

原子吸收分光光度法 在地质上的应用

科学出版社

56.5
469

原子吸收分光光度法 在地质上的应用

原子吸收光谱翻译组译

26516/08

科学出版社

1973

内 容 简 介

本书对火焰原子吸收分光光度法及其在地质上的应用作了较全面的介绍。全书分两大部分,共九章,主要叙述原子吸收分光光度法的概况、原理、仪器和某些干扰,并分别介绍了这种方法在水文地球化学、矿石分析、岩矿分析、近代沉积物、石油原油中痕量金属的分析中的应用以及在同位素、惰性气体分析中的应用。

本书可供地质、海洋、石油、冶金以及有关科研生产单位的分析工作者参考,也可供大专院校及中等专业学校的分析化学教学参考之用。

* * *

原书名: Atomic Absorption Spectrometry in Geology (1967)

作 者: E. E. Angino, G. K. Billings

原子吸收分光光度法 在地质上的应用

原子吸收光谱翻译组译

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1973年3月第一版 开本: 787×1092 1/32

1973年3月第一次印刷 印张: 3 5/8

印数: 0001—9,000 字数: 79,000

统一书号: 13031·84

本社书号: 177·13-4

定 价: 0.39 元

译 者 的 话

原子吸收光谱分析是一种新的分析方法,虽然它只有十几年的发展历史,但是在各种材料的分析中已被普遍采用。其特点是:分析速度快,灵敏度高,干扰少,仪器结构简单,分析时一般不必预先分离和富集等。

本书包括两大部分,第一部分介绍了原子吸收光谱分析的概况、基本原理、仪器和可能产生的干扰;第二部分主要介绍了原子吸收分光光度法在地质上的应用,其中包括水文地球化学、矿石分析、岩矿分析、近代沉积物、石油原油中痕量金属的分析以及同位素、惰性气体的分析等。

本书的主要特点是,不但对火焰原子吸收光谱分析的原理、仪器和干扰作了比较全面的介绍,而且对近年来原子吸收分光光度法在地质上应用的有关资料做了综述,介绍得比较全面。但本书也存在一定的缺点:因本书主要是引用别人的成果,由于各自的实验条件不同,因而有的地方前后有些矛盾;其次,原书中文字和数字上的错误以及排印的错误较多,有些地方所用符号前后也不统一;另外,由于这种技术正处于不断发展的阶段,书中所介绍的方法和灵敏度不一定是目前的最高水平,对一些原子吸收的新技术,如石墨管法、长吸收管法等,本书也介绍得较少。

我们遵照毛主席“**洋为中用**”的教导,将该书翻译出版,以供地质分析工作者和其他部门应用原子吸收光谱的分析工作者参考。在翻译过程中,我们曾做了一些删节和校正。由于我们水平有限,在本书翻译中一定有一些不妥之处,谨请广大读者批评、指正。

目 录

第一部分 理论与仪器

第一章 绪言	1
第二章 理论	4
2.1 原子吸收与原子浓度的关系	4
2.2 原子谱线宽度和形状的变化	5
2.3 标准曲线的弯曲	8
2.4 可分析的元素	12
第三章 仪器	13
3.1 引言	13
3.2 各种光源	13
3.3 样品的蒸发	17
3.4 波长选择器	24
3.5 检出器	24
3.6 读数系统	25
3.7 成套仪器	25
3.8 提高灵敏度的方法	27
第四章 干扰	29
4.1 光谱干扰	29
4.2 电离干扰	30
4.3 化学干扰	31
4.4 分子吸收	31
4.5 特定元素的干扰	33
4.6 未经试验的元素	47

