

原子吸收光谱法之

任务 5 原子吸收光谱法基本原理

教学任务

- 解释原子吸收光谱法的基本原理和原子吸收分光光度计的结构设计；
- 解释共振线、分析线、谱线轮廓、积分吸收、峰值吸收等基本概念；
- 说明谱线轮廓变宽的主要原因和吸光度与待测元素浓度的关系:原子吸收现象发现；原子吸收法特点；分析流程；原子吸收产生；分析线轮廓；定量关系

教学方法

- 教师讲解

教学学时

- 以 40 人为学习组，需 4 学时

教学设计

- 问题引入，教师讲解，学生讨论，教师总结

问题:如何测定天体的组成?

天文学研究中经常需要测定各种恒星、行星的组成、结构，然而，这些星球距离我们非常遥远并且恒星表面具有极高的温度使我们无法接近，不可能直接取样进行测定，天文学家是如何知道天体组成的呢？

原子吸收光谱的发现与发展

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，图 4-1。

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

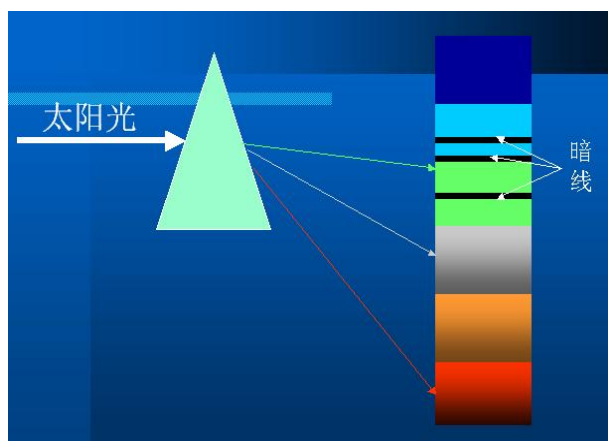


图 1 太阳光谱中的暗线

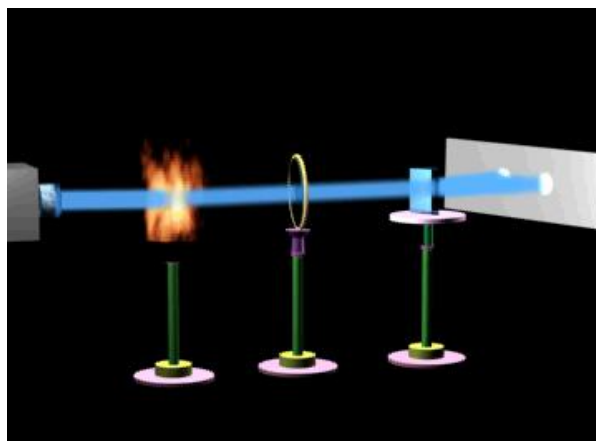


图 2 碱金属光谱研究

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。

1955 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”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。

1959 年，苏联里沃夫提出了电热原子化技术。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。

近年来，计算机、微电子、自动化、人工智能技术和化学计量等的发展，各种新材料与元器件的出现，大大改善了仪器性能，使原子吸收分光光度计的精度和准确度及自动化程度有了极大提高，使原子吸收光谱法成为痕量元素分析的灵敏且有效方法之一，广泛地应用于各个领域。使用连续光源和中阶梯光栅，结合使用光导摄像管、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。微机控制的原子吸收光谱系统简化了仪器结构，提高了仪器的自动化程度，改善了测定准确度，使原子吸收光谱法的面貌发生了重大的变化。联用技术(色谱-原子吸收联用、流动注射-原子吸收联用)日益受到人们的重视。色谱-原子吸收联用，不仅在解决元素的化学形态分析方面，而且在测定有机化合物的复杂混合物方面，都有着重要的用途，是一个很有前途的发展方向。

通过上面的介绍，请讨论原子吸收现象如何应用到分析化学领域。

(教师可以以原子吸收测定水中镁、铜为例引导学生原子吸收与浓度的关系)

