

原子光谱学与痕量分析研究

Atomic Spectroscopy and Trace Analysis

孙汉文 著

河北大学出版社

责任编辑:韩 勇

封面设计:张志伟

责任印制:李晓敏

图书在版编目(CIP)数据

原子光谱学与痕量分析研究/孙汉文著. —保定:河北大学出版社, 2001. 8

(河北大学博导书系)

ISBN 7-81028-769-9

I. 原… II. 孙… III. 原子光谱—痕量分析—研究—文集 IV. 0562.3-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 042608 号

出版:河北大学出版社(保定市合作路 88 号)

经销:全国新华书店

印制:河北新华印刷一厂

规格:1/32(880mm×1230mm)

印张:19

字数:380 千字

印数:1~2000 册

版次:2001 年 8 月第 1 版

印次:2001 年 8 月第 1 次

ISBN 7-81028-769-9/O·29

定价:34.00 元

出版说明

值此河北大学八十周年华诞之际,《河北大学博导书系》与读者见面了。

八十年的风雨历程,使河北大学逐步成熟,渐入佳境。尤其改革开放二十多年,更使河北大学如浴春风,飞速发展。成就世人瞩目,展示方式丰富多彩。作为学校有机组成部分的河北大学出版社,为了向校庆献一份厚礼,更为了学校的超常发展,根据自己的特点和能力,决定编辑出版《河北大学博导书系》。

大学之“大”,不在其楼高院阔,而在它的文化创造能力、传播能力和影响能力。在河北大学范围内,博士生导师是肩负文化创造、传播和发挥影响力重任的主要力量。《河北大学博导书系》选取科研论文结集出版的形式,旨在总结以往的科研成就,展示目前达到的科研水平,以期向世人汇报河北大学的文化创造能力、传播能力和影响能力。

《河北大学博导书系》涉及内容广泛,从一个侧面说明了河北大学的综合性质;其中的每一本、每一篇论文,都是作者劳智费神的创造性结晶。相信读者阅读之后会有切身的感悟和体会。

在《河北大学博导书系》的编辑出版过程中,曾得到校领导的大力支持和悉心指导,也承蒙博士生导师们极力配合和积极参与,对此表示诚挚谢意。

河北大学出版社

序 言

1672 年牛顿发现太阳光谱,为光谱学的建立拉开了序幕。1802 年乌拉斯顿(Wollaston)发现原子吸收现象。1902 年 Wood 等开始研究原子荧光现象。1859 年和 1860 年,物理学家 Kirchhoff 和化学家 Bunsen 发表论文,解释了原子吸收现象产生的原因,提出火焰发射光谱的分析应用以及观测原子吸收光谱所需要的条件。1862 年泰尔博(Talbot)第一个建立了元素特征谱线的概念,被称为光谱化学分析的创始人。早期的光谱分析的重大贡献在于发现了一些新元素。1860 年发现了新元素铯,1875 年发现了镓,1894 年发现了新元素氮。原子发射光谱进入定性分析阶段。1925 年盖拉赫(Gerlach)提出了内标法,奠定了定量分析的基础。1931 年出现了直流电弧光源,1933 年出现了断续火花光源,1938 年出现了高压交流电弧,到 20 世纪 40 年代初,光谱定量分析已基本建立起来。1945 年光电直读光谱仪的研制成功,使发射光谱分析又有了新的发展,20 世纪的 40 年代和 50 年代是原子发射光谱的黄金时代,后来

