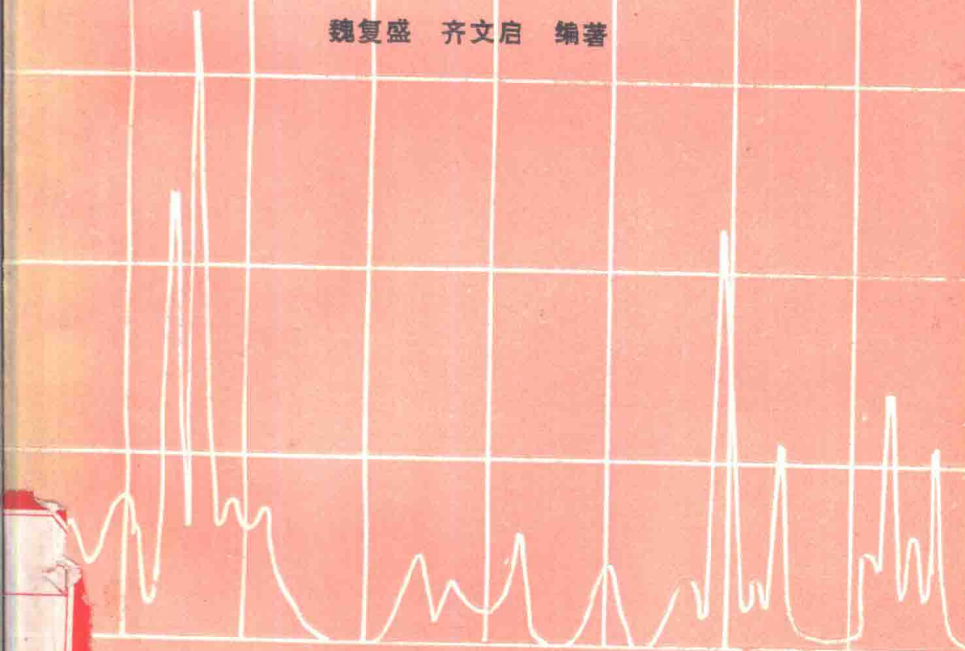


环境监测分析方法丛书

原子吸收光谱及其 在环境分析中的应用

魏复盛 齐文启 编著



中国环境科学出版社

X82
/845

环境监测分析方法丛书

原子吸收光谱及其 在环境分析中的应用

魏复盛 齐文启 编著

中国环境科学出版社

1988

内 容 简 介

本书论述了火焰和无焰原子吸收法的基础理论、影响实验结果的主要因素及最佳实验条件的选择、干扰的种类及消除方法；介绍了原子吸收光谱在土壤和沉积物、水和废水、大气颗粒物和气溶胶、生物和食品分析中的应用。同时，着重介绍了样品的前处理、分离富集、防止沾污和损失以及消除干扰对得到准确结果的影响。

