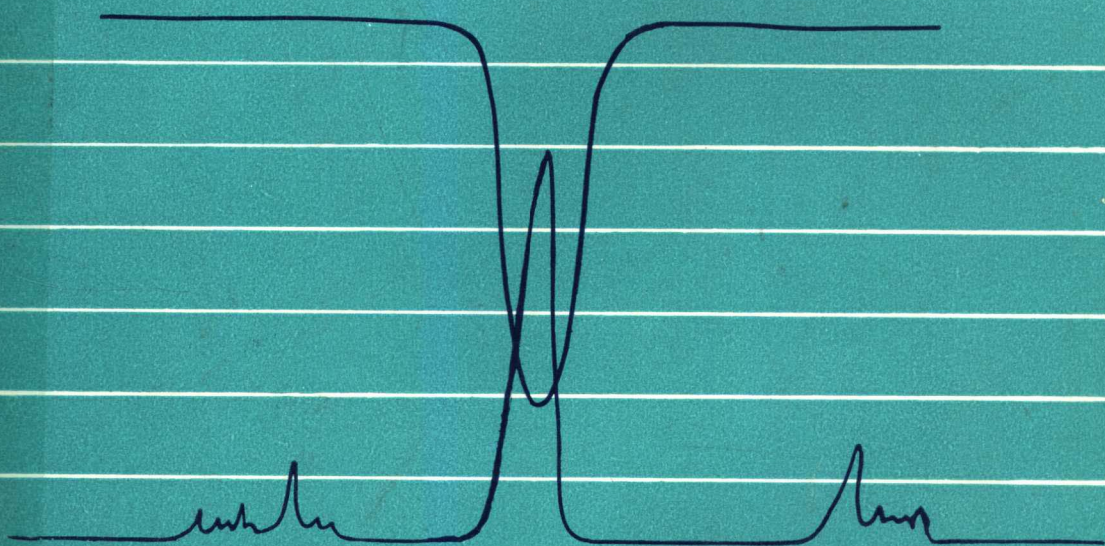


原子吸收分析法

(初稿)



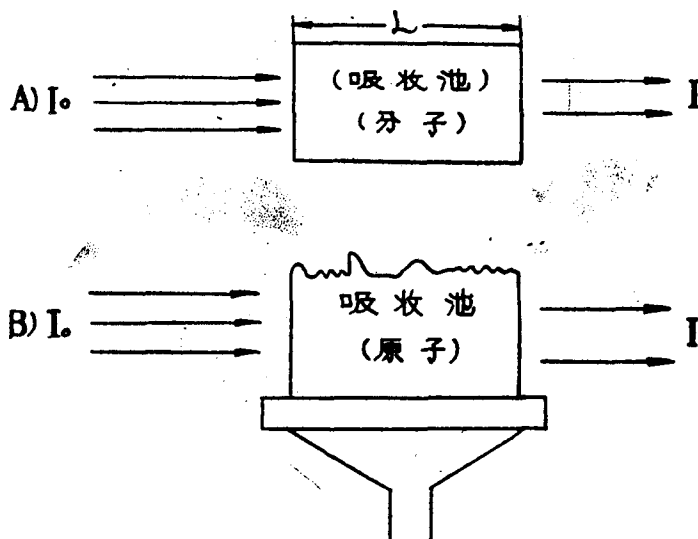
广东省韶关市科技局

小 引

原子吸收分析法原理和特点

自由原子在外界作用下，既能发射，也能吸收其特征光谱。测量原子发射光谱强度来推断样品中元素浓度的方法，称发射光谱分析法；测量自由原子对辐射能的吸收程度，来推断样品中元素浓度的方法，称原子吸收光谱分析法。简称原子吸收分析法。

在分析化学中，吸收分析对我们并不陌生。目前，成为日常化学分析最重要的手段之一——分光光度法，就是一种利用吸收原理进行分析的方法。我们看左图，图A)就是分光光度分析法示意图；图B)就是原子吸收分析法示意图。



由图可见，这两种吸收分析法在形式上并无差异：由光源辐射强度为 I_0 的光通过吸收池后，被吸收掉部分辐射能，光强变为 I 。同时，这两种吸收分析都遵循吸收关系的实验公式

$$I = I_0 \exp(-K \cdot C \cdot L)$$

K 为吸收系数。

C 为吸收池中元素浓度。

L 为吸收池厚度。

但是，这两种吸收分析法，它们的吸收机理又是完全不同的。分光光度法的本质是分子吸收，原子吸收分析法的本质是基态原子吸收。就吸收机理而言，分子吸收是宽带吸收，从几个埃到几十个埃，甚至更宽的分子光带。而原子吸收是窄带吸收，或者人们常说

的谱线吸收。其带宽仅有0.0X埃数量级。正因为两种方法的吸收机理不同，不仅它们造成吸收的条件不一样，而且具有各自不同的分析特点。

原子吸收分析法，它似乎具备了发射光谱分析法和分光光度分析法的特点，而介于两者之间。原子吸收分析法具有如下分析特点。

1. 灵敏度高。日常分析均能达到 PPm 数量级浓度范围。如果采用特殊手段，可达到 PPb级浓度范围。

2. 快速、简便，并有条件实现自动化操作。这是因为原子吸收分析干扰少或易克服的缘故。

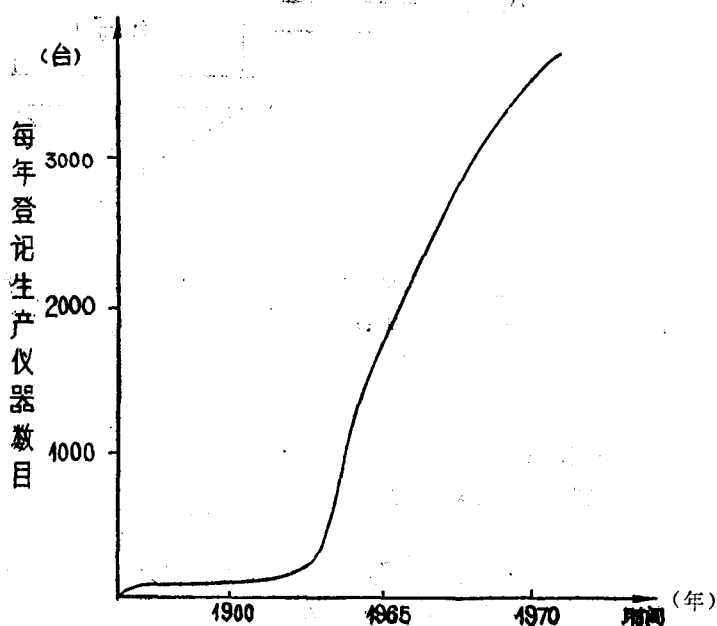
3. 准确度高。正因为干扰少，分析手续简便，所以，在日常低含量分析中，能达到 1—3%准确度。对于精密测定，可以达到<1%精度范围。

