

原子吸收分析理论基础

上册

● 高等学校教学参考书

● 李超隆

● 高等教育出版社



高等学校教学参考书

原子吸收分析理论基础

上 册

李超隆

高等教育出版社

高等学校教学参考书

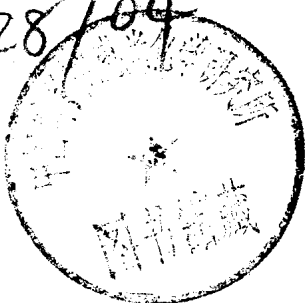
原子吸收分析理论基础

下 册

李超隆

(KG28/32)

KG28/04



高等教育出版社

内 容 提 要

本书以理论和实际相结合的方法阐述了原子吸收分析的原理。全书共有十章,分上、下两册出版。前三章讲原子吸收分析理论。第四~七章讲原子吸收的仪器、设备和应用。最后三章讲磁光光谱、火焰发射光谱与荧光光谱。书末附录中有原子吸收分析应用手册可供应用时查阅。

本书可供大学化学系、化工系及分析化学专业的学生、教师、研究生作参考。也可供化工、冶金、地质、医药、环保、商检等部门,各科研所、工厂、学校的工程技术人员、科研人员、实验室工人等参考。

高等学校教学参考书 原子吸收分析理论基础

上 册

李 超 隆

高等教育出版社出版
新华书店上海发行所发行
商务印书馆上海印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 12.5 插页 1 字数 299,000

1888 年 9 月第 1 版 1988 年 9 月第 1 次印刷

印数 00,001—3,630

ISBN 7-04-001116-6/O·693

定价 4.40 元

高等学校教学参考书
原子吸收分析理论基础
下 册

李超隆

*

高等教育出版社出版
新华书店上海发行所发行
上海市群众印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 10.75 字数 259,000

1988年3月第1版 1988年3月第1次印刷

印数 00,001—3,630

ISBN 7-04-001117-4/O·694

定价 3.30 元

前 言

原子吸收分析是一种先进的仪器分析法。自1955年沃尔什(Walsh)提出以后,在国外直到六十年代后期才逐渐受到重视和发展。八十年代初,出现了微机控制的性能优良的自动化商品仪器。早在六十年代初,原子吸收分析就引起我国分析界专家们的重视并开始进行探讨。七十年代初,我国地质、冶金和科学院等部门的分析研究工作者进行了大量的应用研究,并采取各种有效途径(翻译、编辑专业书刊、举办讲座等)在国内推广。今天,原子吸收分析已经在我国冶金、地质、石油化工、农业、医药卫生、商品检验、环境保护等部门广泛应用。近几年来国内使用原子吸收分析仪器的单位和数量增加很快,某些仪器厂已能生产具有一定水平的成套原子吸收分光光度计。中等和高等院校也将原子吸收分析作为仪器分析课程的重要内容。

1975年暑假,在有关单位的支持下,我结合自己的教学实践,并参考了国内外有关资料,编写了《原子吸收分析法》讲义。这是一本解决实际问题为主的原子吸收分析入门书,曾先后作为“讲座”教材使用。经过教学和科研的实践,深感系统地学习这一新技术的基础理论的重要,如能注意结合实践中提出的问题来学习,对加强解决实际问题的能力是很有裨益的。嗣后,我从这一观点出发学习有关基础理论和专业理论,收集资料,广采同行的经验。在1978年底,接受鞍山举办“原子吸收分析讲座”的任务之际,考虑到国内外的发展并结合教学实践,在《原子吸收分析法》基础上重新编写了讲稿。

编写过程中,力求加强这一新技术的理论性、系统性和实用

性,注意对新技术发展的介绍。在内容叙述上,结合从事化学分析科技人员的特点,力求从实际分析、仪器使用过程中提出问题,深入浅出地阐明理论,以加强分析问题和解决问题的能力。本书初稿于1979年7月在鞍山“讲座”试用。嗣后,在广东省高等教育局的大力支持下,将其铅印成册。先后在广州、北京、乌鲁木齐等地“讲座”使用。一些兄弟院校曾将其作为仪器分析的参考教材。在决定出版本书后,又广泛地听取了使用过本书的同志的意见,并参照审稿者的建议,进行了全面修改与补充,包括结合光谱分析需要和特点而写的原子光谱基础理论。对沃尔什(Walsh)峰值吸收理论、分析仪器原理的阐述方面采用了“国际纯粹与应用化学联合会”(IUPAC)的有关规定。同时,根据每章的要求、学习的难点以及常见的问题,编写了习题和思考题。这些习题和思考题不仅能帮助读者加深对基本理论的理解,也有助于提高应用基本理论分析和解决实际问题的能力。考虑到教学的需要和学科的进展,简要地增写了“磁光光谱学应用”、“火焰发射光谱分析”、“原子荧光光谱分析”三章。最后,本书较详尽地编辑了附录,包括仪器的安装、调试和使用以及元素分析的有关资料,可起到手册的作用。

