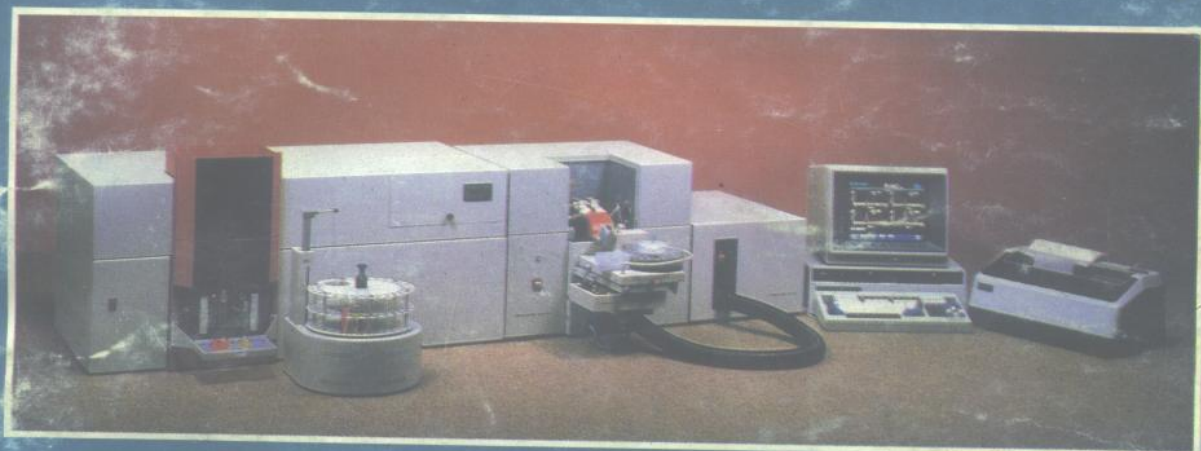


原子吸收光谱法在卫生检验中的应用



原子吸收光谱法 在卫生检验中的应用

方 荣 主 编

北京大学出版社



出版社

原子吸收光谱法 在卫生检验中的应用

主 编

方 荣

副主编

陈爱民 阎 军

编 委

王静波	方 荣	叶世柏
刘列军	刘瑞华	张欣棉
张鸿祥	杨群英	陈爱民
涂晓明	阎 军	翟永信

北 京 大 学 出 版 社

内 容 提 要

本书是根据作者的工作经验和收集到的文献资料编著而成,书中述及的方法适用、先进。论述了原子吸收光谱法的原理、仪器的选购、安装、验收和维护,最佳实验条件的选择、干扰及消除方法;给出了原子吸收光谱法在食品、水质、空气、化妆品、生物材料等样品分析中的应用方法。本书适用于各级卫生防疫站、卫生检疫所、环保监测站、医院、大、中专院校、省、市、县图书馆等使用和参考。

原子吸收光谱法 在卫生检验中的应用

方 荣 主 编

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京昌平百善印刷厂电脑排版部排版

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 16开本 15印张 371千字

1991年5月 第一版 1991年5月 第一次印刷

印数: 0001—1200册

ISBN 7-301-01488-0 / O·245

定价: 8.00 元

目 录

前言

第一章	概述	(1)
1.1	原子吸收光谱法的特点	(1)
1.2	原子吸收光谱的发展概况	(2)
1.3	原子吸收光谱法应用简介	(3)
第二章	原子吸收光谱法的基本原理	(5)
2.1	原子结构与原子能级	(5)
2.2	原子吸收光谱	(9)
2.3	积分吸收系数与原子浓度间的关系	(10)
2.4	沃尔什峰值测定法	(11)
第三章	原子吸收分光光度计	(13)
3.1	光源系统	(13)
3.2	原子化系统	(16)
3.3	光学系统	(27)
3.4	信号检测和数据读出系统	(35)
3.5	原子吸收分光光度计的自动化	(45)
第四章	原子吸收光谱法分析基础	(46)
4.1	有关术语和函数	(46)
4.2	灵敏度和检出限	(47)
4.3	精密度与准确度	(48)
4.4	定量分析方法	(50)
4.5	间接定量分析法	(52)
第五章	原子吸收分光光度计的选购, 安装, 验收与维护	(54)
5.1	原子吸收分光光度计的选购	(54)
5.2	原子吸收光谱实验室	(66)
5.3	原子吸收分光光度计的安装和检查	(67)
5.4	原子吸收分光光度计的调整	(69)
5.5	仪器技术指标的测试和仪器的验收	(71)
5.6	仪器的维护与保养	(74)
第六章	原子吸收光谱分析技术及条件选择	(79)
6.1	火焰原子化分析技术	(79)
6.2	石墨炉原子化分析技术	(90)
6.3	氢化物原子化分析技术	(94)
6.4	冷蒸气原子化分析技术	(94)

6.5	原子吸收测量条件选择	(95)
6.6	原子化条件选择	(97)
6.7	原子吸收光谱法新技术介绍	(107)
6.8	原子吸收光谱分析标准测定条件	(111)
第七章	原子吸收光谱分析中的干扰及其消除	(115)
7.1	非光谱干扰及其消除方法	(115)
7.2	光谱干扰及其消除方法	(120)
7.3	背景吸收干扰	(121)
7.4	背景吸收干扰的扣除方法	(124)
7.5	石墨炉原子吸收分析中降低和消除背景吸收干扰的方法	(125)
7.6	背景校正技术	(128)
第八章	样品前处理技术	(140)
8.1	标准溶液及其配制原则	(140)
8.2	样品的采集与保存	(141)
8.3	样品的预处理	(144)
8.4	痕量分析中的问题解决	(145)
8.5	样品处理新技术	(146)
第九章	食品分析	(148)
9.1	样品预处理	(148)
9.2	火焰原子吸收法测定钾, 钠, 钙, 镁, 铜, 锌, 铁和锰	(153)
9.3	火焰原子吸收法测定铅和镉	(155)
9.4	火焰原子吸收法测定铬	(156)
9.5	火焰原子吸收法测定锡	(156)
9.6	络合萃取—火焰原子吸收法测定铅和镉	(157)
9.7	络合萃取—火焰原子吸收法测定铬	(158)
9.8	石墨炉原子吸收法测定铜, 锌, 铁和锰	(159)
9.9	石墨炉原子吸收法测定铅和镉	(159)
9.10	石墨炉原子吸收法测定铬	(160)
9.11	石墨炉原子吸收法测定钴	(161)
9.12	石墨炉原子吸收法测定铝	(161)
9.13	石墨炉原子吸收法测定镍和铈	(162)
9.14	石墨炉原子吸收法测定砷, 硒, 锡	(163)
9.15	氢化物原子吸收法测定砷	(164)
9.16	氢化物原子吸收法测定硒	(165)
9.17	氢化物原子吸收法测定锑	(166)
9.18	冷蒸气原子吸收法测定汞	(167)
第十章	水质分析	(169)
10.1	概述	(169)
10.2	火焰原子吸收法测定锂, 钠, 钾, 钙, 镁, 锌, 镉, 铁	(172)

