

# 第十章 原子吸收光谱法

§ 10-1 概 述

§ 10-2 原子吸收法的基本原理

§ 10-3 原子吸收分光光度计

§ 10-4 定量分析方法

§ 10-5 干扰及其抑制



# Atomic absorption spectrometry (AAS)

Alan  
Walsh

(1916-1998) 和  
他的原子吸收  
光谱仪在一起



# 沃尔什 (Walsh) 与原子吸收法 (A. Walsh 1916—1998)



1953年，澳大利亚物理学家沃尔什 (A. Walsh) 建议采用原子吸收光谱作为一种化学分析法。

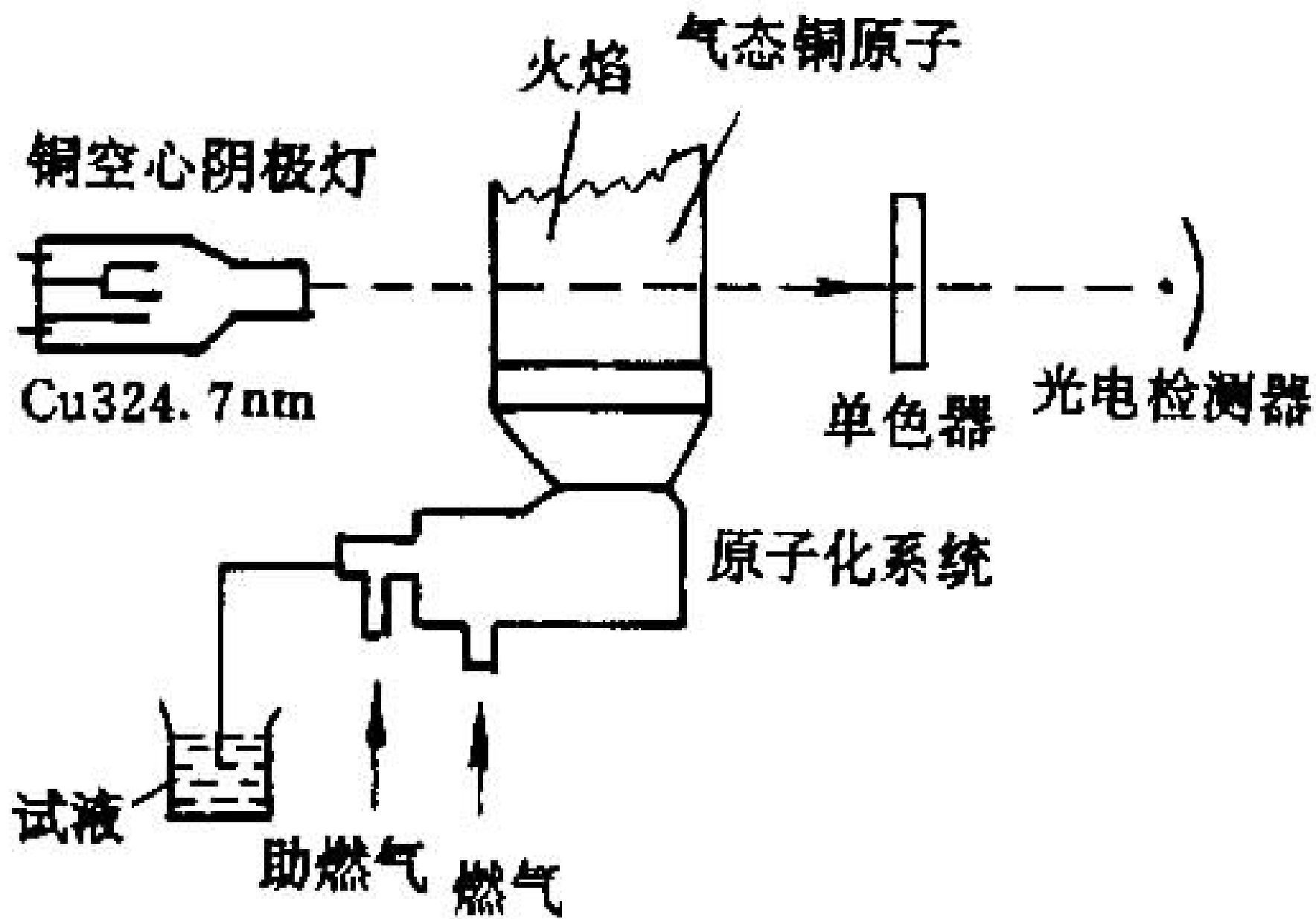
原子吸收光谱法实际上正式诞生于1955年，Walsh发表了一篇论文“The application of atomic absorption spectra to chemical analysis”，可以用简单的仪器作原子吸收分析，提出了峰值吸收测量原理——通过测量峰值吸收系数来代替积分吸收系数的测定。峰值吸收系数与待测原子浓度存在线性关系。而采用锐线光源是可以准确测定峰值吸收系数的。空心阴极灯是一种实用的锐线光源。这就解决了实际测量的困难。使原子吸收分析的峰值吸收测量有了可能。

