

704505

原子吸收分析基础

32238

90779



光谱学与光谱分析编辑部

1982 北京

原子吸收分析基础

编辑：光谱学与光谱分析编辑部

印刷：北京大白楼印刷厂

发行：光谱学与光谱分析编辑部

工本费：1.20元

704505

34238
90779

34238
90779

目 录

前 言..... 1

第一章 原子吸收分析理论基础 2

 1.1 引言 3

 1.2 原子吸收分析的发展历史 4

 1.3 原子吸收分析的物理基础 5

 1.4 分析线的选择 10

 1.5 吸收强度与分析物质浓度间的关系 11

 1.6 样品的原子化 12

 1.7 原子吸收分析与发射光谱分析比较 13

第二章 仪 器

 2.1 引言 16

 2.2 光源 16

 2.3 样品的雾化和原子化装置 24

 2.4 单色仪 31

 2.5 检测系统 ~~检测器~~ 33

 2.6 双光束仪器 ~~仪器~~ 34

 2.7 光学系统 ~~系统~~ 35

第三章 工作参数的选择和调节 36

 3.1 光源 26

 3.2 燃烧器 41

 3.3 检测器 45

 3.4 表明分析能力的几个参数 45

第四章 分析方法 50

第五章 故障的查找 64

第六章	原子吸收光谱分析的应用范围	70
第七章	原子吸收分析实验室工作要点	77
第八章	原子吸收分析中的安全注意事项	81
第九章	在痕量分析中的应用	84
9.1	天然矿物質的分析	84
9.2	水的分析	103
9.3	植物和生物材料的分析	116
9.4	大气分析	136
9.5	工业及其它产品的分析	147

前 言

原子吸收光谱分析方法现在已被公认为一种化学分析方法。用这种方法可测定70种元素。尽管这种方法在1955年首次被提出，而在日常分析中广泛应用却是1963年以后的事，因为从这一年起首次供应了商品仪器。

在国内，科学院、高等院校、冶金、地质、农林、化工、机械、仪表、食品、环保、医药卫生、公安等部门都在推广使用原子吸收光谱分析，从事原子吸收光谱分析的人日渐增多。而这些人当中大多数是从事化学分析，而后又从事光谱分析的。为把光谱分析工作做得更好，这部份人急欲了解光谱分析基础知识。为适应原子吸收学习班的需要我们编了《原子吸收分析基础》，实际上这象一本原子光谱分析方面的科普读物。本书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，还有那些愿意跟着分析化学的最新发展成就一道前进的光谱学工作者们。通过本书介绍原子吸收光谱分析的基本概念。然而本书对光谱分析的理论基础和仪器的介绍只是作了定性的描述，欲想了解更系统的知识可参阅其它有关书籍。书中对仪器工作参数的选择和调节以及分析方法等内容介绍得还较为详细些，目的是为了完成实际分析操作而提出更多线索。书中对原子吸收分析方法在某些领域中的应用也作了概括的介绍。

书中应用实例中所提到的国外仪器，原则上也适用于国产仪器，我们曾用过北京第二光学仪器厂生产的Y2型原子吸收仪器测定过Mg、Cu、Fe、Mn等元素都得到了很好的效果。不管对国内仪器 国外仪器，分析方法是普遍适用的。

在编选过程中曾得到钱振彭教授、姚元愷先生、孙永定先生的热情支持并帮助修改部份原稿；在此一并表示感谢。

参加本书编译和整理工作的有孟广政、李述信、钱国贤、刘惠芬、董振起等同志。由于时间紧迫，错误和不当之处在所难免，欢迎批评指正。

编 者

一九八二年四月五日

第一章 原子吸收光谱分析的理论基础

1.1 引言

原子吸收光谱分析原理基于如下事实：某一种元素的原子能够吸收特定波长的光能，而所吸收的能量值与光路中该元素的原子数目成正比。原子吸收光谱分析方法的过程如图 1.1 所示。其中包括：由样品变成原子蒸汽的转化过程；用特定波长的光照射这些原子；测量该波长的光被吸收的程度；用标准溶液绘制校准曲线，根据被吸收的光量求出被测元素的浓度。