原子发射光谱发展较为缓慢。60 年代 ICP 光源的出现,使原子发射光谱分析焕发了青春,成为痕量金属元素分析的最有力工具之一。

1955 年澳大利亚物理学家 Walsh 提出了原子吸收光谱作为一般分析方法应用的可能性。发表了著名的经典论文“原子吸收光谱在分析化学中的应用”,提出了峰值吸收测量原理与技术而被称为原子吸收光谱分析的创始人。1965 年 Willis 提出了氧化亚氮-乙炔高温火焰,进而把火焰法可测定元素从 30 多种扩展到 70 多种,推动了原子吸收光谱分析的发展和应用。氢化物发生—原子吸收光谱分析技术的提出,对于易形成氢化物的元素分析,显示出很大的优越性。1959 年光谱学家 L'vov 首先提出了电加热石墨管原子化器,为原子吸收光谱分析开辟了一条新途径。他发表了著名的“电热炉原子化器在原子吸收定量分析中的应用”经典论文,其研究工作及成果为原子吸收光谱分析树立了第二个里程碑。1974 年出现了塞曼效应原子吸收分析的商品仪器,在分析高背景低含量元素方面具有良好的性能,使原子吸收光谱分析又向前推进了一步。近些年来,电子计算机技术的引入,使仪器性能和自动化程度达到一个新的阶段。原子吸收光谱分析经过近半个世纪的发展,现已成为一种较为完善的现代仪器分析方法,已为人们普遍承认和接受。

到 20 世纪 20 年代,发现了许多元素的原子荧光。1962 年 Alkemade 介绍了原子荧光量子效率和原子荧

光辐射强度的测定方法,并预言这一现象可应用于分析上。1964年威博尼尔明确提出了火焰原子荧光光谱法的基本方程式,并进行了原子荧光分析,从此,原子荧光分析进入了一个快速发展时期。有色散原子荧光仪和无色散原子荧光仪的商品化,极大地推动了原子荧光分析的应用和发展。

回顾 20 世纪分析化学的发展,由原子发射光谱、原子吸收光谱和原子荧光光谱等 3 个分支所构成的原子光谱分析是最活跃的领域,已成为痕量金属元素分析最有力的工具之一。如何进一步提高其灵敏度、改善精密度和消除干扰,是近些年来国际上重要的研究课题。26 年来,作者围绕着这一课题持续开展了提高火焰原子吸收灵敏度途径的探索、基体改进效应机理及应用研究、用于金属化学形态分析的色谱-原子光谱联用技术、导数-原子光谱分析新技术,以及色谱分析、分子光谱分析和电化学分析研究工作。原子吸收光谱分析研究和导数原子吸收光谱与原子吸收痕量分析技术研究两项成果均获河北省科技进步二等奖。作者主持、主研完成和在研课题 13 项,获省部级科技与教学成果一等奖 3 项、二等奖 2 项、三等奖 2 项,编著学术著作和教材 5 部,在国内外发表学术论文 115 篇。这些成果得益于河北省自然科学基金委的资助。

在新的世纪即将到来之际,河北大学出版社组织出版博士导师书系。现从近几年著者发表的有关原子光谱分析研究方面的论文中选出 50 余篇,组编成《原子光

谱学与痕量分析研究》这本书。为了反映有关研究工作的连续性和内容的整体性,全书内容统筹编排共设5章:第1章介绍导数-原子光谱分析及应用的研究成果;第2章介绍火焰原子吸收分析的研究工作;第3章介绍关于石墨炉原子吸收分析的研究工作;第4章介绍原子荧光与原子发射光谱分析的研究进展;第5章介绍色谱-原子光谱联用技术的研究进展。书末附有作者出版著作和发表的学术论文题录、获奖成果和指导研究生学位论文题录。

在本书出版之际,谨对河北省自然科学基金委对作者本人科研工作的支持以及河北大学研究生处和出版社为本书的出版所给予的大力支持表示衷心的感谢;对张德强博士、杨莉丽博士、徐东群博士、王未肖、哈婧、陈冠华、陈兰菊、王朝晖、罗晓、吕运开、李存满、孙智敏、乔玉卿、刘丽平等18名研究生在读期间的劳动和贡献深表谢意。在读博士康维均、哈婧同学和新闻传播学院的孙瑛同学为本书的组编给予了许多具体帮助,谨此一并致谢。

