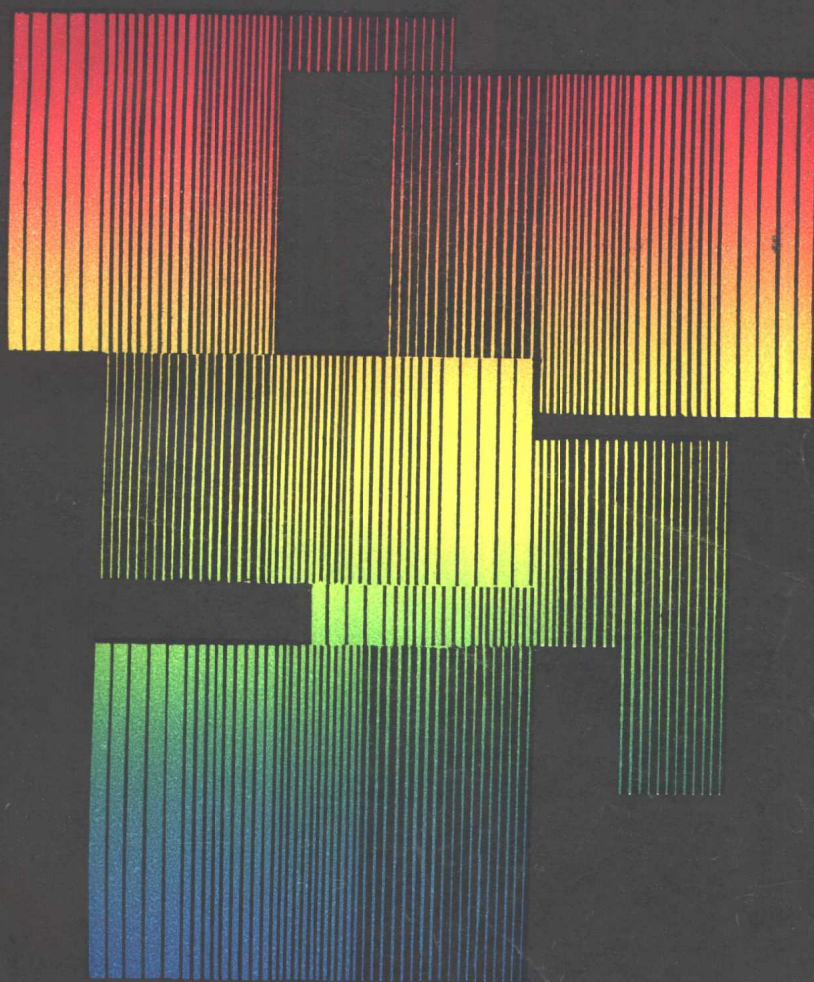


土壤、植物和其它生物 样品的光谱分析



山东科学技术出版社

土壤、植物和其它生物样品 的光谱分析

(苏) H.Г. 兹林 A.И. 奥布霍夫 著

张国珍 毕德义 叶永保 徐 凌 译

叶永保 校

山东科学技术出版社

一九八一年·济南

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
ПОЧВ, РАСТЕНИЙ И ДРУГИХ
БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Н.Г.Зырин, А.И.Обухов

Издательство
Московского университета
1977

土壤、植物和其它生物样品
的光谱分析
(苏)Н.Г.兹林 А.И.奥布霍夫 著
张国珍 毕德义 译
叶永保 徐凌
叶永保 校

★
山东科学技术出版社出版
山东省新华书店发行
山东新华印刷厂印刷

★
850×1168毫米大32开本 12印张 1插图 250千字
1981年10月第1版 1981年10月第1次印刷
印数: 1—2,600

书号16195·48 定价 1.50 元

译者的话

光谱分析方法是一类重要的仪器分析方法。这种方法操作简便，分析迅速，选择性强，毋需进行化学分离即可同时进行多种元素的分析；灵敏度和准确度都比较高，适用于微量及痕量元素的测定。由于光谱分析法有其他分析方法难以比拟的优点，所以在国防、电子、冶金、机械工业和地质、医疗、环境保护以及农业等部门获得了广泛的应用。

