

ABSORPCYJNA SPEKTROFOTOMETRIA ATOMOWA — NOWA METODA ANALIZY CHEMICZNEJ MINERALÓW I SKAŁ

UKD 543.422.5:549.1:54:552.1:54

powszechnie stosowana w laboratoriach analitycznych płomieniowa spektrofotometria emisyjna znalazła ostatnio poważne uzupełnienie i poszerzenie zakresu stosowalności w metodzie spektrofotometrii płomieniowej absorpcyjnej, zwanej zwykle absorpcyjną spektrofotometrią atomową (ang. atomic absorption spectrophotometry). Metoda ta, odkryta w 1955 r. przez Alana Walsha (28), doczekała się w krótkim czasie gwałtownego rozwoju, zdobywając z roku na rok coraz poważniejszą pozycję także wśród metod analizy chemicznej minerałów i skał. Podstawowe informacje o absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej zawierają opracowania monograficzne podane w spisie literatury (4, 9, 23, 25), a także liczne artykuły przeglądowe (2, 3, 17, 21).

Omawiana metoda nawiązuje w swej zasadzie do zaobserwowanych jeszcze w początkach ubiegłego stulecia ciemnych linii w widmie ciągłym Słońca, znanych obecnie pod nazwą linii Fraunhofera. Powstanie tych linii wyjaśnił już w 1832 r. Brewster zaabsorbowaniem promieniowania słonecznego o określonej długości fali przez pierwiastki chemiczne występujące w zewnętrznych, chłodniejszych warstwach słonecznego globu. Przez wiele lat zjawisko linii Fraunhofera wykorzystywane było wyłącznie w naukach astronomicznych do określenia składu chemicznego „atmosfera” Słońca i innych gwiazd. Dopiero stosunkowo niedawno A. Walsh skonstruował pierwszy przyrząd mający na celu wykorzystanie tego zjawiska w chemii analitycznej.

W obydwu wariantach fotometrii płomieniowej analizowana substancja doprowadzana jest do pło-

mienia, zazwyczaj w postaci rozpylonego roztworu. W zależności od rodzaju pierwiastka i od temperatury płomienia mniejsza lub większa część atomów ulega w nim wzbudzeniu, część natomiast pozostaje w stanie podstawowym (niewzbudzonym). W metodzie emisyjnej mierzy się natężenie promieniowania (o określonej długości fali) emitowanego przez te atomy oznaczanego pierwiastka, które pod wpływem ciepła dostarczonego przez płomień uległy wzbudzeniu. W metodzie absorpcyjnej natomiast przepuszcza się przez płomień promieniowanie monochromatyczne pochodzące z zewnętrznego źródła światła i mierzy wiellość jego rezonansowej absorpcji spowodowanej przez te atomy, które w płomieniu występują w stanie podstawowym.

W temperaturach płomieni stosowanych w fotometrii płomieniowej (2000—3000 °C) ogromna większość atomów występuje w stanie podstawowym. Nawet stosunkowo łatwo wzbudzalne pierwiastki, oznaczane zwykle metodą emisyjną znajdują się w tych warunkach przeważnie w stanie podstawowym i są zdolne do rezonansowej absorpcji, np. w 3000 °C wzbudzeniu ulega mniej niż 0,1% atomów Na. Atomy występujące w płomieniu w stanie wzbudzonym stanowią więc tylko niewielki ułamek ogólnej ilości atomów oznaczanego pierwiastka; wiellość tego ułamka zależy w sposób wykładniczy od temperatury, natomiast ilość atomów występujących w stanie podstawowym nie zależy praktycznie biorąc od temperatury płomienia. Stąd też w metodzie absorpcyjnej powtarzalność wyników jest na ogół lepsza a zakres stosowalności szerszy niż w fotometrii pło-

mieniowej emisyjnej, wiele bowiem atomów trudno ulegających wzbudzeniu w płomieniu może z łatwością absorbować rezonansowo kwanty promieniowania elektromagnetycznego. Wielkość rezonansowej absorpcji światła monochromatycznego jest miarą koncentracji atomów w płomieniu, a tym samym ich stężenia w doprowadzanym do płomienia roztworze.

