

实验六

原子吸收分光光度法测定奶粉中的钙

实验目的

1. 掌握用原子吸收分光光度法进行定量测钙的方法
2. 试验影响测定钙的因素
3. 了解原子吸收分光光度计的大致结构及其使用方法

一. 原子吸收光谱法 (AAS) 的产生与发展

原子吸收分析法比原子发射光谱法晚了100年左右

1955年 澳大利亚 A. Walsh 发表

《原子吸收光谱在分析化学中的应用 》，展示仪器。

荷兰 J. T. J. Alkemade 同期独立设计仪器 火焰作光源。

1961年 苏联 Б. В. Л ъ в о в 非火焰原子吸收法

1965年 英国 J. B. Willis 氧化亚氮-乙炔火焰采用

从30个元素→70多个。

1968年 石墨炉原子化器的出现

1974年 塞曼效应原子吸收分析仪 (分析高背景低含量元素)

AAS的发展已成为化学实验室元素定量分析常规武器!

国内发展:

1963年 化学通报介绍第一篇文章

1964年 蔡祖泉教授造成第一个空心阴极灯

1965年 组装成功第一台测量装置 (冶金部有色金属研究院)

1971年 国内开始生产原子吸收光谱仪随后广泛使用

二. 原子吸收光谱法的原理

物质产生原子蒸气对特定谱线的吸收作用进行定量分析

在原子吸收分光光度法中，一般由空心阴极灯提供特定波长的辐射，即待测元素的共振线。由喷雾-火焰燃烧器或石墨炉等原子化装置使试样中的待测元素分解为气相状态的基态原子。当空心阴极灯的辐射通过原子蒸气时，特定波长的辐射部分地被基态原子所吸收，经单色器分光后，通过检测器测得其吸收前后的强度变化，从而求得试样中待测元素含量。

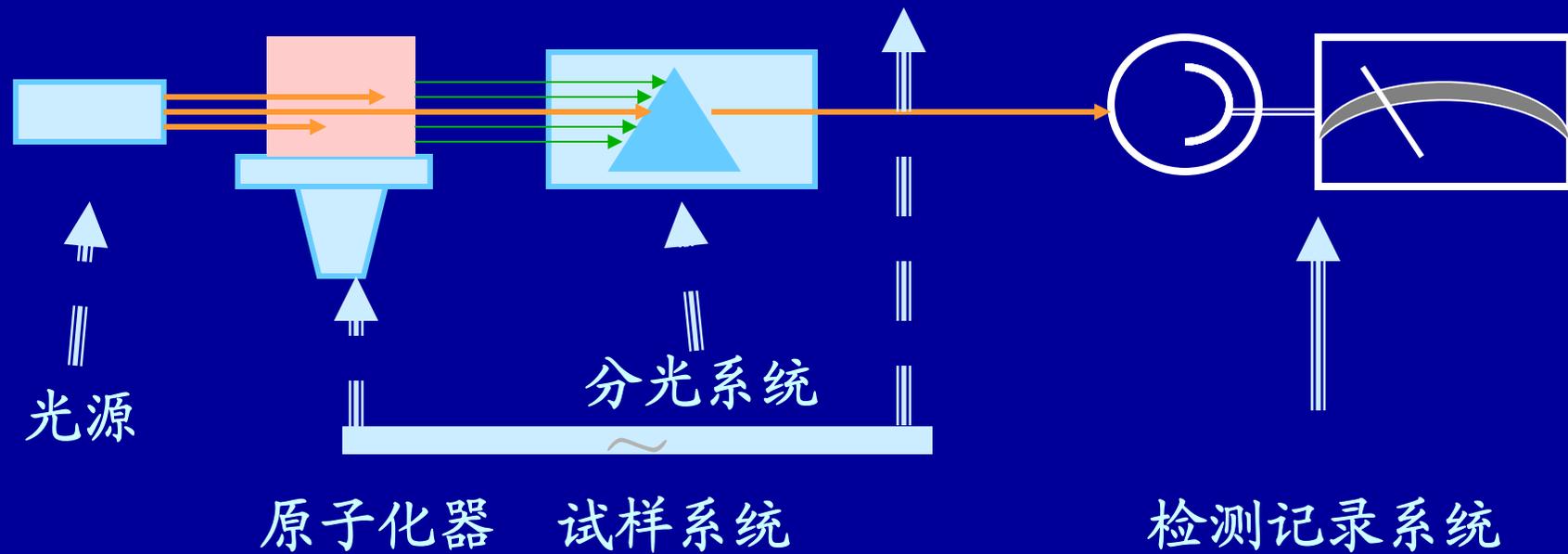
优点:

1. 检出限低 火焰法- ng/ml级;非火焰法- $10^{-10}\sim 10^{-14}\text{g}$
2. 准确度高 在一般条件下, 其相对误差约在1-3%之间。
火焰法 $<1\%$;非火焰法约在3%~5%
3. 选择性好 多数情况下, 共存元素不产生干扰
4. 测量元素广 可适用于七十多种元素的痕量测定。
5. 操作便利

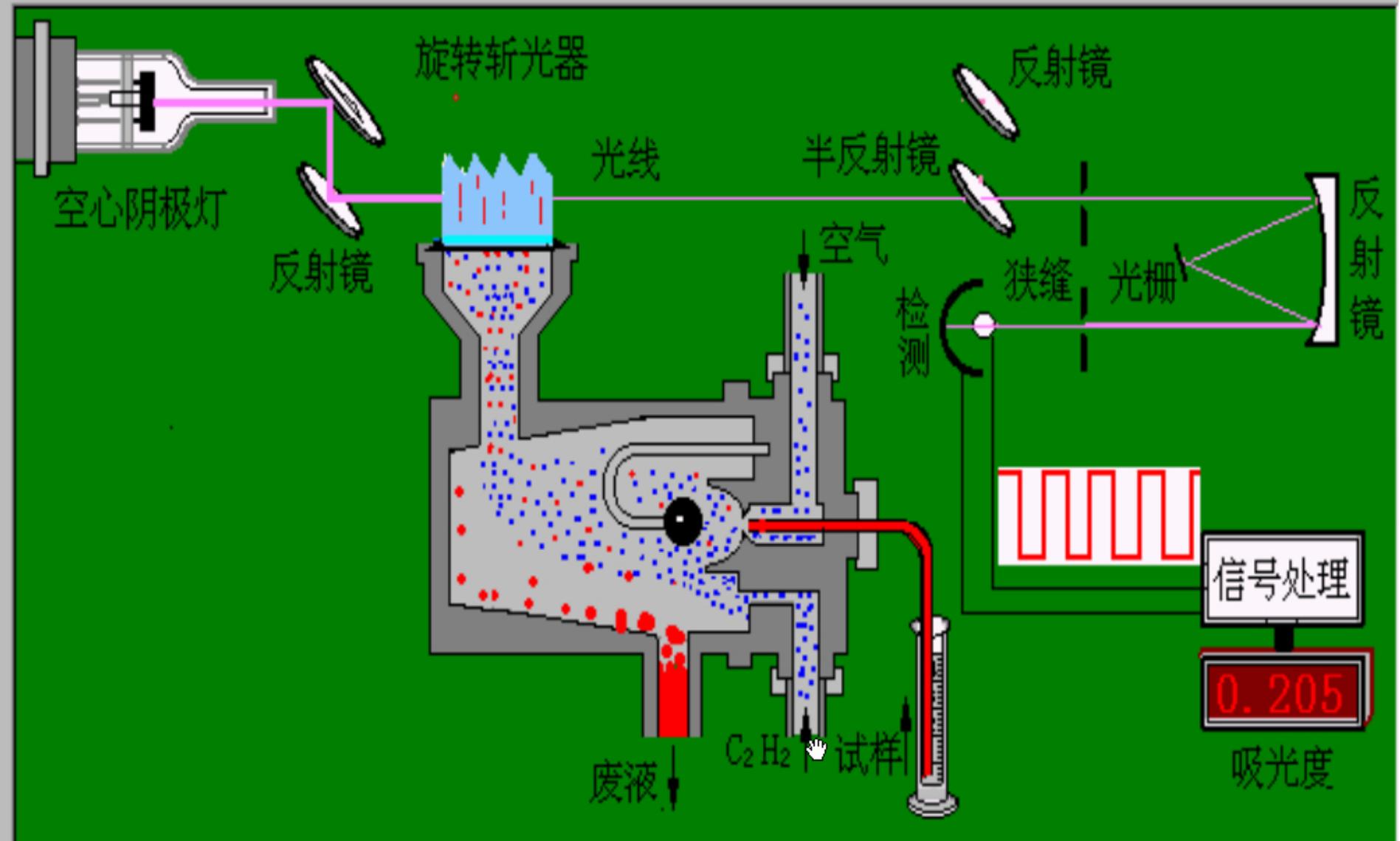
缺点:

