

原子吸收光谱法测定水中镁

一 实验目的

1. 了解原子吸收分光光度计的结构和操作方法。
2. 掌握实验条件的选择和干扰抑制剂的应用。
3. 了解用回收率来评价分析方案和测得结果的方法。
4. 通过自来水中镁的测定，掌握原子吸收光谱法在实际样品中的应用。

二 实验原理

原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)基于从光源发出的被测元素的特征辐射，通过试样蒸气时，被同种待测元素基态原子所吸收，由辐射的减弱程度求得试样中被测元素的含量。

在光源发射线的半宽度小于吸收线的半宽度(即锐线光源)的条件下，光源发射线通过一定厚度的原子蒸气，并被基态原子所吸收，吸光度与原子蒸气中待测元素的基态原子数间的关系，遵循朗伯-比尔定律：

$$A = \lg(I_0/I) = K'N_0L$$

在用很窄的锐线光源时，A 与原子蒸气相中基态原子数 N_0 成正比，一般测量条件下， N_0 近似等于总原子数 N 。在给定实验条件下，被测元素含量 c 与 N 保持一稳定的比例关系时，有 $N=ac$ ，则

$$A = K'acL = KcL$$

此式为原子吸收光谱法中的基本关系式。

原子吸收光谱分析的过程：

A 元素含量测定——A 元素的空心阴极灯发射特征辐射-----试样在原子化器中变为气态的基态原子-----吸收空心阴极灯发射特征辐射-----空心阴极灯发射特征辐射减弱-----产生吸光度-----元素定量分析

三 仪器与试剂

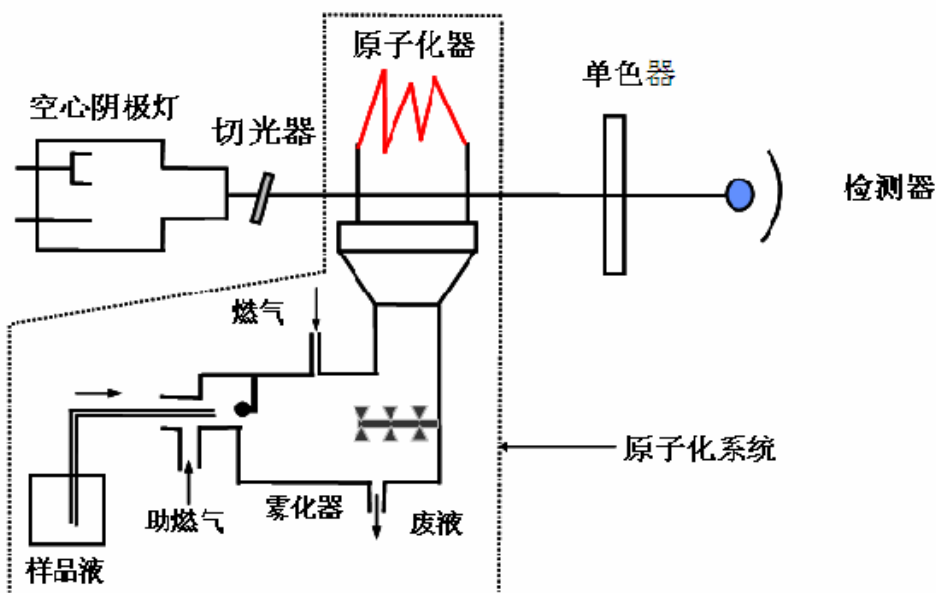
Shimadzu AA-6300 型原子吸收分光光度计，热电 SOLAAR-M6 型原子吸收光谱仪，乙炔钢瓶，空气压缩机，镁空心阴极灯。

10.0 μ g/mL Mg 标准溶液；0.5mg/mL Sr 溶液；HCl (1:1)；HNO₃ (4%)；实验所用水为蒸馏水。

四 实验步骤

1. 仪器装置

原子吸收光谱仪主要由光源、原子化器、分光器（单色器）和检测器四部分组成，如下图所示。



原子吸收仪器结构示意图

(1) **光源**：作用是辐射待测元素的特征光谱。要求其能发射出比吸收线窄得多的锐线，且辐射强度大、稳定、背景小、寿命长，空心阴极灯是符合上述要求的理想锐线光源。

