

---

# 第三章

## 原子吸收光谱法

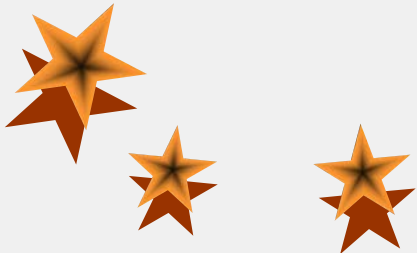
(Atomic Absorption Spectrometry, **AAS**)



# 内 容:

---

1. 原子吸收光谱法概述
2. 原子吸收光谱法基本原理
3. 仪器装置
4. 分析方法
5. 应用
6. 原子荧光分析法简介

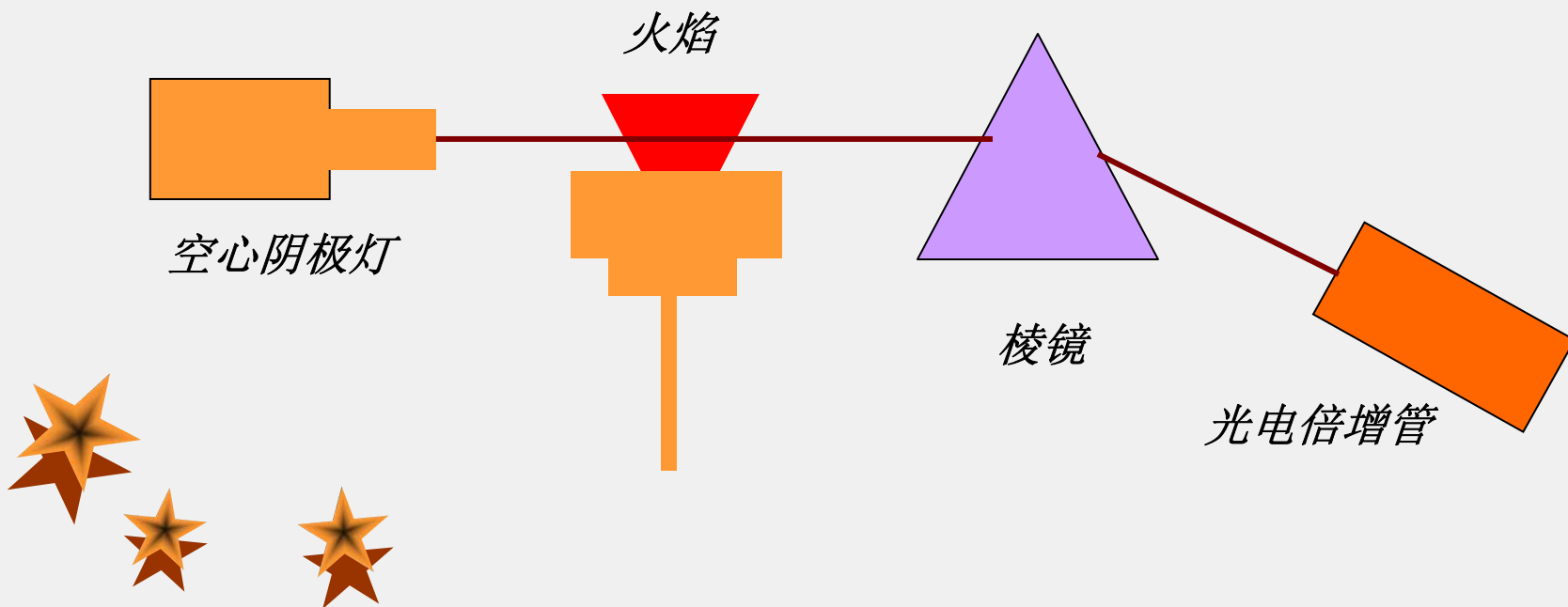


# 一、原子吸收光谱法概述

---

## 1. 定义:

原子吸收光谱法是一种基于待测气态的基态原子对特征谱线的吸收而建立的一种分析方法。

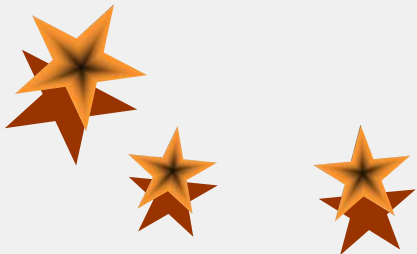


## 2. 原子吸收光谱的发展历史

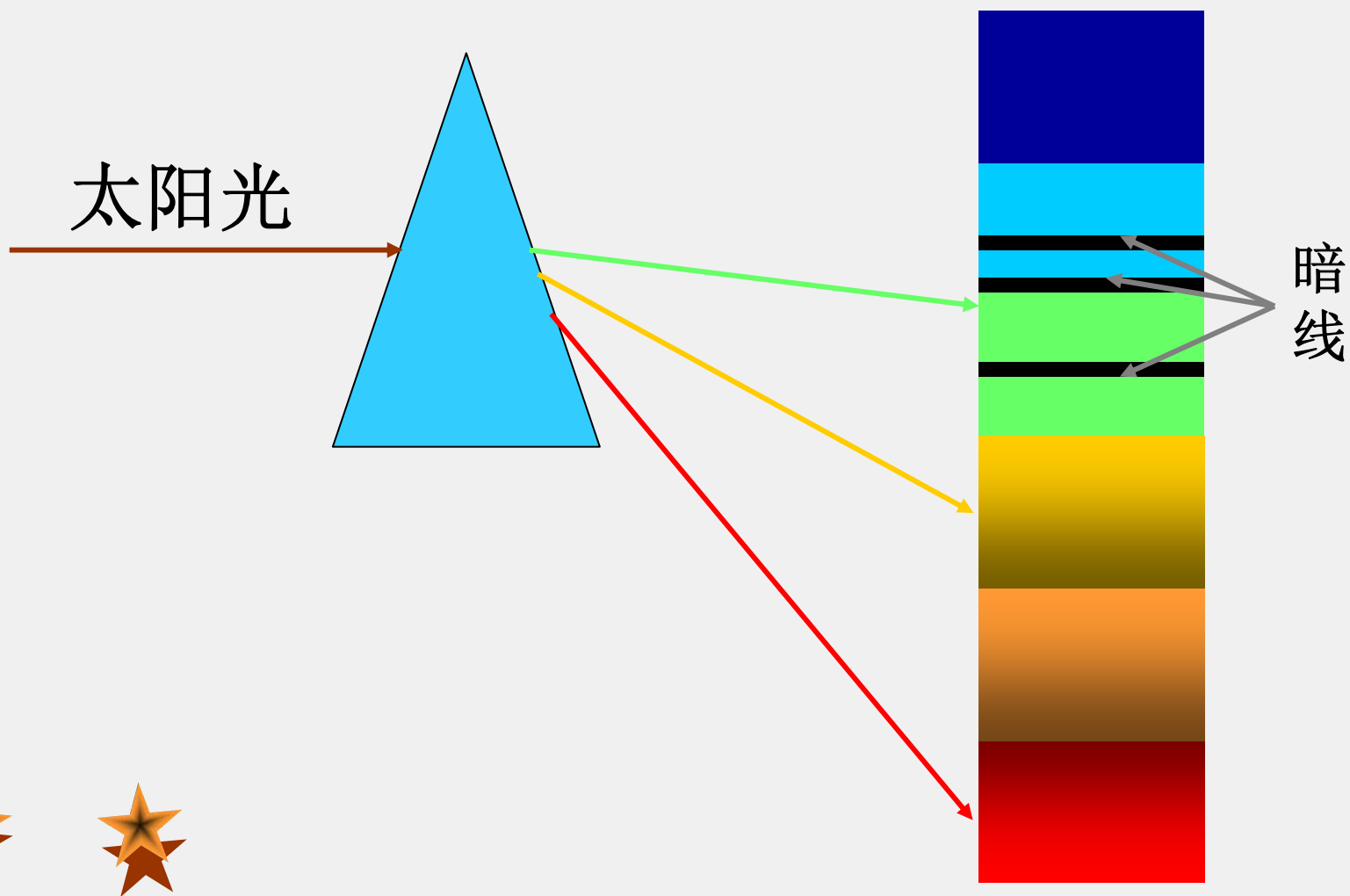
---

### 第一阶段 原子吸收现象的发现与科学解释

早在1802年，伍朗斯顿（W. H. Wollaston）在研究太阳连续光谱时，就发现了太阳连续光谱中出现的暗线。1817年，弗劳霍费（J. Fraunhofer）在研究太阳连续光谱时，再次发现了这些暗线，由于当时尚不了解产生这些暗线的原因，于是就将这些暗线称为弗劳霍费线。



# 发现太阳光谱的暗线

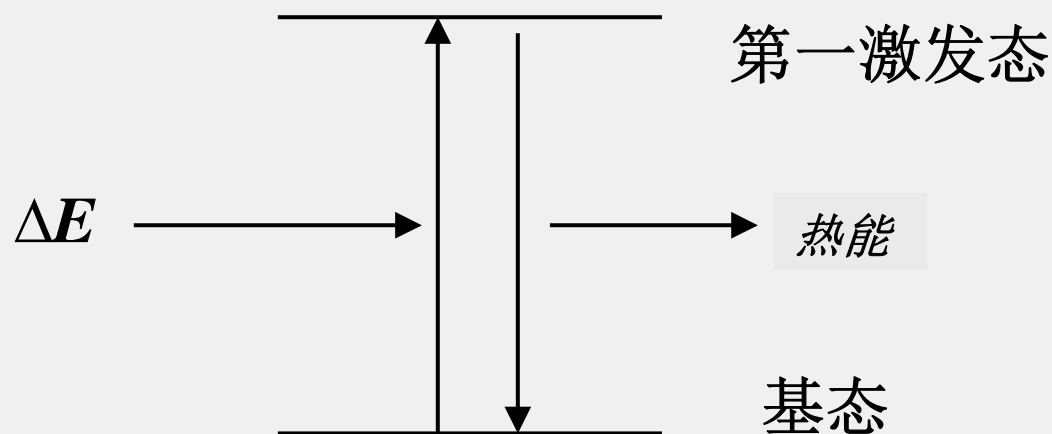


---

1859年，克希荷夫（G. Kirchhoff）与本生（R. Bunson）在研究碱金属和碱土金属的火焰光谱时，发现钠蒸气发出的光通过温度较低的钠蒸气时，会引起钠光的吸收，并且根据钠发射线与暗线在光谱中位置相同这一事实，断定太阳连续光谱中的暗线，正是太阳外围大气圈中的钠原子对太阳光谱中的钠辐射吸收的结果。



## 解释太阳光谱的暗线



$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

暗线是由于大气层中的钠原子对太阳光选择性吸收的结果



## 第二阶段 原子吸收光谱仪器的产生

---

原子吸收光谱作为一种实用的分析方法是从1955年开始的。这一年澳大利亚的瓦尔西 (A. Walsh) 发表了他的著名论文‘原子吸收光谱在化学分析中的应用’，解决了原子吸收光谱的光源问题，奠定了原子吸收光谱法的基础。50年代末和60年代初，Hilger, Varian Techtron及Perkin-Elmer公司先后推出了原子吸收光谱商品仪器，发展了瓦尔西的设计思想。到了60年代中期，原子吸收光谱开始进入迅速发展的时期。

\*A. Walsh, “Application of atomic absorption spectrometry to analytical chemistry”, *Spectrochim. Acta*, 1955, 7, 108





### 第三阶段 电热原子吸收光谱仪器的产生

1959年, 苏联里沃夫发表了电热原子化技术的第一篇论文。电热原子吸收光谱法的绝对灵敏度可达到 $10^{-12}$ – $10^{-14}$ g, 使原子吸收光谱法向前发展了一步。近年来, 塞曼效应和自吸效应扣除背景技术的发展, 使在很高的背景下亦可顺利地实现原子吸收测定。

### 第四阶段 原子吸收分析仪器的的发展

随着原子吸收技术的发展, 推动了原子吸收仪器的不断更新和发展, 而其它科学技术进步, 为原子吸收仪器的不断更新和发展提供了技术和物质基础。近年来, 使用光导摄像管、二极管阵列多元素分析检测器, 设计出了微机控制的原子吸收分光光度计, 为解决多元素同时测定开辟了新的前景。

### 3. 原子吸收光谱分析的特点

---

- ◆ 灵敏度高（火焰法：1 ng/ml，石墨炉100–0.01 pg）；
- ◆ 准确度高（火焰法：RSD <1%，石墨炉 3–5%）
- ◆ 选择性高（可测元素达70个，相互干扰很小）

不足：

多元素同时测定有困难；

对非金属及难熔元素的测定尚有困难；

对复杂样品分析干扰也较严重；

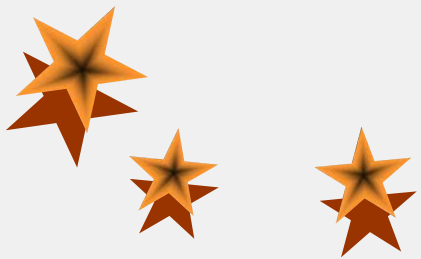
石墨炉原子吸收分析的重现性较差。



H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

图11.2

- 1) 实线框内表示可直接测定元素
- 2) 圆圈内的元素需要高温火焰原子化
- 3) 虚线框内为间接测定的元素



## 二、原子吸收光谱分析基本原理

---

### 1 . 原子吸收光谱的产生

当有辐射通过自由原子蒸气，且入射光的频率等于原子中的电子由基态跃迁到较高能态（一般情况下都是第一激发态）所需要的能量频率时，原子就要从辐射场中吸收能量，产生共振吸收，电子由基态跃迁到激发态，同时伴随着原子吸收光谱的产生。

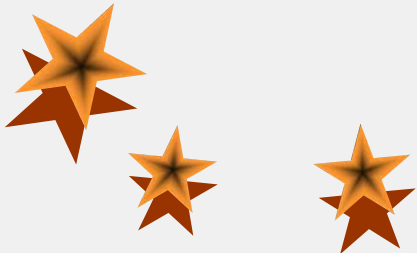
由于基态与第一激发态之间的能量差最小，因此跃迁的概率最大。



## 2. 原子吸收光谱与原子结构

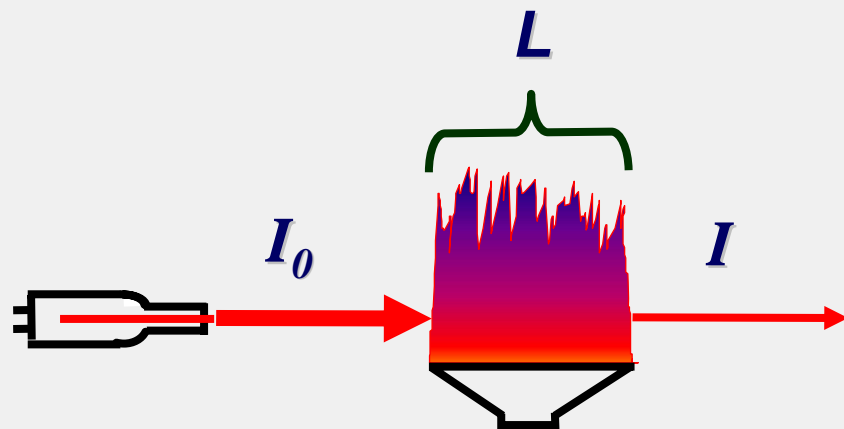
---

由于原子能级是量子化的，因此，在所有的情况下，原子对辐射的吸收都是有选择性的。由于各元素的原子结构和外层电子的排布不同，元素从基态跃迁至第一激发态时吸收的能量不同，因而**各元素的共振吸收线具有不同的特征**。



### 3. 吸收定律的适应性

一束频率为  $\nu$ 、强度  $I_0$  的平行光垂直通过厚度为  $L$  的原子蒸气，一部分光被吸收，透过光的强度为  $I$ ，如图所示。



若原子蒸气中原子密度一定,  $I_0$  与  $I$  之间的关系遵循吸收定律, 即

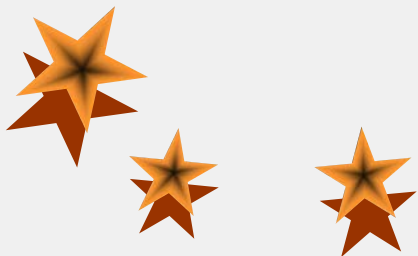
$$I = I_{0\nu} e^{-K_\nu L}$$

式中  $K_\nu$  为基态原子对频率为  $\nu$  的光的吸收系数。

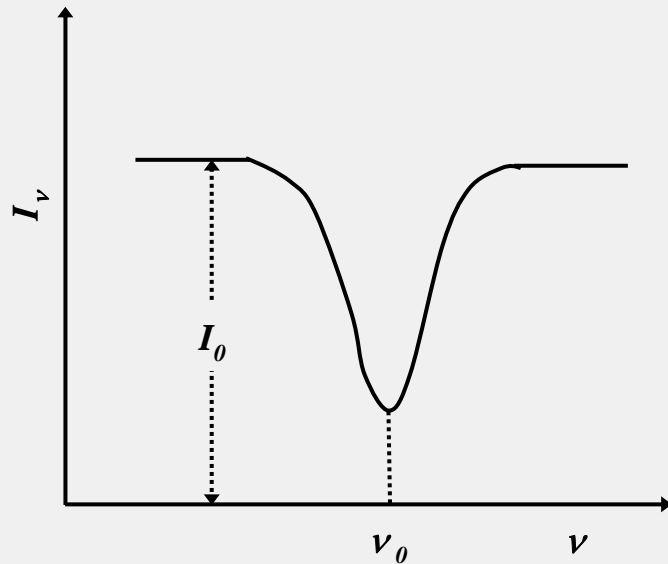
## 4. 谱线的轮廓

---

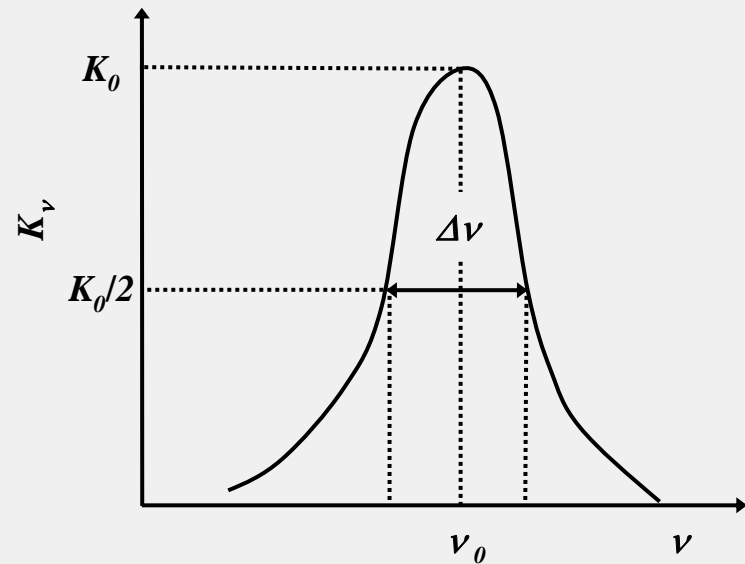
原子吸收所产生的是线状光谱，其光谱线并不是严格的几何意义上的线(几何线无宽度)，而是有相当窄的频率或波长范围，即谱线有一定的宽度。表明透射光的强度随入射光的频率而变化，如图所示。



根据吸收定律的表达式，以  $I_{\nu} \sim \nu$  和  $K_{\nu} \sim \nu$  分别作图得吸收强度与频率的关系及谱线轮廓。可见谱线是有宽度的。



$I_{\nu} \sim \nu$  (吸收强度与频率的关系)



$K_{\nu} \sim \nu$  (谱线轮廓)

图中：

$K_{\nu}$ —吸收系数； $K_0$ —最大吸收系数； $\nu_0, \lambda_0$ —中心频率或波长(由原子的能级分布特征决定)； $\Delta \nu, \Delta \lambda$ —谱线轮廓半宽度 ( $K_0/2$ 处的宽度)；

原子吸收线的  $\Delta \nu$  约为  $0.001 \sim 0.005 \text{nm}$ ，比分子吸收带的峰宽要小许多。



## 5. 谱线变宽的因素

---

影响谱线宽度的因素有原子本身的内在因素及外界条件因素两个方面，具体有：

- ◆ 自然宽度
- ◆ 多普勒变宽
- ◆ 压力变宽
- ◆ 自吸变宽
- ◆ 场致变宽



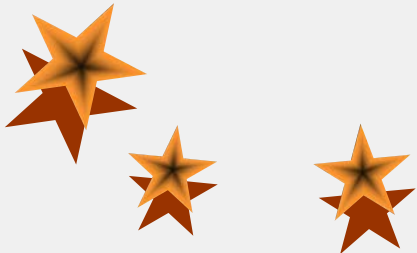
## (1) 自然宽度 (Natural Width)