关于光谱分析方法的著作，国内过去已出版了一些，但应用于土壤、农化和生物学的研究的有关光谱分析方法的专著尚不多见。在我国这方面的工作暂时还比较薄弱的情况下，翻译出版本书，对促进光谱分析方法在土壤农化和生物学研究中的应用，恐不失其现实意义。

本书内容包括光谱分析法的一般原理及土壤、植物和其他生物样品光谱分析方法两大部分。并根据作者多年实践和他人的经验，对在农业、生物学方面有重要意义的各种元素的测定方法、标样制备方法、各种浓缩方法，以及不经预先浓缩分析微量元素的方法，都作了较为详细的介绍；此外对各元素的分析特点、测定过程中应注意的问题也作了具体交代。内容比较新颖，颇有实用价值，可供高等院校学生和研究生，以及土壤、农化、植物、生物地球化学、环境保护、医学卫生等科技工作者参考。

本书根据1977年版本译出（《Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов》，Н.Г.Зырин, А.И.Обухов, М., Изд-во МГУ, 1977），并由蒋国华同志绘制插图。

一九八一年三月

目 录

绪论.....	(1)
---------	-------

光谱法的一般原理

第一章 原子发射光谱分析的理论基础.....	(7)
------------------------	-------

原子和离子的光谱	(9)
----------------	-------

元素的光谱特性	(35)
---------------	--------

第二章 原子和离子光谱的激发	(46)
----------------------	--------

物质在激发光源中的离解作用〔原子化〕.....	(46)
-------------------------	--------

原子和离子的激发及辐射强度	(48)
---------------------	--------

原子和离子谱线的强度	(54)
------------------	--------

有效电离势	(58)
-------------	--------

激发光源的稳定性	(61)
----------------	--------

第三章 光谱的激发光源	(64)
-------------------	--------

火焰	(65)
----------	--------

直流电弧	(71)
------------	--------

交流电弧	(79)
------------	--------

高压交流电弧	(83)
--------------	--------

火花放电	(83)
------------	--------

脉冲激发光源	(86)
--------------	--------

气体中的放电	(87)
--------------	--------

等离子管 (等离子电弧)	(87)
----------------------	--------

用激光激发光谱	(89)
---------------	--------

其他光源的应用	(90)
---------------	--------

用于土壤-生物样品光谱分析的光源选择	(90)
--------------------------	--------

第四章 光谱仪器	(92)
----------------	--------

中色散率石英摄谱仪 (ИСП-28型, ИСП-30型)	(104)
КСА-1 型自准棱镜摄谱仪	(107)
ИСП-51(ИСП-51А, ИСП-53) 型玻璃三棱镜 摄谱仪	(108)
ДФС-8、ДФС-13型衍射摄谱仪	(110)
带交叉色散的 СТЭ-1 型摄谱仪	(112)
ДФС-23型衍射摄谱仪	(114)
四面衍射光栅摄谱仪	(114)
ДФС-9 型衍射摄谱仪	(115)
供土壤-农化实验室用的摄谱仪的选择	(118)
摄谱仪狭缝的照明, 光源和照明系统的安装和调整	(121)
第五章 试样的蒸发和光谱图的获得	(127)
试样从碳电极孔的引入	(127)
通过气流将样品引入放电区	(131)
在土壤光谱分析中元素进入碳电弧弧焰的特点和先后 次序	(136)
碳电弧电流值对元素蒸发和辐射强度的影响	(140)
土壤化学成分对微量元素蒸发速度和特性的影响	(143)
植物灰分化学成分对微量元素谱线强度的影响	(161)
第六章 光谱的记录和谱线强度的测定	(164)
相板的分类和性质	(164)
相板的处理	(171)
谱线黑度的测量	(174)
谱线强度的光电测量方法	(179)
第七章 光谱定性分析	(181)
最后谱线 (分析谱线)	(181)
谱线图册和谱线表	(183)
观察光谱图和测量波长用的仪器	(189)

