

汪 正

主编

原子光谱分析 基础与应用

Yuanzi Guangpu Fenxi
Jichu yu Yingyong

上海科学技术出版社

原子光谱分析基础与应用

汪 正 主编

上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

原子光谱分析基础与应用/汪正主编. — 上海:
上海科学技术出版社, 2015. 1
ISBN 978-7-5478-2408-5

I. ①原… II. ①汪… III. ①原子光谱—光谱分析
IV. ①0657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 236329 号

原子光谱分析基础与应用

主编 汪 正

上海世纪出版股份有限公司 出版
上海科学技术出版社

(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235)

上海世纪出版股份有限公司发行中心发行
200001 上海福建中路 193 号 www.ewen.co

上海中华商务联合印刷有限公司印刷

开本 889×1194 1/32 印张 9.5 插页: 4

字数: 248 千字

2015 年 1 月第 1 版 2015 年 1 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5478-2408-5/O·42

定价: 60.00 元

本书如有缺页、错装或损坏等严重质量问题, 请向工厂联系调换

内容提要

本书介绍了原子光谱分析的基本原理、仪器结构和应用实例,内容包括原子吸收光谱分析、电感耦合等离子体原子发射光谱分析和电感耦合等离子体质谱分析三个方面。第1章至第4章介绍了原子光谱分析的历史,原子吸收光谱分析、电感耦合等离子体原子发射光谱和电感耦合等离子体质谱分析仪器的结构原理、分析性能以及分析中的干扰及其校正等。第5章至第10章介绍了原子光谱分析技术在各个领域的应用,包括水环境、地质、土壤、大气颗粒物、无机非金属材料和高纯材料的应用实例等。

本书可供具备一定原子光谱学和材料科学、生物学及地质、矿业、化工、建材、微电子和环境等专业知识的高等院校和科研院所的教师、科研人员和研究生参阅,也可供从事原子光谱分析应用和分析测试机构的分析人员和管理人员参阅,尤其适合那些计划到环境科学、材料化学、化学化工、冶金、地质等各种领域中从事原子光谱分析的研究人员和分析人员阅读和参考。

前 言

原子光谱分析是分析化学和应用光谱学在发展过程中形成的重点分支学科,在整个分析化学中占有非常重要的位置;在国民经济各领域中,原子光谱分析也是应用最为广泛的仪器分析方法之一。原子光谱分析是 analytical atomic spectroscopy 的通俗称谓,它包括原子吸收光谱分析、原子荧光光谱分析、原子发射光谱分析和 X 射线荧光光谱分析,广义上还包括元素质谱分析,如等离子体质谱分析等。

原子光谱分析已成为无机样品成分分析的重要手段,广泛应用于化学化工、地质矿物等分析领域。从事光谱分析的技术人员和在化学专业学习的高等学校学生迫切需要一本系统讲述原子光谱(包括质谱)分析的原理、仪器及应用的专业书籍。笔者等人在 2012 年曾著过《电感耦合等离子体原子发射光谱分析进样技术》,该书介绍了电感耦合等离子体原子发射光谱分析的技术,着重介绍了近些年发展的电感耦合等离子体原子发射光谱分析的进样技术。考虑到近几年出版的有关原子光谱分析技术的图书相对较少,更缺少比较系统、全面地介绍当代原子光谱分析技术的图书,故编著了这本综合了原子吸收光谱分析、等离子体发射光谱分析和等离子体发射质谱分析的专业书籍。关于原子荧光光谱分析和 X 射线荧光光谱分析,读者可参阅其他相关书籍,本书未作讨论。

本书共分 10 章,第 1 章至第 4 章介绍了原子光谱分析的历史,原子吸收光谱分析、电感耦合等离子体原子发射光谱分析和电感耦合等离子体质谱分析仪器的结构原理、分析性能以及分析中的干扰及其校正等基础知识;第 5 章至第 10 章介绍了原子光谱分析技术在水环境、地质、土壤、大气颗粒物、无机非金属材料和高纯材料等领域的应用。

本书各章撰写人员分别为:第 1 章至第 5 章,汪正、李青;第 6、7 章,周慧、张国霞、汪正;第 8 章,朱燕、朱明子、汪正;第 9 章,李青、汪正;第 10 章,邹慧君、汪正。全书由汪正主编,汪正和李青负责统稿。