每测一个元素要使用一个(空心阴极)灯、麻烦
难熔元素、非金属元素测定困难。

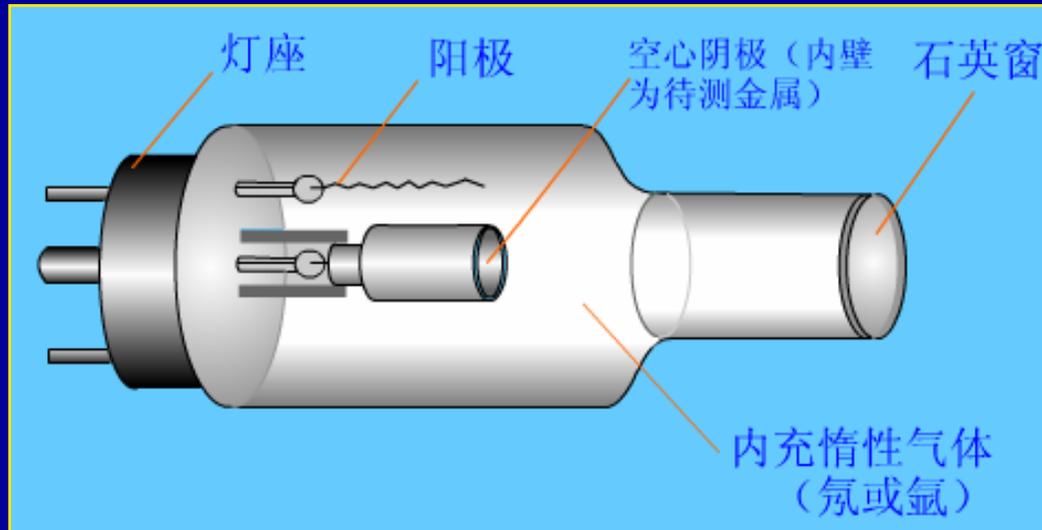
原子吸收仪器结构示意图



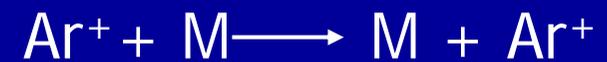
双光束原子吸收分光光度计原理图



空心阴极灯



原理:



空心阴极灯的原理

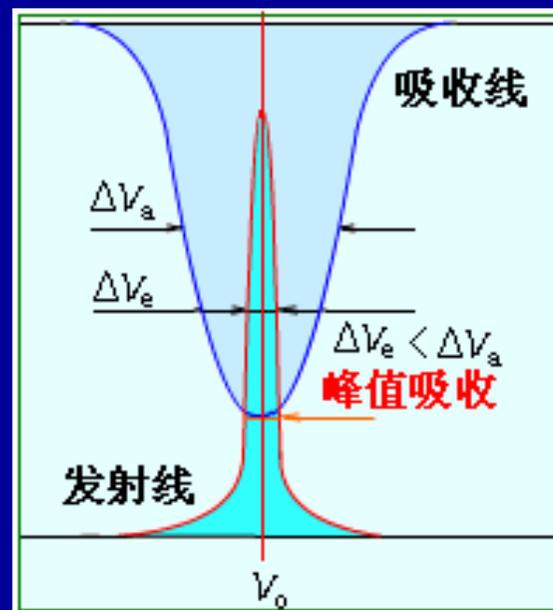
- 施加适当电压时，电子将从空心阴极内壁流向阳极；与充入的惰性气体碰撞而使之电离，产生正电荷，其在电场作用下，向阴极内壁猛烈轰击；使阴极表面的金属原子溅射出来，溅射出来的金属原子再与电子、惰性气体原子及离子发生碰撞而被激发，于是阴极内辉光中便出现了阴极物质和内充惰性气体的光谱。
- 用不同待测元素作阴极材料，可制成相应空心阴极灯。
- 空心阴极灯的辐射强度与灯的工作电流有关。