---

没有外界影响，谱线仍有一定的宽度称为自然宽度。它与激发态原子的平均寿命有关，平均寿命越长，谱线宽度越窄。

$$\Delta \nu_N = \frac{1}{2\pi\tau_i}$$

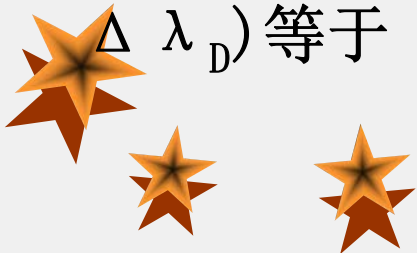
由海森堡测不准原理，原子在激发态的有限寿命导致激发态能量具有不确定的量，该不确定量使谱线具有一定的宽度 $\Delta \nu_N$  ( $10^{-5}$  nm)。该宽度比光谱仪本身产生的宽度要小得多，只有极高分辨率的仪器才能测出，故可忽略不计。



## (2) 多普勒变宽 (Doppler broadening)

---

热变宽是由于原子的热运动引起的。从物理学的多普勒效应可知，一个运动着的原子所发射出的光，若运动方向朝向观察者(检测器)，则观测到光的频率较静止原子所发出光的频率来得高(波长来得短)；反之，若运动方向背向观察者，则观测到光的频率较静止原子所发出光的频率来得低(波长来得长)。由于原子的热运动是无规则的，但在朝向、背向检测器的方向上总有一定的分量，所以检测器受到光的频率(波长)总会有一定的范围，即谱线产生变宽。这就是热变宽，或称多普勒变宽，用  $\Delta \nu_D$  (或  $\Delta \lambda_D$ ) 表示， $\Delta \nu_D$  (或  $\Delta \lambda_D$ ) 等于



## (2) 多普勒变宽

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

$$= 7.162 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

$$\Delta \lambda_D = 7.162 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

式中  $\nu_0$ 、 $\lambda_0$  为谱线的中心频率、中心波长， $c$  为光速， $R$  为摩尔气体常数， $T$  为热力学温度。

可见  $\Delta \nu_D$  或  $\Delta \lambda_D$  随温度的升高及相对原子质量的减小而变大。对于大多数元素来说，多普勒变宽约为  $10^{-3} \text{nm}$  数量级。

### (3) 压力变宽 (*Pressure effect*)

又称为碰撞 (*Collisional broadening*) 变宽。它是由于碰撞使激发态寿命变短所致。外加压力越大，浓度越大，变宽越显著。可分为

a) *Lorentz* 变宽：待测原子与其它原子之间的碰撞。变宽在 $10^{-3}nm$ 。

劳伦兹变宽用  $\Delta \nu$  表示，可表达为：

$$\Delta \nu = 2N_A \sigma^2 p \sqrt{\frac{2}{\pi RT} \left( \frac{1}{A} + \frac{1}{M} \right)} \quad \text{珙}$$

式中  $\sigma$  为原子与气体粒子碰撞时的有效截面积

$p$  为理想气体定律中气体粒子的压力， $N_A$ 为阿佛加德罗常数  
( $6.02 \times 10^{23}$ )

$M$  为待测元素相对原子质量,  $A$ 为气体粒子的相对分子质量  
(或原子质量)。 藟

b) *Holtzmark* 变宽：待测原子之间的碰撞，又称共振变宽；但由于 **AAS** 分析时，待测物浓度很低，该变宽可勿略。

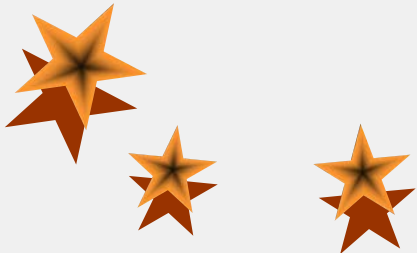
---

## (4) 自吸变宽

光源发射共振谱线，被周围同种原子冷蒸气吸收，使共振线在  $\nu_0$  处发射强度减弱，这种现象称为谱线的自吸收，所产生的谱线变宽称为自吸变宽。

## (5) 场致变宽

在外界电场或磁场的作用下，引起原子核外电子能级分裂而使谱线变宽的现象称为场致变宽。



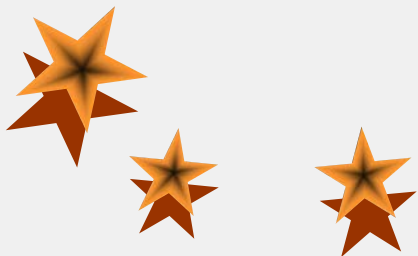
---

综合上述因素：

实际原子吸收线的宽度约为 $10^{-3}$  nm 数量级

单色光谱线很窄才有明显吸收！

若  $\Delta\lambda \gg 10^{-3} \text{ nm}$  则  $I / I_0 \approx 1, A = 0$  无法分析



对于分子的紫外—可见吸收光谱的测量，入射光是由单色器色散的光束中用狭缝截取一段波长宽度为 $0. \text{xnm}$ 至 $1. \text{xnm}$ 的光，这样宽度的光对于宽度为几十 $\text{nm}$ 甚至上百 $\text{nm}$ 的分子带状光谱来说，是近乎单色了，它们对吸收的测量几乎没有影响，当然入射光的单色性更差时，就会引起吸收定律的偏离。

而对于原子吸收光谱是宽度很窄的线状光谱来说，如果还是采用类似分子吸收的方法测量，入射光的波长宽度将比吸收光的宽度大得许多，原子吸收的光能量只作入射光总能量的极小部分。这样测量误差所引起的对分析结果影响就很大。这种关系如下图所示。



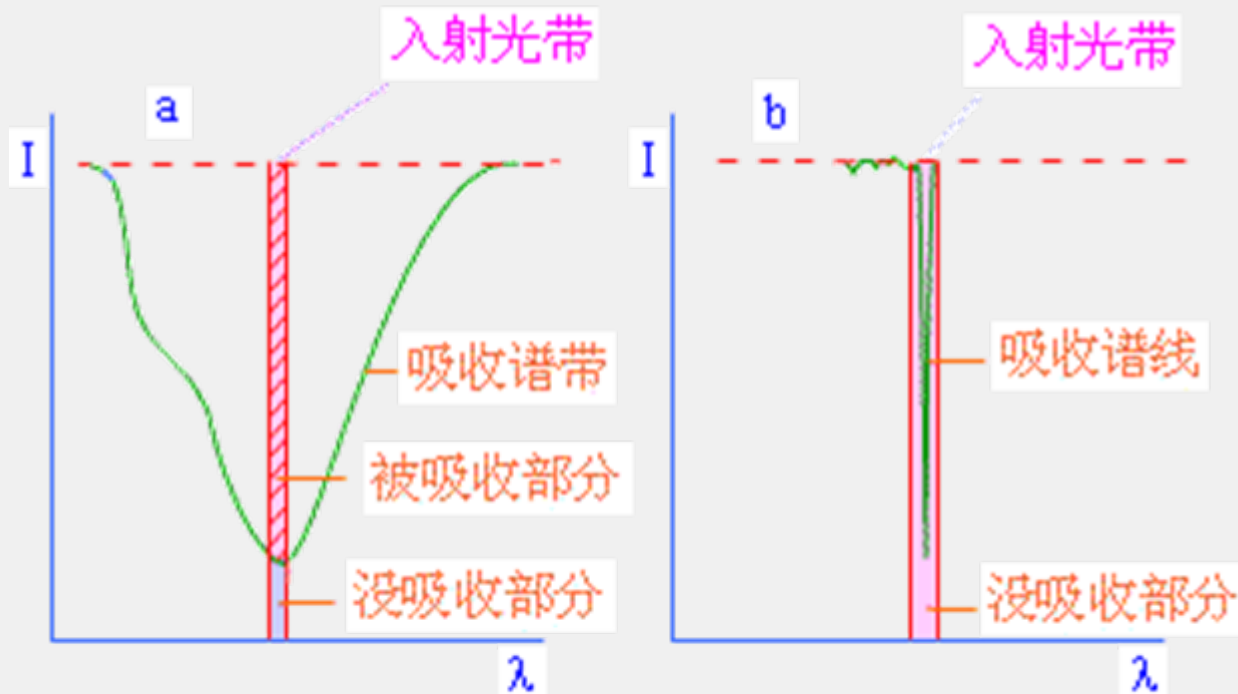


图11.4 非单色光对吸收测量的影响

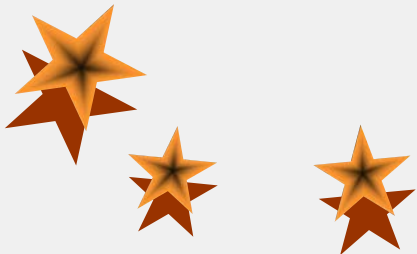
a. 分子吸收, b. 原子吸收

可见，不能用测量分子吸收的方法来测量原子吸收。因此，必须建立原子吸收的测量理论和测量技术。

## 6. 原子吸收光谱的测量

---

原子吸收谱线具有一定的宽度，但是仅是 $10^{-3}\text{nm}$ 的数量级，假若用一般方法(如分子吸收的方法)得到入射光源，无论如何都不能看作相对于原子吸收轮廓是单色的，在这种条件下，吸收定律就不能适用了。因此就需要寻求一种新的理论或新的技术来解决原子吸收的测量问题。



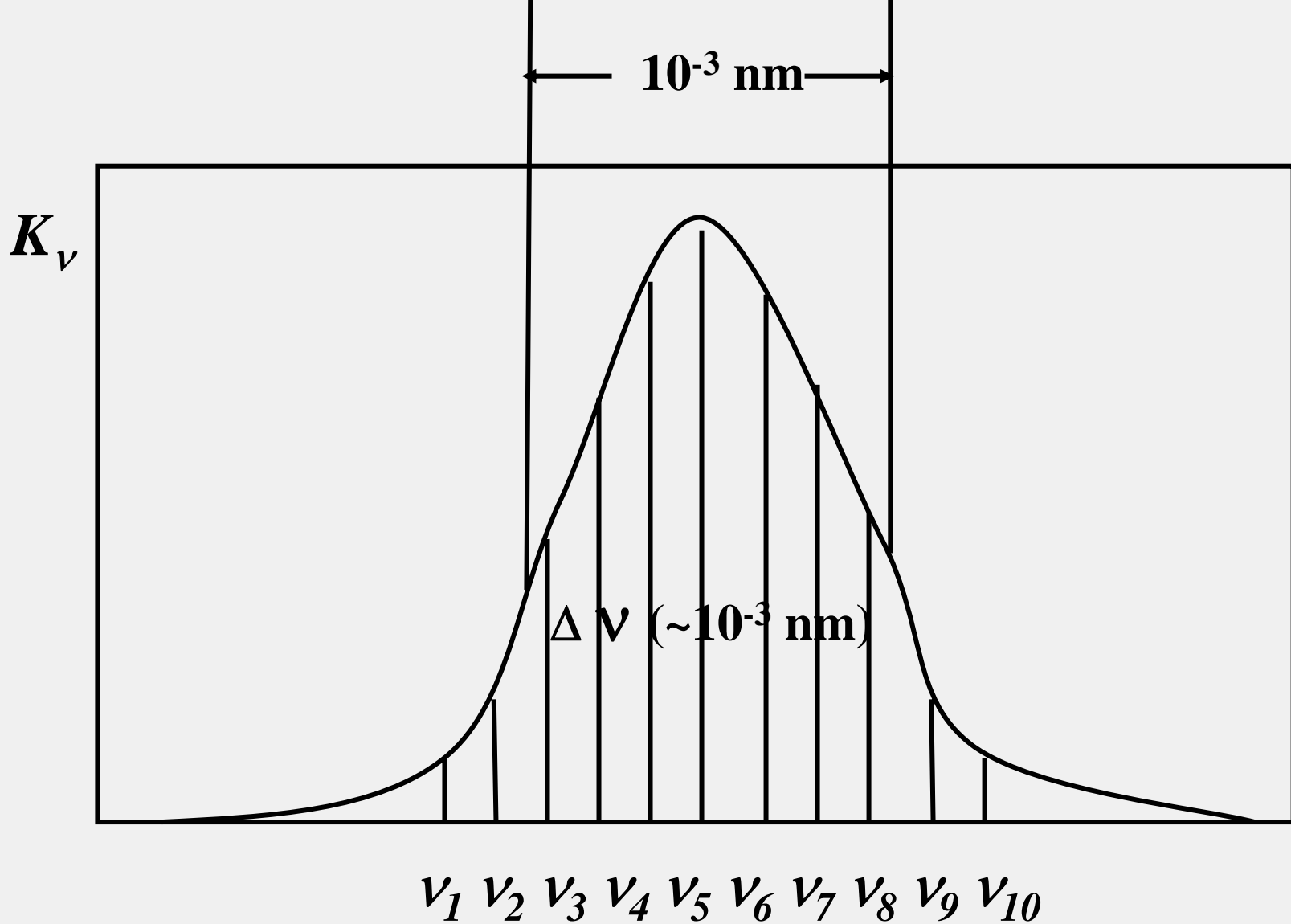
## (1) 积分吸收

在原子吸收光谱中，无论是光源辐射的发射线还是吸收线都有一定的宽度，亦即 $K_\nu$ 不是常数，而应是一定频率范围内的积分值，或称其为积分吸收：

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

式中， $e$ 为电子电荷； $m$ 为电子质量； $f$ 为振子强度； $N_0$ 为单位体积原子蒸气中基态原子数。

此式说明，在一定条件下，“积分吸收”只与基态原子数成正比而与频率及产生吸收线的轮廓无关。只要测得积分吸收值，即可求出基态原子数或浓度，因此 AAS 法是一种不需要标准比较的绝对分析方法！



需要一个分光系统，谱带宽度为 **0.001 nm**，且连续可调



但积分吸收的测定非常困难，因为：

---

◆原子吸收线的半宽度很小，只有**0.001-0.005nm**。要对其进行积分，需要极高分辨率的光学系统。例如，对波长为**500 nm**，其分辨率应为：

$$R = \frac{500}{0.001} = 500,000$$

这样高的分辨率，对现代仪器不可能达到的！

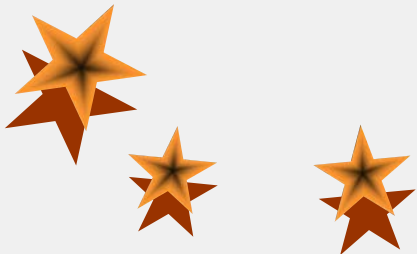
◆此外，即使光栅满足了要求，分出的光也太弱，需要极高灵敏度的检测器，目前还难以做到。



---

◆如果用连续光谱作光源，所产生的吸收值将是微不足道的，仪器也不可能提供如此高的信噪比！

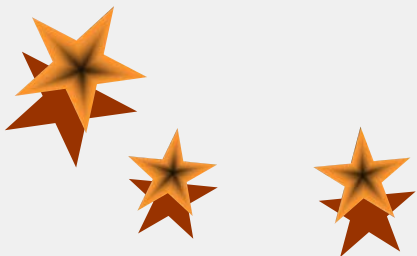
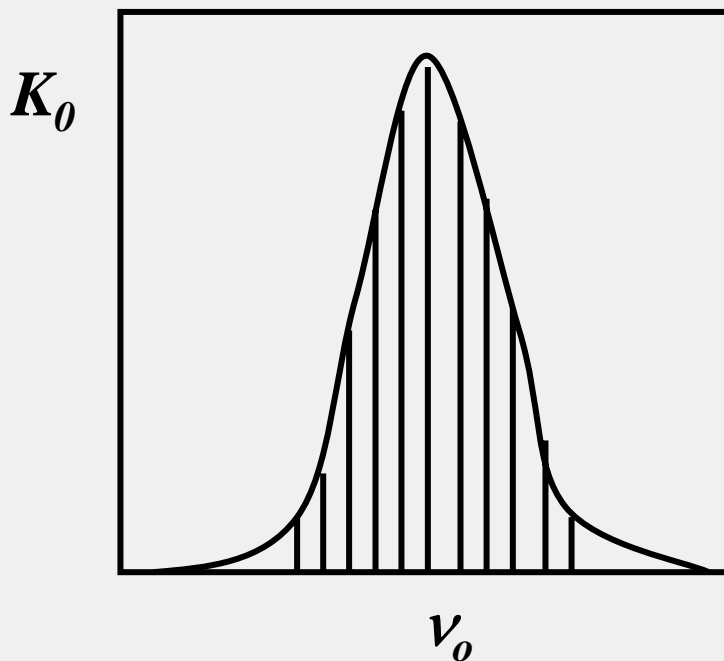
◆ 尽管原子吸收现象早在19世纪初就被发现，但一直未用于分析。直到1955年，*Walsh* 提出以“峰值吸收”来代替“积分吸收”。从此，积分吸收难于测量的困难得以间接地解决。



## (2) 峰值吸收

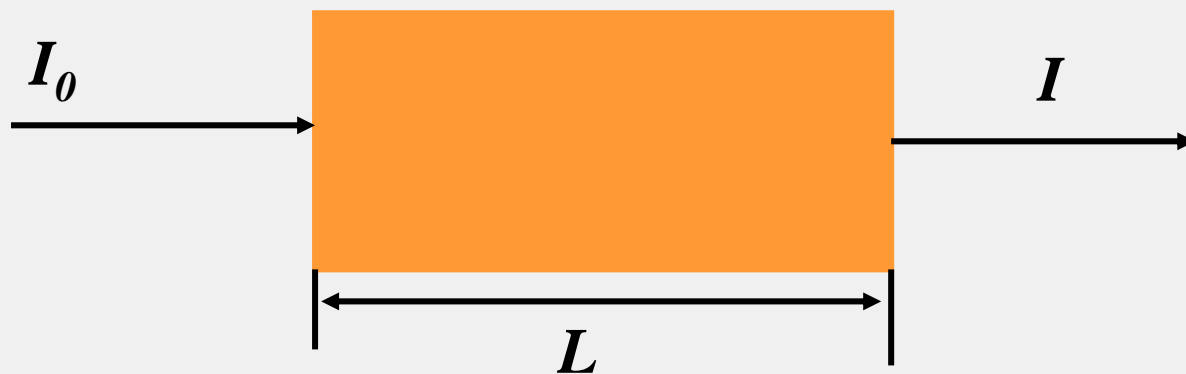
---

积分吸收亦可用峰值吸收替代, 即中心吸收与基态原子数呈正比, 因此只要用一个固定波长的光源, 在  $\nu_0$  处测量峰值吸收, 即可定量。



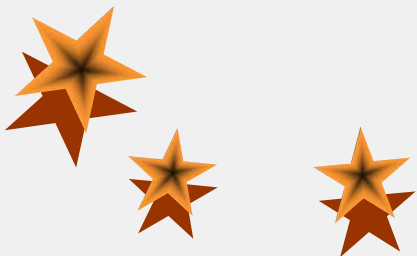
---

实际上，原子吸收光谱测量的是透过光的强度 $I$ 。即当频率为 $\nu$ 、强度为 $I_0$ 的平行辐射垂直通过均匀的原子蒸气时，原子蒸气将对辐射产生吸收：



根据吸收定律，有：

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





当在原子吸收线中心频率附近一定频率范围测量时，则

$$I_0 = \int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} d\nu \quad I = \int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} e^{-K_\nu L} d\nu$$

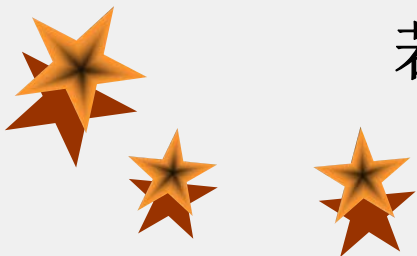
根据吸光度的定义：
$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{\int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} d\nu}{\int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} e^{-K_\nu L} d\nu}$$

当  $\Delta\nu_e \ll \Delta\nu_a$  时，

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

若令： $K_\nu = K_0$

$$A = 0.4343 K_0 L$$



若吸收线轮廓单纯取决于多普勒变宽, 则:

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

代入上式, 则:

$$A = 0.4343 \times \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta \nu_D} \frac{e^2}{mc} N_0 f L$$