第八章 光谱定量分析..... (194)

定量分析的原理 (194)

土壤和植物光谱分析用的标样 (203)

制备标样的其他方法 (222)

光谱定量分析的具体方法 (226)

三标准试样法 (226)

固定曲线法 (229)

硬工作曲线法 (230)

增量法 (231)

土壤、植物、水和生物圈其他生物样品中元素的测定

第一章 样品的选择及制备 (235)

土壤和成土母质的制备 (236)

植物样品的制备 (237)

水样的采集及其分析前的制备 (240)

对室内洁净的要求 (242)

第二章 土壤、植物及水的微量元素（未经浓缩）

光谱分析法..... (243)

土壤中微量元素总含量的成组测定 (244)

植物中微量元素的测定 (247)

成组测定土壤和植物中微量元素的其他方法 (247)

测定其他生物样品中微量元素的摄谱法 (277)

各别元素的测定 (280)

碱金属元素 (281)

碱土金属元素 (284)

铁和铜系元素 (287)

易挥发的稀有元素 (300)

挥发性中等及难挥发的稀有元素 (308)

铝、硅、磷、碳及卤族元素 (317)

提高光谱分析灵敏度的方法	(323)
用蒸浓溶液的方法浓缩元素	(336)
利用电极孔中化学反应的光谱测定微量元素的方法	(338)
土壤中活性态微量元素的光谱化学测定, 植物和其他生物	
样品的分析 (Mitchell法)	(345)
土壤、植物和水中微量元素的光谱化学测定	(355)
土壤-地下水和地面水中微量元素的光谱测定	(361)
天然水中微量元素的光谱测定 (水文化学研究所的	
方法)	(365)
附录	(370)

绪 论

在土壤、植物和其他生物样品的化学元素测定中，光谱分析方法的应用越来越广泛。这是由于光谱分析方法测定灵敏度高，操作简便，快速，准确，而且能够同时进行多种元素的分析；其所得资料的数量和可靠性，目前尚无他法能与之相比。它对土壤和植物结合起来进行分析尤有意义，因为植物的矿质营养及其组成，既决定于土壤-植物体系中矿质元素的多因子关系，也决定于单个元素之间的多因子关系。应用电弧作为光谱激发光源能测定七十多种元素（图1）。

周期	元素的各类																	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
I	H																	He
II	Li	Be										B	C	N	O	F		Ne
III	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl		Ar
IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	43	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
VI	Cs	Ba	B3	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		85	Rn
VII	87	Ra	Ac	Th	Pa	U												

		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
--	--	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

图1 光谱法测定天然样品中元素的基本范围

（粗线框内的元素用电弧测定；细线框内用火花测定）

土壤-农化和生物研究的样品种类繁多，包含成土母质、土壤-地下水、植物和动物器官以及它们的代谢产物。在这些样品中，化学元素的数量水平从常量、微量到超微量不等。土壤-

生物样品中需研究的元素数目，比用电弧甚至用火花作激发光源的发射光谱分析法所能实际测出的还要稍多一些。目前，用此法还不能测定氢、氧、硫、氮、卤族元素和其他一些元素，因为这些元素的激发势较高，而且为获得光谱，需要控制气氛和专门的激发光源，而后者至今尚未研制成功。

在选择分析方法时，必须合理评价测定方法的利弊。毫无疑问，对测定氮、氧、硫和某些其他元素，有时用化学方法反而容易一些。发射光谱分析是作为微量元素的测定方法发展起来的，有其专门的特点及困难，主要是物质在由固态转变成气态时，光源中所发生的过程很复杂；样品的成分多种多样，对分析结果有影响。分析生物样品的困难还在于许多元素的含量如果不加富集，就处在光谱分析灵敏度范围之外，所以要求预先将其浓缩。

