

目 录

绪论	1
第一章 原子荧光的基本原理	6
第一节 原子荧光的类型	7
第二节 原子荧光的基本方程	9
第三节 分析曲线	13
第四节 原子荧光强度和激发光源的关系	20
第五节 荧光量子效率	23
第六节 猝灭问题	24
第二章 仪器装置	27
第一节 非色散原子荧光光谱仪	27
第二节 有色散原子荧光光谱仪	30
第三节 多元素分析原子荧光光谱仪	33
第三章 激发光源	38
第一节 空心阴极灯类型	38
第二节 无极放电灯	41
第三节 激光光源	47
第四节 连续光源	53
第五节 等离子光源	55
第六节 其他光源及各种光源的比较	56
第四章 原子化器	60
第一节 火焰原子化过程的机理	60
第二节 火焰原子化器的类型	73
第三节 无火焰原子化过程的机理	76
第四节 无火焰原子化器的类型	81
第五章 检测电路	85
第一节 检测器件	85
第二节 检测电路	88

第六章	干扰因素及其消除	96
第一节	光谱干扰及其消除	96
第二节	化学干扰及其消除	102
第三节	物理干扰	104
第七章	氢化法——原子荧光光谱分析的应用	105
第一节	氢化物发生器的装置	105
第二节	氢化物—原子荧光法的干扰情况	111
第三节	氢化物—原子荧光分析法的应用实例	114
第八章	火焰原子荧光光谱分析法的应用	122
第一节	火焰原子化器及激发光源的选择	122
第二节	火焰原子荧光光谱分析法的应用实例	125
附表：在不同实验条件下所观察到的某些元素谱线的		
荧光检出限		128
表中缩写符号释义		139
参考文献		140

绪 论

原子荧光光谱法是一种新的痕量分析技术，从发光机理来看属于一种发射光谱分析方法；但与原子吸收分析也有许多相似之处，因此可以认为这一方法是原子发射光谱和原子吸收分析的综合和发展。

早在一八五九年克希霍夫 (Kirchhoff) 研究太阳光谱时就开始了原子荧光理论的研究；而后，在一九〇二年胡特 (Wood) 等开始研究原子荧光现象，并首次观察到了钠的原子荧光^[1]；到本世纪二十年代，研究原子荧光的人日益增多，发现了许多元素的原子荧光。例如奈乔尔 (Nichols) 和霍威斯 (Howes) 曾发表在高原子浓度的火焰中测定钠、锂、钡、锶和钙的弱原子荧光信号的报导^[2]；泰雷宁 (Terenin) 曾研究镉、铊、铅、铋、砷和铈的原子荧光。一九三四年，麦切尔 (Mitchell) 和蔡曼斯克 (Zemansky) 对早期原子荧光的研究进行了概括性总结^[3]。一九六二年在第十次国际光谱学会议上，阿卡玛比 (Alkemade) 介绍了原子荧光量子效率的测量方法，可直接测定原子荧光辐射强度，并预言了这一现象可能应用于分析上^[4]。以后，在一九六四年，威博尼尔明确提出：火焰原子荧光光谱法可作为一种化学分析的方法，并且导出了原子荧光的基本方程式，进行了锌、镉和汞的原子荧光分析，从此原子荧光分析进入了一个快速发展时期^[5-12]。到目前为止，原子荧光分析方面的论文已有数百篇，已出版的专著有罗贝斯卡 (Rubeska) 的《原子荧光光谱学》和凯克巴格 (Kirkbright) 的《原子吸收和原子荧光光度法》^[13-14]。

近年来我国许多科技工作者也先后开始了原子荧光光谱法的研究，并取得了一些成绩。杜文虎等人研制了冷原子荧光测汞仪，测定了粮食、土壤、矿物、岩石中的痕量汞^[15-17]；郭小伟等

研制了非色散原子荧光分析仪和无极放电灯，采用氢化法测定了矿物和岩石中微量砷、锑、铋等元素^[18]；上海冶金研究所研制了双道非色散原子荧光光度计和高强度空心阴极灯，测定铝合金、铜合金、镁合金、锌合金、球墨铸铁和合金钢中的锰、锌和镉等元素^[19]；吴联源等人合作试制了 AFS-1 型原子荧光光谱分析仪^[20]。目前，许多厂家相继制造了原子荧光光度计。温州仪器厂、西安无线电八厂等单位出售单道原子荧光光度计；宝应无线电厂和地质矿产部物探所实验工厂，生产双道原子荧光光度计。所有这些都标志着我国在原子荧光光谱分析方面有了良好的开端。

原子荧光光谱分析法的主要优点是：

(1) 灵敏度较高。特别是锌、镉等元素的检出限比其他分析方法低一、二个数量级，而且待测元素的原子蒸汽所产生的原子荧光辐射强度与激发光源强度成比例，这一特性对于改进原子荧光分析检出限提供了一个有希望的途径。现在已有二十多种元素的原子荧光分析检出限优于原子吸收分析和原子火焰发射光谱。

(2) 原子荧光的谱线比较简单，采用日盲光电倍增管和高增益的检测电路，可制作非色散原子荧光分析仪。这种仪器结构简单，价格便宜。

(3) 原子荧光是向各个方向进行辐射的，便于制作多道仪器，可同时进行多元素测定；另一方面用高强度的连续光源和电子计算机控制的快速扫描仪器可以大大提高分析效率。

(4) 分析曲线的线性较好，特别是用激光光源作激发光源时分析曲线的线性范围要比其他光度法宽二、三个数量级。

这些优点使原子荧光光谱已成为越来越被重视的仪器分析方法，与原子吸收、火焰发射等光谱分析技术互相补充，在环境科学、高纯物质、矿物和矿石、生物制品和医学分析等方面得到了日益广泛的应用。其应用情况如表 1。

原子荧光光谱法既是原子发射光谱和原子吸收光谱的综合发

表 1 原子荧光光谱法的应用情况

应用方面	被分析物质	测定元素
有色金属和黑色金属的合金	铝合金	Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn, Co, Bi
	钢铁	Ca, Cr, Cu, Mn, Bi, Zn, Co, Ni
	青铜	Zn, Cd, Fe, Mn, Cr, Cu, Ca
	锌合金	Cd, Fe, Mg, Cu, Cr, Ca
	镍基合金	As, Bi, Pb, Se, Te
	铁基合金	Fe, Ni, Cr, Cu, Mn, Si
高纯物质	高纯铜	Zn
	铀钍	Cd
	石墨	Cd, Hg, Mn, Tl
环境保护	废气	Hg, Fe, Ni, Mn, Cr, Sr, Ba, Li, K
	污水	Cu, As, Hg
	废渣	Hg
矿物与岩石	土壤	Ca, Cu, Mn, Mg, Zn, Se
	岩石	Hg, Tl, Bi, As, Sb
	海水、矿泉水	Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn, Au
	锅炉用水	Hg
油料	润滑油	Ag, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb
	原油	Ag, Pb, Zn
	燃料油	Cu, Fe, Pb, Ag, Cr, Ni, Sn, Fe, Mn, Al
	汽油	Ni
	重油	Cu
医疗	血清	Cd, Ni
	血液	Cu, Pb, Zn, As, Sb
	血浆	Fe, Pb, Cd
	尿	Pb, Cd, Cu, Zn, Mn

展起来的一种新型分析方法,显然,它和后二者有不少相似也有不少不同之处。这三种分析方法,也有各自的优点和适应的范围。一般来说元素的分析线在3000—4000 Å之间,使用这三种方法测定,其检出限大致相似,若在3000 Å以下,原子荧光光谱比其他二者的检出限低些,若在4000 Å以上时,则原子发射光谱法的检出限比其他二者低些。这三种方法的检出限比较列于表2。

判断一种仪器的好坏和方法的优劣，检出限虽是一个重要的参数，但并不是唯一的标准。由于应用了非色散系统，使原子荧光可以进行多元素分析，并且对某些元素具有较高的灵敏度，因而它在分析化学中广泛被应用。

表 2 原子发射，原子吸收和原子荧光的检出限对照

元 素	分析谱线 (μM)			检 出 限 (ng/ml)*		
				原子发射	原子吸收	原子荧光
$D_{\text{AFS}} < D_{\text{AAS}}$ 与 D_{AES}^{**}						
Ag	328.1			8	2	0.1
Au	267.6	242.8	267.6	500	10	5
Bi	223.1			2000	25	5
Cd	326.1	228.1	228.6	800	2	0.001
Ce	569.7	394.2		1000		500
Co	345.4	240.7	240.7	30	10	5
Cu	327.4	324.7	324.7	10	1	1
Gc	265.2			400	200	100
Hg	253.7			10000	250	0.2
Mn	403.1	279.5	279.5	5	2	1
Sc	402.0	391.2	402.2	30	20	10
Te	238.2	214.3	214.3	20000	50	5
Tl	377.6	276.8	377.6	20	30	8
Zn	213.8	213.8	213.8	10000	5	0.02
$D_{\text{AFS}} \approx D_{\text{AAS}}; D_{\text{AFS}} < D_{\text{AES}}$						
As	235.0	193.7	193.7	10000	100	100
Fe	372.0	248.3	248.3	30	5	8
Ni	341.5	232.0	232.0	20	2	3
Pb	405.8	283.3	405.8	200	10	10
Sb	259.8	217.5	231.1	600	40	30
Se	196.0	196.0	196.0	100000	50	40
$D_{\text{AFS}} \approx D_{\text{AES}}; D_{\text{AFS}} < D_{\text{AAS}}$						
Ga	417.2	287.4	417.2	10	50	10
Sn	488.4	429.7	373.9	200	2000	150

续表

元 素	分析谱线 (μM)			检出限 (ng/ml)*		
				原子发射	原子吸收	原子荧光
$\text{DAAS} < \text{DAFS}$ 与 DAES						
Be	234.9			1000	2	10
Hf	368.2	307.3	377.8	20000	2000	100000
Ho	410.4	416.3	410.4	20	10	150
Mg	285.2			5	0.1	1
Mo	390.3	313.3	313.3	100	20	500
Pd	363.5	274.6	340.5	50	20	40
Si	251.6	251.6	204.0	3000	20	600
Sn	284.0	224.6	303.4	100	10	50
$\text{DAAS} \approx \text{DAES}$; $\text{DAAS} < \text{DAFS}$						
Dy	421.2	421.2	418.7	50	50	500
Er	400.8			40	40	500
Lu	331.2	331.2	513.5	1000	700	3000
Rh	369.2	343.5	369.2	20	20	150
$\text{DAES} < \text{DAFS}$ 与 DAAS						
Al	396.2			5	20	100
Ca	422.7			0.1	0.5	20
Eu	459.4	459.4	462.7	0.5	20	20
Gd	434.6	368.4	368.4	600	1200	800
In	451.1	303.9	451.1	2	20	100
Nd	488.4	463.4	489.7	200	1000	2000
Pr	494.0	495.1	495.1	2	5000	3000
Ru	372.8	349.9	350.0	20	70	500
Sr	460.7			0.1	2	30
V	437.9	318.4	318.4	10	4	70
Yb	398.8	398.8	346.4	2	5	10
$\text{DAFS} \approx \text{DAAS} \approx \text{DAES}$						
Cr	425.4	357.9	357.9	4	3	5
Nb	405.9	435.9	408.0	1000	1000	1500
Tb	432.7	432.7	433.9	400	600	500

* 采用单色计—火焰光谱法测定水溶液中各元素的检出限, 以信噪比为 2σ 计算。** DAFS , DAAS , DAES 分别为原子荧光法、原子吸收法和原子发射法的检出限。

第一章 原子荧光的基本原理

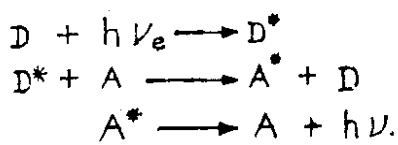
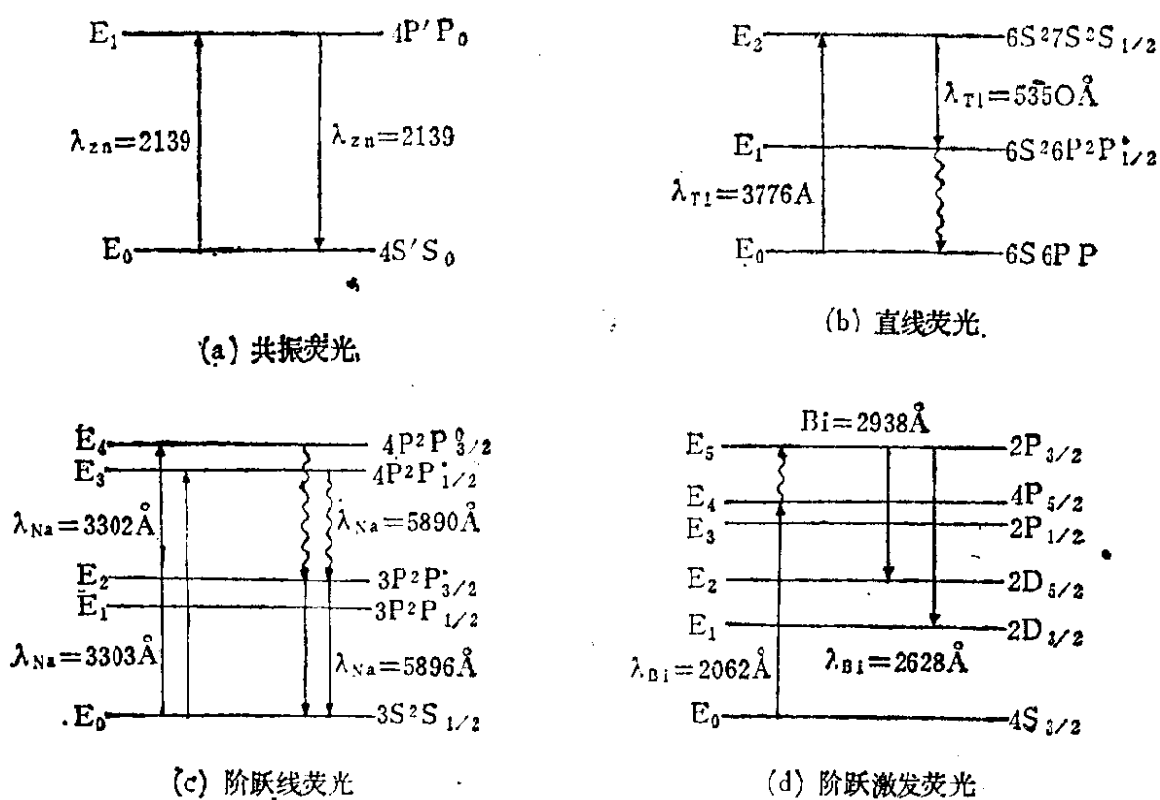
原子荧光是原子蒸汽受具有特征波长的光源照射后，其中一些自由原子被激发跃迁到较高能态，然后去激发跃迁到某一较低能态（常常是基态）而发射出特征光谱的物理现象。当激发辐射的波长与所产生的荧光波长相同时，这种荧光称为共振荧光。它是原子荧光分析中最常用的一种荧光。如果自由原子由其一能态经激发跃迁到较高能态，去激发而跃迁到不同于原来能态的另一较低能态，就有各种不同类型的原子荧光出现。各种元素都有特定的原子荧光光谱，据此可以辨别元素的存在。并根据原子荧光强度的高低可测得试样中待测元素的含量。这就是原子荧光光谱分析。

原子荧光光谱分析是在原子发射光谱分析、荧光分析法和原子吸收分光光度法的基础上发展起来的，（它和荧光分析法比较，主要的区别在于荧光分析法是测量基态分子受激发而产生的分子荧光，可用于测定样品中分子的含量；而原子荧光是原子产生的，故可用于测定样品中的原子含量。它又不同于火焰或等离子体原子发射光谱分析。）

原子发射光谱法一般用电弧、火花、火焰、激光以及等离子光源来激发，是由粒子互相发生碰撞交换能量而使原子激发发光的，其激发机理是属于热激发的。原子荧光分析则是将待测样品由原子化器来实现原子化，再经激发光束照射后而被激发，是属于冷激发，或称为光激发的。所以可以认为，原子荧光分析法是原子发射光谱和原子吸收光谱的综合和发展。

第一节 原子荧光的类型

自从原子荧光现象发现以来，由于新技术的不断发展，可调谐激光器的应用，原子荧光产生的形式更加多样化了，原子荧光的类型达十四种之多。但应用在分析上的主要有共振荧光、直跃线荧光、阶跃线荧光、敏化荧光、阶跃激发荧光等^[3,21]。这五种类型是原子荧光最基本的转换形式，如图 1 所示。并简述如下：



D —子受能量 D^* —子激发
 A —接受能量 A^* —接受激发
 $h\nu_e$ —激发能量 $h\nu_f$ —荧光辐射能

(e) 敏化荧光

图 1 原子荧光的基本类型

1. 共振荧光 共振荧光是在同一低能态与高能态被激发和跃回，因而原子所吸收辐射的波长和辐射出的荧光波长相同。由第一激发态到基态的跃进，发出的共振荧光最强。如锌原子吸收 2139 \AA 波长、镉原子吸收 2288 \AA 波长后，所发射出的原子荧光波长分别与它们所吸收的波长相同。不过由于在原子化器中受激发的原子经历了碰撞过程而损失能量，所以发射出荧光的光子数目要比所吸收的光子数目少。荧光的量子效率一般小于1。此类型的转换形式最为普遍，应用最为广泛。

2. 直跃线荧光 当价电子从基态跃迁到高能态时，再由高能态跃回到较低的激发能态，（但不是回到基态）所发射出的荧光，称为直跃线直线荧光。由于价电子跃迁到中间态所产生的能量要比所吸收的能量小，所以荧光辐射的波长要比激发辐射的波长要长。如铊原子吸收 3776 \AA 波长后，辐射出直跃线荧光的波长为 5350 \AA 。

3. 阶跃线荧光 当价电子从基态跃迁至高能态后，以非荧光辐射方式跃迁到较低能态，再以荧光辐射的形式回到基态所发射出的荧光称为阶跃线荧光。它是在不同的能态进行激发和跃回，其辐射出的荧光波长比原子所吸收的波长为长。如钠原子吸收 3303 \AA 波长以后，辐射出阶跃线荧光的波长为 5890 \AA 。这种非辐射过程是原子在原子化器中与其他粒子碰撞去激化的过程。

4. 敏化荧光 当受激的第一种原子与第二种原子碰撞时，可能把激发能传递给第二种原子、使其受激发、受激的第二种原子去激发所产生的原子荧光叫做敏化荧光。如汞和铊的混合蒸汽，汞原子首先受 2537 \AA 的辐射能所激发，被激发的汞原子同铊原子互相碰撞时，将所吸收的辐射能传给铊原子，这铊原子就辐射出以铊 3776 \AA 和铊 5350 \AA 的敏化荧光。敏化荧光在火焰中非常罕见。

5. 阶跃激发荧光 基态原子经过激发跃迁到某中间态，再从中间态阶跃至高能态，该原子由高能态跃回到低能态所放射出的荧光称为阶跃激发荧光。如铋 2062 \AA 受激发后先跃迁至 $4P_{5/2}$ 能

态，然后阶跃至 $2P_{3/2}$ 能态。该原子由高能态跃回到 $2D_{3/2}$ 和 $2D_{5/2}$ 而产生铋 2628 \AA 和铋 2938 \AA 波长的阶跃激发荧光。

第二节 原子荧光的基本方程

如前所述：原子荧光光谱法就是用一定强度的激发光源照射含有一定浓度的待测元素的原子蒸汽时，将产生一定强度的原子荧光，测定原子荧光的强度即可求得待测样品中该元素的含量。因此原子荧光的发光强度和待测样品中某元素的浓度、激发光源的发光强度以及其他参数之间所存在的基本函数关系是原子荧光光谱法的理论基础。威博尼尔研究了这些量之间的关系、并导出了这些函数的关系的基本方程式^[5]。

$$J_{fv} = \Phi J_{av} \quad (1)$$

Φ 是原子荧光量子效率； J_{av} 为被吸收的光强度。通常用比尔——朗伯特定律来表示。即：

$$\begin{aligned} J_{fv} &= \Phi [J_{0v} - J_{0v} e^{-K_v \cdot L \cdot N_0}] \\ &= \Phi J_{0v} [1 - e^{-K_v L N_0}] \end{aligned} \quad (2)$$

式中 K_v 为某一频率的峰值吸收系数(厘米⁻¹) N_0 为单位长度内基态原子数(原子数/厘米) L 为通过火焰的路程长度(毫米)。

这一基本方程式是在理想的情况下求得的，即假设激发光源是稳定的，照射到原子蒸汽上的某频率的人射光强度可近似看成一常量 J_{0v} ；如果入射光是平行而均匀的光束，由原子化器(火焰和无火焰原子化器)所产生的原子蒸汽可以近似地看成理想气体，若自吸可忽略不计，则原子蒸汽所吸收的光强度 J_{av} 和发射的原子荧光强度 J_{fv} 之间有如下的简单关系。将(2)式中的指数项按泰勒级数展开。即：

$$\begin{aligned} J_{fv} &= \Phi J_{0v} [1 - e^{-K_v \cdot L \cdot N_0}] \\ &= \Phi J_{0v} \left[K_v L N_0 - \frac{(K_v L N_0)^2}{2!} + \frac{(K_v L N_0)^3}{3!} - \dots \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{(K_\nu LN_0)^4}{4!} + \dots \right] \\
= & \Phi J_0 K_\nu LN_0 \left[1 - \frac{K_\nu LN_0}{2} + \frac{(K_\nu LN_0)^2}{6} - \right. \\
& \left. \frac{(K_\nu LN_0)^3}{24} + \dots \right] \quad (3)
\end{aligned}$$

当自由原子的原子数 N_0 很低时，第二项和更高项可忽略不计，原子荧光强度简化为：

$$J_{f\nu} = \Phi J_0 K_\nu LN_0 \quad (4)$$

式(4)就是原子荧光定量分析的基本关系式。从式中可见，原子荧光光谱法仅适用于低含量的测定，因为只有当 N_0 很小时， $J_{f\nu}$ 才与 N_0 成正比。测定的灵敏度与峰值吸收系数 K_ν ，通过路程的长度 L ，量子效率 Φ 和入射光强度 J_0 ，等参数有关。因此，使用稳定的高强度的激发光源，将相应提高测定的灵敏度。

在原子荧光分析中尤其重视积分吸收系数 K 和总吸收系数 A_T ，这几个系数在近似理想情况下存在如下关系：

$$K = \int k_\nu d\nu \quad (5)$$

$$A_T = L \int k_\nu d\nu \quad (6)$$

因而对(4)式积分可得：

$$\begin{aligned}
J_f &= \int J_{f\nu} d\nu = \Phi LN_0 \int J_0 K_\nu d\nu \\
&= \Phi LN_0 J_0 \int K_\nu d\nu = \Phi LN_0 J_0 K \\
&= \Phi A_T J_0 N_0 \quad (7)
\end{aligned}$$

上式中 J_f 是原子荧光的积分强度， J_0 是激发光源的积分强度。从上述关系式可见，总吸收系数能够较严格地反应原子荧光的积分强度与原子浓度的关系。当在低浓度和同一吸收层厚度的情况下，发射线轮廓与吸收线轮廓近似时，积分吸收系数和总吸

收系数几乎相近。如发射线的轮廓愈窄，吸收层愈短，这种近似值愈好。

在上面的讨论中，原子荧光的强度是在整个空间即 4π 立体角内获得的。而在实际工作中是测量某一个方向在一定立体角内的原子荧光强度。一般认为向四周空间发射原子荧光的强度是均匀的，并且忽略自吸现象。如在垂直于激发光束的方向上检测原子荧光，那么式（7）变为：

$$J_f = J_0 N_0 \Phi A_T \omega \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \quad (8)$$

式中： ω 是激发光束的立体角， Ω 是探测原子荧光的立体角， 4π 是全空间立体角。

通常还要考虑各种可能的因素所引起的对激发光束和原子荧光的衰减。这种因素在实际测定中当然是非常复杂的。例如：原子蒸汽中各种微粒对原子荧光和激发光束的散射、自吸、背景吸收，周围环境的影响等都能引起原子荧光强度的衰减。在理想的情况下我们可以认为引起衰减的因素是不变的，因而把各种衰减因素全部由一个衰减系数来概括，那么式（8）还要作一些相应的变动。如图（2）所示，图2 X区是激发光束通过的区域，Z区是检测原子荧光立体角内的区域、Y区是原子蒸汽所占有的空间， f_x 、 f_y 和 f_z 是X、Y和Z区的衰减系数，考虑到衰减系数后（8）式变为：

$$J_f = \Phi A_T J_0 N_0 \omega \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) f_x f_y f_z \quad (9)$$

如果火焰是相对稳定和均匀的， f_x 、 f_y 、 f_z 和 A_T 都可以近似地看作一个常数，因而可以合并为常系数 B ，因此式（9）也可简化为：

$$J_f = B \Phi J_0 N_0 \omega \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \quad (10)$$

在原子蒸汽中单位体积内某元素的原子总数并不等于该元素的原子浓度。通常是将待测样品经化学处理制备成溶液进入雾化

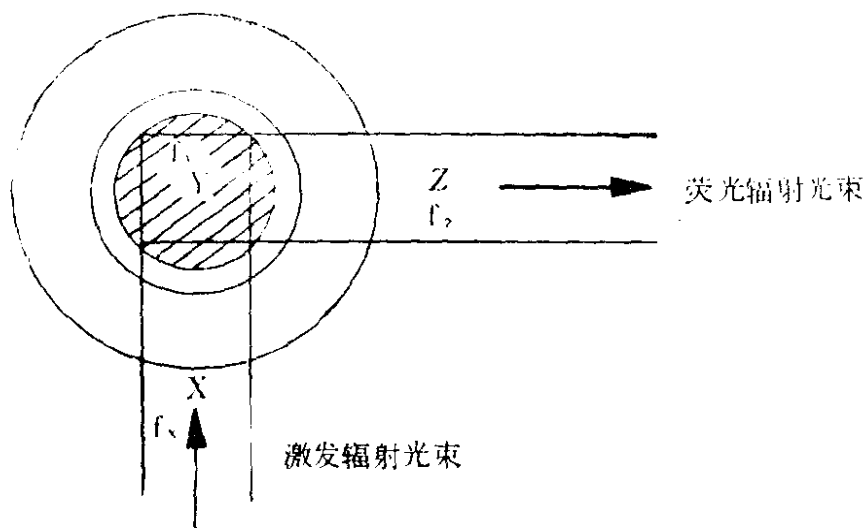


图 2 火焰的几何形状

器，雾化后再进入火焰，在火焰中形成原子蒸汽。因而原子化器的各种因素都会影响原子蒸汽中单位体积内的原子总数。考虑到这些因素后，可得到如下公式：

$$[C] = \frac{e_f \cdot q}{N_a \cdot V_f \cdot \epsilon \cdot \beta} \cdot N_0 \quad (11)$$

这是一个经验公式。式中 E_f 为火焰中气体的扩散系数， q 为进入火焰中气体的流速， N_a 为阿弗加德罗常数， V_f 为进入雾化器的溶液速率， ϵ 为样品转化成原子、分子的离解效率， β 为原子化效率。也可把 E_f 、 q 、 N_a 、 V_f 、 ϵ 和 β 合并成一个系数，以 Q 来表示即：

$$Q = \frac{N_a \cdot V_f \cdot \epsilon \cdot \beta}{e_f \cdot Q} \quad (12)$$

考虑上面所讨论的全部因素的原子荧光基本方程式，可写成：

$$J_f = \Phi \cdot A_T \cdot J_0 \cdot \omega \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \cdot f_x \cdot f_y \cdot f_z \cdot Q [C] \quad (13)$$

式 (13) 是在低浓度和低光源强度下原子荧光定量分析的基本方程式。它综合考虑了影响原子荧光积分强度的各种因素，这对于我们清楚了解原子荧光产生的全过程和原子荧光的性质是有帮助的。

但是在实际的原子荧光测定中，上式不免有点显得复杂。对于一个成型的原子荧光仪器来说，在确定的测试条件下，式(13)中所包括的各种参数都是恒定的，完全可以简单地认为原子荧光强度仅仅与待测样品中某元素的原子浓度有关、并且是存在简单的线性关系，即可写成：

$$J_f = \alpha [C] \quad (14)$$

式中， α 是一个常数。

在实际的分析中我们正是这样做的。

第三节 分析曲线

上一节导出的式(4)和(13)是原子荧光定量分析的基础，但仅仅是对于低浓度的原子荧光分析才是适用的。实际的分析样品中待测元素的浓度可能在很大范围内变化，在这种情况下，原子荧光强度和浓度之间的关系将变得较为复杂。因此有必要进一步讨论原子荧光分析曲线的形状以及分析曲线与浓度、光源强度和其他参数的关系。

原子荧光是由原子蒸汽对激发光束的吸收而产生的。因此我们先讨论一下，总吸收系数和基态原子浓度的关系。在低浓度情况下总吸收系数和积分吸收系数的关系如式(6)。从文献[22]可知：

$$A_T = JK = \frac{\pi e^2}{mc} N_j F_{ji} L \quad (15)$$

式(15)两边除以多普勒半宽度 $\delta\nu_D$ ，可得：

$$\frac{A_T}{\delta\nu_D} = \frac{\pi e^2}{mc} \frac{N_j f_{ji} L}{\delta\nu_D} \quad (16)$$

