

# 第五章 原子吸收光谱 分析 (AAS)

5.1 原子吸收光谱分析概述及基本原理

5.2 原子吸收分光光度计

5.3 定量分析方法

5.4 干扰及其抑制

5.5 评价指标及测定条件选择

5.6 原子吸收光谱法的特点及其应用

下页

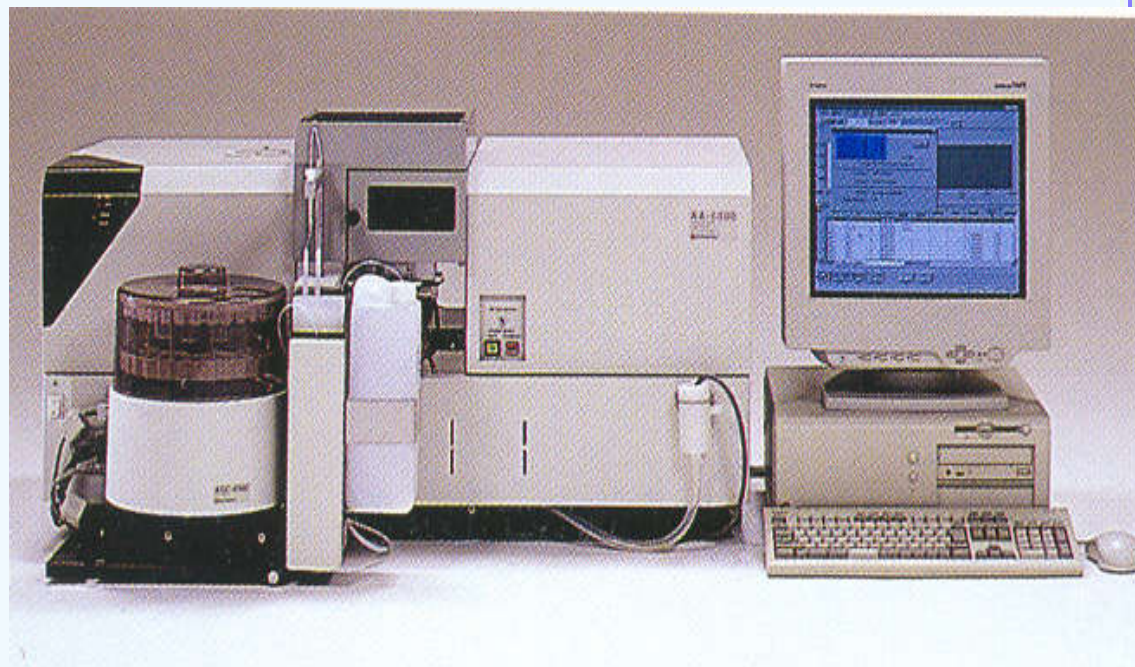


帮助

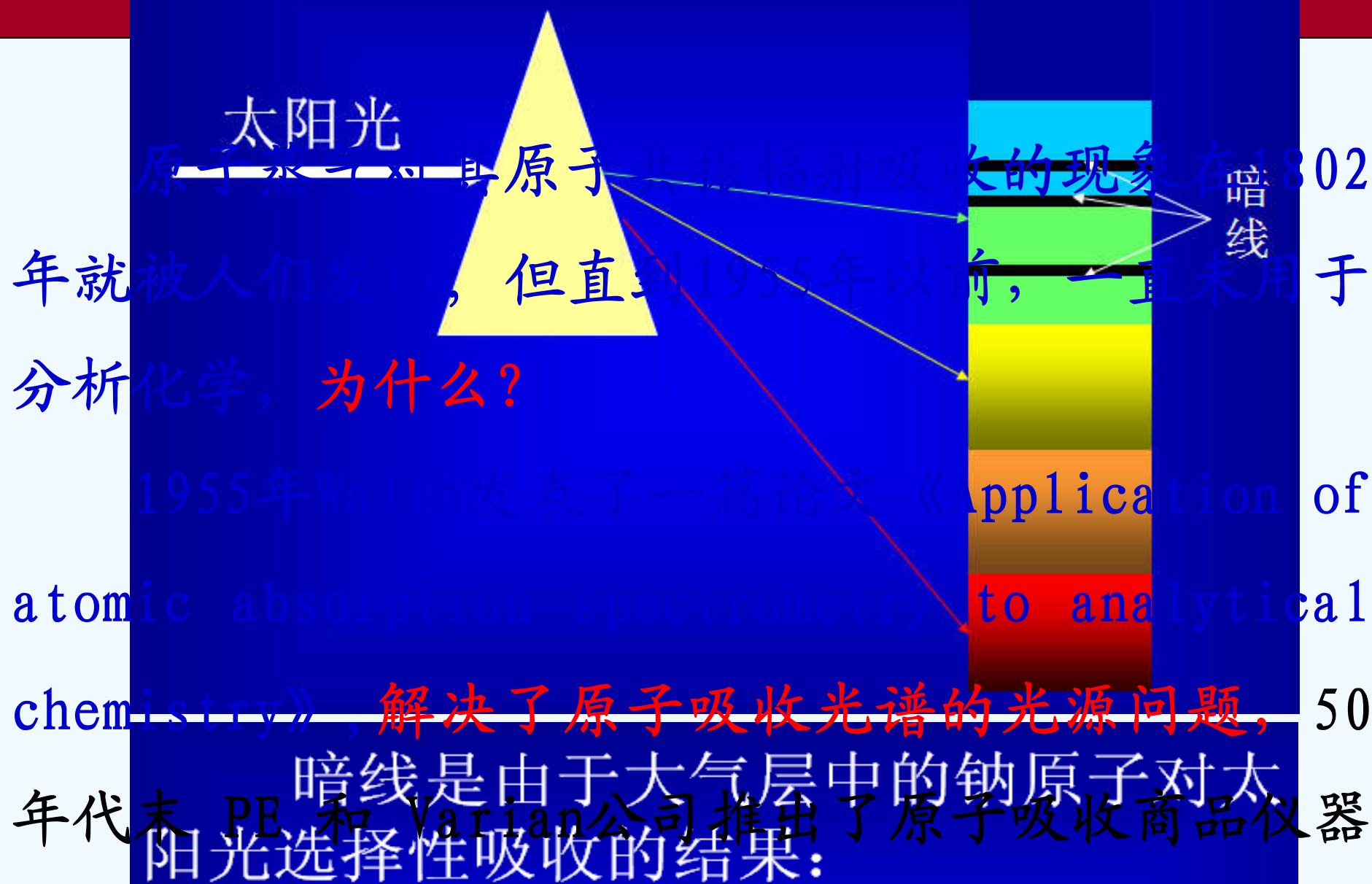
返回

## 5.1 原子吸收光谱基本原理

# 一、原子吸收光谱分析导论



原子吸收光谱分析是基于物质所产生的**原子蒸气**  
**对特定谱线**（通常是待测元素的特征谱线）**的吸收作用**  
来进行定量分析的一种方法。



# 原子吸收光谱与原子发射光谱的比较：

(1) 原子吸收光谱分析利用的是**原子吸收**现象，而发射光谱分析则基于**原子发射**现象。

(2) 原子吸收法的**选择性高**，干扰较少且易于克服。

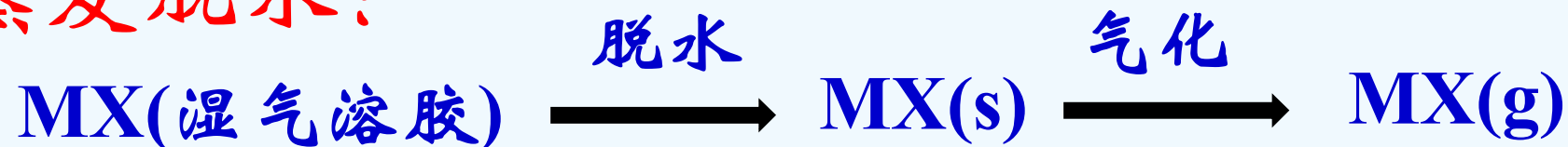
由于原子的吸收线比发射线的**数目少**得多，谱线重叠的几率小。而且光源发出的特征**入射光简单**，并不发射那些邻近波长的辐射线，因此其它辐射线干扰较小。基态原子窄频吸收，元素之间**干扰小**。

(3) 原子吸收法的**灵敏度高**。原子吸收法测定的是基态原子（约>99%总原子数），原子发射测定的是激发态原子（约<1%总原子数），故前者具有**更高灵敏度**。



## 二、基态原子及原子吸收光谱的产生

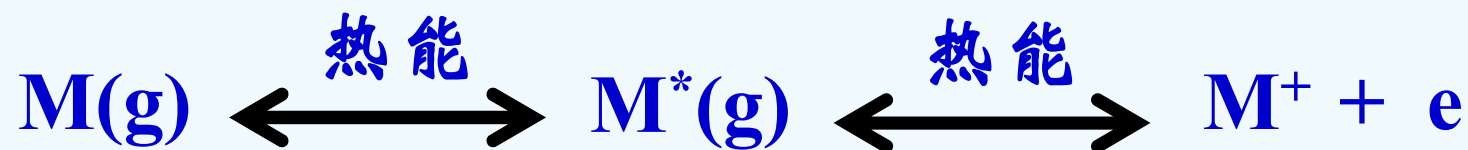
蒸发脱水:



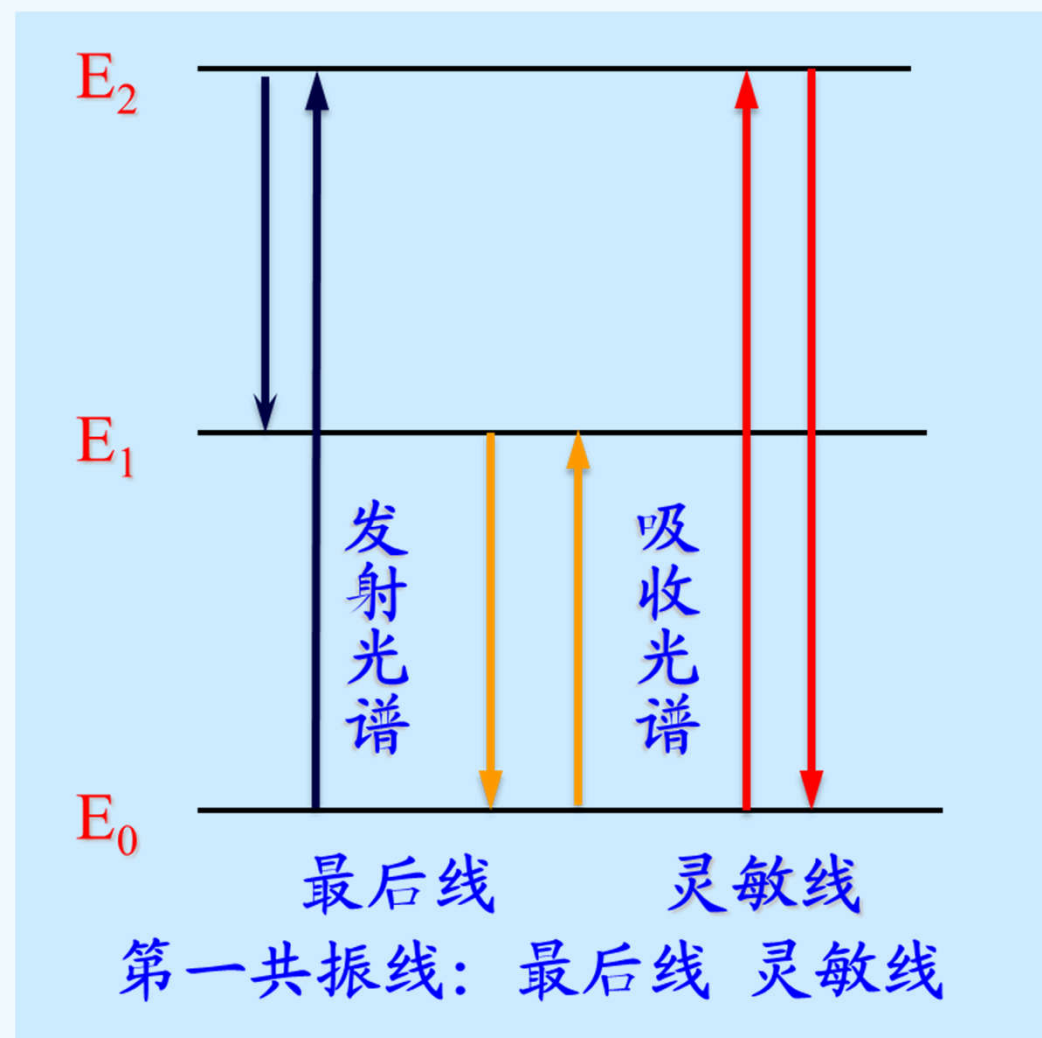
原子化: 热分解



激发、电离或化合:



- 原子基态与激发态之间的跃迁叫**共振跃迁**，产生的谱线叫**共振（吸收或者发射）线**
- 基态跃迁至第一激发态所产生的吸收谱线称为**第一共振吸收线**或**主共振吸收线**。



