

原子吸收光谱法在环境分析中的应用

日本环境测定分析协会编

孙宝涵

曲绎臣

译

辽宁大学出版社

原子吸收光谱法 在环境分析中的应用

日本环境测定分析协会编

孙宝涵 曲绎臣 译

辽宁大学出版社

一九八八年·沈阳

责任编辑 徐 速
封面设计 邹本忠
责任校对 尤 朋

原子吸收光谱法在环境分析中的应用

日本环境测定分析协会编

孙宝涵 曲绎臣 译

*

辽宁大学出版社出版发行 (沈阳市崇山西路3段4号)

辽宁中医学院印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 4.625 字数: 100千

1988年11月第1版 1988年11月第1次印刷

印数: 1—500

*

ISBN 7-5610-0425-7

Q·15 定价: 1.00元

前 言

原子吸收光谱分析法在环境监测分析中的应用仅仅是近些年的事。根据1955年 A·Walsh 的论文,这种方法受到重视是理所当然的。类似于环境试样这样一些易受共存成分干扰的分析对象,过去一直是用双硫脲等有机溶剂萃取比色法进行分析的,要对复杂的环境试样进行准确的分析,则要相当大的劳动强度和相当多的知识及经验。这里要介绍的原子吸收光谱分析法,共存成分的干扰较少,能迅速、简便、高精度地定量测定到PPb数量级,而且并不需要熟练程度很高的人员,所以它是一种对环境试样进行分析时不可缺少的方法,这是可以理解的。现在,环境试样中微量乃至超微量元素定量测定也提到议事日程上来了,但是由于仪器的灵敏度所限,所以不仅对火焰法的改进、还原气化、加热气化、石墨炉原子化和塞曼效应光谱法等利用,而且开发边缘技术、改进背景校正法的尝试也大力发展起来,尤其是对溶剂萃取法的研究和改进以及分离、浓缩等前处理方法也在蓬勃地进展着。

由于微电子技术硬件和软件的迅速发展,原子吸收光谱法在化学分析中的地位已经被确定。迅速地被神奈川县等地区选择为环境标准测定方法,1974年已被国家采纳为环境标准测量方法。

另外,从这个国家的公害测量分析的标准化可靠性的角度,在1974年对计量法进行了部分修改。随着测量分析事业

单位登记制度的实行，为了测量环境有害元素，必须添置原子吸收光谱分析装置和拥有一定水平的技术人员。换句话说，如果该事业单位不具备这样的仪器，就不能对环境试验项目进行测量，难以给出分析报告，因此事业就受到一定的限制。可是环境试样包括大气、水质以及废弃物和低劣土壤等，其中有很多元素必须用原子吸收光谱法进行分析，所以，所有的分析中心都购置了原子吸收分析装置。

环境分析标准趋向于微量乃至超微量化。因此，分析技术人员应当有所精神准备，与此同时也必须提高技术能力和制定国家标准方法。

从这些观点出发，作为分析中心的唯一的全国组织，社团法人日本环境测量分析协会，决定借助其名誉会员，以武者和不破两位教授为首的诸位先生组成的编辑委员会，收集原子吸收光谱法在环境测量分析中的一些问题，为环境测量分析技术人员编辑原子光谱法在环境分析中的应用一书。

该书期望能成为以环境计量工作人员为代表的有志于环境测量分析工作者的必读之书。同时衷心地欢迎各界有识之士给予毫无顾虑的指点，改进不足之处，以便今后更加充实本书的内容。

（社）日本环境测定分析协会

目 录

1. 原子光谱法在环境分析中的应用.....	1
1.1 绪言.....	1
1.2 原子发射、原子吸收和原子荧光光谱.....	3
1.3 作为仪器分析中的原子吸收光谱法.....	5
1.4 原子光谱法的比较.....	10
1.5 环境分析与原子吸收分析法.....	13
2. 原子吸收光谱法的原理.....	17
2.1 试样物质的原子化.....	17
2.2 原子的基态和激发态.....	20
2.3 跃迁几率.....	26
2.4 谱线变宽.....	30
2.5 分子吸收.....	32
3. 原子吸收光谱分析装置的原理和使用中的注意 事项.....	34
3.1 原子吸收光谱分析法概述.....	34
3.2 原子吸收光谱分析装置的构造.....	36
3.3 安装原子吸收光谱分析装置时的注意事项.....	38
3.4 光源.....	38
3.4.1 空心阴极灯.....	38
3.4.2 无极放电灯.....	47
3.5 试样的原子化装置.....	52
3.5.1 化学火焰法.....	52

