

原子吸收光谱分析经验 交流会议技术资料选编

地质科学研究院编

地 质 出 版 社

16.812

205

0.2

原子吸收光谱分析经验交流会议 技术资料选编

地质科学研究所编

3650/04

地质出版社

原子吸收光谱分析经验交流会议

技术资料选编

地质科学研究所编

(只限国内发行)

*

地质局书刊编辑室编辑

地质出版社出版

地质印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

1975年4月北京第一版·1975年4月北京第一次印刷

印数 1—4,800册·定价 0.72元

统一书号: 15038·新91

前 言

一九七三年九月地质系统召开了“原子吸收光谱分析经验交流会议”。会议反映出广大地质实验人员在毛主席革命路线指引下,在各级党委领导下,认真贯彻“独立自主”“自力更生”的方针,为适应地质工作迅速发展的需要,在较短期间内,较普遍地发展了“原子吸收光谱分析”技术,并在生产中采用,为多快好省地提高地质实验成果,取得了较好的成绩。在开展原子吸收光谱分析工作过程中,广大地质实验人员不仅研究了应用该项技术的分析方法,而且改进、组装了一些性能较好的原子吸收分析仪器,其中南京仪器室、物探所和地矿所相互结合研制的“71型原子吸收光谱仪”为国产仪器的投产打下了基础。会上还有许多兄弟单位介绍了他们的先进经验,对推动地质实验部门原子吸收光谱分析的进一步发展有很好的促进作用。

本“选集”主要就会上介绍的经验,选择其中在生产上应用较为成熟的分析方法和仪器设计组装的经验予以介绍,以供实验工作者参考。同时按照“百花齐放、百家争鸣”的方针,对持有不同观点的某些文章同时选登,以便读者相互探讨,更有利于工作的深入发展。

编纂中的错误,请读者批评指正。

目 录

1. 原子吸收光谱法的仪器和应用·····	
·····山东省革委会地质局实验室·····	1
2. 原子吸收光谱法测定水中微量锂·····	
·····湖北省石油地质研究队实验室·····	31
3. 原子吸收光谱法测定油田水及卤水中的铷·····	
·····湖北省石油地质研究队实验室·····	42
4. 原子吸收光谱法测定油田水及卤水中的铯·····	
·····湖北省石油地质研究队实验室·····	54
5. 矿石中铷、铯的原子吸收测定法·····	
·····山东省革委会地质局实验室·····	63
6. 原子吸收分光光度法测定矿石中的钙、镁·····	
·····(黑龙江地质局实验室)徐国庆·····	71
7. 矿物岩石中少量钙镁的原子吸收测定法·····	
·····山东省革委会地质局实验室·····	79
8. 岩石矿物中锶的原子吸收测定法·····	
·····山东省革委会地质局实验室·····	92
9. 原子吸收法测定矿石中的钡·····(地矿所八室)陈友祯·····	97
10. 原子吸收分光光度法测定矿石中的铬·····	
·····(黑龙江地质局实验室)肖慈林·····	108
11. 原子吸收分光光度法测定矿石中镍钴·····肖慈林·····	112
12. 矿物岩石中铅、锌、铜、镍、锰的原子吸收测定·····	
·····辽宁省地质局中心实验室·····	117
13. 原子吸收法测定矿石中的银·····徐国庆·····	129
14. 岩石矿物中银的原子吸收测定法·····	
·····山东省革委会地质局实验室·····	135
15. 预热空气原子吸收法测定矿石中的银·····	

.....	长春地质学院中心实验室	140
16.	原子吸收光谱法仪器工作条件的选择	陈友祯 141
17.	原子吸收分光光度法含量直读装置	
.....	(北京矿冶研究院)分析室自动化研究室	149
18.	组装原子吸收分光光度计的体会与几点讨论	
.....	(江西省地质局中心实验室)杨啸涛 谢风贞	177
19.	应用乙炔—氧化亚氮火焰的一些情况	
.....	上海材料研究所 上海硅酸盐研究所	188
20.	原子吸收光谱分析国外近况	
.....	华北地质科学研究所	192

原子吸收光谱法的仪器和应用

山东省革委会地质局实验室

遵照毛主席“要认真总结经验”的教导,本文根据我室几年来,在试制原子吸收分析仪器和应用该项技术解决地质样品元素分析中的一些体会,对仪器各主要部分的设计、加工、组装、调试问题,以及方法试验和应用中的一些问题,谈一些粗浅的看法。与从事该项技术研究工作的同志们讨论,希批评指正。