# 元素的特征谱线

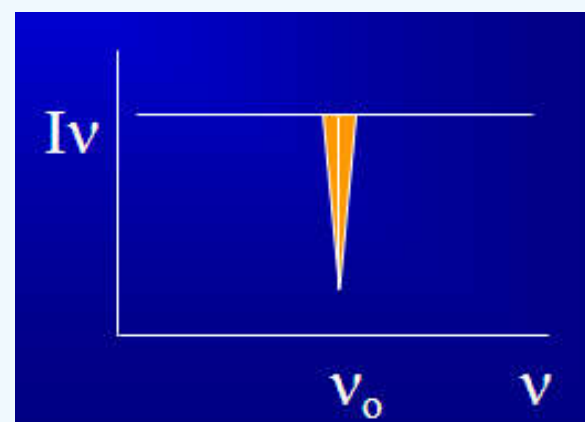
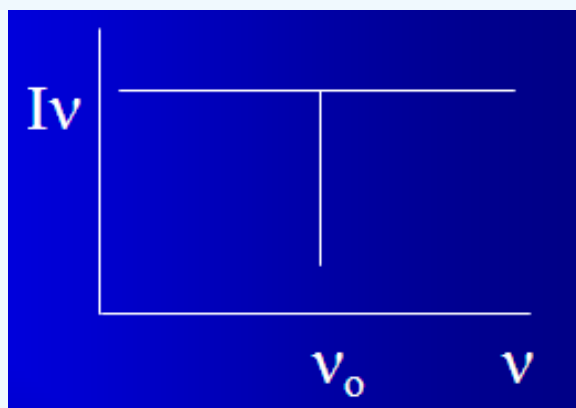
- 1) 各种元素的原子结构和外层电子排布不同  
跃迁吸收能量不同——共振线具有特征性。
  - 2) 各种元素的基态→第一激发态，最易发生  
吸收最强，最灵敏线；特征谱线。
  - 3) 利用原子蒸气对特征谱线的吸收可进行定量分析
- 原子可以发射出特征谱线，也可以吸收与发射波长相同的特征谱线。原子吸收光谱法是利用处于基态的待测原子蒸气对从光源辐射的共振线的吸收来进行分析的。
- 当辐射光通过原子蒸汽时，若入射辐射的频率等于原子中的电子由基态跃迁到激发态的能量所对应的频率，就可能被基态原子所吸收。原子吸收光的波长通常在紫外和可见区。



### 三、谱线的轮廓与谱线变宽

**原子吸收线**指强度随频率变化的曲线。

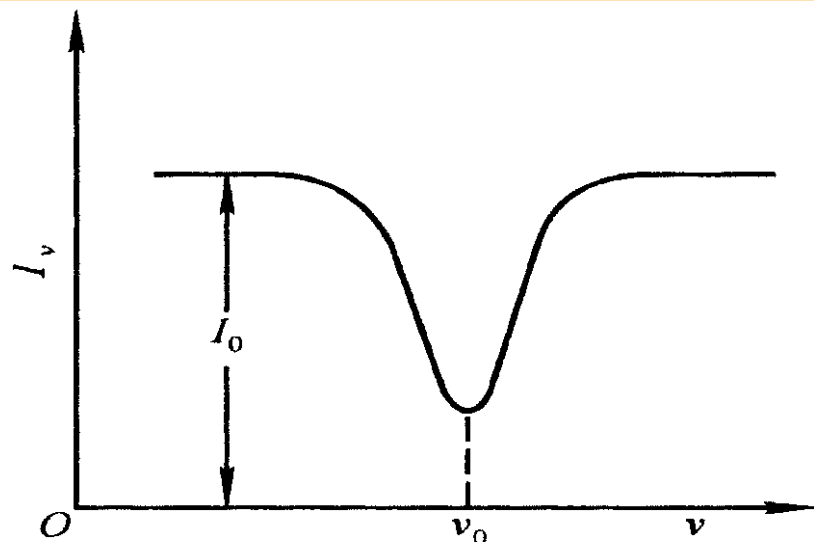
- ◆ 原子结构较分子结构简单，**理论上**应产生**线状光**谱吸收线。
- ◆ **实际上**用特征吸收频率辐射光照射时，获得一**峰形**吸收(具有一定**宽度**)。



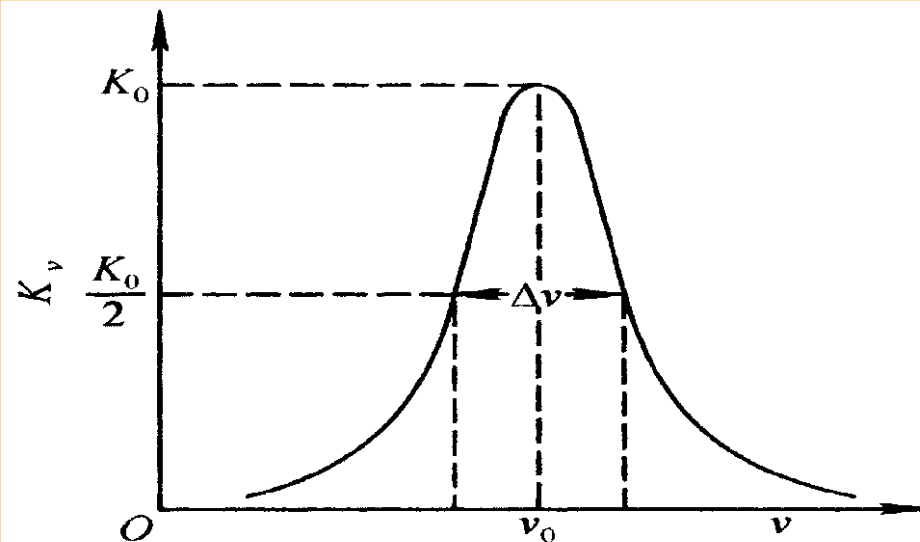
?

入射光非绝对单色线，吸收线频率也不可能绝对单一。

# 谱线的轮廓与谱线变宽



$I_\nu$  与  $\nu$  的关系



吸收线轮廓与半宽度

$K_\nu$ : 原子蒸汽对频率为 $\nu$ 的光的吸收系数, 随光源的辐射频率而改变

**原子吸收线轮廓**: 吸收系数 $K_\nu$ 随频率 $\nu$ 的变化曲线。

表征吸收线轮廓(峰)的参数: **中心频率**  $\nu_0$  (峰值频率),  
最大吸收系数 ( **$K_0$** ) 对应的频率;

**中心波长**:  $\lambda$  (nm); **半宽度**:  $\Delta\nu$

# 吸收峰变宽原因

1. 自然宽度：谱线围绕  $\nu_0$  有一定分布范围

2. 温度变宽（多普勒变宽）

3. 多普勒效应：原子热运动导致碰撞使能级发生微小变化，向观测者看来其他原子碰撞（洛伦兹变宽）

4. 谱线

5. 自吸  
线被灼

6. 场致  
场及磁



生

振  
产生

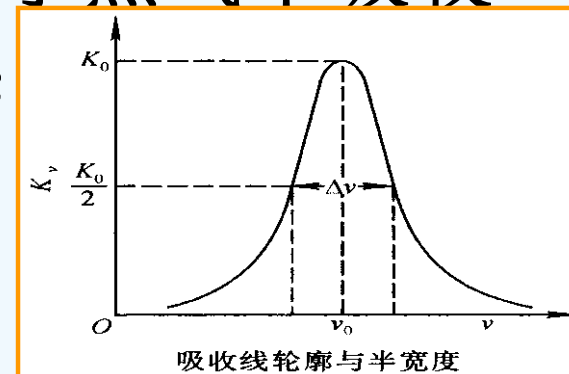
的电

## 四、原子吸收谱线的测量

### 积分吸收

从理论上可以得出，积分吸收与原子蒸气中吸收辐射的原子数成正比。数学表达式为：

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



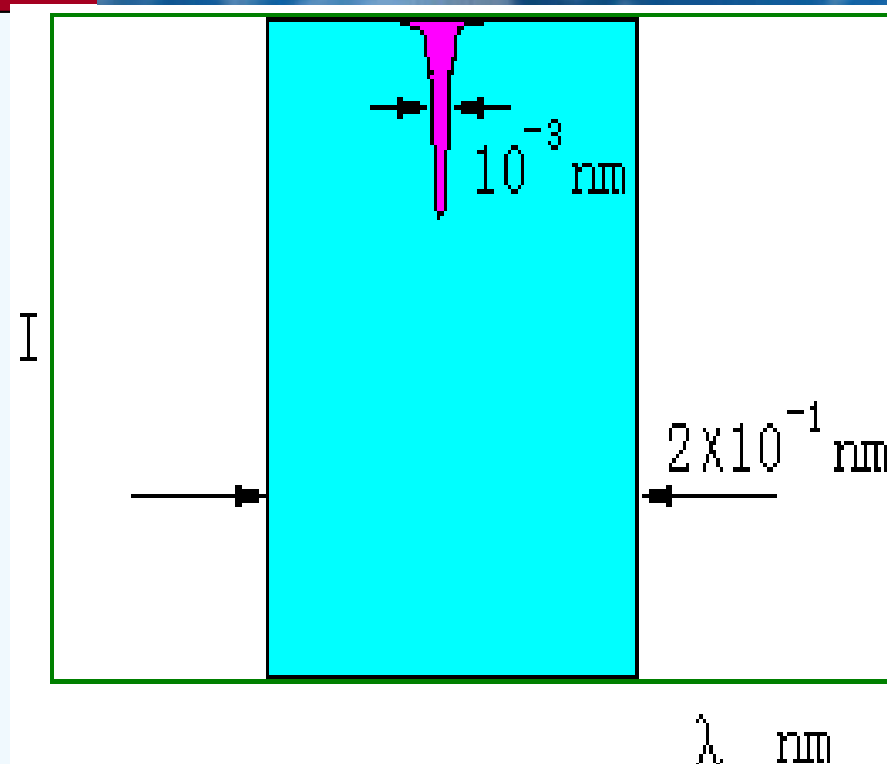
$e$ : 电子电荷； $m$ : 电子质量； $f$ : 振子强度，每个原子能够吸收入射光的平均电子数； $c$ : 光速

，就必须在吸收线所在的波长区间进行积分运算，所得结果简称为积分吸收值。

公式表明：积分吸收值与单位原子蒸汽中吸收辐射的基态原子数呈简单的线性关系，这是原子吸收光谱分析法的重要理论依据。

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

钨灯或氘灯光源的连续光，经分光后，光谱通常带宽为0.2 nm；而原子吸收线半宽度仅为 $10^{-3}$  nm。测定谱线宽度仅为 $10^{-3}$  nm的积分吸收，需要分辨率非常高的色散仪器，技术上很难实现。

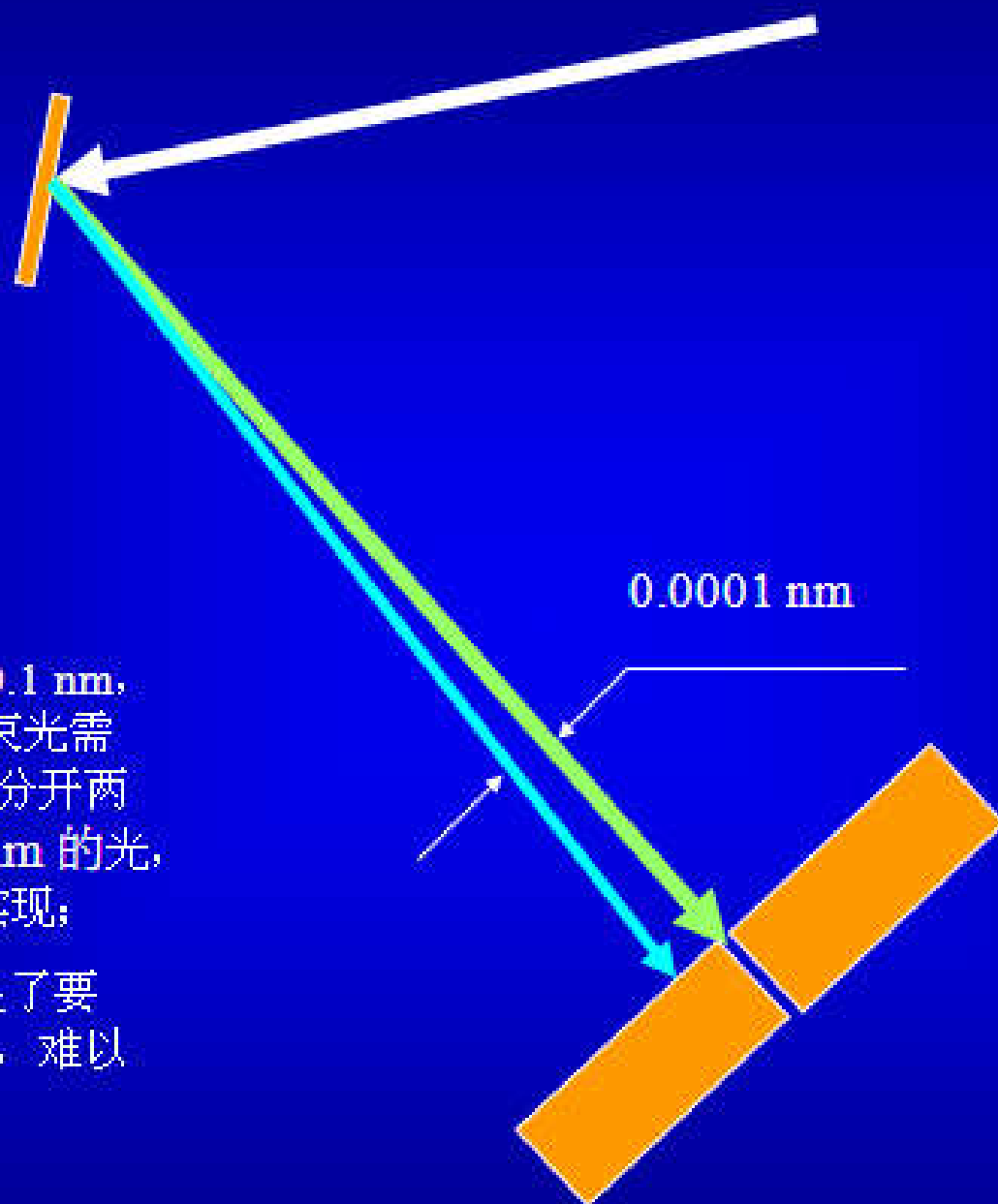


连续光源■与原子吸收线■  
的通带宽度对比示意图

若使用一般光源照射分析，吸收光的强度变化仅为0.5%，灵敏度极差。

## 关键性难题

- 通常光栅可分开 $0.1\text{ nm}$ ，要分开 $0.01\text{ nm}$ 的两束光需要很昂贵的光栅；要分开两束波长相差 $0.0001\text{ nm}$ 的光，目前技术上仍难以实现；
- 此外，即使光栅满足了要求，分出的光也太弱，难以用于实际测量。





