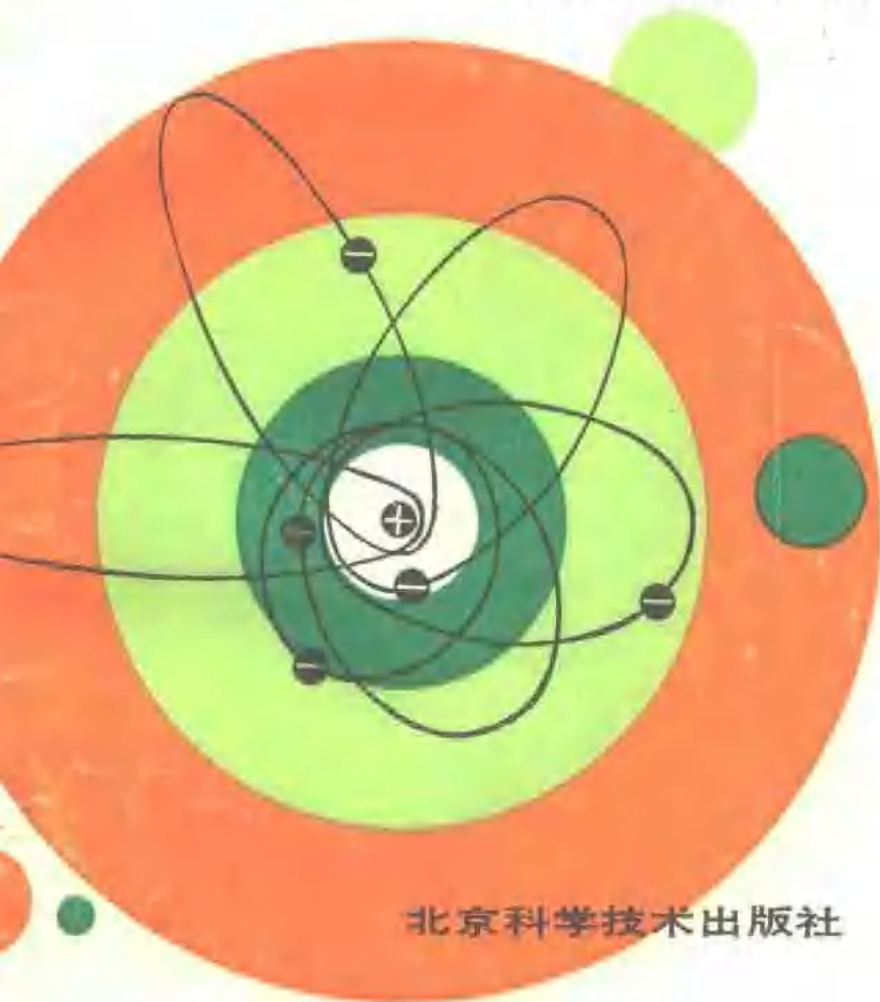


原子吸收

分析应用手册

李玉珍 邓宏筠 编著



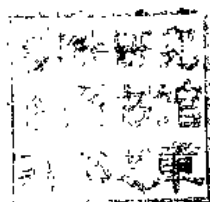
北京科学技术出版社

0 657.31-62

36. 赠 阅

原子吸收分析应用手册

李玉珍 邓宏筠 编著



北京科学技术出版社

221352

原子吸收分析应用手册

李玉珍 邓宏菊 编著

*

北京科学技术出版社出版

(北京西直门南顺城街12号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京房山区十渡印刷厂印刷

*

787×1092毫米 32开本 12印张 240千字

1990年2月第一版 1990年2月第一次印刷

印数1—3150册

ISBN7-5304-0489-X/T.98 定价:4.50元

内 容 提 要

本书共分三部分。第一部分为基础篇，叙述原子吸收光谱分析 方法的发展简史、基本原理、原子吸收光谱仪、火焰、无焰及氢化物发生法-原子吸收光谱分析的各种实验技术。第二部分为应用篇，介绍了冶金产品、地质采矿、石油工业、食品工业、农业、环境保护、生物组织、轻工业及其它等方面的分析实例，并作了分析方法的介绍。第三部分为数表篇，收集了国际单位制通用词头、系数换算表、光谱谱线表、原子吸收光谱分析法的灵敏度 和检出限表、火焰性能及火焰的原子化效率表、标准溶液的配制表、样品分解溶（熔）剂表等。