世纪之交,百年一遇。愿将这本拙著献给新的世纪和河北大学八十华诞。

因作者学识浅薄和水平有限,书中难免有不妥之处,恳请赐教。

著 者

2000年12月

目 录

序 言	(1)
第 1 章 导数 - 原子光谱分析研究	(1)
1.1 导数测量技术与仪器原理	(1)
1.2 导数 - 冷原子吸收分析研究	(10)
1.3 导数 - 原子捕集 - 原子吸收分析研究	(32)
1.4 导数 - 火焰原子吸收分析研究	(151)
1.5 导数 - 氢化物原子吸收分析研究	(204)
1.6 流动注射 - 导数 - 火焰原子吸收分析 研究	(211)
1.7 导数 - 火焰光度分析研究	(232)
第 2 章 火焰原子吸收光谱分析研究 ...	(236)
2.1 原子吸收吸喷速率研究	(236)
2.2 原子捕集 - 原子吸收分析研究	(252)
2.3 间接原子吸收分析研究	(282)
第 3 章 石墨炉原子吸收光谱分析研究	(301)

3.1	基体改进效应和痕量分析研究·····	(301)
3.2	石墨炉原子吸收基体改进技术·····	(391)
3.3	背景吸收干扰及其校正技术·····	(432)
第4章 原子荧光与原子发射光谱分析		
	研究 ·····	(459)
4.1	原子荧光分析研究·····	(459)
4.2	原子发射光谱分析研究·····	(519)
第5章 色谱—原子吸收光谱联用技术		
	研究 ·····	(535)
5.1	色谱—原子光谱联用技术及其应用·····	(535)
5.2	导数测量技术在气相色谱信号处理中 的应用·····	(547)
5.3	气相色谱导数馏出曲线方程与导数 气相色谱法的分析评价·····	(556)
5.4	气相色谱—卧管式微火焰原子吸收法 测定底泥中的二乙基汞·····	(566)
附 录 ·····		(574)
1.	出版著作一览表 ·····	(574)
2.	发表学术论文题录 ·····	(574)
3.	获奖成果一览表 ·····	(593)
4.	指导研究生学位论文一览表 ·····	(594)

第 1 章 导数—原子光谱分析研究

1.1 导数测量技术与仪器原理

1.1.1 导数测量技术

20 世纪 20 年代, Dymond 首先提出将导数技术应用于仪器分析领域, 用一阶导数技术来提高质谱检测气体激发电位的灵敏度。在随后的几十年中, 随着科学技术的进步, 特别是相关科学的发展, 导数技术本身日趋完善, 在分光光度法、荧光法、色谱分析、电化学分析、热分析等领域有了越来越广泛的应用。导数技术的引进, 使得这些分析方法的灵敏度、检出限得到了不同程度的改善, 并且在提高方法的分辨能力和进行光谱校正方面也显示出一定的优越性。

1. 导数分子光谱分析技术

(1) 导数分光光度法

1953 年,Hammond 和 Price 首次对导数技术在分光光度法中的应用做了报道。此后,人们对导数分光光度法的理论、实验技术及测量装置等进行了研究,但是由于种种技术条件的限制,导数技术的发展一直较为缓慢。60 年代末期,Morrey 和 Butter 等许多科学工作者开始将注意力转移到计算机导数技术上,低噪音运算放大器应运而生,并成功地应用于早期的导数发光光谱和导数红外光谱中。低噪音运算放大器和微型计算机的出现为导数技术注入了新的活力,不仅可以简化获得导数光谱的方法,而且使获得高分辨率、低噪音的高阶导数光谱成为可能,从而有力地推动了导数光谱理论和应用研究的发展。

将吸光度(或透光率)对波长的一次微分信号对波长做图,即可得到一阶导数光谱曲线,同理可获得二阶甚至更高阶导数光谱曲线。导数分光光度法一般不需要进行样品的预处理,方法简便快速、灵敏度高、噪音低,可直接用于复杂样品体系的分析测试,对重叠谱带和平坦谱带的分辨能力强。导数分光光度法在痕量分析、多组分同时测定、浑浊样品分析、异构物和同系物的分析、临床药物分析、消除背景干扰、复杂光谱的辨析以及加强光谱的精细结构等方面已有广泛的应用,并显示出一定的优越性,是普通分光光度法难以比拟的。在反

