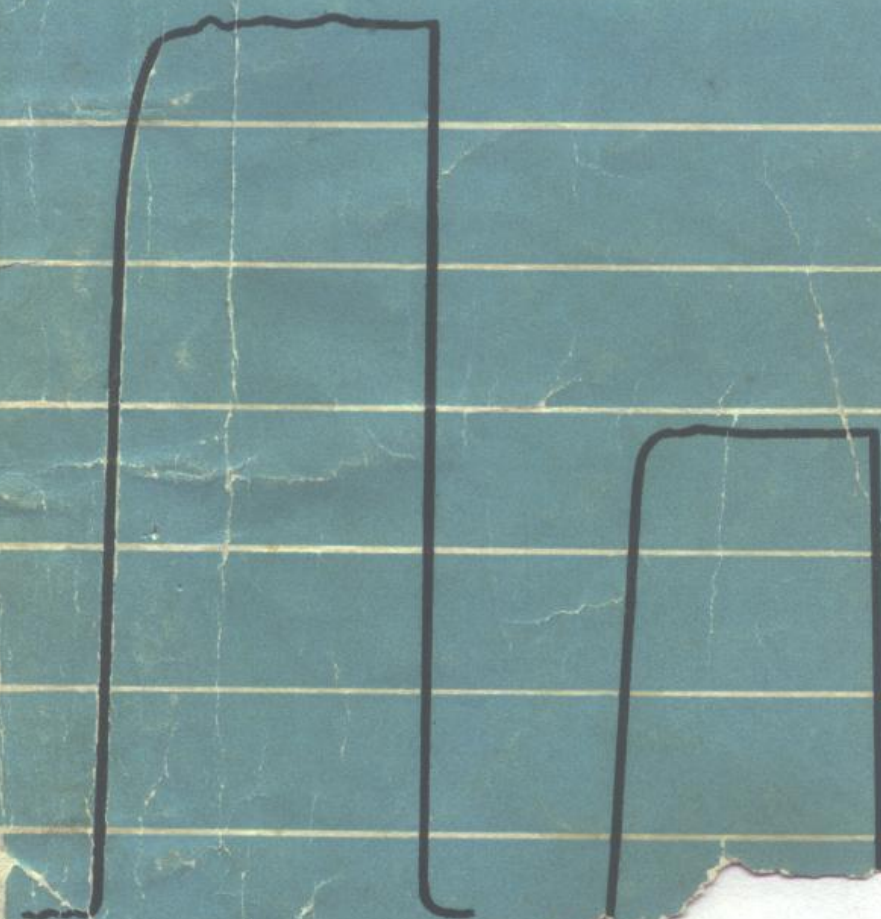


# 原子吸收分光光度法



# 原子吸收分光光度法

冶金部原子吸收光谱翻译组译

/

科学出版社

1970

## 内 容 简 介

本书系根据英国 1966 年出版的“原子吸收分光光度法”一书译出。

本书对原子吸收分光光度法作了较全面的介绍。全书共分七章，主要叙述了原子吸收分光光度法的原理、仪器各部分装置、干扰的来源，并分别介绍了 30 多种元素的测定条件。

本书可供从事分析工作的工人和科技人员，以及分析专业的学生参考。

原书名: Atomic-Absorption Spectrophotometry

作者: W. T. Elwell and J. A. F. Gidley

## 原子吸收分光光度法

冶金部原子吸收光谱翻译组译

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1970 年 8 月第一版 开本: 787 × 1092 1/32

1970 年 8 月第一次印刷 印张: 4 1/4

印数: 0001—6,300 字数: 93,000

统一书号: 15031 · 261

本社书号: 3603 · 15—4

定价: 0.45 元

# 毛主席语录

我們必須打破常規，盡量采用先進技術，在一個不太長的历史時期內，把我國建設成爲一個社會主義的現代化的強國。

對於外國文化，排外主義的方針是錯誤的，應當盡量吸收進步的外國文化，以爲發展中國新文化的借鏡；盲目搬用的方針也是錯誤的，應當以中國人民的實際需要爲基礎，批判地吸收外國文化。

