

高等学校教材

仪器分析

东北电力学院 岳慧灵 主编



高等学校教材



仪器分析

东北电力学院 岳慧灵 主编

水利电力出版社

(京)新登字115号

内 容 提 要

现代仪器分析方法发展迅速,种类繁多。本书是根据应用化学和环境工程专业特点和实际发展情况编写的。

全书共分六章。内容包括原子吸收分光光度法、红外光谱法、电位分析法及离子选择性电极、极谱分析法、气相色谱法和离子色谱法。对仪器分析基本原理、仪器结构、实验方法、干扰及其消除方法和仪器应用等都作了全面详尽的阐述。

本书为高等学校应用化学、环境工程专业的《仪器分析》教材,也可供有关专业的师生及技术人员参考。

高等学校教材

仪 器 分 析

东北电力学院 岳慧灵 主编

*

水利电力出版社出版

(北京三里河路6号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

北京朝阳区小红门印刷厂印刷

*

787×1092毫米 16开本 11印张 246千字

1994年6月第一版 1994年6月北京第一次印刷

印数 0001—1090 册

ISBN7-120-01935-X/TK·289

定价 5.15 元

前 言

本书是受能源部教材编写委员会委托,根据应用化学和环境工程专业“仪器分析”课程教学大纲及教学体会,并在进行了一定范围的专业调研和广泛收集意见的基础上编写的。编写准则如下:首先,在确定本书内容方面考虑既要满足电厂应用化学专业当前的实际需要,又要照顾到今后的发展需要;其次,在基本理论方面尽多地反映新的理论并达到一定深度,力求阐述清楚;最后,在实际应用方面尽量结合本专业的专业特点,同时也力求为有关专业技术人员提供有价值的参考。在每章后附有思考题与习题,以帮助读者掌握基本概念和方法的应用。

本书第一、二章由岳慧灵编写;第三、四章由何乃庆编写;第五、六章由张海平编写。

本书全稿由武汉水利电力大学钟金昌教授精心审阅,并提出了许多宝贵意见;本书还得到武汉水利电力大学和能源部西安热工研究所仪器分析实验室同志的热情帮助;书中绝大部分图表底稿由李易玲精心绘制,对以上同志谨表衷心感谢。

由于编者水平和经验有限,书中难免有不妥之处,热诚希望读者提出批评和指正。

编 者

1993年3月

目 录

前言

第一章 原子吸收分光光度法	1
第一节 概述	1
第二节 原子吸收分光光度法的基本原理	2
一、原子能级和能级图 二、共振线和吸收线 三、原子吸收线的形状 四、积分吸收和峰值吸收 五、基态原子数与原子吸收定量基础	
第三节 原子吸收分光光度计	8
一、光源 二、原子化系统 三、光学系统 四、检测系统	
第四节 定量分析方法	17
一、标准曲线法 二、标准加入法 三、内标法	
第五节 干扰及其抑制	19
一、光谱干扰 二、化学干扰 三、物理干扰 四、电离干扰	
第六节 灵敏度及检出限	24
一、灵敏度 二、检出限	
第七节 原子吸收分光光度法测定条件的选择及应用	25
一、测定条件的选择 二、原子吸收分光光度法的应用	
思考题与习题	29
第二章 红外光谱法	30
第一节 概述	30
第二节 基本原理	31
一、分子能级 二、分子吸收红外辐射的必要条件 三、分子振动方程式 四、分子振动的形式 五、红外光谱的吸收强度 六、振动转动光谱	
第三节 红外光谱与分子结构	36
一、基团振动和红外光谱区域的关系 二、影响基团波数(频率)的因素	
第四节 红外光谱的应用	46
一、红外光谱定性分析 二、红外光谱定量分析	
第五节 红外分光光度计	50
一、红外分光光度计 二、样品制备	
思考题与习题	55
第三章 电位分析法及离子选择性电极	57
第一节 电化学分析法概述	57
一、电化学电池 二、电极电位及电池电动势	
第二节 电位分析法	63
一、参比电极 二、指示电极 三、电位测量方法	
第三节 离子选择性电极分析法的基本原理	64
一、离子选择性电极与膜电位 二、玻璃电极膜电位产生的机理与PH测量 三、离子选择性电极的选择性	

