



第三章 原子吸收分光光度法

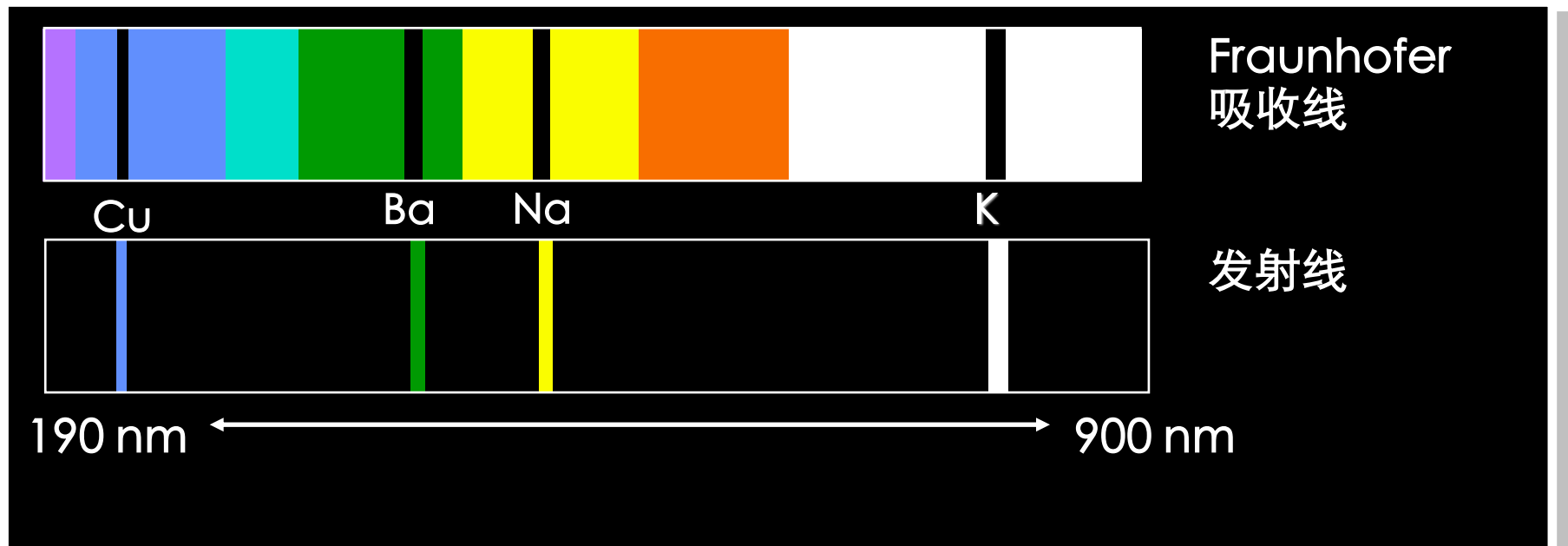
Atomic absorption spectrometry

AAS

原子 “的” 吸收

原子吸收现象的发现

- 1802年Wollaston发现太阳光谱的暗线；
- 1859年Kirchhoff和Bunson解释了暗线产生的原因
- 1955年Walsh发表了一篇论文“Application of atomic absorption spectrometry to analytical chemistry”，解决了原子吸收光谱的光源问题





原子吸收分光光度法概论

1. 原子吸收分光光度法的特点

- 检出限低, $10^{-10} \sim 10^{-14}$ g
- 准确度高
- 选择性好, 一般情况下共存元素不干扰
- 价廉

} Why?

2. 应用

应用范围广, 可测定70多个元素 (多数金属, 部分非金属)

In the top left corner, there are two circular decorative images. The left one shows a dandelion seed head with its seeds blowing away. The right one shows a close-up of a green leaf with water droplets.

二、基本原理

1. 概述

❖ 基态原子吸收其共振辐射，外层电子由基态跃迁至激发态而产生原子吸收作用，利用该吸收可进行定量分析。 吸光度与浓度的关系



原子吸收与紫外可见分光光度法的比较

	原子吸收	UV-VIS
光谱形状	线状光谱 （电子能级）	带状光谱 （电子能级）
样品存在形式	基态原子（气态）	分子（溶液）
仪器	锐线光源	■连续光源
应用范围	无机元素定量分析	无机与有机物的定性 与定量




3. 原子吸收谱线轮廓

原子吸收光谱为线光谱，谱线宽度虽小但不为零，
约 10^{-2}\AA

(1) 谱线的自然宽度

- 与原子发生能级间跃迁时激发态原子的有限寿命有关。
- 一般情况下谱线的自然宽度约为 10^{-4}\AA



2) 影响谱线变宽的因素

■ 热变宽 (Doppler变宽)

$$\Delta \nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 RT}{M}}$$

T: 温度, M: 原子量

正态分布轮廓线

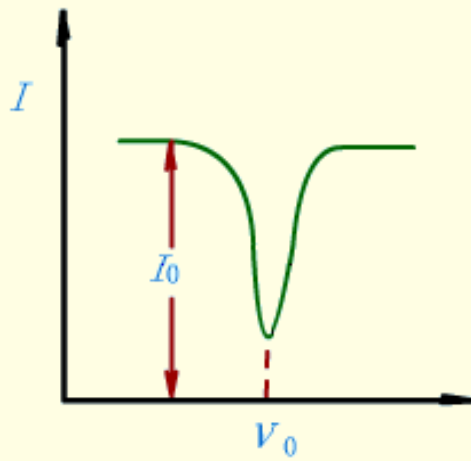
■ 压力变宽 (Lorentz变宽与Holtsmark变宽)

Lorentz变宽: 异种原子碰撞产生的变宽

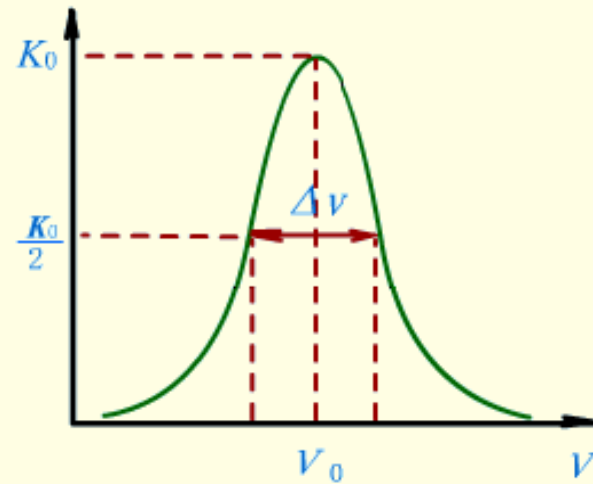
Holtsmark变宽: 同种原子碰撞产生的变宽

(3) 吸收线轮廓与半宽度

- 中心频率 ν_0 : 由原子的能级分布决定
- 半宽度 $\Delta \nu$: 由变宽因素决定



吸收线轮廓



吸收线轮廓与半宽度

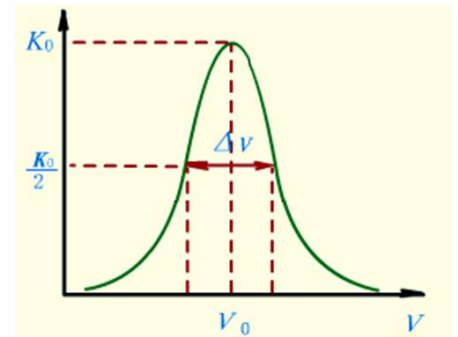
4. 原子吸收光谱的测量

(1) 积分吸收

- 吸收线轮廓内的积分值，表示吸收的全部能量。

f : 振子强度

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



- **积分吸收与蒸汽中吸收辐射的原子数 N_0 成正比（也正比于原子总数 N ）**



(2) 峰值吸收

1955年Walsh提出，峰值吸收与火焰中被测离子浓度也成正比

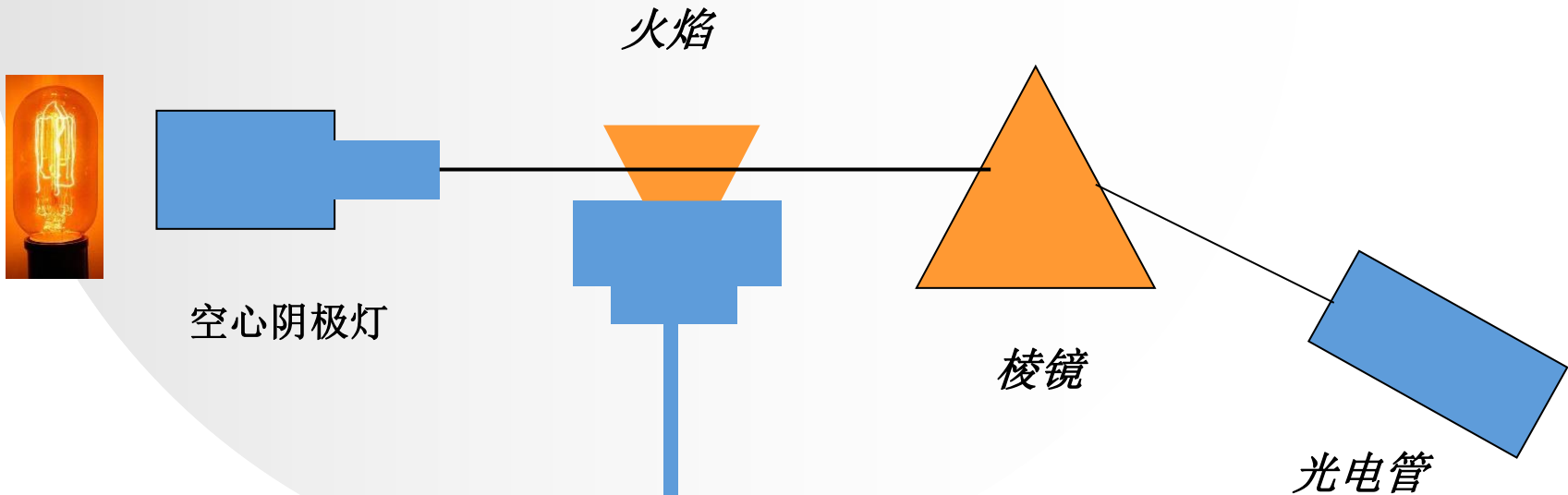
$$K_0 = \frac{2}{\Delta \nu_0} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mc} N_0 f$$

