

原子吸收分光光度分析

“附” 原子荧光分光光度分析

〔日〕武内次夫 鈴木正巳 著

科学出版社

原子吸收分光光度分析

附 原子荧光分光光度分析

〔日〕武内次夫 铃木正巳 著

王玉珊 张 中
俞淑莺 张绍周 译

科 学 出 版 社

1 9 7 5

内 容 简 介

本书对原子吸收分光光度分析法作了较全面的介绍。全书共十四章,对这种分析方法的发展、基本原理、仪器的各部分装置、影响测定的干扰现象、灵敏度和准确度以及操作步骤等作了较系统、具体的叙述,对装置和影响测定的干扰现象尤为详尽。同时还详细介绍了各种元素的测定条件及该分析法在冶金、石油、化工、地质、硅酸盐工业、农业、医药、生物、环境卫生等各部门的实际应用。最后用专章介绍了原子荧光分光光度分析法。书末附有近千项参考文献。

本书可供厂矿企业、科研单位、大专院校从事分析工作的科技人员、工人及师生参考。

武内次夫 鈴木正巳

原 子 吸 光 分 光 分 析

付 原子ケイ光分光分析

南 江 堂 1972

原子吸收分光光度分析

附 原子荧光分光光度分析

【日】武内次夫 鈴木正巳 著

王玉珊 张 中 译
俞淑莺 张绍周

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

保定市印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1975年3月第一版 开本: 787×1092 1/32

1975年3月第一次印刷 印张: 10 3/8

印数: 0001—12,450 字数: 232,000

统一书号: 13031·246

本社书号: 400·13—3

定 价: 1.05 元

譯者的話

原子吸收分光光度分析作为一种新的分析方法,自 1955 年提出以后十多年来发展相当迅速,现已广泛地应用于冶金、石油、地质、化工、建筑材料、医学、生物、农业、环境卫生等各个部门。遵照毛主席“洋为中用”的教导,为适应我国分析化学工作发展的需要,我们翻译了这本书。

原子吸收分光光度分析的仪器结构虽然不太复杂,操作也较为简便,但要很好地掌握这一分析方法,却需要对原子吸收的理论及仪器方面的基础知识有一系统的了解。本书着重对原子吸收分光光度分析的理论基础、仪器及对测定的一些干扰因素等作了较为全面的论述,并对目前分散在各种期刊中的有关这方面的大量文献进行了归纳和概括。还介绍了有关原子吸收分光光度分析方面的新的发展动向(包括原子荧光分光光度分析)。由于原书涉及的面较广,有些资料是引自有关杂志,加上排印等原因,因此存在一些差错。在翻译过程中凡遇可疑之处,均参考原引文献及有关书刊,作了一些更正。

本书初稿曾经阎盛慈同志校订。在翻译过程中曾得到很多同志的热情关怀与帮助。冶金部有关研究院的分析室同志对一些章节作了校对,提出了很多宝贵意见,谨在此一併表示感谢。由于我们水平所限,译文一定会存在不少缺点和错误,切望读者不吝指正。

序

澳大利亚物理学家 A. Walsh 博士大约在十五年前首先创立了原子吸收分光光度分析法。当时这一方法的应用主要限于英联邦内。随着各国研究人员对这一方法的特点的认识,以及所需仪器装置的不断改进,使该方法在近几年来得到了广泛的普及,并且在目前的仪器分析领域中占有重要位置。

在日本,作者等人于 1960 年开始研究原子吸收分光光度分析,当时只是在日立制作所将其作为分光光度计的附件进行试制而已。现在,由于能供应优良的仪器装置,因此这一方法已应用在各个领域之中。近来已将这一方法列入日本工业标准分析方法,看来,不久也会成为公定分析,鉴于这种情况,要使前著《原子吸收分光光度分析》一书能适应这一方法的发展,作者深感有必要对原书内容全面改写,并按照新的构思,编写此书。显然,为了能有效地应用分析方法,必须对基础理论有充分的理解。因此,重写本书时,亦着眼于读者对基础知识的理解。此外,近来引人注目的原子荧光分光光度分析虽然是一种发射光谱法,但有助于对原子吸收分光光度分析现象的理解,因此特辟一章予以说明。

