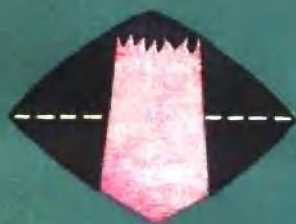


原子吸收分光 光度法

(理论与应用)



范 健 编 著
湖南科学技术出版社

范健 编著

原子吸收分光光度法

(理论与应用)

湖南科学技术出版社

内 容 简 介

本书对原子吸收分光光度法的原理、仪器装置、干扰消除及实验技术作了扼要系统地介绍。并按元素分类,综合国内外的文献资料,汇集了73种元素的分析线、灵敏度、测定范围、分解试样溶(熔)剂、分析要点、消除干扰方法、提高分析灵敏度及分离富集的方法。书末附有原子吸收分析线总表、元素各种化合物的解离能与各种试样的分析方法等表,内容全面而具有手册性质,实用性很强,是分析化学工作者必备的参考读物,亦可供各大专院校、中专有关专业教学及科学与生产使用。

原子吸收分光光度法

范 健 编著

责任编辑:周翰宗

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

1981年11月第1版第1次印刷

开本: 787×1092毫米 1/32 印张: 13.25 字数: 300,000

印数: 1—2,400

统一书号: 13204·41 定价: 1.40 元

前 言

原子吸收分光光度法自 1955 年由澳大利亚的沃尔什 (A. Walsh) 首先提出以来, 由于广大分析工作者的深入研究, 在较短时间内, 就已广泛用于地质、冶金、环境监测、石油、化工、建筑材料、机械、电子、医学、生物和农业等部门, 成为分析化学领域中一种极其重要的分析方法。

在分析化学发展史上, 原子吸收分光光度法的发展速度是较为突出的。1960 年全世界还只有六十多台分析仪器, 1970 年便增至一万五千多台, 至今已多达四万台以上。自 1955 年沃尔什发表第一篇资料以后, 原子吸收分光光度法方面的资料由 1960 年的二十多篇增至 1970 年的六百多篇, 而到 1975 年全年发表的文献就已超出一千篇。至 1977 年为止发表的文献累计已达 6533 篇。为此, 出版了多种专题期刊和一种专题文摘。并且, 从 1967 年始约每两年召开一次专题性的国际会议。

我国分析化学战线上的广大科技工作者自力更生、奋发图强, 在仪器的组装、试制与方法的应用和发展诸方面都取得了可喜成就, 有关各部门并相继召开了专题经验交流会, 使原子吸收分光光度法在我国亦获得迅速的发展。这些都充分表明了原子吸收分光光度法很受国内外分析工作者的欢迎。究其原因, 在于原子吸收分光光度法具有如下突出的优点:

1. 灵敏度高 火焰原子化吸收法可以测至 $0.01 \sim 1$ 微克/毫升/1%, 相当甚至高于分光光度法的灵敏度。而非火焰原子化吸收法则可测至 $10^{-10} \sim 10^{-14}$ 克/1%, 可与高灵敏度的中子活

化法媲美。

2. 选择性好 原子吸收分光光度法的干扰因素较用分子特性进行的分析要少, 消除干扰的方法也较简便, 通常无须采用冗长的化学分离。

3. 测定快速 由于选择性好、化学处理及测定操作简便, 分析速度较快。随着自动化程度的提高和微型计算机的应用, 分析速度更为加快。有的仪器在一小时内就能测出一百个样品中三至六种元素的含量。

4. 准确度好 在合适的测定范围内, 一般类型仪器的相对误差可以控制在1~2%的范围内。性能好的仪器还可使相对误差降至0.1~0.5%

5. 应用广泛 空气-乙炔火焰可测三十余种元素, 一氧化二氮-乙炔火焰的应用使可测元素增至近七十种。利用间接法还可测定氟、氯、碘、氮、硫、磷和一些有机化合物。除了测定元素多以外, 测定试样的品种也很多样, 测定的含量范围也较广。既可用于微量或者痕量组份的分析, 也可用于分析某些常量组份。此外, 还可用于微升级或毫克级样品的分析。

6. 操作简便 容易掌握。

上述优点使该法在生产和科研中承担了大量的日常分析任务。不少国家还将其作为标准方法广为应用。但是, 原子吸收分光光度法也有其不足之处, 有一定的局限性。如某些元素目前尚难以测定; 某些元素的测定灵敏度还不如其他方法高, 测定高含量组份的准确度还有待提高; 测定一个元素需要一个光源, 且一次只能测定一种元素更是该法当前的缺陷。尽管如此, 原子吸收分光光度法仍然是分析化学领域中一种特点突出、作用较大、大有发展前途的方法。