因此：测量积分吸收和峰值吸收均可求得样品的浓度

强调峰值吸收的原因与原子吸收方法诞生密不可分！

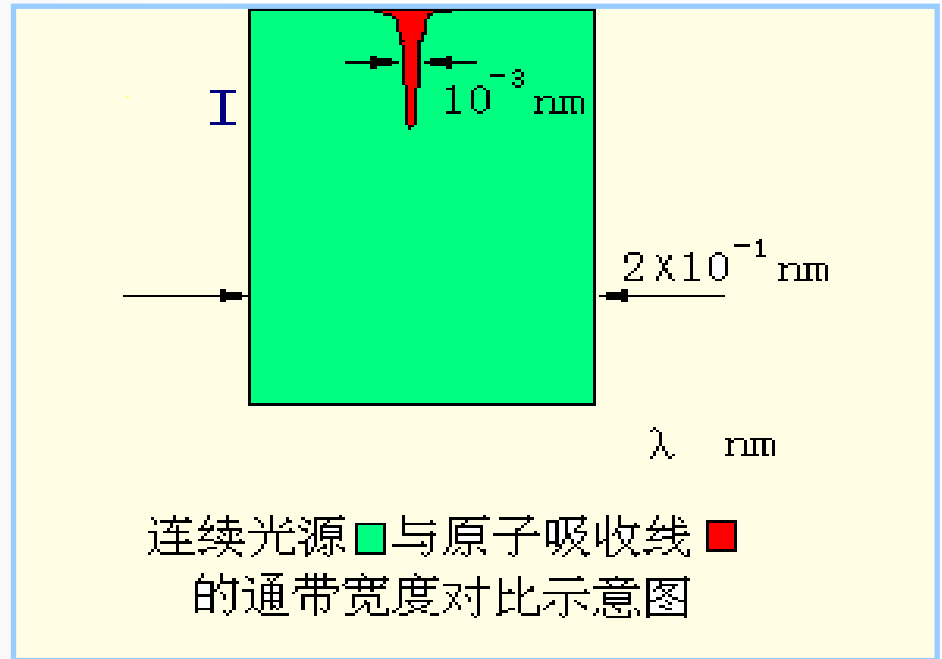
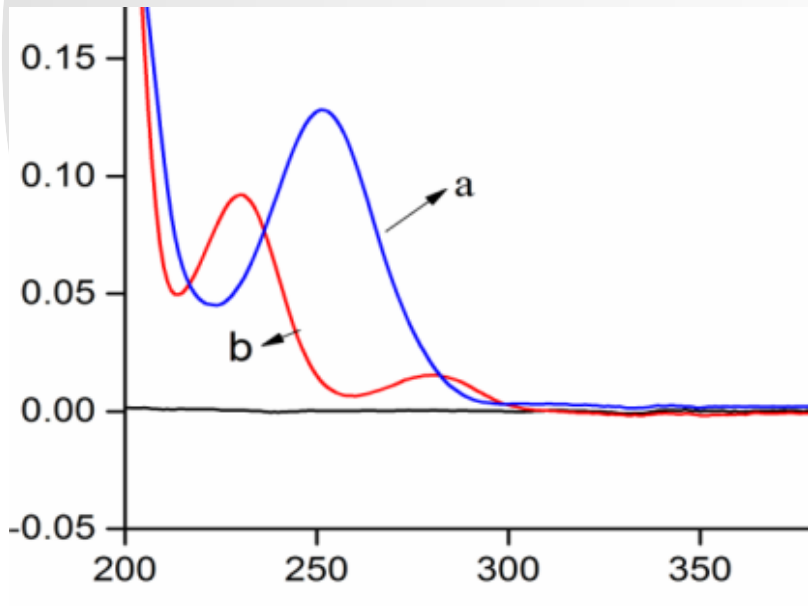
AAS诞生与空心阴极灯的发明

1955年Walsh发表了一篇论文“Application of atomic absorption spectrometry to analytical chemistry”，解决了原子吸收光谱的光源问题。



