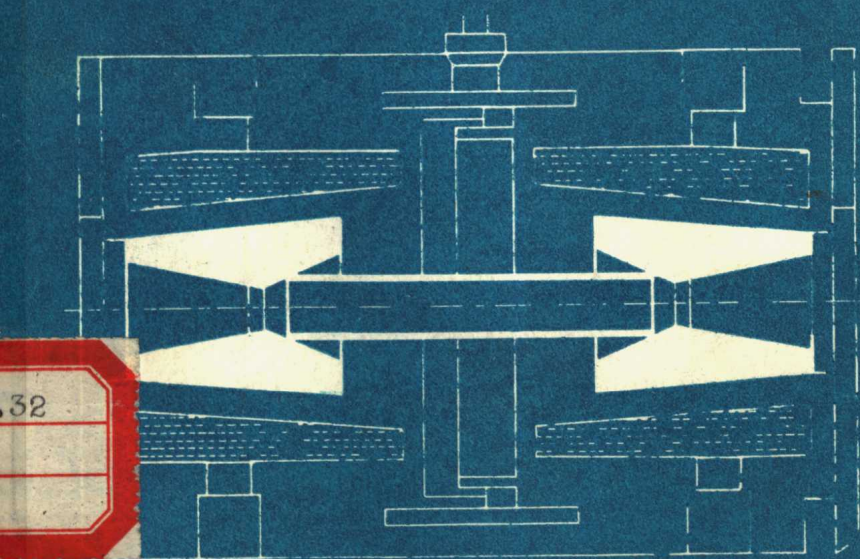


原子吸收光谱分析

方法选编

北京第二光学仪器厂情报室编



北京大学出版社

原子吸收光谱方法 方法选编

北京第二光学仪器厂情报室编

北京大学出版社

内 容 提 要

全书共分两篇。第一篇中介绍了石墨炉原子吸收仪器的使用及注意事项,在怎样拟定工作条件,消除各种类形的干扰,痕量分析要求等方面提出了有指导意义的建议。对建立新分析方法有一定指导作用。并有农业、生物化学、环境样品、食品、法庭化学、工业分析、冶金分析、石油化学等方面的分析实例。

第二篇中列出了火焰原子吸收的标准条件。并有环境样品、食品、工业品方面的分析实例。

书未有附录,可供选用

本书可供冶金、地质、石油、化工、环境保护、生化、医药卫生、公安、商检等部门的科研单位、厂矿实验室的研究人员,技术人员及高等院校的师生参考。

原子吸收光谱分析 方法选编

北京第二光学仪器厂情报室编

北京大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京大郊亭印刷厂印刷

787×1032 1/32 印张 6.13 字数 130 千字

1981年8月 第一版 1981年8月 第一次印刷

印数 1-8000册

统一书号 13203.25 定价 0.70元

前 言

原子吸收光谱分析方法在我国现已广泛用于冶金、地质、环境保护、医药卫生、农业、化工、食品、公安等部门的科学研究和监测工作。广大分析工作者在着手分析一种新基体试样或元素时，希望手头能有一本提供仪器工作参数和具体分析方法的书。针对这种情况，我们编译了这本方法选编。书中提供了各个元素的标准工作参数，各类样品的分析方法（重点介绍样品处理）。本书用三分之一的篇幅介绍了石墨炉原子吸收分析仪器的正确使用方法和注意事项，在怎样寻找最佳工作条件，各种类型的干扰与校正方法，痕量分析的沾污等方面提出了有实用价值的建议，希望在读者建立新的方法时能起到一定的指导作用。鉴于火焰原子吸收分析方法在我国已出版的书较多，本书为避免重复，用较少的篇幅选编了一些不常见的新分析方法以作补充。本书所列各种技术资料是用美国P-E公司和日本日立公司生产的原子吸收分析仪器得到的。读者可根据各自实验室的具体情况参考选用。

