

清华大学学术专著

原子吸收光谱分析的 原理、技术和应用

邓勃 著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书从原子吸收光谱法的发展历史讲起,详细阐述了其理论基础和原子化过程,较全面地反映了国内外原子吸收光谱分析的新进展。本书还讨论了对保证分析数据可靠性至为重要,而一般关于原子吸收光谱的书中又很少论述的分析质量评价和控制问题。书中亦包括作者在相关学科领域的一些研究成果。

全书内容包括:绪论、原子吸收光谱法的理论基础、原子吸收光谱仪器、原子化过程和机理、分析技术、干扰及其消除方法、样品预处理与制样、分析质量控制与数据处理、原子吸收光谱法的应用以及原子荧光光谱分析法。

本书可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。

版权所有,翻印必究。举报电话:010-62782989 13901104297 13801310933

本书封面贴有清华大学出版社激光防伪标签,无标签者不得销售。

图书在版编目(CIP)数据

原子吸收光谱分析的原理、技术和应用/邓勃著. —北京:清华大学出版社,2004
(清华大学学术专著)

ISBN 7-302-08189-1

I. 原… II. 邓… III. 原子—发射光谱分析 IV. O657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 014732 号

出 版 者:清华大学出版社 地 址:北京清华大学学研大厦

<http://www.tup.com.cn> 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175 客户服务:010-62776969

组稿编辑:刘明华

文稿编辑:李艳青

印 装 者:三河市印务有限公司

发 行 者:新华书店总店北京发行所

开 本:165×235 印张:33.5 字数:612 千字

版 次:2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月第 1 次印刷

书 号:ISBN 7-302-08189-1/O·347

印 数:1~2000

定 价:78.00 元

本书如存在文字不清、漏印以及缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770175-3103 或(010)62795704



作者简介

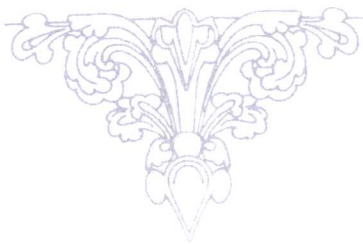


邓勃, 男, 1934年出生于湖南。1957年毕业于北京大学化学系, 毕业后在清华大学任教。1988年晋升为教授。曾任清华大学分析中心主任、清华大学研究生培养指导委员会委员, 以及清华大学校专业技术职务校级化学学科评议组成员、化学系学术委员会委员。1998年退休。

现任中国分析仪器学会理事会常务理事, 中国分析测试协会技术开发委员会副主任, “十五”国家科技攻关课题“光谱分析仪器研制与开发”专家组组长, 《分析仪器》、《现代仪器》副主编, 《干旱环境监测》顾问。

长期从事原子吸收光谱分析和化学计量学的基础研究, 自1985年起, 连续主持5项国家自然科学基金研究课题。参加过国家“六五”和“七五”攻关项目环境背景值研究。获得10项国家科学技术研究成果。

出版的专著有《数理统计方法在化学分析中的应用》、《数理统计方法在分析测试中的应用》、《原子吸收分光光度法》、《分析测试数据统计处理方法》、《分析测试数据统计处理中计算机的应用》、《应用原子吸收与原子荧光光谱分析》, 教材有《仪器分析》、《现代仪器分析实验与技术》, 辞书《分析化学词典》、《日英汉化学化工词汇》。在国内外各种学术刊物上发表论文147篇。获得国家科学技术进步三等奖一次, 北京市科学技术进步三等奖两次, 联合国技术信息促进系统中国国家分部“发明创新科技之星奖”, 中国分析测试协会科学技术奖一等奖四次和二等奖两次。1992年获得国务院颁发的政府特殊津贴。



68

Abstract

The histories, principles, techniques and applications of atomic absorption spectrometry were introduced comprehensively. Some research achievements of author in relative fields were also summarized in this book. The processes of atomization and the detailed interpretation to quality assurance and analytical data processing which are important for analytical quality but did not be generally introduced in other books of atomic absorption spectrometry were discussed.

This book includes ten chapters and their contents are as following: introduction, theoretical basis, instrumentation, processes and mechanisms of atomization, experimental techniques, interferences and elimination, pretreatment and preparation of samples, assurance of analysis quality and data processing, applications, and atomic fluorescence spectrometric analysis.

This book is suitable for researchers and professionals engaged in the work of atomic absorption spectrometry in the fields of chemistry, chemical engineering, geology, metallurgy, environment, etc. It is also useful for undergraduate students, graduate students and teachers as well as analyzers in the relative fields.

