

原子吸收分光光度计 仪器及应用

李昌厚 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书从仪器学的角度介绍并讨论了原子吸收分光光度法的基本原理和仪器的结构组成,深入讨论了原子吸收分光光度计的主要技术指标及其测试方法。作者从实际应用的角度,全面、详细介绍了如何评价和挑选原子吸收分光光度计仪器、如何选择最佳分析测试条件、影响分析测试准确度的主要因素,同时介绍了仪器在各行业的应用以及仪器的维护与维修。

本书通俗易懂,适用性强,特别注重实践,很少有枯燥的纯理论介绍和繁琐的公式推导。本书可供科研院所、大专院校、工矿企业中从事原子吸收分光光度计和各类分析仪器设计、制造、维修以及分析测试工作的广大科技人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

原子吸收分光光度计仪器及应用/李昌厚著. —北京:科学出版社,2006
ISBN 7-03-017200-0

I.原… II.李… III.原子吸收分光光度计 IV.TH744.12

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第043828号

责任编辑:赵卫江/责任校对:都 岚

责任印制:吕春珉/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年6月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006年6月第一次印刷 印张:17 1/2

印数:1—4 000 字数:337 000

定价:38.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

销售部电话 010-62136131 编辑部电话 010-62138017(BZ01)

作者简介

李昌厚，研究员，博士生导师。1939年5月18日生，湖南岳阳人。1963年毕业于天津大学精密仪器系光学专业。同年到中国科学院上海有机化学研究所工作。1988年调到中国科学院上海生物工程研究中心。曾任中国科学院上海有机化学研究所804研究组组长、中国科学院上海生物工程研究中心学术委员会委员、职称委员会委员、学位委员会委员、仪器分析室主任、生化仪器研究组组长等职。1992年至今，任华东理工大学兼职教授。目前任中国分析仪器学会副理事长兼光谱仪器专业委员会副主任、高速分析仪器专业委员会副主任，中国光学仪器学会物理光学专业委员会副主任，中华人民共和国计量认证/审查认可国家级评审员，上海分析仪器学会理事，上海分析测试协会理事，以及学术期刊《光学仪器》副主编、《生命科学仪器》副主编等。

长期从事分析仪器、生命科学仪器研究及其应用；在物理光学仪器、各类电子仪器和生命科学仪器的研制及其应用、光电技术应用、各类分光光度计和高压液相色谱仪器的应用及性能指标检测等方面有精深造诣。

作为第一完成者，先后完成科研成果15项，其中13项达到鉴定时国际上同类产品的先进水平，2项为国内领先水平。作为第一获奖人，先后获得各类科技奖5项，包括国家发明奖1项、中国科学院科技成果奖1项、中国科学院科技进步奖1项、上海市科技进步奖1项、上海市科技金点子奖1项。

作为第一作者，在国内外公开发行的一、二级学术期刊上发表论文160余篇，其中4篇被评为全国优秀论文。

已出版的著作有《紫外可见分光光度计》(专著)、《高速分析及其应用》(参加编著)、《紫外可见分光光度计仪器及应用》(论文选集)等。

已培养博士研究生4名、硕士研究生6名。

1992年起享受国务院颁发的政府特殊津贴。

前 言

世界上第一台成熟的原子吸收分光光度计商品仪器，于 20 世纪 60 年代初由美国的 PE 公司推出。当时的原子吸收分光光度计仪器很简单，自动化程度较低。但随着科学技术的发展，它的发展非常快。目前，它已是集光学、机械学、电子学和计算机为一体的、技术密集的高科技产品，已在材料科学、环境科学、农业科学、生命科学、计量科学、食品科学、地质科学、石油科学、医疗卫生、钢铁冶金、化学化工等各个领域得到了非常广泛的应用。

虽然原子吸收分光光度计仪器发展很快，应用非常广泛。但是，在仪器和应用方面的许多理论和实践问题（例如：比耳定律的实用性问题、单光束和双光束问题、扣背景问题、石墨炉系统的问题、基体改进剂问题、灵敏度问题、非线性拟合问题以及分析条件的选择问题等）还有待进一步研究。特别是如何从仪器学的角度讨论原子吸收分光光度计的问题，例如：如何从仪器学的角度看待仪器和应用方面的相互关系问题，如何从仪器学的角度讨论仪器的功能技术指标、性能技术指标和分析误差之间的关系和仪器的主要技术指标的测试方法问题，以及如何用好原子吸收分光光度计、如何提高中国原子吸收分光光度计仪器和应用的水平等，还有待广大科技工作者进一步深入研究。本书将在这些方面做详细、全面的讨论。

对于原子吸收分光光度计的使用者来讲，主要任务是“用好”仪器。但是，目前较为普遍存在的一种现象是，使用仪器的人常常不能真正熟悉仪器，尤其是不大熟悉仪器的性能技术指标的物理意义、仪器的各个性能技术指标相互之间的关系，特别是不大熟悉这些仪器的性能技术指标对分析测试误差的影响。因此，往往不能把仪器用到最佳状态，或者说不能最大限度地发挥仪器的作用。从我国大量引进的各类昂贵的分析仪器的使用情况来看，有很多仪器使用非常不合理，有的“大材小用”，有的“搁置不用”，有的“物非其用”。有很多科技工作者把高档的原子吸收分光光度计当作一般的、普通的常规原子吸收分光光度计使用，仪器的附件从未使用过；有的在购买原子吸收分光光度计时，认为价格越贵越好、功能越全越好、性能指标越高越好；有的买了很高档的进口原子吸收分光光度计，火焰和石墨炉齐全，但长期只用火焰，石墨炉根本不用。结果是外汇用了很多，实验室挤得满满的，但对研究和生产并无太大推动。

而有些原子吸收分光光度计的制造者，对原子吸收分光光度计的主要性能技术指标的物理意义、测试方法及其对分析误差的影响等也并不大熟悉，对用户所要求的性能指标也不完全了解。因此，设计制造出来的仪器往往不大好用或不好

用。所谓“好用”，是指仪器稳定可靠。所以，“好用”和“用好”形成了一对矛盾。

原子吸收分光光度计是众多分析仪器中的一种，它的覆盖面大、品种多、数量大，因此制造和使用中的问题比其它分析仪器更多、更严重。本书的目的就是为解决这对矛盾尽一点微薄之力。虽然作者在原子吸收分光光度计仪器和应用领域学识浅薄，但自感教训不少。所以，作者想在本书中就如何做好、用好原子吸收分光光度计的问题向读者提供一些参考资料。特别是对原子吸收分光光度计的结构、性能技术指标的物理意义、性能技术指标如何影响分析测试结果的误差、主要性能技术指标的测试方法，以及如何评价或挑选原子吸收分光光度计、如何选择原子吸收分光光度计的分析条件等一些最关键的问题，做了比较深入的讨论。

原子吸收分光光度计的可靠性是制造者和使用者最关心的一个核心问题，本书将对可靠性问题进行全面、详细的讨论，主要包括可靠性的内涵、如何提高仪器的可靠性、如何提高使用水平、如何从方法学上去解决使用中的一些关键问题等方面。

本书根据作者多年来在研制和使用各类光谱仪器、各类原子吸收分光光度计的实践中的经验与教训，从仪器学的角度出发，讨论如何用好原子吸收分光光度计的问题，同时也讨论如何提高原子吸收分光光度计仪器和分析测试结果的可靠性等问题。因此，本书既是作者的经验、教训之谈，又是作者对广大科技工作者的一种呼吁；作者呼吁我国的广大科技工作者共同努力，提高我国原子吸收分光光度计仪器的水平、提高我国分析测试技术的整体水平。

本书共分9章。第1章简单介绍了原子吸收分光光度计仪器和应用的发展历史、最新进展；第2章概述了原子吸收分光光度法的基础理论和原子吸收分光光度计的基本原理；第3章介绍了仪器结构组成、各部件的主要功能和特点，并根据作者的实践，讨论了这些部件对原子吸收分光光度计整机的主要性能技术指标和分析误差的影响；第4章详细介绍了原子吸收分光光度计最主要的性能指标的物理意义（定义）、重要性（对分析误差的影响）和测试方法；第5章从仪器学的角度、从设计和使用的角度出发，结合作者的实践，从六个方面论述了评价、挑选原子吸收分光光度计的具体方法和理论依据；第6章从使用的角度出发，结合作者的实践，介绍了使用者应该掌握的、应该重视的选择最佳分析条件的方法和基本原则；第7章总结了作者的实践经验，讨论了如何才能用好原子吸收分光光度计，以及用好原子吸收分光光度计的一些最关键的问题和方法；第8章介绍了原子吸收分光光度计在疾病控制系统、食品监测系统、药品检测系统、农业系统、环境检测系统等领域的应用，同时介绍了作者对难熔、难测的高温元素的测试结果；第9章提出了仪器使用者日常工作中必须注意的一些重要问题，包括日常维护、常见故障诊断、排除方法，特别讨论了使用者的主观因素（样品的前处

理、仪器条件的选择、仪器安放环境等)与仪器故障的关系,同时特别介绍了对空心阴极灯的保养方法。在最后的附录中,列出了目前国内外最新、最主要的原子吸收分光光度计的主要技术指标一览表,特别列出了在国内市场占有率很大的几种国外仪器的技术指标,供广大科技工作者参考。