10.3	络合萃取—火焰原子吸收法测定铜,铁,锰,锌,镉,铅	(174)
10.4	络合萃取—火焰原子吸收法测定银	(178)
10.5	石墨炉原子吸收法测定砷,铍,镉,钴,铬,铜,铝,锰,镍,硒,银	(179)
10.6	平台石墨炉原子吸收法测定铊和铅	(181)
10.7	氢化物原子吸收法测定砷,锑,硒,铅	(183)
10.8	冷蒸气原子吸收法测定汞	(185)
第十一章	化妆品中有害金属元素的分析	(188)
11.1	概述	(188)
11.2	直接火焰原子吸收法测定铅和镉	(188)
11.3	络合萃取—火焰原子吸收法测定铅	(190)
11.4	冷蒸气原子吸收法测定汞	(190)
11.5	氢化物原子吸收法测定砷	(192)
第十二章	空气中有毒金属元素的分析	(195)
12.1	概述	(195)
12.2	络合萃取—石墨炉原子吸收法测定铬	(195)
12.3	石墨炉原子吸收法测定铅	(196)
12.4	石墨炉原子吸收法测定铍	(198)
12.5	石墨炉原子吸收法测定锰	(199)
12.6	石墨炉原子吸收法测定镉	(200)
12.7	冷蒸气原子吸收法测定汞	(201)
12.8	金汞齐富集—冷蒸气原子吸收法测定微量汞	(202)
12.9	石墨炉原子吸收法测定镍	(204)
12.10	络合萃取—火焰原子吸收法测定铅和镉	(205)
第十三章	生物材料分析	(208)
13.1	概述	(208)
13.2	血液分析	(209)
13.3	尿液分析	(227)
13.4	毛发分析	(231)
主要参考资料		(233)

第一章 概述

原子吸收光谱法 (Atomic Absorption Spectrometry), 又称为原子吸收分光光度法 (Atomic Absorption Spectrophotometry), 通常简称为原子吸收法 (AAS) 它是基于从光源发射的待测元素的特征辐射通过样品蒸气时, 被蒸气中被测元素的基态原子所吸收, 根据辐射强度的减弱程度以求得样品中被测元素的含量。它所采用的仪器是原子吸收分光光度计。它是最近几十年才发展起来的新型仪器分析方法之一。

应用在卫生检验中的仪器分析方法大体可分为四类。即: 光谱仪器分析法, 其中包括可见、紫外、红外、荧光分光光度法, 发射光谱法和原子吸收光谱等; 电化学仪器分析法, 如 pH、电导、极谱、阳极溶出等; 色谱类分析法, 如气相色谱、高效液相色谱等; 其它仪器分析方法, 如色谱-质谱联用, 核磁共振等。在这诸多的分析仪器中, 虽然原子吸收光谱法应用到分析领域中仅仅几十年, 但由于它所具有的特点, 使其在许多分析手段中占有重要地位, 用原子吸收分光光度计可以测定各种样品中几乎全部“金属元素”和一些“准金属元素”。有些测定方法已被许多国家列为标准分析方法。目前, 这种方法已广泛应用到各个领域, 对工业、农业、轻工业、医药卫生、环境保护、科研等的发展起着积极的作用。

1.1 原子吸收光谱法的特点

原子吸收光谱法自问世以后, 能够得到迅速发展, 这是因为它具有以下特点:

1.1.1 灵敏度高 火焰原子吸收法的灵敏度一般为 ppm 级到 ppb 级, 如若经过预柱处理与流动注射分析配合, 灵敏可提高

40—100 倍。无焰原子吸收法其绝对灵敏度在 10^{-10} — 10^{-14} g 之间。如此高的灵敏度是一般分析方法难以达到的。因此, 原子吸收法适用于微量、痕量和超痕量分析; 广泛适用于卫生检验中, 各种环境样品、生物样品中微量元素的分析。

1.1.2 选择性好、抗干扰能力强 原子吸收法与化学分析法及发射光谱分析法相比较, 选择性好, 抗干扰能力强。谱线干扰的几率小, 大多数情况下共存元素不对原子吸收测定产生干扰。与发射光谱相比, 具有谱线简单, 选择性好和不易受激发条件影响等优点。其与比色分析法相比, 其干扰也小, 因为比色分析中所利用的有色络合物 (分子或离子) 对光的吸收进行测定, 这些络合物的吸收光谱带宽为几个 nm 几十个 nm, 许多共存物质在一定条件下可能产生干扰, 而原子吸收光谱则无此类问题, 特别是同族元素, 不需预分离, 就可以直接测定。

即使有干扰, 相对而言, 消除干扰的方法较多, 也较方便, 通常无须采用冗长的化学分离步骤。

1.1.3 分析速度快 由于选择性好、化学处理和测定操作简便, 因此分析速度快。近年来, 微机的广泛应用以及智能化仪器的出现, 与自动进样器、荧光显示屏和打印机等相配合, 可在 30 分钟内分析 50 个样品中 6 个元素的含量。

1.1.4 精密度好 在适宜的测定范围内, 一般类型仪器的测定误差可控制在相对标准偏差 1—2% 的范围内, 性能好的仪器可降低到 0.1—0.5% 范围内。

1.1.5 适用范围广 空气—乙炔火焰可测定约 30 余种元素; 氧化亚氮—乙炔火焰可使测定元素增加到 70 余种; 利用间接

法还可测定一些非金属元素和有机化合物。除了测定元素多之外,其还适宜测定多种试样,不仅适用于液态样品的测定,还可以进行固体样品的直接分析。而且,测量的含量范围也比较宽,既可用于微量和超微量分析,还可以进行常量分析。

1.1.6 操作简便,易于掌握 比较而言仪器设备比较简单。

由于原子吸收光谱法具有上述优点,使其在日常分析、科研和生产中承担了大量的分析任务,许多方法得到了一致地公认。但是,它也有不足之处和一定的局限性;一次只能测定一个元素,不能多元素一次测定;在分析基体组成复杂的样品,干扰还比较严重,尤其在石墨炉中尤为突出,有些干扰和抗干扰的机理和方法未搞清楚,影响了应用;对某些元素测定的灵敏度还不十分令人满意,尤其是一些难熔元素、稀土元素,测定还有一定困难。