前 言

20 世纪 70 年代,原子吸收光谱分析开始在我国兴起。本人有幸成为这个队伍中的一员,自 70 年代中期开始从事原子吸收光谱分析工作,为发展我国的原子吸收光谱分析事业尽微薄之力。基于尽快在国内推广原子吸收光谱分析技术,本人在 70 年代后期曾编写了《原子吸收分光光度法》一书,于 1981 年由清华大学出版社正式出版发行。时过 20 余年,原子吸收光谱分析有了很大的发展,基础理论研究日益深化,新技术和新的分析方法不断出现,分析仪器日新月异,应用领域逐渐扩展。我国广大的分析工作者在原子吸收光谱分析这一领域辛勤耕耘了 30 余年,取得了许多重要的研究成果。本人很想尝试再撰写一本关于原子吸收光谱分析方面的书,反映这些年来在这一领域取得的新进展,以及我国分析工作者对原子吸收光谱分析发展所做出的贡献。即使由于个人能力有限,反映不全面,但也不妨一试。本人有很长一段时间从事原子吸收光谱分析与分析数据统计处理的教学和科研工作,多少有些学习心得和工作经验,也想融合到书中,奉献给读者。这就是撰写本书的初衷。

本书筹划于 1998 年,1999 年着手撰稿,原计划在 20 世纪结束之前完成书稿,后因其他一些更急迫的工作要处理,如主持和组织编写我国原子吸收光谱仪器生产 30 周年纪念专集、《分析化学辞典》、《应用原子吸收光谱分析》等,致使撰写本书的工作几度中断。值得庆幸的是,总算坚持写完了本书,自认为在内容上也能反映出撰写本书的初衷。如果本书的出版能对读者了解与应用原子吸收光谱分析微有帮助的话,本人将深感欣慰。

本书共分 10 章。第 1 章绪论,回顾了原子吸收光谱法的发展历史和现状,让读者对本法的发展历史、现状与特点以及该法在我国的发展进程有一个比较全面的了解。第 2 章原子吸收光谱分析的理论基础,对本法建立的物理基础和定量方法做了详细的说明。第 3 章原子吸收光谱仪器,对仪器结构、各部件作用原理及功能做了详细的描述,这对正确使用和维护仪器,充分发挥仪器的功能是十分必要的。原子化是原子吸收光谱分析的关键环节,因此在第 4 章原子化过程和机理中,对火焰原子化、石墨炉电热原子化和石英炉原子化过程与机理以及

影响原子化过程的因素进行了深入的讨论。第5章原子吸收光谱分析技术,对原子吸收光谱分析的主要新技术做了详细的介绍,以便于分析工作者利用这些技术来改善和提高分析工作水平。第6章干扰及其消除方法,概述了分析过程中可能遇到的干扰及其特点与克服它们的一般方法。第7章样品预处理与制样,对从采样、分离富集、制样到获得测定试样的各个环节都做了必要的介绍,而对新开发的一些方法则做了较详细的介绍。一般说来,分析人员对试样的测定是很重视的,而对如何检验和保证分析质量,如何从测得的试验数据中提取信息,获得有关试样所源自的样品总体的信息,常常不够重视,一些新从事原子吸收光谱分析工作的人员对这方面也不太熟悉,为此,在第8章分析质量保证与数据处理中,专门对这些问题进行了讨论。第9章原子吸收光谱法的应用,对各类样品分析的要求与各族元素测定的特点分别做了概要的说明。原子荧光光谱分析与原子吸收光谱分析是密切相关的两种方法,有许多相同或相似的地方,是正在发展中的分析方法,而且有关的专著很少,因此,安排了第10章原子荧光光谱分析,对其原理、仪器、技术和应用做了适当的介绍。

在撰写本书过程中,得到了有关方面的支持和帮助。首先要感谢我的夫人和家人为我创造了非常良好的写作环境。我虽然退休了,清华大学分析中心依然给予了积极的支持。我的学生刘嘉博士也给予我许多的帮助。在此对他们表示衷心的感谢。本书中引用了国内外大量公开发表的资料,在此亦向文献的原作者表示感谢。本书能顺利出版,还要感谢清华大学学术专著基金给予的支持和责任编辑为本书的出版所付出的辛勤劳动。