本书如能成为读者的入门向导,以及更加广泛应用的指南,作者将深感荣幸。

武内次夫
铃木正巳

1968 年 10 月

新 版 序

为了对初版不足之处予以弥补，尤其是对新的技术和应用范围进行补充，本书对所有各章作了增写。特别是原子荧光分光光度分析可望成为新的方法，故对该章全面改写。本书可供关心这方面工作的研究人员和技术人员参考。

最后，对我们的同事，名古屋大学工学系合成化学科柳沢雅明先生，在执笔改写新稿以及查阅文献等方面给予协助，表示感谢。

武内次夫

铃木正巳

1971年初秋

目 录

第一章 绪 论

1.1 原子吸收分光光度分析的发展	1
1.2 原子吸收分光光度分析的概要	2
1.3 原子吸收分光光度分析的优缺点	3

第二章 原子吸收分光光度分析的基础

2.1 原子光谱	4
2.2 吸收线	8
2.3 吸收系数	10
2.4 基态原子和激发态原子	13

第三章 仪 器

3.1 光源	16
3.1.1 空心阴极灯	16
3.1.2 多元素空心阴极灯	23
3.1.3 高强度空心阴极灯	24
3.1.4 无极放电灯	26
3.1.5 其它光源	29
3.2 试样原子化	30
3.2.1 化学火焰法	30
3.2.2 应用等离子火焰的方法	50
3.2.3 阴极溅射法	51
3.2.4 应用电加热的方法	52
3.2.5 其它方法	58
3.3 分光	61
3.3.1 单色器	61

3.3.2 共振单色器	64
3.4 测光	65
3.5 原子吸收分光光度计	67
3.5.1 单光束型	67
3.5.2 双光束型	69
3.5.3 多道型	71

第四章 原子吸收分光光度分析的干扰现象

4.1 干扰	75
4.1.1 光谱干扰	75
4.1.2 激发干扰	77
4.1.3 电离干扰	78
4.1.4 化学干扰	80
4.1.5 物理干扰	84
4.2 消除化学干扰的方法	85
4.2.1 干扰元素的除去	85
4.2.2 加入过量的干扰元素	88
4.2.3 加入防止干扰的阳离子	88
4.2.4 加入防止干扰的阴离子	88
4.2.5 加入其它试剂	89
4.2.6 采用标准加入法	89
4.3 溶剂	89

第五章 灵敏度与精密度

5.1 灵敏度	92
5.1.1 影响灵敏度的因素	92
5.1.2 提高灵敏度的方法	95
5.1.3 采用长吸收管的原子吸收分光光度分析	96
5.2 精密度	98

第六章 原子吸收分光光度分析的操作

6.1 仪器的安置	100
6.2 测定条件的选定	101

6.2.1	空心阴极灯电流	101
6.2.2	谱线的选定	102
6.2.3	火焰	102
6.2.4	喷雾器的调节	104
6.2.5	狭缝宽度	104
6.3	分析方法	104
6.3.1	标准曲线法	104
6.3.2	标准加入法	106
6.3.3	内标准法	106
6.4	试样的污染及预防措施	108

第七章 元素各论

7.1	碱金属	110
7.1.1	钠	110
7.1.2	钾	111
7.1.3	铷	111
7.1.4	锂和铯	111
7.2	碱土金属	112
7.2.1	铍	112
7.2.2	镁	112
7.2.3	钙	113
7.2.4	锶	114
7.2.5	钡	114
7.3	铜族元素	115
7.3.1	铜	115
7.3.2	银	115
7.3.3	金	116
7.4	锌族元素	116
7.4.1	锌	116
7.4.2	镉	116
7.4.3	汞	117
7.5	硼和铝族元素	117
7.5.1	硼	117

7.5.2	铝	118
7.5.3	镓	119
7.5.4	铟	120
7.5.5	铊	120
7.6	钛族元素	121
7.6.1	钛	121
7.6.2	锆和铪	121
7.7	硅和锗族元素	122
7.7.1	硅	122
7.7.2	锗	123
7.7.3	锡	123
7.7.4	铅	124
7.8	钒族元素	125
7.8.1	钒	125
7.8.2	铌和钽	126
7.9	氮族元素	126
7.9.1	磷	126
7.9.2	砷	126
7.9.3	锑	127
7.9.4	铋	128
7.10	硫、硒和碲	128
7.10.1	硫	128
7.10.2	硒	129
7.10.3	碲	129
7.11	铬族元素	130
7.11.1	铬	130
7.11.2	钼	131
7.11.3	钨	132
7.12	铁族元素	133
7.12.1	铁	133
7.12.2	钴	134
7.12.3	镍	134
7.13	锰族元素	135

