

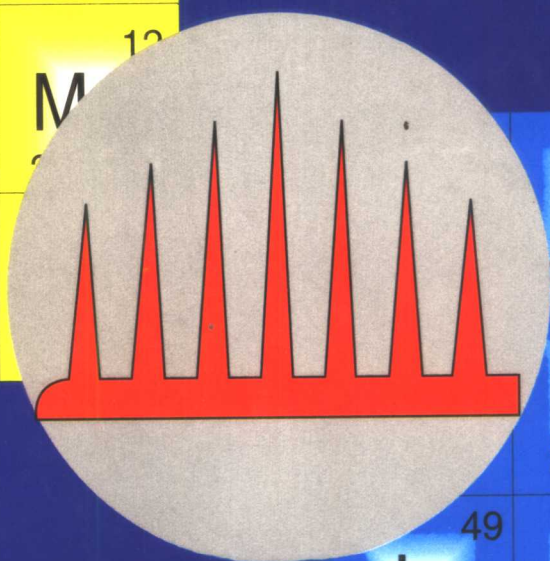
大连市学术专著资助出版

ORGANIC MATTER ANALYSE BY ATOMIC SPECTROMETRY

有机物的 原子光谱分析

郭玉生 编著
赵永魁

3 Li 670.7	37 Rb 420.1	56 Ba 455.4
11 Na 589.0	20 Cs 393.3	12 Mg 789.0
19 K 766.5	87 Fr 589.0	



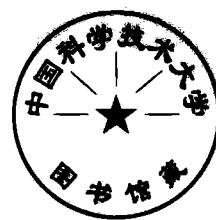
13 Al 396.1	80 Hg 253.6
69 Tm 313.1	50 Sn 189.9
49 In 230.6	51 Sb 217.6
	32 Ge 209.4

LIAONING
KEXUE
JISHU
CHUBANSHE

辽宁科学技术出版社

有机物的原子光谱分析

郭玉生 赵永魁 编著



辽宁科学技术出版社
· 沈阳 ·

内 容 提 要

本书为我国原子光谱分析工作者分析有机化合物提供了新的信息。

本书共分十章。主要收集 80 年代以来的文献资料,较全面叙述原子吸收光谱分析的发展历史、基本原理、原子吸收光谱仪、火焰、石墨炉、氢化物、冷原子吸收、干扰的产生和消除,以及试样分离、富集技术、间接原子吸收光谱分析技术。汇集了 74 种元素的基本分析条件。对各种类型有机物中微量元素的测定特别是对多种有机化合物原子吸收光谱法的测定进行了系统的论述。具有较强的理论性、实用性和可操作性。

本书是石油、化工、食品、医药卫生、环境保护、生物、农业、轻工、地质、机械等专业分析工作者的必备参考书。

本书可作为高等学校化学、石油、化工等专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机物的原子光谱分析/郭玉生,赵永魁编著. —沈阳:

辽宁科学技术出版社,1997.4

ISBN 7-5381-2625-2

I. 有… I. ①郭…②赵… III. 有机化合物—原子吸收分光光度法—光谱分析
IV. 0657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 05994 号

辽宁科学技术出版社出版

(沈阳市和平区北一马路 108 号 邮政编码 110001)

大连海事大学印刷厂印刷

辽宁省新华书店发行

开本:787×1092 1/16 印张:21.6 字数:590000

1997 年 4 月第 1 版

1997 年 4 月第 1 次印刷

责任编辑:马 骏
封面设计:庄庆芳

版式设计:于 浪
责任校对:白 雪

印数:1—1000

定价:39.8 元

前 言

原子吸收光谱分析是一种现代仪器分析方法,1955年由澳大利亚物理学家沃尔什(A. Walsh)首先提出的。由于广大分析工作者深入地研究,开拓和发展了它的优良性能,故在生命科学和农业、环保、食品、医药卫生、石油化工、冶金、机械、地质、电子等专业成为了一种重要的分析方法。其发展之迅速,普及之广泛,是其它分析方法无可比拟的。

原子吸收光谱分析的文献资料非常丰富,本书着重总结了80年代以来的新理论、新方法。有机物原子吸收光谱分析主要包括两方面:其一是有机物中微量元素的分析,它涉及领域广泛、内容丰富、实用性强;其二是对有机化合物本身的分析,主要采用间接原子吸收法测定有机化合物,把原子吸收法的高灵敏度,高准确性用于有机化合物分析中,提出在无标准样品的条件下,同样可以进行有机化合物测定,为有机化合物提供了新的分析方法,同时也大大扩展了原子吸收的分析范围。有机化合物的种类是繁多的,随着深入的研究,会有更多的有机化合物可被分析,本书尽量搜集了这方面的有关资料。

原子吸收光谱分析技术,近年来发展很快。其中,石墨炉原子吸收法以其极高的灵敏度,极少的样品用量和极好的准确性,对人体、食品、水和环境中的痕量元素进行了分析,使人类第一次对自身的环境,微量元素对人体健康的影响,其中包括营养元素和毒性元素的影响,提供了丰富完整的资料。

原子吸收的其它分析技术也是层出不穷的,诸如背景校正技术,电子捕集浓缩分离技术,流动注射—原子吸收联用技术,流动注射—氢化物—石墨炉联用技术,色谱—原子吸收联用技术,脉冲进样技术,悬浮进样技术,乳化进样技术,浮选浓缩分离技术,微波溶样技术等,本书也进行了详尽的搜集和讨论。