第四节 离子选择性电极的种类	67
一、原电极 二、敏化电极	
第五节 离子选择性电极的应用	73
一、测试方法 二、影响测定的因素 三、测量仪器	
第六节 电位滴定法	77
一、电位滴定曲线及滴定终点的确定 二、电位滴定指示电极的选择 三、自动电位滴定分析	
思考题与习题	81
第四章 极谱分析法	83
第一节 极谱分析法的基本原理	83
一、滴汞电极与极谱波的产生 二、极谱波解析 三、几点说明	
第二节 极谱定量分析基础	86
一、线性扩散的扩散电流方程 二、尤考维奇公式 三、定量分析方法 四、干扰电流及其消除	
第三节 极谱定性分析	91
一、半波电位 二、极谱还原波、氧化波及综合波 三、配合离子极谱	
第四节 现代极谱法简介	94
一、极谱催化波法 二、改进极谱法	
思考题与习题	101
第五章 气相色谱法	102
第一节 色谱法概述	102
第二节 气相色谱基本理论	103
一、气相色谱仪流程 二、色谱流出曲线及有关术语 三、塔板理论 四、速率理论	
第三节 操作条件的选择	111
一、总分离效能指标 二、操作条件的选择	
第四节 固定相及其选择	114
一、气-固色谱固定相(固体固定相) 二、气-液色谱固定相(液体固定相) 三、聚合物固定相	
第五节 气相色谱检测器	118
一、热导池检测器(TCD) 二、氢火焰离子化检测器(FID) 三、电子捕获检测器(ECD) 四、检测器的性能指标	
第六节 气相色谱定性分析	123
一、保留值定性法 二、双柱定性法 三、相对保留值和保留指数定性法 四、选择性检测器定性法 五、与其他方法结合的定性分析法	
第七节 气相色谱定量方法	125
一、峰面积的测量 二、定量校正因子 三、定量计算方法	
第八节 气相色谱法的应用	129
思考题与习题	130
第六章 离子色谱法	132
第一节 概述	132
一、历史和定义 二、IC的几种分离方式 三、IC的优点、应用及发展	
第二节 离子交换树脂和离子交换平衡	133
一、离子交换树脂 二、离子交换树脂的物理结构 三、离子交换平衡	
第三节 化学抑制型离子色谱(电导检测)	140

一、高效离子色谱 (HPIC) 二、高效离子排斥色谱 (HPICE) 三、流动相离子色谱 (MPIC)	
第四节 非抑制型离子色谱(电导检测)	157
一、单柱阴离子色谱法 二、单柱阳离子色谱法 三、单柱离子色谱与双柱离子色谱的比较	
第五节 离子色谱检测器	159
一、电导检测器 二、紫外-可见光度检测器 三、其他类型的检测器	
第六节 采用光度检测器和安培检测器的离子色谱法简介	162
一、采用紫外-可见光度检测方式的离子色谱法 二、采用安培和脉冲安培检测方式的离子色谱法	
第七节 定量分析方法	163
一、校正曲线法 二、标准加入法	
第八节 离子色谱法的应用	164
一、分离和检测方式的选择 二、IC 在电力工业、能源工业上的应用	
思考题与习题	168
参考文献	169

第一章 原子吸收分光光度法

第一节 概 述

原子吸收分光光度法通常也简称为原子吸收法。从光源发射出具有被测元素特征的谱线光,通过试样蒸气时被蒸气中被测元素的基态原子吸收,其特征谱线强度减弱。由特征谱线强度减弱的程度来测定试样中被测元素含量的方法称为原子吸收法。

原子吸收现象很早就被人们发现。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了暗线。到1817年,福劳霍费(J. Fraunhofer)在研究太阳连续光谱时,再次发现了这些暗线。当时还不了解这些暗线产生的原因,只好把这些暗线称为福劳霍费线。1820年,布鲁斯特(D. Brewster)对福劳霍费线发表了基本上正确的解释,他认为暗线是太阳周围大气圈对太阳光吸收的结果。只有当本生(R. Bunsen)和克希荷夫(G. Kirchhoff)1860年系统地研究碱金属和碱土金属光谱的自蚀线以后,吸收的基本原理才建立起来。他们根据火焰中钠盐发射的特征黄线与太阳光谱中的暗线位置相同这一事实,证明了太阳连续光谱中的暗线正是太阳外围大气圈中的钠原子吸收了太阳光谱中钠辐射线的结果。

原子吸收法诞生在1955年。这一年,澳大利亚的瓦尔西(A. Walsh)发表了著名论文《原子吸收光谱在化学分析中的应用》^①,不仅在理论上,而且在实际应用和仪器原理等方面对原子吸收法的发展作出了贡献。1961年里沃夫(Б. В. ЛЬВОВ)发表了非火焰原子吸收法的研究工作成果。非火焰原子吸收法的绝对灵敏度可达 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ g,至此原子吸收法向前发展了一步。1965年威尔斯(J. B. W)将氧化亚氮-乙炔火焰成功地用于火焰原子吸收法,大大扩大了该法所能测定元素的范围,使可测定的元素达到70个之多。60年代后期,“间接”原子吸收法的发展,开辟了新的广阔应用领域。近年来,使用电视摄像管作多元素分析鉴定器,结合中阶梯光栅,设计出了电子计算机控制的测定多元素的原子吸收分光光度计,开辟了同时测定多元素的新途径。有高效分离技术的气相色谱、液相色谱的引入,分离仪器与测定仪器的联用,使原子吸收法有了重大变化。流动注射分析与原子吸收法联用,扩大了使用范围。固体直接原子吸收法只有少量固体样品,减少了试样的分解、污染和损失的可能性。以上都是原子吸收法发展的新进展。

原子吸收法发展如此迅速,是由于具有以下一系列优点:

(1) 灵敏度高:火焰原子吸收法的灵敏度是 $\text{mg/L} \sim \mu\text{g/L}$ 级。石墨炉原子吸收法的绝对灵敏度可达到 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ g,试液仅需 $5 \sim 100 \mu\text{L}$ 或 $5 \sim 100 \mu\text{g}$ 。