7.13.1 锰	135
7.13.2 铈	136
7.14 铂族元素	136
7.14.1 钨	136
7.14.2 铼	136
7.14.3 钼	138
7.14.4 钨	139
7.14.5 铱	139
7.14.6 铂	140
7.15 镧系元素、铪和钇	141
7.16 镧系元素	142
7.17 其它元素	142
7.17.1 惰性气体元素	142
7.17.2 阴离子	142

第八章 在冶金工业中的应用

8.1 钢铁分析	145
8.1.1 试样的前处理	145
8.1.2 各元素的测定	147
8.2 有色合金的分析	153
8.2.1 试样的前处理	153
8.2.2 各元素的测定	154

第九章 在化学工业中的应用

9.1 水泥分析	159
9.1.1 试样的前处理	159
9.1.2 各元素的测定	160
9.2 玻璃分析	161
9.2.1 试样的前处理	161
9.2.2 各元素的测定	162
9.3 石油分析	163
9.3.1 汽油中的铅	163
9.3.2 润滑油中的金属	163

9.3.3 燃料油中的钒	165
9.4 电镀液的分析	166
9.5 食盐电解液中杂质的分析	166
9.6 聚合物中无机元素的分析	167
9.7 煤灰的分析	168
9.8 大气污染物的分析	168

第十章 在地球化学中的应用

10.1 水质分析	170
10.1.1 陆水分析	170
10.1.2 海水分析	173
10.1.3 废水分析	174
10.2 岩石、矿物的分析	174
10.2.1 试样的前处理	174
10.2.2 各元素的测定	176

第十一章 在农业中的应用

11.1 植物分析	181
11.1.1 试样的前处理	181
11.1.2 各元素的测定	182
11.2 肥料分析	185
11.2.1 试样的前处理	185
11.2.2 各元素的测定	185
11.3 土壤分析	188
11.3.1 交换性阳离子的测定	188
11.3.2 微量元素	189
11.4 食品和饲料的分析	189
11.4.1 试样的前处理	190
11.4.2 各元素的测定	191

第十二章 在生物化学和药物学中的应用

12.1 体液成分的分析	196
12.1.1 试样的前处理	196

12.1.2 各元素的测定	200
12.2 内脏和其它试样的分析	205
12.2.1 试样的前处理	205
12.2.2 各元素的测定	206
12.3 药物分析	206
12.3.1 试样的前处理	206
12.3.2 各元素的测定	207

第十三章 其它方面的应用

13.1 有机物分析	208
13.2 同位素分析	209

第十四章 原子荧光分光光度分析

14.1 原理	212
14.2 仪器	215
14.2.1 光源	215
14.2.2 原子化	217
14.2.3 分光及测光	220
14.2.4 多元素同时测定	222
14.3 干扰及检出极限	222
14.3.1 干扰	222
14.3.2 检出极限	224
14.4 元素各论	224
14.4.1 碱土金属元素	224
14.4.2 铜族元素	225
14.4.3 锌族元素	227
14.4.4 铝族元素	228
14.4.5 硅及锗族元素	228
14.4.6 钒族元素	229
14.4.7 氮族元素	230
14.4.8 硒及碲	231
14.4.9 铬族元素	231
14.4.10 铁族元素	231

14.4.11 锰族元素	232
14.5 应用	233
附录一 用于原子吸收分光光度分析的标准溶液	234
附录二 主要吸收线	239
附录三 能量单位换算表	243
参考文献.....	244
文献勘误表	312
索引	313