尽管如此,原子吸收光谱法仍然是分析化学领域中一种特点突出,用途广泛和大有发展前途的方法。

1.2 原子吸收光谱法的发展概况

虽然原子吸收光谱法应用于分析工作中才仅有几十年的历史,但原子吸收现象却早已发现。1802年渥拉斯通(W.H.Wollaston)曾指出在太阳光谱中存在着许多暗线。以后,弗兰霍夫(J.Fraunhofer)详细地研究了这种现象,但未阐明产生暗线的原因,于是这些暗线被称为弗兰霍夫线。1832年布鲁斯特(D.Brewster)认为弗兰霍夫线的产生,可能是由比光源低的气体吸收了从光源发出光的缘故。1860年本生(R.Bunsen)和克希霍夫(G.Kirchoff)对碱金属和碱土金属元素的火焰光谱及其伴随发生的自蚀现象进行了研究,他们证实了发自钠蒸气的光通过比该蒸气温度低的钠蒸气时,会引起钠谱线的吸

收。随后的研究发现这些弗兰霍夫暗线的位置恰好相应于某些化学元素发射的特征谱线的位置,从而说明了暗线是由于大气层中的蒸气组分吸收了太阳辐射的某些波长的光造成的。因此,可以认为这是历史上用原子吸收光谱进行定性分析的第一个例证。到了本世纪20年代,在原子吸收光谱的理论研究方面有了较大的发展,确定了吸收值和某些原子常数之间的关系,阐明了谱线变宽效应以及在这些效应下谱线的形状,从而制定了原子吸收光谱分析测定方法。尽管如此,这一重要发现除了在天体物理的研究上有所应用之外,直到50年代,在分析化学方面的应用还只限于个别实例,并且未引起人们应有的重视。

1953年,澳大利亚物理学家沃尔什(A.Walsh)首先提出了将原子吸收光谱应用于化学分析的见解。1955年,沃尔什发表了首篇论文“原子吸收光谱在化学分析中的应用”,同时在墨尔本展出了由他设计的第一台原子吸收分光光度计,从此开创了用原子吸收光谱分析的新纪元。后来由于空心阴极灯光源的使用,以及原子吸收分光光度计商品仪器的大量生产,为这一方法的实际应用和推广提供了条件。1959—1961年,苏联学者李沃夫(B.V.L'vov)又发表了电热原子化原子吸收分析的报告,该法比火焰原子化法灵敏度提高了许多倍,灵敏度可达 10^{-10} — 10^{-14} g。1965年威利斯(J.B.Willis)成功地将氧化亚氮—乙炔用于火焰原子化法,扩大了这一方法所能测定元素的范围,使可测元素由30多种增加到70多种。自此,原子吸收分光光度计的生产技术和分析技术都得到了迅速的发展。

近年来,国内外都有人致力于激光在原子吸收光谱上的应用,一是用可调谐染料激光代替空心阴极灯和无极放电灯光源;一是用激光使被测元素原子化,为高温元素原子化提供新方法。塞曼效应、空心阴极灯自吸收效应

的应用,使得被测元素在很高的背景下也能顺利测定。连续光源—中阶梯光栅单色器—波长调制原子吸收法(CEWM-AAS)是70年代后期发展起来的一种校正背景的新技术,其优点仅用一个连续光源就能在紫外到可见区全波段工作。具有二维空间色散能力的高分辨率的中阶梯光栅单色器将光谱线在二维空间色散,不仅能扣除散射光和分子吸收光谱带背景,而且还能校正和分析线直接重叠的其它原子吸收线的干扰。使用电视型光电器件做多元素分析鉴定器,结合中阶梯光栅单色器和可调谐激光器代替空心阴极灯作光源,设计出用电子计算机控制的测定多元素的原子吸收分光光度计,将为解决同时测定多元素问题开辟新的途径。电容放电脉冲加热技术,可能根本解决石墨炉原子吸收的分析性能,克服基体效应的影响,实现原子吸收绝对分析的一种有前途的方法。高效分离技术的气相色谱及液相色谱与原子吸收光谱仪的联用,流动注射分析与原子吸收光谱仪的联用,这一切将为原子吸收光谱分析提供更广阔的前途。

原子吸收光谱发展极为迅速,1960年全世界原子吸收分光光度计还不到60台,1972年发展到2万台;以发表论文而言,1955年仅有一篇论文,到1970年增至600多篇,到1975年达到6千多篇,出版了多种专题期刊、专题文摘和专著,国际上每两年召开一次专题性会议。

原子吸收光谱早在发展初期,就已引起我国分析工作者的重视。1963年在国内刊物上就介绍了这一新的分析方法。我国原子吸收分光光度计的研制工作比工业发达国家大约晚起步10年,60年代末,北京科学仪器厂与冶金部有色金属研究总院合作,研制了我国第一台原子吸收分光光度计(WFD-Y型),虽然没有达到设计定型的要求,但是,它却为后来的发展积累了经验。1971年北京第二光学仪器厂正式定型生产WFD-Y2型

原子吸收分光光度计,从此结束了我国市场被外国企业独霸的历史。随后,相继有七家企业开始生产多种型号的原子吸收分光光度计。特别是从80年代以来,北京第二光学仪器厂推出的WFX-1型系列产品已开始接近世界先进水平。

我国主要进口了9个国外公司或跨国公司约140多个不同型号的原子吸收光谱仪,有普通型、微机型和全自动智能化仪器。以往日本的仪器由于注重宣传和经营方式,曾一度销售较多,但由于灵敏度较低、性能、功能等方面不如欧美仪器,近年来销售量不断下降。欧美仪器的性能较好,功能较全,但价格昂贵,销售受到一定限制。但是,有的公司在推出高档次仪器之后,又相继推出一些低一档次的仪器,如P-E公司在推出5100、2100型原子吸收光谱仪后,又推出了性能优越,价格适宜的3100型原子吸收光谱仪等;有的公司采用与我国仪器厂家引进组装的生产方式,如P-E公司在我国组装的具有80年代先进水平的1100B型原子吸收分光光度计,为我国原子吸收光谱仪生产的发展起着推动的作用。

我国原子吸收生产厂面对国外产品的竞争,也在不断的改进和发展,北京第二光学仪器厂在WFX-1F2型仪器国际中标后,又推出WFX-1G型交流塞曼原子吸收光谱仪,为我国原子吸收的发展作出了贡献。

自70年代以来,原子吸收光谱法在卫生检验工作中起到了越来越重要的作用,用该法分析食品、水质、生物材料、空气、土壤等样品中铅、铜、锌、镉、汞等都被列国家标准分析方法,许多基层县区卫生检验部门都拥有这类仪器。由此可见,原子吸收光谱法在卫生检验中的应用范围将会不断扩大,科研成果也会越来越多。