原子吸收光谱分析是理论与实验操作并重的分析技术。它不仅要求掌握系统的理论,而且要正确掌握操作技术。在分析化学的操作中,其工艺是不可忽视的问题。只有掌握了正确的操作工艺,才能使分析结果准确可靠。本书在叙述分析方法时,尽量提出关键性操作工艺,使本书具有较强的实用价值。

原子吸收光谱法与原子发射光谱法为“孪生姊妹”,本书论述的原子吸收光谱分析的对象和具体分析方法,大都适用于原子发射光谱分析,因此我们将书名定称为《有机物的原子光谱分析》。

多年来原子光谱分析工作者进行了卓有成效的工作并集累丰富资料。出版本书工作量巨大,历程艰辛。二人共同携手,各成其半,终于结出了30余年友谊共事的成果。本书的出版得到了西安石油学院和辽宁师范大学领导的关怀和支持。辽宁师范大学陆雅琴教授在百忙之中对本书初稿提出了宝贵意见,白雪、张爱莲同志为本书出版打字、排版,谨此一并谢意。因作者学识有限,时间急促,书中定有错误和疏漏之处,敬请批评指正。

作 者

一九九七年三月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 原子吸收光谱分析的特点	2
1.3 原子吸收光谱分析发展的回顾	4
第二章 原子吸收光谱分析基本理论	5
2.1 原子的吸收和发射	5
2.2 原子的量子化轨道和光谱项符	6
2.2.1 量子数	6
2.2.2 光谱项的推导	7
2.2.3 原子能级图	8
2.3 谱线变宽及对原子吸收的影响	10
2.3.1 谱线的轮廓和宽度	10
2.3.2 谱线的变宽	11
2.4 基态原子与激发态原子的波尔兹曼分布	15
2.5 原子吸收与原子浓度的关系	16
2.5.1 原子吸收的定量关系	16
2.5.2 原子吸收的测量方法	17
第三章 原子吸收光谱仪	19
3.1 光源系统	19
3.1.1 空心阴极灯	19
3.1.2 高强度空心阴极灯	22
3.1.3 多元素空心阴极灯	22
3.1.4 无极放电灯	23
3.2 原子化器和原子化法	23
3.2.1 火焰原子化器	24
3.2.2 石墨炉原子化器	27
3.2.3 氢化物原子化器	28
3.2.4 冷蒸气原子化技术	33
3.3 光学系统	34
3.3.1 外光路部分	34
3.3.2 单色器的结构及工作原理	34
3.3.3 单色器的光学特性	36
3.3.4 常见仪器的光路系统	37
3.4 检测记录系统	38
3.4.1 光电倍增管	39

3.4.2	放大装置	40
3.4.3	对数转换器	41
第四章	火焰原子吸收光谱分析技术	42
4.1	火焰技术	42
4.1.1	火焰的作用和要求	42
4.1.2	火焰的特性	42
4.1.3	火焰的结构与状态	44
4.1.4	常用的几种火焰及其特点	45
4.2	试样溶液在火焰中的原子化	48
4.2.1	原子化过程	48
4.2.2	火焰中的化学反应	49
4.2.3	原子化效率	50
4.3	测量条件的选择	51
4.3.1	分析线的选择	51
4.3.2	狭缝宽度的选择	51
4.3.3	灯电流的选择	52
4.3.4	火焰条件的选择	52
4.4	火焰原子化中的干扰及消除	53
4.4.1	物理干扰及其消除方法	53
4.4.2	化学干扰及其消除方法	54
4.4.3	电离干扰及其消除方法	61
4.4.4	光谱干扰及其消除方法	62
4.4.5	背景的干扰及其消除方法	63
第五章	石墨炉原子吸收光谱分析技术	74
5.1	石墨炉中的原子化过程	74
5.2	石墨炉原子吸收法主要技术改进	77
5.2.1	石墨管的改进技术	77
5.2.2	石墨炉平台技术	79
5.2.3	基体改进技术	80
5.2.4	斜坡升温技术	85
5.2.5	最大功率升温原子化技术	86
5.2.6	程序的设计和参数选择	86
5.3	石墨炉原子化的干扰因素及其消除方法	89
5.3.1	干扰的分类及一般的控制方法	89
5.3.2	光谱干扰及其消除方法	90
5.3.3	挥发干扰及其消除方法	91
5.3.4	气相干扰及其消除方法	92
5.4	固体试样的分析	92
第六章	仪器安装、调试与维护	94
6.1	原子吸收光谱分析实验室	94
6.1.1	实验室的环境	94
6.1.2	实验室装备	94
6.2	仪器的安装	94
6.2.1	主机和配件的安装	94