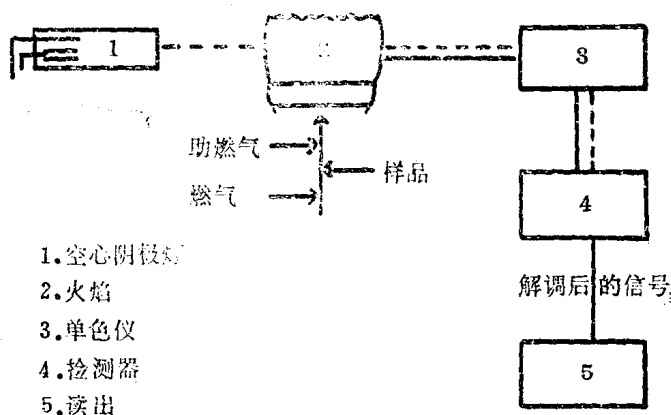


图 1.1 原子吸收光谱分析方法过程示意图

原子吸收分光光度计一般包括如下几个部分

1. 光源 发出被测元素光谱的空心阴极灯
2. 调制器 为了区分光源的光与火焰发出的光（火焰

中原子从激发态返回基态时发出辐射)，使用调制器。用电学或机械的方法把空心阴极的输出由直流信号调制为交流信号，并且检测器也调制为同一频率，与光源同步。

3. **喷雾器和燃烧器** 燃烧器中通入助燃气（如空气）和燃气（如乙炔），被测溶液以非常小的液滴被喷入火焰，在火焰中样品元素的一部分转化为中性基态原子。

4. **单色仪** 是把分析线与光源中其它谱线分开的装置。可以使用光栅、棱镜或滤光片

5. **调制的检测器** 光电倍增管。与被调制的光源有相同的频率并且同步。

6. **电学处理及读出装置** 来自检测器的信号经放大并转换为能见到指针偏转的直观信号，或者转换为数字显示或用记录纸记录。

仪器的各部分作用将在第二章中讨论。

1.2 原子吸收分析的发展历史

早在十九世纪中叶，人们就知道了原子吸收现象。1859年Kirchhoff和Bunsen在许多论文中解释说：太阳光谱中的一些暗线的产生是由于某些波长的光被太阳大气中的一些元素吸收引起的。此后，除了一些测定气态汞的尝试以外，原子吸收在分析上的使用仅局限在测定太阳和星球大气成分的天文物理工作上。1955年，A. Walsh首先提出了原子吸收应用于化学分析的见解。在这第一篇开创性的论文中，Walsh指出，原子吸收方法能克服发射光谱分析所存在的许多问题，如元素间的干扰。他建议采取一种锐线光源。从而克服了许多与使用连续光源有关的仪器上的困难。在使用空心阴极灯作光源时，用中等分辨力的光谱仪就能测出吸收线中央的吸收系数。在差不多同一时期，Alkemade和Milatz

设计了一台使用一个火焰作光源另一个火焰作吸收池的原子吸收分光光度计。

原子吸收光谱分析的发展，正是从这一时期开始的。澳大利亚的Walsh及其同事后来又发表了关于原子吸收分析所必需的简单仪器的论文。他们继续不断的努力为原子吸收分析领域作出了重要贡献。

1.3 原子吸收分析的物理基础

原子是由原子核（核中有带正电的质子和中性的中子）以及它外围的处于各种能级的带负电的电子云组成的。分子是由原子组成的。当一个原子吸收了能量时，它最外面的电子（价电子）就被激发，从基态（最低能态）跃迁到较高的能态上去。为升到某一特定能级所需的能量称为该能级的“激发电位”。在返回基态时，这些能量以热能或辐射能的形式辐射出来（图1.2）。如果所吸收的能量足够大，使得电子离开了原子（剩下一个带正电的离子），则称该原子被电离。这过程所需要的能量称“电离电位”。

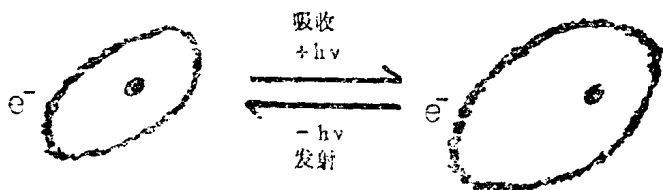


图 1.2 原子吸收和发射

由于电子的能级是不连续的，所以只有某些固定数值的能量才能用于激发。当用于激发的能量是辐射能时，这些固定数值的能量相当于固定的频率或波长。其频率由下式决定：

$$\nu = \frac{W_h - W_o}{h} \quad (1.1)$$

式中 ν 是频率， W_h 是高能级的激发能， W_o 是低能级的激发能， h 是普朗克常数（ 6.62×10^{-27} 尔格/秒）。能量(E)即激发电位由下式决定：

