



药品



第十二章

原子吸收分光光度法

案例：毒胶囊事件

2012年4月15日，央视曝光了一起“铬超标胶囊”事件，引起了全国各地政府、监管机构、媒体及群众的密切关注，此后，国家相关部门在各地开展了大规模的检测活动。因为六价铬容易进入人体细胞，对肝、肾等内脏器官和DNA造成损伤，且在人体内蓄积具有致癌性并可能诱发基因突变，所以《中国药典》（2015年版）规定明胶和明胶空心胶囊项下以原子吸收分光光度法测定铬，含铬不得过百万分之二。



目录



第一节 原子吸收分光光度法的基本原理



第二节 原子吸收分光光度计



第三节 原子吸收分光光度法的应用

学习目标

- ☑ **掌握** 原子吸收分光光度法的定量分析方法
- ☑ **熟悉** 原子吸收分光光度计的基本结构
- ☑ **了解** 原子吸收分光光度法的特点、原理



第一节

原子吸收分光光度法的基本原理





一、原子吸收分光光度法及其特点

原子吸收分光光度法：

原子吸收分光光度法是根据蒸气相中被测元素的基态原子对特征辐射的吸收来测定待测元素含量的方法。

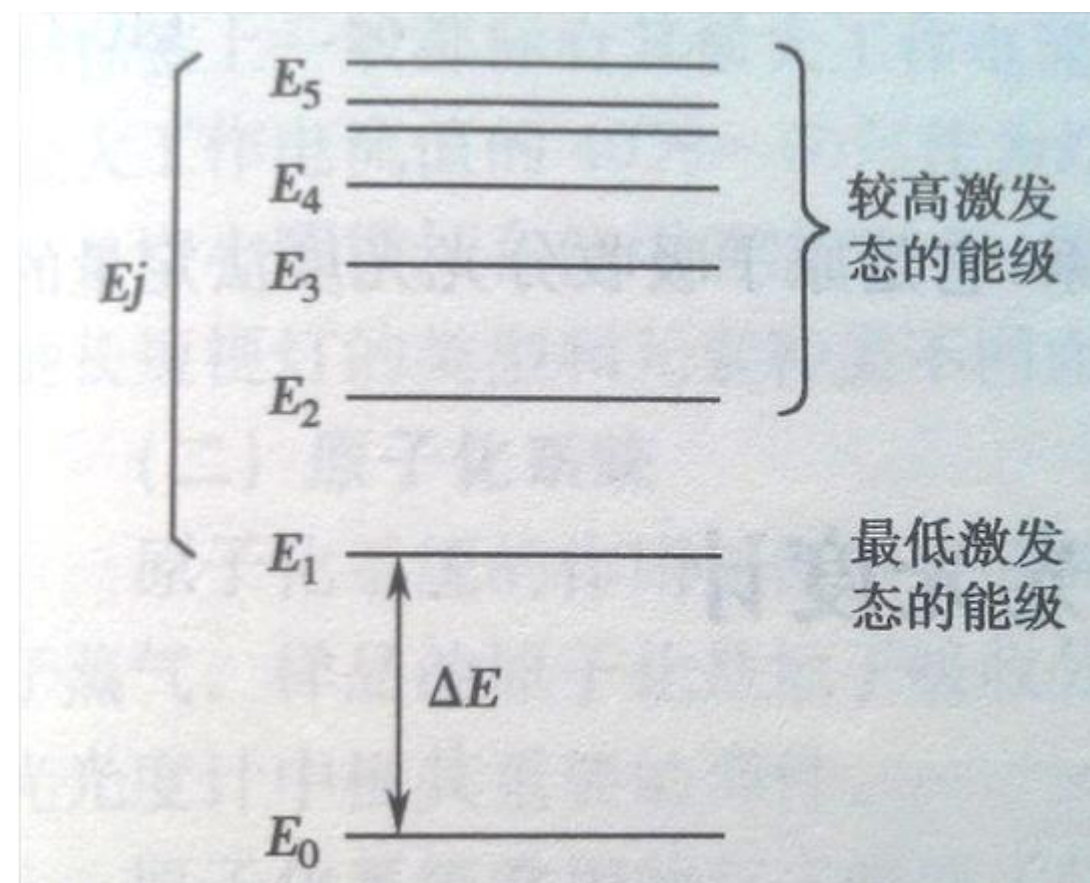
特点：

选择性好；灵敏度高；准确度高；适用范围广；简便、快速。



二、原子吸收曲线

在正常情况下，原子处于能量最低、最稳定的状态称为基态 (E_0)；当基态原子受外界能量的激发时，其最外层电子可跃迁至能量较高的能级，较高能级的状态称为激发态；每种元素的原子只有一种基态和一系列确定能级的激发态 (E_j)，因此每种元素的原子只能在特定的能级间跃迁。