目前在很多同类书籍中,往往理论介绍和公式推导占有很大的篇幅。而本书特别注重实践,很少有枯燥的纯理论介绍和繁琐的公式推导。在内容上,本书尽量兼顾了设计和应用领域的初学者和高级科研人员的实际需求,通俗易懂,深入浅出,适用性强,其中的很多章节,几乎完全是作者工作实践的总结,这是本书与其它同类书籍完全不同的地方。

本书可供各个领域的科研院所、大专院校、工矿企业中从事分析仪器设计、制造、维修工作的广大科技工作者阅读,特别适合在分析仪器企业从事原子吸收分光光度计研制和生产,以及各个领域从事原子吸收分光光度计分析测试工作的广大科技人员参考。

本书查阅了大量有关文献,在此特向有关文献的作者们表示衷心感谢。

特别需要说明的是本书的应用部分(第8章),得到了在原子吸收光谱分析领域工作了30多年的、实践经验非常丰富的四川省疾病预防控制中心邹宗富主任技师、上海交通大学周林爱高级工程师的无私帮助,他们毫无保留地向作者提供了很多宝贵素材。应用部分的有些章节,是作者在他们提供的素材基础上进行整理、修改、编写而成的。其中:第8.1节以邹宗富主任技师的素材为主;第8.2节、第8.3节都是以周林爱高级工程师的素材为主,作者在此特别向两位专家表示衷心感谢。

在本书写作过程中,得到了长期从事原子吸收分光光度计应用和维修的邹宗富、刘瑶函、周林爱、郭明才、汪素萍、卢大伟、楼海任、陈利、徐光武、余卫伟、王小菊等的帮助;孙吟秋、杨志全等在校稿、制图等方面给予了各种无私的帮助,在此一并致谢。

本书由我国长期使用原子吸收分光光度计、理论和实际经验非常丰富的专家们审定,他们是中国科学院上海冶金研究所刘瑶函高级工程师、四川省疾病控制中心邹宗富主任技师、上海交通大学周林爱高级工程师。

由于作者水平所限,本书中难免有疵漏和错误,作者热诚欢迎各位读者和有关专家批评指正。

作者联系方式:lichho202888@yahoo.com.cn,021-54189210,013501643617。

李昌厚

2006年2月于上海

目 录

| | |
|---------------------------|----|
| 第 1 章 概论 | 1 |
| 1.1 原子吸收分光光度计仪器的发展简史及最新进展 | 1 |
| 1.1.1 发展简史 | 1 |
| 1.1.2 最新进展 | 2 |
| 1.2 原子吸收分光光度计应用的发展概况及最新进展 | 6 |
| 1.2.1 发展概况 | 6 |
| 1.2.2 最新进展 | 10 |
| 主要参考文献 | 12 |
| 第 2 章 原子吸收分光光度法的基础理论 | 14 |
| 2.1 原子的量子状态和原子能级 | 14 |
| 2.1.1 原子的量子状态 | 14 |
| 2.1.2 原子的能级图 | 15 |
| 2.1.3 原子吸收的谱特性 | 16 |
| 2.1.4 原子能级的波尔茨曼分布 | 17 |
| 2.2 原子吸收的谱线宽度 | 18 |
| 2.2.1 多普勒变宽 | 18 |
| 2.2.2 洛伦茨变宽 | 18 |
| 2.2.3 何尔特马克变宽 | 19 |
| 2.2.4 斯塔克效应变宽 | 19 |
| 2.2.5 塞曼效应变宽 | 19 |
| 2.2.6 超精细结构效应变宽 | 19 |
| 2.2.7 自吸效应变宽 | 19 |
| 2.3 原子吸收定量分析的理论依据 | 20 |
| 2.3.1 原子吸收系数的表达式 | 20 |
| 2.3.2 原子吸收与原子浓度之间的关系 | 20 |
| 2.4 比耳定律 | 21 |
| 2.4.1 原子吸收分光光度计的基本原理 | 21 |
| 2.4.2 朗伯-比耳定律的数学表达式 | 22 |
| 2.4.3 比耳定律的适用性 | 23 |
| 2.5 原子吸收光谱分析中的几个基本概念 | 23 |
| 2.5.1 光吸收的内涵 | 23 |

| | | |
|------------|-----------------------|-----------|
| 2.5.2 | 特征吸收线 | 23 |
| 2.5.3 | 共振吸收线 | 24 |
| 2.5.4 | 灵敏线 | 24 |
| 2.5.5 | 吸收线 | 24 |
| 2.5.6 | 积分吸收 | 24 |
| 2.5.7 | 峰值吸收 | 25 |
| 2.5.8 | 灵敏度 | 25 |
| 2.5.9 | 检出限 | 26 |
| 2.5.10 | 精密度 | 27 |
| 2.5.11 | 回收率 | 28 |
| 2.5.12 | 相关系数 | 28 |
| 2.5.13 | 标样 | 28 |
| 2.5.14 | 积分时间 | 28 |
| 2.5.15 | 滤波系数 | 29 |
| | 主要参考文献 | 29 |
| 第3章 | 原子吸收分光光度计的基本结构 | 30 |
| 3.1 | 原子吸收分光光度计的分类 | 30 |
| 3.1.1 | 根据结构分类 | 30 |
| 3.1.2 | 根据原子化方法分类 | 34 |
| 3.2 | 电光源系统 | 35 |
| 3.2.1 | 电光源系统的重要性 | 35 |
| 3.2.2 | 对电光源系统的要求 | 35 |
| 3.2.3 | 光源的分类 | 36 |
| 3.3 | 电源及其分类 | 47 |
| 3.3.1 | 空心阴极灯电源 | 47 |
| 3.3.2 | 氙灯恒流电源 | 48 |
| 3.4 | 原子化器系统 | 52 |
| 3.4.1 | 火焰原子化器 | 52 |
| 3.4.2 | 石墨炉原子化器 | 56 |
| 3.4.3 | 氢化物发生器原子化器 | 70 |
| 3.4.4 | 其它类型的原子化器 | 71 |
| 3.5 | 扣背景系统 | 71 |
| 3.5.1 | 氙灯扣背景 | 71 |
| 3.5.2 | 塞曼扣背景 | 73 |
| 3.5.3 | 自吸收扣背景 | 75 |
| 3.5.4 | 其它方式扣背景 | 77 |

| | | |
|------------|-----------------------------|------------|
| 3.6 | 分光系统 (单色器) | 77 |
| 3.6.1 | 光栅 | 77 |
| 3.6.2 | 准直镜 | 88 |
| 3.6.3 | 物镜 | 88 |
| 3.6.4 | 入射狭缝和出射狭缝 | 88 |
| 3.6.5 | 单色器的主要技术指标 | 88 |
| 3.6.6 | 光栅单色器的类型 | 89 |
| 3.6.7 | 光栅单色器光路的排列 | 91 |
| 3.6.8 | 用于非平行光束的平面光栅单色器 | 92 |
| 3.6.9 | 双单色器 | 93 |
| 3.7 | 光电转换器系统 | 94 |
| 3.7.1 | 光电倍增管 | 94 |
| 3.7.2 | 光电二极管阵列 (PDA) | 99 |
| 3.7.3 | 电荷耦合器件 (CCD) | 100 |
| 3.7.4 | CMOS 图像传感器 | 101 |
| 3.8 | 放大器系统 | 101 |
| 3.8.1 | 前置放大器 | 101 |
| 3.8.2 | 主放大器 | 104 |
| 3.8.3 | 双端输入的对数放大器 | 104 |
| 3.9 | 数据处理、打印输出系统 | 105 |
| | 主要参考文献 | 106 |
| 第4章 | 原子吸收分光光度计的技术指标及其测试方法 | 108 |
| 4.1 | 技术指标的分类 | 108 |
| 4.2 | 波长范围 | 109 |
| 4.2.1 | 波长范围的定义和重要性 | 109 |
| 4.2.2 | 波长范围的测试方法 | 109 |
| 4.3 | 波长准确度 | 110 |
| 4.3.1 | 波长准确度的定义和重要性 | 110 |
| 4.3.2 | 波长准确度的测试方法 | 110 |
| 4.4 | 波长重复性 | 114 |
| 4.4.1 | 波长重复性的定义和重要性 | 114 |
| 4.4.2 | 波长重复性的测试方法 | 115 |
| 4.5 | 光谱带宽 | 115 |
| 4.5.1 | 光谱带宽的定义和重要性 | 115 |
| 4.5.2 | 光谱带宽的测试方法 | 116 |
| 4.6 | 稳定性 | 117 |