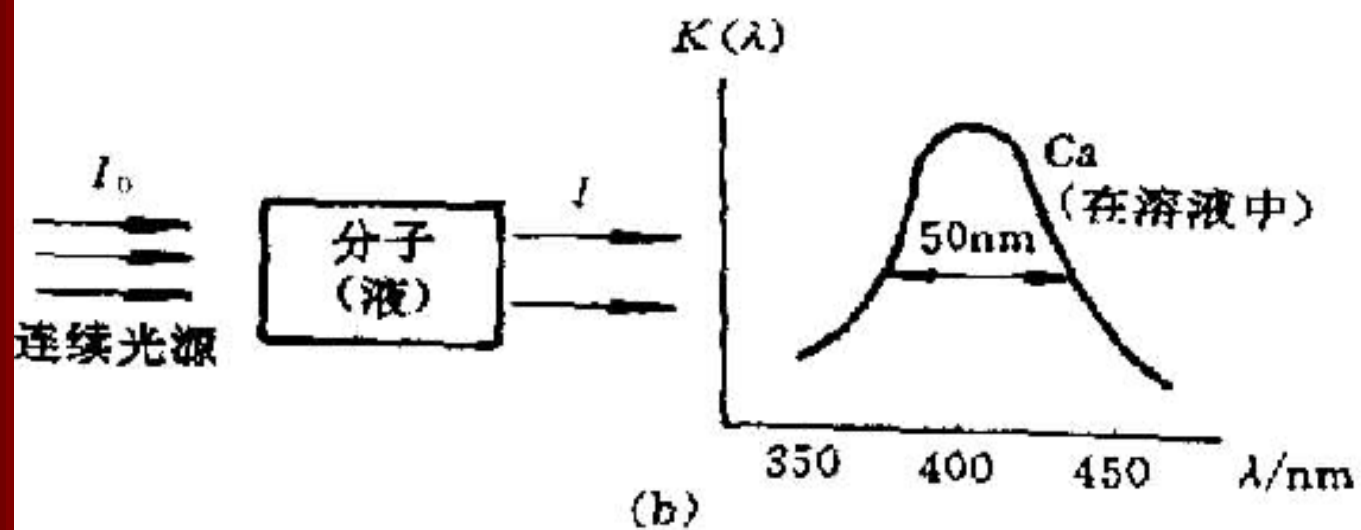
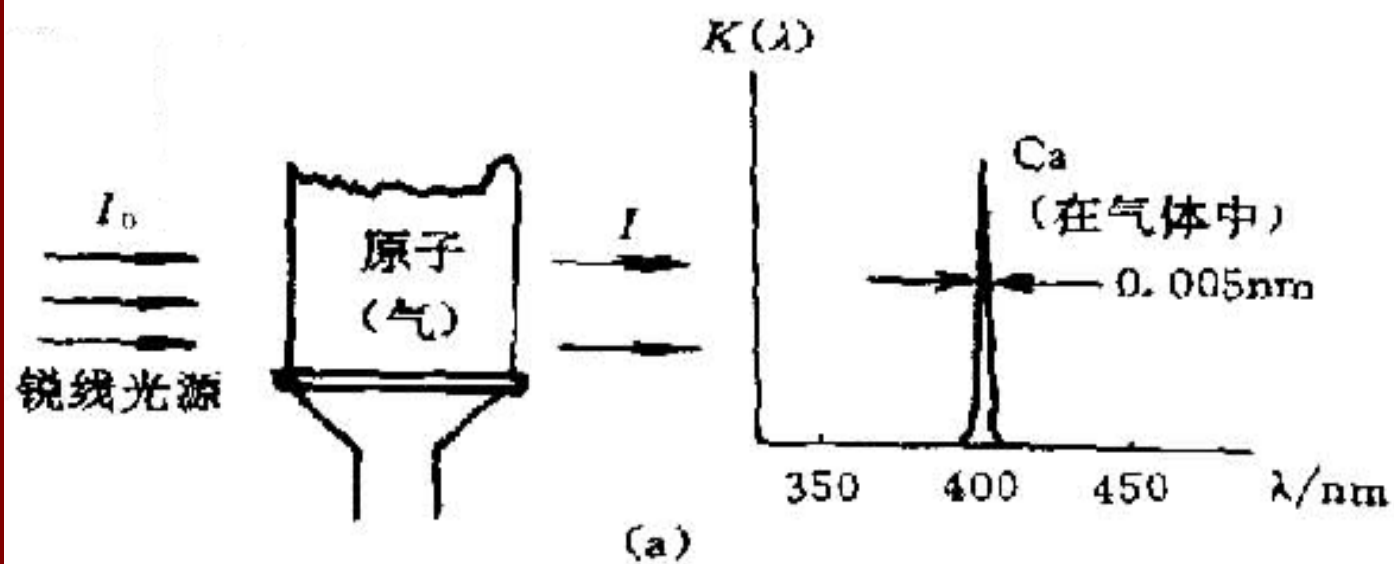
# § 10-1 概 述