两边取对数得：

$$\log\left(\frac{A_T}{\delta\nu_D}\right) = \text{常数} + \log\left(\frac{N_j f_{ji} L}{\delta\nu_D}\right) \quad (17)$$

式中常数与单位选取有关。 N_j 为基态原子数， f_{ji} 是振子强

度， L 为通过吸收层的光程（即为吸收层厚度）。

黑尔德（Held）等人早在1931年就讨论过这些关系。而得出图3曲线。这个曲线大体可以分为A、B、C三个部分，在A部分原子浓度较低，自吸现象可忽略不计，可以用式（17）较好地描述，近似于斜率为1的直线。随着原子浓度的增加，在曲线B部分，由于谱线形状、自吸、散射等因素的影响变得不可忽略， A_{τ} 的增加比 $N_j f_{ji} L$ 的增加要慢，曲线偏离线性趋向平缓，斜率小于1。此时谱线形状对于该曲线的线性范围和特性是有很大的影响的。许多作者认为影响谱线变宽的主要因素是多普勒变宽和洛仑兹变宽。因为洛仑兹变宽主要影响谱线的两翼，而多普勒变宽则突出地影响谱线的中心部分，如图4所示。当洛仑兹变宽和多普勒变宽的相对比率不同时对于谱线的形状就有不同的影响，洛仑兹和多普勒成份的相对重要性由它们的半宽度比来量度，称为阻尼比，以 a 记之，如下式所示：

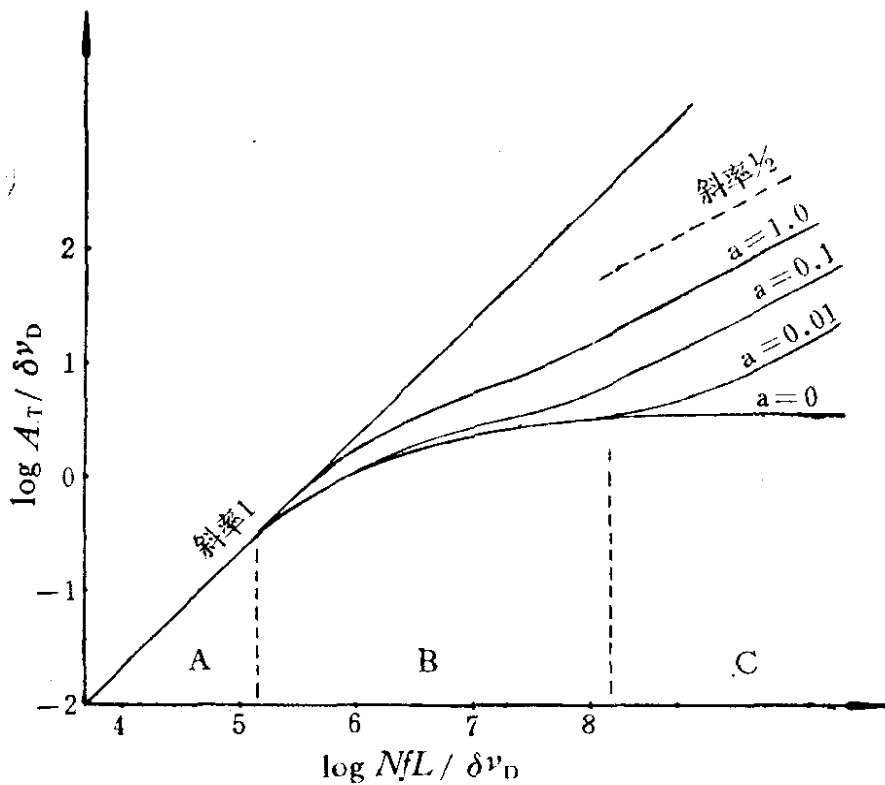


图3 增长曲线图

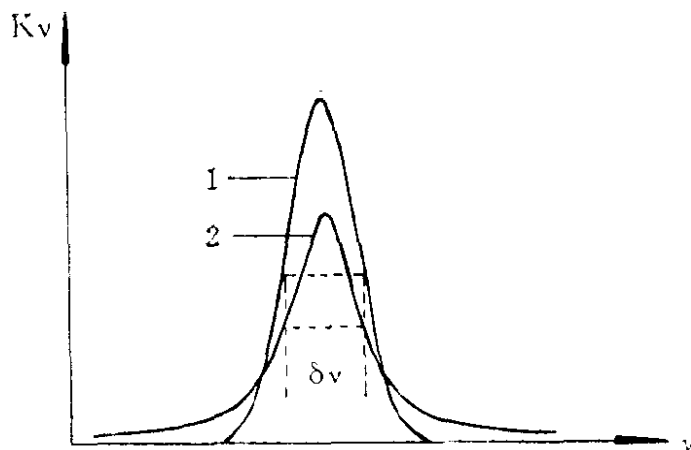


图 4 谱线变宽

图中曲线 1 是多普勒变宽，曲线 2 是洛伦兹变宽

$$a = \frac{\sqrt{hn2} \delta\nu_L}{\delta\nu_D} \approx \frac{\delta\nu_L}{\delta\nu_D} \quad (18)$$

a 值不同，曲线的形状则不同。如图 3 所示。 a 值较大，曲线的线性范围较大； a 值较小，趋向平缓较快。当逼近饱和对吸收主要起作用的是多普勒变宽，因此 a 最小甚至趋近于 0，曲线最为平缓。

如果 $N_j f_{ji} L$ 进一步增加，出现曲线的 c 部分，因为谱线两翼的吸收变得有效，在谱线两翼吸收系数是由洛伦兹效应引起的，因而：

$$A_T = \left(\frac{2\pi e^2}{MC} N_j f_{ji} L \Delta\nu_L \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

用 $\delta\nu_D$ 除 (19) 式两边，并取对数，可得：

$$\begin{aligned} \log\left(\frac{A_T}{\delta\nu_D}\right) &= \text{常数} + \frac{1}{2} \log a \\ &+ \frac{1}{2} \log \left(\frac{N_j f_{ji} L}{\delta\nu_D} \right) \end{aligned} \quad (20)$$

因而，无论阻尼比是多少，曲线以 $\frac{1}{2}$ 为斜率的直线结束。

以上一般性地讨论了总吸收系数与原子浓度的关系。在很宽的浓度范围内，原子荧光的分析曲线与上述讨论有很多相似之

处，但影响原子荧光的分析曲线的因素要复杂得多，这种复杂性主要地是由于激发光束射入原子蒸汽的路径与产生的原子荧光从原子蒸汽射出的光学路程是不同的，因此原子荧光的分析曲线是待测样品原子蒸汽的几何形状的复杂函数。

下面我们进一步从理论和实验两个方面讨论原子荧光的分析曲线。

威博尼尔和何马也司 (Hooymayers) 等人对原子荧光分析曲线的形状进行了许多的研究工作^[23,24-31]假设被测量共振荧光的立体角很小，原子蒸汽的吸收分析线不受干扰，原子蒸汽的温度和待测基态原子的分布，以及激发光束对原子蒸汽的照射都是均匀的，原子蒸汽有固定的几何形状，原子荧光的自吸可以忽略不计，发射系数和吸收系数的轮廓是相同的，如图 5a 所示，那么，可以在原子蒸汽中取一任意小的微体积元 i 来研究。 i 的边界分别为 Δx 、 Δy 和 Δz ，该单元所产生的荧光辐射通量近似等于：

$$\Delta\Phi_{Fi} = \left(\frac{\Delta\Omega'}{4\pi}\right)\Delta\Phi_a f_r \Phi \quad (21)$$

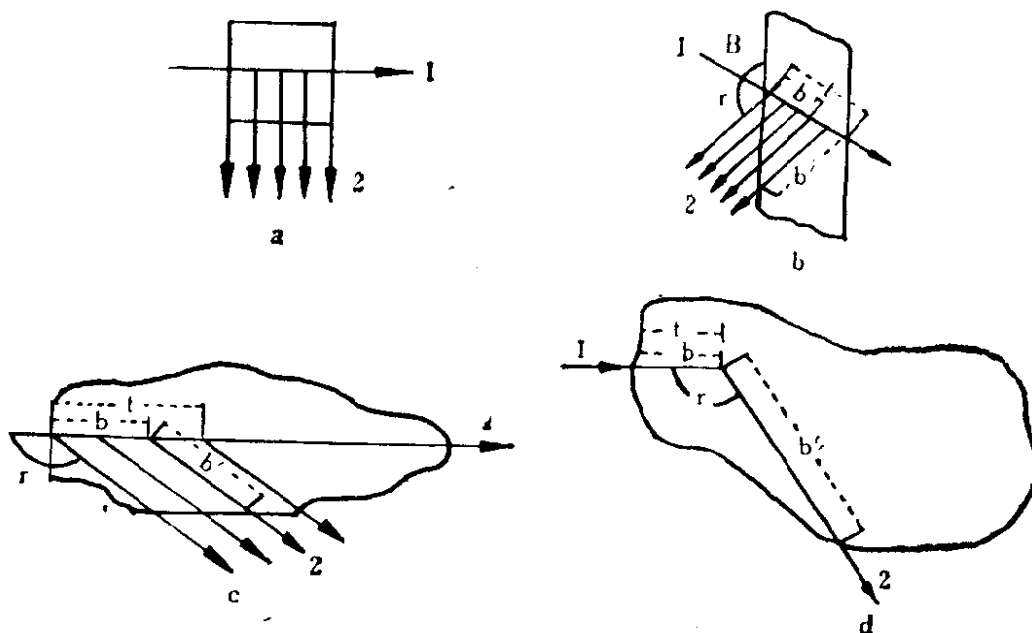


图 5 激发光束、原子蒸汽、测量光束之间的各种排列

a—何马也斯系统；b—特定条件1；c—特定条件2；d—特定条件3；1—激发光束；2—观察光束

式中 $\Delta\Phi_{Fi}$ 的单位是尔格·秒⁻¹， $\Delta\Omega'$ 是由检测系统测量原子荧光的立体角，以弧度为单位； $\Delta\Phi_a$ 是分析原子从激发光束吸收的辐射通量，以尔格·秒⁻¹为单位； Φ 是荧光量子效率，即发射的荧光量子数与吸收的光量子数之比； f_r 是考虑到自吸而损失的荧光辐射； 4π 是一个球面的弧度数。

对于每一个微体积元 i 来说，其所对应的函数 $\Delta\Phi_a$ 依赖于激发光束的方向和火焰边缘的距离 b ；并与特定原子吸收线的原子常数、火焰内的原子浓度和激发辐射的光谱分布等有关。而 f_r 是原子荧光在原子蒸汽中通过的光程 b' 、特定原子荧光线的原子常数和待测原子浓度的函数所决定的。因而：原子谱线的吸收系数在一定谱线波长范围内是随频率而变化，它可由沃伊特(Voigt)轮廓来描述。即：

$$K_\nu = K_0 \delta_\nu \quad (22)$$

式中 K_ν 是相对频率为 ν 的吸收系数， K_0 是在相对频率 $\nu=0$ 处纯多普勒变宽的峰值吸收系数， δ_ν 即沃伊特轮廓函数，由下式给出：

$$\delta_\nu = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (\nu - y)^2} dy \quad (23)$$

式中： ν 是在多普勒半宽度间隔中从峰值频率 ν_0 算起在谱线上任何一点的相对频率， y 是在多普勒半宽度间隔中从某 ν 处算起在谱线上任意一点的相对频率， a 是阻尼常数，定义如式 (18)。

相对频率 ν 的定义如下：

$$\nu = \frac{2(\nu - \nu_0) \sqrt{hn2}}{\Delta\nu_D} \quad (24)$$

积分变量 y 的定义为：

$$y = \frac{2\delta \sqrt{hn2}}{\Delta\nu_D} \quad (25)$$

式中 δ 是从 $\nu - \nu_0$ 算起的变量。

对于纯多普勒变宽的峰值吸收系数 K_0 以厘米⁻¹ 为单位，由下式给出：

$$K_0 = \frac{2\sqrt{hn^2} X n_0 f}{\sqrt{\pi} \Delta\nu_D} \quad (26)$$

式中 $X = \pi e^2/mc$, (m 和 e 是电子的质量和电荷, 以克和静电单位为单位, c 是光速以米·秒⁻¹ 为单位, X 的单位是厘米²·秒⁻¹), f 是原子跃迁的吸收振子强度, n_0 为原子浓度。

为了以后计算的方便, 还要介绍两个函数, α_c 为连续辐射的吸收, 其定义如下:

$$\alpha_c = \int_{-\infty}^{\infty} [1 - \exp(-tK_0\delta_\nu)] d\nu \quad (27)$$

t 是激发光束通过原子蒸汽的总路径。 α_L 为锐线光源其定义如下:

$$\alpha_L = \int_{-\infty}^{\infty} \delta_\nu [1 - \exp(-tK_0\delta_\nu)] d\nu \quad (28)$$

α_c 随着 t 增加而增加, 没有确定的极限, 而 α_L 当 t 趋近于无穷大时有确定的极限, 即

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \alpha_L = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

因此对于连续光源, 在原子化器内由原子蒸汽体积元所吸收的辐射通量为:

$$\Delta\Phi_{AC} = E_0 \left(\frac{\Delta\Omega}{4\pi} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{\Delta\alpha_c}{\Delta x} \right) \quad (29)$$

式中 E_0 是单位频率的辐照度, 以尔格·秒⁻¹·厘米⁻² 为单位; $\Delta\Omega$ 是激发光束的立体角, 以立方弧度为单位; Δx 、 Δy 和 Δz 以厘米为单位; 微分 $\Delta\alpha_c/\Delta x$ 相应于沿激发光束方向单位长度所吸收的辐射, 4π 是一个球面立体角数, 假设入射光沿 x 轴方向与 $y-z$ 平面垂直。

类似地、对于线光源的情况、所吸收的辐射通量为:

$$\Delta\Phi_{AL} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E'_0 \left(\frac{\Delta\Omega}{4\pi} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{\Delta\alpha_L}{\Delta x} \right) \quad (30)$$

式中 E'_0 是一条谱线的积分辐照度。

而自吸收系数 f_s 无论对于线光源或者连续光源都是相同的，为

$$f_s = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta_{\nu'} [1 - \exp(-b'K'_0\delta_{\nu'})] d\nu' \quad (31)$$

式中 δ'_0 是由方程(23)定义的沃伊特轮廓积分，只是 ν' 表示荧光辐射的相对频率，而不是激发辐射的相对频率； b' 是原子荧光体积元通过原子蒸汽的光程； K'_0 是假设仅有多普勒变宽的情况下，可由方程式(26)所定义的峰值吸收系数来表示，它围绕中心频率 ν_0 两旁很窄处所进行的中心吸收， K'_0 与 K_0 的峰值吸收系数是相差极微所包围的面积，对于共振荧光， $K_0 = K'_0$ 。因而从上述的推导可知，无论是连续光源或线光源激发都与原子荧光辐射的沃伊特函数有关。

其整个原子蒸汽的总原子荧光辐射通量等于原子蒸汽中各个体积元原子荧光辐射通量的总和，即：

$$\Phi_{F\nu} = \sum_i \Delta\Phi_{Fi}\delta_{\nu} \quad (32)$$

式(32)概括了各种类型的激发光源，原子蒸汽吸收线的轮廓，原子蒸汽的几何形状，自吸收，激发光束照射原子蒸汽的立体角和检测系统测量原子荧光的立体角等这些因素对于实际检测到的原子荧光强度的影响，它比式(4)和(13)更符合实际情况。在变化较大的试液浓度范围内，根据式(32)计算得到的和实验得到的分析曲线符合得较好。

根据方程式(32)对三种特定条件进行数值计算，所得结果大概情况如下：

特定条件 I：是用单一激发光束以角 θ 照射平面平行的原子蒸汽，在 $\theta + \gamma$ 角方向上观察从原子蒸汽正面射出的全部荧光光束。如图5b，在低浓度的情况下，无论用线光源或连续光源所计算得出的结果，其所有分析曲线的斜率都为1的直线。在高浓度的情况下，分析曲线的斜率都稍偏正，接近于0，其中用连续光源比用

线光源所得到的分析曲线的斜率稍大。

特定条件 II: 用单一激发光束照明不规则形状的原子蒸汽, 观察在吸收路径长度 l 内和相对于激发光束成 γ 角时, 从原子蒸汽中射出的原子荧光如图 5c 所示。计算结果是: 在低浓度时无论用线光源或是连续光源所有的分析曲线都是斜率为 1 的直线; 在高浓度的条件下用连续光源激发算得的分析曲线渐近于 0 斜率, 而用线光源激发的分析曲线可能出现一个锐的极大值, 或者两个极大值, 或者一个宽的极大值, 其后均出现负的斜率。

特定条件 III: 指的是用单光束照射不规则形状的原子蒸汽, 并观察在激发光束方向上某原子蒸汽中某一点所产生的原子荧光, 如图 5d 所示。计算结果是: 在低浓度时, 无论用线光源还是用连续光源所得到的分析曲线都是斜率为 1 的一段直线, 但在高浓度的情况下用连续光源的分析曲线含有一个或几个极大值, 其斜率几乎接近于 0; 用线光源激发的分析曲线也出现一个或几个极大值, 而后出现一个较陡的负斜率, 最后又渐趋平缓。

对于不同形状的原子蒸汽, 或是用不同方式照射和观察, 而在低浓度情况下都是斜率为 1 的直线, 因此在低浓度条件下的原子荧光分析是普遍适用的。

据上所述, 式 (32) 仅对于共振荧光才是适用的, 对于非共振荧光要作一些相应的修改, 除荧光量子效率等常数要作修改外, 还要考虑原子蒸汽吸收线的轮廓和非共振荧光线的轮廓之不同, 因而 δ 不同于 δ' , 阻尼常数, K_0 和 K'_0 也是不同的, 此时式 (32) 变得复杂得多。

第四节 原子荧光强度和激发光源的关系

从式 (4) 和 (13), 或者 (32) 可以看出原子荧光强度和激发光源的强度之间存在线性关系。从理论上讲提高激发光源的强度, 即可增加原子荧光的强度, 也就是说可以降低原子荧光分析的检出限。似乎这是降低原子荧光检出限的一个有希望的途

径。然而，应该知道式（4），（13）或者式（32）是在低浓度和低光源强度的条件下才能成立的。在用低强度光源照射原子蒸汽时，峰值吸收系数 K_p 仅与波长和原子蒸汽的浓度有关。光源强度过大增加吸收系数就变成了入射光功率的函数，即所谓非线性吸收。当光源的发光强度增加到某一限度，共振荧光低能级和高能级之间的跃迁的粒子数达到了动态平衡，出现饱和效应。此时原子荧光的强度不再随激发光源强度的增加而增加，式（13）

（14）及（32）就不能成立了。所以企图通过无限提高激发光源强度来改善原子荧光分析检出限会受到一定的限制。但是在饱和效应的情况下，可减少激发光源的不稳定对原子荧光信号的影响，这一点对于原子荧光分析却是有利的。关于饱和效应的最新研究成就，请参阅文献〔26〕。同样，在高浓度的情况下，前面推导的基本原子荧光方程式也不能适用，使用不同的光源激发，会有不同的结果。威博尼尔等人导出了在这些情况的原子荧光基本方程式如下〔32〕：

（A）在低浓度的情况下，采用连续光源激发的原子荧光面辐射强度：

$$B_f = C_1 K_{lu} n_0 X_l f_{lu} \Delta \lambda_a B_{c,lu} \Phi \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \left(\frac{Ll'}{A_r} \right) \quad (33)$$

（B）在高浓度的情况下，采用连续光源激发的原子荧光面辐射强度：

$$B_f = 2 B_{c,lu} \Delta \lambda_a a l' \Phi \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \sqrt{\frac{C_2 L l'}{\pi}} \cdot \frac{1}{A_r} \quad (34)$$

（C）在低浓度的情况下，采用线光源激发的原子荧光面辐射强度：

$$B_f = K_{lu} n_0 X_l f_{lu} \delta_{lu} B_s \Phi \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \left(\frac{Ll'}{A_r} \right) \quad (35)$$

（D）在高浓度的情况下，采用线光源激发的原子荧光面辐射强度：

$$B_f = 2 B_s l' \Phi \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \sqrt{\frac{a_F L}{\pi K_F n_0 X_l f_l}} \cdot \frac{1}{A_r} \quad (36)$$

上述四个公式中符号的定义如下:

$$C_1 = \sqrt{\pi} / 2\sqrt{hn_0},$$

$$C_2 = \sqrt{\pi} / hn_0,$$

$K_{lu} = X\lambda_{lu}^2 / C_1 \sqrt{\pi} C \Delta\lambda_D$, 纯多普勒变宽而修改过的原子吸收系数,

$X = \pi e^2 / mc$ 厘米²·秒⁻¹, 其中 m 为电子质量, 以克为单位, e 为电子电荷, 以静电单位为单位,

n_0 = 基态原子浓度, 以厘米⁻³,

X_l = 处于吸收跃迁过程中的低能态原子的分数, 无单位,

$f_{lu} = l \rightarrow u$ 跃迁的吸收振子强度, l 表示较低能态, u 表示较高能态, 无单位,

C = 光速, 以厘米·秒⁻¹为单位,

$\Delta\lambda_D$ = 吸收线的多普勒半宽度, 毫微米,

$\lambda_{lu} = l \rightarrow u$ 跃迁的吸收线峰值, 以厘米为单位,

$B_{c\lambda lu}$ = 连续光源的光谱面辐射强度, 以尔格秒⁻¹厘米⁻²球面度⁻¹毫微米⁻¹为单位,

B_s = 线光源面辐射强度, 以尔格秒⁻¹厘米⁻²球面度⁻¹为单位,

Ω = 光源照射原子蒸汽的立体角, 球面度为单位,

L, l, l' = 吸收光路长度 (厘米), 荧光光路的长度 (厘米和原子蒸汽的高度 (厘米),

A_s = 整个原子蒸汽的表面积, 以厘米²为单位,

Φ = 荧光量子效率,

δ_{lu} = 考虑到线光源与吸收线相比较有一定的半宽度而引进的一个系数, 无单位,

a_f = 吸收荧光的阻尼常数,

K_f = 修改过的吸收系数, 仅适用原子荧光的再吸收,

X_f = 在荧光再吸收过程中处于低能态的那部分原子,

f_f = 荧光再吸收的吸收振子强度。

式 (33—36) 在一定程度上反映了激发光源和原子荧光强度

的关系。特别是在高浓度的情况下，用连续光源激发还是线光源激发是有很大差别的。用连续光源激发检测的 B_i 与 N_0 无关，而用线光源激发得到的 B_i 则与 $\frac{1}{\sqrt{n_0}}$ 成正比。在上节分析曲线的对比中也谈到了这一情况，这一差别反映了激发光源的光谱分布对原子荧光强度的影响。

第五节 荧光量子效率

荧光量子效率这一参量是发射荧光光子数与吸收激发光源光子数的比。在原子化器中，原子吸收了激发光源的光子后跃迁到高能级，然后它又可能回到原来的能级产生共振荧光，也可能跃迁到其他能级产生非共振荧光，或者无辐射跃迁到其他能级不产生荧光，等等。

如果处于高能态的原子仅跃迁到其他能级产生各种类型的原子荧光，一般处于高能态 i 的原子跃迁到较低能态 j （但不一定是基态）的荧光量子效率 Φ 可用下式表示^[33,34]。

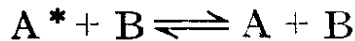
$$\Phi_{ij} = \frac{\Phi_F}{\Phi_A} = \frac{A_{ij}}{\sum_k A_{ik}} = \frac{\nu_{ij}}{\nu_{oi}} \quad (37)$$

式中： Φ_F 是单位时间发射的荧光能量； Φ_A 是单位时间吸收激发光源的能量； A_{ij} 是 i 态到 j 态的爱因斯坦自发发射几率，以赫芝表示； $\sum A_{ik}$ 是从较高能态 i 到所有其他可能跃迁的能态 k 的爱因斯坦自发发射几率的总和，以赫兹表示； ν_{ij} 是 i 态跃迁到 j 态的荧光频率； ν_{oi} 是 o 态到 i 态的吸收跃迁频率。因 $\nu_{ij} \leq \nu_{oi}$ 所以荧光量子效率一般小于1。

但是，受激原子除了可能自发地跃迁到其他能级发出原子荧光外，也可能和其他粒子碰撞而把这一部分的能量变成热运动或其它形式的能量，因而无光辐射跃迁，这种现象我们就叫做原子荧光的猝灭。荧光的猝灭要影响荧光量子效率，降低原子荧光的强度。此时式(37)应改为：

$$\Phi_{ij} = \frac{A_{ij}}{\sum_k A_{ik} + \sum_l K_{xl} [X_l]} \cdot \frac{\nu_{ij}}{\nu_{oi}} \quad (38)$$

式中： A_{ij} 、 A_{ik} 、 ν_{ij} 和 ν_{oi} 的含义同前。 $[X_l]$ 是 l 种猝灭粒子的浓度， K_{xl} 是 l 种粒子的猝灭常数，指的是单位时间单位浓度产生猝灭的粒子数。例如：A种受激原子和B种原子发生碰撞时，A种原子把能量传递给B种原子，并不受激发，而受激的A种原子产生无辐射跃迁，可用下述反应式表达：



单位时间猝灭的粒子数与A种粒子（受激原子）和B种粒子的浓度积成正比，即：

$$I_x = K_{xb} [A^*] [B] \quad (39)$$

比例常数 K_{xb} 就叫做B种粒子的猝灭常数，猝灭常数与A、B两种粒子的原子量、猝灭截面有关，下面将进一步讨论。

第六节 猝灭问题

假设原子蒸汽中存在A和B两类粒子，忽略这两种粒子的微观结构，那么单位时间单位体积的碰撞数为：

$$Z_{AB} = [A][B]\pi(r_A + r_B)^2 \bar{v} \quad (40)$$

式中 r_A 和 r_B 分别是A和B种粒子的半径， \bar{v} 是它们的平均相对速度， Z_{AB} 为碰撞数。实际上原子和分子没有确定的半径，只要A和B两种粒子的相对距离小于 $(r_A + r_B)$ ，这两种粒子就会发生碰撞，因此也可以认为 $\pi(r_A + r_B)^2$ 即是A和B两种粒子的碰撞截面，通常用 $\sigma_a^2 = (r_A + r_B)^2$ ，或者 $S = \pi(r_A + r_B)^2$ 来表示。

根据统计物理学，由麦克斯韦—玻耳兹曼分布可求得两种粒子的相对平均速度为

$$\bar{v} = \left[\frac{8KT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

以式(41)代入式(40)得

$$\begin{aligned}
Z_{AB} &= [A][B]\pi(r_A + r_B)^2 \left[\frac{8KT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \\
&= [A][B]\sigma_a^2 \left[8\pi KT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \\
\text{或} \frac{Z_{AB}}{[A][B]} &= \sigma_a^2 \left[8\pi KT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (42)
\end{aligned}$$

$Z_{AB}/[A][B]$ 表示单位时间单位体积内一个A粒子和一个B粒子碰撞的几率，如果A粒子是受激发原子，B粒子是猝灭粒子，那么 $Z_{AB}/[A][B]$ 即是猝灭常数 K_{vb} 因此

$$K_{vb} = \sigma_a^2 \left[8\pi KT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (43)$$

式中 K 是玻耳兹曼常数， T 是以绝对温度表示的火焰温度， M_A 是受激原子的质量、 M_B 是猝灭粒子的质量，以克为单位。

从式〔43〕可知猝灭常数与受激发原子和猝灭粒子的质量以及两种粒子的猝灭截面 σ_a^2 有关，其中 σ_a^2 的影响最大， σ_a 是两种粒子质点间的距离，粒子越小， σ_a^2 越小，碰撞的几率越小，猝灭几率也越小。

综合上述情况可以看到要降低猝灭效应的影响就要降低猝灭粒子的浓度，特别是猝灭截面较大的粒子的浓度。

詹肯斯（Jenkins）等人利用等温的 H_2-O_2 火焰^{〔35,36〕}，用原子荧光法测定了一些元素与猝灭粒子的猝灭截面 σ_a^2 值，见表3。

从表3中可以看出，惰性气体氩、氦与待测元素的受激发原子相碰撞时，其猝灭截面要比氮、氧、一氧化碳，二氧化碳等气体小得多，因此，我们要特别注意减小在原子蒸汽中二氧化碳、氮、氧等气体的浓度。

来尼斯等人亦研究了在不同火焰类型及温度等参量对猝灭截面的影响。他测定了在不同实验条件下的猝灭截面，见表4^{〔43,44〕}。

表 3 某些元素在不同气体中的猝灭截面^[37-42]

