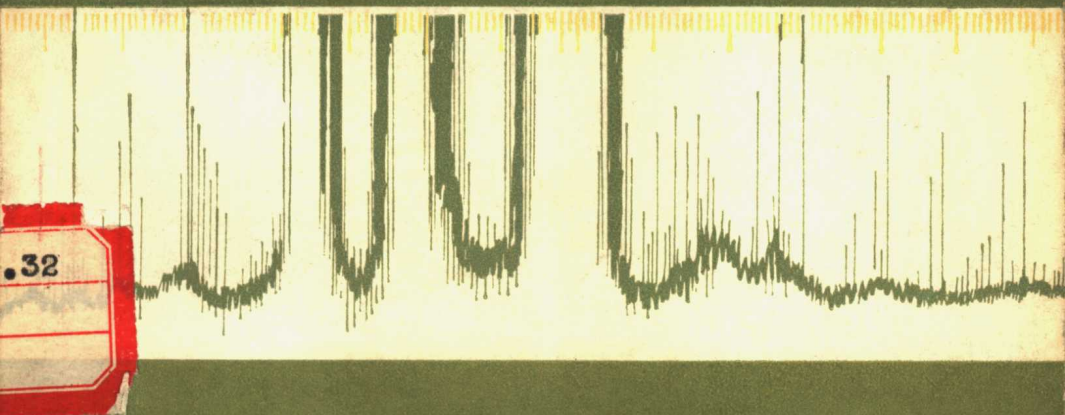


高灵敏度原子吸收光谱 和发射光谱分析法

(日) 保田和雄 広川吉之助



原子能出版社

高灵敏度 原子吸收光谱和发射光谱分析法

〔日〕 保田和雄 著
 広川吉之助
 何华焜 译
 黄汉国
 李桂庭 校

原子能出版社

1981年·北京

内 容 简 介

本书内容包括：第一章 原理，第二章 测定及仪器装置，第三章 原子吸收光谱分析与发射光谱分析，第四章 原子吸收光谱分析和元素各论，第五章 发射光谱分析法及元素各论。全书从理论、仪器装置、分析实验技术和实际分析应用等方面系统地阐述了无火焰原子吸收光谱法和等离子体光源、辉光放电光源发射光谱法。本书还论述了无火焰法的原子化过程中出现的各种物理、化学现象，扼要地介绍了各种类型石墨炉的结构和性能，综合和归纳了无火焰分析法的实验技术、实际应用和元素各论，归纳和概括了分散在各种期刊中的有关文献。

本书可供从事仪器分析的技术人员及大专院校有关专业的师生参考。

高灵敏度原子吸收光谱和发射光谱分析法

[日] 保田和雄 著
 広川吉之助

何华焜 译
黄汉国 译
李桂庭 校

原子能出版社出版

(北京 2108信箱)

北京岳各庄印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张 $7\frac{3}{4}$ · 字数 205 千字

1982年1月北京第一版·1982年1月北京第一次印刷

印数 001—3900 · 统一书号：15175·221

定价：1.15 元

序 言

1955年沃尔什 (A. Walsh) 打破了自本生 (Bunsen)、克希霍夫 (Kirchhoff) 等人以后约 100 年的沉睡局面, 翻开了新的光谱分析法——原子吸收光谱法的新篇章。并以此为突破口, 有如决堤之势陆续诞生了原子荧光、等离子体发射光谱以及应用辉光放电的发射光谱等新的光谱分析法。其中大多数已被应用于实际分析工作中, 但是对某些分析应选用何种分析方法为宜却带来了困难。

李·沃夫 (V. B. L'vov), 马斯曼 (H. Massmann) 自原子吸收光谱法初期就开始研究了代替火焰原子化手段的高温炉。因其本身属于较小的技术问题, 故很少有人能注意到由此将会发展成一种新的分析方法。的确, 无火焰法的灵敏度较高, 甚至可与放射化学分析相媲美。但遗憾的是至最近为止, 其再现性差, 尚不能认为是属于常规的分析方法。然而, 由于通过对背景校正方法的屡次改进, 以及对进样技术等方面缓慢而踏实的改进, 目前已勉强地被采用为常规分析方法。

