

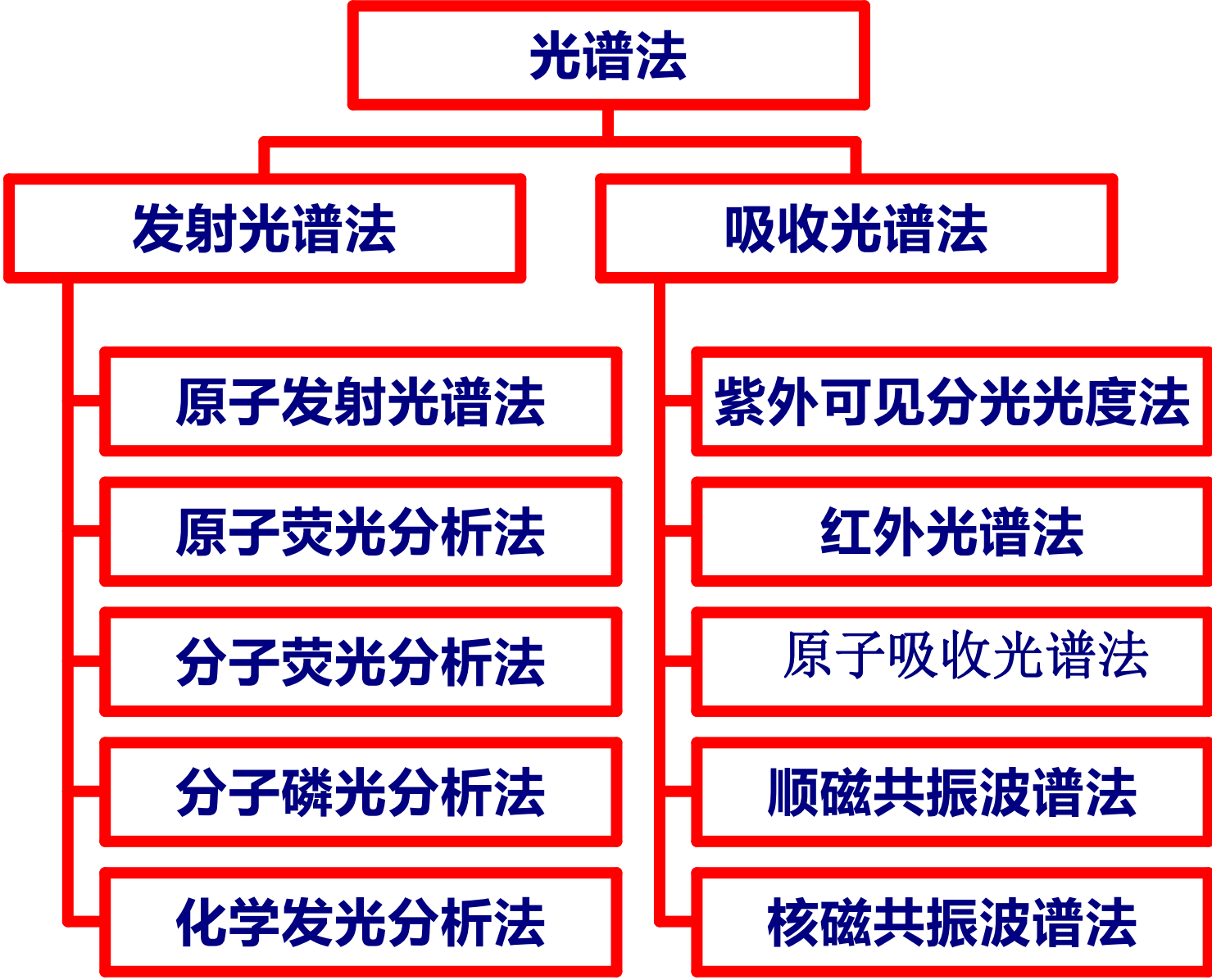
第13章 原子光谱法

第二部分 原子吸收光谱法

Atomic Absorption Spectrometry,

AAS

光谱法分类



第一节 概述

一. 原子吸收光谱

原子吸收光谱产生

激发态

激发态
原子

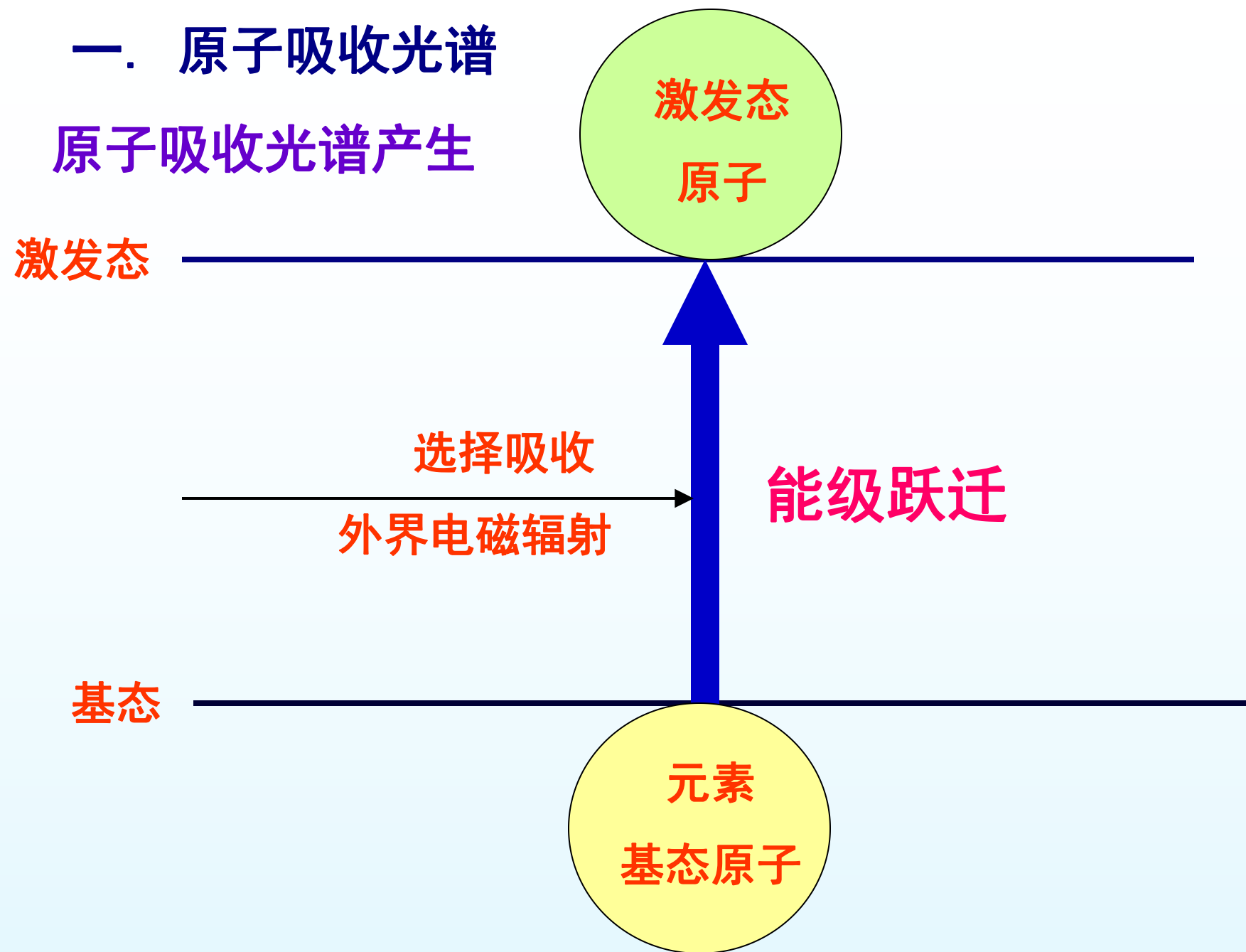
选择吸收

外界电磁辐射

能级跃迁

基态

元素
基态原子



二. 历史

——1802年，伍朗斯顿（W.H.Wollaston）在研究太阳连续光谱时，发现太阳连续光谱中出现暗线——原子吸收现象发现。

——1955年，澳大利亚，Walsh 沃尔什，发表著名论文“原子吸收光谱在化学分析中的应用”，(A. Walsh, “The application of atomic absorption spectra to chemical analysis”, Spectrochimica Acta, 1955, 7, 108-117, Citation 1002)奠定了原子吸收光谱法的理论基础。

——50年代末—60年代初，推出原子吸收光谱商品仪器。

——60年代中期，原子吸收光谱迅速发展。

Alan Walsh (1916-1998)

澳大利亚科学家，原子吸收光谱分析法的先驱。

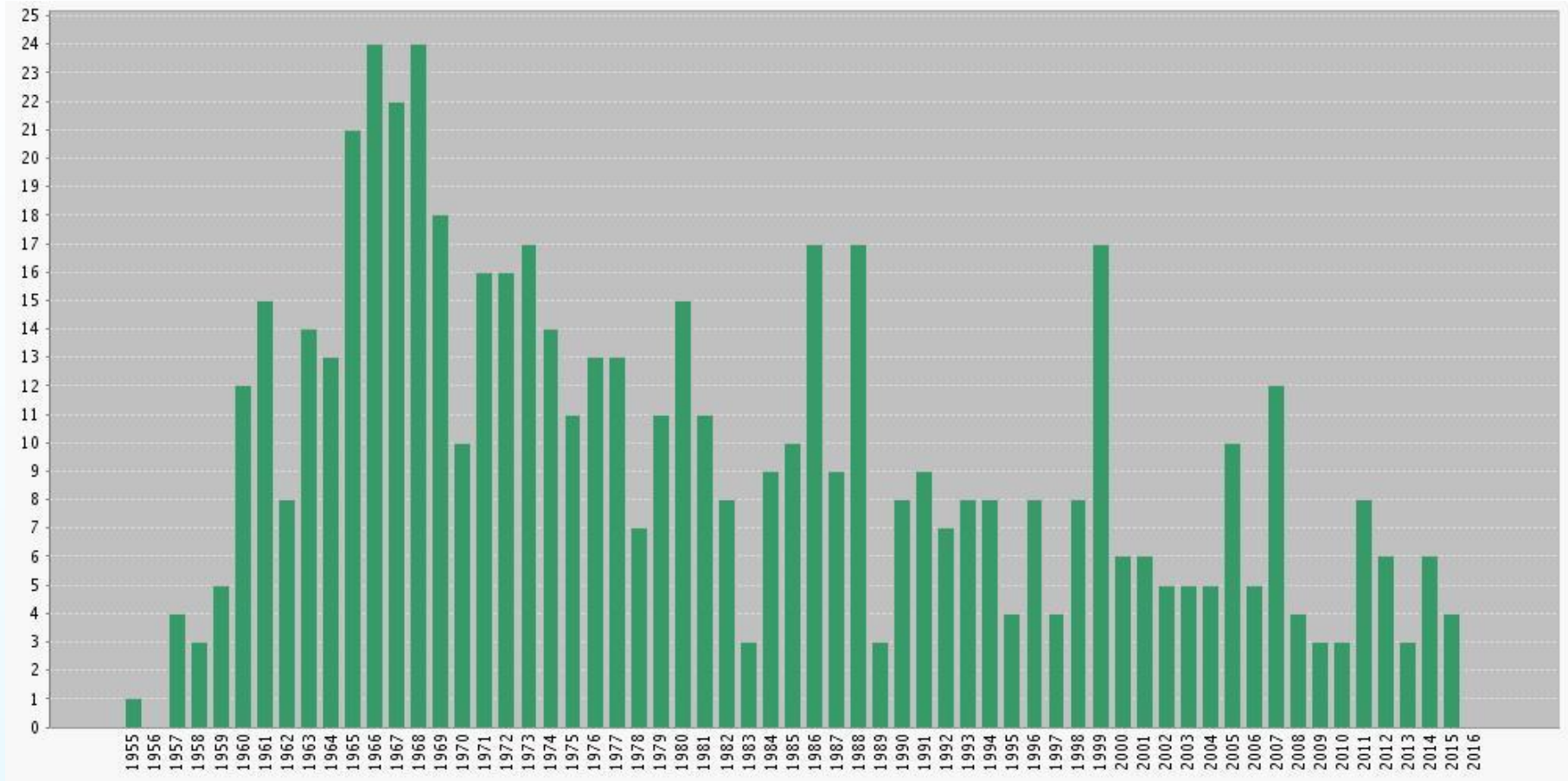


在上世纪50年代，Walsh提出了利用待测元素的同种原子所辐射出的共振线作为入射光进行原子吸收测定的理论，从而奠定了原子吸收光谱分析法的基础。

A. Walsh, “The application of atomic absorption spectra to chemical analysis”, *Spectrochimica Acta*, 1955, 7, 108-117

Alan Walsh (1916-1998)

澳大利亚科学家，原子吸收光谱分析法的先驱。



A. Walsh, "The application of atomic absorption spectra to chemical analysis", *Spectrochimica Acta*, 1955, 7, 108-117 (1039引用, 2020)

三. 特点

- 无机元素分析法，（主要用于定量分析）
- 灵敏度高，火焰AAS检出限达ng/mL级，
石墨炉检出限达 10^{-13} - 10^{-14} g
- 选择性好
- 精度高, $1\% < \text{AAS}$, 石墨炉3%—5%
- 应用范围广，70元素，
- 仪器较简单，价格较低廉，10万
- 局限：难测难熔元素及非金属元素
难以同时进行多元素分析

第二节 基本原理

一. 原子吸收光谱产生



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：

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

g_i 、 g_0 — 激发态和基态的统计权重
 E_i — 激发电位
 k — Boltzmann 常数
 T — 温度 K

Table 1. Values of N_i/N_0 for various resonance lines

Resonance line	Transition	P_j/P_0	N_i/N_0			
			$T = 2,000^\circ\text{K}$	$T = 3,000^\circ\text{K}$	$T = 4,000^\circ\text{K}$	$T = 5,000^\circ\text{K}$
Cs 8521 Å	$^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}$	2	4.44×10^{-4}	7.24×10^{-3}	2.98×10^{-2}	6.82×10^{-2}
Na 5890 Å	$^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}$	2	9.86×10^{-6}	5.88×10^{-4}	4.44×10^{-3}	1.51×10^{-2}
Ca 4227 Å	$^1S_0 - ^1P_1$	3	1.21×10^{-7}	3.69×10^{-5}	6.03×10^{-4}	3.33×10^{-3}
Zn 2139 Å	$^1S_0 - ^1P_1$	3	7.29×10^{-15}	5.58×10^{-10}	1.48×10^{-7}	4.32×10^{-6}