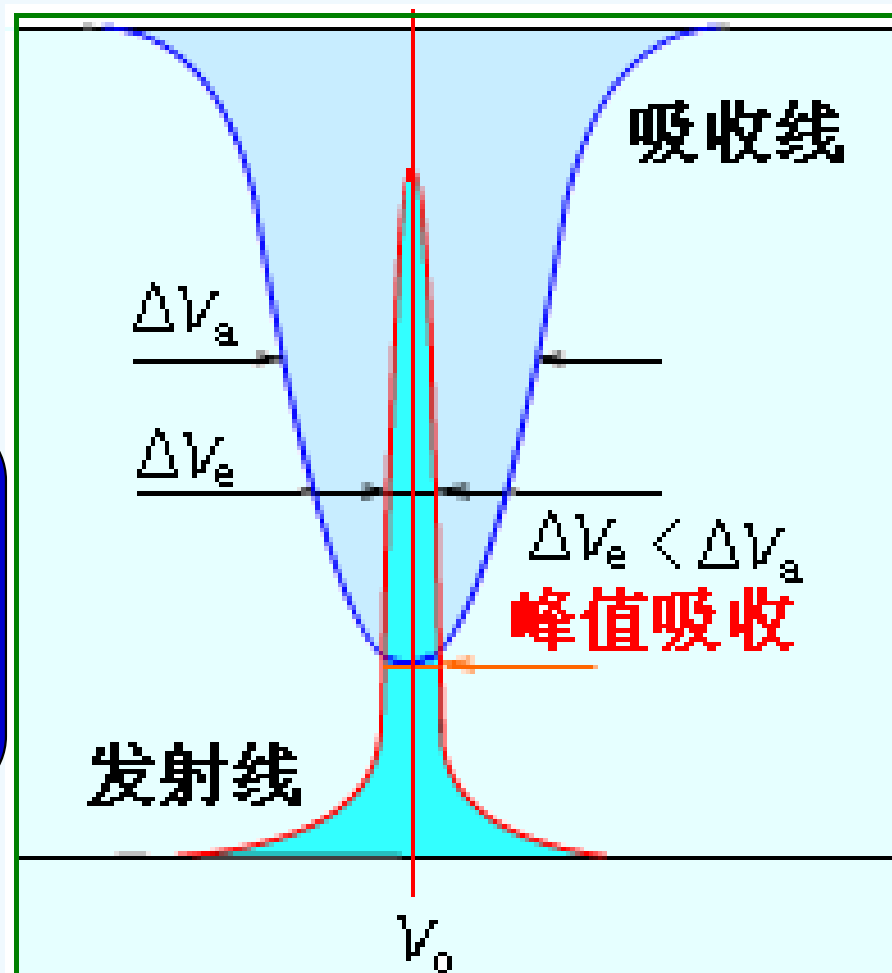
# 锐线光源与峰值吸收

原子吸收分析中需使用**锐线光源**来测量谱线的峰值吸收。锐线光源必须满足的条件：

(1) 谱线的半宽度只有吸收线的1/5的辐射光

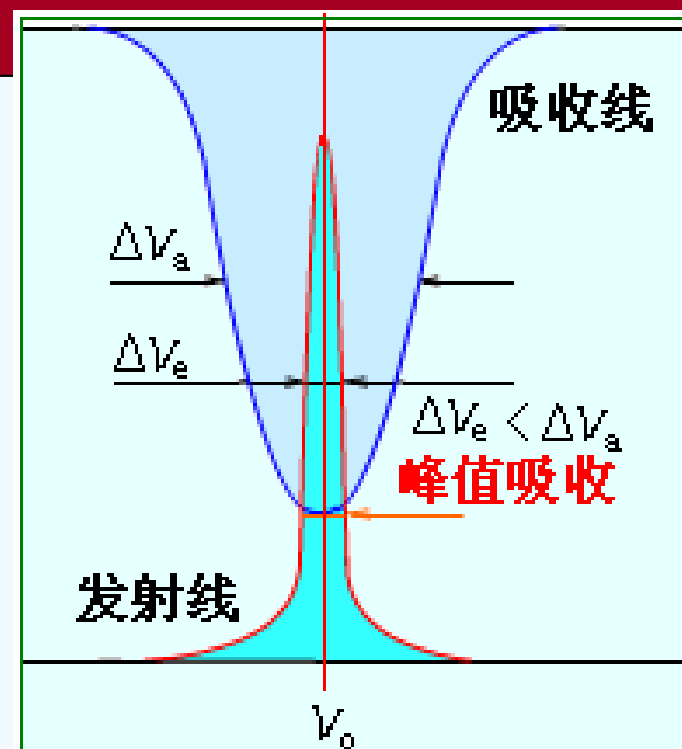
(2) 发射线的半宽度  $\Delta \nu_e < \Delta \nu_a$   
 $< \text{吸收线的半宽度 } \Delta \nu_a$

空心阴极灯中特定元素的激发态，在一定条件下发出的半宽度只有吸收线1/5的辐射光



在锐线光源半宽度范围内，可以认为原子的吸收系数为常数，并等于中心波长处的吸收系数。

目前，一般采用测量峰值吸收系数的方法代替测量积分吸收系数的方法。如果采用发射线半宽度比吸收线半宽度小得多的锐线光源，并且发射线的中心与吸收线中心一致（如右图），就不需要用高分辨率的单色器，而只要简单分光，就能测出峰值吸收系数。



利用锐线光源时峰值吸收与积分吸收之间存在的简单比例关系即可求出总吸光度A，再由郎伯-比尔定律可求出被测物基态原子的浓度。

## 五、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。须考虑原子蒸气中**基态原子** ( $N_0$ ) 与**待测元素原子总数** ( $N$ ) 之间的定量关系。当热力学平衡时，激发态原子数  $N_q$  与基态原子数  $N_0$  符合 Boltzmann 分布定律：

$$\frac{N_q}{N_0} = \frac{g_q}{g_0} e^{-\frac{E_0 - E_q}{kT}} = \frac{g_q}{g_0} e^{\frac{-\Delta E}{kT}} = \frac{g_q}{g_0} e^{\frac{-h\nu}{kT}}$$

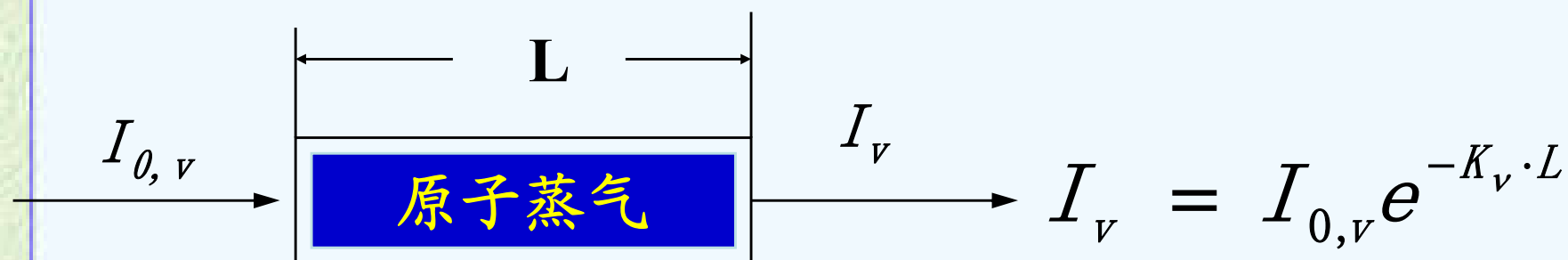
$g_q$  和  $g_0$  分别为激发态和基态的统计权重，激发态原子数  $N_q$  与基态原子数  $N_0$  之比较小， $<1\%$ 。故**可用  $N_0$  代表总原子数  $N$** 。公式右边除温度  $T$  外，都是常数。 **$T$  一定，比值一定。**

表

几种元素共振线的  $N_q/N_o$  值

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

## 六、定量基础



朗伯定律:

吸收光的强度与原子蒸气宽度呈正比关系

$$A = \lg(I_0/I) = 0.4343 K_{\nu_0} L = k N_0 L$$

$$N_0 \propto N \propto c$$

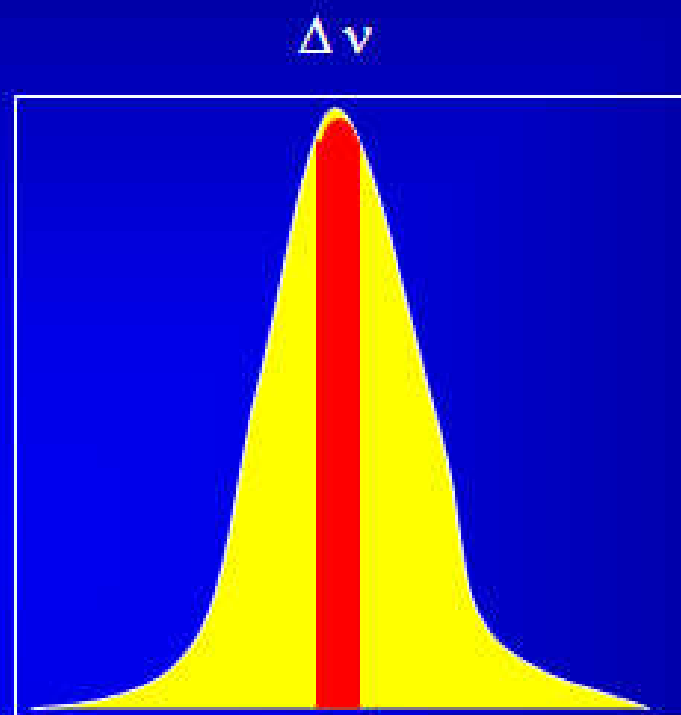
(  $N_0$ 基态原子数,  $N$ 待测原子总数,  $c$ 待测元素浓度 )

$$A = \lg(I_0/I) = k'c \text{ (比尔定律)}$$

当在原子吸收线中心频率附近一定频率范围测量时，则

$$I_0 = \int_0^{\Delta\nu} I_\nu d\nu$$

$$I = \int_0^{\Delta\nu} I_\nu e^{-k_\nu L} d\nu$$



根据吸光度的定义：

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{\int_0^{\Delta\nu} I_\nu d\nu}{\int_0^{\Delta\nu} I_\nu e^{-k_\nu L} d\nu}$$



$$= \lg \frac{\int_0^{\Delta \nu} I_\nu d\nu}{e^{-k_\nu L} \int_0^{\Delta \nu} I_\nu d\nu}$$

