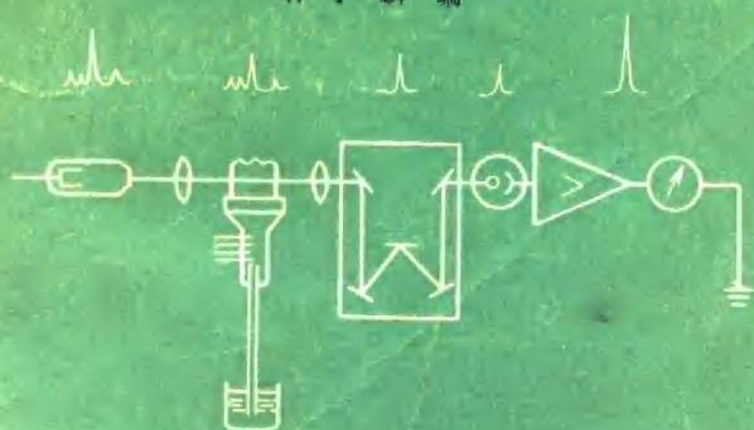


高等学校教材

仪器分析 (三)

原子吸收光谱分析

林守麟 编



地质出版社

高等学校教材

仪器分析（三）

原子吸收光谱分析

林守麟 编

地质出版社

内 容 提 要

本书讨论了原子吸收光谱分析中的原子化过程、原子吸收光谱的产生、吸收强度及原子化器的结构等基本理论和原理。分别介绍了火焰原子化法和非火焰原子化法的实验技术和求值方法。对仪器结构作了基本介绍,并引入了一些新技术和新发展。书中还简要地介绍了原子荧光光谱法。

本书是地质院校工业分析专业的仪器分析教材,亦可供其他大专院校分析专业的师生及从事分析工作人员参考。

* * *

本书经地质矿产部岩矿分析教材编审委员会于1984年4月召开的审稿会议审稿,同意作为高等学校教材出版。

* * *

高等学校教材
仪器分析(三)
原子吸收光谱分析
林守麟 编

*
责任编辑:寿曼立
地质出版社出版
(北京西四)

沧州地区印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: 850×1168 1/32 印张: 9 5/8 插页: 1个 字数: 243,900

1985年11月北京第一版·1985年11月第一次印刷

印数: 1—5,830册 定价: 2.30元

统一书号: 13038·教230

前 言

本书——《仪器分析》（一、电化学分析；二、发射光谱分析；三、原子吸收光谱分析）分别于1979~1980年出第一版，作为岩矿分析专业“仪器分析”课程的试用教材。经过三年来的教学实践，使用本教材的各院校积累了不少经验，并对本教材提出了修订的意见。在此基础上编者受地质矿产部的委托，在教材编审委员会的具体指导下，根据1981年武汉会议制定的新教学大纲进行了修编，增删和调整了有关内容，使之更适合于我国的实际情况。

根据地质工作的特点，本书仍着重讨论岩矿分析中的仪器分析方法，未有编入仪器分析的全部内容。为了更好地反映现代科学技术的发展水平和仪器分析的全貌，并考虑到本专业的名称已改为工业分析，为了拓宽专业面、增强适应性，在讲课内容安排方面，可根据各校的具体情况，将其他分析方法（例如各种波谱和能谱分析，气相、液相色谱分析等）列为选修课或专题讲座。

本书以阐述方法原理和介绍实验技术为主，并适当地讨论仪器结构原理。配合一定学时数的实验课，使学生在学完本课程之后既能掌握基本理论知识和发展动态，又能实际运用它们来解决生产中的具体问题。

全书分为三册。第一册为《电化学分析》，由成都地质学院徐培方修订第一至第三章；王正猛修订第四和第五章；各章习题由但德忠加以修改并复核计算。本分册由林守麟编辑加工。第二册为《发射光谱分析》，由北京大学寿曼立修订第一章至第七章；长春地质学院姜桂兰修订第八章；本分册由徐培方和冯正光编辑加工。第三册为《原子吸收光谱分析》，由武汉地质学院林守麟修订。本分册由寿曼立编辑加工。