采用连续光源时，测定积分吸收，光栅分光的分辨率达不到要求

- 采用连续光源时，无法测定峰值吸收，因为单色器达不到要求

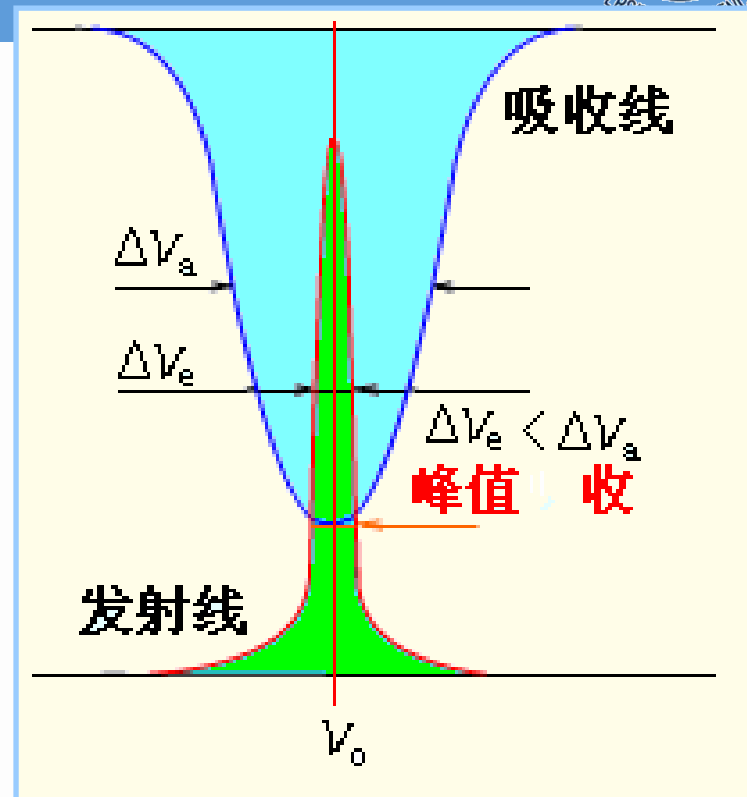




锐线光源

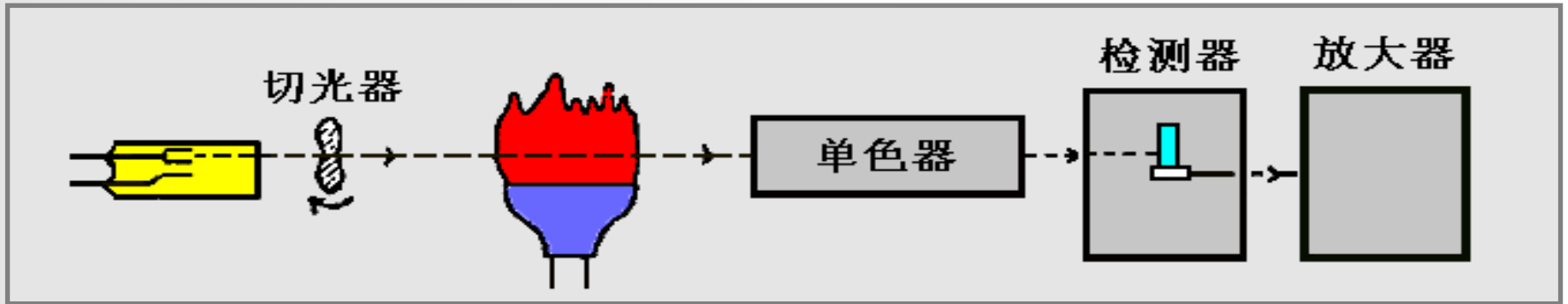
能发射出**谱线宽度很窄**的发射线的光源。

如果锐线光源的发射线中心频率与吸收线中心频率正好重合，则可用于测量**峰值吸收**。





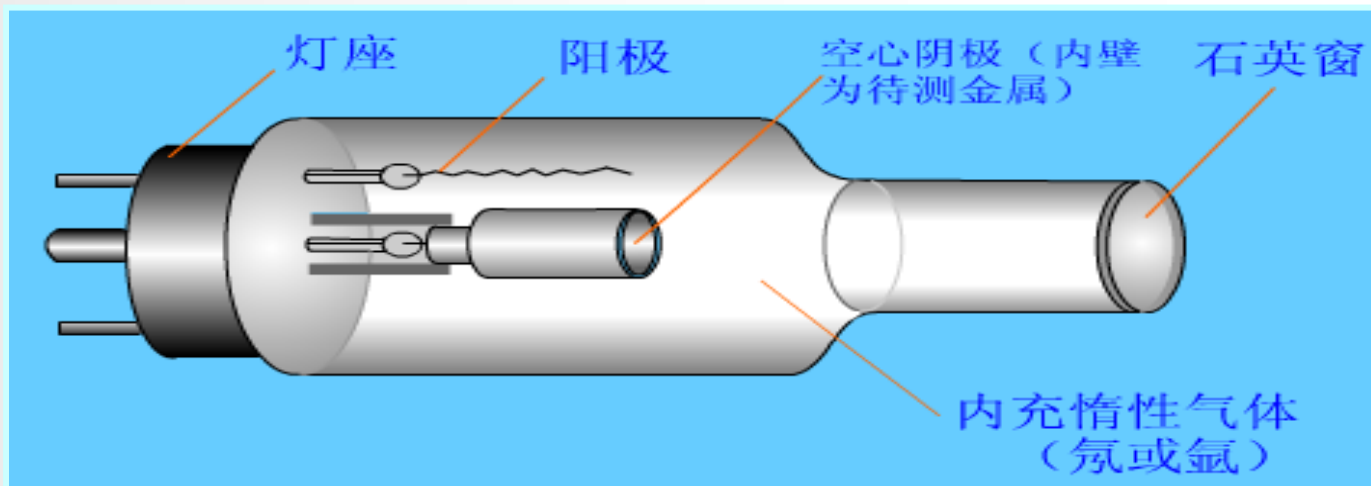
三、原子吸收分光光度计



2. 光源——空心阴极灯

❖ 光源的要求：窄、强、稳、小、低、纯、长、调

❖ 空心阴极灯的结构与工作原理



为什么空心阴极灯能满足锐线要求？



❖ 空心阴极灯的操作条件——灯电流

工作电流高，灵敏度高，但寿命短。一般3mA



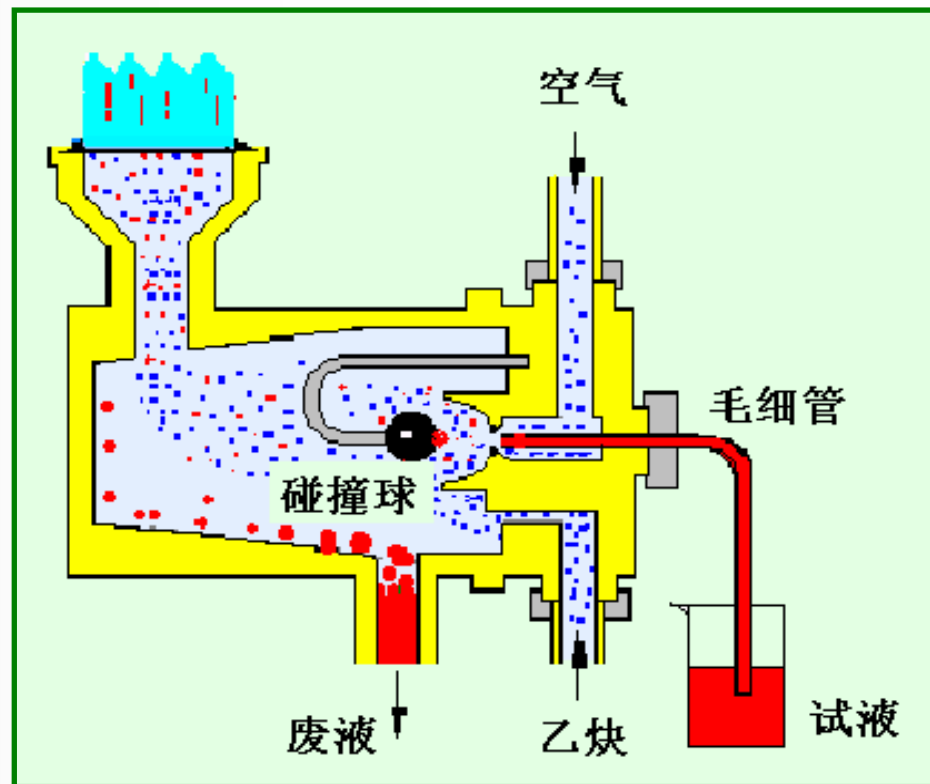
空心阴极灯

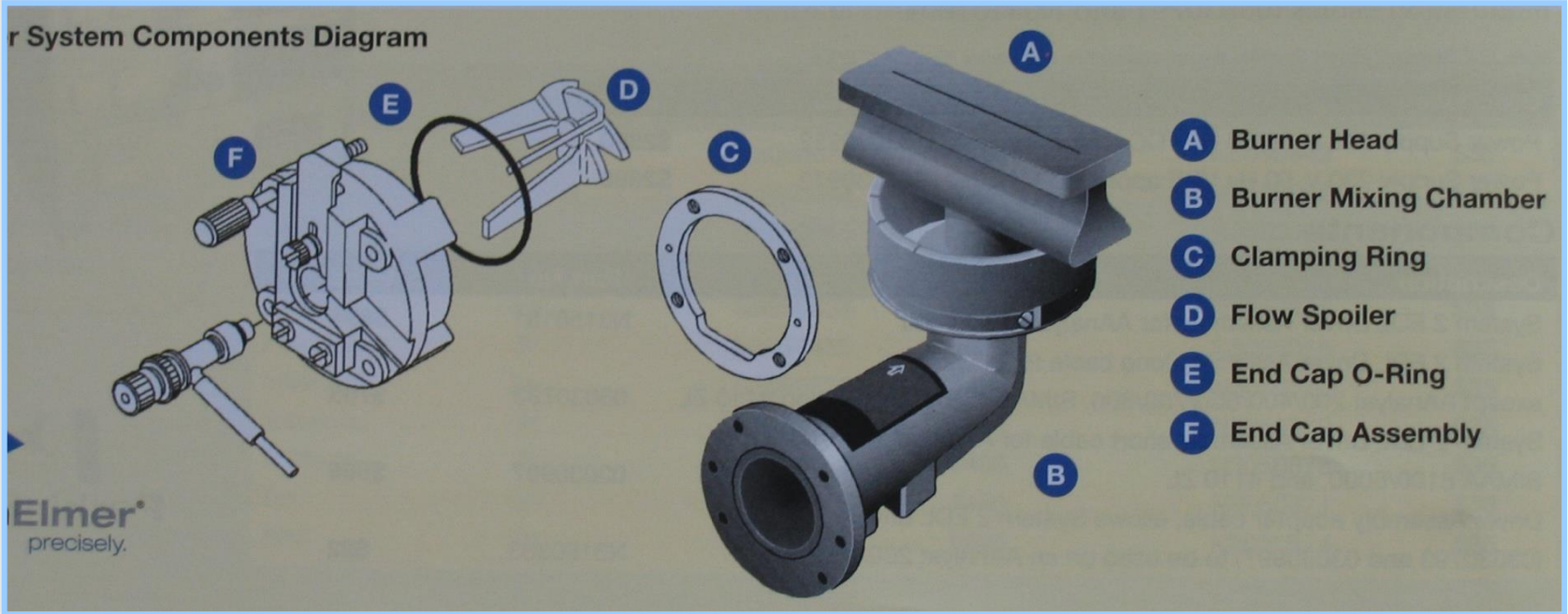
3. 原子化系统——将试样变成原子蒸气

(1) 火焰原子化装置

➤ 结构

由雾化器和燃烧器构成

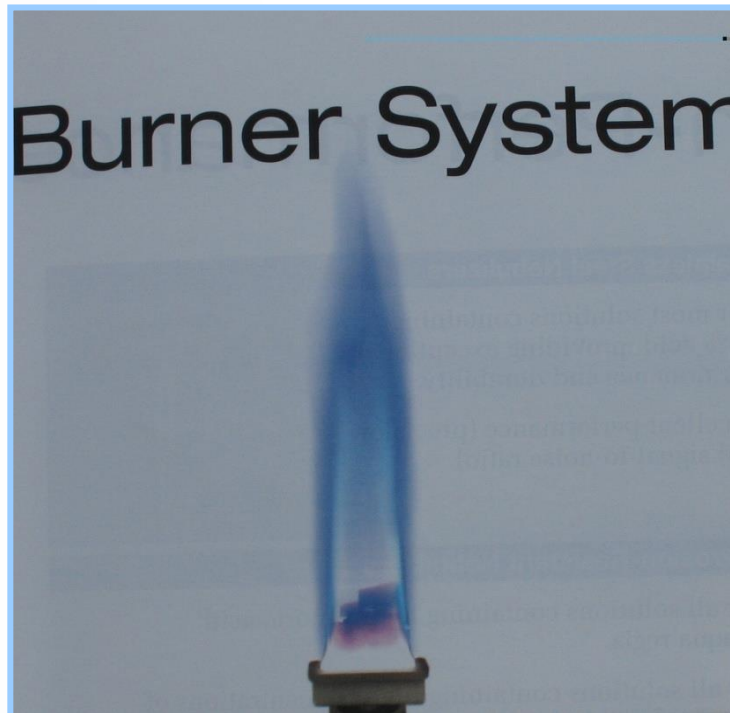




火焰原子化器

火焰的基本特性

- ❖ **燃烧速度**：影响火焰的稳定性和操作安全
- ❖ **火焰温度**：影响化合物的蒸发和分解
- ❖ **燃气与助燃气的比例**
 - **化学计量火焰**：温度高，稳定，背景与干扰小。最常用
 - **富燃火焰**：燃气多，还原性，有利于氧化物离解，如Mo
 - **贫燃火焰**：助燃气多，氧化性强，测定碱土金属、Au等