二、原子吸收曲线

(1) 共振线：原子受到外界能量激发，外层电子从基态跃迁到激发态所产生的吸收谱线称为共振吸收线。原子由基态激发到最低激发态所产生的共振吸收线及相应的共振发射线称为第一共振线。

(2) 分析线：共振线是元素所有谱线中最灵敏的谱线，不同元素原子的共振线各不相同。原子吸收光谱分析法就是利用处于基态的待测原子蒸气对从光源发射的特征共振线的吸收来进行分析，常用第一共振线作为分析线。



第二节

原子吸收分光光度计





原子吸收分光光度计



一、原子吸收分光光度计的类型

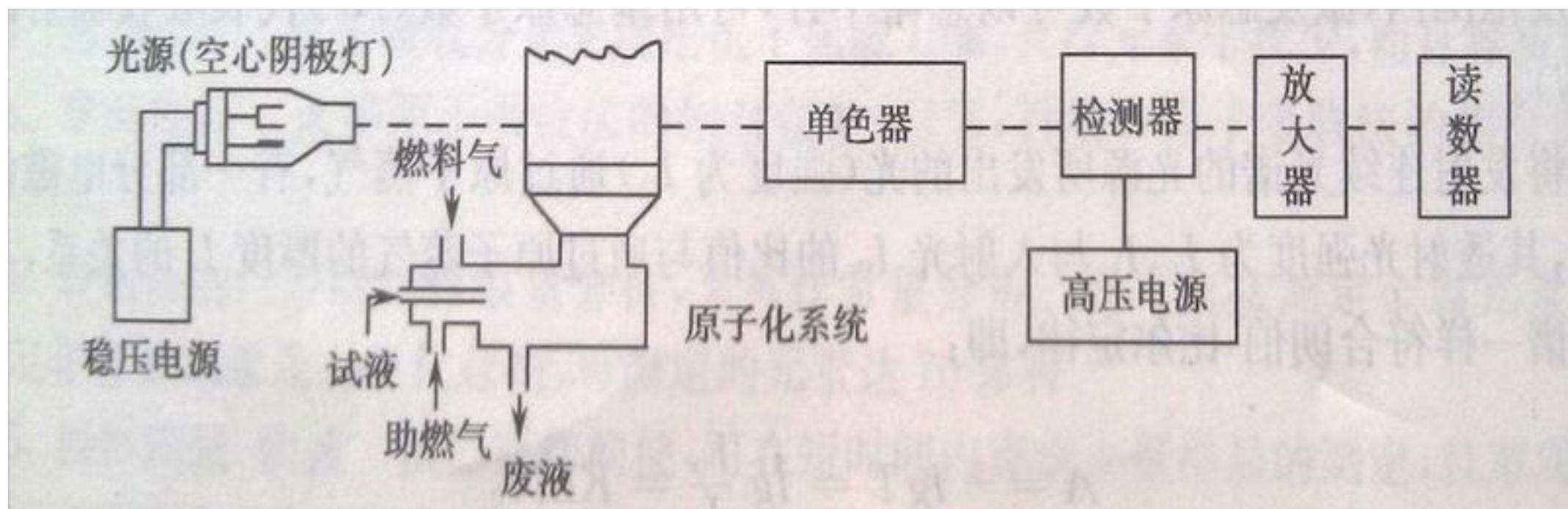
类型：按光路可分为**单光束型**和**双光束型**两类。

类型	单光束型	双光束型
优点	结构简单；灵敏度较高；价格便宜；适应一般分析需要	可消除光源不稳定带来的误差；精密度和准确度高；光源无须预热；分析速度快
缺点	不能消除光源波动的影响，基线漂移，影响测定的精密度和准确度；空心阴极灯要预热，影响分析速度	价格较高