(2) 选择性好:谱线的干扰几率小,共存元素多数不对原子吸收测定产生干扰。

● 发表在spectrochim. Acta 7卷,108页,1955年。

(3) 准确度高: 样品只需经过简单处理, 不需繁杂的分离和富集手续, 易于得到准确的分析结果。在低含量分析中, 能达到 1%~3% 的准确度。

(4) 适用范围广: 该法在地质、冶金、化工、医药、环保及电力等各个部门得到广泛应用。

此外, 仪器设备比较简单, 操作方便, 分析速度快。

原子吸收法的不足点是, 测定每种元素时需要更换该元素的空心阴极灯光源, 这对同时测定样品中多种元素颇为不便; 测定谱线在紫外区的元素以及难熔元素, 尚有一定困难。

第二节 原子吸收分光光度法的基本原理

一、原子能级和能级图

原子具有电子壳层结构。原子光谱是原子中电子壳层结构及其能级的反映, 是由未充满的支壳层中的电子产生的; 当所有的支壳层被充满时, 则是由最外面最高主量子数 n 的支壳层中的电子产生的, 该电子称为光学电子。光学电子与参与化学反应的价电子相同, 所以说, 原子光谱由光学电子状态跃迁所产生。以钠原子为例, 10个电子处在饱和的内壳层, 与原子核形成原子实。由于对称性, 形成合动量矩等于零的闭合壳层。钠原子的运动状态仅由第11个最外层的价电子 (或光学电子) 的状态所决定, 只有这个电子与钠原子的光辐射有关。

用原子矢量模型讨论多电子原子运动状态, 该状态可用下列量子数表征:

1) 主量子数 n , 以 1, 2, 3, ... 表示。

2) 总角量子数 L , 其数值等于价电子的角量子数 $\vec{l}$ 的矢量和, $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ 。根据量子力学, 其加和规则为

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

其数值为 0, 1, 2, 3, 4, 5..., 以大写符号 $S, P, D, F, G, \dots$ 表示。

3) 总自旋量子数 $\vec{S}$, 其数值等于价电子的自旋量子数 $\vec{s}$ 的矢量和, 即

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

4) 总内量子数 $\vec{J}$, 也叫做总角动量, 其数值等于总角量子数和总自旋量子数的矢量和, 即

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

其加和规则为 $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ 。当 $L \geq S$, J 数值从 $L + S$ 到 $L - S$, 共 $(2S + 1)$ 个数值; 当 $L < S$, J 数值从 $S + L$ 到 $S - L$, 共 $(2L + 1)$ 个数值。 $\vec{L}, \vec{S}, \vec{J}$ 的大小和方向是由原子的光学电子决定的。

原子能级用光谱符号 $n^M L_J$ 表示。 n 是光学电子的主量子数; L 是总角量子数; $M (= 2S + 1)$ 是谱线的多重性符号; 每一个光谱项可以有 $(2S + 1)$ 个不同的 J 值, J 注在光谱项右下角, 称光谱支项。每个光谱项包含有 $(2S + 1)$ 个光谱支项, 光谱支项由于 L 与 S 的电

磁场耦合所引起，各光谱支项的能级稍有不同，即形成 $(2S+1)$ 条距离很近的线，这样的线叫做多重线。

例如，基态钠原子的电子层结构是 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ ，钠原子的 L 和 S 由最外层的 $(3s)^1$ 光学电子决定，此时 $L=0$ ， $S=\frac{1}{2}$ ， J 只有一个取向， $J=\frac{1}{2}$ ，因此只有一个光谱支项 $3^2S_{\frac{1}{2}}$ 。为了表明是双项系统中的一项，所以写成 $3^2S_{\frac{1}{2}}$ 而不写成 $3S_{\frac{1}{2}}$ 。又如基态镁原子最外层电子是 $(3s)^2$ ，此时 $L=0$ ， $S=0$ 或 $S=1$ ，则光谱项为 3^1S_0 或 3^3S_1 ($J=0$ 或 $J=1$)，是一个单重项和一个三重项光谱系统。

光谱线是由光学电子在两能级之间的跃迁产生的，但这种跃迁不是任意的。由光谱选择定则决定，符合下列三个条件的跃迁才是容许的：

1) $\Delta L = \pm 1$ ，即跃迁只能在 S 项和 P 项之间、 P 项与 D 项之间，或 D 项与 F 项之间产生，等等。

2) $\Delta S = 0$ ，即单重项只能跃迁到单重项，同样三重项只能跃迁到三重项，等等。

3) $\Delta J = 0, \pm 1$ ，但当 $J=0$ 时， $\Delta J=0$ 的跃迁是不容许的。

钠原子的能级如图 1-1 所示。钠原子光谱是光学电子在 $nS \rightarrow nP$ 跃迁产生的，钠原子的基态光谱项 $3^2S_{\frac{1}{2}}$ ，第一激发态的光谱项 3^2P 有两个光谱支项 $3^2P_{\frac{1}{2}}$ 和 $3^2P_{\frac{3}{2}}$ ，钠原子光谱最强的 NaD 双线如用光谱符号表示，则为