$$E = (W_h - W_o) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2)$$

式中 W_h 、 W_o 、 h 、 ν 与式1.1中的意义相同， C 是光速（ 3×10^{10} 厘米/秒）， λ 是光的波长（以厘米计）

高频率（短波长）的能量高，低频率（长波长）的能量低。

任何元素的原子可实现不同能级之间的跃迁，可以用能级跃迁图来表示。图1.3表示钠的部分能级跃迁。

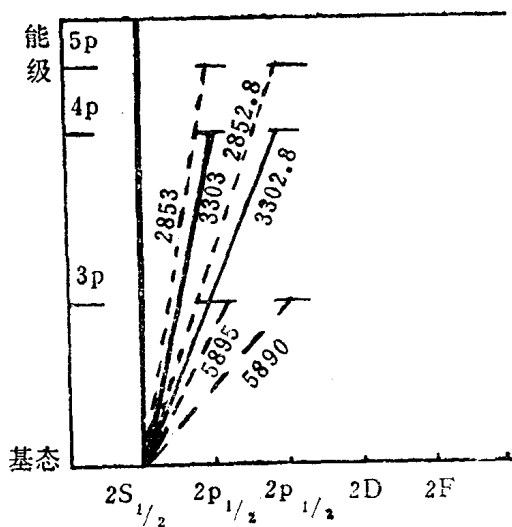


图 1.3 能级跃迁

处于原子状态的某元素的吸收光谱就是这些电子跃迁的结果。这种光谱或用照象法记录成以连续光谱为背景的暗线（图1.4），或用扫描法记录成如图1.5那样的图形。如果用波长连续变化的一束辐射照射某元素的原子，并记录下每一波长的光被吸收的程度，就能得到如图1.5所示的记录。在两个图中每一暗线或每一峰形就表示一种特定的能级间的跃迁。

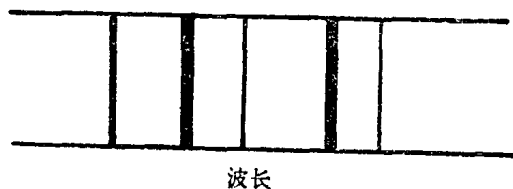


图 1.5 原子吸收光谱

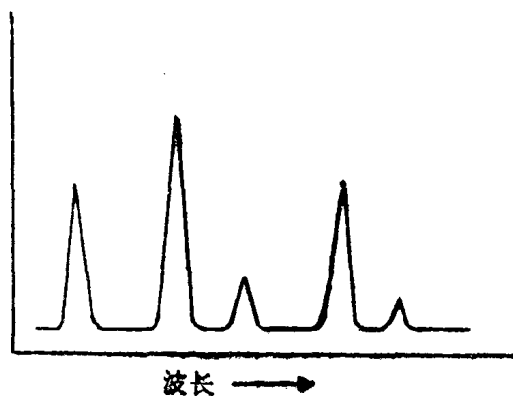


图 1.4 原子吸收光谱

某一暗线的强弱或峰的高低是衡量有多少电子参与跃迁的量度。根据经典色散理论，吸收的强度可按式计算：

$$\int K_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} \cdot N_{\nu} f \quad (1.3)$$

式中 K_{ν} 是频率为 ν 时的吸收系数。 $\int K_{\nu} \cdot d\nu$ 是积分吸收系数。 e 是电子电荷。 m 是电子质量。 c 是光速。 N_{ν} 是每立方厘米中对频率范围为 ν 到 $\nu + d\nu$ 的光能具有吸收能力的原子数。 f 是吸收线的振子强度。

由此可见，在一个小频率范围 $d\nu$ 内积分所得到的吸收系数的数值，直接与产生吸收的原子数目成正比。这一积分吸收系数与谱线的形状和宽度无关（由于 f 值表示能被入射辐射所激发的每一原子所具有的平均电子数，所以对每一元素来说 f 值是常数）。

但是，在原子吸收分析中，在用来产生原子蒸气的条件下，吸收线的宽度约为 $0.01-0.1 \text{ \AA}$ ；要精确测出这样一条谱线轮廓内的强度，在使用连续光源照射原子蒸气时，将要求小到 0.005 \AA 的狭缝宽度。然而多数的单色仪达不到这种要求，只有少数昂贵的单色仪才能达到这种要求。要用来安装原子吸收测量仪器是不实际的。这一困难已通过使用锐线光源而得以克服。这种锐线光源就是由被测元素作成的空心阴极灯。适当地调节工作条件可保证光源的发射线有最小的宽度。用这种光源只要求单色仪把分析线与光源的其它线分开就行（图1.6）。并且可对吸收线的峰值吸收进行测量。

实际上吸收线具有一定的宽度，谱线宽度与下述因素有关：与激发态原子的寿命有关的“自然宽度”；由原子相对于观测者（测量仪器）的运动引起的“多普勒变宽”；由被测原子与邻近的其它种原子发生碰撞引起的“劳伦兹”（或称