在本书编写和使用过程中,曾得到北京钢铁学院钱振彭教授,中国科学院环境化学研究所倪哲民研究员,北京有色金属总院吴庭照高级工程师,大连化学物理研究所林铁铮研究员等人的鼓励和帮助;北京大学李安膜教授详细地审阅了书稿,提出了许多宝贵的意见和建议;另外,对许多同行多年来对我的支持和帮助,对广东工学院的院系领导和教研室同志们的关心和帮助,在此一并表示我的深切谢意。编写本书时曾精读和查阅了不少中外专著和资料,在此也表示我对这些著作的作者和译者的感谢。最后,对吴昊昀同志所给予的支持和帮助表示感谢。

如果本书出版对教学和实用分析有所裨益的话,那是对我的

鞭策和鼓舞。我学识浅陋，经验不足，书中谬误、不妥之处在所难免，恳切盼望读者给予批评指正。

作者 1981 年春节于羊城

目 录

概 述

一、火焰光谱分析	1
(一) 原子吸收分析法 AAS	4
1. 原理和特点	4
2. 发展简史	9
(二) 原子发射光谱分析法 AES	12
(三) 原子荧光光谱分析法 AFS	13
二、单位	16
三、灵敏度、检测极限、精密度、准确度	18
(一) 灵敏度	19
(二) 检测极限	20
(三) 精密度	23
(四) 准确度	23
四、光与光谱	24

第一章 原子光谱原理

一、原子光谱和原子能级	32
(一) 原子结构和原子光谱	32
1. 经典量子论观点	32
2. 氢原子光谱线系	36
(二) 原子能级和量子数	41
1. 能级和能级图	41

2. 量子数及其物理意义	45
3. 多重性	52
二、矢量模型	54
三、光谱的规律性	58
(一) 选择定则	58
(二) 泡利不相容原理	59
(三) 最低能量原理	60
(四) 洪特规则	60
(五) 光谱线系	60
四、谱线超精细结构	68
五、薛定谔方程	69
六、能量的发射和吸收	74
(一) 原子激发和电离的基本机理	74
1. 热激发	75
2. 碰撞激发	75
3. 光致激发	77
(二) 原子在各能级的分布——玻尔兹曼分布律	77
(三) 光谱线的辐射强度	79
1. 吸收光子	80
2. 自发辐射	80
3. 受激辐射	81
七、谱线轮廓和变宽	83
(一) 自然宽度 $\Delta\nu_N$	85
(二) 多卜勒展宽 $\Delta\nu_D$	87
(三) 碰撞展宽 $\Delta\nu_C$	90
(四) 自吸展宽 $\Delta\nu_a$	95
(五) 场致展宽 $\Delta\nu_F$	97
(六) 超精细结构和同位素位移 $\Delta\nu_h$	97

八、谱线的场致分裂	97
(一) 塞曼效应	97
1. 正常塞曼效应	98
2. 反常塞曼效应	99
3. 倒塞曼效应	99
(二) 塞曼效应的量子论解释	100
(三) 帕邢-巴克效应	106
(四) 斯塔克效应	107
九、原子光谱分析中常见的分子光谱	107
(一) 分子光谱原理	107
(二) 原子吸收分析中常见分子光带	108

第二章 原子吸收分析原理

一、吸收线轮廓和吸收系数	114
(一) 吸收线和吸收线轮廓	114
(二) 吸收系数 K ,	115
二、积分吸收系数和原子浓度关系	115
三、峰值吸收法	118
(一) 峰值吸收系数 $K_{\max}$ 和积分吸收系数 $\int K, dv$ 的关系	118
(二) 沃尔什(Walsh)峰值吸收法原理, 吸收公式	121
四、定量分析方法	124
(一) 标准曲线法	124
(二) 标准加入法	125
(三) 内标法	128
(四) 原子吸收间接分析法	129
五、工作曲线的形状和类型	131
(一) 光源和工作曲线关系	131

(二) 四种典型的工作曲线	132
六、工作条件对 $A-c$ 工作曲线的影响	134
七、谱线轮廓对 $A-c$ 工作曲线的影响	136
(一) 发射线半宽度与吸收线半宽度比 $\Delta\nu_{em}/\Delta\nu_{ab}$ 的比 值对吸光度的影响	136
1. 共振发射线轮廓与展宽	136
2. 共振吸收线轮廓与展宽	138
3. $\Delta\nu_{em}/\Delta\nu_{ab}$ 对吸光度的影响	142
(二) 中心波长移位 $\Delta\lambda_s$ 对吸光度的影响	142
八、谱线超精细结构对 $A-c$ 工作曲线的影响	144
九、沃尔什峰值吸收法的适用性和局限性	145

