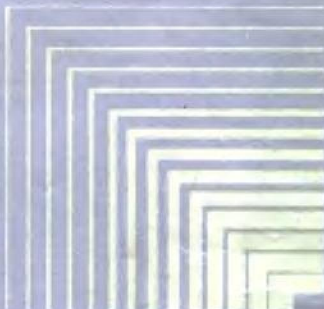


近代物理 分析方法 及其在 石油工业 中的应用

汪燮卿
陆婉珍 编著



烃加工出版社

近代物理分析方法及其 在石油工业中的应用

下 册

陆婉珍 汪燮卿 编著

 加工出版社

内 容 提 要

全书共分上、中、下三册，本书为其中的下册，分四章包括原子吸收分光光度法、原子发射光谱分析、有机元素分析及微库仑法的应用，分析数据的处理。书中重点讲述了在石油化工应用中关系比较密切的理论、仪器及技术，并列举了一些应用实例。

本书可作为研究生的教材及高等院校有关专业师生参考，也可供分析工作者，尤其是有机分析工作者阅读。

近代物理分析方法及其 在石油工业中的应用

下 册

陆婉珍 汪燮卿 编著

烃加工出版社出版

振南排版厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

850×1168毫米 32开本 8⁵/₈印张 231千字 印1—2150

1990年3月北京第1版 1990年3月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-131-2/TH·016 定价：3.80元

目 录

第十章 原子吸收分光光度法.....	1
第一节 概述.....	1
第二节 原子吸收分光光度法的基本理论.....	2
一、原子吸收谱线.....	2
二、基态原子和激发态原子.....	3
三、谱线的变宽.....	4
四、原子吸收与原子浓度的关系.....	6
第三节 仪器.....	8
一、仪器的结构和分类.....	8
二、光源.....	10
三、火焰原子化器.....	14
四、石墨炉原子化器.....	23
五、光学系统.....	30
六、信号检测系统.....	35
第四节 分析技术.....	38
一、分析方法.....	38
二、测定条件的选择.....	41
三、灵敏度及检出限的确定.....	43
第五节 干扰及其消除.....	44
一、火焰法的干扰及其消除.....	44
二、石墨炉法的干扰及消除.....	48
第六节 在石油化工中的应用.....	54
一、概述.....	54
二、石油化工领域中的典型样品类型.....	54
三、分析石油样品需要考虑的问题.....	59

四、油样的无机化测定	64
五、油样的直接测定	71
六、固体样品的预处理与测定	83
七、原子吸收光谱法与色谱技术联用	85
参考文献	
第十一章 原子发射光谱分析	89
第一节 概述	89
一、原子发射光谱分析发展概况	90
二、原子发射光谱分析的基本原理	90
第二节 仪器	94
一、仪器的主要部分及分类	94
二、光源	95
三、分光系统	106
四、测光装置	108
五、计算机控制和数据处理系统	110
第三节 在石油化工中的应用	111
一、摄谱仪的应用	111
二、ICP发射光谱的应用	123
三、油品光谱分析仪 (FAS) 的应用	133
参考文献	
第十二章 有机元素分析及微库仑法的其他应用	136
第一节 概述	136
第二节 碳、氢、氮的分析	136
一、示差法	137
二、色谱测定法	145
三、其他测定法	152
第三节 氧的分析	156
第四节 利用放射线法测定硫	159
一、吸收法	159
二、荧光法	161

第五节 微库仑滴定法	164
一、概述	164
二、库仑分析原理	164
三、仪器	168
四、氮的分析	181
五、硫的分析	187
六、氯的分析	198
七、溴价的测定	202
八、砷的分析	209
九、水的分析	209
十、直接微库仑滴定技术的应用	219
参考文献	
第十三章 分析数据的处理	229
第一节 绪论	229
第二节 误差	230
一、误差的结构	230
二、误差的表示	231
三、误差的传递	232
第三节 随机误差的分布特性	234
一、随机误差的正态分布	234
二、某一误差范围出现的概率	237
三、t-分布	239
四、F-分布	241
第四节 标准偏差的估算	242
一、标准偏差的估算	242
二、标准偏差在不同含量水平时的表示方法	246
第五节 分析结果的表示	247
一、有效数字	247
二、置信区间	249
三、经验公式的建立	251