Najnowsze modele spektrofotometrów absorpcji atomowej umożliwiają oznaczenie ponad 60 pierwiastków chemicznych, tj. niemal wszystkich metali i pierwiastków półmetalicznych. Linie analityczne (rezonansowe) tych pierwiastków leżą w przedziale widma elektromagnetycznego zawartym między 1937 Å (linia arsenu) i 8521 Å (linia cezu). Zakres ten nie obejmuje natomiast linii rezonansowych takich pierwiastków, jak halogeny, srebro, fosfor, węgiel itp., które leżą w bardziej krótkofalowej części widma (ultrafioletu) i są silnie pochłaniane przez gazy atmosferyczne. Opracowano jednak metody pośredniego oznaczania tych pierwiastków, np. jon chlorowy wytrąca się ilościowo jako chlorek srebra, przeprowadza w roztwór amoniakalny, a następnie oznacza na podstawie absorpcji atomów srebra (8).

Z trudności metodycznych na jakie napotyka się przy oznaczaniu niektórych pierwiastków wymienić trzeba w pierwszym rzędzie oddziaływanie chemiczne między składnikami analizowanego roztworu, prowadzące do powstania związków trudno dysocjujących, np. glin wpływa obniżając na emisję wapnia i magnezu wskutek utworzenia się glinianów tych metali. Innego przykładu wzajemnego oddziaływania składników dostarcza równoczesna obecność w analizowanym roztworze (płomieniu) dwóch łatwo dysocjujących pierwiastków, np. sodu i potasu, gdzie uwolnione w wyniku jonizacji jednego z tych pierwiastków elektrony wpływają obniżając na stopień jonizacji drugiego, zwiększając spowodowaną przez niego absorpcję. Analizacyjne problemy występują w jeszcze większym stopniu w fotometrii płomieniowej emisyjnej i są omówione w pracach i monografiach poświęconych tej metodzie.

APARATURA

Aparatura stosowana do pomiaru absorpcji atomowej składa się zasadniczo z następujących elementów:

- 1) źródła światła (z modulatorem),
- 2) palnika,
- 3) monochromatora,
- 4) detektora połączonego z urządzeniem rejestrującym.

Dla techniki pomiaru absorpcji zasadnicze znaczenie ma profil linii absorpcyjnej (rezonansowej), a w szczególności stosunek szerokości połowikowej tej linii do szerokości linii emitowanej przez zewnętrzne źródło światła. Szerokość połowikowa linii światła zewnętrznego powinna być znacznie mniejsza od szerokości linii absorpcyjnej. Stwierdzono, że najlepsze wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu źródła światła stabilnego, emitującego ostre, wąskie linie o dużej intensywności. Wymagania te spełnia najlepiej lampka z katodą wnątkową (ang. hollow cathode lamp).

Katodę lampy stanowi cylinder wykonany z czystego metalu. W przypadku metalu kosztownego jego folią wyściela się cylinder aluminiowy. Lampka wypełniona jest gazem szlachetnym (najczęściej Ar lub Ne). Wyładowania elektryczne wzbudzają promieniowanie charakterystyczne dla materiału katody. Przez zasilenie lampy odpowiednim prądem pulsującym dokonuje się modulacji światła katodowego. Modulacja sprzężona jest z detektorem w ten sposób, że rejestruje on tylko światło pochodzące od lampy katodowej (promieniowanie pochodzące od płomienia jest bowiem sygnałem ciągłym i jako takie nie jest rejestrowane). Pozwala to uniknąć zakłóceń spowodowanych emisją atomów występujących w płomieniu. Lampy z katodą wnątkową produkowane są seryjnie dla większości metali. Znalazły zastosowanie także

lampy wielopierwiastkowe, umożliwiające oznaczanie kilku pierwiastków bez zmiany źródła światła.

Lampy z katodą wnątkową można w pewnych przypadkach zastąpić źródłem intensywnego światła ciągłego (np. łuk ksenonowy), przy czym linie absorpcyjne oznaczanych pierwiastków wyodrębnia się za pomocą monochromatora. Podjęto także próby zastosowania plazmowego źródła światła (11). W przypadku metali o dostatecznie dużej przewodności pary stosuje się niekiedy lampy wypełnione parami tych pierwiastków (np. lampy Na, K, Rb, Cs, Tl, Hg).

