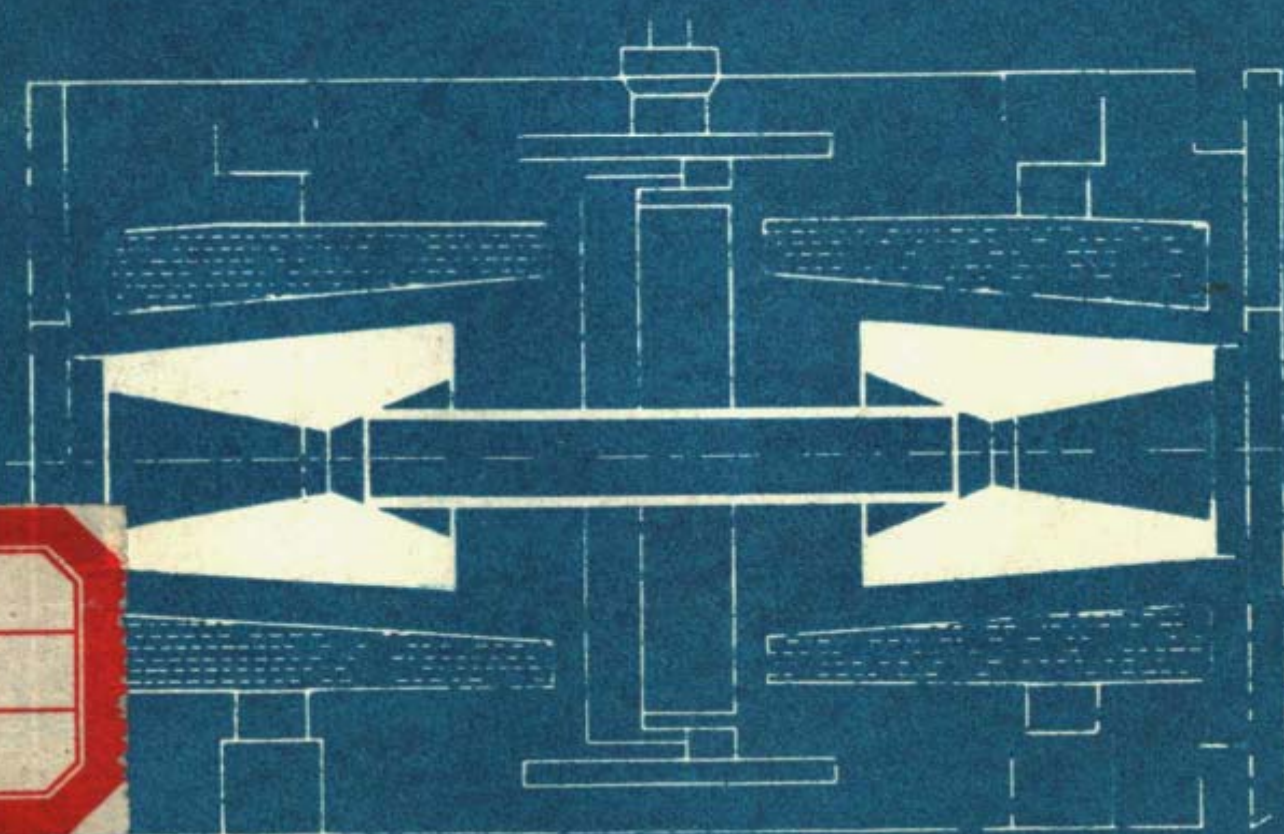


原子吸收光谱分析

方法选编

北京第二光学仪器厂情报室编



32

北京大学出版社

原子吸收光谱法 方法选编

北京第二光学仪器厂情报室编

北京大学出版社

内 容 提 要

全书共分两篇。第一篇中介绍了石墨炉原子吸收仪器的使用及注意事项,在怎样拟定工作条件,消除各种类型的干扰,痕量分析要求等方面提出了有指导意义的建议。对建立新分析方法有一定指导作用。并有农业、生物化学、环境样品、食品、法庭化学、工业分析、冶金分析、石油化学等方面的分析实例。

第二篇中列出了火焰原子吸收的标准条件。并有环境样品、食品、工业品方面的分析实例。

书末有附录,可供选用

本书可供冶金、地质、石油、化工、环境保护、生化、医药卫生、公安、商检等部门的科研单位、厂矿实验室的研究人员,技术人员及高等院校的师生参考。

原子吸收光谱分析 方法选编

北京第二光学仪器厂情报室编

北京大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京大郊亭印刷厂印刷

787×1032 1/32 印张 6.13 字数 130 千字

1981年8月第一版 1981年8月第一次印刷

印数 1-8000册

统一书号 13203.25 定价 0.70元

前 言

原子吸收光谱分析方法在我国现已广泛用于冶金、地质、环境保护、医药卫生、农业、化工、食品、公安等部门的科学研究和监测工作。广大分析工作者在着手分析一种新基体试样或元素时，希望手头能有一本提供仪器工作参数和具体分析方法的书。针对这种情况，我们编译了这本方法选编。书中提供了各个元素的标准工作参数，各类样品的分析方法（重点介绍样品处理）。本书用三分之一的篇幅介绍了石墨炉原子吸收分析仪器的正确使用方法和注意事项，在怎样寻找最佳工作条件，各种类型的干扰与校正方法，痕量分析的沾污等方面提出了有实用价值的建议，希望在读者建立新的方法时能起到一定的指导作用。鉴于火焰原子吸收分析方法在我国已出版的书较多，本书为避免重复，用较少的篇幅选编了一些不常见的新分析方法以作补充。本书所列各种技术资料是用美国P-E公司和日本日立公司生产的原子吸收分析仪器得到的。读者可根据各自实验室的具体情况参考选用。

在选编过程中我们参考了孟广政、李述信、孙永定、李安模、李玉珍、于家翘、章诒学等人搜集的资料；又得到钱振彭、姚元恺二位先生的热情鼓励和校阅其中部份章节的原稿；并和曹佩芝、王玉砚等同志进行了有益的讨论；孙德中、李彦奇、杜春耕、钱国贤等同志在校阅、核对资料、编辑、整理过程中付出了辛勤的劳动。在此一并表示谢意。

由于时间仓促，我们的水平有限，错误和不当之处在所难免。请读者批评指正。

编 者

一九八一年四月

目 录

第一编 石墨炉原子吸收分析法

第一章 概 论	1
§1 引 言	1
§2 分光光度计	2
2.1 光源	2
2.2 波长	4
2.3 分光带宽	4
2.4 标尺扩展和阻尼	5
2.5 记录器响应	5
2.6 峰值读出	5
2.7 背景校正	6
§3 石墨炉	6
3.1 石墨管	6
3.2 石墨原子化器的定位	7
3.3 冷却水	8
3.4 载气的选择	8
3.5 载气流量	10
3.6 载气的中断	10
3.7 石墨炉的高温空烧处理	10
§4 选择最佳温度和时间的原则	11
4.1 干燥温度与干燥时间	11
4.2 灰化温度与灰化时间	12
4.3 原子化温度与原子化时间	18
§5 斜坡升温的应用	21

5.1 用斜坡升温进行干燥	22
5.2 用斜坡升温进行灰化	23
5.3 用斜坡升温进行原子化	24
§ 6 灵敏度与精密度	26
6.1 灵敏度	26
6.2 石墨炉原子化影响分析精度的因素	27
§ 7 分析方法	29
7.1 标准系列法	29
7.2 标准样品	30
7.3 加入法	31
7.4 取样溶液的体积	33
7.5 固体样品的分析	34
7.6 原子化信号的特征	35
§ 8 干 扰	37
8.1 背景吸收干扰	37
8.2 改进基体效应的方法	40
8.3 化学干扰	42
8.4 基体干扰	43
8.5 电离干扰	43
8.6 黑体辐射	44
§ 9 实验室用品及沾污的主要来源	44
9.1 水	44
9.2 化学试剂	45
9.3 实验室器皿	45
9.4 取样用的移液管	45
9.5 通风橱	46
9.6 大气沾污	46

§ 10 石墨炉的日常维护	47
§ 11 标准溶液	48
第二章 石墨炉原子吸收分析的标准条件.....	50
第三章 分析方法.....	59
§ 1 农 业	59
植物组织中钼的测定	59
§ 2 生物化学	60
2.1 血清中铜的测定	60
2.2 血清中铁及总铁结合能力的测定	61
2.3 血清中铝的测定	64
2.4 尿和血清中铬的测定	65
2.5 血清和尿中锰的测定	66
2.6 血液、血浆和尿中镉的测定	67
2.7 血液中铅的测定	69
2.8 指甲中铜的测定	70
§ 3 环境样品分析	71
3.1 空气中金属元素的测定	71
3.2 海水中痕量元素的测定	73
3.3 海底沉积物中锌的测定	74
3.4 水中重金属的测定	76
3.5 水中硒的测定	78
3.6 植物叶子中铅的测定	80
3.7 动物血和尿中镉的测定	81
§ 4 食品分析	82
4.1 鲜牛奶和奶粉中金属元素的测定	82
4.2 乳酪中铜的测定	83
4.3 糖中铬的测定	84

4.4 肉类中重金属元素的测定	86
§5 法庭化学	87
枪弹残留物中铋和钡的测定	87
§6 地质样品分析	89
硅酸盐岩石中重金属元素的测定	89
§7 工业分析	90
7.1 纸浆和纸中重金属元素的测定	90
7.2 某些难熔材料中重金属元素的测定	92
7.3 煤中硒的测定	93
7.4 煤中痕量杂质元素的测定	95
§8 冶金分析	98
8.1 铸铁和钢中残留元素的测定	98
8.2 高温合金中痕量重金属元素的测定	100
8.3 铜和铜合金中铅的测定	101
8.4 金和银中痕量铁的测定	103
§9 石油化学	105
9.1 汽油中铅的测定	105
9.2 石油中镍和钼的测定	106
§10 塑料和纤维	108
聚合物中痕量元素的测定	108

第二篇 火焰原子吸收分析法

第四章 火焰原子吸收分析的标准条件	110
第五章 分析方法	113
§1 环境样品	113
1.1 土壤中铁锰镁铅铜镉锌钠钾的测定	113
1.2 污泥中总汞量的测定(还原气化法)	115
1.3 污泥中总铬量的测定	117

1.4 废水、河水、海水中总汞量的测定(还原气化法) …	119
1.5 废水、河水、海水中砷的测定(还原气化法) ……	120
1.6 废水、河水、海水中总铬量的测定 ……	122
1.7 废水、河水、海水中微量镉的测定(萃取原子吸收法) …	123
1.8 废水、河水、海水中镉的测定 ……	125
1.9 海水、湖水、饮用水、河水、废水中铜的测定(萃取 原子吸收法) ……	127
1.10 河水、湖水、自来水、废水中铁的测定 ……	130
1.11 大气尘埃中铬、铅、镉的测定 ……	131
§ 2 食 品 ……	133
2.1 米中镉的测定 ……	133
2.2 鱼肉中镉的测定 ……	134
2.3 乳酸菌饮料中的锰的测定 ……	135
2.4 豆油中铜、铁、镁、钙、钾的测定 ……	136
2.5 罐头果汁中铜、铅、锌、镉的测定 ……	138
2.6 酒中铜、镉、铁、锌、锰、镁的测定 ……	139
2.7 蜂蜜中铜、铁、锌、锰、镁的测定 ……	140
§ 3 工业品 ……	141
3.1 汽油中铅的测定 ……	141
3.2 重油中钒、钙、铜、镁、锌、铅的测定 ……	142
3.3 原油中钒的测定 ……	144
3.4 原油中钠、钾的测定 ……	145
3.5 润滑油中锌的测定 ……	146
3.6 润滑油中铁、铜、铅的测定 ……	147
3.7 陶瓷餐具中溶出镉、铅的测定 ……	147
3.8 化妆品中铁的测定 ……	150
3.9 水泥中铁、钾、镁、锰、钠、铝、钛、硅的测定 ……	151

3.10 合成橡胶中铁、钙、钠的测定	153
3.11 镀金电镀液中金、钴、镍的测定	154
3.12 碳化钨的分析	155
3.13 煤灰分析	157
3.14 荧光物质的分析	158
3.15 荧光粉的分析	160
3.16 照相定影液的分析	161
3.17 铀化物分析	162
3.18 乙烯基添加料和油漆添加料的分析	164
3.19 高纯氯化银的分析	166
3.20 玻璃与陶瓷的分析	168
参考文献	170

附 录

1、原子吸收分析标准储备液的配制	174
2、用于原子吸收分析的各种火焰温度	179
3、原子吸收光谱分析称样、溶液体积和分析元素 含量对照表	180
4、原子吸收线	182

第一篇 石墨炉原子吸收分析法

第一章 概 论

§ 1 引 言

石墨炉无焰原子吸收法可测定低至 10^{-12}g 的金属元素。石墨炉方法可看作是常规火焰原子吸收法的一种补充手段，并且在许多方面比火焰法优越。鉴于下述理由，对于某些分析宜于采用石墨炉原子吸收法。

1. 对于多数金属元素的灵敏度和检出限，石墨炉法比火焰法好100—1000倍。例如，分析天然水和废水时，不需预先浓缩处理就可测定低至 $10\mu\text{g/l}$ 含量的许多种元素。

2. 要求的试样量少（一般为5—100 μl ），这种优点已在儿科临床分析中得到充分证实。

3. 液态样品不一定要求是真溶液，对均匀的悬浮物和乳剂亦可分析。这是常规火焰原子吸收法无能为力的。

4. 有些固态样品例如塑料、纸张、指甲、植物叶片等，不需处理样品即可直接分析。

但有些场合却不宜使用石墨炉法而宜用火焰法。例如，对于有足够灵敏度而火焰法又能准确分析的液态样品，若用石墨炉法必要性就不大。由于石墨炉法灵敏度高，不宜用于主成分的分析。石墨炉法也不宜测定特别难熔的元素，如钽、钨等。因为它们的化合物非常稳定，难以原子化。

本章旨在介绍分析开始之前，怎样调节石墨炉，怎样选择最佳操作条件。关于安装和使用方面的知识请参阅各仪器

操作说明书。与常规火焰原子吸收方法相比，在石墨炉方法中对工作参数的调节要求较严格，对每一类型的样品都须单独寻找其最佳工作条件。在着手分析一种新基体试样时，或分析一种新的元素时，本章所述内容显得非常有用。文中指出了改变每个仪器参数时，会对分析结果产生什么样的影响；其中提供的详细技术细节，能指导操作者建立新的分析方法。本章还列举了各种类型的干扰及其校正方法。还扼要地讨论了痕量分析时的沾污、标准溶液的配制等问题。

§ 2 分光光度计

石墨炉必须与原子吸收分光光度计配合才能进行工作，所以必须考虑光度计参数的影响。光度计各参数的选择原则不总是与常规火焰原子吸收分析相同。但一般较为常用的办法还是先按火焰法规则对光度计参数作初步调节，然后再根据石墨炉分析的要求加以修正。

在所有原子吸收测定中总是希望得到最大的信噪比。因此应将仪器参数和石墨炉参数都调到最小噪声和最大信号的状态。若使用最强的光源则可使用较低的光电倍增管增益，这样可使仪器噪声最小。作为一般规则，选择仪器参数应尽可能使用最低的光电倍增管增益，以便得到好的分析结果。

2.1 光源

原子吸收分析中使用的光源必须能提供待测元素的锐线光谱。对光源的要求是亮度大、稳定、寿命长。通常都使用能产生锐线光谱的空心阴极灯。对于砷、硒等共振线位于远紫外光谱区的元素，空心阴极灯不能给出足够的亮度。

在这种情况下，使用无极放电灯（EDL）可解决这一问题。

空心阴极灯

一般单元素灯比多元素灯亮度大。采用放大倍数大的标尺扩展时，灯的亮度大有利。当分析元素的浓度接近检出限时，最好使用单元素灯。

关于灯电流，每个空心阴极灯的标签上都标有直流连续或直流脉冲供电方式的推荐电流值和最大电流值。在脉冲供电时，推荐的电流值是不足的，因为电流表指示的是平均电流值，它小于峰值电流。在脉冲供电时，如果空心阴极灯处于高电流状态下工作，寿命将明显缩短，因此应当注意，按仪器规定的电流值工作。基于此决不允许使用灯的工作电流超过最大推荐电流值。

无极放电灯

P-E公司的无极放电灯比相同元素的空心阴极灯亮度大、寿命长。对于某些元素还能提供较高的灵敏度和较低的检出限。关于无极放电灯的设计、操作等其它方面的资料请参阅有关文献^[1]。

无极放电灯的起动和预热：无极放电灯外形设计与空心阴极灯大小相同，因此两种灯可直接互换使用。但无极放电灯要求外加电源，使用时用专用的导线将灯与电源相联，通电，将功率调节到最大量程的3/4处。如果此时灯已点亮，功率表指针将立刻达满刻度。如果灯未亮，用另一专用的小灯照射无极放电灯前窗1—2分钟，使灯点亮。点亮后将功率值调到推荐的数值。将灯预热10—20分钟，然后调整灯的位置。

置。预热时若采用比推荐值大1—2瓦的功率，可使预热时间缩短5分钟，但预热完毕后须再将功率降至推荐值。

无极放电灯的工作功率：多数情况使用标签上的推荐值，这时性能最佳。此时能得到最大强度和最高灵敏度。灯的工作功率比推荐值低些尚可，但降低幅度不应超过1瓦，否则灯的性能将变坏。

灯的定位

如果使用氘灯背景校正器，应将无极放电灯的像调到尽可能地与氘灯像重合，然后调节石墨炉位置使光束衰减程度最小。更详细的情况请参阅石墨炉说明书和本章石墨炉定位一节。

2.2 波 长

当使用最灵敏分析线时，分析线波长与火焰法所用的波长相同。当使用最小的样品体积得到的吸光度大于0.5时，应选用次灵敏线而不采用稀释样品的办法。

许多元素不止有一条共振吸收线，这会给分析带来益处。特别是分析样品有很高的分子吸收或光散射时，选用较长的波长可减小这种干扰。本书附录中可查到一些元素有数条分析线。

2.3 分光带宽

石墨炉分析中所用狭缝宽度通常与火焰法相同。当然，在特殊情况下也会有改变。“标准条件”中列的分光带宽一般是能给出最佳灵敏度和最好信噪比的宽度。有时，为提高信噪比用了比推荐值宽的狭缝，这时灵敏度将有所降低，而且对于某些光源特别是多元素灯，还可能导至光谱干扰。改

变狭缝宽度往往可降低“黑体辐射”漂移。

2.4 标尺扩展和阻尼

因石墨炉法的灵敏度比火焰法高得多，一般不需使用标尺扩展。许多分析无须用仪器上的标尺扩展，而采用其它方法调节灵敏度。比如改变取样体积，改变内气流，改变原子化温度等。需要扩展时，可采用10~50倍的放大倍数。火焰法中可通过调节记录器响应或光度计阻尼来降低基线噪声。但用石墨炉分析时，由于原子化峰值的出现可能短于0.5秒（例如在原子化温度2100℃测镉时），要求用快响应的记录器。为了让峰高完全显示出来要求用最低的光度计阻尼。对于测定钒、钼等不易挥发的元素，使用气流中断方式时，高阻尼可提高信噪比。

2.5 记录器响应

石墨炉分析可使用响应时间为0.5秒的10毫伏记录器。响应时间为1.0秒的记录器对某些元素显得太慢。但响应时间小于0.2秒的记录器也不适宜，这有可能记下较高的电子噪声。关于记录纸速度，最适宜的是10或20毫米/分。

2.6 峰值读出

显示吸收信号的主要方法是使用条图记录器。但随着电子学的发展，已能直接显示与峰高或峰面积有关联的吸光度或浓度。当分析元素受基体干扰而影响峰高测量时，采用峰面积测量可提供好的分析精度。峰面积测量还可补偿低温原子化引起的干扰，以及扩大校准的直线范围。当“峰高”和“峰面积”两种测量方式所得结果满意程度相近时，优先采用峰高法。因峰高法产生有用信号数据所需要的时间短些。

峰面积法还要考虑基线方面的情况。如果原子化时随分析信号一起产生了“烟雾”或其它分子吸收，则会导致错误的结果。这时若采用峰高方式测量加上背景校正即可得到准确结果。

2.7 背景校正

在火焰和无焰法原子吸收分析中，氘灯背景校正器设计成能自动校正非原子吸收。为了有效地进行补偿，背景校正灯的像应与空心阴极灯的像重合，而且通过石墨炉的中心。氘灯本身的寿命有限，通常在长时间使用后应定期更换。

§ 3 石 墨 炉

3.1 石墨管

图 1 所示的石墨管是新标准型石墨管，在其两端内侧车制有细密沟纹，这些沟纹能使溶液保持在管内，这种设计适用于水溶液和有机溶液。水溶液样品最多可容纳100 微升，有机溶液样品最多可容纳50微升。

具有热解石墨涂层的石墨管有使管的寿命增长和使难熔元素的分析灵敏度提高等优点。在HGA-2100型仪器上，利用“热解涂层的气体控制设备”和使用含10%甲烷与90%氩的混合气体，可制备这种石墨管^[2]。在HGA-70型和HGA-2000型上就不能制备这种涂层石墨管。

与HGA-2000、72、70型石墨炉一起提供了两种石墨管：标准型和沟纹型。标准型（图 2）用于大多数分析。沟纹型（图 3）则用于某些有机溶剂。这种标准型石墨管不宜用于取样体积大于20微升的有机溶剂。有机溶剂浸润石墨，并

流向标准型石墨管的两端，造成分析再现性变坏，如果溶液量太多，甚至造成溶液损失。但用沟纹型石墨管时，溶液可以保留在管内沟纹部位，可以容许盛50微升有机溶液。

沟纹型石墨管与标准型石墨管在热学上性质不同，工作温度前者低、后者高。由于沟纹型石墨管的最高温度比较低，不适于测定钒、钼等挥发性较差的高沸点元素。

沟纹型石墨管对某些样品还有其特殊优点。比如生物样品，在灰化阶段易飞溅，用沟纹型石墨管易于把样品保持在管子的中央部分。

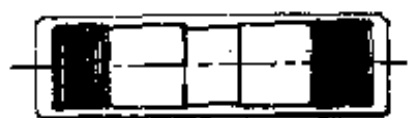


图1 HGA-2100标准型石墨管



图2 HGA-2000标准型石墨管



图3 HGA-2000沟纹石墨管

石墨管的使用寿命约为50—300次测定，使用寿命取决于原子化阶段的温度、时间以及载气流量和样品种类。在石墨管长期使用中，会表现出灵敏度降低。当灵敏度下降到开始使用时的20—25%时，该石墨管一般就该废弃不应再用。分析结果的再现性也会随着石墨管的使用寿命而下降。

3.2 石墨原子化器的定位

怎样把石墨炉调到空心阴极灯光路中，可查阅石墨炉原子化器的使用说明书。为达到最佳效果应当仔细调节石墨

炉位置，使得光束的减弱为最小。对于1978年3月出厂的P-E公司双光束仪器（HGA-2100, 76B, 74），去掉石英窗之后在移入或移出光束时，光束都不应当减弱。

在老式的（HGA-2000, 72, 70）石墨炉中，与石墨管产生电接触的石墨锥直径比石墨管直径略小些，当把石墨原子化器移出光路调好零点后，再把它推入光路时，使吸光度由零变到0.05—0.15。石墨原子化器定位调节的最终目的应使吸光度达到最小。

新式的石墨炉（HGA-2100, 76B, 74）中，石墨锥的内径与石墨管的内径相一致。使用这种新锥体时，在新型双光束仪器上或在经改装的老式仪器上，石墨原子化器的挡光程度都将显著降低。

3.3 冷却水

为使石墨管在各次分析之前能迅速将温度降到室温，石墨炉原子化器必须使用冷却水。在最佳的水温（20℃）和水流量（1—2升/分）条件下，原子化器应在原子化结束后的20—30秒钟内冷却下来。水温不宜太低，流速也不宜太大，否则在石墨锥体或石英窗上将形成由大气产生的冷凝水，致使光能减弱。如果石墨炉在很高的温度下工作时间过长，炉内冷却水的温度就可能超过60℃，此时仪器上的传感器会切断加热电源，点亮警告指示灯。

3.4 载气的选择

为保护石墨管和分析物质不受空气氧化，要用氩或氮屏蔽石墨炉。一般来说，氩气纯度比氮气好，所以用氩气好些。有些元素如铅，用氩作载气时灵敏度较高，这可能是由于

用氮时，在原子化过程中助长了氮化物的生成，从而降低了灵敏度。测铝时用氩作载气比用氮提高灵敏度3—4倍。在高温能生成氮化物的元素一般都会遇到类似的情况。在拟定一种石墨炉分析方法之前，试验一下氩和氮两种气体，对比一下哪种好是很必要的。

如果用氮作为载气，高温下原子化时，石墨原子化器中会生成CN分子。该分子在335—359nm、374—389nm、410—422nm波长范围内会产生吸收，在某些测定中会带来干扰。用357.9nm测铬时就会遇到干扰。改用360.5nm测铬或使用背景校正器加以校正可消除CN的分子吸收干扰。当用氮作载气并在CN带光谱附近测量时，应当注意分子吸

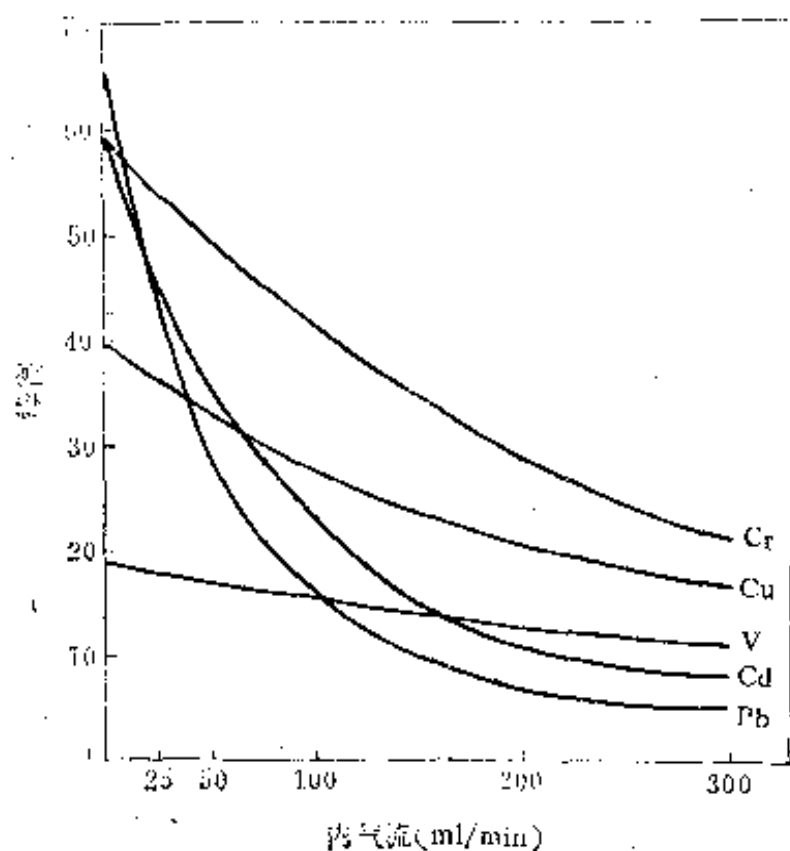


图4 HGA-2100的灵敏度与管内气流的关系

收干扰。

3.5 载气的流量

若气体流量降低，易挥发元素的灵敏度会提高，但石墨管的寿命降低。图4是管内气体流量与元素灵敏度间的关系曲线。气体流量大时管内的层流状态不再存在，信号变得不稳定。

3.6 载气的中断

一些原子化器（HGA-2100、2000、76B、74、72）在原子化阶段都有自动中断气流的能力。HGA-70型可以把这种自动的气流中断改为手控^[3]。中断气流法提高了易挥发元素的灵敏度。因为气流停止流动会使原子在光路中的停留时间增长，增大了原子密度，能得到较高的吸光度。例如镉的灵敏度在气流中断情况下可提高近3倍。对于中等挥发和难挥发的元素，气流中断法并不能使灵敏度提高。如果采用了气流中断，最佳原子化时间也应有所改变。但气流一般只在原子化阶段被切断，所以干燥及灰化两阶段的参数不应改动。

3.7 石墨炉的高温空烧处理

采用一种控制器件可使石墨炉的温度瞬间升至最高温，而不经一般的程序步骤。这种功能的最初用途是，在开始分析之前用来处理新的石墨管。最高温度空烧处理法也适用于下述目的：除去原子化阶段后残留在石墨管中的未挥发样品残渣；除去已经加入管中而又不想要的样品。

为了使下一个试样被注入石墨炉之前将炉冷却下来，原子化阶段结束后应间隔一段时间。一些仪器（如HGA-2100、

76B、74型)的程序指示灯在原子化结束后30秒钟点亮。等灯熄灭后再加试样,否则会因有内气流而影响样品的加入。

§ 4 选择最佳温度和时间的基本原则

在火焰原子吸收分析中,基体的解离、基态原子的产生等过程,实际上是同时发生的。而在石墨炉分析中,同样这些过程则是在干燥、灰化、原子化等阶段中依次发生的。这就使得石墨炉分析需要一个较长的时间,并要仔细选择各阶段的温度,以便保证每一过程都有效进行。虽然对许多种样品可直接用“标准条件”中列出的温度和时间,但对于未知基体及组分复杂的样品,须按下述方法选择最佳条件方能进行分析。一般来说,样品愈复杂,选择最佳条件时愈应仔细。但有一点应确信,不管对什么样的样品,“标准条件”中的参数总是探索最佳条件的参考指南。

下面概述三个阶段温度和时间选择。

4.1 干燥温度与干燥时间

(1) 选择比溶剂沸点略高的温度作为干燥温度。

(2) 选择干燥时间下列参数可供参考

10微升——15秒

20微升——20秒

50微升——40秒

100微升——60秒

(3) 复杂样品可采用“斜坡”升温。

干燥阶段的目的是蒸发掉样品中低沸点的液体。干燥温度应根据溶剂或样品中液态组分的沸点来选择。一般选取

的温度应略高于溶剂的沸点。对稀的水溶液来说约为100—110℃；对甲基异丁酮（沸点为117℃）来说约为120—130℃。值得指出的是，溶有大量盐类的溶液其沸点比纯溶剂略高。

为蒸发得快些，温度可稍高一点，但不宜太高，以避免沸腾。在干燥时石墨炉发出嘘声即表示有沸腾现象。如果分析含有多种溶剂的复杂样品，采用斜坡升温特别有利。

样品是否在石墨炉中产生沸腾现象，也可把石墨炉移出光路直接观察。但要注意，在原子化时产生的强光对眼睛有害。

如果样品溶液剧烈沸腾，会产生飞溅，导致分析结果精度不好。

干燥时间主要取决于样品体积的多少。一般来说，10微升用15秒；20微升用20秒；50微升用40秒；100微升用60秒。溶有大量盐类的溶液干燥时间需要更长一些。有很多种固体样品，只需少许干燥时间。然而生物体组织及易潮解吸水的样品则要求较长一些的干燥时间。

如果分析元素的浓度太低而又不适于将溶液预先浓缩，注入100微升溶液不够时，则可多加几次，每次100微升，每加一次后进行干燥。但应注意，样品溶液加入量增多后，沉积在石墨炉中的基体量也将相应增加，这也许需要增加灰化时间，以便将它除掉。另外，还需进行背景校正。

4.2 灰化温度和灰化时间

（1）选取一份估计能给出吸光度为0.2—0.5的样品溶液。

（2）选取由4.1和4.3用标准溶液确定的干燥温度和时

间以及原子化温度和时间。

(3) 对预期不会产生明显分子吸收信号的样品, 按下面将提到的(15) — (16)步骤进行。

(4) 把波长调到分析线附近的非吸收线上, 或调到“单独背景”方式(如5000型仪器)上。

(5) 在200℃灰化30秒钟或更长一些, 然后进行原子化。这个过程出现的任何吸收信号都表示有基体分子吸收。

(6) 重复(5), 但依次提高灰化温度。

(7) 如有可能试用斜坡升温灰化。若斜坡灰化有效, 则在原子化阶段背景吸收将会减小。

(8) 根据不同灰化温度所对应的分子吸收信号绘图(如图7)。

(9) 能够给出背景信号不大(吸光度小于0.5)的最低灰化温度, 就可选为最低灰化温度。

(10) 在选定的最低灰化温度下, 连续递减灰化时间, 观察分子吸收信号的情况。

(11) 找出最小的分子吸收信号(吸光度小于0.5)所对应的最短灰化时间, 就是要选的灰化时间。

(12) 重新调在分析线的波长上, 使用背景校正方式。

(13) 用上面确定的灰化参数重新分析样品, 这时所得到的原子化信号就代表分析元素的原子吸收信号。

(14) 重复(13)操作, 但使用依次递增的灰化温度。

(15) 根据不同灰化温度对应的原子化信号作图(图5)。

(16) 曲线平坦部分所对应的最高温度就是最高灰化温度。

(17) 根据由(9)决定的“最低灰化温度”和由(16)决定的“最高灰化温度”，选定用于分析的“灰化温度”。

为了在原子化之前去掉比分析元素化合物容易挥发的样品基体，灰化这一步骤是必要的。它可减少分子吸收干扰。

对于稀的水溶液来说，在 300°C — 500°C 灰化10秒钟一般就足够。而对于较复杂的样品来说，灰化参数应当进行优选，有时采用斜坡升温有益。

在确定最佳灰化温度和时间时，要牢记两点相互矛盾的方面。

(1) 必须使用足够长的灰化时间和足够高的灰化温度，以便尽可能完全地将起干扰作用的产生“烟雾”的样品基体挥发掉。

(2) 灰化时间必须尽可能短，灰化温度必须尽可能低，以保证分析元素在灰化过程中不受损失。

上述两点一般是可以满足的，但并非永远如此。例如，在测定血清中铁时，灰化参数就相当容易优选。血清中的有机物基体很容易在某一温度下挥发，而在该灰化温度下铁不

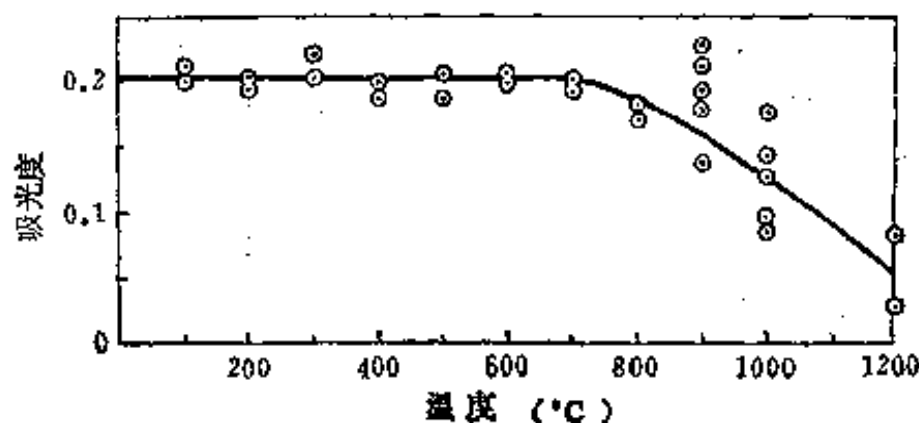


图5 最高灰化温度

挥发出来。然而，试图测定血浆中镉时会发现，既使在只准血浆基体完全挥发的最低温度下，镉也会有损失。

从上述例子中可以看出，分析人员通常遇到的两种情况中，一种是样品基体比分析元素容易挥发得多；另一种是分析元素与基体在同一温度甚至略低的温度下同时挥发。显然后一情况不利。为对付后一情况，下面的办法经证明是有效的。