3.5.2 非火焰原子化法	59
3.6 光电倍增管	68
3.7 电路	69
3.8 光学系统	71
4. 环境试样分析中的几个问题和前处理	75
4.1 在环境试样分析中应注意的问题	75
4.2 试样的处理方法	82
4.2.1 液体试样的前处理	82
4.2.2 固体试样的前处理	85
4.2.3 气体试样的前处理	90
4.3 基体效应和化学干扰	92
4.3.1 分离和浓缩	92
4.3.2 溶剂萃取分离法	92
4.4 沉淀分离	99
4.5 电沉积分离	100
5. 应用还原气化和加热气化法的非火焰原子吸收光谱法进行汞的分析	103
5.1 汞引起的环境污染及其分析中的问题	103
5.2 试样和前处理	104
5.2.1 试样形态和含有的元素	105
5.2.2 试样采取法和保存法	105
5.2.3 浓缩	111
5.2.4 过滤	112
5.2.5 干燥	112
5.2.6 试样的分解法	112
5.3 分析方法	113
5.3.1 还原气合法、非火焰原子吸收光谱法	113
5.3.2 加热气化法原子吸收光谱法	115

5.4 分析仪器的灵敏度和精确度.....	118
5.5 工作曲线的制作.....	118
5.6 结果表示法.....	119
5.7 其他.....	119
5.7.1 器皿洗涤法.....	119
5.7.2 AAS标准.....	119
5.7.3 分析数据.....	119
参考: 空心阴极灯的特性和使用方法.....	121
(1) 构造.....	121
(2) 工作原理.....	122
(3) 灯电流和共振线强度.....	123
(4) 灯电流和吸光度.....	123
(5) 谱线和吸收灵敏度.....	124
(6) 光谱通带宽度和吸光度.....	124
(7) 共振线强度的稳定性.....	125
(8) 单元素空心阴极灯和多元素灯.....	125
(9) 氙灯.....	125
(10) 寿命.....	127
(11) 光探测器(光电倍增管).....	128
(12) 使用中的注意事项.....	130
附表:	131

1. 原子光谱法在环境分析中的应用

1 · 1 绪言

为弄清客观世界中存在的物质，一般是使用我们所具备的五种感觉器官。当物质有一定的形状甚至具有颜色时，通过视觉很容易辨别清楚。假如没有一定的形状和颜色，而具有某种臭味时，通过嗅觉也能辨别出来。也就是说，通过人体内的某些生理反应加以识别。但有时需确认的物质，小到通过五官难以辨认的程度，即使这样有时还能发生某些生理反应，并由此能够达到确定引起生理反应的物质存在。然而在这种情况下，要在体内积蓄能够引起生理反应所需的物质质量，是需要很长时间的。另外通过好多“过敏”反应也可达到这样的目的，但这时生物体本身的感觉是不好受的。因此，人们研制了各种使五官的功能得到延伸的各种检测器，并试图利用这些检测器来确认物质的存在。如显微镜、放射性检测器等。使用检测器的另一个优点是能够将检测结果比较容易数量化，从而能对物质的存在及其影响实现定量的观测，这是一个难得的特点。但是引起“过敏”作用的那些物质，对生物体的影响程度对每个个体都有着较大的差别，如果原封不动地将这个数量化的个别测量结果做为对人体的影响是不科学的。

对于环境分析来说，使用什么样的测量装置才是有效的呢？判断这个问题要根据下列标准：1）仪器对被测物质的

检测限要低于它引起生物体不适反应所需要的量（在生物体内积累的情况也要考虑进去）。到目前为止，在恶臭分析方面还把人的嗅觉作为检测的手段，这说明某些仪器检测能力仍然是有限的。2）有时，定量的测量结果也未必能把难以数量化的生物体现象充分地反映出来，因此还要把鱼放养在排水口处，以检测污染物质。

将各种物质（分子）用适当的手段使其转变为原子蒸气，然后使原子热激发就可发出各自特有波长的光，这时观察到的光谱叫做发射光谱。另一方面，把原子蒸气置于光源到探测器之间的光路上，这时与发射光谱相同波长的光被吸收，观察到的光谱则称做原子吸收光谱。这样，原子光谱可在各自的特征波长处，以发射光谱或吸收光谱的形式显现出来。因此，同种原子以不同形态存在于分子之中时，都能作为同一种原子被检测出来。这既是原子光谱法的长处也是它的短处。某种原子引起生物体的反应时，不论以什么样的分子形态对生物体呈现同一效果时都是可能的。然而，具有同一种原子的不同种类的分子对生物体会呈现出不同影响。这时，即使本法的测量结果能正确地表明这种原子的量，也不能用来说明它对生物体的影响程度。