随着科研的深入和生产的发展, 原子吸收分光光度法在我

国必将得到更为广泛的应用。为了适应这一发展的需要,我们在教学之余编写了本书。书中简明地介绍这种方法的原理、仪器装置、干扰类型及消除方法、分析方法及实验技术方面的主要注意事项。而着重阐述了“元素各论”一章,其中综述了国内外有关各个元素的测定、干扰及分离富集等方面的主要资料。书末还汇编了一些重要数据。使之为更好地应用该法以及开展新的方法试验提供有益的参考。

本书的编写得到了领导的关怀和支持以及许多同志的热情鼓励。特别是吴彩只同志对初稿提供了许多宝贵的意见。在此一一致以谢意。

范 健

一九八〇年

目 录

第一章 方法原理	(1)
§ 1.1 方法概述	(1)
§ 1.2 原子的吸收和发射	(2)
§ 1.3 原子能级和光谱项符	(5)
§ 1.4 原子吸收线的轮廓	(11)
§ 1.5 基态原子的形成	(16)
§ 1.6 原子吸收的定量关系	(20)
§ 1.7 原子吸收的测量方法	(22)
第二章 仪器装置	(26)
§ 2.1 光源	(26)
§ 2.2 原子化器	(35)
§ 2.3 分光系统	60)
§ 2.4 检测系统	35)
§ 2.5 仪器类型	(67)
第三章 干扰及其消除	(75)
§ 3.1 光谱干扰	(75)
§ 3.2 背景吸收	(77)
§ 3.3 电离干扰	(83)
§ 3.4 化学干扰	(85)
§ 3.5 基体干扰	(88)
第四章 分析方法	(91)
§ 4.1 标准曲线法	(91)
§ 4.2 标准曲线类型	(92)
§ 4.3 标准加入法	(94)

§ 4.4	内标法	(96)
§ 4.5	间接测定法	(97)
§ 4.6	光度误差	(99)
第五章 实验技术		(103)
§ 5.1	仪器安装	(103)
§ 5.2	仪器调整	(104)
§ 5.3	仪器性能测试	(105)
§ 5.4	仪器常见故障及其排除	(112)
§ 5.5	操作要点	(114)
§ 5.6	试样分解	(121)
第六章 元素各论		(128)
§ 6.1	银 Ag	(131)
§ 6.2	铝 Al	(136)
§ 6.3	砷 As	(141)
§ 6.4	金 Au	(147)
§ 6.5	硼 B	(151)
§ 6.6	钡 Ba	(153)
§ 6.7	铍 Be	(155)
§ 6.8	铋 Bi	(158)
§ 6.9	钙 Ca	(161)
§ 6.10	镉 Cd	(167)
§ 6.11	铈 Ce	(170)
§ 6.12	钴 Co	(172)
§ 6.13	铬 Cr	(176)
§ 6.14	铯 Cs	(183)
§ 6.15	铜 Cu	(185)
§ 6.16	镨 Dy	(189)
§ 6.17	铒 Er	(191)
§ 6.18	镱 Eu	(193)

§ 6.19	氟	F		(196)
§ 6.20	铁	Fe		(199)
§ 6.21	镓	Ga		(204)
§ 6.22	钆	Gd		(208)
§ 6.23	锗	Ge		(210)
§ 0.24	铪	Hf		(213)
§ 6.25	汞	Hg		(215)
§ 6.26	铥	Ho		(220)
§ 6.27	碘	I		(221)
§ 6.28	铟	In		(224)
§ 6.29	铱	Ir		(227)
§ 6.30	钾	K		(229)
§ 6.31	镧	La		(231)
§ 6.32	锂	Li		(233)
§ 6.33	镥	Lu		(235)
§ 6.34	镁	Mg		(236)
§ 6.35	<u>锰</u>	Mn		(239)
§ 6.36	钼	Mo		(244)
§ 6.37	钠	Na		(250)
§ 6.38	铌	Nb		(252)
§ 6.39	钕	Nd		(255)
§ 6.40	镍	Ni		(257)
§ 6.41	铑	Os		(261)
§ 6.42	磷	P		(263)
§ 6.43	<u>铅</u>	Pb		(265)
§ 6.44	钯	Pd		(271)
§ 6.45	镨	Pr		(275)
§ 6.46	铂	Pt		(276)
§ 6.47	铷	Rb		(280)