4. 测量范围广，既能进行PPm、PPb数量级浓度分析，亦能进行常量测量，还可以进行基体元素测定。其准确度完全可以和经典分析的重量法比美，而分析时间大大缩短。下表给出部分合金中元素测试结果就是明显的例证。

元 素 %	分析结果%	准 确 度 %
合金中的Mo	71.88	0.14
合金中的Al	11.44	0.16
合金中的Ti	28.47	0.28
黄铜中的Cu	58.23	0.34

5. 可以进行少量样品的测定。应用非火焰原子吸收分析法，试样用量 5—100 μ l 或 0.05—30mg 范围，可以适用于试样来源困难，数量少的样品测试。比如，测定血清中铅，取样只要10微升就可以了。

鉴于原子吸收分析法的特点与分析潜力，自1955年问世以来，发展相当迅速，广泛地应用到国防工业、冶金、地质、石油、机械工业、农业、化工、食品、医疗卫生和环境保护等部门。据有人在1972年统计，目前全世界已有几十个厂家生产此种仪器，进行使用的达二万多台，发表了3000多篇文献。右图是仪器应用发展速度曲线，说明在六十年代中叶以后，原子吸收分析法被广泛



应用到各个领域。随着广泛应用实践，1963年、1965年先后出现双光束原子吸收分光光度计、氧化亚氮——乙炔火焰，加上非火焰原子化装置不断完善，使原子吸收分析的元素达到73个之多。近几年来不断采用先进的电子技术，使这种具有快速、准确、灵敏特长的原子吸收分析法得到不断的丰富和充实，实现自动化的操作。在分析工作中发挥了愈来愈多的作用，不少元素的日常分析都逐渐为它所取代。据报导，有些国家(比如：日、美等)已把原子吸收分析法列入国家标准局。

原子吸收分析法，很早就引起我国分析工作者注意。但早期仍然只局限于少数研究院、校。经过无产阶级文化大革命，尤其是学习无产阶级专政理论，在毛主席无产阶级革命路线指引下的广大分析工作者，遵照毛主席“洋为中用”的教导，发扬“自力更生”精神，自己动手组装仪器，解决分析急需。北京、南京、上海、沈阳等地仪器制造厂，先后制造出达到一定水平的空心阴极灯，单光束、双光束原子吸收分光光度计，并已成批投产。原子吸收分析法已经在我国国防工业、冶金、地质、化工、农业、机械、石油、环境保护、商检等部门得到广泛应用和迅速普及。近年来，许多基层单位克服困难，自己动手制造比较完整的原子吸收分光光度计就是一个很好的例证。

原子吸收分析法是新发展起来的仪器分析方法之一，随着日益广泛的应用和普及，促进了这一新技术的不断发展、完善。在仪器分析中占有重要地位。

发展简史：

我们叙述这一段内容的目的，就是要说明，象任何事物一样，原子吸收光谱分析也是经过长期实践总结出来的。并不是1955年突然地孤立地提出一种新的分析方法。事实亦说明，经过人们长期的广泛实践和其它科学部门的促进，原子吸收分析法才得以发展到今天的水平。

原子吸收光的现象早在100多年前就发现了。早期人们从拍摄太阳光谱去研究太阳时，发现太阳能光谱中，出现许多暗线。1814年，有一个叫弗琅霍夫(J.Fraunhofer)的人，研究了这些暗线，并以波长次序排列命名为A、B、C、D、E、F……线。当时，它只是指出了这些暗线是太阳外围较冷的气体，吸收了太阳的辐射能引起的。但他未能从理论上弄清产生这些暗线的本质。经过人们不断研究，1860—1861年克希霍夫(G.Kirchhoff)和本生(R.Bunsen)报导了他们有名实验，描述了钠光源照射含有NaCl的火焰时，钠D线(其实是钠5890、5896 Å双线)的吸收现象。进而他们还研究了其它碱金属，碱土金属的火焰发射光谱。他们指出：原子气体能够吸收特征波长的光线，同时又能发射同样波长的光谱线。通常火焰温度比光源温度低的原子蒸汽能吸收光源发射的光。以后人们利用吸收现象作些火焰温度测定。二十世纪以来，利用汞的吸收现象进行空气中汞含量测定，收到良好效果。

但是，长期以来，原子吸收现象主要还是局限于天体物理学研究和应用。在分析化学中一直未有予以重视和应用。其主要原因是未能找到一种解决测量吸收系数的实用办法。

我们知道，不论是发射线还是吸收线，谱线都具有一定形状——谱线轮廓。通常用谱线半宽度来表征谱线轮廓。吸收线半宽度很窄，仅有 0.0Å 数量级。要测定随频率而变的谱线吸收系数，必须对仅有 0.0Å 半宽度的谱线轮廓进行积分。这就要用到分辨率高达500,000的单色器，或者将狭缝宽度调节到 0.005Å 。显然，这两种情况在商品仪器中都是

难于实行的。

1955年, A·Walsh在他的首篇原子吸收分析应用文献中, 提出了峰值法测量原理。他认为, 采用锐线光源, 可以通过测量吸收线峰值吸收系数来代替测量积分吸收系数。这就解决了实际测量上的困难。只要有锐线光源, 采用一般商品分光光度计就能解决原子吸收分析测量任务。当时, Walsh使用的锐线光源是空心阴极灯。我们知道, 空心阴极灯的辉光放电现象很早就被人们研究了。人们常常利用空心阴极灯的放电现象进行光谱研究, 解决分析测试工作。1916年, 空心阴极灯被用作发射光谱分析光源进行样品分析。长期的实践, 为空心阴极灯作为一种锐线光源提供了大量的经验和理论研究。从而能够在二十世纪五十年代提出原子吸收分析峰值测量法有了可能。并且使这种分析方法得到日益广泛的应用。