若令:  $k_\nu = k_0$

$$= 0.43 k_0 L$$

$$A = 0.43 K_o L$$

$$= 0.43 \frac{2}{\Delta v_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mC} N_o f L$$

$$N_o = \alpha C$$

$$A = 0.43 \frac{2}{\Delta v_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mC} \alpha f LC$$

$$\text{令 } K = 0.43 \frac{2}{\Delta v_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mC} \alpha f L$$

$$\text{则 } A = KC$$

## 5.2 原子吸收分光光度计

# 一、仪器基本结构

原子吸收光谱仪又称原子吸收分光光度计，由四部分组成：

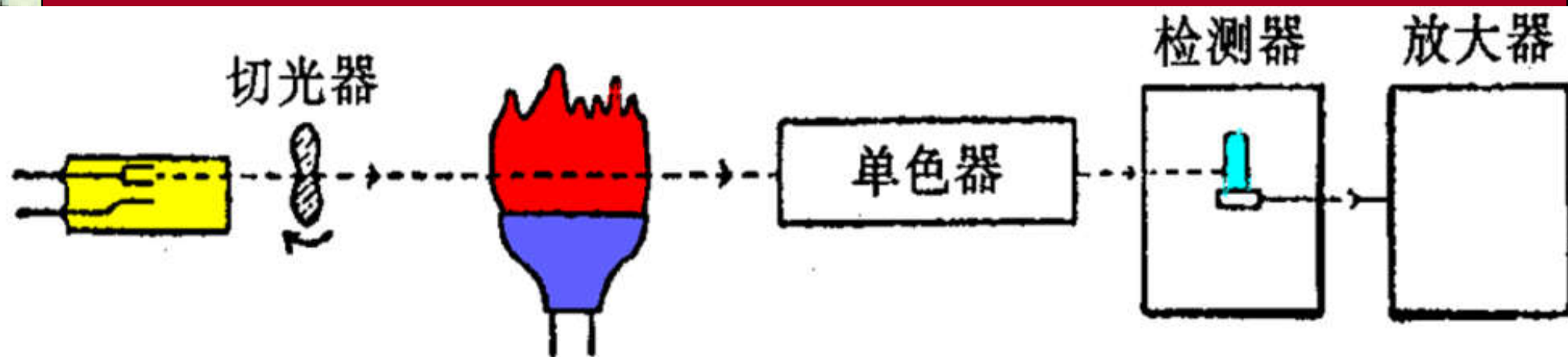
光源 (radiation source)

原子化系统 (atomizer)

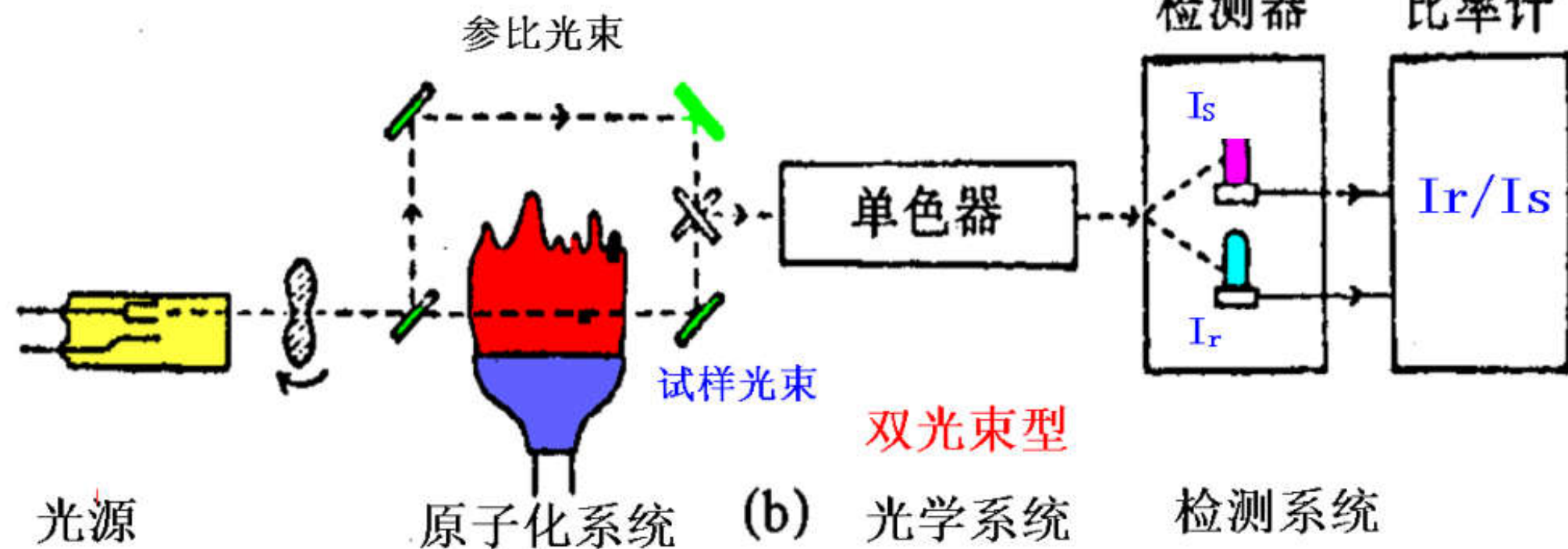
分光系统 (monochromator)

检测系统 (detector)





(a) 单光束型





## 二、光源

**作用：**辐射待测元素的特征光谱（共振线和其它非吸收谱线），以供测量之用。

**要求：**

- A. 能辐射锐线光源
- B. 辐射的待测元素共振线强度必须足够、稳定且背景小
- C. 灯供电稳定，以确保光强度稳定

空心阴极灯、蒸气放电灯、无极放电灯



**优点：**只有一个操作参数电流，谱线稳定，强度高，宽度窄

# 空心阴极灯结构

钨棒装有钛、锆等金属制成的阳极

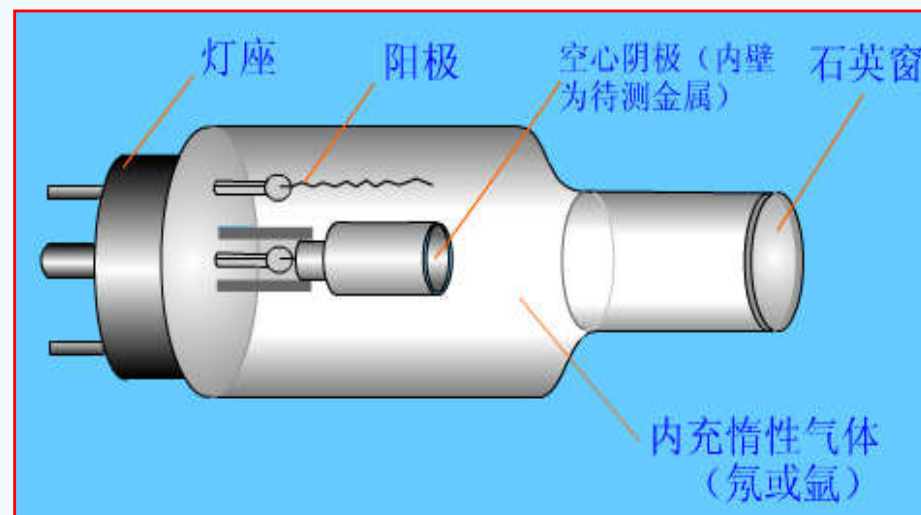
钨棒作成圆筒形筒内熔入被测元素（阴极）

要用被测元素做阴极材料，所以有些物质无法实现

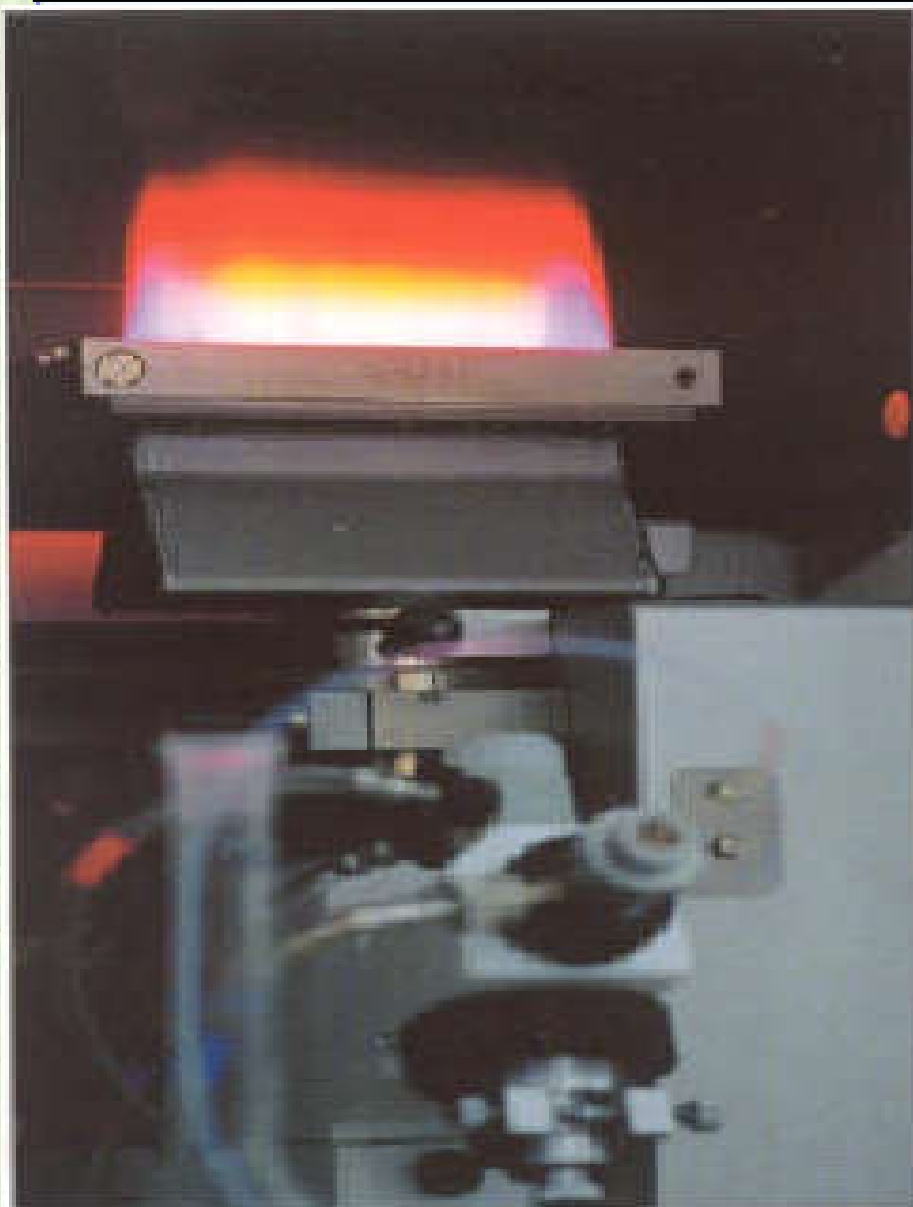


# 锐线光产生原理

- 辉光放电，电子从阴极内壁飞向阳极；
- 电子与惰性气体碰撞使之电离，产生正离子；
- 正离子在电场作用下，向阴极内壁猛烈轰击，溅射出阴极金属原子；
- 金属原子与电子、离子、惰性气体原子碰撞而被激发，辐射共振线。



### 三、原子化系统



**作用：**将试样中的待测元素转变成基态原子蒸气

**火焰原子化器：**简单，快速，对大多数元素具有较高的灵敏度和检测限

**非火焰原子化器：**具有很高的原子化效率、灵敏度和检测限



燃烧头

雾化球

吸样毛细管

- 要求：雾滴与燃气充分混合；记忆效应小（前测组分对后测组分测定的影响）；噪声小；废液流出快。
- 优点：原子蒸气多，吸样和气流的稍许变动影响较小；稳定性好；安全。
- 缺点：试样利用率低（10%），90%试样废液排出
- 作用：雾化试样，其性能同测定精密度和化学干扰等有关
- 要求：喷雾稳定；雾滴微小、均匀；雾化效率高

