

邓 勃 编著

原子吸收分光光度法

清华大学出版社

原子吸收分光光度法

邓 勃 编 著

清华大学出版社

内 容 简 介

本书对原子吸收分光光度法作了比较全面的介绍。全书共分九章，第一章绪论对该方法的发展历史和现状作了扼要的回顾，在随后几章中，分别对该方法的理论基础、仪器、实验技术、干扰现象等都作了比较系统的叙述，本书还专辟了一章，详细地讨论了原子吸收分光光度法的灵敏度、精密度和准确度，最后一章概述了各类元素原子吸收分光光度法测定的基本特点，并对间接原子吸收分光光度法、同位素分析亦作了必要的介绍。

本书可用作大专院校和中等专业学校分析专业的教学参考书，亦可供地质、冶金、石油、化工、机械、医药卫生、环境保护等各工业部门、科研单位中从事分析工作的科技人员和工人参考。

原子吸收分光光度法

邓 勃 编 著



清华大学出版社出版

北京 海淀 清华园

岳各庄印刷厂印刷

北 京 丰 台

新华书店北京发行所发行 · 各地新华书店经售



开本：787×1092 1/32 印张：10.5 字数：222千字

1981年12月第一版 1982年1月第一次印刷

印数 1~10000

统一书号：15235·21 定价：1.20元

说 明

原子吸收分光光度法是在本世纪五十年代中期间世的一种新型仪器分析方法。最近十几年，这一新型的仪器分析方法获得了飞跃的发展，现已广泛地应用于地质、冶金、石油、化工、机械、建筑材料、农业、医学卫生、环境保护等各个部门。

自七十年代中期以来，这一新型仪器分析方法在我国也获得了迅速的发展。目前，国内已有多家工厂能生产多种型号的原子吸收分光光度计，不少实验室已采用原子吸收分光光度法作为成分测定的例行分析手段，翻译、编辑出版了一些有关原子吸收分光光度法的书籍和资料，学校也已将这方面的内容引入仪器分析教学。

编者认为，一本好的教材或教学参考书，无疑会对提高教学质量起到积极的促进作用，而要编写出一本好的教材或教学参考书，确非一件轻而易举的事，更非一人在短时期内所能办到，这需要通过大家的共同努力。本人编写此书，在主观上也只是想在这个集体事业中尽自己微薄之力。如果本书的出版，能对促进教学和从事原子吸收分光光度分析的科技人员的工作有所裨益的话，本人将会感到非常的欣慰。

1976年，本人曾编写过一本《原子吸收分光光度法》讲义，现在这本书是在原讲义的基础上经修改和增补而成的。全书共分为九章。第一章绪论，扼要地回顾了原子吸收分光光度

法的发展历史和现状,编写这一章的目的是在于让读者对本方法发展的全过程和本方法的特点有一个总的概括的了解。为了更好的理解和应用这一新型仪器方法,对该方法赖以建立的理论基础给以适当的说明,看来是十分必要的,因此,第二章阐述了原子吸收分光光度法的理论基础。试样原子化是原子吸收分析的中心环节,特别是近年来非火焰原子吸收法有了很大的发展,鉴于这种情况,第三章和第四章分别对火焰原子化法和非火焰原子化法进行了比较详细的讨论。从事原子吸收分光光度分析的工作人员,多数是学化学出身,对仪器制造和电子学都不十分熟悉,而对大多数分析人员来说,只是要求能正确地使用和维护仪器,因此在第五章原子吸收分光光度计一章中,编者只是对仪器各部分的作用原理和基本功用作了适当的介绍,在编者看来,适当地了解仪器各部分的作用原理和基本功用,对正确使用和维护仪器是十分必要的。实验是原子吸收分析的基础,充分了解和熟练地掌握实验技术,是完成原子吸收分光光度测定的先决条件,因此,继讨论了原子吸收分光光度法的原理和仪器之后,安排第六章来讨论原子吸收分光光度测定的各项实验技术。过去人们以为原子吸收分析中不存在干扰,其实不然。原子吸收分析中不仅存在干扰,而且在某些场合干扰还是相当严重的。了解干扰产生的原因和消除干扰的方法,这是从事原子吸收分析工作的人们经常遇到的课题。因此,本书第七章详细地介绍了原子吸收分析中的干扰现象。正确地表达和评价一个分析测试结果,是整个分析工作中的一个重要环节,然而有相当多的分析工作者对此问题常常并不给予重视,而且在术语的使用上和测试结果的表达方法上也不一致,甚至还存在着某