优缺点

- 辐射光强度大，稳定，谱线窄。
- 每测一种元素需更换相应的灯。

锐线光源

- 在原子吸收分析中需要使用锐线光源，测量谱线的峰值吸收，锐线光源需要满足的条件：
 - 光源的发射线与吸收线的 ν_0 一致。
 - 发射线的 $\Delta \nu_{1/2}$ 小于吸收线的 $\Delta \nu_{1/2}$ 。
- 提供锐线光源的方法：
 - 空心阴极灯

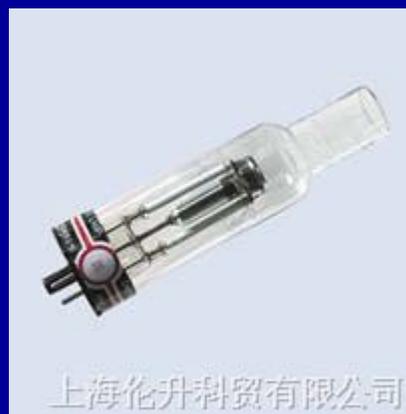


多通道原子吸收分光光度计

采用复合空心阴极灯，可发出多种特征谱线辐射光，使得光路简单易集成，从而实现操作方便、测试快速的检测要求。



多用于医疗事业方面血液中元素的测定



多元素空心阴极灯

连续光源原子吸收光谱仪

采用特制高聚焦短弧氙灯在高电压激发下形成高聚焦弧光放电，辐射出从紫外线到近红外的强连续光谱。
无需采用锐线光源。



连续光源原子吸收光谱仪

短弧氙灯

快速多元素顺序分析, 分析结果准确、测量精度高。检出限优于普通锐线光源原子吸收。仪器无需预热, 开机立即测定。

三. 原子吸收光谱法的定量分析

在使用锐线光源和低浓度的情况下，基态原子蒸气对共振线的吸收符合比耳定律：

$$A = \lg(I_0/I) = KLN_0 \quad 6-1$$

式中 A 为吸光度， I_0 为入射光强度， I 为经原子蒸气吸收后的透射光强度， K 为吸光系数， L 为辐射光穿过原子蒸气的光程长度， N_0 为基态原子密度。

三. 原子吸收光谱法的定量分析

当试样原子化，火焰的绝对温度低于3000K时，可以认为原子蒸气中基态原子的数目实际上接近于原子总数。在固定的实验条件下，原子总数与试样浓度 c 的比例是恒定的，则上式可记为：

$$A = K'c \quad 6-2$$

式6-2就是原子吸收分光光度法的定量基础。
定量方法可用标准曲线法或标准加入法等。

原子吸收定量分析校准方法

1. 标准曲线法

方法以配制一系列不同浓度的待测元素的标准溶液，在恒定操作条件下测定吸光度，绘制吸光度 A 对浓度 c 的标准曲线（也称工作曲线）。在同样条件下测定未知液吸光度，在标准曲线上用插入法求得被测元素的含量。

测量前应用不含待测元素而含其他组分的空白溶液预先测吸光度，扣除空白。

2.标准加入法

为了减少试样与标准溶液之间差异，如基体、黏度等引起的误差，或者为了消除某些化学干扰常采用标准加入法，又称直线外推法或增量法。

在若干份同样体积的试样中，分别加入不同量待测元素的标准溶液，稀释到一定体积后，分别测出其吸光度，以吸光度 A 对加入标准的绝对量或加入标准的浓度作图，得一直线，**此直线外延至横轴上的交点到原点的距离便是原始试样中待测元素的浓度。**

火焰原子化法

火焰原子化法是使用最早、最广泛的原子化技术。火焰中原子的生成是一个复杂的过程，其最大的吸收部位是由该处原子生成和消失的速度决定的。它不仅与火焰的类型及喷雾效率有关，而且还因元素的性质及火焰燃料气与助燃气的比例不同而异。为了获得较高的灵敏度，象钙、锶等与氧化合反应较快的碱土金属，在火焰上部的浓度较低，宜选用富燃气的火焰。