6.2.2	配套设备的安装	95
6.3	仪器的调节	95
6.3.1	雾化器的质量检查和调节	95
6.3.2	空心阴极灯位置的调节	96
6.3.3	燃烧器位置的调节	96
6.4	仪器主要技术指标的测试与仪器的验收	96
6.4.1	精密度测试	96
6.4.2	检测限的测试	97
6.4.3	特征浓度的测试	97
6.4.4	仪器静态稳定性测试	97
6.4.5	波长精度的测试	98
6.4.6	分辨率的测试	98
6.4.7	试样提升和雾化效率的测试	98
6.4.8	仪器的验收	98
6.5	仪器的维护与保养	98
6.5.1	光源	98
6.5.2	光学系统的维护	99
6.5.3	原子化器的维护和保养	99
6.5.4	光电倍增管的维护	100
6.5.5	乙炔钢瓶及乙炔发生器的使用和维护	100
6.5.6	空气压缩机的维护	101
6.6	实验中的安全措施	101
6.6.1	造成回火的原因及安全措施	101
6.6.2	仪器在使用中某些紧急情况的处理	101
第七章	分析应用技术	103
7.1	标准溶液和试样溶液的制备	103
7.1.1	对水和试剂的要求	103
7.1.2	标准溶液的制备	103
7.1.3	试样溶液的制备	104
7.1.4	痕量分析中应注意的问题	104
7.2	校准技术	105
7.2.1	标准曲线法	105
7.2.2	标准加入法	106
7.2.3	内标法	109
7.2.4	稀释法判断干扰的存在	109
7.3	间接原子吸收光谱分析法	110
7.3.1	利用沉淀、络合及氧化还原反应进行测定	110
7.3.2	利用增感或降感等定量干扰效应进行测定	110
7.3.3	形成钼杂多酸进行测定	111
7.4	有机试样的处理方法	113
7.4.1	高温灰化法	113
7.4.2	湿消化法	114
7.4.3	干湿结合分解法	116
7.4.4	有机溶剂溶解法	116

7.4.5	密封加压消解法	116
7.4.6	微波炉消解法	117
7.5	富集及进样技术	120
7.5.1	流动注射法进样技术	120
7.5.2	脉冲进样技术	122
7.5.3	原子捕集技术	124
7.5.4	色谱—火焰原子吸收光谱联用技术	126
7.5.5	悬浊液直接进样技术	127
7.5.6	微乳液进样技术	128
7.5.7	浮选富集进样技术	128
7.5.8	化学修饰电极预富集技术	130
附 第一~七章	主要参考文献	131
第八章	原子吸收的条件	135
8.1	原子吸收条件概述	135
8.2	元素原子吸收条件	135
8.2.1	银(Ag)的原子吸收条件	135
8.2.2	铝(Al)的原子吸收条件	136
8.2.3	砷(As)的原子吸收条件	137
8.2.4	金(Au)的原子吸收条件	137
8.2.5	硼(B)的原子吸收条件	138
8.2.6	钡(Ba)的原子吸收条件	139
8.2.7	铍(Be)的原子吸收条件	139
8.2.8	铋(Bi)的原子吸收条件	140
8.2.9	钙(Ca)的原子吸收条件	141
8.2.10	镉(Cd)的原子吸收条件	141
8.2.11	铈(Ce)的原子吸收条件	142
8.2.12	氯(Cl)的原子吸收条件	142
8.2.13	钴(Co)的原子吸收条件	143
8.2.14	铬(Cr)的原子吸收条件	143
8.2.15	铯(Cs)的原子吸收条件	144
8.2.16	铜(Cu)的原子吸收条件	145
8.2.17	镝(Dy)的原子吸收条件	145
8.2.18	铒(Er)的原子吸收条件	146
8.2.19	铕(Eu)的原子吸收条件	146
8.2.20	氟(F)的原子吸收条件	147
8.2.21	铁(Fe)的原子吸收条件	147
8.2.22	镓(Ga)的原子吸收条件	148
8.2.23	钆(Gd)的原子吸收条件	149
8.2.24	锗(Ge)的原子吸收条件	149
8.2.25	铪(Hf)的原子吸收条件	150
8.2.26	汞(Hg)的原子吸收条件	150
8.2.27	铟(In)的原子吸收条件	151
8.2.28	碘(I)的原子吸收条件	152
8.2.29	铟(In)的原子吸收条件	152

8.2.30	铱(Ir)的原子吸收条件	153
8.2.31	钾(K)的原子吸收条件	153
8.2.32	镧(La)的原子吸收条件	154
8.2.33	锂(Li)的原子吸收条件	154
8.2.34	镥(Lu)的原子吸收条件	155
8.2.35	镁(Mg)的原子吸收条件	156
8.2.36	锰(Mn)的原子吸收条件	156
8.2.37	钼(Mo)的原子吸收条件	157
8.2.38	钠(Na)的原子吸收条件	158
8.2.39	铌(Nb)的原子吸收条件	158
8.2.40	钕(Nd)的原子吸收条件	159
8.2.41	镍(Ni)的原子吸收条件	159
8.2.42	锇(Os)的原子吸收条件	160
8.2.43	磷(P)的原子吸收条件	161
8.2.44	铅(Pb)的原子吸收条件	161
8.2.45	钯(Pd)的原子吸收条件	162
8.2.46	镨(Pr)的原子吸收条件	162
8.2.47	铂(Pt)的原子吸收条件	163
8.2.48	铷(Rb)的原子吸收条件	163
8.2.49	铼(Re)的原子吸收条件	164
8.2.50	铑(Rh)的原子吸收条件	165
8.2.51	钌(Ru)的原子吸收条件	166
8.2.52	硫(S)的原子吸收条件	166
8.2.53	锑(Sb)的原子吸收条件	166
8.2.54	钪(Sc)的原子吸收条件	167
8.2.55	硒(Se)的原子吸收条件	168
8.2.56	硅(Si)的原子吸收条件	168
8.2.57	钐(Sm)的原子吸收条件	169
8.2.58	锡(Sn)的原子吸收条件	170
8.2.59	锶(Sr)的原子吸收条件	170
8.2.60	钽(Ta)的原子吸收条件	171
8.2.61	铽(Tb)的原子吸收条件	172
8.2.62	铊(Tl)的原子吸收条件	172
8.2.63	碲(Te)的原子吸收条件	173
8.2.64	钍(Th)的原子吸收条件	173
8.2.65	钛(Ti)的原子吸收条件	174
8.2.66	铊(Tl)的原子吸收条件	175
8.2.67	铥(Tm)的原子吸收条件	175
8.2.68	铀(U)的原子吸收条件	176
8.2.69	钒(V)的原子吸收条件	177
8.2.70	钨(W)的原子吸收条件	178
8.2.71	钇(Y)的原子吸收条件	178
8.2.72	镱(Yb)的原子吸收条件	179
8.2.73	锌(Zn)的原子吸收条件	179