原子吸收法概述

依据原子蒸气对特征谱线的吸收进行定量分析测定对象：金属元素及少数非金属元素

(利用仪器操作软件上的元素选择功能显示原子吸收测量的所有元素)

原子吸收光谱法的特点和应用范围

原子吸收光谱法是基于测量蒸气中基态原子对特征光波的吸收，测定化学元素含量的方法。

根据基态原子对特征波长光的吸收，测定试样中待测元素含量的分析方法。是上世纪 50 年代中期出现并在以后逐渐发展起来的一种新型的仪器分析方法，它在地质、冶金、机械、化工、农业、

食品、轻工、生物医药、环境保护、材料科学等各个领域有广泛的应用。

A、灵敏度高、检出限低。火焰原子吸收法的检出限可达到 1 ng/ml 级，石墨炉原子吸收法的检出限可达到 10^{-10} - 10^{-14} g。

B、准确度高。火焰原子吸收法测定中等和高含量元素的相对标准偏差可 $<1\%$ ，其准确度已接近于经典化学方法。石墨炉原子吸收法的分析精度一般约为 3-5%。

C、选择性好。原子吸收光谱简单，共存成分的干扰小。因各原子均具有自己的固有能级，每个元素的气态基态原子只对某些具有特定波长的光有吸收。所以，原子吸收分光光度法的选择性很高，在无机分析中，不须经任何分离即可进行测定。

D、操作简便，分析速度快。原子吸收光谱仪在 35 分钟内，能连续测定 50 个试样中的 6 种元素。

E、应用广泛。可测定的元素达 70 多个，不仅可以测定金属元素，也可以用间接原子吸收法测定非金属元素和有机化合物。

F、分析不同元素，必须使用不同的元素灯。

G、有些元素的灵敏度还比较低，对于复杂样品的测定干扰比较严重

原子吸收光谱分析流程（复习）

试液喷射成细雾与燃气混合后进入燃烧的火焰中，被测元素在火焰中转化为原子蒸气。气态的基态原子吸收从光源发射出的与被测元素吸收波长相同的特征谱线，使该谱线的强度减弱，再经分光系统分光后，由检测器接收。产生的电信号经放大器放大，由显示系统显示吸光度或光谱图。