我们在撰写本书过程中,引用了国内外大量公开发表的资料,在此向文献的原著者表示感谢。本书能顺利出版,还要感谢上海科学技术出版社的支持和帮助。书中所涉及的一些科研成果得到了国家自然科学基金(2070536、21175145)、上海科学技术委员会基金(08142201500、09142201800、11142201402、13142201200、14142201400)、中国科学院上海硅酸盐研究所创新基金(SCX0625)、中国科学院上海硅酸盐研究所创新重点项目资助(Y37ZC4140G)和中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(Y27YQ3120G)的资助。

由于本书的撰写工作是在科研工作后的业余时间进行的,同时由于学识水平和相关经验有限,书中错误、遗漏和不妥之处在所难免,敬请专家与读者批评指正。

笔者衷心感谢中国科学院上海硅酸盐研究所领导及测试中心、笔者所在课题组的同事和学生在成书过程中给予的大力支持和帮助。特别感谢笔者的妻子刘菊香和儿子自始至终给予的理解和支持。

汪 正

2014 年 10 月

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 原子光谱分析简介	1
1.1.1 原子吸收光谱分析	4
1.1.2 电感耦合等离子体发射光谱分析	5
1.1.3 电感耦合等离子体质谱分析	6
1.2 原子光谱中一些常见术语	7
第 2 章 原子吸收光谱分析	12
2.1 仪器基本结构	13
2.1.1 光源	13
2.1.2 原子化系统	14
2.1.3 分光系统	21
2.1.4 光路系统	21
2.1.5 检测系统	22
2.2 仪器性能	23
2.2.1 火焰原子吸收光谱分析	23
2.2.2 石墨炉原子吸收光谱分析	24
2.3 干扰及其校正	25
2.3.1 FAAS 中的干扰及其校正	25
2.3.2 GFAAS 中的干扰及其校正	29

第3章 电感耦合等离子体原子发射光谱分析	42
3.1 仪器基本结构	42
3.1.1 进样系统	43
3.1.2 光源	45
3.1.3 气路系统	45
3.1.4 射频发生器	46
3.1.5 分光(色散)系统	49
3.1.6 检测系统	50
3.2 ICP 炬焰的形成与机理	52
3.2.1 ICP 炬焰的形成	52
3.2.2 ICP 炬焰结构	52
3.2.3 ICP 激发机理	54
3.2.4 ICP 的分析特性	56
3.3 仪器性能	58
3.3.1 分析灵敏度	58
3.3.2 检出限	59
3.3.3 精密度	61
3.4 干扰及其校正	61
3.4.1 物理干扰及其校正	61
3.4.2 化学干扰及其校正	62
3.4.3 电离干扰及其校正	62
3.4.4 背景干扰及其校正	63
第4章 电感耦合等离子体质谱分析	67
4.1 仪器基本结构	67
4.1.1 进样系统	68
4.1.2 ICP 离子源	68
4.1.3 接口部分	69

4.1.4	真空系统	72
4.1.5	离子透镜	72
4.1.6	质量分析器	73
4.1.7	离子检测系统	77
4.2	仪器特性	81
4.3	干扰及其校正	82
4.3.1	非质谱干扰	82
4.3.2	质谱干扰	83
4.3.3	解决质谱干扰的途径	86
第5章	原子光谱分析在水环境元素检测中的应用	92
5.1	概述	93
5.2	样品的预处理	98
5.2.1	样品的采集	98
5.2.2	样品的预处理与储存	102
5.3	质量控制方法	106
5.3.1	实验室分析质量控制流程	106
5.3.2	标准参照物	108
5.3.3	质量控制图的绘制	110
5.3.4	ICP-MS 水标准方法	114
5.4	分析应用实例	116
5.4.1	饮用水分析	116
5.4.2	海水分析	119
5.4.3	预富集-原子吸收光谱分析法测定水中 Cr 形态	121
第6章	原子光谱分析在土壤重金属元素检测中的应用	126
6.1	概述	126
6.2	土壤样品预处理及消解	128