第二部分 方法与应用

第五章 水文地球化学	49
5.1 淡水	49
5.2 海水	54
5.3 盐水	60
第六章 矿石分析	65
6.1 引言	65
6.2 铜、锌、铅、镍	65
6.3 锌和镉	67
6.4 汞	69
6.5 银	69
6.6 金	71
6.7 石油原油中痕量金属元素的测定	75
6.8 煤灰	78
第七章 岩石和矿物分析	80
7.1 硅酸盐岩石	80
7.2 火山石	85
7.3 硅酸盐矿物	85
7.4 石英和碧玉中的痕量金属元素	87
7.5 硫化矿	88
7.6 石灰石	88
第八章 近代沉积物	92
8.1 沉积物的全分析和淤泥沉积物	92
8.2 碳酸盐、富有机沉积物和溶滤沉积物	94
8.3 骸晶材料	95
8.4 近代沉积物的有机部分	96
第九章 同位素和惰性气体	97
9.1 锂同位素	97

9.2 锂同位素的实验技术	97
9.3 铀同位素	100
9.4 硼同位素	104
9.5 汞同位素	105
9.6 惰性气体	105

第一部分 理論与仪器

第一章 緒 言

在地质学原理和概念的研究中,地质学的趋势是向定量方面发展。与这种趋势有关,化学分析技术在化学岩石学、化学风化、矿石溶蚀及有关课题研究中的应用有所增加。在这些研究中特别感兴趣的是有关主要元素和痕量元素在岩石、矿物和其他天然材料中的含量和分布的知识。

引人注目的是,在测定岩石、矿物、矿石、水中主要元素和痕量元素时,原子吸收应用范围越来越广。近五年内,已经证明,原子吸收分光光度法是定量测定 45 种以上的金属元素和半金属元素的非常有效的手段(图 1)。考虑到所能测元素的数目、操作简单、灵敏度、可靠性和设备投资,可以说原子吸收在许多方面是目前金属分析中较好的方法之一。

写这本《原子吸收分光光度法在地质上的应用》可能有些为时过早,因为这个领域还比较年轻,并且正在迅速发展。然而与其他分析技术相比较,有关原子吸收分光光度法在地质上应用的文章还是比较缺乏的。在许多情况下,是由于方法相当简单,从而没有正式发表。

写这本书有几方面的理由:(1) 部分地填补上面所指出的出版空白;(2) 向地质工作者介绍原子吸收分光光度法的简易性和适用性,它与一些地质问题是有关的;(3) 对目前分散在文献中有关原子吸收在地质学上应用的文章进行了概括;(4) 促进原子吸收分光光度法在解决地质问题上的应用。

H	吸收																He																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
Li.	Be.	· 可检测低于 1ppm																Ne																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Na.	Mg.	.. 可检测高于 1ppm																Ar																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
K.	Ca.	Sc.	Ti.	V.	Cr.	Mn.	Fe.	Co.	Ni.	Cu.	Zn.	Ga.	C.	N.	O.	F.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									

图 1 原子吸收分光光度法可检测的元素

原子吸收是基态原子对辐射能的吸收。分散成原子蒸气状态的物质具有吸收与同一物质所能发射的相同特征辐射的性质。正是这种性质才形成所谓“原子吸收光谱学”的基础。

原子吸收分光光度法的主要优点是通常没有光谱干扰和化学干扰。大多数问题在于样品的制备，虽然在分析装置中也有问题，但是比火焰或发射光谱仪器更容易解决。仪器的优良光谱分辨能力产生具有高度元素特征的谱线。其灵敏度与大多数其他方法相当，并且对大多数元素而言，通常可以分析溶液中低于ppm 级的痕量元素。

虽然原子吸收仪器的操作十分简单，但是在发展新的应用上和提高应用的效率上，都需要有关原子吸收理论及仪器的知识。为此，我们对这些问题进行了讲述。理论的阐述比光谱学方面的一般出版物要简单些。然而，我们还是尽量介绍足够的理论使地质工作者可以基本上理解原子吸收分光光度法的物理原理。