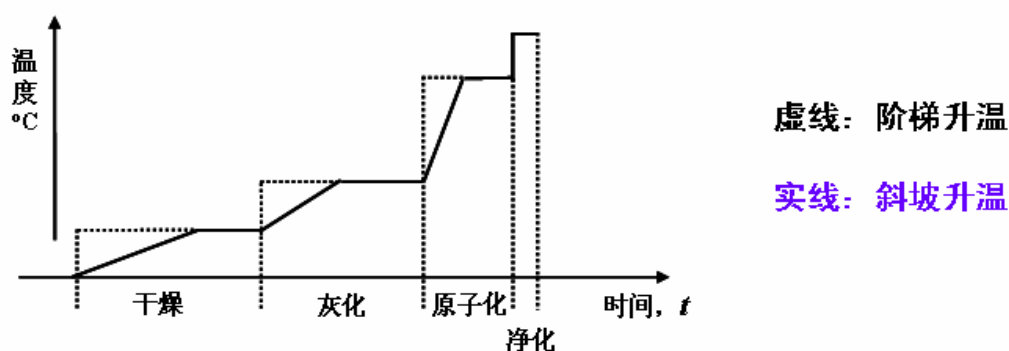
(2) **原子化装置**：作用是将试样中待测元素变成基态原子蒸气。

在原子吸收光谱仪中，原子化器一般有火焰原子化器和非火焰原子化器两种。用火焰使试样原子化是目前广泛应用的一种方式。火焰原子化法中，常用的是预混合型原子化器，它由雾化器、雾化室和燃烧器三部分组成。它是将液体试样经喷雾器形成雾粒，这些雾粒在雾化室中与气体（燃气与助燃气）均匀混合，除去大液滴后，再进入燃烧器形成火焰。此时，试液在火焰中产生原子蒸气。常用的火焰类型有乙炔-空气火焰、乙炔-一氧化二氮火焰、氢-空气火焰等。燃助比为化学计量比的火焰，温度较高，火焰稳定，背景低，噪声小，是最常用的一种火焰。

非火焰原子化器中最常用的是石墨炉原子化器。石墨炉原子化法的过程是将试样注入石墨管中间位置，用大电流通过石墨管以产生高达 2000 ~ 3000 的高

温使试样经过干燥、蒸发和原子化。

石墨炉主要由电源、保护系统和石墨管三部分组成，石墨炉原子化过程可分为四个阶段，即干燥、灰化、原子化和净化。实验时要合理选择各阶段的温度和时间。干燥一般在 $105 \sim 125$ 的条件下进行，目的是去除溶剂，防止溅射。灰化是使基体和有机物尽量挥发除去。原子化是使待测物化合物分解为基态原子，此时停止通氩气，延长原子停留时间，提高灵敏度；原子化温度选择可达到原子吸收最大吸光度值的最低温度。净化或称清除阶段，温度应高于原子化温度，时间仅为 $3 \sim 5$ s，以便消除试样的残留物产生的记忆效应。



石墨炉升温示意图

与火焰原子化法相比，石墨炉原子化法具有如下特点：

灵敏度高、检测限低 试样直接注入石墨管内，样品几乎全部蒸发并参与吸收，试样原子化是在惰性气体保护下，还原性气氛的石墨管内进行的，有利于难熔氧化物的分解和自由原子的形成，自由原子在石墨管内平均滞留时间长，因此管内自由原子密度高，绝对灵敏度达 $10^{-12} \sim 10^{-15}$ 克。

用量量少 通常固体样品为 $0.1 \sim 10$ mg，液体试样为 $5 \sim 50$ μ L。因此石墨炉原子化特别适用于微量样品的分析。

试样直接注入原子化器，从而减少溶液一些物理性质对测定的影响，也可直接分析固体样品。

排除了火焰原子化法中存在的火焰组份与被测组份之间的相互作用，减少了由此引起的化学干扰。

可以测定共振吸收线位于真空紫外区的非金属元素 I、P、S 等。

基体干扰较严重，测量的精密度比火焰原子化法差。

所用设备较复杂，成本较高。但石墨炉原子化器在工作中比火焰原子化系统安全。

(3) **分光器 (单色器)**: 作用是将待测元素的共振线与邻近的谱线分开。通常根据谱线结构和待测元素的共振线附近是否有干扰来决定单色器的狭缝宽度 (通带)。如待测元素光谱复杂 (如铁族元素、稀土元素等) 或有连续背景的, 则狭缝宽度宜小; 若待测元素的谱线简单, 共振线附近没有干扰线 (如碱金属、碱土金属), 则狭缝宽度可较大。

(4) **检测器**: 光电倍增管将光信号转换为电信号, 使指示仪上显示出与试样浓度成线性关系的数值。

2. 仪器操作 (以 Shimadzu AA-6300 型原子吸收分光光度计为例)

(1) 打开主机开关, 预热半小时。

(2) 开空气压缩机, 并打开WizAArd软件, 按其指示进行。选定待测元素, 发送参数; 空压机放气, 放气后压力表示数约 4.2 Kg/cm^2 , 即 0.42 MPa 。