本书可供环境保护各级监测站、科研院所、卫生防疫站、各工矿企业和大专院校有关师生参考，亦是进行环境质量和污染源监测的必备参考书。

环境监测分析方法丛书

原子吸收光谱及其在环境分析中的应用

魏复盛 齐文启 编著

责任编辑 吴淑岱

*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

北京市大兴孙中印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经营

*

1988年11月第 一 版 开本 787×1092 1/32

1988年11月第一次印刷 印张 12 1/2

印数 1—20 000 字数 276千字

ISBN 7-80010-239-4/X · 168

定价，3.90元

序 言

原子吸收光谱分析已在各个领域中得到广泛应用，并有许多专著出版。近十余年，我国的环境科学研究和环境监测事业蓬勃发展，为适应这种形势的需要，作者根据自己的经验和收集的文献资料编写了《原子吸收光谱及其在环境分析中的应用》这本书。第一、第二章简明扼要地论述了火焰和无焰原子吸收法的基础理论、影响实验结果的主要因素及最佳实验条件的选择、干扰的种类及消除方法等，是想为实际工作者提供解决自己问题的某些思路 and 办法。第三章至第六章分别就原子吸收光谱在土壤和沉积物、水和废水、大气颗粒物和气溶胶、生物和食品分析中的应用进行了较深入的介绍，特别注意了样品的加工、前处理、分离富集、防止沾污和损失及消除干扰等方面。如果这些方面的问题处理得好，那么余下的仪器测量便迎刃而解。尽管作者在努力实现自己的目的，但由于时间仓促，加之受水平和经验所限，书中定有不少欠妥之处，敬请各位读者批评指正。

本书承蒙清华大学分析测试中心邓勃教授审阅，并提出许多宝贵意见。在编写过程中得到淦五二、刘京同志的协助；全书的插图由屠礼廉同志清绘，作者对他们的辛勤劳动一并表示衷心感谢。

作 者

1987年3月于北京

目 录

第一章 火焰原子吸收法及实验技术	(1)
第一节 概述	(1)
第二节 原子吸收的基本原理	(5)
第三节 仪器的基本结构	(9)
第四节 原子化器及试样在火焰中的变化	(14)
第五节 最佳测试条件的选择	(21)
第六节 干扰种类及消除方法	(39)
第七节 定量方法	(57)
第八节 萃取火焰原子吸收技术	(63)
参考文献	(73)
第二章 无焰原子吸收法及实验技术	(74)
第一节 概述	(74)
第二节 基本原理	(76)
第三节 仪器装置	(96)
第四节 干扰及其消除	(109)
第五节 最佳实验条件的选择	(128)
第六节 氢化物气相热解原子化法	(145)
参考文献	(153)
第三章 土壤和沉积物	(156)
第一节 基本知识	(156)
第二节 样品分解的一般论述	(162)
第三节 推荐使用的溶样方法	(172)
第四节 冷原子吸收法测总汞	(176)
第五节 砷	(179)

第六节	铬	(186)
第七节	火焰原子吸收法测定镉、铜、铅、锌	(189)
第八节	石墨炉法测镉和铅	(192)
第九节	钴和镍	(195)
第十节	锰	(199)
第十一节	铈	(202)
第十二节	硒	(204)
第十三节	铍	(210)
第十四节	钠、钾、钙、镁、铁的测定	(212)
第十五节	土壤中代换性钾、钠的测定	(215)
第十六节	土壤有效钙、镁的测定	(217)
第十七节	土壤中有效镉、铜、铅、锌的测定	(219)
第十八节	土壤有效性锰的测定	(220)
参考文献		(222)
第四章	水和废水	(225)
第一节	水化学基本知识	(225)
第二节	样品的保存	(230)
第三节	水样的过滤	(238)
第四节	样品的消解	(244)
第五节	对超痕量分析实验室的要求	(246)
第六节	富集与分离	(255)
第七节	火焰法测定铜、铅、锌、镉	(271)
第八节	萃取-石墨炉法测定镉、铅、铜、镍	(276)
第九节	冷原子吸收测定无机汞和有机汞	(281)
第十节	萃取-石墨炉法测定砷、锑、硒	(286)
第十一节	氢化物原子吸收法测定砷、锑、硒	(290)
第十二节	三价铬和六价铬	(296)
第十三节	银	(298)
第十四节	铍(石墨炉法)	(302)