§ 6.48	铼	Re		(283)
§ 6.49	铑	Rh		(285)
§ 6.50	钌	Ru		(289)
§ 6.51	硫	S		(292)
§ 6.52	锑	Sb		(296)
§ 6.53	钪	Sc		(300)
§ 6.54	硒	Se		(302)
§ 6.55	硅	Si		(307)
§ 6.56	钐	Sm		(310)
§ 6.57	锡	Sn		(312)
§ 6.58	锶	Sr		(316)
§ 6.59	钽	Ta		(318)
§ 6.60	铽	Tb		(320)
§ 6.61	锝	Tc		(321)
§ 6.62	碲	Te		(322)
§ 6.63	钍	Th		(326)
§ 6.64	钛	Ti		(327)
§ 6.65	铊	Tl		(331)
§ 6.66	铥	Tm		(333)
§ 6.67	铀	U		(335)
§ 6.68	钒	V		(338)
§ 6.69	钨	W		(343)
§ 6.70	钇	Y		(346)
§ 6.71	镱	Yb		(349)
§ 6.72	锌	Zn		(351)
§ 6.73	锆	Zr		(354)
附 录				(357)
表一	原子吸收线总表			(357)
表二	光谱干扰线			(373)

表三	光源内的干扰谱线·····	(374)
表四	光谱重叠的应用·····	(375)
表五	空气-乙炔火焰中的分子吸收光谱·····	(377)
表六	扣除背景用的测定线·····	(379)
表七	元素各种化合键的解离能·····	(381)
表八	元素的电离电位·····	(390)
表九	化学干扰的抑制剂和缓冲剂·····	(391)
表十	各种溶剂分解试样种类·····	(383)
表十一	各种熔剂分解试样种类·····	(396)
表十二	各种金属及合金的分解溶(熔)剂·····	(397)
表十三	常用光电倍增管特性·····	(400)
表十四	原子吸收分光光度计主要商品型号·····	(401)
表十五	透光度与吸光度的换算·····	(405)
表十六	吸收率与吸光度的换算·····	(409)
重要参考书	·····	(412)

第一章 方法原理

§ 1.1 方法概述

原子吸收分光光度法是一种利用被测元素的基态原子对特征辐射线的吸收程度进行定量分析的方法。测定方法如图1.1所示。

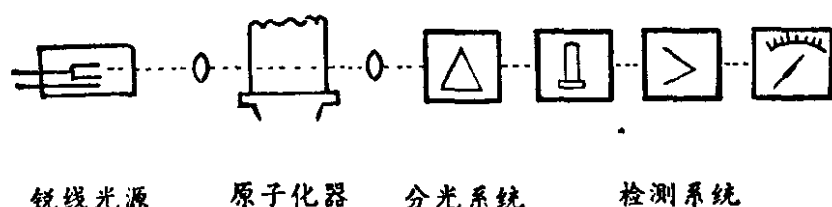


图1.1 原子吸收分光光度法示意图

试样中被测元素的化合物在高温中被解离成基态原子。光源发射出的特征辐射线经过原子蒸气时，将被选择性地吸收。在一定条件下，被吸收的程度与基态原子的数目成正比。通过分光系统分光、检测器测量该辐射线被吸收的程度，就可以测得试样中被测元素的含量。

原子吸收分光光度法与常用的分光光度法在本质上都属于吸收光谱分析的范畴。不同者在于前者是利用原子的吸收特性，是一种原子吸收光谱(线状光谱)；而后者则利用分子的吸收特性，是一种分子吸收光谱(带状光谱)。因此两种方法各有特点。在仪器装置上都包括光源、吸收系统、分光系统和检测系统四个组成部份，只是组件和位置有所不同而已。

至于原子为什么会产生吸收，原子吸收与原子的数目有什么定量关系，哪些是影响原子吸收的因素等问题？本章都将重点加以讨论。为了说明原子吸收的产生，对原子能级及其表示方法首先应有一个概念的理解，故简明介绍于后。

§ 1.2 原子的吸收和发射

带正电荷的原子核和带负电荷的电子组成原子。而原子核又是由带正电荷的质子和不带电荷的中子所组成。一个原子的核外电子数等于其核中的质子数，且正、负电荷数相等，故原子呈电中性。

核外电子都按一定的量子轨道绕核旋转，并在一定空间内以不同的几率出现，形似电子云。这些量子轨道呈分立的层状结构。每一层即每一个量子轨道都具有各自确定的能量。因此常称为原子能级或量子态。不同原子能级的能量有差别，离核越远的能级能量越高。在通常情况下，电子都处在各自最低的能级上，这时整个原子的能量最低而处于稳态，或称为基态，处于基态的原子称为基态原子。