| | | |
|------------|----------------------------|------------|
| 4.6.1 | 稳定性的定义和重要性 | 117 |
| 4.6.2 | 原子吸收分光光度计基线漂移的测试方法 | 117 |
| 4.7 | 边缘能量 | 118 |
| 4.7.1 | 边缘能量的定义和重要性 | 118 |
| 4.7.2 | 边缘能量的测试方法 | 119 |
| 4.8 | 特征浓度 | 119 |
| 4.8.1 | 特征浓度的定义和重要性 | 119 |
| 4.8.2 | 特征浓度的测试方法 | 119 |
| 4.9 | 检出限 | 120 |
| 4.9.1 | 检出限的定义和重要性 | 120 |
| 4.9.2 | 检出限的测试方法 | 120 |
| 4.10 | 特征量 | 121 |
| 4.10.1 | 特征量的定义和重要性 | 121 |
| 4.10.2 | 特征量的测试方法 | 121 |
| 4.11 | 吸喷量 F 和雾化率 ε | 121 |
| 4.11.1 | 吸喷量 | 121 |
| 4.11.2 | 雾化率 (又称雾化效率) | 121 |
| 4.12 | 精密度 (RSD) | 122 |
| 4.12.1 | 精密度的定义和重要性 | 122 |
| 4.12.2 | 精密度的测试方法和计算方法 | 122 |
| | 主要参考文献 | 123 |
| 第5章 | 原子吸收分光光度计的评价与挑选 | 124 |
| 5.1 | 进口仪器与国产仪器 | 124 |
| 5.2 | 适用性 | 125 |
| 5.2.1 | 适用性的原则 | 125 |
| 5.2.2 | 适用性的主要内容 | 127 |
| 5.3 | 可靠性 | 128 |
| 5.3.1 | 可靠性的定义和重要性 | 129 |
| 5.3.2 | 可靠性的判断 | 134 |
| 5.3.3 | 性能技术指标的可靠性 | 136 |
| 5.3.4 | 功能技术指标的可靠性 | 136 |
| 5.4 | 智能性 | 136 |
| 5.4.1 | 智能性的定义 | 136 |
| 5.4.2 | 智能性的重要性 | 137 |
| 5.5 | 经济性 | 138 |
| 5.5.1 | 经济性的内容 | 138 |

| | | |
|------------|---------------------------------|------------|
| 5.5.2 | 经济性的评估方法及其重要性 | 138 |
| 5.6 | 美学性 | 139 |
| 5.6.1 | 美学性的内容 | 139 |
| 5.6.2 | 美学性的重要性 | 140 |
| 5.7 | 工艺性 | 140 |
| 5.7.1 | 工艺性的内容 | 140 |
| 5.7.2 | 工艺性的重要性 | 142 |
| | 主要参考文献 | 142 |
| 第6章 | 原子吸收分光光度计最佳分析条件的选择 | 144 |
| 6.1 | 空心阴极灯类型的选择 | 144 |
| 6.1.1 | 空心阴极灯选择的原则 | 144 |
| 6.1.2 | 空心阴极灯的类型和特点 | 144 |
| 6.2 | 灯电流的选择 | 145 |
| 6.2.1 | 灯电流选择的重要性 | 145 |
| 6.2.2 | 灯电流选择要注意的几个问题 | 145 |
| 6.3 | 光谱带宽的选择 | 146 |
| 6.3.1 | 光谱带宽选择的重要性 | 146 |
| 6.3.2 | 光谱带宽选择要注意的几个问题 | 146 |
| 6.4 | 分析线的选择 | 147 |
| 6.4.1 | 稳定性 | 147 |
| 6.4.2 | 干扰度 | 147 |
| 6.4.3 | 吸收背景 | 147 |
| 6.4.4 | 共振线 | 147 |
| 6.5 | 光电倍增管负高压 (-HV) 的选择 | 148 |
| 6.5.1 | 空心阴极灯电流的大小 | 148 |
| 6.5.2 | 光谱带宽的大小 | 148 |
| 6.5.3 | 仪器噪声的大小 | 148 |
| 6.6 | 扣背景方法的选择 | 148 |
| 6.6.1 | 氘灯扣背景 | 148 |
| 6.6.2 | 塞曼扣背景 | 149 |
| 6.6.3 | 自吸收扣背景 | 150 |
| 6.6.4 | 空白溶液曲线校正法扣背景 | 150 |
| 6.6.5 | 背景自动校正方法扣背景 | 150 |
| 6.7 | 燃气和助燃气的选择 | 150 |
| 6.7.1 | 常用的燃气 | 150 |
| 6.7.2 | 常用的助燃气 | 151 |

| | | |
|------------|---------------------------------|------------|
| 6.7.3 | 燃气和助燃气体的组合方法及适用范围 | 151 |
| 6.8 | 火焰的选择 (以空气-乙炔为例) | 151 |
| 6.8.1 | 对火焰的基本要求 | 151 |
| 6.8.2 | 四种火焰状态及其适用对象 | 152 |
| 6.9 | 干燥温度、灰化温度、原子化温度和净化温度的选择 | 152 |
| 6.9.1 | 干燥温度及其选择 | 152 |
| 6.9.2 | 灰化温度及其选择 | 153 |
| 6.9.3 | 原子化温度及其选择 | 153 |
| 6.9.4 | 净化温度及其选择 | 154 |
| | 主要参考文献 | 154 |
| 第7章 | 用好原子吸收分光光度计的几个关键问题 | 155 |
| 7.1 | 调零问题 | 155 |
| 7.2 | 火焰的选择 | 155 |
| 7.3 | 基体改进剂的选择 | 156 |
| 7.4 | 有关温度的选择 | 157 |
| 7.5 | 升温速度的选择 | 158 |
| 7.6 | 几个特别需要重视的问题 | 158 |
| 7.6.1 | 样品的代表性 | 158 |
| 7.6.2 | 样品的前处理与分离富集 | 158 |
| 7.6.3 | 测定条件对测定结果的影响 | 159 |
| 7.6.4 | 标准限量与称量、定容、标准系列浓度范围的关系 | 159 |
| 7.6.5 | 标准限量与标准系列浓度范围的设置 | 160 |
| 7.6.6 | 关于浓度问题 | 160 |
| 7.6.7 | 样品测定结果计算中常见的几种情况 | 160 |
| 7.6.8 | 测定结果的判断 | 163 |
| | 主要参考文献 | 164 |
| 第8章 | 原子吸收分光光度计的应用 | 165 |
| 8.1 | 在疾控系统中的应用 | 165 |
| 8.1.1 | 对食品、生活饮用水等测定的元素及标准方法 | 165 |
| 8.1.2 | 常用的分析方法 | 167 |
| 8.1.3 | 标准分析方法中的四种关键技术 | 173 |
| 8.1.4 | 标准分析方法中的一些重要问题 | 179 |
| 8.2 | 在食品、药品检验中的应用 | 183 |
| 8.2.1 | 微量重金属元素的危害及主要污染途径 | 183 |
| 8.2.2 | 测定微量重金属元素含量的分析方法 | 184 |
| 8.3 | 在农业、环保系统中的应用 | 189 |

| | | |
|--------------|----------------------------------|------------|
| 8.3.1 | 在农业系统中的应用 | 189 |
| 8.3.2 | 环境分析检测中的应用 | 190 |
| 8.3.3 | 在海水及海产品分析检测中的应用 | 192 |
| 8.4 | 原子吸收光谱分析中排除干扰的主要方法 | 193 |
| 8.4.1 | 石墨炉原子吸收光谱分析中的干扰因素及排除方法 | 193 |
| 8.4.2 | 火焰原子吸收光谱分析中的干扰因素及排除方法 | 195 |
| 8.5 | 横向加热石墨炉对难熔难测高温元素的测试 | 201 |
| 8.5.1 | Cr 的测试 | 201 |
| 8.5.2 | Ba 的测试 | 204 |
| 8.5.3 | Pd 的测试 | 207 |
| 8.5.4 | Sr 的测试 | 209 |
| 8.5.5 | Ti 的测试 | 212 |
| | 主要参考文献 | 215 |
| 第 9 章 | 原子吸收分光光度计故障诊断、维修与维护 | 216 |
| 9.1 | 原子吸收分光光度计对电源的要求 | 216 |
| 9.2 | 原子吸收分光光度计对环境的要求 | 217 |
| 9.3 | 原子吸收分光光度计的日常保养与维护 | 218 |
| 9.4 | 空心阴极灯的维护与保养 | 219 |
| 9.5 | 常见故障诊断及排除方法 | 220 |
| 9.6 | 原子吸收分光光度计的打印机常见故障及排除方法 | 227 |
| | 主要参考文献 | 228 |
| 附录 1 | 部分原子吸收分光光度计性能指标及其比较 | 229 |
| 附录 2 | 关于不确定度 | 252 |
| 附录 3 | 原子吸收分光光度计量检定及有关问题 | 258 |
| 附录 4 | 铜标准溶液的配制 | 264 |

第 1 章 概 论

1.1 原子吸收分光光度计仪器的发展简史及最新进展

1.1.1 发展简史

分光光度法的历史非常悠久，是仪器分析领域最早的分析方法之一，它已被科技工作者使用了 200 多年。但是，很多使用者一般都不注重研究分光光度法的发展历史。分光光度法从开始到现在，经历了一个漫长的、曲折的过程。使用者了解这个过程，对正确理解、使用分光光度法，真正全面掌握原子吸收分光光度法是非常有益的。

分光光度法最早始于牛顿。早在 1665 年牛顿做了一个惊人的实验，他让太阳光透过暗室窗上的小圆孔，在室内形成很细的太阳光束，该光束经棱镜色散后，在墙壁上呈现红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫的色带。该色带就称为“光谱”。牛顿通过这个实验，揭示了太阳光是复合光的事实。

