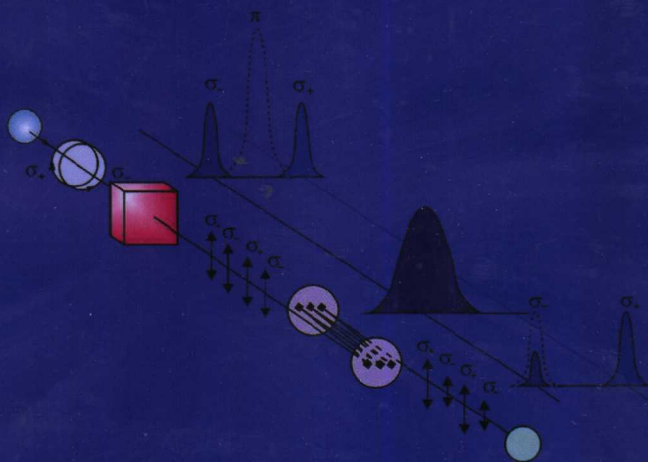


原子光谱分析技术丛书

原子吸收 光谱分析

● 邓 勃 何华焜 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

原子光谱分析技术丛书

原子吸收光谱分析

邓 勃 何华焜 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

原子吸收光谱分析/邓勃, 何华焜编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 6
(原子光谱分析技术丛书)
ISBN 7-5025-5700-8

I. 原… II. ①邓…②何… III. 原子光谱-吸收光谱法-光谱分析 IV. 0657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 071759 号

原子光谱分析技术丛书

原子吸收光谱分析

邓 勃 何华焜 编著

责任编辑: 杜进祥 任惠敏

责任校对: 郑 捷

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 17½ 字数 485 千字

2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5700-8/TQ·2027

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

原子光谱分析技术丛书

邓 勃 主编

各分册主要编写人员：

《原子吸收光谱分析》	邓 勃	何华焜
《等离子体发射光谱分析》	辛仁轩	
《原子荧光光谱分析》	郭旭明	
《原子光谱形态分析》	张新荣	
《原子光谱联用技术》	严秀平	
《原子光谱样品处理技术》	周天泽	邹 洪

序

原子光谱分析是分析化学的重要分支学科，是广泛用于物质无机组分分析最有效的方法之一，是地质、冶金、矿山、机械、环境、医药、法医、商检等部门的实验室中重要的分析检测手段。近年来，随着原子光谱与流动注射、氢化物发生、色谱等联用技术的发展，原子光谱在元素形态分析方面正在发挥日益重要的作用。

然而，近年来生命科学、化学生物学等的热潮对分析化学的影响可以说是巨大的。细胞、生物大分子、基因组、蛋白质组等的分析检测成了分析化学的热点甚至焦点。相形之下，长于元素检测特别是金属元素检测的原子光谱分析似乎是被“冷落”了。事实上，生物体中没有众多的元素就没有生命，某些元素多了就会影响或危及生命。可见连生命科学都离不开原子光谱分析，更不用说其他了。我们说的原子光谱分析是 *analytical atomic spectroscopy* 的通俗称谓，它应该包括元素质谱分析（如等离子体质谱）和 X 射线荧光光谱分析等。近几年出版的有关原子光谱分析的图书也相对较少，更缺少比较系统、全面地介绍当代原子光谱分析技术的图书。

正当人们在讨论 “*Atomic Spectrometry: Is the End Near?*”^① “*Analytical Spectroscopy: Are there any stones unturned?*”^② “*Atomic Spectroscopy: A dying horse?*”^③ 的时候，化学工业出版社为适应国内原子光谱分析发展的需要，组织各方面的力量，“老中青”三结合，撰写了这套《原子光谱分析技术丛书》，真是可喜可

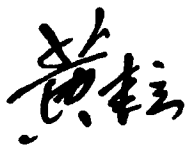
① G. Hieftje. Guest Editorial. *Appl. Spectrosc.* 2000, 54 (3), 88A~89A

② M Blade. paper presented at 83rd Canadian Society for Chemistry National Meeting. Calgary, AB; May, 2000

③ 黄本立. 大会报告. *Analytical China 2002 International Symposium*. Shanghai; Sept, 2002