在原子吸收光谱分析中, 每次只能测定一种元素的缺点还不能解决。对此, 虽然不少人研究了多元素同时测定的可能性, 但因是吸收光谱测定, 所以始终未能突破此壁垒。换句话说, 即还没有找到象发射光谱分析那样能制造出自动分析仪器的可能性。为此, 格林菲尔德 (G. Greenfield), 法塞尔 (V. A. Fassal) 等重新研究了属于发射光谱范围的高灵敏度的等离子体火焰, 从而使发射光谱分析法发生了飞跃的进展。

试样的原子化几乎都是在高温下进行的, 若在低温下进行原

子化，并使其原子蒸气在较广泛的空间范围内长时间停留几乎是不可能的。格里姆 (W. Grimm) 发明了应用辉光放电的原子化方法，由此产生了新的光谱分析技术。目前除了某些试样之外，已应用于与本书内容稍有出入的主成分或次要成分的分析。而且在更先进的微量分析应用方面也展开了研究，向非放射性同位素元素分析方面的应用也迈开了第一步。

由于这些新的光谱分析法的发展，使本书中的观点与已往的有些不同。本书是想从吸收光谱和发射光谱的观点来判断，在进行某一种试样的微量分析时，应采用何种手段才能达到目的。因此，本书将对关于仪器分析的方法论作较深入的阐述；而在应用方面则只对与各种仪器装置有关的一般事项进行介绍。特别是对由于各种装置不同而引起的干扰现象和预处理的不同，将尽可能不予以叙述；对此，有些读者可能会有意见，但我们认为只要对仪器装置和试样的性质了解得比较透彻，就能确定适宜的分析方法。

自沃尔什开始发明原子吸收光谱法以来二十年的今天，又迎来了“第二个时代”，从常识上来说并不奇怪。作者认为去年在墨尔本举行的第五届原子吸收、发射光谱会议上，由汉纳福德 (P. Hannaford) 和作者本人所提出的汉利 (Hanley) 效应和塞曼 (Zeemann) 效应在原子荧光和原子吸收光谱中应用的报告，也隐藏着“第二个时代”到来的一种可能性。作者认为，如果至今尚未被引起更多的注意，而又可能成为对开辟“第二个时代”具有关键性的偏振光现象以及对发射与吸收两个概念所引起的各种现象都不能很好地掌握，则不可能将“相关正散射” (Coherent Forward scattering) 现象等作为分析手段而加以应用。

作者考虑到尽可能满足各方面的要求，对上述问题加以说明 (这些问题与将来的发展有关)。但由于水平和版面所限，在此

书中不能如愿，待今后修订再版时考虑。

保田和雄

広川吉之助

1976年6月

目 录

序言	(1)
第一章 原理	(1)
1. 1 前言	(1)
1. 2 发射光谱与吸收光谱	(2)
1. 2. 1 光谱线的强度	(3)
1. 2. 2 光谱线的宽度及形状	(5)
1. 2. 3 吸收强度 (原子吸收光谱的原理)	(8)
1. 3 原子化过程、激发过程和待测元素的状态	(12)
1. 3. 1 无火焰原子吸收光谱的原子化光源	(13)
1. 3. 2 等离子体火焰 (物理火焰)	(23)
1. 3. 3 溅射 (辉光放电) 产生的等离子体	(29)
第二章 测定及仪器装置	(33)
2. 1 无火焰原子吸收分析	(33)
2. 1. 1 原子化	(33)
2. 1. 2 各种高温炉	(56)
2. 1. 3 能校正背景的原子吸收光谱分析	(63)
2. 2 等离子体火焰发射光谱分析	(81)
2. 2. 1 低于 3000°K 的火焰	(83)
2. 2. 2 5000°K 的火焰	(84)
2. 2. 3 等离子体火焰	(92)
2. 3 格里姆灯作光源的发射光谱分析	(100)
第三章 原子吸收光谱分析与发射光谱分析	(107)
3. 1 概论	(107)
3. 1. 1 发射光谱与吸收光谱的比较	(107)
3. 1. 2 如何选择符合要求的分析方法	(108)