## 一、 原子吸收光谱法

利用待测元素的原子蒸气中基态原子对特征电磁辐射的吸收来测定浓度的分析方法。

基态→激发态， 吸收一定频率的电磁辐射





# 三、原子吸收法的优点

## 1. 灵敏度高

火焰原子吸收法： $10^{-9}\text{g/mL}$

非火焰原子吸收法： $10^{-13}\text{g/mL}$

## 2. 干扰少或易消除(窄带)

## 3. 准确度高：相对误差1%~3%

4. 应用范围广： 70种元素

5. 操作简便，易于实现自动化

## 四、原子吸收法的缺点

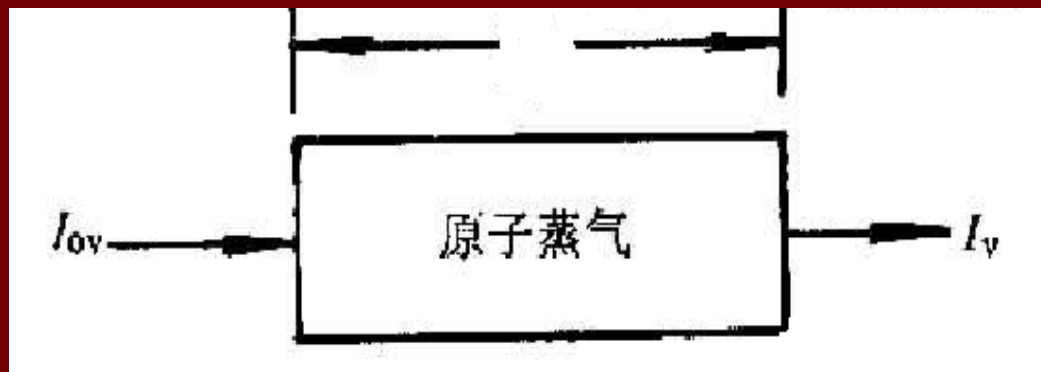
1. 标准工作曲线的线性范围窄，一般在  
一个数量级范围内；

2. 不能实现多个元素同时测定。



# § 10-2 原子吸收法的基本原理

## 一、吸收线轮廓

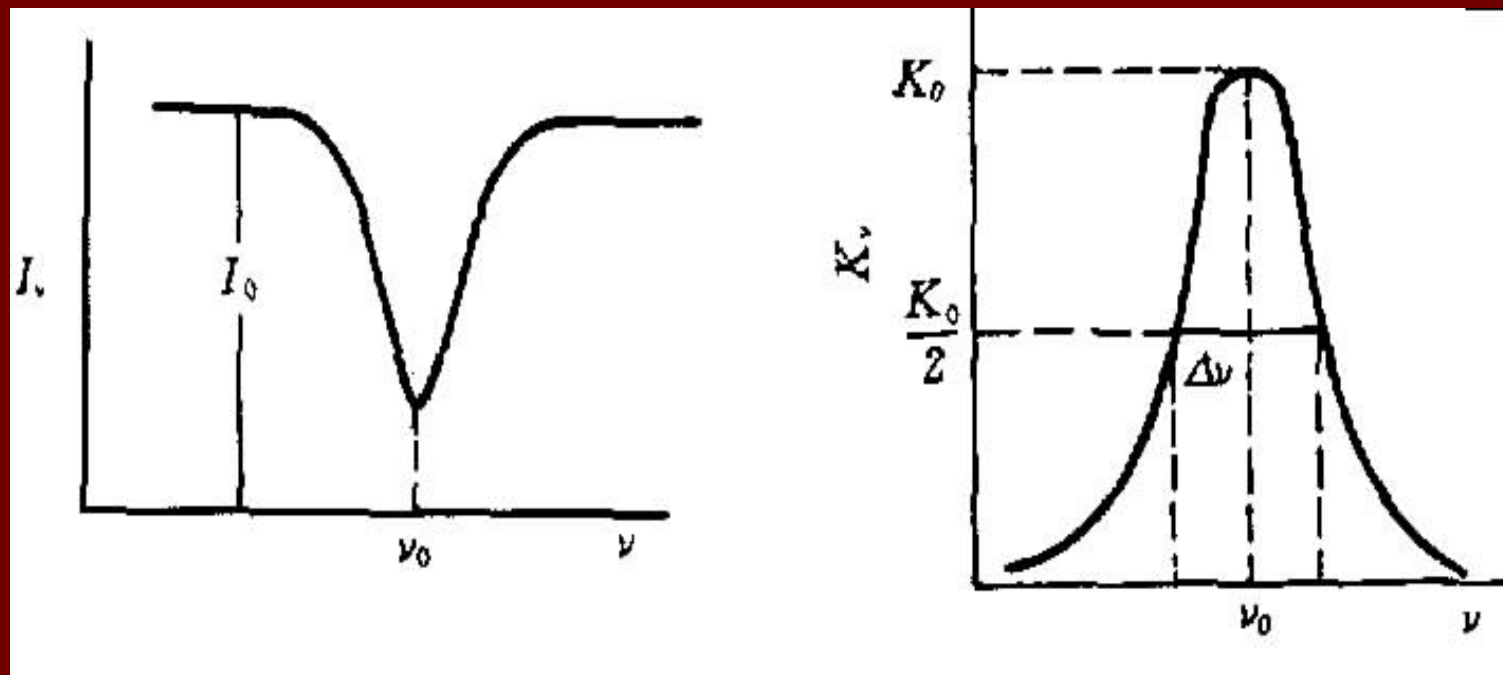


$$I_{\nu} = I_{0\nu} e^{-k_{\nu} b}$$

$$I_{\nu} = I_{0\nu} \exp(-k_{\nu} b)$$

$I_{0\nu}$ : 入射光强度;  $I_{\nu}$ : 透射光强度

$k_{\nu}$ : 吸光系数,  $\nu$ 的函数



表示吸收线轮廓特征的值是吸收线的中心频率 $\nu_0$ 和吸收线的半宽度 $\Delta\nu$ 。



## 二、吸收峰变宽原因

### 1. 自然宽度

激发态原子的寿命越长，  
吸收线自然宽度越窄

$\Delta\nu_N$ 约 $10^{-5}$  nm数量级



## 2.多普勒变宽（热变宽）

由于原子作无规则热运动而引起的吸收峰变宽。

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

$T$  为绝对温度；

$M$  为吸光原子的相对原子质量；

### 3. 碰撞变宽（压力变宽）

吸光原子与蒸气中原子或分子相互碰撞,而使激发态原子寿命缩短,导致谱线变宽

a. 劳伦兹变宽  $\Delta\nu_L$  :

待测原子和其他元素原子碰撞引起的谱线变宽。

$\Delta\nu_L$  约  $10^{-3}$  nm 数量级, 是碰撞变宽的主要因素

b. 赫尔兹马克变宽（共振变宽）  $\Delta\nu_H$  :