一、仪器的设计、组装和调试

原子吸收光谱仪,通常由辐射源(光源)、原子化系统、分光系统和检测系统四部分组成。要怎样使仪器的设计符合多、快、好、省的原则,采取什么方案设计和组装仪器,是值得认真讨论的问题。根据目前情况看来,设计一台单光束,交流方式(包括同步检波,对数变换量程扩展)、表头直读型的仪器,完全可以满足要求了。虽然这种仪器构造比较简单,但只要加工精度高,元件质量好;装备与调试合理,完全可以成为一台适于岩矿分析应用的仪器。

随着我国工农业生产发展的需要,我国广大分析工作者在毛主席“大打矿山之仗”的伟大号召下,积极努力地采用先进方法,迅速推广和普及原子吸收光谱技术,迫切需要更多、更好、简便实用的仪器,为社会主义建设服务。基于这种现状,现根据我们在组装和试制这种简单仪器中的一些体会,概述如下:

(一) 辐射源(光源)部分

1. 空心阴极灯

由于空心阴极灯具有发射稳定度高,谱线宽度窄,强度高的特

点,所以在原子吸收光谱技术中被普遍采用,并认为是目前比较理想的光源。

根据我们使用空心阴极灯的情况来看,各种灯的指标是有差别的。应根据发射强度(即能量灵敏度)、稳定性和吸收灵敏度三个重要指标鉴定和选择。

(1) **发射强度:** 在同一仪器上,在相同的工作条件下(如灯电流、灯与单色器的距离、灯的位置、狭缝宽度、倍增管的高压、放大器的增益都相同的条件下)进行比较,选取最高发射的空心阴极灯。灯的发射强度高,就可以改善信号——噪音比,特别是对短波区域的元素来说更有益。噪音降低了,稳定性自然会好,检出极限也可降低,由于发射强度高,对某些可以使用小电流工作的灯来说,灵敏度也会提高,这是很重要的一项指标。

(2) **稳定性:** 在同一仪器上,在相同的工作条件下,灯预热半小时后,调整基线至零,在半小时内用记录器观察基线的漂移。理想的空心阴极灯,应在这段时间内的漂移小于0.5%,如果漂移大于0.5%,则应当根据情况,考虑这只灯是否可靠,基线漂移严重的灯,需要更换。空心阴极灯的稳定性,是反应一台仪器精度高低的重要指标,它直接影响测量结果的准确性,因此此项指标不容忽视,应当严格要求。

(3) **吸收灵敏度:** 检查吸收灵敏度的标准有三种。第一是在仪器其他工作条件都完全相同时,通过改变灯电流的大小,使两只灯的发射强度一致,在这种情况下,用同一标准溶液,比较吸收灵敏度。第二是在仪器其他条件完全相同时,通过依次改变灯电流的大小(如从2mA—15mA)观察在不同灯电流时的灵敏度,绘制灯电流和吸光度关系图,找出在某种电流值时最高的吸收峰。第三是在仪器工作条件完全相同时比较灵敏度。通过这三种方法即可确定空心阴极灯的灵敏度高低。根据我们对比的情况看,小阴极(阴极内径为2.5—3mm)的灯比大阴极(阴极内径为5—6mm)的灯,灵敏度高一些。

空心阴极灯的灵敏度是反映仪器质量指标的一个重要方面,

如果由于选择空心阴极灯不当，把空心阴极灯带来的问题误认为是仪器本身的毛病，就会带来一系列不必要的麻烦，使工作受到损失。

除以上三个选择和鉴定空心阴极灯的重要指标外，还应对灯的工艺水平和加工精度进行考查。如：外壳大小是否一致，阴极到光窗的距离是否相等，光窗石英片（或玻璃片）与灯径的连接（粘合或烧焊）是否牢固，阴极腔是否在光窗的中心位置。金属（特别是碱金属）在阴极腔内的分布是否匀称，灯内指示性气体（氖或氩）的颜色（氖为红色，氩为紫色）是否正常，管脚与灯壳的粘合是否牢固等，通过外观的检查是容易判断的。

2. 空心阴极灯的供电方式

空心阴极灯早期采用的是直流稳流供电方式，现已不再使用，但尚有部分仪器采用直流供电与机械切光器相配合的方式。目前空心阴极灯供电所采用的电子线路很多，我们仅接触过五种线路：