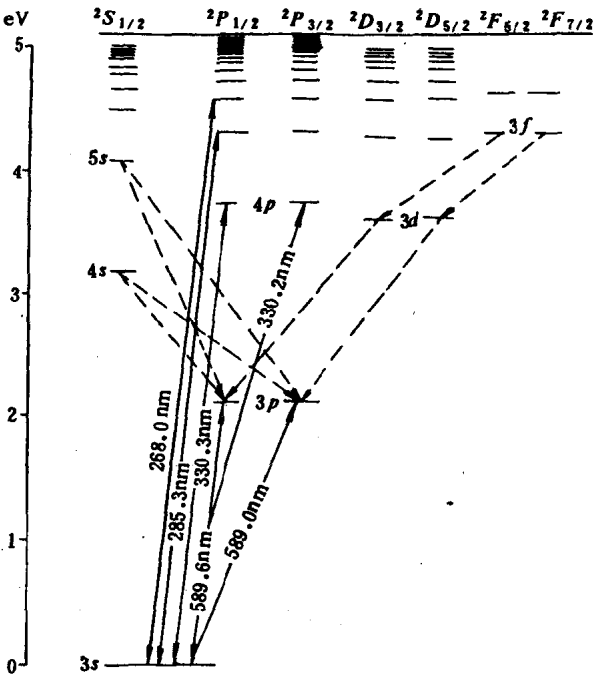


图 1-1 钠原子的能级图

$$\text{Na}589.0 \text{ nm} \quad 3^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Na}589.6 \text{ nm} \quad 3^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{3}{2}}$$

双线结构是因为 $3^2P_{\frac{1}{2}}$ 的内量子数 J 有两个数值 ($J=1+\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$ 和 $J=1-\frac{1}{2}=\frac{1}{2}$) 引起的。锂、钾、镁、铝等的第一激发态光谱项如图 1-2 所示。

二、共振线和吸收线

如前所述，原子具有多种能级状态，当原子受到外界能量激发时，其最外层的光学电子可能跃迁到不同能级，因此具有不同的激发态。电子从基态跃迁到能量最低的激发态（称为第一激发态）时要吸收一定频率的光，它再跃迁回到基态时，辐射出同样频率的光（谱线），这种谱线叫做共振发射线（简称共振线）。光学电子从基态跃迁到第一激发态所吸收的谱线叫做共振吸收线（简称共振线）。由于第一激发态所需激发能量最小，光学

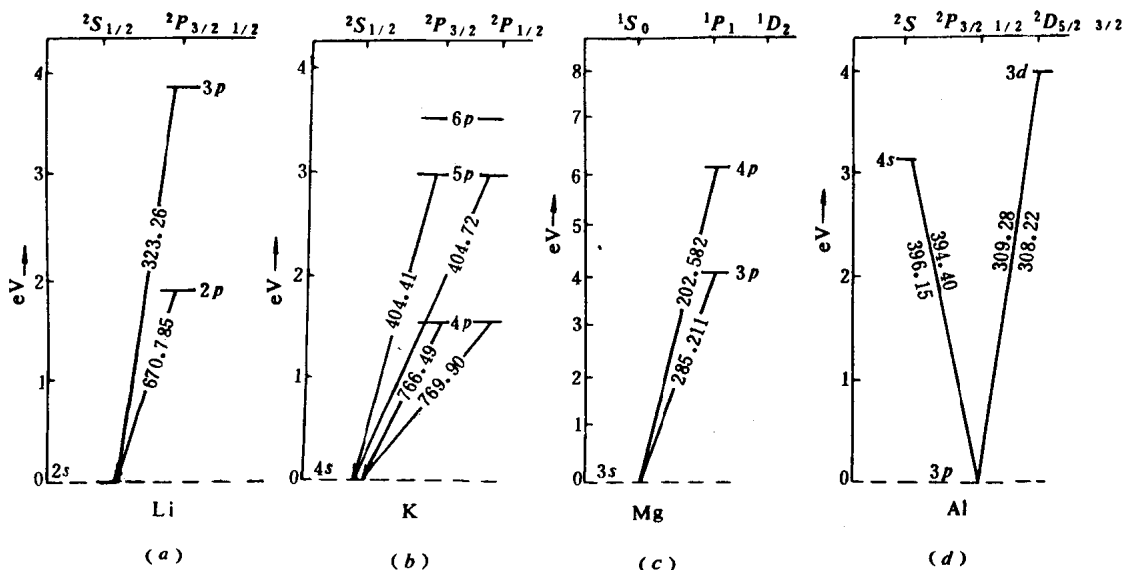


图 1-2 一些元素的第一激发态光谱项

(a) 锂; (b) 钾; (c) 镁; (d) 铝

电子最容易被激发到第一激发态, 因此共振线在元素的原子光谱中是最强的谱线, 如钠的 589.0nm 和 589.6nm 谱线。

不同元素的原子, 由于原子结构和外层电子分布不同, 其电子从基态跃迁到第一激发态 (或由第一激发态跃迁回到基态) 时吸收 (发射) 的能量是不同的, 因此这种共振线是每种元素的特征谱线。大多数情况下共振线是元素的灵敏线。在原子吸收分析中, 就是利用处于基态的被测原子蒸气对从光源辐射的共振线的吸收来进行分析的。

