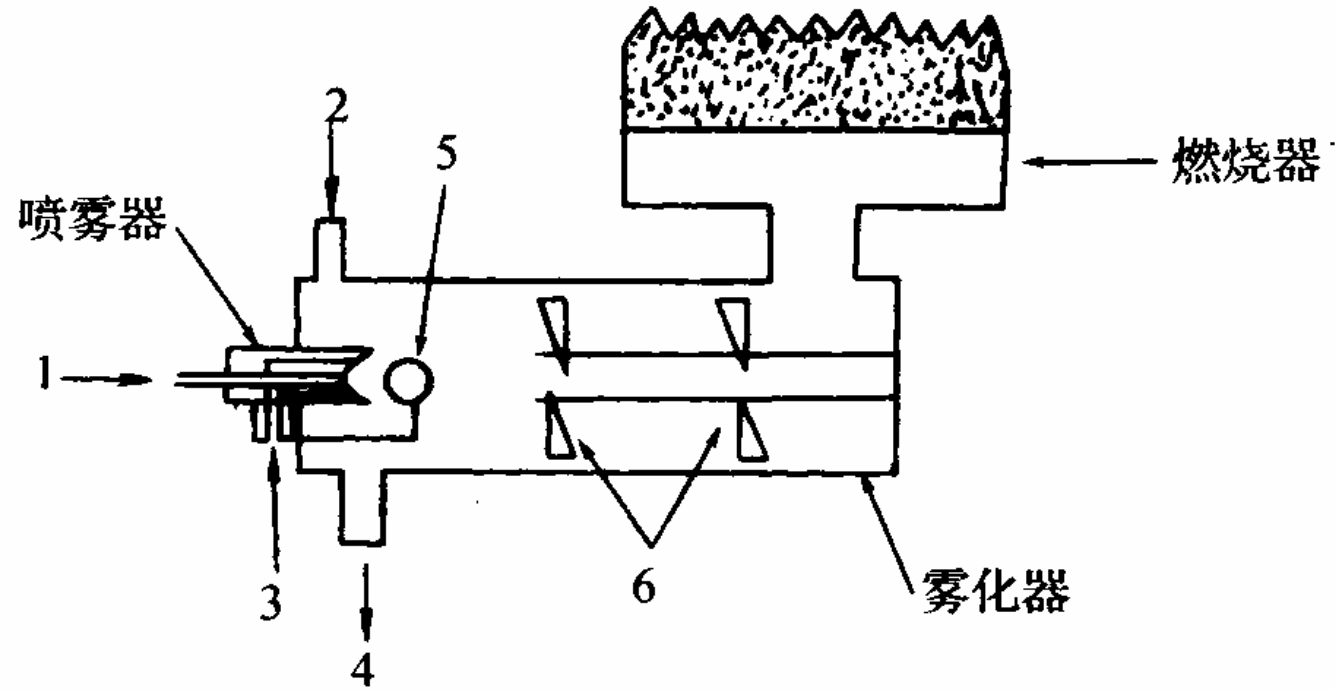
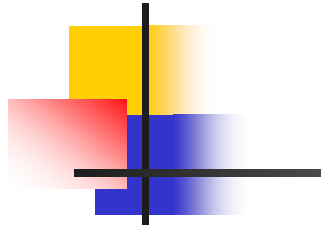
(3) 自由原子在空间中的分布:

(4) 火焰原子化器: (预混合型、全消耗型)