同种原子碰撞引起的谱线变宽（1.33Pa）。

## 三、积分吸收和峰值吸收

### 1. 积分吸收

在原子吸收分析中，将原子蒸气吸收的全部能量称为积分吸收。

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

$N_0$  为单位体积原子蒸气中吸收辐射的基态原子数；其它均为常数

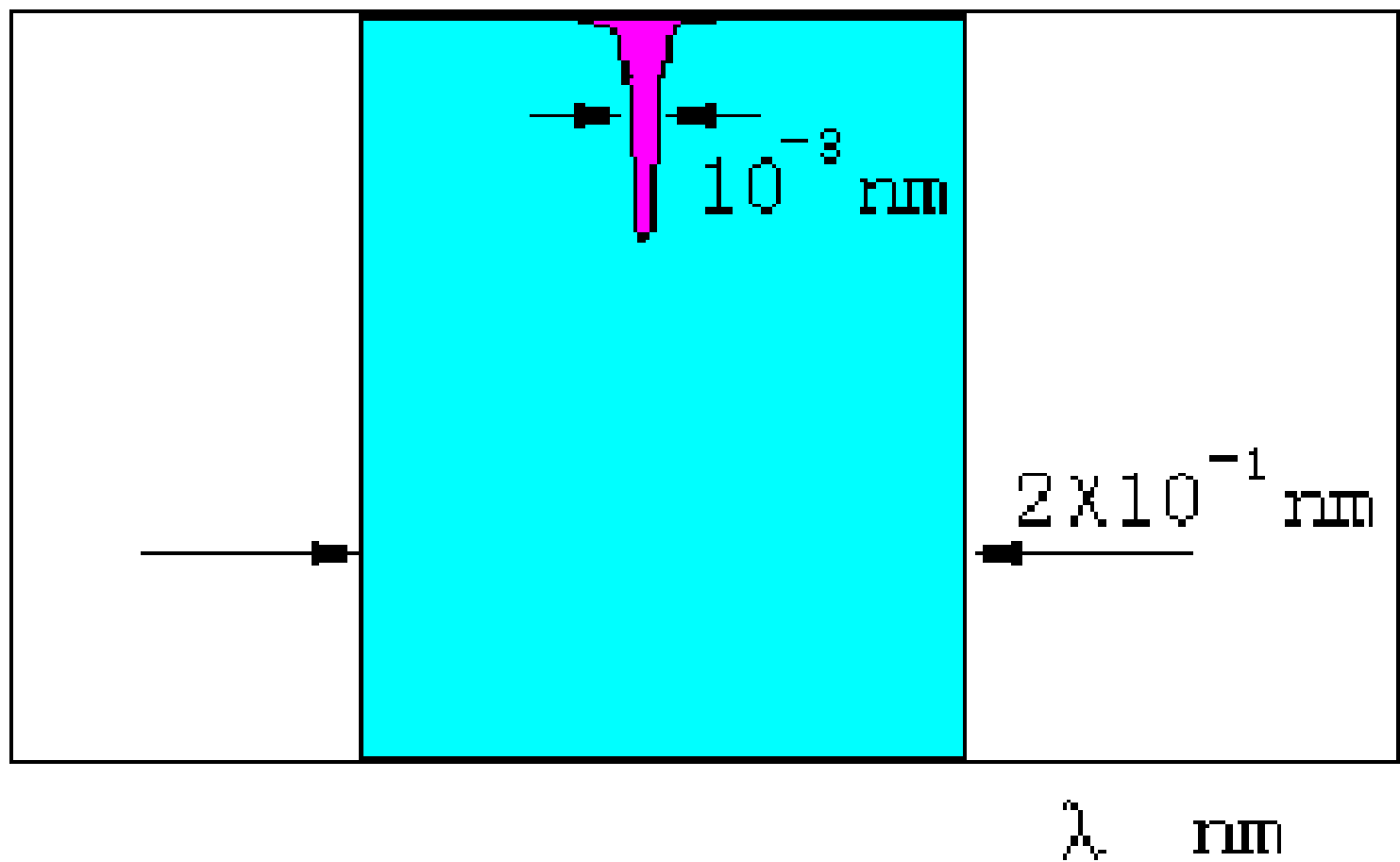
**狭缝宽度：0.2nm**

**若用一般光源照射时，吸收光的强度变化仅为0.5%，灵敏度极差。**

**原子吸收线的半宽度： $10^{-3}$ nm**

**高分辨率单色器：150万**





连续光源 ■ 与原子吸收线 ■  
的通带宽度对比示意图



## 2. 峰值吸收 (1955 WALSH)

能发射出谱线半宽度很窄的电磁波的光源。

1) 光源的发射线与吸收线的  $\nu_0$  一致

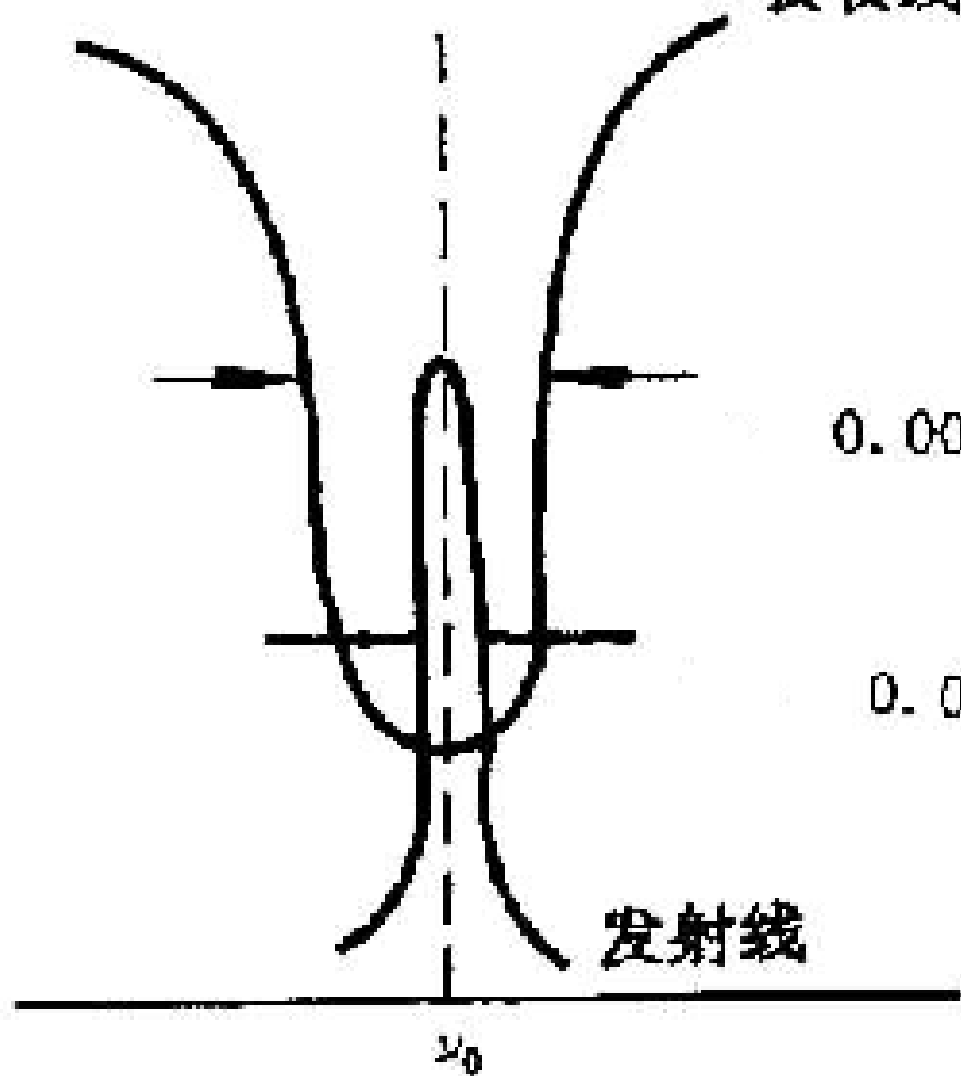
2) 发射线的  $\Delta \nu_e$  远小于吸收线的

$$\Delta \nu_a$$

$$\Delta \nu_a \geq 5 \Delta \nu_e$$



吸收线

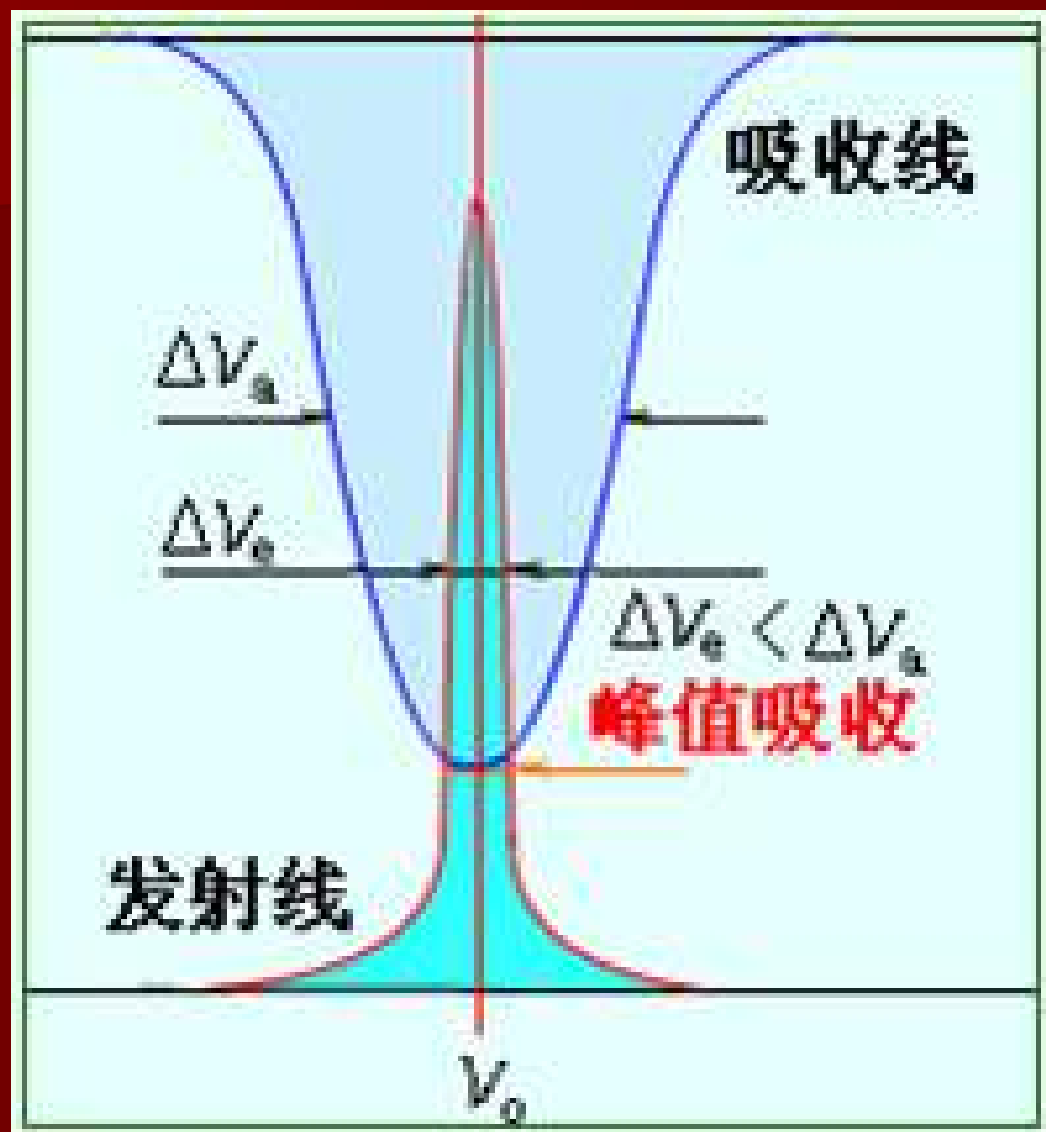


0.001 ~ 0.005 nm

0.0005 ~ 0.002 nm

发射线

$\lambda_0$



$$I_0 = \int_0^{\Delta \nu_e} I_{0\nu} d\nu$$

$$I = \int_0^{\Delta \nu_e} I_\nu d\nu = \int_0^{\Delta \nu_e} I_{0\nu} e^{-K_\nu b} d\nu$$

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

对于峰值吸收, 可认为 $K_\nu$ 不随 $\nu$ 而改变,  $K_\nu = K_0$

$$A = \lg e^{K_0 b} = 0.434 K_0 b$$

(10-12)

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

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

式中  $m$ 、 $c$ 、 $f$ 、 $e$ 、 $\pi$ 、 $\Delta \nu_D$  均为常数

$$A = KN_0 b$$

## 四、基态原子与激发态原子的分配

原子蒸气中激发态原子数与基态原子数之比服从玻茨曼分布定律：

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} e^{-(E_j - E_0)/kT}$$