第六节 分析结果的统计检验.....	255
一、测得结果的取舍.....	255
二、比较平均结果与已知量.....	256
三、比较两个平均结果是否吻合.....	257
四、比较两种分析方法的结果是否吻合.....	258
五、最小检出量的估算.....	259
第七节 方差分析与重复性及再现性的估算.....	260
一、方差分析.....	260
二、联合实验中重复性及再现性的估算.....	264
参考文献	
附 表	

第十章 原子吸收分光光度法

第一节 概 述

原子吸收分光光度法^[1~9]，又称为原子吸收光谱分析法，简称原子吸收法。根据每一种元素的原子不仅可以发射一系列特征谱线，而且可以吸收与发射线波长相同的特征谱线。当光源发射的某一特征波长的光通过原子蒸气时，原子中的外层电子将选择性地吸收其他元素所发射的特征谱线，使入射光减弱。因此，根据所产生的原子蒸气对特征谱线的吸收作用，可以进行定量分析。

原子吸收法是20世纪50年代提出的，是近30年来发展十分迅速的一种新型仪器分析方法。它能测定几乎全部金属元素。

1955年A. Walsh打破了100年的沉睡局面，但原子吸收分析法的应用比原子发射分析法晚了约80年。可是，原子吸收法在吸取了原子发射分析法经验的基础上，近30年来，作为一个强有力的分析测试手段获得了飞跃的发展和广泛的应用。

1954年在澳大利亚墨尔本物理研究所展览会上展出了第一台简单的原子吸收分光光度计，到1962年世界上才只有少数的几台仪器，到1964年发展到400台，1966年猛增至2000台，1968年达到5000台，而到1972年估计已有20000台仪器。它已广泛地用于地质、冶金、化工、医药、环保等各个部门。

Walsh在提出了原子吸收光谱作为一般分析方法广泛应用的可能性同时，发表了关于测定润滑油中金属元素的论文。自Walsh论文发表6年后，Robinson和Sprague等分别提出了汽油和润滑油可以直接（或溶剂稀释后）用原子吸收分光光度计测定样品，不需要无机化处理。由于石油样品是可燃烧的有机物质，它本身又是液体或者能与有机溶剂混溶，为直接测定提供了方便，成为原

子吸收分析石油样品的专门技术。在第7届世界石油会议上Barras等报告了他们的《原子吸收分析法在石油工业上应用》综述论文。据作者不完全统计，到目前为止，公开发表的有关原子吸收法在石油工业中应用的文献达200余篇。70年代初，一些原子吸收分析石油样品的方法，已成为美国ASTM和英国I.P.等的标准分析方法。

在我国原子吸收法也已逐渐普及并有一些石油标准分析方法采用了原子吸收法。原子吸收法的主要优点是：①灵敏度高：火焰法可测到ppm级，用石墨炉可测到ppb级；②准确度高；③所需样品量小；④仪器设备比较简单，操作方便，并有可能实现自动化。但也存在以下各项不足处：①每一种元素的测定都需采用特定的光源，多元素一般不能同时测定；②化学干扰比较严重；③固体样品的直接测定仍有困难；④对某些元素如稀土、锆、铈、钽、钨及硼等测定灵敏度差。

第二节 原子吸收分光光度法的基本理论

有关原子光谱的理论^[1, 10~12]，已有不少专著。这里只作简单的讨论。

一、原子吸收谱线

原子吸收光谱学研究的是原子外层电子的跃迁过程。处于气体状态的自由原子受到频率为 ν_{HL} 的外来光子激发下，它就吸收一定能量 E ，

$$E = h\nu_{HL} \quad (10-1)$$

式中： h ——普朗克常数。

由低能态（基态），跃迁到高能态（激发态）。例如钠原子在589.0nm处有强吸收（如图10-1），这一吸收谱线是钠原子所独有的。

钠原子有几个激发态，每一个都具有特定的能量。通常这些能量是相对于基态而计算的。我们说钠的一个特定激发态是高出基态2.2eV，就是说这个激发态（ $3^2p^{3/2}$ ）拥有的能量比基态