一. 原子吸收光谱产生



二. 原子吸收光谱轮廓

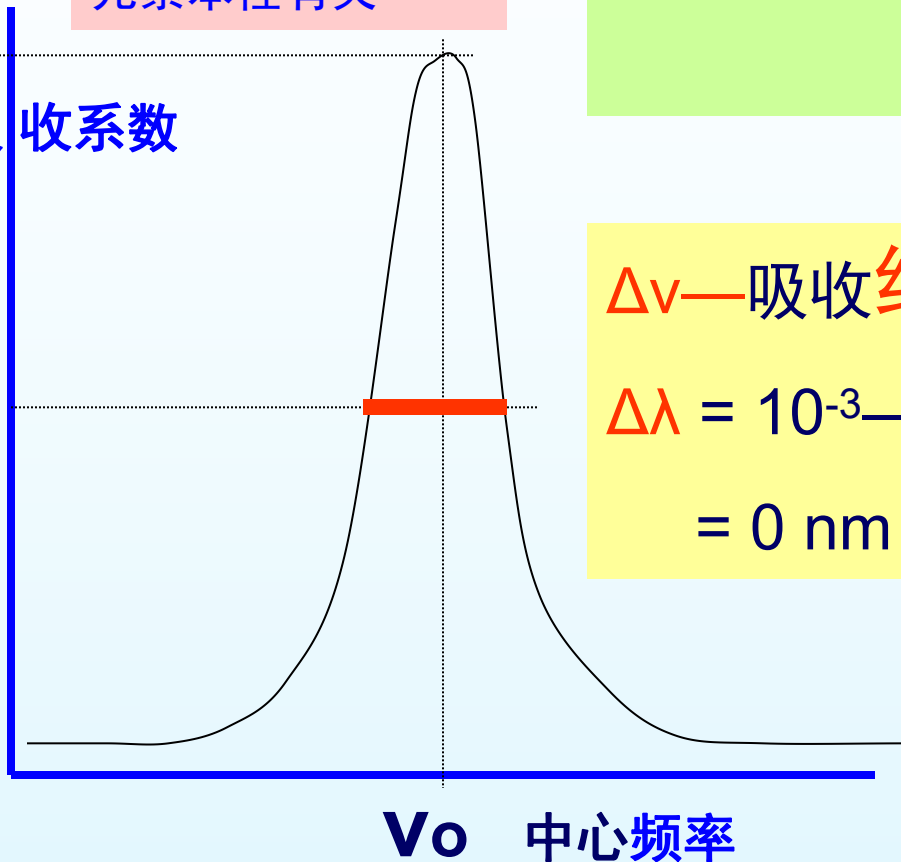
1. 轮廓

原子吸收光谱——波长频率——横坐标
——吸收强度——纵坐标

吸收系数

—与波长, 浓度,
元素本性有关

K_0
峰值吸收系数



原子吸收光谱 — 线光谱

— 吸收线 = 不是几何线
= 很窄的峰形结构

$\Delta\nu$ —吸收线半宽度

$\Delta\lambda = 10^{-3}—10^{-2} \text{ nm}$ 实际
 $= 0 \text{ nm}$ 理论

2. 影响谱线宽度 ($\Delta\nu$) 的因素

(1) 自然宽度——无外界影响，仍有一定宽度， 10^{-5} nm级

——与激发态原子平均寿命有关

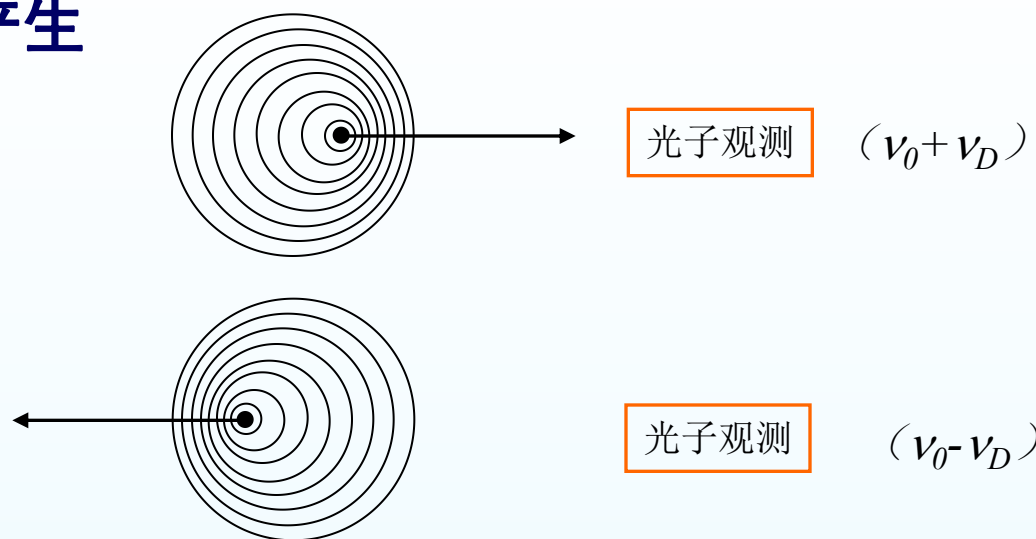
——海森堡测不准 (Uncertainty principle) 原理

2. 影响谱线宽度 ($\Delta\nu$) 的因素

(2) **多普勒变宽**——原子热运动造成，热变宽

——Doppler多普勒效应：电磁辐射发射端相对

接收端的运动产生



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

式中： M ——原子量；
 T ——绝对温度；
 ν_0 ——谱线中心频率

——**范围 10^{-3} nm级**

——**温度越高，变宽越大**

2. 影响谱线宽度 ($\Delta\nu$) 的因素

(3) 压力变宽——原子分子间碰撞造成能级稍变，

——与其它粒子碰撞， Lorentz劳伦兹变宽

——同种原子碰撞， Holtzmark赫鲁兹马克变宽

——压力上升，碰撞加剧，变宽增加

——范围 10^{-3} nm级

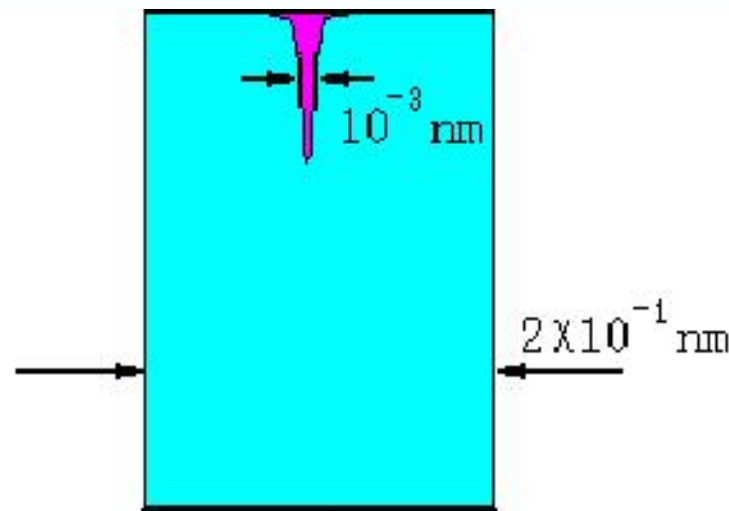
三. 原子吸收光谱法定量基础

困难！

连续光源经分光后，谱带宽度最小只能达 0.2 nm。

原子吸收线的半宽度为 $10^{-3} - 10^{-2}$ nm。

原子吸收的光强度变化 $< 0.5\%$ ($A = 0.002$)，难以测量。

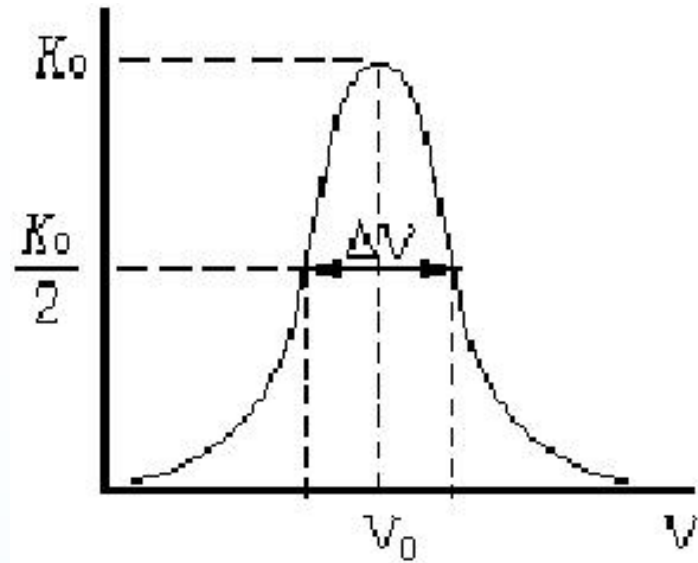


连续光源■与原子吸收线■
的通带宽度对比示意图

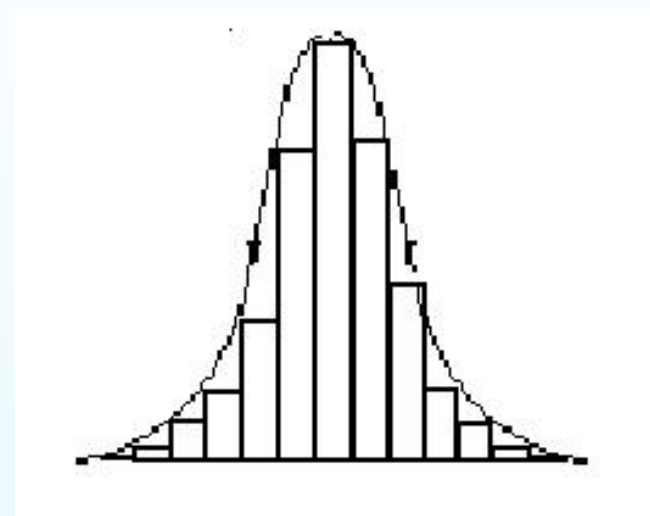
1. 积分吸收

根据经典扩散理论

吸收曲线下面所包含的面积，
与原子浓度成正比



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



e—电子的电荷；c—光速；m—电子质量；

f—振子强度，激发原子数与总原子数之比，跃迁概率。

2. 峰值吸收

1955年澳大利亚学者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：

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

当仅考虑原子的热运动时，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：

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

整理后，得到：

$$K_0 = \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta \nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} N_0 f \quad (4)$$

由式（4）可以得出**峰值吸收系数** K_0 与**自由原子数** N_0 成正比。

K₀的测量方法



Lambert定律

$$I_\nu = I_{0\nu} e^{-K_\nu b}$$

吸收系数

——与波长，浓度，元素本性有关

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{e^{-k_0 b}} = 0.434 K_0 b$$