8.2.74 锆(Zr)的原子吸收条件	180
附 第八章主要参考文献	181
第九章 有机物中微量元素的分析	183
9.1 人体、动物体中微量元素分析	183
9.1.1 血液、血清、血浆中微量元素测定	183
9.1.2 眼玻璃体和房水及视网膜下液中铜、铁、铬、锰的测定	191
9.1.3 人肝组织分析——微量钼的测定	192
9.1.4 尿液分析——微量铷的测定	192
9.1.5 唾液中痕量铅的测定	193
9.1.6 组织分析——人体胸水中铜、锌、铁的测定	193
9.1.7 组织分析——人红细胞结合硒的测定	194
9.1.8 人发中微量元素分析	195
9.1.9 人发中钙、镁、铜、锌、锰、铁、钾、钠的测定	195
9.1.10 人发分析——微量镍、铬、镉的测定	196
9.1.11 人发分析——微量锶的测定	197
9.1.12 人发分析——痕量铬的测定	198
9.1.13 人发分析——痕量钴的测定	198
9.1.14 人发分析——微量铜、铁的测定(固体进样)	199
9.1.15 人发的洗涤及消解	199
9.2 食品中微量元素分析	200
9.2.1 粮食分析——大米中微量铜的测定	201
9.2.2 粮食分析——面粉中微量铅、镉、硒的测定	201
9.2.3 粮食分析——钾、钠、钙的测定	203
9.2.4 粮食分析——石墨炉原子吸收法测定玉米中的镉	203
9.2.5 粮食分析——原子吸收法测定淀粉中的钾	204
9.2.6 鸡蛋中的硒等微量元素的测定	205
9.2.7 乳粉分析——痕量铬的测定	206
9.2.8 食品中微量硒的测定	207
9.2.9 罐头中微量汞的测定	207
9.2.10 牡蛎分析——痕量银的测定	208
9.2.11 植物油分析——砷的测定	209
9.2.12 浆油分析——微量铅、镉的测定	210
9.2.13 微波高压消化——猪肝中铁、锰、硒的测定	211
9.2.14 流动注射—氢化物—石墨炉法测定鱼、香梨中的痕量汞	211
9.2.15 油脂含量多的样品分析前的处理方法	213
9.2.16 悬浊液进样石墨炉原子吸收法测定蔬菜中的微量铬	213
9.2.17 罐头食品分析——锡的测定	214
9.2.18 食品分析——婴幼儿食品中铜的测定	215
9.2.19 食品分析——直接悬浮液奶粉中钠、钾、钙、镁的快速测定	216
9.2.20 海洋生物组织中痕量砷的测定	217
9.2.21 蜂蜜分析——铜、铁、锌、锰、镁的测定	218
9.2.22 食糖分析——微量铬的测定	219
9.3 饮料分析	219
9.3.1 饮料分析——痕量砷、铅、铜的测定	219