火焰

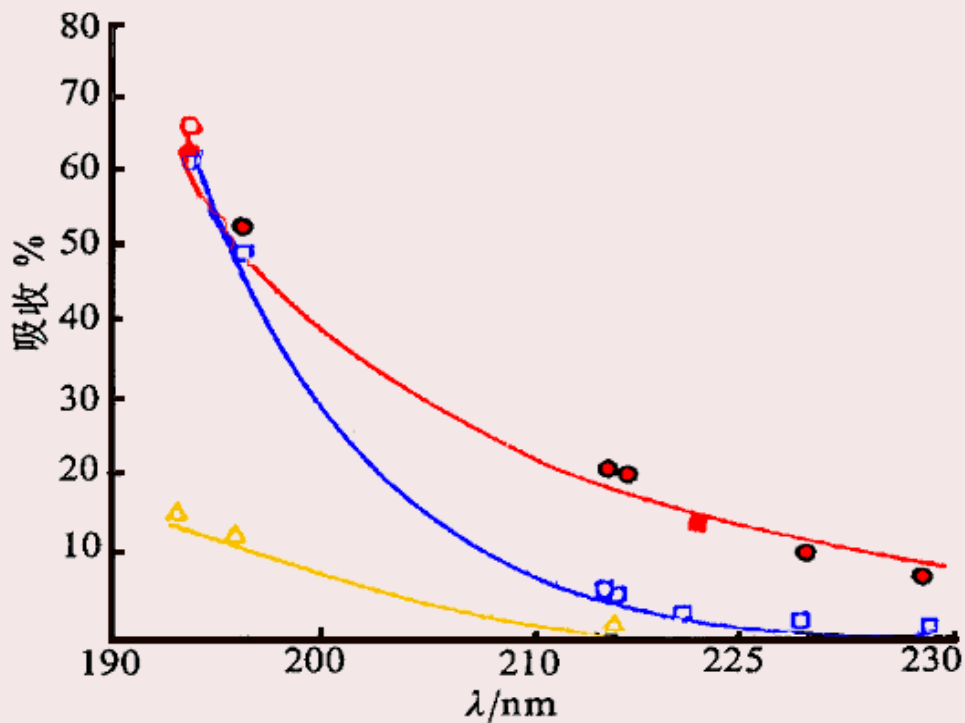


几种常用火焰

	空气-乙炔火焰	N_2O -乙炔火焰	空气-氢火焰
温度	2300K	2990K	2318K
干扰	在低波长吸收大，化学干扰	火焰有较强的分子发射	在远紫外区无吸收，背景小
适用范围	35种元素，应用广	用于氧化物难解离元素	As等，共振线 $<200nm$ 的元素

火焰的特征光谱：背景

火焰中存在很多分子，会产生分子光谱，干扰原子光谱测定



○ 空气-乙炔焰 □ 空气-氢焰 △ 氢-氢焰

各种火焰的吸收曲线



■ 火焰原子化装置的特点

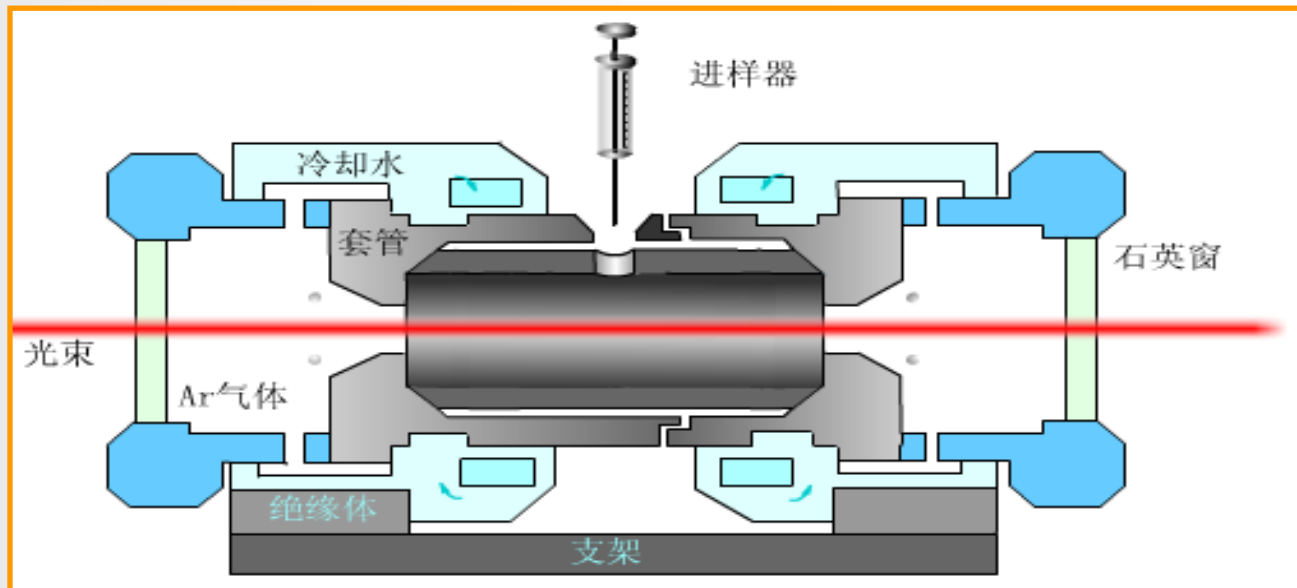
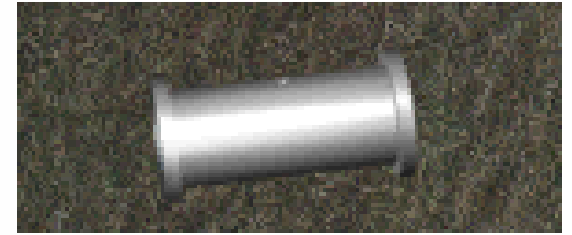
优点：重现性好，易于操作