三、原子吸收线的形状

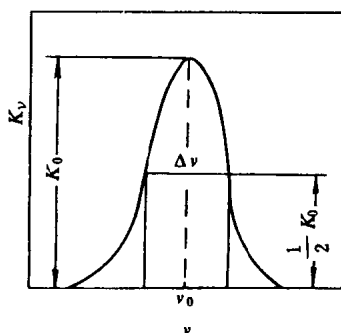


图 1-3 原子吸收线的轮廓图

原子吸收线不是几何学意义上的线, 但具有一定的宽度。吸收线的形状通常用吸收线的轮廓图图1-3表示, 用吸收线的特征 (中心) 频率 ν (或波长) 和吸收线的半宽度 $\Delta \nu$ 来表征轮廓线的特征。所谓特征频率 (或波长), 是指最大吸收系数 K_0 所对应的频率 (或波长) ν_0 , 它由原子能级分布特征确定。半宽度受多种因素的影响。

1. 自然宽度

在无外界因素影响下, 谱线仍有一定宽度, 这种宽度称为自然宽度, 它与激发态的平均寿命有关。平均寿命越短, 谱线越宽。不同谱线有不同的自然宽度, 一般在 10^{-5} nm 数量级, 与其他变宽相比, 可以忽略不计。

2. 多普勒 (Doppler) 变宽

一个运动着的原子发出的光, 如果运动的方向离开观察者, 在观察者看来, 其频率较静止的原子所发出的光的频率低; 反之, 如果原子向着观察者运动, 则其频率较静止的原

子所发出的光的频率高，这就是多普勒效应。原子吸收分析中，气体中的原子处于无序的热运动，在沿观察者（仪器的检测器）的观察方向上就具有不同的运动速度分量，这种运动着的发光原子的多普勒效应，使观察者接受到很多频率稍有不同的光，于是谱线发生多普勒变宽。变宽 $\Delta\nu_D$ 可由下式决定：

$$\Delta\nu_D = \frac{2\sqrt{2R\ln 2}}{C} \times \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1-1)$$

式中， ν_0 为最大吸收频率； R 是气体常数； C 为光速； T 为热力学温度， M 为吸收原子的原子量。

由上式可见，原子量越小、温度越高时 $\Delta\nu_D$ 值越大。

3. 碰撞变宽

（1）赫尔兹马克（Holtsmark）变宽：又称共振变宽。它是同种原子间相互碰撞引起的谱线变宽，随样品原子蒸气浓度增加而增加。随着谱线变宽，吸收系数值相应减小，其减小量不是浓度的线性函数，故校正曲线弯向浓度坐标轴。共振变宽只有在被测元素浓度高时对谱线宽度有明显影响。

（2）洛伦茨（Lorentz）变宽：指吸收原子与其他原子或分子间相互碰撞引起的谱线变宽。

4. 自吸变宽

自吸引起谱线变宽，是因为在谱线中心波长处的自吸收最强，两翼自吸收较弱，中心波长处辐射强度相对地有较大的降低。这样，从谱线半宽度的定义来看，就好像谱线变宽了。如图1-4所示，从曲线1至曲线5自吸增加。

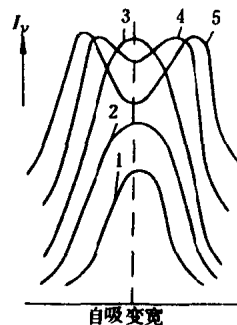


图 1-4 谱线的自吸变宽

在通常的原子吸收分析的实验条件下，谱线轮廓的变宽主要受多普勒和洛伦茨变宽的影响。采用火焰原子化装置时，洛伦茨变宽是主要因素，因为它与蒸气中其他原子或分子浓度有关。但当共存元素的原子浓度很低，又采用无火焰原子化装置时，多普勒变宽是主要因素。总之不论哪一种因素，谱线变宽都将导致原子吸收分析灵敏度降低。

四、积分吸收和峰值吸收

积分吸收是指原子蒸气所吸收的全部能量，即图1-5中吸收线上面所包括的整个面积。根据经典色散理论，积分吸收值可由下式得出：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} K_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{m c} N_0 f \quad (1-2)$$

式中， e 为电子电荷； m 为电子质量； c 为光速； N_0 为基态原子密度； f 为振子强度，代表每个原子中能够吸收或发射特定频率光的电子数，在一定条件下对一定元素， f 是一定值。

由上式可知，积分吸收值与基态原子密度成线性关系，只要测得积分吸收值，即可计算出被测元素的原子密度。但原子吸收线的半宽度很小（0.001~0.01nm），要测量这样

窄的吸收线的积分值，在目前技术情况下还难以做到。1955年，澳大利亚物理学家瓦尔西（A. Walsh）提出采用锐线光源测量谱线峰值吸收。所谓锐线光源是指能发射出谱线半宽度很窄的发射线的光源。