第十五节	铁和锰	(305)
第十六节	钴和镍	(308)
第十七节	钙和镁	(311)
第十八节	钾和钠	(314)
第十九节	硫酸盐	(316)
第二十节	氯化物 (间接法)	(319)
参考文献		(321)
第五章	大气颗粒物和气溶胶	(325)
第一节	样品采集与保存	(326)
第二节	试样溶液的制备	(329)
第三节	钾和钠	(333)
第四节	钙和镁	(335)
第五节	火焰原子吸收法测定铜、铅、锌、镉、锰、铁、钴、 镍	(337)
第六节	萃取火焰法测定铜、铅、镉、镍、钴	(341)
第七节	六价铬和总铬	(343)
第八节	冷原子吸收法测汞	(345)
第九节	石墨炉原子吸收法测砷	(347)
第十节	钒 (石墨炉法)	(350)
参考文献		(352)
第六章	生物和食品	(353)
第一节	概论	(353)
第二节	样品制备、贮存和消解	(360)
第三节	植物钾、钠、钙、镁、铁、锰的测定	(365)
第四节	铜、铅、锌、镉、钴、镍的测定	(367)
第五节	肉食品中痕量金属镉、铅、铜、钴、镍、锰的石墨 炉测定	(369)
第六节	饮料中铅、镉雾化淀积石墨炉测定	(370)
第七节	石墨炉法测硒	(372)

第八节	氢化物热解法测砷.....	(374)
第九节	冷原子吸收法测汞.....	(375)
第十节	萃取-石墨炉法测定植物中钴	(377)
第十一节	全热解石墨炉法测钼.....	(379)
第十二节	石墨炉法测钒.....	(381)
第十三节	石墨炉法测食品中砷.....	(383)
第十四节	铬.....	(384)
第十五节	石墨炉法测饮料中锡.....	(386)
第十六节	其它应用实例.....	(387)
参考文献		(391)

第一章 火焰原子吸收法 及实验技术

第一节 概 述

一 什么叫原子吸收

蒸气相中的基态原子对同种元素的特征波长的光波具有吸收作用，这种现象叫做原子吸收。把这一现象用于化学成分分析的方法叫做原子吸收光谱法（或原子吸收分光光度法，简称原子吸收法）。

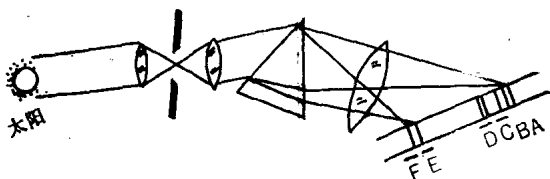


图1-1 太阳光谱中的暗线

原子吸收现象是在19世纪初叶，科学家们利用分光镜来观察太阳光谱时发现的，如图1-1所示。太阳光谱中存在许多条暗线（ABCDEF等），这些暗线的波长位置相当于某些元素特征波长的位置。原因是太阳中心炽热的高温，使某些元素的原子激发发射出特征波长的光波，在通过太阳外层较低温区时，被同种元素的基态原子吸收之故。到19世纪中叶，科学家们研究碱金属的火焰光谱，发现钠原子发出的光通过较低温的钠原子蒸气时，会使钠光谱双线（5890 Å和

5895 Å) 减弱, 实验装置如图1-2所示。当只有本生灯①, 在分光镜后面观察到明亮的钠双线, 是与太阳光谱中的D双线重合的。当把本生灯②插入光路后, D双线不是变得更明亮了, 相反变得更暗了。即, 证明灯①钠原子发射出的D双线分别被灯②钠原子蒸气吸收而减弱。这就充分说明原子吸收是客观存在着的事实。

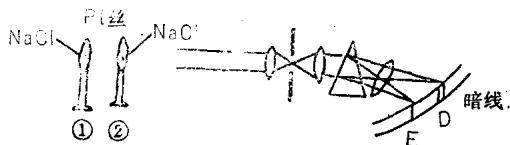


图1-2 证实原子吸收的实验装置

但是作为以原子吸收现象为基础而建立起来的一种新型的仪器分析方法, 是在1955年由澳大利亚物理学家沃尔什 (A. Walsh) 奠定了原子吸收光谱法的理论基础后, 才发展起来的。此后不久就出现了商品化的火焰原子吸收仪器。1959年苏联学者李沃夫 (Л'вов) 提出了非火焰原子吸收方法, 后来又经过众多改进, 可检测低至 10^{-12} — 10^{-13} g 的金属元素。这一方法引起很多的学者和厂商的兴趣, 70—80年代, 随着仪器和电子计算机技术的飞跃发展, 加上各国学者广泛深入的研究, 原子吸收光谱已成为痕量和超痕量成分测试的重要手段, 也是环境监测分析中最主要的手段之一。