1982年长春会议上,对本教材的修编工作进行了具体分工,1984年在成都召开了审稿会议,与会各兄弟院校、科研、生产单位的同志,对本书的修订稿给予了热情的支持和鼓励,并提出了宝贵的意见,会后编者作了相应的修改,这对本书质量的提高有一定的帮助,编者谨此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中恐仍有错误和不当之处,诚恳欢迎读者批评指正。

编者

1985年3月

目 录

第一章 概论

第一节 原子吸收分光光度法的概念和历史	1
第二节 原子吸收分光光度计的方框图及基本组成部分	3
第三节 原子吸收分光光度法的特点	4
第四节 原子吸收分析发展概况	8

第二章 原子吸收测量的基本理论

第一节 光的发射和吸收	10
1、自发发射	11
2、受激吸收	11
3、受激发射	12
第二节 原子吸收光谱	13
第三节 谱线轮廓和变宽因素	17
1、自然宽度	19
2、多普勒 (Doppler) 变宽	20
3、压力变宽	20
4、场致变宽	24
5、自吸变宽	25
第四节 积分吸收	26
第五节 峰值吸收测量技术	29
第六节 校正曲线的形状	33

第三章 背景光源

第一节 空心阴极灯	39
1、空心阴极灯的构造	39
2、空心阴极灯的发射机理	41
3、空心阴极灯内的充入气体	43

4、空心阴极灯的供电	46
5、空心阴极灯的使用	47
第二节 特殊形式的空心阴极灯	49
1、高强度空心阴极灯	49
2、多元素空心阴极灯	51
第三节 无极放电灯	52
第四节 其它光源	54
1、蒸气放电灯	54
2、火焰	55
第五节 连续光源	56

第四章 火焰原子化系统

第一节 火焰	57
1、概述	57
2、预混合火焰的结构和性质	58
3、碳氢火焰的组成和基本反应	62
4、原子吸收分析常用的几种火焰	63
5、非预混合火焰的构造和性质	73
6、分离火焰和屏蔽火焰	75

第二节 原子化过程

概说	77
1、雾化	78
2、脱溶剂	81
3、蒸发剂	82
4、解离	85
5、电离	87
6、火焰中自由原子浓度的分布	90

第三节 火焰原子化装置

1、喷雾器	92
2、雾化室	97
3、燃烧器	101

第五章 原子吸收分光光度计的光学系统和电学系统

第一节 原子吸收分光光度计的吸收光路	106
第二节 单色器	107
1、闪耀光栅	107
2、单色器的装置	109
3、单色器的色散率	111
4、单色器的分辨率	112
第三节 原子吸收分光光度计的类型	113
1、单光束型	113
2、双光束型	114
3、双光束双通道型	115
第四节 原子吸收分光光度计的电源供给	117
1、空心阴极灯电源	117
2、光电倍增管的负高压电源	118
第五节 光电转换	119
第六节 讯号放大	122
第七节 讯号处理	123
1、对数转换	123
2、曲线校直	126
3、标尺扩展	127
4、讯号积分	128
第八节 微处理器和计算机的应用	129
第六章 原子吸收分析的干扰效应及抑制方法	
第一节 物理干扰	132
1、溶液物理性质对抽吸过程的影响	132
2、溶液物理性质对雾化过程的影响	133
3、溶液物理性质对蒸发过程的影响	133
第二节 光谱干扰	134
1、光谱重叠和光谱射效应	134
2、火焰发射干扰	137
3、其它非需要的光辐射干扰	137