缺点：灵敏度低，why？

- 原子化效率低
- 原子在火焰中停留时间短
- 样品进入火焰的速度有限

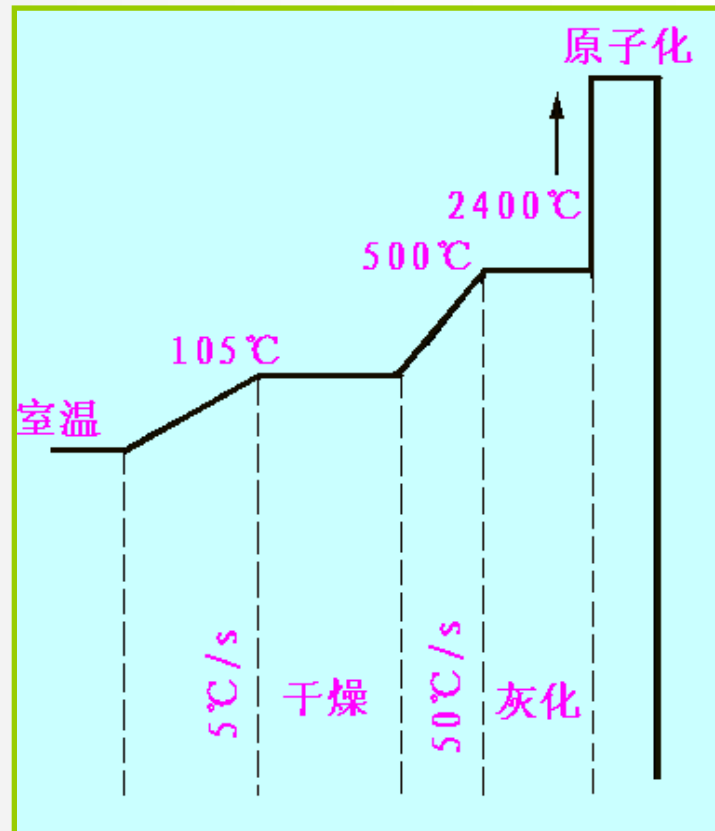
(2) 无火焰原子化装置

❖ 石墨炉原子化器的结构





■ 石墨炉原子化步骤



干燥——灰化——原子化——**净化**



石墨炉原子化法的特点

优点：

- 灵敏度高，比火焰法高3-4个数量级 **why?**
- 样品用量少
- 可测元素多

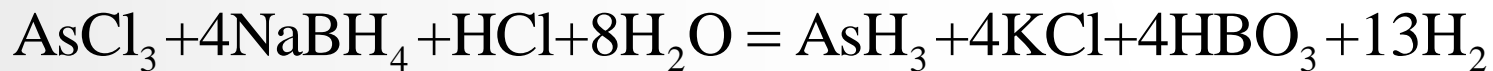
缺点：

- 共存化合物干扰大
- 重现性比火焰法差
- 准确度比火焰法差



(3) 低温原子化方式

❖ 氢化物原子化法：测As、Sb、Sn、Hg等



❖ 冷原子化法：测汞，还原剂（ SnCl_2 ）还原为Hg

■ 优点：灵敏度高，选择性好、干扰少



4. 光学系统

❖ 分光系统：

- 棱镜
- 光栅



5. 检测系统

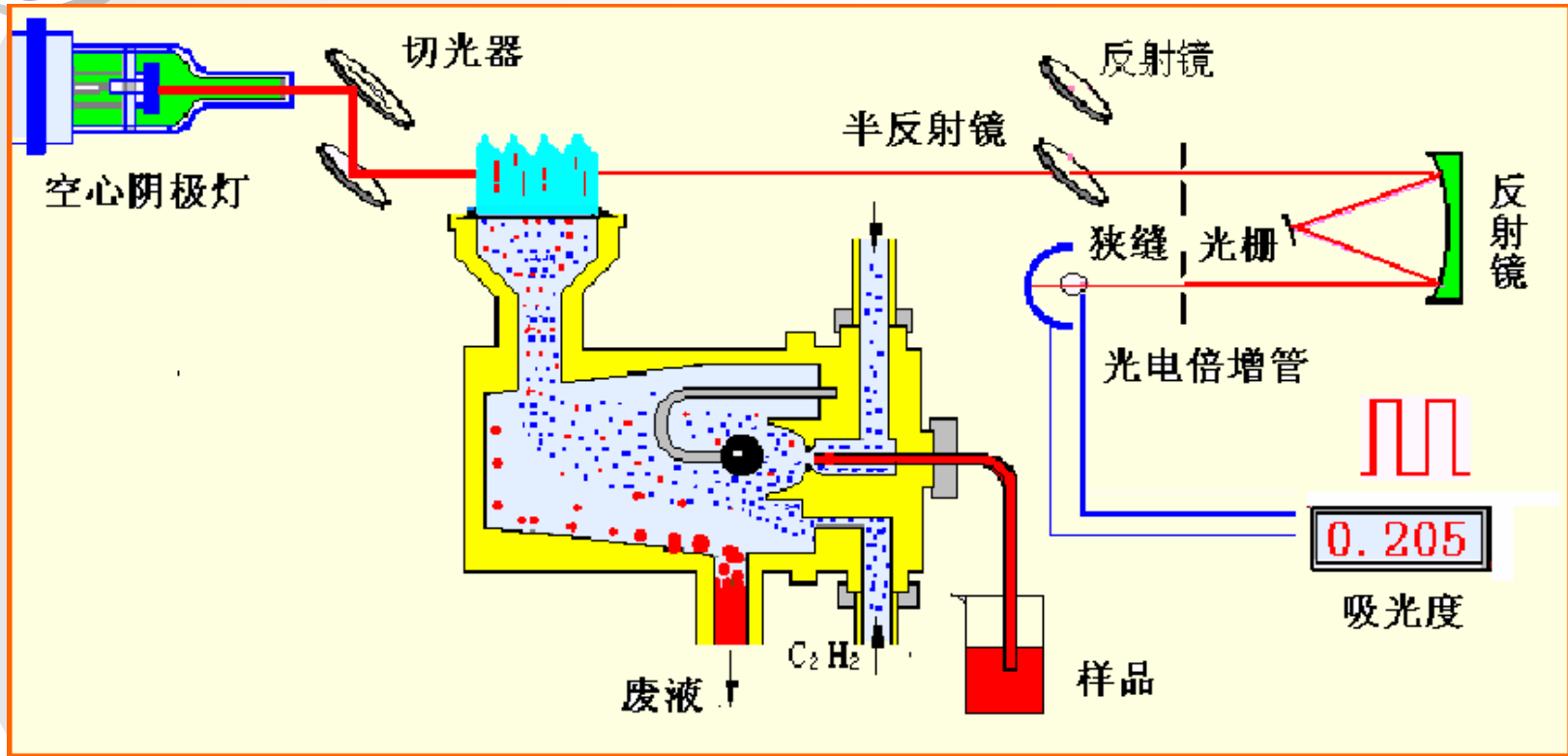
❖ 光电管：

❖ 光电倍增管：

❖ 光电二极管：

❖ 电荷耦合阵列检测器 (CCD)

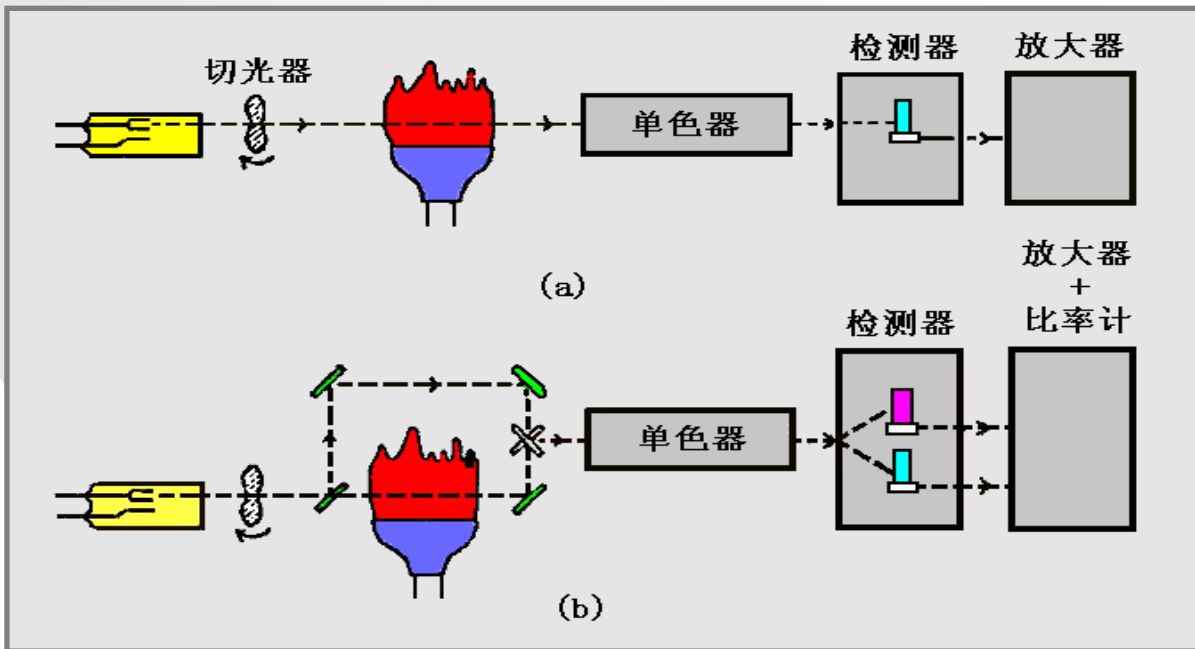
❖ 电荷注入阵列检测器 (CID)：



原子吸收分光光度计仪器结构图

原子吸收分光光度计类型

- ❖ 单光束型仪器：通过调制，消除火焰发射背景
- ❖ 双光束型仪器：通过调制光源和参比光束的作用，消除火焰发射背景和光源漂移



单光束型仪器

双光束型仪器

$$A = k c$$

$$\lg (I/I_0)$$



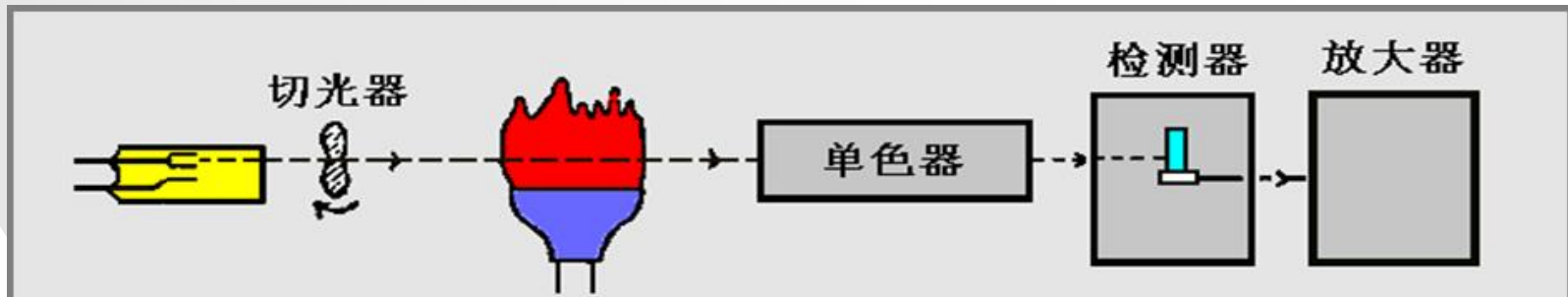
原子吸收分光光度计 (PerkinElmer)



四、干扰及其消除

1. 光谱干扰

- ❖ 常见的干扰
- ❖ 来自光源或来自原子化器
- ❖ 来自原子或来自分子
- ❖ 来自发射或来自吸收





四、干扰及其消除

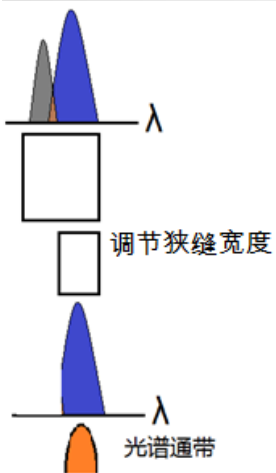
(1) 与待测元素的光谱线有关的光谱干扰

❖ 吸收线的干扰 (来自原子化器)