不同频率的光（强度为 $I_{0\nu}$ ）通过原子蒸气后，有部分被吸收，透过光的强度 I_ν 与原子蒸气的宽度 L 之间的关系遵循郎伯定律，即

$$I_\nu = I_{0\nu} e^{-K_\nu L} \quad (1-3)$$

在使用锐线光源时，已知

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (1-4)$$

式中， A 为吸光度， I_0 和 I 分别表示在锐线光源发射半宽度 $\Delta\nu_e$ 频率范围内入射光和透过光的强度，分别为

$$I_0 = \int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} d\nu \quad (1-5)$$

$$I = \int_0^{\Delta\nu_e} I_\nu d\nu \quad (1-6)$$

将式（1-3）代入式（1-6）得

$$I = \int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} e^{-K_\nu L} d\nu \quad (1-7)$$

于是

$$A = \lg \frac{\int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} d\nu}{\int_0^{\Delta\nu_e} I_{0\nu} e^{-K_\nu L} d\nu} \quad (1-8)$$

满足瓦尔西方法的测量条件如图1-5所示，当 $\Delta\nu_e \ll \Delta\nu_a$ ，在积分界限内 K_ν 可认为是常数，可以认为是最大吸收系数，指数项可提出积分之外，则

$$A = \lg \frac{1}{e^{-K_0 L}} = \lg e^{K_0 L} = 0.4343 K_0 L \quad (1-9)$$

K_0 值与谱线宽度有关，在通常原子吸收分析条件下，吸收线轮廓单纯取决于多普勒变宽，则

$$K_0 = \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \frac{e^2}{mc} N_0 f \quad (1-10)$$

代入式（1-9），得

$$A = 0.4343 \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \frac{e^2}{mc} N_0 f L \quad (1-11)$$

$$\text{或} \quad A = K N_0 L \quad (1-12)$$

可见使用锐线光源时，测得的吸光度与原子蒸气中被测元素的基态原子数成线性关系。

如图 1-5 所示，为了测量峰值吸收，首先要求发射光源的半宽度小于吸收线半宽度；其次必须使通过原子蒸气的发射线中心的频率（或波长）恰好与吸收线的中心频率（或波长）相重合，因此，在测定时需要使用一个用被测元素同种元素制成的锐线光源，如测定钾元素，就需要用钾空心阴极灯作锐线光源。

五、基态原子数与原子吸收定量基础

目前广泛使用的火焰原子化方法，常用的温度低于 3000 K，此时大多数化合物离解成原子状态，其中可能有部分原子被激发。在一定温度下激发的原子数和基态原子数之间有一定的比值，温度变化时该比值也随之变化。其关系可用玻尔兹曼（Boltzmann）方程式表示：

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} e^{-\frac{E_j - E_0}{KT}} \tag{1-13}$$

式中， N_j 和 N_0 分别为激发态和基态原子数； P_j 和 P_0 分别为激发态和基态统计权重； E_j 和 E_0 分别为激发态能量和基态能量； K 为波尔兹曼常数； T 为热力学温度。

在原子光谱中，对一定频率（或波长）的谱线， P_j/P_0 、 E_j 和 E_0 都是已知值，因此只要火焰温度 T 确定后，就可求得 N_j/N_0 值。在表 1-1 中列出了几种元素共振线的 N_j/N_0 计算值。从表 1-1 及式（1-13）可看出，温度越高时 N_j/N_0 值越大。在同一温度下，电子跃迁的能级 E_j 越小，共振线频率越低时 N_j/N_0 越大。常用火焰的温度一般低于 3000K，大多数的共振线的波长都小于 600nm，因此对大多数元素来说， N_j/N_0 值都小于 1%，即在火焰中被激发的原子数远小于基态的原子数。由于火焰中基态原子数占绝对多数，因此可用基态原子数 N_0 代表吸收谱线的原子总数。

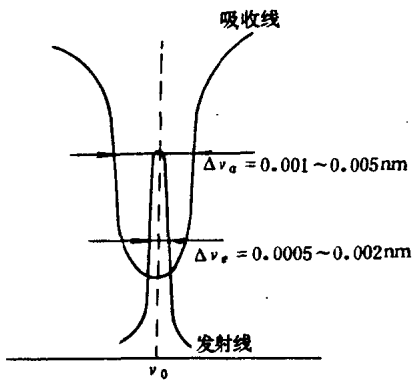


图 1-5 峰值吸收测量示意图

表 1-1 几种元素共振线的 N_j/N_0 值

共振线 (nm)	P_j/P_0	激发能 (eV)	N_j/N_0			
			2000K	2500K	3000K	4000K
Cs 852.11	2	1.455	4.31×10^{-4}	2.33×10^{-3}	7.19×10^{-3}	2.98×10^{-2}
K 766.49	2	1.617	1.68×10^{-4}	1.10×10^{-3}	3.84×10^{-3}	—
Na 589.00	2	2.104	0.99×10^{-5}	1.14×10^{-4}	5.83×10^{-4}	4.44×10^{-3}
Ba 553.56	3	2.239	6.83×10^{-6}	3.19×10^{-5}	5.19×10^{-4}	—
Ca 422.67	3	2.932	1.22×10^{-7}	3.67×10^{-6}	3.55×10^{-5}	6.03×10^{-4}
Fe 371.99	—	3.332	2.29×10^{-9}	1.04×10^{-7}	1.31×10^{-6}	—
Ag 328.07	2	3.778	6.03×10^{-10}	4.84×10^{-8}	8.99×10^{-7}	—
Cu 324.75	2	3.817	4.82×10^{-10}	4.04×10^{-8}	6.65×10^{-7}	—
Mg 285.21	3	4.346	3.35×10^{-11}	5.20×10^{-9}	1.50×10^{-7}	—
Zn 213.86	3	5.795	7.45×10^{-15}	6.22×10^{-12}	5.50×10^{-10}	1.48×10^{-7}