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

$$A = 0.434 K_0 b$$

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

$$K_0 \propto N_0 \approx N_{\text{总}} \propto C_x$$

$$A = kC$$

$$A = kC$$

实验条件一定，k是常数

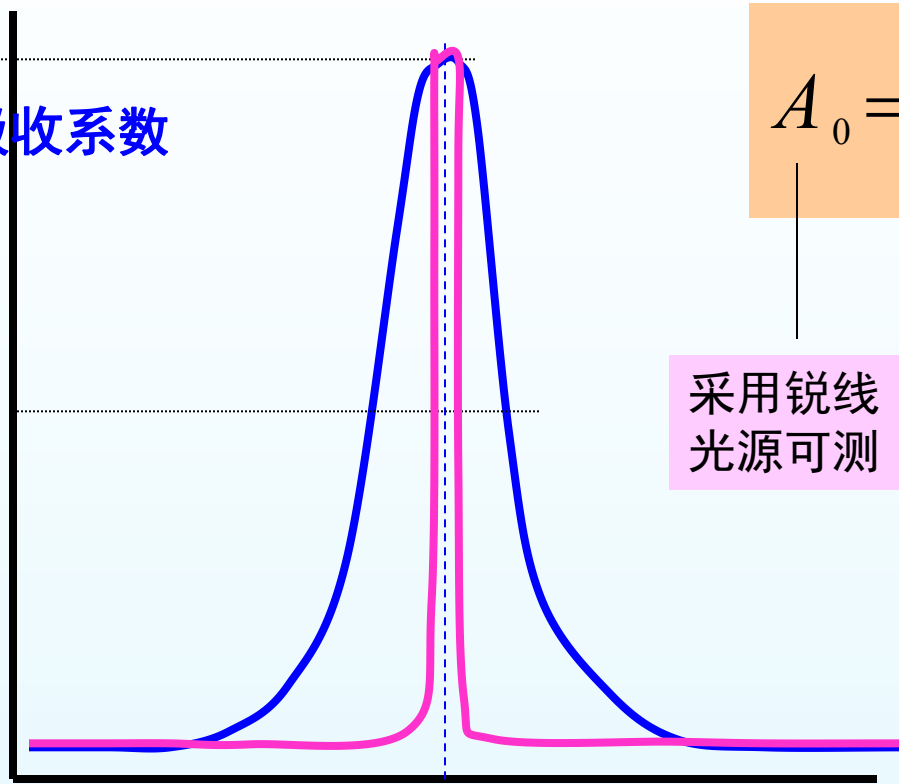
原子吸收光谱法定量基础——AAS定量通式

K₀的测量方法

锐线光源——条件：

- 窄——发射谱线半宽度远小于吸收线
- 中心一致—— ν_0 发射线 = ν_0 吸收线

K₀
峰值吸收系数



$$A_0 = 0.434 K_0 b$$

采用锐线
光源可测

具体条件
下常数

ν_0
中心频率

第三节 仪器

——原子吸收分光光度计



基本组成五部分

光源——原子化器——单色器——检测器——信号处理显示系统

一. 光源 Hollow Cathode Lamp - HCL

锐线光源——**空心阴极灯**，无极放电灯，蒸汽放电灯
——要求：锐线窄，强度大，稳定，背景小

空心阴极灯——辉光放电管

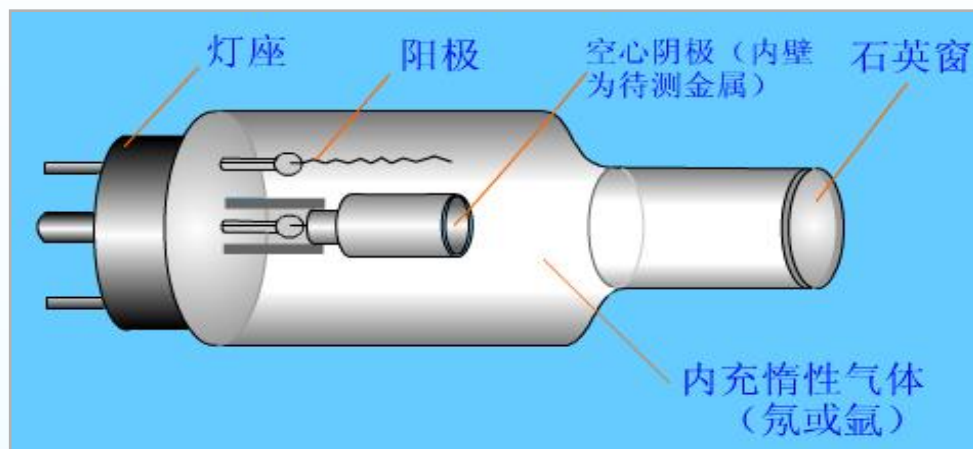
(1) 结构原理：

被测元素涂层于空心阴极内，

阳极W 棒，

内充低压（几百Pa）惰性气体Ar

两极加压300 V-500 V



e —— Ar^+ ——M溅射——M——与 e 和 Ar^+ 和Ar碰撞——M原子
发射

一. 光源

Hollow Cathode Lamp - HCL

锐线光源——空心阴极灯，无极放电灯，蒸汽放电灯
——要求：锐线窄，强度大，稳定，背景小

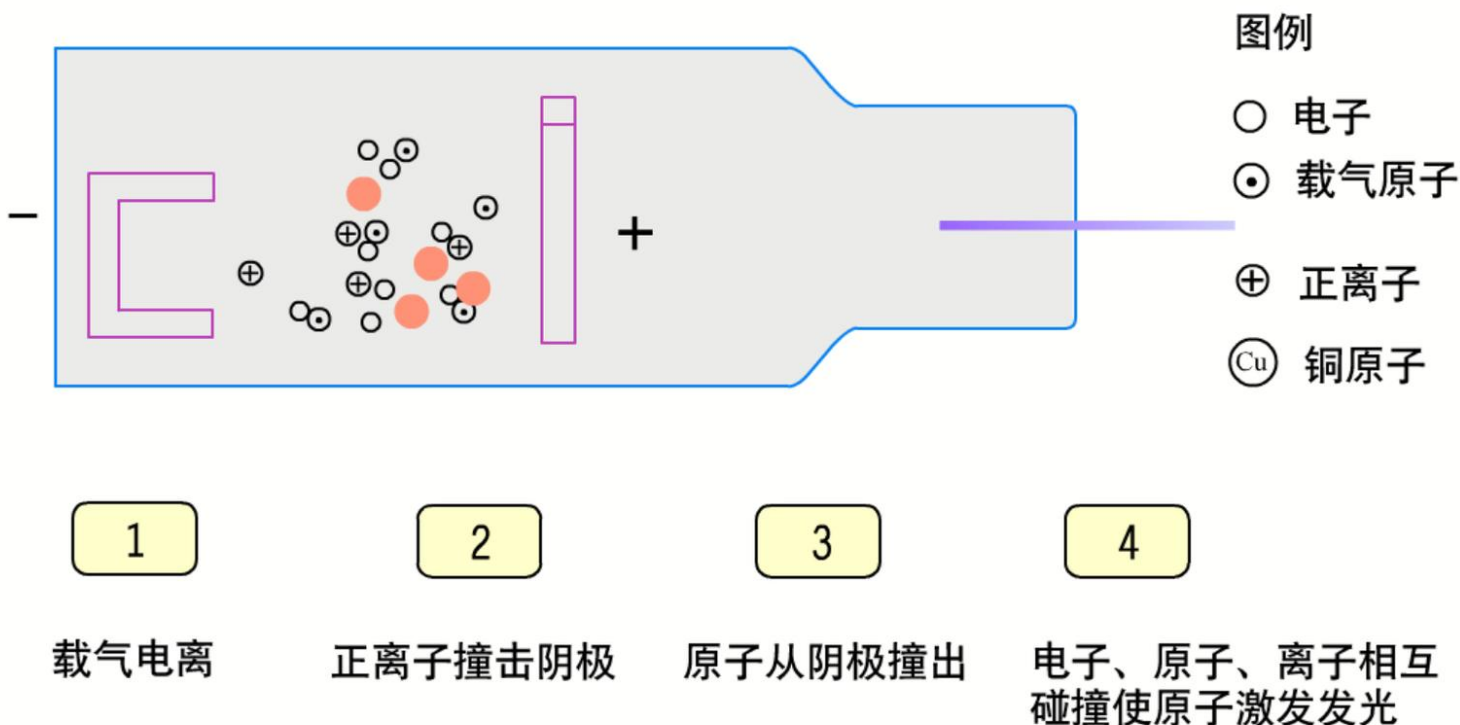
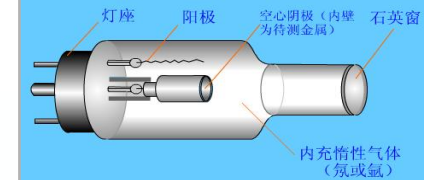


图 3.6a 空心阴极放电灯的结构示意图

(2) 特点:

——窄: $5 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3} \text{ nm}$, 比吸收线窄

原因: 发射谱线变宽小: 灯电流小, 热变宽下降;

压力低, 压力变宽下降

—— $\nu_{\text{发射}} = \nu_{\text{吸收}}$, 自发射, 自吸收,

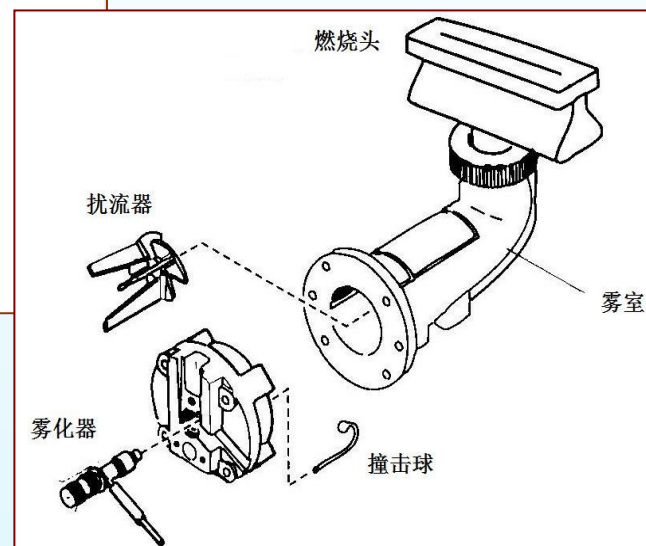
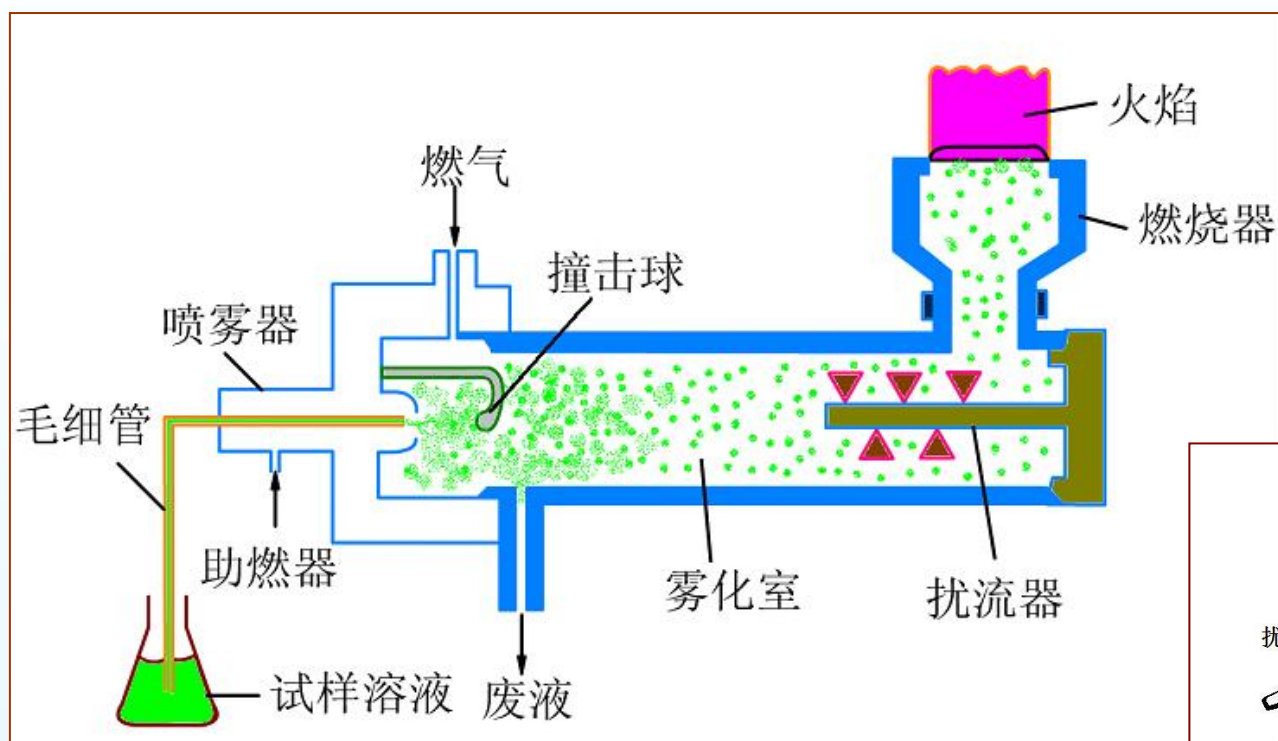
——通常, 单元素空心阴极灯,



二. 原子化器（系统）——将溶液中分子，离子 → 自由原子蒸气

1. 火焰原子化器

——常用预混合型原子化器——雾化器+预混合器+燃烧器



重现性好，雾化效率10%-15%

二. 原子化器（系统）——将溶液中分子，离子 \rightarrow 自由原子蒸气

1. 火焰原子化器 火焰

——燃气：乙炔，氢气

——助燃气：空气，氧气，氧化亚氮

——常用火焰：空气—乙炔，最高温度2600K，35种元素

高温火焰：氧化亚氮（笑气）—乙炔，最高温度2950K.

60 种元素

——火焰种类

计量关系

化学计量火焰

燃气=助燃气

燃烧完全，温度高

富燃计量火焰

燃气>助燃气

燃烧不完全，还原性，T 低

贫燃计量火焰

燃气<助燃气

燃烧不完全，氧化性，T 中

2. 非火焰原子化器

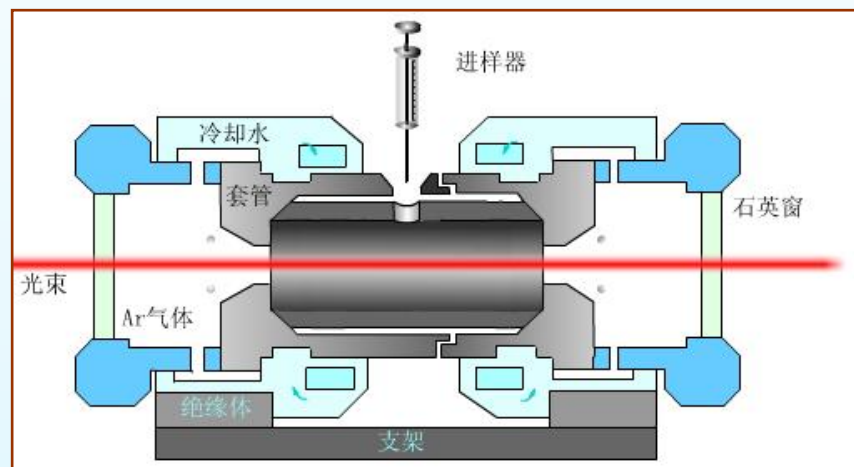
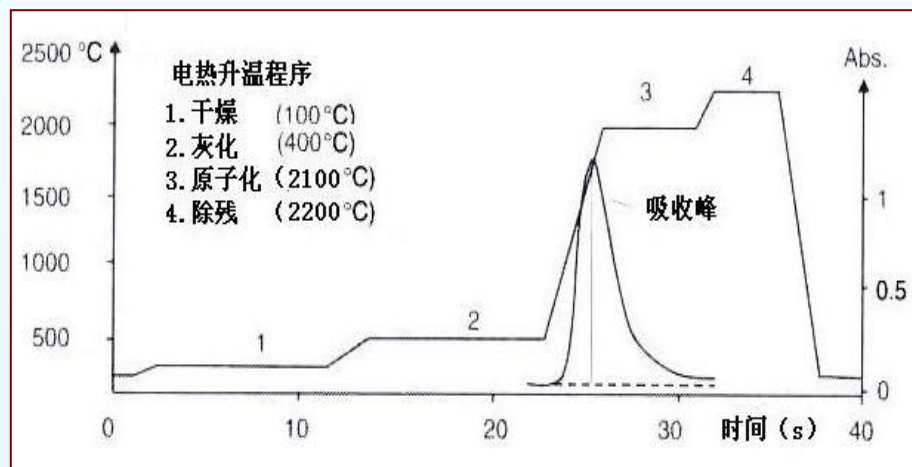
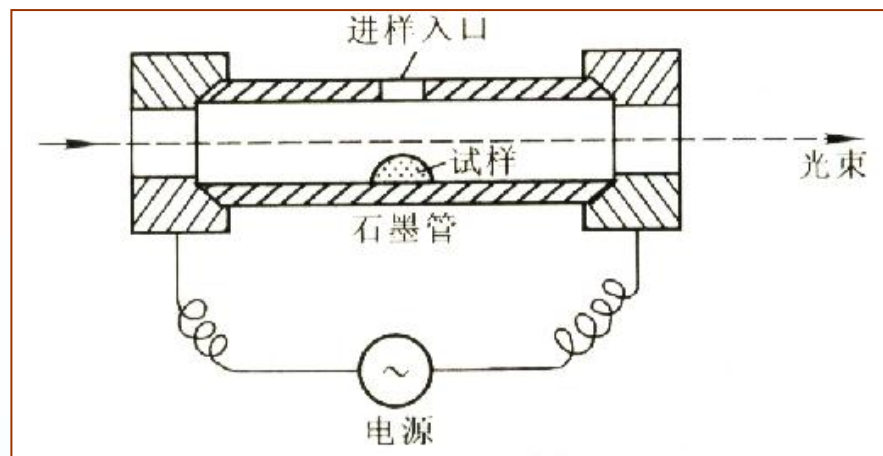
常用石墨炉原子化器