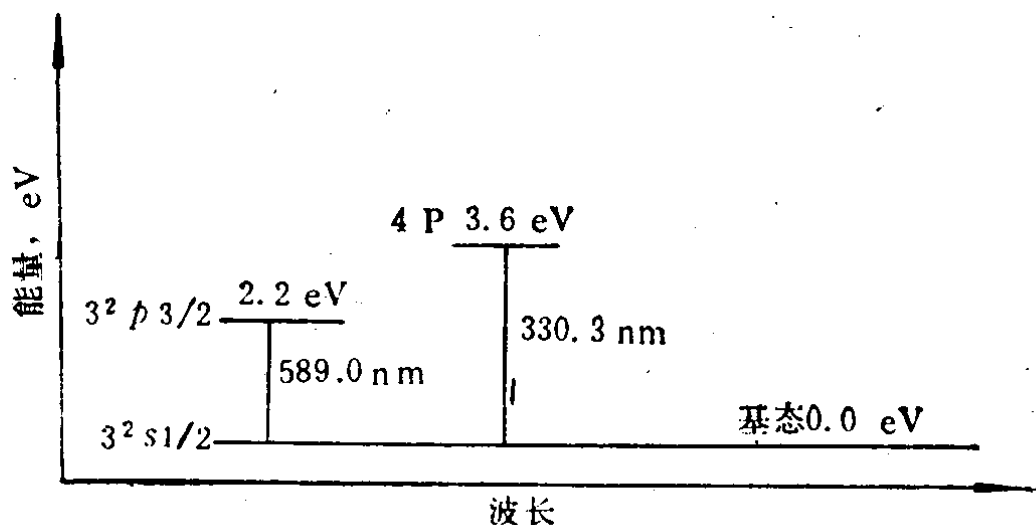


图 10-1 钠的能级图

($3^2s^{1/2}$) 原子高 2.2 eV。

一种元素的原子有许多具有不同能级的激发态，不同能级之间的每一种跃迁都吸收或发射特定波长的光，这些光组成了该原子的光谱。在原子吸收光谱中从基态至最低和较低激发态跃迁所产生的谱线，称为共振线。对大多数元素共振线在所有的吸收线中灵敏度最高，常被用为日常的原子吸收分析线。

二、基态原子和激发态原子

原子吸收光谱只能在基态原子向较高能级跃迁过程中产生，所以，试样中被测定元素转化成基态原子的效率，是原子吸收分析中的关键因素。

根据热力学定律，在一定的温度条件下，处于基态和激发态的原子数的比例遵循波尔兹曼分布律：

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (10-2)$$

式中： N_i ——激发态原子数；

N_0 ——基态原子数；

g_i 和 g_0 ——分别为激发态和基态的统计权重；

R ——波尔兹曼常数；

T ——绝对温度；

ΔE ——激发态高于基态的能量。

表10-1是一些元素在不同温度下，基态与激发态原子的数

表 10-1 不同温度下基态与激发态原子数

元素	波 长, nm	N_i/N_0				
		2000K	2500K	3000K	4000K	5000K
Cs	852.1	4.44×10^{-4}	—	7.24×10^{-3}	2.98×10^{-2}	6.82×10^{-2}
Na	589.0	0.99×10^{-5}	1.14×10^{-4}	5.83×10^{-4}	4.44×10^{-3}	1.51×10^{-2}
Ca	422.7	1.22×10^{-7}	3.67×10^{-6}	3.55×10^{-5}	6.03×10^{-4}	3.33×10^{-3}
Cu	324.7	4.82×10^{-10}	4.04×10^{-8}	6.65×10^{-7}	—	—
Mg	285.2	3.35×10^{-11}	5.20×10^{-9}	1.50×10^{-7}	—	—
Zn	213.9	7.45×10^{-15}	6.22×10^{-12}	5.22×10^{-12}	1.48×10^{-7}	4.30×10^{-4}

目。在一般火焰温度下（2000~3000K）原子蒸气中激发态原子数（ N_i ）只占基态原子数（ N_0 ）的 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 。因此，在一般条件下，原子蒸气中参与产生吸收光谱的基态原子数远远大于可能产生发射光谱的激发态原子数，即基态原子接近100%。在火焰发射中温度的微小波动对激发态原子数目就会有显著影响，但对原子吸收中的基态原子数的影响却很小。

三、谱线的变宽

无论是原子发射线还是吸收线，都不是一条严格的几何线，而是具有一定宽度和强度分布的谱线（见图10-2）。图中谱线半宽度 $\Delta\nu$ ，是指谱线强度峰半高所复盖的频率范围。中心频率 ν_0 系指谱线强度峰值。所对应的频率造成谱线轮廓的展宽主要有以下几个因素：

1. 谱线的热变宽，又称为谱线的Doppler展宽 $\Delta\nu_D$

这是由于无规则的热运动引起的，是谱线展宽的一个主要因素。可用下式表示：

$$\Delta\nu_D = 7.162 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \tag{10-3}$$