编写本教材主要参考材料

1. 兄弟单位内部交流资料。
2. G·HerZberg“原子光谱与原子结构”。
3. Johm·A·Deen etc “Flame Emission and Absorption Spectrometry” Vol
4. W·J·Prica “Analytical Atomic Absorption Spectrometry”
5. Б·В·АльБОВ “Атомно-Абсорбционный Спектральный Анализ”。
6. J·D·Wineterdner etc “Luminescence Speetrometry in Analytical Chemistry”
7. 武内次夫等“原子吸收分光光度分析”,
8. M·L·Parsons etc “Flame Spectroscopy Atlasoy Spectral Lines”
9. Perkin—Elmer Ltd资料。
10. Pye Unicam Ltd资料。
11. Jarrell Ash Ltd
12. “Atomic Absorption Newsletter”

第一章 基本理论

1.1 原子的辐射和吸收

一、原子结构和原子能级

原子是由带正电的原子核和带负电的 Z (Z 是原子序数)个电子组成的。平常,正电荷量等于负电荷量,原子呈中性。另一方面,核外电子总是不停地围绕原子核作轨道运动。同时,电子自身也在周而复始地作自旋运动。这种运动状态很象地球绕太阳公转和自转的轨道运动。

根据量子力学观点,原子核外围电子只能在某些分立的轨道上绕核旋转,轨道之间并不存在电子。每一轨道相当于原子的某一运动状态,称“量子态”,具有确定的能量。原子的量子态是一批可数的有限的数目。所谓原子能级,就是指原子内部那些具有确定能量的分立的量子态。在某一时刻,原子只能具有一个确定的内部能量,也就是说,原子在某一时刻只能处于一个确定的能级上。同种原子,具有一样的能级。只是各个原子在某一时刻可能处于不同的量子态——能级上。

在正常情况下,中性原子没有受到外界作用,原子总是处于自己最低的能量状态,即元素周期表上给出的电子组态,称为“基态”或“正常态”。处于基态的原子最稳定,既不幅射光(电磁波),也不吸收光。

同时,量子力学还指出,原子的幅射和吸收,是通过其内部电子从一个能级(量子态)跃迁到另一能级来实现的。当原子从外界获得能量由最低的能量状态——基态,跃迁到较高的能级时,称原子被激发。处于除基态以外能级上的原子称激发态原子,它的寿命很短,一般为 10^{-8} 秒数量级。也有一种激发态原子,它的寿命很长,达 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 秒,甚至更长,这种激发态称作“亚稳态”。

原子内能的变化,或者说原子的运动状态发生变化,实际上是原子最外层电子的运动状态发生变化。

二、发射光谱、吸收光谱和荧光光谱

原子从一个能级跃到另一个能级,意味着原子放出(幅射)或吸收能量,从而改变了原子内部的能量状态。原子受到外界作用时,比如碰撞、光照、加热、化合和分解等等,原子就从外界获得一定的能量,由较低的能级跃迁到较高的能级(图1.1—1(a))。处于激发态的原子是不稳定的,当它自发地跃迁回低能级时,原子就放出多余的能量:一种是转变为热运动的能量,原子不幅射光,称无幅射跃迁;另一种是以幅射光量子形式放出能量

(图1.1—1(b))。光子的频率 ν 取决于两个能级间的能量差:

$$\Delta E = E_m - E_0 = h\nu \quad (1.1-1)$$

h 为普朗克(planck)常数。

ν 是频率(波长的倒数)

$$\nu = \frac{C}{\lambda} \dots\dots(1.1-2)$$

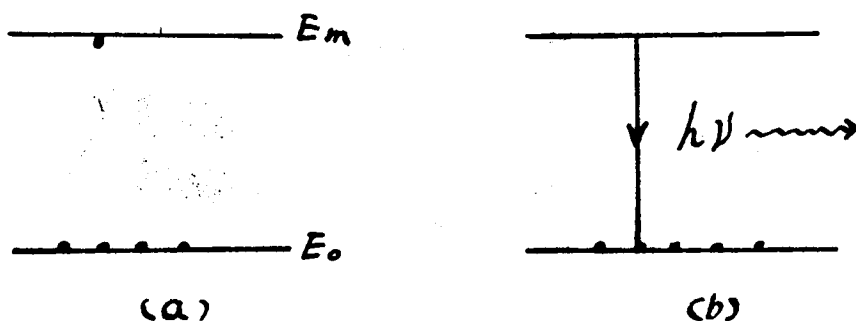


图1.1—1 原子发射光谱的机理

C 为光速, λ 为波长。

由此可见, 原子从高能级 E_m 跃迁到低能级 E_0 , 原子就辐射具有一定波长的谱线, 这就是原子发射光谱。原子能级间的跃迁是受一定的法则(所谓“选择定则”)支配的。通过能级间跃迁, 从而辐射出具有不同波长的光谱群, 就形成了原子的线状光谱。不同元素的原子能级组成不同, 元素原子就发射自己固有的特征光谱。

处于基态的自由原子, 当它受到入射光照射时, 如果入射光的能量正好等于两个能级间的能量差, 即

$$h\nu = E_m - E_0$$

那么, 处于基态 E_0 的自由原子就会把入射光子的能量 $h\nu$ 吸收掉, 原子跃迁到高能级 E_m 。这就是原子吸收光谱。如图1.1—2(a)→(b)所示:

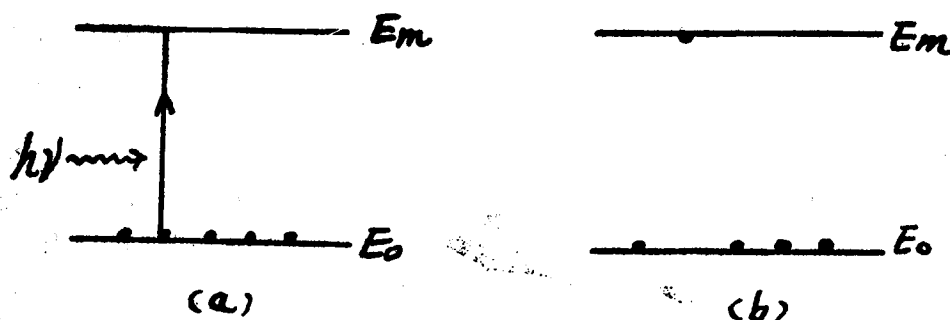
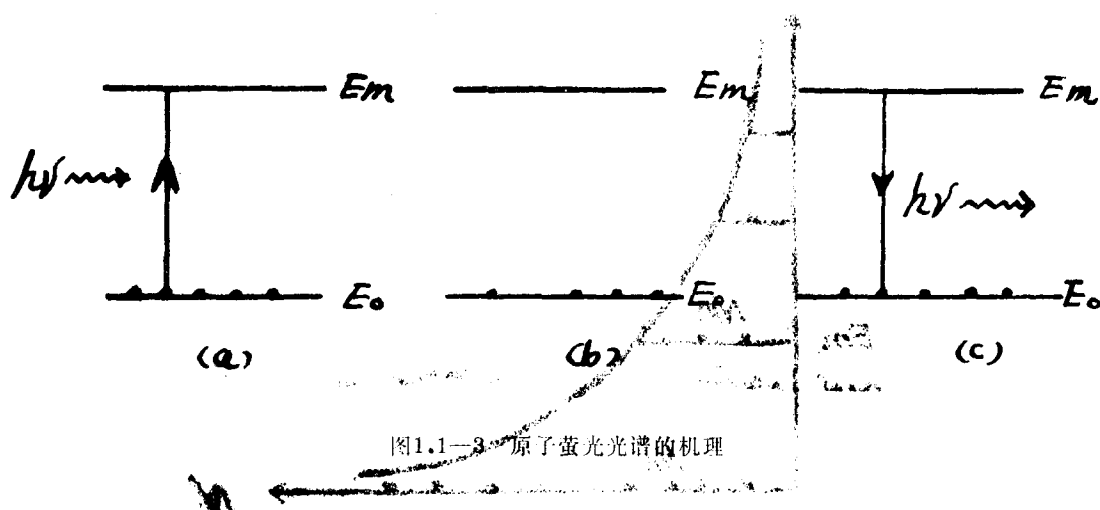