(1) 利用背景校正器消除原子化阶段基体产生的分子吸收，省略灰化步骤。

(2) 用一合适的试剂处理样品，使样品基体比分析元素更易挥发，或使分析元素比基体更难挥发。

有这样一些例子，某些元素在复杂基体中的最佳灰化参数与在纯水标液中的最佳灰化参数很不相同。例如，水溶液中以硝酸盐状态存在的铅，在 700°C 以前挥发，但在有各种无机盐存在时，挥发温度发生了变化，可以在 $400\sim 900^{\circ}\text{C}$ 不同温度下挥发。因此应当强调，对某一特定的样品，有选择最佳灰化温度的必要。

灰化时间亦应考虑。比如说，某种元素在 800°C 下保持10秒钟也许挥发并不显著，但在同一温度下保持60秒钟就可能明显挥发。

在选择最佳灰化参数时，要考虑基体和分析元素两个方面。

最佳灰化温度的选择

选择稀的水溶液的最佳灰化温度，与选择原子化温度的过程相似。选择最佳的干燥参数和原子化参数，并把灰化时

间定为30秒钟。用与先前测定时同样的样品量，采用依次递升50℃或100℃的不同灰化温度分析样品。作出不同灰化温度与原子化信号的关系曲线，如图5所示。一般在某一温度范围内吸光度信号保持不变，但超过某一温度时信号下降，在图5的例子中最高灰化温度为600℃。

对于能产生“烟雾”的样品来说，其灰化参数的优选要比水溶液复杂得多。这种参数选择必须使得大部分样品基体能挥发掉，而分析元素却不挥发。对大量基体必须除掉而待测元素又很容易挥发的情况，这些参数必须严加控制。对于能产生“烟雾”的样品，经常用到背景校正。在溶液中含有高浓度盐类时，其石墨炉分析亦建议进行背景校正。

选择最佳灰化温度和时间的实例

现以测定浓缩牛奶中铅为例，阐明选择最佳灰化温度和时间的办法。

首先，取少量（20微升）浓缩牛奶（其含铅量应足以产生0.2—0.5吸光度，若含铅量低于这一水平则应加入已知量铅），在110℃干燥30秒钟。

然后绘制灰化温度与基体分子吸收信号间的关系曲线。在某一低温度下灰化60秒，接着采用由铅标液确定的原子化条件进行原子化，在铅吸收线附近的一条非吸收线280.2nm处测量基体“烟雾”的吸收峰。

多次重复上述测量，每次将灰化温度提高50℃或100℃。将灰化温度对应分子吸收峰作图（如图7所示）

从图7可以看出，分子吸收在375℃处下降得很快，然后随温度增加变化不大，但始终不会消失。375℃之前的大

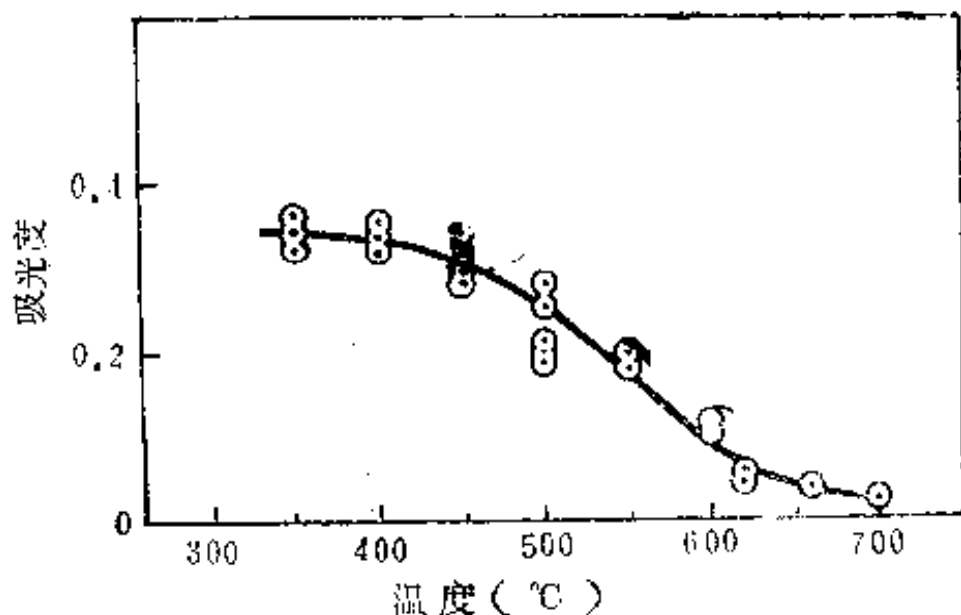


图6 牛奶样品测铅的最高灰化温度

量分子吸收可能是挥发出大量有机物产生的；375°C 之后的吸收可能是牛奶中无机分子的吸收。

曾在375°C增长灰化时间，试图降低“烟雾”信号，但一直加长到300秒钟这种信号也未见有明显降低，故决定灰化时间选为60秒。从而确定了最低灰化温度为375°C，最短灰化时间为60秒。

上面讲的是除掉基体的最低灰化温度和时间，下面再讲被测元素铅的最高灰化温度。

采用60秒的灰化时间和某较低的灰化温度进行灰化，接着采用前面讲过的原子化条件进行原子化，在铅吸收线283.3nm处测量牛奶样品中铅的吸收峰。

多次重复上述测量，每次将灰化温度提高50°C或100°C。将灰化温度对应铅的原子吸收峰作图（如图7所示）。

从图7可以看出，实际牛奶样品中铅的最高灰化温度应

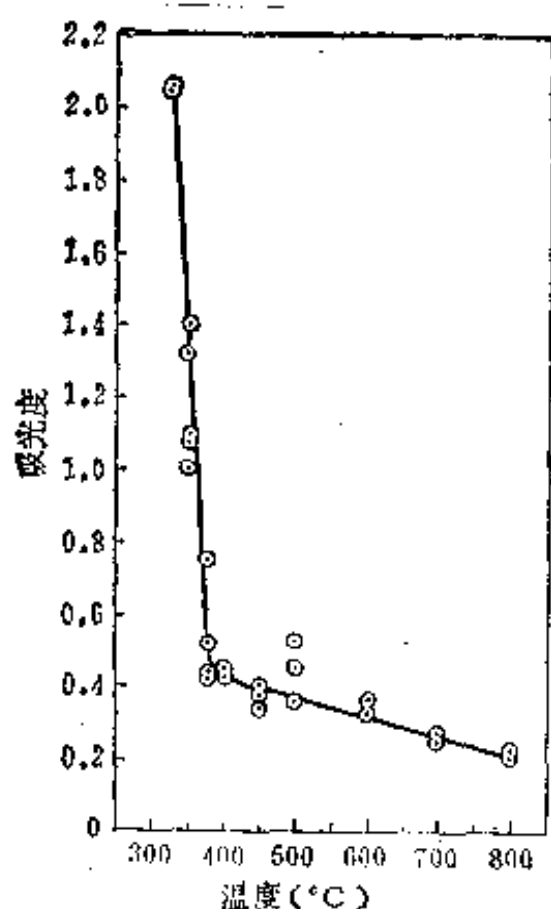


图7 牛奶样品测铅的最低灰化温度

用非吸收线280.2nm, 使用背景校正进行测量, 样品在375℃灰化60秒, 然后进行原子化。若原子化信号不出现, 就表示已完全校正了分子吸收。若看到一波峰或明显的基线偏离, 表明校正不完全。这时或减少样品体积或将样品稀释, 一直到背景校正器能完全抵消的程度为止。

4.3 原子化温度与原子化时间

(1) 选择一个标准溶液, 使被分析元素的吸光度为0.2—0.5。

(2) 按4.1所定的温度与时间进行干燥。

(3) 在300℃灰化10秒。

为400℃。这与水溶液中以硝酸铅形式存在的铅的最高灰化温度(600℃)显然不一样。

样品基体的最低灰化温度为375℃, 铅的最高灰化温度为400℃, 鉴于此, 确定400℃和60秒作为最佳的灰化条件。

经最佳条件灰化后, 仍然需要进一步用背景校正扣除分子吸收。最佳灰化条件加上背景校正能否完全消除基体的分子吸收, 还须用实验加以验证。

(4) 在2700℃原子化10秒。

(5) 重复(1)—(4)各步骤，但各次的原子化温度依次递降。

(6) 以各次的原子化温度与对应的吸光度作图(图8)。

(7) 从图上选取给出最大吸光度的最低温度，作为原子化温度。

(8) 选取足以使原子化信号回复到基线的时间，定为原子化时间。

原子化温度取决于分析元素的种类及基体的挥发程度。可用适当体积的，能得到0.2—0.5吸光度的标准溶液来选取最佳原子化温度。

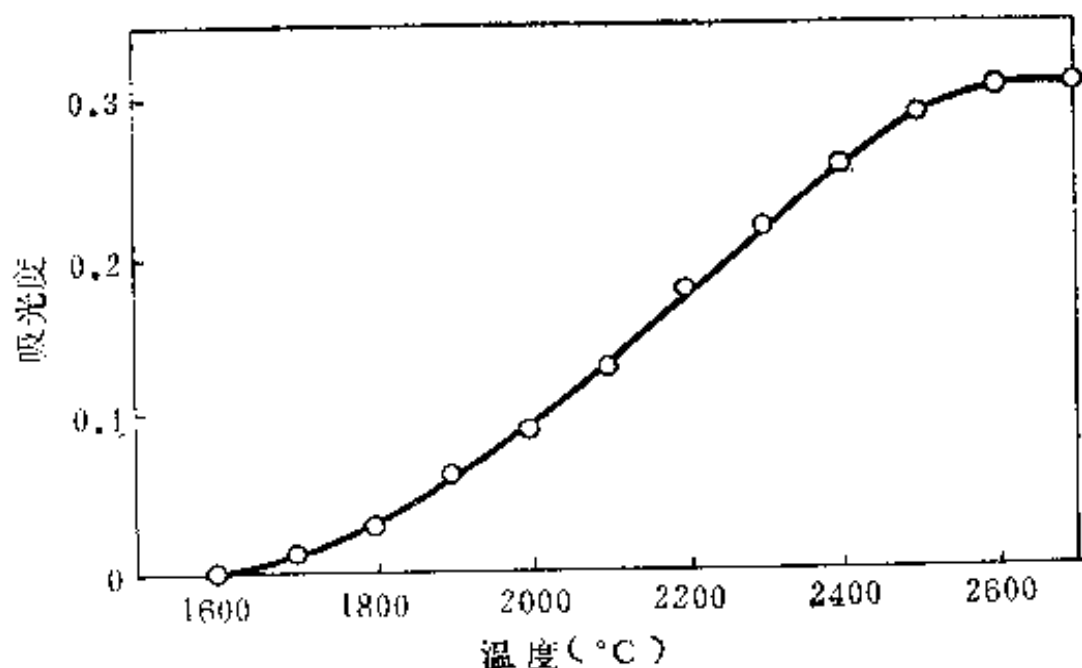


图8 最佳原子化温度

最佳原子化温度的选择

当被分析元素的量(溶液的体积)选定以后，则最佳的原

原子化温度可通过实验确定下来。这一实验包括一系列各种温度下的原子化信号的测量。实验的内容如下：

干 燥：20微升样品在120℃干燥20秒

灰 化：在300℃灰化10秒

原 子 化：在2700℃原子化10秒

载气流量：50毫升/分

将某一个标液原子化，并测量出峰高。再用逐步降低100℃的原子化温度重复进行试验。如果在原子化阶段终止时吸收信号不回到基线，就利用手控高温控制钮，除去石墨炉中未挥发掉的残留样品。基线是在不加样品时经同样操作而确定的。

这样，如图8所示，就绘制出一条原子化信号与原子化温度的关系曲线。对于大多数元素来说，这一曲线上升到某一点后开始平稳，在此之后即使温度增高，吸收信号也不再增强。最佳的原子化温度亦就是能给出最大吸收信号的最低温度。在图8的例子中是2600℃。对于难挥发元素来说，随着温度的增高，信号曲线并不呈现平顶状，这时应考虑以较高的温度作为最佳原子化温度。

分析工作者总希望在较低的温度下操作，以便延长石墨管的使用寿命。为此，在标准条件中的最高温度以2700℃为限。

对于复杂样品，应采用同样的步骤进行试验。对水溶液标准和样品溶液来说，原子化温度往往很接近。

应当指出，在用热解涂层石墨管时，其最佳原子化温度与用高密度石墨管时会有所不同。另外，最佳原子化温度也

随信号测量方式(峰高或峰面积)而变,因为这两种方式具有不同的特性。

在用高于最佳原子化温度工作时,分析精度常常会变坏。

最佳原子化时间的选择

原子化时间的选择应尽可能短,但以能完全原子化为准。在记录曲线上表示着这一原子化信号回到基线所需要的时间。

假如原子化时间选择太短,会有一些分析元素被残留在石墨管中,并使随后的分析结果造成误差。

对于钼、钛、钒等易形成碳化物的元素来说,原子化时间约为8—15秒。原子化时间一般不需要超过20秒,因时间过长会降低石墨管的使用寿命。

§ 5 斜坡升温的应用

某些石墨炉装置备有“斜坡”升温设施,⁴这将给程序控制提供方便和灵活性。可以使分析人员以某一欲选速度将石墨管温度连续升高,以保证更好地处理管内组分复杂的样品。

有时,利用等温的温度程序分析复杂样品(特别是含有有机溶剂的样品)不会令人满意,分析再现性太差。其原因是某一阶段热处理不完全,造成了样品的喷溅。

斜坡连续逐渐升温,使得多组分样品中的每一组分都能受到适宜的热处理。因此处理完全,可免除喷溅。

欲在石墨管中作试样的化学预处理时,正好需要斜坡升温,因为往样品中加入各种试剂常需要缓慢逐渐升温,以控

制化学反应的速度。

“斜坡升温”可用于干燥、灰化、原子化的各阶段中（见图9）。

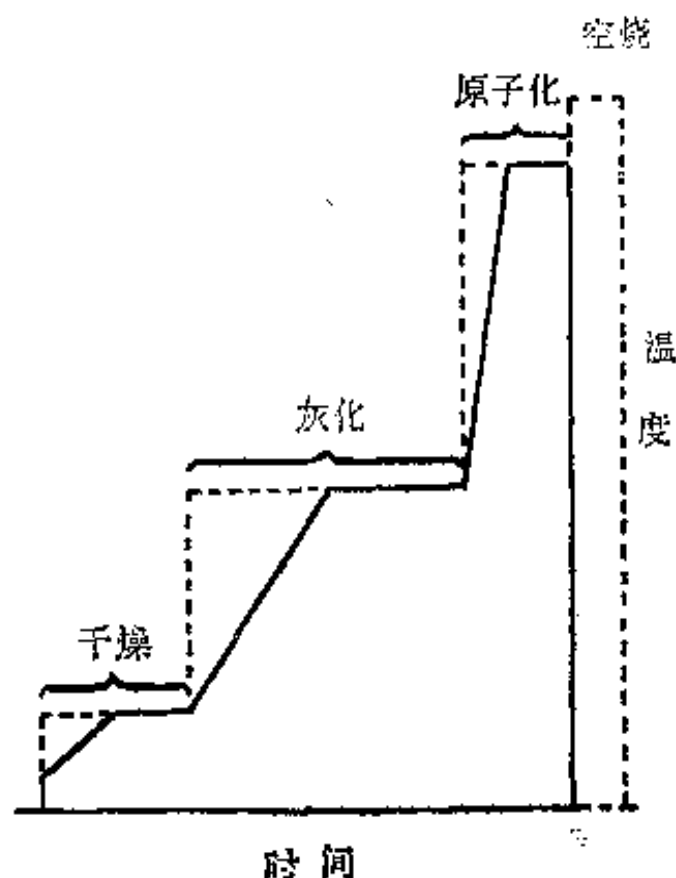


图9 HGA斜坡升温程序

5.1 用斜坡升温进行干燥

有些样品的溶剂是混合物，用固定的干燥温度蒸发不合适。干燥温度过高会使沸点低的组分过分受热，发生喷溅，使样品在管内的再分布重现性不好。干燥温度过低会使沸点高的组分不能完全蒸发，待到灰化阶段时发生喷溅，使样品在管内的再分布重现性也不好。

但使用“斜坡升温”时，能使温度从室温连续逐渐地升到某一选定的温度，使溶剂逐步完全地蒸发掉。若有需要还

可在选定的最高干燥温度下保持一段时间。

在确定斜坡升温干燥阶段的具体程序时，分析工作者应当根据样品体积和温度范围确定干燥时间，根据最难挥发溶剂的沸点确定最高干燥温度（一般后者要高出前者 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ ），以及在最高温度下的保持时间。通常，为保证完全除去沸点最高的组分，一般用总干燥时间20%的时间保持在最高干燥温度下是有益的。

下面以分析血清为例说明干燥程序的内容。

进样量——20微升

总干燥时间——40秒

斜坡升温干燥时间——30秒

最高干燥温度—— 300°C

在此例中总干燥时间的75%是斜坡升温，另外25%的时间保持在最高干燥温度。

5.2 用斜坡升温进行灰化

利用斜坡升温进行灰化的理由与前节相似。样品中会有好多种组分，要完全破坏就需要不同的灰化温度。若起始的灰化温度过高，则基体中最易挥发的组分的分解、熔化、沸腾就会很快，以致引起样品的喷溅，导致重现性不好。

灰化条件的几个主要内容是

- （1）灰化时间（与需去除的基体量有关）
- （2）起始灰化温度和最终灰化温度
- （3）斜坡升温的速度（与石墨管内产生的化学反应有关）

分析血清时上述有关参数是：

进样量——20微升

总灰化时间——20秒

斜坡升温灰化时间——15秒

最高灰化温度——1000℃

由于灰化阶段接在干燥阶段之后，故在本例中起始灰化温度是300℃（亦就是干燥阶段末尾所达到的温度）。

起始灰化温度当然就是干燥阶段达到的最高温度。若没有干燥阶段，则起始灰化温度就是室温。

为保证样品热分解完全，在最高灰化温度下保持一段时间，分析工作者将会发现这很有用。最高灰化温度由分析元素的热稳定性而定。

5.3 用斜坡升温原子化

如果基体的挥发性比分析元素的挥发性差或相近，从灰化阶段到原子化阶段，若是“阶梯式”升温，分析元素和基体就同时被原子化，这时就非用背景校正器扣除背景不可。然而有时背景很强，难以完全扣除。

这时，如果采用斜坡升温方式原子化，就可能利用分析元素与基体间挥发性的差别，使分析元素在基体之前挥发出来，达到满意的分析结果。

在原子化阶段用斜坡升温程序时要注意以下各点：

（1）起始原子化温度亦就是最终的灰化温度。

（2）管内气流中断可能不利，因为这样会使分析元素和基体这两种蒸气汇合在一起，引起背景吸收。

（3）斜坡升温的速度应以能较好地分辨出基体信号和分析元素信号为准。

(4) 最高原子化温度可能比同一元素的水溶液原子化温度高些或低些。

下面以测定2%铜基体溶液中镉为例,说明斜坡升温原子化的用途。

由于镉在400℃以上即挥发,故不可能在镉原子化之前把基体铜去掉。但采用斜坡升温可以使镉在基体铜之前挥发出来。图10表示斜坡升温原子化和“阶梯”升温原子化的实例。

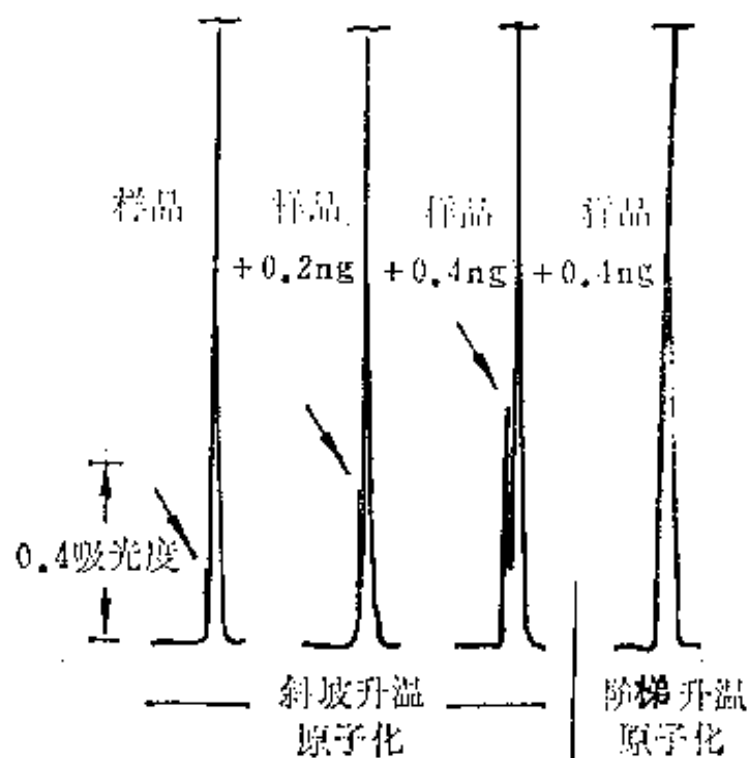


图10 2%铜溶液中镉的波峰

左边的第一个小波峰(箭头所示)是镉的信号,第2个高波峰是铜的背景吸收。分析中没有用背景校正,因为背景信号很大,其吸光度大于1.5,背景校正是否能完全抵消还是个

问题。若是用“阶梯”升温原子化，镉的信号与背景信号就混在一起；而斜坡升温时镉的信号可与背景信号区分开。

斜坡升温原子化的程序为：

灰化阶段最后温度 400℃

原子化温度 2500℃

斜坡升温时间 9秒

在基体比分析元素略为容易挥发的情况下，也可采用斜坡升温原子化。这时，基体在分析元素原子化之前先挥发出来。

§ 6 灵敏度与精密度

6.1 灵敏度

用石墨炉进行分析时某元素的灵敏度，表示能产生吸光度为 0.0044（亦即吸收率为 1%）的该元素的重量，一般以 pg 表示（ $1\text{pg}=10^{-12}\text{g}$ ）。在后面“石墨炉原子吸收标准条件”一节的表格中，既列出了灵敏度数值，也列出了与产生吸光度为 0.2 相对应的溶液浓度值。例如对铜来说，表中第 8 栏表示产生 1% 吸收率的灵敏度为 50pg；第 10 栏表示产生吸光度为 0.2 的“检查灵敏度”是 $0.1\mu\text{g/ml}$ 。

一般，某元素的灵敏度系指对最灵敏的吸收线而言。改用其它次灵敏线时，应核算成各谱线的相对灵敏度。

通常，用 P-E 公司 HGA-2100 型、76B 型、74 型仪器得到的灵敏度，比用 HGA-2000 型、72 型的灵敏度高出 2 倍左右。HGA-2100 型的仪器操作参数，也可用于 HGA-76B 型和 74 型。这些参数同样也可用于 HGA-2000 型和 72 型，

只是灵敏度有所不同，这取决于所用石墨管内气流的大小。

HGA-2100型仪器的操作参数也可作为HGA-70型仪器选择参数时的参考。但由于HGA-70型仪器没有直接的温度读出，必须将这些操作参数在使用前转换为电压值。其次，由于HGA-70型不能达到象HGA-2100型那样的最高温度，所以对需要2300℃以上原子化温度的元素来说，灵敏度将会差一些。

6.2 石墨炉原子化影响分析精度的因素

假设分析样品是均匀的，分析过程中也没有被沾污，但在石墨炉分析中仍有如下影响分析精度的因素。

石墨炉对分析精度的影响

(1) 随着石墨管使用时间的增长，石墨管的物理特性逐渐变化，分析精度也随之变坏，变坏速度与样品种类及原子化温度有关。

(2) 若是干燥、灰化、原子化的温度和时间选择不适当，会造成样品喷溅或“记忆”效应，也使分析精度变差。

(3) 所用的载气有可能引起化学干扰，若含有氧或其它腐蚀性气体会加快石墨管的变质，气流过大会破坏管内的层流状态。这些都会使精度变坏。

(4) 样品加到石墨炉中的位置必须保持先后一致，否则分析精度不好。P-E公司AS-1、AS-40型自动取样装置，在改善分析精度方面显示出了优越性。

(5) 与石墨炉生成稳定碳化物的元素，在原子化过程之后产生“记忆”效应。用高温空烧处理石墨管有益，但管子寿命将降低。

溶剂的影响

(1) 纯水溶液是理想的,但在实际工作中为保持溶液的稳定,在溶液中含有0.1—0.2% (V/V) 的酸是必要的。

(2) 强酸“浸润”管壁,导致分析元素在管中分布不均匀,精度变差。强氧化性酸(如 HNO_3 、 HClO_4)会严重损伤石墨管。

(3) 有机溶剂也“浸润”石墨管,使分析元素分布变化,从而使精度下降。一般取样溶液量在 $20\mu\text{l}$ 以下情况会好些。

样品溶液化学性质的影响

通常,如果分析元素以无机物形态存在,则其化学特性对分析精度影响不大,只要石墨炉分析的设计程序满足该化合物的物理要求就行。一般,将分析元素转变成硝酸盐或硫酸盐为佳,因为这时可以采用比较高的灰化温度。大多数元素的氯化物比其它化合物容易挥发,需要的灰化温度比较低。少数氯化物,如 AlCl_3 特别容易挥发。

当分析含有金属元素的有机化合物时,设计制定各阶段温度时应特别仔细。

背景吸收对分析精度的影响

光散射或背景吸收太大(吸光度大于1.0)时,用背景校正不能完全扣除掉,势必影响分析精度。通过减少加入石墨管的样品量,可避免这种情况。

在背景吸收不大时,波长的变化以及元素灯和氘灯强度的不匹配也会使分析精度变坏。二个光源相对强度差别较大时,可通过改变分光带宽或减弱氘灯强度加以调整。

移液管对分析精度的影响

微量移液管的塑料管尖易被沾污，因此每作一次分析应更换一次管尖。不然会出现下列问题：

(1) 塑料管尖重复使用会使分析精度降低，因为管尖的表面性质逐渐改变会引起移液体积的变化。

(2) 用纯溶剂清洗塑料管尖可使问题简化。

(3) 有粘性的样品溶液，由于移液管转移不完全，常使分析精度不好。分析牛奶和血液时曾用过一种特殊的移液管，这种特殊的移液管也适用于其它有粘性的样品溶液。

(4) 用于石墨炉分析的移液管，随着使用时间的加长，其性能变差，分析精度和准确度都将变差。

(5) 有些塑料管尖的直径过大，当加样时只要刚刚插到石墨管的进样孔，样品溶液就会顺着进样孔外溢。样品应加到与进样孔相对的管底壁。管尖上不应有障碍物。10 μ l以下的管尖是否有障碍物至关重要。

上述各项的存在都会使分析精度变差。

§7 分 析 方 法

7.1 标准系列法

火焰原子吸收方法中，通常用浓度表示测量结果，也用浓度进行定标。最常用的单位是 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

在无焰原子吸收方法中，也可采用浓度进行仪器定标和表示分析结果。但由于分析过程中溶剂已被除去，且有时可用固态试样直接测定，所以也可用分析元素的重量 (μg) 进行定标和表示分析结果。

那么怎样定标呢？我们以 $0\sim 0.5\mu\text{g/ml}$ 这一含量范围为例说明制作校准曲线的方法。

一、用移液管分别吸取10微升不同浓度的标准溶液（ 0.05 、 0.1 、 0.2 、 $0.5\mu\text{g/ml}$ ）注入石墨炉中，测量对应的吸光度。即可得到一条吸光度对浓度的校准曲线。用同样体积的样品溶液进行测量，据其吸光度可从校准曲线上查出其浓度。

二、分别吸取 5 、 10 、 20 、 $50\mu\text{l}$ 标准溶液（浓度皆为 $0.1\mu\text{g/ml}$ ）注入石墨炉中，相当于加入分析元素 500 、 1000 、 2000 、 5000pg 。测量相应的吸光度，这样就可以得到一条吸光度对分析元素重量的校准曲线。

方法二中，若原来样品为溶液，则其浓度为：

$$\mu\text{g/ml} = \frac{W_1}{V_1 \times 10^3}$$

式中 W_1 为测得分析元素的重量（ pg ）， V_1 为加到石墨炉中样品的体积（ μl ）。

方法二中，若原来样品为固体（ W_2 克样品制成 V_2 毫升溶液），则其含量为：

$$\mu\text{g/g} = \frac{W_1 \times V_2}{V_1 \times W_2 \times 10^3}$$

如果 W_3 毫克固体样品不转变成溶液直接置于石墨炉中进行分析，则其含量为：

$$\mu\text{g/g} = \frac{W_1}{W_3 \times 10^3}$$

7.2 标准样品

在石墨炉分析中，最好使用与分析试样组分相似的标样

作标准。因为标样是经过公认的，准确度已知的方法多次分析过的。

有人认为加入法比用标样还好，因为基体成分更一致。但加入法不能消除分子吸收干扰和化学干扰，所以还是没有标样可靠。

当然有些情况，也可以用元素的水溶液作标准进行分析，不过还是尽可能使用标样为好。

7.3 加入法

当样品中基体含量较高且其含量变化不定时，很难配制与其相似的标准溶液。这时可采用加入法进行分析。

鉴于基体对测定元素的原子化行径及原子吸收信号的影响，要求被加入的元素应和试样中原来存在的该种元素，具有相似的原子化行径。加入法有下列三种方式：

第一种方式

取三等份样品溶液。第一份稀释至已知体积，第二份和第三份分别加入一定量已知浓度的待测元素标液，并稀释至同样的体积。测量它们的吸光度，必要时可予以放大，以便使读数精确。用吸光度与加入元素的浓度作图。把直线延长到吸光度为零处（见图11），与浓度轴的交点就给出了经稀释过的试样溶液中该元素的浓度值。乘以稀释倍数即得出原液中元素的浓度值。

为使加入法得出准确的结果，制作曲线的各溶液浓度必须在直线范围内，加入量应当与未知量差不多相等。

第二种方式

不用作图而用计算法。加入量的计算公式是：

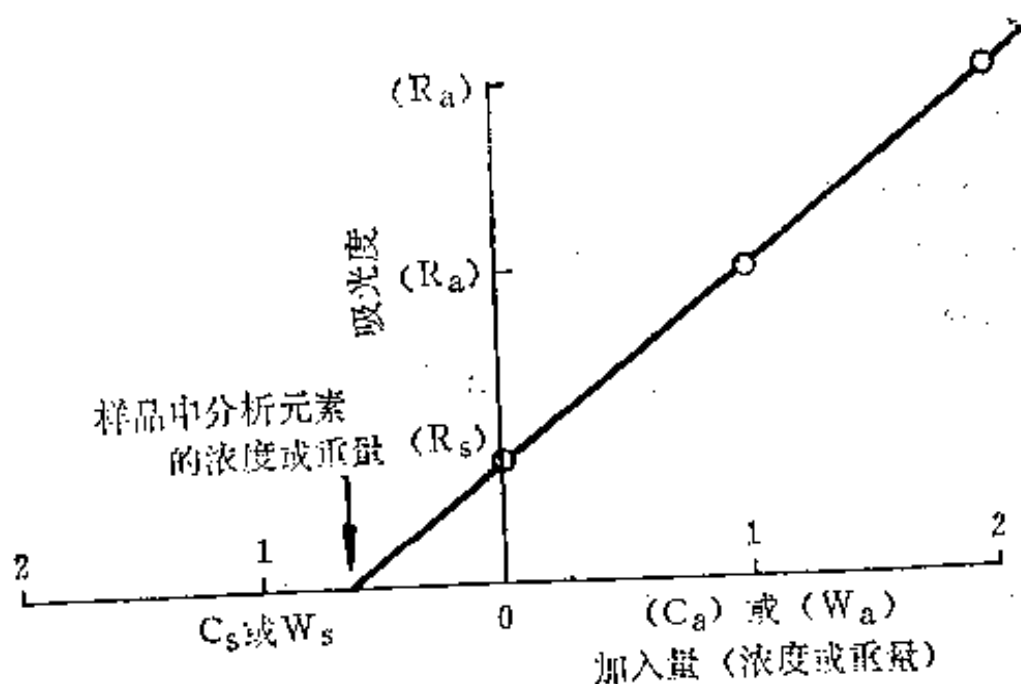


图11 加入法

$$C_s = \frac{C_a \times R_s \times V_a}{V_s \times (R_a - R_s)}$$

式中 V_a 为稀释液的 μl 数； V_s 为所用原液的 μl 数； R_s 为原样品的读数； R_a 为含有加入量的样品溶液读数。

为使上述计算公式成立，必须满足以下三点：

- (1) 各溶液的最后体积要相同。
- (2) 整个浓度范围内，吸光度与浓度有直线关系。
- (3) 读数应是吸光度或与吸光度成比例的数。

如果想用加到石墨炉中的分析元素的重量来表示结果，也可改写成下列计算式：

$$W_s = \frac{W_a \times R_s}{R_a - R_s}$$

式中 W_s 为加入到石墨炉的样品中分析元素的 pg 数； W_a 是加入标液中分析元素的 pg 数。

第三种方式

有时候试样的体积很小，按第一种方式操作有困难，即不能先配成三个体积相等的溶液。这时可以将样品溶液和加入的标准溶液直接加到石墨炉中，同样可得三个读数，绘成校准曲线。

7.4 取样的体积

取样体积的大小，由待测元素的含量、样品基体的种类以及干燥、灰化时间等各因素而定。

例如，被分析样品的含量范围已知时，可以查阅“石墨炉原子吸收标准条件”一节中所列的表，查出灵敏度数值，而后用下列公式计算出样品实际浓度所对应的吸光度：

$$A = \frac{4.4 \times V \times C}{S}$$

式中A—样品溶液所对应的吸光度

V—取样体积（ μl ）

C—以 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 表示的样品浓度

S—以 pg 表示的该元素的灵敏度

石墨炉一次能承受的最大溶液量为 $100\mu\text{l}$ ，一般都用得比这小，常用 $20\mu\text{l}$ ，取样体积小以便缩短干燥时间。

如果溶液中被分析元素浓度太低，需要注入的溶液量就大于 $100\mu\text{l}$ ，在这种情况下，可分多次加入，每次 $100\mu\text{l}$ ，每加一次后进行一次干燥处理。

有些元素的石墨炉分析灵敏度数值在表中查不到，这时可用其火焰分析灵敏度数值（ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）除以100代替。这种代替一般是可信的，不会超出准确值2—3倍。