实际分析是要求测定样品中被测元素的浓度，而此浓度与被测元素吸收谱线的原子总数成正比，因此式（1-12）可表示为

$$A = K'c \quad (1-14)$$

式中， c 为被测元素的浓度； K' 在一定实验条件下是一常数。此式说明在一定实验条件下，吸光度与浓度的关系是遵循比耳定律的。根据测得的吸光度，查工作曲线就可求出被测元素的含量。这就是原子吸收分光光度分析的定量基础。

第三节 原子吸收分光光度计

原子吸收分光光度计一般由光源、原子化系统、光学系统和检测系统四个主要部分组成。

原子吸收分光光度计有单光束型和双光束型两类。单光束型的构造原理如图1-6所示，与紫外-可见分光光度计的结构基本相同，只是用空心阴极灯锐线光源代替了普通分光光度计中的连续光源，用原子化器代替了普通的比色皿。为了避免来自火焰的强光直接照射到光电检测器上，分光系统安排在火焰和检测器之间，否则会破坏检测器的正常运转或使准确度大为降低。

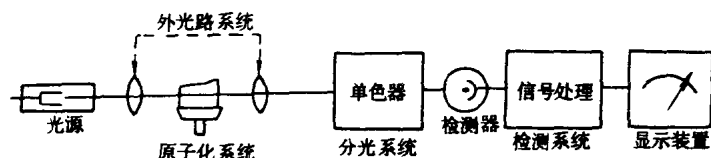


图 1-6 原子吸收分光光度计基本构造示意图

为了区分光源辐射线（经原子蒸气吸收减弱后的）和火焰发射的辐射线（发射背景），仪器采用两种调制方式进行工作。一种是使用机械斩光器进行调制，即在光源后面加一个由同步电动机带动的扇形板作机械斩光器。当斩光器以一定速度旋转时，光源辐射线以一定的频率断续通过火焰，检测系统将得到一个交流信号，火焰发射辐射线时，在检测系统得到直流信号。如检测系统采用交流放大器，就很容易将它们区分。另一种是光源的电源调制方式，空心阴极灯采用脉冲供电，此时光源发射出调制为400Hz或500Hz的特征光线。电源调制除了比机械调制能更好地消除发射背景的影响外，还能提高共振线发射光强度及稳定性，降低噪音，延长灯的使用寿命，因而近代仪器多使用这种调制方式。

单光束型仪器结构比较简单，但由于受光源强度变化的影响，而存在基线漂移（零漂）。虽然可对光源进行适当预热以降低零漂，然而在标尺扩展时仍不能忽略零漂。双光束型仪器没有基线漂移现象。

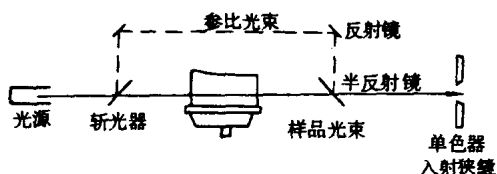


图 1-7 双光束型光学系统示意图

双光束型原子吸收分光光度计的光学系统如图1-7所示。光源的辐射线被旋转斩光器分为两束光，样品光束通过火焰，参比光束不通过火焰。半反射镜使样品光束和参比光束交替地通过单色器后投射到检测系统。检测系统输出的信号是这两光束信号之差，

故光源的任何漂移都将由于参比光束的作用而得到补偿。

一、光源

光源（空心阴极灯）的作用是辐射出被测元素的特征光谱（实际辐射的是共振线和其他非吸收谱线），以供测量用。为了获得较高的灵敏度和准确度，所使用的光源应满足以下要求：

- 1) 能辐射锐线，发射线的半宽度比火焰中吸收线的半宽度窄得多，能达到峰值吸收。
- 2) 能辐射被测元素的共振线，且有足够的强度，以保证有足够的信噪比。
- 3) 辐射的光强度必须稳定并且背景要小，保证光强度稳定性好，供电系统必须稳定。

空心阴极灯是一种气体放电灯，有一个由被测元素材料制成的空腔形阴极和一个钨制阳极，两电极密封在充有低压隋性气体的具有石英（或玻璃）窗的玻璃壳中，如图 1-8 所示。阴极内径约为 2mm，在小面积上集中放电，可得到较高的辐射强度。

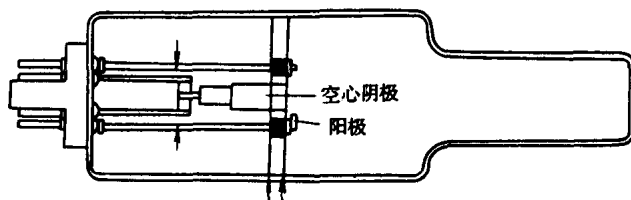


图 1-8 空心阴极灯

当正负电极间施加适当电压（通常为 300~500V）时，开始辉光放电。电子从空心阴极壁射向阳极的过程中，与隋性气体原子碰撞并使之电离。带正电荷的隋性气体离子在电场力作用下，向阴极内壁猛烈轰击，使阴极表面的金属原子由晶格溅射出来。溅射出来的原子再与电子、原子、离子等碰撞而被激发，于是阴极表面发射出有被测元素特征的共振线。在这个过程中，同时还产生内充隋性气体的谱线。