预混合型火焰原子化器

# 火焰

**作用：** 是进行原子化的能源。使样品在火焰温度作用下，蒸发、干燥、熔化、离解、激发以及化合等，产生基态原子。

**直接影响原子化程度。**

**选择原则：**

① 确保待测元素充分离解为基态原子的前提下，低温火焰比高温火焰具有较高的灵敏度。

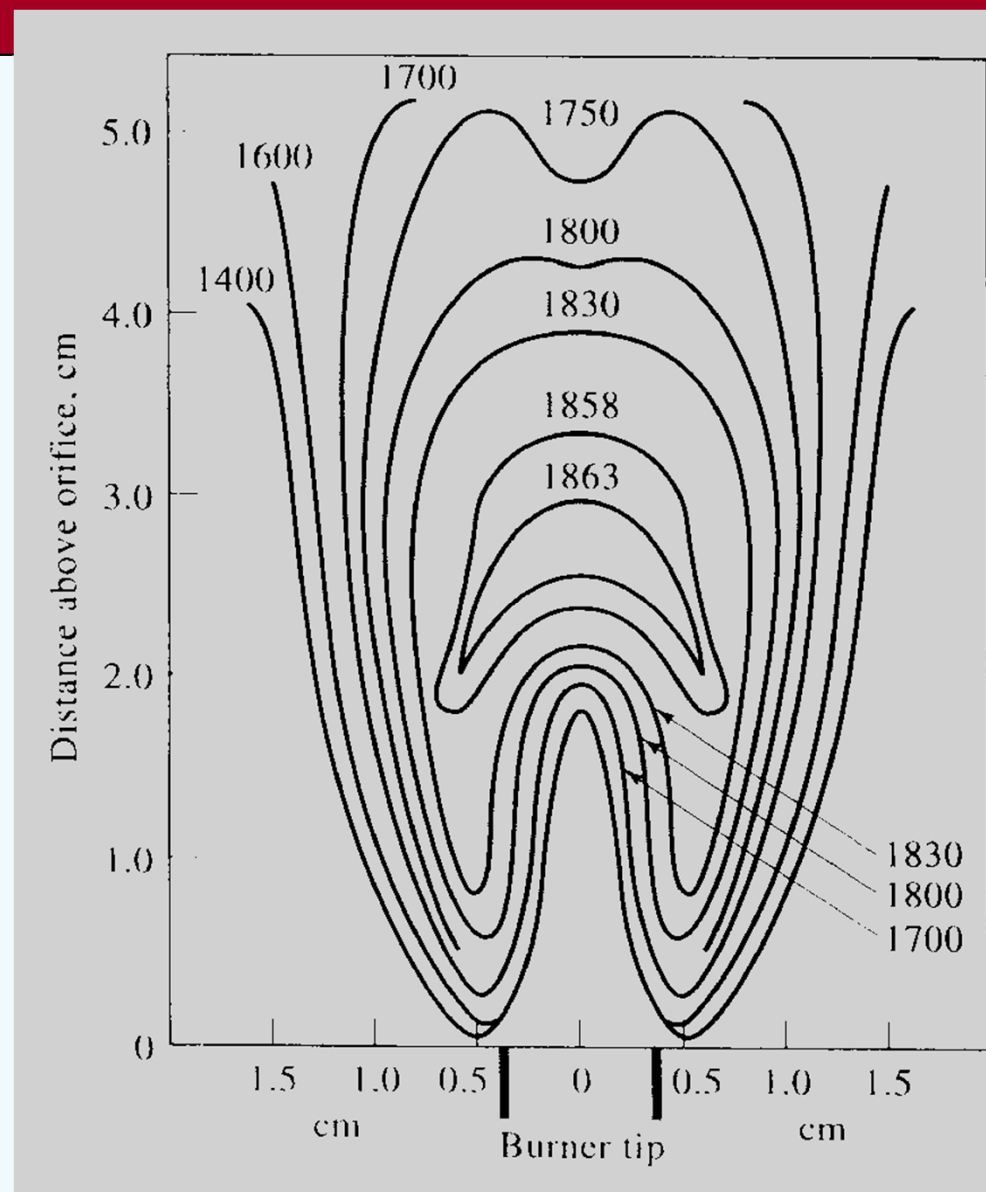
① 易挥发或电离电位较低的元素（Pb、Cd、Zn、Sn以及碱金属）用低温火焰，燃烧速度慢。

① 与氧易生成耐高温氧化物而难离解的元素（Al、Mo和W）应使用高温火焰。



# 火焰

火焰分焰心（发射强的分子带和自由基，很少用于分析）、内焰（基态原子最多，为分析区）和外焰（火焰内部生成的氧化物扩散至该区并进入环境）。



天然气-空气火焰

# 对火焰的基本要求

- **燃烧速率适当**。供气速度过大，导致**吹灭**，供气速度不足将会引起**回火**。
- **火焰温度适宜**。确保产生的基态原子数能满足分析需要。
- **火焰类型正确**。根据燃气与助燃气比例可将火焰分为：化学计量火焰，富燃火焰，贫燃火焰。

# 火焰类型

**化学计量火焰** 由于燃气与助燃气之比与化学计量反应关系相近，又称为中性火焰，这类火焰，温度高、稳定、干扰小背景低，**适合于许多元素的测定**。

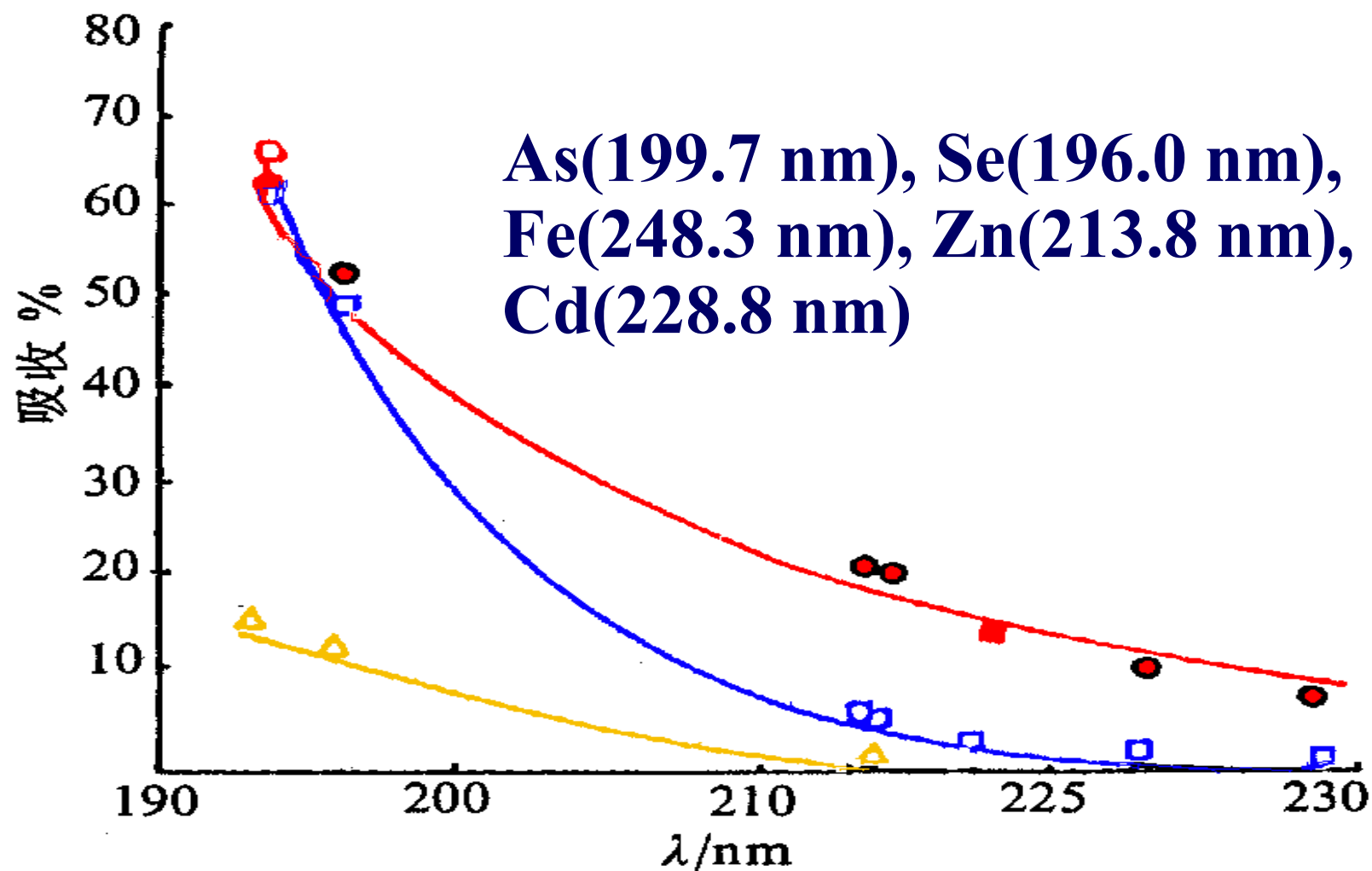
**富燃火焰** 指燃气大于化学元素计量的火焰。其特点是燃烧不完全，温度略低于化学火焰，具有还原性，**适合于易形成难解离氧化物的元素测定**；干扰较多，背景高。

**贫燃火焰** 指助燃气大于化学计量的火焰，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**，如碱金属。

# 原子吸收分析中常见火焰

燃气种类	最高温度	测定元素
1. 空气-乙炔火焰	2300℃	
(1) 贫燃性 (燃助比<1 : 4)		Ag, Cu, Ni, Co, Pd 碱金属
(2) 富燃性 (燃助比>1 : 4)		较易形成难熔氧化物的 Mo, Cr等
(3) 中性火焰 (燃助比=1 : 4)		多种元素
2. 氧化亚氮-乙炔火焰	>3000℃	难离解元素氧化物原子化 Al, B, Be, Ti, V, W,
3. 氧屏蔽空气-乙炔火焰	>2900℃	Al及易生成难离解氧化物

# 火焰光谱特征图



各种火焰的吸收曲线

○ 空气-乙炔焰

□ 空气-氢焰

△ 氩-氢焰

# 无火焰原子化器

## 电热高温石墨原子化器和低温原子化器。

1. 电热高温石墨原子化器，简称石墨炉。

电源：10 ~ 25 V，500 A；用于产生高温。

保护系统： 保护气（Ar）和冷却水

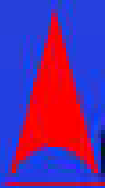
管外气——防止空气进入，保护石墨管不被氧化、烧蚀

管内气——流经石墨管两端及加样口，可排出空气并驱除加热初始阶段样品产生的蒸汽。

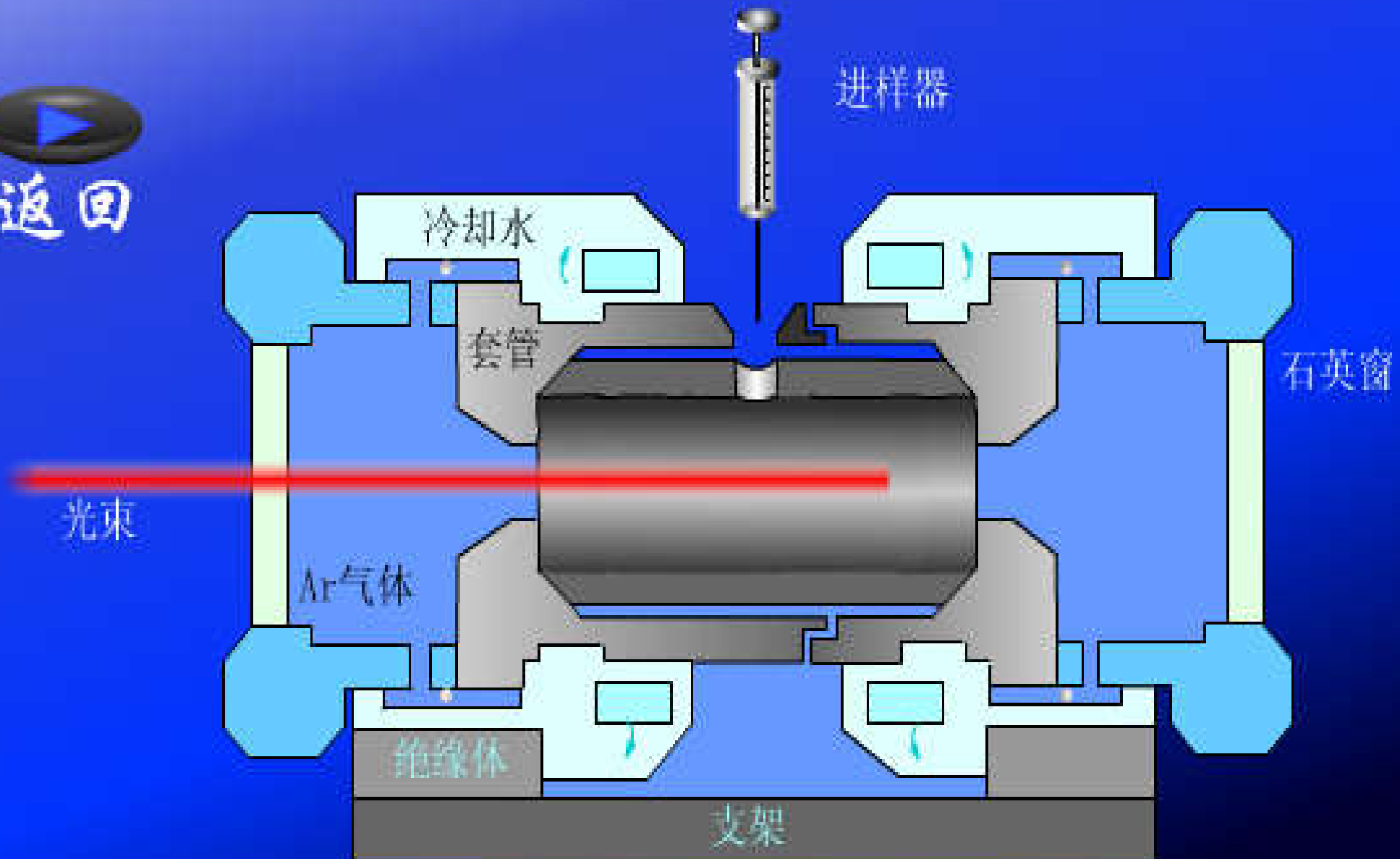
冷却水——金属炉体周围通水，以保护炉体。



# 石墨炉结构与原子化过程



返回





# 石墨炉工作原理

试样盛放在石墨管中，石墨管作为电阻的发热体。电源提供原子化能量，通电后可使管内温度升高到  $2000 \sim 3000^{\circ}\text{C}$ ，使试样蒸发并变为基态原子。为了防止样品及石墨炉本身被氧化，需要通入惰性气体（Ar或 $\text{N}_2$ ）在惰性气体中加温。