第三节 化学干扰.....	138
---------------	-----

1、凝相中的化学干扰.....	138
-----------------	-----

2、气相中的化学干扰.....	145
-----------------	-----

第七章 实验技术和分析方法

第一节 原子吸收分析的灵敏度和检出限	151
--------------------------	-----

第二节 实验条件的选择	157
-------------------	-----

1、光谱通带.....	157
-------------	-----

2、灯电流.....	158
------------	-----

3、火焰位置及火焰条件.....	159
------------------	-----

4、吸收线的选择.....	160
---------------	-----

第三节 分析方法.....	162
---------------	-----

1、校正曲线法.....	162
--------------	-----

2、标准加入法.....	162
--------------	-----

3、稀释法.....	163
------------	-----

4、内标法.....	164
------------	-----

第四节 样品的预处理	164
------------------	-----

1、样品的溶解.....	164
--------------	-----

2、溶剂萃取.....	165
-------------	-----

3、离子交换.....	170
-------------	-----

第五节 元素的原子吸收分析特性	171
-----------------------	-----

1、碱金属.....	171
------------	-----

2、碱土金属.....	174
-------------	-----

3、有色金属.....	175
-------------	-----

4、贵金属.....	176
------------	-----

5、黑色金属.....	177
-------------	-----

6、Ga、In、Tl.....	178
-----------------	-----

7、As、Se、Te.....	178
-----------------	-----

第六节 原子吸收分析的误差来源和减少误差的方法	179
-------------------------------	-----

1、误差来源.....	179
-------------	-----

2、误差的减小及消除.....	180
-----------------	-----

第八章 电热原子化原子吸收分析

第一节 概述	187
--------------	-----

1、灵敏度高·····	188
2、样品可直接在原子化器中进行处理·····	188
3、样品用量少·····	188
4、可直接进行固体粉末分析·····	188
第二节 电热原子化器 ·····	189
1、L'vov炉 ·····	189
2、Massman炉 ·····	190
3、碳棒原子化器·····	192
4、金属原子化器·····	193
第三节 电热原子化法的基本理论 ·····	195
1、石墨炉中的化学反应·····	195
2、石墨炉中原子吸收的动力学理论·····	198
3、自电原子的形成和损失机理·····	205
4、基体效应和背景校正·····	209
第四节 电热原子化法的基本过程 ·····	215
第五节 实验技术和分析方法 ·····	218
1、电热原子化法的灵敏度和检出限·····	218
2、实验条件的选择·····	220
3、灰化技术及基体改进·····	222
4、原子化技术·····	225
5、分析方法·····	226
6、干扰及抑制·····	228
第九章 特殊技术和特殊分析方法	
第一节 间接原子吸收法 ·····	234
第二节 氢化物发生法 ·····	240
第三节 冷原子吸收法 ·····	245
第四节 特殊原子化方法 ·····	247
1、空心阴极溅射·····	247
2、直接火焰原子化·····	248
第五节 选择调制技术 ·····	251
第十章 原子荧光光谱分析	

第一节	概论	254
第二节	原子荧光的类型	256
第三节	原子荧光分析的理论基础	258
第四节	仪器装置	260
1、	激发光源	260
2、	样品池	262
3、	单色器和原子荧光测量系统	264
第五节	实验技术	269
1、	灵敏度与检出限	269
2、	干扰	272
3、	分析校正曲线	274
4、	有机溶剂和样品制备	275
第六节	共振检测技术	276
第七节	应用和发展	277
附录 I	原子吸收线表	
附录 II	除氧化物外某些重要化合物的解离能	
附录 III	原子吸收法常用的有机试剂和有机溶剂汉英名称对照	
附录 IV	物理常数表	
附录 V	能量换算表	
附录 VI	数值字首表	

第一章 概 论

第一节 原子吸收分光光度法的概念和历史

原子吸收分光光度法亦称原子吸收光谱法，简称原子吸收分析或原子吸收法。它是六十年代发展起来的一种仪器分析方法。这种方法可定义如下：通过测量试样中分析元素的气态自由原子对特征辐射的吸收来测定试样中该元素含量的一种分析方法。图1—1是原子吸收分析示意图。从钠光灯发射的光辐射经过分光镜分解后，在观察器上可观察到明亮的钠双线。如果在钠光灯和分光镜间引入钠蒸气（例如钠盐的火焰），则由于火焰中钠原子蒸气对辐射的吸收，这时便可观察到钠双线的减弱，这就是原子吸收现象。钠双线亮度减弱的程度和钠原子蒸气浓度间存在一定的关系，在一定的实验条件下，这个关系就是分析化学中著名的比尔(Beer)定律。所以测定钠双线亮度减弱（吸收）的程度，就可以知道钠原子蒸气的浓度，从而求得样品中钠的含量。这便是原子吸收分析的基本原理。