在用石墨炉进行分析时，其校准曲线直线范围一般到吸光度0.2或者还要低于这个数值。为确保校准曲线的直线性，倘若所得到的吸光度高于这个数值，分析人员可以使用微处理器进行曲线校直。另外亦可减少取样量或少称量样品以及把样品溶液高倍稀释、使用次灵敏线等均可使吸光度下降。增大惰性气体的内气流量也能降低灵敏度。

为读数精确起见，吸光度也应高于某一数值，不能低于0.02，达不到这一数值时，应采用标尺扩展，或增加取样量（如前所述边加入边干燥）。

7.5 固体样品的分析

石墨炉原子化法已成功地直接分析了不同类型的固态样品。有代表性的样品有金属、聚合物、树叶、指甲、毛发、纸张、地质样品等。

在样品难于溶解，或溶解后分析元素的浓度太低不适于分析时，采用固体样品直接分析尤其有用。

影响固体样品分析的因素如下：

（1）试样应当具有便于称量（5 mg 以下）的形式，而且能进行重复分析。

（2）为了得到合适的样品重量，势必进行样品的机械处理，有被沾污的危险。

（3）一般需要用微量天平进行称量。

（4）尽管有一些固体样品的分析用水溶液标液校准也可行，但为得到准确的分析结果，应当采用与基体相似的经仔细分析过的固体标准样品。

（5）背景校正可能是必不可少的。

(6) 分析元素在基体中分布不均匀, 常常导致再现性差。

一般来讲, 如能将样品转变成溶液, 则分析起来比固体容易些。为克服多次称量操作、试样的不均匀性、没有微量天平等困难, 有些人采用了一种方便的手段: 把样品磨成细粉, 然后用水或其它合适的溶剂调成均匀的流体, 用移液管加到石墨炉中。

将固体样品加入到石墨炉内, 其位置要先后保持一致, 这可借助于专用的取样器。它是一个由钼制成的匙, 样品用它称量后转移到石墨炉中。

大多数固体样品的分析不需要或只需要很短的干燥时间, 但灰化时间可能长一些, 以便除去大量基体。原子化温度则一般与分析水溶液时相近。其它各参数的选择应按前面所述通过实验确定。

一些固体样品中分析元素含量过高, 而又无法在仪器调整方面降低灵敏度, 也不便于调成流体状。在这种情况下有人建议用石墨粉作稀释剂^[4]。但要注意样品与石墨粉必须混匀。

7.6 原子化信号的特征

在进行石墨炉分析时, 观察记录纸上原子化时吸收信号的形状特别有用。在最佳条件下测量, 产生的吸收信号应如图 12 所示, 为一尖锐的波峰。但有时得不到这样理想的波峰。出现非理想的波峰, 有下列几种可能情况:

宽信号峰 (见图 13)

在分析钛、钒等容易形成碳化物的元素时, 载气流量太

小；原子化温度太低；有背景吸收等都会产生宽波峰。在分析易生成碳化物的元素时，用热解涂层石墨管有利。

“空白”信号峰（见图14）

如果在“空白”试样原子化过程（特别是在原子化阶段之后）中记录下一个波峰，可能原因是：原子化温度太低、原子化时间太短、内气流量太小。如果在提高了温度、延长了时间、加大了内气流之后，这种波峰依然保持不变，则应考虑更换石墨管。若换过石墨管之后，这种波峰变化还不明显，应考虑支撑石墨管的接触环或锥体沾污的可能性。

多重峰（见图15）

多重峰的出现可能是分析元素（或基体或前一个样品）的“记忆”效应引起的，另外，如果样品在干燥或灰化阶段喷溅，样品在石墨管中分布紊乱，也能产生多重波峰。

如果“多余”的波峰是由基体产生的，并和分析元素的信号峰能分辨得开，那末在用背景校正检查之后，这些“多余”的信号峰可以不必管它。如果“多余”信号峰不能完全分辨开，则应进行背景校正。如果使用了背景校正之后，多重信号峰仍然存在，并在原子化阶段于记录纸上观察到了记录波形向负方向屈折，说明背景校正能力不够。背景吸收信号的检查：可以在一条临近的非吸收线附近利用多次测定来验证。如果测得的吸光度大于1.0，则可以肯定背景校正不完全。

有时，“多余”的信号峰是分析元素产生的，显然用背景校正法不能消除。这种峰产生的原因可能是样品中该元素以多种形态存在。例如以有机物和无机物两种形态存在。若两



图12 尖峰

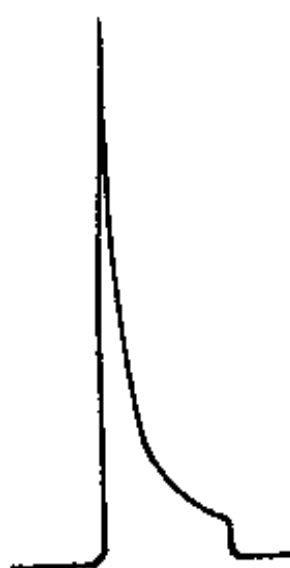


图13 宽峰



图14 “空白”峰



图15 多重峰

种形态的原子化速度不同，就将产生多重信号峰。改变分析元素的状态（如往样品中加浓硝酸或氨水使元素的状态一致）有可能消除多重信号峰的现象。改变灰化程序和原子化程序也能克服这一现象。如果打算测定样品中某元素的总量，拟定灰化程序时就应特别注意，不应使该元素的不同形态发生选择挥发。

§ 8 干 扰

8.1 背景吸收干扰

一些样品在原子化时基体组分挥发出来，以气态分子、盐微粒、烟雾等形态存在，它们吸收或散射光，这种综合效应称为背景吸收。

其结果是分析元素的信号被基体元素的信号抑制或增强，产生误差。一般，背景干扰在短波部份最明显。

多数背景吸收可同分析元素的吸收区别开，因为被分析

元素的原子只能吸收很窄的谱线，而背景吸收都是宽带吸收。

图16是NaCl蒸气和KCl蒸气分子吸收与波长间的关系曲线。

是否存在背景吸收可用下述方法检查：

用一条与分析线邻近的非吸收线，在不使用背景校正的情况下，或在单独测背景方式（P-E5000型仪器有这种工作状态）的情况下，使样品原子化，若有信号出现就表明有背景吸收。

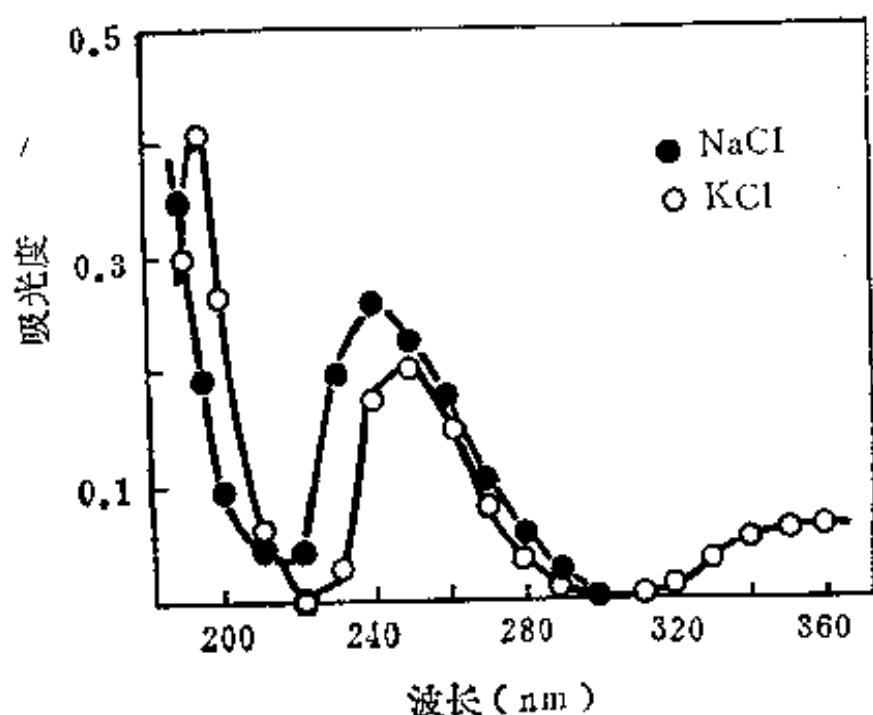


图16 200 μ g/ml氯化物溶液的吸收光谱

校正背景吸收的方法有两种：1）用邻近的非吸收线；2）用氘灯扣背景。

邻近非吸收线法的典型例子是在217.0nm处测铅。在

217nm处的测量值减去在220nm处（非吸收线）的测量值，就得到校正后的结果。应当指出，这种校正法虽然在火焰原子吸收法中常常是有效的，但在石墨炉原子吸收分析时却不一定可靠。

因此，在这种情况下利用氘灯背景校正器扣除背景为好。用带有这种校正器的原子吸收仪器进行测量时，元素灯的辐射和氘灯的辐射交替地通过石墨炉。待测元素的原子只吸收来自空心阴极灯的光，但背景吸收对两种光束的作用一样。当这两种光束按比例地在电子线路上被接受后，背景吸收的影响就被扣除。有关氘灯背景校正器的设计结构和使用，可参阅有关书刊^[5]。

含大量挥发组分的样品，有时背景吸收很强（吸光度大于1.0），可用下述办法降低背景吸收影响。

1. 减少注入石墨炉中的试样量，分析元素的信号和背景吸收信号都降低，但常常是后者降低的程度大，这一现象对于含挥发性有机物的样品尤为明显。这种办法不适用于非挥发性无机物基体样品，因为这时背景吸收信号几乎与样品量成正比。

2. 提高灰化温度和增长灰化时间常常能降低背景吸收，特别是当背景吸收是由挥发性有机物产生时。采用“斜坡”升温灰化会使灰化效率提高，从而降低背景吸收。

3. 增加惰性气体的流量，常会使生成背景的组分在石墨管中留驻时间缩短到某一程度，刚好使背景校正器有效的起作用。但应指出，许多元素的灵敏度也与惰性气体流量有关，流量不应过大，以保证能读出分析元素的信号。

4. 原子化阶段采用“斜坡”升温方式，常能使被分析元素所产生的信号与背景生成物的信号分开。如果分析元素比基体更易挥发，则分析元素信号在先，反之则在后。若仪器没有“斜坡”升温装置，则把原子化温度升高些或降低些，也能起到类似分离信号的作用。

5. 改用另一根波长较长的分析线，一般也可降低背景吸收信号。这是因为背景吸收在短波最明显，向长波方向减弱。但应注意，改变波长之后，分析灵敏度也会改变。

6. 用化学方法改变样品的状态，经常也会降低背景吸收的影响。这将在后面讨论。

8.2 改进基体效应的方法

一些在分析上有困难的样品，特别是能产生强烈背景的样品，有时候不能通过仪器工作参数及石墨炉工作参数的调节达到完成分析的目的。遇到这种情况，就要研究如何改进基体效应。

有许多这样的方法可以用于石墨炉分析中，下面分两种类型加以讨论。一类是样品进入石墨炉之前进行处理；另一类是将样品加入石墨炉之后在炉内进行处理。改进基体效应的方法常用于克服化学干扰和基体干扰。

样品加入石墨炉之前进行处理

样品中的大量有机物可用酸化法或灰化法加以氧化。但这种处理可能产生样品沾污和易挥发元素的损失。用这二种方法因破坏了有机物，从而减少了背景吸收。

经典的分离手段如离子交换和溶剂萃取，可用来将被分析元素从大量基体组分中分离出来。一种分析海水的方法

中应用了螯合剂和溶剂萃取，然后将含有待测元素的液相加入石墨炉中进行测定。

在石墨炉中改进基体

在石墨炉分析程序中，灰化步骤可使许多基体组分在原子化之前挥发。因此，对含有大量挥发性有机物的样品，常常不需要对样品预处理就能分析。关于选择最佳灰化条件的方法，已在前面讨论过了。

使样品发生化学变化的方法，可直接在石墨炉中进行。化学变化的目的是减弱背景吸收，使分析能够顺利进行。改进基体的方式可分为两种：一种是降低分析元素的挥发性；另一种是提高基体的挥发性。这两种办法都是在原子化阶段之前进行，更有助于与基体分离。

（1）降低分析元素的挥发性

假如被测元素以挥发性化合物状态存在（氯化物、有机金属化合物），可直接在石墨炉中经过化学变化使其变成难挥发状态。用1—10% HNO_3 或 NH_4OH 处理常常能达到上述目的。

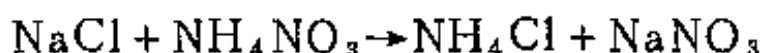
对有些元素需要较复杂的转化方法。尤其当分析元素远比基体容易挥发的情况下，如As、Se、Te、Cd、Hg、Ge、Ga、P等元素，一般来说，这种转化目的是把分析元素变为比样品基体更“耐热”。

有一个例子是将硝酸镍加入分析硒的溶液中，生成硒化镍。这样可将灰化温度提高到1200℃，而原来测硒的灰化温度才350℃。从而能使分析能按一般方法进行，即将基体在分析元素原子化之前的灰化阶段中除去。在某些情况下，

必须使用背景校正，但由于改进了基体使背景吸收信号大大降低了。改进基体的实例在“石墨炉原子吸收标准条件”的备注中有说明。

(2) 增强基体的挥发性

在分析含NaCl的样品时，差不多对所有元素的测定都遇到背景干扰问题。原因是在较高的灰化温度（800℃）下才能使NaCl挥发。在这种情况下即可在石墨炉中进行基体改进，使NaCl变成易挥发物质。这时可用加入硝酸铵的办法达到改进基体挥发温度的目的。加入硝酸铵之后在石墨炉内生成硝酸钠和氯化铵。这三种物质：硝酸钠、氯化铵和硝酸铵在不到500℃时就都挥发出来了。



使用这种方法已成功地用于测定海水中的铜^[6]。

(3) 在基体挥发之前进行样品原子化

在某些情况下，被分析元素在基体挥发之前就先原子化这是可能的。采用“斜坡”升温更易实现这个目的。一个例子是测定金中铅（固体取样法）。在2000℃时铅从熔融状态的金中挥发出来，而金本身呈一小珠留在石墨炉中，测定完毕很容易除掉。

8.3 化学干扰

在石墨炉分析中，分析人员很难区别化学干扰和基体干扰，因为这两者的效果相似。化学干扰使原子化产生的基态原子数减少；基体干扰使原子化速度改变。化学干扰常使峰高降低；基体干扰使峰高降低或升高。

如果分析元素与样品中的某种阴离子或阳离子形成了化

合物，这种化合物在原子化温度下又难以解离成中性原子，那么就产生了化学干扰。化学干扰改变了参加吸收的原子数目，改变了分析灵敏度。作为参比的标液中若不含有这种干扰物质，将给出错误的分析结果。

石墨炉的化学环境潜在着生成碳化物的可能性，会产生一种火焰中不曾遇到的干扰。钼、钒、钛等在高温下易形成碳化物的元素，原子化信号的特征是很快升到极大值，然后又以很慢的速度下降到基线位置。这种信号特征曾解释为：被生成的金属碳化物在继续的原子化过程中又释放金属原子。使用热解涂层石墨管对能生成碳化物元素的分析是有益的。表现为灵敏度较高，信号在高峰之后的“拖尾”较小。

8.4 基体干扰

基体干扰常常是火焰原子吸收和无焰原子吸收分析中产生误差的根源。当样品和标液的性质相差较大，在原子化阶段元素挥发速度不同时，就产生这种干扰。在含有大量盐类或酸的样品溶液中很容易产生基体干扰。

用同类的经分析过的样品作标样，或者在样品和标液中使主要成分浓度保持相近，常常能抵消基体影响。当无法使主成份浓度匹配一致时，则可使用加入法进行分析。

但应指出，使用加入法的前提是：加入元素与样品中原有元素的物理化学性质要相近。

8.5 电离干扰

在火焰原子吸收测量中，分析元素的电离干扰是人所共知的。实验证明在石墨炉原子吸收分析中电离干扰很小，对分析几乎没有影响。

8.6 黑体辐射

在用老式的分光光度计作石墨炉分析时，在某些情况下会看到“基线漂移”现象。在石墨炉中未加样品时这种漂移信号在原子化阶段能观察到。它是由石墨管管壁的强烈黑体辐射引起的，在近紫外区和可见光范围，光电倍增管高增益时可观察到。如果这种现象影响分析结果，可选择另外的分析线，如果在同一波段范围内有好几条灵敏线可供选用的话，则应选最灵敏的谱线，以便得到最好的信噪比。在使用P-E公司老式的双光束原子吸收仪器时，可用一种专用光学元件解决这一问题。P-E公司1973年3月以后生产的原子吸收仪器中已装配这种装置。

即使仪器带有光学补偿，偶而也会碰上黑体辐射的问题。遇到这种现象时应考虑下列因素：元素灯的光强要足够强，应注意元素灯的光强随着使用时间的延续将逐渐减弱，石墨炉的对光调节要严格，以便尽量减小这种影响。当波长在可见范围时，通常用改变狭缝宽度的办法减少这种影响。但是分析灵敏度也会随着改变。如果允许，降低原子化温度也会降低黑体辐射的信号强度。

有些虚假的“空白”信号，在有些情况下会与黑体辐射相混淆。有时“空白”信号是由于石墨管的支撑环被沾污而引起的，有时“空白”信号则是由分子吸收引起的。

§9 实验室用品及沾污的主要来源

9.1 水

通常，在原子吸收分析中，用于稀释的水是去离子水或交换水。要求水不能与金属接触。在用石墨炉进行分析时，很

多实验室的水，通常不够纯。最容易沾污的元素有钠、钙、锌、镁、硅、铁等。因此在着手进行分析之前应严格检查水的质量。在多数情况下，实验室的去离子水或蒸馏水，可以通过强酸强碱交换进行提纯。有出售制备高纯水（约18兆欧/厘米）的装置。也有人报导过制备超纯水的方法^[7]。还应特别注意，所有接触水的器皿和材料必须是用耐腐蚀的塑料制成，因为既使用聚四氟乙烯器皿存放纯水，在短期内也会浸出杂质元素。

9.2 化学试剂

用于溶剂萃取的试剂及酸类、熔剂等都是主要的沾污来源。可使用市售高纯试剂。酸的提纯也可用专门的设备在实验室进行^[8]。

9.3 实验室器皿

烧杯、移液管、容量瓶等都是对分析元素产生沾污的来源。最好使用耐腐蚀的塑料器皿，尽可能不用玻璃器皿。硬质玻璃在水中具有相当的溶解度，经存放之后再测定微量钠、硅等元素就会见到有不可忽视的影响。

9.4 取样用的移液管

把样品溶液转移到石墨炉中用的移液管是塑料作的，例如Eppendorf移液管。带有金属部件的移液管不宜使用，因为受酸浸蚀而有沾污的危险。带有金属针头的微升注射器很容易沾污，一般不宜采用。另外，有几种金属，例如银，会从溶液中自动地镀到金属针头上。玻璃制的微量移液管也会吸附金属元素。

用于石墨炉分析的移液管规格，以下几种最常见：5、10、20、50、100 μl 。

用于 Eppendorf 移液管的塑料管头一般来说是不被沾污的，通常不需要用酸清洗，只要先用样品溶液冲洗几次就够了。

这种塑料管头应存放在原包装袋内，不使用就不必拿出来，以免弄脏。

9.5 通风橱

如在不干净的通风橱下用酸处理样品，就很可能沾污样品。通风橱常常积有灰尘及样品残渣和粉尘，也许是实验室中最脏的地方。另外，在通风橱内的样品还受到室内流向此处的不干净空气的污染。

9.6 大气沾污

在微量元素分析实验室内，来自大气的沾污也是个主要的问题。样品溶液最好保存在细口带盖的塑料容器中，以减少灰尘沾污。

特别易被灰尘沾污的元素有镁、钠、钙、硅、锌等。被沾污的程度随部位不同而有所变化。在有些实验中，由于酸气侵蚀镀镍的管道，镍就被沾污。

用石墨炉进行分析所得到的检出限，与是否存在沾污有很大关联。在 10^{-9} — 10^{-12} 克的范围（这也是石墨炉分析的范围）内工作时，沾污是产生误差的主要来源。谨慎小心处理和操作会减少沾污。

下面是几本有关痕量元素分析专论沾污问题及样品处理的书刊。

1. G.H.Morrison, Trace Analysis, Ed. Interscience Publishers, Inc., N.Y. 1965,

2. M. Zief and R. Speights, *Ultrapurity*, Marcel Dekker, Inc., N. Y. 1972.
3. W. W. Meinke and B. F. Scribner, *Trace Characterization*, eds., U. S. Government Printing Office, Washington, D.C. 1967.
4. D. Glick, *Contamination in Trace Element Analysis and Its Control*. R. E. Thiers in *Methods of Biochemical Analysis*, Vol. V. Ed., Interscience Publishers Inc., N. Y. 1956.
5. G. Tölg, *Extreme Trace Analysis of The Elements-1. Methods and Problems of Sample Treatment, Separation and Enrichment*, *Talanta*, **19**, 1489. (1972).
6. M. Zief and F. W. Michelotti, *Challenge for High Purity Standards and Reagents*, *Clin. Chem.*, **17**, 833 (1971).

§ 10 石墨炉的日常维护

如能做好对石墨炉的日常维护,可保持在最佳状态下工作。

由于碳从石墨管的外表面升华出来,石墨支撑环的内壁上就会凝集碳粒。如果升华的碳粒凝集太多,就会使支撑环与石墨管之间的间隙连接起来,石墨管的温度就会发生变化,于是在分析上就会出现不正常的现象。因此,当更换石

墨管时，时常要用干净滤纸擦拭石墨支撑环的内表面。在HGA-70型和HGA-2000型仪器上，升华的碳凝结在铝质外套的内壁，就会降低石墨管的有效温度，因此铝质外套也要定期清理。不论什么型号的石墨炉在更换石墨管时，都应当检查石墨炉内部是否干净，必要时应予清理。用干净滤纸蘸以溶剂（20毫升 NH_4OH 加20毫升丙酮和100毫升水）擦除堆积的碳是有效的。石墨锥体的内表面也应用这种溶剂清理。如果样品残渣任其长期留在石墨锥和石墨炉的冷却腔内，锥体就不易取出。定期取出并进行清理能保证接触性能良好。

如石墨管或石墨锥体被前一个样品的挥发物所沾污，则用石墨炉的最高温度进行空烧处理15秒钟，即可除掉杂质。

§ 11 标准溶液

在本书的附录中有配制标准储备液的方法。用于石墨炉分析的标液可以由这些标准储备液采用逐次稀释的办法配制。标准溶液应存放于耐腐蚀的塑料容器中。浓度大于 $1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 的标液通常可保持至少一年不变。经验证明，浓度低于 $1\text{ }\mu\text{g/ml}$ 的标液应当在使用的当天现配制。通常往标准溶液中加入少量酸，例如1% HNO_3 ，使其稳定时间加长。在使用浓度低于 $10\text{ }\mu\text{g/ml}$ 的标液时，首先要检查稀释用水中是否有该种元素的沾污。同样，用于这样高稀释倍数的酸亦应检查是否有沾污。

下面举例说明配制标准溶液、求原样品中分析元素含量的各种计算公式：

1. 配制标准溶液

(1) 从高浓度储备液配制需用的稀释标准溶液,

$$\text{储备液 (ml)} = \frac{(\text{稀标液浓度}) \times (\text{稀标液体积})}{\text{储备液浓度}}$$

(2) 由纯金属配制

$$\text{需要的金属克数} = C \times V \times 10^{-6}$$

(3) 由固态化学试剂配制

$$\text{需要的化学试剂克数} = \frac{C \times V \times F \times 10^4}{A \times N \times P}$$

(4) 由液态化学试剂配制

$$\text{化学试剂毫升数} = \frac{C \times V \times F \times 10^4}{A \times N \times P \times G}$$

以上各式中, C表示标准溶液浓度, 单位 $\mu\text{g/ml}$; V表示标准溶液体积, 单位 ml ; F表示化学试剂的分子量; A表示分析元素的原子量; N表示每个分子中有关元素的原子数; P表示化学试剂的纯度; G表示液态化学试剂的比重。

2. 原样品中分析元素的含量

(1) 液态样品含量

$$\text{元素} (\mu\text{g/ml}) = C \times df$$

(2) 固体样品含量

$$\text{元素 (ppm)} = \frac{C \times V \times df}{W}$$

式中C表示测试样品溶液中元素的浓度, 单位 $\mu\text{g/ml}$; V表示未经稀释的样品溶液的体积, 单位 ml ; W表示样品重量, 单位克; df表示稀释倍数。

$$df = \frac{\text{稀释后的体积 (ml)}}{\text{稀释前的体积 (ml)}}$$

第二章 石墨炉原子吸收分析的标准条件

下面表中的参数，可以作为选择石墨炉工作条件时的参考。但是，最佳温度和最佳灵敏度的数值可能因样品基体或样品化学组成的不同而有所变化。在分析之前，应当用前面讨论过的方法检查基体干扰的情况，确定出正确的工作参数。

这里所说的各种元素的灵敏度是用 HGA-2100 型石墨炉、高纯石墨管和最灵敏的吸收线测得的。对难熔元素，使用热解涂层石墨管将会得到更高的灵敏度。

由HGA-2100型石墨炉所得到的灵敏度，一般与老式的HGA 石墨炉的灵敏度相当或更高些。对于HGA-2100型石墨炉合适的工作参数，也可用于其它型号的HGA 石墨炉，只有内气流这一参数例外。用HGA-2100型石墨炉时因所用内气流的不同，所得到的灵敏度数值也会不同。

将HGA-2100型石墨炉的操作条件用于HGA-70型石墨炉时，应注意由于HGA-70型石墨炉没有直接温度读出，以及没有提供连续可调的灰化温度，因此在使用以前必须将原子化、灰化等程序的参数转换为相应的电压值，另外，由于HGA-70型石墨炉能达到的最高温度比HGA-2100型石墨炉低，所以对那些要求原子化温度高于2300℃的元素来讲，灵敏度要低些。

原子化温度达到2800℃时，对某些元素会得到最高的灵敏度，但是在这样高的原子化温度下，石墨管的寿命将会降低。在大多数情况下，对于某些元素，原子化温度选为

2700℃较为合适。这样虽然降低一点灵敏度，但石墨管的寿命将会延长些。

标准条件中所用酸介质表示符号

A——0.2% (V/V) HNO_3

B——5% (V/V) HNO_3

C——1% (V/V) HCl

D——1% (V/V) HNO_3

E——去离子水

F——1% (V/V) HNO_3 ；样品注入石墨炉后，再加
20 μl 30% H_2O_2

G——0.2% (V/V) HNO_3 + 0.02% (V/V) HCl

H——1% (V/V) HNO_3 + 1% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

I——1% (W/V) La (以 LaNO_3 形式加入)

石墨炉原子吸收标准条件

元素	介质	波长 (nm)	分光 带宽 (nm)	最高灰 化温度 ℃	最高 原子化 温度 ℃	载气	灵敏度 pg/0.0044 气 流 标准 内气	以pg表示的 线性范围 气 流 标准 内气	检查 灵敏度 μg/ml	备 注	
Ag	A	328.1	0.7	400	2700	N ₂	8	3	200	0.02	
						Ar	8	3			
Al	A	309.3	0.7	1400	2700	N ₂	350	70		0.8	
						Ar	125	25	4000	2000	0.3
As	B	193.7	0.7	250	2700	N ₂	200	30		0.4	
						Ar	120	20	3000	1000	0.3
Au	G	242.8	0.7	800	2700	N ₂	30	15	3000	2000	0.06
						Ar	25	12			
B		249.7	0.7	1300	2800	N ₂					容易生成碳化物，能产生“记忆”效应，推荐使用热解石墨管
						Ar	1500				
Ba	A	553.6	0.2/ 0.14	1600	2800	N ₂	350	250			容易生成碳化物，用高纯气能减小“记忆”效应，使用热解石墨管能改善灵敏度
						Ar	100	150	10000		

使用 EDL 灯, 在石墨炉中加 0.2% HNO₃, 再加等体积的 1000ppm Ni(以 Ni(NO₃)₂ 形式加入)能使灰化温度提高到 1200℃

容易生成碳化物, 能产生“记忆”效应, 推荐使用热解石墨管

容易生成碳化物, 用高纯气能减小“记忆”效应, 使用热解石墨管能改善灵敏度

Be	C	234.9	0.7	1200	2800	N ₂	8	3	600	150	0.02	
						Ar	8	3				
Bi	D	223.1	0.2	900	2300	N ₂	60	15	2000	500	0.1	
						Ar	60	15				
Ca	E	422.7	0.7	1100	2700	N ₂	20	15	1200	100	0.05	容易受环境沾污
						Ar	15	10				
Cd	A	228.8	0.7	250	2100	N ₂	4.5	1.5	150	50	0.01	加入(NH ₄) ₂ SO ₄ 或(NH ₄) ₂ HPO ₄ 之后,允许在高温下灰化
						Ar	4.5	1.5				
Co	A	240.7	0.2	1000	2700	N ₂	60	45	1200	1000	0.1	使用热解石墨管能提高灵敏度
						Ar	60	45				
Cr	A	357.9	0.7	1100	2700	N ₂	30	20			0.07	推荐使用Ar, 避免生成CN化物
						Ar	30	20	2000	1500		
Cs	E	852.1	0.2/ 0.4	1200	2700	N ₂	70	55			0.2	用EDL灯, 红色滤光片; 在2300℃原子化温度下, 得到的检出限
						Ar	50	32			0.1	
Cu	A	324.7	0.7	900	2700	N ₂	50	30	3000	2000	0.1	使用热解石墨管能提高灵敏度
						Ar	50	30				

Dy	E	421.2	0.2	1400	2800	N ₂ Ar		1000											推荐使用热解石墨管
Er	E	400.8	0.2	1400	2800	N ₂ Ar		1100											推荐使用热解石墨管
Eu	E	459.4	0.2/ 0.4	1400	2800	N ₂ Ar		300											同上
Fe	A	248.3	0.2	1100	2700	N ₂ Ar		30	15	1500	700								容易受环境沾污
Ga	F	287.4	0.7	900	2400	N ₂ Ar		500	70	30000	30000								
Ge	A	265.1	0.2	800	2800	N ₂ Ar		1700	300										GeCl ₄ 容易挥发
Hg	H	253.7	0.7	<200	2300	N ₂ Ar		450	350	12000	7000								所有的盐类都具有挥发性
In	A	303.9	0.7	600	2700	N ₂ Ar		30	30	>5000	>5000								

Ir	A	264.0	0.7	1600	2800	N ₂ Ar	1700 1500	1700 1500	> 75000	> 75000	4.0	
K	E	766.5	0.7/ 0.4	1000	2700	N ₂ Ar	5 3	3 2	4000	2500	0.01	容易受环境沾污。 使用红色滤光片
Li	E	670.7	2/1.4	700	2700	N ₂ Ar	60 25	30 25			0.15 0.06	使用红色滤光片
Mg	E	285.2	0.7	1200	2700	N ₂ Ar	0.8 0.7	0.4 0.3	80	40	0.002	容易受环境沾污
Mn	A	279.5	0.2	1100	2700	N ₂ Ar	10 12	3 4	600	200	0.02	使用热解石墨管能提高灵敏度
Mo	A	313.3	0.2	1800	2800	N ₂ Ar	85 90	85 90	10000	10000	0.2	生成碳化物, MoCl ₅ 易挥发, 使用热解石墨管能提高灵敏度
Na	E	589.0	0.2/ 0.4	1200	2000	N ₂ Ar	10				0.2	容易受环境沾污
Ni	A	232.0	0.2	1000	2700	N ₂ Ar	150 150	100 100	7000	5000	0.4	使用热解石墨管能提高灵敏度

P	I	213.6	0.2	1200	2800	N ₂		15000	35		使用EDL灯, 加入10 μ l 1% (W/V) La, 工作曲 线没有线性范围	
						Ar	Ar	7500	17	17		
Pb	A	217.0	0.7	700	2300	N ₂		10	750		0.05	PbCl ₂ 容易挥发
						Ar	Ar	10	2500	750		
Pd	A	247.6	0.2	1100	2800	N ₂		120	0.4			
						Ar	Ar	120	25000	2000		
Pt	A	265.9	0.7	1600	2800	N ₂		600	2.0			
						Ar	Ar	550	50000	30000		
Rb	E	780.0	2.0/ 4.0	1200	2700	N ₂		20	0.07		使用EDL灯, RG-8滤光 片在2400℃得到的检出限	
						Ar	Ar	10	0.04	0.04		
Rh	A	343.5	0.2	1300	2800	N ₂		175	0.04			
						Ar	Ar	160	25000	25000		
Ru	C	349.9	0.2	1500	2800	N ₂		400	1.0			
						Ar	Ar	400	400	400		
Sb	A	217.6	0.2	900	2700	N ₂		25	0.3			
						Ar	Ar	25	7000	1500		

Se	A	196.0	0.7	350	2700	N ₂	240	50	0.5	使用 EDL 灯, 0.2% HNO ₃ 再加等体积 1000 ppm Ni(以 Ni(NO ₃) ₂ 形式加入) 能使灰化温度到 1200℃
						Ar	240	50	1000	
Si	E	251.6	0.2	1600	2800	N ₂	450	150	13000	10000
						Ar	600	200	0.9	易生成碳化物, 不要用玻璃器皿, 使用热解石墨管能提高灵敏度
Sn	A	224.6	0.7	700	2700	N ₂	40	35	0.1	使用 EDL 灯, 对氯化物灵敏, 用长的灰化时间(大于 30 秒)能提高测定精度
						Ar	50	30	6000	4000
Sr	A	460.7	0.2/0.4	800	2700	N ₂	55	30	2000	1200
						Ar	25	25	1200	1200
									0.1	0.05
Te	A	214.3	0.2	500	2700	N ₂	80	5000	0.2	使用 EDL 灯, 加入 0.2% HNO ₃ 和等体积 1000 ppm Ni(以 Ni(CO ₃) ₂ 形式加入) 能使灰化温度到 1200℃
						Ar	60	20	0.15	
Ti	A	365.4	0.2	1800	2800	N ₂	1500	1500	3.5	易生成碳化物, 高纯气体能减小“记忆”效应, 使用热解石墨管能提高灵敏度
						Ar	1000	1000	8000	8000
Tl	A	276.8	0.7	400	2300	N ₂	75	20	2500	1000
						Ar	65	20	0.15	

V	A	318.4	0.2	1700	2800	N ₂	400	400	0.9	容易生成碳化物， 使用热解石墨管能 提高灵敏度
						Ar	380	380	20000	
Zn	A	213.9	0.7	500	2500	N ₂	2.0	0.6	0.004	容易受环境沾污
						Ar	1.8	0.5		

* 检查灵敏度表示：将20 μ l的水溶液样品注入到HGA-2100型石墨炉中得到0.2吸光度所对应的以 μ g/ml表示的该种元素的浓度。

标准气流量等于在HGA-2100型石墨炉流量计上30格刻度所对应的流量。

第三章 分析方法

§ 1 农 业

植物组织中钼的测定

适用范围

本方法阐述了植物组织中低至 $0.2\mu\text{g/g}$ 钼的测定。本方法不但对植物中微量钼的测定特别有效,而且还可以用于类似材料中其它元素的测定^[9]。