元素	激发触层	猝灭剂的截面 $\sigma_a^2(\text{Å}^2)$								温度 (°K)
		H ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	He	
Li	2 ² P _{1/2,3/2}	5.2	1.9	—	6.8	12.6	9.2	≤0.3	—	1400
Na	3 ² P _{1/2,3/2}	2.9	0.5	12.3	7.0	11.9	17.0	≤0.1	≤0.1	1400
K	4 ² P _{1/2,3/2}	1.0	0.9	15.5	5.6	12.4	21.4	≤0.2	≤0.08	1400
K	5 ² P _{1/2,3/2}	19.1	4.8	—	14.3	—	—	—	—	2000
Rb	5 ² P _{1/2,3/2}	0.6	1.3	25.0	6.1	11.8	24.0	≤0.3	—	1400
Rb	5 ² P _{3/2}	1.0	—	—	13.7	—	—	—	—	340
Cs	6 ² P _{1/2,3/2}	1.8	5.6	—	25.1	—	—	—	—	1400
Tl	7 ² S _{1/2}	0.03	1.8	13.2	6.4	13.6	32.5	≤0.1	≤0.12	1400
Pb	6P7S ³ P ₁	0.4	8.0	15.0	5.7	13.0	29.0	≈0.0	≈0.0	1400
Hg	6 ³ P ₁	8.0	—	20.0	<0.3	6.5	5.0	—	—	300

表 4 在火焰和无火焰原子化器中不同气流对荧光量子效率的影响

吸收介质的组分	火焰 温度 (°K)	火 焰					无 火 焰		
		Na	K	Li	Tl	Pb	Ag	Hg	Cd
2H ₂ —O ₂ —10Ar	1800	0.75	0.37	0.15	0.33	0.22	—	—	—
6H ₂ —O ₂ —4N ₂	1800	0.049	0.049	0.015	0.099	0.100	—	—	—
2H ₂ —O ₂ —4N ₂	2100	0.066	0.047	0.04	0.070	0.079	—	—	—
H ₂ —O ₂ —4N ₂	1600	0.044	0.03	—	0.054	0.069	—	—	—
0.4H ₂ —O ₂ —4N ₂	2200	0.042	0.078	0.017	0.042	0.067	—	—	—
Ar	—	—	—	—	—	—	0.46	0.59	0.30
空气	—	—	—	—	—	—	0.07	0.02	0.06
He	—	—	—	—	—	—	—	0.9	—

原子还可以和分子相撞，受激原子的激发能转换为分子的离解能或其他化学反应能，或者转换为分子的内能等等而产生分子猝灭效应。

此外原子蒸汽中还可能存在固体微粒，受激原子与其碰撞也可能产生猝灭效应。

猝灭现象将严重地影响原子荧光分析，所以提高原子化效率，使原子蒸汽中的未原子化的分子或其他微粒减少，用氩气稀释氢氧火焰等以降低猝灭截面都可减少猝灭现象。

第二章 仪器装置

由于荧光辐射强度在各个方向几乎相同，可从火焰的任意角度探测荧光信号。在多数情况下，探测器和激发光束成直角。目前实验室所用的原子荧光仪器类型很多，可归纳为下述几种。

第一节 非色散原子荧光光谱仪

非色散原子荧光光谱仪，由激发光源、原子化器、日盲光电倍增管、放大检测系统、以及滤光器和相应的光学系统组成。如图（6）。这种仪器的特点是：结构简单、操作方便、价格低廉、可作为若干特定元素的专门分析仪器。非色散原子荧光光谱仪大都采用具有较宽频带的普通滤光片、较窄频带的干涉滤光片、液体滤光片和气体滤光片作为粗略的波长选择，消除不必要的光谱

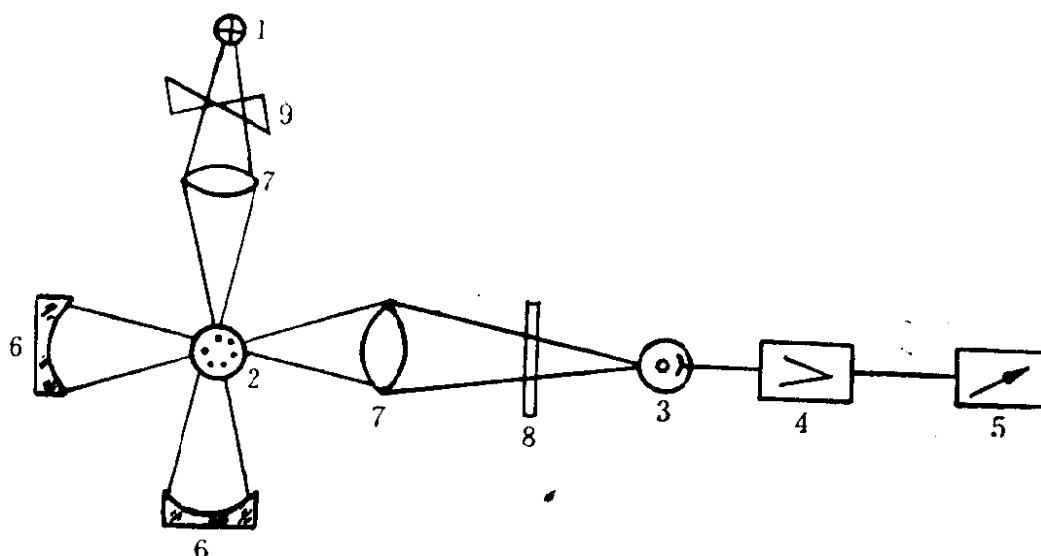


图 6 非色散原子荧光装置示意图

1—激发光源；2—火焰或其他原子化器；3—日盲光电倍增管；4—放大器；5—检测器；6—反射镜；7—聚光透镜；8—滤光器；9—切光器

干扰。由于火焰在可见光区辐射的背景很强，在检测该波段的荧光谱线时，要加入滤光片才能有效地消除背景的干扰^[45-56]。在非色散原子荧光光谱仪器中，滤光器是个重要部件，因为它可以将被测元素谱线与附近的其他谱线有效地分离，并可使分析线与背景之间有最好的信噪比。好的滤光器与中等色散能力的单色仪具有同等的效果。目前常用的滤光器是由以下几种方式组成的：第一种是切截滤光片。它包括切截短波滤光片和切截长波滤光片。它们是由几块调色玻璃薄片组成。其通带宽为350—500埃，透过率30%左右，滤光器可使通带正好处在所需波长的中心位置。但它抑制有害的分子谱带还不够理想^[57]。第二种是干扰滤光片。在光学玻璃上沉积着半透明金属膜，逐层喷镀介质材料到所需的中心波长，然后于介质膜上再镀上金属膜，附上一个切截滤光片加以保护。它使入射光在金属薄膜间来回反射形成干扰波。这种干扰滤光片的通带宽在50埃以内，可见光的透过率为40~60%，紫外光的透过率为20~30%。详见表5。第三种是液体滤光片。例如，有人用70%NiCl₂和30%CoCl₂的混合溶液盛入直径30毫米，厚5毫米的硬质玻璃管中，两端盖上两块直径30毫米，厚1.5毫米的石英片，以邻苯二甲酸酐粘合剂封闭，这种滤光片通过的中心波长是2537 Å，透过率65~70%^[15]；另一种是在10毫米厚石英池中装入浓度为200毫克/升的2,7二甲基-3,6二偶氮环庚-1,6二烯过氯酸盐，以它和切截滤光片组成滤光器。这种滤光器可以通过2300~3000埃和3500~4000埃两个波段区。如果再用一个装有300毫克/升NiSO₄·6H₂O溶液的石英池把3500~4000埃的光区切截，这时只有2300~3000埃波长可以通过，透过率为35~40%，适于测定汞等元素^[58]。第四种是气体滤光片。是在直径25毫米、长52毫米的石英管中充入氯气。这种滤光片可以把2800 Å以上的谱线滤掉，适用于测定波长在2800 Å以下的荧光谱线^[59-61]。

这种采用滤光片和日盲光电倍增管所装置的仪器，可达到单色器的效果。所以大多数非色散原子荧光光谱仪都采用这种装置方式。例如，瓦尔(Warr)等用一个宽频带的干涉滤光片，透镜

表 5 常见非色散原子荧光光谱仪所用滤光片

元 素	波长 (Å)	仪 器	中心波长及带宽(Å)
Al	3961.5	Technicon AFS-6	$\lambda = 4030$
	3944.0		$\Delta\lambda(\frac{1}{2}) = 180$
Sb	2175.8		$\lambda = 2175$
			$\Delta\lambda(\frac{1}{2}) = 225$
Cd	2288.0		$\lambda = 2175$
			$\Delta\lambda(\frac{1}{2}) = 225$
Ca	4226		$\lambda = 4232$
			$\Delta\lambda(\frac{1}{2}) = 40$
Cu	3217.5		$\lambda = 3264$
			$\Delta\lambda(\frac{1}{2}) = 40$
Se	2039.9		$\lambda = 2175$
			$\Delta\lambda(\frac{1}{2}) = 225$
Zn	2138.6		$\lambda = 2175$
			$\Delta\lambda(\frac{1}{2}) = 225$
Al	3082.2	Techtron AA-4 RCA931A	$\lambda = 3130$
			$\Delta\lambda(\frac{1}{2}) = 220$
Be	2318.6		$\lambda = 2050$
			$\Delta\lambda(\frac{1}{2}) = 350$
Cr	3593.5		$\lambda = 3600$
			$\Delta\lambda(\frac{1}{2}) = 600$
Cu	3247.5		$\lambda = 3600$
			$\Delta\lambda(\frac{1}{2}) = 600$

和光电倍增管 (R213, R106, 931A) 组成带有滤光片的非色散原子荧光光谱仪^[62]。也有人采用卡塞格伦 (cassegrain) 反射镜系统来改善聚光能力。拉艾斯 (Raiss) 等在仪器上加了散射校正装置来扣除散射光的影响, 提高了分析的准确度^[63]。

我国研制的原子荧光分析仪都是非色散式的。前面谈及的杜文虎等人制作的非色散式冷原子荧光仪是采用滤光片和日本产的 MS-9SY 日盲光电倍增管装置, 仪器结构简单轻便^[15]; 郭小伟研制的非色散原子荧光仪是采用无极放电灯作为激发光源, 仪器装置简单实用^[18]; 吴联源等人制作的 AFS-1 型原子荧光光谱分析仪

和郭小伟等人的装置相类似；上海冶金研究所制作的双道非色散原子荧光光谱仪的检测电路设计是比较完善的，但用空心阴极灯和高强度空心阴极灯作激发光源，则不如采用无极放电灯作为激发光源更能体现原子荧光的特色。目前，我国的厂家也相继生产单道非色散原子荧光仪器，双道非色散原子荧光装置也正在研制中。上述这些仪器装置与图 6 所示相似。

第二节 有色散原子荧光光谱仪

有色散原子荧光光谱仪由激发光源、原子化器、单色器和放大检测器等部分组成。如图 7。在测量中使用机械切光器或电调制

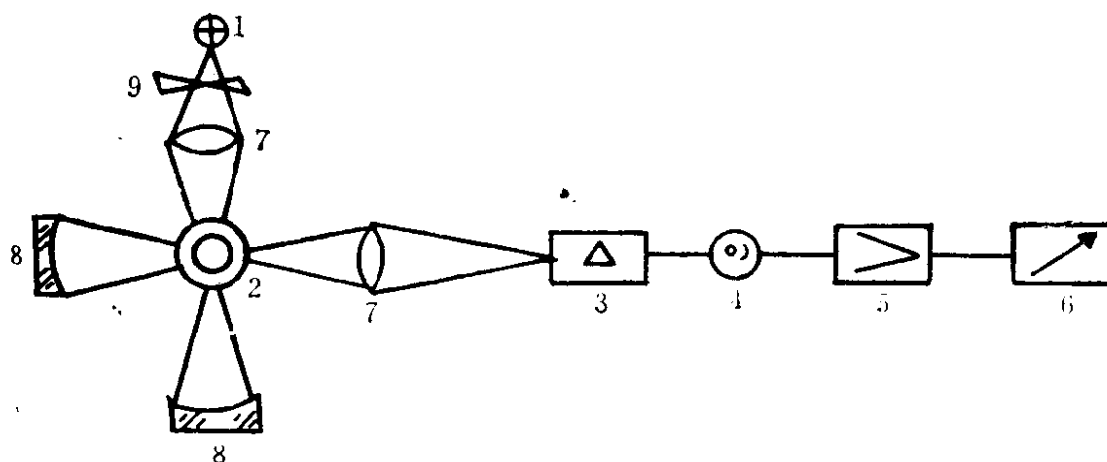


图 7 有色散原子荧光装置示意图

1—激发光源；2—原子化器；3—单色器；4—探测器；5—放大器；6—检测系统；7—聚光透镜；8—凹面反射镜；9—机械调制器

器进行调制和解调。通常采用的调制频率有 183、358 和 250 赫兹等。光源的调制频率与放大检测系统的频率同步，借以提高仪器的信噪比。

此类仪器有许多是用合适的单色仪改装的，拉祖莫夫 (Разумов) 将 C-112 型光谱仪改为原子荧光和原子吸收光谱仪。使用的是 BCB-2 型激发光源，机械调制频率，日盲光电倍增管 (R166) 进行检测，记录器为 KCI-4 型。可用于测定原子荧光和原子吸收的信号值^[7]。布诺奈尔 (Browner) 和奥密尼托 (Om-

enetto)等人用0.5米光栅单色器进行改装。外光路透镜焦距65毫米,反射透镜焦距100毫米。用这种装置测定了十一种元素,获得良好效果^[69,70]。由于原子荧光强度很低,谱线少,因而要求单色仪有较强的聚光本领,但对色散率的要求并不高。一般用0.2~0.3米光栅分光仪就能满足要求。为使光学系统更加合理,可进一步根据威博尼尔的公式来选择更好的实验条件,以获得最好的检出限^[71]。为了提高原子荧光辐射强度,许多人对入射光学系统采取了一系列措施。如增大照射的立体角,提高聚光本领以及减少散射光对低强度荧光的影响。曼斯菲尔德(Mansfield)等人采用了透镜直角照明来提高荧光强度,但相应却使噪声增加,并且由于光学材料的限制只能透过2100 Å以上的波长^[71]。如图8a。体布基(Thubbar)和西赫拉(Sychra)等人采用了全反射镜装置的直角照明来增大照射的立体角和聚光本领^[71-73]。由于球面反射镜会产生严重象差,现在普遍改用双椭圆反射镜或狭缝处加上反射镜,可以提高荧光强度。当光源的高度大于狭缝的高度时,使用双球面反射镜可缩小火焰中的光源象,降低散射光的影响。如图8b, c, d 休尔(Shull)等人为了提高进入单色仪的荧光强度,在入射光学系统中加了一个铝箔制成的椭圆形聚焦反射镜,有效地把光源辐射能量聚焦到火焰上。采用这种装置可提高检出限一个数量级,但散射光的影响严重^[74]。如图8e。麦切尔和约翰逊(Johnson)采用了反向卡塞格伦反射镜系统,即将反射镜置于原子化器与狭缝之间,结构紧凑提高了落在检测器上的荧光能量,效果良好^[75,76]。如图(8f)。有人还使用非选择性吸收的校正器和多次反射装置来提高测定的准确度和灵敏度。如图8g。此外,改进无极放电灯和高强度空心阴极灯的制造工艺,对外光路作一些必要的改进都会改善仪器的检出限^[64-68]。

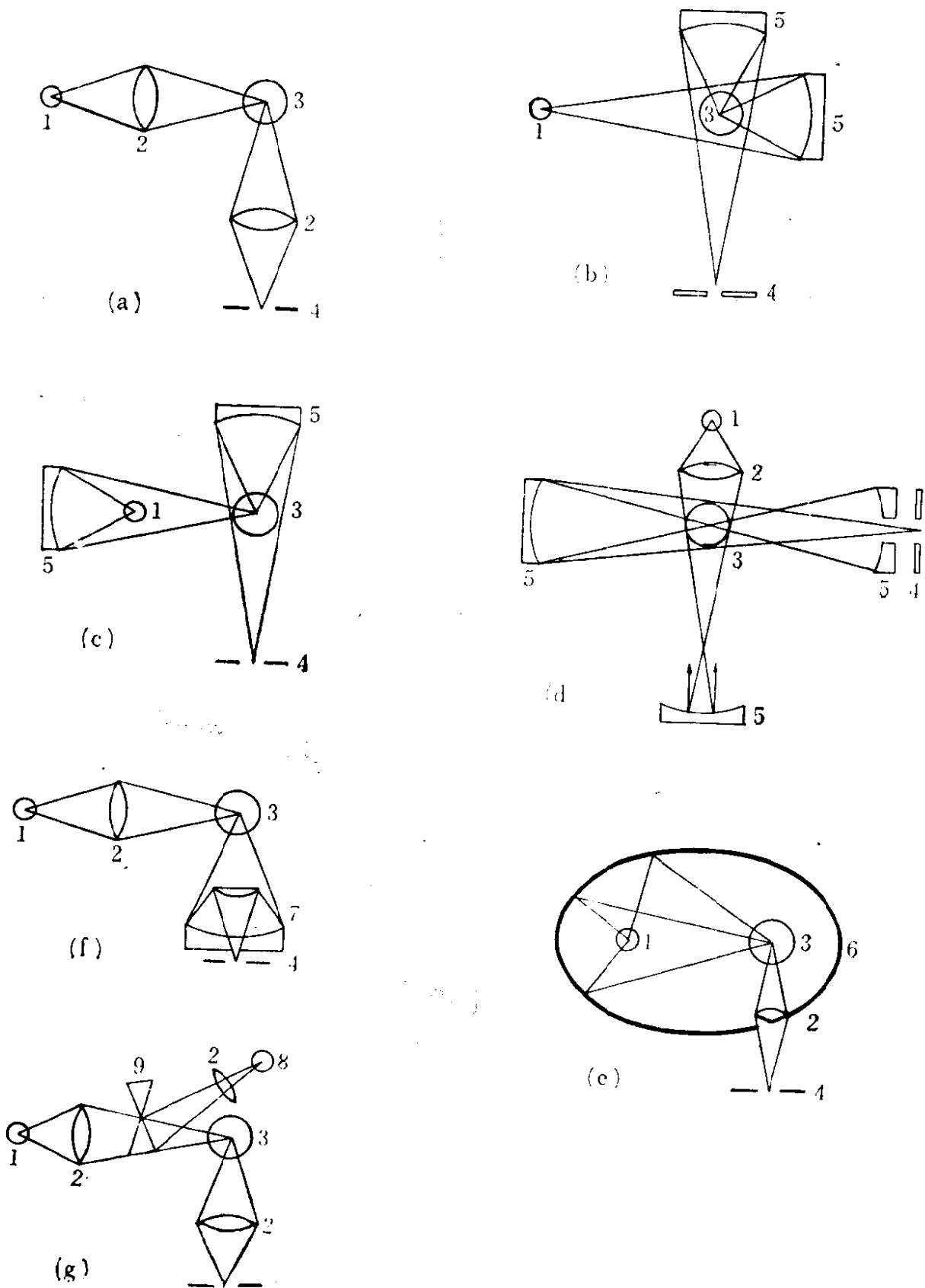


图 8 入射光学系统的各种装置

1—激发光源；2—聚光透镜；3—原子化器；4—入射狭缝；5—球面反射镜；
6—椭圆聚光反射镜；7—卡塞格伦装置；8—非选择性吸收校正装置；9—切光器

第三节 多元素分析原子荧光光谱仪

多元素分析原子荧光光谱仪也分为非色散和有色散两种类型。它们的共同特点：可同时测定多种元素，自动化程度高，并附有自动记录器，数字电压表，程序控制，电传打字等部件，工作效率很高。非色散原子荧光仪器的特点是：设备简单，适用于测定多元素，其照明立体角大，光谱通带宽，荧光信号强，能得到较低的检出限，并且没有波长漂移等现象。其不足之处是分析元素受到光电倍增管范围的限制，测定元素数目较少，并且散射光影响较大。色散式原子荧光仪器的优点是：波长范围较宽，杂散光较少，容易进行谱线选择，光谱干扰少，有较好的信噪比。其缺点是成本高，有波长漂移现象，适于进行单元素测定，操作也比较繁杂。

非色散多道原子荧光光谱仪如AFS-6道原子荧光光谱仪^[77]。它的光源是由六个脉冲频率调制的空心阴极灯，使用火焰原子化器，并带有由六个固定波长滤光片组成的滤光器，用以测定不同的元素。用光电倍增管检测，还附有交流和直流放大器、积分器和读出系统。当滤光片转轮旋转到（1）的位置时，空心阴极灯（1）和积分器（1）都处于工作状态，所检测的荧光信号由积分器（1）进行积分，并由电传打字机输出。当滤光器转到（2）的位置时，空心阴极灯（2）和积分器（2）都处于工作状态，检测到的荧光信号由积分器（2）进行积分，也由电传打字机输出。依次类推可按程序进行多个元素的分析。每个空心阴极灯的脉冲宽度是32毫秒，调制频率500赫兹，每个样品的测试时间是16秒。仪器结构的示意图，见图（9）。用这种仪器测定土壤提取物中的钙、铜、镁、锰、锌和钾等元素取得了良好的结果。

有色散多道原子荧光分光仪主要有马尔塔特原子荧光分光仪^[78-79]。这种仪器可同时测定十二个元素，自动化程度较高，有程序控制装置，脉冲光源，调节单色仪，自动进样和电传打字

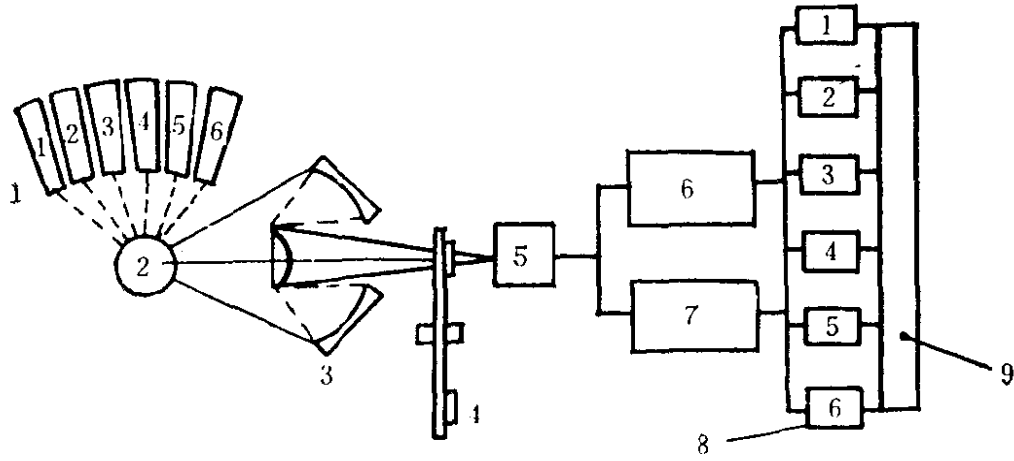


图 9 AFS-6型六道原子荧光装置

1—空心阴极灯；2—原子化器；3—卡塞格伦反射镜系统；4—滤光片转轮；
5—光电探测器；6—交流放大系统；7—直流放大系统；8—积分器；9—电传打字输出

等部分。单色仪以每秒 200 \AA 均匀速度进行转动，并能准确地停留在选定的波长处。其结构见图10。

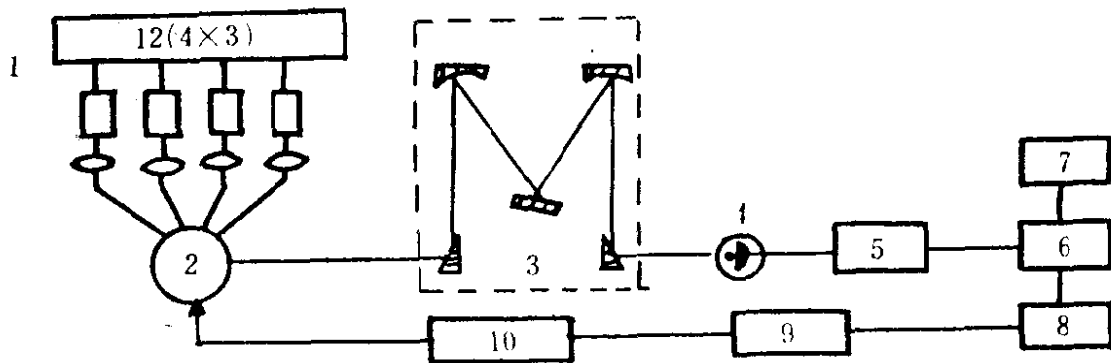


图 10 马尔塔特十二道原子荧光分光装置

1—程序可控脉冲光源及十二个空心阴极灯；2—原子化器；3—程序单色器；
4—光电倍增管；5—测量放大装置；6—数字显示；7—印刷器；8—电传打字机；9—逻辑电路或小型计算机；10—程序取样装置

多元素原子荧光光谱仪器，从检测系统分类有下列几种典型的仪器。

(一) 程序控制扫描式原子荧光光谱计

这种仪器的检测系统对单道信号在一定时间范围内按顺序对分析元素逐个地进行测定^[80-82]。它包括以下几个单元：激发光

源、聚光准光镜、色散系统、扫描马达、探测放大系统、逻辑控制、固定狭缝探测装置等。把探测器放在单色仪的焦面上，通过程序控制装置，旋转扫描器将色散后的荧光顺序地引入固定狭缝

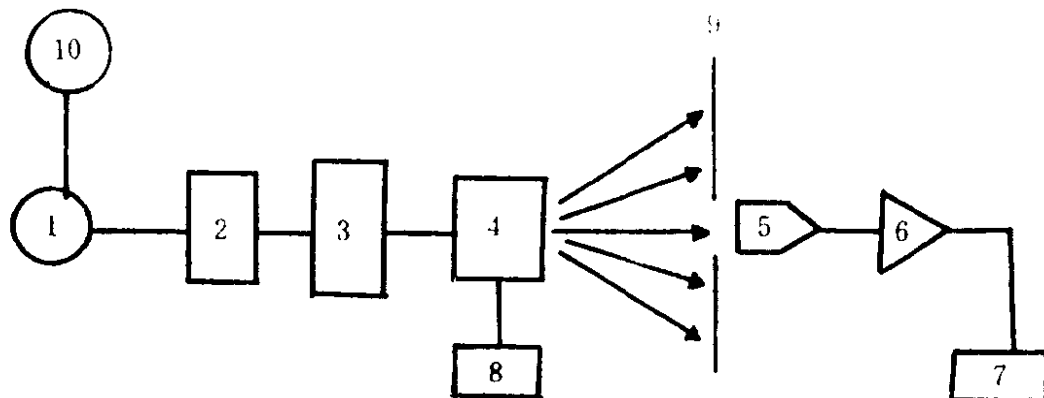


图 11 有程序控制扫描式原子荧光光谱计

1—激发光源；2—聚光镜和准光镜；3—色散系统；4—扫描马达（联接色散元件）；5—探测器；6—放大系统；7—读数装置；8—逻辑控制；9—固定狭缝；10—激发光源（连续光源或激光光源）的电源

探测装置进行检测。仪器排列如图11所示。

(二) 共振探测系统

原子荧光光谱计

这类仪器所具有的检测系统能对被测元素的所有分析荧光在同一时间内进行检测^[83,66]。仪器的主要单元是：激发光源、原子化器、狭缝、探测器、独立同步解调放大器和读出装置等。整个仪器的特点是非色散系统以共振检测器进行检测。如图 12 所示。

(三) 贝尔德电感耦合等离子原子荧光光谱计

贝尔德十二道非色散原子荧光装置采用了脉冲空心阴极灯为

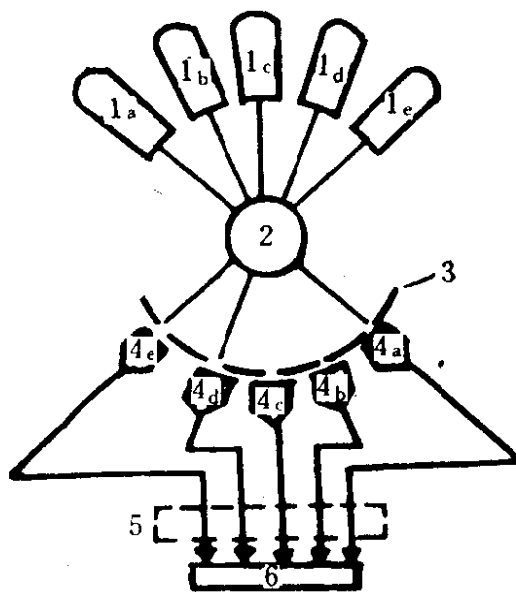


图 12 共振探测系统原子荧光光谱计

1—脉冲激发光源；2—原子化器；3—狭缝；4—光电倍增管；5—独立同步解调放大器；6—独立读数装置

激发光源，电感耦合等离子体为原子化器。每个元素具有独立分离装置，把空心阴极灯、光学滤光片、聚光镜和光电倍增管组装在同一的装置上。脉冲空心阴极灯的频率500赫兹。当选择 N_1 工作时，由内变换选择器把空心阴极灯（1）和光电倍增管（7）接通，其它空心阴极灯和光电倍增管停业工作。因此，唯有一种元素受激发而产生原子荧光信号被检测。转换 N_r 工作时，再由内变换选择器把空心阴极灯（7）和光电倍增管（1）接通。如此依次地进行工作，可测定十二个元素，并排除了其他元素的干扰。另一方面，空心阴极灯所发出的谱线很窄，从样品中激发出的原子荧光谱线不受光谱干扰。整个系统用计算机进行程序控制，并附有自动进样装置，数字显示终端等。操作完善，不会因操作失误而引起损坏，自动化程度较高。一般原子荧光光谱技术，其线性范围只有 1×10^4 数量级，改用电感耦合等离子体为原子化器后，大部分元素的线性宽度竟达 1×10^5 数量级。检出限处于原子吸收光谱与直流等离子光谱和电感耦合等离子光谱之间，信噪比较好，适用于微量痕量元素分析，此类仪器虽已有应用但尚未十分完善。见图13。

