

原子吸收分析方法



光谱学与光谱分析编辑部

1982 北 京

原子吸收分析方法

編輯: 光譜学与光譜分析編輯部

印刷: 北京大白樓印刷厂

发行: 光譜学与光譜分析編輯部

工本費: 2.00

前 言

在国内，科学院、高等院校、冶金、地質、机械、农林、化工、航空、航天、原子能、公安、仪器仪表、食品、环保、医药卫生等部门都在使用原子吸收光谱技术。从事原子光谱分析的人数日漸增多。而这些人当中大多数是从事化学分析的。为了把工作作的更好，这部份人不仅急欲了解原子光谱分析基础知识，同时还要求能够有一本使用方便的分析方法手册。許多讀者迫切希望能够尽快出一些分析方法参考書。根据广大分析工作者的建議和要求；我們委托孟广政、高英奇、李述信、陈連元等同志將我們能收集到的資料进行翻译、整理、加工，就成了现在这本《原子吸收分析方法》。就一定程度上说这本书是比较全和比较新的了。在整理过程中参照了1976年钢铁研究院编译的《原子吸收分析方法汇编》。由于我們条件所限，書中不足之处在所难免，欢迎批评指正。

本書的内容适用于刚接触原子吸收分析工作不久的同志以及对光谱分析有关联的化学工作者。对工矿、企业中央試驗室以及高等院校分析实验室的光谱分析同志是一本很有用的分析方法指南。

錢振彭教授、姚元愷先生、吳廷照先生、孙永定先生看过部分原稿；在整理过程中又得到錢国贤、李玉珍、刘惠芬、董振起等同志以及北京地質仪器厂有关同志的协助和幫助在此一并表示谢意。

编 者

1981年10月

目 录

第一章 原子吸收分析一般性问题	1
1. 分析方法	1
1.1 常规法	1
1.2 加入法	3
1.2.1 第一种方法	3
1.2.2 第二种方法	4
1.2.3 第三种方法	5
1.3 痕量测定法	5
1.4 高精度分析法	6
2. 火 焰	6
2.1 空气-乙炔	7
2.2 空气-氢气	7
2.3 一氧化二氮-乙炔	8
2.4 氩气-氢气	8
2.5 空气-丙烷	9
3. 燃烧器操作注意事项	10
3.1 操作条件	10
3.2 火焰点火方法	17
3.3 燃烧器的调节	18
3.4 喷雾器的调节	18
3.5 气体流量的最佳选调	19
3.6 有机溶剂的使用	19
4. 光 源	20
4.1 空心阴极灯	20

4.1.1 工作电流	20
4.1.2 予热时间	21
4.1.3 多元素灯	21
4.1.4 灯电流反向器	22
4.2 无极放电灯	23
4.2.1 启动和予热	23
4.2.2 工作功率	24
5. 原子吸收微量取样法	24
6. 高灵敏度砷、硒取样法	28
7. 汞的无焰分析法	28
8. HGA(石墨炉)	29
9. 火焰发射分析	29
9.1 试验参数的选择	30
9.2 一般程序	32
9.3 干扰	33
10. 原子吸收分析中的干扰	34
10.1 化学干扰	34
10.2 基体干扰	35
10.3 电离干扰	35
10.4 光谱干扰	36
10.5 背景吸收	36
11. 试剂和标准物质	37
12. 检出限	40
13. 灵敏度	43
第二章 元素分析的标准条件	45
1. 银 Ag	45
2. 铝 Al	47

I

3.	砷	As	48
4.	金	Au	50
5.	钡	Ba	52
6.	铋	Bi	53
7.	钙	Ca	54
8.	镉	Cd	56
9.	钴	Co	57
10.	铬	Cr	58
11.	铜	Cu	60
12.	铕	Eu	61
13.	铁	Fe	63
14.	汞	Hg	64
15.	钾	K	66
16.	锂	Li	67
17.	镁	Mg	68
18.	锰	Mn	70
19.	钼	Mo	71
20.	钠	Na	72
21.	铌	Nb	74
22.	镍	Ni	75
23.	铅	Pb	77
24.	铂	Pt	78
25.	锑	Sb	80
26.	硒	Se	81
27.	硅	Si	83
28.	锡	Sn	84
29.	锶	Sr	86