仪器条件

测定元素	Mo
光 源	空心阴极灯
波 长(nm)	313.3
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	不用
载 气	Ar或N ₂
干 燥(℃/秒)	105/30
灰 化(℃/秒)	1100/30
原 子 化(℃/秒)	2700/15

干 扰

测定这类样品,未见有背景吸收和基体干扰方面的报导。

试 剂

盐酸 5% (V/V)

标准溶液的配制

由 $1000\mu\text{g/ml}$ 钼的储备液,按着逐步稀释的办法配制成本列的标准溶液:含钼 0.01 、 0.02 、 0.05 、 $0.1\mu\text{g/ml}$,各

个标液中都含有5% (V/V) HCl。

样品处理

1. 风干样品：将样品研细并能通过20网目。

2. 准确称取1—2g样品，置于30ml的二氧化硅坩埚中，然后在500℃马弗炉中灰化5小时。

3. 在20ml 5% (V/V) HCl中溶解冷却的灰化物，然后将溶液通过 Whatman 50号滤纸过滤。

分析测定

采用20μl溶液，按前边所列仪器条件测量，制作校准曲线，同时分析样品。由校准曲线确定出样品溶液中钼的浓度。然后，根据称样量及取样体积即可计算出原来样品中钼的含量。

§ 2 生物化学

2.1 血清中铜的测定

适用范围

方法阐述了血清中铜的测定，含量从“正常水平”一直到6μg/ml，只要将血清稀释10倍即可，不必采用加入法。使用水溶液作标准即可分析^[10]。

仪器条件

测定元素	Cu
光源	空心阴极灯
波长(nm)	324.7
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	不用
载气	Ar或N ₂

干 燥(℃/秒)	120/60
灰 化(℃/秒)	700/35
原 子 化(℃/秒)	2600/10

干 扰

使用上述方法分析血清中铜，未见有背景吸收和基体干扰方面的报导。

试 剂

10mM HNO₃ (0.63g浓HNO₃，用去离子水稀释到1升)

标准溶液的配制

由 1000μg/ml Cu 的储备液，用 10mM HNO₃ 稀释成 0.1μg/ml Cu的标准溶液。

样品处理

用10mM HNO₃将血清样品稀释10倍。

分析测定

分别用 5、10、15、20、25、30μl浓度为0.1μg/ml的 Cu 标准溶液制作校准曲线，测定每个血清样品时，稀释10倍，然后取15μl测定。测定含量较高的血清中铜时，稀释10倍后取 5μl 测定。推荐使用的仪器条件如前所列。

计 算

如果乘稀释倍数，各校准液相当于每毫升血清中含有 0.33、0.67、1.0、1.33、1.67、2.0μgCu。取样15μl时，可用上述标准溶液绘制的曲线直接求得含铜量(μg/ml)。测含量较高的血清中铜时，取样 5μl，用上述校准曲线求得铜的数值必须乘以 3，才是样品中铜的μg/ml数值。

2.2 血清中铁及总铁结合能力的测定

适用范围

方法阐述了如何测定血清中含铁量,如何测定血清总铁结合能力以及如何求转换高铁饱和度。本方法要求用40 μ l血清,但若增加试剂用量,能够处理较多的样品^[11-12]。

仪器条件

测定元素	Fe
光源	空心阴极灯
波长(nm)	248.3
分光带宽(nm)	0.2
背景校正	不用
载气	Ar或N ₂
干燥(℃/秒)	105/20
灰化(℃/秒)	1000/25
原子化(℃/秒)	2400/5

干 扰

有可见溶血的血清不能采用本方法。使用本方法,没有发现背景吸收和基体干扰的报导。据报导在这个分析中3mM磷、2.2mM硫、2.2mM镁、5mM钙、10mM钾、150mM钠和195mM的氯化物均没有干扰。

试 剂

铁标准溶液: 500 μ g/100ml, 用FeCl₃配制。

三氯乙酸溶液: 50g/l (TCA)

碳酸镁: 4MgCO₃Mg(OH)₂·nH₂O

标准溶液的配制

往含有12.5ml TCA (50g/l) 的50ml容量瓶中, 分别加入0.5、1.0、2.0、3.0、5.0、7.0ml浓度为500 μ g/100ml的铁标准溶液。同时带一个TCA空白。一律使用去离子水

稀释到刻度。这些标准溶液相当血清中含铁浓度为20、40、80、120、200、280 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 。

测定血清中铁的样品处理

1. 往20 μl 血清中加入20 μl TCA溶液，然后混匀。
2. 在90℃的电热板上，把样品溶液加热 15 分钟，然后冷却。
3. 用40 μl 去离子水稀释样品溶液，用每分钟500转的离心机离心10分钟。

测定总铁结合能力的样品处理

1. 往盛有 20 μl 血清的塑料离心管内加入 40 μl 浓度为 500 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 的铁溶液，混匀，在室温下将溶液静置 10 分钟。

2. 加入10mg碳酸镁，以沉淀游离的三价铁，每隔 6 分钟振荡一次，处理30分钟。

3. 在每分钟 3000 转的离心机上离心10分钟之后，取上层清亮溶液 20 μl ，转移到干净的离心管中，加入 20 μl TCA 溶液混匀，将此溶液在室温下静置15分钟。

4. 往以上溶液中加入40 μl 去离子水，此溶液用于分析。

分 析

在绘制校准曲线和分析样品时，都采用取样体积为 5 μl 的溶液注入石墨炉内。应测定TCA溶液的空白值。推荐的仪器条件如前所列。

计 算

对所测得的结果都应扣除TCA空白值。血清中铁的含量可以直接从校准曲线上读取。总铁结合能力值由校准曲线通

过计算而得。同时要乘以 3，因为血清被稀释 12 倍，标液被稀释 4 倍。由血清中铁和总铁结合能力值可以计算出转换高铁饱和度。

$$\text{转换高铁饱和度} = \frac{\text{血清中铁}(\mu\text{g/ml}) \times 100}{\mu\text{g}/100\text{ml}}$$

2.3 血清中铝的测定

适用范围

方法阐述了直接测定含量范围为 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{g/ml}$ 的血清中的铝^[13]。

仪器条件

测定元素	Al
光源	空心阴极灯
波长(nm)	309.3
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	不用
载气	Ar
干燥(℃/秒)	100/60
灰化(℃/秒)	1500/120. (100)
原子化(℃/秒)	2700/8

干 扰

使用本方法测定铝，未见有背景吸收和基体干扰。铝溶液不能制成盐酸溶液，因为氯化铝的挥发性很强，容易挥发，氯气会严重地降低铝的灵敏度。因氮的存在会生成硝酸盐，所以推荐使用氩气作载气。

标准溶液的配制

由储备的铝标准溶液，采取逐步稀释的办法配制成含铝 0.01 、 0.02 、 0.05 、 $0.1 \mu\text{g/ml}$ 的标准溶液。

分析测定

采用前述仪器条件,用25 μ l校准溶液制作标准曲线。样品中铝的含量,按照前面有关章节叙述的方法从校准曲线上查出。

2.4 尿和血清中铬的测定

适用范围

本方法叙述了尿和血清中,正常水平及超过正常水平铬的测定^[14]。本方法也可以用于类似材料中其它元素的分析。

仪器条件

测定元素	Cr
光源	空心阴极灯
波长(nm)	357.9
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	用
载气	Ar
干燥(℃/秒)	150/100
灰化(℃/秒)	1300/240(120)
原子化(℃/秒)	2700/10

干 扰

可以用直接与水溶液标准相比较的方法测定尿中铬,测定血清中铬可用加入法或代血清溶液标样,以补偿基体的干扰,是否使用背景校正,根据样品而定。推荐使用氩气为载气。

试 剂

6% (W/V) 代血清

标准溶液的配制

全部标准溶液都采用 1000 μ g/ml 铬的储备溶液稀释而得。测尿时的水溶液标准配制成含铬: 0、1.0、5.0、10.0

$\mu\text{g/l}$ 。测血清时的标准在 6 % 的代血清中配制成含铬：0、0.5、1.0、1.5、2.0 $\mu\text{g/l}$ 使得标准溶液与样品在石墨炉中有相似的性质。

分析测定

在分析尿和血清这两种样品时，绘制校准曲线和测定样品都取 50 μl 溶液注入石墨炉。推荐使用的仪器条件如前面所列。计算尿和血清中铬的含量时，直接从校准曲线上读出相应的浓度。

2.5 血清和尿中锰的测定

适用范围

本方法叙述了血清中低至 0.1 $\mu\text{g/ml}$ 锰的测定^[15]。本方法也可以用于类似样品中其它元素的测定。

仪器条件

测定元素	Mn
光源	空心阴极灯
波长(nm)	279.5
分光带宽(nm)	0.2
背景校正	用
载气	Ar或N ₂
干燥(℃/秒)	125/30
灰化(℃/秒)	1100/50
原子化(℃/秒)	2600/10

干 扰

使用本方法未曾见到有基体干扰的报导，根据样品决定是否需要背景校正。

标准溶液的配制

由 $1000\mu\text{g}/\text{ml}$ Mn 的储备溶液,采取逐步稀释的办法配制成 $0.01\mu\text{g}/\text{ml}$ Mn 的标准溶液。

样品处理

往 $50\mu\text{l}$ 血清样品中,加入 $50\mu\text{l}$ 去离子水,按1:1稀释。

分析测定

将浓度为 $0.01\mu\text{g}/\text{ml}$ 的锰标液分别以5、10、20、 $50\mu\text{l}$ 体积,注入石墨炉,制作校准曲线,这些标液所对应的含锰量分别为:0.5、1、2、 $5\mu\text{g}/100\text{ml}$ 。将稀释过的血清样品 $20\mu\text{l}$ 注入石墨炉内进行分析。推荐使用的仪器条件如前面所列。样品中锰的含量可从校准曲线上直接求得。(单位: $\mu\text{g}/100\text{ml}$)

2.6 血液、血浆和尿中镉的测定

适用范围

本方法阐述了生物流体样品中“正常水平”和“超出正常水平”镉的测定^[16]。本方法也可用于类似样品中其它元素的测定。

仪器条件

测定元素	Cd
光源	空心阴极灯
波长(nm)	228.8
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	用
载气	Ar或 N_2
干燥($^{\circ}\text{C}/\text{秒}$)	110/30
灰化($^{\circ}\text{C}/\text{秒}$)	300/60
原子化($^{\circ}\text{C}/\text{秒}$)	2000/8

干 扰

使用本分析方法未曾见有基体干扰的报导，推荐使用背景校正。

试 剂

H_2O_2 30% (V/V)

浓 HNO_3

1% (V/V) 稀 HNO_3

标准溶液的配制

使用 $1000\mu\text{g/ml}$ Cd的储备液配制成含Cd为：0.001、0.002、0.003、0.004、0.005 $\mu\text{g/ml}$ 的标准溶液。

血液和血浆的处理

1. 往硬质玻璃试管中滴入0.5ml血液或血浆，然后加入1ml浓 HNO_3 ，

2. 把试管放在电热板上，在比沸点略低的温度下，加热3小时，让溶液体积减少到约0.5ml。

3. 往样品中加入0.4ml 30%(V/V)的 H_2O_2 在同样温度下继续加热至干，冷却。

4. 在5ml 1%(V/V) HNO_3 中溶解残渣。

尿样的处理

1. 往硬质玻璃管中滴入1.0ml尿，然后加入0.2ml浓 HNO_3 ，

2. 按照上面“血液和血浆”样品处理中所述办法进行处理，不过，最后残渣须用2.0ml 1%(V/V) HNO_3 溶解。

分析测定

在进行分析时，标准溶液和样品溶液取样体积皆为20 μl ，

注入石墨炉进行测定。推荐使用的仪器条件如前所述。

计 算

从校准曲线上可以查出样品溶液中 Cd 的浓度，这个浓度值与原来样品浓度的关系是：对血液和血浆而言，这一浓度值要乘以10，对尿而言，这一浓度值应乘以 2，即得原来样品中Cd的含量 ($\mu\text{g/l}$)。

2.7 血液中铅的测定

适用范围

本方法阐述了用50 μl 血液测定血液中铅的方法。用水溶液作校准曲线。本方法对血液中铅的“正常水平”和“致毒水平”两种情况都适用^[17]。

仪器条件

测定元素	Pb
光 源	空心阴极灯
波 长(nm)	283.3
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	用
载 气	Ar或N ₂
干 燥(℃/秒)	100/25
灰 化(℃/秒)	525/50
原 子 化(℃/秒)	2300/10

干 扰

据报导，两倍于正常用量的肝素、草酸盐、EDTA、抗凝剂，对Pb的测定无干扰。当柠檬酸含量在每升血中大于8g时，会降低Pb的吸收信号。这时应采用加入法进行分析。并且必须进行背景校正。

试 剂

硝酸

Triton X-100的水溶液, (1ml/l)

铅储备溶液, 1000 μ g/ml, 用Pb(NO₃)₂配制。

标准溶液的配制

由1000 μ g/ml浓度的Pb储备液, 采用逐步稀释的办法配成下列含Pb量的标准溶液: 0、50、100、200 μ g/l, 溶液的酸度为5ml/l HNO₃。

样品处理

将200 μ l Triton X-100 溶液, 注入微型离心管中, 加入50 μ l原血而后混匀。

分析测定

校准溶液和经稀释的样品溶液, 每次都取样15 μ l, 注入石墨炉进行分析, 推荐使用的仪器条件如前所述。

计 算

由于将样品溶液稀释 5 倍, 标准溶液浓度就相当于在原来样品中含Pb 0、250、500、750、1000 μ g/l。用这些值作浓度座标绘制校准曲线, 便可求得样品中Pb的含量。

2.8 指甲中铜的测定

适用范围

本方法阐述了指甲中铜的直接测定。作为初步概测方法很有用^[18]。本方法灵敏度高, 由于手指甲中铜的分布不均匀, 因而很难得到准确的测定结果。

仪器条件

测定元素

Cu

光 源

空心阴极灯

波 长(nm)	327.4
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	不用
载 气	Ar或N ₂
干 燥(℃/秒)	100/10
灰 化(℃/秒)	1000/20
原 子 化(℃/秒)	2200/10

干 扰

本分析方法据报导没有基体干扰。推荐使用背景校正。

标准溶液的配制

由1000 μ g/ml浓度的铜储备液，采用逐步稀释的办法配制成含铜0.02、0.04、0.1、0.2 μ g/ml的标准溶液。

分析测定

取50 μ l的标准溶液制作校准曲线。经剪制过的指甲样品，在去离子水中预先清洗，而后准确称量0.2到1.0mg，用“固体取样匙”将样品放入石墨炉中。应将每个指甲的不同部位进行分析，将各部份测定结果的平均值作为最后分析结果。另一种办法是多取样，改用次灵敏线进行分析。来解决铜量太高的问题。这样也可以解决铜在样品中分布不均匀的问题。所使用的仪器条件如前面所列。每次剪制的指甲中铜的含量可从校准曲线上求得。

§ 3 环境样品分析

3.1 空气中金属元素的测定

适用范围

本方法阐述了空气中铅和镉的测定，检出限由所取空

气样品的体积而定^[19-21]。本方法也可用于空气中其它金属元素的测定。

仪器条件

测定元素	Pb	Cd
光源	空心阴极灯	
波长(nm)	217.0	228.0
分光带宽(nm)	0.7	0.7
背景校正		不用
载气		Ar或N ₂
干燥(℃/秒)	100/30	100/30
灰化(℃/秒)	500/30	350/30
原子化(℃/秒)	2400/10	2000/10

干 扰

使用本方法进行分析未曾见背景吸收和基体干扰的报导。镉和铅的氯化物盐类，在低温下就开始挥发，应尽量避免生成氯化物。

试 剂

0.1M HNO₃

标准溶液的配制

由储备标准溶液，采取逐步稀释的办法，分别配制成含有Cd: 0.0025、0.005、0.01μg/ml以及含Pb 0.02、0.05、0.1μg/ml的标准溶液，其酸度为0.1M HNO₃。

取 样

按文献^[19,20]对铅和镉的取样是将400立方米空气通过直径10厘米的Whatman 41号纤维素过滤器。另外按文献^[21]对铅使用37mm直径的MF微孔纤维树脂过滤器(孔径0.8μm)，过滤速度每分钟2—7升，收集过滤10分钟。

样品处理

1. 将含有 $0.5\mu\text{g Cd}$ 和 $2\mu\text{g Pb}$ 并且面积大小合适的滤过物, 置于烧杯中。

2. 往烧杯中加入 $50\text{ml } 0.1\text{ M HNO}_3$, 并用超声波清洗搅拌10分钟。

3. 把上层的澄清溶液转入到 100ml 容量瓶中, 烧杯中剩余物再用 $30\text{ml } 0.1\text{M HNO}_3$ 重复第二步的步骤, 清洗5分钟。

4. 把第二次处理过的清液倒入第一次收得的清液中, 用 0.1M HNO_3 稀释至 100ml , 在没有条件使用超声波清洗的情况下, 用手摇动也可以。但有可能因过滤器的碎裂而导至吸附问题。

分析测定

标准溶液和样品溶液的取样体积应该相等, 一般来讲, 取 $20\mu\text{l}$ 注入石墨炉内, 较为适宜。推荐使用的仪器条件如前面所列。按照前面有关章节叙述的方法进行计算, 求出过滤器上的金属沉积量, 然后根据空气的取样体积计算含量。

3.2 海水中痕量元素的测定

适用范围

本方法阐述了海水中镉、铜、铁、锰的直接测定。方法的检出限:

$\text{Cd: } 0.01\mu\text{g/g}$

$\text{Cu: } 0.5\mu\text{g/g}$

$\text{Fe: } 0.4\mu\text{g/g}$

$\text{Mn: } 0.3\mu\text{g/g}$

仪器条件

测定元素	Cd	Cu	Fe	Mn
光源	无极放电灯	空心	阴极	灯
波长(nm)	228.8	324.7	248.3	279.5
分光带宽(nm)	0.7	0.7	0.2	0.2
背景校正	全		用	
载气(Ar量升/分)	70	150	100	150
干燥(℃/秒)	105/20	105/60	105/30	105/30
灰化(℃/秒)	400/10	600/25	1250/25	1100/25
原子化(℃/秒)	1500/	2500/	2500/	2400/

干 扰

曾有人报导过基体干扰、化学干扰和背景吸收干扰等问题^[22-29],建议使用者要仔细控制灰化和原子化温度,以及载气流量。为补偿化学干扰和基体干扰,标液要配成与被分析的海水盐分相近。报导过分析海水中其它元素的方法,或采用溶剂萃取法进行预浓缩,或采用离子交换法进行预浓缩。

标准溶液的配制

标准溶液要配制与海水样品的酸度和盐分相近。所配标准溶液中含有 Cd: 0、0.0005、0.001、0.002 $\mu\text{g}/\text{ml}$,含有 Cu、Fe、Mn: 0、0.01、0.02、0.04 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

分析测定

测镉时取样体积为10 μl ,测 Fe、Mn 时,取样体积为20 μl ,测铜时的取样体积为50 μl ,制作校准曲线进行分析。从每个被测元素的校准曲线上查得每个被测元素的浓度。推荐使用的仪器条件如前所列。

3.3 海底沉积物中锌的测定

适用范围

本方法阐述了海底沉积物中50 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以下锌的测定^[30]。

本方法也可以用于类似样品中其它元素的测定。

仪器条件

测定元素	Zn
光源	空心阴极灯
波长(nm)	213.8
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	用
载气	Ar或N ₂
干燥(℃/秒)	100/20
灰化(℃/秒)	800/20
原子化(℃/秒)	1900/10

干 扰

没有见到关于基体干扰的报导,但对于含有机物的样品,可能需要进行背景校正。

标准溶液

用1000 $\mu\text{g/ml}$ Zn的储备溶液,经稀释制备成下述浓度的Zn标准溶液: 0.001、0.002、0.005、0.01、0.02 $\mu\text{g/ml}$ 。

样品制备

1. 样品混匀后,取10g在150℃干燥3小时。
2. 在研钵中将干样品研细混匀。
3. 准确称取3mg研细样品,用10ml水调成浆糊状。

分析测定

采用的仪器条件如前所述。

计 算

从校准曲线上可查出样品悬浮液中锌的浓度($\mu\text{g/ml}$),将浓度值乘以稀释毫升数,即得样品中锌的含量($\mu\text{g/g}$)

$$\text{锌含量}\mu\text{g/g} = \frac{\text{浓度}(\mu\text{g/ml}) \times 10^4}{\text{样品重量}(\text{mg})}$$

3.4 水中重金属的测定

适用范围

本方法阐述了淡水，包括饮用水、天然水和废水中重金属元素的测定^[31-40]。

仪器条件

测定元素	Al	As	Cd	Cr	Cu
光源	空	心	阴	极	灯
波长(nm)	309.3	193.7	228.8	357.9	324.7
分光带宽(nm)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
背景校正*					
载气	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
干燥(℃/秒)	105/50	105/50	105/50	105/50	105/50
灰化(℃/秒)	1200/30	1200/30	1200/30	1200/30	1200/30
原子化(℃/秒)	2700/10	2700/10	2000/10	2700/10	2700/10
测定元素	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
光源	空	心	阴	极	灯
波长(nm)	248.3	279.5	232.0	283.3	213.8
分光带宽(nm)	0.2	0.2	0.2	0.7	0.7
背景校正*					
载气	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
干燥(℃/秒)			105/50		
灰化(℃/秒)	1100/20	1100/20	1000/20	500/10	300/90
原子化(℃/秒)	2700/10	2700/10	2700/10	2700/10	2100/10

* 根据样品基体情况决定是否使用背景校正。

干扰

根据样品而定，对某些样品有可能发生背景干扰和基体干扰。据报导，用加入法可以满意地消除基体干扰。对于所有样品，测砷时用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 改变基体较为适宜。

试剂

Ni溶液 1000 μ g/ml, 用Ni(NO₃)₂配制,

浓HNO₃ (重蒸提纯)

浓HCl (重蒸提纯)

标准溶液的配制

根据样品中测定元素的预期浓度范围, 配制标准溶液。

样品处理

测金属总量

将刚收集来的未过滤的水样用1:1HNO₃配成PH~2。若有悬浮物质, 取适当体积放入250ml高筒烧杯中, 加入HNO₃和HCl处理, 详情见“测悬浮状态金属”一节。

测溶解状态金属

1. 将刚收集来的未经存放的水样, 通过0.45 μ 薄膜过滤器过滤。

2. 用1:1 HNO₃ (每升水样约需3ml) 酸化滤液到PH~2。

3. 如果不能立即进行分析, 可以加入浓HCl (每升25ml) 使其稳定存放备用。

测悬浮状态金属

1. 未经存放过的新鲜样品通过0.45 μ 薄膜过滤器, 记录下滤液的体积。

2. 将薄膜过滤器置于250ml高筒烧杯, 加3ml浓HNO₃, 盖上玻璃表皿, 缓慢加热。

3. 完全分解后升温, 使材料溶化, 继续加热蒸干。

4. 冷后, 残渣加3ml浓HNO₃, 加热到完全溶解, 继续加热至干。残渣应是淡色, 否则需要用酸处理。

5. 冷干残渣上加2ml HCl (1:1), 加热溶解, 转移至适当体积的容量瓶中, 用去离子水稀至刻度。

分析测定

饮用水样采用上述方法制样时, 可直接用水溶液标液作校准。但对天然水和废水样品要求使用加入法。测砷时往石墨炉中加入等体积Ni (1000 μ g/ml) 后, 再进行测定。

使用的仪器条件如前面表中所列。按有关章节所述方法计算出原样品中金属元素的浓度。

3.5 水中硒的测定

适用范围

本方法阐述了淡水 (饮用水、天然水、废水) 中硒的测定^[41-48]。检出限为硒1 μ g/l。本方法中使用一种很强的氧化剂使硒保持稳定。

仪器条件

测定元素	Se
光源	无极放电灯
波长(nm)	196.0
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	用
载气	Ar
是否中断气流	是
干燥(*C/秒)	125/30
灰化(*C/秒)	1500/30
原子化(*C/秒)	2700/10

干 扰

在溶液中一律都加入1000 μ g/ml Ni来补偿基体干扰和化学干扰。为了考查化学干扰和基体干扰是否能完全补偿, 可

往溶解后的一份溶液中加入已知量的硒和硝酸镍，作回收率实验。若回收不完全建议改用加入法分析，且须进行背景校正。

试 剂

HNO_3 (浓)

H_2O_2 (30% V/V)

硝酸镍溶液 10000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制。

标准溶液的制备

通过适当稀释储备溶液配制成0.001、0.002、0.005、0.01、0.04、0.05、0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 系列的标准溶液，各溶液中都含有1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的Ni。

样品处理

1. 将100ml水样置于250ml高筒烧杯中，加3ml浓 HNO_3 和5ml H_2O_2 (30%)。

2. 在95℃加热1小时，或加热到体积刚刚小于50ml时冷却。

3. 用去离子水准确调节到50ml。

4. 取上述溶液5ml注入10ml的容量瓶，加1ml浓度为10000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的镍液后，用去离子水稀至刻度。

分析测定

对于一般的水样，样品和标准都取25 μl 注入石墨炉，可得到满意的分析结果。对于其它水样注入体积可能大些或小些。推荐使用前面所列仪器条件进行分析，但对于干燥时间须进行调整。标样和样品注入体积相等时，可以从校准曲线上直接求出水样中Se的浓度。

3.6 植物叶子中铅的直接测定

适用范围

本方法阐述了植物叶子中铅含量约 $50\mu\text{g/g}$ 的直接测定^[44]。本方法也可用于类似材料中其它元素的测定。

仪器条件

测定元素	Pb
光源	空心阴极灯
波长(nm)	283.3
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	用
载气	Ar或N ₂
干燥(°C/秒)	105/20
灰化(°C/秒)	650/90
原子化(°C/秒)	2000/20

干 扰

没有报导过本方法中遇有背景吸收和基体干扰的问题。

标准溶液

用 $1000\mu\text{g/ml}$ 的 Pb 储备溶液,经适当的稀释制成含 Pb: 0.05、0.1、0.2 $\mu\text{g/ml}$, 酸度为 0.2% (V/V) HNO_3 的一系列标准溶液。

样品处理

将植物叶子干燥,研细,准确称取 2~20mg,用 2~8ml 水调成浆状。

分析测定

调成浆状 20 秒后,取 $10\mu\text{l}$ 注入石墨炉,用水标液作校准曲线,推荐使用前面所列仪器条件。先从校准曲线上求得液态样品中铅的浓度,按第一章“标准系列法”一节所述办法,

求原来样品中铅的含量。

3.7 动物血和尿中镉的测定

适用范围

本方法阐述了羊血中含 $0.02\mu\text{g}/\text{ml}$ 镉的测定，和尿中 $0.003\mu\text{g}/\text{ml}$ 镉的测定^[45]。若稀释倍数小些还可以测定血中 $0.005\mu\text{g}/\text{ml}$ 量的镉。

仪器条件

测定元素	Cd
光源	空心阴极灯
波长(nm)	228.8
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	用
载气	Ar或N ₂
干燥(°C/秒)	125/60
灰化(°C/秒)	400/60
原子化(°C/秒)	2100/4

干 扰

为补偿原子化时的背景吸收，必须进行背景校正，为克服基体干扰，推荐使用加入法。未报导有其它干扰。

标准溶液的配制

用储备溶液经适当稀释配制成浓度为 $0.05\mu\text{g}/\text{ml}$ 的镉标准溶液。

样品处理

血样和尿样应当冷冻储存，使用前现溶化。用4支硬质玻璃管按下述步骤进行加入。

管1，放入0.1ml样品，加4.9ml去离子水，混匀。

管2，放入0.1ml样品，加0.1ml Cd标液，($0.05\mu\text{g}/\text{ml}$)

和4.8ml去离子水,混匀。

管3,放入0.1ml样品,加0.2ml Cd标液,(0.05 μ g/ml)和4.7ml去离子水,混匀。

管4,放入0.1ml样品,加0.3ml Cd标液,(0.05 μ g/ml)和4.6ml去离子水,混匀。

分析测定

每种溶液都取50 μ l,按前面所列仪器条件进行测定,2、3、4号管加Cd分别为0.05、0.1、0.15 μ g/ml,按第一章“加入法”一节所述方法绘制校准曲线,求出原来样品中Cd的浓度。

§ 4 食品分析

4.1 鲜牛奶和奶粉中金属元素的测定

适用范围

本方法阐述了奶中钴、铜、铁、锰、铅和锶的测定^[46-47]。同时本方法也可用于类似样品中其它元素的测定。

仪器条件

测定元素	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Sr
光源	空	心	阴	极	灯	
波长(nm)	240.7	324.7	248.3	279.5	283.3	460.7
分光带宽(nm)	0.2	0.7	0.2	0.2	0.7	0.7
背景校正	不用	不用	不用	不用	用	不用
载气	Ar或N ₂	Ar或N ₂	Ar或N ₂	Ar或N ₂	Ar或N ₂	Ar
干燥(℃/秒)			110/30			
灰化(℃/秒)	900/30	900/30	900/60	900/60	450/60	900/60
原子化(℃/秒)	2700/10	2700/10	2700/10	2700/10	2300/10	2700/10

* 测定Sr时，推荐使用氩作载气，对其它元素，可用氮气，测Pb时，要用背景校正。

干 扰

使用本方法进行分析有些样品可能出现基体干扰，推荐使用“加入法”，测定Pb时要扣除背景。

标准溶液的配制

用1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的储备溶液，采用逐步稀释的办法配制。对于钴、铜、铁、铅和镉配制成0.1和0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；对于锰配制成0.01和0.02 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

分析测定

可用直接与水标准溶液相比较的方法进行分析，但为得到最好的精度，推荐使用加入法。不管是标准溶液还是分析样品溶液取样体积一律取10 μl 注入石墨炉。为克服由于奶的粘滞性而引起的不能精确滴入石墨炉内的弊病，根据第一章“影响精密度因素”一节所述，推荐使用二甲苯作为助流剂。仪器条件如前所列。按第一章“加入法”一节所述，求原奶样品中各金属元素的含量。

4.2 乳酪中铜的测定

适用范围

本方法阐述了用样品弥散技术测定乳酪中铜^[48]，本方法也可用于类似样品中其它元素的测定。

仪器条件

测 定 元 素	Cu]
光 源	空心阴极灯
波 长(nm)	321.7

分 光 带 宽(nm)	0.7
背 景 校 正	用
载 气	Ar或N ₂
是否中断气流	不
干 燥(℃/秒)	110/30
灰 化(℃/秒)	900/45或30
原 子 化(℃/秒)	2600/5

干 扰

使用本方法进行分析，未报导有背景吸收和基体干扰。

试 剂

甲基异丁酮(MIBK)

浓氨水

标准溶液的配制

由1000 μ g/ml铜的储备液配制成含铜0.05、0.1、0.2 μ g/ml的标准溶液。

样品处理:

把约1g经研细的乳酪放入50ml聚乙烯瓶中，加入15ml水，5ml氨水和5mlMIBK，把温度升高到60~65℃，使其在10分钟之内能够完全弥散，冷至室温后，用去离子水稀释到50ml。

分析测定

采用10 μ l的取样体积制作校准曲线和分析样品。测定低含量铜时，取样体积改为20 μ l。推荐使用斜坡升温灰化。仪器条件如前面所列，从以铜浓度为座标的校准曲线上，可以查出样品中以 μ g/ml数表示的铜含量。

4.3 糖中铬的测定

适用范围

本方法阐述了精糖和粗糖中总铬量和无机铬量的测定⁴⁹。这两种含铬量的差值即是挥发性有机铬。

仪器条件

测定元素	Cr
光源	空心阴极灯
波长(nm)	357.9
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	不用
载气	Ar
是否中断气流	不
干燥(℃/秒)	100/30
灰化(℃/秒)	1000/30
原子化(℃/秒)	2500/15

干 扰

使用本分析方法没有背景吸收和基体干扰。

试 剂

HCl 2M

标准溶液的配制

由铬的储备溶液,按逐步稀释的办法,配制成含铬0.002、0.005、0.01、0.02、0.04 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准溶液。

样品处理

推荐的两种方法分别用于测定总铬量和无机铬,两种方法都是将1g糖溶于10ml水中。

测定总铬量

将1ml糖溶液置于5ml硬质玻璃皿中,干燥,然后在氧等离子体低温灰化器中灰化,以便使灰化温度控制在150℃

以下。经3小时低温灰化后，将样品转移到450℃马弗炉中灼烧30分钟，对精制糖加热时间可能需要长一些。然后冷却，将灰化物溶于1ml 1.2M HCl中。

测定无机铬

将1g糖溶于10ml水中，用此溶液直接进行分析。

分析测定

使用50μl水标准溶液，制作校准曲线和分析样品。按上述仪器条件进行测定。从μg/ml单位表示的校准曲线上查出的Cr量乘以10，可得到以μg/g单位表示的样品浓度。从总铬量中减去无机铬，即可求出挥发性络合物中铬的含量。

4.4 肉类中重金属元素的测定

适用范围

本方法阐述了牛肝、牛肌肉、火鸡肌肉中Cd、Cu、Co、Pb、Mn和Ni的测定^[50]。本方法也可用于类似生物组织中其它元素的测定。

仪器条件

测定元素	Cd	Co	Cu	Pb	Mn	Ni
光源	空心阴极灯					
波长(nm)	228.8	240.7	327.4	283.3	279.5	232.0
分光带宽(nm)	0.7	0.2	0.7	0.7	0.2	0.2
背景校正	用	用	用	用	用	用
载气	Ar或N ₂	同左	同左	同左	同左	同左
干燥(℃/秒)	全部选定 110/20					
灰化(℃/秒)	200/20	800/30	800/30	600/30	600/30	200/15
原子化(℃/秒)	2100/8	2700/8	2700/10	2300/7	2500/10	2100/8

干 扰

测定时的基体干扰可使用加入法进行补偿。对所有元素

的测定都要扣除背景。

标准溶液的配制

分别由各元素的储备液，配制成下列浓度的标准溶液

元 素	Cd	Co	Cu	Pb	Mn	Ni
μg/ml	0.002	0.01	0.1	0.02	0.01	0.01
μg/ml	0.004	0.02	0.2	0.04	0.02	0.02

样品处理

1. 将所有的样品和酸空白都处理成双样，称量1g “湿样品”放入经酸洗过的烧杯中，用10ml 1:1 (V/V) HNO₃ 在80℃下消化，一直到体积减小到接近3ml为止。

2. 将冷却的溶液过滤(酸洗过的滤器)去掉脂肪，并用去离子水稀释到25ml。

分析测定

使用加入法测定所有的元素。制作校准曲线时和分析样品的取样体积一定要相等，测定镉时，取样体积为10μl，测定其它元素时的取样体积为20μl或25μl，推荐使用二甲苯从移液管上洗下样品，根据第一章“影响精密度因素”一节的要求用二甲苯作助流剂。测定每个元素时，对二甲苯应测“空白”。仪器条件如前所列。