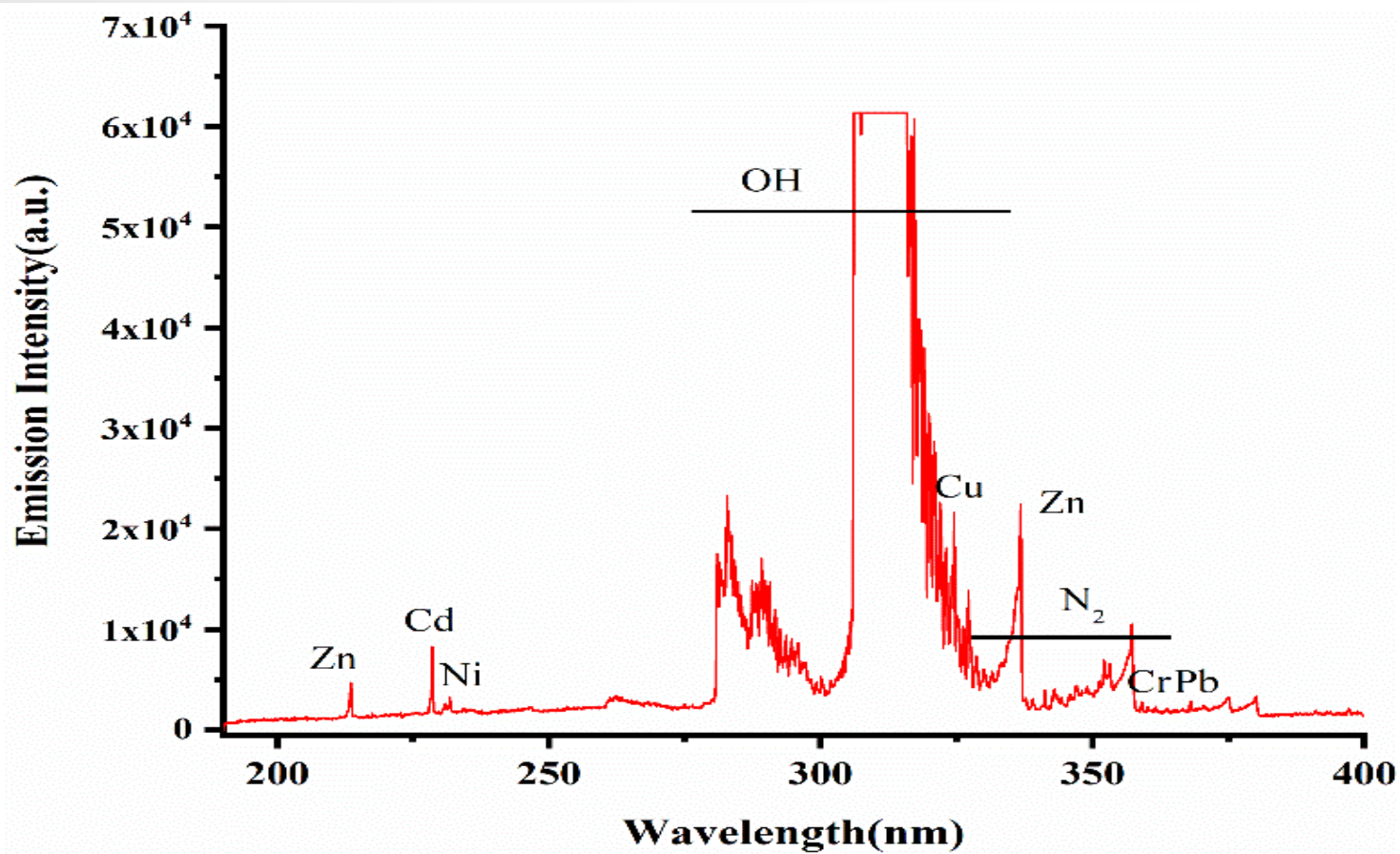
- **干扰元素与待测元素吸收线重叠** (概率很小), 教材表8-5: 另选分析线或分离干扰元素,

❖ 光源发射线的干扰 (来自光源)

- **待测元素谱线干扰** (谱线多的元素Ni、Co、Fe): 每条谱线发射强度和吸收系数不同, 最灵敏线吸收系数较大, 减小狭缝宽度改善**光谱通带**
- **非待测元素谱线**: 如刚好存在吸收此谱线的干扰时, 产生假吸收, 产生原因多为空心阴极灯阴极材料不纯



(2) 背景干扰(来自原子化器)



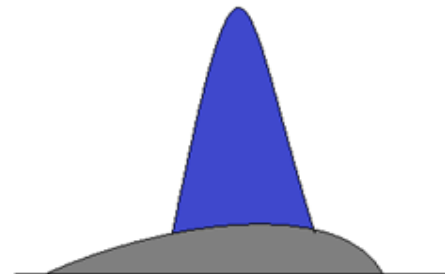
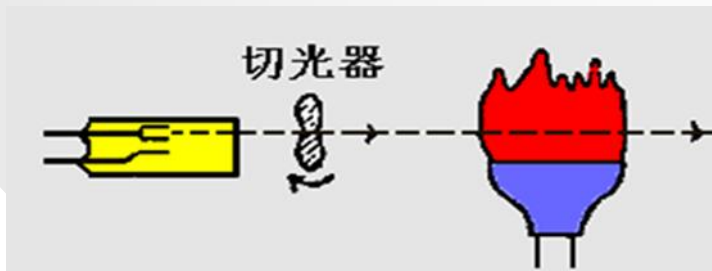