贺。丛书由邓勃教授任主编，包括《等离子体发射光谱分析》（辛仁轩），《原子吸收光谱分析》（邓勃，何华焜），《原子荧光光谱分析》（郭旭明），《原子光谱形态分析》（张新荣），《原子光谱联用技术》（严秀平），《原子光谱样品处理技术》（周天泽、邹洪）等。他们以“简明实用，选材新颖，通俗易懂，特色鲜明”为主导思想，详细地阐述原子光谱分析的基本原理、实验技术和方法，介绍了原子光谱领域的最新成果，在书中也融入了各位作者的研究成果和经验。我相信广大从事原子光谱分析的工厂企业的技术人员、科研院所的科技人员和大专院校相关专业的师生都能从本丛书中受益。同时我希望这套丛书将来还会陆续增添诸如《激光原子光谱分析》、《等离子体质谱分析》^①、《X射线荧光光谱分析》^②和《冶金和机械工业用的原子光谱分析》等内容，以满足不同读者群的需要。

中国科学院院士



2004年4月于厦门大学

① 该书已纳入我社《质谱技术丛书》，由邵宏翔教授主编，即将出版。——出版者注

② 该书已纳入我社《分析仪器使用与维护丛书》，由罗立强研究员主编，即将出版。——出版者注

前 言

2003年,化学工业出版社计划出版一套《原子光谱分析技术丛书》,邀请国内有关专家撰稿。我们两人有幸被邀承担该丛书中《原子吸收光谱分析》一书的撰写工作。我们两人是多年的老朋友,退休之后,有机会合作撰写该书,当然是一件很高兴的事。但我们深知自己学识和能力有限,担心难以完成重任。国内有许多前辈长期从事原子吸收光谱的理论和应用研究,造诣很深;也有一批中青年科学工作者有深厚的理论知识,了解这一领域国内外的发展动态,又在第一线从事原子吸收光谱的教学和研究工作,有实践经验。这些前辈们和中青年科学工作者理应是该书最合适的撰稿者,但由于身体和工作等各方面原因,他(她)们未能应邀,撰稿任务最终落到我们两人身上,既已如此,我们将尽力把这一件事做好。

本书共分11章。第1章绪论,概述了原子吸收光谱法的发展、特点和现状;第2章原子吸收光谱分析的基本原理,阐述了本法建立的物理基础和定量方法;第3章原子吸收光谱分析仪器,介绍了仪器结构、各部件作用功能以及仪器的最新发展;第4章火焰原子吸收光谱分析法,论述了火焰原子化过程及其影响因素,增感技术和原子捕集技术;第5章石墨炉原子吸收光谱分析法,详细讨论了石墨炉的温度特性、升温模式、升温程序和自由原子的生成过程,介绍了石墨管改性技术、STPF技术和无标分析的可能性;第6章化学改进技术,介绍了化学改进剂的类型、作用及其机理以及持久化学改进技术;第7章蒸气发生-原子吸收光谱分析法,分别介绍了汞蒸气发生法、氢化物发生法和挥发物发生法;第8章流动注射-原子吸收光谱分析法,简述了流动注射技术原理,分别介绍了流动注射进样、在线消解、在线分离富集和在线蒸气发生技术;第9章干扰及其消除,分别讨论了各种类型的干扰及其消除或校正方

法；第 10 章原子吸收光谱分析方法和分析结果评价，专门论述了分析方法和分析结果的评价指标、介绍了分析质量的控制方法与分析结果的表示方法；第 11 章原子吸收光谱法的应用，按直接原子吸收法、间接原子吸收法和元素形态分析，分类介绍了原子吸收光谱法的应用。

本书第 1 章、第 2 章、第 4 章、第 6 章、第 7 章、第 9 章、第 10 章、第 11 章与第 5 章 5.5.1、5.8 由邓勃编写，第 3 章、第 5 章和第 9 章由何华焜编写。在撰写本书过程中，引用了国内外大量公开发表的资料，在此亦向文献的原编著者表示感谢。本书能顺利出版，要感谢化学工业出版社的支持和责任编辑为本书的出版所付出的辛勤劳动。