按第一章“加入法”一节所述办法，计算每个元素的浓度。

§ 5 法庭化学

枪弹残留物中锑和钡的测定

适用范围

本方法阐述了持枪的手上枪弹残留物中锑和钡的测定^[49-50]。

仪器条件

测定元素	Ba	Sb
光源	空心阴极灯	
波长(nm)	553.6	217.6
分光带宽(nm)	0.2	0.2
背景校正	不用	不用
载气	Ar或N ₂ *	Ar或N ₂
干燥(℃/秒)	110/60	110/60
灰化(℃/秒)	600/30	600/30
原子化(℃/秒)	2700/10	2500/10

*为使“记忆”效应最小，载气流量应最大。

干扰

使用本分析方法没有背景吸收和基体干扰的报导，钡容易生成碳化物，在每次测定完了之后，使用“最高温度”空烧处理很有必要。HGA-2100型石墨炉使用热解石墨管，可使“记忆”效应降低，同时也可以使灵敏度增加。使用高纯载气也可使“记忆”效应降低。

试剂

硝酸溶液 5.0% (V/V)

标准溶液的配制

由1000 μ g/ml Ba的储备液，采用逐步稀释的办法配制成含有0.2% HNO₃的0.1、0.2、0.5 μ g/ml Ba的标准系列。用同样的办法配制成含有0.2% HNO₃的0.05、0.1、0.2 μ g/ml Sb标准溶液。

样品处理

将持枪者的手心、手背上的残留物用塑料杆棉签（浸有5%（V/V） HNO_3 ）擦拭收集，将擦拭得到的残留物溶于2ml 5%（V/V）的 HNO_3 中，所得溶液用于分析。

分析测定

采用标准系列法进行分析。制作校准曲线和分析样品都采用50 μl 的取样体积，使用的仪器条件如前所列。根据弹药雷管材料中金属元素的含量不同，取样体积可随之而变。

根据校准曲线上查得的数值，计算棉签浸出液中各金属元素的含量。

§ 6 地质样品分析

硅酸盐岩石中重金属元素的测定

适用范围

本方法阐述了岩石样品中银、铝、铍、铋、镉、铁、铅、钛和钒的测定^[51-55]。本方法也可以用于类似样品中其它元素的测定。在此介绍的溶样方法也可用于固态样品中多种挥发性元素的直接测定。

仪器条件

在“石墨炉原子吸收标准条件”中所列各个元素的测定条件都适用。

干 扰

对于采用低温测定和分析线波长位于紫外区的元素（例如铅），必须使用背景校正。对其它元素，根据样品不同决定是否用背景校正。用已知的标准样品或者使用加入法

来补偿基体干扰。在处理样品过程中所用的过氯酸应赶掉，以免石墨管在分析过程中性能变差。

试 剂

浓氢氟酸

浓过氯酸

经去离子水稀释的1:9硫酸

盐酸 (1N)

标准溶液的配制

各个被测元素的标准溶液分别由储备液(1000 μ g/ml)经稀释而得。各元素标准溶液的浓度范围，由样品溶液的含
量范围而定。

样品处理

称样量根据被测元素的浓度而定。准确称取1~200mg样品，放入聚四氟乙烯烧杯中，加入10ml浓HF，1ml浓HClO₄，在水浴中或电热板上加热溶解，待溶液蒸至干涸时，加入20ml 1N的HCl溶解残渣，而后稀释到50ml。

分析测定

采用加入法进行分析。制作校准曲线的标准溶液和样品溶液的取样体积随被测元素的含量高低而定。一般地讲，取样体积在10 μ l和50 μ l之间。按第一章“加入法”一节的规定，计算出原来样品中各元素的含量。

§ 7 工业分析

7.1 纸浆和纸中重金属元素的测定

适用范围

本方法阐述了纸浆和纸中 Cu、Pb、Cd、Mn、Fe 和 Si 等元素的直接测定^[56-57]。本方法也可用于类似样品中其它元素的测定。

仪器条件

测定元素	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Si
光源	空心阴极灯					
波长(nm)	228.8	324.7	248.3	279.5	283.3	251.6
狭缝(nm)	0.7	0.7	0.2	0.2	0.7	0.2
背景校正	全部用背景校正					
载气	Ar/N ₂					
干燥(℃/秒)	全部选用110/10					
灰化(℃/秒)	300/60	1000/80	1000/80	1000/80	450/80	1000/80
原子化(℃/秒)	2100/10	2600/10	2700/10	2700/10	2500/10	2800/10

干 扰

据报导必须使用背景校正，为补偿基体干扰，推荐使用加入法。

标准溶液

各被测元素的标准溶液均由1000μg/ml的储备液逐步稀释而得。Cu、Fe、Mn、Pb稀释到0.1μg/ml，Cd稀释到0.01μg/ml，Si稀释到0.5μg/ml。

样品处理

把纸片冲压成适当大小的圆片，（圆片容易放进石墨管内）。将冲压好的圆片用丙酮洗，而后用水冲洗干净。把已冲压成的许多圆片，（例如10个）放在一起称量，然后除以圆片个数，即得每个圆片的平均重量。

分析测定

用固体取样匙将纸样放入石墨炉中，为补偿基体干扰，推荐使用加入法。使用的仪器条件如前面所列。根据第一章“加入法”所述原则计算出原来样品中各元素的含量($\mu\text{g/g}$)。

7.2 某些难熔材料中重金属元素的测定

适用范围

本方法阐述了二氧化钛，高纯玻璃和高纯二氧化硅中Cu、Cr、Fe、Mn、Co和Ni的测定⁽⁵⁸⁻⁶⁰⁾。本方法也可用于类似材料中其它元素的测定。

仪器条件

测定元素	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni
光源	全	用	空	心	阴	极
波长(nm)	240.7	324.7	357.9	248.3	279.5	232.0
狭缝(nm)	0.2	0.7	0.7	0.2	0.2	0.2
背景校正	不 用					
载 气	Ar/N ₂	Ar/N ₂	Ar	Ar/N ₂	Ar/N ₂	Ar/N ₂
干 燥(℃/秒)		全	部	选	110/20	
灰 化(℃/秒)		全	部	选	500/30	
原子化(℃/秒)		全	部	选	2600/10	

试 剂

HF (浓)

HClO₄ (浓)

标准溶液

Fe、Cu、Ni、Mn、Co和Cr的标准溶液分别由每个元素(1000 $\mu\text{g/ml}$ 的储备溶液)稀释而得，标准系列的浓度为0.01、0.02、0.1、0.2、0.5 $\mu\text{g/ml}$ 。

样品处理

二氧化钛:

称取0.5g二氧化钛溶于5ml氢氟酸中,并用去离子水稀释到50ml聚丙烯容量瓶中。

硅酸钠玻璃:

1.将玻璃样品碎片放入白金坩埚中,于800~900℃炉中加热几分钟。取出坩埚,往玻璃碎片上滴几毫升去离子水使之骤冷炸碎(注意安全)然后放冷。

2.将玻璃碎片在玛瑙研钵中,研磨成细粉末。

3.将1g玻璃细粉末倒入白金坩埚中,加入4ml氢氟酸,和5ml H_2SO_4 溶解。缓慢加热溶液、蒸干、冷却。

4.将残渣溶解在4ml 1:39过氯酸中,转移到10ml容量瓶中,使用5ml缓冲溶液冲洗坩埚。

5.将样品溶液在容量瓶中静置15分钟,加入1ml MIBK,振荡3分钟,将萃取物用于分析。

高纯二氧化硅:

称1g高纯二氧化硅于白金坩埚中,加入4ml氢氟酸溶解。

分析测定

采用标准系列法进行分析。使用20 μ l取样体积,制作校准曲线,推荐使用的仪器条件如前所列,从校准曲线上求出元素的浓度,然后计算出原来样品中被分析元素的含量。

7.3 煤中硒的测定

适用范围

本方法阐述了用比尔氧气燃烧法分解样品测定煤中硒的方法^[61]。

仪器条件

测定元素	Se
光源	空心阴极灯
波长(nm)	196.0
狭缝(nm)	0.7
背景校正	用
载气	Ar/N ₂
干燥(℃/秒)	125/60
灰化(℃/秒)	1250/30
原子化(℃/秒)	2700/30

干 扰

用加入硝酸镍的办法，消除基体干扰和化学干扰。必须进行背景校正。

试 剂

As的水溶液：0.125%(W/V)

连二磷酸 50%(V/V)

HCl (1:1)

HNO₃ (浓)

2000μgNi/ml 用Ni(NO₃)₂配制

HCl (浓)

标准溶液

配制Se的标准溶液，含有Se0.025, 0.05, 0.1μg/ml, 另外每份溶液有8%(V/V)HNO₃和400μgNi/ml。

样品制备

将煤研磨成通过100网目的细粉。

1.称1g研细的煤粉，倒入燃烧坩埚。

2.把10ml去离子水注入比尔氧气高压釜中把坩埚放入氧气高压釜的电极支架上，联上熔丝。

- 3.用高纯氧气将高压釜加压到24个大气压。
- 4.把高压釜放入冷水浴中，然后点燃样品。
注意 操作氧气高压釜时，要有安全措施。
- 5.燃烧后，让高压釜静置10分钟，使温度平衡。
- 6.慢慢地打开高压釜减压，将高压釜和坩埚中的物质经过滤器转移到150ml烧杯中。
- 7.往烧杯中加入25ml HCl(浓)溶样，用去离子水调整体积到约50ml。
- 8.加5ml 0.125%的As溶液，并加热到沸腾。
- 9.加入8ml连二磷酸(50%V/V)，煮沸5分钟。
- 10.冷却溶液并用5 μ 聚四氟乙烯微孔过滤器过滤，用HCl(1:1)和水洗涤。
- 11.将漏斗和过滤器置于50ml烧杯中，沿漏斗壁加入2次浓HNO₃，每次1ml。加热到完全溶解。用去离子水冲洗漏斗和微孔过滤器，洗液也收入同一烧杯。
- 12.把样品溶液转移到25ml容量瓶中，加入5ml 200 μ g/ml的Ni溶液，用去离子水稀释到刻度。

分析测定

采用标准系列法，用水溶液标准进行分析，标样和样品都取样50 μ l。推荐使用的仪器条件如前所列。从校准曲线上求出样品溶液中硒的浓度，乘以稀释倍数(25)即可计算出原来样品中被分析元素的浓度。

7.4 煤中痕量杂质元素的测定

适用范围

本方法阐述了煤中 As、Be、Bi、Cd、Cr、Ge、Pb、

Sb、Sn和Te等元素的测定^[62]。本方法也适用于飞灰的分析。

仪器条件

元素	光源*	波长 (nm)	狭缝 (nm)	背景 校正	载气	干燥 ℃/秒	灰化 ℃/秒	原子化 ℃/秒
As	EDL	193.7	0.7	全	全	全	1450/20	2500/10
Be	HCL	234.9	0.7	部	部	部	1200/40	2600/10
Bi	HCL	223.1	0.2	使	选	选	850/30	2700/10
Cd	EDL	228.8	0.7	用	用	125/40	400/20	2100/10
Cr	HCL	357.9	0.7	背	Ar/N ₂		1000/20	2700/10
Ge	HCL	265.1	0.2	景			1000/40	2700/8
Pb	HCL	283.3	0.7	校			500/10	2100/10
Sb	HCL	217.6	0.2	正			800/30	2400/10
Sn	HCL	286	0.7				800/10	2500/10
Te	EDL	214.3	0.2				350/20	2700/15

注：EDL为无极放电灯；HCL为空心阴极灯。

干 扰

使用本方法分析时，没有见到化学干扰和基体干扰的情况。背景吸收干扰的出现与样品种类和分析元素种类有关。因为全部测定的分析线都处于短波区域，必须进行背景校正。

试 剂

HNO₃ (浓)

HF (浓)

标准溶液

根据样品中分析元素的浓度范围，由储备液逐级稀释的办法配制成适当的标准溶液。

样品处理

1. 将研磨过能通过100网目的煤粉，称量5g放入瓷坩埚中，然后放入通风炉中。

2. 升高炉温到300℃，保温30分钟，然后升到550℃，保温30分钟，最后升到850℃，保温1小时。

3. 取出坩埚，用棒搅拌煤灰，然后把坩埚重新放回850℃的炉子保温1小时，（不通风）取出坩埚，静置冷却。

4. 经冷却的煤灰转移到100ml聚四氟乙烯烧杯中，加入5ml HF(浓)和15ml HNO₃(浓)缓慢加热溶解。

5. 在煤灰溶解时，继续加热至近干。

6. 往残渣中加入少量水，然后加入1ml浓HNO₃直到完全溶解。把溶液转移到100ml容量瓶中，并用去离子水稀释到刻度。

7. 把溶液从容量瓶中转移到塑料瓶中存放备用。

分析测定

用标准系列法进行分析。标准溶液和样品溶液都取样50μl，在前述的仪器条件下进行分析。

从各自的校准曲线上求出样品溶液中被分析元素的浓度，乘以稀释倍数，即得原来样品中被分析元素的含量。

§ 8 冶金分析

8.1 铸铁和钢中残留元素的测定

适用范围

本方法阐述了铸铁、软钢和不锈钢中铝(酸溶铝和酸不溶铝)锑、砷、铋和铅的测定。锑、砷、铋和铅能够测定低至 $1\mu\text{g/g}$ (0.0001%), 铝可测至 $5\mu\text{g/g}$ (0.0005%)^[63-68]。本方法也可用于类似样品中其它元素的测定。

仪器条件

测定元素	Al	As	Bi	Pb	Sb
光源	HCL	EDL	HCL	HCL	HCL
波长(nm)	309.3	193.7	223.1	283.3	217.6
分光带宽(nm)	0.7	0.7	0.2	0.7	0.2
背景校正	全部使用背景校正				
载气	Ar	Ar/N ₂	Ar/N ₂	Ar/N ₂	Ar/N ₂
气体中断	全部采用气体中断				
干燥(℃/秒)	全部选定 110/60				
灰化(℃/秒)	1100/30	500/30	420/30	490/30	500/30
原子化(℃/秒)	2700/10	2700/10	2500/10	2200/10	2700/10

干 扰

本方法中的基体干扰可通过使用合适的标准样品或用标准加入法加以补偿。对所有测定都推荐使用背景校正。据 Shaw 等报导, 用盐酸溶解样品时, 将导致灰化期间铝和铅的损失。Frech 报导, 若使用含有少量盐酸(<3M)的硝酸溶解, 并仔细选择灰化温度, 可使元素的损失减至最小。本方

法中所有的样品溶液都取硝酸为介质。

试 剂

HNO₃ 50%(V/V), 氨 0.4M

混合熔剂: 碳酸钠: 四硼酸钠 = 2:1 (均为A.R.级试剂)

标准溶液

加入的标准溶液由每个元素的储备液1mg/ml稀释而得。

样品处理

1. 称0.5g样品, 放入100ml烧杯中, 加入10 ml 50% HNO₃缓慢加热。

2. 用经酸洗的密滤纸过滤, 洗涤残渣, 滤液和洗液都收集于50ml容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度。保留滤纸上的残渣, 用于测定酸不溶铝。

对酸不溶铝的处理

1. 将上面得到的残渣连同滤纸, 放到30ml白金坩埚中, 先在电炉上去水, 炭化。

2. 把白金坩埚放入1400℃马弗炉中灼烧15分钟。拿出白金坩埚加入0.3g混合熔剂。再把白金坩埚放进马弗炉加热直到获得清亮的熔融物为止, 注意要保证所有的残渣全部熔融, 把白金坩埚从马弗炉中取出, 冷却。

3. 往白金坩埚中加入5ml 50% HNO₃和5ml 水, 加热使残渣溶解。

4. 把溶液转移到50ml容量瓶中, 用去离子水稀释到刻度。

分析测定

用加入法进行分析。对样品溶液和标准溶液要选取合适的取样体积,以保证校准曲线的直线性。测定Bi时,在干燥之后程序应暂停,加入10 μ l 0.4M NH₄OH,再重复干燥,推荐使用的仪器条件如前所列。根据加入法的分析规程,求出原来样品中被分析元素的含量。

8.2 高温合金中痕量重金属元素的测定

适用范围

本方法阐述了高温合金中10 μ g/g以下Bi、Pb、Se、Te和Tl的测定⁶⁹。

仪器条件

测定元素	Bi	Pb	Se	Te	Tl
光源	HCL	HCL	EDL	HCL	HCL
波长(nm)	223.1	283.1	196.0	214.3	276.8
狭缝(nm)	0.2	0.7	2.0	0.2	0.7
背景校正	全部使用背景校正				
气体中断	全部使用气体中断				
干燥(℃/秒)	全部选 105/40				
灰化(℃/秒)	500/60	500/60	1000/45	600/60	500/60
原子化(℃/秒)	2200/10	2700/10	2700/10	2350/10	2100/10

干 扰

关于基体干扰,除了硒出现明显的灵敏度提高之外,对上面所列的所有元素,都表现出灵敏度下降。这些干扰可以通过使用与样品相似的标准样品,或使用加入法得到补偿。因氯化物存在而引起的化学干扰,使Bi、Pb和Tl在

灰化期间有明显损失。所有元素的测量都要求背景校正。

试 剂

混 酸 1:1:1 = $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$

标准溶液

可以使用成份与分析样品相似，同时含有欲测元素的标样；也可以使用成份与样品基体相似不含有欲测元素的材料，往其中加入已知量欲测元素，配成合成标样，或者使用加入法。

样品处理

1. 称1g合金置于聚四氟乙烯烧杯中，加入30ml混酸，缓慢加热至完全溶解。继续加热至体积减小到接近5ml，而后冷却。

2. 加入20ml去离子水，继续加热到盐类完全溶解，而后冷却。

3. 把溶液转移到50ml 塑料容量瓶中，用去离子水稀释到刻度。

分析测定

Bi的分析取样溶液用20 μl ，Pb、Se、Te和Tl的分析用50 μl 溶液。仪器条件如前所列。

根据标准系列法或加入法计算分析样品中各元素的含量。

8.3 铜和铜合金中铅的测定

适用范围

本方法阐述了铜及铜合金中0.0001%和0.0010%范围内铅的测定^[70-71]。通过适当稀释样品的办法，可测更高含量

的铅，本方法也可用于相似材料中其它元素的测定。

仪器条件

测定元素	Pb
光源	HCL
波长(nm)	283.3
狭缝(nm)	0.7
背景校正	用
载气	Ar/N ₂
干燥(℃/秒)	100/60
灰化*(℃/秒)	不灰化处理
原子化(℃/秒)	2200/10

*有人报导，如果经灰化处理，分析精度降低。

干 扰

为克服基体干扰，标准溶液用纯铜溶液配制，在没有条件得到高纯铜时，使用加入法，要求进行背景校正。

试 剂

HNO₃ 40% (V/V)

纯铜溶液 1%(W/V)：用 100ml 40%(V/V)HNO₃ 溶解 10g 高纯铜(99.999%)，转至 1000ml 容量瓶中，用蒸馏水稀至刻度。

标准溶液

用移液管往六个 50ml 的容量瓶中分别加入 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ml 含 Pb 1.0μg/ml 的标准溶液，然后用 1%(W/V)的纯铜溶液稀释到刻度。

样品处理

称 0.5g 样品置于 100ml 聚四氟乙烯烧杯中，然后用 10ml 40%(V/V)HNO₃ 溶解，把溶液转移到 50ml 容量瓶中，用

去离子水稀释到刻度。

分析测定

制作校准曲线和分析样品取样量均为50 μ l, 分析高含量样品时, 可减小取样体积, 仪器条件如前所列。按上面方法制成的标准溶液表示在铜中含有0、0.0002、0.0004、0.0006、0.0008、0.001%的Pb。用这套标准可以直接计算出样品中铅含量。

8.4 金和银中痕量铁的测定

适用范围

本方法阐述了金和银中接近0.1 μ g/g Fe的测定^[72]。

仪器条件

测定元素	Fe
光源	HCL
波长(nm)	248.3
光谱带宽(nm)	0.2
背景校正	用
载气	Ar/N ₂
干燥(℃秒/)	110/30
灰化(℃/秒)	1000/45, 30
原子化(℃/秒)	2600/10

干 扰

据报导使用本文所述方法处理样品时, 基体干扰最小, 但是为得到更准确的结果, 推荐使用加入法。建议使用背景校正, 并且在灰化阶段采用“斜坡”升温。

试 剂

HNO₃

HCl

H_2SO_4

二氧化硫气体

标准溶液

用 $1000\mu\text{g}/\text{ml}$ 的铁储备溶液，稀释成 $12.5\mu\text{g}/\text{ml}$ 的铁标准溶液。

金样品的处理

1. 称 0.089g 金样品，置于 50ml 烧杯中，加入 0.2ml 浓 HNO_3 和几滴 HCl 溶解样品。

2. 蒸发溶液至糖浆状，加入5滴浓 H_2SO_4 加热至冒烟。冷却，然后加入 20ml 去离子水(可能出现一些金的沉淀)。

3. 往3支带刻度的离心管中，分别加入 6ml 金溶液。往其中一支离心管中加浓度为 $12.5\mu\text{g}/\text{ml}$ 的铁标液 $20\mu\text{l}$ ，往另一支离心管中加 $40\mu\text{l}$ ，混匀。

4. 另取两支离心管，作酸空白溶液。

5. SO_2 气泡通过每个溶液3分钟，使金沉淀，然后离心，取上层清液用于分析。

银样品的处理

1. 称 0.08g 银样品置于小烧杯中，加入 0.2ml 浓 HNO_3 溶解样品。

2. 把溶液蒸发至干，冷却后加入 20ml 去离子水溶解残渣。

3. 往三个带刻度的离心管中分别加入 6ml 银溶液，往其中一个离心管中加浓度为 $12.5\mu\text{g}/\text{ml}$ 的铁标液 $20\mu\text{l}$ ，往另一个离心管中加 $40\mu\text{l}$ ，混匀。

4. 另取两支离心管，作酸空白溶液。

5. 往所有的管中都加入0.5ml浓HCl和1滴浓H₂SO₄, 然后用去离子水稀至10ml。

6. 在水浴中加热1.5小时, 使AgCl沉淀, 将溶液离心, 取上层清液用于分析。

分析测定

对每个元素的测定都取样20μl溶液, 仪器条件如前所列。按加入法分析规程, 求出试样中铁的浓度, 然后再换算成铁的含量。

§ 9 石油化学

9.1 汽油中铅的测定

适用范围

本方法阐述了汽油中铅的测定, 其含量范围由0.001到0.1μg/ml^[73]。

仪器条件

元 素	Pb
光 源	HCL
波 长(nm)	283.8
分光带宽(nm)	0.7
背景校正	用
载 气	Ar/N ₂
干 燥(℃/秒)	100/20
灰 化(℃/秒)	550/20
原 子 化(℃/秒)	2200/20

干 扰

汽油中的铅以各种有机络合物的形式存在, 因此, 用石墨炉进行分析时, 每一种形态的样品都要求不同的灰化原和

子化温度。在本方法中，通过加入碘，使铅稳定，避免了编制温度程序的困难。用本方法没发现有基体干扰，但是必须进行背景校正。

试 剂

结晶碘

甲基异丁酮（试剂纯）

环烷酸铅标样

标准溶液

用甲基异丁酮和环烷酸铅标样配成10ml含铅0.02、0.04、0.06、0.08和0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准溶液。往每个溶液中都加入10mg碘。

样品处理

1ml汽油用甲基异丁酮稀释到10ml，往被稀释的汽油中加10mg碘，以抑制汽油中不同形态铅化合物挥发性的差异。

分析测定

采用标准系列法进行分析。分析样品和标液的取样体积皆为20 μl 。所用的仪器条件如前所列。

由校准曲线上查出分析样品的 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 数，再乘以稀释倍数，即可算出样品中铅的浓度值 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

9.2 石油中镍和钒的测定

适用范围

本方法阐述了石油样品中Ni和V的测定。V和Ni在该样品中检出限接近于0.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ ^[74-76]，本方法也可以用于类似材料中其它元素的测定。

仪器条件

元 素	Ni	V
光 源	HCL	HCL
波 长(nm)	232.0	318.4
分光带宽(nm)	0.2	0.7
背景校正	用	用
载 气	Ar/N ₂	Ar/N ₂
干 燥(°C/秒)	200/50	200/50
灰 化(°C/秒)	500/50,25	700/50,25
原 子 化(°C/秒)	2700/11	2700/13

干 扰

随样品产地不同而异，有些样品可能遇有化学干扰。根据报导，这些化学干扰的存在将导致灰化期间被分析元素的损失。推荐使用与样品成份相似的标样进行分析。必需进行背景校正。

试 剂

二甲苯

标准溶液

有人使用过水溶液标准，金属有机络合物标准和 NBS 的重油标准。所有这些标准，在石墨炉中得到的灵敏度不同。在无适当标准样品时，推荐使用 NBS (GM-5) 重油标样。这种标样的成份一般与样品较为一致。将 0.5g NBS (GM-5) 重油标样溶于 50ml 二甲苯中。在此溶液中含有 8.0 μ g/g V 和 9.3 μ g/g Ni。根据需要用二甲苯适当稀释。

样品处理

将样品溶于适量的二甲苯中，使其最后浓度落在校准曲线直线范围之内。对低浓度钒的测定，稀释系数为 1:1，而

对低浓度Ni的测定最小稀释系数为1:2。

分析测定

由于样品和标准样品的浓度不同,取样体积也不同,一般为10~40 μ l,在要求分析精度较高时,干燥和灰化阶段推荐使用斜坡升温,所用的仪器条件如前所列。

根据校准曲线和稀释倍数,即可计算出原来样品中被分析元素的含量。

§ 10 塑料和纤维

聚合物中痕量元素的测定

适用范围

本方法阐述了直接测定聚合物中低至0.02 μ g/g的Au、Cu、Fe和Cr的方法^[77-78]。本方法也可用于类似材料中其它元素的测定。

仪器条件

元 素	Au	Cu	Cr	Fe
光 源	HCL	HCL	HCL	HCL
波 长(nm)	242.8	324.7	357.9	248.3
分光带宽(nm)	0.7	0.7	0.7	0.2
背景校正	全 部 使 用 背 景 校 正			
载 气	Ar/N ₂	Ar/N ₂	Ar	Ar/N ₂
干 燥(℃/秒)	全 部 选 125/20			
灰 化(℃/秒)	900/400	700/60	1350/60	1000/60
原 子 化(℃/秒)	2400/10	2500/15	2700/15	2300/15

干 扰

据报导未发现基体干扰,但必须背景校正,测定铬时,推荐采用氩气作为载气。

标准配制

对上面所列的测定元素，其标准溶液配制方法全用1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 储备溶液，采用逐步稀释的办法，配成0.1、0.2、0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的水溶液标准。

分析测定

绘制各种元素的校准曲线时，石墨炉分析的取样体积皆为10 μl ，每次在对样品进行分析时，都要准确称量1~6mg的聚合物，并用“固体取样匙”放入石墨炉内。推荐使用的仪器条件如前所列。

根据在每个元素的校准曲线上查得的数值和称样量，即可计算出原来样品中被分析元素的含量。

第二篇 火焰原子吸收分析法

说 明

自从原子吸收方法问世之后 25 年期间, 无论从基础理论、仪器、应用等各方面都日趋成熟。由于火焰原子吸收方法所独有的特点, 在今后若干年内火焰原子吸收方法的应用仍将多于无焰原子吸收方法。

为便于广大分析工作者使用方便, 我们把一些平时不常见的新分析方法列于后面以便参考选用。为了节省篇幅, 凡是在已出版的书籍中有机会见到的分析方法, 我们都没有选编进来。从某种意义上讲这里所列的分析方法是过去已有方法的补充。因此我们省略了火焰原子吸收方法的概论、仪器、测试技术、火焰、燃烧器、干扰和试剂等问题。关于这一点我们希望得到读者的谅解。

在这部份选编方法中所列的各种参数是用 Perkin-Elmer 公司和日本日立公司的原子吸收仪器得到的。这些参数原则上也适用于其它各类型仪器。但对各厂家不同型号的仪器这些参数值会略有出入。

结合每台具体的仪器如何才能正常的工作, 找出最佳工作条件, 要根据各自说明书的提示并通过实验确定, 不能生搬硬套。

第四章 火焰原子吸收分析的标准条件

火焰原子吸收标准条件⁽⁷⁹⁾

元素	波长 (nm)	光源	分光 带宽 (nm)	火焰	灵敏度 ^a μg/ml	线性 范围 ^b μg/ml	备 注
Ag	328.1	空心阴极灯	0.7	空气-乙炔	0.06	4	
Al	309.3	空心阴极灯	0.7	一氧化二氮-乙炔	1.0	50	
As	193.7	无极放电灯	0.7	空气-乙炔	0.8	20	用三缝灯头 Ar-H ₂ 火焰 灵敏度 为0.15
Ba	553.6	空心阴极灯	0.2	一氧化二氮-乙炔	0.4	25	
Bi	223.1	"	0.2	空气-乙炔	0.4	50	
Ca	422.7	"	0.7	"	0.03	7	
				一氧化二氮-乙炔	0.05		
Cd	228.8	"	0.7	空气-乙炔	0.025	2	
Co	240.7	"	0.2	"	0.15	5	
Cr	357.8	"	0.7	"	0.1	5	
Cu	324.7	"	0.7	"	0.03	5	
Eu	459.4	"	0.2	一氧化二氮-乙炔	0.55	50	
Fe	248.3	"	0.2	空气-乙炔	0.12	5	
Hg	253.6	"	0.7	"	7.5	200	
K	766.5	"	2.0	"	0.04	2	
Mg	285.2	"	0.7	"	0.007	0.5	
Mn	279.5	"	0.2	"	0.035	3	
Mo	313.0	"	0.7	一氧化二氮-乙炔	0.5	10	
Na	589.0	"	1.4	空气-乙炔	0.015	1	
Nb	334.4	"	0.2	一氧化二氮-乙炔	37	1000	
Ni	232.0	"	0.2	空气-乙炔	0.15	5	
Pb	283.3	"	0.7	"	0.5	20	
Pt	265.9	"	0.7	"	2	75	
Sb	217.6	"	0.2	"	0.5	40	
Se	196.0	无极放电灯	2.0	"	0.5	50	
Si	251.6	空心阴极灯	0.2	一氧化二氮-乙炔	1.8	150	

Sn	224.6	空心阴极灯	0.2	空气-乙炔	2.4	200	空气-氢气 火焰的灵敏 度比空气- 乙炔火焰灵 敏度高。
Sr	460.7	"	0.4	空气-乙炔	0.12	5	
Ta	271.5	"	0.2	一氧化二氮-乙炔	16	1000	
Ti	365.3	"	0.2	"	1.9	200	
U	358.6	"	0.2	"	50	6000	
V	318.3	"	0.7	"	1.7	150	
W	255.1	"	0.2	"	11	1500	
Zn	213.9	"	0.7	空气-乙炔	0.018	1	
Zr	360.1	"	0.2	一氧化二氮-乙炔	10	800	

注: a 在给定的仪器条件下产生1%吸收所对应的 $\mu\text{g/ml}$ 数。

b 在水溶液中校准曲线的直线范围。

列于本表中的参数,可作为选择火焰原子吸收工作条件的参考。灵敏度数值会因样品基体或化学组成的不同而有所变化。在着手分析之前,应当检查基体元素和共存元素干扰的情况,根据具体情况确定最佳的工作参数。

表中所列的灵敏度数值、线性工作范围、分光带宽等是用 Perkin-Elmer 公司双光束仪器测量水溶液中该元素而得到的。对高温难熔元素,使用一氧化二氮-乙炔火焰可以得到更高的灵敏度。

用最新型号电脑控制的原子吸收仪器(如P-E5000型),对某些元素的灵敏度可能比老型号的仪器还要好些。

第五章 分析方法

§ 1 环境样品

1.1 土壤中铁、锰、镁、铅、铜、镉、锌、钠、钾的测定 适用范围

本方法阐述了土壤中铁、锰、镁、铅、铜、镉、锌、钠、钾的测定^[80]。可测范围为铁 1.0、锰 0.1、镁 0.1、铅 1.0、铜 0.2、镉 0.01、锌 0.1、钠 3、钾 0.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 左右。本法也适用于污泥的测定。

样品处理

将 10 克土壤样品置于洁净的瓷盘上充分风干。避免日光直接照射。粉碎后过筛（100 μ ）。

称取 5.0 克经粉碎的样品置于 300 毫升烧杯中，加入 100ml 浓 HNO_3 加热溶解浓缩至近干。再加 100ml 浓 HNO_3 和 5ml 特纯浓 H_2SO_4 ，加热浓缩至近干。当出现 SO_3 白烟而溶液未变透明时，再补加 50ml 浓 HNO_3 ，继续加热至冒白烟，如溶液变透明则一直加热浓缩至近干。冷却后用少量 6N HCl 溶解残渣。加蒸馏水过滤不溶物（硅酸）。用 0.1N 温热的 HCl 洗涤滤纸上的残渣，将滤液和洗涤液收集于 100ml 容量瓶中，用蒸馏水稀至刻度，即为样品溶液。摇匀备用。

测定方法

考虑到共存元素的影响，采用加入法进行分析。必须用氘灯扣除主量元素光散射产生的背景干扰。

取上述样品溶液稀释配制成测试溶液，稀释倍数视该元

素在样品中的含量高低而定。加入法校准曲线中测试溶液和标准溶液的浓度通常由以下二点决定：

(1) 测试溶液和加入标准溶液后所得浓度-吸光度曲线应成直线。

(2) 标准溶液的浓度和测试溶液的浓度应为同一数量级。

根据上列诸元素在土壤中的一般含量，提供以下数据作为参考。

样品溶液稀释倍数，Fe：2000、Mn：100、Mg：2000、Pb：25、Cu：5、Cd：5、Zn：400、Na：10、K：500。

加入标准溶液的浓度 ($\mu\text{g/ml}$) Fe：0、1、2；Mn：0、0.25、0.5；Mg：0、0.05、0.1；Pb：0、2、4；Cu：0、0.5、1.0；Cd：0、0.2、0.4；Zn：0、0.1、0.2；Na：0.5、5、10、15；K：0、0.25、0.5、1.0。

仪器条件

元 素：	Fe	Mn	Mg	Pb	Cd	Zn	Na	K	Cu
波 长：	248.3	279.5	285.2	283.3	228.8	213.8	300.2	766.5	324.7
(nm)									
分光带宽：	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.18	0.33
(nm)									
灯 电 流：	10	10	10	10	8	10	10	10	10
(mA)									
火 焰：	乙炔 3.5 l/min 0.5 kg/cm ²								
	空气 14 l/min 1.8 kg/cm ²								
燃 烧 器：	单 缝 标 准 燃 烧 器								

结果计算

按照加入法的规定（参看本书第一篇第一章 §7），从校准曲线上查得测试溶液的浓度 (C_s) 乘稀 释 倍 数 (n)，

再乘样品溶液总体积 100ml，根据称样重量（W）即可求出样品中各元素的百分含量

$$M(\%) = \frac{C_i(\mu\text{g}/\text{ml}) \times n \times 100\text{ml}}{W(\text{g})} \times 10^{-1}$$