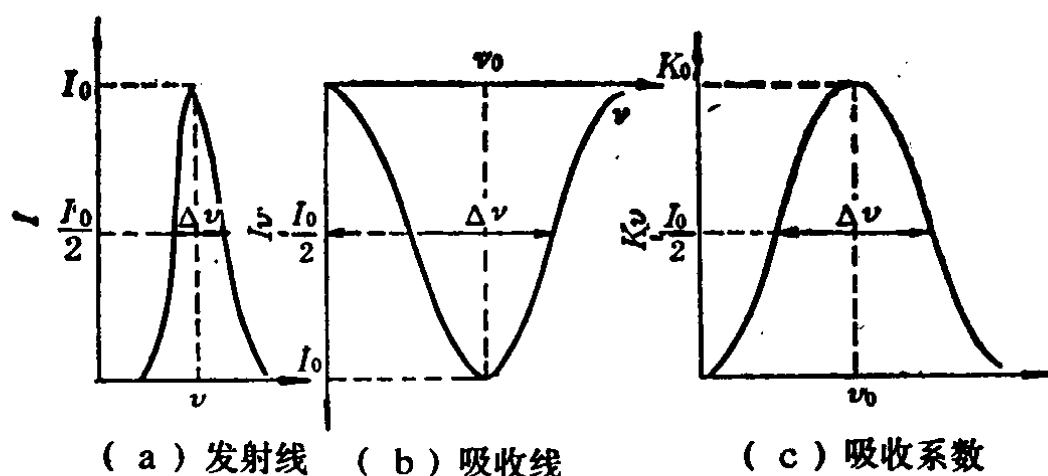


图 10-2 谱线轮廓

从式 (10-3) 可见, Doppler 变宽与温度的平方根成正比, 与原子量 M 的平方根成反比。在 $2000 \sim 3000 \text{ K}$ 温度范围内这种变宽为 $0.01 \sim 0.05 \text{ \AA}$ 数量级。

2. Lorentz 展宽 $\Delta \nu_L$ 。

这是由于外来气体与吸收或发射原子碰撞所引起的, 可用下式表示:

$$\Delta \nu_L = 2N_A \sigma^2 P \sqrt{\left[\frac{2}{\pi RT} \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{M} \right) \right]} \quad (10-4)$$

式中: N_A ——阿佛加德罗常数;

P ——压力;

σ^2 ——碰撞截面积;

A ——原子量;

M ——外来气体分子量。

在原子吸收中, 吸收谱线的这种变宽主要是压力引起的。

3. Holtzmark 变宽 $\Delta \nu_R$

是由同类原子相互碰撞引起的, 也称其为共振变宽。这只有在很高的原子浓度下才能出现。在火焰中金属元素的分压很低, 这种变宽就可以忽略不计。

4. 场致展宽 $\Delta \nu_h$

这是由于电场与磁场引起的。在火焰中这两种效应可以忽略。

5. 自吸展宽 $\Delta\nu_s$

光源辐射共振线，由于周围较冷的同种原子吸收掉部分共振辐射，使光强度减弱。这种现象叫做谱线自吸收。另一方面谱线自吸效应，直接导致谱线轮廓展宽。

谱线变宽会使原子吸收分析的灵敏度下降，准确度降低。其中影响最大的是热、压力和自吸变宽三种。

四、原子吸收与原子浓度的关系

原子吸收与原子浓度的关系，是原子吸收定量分析的基础。

一束光穿过基态原子浓度为 N_i 的吸收层，吸收层的基态原子大部分吸收了 ν_0 光，还有一部分分别吸收了 $\nu_1, \nu_2 \cdots \nu_i$ 光(如图10-

3)。所以总的吸光度就是把不同频率的吸光度累加起来，可用下式表达：

$$\int K\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mC} f_{ii} N_i L \quad (10-5)$$