## 译者的话

为了响应伟大领袖毛主席提出的“**抓革命，促生产，促工作，促战备**”的号召和“**洋为中用**”的教导，我们译出此书，供读者参考。

原子吸收光谱是五十年代提出而在六十年代有较大发展的仪器分析的新技术。它可以应用于冶金、农业、石油、地质、化工、医药、生物等各部门，能测定几乎全部金属元素和一些半金属元素。许多元素的测定灵敏度很高，很少有干扰元素，而且这种测定方法具有准确，快速，设备简单，操作人员容易掌握等特点。

本书对方法原理、仪器、各元素的分析条件，作了较全面的介绍。由于这种技术正在不断发展，书中所介绍的仪器和测定灵敏度等不一定是目前的最高水平。我们遵照毛主席“……一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收”的教导，在翻译过程中作了一些删改。翻译不妥之处，请广大读者批评指正。

## 目 录

|     |                  |      |
|-----|------------------|------|
| 第一章 | 引言               | (1)  |
| 第二章 | 理论               | (3)  |
| 第三章 | 设备               | (10) |
| 3.1 | 主要辐射源            | (10) |
|     | 空心阴极灯            | (13) |
|     | 空心阴极灯的制造         | (15) |
| 3.2 | 原子蒸汽的产生          | (21) |
| 3.3 | 光学系统             | (27) |
| 3.4 | 波长选择器            | (29) |
| 3.5 | 辐射检测和读出          | (30) |
| 3.6 | 连续辐射源的应用         | (32) |
| 3.7 | 共振单色器            | (33) |
| 第四章 | 干扰来源             | (35) |
| 4.1 | 雾化               | (35) |
| 4.2 | 颗粒的形成及其蒸发        | (37) |
| 4.3 | 火焰参数的变化          | (44) |
| 4.4 | 电离影响             | (46) |
| 4.5 | 吸收值的测量           | (48) |
| 第五章 | 与其他分析方法的比较       | (49) |
| 5.1 | 与火焰光度法的比较        | (49) |
| 5.2 | 与火焰光度法以外的其他方法的比较 | (53) |
| 第六章 | 原子吸收法的范围及其发展     | (57) |
| 6.1 | 灯                | (59) |

|              |                    |      |
|--------------|--------------------|------|
| 6.2          | 吸收线 .....          | (60) |
| 6.3          | 灯电流 .....          | (60) |
| 6.4          | 喷雾器和火焰 .....       | (61) |
| 6.5          | 单色器狭缝宽度 .....      | (61) |
| 6.6          | 标准曲线 .....         | (62) |
| 6.7          | 干扰 .....           | (62) |
|              | 阴离子 .....          | (62) |
|              | 阳离子 .....          | (63) |
|              | 背景 .....           | (63) |
| 6.8          | 原子吸收法的应用 .....     | (64) |
| 第七章 应用 ..... |                    | (65) |
| 7.1          | 绪言 .....           | (65) |
| 7.2          | 第一种方法——标准曲线法 ..... | (66) |
| 7.3          | 第二种方法——标准加入法 ..... | (68) |
| 7.4          | 下列元素的测定 .....      | (70) |
|              | 铝 .....            | (70) |
|              | 砷 .....            | (73) |
|              | 铋 .....            | (74) |
|              | 钡 .....            | (74) |
|              | 铍 .....            | (75) |
|              | 铋 .....            | (76) |
|              | 镉 .....            | (77) |
|              | 钙 .....            | (79) |
|              | 铬 .....            | (81) |
|              | 钴 .....            | (83) |
|              | 铜 .....            | (84) |
|              | 金 .....            | (86) |
|              | 铟 .....            | (87) |
|              | 铁 .....            | (88) |
|              | 铅 .....            | (90) |

|              |       |
|--------------|-------|
| 锂            | (93)  |
| 镁            | (94)  |
| 锰            | (97)  |
| 汞            | (98)  |
| 钼            | (100) |
| 镍            | (101) |
| 钨            | (103) |
| 铂            | (105) |
| 钾            | (106) |
| 稀土元素         | (107) |
| 铯            | (108) |
| 铷            | (109) |
| 硒            | (110) |
| 硅            | (111) |
| 银            | (112) |
| 钠            | (114) |
| 铟            | (116) |
| 碲            | (117) |
| 铊            | (118) |
| 锡            | (119) |
| 锌            | (121) |
| 第一章至第六章的参考资料 | (124) |