第三章 光 源

一、空心阴极灯 HCL	150
(一) 空心阴极灯放电机理	150
1. 气体放电的基本物理过程	150
2. 辉光放电	152
3. 空心阴极效应——空心阴极灯的放电机理	156
(二) 构造与作用	157
1. 阴极材料和形状	159
2. 窗口材料	160
3. 载气和压力	161
4. 供电	164
(三) 空心阴极灯的光谱特性	165
1. 工作电源和共振线辐射强度的关系	165
2. 共振线半宽度	167
3. 工作电流和吸光度的关系	167
4. 谱线干扰	168

5. 信噪比	170
(四) 空心阴极灯的质量鉴别	171
光谱扫描	171
1. 光强	171
2. 背景	172
3. 稳定度	172
4. 噪声	174
5. 灵敏度	174
6. 寿命	175
(五) 灯的使用和维护	175
1. 预热与稳定度	175
2. 工作电流与寿命	175
3. 灯的去气处理	176
(六) 空心阴极灯改进	177
1. 多元素灯	177
2. 高强度灯	178
3. 窄谱线灯	179
二、无极放电灯 EDL	180
三、其他光源	183
(一) 蒸气放电灯	183
(二) 连续光源——氙灯	184
(三) 激光光源	185

第四章 火焰原子化

引言	187
一、喷雾器	190
(一) 雾滴直径 d_0	192
(二) 同心度	193

(三) 试液提取量	195
(四) 节流管作用	196
二、雾化室	197
三、燃烧器	200
(一) 预混合式火焰结构	201
(二) 行程速度和燃烧速度	202
(三) 燃烧器的类型	204
四、火焰	207
(一) 火焰原子化的基本过程	208
(二) 火焰反应机理	210
1. 热解行为	210
2. 还原行为	213
3. 化合行为	215
4. 电离行为	216
5. 光谱的发射和吸收行为	217
(三) 火焰状态划分	218
(四) 火焰的某些特性	220
1. 温度	220
2. 成份	221
3. 原子化度 β_a	225
4. 原子浓度分布	223
5. 常用火焰的吸收和发射特性	225
(五) 常用火焰的使用与安全	228
1. 空气-乙炔焰 (A-A 焰)	228
2. 氧化亚氮-乙炔焰 (N-A 焰)	229
3. 空气-氢焰 (A-H 焰)	231
4. 空气-丙烷焰 (A-P 焰)	232
5. 空气-煤气焰 (A-C 焰)	232
6. 氩-氢焰 (Ar-H 焰)	232

(六) 有机试剂的燃烧	282
-------------	-----

第五章 无焰原子化

引言	235
一、高温石墨炉原理(HGA)	238
(一) 蒸发曲线和原子化曲线轮廓	238
(二) 反应机理	240
1. 热解作用	240
2. 还原作用	241
3. 碳化物形成	242
二、峰值法和积分法	242
三、高温石墨炉结构与作用 HGA	246
(一) 石墨管和石墨棒	247
(二) 炉体	253
(三) 电源	254
1. 石墨管温度控制	255
2. 升温速度	257
3. 斜坡(Ramp)升温	258
四、工作条件选择	260
(一) 定位	260
(二) 干燥温度和时间	261
(三) 灰化温度和时间	262
(四) 原子化温度和时间	264
(五) 净化	266
(六) 惰性气体保护	266
(七) 仪器参数选择	267
1. 波长	267
2. 缝宽	268

3. 光源及工作电流(功率)	268
4. 信号读出	268
五、试样处理	268
(一) 实验室	269
(二) 器皿	269
(三) 溶剂	269
(四) 标准溶液配制	270
(五) 样品处理	271
1. 液体试样	271
2. 固体试样、悬浮液	272
六、高温石墨炉的分析元素	273
七、干扰和抑制	276
(一) 背景干扰	276
1. 光散射	277
2. 宽带分子吸收	277
3. 分子的电子振动光谱带吸收	277
4. 石墨炉热辐射	277
(二) “记忆”效应	279
(三) 载气的影响	280
(四) “灰化”损失	280
(五) “基体”效应	282
(六) 元素价态及化合物的变化	283
八、低温原子化技术	285
(一) 方法原理	285
(二) 装置原理	286
1. 发生器	286
2. 吸收池	288
(三) 实用中的几个问题讨论	288

1. 测量方式	288
2. 光源	289
3. 元素价态稳定性	289
4. 管径	293
5. 通风	293

第六章 原子吸收分光光度计

引言	294
一、吸收池的外光路系统	296
(一) 吸收池外光路结构	296
(二) 光学元件特性	297
1. 光的反射和折射	297
2. 聚光元件	299
3. 光阑、滤光片	304
二、光波的干涉	306
三、光波的衍射	312
(一) 单缝衍射	312
(二) 双缝衍射、多缝衍射	315
四、衍射光栅	318
(一) 光栅分光原理——光栅公式	319
(二) 定向光栅	322
(三) 光栅的色散 D	325
(四) 光栅的分辨本领 R	327
(五) 光栅的强度分布和最宜工作波段	329
五、光栅单色器	331
(一) 艾伯特装置	332
1. 垂直对称式(Fastie-Ebert 式)	332
2. 水平对称式(Czerny-Turner 式)	332