原子的产生：原子化

进样 溶液雾化—去溶剂—蒸发— →蒸气分子

分子解离为原子，解离度 β

原子电离为离子，电离度 α

解离

- 解离平衡



- 解离度

$$\begin{aligned}\beta &= [X] / \{ [XY] + [X] \} \\ &= 1 / \{ 1 + [O] / K_{\text{解离}} \}\end{aligned}$$

电离

- 电离平衡



- 电离度

$$\alpha = 1 / \{ 1 + n_{\text{电子}} / K_{\text{电离}} \}$$

火焰原子化法的分析最佳条件选择

1. 分析线的选择
2. 灯电流的选择
3. 光谱通带的选择
4. 燃助比的选择
5. 观测高度的选择

□分析线的选择 Ca 422.67nm

灵敏度、稳定性、干扰度、线性、光敏性

□灯电流的选择

应兼顾灵敏度和稳定性两方面因素。

微量-小；高含量-大

□光谱通带的选择

光谱通带的宽窄直接影响测定的灵敏度和校准曲线的线性范围。选择通过改变狭缝宽度来实现。

□ 燃助比的选择

	乙炔/空气比	还原性	性能
贫燃火焰	1:6以上	无	燃烧充分火焰温度高、燃烧不稳定、重现性差
化学计量火焰	1:4	稍有	较高灵敏度、精密度
发亮性火焰	<1:4	较强	火焰温度较化学计量火焰低
富燃火焰	<1:3	强	温度低、电子密度较高

对燃助比反应敏感的元素，如Cr、Fe、Ca等要特别注意燃气和助燃气的流量和压力的恒定，才能保证得到良好的分析结果！

□ 观测高度的选择

火焰的结构

预热区、第一反应区、中间薄层区、第二反应区

观测高度可分为三个部位

- (1) 光束通过氧化焰
- (2) 光束通过氧化焰和还原焰
- (3) 光束通过还原焰

观测高度：原子在火焰中的空间分布

Cu, Ca 的空间分布及 Mo 的优化条件

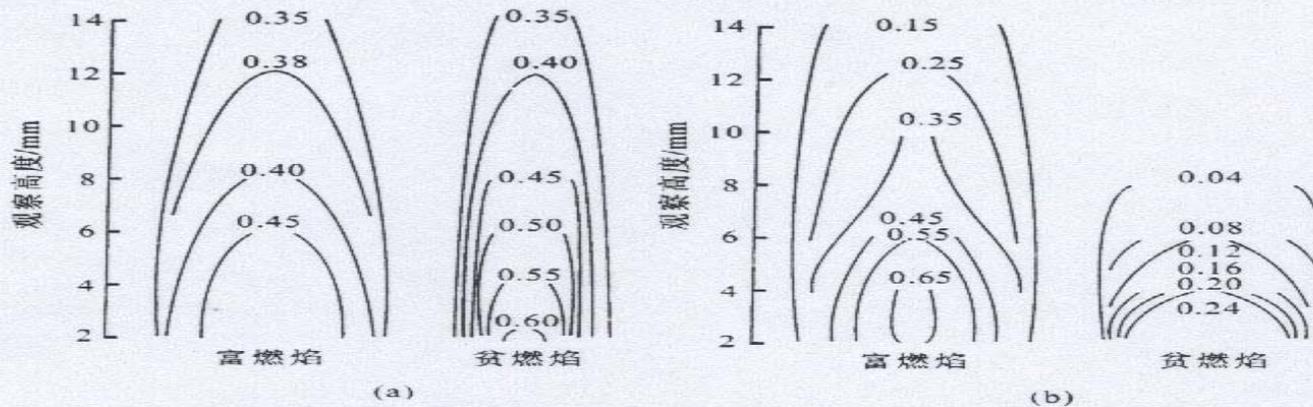
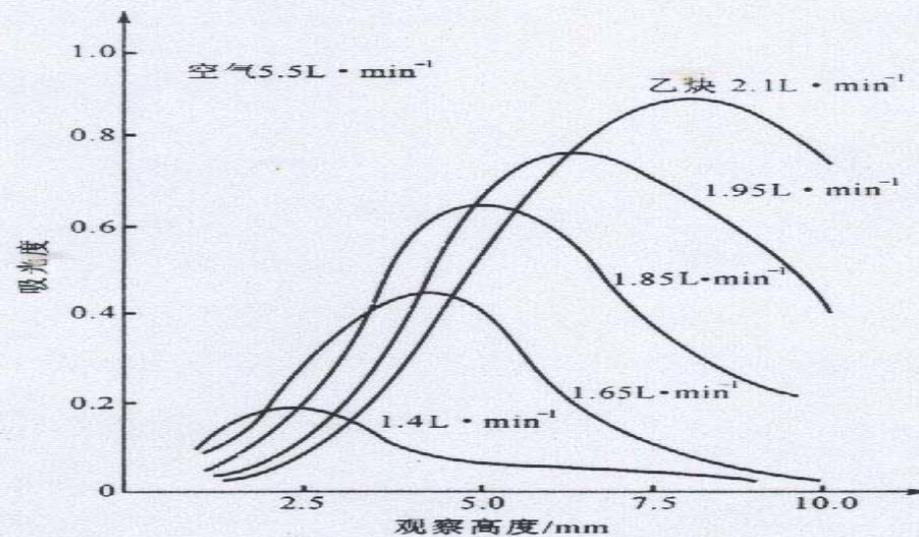