Wiele uwagi poświęcają autorzy prac o spektroskopii atomowej budowie i działaniu palnika, w którym oznaczany pierwiastek doprowadzany jest w roztworze do płomienia i tam w jego części redukującej przechodzi w stan obojętnych atomów. Niektóre wymagania stawiane palnikowi są w zasadzie podobne jak w fotometrii płomieniowej emisyjnej, m.in. powinien on być odporny na korozję i zapewnić spokojną, stabilną dostawę roztworu do płomienia, w postaci możliwie gęstej mgły najdrobniejszych kropelek. W tym celu stosuje się często palniki z komorą wyrównawczą, w której następuje zmieszanie „mgły” badanego roztworu z tlenem i gazem palnym przed ich wejściem do płomienia. Maksymalna temperatura płomienia uzależniona jest od rodzaju użytego gazu palnego.

Do często stosowanych gazów należy mieszanina powietrza z propanem, tlen z acetylenem, tlenku azotowego z acetylenem, tlen z cyjanem i in. Ta ostatnia dostarcza płomienia o temperaturze ponad 4000°C, jednak ze względu na własności toksyczne stosowana jest rzadko. Wysoka temperatura płomienia jest niezbędna dla przeprowadzenia w stan pary atomowej niektórych pierwiastków, tworzących trudno dysocjujące tlenki (np. Al, Si, Ti), z drugiej zaś strony temperatura zbyt wysoka grozi jonizacją poważnej części oznaczanych atomów, a przeto obniżeniem czułości metody.

Nowe modele spektrofotometryczne absorpcji atomowej wyposażone są w odrębne palniki dla każdego rodzaju gazu palnego. Odpowiedni kształt (przekrój poziomy) palnika ma na celu m.in. zapewnić promieniowi możliwie długiej drogi przez płomień, a tym samym zwiększenie czułości metody. Dla zwiększenia drogi płomienia stosuje się też kilkakrotnie jego przepuszczenie przez płomień.

Do rozpylania roztworu doprowadzanego do płomienia coraz częściej stosuje się ultradźwięki (12, 20).

Zadaniem monochromatora jest wyodrębnienie linii absorbowanej przez atomy oznaczanego pierwiastka od pozostałych linii emitowanych przez katodę wnątkową. W przypadku pierwiastków o widmach prostych wystarczające jest użycie kolorowych filtrów szklanych lub filtrów interferencyjnych. Przy oznaczaniu pierwiastków o widmach złożonych (np. Fe, U) niezbędne jest stosowanie monochromatorów z pryzmatami lub siatkami dyfrakcyjnymi. Ze względu jednak na wąskoliniowy charakter źródła światła (katody wnątkowej) omawiana metoda nie wymaga na ogół pryzmatów i siatek o tak dużej zdolności rozdzielczej, jakie są niezbędne w spektrografii emisyjnej.

Pomiaru intensywności światła wyodrębnionego przez monochromator dokonuje się za pomocą urządzeń fotoelektrycznych, np. fotopowielacza połączonego ze wzmacniaczem i urządzeniem rejestrującym. Duża czułość fotopowielaczy umożliwia stosowanie na drodze optycznej wąskich szczelin, co zwiększa czułość metody. Automatyczny zapis na taśmie informuje o wielkości absorpcji.

Oznaczenie stężenia pierwiastka chemicznego w roztworze wymaga, podobnie jak w wielu innych metodach analitycznych, uprzedniego wykonania kalibracji. Do interpretacji wyników analiz seryjnych zaprzęgnięte zostały ostatnio maszyny elektroniczne (komputery) (15).

Z licznych już dziś modeli spektrofotometrów absorpcji atomowej stosowanych w laboratoriach analitycznych wymienić można przykładowo spektrofotometr Perkin-Elmer model 214 lub 303, Unicam

SP-90, Jarrell-Ash 83-000. Są to przeważnie przyrządy dwutwiązkowe, zapewniające kompensację fluktuacji źródła światła, a tym samym większą czułość i dokładność oznaczeń w porównaniu z przyrządami jednowiązkowymi. Zaletą tych ostatnich (np. Perkin-Elmer 290 B) jest natomiast, obok niższej ceny, liniowa zależność absorpcji od koncentracji oznaczanych atomów w płomieniu (roztworze), co ułatwia interpretację wyników pomiaru.