雾化器、雾室、燃烧器和火焰

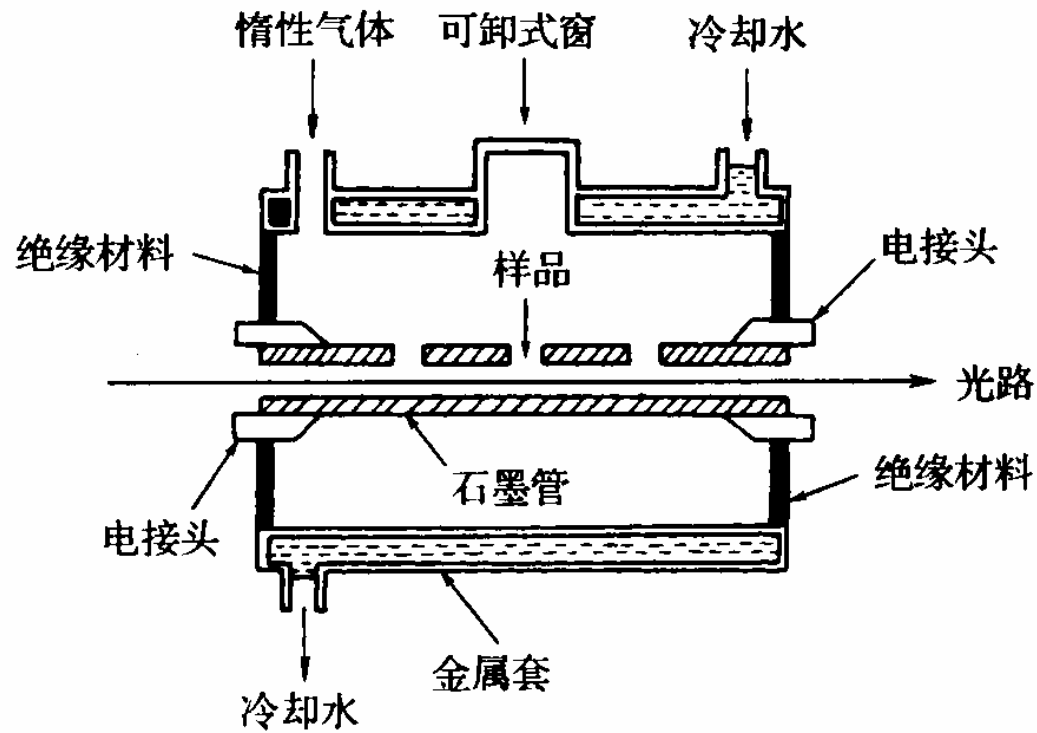
(5) 燃气和助燃气的比例:

贫燃火焰、富燃火焰、中性火焰

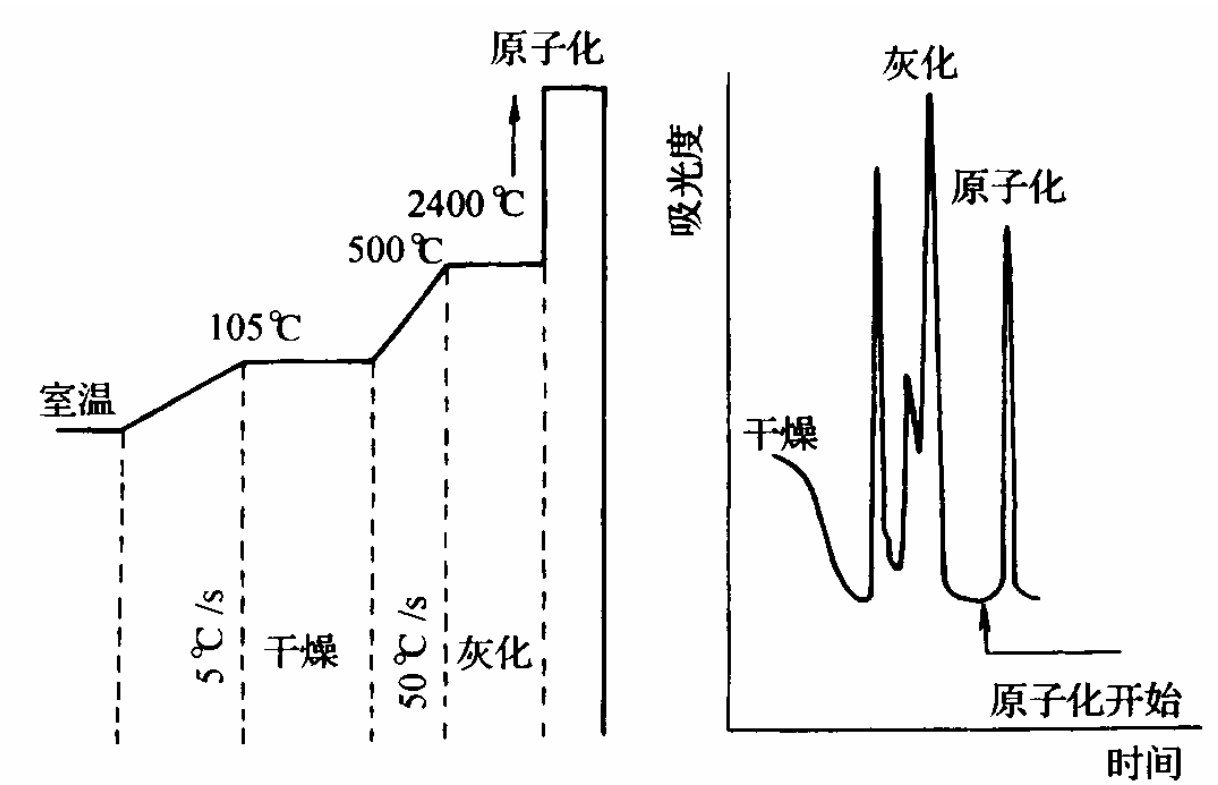
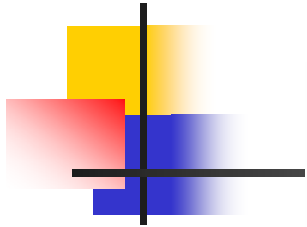