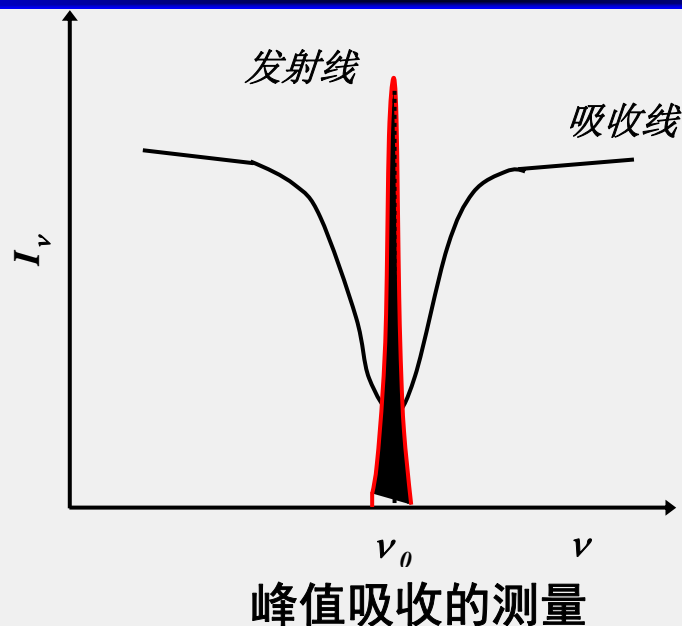
$$\text{令: } k = 0.4343 \times \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta \nu_D} \frac{e^2}{mc} f$$

则:

$$A = k N_0 L$$

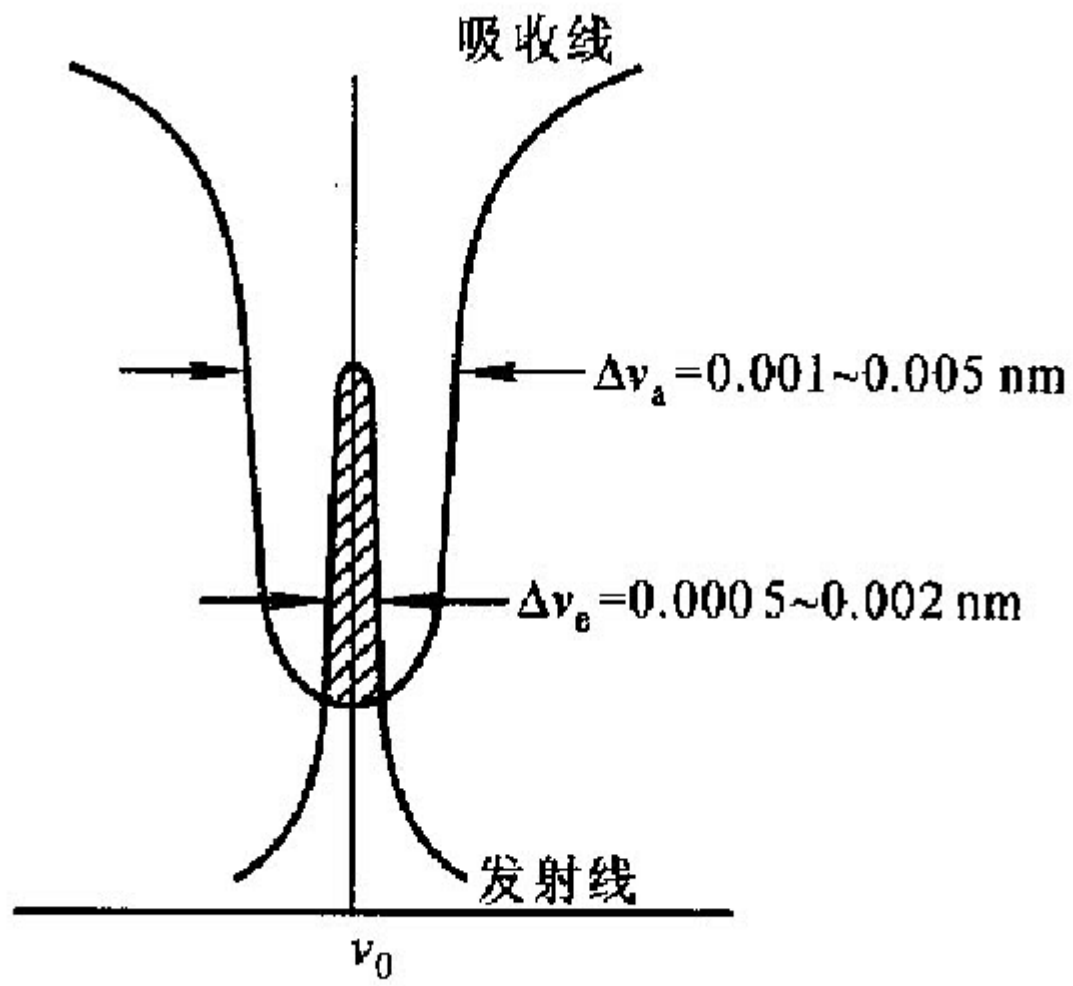
### (3) 锐线光源

根据 *Walsh* 的两点假设，发射线必须是“锐线”（半宽度很小的谱线）。



- 1) 锐线半宽很小，锐线可以看作一个很“窄”的矩形； $\Delta \nu_e \ll \Delta \nu_a$
- 2) 二者中心频率相同，且发射线宽度被吸收线完全“包含”，即在可吸收的范围之内；( $\nu_e = \nu_a$ )
- 3) *Walsh* 的理论为光源设计具有理论指导意义。





## (4) 基态原子和激发态原子的关系

---

待测元素在进行原子化时，其中必有一部分原子吸收了较多的能量而处于激发态，据热力学原理，当在一定温度下处于热力学平衡时，激发态原子数与基态原子数之比服从 Boltzmann 分配定律：

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \cdot e^{-(E_i - E_0)/KT}$$

可见， $N_i/N_0$  的大小主要与“波长”及“温度”有关。



大多数共振线的波长 $\lambda$ 都短于600nm,

---

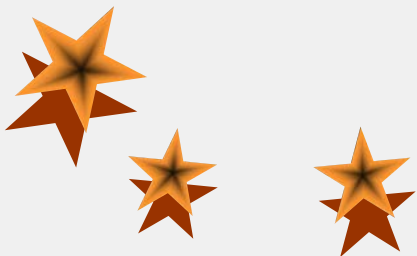
$$\text{因为 } E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \text{ 所以 } E \geq h \frac{c}{600}$$

又因为原子吸收的原子化器中  $T \leq 3000\text{K}$

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} \cdot e^{-E_i / KT}$$

所以:  $N_i / N_0 \leq 1\%$  (计算结果见下表)

$$N_i \text{ 远小于 } N_0, \text{ 故 } N_{\text{总}} = N_i + N_0 \cong N_0$$



## 某些元素共振限的 $N_i/N_0$ 值

$\lambda_{\text{共振线}}/\text{nm}$	$g_i/g_0$	激发能/eV	$N_i/N_0$	
			T = 2000 K	T = 3000 K
<b>Cs 852.1</b>	<b>2</b>	<b>1.45</b>	$4.44 \times 10^{-4}$	$7.24 \times 10^{-3}$
<b>Na 589.0</b>	<b>2</b>	<b>2.104</b>	$9.86 \times 10^{-6}$	$5.83 \times 10^{-4}$
<b>Sr 460.7</b>	<b>3</b>	<b>2.690</b>	$4.99 \times 10^{-7}$	$9.07 \times 10^{-9}$
<b>Ca 422.7</b>	<b>3</b>	<b>2.932</b>	$1.22 \times 10^{-7}$	$3.55 \times 10^{-5}$
<b>Fe 372.0</b>		<b>3.332</b>	$2.99 \times 10^{-9}$	$1.31 \times 10^{-6}$
<b>Ag 328.1</b>	<b>2</b>	<b>3.778</b>	$6.03 \times 10^{-10}$	$8.99 \times 10^{-7}$
<b>Cu 324.8</b>	<b>2</b>	<b>3.817</b>	$4.82 \times 10^{-10}$	$6.65 \times 10^{-7}$
<b>Mg 285.2</b>	<b>3</b>	<b>4.346</b>	$3.35 \times 10^{-11}$	$1.50 \times 10^{-7}$
<b>Pb 283.3</b>	<b>3</b>	<b>4.375</b>	$2.83 \times 10^{-11}$	$1.34 \times 10^{-7}$
<b>Zn 213.9</b>	<b>3</b>	<b>5.795</b>	$7.45 \times 10^{-15}$	$5.50 \times 10^{-10}$

# 结论

---

只要所讨论的体系是一个温度不太高的局部热平衡体系、吸收介质均匀且光学厚度不太大、入射光是严格的单色辐射，即

$$\Delta \nu_e \ll \Delta \nu_a$$

且入射光与吸收线的中心频率一致，即

$$\nu_e = \nu_a$$

又由于： $N_0 = \alpha C$

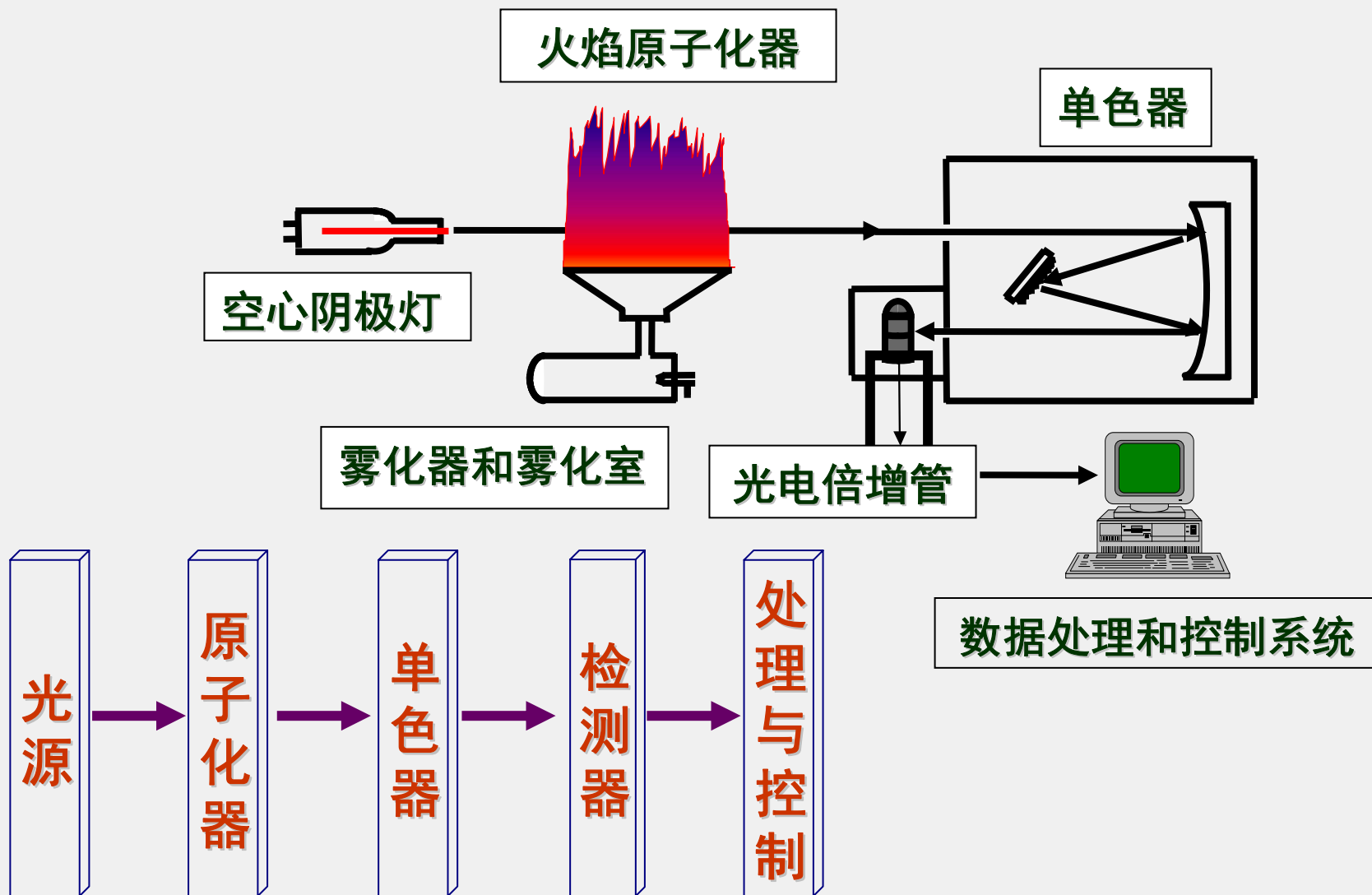
则吸光度A与被测元素的浓度C有严密、确定的函数关系。

$$A = k' C$$





### 三. 原子吸收光谱法的仪器



# 1. 光源

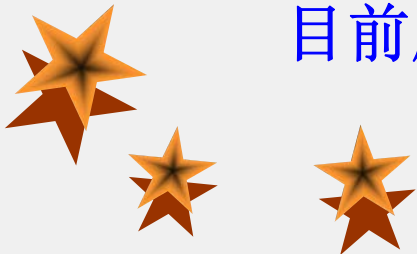
---

作用：光源的作用是发射被测元素的特征共振辐射。

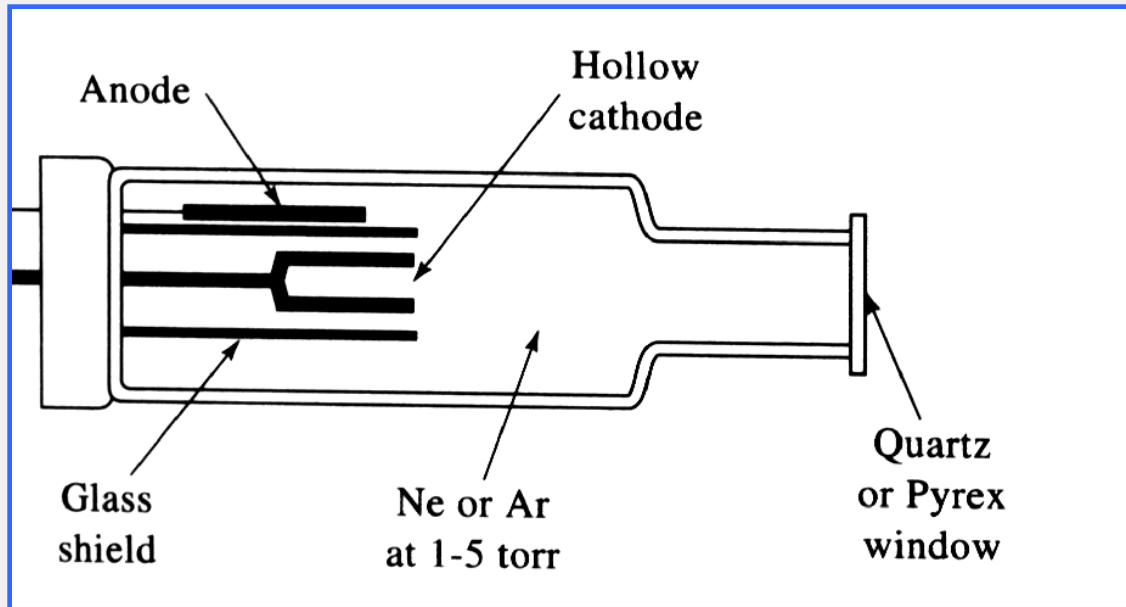
要求：

- ◆锐线光源，其发射的共振辐射的半宽度应明显小于被测元素吸收线的半宽度；
- ◆辐射强度大，背景低(低于共振辐射强度的1%)，保证足够的信噪比，以提高灵敏度；
- ◆光强度的稳定性好；
- ◆使用寿命长。

目前应用最为普遍的是空心阴极灯。



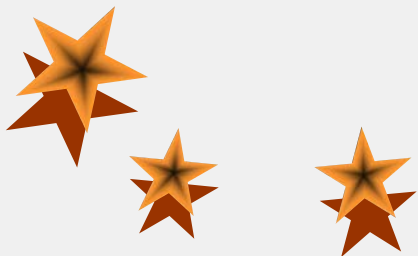
# 空心阴极灯(Hollow Cathode Lamp, HCL)



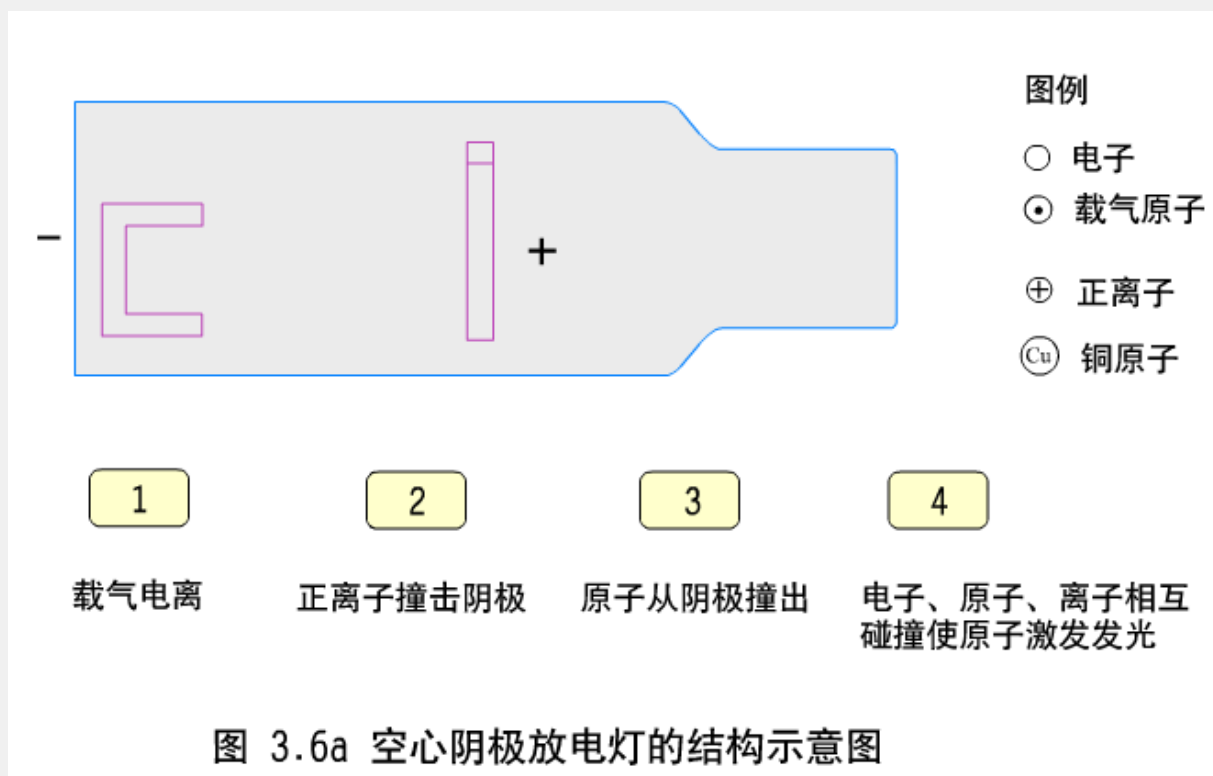
**组成：**阳极用钨棒支撑，上部用钛丝或钽片等金属做成、空心圆筒形（圆筒内壁附上或熔入被测元素）阴极（W + 待测元素）、低压惰性气体（2-3mmHg谱线简单、背景小）。

# 空心阴极灯(Hollow Cathode Lamp, HCL)

---



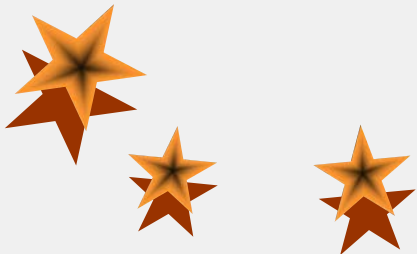
**工作过程：** 高压直流电 (300V) ---阴极电子---撞击惰性原子---  
--电离(二次电子维持放电)---正离子---轰击阴极---待测原子溅射----  
聚集空心阴极内被激发----待测元素特征共振发射线。



空心阴极灯中有两个关键的部分：

---

- ◆ 阴极圆筒内层的材料，只有衬上被测元素的金属，才能发射出该元素的特征共振线，所以空心阴极灯也叫元素灯；
- ◆ 低压惰性气体，其作用是一方面被电离为正离子，才能引起阴极的溅射，另一方面是传递能量，使被溅射出的原子激发，才能发射该元素的特征共振线。



**影响谱线性质之因素：** 电流、充气种类及压力。

电流越大，光强越大，但过大则谱线变宽且强度不稳定；充入低压惰性气体可防止与元素反应并减小碰撞变宽。电流过低，会使灯光强度减弱，导致稳定性和信噪比下降。

**问题：** 为什么会产生锐线光源？

答： 低压—原子密度低，*Lorentz* 变宽小；小电流—温度低  
*Doppler*变宽小，故产生锐线光源！

❖灯电流是空心阴极灯的主要控制因素

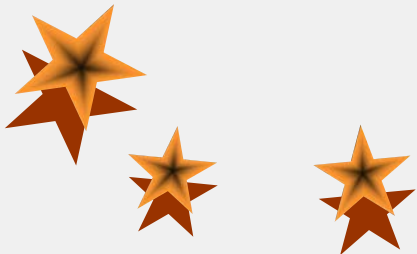
太小：信号弱

太大：产生自吸，*Doppler*变宽增

## 空心阴极灯特点:

---

- ◆ 强度大，元素在灯内可以重复多次的溅射、激发，激发效率高；
- ◆ 半宽度小，空心阴极灯的灯工作电流小(2~5mA)，温度低，所以 $\Delta \nu_D$ 小，而且灯内压力小，原子密度小，所以 $\Delta \nu_N$ 小；
- ◆ 稳定性取决于外电源的稳定性，当供电稳定时，灯的稳定性也好。开始通电时，灯内电阻会发生变化，发射线的强度也会变化，所以灯工作时需先**预热**，待稳定后才能使用。