些混乱。鉴于这种情况,本书专门辟了第八章来讨论原子吸收分光光度法的灵敏度、精密度和准确度。近年来,原子吸收分光光度法发展异常迅速,这方面的文献与日俱增,要一一评论各个具体分析方法是难于办到的,也无必要。况且,本书也不是一本资料汇编,即使如此,也不可能把所有的资料包罗无遗。因此,在编写第九章原子吸收分光光度法的应用这一章时,不是象通常某些原子吸收分光光度法书籍那样,对个别元素的操作程序进行详细的描述,然后引出大量的文献索引,而是按元素的特性分类介绍各元素原子吸收测定的基本特点,其目的是希望既节省篇幅,又能使读者对各元素原子吸收分光光度测定的基本特点有必要的了解,以便将来遇到具体测定对象时能够“心中有数”。

在本书编写过程中,得到了本教研室不少同志的关心、鼓励和支持。初稿完成之后,又承周晓惠、王小芹、王鹤泉、陈丽芳、翁锡珮诸位同志阅读全稿和提出宝贵意见,陈顺英同志也对本书的编写工作给予了不少的具体帮助,在此对所有这些同志一并表示衷心的感谢!

由于编者的学识浅薄,经验不足,书中谬误和不妥之处在所难免,热忱欢迎各位专家和读者批评指正。

编 者 1981.1

目 录

第一章 绪论	1
第二章 原子吸收分光光度法的理论基础	7
2.1 原子结构	7
2.2 原子能级和能级图	12
2.3 跃迁方式	28
2.4 原子吸收光谱	34
2.4.1 吸收光谱的特征波长和吸收线数目	34
2.4.2 吸收线轮廓	36
2.4.3 吸收线强度	43
2.5 积分吸收系数和原子浓度之间的关系	45
2.6 瓦尔西峰值吸收测定法	47
2.7 校正线的形状和影响它的因素	49
第三章 火焰原子化	57
3.1 火焰的基本性能	58
3.1.1 火焰的燃烧特性	58
3.1.2 火焰温度	60
3.1.3 火焰组成	66
3.1.4 火焰的透射性能	69
3.1.5 原子吸收分光光度测定中惯用的化学火焰	70
3.2 试样在火焰中的原子化	77
3.2.1 试样的雾化	77
3.2.2 雾珠的蒸发过程	92
3.2.3 被测元素在火焰中的原子化	94
3.3 火焰原子化器和火焰型式	110
3.3.1 全消耗型原子化器和紊流火焰	110

3.3.2 预混合型原子化器和层型火焰	111
3.3.3 隔离火焰和屏蔽火焰	112
3.3.4 层型扩散火焰	115
3.3.5 长光程原子化器和管式火焰	116
第四章 非火焰原子化	120
4.1 石墨炉高温原子化	120
4.1.1 石墨炉高温原子化法的原理和特点	120
4.1.2 原子化过程	128
4.1.3 原子化速度	135
4.1.4 石墨炉高温原子化法的效率	141
4.1.5 原子吸收信号的测定方法	143
4.2 低温原子化法	146
4.3 其他原子化法	149
4.3.1 金属器皿原子化法	149
4.3.2 阴极溅射原子化法	149
4.3.3 电极放电原子化法	150
4.3.4 等离子体原子化法	150
4.3.5 激光原子化法	150
4.3.6 闪光原子化法	150
4.3.7 粉末燃烧原子化法	151
第五章	153
5.1 引言	153
5.2 辐射光源	154
5.2.1 空心阴极灯	154
5.2.2 无极放电灯	175
5.2.3 连续光源	177
5.3 原子化系统	180
5.3.1 火焰原子化系统	180
5.3.2 非火焰原子化系统	184
5.4 分光系统	186
5.4.1 棱镜单色器	186