9.3.2	白酒分析——微量铅的测定	220
9.3.3	饮料分析——钾的测定	221
9.3.4	酒类分析——火焰原子吸收法直接测定蒸馏酒中锰	222
9.3.5	天然饮用矿泉水中钼的测定	222
9.3.6	饮料中锆的测定	223
9.4	植物中微量元素分析	224
9.4.1	植物叶分析——微量镉、铅、铜、铬的测定	224
9.4.2	烟草分析——微量锂的测定	225
9.4.3	果实分析——沙枣中微量元素测定	226
9.4.4	胭脂花分析——微量锌的测定	226
9.4.5	植物分析—萃取——石墨炉原子吸收法测定微量锆	227
9.4.6	植物样品的分解方法	228
9.5	饲料中微量元素分析	229
9.5.1	饲料分析——石墨炉原子吸收法测定痕量钴	229
9.5.2	水貂饲料分析——钾、钠、钙、镁、铁的测定	229
9.5.3	饲料分析——痕量钼的测定	230
9.6	药物中微量元素分析	230
9.6.1	中草药中痕量锆的测定	230
9.6.2	枸杞子中常量元素钾、钠、钙、镁的测定	231
9.6.3	一水柠檬酸中铅、铁、钙的测定	232
9.7	环境样品及水样品中微量元素的分析	232
9.7.1	环境样品中镉的测定	232
9.7.2	污染指示物——贻贝中铅、镉、铜的测定	234
9.7.3	污染指示物——植物中污染元素的测定	235
9.7.4	流动注射—氢化物—原子吸收法测定环境样品中痕量硒	235
9.7.5	石墨炉原子吸收法中利用钙的增感作用直接测定环境试样中的痕量铍	236
9.7.6	原子捕集——火焰原子吸收法测定工业废水中痕量镉	237
9.7.7	环境土样分析——冷原子吸收光谱法测定痕量汞	237
9.7.8	水质分析——痕量汞的测定(修饰硅胶预富集法)	238
9.7.9	水质分析——痕量汞的测定(螯合物富集法)	239
9.7.10	天然水中痕量无机汞和有机汞的测定(8-羟基喹啉络合—活性炭吸附法)	240
9.7.11	水质分析——痕量Cr(VI)的测定	241
9.7.12	电镀废水分析——Cr(Ⅲ)和Cr(VI)的测定(离子色谱分离法)	242
9.7.13	活性氧化铝分离—石墨炉原子吸收法测定工业废水中Cr(Ⅲ)和Cr(VI)	243
9.7.14	水样中硒(Ⅳ)和硒(Ⅵ)的测定	244
9.7.15	石墨炉原子吸收法测定天然水中痕量硒	245
9.7.16	水体中微量铜、铅、镉、锌、镍、铬、铁、锰、钴的测定	246
9.7.17	黄原酯棉分离富集火焰原子吸收法测定水中铜、铅、镉	247
9.7.18	高纯水中痕量杂质锰、镉和铬的测定	248
9.7.19	间接原子吸收法测定饮水中痕量砷	248
9.7.20	钨丝笼电极电解预富集—石墨炉原子吸收法测定水中痕量银	249
9.7.21	水质分析——间接原子吸收法测定水中NO ₃ ⁻	250
9.7.22	水质分析——水中阴离子合成洗涤剂的测定	251
9.7.23	水和废水分析——非离子表面活性剂的测定	251

9.7.24	天然水中痕量元素现场富集方法	252
9.8	石油及其产品中金属元素的分析	253
9.8.1	石墨炉原子吸收法测定原油、重油及催化剂中的钒	253
9.8.2	汽油分析——火焰原子吸收法测定铅	253
9.8.3	汽油分析——无火焰原子吸收法测定微量铅	254
9.8.4	重油分析——微量钒、镍的测定	255
9.8.5	航空煤油分析——微量铜的测定	256
9.8.6	重油分析——火焰原子吸收法测定钒、钙、铜、镁、锌、铅	256
9.8.7	燃料油分析——钒、钠、铅的测定	257
9.8.8	原油分析——微量钾、钠的测定	257
9.8.9	润滑油分析——润滑油中机械磨损金属测定	257
9.8.10	添加剂及润滑油分析——钡的测定	258
9.8.11	润滑油分析——锌的测定(乳化技术原子吸收法)	259
9.8.12	润滑油分析——铁的测定	260
9.8.13	添加剂和含添加剂润滑油中钙的测定	261
9.8.14	微乳液进样火焰原子吸收法测定汽油中二茂铁	262
9.8.15	微乳液进样火焰原子吸收法测定汽油中环烷酸钴	262
9.9	化妆品中微量元素的测定	262
9.9.1	石墨炉原子吸收法直接测定化妆品中的铅	262
9.9.2	化妆品分析——火焰原子吸收法测定微量铅	263
9.9.3	化妆品分析——痕量砷的测定	263
9.10	其他有机试样中微量元素的分析	264
9.10.1	石墨炉原子吸收法测定聚苯乙烯泡沫塑料中的汞	264
9.10.2	油漆分析——铅的测定	265
9.10.3	合成橡胶分析——铁、钙、钠的测定	266
9.10.4	石墨炉原子吸收法测定感光胶片中痕量钡	266
9.10.5	聚丙烯中微量元素分析	266
9.10.6	合成纤维中微量元素的测定	267
9.10.7	纺织品中微量元素的测定	267
附	第九章主要参考文献	267
第十章	有机化合物原子吸收光谱分析	273
10.1	有机化合物原子吸收光谱分析概论	273
10.2	含碳氧单键有机化合物的分析	274
10.2.1	醇羟基化合物的分析	274
10.2.2	邻醇羟基化合物的分析	275
10.2.3	酚羟基化合物的分析	278
10.3	含碳氧双键有机化合物的分析	281
10.3.1	羰基化合物的分析	281
10.3.2	羧基化合物的分析	284
10.3.3	α -氨基酸的分析	287
10.3.4	混合氨基酸中胱氨酸的分析	287
10.3.5	味精中谷氨酸的分析	289
10.3.6	酸酐基化合物的分析	290
10.3.7	酯基化合物的分析	291