第 一 章

绪 论

1.1 原子吸收分光光度分析的发展

1802年W. H. Wollaston 曾指出在太阳光谱中存在着许多条暗线。这就是对原子吸收光谱最早的观察。以后，弗兰霍夫(J. Fraunhofer)详细地研究了这种现象，但在当时还不可能阐明产生暗线的原因。这些暗线就是所谓弗兰霍夫线。1832年，研究其它现象的英国人 D. Brewster 曾对白光通过一氧化氮时的谱线吸收现象进行了观察，他认为弗兰霍夫线之所以产生，可能是由于比光源温度低的气体吸收了从光源发出的光的缘故。1860年 G. Kirchhoff 研究了碱金属和碱土金属元素的火焰光谱，以及在这些光谱中所伴生的自蚀现象。根据他的研究，证实了钠蒸气发出的光通过比该蒸气温度低的钠蒸气时，会引起钠谱线的吸收。这种现象已用来测定火焰的温度。

1902年，R. Woodson 将钠 D_2 线通过钠蒸气，发现了只辐射 D_2 线的这种共振辐射现象。后来，他又利用从水银电弧发出的波长为 2537 埃的谱线被水银蒸气吸收这一现象，对空气中的水银进行了测定。

如上所述，尽管对原子吸收现象作了种种观测，但其应用却仅限于在天体物理学领域研究太阳和星球周围的气体的组成。

1953年,澳大利亚物理学家A. Walsh建议采用应用原子吸收光谱的化学分析法。在他1955年发表的论文里,从理论上探讨了这种方法,并强调指出,原子吸收光谱法和发射法不同,它具有与跃迁激发电压无关,很少受温度变化及其它辐射线或原子间能量交换的影响等优点。与此同时,荷兰的J. T. J. Alkemade也报道了采用火焰的吸收实验。此法主要在澳大利亚进行研究,命名为原子吸收分光光度分析(atomic absorption spectroscopy)。以后各国的研究人员也认识到这种方法的用途,并且由于市场上供应了优良的仪器,所以今天这一方法作为仪器分析的一个分支,已得到了广泛的应用。

1.2 原子吸收分光光度分析的概要

将金属盐溶液雾化喷入火焰,由于热解离,金属元素变成原子状态。这样得到的原子具有最稳定的电子排列,即处于基态(ground state)。这些原子吸收火焰的热能或适当波长的辐射能,上升到高能态,即处于激发态(excited state)。激发态原子很快又回到基态,并以光的形式放出能量。发射光谱分析、火焰光度分析等发射法是观测激发态原子回到基态时产生的光谱,而原子吸收分光光度分析则是测定基态原子对光量子的吸收。这就是说,将发射某一金属特征谱线的光源光,通到喷有雾状金属盐溶液的火焰,测定被吸收的能量。

由于所用仪器和火焰光度分析相类似,所以有时也把这种方法叫做吸收火焰光度法(absorption flame photometry)。

往往有这种情况,吸收了光能而激发的原子在回到低能级时再发射出辐射线,这个过程就叫做原子荧光(atomic fluorescence)或共振辐射(resonance radiation)。

1.3 原子吸收分光光度分析的优缺点

和发射光谱分析相比，原子吸收分光光度分析有许多优点：

(1) 在发射光谱分析中，当共存元素的辐射线或分子辐射线不能和待测元素的辐射线相分离时，会引起表观强度的变化。而对原子吸收分光光度分析来说，即便是和邻近线分离得不完全，但由于空心阴极灯不发射那种波长的辐射线，所以辐射线干扰少。

(2) 发射光谱分析和元素的激发能有关，故对发射谱线处于短波区域的元素难于进行测定。另外，火焰光度分析仅能对元素的一部分加以测定。例如，钠只有1%左右的原子被激发，其余的原子则以非激发态存在。在原子吸收分光光度分析中，只要使化合物离解成原子就行了，不必激发，所以测定的是大部分原子，这显然是有利的。

(3) 在原子吸收分光光度分析中，待测元素只需从它的化合物中离解出来，而不必激发，故化学干扰也比发射光谱法少得多。

(4) 和发射光谱法不同，不是测定相对于背景的信号强度，所以背景影响小。

原子吸收分光光度分析也有如下缺点：

(1) 原则上讲，测定元素不同，必须更换光源灯。

(2) 由于目前是采用将试样溶液喷雾到火焰的方法实现原子化的，所以会随之产生一些变化因素，因此精密度比分光光度法差。

(3) 现在还不能测定共振线处于真空紫外区域的元素，如磷、硫等。