根据威博尼尔教授的介绍，最近生产的商品原子荧光仪器还有下列几种类型：它有采用EIMAC氙弧灯、振幅/波长调制和乙炔/空气或者乙炔/氧化氩氮火焰的旋转扫描程序式单色仪系统装置；有电感耦合等离子体光源激发火焰的原子荧光光谱仪；又有空心阴极灯激发电感耦合等离子体的仪器系统装置，以及用于金属和合金中痕量元素分析的白炽放电灯—共振原子荧光光谱仪等。从发展趋势来看，原子荧光光谱分析仪的发展大体可以表现在如下几个方面：（1）采用可调频激光器作激发光源，用以激发共振和非共振荧光。（2）采用电子计算机或者各种电子控制电路，实现原子荧光光谱仪的全机自动控制和数据处理。（3）采用无火焰原子化器或者选择原子化装置来减少原子荧光的猝灭效应，或采用各种高温火焰提高原子化效率等。（4）研制各种混合式仪器。

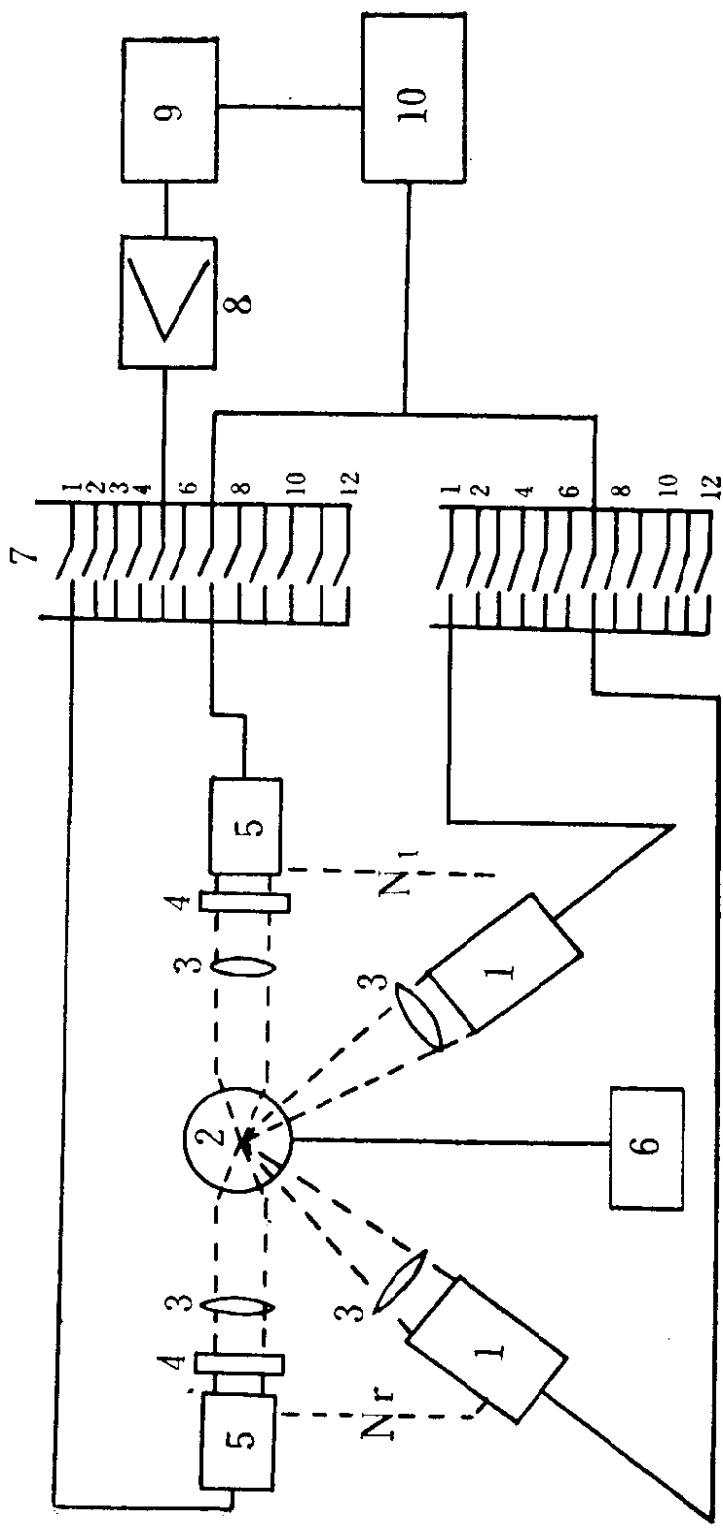


图 13 贝尔德ICP/AFS原子荧光光谱计

1—脉冲空心阴极灯；2—电感耦合等离子体原子化器；3—聚光镜；4—光学滤光器；5—光电倍增管；6—雾化器；7—内变换选择器；8—放大检测器；

9—数字显示终端；10—控制按键

第三章 激 发 光 源

在原子荧光分析的发展过程中光源一直是一个突出的问题。因为原子荧光分析本质上是一种光激发光谱技术，过去原子发射和原子吸收光度法所用的光源尚不能满足原子荧光分析对光源的要求。必须探索和寻找新的光源，因此，比较理想的原子荧光光源首先要求具有发光强度高和噪音低，还要求稳定性好、工作寿命长、多用性广、成本低和安全可靠以及考虑光源对分析曲线的线性影响等。近年来，人们在探索新光源方面做了不少工作，也取得一些效果。如相继制成的高强度空心阴极灯，无极放电灯及可调染料激光器等，都被认为是较理想的光源。

第一节 空心阴极灯类型

这一类型的灯应包括：普通空心阴极灯、高强度空心阴极灯、水冷式空心阴极灯，可拆式空心阴极灯及其变种等。

普通空心阴极灯的结构如图14a。由于其发光强度较低，不适宜用于原子荧光分析，在这里就不赘述了。

高强度空心阴极灯^[85]的结构如图14b，在普通空心阴极灯中增加了一对辅助电极，辅助升压使之燃烧，其间的电流可达几百毫安，产生电离的气体原子流。空心阴极和阳极之间的辉光放电产生金属蒸汽的溅射，所形成的自由原子层扩散离开阴极腔，与辅助电极所形成的等离子区的粒子相互碰撞而被激发，这样大大提高了金属共振线的强度。而充入的惰性气体和该种金属灶高能级产生的其他谱线的强度增加不大，这对测定谱线较多的元素，如铁、钴、镍和钼等较为有利。已有人用这种灯进行了镉、铜、钴、金、铅、锰、镍和银等元素的测定^[86-91]。高强度空心阴极灯在

灯电流低时谱线宽度小，不产生自蚀，光输出相对要稳定些，但输出辐射功率下降，若灯电流下降太多时，放电就变得不稳定，灯的寿命缩短，因此选用合适的灯电流对高强度空心阴极灯是很重要的。

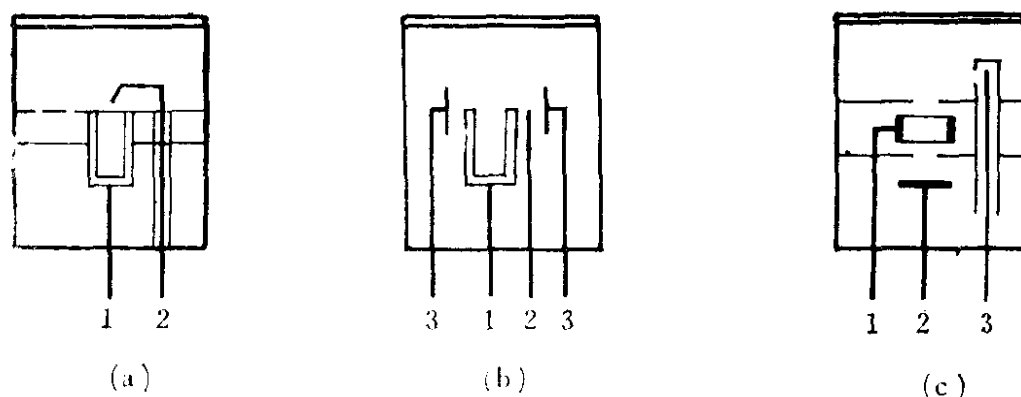


图 14 空心阴极灯示意图

(a) 普通空心阴极灯；1—阴极；2—阳极；(b) 沙利文—瓦尔斯型 (Sullivan Walsh)；1—阴极；2—阳极；3—辅助阳极 (c) 洛威型 (Lowe)；1—阴极；2—阳极；3—涂氧化物的阴极

此后又有人进行了进一步的改进，其中洛威 (Lowe) 的灯得到的结果最好^[92]，与普通空心阴极灯相比较其发光强度提高了几倍到十几倍，这种灯的结构如图 14c，它采用了一个圆柱状空心筒作阴极，其中产生空心阴极放电，在圆柱阴极的上方还有一个涂氧化物的阴极，来自涂氧化物阴极的二次正柱放电通过阴极圆柱空筒的中心和两层档板中间的孔穴到达公共阳极，这种灯有两个优点：一是正柱放电受到直径很细小的圆柱阴极限制，使电子密度大大增加，即增加了激发溅射蒸汽的效率，二是高电子密度的正柱放电，通过的区域是一次放电所产生的原子浓度最大的区域，所以大大提高灯的强度。现已有人将这种灯用于非色散系统中，测定金、钴、铁、镍、钯和铈等元素^[93]。

还有人设计和制作了其他形式的高强度空心阴极灯，其原理也是将阴极溅射和负辉光区中的放电这两个过程分开^[94]，另外用高频激励空心阴极灯以提高光源的发光强度也是有希望的途

径^[95-96]。

近年来较多人对脉冲空心阴极灯进行了研究^[97-99]，所谓脉冲空心阴极灯即对空心阴极灯的供电是用调制的脉冲波进行的；奥密尼托等人，从理论上和实验上详细地讨论了这种光源^[97]。也有人用自己设计和制造的灯激发了九种元素的原子荧光^[100]，有人报道六道顺序式非色散原子荧光光谱仪和自动原子荧光光谱仪所用的激发光源就是脉冲激励的空心阴极灯^[100-102]。国内上海冶金研究所曾制作了用脉冲供电的空心阴极灯的原子荧光仪器^[103]，他们用大电流对灯供电，结果灯的使用寿命很短，虽然也进行Cd、Zn等几种元素的分析，但结果不理想，有待进一步的改善。

可拆式和水冷式空心阴极灯因为是采用冷却措施，它可以在高达数百毫安的电流下工作而寿命较长^[104]，有人用可拆式空心阴极灯激发了15种元素的原子荧光^[105]，还有采用屏蔽式空心阴极灯的，这几种灯的用途都很有限。

各种空心阴极灯的灯光，其输出的稳定性都与供电电源的稳定性有关，由于辉光放电的电流与所加的电压几乎无关，而与施加的电流成正比，电源必须供给稳定的电流。大多数情况下要求电源的稳定度达1%以下，这个指标是容易达到的。在原子荧光分析中，空心阴极灯进行多元素分析都是采用程序式仪器和时控电路来实现的^[101, 102]。

应该注意的是无论哪种类型的空心阴极灯，其激励方式和工作状态的选择是影响其输出辐射通量和信噪比的因素，连续工作的空心阴极灯（即用连续电流激励的空心阴极灯，用机械斩光器调制光输出，然后照射到样品原子蒸汽上。调制方式在原子荧光上的应用是日益减少，这是因为：一、连续工作的灯其供电功率不能超过一个较低的限度，以避免过度的电极溅射和灯的损坏；二、空心阴极灯和原子化器的距离短，可以从一个较大的立体角辐照原子蒸汽，这对改善检出限是十分有利的，但机械斩波器却使空心阴极灯和原子化器的距离增大。而且机械斩波器引起空气

紊乱和火焰不稳定，火焰的高温和空气的潮湿也将侵蚀机械系统。相反电调制的灯却没有上述缺点，加上电子技术的飞速发展，有利于完善各种形式的电调制，因此，无论原子吸收或是原子荧光采用空心阴极灯为激发光源。多采用电调制。脉冲调制的灯与连续工作灯相比较，峰值功率辐射有较大的增长，而发射的谱线既不变宽也不产生自蚀，检出限也有所改善。脉冲波形、脉冲测量周期和脉冲数，脉冲宽度和脉冲幅度的选择都会直接影响到灯的强度。目前在实际工作中大多采用矩形波的脉冲波形，调制频率约100赫兹至500赫兹，脉冲宽度约为1—10毫秒，空度系数为 $1/5—1/10$ ^[97,106]。

关于空心阴极灯的更详细的研究可参阅文献^[107]。

第二节 无极放电灯

无极放电灯是原子荧光光谱广泛采用的，有希望的又一种光源，虽然多年来这种光源就曾用于光谱学研究，但在元素分析中却很少应用。主要是由于制备这种灯需要极纯的物质和较高的工艺。近年来技术水平的提高，无极放电灯的制备已不是困难的事，它的应用也广泛起来。现在已制成五十多种元素的无极放电灯，并用于四十多种元素的分析^[108-126]。与高强度空心阴极灯相比，这种灯的亮度更高，自吸收小，寿命长，而且是很经济的。无极放电灯特别适用于那些在很短的波长区域内有共振线的易挥发元素。因为高强度空心阴极灯在对这些元素进行分析时，必须在很低的电流下工作，否则灯的寿命太短，而低电流发射的光谱较弱，激发这些元素的谱线是不够的。

无极放电灯一般是选用石英和石英玻璃或派利克斯玻璃作灯胚的材料。灯管的直径和长度主要依赖于所用填料（即待测元素或其化合物）的挥发性和所用的谐振腔^[109-125]。对于一些易挥发元素的灯管可以稍长一些，但不宜太长，否则等离子体不能完全充满，导致灯强度的额外波动。灯的直径细小一些可以在较高的

温度下点燃而产生较高的积分强度^[125]。对大多数元素来说，内径为8毫米，灯头长为30—40毫米的灯管为最好。这种灯的结构可参看图15a。

无极放电灯的主要问题，是如何保证稳定放电和稳定的光谱输出。在无极放电灯的外面加上屏蔽和真空套可以改进灯输出的稳定性^[120-129]，但用真空套的灯容易产生自蚀，这种灯的结构可参看图15b, 15c。

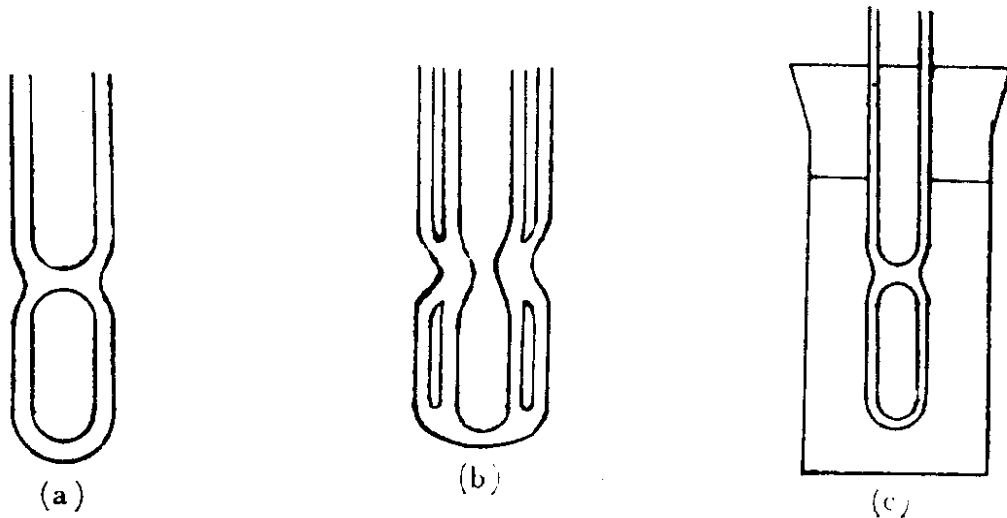


图 15 无极放电灯示意图

(a)无极放电灯；(b)固定真空套式无极放电灯；(c)可拆真空套式无极放电灯

无极放电灯的工作原理是将这种灯置入微波装置的谐振腔内，在微波电场的作用下灯中充填气体被加热以至形成高温等离子区，同时含有待测元素的填料原子也被加热蒸发进入等离子区，在微波等离子区中填料进一步原子化，并在高温等离子区中被激发而发射出含有待测元素的特征原子谱线的光辐射。无极放电灯的光源发出的光辐射的成份主要是分立谱，称作线光源。前面谈到空心阴极灯和下面将要谈到激光光源也都是线光源。

有关无极放电灯的有关参数参看表6。

无极放电灯的工作

1. 微波发生器及其调制

无极放电灯可用射频和微波激励。早期通常是用射频激励的，

表 6 无极放电灯的有关参数

元素	填料	填料数量 (毫克)	充气压力 (毫米汞高)	辐照度 (光电流) (安培)	波长 (毫微米)	信噪比	稳定度 (C-10)	输出反 射功率 比(瓦)	备注
As	As-I ₂	0.5—1	Ar 1—3		235.0				
	As-Br ₂				193.7				
Bi	Bi-I ₂	0.5—1	Ar 1—3		223.1				
	Bi-BiI								
	Bi-Br ₂								
Cd	Cd	0.5—0.7	Ar 5	2.0×10^{-6}	228.8	350—400	2—5	40/2	
	CdCl ₂	0.5—0.7	Ar 5	2.1×10^{-8}		330	10	40/4	
Fe	FeCl ₂	0.5	Ar 1—3	1.5×10^{-8}	248.3	170—360	10	38/2	
	Fe-FeCl ₂								
Ge	Ge-I ₂	0.5—1	Ar 1—3		265.2				
	Ge-Br ₂								
Hg	Hg	0.9	Ar 1—5		253.7				容易 自蚀
	HgCl ₂	0.5—1	Ar 1—5						
I	I ₂	0.5—1	Ar		223.1				
Mn	MnCl ₂	0.5	Ar 5	1.0×10^{-8}	279.5	160	8	60/4	
	MnI ₂								
Pb	PbCl ₂	0.5	Ar 1—5	5×10^{-10}	283.3	25	10	40/4	
	Pb + PbCl ₂	0.6	Ar 8	1.1×10^{-8}		120	5	60/8	
Sn	Sn-I ₂	0.5—1	Ar 1—5		284.0				
					224.6				
					303.4				
Sb	Sb-I ₂	0.5—1	Ar 1—3		259.8				经常 冷却
	Sb-SbI ₂				217.5				
Te	Te	0.5	Ar 1—5		238.2				
	Te-Br ₂	0.5—1			214.3				
Zn	Zn	0.9	Ar 5	1.2×10^{-6}	213.9	250—290	6	30/2	
	Zn	0.9	Ne 15	1.3×10^{-6}		270—350	5	38/2	
	Zn	0.9	He 0.5	1.6×10^{-6}		55	5	35/1	

许多人进行了成功的实验，射频频率从15兆周到100兆周都有应用。后来由于微波激励无极放电灯发光强度更高，寿命更长，近年来多改用微波激励无极放电灯的工作，微波频率通常采用2450兆周，一般借用医学上所使用的微波理疗机即能够满足。

这种微波发生器是采用磁控管的微波发生器，电源的稳定性对微波输出功率的稳定性影响很大，磁控管要用一个稳流电源供电以消除电源波动的影响。

采用无极放电灯作光源时，常用机械调制微波输出频率，以消除火焰噪声的影响；因为机械斩光器有良好的稳定频率，没有残余电压问题，装置简单，而且它不影响无极放电灯的工作，更能表现原子荧光分析的特色。当然也可用电调制办法进行调制，电调制有两种方法：一种是将调制波加到稳压电路的调制元件上，另一种是将调制波加到磁控管的阳极回路，有人进行了调制波形和频率的研究^[130]，认为用短形波调制得到的发光强度较强，最佳调制频率约为20万赫兹，电调制的无极放电灯所消耗的微波功率总是小于没有调制的灯，减少了无极放电灯内壁的侵蚀，延长了灯的寿命，漂移也较小，这是电调制的优点。但对于难挥发元素在较低的频率时难于实现电调制，有时出现猝灭现象。有人比较了8种元素在电调制和非电调制情况下的检出限，发现电调制的灯检出限较低^[131]。微波振幅的幅度是50%或者更小些将使噪声减小，可低于1%。调幅度的选择与无极放电灯的填料，充填气体的种类和压力，调制频率等因素有关。在高频时（10万赫兹以上）调幅度可接近百分之百；但在低频（100赫兹）时，由于离子在放电中的寿命有限，调幅度不能大于70%，否则不能维持放电。

对无极放电灯进行激励的最佳微波功率与填料，充填气体，灯的结构等因素有关，随着微波功率的增加，无极放电灯的温度和发光强度有相应的增加，增加到一定程度灯强度不受微波功率的影响，而自蚀和谱线变宽的程度明显增加，对各种不同的灯激励无极放电灯的微波功率在10瓦至400瓦之间，大多数的灯在30

至100瓦之间^[132]。

2. 微波的有效耦合

微波与无极放电灯的有效耦合可通过谐振腔和天线来实现，如果耦合不适当，微波能量不能有效地传输到无极放电灯上，同轴传输线将以热能的形式散失能量，某些能量将被反射回微波发生器，严重时可能损坏发生器。

为了进行有效耦合，常用的耦合装置为 $3/4$ 波长谐振腔， $1/4$ 波长谐振腔和A型天线。采用 $3/4$ 波长谐振腔，无极放电灯在腔中放置的位置要求不严格，但是耦合效率较低和反射效率较高，由于这种腔有封闭的结构形式能够恒温，对易挥发元素的灯较为合适。为了提高这种腔的耦合效率，有人采用双调谐短截杆——阻抗匹配变换器，把反射功率减小到最小值，也有人在这种腔的内外圆筒之间装上一个电容式调谐短杆以减少反射功率，缩短了加热时间和改善了光谱输出的质量。若采用 $1/4$ 波长谐振腔，经过精密调节能产生有效的耦合，这种腔是敞开的，容易散失微波辐射，引起热不稳定和电磁干扰，这种腔对于不易挥发元素较为合适。A型天线不要调谐。不散热和不要强迫空冷，对于这些人们研究还少。

$3/4$ 波长谐振腔可参看图16。

3. 温度控制

布罗尼详细地研究了温度控制对无极放电灯各种工作性能的影响^[133]，他们认为无极放电灯的温度控制是控制光谱输出质量的一个很敏感的参数，如果能够足够精确地控制无极放电灯的工作温度，那么无极放电灯就是原子荧光光谱的一种足够强、稳定而且寿命长的光源，并且干扰无极放电灯工作的大多数问题都可得到解决^[133]，无极放电灯工作温度的粗略控制方法是很多的，可以用普通空冷、水冷和加热的方法，但远没有达到精确控温的目的。

库克 (Cooke) 指出当无极放电灯中的蒸汽压较高时，放电会受到限制甚至完全熄灭，并使输出谱线出现严重更宽和自蚀，

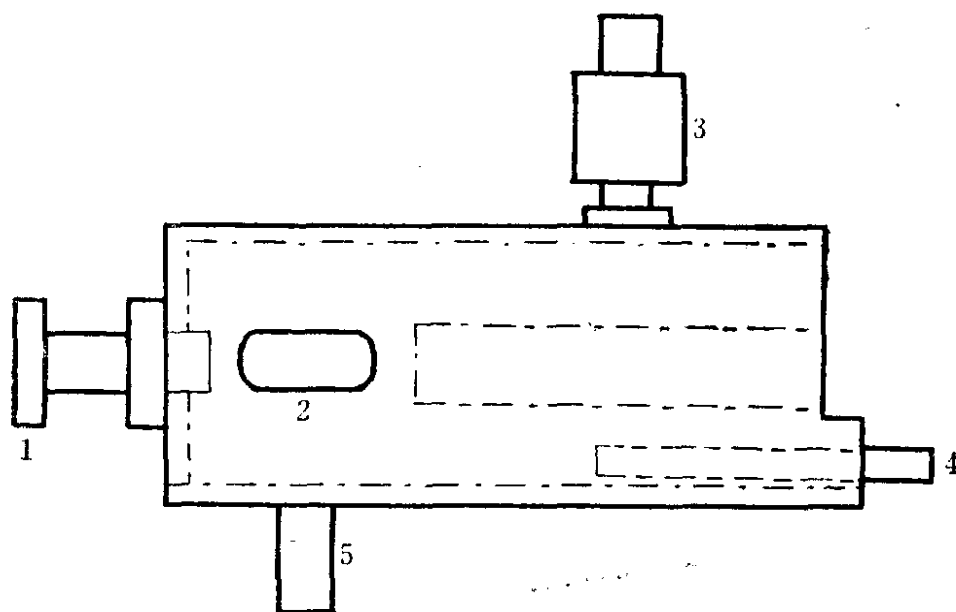


图 16 3/4 波长谐振腔示意图

1—轴间隙调整；2—观察孔；3—同轴连杆；4—调谐短截杆；5—空气入口

此时即使用少量填料或者不易挥发的填料也不易解决上述问题。这时，就得应用空冷^[134]，或水冷的方法处理了。

与此相反，布罗尼等人用一种复杂的温度控制系统来控制无极放电灯的温度，用一只小风扇吹出的空气流通过被加热的镍铬丝线圈，然后吹到无极放电灯上。灯被严密地固定在A型天线上，并在灯的最冷却部位放置一只温差热电偶来测量和控制灯的温度，这一控温系统可使灯输出的谱线强度和稳定性大大改善^[135]。

4. 无极放电灯工作性能的变化

无极放电灯在开始使用时性能变化很大，用了一段时间后，则可以观察到内壁颜色的变化，或者壁上出现金属薄膜，这种现象可称为“污化”，“污化”能缩短灯的寿命。当出现“污化”现象时，把灯从谐振腔中取出，用酒精灯加热处理后，有些灯可消去这种现象，暂时恢复使用。

以上所述是微波供电无极放电灯，目前也有将原子吸收光谱法所用的射频供电无极放电灯应用于原子荧光分析。这种灯的结构与微波供电无极放电灯有些不同，它在无极放电灯上装有起辉线圈、触发线圈、可使起辉容易，外套两端有许多小孔、让空气流

在一定温度下流通，可保证无极放电灯的稳定性。如图17。根据工作需要，可选购单无极放电灯或双无极放电灯的射频供电装置系统，它备有外调制，连续选择调制和强度调制等。使用时选用外调制形式与仪器同步解调。每个元素无极放电灯的灯电压，可由表头读出。这种无极放大灯供电装置，具有操作简便，稳定性好的特点，将会得到日益广泛应用。

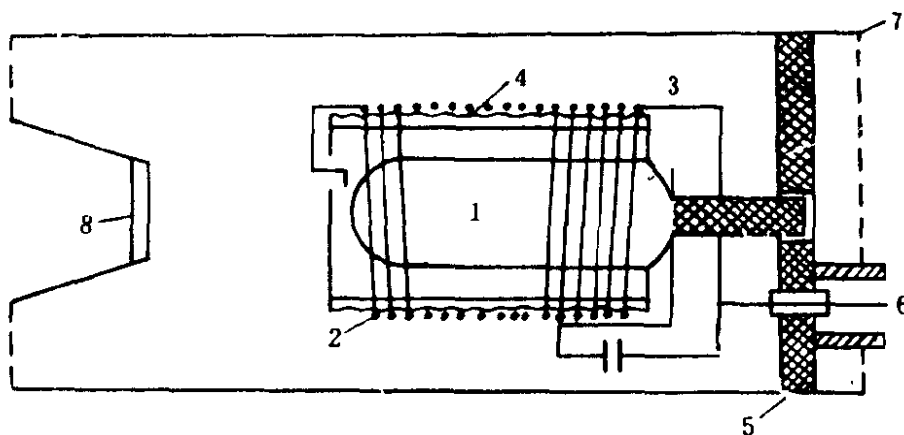


图 17 射频供电无极放电灯示意图

1—无极放电灯；2—触发线圈；3—起辉线圈；4—磁套管；5—固定底座；6—联接插头；7—外套；8—石英玻璃保护片

第三节 激 光 光 源

激光光源是一种具有单色性好、相干性强、方向集中和功率密度高等优点的新型光源，它在原子荧光分析中的应用虽然还只是近几年的事，但它具有的一些特点很快引起了人们的重视。目前用于原子荧光分析的激光器已有红宝石、钕玻璃、氮气、掺钕的钇铝石榴石和闪光灯泵的染料脉冲激光器，以及氩离子激光器泵的染料连续激光器，能分析四十多种元素，多数元素的检出限比用普通光源原子荧光光谱法的检出限好，发表的论文已有三十余篇，可以说已发展为新的学科分支，即为激光激发原子荧光光谱法了^[136-150]。