(3) 开乙炔气, 初级表压力不能小于 5 Kg/cm^2 (0.5 MPa), 次级表 1.1 Kg/cm^2 (0.11 MPa) 左右。

(4) 第二轮人工检查, 共9个内容, 按提示分别检查。之后仪器自动调节空心阴极灯的位置。显示镁的 285.20 nm 共振线。

(5) 点火。之后用一瓶配好的溶液进行最佳燃气流量的选择, 确定最佳燃气流量。

(6) 用此最佳条件再做燃烧器高度的选择, 确定最佳燃烧器高度。

(7) 进行干扰抑制剂镱用量的选择。

(8) 用选定的镱最佳量配系列Mg标准溶液, 调零后开始测系列标准样。

(9) 测未知自来水样。

(10) 测加标回收的水样, 计算回收率。

(11) 实验完毕, 依次清洗雾化器, 进样管。

(12) 依次关乙炔气阀门和空气压缩机, 并放尽空压机的水。

(13) 关软件。关主机电源。

热电SOLAAR-M6型原子吸收光谱仪的操作:

开主机 开计算机、打开SOLAAR 32软件 开空气压缩机 (设定压力在 0.2 MPa 左右, 即约 30 psi) 开乙炔气阀 (压力调整在 $0.05\text{-}0.07 \text{ MPa}$ 左右) 观察点火准备灯闪烁, 则可准备点火 安装空心阴极灯, 并点亮预热 15 分钟 点火

建立或调用分析方法 按<分析>键根据提示完成分析 用水清洗雾化器、进样管 按红色按钮熄火 关乙炔气阀门 放水,关空气压缩机 关闭空心阴极灯 关闭光谱仪电源 退出SOLAAR软件并关闭计算机。

3. 实验操作

- (1) 燃气和助燃气比例的选择：吸取Mg标准溶液(10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)2.0mL于50mL容量瓶中，加锶溶液2.0mL，用水稀释到刻度，摇匀。进样。设置适当的燃气流量范围，确定最佳燃气流量。
- (2) 燃烧器高度的选择：用同一瓶溶液进样，设置适当的燃烧器高度范围，确定最佳燃烧器高度。
- (3) 干扰抑制剂锶加入量的选择：吸取自来水3.0mL 6份分别加入到6只50mL容量瓶中，加入2.0mL 1:1HCl溶液，再分别加入锶溶液0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0mL，用去离子水稀释至刻度，摇匀，在以上确定的最佳操作条件下，依次测定各瓶溶液吸光度，选择稳定性好且吸光度较大的最佳锶用量。
- (4) 标准曲线的绘制：6只50mL容量瓶中，分别加入0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5mL Mg标准溶液(10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)和2.0mL 1:1HCl溶液，每瓶中再加入最佳量的锶溶液，用最佳操作条件依次测定各瓶溶液吸光度，并绘制标准曲线。
- (5) 自来水水样的测定：准确吸取2.0mL自来水水样2份分别置于50mL容量瓶中，加入最佳量的锶溶液，加入2.0mL 1:1HCl溶液，用去离子水定容到刻度，用选定条件测出吸光度，从标准曲线上查出水样中镁的质量 m ，并计

$$\rho(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{m(\mu\text{g})}{V(\text{mL})}$$

算出水样中镁的质量浓度

式中 V ——水样体积，mL。

- (6) 回收率的测定：准确吸取已测得镁量的自来水水样 1.0mL 2 份，分别置于 50mL 容量瓶中，加入已知量的镁标准溶液 1.0mL (总的镁量应能在标准曲线上查出)，再加最佳量的锶溶液和 2.0mL 1:1HCl 溶液，稀释至刻度，按以上操作条件，测出吸光度，并查出镁量。回收率
- $$= \frac{\text{测得总镁量} - \text{水样中镁量}}{\text{加入镁标量}} \times 100\%$$

五 实验要点及注意事项

1. 实验时应打开通风设备，使金属蒸气及时排出室外。
2. 点火时，先开空气后开乙炔；熄火时先关乙炔后关空气。室内若有乙炔气味，应立即关闭乙炔气源，打开通风，排除问题后，再继续实验。
3. 更换空心阴极灯时要将灯电流开关关掉，以防触电和造成灯电源短路。
4. 废液罐应水封，防止回火。
5. 钢瓶附近严禁烟火。

六 思考题

1. 如何选择最佳实验条件？实验时如条件发生变化，对结果有无影响？
2. 在原子吸收分光光度计中，为何单色器位于火焰之后，而紫外分光光度计中单色器位于试样之前？
3. 原子吸收光谱分析法与可见分光光度法有何不同？有哪些相同地方？
4. 什么叫回收率？一个精确的分析方案，其几次测定的回收率的平均值应该是什么数值？如分析方案测得结果偏高或偏低，则其回收率应是怎样的？是否可以利用回收率来校正测得结果？如何进行校正？

七 参考文献

1. 王伦，方宾，化学实验（下册），北京：高等教育出版社，2002
2. 谢能咏等，分析化学实验，北京：高等教育出版社，1995
3. 张剑荣，戚菱，方惠群等，仪器分析实验，北京：科学出版社，1999
4. 岛津 6300 型原子吸收分光光度计操作手册，日本岛津公司
5. 热电 SOLAAR-M6 型原子吸收分光光度计操作手册，美国热电公司