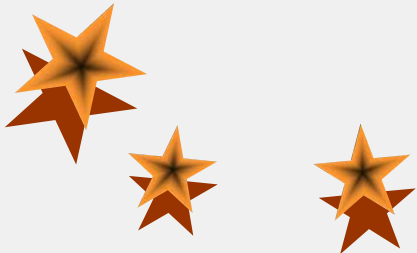
## 2. 原子化器 (Atomizer)

---

原子化器的功能是提供能量，使试样干燥、蒸发和原子化。

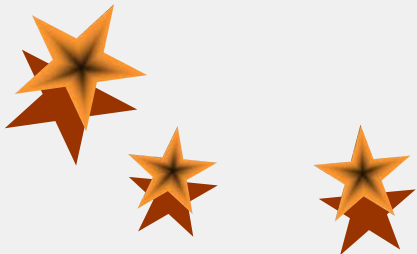
要求：

- ◆ 原子化效率要高。原子化效应愈高，分析的灵敏度也愈高；
- ◆ 稳定性要好。雾化后的液滴要均匀、粒细；
- ◆ 低的干扰水平。背景小，噪声低；
- ◆ 安全、耐用，操作方便。



---

原子化系统类型 { 火焰原子化系统  
非火焰原子化系统 { 石墨炉原子化器  
低温原子化法



## (1) 火焰原子化器

---

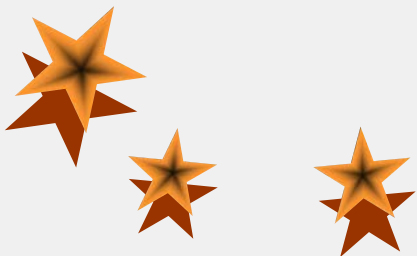
由火焰提供能量，实现被测元素原子化。

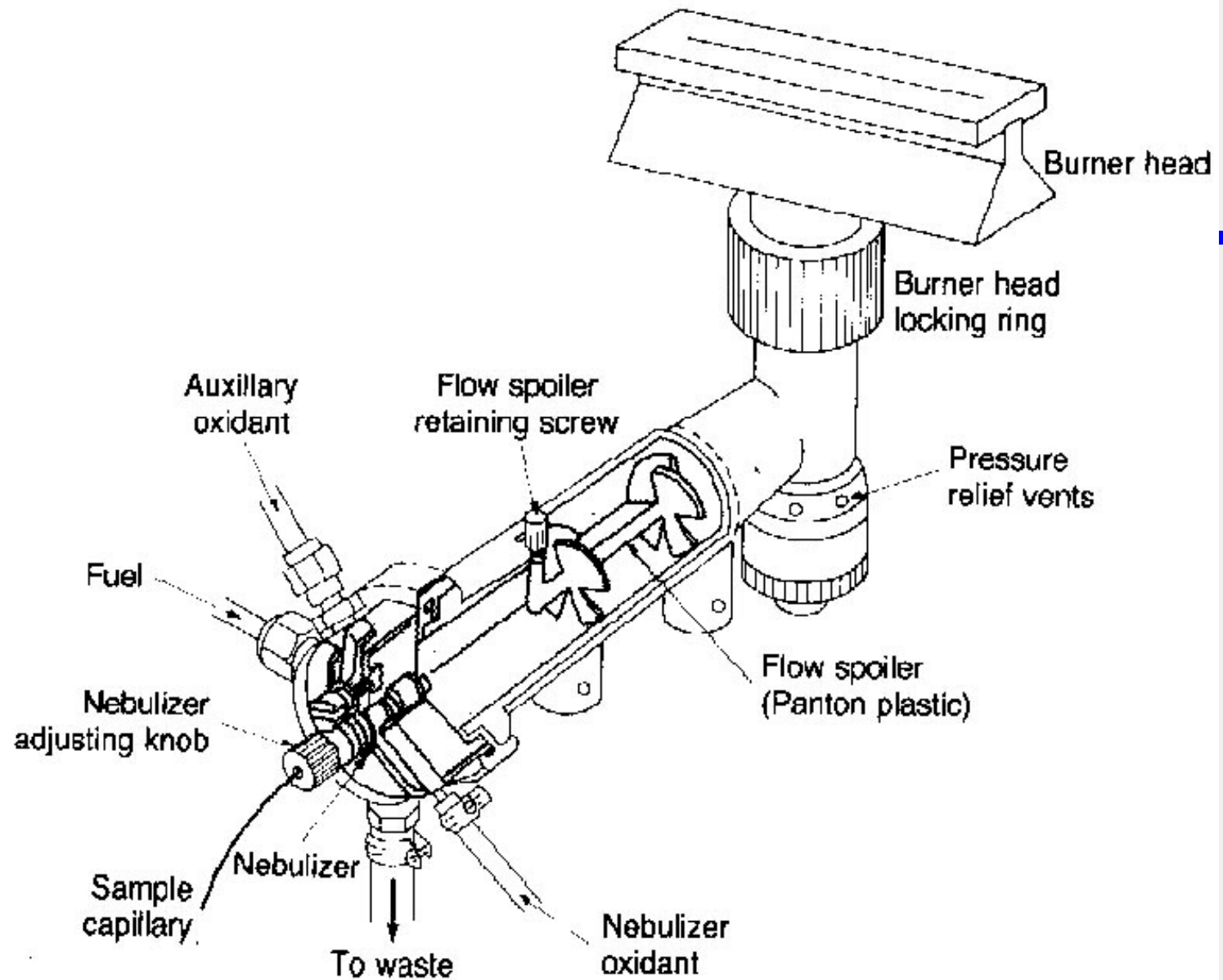
对火焰的基本 requirements 是：

温度高  
稳定  
背景发射噪声低  
燃烧安全

由四部分组成：

- a) 喷雾器
- b) 雾化室
- c) 燃烧器
- d) 火焰





**FIGURE 10-15** A laminar flow burner. (Courtesy of Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT.)

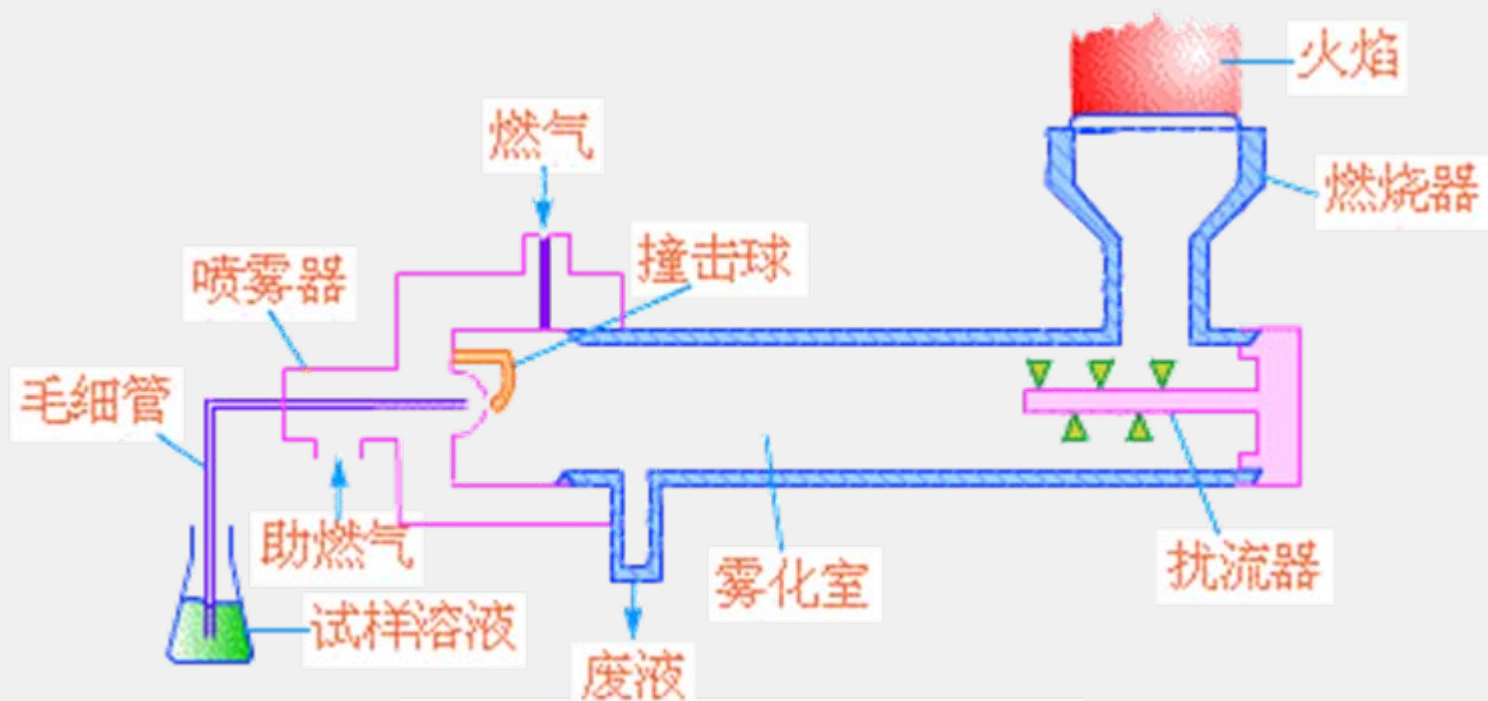
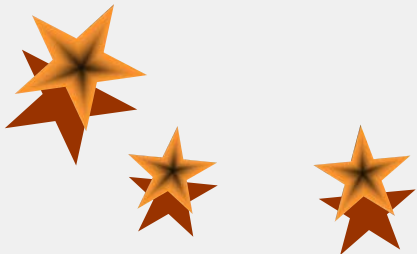


图11.11 预混合型燃烧器



➤ **喷雾器**：将试样溶液转为雾状的气溶胶。雾滴越小，火焰中生成的基态原子就越多。要求稳定、雾粒细而均匀、雾化效率高、适应性高。

➤ **雾化室**：内装撞击球和扰流器（去除大雾滴并使气溶胶均匀）。使气溶胶的雾粒更小、更均匀并与各种气体充分混合而形成更细的气溶胶并进入燃烧器。

➤ **燃烧器**：产生火焰并使试样蒸发和原子化的装置。有孔型和长缝型两种形式，其高度和角度可调（让光通过火焰适宜的部位并有最大吸收）。燃烧器一般应满足能使火焰稳定、原子化效率高、吸收光程长、噪声小、背景低的要求。

## ➤ 火焰

正常燃烧的火焰结构由预热区、第一反应区、中间薄层区和第二反应区组成，如图所示。

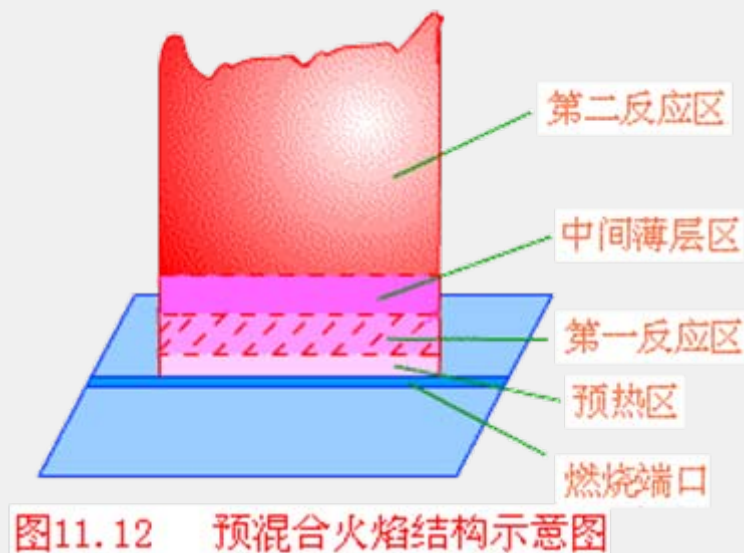


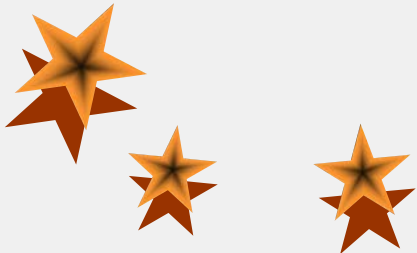
图11.12 预混合火焰结构示意图

试样原子化主要在第一反应区和中间薄层区进行。中间薄层区的温度达到最高点，是原子吸收分析的主要应用区(对于易原子化、干扰效应小的碱金属分析，可以在第一反应区进行)。

## 火焰原子化器原子化条件的选择:

---

- ◆ 火焰类型（氧化还原性、温度）
- ◆ 燃气-助燃气比例
- ◆ 测量高度





## 燃烧温度由火焰种类决定

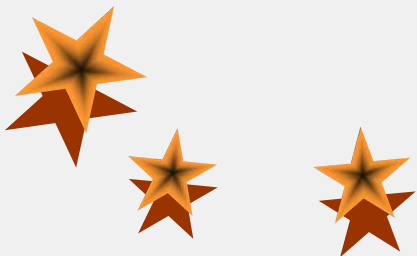
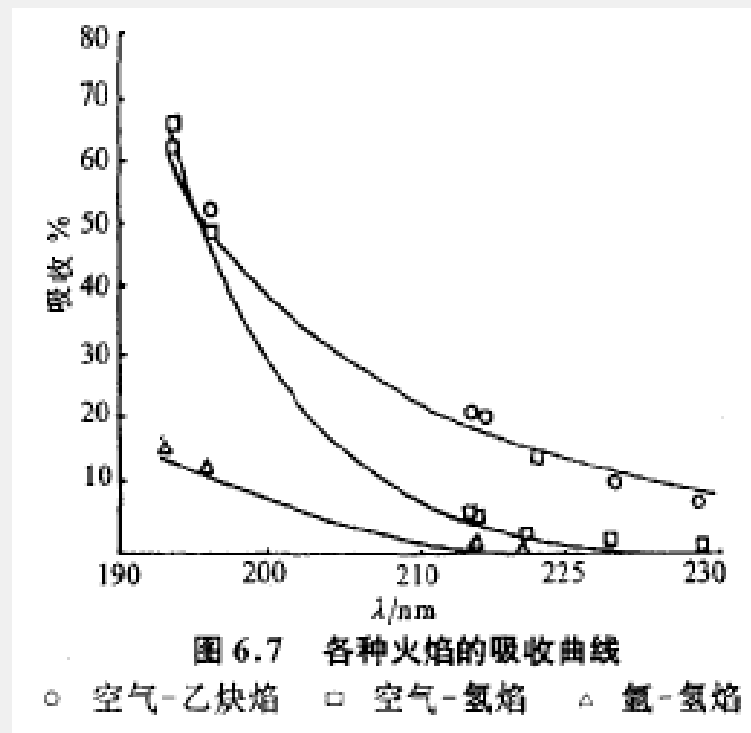
不同类型火焰其温度不同，如下表所示。

燃气	助燃气	燃烧速度 /cm.s <sup>-1</sup>	温度/°C	特 点
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Air	158-266	2100-2500	温度较高，最常用（稳定、噪声小、重现性好，可测定 30 多种元素）
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	1100-2480	3050-3160	高温火焰，可作上述火焰的补充，用于其它更难原子化的元素
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	160-285	2600-2990	高温火焰，具强还原性（可使难分解的氧化物原子化），可用于多达 70 多种元素的测定。
H <sub>2</sub>	Air	300-440	2000-2318	较低温氧化性火焰，适于共振线位于短波区的元素（As-Se-Sn-Zn）
H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	900-1400	2550-2933	高燃烧速度，高温，但不易控制
H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	~390	~2880	高温，适于难分解氧化物的原子化
丙烷	Air	~82	~2198	低温，适于易解离的元素，如碱金属和碱土金属。

## 火焰的光谱特性

它决定于火焰的成分，并限制了火焰应用的波长范围。常见的几种火焰的吸收曲线如图。

由图可见，乙炔-空气火焰在短波长区有较大的吸收，而氢火焰的吸收很小。



## 火焰的氧化-还原性与火焰组成有关

化学计量火焰

贫燃火焰

富燃火焰

燃气=助燃气

燃气<助燃气

燃气>助燃气

中性火焰

氧化性火焰

还原性火焰

温度 高

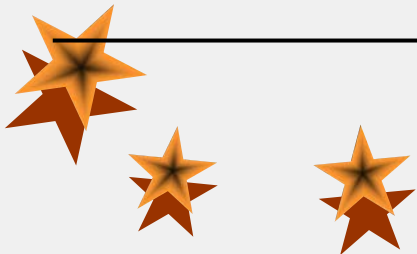
温度 较低

温度 低

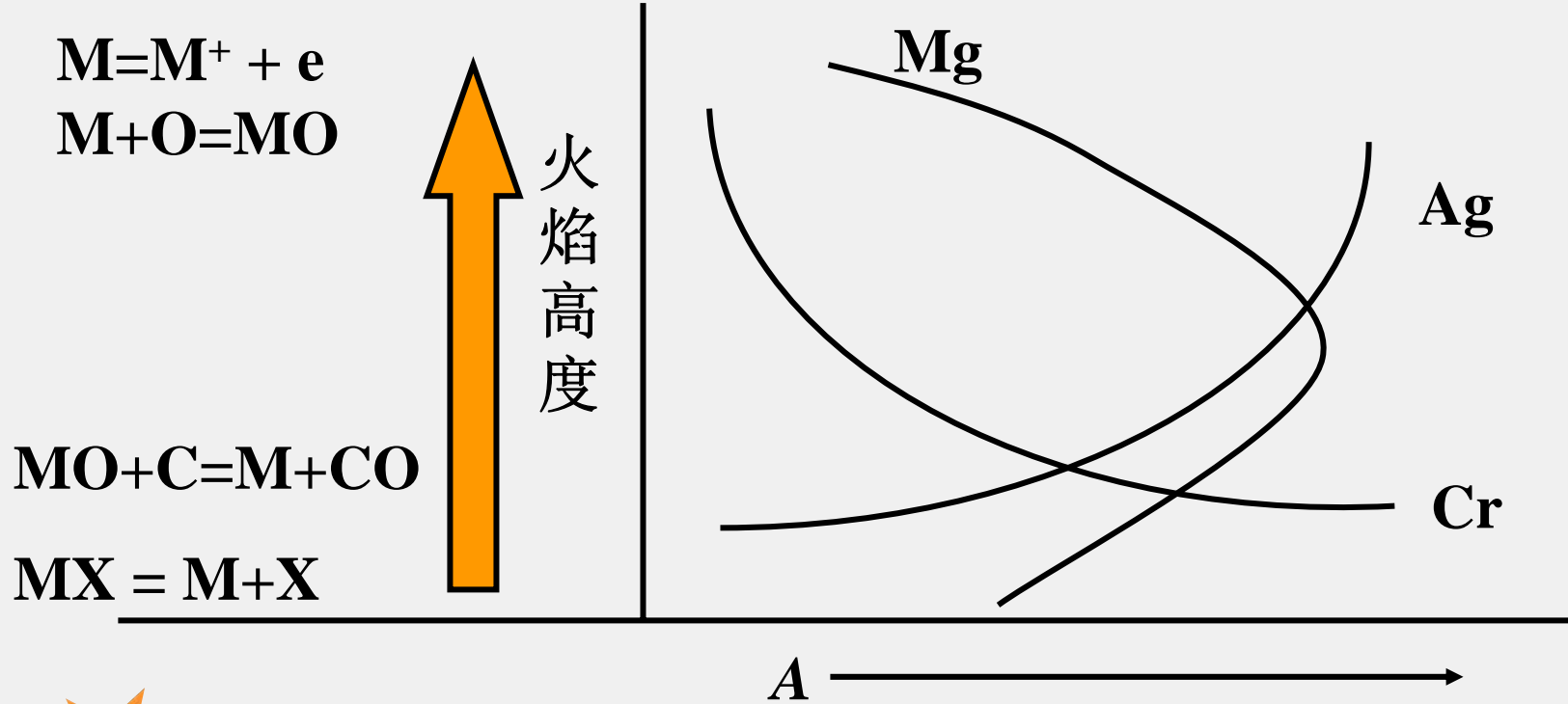
适于多种元素

适于易电离元素

适于难解离氧化物



# 火焰的氧化-还原性还与火焰高度有关



中间区域自由原子多！  
火焰高度增加，氧化性增强

火焰高度对不同稳定性氧化物的影响



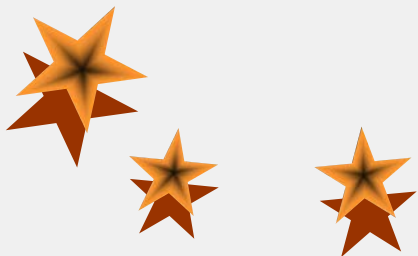
## 原因：

---

对于氧化物稳定性高的Cr，随火焰高度增加，即火焰氧化特性增强，形成氧化物的趋势增大，因此吸收值吸收值随之下降。

对于氧化不稳定的Ag，其原子浓度主要由银化合物的解离速率决定，故Ag的吸收值随火焰的高度增加而增大。

对于氧化物稳定性中等的Mg，开始吸收信号随自由Mg原子的产生速率所决定。随火焰氧化性的增强，自由Mg原子又因生成MgO而损失。



# 火焰原子化的特点

---

- ◆ 优点：结构简单，操作方便，应用较广；火焰稳定，重现性及精密度较好；基体效应及记忆效应较小。
- ◆ 缺点：**雾化效率低**，原子化效率低（一般低于30%），检测限比非火焰原子化器高；使用大量载气，起了稀释作用，使原子蒸气浓度降低，也限制其灵敏度和检测限；某些金属原子易受助燃气或火焰周围空气的氧化作用生成难熔氧化物或发生某些化学反应，也会减少原子蒸气的密度。**样品在火焰中停留时间短，样品利用率低。**