1.2 污泥中总汞量的测定（还原气化法）

适用范围

本方法阐述了还原气化法测定污泥中总汞。可测范围为 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$ 左右^[80]。

样品处理

将20克污泥置于洁净的瓷盘上充分风干。避免日光直接照射。粉碎过筛（ 100μ ）。称取5.0克试样置于带回流冷凝器的烧瓶（500ml）中，徐徐加入50ml浓 HNO_3 和 5ml 浓 H_2SO_4 ，然后加热至出现褐色烟。如果此时溶液未变成无色或淡黄色透明体，则在冷却后再加入浓 HNO_3 ，加热，直至变成无色或淡黄色透明溶液为止。冷却后从回流冷凝器处加入10ml 尿紫溶液（10%），加热煮沸10分钟。冷却后加入20ml KMnO_4 溶液（6% W/V），振荡，放置，每隔10分钟振荡一次。当紫色消失时再加2ml KMnO_4 ，同上进行振荡和放置。若溶液的紫色消失，冷却后加2ml KMnO_4 溶液，再加热20分钟，重复此操作直至紫色不再消失为止。

冷却后卸下回流冷凝器，往烧瓶中滴加10%的 H_2O_2 ，轻轻振荡直至溶液变成无色。用蒸馏水洗涤回流冷凝器，洗涤液与烧瓶中溶液合并。然后过滤，用蒸馏水洗涤残渣，滤液和洗涤液一起收集于300ml 容量瓶中，用蒸馏水稀至刻度，即为试样溶液。另外取等量的硝酸和硫酸按上述步骤同样处

理作为空白溶液。

测定方法

取一定量（100ml 以下）试样溶液和空白溶液分别用蒸馏水稀释到 100ml。加入各自的反应器，加 20ml H_2SO_4 (1:1) 加 10ml 氯化亚锡溶液 ($10\text{g SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 100\text{ml } 0.5\text{N H}_2\text{SO}_4$)，立即关闭活栓。开动膜式泵使气化的汞循环入吸收池内。这时试样和空白溶液在原子吸收仪器上的读数迅速达到 A 和 A_b 。然后打开活栓，排入空气，直至仪器上的读数回复到零。

取一定量的（100ml 以下）汞标准溶液（浓度为 $1\text{ml} = 0.1\mu\text{gHg}$ ），用蒸馏水稀释至 100ml。将此溶液和另一份 100ml 蒸馏水分别加入各自的反应器中。重复前述步骤，分别得到标液和水的读数 A_s 和 A_0 。

如果 $A - A_b / A_s - A_0$ 值小于 $1/20$ ，表明试样中汞量小于定量下限。若 $A - A_b / A_s - A_0$ 的值大于 $1/20$ ，则按下式计算试样中汞的总量。

$$C(\text{ppm}) = 0.1 \times V_2 \times \frac{A - A_b}{A_s - A_0} \\ \times \frac{\text{试样溶液总量}(\text{ml})}{V_1} \times \frac{1}{\text{试样取样量}(\text{g}) \times (1 - D/100)}$$

式中 D 为试样干燥减重百分数

V_1 为测量所取试样液体积 (ml)

V_2 为测量所取标液体积 (ml)

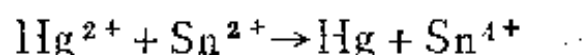
建议 V_2 取 10ml (A_s 相当于 0.01ppm)， V_1 取 100ml。

仪器条件

元 素	Hg
波 长(nm)	253.6
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	6
循环空气流量	2 l/min
测量方式	开放式

讨 论

还原气化法是用氯化亚锡 (Sn^{2+}) 将化合态汞 (Hg^{2+}) 还原成金属汞:



因在常温下气化的金属只有汞一种, 故不存在共存元素干扰的问题。与比色法相比测定汞的灵敏度较高。

来自反应器的蒸气里除汞外还夹带有水份, 后者能产生不可忽略的信号, 故应将其除掉。若采用硅胶、硫酸之类干燥剂去水, 则存在着汞被吸附的问题, 需进行将汞解吸出来的操作。而采用本法中使用的回流冷却法除水, 就不存在上述问题, 可将水份全部去掉, 让纯汞蒸气进入石英池。

若汞与有机物结合在一起则不能用还原气化法测定汞, 这时要用 KMnO_4 将有机物氧化分解, 但分解操作时应装上回流冷凝器, 以防汞蒸发损失。

氯化亚锡溶液应装入放有锡粒的褐色瓶中保存。最好不要使用以前剩下的不可靠的溶液。汞的标准溶液也应在用时由浓储备液 ($1\text{ml}=0.1\text{mgHg}$, $1\%\text{HNO}_3$ 溶液) 现配, 因稀溶液储存时浓度易发生变化。

1.3 污泥中总铬量的测定

适用范围

本方法阐述了污泥中总铬量的测定,可测范围为0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 左右^[80]。

样品处理

将10克试样置于洁净的瓷盘上充分风干。避免日光直接照射。粉碎,过筛(100 μ)。

称取经粉碎的试样5.0克置于300ml高筒烧杯中,加100ml浓 HNO_3 ,加热溶解蒸发至近干。再加100ml浓 HNO_3 和5ml浓 H_2SO_4 加热蒸发至近干。在出现 SO_3 白烟而溶液未变透明时,则应再加浓 HNO_3 ,加热。当出现 SO_3 白烟,溶液变为透明时,则继续加热至近干。冷却后用少量6N HCl 加热分解干渣。然后过滤残渣(白色硅胶)。用0.1N温热 HCl 洗涤残渣,滤液和洗涤液收集于100ml容量瓶中,用蒸馏水稀到刻度,即为试样溶液。摇匀备用。

测定方法

因有铁等元素的影响,采用加入法进行分析。必须用氙灯扣除主量元素光散射产生的背景干扰。

根据样品含量的高低决定稀释倍数和标液加入量。一般校准曲线中加入标准溶液的浓度采用:0、0.2、0.4、0.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Cr。建议试样溶液稀释2倍。加入法注意事项及结果计算参看本章1.1。

仪器条件

元 素	Cr
波 长(nm)	357.8
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	10
火 焰	乙炔 4l/min 0.5kg/cm ²

空气 14 l/min 1.8kg/cm²

燃烧器

单缝标准燃烧器

1.4 废水、河水、海水中总汞量的测定（还原气化法）

适用范围

本方法阐述还原气化法测定废水、河水、海水中的总汞量，可测范围为 $0.002\mu\text{g/ml}$ 左右^[80]。

样品处理

取滤除浮游物的水样200ml置于带回流冷凝器的500ml烧瓶中，加10ml硫酸后再加20ml 6% (W/V) KMnO_4 溶液，加热。重复这一操作直至加热30分钟紫色不消失为止。冷却后滴加 H_2O_2 (10%) 直至紫色消失。用蒸馏水洗涤回流冷凝器，洗涤液与烧瓶中溶液合并，转移到300ml容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度，即为试样溶液，摇匀备用。

另取200ml蒸馏水按上述步骤进行同样操作处理即为空白溶液。

测定方法

取一定量试样溶液和空白溶液(100ml以下)注入各自反应器，各加入20ml H_2SO_4 (1:1)，然后加10ml氯化亚锡溶液(10g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 100\text{ml } 0.5\text{NH}_2\text{SO}_4$)立即关闭活栓。开动膜式泵使气化的汞进入吸收池内。这时试样和空白在原子吸收仪器上的读数迅速达到A和 A_1 ，然后打开活栓，排入空气，直至读数回复到零。

取一定量(100ml以下)汞标准溶液，浓度为 $0.1\mu\text{g/ml}$ Hg，用蒸馏水稀释成100ml。将此溶液和另一份100ml蒸馏水分别注入各自的反应器中。重复前述各步骤，分别得到标

液和水的读数 A_s 和 A_0 ，如果 $A - A_b / A_s - A_0$ 的值小于 $1/20$ ，表明试样中汞量小于定量下限，如果 $A - A_b / A_s - A_0$ 大于 $1/20$ ，则按下式计算试样中汞的总含量。

$$C(\text{ppm}) = 0.1 \times V_2 \times \frac{A - A_b}{A_s - A_0} \times \frac{\text{试样溶液总量}(\text{ml})}{V_1} \\ \times \frac{1}{\text{水样取量}(\text{ml})}$$

式中 V_1 V_2 分别为测量时所取试样和标准溶液的体积(ml)。建议 V_2 取10ml(A_s 相当于0.01ppm)， V_1 取100ml。

仪器条件

元 素	Hg
波 长(nm)	253.6
分光带宽(nm)	0.33
循环空气流量	2 l/min
测定方式	开放式

关于还原气化法测汞的原理和特点、操作注意事项等见本章1.2节。

1.5 废水、河水、海水中砷的测定(还原气化法)

样品处理

将采集的水样过滤。立即往滤液中加硝酸和盐酸(每升加3ml 1:1 HNO_3 和10ml浓HCl)，调酸度至 $\text{pH} < 2$ 。

测定方法

取25ml试样溶液于反应容器中，依次加入1 ml 1%KI，5ml 20% SnCl_2 (0.5N H_2SO_4 溶液)，5ml浓 H_2SO_4 ，20ml浓HCl，轻轻摇匀。将反应容器联入还原气化装置上，静置10分钟。

往反应器中通氩气，在反应器投料口处加 2ml 锌粉悬浊液(10g Zn 粉与 20ml 水用搅拌器混成悬浊液，用时搅匀用移液管吸取)。试液中的砷与生成的氢化合成 AsH_3 ，用 氩气送入火焰。原子吸收仪器的读数迅速上升。当读数回复到测量前位置时关闭通氩气的活栓，中断反应。

空白溶液和标准溶液按上述步骤同样进行处理。

试液稀释倍数根据砷含量而定。

仪器条件

仪 器	原子吸收分光光度计及附属测砷装置
波 长(nm)	193.7
分 光 带 宽(nm)	1.8
火 焰	氢气 3.5 l/min, 0.5kg/cm ² 氩气 14 l/min, 1.8kg/cm ²
燃 烧 器	单缝标准燃烧器, 转角30°
送入用氩气流	2 l/min

方法讨论

因为气化后进入火焰的只有砷一种元素的气体，不存在共存元素的干扰，采用标准系列法进行分析。系列中标液浓度一般为 0、0.2、0.4ppm As。

反应中产生的 H_2S 可用中途设置的饱和醋酸铅溶液收集除去。由于砷的分析线 193.7nm 和 197.2nm 都处于真空紫外区，易被空气中氧及火焰气体强烈吸收，故采用 氩-氢火焰。如不用还原气化法，水蒸汽和浓度大于 1mg/l 的盐将由于光散射而产生背景吸收。至于用 DDDC-氯仿萃取提高测砷灵敏度的办法，由于 CH_4 、 C_2 等有显著干扰，不能直接喷入有机溶剂，须反萃取入盐酸溶液，这样处理的结果精度和灵敏度

都比本方法差。

1.6 废水、河水、海水中总铬量的测定

适用范围

本方法阐述了废水、河水、海水中总铬量的测定，可测范围为 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$ 左右^[80]。

样品处理

铬常以 6 价和 3 价两种价态的化合物存在，水中的 3 价铬 $\text{Cr}(\text{III})$ 为胶体状态，6 价铬 $\text{Cr}(\text{VI})$ 为溶液状态。测定水中总铬量时，须将胶体状态的 $\text{Cr}(\text{III})$ 氧化成 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。将 100ml 水样置于 500ml 高筒烧杯中，加 1ml 浓硫酸和 20ml 浓硝酸，加热分解有机物并浓缩至约 50ml，加 0.5~1ml 硫酸 (1:1) 和少量 95% 乙醇。冷却后一边搅拌一边加 0.1N KMnO_4 溶液 (0.32g KMnO_4 溶于 100ml 蒸馏水) 直至呈粉红色。在水浴上加热 30 分钟，若粉红色消失再滴加 0.1N KMnO_4 一直到粉红色不消失，然后加热 10 分钟，若不退色随后滴加 0.1% 亚硝酸钠，分解过剩的 KMnO_4 每加一滴还原剂加热两分钟，观察颜色变化，直到粉红色消失。再加热 5 分钟，冷却后转移到 100ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，即为试样溶液。摇匀备用。

仪器条件

元 素	Cr
波 长(nm)	357.8
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	10
火 焰	乙炔 4 l/min 0.5kg/cm ² 空气 14 l/min 18kg/cm ²

测定方法

考虑到铁、镍等元素的干扰，采用加入法进行分析。必须用氘灯扣除共存元素光散射产生的背景干扰。按照加入法的规定（参看本章 1.1），测定时试样溶液的稀释倍数视样品含量高低而定。建议校准曲线的标准加入浓度为 0、0.2、0.4、0.8ppm Cr。

当测痕量铬时，须用有机溶剂萃取，这时应当将铬氧化成六价铬。

1.7 废水、河水、海水中微量镉的测定(萃取原子吸收法)

样品处理

将要用于实验的聚乙烯或硬质玻璃容器，用水样冲洗 5 次，然后将水样盛入其中。取水样时注意，勿将水底沉淀物带入。水质成分的测定一般分为滤液中可溶性成份及残渣中不溶性成份两种情况。

测定可溶性成份时按下述方法进行样品处理。将水样用 0.45 μ 密滤纸过滤，收集的滤液立即加浓盐酸酸化（每升加 10ml 浓 HCl）。取酸化了的水样 200ml 置于烧杯中，加 5 ml 浓 HCl，在水浴上或电热板上加热，蒸发至干。加 10ml 混酸（ $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:4$ ），盖上表皿加热约 30 分钟，取下表皿蒸发至干。冷却后加 25ml 硝酸（1:99），在电热板上加热溶解约 20 分钟。冷却后过滤，用 5—10ml 温热硝酸（1:99）充分洗涤残渣（少量多次淋洗）。滤液和洗液收集于 100ml 容量瓶中，用硝酸（1:99）稀释至刻度。将此溶液转入 200ml 分液漏斗，用数毫升硝酸（1:99）洗容量瓶，洗液也收入分液漏

斗。滴加2滴溴酚蓝溶液(0.1g溴酚蓝溶于100ml 1:1乙醇),一边振荡一边滴加氨水直至变成紫色。此时的 pH 为 3.5~4.0。加20ml 饱和硫酸铵溶液,然后加5ml 1% APDC 水溶液。振荡混合放置3分钟后准确加 10ml MIBK,激烈振荡 3—5分钟,将镉萃取入MIBK。静置后如果水层和MIBK层分辨不清楚,再补加 5—10ml MIBK,振荡。往水层加0.5ml APDC 液,不见白色沉淀即可。弃去水相,将 MIBK 层吸取注入离心管,以 3000 转/分的离心机离心 5 分钟,加硫酸钠脱水后即成试样溶液。

空白液和标准溶液按同样步骤处理。

测定不溶性成份时按下述方法处理。不溶性成份的总量可由不溶物干燥后的重量求得,这时用双层滤纸过滤,干燥后称重,减去两张干滤纸重即得滤渣的重量;也可称量过滤前后水的重量,二者之差即为不溶物的重量。

不溶物中又包括酸可溶性成份和酸不溶性成份。将滤得的残渣连同滤纸置于200ml 烧杯中,加30ml 王水,盖上表皿在电热板上微沸30 分钟。取下表皿后蒸发至干,加 20ml 硝酸(1:99),加热溶解 10 分钟。冷却后过滤,用温硝酸(1:99)充分洗涤滤纸上的残渣,滤液和洗液都收集于 50ml 容量瓶中,冷却后用1:99硝酸稀释至刻度。残渣灼烧恒重即得酸不溶物成份。酸溶物按前述可溶性成份测定方法处理,进行APDC-MIBK萃取,即得试样溶液,摇匀备用。

分析测定

考虑废水中有多种元素共存,萃取时除了镉以外,铜、铁、镍、钴、锌、铅、铬等元素也同时被萃取,用加入法进

行分析。

将镉标准溶液转变成 MIBK 溶液：将 100ml 镉的标准水溶液 ($1\text{ml}=0.1\mu\text{gCd}$) 置于分液漏斗，与试样相同进行 APDC-MIBK 萃取，得到 10ml MIBK 镉标液 ($1\text{ml}=1\mu\text{gCd}$)。

稀释时使用的 MIBK 也要经过处理：与水混合后以 3000 转/分的离心机离心 5 分钟。用此 MIBK 调仪器零点（记录纸基线）。

测定时试样溶液的稀释倍数视镉含量高低而定。按加入法规定制作校准曲线（参看本章 1.1），建议加入标液浓度为 0、0.025、0.05、0.1ppmCd。

仪器条件

元 素	Cd
波 长(nm)	228.8
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	8
火 焰	乙炔 2.5 l/min, 0.5kg/cm ² 空气 14 l/min, 1.8kg/cm ²
燃 烧 器	单缝标准燃烧器

讨 论

本方法也可测定微量铜、铁、镍、钴、锌、铅、铬。土壤和污泥样品经酸溶后也可按本法测定其中的微量金属元素。至于海水，因含 10g/kg 钠和 0.4g/kg 钾，直接喷雾会产生严重的背景吸收并使燃烧器缝隙堵塞，故必须用溶剂萃取法分离。

1.8 废水、河水、海水中镉的测定

适用范围

本法适于测定三种水样中 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$ 左右镉⁶⁰。

样品处理

用聚乙烯或硬质玻璃器皿盛水样，取样时注意勿将水底沉积物带入。测定水中可溶成分时按下述方法处理。

将水样用 0.45μ 密滤纸过滤，滤液立即用浓盐酸酸化（每升水加10ml浓盐酸）保存。取酸化的水样200ml置于烧杯中，加5ml浓HCl后在水浴或电热板上加热蒸发至干。加10ml混酸（ $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:4$ ），盖上表皿加热约30分钟，取下表皿后加热蒸发至干。冷却后加25ml稀硝酸（1:99）在电热板上加热溶解20分钟。冷却后过滤，用5—10ml温热稀硝酸（1:99）少量多次淋洗残渣，滤液和洗液移入100ml容量瓶中，用稀硝酸（1:99）稀至刻度，即成试样溶液，摇匀备用。

测定水中不溶性成份时按下述方法处理。

过滤得到的残渣连同滤纸置于200ml烧杯中，加30ml王水，盖上表皿在电热板上煮沸30分钟，取下表皿蒸发至干，加20ml硝酸（1:99），加热溶解10分钟。冷却后过滤，用温热稀硝酸洗涤残渣，滤液和洗液合并移入50ml容量瓶中，用稀硝酸稀至刻度，即成试样溶液。残渣灼烧恒重即得酸不溶物成份。

测定方法

考虑到废水中共存元素的干扰，采用加入法进行分析。当共存元素含量高时有背景干扰，必须用氘灯扣除背景。关于水的处理量、测定时试样溶液稀释倍数可视镉含量高低而定。按照加入法的规定绘制校准曲线（参看本章1.1），建议加入标准液的浓度为0、0.1、0.2、0.4ppmCd。

仪器条件

元 素	Cd
波 长(nm)	228.8
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	8
火 焰	乙炔3.5 l/min, 0.5 kg/cm ² 空气14 l/min, 1.8 kg/cm ²
燃 烧 器	单缝标准燃烧器

结果处理

从校准曲线上得到测试溶液的浓度 C_s ，根据稀释倍数 n 按下式可计算样品中镉的浓度。

$$Cd(ppm) = C_s \times n \times \frac{100ml}{200ml} \quad \begin{array}{l} \text{—— 试样液总体积} \\ \text{—— 取样体积} \end{array}$$

1.9 海水、湖水、饮用水、河水、废水中铜的测定(萃取原子吸收法)

适用范围

本方法阐述了萃取原子吸收法测定海水、湖水、饮用水、河水、废水中铜的测定，可测范围为 $0.2\mu\text{g/ml}$ 左右^[80]。

样品处理

测海水中铜时，因含盐量高，直接喷测时有背景吸收干扰，且容易使燃烧器缝隙堵塞，必须用萃取法分离基体。测湖水、河水中铜时因铜含量低也需用萃取法浓缩。

用聚乙烯或硬质玻璃容器盛水样，在使用之前用水样冲洗5次。取样时注意防止水底沉积物带入。

测定水中可溶性成份时按下述方法处理。水样用 0.45μ 密滤纸过滤，滤液立即用浓盐酸酸化(每升水加10ml浓盐酸)。

取酸化过的水样 200ml 置于烧杯中，加 5ml 浓盐酸，在水浴或电热板上加热蒸发至干。加 10ml 混酸($\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:4$)，盖上表皿加热约 30 分钟，取下表皿继续蒸发至干。冷却后加 25ml 稀硝酸(1:99)，在电热板上加热溶解约 20 分钟。冷却后过滤，用 5—10ml 温热稀 HNO_3 (1:99) 少量多次淋洗残渣。滤液和洗液并入 100ml 容量瓶中，用稀硝酸稀至刻度。

将上述溶液转入 200ml 分液漏斗，用数毫升 1:99 硝酸洗容量瓶，洗液也倒入分液漏斗，滴加 2 滴溴酚蓝指示剂(0.1g 溴酚蓝溶于 100ml (1:1) 乙醇)，一边振荡一边滴加氨水至溶液呈紫色，pH 为 3.5~4.0，加 20ml 饱和硫酸铵溶液，然后加 5ml 1% APDC 溶液，用手或振荡器振荡 3—5 分钟，静置。当再将 0.5ml APDC 加入上层液中而无白色沉淀出现时，即认为螯合完全。用 0.45 μ 密滤纸过滤，收集 APDC 与金属元素生成的螯合物沉淀。分液漏斗用蒸馏水充分洗涤，洗液也倒入过滤器过滤。将滤纸连同沉淀置于 200ml 烧杯，加 10ml 硝酸(1:1)，在电热板上加热溶解沉淀。冷却后转入 50ml 容量瓶用稀硝酸(1:99) 稀至刻度，即为试样溶液，摇匀备用。

用 APDC 将金属沉淀成螯合物后，也可不用滤纸过滤，而加入 10ml MIBK 振荡萃取，但此法要求标准溶液也经 APDC-MIBK 萃取。

测定水中不溶性成份时，按下述方法处理。将过滤水样的滤纸连同残渣置于 200ml 烧杯，加 30ml 王水，盖上表皿在电热板上煮沸 30 分钟，取下表皿蒸发至干，加 20ml HNO_3 (1:99) 加热溶解 10 分钟。冷却后过滤，用温热稀硝酸(1:99) 洗涤滤纸上残渣，滤液和洗液移入 50ml 容量瓶，用 HNO_3 (1:99)

稀到刻度。残渣灼烧恒重即为酸不溶成份。溶液与水中可溶性成份测定时的处理步骤相同，置于分液漏斗，调pH后用APDC螯合沉淀，过滤，酸溶后即成试样溶液，摇匀备用。

分析测定

用本法萃取，除铜外，镉、铁、镍、钴、锌、铅、铬等也同时被萃取，考虑到废水中共存元素较多，采用加入法进行分析。必须用氘灯扣除背景。测定时试样溶液的稀释倍数可视铜含量高低而定，按照加入法的规定绘制校准曲线(参看本章1.1)，建议加入标准溶液的浓度为：0、0.2、0.4、0.8 ppm Cu。

本方法也可用于各种水中微量镉、铁、镍、钴、锌、铅、铬的分析。土壤沉积物经酸分解后亦可用本法测定微量金属元素的含量。海水中含约有10g/kg钠和约0.4g/kg钾，若直接喷测会产生背景吸收且堵塞燃烧器缝隙，必须用萃取法分离基体。

仪器条件

元 素	Cu
波 长(nm)	324.7
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	10
乙炔流量	3.5 l/min 乙炔压力 0.5 kg/cm ²
空气流量	14 l/min 空气压力 1.8 kg/cm ²
燃 烧 器	单缝标准燃烧器

结果计算

从校准曲线上查得试样溶液的浓度 C_s ，再乘以稀释倍数 n ，按下式即可求得样品中铜的浓度。

$$C_{\text{Cu}}(\text{ppm}) = C_s \times n \times \frac{50\text{ml}}{200\text{ml}}$$

1.10 河水、湖水、自来水、废水中铁的测定

适用范围

本方法阐述了河水、湖水、自来水、废水中铁的测定，可测范围为 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$ 左右^[80]。

样品处理

用聚乙烯或硬质玻璃容器盛水样，先用水样涮洗容器5次。取样时注意勿将水底沉积物搅起带入水样中。

测定水中可溶性成份时按下述方法处理。用 0.45μ 密滤纸过滤，滤液立即用浓盐酸酸化（每升水加盐酸10ml），保存待用。取酸化的水样200ml置于烧杯中，加5ml浓盐酸后在水浴或电热板上加热蒸发至干，加10ml混酸（ $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:4$ ），盖上表皿加热约30分钟，取下表皿后蒸发至干。冷却后加25ml HNO_3 （1:99）在电热板上加热溶解20分钟，冷却后过滤，用5—10ml温热 HNO_3 （1:99）洗涤滤纸上的残渣（每次少量，多次淋洗）。滤液和洗液移入100ml容量瓶中，用稀 HNO_3 （1:99）稀至刻度，即为试样溶液，摇匀备用。

测定水不溶成份时按下述方法处理。水样过滤后将残渣连同滤纸置于200ml烧杯，加20ml王水，盖上表皿煮沸30分钟。取下表皿继续蒸发至干。加20ml稀硝酸加热溶解10分钟，冷却后过滤，用热稀硝酸充分洗涤残渣，滤液和洗液合并，冷却后转入50ml容量瓶中用稀硝酸稀至刻度，即得测定酸可溶物的试样溶液。残渣灼烧恒重，即为酸不溶成份。

分析测定

考虑到废水、河水中共存元素的影响，采用加入法进行分析。按照加入法的规定（参看本章1.1）绘制校准曲线，

建议加入标准的浓度为0.2、0.4、0.8ppm Fe。必须用氙灯扣除背景。水样处理量、测定时试样溶液稀释倍数可视铁含量高低而定。水中其它含量较高的金属元素，也可用本方法测定。微量金属元素除钠、钾、钙、镁外，用APDC萃取。

仪器条件

元 素	Fe
波 长(nm)	248.3
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	10
火 焰	乙炔3.5 l/min, 0.5kg/cm ² 空气14 l/min, 1.8kg/cm ²
燃 烧 器	单 缝 标 准 燃 烧 器

结果处理

从校准曲线上查得试样溶液的浓度 C_s ，再乘以稀释倍数 n ，按下式即可求得样品中铁的含量。

$$Fe(ppm) = C_s \times n \times \frac{100ml}{200ml}$$

1.11 大气尘埃中铬、铅、镉的测定

适用范围

本方法阐述了取样量为 100m³ 大气尘埃中铬、铅、镉的测定。可测范围铬为1.0、铅为10、镉为0.1μg/ml 左右^[80]。

样品处理

用大容量取样器搜集尘埃。集尘用的玻璃纤维滤纸在放有五氧化二磷的干燥器中干燥24小时，称重。将取样器置于现场，在确定时间内以一定流量搜集大气中尘埃。将滤有尘埃的玻璃纤维纸置于放有五氧化二磷的干燥器中干燥24小

时，取出称重，根据二次重量差算出尘埃的重量。

将滤纸切成碎片置入300ml烧杯，加5ml硫酸(1:1)和10ml浓硝酸，盖上表皿在电热板上加热微沸15—20分钟。冷却后加10ml浓硝酸，加热至沸(避免激烈沸腾)，若溶液近干前变透明说明有机物分解完全，若未透明补加硝酸继续加热。冷却后加蒸馏水至总体积约为100ml，过滤。用1:99温热硝酸洗残渣，滤液和洗液并入250ml容量瓶，冷却后用1:99硝酸稀至刻度，即为试样溶液，摇匀备用。

将玻璃纤维滤纸进行酸分解，即得空白溶液。

分析测定

因尘埃中共存物质较多，为消除干扰采用加入法进行分析。按照加入法的规定(参看本章1.1)绘制校准曲线。建议加入标准液的浓度为Cr: 0、0.2、0.4、0.8ppm; Pb: 0、1、2、3、4ppm; Cd: 0、0.05、0.1、0.2ppm。用氘灯进行背景校正。测定时试样溶液的稀释倍数视待测元素含量高低而定。当测定元素含量太低时用APDC—MIBK萃取。分析海岸附近的空气样品时要注意由钠产生的背景吸收。分析铁工厂附近的空气样品时，为除去铁需要进行溶剂萃取。尘埃搜集量一般为数十毫克。取样过多会堵塞滤孔使空气不能畅通，产生偏差。

仪器条件

元 素	Cr	Pb	Cd
波 长(nm)	357.8	283.3	228.8
分光带宽(nm)	0.33	0.33	0.33
灯 电 流(mA)	10	10	8
乙炔流量(l/min)	4.5	3.5	3.5

乙炔压力(kg/cm ²)	0.5	0.5	0.5
空气流量(l/min)	14	14	14
空气压力(kg/cm ²)	1.8	1.8	1.8
燃 烧 器	单 缝 标 准 燃 烧 器		

结果计算

从校准曲线上查得试样溶液的浓度 C_s 乘以稀释倍数 n ，根据所取大气样品的体积 V ，按下式可计算出每立方米大气尘埃中各元素的含量。

$$\text{元素含量}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = C_s \times n \times \frac{250\text{ml}}{V}$$

§ 2 食 品

2.1 米中镉的测定

适用范围

本方法阐述了米中低至 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$ 镉的测定，同时也适用于麦及其它粮食的分析^[81]。

样品处理

取米5.0克置于300ml高筒烧杯中，加入 HClO_4 20ml 和 HNO_3 100ml 加热分解，继续加热将酸蒸发，浓缩直到干涸，必须注意由于干涸而飞溅。将残渣用 80ml 蒸馏水稀释后移到 100ml 容量瓶中，用水稀释到刻度摇匀备用，即为试样溶液。

分析测定

考虑到钙的干扰，采用加入法测定。按照加入法的规定（参看本章1.1）绘制校准曲线，建议加入标准的浓度为0、0.1、0.2ppm Cd，由于大量钙共存，由光散射产生的背景

必须用氘灯扣除。根据镉的含量高低决定试样溶液在测定时的稀释倍数。

仪器条件

元 素	Cd
波 长(nm)	228.8
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	8
火 焰	乙炔3.5 l/min, 0.5kg/cm ² 空气14 l/min, 1.8kg/cm ²
燃 烧 器	单缝标准燃烧器

结果处理

从校准曲线上查得测试溶液的浓度 C_s ，再乘以稀释倍数 n ，根据样品称重 W ，即可求出样品中镉的百分含量

$$Cd(\%) = \frac{C_s \times n \times 100}{W} \times 10^{-4}$$

注：可将样品低温灰化，用盐酸溶解灰分随后测定。这种方法也可用于小麦、野芽、水果、海生植物的分析。

2.2 鱼肉中镉的测定

适用范围

本方法阐述了鱼肉中低至 $0.01\mu\text{g/ml}$ 镉的测定，亦可用于蛋、动物内脏的分析^[81]。

样品处理

将鱼肉用乳酸菌破坏后，称样0.5克，于低温灰化装置中，用高频输出500W，流量为100ml/min 的氧激发下低温灰化，在灰份中加入2mlHCl溶解后，转移至100ml容量瓶中，用，蒸馏水稀释至刻度，摇匀备用即为试样溶液。

分析测定

由于考虑到有钙等其它元素共存,采用加入法测定。按照加入法的规定(参看本章1.1)绘制校准曲线,建议加入标准溶液的浓度为0、0.1、0.2ppm Cd又因有大量钙共存,由光散射产生的背景吸收必须用氘灯扣除。

根据镉含量高低决定测定时试样溶液稀释的倍数。

仪器条件

元 素	Cd
波 长(nm)	228.8
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	8
火 焰	乙炔 3.5 l/min, 0.5kg/cm ² 空气 14 l/min, 1.8kg/cm ²
燃 烧 器	单缝标准燃烧器

结果处理

从校准曲线上查得测试溶液的浓度 C_s , 再乘以稀释倍数 n , 根据样品称重, 按下式即可求出样品中镉的百分含量。

$$Cd(\%) = \frac{C_s \times n \times 100}{0.5} \times 10^{-4}$$

注: 也可用湿法分解样品: 加 H_2SO_4 加热炭化, 加少量 HNO_3 , 加热溶液由淡黄色变成无色。本法也可用于蛋、动物内脏等样品的分析。

2.3 乳酸菌饮料中锰的测定

适用范围

本方法阐述了乳酸菌饮料中低至 $0.1\mu g/ml$ 锰的测定^[81]。

样品处理

取 100ml 乳酸菌饮料试样置于 300ml 高筒烧杯中, 加热蒸发至干涸。再加约 10ml H_2SO_4 加热炭化, 一次炭化不完

全，要反复2—3次。方法是加入HNO₃加热，将黑色溶液边滴加HNO₃边加热，反复加热分解有机物，一直到溶液呈淡黄色。往溶液中加入酸时，要特别注意不要因沸腾使溶液溢出杯外。将溶液转移到100ml容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀备用。即为试样溶液。

测定方法

考虑有共存元素的影响，采用加入法测定。根据锰含量的高低决定试样液稀释的倍数。按照加入法的规定（参看本章1.1）绘制校准曲线，建议加入标准溶液的浓度为0、0.2、0.4ppm Mn。

仪器条件

元 素	Mn
波 长(nm)	279.5
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	10
火 焰	乙炔 3.5 l/min, 0.5kg/cm ² 空气 14 l/min, 1.8kg/cm ²
燃 烧 器	单缝标准燃烧器

结果处理

从校准曲线上查得测试溶液的浓度C_s，再乘以稀释倍数n，根据样品溶液的取样量按下式即可求出样品中锰的含量。

$$Mn(ppm) = C_s \times n \times \frac{100ml}{100ml}$$

2.4 豆油中铜、铁、镁、钙、钾的测定

适用范围

本方法阐述了豆油中铜、铁、镁、钙、钾的测定。其含

量范围为:Cu 0.1、Fe 0.3、Mg 0.3、Ca 0.7、K 2.7 ppm左右^[81]。

样品处理

取豆油5.0克于低温灰化装置中灰化。往灰份中加入1~2ml HCl 溶解残渣,将溶液转移到10ml 容量瓶中用蒸馏水稀释至刻度,即为试样溶液,摇匀备用。

仪器条件

元 素	Cu	Fe	Mg	Ca	K
波 长(nm)	324.7	248.3	285.2	422.7	766.5
分光带宽(nm)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
灯 电 流(mA)	10	10	10	10	35
乙炔流量(l/min)	3.5	3.5	3.5	4	3.5
乙炔压力(kg/cm ²)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
空气流量(l/min)	14	14	14	14	14
空气压力(kg/cm ²)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
燃 烧 器	单 缝 标 准 燃 烧 器				

分析测定

将豆油灰化之后,铜、铁、镁、钙、钾等元素用标准系列法进行测定。校准曲线中标准溶液的浓度(ppm)为: Cu 0、0.1、0.3、0.6; Fe 0、0.5、1.0、2.0; Mg 0、0.05、0.1、0.2; Ca 0、0.5、1.0、2.0; K 0、1.0、3.0、5.0。