图1.1—2 原子吸收光谱的机理

很明显，吸收光谱的波长和入射光波长是相等的。如果是线状光谱入射，则由于自由原子的吸收，使入射光能量(强度)降低；如果是连续光谱入射，采用感光板接收的话，在谱板上就出现白色的线条——吸收光谱。一般而言，吸收光谱只能发生在基态到较低的激发态之间的能级跃迁。因此，元素的吸收光谱线也就远远比它的发射光谱线少得多，通常只有一、二条或数条。与元素原子能级的复杂程度有关：结构简单的原子，吸收线少；结构复杂的原子，吸收线稍多。

在元素的原子吸收光谱中，一定存在着一条两条(少数情况多于两条)表现最强吸收的谱线，它们往往是由基态到最靠近基态的激发态之间的能级跃迁，称为共振吸收线。

我们再来看图1.1—2(b)，吸收光量子 $h\nu$ 而跃迁到激发态 E_m 的原子，正如前面所述它是不稳定的，或者是以无辐射跃迁形式回复到基态，或者是发射与入射光同样波长的光谱而回复到基态，这种光谱称“原子荧光光谱”(见图1.1—3(a)、(b)、(c))。由共振吸收所辐射的荧光叫“共振荧光”。产生原子荧光的机理不止这一种，这里不再一一叙述了。



三、原子能级的玻尔茨曼分布

就原子吸收实际过程而言，在火焰中总是同时伴随着加热、碰撞、光照、离解和化合等过程。原子就是通过这些外界作用进行能量交换，实现从一个量子态到另一个量子态的改变。外因是通过内因起作用的，也就是说，通过外界作用，原子从低能级(包括基态)跃迁到高能级。在火焰中处于基态的自由原子，绝大部分是通过共振吸收跃迁到激发态。其余部分则通过加热、碰撞、离解、化合来实现能级跃迁。在原子吸收过程中，处于共振吸收激发态原子绝大部分还是通过粒子碰撞热运动方式交换激发能，原子回复到基态。只有极少一部分激发原子才以发射原子荧光形式回复到基态。上述原子内部的能量交换过程总是同时存在的。原子吸收分析就是要寻找合适的工作条件，使火焰中的自由原子绝大部分产生共振吸收，以便提高吸收灵敏度，而尽量减小其它形式的能量交换，以便提高分析精密密度。

理论研究和实验表明，大量原子达到热平衡状态时，处于各能级原子的数目，是符合

波耳茨曼(Boltzman)分布的。即:

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{G_m}{G_n} \exp \left[- \frac{(E_m - E_n)}{KT} \right] \quad (1.1-3)$$

N_m 和 N_n 分别为处于激发能级 E_m 和 E_n 上的激发原子数, $E_m > E_n$ 。

T 为达到热平衡时气体的绝对温度, $T > 0$ 。单位是K。

K 为玻耳茨曼常数。

G_m 和 G_n 分别为两个能级的统计权重。

从式(1.1-3)得出一个重要结论: 当大量原子达到热平衡状态时, 处于高能级的原子数目总是少于低能级的原子数, 即 $N_m < N_n$ 。从低能级到高能级, 原子数量是指数衰减, 如图1.1-4所示。

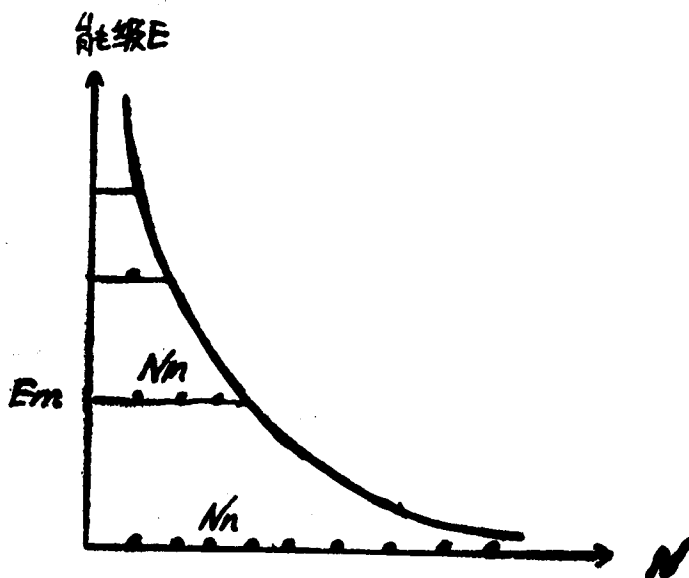


图1.1-4 原子能级的玻耳茨曼分布

从公式(1.1-3)还可以看到, 温度 T 越高, N_m/N_n 就越大, 因为 T 总是有限的, 所以, $N_m/N_n < 1$; $E_m - E_n$ 越小, N_m/N_n 也就越大。

在原子吸收分析中, 我们所关心的主要是那些能够产生共振吸收的原子。表1.1-1给出了一些元素共振吸收线在不同温度下计算得到的 N_m/N_0 值。(N_0 为处于基态的自由原子数。)