6.2.1	酸体系的选择	129
6.2.2	消解方法选择	131
6.3	分析应用实例	135
6.3.1	AAS测定土壤中铜、锌、铅、镉	136
6.3.2	ICP-AES测定酒鬼酒生态工业园区 土壤中6种重金属元素	138
6.3.3	ICP-MS检测不同种植制度下土壤中 重金属含量	143
第7章	原子光谱分析在地质矿产勘探检测中的应用	146
7.1	概述	146
7.2	地质样品预处理及消解	147
7.2.1	碱熔法消解地质样品	148
7.2.2	酸溶法消解地质样品	149
7.3	分析应用实例	151
7.3.1	AAS测定地质样品中的银	151
7.3.2	ICP-AES法同时测定地质样品中Cu- Pb-Zn-Sc-Mo	154
7.3.3	ICP-MS应用于稀土、稀散以及铈、钽、 锆、铪等多元素分析	157
7.3.4	ICP-MS应用于铂族元素分析	158
7.3.5	ICP-MS同时测定地质样品中40多种 微量、痕量、超痕量元素	160
7.3.6	LA-ICP-MS在单个流体包裹体元素 化学组成分析中的应用	164
第8章	原子光谱分析在大气环境颗粒物分析中的应用	171
8.1	概述	171
8.1.1	大气颗粒物的理化性质	172

8.1.2	大气颗粒物的环境标准	175
8.1.3	大气颗粒物中的元素分析	176
8.2	大气颗粒物样品预处理及消解	177
8.2.1	样品的采集	178
8.2.2	样品的制备	179
8.2.3	样品的消解	179
8.3	分析应用实例	181
8.3.1	AAS 应用于大气颗粒物的分析实例	181
8.3.2	ICP-AES 应用于大气颗粒物的分析实例	185
8.3.3	ICP-MS 应用于大气颗粒物的分析实例	199
第 9 章	原子光谱分析在无机非金属材料测定中的应用	214
9.1	概述	214
9.2	试样分解	220
9.3	分析应用实例	223
9.3.1	AAS 测定氮化硅陶瓷材料中的钙、镁和铁	223
9.3.2	ICP-AES 测定碳化硅中杂质元素	225
9.3.3	ICP-AES 测定碳化硼中痕量杂质元素	227
9.3.4	ICP-AES 同时测定高纯石英砂中硼和磷含量	229
9.3.5	ICP-MS 测定镍钴锰三元素氢氧化物中铅	232
第 10 章	原子光谱分析在高纯材料杂质元素检测中的应用	236
10.1	概述	236

10.2	高纯材料纯度分析污染控制	238
10.2.1	大气污染的控制	238
10.2.2	实验器具污染的控制	240
10.2.3	试剂的控制	243
10.2.4	制备过程中需要避免的其他污染	244
10.3	高纯材料检测实例	245
10.3.1	高纯碲的检测	245
10.3.2	高纯氧化铝的检测	247
10.3.3	高纯氧化铋、氧化锆的检测	250
10.3.4	高纯试剂的分析	252
附录		261
I	FAAS 和 GFAAS 的典型特征浓度和检出限	261
II	ICP-AES 分析线与检出限	263
III	天然同位素表	279
IV	ICP-QMS 多原子离子干扰汇总表	285

第1章 概述

1.1 原子光谱分析简介

原子光谱分析是分析化学的重要分支学科,是现代无机元素分析最广泛应用的方法。它是利用原子(包括离子)发射的辐射或辐射与原子(包括离子)的相互作用而进行样品分析的一类方法,在分析科学中占有非常重要的位置,已成为冶金、地质、环保、食品、材料和生命等科学技术领域中应用最广泛的仪器分析方法之一。

原子光谱分析主要包括原子发射光谱分析(atomic emission spectrometry, AES)、原子吸收光谱分析(atomic absorption spectrometry, AAS)、原子荧光光谱分析(atomic fluorescence spectrometry, AFS)和原子质谱分析(atomic mass spectrometry, AMS)。在原子光谱分析中,相对而言,原子发射光谱分析法是一种最为古老的分析仪器技术。1859年和1860年,克希霍夫(Kirchhoff)和本生(Bunsen)首先将分光镜应用于化学分析,发现了光谱与物质组成的关系,并确认各种物质都有自己的特征光谱,建立了光谱定性分析的基础。1925年,格拉克(Gerlach)提出了定量分析的内标原理。1930—1931年,罗马金(Lomakin)和赛伯(Scheibe)分别提出了定量分析的经验公式,确定了谱线发射强度与浓度之间的关系。直流电弧、交流电弧和电火花是这一时期广