本书仅仅讨论那些由地质工作者和地球化学工作者已经做过的或将要做的工作。我们没有讨论这些技术在土壤和生物化学等分析上的应用。

本书详细地介绍了干扰和干扰试验。虽然干扰很小，但有时还是存在的。因此我们想到在这一章里应该使每一个分析工作者能用提供的试验方法比较他的样品，从而可以预料可能有的干扰。

本书分为两部分：一部分是“原理与仪器”，另一部分是“方法与应用”。这里提供的资料绝不能认为是完善的。应当再次强调指出，象原子吸收分析这样新兴的领域，它的发展一定是很快的。

第二章 理 论

2.1 原子吸收与原子浓度的关系

下面介绍的仅限于较基本的物理概念和不具有超细结构的原子吸收线。原子浓度和原子吸收之间的物理关系有人已做了比较全面的讨论。

假设强度为 I_0 , 频率为 ν 的平行辐射光束通过厚度为 l 厘米的原子蒸气, 若 I_ν 是透射光束的强度, 在频率 ν 下的吸收系数为 K , 则其关系如下:

$$I_\nu = I_0 \exp(-K_\nu l) \quad (1)$$

K_ν 与 ν 的关系取决于吸收时电子层的跃迁, 也取决于温度、压力和影响原子的电场等条件。这些影响在下部分中讨论。

浓度和积分系数之间的关系如下:

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

这里, f 是振子强度(可被入射辐射激发的每个原子的平均电子数), N_ν 是能在 ν 到 $d\nu$ 频率范围内产生吸收的每立方厘米中的原子数, c 是光速, m 是电子质量, e 是电子电荷。

当考虑到从激发能 E_i 的 i 态跃迁时, 能产生吸收的每立方厘米原子数 N_ν 与每立方厘米总原子数 N 的关系如下:

$$N_\nu = N \frac{P_i \exp(-E_i/kT)}{\sum P_j \exp(-E_j/kT)} \quad (3)$$

这里, P_i 和 P_j 是原始能态和其他能态的统计权重(即能态的简并度), k 是玻耳兹曼常数, T 是绝对温度($^{\circ}\text{K}$), 其总数包

括所有可能的能态。

有人曾指出, 仅当原子具有低电离电位并且处于高温下时, 激发态中存在的总有效原子分数才成为可觉察的。大部分元素的最强的共振线都在波长 $6,000 \text{ \AA}$ 以下, 并且由于原子吸收测量一般都在火焰温度低于 $3,000^\circ\text{C}$ 以下进行, 因此一般可认为基态原子数等于总原子数, 即 $N_0 = N$ 。共振线是能被基态原子吸收的那些谱线。由于绝大部分原子处于基态, 所以若测量共振线的吸收, 灵敏度就自然地增加了。在这种情况下, 在方程式(2)中可以用 N 代替 N_0 , 这导致浓度和积分吸收系数间的简单的线性关系。然而, 与测量原子光谱特性的变化有关, 由于实验上的困难, 不能满意地完成积分吸收系数的测量。因此, 一般方法宁愿测量峰值吸收而不测量积分吸收。

2.2 原子谱线宽度和形状的变化

2.2.1 自然宽度

对共振线而言, 自然宽度是 $10^{-4} \text{ \AA}$ 数量级。在标准原子吸收分析的实验条件下, 这个宽度与其他原因引起的宽度变化相比可以忽略不计, 无须进一步考虑。

2.2.2 多普勒宽度

当考虑到波长 λ 的谱线时, 多普勒宽度 (D_λ) 或者是沿观察线有不同分速度的原子产生的谱线变宽为:

$$D_\lambda = 1.67 \frac{\lambda}{c} \left(\frac{2RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中, M 是原子量, T 是绝对温度 ($^\circ\text{K}$), R 是一般气体常数,

c 是光速。因为 D_λ 是 $T^{\frac{1}{2}}$ 的函数，所以火焰温度的微小波动对于原子吸收分光光度测量来讲不是什么问题。

表 1 在各种温度下的 D_λ 值

元 素	λ (Å)	M	D_λ		
			1,000°K (Å)	2,000°K (Å)	3,000°K (Å)
Na	5890	22.3	0.028	0.039	0.048
Cu	3247	63.6	0.0092	0.0113	0.016
Zn	2139	65.4	0.0060	0.0085	0.010