由于我们学识和能力有限，书中不足和不妥之处在所难免，敬请各位专家与读者批评指正。

编著者

2004. 3

内 容 简 介

本书是《原子光谱分析技术丛书》中的一本。全书共分 11 章,对原子吸收光谱法的发展历史、基本原理、仪器,火焰原子吸收光谱分析法,石墨炉原子吸收光谱分析法,蒸气发生-原子吸收光谱分析,流动注射-原子吸收光谱分析法,化学改进技术,干扰及其消除方法,原子吸收光谱分析方法和分析结果评价,分析质量保证以及原子吸收光谱分析法的应用等方面做了比较全面的介绍。本书对国内外原子吸收光谱分析的新成果、新技术有比较全面的反映,书中亦包括作者在相关学科领域的一些研究成果。

本书可以作为从事原子吸收光谱分析的专业人员和科研人员的专业参考书,也可作为大专院校分析专业师生的教学参考书,还可作为一般分析人员进修提高的自学参考书。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 原子吸收光谱法的发展	1
1.2 原子吸收光谱法的特点	5
1.3 原子吸收光谱分析在我国的发展	7
参考文献	11
第 2 章 原子吸收光谱分析的基本原理	17
2.1 原子结构与原子能级	17
2.1.1 原子中电子的运动状态	17
2.1.2 原子壳层结构	20
2.1.3 原子能级与能级图	21
2.2 原子吸收光谱的特性	23
2.2.1 电子跃迁	23
2.2.2 原子吸收光谱的产生	25
2.2.3 原子吸收光谱线的轮廓	27
2.2.4 原子吸收光谱线的强度	33
2.2.5 谱线的精细结构	34
2.3 原子吸收光谱分析	38
2.3.1 积分吸收系数和峰值吸收系数	38
2.3.2 原子吸收光谱分析的基本关系式	40
2.3.3 原子吸收的定量方法	41
2.3.4 影响校正曲线的因素	50
参考文献	53
第 3 章 原子吸收光谱仪器	54
3.1 仪器发展概况	54
3.2 辐射光源	56
3.2.1 空心阴极灯	56
3.2.2 高强度空心阴极灯	62

3.2.3 无极放电灯	63
3.2.4 连续光源	64
3.2.5 二极管激光器	64
3.3 原子化器	67
3.3.1 热原子化器	67
3.3.2 非热原子化器	73
3.3.3 石英管原子化器	78
3.3.4 一体化气路自动控制系统	79
3.4 分光系统	80
3.4.1 一维分光工作方式单色器	80
3.4.2 二维分光工作方式	86
3.4.3 电子扫描二维分光工作方式	87
3.5 检测器	89
3.5.1 光电倍增管	89
3.5.2 半导体图像传感器件	91
3.6 原子吸收光谱仪器的电路系统	104
3.6.1 光源及其支撑电路	105
3.6.2 原子化器及其附属系统	105
3.7 背景校正装置	107
3.7.1 氘灯法	108
3.7.2 塞曼效应背景校正法	109
3.7.3 自吸收背景校正器	117
3.7.4 组合式背景校正器	118
3.8 仪器的自动化和智能化	119
3.9 多元素同时测定原子吸收光谱分析仪器	120
3.9.1 线光源(空心阴极灯)方案	122
3.9.2 连续光源方案	123
3.9.3 二极管激光器光源方案	132
3.9.4 多元素同时测定原子吸收光谱分析的前景	133
参考文献	136
第4章 火焰原子吸收光谱分析法	144
4.1 概述	144
4.2 火焰原子化	145
4.2.1 火焰的特性	145