泛采用的激发光源,至今仍在固体分析中应用。试样以固态的形式受到激发源的作用而产生谱线。由于试样的结构效应大,在分析的过程中存在分馏现象,基体效应较为突出。加之激发源在放电过程中本身稳定性差,易受外界因素的干扰,给分析结果带来了很大的影响。虽然内标法的引入使得分析结果的精密度、准确度等都有所改善,但是固体标准和固体样品之间的物理性质差异引起了分析结果较大的误差。此外,在分析的过程中可能还要加入光谱缓冲剂,给标样的选用和制备带来很大麻烦,因此该方法受到了一定的限制。

1955年,瓦尔士(Walsh)和艾柯蒙德(Alkemade)同时独立报道了火焰原子吸收光谱实验。样品经过溶解,以溶液喷雾的形式引入激发源中。由于液体经过喷雾后形成雾粒,只有粒径很小的雾粒才能被平稳地送到火焰中,稳定性得到显著改善。固体样品转变成液体,消除了试样的结构效应的影响,准确度和精密度等得到了提高。另外,液体标准的配制较为方便,因此火焰原子吸收光谱分析(flame atomic absorption spectrometry, FAAS)法得到了迅速的发展。而此时以火焰、电弧和火花为激发源的原子发射光谱分析法,除了某些特定的应用之外,基本上处于停滞状态。但是,常规火焰温度低,即使是电加热石墨炉,激发温度也仅在 $3\,000^{\circ}\text{C}$ 左右,因此对很多难分解的化合物、难激发的元素无能为力。

在原子光谱的发展历程中,光源的研究开发对原子光谱分析进展一直起着至关重要的作用。在众多应用于原子光谱分析的光源中,电感耦合等离子体(inductively coupled plasma, ICP)不寻常的选择性和灵敏度,使之非常适用于“按物体的本来面目而进行的化学分析”。它作为原子发射光谱分析(AES)的激发源,是原子光谱分析领域内的重大进展。Greenfield和Fassel分别于1964年和1965年各自报道了他们的研究成果,即提出以电感耦合等离子体作为激发光源,创立了电感耦合等离子体原子发射光谱分析

(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)新技术。到了 20 世纪 90 年代,由于新型检测器电荷耦合器件(charge coupled device, CCD)和电荷注入器件(charge injection device, CID)的引入以及中阶梯光栅的应用,使电感耦合等离子体原子发射光谱分析性能获得进一步提高,已推出全谱直读型新一代的仪器。由于该技术具有分析速度快、灵敏度高、重现性好、基体干扰小、线性范围宽(5~6 个数量级)和可实现多元素测定等优点,ICP-AES 已经成为实验室中元素分析的常规手段。ICP-AES 继承了多元素同时分析的经典发射光谱的优点,大大改善了稳定性,而采用液体进样,是精密度改善的关键之一。其许多优点是原子吸收光谱分析不能相比的。因此,它很快成为一种重要的元素成分例行分析方法,在各类实验室中得到了十分广泛的应用。

20 世纪 80 年代,等离子体和质谱仪的强强联姻所带来的巨大冲击力已远远超出了该技术的先驱者们的预期目标。尽管按照检测技术(原理)归类的常规,电感耦合等离子体质谱分析(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)技术似乎应该归类于“质谱”,但有趣的是,ICP-MS 从问世至今,在许多分析化学会议和文献中,更多的是随 ICP 与“原子发射光谱”归为一类。这是因为,尽管质谱法所依据的原理与一般光谱法并不相同,但其把不同质荷比的离子分别聚焦并分辨开的过程(质量色散),与光谱法中把不同波长的辐射分别聚焦并分开的过程(波长色散)有些类似。另外一个重要因素是许多从事 ICP-MS 的分析专家大多是从 ICP-AES 转过来的。正如 Houk 所言,光谱工作者把四级杆质谱仪看作一台扫描单色仪,ICP-MS 研究文章都集中在著名的分析期刊《原子光谱分析杂志》(*Journal of Analytical of Atomic Spectrometry*)以及各种类型的等离子体光谱国际会议论文、报告中。有关书籍也是这样。早在 20 世纪 80 年代,有 Akbar Montaser 等人编写的《感耦等离子体在原子光谱