表1.1-1 数据清楚地表明: 就是那些比较容易激发的元素原子, 在火焰温度条件下, 处于共振激发态的原子数远远小于基态原子数, 即:

$$N_m \ll N_0$$

在原子吸收分析中, 一般火焰温度都低于3000°K, 共振激发态的原子数 N_m 不到基态原子数的1%。处于更高能级的激发原子也就更小了。将所有可能的激发原子加起来, 比起基

态原子数来还是可以忽略不计，即 $\Sigma N_m \ll N_0$ 。所以，即使火焰温度改变，造成激发态原子指数增加，基态原子数仍然相对保持不变。因此，可以认为，火焰中基态原子数就是反映了样品中元素原子的浓度。

表1·1—1 元素共振吸收线在不同温度下的 N_m/N_0 值

共振吸收线 Å	跃 迁	G _m /G ₀	N _m /N ₀			
			2000°K	3000°K	4000°K	5000°K
Cs8521	6 ² S _{1/2} ~6 ² P _{3/2}	2	4.44 × 10 ⁻⁴	7.24 × 10 ⁻³	2.98 × 10 ⁻²	6.82 × 10 ⁻²
Na5890	3 ² S _{1/2} ~3 ² P _{3/2}	2	9.86 × 10 ⁻⁶	5.88 × 10 ⁻⁴	4.44 × 10 ⁻³	1.51 × 10 ⁻²
Ca4227	4 ¹ S ₀ ~4 ¹ P ₁	3	1.21 × 10 ⁻⁷	3.69 × 10 ⁻⁵	6.03 × 10 ⁻⁴	3.33 × 10 ⁻³
Zn2139	4 ¹ S ₀ ~4 ¹ P ₁	3	7.29 × 10 ⁻¹⁵	5.58 × 10 ⁻¹⁰	1.48 × 10 ⁻⁷	4.32 × 10 ⁻⁶

关于原子的辐射和吸收原理，就简要讨论到这里。下面就有关原子能级或者说原子某一量子态的表示方法作些补充说明，供阅读时参考。

前面提到，当实现两个能级间跃迁时，原子就发生辐射或吸收光量子，

$$E_m - E_n = h\nu \quad (E_m > E_n)$$

在光谱学中，通常用“波数” $\tilde{\nu}$ 这一物理量来描述。波数就是波长的倒数，它表示单位厘米长度上所包含的波动数目。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ (Cm}^{-1}\text{)}$$

因此，两个能级(量子态)间的跃迁，用波数表示

$$\tilde{\nu} = \frac{E_m}{hc} - \frac{E_n}{hc} = T_m - T_n$$

T 称光谱项。

按照非相对论观点，电子在库仑场中的能量总是负的。通常，以电子完全脱离核束缚时的能量 E = 0。因此，原子中各量子态也就是负的。习惯上，光谱项采用正号比较方便。为此，人为规定：

$$T = -\frac{E}{hc}$$

所以 $\tilde{\nu} = T_n - T_m$ 。

为了描述原子的量子态，引进所谓“量子数”概念。

主量子数 n。表示原子的壳层分布，电子和核间距离。n = 0, 1, 2, 3, 4, ……壳层时，相应符号 K、L、M、N、O 表示。

轨道量子数 l。用来描述在某一壳层上的电子，其椭圆轨道的角动量。

l 取 0 到 n-1 数值，n 是主量子数，l = 0, 1, 2, 3, 4, ……时，用符号 S、P、D、F、G……表示。

根据选择定则 $\Delta l = 0$ ，或 ± 1 。

自旋量子数 S。对每个电子， $S = \pm 1/2$ 。它主要决定了谱线的多重结构，即 $M = 2S + 1$ 。

当原子核外电子不停地绕核旋转时，电子本身也在作自旋运动，原子的量子态取决于 l 和 S 的相互作用，作用结果给予原子一个总角动量 j。j 的可取值为：(l + S) ~ (l - S) 间所有值，j 称为“内量子数”。