火焰原子化器示意图

2. 电热原子化



石墨炉原子化器示意图



石墨炉升温示意图



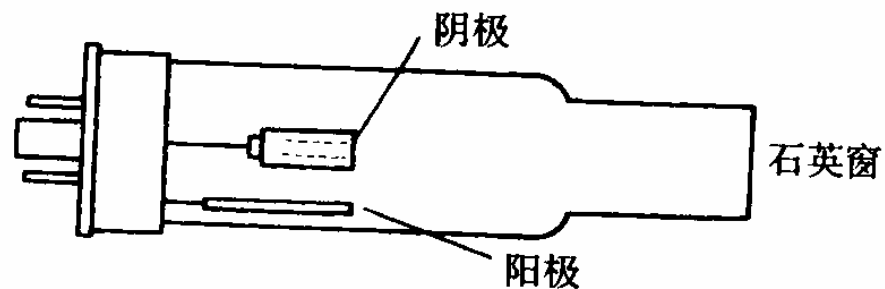
石墨炉原子化器

- 石墨炉的升温过程：
干燥、灰化、原子化和净化
- 主要优点：（1）原子化效率高 （2）试样用量少 （3）能直接测定其共振吸收线位于真空紫外光谱区域的一些元素 （4）比火焰法安全可靠
- 主要缺点：准确度和精密度均较差、干扰情况较严重、操作过程复杂

3.2.2 光源

- **光源的作用：**发射被测元素的特征谱线以供气态基态原子吸收。

1. 空心阴极灯





2. 光源的调制

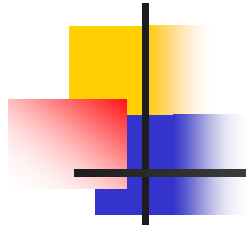
- 光源调制的目的：

将光源发射的共振线与火焰发射的干扰辐射区别开来。

- 光源调制的方法：

交流供电

直流供电 + 切光器



3.2.3 分光系统

3.2.4 检测系统



3.2.5 原子吸收分光光度计的类型

1. 单光束型

- 不能消除因光源波动造成的影响，基线漂移。

2. 双光束型

- 可以消除光源波动造成的影响，但不能抵消因火焰波动带来的影响。



3.3 干扰及其抑制

3.3.1 物理干扰

- 由于试样和标样的物理性质不同而引起的干扰。
- 可采用配制与试样溶液有相似物理性质的标准溶液，也可采用标准加入法，可以方便地消除这种干扰。另外，当溶液浓度太高时，可用稀释法。



3.3.2 光谱干扰

- 1. 谱线干扰

消除方法：另选分析线；减小狭缝宽度；降低灯电流等等。

- 2. 背景吸收

- (1) 分子吸收

- (2) 光的散射

- (3) 火焰气体的吸收



背景吸收的校正

(1) 双线校正法（邻近线法）

邻近线背景校正法是采用一条与分析线相近的非吸收线，被测元素基态原子对它无吸收，而背景吸收的范围较宽，所以对它仍然有吸收。当分析时，背景和被测元素对分析线都产生吸收，分析线的吸光度值和邻近线的吸光度值两者之差即为被测元素的净吸光度值。