根据各元素含量高低决定试样溶液稀释的倍数。

结果计算

从校准曲线上查得测试溶液的浓度Cs,乘以稀释倍数n,根据试样体积和豆油量可计算出各元素的百分含量:

$$M(\%) = \frac{C_s \times n \times 10}{5.0} \times 10^{-4}$$

2.5 罐頭果汁中銅、鉛、鋅、銻的測定

適用範圍

本方法闡述了果汁中銅、鉛、鋅、銻的測定^[81]。

樣品處理

取果汁200ml用离心机(3000轉/分)离心10分鐘,將纖維沉淀出來。取上層清液100ml置于500ml高筒燒杯中,加熱濃縮到糖漿狀時加入20ml H_2SO_4 , 加熱濃縮炭化, 重複2—3次。再加入少量 HNO_3 加熱, 溶液呈黑色時, 再加入少量的 HNO_3 , 繼續加熱。反復分解其中的有機物, 一直到溶液呈淡黃色為止。加熱過程中加入酸時要特別注意不要溢出杯外。將處理好的溶液轉移到100ml容量瓶中, 用蒸餾水稀釋到刻度, 即為試樣溶液, 搖勻備用。

分析測定

考慮到共存元素的影响, 採用加入法進行分析。按照加入法的規定(參看本章1.1)繪制校準曲線, 建議加入標準液的濃度(ppm)為: Cu 0、0.5、1.0; Pb 0、0.4、0.8; Sn 0、40、80; Zn 0、0.05、0.10; Sb 0、1、2。由於大量鈉存在引起光散射而產生背景干擾, 必須用氬燈扣除。

根據各元素含量的高低決定測定時試樣溶液稀釋的倍數。

儀器條件

元 素	Cu	Pb	Sn	Zn	Sb
波 長(nm)	324.7	217.0	284.0	213.8	217.6
分光帶寬(nm)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33

灯 电 流(mA)	10	10	10	10	10
乙 炔	3.5 l/min	0.5kg/cm ²			
空 气	14 l/min	1.8kg/cm ²			
燃 烧 器	单 缝 标 准 燃 烧 器				

结果处理

从校准曲线上查得样品溶液的浓度 C_s ，再乘以稀释倍数 n ，根据取样体积按下式即可求果汁中各元素的含量

$$M(\text{ppm}) = C_s \times n \times \frac{100\text{ml}}{100\text{ml}}$$

2.6 酒中铜、镉、锌、锰、镁的测定

适用范围

本方法阐述了酒中铜、镉、锌、锰、镁的测定，亦可用于清凉饮料的分析^[81]。

样品处理

取酒100ml倒入500ml高筒烧杯中，加热蒸发至浆状，慢慢加入20ml浓 H_2SO_4 ，加热浓缩炭化。一次炭化不完全时可反复2—3次。炭化完全后加入少量 HNO_3 加热。溶液呈黑色再加入少量 HNO_3 加热反复操作一直到溶液呈淡黄色，即其中的有机物全部分解为止。加酸过程中要注意防止溢出杯外。将处理好的溶液转移到100ml容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度，摇匀即为试样溶液。

分析测定

考虑到共存元素的影响，采用加入法进行分析。按照加入法的规定(参看本章1.1)绘制校准曲线，加入标准溶液的浓度(ppm)为Cu 0、0.5、1.0；Cd 0、0.1、0.2；Fe 0、0.25、0.5；Zn 0、0.05、0.1、0.15；Mn 0、0.25、0.5、0.75；Mg

0.0、0.1、0.2、0.4；必须用氘灯扣除由共存元素光散射而产生的背景吸收。

根据各元素含量的高低，决定测定时试样溶液稀释的倍数。

仪器条件

元 素	Cu	Cd	Fe	Zn	Mn	Mg
波 长(nm)	324.7	228.8	248.3	213.8	279.5	285.2
分光带宽(nm)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
灯 电 流(mA)	10	8	10	10	10	10
乙炔流量(l/min)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
乙炔压力(kg/cm ²)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
空气流量(l/min)	14	14	14	14	14	14
空气压力(kg/cm ²)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
燃 烧 器	单 缝 标 准 燃 烧 器					

结果处理

与2.5节相同。

2.7 蜂蜜中铜、铁、锌、锰、镁的测定

适用范围

本方法阐述了蜂蜜中铜、铁、锌、锰、镁的测定^[8 1]。

样品处理

称取蜂蜜10.0克于300ml高筒烧杯中，慢慢加入20ml H₂SO₄，加热浓缩炭化，一次炭化不完全可反复2—3次。炭化完全后加入少量硝酸加热，溶液呈黑色时再滴加少量硝酸加热，反复操作破坏有机物，一直到溶液呈淡黄色为止。加酸过程中注意不要使溶液溢出。将处理好的溶液转移到100ml容量瓶中用蒸馏水稀释到刻度，摇匀即为试样溶液。

分析测定

考虑到共存元素的影响, 采用加入法进行分析。按照加入法规定(参看本章1.1)绘制校准曲线, 加入标液的直线范围见2.6。由于共存元素光散射产生的背景干扰, 必须用氙灯扣除。

根据各元素含量的高低, 决定测定时试样溶液稀释倍数和加入标准溶液的浓度。

仪器条件

元 素	Cu	Fe	Zn	Mn	Mg
波 长(nm)	324.7	248.3	213.8	279.5	285.2
分光带宽(nm)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
灯 电 流(mA)	10	10	10	10	10
乙炔流量(l/min)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
乙炔压力(kg/Cm ²)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
空气流量(l/min)	14	14	14	14	14
空气压力(kg/Cm ²)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
燃 烧 器	单 缝 标 准 燃 烧 器				

结果处理

从校准曲线上查得测试溶液的浓度 C_s , 再乘以稀释倍数 n , 根据称样重量按下式即可求出蜂蜜中各元素的百分含量

$$M(\%) = \frac{C_s \times n \times 100}{10.0} \times 10^{-4}$$

§ 3 工 业 品

3.1 汽油中铅的测定

方法讨论

汽油中的铅是以防爆剂四甲基铅及四乙基铅形式加入

的。当使用予混式燃烧器时，两种铅的化合物在喷雾室中的蒸发速度不同，因此同一浓度铅的吸收信号有很大差异。使用MIBK、异辛烷、庚烷、环己烷作汽油的助溶剂时，四甲基铅与四乙基铅吸收强度之比为10:3、8:7、7:3、1.5:1.5。若使用灵敏度最高的MIBK作溶剂，则要求校准液中两种铅化合物的比例必须与样品溶液中的相同。若样品溶液中两种铅化合物的混合比不明确，就难以配制成适宜的校准液。

但改用全喷雾式燃烧器时，因无预混室，溶液不经分散蒸发就进入火焰进行原子化，所以两种铅化物蒸发速度不同所造成的差异就自然消除，无论用哪种有机铅化物配制校准液均可。

分析测定

将汽油样品用MIBK稀释100倍。用四甲基铅配制标准溶液，将其用MIBK稀释成2、4、6、8、10ppm的五种浓度。校准液的浓度和样品的稀释倍数可根据汽油中铅的含量而变。

仪器条件

元 素	Pb
波 长(nm)	217.0
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	10
乙炔流量	3 l/min. 乙炔压力0.5 kg/cm ²
空气流量	10 l/min. 空气压力1.8 kg/Cm ²
燃 烧 器	全 喷 雾 式 燃 烧 器

3.2 重油中钒、钙、铜、镁、锌、铅的测定

适用范围

本方法阐述了重油中钒、钙、铜、镁、锌、铅的测定，

可测范围钒为0.2、钙为0.1、铜为0.02、镁为0.02、锌为0.03、铅为0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 左右^[32]。

样品处理

将5.0克重油样品置于氧化铝坩埚中,加热炭化有机物,随后移入马弗炉中于500℃灼烧,将碳完全氧化。冷却后用10ml王水溶解灰分。冷后移入100ml容量瓶中用蒸馏水稀释至刻度即为试样溶液,摇匀备用。

分析测定

考虑到共存元素的影响,采用加入法进行分析。按照加入法的规定(参看本章1.1)绘制校准曲线。建议加入标准液的浓度为 V 0、2.0、4.0ppm; Ca 0、0.5、1.0ppm; Cu 0、0.2、0.4ppm; Mg 0、0.05、0.10ppm; Zn 0、0.05、0.10ppm; Pb 0、1.0、2.0ppm。样品稀释倍数随各元素的含量高低而定。

仪器条件

测定元素	V	Ca	Cu	Mg	Zn	Pb
波 长(nm)	318.4	422.7	324.7	285.2	213.8	217.0
分光带宽(nm)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
灯 电 流(mA)	10	10	10	10	10	10
乙炔流量(l/min)	7	4	3.5	3.5	3.5	3.5
乙炔压力(kg/cm ²)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
空气流量(l/min)	9*	14	14	14	14	14
空气压力(kg/Cm ²)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
燃 烧 器	高 温 单 缝 标 准 燃 烧 器					

* 测钒用C₂H₂-N₂O火焰, N₂O 9 l/min, 1.8kg/cm²

结果处理

从校准曲线上查得测试溶液的浓度C_i,再乘各自的稀释倍数n,根据样品称取量,按下式即可求出样品中各元素的

含量。

$$M(\%) = \frac{C_s \times n \times 100}{5.0} \times 10^{-4}$$

3.3 原油中钒的测定

适用范围

本方法阐述了原油中钒的测定，可测范围为 $5\mu\text{g}/\text{ml}$ 左右^[82]。

样品处理

将2.0克原油置于25ml容量瓶中，用MIBK稀释至刻度即为试样溶液。

分析测定

为克服共存元素的影响，采用加入法进行分析。因为试样是用MIBK稀释的，钒的标准溶液也需用MIBK配制，而不能用水稀释。将0.154克特纯 VCl_3 置于烧杯中，用数毫升乙醇溶解后转入100ml容量瓶，用MIBK稀至刻度即为标准溶液，钒浓度为 $500\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

于三个10ml容量瓶中各加5ml试样溶液，再分别加入0、0.1、0.2ml浓度为 $500\mu\text{g}/\text{ml}$ 的钒标液，用MIBK稀至刻度。同时用MIBK调零，然后测量吸光度，绘制出加入法的校准曲线。稀释倍数和标液加入量可根据钒含量高低而定。

仪器条件

测定元素	V
波 长(nm)	306.7
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	10
火 焰	乙炔 6 l/min, 0.5kg/cm ²

火 焰
燃 烧 器

一氧化二氮 9 l/min. 1.8 kg/cm²
高 温 燃 烧 器

结果处理

从校准曲线上查得测试溶液的浓度 C_s ，再乘以稀释倍数 n ，根据样品称样量，按下式即可求出钒的含量

$$V(\text{ppm}) = C_s \times \frac{50}{2.0}$$

3.4 原油中钠、钾的测定

适用范围

本方法阐述了原油中钠、钾的测定，可测范围钠为0.03，钾为0.1 $\mu\text{g/ml}$ 左右^[82]。

样品处理

将10.0克原油置于氧化铝坩埚内，加热炭化有机物，然后转入马弗炉中于500℃灼烧使碳完全被氧化。冷却后加10 ml王水加热溶解灰份。冷却后转入100ml容量瓶中，用蒸馏水稀至刻度即为试样溶液。

分析测定

为消除共存元素的影响，采用加入法进行分析。按照加入法规定(参看本章1.1)绘制校准曲线，建议加入标准浓度为Na 0、0.05、0.1、0.2ppm；K 0、0.1、0.2、0.4ppm。

试样溶液稀释的倍数和标液加入量根据各测定元素的含量高低而定。

仪器条件

元 素	Na	K
波 长(nm)	588.9	766.5
分光带宽(nm)	0.33	0.33

灯 电 流(mA)	10	10
乙炔流量(l/min)	3.5	3.5
乙炔压力(kg/cm ²)	0.5	0.5
空气流量(l/min)	14	14
空气压力(kg/cm ²)	1.8	1.8
燃 烧 器	单缝标准燃烧器	

结果处理

从校准曲线上查得测试溶液的浓度 C_s ，再乘以稀释倍数 n ，根据样品称样量按下式即可求出样品中钠、钾的含量

$$M(\%) = \frac{C_s \times n \times 100}{10.0} \times 10^{-4}$$

3.5 润滑油中锌的测定

适用范围

本方法阐述润滑油中锌的测定。可测范围到 $1 \mu\text{g/ml}$ 左右^[82]。

样品处理

将5.0克润滑油置于50ml容量瓶中，用MIBK稀释到刻度即为试样溶液，摇匀备用。

分析测定

为消除共存元素的影响，采用加入法进行分析。因为试样溶液是经MIBK稀释的，所以标准溶液不能用水配制。将 $[\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COO}]_2\text{Zn}$ 置于五氧化二磷干燥器中干燥48小时，称取0.311g置于100ml容量瓶中，用MIBK稀释到刻度，含Zn $500 \mu\text{g/ml}$ 。如果锌盐不能被MIBK溶解，可先用4-5ml二乙基己酸溶解，然后用MIBK稀释。取浓度为 $500 \mu\text{g/ml}$ 的锌标液1ml置于100ml容量瓶中用MIBK稀释到刻

度，即得含锌 $5\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标液。

取3份 0.5ml 样品溶液置于三个 50ml 容量瓶中，分别加浓度为 $5\mu\text{g}/\text{ml}$ 的锌标液 $0, 5, 10\text{ml}$ ，用MIBK稀释到刻度。以MIBK作空白溶液调零，测定吸光度，绘制出加入法的校准曲线。样品溶液的稀释倍数和标液加入量，可根据样品中含锌量高低而定。

仪器条件

测定元素	Zn
波 长(nm)	213.8
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	10
火 焰	乙炔 2.5 l/min , 0.5 kg/cm^2 空气 14 l/min , 1.8 kg/cm^2
燃 烧 器	单缝标准燃烧器

结果处理

从校准曲线上查得测试溶液的浓度 C_s ，再乘以稀释倍数 n ，根据样品称样重量按下式即可求得样品中锌的含量。

$$\text{Zn}(\%) = \frac{C_s \times n \times 50}{5.0} \times 10^{-4}$$

3.6 润滑油中铁、铜、铅的测定

适用范围

本方法阐述了润滑油中铁、铜、铅的测定，可测范围铁为 0.5 、铜为 0.1 、铅为 $2.0\mu\text{g}/\text{ml}$ 左右^[82]。

样品处理

将 2.0 克润滑油置于氧化铝坩埚中，加热灰化有机物。然后转入马弗炉中于 500°C 灼烧使碳完全氧化。冷却后用

10ml王水溶解灰分。再经冷却之后转入50ml容量瓶中用蒸馏水稀释到刻度摇匀，即为试样溶液。

仪器条件

测定元素	Fe	Cu	Pb
波 长(nm)	248.3	324.7	283.3
分光带宽(nm)	0.33	0.33	0.33
灯 电 流(mA)	10	10	10
乙炔流量(l/min)	3.5	3.5	3.5
乙炔压力(kg/cm ²)	0.5	0.5	0.5
空气流量(l/min)	14	14	14
空气压力(kg/cm ²)	1.8	1.8	1.8
燃 烧 器	单缝标准燃烧器		

分析测定

考虑到共存元素的影响，采用加入法进行分析。按照加入法的规定(参看本章1.1)绘制校准曲线，建议加入标准的浓度为Fe 0、1.0、2.0 ppm；Cu 0、0.5、1.0 ppm；Pb 0、2.0、4.0 ppm。试样液稀释倍数及标液加入量视样品含量高低而定。从校准曲线上查得测试溶液的浓度 C_s ，再乘以稀释倍数 n ，根据称样重按下式即可求出样品中各元素的含量。

$$M(\%) = \frac{C_s \times n \times 50}{2.0} \times 10^{-4}$$

3.7 陶瓷餐具中溶出镉、铅的测定

适用范围

本方法阐述了陶瓷餐具中溶出镉和铅的测定，可测范围镉为0.7、铅为1μg/ml左右^[82]。

样品处理

将市售陶瓷餐具10个，用家用洗涤剂洗净后用蒸馏水冲

洗、干燥。用准确知道体积的4%醋酸注满容器，盖好后在室温放置24小时，即得试样溶液。

标准溶液

根据食品、医药部门规定的标准，餐具中镉溶出量不准超过0.5ppm，铅溶出量不准超过6.0ppm。为了直接与规定的标准相对照，配制一套与这一浓度范围相一致的标准溶液。若含量较高，超出线性范围，可调节燃烧器灯头的角度以降低灵敏度。先用4%醋酸配制100ppm的镉标准溶液，然后用4%醋酸稀成0.1、0.2、0.5、1.0ppm的镉标准溶液。

先用4%醋酸配制成1000ppm的铅标准溶液，然后用4%醋酸稀释成含铅1、2、3、7、10ppm的标准溶液。测定时用4%醋酸溶液调零。

仪器条件

测定元素	Cd	Pb
波 长(nm)	228.8	217.0
分光带宽(nm)	0.33	0.33
灯 电 流(mA)	8	15
乙炔流量(l/min)	3.5	3.5
乙炔压力(kg/cm ²)	0.5	0.5
空气流量(l/min)	14	14
空气压力(kg/cm ²)	1.8	1.8
燃 烧 器	单缝标准燃烧器(转角20°)	

分析测定

测量以上标准溶液的吸光度绘制校准曲线。测量试样溶液的吸光度并从校准曲线上直接查出其浓度，如超过曲线范围则可将试样溶液稀释若干倍。对一批样品的分析，一般取

10个餐具同时分析，根据每个试样溶液的体积、稀释倍数和浓度，经计算得出10个餐具的统计结果。

3.8 化妆品中铁的测定

适用范围

本方法阐述了化妆品中铁的测定，可测范围为 $0.6\mu\text{g/ml}$ 左右^[82]。

样品处理

湿法分解有机物。量取50ml样品液于烧杯中加热蒸发至干。冷却后慢慢加入20ml浓硝酸，小心加热，反应停止后冷却，慢慢加入5ml浓硫酸，加热至冒 SO_3 白烟。加20ml盐酸(1:1)加热溶解盐类，冷却后转移到100ml容量瓶中，用蒸馏水稀至刻度即为试样溶液，摇匀备用。

仪器条件

测定元素	Fe
波 长(nm)	248.3
分光带宽(nm)	0.33
灯 电 流(mA)	10
火 焰	乙炔 3.5 l/min, 0.5 kg/cm ² 空气 14 l/min, 1.8 kg/cm ²
燃 烧 器	单缝标准燃烧器

分析测定

为消除共存元素的影响，采用加入法进行分析。按照加入法的规定(参看本章1.1)绘制校准曲线，建议加入标准液浓度为0, 0.2, 0.4ppmFe。用氘灯扣除背景。试样溶液的稀释倍数及标液加入量视样品含量高低而定。也可将样品加热浓缩后在电炉或低温灰化装置中灰化，然后用酸分解制成试样

溶液。从校准曲线上查出测试溶液的浓度 C_s ，再乘以稀释倍数 n ，根据取样量按下式即可求出样品中铁的含量。

$$\text{Fe(ppm)} = C_s \times n \times \frac{100}{50}$$

3.9 水泥中铁、钾、镁、锰、钠、铝、钛、硅的测定

适用范围

本方法阐述了水泥中铁、钾、镁、锰、钠、铝、钛、硅的测定。可测范围铁为0.2, 钾为0.5, 镁为0.01, 锰为0.5, 钠为7.0, 铝为6.0, 钛为6.0, 硅为 $10\mu\text{g/ml}$ 左右^[82]。

样品处理

称取1.0克水泥样品置于烧杯中, 加10ml蒸馏水和10ml特纯浓盐酸, 缓慢加热分解。进一步蒸发至干, 加10ml盐酸(1:1)溶解盐类。加10ml蒸馏水后用定量滤纸过滤, 用1:99温盐酸洗涤残渣, 滤液和洗液移入100ml容量瓶中用蒸馏水稀至刻度, 此溶液用于测定除了硅以外的其它几种元素。

将残渣连同滤纸置于铂坩埚中, 加热灰化加入1克混合熔剂(碳酸钠:碳酸钾=1:1), 加热熔融, 冷却后用蒸馏水浸取, 转入100ml容量瓶中用水稀释到刻度。此溶液用于测定硅。

仪器条件

测定元素	Fe	K	Mg	Mn	Na	Al	Ti	Si
波 长(nm)	248.3	766.5	285.2	279.5	330.2	309.2	364.3	251.6
分光带宽(nm)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
灯 电 流(mA)	10	10	10	10	10	10	10	10
乙炔流量(l/min)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	6	7	7
乙炔压力(kg/cm ²)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
空气流量(l/min)	14	14	14	14	14	9*	9*	9*
空气压力(kg/cm ²)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8*	1.8*	1.8*
燃 烧 器	单 缝 标 准 燃 烧 器					高 温 燃 烧 器		

* 指用一氧化二氮的流量和压力

分析测定

为消除共存元素的影响采用加入法测定。按照加入法的规定(参看本章1.1)绘制校准曲线。建议加入标准液的浓度(ppm)为Fe 0、0.5、1.0; K 0、0.3、0.6; Mg 0、0.05、0.10; Mn 0、2、4; Na 0、10、20; Al 0、20、40; Ti 0、30、60; Si 0、20、40。用氘灯扣除背景。样品溶液的稀释倍数视各元素含量高低而定。一般情况下的稀释倍数为Fe:1000, K:100, Mg:1000, Mn:5, Na:5 Al:50, Ti:2。

结果计算

从校准曲线上查得测试溶液的浓度 C_s ，再乘以稀释倍数 n ，根据称样量按下式即可求出样品中各元素的百分含量。

$$M(\%) = \frac{C_s \times n \times 100}{1.0} \times 10^{-4}$$

3.10 合成橡胶中铁、钙、钠的测定

适用范围

本方法阐述了合成橡胶中铁、钙、钠的测定，可测范围铁为0.1，钙为0.3，钠为 $0.3\mu\text{g}/\text{ml}$ 左右^[82]。

样品处理

将4.0克样品置于氧化铝坩埚中，加热灰化有机物。随后转入马弗炉中于 500°C 灼烧使碳完全氧化。冷却后加10ml 王水，加热溶解残渣。冷却后转移到50ml容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度即为试样溶液。

仪器条件

元 素	Fe	Ca	Na
波 长(nm)	248.3	422.7	588.9

分光带宽(nm)	0.33	0.33	0.33
灯 电 流(mA)	10	10	10
乙炔流量(l/min)	3.5	4	3.5
乙炔压力(kg/cm ²)	0.5	0.5	0.5
空气流量(l/min)	14	14	14
空气压力(kg/cm ²)	1.8	1.8	1.8
燃 烧 器	单 缝 标 准 燃 烧 器		

分析测定

为消除共存元素的影响, 采用加入法进行分析。按照加入法的规定(参看本章1.1)绘制校准曲线, 建议加入标准液的浓度为Fe 0、0.5、1.0ppm; Ca 0、1、2ppm; Na 0、0.2、0.4ppm。试样溶液的稀释倍数视样品中各元素含量高低而定。

从校准曲线上查得测试溶液的浓度 C_s , 再乘以稀释倍数 n , 根据样品称取量按下式即可求出样品中各元素的百分含量。

$$M(\%) = \frac{C_s \times n \times 50}{4.0} \times 10^{-4}$$

3.11 镀金电镀液中金、钴、镍的测定

适用范围

本方法阐述了电镀液中金、钴、镍的测定。可测电镀液中 $1\mu\text{g/ml}$ 的金、 $0.5\mu\text{g/ml}$ 的钴, $1\mu\text{g/ml}$ 的镍^[84]。

样品处理

将电镀液用水稀释后即得试样溶液。

仪器条件

元 素	As	Co	Ni
波 长(nm)	242.8	240.7	232.0

分光带宽(nm)	0.33	0.33	0.33
灯 电 流(mA)	10	15	15
乙炔流量(l/min)	3.5	3.5	3.5
乙炔压力(kg/cm ²)	0.5	0.5	0.5
空气流量(l/min)	14	14	14
空气压力(kg/cm ²)	1.8	1.8	1.8
燃 烧 器	单 缝 标 准 燃 烧 器		

分析测定

为消除共存元素的影响,采用加入法进行分析。按照加入法的规定(参看本章1.1)绘制校准曲线。建议加入标准液的浓度($\mu\text{g/ml}$)为: Au 0、1、2; Co 0、0.5、1.0; Ni 0、0.8、1.5。样品溶液的稀释倍数视样品中各元素的含量高低而定。根据一般情况建议如下稀释倍数: 金 1000 倍, 钴 400倍, 镍4000倍。从校准曲线上查得试样溶液的浓度 C_s , 再乘以稀释倍数 n , 按下式即可求出原来样品中各元素的含量。

$$M(\mu\text{g/ml}) = C_s \times n$$

3.12 碳化钨的分析

适用范围

本方法叙述了碳化钨中铁的测定, 对其它元素也同样适用^[83]。

试 剂

HCl(浓)

H₃PO₄, 85%

HNO₃(浓)

钨溶液1.67%(W/V) 往500ml 烧杯中加7.5克的

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，按下面样品处理所指出的方法进行处
理，溶解 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，稀释到250ml容量瓶中。最后
溶液中应含有10%(V/V) H_3PO_4 。

标准溶液

铁储备液1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 称取1.000克金属铁溶于50ml
(1:1) HNO_3 中，用离子交换水稀至一升。

铁标准溶液 将铁储备液用1.67%(W/V)的钨溶液稀
释而成。最后溶液中要含有1%(W/V)钨和6%(V/V)的
 H_3PO_4 。

样品处理

称取1克碳化钨粉末样品，放入125ml烧杯中，加入6ml
 H_3PO_4 和4ml HCl ，盖上表皿。在电热板上缓慢煮沸30分
钟。徐徐加入4ml HNO_3 ，并且缓慢煮沸到全溶。蒸发到开
始冒烟，并持续一分钟。冷却，加入20ml H_2O ，缓慢煮沸
溶解可溶性盐类。冷却，过滤，稀释到100ml容量瓶中。

分析方法

用标准系列法（参见本书第一篇第一章§7.1）进行
分析。测定出碳化钨样品溶液中铁的浓度。铁校准曲线的直
线范围到5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

仪器条件

元 素	Fe
波 长(nm)	248.3
分光带宽(nm)	0.2
光 源	空心阴极灯
火 焰	空气-乙炔 氧化性火焰

计 算

$$\text{Fe}\% = \frac{\text{Fe}(\mu\text{g}/\text{ml}) \times \text{稀释倍数} \times 0.01}{\text{样品重量(克)}}$$

$$\text{稀释倍数} = \frac{\text{测试溶液总体积(ml)}}{\text{所取样品溶液体积(ml)}}$$

3.13 煤灰分析

适用范围

本法叙述了煤灰中钙、锶的测定。样品用酸处理。本方法也可用于其它元素的测定^[84]。

试 剂

HF (浓)

HCl (浓)

HClO₄ 70%

镧溶液 5% La, 称取58.64克La₂O₃加50ml H₂O, 小心缓慢地加入250ml HCl溶解, 用水稀到一升。

标准溶液

钙储备溶液 500μg/ml 将1.249克CaCO₃加50ml离子交换水, 滴加尽量少的HCl (约10ml) 直至CaCO₃全部溶解。用水稀到一升。

锶储备溶液 1000μg/ml 溶解Sr(NO₃)₂ 2.415克于1% HNO₃中。

所有标准溶液均由储备溶液经过适当稀释而得。钙、锶标准溶液中应含有0.2% La, 1% HCl (V/V) 和 1.5% HClO₄ (V/V)。

分析样品溶液的配制

称取100毫克样品 (通过72筛孔的), 置于白金坩埚中。

加入5ml HF加热溶解。加入4ml HClO₄，冒烟两分钟。冷却后，加数滴 HCl 洗涤 坩 壁。加热至盐类开始析出，冷却，加20ml HCl(5%)，温热使其全部溶解。移入100ml 容量瓶，加入4ml 镧溶液(5%)，用水稀至刻度。

分析方法

按本书第一篇第一章 § 7.1 所述的标准系列法进行分析，测定出各元素的浓度。钙校准曲线的直线范围可以到7μg/ml，锶到5μg/ml左右。

仪器条件

元 素	Ca	Sr
波 长(nm)	422.7	460.7
分光带宽(nm)	0.7	0.4
光 源	空 心 阴 极 灯	
火 焰	空气-乙炔，还原性火焰	

计 算

$$(\text{元素})\text{ppm} = \frac{(\text{溶液中该元素}\mu\text{g/ml}) \times (\text{稀释倍数}) \times 100}{\text{样品重量(克)}}$$

3.14 荧光物质的分析

适用范围

本方法介绍了荧光物质(YVO₄、Y₂O₃、Y₂O₂S)中铕的测定。本方法也可用于其它元素的测定^[85]。

试 剂

K₂CO₃

HCl(1:1)

标准溶液

铕储备溶液 1000μg/ml 称取 1.158 克 Eu₂O₃ 用少许

HCl溶解，用1%(V/V)HCl稀释到一升。

取铕储备溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)适当体积加到2克无水 K_2CO_3 中，加入50ml热水和20ml HCl(1:1)煮沸。自然冷却后，转移到100ml容量瓶中，用水稀释到刻度。

样品处理

YVO_4 的处理 在白金坩埚中，将0.1克 YVO_4 样品用2克无水 K_2CO_3 熔融。用50ml热水和20ml HCl(1:1)浸取熔融物。煮沸，自然冷却用水稀释到100ml。

Y_2O_3 或 Y_2O_3 粉末的处理 0.1克样品溶于20ml 50%(V/V)HCl中，加2克无水 K_2CO_3 ，马上加入50ml热水，煮沸。自然冷却，用水稀释到100ml。

分析方法

按本书第一篇第一章 § 7.1 所述的标准系列法进行分析，测定出样品溶液中铕的浓度。铕校准曲线的直线范围到50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

仪器条件

元 素	Eu
波 长(nm)	459.4
分光带宽(nm)	0.4
光 源	空心阴极灯
火 焰	一氧化二氮-乙炔，还原性火焰。

计 算

$$(\text{元素})\% = \frac{(\text{样品溶液中Eu}\mu\text{g}/\text{ml}) \times (\text{稀释倍数}) \times 0.01}{\text{样品重量(克)}}$$

$$\text{稀释倍数} = \frac{\text{样品溶液最终体积(ml)}}{\text{所取原样品溶液的体积(ml)}}$$

3.15 萤光粉的分析

适用范围

本方法叙述了萤光粉中钠的测定，对其它元素的测定也同样适用^[86]。

试 剂

HCl (浓)

标准溶液

钠储备溶液1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 将2.542克NaCl溶于一升水中。

全部标准溶液都由钠储备溶液用水作适当稀释配成。

样品处理

精确称量萤光粉末样品0.25克，在白金坩埚中以最小体积的浓HCl溶解。缓慢蒸发样品溶液到盐类开始出现结晶。加入约5ml不含有钠的水溶解结晶，再加入0.5ml HCl，将溶液转移到10ml容量瓶中，用水稀释到刻度，并马上转回到白金坩埚中，避免由玻璃容量瓶带入钠。

分析方法

按标准系列法进行分析，直接在白金坩埚中喷测样品溶液，测定出钠的浓度。钠校准曲线的直线范围到1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。在空气-乙炔火焰中钠产生部份电离，在标准和试样中都加入过量其它碱（1000~2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）以克服电离干扰。

仪器条件

元 素	Na
波 长(nm)	589.0
分光带宽(nm)	0.7
光 源	空心阴极灯

火 焰

空气-乙炔，氧化性火焰。

计 算

$$(\text{元素})\text{ppm} = \frac{\text{Na}(\mu\text{g}/\text{ml}) \times \text{稀释倍数} \times 10}{\text{样品重量(克)}}$$

$$\text{稀释倍数} = \frac{\text{稀释后样品溶液体积(ml)}}{\text{稀释时所取溶液体积(ml)}}$$

3.16 照相定影液的分析

适用范围

本方法叙述了测定定影液中的银，对其它元素也同样合适^[87]。

标准溶液

银储备液 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 称取0.787克 AgNO_3 溶于50ml离子交换水中，并且用1%(V/V) HNO_3 稀释到一升。储于棕色玻璃瓶中。

将银储备溶液，用一个不含银的类似的定影液稀释，得到一套含银的标准溶液。

样品处理

用水稀释被测定影液到合适的浓度。

分析和计算

按照标准系列法测定样品溶液中银的浓度。银含量可以从校准曲线上查得或者在仪器上直接读出浓度，或者在仪器上将一个与样品溶液稀释倍数相当的标样，调到未稀释时的浓度值，并用试剂空白调零的方法，就可直接读取原来样品的浓度。银校准曲线的直线范围到4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

仪器条件

元 素	Ag
波 长(nm)	328.1
分光带宽(nm)	0.7
光 源	空心阴极灯
火 焰	空气-乙炔, 氧化性火焰

3.17 铀化物分析

适用范围

本方法适用于测定铀化物中铝、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锰、镁、钠、钾、镍和锌^[88]。

试 剂

U_3O_8 用重蒸过的 UF_6 在水中水解得到 UO_2F_2 , 在白金皿中蒸发溶液至干, 残渣在 $900^\circ C$ 加热6—8小时, 并时时搅动, 得到 U_3O_8 。

磷酸三丁酯(TBP) 将500ml TBP用水至少洗四次, 每次用水500ml, 以除去钠盐、正磷酸盐。

磷酸三丁酯溶液, 20%的 CCl_4 溶液(V/V)

6N稀硝酸 将375ml浓 HNO_3 稀释到一升。

0.2M HCl 将16.7ml浓HCl(12N)稀释到一升。

CCl_4 将一升 CCl_4 分别用100ml 0.1N的 HNO_3 和100ml水洗涤。

5%钼溶液的配法见本章3.13节。

标准溶液

各元素的储备液配制方法可参照本书附录一。用储备溶液经适当稀释即可配制成各元素的标准溶液。

样品溶液的制备

U_3O_8 、 UO_3 、 UO_2 样品 称取相当于10克铀的试样(准

确至1毫克), 置于白金皿或聚四氟乙烯杯中, 用 HNO_3 溶解, 每1克氧化物样品用1ml HNO_3 。蒸发溶液至近干, 溶于100ml HNO_3 (6N)中。

(注: 对需要测定铬的样品, 经 HNO_3 溶解后必须用 HClO_4 冒烟, 使任何铀与铬的化合物得以溶解, 在萃取铀之前, 加数滴 H_2O_2 , 使 Cr^{4+} 还原为 Cr^{3+})。

UF_6 、 UO_2F_2 、 UF_4 样品 使 UF_6 试样水解成 UO_2F_2 ; 使 UO_2F_2 或 UF_4 试样在 900°C 转化为 U_3O_8 。然后按 U_3O_8 的分析方法进行处理。

将试样的 HNO_3 溶液移入250ml的分液漏斗(最好是塑料质的)中, 并用6N HNO_3 冲洗器皿。对每4克铀加入50ml TBP。振摇2分钟, 并使两相完全分开(约15分钟)。