3. 2	灵敏度、精密度、准确度	(110)
3. 2. 1	灵敏度与检出限	(110)
3. 2. 2	精密度和准确度	(117)
3. 3	试样制备方法及其干扰概况	(118)
3. 3. 1	无火焰原子吸收光谱法	(118)
3. 3. 2	辉光放电 (格里姆灯)	(120)
3. 3. 3	等离子体喷焰	(124)
3. 3. 4	高频等离子体	(125)
3. 4	在高灵敏度分析中产生意外误差的原因	(127)
第四章	原子吸收光谱分析法和元素各论	(133)
4. 1	分析的实践	(133)
4. 1. 1	关于试样的几个问题	(134)
4. 1. 2	有关仪器装置的问题	(138)
4. 1. 3	误差	(145)
4. 1. 4	测定及精度	(146)
4. 1. 5	取样舟 (德尔夫斯杯)	(147)
4. 2	分析法	(148)
4. 2. 1	直接法	(149)
4. 2. 2	高温反应的物质添加法	(150)
4. 2. 3	标准加入法	(151)
4. 2. 4	与分离法的配合	(152)
4. 2. 5	还原气化法	(156)
4. 3	元素各论	(161)
4. 4	在环境分析中的应用	(188)
4. 4. 1	水质分析	(188)
4. 4. 2	大气分析 (气溶胶分析)	(192)
4. 4. 3	生物试样的分析	(193)
4. 4. 4	食品分析	(196)
4. 4. 5	化学、石油产品分析	(196)

4. 4. 6	金属分析	(198)
4. 4. 7	土壤、岩石、矿石、水泥分析	(200)
4. 4. 8	其他分析	(201)
第五章	发射光谱分析法及元素各论	(205)
5. 1	辉光放电 (格里姆灯)	(205)
5. 2	等离子体喷焰	(212)
5. 3	高频等离子体	(216)

第一章 原 理

1. 1 前 言

关于以化学火焰为原子化光源的原子吸收光谱分析以及以电弧、火花放电为主的发射光谱分析等已有很多的专著。

本书主要是对在原子吸收和发射光谱领域中不断得到改进的光源与最近引起注意的新出现的光源及其主要应用加以归纳汇总。现在，往往只过多地强调了所谓新光源在与过去方法比较时所具有的一些特性。其结果，这种新光源尽管目前为人们所注意，但若从综合的观点来判断，其中一部分光源因无实用意义而被淘汰；另一方面还应考虑，作为一种光谱分析方法而巩固其地位的问题。

首先由李·沃夫，马斯曼开始了关于原子吸收光谱分析中无火焰光源的研究，而最近则出现了以石墨炉为首的各种类型高温炉的商品。沃尔什等人提出的溅射等光源技术，现在又引起人们的注意。因为此法与以分析液体试样为原则的火焰法相比较，其灵敏度更高，对有机物的应用范围更广，即具有能直接分析固体试样，而不需用溶液或燃气稀释（稀释会降低分析灵敏度）；以及有可能降低来自火焰本身的背景辐射和因化学发光等所造成的背景信号等优点。而且其应用领域还在逐渐地扩大。

在发射光谱分析方面，电弧放电光源已渗入到各个领域，火花放电光源也从钢铁分析开始转入至各个领域中。但是，在电弧放电过程中存在着典型的分别蒸发现象，固体的火花放电中又有选择

性放电、扩散放电、浓缩放电等问题。试样的成分、共存元素的影响等所谓基体效应表现得很显著。因此本书着重阐述利用等离子喷焰、等离子体火焰等物理火焰激发以水溶液试样为主的方法，以及关于辉光放电等具有特殊性能的光源方面的研究。