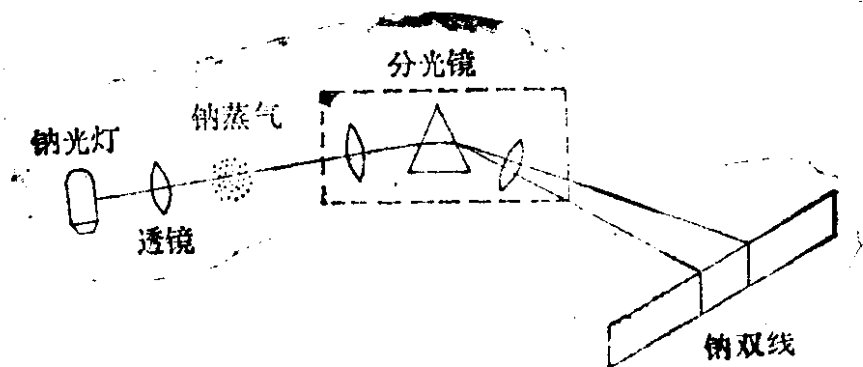


图1—1 原子吸收分析示意图

原子吸收现象的观察和研究已有很长历史，早在1802年伍拉斯顿(W·H·Wollaston)就曾指出在太阳光谱中存在着一些暗线，这是对原子吸收光谱最早的观察，以后，夫牢因荷夫(J.Fraunhofer)详细地研究了这种现象，但他当时未能阐明产生暗线的原因，于是把这些线称为夫牢因荷夫线。1860年本生(R.B.Bunsen)和克希荷夫(G.Kirchhoff)在研究太阳光谱时证实了将钠盐引进火焰中所发射的黄线(即钠双线)与太阳光谱中的D暗线在光谱中的位置是严格一致的，他们指出，夫牢因荷夫暗线是太阳外围较冷的气体里元素的原子对太阳的连续光谱吸收所致。克希荷夫进一步阐明了吸收和发射之间的关系：气态的原子能够发射某些特征谱线，也能吸收同样波长的这些谱线。

如上所述，尽管对原子吸收现象作了种种观测和研究，但长期以来却仅限于在天体物理学领域中的应用，在分析化学的应用上一一直未受到重视，直至五十年代初期，还只限于个别应用—测定大气中的汞蒸气，乃至1955年，澳大利亚物理化学家瓦尔什(A.Walsh)在他的论文中指出可以用简单的仪器作原子吸收分析，从理论上进行了探讨并指出这个方法的优点，原子吸收分析才得到重视。他这个开创性的工作奠定了原子吸收分析的理论基础。自此以后，各国的研究人员也认识到这个方法的优越性，1960年前后出现了原子吸收分光光度计商品仪器，原子吸收分析才趋于实用，并迅速发展起来。1961年卢沃夫(B.V.L'vov)提出了电热原子化原子吸收分析，用L'vov炉作原子化器，使原子吸收分析的灵敏度大大提高。1965年威立斯(J.B.Willis)将氧化亚氮—乙炔焰引入原子吸收分析中，使能用这个方法测定的元素的数目大大地增加。以后在整个六十年代中解决和发展了许多应用技术上的问题，使可被测定的元素日益增多。到目前为止，有资料报导的，已达七十余种。现在，原子吸收分析已成为分析化学领域中发展最快的分支之一，并已得到广泛的应用。

第二节 原子吸收分光光度计的方框图 及基本组成部分

原子吸收分析的实质是测量通过吸收介质（气态自由原子）前后的特征波长的入射光强度和透过光强度之比。一台原子吸收分光光度计需要一个能产生单一元素光谱的锐线背景光源和一个能产生自由原子蒸气的系统—原子化系统。目前，空心阴极灯是较理想的背景光源，火焰原子化系统是最普遍的原子化系统，这是原子吸收分光光度计的两个最主要的组成部分。图1—2是原子吸收测量的简要过程和仪器方框图。从锐线光源发出的辐射通过燃烧器上部的火焰，被火焰中的分析元素的原子部份地吸收后进入单色器，经单色器分离出所需要的谱线，然后由检出器转换为电讯号，这个电讯号被放大后直接在指示仪表上读出，或进行记录。