二 原子吸收法的特点

原子吸收法发展如此之快, 应用之广, 这是同它的如下优点分不开的。

(一) 灵敏度高

火焰原子吸收和萃取火焰原子吸收法可测浓度ppm—ppb级的金属。非火焰原子吸收法可直接测定水中ppb级甚至更低的金属浓度，是目前最灵敏的分析方法之一。

(二) 原子吸收谱线简单

原子吸收谱线简单、选择性好、干扰少，多数情况下可不经分离除去共存成分，即可直接测定；即使有干扰也比较容易消除。

(三) 操作简单、快速

原子吸收操作简单、快速。例如自动进样的火焰原子吸收法，每小时可测定数百个样品，即使手工操作，每小时也可测定数十个样品。

(四) 测量精密度好

火焰原子吸收法的精密度可达1—2%，非火焰法的精密度一般能达到5—10%，这对于痕量和超痕量成分分析来说已经相当满意了。

(五) 测定元素多

采用空气-乙炔火焰和 N_2O -乙炔火焰，可测定近70个元素，见图1-3。若利用某些化学反应，还可测定一些非金属和有机化合物，如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CS_2 等。

但是原子吸收光谱不是万能的，也有它的不足之处。例如测定每个元素都需要换上该元素的空心阴极灯，要作多元素的同时分析就显得不方便了。虽然已有双通道和多通道的原子吸收仪器问世，但是价格较贵，且商品化仪器也不多见。

1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8
1 H															
3 Li	4 Be														
11 Na	12 Mg														
19 K	20 Ca														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
87 Fr	88 Ra	89 Ac													

*Lanthanide	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**Actinide	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

***冷原子吸收。

图1-3 火焰原子吸收法测定的元素

第二节 原子吸收的基本原理

一 基态原子的能级跃迁

大家知道原子是由带正电荷的原子核和带负电荷的绕核运动的电子组成的，正电荷数与负电荷数相等，原子呈电中性。核外的电子总是围绕着原子核在一定能级的轨道上不停地运动。当一个原子吸收了一定的能量，它的价电子就被激发，从最低的能态（即基态）跃迁到较高的能态（叫激发态），这就是原子吸收的基本过程。当原子从激发态返回基态时，即以荧光方式把能量发射出来，这就是原子荧光的基本过程。由于电子的能级是不连续的，因此只有某些固定数值的能量才能被基态原子吸收，也就是某些固定波长的辐射才能被基态原子吸收而产生能级跃迁。