- （1）稳流的直流供电。
- （2）稳压半波整流供电。
- （3）稳压 400Hz 方波供电。
- （4）稳压稳流触发式供电。
- （5）稳压稳流 50Hz 脉冲供电。

根据我们的认识，第五种供电方式较好，其特点是：电源部分设有稳压，线路中采用了稳流，稳定度高，且比较简单。波型近似方波，并且具有 1:2 空度比的脉冲间隙。我们目前正采用这种线路，采用国产元件组装。前四种供电方式，各有其特点，如果采用切光器进行调制，第一种线路的效果是很好的，第二种线路虽然结构非常简单，但根据实验结果也未发现大的问题，同样可以使用。如果频率采用 285 或 400Hz 供电，则应当考虑用三、四两种方式。其中以形式三受负载波动的影响，频率有相应的变化，应当在采用同步检波，并且检波时的参考脉冲也要与灯的供电频率同步时方可使用。如果采用一般的三极管检波，设计一台选频放大器，应用

三的供电方式是不恰当的。因为这样做达不到同步解调的目的。四的形式较复杂一些,如果去掉稳流部分,线路可以简化很多,效果也是可以的。五的形式虽然有其特点,但因为是采用工业用电频率,需要在其他部分设计时,努力克服工业用电频率的干扰(如:在用电子管组装时,电子管灯丝应用直流供电,放大器浮空,加良好的屏蔽,仪器用电与动力用电分线供给等措施),就可以达到较好的效果。

(二) 原子化器部分

1. 雾化器

不论在发射或吸收的火焰光度法中,雾化器是一个最重要的组成部分,它的作用是以尽可能简单的方式保证试样均匀,而且有效地进入火焰。雾化器的构造有多种,如:角雾化器、逆位雾化器、水力雾化器、重力雾化器、非气体式雾化器、超声雾化器、静电雾化器、化学雾化器等。目前在原子吸收装备中,普遍采用同心圆(裂环)雾化器。加工雾化器所用的材料,主要应考虑具有较强的抗腐能力,如:玻璃塑料、不锈钢、贵金属合金等。在抗腐蚀性方面,玻璃具有最突出的优点,除氢氟酸和浓碱外,对各种酸和有机溶剂均有适应性,然而玻璃雾化器也有它的缺点,如每次吹制重复性差和易损坏。在一般自制仪器中,经过精心挑选,使用这种雾化器是比较方便的。在商品仪器中,一般用塑料和不锈钢加工,而且毛细管材料还用贵金属(如:铂、铑、铱)的合金加工,用不锈钢加工毛细管的也比较多,因材料易解决,特别是用穿刺不锈钢针代替很方便。雾化器主要用它的效率来评价(即单位时间内变成固体残渣并被火焰蒸发成原子态的试液体积与总消耗试液体积之比),较好的雾化器其效率可达5%以上。另外雾化速度(即单位时间内吸入试液的量),也称提升量,应当有所控制,一般在2—5毫升/分之间。根据我们对不同形式雾化器实验的结果,图1这种形式是满意的。

为了提高雾化器的效率,可在雾化器前设置一个撞击球(也称

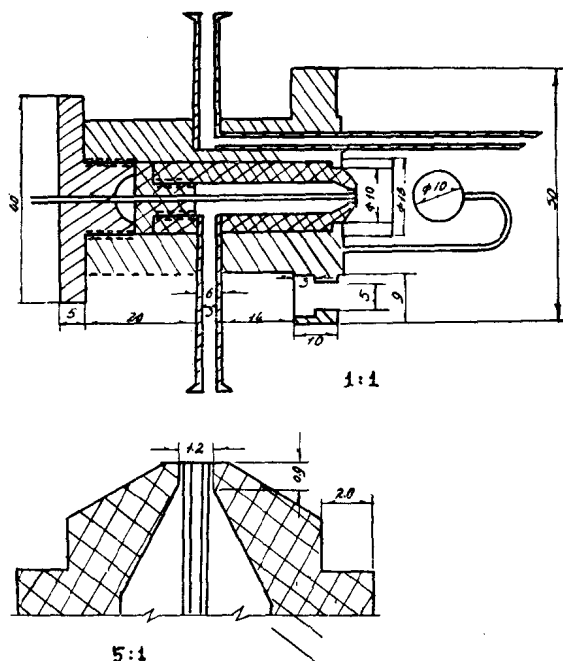


图1 雾化器构造图

分散球)或装上节流器(也称节流管)。装备时可以任取其一,或两者都用,这是很有效的办法。其构造与装备距离应通过实验确定,图2的形式是我们自己设计的,并进行了一些试验,试验结果表明,第(3)种形式效果最好。