将水相移入另一分液漏斗。用6N HNO_3 分两次(每次30ml)洗涤TBP有机相, 并将洗涤溶液合并在第二个分液漏斗中。再用50ml TBP的 CCl_4 溶液(20%)洗涤水相。分层后放去有机相, 再用 CCl_4 洗涤水相两次, 每次用25ml CCl_4 , 最后将水相移至白金皿或聚四氟乙烯杯中蒸发至干, 用0.2M HCl 溶解残渣, 并稀释至10ml。

分析方法

仅在测定钙、镁时, 吸取一份试液, 加入5% La溶液, 使最后溶液中含1% La。测定其它各元素的浓度时, 皆可按标准系列法进行分析。在稀释溶液时都要用0.2M HCl 。在整个分析过程中必须同时带试剂空白。各元素的校准曲线直线范围如下($\mu\text{g}/\text{ml}$);

Al	Cd	Ca	Cr	Co	Cu	Fe	Pb	Mn	Mg	Na	K	Ni	Zn
50	2	7	5	5	5	5	20	3	0.5	1	2	5	1

仪器条件

元 素	Al	Cd	Ca	Cr	Co	Cu
波 长(nm)	309.3	228.8	422.7	357.8	240.7	324.7
分光带宽(nm)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.2	0.7
光 源	空 心 阴 极 灯					
火 焰	一氧化二氮-乙			空气-乙炔火焰		
	炔,还原性火焰			氧化性	还原性	还原性 氧化性 氧化性

Fe	Pb	Mn	Mg	Na	K	Ni	Zn
248.3	283.3	279.5	285.2	589.0	766.5	232.0	213.9
0.2	0.7	0.2	0.7	1.4	2.0	0.2	0.7
空 心 阴 极 灯							
空 气 - 乙 炔, 氧 化 性 火 焰							

计 算

$$(\text{元素})\text{ppm} = \frac{(\text{溶液中该元素的}\mu\text{g/ml}) \times (\text{稀释倍数}) \times 10}{\text{样品重量(克)}}$$

3.18 乙烯基添加料和油漆添加料的分析

适用范围

本方法用于测定添加料中钡、镉、钙、钴、铅、锰、镁、汞、锡、锌、锆。也可测定其它元素^[89]。

试 剂

浓HNO₃

甲基异丁酮(MIBK)

标准溶液

分析固态的添加料时,标准溶液用储备溶液(配制方法可参照本书附录一)稀释而得。最后稀释液中应含有10% HNO₃(V/V)使其与样品溶液介质一致。测钡的标液中应含

有钾2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，以控制电离作用。

分析液态的添加料时，标准溶液是用金属-有机化合物在MIBK中的标准液经适当稀释而成，参见下表^[90]：

有机金属化合物标准物质

金属	化合物名称	金属百分含量
Ba	Barium Cyclohexanebutyrate	28.9
Cd	Cadmium Cyclohexanebutyrate	24.9
Ca	Calcium 2-Ethylhexanoate	12.3
Co	Cobalt Cyclohexanebutyrate	14.8
Cu	Copper Cyclohexanebutyrate	15.8
Pb	Lead Cyclohexanebutyrate	38.0
Mg	Magnesium Cyclohexanebutyrate	6.7
Mn	Manganese Cyclohexanebutyrate	14.0
Hg	Mercury Cyclohexanebutyrate	54.1
Sn	Dibutylth BiS(2-ethylhexanoate)	22.9
Zn	Zinc Cyclohexanebutyrate	16.2

在测钡的溶液中应含钾2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ （以肥皂液状态加入），以控制电离。

样品处理

固体添加料 称取1克样品，置于150ml烧杯中。加10ml HNO_3 缓慢加热至沸。加10ml水，之后用致密滤纸过滤入100ml容量瓶中，用水洗涤残渣，冷却，稀释至刻度。

液体添加料 称取1克左右样品，用MIBK稀释到10ml。

分析方法

按标准系列法进行分析测定各元素的含量。为了减少仪

器方面的波动，全部测定都用5厘米高温燃烧器。为了避免稀释，可将灯头转动某一角度以降低灵敏度。如果液体样品中含有别的溶剂，则标准溶液中应加入相应量的该种试剂。

各元素校准曲线的直线范围($\mu\text{g/ml}$)列于下：

Ba	Cd	Ca	Co	Pb	Mn	Mg	Hg	Sn	Zn	Zr
25	2	7	5	20	3	0.5	300	200	1	800

仪器条件

元 素	Ba	Zr	Cd	Ca	Co	Pb
波 长(nm)	553.6	360.1	228.8	422.7	240.7	283.3
分光带宽(nm)	0.2	0.2	0.7	0.7	0.2	0.7
光 源	空 心 阴 极 灯					
火 焰	一氧化二氮-乙炔 还原性火焰			空 气-乙 炔 火 焰 氧化性		
Mn	Mg	Hg	Sn	Zn		
279.5	285.2	253.6	224.6	213.9		
0.2	0.7	0.7	0.2	0.7		
	空 心 阴 极 灯					
	空 气 - 乙 炔 火 焰					
氧 化 性				还原性		氧化性

计 算

$$\text{元素(\%)} = \frac{\mu\text{g/ml} \times 0.01}{\text{样品重量(克)}}$$

3.19 高纯氯化银的分析

适用范围

本方法叙述了用8-羟基喹啉络合、MIBK萃取，测定AgCl中痕量铜、铁、镁、锰和锌。对其它元素也同样适用^[91]。

试 剂

甲基异丁酮(MIBK)

8-羟基喹啉1%(W/V)的MIBK溶液。

乙醇(所含重金属应小于0.1ppm)

标准溶液

各元素标准溶液的制备,是将储备液作相应的稀释而得。各元素的储备溶液可参照本书附录一进行配制。稀释时必须用过量的 NH_4OH ,以保证 NH_4OH 最后浓度在80%(V/V)。标准溶液的处理与样品溶液相似。

样品处理

称取2克 AgCl 于25ml容量瓶中,加入20ml浓 NH_4OH ,将容量瓶斜浸入超声波浴中,到样品溶解为止(约15分钟)。用水稀释到刻度摇匀。取20ml样品溶液到60ml分液漏斗中,加入5ml浓 NH_4OH 和5ml 1%(W/V) 8-羟基喹啉的MIBK溶液,摇一分钟,静置20分钟,使其分层。

分析方法

按标准系列法进行分析,并使用标尺扩展,测定MIBK层中待测元素的浓度。对标准溶液也要作同样的萃取处理。

铜校准曲线的直线范围到 $5\mu\text{g/ml}$ 、铁: $5\mu\text{g/ml}$ 、镁: $0.5\mu\text{g/ml}$ 、锰: $3\mu\text{g/ml}$ 、锌: $1\mu\text{g/ml}$ 。

仪器条件

元 素	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn
波 长(nm)	324.7	248.3	285.2	279.5	213.9
分光带宽(nm)	0.7	0.2	0.7	0.2	0.7
光 源	空 心 阴 极 灯				
火 焰	空气-乙炔, 氧化性火焰				
计 算					

$$\text{金属}(\mu\text{g/g}) = \frac{\text{溶液中金属}(\mu\text{g/ml}) \times 25}{\text{样品重量(克)}}$$

3.20 玻璃与陶瓷的分析

适用范围

本方法适用于测定玻璃与陶瓷中的钡、钙、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、镍、钾、钠及锌。也可用于其它元素的测定^[9,2]。

试 剂

浓HCl (12M)

1.2M和0.6M的HCl 分别用浓HCl (12M) 100ml 或 50ml用水稀释到1000ml而得。

浓HF

CH₃OH

SrCl₂ 溶液 将100克SrCl₂·6H₂O溶于水，稀至1000ml。

标准溶液

按本书附录一配制各元素的储备溶液，然后再根据需要稀释各元素的储备液，配制成各元素的标准溶液。稀释后的标准溶液中应含有0.6M的HCl。碱土金属的标准溶液中，每100ml应含有Sr²⁺溶液5ml。

分析溶液的制备

在白金皿中，准确称取1.000克样品加入10ml HCl、5ml HF，如含硼量高，再加10ml CH₃OH，蒸干。再加5ml HCl，蒸干；再重复一次。用100ml HCl(1.2M)加热溶解盐类，并用水稀释至200ml。

分析方法

用0.6M HCl稀释上述溶液(并加入 Sr^{2+} 溶液,使每100ml中含有5ml SrCl_2 溶液)。按标准系列法进行分析。各元素校准曲线的直线范围($\mu\text{g/ml}$)如下:

Ba	Ca	Co	Cu	Fe	Pb	Li	Mg	Mn	Ni	K	Na	Zn
25	7	5	5	5	20	2	0.5	3	5	2	1	1

仪器条件

元 素	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	Pb	Li	Mg
波 长(nm)	553.6	422.7	240.7	324.7	248.3	283.3	670.8	285.2
分光带宽(nm)	0.2	0.7	0.2	0.7	0.2	0.7	1.4	0.7
光 源	空 心 阴 极 灯							
火 焰	一氧化二氮-乙 空 气-乙 炔 氧 化 性 火 焰 炔,还原性火焰							

元 素	Mn	Ni	K	Na	Zn
波 长(nm)	279.5	232.0	766.5	589.0	213.9
分光带宽(nm)	0.2	0.2	1.4	1.4	0.7
光 源	空 心 阴 极 灯				
火 焰	空 气-乙 炔, 氧 化 性 火 焰				

计 算

$$\text{元素(\%)} = \frac{(\text{溶液中该元素的}\mu\text{g/ml}) \times (\text{稀释倍数}) \times 0.02}{\text{样品重量(克)}}$$

参 考 文 献

- (1) W.B.Barnett *At. Absorpt. Newsl.*, 12, 142 (1973)
- (2) D.C.Manning et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 15, 42 (1976)
- (3) H.L.Kahn et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 10, 125 (1971)
- (4) Perkin-Elmer, *Analytical Methods using the HGA Graphite Furnace* (1979)
- (5) R.E.Stevens *Amer. Lab.*, 4, 51 (1972)
- (6) R.D.Ediger et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 13, 61 (1974)
- (7) R.C.Hughes et al., *Anal. Chem.*, 43, 691 (1971)
- (8) J.M.Mattinson *Anal. Chem.*, 44, 1715 (1972)
- (9) S.Henning et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 12, 100 (1973)
- (10) M.A.Evenson et al., *Clin. Chem.*, 21, 619 (1975)
- (11) E.D.Olsen et al., *Clin. Chem.*, 19, 326 (1973)
- (12) Y.Y.Yen et al., *Clin. Chem.*, 20, 360 (1974)
- (13) C.Fuchs et al., *Clin. Chem. Acta*, 52, 71 (1974)
- (14) R.S.Rekarek et al., *Anal. Biochem.*, 59, 283 (1974)
- (15) R.T.Ross et al., *Bull. Envir. Cont. and Tox.*, 12, 470 (1974)
- (16) E.F.Perry et al., *Clin. Chem.*, 21, 626 (1975)
- (17) F.J.Fernandez, *Clin. Chem.*, 21, 558 (1975)
- (18) W.B.Barnett et al., *Clin. Chem.*, 18, 923 (1972)
- (19) M.Janssens et al., *Anal. Chim. Acta*, 65, 41 (1973)
- (20) M.Janssens et al., *Anal. Chim. Acta*, 70, 25 (1974)
- (21) S.H.Omang, *Anal. Chim. Acta*, 55, 439 (1971)
- (22) D.A.Seger et al., *Advances in Chemistry Series Number 147* (1975)
- (23) D.A.Seger, *Anal. Chem.*, 3, 107 (1973)
- (24) D.A.Seger et al., *Anal. Chim. Acta*, 58, 7 (1972)
- (25) T.M.Florence et al., *Talanta*, 22, 201 (1975)

- (26) R.D. Ediger et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 13, 61 (1974)
- (27) P.E. Paus, *Z. Anal. Chem.*, 264, 118 (1973)
- (28) K. Kremling et al., *Anal. Chim. Acta*, 70, 35 (1974)
- (29) R.J. Stolberg, *Advances in Chemistry Series Number 147*
(1975)
- (30) D.V. Brady et al., *Anal. Chim. Acta*, 70, 448 (1974)
- (31) R. Morrow et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 13, 45 (1974)
- (32) W.B. Barnett et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 12, 5 (1973)
- (33) T.D. Martin et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 14, 109 (1975)
- (34) E.L. Henn, *Anal. Chem.*, 47, 428 (1975)
- (35) W.M. Edmunds et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 12, 45 (1973)
- (36) P.E. Paus, *At. Absorpt. Newsl.*, 10, 69 (1971)
- (37) B. Welz et al., *Z. Anal. Chem.*, 264, 110 (1973)
- (38) F.J. Fernandez et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 10, 65 (1971)
- (39) *Methods of Chemical Analysis of Water and Waste, Methods Development and Quality Assurance Research Laboratory, National Environmental Research Center, U.S.E.P.A.*
625/6-74-003
- (40) "Standard Methods for Examination of Water and Waste"
13th ed. American Public Health Association
- (41) T.D. Martin et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 14, 103 (1975)
- (42) R.D. Ediger, *At. Absorpt. Newsl.*, 14, 127 (1975)
- (43) C.G. Welcher et al., *Anal. Chem.*, 46, 1227 (1974)
- (44) D.V. Brady et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 13, 118, (1974)
- (45) F.C. Wright et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 14, 103 (1975)
- (46) D.C. Manning, *American Lab*, 5, 37 (1973)
- (47) J. Lagathu et al., *Revue fr. Cps. Gras*, 19, 169 (1972) (德)
- (48) L. Maurer, *Z. Lebensmittel, Unters. Forsch.*, 156, 281 (1974)
- (49) A.L. Green et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 11, 93 (1972)
- (50) J.H. Sherfinski, *At. Absorpt. Newsl.*, 14, 26 (1975)

- (51) R. Cioni et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 11, 103 (1972)
- (52) G.P. Sighinolfi, *At. Absorpt. Newsl.*, 11, 96 (1972)
- (53) H. Heinrichs et al., *Z. Anal. Chem.*, 265, 256 (1973)
- (54) G.P. Sighinolfi, *At. Absorpt. Newsl.*, 12, 136 (1973)
- (55) F.J. Langmyhr et al., *Anal. Chim. Acta*, 71, 35 (1974)
- (56) F.J. Langmyhr et al., *Anal. Chim. Acta*, 68, 305 (1974)
- (57) J.D. Kerber et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 12, 104 (1973)
- (58) C.W. Fuller, *Anal. Chim. Acta*, 62, 261 (1972)
- (59) C.W. Fuller, *At. Absorpt. Newsl.*, 12, 40 (1973)
- (60) C.W. Fuller et al., *Anal. Chim. Acta*, 68, 401 (1974)
- (61) E.N. Pollock, *Advances in Chemistry Series, Number, 141*
(1975)
- (62) E.N. Pollock, *Advances in Chemistry Series, Number, 141*
(1975)
- (63) W.B. Barnett et al., *Anal. Chim. Acta*, 80, 285 (1975)
- (64) W. Frech, *Talanta*, 21, 565 (1974)
- (65) W. Frech, *Anal. Chem.*, 275, 353 (1975)
- (66) W. Frech, *Anal. Chim. Acta*, 77, 43 (1974)
- (67) F. Shaw et al., *Analyst*, 99, 184 (1974)
- (68) F. Shaw et al., *Analyst*, 100, 217 (1975)
- (69) G.G. Welcher et al., *Anal. Chem.*, 46, 1227 (1974)
- (70) F. Shaw et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 13, 77 (1974)
- (71) W.B. Barnett et al., *Anal. Chim. Acta*, 80, 285 (1975)
- (72) L. Kragten et al., *Talanta*, 21, 618 (1974)
- (73) M. Kashiki et al., *Anal. Lett.*, 7, 53 (1974)
- (74) N. Oddo, *La Rivista dei Combustibili*, 25, 153 (1971)
- (75) L.A. May et al., *At. Absorpt. Newsl.*, 13, 144 (1974)
- (76) H. Omang, *Anal. Chim. Acta*, 56, 473 (1971)
- (77) J.D. Kerber, *At. Absorpt. Newsl.*, 10, 104 (1971)

- [78] E.L.Henn, *Anal. Chim. Acta*, 73, 273 (1974)
- [79] 钢铁研究院編, 原子吸收分析方法汇编, 1976
- [80] 日立公司, Technical Data, A A No. 3 日本, 东京
- [81] 日立公司, Technical Data, A A No. 2 日本, 东京
- [82] 日立公司, Technical Data, A A No. 4 日本, 东京
- [83] C.B.Belcher, *Anal. Chim. Acta*, 29, 340 (1963)
- [84] C.B.Belcher et al., *Anal. Chim. Acta*, 29, 340 (1963)
- [85] R.L.Scott, *At. Absorpt. Newsl.*, 9, 46 (1970)
- [86] J.Perkins, *Analyst*, 88 324 (1963)
- [87] R.F.Aillaire et al., PrePrint No 101-23, 101st Technial Conference, Society of Motion Picture and Television Engineers (1967)
- [88] C.R.Walker, *Anal. Chim. Acta*, 43, 27 (1968)
- [89] N.G.Eider, *Appl. Spectrosc.*, 25, 313 (1971)
- [90] 钢铁研究院編, 原子吸收分析方法汇编, (1976)
- [91] J.W.Edwards et al., *Anal. Chim. Acta*, 857, 257 (1971)
- [92] J.A.Bowman et al., *Anal. Chem.*, 39, 1210 (1967)
- [93] 武内次夫等著, 王玉珊等译, 原子吸收分光光度分析, 科学出版社, 1978
- [94] 钢铁研究院 原子吸收光谱分析常用手册, 1977

附 录 一

原子吸收分析标准储备溶液的配制^[93]

这里所示的标准储备溶液的浓度为1毫克/毫升，应储存于塑料瓶中。将储备液适当稀释即可制成测定用的标准溶液，稀标液不宜长期保存，现用现配。

待测元素	基准物质	标准溶液的配制方法
Ag	AgNO ₃	将1.575克已在110℃干燥过的硝酸银溶解于硝酸(0.1N)中，用硝酸(0.1N)准确地稀释到1升。
Al	金属铝	将1.00克高纯金属铝加热溶解于100毫升盐酸(1:1)中，冷却后用水准确地稀释至1升。盐酸浓度约为1N。
As	As ₂ O ₃	将1.32克三氧化二砷(As ₂ O ₃)溶解于尽量少的氢氧化钠溶液(1N)中，用水稀释，用盐酸调节溶液至弱酸性，然后用水准确地稀释至1升。
Au	金属金	将0.100克高纯金溶解于数毫升王水中，在水浴上蒸干后，加入1毫升盐酸，蒸干，用盐酸和水溶解，再用水准确地稀释至100毫升。盐酸浓度约为1N。
Ba	BaCO ₃	将1.524克碳酸钡溶解于盐酸中，赶走二氧化碳后用水准确地稀释至1升。盐酸浓度约为1N。
Be	金属铍	将0.100克高纯金属铍加热溶解于盐酸(1:1)中，冷却后用水准确地稀释至100毫升。盐酸浓度约为1N。
Bi	金属铋	将1.00克高纯金属铋溶解于硝酸中，用水准确地稀释至1升。硝酸浓度约为0.1N。
Ca	CaCO ₃	将2.50克已在110℃干燥过的碳酸钙溶解于盐酸中，赶走二氧化碳后，用水准确地稀释至1升。盐酸浓度约为1N。
Cd	金属镉	将1.00克高纯金属镉溶解于少量硝酸中，在水浴上蒸干，加入5毫升盐酸，再蒸干，加入盐酸和水溶解，用水准确地稀释至1升。盐酸浓度约为1N。

待测元素	基准物质	标准溶液的配制方法
Co	金属钴	将1.00克高纯金属钴溶解于少量硝酸中，在水浴上蒸干，加入5毫升盐酸，再蒸干。加盐酸和水溶解，用水准确地稀释至1升。盐酸浓度约为1 <i>N</i> 。
Cr	K ₂ Cr ₂ O ₇	将2.833克已在150℃干燥过的重铬酸钾溶解于水中，用水准确地稀释至1升。
	金属铬	将1.00克纯金属铬溶解于盐酸中，用水准确地稀释至1升。
Cs	CsCl	将0.1267克氯化铯溶解于水中，用水准确地稀释至100毫升。
Cu	金属铜	将1.00克高纯金属铜溶解于少量硝酸中，在水浴上蒸干，加入5毫升盐酸，再蒸干。加盐酸和水溶解，用水准确地稀释至1升。盐酸浓度约为1 <i>N</i> 。
Fe	金属铁	将1.00克高纯金属铁溶解于50毫升盐酸中，加数毫升硝酸氧化后，用水准确地稀释至1升。盐酸浓度约为0.1 <i>N</i> 。
Hg	HgCl ₂	将1.354克二氯化汞溶解于水，用水准确地稀释至1升。
In	金属铟	将0.100克高纯金属铟溶解于5毫升硝酸中，煮沸，赶走氮的氧化物后，用水准确地稀释至100毫升。
K	KCl	将1.907克氯化钾溶解于水中，用水准确地稀释至1升。
Li	LiCl	将0.6110克氯化锂溶解于水中，用水准确地稀释至100毫升。
Mg	金属镁	将1.00克高纯金属镁溶解于少量盐酸(6 <i>N</i>)中，用水准确地稀释至1升。

待测元素	基准物质	标准溶液的配制方法
Mn	金属锰	将1.00克高纯金属锰溶解于少量硝酸中，在水浴上蒸干后，加入5毫升盐酸，再蒸干。加数滴盐酸和水溶解，用水准确地稀释至1升。
Mo	MoO ₃	将1.50克特制的氧化钼(MoO ₃)溶解于少量氢氧化钠溶液或氨水中，用水准确地稀释至1升。
Na	NaCl	将2.545克氯化钠溶解于水中，用水准确地稀释至1升。
Nb	金属铌	将0.100克高纯金属铌溶解于加有数滴硝酸的氢氟酸中，蒸干后溶解于10毫升氢氟酸(40%)中，用水准确地稀释至100毫升。配制铌的硫酸溶液时，取一定量的铌标准溶液，加入硫酸，加热，至三氧化硫白烟冒尽，用水稀释至一定体积。
Ni	金属镍	将1.00克高纯金属镍溶解于少量硝酸中，在水浴上蒸干后，加入5毫升盐酸，再蒸干。加盐酸和水溶解，用水准确地稀释至1升。盐酸浓度约为0.1N。
Pb	金属铅	将1.00克高纯金属铅溶解于少量硝酸(6N)中，用水准确地稀释至1升。
Pd	金属钯	将0.100克高纯金属钯溶解于王水中，在水浴上蒸干后，加入盐酸，再蒸干。加盐酸和水溶解，用水准确地稀释至100毫升。盐酸浓度约为1N。
Sb	酒石酸锑钾	将1.3343克干燥的酒石酸锑钾 K(Sb(C ₄ H ₂ O ₅)(OH) ₂)溶解于水，用水准确地稀释至500毫升。
	金属锑	将1克金属锑溶解于盐酸和过氧化氢中，用水准确地稀释至1升。
Se	SeO ₂	将1.405克升华特制的二氧化硒溶解于水中，用水准确地稀释至1升。

待测元素	基准物质	标准溶液的配制方法
Si	SiO ₂	将0.2140克无水二氧化硅置于白金坩埚中，用2克碳酸钠熔融，用水溶解后，准确地稀释至100毫升。
Sn	金属锡	将1.00克高纯金属锡加热溶解于适量盐酸(6N)中，用盐酸(6N)准确地稀释至1升。
Sr	SrCO ₃	将1.685克碳酸锶溶解于盐酸中，赶走二氧化碳后，用水准确地稀释至1升。盐酸浓度约为1N。
Ta	金属钽	将0.100克高纯金属钽溶解于加有数滴硝酸的氢氟酸中，蒸干后溶解于10毫升氢氟酸(40%)中，用水准确地稀释至100毫升。配制钽的硫酸溶液时，取一定量的钽标准溶液，加入硫酸，加热至三氧化硫白烟冒尽，用水稀释至一定体积。
Te	金属碲	将1.00克金属碲溶解于王水中，蒸干后，加入5毫升盐酸，再蒸干，加盐酸和水溶解，用水准确地稀释至1升。盐酸浓度约为6N。
Ti	金属钛	将0.100克金属钛溶解于氢氟酸中，蒸干后溶解于10毫升氢氟酸(40%)中，用水准确地稀释至100毫升。配制钛的硫酸溶液时，取一定量的钛标准溶液，加入硫酸，加热至三氧化硫白烟冒尽，用水稀释至一定体积。硫酸浓度约为1N。
V	NH ₄ VO ₃	将2.30克偏钒酸铵(NH ₄ VO ₃)溶解于100毫升硫酸(9N)中，用水准确地稀释至1升。
Zn	金属锌	将1.00克金属锌溶解于稍过量的盐酸中，用水准确地稀释至1升。盐酸浓度约为0.1N。

待测元素	基准物质	标准溶液的配制方法
Zr	金属锆	将 0.100 克金属锆溶解于氢氟酸中，蒸干后溶解于 10 毫升氢氟酸(40%)中，用水准确地稀释至 100 毫升。配制锆的硫酸溶液时，取一定量的锆标准溶液，加入硫酸，加热至三氧化硫白烟冒尽，用水稀释至一定体积。硫酸浓度约为 0.5N。
	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	将 3.531 克氯化氧锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)溶解于盐酸(4N)中，用盐酸(4N)准确地稀释至 1 升。

附 录 二

用于原子吸收分析的各种火焰温度^[94]

火 焰	点 火 温 度 ℃	燃 烧 速 度 厘米/秒	最 高 温 度 ℃
空气-炔气	560	55	1840
炔气-氧	450		2730
空气-丙烷	510	82	1935
氧-丙烷	490		2850
空气-氢	530	320	2050
氢-氧	450	900	2700
氧50%+氮%+乙炔		640	2315
氧-乙炔	335	1130	3050
氧-氮		140	4640
空气-氮		20	2330
空气-乙炔	350	160	2300
笑气-乙炔	400	180	2955
氩-氢			300-800
氧化氮-乙炔		90	3030

附录三

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^[94]

溶液 体积 (ml)	称样 重量 (g)	含 量 (%)					
		10	1	0.1	0.01	0.001	0.0001
		浓 度 (μg/ml)					
25	2		800	80	8	0.8	0.08
50			400	40	4	0.4	0.04
100			200	20	2	0.2	0.02
200		1000	100	10	1	0.1	0.01
250		800	80	8	0.8	0.08	0.008
25	1		400	40	4	0.4	0.04
50			200	20	2	0.2	0.02
100		1000	100	10	1	0.1	0.01
200		500	50	5	0.5	0.05	0.005
250		400	40	4	0.4	0.04	0.004
25	0.5		200	20	2	0.2	0.02
50		1000	100	10	1	0.1	0.01
100		500	50	5	0.5	0.05	0.005
200		250	25	2.5	0.25	0.025	0.0025
250		200	20	2	0.2	0.02	0.002
25	0.3	1200	120	12	1.2	0.12	0.012
50		600	60	6	0.6	0.06	0.006
100		300	30	3	0.3	0.03	0.003
200		150	15	1.5	0.15	0.015	0.0015
250		120	12	1.2	0.12	0.012	0.0012

溶 液 体 积 (ml)	称 样 重 量 (g)	含				量 (%)	
		10	1	0.1	0.01	0.001	0.0001
		含				量 (μg/ml)	
25	0.2	800	80	8	0.8	0.08	0.008
50		400	40	4	0.4	0.04	0.004
100		200	20	2	0.2	0.02	0.002
200		100	10	1	0.1	0.01	0.001
250		80	8	0.8	0.08	0.008	0.0008
25	0.1	400	40	4	0.4	0.04	0.004
50		200	20	2	0.2	0.02	0.002
100		100	10	1	0.1	0.01	0.001
200		50	5	0.5	0.05	0.005	0.0005
250		40	4	0.4	0.04	0.004	0.0004

附 录 四

原 子 吸 收 线^[93]

表内为原子线和离子线的波长，黑体字为最灵敏的吸收线。

元 素	吸 收 线 波 长 (埃)					
Ag	3280.68	3382.89				
Al	2367.03	2373.36	2567.99	2575.41	2652.49	3082.16
	3092.71	3944.03	3961.53			
As	1936.96	1971.97				
Au	2427.95	2675.95	2748.26	3122.78		
B	2496.78	2497.73				
Ba	2702.63	3071.58	3501.11	3899.33	4132.43	4554.03
	4934.09	5535.48	7911.34			
Be	2348.61	3130.42	3131.07			
Bi	1953.89	1959.48	2021.21	2031.70	2110.26	2228.25
	2230.61	2276.58	3067.72			
Ca	2398.56	2721.64	3933.67	3968.47	4226.73	6572.78
Cd	2144.38	2265.02	2288.02	3261.03		
Cu	2174.60	2274.49	2295.23	2303.02	2365.07	2384.86
	2407.25	2424.93	2435.83	2521.36	2928.81	2987.16
	2989.56	3013.60	3014.00	3032.62	3221.42	3412.63
	3465.80	3474.02	3525.85			
Cr	2035.52	2061.49	2055.42	2364.71	3351.97	3578.69
	3595.49	3605.33	3615.64	3750.81	3732.03	4254.35
	4274.80	4289.72				
Cs	4555.36	4593.18	8521.10	8943.50		

续上页

Cu	2024.34	2165.09	2178.94	2181.72	2225.70	2244.27
	2441.64	2492.15	3247.54	3273.96		
Dy	3531.70	3645.41	3944.70	3968.42	4015.99	4077.98
	4167.99	4186.78	4194.85	4211.72		
Ef	3264.79	3312.42	3372.76	3499.11	3616.58	3692.64
	3810.33	3862.82	3892.69	3905.44	3937.02	3944.41
	3973.04	3973.60	4007.97	4087.65	4151.10	4106.62
Eu	3111.43	3210.57	3212.81	3724.94	4129.70	4205.05
	4594.03	4627.22	4661.88			
Fe	2084.12	2166.77	2343.49	2373.73	2382.04	2447.71
	2462.64	2483.27	2486.37	2501.13	2522.85	2565.88
	2599.40	2719.02	2795.01	2825.69	2835.46	2874.17
	2912.16	2936.90	2966.90	2983.57	3020.64	3191.66
	3193.23	3440.61	3679.92	3719.94	3824.44	3859.91
	4216.19	4375.93	5110.41			
Ga	2294.10	2371.32	2450.07	2659.87	2874.24	2944.18
	4032.98	4172.06				
Gd	3362.23	3684.13	3713.57	3717.48	3783.05	4053.64
	4058.22	4078.70	4346.46	4346.62		
Ge	2592.54	2651.58	2709.63	2754.59		
Hf	2866.37	2898.26	2904.41	2940.77	2950.69	2964.88
	3020.53	3072.88	3682.24	3777.64		
Hg	2536.52					
Ho	3456.00	4040.81	4033.93	4013.84	4101.09	4108.62
	4127.16	4163.03	4173.23			
In	2806.06	2389.54	2460.03	2560.15	2753.88	2775.37
	2858.14	3039.36	3256.09	4104.76	4511.32	

续上页

Ir	2088.82	2092.63	2372.77	2475.12	2502.98	2543.97
	2639.42	2639.71	2664.79	2849.72	2924.79	
K	4044.14	4017.20	7664.91	7698.98		
La	3574.43	3649.53	3927.56	4037.21	4079.18	4086.72
	4187.32	4949.77	5501.34			
Li	2741.20	3232.61	6707.84			
Lu	2989.27	3081.47	3171.36	3278.97	3281.74	3312.11
	3359.56	3376.50	3567.84			
Mg	2795.53	2802.70	2852.13			
Mn	1995.40	1998.86	2003.82	2032.13	2208.81	2213.85
	2221.83	2576.10	2593.73	2603.69	2794.82	2798.27
	2801.06	3216.95	4030.76	4033.07	4034.49	5394.67
	5432.55					
Mo	2015.11	2020.30	2038.44	2045.98	2031.68	2944.21
	3002.21	3112.12	3132.59	3158.16	3170.35	3193.97
	3203.83	3456.39	3466.83	3798.28	3864.11	3902.96
Na	3302.32	3302.99	5889.95	5895.92		
Nb	3341.97	334.71	3349.05	3358.42	3580.27	3726.24
	3791.21	4058.94	4079.73	4100.40	4123.81	
Nd	4634.24	4683.45	4719.02	4896.93	4924.53	4944.83
	5620.54					
Ni	2289.98	2310.96	2320.03	2337.49	2345.54	2347.52
	2476.87	2984.13	3019.14	3031.87	3221.65	3232.96
	3369.57	3391.05	3409.58	3414.80	3437.28	3502.60
	3561.75	3624.73				
Os	2909.06	3058.66				

续上页

Pb	2022.02	2053.27	2169.99	2833.06		
Pd	2447.91	2476.42	2763.03	3401.58		
Pr	4914.03	4951.36	5015.53	5133.42		
Pt	2144.23	2174.67	2467.44	2487.17	2628.03	2646.89
	2659.45	2702.40	2703.89	2733.96	2830.30	3034.71
Rb	4201.85	4215.56	7800.23	7947.60		
Rc	3451.88	3460.46	3464.73			
Rh	3396.85	3434.89	3502.52	3507.32	3657.99	3692.36
	3700.91					
Ru	3498.94	3728.03				
Sb	2068.33	2127.39	2175.81	2311.47		
Sc	3255.69	3369.91	3273.63	3907.49	3911.81	3933.38
	3996.61	4020.40	4023.69	4054.55	4082.40	
Se	1960.90	2039.85	2032.79	2074.79		
Si	2207.98	2210.91	2216.69	2503.90	2514.33	2516.12
	2519.21	2524.12	2528.52			
Sm	4296.74	4581.58	4728.42	4760.27	4783.10	4883.77
	4883.97	5117.16	5200.59	5271.40	5282.91	5320.60
	5341.29	5403.70				
Sn	2073.08	2246.05	2354.48	2546.55	2703.51	2863.33
	3034.12					
Sr	2428.10	2569.47	2931.83	4077.71	4215.52	4607.33
	6892.59					
Ta	2559.43	2608.63	2647.47	2661.34	2714.67	2758.31
	2775.88					

续上页

Tb	3901.35	4031.59	4105.37	4318.85	4326.47	4338.45
Te	2142.75	2259.04	2385.76			
Ti	3186.51	3191.91	3199.50	3371.45	3635.46	3642.68
	3653.50	3729.82	3741.06	3752.85	3948.67	3956.34
	3958.21	3981.76	3989.76	3998.64		
Tl	2315.98	2379.69	2580.14	2767.87	3775.72	
U	3489.37	3514.62	3550.82	3566.60	3584.88	3659.16
	3943.82	4042.75	4153.98			
V	3183.41	3183.98	3185.40	3828.56	3840.75	3855.84
	3902.25	4111.78	4379.24	4384.72	4389.97	
W	2551.35	2656.54	2681.41	2724.35	2831.38	2944.40
	4008.75					
Y	4077.38	4102.38	4128.31	4142.85		
Yb	2664.49	2671.98	3464.37	3987.99		
Zn	2025.51	2031.91	2138.56	3075.90		
Zr	2985.39	3011.75	3029.52	3509.32	3519.61	3547.68
	3601.19	3623.86	3863.87	3890.32		