本书可供冶金、地质、石油、食品、农业、环保、生物、轻工等部门从事原子吸收光谱分析的工人、技术人员及大专院校有关师生参考。

前 言

原子吸收光谱分析方法问世已有30余年的历史,我国从1965年开始引进了这一新技术,其发展十分迅速,现已广泛应用于冶金产品、地质探矿、石油工业、食品检验、农业、环境保护、生物、化工等各个领域。原子吸收光谱分析方法已成为一种日常惯用的分析手段。随着原子吸收光谱分析技术的发展,广大分析技术人员迫切希望这方面的书籍,为此作者编写了这本书。

本书的特点是侧重于应用,同时对原子吸收分析方法的基础理论作了简单扼要的介绍。通过实例较详尽地介绍了分析实验技术。实例中列出了所使用仪器的型号、工作条件、工作曲线的绘制、样品分析及说明等项。为适应原子吸收分析技术的发展,书中适当地增加了无焰原子吸收光谱分析法及氢化物发生-原子吸收光谱分析法的内容和实例,在附录中介绍了有关原子吸收常用的数据,如国际单位制通用词头表、系数换算表、光谱谱线表,部分仪器的灵敏度及检出限表、火焰性能及各种火焰的原子化效率、标准溶液的配制、样品分解溶(熔)剂等,为分析人员提供方便。

本书在编写过程中,得到了清华大学邓勃副教授的热情帮助,他对全书的修改提出了宝贵的意见。此外,还得到了北京钢铁研究总院化学室谢荣厚、孙永定、张月霞、毛希敬

等高级工程师的指导，得到胡永礼、赵文岚，钱喉音、迟锡增、李绍南、范健等各位教授和工程师的热诚支持，还有科学出版社的操时杰同志对本书作了一定的工作，在此我们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中不妥之处在所难免，衷心希望各位专家和读者批评指正。

作 者

1988年10

目 录

第一章	原子吸收分析法的基本原理	(1)
一、	原子吸收分析法的简史	(1)
二、	原子结构、能级及光谱项	(1)
三、	原子吸收光谱分析	(3)
四、	共振跃迁及谱线轮廓	(4)
五、	原子谱线的变宽	(5)
六、	吸收系数	(11)
第二章	原子吸收光谱仪	(13)
一、	光源	(13)
二、	原子化	(20)
三、	分光系统	(84)
四、	检测系统	(87)
五、	商品仪器	(91)
第三章	分析技术	(100)
一、	仪器的安装、调试及验收	(100)
二、	样品制备	(103)
三、	工作条件的选择	(104)
四、	分析方法	(106)
五、	实验室安全及注意事项	(110)
第四章	原子吸收分析在冶金工业方面的应用	(115)
一、	铸铁中镁的测定	(116)
二、	铸铁和铜中钴的测定	(117)
三、	钢铁中镍的测定	(118)

四、钢铁中硅的测定	(120)
五、钢铁中钨的测定	(121)
六、铸铁和合金钢中铜的测定	(122)
七、铸铁中铝的测定	(123)
八、镁合金中锌、锰、铜、镍及银的测定	(125)
九、镁合金中铝的测定	(126)
十、钢铁及锌合金中铝的测定	(127)
十一、无焰原子吸收测定铸铁和钢中的残余元素	(129)
十二、无焰原子吸收测定高温合金中的痕量 重金属元素	(131)
十三、无焰原子吸收直接测定钢中磷	(132)
十四、无焰原子吸收测定钢铁中微量铝	(134)
十五、无焰原子吸收测定镍基耐热合金中微量铈	(136)
十六、无焰原子吸收测定铜中微量砷	(139)
十七、无焰原子吸收测定纯锌中的微量铜、 铁、铅及镉	(140)
十八、无焰原子吸收测定铜及铜合金中的铅	(142)
十九、无焰原子吸收测定铜和铅中的铈	(144)
二十、无焰原子吸收测定钢中的砷	(145)
二十一、无焰原子吸收测定铜合金中的铈	(146)
二十二、无焰原子吸收测定纯铝中的硅及铁	(148)
二十三、氢化物发生-原子吸收测定高温合 金和钢铁中的砷	(150)
二十四、氢化物发生-原子吸收测定镍基合 金和钢铁中的铈	(152)
二十五、氢化物发生-原子吸收测定钨铁中 的微量砷、锡及铈	(153)
二十六、氢化物发生-原子吸收测定铜中的铈	(155)