1802 年 Wollaston 发现太阳光谱中存在许多暗线。1815 年 J. Fraunhofer 仔细观察了太阳光谱，发现太阳光谱中有 600 多条暗线，并且对主要的 8 条暗线标以 A、B、C…H 的符号。这就是人们最早知道的吸收光谱线，被称为夫琅和费线 (Fraunhofer line)。但当时对这些线还不能做出正确的解释。

1859 年 R. Bunsen 和 G. Kirchhoff 发现由食盐发出的黄色谱线的波长和夫琅和费线中 D 线的波长完全一致，人们才知道一种物质所发射的光波长 (或频率) 与它所能吸收的波长 (或频率) 是一致的。也就是说原子气体能吸收特征波长的光谱线，也能发射同样波长的光谱线。这就从原理上提出了原子发射和原子吸收分光光度法的分析方法问题，也为原子吸收分光光度计的诞生和后来的发展提供了实验和理论依据。

1862 年 Miller 应用石英摄谱仪测定了 100 多种物质的紫外吸收光谱。他把光谱图表从可见区扩展到了紫外区，并指出吸收光谱不仅与组成物质的基团有关，而且与分子和原子的性质有关。接着，Hartolay 和 Bailey 等人又研究了各种溶液对不同波段的截止波长，并发现吸收光谱相似的有机物质，它们的结构也相似。并且，可以解释用化学方法所不能说明的分子结构问题，初步建立了分光光度法的理论基础，以此推动了分光光度计的发展。

1898 年 Tyndal 让太阳光通过棱镜光谱仪，得到了太阳光谱，并将火焰放在太阳和棱镜之间，用铂丝沾上 NaCl 放在火焰上，就能在 589.0nm 和 589.6nm 位置上产生暗线。这与现在的原子吸收分光光度计的仪器模型很相像。1939 年

Woodson 用汞蒸气灯发出的 253.7nm 特征线测定了空气中的汞。此后，很长一段时间里，原子吸收分光光度法主要局限于天体物理学方面的研究，没有在分析化学领域引起重视，更没有被应用。其主要原因是原子吸收的谱线宽度很窄，很难用连续光源来达到实用的目的。

直到 1955 年，澳大利亚物理学家 A. Walsh 首先提出了将原子吸收光谱应用于化学分析的观点，他利用空心阴极灯发出的锐线光源（谱线宽度为 $0.00x$ nm）解决了测量原子吸收吸光度的困难。同年，他发表了论文，从理论上进一步探讨了原子吸收光谱的优越性，阐述了火焰原子吸收分光光度法的物理基础、吸光度与试样中被测元素浓度具有线性关系、方法的通用性等等。随后，荷兰的 J. T. J. Alkemade 也报道了用火焰法做原子吸收分光分析实验的工作。后来，A. Walsh 等人又发表了很多关于原子吸收光谱的论文。到 1961 年，美国 PE 公司推出世界上第一台成熟的原子吸收分光光度计商品仪器。从此，原子吸收分光光度计仪器和分析技术得到了飞快发展。特别是近几年，原子吸收分光光度计得到越来越广泛的应用，使原子吸收分光光度计仪器和分析技术很快发展到了今天的水平。

我国原子吸收仪器的起步比国外晚 10 年左右。1970 年，北京科学仪器厂生产了我国第一台单光束火焰原子吸收分光光度计。马怡载等研制了石墨炉原子化器，并将该成果成功应用于北京第二光学仪器厂生产的我国第一台 WFD-Y3 型石墨炉原子吸收分光光度计。20 世纪 70~80 年代，我国的原子吸收分光光度计仪器开始快速发展。目前，我国已经研发出较高水平的横向加热石墨炉原子吸收分光光度计。已有近 20 家企业正在生产各类不同型号、不同档次的原子吸收分光光度计。虽然目前我国的高档原子吸收分光光度计与国外相比还有很大差距，但中、低档原子吸收分光光度计，特别是火焰原子吸收分光光度计与国外的差距并不大。可以预计，我国的原子吸收分光光度计发展前景很好，有可能在较短的时间内赶超国际先进水平。

1.1.2 最新进展

原子吸收分光光度计问世已经 40 多年了，国内外原子吸收分光光度计的仪器和应用始终处在高速发展中。在电子元器件方面，开始有些仪器采用模拟电路制作，并且是采用晶体管或电子管等分立元件（单个电阻、电容、电子管、晶体管等）制作。随着晶体管技术的发展和普及，出现了晶体管集成电路。后来原子吸收分光光度计的电子学部分普遍采用晶体管分立元件加晶体管集成电路组成。随着集成电路的发展，目前国内外的原子吸收分光光度计的电子学部分，很多都采用高度集成的集成块、芯片等制作。在这方面，我国也很快跟上了国际发展的步伐。

原子吸收分光光度计在自动化程度方面发展很快。从 20 世纪 60 年代末期开

始，国外生产的许多原子吸收分光光度计就开始采用计算机技术，到了70年代初期则普遍采用了计算机技术。目前，国外生产的原子吸收分光光度计的自动化程度都很高，已经发展到了令人赏心悦目的程度。例如，欧美等发达国家生产的原子吸收分光光度计中，很多仪器面板上只有一个电源开关，其余操作、数据处理等全部用计算机来完成。我国目前的原子吸收分光光度计中，除普析通用公司的TAS-986/990面板上只有一个电源开关，其余操作、数据处理等全部用计算机来完成外，还较少自动化程度非常高的仪器。

原子吸收分光光度计属于相对测量的仪器，因此对重复性要求较高，特别是石墨炉原子吸收分光光度计更是如此。但是，我国带自动进样器的石墨炉仪器不多，除北京瑞利公司、北京普析通用公司、北京东西电子公司等少数几家的原子吸收分光光度计有石墨炉自动进样器外，其余大部分都没有。在这方面是特别需要加快步伐迎头赶上的。

近几年，在原子吸收扣背景技术方面，已出现可变磁场塞曼扣背景的仪器。例如，德国Jena公司的AAS Zeenit60型原子吸收分光光度计，就是采用三磁场塞曼扣背景的仪器。因为不同的元素需要不同的磁场才能产生塞曼裂变，所以三磁场塞曼扣背景的原子吸收分光光度计是具有创新特色的仪器。它的优点有：可调节分析灵敏度，可扩展固体分析的分析范围，不需换到次灵敏线测试，不需停气测试，不需稀释样品等。

目前，美国Varian公司的AA280、AA240SF，PE公司的AA800等是世界上成熟商品原子吸收分光光度计仪器中最高档的仪器，不管是性能技术指标，还是功能技术指标，都属于世界之最。

常规的原子吸收分光光度计大多采用能够发射元素分析谱线的空心阴极灯作光源，因此称为线光源原子吸收分光光度计（LS-AAS）。但是，线光源原子吸收分光光度计不能对多个元素同时进行分析检测，而且无法提供分析谱线的轮廓信息以及其侧翼的光谱背景信息，因此线光源原子吸收分光光度计必须配置专门的背景校正器。这些缺陷都限制了原子吸收分光光度法的应用范围。近几年来，随着具有高光谱分辨能力的中阶梯光栅光谱仪技术和具有多通道检测能力的半导体图像传感器技术的日趋成熟，使用连续光源作原子吸收分光光度计（CS-AAS）的光源已经成为可能，并且它有可能成为未来原子吸收分光光度计仪器的发展方向。

德国Jena公司最近推出的连续光源原子吸收分光光度计ContrAA，是对原子吸收分光光度计的重大突破，是原子吸收分光光度计的最新进展之一。常规的传统线光源原子吸收分光光度计，一只灯只能检测一个样品。而连续光源原子吸收分光光度计，采用交叉色散系统和CMOS图像传感器的形式，不需要移动光路中的任何部件，可以同时检测从As193.76nm到Cs852.11nm之间的多条任意分析谱线，具有同时进行多元素定量/定性分析的能力。定量分析能力（检出限

和精密度) 达到或超过线光源原子吸收分光光度计的水平, 从而使原子吸收分光光度计仪器发展到一个新的水平。德国 Jena 公司 ContrAA 连续光源原子吸收分光光度计 (CS-AAS) 与锐线光源原子吸收分光光度计 (LS-AAS) 对部分元素检出限的比对见表 1-1。

表 1-1 CS-AAS 与 LS-AAS 的检出限比对

| 元 素 | 波长 /nm | LS-AAS D. L. / $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ | CS-AAS D. L. / $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ | SD _{CS-AAS} Blank | 改进因子 |
|-----|-----------|---|---|-------------------------------|------|
| Cd | 228,802 | 1.2 | 0.4 | 0.000089 | 3 |
| Cu | 324,754 | 3.0 | 0.4 | 0.000042 | 8 |
| Cr | 357,869 | 5.0 | 0.9 | 0.000031 | 6 |
| Fe | 248,327 | 4.0 | 0.9 | 0.000052 | 4 |
| Ni | 232,003 | 4.0 | 1.2 | 0.000162 | 3 |
| Pb | 216,999 | 13 | 5.0 | 0.000123 | 3 |
| Tl | 276,791 | 55 | 18 | 0.000065 | 3 |
| Zn | 213,856 | 1.4 | 0.7 | 0.000270 | 2 |