用于原子荧光光谱法的可调谐激光器主要是染料激光器。染料激光器的工作方式可以是脉冲的，也可以是连续的，工作物质

就是各种染料，最常用的一种染料是若丹明6G，它常用脉冲闪光灯泵或其它各种激发器件作为染料分子的激发光源，在染料激光器的谐振腔中适当加入色散元件（如三棱镜、光栅）等，就可以任意选择波长。为了进一步缩小输出带宽，还常在谐振腔中插入标准具。再配上适当的机械装置机构，来旋转色散元件或改变染料种类及浓度，即可改变激光输出的波长或频率。目前染料激光器的输出波长可以覆盖0.34微米到1微米的波段范围，带宽可以小到几个微微米，峰值辐射功率可达兆瓦以上，一个高强度的无极放电灯在400毫微米处约有 5×10^{-6} 瓦/厘米²·毫微米的积分辐照度，而一个可调染料激光器的峰值辐射强度可达107—109瓦/厘米²·毫微米，激光光源的峰值功率是其他光源所无法比拟的，这些特性都是对原子荧光光谱分析十分有利的。

丁坦（Denton）最早把激光光源用于原子荧光分析^[136]，他将一个Q调制的红宝石激光器经过倍频，并用 5×10^{-4} 克分子浓度的2',7'-二氯荧光黄染料盒以及有一面100%的反射镜、一块每毫米1800条刻线的光栅和另一面反射率为90%的反射镜一起构成染料激光器的谐振腔。光栅作为输出波长的选择元件。染料激光器与红宝石激光器的输出功率由射束分裂器和光敏二极管监视，用0.35米的单色仪分离原子荧光的谱线、1P28光电倍增管检测，经放大电路放大后将信号显示在150兆周的示波器上。

继此之后拉瑟（Fraser）和奥密尼托等人又将氮气激光器泵的可调染料激光器用于原子荧光分析^[137-139]，他们所用的实验装置如图（18），所用的染料激光器在0.1—1毫微米带宽范围内峰值输出功率可为1000瓦，脉冲半宽度约为2—8毫微秒，随着所用的染料不同，重复频率为1—30赫兹，用十种染料和旋转光栅，输出波长可以在356.5至651.5毫微米的波长范围连续变化。检测系统由光电倍增管1P28，一个箱式积分器、一个模拟积分器和图表记录器组成。箱式积分器的输出信号经模拟积分器处理以利于消除散射噪声。记录器配置了标尺扩展和全刻度零点调整器，读数方便。用该装置分析了氩/空气、乙炔/空气和乙炔/氧化亚氮火

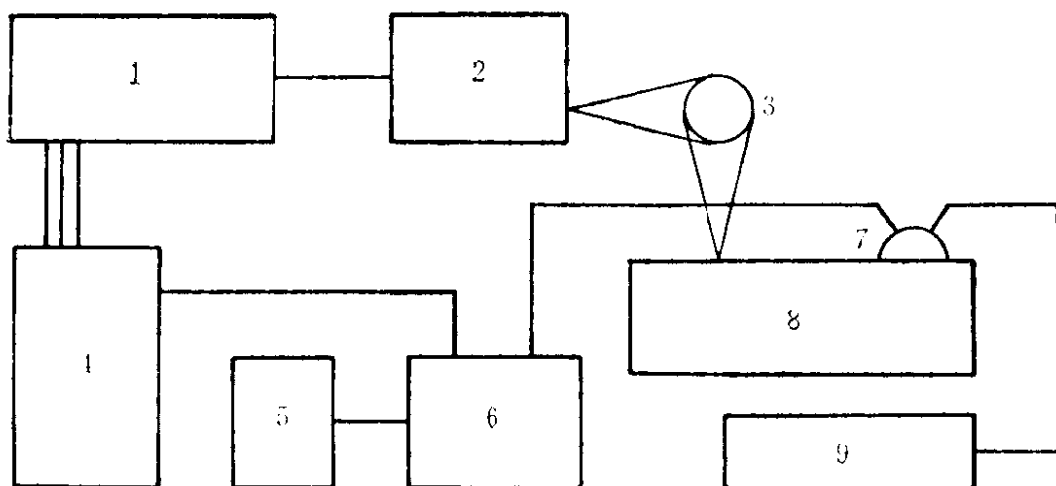


图 18 激光激发原子荧光实验装置示意图

1—氮气激光器；2—染料激光器；3—火焰原子化器；4—电源和触发电路；
5—记录器；6—箱式积分器；7—光电倍增管；8—燃烧器和单色仪；9—高
压电源

焰中铝、钙、钴、镓、铟、铁、锰、钼、镍、铈、钛和铀十二种元素，其中铝、铟、钛和镓的检出限较低，其他元素的检出限不能令人满意，值得注意的是采用非共振原子荧光的谱线分析铝、钴等元素检出限下降了十倍，可能是消除了光源辐射的散射噪声之故。他们还用同样的激光器作为光源，激发了乙炔氧化亚氮火焰中的稀土元素的原子和离子荧光，铈、钆和钇有较低的检出限^[141]。

从初期的研究来看，采用激光光源所获得的结果是不能令人满意的，看来主要是下面三个方面的原因造成的；一是受到激光器现有水平的限制，如现有可调染料激光器的输出波长大于 340 毫微米，一种染料可连续调谐的波长范围也有限，一般只在 30 至 40 毫微米的光谱范围，而元素的分析灵敏线多数都分布在 200 毫微米至 340 毫微米的谱段范围。实验表明像钠之类灵敏线在可见光范围的元素，激光激发原子荧光分析已获得了较低的检出限，因此要想获得更好的结果，使染料激光的输出波长向短波方面扩展是急待解决的问题；二是要寻找激光激励的最佳工作条件，就是采用什么特性和工作状态的激光器，以怎样的方式激励原子蒸汽

可以获得更好的结果；三是原子化问题，采用激光这样的强光源可能会引起非线性吸收和饱和吸收效应，荧光强度不随激发光源强度的增加而增加，而原子化器中微粒和原子蒸汽的不均匀性引起的散射噪声却反而增加，因此提高原子蒸汽的浓度和原子化效率更显得特别重要。针对以上问题，近年来又进行了一些研究和改进工作，得到了不同程度的改善，某些结果是很好的^[143-150]。

通过倍频技术可以使染料激光器的输出波长向紫外波段扩展，(所谓倍频技术是利用一些各向异性光学晶体，如ADP(磷酸二氢铵)之类的双折射晶体的非线性光学效应，当激光这样的高功率密度的相干光与非线性光学晶体相互作用时就会引起二次谐振发射，而获得倍频输出)，如有人用闪光灯泵激励的染料激光器输出波长为566.6毫微米，经过KDP晶体构成的倍频器倍频输出

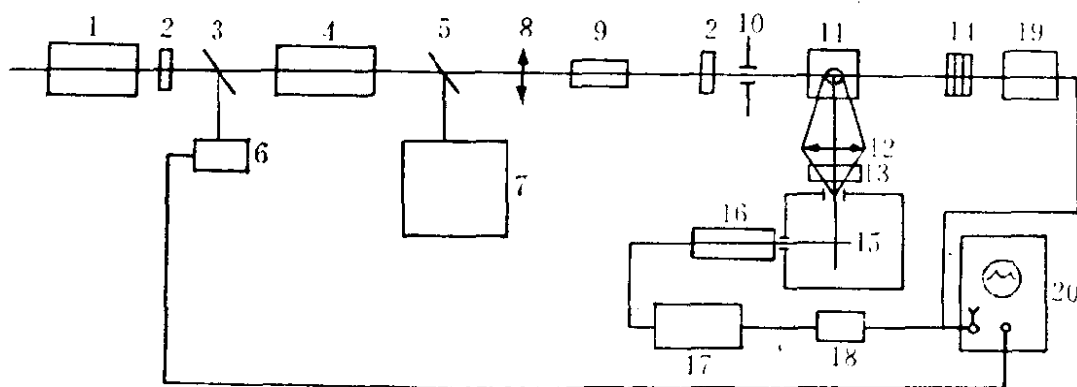


图 19 沃尔索夫装置方框图

1—LTPCh—8；2—滤光片；3、5—射束分裂器；4—若丹明6G激光器；6—产生示波器起动脉冲的光敏二极管；7—波长扫描和控制系统；8、12—透镜；9—KDP晶体；10—光栏；11—原子化器；13、14—滤光系统；15—ZMP—3单色仪；16—FEU—39A光电倍增管；17—宽带放大器U3—11；18—延迟线路；19—轴向光电管FEK-22；20—高速示波器CI-11

波长变换为283.3毫微米，在这一波长处带宽为0.002毫微米，输出功率为400瓦。曾用这种激光光源激励石墨棒原子化器产生的原子蒸汽进行了Pb的测定，相对检出限为 4×10^{-5} 微克/毫升，绝对检出限为0.2微微克^[143]。

沃尔索夫(Bolshov)等人^[148,149]采用掺钕的钇铝石榴石激光器泵染料激光器，装置如图19。所用的染料为若丹明6G，峰

值输出功率约为80千瓦，脉冲持续期为8毫微秒，带宽为0.07毫微米，均匀调谐范围为560至620毫微米，经过KDP晶体倍频后输出功率约为12千瓦，带宽为0.03毫微米，均匀调谐范围为280毫微米至310毫微米。用石墨炉作原子化器，调节输出波长到283.31毫微米激发铅的原子蒸汽，在405.78毫微米处检测铅的非共振荧光所获得的相对检出限为 2.5×10^{-6} 微克/毫升，相应的绝对检出限为0.075微微克。在波长为296.69毫微米处激发，波长为373.49毫微米处检测Fe的非共振荧光所得的检出限为 25×10^{-6} 微克/毫升，相应的绝对检出限为 0.75×10^{-6} 微微克。他们的研究表明了检测非共振荧光可以消除散射噪声和用倍频技术使可调染料激光器的输出波长向短波扩展是有效的，此外还表明激发态的能级寿命对原子荧光分析的影响在某些情况是很重要的。

格林 (Geen) 等人分析了激光照射原子蒸汽和各种噪声的关系，他们认为用峰值功率太高的脉冲激光器激励原子荧光，容易

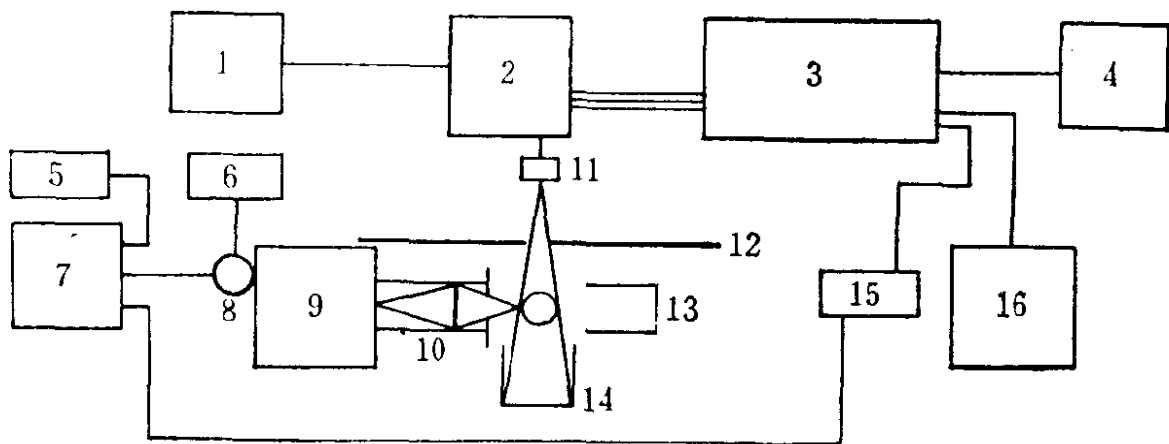


图 20 改进的激光激发原子荧光装置图

- 1—染料激光器的控制单元；2—染料激光器；3—氮气激光器；4—真空泵；
5—记录器；6—光电倍增管电源；7—箱式积分器；8—光电倍增管；9—单色仪；10—入射光学系统；11—射束扩展器；12—嵌板；13、14—光学陷阱；
15—触发电源；16—氮气激光器电源

引起散射噪声等并不有利，而窄的带宽、频率调制和振幅的稳定性对原子荧光分析的影响也是重要的。他们主张用连续激光器激励原子荧光，并测定了钠和钡^[144]，据称还有人用连续激光器测定

钠时，测定最低浓度甚至能达 100 个钠原子/厘米³ [146] 连续激光器若能有紫外波段达毫瓦级的输出对原子荧光分析是很有利的。威克斯 (Weeks) 和哈拉丘奇 (Horaguchi) 等采用氮激光器泵激励的染料激光器作为光源，并用低色散的光学系统和隔板、光阱等光学装置，其装置如图 20 [150]，氮气激光器的高压电源达 26—28 千伏，氮气的气压为 50 托，输出脉宽为 10 毫微秒，在 337.1 毫微米处有 400 千瓦的峰值功率输出，氮激光器的输出作为泵光源，染料激光器的输出功率可达 80 千瓦，比他原来所用的染料激光器功率高得多，染料激光器的输出光束的直径为 0.3 毫微米，在激光输出的光学路径中放置一个焦距为 12.5 毫米、可以在空间任何方向调整的透镜，以扩展染料激光器的输出光束，隔板和光学陷阱用于减少散射，这些措施对于照射较大体积的原子蒸汽、避免饱和效应和降低散射噪音都是十分有利的。对于空气—乙炔火焰中 19 种元素和氧化亚氮—乙炔火焰中的 5 种元素检出限降低了 10 倍至 200 倍，可在毫微克/毫升或更低水平的数量上进行检测。威博尼尔小组最近报道了他们采用电感耦合等离子体作为激发光源研究成果，他们采用 5 瓦氩离子激光器的全波段泵和若丹明 6G 连续染料激光器而产生约一瓦的峰值输出功率，调谐范围从 5750 Å 到 6200 Å，染料激光器的典型宽是 0.5 埃，激光束被斩波和聚焦到电感耦合等离子体 (ICP) 上，这个 ICP 安装在可调节的底座上以便等离子体的任何部分都可受到激光照射。他们研究了等离子炬中的两个不同部位，一是在等离子炬的尾部于线圈之上 3 至 5 厘米的范围。一是在线圈之上 0.5 至 2.5 厘米之间的等离子炬的中部，在等离子炬尾部的研究中，是用一个球形透镜聚焦激光光束，使之通过等离子炬时，直径约为 1 厘米，单色仪的狭缝平行于激光束而与等离子炬的轴线垂直。而在等离子炬中部的研究中，类似于火焰发射分析。将单色仪狭缝调节到 300 微米并置于垂直位置，发现主要等离子所发射的荧光体积能与单色仪观测面积很好匹配，则原子荧光信号可增加 2 至 3 倍。采用这一仪器装置分析钠、钡、锂和钷所得的检出限比火焰原子

荧光光谱法低，与ICP发射光谱的检出限相当。

第四节 连续光源

原子荧光分析是测量来自光源照射原子蒸汽所产生的二次发光，而且产生的原子荧光谱线较为简单，因此，受吸收谱线分布和轮廓的影响并不显著，这就使它可以采用连续光源而不必用高色散的单色仪。所谓连续的意思是说输出频率是连续谱，有别于线光源，但其工作方式可以是连续的，也可以是脉冲式的。

原子荧光光谱法早期的研究工作大多采用连续光源。所用的灯有充氙气的弧光灯，碘钨灯、高压氙灯和氙灯，但以氙弧灯用得较多，效果较好。有人用150瓦的氙弧灯激发了十三种元素的原子荧光，以单色仪和相敏放大器作为检测器，在氢氧火焰中测定银、金、铜和锌，以及在氙氢渗入空气火焰中测定镁、铅、钛所得到的检出限都较低^[151]。曾有人用予混合氧氙氢火焰企图更有效的降低检出限，但发现散射严重，检出限没有改进。因而，连续光源曾一度被认为无希望的途径。

一九七五年丘昂（Chuang）和约翰逊发表了两篇研究报告^[152,153]，认为连续光源用于原子荧光分析仍可以得到好的结果，尤其是多元素分析方面可以和电感耦合等离子光源的发射光谱法媲美。从此以后这方面的研究又有增多。丘昂和约翰逊用一种椭圆反射镜聚焦的点光源式氙弧灯和石墨丝原子化器以及常规的原子荧光分析仪器分析了银、镉、钴、铬等13种元素，得出这13种元素的相对检出限在 2×10^{-4} 到0.1微克/毫升范围内，绝对检出限在0.2到50微微克范围内，这样的检出限与原子吸收、原子火焰发射和其他光源的原子荧光光谱法差不多，相对误差在0.03—0.07%的范围内。他们还用同样的光源，用电子计算机控制的快速扫描的原子荧光光谱仪进行了喷气发动机润滑油中痕量耐用金属的多元素分析，结果也很好，仪器系统如图^[21]所示，用氙—空气—乙炔分离火焰得出银、金、镉等十八个元素的检出限和分

析曲线，以及用氩—氧化亚氮—乙炔分离火焰得到铝、钼、钛和钒的检出限和分析曲线，检出限在 0.1 至 10^{-4} 微克/毫升范围，可以满足一般痕量分析的要求，这一装置中的单色仪是用步进马达带

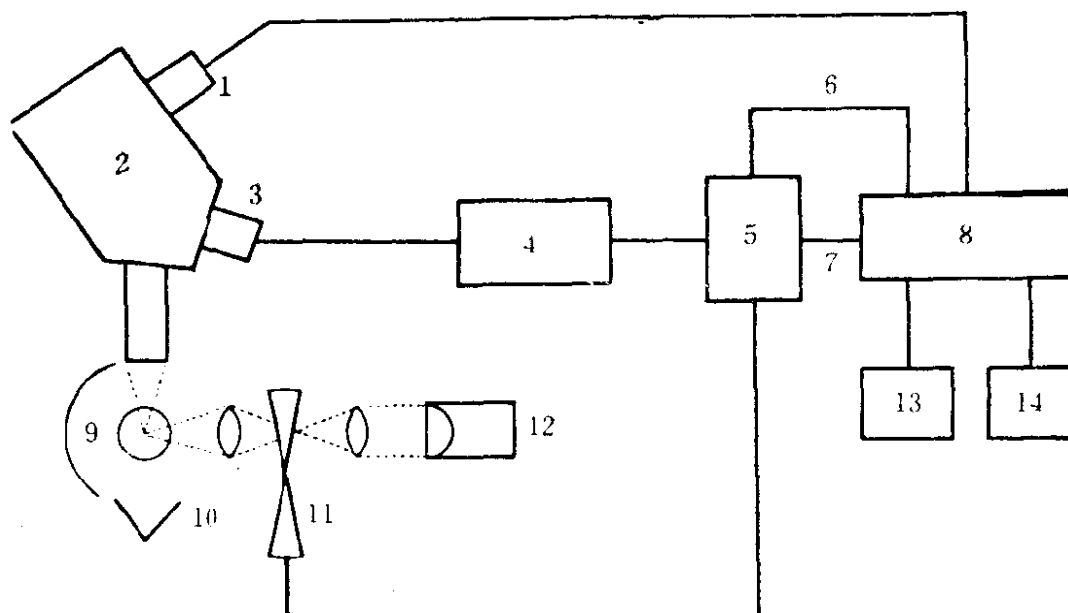


图 21 快速扫描电子计算机控制的原子荧光仪示意图

1—步进马达；2—单色仪；3—光电倍增管；4—前置放大和鉴频器；5—光子计数器；6—光子计数控制；7—数据输出；8—微型电子计算机；9—燃烧器；10—光学陷阱；11—斩光器；12—氙弧灯；13—高速打字机；14—电传打字机

动的，这种旋转扫描的方法比线性扫描的方法信噪比有所改善，从电路来看用斩光器调制连续光源的输出光束，而用鉴频器和光子计数线路检测，有利于消除噪声信号和检测微弱的原子荧光信号，全机用电子计算机控制，自动化程度也很高，它是一种技术先进的仪器。

从近来的一些发展来看用连续光源的原子荧光分析进行多元素分析是很有发展前途的，这是因为连续光源包含着连续的频谱分布，凡分析线在连续光源频率分布范围内的元素都能激发；其次，因为原子荧光是发射光谱法，除可以用单色仪分光后检测多种元素外，还可以在 4π 立体角的任何方向进行检测，其检出限与电感耦合等离子光源的发射光谱法相当。

第五节 等 离 子 光 源

电感耦合等离子体 (ICP) 光源具有强度高、时间稳定性好、谱线宽度窄, 几乎没有自蚀的光谱特性。因此, 它也可能成为原子荧光光谱的又一种理想光源。它与空心阴极灯、无极放电灯和激光光源相比, 最大的特点是像连续光源那样能进行多元素分析。休塞 (Hussein) 曾首先报导了电感耦合等离子体作为原子荧光光谱光源^[154], 可惜当初所获得的分析结果不理想, 因而, 曾一度被认为它作为原子荧光光谱的光源, 其前景是有限的。然而, 近十余年来随着对ICP的研究和应用, 把ICP用作原子荧光光谱的研究日益增多。电感耦合等离子光源与其他光源相比较, 其优点在于对于很多待分析元素选用灵敏的原子线和离子线有很大的灵活性, 从一种元素转到另一种元素的分析只要将不同的溶液导入等离子炬即可。用电感耦合等离子光源激发原子荧光并没有引起更多的谱线干扰, 相反, 那些在等离子光源ICP中不能分辨的谱线干扰, 却可能减少。这可能是因为: (1) 火焰和等离子区中的原子化、激发和离子化的性质有差; (2) 电感耦合等离子光源的分析线和干扰线与相应的原子荧光的分析线和干扰线的量子效率有差别, 这一差别可能使干扰线减弱; (3) 作为一个共振检测器, 电感耦合等离子光源的发射线的形状和火焰的吸收线的形状相适应。

威博尼尔用电感耦合等离子作为光源激发火焰原子荧光的实验装置如图22所示, 将待分析元素的水溶液导入电感耦合等离子炬。ICP的辐射由辐波器调制, 调制频率为每秒600周, 由一球面石英透镜聚焦到火焰上。使用氮—空气—乙炔和氧化亚氮—乙炔分离火焰在火焰之后放置一个反射镜以使ICP发出的光两次通过火焰。荧光单色仪距火焰中心四厘米, 在燃烧头上所观察的面积两厘米。火焰的背面置有光学陷阱以减少杂散光和散射光的影响。此实验所用单色仪H-10是一种中等色散的单色仪。原子荧

光信号经光电倍增管接受后输到同步放大器放大，调制信号和解调信号都是斩波器提供的，解调荧光信号经积分器积分，由记录器记录。曾分析过镉、镁和锌，所得的检出限与用普通线光源的原子荧光光谱法及其他光度法所获得的最好检出限相当^[155]。

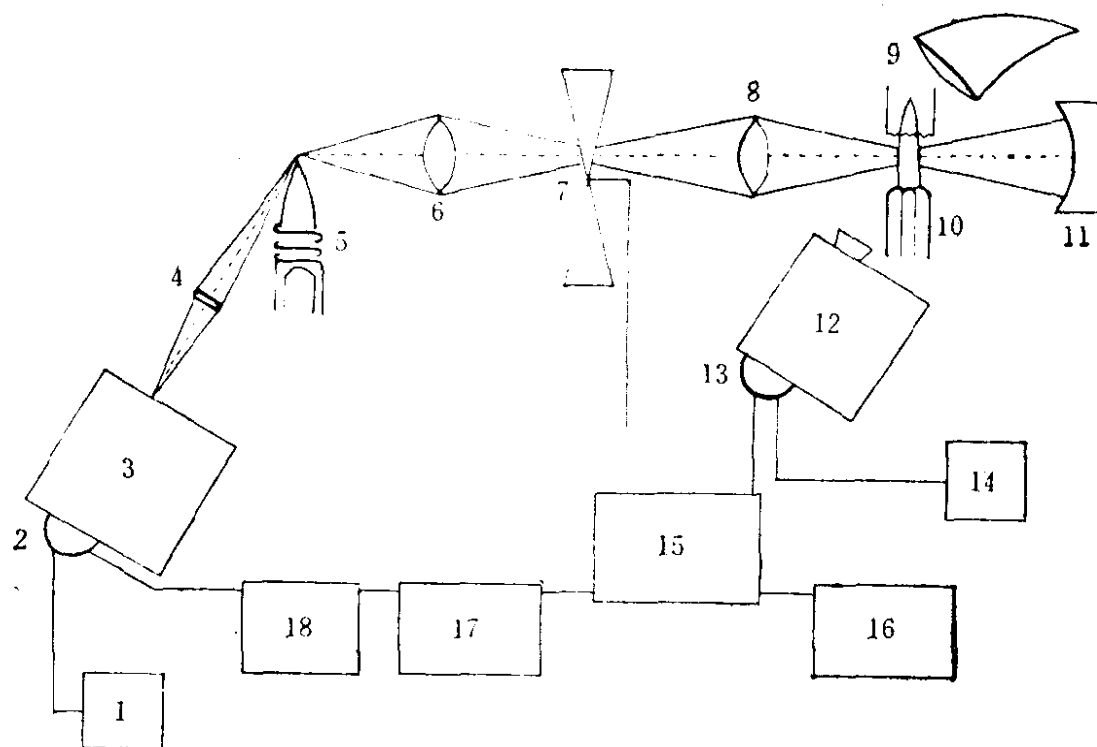


图 22 ICP 激发原子荧光和ICP发射实验装置方框图

1, 14—光电倍增管；4, 6, 8—透镜；3—发射单色仪；5—ICP光源；7—斩波器；9—光学陷阱；10—分离火焰；11—反射镜；12—荧光单色仪；13, 14—光电倍增管；15—同步放大器；16—积分器；17—记录器；18—电流电压转换器

第六节 其他光源及各种光源的比较

在原子荧光分析中所采用的光源还有金属蒸汽灯。金属蒸汽灯是一种线光源，对于易挥发元素可用这种灯进行原子荧光分析，如有人用这种激发了锌和镉的原子荧光，获得了很低的检出限，激发镓、铟、汞、钾和钠的原子荧光也可获得好的结果。

用于原子荧光光谱法的各种光源发展很快，新的性能良好的

表 7 各种光源的原子荧光光谱法检出限比较表(ppm)

元 素	AFL	AFH	AFE	AFC
Ag	0.004	0.0009	0.0001	0.001
Al	0.0006		0.1	0.2
As		1.0	0.001	2.0
Au		0.005	0.005	0.15
Ba	0.008			7.0
Be		10.0	0.01	0.015
Bi	0.003	0.25	0.004	0.5
Ca	8×10^{-5}	0.0003	0.02	0.02
Cd	0.008	0.0002	1×10^{-6}	0.016
Ce	0.5			
Co	0.2	0.01	0.005	0.02
Cr	0.001		0.05	0.0015
Cu	0.001	0.001	0.005	0.0015
Dy	0.3			
Er	0.5			
Eu	0.02			
Fe	75×10^{-8}	0.02	0.005	0.01
Ga	0.0009	0.5	0.007	0.14
Gd	0.8			
Ge			0.1	2.0
Hg			0.08	
Ho	0.15			
In	0.0002	0.2	0.1	0.025
Lu	3.0			
Li	0.0005			
Mg	0.0002	0.0008	5×10^{-5}	0.0001
Mn	0.0004	0.05	0.001	0.002
Mo	0.012		0.46	0.1
Na	0.0001			0.007
Nb	1.5			
Nd	2.0			
Ni	0.002	0.003	0.006	0.025
Pb	25×10^{-7}	0.02	0.01	0.03
Pd		2.0		0.1
Pr	1.0			

续表

元 素	AFL	AFH	AFE	AFC
Pt		50.0		0.7
Rn	0.15			10.0
Ru	0.5			100.0
Sb		0.05	0.05	300
Sc	0.01		10.0	
Se			0.15	4.0
Si			0.55	
Sm	0.15			
Sn		0.2	0.1	0.15
Sr	0.0003	0.01	0.03	0.0009
Tb	0.5			
Te			0.005	8.0
Ti	0.002		6	0.03
Tl	0.004		0.002	0.006
Tm	0.1			
V	0.03	0.2	0.07	0.1
Yb	0.01			
Zn		0.0006	2×10^{-5}	0.006
Zr			4.0	

光源还会出现，对现有的各种光源的性能也还没有系统详尽的研究，因此，我们只能对目前常用的几种光源作一粗略的比较：

从目前的状况来看，现有的光源各有其特点和优点，没有一种光源是十全十美的，能满足原子荧光分析的全部要求。现将激光光源（AFL），高强度空心阴极灯（AFH）、无极放电灯（AFE）、连续光源（AFC）和金属蒸汽灯（AFM）在原子荧光光谱分析上应用所获得的检出限，如表7。对它的各项要求进行比较并列于表8。从表中可见，这几种光源虽各有其长，各有所短。但从目前的状况来看，用激光光源和无极放电灯更为有利，其发光强度、检出限、工作曲线的线性范围、灯的稳定性、灯的寿命和灯的干扰情况都能满足原子荧光分析的要求。此外，各种光源还有一些其他特点，如在很短的波长下有共振线的易挥发元素，采用