10.3.8	伯酰胺基化合物的分析(火焰发射光谱法)	294
10.4	含氮官能团有机化合物的分析	296
10.4.1	氨基化合物的分析	296
10.4.2	伯氨基化合物的分析	297
10.4.3	仲氨基化合物的分析	298
10.5	硝基和亚硝基化合物的分析	299
10.5.1	金属锌还原法测定硝基化合物	300
10.5.2	金属镉还原法测定硝基和亚硝基化合物	301
10.5.3	硝酸基和亚硝酸基化合物的分析	303
10.6	含硫官能团化合物的分析	305
10.6.1	巯基化合物的分析	305
10.6.2	硫基化合物的分析	307
10.6.3	氨磺酰基化合物的分析	309
10.7	其它有机化合物的分析	310
10.7.1	尿样中氨基多糖的测定	310
10.7.2	氰基钴维生素(B ₁₂)的测定	312
10.7.3	十二醇聚氧乙烯醚加成数的测定	312
10.7.4	原子吸收法间接测定一氧化碳	314
10.7.5	原子吸收法测定烟草中的尼古丁	315
10.7.6	火焰原子吸收法测定废水中氰化物	315
10.7.7	原子吸收光谱法测定乙苯中微量氯	316
附	第十章主要参考文献	317
附表		319

第一章 绪 论

1.1 概 述

原子吸收光谱法 (Atomic Absorption Spectrometry), 也称原子吸收分光光度法 (Atomic Absorption Spectrophotometry), 简称原子吸收, 以 AAS 表示。

原子吸收光谱分析的基本原理是: 一束特定强度的入射光 I_0 , 通过待测元素的基态原子蒸气, 则待测元素的基态原子蒸气对入射的特征光产生吸收, 而未被吸收的透射光的光谱, 称为原子吸收光谱。待测元素的浓度越大, 被吸收的光越多, 透过的光强度越弱。在一定的条件下, 符合光吸收定律, 并依此关系进行定量分析。

原子吸收光谱分析是原子光谱分析的一种, 它和原子发射光谱分析、原子荧光光谱分析构成三种重要的元素分析方法。在原理上, 这三种光谱互相关联, 互为因果。原子的外层电子在常温下处于基态 E_0 , 当受到外界能量 (热、电、光等) 触动, 可吸收一定能量, 立即跃迁到一个较高能态 E_i —激发态。处于激发态的电子极不稳定, 经过 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ s 之后, 即跃迁到基态或较低的能级, 以光量子的形式辐射能量, 这种具有一定能量 (波长) 的光子, 用分光器按其波长依次分开排列, 就是发射光谱。当一束特征的辐射光, 通过同种元素的基态原子时, 这束发射光就被同种元素的基态原子吸收, 产生了吸收光谱。基态原子吸收了同种元素的发射光后, 跃迁到激发态, 再由激发态跃迁到基态或较低的能级, 其能量以光子形式发射出来, 即为荧光光谱。所以荧光光谱是光致激发的发射光谱。从能量转换的观点而论, 没有外界能量的作用, 原子就不能激发, 就不能产生原子发射光谱; 没有原子发射光谱, 就不能产生原子吸收光谱。原子吸收对入射光是一种吸收现象, 对吸光的原子又是激发现象。没有原子吸收光能而产生激发, 就不会产生原子荧光光谱。

原子吸收光谱仪是完成原子吸收测量的专用仪器, 它由五部分组成, 如图 1-1。

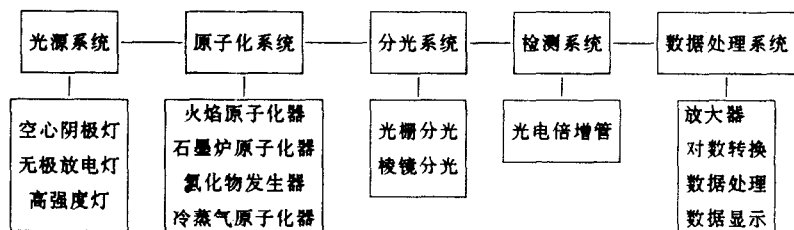


图 1-1 原子吸收光谱仪组成示意图

光源系统: 发射待测元素的锐线光, 最常用的是空心阴极灯, 其次是无极放电灯, 还有高强度灯。

原子化系统: 最常用的是火焰原子化器和石墨炉原子化器, 而氢化物发生器, 冷蒸气原子化器是各具特色的原子化器。

分光系统: 从混合光中分离出待测元素的谱线, 早期曾用棱镜, 现原子吸收光谱仪都用光栅作为分光元件。

检测系统: 检测光信号, 并转换成放大的电信号, 采用光电倍增管作为检测放大器。

数据处理和显示系统: 将检测的电信号, 经放大、对数转换、数据处理、并通过不同形式显示出

来。

显然,无论高、中、低档的原子吸收光谱仪,都具备这五个基本组成,但在仪器精密度、自动化程度、分辨率、灵敏度及各种部件的品质性能方面差别很大,价格相差相当悬殊。随着原子吸收光谱技术的不断发展,以及与先进电子技术和计算机技术的渗透和结合,使原子吸收光谱仪五个组成部分,性能越来越高,功能越来越完善。现代先进的原子吸收光谱仪,采用先进的电子技术并与计算机联用,可自动完成每步操作,在测量精度、数据处理、数据存储、自动打印等方面,可以说是面貌一新。“智能型”全自动原子吸收光谱仪,将分析程序设置以后,仪器自动进样,自动完成每步操作,直至打印出分析报告及数据误差分析。除不断提高每部分的性能外,现代仪器还扩大了许多辅助功能装置,例如,为消除光源的不稳定性,设计制造了双光束原子吸收光谱仪;为消除背景吸收的影响,设计制造了氘灯背景校正器,塞曼(Zeeman)原子吸收光谱仪,和空心阴极灯自吸收效应扣除背景的装置。

原子吸收光谱法与通常的分光光度法都是吸收光谱,但吸收机理不同。分光光度法是分子或离子团对光的吸收,分子或离子团在溶液中存在,是光谱带吸收,系宽带吸收,其吸收带的半宽度由几 nm 至几十 nm。原子吸收光谱是基态原子对特征谱线的吸收,待测组分以基态原子蒸气存在,是窄带吸收,其吸收线的半宽度仅为 $0.00Xnm$ 。原子吸收光谱需用锐线光源和高分辨率的仪器,而分光光度法可采用连续光源和低分辨率的单色器。

原子吸收光谱分析,不仅在无机物分析中得到广泛的应用,而且在有机物分析中应用也非常广泛,而且越来越广泛。本书主要搜集总结近年来原子吸收法在有机物分析中的理论和方法,阐述原子吸收光谱法在有机物分析中的特点。有机物原子吸收光谱分析主要有两方面内容,其一是分析有机物中的微量金属元素及非金属元素,甚至常量元素,所涉及范围十分广泛,如人体组织、植物、动物、医疗、医药、食品、饮料、饲料、石油化工、油漆、油脂、皮革、塑料、橡胶、高分子聚合物、纤维、化妆品、水和土壤中的有机质等。另一方面,根据某些定量化学反应,使待测的有机化合物与金属元素形成新化合物,进而定量分离,再测定化合物中的金属元素含量或剩余在溶液中的金属元素含量,计算出待测有机化合物的含量,该法充分发挥了原子吸收光谱法灵敏度高、试样用量少的特点,为有机物的分析提供了新的方法,扩展了原子吸收法的应用范围。随着有机化合物和金属元素定量化学反应的研究,该法会不断发展。现在已能分析许多种有机化合物,例如羟基化合物、羰基化合物、羧基化合物、氨基化合物、硫基化合物等。这些方法充分体现了原子吸收光谱法分析有机化合物的特点,有着广阔的发展前景。

1.2 原子吸收光谱分析的特点

从原子吸收法的基本原理和实际应用出发,并与其它分析方法比较,可看出原子吸收光谱分析具有以下特点:

检测限低。火焰原子吸收法,其检测限一般为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 数量级。无火焰原子吸收法,其绝对检测限一般为 $10^{-10} \sim 10^{-14}g$ 之间。因此,原子吸收法适于无机物和有机物中的微量、痕量元素、超纯物质的分析,环境试样及水质分析,人和动、植物体中微量和痕量元素分析某些微量有机化合物的分析,以及微量试样中微量元素的分析。

谱线干扰少。与发射光谱法比较,原子吸收法的谱线干扰几率小且易抑制。这是因为原子吸收线的数目远少于原子发射线的数目。

原子发射线的数目 N_{em} ,即能级间的可能跃迁数目,它与原子内能级数 n 之间的关系式为:

$$N_{em} = \frac{n!}{(n-2)! \times 2!} = \frac{n(n-1)}{2} \quad (1-1)$$

原子吸收法原子从基态跃迁的吸收线数目 N_{abs} 与能级 n 的关系式为:

$$N_{abs} = n^{-1} \quad (1-2)$$

可见 N_{abs} 较 N_{em} 小得多, $N_{abs} \approx \sqrt{2N_{em}}$ 。由谱线重叠几率 = 谱线数目 $\times$ 线宽 $\div$ 光谱区域, 由计算可得发射线重叠几率为 2.5%; 吸收线的重叠几率为 0.04%。所以, 从机理上原子吸收谱线的干扰就少得多。另外, 在发射光谱分析中, 通常用电弧、火花或等离子体光源激发试样的光谱, 其激发能量大, 温度高, 通常是在大气中进行激发, 这样从试样及空气的组分中激发很多谱线, 且谱线宽度较大, 特别共存元素复杂的试样, 发射的谱线更多。当共存元素的谱线或谱带和待测元素的谱线不能分开时, 就产生了谱线干扰。在原子吸收光谱法中, 常用空心阴极灯光源激发待测元素的谱线。空心阴极灯通常在低电流和低气压下进行激发的, 其激发能量和激发温度都较低, 激发的谱线较少, 谱线的宽度较窄, 所以谱线的重叠干扰很少。

对于由原子化器激发的发射线, 通过光源频率调制和检测放大器接收频率同步调制, 完全不接受由原子化器激发的任何发射线。

精密度高, 准确度好。仪器的稳定性直接影响原子吸收测量的精密度, 主要表现在光源的稳定性, 原子化系统的稳定性和电子线路工作状态稳定性。现代技术先进的原子吸收光谱仪, 性能相当稳定。一般情况下, 单光束型原子吸收仪器测量的精密度(变异系数)为 0.2%~2.0%, 双光束型原子吸收仪器测量精密度更高些。通常相对误差可控制在 0.1%~2.0% 的范围内, 性能良好的仪器可使相对误差控制在 0.1%~0.5%。