1.3 原子吸收光谱法应用简介

原子吸收光谱法已广泛应用于冶金、

地质、石油、化工、环保、轻工、医疗保健、药物、食品、卫生检验、农业等部门分析工作中。

在卫生检验方面主要应用于食品成份、食品污染物、各类食品、食品添加剂、食品包装容器及材料、食物中毒、饮用水、地下、地面水、泉水、海水、生活污水、工业污水、水处理剂、消毒剂、家庭用品、儿童玩具、洗涤剂、化妆品、土壤、底质、废渣、肥料、空气、废气、漂尘、粉尘、血液及体液、组织、粪尿、毛发、骨骼等。样品种类

很杂、检验时，仅在样品处理和除干扰上不同，用原子吸收光谱法测定时条件基本一致，方法上可以互为借鉴，从而扩大了原子吸收光谱法使用范围。

利用原子吸收光谱法可测定的元素，如表 1-1 所示。虽然原子吸收光谱法能直接和间接的测定 70 多种元素，但在卫生检验中应用较多的有：Li、Na、K、Ca、Mg、Cu、Zn、Fe、Co、Ni、Mn、Pb、Cd、Hg、As、Se、Sr、Al、Ag、Au、Sb、Ge、Sn 等，此类文献较多。

表 1-1 原子吸收光谱法应用范围

I A		II A		PERKIN-ELMER										III A	IV A	VA	VIA	VII A	0										
1 H				○：空气-乙炔火焰 ●：氧化亚氮-乙炔火焰 △：石墨炉法 ▲：氢化物法 □：冷蒸汽技术 ■：间接测定 Z 原子号码 E 元素符号															2 He										
3 Li ○△		4 Be ●△																									10 Ne		
11 Na ○△		12 Mg ○△●												III B	IV B	VB	VI B	VII B	VIII B		IB	II B	13 Al ●△	14 Si ●■	15 P ■●	16 S ■	17 Cl ■	18 Ar	
19 K ○△		20 Ca ○△●												21 Sc ○●	22 Ti ●△	23 V ○△	24 Cr ●△○	25 Mn ○△	26 Fe ○△	27 Co ○△	28 Ni ○△	29 Cu ○△	30 Zn ○△	31 Ga ○△	32 Ge ○△▲	33 As ○△▲	34 Se ○△▲	35 Br	36 Kr
37 Rb ○△		38 Sr ○△●												39 Y ○△	40 Zr ●	41 Nb ○●	42 Mo ○△	43 Tc	44 Ru △	45 Rh ○△	46 Pd ○△	47 Ag ○△	48 Cd ○△	49 In ○△	50 Sn ○△▲	51 Sb ○△▲	52 Te ○△▲	53 I ■	54 Xe
55 Cs ○△		56 Ba ●△		57 La* ○△	72 Hf ●	73 Ta ○	74 W ●	75 Re ○	76 Os ○△	77 Ir ○△	78 Pt ○△	79 Au ○△	80 Hg ○△□	81 Tl ○△	82 Pb ○△▲	83 Bi ○△▲	83 Po ○△	84 At	85 Rn										
87 Fr ○△		88 Ra		89 Ac**																									
		*	58 Ce ○●	59 Pr ○	60 Nd △	61 Pm	62 Sm △	63 Eu △	64 Gd △	65 Tb	66 Dy △	67 Ho ●	68 Er △	69 Tm △	70 Yb △	71 Lu													
		**	90 Th	91 Pa	92 U ○△	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr													

第二章 原子吸收光谱法的基本原理

2.1 原子结构与原子能级

2.1.1 原子结构 原子由带正电荷的原子核和带负电荷的核外电子组成。一个原子的正负电荷数相等,原子呈电中性。在原子中电子绕核高速运动。按照量子力学的观点,每一电子的运动状态可以用下面四个量子数来描述。

2.1.1.1 主量子数 n 表示电子分布的层次——能层,或称为壳层。它决定了电子主要能量。 $n=1, 2, 3, \dots$ 正整数,常用K, L, M, ……来表示。 $n=1$,表示电子处在第一壳层即K层,它离原子核最近,能量最低。随着 n 值增大电子离核越远,能量越高。

2.1.1.2 角量子数 l 同一壳层中的电子,还存在着量子化的能量差异,因此存在着不同的轨道形状,试原来重合的能级分裂。可以将具有相同主量子数 n 的每一壳层按不同的 l 值分为几个支壳层, l 决定了电子轨道的角动量。 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$,常用s, p, d, ……来表示。当 $n=1, l=0$,只有一个s支壳层; $n=2, l=0, 1$,表示有s, p两个支壳层;余此类推。

2.1.1.3 磁量子数 m_l 电子的运动属于三维空间运动,各种电子轨道不是处于同一平面上,而是以某些可能的不连续的方向在空间伸展,即存在不同的量子轨道,这可以用磁量子数 m_l 表示。它决定了电子绕核运动的角动量沿磁场方向的分量。 $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。共有 $(2l+1)$ 个不同的空间伸展方向。

2.1.1.4 自旋磁量子数 m_s 电子除绕核运转外,还存在着自旋,表示电子自旋的是 m_s 。它决定了电子自旋角动量沿磁场方向的分量。电子自旋只有正旋和反旋两种,因此 $m_s=\pm \frac{1}{2}$,电子的自旋角动量由自旋量子数 s

决定, $s=|m_s|=\frac{1}{2}$

除了氢原子外,其它元素的原子均为多电子原子。对于多电子原子的运动状态,仅由最外层的价电子或称光学电子的运动状态所决定。多电子原子的运动状态可用下列量子数来表征:主量子数 $n=1, 2, 3, \dots$;总角量子数 L ,是每个电子角量子数的矢量和, $\vec{L}=\sum \vec{l}$, $L=(l_1+l_2), (l_1+l_2-1), \dots, |l_1-l_2|$,即是 (l_1+l_2) 到 $|l_1-l_2|$ 相邻值差1的一些数值,当 $l_1>l_2$,有 $(2l_2+1)$ 个值, $l_2>l_1$,则有 $(2l_1+1)$ 个值;总自旋量子数 S ,是每个电子自旋量子数的矢量和, $\vec{S}=\sum \vec{s}$,对于偶数价电子, $S=0, 1, 2, \dots$,而对于奇数价电子, $S=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$;总内量子数 J ,是原子的总角量子数和总自旋量子数的矢量和, $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$,当 $L\geq S$, $J=(L+S)$ 到 $(L-S)$,共 $(2S+1)$ 个值,而当 $L<S$,则 $J=(S+L)$ 到 $(S-L)$,共 $(2L+1)$ 个值。