表 8 原子荧光光谱法所用各种光源的比较

比较项	AFL	AFE	AFH	AFC	AFM
发光强度	发光强度最强, 发射的谱线窄, 单色性好。	发光强度次之, 比高强度空心阴极灯稍强, 背景小, 谱线窄。	高强度和脉冲空心阴极灯发光强度不够, 一般空心阴极灯强度太小, 不适使用。	发光强度较低, 能进行多元素分析的特点。	少数易挥发元素的发光强度可用外, 大多数不能适用。
检出限	较好	较好	较低	较低	大多数达不到要求。
干扰情况	干扰最小	有干扰	有干扰	干扰较多	干扰较多
线性范围	可达 5 个数量级	4 个数量级	2—3 个数量级	2—3 个数量级	2—3 个数量级
稳定性	其稳定性视装置形式而定。	稳定性较好一般 $\leq 1\%$ 至 0.5% 。	稳定性较好, 一般为 0.5%	稳定性好	稳定性稍好, 一般为 1% 。
灯寿命	较长	3500瓦小时	6000至8000瓦小时	较长	较长
价格	染料激光器需要调频和倍频价格昂贵	低廉	较贵	便宜	便宜

无极放电灯特别适合, 可调谐染料激光器的输出波长连续改变, 经过调谐进行波长扫描进行多元素分析, 用非共振荧光消除散射噪声的影响。

通过上述比较, 综合考虑各种光源的全部性能可以看出: 激光光源的性能是最为优越的, 而无极放电灯则是适于广泛采用, 进行多元素分析以用连续光源和电感耦合等离子光源为最好, 具体如何选用光源为好, 要看用途和具体情况而定, 正如没有一种方法是万能的分析方法, 在原子荧光分析中也没有一种光源是万能的光源。

第四章 原子化器

原子化程度的高低，决定于原子化器的结构、雾化效率、雾滴大小、被测物质和溶剂的物理化学性质、融化与蒸发过程、以及火焰温度等因素有关，它直接会影响到元素分析的灵敏度和实际应用的可能性。当前原子化手段可分为火焰原子化和无火焰原子化两大类^[156-166]，由于它们涉及的问题很多，这里只介绍一些简单的机理及其有关装置。

第一节 火焰原子化过程的机理

用火焰把样品进行原子化时，要求它能够高速地产生自由原子，并具有火焰背景的噪声低、稳定性好、记忆效应小等先决条件。为了达到此目的，则必须考虑消除各种可能的不利因素，确定最佳的测试条件。其原子化的主要过程如下：

首先是将分析溶液进行雾化，形成潮湿的气溶胶，气溶胶在进入火焰之前，要经过脱溶剂而变成干燥的气溶胶。当送入原子化器时，它吸收火焰中的热能后，经过熔融或升华成为分子蒸气。然后，其中一部份解离为自由原子，再经过激发和去激发的过程而发射出原子荧光。显然，火焰原子化过程主要依赖于雾化率，雾化程度愈高所解离为自由原子的机会愈多，除了和雾化器的性能、雾滴大小有关外，也还与各种被测元素的物理、化学性质、解离能、熔融热和汽化热、以及燃料和氧化剂的种类、火焰的温度等密切相关^[167,168]。

一、介质在火焰中的蒸发过程

在一定气流的作用下，雾化器的前端产生了负压，雾化器的毛细管立即吸收样品溶液进行雾化，雾化后的雾滴吸收周围的热

量，溶剂开始蒸发，脱溶剂后的固体粒子即为干雾。显然，脱溶剂的速度越快，则会使更多的干雾熔融蒸发成为分子蒸气，也就是将会有更多的分子解离为自由原子。所以雾滴的脱溶剂过程直接影响原子化的效率。也即影响了分析的灵敏度。

雾滴脱溶剂速度决定于下述方程式：

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi r \lambda_g}{C_p} \ln \left[1 + \frac{C_p (T - T_b)}{L} \right] \quad (44)$$

式中 m 为溶剂的质量， t 为时间， r 为雾滴半径， λ_g 为气体导热系数， C_p 为溶剂在常压下及温度 T 时的等压热容， T 为火焰温度， T_b 为溶剂沸点温度， L 为溶剂的克分子蒸发热。而 $-\frac{dm}{dt}$

被定义为脱溶剂速度，负号表示溶剂质量随时间而减小。从式(44)可知溶剂的沸点温度低、溶剂蒸发热小、火焰温度高、会使脱溶剂的速度显然增加。同样，从公式中可见，雾滴的半径 r 越大，其球体表面积也越大，单位时间内所蒸发溶剂越多，雾滴脱溶剂的速度应该越快。但蒸发速度快，并不等于将雾滴全部蒸干的时间缩短，可能尚有未被完全脱溶剂的雾滴通入火焰，结果降低灵敏度。然而，雾滴大则需要将它全部蒸干的总时间延长，但在原子化过程中却要求是雾滴全部脱溶剂的时间越短越好，所以要选择适当的工作条件，减少雾滴半径、灵敏度才能显著提高。曾有人推导出雾滴全部脱溶剂时间的方程为^[169]：

$$t = \frac{\rho A_0 C_p}{8\pi \lambda_g} \ln \left[1 + \frac{C_p (T - T_b)}{L} \right] \quad (45)$$

式(45)中 ρ 为溶剂的密度， A_0 为雾滴的初始面积。从式中可见，雾滴完全脱溶剂时间与雾滴的初始面积成正比，也就是说，雾滴的大小影响分析灵敏度很大，一般雾滴半径保持在几微米至几十微米之间为宜。

雾滴经过脱溶剂干燥后，继续吸收火焰中的热能，直接进行升华或经过熔化蒸发成为分子蒸汽。这些干燥的雾滴在火焰中的熔融决定于被测物质的晶体性质（如键能或晶格能及晶体颗粒的

大小), 雾滴的大小以及火焰温度等。一般熔融是从表面开始的, 雾滴越大熔融所需要的时间则越长。火焰温度越高则熔融时间越短。晶体性质的变化会引起物质熔点的变化。当雾滴颗粒变小时, 其总表面积增加而导致晶体的总表面能的增加, 降低了内能, 从而使它容易熔融。在整个熔融过程中每单位时间内物质的变化量为:

$$Q \cdot m = \frac{\lambda l (T_m - T)}{\delta} \quad (46)$$

式(46)中 m 为熔融物质的质量, λl 表示熔化层的导热系数, T_m 为干燥雾滴的沸点温度, T 为未熔化部分的温度, δ 为表面层熔化的厚度, Q 为熔融潜热。所以物质的变化量 dm 与上述的因素有关, 其熔化速度可用下式表示:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\lambda l (T_m - T)}{Q \cdot \delta} \quad (47)$$

从式(47)中可见, 熔化速度与温度差、导热系数成正比; 与熔化潜热和熔化的厚度成反比。以上式对时间进行积分, 得到熔化的总时间与干燥雾滴性质的关系为:

$$t = \frac{m \cdot Q \cdot \delta}{\lambda l (T_m - T)} \quad (48)$$

由上可见, 熔化时间是随雾滴增大而增长, 尤其喷雾高浓度的溶液时, 干燥后的雾滴半径愈大就会延长熔化时间。当雾化效率提高后, 雾滴颗粒变小, 同时亦就减少雾滴的熔化热和降低熔点温度, 熔融的时间缩短。这样就有利于原子化的进行, 有利于提高测定的灵敏度。

介质在火焰中的蒸发, 要视所采用的燃烧器类型而定的。如使用全耗燃烧器, 溶剂要在火焰中才能开始蒸发; 使用预混合燃烧器, 溶剂在进入反应区之前已大部分蒸发。当干燥雾滴的沸点温度低于火焰温度时, 便立刻进行蒸发; 如沸点温度高于火焰温度时, 干燥雾滴的蒸发不完全。在特定的火焰温度条件下, 熔融雾滴的蒸发速度可以下式表示:

$$-\frac{dm}{dt} = 4 \pi r \bar{M} D_g \cdot P_s / RT \quad (49)$$

式(49)中 m 与 r 分别为熔融雾滴的质量与半径, \bar{M} 为氧化物质的分子量, D_g 为气体蒸发的扩散系数, P_s 为质点表面蒸气的饱和蒸汽压, R 为气体常数, T 为温度。由此可知, 熔融雾滴的蒸发速度依赖于熔融物质的沸点和熔点、溶液饱和蒸汽压、氧化物质的分子量, 并与雾滴的大小以及雾滴颗粒在火焰中的停留时间等因素有关。

从以上所述, 雾滴大小直接影响它的脱溶剂、熔融、蒸发等阶段, 它们都与雾滴颗粒半径有关, 所以雾滴半径的变化将会影响分析的灵敏度, 因此, 许多分析工作者致力于改进雾化器的结构和性能。目前, 有些仪器改用蠕动泵进行送样雾化, 可以提高雾化效率、分析灵敏度和准确度。

二、分子蒸汽的解离和电离

当干燥雾滴进入反应区时即开始蒸发变成分子蒸汽。如火焰中的温度较低时, 分子蒸汽被解离后主要有分子和原子的存在, 应考虑分子的解离状态; 若在高温的作用下, 分子蒸汽被电离后主要有原子和离子的存在, 应考虑原子的电离状态。因而, 在热力学平衡条件下, 解离度和电离度与元素的解离能、电离能、温度以及分子的转动能和振动能有关。可由萨哈方程式计算。^[170]

分子蒸汽的解离度

$$\begin{aligned} \log A_d = & \frac{-5040 D_0}{T} + \frac{1}{2} \log T - 1.585 + \frac{3}{2} \log \frac{[g_M g_X]}{[g_{MX}]} \\ & + \log \frac{U_M \cdot U_X}{U_{MX}} \end{aligned} \quad (50)$$

分子蒸汽的电离度

$$\log A_i = \frac{-5040 E_i}{T} + \frac{5}{2} \log T - 6.5 \log \frac{2g_M^+}{g_M} \quad (51)$$

式(50)中 D_0 为解离能, E_i 为电离能, T 为温度, g 为相应物质的统计权重, U 是指定温度下相应物质的配分函数。在

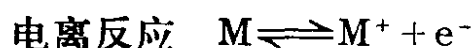
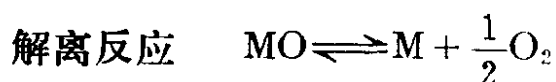
(50) (51) 式中, 物质的统计权重和配分函数对于固定的被测物质可视为常数, 于是上式可简化为:

$$\log A_d = \frac{1}{2} \log T - \frac{5040 D_0}{T} + k \quad (52)$$

$$\log A_i = \frac{5}{2} \log T - \frac{5040 E_i}{T} + k' \quad (53)$$

从式 (52), 式 (53) 中可见, 火焰温度越高, 对分子的解离有利, 由于解离度增加, 提高了原子化效率。当温度继续升高时, 有部份原子被电离为离子, 降低了原子浓度, 影响被测元素的灵敏度。因此, 解离度和电离度都随温度而变化。

由于解离和电离都是在热力学平衡条件下进行, 曾有人用平衡常数来表示解离度和电离度, 从实践中总结出一套预先判断基态原子的存在情况, 并加以控制, 可取得同样的效果。其所产生的解离或电离反应如下:



这里 MO 为分子蒸汽, M 表示金属原子, e 为自由电子。当火焰处于热平衡状态时, 其平衡常数为:

$$\text{解离平衡常数} \quad K_{\text{解离}} = \frac{[P_M] [P_{O_2}]}{[P_{MO}]}$$

$$\text{电离平衡常数} \quad K_{\text{电离}} = \frac{[P_{M^+}] [P_e]}{[P_M]} \quad (54)$$

式中 P 为相应物质在火焰中的蒸汽浓度。则金属的基态原子浓度, 可由下式表示:

$$[P_M] = \frac{[P_{M^+}] [P_e]}{[K_{\text{电离}}]}$$

$$[P_M] = [K_{\text{解离}}] \frac{[P_{MO}]}{[P_{O_2}]} \quad (55)$$

设 A_d 、 A_i 分别为解离度和电离度, 它可由下式表示:

$$A_d = \frac{[P_M]}{[P_M] + [P_{MO}]} \quad (56)$$

$$A_i = \frac{[P_M^+]}{[P_M^+] + [P_M]} \quad (57)$$

将 (55) 式代入 (56), (57) 式中得到下式:

$$A_d = \frac{1}{\left(1 + \frac{[P_O]}{[K_{解离}]}\right)} \quad (58)$$

$$A_i = \frac{1}{\left(1 + \frac{[P_e]}{[K_{电离}]}\right)} \quad (59)$$

从 (55) 和 (58), (59) 式可知, 在被分析的溶液中加入较易电离的第二种元素, 如硷金属和部份硷土金属时就会增加火焰中 $[P_e]$ 电子浓度, 使平衡向 $[P_M]$ 方向进行, 于是中性原子的浓度也增加。若 $[P_e] \gg [K_{电离}]$, $A_i \approx 0$, 即几乎不离解, 有利于控制原子化的进行。但在这里所谈到 $[P_{MO}]$ 分子蒸气的解离时, 是指被测元素变为分子蒸气后与空气中的氧形成难解离的氧化物分子蒸气 $[P_{MO}]$, 这些分子在制备测试溶液时, 并非氧化物, 而以 $[M_x]$ 形式存在。因在解离之前已变为氧化物, 则火焰中 $[P_x]$ 浓度被 $[P_O]$ 浓度所取代。在特定温度条件下, 火焰中氧的浓度很高, 难熔氧化物的蒸气压很低, $[P_{MO}]$ 并不随温度而变化, 式 (55) 中 $[P_M]$ 的浓度就会大大降低, 于是中性原子浓度亦减少。若 $[P_x] \ll [K_{解离}]$, $A_d \approx 1$, 即氧化物百分之百被解离, 有利于中性原子的形成。因此, 在分析中应尽量避免被分析的元素形成氧化物, 并尽量减少氧的浓度, 当应用富燃火焰, 或者使用分离屏蔽火焰以降低氧的分压, 就会增加氧化物分子蒸气的解离, 提高被测元素的灵敏度。

表 9 列出了一些稳定的金属的解离能和电离能。

三、原子化与火焰性质的关系

原子化的程度与火焰的性质有密切的关系, 首先让我们了解物质在各种火焰中的反应过程。它可分为下列几个阶段:

表 9 各元素的解离能和电离能 (电子伏特)

元 素	解离能 (D ₀)	电离能 (E _i)	元 素	解离能 (D ₀)	电离能 (E _i)	元 素	解离能 (D ₀)	电离能 (E _i)
Ag	1.4	7.57	Hg	—	10.43	Rh	—	7.45
Al	5.0	5.98	In	1.1	5.78	Ru	—	7.34
As	4.9	9.81	Ir	—	9.00	Sb	3.2	8.64
Au	—	9.22	K	—	4.34	Sc	6.0	6.54
B	7.95	8.29	La	7.0	5.61	Se	3.5	9.75
Ba	5.95	5.21	Li	—	5.39	Si	—	8.15
Be	4.6	9.32	Lu	4.3	6.15	Sm	—	5.6
Bi	4.0	7.29	Mg	4.3	7.64	Sn	5.7	7.34
Ca	5.0	6.11	Mn	4	7.43	Sr	4.85	5.69
Cd	3.8	8.99	Mo	—	7.10	Ta	—	7.88
Co	—	7.86	Na	—	5.14	Te	2.7	9.01
Cr	4.2	6.75	Nb	4.0	6.88	Th	8.6	6.2
Cs	—	3.87	Nd	—	5.45	Ti	6.9	6.82
Cu	4.9	7.72	Ni	—	7.61	Tl	—	6.11
Dy	—	6.2	Os	—	8.73	Tm	—	6.2
Er	—	6.2	P	—	10.48	U	—	6.2
Eu	—	5.64	Pb	4.1	7.42	V	5.5	6.74
Fe	4.0	7.87	Pd	—	8.33	W	—	7.98
Ga	2.5	6.00	Pr	—	5.57	Y	7.00	6.51
Gd	6.0	6.16	Pt	—	9.0	Yb	—	6.22
Ge	6.5	7.88	Rb	—	4.18	Zn	4.00	9.39
Hf	—	6.8	Re	—	7.87	Zr	7.8	6.84

蒸发过程: $\text{MX}(l) \rightleftharpoons \text{MX}(s)$

原子化过程: $\text{MX}(s) \rightleftharpoons \text{M} + \text{X}$

离子化过程: $\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^+ + e$

$\text{X} \rightleftharpoons \text{X}^- + e$

再结合过程: $\text{M}^+ + \text{O}^- \rightleftharpoons \text{MO}$

$\text{M}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MOH}$

所以研究原子化与火焰性质的关系时, 应当注意解离度和电离度与温度的关系。如果增加火焰的温度就会引起较大的电离, 使许多有效的中性原子离子化了, 削弱了共振线的强度。

原子在火焰中的分布情况，可用波耳兹曼方程式表示：^{〔171〕}

〔172〕

$$N_j = N_i \frac{g_j}{g_i} e^{-\frac{E_j}{KT}} \quad (60)$$

式中 N_i 为基态原子数目， N_j 为激发态原子数目， g_i 为基态原子的统计权重， g_j 为激发态原子的统计权重， E_j 为激发能量(eV)， K 为波耳兹曼常数， T 为绝对温度($^{\circ}\text{K}$)，由式(60)可大略估计激发态原子和基态原子的比数。如表10。

从表10中可知，当火焰温度在2000—3000 $^{\circ}\text{K}$ 进行工作时， $N_j/N_i < 10^{-3}$ ，处于激发态的原子数目极少；当火焰温度大于4000—5000 $^{\circ}\text{K}$ 时， $N_j/N_i > 10^{-3}$ ，增加中性原子的激发或离子化。特别是对激发电位低的元素温度过高，增加其离子化，基态原子数目减少。当火焰中有电离电位低于六电子伏特的元素存在

表 10 不同温度对原子数目的影响

元素	波长	g_j/g_i	N_j/N_i			
			$T = 2000^{\circ}\text{K}$	$T = 3000^{\circ}\text{K}$	$T = 4000^{\circ}\text{K}$	$T = 5000^{\circ}\text{K}$
Cs	8521	2	4.44×10^{-4}	7.24×10^{-3}	2.98×10^{-2}	6.82×10^{-2}
Na	5890	2	9.86×10^{-6}	5.58×10^{-4}	4.44×10^{-3}	1.51×10^{-2}
Ca	4227	3	1.21×10^{-7}	3.69×10^{-5}	6.03×10^{-4}	3.33×10^{-3}
Zn	2139	3	7.29×10^{-15}	5.58×10^{-10}	1.48×10^{-7}	4.32×10^{-6}

时，火焰的离子浓度增加而抑制了原子的离子化，基态原子数目即增大。另一方面选用适当的火焰，也会有较好效果，如用富燃火焰时，它是还原性很强的火焰，原子受离子化和再结合过程的影响就小，基态原子数目即增加。当用氧空气火焰测定硅、钒、钛等元素时易于形成难熔氧化物，基态原子数目减少，测定灵敏度很低，改用氧化亚氮—乙炔火焰时就能提高灵敏度。所以提高原子化效率是一个很复杂的问题，既考虑被测元素的性质，也要考虑火焰的情况。现在我们来讨论火焰的情况。

火焰根据燃气和助燃气的混合方式不同而分为预混合型层流火焰、紊流扩散型火焰和紊流式分离火焰。不论它们是什么类型火焰都可以分为四个区域来进行分析：最内层为预热区，试料在这区域内被加热到所要求的温度进行蒸发。第一反应区是原子化区，此区域温度较高，被测元素大多数在此火焰中进行还原反应，是产生基态原子的主要区域。当从第一反应区进入第二反应区，这是原子离子化区域，原子在此火焰中进行氧化反应。最外层称为扩散区，在此区中氧化剂比较充分，燃烧完全。燃烧后所产生的氧基，氢氧基扩散到空气中去又产生再化合过程^[173-176]。现将几种常用的火焰结构示意图，表明如图23。

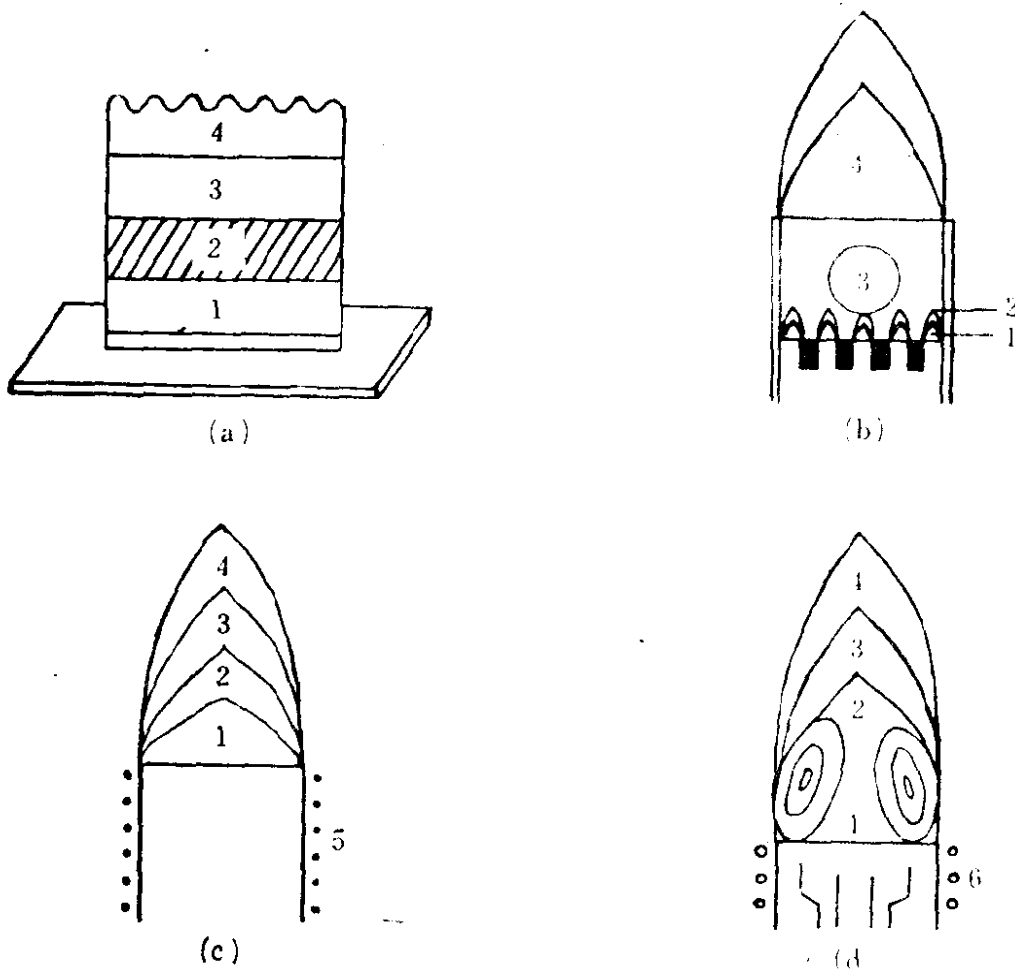


图 23 各种火焰结构示意图

(a) 层流火焰；(b) 紊流式分离火焰；(c) 石英管加热火炬；(d) 等离子炬
 1—预热区（等离子炬称为涡流区）；2—第一反应区（还原火焰）；3—第二反应区（氧气火焰）；4—扩散区（再结合过程）；5—加热炉丝；6—高频加热管

若以所用燃气和助燃气的性质分类，则火焰又可以分为很多类型，现仅将原子荧光光谱分析常用的几种火焰简介如下：

1. 氢—氧火焰

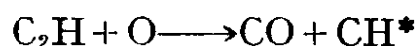
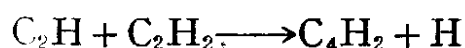
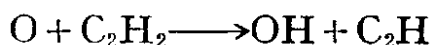
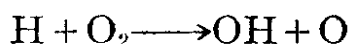
氢—氧火焰主要用氢气为燃料，以氧作助燃气体，在燃烧过程中发生如下的反应^[177-178]。



上述过程所产生的热量决定了氢—氧火焰的温度。氢—氧火焰的优点是：除了氢氧基外。它的发射背景很弱，对紫外线区域的光吸收很小，适用于原子荧光光谱分析；其弱点主要是温度不高，原子化效率低，在富燃火焰的条件下，它的还原性不强，由于氢的易燃性容易引起爆炸的危险。但它对个别元素比下述的乙炔火焰具有较高的原子化效率，例如，用氢—氧火焰测定锡、镍、金等元素，其灵敏度比空气乙炔火焰高。

2. 乙炔—空气火焰

乙炔—空气火焰以乙炔为燃料，空气为助燃气体，一般温度达 2400—3200°K；由于它具有较高的温度能消除许多化学干扰，有利于测定解离能较高的元素。在燃烧过程中它经历着复杂的反应过程^[179,168,172]。



其中 * 表示激发态分子。除了上述的反应外，实际上火焰中的成分要比上面的反应过程复杂得多，并与被测的元素产生高温化学反应。当火焰中有 CH*、C₂H、C 等物质存在时 构成强还原

性的火焰，可使难熔氧化物解离，从而提高了原子化效率。此外，乙炔-空气火焰还具有较广的温度范围。

3. 氢化物火焰

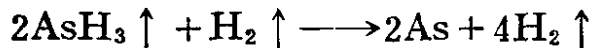
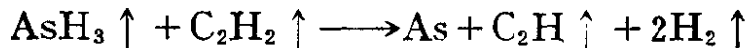
氢化物火焰是采用氢化物发生器把被测样品溶液中的元素转化为易挥发的氢化物，直接送入联有一个开口石英管的乙炔-空气、氢-空气、氢-氩的火焰中，有效地提高了原子化效率，分析灵敏度和精度都有显著提高。以砷为例，其化学反应过程和燃烧过程的反应式如下^[180-182]。

化学反应过程：



五价砷直接用硼氢化钾还原，所产生氢化砷的化合物效果很低，必须预先用预还原剂把五价砷变为三价砷，然后滴加硼氢化钾溶液而形成氢化物。但亦要控制介质的酸度，才能使化学反应完全。

燃烧过程：



实际上，由于各种物质的存在，能在火焰中形成复杂的反应，当火焰中有 C_2H 、 H_2 等物质存在时，它具有还原火焰的特征。从实验的结果表明：这种由化学反应所构成的氢-氩火焰，适用于测定负电性强易形成共价键氢化物。如铅、砷、锑、硒、碲、铋、锡、锆等能获得同样效果。但汞在此反应过程中确形成金属汞蒸气。

瓦特林 (Watling) 比较这三种火焰的使用情况，认为乙炔-空气火焰、氢-空气火焰可获得最佳的信号，氢-氩火焰较差。这几种火焰的共同缺点是化学干扰较为严重。

前面曾提过富燃火焰这一名词，这是根据燃气和助燃气体的流量比值而定的，所以把火焰大体上分为富燃火焰和贫燃火焰。当燃气比助燃气按照化学反应方程计算的量超过很多时，即为富燃火焰；反之，为贫燃火焰。贫燃火焰比富燃火焰温度高、背景

表 11 几种燃料混合气体的燃烧特性

燃 料	氧 化 剂	可燃范围*		最低点 燃温度 (°K)	最高燃烧 速度 (厘米/秒)	火焰最高 的 温 度 (°K)
		低	高			
氢	空 气	4.00	74.2	803	440 320	2340
	氧	4.65	93.9	723	1190 3680	2810
	氧化亚氮	—	—	—	390	2950
甲烷	空 气	5.00	15.0	918	70	2150
	氧	5.40	59.2	918	5502	2950
丁烷	空 气	1.86	8.41	763	83	2170
	氧	—	—	733	—	3180
乙炔	空 气	3.5	52.3	623	206 170	2550
	氧	3.5	89.4	608	2480 1130	3370
	氧化亚氮	—	—	—	—	3250

* 可燃范围是燃料气体和混合气体总体积之比以容积百分率表示。

低、火焰较为稳定，回火现象较小。但存在着有较大 OH , C_2 , CN 的发射背景，燃烧速度不快、还原性差、适用于易挥发元素的原子化。富燃火焰虽然发射背景强和噪音较大，由于增加了碳氧比值，形成较好的还原气氛，有利于氧化物的原子化。贫、富火焰不仅由燃气与助燃气之比值决定，而且与喷雾的溶液性质有关。若是溶液在喷雾或者反应中产生大量的燃烧气体，就能改变原来的化学计量火焰而变成富燃火焰。因此，在考虑火焰的性质时，应根据实际应用情况进行分析。氢化物火焰就是一例。

总之，在原子荧光光谱分析中对火焰的要求，不仅要考虑火焰的温度和燃烧速度来促进被分析物质的完全解离，同时还要选择好火焰的还原气氛并改善火焰的背景，借以提高荧光信号的信噪比。表 11 列出几种燃料混合气体的燃烧特性可供选用时参

考。此外，由于物质在火焰中的作用机理是很复杂的，往往会引起解离能和电离能的变化以及重结合的出现。所以必须在实践中不断进行探索实验才能获得较好的工作条件。一般在荧光光谱分析中经常应注意的几项效应，如能很好掌握，对取得较好的分析效果是有好处的，这些效应是^[184-185]：