由于本人学识和水平有限,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。

作者

2003年3月17日于清华园

目 录

前言	I
1 绪论	1
1.1 原子吸收光谱分析方法的出现和发展	1
1.2 原子吸收光谱分析的特点	4
1.3 原子吸收光谱分析在我国的发展	6
参考文献	8
2 原子吸收光谱分析的理论基础	12
2.1 原子学说概述	12
2.2 原子中电子的运动状态	13
2.3 原子内电子排列的壳层结构	18
2.4 原子能级和能级图	20
2.5 原子的激发与跃迁	24
2.5.1 跃迁与跃迁方式	24
2.5.2 发射跃迁与吸收跃迁的关系	26
2.6 原子吸收光谱的产生	28
2.7 原子吸收光谱的特性	29
2.7.1 原子吸收光谱的波长和谱线数目	29
2.7.2 原子吸收光谱的谱线轮廓	30
2.7.3 原子吸收光谱的强度	39
2.7.4 原子光谱的精细结构	40
2.8 原子吸收光谱分析	45
2.8.1 积分吸收系数和峰值吸收系数	45
2.8.2 原子吸收光谱分析的基本关系式	47
2.8.3 影响原子吸收光谱定量分析的因素	49
2.8.4 定量方法	52

2.8.5 测定条件的选择与优化	57
参考文献	61
3 原子吸收光谱仪器	63
3.1 历史回顾	63
3.2 仪器的基本组成	64
3.3 辐射光源	64
3.3.1 空心阴极灯	65
3.3.2 高强度空心阴极灯	75
3.3.3 无极放电灯	76
3.3.4 连续光源	77
3.3.5 其他光源	78
3.4 原子化器	80
3.4.1 预混合型火焰原子化器	80
3.4.2 电热石墨炉原子化器	82
3.4.3 阴极溅射原子化器	86
3.4.4 石英炉原子化器	87
3.5 分光系统	88
3.5.1 分光元件	88
3.5.2 光度计	92
3.5.3 外光路	93
3.6 检测器	95
3.6.1 光电倍增管	95
3.6.2 光二极管阵列检测器	98
3.6.3 电荷转移器件检测器	99
3.7 信号测量和显示	100
3.8 背景校正装置	101
3.8.1 氘灯背景校正装置	101
3.8.2 塞曼效应背景校正器	103
3.8.3 自吸收背景校正器	104
参考文献	105
4 原子化过程和机理	109
4.1 概述	109

4.2 火焰原子化	110
4.2.1 火焰的特性	112
4.2.2 火焰原子化过程	118
4.2.3 自由原子的形成	134
4.2.4 自由原子在火焰中的分布	136
4.3 石墨炉原子化	139
4.3.1 引言	139
4.3.2 石墨炉温度	141
4.3.3 原子化方式	147
4.3.4 原子化发生的主要化学反应	153
4.3.5 自由原子的生成	154
4.3.6 自由原子生成的机理	165
4.3.7 原子吸收信号测量方法	180
4.4 石英炉原子化	182
4.4.1 氢化物原子化	182
4.4.2 汞蒸气原子化	184
4.4.3 挥发物原子化	184
参考文献	186
5 原子吸收光谱分析技术	196
5.1 进样技术	196
5.1.1 微量进样	196
5.1.2 蒸气发生进样	200
5.1.3 乳化液进样	201
5.1.4 固体悬浮液进样	202
5.2 原子捕集技术	204
5.2.1 原子在线捕集	204
5.2.2 原子捕集的方式	207
5.2.3 原子捕集的机理	209
5.3 增感技术	210
5.3.1 表面活性剂增感效应	210
5.3.2 有机络合剂增感效应	211
5.3.3 有机溶剂增感效应	212
5.3.4 无机盐增感效应	213

5.4	石墨管改性技术	213
5.4.1	热解涂层	214
5.4.2	难熔金属碳化物涂层	215
5.4.3	石墨管的持久改性技术	222
5.5	化学改进技术	224
5.5.1	化学改进剂	225
5.5.2	化学改进剂的作用	227
5.5.3	化学改进的机理	228
5.6	氢化物发生技术	232
5.6.1	氢化物发生法	232
5.6.2	氢化物发生体系	233
5.6.3	氢化物发生方式	236
5.6.4	氢化物原位富集	238
5.6.5	氢化物原子化	240
5.7	背景校正技术	241
5.7.1	背景的产生和特性	241
5.7.2	背景校正的原理	242
5.7.3	非吸收线校正背景法	243
5.7.4	连续光源校正背景法	245
5.7.5	塞曼效应校正背景法	246
5.7.6	自吸收校正背景法	253
5.7.7	谱线轮廓不同波长吸收系数校正背景法	256
5.7.8	时间分辨线路校正背景法	257
5.8	流动注射-原子吸收分析技术	259
5.8.1	流动注射进样	260
5.8.2	流动注射在线富集	261
5.8.3	流动注射在线稀释	264
5.9	原子吸收联用技术	265
5.9.1	与流动注射联用	265
5.9.2	与氢化物发生联用	265
5.9.3	与色谱联用	265
5.10	无标分析法	273