——电热原子化器

石墨管，电热程序升温（最高3000 K），

完成试样干燥，灰化，原子化，净化操作

——特点：灵敏度高，重现性稍差



2. 非火焰原子化器

常用石墨炉原子化器

——电热原子化器

石墨管，电热程序升温（最高3000 K），

完成试样干燥，灰化，原子化，净化操作

——特点：灵敏度高，重现性稍差

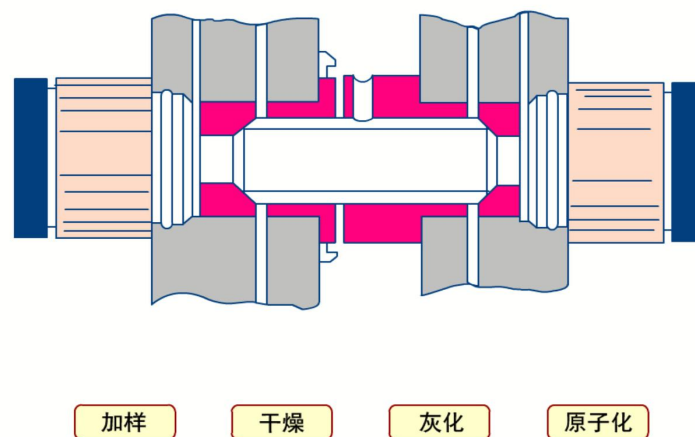
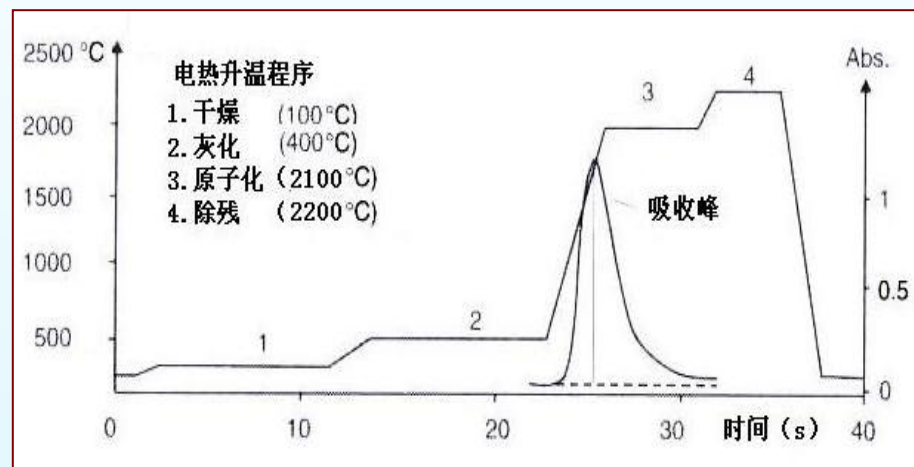
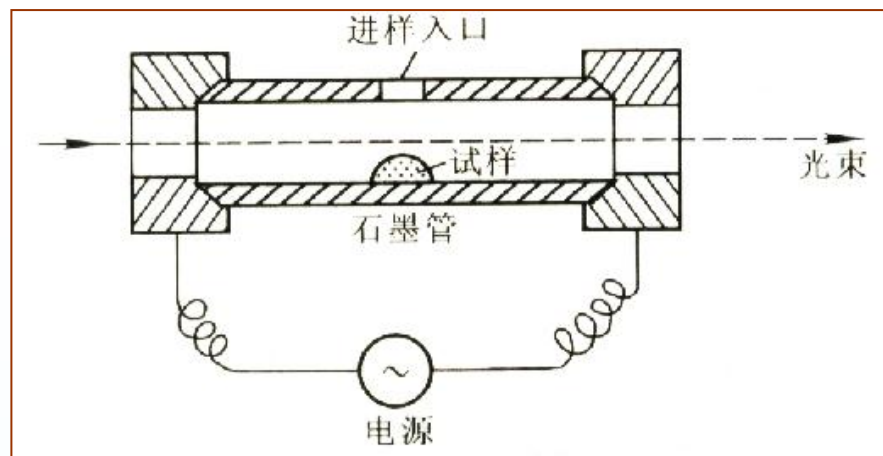


图3.8 管式石墨炉原子化器示意图

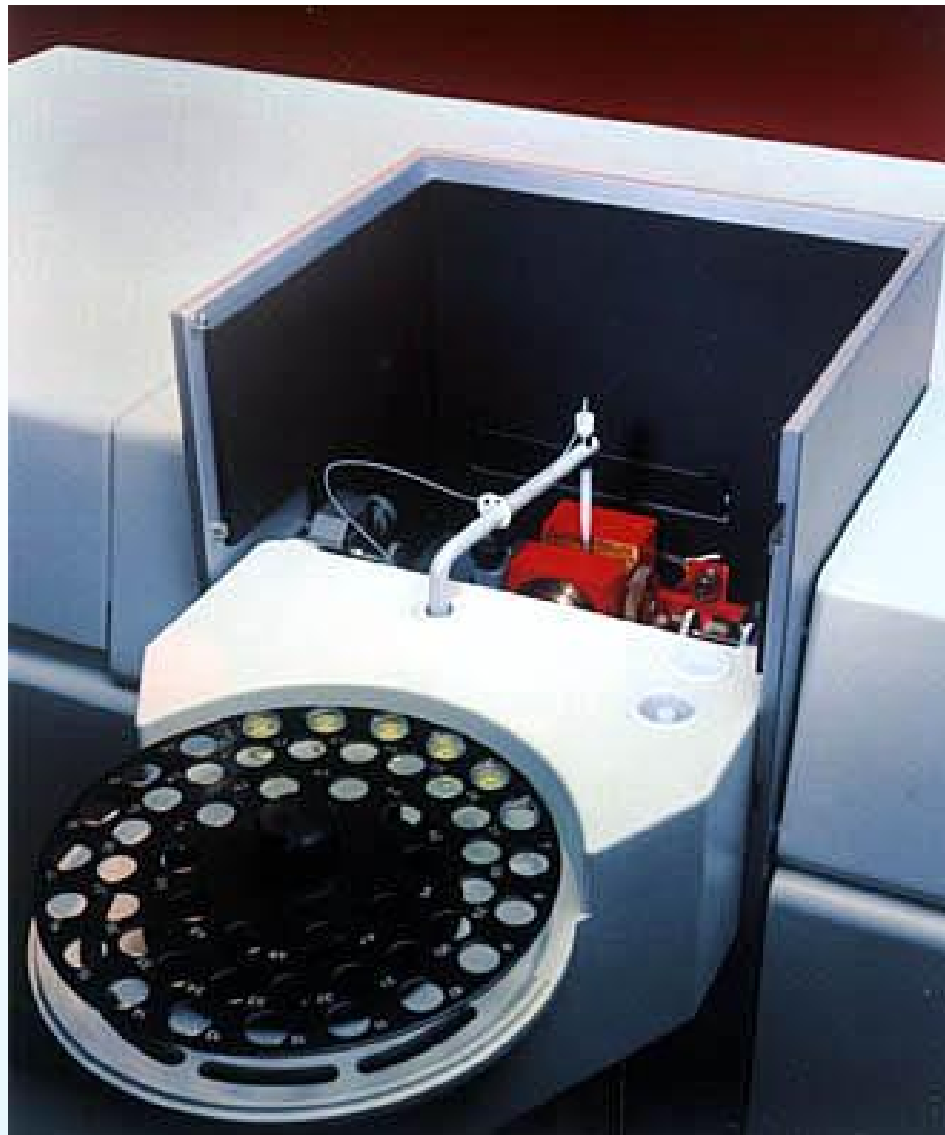
石墨炉原子化器特点

优点：

- 灵敏度高，检测限低 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ g
- 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
 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ s
- 样品消耗量少，5-50微升

缺点：

- 重现性较差，5~10%
- 存在记忆效应
- 杂散光引起的背景干扰较严重，需要校正



3. 其它原子化器 电热石英管原子化器

(1) 氢化物发生原子化法——低温原子化方法

As, Sb, Bi, Sn, Ge, Se, Pb

强还原剂 气态氢化物 加热700-900度

$\text{AsCl}_3 + \text{NaBH}_4 \longrightarrow \text{AsH}_3 \longrightarrow \text{As 原子化}$