空心阴极发射的光谱特性主要取决于阴极材料的性质。为了避免发生光谱干扰，阴极材料必须是高纯度的；选择高纯度的隋性气体（氖或氩），以使阴极元素的共振线附近没有干扰的强谱线。

空心阴极灯的光强度与灯的工作电流有关。增大工作电流，可增加发射强度。电流过大时，阴极溅射将增强，导致许多原子没有被激发，阴极周围形成许多吸光的基态原子，产生自吸或自蚀现象，而溅射出的高浓度金属也会吸附载气造成“气耗”而缩短灯的寿命；电流过小时，灵敏度虽可增加，但发射强度减弱，导致不稳定和信噪比下降。因此必须选择适当的灯电流。

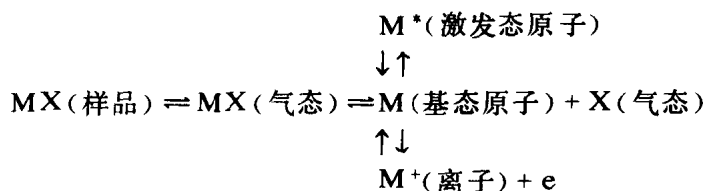
空心阴极灯在使用前需要经过一段预热时间（一般为 5~20 min），使灯的发射强度达到稳定。

空心阴极灯具有下列优点：只有一个操作参数（即电流）；发射的谱线稳定性好；强度高而宽度窄；更换容易。

二、原子化系统

原子化系统的作用是将样品中被测元素转变为原子蒸气。这一过程，称为原子化过程。

该过程大致示意如下：



原子化是原子吸收分光光度法中的关键所在。原子化法有火焰原子化法和无火焰原子化法两种。前者具有简单、便宜、易操作、稳定和精密度高等优点，虽灵敏度仍嫌不足，但不因此而完全被取代；后者在原子化技术上有了很大改进，比火焰原子化法具有较高的原子化率、灵敏度和较低的检测极限等优点，因而发展很快，噪声大、精密度差是其缺点。

(一) 火焰原子化装置

火焰原子化装置包括雾化器和燃烧器两部分。燃烧器有全消耗型和预混合型两种。全消耗型（又称紊流型）燃烧器中，试液直接喷入火焰；预混合型（又称层流型）燃烧器中，雾化器将试液雾化，大的雾滴在雾化室内被除去，试液的雾滴均匀化后喷入火焰。后一类型的气溶胶分散度高，燃烧均匀、稳定，噪声小，重现性好。

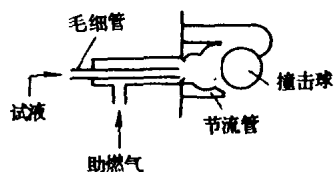


图 1-9 雾化器示意

1. 雾化器

雾化器的作用是将试液雾化，其性能对测定精密度和化学干扰等有显著影响。要求喷雾稳定，雾滴微小、均匀和雾化效率高。图1-9为一般雾化器的示意。高压助燃气（空气、氧气、氧化亚氮等）以高速通过毛细管外壁与喷嘴口构成环形间隙，在此造成负压区，因而试液沿毛细

管吸入，并被高速气流分散成雾滴。为了减小雾滴的粒度，在雾化器前几毫米处装置一撞击球，喷出的雾滴经节流管碰在撞击球上，进一步被分散成细雾。

形成雾滴的速率，除取决于试液的表面张力、粘度，助燃气的压力和温度外，在很大程度上还取决于气体导管和毛细管孔径的相对大小和相对位置。因此根据具体仪器确定助燃气比之后，需要精确地调整孔径的相对位置。

2. 燃烧器

图1-10为预混合型燃烧器的示意。试液雾化后，与燃气（如乙炔、丙烷、氢等）充分混合。其中较大的雾滴从废液管排出，细雾滴进入火焰中。对预混合室的要求是能使雾滴和燃气充分混合、“记忆”效应^①小、噪声低和废液排出快。

预混合型燃烧器所用的喷灯，一般为“长缝型”喷灯，这种喷灯灯头金属边缘宽，散热较快。为了适应不同组成的火焰，一般仪器配有两种以上不同规格的长缝型喷灯，其中缝长10cm、缝宽0.5~0.6mm的适用于乙炔-空气火焰；缝长5cm、缝宽0.5mm的适用于氧化亚氮-乙炔火焰。还有一种三缝型喷灯，多用于空气-乙炔火焰。由于增加了火焰宽度，易于对光，可减少周围空气的干扰，降低火焰噪声，提高灵敏度；缺点是燃气消耗大，要

① “记忆”效应亦称“残留”效应，指从吸喷样品溶液转为吸喷去离子水时，仪器读数返回零点或基线所需的时间。