(2) 连续光源氘灯校正法

这种方法是用一个连续光谱（氘灯）与锐线光源的谱线交替通过原子化器并进入检测器。当氘灯发出的连续光谱通过时，可以认为用氘灯的连续光谱所测得的吸光度是背景吸收值，而锐线光源通过原子化器时产生的吸收为背景吸收和被测元素吸收之和，两者的差值为净的吸光度值。



(3) 塞曼效应背景校正法

这种校正方法将一磁场加在光源或原子化器上进行调制，使共振发射线或吸收线分裂成偏振方向不同而波长一条 π 线和两条 $\pm\sigma$ 线。根据 π 线对平行偏振光的吸收，得到原子吸收和背景吸收；而 σ 线对垂直偏振光的吸收仅为背景吸收。因此两者的差值即为扣除背景后的原子吸收值。



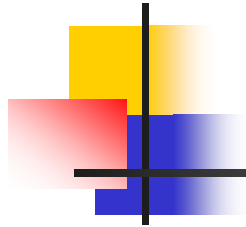
3.3.3 化学干扰

- 化学干扰：在溶液或原子化过程中被测元素和其它组分之间发生化学反应而影响被测元素化合物的离解和原子化。
- 化学干扰的消除：
 - (1) 加入释放剂
 - (2) 加入保护剂
 - (3) 加入缓冲剂



3.3.4 电离干扰

- 被测元素原子在原子化过程中发生电离，使参与吸收的基态原子数量减少而造成吸光度下降的现象。
- 消除电离干扰的最有效办法是在标准和分析试样溶液中均加入过量的易电离元素。
- 常用的消电离剂是碱金属元素。



3.4 实验技术

3.4.1 试样的预处理

- 试样的溶解与分解
- 溶剂萃取



3.4.2 实验条件的选择

- 1. 光谱通带： $W=D^{-1}S$

以能将吸收线与邻近的干扰线分开为原则

(W : 光谱通带 D^{-1} : 倒线色散率

S : 狭缝宽度)

- 2. 灯电流: 与可测光强度匹配的最低电流
- 3. 火焰的位置及火焰条件: 选吸收最大处
- 4. 分析线的选择: 通常选共振线, 有干扰时选非共振线



3.4.3 特征浓度和检测限

1. 特征浓度

- 原子吸收分光光度法中特征浓度是指产生1%吸收或0.0044吸光度时所对应的被测元素的浓度或重量。
- 在火焰原子吸收法中，其表达式为：

$$S = C \cdot 0.0044 / A \quad (\text{ug/mL/1\%})$$

- 在石墨炉原子吸收法中，其表达式为：

$$S = C \cdot V \cdot 0.0044 / A \quad (\text{g/1\%})$$



2. 检出限

- 检出限表示在选定的实验条件下，被测元素溶液能给出的测量信号两倍于标准偏差时所对应的浓度。
- $D = C \cdot 2\delta / A$
- 式中D为检测限 (ug/mL)，C为试液浓度 (ug/mL)， δ 为用空白溶液进行10次以上的吸光度测定所计算得到的标准偏差，A为试液的吸光度。



例1

- 现拟用原子吸收法测定碳灰中微量Si，为了选择适宜的分析条件，进行了初步试验，当Si浓度为5.0ug/ml时，测得Si 2516.1、2514.3和2519.2Å的吸光度分别为0.44、0.044和0.022。
- （1）计算各谱线灵敏度，选择最适宜测量的谱线；（2）若仪器倒线色散率为20Å/mm，应选用多大的狭缝宽度进行测量？相应的通带宽度是多少？



解

(1) Si 2516.1 Å (灵敏度最高, 选此谱线)

$$S = 5 \times 0.0044 / 0.44 = 0.05 (\text{ug/mL}/1\%)$$

同理 2514.3 Å $S = 0.50 (\text{ug/mL}/1\%)$

2519.2 Å $S = 1.0 (\text{ug/mL}/1\%)$

(2) Si 2516.1 Å 与邻近的2514.3 Å相差1.8 Å,

即 $W = 1.8 \text{ Å}$, 由 $W = D^{-1}S$ 得 $S = W/D^{-1}$

所以狭缝宽度 $S \leq 1.8/20 = 0.09 \text{ mm}$