式中： C ——光速；

m 、 e ——电子质量和电荷；

f_{ii} ——振子强度。

$$\text{令 } K = \frac{\pi e^2}{mC} f_{ii} \quad (10-6)$$

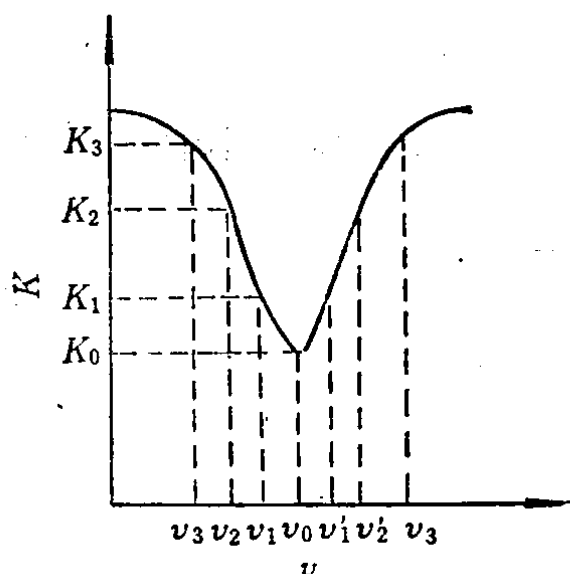


图 10-3 吸收线轮廓

则式(10-5)可写为：

$$\int K\nu d\nu = KN_i L \quad (10-7)$$

即光的吸收积分值与基态原子浓度及吸收层厚度成正比。只要能准确求得 $\int K\nu d\nu$ 的值，就能精确计算出 N_i ，从而得出样品中元素浓度 c 。虽然这种理论能够较严格地反应吸光度与原子浓度之间的关系，但在实际应用上有困难。因为原子吸收线半宽度为 $10^{-2} \text{ \AA}$ 数量级，要求单色仪必须能将波长相差 $0.01 \text{ \AA}$ 的两条谱线分开，这在现在的分光技术上仍难以实现。

显然，必须寻找一种实用办法，来代替积分吸收 $\int K\nu d\nu$ 的精确测定。

假如能够消除光源中发射谱线的变宽因素，发射出频率范围很窄的锐线光，这种发射线的线宽比吸收线窄5倍以上，发射线的轮廓就相当于吸收线的中心或峰值频率部分（图10-4）。就可以采用峰值吸收系数代替积分吸收系数。积分吸收与峰值吸收的关系是真值与近似值的关系。当发射线轮廓愈窄时，这种近似愈好。

基于以上这种思想，Walsh于1955年巧妙地制造出了锐线光

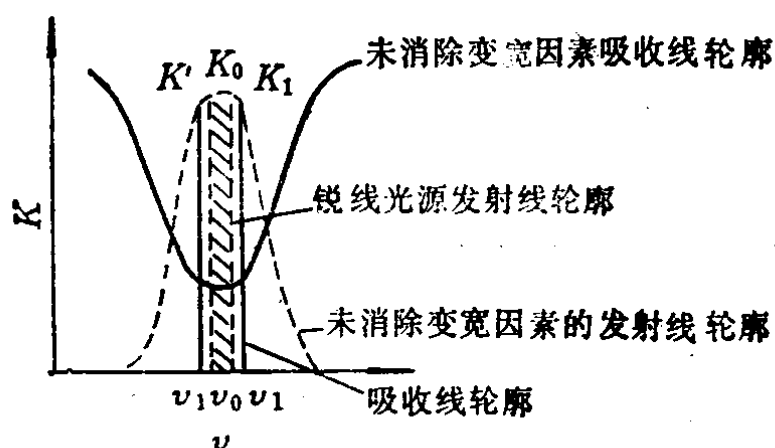


图 10-4 锐线光源和峰值吸收

源，把吸收系数 $K\nu$ 视为常数，则与峰值吸收系数 K_D 的关系为：

$$K\nu = bK_D \quad (10-8)$$

b 为比例常数。于是吸收线峰值吸收处的吸光度 A ，与样品中元素浓度 C 的线性关系可用下式表示：

$$A = RC \quad (10-9)$$

这就是所谓吸收公式，是原子吸收分析制作标准工作曲线的理论依据。

吸收公式（10-9）的导出是有条件的，这些条件是：

- (a) 温度不太高，且变化不大。
- (b) 采用锐线光源，发射线比吸收线更窄。
- (c) 吸收区内原子浓度分布是恒定的、均匀的。

(d) 吸收区温度保持不变。

(e) 单色器通带远大于吸收线半宽度。

按照吸收公式 (10-9) 制作的吸光度 A 和浓度 C 的工作曲线, 从理论上讲, 应是一条过原点无限长的直线。但因各种因素的影响, 出现不同类型的工作曲线。如图10-5所示。工作曲线的各种形状, 集中反映了吸光度 A 和元素浓度 C 关系的复杂性。影响因素是多方面的, 除了谱线结构和工作条件外, 主要是待测元素原子化过程相联系的一些因素。这些因素, 在实际分析中都应加以注意。