$N_j$ : 激发态原子数

$k$ : 波兹曼常数

$T$ : 开氏温度

$P_j$ 和 $P_0$ 分别为激发态和基态的统计权重



对于第一吸收共振线， $E_0=0$ ，则

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} e^{-E_j/kT}$$

1) 对于同一元素:

$N_j/N_0$  值随温度而变化，温度越高，比值越大

2) 在同一温度下:

元素共振线的波长越大， $N_j/N_0$  值也越大。

表 10-1 几种元素共振线的  $N_j/N_0$  值

| 元素 | 波长/nm | $N_j/N_0$              |                        |                        |                       |
|----|-------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
|    |       | 2 000 K                | 2 500 K                | 3 000 K                | 4 000 K               |
| Cs | 852.1 | $4.31 \times 10^{-4}$  | $2.33 \times 10^{-3}$  | $7.19 \times 10^{-3}$  | $2.98 \times 10^{-2}$ |
| Na | 589.0 | $0.99 \times 10^{-5}$  | $1.14 \times 10^{-4}$  | $5.38 \times 10^{-4}$  | $4.44 \times 10^{-3}$ |
| Ca | 422.7 | $1.22 \times 10^{-7}$  | $3.67 \times 10^{-6}$  | $3.55 \times 10^{-5}$  | $6.03 \times 10^{-4}$ |
| Cu | 324.7 | $4.82 \times 10^{-10}$ | $4.04 \times 10^{-8}$  | $6.65 \times 10^{-7}$  | —                     |
| Mg | 285.2 | $3.35 \times 10^{-11}$ | $5.20 \times 10^{-9}$  | $1.50 \times 10^{-7}$  | —                     |
| Zn | 213.9 | $7.45 \times 10^{-15}$ | $6.22 \times 10^{-12}$ | $5.50 \times 10^{-10}$ | $1.48 \times 10^{-7}$ |