30. 鉭 Ta	87
31. 鈦 Ti	88
32. 鈾 U	90
33. 釩 V	91
34. 鎢 W	93
35. 鋅 Zn	94
36. 鋯 Zr	95
第三章 分析方法	97
1. 农业样品的分析	97
1.1 土壤中可交换的阳离子钙、镁、鉀、鈉的测定	97
1.2 土壤中可萃取鋅的测定	99
1.3 土壤中铝、钙、铁、镁、鉀、鈉总量的测定	100
1.4 植物组织的分析——干灰化法	102
1.5 植物组织的分析——酸消化法	103
1.6 植物材料中硼的测定	105
1.7 肥料中钙、铜、铁、镁、锰、鋅的测定	106
1.8 土壤中可溶性硫酸盐的测定	107
1.9 肥料中酸溶硼的测定	109
1.10 肥料中钼的测定	110
1.11 肥料中鉀的测定	113
1.12 饲料中钙、镁、鋅、锰、铁、铜的测定	114
2. 生物样品的分析	115
2.1 血清中钙、镁、鈉、鉀的测定	115
2.2 血清中铁和总固铁能力的测定	117
2.3 血清中鋰的测定	118
2.4 血清中氯化物的测定	119
2.5 血清中铜和鋅的测定	120

2.6	尿中钙、镁、钠、钾的测定	121
2.7	尿中锂和锌的测定	122
2.8	尿中铅的测定——萃取法	123
2.9	尿中铅的测定——共沉淀法	125
2.10	无焰法测定尿中汞	126
2.11	萃取法测定血中铅	127
2.12	取样舟法测定尿中铅	128
2.13	组织中锌的测定	129
2.14	Delves微量取样杯法测定血中铅	130
2.15	脑脊髓液的分析	132
2.16	血清中锰的测定	134
2.17	血浆中磷酸盐的测定	135
2.18	毛发和指甲的分析	136
2.19	生物物料中铊的测定	138
2.20	血液中汞的测定	140
2.21	生物物料中铷的测定	141
3.	环境样品的分析	143
3.1	海水中钙、锂、镁、铷、钠、铯的测定	143
3.2	海水中可溶性金属元素的测定	144
3.3	海水悬浮物中金属元素的测定	145
3.4	天然水的分析	146
3.5	空气污染物中金属元素的分析	147
3.6	空气尘埃中铍的测定	148
3.7	淡水中总铬量的测定	150
3.8	萃取-原子吸收法测定天然水中的金属元素	153
4.	食品分析	154
4.1	肉和肉制品的分析	154

4.2	魚及其它海产物的分析	156
4.3	无焰原子吸收法测定魚组织中的汞	157
4.4	油和脂的分析	159
4.5	牛奶的分析	161
4.6	果汁的分析	162
4.7	酒的分析	163
4.8	葡萄酒的分析——鈉和鉀的测定	164
4.9	葡萄酒的分析——重金屬的测定	165
4.10	啤酒的分析	166
4.11	海产品的分析——重金屬的测定	167
4.12	食品的分析—无焰原子吸收法测定食品中汞	168
4.13	奶粉的分析——铅的测定	172
4.14	食品着色染料的分析——铅的测定	174
5.	法庭样品的分析	175
5.1	手枪子弹的分析	175
5.2	油漆刮屑的分析	177
5.3	海洛因的分析	178
5.4	陶瓷的分析——从釉面浸提的铅和錫的测定	179
6.	石油产品的分析	181
6.1	潤滑油中磨損金屬的测定	181
6.2	潤滑油和添加剂的分析	183
6.3	汽油的分析——铅的测定	184
6.4	燃料油的分析	186
6.5	瓦斯油的分析	188
6.6	石油添加剂的分析——铅和錫的测定	189
7.	葯品和工业品的分析	191
7.1	葯物制剂的分析	191