表 1 的数据说明，在感兴趣的温度范围内 (1,500—3,000°K) 多普勒宽度是 0.01—0.05 Å 数量级。

2.2.3 外来气体引起的压力变宽

由于火焰气体原子造成原子吸收或发射的微扰引起原子谱线的变宽。随着火焰气体量的增加，谱线峰值向长波方向移动。近似地说，这些效应的每一个数值大小都与气体压力成正比，并且随着不同的元素、气体和原子线而变化。现已证实不可能准确计算任何特殊情况下效应的数值。有这样一种规律：对于最强的那些共振线来说，一个大气压的某种特定气体引起的变宽在 0.01—0.1 Å 范围内。温度在 1,500—3,000°K 范围内压力变宽与多普勒变宽的数值有相同的数量级。在标准分析的条件下，压力变宽将是造成吸收按一定比例下降的一种固定因素。这就是说，吸收和浓度之间的线性关系保持不变，但分析的灵敏度有所降低。

2.2.4 共振变宽

共振变宽是压力变宽的一种特殊类型，而这种压力变宽

是由于同类原子对原子的发射或吸收微扰的结果。在原子吸收分析中,共振变宽比一般的压力变宽存在着更多的问题。随着样品蒸气浓度的增加,吸收成比例地相应减少。这种减少不是浓度的线性函数,因而破坏了浓度和吸收之间的线性关系。结果使标准曲线向浓度坐标方向弯曲(图2)。

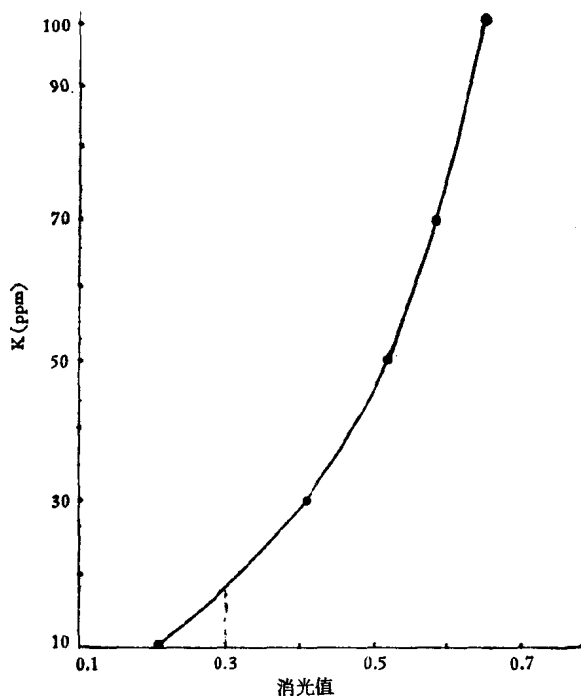


图2 在高浓度下标准曲线的弯曲

2.2.5 自吸变宽

谱线变宽的一个重要的原因是空心阴极灯(在下一部分中介绍)所发射共振线的自吸。可以应用相应调整光源长度

和蒸气浓度而使沿光源长度方向的吸收减少的办法来降低自吸变宽。自蚀是变宽的一种特殊类型,它在光源被较冷蒸气层包围时产生,并且造成谱线中心有选择的吸收。

2.2.6 斯塔克 (Stark) 变宽

当发射材料放在强电场中时,一条谱线分裂成多条谱线,这叫斯塔克效应。分开程度是随着电场强度增加而增加。非均匀电场产生一系列的斯塔克成分并导致谱线变宽。因为在标准原子吸收方法中电场较弱,所以一般不是谱线变宽的重要原因。