$T < 3000\text{K}$ ,  $N_j/N_0$  值都小于1%,  $N_j$  可忽略不计

可用原子总数  $N$  代替基态原子数  $N_0$

$$A = KN_0b$$

$$A = KNb$$

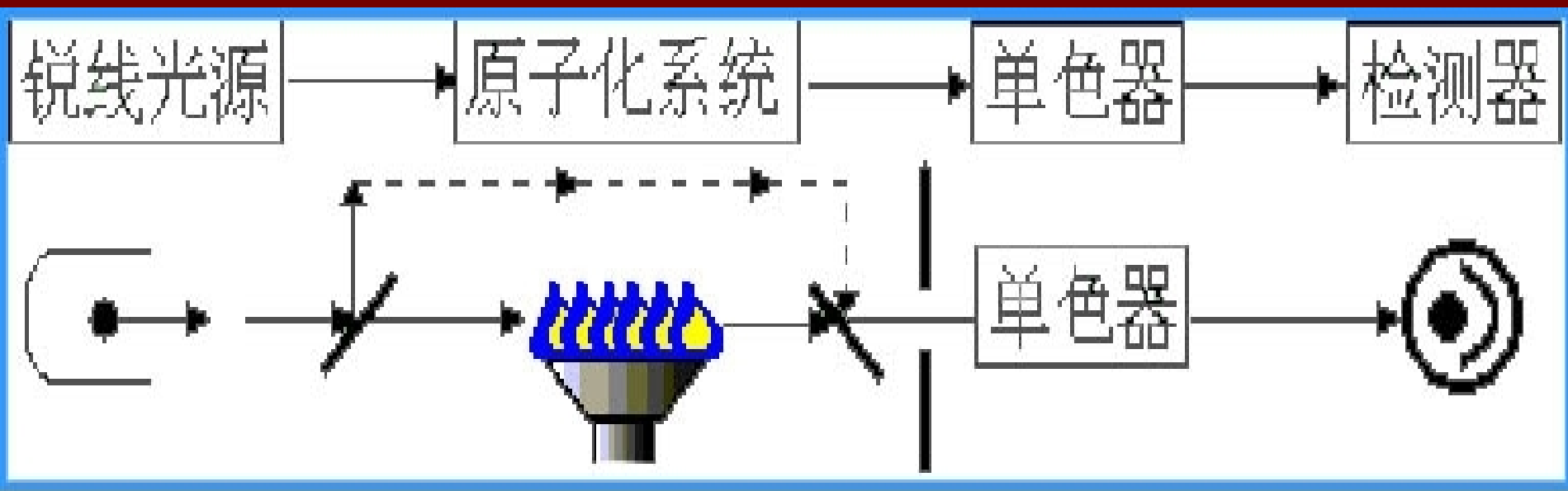
$$N = ac$$

$$A = Kabc$$

$$A = K'c$$



# § 10-3 原子吸收分光光度计



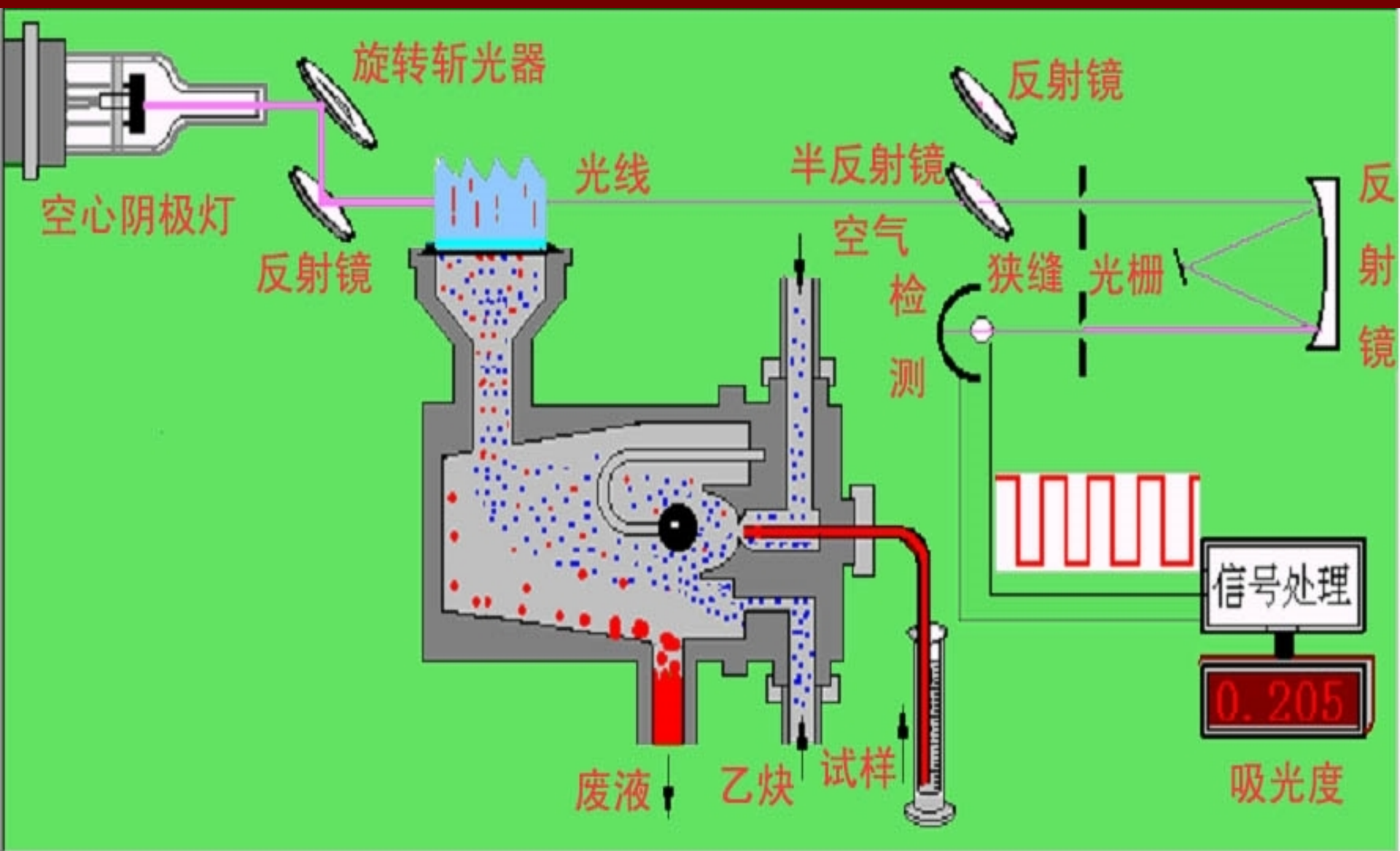
原子吸收分光光度计的主要部件方框图

## 3.3 仪器装置

类型：单道单光束和单道双光束



中国北京生产的AA2610型原子吸收光谱仪



# 一、光源

1. 作用：提供待测元素的特征光谱。

要求：

1) 能发射待测元素的共振线；

2) 能发射锐线；

3) 辐射光强度大，稳定性好。

空心阴极灯，蒸气放电灯，无极放电灯



## 2.空心阴极灯

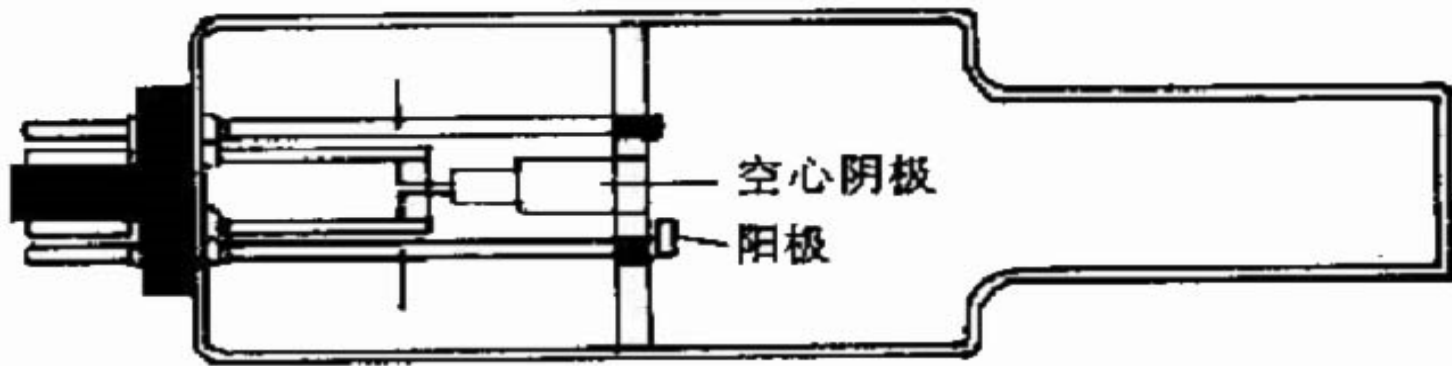


图 10-7 空心阴极灯结构示意图

阴极：由被测元素纯材料制成

阳极：由钨、钛等材料制成

辐射强度：与灯电流有关

小：放电不稳定； 大：谱线变宽，灵敏度低

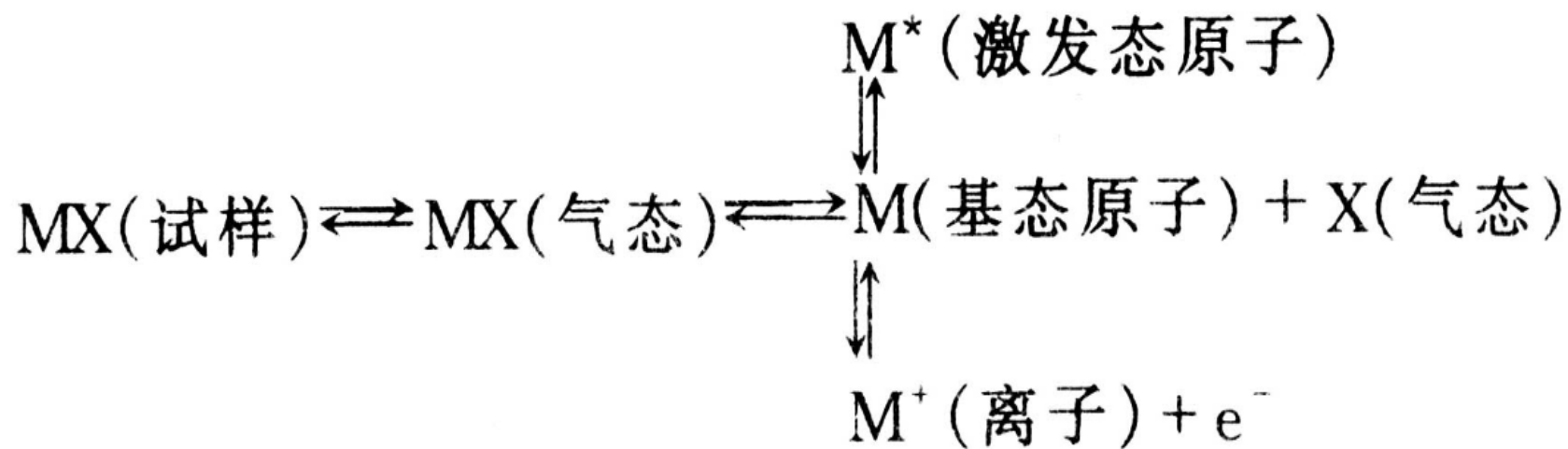
产生锐线辐射的原因：

1) 灯内充有低压惰性气体，压力变宽基本消除；

2) 灯电流仅有几毫安，温度很低，热变宽也很小。

## 二、原子化系统

将试样中待测元素转变成可以吸收光源辐射的基态原子蒸气。

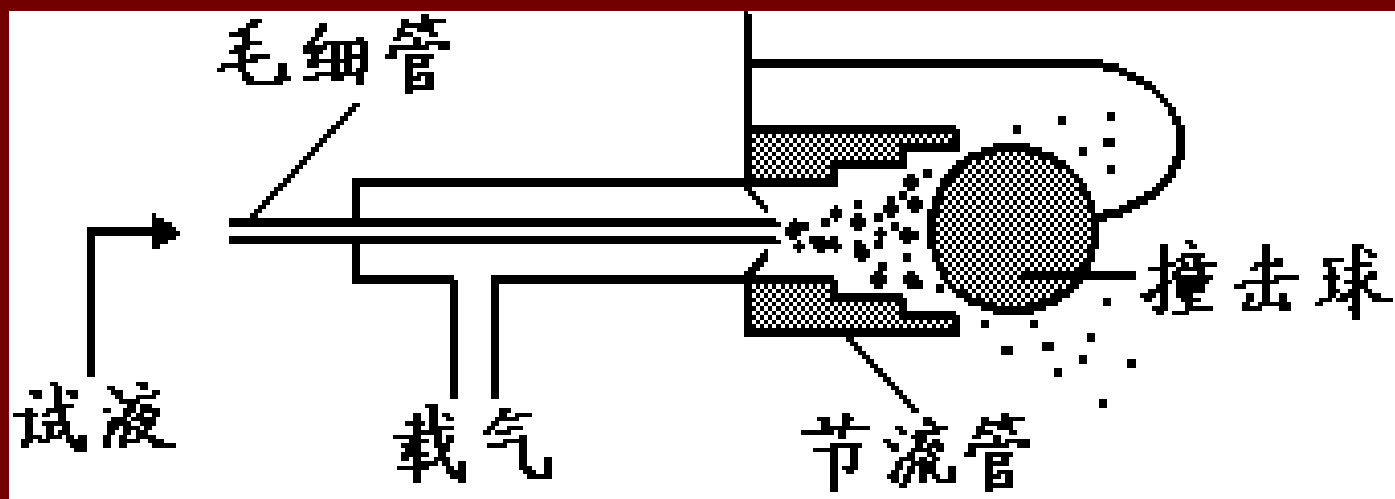




# 1.火焰原子化法（预混型和全消耗型）

1) 雾化器（同心型气动）：作用是将试样溶液雾化，使之成为微米级的气溶胶。

要求：喷出的雾滴细小、均匀和雾化效率高



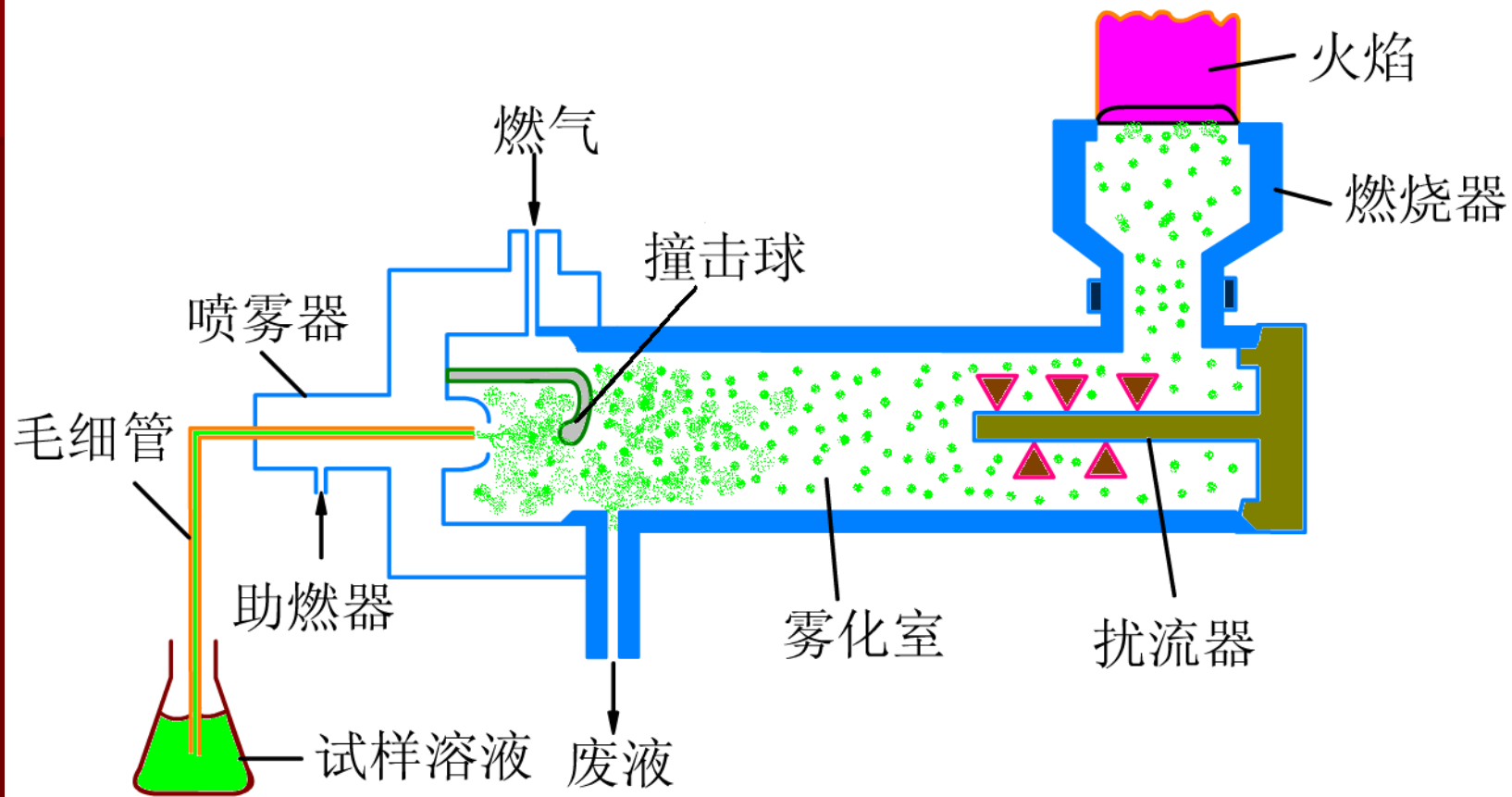


图 4-8 预混合型火焰原子化器示意图

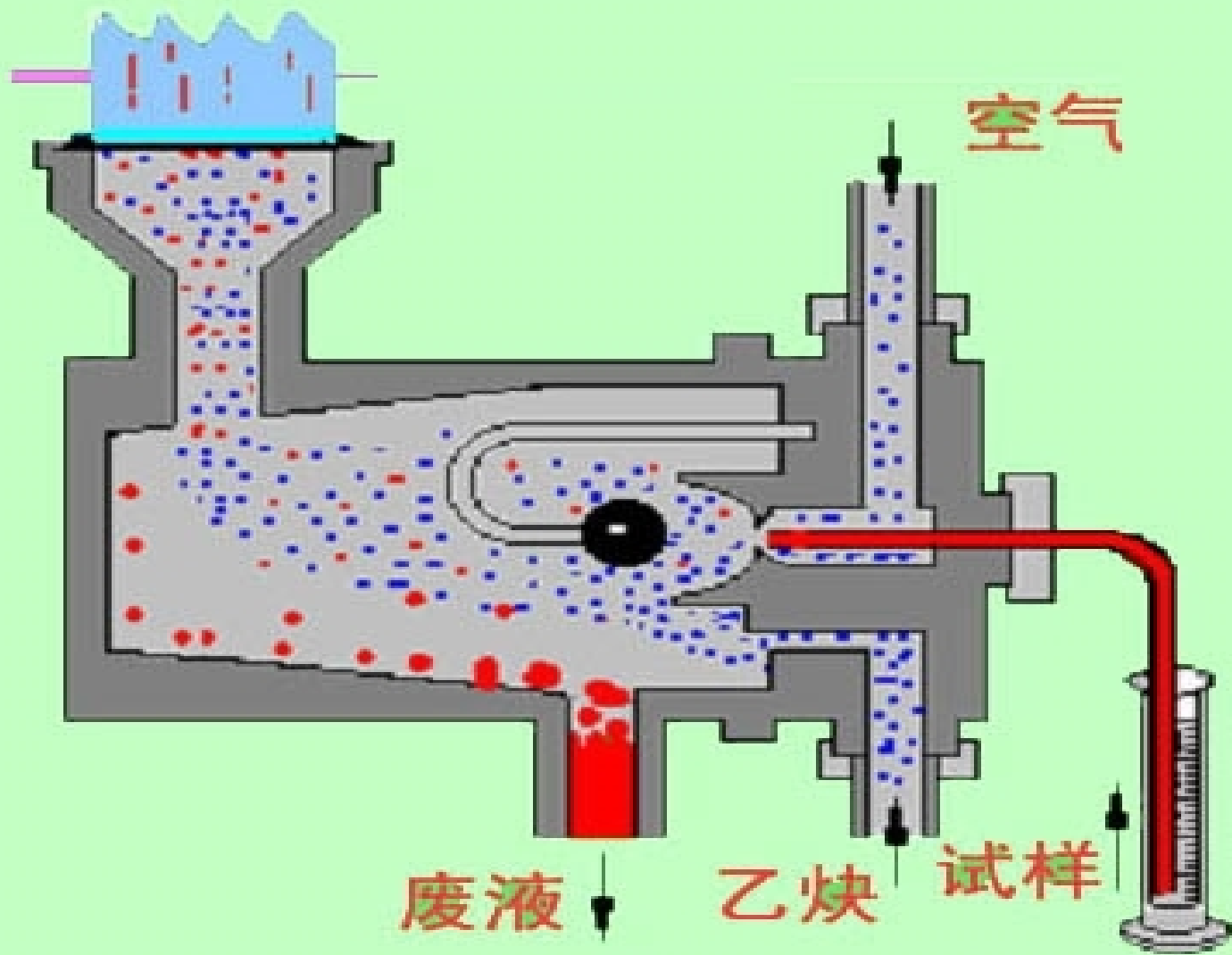
## 2) 混合室 (雾化室)

将未被细微化的较大雾滴在混合室内凝结为液珠，沿室壁流入泄漏管排走；并让气溶胶在室内与燃气充分混匀

## 3) 燃烧器

作用：形成火焰，使进入火焰的气溶胶蒸发和原子化。5cm：空气—乙炔

10cm：氯化亚氮—乙炔



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/058143017040006051>