在选编过程中我们参考了孟广政、李述信、孙永定、李安模、李玉珍、于家翘、章诒学等人搜集的资料，又得到钱振彭、姚元恺二位先生的热情鼓励和校阅其中部份章节的原稿，并和曹佩芝、王玉砚等同志进行了有益的讨论，孙德中、李彦奇、杜春耕、钱国贤等同志在校阅、核对资料、编辑、整理过程中付出了辛勤的劳动。在此一并表示谢意。

由于时间仓促，我们的水平有限，错误和不当之处在所难免。请读者批评指正。

编 者

一九八一年四月

目 录

第一编 石墨炉原子吸收分析法

第一章 概 论	1
§1 引 言	1
§2 分光光度计	2
2.1 光源	2
2.2 波长	4
2.3 分光带宽	4
2.4 标尺扩展和阻尼	5
2.5 记录器响应	5
2.6 峰值读出	5
2.7 背景校正	6
§3 石墨炉	6
3.1 石墨管	6
3.2 石墨原子化器的定位	7
3.3 冷却水	8
3.4 载气的选择	8
3.5 载气流量	10
3.6 载气的中断	10
3.7 石墨炉的高温空烧处理	10
§4 选择最佳温度和时间的原则	11
4.1 干燥温度与干燥时间	11
4.2 灰化温度与灰化时间	12
4.3 原子化温度与原子化时间	18
§5 斜坡升温的应用	21

5.1 用斜坡升温进行干燥	22
5.2 用斜坡升温进行灰化	23
5.3 用斜坡升温进行原子化	24
§ 6 灵敏度与精密密度	26
6.1 灵敏度	26
6.2 石墨炉原子化影响分析精度的因素	27
§ 7 分析方法	29
7.1 标准系列法	29
7.2 标准样品	30
7.3 加入法	31
7.4 取样溶液的体积	33
7.5 固体样品的分析	34
7.6 原子化信号的特征	35
§ 8 干 扰	37
8.1 背景吸收干扰	37
8.2 改进基体效应的方法	40
8.3 化学干扰	42
8.4 基体干扰	43
8.5 电离干扰	43
8.6 黑体辐射	44
§ 9 实验室用品及沾污的主要来源	44
9.1 水	44
9.2 化学试剂	45
9.3 实验室器皿	45
9.4 取样用的移液管	45
9.5 通风橱	46
9.6 大气沾污	46

§ 10 石墨炉的日常维护	47
§ 11 标准溶液	48
第二章 石墨炉原子吸收分析的标准条件	50
第三章 分析方法	59
§ 1 农 业	59
植物组织中铜的测定	59
§ 2 生物化学	60
2.1 血清中铜的测定	60
2.2 血清中铁及总铁结合能力的测定	61
2.3 血清中铝的测定	64
2.4 尿和血清中铬的测定	65
2.5 血清和尿中锰的测定	66
2.6 血液、血浆和尿中镉的测定	67
2.7 血液中铅的测定	69
2.8 指甲中铜的测定	70
§ 3 环境样品分析	71
3.1 空气中金属元素的测定	71
3.2 海水中痕量元素的测定	73
3.3 海底沉积物中锌的测定	74
3.4 水中重金属的测定	76
3.5 水中硒的测定	78
3.6 植物叶子中铅的测定	80
3.7 动物血和尿中镉的测定	81
§ 4 食品分析	82
4.1 鲜牛奶和奶粉中金属元素的测定	82
4.2 乳酪中铜的测定	83
4.3 糖中铬的测定	84

4.4 肉类中重金属元素的测定	86
§ 5 法庭化学	87
枪弹残留物中铋和钡的测定	87
§ 6 地质样品分析	89
硅酸盐岩石中重金属元素的测定	89
§ 7 工业分析	90
7.1 纸浆和纸中重金属元素的测定	90
7.2 某些难熔材料中重金属元素的测定	92
7.3 煤中硒的测定	93
7.4 煤中痕量杂质元素的测定	95
§ 8 冶金分析	98
8.1 铸铁和钢中残留元素的测定	98
8.2 高温合金中痕量重金属元素的测定	100
8.3 铜和铜合金中铅的测定	101
8.4 金和银中痕量铁的测定	103
§ 9 石油化学	105
9.1 汽油中铅的测定	105
9.2 石油中镍和钒的测定	106
§ 10 塑料和纤维	108
聚合物中痕量元素的测定	108