5.4.2 光栅单色器	190
5.5 检测器	201
5.6 信号指示系统	203
5.7 原子吸收分光光度计的结构原理	204
第六章 原子吸收分光光度法的分析技术	209
6.1 样品制备	209
6.1.1 一般考虑	209
6.1.2 标准样品的配制	211
6.1.3 被测样品的处理	212
6.1.4 被测元素的分离和富集	216
6.2 测定条件的选择	229
6.2.1 分析线	229
6.2.2 狭缝宽度	231
6.2.3 空心阴极灯的工作电流	234
6.2.4 原子化条件的选择	235
6.3 分析方法	239
6.3.1 标准曲线法	239
6.3.2 标准增量法	240
6.3.3 内标法	243
6.4 有机溶剂效应	244
6.5 安全	246
第七章 干扰及其消除方法	248
7.1 电离干扰	249
7.2 物理干扰	251
7.3 光谱干扰	254
7.3.1 在光谱通带内有一条以上的吸收线	254
7.3.2 在光谱通带内有非吸收线存在	256
7.3.3 谱线重叠	256
7.3.4 分子吸收	258
7.3.5 光散射	260
7.3.6 试样池发射	266

7.4 化学干扰	266
7.4.1 化学干扰的产生	266
7.4.2 化学干扰的消除方法	268

第八章 原子吸收分光光度法的灵敏度、精密度和准确度

和准确度	276
8.1 灵敏度和检出限	276
8.1.1 灵敏度	276
8.1.2 检出限	278
8.2 精密度	285
8.2.1 精密度	285
8.2.2 测光误差	287
8.2.3 置信范围	288
8.3 准确度	291
8.3.1 准确度	291
8.3.2 系统误差的检查	292
8.3.3 总误差范围	296

第九章 应用

9.1 直接原子吸收分光光度法	299
9.1.1 碱金属	301
9.1.2 碱土金属	301
9.1.3 有色金属	302
9.1.4 黑色金属	303
9.1.5 贵金属	303
9.1.6 稀有和分散元素	304
9.1.7 难熔元素	304
9.2 间接原子吸收分光光度法	305
9.2.1 利用干扰效应的间接原子吸收法	306
9.2.2 利用沉淀反应的间接原子吸收法	306
9.2.3 利用杂多酸的“化学放大”效应的间接原子吸收法	307
9.2.4 利用络合反应的间接原子吸收法	308

9.2.5 利用氧化还原反应的间接原子吸收法	309
9.3 同位素分析	310
9.3.1 氢同位素分析	310
9.3.2 铀同位素分析	311
9.4 其他应用	313

第一章 绪 论

原子吸收分光光度法，通常又简称为原子吸收法，它是基于从光源发射的被测元素的特征辐射通过样品蒸气时，被蒸气中被测元素基态原子吸收，由辐射的减弱程度以求得样品中被测元素含量。原子吸收分光光度法是最近十几年才日益迅速地发展起来的新型仪器分析方法之一。

原子吸收现象很早就被人们所发现，早在 1802 年，伍朗斯顿 (W. H. Wollaston) 在研究太阳连续光谱时，就发现了太阳连续光谱中出现的暗线。几年以后，1871 年，福劳霍弗 (J. Fraunhofer) 在研究太阳连续光谱时，又独立地再次观察到了这些暗线，当时还不了解产生这些暗线的原因，于是只好把这些暗线称为福劳霍弗线。1820 年，布鲁斯特 (D. Brewster) 首先对福劳霍弗线产生的原因作了基本上是正确的解释，他认为福劳霍弗线是由于太阳外围大气圈对太阳光吸收而产生的。然而，真正对吸收现象作出确切解释的还是首推本生 (R. Bunsen) 和克希荷夫 (G. Kirchhoff)。1860 年他们在研究碱金属和碱土金属的火焰光谱时，发现钠蒸气发出的光通过比其温度低的钠蒸气时，会引起钠谱线的吸收。他们根据钠发射线和福劳霍弗线在光谱中位置相同这一事实，证明太阳连续光谱中的暗线 D 线，正是太阳外围大气圈中的钠原子对太阳光谱中的钠辐射吸收的结果。因此，可以认为这是历史上用原子吸收光谱进行定性分析的第