分析中的应用》一书中,就将 ICP-MS 包纳其中。

毋庸置疑,到目前为止,ICP 的确具有最大的冲击力。不管它在分析化学中独树一帜还是归属哪里,这都不重要;重要的是它已经稳健地步入了波谱分析学领域的最前沿,已经并将继续对分析化学产生重大影响。

1.1.1 原子吸收光谱分析

原子吸收光谱分析又称原子吸收分光光度分析,它的发展主要经历四个阶段。

1) 第一阶段——原子吸收现象的发现与科学解释

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。1817 年,夫琅禾费(J. Fraunhofer)在研究太阳连续光谱时,再次发现了这些暗线,由于当时尚不了解产生这些暗线的原因,于是就将这些暗线称为夫琅禾费线。1859 年,克希荷夫(G. Kirchhoff)与本生(R. Bunson)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温度较低的钠蒸气时,会引起钠光的吸收,并且根据钠发射线与暗线在光谱中位置相同这一事实,断定太阳连续光谱中的暗线,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。

2) 第二阶段——原子吸收光谱仪器的产生

原子吸收光谱分析作为一种实用的分析方法是从 1955 年开始的。这一年澳大利亚的瓦尔西(A. Walsh)发表了其著名论文《原子吸收光谱在化学分析中的应用》,奠定了原子吸收光谱分析的基础。20 世纪 50 年代末和 60 年代初,Hilger、Varian Techtron 及 Perkin-Elmer 公司先后推出了原子吸收光谱商品仪器,发展了瓦尔西的设计思想。到了 60 年代中期,原子吸收光谱分析开始进入迅速发展的时期。

3) 第三阶段——电热原子吸收光谱仪器的产生

1959 年,苏联里沃夫发表了电热原子化技术的第一篇论文。

电热原子吸收光谱法的绝对灵敏度可达到 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ g, 使原子吸收光谱分析向前发展了一步。塞曼效应和自吸效应扣除背景技术的发展, 使在很高的背景下亦可顺利地实现原子吸收测定。基体改进技术的应用、平台及探针技术的应用以及在此基础上发展起来的恒温平台石墨炉(stabilized temperature platform furnace, STPF)技术的应用, 可以对许多复杂组成的试样有效地实现原子吸收测定。

4) 第四阶段——原子吸收分析仪器的发展

随着原子吸收技术的发展, 推动了原子吸收仪器的不断更新和发展, 而其他科学技术进步, 为原子吸收仪器的不断更新和发展提供了技术和物质基础。使用连续光源和中阶梯光栅, 结合使用光导摄像管、二极管阵列多元素分析检测器, 设计出了微机控制的原子吸收分光光度计, 为解决多元素同时测定开辟了新的前景。微机控制的原子吸收光谱系统简化了仪器结构, 提高了仪器的自动化程度, 改善了测定准确度, 使原子吸收光谱法的面貌发生了重大的变化。联用技术(色谱-原子吸收联用、流动注射-原子吸收联用)日益受到人们的重视。色谱-原子吸收联用, 不仅在解决元素的化学形态分析方面, 而且在测定有机化合物的复杂混合物方面, 都有着重要的用途, 是一个很有前途的发展方向。

1.1.2 电感耦合等离子体发射光谱分析

在 20 世纪 40—60 年代, 以电弧和火花为光源的发射光谱分析曾经是发展很成熟、应用十分广泛的分析方法。20 世纪 60 年代开始发展起来的电感耦合等离子体光源现已成为原子发射光谱分析最主要的、应用最广泛的常规分析光源。

1961—1962 年, Reed 用氩等离子炬作为热源培养蓝宝石和氧化锆等耐熔晶体, 预言可作为发射光谱分析的一种激发光源。这时 Greenfield 和 Fassel 分别独立开始 ICP 光源的研究, 并在 1964 年和 1965 年发表了初步成果, 认识到 ICP 炬是一个高温的原子化