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Przygotowanie próbek do analizy jest w zasadzie podobne jak w fotometrii płomieniowej emisyjnej i sprowadza się do przeprowadzenia oznaczanego pierwiastka w roztwór, najczęściej wodny, w formie chlorkowej. Rozkładu minerałów krzemianowych dokonuje się zwykle przez odparowanie sproszkowanej próbki z mieszaniną $\text{HF} + \text{HClO}_4$ (lub $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$), a następnie rozpuszczenie pozostałości w wodzie zakwaszonej HCl . Dla oznaczenia zawartości Si i Al w krzemianach A. Kätz (14) zaleca stopienie próbki z NaOH w tyglu niklowym, a następnie ługowanie stopu wodą zakwaszoną HCl . Większość minerałów kruszcowych można przeprowadzić do roztworu za pomocą kwasu solnego, azotowego lub wody królewskiej, niektóre wymagają jednak odmiennego traktowania, np. J. A. Bowman (7) oznaczał zawartość Sn w rudach i koncentratkach po ogrzaniu próbek z jodkiem amonu, a następnie wyługowaniu utworzonego jodku cyny za pomocą 2N HCl .

Duża czułość omawianej metody umożliwia oznaczenie wielu pierwiastków, także występujących w ilościach śladowych, bez uprzedniego wzbogacania próbki na drodze chemicznej. W innych przypadkach oznaczane pierwiastki śladowe muszą być poddawane koncentracji: na drodze ekstrakcji (13), przy zastosowaniu żywic wymiennych (22) itp. Rozdzielenie pierwiastków może być też wskazane lub nawet konieczne w przypadku, gdy zachodzi między nimi oddziaływanie chemiczne, prowadzące do powstania związków trudno dysocjujących w płomieniu.

W ostatnich latach podjęto pomysły próby zastąpienia w fotometrii płomieniowej absorpcyjnej gazu palnego przez paliwo stałe. Paliwo takie produkowane jest np. przez firmę Perkin-Elmer pod nazwą handlową „SolidMix”. Przygotowanie próbek do analizy polega w tym przypadku na sporządzeniu mieszaniny z odpowiedniej ilości sproszkowanego minerału lub skały oraz paliwa i prasowaniu z niej cylindrycznych tabletek. Przygotowanie pastylki trwa zaledwie parę minut; umieszczona w pojemniku stalowym w miejscu palnika spala się ona spokojnie przez czas dostatecznie długi (około 10 sekund), aby wykonać pomiar. Omawianym sposobem oznaczano już pomyslnie wiele pierwiastków, m.in. Cu, Ni, Au, Ag, Hg, Bi, Pb.

Stosując laser do lokalnego odparowania próbki minerału można przystosować absorpcyjną spektrofotometrię atomową do celów analizy „punktowej” (16).

CZUŁOŚĆ, GRANICA WYKRYWALNOŚCI, DOKŁADNOŚĆ

Dla określenia przydatności metody analitycznej do oznaczania poszczególnych pierwiastków chemicznych stosuje się m.in. pojęcie czułości, granicy wykrywalności i dokładności. W przypadku omawianej metody czułością nazywamy taką koncentrację pierwiastka w roztworze wodnym, która powoduje absorpcję 1%. Wyraża się ją zazwyczaj w ppm/1%. Czułość zależy w głównej mierze od ilości niezjonizowanych atomów oznaczanego pierwiastka znajdujących się w płomieniu. Ta z kolei jest funkcją sprawności palnika i warunków płomieniowych, wskazując tym samym na optymalną koncentrację pierwiastka w doprowadzanym do płomienia roztworze, nie zależy natomiast od optycznych i elektrycznych części aparatury.

Granica wykrywalności jest to także stężenie pierwiastka w roztworze wodnym, które warunkuje sygnał absorpcyjny dwa razy większy od wahań tła.

W przeciwieństwie do czułości, granica wykrywalności pozostaje w ściślejszej zależności od sprawności aparatury, choć jednocześnie jest funkcją czułości. W przypadku dobrej aparatury jest ona znacznie mniejsza od czułości i może ulegać działaniu obniżeniu wraz z usprawnieniem przyrządu i toku analizy.