根据选择定则， $\Delta j = \pm 1$ 。

有了这四个量子数，原子的某一量子态(能级)就可以表示为 $n^{2S+1}L_j$

在元素周期表中每个元素右下方，给出了该元素原子最外层电子的量子态，即每一元素原子具有最低内部能量值(基态)时的电子组态。

通常，元素谱线群表示如下：

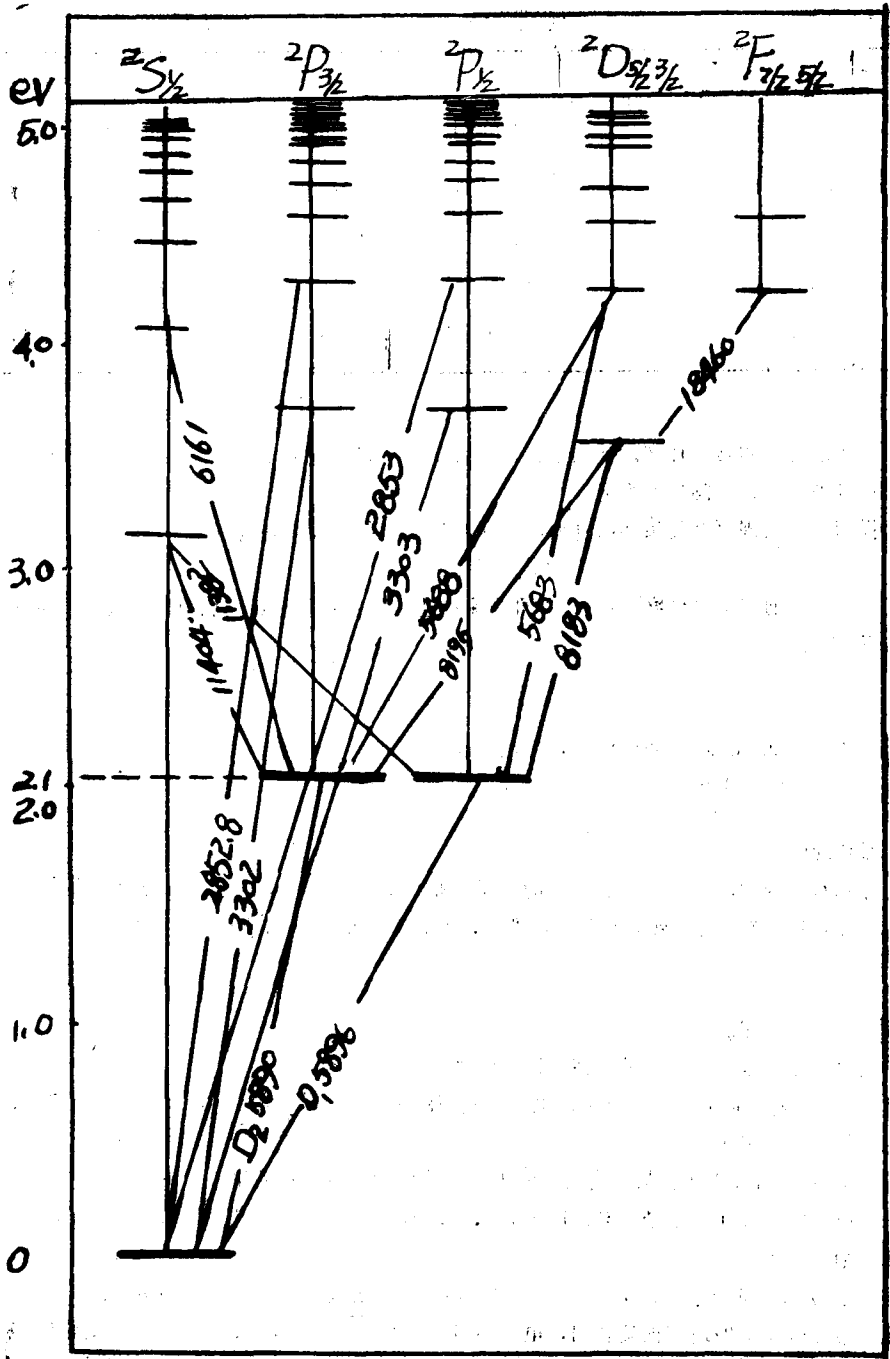


图1·1—5 钠原子能级图

主系 $\nu = nS - mP \quad m = n, n+1, \dots, \infty$
 锐系 $\nu = nP - mS \quad m = n, n+1, \dots, \infty$
 漫系 $\nu = nP - mD \quad m = n, n+1, \dots, \infty$
 伯格曼系 $\nu = nD - mF \quad m = n, n+1, \dots, \infty$

从能级图可以看出, 对共振吸收而言, 是指主系能级间的跃迁 $\bar{\nu} = nS \sim mP$ 。

图1.1—5是钠原子的能级图。

1—2 吸收线轮廓和吸收系数

一、吸收线的轮廓

象发射光谱线一样, 吸收光谱线也是具有一定的形状——轮廓。

将连续光源照射某一种自由原子气体, 我们会观察到, 在频率 ν_0 处, 连续光源的强度减弱了。

$$I_\nu = I_0 e^{-K_\nu L} \quad (1.2-1)$$

K_ν 吸收系数

L 吸收池厚度

并且, 可以观察到具有一定形状的吸收光谱线。如图1.2—1所示。

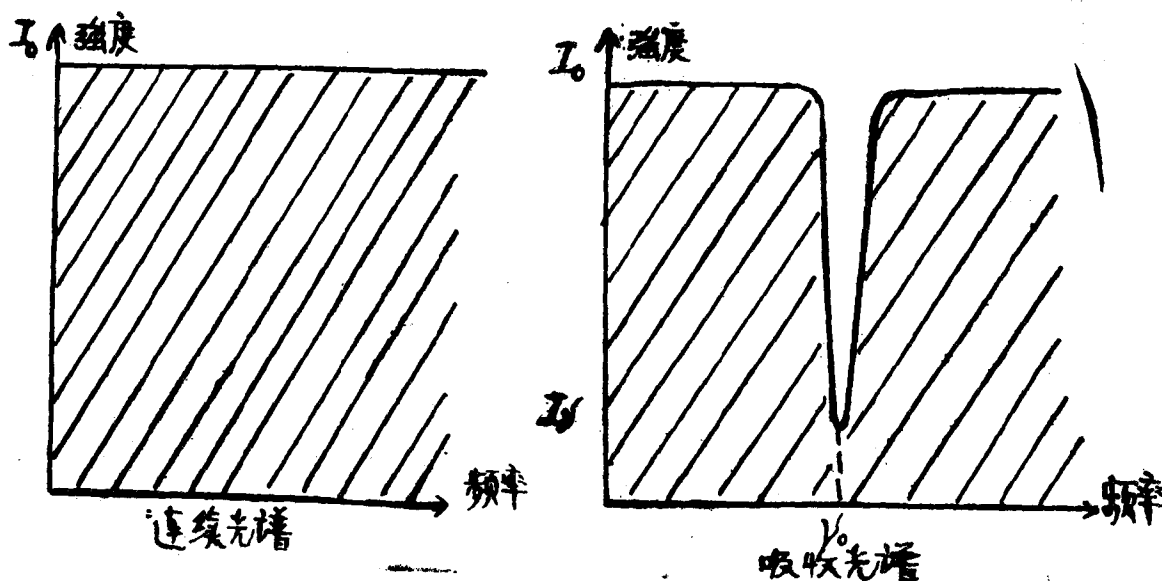


图1.2—1 吸收光谱的产生示意图

吸收系数 K_ν 是频率 ν 的函数。

图1.2—2就是 K_ν 与 ν 的关系图形。

它实质反映了吸收线的轮廓。

习惯上是用谱线半宽度来表征谱线的轮廓。如图 1.2—2 所示, 吸收线的半宽度就是指最大吸收系数一半高度 $K_0/2$ 处, $K_\nu - \nu$ 曲线所复盖的频带宽度 $\Delta\nu$ 。 $\Delta\nu$ 的大小直接反映了吸收线的形状变化。

二、影响谱线轮廓变宽的因素

谱线宽度主要受下列因素决定:

1. 自然宽度

前面我们提到, 原子是按能级分布的, 处于每一能级(量子态)的激发态原子是有一定寿命的, 这就决定谱线所固有的宽度——自然宽度, 其大小一般为 $10^{-4} \text{ \AA}$ 数量级。

自然宽度和其他宽度比较起来是微不足道的。

2. 热变宽(多卜勒Doppler变宽)

这是由于原子作无规则的热运动, 它与检测器之间形成相对位移, 引起谱线变宽。

谱线的多卜勒宽度 $D\lambda$ 为

$$D\lambda = 1.67 \frac{\lambda}{C} \left(\frac{2RT}{m} \right)^{1/2}$$

R 气体常数

C 光速

m 原子质量(或分子质量)

T 吸收物质的绝对温度

多卜勒宽度与原子质量成反比, 质量小的原子多卜勒宽度大。另一方面, 多卜勒宽度与吸收物质的温度密切关联。温度升高, 原子或分子的无规则热运动加剧, 谱线多卜勒宽度加大。表1.2—1给出了不同谱线在不同温度下的多卜勒变宽。