注: D. L. —— 检出限; SD —— 标准偏差; Blank —— 空白

ContrAA 采用高聚焦短弧氙灯作为连续光源, 该高聚焦短弧氙灯是一个气体放电光源, 灯内充有高压氙气, 在高频高压电压激发下形成弧光放电, 辐射出从紫外线到近红外线的强连续光谱。其能量远比一般氙灯大, 电极距离小于 1mm, 发光点只有 200 μm , 发光点温度 10000K。这样的设计, 使仪器提供的光谱信息非常丰富, 改善了分析结果的准确性和测量精度。其在启动后即能接近最大光输出, 这是该原子吸收光谱仪不需要通过灯预热来防止产生漂移、开机后即可测量的主要原因。在进行多元素顺序测定时, 可测量元素周期表中 60 余个金属元素, 并可测量放射性元素, 为研究原子光谱的机理提供了分析手段。

连续光源一直难以在原子吸收光谱仪上得到应用, 主要原因在于连续光源需在每一个分析波长处与空心阴极灯有同样的光辐射强度和稳定性, 这对于仪器的分光系统和检测系统有着极高的要求。原子吸收谱线的宽度约为 0.00 nm , Jena 公司的 ContrAA 采用了石英棱镜高分辨率的大面积中阶梯光栅组成双单器, 解决了 0.003 nm 带宽的问题, 使连续光源在近似单色光的条件下测量原子吸收。高灵敏度 CCD 线阵检测器的使用增加了量子效率, 光学分辨率达到 2 μm , 在扩大线性动态范围的同时, 降低噪声, 提高灵敏度, 使检出限优于普通原子吸收光谱仪。在快速多元素分析方面, 分析速度已达到或超过等离子体光谱仪 (ICP); 从可获得的分析信息量的角度而言, ContrAA 已经可以和 ICP 光谱仪媲美了。

ContrAA 是连续光源、中阶梯光栅、CCD 检测器的结合, 可同时检测分析

信号和背景信号，使样品光束和参考光束的测量同时获得，没有时间差异，具有实时双光束的功能，且能显示光谱通带内的光谱干扰信息，因此，ContrAA 是精确地校正背景和观察研究谱线干扰的理想仪器。

ContrAA 连续光源原子吸收分光光度计的革命性突破是：

① 用 300W 高聚焦短弧氙灯作连续光源，波长覆盖了原子吸收光谱的全部波长范围，分析结果准确，测量精度高。

② 高分辨率的中阶梯光栅，首先解决了单色器的带宽问题。

③ 高灵敏度 CCD 检测器，分辨率达到 0.002nm，一根谱线由多个像素组成。

④ 波长校正技术，采用 Ne 激光器的 632.8nm 线作动态波长校正，达到波长稳定性，避免了以往严格恒温单色器的问题。

⑤ 在背景校正技术方面，可在分析时同时记录所有背景的信息，可以事后将各种背景都扣除干净，而传统原子吸收仪器上的氙灯背景装置、各种塞曼效应的背景装置、SH 法背景装置都不需要了。

目前，尽管 CS-AAS 对光源、中阶梯光栅、CCD 接收器等多方面都要求很高，整机制造的技术难度也很大，在产业化和性价比等方面还有许多问题需要进一步深入研究。但是，它无疑是原子吸收分光光度计仪器的一个革命性的突破，将为原子吸收分光光度计的应用开辟一个广阔的新空间。

现在，我国有近 20 家企业生产各种不同类型和型号的原子吸收分光光度计，有些原子吸收分光光度计的自动化程度不亚于国外产品，甚至优于国外产品。很多国产原子吸收分光光度计从硬件到软件，已经达到国外同类仪器的水平。例如，北京普析通用公司的 TAS-986 和 TAS-990 等原子吸收分光光度计，面板上都只有一个电源开关，其余都由计算机完成，其自动化程度可与欧美发达国家和日本的高档原子吸收分光光度计媲美。

早期的原子吸收分光光度计仪器都是单光束。随着科学技术的发展，原子吸收分光光度计仪器也在不断发展，目前，已出现了双光束原子吸收分光光度计。例如，德国 Jena 公司的 AAS Zeenit60，上海精密科学仪器公司的 AA300 等。

我国的原子吸收分光光度计仪器发展很快，已有重大突破。但是，我国的高档原子吸收分光光度计与国外的最高档的原子吸收分光光度计差距很大，特别是在主要的、关键的功能与性能技术指标上差距更加明显，如可靠性、软件、附件、工艺等等。我们只有看到了差距，才有赶超国际原子吸收分光光度计先进水平的动力与可能。我国的原子吸收分光光度计与国外同类产品产生差距的原因是多方面的，其中最主要的原因是，长期以来在仪器基础理论方面、在产业化方面、在人才培养方面还存在一些问题。确切地说，没有处理好中国分析仪器中的十大关系（即：理论与实践的关系，元器件与整机的关系，软件与硬件的关系，基础与前沿的关系，普及与提高的关系，样机与批量的关系，质量与价格的关系

系，指标和可靠性的关系，制作仪器和使用仪器的关系，人才与产品的关系)。

在中低档原子吸收分光光度计方面，我国与国外的差距已经很小，我国自己生产的火焰原子吸收分光光度计，基本上都能满足使用要求。我国的中高档原子吸收分光光度计，有些技术指标优于国外同类产品，如北京普析通用公司的 TAS-986/990、北京瑞利公司的 200/210 等。特别是 TAS-986/990，采用横向加热石墨炉技术，是全世界少数几家生产横向加热石墨炉原子吸收分光光度计制造商之一，仪器具有很多优点（关于横向加热石墨炉技术的优点，将在本书第 3 章详细讨论）。

总之，在原子吸收分光光度计仪器方面，我们既要看到与国外的差距，又要看到我们的成绩，要看到我国的原子吸收分光光度计发展前景很好。只要我们在可靠性方面努力赶超，就有可能尽快赶上国际先进水平。

1.2 原子吸收分光光度计应用的发展概况及最新进展

1.2.1 发展概况

国内外关于原子吸收分光光度计的应用文章和专著很多，本书主要根据作者自己使用和研制原子吸收分光光度计的实践，从研发和使用的角度，介绍一些有实际应用价值的内容，以供广大读者参考。

1898 年，Tyndal 发现将 NaCl 放在火焰上，能在太阳光下产生 589.0nm 和 589.6nm 位置上的暗线，1939 年 Woodson 用汞蒸气灯发出的 253.7nm 特征线测定了空气中的汞。这些都可以说是原子吸收分光光度计应用的前期实验工作。1955 年，A. Walsh 首先提出了将原子吸收光谱应用于化学分析，从理论上进一步探讨了原子吸收分光光度计的优越性。随后，J. T. J. Alkemade 也进行了用火焰法做原子吸收分光分析实验的工作。从此，原子吸收分光光度计开始了真正的应用。1961 年，美国 PE 公司推出世界上第一台成熟的商用原子吸收分光光度计仪器后，原子吸收分光光度计的应用进入快速发展时期。特别是近几年，随着科学技术的发展，原子吸收分光光度计的应用得到了飞快发展，已经越来越广泛地应用在各个领域。

目前，国外原子吸收分光光度计的应用技术发展很快，特别是在电热原子吸收光谱法 (ETAAS)、高分辨率-连续光源原子吸收光谱法 (HR-CSAAS)、持久性化学改进剂（一次注入，可以连续使用 1000 多次）、化学蒸气发生技术等方面发展更快。近年来，继基因组学与蛋白组学之后，金属组学和代谢组学的出现，正在成为光谱学家关注的重点。由此可见，原子吸收分光光度计必然是生物金属科学最重要的、最新的分析手段之一。

一些含有金属元素的生物酶及蛋白质，在生物体内起到十分重要的作用 (表 1-2)。而要搞清楚这些含有金属元素的生物酶及蛋白质的情况，原子吸收分

光度计又是最重要的分析工具之一。特别是在生命科学领域，原子吸收分光光度计的应用发展非常快。所以，目前国内外原子吸收分光光度计的应用技术发展的深度、广度，令人耳目一新。科学家们预计，今后几年里原子吸收分光光度计的发展将会越来越快。

表 1-2 典型的含金属的酶和含金属的蛋白质及其生物学功能

| 含金属的酶 (M W/kDa) | 金属原子数 | 生物学功能 |
|-----------------|----------|---------------------------------------|
| 铁传递蛋白 | 2Fe | 传递铁 |
| 铁朊 | 1Fe | 贮存铁 |
| 过氧化氢酶 | 4Fe | 分解过氧化氢 |
| 固氮酶 | 4Fe, 2Mo | 固氮 |
| 细胞色素 | 1Fe | 甾类和药物的代谢 |
| 碳酸酐酶 | 1Zn | H ₂ CO ₃ 平衡的催化剂 |
| 羧基肽酶 | 1Zn | 在羧基端的肽键水解 |
| 醇脱氢酶 | 4Zn | 醇脱氢 |
| 碱性磷酸酯酶 | 3, 5Zn | 磷酸酯水解 |
| DNA 聚合酶 | 2Zn | DNA 合成 |
| RNA 聚合酶 | 2Zn | RNA 合成 |
| 蓝色素形成酶 | 1Cu | 电子转移 |
| 谷胱肝肽过氧化氢酶 | 1Se | 过氧化氢和有机超氧化物分解 |
| 尿素酶 | 10Ni | 将尿转化为氨 |