$$E_{\text{激}} - E_{\text{基}} = h\nu = \frac{hC}{\lambda} \quad (1-1)$$

式中， h ——普朗克常数； ν ——光波的频率； λ ——波长； C ——光速。

二 原子能级的分布

按照热力学理论，在一定的绝对温度下，激发态原子数 N_i 与基态原子数 N_0 的比值是一个常数，它符合波茨曼方程。

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{KT}} \quad (1-2)$$

式中， g_0 ， g_i ——分别为基态和激发态原子的统计权重； K ——波茨曼常数； T ——绝对温度； E ——激发态与基态

原子的能量差。

表 1-1 温度对各种元素共振线 $\left(\frac{N_1}{N_0}\right)$ 比值的影响

元 素	波长 λ	g_1/g_0	激发能 (eV)	$T=2000\text{K}$	$T=2500\text{K}$	$T=3000\text{K}$
Na	5890	2	2.104	0.99×10^{-5}	1.14×10^{-4}	5.83×10^{-4}
Mg	2852	3	4.341	3.35×10^{-11}	5.20×10^{-9}	1.50×10^{-7}
Ca	4227	3	2.932	1.22×10^{-7}	3.67×10^{-6}	3.55×10^{-5}
Sr	4607	3	2.690	4.99×10^{-7}	11.34×10^{-6}	9.07×10^{-5}
Ba	5535	3	2.239	6.83×10^{-6}	3.19×10^{-5}	5.19×10^{-4}
Cu	3247	2	3.817	4.82×10^{-10}	4.04×10^{-8}	6.65×10^{-7}
Ag	3280	2	3.778	6.03×10^{-10}	4.84×10^{-8}	8.99×10^{-7}
Pb	2833	3	4.375	2.83×10^{-11}	4.55×10^{-9}	1.34×10^{-7}
Zn	2139	3	5.795	7.45×10^{-13}	6.22×10^{-11}	5.50×10^{-10}

表1-1 列示了不同温度对部分元素激发态与基态原子数比值的影响。由表可见,在测量的温度为2000—3000K的条件下, N_1/N_0 随温度升高而增加;但在3000K以下,这个比值很小,不到1%。因此可以认为原子吸收测量中基态原子数接近100%。火焰温度的微小波动,基态原子数基本保持不变。

三 原子吸收线

原子吸收线并非是一条几何线,它尽管很窄,但也有一定的频率宽度或波长宽度,如图1-4所示。

描述原子吸收线轮廓特征的值是吸收线的中心波长 λ_0 和吸收线的半宽 $\Delta\lambda$,中心波长的位置是由原子能级分布特征所决定的。原子吸收线的半宽受到多种因素的影响。原子共振发射光谱线的自然宽度约为 $10^{-4}\text{\AA}$ 量级,而原子吸收线比共振发射线宽,一般为 $0.01-0.05\text{\AA}$ 。这是因为在进行原

原子吸收测量时，在高温状态下原子的热运动引起热变宽（即多普勒变宽），来自气体分子的互相碰撞，产生了压力变宽（洛伦兹变宽），电场和磁场的作用产生斯塔克和塞曼变宽，同种类原子相互碰撞引起共振变宽（何尔特马克变宽）。原子吸收线的半宽主要取决于热变宽和压力变宽。图 1-5 为共振发射线与吸收线变宽的示意图。

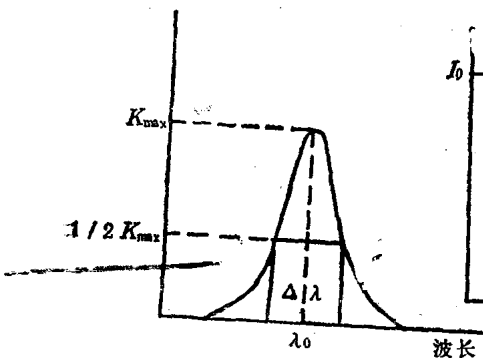


图 1-4 原子吸收线的轮廓

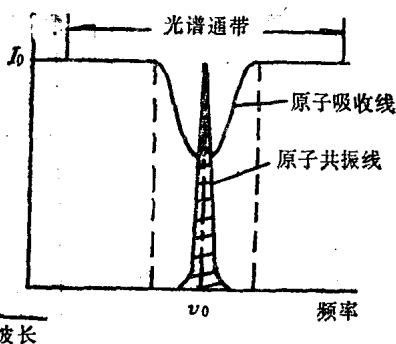


图 1-5 共振线与吸收线宽度的比较

四 原子吸收定律

原子吸收光谱正是处于基态原子的价电子吸收了共振发射线的能量而发生能级跃迁的结果。若我们在火焰中未喷入铜溶液时，对铜阴极空心灯光源进行光谱扫描，可得到如图 1-6 所示的原子光谱图，图中每个峰形表示一种特定的能级跃迁。当喷入 2ppm 铜溶液后，再进行光谱扫描。由于铜原子蒸气吸收了空心阴极灯发射的能量，各峰形均降低了。