从前面的论述可知,原子核外电子的运动状态是层状结构的。根据泡利不相容原理可以知道,原子内第 n 壳层最多只能容纳 $2n^2$ 个电子。 $n=1, 2, 3, 4, 5$ 的各壳层,理论上最多可能容纳的电子数分别为2, 8, 18, 32, 50。电子在填充壳层时,遵循最低能量原理和洪特规则首先填充到量子数最小的量子态,当同一 n 值的壳层充满后,就形成一个稳定的闭合壳层;下一个电子再填充新的壳层。

在实际的元素周期系中,电子在各壳层中的数目依次为2, 8, 8, 18, 18, ……与理论值不符,这是因为电子的能量除取决于主量子数 n 外,还取决于角量子数 l 的缘故。

2.1.2 原子能级与能级图 在正常状态下原子中的电子有规律地处在不同的壳层中,这时原子的能量最低,最稳定,这种状态称为基态。当外界能量作用于原子,最外层电子就被激发到能量较高的轨道上,这时原

子的状态称为激发态。原子被激发所需要的最小激发能称为该元素的共振电位。处于激发态的原子极不稳定,在极短的时间内(约 10^{-8} 秒)将跳回较低的激发态或基态。电子由较高能级 E_2 跳回到较低能级 E_1 时,以电磁辐射的形式,向外释放能量 ΔE ,从而出现光谱线。可见原子光谱的产生就是原子中光学电子由一个能级向另一个能级跃迁的结果。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc\tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda}$$

式中 h 为普朗克常数, ν 为电磁辐射频率, c 为光速, $\tilde{\nu}$ 为波数, λ 为波长。

原子由激发态跃迁到基态发射的谱线称为共振线。而由最小激发态跃迁到基态发射的谱线称为第一共振线。往往也是该元素的原子光谱中最强的谱线,即最灵敏线。

根据爱因斯坦的辐射量子理论可知,电子在原子中能级之间的跃迁有吸收跃迁、自发发射跃迁和受激发发射跃迁三种方式。在体系处于热平衡状态下,且只考虑在基态 E_0 和激发态 E_i 之间的跃迁,当跃迁达到辐射平衡时,原子的辐射能量密度 $\rho(\nu)$ 为

$$\rho(\nu) = \frac{A_{i0}}{B_{0i} \frac{N_0}{N_i} - B_{i0}}$$

式中 B_{0i} 、 A_{i0} 和 B_{i0} 分别表示辐射吸收系数、自发发射系数和受激发发射跃迁系数, A_{i0} 也表示自发发射跃迁几率。

当原子在一定的绝对温度下达到热平衡时,原子在激发态的数量(N_i)和基态的数量(N_0)的比值是一个常数,其遵循波尔兹曼分布,则有:

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

式中 g_0 和 g_i 分别为基态和激发态的统计权重, T 为绝对温度($T>0$), k 是玻尔兹曼常数。统计权重 g 是某指定能级所包含的不同态的数目($g=2j+1$)。

由上式可见,高能级的激发态原子数少于低能级的激发态原子数,与基态原子数相

比,当温度不很高时,激发态原子数远远少于基态原子数。

表 2-1 温度对各种元素共振线(N_i/N_0)比值的影响

元素	波长 (nm)	g_i/g_0	激发能 (eV)	T=2000K	T=3000K
Na	589.0	2	2.104	0.99×10^{-5}	5.83×10^{-4}
Mg	285.2	3	4.341	3.35×10^{-11}	1.50×10^{-7}
Ca	422.7	3	2.932	1.22×10^{-7}	3.55×10^{-5}
Sr	460.7	3	2.690	4.99×10^{-7}	9.07×10^{-5}
Ba	553.5	3	2.239	6.83×10^{-6}	5.19×10^{-4}
Cu	324.7	2	3.817	4.82×10^{-10}	6.65×10^{-7}
Zn	213.9	3	5.795	7.45×10^{-15}	5.50×10^{-10}
Ag	328.0	2	3.778	6.03×10^{-10}	8.99×10^{-7}
Pb	283.3	3	4.375	2.83×10^{-11}	1.34×10^{-7}

由表 2-1 可知,在测量温度 2000-3000K 的条件下, N_i/N_0 的比值随温度升高而增加。在原子吸收光谱分析中,原子化的温度一般在 3000K 以下,在这个温度下, N_i/N_0 的比值很小,约为 1% 不到。因此可以认为在原子吸收测定中,基态原子数接近于 100%,总原子数近似等基态原子数($N \approx N_0$)。

在原子体系内,一定的状态和一定的能级相联系。原子在不同状态下所具有的能量,按高低用一系列水平线画出,就是原子的能级图。在能级图上所有的水平线就是原子实际存在的能级,纵座标是能量标,左边是电子伏特 eV 刻度,右边以波数 $\tilde{\nu}$ 刻度,波数是每厘米长度中包含波动的数目,单位为 cm^{-1} 。原子从一个能级到另一个能级的跃迁,谱线的波数大小可以用两个跃迁能级间垂直连线的长短标示。图 2-1 是氢原子的能级图。

在氢原子能级图中,由于能级和主量子数平方 n^2 成正比,随 n 增大,能级排布越来越密。当 $n \rightarrow \infty$ 时,成为连续区域。图中最低一条水平线是能量最低的基态,相当于 0 eV, $n = \infty$ 相当于电子完全脱离原子核而电离,这时 $\tilde{\nu} = 0$ 。