1.2 发射光谱与吸收光谱

从历史上看，发射光谱与吸收光谱开始在分析上的应用，时间相距约 80 年。

发射光谱分析法是通过观测发射光谱线来判定化学成分。因此必须对试样进行激发以发射光谱，一般是通过加热试样将其一部分在高温中气化来实现。过去使用最多的加热法是将试样蒸气送入电弧、火花的等离子体中。实际上，此时试样的气化与电弧、火花是同时进行的。除了电弧、火花之外，还叙述等离子喷焰、等离子体火焰等非化学火焰，以及异常辉光放电的格里姆辉光放电管对试样的蒸气进行激发的情况。

被蒸发后的试样，其分子结构受到破坏而形成在放电温度下稳定的新的分子和原子。在高温下被激发的试样蒸气将产生线光谱、带光谱以及连续光谱。在发射光谱中所使用的主要是其中的原子光谱线，即线光谱。

在古典物理学中，对光谱的产生通常作如下解释：原子和离子都有以量子数来表示其特征的能级。当数种能量状态具有相同的能量时，称为能级简并化，此种状态的数目称为能级的多重性。稳定状态间的跃迁，发生能量的释放或吸收。伴随着辐射发生的跃迁，其辐射频率用下式表示：

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (1.1)$$

式中 E_1 、 E_2 表示等特定状态的能量。

由原子或离子所得到的光谱，也就是从其能量状态获得的线光谱。具有最低能级的基态原子跃迁至其他能级时，伴随着光的吸收（原子吸收光谱的原理）。而处于高能级的原子跃迁至低能级时，发生辐射光（发射光谱）。根据选择机率发生的跃迁，多用格洛川（Grotvian）能级图表示。原子光谱是由原子内部电子分布的能量状态决定的；而分子光谱的稳定状态不仅与电子状态有关，还必须考虑分子整体的运动。也就是说必须考虑电子的动能、分子轴上的振动能，以及通过分子的重心，围绕与分子轴相垂直的轴的转动动能等。这些微小的结构变化，多数表现为带状光谱。而白热状态的固体和原子的非量子化的辐射发生的能级间的跃迁，表现为连续光谱。

从分析观点来看，分子光谱和连续光谱，特别是连续光谱多数会降低测定的准确性和灵敏度。应用于分析的主要是原子或离子光谱线，有时也使用分子光谱。关于高温光源的能量分布可以认为是符合波尔兹曼分布的。

1. 2. 1 光谱线的强度

发射光谱分析是测量其发射光谱线的强度，而影响谱线强度的因素可考虑有下述几点。其中的某些因素对于吸收光谱的测定当然也是适用的。这些因素可概括分为两大过程，一是试样的送入，包括将试样送入等离子体中直至待测元素的气化和激发过程；二是从在激发时发生反应至测量待测元素的谱线强度。

现将前一过程中影响光谱强度的因素作较详细的分类如下（主要是指电弧放电的情况）：

- 1) 某元素被激发到较高的能级（包括由于自吸使光谱强度的减少）；
- 2) 发光；

- 3) 离子化;
- 4) 等离子体中的化学反应 (发生分子的分解);
- 5) 等离子体中的传输现象 (扩散、对流、电场中带电粒子的移动);
- 6) 在电极-溶液的雾化过程中物质的蒸发和传输 (试样物质的蒸发);
- 7) 在电极或者火焰中的化学、物理现象 (分解、还原、氧化、化学变化, 向电极中的扩散等)。

具体地说, 电极 (火焰试样) 温度, 等离子体温度, 分子运动的温度等对于整体来说有较大的影响。也就是说 1) —5) 点与等离子体有关, 6) —7) 是与温度有关的热力学因素。

当非离子化谱线发生 $j \rightarrow q$ 的跃迁时, 谱线强度与等离子体参数间的关系为:

$$I_{jq}(X^0) = Pn(X^0)A_{jq}h\nu_{jq}\frac{g_j}{Z(X^0)}\exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \quad (1.2)$$

式中 P 为与仪器装置有关的参数; $n(X^0)$ 为元素 X 的中性原子密度; ν_{jq} 为频率; A_{jq} 为爱因斯坦跃迁几率; h 为普朗克常数; $Z(X^0)$ 为非离子化元素 X 的分配函数; E_j 为 j 状态的能量; k 为波尔兹曼常数; T 为温度 (K)。