应动力学、催化剂和大分子的表面吸附以及溶剂和化学环境对发色团的影响等研究中,也可提供有价值的信息。

(2) 导数荧光分析法

1974 年,导数技术开始被应用于荧光分析领域,在 20 多年的时间里,随着其他相关学科的迅速发展和微处理机以及电子学新成就的引入,大大推动了荧光分析法在理论方面的研究,促进了导数荧光测量技术的发展,加速了各种新型导数荧光分析仪器的问世,使荧光分析法不断朝着高效、痕量、微观和自动化的方向发展,方法的灵敏度、准确度和选择性也得到了提高。由于导数荧光技术能有效地解决测定过程中的背景干扰和谱带重叠问题,因而得到广泛的应用,在稀土元素、无机物和有机物的定性或定量分析方面有着广阔的前景。

导数荧光分析法的基本理论是,在一定条件下,分析物的浓度与荧光强度对波长的导数值成正比。若以荧光强度随波长改变的速率为纵坐标,波长为横坐标进行记录,就可得到一阶导数荧光光谱,同理,记录荧光强度对波长的更高阶导数,便可获得相应阶次的导数荧光光谱。获得导数光谱的方法有两类:一类是对仪器的输出信号进行处理,它包括电子微分、数字微分和机械转速微分等;另一类是对仪器光路系统中的光束进行处理如双波长光谱测定、波长调制等。

2. 导数电化学分析技术

(1) 极谱分析中的导数技术

经典极谱分析法的最低检测能力受残余电流的限制,方法的分辨率低,对于半波电位相差 100mV 的两个极谱波即难以分辨,而且被测物质有效利用率低。为了克服经典极谱法的局限性,科学工作者做了大量的工作,将导数技术应用于直流极谱和示波极谱中,使极谱分析法得到进一步完善。导数极谱法是基于对常规极谱法电流-电压曲线的微分得到的。极谱图包含一系列叠加在背景上的峰,测量极谱峰比测量平顶区具有更高的灵敏度,特别是对于存在基线的非线性和伴随汞滴形成而产生振荡等情况,它能有效地消除前波的影响,提高分辨能力,检出限浓度可达 10^{-7}mol/L 。

(2) 导数电位滴定

在电位滴定中,pH 在等量点附近发生突变。这个突变越显著,滴定终点就越易确定。但是如果等量点附近的线性部分不够长,并且不是水平的,终点的确定就很困难,会引起相当大的误差。在假设等量点与滴定曲线最陡部分相重合的前提下,绘出滴定曲线的导数与滴定剂体积的关系曲线,一阶导数滴定曲线上的终点,与曲线的极大或极小相对应。

一般获得导数滴定曲线的方法有:①使用计算法,通过计算差商 $\Delta E/\Delta V$,用差分曲线来近似地表示导数曲线;②可根据电位滴定曲线,以图解法求得其相应的

导数曲线;③使用简单的导数电路,通过电子求导,直接记录电位滴定的导数曲线。

(3)微分电位溶出分析

微分电位溶出法灵敏度较高,峰高的测量比常规法直接测量溶出时间更为简便、准确,而且峰电位还可作为定性分析的依据。与常规电位溶出法相比,微分电位溶出法要求溶出速度更快,氧化剂氧化能力更强。

3. 导数热分析技术

(1)导数热重法

导数热重法(DTG)与热重法(TG)相比有许多优点:①DTG法能很好地显示出重叠反应,详细区分出各个反应阶段;②DTG曲线能精确地反映出起始反应温度,最大反应速率时的温度和反应终止温度;③DTG曲线与差热分析(DTA)曲线具有可比性,若将DTG与DTA在相同的温度范围内进行比较,即可判断出一个峰是由重量变化引起的,还是由热量变化引起的;④DTG曲线的峰面积精确地对应着变化了的重量,因此,DTG曲线可用于定量分析;⑤使用高灵敏度的热天平或借助于计算机,利用DTG法可以准确地显示出微小质量变化的起点。由于DTG法的这些特点,使得它在热重法中占有很重要的地位。

(2)微分差热分析(DDTA)