数据来源:陶锐.2005.电热原子吸收光谱法的现状.四川疾病预防控制中心论文集,15

我国的原子吸收分光光度计的应用技术也发展很快，目前，我国在科研、教学、工农业生产、产品质量控制检验等各个领域，都普遍使用各类原子吸收分光光度计。具体应用发展领域简介如下。

1. 由无机化学向有机化学过渡

原子吸收分光光度计从问世开始，一直在无机化学领域的分析工作中应用。从 20 世纪 80 年代开始，随着科学技术的发展，原子吸收分光光度计逐步向有机化学领域渗透。90 年代以来，特别是当前，原子吸收分光光度计已经成为有机化学领域必不可少的分析工具。不管是从植物中提取的有机物质，还是人工合成的有机化合物，其中是否含有对人体有毒有害的微量重金属元素，目前都用原子

吸收分光光度计来分析检验。

2. 生命科学中的应用

最早，人们误认为生命物质一经燃烧就不是生命物质了，所以原子吸收分光光度计不能在生命科学研究中使用。但是，科学技术的发展改变了这种观念。目前，原子吸收分光光度计已经在生命科学研究中得到了极其广泛的应用，例如，在从动物或植物中提取的生命物质和人工合成的生命物质中，检测是否含有对人体有毒有害的微量重金属元素，都要用到原子吸收分光光度计。

3. 医疗、卫生领域中的应用

在医疗、卫生领域，特别是疾病控制、卫生防疫系统，都已广泛使用原子吸收分光光度计。在这些领域中，科技工作者早已将原子吸收分光光度计用于人体组织和体液中的主量元素 (Na, K, Ca, Mg)、必需的微量元素 (Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Se, Co, Mo, V)、医疗用非必需元素 (Al, Au, Bi, Ja, Li, Po) 和非必需及有毒微量元素 (Pb, Cd, Ag, As, Ti, Hg,) 的分析。特别是对血液、头发、尿液和人体组织中的某些微量元素 (Se, Ge, As, Hg, Pb) 的分析，原子吸收分光光度计的使用更加普遍。

一些重金属元素进入人体之后，与体内蛋白酶上的 S-H 和 S-S 疏水键牢固结合，使蛋白质变性，失去酶活性，造成蛋白质高级结构改变或破坏。以下几种常见的、对人体危害极大的微量元素需要引起人们的特别注意：

① 汞：汞中毒主要危害人的中枢神经系统，死亡率可高达 40%！人们吃的食物中，如果汞含量达到 5~ 6mg/kg，连续 15 天就可以中毒；也就是说，如果食物的汞含量达到 0.2~ 0.3mg/kg，只要连续吃 6 个月就可以中毒。例如，2004 年发现，江西余干县新生乡柏叶房村的井水、塘水中汞含量超过地面水和饮用水卫生标准 1~ 3 倍，导致近 10 年中有 28 人因癌致死。此事引起了政府有关部门的重视，结果 202 户村民全部搬迁。

② 镉：镉对人的肾影响很大，被定为 1A 级致癌物质。在致癌物质中，镉排行第三。

③ 铅：铅是一种对神经系统有害的重金属元素。儿童体内铅含量超过 100 μ g/l 时，脑发育就会受到不良影响，儿童血铅水平每增加 10 μ g/dl，智商平均下降 1~ 3 分。国际上公认，儿童血铅水平超过 100 μ g/l 定为铅中毒。

④ 砷：砷损害人的扩张毛细血管，麻痹血管舒缩中枢，使腹腔脏器严重充血，引起肝、肾、心脏等器官的损害。

4. 食品、药检工作中的应用

我国 2005 年版的药典（一部为 药、二部为 药、三部为 物制品）规：

各类药品中有 27 个品种 12 个元素要求用原子吸收分光光度计检测，其中：药典一规定，有 6 个品种 5 个元素 (Pb, Cd, Hg, As, Cu) 要用原子吸收分光光度计进行质量控制和分析检测；药典二规定，西药有 17 个品种继续用原子吸收分光光度计进行质量控制和分析检测；药典三部规定，生物制品中有 4 个品种 3 个元素 (Fe, Na, I) 要用原子吸收分光光度计进行质量控制和分析检测。

很多未写进药典，但用原子吸收分光光度计进行检测样品，如：腹腔透析液中的 K、Na、Ca、Mg，复合维生素中的 Cu、Co、Fe、Mn，青霉素中的 Ba，灵芝中的 Cu 和 Mn，阿胶中的 Hg，六味地黄丸和牛黄解毒丸中的 Hg、As、Mo、Hg、Cu 等等，都要求用原子吸收分光光度计分析检测。

另外，我国《保健食品管理法》规定，饮料、固体饮料、胶囊保健品中的 As、Pb、Hg 等有毒有害的微量重金属元素的含量要求用原子吸收分光光度计进行限量检测。还有《药用植物及其制剂绿色行业标准》规定，对药用植物及其制剂中的 Hg、Pb、Cd、Cu、As 也要求用原子吸收分光光度计进行限量检测。

综上所述，原子吸收分光光度计在药品、食品检测中的应用将会越来越广泛，其作用将会越来越重要。

5. 农业环保中的应用

对于粮食、种子、蔬菜、中草药、农药和土壤中 As、Hg、Se、Sb 的检测，早已普遍使用原子吸收分光光度计。由于农药、化肥等化学原料的使用，会直接污染土壤，使农产品和中草药中的农药、化学原料的残留物（特别是重金属元素）严重超标。因此，我国的癌症、白血病发病率不断上升，极大地影响广大人民的身体健康。而原子吸收分光光度计是农药、化肥中重金属元素检测的主要分析工具。

6. 商品、食品质量检测中的应用

我国和世界上许多国家都对化妆品、肉类、鱼类、酒类、口服液、奶类及奶制品中的 As、Hg、Se、Pb、Ge 等微量元素普遍采用原子吸收分光光度计进行检测。我国进出口的这些物资，也基本上都需要用原子吸收分光光度计进行检测。可以说，原子吸收分光光度计已经是世界各国在商品、食品质量检验中必不可少的工具。

7. 冶金工业中的应用

金属中的有害元素或杂质 (As、Bi、Pb、Sb、Sn 等)，对金属材料的质量影响很大。如有些建筑物、桥梁无缘无故地倒塌，就是因为钢筋中 As 含量太高的缘故。对金属中的 As 等杂质的检测，基本上都利用原子吸收分光光度计。目

前，世界各国对 As、Bi、Pb、Sb、Sn 的检测基本上都是用原子吸收分光光度计进行。

8. 水质分析中的应用

水质（特别是饮用水）中的重金属元素对人体的危害非常大，特别是 Hg、As、Se、Pb、Cd、Cr 等重金属元素，常常是致癌的主要因素。目前，人们对这些重金属元素的检测基本都采用原子吸收分光光度计进行。

9. 环境监测中的应用

因为很多重金属元素对人体的危害很大，所以，人们特别重视对这些元素的研究。目前，我国和世界上许多国家都利用原子吸收分光光度计，对土壤、水中的 As、Sb、Hg、Se、Sn、Ge 等重金属元素进行调研、监测。

10. 地质找矿普查、详查和异常评价中的应用

人们对地质系统中的 Hg、Se、Te、Pb、Sn、Ge、As、Sb、Bi 等的普查，也多使用原子吸收分光光度计，特别是在地质普查、评价中更是如此。

原子吸收分光光度计的应用领域正在不断扩大。它最初主要用于无机化学领域，用来研究化学物质的质和量的问题，随后被大量应用于其它领域。进入 20 世纪 90 年代后，随着材料科学、环境科学、生命科学的发展，原子吸收分光光度计的重要性日渐被人们认识，它正在进一步向药理学、医学和生物工程等生命科学领域扩展。随着化学、分子生物学、临床医学、药理学、材料科学、农业科学、食品科学、环境科学等领域的不断迅速发展，原子吸收分光光度计的应用领域还将不断扩大，并将得到更大、更快的发展，它将在材料科学、农业科学、环境科学、林业科学、生命科学、食品科学、地质冶金、药品检验、医疗卫生等各个领域的科研、生产、教学中得到更加广阔的应用。

总之，目前我国的原子吸收分光光度计仪器与应用技术正在高速发展，预计再经过 5~ 10 年时间，将有可能全面赶上国际先进水平。

1. 2. 2 最新进展

在原子吸收分光光度计应用方面，国内外发展非常快。目前，已在材料科学、农业科学、环境科学、林业科学、生命科学、食品科学、地质冶金、药品检验、医疗卫生等各个领域的科研、生产、教学中得到广泛的应用，前景非常好。

各种新型原子吸收分光光度计进样器的涌现，是一个很值得广大科技工作者重视的问题。因为，样品消解是原子吸收分光光度计分析工作的重要内容，特别是对难熔样品的分析更是一大难题。目前许多科学家正在全力攻关，取得了一些