第五章 原子吸收分析在地质采矿方面的应用	(158)
一、硅酸盐岩石中铝的测定	(159)
二、火成岩中铁的测定	(160)
三、火成岩中镁的测定	(162)
四、岩矿石、金精矿中银的测定	(164)
五、矿石中金的测定	(166)
六、矿石中银、铅、铋及铜的测定	(167)
七、矿石中高含量铜的测定	(168)
八、锰矿中银的测定	(171)
九、无焰原子吸收测定矿石中的痕量锰	(173)
十、无焰原子吸收测定矿石中的镉	(175)
十一、无焰原子吸收测定矿石中的微量铍	(176)
十二、无焰原子吸收测定矿石中的砷	(178)
十三、无焰原子吸收测定铁矿石及稀土中的钍	(180)
十四、氢化物发生-原子吸收测定岩石矿物中 的微量铋	(183)
第六章 原子吸收分析在石油工业方面的应用	(186)
一、原油中钠及钾的测定	(187)
二、汽油中铅的测定	(188)
三、重油中金属元素的测定	(189)
四、润滑油中铁、铜及铅的测定	(190)
五、无焰原子吸收测定航空煤油中的痕量铜	(191)
六、无焰原子吸收测定汽油中的微量铅	(193)
七、无焰原子吸收测定重油中的钒	(195)
八、无焰原子吸收测定重油中的镍	(196)
第七章 原子吸收分析在食品工业方面的应用	(199)
一、蜂蜜中铜、铁、锌、锰及镁的测定	(200)
二、红毛菜中钙、镁、锌、锰、铁、铜、铝及	

硅的测定	(201)
三、豆油中铜、铁、镁、钙及钾的测定	(203)
四、饮料中铜、镉、铁、锌、锰及镁的测定	(204)
五、罐头果汁中铜、铅、锡、锌及镉的测定	(206)
六、鱼肉中镉的测定	(207)
七、无焰原子吸收测定乳酪中的铜	(208)
八、无焰原子吸收测定奶制品中的重金属	(209)
九、无焰原子吸收测定糖中的铬	(210)
十、无焰原子吸收测定营养补充剂中的硒	(212)
十一、无焰原子吸收测定牛肝中的铅、镉、锰、	
铜及铬	(214)
十二、氢化物发生-原子吸收测定食品中的砷和硒	(216)
第八章 原子吸收分析在农业方面的应用	(219)
一、土壤、植物中铜、锌、铁、锰、钾及钠的测定	(219)
二、石灰性土壤中铝、铅、铜及锌的测定	(221)
三、粮食中铝的测定	(223)
四、粮食中金属元素的测定	(225)
五、无焰原子吸收测定粮食和茶叶中的镉及铅	(227)
六、无焰原子吸收测定植物中的铝	(228)
七、氢化物发生-原子吸收测定土壤中的砷	(230)
第九章 原子吸收分析在环境保护方面的应用	(232)
一、废水、河水、海水中微量铜的测定	(232)
二、海水中微量锂和铷的测定	(235)
三、水中微量镉、锌、铅、铜、镍、铁及锰的测定	(236)
四、硫酸渣中铜、铅及锌的测定	(235)
五、无焰原子吸收测定超纯水及试剂中的钠、铁及铜	(240)
六、无焰原子吸收测定水中的重金属元素	(242)
七、无焰原子吸收测定水中的铍	(245)

八、无焰原子吸收测定废水中的铬	(246)
九、无焰原子吸收测定废水中的镉	(248)
十、无焰原子吸收测定海底沉积物中的锌	(249)
第十章 原子吸收分析在生物组织方面的应用	(251)
一、人发中铜、锌及锰的测定	(252)
二、人血中金属元素的测定	(254)
三、人血中钙的测定	(256)
四、生物样品中微量铜、锌、钙及镁的测定	(257)
五、水生生物样品中总铬和镉的测定	(259)
六、无焰原子吸收测定人血中的硒	(262)
七、无焰原子吸收测定人体内脏中的钨	(264)
八、无焰原子吸收测定动物血中的镉和铅	(266)
九、无焰原子吸收测定全血中的镉	(268)
十、无焰原子吸收测定指甲中的铜	(270)
十一、无焰原子吸收测定生物样品中的痕量铬	(271)
十二、无焰原子吸收测定动物血和尿中的镉	(273)
十三、氢化物发生-原子吸收法测定人发中的砷	(274)
第十一章 原子吸收分析在轻工业及其它	
方面的应用	(276)
一、油漆中铅的测定	(277)
二、合成橡胶中铁、钙及钠的测定	(278)
三、电镀液中金、钴及镍的测定	(279)
四、照像定影液中银的测定	(280)
五、水泥中铁、钾、镁、锰、钠、铝、钛及硅的测定	(281)
六、餐具中溶出镉及铅的测定	(283)
七、玻璃和粘土中铝的测定	(284)
八、催化剂中锆的测定	(286)
九、脱烷基制苯催化剂中铬及钠的测定	(287)