由上式可知: 虽然谱线强度与 $e^{-1/T}$ 成比例, 即随着温度的上升而增强, 在高温时, 处于更高能级的激发状态 j 的原子数也将增加。则原子总数 $n(X)$ 变成为 $n(X^0) = n(X) - \sum_j n(X^j)$,

$$I_{jq}(X^0) = P\left\{n(X) - \sum_j n(X^j)\right\} A_{jq}h\nu_{jq}\frac{g_j}{Z(X^0)}\exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \quad (1.3)$$

若易离子化原子的电离度为 α 时:

$$I_{j_0}(X^0) = (1 - \alpha)P \cdot A_{j_0} h \nu_{j_0} \frac{g_j}{Z(X^0)} \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \quad (1.4)$$

引入电子密度 $n(X^e)$ 由萨哈(Saha)式可得到电离度 α :

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} n(X^e) = \frac{2(2\pi \cdot m k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{Z(X^i)}{Z(X^0)} \exp\left(\frac{-V}{kT}\right) \quad (1.5)$$

式中 m 为电子的质量, V 为离子化电压。

由式(1.2)–(1.5)可知, 有谱线的强度随着温度的升高而增强的因子, 也有随着温度的升高而减弱的因子。也就是说, 越被高度离子化的谱线在高温条件下越稳定, 每条谱线都有适合其稳定存在的温度。而且因为光谱分析用的光源等离子体柱的结构不完全均匀一致, 以及在高温等离子体中产生 CN、OH、NH 等分子光谱或连续光谱, 这些是发射光谱中进行待测原子谱线测量时发生困难的原因。同时, 试样送入的过程(电极物质的物理、化学性质、气氛等), 也和温度一样, 对发射光谱强度有较大的影响。不仅发射光谱的强度, 而且温度和气氛, 都对发射光谱线的轮廓有较大的影响。其代表性的例子如下节所述。这些因素与吸收光谱也有密切的关系。

1. 2. 2 光谱线的宽度及形状

由于多种原因, 光谱线本身具有一定的宽度, 其原因为:

- 1) 超精细结构, 2) 自然宽度, 3) 多普勒(Doppler)变宽,
- 4) 压力效应, 5) 共振效应, 6) 斯塔克(Stark)效应及其二次因素, 7) 自吸。

1)–3) 点与发光原子或离子本身有关, 4)–7) 点则与周围气体中的原子、离子、电子等的相互作用有关, 因此对于吸收光谱分析比发射光谱的影响更大。

现分述如下。

A. 超精细结构

由于元素的同位素效应和电子自旋使光谱线具有超精细结构。在高分辨率条件下可将同位素元素谱线的位移分离开。用发射光谱和吸收光谱法测定其光谱线强度的方法也可用于测定同位素的存在比例。

B. 自然宽度

在平均寿命 τ_1 、 τ_2 的二个能级间的跃迁所产生的光谱线的形状为：

$$I(\nu) = 2(\gamma_1 + \gamma_2) / \pi \{ 16\pi^2 c^2 (\nu - \nu_0)^2 + (\gamma_1 + \gamma_2)^2 \} \quad (1.6)$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{\tau_1} \quad \gamma_2 = \frac{1}{\tau_2}$$

式中 ν_0 为中心波长的频率，自然宽度一般为 10^{-5} 毫微米，与下述各种变宽相比是很小的。

C. 多普勒变宽

若发光原子的原子量为 M ，绝对温度为 T 时，由多普勒效应造成的光谱线形状 I_D 和半宽度 δ_D 分别用(1.7)，(1.8)式表示：

$$I_D(\nu) = I_0 \exp \left\{ - \frac{Mc^2}{2RT} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right\} \quad (1.7)$$

$$\delta_D = 2 \sqrt{\frac{2RT\nu_0^2 \ln 2}{Mc^2}} = 0.71 \times 10^{-6} \sqrt{\frac{T}{M}} \nu_0 \quad (1.8)$$