二、原子吸收分光光度计的主要部件

原子吸收分光光度计由**光源**、**原子化系统**、**分光系统**和**检测系统**四部分组成。



● 单光束原子吸收分光光度计示意图



二、原子吸收分光光度计的主要部件

(一) 光源

光源的作用是供给原子跃迁所需的特征共振线。常见的光源有空心阴极灯、蒸气放电灯、高频无极放电灯等，其中应用最广泛的是空心阴极灯。

使用注意事项：

- 1.不得超过制造商已规定的最大电流。
- 2.有些元素采用较高的电流操作时，其标准线可出现严重弯曲，灵敏度降低。
- 3.使用前应经过一段时间的预热。
- 4.对大多数元素，日常分析的工作电流应保持额定电流40%~60%较为合适。



二、原子吸收分光光度计的主要部件

(二) 原子化系统

原子化系统的作用是提供合适的能量，使试样中的被测元素转化为吸收特征辐射线的基态原子蒸气。

原子化系统常用的有**火焰原子化器**、**石墨炉原子化器**，另外还有氢化物发生原子化器、冷蒸气原子化器等类型。



二、原子吸收分光光度计的主要部件

1.火焰原子化器

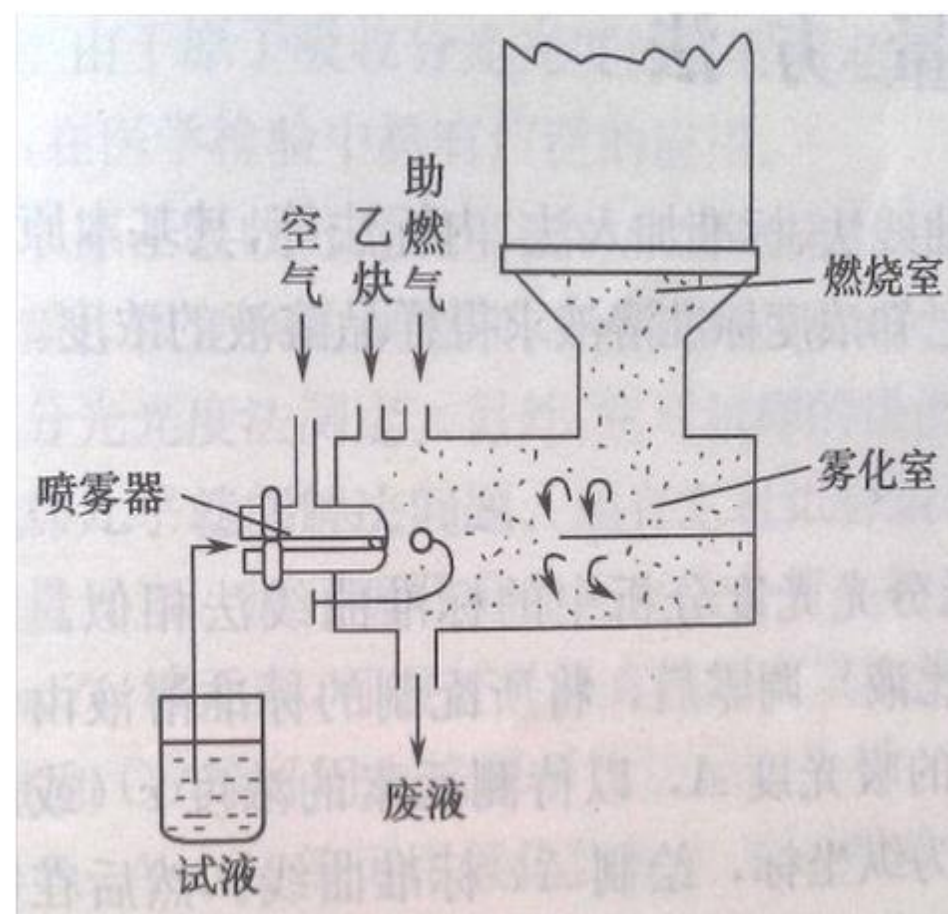
(1) 雾化器：将试液雾化，使其在火焰中产生更多且稳定的基态原子。

(2) 燃烧器：利用火焰加热，在高温下使试样中的待测元素原子化。

(3) 火焰：原子化的能源。

优点：操作简便，重现性好。

缺点：原子化效率低；要求较多的试样溶液，无法直接分析黏稠状液体和固体试样。

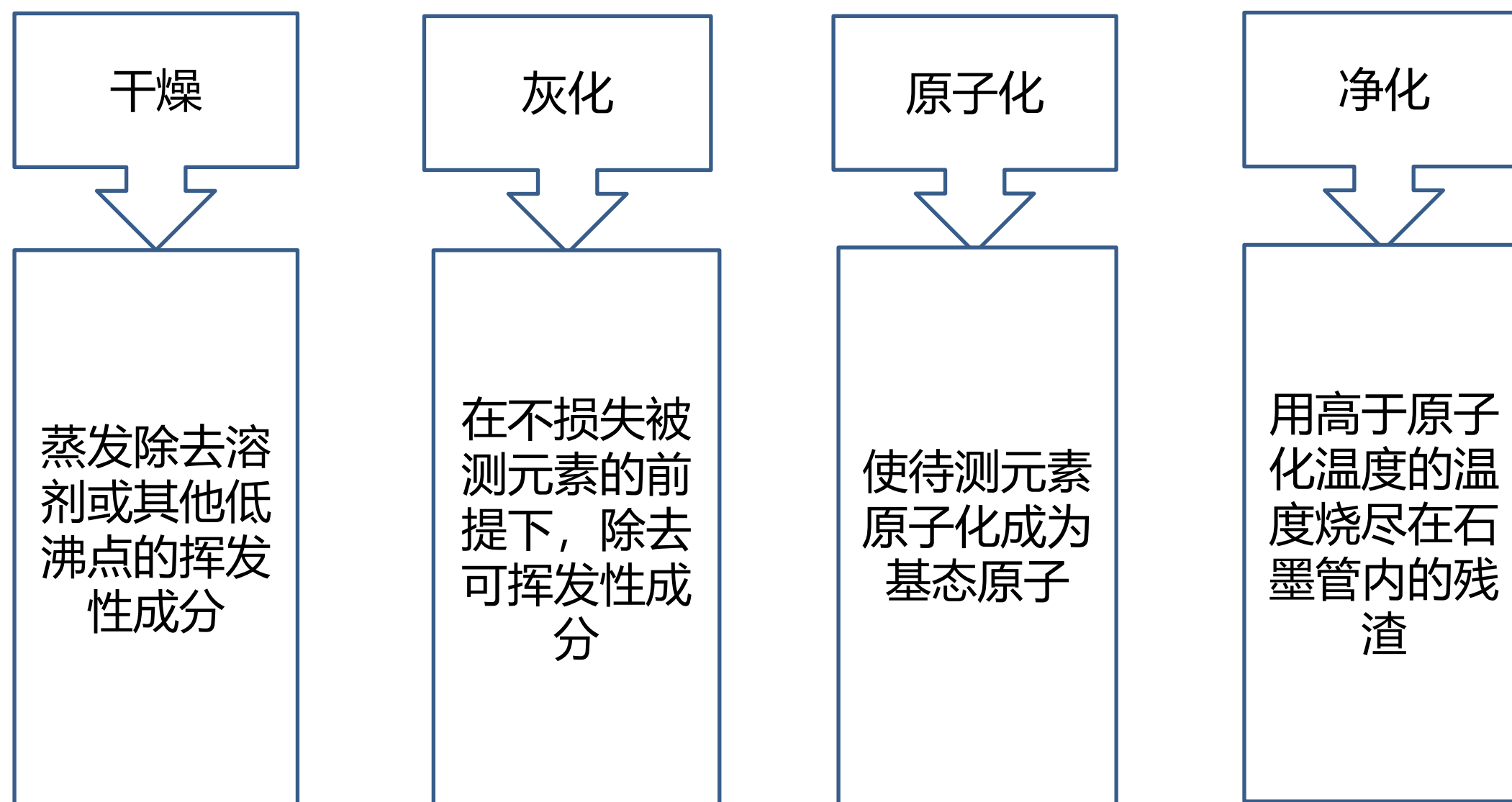


● 火焰原子化装置



二、原子吸收分光光度计的主要部件

2. 石墨炉原子化器





二、原子吸收分光光度计的主要部件

2. 石墨炉原子化器

优点：

- (1) 检出限低，对很多元素的测定比火焰原子化法低2 ~ 3个数量级。
- (2) 高选择性和高灵敏度。
- (3) 黏度较大的试样、悬浮液和固体试样可直接进样。
- (4) 取样量小。