关于雾化器的压力控制,一般应由实验确定,根据我们实验的

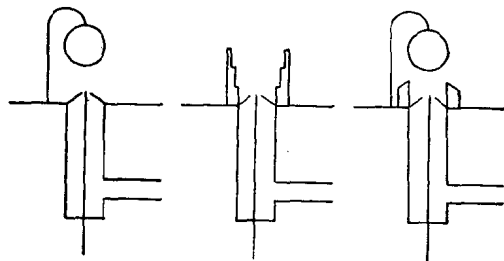


图2 撞击球与节流器的设计

结果，压力在 $0.7-1\text{kg/cm}^2$ 流量在 $10-20$ 升/分范围内较为适宜。由于压力的变化，会影响到火焰的性质，在确定了最佳压力条件下，最好放置辅助支持气体装备，即从流量计出口处分取部分支持气体（如空气），同时进入雾化室，通过改变助燃气体的流量来控制支持气体与燃料气体的比例。

2. 雾化室

试液雾化后，首先进入雾化室，在这里与燃料充分混合，较粗的液滴凝结在壁上而被除去（流出），进入燃烧器的则是与支持气体和燃料气体均匀混合的干雾了，这一预混合过程便是在雾化室内进行。

对雾化室的要求应该是：无“记忆”、噪音小、干扰少、光洁度高、耐腐蚀、废液排出快、室内压力稳定。为达到上述要求，在设计与加工时应考虑如下几点：

加工雾化器所用的材料最好用特种不锈钢，个别简易的办法是使用塑料，由于塑料容易产生“记忆”，现在已很少使用。

我们是用不锈钢加工雾化室，因不锈钢质量差一些，室壁用一种环氧树脂涂层保护，效果并不理想，但尚可使用。

关于雾化室的大小和几何形状应当怎样考虑呢？根据我们实验的结果，容积大一些，如： 250cm^3 左右，效果较好。其优点是：雾粒混合均匀，噪音小，稳定，灵敏度还稍高一些，过大反而使反应速度减慢。有人也曾提到较大雾化室的优点，可以通过实验进行研究和确定。图3是我们设计的雾化室。

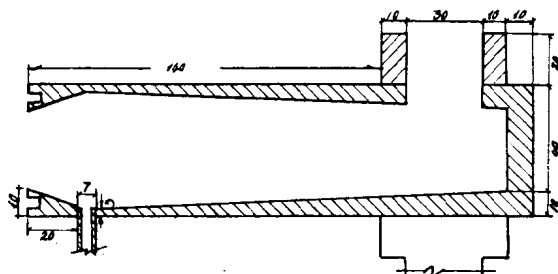


图3 雾化室结构图

为了使雾化室内压力稳定,使雾化具有更好的均匀度,常常在雾化室内装置挡板或叶轮搅拌器。这样做对克服噪音、提高仪器的稳定度是有好处的,然而对灵敏度有所影响。在一定的灵敏度指标下亦应考虑稳定度。

3. 燃料的加入形式

仪器燃料的加入形式各有不同,一般是从雾化器喷嘴平面处开口引入,也有的是与雾化器尖嘴构成双层同心圆(裂球)引入。以上两种加入燃料方式应当使燃料的压力大于雾化室压力2—3倍的情况下才能采用(即燃料引入开口应当小一些),否则易引起回火,而且燃料气体的气源应有较高的压力,自制的稳压乙炔发生器采用上述二种方式有一定困难,因气源的压力不足,应用压缩气体较好。常用的另一种方式是将燃料气体的入口设在雾化室与燃烧器之间,或通过一定长度的管道使出口延伸到雾化室的内部,如图1,这样做对防止回火和充分混合气体是有好处的。至于燃料气体出口的直径大小也因燃料的种类不同而定,乙炔的出口可在0.5—1毫米之间,而石油气、丙烷、煤气的出口可考虑在1.5—2毫米的范围。此外,对燃料气体的加入形式,有的仪器采用在试液喷雾通路的相对方向,安置一个对流喷嘴口,燃料与支持气体预先混合后以高速气流从对流喷嘴喷出的方式,据认为这种方式可以改善雾化效率,提高灵敏度,降低噪音。