## (2) 非火焰原子化装置

火焰原子化的方法具有重现性好，简单易于操作，分析速度快等优点，已被广泛地得到应用，也已成为原子吸收分析的标准方法。但它也有致命的缺点，雾化和原子化效率低，灵敏度不太高。这样，便产生了非火焰原子化装置。

非火焰原子化装置

电热石墨炉原子化器

电热金属原子化器

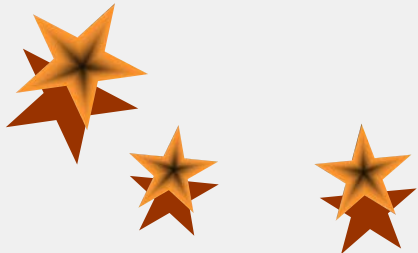
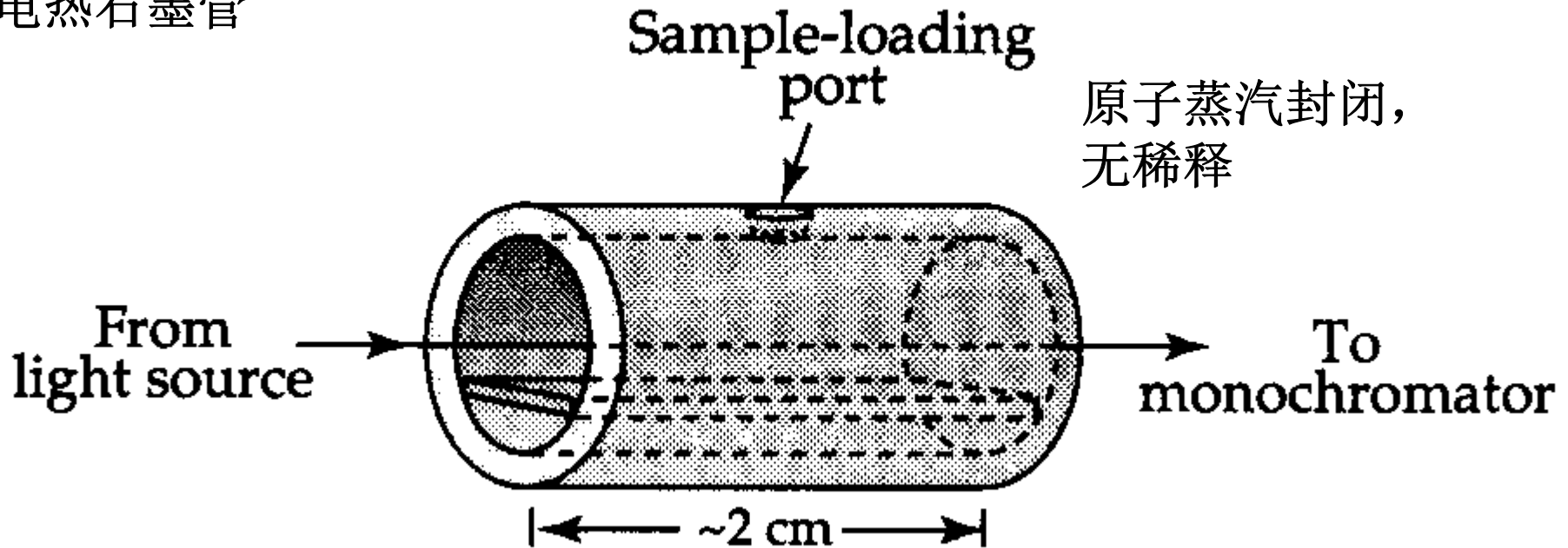
等离子焰炬

激光

阴极溅射

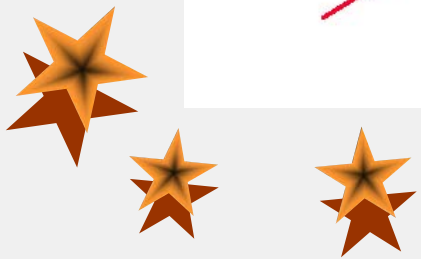
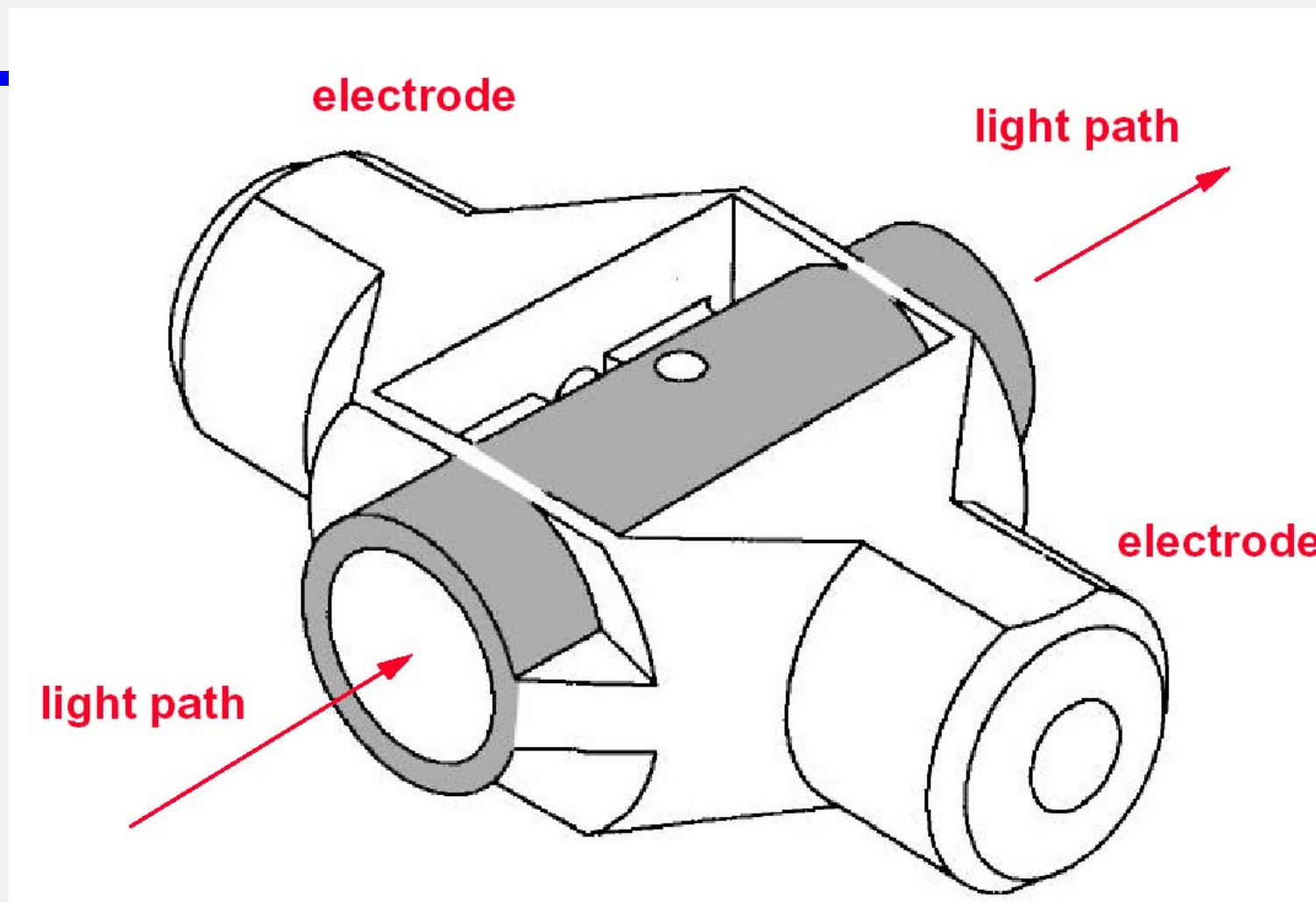
# 石墨炉原子化器 (*Graphite furnace Atomizer*)

电热石墨管

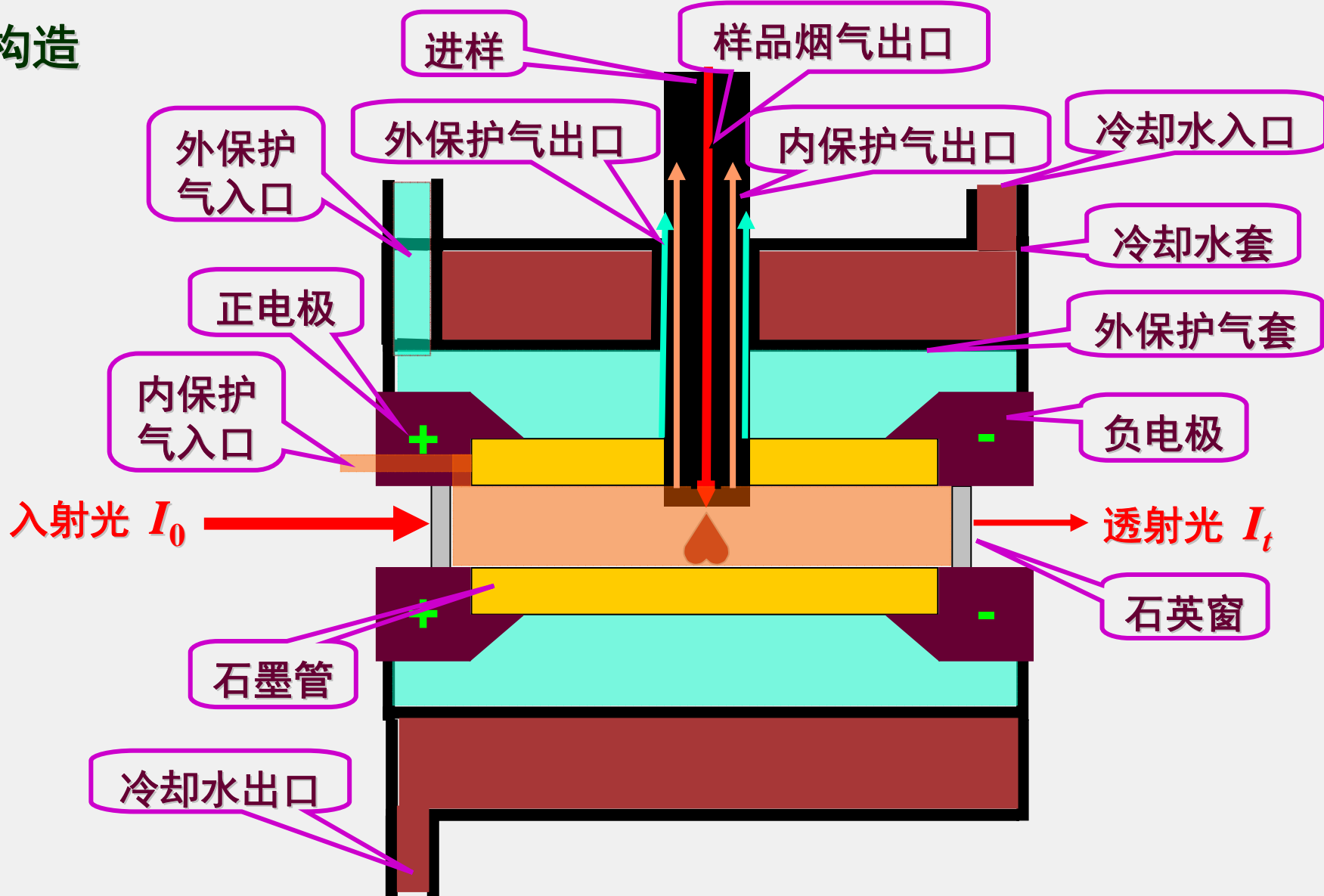




根据热解离和石墨的还原作用实现原子化

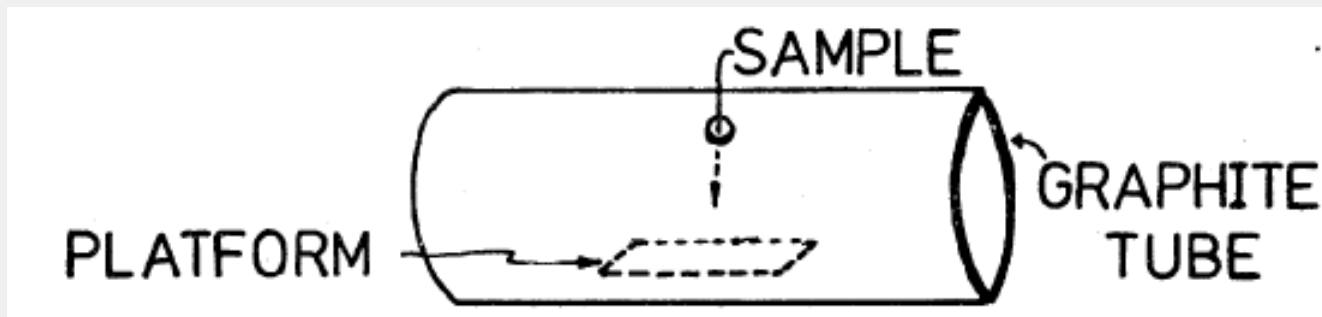


# 构造



- a) 电源: 12~24V      0~500 A 直流电      c) 石墨管: 光谱纯石墨  
b) 炉体: 冷却水、套; 内、外惰性气体Ar      长28mm、内径8mm

- ◆ 电源：10—24V，500A。用于产生高温。
- ◆ 保护系统： 保护气（Ar）分成两路
  - 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气。
  - 冷却水——金属炉体周围通水，以保护炉体。
- ◆ 石墨管： 多采用石墨炉平台技术。在管内置一放样品的石墨片，当管温度迅速升高时，样品因不直接受热（热辐射），因此原子化时间相应推迟。或者说，原子化温度变化较慢，从而提高重现性。



## C. 石墨炉原子化器的工作程序

### a) 进样程序

0~100 $\mu$ l

### b) 干燥程序

$\geq$ 溶剂的沸点

~1.5s/ $\mu$ l

20~60s

### c) 灰化程序

(除去基体有机物)

100~2000 $^{\circ}$ C

0.5~5min

### d) 原子化程序

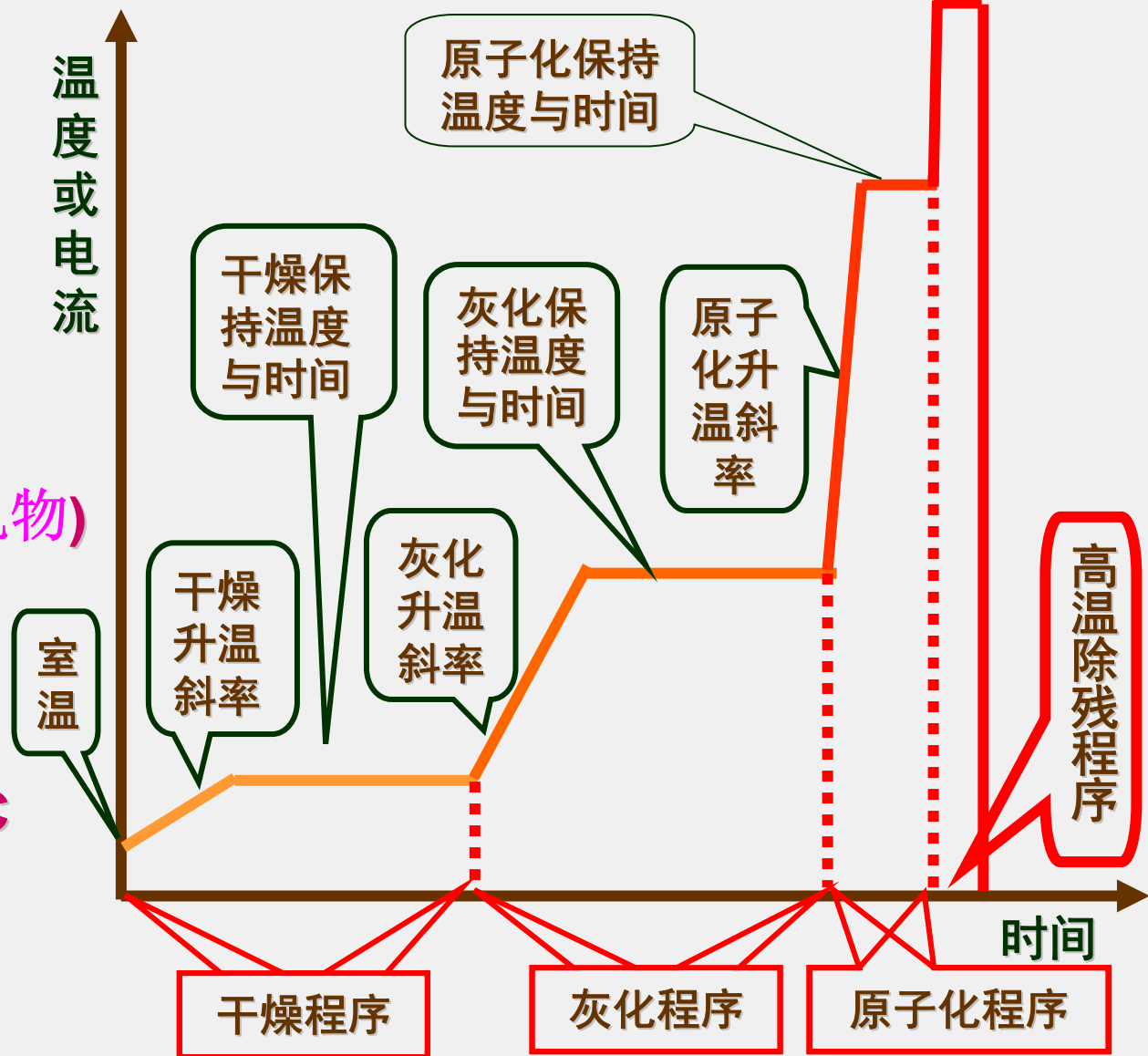
2000~3000 $^{\circ}$ C

5~10s

### e) 高温除残程序

$\geq$  3000 $^{\circ}$ C

3~5 s



- ◆干燥：去除溶剂，防样品溅射；
- ◆灰化：使基体和有机物尽量挥发除去；
- ◆原子化：待测物化合物分解为基态原子，此时停止通Ar，延长原子停留时间，提高灵敏度；
- ◆净化：样品测定完成，高温去残渣，净化石墨管。

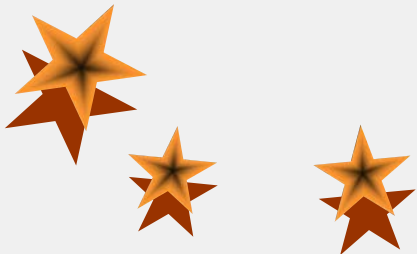
程序	干燥	灰化	原子化	清除
温度	稍高于沸点	800°C左右	2500°C左右	高于原子化温度200°C左右
目的	除去溶剂	除去易挥发基体有机物	测量	清除残留物

# 石墨炉原子化器的特点

---

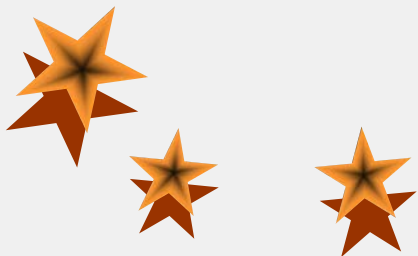
优点：

- ◆灵敏度高，检测限低。这是由于温度较高，原子化效率高；管内原子蒸气不被载气稀释，原子在吸收区域中平均停留时间长；经干燥、灰化过程，起到了分离、富集的作用。
- ◆原子化温度高。可用于那些较难挥发和原子化的元素的分析。在惰性气体气氛下原子化，对于那些易形成难解离氧化物的元素分析更为有利。
- ◆进样量少。溶液试样量仅为5~100  $\mu\text{L}$ 。