现在要研究的环境分析的对象涉及很多方面：从采样开始到取得分析样品、前处理、正确地测量，一直到结果的解释几乎涉及到“分析化学”所有的问题，这是一个极其复杂的化学分析的体系。

仪器分析的高灵敏度和迅速准确等特点正是环境分析所要求的，可以说发达的科学技术所产生的公害乃至环境问题，需用同时产生的仪器分析法加以解决是一种必然结果。仪器分析法的基本手段之一是光谱分析，从它衍生出来的原子吸

收分析法，在解决汞以及其它重金属在环保中的问题方面起到了很大作用。这可用原子光谱的一般见解来说明。

1 · 2 原子发射、原子吸收和原子荧光光谱

在化学与光谱学的关系中，历史地来看关系最密切的是可见和紫外光谱区的原子光谱和分子光谱。“原子光谱”是基于原子中外层电子能级的变化而产生的，由此，原子发射、原子吸收和原子荧光光谱都是存在的。回想一下三者的情况时，原子发射光谱在近代化学的领域里特别是作为光谱分析的手段来说其历史最长，而原子吸收光谱和原子荧光光谱的历史较短。但是分子的情况稍有不同，一般来说，在理论建立之前总是预先进行观察，这才是科学发展的模式。而光谱的情况可以说正是这种典型的例子。从观察越过理论而直接进入分析手段的过程将在下章论述。但与此不同，千万不要忘记对原子光谱的细致观察，因为关键是物质由壳层结构发展到量子论。

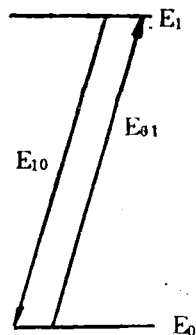


图 1 · 2 · 1

1885年 J. J. Balmer 观测氢光谱

1890年 H. Kayser 用数学式表示光谱线

J. R. Rydber

1896年 P. Zeeman 观察磁性分裂

1913年 N. Bohr 氢原子模型

1925年 W. Schrodinger

创立量子论等一系列事实证明了原子光谱的来源是与

物质原子中的电子轨道能级的有规律的跃迁有关的。

原子的吸收、发射相当于图 1. 2. 1 中 $E_{0,1}$ 以及 $E_{1,0}$ 的位置, 其能量变化与振动频率之间的关系由 $h\nu = E_{0,1}$ 确定。原子荧光则是原子获得光的能量之后二者同时发生的现象。所以原子吸收、发射、荧光现象可以归纳:

原子吸收 是测量处于基态 E_0 的电子获得光的能量之后跃迁到激发态 E_1 时所吸收的光 ($h\nu = E_{0,1}$) 的能量。

原子发射 是测量由热激发到 E_1 的原子再跃迁回 E_0 时所发出光的能量 ($h\nu = E_{1,0}$)。

原子荧光 是测量由于光的照射而被激发之后处于 E_1 的电子再跃迁回 E_0 时所发出光的能量 (荧光: $h\nu \leq E_{1,0}$) 应注意的是处于 E_0 的原子通过原子吸收过程而被激发。

做为一个具体的例子, 将铜的能级图表示于图 1. 2. 2 (图 1. 2. 2 也表明了处于各能级的相对原子分布——参照第二节)。对于铜来说, 作为原子吸收线, 灵敏度最高的分析线波长为 324.8nm, 而作为原子发射线则用 327.4nm, 原子荧光 线 则 用 324.8nm。关于上述分析线的灵敏度由图

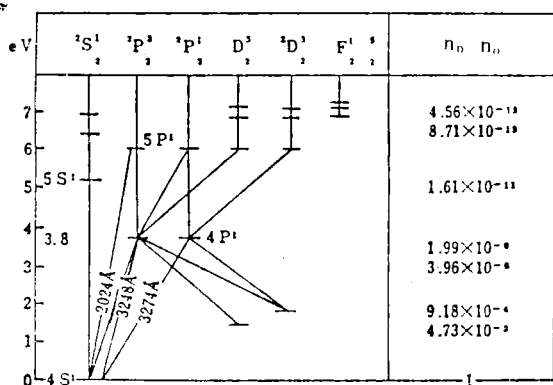


图 1. 2. 2 铜原子的能量单位与原子的相对分布 (n_0/n_1)