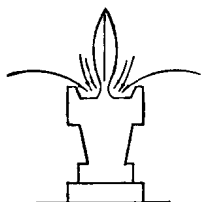
4. 燃烧器

根据燃烧的火焰类型及燃料气体与支持气体混合的方式,可将燃烧器分为两类:一是与雾化器成为一体的雾化燃烧器(即全消耗燃烧器),二是作为雾化室独立存在的预混合型燃烧器(即层流燃烧器),前者只限于个别燃料与支持气体使用(如氢-氧火焰),后者使用的机会最多且普遍,因此,着重对预混合型燃烧器进行讨论。

加工燃烧器所用的材料一般用不锈钢,而有些仪器用金属钛

加工。燃烧器结构与几何形状种类很多,对燃烧器的要求应当是:稳定、灵敏、安静、可燃浓溶液、无“记忆”、无背景、直线性好、适应性强、易清洗和耐腐蚀。为满足上述要求,在设计与加工过程中,应考虑如下方面的问题:

(1) 预混合型燃烧器的缝隙长度和宽度应根据使用气体的种类不同而定:空气-乙炔火焰可使用长 80—120 毫米、宽 0.4—0.7 毫米的燃烧器;空气-石油气(或丙烷、煤气)火焰可使用长 120—160 毫米、宽 1.5—2 毫米的燃烧器;空气-氢气或氩气-氢气火焰可



使用长 100 毫米、宽 0.5 毫米的燃烧器,氧化亚氮乙炔火焰可使用长 40—60 毫米、宽 0.5 毫米的燃烧器。一台完整的仪器应具备适应上述不同气体的各种燃烧器。至于氧气-乙炔火焰或氧气-氢气火焰,只限于使用全消耗

图 4 降低噪音和减少碳沉积物的燃烧器

(2) 为了降低噪音和减少用还原焰工作时碳沉积物的影响,近期有些仪器,采用图 4 这种形式的燃烧器喷嘴。

(3) 燃烧器一般是以一个角度由雾化室出口向外伸延,通常称为鱼尾状喷灯。在燃烧器高度确定后,此角度的大小与燃烧器的长度有关。根据我们使用的情况,燃烧器外伸延角度应不小于 30° ,特别在设计空气-石油气火焰燃烧器时,由于缝长在 150 毫米左右,因此角度更不能小于 30° ,否则造成火焰和雾粒分布不均,带来较大的噪音。

(4) 不锈钢虽然具有高温时变化小之特点,但在加工燃烧器喷嘴时,还是应当使用比较厚的(约 10 毫米以上)的材料制作,特别是对没有设置冷却水的燃烧器,更应使用较厚的材料加工。因为长时间的燃烧,缝隙宽度受温度的影响会有变化,对原子化效率有影响。

(5) 为了克服“记忆”效应,燃烧器内部的光泽度要高,角和棱的地方应用铣刀按弧形加工。

图5是我室设计与加工的燃烧器。

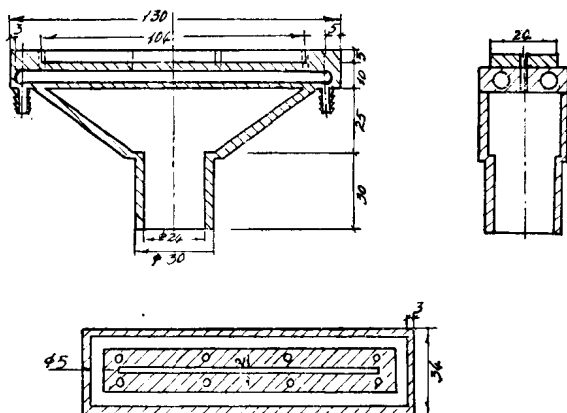


图 5 燃烧器设计图

总之,原子化系统是原子吸收装置中十分重要的部件,如设计与加工适当,对提高灵敏度、降低噪音、减少干扰都有显著作用。近代仪器比早期仪器的灵敏度高几倍,原子化系统的改进起了主要作用。

(三) 光学和分光系统

1. 外光路照明系统

由于空心阴极灯发出的光通过原子浓度最大的区域后投射到单色器狭缝上,这一系统的设计,直接影响分析灵敏度和标准曲线的形状,因此,对外光路照明系统的设计应严格要求。并且通过实