因为光谱分析方法的价值在于简便、迅速和能测定为数众多的元素，所以首先应研究一下不经预先浓缩应用此法分析微量元素的可能性。测定时用最普通的激发光源（交流电弧或直流电弧），使用最常见的光谱仪器（ИСП-30型、ДФС-8型、ДФС-13型），试样引入碳电极小孔。

将土壤中微量元素的平均含量与光谱法测定这些元素的灵敏度进行比较以后证明：应用中色散率的仪器能够测定大多数最重要的微量元素（图2）。从农业观点看，有价值的、并且在生物学过程中不能代替的这类元素有硼、锰、铜，以及钡、钛、锆、锶、铬、钒、铷、镍、锂。但是，土壤中锌、钴和钼的平均浓度低于中色散率仪器的测定灵敏度。

土壤中含锌量的精确丰度为 $4 \times 10^{-3} \%$ (Зырян, 1968)。应用一般的光谱分析方法（交流电弧，在电极孔中蒸发，中色散

率摄谱仪, 3345.0埃分析谱线), 不能测出任何一种土壤的含锌量。只有应用室电极和载体的专门方法 (Зырин, Обухов, Белицына, 1971) 才有可能进行锌的定量测定; 应用专门的相板 (УФП-4) 和记录 $Zn-2138.6$ 埃分析谱线, 才可能用直接方法测定含铁量较低 (低于 5%) 土壤中的含锌量。

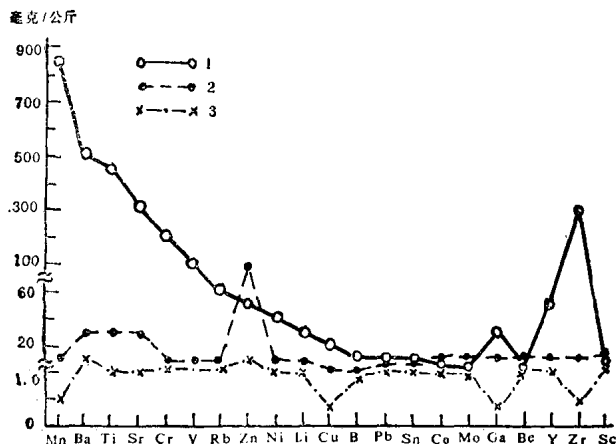


图2 土壤中微量元素的平均含量(1)及其在中色散率(2)和高色散率(3)摄谱仪上进行光谱测定的灵敏度

土壤中钴的丰度为 $0.8 \times 10^{-3}\%$, 在不同类型的土壤中, 钴的含量变化很大。中色散率的光谱仪器不能用来测定生草灰化土中的钴。高色散率的仪器则可测出几乎所有土壤中钴的总量 (Зырин等, 1973)。

土壤中钼的平均含量为 $1.5-1.8 \times 10^{-4}\%$ 。钼在土壤中的含量相对来说变化不大, 只是在红壤和黄壤中它的平均浓度超出了其光谱测定的范围。由于钼的分析谱线附近存在着铁的干扰谱线, 所以生物样品中的钼可用光栅为 1200 刻线/毫米的 ДФС-13 型、ДФС-8 型摄谱仪进行定量测定。测定时要选择最

合适的蒸发试样和记录光谱的条件。但对于用光谱法进行土壤中钼的全量测定，尚需进行更为细致的研究和试验。

土壤中铅、锡、钨的平均含量大致与方法的灵敏度相等，只有在高色散率的摄谱仪上方能定量测定这些元素。

为保护土壤和生物系统免于污染，需要研究和检测各种天然样品中许多“有害”元素的含量，如镉、砷、汞、硒等。土壤中这些元素的自然(或本底)含量很低—— 0.1×10^{-5} — $5 \times 10^{-4}\%$ ；同时，对这些元素应用直接的发射光谱分析方法，灵敏度不高($\approx 1 \times 10^{-2}\%$)。所以，仅在受污染的土壤中这些元素含量增高的情况下，方可不经预先富集而进行测定。

土壤中的活性态微量元素，一般不用发射光谱方法来直接测定，而是采取预先将土壤浸出液进行化学浓缩或在电极端面上进行蒸浓。

测定植物中的微量元素之前，一般需将植株灰化，这是因为在灰化的同时可使元素得到浓缩，在某种程度上可缩小化学成分的差异和提高测定的再现性。不经预先灰化的方法速度虽快，但再现性不高，所以这些方法暂时还未能列入定量方法的范畴。植物中某些微量元素的平均含量及其光谱测定的灵敏度(植物材料的含灰量取为10%)如图3所示。

应用发射光谱法可以测定植物中所含的硼、锰、铜、铁、钡、铬、镍、锶、铷。钛、钒(有时镍、铬及硼)的平均含量大致与光谱法所能测出的极限相等，而钴、钼、锌、铅、锂、锡和其他某些元素的含量，则要低得多。应用高色散率摄谱仪并非在所有情况下都能保证植株灰分中上述所有元素的准确定量测定，但它提供了成功地测定钛、钒和镍的可能性(图3)。使用高色散率摄谱仪与使用中色散率摄谱仪相比，由于背景水

平的降低和光谱分辨率的提高，可使元素测定的灵敏度提高半个或一个数量级。这就有利于采用能摆脱其他谱线覆盖的较强分析谱线。对于分析谱线分布于可见光区或近紫外区和中紫外区的元素（铈——4607.3埃；钴——3453.5埃；镍——3414.7埃；铜——3273.9埃；锌——3345.0埃，等等），亦即对分布于中色散率仪器不能很好地分辨开光谱的这一频率区内的元素，提高灵敏度的意义尤为突出。而对于分布在远紫外区的分析谱线（例如硼——2497.7埃），提高灵敏度的意义就小得多，因为一般棱镜摄谱仪（ИСП-30 型）的线色散率对它已完全够用了。

所研究的例子证实，土壤-生物样品发射光谱分析的 实际

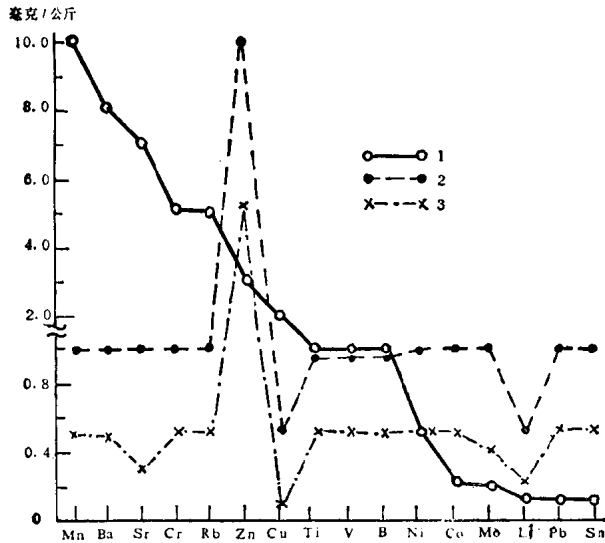


图 3 植物中微量元素的平均含量(1)以及在中色散率(2)和高色散率(3)仪器上进行光谱测定的灵敏度

应用大大低于可能应用这一方法的潜在价值。这并不是降低发射光谱法的作用和意义，而仅是强调说明，对结合考虑分析样品性质和特点测定某些元素的具体方法研究得还不够。随着光谱仪器、激发光源的改进，以及分析条件的完善和标准化，可测定的化学元素的数目在不断增加，光谱分析的灵敏度和准确度也在逐步提高。

光谱法的一般原理

第一章 原子发射光谱分析 的理论基础

原子发射光谱定量分析包括一些相互联系的过程和操作，总的说来是很简单的。把被分析的物质引入辐射源或通常所称的激发光源，它可以是某种易燃混合物的火焰、电弧、电火花等。辐射源应具有不同的、但始终是很高的温度（从 2000 到 $10,000^{\circ}\text{K}$ 和更高的温度）。它们把能量传给待测物质，使其从固态转变成气态，分子通常离解为原子，而许多元素的原子部分地失去（在电辐射源中则全部失去）一个或几个电子并转变成离子态。