十、高纯稀土氧化物中铜、铝、铁及镍的测定	(283)
十一、煤灰中钙及锶的测定	(290)
十二、焊锡中铋、锑、铜及锌的测定	(291)
十三、硫酸中铁的测定	(293)
十四、钼酸铵中痕量金属杂质的测定	(294)
十五、氯锡酸铷和氯锡酸铯中钾、铷、铯和锡的测定	(296)
十六、无焰原子吸收测定石脑油中的砷	(298)
十七、化妆品中铁的测定	(299)
十八、水貂饲料中钾、钠、钙、镁及铁的测定	(301)
十九、无焰原子吸收测定煤中的金属元素	(303)
二十、小麦制粉工艺过程中微量元素的测定	(304)
二十一、无焰原子吸收测定枪弹残留物中的钡及锶	(307)
二十二、无焰原子吸收测定高纯氧化钇中的铜及锰	(309)

附 录 (E11)

表1. 国际单位制通用词头	(311)
表2. 换算系数表	(312)
表3. 元素光谱谱线数目	(313)
表4. 原子吸收分析中元素主要吸收线及相对灵敏度	(314)
表5. 光谱干扰线	(318)
表6. 光源内的干扰谱线	(319)
表7. 光谱重叠线的应用	(321)
表8. 扣除背景用的测定线	(322)
表9. 空气-乙炔火焰中分子吸收光谱	(324)
表10. 原子吸收、火焰发射和原子荧光光谱法 相对检出限的比较	(326)
表11. 用李氏夫石墨炉原子化器测定某些元素的 绝对灵敏度	(330)
表12. 火焰与无焰法检出限的比较(P-E503型仪器)	(332)

表13. P-E603型原子吸收仪器的检出限	(333)
表14. 日立180-80型塞曼效应原子吸收仪器的灵敏度(火焰法)	(335)
表15. SP-2900型原子吸收仪器的灵敏度, 检出限及精度	(336)
表16. 岛津AA-610S原子吸收仪器的检出限	(337)
表17. 各种火焰性能表	(338)
表18. 火焰的原子化效率	(340)
表19. 元素的电离电位	(343)
表20. 标准储备溶液的配制(1)	(345)
表21. 标准储备溶液的配制(2)	(353)
表22. 非水标准储备溶液的配制	(357)
表23. 有机试剂简称、中文名称对照	(359)
表24. 试剂的规格	(362)
表25. 原子吸收光谱分析称样量、溶液体积 和分析元素含量对照表	(363)
表26. 钢铁溶剂	(364)
表27. 各种金属及合金的分解溶(熔)剂	(365)
表28. 各种溶剂分解试样种类	(368)
表29. 各种熔剂分解试样种类	(370)

第一章 原子吸收分析法的 基本原理

一、原子吸收分析法的简史

自从1955年澳大利亚物理学家沃尔什(A·Walsh)发表了著名的论文“原子吸收光谱在化学分析中的应用”之后,原子吸收作为一项崭新的技术引起了广大分析工作者的注意。1959~1961年,苏联李沃夫(L'vov)又发表了电热原子化原子吸收分析的报告。1965年威尼斯(J·B·Willis)成功地将氧化亚氮-乙炔火焰用于原子吸收分析,为原子吸收开辟了一个崭新的途径。自此以后,原子吸收分析法在全世界得到了迅速地发展和广泛地应用。

1965年我国有色金属研究总院吴廷照研制成功了我国第一台原子吸收光谱仪。之后,有不少厂家相继生产了各种型号的原子吸收光谱仪,为我国的原子吸收分析新技术的发展,提供了物质基础。

近年来,微处理机在原子吸收光谱仪中的应用,使这种分析技术向半自动化和自动化迈进了一步。30年来的实践证明,原子吸收分析技术有其广阔的发展前景。

二、原子结构、能级及光谱项

1. 原子结构

原子是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子所组成。

电子围绕着原子核运动，核外电子的运动状态可用下述四种量子数来描述。

主量子数 n

主量子数 n 表示电子所处的电子层。一般将核外电子分成若干层，离核最近的为一层，即 $n=1$ 。它表示电子处在第一电子层即 K 层。这层的能量最低， $n=2$ 表示电子处在第二层，能量较第一层要高。 n 值越大电子层离核越远，能量越高。从第一层到第 i 电子层分别用符号 K、L、M、N、O、P、Q 表示。