(2) 冷原子化

室温下Hg离子 + 还原剂——Hg蒸气，空气带入检测器

三. 单色器（分光系统）

1. 组成：由入射和出射狭缝，反射镜，色散元件组成平面闪耀光栅，分辨率要求不高，能分辨279.5 nm, 279.8 nm即可

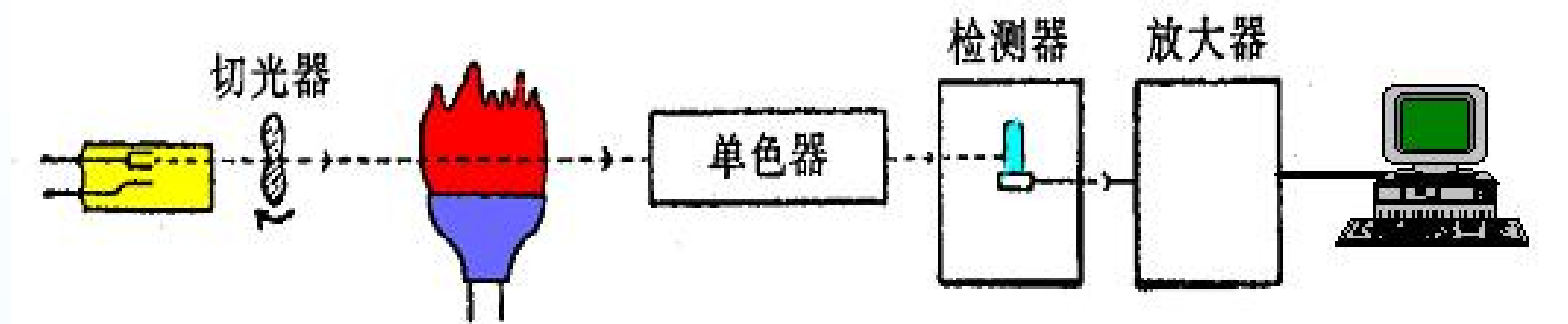
2. 位置：放于原子化器之后，防止发射辐射干扰进入检测器，避免光电倍增管疲劳

四. 检测器，
——光电倍增管PMT

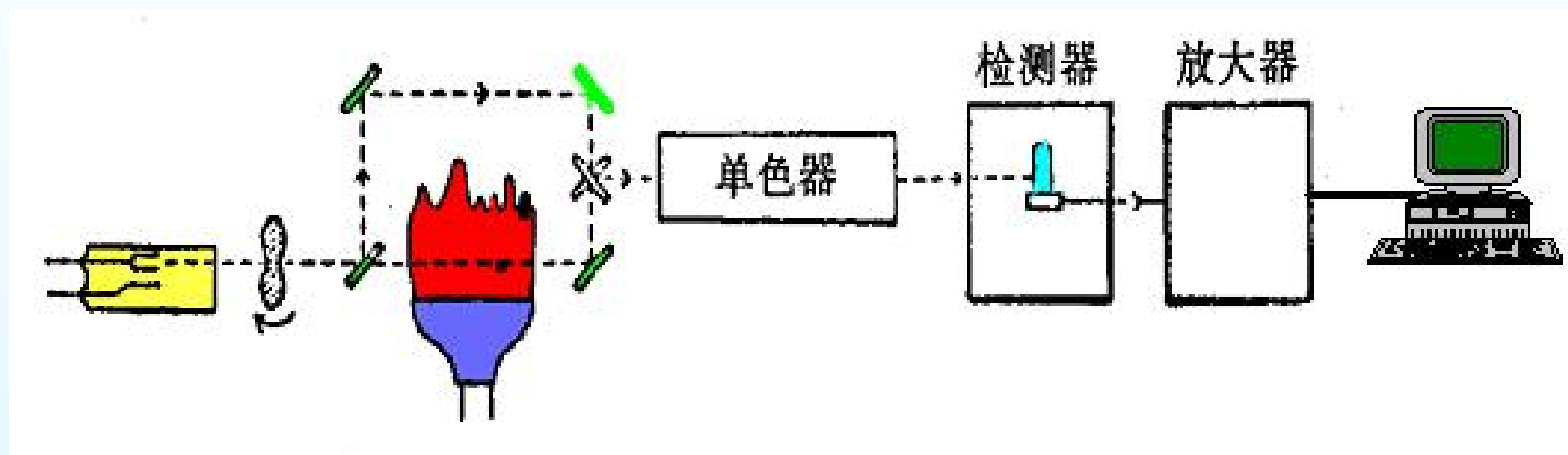
五. 信号处理显示系统
——数字显示，或计算机

六. 仪器类型

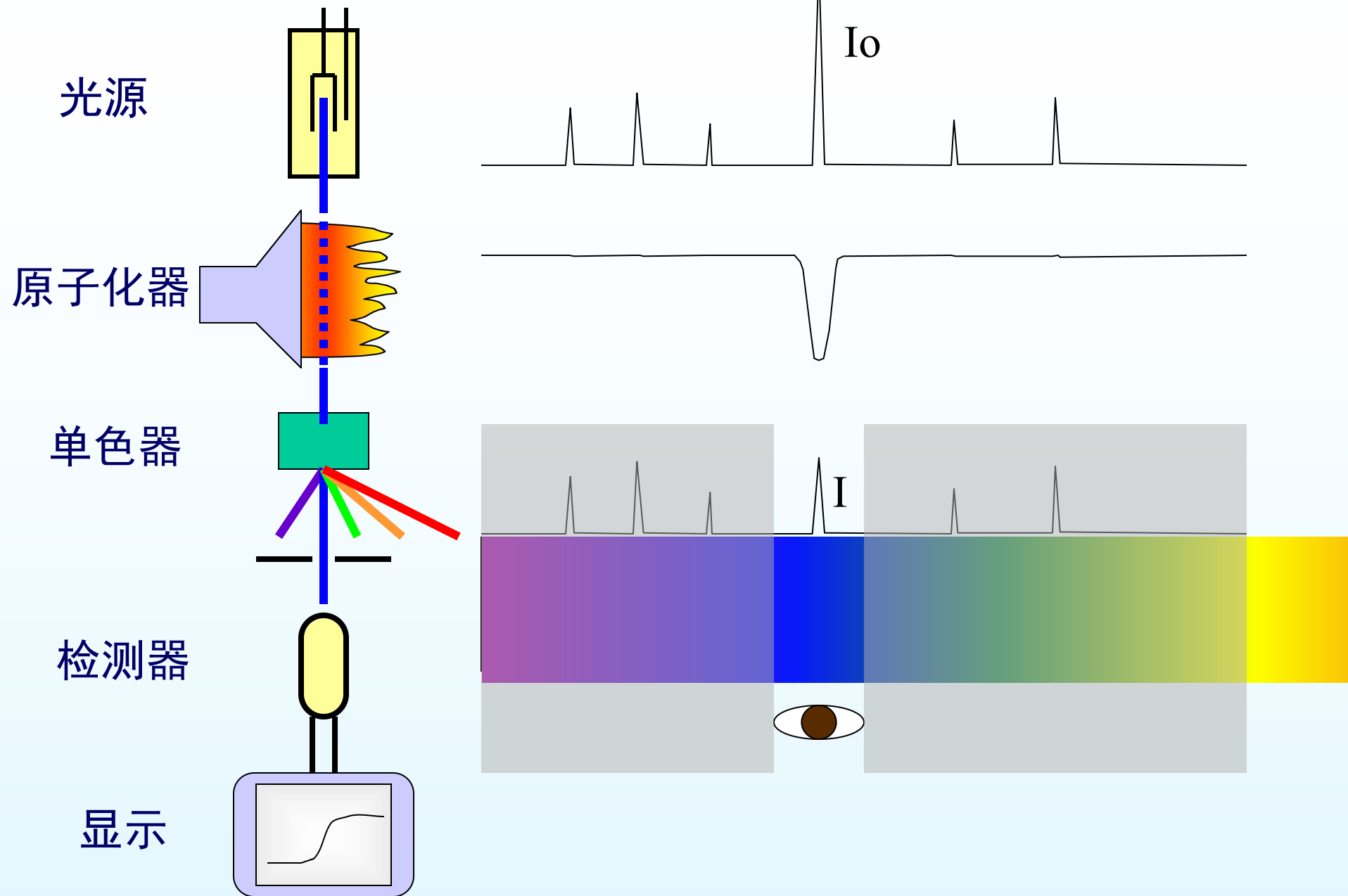
单光束原子吸收分光光度计



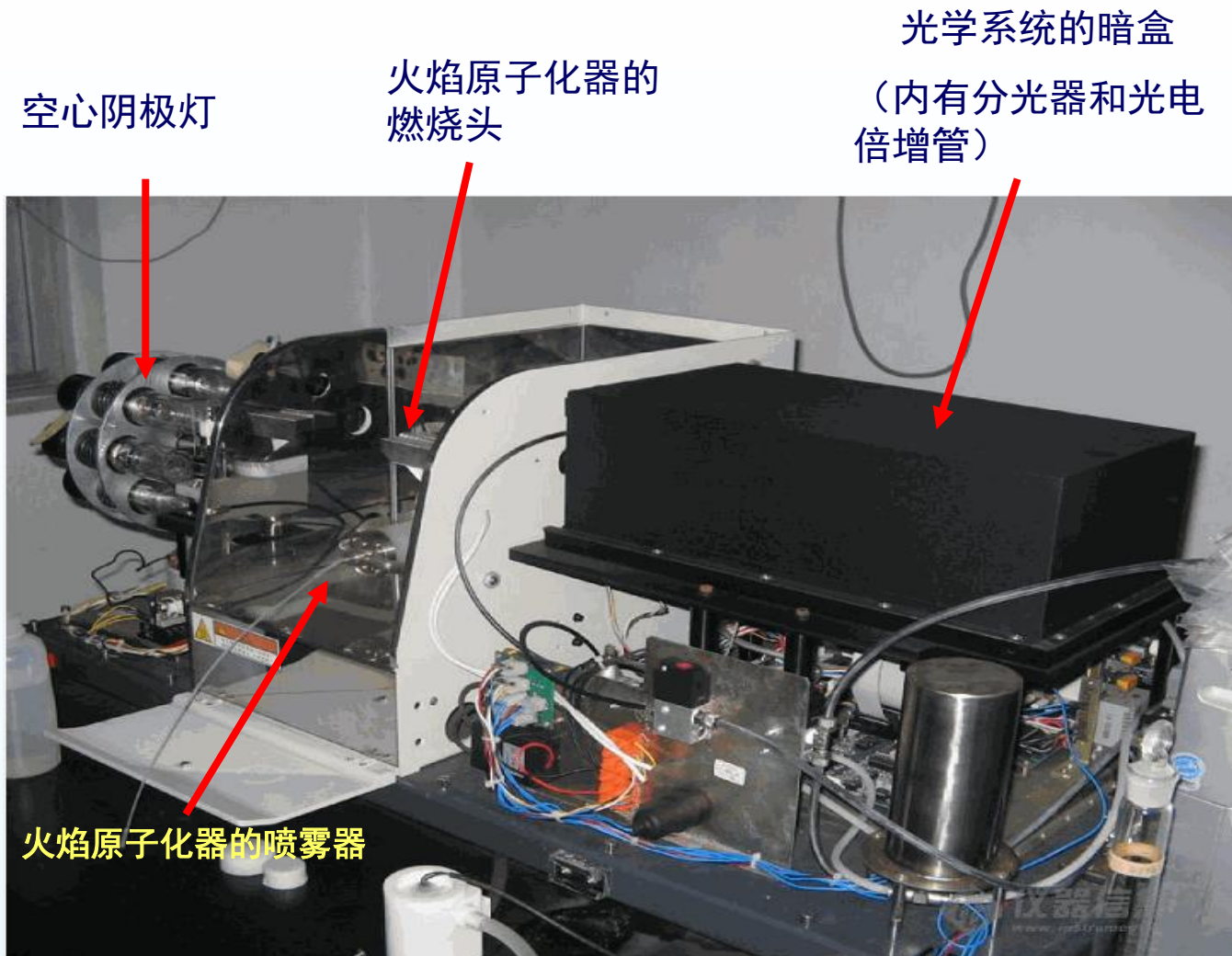
双光束原子吸收分光光度计



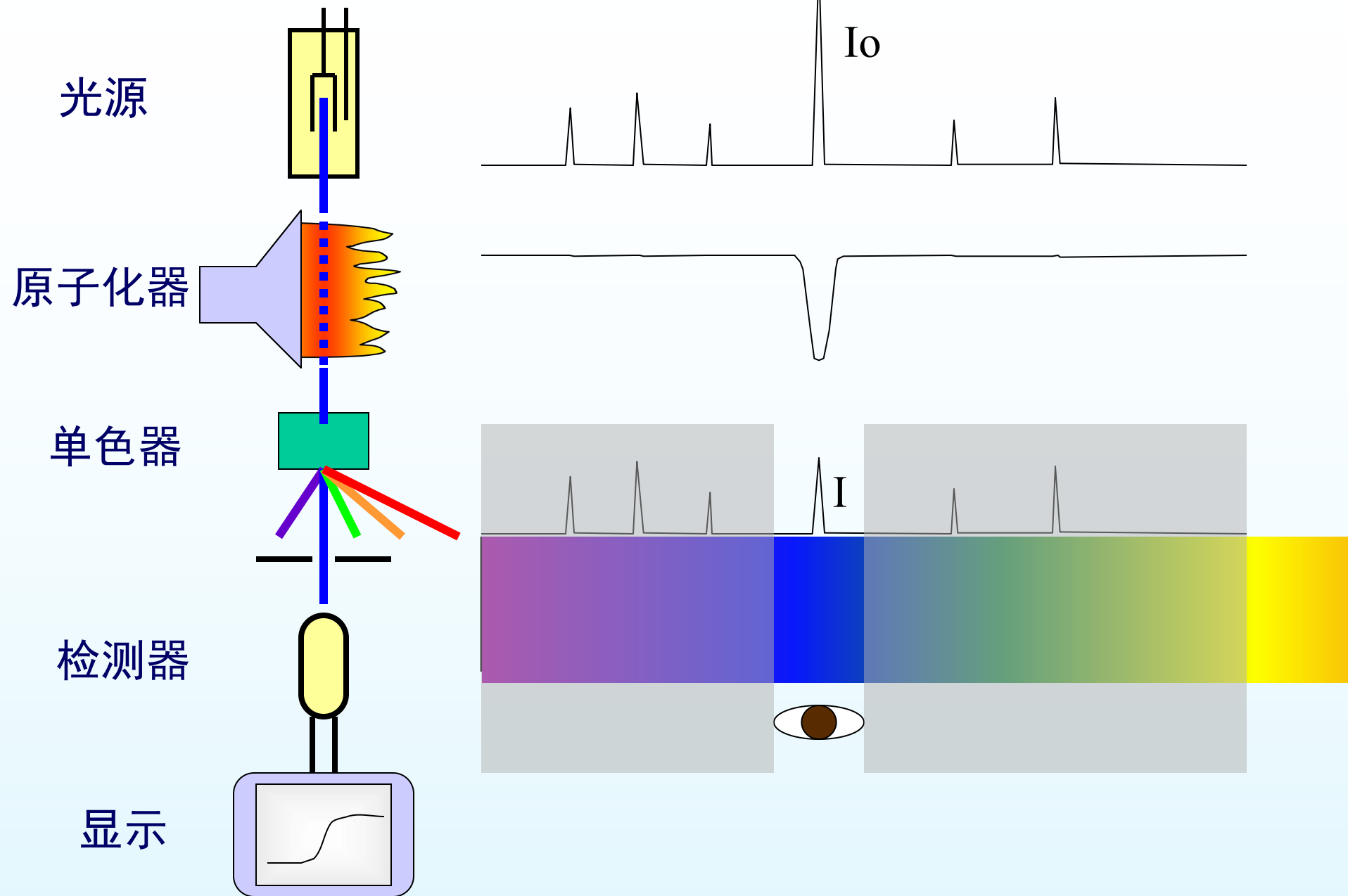
六. 仪器类型 单光束原子吸收分光光度计



六. 仪器类型 单光束原子吸收分光光度计



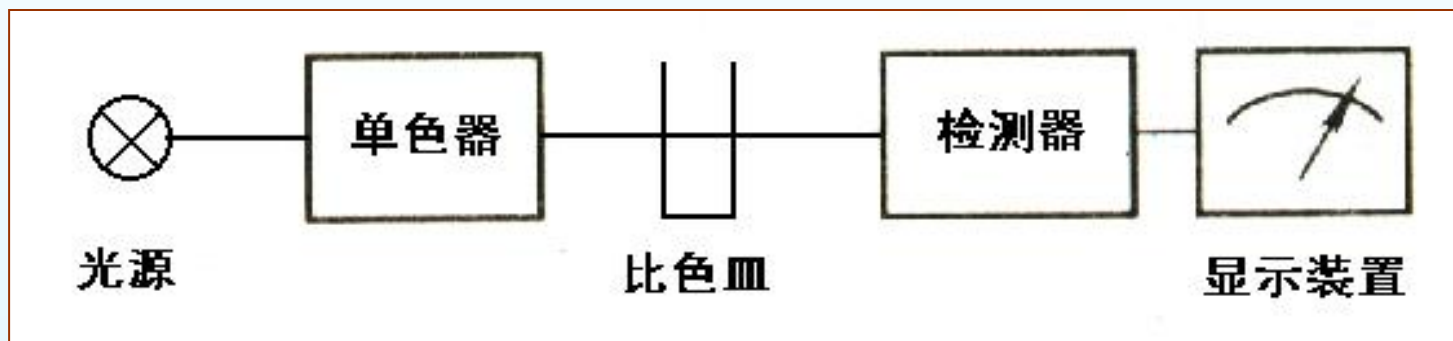
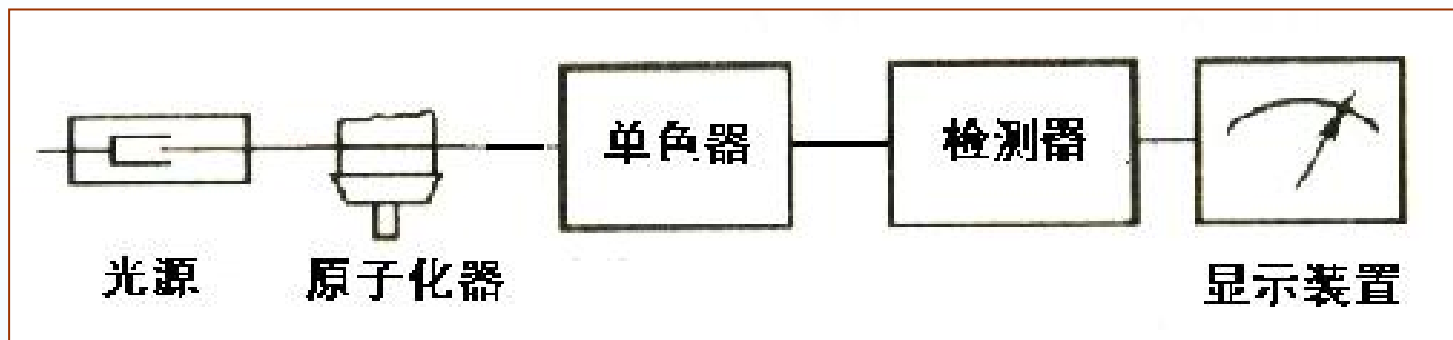
六. 仪器类型 单光束原子吸收分光光度计