仪器的基本组成部分为：

(1)能发射待测元素特征光谱的锐线背景光源，这个光源一般为空心阴极灯。

(2)使样品原子化并将原子蒸气送入光路的原子化系统。

(3)从光源发出的光谱辐射中分离出特征谱线的单色器，在这里，单色器的主要作用是分离谱线。

(4)进行光电转换及其后的放大，讯号处理和读出装置，统称为检测系统。

在近代仪器中，光源是调制的，即用一定频率的电源供给空心阴极灯，这样便产生频率为一定的脉冲光讯号，这个脉冲光讯号经过吸收和分光后进入检测系统，被交流放大器放大后，输入读出装置进行读数。

我们知道，在使用火焰原子化时，火焰本身也发射光线（简称火焰发射），火焰发射和空心阴极灯的光谱辐射一起投射至光电检

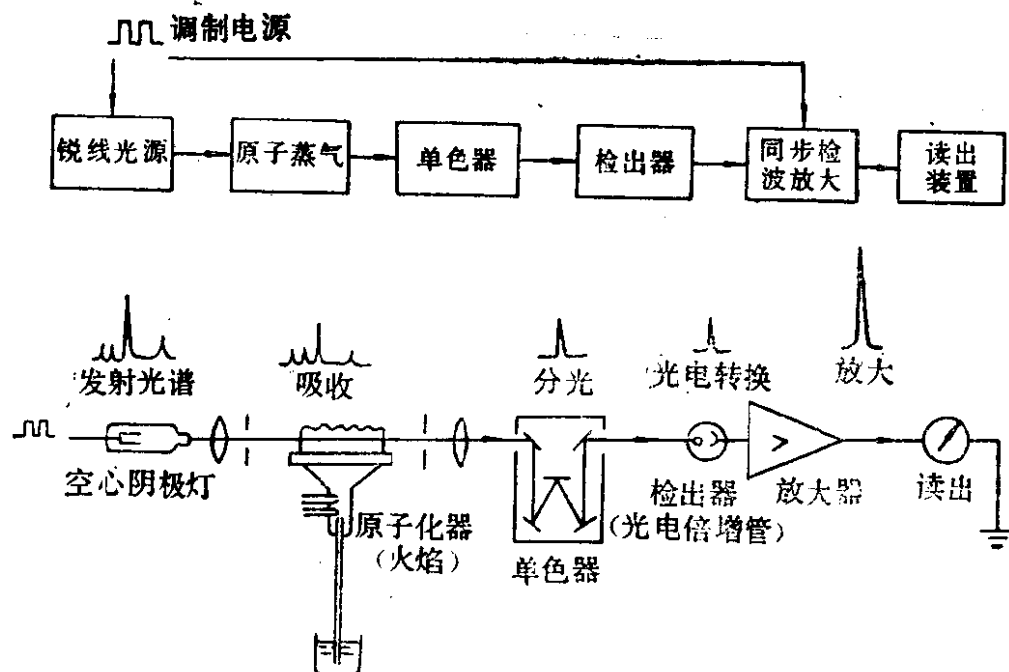


图1—2 原子吸收分光光度计结构方框图

出器上。然而火焰发射是一种干扰讯号，必须设法避免。如果把空心阴极灯的辐射进行调制，并配合一个同步检波放大器，那末，由于火焰发射是一种直流讯号，显然不能通过放大器，而只有空心阴极灯的讯号才被检测，于是便达到消除火焰发射干扰的目的。这种工作方式是现今多数仪器采用的。