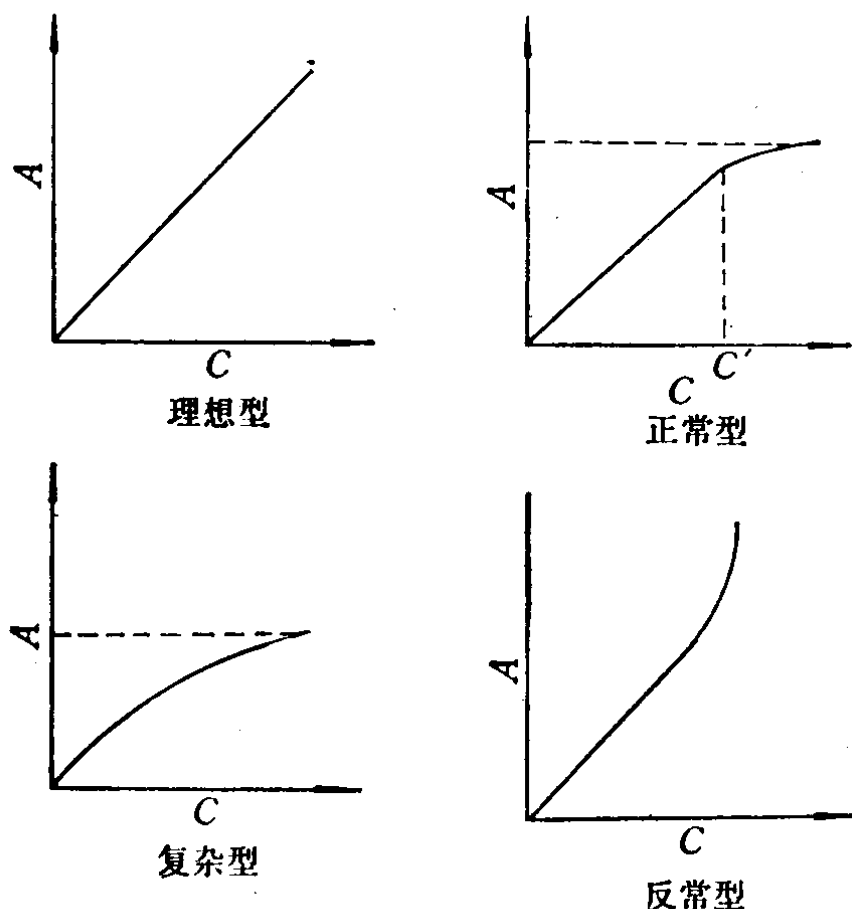


图 10-5 不同类型工作曲线

第三节 仪 器

一、仪器^[9~16]的结构和分类

原子吸收分光光度计可以大致归纳为如下几个主要部分 (图10-6):

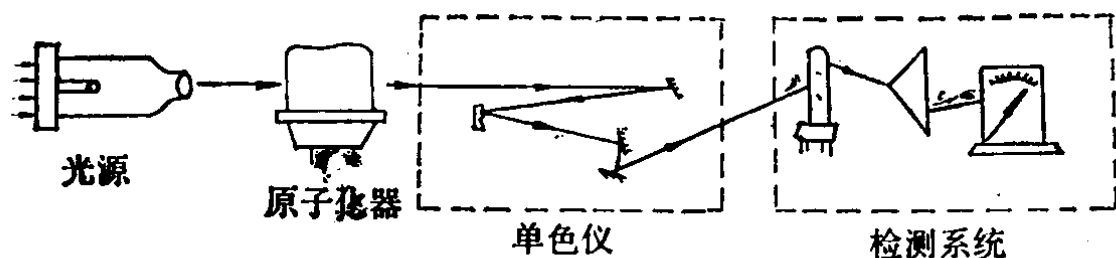


图 10-6 原子吸收分光光度计结构示意图

光源：稳定的锐线光源用以发射欲测元素的共振线。目前最常用的是空心阴极灯。

原子化器：原子化器将样品转化成基态自由原子。经常使用的有火焰和石墨炉原子化器。

单色仪：用以分离共振线，并使之聚焦于光电倍增管。

检测系统：包括检测器，运算放大器和读出系统。检测器是由光电倍增管和负高压电源组成。把光信号变为电信号，输入放大器。运算放大器是将光电倍增管信号解调放大，转化成对数信号，提供给记录系统。这一单元包括解调灯信号、放大、对数转换、自动调零、标尺放大、曲线校直等部分。读出系统有记录器、数字显示、数字打印、电传打字等。

目前的商品仪器型号很多。

按单色仪的外光路可分为单光束和双光束仪器。

按原子化器可分为火焰和电加热（石墨炉）两类，或者两者兼而有之的仪器。

按单色仪的数目可以分为单道或双道（多道）仪器。

按扣除背景的方式来分可以分为氘灯，卤素灯或塞曼效应以及无扣除背景系统仪器。

此外，有些仪器还增加一些特殊设计的电子线路，使仪器性能更趋完善。如测量信号的对数转换、自动调零、标准曲线的校直、标尺扩展及信号积分等功能。图10-7表示原子吸收光谱仪大致的分类情况。

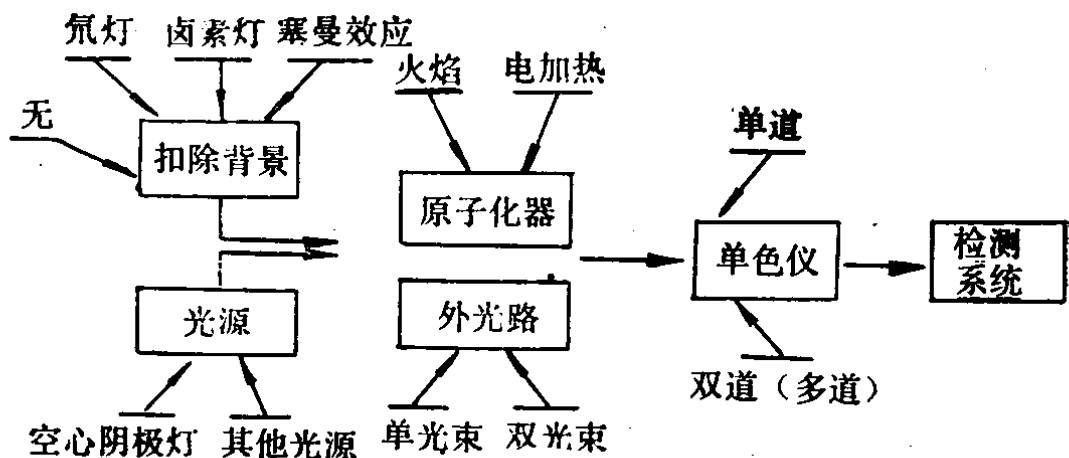


图 10-7 原子吸收仪器分类略图

二、光源

原子吸收分析的光源必须是发射强度高，稳定性好，谱线宽度很窄的锐线光源。自从原子吸收分析法广泛应用以来，空心阴极灯一直是最常用的一种主要光源。

（一）空心阴极灯

空心阴极灯是由玻璃管制成的封闭着低压气体的辉光放电管（如图10-8所示）。灯的窗口要根据辐射谱线波长的不同，选用

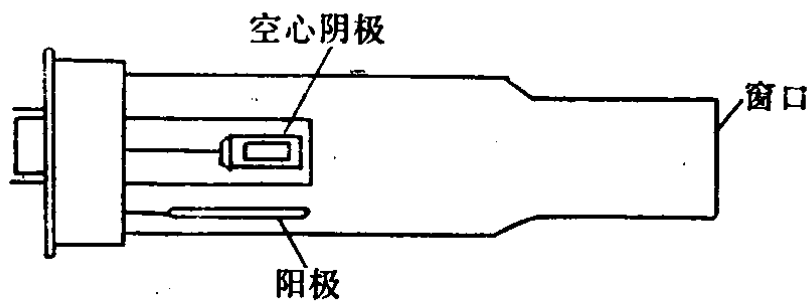


图 10-8 空心阴极灯示意图

不同的材料制成。可见区（3700 Å 以上）用光学玻璃片；紫外区（3700 Å 以下）用石英玻璃片。灯中装有一个内径为几毫米的圆筒状空心阴极和一个阳极。充入压强为 10^5 Pa量级的惰性气体，通常为氖气或氩气。两端施加电压后，从阴极发出的电子向阳极作加速运动，电子在运动中常常与充气原子发生非弹性碰撞，产