当基态原子受到外界能量作用时，电子就可能吸收能量而向高能级的量子轨道跃迁。此过程就是原子吸收过程。原子因获得能量而被激发，这种处于高能量状态的原子称为激发原子。处于激发态的原子很不稳定，通常在 10^{-8} 秒左右的时间内，电子又会从高能级跃迁回至基态，复又成为基态原子，同时将多余的能量以光辐射的形式释放出来，发射相应的光谱线。这种过程就是原子发射过程。上述过程有如图1.2所示。原子被激发需要吸收的能量与从相应激发态跃迁回基态所发射的能量在数值上相等。都等于该两能级间的能量差。

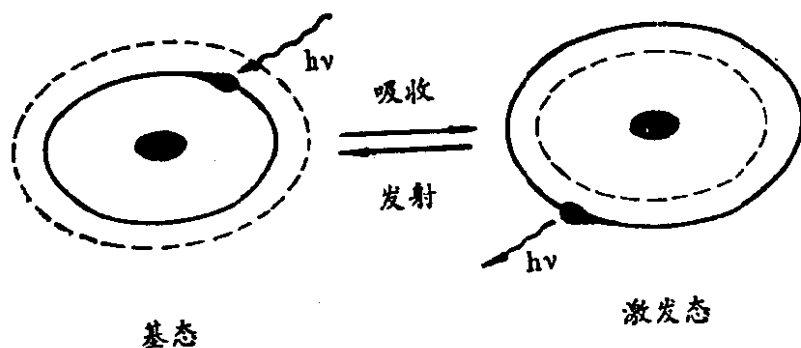


图1.2 原子的吸收和发射

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu \quad (1.1)$$

式中： E_1 ——激发态的能量； E_0 ——基态的能量； h ——普朗克(Planck)常数； ν ——吸收或发射电磁辐射的频率。

频率、波长及波数都可以表示光谱线的位置。其相互关系如下：

$$\nu = c/\lambda = \tilde{\nu} \quad (1.2)$$

式中： ν ——频率，单位为赫兹(Hz)即周/秒。 λ ——波长，单位为毫微米(nm)或埃(Å)，用上式换算时要化为厘米单位。 $\tilde{\nu}$ ——波数，也有用 σ 等符号表示的，单位用厘米⁻¹，即每厘米长度内包含的波数。 c ——光速，数值等于 2.99793×10^{10} 厘米/秒。

不同元素有不同的原子结构。它们的能级都有各自的特征。因此不同元素的原子只有吸收某一特征能量时，才能被激发而作相应的跃迁。同理，不同元素的激发态原子跃迁至低能级或基态时，释放能量时发射出的电磁波的频率也是特征的，亦随元素而异。这就是原子为什么产生吸收和发射，以及原子吸收的能量和发射光谱线为什么会各不相同的原因。

发射光谱分析就是利用激发态原子跃迁至低能级时，根据其所发射的电磁辐射的波长和强度来进行定性分析和定量分析

的。同理，原子吸收分析则是利用基态原子跃迁至高能级时，根据其对特征电磁辐射的吸收程度而进行分析的。基态原子吸收特征电磁辐射后将被激发，当跃迁回基态时也会发射出相同频率的电磁辐射，这就是共振荧光。利用测定原子共振荧光的强度进行分析的方法称为原子荧光光谱分析。

原子发射光谱分析利用的是自发辐射。原子吸收分光光度法利用的是受激吸收过程。原子荧光分光光度法利用的是受激辐射过程。由此可见，原子吸收分光光度法和原子荧光分光光度法互为逆过程。

由于原子结构很复杂，能级较多。故每种元素原子在跃迁过程中可以吸收的电磁辐射或者可以发射的光谱线显然也是较多的。

在发射光谱分析中，把其中由第一激发态跃迁至基态时发射的谱线称为共振线。基态原子跃迁至第一激发态需要的吸收称为共振吸收。这两能级间的跃迁就是共振跃迁。由于第一激发态的能量在所有激发态中最低，最容易被激发，因此，在发射光谱线中，共振线是最强的发射线即最灵敏线。

在原子吸收过程中，大多数元素的最强吸收线与该元素的最强发射线相对应。原子吸收分光光度法主要是利用最强吸收线进行测定。此外，基态原子能够吸收的其他辐射线也常被应用。因此，在原子吸收分析中，将凡是由基态向高能级的跃迁或高能级直接向基态的跃迁都广义地定义为共振跃迁。由高能级跃迁至基态时发射的电磁辐射亦相应地都定义为共振线。它们都能被基态原子进行共振吸收。