Dla większości pierwiastków czułość omawianej metody waha się w granicach 20–0.02 ppm, zaś granica wykrywalności w roztworze wodnym jest niższa od 0.1 $\mu\text{g/ml}$ (tj. 0.1 ppm) (5). Do pierwiastków o najniższej granicy wykrywalności należy Ag, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Rb i Zn. Stwierdzono że zastosowanie rozpuszczalników organicznych (np. ketonu metylo-izobutylowego) może spowodować 2–4-krotne obniżenie granicy wykrywalności określonej dla roztworów wodnych. Dodając do analizowanego roztworu 5% butanolu T. P. Taskajewa i E. J. Wajnsztejn (26) osiągnęli czułość metody dla Zn i Cd 0.005 $\mu\text{g/ml}$ (tj. 0.005 ppm).

Dokładność metody — to odchylenie średniej wartości oznaczeń od wartości rzeczywistej. Dokładność wyników uzyskiwanych w optymalnych warunkach aparaturowych jest dla omawianej metody często lepsza niż 1%. Dużą dokładność absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej wykazali m.in. D. J. Trent i W. Slavin (27) analizując międzynarodowe wzorce skał G-1 i W-1 na zawartość kilku pierwiastków. Ogólnie można stwierdzić że zarówno granica wykrywalności jak i dokładność wyników uzyskiwanych metodą absorpcji atomowej jest dla wielu pierwiastków lepsza niż przy zastosowaniu innych metod analitycznych.

ZALETY METODY

1. Szeroki zakres stosowalności. W temperaturze płomienia nawet łatwo wzbudzalne pierwiastki, oznaczane zwykle metodą fotometrii płomieniowej emisyjnej, występują przeważnie w stanie podstawowym, a przebiegają również do absorpcji atomowej. W przypadku pierwiastków trudno wzbudzalnych fotometria płomieniowa absorpcyjna eliminuje emisyjną. Duża czułość metody umożliwia znaczenie jej do oznaczania wielu pierwiastków występujących w ilościach śladowych.

2. Mała wrażliwość na temperaturę płomienia. Ponieważ ogromna większość atomów występuje w płomieniu w stanie podstawowym, niewielki ułamek atomów wzbudzonych, którego wielkość uzależniona jest od temperatury, nie ma praktycznego znaczenia w metodzie absorpcji atomowej (w przeciwieństwie do metody emisyjnej).

3. Małe zakłócenia optyczne i chemiczne. Specyficzne, wąskoliniowe źródło światła (katoda wnękowa) i odpowiednie sprzężenie jego z detektorem powoduje, że interferencja optyczna jest na ogół mniejsza niż w fotometrii płomieniowej emisyjnej. Mniejsza jest także zakłócający wpływ różnych czynników chemicznych.

4. Proste przygotowanie próbek. Duża czułość i selektywność metody umożliwia na ogół analizowanie próbek (roztworu) bez uprzedniego rozdzielania pierwiastków lub wzbogacania w oznaczany pierwiastek. Dzięki małej ilości czynności przygotowawczych zmniejsza się też szansa zanieczyszczenia próbki lub też utraty oznaczanego pierwiastka.

5. Duża dokładność. Pod tym względem absorpcyjna spektrofotometria atomowa przewyższa w wielu przypadkach inne metody analityczne.

6. Duża szybkość wykonania analizy. Czas potrzebny na wykonanie jednego oznaczenia jest podobnie krótki jak w fotometrii płomieniowej emisyjnej. Niektórzy autorzy oceniają, że 80% tego czasu przypada na przygotowanie próbki do analizy (5). Zastosowanie urządzenia do automatycznej zmiany próbek umożliwia dokonanie analizy 200 roztworów (na określony pierwiastek) w ciągu około 30 minut. Jakkolwiek omawiana metoda nie pozwala na ogół na jednoczesne oznaczanie kilku pierwiastków, to jednak zmiana lampy trwa zaledwie kilka minut.

7. Stosunkowo niewielki koszt aparatury. W porównaniu do aparatury mogącej w pewnych przypadkach górować nad metodą absorpcji atomowej pod względem czułości lub dokładności oznaczeń (wysokiej klasy spektrografy emisyjne lub polarografy, spektrografy fluorescencji rentgenowskiej, aparatura do analizy aktywacyjnej) koszt spektrofotometru absorpcji atomowej jest stosunkowo niewielki.

PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA

W krótkim artykule przeglądowym nie sposób scharakteryzować całokształtu osiągnięć analitycznych z zakresu zastosowania absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej w problematyce geologicznej, gdyż na łamach czasopism chemicznych i geologicznych pojawiły się już setki prac z tego zakresu. Omawiana metoda stworzyła bowiem możliwość szybkiego i dokładnego oznaczania zawartości wielu pierwiastków głównych i śladowych w minerałach, skałach, glebach i wodach naturalnych. A oto kilka przykładów:

J. E. Allan (1) oznaczał tym sposobem śladowe ilości Zn w glebach. B. P. Fabricand i in. (10) zastosowali absorpcję atomową do oznaczania kilku pierwiastków (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) bezpośrednio w wodzie morskiej, natomiast J. P. Riley i D. Taylor (22) poprzedzili oznaczenie zawartości śladowych elementów w wodzie morskiej oraz skoncentrowania ich za pomocą żywic wymiennych. C. B. Belt (5) dokonał tym sposobem analizy skał krzemianowych na zawartość Cu i Zn, zaś G. Billing (fide — 5) — na zawartość Na, K, Rb i Sr. Śladowe ilości złota w różnych utworach skalnych oznaczali metodą absorpcji atomowej C. Huffman i in. (18) po uprzedniej koncentracji tego pierwiastka za pomocą ketonu metylo-izobutyloвого. V. Price i P. C. Ragland (19) zastosowali omawianą metodę do oznaczania śladowych ilości Li, Zn, Cu, Ag, Au i Fe w kwarcach różnego pochodzenia geologicznego. I. Rubeška (24) analizował spektrofotometrem absorpcji atomowej minerały siarczkowe na zawartość Ag, Zn, Cd, Cu i Pb, zaś H. C. Rensburg i P. B. Zeeman (20) oznaczali tą metodą Au, Pt, Pd i Rh.

W ostatnich latach zainteresowania wielu analityków koncentrują się wokół możliwości opracowania całkowitego toku analizy minerałów i skał krzemianowych metodą absorpcji atomowej. R. W. Nesbitt (18) przezwyciężył trudności związane z oznaczeniem Mg w skałach krzemianowych (p. wyżej) stosując jako gaz palny mieszaninę acetylenu i tlenu azotowego. C. B. Belt (6) zaproponował schemat analizy krzemianów obejmujący oznaczenie tą metodą Na, K, Mg, Ca, Mn i Fe. Zalety spektrofotometrii atomowej jako metody oznaczania Ca i Mg w minerałach i skałach podkreślili J. N. Walsh i R. A. Howie (29). Z chwilą, gdy w 1968 r. A. Katz opracował metodę spektrofotometrycznego oznaczania zawartości Si i Al w minerałach i skałach krzemianowych, nie ulega już wątpliwości, że realizacja pełnego toku analizy krzemianów metodą absorpcji atomowej jest kwestią najbliższej przyszłości.

O dynamicznym rozwoju absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej świadczy wymownie fakt, że pojawiły się już pierwsze periodyki wyłącznie tej dziedzinie poświęcone, jak „Atomic Absorption Newsletter”, wydawany od 1962 r. przez firmę „Perkin-Elmer” oraz „Atomic Absorption Spectroscopy Abstracts”, którego pierwsze zeszyty — według zapowiedzi Science Technology Agency (London) — mają ukazać się w 1969 r.

LITERATURA

1. Allan J. E. — The determination of zinc in agricultural materials by atomic-absorption spectrophotometry. *The Analyst* 86, 1961.
2. Allan J. E. — A review of recent work in atomic absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta* 18, 1962.