第二篇 火焰原子吸收分析法

第四章 火焰原子吸收分析的标准条件	110
第五章 分析方法	113
§ 1 环境样品	113
1.1 土壤中铁锰镁铅铜镉锌钠钾的测定	113
1.2 污泥中总汞量的测定(还原气化法)	115
1.3 污泥中总铬量的测定	117

1.4 废水、河水、海水中总汞量的测定(还原气化法) ……	119
1.5 废水、河水、海水中砷的测定(还原气化法) ……	120
1.6 废水、河水、海水中总铬量的测定 ……	122
1.7 废水、河水、海水中微量镉的测定(萃取原子吸收法) ……	123
1.8 废水、河水、海水中镉的测定 ……	125
1.9 海水、湖水、饮用水、河水、废水中铜的测定(萃取 原子吸收法) ……	127
1.10 河水、湖水、自来水、废水中铁的测定 ……	130
1.11 大气尘埃中铬、铅、镉的测定 ……	131
§ 2 食 品 ……	133
2.1 米中镉的测定 ……	133
2.2 鱼肉中镉的测定 ……	134
2.3 乳酸菌饮料中的锰的测定 ……	135
2.4 豆油中铜、铁、镁、钙、钾的测定 ……	136
2.5 罐头果汁中铜、铅、锌、镉的测定 ……	138
2.6 酒中铜、镉、铁、锌、锰、镁的测定 ……	139
2.7 蜂蜜中铜、铁、锌、锰、镁的测定 ……	140
§ 3 工业品 ……	141
3.1 汽油中铅的测定 ……	141
3.2 重油中钼、钙、铜、镁、锌、铅的测定 ……	142
3.3 原油中钼的测定 ……	144
3.4 原油中钠、钾的测定 ……	145
3.5 润滑油中锌的测定 ……	146
3.6 润滑油中铁、铜、铅的测定 ……	147
3.7 陶瓷餐具中溶出镉、铅的测定 ……	147
3.8 化妆品中铁的测定 ……	150
3.9 水泥中铁、钾、镁、锰、钠、铝、钛、硅的测定 ……	151

3.10 合成橡胶中铁、钙、钠的测定	153
3.11 镀金电镀液中金、钴、镍的测定	154
3.12 碳化钨的分析	155
3.13 煤灰分析	157
3.14 荧光物质的分析	158
3.15 荧光粉的分析	160
3.16 照相定影液的分析	161
3.17 铀化物分析	162
3.18 乙烯基添加剂和油漆添加剂的分析	164
3.19 高纯氯化银的分析	166
3.20 玻璃与陶瓷的分析	168
参考文献	170

附 录

1、原子吸收分析标准储备液的配制	174
2、用于原子吸收分析的各种火焰温度	179
3、原子吸收光谱分析称样、溶液体积和分析元素 含量对照表	180
4、原子吸收线	182

第一篇 石墨炉原子吸收分析法

第一章 概 论

§ 1 引 言

石墨炉无焰原子吸收法可测定低至 10^{-12} g 的金属元素。石墨炉方法可看作是常规火焰原子吸收法的一种补充手段，并且在许多方面比火焰法优越。鉴于下述理由，对于某些分析宜于采用石墨炉原子吸收法。

1. 对于多数金属元素的灵敏度和检出限，石墨炉法比火焰法好100—1000倍。例如，分析天然水和废水时，不需预先浓缩处理就可测定低至 $10\mu\text{g/l}$ 含量的许多种元素。

2. 要求的试样量少（一般为5—100 μl ），这种优点已在儿科临床分析中得到充分证实。

3. 液态样品不一定要求是真溶液，对均匀的悬浮物和乳剂亦可分析。这是常规火焰原子吸收法无能为力的。

4. 有些固态样品例如塑料、纸张、指甲、植物叶片等，不需处理样品即可直接分析。

但有些场合却不宜使用石墨炉法而宜用火焰法。例如，对于有足够灵敏度而火焰法又能准确分析的液态样品，若用石墨炉法必要性就不大。由于石墨炉法灵敏度高，不宜用于主成分的分析。石墨炉法也不宜测定特别难熔的元素，如钽、钨等。因为它们的化合物非常稳定，难以原子化。