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 s、p、d、f 几种组态（能级），并分别用不同的角量子数 l 表示。 l 取正整数，且 $l \leq n-1$ 。 $l=0$ 的电子称为 s 态电子； $l=1$ 的电子称为 p 态电子； $l=2$ 的电子称为 d 态电子； $l=3$ 的电子称为 f 态电子。在第一电子层中只有 s 态电子，第二层中最多可以有二种组态的电子（s 态和 p 态），在第三层中最多可有三种组态的电子（s 态、p 态和 d 态），余此类推。其中 S 态电子的能量最小，p 态、d 态及 f 态电子的能量依次增大。

磁量子数 m

它决定电子运动的量子轨道，处在同一组态中的电子，可以有不同量子轨道。磁量子数 $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 等值。s 态只有 1 个量子轨道，p 态最多有 3 个量子轨道，d 态最多有 5 个量子轨道，而 f 态最多可以有 7 个量子轨道。

自旋量子数 m_s

电子除绕原子核运动外，还有本身的自旋运动。处在同一量子轨道中的电子，有正转和反转两种运动方式， $m_s =$

$$+ \frac{1}{2}, \dots, \frac{1}{2}$$

上述四个量子数共同确定了一个电子的运动状态。

2. 光谱项

在原子光谱中，原子能级可用光谱项 $n^{\circ}L$ 来表示。其中 n 为主量子数， M 反映谱线的多重性， L 是原子的总角量子数， J 则反映能级分裂的情况。例如Na原子最外层的电子结构是 $3s^1$ ，即基态。其主量子数 $n=3$ 。该电子处于 s 态，总角量子数 $L=0$ ，在光谱项中用 s 表示。一个电子自旋的总自旋量子数 $s=1/2$ ，内量子数 $J=L+s=1/2$ 。谱线的多重性 $M=2s+1=2$ 。因此Na原子基态的光谱项可写成 $3^2s_{1/2}$ 。

在外界能量作用下，跃迁到最低激发态为 $3p^1$ ， $n=3$ ，但电子处于 p 态， $L=1$ ，在光谱项中用 p 代表。其自旋方向有两种，与原 s 态同向旋转时， $s=+\frac{1}{2}$ ，反向旋转时 $s=$

$-\frac{1}{2}$ 。因而对应的内量子数也有两个值，即 $J=\frac{3}{2}$ 、 $\frac{1}{2}$ ，谱线多重性 $M=2$ ，说明该激发态有两个能级，其光谱项分别为 $3^2p_{3/2}$ 和 $3^2p_{1/2}$ 。例如Na原子中的电子由基态 $3^2s_{1/2}$ 到激发态 $3^2p_{3/2}$ 与 $3^2p_{1/2}$ 时，发射两条很强的谱线，其波长分别为589.60及589.9610 $\times 10^{-9}m$

三、原子吸收光谱分析

当原子没有受到外界能量的作用时，总是处于最低的能级状态，即基态。此种原子称为基态原子，处于基态的原子

是稳定的。例如，当光波场作用于原子时，原子可以从场中吸收能量而跃迁到更高的能级，或者，相反地它可以把能量给与场而跃迁到更低的能级。原子光谱的产生就是原子中光学电子由一个能级向另一个能级跃迁的结果。

原子对辐射的吸收，就是原子中能量由某一种稳定能级到另一更高能级的转移过程。当辐射投射到原子蒸气上，如果辐射的频率相应于原子中电子由基态提高到跃迁所允许的较高能态所需要的能量时，则引起原子对辐射量的吸收，产生吸收光谱。原子吸收光谱分析是将分析样品进行原子化(气化)产生原子蒸气云，然后通过特征波长光的吸收测定待测元素含量的方法。

四、共振跃迁及谱线轮廓

基态原子通过光吸收而跃迁到激发态，激发态原子通过直接跃迁形式回到基态，所辐射的谱线称为“共振线”，共振线一般在一条以上。从较低激发态直接跃迁到基态所辐射的谱线，叫第一共振线，这种共振线是最强的发射线，通常也是最灵敏的吸收线，因此是经常选用的分析线。

共振线多分布在可见、紫外和真空紫外区。在分析中通常选用紫外和可见区的共振线。

原子辐射的谱线沿中心频率 ν 附近有一有限频率的宽度，就是说具有一定的形状，在光谱学中称为谱线的轮廓。谱线强度随着波长的分布具有高斯曲线的形状，见图1-1。为了定量描述谱线轮廓，一般用谱线的半宽度来表征。所谓半宽度是指谱线最大强度峰高一半所复盖的频率范围。如果