图 8-35 空气乙炔焰中，(a) 铜和 (b) 钙的原子的空间分布，以等吸光度曲线表示



火焰原子光谱分析的干扰

- **光谱干扰** 一般来自空心阴极灯发射相近的干扰谱线，或待测元素与共存元素吸收线接近的干扰。
- **物理干扰** 进样时标准溶液与试样溶液组成不一致，酸度不一致，温度不一致；含有机物组份；
- **化学干扰** 溶质挥发干扰（凝聚相干扰）
Ca和大量磷酸盐、硅酸盐、铝盐等共存时，形成难挥发化合物，使被测物被包裹，蒸发不完全；
加入释放剂：如镧盐，锶盐，
- **电离干扰**
部分原子转变为离子，工作曲线的低浓度部分偏离直线（负偏离）；加入电离抑制剂

实验内容

分别用标准曲线法与标准加入法测定奶粉中钙的含量。

试验火焰燃气、助燃气比例、火焰高度对测定钙的影响，试验钾离子、磷酸根离子对钙的影响。

仪器和试剂

1. 仪器

WFX-110原子吸收分光光度计

WM-2B型无油压缩机

乙炔钢瓶、可调电热炉

容量瓶、吸量管、移液管、烧瓶

2. 试剂

钙的储存标准溶液 1.000mg/ml

钙的工作标准溶液 100 g/ml

钾标准溶液 10 mg/ml

磷标准溶液 10 mg/ml

实验步骤

1. 系列标准溶液的配制

2. 样品试液配制

准确称量、加酸、微波消解11min、冷却、
加 H_2O_2 数滴、冷却定容、过滤

3. 标准加入法工作溶液的配制

4. 共存元素影响的试验

5. 测量吸光度

数据及处理

1. 以钙的系列标准溶液的吸光度绘制标准曲线。根据未知试样溶液的吸光度，求出奶粉中钙的含量。并对共存元素的影响进行讨论。
2. 钙的标准加入法工作溶液测得的吸光度绘制工作曲线。将其外推，求得奶粉中钙的含量。并比较两种方法的结果。

思考题

1. 原子吸收分光光度计为什么要用待测元素的空心阴极灯作光源？
2. 在原子吸收光度分析中，什么情况下要用标准加入法？

注意事项 (光、电、热、废气液)

1. 点灯后需用自制卡片校对灯的位置，灯光照在卡片的中线即可。
2. 测试应从第一份空白（去离子水）开始。
3. 在标准曲线测量中，测完所有标样后，应用空白溶液（与消化奶粉同时做的空白）重新调零。
4. 排风。产生气态物质在良好的通风罩下工作。
5. 废液的排放。排废液的塑料管中加少量水，构成水封。废液管不要插入废液筒液面。
6. 实验结束后立即关闭乙炔钢瓶总阀。
乙炔气源附近严禁明火或过热高温物体存在！
乙炔气源不应与氧化性气源如氧气钢瓶放在一起！
7. 关闭空气压缩机前应放水气！
8. 除必要的调节操作外，千万不要动设备上的其它开关、按钮和部件，以避免实验条件改变而影响实验结果及损坏仪器。