7.2	商品洗滌劑的分析	192
7.3	化妝品分析——鉛的測定	193
7.4	氰基鈷氮素（維生素 B ₁₂ ）的測定	195
7.5	胰島素的分析——鋅的測定	196
7.6	葯物制剂的分析——鋁的測定	197
7.7	聚丙烯的分析	198
7.8	纺织品的分析	200
7.9	合成纖維的分析	201
7.10	羊毛的分析	203
7.11	纖維素的分析	204
7.12	合成纖維的分析——金的測定	205
7.13	碳化鈳的分析	207
7.14	煤灰分析	208
7.15	荧光物質的分析	209
7.16	荧光粉的分析	210
7.17	照相定影液的分析	211
7.18	铀化物分析	212
7.19	乙烯基添加料和油漆添加料的分析	214
7.20	高純氯化銀的分析	215
7.21	电镀液中銅、鐵、鉛、鋅的測定	217
8.	鋼鐵分析	217
8.1	鑄鐵和低合金鋼中銅的測定	217
8.2	鑄鐵中鎂的測定	219
8.3	鑄鐵和低合金鋼中鎳的測定	221
8.4	鑄鐵和鋼中鈷的測定	222
8.5	鑄鐵和鋼中鉻的測定	224
8.6	軟鋼、合金及不銹鋼中鉻的測定	226

8.7	高合金和不锈钢中铬的测定	229
8.8	生铁中铅的测定	231
8.9	硅铁中铝的测定	232
8.10	硅铁中钙的测定	234
8.11	钢中硅的测定	236
8.12	钢中钨的测定	237
8.13	钢中铅的测定	239
8.14	软钢及不锈钢中钼的测定 ($W < 0.5\%$)	241
8.15	合金及不锈钢中钼的测定 ($W > 0.5\%$)	243
8.16	钢铁中铬、钴、铜、镁、锰、钼、镍、 硅、钨、钒的测定	245
9.	有色金属及其合金的分析	247
9.1	黄铜和青铜中铜的测定	247
9.2	黄铜和青铜中镍的测定	248
9.3	黄铜和青铜中铝的测定	250
9.4	黄铜和青铜中铁的测定	252
9.5	铜中镁的测定	254
9.6	铜和铜合金中铋的测定	256
9.7	铜和铜合金中砷的测定	257
9.8	铜和金中铜、铜、铁、铝、镍、锰、锡、 锌的测定	259
9.9	铝合金中铜的测定	261
9.10	铝合金中镁的测定	263
9.11	铝合金中镍的测定	266
9.12	铝合金中锌的测定	268
9.13	铝合金中锰的测定	270
9.14	铝合金中铁的测定	273

VI

9.15	铝和金中铬、铜、铁、镁、锰、镍、锌的测定	275
9.16	镍和镍合金中铬、镁、锰的测定	277
9.17	钨中铜、镍的测定	278
9.18	锆、铪中铜的测定	279
9.19	钛合金中铝、铁、钒的测定	280
10.	矿石和硅酸盐材料的分析	281
10.1	火成岩中镁的测定	281
10.2	火成岩中铁的测定	283
10.3	水泥中镁的测定	285
10.4	水泥中铝的测定	287
10.5	水泥中铁的测定	289
10.6	水泥中铝、钙、铁、镁、锰、钾、钠的 测定(盐酸溶样法)	291
10.7	水泥中硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、 钛、锰的测定(偏硼酸锂熔融法)	293
10.8	玻璃与陶瓷的分析	293
10.9	铝钒土的分析	294
10.10	岩石、土壤中汞的测定(非火焰法)	295
10.11	硅酸盐和碳酸盐的分析(偏硼酸锂熔融法)	297
10.12	土壤与矿物的分析	299
10.13	铜矿中银、金的测定	301
10.14	硫化物矿的分析	303
11.	硫酸盐、磷酸盐、氯化物的分析	305
11.1	间接测定硫酸盐的通用方法	305
11.2	间接测定磷酸盐的通用方法	306
11.3	间接测定氯化物的通用方法	308
附表1. 吸收率与吸光度换算表		311