式中 R 为气体常数， c 为光速。

D. 压力效应

发光原子与周围气体中原子间的碰撞导致谱线变宽，使谱线轮廓成为非对称形状，最大强度的波长位置多向长波方向位移。这种现象比较容易观察，而且随着电子轨道的增大而变得更显著。在压力高而碰撞时间又长的情况下，发光的原子受着大部分与其邻近的强的原子场的影响，其能级发生变化。特别是较高能级的降低比较低能级更严重，所以能观察到红移现象。在这种情况下

采用的是稳定的处理操作，而在碰撞时间间隔很长的时候，处理应为断续的。其半宽度用式(1.9)表示：

$$\delta_i = \frac{1}{\pi c \tau_0} = (8RT/\pi^3 c^2 L_0^2 M)^{\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

式中 τ_0 为平均寿命， L_0 为平均自由路程。

E. 共振效应

共振效应是压力效应的一种特殊情况。当发光原子与同种原子相互接近时，发生量子共振变宽。此种变宽决定于谱线的振子强度 f 。据霍尔茨马克 (Holtsmark) 报道，此种效应产生的谱线形状与自然宽度相同，其半宽度由式(1.10)表示。

$$\delta_r = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{e^2}{m\omega_0} \cdot f \cdot N \quad (1.10)$$

式中 m 为电子的质量， e 为电子电荷， ω_0 为中心振动频率， N 为原子数。

因此，与共振线相似，强度大的，谱线较宽。在这一点上，强度大而宽度较小的说法是不成立的。

F. 斯塔克效应

在有外电场存在时，由于斯塔克效应使能级发生分裂，从而导致谱线变宽。即使外电场不存在，在放电过程中，由于邻近离子、电子等的存在，仍受到内部电场的作用。这与D项所述的压力效应中各混乱的原子持有电荷的情况相对应，两者具有相同的谱线变宽和波长的位移。并且与压力效应一样，越靠近基态的能级间的跃迁，其谱线的变宽效应越小。

G. 自吸

自吸为自光源点辐射出的光在到达管壁途中受到吸收而引起的现象，与基态能级或亚稳态能级有关的光谱线较易发生此现象。当吸收增加时，不仅谱线变宽，还发生自蚀，因而产生与双

重线相似的情况。关于这种谱线的轮廓，对原子吸收光谱也有同样大小的影响。与发射光谱相比较，原子吸收光谱对物质的定性几乎是无效的，但是在定量分析方面的应用成绩却是显著的。用原子吸收光谱法作定量分析时，仍然有谱线的吸收强度问题。可以认为原子吸收光谱法恰好是将分光光度法中盛有待测试样溶液的比色皿（或吸收池）换成火焰或石墨炉等原子化光源。虽然在组装时考虑到使原子吸收光谱法中的原子化光源对光的吸收在实际应用时的均匀性，但与分光光度法相比仍然不够完善。

1. 2. 3 吸收强度（原子吸收光谱的原理）

现以对原子化过程和光源的各种因素都大大简化时的典型例子说明如下。具体地说就是：1) 激发光源的谱线宽度无限窄；2) 原子化光源处于热平衡状态；3) 原子化光源是完全均匀的；4) 原子化光源中无化学反应发生等等。

频率为 ν ，强度为 I_0 的光束通过厚度为 L 的原子蒸气层（原子化光源）后，光被吸收一部分，透过的光的强度 I_ν 为：

$$I_\nu = I_0 e^{-K\nu L} \quad (1.5')$$

式中 K ，为频率为 ν 的吸收系数，它与波长、原子蒸气存在的物理、化学条件、温度、压力、电场等周围气氛有关。

按照古典理论，吸收系数 K ，与原子浓度的关系可用式(1.11)表示：

$$\int K_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} \cdot N_\nu \cdot f \quad (1.11)$$

式中 e 为电子的电荷， m 为电子的质量， c 为光速， N_ν 为在频率在 ν 与 $\nu + d\nu$ 范围内单位体积内参与吸收光的原子数（原子数/厘米³）， f 为振子强度。

虽然振子强度是随条件而变化的，但却常作为表示光谱线强