3. Althaus E. — Die Atom-Absorptions-Spektrophotometrie ein neues Hilfsmittel zur Mineralanalyse. *N. Jhrb. Min. Monatshefte* 1968, nr 9.
4. Angino E. E., Billings G. K. — Atomic absorption spectrometry in geology. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1967.
5. Belt C. B. — Atomic absorption spectrophotometry and the analysis of silicate rocks for copper and zinc. *Econ. Geol.* 59, 1964.
6. Belt C. B. — Major element analysis of silicate rocks by atomic absorption. *Geol. Soc. Amer. Progr. Ann. Meeting* 13, 1966.
7. Bowman J. A. — The determination of tin in tin ores and concentrates by atomic absorption spectrophotometry in the nitrous oxide-acetylene flame. *Anal. Chim. Acta* 42, 1968.
8. Christian G. D., Feldman F. J. — Determination of nonmetals by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta* 40, 1968.
9. Elwell W. T., Gidley J. A. F. — Atomic absorption spectroscopy. 2nd ed. Oxford 1966.
10. Fabricand B. P., Sawyer R. R., Ungar S. G., Adler S. — Trace metal concentrations in the ocean by atomic absorption spectroscopy. *Geoch. et Cosm. Acta* 26, 1962.
11. Grenfield S., Smith P. B., Breeze A. E., Chilton N. M. D. — Atomic absorption with an electrodeless high-frequency plasma torch. *Anal. Chim. Acta* 41, 1968.
12. Hoare H. C., Mostyn R. A., Newland B. T. N. — An ultrasonic atomiser applied to atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta* 40, 1968.
13. Huffman C., Mensik J. D., Riley L. B. — Determination of gold in geological materials by solvent extraction and atomic absorption spectroscopy. *U. S. Geol. Surv., Circ.* 544, 1967 (*Min. Abs.* 19, 1, 1968, 5).
14. Katz A. — The direct and rapid determination of alumina and silica in silicate rocks and minerals by atomic absorption spectroscopy. *Amer. Miner.* 53, 1968, 1-2.
15. Malskoff J. L., Ramirez-Munoz, Scott W. Z. — Computer techniques for three-dimensional analysis in atomic-absorption flame photometry. *Anal. Chim. Acta* 42, 1968.
16. Massmann H. — The present stand of the atomic absorption spectrophotometry. *Chimija* 1967, nr 6.
17. Menzies A. C. — A study of atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chem.*, 1960, nr 8.
18. Nesbitt R. W. — The determination of magnesium in silicates by atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* 35, 1966.
19. Price V., Ragland P. C. — Trace metals in quartz by atomic absorption spectrophotometry. *Southeastern Geol.* 7, 1966.
20. Rensburg H. C., Zeeman P. B. — The determination of gold, platinum, palladium and rhodium by atomic absorption spectrophotometry with an ultrasonic nebulizer and multi-element high-intensity hollow-cathode lamp with selective modulation. *Anal. Chim. Acta* 43, 1968.
21. Rigault C. — Applicazioni della spettrofotometria ad assorbimento atomico a ricerche di carattere geochimico. *Periodico Min. Roma* 34, 1965. (*Min. Abs.* 18, 3, 1967, 151).
22. Riley J. P., Taylor D. — Chelating resins for the concentration of trace elements from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta* 40, 1968.
23. Robinson J. W. — Atomic absorption spectroscopy. New York, 1966.
24. Rubeška I. — The determination of trace elements in sulphide minerals by atomic absorption spectrophotometry with absorption tubes. *Anal. Chim. Acta* 40, 1968.
25. Slavin W. — Atomic absorption spectroscopy. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1968.

26. Taskajewa T. P., Wajnsztejn E. J. — Powyszenie czuwalitwielnoali opredielenia cinka i kadmia atomno-absorpcionnym mietodom. Izw. Sib. Otd. AN SSSR, s. chim. nieorg. 1967, nr 9, wyp. 4.
27. Trent D. J., Slavin W. — Determination of various metals in silicate samples by atomic absorption spectrophotometry. Atomic Absorption Newsletter 3, 1964.

SUMMARY

After a short introduction into the theory of absorption atomic spectrophotometry the author discusses some details of instruments, and then the ways of preparing samples for analysis. Based on the literature data he also illustrates numerous possibilities of applying this method in geological analytical laboratories. The advantages of the absorption atomic spectroscopy are emphasized by the present author in a comparison of this method with the other analytical methods, particularly with the emission flame photometry.

28. Walsh A. — The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. Spectrochimica Acta 7, 1955.
28. Walsh J. N., Howie R. A. — Determination of calcium and magnesium in rocks and minerals by atomic absorption spectrophotometry. Trans. Inst. Mining Met. (Earth Sci. Sect.) 76, 1967.

РЕЗЮМЕ

После краткого обзора теоретических основ атомной спектрофотометрии поглощения автор приводит описание некоторых аппаратурных проблем и способа приготовления образцов для анализа. Далее, пользуясь примерами из специальной литературы, автор описывает широкий круг возможностей применения этого метода в геологических исследованиях. Достоинства этого метода показываются путем сравнения с другими аналитическими методами, в частности с пламенной эмиссионной фотометрией.