4.2.2	进样和气溶胶的形成	150
4.2.3	悬浮液进样	156
4.2.4	自由原子的形成	158
4.2.5	自由原子在火焰中的分布	166
4.3	测定条件的优化与选择	168
4.3.1	仪器工作参数选择	168
4.3.2	原子化条件优化	171
4.4	增感技术	174
4.4.1	增感剂	175
4.4.2	增感机理	177
4.5	原子捕集技术	178
4.5.1	概述	178
4.5.2	缝管在线捕集方式	179
4.5.3	原子捕集的机理	182
4.5.4	原子捕集的应用	183
	参考文献	185
第5章	石墨炉原子吸收光谱分析法	192
5.1	石墨炉原子吸收光谱分析法的特点	192
5.1.1	历史简述	192
5.1.2	方法的特点	196
5.2	石墨炉的温度特性	199
5.2.1	石墨炉温度的时间特性	199
5.2.2	石墨炉温度的空间特性	199
5.2.3	石墨管几何形状对温度分布的影响	202
5.3	石墨炉的升温模式与程序	203
5.3.1	斜坡升温、阶梯升温和最大功率升温	203
5.3.2	管壁原子化, 平台原子化和探针原子化	205
5.3.3	干燥、灰化和原子化	213
5.4	原子化过程	215
5.4.1	发生的主要化学反应	215
5.4.2	原子化机理的实验研究	216
5.5	自由原子的生成	221
5.5.1	自由原子浓度和原子吸收信号的测量方法	221
5.5.2	元素原子化的理论模型	226

5.5.3 研究吸收信号时间空间特性的新技术	228
5.6 测定条件的选择和优化	235
5.6.1 升温模式	235
5.6.2 干燥、灰化、原子化的温度和时间	236
5.6.3 载气与载气流量	237
5.6.4 信号测量方式	238
5.6.5 稳温平台炉 (STPF) 技术	240
5.7 石墨管改性技术	241
5.7.1 石墨管和石墨材料	241
5.7.2 热解涂层	243
5.7.3 难熔金属碳化物涂层	244
5.8 无标分析的可能性	246
5.8.1 无标定量分析的条件	246
5.8.2 特征质量值的稳定性	248
参考文献	252
第6章 化学改进技术	263
6.1 前言	263
6.2 化学改进剂的类型	264
6.2.1 无机化学改进剂	264
6.2.2 有机化学改进剂	268
6.2.3 混合化学改进剂	270
6.3 持久化学改进技术	272
6.3.1 持久化学改进剂的制备	272
6.3.2 特点和局限性	275
6.4 化学改进剂的作用	278
6.5 化学改进剂的机理	280
6.5.1 化学机理	281
6.5.2 物理机理	282
6.5.3 电化学机理	284
6.6 化学改进剂的应用	285
6.6.1 无机盐化学改进剂的应用	285
6.6.2 磷酸盐化学改进剂的应用	290
6.6.3 有机化学改进剂的应用	292
6.6.4 持久性化学改进剂的应用	292

参考文献	294
第7章 蒸气发生-原子吸收光谱分析法	302
7.1 汞蒸气发生法	302
7.1.1 化学还原法	303
7.1.2 电化学还原和汞齐富集	306
7.1.3 热分解法	307
7.2 氢化物发生法	308
7.2.1 氢化物的生成	309
7.2.2 氢化物原位富集	315
7.2.3 氢化物原子化	316
7.3 挥发物发生法	318
7.3.1 还原法生成挥发物	318
7.3.2 生成螯合物	319
7.3.3 其他挥发物生成法	320
参考文献	320
第8章 流动注射-原子吸收光谱分析法	328
8.1 引言	328
8.2 流动注射技术	329
8.2.1 原理简述	329
8.2.2 流动注射装置	338
8.3 原子吸收光谱分析中的流动注射进样	339
8.4 原子吸收光谱分析中流动注射在线消解	341
8.5 原子吸收光谱分析中流动注射在线分离富集	343
8.5.1 在线沉淀和共沉淀	343
8.5.2 在线有机溶剂萃取	346
8.5.3 在线吸附和离子交换	349
8.6 原子吸收光谱分析中流动注射在线蒸气发生	353
8.6.1 在线发生氢化物	353
8.6.2 在线发生汞蒸气	357
8.6.3 在线发生挥发物	359
参考文献	360
第9章 干扰及其消除与校正方法	367
9.1 概述	367
9.1.1 原子吸收光谱分析中的干扰	367