(1) 基体效应 溶质或溶剂变化会影响雾化率，也影响被测元素导入火焰中的速度。如：为了增加火焰的还原性，一般选 C_2H_5OH ， C_6H_2 等有机化合物为还原剂，要增加火焰的氧化性，则选用 $HCOOH$ 等有机化合物为氧化剂；为了防止溶质引入火焰中时产生化学干扰，要求分析溶液和标准溶液的组份要一致。

(2) 酸度效应 由于酸度过大增加了溶液的粘度，降低雾化效率；另一方面在火焰中被测元素与酸作用时会产生化学反应或者重新结合，降低原子化效率。

(3) 电离效应 在低温时解离起主导作用，在高温的情况下金属原子产生电离，如在火焰中加入大量阴离子或易电离金属元素时，分析元素的电离倾向减小，增加了基态原子数目。

(4) 降压效应 在溶液中有几种阴阳离子共存时，形成难挥发的复合物，这时各种物质的蒸气压重新达到平衡而产生降压效应。

(5) 干扰效应 由于被测元素在复杂的反应过程中产生半分解的产物，如分子、离子或者重结合分子等，就会发生分子吸收和离子吸收，使分析结果偏高。但火焰气体分子亦能产生背景吸收，它是随火焰燃气与助燃气的不同而变化。空气—乙炔火焰、富燃火焰、背景吸收干扰大；氢—氩火焰、贫燃火焰，背景吸收干扰小。

(6) 散射和漫射效应 由于火焰中有固体微粒存在，原子荧光和激发光束通过光路时，就会产生散射作用，有一部份光被散射而不能进入光电检测系统，使结果偏低。若有同波长的光被漫射，就会使结果偏高。

第二节 火焰原子化器的类型

火焰原子化器是原子荧光分析法的关键，一个好的原子化器能达到增加雾化率，提高原子化效率，消除原子化系统的噪音，保持火焰的稳定性和降低气体消耗量。它由雾化器、雾化室和燃烧器所组成的，各部份的作用原理大致与原子吸收的原子化器相同^[186]，现着重地介绍其不同之处。

(一) 雾化器

雾化器是原子化系统中的主要部件。它直接影响雾滴的形成、雾化率和雾滴的直径，从而影响测定的灵敏度和准确度。所以要求雾化器要具有较大的喷雾量，雾滴直径要均匀细小，喷雾速度要稳定等特性。

雾化器的种类很多，基本上分为两大类，气动雾化器和非气动雾化器，经常使用的气动雾化器是同心圆雾化器，非气动雾化器主要有超声波雾化器和静电雾化器^[186]。两者各有利弊，气动雾化器的雾滴不均匀，雾滴直径在1—60微米之间，其中大部份在20微米左右。为了提高雾化效率获得更细的雾滴，通常要在音速区进行工作，如果助燃气的压力为大气压1.9倍，喷雾的速度就进入音速区。非气动雾化器的雾滴较为均匀，其直径要视超声波的频率和静电所产生的电效应而定，一般在1—17微米之间。这种喷雾器虽然雾化效率较高，但仍有其它问题，目前尚未广泛使用，通常仍是采用气动式的雾化器^[187,188]。

(二) 雾化室

雾化室的主要作用是把气溶胶在进入火焰之前进行脱溶剂，并使燃料气体和助燃气充分混合，大颗粒的雾滴在雾室壁凝结排出。对雾化室的要求，是要创造一个良好的混合环境，室内压力的变化必须平滑稳定，使气流与室壁的摩擦压力保持在10—20毫米水银柱之间以消除气体的旋流所产生的噪音，雾化室的内壁要有较好的光洁度，保持良好的输送效率以减少记忆效应。因此，雾

化室一般制成圆筒形，其内壁的锥度约为三度左右，有利于废液顺利地排出。有人在雾化室中装有扰流器，把气溶胶和潮湿壁隔开，避免气体和雾滴产生强烈的涡流，来改善气溶胶的均匀混合。同时可用改变扰流器的层次和角度的办法，使大雾滴凝结下来，以改善负载气体的雾滴和燃气均匀混合。曾有人在雾化器正前方装上冲击球，以提高喷雾效果。亦有的改变雾化室的尺寸，使气溶胶有较长的路程，或把雾化室改为具有一定角度的形状等，都能增加气体的蒸发和平稳性。

(三) 燃烧器

燃烧器是根据燃烧气体的性质与助燃气体混合形式以及火焰的性质而定的^[189]。在原子荧光分析中大都采用紊流火焰，它的助燃气体和燃烧气体的流速较大，常见的紊流式燃烧器有管状紊流式燃烧器，紊流式屏蔽火焰燃烧器，开口燃烧器等。一般用不锈钢或钛等耐高温材料制成的。

1. 圆管状紊流式燃烧器

这种燃烧器如图 24a 所示，燃烧时火焰中的原子蒸汽较为集中，适用于原子荧光的激发和辐射，其分析曲线有较宽的直线范围；但火焰骚动会产生较大的噪音，燃烧气体的消耗量也较大^[190]。分析工作者可选用适中的火焰温度，如低温火焰来降低火焰背景和噪音。

2. 紊流式屏蔽火焰燃烧器

这种燃烧器如图 24b 所示，常用于低温火焰。它能使大量基态原子的反应与外界隔绝。减少火焰中某些分子所发射的强度和噪音的影响，它通常使用氩或氦为屏蔽气体，可提高分析的再现性和减少干扰。

霍布和诺拉等在管式紊流燃烧器头上套入一个直径40毫米的毛细管铜套或者波纹状金属丝的铜套^[191-194]，可应用于以氮、氩为屏蔽气体来分离空气—乙炔火焰，这种燃烧器工作稳定、噪音低。并可扩大元素的测定范围。此装置也能保护氩—氧—氢、氧化亚氮—乙炔以及空气—氢火焰，其中以空气—氢分离火焰的

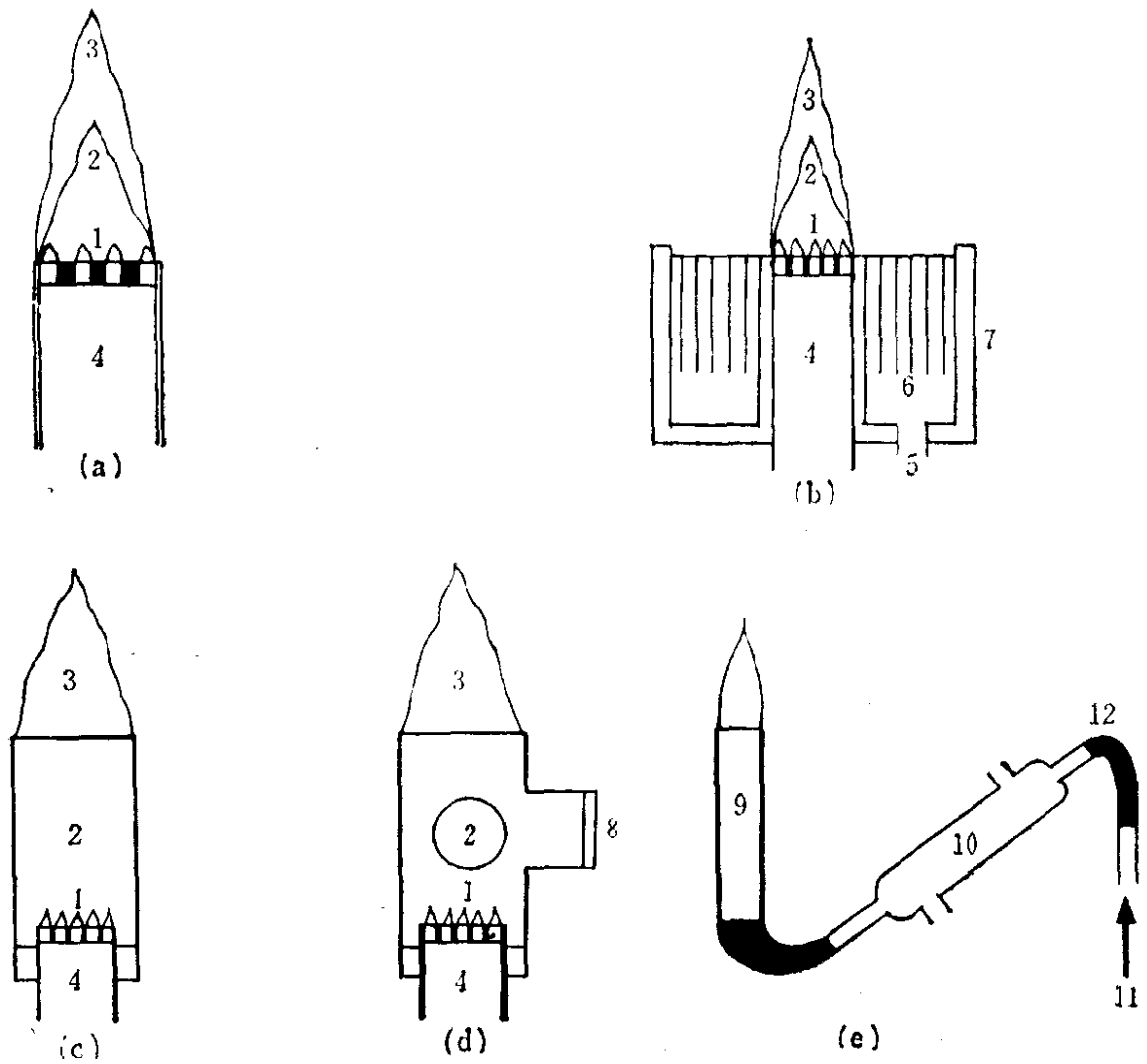


图 24 燃烧器类型

(a)圆筒状紊流式燃烧器；(b)紊流式屏蔽火焰燃烧器；(c)简单石英管分离器；(d)边臂硅窗分离器；(e)开口燃烧器

1—第一反应区；2—第二反应区；3—扩散火焰；4—紊流燃烧器；5—气体导入管；6—毛细管或纹状铜丝；7—铜套；8—石英窗；9—石英管开口燃烧器；10—燃烧气体混合室；11—氢化物进口处；12—联结管

背景最低。

在发射光谱分析上，曾经用简单石英管套在紊流燃烧器上如图 24c 所示，使火焰在石英管上部周围燃烧，防止空气进入，降低火焰背景。此法可应用于空气—乙炔和氧化亚氮—乙炔分离火焰，防止碳的沉积现象^[195,196]。图 24d 所示的燃烧器，称为臂硅窗分离器，它的两侧有两个边臂和两个石英窗，可应用于氧化

亚氮—乙炔火焰，适用于测定能形成难熔氧化物的元素，如铍等^[97]。

3. 开口燃烧器

这种燃烧器如图 24e 所示，是用一个开口石英管制成的。直接联接在所选定的燃烧气体混合室和氢化物发生器上，并把易挥发的氢化物引入火焰中进行原子化。最近瓦特林等人采用氢化物发生器技术及开口石英管测定十个元素^[198]，有效地提高了分析的灵敏度和精密度。桑普松等的实验证明这种装置的灵敏度比原子吸收所采用相应的技术高 5—30 倍^[199-203]。校正曲线的线性浓度范围很宽。它的不利因素是化学干扰不能消除。分析时间较长。

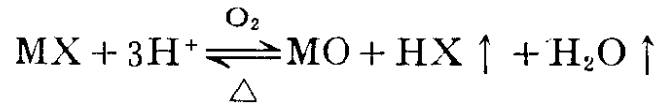
第三节 无火焰原子化过程的机理

用火焰对样品进行原子化，虽然较为普遍，但由于它本身仍存在一些缺点，例如，易出猝灭现象，对某些元素的原子化效率很低，且试样在火焰中被气体成万倍地稀释而不易得到较好的检出限等，使分析效果受到一定限制。近年来发展了各种无火焰原子化技术，则在一定程度上克服了上述缺点，但它也存在弊病，即测定再现性较差，物理干扰较为复杂。无火焰原子化一般分为高温器皿原子化和低温器皿原子化。

无火焰高温器皿原子化大都是在石墨管炉中进行的，它的原子化过程大致可分为干燥、灰化、原子化、除残等四个阶段。被测溶液放入 90—130℃ 的石墨炉中干燥，进行脱水，并防止试样发生飞溅和流散面过大；然后升高温度，使试样转变为稳定氧化物，其它物质如有机物或低沸点的无机物则灰化除去，以减少分子吸收和其他干扰。当在特定的条件下继续升高温度时，被测的元素即进行原子化，用响应记录器或峰值保持数字显示电压表记录瞬时荧光信号，信号与浓度之间的关系，可以由记录的峰高值来测量。最后升高温度除去残留物，避免石墨管中存在着记忆效应。这些过程表明，石墨炉原子化是用电流通过石墨管加热，把

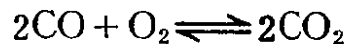
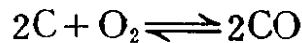
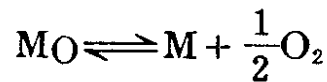
被测的化合物经预热脱溶剂后形成金属氧化物；然后又在特定的温度下，由于石墨原子化器中的碳在惰性气体存在下，它具有较高的温度和造成良好的还原气氛，将金属氧化物还原为金属蒸汽，并产生一氧化碳和二氧化碳。这种电热原子化过程，在原子化器里可能发生下列的反应：

1. 原子化前把溶液干燥后形成的金属盐分解为氧化物。



这种的反应很不稳定，当一些金属的氧化物具有较高的蒸汽压，它们在原子化之前可能有部份被蒸发。如三氧化二铈、三氧化二铋、以及易挥发的金属卤化物等这种现象更为突出。

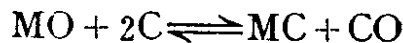
2. 金属氧化物在石墨（或碳）原子化器进行热分解时，产生如下的反应。由于原子化器中的碳与氧作用，亦会产生一氧化碳和二氧化碳的平衡反应。



3. 氧化物在原子化器中被碳还原为金属，其分解的效果依赖于碳—氧间的平衡控制。



4. 有些金属氧化物在碳—氧失去平衡控制的情况下，容易生成碳化物，尤其那些金属氧化物生成稳定碳化物的温度低于被碳还原成金属原子的温度，如铝，钙等元素的金属氧化物。



为了认识电热原子化过程的机理，可根据热力学的理论来描述。在恒温恒容的条件下，整个反应的方向可用自由能来衡量^[204]。

$$\text{平衡解离常数} \quad K_{\text{解离}} = \exp[-\Delta G/RT] \quad (61)$$

解离度

$$A_d = \frac{1}{\left[1 + \frac{\sqrt{P_{O_2}}}{K_{解离}} \right]} \quad (62)$$

式中 $K_{解离}$ 为金属氧化物的平衡解离常数, ΔG 为反应自由能的变化量, P_{O_2} 为氧的分压, R 为氧体常数, T 为绝对温度, A_d 为解离度。从上述可见, 氧化物的解离可由自由能决定, 解离度又依赖于平衡解离常数。如在原子化器中有惰性气体的存在, 氧的蒸气压很低, 能促进金属氧化物的解离, 有利于提高原子化效率。由于自由能是温度的函数, 当温度升高到某一定范围, 各产物生成自由能的和, 减去各作用物生成自由能的和为零时, 则 $\Delta G = 0$, 反应处于平衡状态; $\Delta G > 0$ 时, 反应不进行; 若自由能的代数和为负时, 则 $\Delta G < 0$, 平衡反应向右进行, 原子化即开始进行并产生金属氧化物蒸汽。例如: $2Al_2O_3 + 3C \rightleftharpoons 2Al + 3CO$, 根据计算在温度为 $2600^\circ K$ 时, 上述反应的总自由能为 -28 千卡/克分子, 这时氧化铝在石墨炉管中就生成气态金属原子^[205]。

这种金属氧化物被碳还原的热力学过程是由平衡反应所决定的。虽然, 它具有较高的检出限, 但生成的金属原子数目又依赖于原子化器中金属氧化物的量, 所选择的工作条件和测定技术有关。如用炭棒原子化器测定金和锰时, 原子荧光法的检出限分别为 5×10^{-12} 克和 1×10^{-12} 克; 而原子吸收法分别为 2×10^{-10} 克和 5×10^{-11} 克。

石墨原子化器中热力学的原子化过程虽很重要, 但要视金属和金属游离的蒸发热、金属氧化物的解离能、金属碳化物的解离等参数的变化而定。因此, 在应用上必须运用控制过程的动力学加以解决。

无火焰原子化过程的动力学理论, 大体上分为李沃弗的增温热分解和富勒的绝热热分解两类^{[207][206]}, 前者是在增温最佳的条件下进行测量的, 适用于在高温下易于原子化的元素; 后者是在恒定温度的条件下进行测量的, 特别适用于不易原子化的元素以及在低温原子化的元素。

根据李沃弗的理论,如被测原子蒸汽到石墨管中的时间为 τ_1 ,原子蒸汽在石墨管中停留的平均时间为 τ_2 , N_0 为试样中的原子总数, N 为原子蒸汽的原子数目。因而,在 t 时间内进入吸收层的原子数为 $\frac{2N_0t}{\tau_1}$,靠蒸汽扩散而流出吸收层的原子数为 $\frac{N}{\tau_2}$,所以原子蒸汽在吸收层所停留的原子数(或者原子数的变化率)为:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{2N_0t}{\tau_1} - \frac{N}{\tau_2} \quad (63)$$

经积分后,李沃弗以下列两种情况描述了在时间 t 体系中的原子数目。

当 $t \leq \tau_1$ 时

$$N = 2N_0\tau_2^2 \left[\left(\frac{t}{\tau_2} \right) - 1 + \exp(-t/\tau_2) \right] \tau_1^2 \quad (64)$$

当 $t \geq \tau_1$ 时

$$N = 2N_0\tau_2^2 \left\{ \left[\left(\frac{\tau_1}{\tau_2} \right) - 1 + \exp(-t/\tau_2) \right] \cdot \exp\left[(\tau_1 - t)/\tau_2 \right] \right\} / \tau_1^2 \quad (65)$$

但富勒采用的原子化过程大都是在恒定的炉温下测量石墨炉中原子浓度的变化值,在 t 时间内原子浓度的变化量为:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 \exp(-k_1 t) - k_2 N \quad (66)$$

式中 k_1, k_2 分别为原子化过程的速度常数和原子从炉中移出的速度常数,经积分后

$$N = \left[\frac{k_1}{(k_2 - k_1)} \right] N_0 \left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \right] \quad (67)$$

由此可见,这两类方法各有其特点,都是令人满意的。当提高炉温,原子化的时间短于停留时间时,原子蒸汽的原子数目接近于试样中的原子总数,才能获得最大的峰值吸收。若是用李沃弗法测量低沸点的元素时,即使温度控制不严,再现性仍是良好,对于分析高沸点的元素,必须采用富勒恒温炉来严格控制炉温,否则,再现性很差。

其实原子蒸汽产生后,进入吸收层的原子数目的变化率受许

多因素的影响，如试样中的原子总数、蒸汽压、温度、气体种类、气体流量、解离能、时间和空间不等温蒸发，以及仪器测试条件和共存物质的特性等等。在这里就不详述了。现将影响原子化时间和原子停留时间的主要因素分述于下：

影响原子化时间的主要因素有饱和蒸汽压，饱和蒸汽压是随着原子化器温度而变化的。在原子化器中有其它气体的存在，则会降低蒸汽的蒸发速度。蒸汽在单位时间内从单位面积上的蒸发速度为 V ，以下式表示。

$$V \propto P_s \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot n \quad (68)$$

式(68)中 P_s 为饱和蒸汽压， M 为原子量， T 为温度， n 表示有共存气体时蒸汽速度的减少倍数。饱和蒸汽压与温度有如下的关系^[208]。

$$\ln P_s = -\frac{L_0}{RT} + \int_0^T \Delta C_p dT + C \quad (69)$$

当中 L_0 为 0°K 时的蒸发热， ΔC_p 为两态的定压比热差。由此可见，原子的蒸发速度直接与炉温和蒸发热有关。影响原子化时间的另一主要因素是金属氧化物的解离能，金属氧化物在高温石墨原子化器中解离反应的速率 K_v 可表示为：

$$K_v = \frac{RT}{Ah} e^{-\frac{\Delta S_a}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}} \quad (70)$$

式(70)中 A 为阿弗加德罗常数， h 为普朗克常数， ΔS_a 为活化熵， ΔH_a 为活化能。当温度升高时能被解离的原子数为 $\int N dt$ ，与试样中原子总数的比率为：

$$\frac{\int N dt}{N_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\Delta H_a}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}} \quad (71)$$

而 $\Delta H_a = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT$ 。由此可见，物质的解离与温度之间有密切的关系，若是物质为固态时它们之间只有固相和气相

的反应，比热差很小，可以忽略不计。因而，解离是由活化能所决定影响原子停留时间的主要因素有气体的种类，气体的流量和扩散度等。原子停留时间 τ_2 ，可用下式粗略估计：

$$\tau_2 = Lc \cdot V / 2DS_e \quad (72)$$

而
$$D \propto \frac{1}{d^2} \sqrt{M} \quad (73)$$

式中 Lc 为石墨炉通气道的长度， V 为石墨炉原子化室体积和通道体积之和， D 为扩散系数， S_e 为石墨炉通气道的截面积， d 为气体分子直径， M 为气体分子量。至于气体的流量，它对原子化后的原子影响，可用下式表示：

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{V/F} \quad (74)$$

式(74)中 F 为载气流量， V 为吸收池体积， N 为原子数。因而，为了要延长原子的停留时间，必须考虑增大吸收池的体积，严格控制气体的流量使气流稳定，并注意气体的流动方向避免原子的再结合，在两端通气的石墨管中，气体流量一般在0.2—2升/分的范围内。

无火焰低温器皿原子化是在低温的条件下，把被测的元素还原成金属原子或氢化物，用氩、氮、空气等载气携带入吸收管中进行测量。

第四节 无火焰原子化器的类型

目前，高温原子化器有碳针^[209—212]、石墨棒^[213—215]、钽舟^[216]，石墨管炉^[217]、白金丝^[218, 219]等；低温原子化器有测汞仪、测砷的原子化器和氢化物——石英管炉原子化器等^[220, 221]^[199]。现将适用于原子荧光分析的原子化器概述如下：

(一) 威斯特改进型原子化器

这种原子化器是石墨炉的一种，其结构见图25，仪器上方有一个玻璃罩，其内放有一条2毫米碳条，罩上有两个石英窗，一个

用于激发荧光，一个用于观察荧光。下方有一气体入口处，供通入惰性气体用。惰性气体是为了保护碳条不受大气氧化。操作时用微滴管将1—5微升的样品滴在碳条上，以1.5伏的电压进行干燥，把样品的水份除掉，再升压到12伏使样品蒸发，随之进行峰值测量^[222,223]。此炉工作曲线的线性很好，但灵敏度较低。

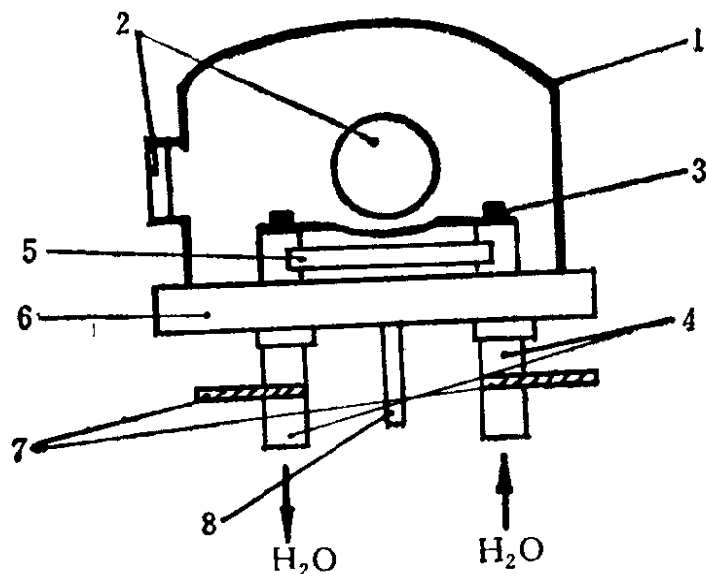


图 25 威斯特原子化器示意图

1—玻璃罩；2—石英窗；3—石墨条或钽片；4—冷却水钢电极；5—水的连接环节；6—电极底座；7—电极导线栓；8—屏蔽气体入口处

(二) 双重纵面炉原子化器

双重纵面炉原子化器是双重炉和纵面炉的结合体，第一个炉是使试样蒸发原子化，原子化后的原子蒸汽和未被解离的分子蒸汽由氙气送入第二个炉，使没有解离的或解离不完全的分子继续原子化，从而提高了原子化效率，延长原子的停留时间，并降低了背景，克服了共存物所造成的测量误差^{[224][7]}。操作时把微量样品随着氙气或者氙甲烷气体带入炉里，然后通电进行加热，当功率在2.5瓦时，炉内的温度可达3000°K，其构造示意图如图26。

(三) 氢化物—电加热石英管原子化器

这是用电加热石英管制成的管炉式原子化器，管炉的温度一般控制在800—900℃左右。如图27。当氢化物发生器所产生的氢

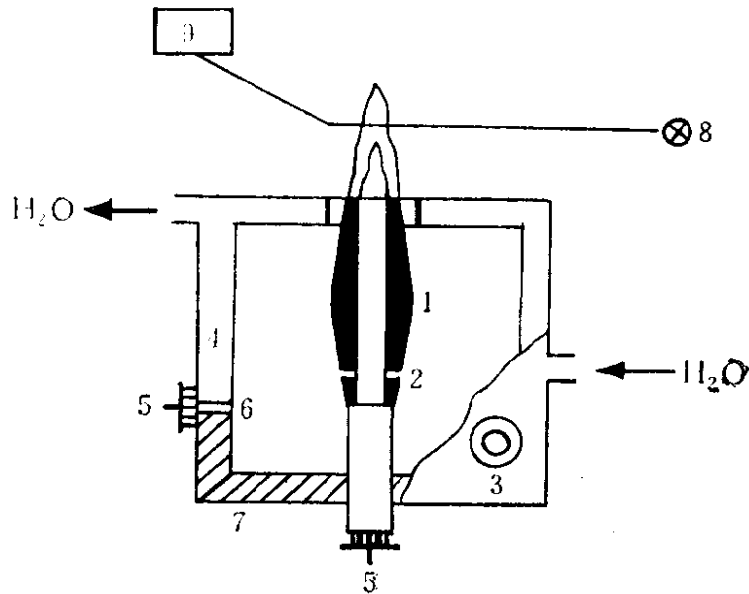


图 26 双重纵面炉原子化器示意图

1—石墨坩埚；2—试样和氩气进入第二炉的入口处；3—试样和氩气进入第一个炉体的入口处；4—铜的冷却器；5—电接触片；6—绝缘体；7—底座；8—激发辐射源；9—检测器

气在炉子出口处燃烧时，氢化物迅速原子化，在无极放电灯的照射下即产生原子荧光，采用这种石英管炉要比氩氢火焰经济方便。

氢化物发生器的形式很多，有注入式装置和换取式装置两种，目前商品出售的有MHS-1和MHS-20型氢化发生器系统装置以及ASA-1型和MA-610型砷汞分析装置等。它们设计的共同特点是要求记忆效果小，操作简便，自动化程度高、再现性好，灵敏度高^[225,226]，为了消除各种因素对信号的影响，采用电磁搅拌器搅拌溶液或者利用气体吹泡使充分反应、经30秒后由载气把氢化物送入原子化器进行燃烧，在导管中接上一个装有玻璃丝棉和硅胶的玻璃球以避免雾滴进入火焰。这种氢化物发生器的优劣与反应瓶的体积、惰性气体的流量、导入管和出口管的位置以及废液排出阀和清洗的难易有关。如氢化物发生器的体积过大，惰性气体难以迅速把氢化物带入原子化器。惰性气体的流量过大时氢化物被稀释，荧光信号减弱灵敏度降低。如管道的位置不合适