缺点：

- (1) 背景干扰较大，须有扣除背景的装置。
- (2) 设备复杂、昂贵；精密度较差（相对偏差约3%）。
- (3) 单试样分析所需的时间较长等。



二、原子吸收分光光度计的主要部件

(三) 分光系统

组成：由光栅、凹面镜和狭缝组成，其关键部件是起色散作用的光栅。

作用：将待测元素的共振线和邻近谱线分开，从而使分析线选择性地进入检测器。

(四) 检测系统

组成：由检测器、放大器、对数转换器和显示装置组成。

作用：将单色器发射出的光讯号转换成电信号后进行测量。



第三节

原子吸收分光光度法的应用





一、定量分析方法

(一) 标准溶液的配制

标准储备液：一般选用高纯金属（99.99%）或被测元素的盐类精确称量溶解后配成1mg/ml的标准储备液。

工作标准溶液：标准储备液经过稀释即成为制作标准曲线的工作标准溶液。对于火焰原子吸收测定的标准储备液一般要经1/1000稀释，无火焰原子吸收测定的标准储备液要经过1/100 000~1/1000 000稀释。



一、定量分析方法

(一) 标准溶液的配制

注意事项:

- (1) 应使用去离子水，保证玻璃器皿纯净，防止玷污。
- (2) 所用的硝酸、盐酸应为优级纯，避免使用磷酸或硫酸。
- (3) 标准储备液要保持一定的酸度以防止金属离子水解，避免阳光照射，不要存储在寒冷的地方。
- (4) 校准用的工作标准溶液往往使用0.1mol/L浓度的酸或碱溶液稀释制备。
- (5) 在每次测定前新鲜制备。
- (6) 必须在有效期内使用。



一、定量分析方法

(二) 标准曲线法

适用范围：适用于试样组成简单或共存元素没有干扰的试样。

优点：可用于同类大批量试样的分析。

缺点：基体影响较大。

注意事项

- (1) 工作标准溶液的浓度和相应的吸光度应在线性范围内。
- (2) 分析过程中，各测定条件应保持恒定。
- (3) 待测试样溶液和工作标准溶液所加的试剂应一致。



一、定量分析方法

(二) 标准曲线法

操作方法

(1) **标准曲线的绘制：**根据试样中待测元素的含量，确定标准曲线的浓度范围，配制浓度适宜的工作标准溶液；用空白对照溶液调零，浓度从低到高依次测定各浓度工作标准溶液；以吸光度 A 的平均值为纵坐标，以相应浓度 c 为横坐标，绘制 A - c 标准曲线。