缺点：

- ◆精密度较差。管内温度不均匀，进样量、进样位置的变化，引起管内原子浓度的不均匀等因素所致；线性范围窄。
- ◆基体效应、化学干扰较严重，有记忆效应，背景较强；
- ◆仪器装置较复杂，价格较高贵，需要水冷。



# 火焰原子化法与石墨炉原子化法比较

方法	原子化热源	原子化温度	原子化效率	进样体积	讯号形状	检出限	重现性	基体效应
火焰	化学火焰能	相对较低 (一般 <3000℃)	较低 (<30%)	较多 (1ml)	平顶形	高 Cd: 0.5ng/ml Al: 20ng/ml	较好 RSD为 0.5~1%	较小
石墨炉	电热能	相对较高 (可达 3000℃)	高 (>90%)	较少 (5 ~ 1 0 0 μ l)	尖峰状	低 Cd: 0.002ng/ ml Al: 1.0ng/ml	较差 RSD为 1.5~5%	较大





### (3) 低温原子化法（化学原子化法）

---

#### a) 汞蒸气原子化（测汞仪）

汞是唯一采用还原气化方法测定的元素，将试样中汞的化合物以还原剂（如 $\text{SnCl}_2$ ）还原为汞蒸气，并通过Ar 或 $\text{N}_2$ 将其带入吸收池进行测定。

#### b) 氢化物原子化

在一定酸度条件下，将试样以还原剂（ $\text{NaBH}_4$ ）还原为元素气态氢化物，并通过Ar或 $\text{N}_2$ 将其带入热的石英管内原子化并测定。

特点：可将待测物从大量基体中分离出来，检出限比火焰法低1-3个数量级，选择性好且干扰也小。



### 3. 分光系统

同其它光学分光系统一样，原子吸收光度计中的分光系统亦包括出射、入射狭缝、反射镜和色散原件（多用光栅）。

单色器的作用在于将空心阴极灯阴极材料的杂质发出的谱线、惰性气体发出的谱线以及分析线的邻近线等与共振吸收线分开。

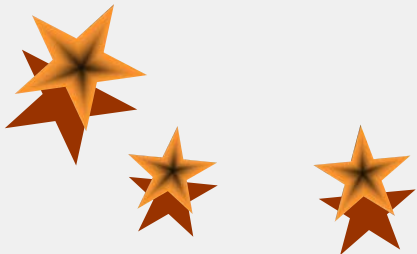
#### 必须注意：

- ◆在原子吸收光度计中，单色器通常位于火焰之后，这样可分掉火焰的杂散光并防止光电管疲劳。
- ◆由于锐线光源的谱线简单，故对单色器的色散率要求不高（线色散率为 $10 - 30\text{\AA}/\text{mm}$ ）。

## 4、检测系统

---

检测系统主要由检测器、放大器、对数转换及标尺扩展、读数显示装置四部分组成。



## 5. 仪器的类型

---

原子吸收分光光度计：

按光束分为单光束与双光束型原子吸收分光光度计；

按调制方法分为直流与交流型原子吸收分光光度计；

按波道分为单道、双道和多道型原子吸收分光光度计。



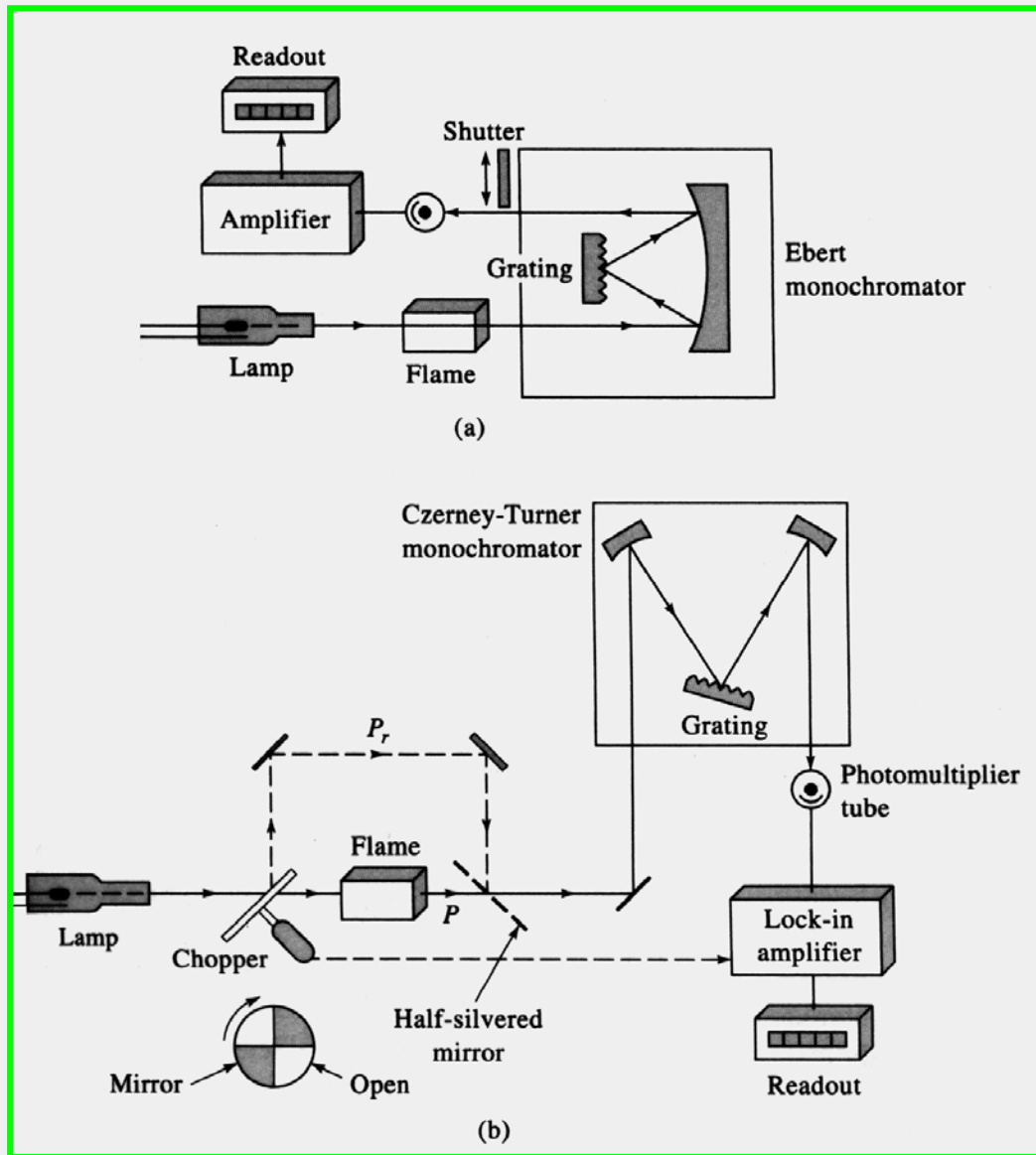
# 原子吸收仪器类型

## 单光束:

- 1) 结构简单, 体积小, 价格低;
- 2) 易发生零漂移, 空心阴极灯要预热。

## 双光束:

- 1) 零漂移小, 空心阴极灯不需预热
- 2) 仍不可消除火焰的波动和背景的影响

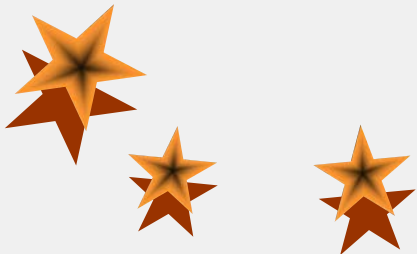


## ◆光源的调制

---

为区分光源（经原子吸收减弱后的光源辐射）和火焰发射的辐射（背景发射），仪器应采用调制方式进行工作。

现在通常调制的办法是光源的电源调制，即空心阴极灯采用短脉冲供电。



## 四. 定量分析方法

---

### 1. 标准曲线法

首先配制一系列浓度的标准溶液(一般为5~7个), 在选定的实验条件下, 分别测定其吸光度 $A$ 。以待测元素的浓度 $C$ 为横坐标, 以测得的吸光度 $A$ 为纵坐标, 绘制 $A-C$ 标准曲线。

在相同实验条件下, 测出待测试样溶液吸光度 $A$ , 由 $A-C$ 标准曲线求出试样中等测元素的含量。

注意:

- ◆吸光度在0.2~0.8之间;
- ◆标准试样的组成应尽可能接近待测试样的组成。 灌

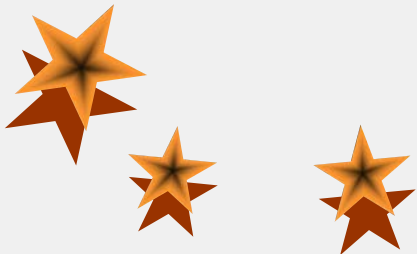


## 2. 标准加入法

---

这种方法在光谱分析中又称为增量法或直线外推法。这种方法可以消除基体效应的干扰。

对于基体效应影响较大或无法确证时，当很难配制与样品溶液相似的标准溶液时，采用标准加入法。





## (1) 单次标准加入法

---

操作：

取相同体积的待测溶液两份分别移入容量瓶A和B中，另取一定量的标准溶液加入B中，然后将两份溶液稀释到刻度，分别测出A、B溶液的吸光度。根据吸收定律 $A=K\cdot C$ 计算。



设 $A_x$ 和 $C_x$ 为试样溶液(A瓶)定容后的吸光度和浓度,  
 $C_0$ 为加入标准溶液定容后的浓度; $A_0$ 为B瓶中的溶液吸光  
度。则可得:

$$\begin{cases} A_x = K \cdot C_x \\ A_0 = K(C_x + C_0) \end{cases}$$

由上两式之比为

则

$$\frac{A_x}{A_0} = \frac{C_x}{C_x + C_0}$$

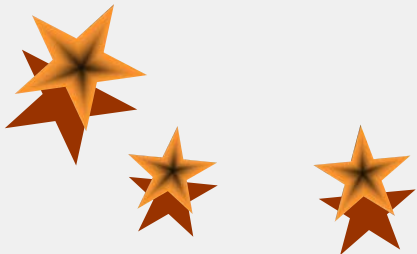
则得:

$$C_x = \frac{A_x}{A_0 - A_x} \cdot C_0$$

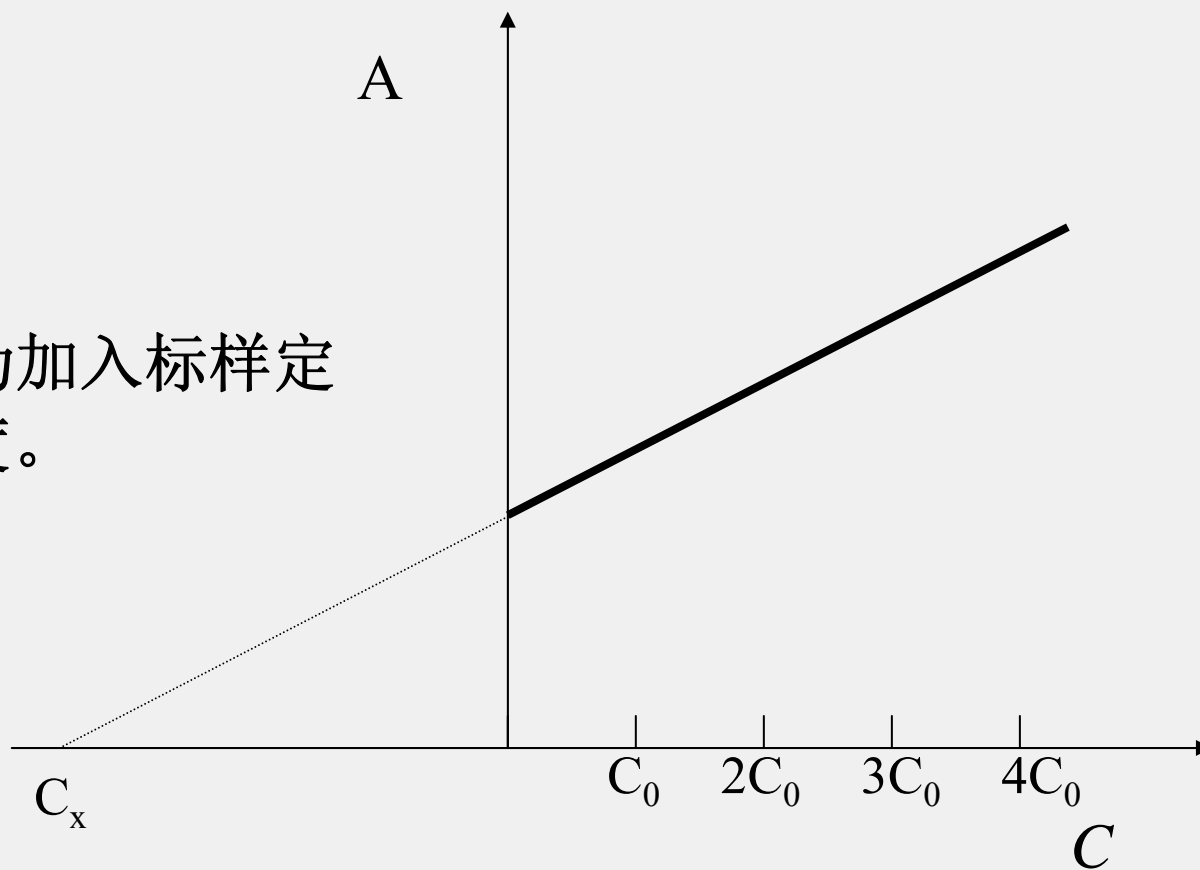
## (2) 多次标准加入法

---

在实际应用中不采用计算法，而是用作图法求得样品溶液浓度。通常取若干份体积相同的样品溶液，从第二份开始，分别按比例加入不同量的待测元素的标准溶液，然后用溶剂释到一定体积，其浓度为 $C_X$ 、 $C_X+C_0$ 、 $C_X+2C_0$ 、 $C_X+3C_0$ 。然后分别测定其吸光度为 $A_X$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 。以 $A$ 对加入的标准溶液浓度作图，将所得曲线外延与横坐相交，此交点与原点的距离，即为试样瓶溶液中待测元素的含量。再换算成原试样溶液的浓度。葛



注意： $C_0$ 为加入标样定容后的浓度。



如果试样溶液中没有待测元素时，在正确地扣除背景之后（因为标准加入法只能消除基体干扰而不能消除背景干扰）曲线应该是通过原点的。葛灌灌

## 五. 灵敏度及检出限

---

### 1. 灵敏度(Sensitivity)

IUPAC规定，分析标准函数的一次导数，即标准曲线的斜率。

$$S = \frac{dA}{dc}$$

i) 特征浓度(1%吸收灵敏度): 产生1%吸收( $A=0.00434$ )信号所对应的元素的质量浓度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}/1\%$ ) 。

$$C_0 = \frac{C_x \times 0.0044}{A}$$

ii) 特征质量(对GFAAS)



## 2. 检出限(Detection limit, DL)

### ◆定义:

在误差分布遵从正态分布的条件下，由统计的观点出发，对检出限的定义如下：检出限是指特定的分析方法，以适当的置信概率被检出的组分的最小量或最小浓度。

◆在IUPAC的规定中，对各种光学分析法，可测量的最小分析信号 $X_{\min}$ 以下式确定：

$$x_{\min} = \bar{x}_0 + KS_0$$

式中  $\bar{x}_0$  是用空白溶液按照同样测定方法多次测定的平均值， $S_0$ 是空白溶液至少10次连续测定的标准偏差，K是由置信水平决定的系数。IUPAC推荐K=3（此时检测置信水平为95%）。

由上式可看出，可测量的最小分析信号为空白溶液多次测定的平均值与3倍空白溶液测量的标准偏差之和，它所对应的被测元素浓度即为检出限。

$$\text{D.L.} = \frac{x_{\min} - \bar{x}_0}{S} = \frac{KS_0}{S}$$
$$\text{D.L.} = \frac{3S_0}{S}$$

上式中S为方法的灵敏度，即校准曲线的斜率。

◆可以看出，检出限不仅与灵敏度有关，而且还考虑到仪器噪声！因而检测限比灵敏度具有更明确的意义，更能反映仪器的性能。只有同时具有高灵敏度和高稳定性时，才有低的检出限。

## 六. 测量条件优化

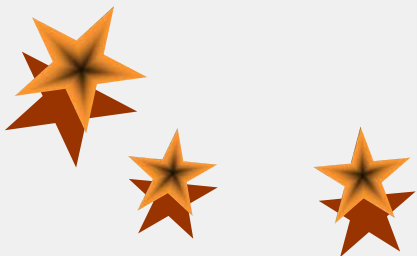
---

### 1. 分析线的选择

通常选共振线（最灵敏线或且大多为最后线），但不是绝对的。

如Hg185nm比Hg254nm灵敏50倍，但前者处于真空紫外区，大气和火焰均对其产生吸收；

共振线Ni232nm附近有几条非吸收线231.98和232.14nm和离子线282.6nm，即使使用很窄的光谱通带也难于将其分开，可选取吸收系数较低的341.48nm作分析线。





## 2. 狭缝宽度选择

调节狭缝宽度，可改变光谱带宽，也可改变照射在检测器上的光强。一般狭缝宽度选择在通带为0.4 - 4.0nm 的范围内，对谱线复杂的元素如 $Fe$ 、 $Co$  和  $Ni$ ，需在较小的狭缝宽度下测定。

狭缝宽度的选择要能使吸收线与邻近干扰线分开。原子吸收光谱分析中，光谱重叠干扰的几率小，可以允许使用较宽的狭缝。

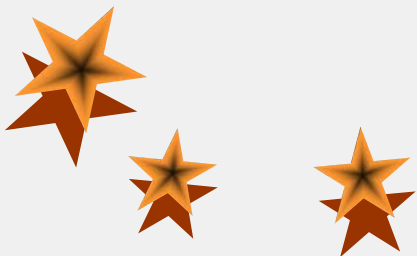


### 3. 灯电流选择

---

灯电流过小，放电不稳定，故光谱输出不稳定，且光谱输出强度小；灯电流过大，发射谱线变宽，导致灵敏度下降，校正曲线弯曲，灯寿命缩短。

选择原则：在保证光源稳定且有足够光输出时，选用最小灯电流（通常是最大灯电流的 $1/2-2/3$ ），最佳灯电流通过实验确定。



## 4. 原子化条件

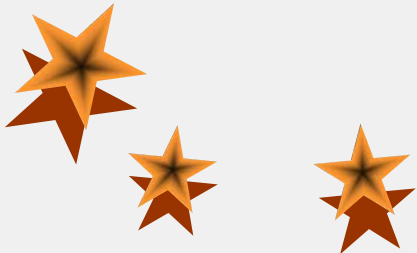
---

### ◆火焰原子化:

火焰类型（温度-背景-氧还环境）；燃助比（温度-氧还环境）；燃烧器高度（火焰部位-温度）；

### ◆石墨炉原子化:

升温程序的优化。具体温度及时间通过实验确定。



## 七. 原子吸收光谱的干扰与消除

---

原子吸收光谱分析中的干扰主要包括：

- ◆ 物理干扰
- ◆ 化学干扰
- ◆ 电离干扰
- ◆ 光谱干扰
- ◆ 背景干扰



## (一) 物理干扰

物理干扰是指试样溶液和标准溶液的物理性质的改变而引起的干扰效应。来源：

### ◆引起干扰效应的因素：

溶液粘度、表面张力、溶剂蒸气压、雾化气体压力、温度等。

⚠ 试样粘度、表面张力使其进入火焰的速度、雾化效率、雾滴大小改变，最终影响原子化过程中原子蒸气密度。

◆ 消除：（1）通过配制与试样具有相似组成的标准溶液或标准加入法来克服；（2）标准加入法；（3）稀释样品溶液。

## (二) 化学干扰

来源 分析物与共存元素发生化学反应所引起的干扰，它主要影响原子化效率，使待测元素的吸光度发生偏离。

消除办法：

(1) 加入释放剂，使之与干扰元素反应生成更容易挥发的化合物，从而使待测元素释放出来；

例： $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 对 $\text{Ca}^{2+}$ 的干扰——加入 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  释放 $\text{Ca}^{2+}$ ；