原子吸收火焰气体粒子温度一般在 $1500 \sim 3000^\circ\text{K}$, 谱线多卜勒宽度大多在 $0.01 \text{ \AA}$ 数量级。

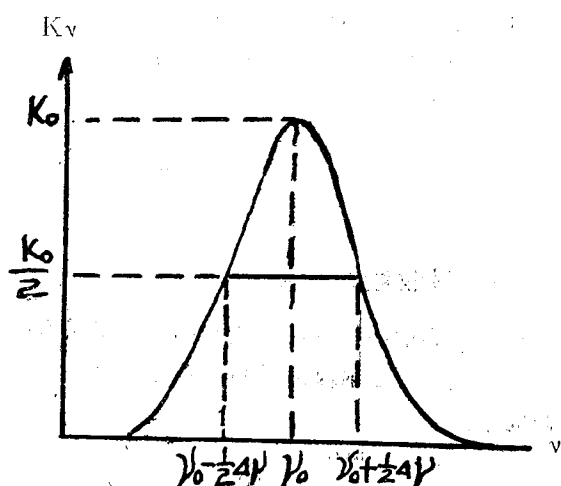


图1.2—2 吸收系数与频率

R(1.2—2)

表1.2—1

多卜勒和罗仑兹变宽(半宽度 Å)

谱 线 Å	原子量	2030°K		2500°K		3000°K	
		$\Delta\lambda_D$	$\Delta\lambda_L$	$\Delta\lambda_D$	$\Delta\lambda_L$	$\Delta\lambda_D$	$\Delta\lambda_L$
Na5890	22.99	0.039	0.032	0.044	0.029	0.048	0.027
Ba5536	137.24	0.015	0.032	0.017	0.028	0.018	0.026
Sr4607	87.62	0.016	0.026	0.017	0.023	0.019	0.021
V4379	50.94	0.02		0.022		0.024	
Ca4227	40.08	0.021	0.015	0.024	0.013	0.026	0.012
Fe3720	55.85	0.016	0.013	0.018	0.011	0.019	0.010
Co3527	58.93	0.013	0.016	0.015	0.014	0.016	0.013
Ag3383	107.87	0.010	0.015	0.011	0.013	0.013	0.012
3281		0.010	0.015	0.011	0.014	0.012	0.013
Cu3428	63.54	0.013	0.009	0.014	0.08	0.016	0.007
Mg2852	24.31	0.018		0.021		0.023	
Pb2833	207.19	0.0063		0.07		0.008	
Au2676	196.97	0.0061		0.07		0.0075	
Zn2139	65.37	0.0085		0.0095		0.010	

对于空心阴极灯而言, 采用不同灯电流, 阴极温度不同, 谱线就具有不同的半宽度, 表1.2—2 给出了Zn、Ca、Fe 在不同阴极温度下的谱线半宽度。

1.2—2

不同灯电极温度下的多卜勒变宽

灯电极温度 °K	$\Delta\lambda_D$ Å		
	Zn2189 Å	Ca4227 Å	Fe2483 Å
317	0.00338	0.00853	0.00424
363	0.00362	0.00913	0.00454
398	0.00379	0.00956	0.00476
431	0.00394	0.00995	0.00495
464	0.00409	0.01032	0.00514
495	0.00422	0.01062	0.00530
526	0.00435	0.01099	0.00547
559	0.00449	0.01133	0.00564
593	0.00462	0.01167	0.00581
623	0.00474	0.01197	0.00595

3. 碰撞变宽

粒子(原子、分子、电子、离子等等)在输送过程中,相互间发生碰撞,也要引起谱线变宽。显然,这种变宽和气体压力有关。气体压力升高,粒子间相互碰撞机会增多,碰撞变宽就加大。因此,这种变宽又称压力变宽。有两种情况的碰撞变宽。

同类原子相互碰撞产生谱线变宽——共振变宽,亦称Holtzmark(赫鲁兹马克)变宽。通常如果气体压力 $< 0.1\text{mmHg}$ 和原子浓度较低时,共振变宽可忽略不计。但是,如果样品浓度增加,共振变宽就加大,结果导致原子吸收下降,破坏了吸光度与浓度间的线性关系,出现标准工作曲线向浓度轴弯曲。

非同类原子相互碰撞产生谱线变宽,亦称Lorentz(罗仑兹)变宽。在火焰中,当燃烧气体压力升高,吸收原子同其他气体原子碰撞加剧,结果导致谱线变宽,并且可能使谱线峰值向长波方向位移,导致谱线轮廓非对称性。这一效应在一级近似时是和气体压力成线性关系。并且,不同元素、不同谱线在不同压力时,压力变宽效应表现不同,导致原子吸收降低程度也不同。计算表明,对于共振吸收线,当外界气体压力为1个大气压时,压力变宽范围为 $0.01 \sim 0.1 \text{Å}$ 。Lorentz变宽和Doppler变宽数量级相同。

在原子吸收火焰中,碰撞变宽主要是由 Lorentz 变宽引起的。但是当原子浓度很高时,共振变宽也不容忽略。

Lorentz变宽公式如下:

$$\Delta \nu_L = 2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot n' \cdot \sqrt{\frac{RT}{\mu}} \left(\frac{\sigma + \sigma'}{2} \right)^2 \quad (1.2-3)$$

n' 单位体积内其它粒子的数目

μ 气体折合质量

σ, σ' 两种原子或分子直径

表1.2—1还同时给出某些元素共振线的 Loretz变宽数值。

4. 自吸变宽

光源发射共振线,由于光源周围较冷的同种原子气体吸收一部分共振线——谱线自吸收,结果导致光源发射的共振线半宽度加宽,这种变宽效应称“自吸变宽”。

自吸变宽在空心阴极灯的制造和使用中需要特别注意。通常,都是通过调整光源长度和原子蒸汽的浓度来减少自吸变宽效应。

5. 场致变宽

谱线受到电场或磁场的扰动引起的变宽。场致变宽有两种。

斯塔克(Stark)变宽。1913年,德国物理学家 Stark 在 10^4V/Cm 强电场观察氢原子光谱时发现产生谱线分裂现象,分裂程度随电场强度增加而增加。

塞曼(Zeeman)变宽。1896年,荷兰物理学家 Zeeman 观察到,钠D线在强磁场中发生分裂。

在原子吸收分析中,谱线的场致变宽是很小的,一般不予考虑。

三、吸收系数和原子浓度关系

在公式 1.2—1 中，我们提到，吸收系数 k_ν 是频率 ν 的函数。根据经典色散理论，吸收系数与吸收原子数存在一定关系：

$$\int k_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_\nu f \quad (1.2-4)$$

e 电子电荷

m 电子质量

c 光速

f 振子强度，即能被入射光线激发的每个原子的平均电子数。

N_ν 单位体积中，从频率 $\nu \rightarrow \nu + \Delta\nu$ 范围内被吸收的原子数。它与单位体积内基态原子数 N_0 有关。

原子吸收主要是指共振吸收。前面已经讨论过，共振吸收是从基态到共振态（较低激发态）间的能级跃迁。并且，在频率 ν 处被吸收的原子数 N_ν 与单位体积内基态原子数 N_0 是成比例的。所以，公式改写为

$$\int k_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_0 f \quad (1.2-4)$$