令人满意的结果。例如：针对不能消解样品的分析难题，已研发出固体进样器，可以对很难消解或不能消解的固体样品，采取不需要消解就直接固体进样的办法。这是一个革命性的突破。它的主要优点是：

- ① 简便：不需要化学前处理，节省时间、节省化学品的花费。
- ② 灵敏度高：能达到 pg 级和 fg 级的检测水平。
- ③ 直接分析真实样品：无污染。
- ④ 适用性强：特别适合生物样品的痕量分析。
- ⑤ 真正的微量分析方法：10~ 50 mg 即可分析一个样品。
- ⑥ 自动化程度高：除可手动外，已出现全自动的固体进样器。

又如：对于高温、难熔、难测的元素（如 Mo、V）的分析难题、对于复杂基体的超微量分析难题和对于样品处理的玷污消除的难题，近几年全世界的许多科学家都对此进行了攻关。科学家们采用横向加热石墨炉技术、智能稀释技术和微量进样器，可以很好地解决这些难题，得到满意的结果。

同样，针对原子吸收分析时的线性范围窄、背景扣除的误差消除难，以及如何快速建立分析方法、如何进行高浓度基体连续分析、如何提高分析速度等一系列难题，科学家们采用三磁场塞曼、D2 空心阴极灯、可调磁场、自动条件最佳化、推荐菜单、FIA 联用、微量进样、快速升温、仪器实现全自动等方法在以上方面都得到了非常满意的结果。

原子吸收分光光度计应用的最新进展如下。

1. 多种新技术、新方法不断出现

目前，电热原子吸收光谱法、高分辨率-连续光源原子吸收光谱法、持久性化学改进剂、化学蒸气发生技术等新技术新方法发展特别迅猛。

2. 在生物金属科学中的应用

近年来，继基因组学与蛋白组学之后，金属组学和代谢组学正成为光谱学家关注的重点。2001 年 Willames 提出“金属组”（metallome）的概念，2004 年 Haraguchi 提出“金属组学”（metallomics）就是“生物金属科学”（biometal science）的概念。由此可见，原子吸收分光光度计必然是生物金属科学最重要的、最新的分析手段之一。

3. 在生命科学领域（生物酶、蛋白质）中的应用

一些含有金属元素的生物酶及重要蛋白质，在生物体内起着十分重要的作用。一些重金属元素进入人体后，与体内蛋白酶上的 S-H 和 S-S 疏水键牢固结合，使蛋白质变性，失去酶活性，并使蛋白质高级结构改变，最可怕的是会使人的基因产生突变——致癌。而要搞清楚这些含有金属元素的生物酶及蛋白质的情

况，原子吸收分光光度计是最重要的分析工具之一，分析人工合成物质、从动植物中提取的生命物质中是否有重金属元素，都要用到原子吸收分光光度计。所以，目前国内外原子吸收分光光度计应用技术的发展令人耳目一新。科学家们预计，今后原子吸收分光光度计应用的发展将会越来越快。

4. 原子吸收分光光度计的联用技术

联用技术的发展是原子吸收分光光度计仪器和应用的最新进展。我国的方肇伦和美国的 Welz 早在 20 世纪 80 年代，就将原子吸收分光光度计与流动注射 (FIA) 联用，得到了满意的结果。2005 年，我国在原子吸收分光光度计和 HPLC 的联用方面取得重大突破。清华大学和北京普析通用公司合作，用原子吸收分光光度计作为 HPLC 的检测器，把原子吸收分光光度计和 HPLC 联用，组成砷形态分析仪，可以分析测试有机砷（无毒）和无机砷（剧毒）的含量，还可以区分水中的 3 价砷（剧毒）和 5 价砷（无毒）的含量。它在水质与食品检测、农业生产、疾病控制等领域有广阔的应用前景，是目前国际上原子吸收分光光度计仪器和应用方面的最新进展之一。目前国外只有日本岛津公司拥有此技术。但它是作为 6800 型原子吸收分光光度计的附件来使用的，采用的是“冷阱捕集—还原气化”原理。而北京普析通用公司采用“HPLC 的高效柱分离”原理，研发出了 As-90 型砷形态分析仪，于 2005 年 8 月通过技术鉴定，并于 2005 年 10 月获得 BCEIA 金奖。它是性能优越的专用砷形态分析仪之一，有广阔的应用前景。

总之，随着科学技术的发展，随着人们生活、生存、发展的环境受到越来越大的威胁，科学家们估计，原子吸收分光光度计的应用将越来越广泛，其应用技术将进入一个崭新的时代。

主要参考文献

- 邓勃，何华焜. 2004. 原子吸收光谱分析. 北京：化学化工出版社. 7
- 邓勃. 2004. 原子吸收光谱分析的原理、技术和应用. 北京：清华大学出版社. 6
- 李昌厚. 1997. 浅谈振兴我国科学仪器事业的几个有关问题. 现代科学仪器，1：8
- 李昌厚. 2001-6-26. 论中国分析仪器中的十大关系. 科学时报，科学装备 B1 版
- 李昌厚. 2003. 论分析仪器与仪器分析的关系. 广西师范大学学报（自然科学版），21（1）：15
- 李昌厚. 2004. 再论中国分析仪器中的十大关系. 分析测试技术与仪器，2：1
- 李昌厚. 2004. 从 2003 年的 BCEIA 会看我国光谱仪器的水平和差距. 生命科学仪器，2（5）：3~5
- 李昌厚. 2005. 团结起来，打破误区，保护、振兴和发展中国的民族分析仪器. 21 世纪材料高速分析——第一届全国高速分析学术交流会论文集，2
- 李昌厚. 2005. 再论中国分析仪器的可靠性、产业化和有关问题. 第十五届全国光谱仪器与分析监测学术研讨会论文集，11
- 陶锐. 2005. 电热原子吸收光谱法的现状. 四川省预防医学会卫生检验专委会第十届学术交流会论文集，15~17

- 汪素萍. 2005. 连续光源原子吸收光谱仪——划时代的技术革命. 岩矿测试, 1: 1
- 汪素萍. 2005. 直接固体进样石墨炉原子吸收光谱分析应用技术. 岩矿测试, 3: 1
- P P Tiddel, P C Wildy. 1986. 双光束和单光束原子吸收分光光度计的比较. 光谱仪器, 1: 38
- A Walsh. 1955. The Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis. Spectrochim Acta, 7 (2):108~ 117
- J W Robinson. 1960. Atomic Absorption Spectroscopy. Anal. Chem. , 32 (8): 17A~ 29A

第 2 章 原子吸收分光光度法的基础理论

2.1 原子的量子状态和原子能级

众所周知，原子是由带正电的原子核和带负电的 N 个（ N 是原子序数）电子组成的。若正电荷量等于负电荷量，则原子呈中性。核外电子总是围绕原子核做不停的轨道运动，电子自身还做自旋运动。量子力学研究表明，电子只能在某些分立的轨道上绕核旋转。因此，在轨道上的电子云密度最大。每一轨道相当于原子某一能量状态，称为量子态，它具有确定的能量。原子在某一时间里，只能具有一个确定的内部能量，即处在一个确定的能级上。

2.1.1 原子的量子状态

为了描述原子的量子状态，我们引入“量子数”的概念。电子运动的量子态可以用主量子数、角量子数、磁量子数、自旋量子数或主量子数、角量子数、内量子数、磁量子数等四个量子数来表征。

主量子数 n 表示原子的壳层分布，对应于电子和核之间的距离。 n 决定电子的主要能量 E ，取正整数（ $n=1, 2, 3, 4\cdots$ ）壳层时，相应用符号 K、L、M、N、O、P 表示。按照原子结构，K 层可以容纳 2 个电子，L、M 层可容纳 8 个电子，N 层可容纳 18 个电子，O、P 层可容纳 32 个电子。例如：钠的原子序数为 11，共有 11 个电子，分布在 K 层 2 个，L 层 8 个，M 层 1 个。M 层电子又叫价电子。

元素的化学性质主要由价电子决定。原子发射光谱、原子吸收光谱和原子荧光中所指的能级主要也决定于价电子所处的能级。K 层、L 层电子也能参加能级跃迁，但属于 X 射线发射光谱、X 射线吸收光谱和 X 射线荧光光谱范围。

角量子数（轨道量子数） L ，用来描述在某一壳层上的电子在椭圆形轨道上的角动量，或者说决定电子绕核运动的角动量， $L=0, 1, 2, 3, 4\cdots$ 时用符号 S、P、D、F、G \cdots 表示。 L 取 0 到 $n-1$ 的整数。

磁量子数 m ，它决定电子绕核运动角动量在磁场方向的分量。 m 只能取 0 或正、负整数。

自旋量子数 S ，它决定电子的自旋角动量。电子在原子内部的运动既有绕核公转，又有自旋。

根据泡利不相容原理，我们用主量子数、角量子数、磁量子数、自旋量子数四个量子数来表征的各个量子态，都只能容纳一个电子。电子在运动或填充壳层

时，既不能违背泡利不相容原理，又必须服从最低能量原理，使体系的能量处在最低状态。

当原子核的外电子不停地绕核旋转时，电子本身也在做自旋运动，原子的量子态取决于 L 和 S 的相互作用，作用的结果给予原子一个总角动量 j ， j 可取 $L + S, \dots, L - S$ 之间所有的值。 j 称为“内量子数”，