5.10.1 无标分析的依据和条件	273
5.10.2 特征质量值的稳定性	275
参考文献	280
6 干扰及其消除方法	305
6.1 概述	305
6.2 物理干扰及其消除方法	306
6.2.1 物理干扰的产生	306
6.2.2 消除物理干扰的方法	308
6.3 化学干扰及其消除方法	308
6.3.1 化学干扰的产生	308
6.3.2 消除化学干扰的方法	311
6.4 电离干扰及其消除方法	317
6.5 光谱干扰	318
6.5.1 谱线重叠干扰	319
6.5.2 多重吸收线的干扰	320
6.5.3 非吸收光	321
6.5.4 分子吸收和光散射	322
6.6 基体干扰	325
参考文献	326
7 样品预处理与制样	331
7.1 样品分析概述	331
7.1.1 地质冶金样品	331
7.1.2 石油、化工和轻工样品	332
7.1.3 食品样品	332
7.1.4 生物医药样品	333
7.1.5 环境样品	334
7.2 样品采集	335
7.3 样品保存	338
7.4 试样制备	339
7.4.1 稀释法	339
7.4.2 浸取法	340
7.4.3 乳化法	341

7.4.4	悬浮液法	341
7.5	样品消解	341
7.5.1	碱熔法	341
7.5.2	燃烧法	343
7.5.3	干灰化法	343
7.5.4	湿消解法	344
7.5.5	微波消解法	346
7.6	分离和富集	352
7.6.1	萃取	352
7.6.2	萃取色谱	361
7.6.3	吸附	362
7.6.4	离子交换	362
7.6.5	电化学法	373
7.6.6	膜分离	373
7.6.7	浮选	380
7.6.8	沉淀和共沉淀	380
7.6.9	挥发法	382
	参考文献	383
8	分析质量保证与数据处理	397
8.1	概述	397
8.2	分析方法的评价	398
8.2.1	分析方法的评价指标	398
8.2.2	分析方法的综合评价	403
8.3	分析质量控制方法	408
8.3.1	异常值检验与处理	408
8.3.2	测定精密度的控制	410
8.3.3	准确度的评定和控制	413
8.3.4	空白值控制与校正	417
8.4	分析结果的评价和表示	418
8.4.1	原子吸收光谱分析的误差	418
8.4.2	分析结果的评价	419
8.4.3	分析结果的表示方法	420
8.4.4	有效数字及数字修约规则	424

参考文献	425
9 原子吸收光谱法的应用	427
9.1 概述	427
9.2 直接原子吸收光谱法	427
9.2.1 第一族元素	427
9.2.2 第二族元素	429
9.2.3 第三族元素	433
9.2.4 镧系和锕系元素	435
9.2.5 第四族元素	437
9.2.6 第五族元素	441
9.2.7 第六族元素	443
9.2.8 第七族副族元素	445
9.2.9 第八族元素	446
9.2.10 铂系元素	447
9.3 间接原子吸收光谱法	449
9.3.1 沉淀反应	449
9.3.2 置换反应	450
9.3.3 氧化还原反应	451
9.3.4 生成螯合物和离子缔合物	452
9.3.5 生成杂多酸	453
9.3.6 对分析信号的增敏与抑制效应	455
9.3.7 其他反应	456
9.4 元素形态分析	456
9.4.1 化学法分析元素形态	456
9.4.2 氢化物发生法分析元素形态	458
9.4.3 色谱-原子吸收光谱联用分析元素形态	458
参考文献	458
10 原子荧光光谱分析	466
10.1 概述	466
10.2 原子荧光光谱分析的原理	469
10.2.1 原子荧光的产生与类型	469
10.2.2 原子荧光强度	471

10.2.3	原子荧光光谱定量分析·····	473
10.3	原子荧光的猝灭效应与饱和效应·····	474
10.3.1	原子荧光的量子效率·····	474
10.3.2	原子荧光的猝灭方式·····	475
10.3.3	影响猝灭效应的因素·····	476
10.3.4	原子荧光饱和效应·····	477
10.4	原子荧光光谱仪·····	478
10.4.1	激发光源·····	478
10.4.2	原子化器·····	484
10.4.3	光学系统·····	488
10.4.4	检测系统·····	490
10.5	原子荧光光谱分析技术·····	491
10.5.1	干扰及其消除方法·····	491
10.5.2	氢化物发生-原子荧光法·····	492
10.6	原子荧光光谱分析的应用·····	493
	参考文献·····	501
	索引·····	507