光源的调制也可用另一方式进行，即使用稳定的直流电供给空心阴极灯，在空心阴极灯和火焰间插入一个切光器，进行机械调制。

第三节 原子吸收分光光度法的特点

原子吸收分析属于吸收光谱范畴，所以它和化学分析中广泛使

用的分光光度法有许多相同点；就目前使用最普遍的火焰原子吸收分析来说，原子吸收法又与火焰发射（光度）法有共同之处。然而，它们之间存在着本质的不同，原子吸收是一种选择性很高的窄带吸收，围绕这个基本特点而发展起来的理论和应用技术，使得原子吸收法具备其独有的分析特点。概括起来，有下列几方面：

灵敏度高 原子吸收分析有很高的灵敏度。对火焰原子化法来说，大多数元素的测定灵敏度可达ppm级，少数可达ppb级。石墨炉原子化法的灵敏度可达 $10^{-9} \sim 10^{-14}$ 克，这是其它分析方法难以比拟的。所以原子吸收法很适宜于痕量分析，特别是环境样品中的痕量分析。

选择性好 光谱干扰较少。在大多数情况下不对原子吸收测定产生干扰。在发射光谱分析中，当共存元素的谱线或分子发射背景不能和被测元素的谱线分离时，会引起被测元素讯号强度的变化；而对原子吸收法来说，即使单色器对邻近谱线分离得不完全，但由于空心阴极灯不发射那种波长的光线，所以谱线干扰的机会少。在大多数情况下，分析样品不需要作冗长的化学处理。

抗干扰能力强 干扰元素的存在，火焰温度的变动等对谱线发射强度影响比较严重，而谱线的吸收强度受温度的影响相对来说小得多。所以，原子吸收法的测定精度比较好。

能测定的元素多 原则上，凡是能有效地进行原子化，并能获得适合的背景光源的元素都可用原子吸收法来测定，目前能用原子吸收法测定的元素已达73个。当然，不是所有元素的测定都是同样有效的。

原子吸收分析也存在尚待解决的问题，原子吸收分析对测定难熔元素的灵敏度目前还不怎么令人满意，在不使用氧化亚氮—乙炔火焰时，在可测的七十多个元素中，比较有效的只约三十余个。原则上，测定元素不同，必须更换光源灯，这对同时测定试样中多种元素是不方便的。对共振线处于真空紫外区的元素目前还不能直接进行测定。

虽然原子吸收分析到现在已有很大发展, 但它的潜力还没有充分发挥, 尚有待于今后进一步的探索和研究。

火焰原子吸收分析和火焰原子发射分析比较, 各有其优缺点。

原子吸收对原子发射的优点:

(1) 当分析元素的浓度较低时, 原子吸收法若能给出较低的检出限, 则原子吸收法是有利的。

(2) 当样品溶液含有机组分, 影响火焰的温度和火焰光谱, 化学分离手续复杂时, 原子吸收分析较为有利。

(3) 当在火焰法中由于火焰背景辐射使检出限变坏时, 原子吸收法便显示其优点。当需用发亮还原性火焰来使分析元素原子化而且光谱仪器的分辨率不高时就会出现这种情况。用第二节叙述的背景光源调制法便可避免这种影响, 这只能在原子吸收法中才能做到。

(4) 当有基体干扰时原子吸收法较为有利, 由于第(2)和(3)的理由, 原子吸收法较易避免这种干扰。这时在原子吸收法中, 参考溶液较易配制, 因为这时参考溶液的成分不需精确模拟样品的溶液, 这在实用上带来很大的方便。

(5) 当光谱仪器的分辨能力不高时, 使用原子吸收法较有利。在原子吸收法能较易地避免邻近线的干扰, 因为在原子吸收法中, 光谱选择性是由空心阴极灯发射线的锐度, 而不是由单色器来决定的。

(6) 当有共存物干扰时, 在原子吸收法中可较易地改用干扰少得多或不干扰的火焰, 在发射法中则不那么容易, 因为发射法强烈地依赖于火焰温度。

(7) 由于在原子吸收中原子的激发是不重要的, 甚至是不希望的, 所以常常使用较低的温度, 因而火焰也可用加热的石墨管或碳管代替。在石墨管中, 分析元素的原子有较长的停留时间, 可得到较高的测定灵敏度。在某些特殊的情况下, 例如汞的测定, 室温已足够。

原子发射优于原子吸收之处: