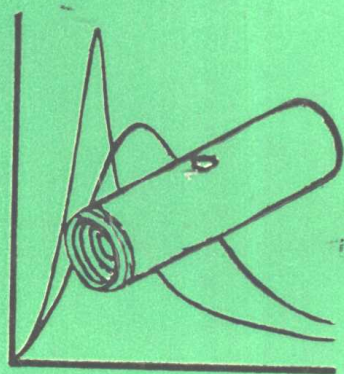


魏继中 王文琴 等编著

原子吸收光谱分析 ——理论与实践



南开大学出版社

原子吸收光谱分析

——理论与实践

魏继中 王文琴 等 编著



南开大学出版社

内 容 提 要

本书内容分为原子吸收光谱分析基本原理及实验方法两部分,其中包括火焰原子化、电热原子化及氢化法等。在此基础上还讨论了近年来为提高分析灵敏度而发展起来的一些新技术、新方法。为了拓宽原子吸收光谱分析的应用范围,本书还简要地介绍了色谱与原子吸收光谱的联用技术。

本书的内容注重基本原理及方法的实用性。每章后附有参考文献,便于读者查阅。本书适于从事电子工业、环境监测、化工、冶金、地质、食品、卫生及临床检验等方面的原子吸收光谱分析的技术人员参阅,也可做为高等学校分析化学专业或相关专业的教师及学生的教学参考书。

〔津〕新登字011号

原子吸收光谱分析

——理论与实践

魏继中 王文琴等 编著

南开大学出版社出版

(天津八里台南开大学校内)

邮政编码: 300071 电话: 349318

新华书店天津发行所发行

河北省邮电印刷厂印刷

1993年4月第1版 1993年4月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 10.25

字数: 275千 印数: 1-1500册

ISBN7-310-00597-X/O·79

定 价: 9.50 元

前 言

1802年Wollaston报道了在太阳的连续发射光谱中有暗线存在，此后于1814年Franhofer及1820年Brewster提出了新的解释，认为此即太阳大气对辐射的吸收。至1860年Kirchhoff及Bunsen在系统地研究了碱金属及碱土金属的光谱后，指出太阳发射光谱的一个暗D线相当准确地与火焰中受热的钠蒸气所发射的典型的黄线相对应。于是他们认为：任何物质能发射特定波长辐射的就能吸收该波长的辐射。

虽然在研究太阳或其它星球大气中元素组成时，前述工作有着很实际的价值，但长期以来它并未被当做分析化学的有用工具。只是在1939年有人报道过测定空气中的汞为一例外。由于长期以来发射光谱分析发展较慢，人们对吸收的研究也不够重视。当然，欲准确测量吸收辐射能在技术上确有困难。凡此种种，原子吸收光谱做为一个分析方法，其发展受到了影响。

这里应指出，Mitchell及Zemansky于1933年完成的著作《Resonance Radiation and Excited Atoms》已在理论方面及某些实验技术方面对自上个世纪以来以及他们在该方面的贡献，做了全面的总结，至今该书仍不失为一本重要的经典著作。

真正使原子吸收技术应用到分析化学中来是从1953年Walsh发表了他的那篇光辉的论文之后。他于1954年提出的装置是使用一个简单的单色仪及一高灵敏度的光电检测器，Walsh将近代仪器和高温火焰结合起来，提供了一个新的简单的测量吸收能的方法。后来的一些研究者不断克服了许多技术上的困难，使得原子吸收方法在分析的准确度、灵敏度和精密度方面均有了很大的提高，成为一个

完全可与其它分析方法相媲美的分析手段。

原子吸收分析方法由于具有高灵敏度、高选择性、分析速度较快等特点，在不长的时间内，被世界各地的分析实验室所接受，得到了广泛的应用。

近年来，半导体工业、环境监测、分子生物学研究以及冶金工业、食品工业等部门对分析化学都提出了较高的要求，特别是对于 10^{-6} — 10^{-9} 数量级的杂质分析，原子吸收方法及原子荧光法较顺利地回答了这一挑战。

原子吸收光谱分析法(AAS)尽管有很多优点，但较之原子发射光谱来说仍有逊色之处。无论如何，就其分析速度而言，单元素的逐个测定总是比不上多元素同时测定的。

对于AAS，如能给出一个万能的光源，免去交换元素空心灯的操作，无论从分析速度上还是经济效益上均是有益的事。多元素灯的出现并未能使现状改观，多元素的组合不一定能与客观分析对象中的多元素相吻合，何况多元素灯亦有其固有缺陷。用连续光源分光获得单色光的方法不能满足AAS对光源的要求，当光谱纯度很高时，光强减弱，反之光强增强，只能牺牲光谱纯度，故这种方案不可取。激光光源的出现，使高强度与单色化统一起来，特别是染料激光器，可连续调频获得不同频率的激光，无疑这会对AAS发生较大的影响。

展望原子吸收光谱的发展，它的前途无量。原子吸收技术将在各技术领域的发展过程中，不断利用有关的新成果，使自身日臻完善。

原子吸收技术的发展，同时也促进了原子发射光谱分析的发展。利用原子吸收技术为研究发射光谱中发光蒸气云的空间组成、空间性质方面提供了良好的手段，为研究激发过程开辟了一条广阔的道路。

我国的原子吸收及原子荧光技术的发展也是极为迅速的，吴廷照研制原子光谱灯的工作为迅速在国内推广使用原子吸收光谱分析

提供了条件。70年代初期,国内一些单位相继研究成功了不同类型的原子吸收光谱仪器,奠定了我国生产原子吸收光谱仪器的基础。

倪哲明、单孝全等对基体改进剂的研究得到了很大的成功,享誉国内外;马怡载对石墨炉无火焰原子化的研究;郭小伟在屏蔽火焰方面的研究;方肇伦在把流动注射技术与原子吸收光谱分析完善化方面做出的丰硕的成果;李安模关于氢化法及其机理的研究;邓勃关于石墨探针技术的研究;魏继中关于有机试剂增敏作用及机理的研究;郑衍生关于原子化模型的研究等等,均引起了国内外的重视。

总之,随着科学技术的发展,已将AAS法推进到一个新的高度,在仪器完备程度上,在自动化程度上都达到了前所未有的高度。特别是电子学技术的发展使仪器的小型化、数字化、计算机化终于成为现实。今天,原子吸收方法做为一个独立的分支在分析化学领域内,从理论到实践,从仪器到方法,从化学学科到相邻及相关学科都有了长足的进展,并改变着分析实验室的格局,仪器分析方法从未像今日这样深刻地、广泛地改变着分析化学的面貌。

本书以魏继中教授、王文琴高级工程师为南开大学化学系分析专业研究生开设的“原子吸收光谱分析进展”课程的讲义为基础。参加本书编写的还有杨文斌、穆惠玲、张俊卿、许涛、林帆、迟杰、宋丽铭、孙红文、金晓玲和王乐生等同志。合作者共同对章节进行了调整与增减,特别是把各自多年来的研究成果及知识专长充实本书,大大增强了该书的实用性。

在编写过程中,得到了机电工业部沈金宝高级工程师的鼓励与支持。他在百忙中审阅了全稿,指出不妥之处,提出了许多宝贵的意见及建议。

由于作者学识所限,虽力求文字、内容准确,但书中谬误之处仍在所难免,望分析界同仁不吝指教。

作者谨识

1992年5月于天津

目 录

前言

第一章 原子光谱分析理论基础	(1)
1.1 原子的结构	(1)
1.2 光谱项	(9)
1.3 原子光谱线的性质	(19)
1.3.1 谱线的自然宽度.....	(20)
1.3.2 谱线的变宽因素.....	(21)
1.3.3 研究谱线宽度的意义	(38)
1.4 吸收系数	(39)
1.5 吸收值及其测量	(45)
参考文献.....	(49)
第二章 火焰原子化	(50)
2.1 雾化器与燃烧器	(50)
2.2 原子化过程	(59)
2.3 火焰中气溶胶的分布	(62)
2.4 质点在火焰中的运动	(64)
2.5 扩散对分析物分布的影响	(66)
2.6 化合物分子的解离	(70)
2.7 原子在火焰中的电离	(75)
2.8 元素在火焰中的灵敏区	(80)
参考文献.....	(85)
第三章 电热原子化	(87)
3.1 绝热条件下的原子化	(87)

3.2	逐渐升温条件下的原子化	(92)
3.3	动力学与热力学模型的结合	(111)
3.4	热力学模型	(116)
	参考文献	(117)
第四章	氢化物发生及其原子化	(120)
4.1	氢化法的历史与现状	(120)
4.2	氢化物发生的原理	(121)
4.3	氢化物的发生及原子化	(122)
4.3.1	原子化过程的热力学及动力学	(124)
4.3.2	氧在原子化过程中的作用	(126)
4.3.3	原子化器表面状态对氢化物原子化的影响	(134)
4.4	某些试剂在氢化法中的作用	(135)
4.5	干扰的机理及消除	(136)
4.5.1	干扰的机理	(136)
4.5.2	消除干扰的途径	(138)
	参考文献	(140)
第五章	火焰进样装置	(143)
5.1	溶液进样装置	(143)
5.1.1	气动雾化器	(143)
5.1.2	超声波雾化器	(146)
5.2	气态进样装置	(155)
5.2.1	电热钨片原子化装置	(155)
5.2.2	石墨棒原子化器	(155)
5.2.3	金属螯合物试样引入法	(155)
5.2.4	氢化物发生器	(156)
5.3	固体进样装置	(157)
5.3.1	双高频雾化法	(157)
5.3.2	激光气化技术及其它	(158)
	参考文献	(158)

第六章 原子吸收光谱分析中的背景校正技术	(164)
6.1 氘灯背景校正法	(165)
6.2 Zeeman效应背景校正技术.....	(166)
6.3 Smilh-Hieftje背景校正法原理	(167)
6.4 背景校正中的一些理论问题	(170)
6.4.1 杂散光的影响.....	(170)
6.4.2 工作曲线的弯曲、校正波长、灵敏度之间的内在关系	(174)
6.4.3 条件选择.....	(177)
6.5 S-H法的背景校正性能	(180)
6.6 S-H法的背景校正检出限	(182)
参考文献.....	(184)
第七章 有机试剂的增敏作用	(186)
7.1 有机试剂在火焰原子吸收光谱分析中的应用 ...	(186)
7.1.1 与水混溶的有机溶剂的作用.....	(186)
7.1.2 有机络合剂的作用	(188)
7.1.3 萃取体系	(194)
7.2 表面活性剂在火焰原子吸收光谱分析中的应用	(195)
7.2.1 增敏作用及其可能的机理	(195)
7.2.2 表面活性剂对干扰的抑制作用	(201)
7.3 无机离子的增敏作用	(203)
参考文献.....	(205)
第八章 原子捕集技术	(211)
8.1 原子捕集法原理	(211)
8.2 实验条件	(212)
8.2.1 捕集管	(212)
8.2.2 火焰条件	(215)
8.2.3 介质	(216)

8.2.4	捕集时间	(217)
8.2.5	冷却水流速	(217)
8.2.6	水平狭缝	(218)
8.2.7	仪器响应时间	(218)
8.3	原子捕集法的机理	(218)
8.3.1	捕集过程	(219)
8.3.2	原子化过程	(219)
8.4	原子捕集技术中的干扰及其消除	(221)
8.5	原子捕集技术的应用	(223)
8.5.1	砷的测定	(223)
8.5.2	镉的测定	(224)
8.5.3	铅的测定	(224)
8.5.4	铜的测定	(225)
8.5.5	硒的测定	(225)
8.5.6	锌的测定	(226)
8.5.7	银的测定	(226)
8.6	结论	(226)
	参考文献	(227)
第九章	电解—金属丝、探针原子化	(228)
9.1	电解—探针技术在GF-AAS中的应用	(229)
9.2	电解—金属丝自然原子化法	(234)
9.3	电解—金属丝、探针在火焰原子吸收光谱分析 中的应用	(235)
9.4	电解预富集—金属丝、探针法消除基体干扰 ..	(237)
	参考文献	(238)
第十章	流动注射—原子吸收光谱分析	(241)
10.1	流动注射装置	(241)
10.2	试样带的分散	(244)
10.3	流动注射与AAS联用的特点	(246)

10.4	用于FIA-AAS的新技术	(248)
10.4.1	流体注射	(248)
10.4.2	FIA-AAS的补偿技术	(249)
10.4.3	间接法测量	(249)
10.4.4	FIA稀释法	(249)
10.4.5	内插式标准加入法	(251)
10.5	FIA-AAS中的增敏方法	(253)
10.5.1	溶剂萃取FIA技术	(253)
10.5.2	FIA离子交换在线预富集	(254)
10.5.3	有机溶剂的增敏作用	(254)
10.6	FIA-HG-AAS法	(257)
	参考文献	(258)
第十一章	色谱—原子吸收光谱分析	(260)
11.1	气相色谱—火焰原子吸收光谱联机	(261)
11.2	气相色谱—石墨炉原子吸收光谱联机	(266)
11.3	离子交换色谱—原子吸收光谱联机	(268)
11.4	高效液相色谱—火焰原子吸收光谱联机	(269)
11.5	高效液相色谱—电热原子化原子吸收光谱	(273)
11.6	色谱—原子吸收光谱联机的应用	(279)
11.7	色谱—原子吸收光谱联机中的几个问题	(279)
11.7.1	接口体积与色谱流速对色谱峰的影响	(279)
11.7.2	采样中的特殊问题	(287)
11.7.3	氢化法在高效液相色谱—原子吸收光谱分析中的应 用	(288)
	参考文献	(289)
附录	图谱	(293)
图 1	铝	(295)
图 2	铋	(296)
图 3	铋	(297)

图 4	硼.....	(298)
图 5	镉.....	(299)
图 6	钴.....	(300)
图 7	铜.....	(301)
图 8	钼.....	(302)
图 9	钨.....	(303)
图 10	铅.....	(304)
图 11	铼.....	(305)
图 12	汞.....	(306)
图 13	钨.....	(307)
图 14	镍.....	(308)
图 15	银.....	(309)
图 16	铊.....	(310)
图 17	锡.....	(311)
图 18	铋.....	(312)
图 19	铟.....	(313)
图 20	氧化亚氮-富乙炔火焰的背景发射	(314)

第一章 原子光谱分析理论基础

原子光谱均伴随着原子的能量变化、吸收或发射能量。这种能量的变化不是任意的，它与原子结构密不可分。本章将首先讨论原子的结构以及描述电子能量状态的方法。

了解吸收线以及相关辐射源的谱线轮廓或光谱通带宽度，对原子吸收光谱分析有着重要的意义。为使测定有高的分析灵敏度，辐射源的通带宽度或锐线源的宽度应很窄并恰好处在吸收线的最大吸收频率上，才能得到满意的结果。为此必须详细研究谱线的轮廓。

这些问题就是与原子吸收光谱关系最为密切的基本理论问题。

1.1 原子的结构(1)

18, 19世纪, 光的波动理论在解释反射、折射、干涉、衍射及偏振现象时得到了满意的结果。因而波动理论长期以来牢固地统治着该领域, 至今在解释上述现象时仍被采用。但当用它解释黑体辐射、光电效应以及线光谱起源时遇到了困难。此后Plank的量子论和Bohr的原子光谱理论在1900年至量子力学出现这一期间, 它们又居于优势地位。1924年de Broglie发表了关于微观质点的动量与其相关波长间之关系的文章。他第一个对量子条件提出了甚为合理的解释: 若有电子沿着它的轨道运动, 并有波伴随着环绕不已, 就应有驻波之类的现象发生。驻波稳定的条件是在整个回路上从某一点起再返回到同一点的路线上, 即有整数个波长, 所以波就能与本身有干涉极大。这样的条件在力学中也应该适用。他给出如下的公

式:

$$\lambda = h/mv \quad (1)$$

这里 λ 为波长, h 为Plank常数, m 为运动质点的质量, v 是质点的速度。这一观点被Davisson及Germer的电子衍射实验所证实。与此同时, 1926年Schrödinger提出了用波动力学方法来描述原子质点的行为。由于该理论有着很多的优点, 所以在讨论光学光谱时是不可忽视的。在这一节里仅做一扼要的讨论。

Bohr理论对氢原子的结构取得了很大的成功, 人们认为所有原子的允许能级均可计算了。但当计算氢原子时, 算得的能量及波长与测得值有5%左右的误差, 这与对氢原子只有不足0.1%的误差相比, 无疑相差太多。用这一理论处理振动及转动着的双原子分子的某些体系时遭到了更多的失败。

1924年de Broglie提出: 假如光线具有粒子性, 那末粒子在某些情况下或许可能呈现波动性。

在Bell电话实验室工作的Davisson及Germer通过已知能量的电子对晶体的衍射试验证明了de Broglie的预言。实验的结论为: 与已知速度的电子相应的波长精确地与de Broglie方程所预期的一致。

电子在20伏电位差的电场下获得的能量所对应的波长为 3×10^{-10} 米(3×10^{-8} 厘米)。

de Broglie关系式表明: 一个粒子必定有一个与之相关的波, 这种波必须恰好适合粒子允许存在的空间。这种波只有在体系内部才具有有限的振幅, 并在势垒边界处之振幅必须为零。

波函数是将每个波的振幅表示为其位置的函数的一种数学表达式。首先要说明的是Schrödinger方程的正确性只能靠实践来检验, 而不能由其它基本原理导出或证明。Schrödinger在他开始求解这个方程时, 发现Bohr氢原子理论中的结论、线性振子理论以及应用该方程求解的其它一些量子力学问题都可以获得简洁的结果。该方程受到以后一些难题的考验, 都获得了成功。因而有理由

相信一个以波动方程为基础的Schrödinger方程的波动力学构成了自然界的基本规律之一。

用波函数 ψ 来描写微观粒子的状态。 ψ 是时间和空间的函数，且为单值、连续、有限（其平方是可积的）以及归一化的函数。即在某处发现一个实物粒子的几率与de Broglie波的波函数 ψ^2 成正比（若 ψ 为复数，则 $\psi^*=\psi^2$ 可表之， ψ^* 为 ψ 的共轭复数）。由于几率不会在某处发生突变， ψ 为连续，且在空间任何处只有单值的几率，故为单值。几率亦不能无限大，在空间各处出现的几率总和为1（当积分不为1时，可选择 ψ 的常数使积分值为1）。

对于一个沿着X轴运动，具有确定动量 $P(=mv_x)$ 和能量

$E\left(=\frac{1}{2}mv_x^2\right)$ 的粒子，其平面波函数为

$$\psi = \psi_0 e^{-i \frac{2\pi}{h}(Et - Px)} \quad (2)$$

或
$$\psi = \psi(x) e^{-i \frac{2\pi}{h} \cdot Et} \quad (3)$$

$$(3) \text{式中} \psi(x) = \psi_0 e^{i \frac{2\pi}{h} Px} \quad (4)$$

$\psi(x)$ 称为振幅函数，为 ψ 中只与坐标有关的部分。因为势能与时间无关， $\psi(x, t) = \psi(x) \cdot f(t)$ 。 f 函数只是时间的函数。此即驻波的波函数。 ψ 等于零的各点不随时间而变。具有这种形式的波函数称为定态。且 $|\psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$ 与时间无关。函数 $\psi(x)$ 也称波函数，当知道 $\psi(x)$ 之后，根据(3)式可求得 $\psi(x, t)$ 。

将(4)式对 x 取二阶导数时得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(i \frac{2\pi}{h} P \right) 2\psi_0 e^{i \frac{2\pi}{h} Px} = -\frac{4\pi^2}{h^2} P^2 \psi \quad (5)$$

即
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} \psi = 0 \cdots \quad (6)$$

该方程只适用于在无场空间中运动的粒子。粒子只具有动能。

对于在势场中运动的粒子，若粒子的总能量 $E = U + \frac{1}{2}mv^2$ 。
则 $P^2 = 2m(E - U)$ ，代入(5)式之 P 得

$$-\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\psi = 0 \quad (7)$$

前面谈到 ψ 只是坐标的函数，因而它所描述的是粒子在一维坐标上的稳定分布。

Φ 包含空间坐标及时间的波动方程是

$$\begin{aligned} & -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} \right) + U\Phi \\ & = i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial\Phi}{\partial t} \end{aligned} \quad (8)$$

用 $\Phi = \psi e^{-2\pi i \frac{E}{h} t}$ ，将 Φ 代入上式可导出振幅函数 ψ 的方程：

$$-\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\psi = 0 \quad (9)$$

上式为原子波函数的振幅 ψ 的微分方程。Schrödinger 方程在原子系统中代替了经典力学的基本方程。上述方程中的 i 为虚数单位， Φ 方程本质上为复数。

上式均指体系仅有一个粒子，若体系中包含有若干个粒子时，方程应以下式表示：

$$\begin{aligned} & -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z_i^2} \right) + U\Phi \\ & = \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial\Phi}{\partial t} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{及 } \sum \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z_i^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - U)\psi = 0 \quad (11)$$

m_i 为第 m 个粒子的质量, 其坐标为 x, y, z , 若有 N 个粒子, 则 Φ 及 ψ 就是 $3N$ 个坐标的函数, 即 $3N$ 维空间 (组态空间) 的函数。

(9) 式可简写为

$$\Delta^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

对处于有心力场中的运动 (球对称问题) 采用极坐标比较方便, 若用球坐标代替笛卡尔坐标

$$x = r \cdot \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \cdot \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cdot \cos \theta \quad (9) \text{ 式成为}$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

设 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$, 将微分方程的解表达为三个函数的积, 并将代入 (12) 式中, 再除以 ψ 得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \\ & = - \frac{1}{\Theta} \cdot \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{\Phi} \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta} \\ & \quad \cdot \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \end{aligned} \quad (13)$$

(13) 式两端若相等, 均应等于一个常数, 并令其为 λ , 则有

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R \\ & = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\text{及 } \frac{\sin \theta}{\Theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \quad (15)$$