

地球化学标准样分析方法汇编

〔 四 〕

原子吸收分光光度法

〔 初 稿 〕

地 质 矿 产 部

地 球 化 学 标 准 样 研 究 组

一 九 八 二 年 八 月

说 明

地球化学标样分析方法汇编的原子吸收分册，共编写了二十六个元素的分析方法，为了便于对各种方法进行查找，分册分为五下分。即：

- (1) 火焰原子吸收法 —— 15 篇
- (2) 石墨炉原子吸收法 —— 10 篇
- (3) 氢化物原子吸收法 —— 6 篇
- (4) 原子荧光法 —— 1 篇
- (5) 冷原子测汞法 —— 3 篇

其中火焰原子吸收法的初稿由湖北省地质局实验室编写；石墨炉原子吸收法的初稿由岩矿测试所编写；原子荧光法和冷原子测汞法的初稿由辽宁省地质局实验室编写。最后由岩矿测试所整理汇编成此分册。

凡是定值时采用了敞据的方法基本编入，因篇幅有限，对某些单个元素测定方法，合并入多元素分析方法。某些方法基本相同而仪器型号不同，进行合并编写。

由于编写时间仓促，整理汇编的水平有限，难免有遗漏和错误之处，希望批评指正。

原子吸收分光光度法目录

一、火焰原子吸收法	1
(一) 钾、钠、钙、镁、锂、铁、锰、铬、铜、 钼、镍、铝、铋、锡的连续测定	1
(二) 铜、钼、镍、铝、铋、锡的测定	11
亚胺基二乙酸螯合树脂分离法	11
(三) 铜、钼、镍、铝、铋、锡、锂的测定	14
阳离子交换分离法	14
(四) 铜、钼、镍、铝、铋、锡、铬的测定	15
铜试剂沉淀分离法	15
(五) 钼、镍、铝、锡的测定	19
司试剂萃取分离法	19
(六) 铜、钼、镍的测定	20
APDC—醋酸丁脂萃取法	20
(七) 银、锡、铝、铜、镍、铋、锰、钙、 铁的测定	23
碘化钾—抗坏血酸—盐酸—甲基异丁 基酮萃取法	23
(八) 银、锡、铜、铝的测定	27
$Zn(DDC)_2$ —甲基异丁基酮萃取法	27
(九) 银、锡、铝的测定	31
N_{263} —甲基异丁基酮萃取法	31
(十) 银、锡的测定	34
磷酸介质，甲基异丁基酮萃取法	34
(十一) 锂、铷、铯的测定	36
磷酸铵分离法	36
(十二) 银的测定	39
1、双硫腙—甲基异丁基酮萃取法	39
2、EDTA—KI—甲基异丁基酮萃取法	41
3、巯基棉分离法	42
(十三) 锡的测定	45
1、碱熔法	45
2、六次甲基四胺沉淀分离法	46
3、砷熔法(以铜—EDTA作释放剂)	48
4、酸熔法(氢碘酸介质)	49
(十四) 铝的测定	51

甲基异丁基酮萃取法	51
(十五) 铊的测定	53
甲基异丁基酮萃取法	53

二、石墨炉原子吸收法

(一) 银、铟、铈、铍的测定	55
(二) 铈、铊、铈、铈的测定	59
(三) 铈、铈、铈的测定	53
(四) 银、铈的测定	56
(五) 银的测定	58
(六) 铈的测定	72
(七) 铈的测定	74
(八) 铈的测定	75
(九) 铈的测定	78
(十) 铈的测定	80

三、氢化物原子吸收法

(一) 砷的测定	83
1、电热原子吸收法	83
2、火焰原子吸收法	88
(二) 铈的测定	91
1、双毛细管火焰原子吸收法	91
2、电热原子吸收法	93
(三) 铈的测定	95
1、电热原子吸收法	95
2、“人”型毛细管火焰原子吸收法	99

四、氢化物原子荧光光谱法

砷、铈、汞、铈的测定	101
------------	-----

五、冷原子吸收法测汞

(一) 鼓泡法	103
(二) 气-液平衡法	107
(三) 汞齐化分离富集法	109

一、火焰原子吸收法

(一) 钾、钠、钙、镁、钡、铁、铝、钴、铬、镍、铅、铋、锡的连续测定

一、方法提要:

本法用氢氟酸——硝酸——高氯酸分解样品，制备成 5% 盐酸的溶液，用空气——乙炔火焰分别测定样品溶液中含 14 个元素的含量。

化探样品中铜、钴、镍、钨、铋、铊和钨等元素的含量甚微，需取较大量的样品进行测定。但是随着取样量的增加，基体背景吸收对被测元素的影响也愈显著，尤其对钴、镍、钨、铋的影响较为严重，因此，需要进行背景校正。

二、仪器与工作条件

仪器

1. J—A82—810 型原子吸收分光光度计
2. P—E 5000 型原子吸收分光光度计
3. IL 353 型原子吸收分光光度计
4. GGX—1 型原子吸收分光光度计

工作条件

四种仪器的 work 条件，分别见表一、二、三、四，测定时可根椐仪器选择各元素的最佳测定条件。

表一、P-E 5000型原子吸收分光光度计工作条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝 (nm)	单缝燃烧 口高度(mm)	操作方式	火焰 类型	积分 (秒)	测量
钙	422.7	5	H0.7	6	ABS — AA	贫燃	2	峰高
铜	228.8	5	H0.7	6	CONC — (AA-BG)	贫燃	2	峰高
钴	240.7	10	H0.2	6	" — "	贫燃	2	峰高
铈	357.9	10	H0.7	6	" — AA	富燃	2	峰高
铜	324.7	5	H0.7	6	" — (AA-BG)	贫燃	2	峰高
铁	248.3	10	H0.2	6	" — "	贫燃	2	峰高
铈	670.8	5	H0.7	6	" — AA	贫燃	2	峰高
镍	265.2	5	H0.7	6	ABS — AA	贫燃	2	峰高
锰	279.5	10	H0.2	6	CONC — AA	贫燃	2	峰高
镍	232.0	10	H0.2	6	CONC — (AA-BG)	贫燃	2	峰高
铝	283.3	10	H0.7	6	" — "	贫燃	2	峰高
锌	213.9	5	H0.7	6	ABS — AA	富燃	2	峰高

表二、J-A 82—810型原子吸收分光光度计工作条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	光源通带 (埃)	能量 (%)	燃烧口 高度(mm)	流量比 氧/乙炔	积分时间 (秒)	读数显示
铝	217.0	10	2	20	137	10/3	3	A-B
铍	213.9	8	1	24	137	10/3	3	A-B
镍	232.0	10	1	20	137	10/3	3	A-B
铜	324.7	5	10	60	137	10/3	3	A或B
锰	279.5	8	1	29	137	10/3	3	A或B
锂	670.8	6	1	48	137	10/3	3	A或B
铁	372.0	10	2	66	137	10/3	3	A或B
钾	769.9	5	1	42	137	10/3	3	A或B
钠	589.0	5	2	60	137	10/3	3	A或B
钙	422.7	6	2	51	137	10/3	3	A或B
镁	285.2	6	2	65	137	10/3	3	A或B

表3、GGX-1型原子吸收分光光度计工作条件

条 件 元 素	吸收线 (nm)	燃烧器 高度(mm)	狭缝宽度 (mm)	灯电流 (mA)	空气压力 (公斤/厘米 ²)	空气流量 (升/分)	乙炔压力 (公斤/厘米 ²)	乙炔流量 (升/分)
铜	324.7	10	0.1	2	2	5.5	0.5	1.5
锌	213.9	14	0.1	2	2	5.5	0.5	1.5
镍	232.0	14	0.1	2	2	5.5	0.5	1.5
钴	240.7	14	0.1	2	2	5.5	0.5	1.5
铝	283.3	14	0.1	2	2	5.5	0.5	1.4
银	228.8	14	0.1	2	2	8	0.5	1.6
铋	670.8	14	0.2	2	2	8	0.5	2
镉	279.5	16	0.1	2	2	5.5	0.5	1.5
铬	357.9	16	0.1	2	2	5.5	0.5	1.8
钠	589.0 * 330.2	14	0.2	2	2	8	0.5	2
钾	766.5 * 404.4	14	0.2	2	2	8	0.5	2
钙	422.7	16	0.2	2	2	5.5	0.5	1.6
锶	285.2	16	0.2	2	2	5.5	0.5	1.6
铁	248.3 * 344.0	14	0.1	2	2	5.5	0.5	1.5

* 此线为次灵敏线。

表四、IL-353型原子吸收分光光度计工作条件

条 件 \ 元 素	铜	铅	铋	钴	镍	镉	铬	铁
吸收线波长 (nm)	324.7	283.3	213.9	240.7	232.0	279.5	357.9	248.3
扩 展	2.5	1	0	2.5	2.5	5	2.5	5
狭缝 (μm)	30	30	30	30	30	30	30	30
燃烧器高度 (mm)	10-11	8-10	6-10	10	10-11	5-10	5-10	8-10
乙炔压力 Lb/psig	3.5-3.8	3.5-3.8	3.5-3.8	3.5-3.8	3.5-3.8	3.5-3.8	3.8	3.5-3.8
空气压力 Lb/psig	5	5	5	5	5	5	5	5

当仪内没有塞曼效应或连续光源扣除背景装置的情况下，可采用邻近非吸收线进行扣除背景，但此法精度差。

用于作背景校正的邻近非吸收线波长见表五。

表五

元 素	铜	铅	钴	镍	镉	铋	铋
邻近非吸收线 (nm)	323.1	282.0 220.4	238.7 238.3	230.6 231.6	357.4	226.5	210.4

三、主要试剂

1、铜标准溶液 称取1.000克高纯金属铜溶解于1.15M

中、然后用1%盐酸稀释至1000毫升，摇匀。或者称取1.1423克高纯地氧化镉溶解于20毫升5M盐酸中，用水稀释至1000毫升，摇匀。此若液每毫升含1毫克镉。

将上述若液稀释成每毫升含10微克镉的5%盐酸若液。

2、铊标准若液 称取1.000克高纯金属铊，溶解于1:1盐酸中，然后用1%盐酸稀释至1000毫升，摇匀。或者称取1.3626克高纯的四氧化三铊，加入盐酸，于电热板上加热溶解，移入1000毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。（1%酸度）此若液每毫升含1毫克铊。

将上述若液稀释成每毫升含25微克铊的5%盐酸若液。

3、锆标准若液 称取3.7346克一级锆酸钡溶解于水中，然后稀释至1000毫升，摇匀。或者称取1.0000克高纯金属锆溶解于50毫升盐酸，然后用水稀释成1000毫升，摇匀。或者称取2.6289克重铬酸钾（重结晶，170°C烘干）溶解于水中，再用水稀释成1000毫升，摇匀。此若液每毫升含1毫克锆。

将上述若液稀释成每毫升含25微克锆的5%盐酸若液。

4、铜标准若液 称取1.0000克高纯金属铜片或铜丝溶解于1:1硝酸中，然后用1%硝酸稀释至1000毫升，摇匀。此若液每毫升含铜1毫克。

将上述若液稀释成每毫升含10微克铜的5%盐酸若液。

5、铍标准若液 称取5.3227克高纯硫酸铍（100°C烘干）溶解于1:1盐酸中，加热除去二氧化碳，然后用水稀释至1000毫升，摇匀。此若液每毫升含1毫克铍。

将上述若液稀释成每毫升含20微克铍的5%盐酸若液。

6、锰标准若液 称取1.0000克高纯金属锰溶解于1:1硝酸中，然后用1%盐酸稀释至1000毫升，摇匀。或者称取1.5824克高纯二氧化锰（110°C烘2小时，冷却后）加热溶解

于20毫升盐酸中，用水稀释至1000毫升，摇匀。或者称取在 110°C 烘2小时冷却后的无氧纯四氧化三铁1.0752克，加盐酸20毫升加热溶解后，移入1000毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此药液每毫升含1毫克铁。

将上述药液稀释成每毫升含20微克铁的5%盐酸药液。

7、镍杯挂药液 称取1.0000克高纯金属镍溶解于1:1硝酸中，然后用水稀释至1000毫升，摇匀。或者称取已在 110°C 烘烤1小时冷却后的无氧纯氧化镍1.2725克，用10~20毫升硝酸加热溶解，用水稀释至1000毫升，摇匀。此药液每毫升含1毫克镍。

将上述药液稀释成每毫升含20微克镍的5%盐酸药液。

8、铝杯挂药液 称取1.0000克一级金属铝片溶解于10毫升硝酸中，然后用水稀释至1000毫升，摇匀。或者称取1.5385克一级硝酸铝溶解于10%硝酸中，然后用水稀释至1000毫升，摇匀。此药液每毫升含1毫克铝。

将上述药液稀释成每毫升含20微克铝的5%硝酸药液。

9、锌杯挂药液 称取1.0000克高纯金属锌溶解于1:1盐酸中，然后用水稀释至1000毫升，摇匀。或者称取在 1000°C 灼烧后的高纯氯化锌1.2447克溶于20毫升盐酸中，用水稀释至1000毫升，摇匀。此药液每毫升含1毫克锌。

将上述药液稀释成每毫升含20微克锌的5%盐酸药液。

10、钙杯挂药液 称取已在 120°C 烘2小时冷却后的无氧纯碳酸钙1.2486克于烧杯或大烧杯中，加量，加入50毫升水，分次加入大约10毫升盐酸，稍加热，使碳酸钙完全溶解，并除去二氧化碳，最后用水稀释至1000毫升，摇匀。此药液每毫升含0.5毫克钙。

11、镁杯挂药液 称取1.0000克高纯金属镁片或镁条，

溶解于1:1盐酸中，然后用1%盐酸稀释至1000毫升，摇匀。
或称取经950°C灼烧后的无氯纯氯化镁，用盐酸或硝酸溶解。

用水稀释至1000毫升，摇匀。此溶液每毫升含1毫克镁。

将上述溶液稀释成每毫升含0.2毫克镁的5%盐酸溶液。

12、钾标准溶液 称取1.9068克基砷或无氯纯氯化钾溶解于水中，然后稀释至1000毫升，摇匀。此溶液每毫升含1毫克钾。

13、钠标准溶液 称取2.5421克基砷或无氯纯氯化钠溶解于水中，然后稀释至1000毫升，摇匀。此溶液每毫升含1毫克钠。

14、铁标准溶液 称取1.0000克高纯铁丝溶解于50毫升1:1盐酸中，然后用水稀释至1000毫升，摇匀。此溶液每毫升含1毫克铁。

15、无水氯化钡 一级（上海产，专门作为原子吸收作标准用）。如果致有，可采用重结晶提纯。

四、分析手段

标准曲线绘制

按表六配制各元素的标准系列。于原子吸收分光光度计上测定其吸光度。绘制相应的标准曲线。

表六、测定元素的标准系列

(体积50毫升)

元素	标准系列 (微克)										介质
钙	0	50	100	200	300	400	500				1%氯化铵
镁	0	10	20	40	60	80	100				5% 盐酸
锰	0	10	20	40	60	80	100				**
铜	0	5	10	20	40	80	120	160	200		5% 盐酸
铁	0	500	1000	2000	4000	6000	8000	10000			"
钾	0	500	1000	2000	3000	4000	5000				"
钼	0	10	30	50	70	100	150	200			***
镍	0	5	10	20	30	40	50				1% 氯化铵
钴	0	10	20	40	60	80	100	150	200		5% 盐酸
钠	0	500	1000	2000	3000	4000	5000				"
镉	0	10	30	50	70	100	150	200			"
铝	0	10	20	30	50	70	100	150	200	250	"
锌	0	10	30	50	70	100	150	200	250	300	"
镉	0	5	10	15	20	30	40	50			

** 0.5% 硫酸, 1% 硫酸铁

*** 4% 盐酸, 10% 乙醇, 0.2% 氯化钾

操作手续

称取1—2克样品于无坩埚坩埚中，置于高温炉中，于550°C灼烧1~2小时。取出，冷却。将样品移入聚四氟乙烯烧杯中，用水溶解。加入10毫升氢氟酸，10毫升硝酸，3~4毫升高氯酸，于电热板上加热蒸发至小体积（以高氯酸冒烟为度）取下冷却。用水冲洗坩埚壁，继续加热至高氯酸白烟冒尽。取下冷却，沿坩埚壁加入5毫升1:1盐酸，加热使盐类溶解。冷却至室温，用水移入50毫升容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀。蒸发后按以下流程分别测定各元素：

1、利用背景校正法在样品溶液中直接测定铜、镉、钴、镍、铅和铋。（铋可稀释后测定）

2、移取5毫升溶液，用5%盐酸溶液稀释至100毫升。在此溶液中进行钨、铁、钾和钠（钾和钠可用火焰发射测定）另分取10毫升溶液于干燥的10毫升比色管中，加入0.1克固体元素氯化钨，待全部溶解后，摇匀。测定钨和钼。

3、移取5毫升溶液，加入2毫升2%氯化钾溶液，2毫升元素氯化钨，用5%盐酸溶液稀释至10毫升，摇匀后测定钨（或用火焰发射测定）。

4、移取10毫升样品溶液于50毫升烧杯中，加入1:1硝酸0.5毫升，加热至冒硫酸烟，取下冷却，加入10%硫酸钠溶液2.5毫升，移入25毫升比色管中用水稀释至刻度，摇匀后测定钨。

五、讨论

1、在一般硅酸盐典型的化验样品中可不依铜和铋的背景校正。而在灰质类的样品中因钨、钼等含量较高要作背景校正。钨、钼、铜和铋一般都要作背景校正。以普通样品中大易铁、铝、钙、镁、钾和钠等基体元素的影响。

2、对含铬尖晶石类矿物的水系沉积物样品应采取酸溶，硫酸中和后进行测定。用酸溶矿结果会偏低。

3、铍、钾和钠的测定应尽快进行，否则强碱的氟离子会腐蚀玻璃面导致结果偏高。

4、铍、钾和钠的测定采用原子吸收法或火焰发射法均可。

5、铜、钴、铍、镍、镉和银等元素可在5%王水或5%硝酸溶液中测定。

(二) 铜、钴、镍、铅、铍、钾的测定

亚胺基二乙胺螯合树脂分离法

一、方法提要

样品用高氯酸、高氯酸、盐酸、硝酸分解。去尽氯后制成含柠檬酸的 $\text{PH}=4$ 的醋酸铵缓冲液，经亚胺基二乙胺螯合树脂交换柱。同2N硝酸将溶液解吸铜、钴、镍、铅、铍、钾。按仪内条件测其吸收值。

二、仪内及工作条件

JAB2-810型原子吸收分光光度计

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝宽度 (mm)	光源带宽 (nm)	空气流量 (升/分)	乙炔流量 (升/分)	吸收位置 (mm)
铜	324.7	5	0.2	0.4	5.2	1.7	4—5
钴	240.7	7.5	0.1	0.2	6.1	1.9	6
镍	232.0	7.5	0.1	0.2	6.1	1.9	6
铅	283.3	5	0.1	0.2	5.2	1.8	4
铍	213.9	7.5	0.2	0.4	5.2	1.7	4—5
钾	228.8	4—5	0.2	0.4	5.2	1.7	4—5

三、主要试剂

1、铜、钴、镍、铝、锌和镉标准溶液每毫升含1毫克，含2%硝酸，分别配制。

2、铜、钴、镍、铝、锌、镉混合标准溶液

分别取一定量的上述标准溶液若干，配成每毫升含20微克铜、镍、50微克钴、10微克铝、5微克锌的混合标准溶液。（含2%硝酸）

3、醋酸——醋酸铵缓冲溶液 $\text{PH} = 4$ 称取80克醋酸铵，加240毫升水醋酸，用水稀释并稀释至2000毫升。

4、柠檬酸氢二铵溶液 0.1 M 称取11.3克柠檬酸氢二铵溶于500毫升水中。

5、醋酸——柠檬酸氢二铵混合溶液 取100毫升醋酸——醋酸铵缓冲溶液，加20毫升柠檬酸氢二铵溶液，加水至200毫升。

6、离子交换柱，将亚胺基二乙酸螯合树脂（上海有机化学研究所实验工厂产品，100~200目）加水浸泡，水洗净，除去过细的颗粒，然后倾入内径为2厘米，下端要有玻璃毛的带松栓的玻璃交换管中，装填树脂床的高度为 3 ± 0.2 厘米，树脂床的上部放少许玻璃毛，以免树脂冲动。树脂再生，用50毫升2.0 N硝酸溶液以1.5毫升/分的速度流经交换柱，再以50毫升水冲，最后以PH 4的稀醋酸——醋酸铵缓冲溶液（10毫升醋酸——醋酸铵缓冲溶液稀释至50毫升）洗交换柱，直到流出液的PH为4左右（用精密PH试纸检查）。

四、分析手段

标准曲线的绘制

分取0, 0.5, 1, 3, 5, 7, 9, 11毫升混合标准溶液

于25毫升岩屑瓶，前如法另取酸（稀释后为2N硝酸介质），用水稀释刻度，摇匀。按仪内工作条件进行测定并绘制标准曲线。

操作手续

称取1~2克样品于聚四氟乙烯烧杯中，用水润湿。加15毫升盐酸，5毫升硝酸，1毫升高氯酸，10毫升氢氟酸，于垫有耐火板的电炉上溶解。蒸发至刚冒白烟，取下冷却后用水冲洗杯壁。继续加热至白烟冒尽。取下，冷却后加入1:1盐酸微热使盐类溶解。将溶液转入250毫升烧杯中，用水稀释至150毫升左右。加0.1M的柠檬酸氢二钠溶液，加1毫升甲基橙指示剂，用氨水调至水中石蕊试纸变黄色，再加入磷酸——磷酸铵缓冲溶液（PH4）20毫升，将溶液倒入已再生好的交换柱中，以每分钟5毫升的速度流经交换柱。流完后用磷酸铵——柠檬酸氢二钠混合溶液200毫升洗柱，流完后，用2N硝酸25毫升，以每分钟1.5毫升的速度解吸。最初3毫升弃去，其后的解吸液用25毫升岩屑瓶承接。摇匀后按前述仪内工作条件与标准曲线同时测定。

讨论

1. 基体元素存在时，铅、镉、铜在PH3左右回收不完全。PH>3.8回收完全，铜在PH>5时回收率显著下降，因此，选择在PH4的溶液中进行交换吸附。

2. 加入柠檬酸氢二钠的目的，是为了避免铁、铝在中和过程中产生沉淀。

3. 铁、钒分别与铅共存时，铅能完全回收，铁、钒同时与铅共存时，铅的回收偏低。这是由于生成硫酸铁沉淀，使钒共沉淀的缘故。化探样品中，一般含钒甚微，影响不大。