1. 2. 2可见。正如第二节所谈的那样，灵敏度与处于各级的原子分布有密切的关系。

将发射、吸收、荧光的强度分别用 I_E, A, I_F 表示时则成为：

$$I_E = an(g_n/g_o)\exp(-E_n/KT) \dots\dots\dots (1)$$

a ：跃迁几率 n ：原子数 g ：统计权重

K ：波尔兹曼常数 T ：温度

$$A = \log \frac{I_o}{I} = \frac{2\lambda_o^2}{\Delta\lambda_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi e^2}{mc} \right)^2 \cdot n \cdot f \cdot l \cdot 0.04343 \dots\dots\dots (2)$$

A ：吸光度 $\Delta\lambda_D$ ：多普勒变宽

f ：振子强度 l ：蒸气的长度（译注：指原子化器的有效长度）

$$I_F = \sqrt{\ln 2} \phi \Delta\lambda^2 g_l a_t \delta p^0 n / 16 \pi^{5/2} A_f \Delta v D g_o \dots\dots\dots (3)$$

ϕ ：量子效率 p^0 ：照射光强度 A_f ：火焰表面积

当明确了影响各自的因素，分析条件一定时， I_E, A 或 I_F 都将与 n 成比例关系，所以 n 的测定可以用于元素的定量分析。下面以原子吸收为重点稍加评述。

1. 3 作为仪器分析中的原子吸收光谱法

十五年以前，人们还没听说过原子吸收光谱分析法这个名词，而目前在很多领域它已成为不可缺少的微量分析的手段并且正在普及。总而言之，这是一种利用伴随所有金属元素中性原子外层电子的激发而产生的原子吸收现象建立的一种高灵敏度、准确而又简便的仪器分析法。

这种特别简便的分析法，只是到了近期才被建立起来，

* 原文为 $-\frac{\pi^2 c}{mc^2}$

这种情况在仪器分析法的发展过程中未必是特殊的例子。一方面可以认为它是在分析方法总的发展过程中，或进一步说它是包括化学在内的一般科学急速发展变化中的必然产物。但是，另一方面，若注意到属于光谱化学分析的原子吸收法的历史过程，可以说它的产生和发展反而迟缓了很多。但是回顾一下本法的发展过程，这对理解本法的重要性倒是一件很有趣的事情。

光谱学是在十七世纪的下半叶，牛顿用棱镜观测太阳可见部分的光谱以后才开始发展起来的。但直到十八世纪中叶，仍未见什么进展，进入十九世纪以后，自从Fraunhofer在太阳光谱中发现了Fraunhofer线以来才骤然活跃起来。Bunsen和Kirchhoff开始把光谱学应用于化学分析中，并且发现了第三、第四族的碱金属铯和铷。这是十九世纪下半叶的事，他们把样品引入火焰光源之后，观测了碱金属发出特有的发射光谱，并进行了定性分析。这时开始使用发射光谱（是肉眼能观察到的可见部分），而吸收光谱（相当于Fraunhofer线）仍没有被利用，这件事情是具有重大意义的。从这以后光谱化学分析的发展完全沿着发射光谱法的道路前进，而吸收光谱分析也就是原子吸收光谱法1955年以前一直没人光顾。

这一百来年，在如何使原子激发发光的问题上曾经进行过许多工作。上述的Bunsen等人曾做过的火焰发射是一个良好的开端，但是以后就消声匿迹而被电弧和火花等激发光源所代替。与只依赖于热能的火焰相比，这些电气方法能够进行更多元素的发射光谱分析，所以这可以说是必然的发展趋势，并且对样品的制备方法、电极的类型、电源的研制、分光装置和照像底板的改进、光谱线黑度的测量结果等进

行了一系列的研究。那么，曾经被人们遗忘了的火焰法，其所以又重新被人们提出来，其原因是因为电弧法和火花法复杂，而火焰法简单易行的缘故。

根据喷雾原理把水溶液喷到火焰中，发射的稳定的光强度可直接从刻度盘上读出，这种简而易行的方法对分析工作者来说确实很有魅力。曾经对碱金属和碱土金属进行广泛的研究，并努力把简单、易行的火焰法进一步应用于其他重金属分析中，为此曾经研究过将作为高温火焰的氰火焰代替乙炔火焰便是其中的一个例子。

原子吸收法正是在这个时期出现的，1955年澳大利亚的A. Walsh博士在《Spectrochimica Acta》杂志上发表了题为“原子吸收光谱在化学分析中的应用”的重要论文。这在理论上和实践上说明了曾经使用过的火焰光度法装置至今还在使用着。将适当的光源通过火焰，它虽然不参与发光，却可测量许多金属元素处于基态的中性原子的吸收，而碱金属则可利用发射光谱法测量。