测量范围广。原子吸收光谱法可分析 70 多种元素, 其中直接法可分析近 70 种元素。本书收集了 74 种元素的分析条件和基本方法。原子吸收法不仅可分析无机物中的元素, 而且还可分析某些有机化合物。不仅可分析微量、痕量级的元素, 还可分析常量元素, 甚至可分析含量高达 70% 的组分。不仅可分析金属元素, 还可分析许多非金属元素。特别应该指出的是: 间接原子吸收光谱分析, 在分析有机化合物, 非金属元素, 以及一般直接分析效果不好的元素, 起到了极好的作用, 而且随着特殊化学反应的研究, 这种分析的范围会愈来愈扩大。

分析速度快。原子吸收法吸光度的测量是非常迅速的, 一般只需 3~5 秒。仅这一步骤, 每台仪器每小时可分析数百个试样。但每个试样预先必须处理成溶液, 这需要较长的时间。由于原子吸收法的干扰较小, 而且易于克服, 因而, 对于复杂试样分析, 有可能制备一份溶液, 不经化学分离就直接测定多种元素。

适用于微量试样的测定。采用无火焰原子吸收法, 只需液体试样 5~100 μ L, 固体试样 0.05~30mg。火焰原子吸收法, 也已研制了许多新的微量进样技术, 适于微量试样测定。

缺点及局限性。原子吸收光谱法虽有许多优点, 但它仍存在有自身的缺点和局限性。主要表现是: 不能进行多元素的同时测定, 测定不同元素需换不同的空心阴极灯。近几年发展了使用电视摄像管多元素分析鉴定器的技术, 与电子计算机配合, 开辟了测定多元素的新途径, 但仍属于开发试验阶段。另外, 对某些元素的测定灵敏度低, 如稀土元素、钨、钍、铀、铌、钽、锆、铪等。

由于以上的特点, 原子吸收光谱分析已成为物质组成分析的最有效的方法之一。一般的大、中型分析实验室, 甚至有的小型分析实验室都配备有原子吸收光谱仪, 在工业、农业、环保、石油、化工、地质、冶金、医疗、医药、食品、材料等方面的分析中, 都发挥了极好的作用。其发展速度之快, 普及范围之广, 是其它仪器分析方法所无法相比的。

1.3 原子吸收光谱分析发展的回顾

光谱学的历史与人类对太阳的观测是密切相关的。原子发射光谱学和原子吸收光谱学,都起源于人类对太阳光的观察和发现。太阳及太阳光是人类最早看到的光源和光,雨后的“彩虹”则是人类最早看到的最壮观的光谱。1802年,W·H·Wollaston 在研究太阳光谱时发现,太阳的光谱中存在许多暗线,这是人类有记载的对原子吸收光谱的最早观察和发现。1814年,J·Fraunhofer 研究了这种现象,并将这些暗线依波长次序命名为 Fraunhofer A、B、C、D、E、F…线。1832年,D·Brewster 认为 Fraunhofer 暗线可能是由于太阳外围大气对太阳光吸收而产生的。1860年,Kirchhoff 和 R·Bunsen,通过对碱金属和碱土金属的火焰光谱研究,确认钠盐在火焰中所发射的黄线与太阳光谱中的 D 暗线完全相同。他们的实验阐明了发射与吸收之间的关系,并说明任何能够发射给定波长的辐射的物质,都能吸收同一波长的辐射。这段时间的研究和发现,证明了吸收光谱的存在,和基态原子吸收同种元素发射光的基本事实,为原子吸收光谱分析奠定了基础,但距实现原子吸收光谱分析方法,在技术上还有遥远的距离。直至约一百年之后,原子吸收法方取得了突破性进展。

1955年,澳大利亚物理学家 A·Walsh 发表了著名论文《原子吸收光谱在化学上的应用》,提出用峰值吸收代替面积积分吸收,用锐线光源代替连续光源,并和他在澳大利亚联邦科学家和工业研究所的合作者们,将原子吸收发展成为一种具有高灵敏度和高选择性的定量分析技术,解决了困扰原子吸收光谱分析近百年的理论和技术问题,作出了卓越的贡献。因此,有些学者认为,原子吸收光谱法实际上诞生于 1955 年,此后得到了迅速的发展。

1961年,B·V·L'VOV 研制了电热石墨管原子化装置。

1968年,H·Massmann 改进了石墨管,发展成为商品仪器高温石墨炉,使检测限低于火焰法几个数量级,绝对检测限可达 $10^{-10} \sim 10^{-14} \text{g}$ 。

1965年,J·B·Willis 和 Amos 成功地将乙炔— N_2O 火焰用于原子吸收光谱分析,扩大了测量范围,使可测定的元素由 30 多种扩大到 70 多种。

1969年,H·Prugger(德国)和 C·Th·J·Alkemade(荷兰),提出利用塞曼效应扣除背景。

1976年,日立制作所生产了 170—70 塞曼原子吸收光谱仪。

1970年前后,间接原子吸收法得到迅速发展,扩大了原子吸收分析的范围,使原子吸收法发挥自身优势,克服缺点方面迈进了一步,它不仅使某些直接原子吸收法检测限高的元素降低了检测限,而且扩大了元素分析的数量,并使原子吸收法能测定多种有机化合物。