Contents

Preface	I
1 Introduction	1
1.1 Appearance and Development of Atomic Absorption Spectrometry	1
1.2 Characteristics of Atomic Absorption Spectrometry	4
1.3 Development of Atomic Absorption Spectrometry in China	6
Conferences	8
2 The Theoretical Basis of Atomic Absorption Spectrometry	12
2.1 General Description of Atomic Theory	12
2.2 Movement States of Electrons within Atom	13
2.3 Shell Structure of Electrons Arrangement Within Atom	18
2.4 Atomic Energy Level and Energy Level Diagram	20
2.5 Atomic Excitation and Transition	24
2.5.1 Transition and Transition Types	24
2.5.2 The Correlation Between Emission and Absorption Transition	26
2.6 Produce of Atomic Absorption Spectrum	28
2.7 Properties of Atomic Absorption Spectrum	29
2.7.1 Wavelength and Number of Atomic Absorption Spectrum	29
2.7.2 Profile of Atomic Absorption Line	30
2.7.3 Intensity of Atomic Absorption Line	39
2.7.4 Fine Structure of Spectral Line	40
2.8 Atomic Absorption Spectrometric Analysis	45
2.8.1 Integrated and Peak Absorption Coefficient	45

2.8.2	Basic Formula of Atomic Absorption Spectrometric Analysis	47
2.8.3	Affecting Factors on Quantitative Analysis	49
2.8.4	Methods of Quantitative Analysis	52
2.8.5	Selection and Optimization of Analytical Conditions ...	57
	Conferences	61
3	Instrumentation	63
3.1	Historical Review	63
3.2	Basical Components of Instrument	64
3.3	Radiation Sources	64
3.3.1	Hollow-Cathode Lamps	65
3.3.2	High-Intensity Hollow-Cathode Lamps	75
3.3.3	Electrodeless Discharge Lamps	76
3.3.4	Continuous Sources	77
3.3.5	Other Sources	78
3.4	Atomizer	80
3.4.1	Premixed Flame Atomizers	80
3.4.2	Electrothermal Graphite Furnace Atomizers	82
3.4.3	Cathode Sputtering Atomizers	86
3.4.4	Quartz Furnace Atomizers	87
3.5	Spectrometric System	88
3.5.1	Spectrometric Elements	88
3.5.2	Photometer	92
3.5.3	Pre-Slit Optics	93
3.6	Detectors	95
3.6.1	Photomultiplier	95
3.6.2	Photodiode Arrays Detector	98
3.6.3	Charge Transfer Detectors	99
3.7	Signal Measurement and Display	100
3.8	Background Correction Devices	101
3.8.1	Deuterium Lamp Background Corrector	101
3.8.2	Zeeman Effect Background Corrector	103
3.8.3	Self-Absorption Background Corrector	104

Conferences	105
4 Processes and Mechanisms of Atomization	109
4.1 General Considerations	109
4.2 Atomization in Flame	110
4.2.1 Properties of Flame	112
4.2.2 Processes of Atomization in Flame	118
4.2.3 Formation of Free Atom	134
4.2.4 Distribution of Free Atom in Flame	136
4.3 Atomization in Graphite Furnace	139
4.3.1 Foreword	139
4.3.2 Temperature of Graphite Furnace	141
4.3.3 Methods of Atomization	147
4.3.4 Main Chemical Reactions in the Process of Atomization	153
4.3.5 Formation of Free Atom	154
4.3.6 Formation Mechanism of Free Atom	165
4.3.7 Measurement Methods of Atomic Absorption Signals	180
4.4 Atomization in Quartz Furnace	182
4.4.1 Atomization of Hydrides	182
4.4.2 Atomization of Mercury Vapour	184
4.4.3 Atomization of Volatile	184
Conferences	186
5 Atomic Absorption Spectrometric Techniques	196
5.1 Sampling Techniques	196
5.1.1 Microamount Sampling	196
5.1.2 Sampling by Vapour Generation	200
5.1.3 Emulsion Sampling	201
5.1.4 Solid Suspension Sampling	202
5.2 Atom Trapping Techniques	204
5.2.1 Atom Trapping in Situ	204
5.2.2 Atom Trapping Models	207