一个例证。到了本世纪 20 年代，在原子吸收光谱的理论研究方面有了较大的发展，确定了吸收值和某些原子常数之间的关系，阐明了谱线变宽效应以及在这些效应下谱线的形状，制定了原子吸收测定方法。尽管如此，这一重要发现除了在天体物理的研究上有所应用之外，直到 50 年代，在分析化学方面的应用，还只限于个别的实例，即测定大气中的汞蒸气，它并未引起人们应有的重视。

原子吸收分光光度法作为一个强有力的分析测试手段获得如此广泛的应用与飞跃的发展，还是 1955 年以后的事情，其发展的速度和规模，仅从以下的数字就可以看出来。自 1954 年在澳大利亚墨尔本物理研究所展览会上展览出第一台简单的原子吸收分光光度计，到 1962 年世界上才只有少数的原子吸收分光光度计仪器，1964 年只有 400 台，1966 年 2000 台，1968 年达到 5000 台，而到 1972 年估计全世界已有 20000 台原子吸收分光光度计在使用。原子吸收分光光度法之所以会获得如此迅速的发展，是与第二次世界大战之后的形势发展有关的，也是同原子吸收分光光度法本身不断发展、完善及其一系列特点分不开的。

第二次世界大战之后，随着原子能、半导体、无线电电子学、宇宙航行等尖端科学技术与工业的发展，对材料纯度提出了更高的要求，例如原子能材料铀、钍、铍、锆等，其中的有害杂质的含量应少于 $10^{-5} \sim 10^{-6} \%$ ，半导体锗，硅中的杂质含量不能够超过 $10^{-7} \sim 10^{-8} \%$ ，控制热核反应中所用的结构材料中杂质含量甚至要求小于 $10^{-10} \%$ 。已有的分析测试方法不能满足高纯度材料研究与生产对分析测试提出的日益严格的要求，因此，寻求和发展更灵敏、准确、快速的

分析测试方法，就成了当时摆在分析工作者面前的一个迫切任务。当时已在高纯材料的分析方面获得广泛应用的原子发射光谱法，由于方法本身在当时发展水平上所存在的困难，不能适应日益提高的要求。原子吸收分光光度法，正是在吸取了原子发射光谱法经验的基础上为适应这种形势而发展起来的新型仪器分析方法之一。

原子吸收分光光度法本身所具有的一系列特点，是它获得如此迅速发展的内在原因。其优点概括起来有：

灵敏度高。火焰原子吸收法的灵敏度是ppm到ppb级，石墨炉原子吸收法绝对灵敏度可达到 $10^{-10} \sim 10^{-14}$ 克。

选择性好。谱线干扰的几率小，大多数情况下共存元素不对原子吸收测定产生干扰。在石墨炉原子吸收法中，有时甚至可以用纯标准溶液制作的校正曲线来分析不同试样。

抗干扰能力强。第三组分的存在，等离体温度的变动，对谱线发射强度影响比较严重，而谱线的吸收强度受温度影响相对来说要小得多。因此，测定精度比较好。但石墨炉原子吸收法的测定精度尚较差。

适用范围广。它已广泛地用于地质、冶金、化工、医药、环保等各个部门，现在可用原子吸收法测定的元素达70个以上，仪器设备比较简单，操作方便。

原子吸收分光光度法测定难溶元素的灵敏度还不怎么令人满意，此外，测定每个元素都需要一个特定元素的空心阴极灯光源，这对同时测定试样中多种元素是颇为不便的。这些都是原子吸收法的不足之处。

原子吸收分光光度法作为一个样品成分分析方法出现以后，也经历了一个发展的过程。1955年，瓦尔西(A. Walsh)