❖ **原子化器发射：**原子蒸汽中待测元素发射，调制方式消除（斩光器、HCL脉冲供电：区分光源与原子化器）

❖ **分子吸收与光散射**

火焰成分（CO, CH, CN, OH等）对光有吸收；原子化过程中生成的分子（金属卤化物等）在紫外区有吸收；盐类微粒对光的散射等

❖ **分子吸收的消除方法（背景校正）**

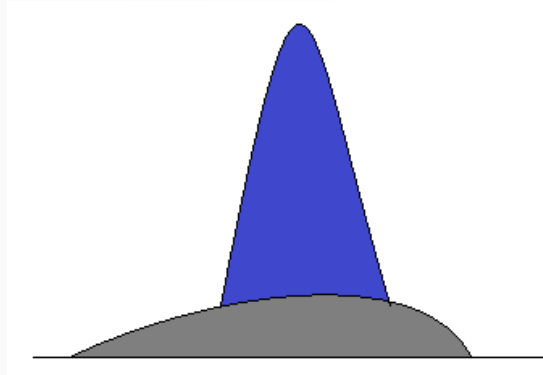




❖ 分子吸收的消除方法

邻近吸收线校正法：在分析线附近（小于10nm）找一条非共振线用以扣除背景（宽的带状谱）。

连续光源背景校正法：最常用的是氘灯自动背景扣除装置及 Zeeman背景校正。

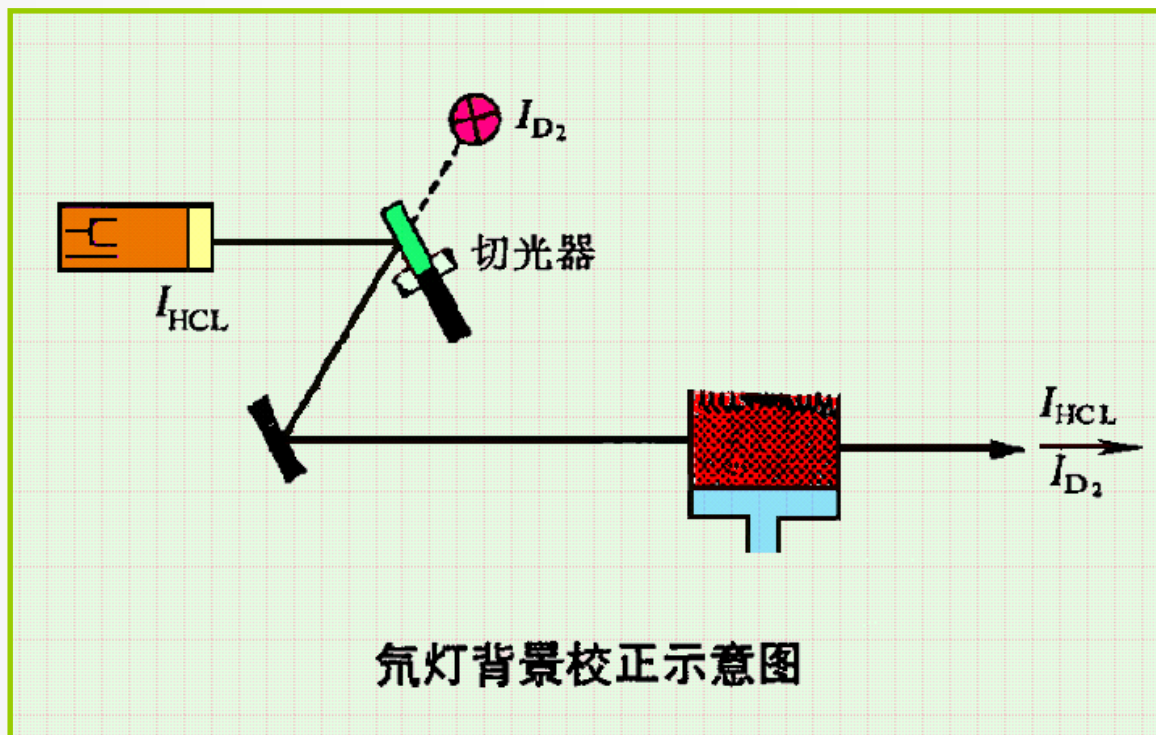


氘灯自动背景扣除原理

➤ 光源调制：空心阴极灯（原子吸收和背景吸收）和氘灯（背景吸收）间隔脉冲供电，交替进入原子化器，记录吸光度之差，即原子吸收信号

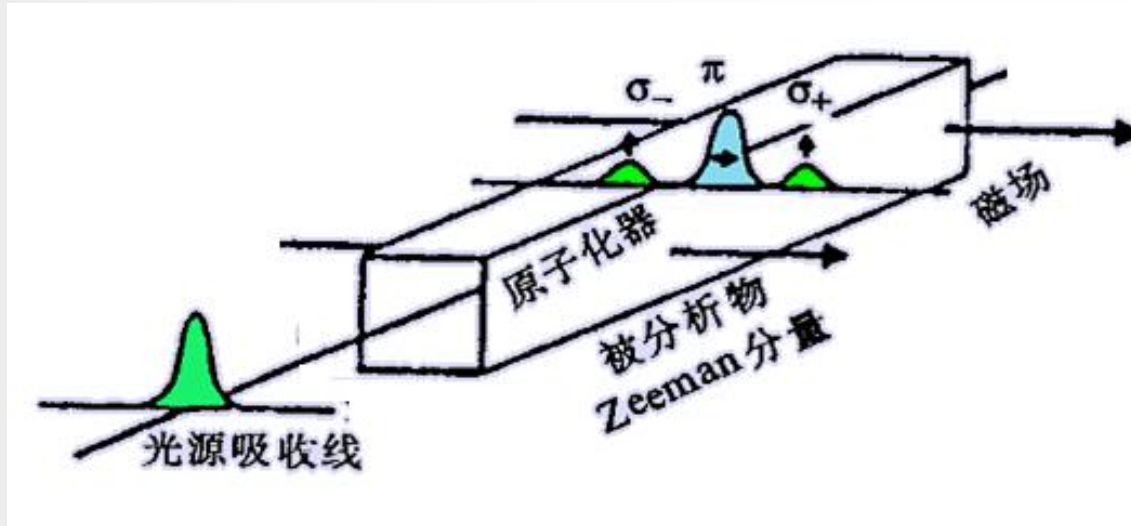
➤ 缺点：

- 两种光源光斑不可能完全重叠，扣除不完全
- 氘灯背景扣除应用波段限于190-360nm



Zeeman效应背景校正

- 塞曼效应：在磁场作用下能态发生分裂的现象
- 外加磁场垂直于光传播方向，原子吸收线分裂成不同的偏振成分，同时改变波长
 - π 成分，偏振**平行于**磁场振动，波长不变（**吸收线位置**）
 - σ^+ 与 σ^- 成分，偏振**垂直于**磁场振动，波长位移（**背景位置**）



Zeeman背景校正弥补了氘灯校正缺陷，但灵敏度损失



2. 物理干扰（基体干扰）

❖ 干扰原因

- 试样与标准样品物理性质有差别产生的干扰，如的黏度，表面张力等。

❖ 消除方法

- 配制与试样组成相近的标准溶液或采用标准加入法等

基体匹配



3. 化学干扰

❖ 干扰原因

- 被测元素原子与共存组分发生化学反应，形成稳定的化合物，影响被测元素的原子化，选择性干扰，是AAS的主要干扰来源

❖ 消除方法

- 选择合适的原子化方法
- 加入释放剂用来释放被测元素
- 加入保护剂与被测元素生成易分解的稳定络合物
- 加入基体改进剂以改善被测元素的挥发性等
- 加入超过缓冲量的干扰元素，使干扰值稳定



4. 电离干扰

❖ 干扰原因

- 高温下原子电离引起基态原子数量减少

❖ 消除方法

- 加入电离电位更小的消电离剂消耗能量，抑制待测元素基态原子的电离

五、分析方法

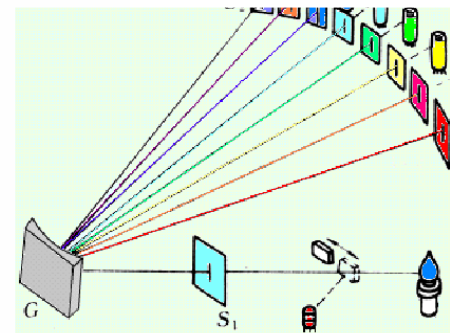


1. 测量条件的选择

- 分析线：通常选元素的第一共振线作分析线
- 狭缝宽度：影响通带宽度与检测器接受的辐射能量。没有干扰情况下，尽量增加 W ，增强辐射能

$$W = D_{(\text{mm})} S_{(\text{nm/mm})},$$

光谱通带 W ，狭缝宽度 D ，倒线色散率 S



- 灯电流：决定空心阴极灯的发射特性
- 原子化条件：火焰法-火焰和燃烧器高度；石墨炉-干燥、灰化、原子化、净化温度和时间等条件

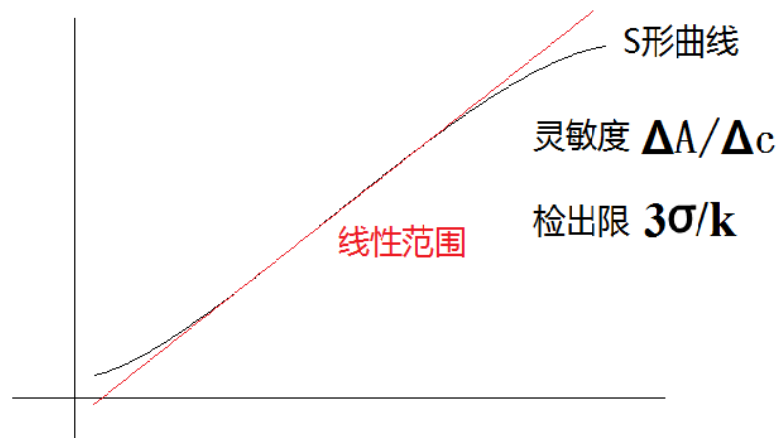
2. 定量分析方法

❖ 标准曲线法：最常用

直线部分：线性范围

标准曲线弯曲的原因有：

- 浓度高，原子化效率下降，分析曲线向浓度轴弯曲
- 含量增高，压力变宽使辐射线与吸收线中心频率不重叠
- 低浓度，响应信号弱，噪声干扰



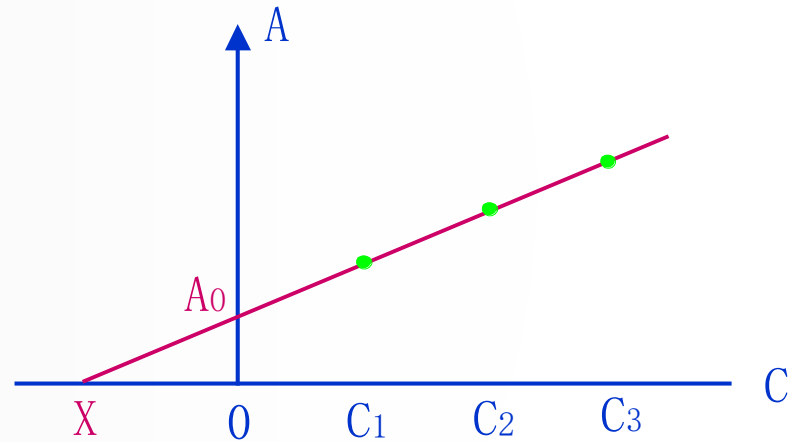


■ **标准加入法** 消除基体干扰，不能消背景干扰

两次测量：

$$c_x = \frac{A_0(c_2 - c_1)}{A_2 - A_1}$$

多次测量：



标准加入曲线



六、原子荧光光谱法简介

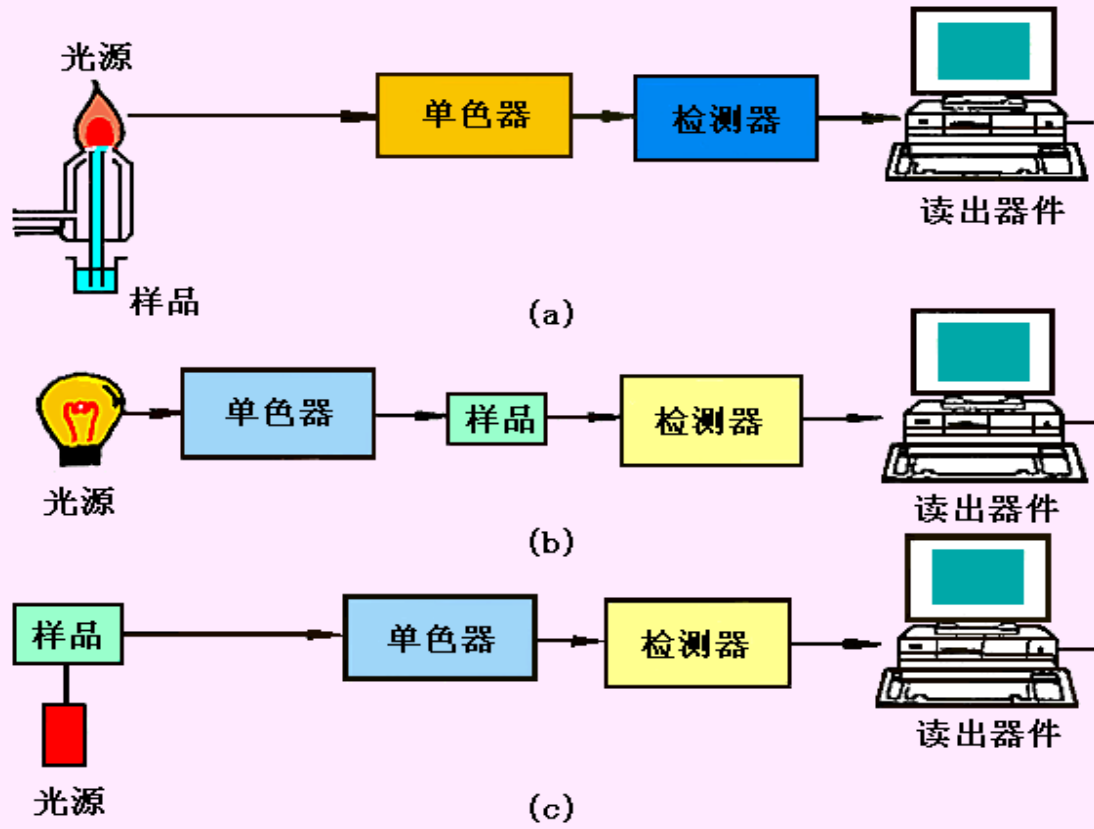
Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS)