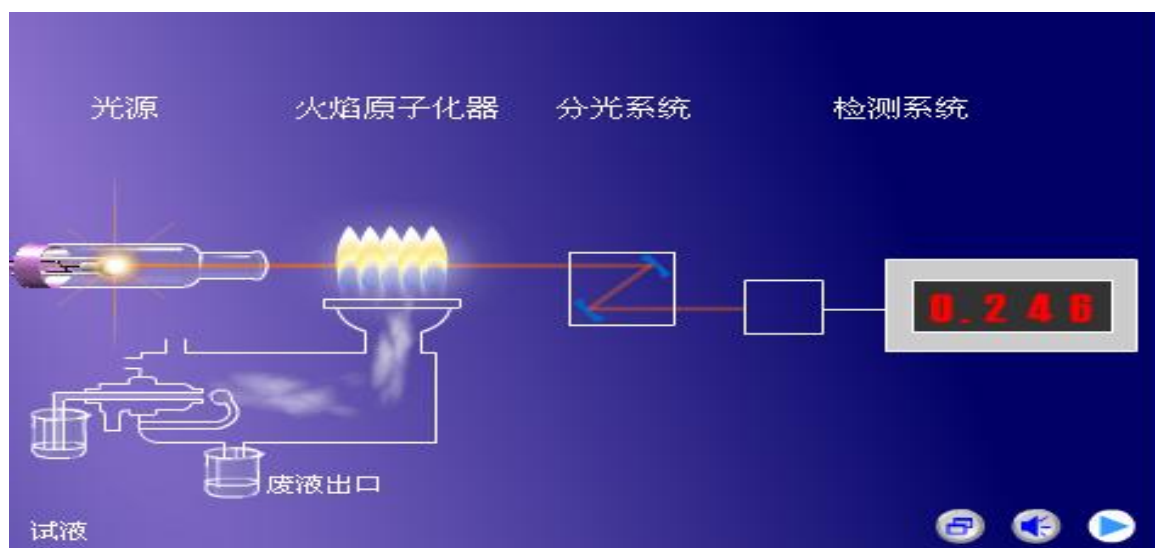


图 3 原子吸收分析流程

原子吸收的产生

当有光辐射通过自由原子蒸气，且入射光辐射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。

基态:自由原子、离子或分子内能最低的能级状态。

激发态:与基态相对应,原子处于较高能级状态。激发态一般不稳定,在短时间内会跃迁回基态。

共振吸收线:当电子吸收一定能量从基态跃迁到能量最低的激发态时所产生的吸收谱线,称为共振吸收线,简称共振线。

共振发射线:当电子从第一激发态跃回基态时,则发射出同样频率的光辐射,其对应的谱线称为共振发射线,也简称共振线

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。其频率(波长)服从下列关系:

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

ΔE :基态与激发态的能级差; ν :原子吸收光的频率; λ :光的波长; h :普朗克常数; C :真空中光速。

原子吸收光谱属电子光谱,位于光谱的紫外区和可见区。

原子吸收光谱的轮廓

从前面太阳光谱的暗线我们知道,原子对光的吸收是一系列不连续的线,即原子吸收光谱。但当进一步研究会发现原子吸收光谱线并不是严格几何意义上的线,而是占据着有限的相当窄的频率或波长范围,即有一定的宽度。

谱线轮廓:描绘发射辐射强度随频率或波长变化的曲线—发射线轮廓。描绘吸收率随频率或波长变化的曲线—吸收线轮廓。

原子吸收光谱的轮廓以原子吸收谱线的中心波长和半宽度来表征。中心波长由原子能级决定。半宽度是指在中心波长的地方,极大吸收系数一半处,吸收光谱线轮廓上两点之间的频率差或波长差。半宽度受到很多实验因素的影响。

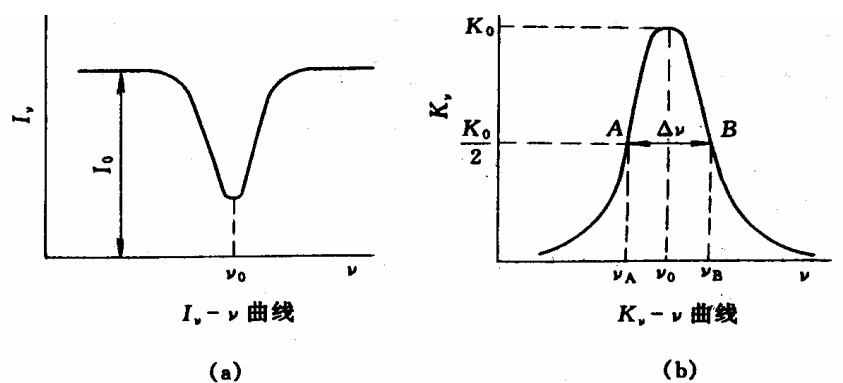


图5 吸收线轮廓

曲线极大值对应的频率 ν_0 称为中心频率。中心频率所对应的吸收系数称为峰值吸收系数。在峰值吸收系数一半 ($K_0/2$) 处, 吸收曲线呈现的宽度称为吸收曲线半宽度, 以频率差 $\Delta\nu$ 表示。吸收曲线的半宽度 $\Delta\nu$ 的数量级约为 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{nm}$ 。

影响原子吸收谱线轮廓的主要因素

(1) 自然变宽 $\Delta\nu_N$

在没有外界因素影响的情况下, 谱线本身固有的宽度称为自然宽度, 对原子吸收测定所常用的共振吸收线而言, 谱线宽度仅与激发态原子的平均寿命有关, 平均寿命越长, 则谱线宽度越窄。谱线自然宽度造成的影响较小, 一般在 10^{-5}nm 数量级。