第一章 原子吸收分析一般性问题

1. 分析方法

下面所要讨论的四种分析方法，能用于大多数原子吸收法的测定。常规法最普遍。

其它三种分析方法用以满足特殊的需要。除另有注明者外，在常规分析法中所述的办法，同样也能应用于其它三种测量方法。

1.1 常规法

根据所用仪器和样品吸光度的不同，常规法提供的测量波动系数约为0.5~2%。最佳分析范围其吸光度在0.1~0.5。当这样的分析精度能够满足要求而且测定元素的含量大大超过检出限时，都应采用常规法。

将样品制备成用喷雾器容易喷测的溶液。测定元素在溶液中的浓度应当能得到0.1~0.5吸光度。可以根据该元素的灵敏度（见元素分析的标准条件）来估计所要求的浓度为多少。每一测定至少应准备有2毫升溶液。

用制备分析样品用的同样溶剂，来配制测定元素的标准溶液。整套标液的浓度应把样品溶液的浓度包括在内。如果需要用非常稀的标液，且使用期超过一天以上时，则应先配制浓度大于500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的贮备标液。只有浓的贮备标液才可以长期储存，而在需要稀标液时予以稀释。这样可以防止稀标液存放时浓度的改变（在三天内改变可达2~3%）。

在所有样品溶液和标准溶液配好后，测量这些溶液的吸光度。通常，标溶在开始、终了和中间过程中定期喷测。空白溶液（或溶剂）则在每一样品或标准之间喷测，以检验记录曲线基线的稳定性。

测定浓度的方法随所用仪器的不同而定。若仪器读数直接指示吸光度或浓度值，则可以经校准后直接读取浓度（若样品液和标准液的浓度都落在校准曲线直线范围以内的话）这时，只需用试剂空白液和直线范围上端的一个高浓度标液来进行校准就可以了。

在用303型仪器时读出值为吸收率（%A），这时所有读数均应按如下办法换算为吸光度：

1. 把所有读数除以所用的量程放大倍数，以转换为吸收率（%A）；
2. 查附表1，把吸收率转换成吸光度；
3. 把样品溶液和标准溶液的吸光度都减去空白液的吸光度，得到真正的吸光度（净值）。

这样，就可以用吸光度和元素浓度制作校准曲线（图1）。

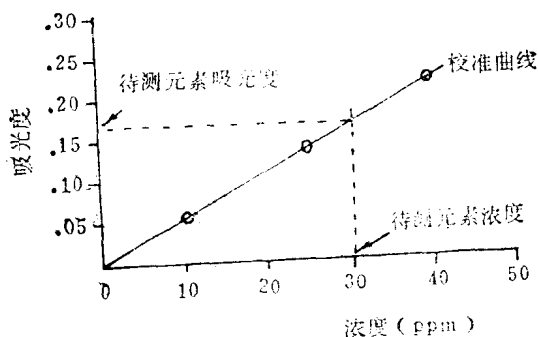


图 1 常规法的校准曲线

如果样品溶液和标准溶液的浓度都在工作曲线的直线范围以内，则分析时只需用一个标液和试剂空白液就行；然而，工作曲线的线性应当用一些中间的标液作定期的检查。若工作曲线延伸超出直线范围，则必须补加几个标准溶液。工作曲线可能每天稍有变动，因此分析每一批样品时应作检查。

如果校准曲线是直线，则样品溶液中分析元素的浓度按下式计算：

$$\text{元素}(\mu\text{g/ml}) = \frac{(\text{样品的净吸光度})(\text{标液浓度}\mu\text{g/ml})}{(\text{标液的净吸光度值})}$$

1.2 加入法

对于有些样品来说，很难配制和它相类似的标准溶液。当样品中基体成份很高且变化不定时，或者样品溶液中含有大量固体物质而其对吸收的影响很难保持重复一致时，就会产生这种情况。在这些情况下，就应采用加入法。下面是采用加入法的三种方法：