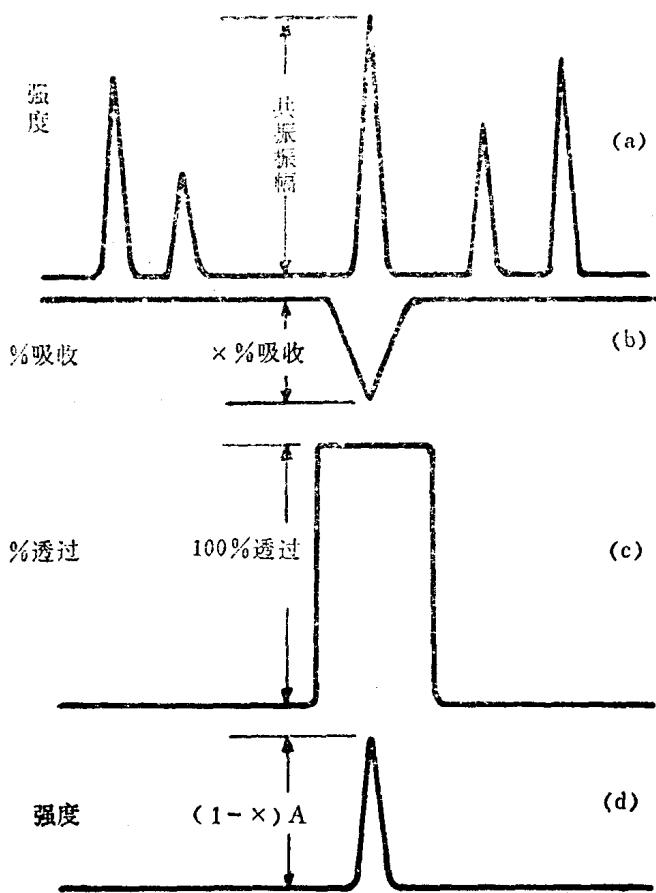


图 1.6 发射线与吸收线轮廓示意图

压力) 变宽; 由同类原子发生碰撞引起的“共振变宽”; 以及由超精细结构的同位素存在所引起的变宽等。考虑到吸收线的宽度, 必须在峰值吸收的公式里引进一些修正项。但是无论如何, 由等式 1.3 给出的吸收强度与产生吸收的原子

数目之间的关系仍是正确的。为了测量这种关系，由于实验条件的限制，有必要在分析样品之前通过标准溶液的吸收来校准仪器，绘制校准曲线。

1.4 分析线的选择

任何一个元素的原子吸收光谱中都含有若干条谱线。在原子吸收分析中，为进行强度测量，必须选择一条或几条最适宜的谱线。

已经表明，吸收强度与产生吸收的原子数目有关。因此在需要最高灵敏度时，所利用的跃迁应当是那些多数原子的跃迁。为了知道哪些能量状态的原子占多数，下面讨论原子按能态的分布。

把样品转化成原子蒸气的最普通的方法是把它喷入火焰中。4000K°以下的各个温度，对热激发而言，与基态原子处于平衡的激发态原子数由下式确定：

$$N_2 = N_1 \cdot \frac{g_1}{g_2} \cdot e^{-E/KT} \quad (1.4)$$

式中 N_1 是基态原子数。 N_2 是激发态原子数。 E 是激发能。 T 是绝对温度。 g_1 、 g_2 分别是基态与激发态原子的统计权重。 K 是波尔兹曼常数。表1.1示出了几种元素的原子在激发态和基态的相对分布。用于原子吸收分析的火焰温度一般是3000K°上下。在此温度下，对于易激发的钠来说，每1600个原子中只有一个原子被激发到第一激发态。从表中数据可见，大多数原子仍处于基态。激发态的原子数很少，只有在高温时才变得可观。温度从2000K°变到4000K°未被激发的基态原子数的变化相当小。

因地，利用基态跃迁，原子吸收分析是最灵敏的。而利用这些跃迁所进行的测量，对于温度的变化相对来说不灵

敏。产生基态跃迁的频率称为共振频率，这些谱线称为共振线。每一元素都有几条共振线。它们相当于由基态到各个较高能态的跃迁。每一条线的强度是度量经历特定跃迁的基态原子数目多少的量度（见等式1.3）， f （吸收线的振子强度）就表示这个数值。