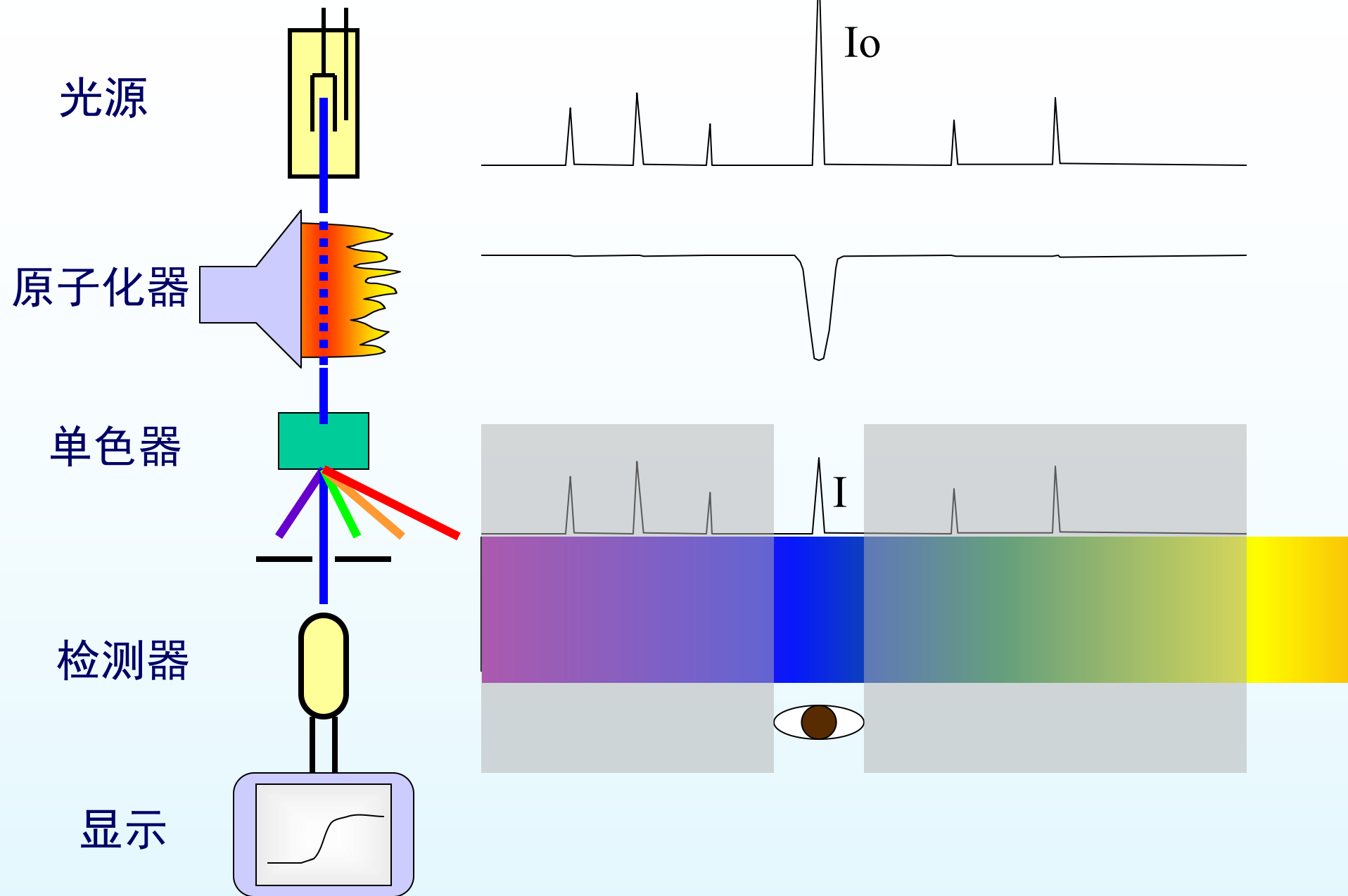
单色器的作用

——消除光源的背景发射

——减少进入检测器的火焰背景



六. 仪器类型 单光束原子吸收分光光度计



光源调制

——目的：消除（扣除）火焰背景干扰

——方法：机械调制 电学调制

斩光器 光源脉冲供电

实现光源脉冲发射

背景连续发射

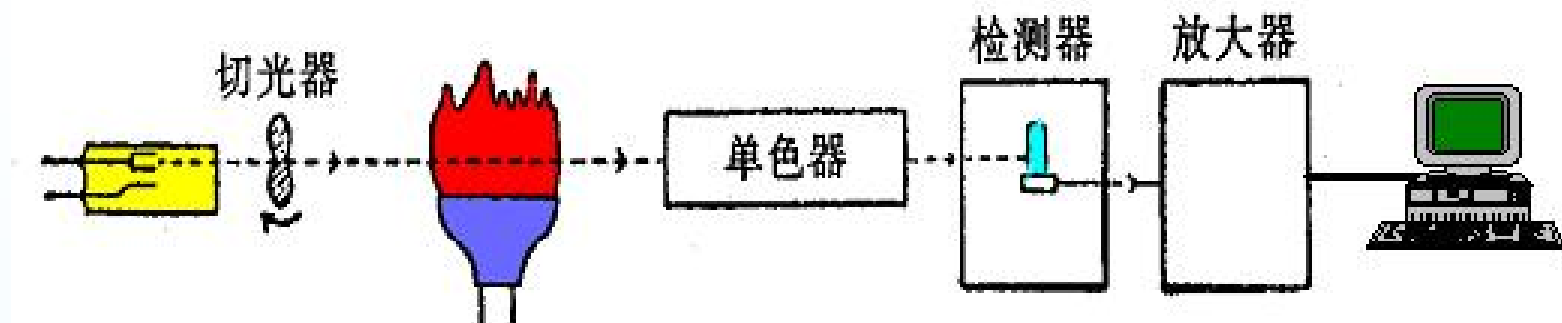
$I_{\text{背景}}$

$I + I_{\text{背景}}$

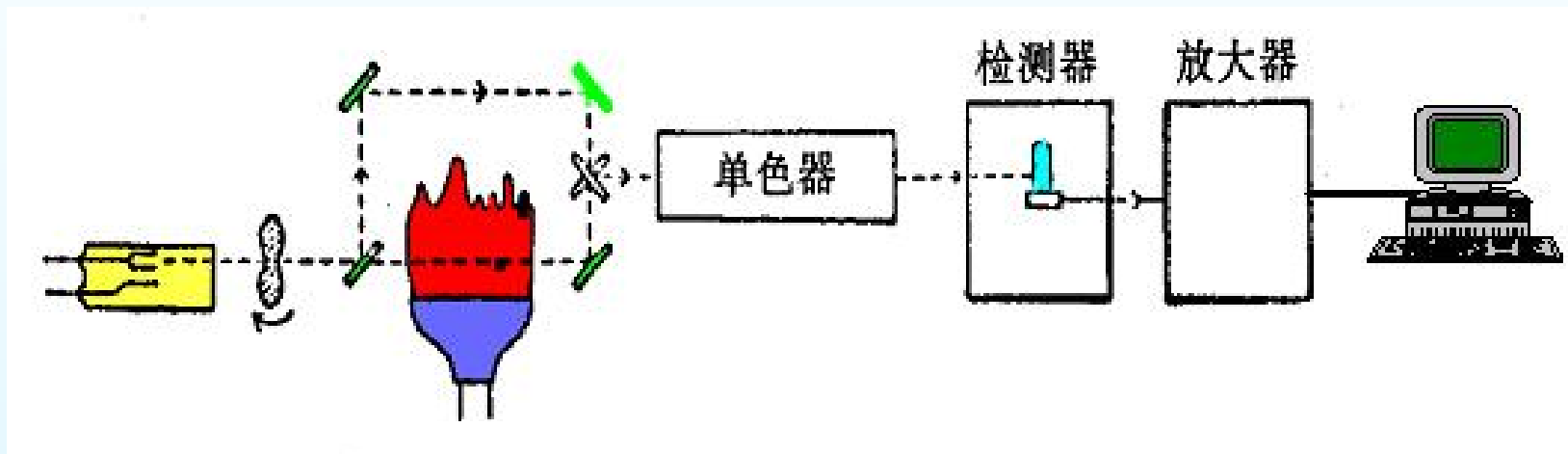
$$\Delta I = I + I_{\text{背景}} - I_{\text{背景}} = I$$

六. 仪器类型

单光束原子吸收分光光度计



双光束原子吸收分光光度计



消除光源强度或检测器灵敏度波动的影响

第四节 定量分析方法

一. AAS中干扰及其抑制方法

四种类型：物理，化学，电离，光谱，背景干扰五类

1. 物理干扰

——主要影响C——No中的雾化过程

——影响雾化效率的因素：溶液粘度，表面张力，溶剂特性，

试样基体特性

——解决方法：Cx,Cs组成相近，或使用标准加入法

2. 化学干扰

——主要影响C——No中的原子化过程

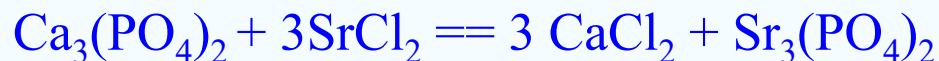
——待测元素与共存组分反应形成稳定化合物, 影响原子化效率

——解决方法:

● 提高原子化温度 Ca测定中磷酸盐的干扰

● 加释放剂

锶和镧可有效消除磷酸根对钙的干扰:



● 加保护剂

加入EDTA生成EDTA-Ca, 避免磷酸根与钙作用

● 加基体改进剂

● 分离干扰物

3. 电离干扰

在高温下原子电离，使基态原子数减少，吸光度下降
主要发生于碱金属和碱土金属

消除方法——加入消电离剂（主要碱金属元素化合物）
，产生大电子，从而抑制待测原子的电离。

如大量 KCl 的加入可抑制 Ca 的电离，



4. 光谱干扰

——吸收谱线重叠，另选波长

——非吸收谱线，改狭缝宽度，或另选波长

5. 背景干扰

背景发射——火焰连续发射，

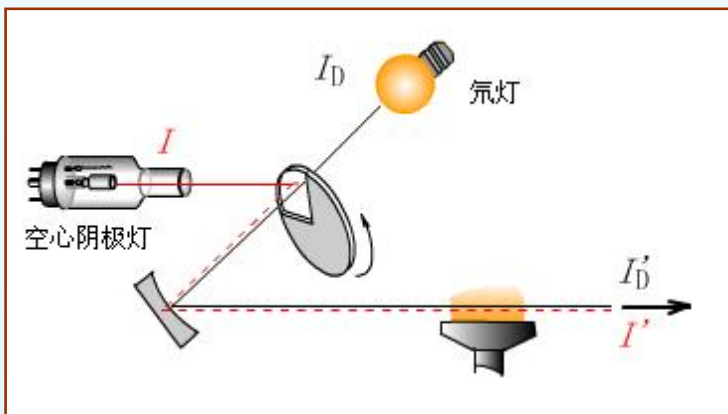
——消除方法：光源调制

背景吸收——光散射，分子吸收，火焰吸收

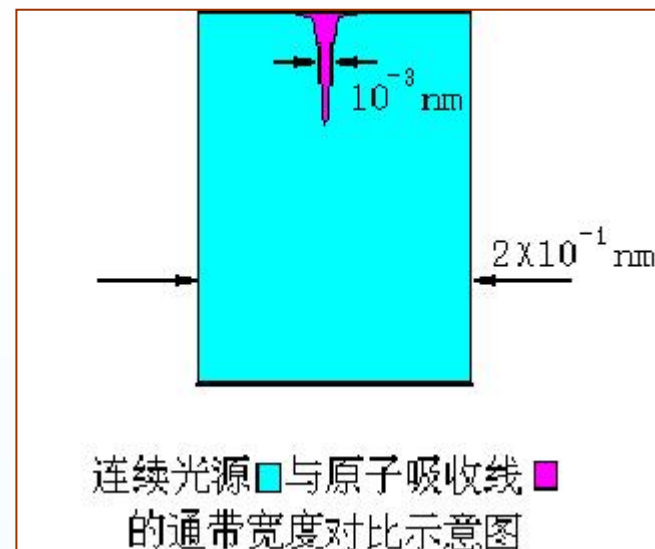
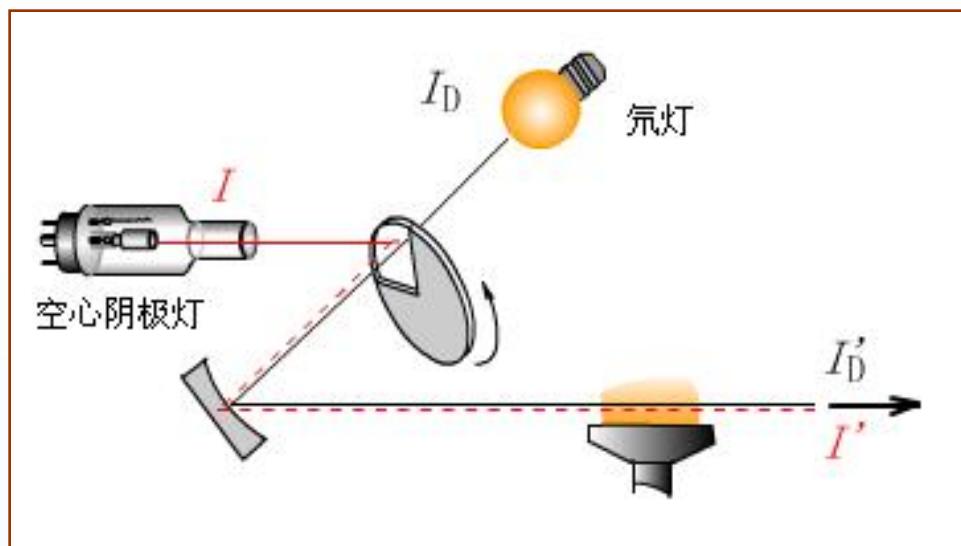
——消除方法：