因此，在高温辐射源中，物质的分子、原子、离子和电子将处于动态平衡状态。这种物质状态称之为等离子体，等离子体是导电的和顺磁的。辐射源的能量，对于物质的原子、离子激发，尤其是对分子激发是足够的。随后这些微粒在转入正常状态时产生辐射。

从光源发出的光，通过摄谱仪（使光波发生色散）可以分解成光谱。光谱的概念通常可理解为各个谐振动（波长、频率）连续的、线状的、彼此孤立的分布，这些谐振动构成成分复杂的辐射。

在照相和显影之后得到光谱的图象，它由在相板不同部分形成密度不同的黑影所构成。通常光带明亮，边缘清晰，并且黑度朝短波（“紫色阴影”）方向和较长波长（“红色阴影”）方向逐渐变淡。在光谱中总是可以区分出由分子辐射结果所得到的黑带（带状光谱区段）。在光谱中，用肉眼或在放大倍数不大的仪器上能看得出分开的细线（线光谱）——原子和离子辐射。另外，在相板上有连续的黑影（连续光谱），这是固体微粒在光源或炽热的电弧电极末端上发生辐射的证明。

光谱定量分析的基础是，在试样中元素含量（ C ）和辐射强度（ I ）之间呈经验相关性，也就是在试样的光谱中该种原子或离子谱线的黑度比分子谱线的黑度深：

$$I = aC^b,$$

式中 a 和 b 是常数。为能根据元素的光谱来鉴定试样中的元素，要利用元素最具特征性的谱线。

在定量测定痕量元素时要选择这样的谱线：这些谱线在光谱中最强，并且在浓度减小时最后消失。这些谱线称之为“最后”分析谱线。

光谱分析是一种对比测定方法，即把试样光谱中谱线的强度或其黑度，与待测元素含量已知的标准试样谱线强度或黑度进行比较，该标准试样的其他组成成分和物理状态都与被分析的试样相近。

上述光谱分析的概略情况说明，理论方面首先要了解光源中原子和离子的辐射，以及物质的离解；在火焰中或在电弧、火花的等离子区，要了解与元素浓度有关的辐射强度，以及等离子区的组成和激发条件对辐射的影响。

原子和离子的光谱

光的本性 关于光和物质相互作用的现代概念的基础是光的电磁波本性、量子理论以及光子（这种物质微粒是光能的载体）。

光的电磁本性表现于电场（矢量 $\vec{E}$ ）和磁场（ $\vec{H}$ ）沿光线（ $\vec{R}$ ）的方向分布。在各向同性的介质中，三个矢量组成右旋体系并且互相垂直——横波振动（图4）。

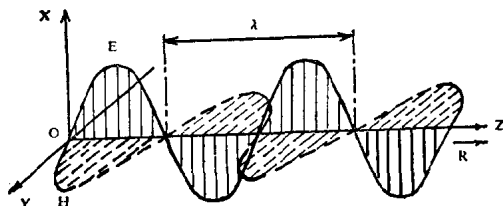


图4 电磁振动

$\vec{E}$ ——电场矢量； $\vec{H}$ ——磁场矢量； $\vec{R}$ ——电磁振动的射线方向； λ ——波长。

沿着波的传播方向的电磁通量密度（ S ）决定于乌莫夫-包印廷（Умов-Пойтинг）矢量：

$$S = \frac{c}{4\pi} [\vec{E} \vec{H}], \quad (1)$$

式中 c 为电磁振动传播速度。用同一尺度表示的矢量 $\vec{E}$ 和 $\vec{H}$ 是相等的。能量随距离的增加而减少的程度与 $\frac{1}{R^2}$ 成比例，而能量就是辐射强度 $I = \frac{c}{4\pi} \times \vec{E}^2$ 。

光的电磁波本性表现于许多光学现象：干涉，衍射，偏振，