(2) 加入保护剂，使待测元素不与干扰元素生成难挥发的化合物。

例： $\text{PO}_4^{3-}$ 对 $\text{Ca}^{2+}$ 的干扰——加入EDTA—— $\text{CaY}$  (稳定但易破坏)。

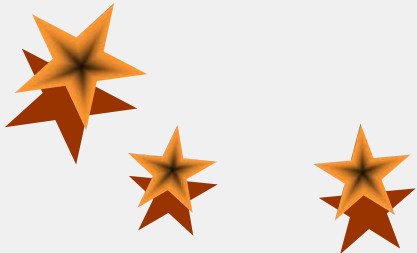
## (二) 化学干扰

---

(3) **加入缓冲剂**，在试样和标准溶液中都加入一种过量的物质，使该物质产生的干扰恒定，进而消除对分析结果的影响。

(4) 改变火焰特性

(5) 标准加入法

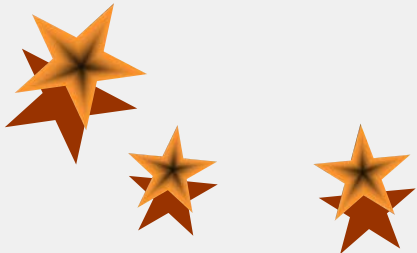


### (三) 电离干扰

---

- ◆ 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。
- ◆ 消除办法：加入更易电离的元素作为消电离剂。

消电离剂为碱金属元素。例如Ca在高温下电离，可加入KCl消除：





## (四) 光谱干扰

---

包括谱线干扰和背景干扰

✓ **谱线重叠干扰**：由于光源发射锐线，因此，谱线重叠干扰的较少。一旦发生重叠干扰，则要求仪器可分辨两条波长相差  $0.1\text{\AA}$  的谱线。

消除：另选分析线。

例如：

Cu 324.754 nm; Eu 324.753 nm;



## (四) 光谱干扰

---

### ✓非吸收线干扰:

光源在单色器的光谱通带内存在与分析线相邻的其它谱线, 或光源中的杂质谱线。

消除: 减小狭缝宽度或另选分析线。

### ✓火焰的直流发射:

火焰的连续背景发射, 可通过光源调制消除。



## 背景干扰

### ✓光散射<sub>葛</sub>

光散射是在原子化过程中产生的固体微粒对光的阻挡而发生的散射现象。可以利用背景校正测量光散射的大小，求得被测元素的真实的吸收信号。

### ✓分子吸收<sub>葛</sub>

分子吸收一般是指在原子化过程中生成的气体分子、氧化物、盐类和氢氧化物等分子对光的吸收引起的干扰。可使用高温火焰消除分子吸收干扰。

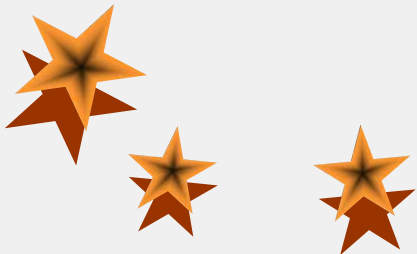
### ✓火焰气体吸收

火焰气体对光谱线产生吸收，波长越短，吸收越剧烈。

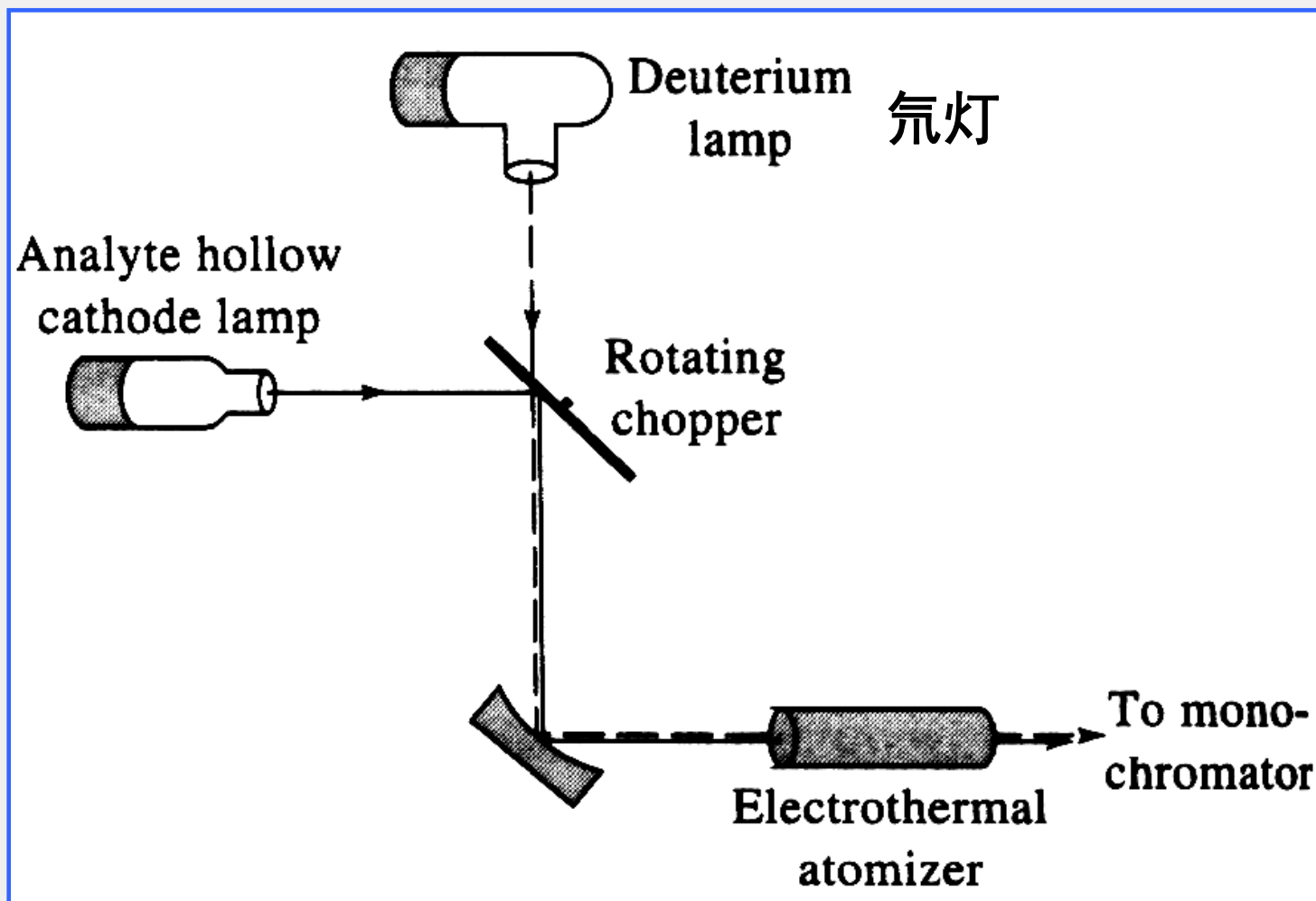
## (六) 背景校正方法

---

- ✓ 临近非共振线背景校正法
- ✓ 氙灯背景校正技术
- ✓ 塞曼 (Zeeman) 效应背景校正技术

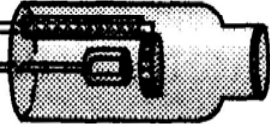
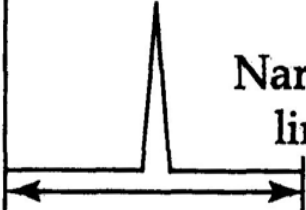
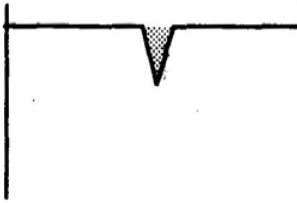
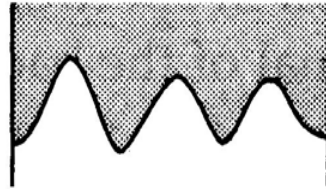

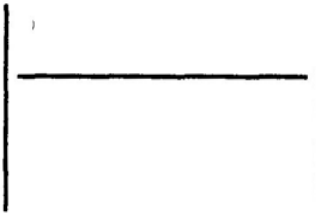
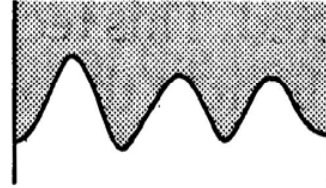


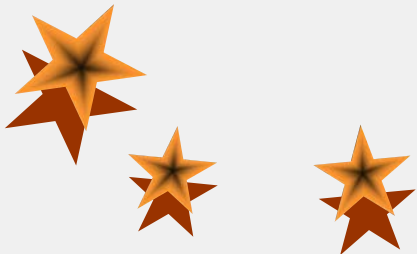
# 1. 氘灯背景校正技术



氘灯背景校正技术原理示意图

(a)

Source	Type of emission	Subject to absorption by	
 <p>Primary source</p>	 <p>Narrow line</p> <p>Slit width</p>	 <p>Element</p>	 <p>Background</p>
 <p>Continuum source</p>	 <p>Continuum</p>	 <p>Background</p>	



## 原 理：

---

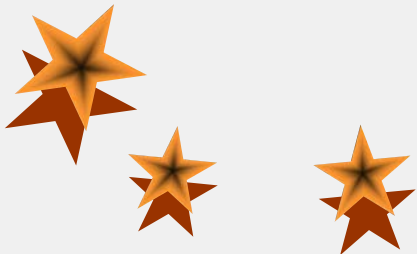
切光器使锐线源和氘灯源交替进处原子化器。然后分别测定吸光值：

$$A_{\text{锐}} = A + A_B$$

$$A_{\text{氘}} = a + A_B = A_B$$

则：
$$A = A_{\text{锐}} - A_B = A_{\text{锐}} - A_{\text{氘}}$$

式中a为基态原子对连续光源的吸光值，因待测原子浓度很低，相对而言，a可忽略。

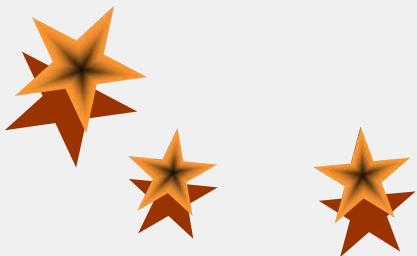


## 评论：

---

尽管很多仪器均带有这种扣背景装置，但其性能并不理想，主要原因包括：

- ◆ 连续光源和切光器可降低 $S/N$ ；
- ◆ 原子化焰中气相介质和粒子分布不均，对两个光源的排列要求极高；
- ◆ 大多仪器装配的氘灯不适于可见光区（ $I$ 太小）。

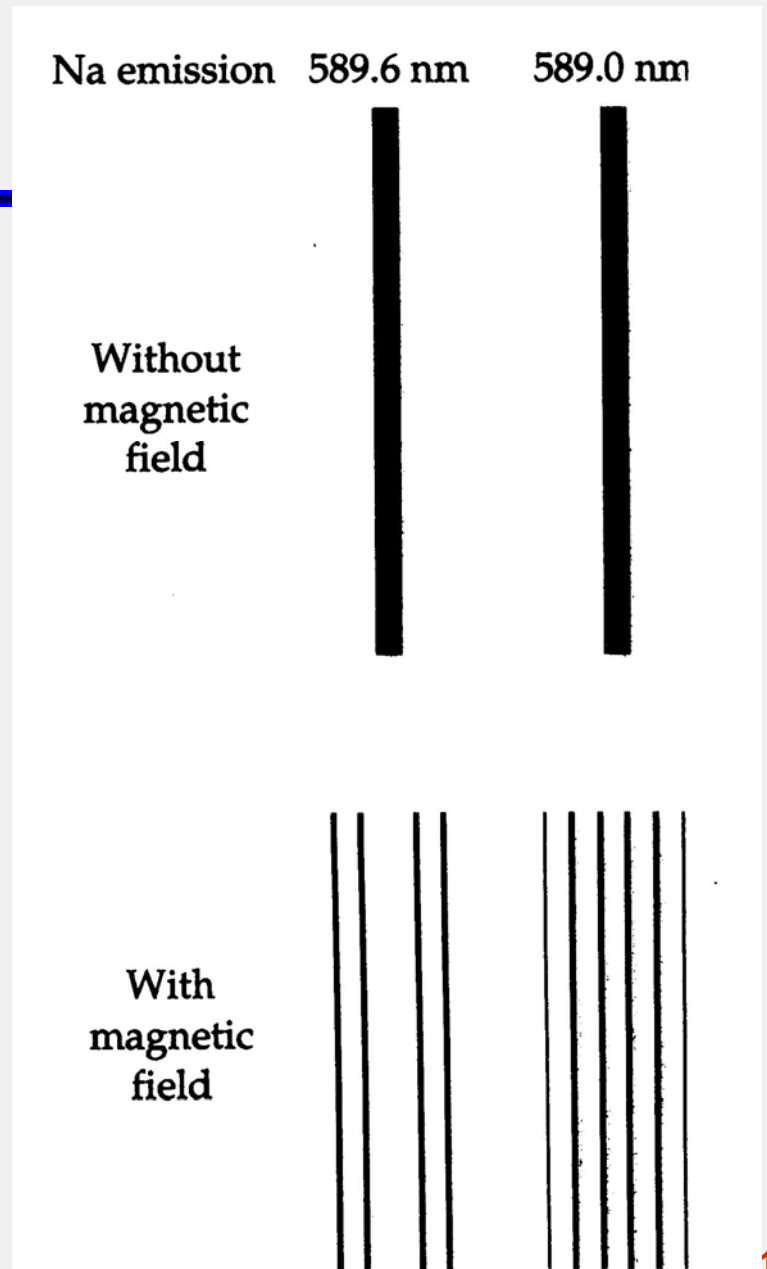




## 2. 塞曼 (Zeeman) 效应背景校正技术

### (a) Zeeman 效应

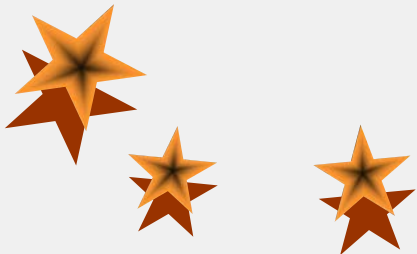
原子蒸气置于强磁场中时，原子的电子能级产生分裂。使每一电子跃迁产生相差 $0.01\text{nm}$ 的多个吸收线。裂分后吸收线的吸光度之和等于裂分前的吸光度。



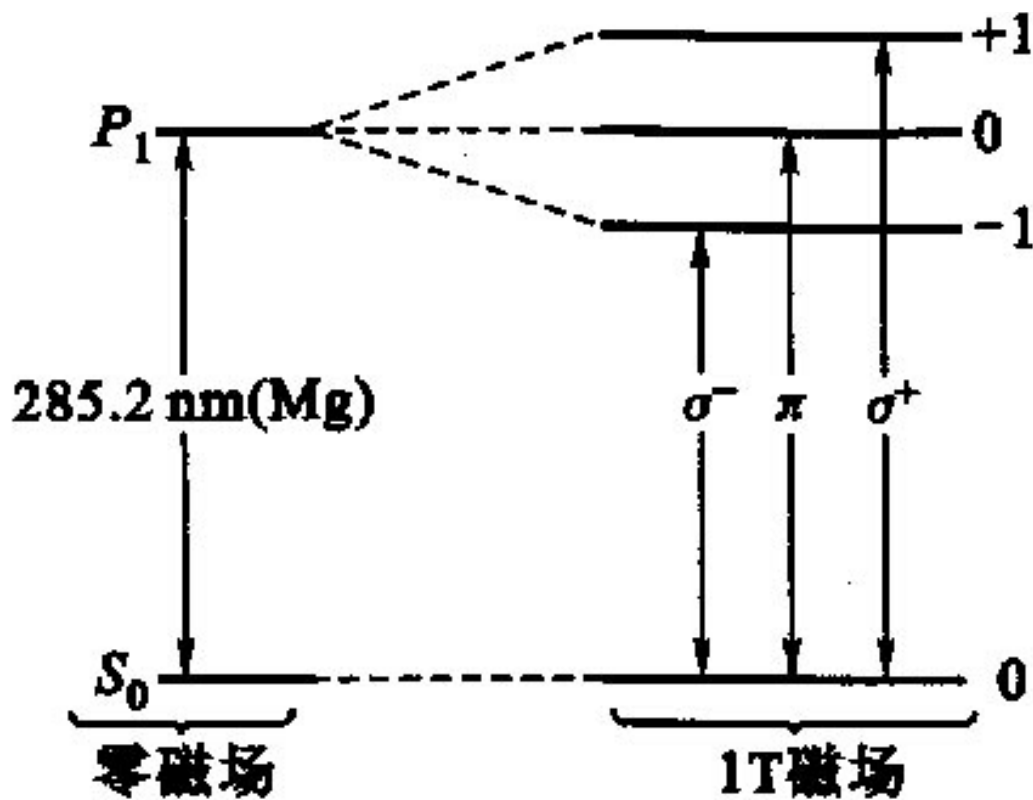
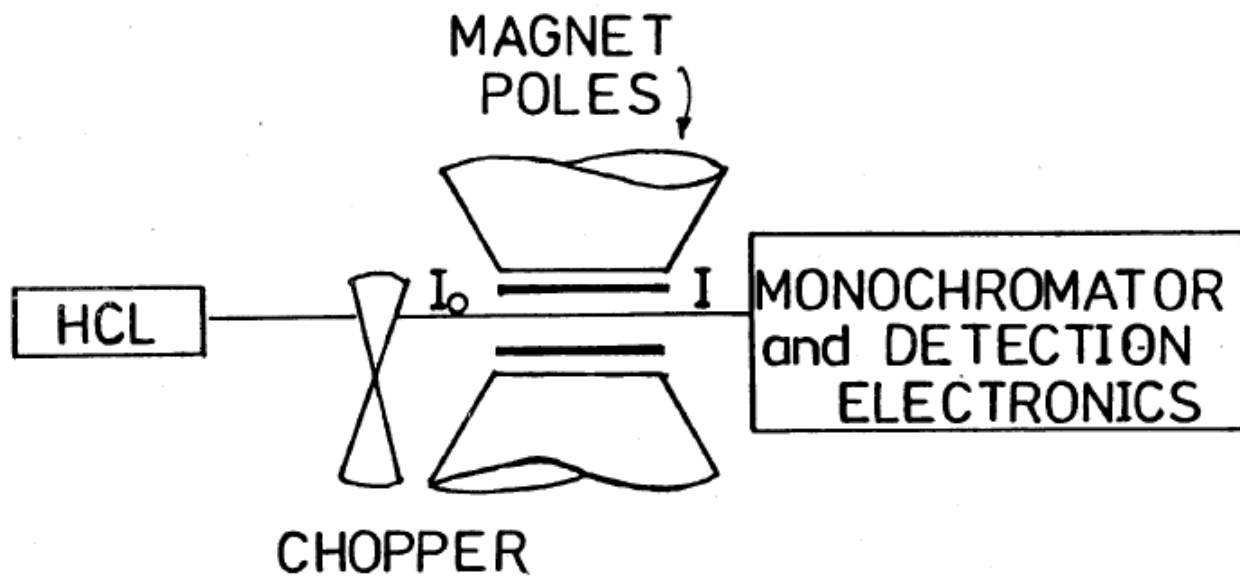
## (b) 校正原理:

---

Zeeman背景校正正是根据磁场将（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）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。