1.2.1 第一种方法

取三等份样品溶液。第一份稀释至已知的一定体积。在第二份和第三份中各加入适量的分析元素的标准溶液，并稀释至同样体积，以便得到已知的不同加入量。

测量这三份溶液的吸光度，如有必要，并扩大量程以提高读数精度。以吸光度和加入量为坐标作图，并外推此直线到吸光度为“0”处。此直线与浓度轴的交点，代表样品溶液中该元素的浓度（见图2）。

用加入法时，为要得到可靠的分析结果，在整个元素浓度范围以内，即包括样品溶液本身和含有加入量的溶液的浓度范围以内，校准曲线必须是直线。另外，元素的加入量亦

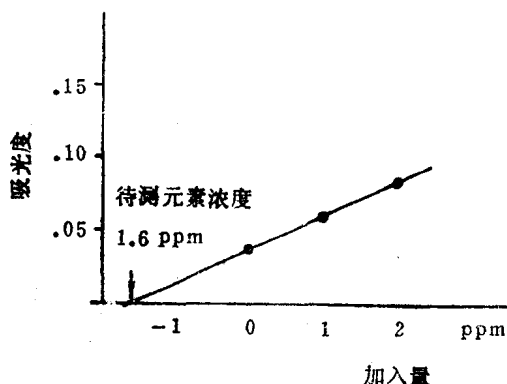


图 2 加入法的典型校准曲线

应与样品溶液中的预计浓度大致相当。

1.2.2 第二种方法

Fuller描述了加入法的另一种确定分析结果的办法。这时需要使用这样一种原子吸收分光光度计：它能读出浓度；具有提供负值的读出能力；浓度读出可以连续调节。

先将样品溶液（其分析元素的浓度即所求的未知数）喷雾，并使光度计的读出器调为零。然后将含有加入量的溶液喷雾，并调节读出器使读数与加入量的大小相当。于是当喷雾空白溶液时，就会得到一负的读数，这负的读数（不考虑负号）就相当于溶液中所求的元素浓度。

当采用这种方法时，必须考虑两种因素。（1）样品中分析元素的浓度和含有标准加入量的溶液中的元素浓度应当落在工作曲线的直线部分。但在某些情况下也可以采用曲线校直法以达到这一条件；（2）在仪器上能够得到一个负的最大读数。这一数值必须是确定的；必须选用合适的标尺扩展倍数，使分析元素的浓度值不大于此数值。

1.2.3 第三种方法

采用加入法还有一种可能情况就是通过计算，而不是绘制校准曲线。为了使计算能够成立，必须满足下列三条准则：

- 1) 所有的溶液皆应调到相同的最终体积；
- 2) 在整个浓度范围内，以浓度和吸光度为座标所绘制的校准曲线应该是直线。
- 3) 所有读数应是吸光度或与吸光度成正比关系的某种数值，如浓度、含量等。计算公式如下：

$$C_s = \frac{C_a \cdot R_s \cdot V_a}{V_s (R_a - R_s)}$$

式中： C_s ——分析元素在原样品溶液中的浓度 $\mu\text{g/ml}$ ；

C_a ——标准溶液中分析元素的浓度 $\mu\text{g/ml}$ ；

V_s ——所用的原样品溶液的体积 ml ；

V_a ——所用的标准溶液的体积 ml ；

R_s ——稀释过的样品溶液的读数；

R_a ——增量样品溶液的读数。

1.3 痕量测定法

在有些吸光度读数低于0.05的测定中，若仪器读数的波动（噪声）相对来说比较小的时候，这样，就有可能应用量程扩展法来改善对微弱信号的读取，并改善检出极限。标液和样品溶液应按前面“常规法”所述制备。先调节仪器的量程扩展钮（“浓度”）到大概所希望的程度，喷入空白溶液并调节读数为“0”。再喷入一个比样品浓度稍高的标液，并调节量程扩大，使得得到一明确可读的信号。然后喷测样品。制作校准曲线，确定出样品中元素浓度；或者，用扣除