(2) 多普勒变宽 $\Delta\nu_D$

多普勒变宽是由于原子在空间作无规则热运动而引起的, 所以又称热变宽。从物理学中已知, 从一个运动着的原子发出的光, 如果运动方向离开观测者, 则在观测者看来, 其频率较静止原子所发的光的频率低; 反之, 如原子向着观测者运动, 则其频率较静止原子发出的光的频率为高, 这就是多普勒效应。其变宽程度可用下式表示:

$$\Delta\nu_D = 0.716 \times 10^{-6} \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{A_r}}$$

式中 ν_0 为中心频率; T 为热力学温度; A_r 为相对原子质量。

影响多普勒变宽的因素: 多普勒宽度与元素的原子量、温度和谱线频率有关。随温度升高和原子量减小, 多普勒宽度增加。

多普勒变宽的特点: 中心频率无位移, 只是两侧对称变宽, 但 K_0 值减少。 $\Delta\nu_D$ 在 10^{-3} 数量级

(3) 压力变宽

压力变宽是由产生吸收的原子与蒸气中原子或分子相互碰撞而引起谱线的变宽，所以又称为碰撞变宽，碰撞变宽分为两种：即赫鲁兹马克变宽和洛伦茨变宽。

劳伦兹变宽：它是产生吸收的原子与其他粒子碰撞而引起的谱线变宽。洛伦茨变宽随原子区内原子蒸气压力增大和温度升高而增大。

赫鲁兹马克变宽：又称共振变宽，它是由同种原子之间发生碰撞而引起的谱线变宽。在通常的原子吸收测定条件下，被测元素的原子蒸气压力很少超过 10^{-3} mmHg，共振变宽效应可以不予考虑，而当蒸气压力达到 0.1 mmHg 时，共振变宽效应则明显地表现出来。

常压下压力变宽在 10^{-3} 数量级。

在通常的原子吸收实验条件下，当采用火焰原子化器时，劳伦兹变宽为主要因素。当采用无火焰原子化器时，多普勒变宽占主要地位。

4、其它变宽

除上述因素外，影响谱线变宽的还有其它一些因素，例如场致变宽、自吸效应等。但在通常的原子吸收分析实验条件下，吸收线的轮廓主要受多普勒和洛伦茨变宽的影响。在 2000-3000K 的温度范围内，原子吸收线的宽度约为 10^{-3} - 10^{-2} nm。

原子吸收值与待测元素浓度的定量关系

1、积分吸收

原子吸收光谱产生于基态原子对特征谱线的吸收。在一定条件下，基态原子数 N_0 正比于吸收曲线下所包括的整个面积。根据经典色散理论，其定量关系式为。

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

式中 e 为电子电荷， m 为电子质量， c 为光速， N_0 为单位体积原子蒸气中吸收辐射的基态原子数，亦即基态原子密度； f 为原子强度，代表每个原子中能够吸收或发射特定频率光的平均电子数，对某一元素， f 可视为一定值。

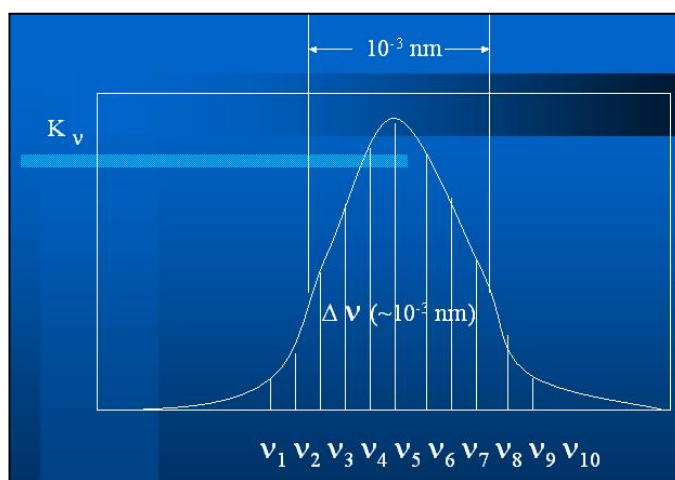


图 6 积分吸收的测量

一定实验条件下，基态原子蒸气的积分吸收与试液中待测元素的浓度成正比。由于吸收线的宽度只有 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{nm}$ ，若采用连续光源，要达到能分辨半宽度为 10^{-3}nm ，波长为 500nm 的谱线，按计算 需要有分辨率高达 50 万的单色器，这在目前的技术条件下还十分困难。因此无法通过测量积分吸收求出被测元素的浓度。通常以测量峰值吸收代替测量积分吸收。