氙灯连续光源背景校正

Zeeman效应背景校正



氙灯连续光源背景校正

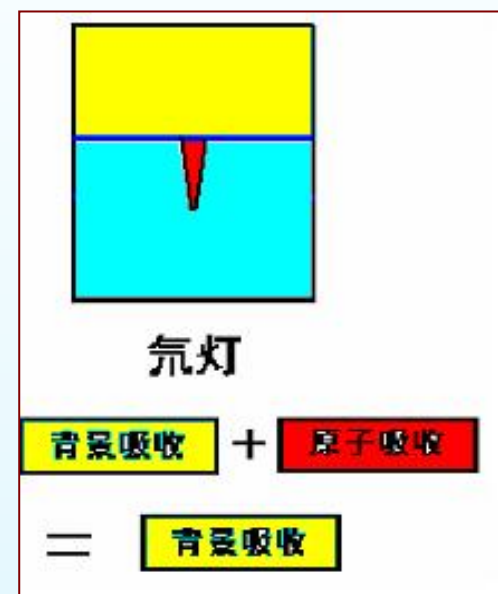
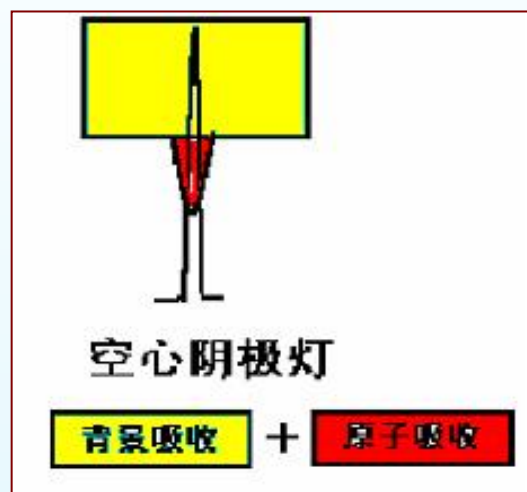


氙灯校正背景的光路图

$$A_{\text{净}} = A_{\text{空}} - A_{\text{氙}}$$

优点：自动、同时

缺点：氙灯波长范围有限
两灯光路的偏差



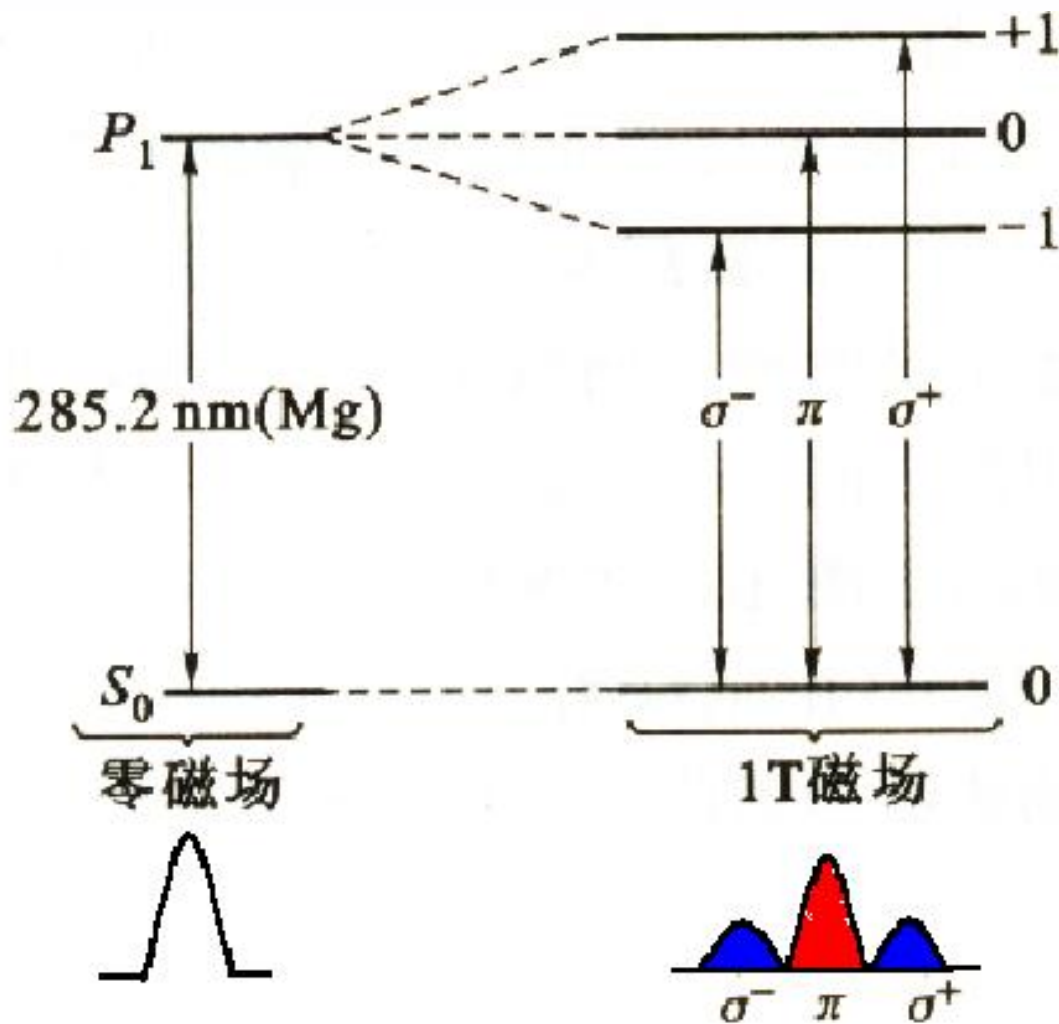
Zeeman效应背景校正

塞曼效应——
谱线在磁场中的
分裂现象

吸收线分裂

兰色: 偏振方向
垂直于磁场

红色: 偏振方向
平行于磁场



Zeeman效应背景校正方法

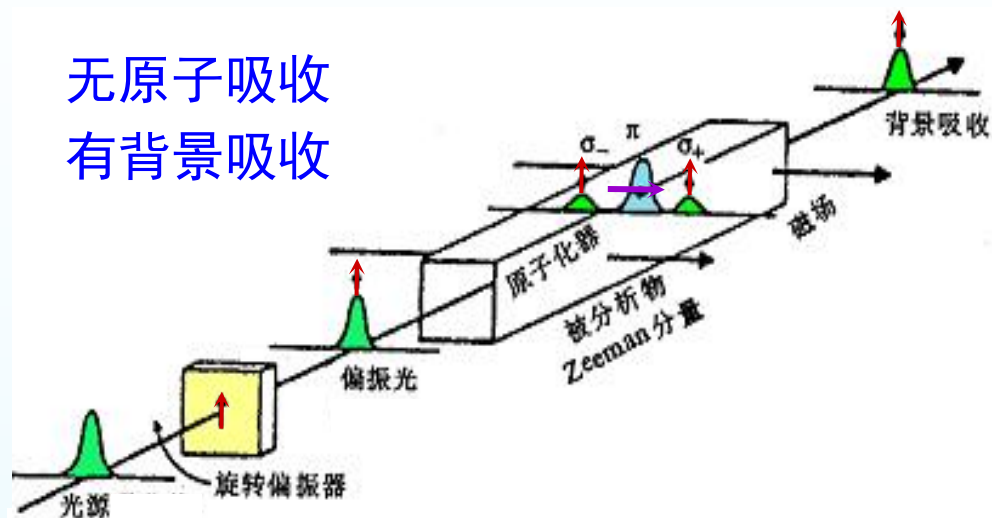
——光源调制——磁场加在光源上

——吸收线调制——磁场加在原子化器上（使用广泛）

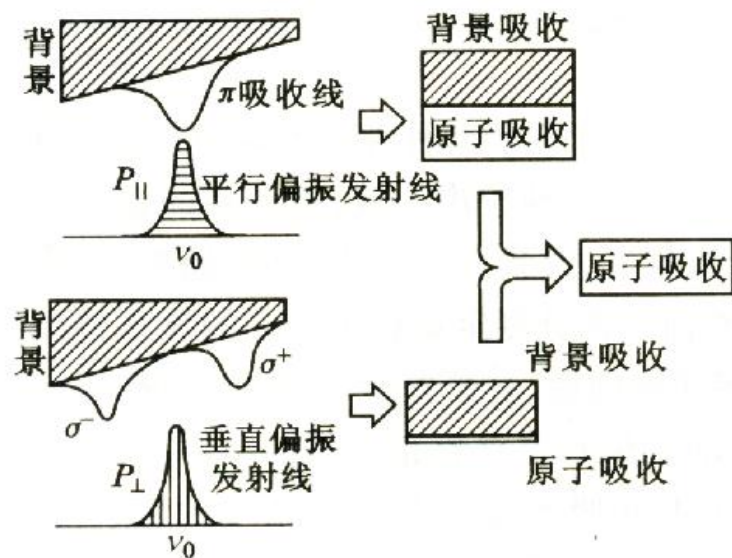
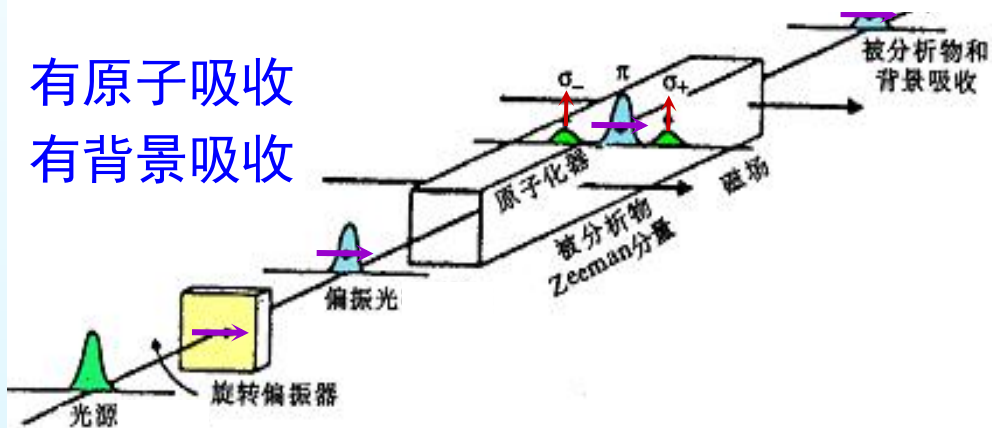
——恒磁场调制方式

——变磁场调制方式

无原子吸收
有背景吸收



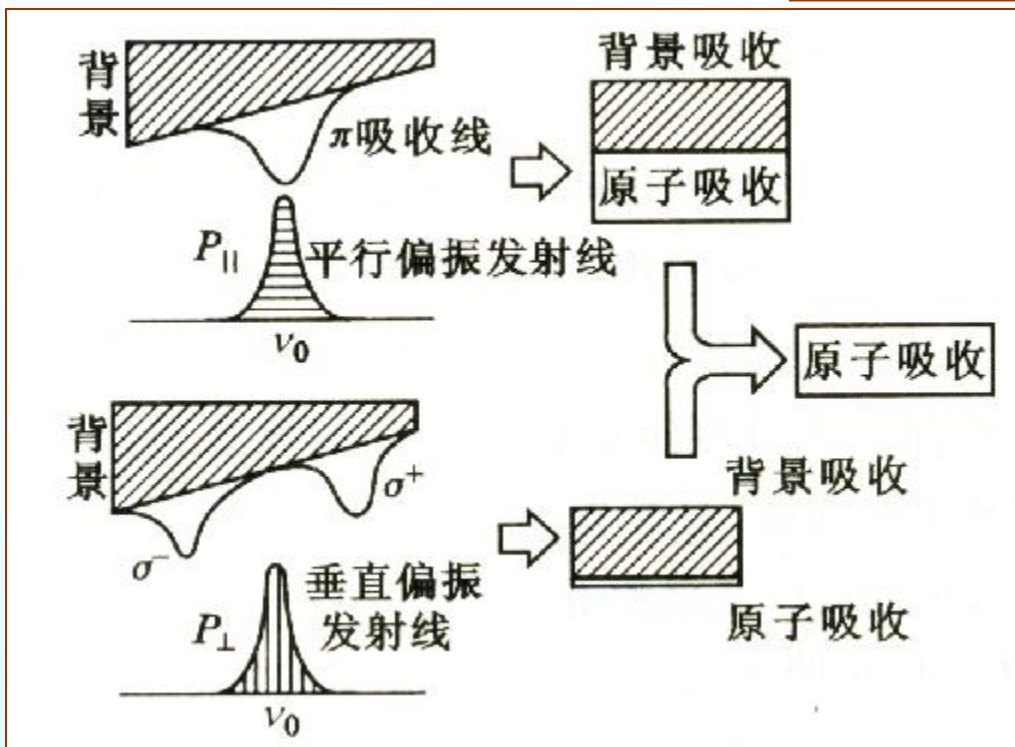
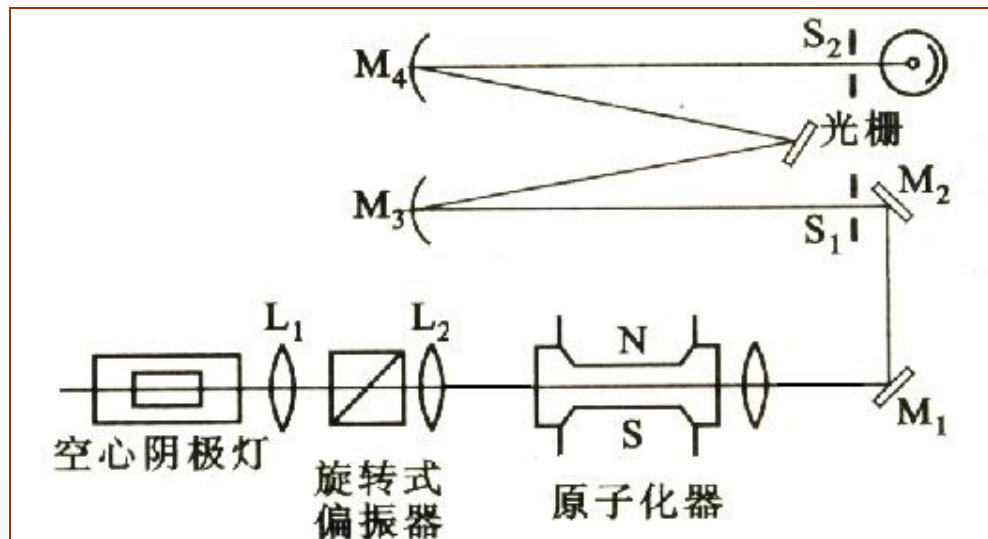
有原子吸收
有背景吸收