# 第一章 引言

第二次世界大战结束以来,对某些材料中存在的少量杂质已经日益引起注意。自从前人炼制第一种金属以来,就确实存在着与微量杂质有关的问题,但只是“微量”的含义随着时间的改变而改变。这种注意力的加深主要是由于对杂质重要性的认识有了提高的缘故。例如,在核工程领域中,结构材料的规格使某些元素在基体金属中只占百万分之几甚至千万分之几。

在其它分析领域中,例如在农业、生物和与工业废水有关的许多方面,对测定微量成分重要性的认识已经有了提高并且仍然在提高。在处理这样的材料时,分析人员感到很困难,只能在分析报告中简单地注出“微量”或“未检出”。现在就不能再允许这样做了,那么现有的这些问题怎样解决呢?

在过去的二十五年中,在分析化学的无机领域中已经有了迅速的发展,包括比色法和在限定的波长下测定有色溶液消光值的高级分光光度计的改进。现在,在分析人员的专用方法中经常采用的有极谱法、发射光谱法和 X-射线荧光光谱法,并且随着新技术的出现,只要看一看任何一种主要的国际分析化学杂志的索引,就能看到这些仪器分析方法可能扩大的范围。

由于对原子和分子特性的基本研究和了解,以及物理学家和化学家共同努力所做的实际说明,促进了物理分析方法的发展。

当提出一种新的物理化学方法时,分析人员要提出一系

列有关的问题,例如特点、灵敏度、速度、元素间的影响、空白测定和标准的制定等。

原子吸收分光光度法对所有这些问题没有提供完全满意的答复,但是,这种比较新的分析技术有许多特点,使用效果也很好,特别是测定某些微量元素更是如此。

在下面的章节中将使读者了解到原子吸收分光光度法在已经得到或可能得到有效应用的那些分析领域中的进展情况,因为技术上的局限性同样是很重要的,所以,对此必须给予充分的注意。

没有一种仪器分析方法能解决所有的分析问题,因此,本书的目的是提供适当的技术资料。但是,由于这种简单、便宜而又可靠的分析技术日益引人注意,因此可以预计正在取得迅速的发展,而现有的技术资料很快就要过时。

## 第二章 理 论

原子吸收分光光度法,从它的分析角度可以将其定义如下:在待测元素的特定和独有的波长下,通过测量试样所产生的原子蒸汽对辐射的吸收,来测定试样中该元素浓度的一种方法。

原子吸收光谱的基本原理,早在1860年就由克希霍夫<sup>[1,2]</sup>建立起来,但直到1955年才被预见到原子吸收在分析上应用的可能性,指出这种现象将能广泛地应用于分析方面<sup>[3,4,5]</sup>。这方面的大多数研究工作,几乎完全是根据沃尔什<sup>[3]</sup>的理论基础进行的。

在研究了发射光谱中元素间的影响的起因之后,开始研究原子吸收光谱在分析上应用的可能性。这些影响(一种元素对另一种元素发射强度的影响)是很复杂的,并且在能够创立一种发射光谱方法之前,需要进行广泛的标准化和显影工作。在最高精密度的分析工作(包括使用光-电直读分光计)中,利用类似于待测试样的成分和随时间变化的标准,按一定时间间隔来校准仪器,也是很重要的<sup>[6]</sup>。

在发射光谱分析中,制定一种适当范围的合适的标准是很重要的,但不能过份地强调标准的重要性。对于不同基体中给定浓度的某一元素来说,谱线强度的变化可以高达八倍之多<sup>[7]</sup>。

在电弧或火花放电中,对这些可变的影响还没有完全满意的解释;这些激发源的特性如此复杂,以致要获得解决这个问题的一种完整的理论方法是极端困难的。任一给定元素的

1100205

• 3 •

不同谱线的元素间的影响,通常为同一数量级,相当于不同能级间的跃迁。这一观测说明,它们可能是由于原子蒸汽浓度的变化引起的,而不是由于激发条件的变化引起的。

在光谱光源中,可以从几个方面来改变特定元素的原子蒸汽浓度,例如改变试样的挥发率,改变试样成分的影响和改变放电的温度。沃尔什只研究了热平衡中温度变化对原子蒸汽的影响。以下简短的理论叙述主要是根据他的最初的论文<sup>[3]</sup>。