(2) **样品的测定：**在相同的实验条件下，测定待测试样溶液的吸光度；取平均值后从标准曲线上查出该值所对应的浓度，计算试样中待测元素的含量。



一、定量分析方法

(三) 标准加入法

适用范围：试样的基体组成复杂，且对测定有明显影响，或待测试样的组成不明确，可采用标准加入法进行定量分析。

优点：可以消除基体的干扰。

操作方法

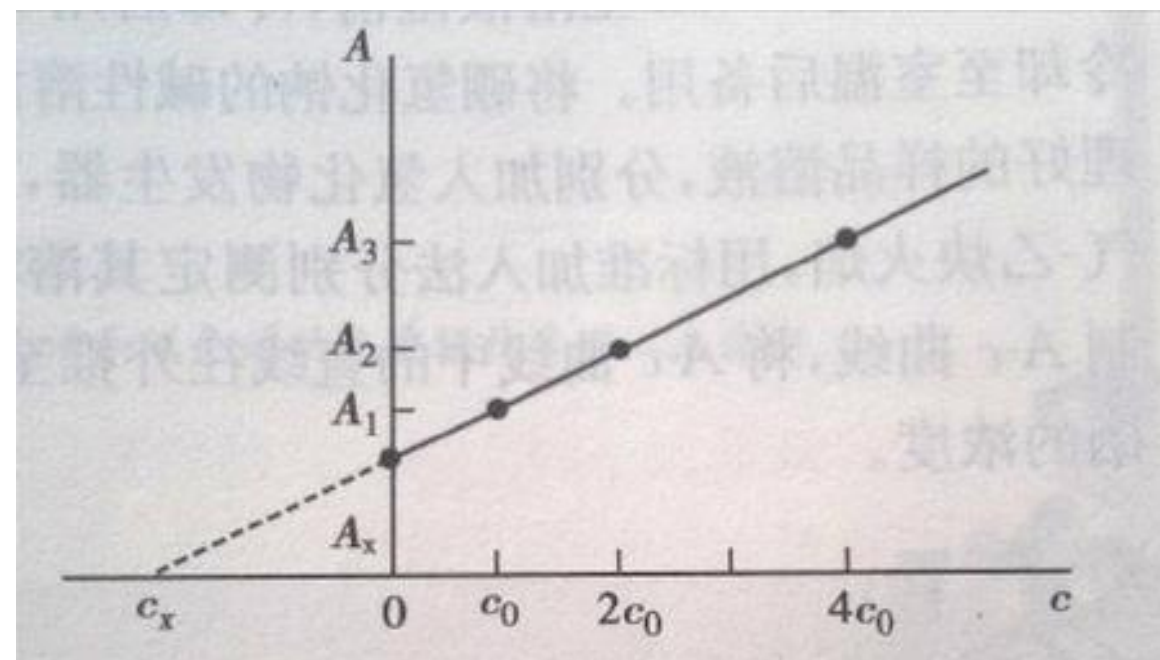
- (1) 分别取4份体积相同的试样溶液置于4个同体积的量瓶中，从第二份起再依次精密加入同一体积不同浓度的待测元素工作标准溶液，然后用溶剂稀释定容。
- (2) 在相同的实验条件下分别测量各个试液的吸光度，以各试液吸光度 A 为纵坐标，以相应浓度 c 为横坐标，绘制 A - c 标准加入曲线。



一、定量分析方法

(三) 标准加入法

(3) 如果试样不含被测元素，则曲线通过原点；反之，若试样含被测元素，则曲线不通过原点，此时应延长曲线与横坐标交于 c_x ， c_x 即为所测试样中待测元素的浓度。



标准加入法



一、定量分析方法

(三) 标准加入法

注意事项

- (1) 待测元素的浓度与其对应的吸光度在测定浓度范围内呈线性关系。
- (2) 为了得到较准确的外推结果，最少应取4个点来作外推曲线，并且第一份加入的标准溶液与试样溶液浓度之比应适当。
- (3) 本法可以消除基体干扰，但不能消除背景吸收干扰。
- (4) 对于斜率太低的曲线（灵敏度差），容易引进较大的误差。



二、应用领域

- (1) 广泛应用于环境监测、医药卫生、陶瓷、涂料、冶金、地质、食品、石油化工和农业等相关领域的微量和痕量元素分析。
- (2) 作为物理和物理化学的一种实验手段，对物质的一些基本性能进行测定和研究，测定一些元素离开机体的活化能、气态原子扩散系数、解离能、振子强度、光谱线轮廓的变宽、溶解度、蒸气压等参数。
- (3) 利用间接法，原子吸收分光光度法可以测定多种与金属离子有化学计量反应关系的有机物，如利用Ag测定含卤素的有机化合物。
- (4) 将色谱的分离功能与原子吸收分光光度法的测定联用，可以分析同种金属元素的不同有机化合物。

小结

原子吸收分光光度法是基于测量蒸气中的原子对特征电磁辐射的吸收强度进行定量分析的一种仪器分析方法。在测量试样中的金属元素含量时，原子吸收分光光度法往往是一种首选的定量方法，具有选择性好、灵敏度高、准确度高、适用范围广等特点。

本章内容介绍了原子吸收分光光度法的基本原理、原子吸收分光光度计及其应用，重点介绍了定量分析方法。



第十二章 原子吸收分光光度法

THANKS

谢谢观看