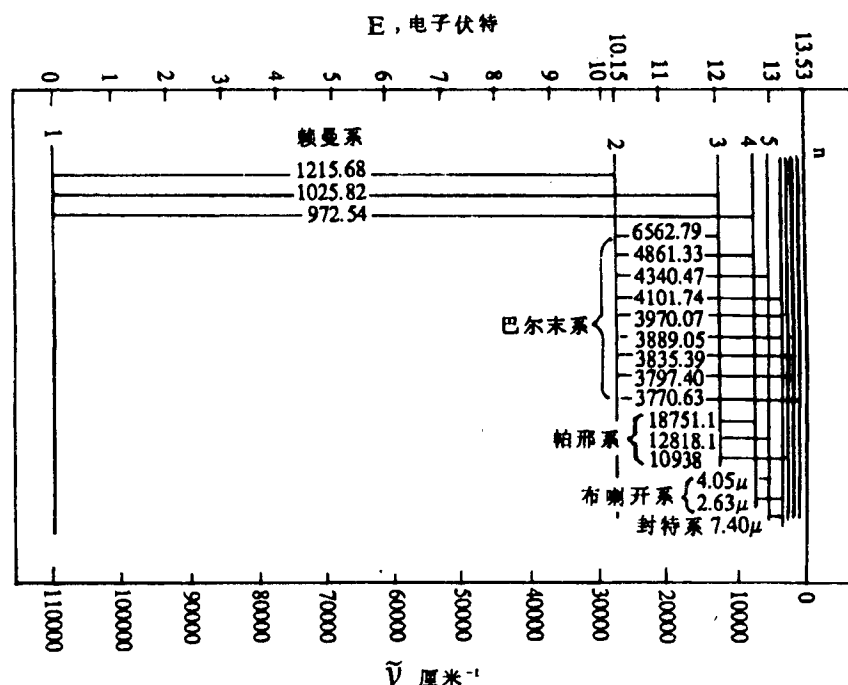


图 2-1 氢原子的能级图

氢原子的能级由核外唯一的 1S 电子的主量子数 n 决定，其能级图最简单。对于多电子原子，例如碱金属原子的光谱是由光学电子的状态跃迁产生。其光学电子的状态与能级，除与主量子数 n 有关外，还与角量子数 l 有关。故在同一主量子数 n ，氢原子中只有一个能级，碱金属原子中则分裂为 n 个能级，且能量高低也有所不同。图 2-2 是钠原子的能级图。

钠原子中光学电子的最低能态的主量子数 $n=3$ ，故其光学电子的基态为 $3S$ 。能级之间的连线表示电子在相应能级之间跃迁所发射的原子光谱线。

原子能级用光谱项符号 $n^M L_J$ 表示。 n 是光学电子的主量子数， L 是原子的总角量子数 $M=2S+1$ 表示谱线的多重性， S 是光学电子的总自旋量子数， J 是原子的总角量子数。例如 $3P$ 表示 $L=1$ 、 $S=1$ 。 $3P$ 这样的符号称为光谱项。当 n 和 L 相同而 J 不同的能级称为光谱支项。从 2.1.1 可知，当 $L \geq S$ ， J 有

$(2S+1)$ 个不同的值，即每个光谱项包含 $(2S+1)$ 个光谱支项。由于 L 和 S 的耦合作用，形成 $(2S+1)$ 条距离很近的线，即多重线。而当 $L < S$ ，每一个光谱项则只有 $(2L+1)$ 个光谱支项。但仍把 $(2S+1)$ 称为多重性。所以，多重性不一定代表光谱支项的数目。

例如钠原子基态电子结构为 $(1S)^2 (2S)^2 (2p)^6 (3S)^1$ ， $L=0$ ， $S=\frac{1}{2}$ ，故 $M=2$ ，基态光谱项为 $3^2 S$ 。因 $L=0$ ， J 只有一个取向，即 $J=\frac{1}{2}$ ，因此 S 项不分裂，只有一个光谱支项 $3^2 S_{1/2}$ 。钠原子光谱项，除 S 项之外的其它各项都是双项。为了表明 S 项属于双向系统，常写成 $3^2 S_{1/2}$ 。

由上可知，用光谱项能清楚的表示出原子所处能级以及谱线的特征，所以常用光谱项表示分析线。由于光谱线是原子能级间的跃迁产生的，因此，原子吸收分析的共振线相应的谱项，可以用两个光谱项符号表示。表 2-2 为用光谱项表示的原子吸收分析的灵敏线。

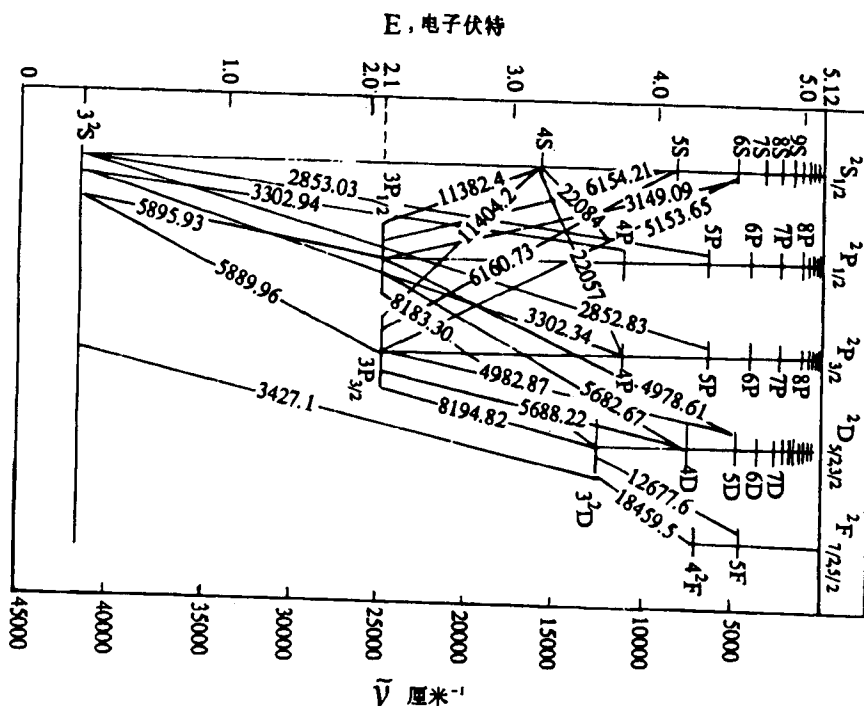


图 2-2 钠原子的能级图

表 2-2 原子吸收光谱分析的灵敏线

元 素	谱 线 (nm)	基 态	跃 迁 谱 项
Ag	328.068	$5^2S_{1/2}$	$5^2S_{1/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$
Al	309.271	$2^2P_{1/2}$	$3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2D_{5/2}$
As	189.042	$4^4S_{3/2}$	$4^4S_{3/2} \rightarrow 4^4P_{3/2}$
Au	242.795	$6^2S_{1/2}$	$6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$
Ca	422.673	4^1S_0	$4^1S_0 \rightarrow 4^1P_1$
Cd	228.802	5^1S_0	$5^1S_0 \rightarrow 5^1P_1$
Co	240.725	$a^4F_{9/2}$	$a^4F_{9/2} \rightarrow x^4G_{11/2}$
Cr	357.869	a^7S_3	$a^7S_3 \rightarrow y^7P_4$
Cu	324.750	$4^2S_{1/2}$	$4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$
Fe	248.327	a^6D_4	$a^6D_4 \rightarrow x^5F_5$
Hg	253.652	6^1S_0	$6^1S_0 \rightarrow 6^1P_3$
K	766.491	$4^2S_{1/2}$	$4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$
Li	670.784	$2^2S_{1/2}$	$2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2,3/2}$
Mg	285.213	3^1S_0	$3^1S_0 \rightarrow 3^1P_1$
Mn	279.482	$a^6S_{5/2}$	$a^6S_{5/2} \rightarrow y^6P_{7/2}$
Mo	313.259	a^7S_3	$a^7S_3 \rightarrow y^7P_4$
Na	588.995	$3^2S_{1/2}$	$3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$
Ni	232.003	a^3F_4	$a^3F_4 \rightarrow y^3G_5$
Pb	283.306	6^3P_4	$6^3P_0 \rightarrow 7^3P_1$
Pd	247.642	4^1S_0	
Sb	206.833	$5^4F_{3/2}$	$5^4S_{3/2} \rightarrow 6^4P_{5/2}$
Se	196.026	4^3P_2	$4^3P_2 \rightarrow 5^3S_1$
Si	251.611	3^3P_0	$3^3P_0 \rightarrow 4^3P_2$
Sn	286.333	5^3P_0	$5^3P_0 \rightarrow 6^3P_1$
Sr	460.733	5^1S_0	$5^1S_0 \rightarrow 5^1P_1$
Zn	213.856	4^1S_0	$4^1S_0 \rightarrow 4^1P_1$