原子吸收的强度可根据经典色散理论，用下式计算：

$$\int k \nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} \cdot n f \quad (1-3)$$

式中, k_ν ——频率为 ν 时的吸收系数; $\int k_\nu d\nu$ ——积分吸收系数; e ——电子电荷; m ——电子质量; c ——光速; n ——每立方厘米中对频率 ν 到 $\nu + d\nu$ 的光具吸收能力的原子数; f ——吸收线的振子强度。

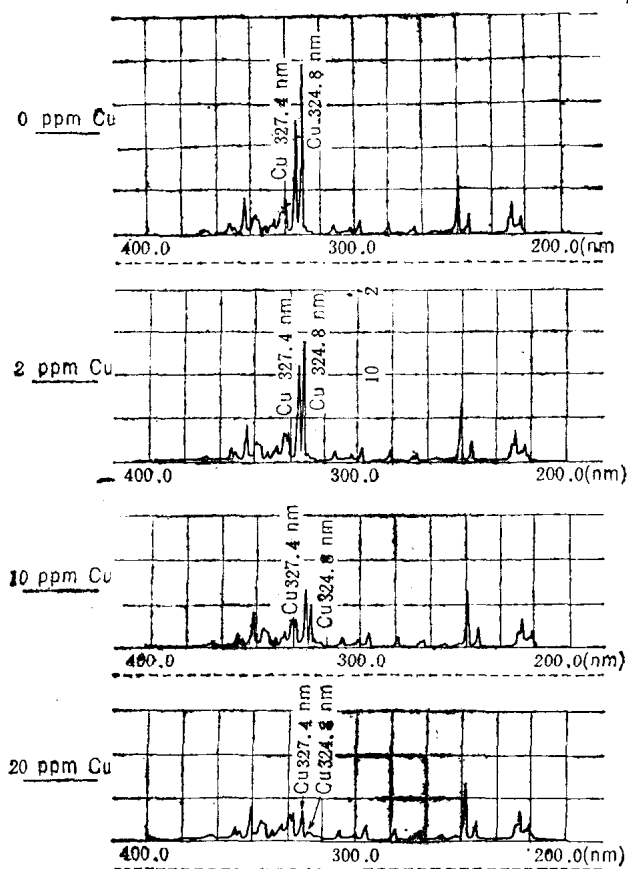


图1-6 铜溶液对铜空心阴极灯发射光谱的吸收

由此可见积分吸收系数是和产生吸收的原子数 n 成正比

的。但是由于原子吸收线非常窄，进行波长扫描来求出积分吸收系数是困难的。因此在实际应用中，采用锐线光源，测定吸收线中心波长位置的吸收系数 K （即峰值吸收系数）。由于原子吸收测量的温度不太高，变化范围不大，峰值吸收与产生吸收的原子数 n 也存在着线性关系，是遵守朗伯-比尔定律的。

$$A = \log \frac{I_0}{I} = KLN \quad (1-4)$$

式中， I_0 ——锐线光源光的强度； I ——通过原子蒸气后光的强度； K ——吸收系数， L ——通过原子蒸气的光程长度； N ——蒸气相基态原子的密度。

在一定的条件下，吸光度是和试液中待测成分的浓度 C 成正比的：

$$A = KLC \quad (1-5)$$

式就是进行原子吸收定量分析的基础。

第三节 仪器的基本结构

商品原子吸收分光光度计型号很多，性能各异，但按其功能，主要是由下述四个基本部分组成的，如图1-7所示。

一 光源

原子吸收与分子吸收不同，原子吸收只对约为 $0.01-0.02\text{\AA}$ 波长宽度的特征波长的辐射产生吸收，而分子吸收是宽光谱带吸收（波长宽度达数百个埃）。若用产生连续光谱的氘灯或钨灯作为光源，即使用分光器能分出 $1\text{\AA}$ 的谱带宽度，基态原子也只对其中极窄的部分产生吸收，因此测定灵