← 石墨管

●石墨管长30-60mm，外径6mm、内径4mm，管上有三个小孔，中间小孔用于注射试液。

# 石墨炉试样原子化的程序

❧ 试样原子化是一程序升温过程，一般需经过5个阶段

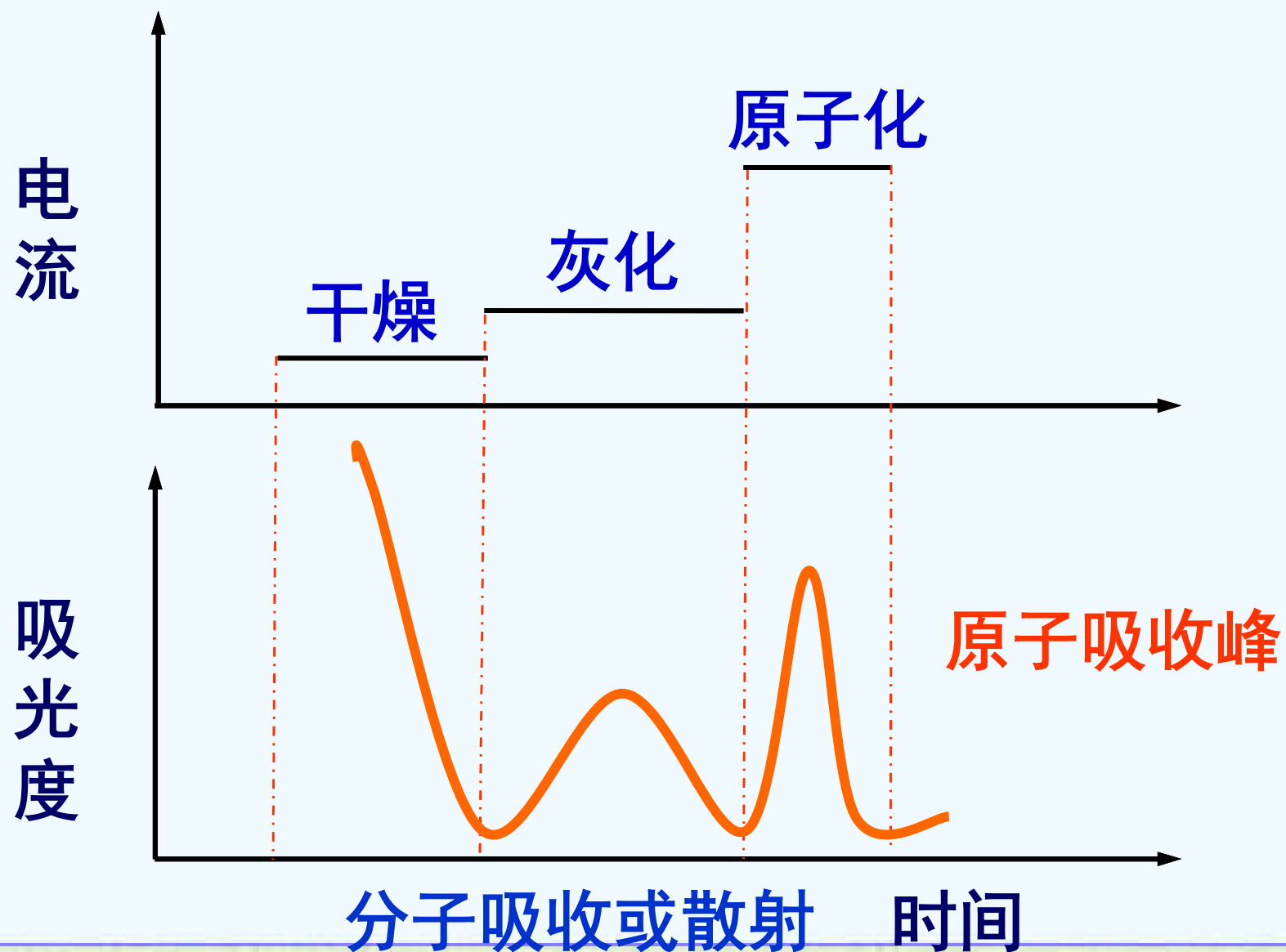
- 干燥
- 灰化（热解）
- 原子化
- 净化（高温除残）
- 冷却



# 石墨炉试样原子化的程序

- ♪ **干燥**: 试液随升温脱水干燥, 由液体转化为固体。一般情况下, **90~120°C, 15~30 s**。
- ♪ **灰化**: 进一步除去水分、有机物或低沸点无机物, 破坏和除去试样中的基体, 以减少元素间的干扰, 使下一步原子化阶段尽量少产生烟雾。通常温度为**100~1800°C, 0.5~5 min**。
- ♪ **原子化**: **1800~3000°C, 5~10 s**。
- ♪ **净化**: 除去分析完一个试样后石墨管中的残留分析物, 以减少相避免记忆效应。温度**2700~3000°C, 3~5 s**。
- ♪ **冷却**: 冷却石墨管, 准备下一个样品分析。

# 石墨炉的程序升温



# 石墨炉原子化器特点

## 优点:

- 1、需样量少，灵敏度高：试样0.1~10mg,灵敏度 $10^{-10} \sim 10^{-12} \text{g}$
- 2、试样利用率高：原子化效率高 ( $>90\%$ ) ,
- 3、可直接测定粘度较大的试液和固体试样
- 4、原子化系统在密闭的配有冷却装置的系统中进行,较安全,记忆效应小。

## 缺点:

- 1、共存分子干扰大，背景分子吸收与原子吸收重叠；
- 2、取样量少，进样误差大，精密度不高，重现性差；
- 3、分析速度慢，基体效应大

# 火焰原子化与石墨炉原子化的比较

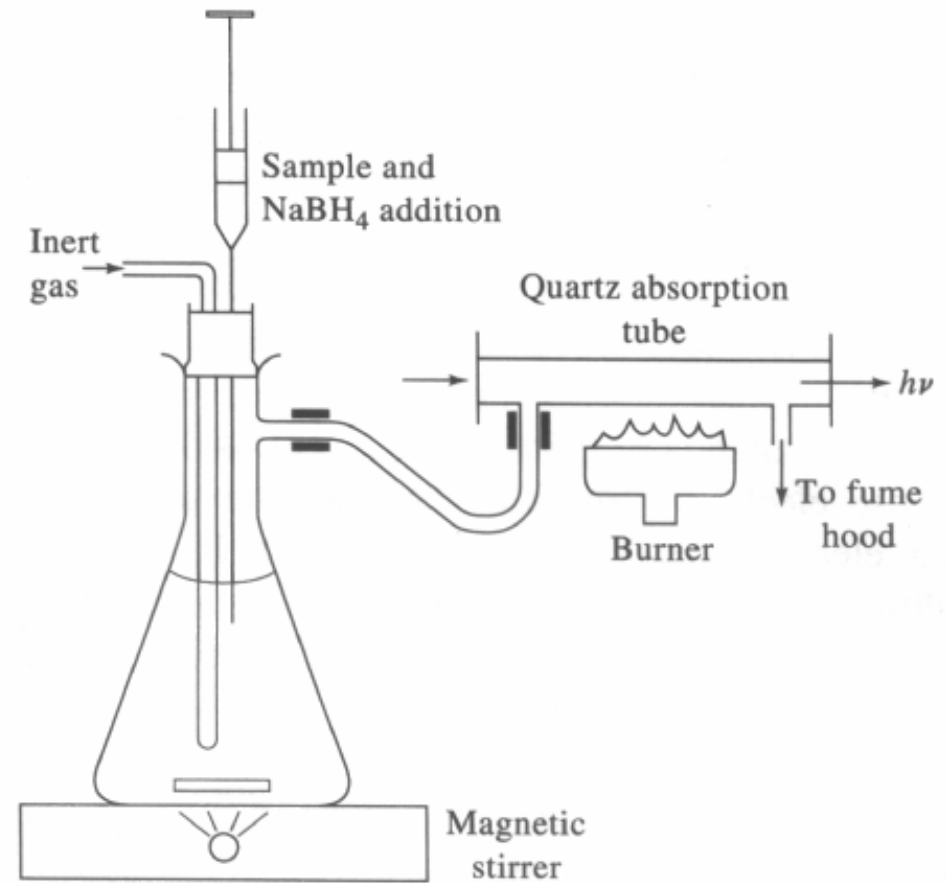
项目	火焰原子化	石墨炉原子化
原子化原理	火焰热	电热
最高温度	2955°C	约3000°C
原子化效率	约10%	90%以上
试样体积	约1mL	5 ~ 100 ul
信号形状	 平顶形	峰形 
灵敏度检出极限	低；对Cd 0.5 ng/g, 对Al 20 ng/g	高；对Cd 0.002 ng/g, 对Al 0.1 ng/g
最佳条件下的重现性	变异系数0.5%-1.0%	变异系数1.5%-5%
基体效应	小	大



# 低温原子化器（化学原子化器）

## A: 氢化物原子化器

用于测定As、Hg、Sb、Bi、Sn、Ge、Se、Pb和Te这些元素在酸性介质中与强还原剂硼氢化物（如 $\text{NaBH}_4$ ）反应生成气态氢化物，并通过Ar或 $\text{N}_2$ 将其带入热的石英管内原子化并测定。



**优点：**基体干扰和化学干扰少，选择性好，灵敏度高。

**缺点：**As、Bi、Pb气态氢化物毒性大。



# 低温原子化器（化学原子化器）

## B：冷原子吸收法测汞（汞蒸汽原子化测汞仪）

将试样中汞的化合物以还原剂（如 $\text{SnCl}_2$ ）还原为汞蒸汽，并通过Ar或 $\text{N}_2$  将其带入吸收池进行测定。



大量基体中分离出来，DL比火焰法低1-3个数量级，选择性好且干扰小。

### 三、分光系统

作用：待测元素的共振线与邻近线分开

分光系统在原子化器之后的目的：

● 可防止原子化器内的干扰辐射进入检测器

● 可防止光电管（光电倍增管）疲劳

色散元件：光栅、棱镜

光

率



× S

普通

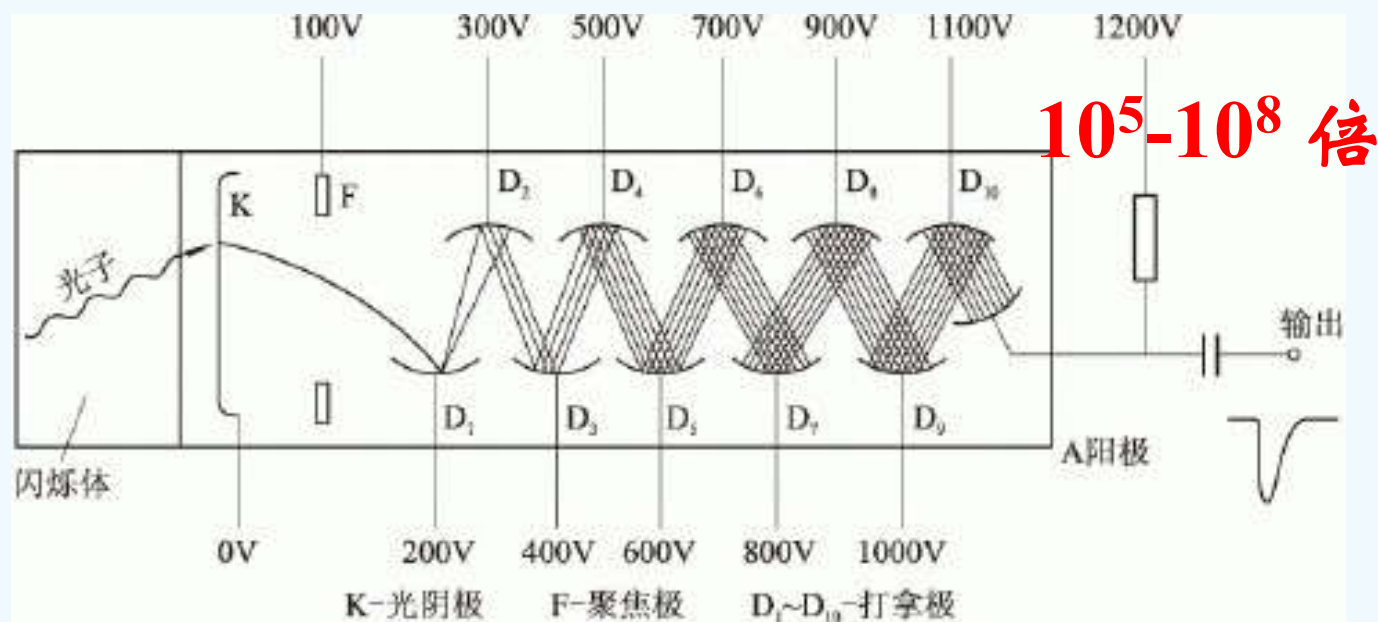
nm



## 四、检测系统

**作用：**使用光电倍增管放大光电流方法，把光信号转化为电信号进行检测。

**组成：**检测器（光电管、光电倍增管），放大器，读数和记录系统



光电倍增管工作原理

## 5.3 定量分析方法

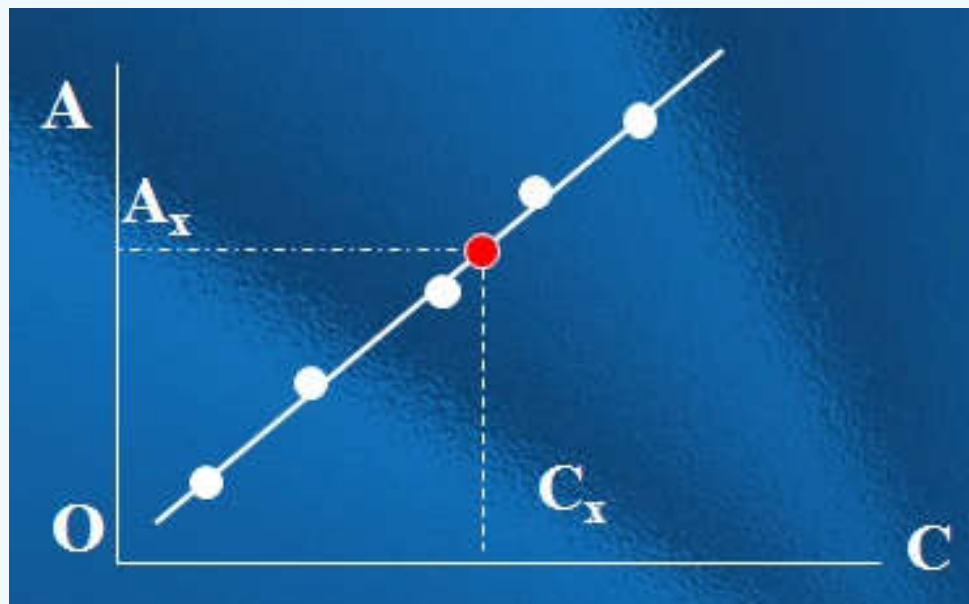
# 定量分析与干扰消除

## 定量分析的方法

### 1. 工作曲线法

(标准曲线法)