2.2 原子吸收光谱

通常情况下,原子处于基态。当相当于原子中的电子由基态跃迁到激发态所需要的辐射频率通过原子蒸气,原子就能从入射辐射中吸收能量,产生共振吸收,从而产生吸收光谱。原子吸收分析就是利用基态原子对特征辐射的吸收程度进行的,常使用最强吸收线作为分析线。

2.2.1 谱线的特征波长和吸收线的数目 谱线的特征波长位置由产生跃迁的两能级的能量差 $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ 决定。能量差大,辐射跃迁的特征波长就短。实际上最强的共振吸收线的波长比最强的共振发射线的波长更短。因此最灵敏的发射线不一定是灵敏的吸收线。

元素的谱线数目,取决于原子内能级的数目。有几个能级,则能级间可能的跃迁数,即发射线数目 $N_{em} = \frac{n(n-1)}{2}$ 。当 n 很大时, $N_{em} \approx \frac{n^2}{2}$ 。在原子吸收光谱中,由基态产生的跃迁数正比于能级数 n ,其吸收线数目 $N_{abs} = \sqrt{2 \times N_{em}}$ 。由此可见,吸收线数目比发射线数目少得多。

2.2.2 吸收线的轮廓与谱线变宽 原子吸收线并不是一条严格的几何线,而是占据着有限的相当窄的频率范围,有一定的宽度和形状,即谱线的轮廓(如图2-3)。

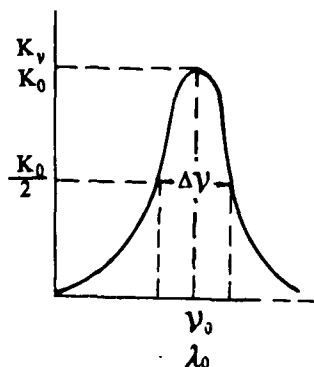


图 2-3 吸收线轮廓图

吸收线的轮廓特征常用吸收线的特征(中心)频率(ν_0)或波长(λ_0)以及吸收线的宽度来表征。特征频率和特征波长是指极大吸收系数所对应的频率和波长;吸收线宽度是指最大吸收系数 K 一半处的吸收线轮廓上两点间的频率或波长差,称为半宽度。图中 K_0 为吸收系数,它是频率 ν 的函数。

引起谱线变宽的因素主要有以下几种:

2.2.2.1 自然宽度($\Delta\nu_n$) 在无同位素效应和外界因素影响的情况下,谱线所具有的宽度。它是由激发态原子的平均寿命决定的。通常 $\Delta\nu_n$ 约为 10^{-5} nm 数量级,与谱线的其它变宽效应相比,可以忽略不计。

2.2.2.2 多普勒变宽($\Delta\nu_D$) 从一个运动着的原子发出的光,如果运动的方向背离观察者,则在观察者看来,其频率较静止原子发出光的频率低;反之,如果运动的方向向着观察者,则其发出光的频率较静止原子发出光的频率高,这就是多普勒效应。

对于普通的吸收池如火焰和石墨炉,气体原子处于无规则的热运动中。这种运动着的气体原子的多普勒效应便引起谱线总体的加宽和变形。故通常也称为热变宽。一般来说,面向和背向检测器的原子数基本上相同,因而,谱线轮廓两翼对称变宽,中心波长无位移,但高度降低。 $\Delta\nu_D$ 随辐射源的温度增高、吸收原子的原子量减少、吸收波长的增大而增宽。大多数元素的 $\Delta\nu_D$ 约为 10^{-3} nm。对于光源发射线的热变宽应尽量减小。而对于吸收线的热变宽,只要中心波长不发生位移,影响是不大的。

2.2.2.3 碰撞变宽(压力变宽) 这种变宽包括两种:

① **洛伦兹变宽($\Delta\nu_L$)** 吸收原子与局外气体的分子和原子发生碰撞,从而缩短了激发态原子的平均寿命所引起的谱线变宽,同时引起谱线频移(即谱线的中心频率或峰值发生位移)和非对称化。它是碰撞变化的主要部分。

洛伦兹变宽受气体压力和气体种类两个因素的影响。压力的影响随局外气体压力的升高,谱线变宽的现象加剧,与此同时还会产生谱线中心波长的位移及峰形的非对称化。不同种类的气体影响也有所不同,其中较重的气体(分子量大),如 Ar、N₂ 等,使谱线向光谱的长波方向移动,而较轻的气体(分子量小)则向短波方向移动。另外,洛伦兹变宽和热变宽对不同元素的谱线变宽的程度不同。

对于发射线,由于空心阴极灯内气压很低,洛伦兹变宽影响不大。而对于吸收线,因不同的元素,在不同种类的气体 and 不同压力下,其 $\Delta\nu_L$ 值也不相同,一般在 10^{-3} nm 范围内。

②. 赫尔马克变宽($\Delta\nu_k$) 同类原子之间发生非弹性碰撞引起的谱线变宽,同时发生频移,常称为共振变宽。其大小随样品原子蒸气浓度的增加。但在一般测定条件下样品原子蒸气压很小,共振变宽可以忽略不计。

2.2.2.4 自吸变宽 空心阴极灯光源中某种原子辐射的共振线被光源周围较冷的同种原子所吸收现象,称为“自吸”。严重的谱线自吸收,就会产生自蚀现象。其产生原因是空心阴极灯的供电电流较大造成的。自吸现象会使谱线强度降低,同时也会导致谱线轮廓的变宽。但在一般合理选择灯电流的测定条件下,自吸影响是很小的。