所发表的开创性工作，奠定了原子吸收分光光度法的理论基础，开拓了它广泛应用的前景。空心阴极灯光源的使用，原子吸收分光光度计商品仪器的大量生产，为原子吸收分光光度法的推广提供了实际的可能性。自此之后，原子吸收分光光度法才得到日益迅速的发展。1961年里沃夫(Б. В. ЛЬВОВ)发表了非火焰原子吸收法的研究工作，此法比火焰原子吸收法的灵敏度要高得多，绝对灵敏度可达到 $10^{-10} \sim 10^{-14}$ 克，使原子吸收分光光度法又向前跨进了一大步。1965年，威尼斯(J. B. Willis)成功地将氧化亚氮-乙炔火焰用于火焰原子吸收法中，大大扩大了这一方法所能测定元素的范围，使可测定的元素达到近70个。六十年代后期发展了“间接”原子吸收分光光度法，使许多过去难于用直接原子吸收法测定的元素和有机化合物的测定有了可能，或者有了明显的改善。目前原子吸收法已广泛应用于各个领域，对工业、农业、医药卫生、教学科研等的发展起着积极的作用。

近年来，国内外都有人致力于研究激光在原子吸收分析方面的应用，一是用可调谐激光代替空心阴极灯光源，一是用激光使样品原子化，它将为微区和薄膜分析提供新手段，为难溶元素的原子化提供了新方法。塞曼效应的应用，使得能在很高的背景下也能顺利地实现测定。连续光源、中阶梯光栅单色器、波长调制原子吸收法(简称GEWM—AA法)是70年代后期发展起来的一种背景校正新技术，它的主要优点是仅用一个连续光源能在紫外区到可见区全波段工作，具有二维空间色散能力的高分辨本领的中阶梯光栅单色器将光谱线在二维空间色散，不仅能扣除散射光和分子吸收光谱带背景，而且还能校正与分析线直接重叠的其他原子吸收线的

干扰。使用电视型光电器件做多元分析鉴定器，结合中阶梯光栅单色器和可调谐激光器代替元素空心阴极灯光源，设计出用电子计算机控制的测定多元元素的原子吸收分光光度计，将为解决同时测定多元素问题开辟新的途径。高效分离技术气相色谱、液相色谱的引入，实现分离仪器和测定仪器联用，将会使原子吸收分光光度法的面貌发生重大变化，微量进样技术和固体直接原子吸收分析受到了人们的注意。固体直接原子吸收分析的显著优点是，省去了分解试样步骤，不加试剂，不经任何分离、富集手续，减少了污染和损失的可能性，这对生物、医药、环境、化学等这类只有少量样品供分析的领域将是特别有兴趣的。所有这些新的发展动向，都很值得引起我们的重视。

还在原子吸收分光光度法获得广泛应用的初期，就引起了我国分析工作者的重视。1963年国内就有同志在刊物上介绍了这一新的分析方法。1965年复旦大学电光源实验室和冶金工业部有色金属研究院分别研制成功了原子吸收分析用空心阴极灯光源。1970年北京科学仪器厂研制成功了WFD-Y₁型单光束火焰原子吸收分光光度计，现在国内已有数个工厂能生产多种型号的原子吸收分光光度计。七十年代，这一新型仪器分析方法在我国获得了迅速的发展，包括冶金、地质、化工、医药卫生、环境保护等各个部门，以及教育、科研各单位都在积极地研究和推广这一新的分析方法，并取得了可喜的成绩。毫无疑问，在今后，原子吸收分光光度法一定会在我国社会主义建设事业中发挥更多的作用。

参 考 文 献

- [1] A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, 7 (2), 108 (1955)。
- [2] L' Vov, B. V., *Spectrochim. Acta*, 17, 761 (1961)。
- [3] J. B. Willis, *Nature*, 207, 755 (1965)。
- [4] G. F. Kirkbright, H. N. Johnson, *Talanta*, 20 (5), 433 (1973)。
- [5] 黄本立, 科学仪器, (1), 1 (1963)。
- [6] 张展霞, 化学通报, (7), 52 (1963)。
- [7] 钱振彭, 分析化学与试剂译丛, (4), 1 (1965)。
- [8] 吴廷照, 严慰章, 刘纪琳, 分析化学, 7 (5), 385 (1979)。
- [9] 何华焜, 吕尚景, 分析化学, 8 (3), 272 (1980)。
- [10] F. J. Langmyhr, *Analyst*, 104 (1244), 993 (1979)。