公式(1.2—4)就是原子吸收分析的理论根据。它建立了谱线的吸收系数与基态原子浓度的积分关系，并与谱线的振子强度成正比。

振子强度是指能被入射光线激发的每个原子的电子平均数。 f 与能级间的跃迁几率有关。 f 的大小反映了谱线的强弱。在“应用手册”里分别列举了各元素共振吸收线的 f 值，对于简单结构原子，可以从理论上计算出 f 值。但对于复杂结构的原子，仍然无法从理论上计算出来，有人通过实验办法间接测定。

根据(1.2—4)式，我们还可以看到，吸收系数积分与火焰温度 T 和激发能 E_m 无关。但是，经过大量实践研究表明，火焰温度 T 直接影响着原子化过程、电离现象和化学反应等等。这些因素的变化都能使火焰中自由基态原子数发生改变。

从化学分析角度出发，如果知道了谱线的振子强度 f ，就可以通过公式(1.2—4)积分该谱线吸收系数来测定原子浓度。很遗憾，这在实际中是难于做到的。前面讨论谱线轮廓时得知，原子吸收线的半宽度是非常窄的，就算包括各种可能变宽，吸收线半宽度也不过为 $0.0X \text{ \AA}$ 数量级。要准确测定如此狭窄的谱线轮廓以便求出吸收系数积分值，就要求单色器分辨本领在 500000 以上(相当于能分辨 $0.01 \text{ \AA}$ 的谱线)。这大大超出了化学分析用单色器的范围，就是专门制造也有困难。由于价格昂贵，体积庞大而无法用于分析实际。另一方面，目前一般用于化学分析的单色器，其通带在几个 $\text{\AA}$ 或十几个 $\text{\AA}$ 以上，而吸收线半宽度 $< 0.1 \text{ \AA}$ ，如图 1.2—3 所示，如果采用连续光谱作激发光源，在几十 $\text{\AA}$ 带宽内能够利用的不到 $0.1 \text{ \AA}$ ，在如此窄的波长范围内，要准确记录信噪比是十分困难的。

由于上述实际困难，虽然原子吸收光谱现象早在100年前就发现了，但作为一种化学分析方法，还是1955年以后的事情。

1—3 峰值吸收法

一、峰值吸收法的提出

1955年 A·Walsh 建议：采用测量最大峰值吸收系数 K 。来代替积分吸收系数 $\int k_v dv$ 的测量。他认为，在温度不太高并且变化不太大的条件下，峰值吸收系数 K 。与待测原子浓度存在简单线性关系。如果吸收线轮廓主要取决于多卜勒变宽的话，可以通过积分计算导出，峰值吸收系数

$$K_0 = \frac{2\lambda^2}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{mc^2} N_0 f \quad 1.3-1$$

Walsh 还进一步提出，如果采用锐线光源，它辐射比吸收线半宽度更窄的发射光谱线，就可以准确测出峰值吸收系数 K_0 。如图1.3-1，因为，如果使用锐线光源，就不需要采用和吸收线半宽度相当的狭缝宽度来测量 K_0 。仅要求单色器能够将共振吸收线分辨出来就可以了。这在一般常用分光光度计就能做到。

早期，Walsh 推荐空心阴极灯作锐线光源。空心阴极灯由于其放电特性，它能辐射半宽度很窄的发射光谱线（见表1.2—2），光能大部分集中在共振线，并且，发射线中央波长和吸收线一致。

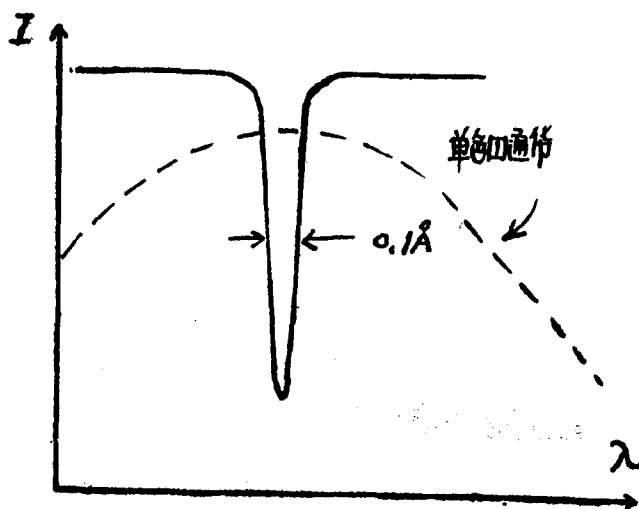


图1.2—3 吸收线和单色器通带

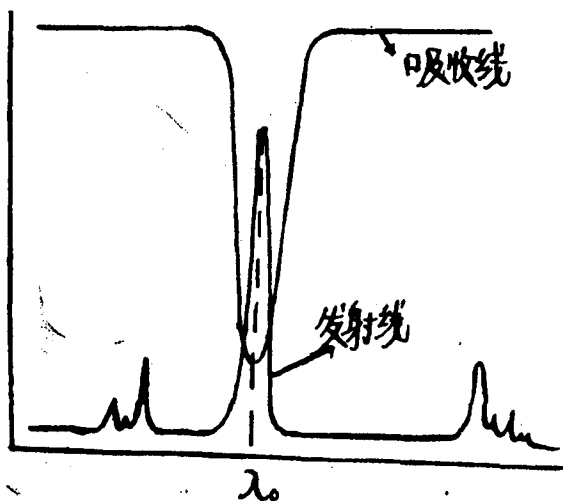


图1.3—1 吸收线和发射线

• A. Walsh "Spectrochimica Acta" 108—117(1955)