优点：自动、准确

缺点：仪器复杂

塞曼效应校正背景的原理示意图



塞曼效应原子吸收分光光度计光路图

优点：自动、准确

缺点：仪器复杂

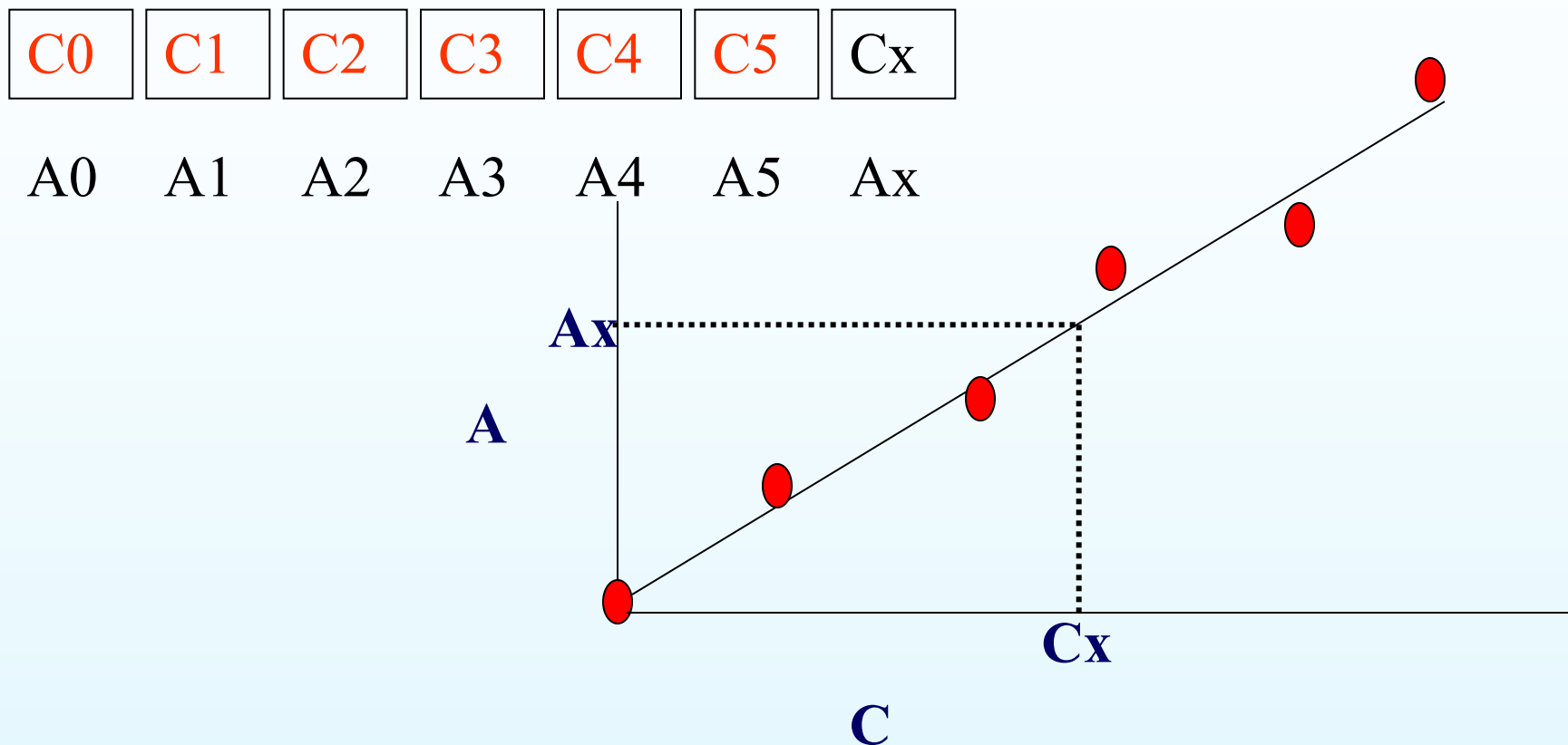
二. 测定条件选择

1. 分析线——一般选共振线，**不绝对**
2. 空心阴极灯电流，尽量低一些
3. 火焰——考虑温度，还原性，背景发射
4. 燃烧器高度，自由原子浓度最大区
5. 狭缝宽度——不引起吸光度降低的最大狭缝宽度

三. 定量方法, 基础 $A=KC$

1. 标准曲线法

- 最常用, 适合组成较简单试样
- 影响K因素多, 雾化效率, 原子化效率
- 经常做标准曲线, 开机必做



2. 标准加入法

——用途：消除基体效应（物理化学）的干扰

——方法：

(1) 配制标准加入溶液

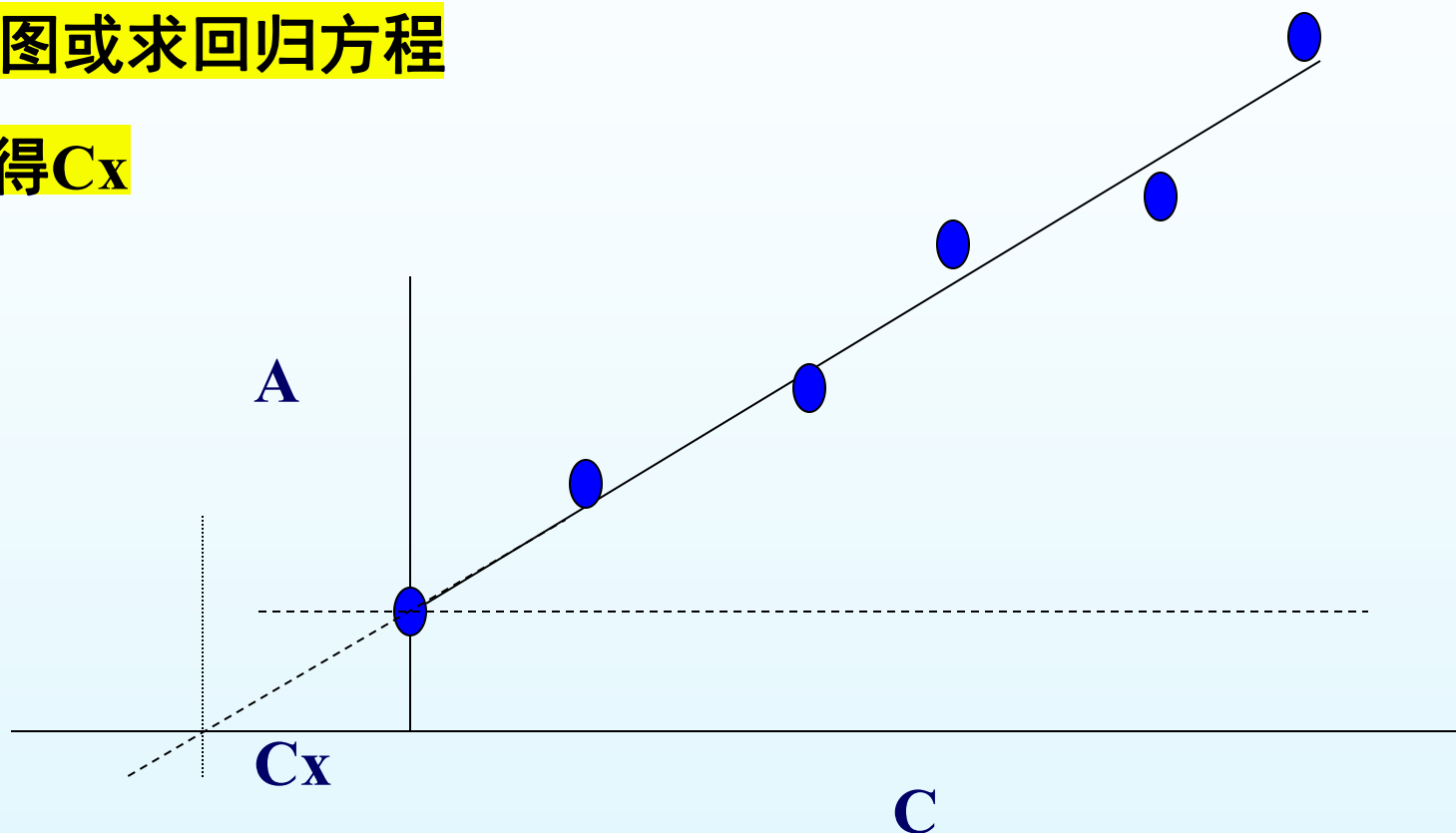
C_x	C_x	C_x	C_x	C_x	C_x
0	C_{s1}	C_{s2}	C_{s3}	C_{s4}	C_{s5}

(2) 测AAS吸光度

A_0 A_1 A_2 A_3 A_4 A_5

(3) 绘制图或求回归方程

——求得 C_x



四. 灵敏度和检出限 Sensitivity Limit of Detection (LOD)

1. 灵敏度

(1) 广义定义：

1975年，IUPAC，灵敏度 S 是分析函数的一次导数

分析函数 $X=F(C)$ ，灵敏度 $S=dX/dC$

(2) 吸收光谱法：

分析函数 $A=F(C)$ ，灵敏度 $S=dA/dC$

=标准曲线斜率

(3) 物理意义：

单位待测组分浓度变化所产生的响应信号变化

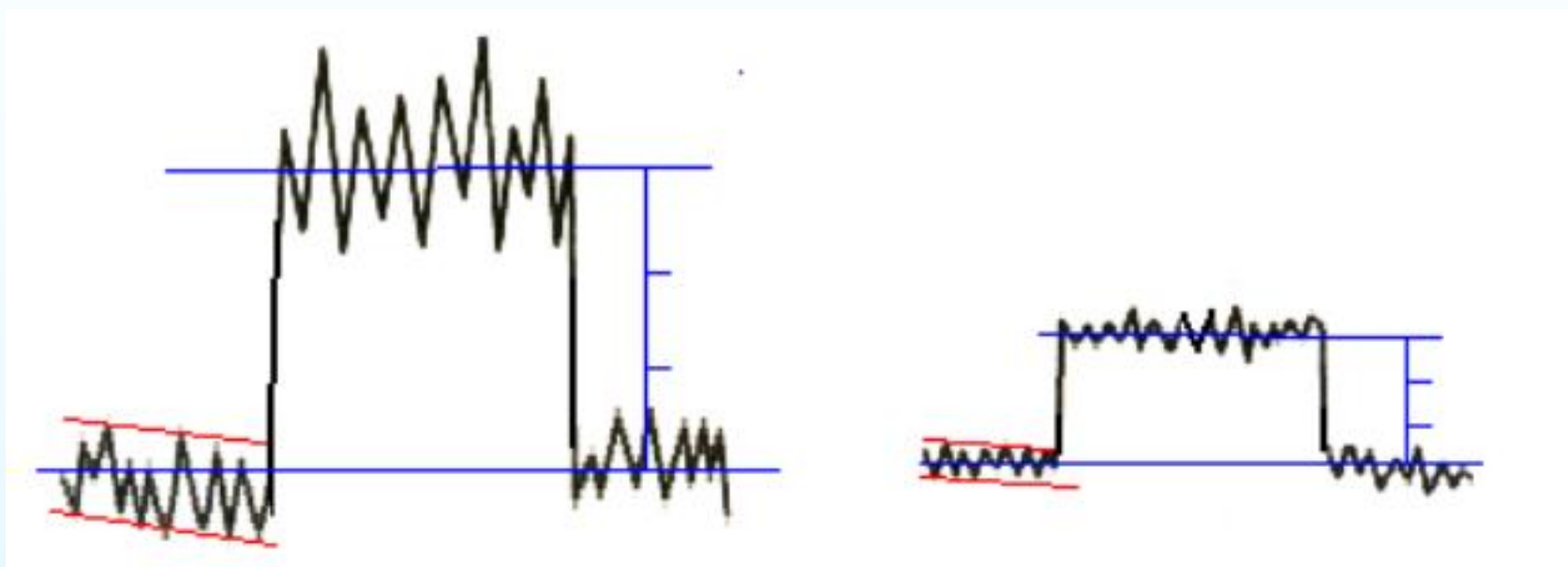
——越高越好，浓度很小，产生信号很大，可测更低浓度

——未考虑信号噪声因素，单纯灵敏度高 大，不一定检测浓度低

(4) AAS特征浓度，能产生1%吸收或(0.0044 A)时对应待测元素浓度。



何为“能够检测”？



以前的规定： $3 \times$ 噪声极差

2. 检测限

(1) 定义：特定分析方法，以适当置信水平被检出的最低浓度或最小量。

(2) 公式：空白溶液信号标准偏差 ($n > 10$)

$$LOD = \frac{3\sigma_B}{S}$$

灵敏度

(3) 物理意义：

——三倍空白溶液信号的标准差对应的浓度

——考虑灵敏度，噪声双重因素（信噪比）更有实际意义

——灵敏度，未考虑噪声因素

——噪声：实验条件一定时，响应信号在短时间内的波动

——灵敏度高，检出限不一定低

——通常灵敏度提高，有利于降低检出限

灵敏度

噪声

检测限 (信噪比)

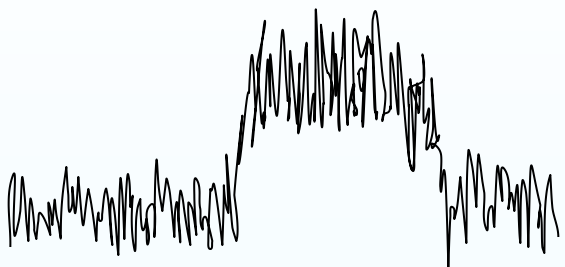


低

高

高

低



高

高

中

中

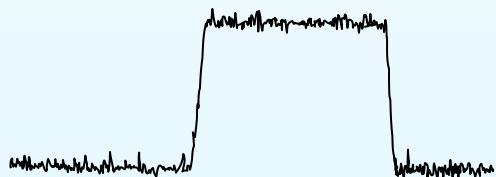


低

低

中

中



高

低

低

高

作业

P457 13, 15, 24