2.1.2 原子的能级图

一定的原子态与一定的能级相对应。原子的能级可以用能级图表示。图 2-1 为钠原子的能级图。

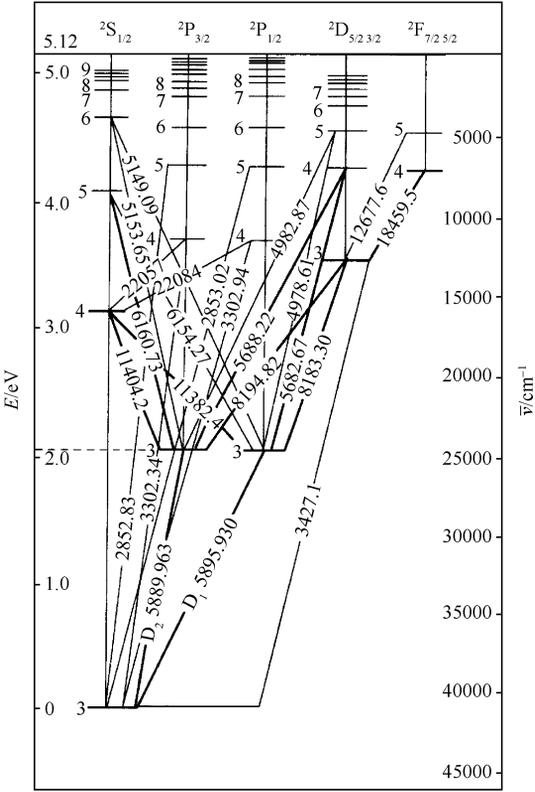


图 2-1 钠原子的能级图

图 2-1 中，纵坐标右边对应各能级光谱项的对应波数。光谱项除用波数表示外，还可以按原子物理学的习惯用电子伏特 (eV) 表示，1eV 对应于 8066.63cm^{-1} 频率或 1239.7nm 波长。

图 2-1 中，纵坐标左边对应光谱项各能级所对应的电子伏特。钠原子线 589.0nm 和 589.6nm 的能级分别为 2.10eV 和 2.09eV 。

图 2-1 中，水平线表示实际存在的能级，将原子体系内所有可能存在的能级，根据其能量的高低，用一系列水平线表示。 $N = 1$ 的原子基态的能量最低，它处在原子能级图的最下面，对应于 0eV 。高于基态的各能级称为激发态能级，由基态激发到各激发态能级所需的能量叫激发能。因为能级的能量与主量子数 n 的平方成反比，所以， n 增大则能级分布变密。 $N = \infty$ 时，相当于电子脱离原子核而电离，原子处在电离状态，其能量相对于原子的电离能和光谱系的极限频率 ν_∞ 。

钠基态原子能级为 $3^2\text{S}_{1/2}$ ，吸收钠 589.0nm 后，激发到 $3^2\text{P}_{3/2}$ 态。吸收钠 589.6nm 后，激发到 $3^2\text{P}_{1/2}$ 态，这是原子吸收光谱的基本原理。激发态的原子又可以放出荧光钠 589.0nm 和钠 589.6nm 回到基态，这是原子荧光的基本原理。通过热电子或离子激发产生的 $3^2\text{P}_{3/2}$ 和 $3^2\text{P}_{1/2}$ 能级的原子，回到基态 $3^2\text{S}_{1/2}$ 时，就放射出谱线钠 589.0nm 和钠 589.6nm ，这就是发射光谱的基本原理。

2.1.3 原子吸收的光谱特性

原子从高能态 E_i 回到基态 E_0 时所发射出的谱线频率 $\nu = \Delta E/h = (E_i - E_0)/h$ ； h 为普朗克常数， $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} = 6.63 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$ ；频率 $\nu = c/\lambda$ ， c 为光速， $c = 3 \times 10^8 \text{m/s}$ ； λ 为波长 (nm)。

在能级图中，也可将能级按角量子数 L 分类，把 L 相同的能级画在同一列内；各能级之间可以跃迁，用线连接。各能级之间的垂直距离，表示跃迁时以电磁辐射形式释放的能量大小。因为有时很多原子分别处在不同的激发态，所以同时发射许多不同频率的光谱线。

因为原子所处的能级是固定的，电子的跃迁也不是任意的，所以原子只能发射一系列固定波长的光。不同的原子具有不同的能级，因此有不同的特征光谱线。

处于基态的原子可以被激发，但是，不是任意大小的能量都可以被基态原子吸收而使之激发的。只有当外界能量大小等于基态与某一能级的能量差时，这个外界能量才会被基态原子所吸收，即只有当 $\Delta E = h\nu$ 时，这个频率的辐射才能被吸收。这样，由已知光源发出的辐射，透过基态原子蒸气后，在光源光谱中就出现了为基态原子所吸收的频率为 ν 的暗线，即吸收谱线。因为，产生发射光谱的电子跃迁 ($E_i \rightarrow E_0$) 与产生吸收光谱的电子跃迁 ($E_0 \rightarrow E_i$) 发生在同样两个能级之间，只是方向不同而已，所以，原子发射光谱的明线与原子吸收光谱的暗线的波长是相同的。原子吸收光谱分析就是研究空心阴极灯光源中的特征谱线（明线）被吸收（暗线）的情况与试样蒸气中元素组分和含量的关系。电子从基态激发到最接近于基态（或某一激发态），并没有中间能级的激发状态，称之为共振激发。电子从共振激发跃迁到基态所发射的谱线称为共振发射谱线。反之（与此过程相反），所产生的谱线称为共振吸收光谱线。因为共振吸收光谱线是从基态

到第一电子激发态，这种吸收跃迁最容易发生，所以产生的这种吸收我们称之为元素的灵敏吸收线。

2.1.4 原子能级的波尔茨曼分布

热力学定律指出：在一定的温度下（或在热平衡条件下），基态和激发态的原子数是有一定比例的，这个比例可以用波尔茨曼定律表示：

$$N_j / N_0 = (g_j / g_0) e^{-\Delta E / kT} \quad (2-1)$$

式中： N_0 为基态原子数； N_j 为激发态原子数； g_0 、 g_j 为基态与激发态的统计权重； k 为波尔茨曼常数， $k = 1.38 \times 10^{-10}$ (J/K)； T 为绝对温度 (K)，又称为热平衡或热力学温度； ΔE 为激发态高于基态的能量 (J)。

在不同的温度下，基态与激发态原子数目的比值不同；表 2-1 表示在 2000~3000K 的原子蒸气下，某些元素的基态与激发态原子数目的关系。

表 2-1 不同温度下某些元素的基态与激发态原子数目的关系

| 元 素 | 波 长/nm | N_j / N_0 | | | | |
|-----|--------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 2000K | 2500K | 3000K | 4000K | 5000K |
| Cs | 852.1 | 4.44×10^{-4} | — | 7.24×10^{-2} | 2.98×10^{-2} | 6.82×10^{-2} |
| Na | 589.0 | 0.99×10^{-5} | 1.14×10^{-4} | 5.83×10^{-4} | 4.44×10^{-3} | 1.51×10^{-2} |
| Ba | 553.6 | 6.83×10^{-6} | 3.19×10^{-5} | 5.19×10^{-4} | — | — |
| Ca | 422.7 | 1.22×10^{-7} | 3.67×10^{-6} | 3.55×10^{-5} | 6.03×10^{-4} | 3.33×10^{-3} |
| Cu | 324.8 | 4.82×10^{-10} | 4.04×10^{-8} | 6.65×10^{-7} | — | — |
| Mg | 285.2 | 3.56×10^{-11} | 5.20×10^{-9} | 1.50×10^{-7} | — | — |
| Zn | 213.9 | 7.45×10^{-15} | 6.22×10^{-12} | 5.50×10^{-10} | 1.48×10^{-7} | 4.30×10^{-4} |
| Pb | 283.3 | 2.83×10^{-11} | — | 1.34×10^{-7} | — | — |
| Fe | 372.0 | 2.99×10^{-9} | — | 1.31×10^{-6} | — | — |

数据来源：中华人民共和国商业部科技局等编. 1980. 仪器分析. 太原：山西科技出版社. 265；邓勃等编著. 2004. 原子吸收光谱分析. 北京：化学化工出版社. 24

在一般火焰温度下，原子蒸气中激发态原子数目 (N_j) 只占基态原子数目的 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 。在一般条件下，原子蒸气中参与产生吸收光谱的基态原子数，远远大于可能产生发射光谱的激发态原子数。激发态原子数随温度而变化，随着温度的升高而增加，但基态原子数则与温度的关系很小，基态原子数基本不随温度而变化（或变化很小）。在火焰发射光谱中，火焰温度的微小波动对激发态原子数目会有明显的影响，但在原子吸收光谱中，火焰温度的微小波动对基态原子数的影响很小，所以，对火焰温度波动不敏感是原子吸收方法的一个很大优点。

表 2-1 中的数据只考虑了热激发，而在原子化器内粒子之间的非弹性碰撞、紫外光的辐照、杂散光的激发等都会引起激发，因此，实际的激发态原子数比表 2-1 中的数据要大。