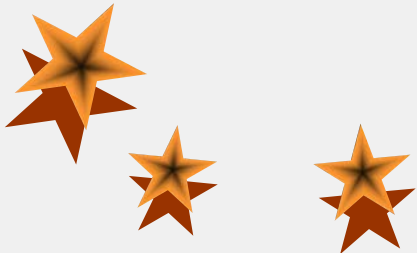
Zeeman 效应



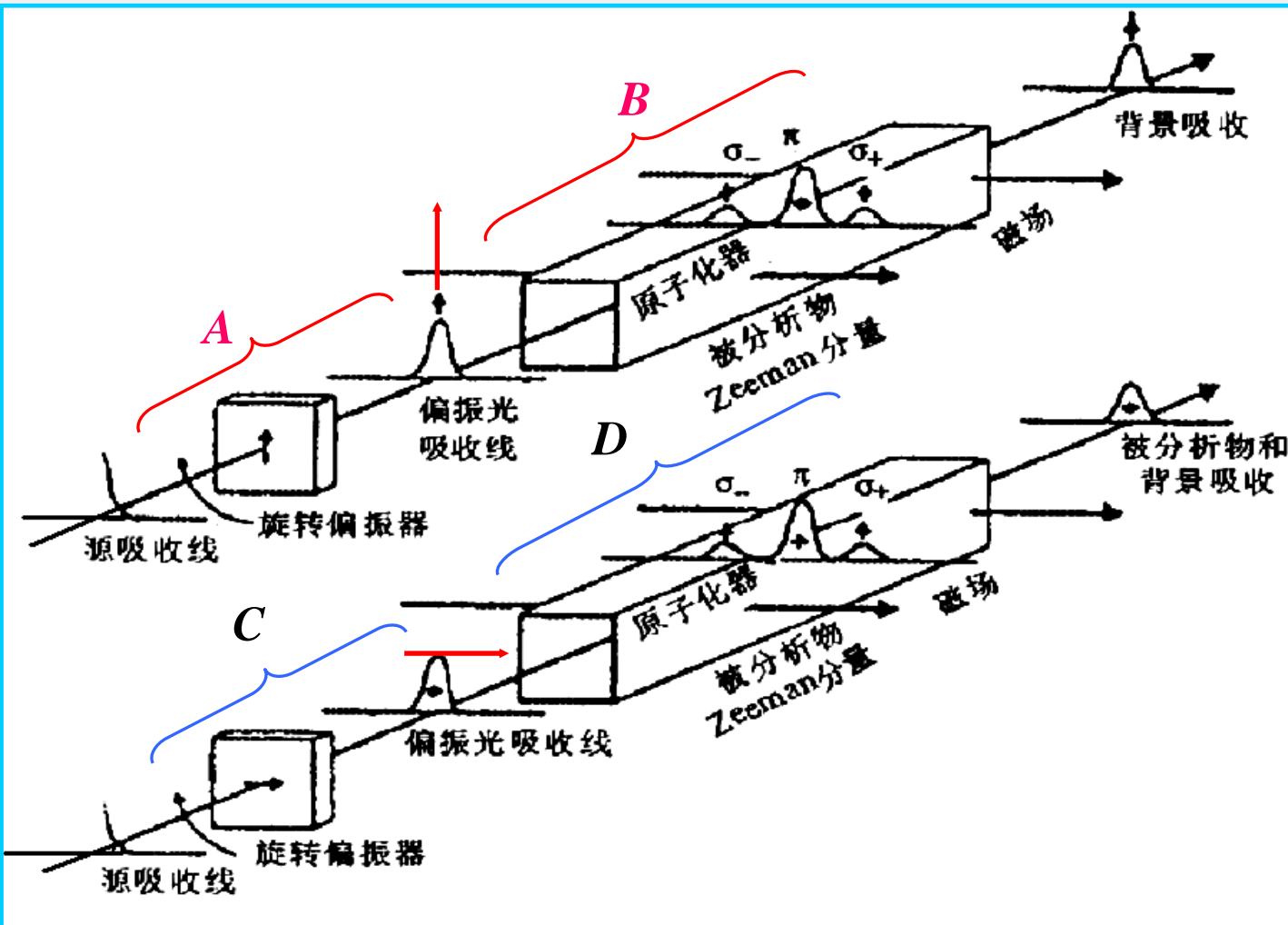
## (c) 分类:

---

- ◆ 恒定磁场调制
- ◆ 交变磁场调制



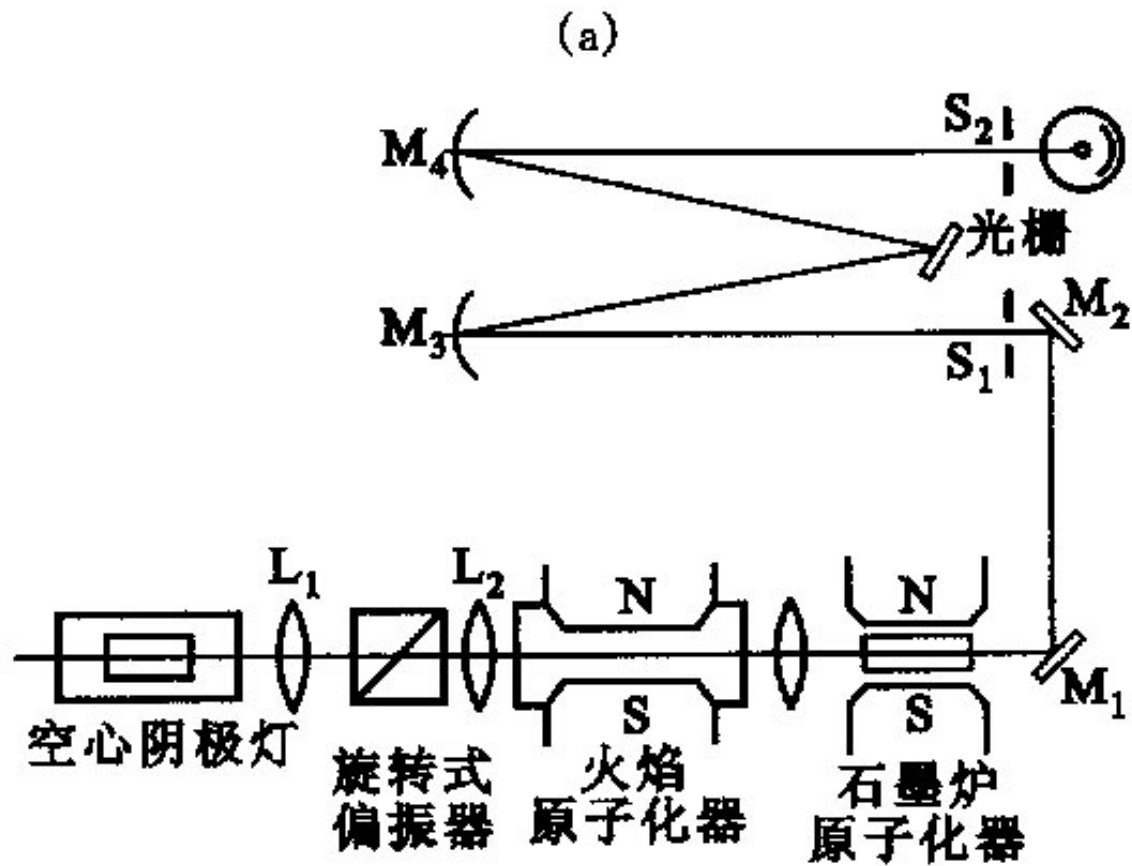
**恒定磁场调制：**原子化器中谱线分裂所产生的 $\pi$ 线的振动方向始终平行于磁场（图中**B**和**D**）。



i) 当通过偏振器光的振动方向（图中**A**）垂直于磁场或 $\pi$ 线振动方向时，只有背景吸收该偏振光，得 $A_B$ ；

ii) 当通过偏振器光的振动方向（图中**C**）平行于磁场或 $\pi$ 线振动方向时，则背景和原子 $\pi$ 线均吸收该偏振光，得 $A_B+A$ ；

iii) 旋转偏振器，产生的信号交替进入检测器，经电子线路自动进行差减，得到净吸光度 $A$ 。



$$\lambda_{\pi} = \lambda_{anal}$$

平行偏振光通过时,  $A_{\pi} = A + A_B$

垂直偏振光通过时,  $A_{\sigma} = A_B$

$$A = A_{\pi} - A_{\sigma}$$

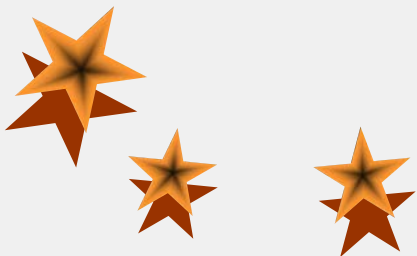
## 可变磁场调制:

原子化器所加磁场的强度可变，即零磁和激磁。但偏振器不旋转，只固定“产生”垂直于磁场方向偏振光。

▶ **零磁**——原子化器中吸收线不分裂，测得 $A+A_B$ ;

▶ **激磁**——原子化器中吸收线分裂， $\pi$  线振动方向垂直于偏振光振动方向，只产生背景吸收 $A_B$ ;

▶ **净吸光度**——上述两次测定的差，即为扣除背景后的净吸光度 $A$ 。



#### (d) *Zeeman*背景校正的特点

---

- ◆ 波长范围宽（190-900nm）；
- ◆ 校正准确度较高，可用于强背景校正（ $A_B$ 可高达1.5-2.0）；
- ◆ 与非*Zeeman*效应扣背景相比，灵敏度略有下降（因为入射线分裂，使其光强下降）；
- ◆ 仪器价格昂贵。





# 原子荧光光谱

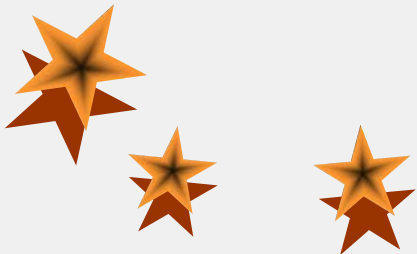
(Atomic Fluorescence spectrometry, AFS)

---

## 1. 概述

原子荧光分光光度法又称原子荧光光谱分析法(AFS)，是一种通过测量待测元素的原子蒸气在辐射能激发下所产生荧光的发射强度来测量待测元素含量的一种仪器分析方法。

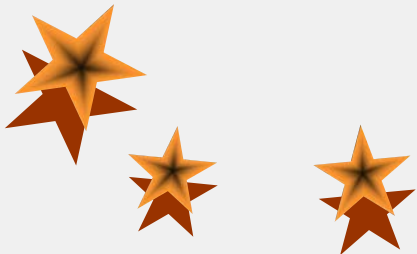
从发光机理来看**属于发射光谱分析**，可是它又与原子吸收光谱法有许多相似之处（原子化器），因此，可以认为它是原子发射光谱分析和原子吸收光谱分析的综合和发展。



## 2. 特点

---

- 1) 灵敏度高，检出限较低。采用高强度光源可进一步降低检出限；
- 2) 谱线干扰少；可以做成非色散AFS；
- 3) 校正曲线范围宽(3-5个数量级)；
- 4) 易制成多道仪器---多元素同时测定；
- 5) 荧光猝灭效应、复杂基体效应等可使测定灵敏度降低；
- 6) 可测量的元素不多，应用不广泛。



### 3、基本原理

---

#### (1) 荧光的产生

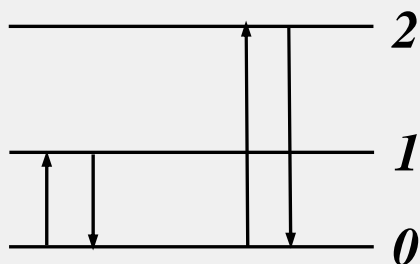
气态原子吸收光源的特征辐射后，原子外层电子跃迁到激发态，然后返回到基态或较低能态，同时发射出与原激发波长相同或不同的辐射即为原子荧光，是光致发光。本质上仍是发射光谱。



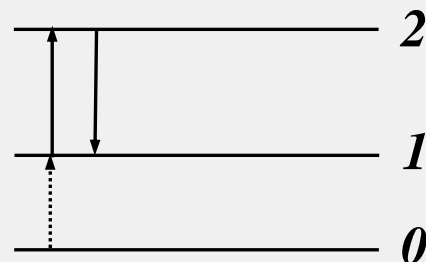
## (2) 荧光类型

根据能级跃迁类型，原子荧光可分为：共振荧光和非共振荧光。

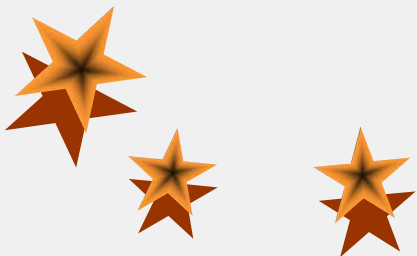
*i)* 共振荧光：发射的荧光波长等于激发的荧光波长。



共振荧光



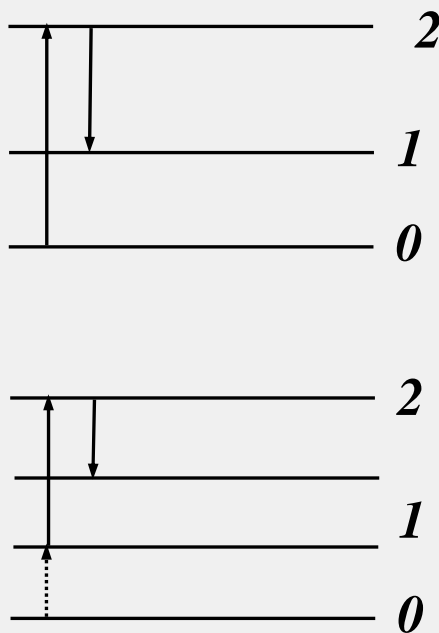
热助共振荧光



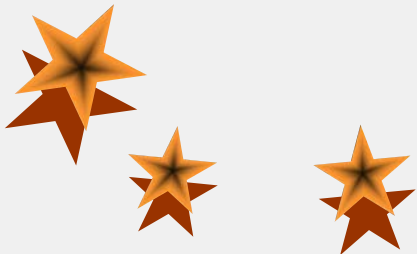
## ii) 非共振荧光

a) 直跃荧光：从激发态直接跃迁至高于基态的亚稳态所发射的荧光。

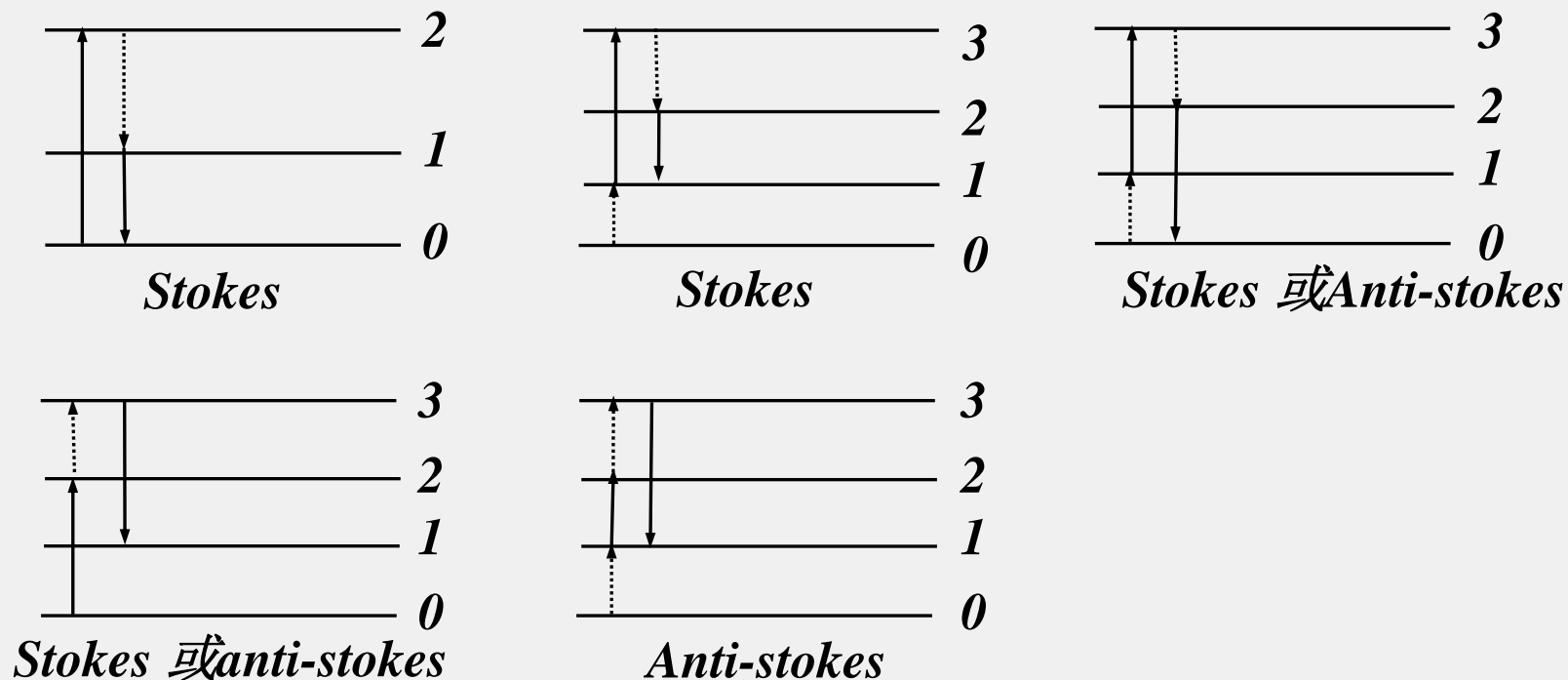
---



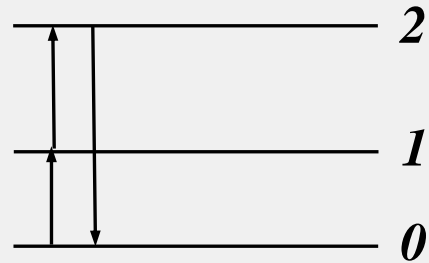
*Stokes*  
( $\lambda_F > \lambda_E$ )



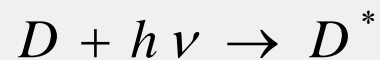
b) 阶跃荧光：受激发的气态原子先以非辐射形式失去部分能量回到较低激发态或者受激原子获得非辐射能后再直接回到较低激发态所发射的荧光。



c) 多光子荧光：两个或以上的光子共同使原子到达激发态，然后再返回到基态所发射的荧光。



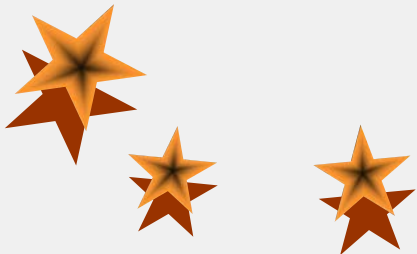
d) 敏化荧光：给予体吸收辐射成为激发态，该激发态原子与受体碰撞，将能量传给受体，使之成为激发态并去激发，从而发射荧光。



### (3) 定量原理 (略)

---

$$I_F = Kc$$





## 4. 仪器

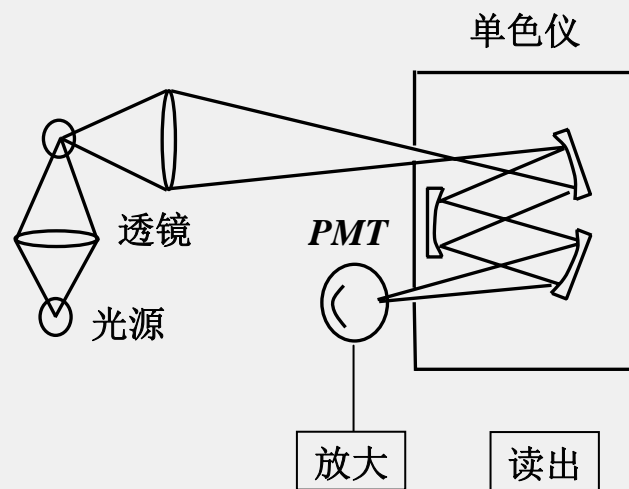
---

原子荧光仪与原子吸收仪相似，但光源与其他部件不在一条直线上，而是 $90^{\circ}$ 直角，而避免激发光源发射的辐射对原子荧光检测信号的影响。

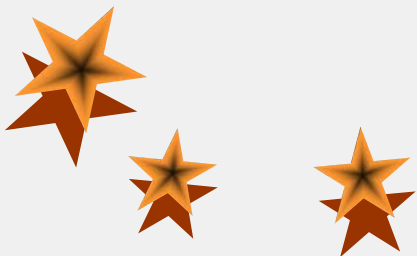


## (1)、仪器组成

---



原子荧光光度计示意图



- a. **光源**：可用锐线光源或连续光源（氙弧灯）；激光和ICP是最好的光源；
  - b. **原子化器**：与原子吸收光度计相同。但所用的火焰与AAS的不同，主要是因为通常在AAS火焰中，荧光猝灭严重，必须用Ar稀释的火焰。
  - c. **分光系统**：色散型荧光仪用光栅；
  - d. **检测器**：光电倍增管；
- 光源与检测器成90°**：防止激发光源发射的辐射对原子荧光信号测定的影响。

# 5. 原子荧光光谱分析的主要特点

---

## (1) 灵敏度高、检出限好

由于待测元素原子蒸气所产生的原子荧光辐射强度随发光源辐射强度的增加而线性增加。因此，可以通过增加辐射强度来增加荧光强度，这样就大大提高了灵敏度。

## (2) 原子荧光的谱线比较简单，便于分辨。

采用日盲光电倍增管和高增益的检测电路，可制作非色散系统或采用简单滤光片分光的原子荧光仪。这种仪器结构简单、价格便宜。



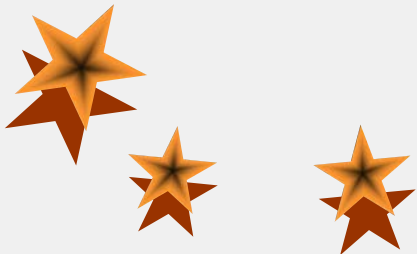
---

(3) 校准曲线线性范围宽。

如果用激光光源，校准曲线线性范围比其它光度法宽2~3个数量级。 葛

(4) 干扰效应相对较小。

与原子吸收相比原子荧光不一定需要锐线光源。



# 复 习:

---

AES

AAS

AFS

1. 原理:

2. 仪器:

3. 定量方法