2.2.7 塞曼 (Zeeman) 变宽

当把光源放在强的磁场中时,一条谱线分裂成若干条对称分布的分量,这就叫塞曼效应。这种效应仅在特强的磁场中才是可观的,而在标准原子吸收分析的条件下可以忽略。

2.3 标准曲线的弯曲

如前所述,标准曲线弯曲的一个重要原因是共振变宽。另外也存在其他原因,现在这里作一讨论。当某些入射光照在强吸收区之外时,可能产生弯曲。这可能是由于光源的发射线太宽引起的,或者因为被单色器接收火焰区域的吸收不是完全相同的¹⁾。这两种情况,吸收都是被某些不被吸收的光所相对地“冲淡”。若 i_0 是非吸收光的强度,那么被测量的消光值将是

$$\log \frac{I_0 + i_0}{I + i_0} \quad (5)$$

1) 原文为“是完全相同的”,疑有误。——译者注

表 2 相对检出限和分析灵敏度¹⁾

金 属	相对检出限 (mg/l)	分析灵敏度 ($\mu\text{g}/\text{ml}/1\%$)	波 长 ($\text{\AA}$)
Ag	0.02	0.1	3,281
Al ¹⁾	0.1	6.0	3,092
Ar	—	—	8,115
As	0.5	5.0	1,937
Au	0.1	0.3	2,428
B ²⁾	5.0	250	2,497
B ¹⁾	—	—	2,496
B ¹⁰	—	—	2,497
Ba	0.1	5.0	5,536
Be ¹⁾	0.003	0.2	2,349
Bi	0.02	1.0	2,231
Ca	0.005	0.1	4,227
Ca	—	0.02	—
Cd	0.01	0.04	2,288
Co	0.05	0.45	2,407
Co	—	0.08	—
Cr	0.01	0.15	3,579
Cr	—	0.02	—
Cs ³⁾	0.05	0.5	8,521
Cu	0.005	0.2	3,247
Cu	—	0.02	—
Dy	0.2	—	4,046
Er	0.2	—	3,863
Eu	0.2	—	4,594
Fe	0.02	0.3	2,483
Fe	—	0.04	—
Ga	0.07	3.0	2,874
Ga	0.07	2.3	2,874
Gd	4.0	—	3,684
Ge	2.0	—	2,651
He	—	—	3,889
Hf	15.0	—	—
Hg ⁴⁾	0.5	10	2,537

续表 2

金 属	相对检出限 (mg/l)	分析灵敏度 ($\mu\text{g/ml}/1\%$)	波 长 ($\text{\AA}$)
Ho	0.3	—	4,054
In	0.05	0.2	3,040
In	0.5	1.0	3,040
In	0.05	0.9	3,039
Ir	4.0	—	—
K ³⁾	0.002	0.1	7,665
K ³⁾	—	0.03	—
Kr	—	—	8,060
La	80.0	—	3,574
Li	0.005	0.07	6,708
Lu	—	—	2,989
Mg	0.003	0.015	2,852
Mg	—	0.001	—
Mn	0.01	0.15	2,795
Mn	—	0.005	—
Mo	0.05	1.5	3,133
Na ³⁾	0.005	0.05	5,890
Nb ²⁾	2.0	250	4,059
Nd	2.0	—	—
Ne	—	—	6,402
Ne	—	—	4,634
Ni	0.02	0.2	2,320
Ni	0.01	0.09	2,320
Pb	0.05	0.7	2,170
Pb	—	0.13	—
Pd	0.5	1.0	2,476
Pd	—	0.3	2,448
Pr	10.0	—	5,133
Pt	0.5	2.0	2,659
Rb ³⁾	0.02	0.2	7,800
Rb ³⁾	0.003	0.12	7,800
Re ²⁾	1.5	25	3,460
Rh	0.03	0.3	3,435