注意:



- A. 高浓度时，标准曲线向浓度轴弯曲
- B. 标液配制注意合适的浓度范围（即 $A=0.1\sim0.5$ ）此时的测量误差较小；扣除空白；标样和试样的测定条件相同；每次测定重配标准系列

## 2. 标准加入法

(1) 计算法：取两份体积相同的试样溶液，设为A和B，在B中加入一定量的待测元素，然后分别将A和B稀释到相同体积，再分别测定其吸光度。

设A中待测元素的浓度为 $C_x$ 吸光度为 $A_x$ ，B中的待测元素浓度为 $C_x + C_0$  ( $C_0$ 为加入的标准样品的浓度)，吸光度为 $A_0$ ，则：

$$A_x = KC_x \quad A_0 = K(C_x + C_0)$$

两式相比得：

$$C_x = C_0 \times A_x / (A_0 - A_x)$$

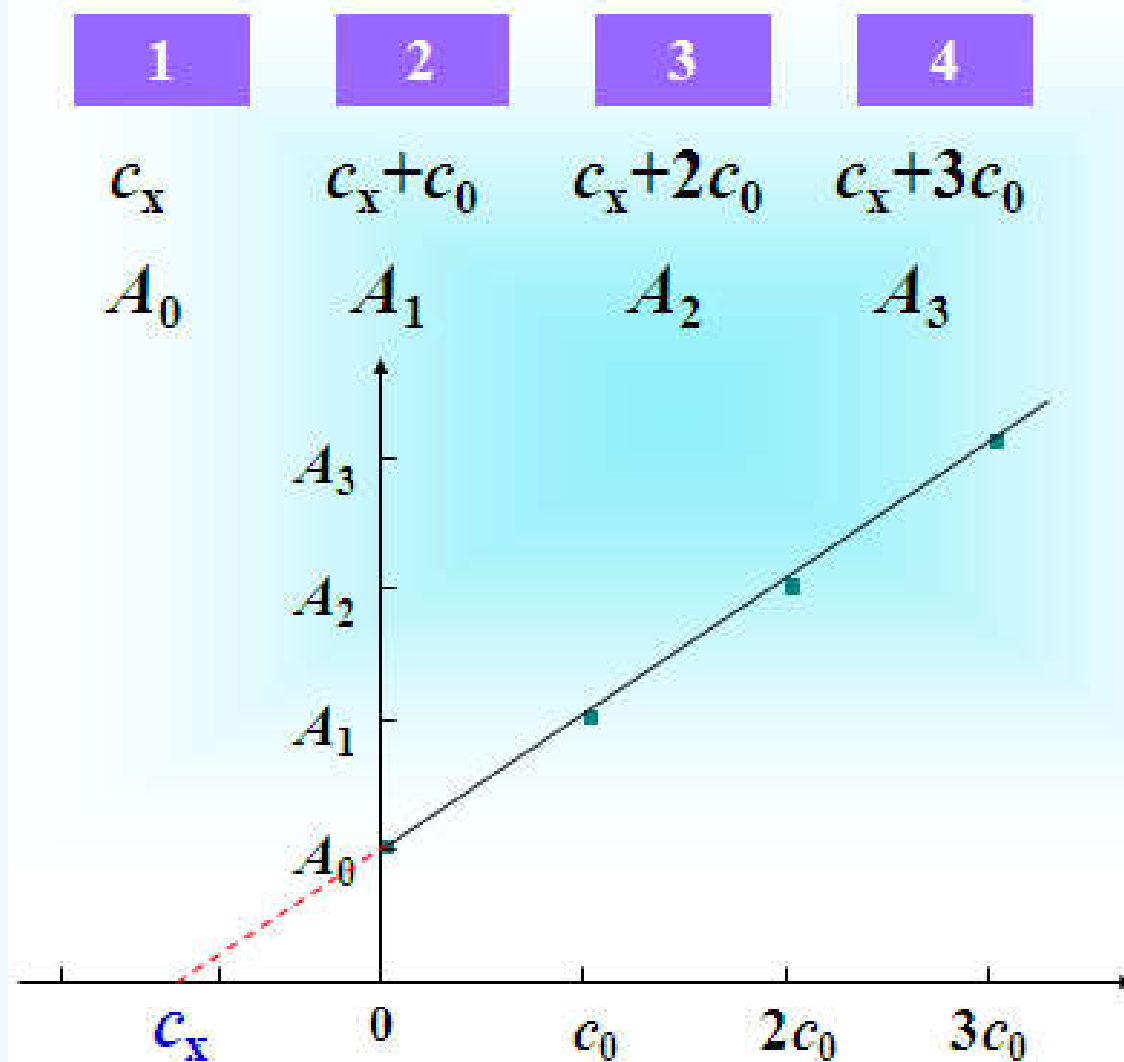
线性范围内使用，  
加标量不可过多

由此式就可得到待测元素的含量。



## 2. 标准加入法

(2) 作图法：将已知的不同浓度 $C$ 的几个（四到五个）标准溶液加入到几个相同量的试样中，在相同条件下分别测定吸光度 $A$ ，绘制 $A$ — $C$ 工作曲线并将直线外延，**延长线在横坐标上的截距所表示的浓度（绝对值）**即为待测液浓度。





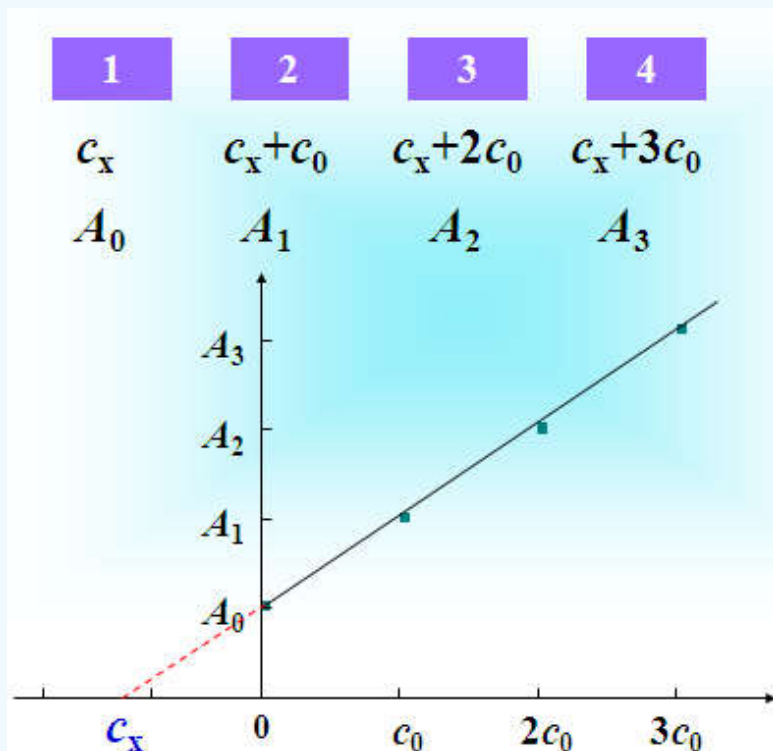
## 2. 标准加入法

**适用范围：**试样基体组成较复杂，且基体成分对测定有干扰，或样品组成不知的情况下。

$$C_x = C_0 \times A_x / (A - A_x)$$

**注意：**

- a. 可消除基体干扰带来的影响，不能消除分子吸收、背景吸收的影响
- b. 分析也必须在线性范围内
- c. 须线性良好；至少四个点
- d. 斜率小时误差增大
- e. 效率低，不适于大批样品



### 3. 内标法

在标准溶液和试液中分别加入一定量的内标元素（试液中不含有该内标元素，内标元素中不含有试样），以标准溶液中待测元素吸光度（ $A_{\text{标}}$ ）与内标元素吸光度（ $A_{\text{内标}}$ ）的比值（ $A_{\text{标}}/A_{\text{内标}}$ ）与标准溶液中待测元素的浓度（ $C$ ）绘制标准曲线（ $A_{\text{标}}/A_{\text{内标}}-C$ ）；待测试液中待测元素吸光度（ $A_{\text{x}}$ ）与内标元素吸光度（ $A_{\text{内标}}$ ）的比值（ $A_{\text{x}}/A_{\text{内标}}$ ），由标准曲线即可求出试液中待测元素的浓度（ $C_{\text{x}}$ ）。

### 3. 内标法

内标法可以消除燃气、助燃气流量、基体组成、溶液粘度、表面张力、进样速率、样品雾化率及火焰温度等因素的影响，提高了测量的精密度和准确度。

要求：

- ① 所选的内标元素在基体内和在火焰中所表现的物理、化学性质要与待测元素相同或相近。
- ② 同时只能在双波道或多波道原子吸收分光光度计上测定，单波道原子吸收分光光度计上无法使用。

## 5.4 干扰及其抑制

# 干扰及其消除方法



# 1、光谱干扰

光谱干扰指光谱发射或吸收过程中来源于仪器、光源和火焰的有干扰效应

(1) **非共振线干扰**：来自被测元素自身的其它谱线或光源中杂质的谱线。多谱线元素（如铁、钴、镍）若在其测定的共振线波长附近有单色器不能分离的其他光谱线时，这些谱线也能被该元素吸收，由于吸收系数不同（一般低于共振线吸收系数）而使测定灵敏度下降、标准曲线弯曲。

**消除**：减小**狭缝**和灯电流或**另**选分析线

(2) 空心阴极灯的发射干扰：阴极灯材料中的杂质发射的非待测元素谱线不能被单色器分离，如铅灯中痕量铜会发射216.5nm、217.8nm谱线会干扰铅217.0nm的正常吸收。另外，灯内杂质气体的发射谱线也会使测定灵敏度下降、标准曲线弯曲。