近年来,利用自吸收(自蚀)现象制造的背景校正器取得了满意的扣除背景效果,并已得到应用。后面将有所述及。

2.2.2.5 场致变宽 其是指由磁场和电场引起的谱线变宽。

①. 塞曼效应 其是一种由于磁场作用而引起的谱线变宽效应。在通常的原子吸收分析中,通常外磁场很弱,故此种变宽影响很小,可以忽略不计。但在后面述及塞曼效应背景校正器则是一种非常有用的装置。

置。

②. 斯塔克效应 其是一种由于电场作用而引起的谱线变宽现象,同塞曼效应一样,在通常的条件下其影响是很小的。

2.2.2.6 同位素效应 同种元素含有不同的同位素,各种同位素产生的波长十分接近而又有一定差别的谱线。结果使一种元素的谱线产生一定的宽度,这种现象就称为同位素效应。同位素效应对原子吸收测定影响不大,但可以根据这种现象,对同位素进行测定。

2.2.3 吸收线强度 吸收线强度是指在单位时间内单位体积吸收介质所吸收的辐射能总量。在原子吸收光谱分析中只讨论基态原子对入射辐射的吸收,其吸收线强度为:

$$I_{abs} = dN_0 \cdot h\nu = B_{0i} \rho_{(\nu)} N_0 h\nu$$

式中 dN_0 为单位时间内产生跃迁的基态原子数, $(h\nu)$ 为被吸收光子的能量。在吸收介质前的辐射强度为

$$I_0 = C \rho_{(\nu)}$$

则吸收介质对入射辐射的吸收率为:

$$\frac{I_{abs}}{I_0} = \frac{h\nu}{C} B_{0i} \rho_{(\nu)} N_0 = \frac{h\nu}{C} B_{0i} \rho_{(\nu)} N$$

2.3 积分吸收系数与原子浓度间的关系

从 2.2 节可知,吸收系数 K_ν 是频率 ν 的函数。当频率为 ν 辐射强度为 I_ν 的连续光谱通过原子吸收池时,由于基态原子的共振吸收,而出现吸收线。基态原子在中心频率 ν_0 处发生最强烈的光吸收——峰值吸收;而在 ν_0 两翼 $\Delta\nu$ 范围内,吸收强度急剧变化。被吸收的强度 $-dI_\nu$ 与入射到原子蒸气的辐射强度 I_ν 和辐射在原子蒸气中通过的路程成正比

$$-dI_\nu = K_\nu \cdot I_\nu \cdot dl$$

可见,吸收系数 K_ν 表示单位光程长度

内辐射的衰减率 $= \frac{dI_v}{I_v}$

对上式积分得到透过吸收池的光强度为

$$I_{v_p} = I_{v_0} e^{-K_v L}$$

式中 I_{v_0} 为入射辐射强度, L 为辐射透过的光程长度。因此, 辐射通过原子蒸气时被吸收的光强度 I_{abs} 应等于 $I_{v_0} - I_{v_p}$, 吸收率 $\frac{I_{abs}}{I_{v_0}}$ 对频率 ν 的积分为

$$\begin{aligned} \int \frac{I_{abs}}{I_{v_0}} d\nu &= \int \frac{I_{v_0} - I_{v_p}}{I_{v_0}} d\nu \\ &= \int \left(1 - \frac{I_{v_p}}{I_{v_0}}\right) d\nu = \int (1 - e^{-K_v L}) d\nu \end{aligned}$$

当 $K_v L$ 很小, 应用数学关系式 $(1 - e^{-x}) = x$ (当 $x \rightarrow 0$) 得

$(1 - e^{-K_v L}) \approx K_v L$, 令 $L=1$, 则有

$$\int \frac{I_{abs}}{I_{v_0}} d\nu = \int K_v d\nu$$

从图 2-3 看出, $\int K_v d\nu$ 即为积分吸收系数。

如果在整个谱线轮廓范围内忽略 ν 的微小变化, 即是说 $d\nu$ 的改变相对 ν_0 而言是很小的。

对 $\frac{I_{abs}}{I_{v_0}}$ 公式求积分得:

$$\int \frac{I_{abs}}{I_{v_0}} d\nu = \frac{h\nu_0}{C} B_{0i} N$$

$$\int K_v d\nu = \frac{h\nu_0}{C} B_{0i} N \quad \text{故}$$

$$\int K_v d\nu = \frac{\pi c^2}{mc} \cdot f_{0i} \cdot N$$

上式建立了谱线的积分吸收系数与原子浓度的线性关系, 这是原子吸收分光光度法的理论基础。只要测定了积分吸收系数, 就能计算出待测元素的原子浓度。但由于原子吸收是窄带吸收, 即使包括各种因素引起的变宽, 吸收线半宽度也仅为 10^{-3} nm 数量级范围, 要在如此小的轮廓准确测定积分吸收系

数, 要求单色器的分辨率高达 50 万以上, 这是一般光谱仪所不能达到的。

1955 年沃尔什提出用峰值吸收系数来代替积分吸收系数, 得到了满意的结果。

2.4 沃尔什峰值测定法

沃尔什证明了在吸收池内元素的原子浓度在温度不太高, 且变化不大的情况下, 峰值吸收系数与待测原子浓度存在线性关系。用发射线半宽度比吸收线半宽度窄得多的锐线光源, 并且发射线的中心波长与吸收线的中心波长相一致时, 便可测出峰值吸收系数, 在运用上, 只需要测定在峰值吸收处的吸光度 A 与样品浓度 C_x 的线性关系, 不需要具体测定峰值吸收系数。

沃尔什研究了理想的锐线光源——空心阴极灯。用它进行原子吸收测定。由于灯内气压很低、灯电流仅几 mA、温度也较低等因素, 因而其压力变宽、热变宽和自吸变宽等均可忽略不计。这样, 空心阴极灯发射的谱线相对于原子化器中基态原子的吸收线来说, 就是一种频率范围很窄的锐线光源。质量好的空心阴极灯发射线的半宽度大约比吸收线的半宽度窄 5-10 倍, 差一点的窄 2-5 倍。一般条件下, 只要窄 5 倍左右, 整个发射线的轮廓实际上就相当于吸收线的中心频率或峰值。

前面已经提到, 原子发射线和吸收线都是沿中心频率 ν_0 附近有一有限频率范围的宽度。在此频率范围内的共振线强度 I 和透过吸收池的谱线强度 I 分别为

$$I_0 = \int_0^{\Delta\nu} I_v d\nu \quad I = \int_0^{\Delta\nu} I_v e^{-K_v L} d\nu$$

当使用锐线光源, 并限制在吸收线中心附近由光源线宽 $\Delta\nu$ 所规定的狭窄频率范围内积分, 则吸收系数可视为常数, $K_v = bK_0$ 。 K_0 为峰值吸收系数, b 为比例常数。按照吸光度定义 $A = \log \frac{I_0}{I}$, 则有