本章旨在介绍分析开始之前，怎样调节石墨炉，怎样选择最佳操作条件。关于安装和使用方面的知识请参阅各仪器

操作说明书。与常规火焰原子吸收方法相比，在石墨炉方法中对工作参数的调节要求较严格，对每一类型的样品都须单独寻找其最佳工作条件。在着手分析一种新基体试样时，或分析一种新的元素时，本章所述内容显得非常有用。文中指出了改变每个仪器参数时，会对分析结果产生什么样的影响；其中提供的详细技术细节，能指导操作者建立新的分析方法。本章还列举了各种类型的干扰及其校正方法。还扼要地讨论了痕量分析时的沾污、标准溶液的配制等问题。

§ 2 分光光度计

石墨炉必须与原子吸收分光光度计配合才能进行工作，所以必须考虑光度计参数的影响。光度计各参数的选择原则不总是与常规火焰原子吸收分析相同。但一般较为常用的办法还是先按火焰法规则对光度计参数作初步调节，然后再根据石墨炉分析的要求加以修正。

在所有原子吸收测定中总是希望得到最大的信噪比。因此应将仪器参数和石墨炉参数都调到最小噪声和最大信号的状态。若使用最强的光源则可使用较低的光电倍增管增益，这样可使仪器噪声最小。作为一般规则，选择仪器参数应尽可能使用最低的光电倍增管增益，以便得到好的分析结果。

2.1 光源

原子吸收分析中使用的光源必须能提供待测元素的锐线光谱。对光源的要求是亮度大、稳定、寿命长。通常都使用能产生锐线光谱的空心阴极灯。对于砷、硒等共振线位于远紫外光谱区的元素，空心阴极灯不能给出足够的亮度。

在这种情况下，使用无极放电灯（EDL）可解决这一问题。

空心阴极灯

一般单元素灯比多元素灯亮度大。采用放大倍数大的标尺扩展时，灯的亮度大有利。当分析元素的浓度接近检出限时，最好使用单元素灯。

关于灯电流，每个空心阴极灯的标签上都标有直流连续或直流脉冲供电方式的推荐电流值和最大电流值。在脉冲供电时，推荐的电流值是不足的，因为电流表指示的是平均电流值，它小于峰值电流。在脉冲供电时，如果空心阴极灯处于高电流状态下工作，寿命将明显缩短，因此应当注意，按仪器规定的电流值工作。基于此决不允许使用灯的工作电流超过最大推荐电流值。

无极放电灯

P-E公司的无极放电灯比相同元素的空心阴极灯亮度大、寿命长。对于某些元素还能提供较高的灵敏度和较低的检出限。关于无极放电灯的设计、操作等其它方面的资料请参阅有关文献^[1]。

无极放电灯的起动和预热：无极放电灯外形设计与空心阴极灯大小相同，因此两种灯可直接互换使用。但无极放电灯要求外加电源，使用时用专用的导线将灯与电源相联，通电，将功率调节到最大量程的3/4处。如果此时灯已点亮，功率表指针将立刻达满刻度。如果灯未亮，用另一专用的小灯照射无极放电灯前窗1—2分钟，使灯点亮。点亮后将功率值调到推荐的数值。将灯预热10—20分钟，然后调整灯的位置。

置。预热时若采用比推荐值大1—2瓦的功率，可使预热时间缩短5分钟，但预热完毕后须再将功率降至推荐值。

无极放电灯的工作功率：多数情况使用标签上的推荐值，这时性能最佳。此时能得到最大强度和最高灵敏度。灯的工作功率比推荐值低些尚可，但降低幅度不应超过1瓦，否则灯的性能将变坏。