电子从激发能为( $E_j$ )的激发态( $j$ )跃迁到零能量的基态所产生的一条谱线的发射强度,与激发态的原子数( $N_j$ )成比例。自吸收和诱导发射所引起的任何影响,均可忽略不计。 $N_j$ 与基态原子数 $N_0$ 的关系用下列方程表示:

$$N_j = N_0 \frac{P_j}{P_0} \exp - \left( \frac{E_j}{KT} \right)$$

式中—— $P_j$ 和 $P_0$ 分别为激发态和基态的统计权重。

各种元素的共振线和 $N_j/N_0$ 计算出的数值<sup>[3]</sup>列于表1。

表1 各种共振线的 $N_j/N_0$ 值

| 共振线<br>埃 | $N_j/N_0$ 值              |                          |                          |                          |
|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|          | $T = 2000^\circ\text{K}$ | $T = 3000^\circ\text{K}$ | $T = 4000^\circ\text{K}$ | $T = 5000^\circ\text{K}$ |
| 铯 8521   | $4.44 \times 10^{-4}$    | $7.24 \times 10^{-3}$    | $2.98 \times 10^{-2}$    | $6.82 \times 10^{-2}$    |
| 钠 5890   | $9.86 \times 10^{-6}$    | $5.88 \times 10^{-4}$    | $4.44 \times 10^{-3}$    | $1.51 \times 10^{-2}$    |
| 钙 4227   | $1.21 \times 10^{-7}$    | $3.69 \times 10^{-5}$    | $6.03 \times 10^{-4}$    | $3.33 \times 10^{-3}$    |
| 铍 2139   | $7.29 \times 10^{-15}$   | $5.58 \times 10^{-10}$   | $1.48 \times 10^{-7}$    | $4.32 \times 10^{-6}$    |

可以看出,最低激发态的原子数与基态原子数的比值是比较小的,而且只有在高温下和在长波的共振线跃迁时才变得可观。大多数元素的最强的共振线都低于6000埃,而且因为我们主要考虑的是在3000°K温度以下的原子蒸汽,所以分

数  $N_j/N_0$  是很小的。与  $N_0$  比较,  $N_j$  可忽略不计, 因为较高激发态的原子分数比  $j$  还小些。与  $N_0$  相比,  $\Sigma N_j$  也可以忽略不计, 因此  $N_0$  将等于原子总数  $N$ 。因此, 当激发态原子的数目随着温度成指数变化时, 基态原子数保持不变。

假如我们现在考虑一条强度辐射为  $I_0$  的平行光束, 在频率  $\nu$  时入射到厚度为  $l$  厘米的原子蒸汽中, 设  $I_\nu$  为透过的辐射强度, 则在频率  $\nu$  时蒸汽的吸收系数  $K_\nu$  由下列关系得出

$$I_\nu = I_0 \exp - (K_\nu l)$$

$K_\nu$  值随着  $\nu$  而变化, 因为吸收线的宽度有限, 但是根据以前的色散理论, 积分吸收 ( $\int K_\nu d\nu$ ) 由下列关系式得出

$$\int K_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_\nu f$$

式中—— $e$  是电子电荷,  $m$  是电子质量,  $c$  是光速,  $N_\nu$  是每立方厘米中能吸收频率  $\nu$  的辐射的原子数,  $f$  是振子强度, 即能被入射辐射激发的每个原子的电子平均数。因此, 对于从基态开始的跃迁来说,  $N_\nu$  实际上等于  $N$  (每立方厘米的原子总数), 积分吸收与吸收介质中自由原子的浓度成比例, 与蒸汽的温度无关。

然而, 这里存在一个很困难的问题, 即如何测量积分吸收。温度在 2000 和 3000°K 之间时, 吸收线的宽度约为 0.02 埃, 确定谱线宽度的因素有:

1. 谱线的自然宽度;
  2. 多普勒变宽, 这是由于原子相对于观测人员的运动引起的;
  3. 压力变宽, 这是由于邻近原子的存在引起的(由于吸收辐射同类原子引起变宽时, 叫做共振变宽);
  4. 斯塔克变宽, 这是由于外界电场或带电质点引起的。
- 谱线的自然宽度(在  $10^{-4}$  埃数量级) 与其他因素相比, 可