Fraunhofer线就是原子吸收光谱线，从本生以来，与其有内在关系的原子发射光谱，一直在化学分析上使用着，而在这里却是初次使用。

关于原子吸收法的原理，可由下列三点来考虑：1) 做为吸光对象的中性基态原子能够从样品中以足够的数量释放出来。2) 为使原子吸收能够测量，要使光源发射线与吸收线宽度间有一定的关系。3) 光源发射线被中性原子吸收后能够发生强烈地变化。

现在设想一下，把MX这种化合物的水溶液分散在火焰中，其雾状液滴在火焰中失去水分，而后化合物进行分解并按照下列反应式得到被测的金属原子：



假设每一单位体积中有 n 个被测原子, 在火焰温度 T , 被激发到能级 E_n 的原子数为 n_n 时, 根据我们所熟悉的 Maxwell — Boltzmann 分布公式则可得到下列公式

$$n_n = n_o (g_n / g_o) \exp(-E_n / K T) \dots\dots\dots (5)$$

g : 是统计重量 K : 是 Boltzmann 常数, 该式是表示能有多少个原子被激发到给定的能级, 并发射出光谱线的基本关系式, 同时表明在通常能够得到的火焰温度范围 T 内 n_n 与 n 相比是非常小的, 也就是说 n 大致接近于基态原子数 n_o , 因此能够参与吸收的原子数是足够多的。表 1. 3. 1 列出了 Walsh 的计算值。

表 1. 3. 1 在火焰中的原子数

共振线 (nm)	g_n / g_o	n_n / n_o		
		2,000 °C	3,000 °C	4,000 °C
Cs 852.1	2	4×10^{-4}	7×10^{-3}	3×10^{-2}
Na 589.5	2	1×10^{-5}	3×10^{-4}	4×10^{-3}
Ca 422.7	3	1×10^{-7}	4×10^{-5}	6×10^{-4}
Zn 213.9	3	7×10^{-15}	6×10^{-10}	1×10^{-7}

在通常的火焰温度范围 (2000~4000 °C) 内的四个例子中, 即使取表中最大的 Cs 在 4000 °C 的值来看, 激发态的原子数也不过 3 %, 而 Zn 的激发态原子则完全可以忽略, 为此观测发光强度是比较困难的, 同时表明原子吸收是极其有利的方法。

为了便于理解原子光谱线的宽度, 可将其与分子光谱带的宽度做一个对比。

假如某分子的能量用 E_{mol} 表示的话则可写成:

$$E_{mol} = E_{trans} + E_{rot} + E_{el} \dots\dots\dots (6)$$

E_{rot} , E_{vib} , E_{el} 分别代表分子的旋转、振动和电子的能量, 而 E_{trans} 代表由分子运动具有的能量。因此分子产生的电子光谱, 由于伴随着分子的旋转和振动光谱, 它不是线状而是带状的光谱。其中的动能是非量子化的。

另外, 假定原子的能量为 E_{at} , 其中不包含 E_{rot} , E_{vib} , 可用下式表示:

$$E_{at} = E_{trans} + E_{el} \dots\dots\dots (7)$$

E_{trans} 是未被量子化的原子的动能。另外, 因为 E_{trans}

$\ll E_{el}$ 所以原子光谱只能作为锐线光谱被观察到。重要的问题是 E_{trans} 的影响, 其影响通过多普勒效应而显示在原子吸收上。就是说, 火焰中原子吸收线的宽度 $\Delta\lambda$ 仍然是温度的函数, 对于这个 $\Delta\lambda$ 来说, 如果不使用具有更窄谱线宽度的光源所发射的光, 就不能观察到原子的吸收, 图 3 表明了这种关系。 $\Delta\lambda$ 值一般在 0.01nm 以下。

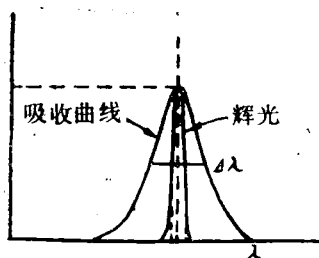


图 1. 3. 1 原子发射——原子吸收光谱线宽度的关系。

假定波长为 λ_0 (nm) 的谱线的强度为 $I_0(\lambda_0)$, 使其通过具有极大吸收的长度为 1cm 的原子蒸气层之后, 各自的谱线宽度都能满足前述的条件, $I(\lambda_0)$ 则透射光的变化可用下式表示:

$$I(\lambda_0) = I_0(\lambda_0) \exp(K_0 n l) \dots\dots\dots (8)$$