灯的定位

如果使用氙灯背景校正器，应将无极放电灯的像调到尽可能地与氙灯像重合，然后调节石墨炉位置使光束衰减程度最小。更详细的情况请参阅石墨炉说明书和本章石墨炉定位一节。

2.2 波 长

当使用最灵敏分析线时，分析线波长与火焰法所用的波长相同。当使用最小的样品体积得到的吸光度大于0.5时，应选用次灵敏线而不采用稀释样品的办法。

许多元素不止有一条共振吸收线，这会给分析带来益处。特别是分析样品有很高的分子吸收或光散射时，选用较长的波长可减小这种干扰。本书附录中可查到一些元素有数条分析线。

2.3 分光带宽

石墨炉分析中所用狭缝宽度通常与火焰法相同。当然，在特殊情况下也会有改变。“标准条件”中列的分光带宽一般是能给出最佳灵敏度和最好信噪比的宽度。有时，为提高信噪比用了比推荐值宽的狭缝，这时灵敏度将有所降低，而且对于某些光源特别是多元素灯，还可能导至光谱干扰。改

变狭缝宽度往往可降低“黑体辐射”漂移。

2.4 标尺扩展和阻尼

因石墨炉法的灵敏度比火焰法高得多，一般不需使用标尺扩展。许多分析无须用仪器上的标尺扩展，而采用其它方法调节灵敏度。比如改变取样体积，改变内气流，改变原子化温度等。需要扩展时，可采用10~50倍的放大倍数。火焰法中可通过调节记录器响应或光度计阻尼来降低基线噪声。但用石墨炉分析时，由于原子化峰值的出现可能短于0.5秒（例如在原子化温度2100℃测镉时），要求用快响应的记录器。为了让峰高完全显示出来要求用最低的光度计阻尼。对于测定钒、钼等不易挥发的元素，使用气流中断方式时，高阻尼可提高信噪比。

2.5 记录器响应

石墨炉分析可使用响应时间为0.5秒的10毫伏记录器。响应时间为1.0秒的记录器对某些元素显得太慢。但响应时间小于0.2秒的记录器也不适宜，这有可能记下较高的电子噪声。关于记录纸速度，最适宜的是10或20毫米/分。

2.6 峰值读出

显示吸收信号的主要方法是使用条图记录器。但随着电子学的发展，已能直接显示与峰高或峰面积有关联的吸光度或浓度。当分析元素受基体干扰而影响峰高测量时，采用峰面积测量可提供好的分析精度。峰面积测量还可补偿低温原子化引起的干扰，以及扩大校准的直线范围。当“峰高”和“峰面积”两种测量方式所得结果满意程度相近时，优先采用峰高法。因峰高法产生有用信号数据所需要的时间短些。

峰面积法还要考虑基线方面的情况。如果原子化时随分析信号一起产生了“烟雾”或其它分子吸收,则会导致错误的结果。这时若采用峰高方式测量加上背景校正即可得到准确结果。

2.7 背景校正

在火焰和无焰法原子吸收分析中,氘灯背景校正器设计成能自动校正非原子吸收。为了有效地进行补偿,背景校正灯的像应与空心阴极灯的像重合,而且通过石墨炉的中心。氘灯本身的寿命有限,通常在长时间使用后应定期更换。

§ 3 石 墨 炉

3.1 石墨管

图1所示的石墨管是新标准型石墨管,在其两端内侧车制有细密沟纹,这些沟纹能使溶液保持在管内,这种设计适用于水溶液和有机溶液。水溶液样品最多可容纳100微升,有机溶液样品最多可容纳50微升。

具有热解石墨涂层的石墨管有使管的寿命增长和使难熔元素的分析灵敏度提高等优点。在HGA-2100型仪器上,利用“热解涂层的气体控制设备”和使用含10%甲烷与90%氩的混合气体,可制备这种石墨管^[2]。在HGA-70型和HGA-2000型上就不能制备这种涂层石墨管。

与HGA-2000、72、70型石墨炉一起提供了两种石墨管:标准型和沟纹型。标准型(图2)用于大多数分析。沟纹型(图3)则用于某些有机溶剂。这种标准型石墨管不宜用于取样体积大于20微升的有机溶剂。有机溶剂浸润石墨,并