2、峰值吸收

峰值吸收是指基态原子蒸气对入射光中心频率线的吸收。峰值吸收的大小以峰值吸收系数 K_0 表示。

假如仅考虑原子热运动，并且吸收线的轮廓取决于多普勒变宽，则在一定实验条件下，基态原子蒸气的峰值吸收与试液中待测元素的浓度成正比，因此可以通过峰值吸收的测量进行定量分析。

在通常的原子吸收分析条件下，若吸收线的轮廓主要取决于多普勒变宽，则峰值吸收系数 K_0 与基态原子数 N_0 之间存在

$$K_0 = \frac{2b}{\Delta\nu} \int_{-\infty}^{\infty} K_\nu d\nu = \frac{2b}{\Delta\nu} \cdot \frac{\pi e^2}{mc} \cdot f \cdot N_0 = KN_0$$

如下关系：

根据波尔兹曼分布：

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} \cdot e^{-\frac{E_i - E_j}{kT}}$$

激发态原子数只占基态原子数的 1% 以下，因此可以认为基态原子数 N_j 等于原子总数 N 。

实现峰值吸收测量的条件：是光源发射线的半宽度应小于吸收线的半宽度，且通过原子蒸气的发射线的中心频率恰好与吸收线的中心频率 ν_0 相重合

3、定量分析的依据

设待测元素的锐线光通量为 Φ_0 ，当其垂直通过光程为 b 的均匀基态原子蒸气时，由于被试样中待测元素的基态原子蒸气吸收，光通量减小为 Φ_t ：

根据吸收定律：

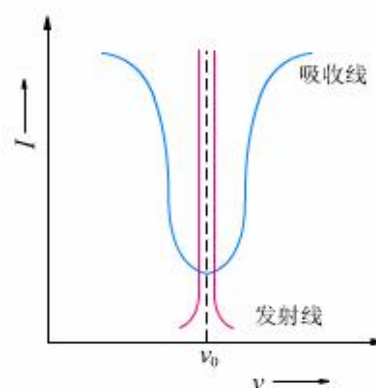


图 7 峰值吸收测量示意图

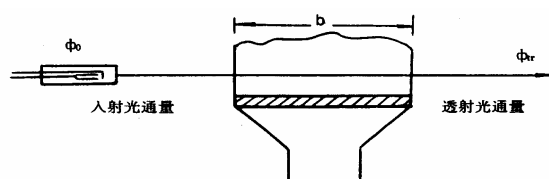


图 8 吸光度测量

$$\frac{\Phi_t}{\Phi_0} = e^{-K_0 b},$$

$$A = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_t} = K_0 b \lg e$$

则 $A = lgeK_0b$

溶液中被测元素的含量 C 与蒸气相中原子浓度 N 之间保持一稳定的比例关系时，有

$$N \propto C$$

当实验条件一定时，各有关参数为常数，上式可以简写为：

$$A = k C$$

式中 k 为与实验条件有关的常数。上式即为原子吸收测量的基本关系式。

即在一定的实验条件下（一定的原子化率和一定的火焰宽度），吸光度与试样中待测元素的浓度成正比。

与紫外可见分光光度法的比较（学生讨论）

（既然原子吸收与紫外可见分光光度法都是基于物质对光的选择性吸收建立起来的，他们之间有何异同？）

相同点：均属于吸收光谱分析；均服从光吸收定律。

不同点：原子吸收光谱分析的吸收物质是基态原子蒸气，紫外-可见分光光度分析的吸收物质是溶液中的分子或离子；原子吸收光谱是线状光谱，紫外-可见吸收光谱是带状光谱。

思考题

- 1、何谓原子吸收光谱法？
- 2、利用学过的知识解释原子吸收光谱法灵敏度高选择性好的原因。为什么原子吸收分光光度计不能用氙灯或钨灯作为光源？