9.1.2	干扰的分类	368
9.1.3	干扰特性及其评价	369
9.2	物理干扰及其消除方法	371
9.2.1	物理干扰的产生	371
9.2.2	物理干扰的消除方法	373
9.3	化学干扰及其消除方法	374
9.3.1	化学干扰的产生	374
9.3.2	化学干扰的类型	375
9.3.3	消除化学干扰的方法	376
9.4	电离干扰及其消除方法	380
9.5	光谱干扰	382
9.5.1	谱线重叠干扰	382
9.5.2	多重吸收线的干扰	383
9.5.3	非吸收光干扰	384
9.5.4	分子吸收和光散射	386
9.6	背景校正技术	389
9.6.1	背景的产生和特性	389
9.6.2	背景校正的原理	391
9.6.3	背景校正方法	392
9.6.4	背景校正技术应用中的几个问题	407
	参考文献	414
第 10 章	原子吸收光谱分析方法和分析结果评价	419
10.1	概述	419
10.2	分析方法评价	420
10.2.1	检测能力	420
10.2.2	分析误差的评估	421
10.2.3	分析方法适用性	424
10.3	分析质量控制	425
10.3.1	异常测定值的检验	425
10.3.2	空白值控制与校正	427
10.3.3	精密度控制	428
10.3.4	准确度控制	430
10.4	分析结果的评价和表示	436
10.4.1	表征测定结果的依据	436

10.4.2	不确定度	437
10.4.3	分析结果的表示方法	439
参考文献		440
第 11 章 原子吸收光谱分析的应用		442
11.1	概述	442
11.2	直接原子吸收光谱法	443
11.2.1	第一族元素	443
11.2.2	第二族元素	450
11.2.3	第三族元素	466
11.2.4	镧系和锕系元素	470
11.2.5	第四族元素	472
11.2.6	第五族元素	482
11.2.7	第六族元素	488
11.2.8	第七族副族元素	495
11.2.9	第八族元素	497
11.2.10	铂系金属	501
11.3	间接原子吸收光谱法	506
11.3.1	沉淀反应	507
11.3.2	置换反应	510
11.3.3	氧化还原反应	511
11.3.4	生成配合物和缔合物	512
11.3.5	生成杂多酸	514
11.3.6	对分析信号的增敏与抑制效应	516
11.3.7	其他反应	517
11.4	元素形态分析	518
11.4.1	化学法分析元素形态	518
11.4.2	氢化物发生法分析元素形态	520
11.4.3	色谱-原子吸收光谱联用分析元素形态	522
参考文献		523

第 1 章 绪 论

1.1 原子吸收光谱法的发展

原子吸收光谱法 (atomic absorption spectrometry, AAS), 亦称原子吸收分光光度法 (atomic absorption spectrophotometry, AAS), 是基于蒸气相中待测元素的基态原子对其共振辐射的吸收强度来测定试样中该元素含量的一种仪器分析方法, 广泛地应用于痕量和超痕量元素的测定。

1955 年澳大利亚 A. Walsh^[1]、荷兰 C. T. J. Alkemade 和 J. M. W. Milatz^[2] 分别独立地发表了原子吸收光谱分析的论文, 开创了火焰原子吸收光谱法。特别是 A. Walsh, 被全世界公认为原子吸收光谱分析法的奠基人。他阐述了方法的物理基础, 吸光度与试液中被测元素浓度具有线性关系, 指出了方法的通用性, 能用于所有能蒸发产生自由原子的元素的测定, 发明了用于吸收系数测量的封离式空心阴极灯和增强输出空心阴极灯 (即高强度空心阴极灯) 锐线光源, 从理论上预言绝对分析的可能性, 发展了在吸收线中心测定吸收系数的有效方法。正如 B. V. L'vov 在纪念 A. Walsh 的专文中所说, A. Walsh 对绝对分析的贡献是无可估量的^[3]。鉴于他在建立和发展原子吸收光谱分析的历史功勋和杰出贡献, 1991 年在挪威卑尔根召开的第 27 届国际光谱学大会 (CSI) 上授予 A. Walsh 第一届 CSI 奖。

1959 年俄罗斯学者 Б. В. ЛЬВОВ[●] 开创了石墨炉电热原子吸收光谱法^[4], 在石墨坩埚内快速完全蒸发样品, 原子蒸气进入预先加热到高温的管式石墨炉中, 大大延长了原子在测量区的平均停留时

● 英文译名为 B. V. L'vov。