表 1.1 N_2/N_1 的值

元素	谱线 (nm)	N_2/N_1		
		2000K ⁰	3000K ⁰	4000K ⁰
Cs	852.1	4.44×10^{-4}	7.24×10^{-3}	2.98×10^{-2}
Na	589.0	9.86×10^{-6}	5.88×10^{-4}	4.44×10^{-3}
Ca	422.7	1.21×10^{-7}	3.69×10^{-4}	6.03×10^{-4}
Zn	213.9	7.29×10^{-15}	5.58×10^{-10}	1.48×10^{-7}

对于振子强度 (f) 值大的谱线来说，吸收强，灵敏度高。（对于Na5890Å， $f=0.70$ ，灵敏度0.03ppm）对于 (f) 值小的谱线来说，吸收弱，灵敏度低。（对于Fe3720Å， $f=0.013$ ，灵敏度=5ppm）。因此对于任一元素，因采用的波长不同，分析范围可以从百万分之几变到百分之零几点。这一问题将在第三章中更详细的加以讨论。

1.5 吸收强度与分析物质浓度间的关系

在上节中已经用过吸收系数 K 。这个系数可由测出的光强度计算出来。光强度的测量原理根据比尔-朗伯特定律：

$$I = I_0 e^{-KCL} \text{ 或 } \log \frac{I_0}{I} = KCL \quad (1.5)$$

式中 I_0 是入射光强度。 I 是透过介质层后的光强度。 C 是浓度。 L 是介质层厚度。 K 是常数。

这一定律不能直接用于原子吸收光谱分析，因为吸收粒子（基态原子）不是处于均匀分布的稳定状态，得到浓度（C）或吸收层（L）是困难的。但这一定律的原则还是适用于原子吸收分析的，即未被吸收的光强度是吸收粒子浓度的函数。

对于原子吸收分析，这种关系可表示为：

$$A = abc \quad (1.6)$$

式中A是吸光度；a是吸收率；b是火焰宽度；c是火焰中吸收原子的浓度。

更重要的关系是吸收粒子的浓度c与喷雾溶液中分析物质的浓度C之间的关系：

$$C = \phi(c)$$

这一关系在很大程度上决定于喷雾过程及原子化过程的效率。如果保持工作条件的稳定，并在分析时不断地对照标准溶液进行校准，可保持上述关系恒定并成线性关系。

1.6 样品的原子化

把被测元素从溶液中的离子或分子变成中性的基态原子蒸气云（这是原子吸收分析所必需的），这一转化操作过程效率很低。已经计算过，这种原子化方法具有的灵敏度比目前其它效率高的原子化方法的灵敏度小一千倍。

在大多数商品仪器中都使用火焰产生原子蒸气。让被测溶液以极细小的液滴喷进火焰，在那里变成气态原子。这一过程的物理和化学过程尚未了解清楚。大概的过程描述如下。其中1—3是原子吸收分析最希望的。

1. 液滴变小及溶剂的蒸发。
2. 固态微粒的蒸发。
3. 热离解成中性原子。

4. 未解离的分子升为激发态。
5. 难解离的氧化物的生成。
6. 电离。
7. 离子升为激发态

上述过程如图1.7所绘

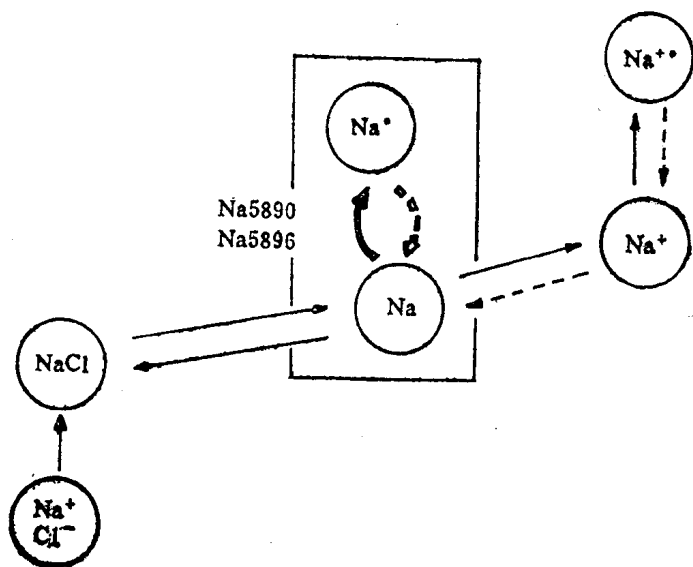


图 1.7 含钠溶液变化过程

1.7 原子吸收分析与发射光谱分析的比较

为了评价两种方法各自的优点及其作为分析手段的实用价值，讨论二者间的关系是有益的。下面分三方面对二者加以对比。

1. 物理基础

发射光谱法是激发态原子跃迁回到基态时，测量辐射