消除：采用纯度较高的单元素灯，纯化灯内气体



**(3) 分子光谱吸收的干扰：**在原子化过程中，由于原子化蒸气中存在的某些基态分子对辐射吸收，带状吸收光谱重叠在待测元素共振线上，导致假吸收（背景吸收）。溶液中盐或酸浓度较高时存在分子吸收。

**消除：**连续光源背景校正，塞曼效应背景校正

**(4) 光的散射：**在原子化过程中产生的固体微粒，通过光路是对光产生散射，被散射的光偏离光路而不被检测器所检测，产生表观的虚假吸收，偏高。

**消除：**同分子光谱吸收干扰。

# 背景校正方法

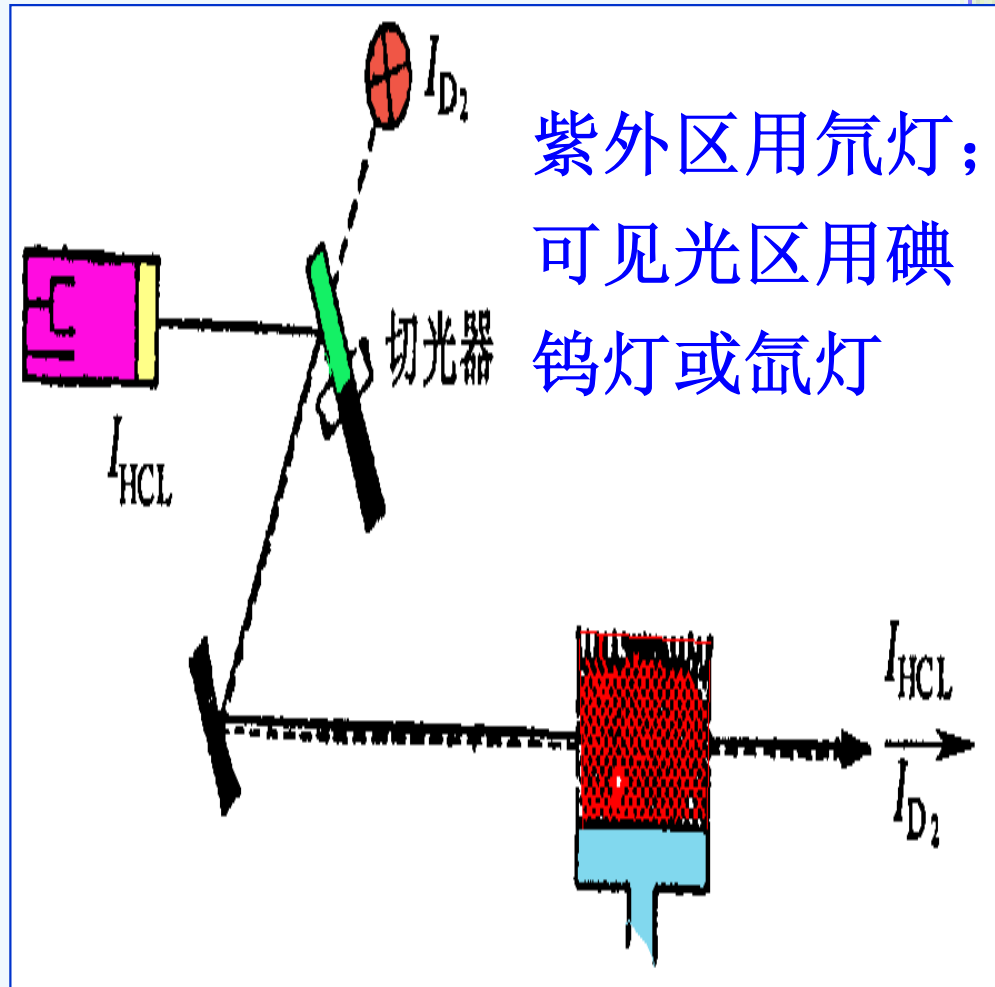
## 1) 连续光源背景校正

切光器使锐线光源和氘灯光源交替进入原子化器。对同一试样在同一条件下用氘灯和待测元素的空心阴极极分别测定吸光值，以氘灯作光源测得的吸光度作为背景吸光度：

$$A_{\text{空}} = A_{\text{测}} + A_{\text{背}}$$

$$A_{\text{氘}} = A_{\text{背}}$$

$$A_{\text{测}} = A_{\text{空}} - A_{\text{背}} = A_{\text{空}} - A_{\text{氘}}$$



评论：用氘灯扣除背景有一定局限性，其性能并不理想！

主要原因包括：

- ① 氘灯和空心阴极灯的光线通过原子化蒸汽的区域很难做到完全一致；
- ② 氘灯扣背景工作范围只限190~360nm，光谱通带不能小于0.2nm，否则会降低S/N；
- ③ 当 $A_{\text{背}} \gg 1$ 时，背景太高不能扣除，可利用塞曼效应扣除背景

## 2) Zeeman背景校正

b) 校正原理：根据磁场将简并的谱线分裂成具有不同偏振特性的成份。对单重线而言，分裂成振动方向平行于磁场的  $\pi$  线（波长不变）和垂直于磁场的  $\pm\sigma$  线（波长增加或降低，并呈对称分布）。

分为两大类：

- 光源调制法——磁场加在光源上，应用较少。
- 吸收线调制法——在原子化器上施加磁场，使吸收线发生塞曼效应，应用较多。由谱线的磁特性和偏振特性来区别被测元素吸收和背景吸收。

## Zeeman背景校正的特点

- ① 波长范围宽（190 ~ 900 nm）
- ② 校正准确度较高，可用于强背景校正（ $A_B$ 可高达1.5 ~ 2.0）
- ③ 与非Zeeman效应扣背景相比，灵敏度略有下降（因为入射吸收线分裂，使其光强下降）

## 2、电离干扰

**来源：**高温导致原子电离，从而使基态原子数减少，吸光度下降。

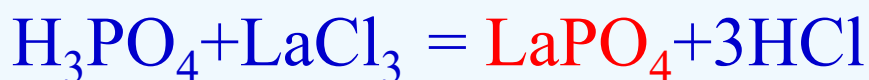
**消除：**加入消电离剂（主要为碱金属、碱土金属等易电离元素的化合物），产生大量电子，从而抑制待测原子的电离。

### 3、化学干扰（选择性干扰）

来源：待测元素与共存元素发生化学反应生成难挥发的化合物所引起的干扰，主要影响原子化效率，使待测元素的吸光度降低。

消除：

1. 加入释放剂：加入过量的某种金属元素与干扰元素化合，生成更稳定、更难挥发的化合物，将待测元素释放出来而消除干扰。如 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 对 $\text{Ca}^{2+}$ 的干扰可加入 $\text{La(III)}$ 、 $\text{Sr(II)}$ 释放。



$\text{LaPO}_4$ 比 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 更难离解



2. 加入保护剂（配合剂）：使待测元素不与干扰元素化合生成难挥发的化合物。

∞  $\text{PO}_4^{3-}$  对  $\text{Ca}^{2+}$  的干扰--加入 EDTA--CaY (稳定但易被破坏)

其中由于有机物在火焰中很容易被破坏，加入有机络合物较理想

### 3. 使氧化物还原

使用具有还原性的富燃火焰，使氧化物还原  
如用空气—乙炔富燃焰



4. 加入缓冲剂：某些共存的干扰元素达到一定的量时，其干扰影响趋于稳定，因此可以在试样和标准溶液中都加入等量且超过缓冲量（干扰不再变化的最低量）的干扰元素，即可消除干扰。如用氧化亚氮—乙炔火焰测定钛时，在试样和标准溶液中都加入 $200\ \mu\text{g/mL}$ 以上的铝，即可消除铝的干扰。

5. 化学分离：若化学干扰复杂，可以预先化学分离（如溶剂萃取、离子交换、沉淀分离）以除去干扰元素。

此外，还有提高火焰温度、加入基体改进剂、标准加入法等方法抑制化学干扰。

## 4、物理干扰（基体效应，非选择性干扰）

**来源：**试样在转移、蒸发过程中由于溶质或溶剂的特性（如粘度、表面张力）以及雾化气体的压力等变化，使喷雾效率或待测元素**进入火焰的速度或雾化效率**发生改变所产生的干扰。如待测溶液中盐或酸浓度过大时，喷雾效率会降低。

**消除：**

- （1）通过配制与待测试样组成相似的标准溶液或标准加入法来克服。
- （2）适当稀释试样溶液。

## 5.5 评价指标及测定条件选择

# 一、灵敏度：相对灵敏度、绝对灵敏度

- 1) 相对灵敏度
- 火焰原子吸收法采用相对灵敏度，也叫百分灵敏度。其定义为：能产生1%吸收或0.0044吸光度时，试液中待测元素的浓度（以 $\mu\text{g} / \text{mL} / 1\%$ 吸收为单位），也叫特征浓度。其计算式为：

$$S = \frac{C \times 0.0044}{A} (\mu\text{g} / \text{mL} / 1\% \text{吸收})$$

- 式中：S为相对灵敏度；C为试液中待测元素的浓度（ $\mu\text{g} / \text{mL}$ ）；A为试液的吸光度。

## • 2) 绝对灵敏度

• 石墨炉原子吸收法采用绝对灵敏度，其定义为：  
能产生1%吸收或0.0044吸光度时，所对应的待测元素的质量（以g /1%吸收为单位），也叫特征质量，  
其计算式为：

$$S = \frac{CV \times 0.0044}{A} (\text{g} / 1\% \text{吸收})$$

• 式中：S为绝对灵敏度；C为试液中待测元素的浓度（g/mL）；V为试液的体积mL；A为吸光度。

最佳测量范围：吸光度0.1~0.5

此时样品浓度为灵敏度的25~125倍。由于各种样品灵敏度不同，其最适宜测定浓度也不同，应根据实验确定。

## 二、检出限与灵敏度间的关系

- **检出限**：指仪器所能检出的元素的最低浓度或最小质量。
- **定义为**：待测元素能产生信号强度等于3倍于噪声信号强度标准偏差时所对应的元素浓度或质量。计算式为：

$$D = \frac{3S}{\bar{A}} \times C$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$$

式中C为测试溶液的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ），D为检出极限（ $\mu\text{g/mL}$ ）；S为对空白溶液进行不少于10次测量时吸光度的标准偏差； $\bar{A}$ 为测试溶液平均吸光度。



### 三、测定条件的选择

1) 空心阴极灯的灯电流：**高**，谱线发射强度大，但谱线宽度增大，灯使用寿命短；**低**，谱线发射强度弱，须加大狭缝和提高光电倍增管、放大器电压，噪声变大。

原则：在保证稳定和获得足够测定光强条件下，尽量使用较低的电流。

2) 分析线的选择：**通常选择共振线**。若共振线附近存在其他光谱线的干扰，应另选择灵敏度较高的其他非共振线作为分析线。对于痕量元素的测定，一般选择最强的吸收线作为分析线较好。

3) 火焰类型的选择：影响到火焰温度，从而影响化合物原子化的能力。

对于大多数元素通常采用燃助比为1:4的空气—乙炔火焰，若待测元素为不易氧化的（如碱土金属和Ag、Cu、Ni、Co、Pb等）可以采用低温贫燃火焰，一些易形成难熔氧化物的元素（如Mo、Cr及稀土元素等）应使用高温富燃火焰。

4) 燃烧器高度：由于元素在不同的火焰高度其原子蒸气浓度不均匀，测定时须调节火焰高度以使作用光通过自由原子浓度最大的火焰层。

5) 狭缝宽度：对一种元素来说，原子吸收线数目是较少的即谱线重叠的机率是很小的，因此原则上在排除非共振线干扰的条件下尽量使用较宽的狭缝，这样可以增加光强，检测器可以使用较小的增益从而可以减少噪声，提高信噪比和改善检出限。

## 5.6 原子吸收光谱分析的特点 及其应用

# 原子吸收光谱的特点:

优点:

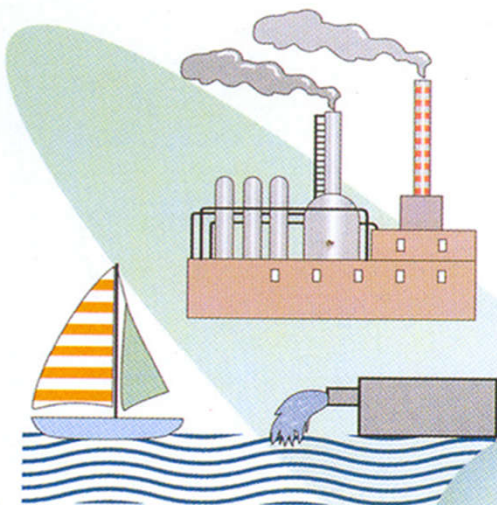
- (1) 检出限低,  $10^{-10} \sim 10^{-14} \text{g}$ ;
- (2) 准确度高, RSD约1%~2%;
- (3) 选择性高, 一般情况下共存元素不干扰;
- (4) 应用广, 可测定70多个元素 (各种样品中)

局限性: 难熔元素、非金属元素测定困难; 不能同时多元素测定 (原子发射光谱可以)

# 原子吸收光谱的应用

## 环境

海水  
河水  
排水  
污泥  
悬浮粉尘



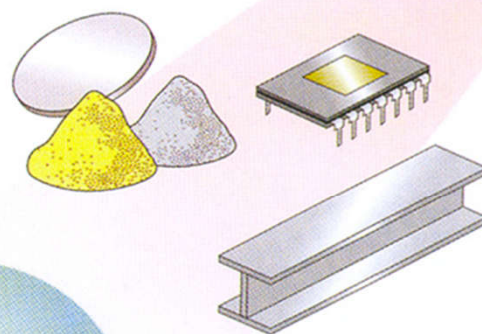
石油  
油品  
触媒  
化工品  
食品



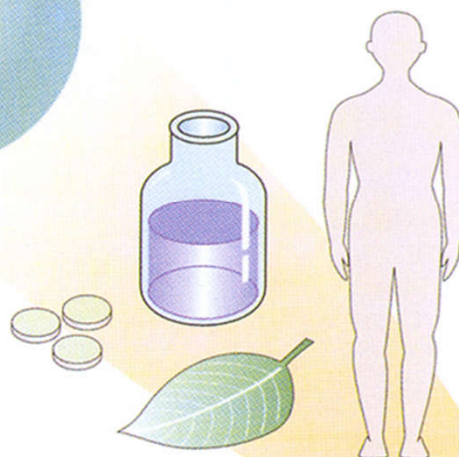
石油 · 化学 · 高分子

## 金属 · 半导体 · 陶瓷

金属  
矿物  
玻璃  
陶瓷



血液  
生物  
植物  
药物



医学 · 生物学 · 药学



# 本章重点

1. 掌握原子吸收光谱产生的机理以及影响谱线轮廓的因素
2. 掌握原子吸收光谱法定量分析的基本关系式，掌握其应用条件
3. 了解原子吸收光谱仪的基本结构：空心阴极灯产生锐线光源的原理；火焰原子化器和非火焰原子化器的特性；
4. 了解原子吸收光谱分析干扰及其消除方法