测来确定最佳的光路距离和聚焦形式。图 6 是我们设计并实验过的外光路形式其中 L_1 、 L_2 为双凸石英透镜, 焦距 100 毫米, 直径为 25 毫米, 厚 4 毫米, C 为椭圆形光栏, 其面积按公式: $S = \pi ab$, 进行计算则:

$$S \approx 3.14 \times 5 \times 3 \approx 47 \text{ mm}^2.$$

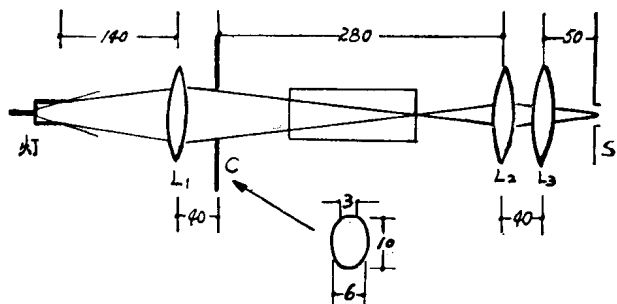


图 6 外光路图

L_3 为石英柱状透镜, 焦距 100 毫米, 面积是 25×20 (毫米²), 长边中心厚 4 毫米, S 为单色器入口狭缝, 这种外光路形式, 对应用阴极内径为 5 毫米的空心阴极灯效果是比较好的。如果应用阴极内径为 2.5—3 毫米的空心阴极灯, 只需将灯至 L_1 的距离缩短至 80—90 毫米, 即与上述光路具有相同的效果。经我们反复实践证明, 光束在燃烧器后部边沿聚焦(以惰性气体的指示颜色为准), 有较高的灵敏度。实践同样证明, 如果光点聚焦在燃烧器的中心, 当用直径约 1.5 毫米左右的金属棒(或火柴棒)检查挡光效果时, 总是在燃烧器靠近 L_1 一方较大的光点处具有几乎 100% 的挡光效率, 中心焦点处挡光效果也比较好, 而靠近 L_2 一方时, 效果下降较大。所以把光束在燃烧器后部边沿聚焦, 对提高灵敏度是有作用的。 L_2 与 L_3 两组透镜呈合成形式, 其目的是将通过火焰的光束, 准确地聚焦在单色器入口狭缝上, L_3 所以采用柱状透镜, 主要是与所使用的单色器入口狭缝的结构相配合。椭圆形光栏的作用, 主要是与火焰的宽度相适应, 即为了避免可能有经过火焰的光束, 用与火焰形状相似的椭圆形光栏加以限定, 使光束比较有效地通

过火焰中原子浓度最大的区域。如果 L_1 采用柱状透镜, 光栏 G 可以不加, 效果也很好。

由于外光路照明系统的设计与空心阴极灯阴极内径的大小有关, 因此一台仪器所配备的空心阴极灯, 最好使用同一厂家、同一规格的产品。如果需使用不同厂家, 不同规格的灯时, 整个外光路系统应能进行移动和调整。

2. 分光系统

分光系统一般在原子吸收仪器中采用单色器, 通常组装于单色器中的色散元件为棱镜或光栅, 由于棱镜的色散率较低, 而且色散率随波长而变化, 因此近代仪器均采用光栅为色散元件。特别是对价廉的复制光栅的应用已很普遍。

关于色散率的要求, 一般在 $15\text{--}30\text{\AA}/\text{mm}$ 范围内就可以了, 虽然原子吸收的装置对色散元件的色散率要求并不高, 但应当考虑特殊情况, 即对多谱线元素(如 Fe、Co、Ni)的复杂光谱能够分开, 否则给分析带来严重的光谱干扰。

关于对单色器波长范围的要求, 应包括 1937 铯线和 8521 铯线之间所有元素谱线。光栅的闪烁波长应为 $2500\text{\AA}\text{--}3000\text{\AA}$ 。因原子吸收分析的元素波长大部分在 $2000\text{\AA}\text{--}4000\text{\AA}$ 的范围内, 近红外区的很少, 仅有 K、Rb、Cs 三个元素。波长读数最好用四位数的数字显示, 误差应不大于 $30\text{\AA}$ 。

由于光谱通带一般要求在 $0.5\text{\AA}\text{--}30\text{\AA}$ 范围内, 因此狭缝机构需根据确定的色散率和光谱通带的要求进行设计与加工。连续可调式的狭缝固然最好, 但就一般分析要求而言, 无需这样精细, 可设计由 5—6 档, 可移动式的狭缝机构, 即能满足要求, 这样做, 加工较容易, 使用时也较方便。

(四) 检测系统

检测系统主要由光电倍增管、放大器、检波器、对数变换器、读数仪表组成。现根据我们实验和了解的情况对各部件的装备问题