1. 原子荧光光谱的产生

气态自由原子吸收特征辐射后跃迁到较高能级，然后又跃迁回到基态或较低能级。同时发射出与原激发辐射波长相同或不同的辐射，即原子荧光。

原子荧光——光致发光

原子发射——热致发光



各类光谱仪部件

(a) 发射光谱仪 (b) 吸收光谱仪 (c) 荧光和散射光谱仪



原子荧光的类型

❖ 共振荧光

发射与原吸收线波长相同的荧光。

❖ 非共振荧光

荧光的波长与激发光不同

- 直跃线荧光
- 阶跃线荧光
- anti Stokes (反斯托克斯) 荧光



3. 荧光定量关系式

**所发射的荧光强度和单位体积原子蒸汽中该
元素基态原子数目成正比**

$$I_f = \phi A I_0 \varepsilon l N_0$$

A为有效面积, I_0 为单位面积上光的强度, l 为吸收光程长, N_0 为基态原子数, ε 为峰值吸收系数

由激发光强度测出样品中该元素含量

$$I_f = kC$$

4 原子荧光光谱仪

❖ 激发光源

线光源：空心阴极灯

连续光源：氙弧灯

❖ 色散系统

色散型：光栅

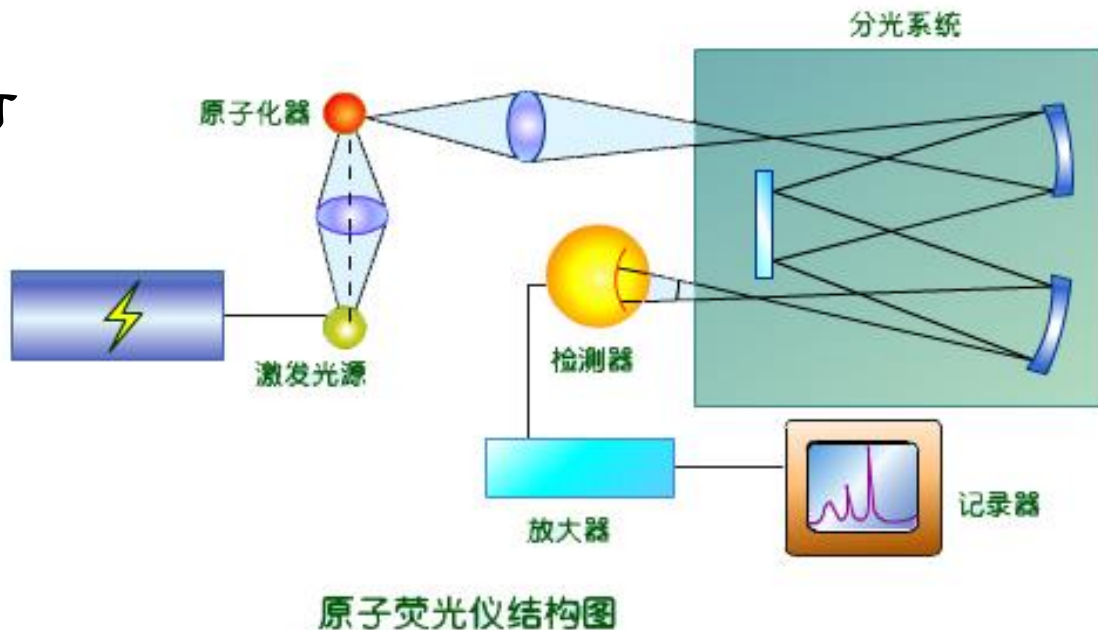
非色散型：滤光片

❖ 检测系统

光电倍增管

❖ 原子化器

火焰和非火焰原子化器





5、原子荧光光谱法的特点

- (1) 检出限低，灵敏度高 (Cd 0.001 ng/ml)
- (2) 谱线比较简单，干扰少
- (3) 仪器结构简单
- (4) 线性范围宽，可达3~5个数量级。
- (5) 多元素同时测定
- (6) 易发生荧光猝灭、散射光影响，复杂基体影响大，甚至不可测




补充：样品的预处理技术

❖ 金属元素检测方法

- AAS
- AES (ICP-AES)
- ICP-MS
- AFS
- IC (离子色谱)
- 电化学分析方法

❖ 样品前处理是复杂样品必须做的步骤

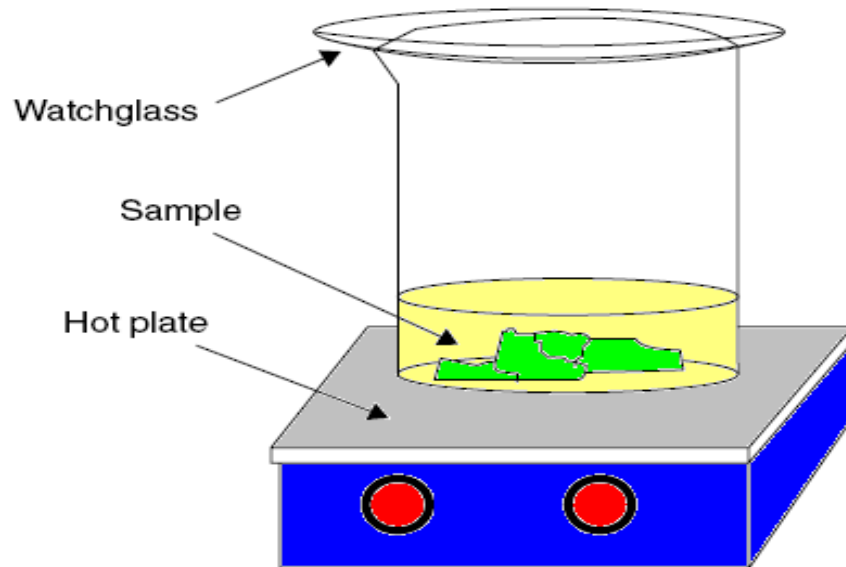


常用的样品预处理方法：

- 湿法消解 (digestion)
 - 酸消解
 - 微波消解
- 干法灰化

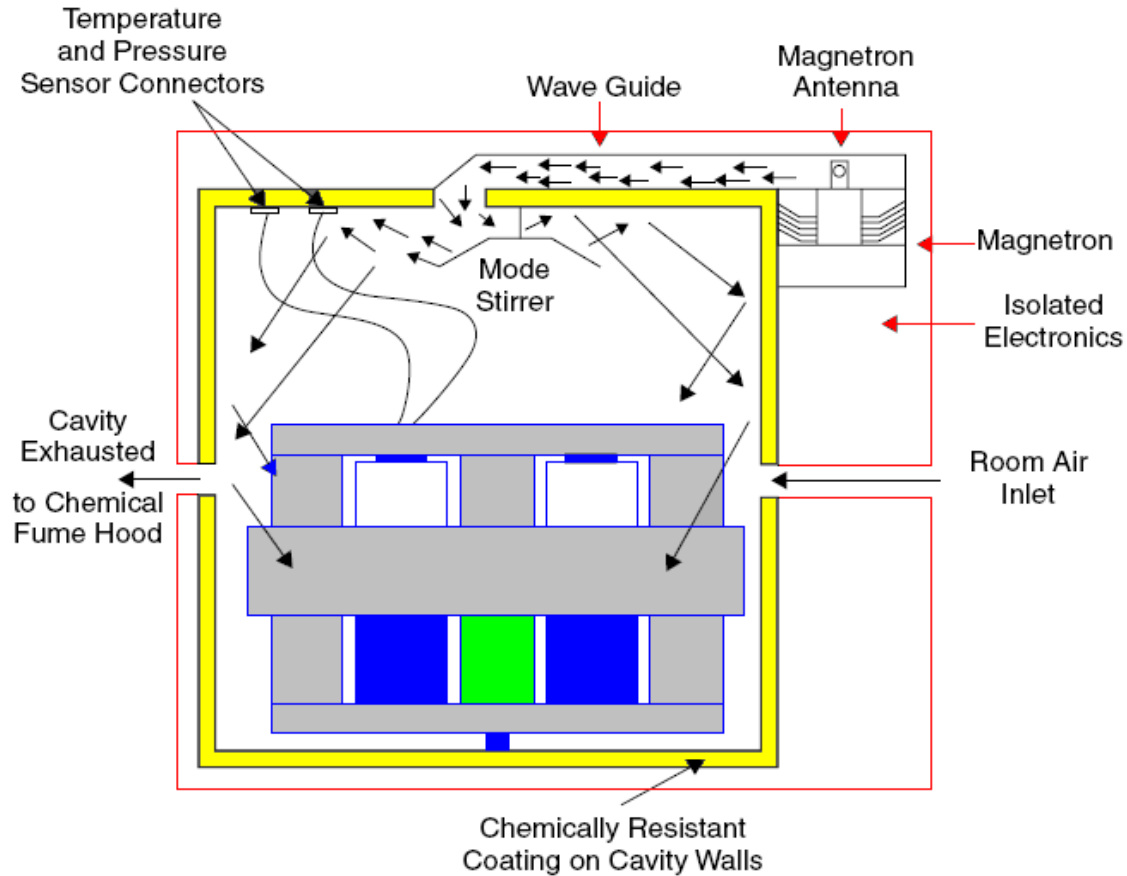


酸消解



简易湿法消解装置图

微波消解



污染少，节省试剂和时间，挥发性元素损失小



干法灰化

大量有机基体中非挥发性金属元素的分析

前处理方法

方法简单，适合大批样品的预处理

挥发性元素损失，易沾污







Thank You !

华东理工大学分析测试中心