以忽略。假如原子蒸汽是在低压炉（例如金<sup>[8]</sup>所用的低压炉）中产生的，则多普勒变宽是主要因素。多普勒和压力变宽都发生在火焰光度法使用的火焰光源，而且三个变数（多普勒、压力和斯塔克变宽）全都与一般光谱的电弧和火花激发光源有关系。

要准确地测量吸收线的轮廓和由此得到积分吸收值，就需要使用分辨率约为500,000的光学仪器，这就大大超过了大多数光谱仪的能力。沃尔什提出的测量方法简单，有效，并且无须使用高分辨率的仪器。利用发射具有半宽度比吸收线小得多的谱线的锐线光源，可以测量这条谱线中心的吸收系数。

已经证明<sup>[9]</sup>，若吸收线的形状完全决定于多普勒变宽，则

$$K_{\text{最大}} = \frac{2\lambda^2}{D_\lambda} \sqrt{\left(\frac{\log_e 2}{\pi}\right) \frac{\pi e^2}{mc^2} Nf}$$

式中—— $K_{\text{最大}}$ 是谱线中心的吸收系数， $D_\lambda$ 是多普勒线宽度， $D_\lambda$ 与 $T^{1/2}$ 成比例，因此， $K_{\text{最大}}$ 在温度变低时变化不明显，并且保持了在吸收介质中吸收和自由原子浓度之间的线性关系。使用这样的锐线光源，就不需要使用高分辨的仪器来测量吸收值。唯一的要求是能将选出的线与光源发射的所有其他的线相分离，并且仪器所具有的分辨率可以与简单的分光装置所得到的相比拟就满足了。对光源和测量装置的测量要求将在后面详细介绍。

虽然利用锐线光源可提供一种测量峰值吸收的良好方法，但在研究每一种元素时就需要各自的光源，这是一个缺点。如果使用连续辐射源（例如钨丝灯）和具有狭窄通带的单色器，则观测到的吸收值将比峰值的吸收值小，减少的倍数决定于线宽和单色器的通带。在改变通带与线宽的比例下，计算出观测到的吸收值与峰值吸收值的比值，并且指出，观测到的吸收值的降低不是不能容忍的<sup>[10]</sup>。

有人使用通带为 0.16 埃的单色器, 并在 7665—3274 埃光谱范围内计算出几条谱线的观测吸收值是在峰值吸收的 80% 和 10% 之间(见图 1)。这种灵敏度的显著降低, 可以从一个连续光源的较稳定的辐射得到部分的补偿, 因此, 能够测量比用锐线光源可能还低的吸收值, 并且具有一定程度的精密密度。

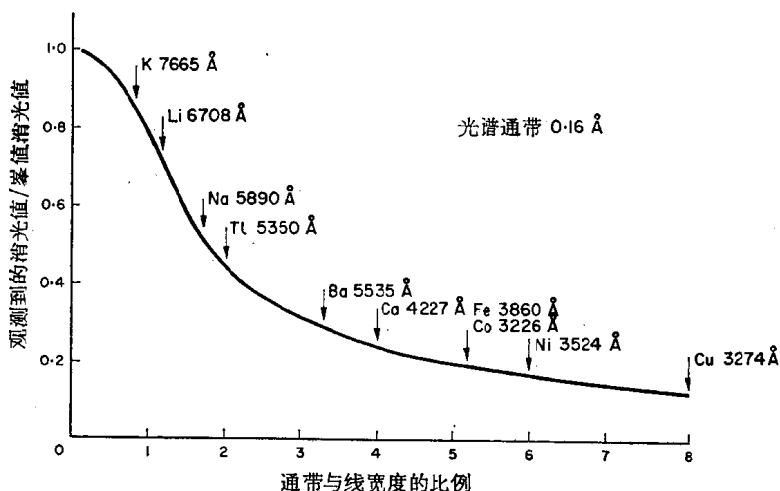


图 1 用空心阴极和连续光源得到的相对消光值

在求出  $K_{\text{最大}}$  的方程式中, 影响峰值吸收系数的因素之一是振子强度  $f$ 。如果在一种元素的光谱中有共振线以外的一些谱线(停止在基态), 则吸收线出现的  $f$  值比共振线的  $f$  值低。因此, 它们对于给定的原子浓度, 将相应地有较低的峰值吸收系数。这些附加的谱线, 在为特定元素寻找最合适的谱线方面提供了另外一些方法, 并且可用来测定扩大浓度范围的某一元素。