DDTA曲线不仅可精确地提供相变温度和反应温度,而且可使原来变化不显著的DTA曲线变得更清晰,

此法还可以精确地测定基线,这对定量分析和动力学研究都是极为重要的。

4. 导数原子光谱技术

(1) 基于强度随波长变化的导数技术

早在七十年代,就出现了利用导数技术消除原子发射光谱法中的背景干扰的报导,当时是利用波长调制法获得导数光谱。近年来,有关利用导数光谱法校正高纯物质的 ICP-AES 分析中的光谱干扰的报导相继出现。Bauer 等的研究表明,当分析物浓度较低时,用导数技术校正光谱干扰比传统校正方法可以获得更可靠的定量结果。导数光谱法只要求在分析线附近的一段较窄的波长范围内,干扰线强度在仪器动态范围内,因而比传统的干扰系统法和离峰分析法有更大的适用性。该方法能消除各种背景干扰,对重叠度小于 0.8 的谱线重叠干扰也有效。与常规光谱法相比,它具有较高的分辨能力,从而使干扰物等效浓度显著减少。另外,当分析线受到光谱干扰时,数值导数技术既能提高选择性,又可减少扫描光谱仪的波长定位不准而引起的信号测量误差,从而减少光谱干扰对实际检测能力的影响,改善真实检出限。总之,在原子光谱中导数光谱技术是基于信号强度随波长的变化而用于校正除背景干扰。

(2) 基于强度随时间变化的导数技术

本书作者将一种基于信号强度随时间变化的新型导数测量技术引入原子光谱分析,通过改变信号输出方

式,实现了原子光谱法灵敏度的提高。所用的导数测量仪是一种电子式微分器。

本书作者提出了一种基于信号强度随时间变化的新型导数测量技术用于原子光谱分析,通过电子微分改变信号输出方式,实现了原子光谱分析灵敏度的显著提高。

1.1.2 仪器原理

所用的导数测量仪是一种电子式微分器,其输出信号和输入信号之间存在着严格的导数关系,即当输入信号变化率为零时,导数测量仪的输出维持在基线上;当输入信号变化率不为零时,导数测量仪有相应的极性输出,输出信号的大小正比于输入信号变化率的大小。

为提高微分单元的灵敏度和获得理想的输出幅度,先对原子光谱仪的输出信号依次进行调制放大、交流放大和直流放大,然后再进行微分。

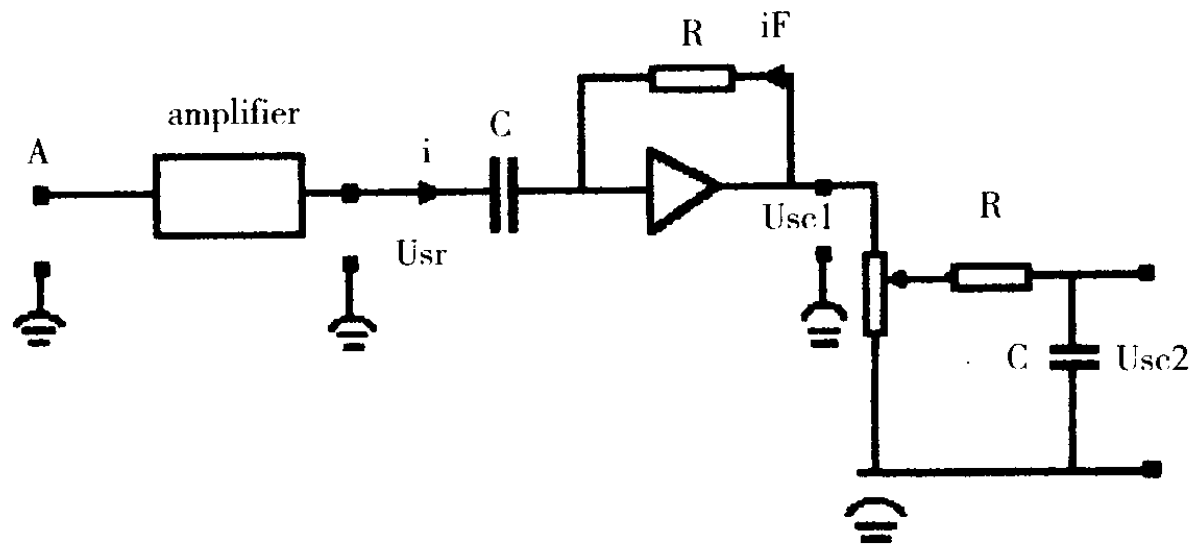


图 1 导数测量系统电路简图