在原子吸收分析中，将灵敏度最高的吸收线称为最强吸收线。除了铟等个别元素外，大多元素的最强吸收线都是由基态跃迁至第一激发态时的吸收线。

§ 1.3 原子能级和光谱项符

为了说明原子在吸收和发射过程中电子跃迁的状况，必须知道电子在跃迁前后所处的能级。在原子光谱学中，原子能级一般用光谱项符(项符号) $n^M L_J$ 表示

例如，钠5889.95埃线的跃迁谱项为 $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ 。基态为 $3^2S_{1/2}$ ，对应的激发态为 $3^2P_{3/2}$ 。锌2138.56埃线的跃迁谱项为 $4^1S_0 - 4^1P_1$ 。基态为 4^1S_0 ，激发态为 4^1P_1 。

光谱项符中各个符号的函义如下。

(一) 量子数

1. 主量子数 n 表示电子所处的电子层(能层)，因而确定了电子的主要能量。 n 值可取从1开始的正整数。 $n=1$ 表示电子处在第一电子层即K层，离原子核最近，能量最低。 $n=2$ 表示电子处在第二电子层即L层，能量较第一层要高。其余类推。 n 值越大，电子层离核越远，表示能量越高。第一至第七电子层常分别用符号K、L、M、N、O、P、Q表示。在光谱项符中则用数字1~7表示。

2. 角量子数 l 在同一电子层中的电子，由于电子云的形状不同，能量也有差异。因此又可分为几种组态(能级)。分别用不同的角量子数 l 表示。 l 取正整数。 $l=0$ 表示电子云的形状是球形对称的S态电子， $l=1, 2, 3$ 分别表示p、d、f态电子，电子云的形状分别呈哑铃形、冬瓜形和纺锤形。

在一个电子层中， l 的取值从0— $n-1$ 。即组态的数目最多等于 n 。例如在第一电子层中， $n=1$ ， $l=0$ ，表示只存在S态电子。在第二电子层 $n=2$ ， $l=0, 1$ 。表示可能有S态和P态电子存在。不同组态电子的能量按 $S < p < d < f$ 的次序递增。

3. 磁量子数 m 电子云不仅具有一定形状, 而且还以一定的方向在空间伸展, 即存在不同的量子轨道。这可用磁量子数 m 表示。 m 的取值也是量子化的, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$ 。总共可有 $(2l + 1)$ 个不同的取值即不同的空间伸展方向。

例如, S态电子云是球形对称, 则 $l = 0, m = 0$, 表示S态电子只有一个量子轨道。p态电子的 $l = 1$, 则 $m = 0, \pm 1$ 。表示p态电子云可以沿x、y、z轴向三个空间方向伸展, 即有三个量子轨道。同样可以算出,d态电子最多可有五个伸展方向即五个量子轨道。f态电子最多可有七个伸展方向即七个量子轨道。

4. 自旋量子数 m_s 电子除了以很高的速度绕原子核运动外, 本身还存在着自旋运动。在同一量子轨道中, 电子的自旋只有正旋和反旋两种运动状态。分别用自旋量子数 $m_s = +1/2, -1/2$ 表示。

利用上述四个量子数可以描绘最外电子层只有一个电子的运动状态。外层存在两个以上电子时, 由于电子间的相互作用, 运动状态变得更为复杂。此则需要利用合成量子数来描绘。

5. 总角量子数 L 总角量子数 L 等于每个电子角量子数的矢量和, $L = \sum l_i$ 。例如, $l_1 = 2, l_2 = 1$, L 值可合成如图1.3的几种情况: $L = 3, 2, 1$ 。

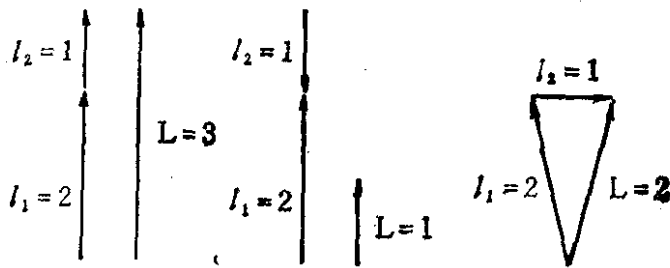


图1.3 量子数的合成

原子外层具有一个S态电子和一个P态电子时, $l_1 = 0, l_2 = 1$, 则只能合成一个 L 值, 即 $L = 1$ 。由此可见, 不同电子构型合