已经确定, 对于具有复杂谱线的一些元素, 例如镍, 最灵敏的吸收线不是共振线, 即相当于最低激发态和基态之间的

跃迁的谱线,这就需要比所预想的要更深入地探索最灵敏的谱线。

获得特定元素的原子蒸汽的最简便的方法,是利用火焰和以某种方法将含有那种元素的溶液喷入此火焰内。在这种条件下,除了蒸发的试样以外,气体或蒸汽的存在会引起压力变宽。这个效应将是不变的,因为它与试样浓度无关,只是使 $K_{\text{最大}}$ 按恒定比例下降,仍将保持浓度与吸收间的线性关系。但这种方法的灵敏度相应地降低。

当试样蒸汽的浓度增加时,所增加的原子蒸汽的分压将产生共振变宽,吸收值也相应地降低。这种降低不是原子蒸汽浓度的一种线性函数,因而将影响浓度与吸收之间的线性关系,也可看出标准曲线向浓度座标弯曲的情况。

弯曲可能是由于在使用光电池进行测量之前,一些辐射光在火焰中未被吸收所造成的<sup>[11]</sup>。设 $i_0$ 是未被吸收的光强度,则测量的消光值将是:

$$\log \frac{I_0 + i_0}{I + i_0}, \text{ 而不是 } \log \frac{I_0}{I},$$

并且标准曲线将接近于下列数值

$$\log \frac{I_0 + i_0}{i_0}$$

而不是无限大,未被吸收的辐射光可能以各种方式出现,但通常可以进行适当的校正。光电池暗电流、单色器的散射辐射和绕过火焰的辐射,都是可以使之减至最低程度的测量因素。如果锐线辐射源发射较强的背景或波长接近于吸收线的发射线,则要消除此影响可能是很困难的。可以用来减少未被吸收的辐射的影响的各种方法,将在后面进行讨论。

从上述理论方面来考虑,可以看出,原子吸收光谱的测量比发射光谱的测量不易受元素间的影响,因为后者观测到的



由于原子在各激发态分配的变动造成的任何影响,在吸收光谱中可以忽略,同样,吸收值也不是严格地取决于温度,因为峰值吸收系数随着  $T^{1/2}$  的变化而变化,而温度的微小变化都使发射强度引起巨大的变化。这不是暗示原子吸收法不受元素间干扰,因为温度的影响只是引起这种干扰的几个可能的原因之一。

当原子蒸汽再发射与主要光源相同的谱线时,这就称为共振荧光,并且已经应用到原子荧光的现代分析工作中。原子荧光与原子吸收有密切关系。原子荧光光谱法是基于原子蒸汽的吸收辐射,产生受激原子,以及测量一部分受激原子随后以辐射的方式失去其能量时所发射的辐射。

在本世纪头几年,就对原子蒸汽中的荧光进行了许多研究<sup>[9]</sup>,但是应用到分析工作中仅仅是最近几年的事<sup>[12,13,14,15]</sup>。

还未发现有可能准确表示范围较宽的积分荧光强度,但是可以得到标准曲线形状的定性指示。在低浓度时,标准曲线应与原子浓度成线性关系。在高浓度时,积分强度将与原子浓度的平方根成比例,或接近于恒定值,这取决于吸收线宽度比主要光源的发射线宽度较窄还是较宽。此外,荧光辐射到检测器之前必须通过火焰的一部分,因此会有一部分再次被吸收。再次被吸收的程度将取决于原子浓度,并且这是使标准曲线形状更加复杂的一个因素。

原子荧光火焰分光光度法在很大程度上将受到原子吸收分光光度法所受到的干扰,但因为荧光法的检测限度取决于主要光源的强度,且包括了对低强度的测量(不是象吸收法那样测量微小的强度差),所以它在很低的浓度下具有一些优点。