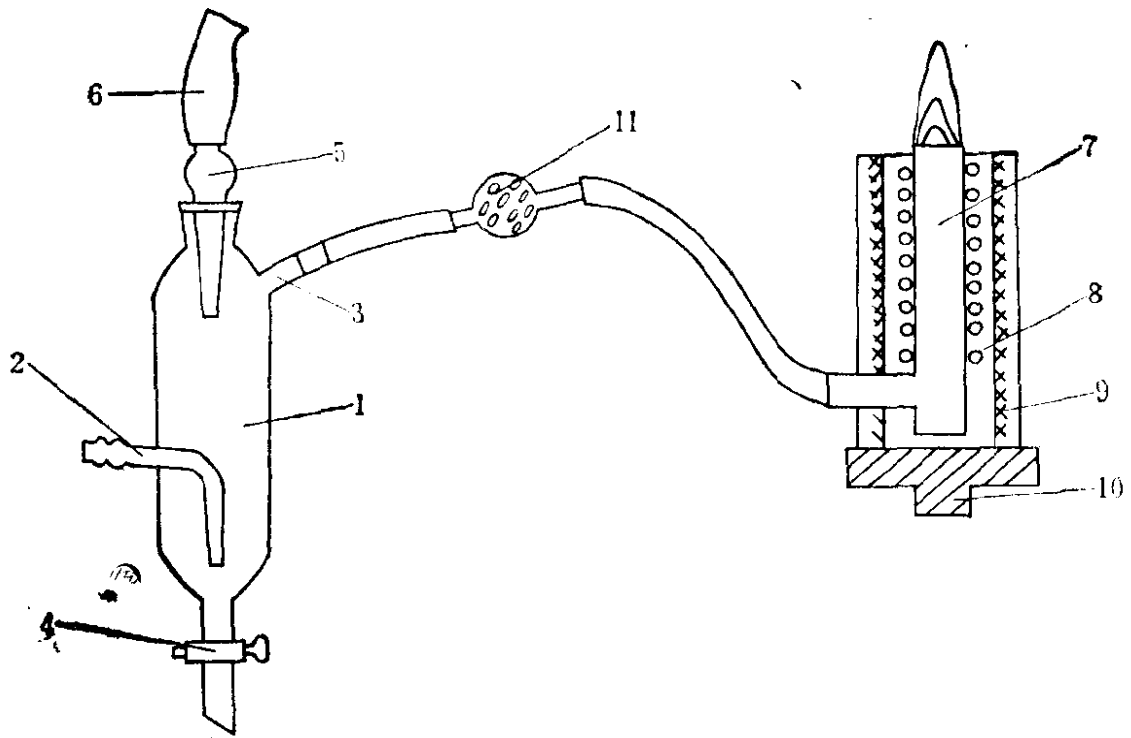


图 27 氢化物—石英管炉原子化器装置

1—氢化物反应器；2—惰性气体导入管；3—气体排出管；4—废液排出阀；
5—试剂滴管；6—橡皮帽；7—石英管原子化器；8—电加热炉；9—绝热层；
10—支架底座；11—玻璃丝棉硅胶干燥球

会阻碍氢化物的流速，残留的物质不容易洗涤，产生严重的沾污现象等。

第五章 检测电路

第一节 检测器件

原子荧光分析是通过光电检测器件把原子荧光信号转换成电讯号，经前置放大，主放大、同步解调、放大器等部件组成的检测电路放大后，用记录器或峰值保持电压表来记录荧光强度。由于照射到光电检测器件上的光强和光电流之间具有线性关系，不必增加更复杂的电子线路就能实现分析的目的，这就是原子荧光光谱分析仪的基础。原子荧光分析采用的检测器件有各种光电倍增管、光电管、光敏二极管、光敏电阻等，最常用的是光电倍增管。

光电倍增管由阴极、打拿极系统和阳极构成。阴极通常是由沉积于管子端面内壁的光阴极材料构成，光阴极材料直接影响光电倍增管的灵敏度和光谱响应范围。打拿极的结构形式很多。打拿极之间具有递增电压的特性，使前一个打拿极所发射的电子都能在电场的作用下打到下一个打拿极上。这样从光阴极所发射的电子能在高真空中极电场加速。当它们射到第一打拿极上时常能打出多个电子，即电子的二次发射。然后二次发射的电子又被加速打到第二打拿极上，再引起新的电子发射。依次类推，电子依次倍增，直到电子聚集到阳极。光电倍增管一般都有10至12个打拿极，因此，它的放大倍数是很大的，一般约为 10^7 — 10^8 倍。阳极是最后收集电子，并产生电信号的电极。此极的材料与阴极材料不同。它必须是由电子脱出功较大的金属做成，因此，希望它本身不再发射电子。此外，常在最后一个打拿极与阳极之间加一个屏蔽的金属网，以避免在高负载电阻时，输出电流的变化而影

响收集电子。

光电倍增管的性能主要由下述参数决定：

(一) 光阴极的光谱响应和光阴极灵敏度

光阴极发射电子的效率随入射光线波长不同而变化称为光阴极的光谱响应，光电倍增管的光谱响应在长波方面主要决定于光阴极材料的性能，而在短波方面则主要取决于窗材料。

当波长 λ 的光子照射在光阴极上所产生的光电子数，称为光阴极的灵敏度。实际上是表明光阴极的光电转换效率，以 θ_λ 表示：

$$\theta_\lambda = \frac{n_{\text{电子}}}{n'_{\text{光子}}} \quad (75)$$

式 (75) 中 $n_{\text{电子}}$ 为光阴极发射出的光电子数， $n'_{\text{光子}}$ 为射到光阴极上的光子数。在实际工作中往往选用 θ_λ 较大的光电倍增管。

(二) 光电倍增管的放大倍数和总灵敏度

光阴极每发射一个电子，倍增后在阳极得到 G 个电子， G 就叫光电倍增管的放大倍数。设 n 为打拿极的数目，每个打拿极倍增系数为 δ ， g 为电子在打拿极间的转换效率， f 为效应系数，则放大倍数以下式表示。

$$G = f(g, \delta)^n \quad (76)$$

从式 (76) 中可见， G 与阴极和阳极之间所加的高压有密切的关系，也和打拿极的数目及结构有关。

总灵敏度表示一个光子打在光阴极上，最后在阳极收集到的电子数。所以

总灵敏度 = 放大倍数 × 光阴极灵敏度。

(三) 光电倍增管的暗电流和噪声

暗电流是光电倍增管在全暗的条件下，从阳极输出的电流。不同的管子有不同的暗电流。暗电流决定着管子能检测的最小光量的极限。暗电流与光阴极材料，第一打拿极的热电子发射，杂散电子产生的荧光，漏电等因素有关。通常暗电流在 10^{-8} 安培以

下。

根据拉切森 (Richardson) 定律, 热暗电流为:

$$It = 1.20 \times 10^2 \times T^2 \cdot \exp\left(\frac{-1.16 \times 10^4}{T} \phi t\right) \quad (77)$$

式 (77) 中 It 为在每平方厘米的安培电流 (热暗电流), ϕt 为阴极材料的热函数, T 为绝对温度。

噪声是由各种热起伏、暗电流和信号电流的统计起伏、电阻器内部的电子热起伏等原因引起的^[222]。

原子荧光分析中光电倍增管的供电电源常用负高压电源, 与原子吸收分析所常用的负高压电源的电路相似。

普通光电倍增管常用的光阴极材料是用 Sb—Cs 材料做成, 在可见光范围内有较高的光谱响应。原子荧光的无色散系统还常用日盲光电倍增管, 它的光阴极是 Cs—Te 材料做成。这种光阴极材料对 1600—2800 Å 波长的辐射有很高的灵敏度, 但对大于 3200 Å 的波长突然变得很不灵敏, 这些特性主要由光阴极材料的特性决定的, 其他方面与普通的光电倍增管相似, 故不赘述了。

常用光电倍增管国产的有 SDB10 和 SDB-4D, 英制的有 EMI6256 B、6256S 和 9524 B, 苏制的有 $\Phi\Theta Y19 M$, 美制的有 RCA7200 和 RCA1928, 日本产品为 R456、R166 和 R427。

文献报导除了采用光电倍增管外, 用光电管、光敏二极管和光敏电阻检测也是可行的, 如丘帕欣 (ЧУИАХИН) 用 CΦ2—19 光敏电阻 (其光谱灵敏度范围在 2800—4000 Å) 检测了铜、银、铋、铊和铟的原子荧光, 用开启式 CΦ2—19 光敏电阻检测了锌、镉、镍、镁、锰和铅的原子荧光, 其中锌、钙、镍、铜、银、镁和锰所得的检出限是很好的^[222]。使用光敏电阻可大大地简化仪器的电路和结构, 如光电倍增管、负高压电源以及放大变换装置等就可省略, 为同时检测多元素的多道原子荧光提供了许多方便。因为原子荧光的信号一般是比较微弱, 转换后的电讯号也很弱, 不易直接由各种电表和显示仪器读出。它必须通过一些电子线路加以放大, 并改善信噪比和抗干扰能力。下面我们讨论检

测电路的问题。

第二节 检测电路

检测电路有很多类型，各有其特点和优点。一个好的检测电路的主要技术指标是较高的信噪比，线性和稳定性较好，抗干扰能力较强，寿命长和成本低。

除了激发光源、原子化器、光电检测器将产生一定的噪声外，检测电路本身也具有一定噪声，它来自组成检测电路的各种电子器件；如各种晶体管、固体电路、电阻器等。此外，检测电路设计、工艺和布局不够合理而产生的寄生振荡，电磁感应也算是一种噪声，也能干扰原子荧光的测量。但是原子荧光分析的总噪声并不是各种噪声的简单代数和或者代数积。因为各种噪声具有各自特定的频谱特性，它们之间的关系较为复杂。因此，一个好的检测电路除了电路本身的信噪比要尽量高而外，还可以利用噪声的频谱特性进行巧妙的电路设计，则可消除检测电路系统的噪声。例如，要消除来自火焰和光电倍增管的噪声，首先要降低光电倍增管为信号源的噪声。通常采用结型场效应管和晶体管组成跟随器的前置放大器，可获得合适的高输入阻抗，低输出阻抗，起到抑制噪声信号的作用；而晶体管所组成射极跟随器具有温度补偿作用，为此，提高了整个检测系统的抗干扰能力。

在原子荧光检测电路中所采用消去噪声的方法很多，大致可分为两大类型，一是利用噪声的频谱特性消去噪声的电路，常用的原子荧光分析仪器多是这种类型。因为火焰噪声、光电倍增管的暗电流噪声等都是 在一定的频谱范围内分布的。这些噪声在几百周以下常较强，随着频率的增加噪声的强度虽有起伏，总的趋势是逐渐减少，因此，我们可以调制原子荧光分析仪的激发光源，产生具有一定频率（如几百周）的脉冲光信号，脉冲光信号照射到原子蒸汽上，产生脉冲原子荧光信号，这种信号照射到光

电检测器件上转变为脉冲电讯号，检测电路中的窄带放大器或者选频放大器将对这一频率的电脉冲进行有效地放大，然后可将这一信号输出给毫伏表或是示波器读数。在这类电路中窄带放大器或者选频放大器的频带越窄，调制频率越高，抑制噪声的能力越强。但有些原子荧光仪的原子化器原子化效率较高，其火焰噪声较小则可用调制和同步解调器起选频作用来消去噪声。

在光子计数电路中甄别器的作用与上述电路中选频放大器或者窄带放大器的作用相似，因此光子计数电路也属于此类型的电路。

另一种类型的电路是用比较法消去噪声，凡是具有两个电讯号通道或者双光束的检测电路都属于这种类型。这种电路是由一个通道取出信号与噪声，另一通道仅取出噪声，两通道的信号相减即可消去噪声而检出信号。它有利于消去高背景噪声，但要求电子器件的对称性高。如果该信号太弱，则要放大。下面我们将介绍几种常用的检测电路。

(一) 选频放大器的检测电路

以丘帕欣的电路为例，见图28。这种电路是用固体组件运算放大器结合单T网络组成的选频放大器^[223]。它的光电检测器件用光敏电阻，以机械斩光器调制高频球状灯BCB-2所发出的信号。这一信号照射到原子蒸汽上产生调制的原子荧光信号，用光敏电阻将原子荧光信号转换成电信号，再输给带通为2赫兹的两级选频放大器，

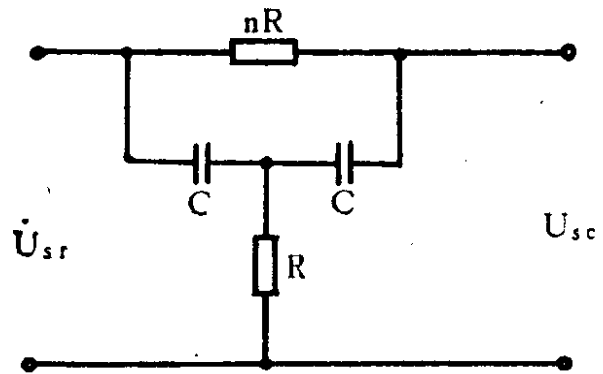


图 28 单 T 选频网络

然后经 MЛ26B 晶体管构成的一级交流放大器放大。这种检测电路具有较高的频率选择性和窄的带通，能有效地放大原子荧光信号和抑制火焰噪声。交流信号的解调是通过倍压整流电路转换成直流实现的，然后输给微安表读数。

这种检测电路之所以单一频率选择性高和带通窄，是因为选频放大器起着重要的作用，它主要是依赖于RC单T选频网络的频率特性，当T网络如图(28)所示时。其频率特性为：

$$F = \frac{U_{sc}}{U_{sr}} = \frac{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right] + \frac{2}{\sqrt{n}} \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) I}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right] + \left(\frac{2}{\sqrt{n}} + \sqrt{n} \right) \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) I} \quad (78)$$

从式(78)中可见，单T网络中心频率 ω_0 与R、C和n有关，当 $\omega = \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{n}RC}$ 时，频率特性值最小，单T网络衰减最小。

输入信号偏离中心频率 ω_0 时，衰减增大。如果电阻器R用电位器代替，则可以通过调节电位器而改变单T网络的中心频率，使单T网络的中心频率和输入频率一致，或者是与某一要选频率一致。尚若跨接在两个电容器上的电阻 nR 愈大，则它的选频特性也越好。

固体组件运算放大器是一种用来实现信号的组合和运算的放大器，它的运算有比例运算、加法运算、反相运算、积分运算、微分运算等等。在丘帕欣的电路中微型组件则是比例运算。这种运算放大器大多是固体组件组成，习惯上把这种放大器以一个三角形来表示。固体组件运算放大器虽有很多型号，但它们都是在闭环状态下工作的，具有深度负反馈和高增益的直流放大器。

输入信号可以从运算放大器的同相端输入、此时输入信号和输出信号相同；也可以从反相端输入，显然：输入信号和输出信号是反相的。在丘帕欣电路中两级选频放大器都是输入信号从反相端输入，而将单T网络跨接在运算放大器的输入端和输出端。这样所取得单T网络的频率特性，输入信号在中心频率 ω_0 处衰减最小而增益最大。选频放大器放大倍数不仅与单T网络有关，也

与输入电阻有关，在不改变放大器中心频率的情况下，改变输入电阻也可以改变放大倍数。

常用的检测电路也有因噪声信号较小，不用选频放大器，而用同步解调放大器。因为同步解调器总是能在调制频率处有效地选择位相，并具有抑制噪声的作用。它与选频放大器作用类似。

(二) 双道同步积分检测系统

这种检测系统是用比较法消去噪声，可以索多斯 (Cordos) 等人研制的双道同步积分检测电路为代表^[227]。这电路能够准确地消去可能超过样品一个或更多数量级的背景，并且噪声的分布在一个宽的频谱范围内也是均匀的。

这一电路的工作原理是当空心阴极灯开始工作时，信号和背景都对 Δt 时间积分。积分时间通常为灯开始工作时间的80%。背景信号是当空心阴极灯关闭时对相同时间 Δt 的积分值。两个积分值的差就是纯原子荧光信号，该信号与样品溶液中待测元素的浓度成正比。

一个模拟积分器可控制两个通道。当空心阴极灯同步的调制信号被光电倍增管检测后，交替地通过两个通道，即送入一个通道的信号是荧光信号加背景和噪声信号，送入另一个通道的是不含原子荧光信号。反相输入二个通道的信号，因而两个通道中的信号对 Δt 时间的积分值是相减的。在积分器的输出端设有一个取样和保持电路，仅是在几个脉冲后出现净信号时，电路才取样并保持积分器的输出信号，因而在下一次测量开始时积分器能回到零点而不致影响读数。在读出装置上能够显示前一个测量周期所保持的信号。

实验的全部电路都是用数字逻辑电路控制的，用一个晶体振荡器供给了准确的定时脉冲，相当于一个时标，然后经过一些门电路和触发器，产生时序控制脉冲，控制双道同步积分电路，也控制空心阴极灯的工作，还控制全读数电路，就像全电路的头脑一样。

上面介绍的是双道同步积分检测电路的简要情况，详细的细

节可参看文献[226]。

(三) 光子计数电路

当测量的原子荧光信号比较微弱和噪声信号不大时，射到光电倍增管的光子数较少，结果只能在光电倍增管的光阴极或者其他光电检测器上引起单个的、脉冲持续较短的电脉冲信号，而不是连续的电信号。这时记录这种不连续的电信号可采用光子计数电路。原子荧光的光子计数电路一般由放大器、甄别器和计数器三大部分组成。现简略介绍如下：

1. 放大器

在光子计数电路中光电检测器件输出信号比一般更为弱小，因而需要设置一个前置放大器。常用的前置放大器是场效应管的源极追随器，它常用怀特式电路，如图29所示。

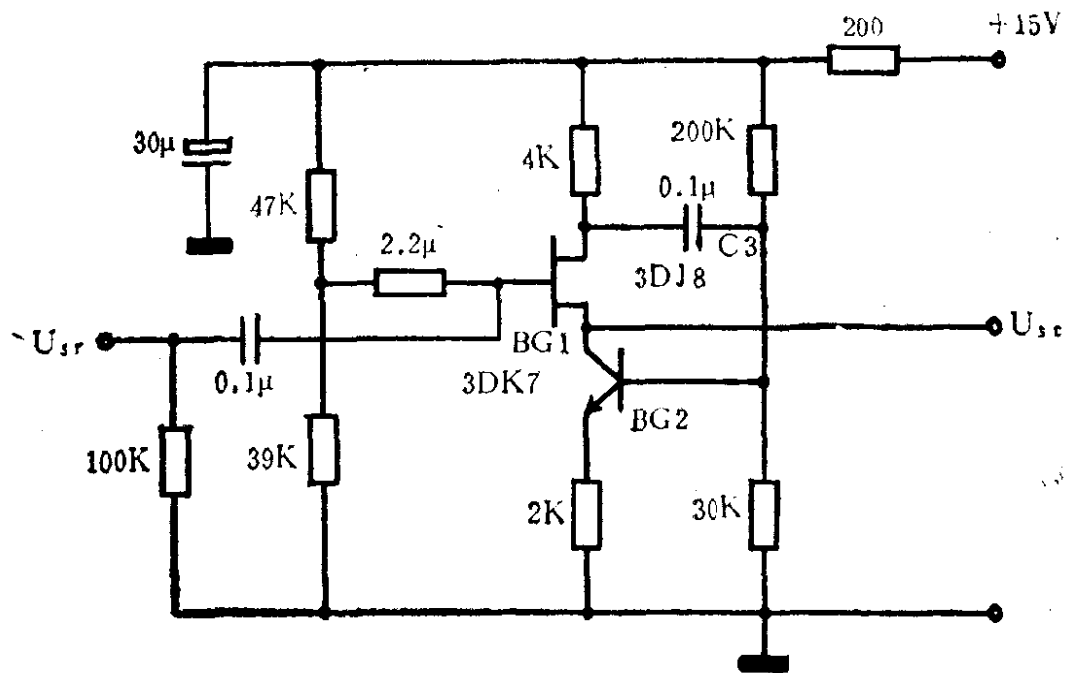


图 29 怀特电路

场效应管BG₁的源极负载电阻为一个晶体管BG₂代替。BG₁的漏极输出端和BG₂管的基极之间接一个容器C₃，当输入端信号加在BG₁管的栅极上时，BG₁管的输出信号反相耦合到BG₂管的基极，BG₂管的动态电阻增加，与BG₁管构成一个具有动态负载

的追随器， BG_1 管增大的电流就可以更多地送往负载。这样不仅提高了效率，而且经过两管放大，又是100%的串联电压负反馈，电路的输出波形畸变小，线性放大特性好，抗干扰的能力较强。但是前置放大器的输出信号终究是较小的，还必须经过脉冲放大器放大到数千至数万倍。分立元件或固体组件组装的脉冲放大器都可以使用。前置放大器常和光电倍增管放在一起，并单级屏蔽起来，以减少外界的干扰。

2. 甄别器

甄别器是用来甄别脉冲幅度大小的一种电路，又称为脉冲幅度甄别器，原子荧光分析中常用的甄别器，称为单道脉冲幅度甄别电路。又称为微分甄别器。它由两个积分幅度甄别器（下文简称甄别器）和一个反符合电路组成。甄别器值较高的甄别电路称为上甄别器，甄别器值较低的甄别电路称为下甄别器，上下甄别器的甄别器值之差叫做单道脉冲甄别器的带宽，带宽决定单道甄别器消除干扰噪声的能力。

甄别器的形式很多，我们仅以施密特电路图30为例说明其工作原理，为了分析方便起见，假定输入电压是正弦波 $U = U_m \cos \omega t$ 。当 $U = 0$ 时， T_1 截止， $V_{c1} \doteq E_c$ 。适当选择 R_1 和 R_2 使 T_2 饱和导通，这样 T_2 的饱和电流 I_{c2} 流经 R_{c2} 及公用发射极电阻 R_e 并产生压降 $U_{Re} = I_{c2} R_e$ 。因 T_1 的基极电压为 0，射极电压比基极电压高，更有利于 T_1 截止，电路处于第一稳态，即 T_1 截止、 T_2 导通。

如果输入电压随时间开始上升，那么 T_1 的基极电位升高，升高到某一电压 E_1 。使 T_1 的发射结处于正偏压时， T_1 才开始导通，

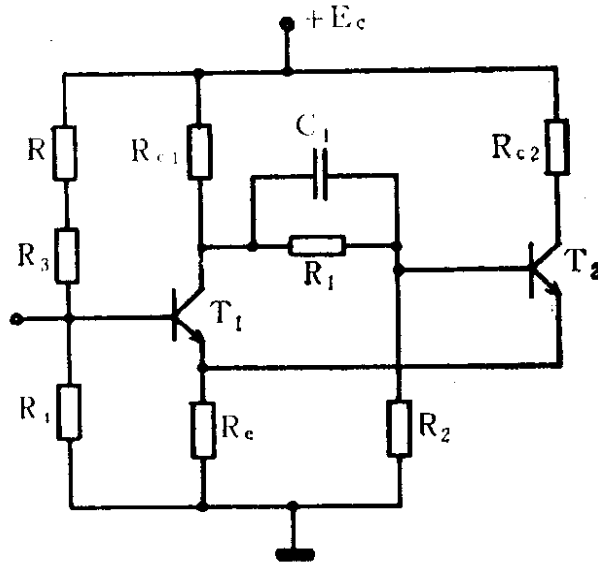


图 30 施密特电路

于是电路翻转到另一稳态，即 T_1 饱和导通， T_2 截止。

这里的 E_1 值，称为施密特电路的电压甄别器值。如果输入电压继续上升达到峰值后又开始下降，降到 E_1 时，电路再翻转，回到第一稳态。

改变 R 可以改变电路的甄别器值，显然只有当输入电压大于 E_1 ， T_1 导通，电路才能翻转，才有信号输出，因此施密特电路可以限制在某一定电压范围内的脉冲波形通过，用于甄别脉冲的幅度。

反符合电路是一种门电路，它有两个或两个以上的输入端，一个输入端接下甄别器的输出端，其输入的脉冲称为信号脉冲；另一个输入端接上甄别器的输出端，其输入的脉冲称为阻止脉冲。反符合电路的特点是一端有信号脉冲输入，而另一端没有阻止脉冲输入时，反符合电路才有脉冲输出。图(31)是反符合电路， BG_1 为PNP型晶体管， BG_2 为NPN型晶体管，它们并联组成反符合电路， BG_3 为倒相放大器。

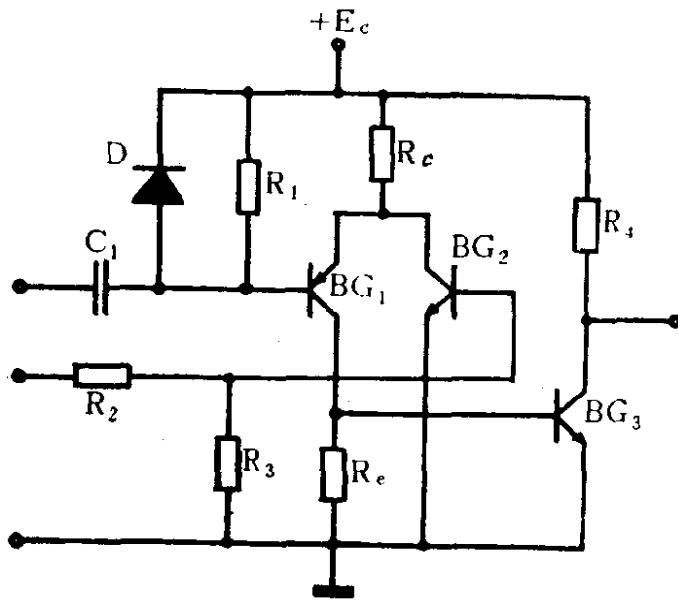


图 31 反符合电路

又使 BG_3 管导通，其集电极输出负脉冲，即反符合电路有脉冲输出。

当信号脉冲和阻止脉冲同时输入时，阻止脉冲经电阻 R_2 送至

无信号输入时， BG_1 、 BG_2 、 BG_3 管的发射结都处于零偏置，因而截止。 BG_3 的集电极为高电位，当有信号脉冲输入而无阻止脉冲输入时，信号脉冲被 R_1C_1 微分电路微分，形成正负尖脉冲，前沿形成的正脉冲被二极管 D 钳位，而后沿形成的负脉冲被送至 BG_1 的基极，使 BG_1 导通，集电极升高，

BG₂的基极，使BG₂管基极电位升高，BG₂管导通，使BG₁管的发射极电位几乎为零电位，BG₁也就处于截止状态，它的集电极电位为零，BG₃也就处于截止状态，反符合电路无信号输出。如此循环反复起到门开关的作用。

3. 计数器

无论是双道同步积分检测电路或是光子计数检测电路都要用简单的脉冲计数器，常用的计数器有二进制计算和十进制计数器。二进制计数器的单元电路可以是晶体管的双稳态触发器、也可以是集成电路触发器。如用几个双稳触发器就可以几位二进制计数器。由各级输出信号去控制灯泡就可以进行二进制数字的显示。

由二进制计数器引出十进数器。由4级双稳触发器经过延时反馈脉冲，或门控反馈，或脉冲反馈等方法以消去16个稳态中的6个稳态，使电路只有10稳态。计数时10个稳态顺序变换，并且逢十进一。十进制计数的显示可通过数字管和荧光数码管来实现。几个这样的十进制计数单元即可构成几位十进制计数器。

第六章 干扰因素及其消除

原子荧光分析中的干扰基本上与其它原子光谱法是相同的，只是在程度上有差别而已。主要干扰有：一类是光谱干扰，这是在分析过程中各种辐射能未完全分离所造成。一类是由于原子化器中自由原子蒸汽不能代表分析物的组成，这些形成原子蒸汽过程中的许多物理化学因素有关。现分述如下：

第一节 光谱干扰及其消除

光谱干扰是指光源或原子化器的有害辐射所造成的谱线重迭等干扰。当发射的有害光的波长与待测元素的荧光谱线的波长相差在 0.3 埃以内，就会产生谱线重迭的干扰。

在各种光源中激光光源的光谱干扰最小。因为激光光源输出的光谱带宽很窄，从现有技术来看一般可以调节其光谱带宽为 0.1 到 0.01 埃，因而：可以大大减少光谱干扰。威克斯 (S. J. Weeks) 用激光光源激发空气—乙炔火焰的锰和镓的原子荧光时^[228]，发现当测量锰 4031 埃荧光的强度时，用一个色散能力较差的单色仪，(其光谱通带为 16 埃。没有发现镓的 4033 Å 和 4172 Å 这两根谱线的光谱干扰，甚至当镓的加入量为锰的 1000 倍时也是如此；这是因为激光的光谱带宽很窄，此时火焰中镓的发射不足以造成干扰。但在相似的情况下，测量镓 4033 Å 荧光时，发现锰的 4033.1 Å 荧光对其有明显的干扰，这是由于这两条荧光谱线的波长相差只有 0.1 Å，用低色散的单色仪测定时是无法消除这种重叠，如使用连续光源时一般都有光谱重叠干扰。克瑞斯 (Cresser)^[229]等曾报导过用连续光源测定铜、银、锌、镉、汞、铬、锰、钴和镍时，可能产生的光谱干扰。

使用各种空心阴极灯时，由于加入的金属或金属卤化物所含的杂质及灯中所充的惰性气体所产生的光谱线，也能产生光谱干扰，所以使用线光源时光谱干扰虽小，但由于杂质和灯中所充惰性气体发射的光谱线，也能造成严重重叠光谱。因此，在选择元素的荧光分析线时，必须了解在分析线附近有那些可能产生干扰的谱线，尽可能选择干扰少的共振线及合适的光源，或调节单色仪的光谱通带及窄带干涉滤光器来消除干扰，甚至预先用化学法分离干扰元素来消除这些干扰。

表12列出了分析元素和干扰元素可能造成光谱重叠的谱线。表13则列出了充氩气灯的氩谱线可能对某些元素的谱线造成干扰的情况。

由原子化器产生的干扰主要有：火焰本身的热发射；火焰发射时所产生的分子谱带；干扰元素；干扰元素和分析元素的荧光谱线重叠以及火焰中各种微粒对光源辐射的散射等干扰。

各种火焰中的热发射噪声频率大多在 200 赫兹以下，这种热发射噪声很可能在某一光谱范围与分析元素的谱线重叠。这种干扰在使用非调制的光源和检测系统时特别严重。因此，荧光分析多采用经过调制的光源和检测系统，调制频率一般在 400 赫兹左右，以交流或相敏放大器进行信号检测。帕尔森 (Persons) 研究了各种火焰中发射的各种波长的光谱情况，并给出可能重叠的分析元素的谱线^[230]。

火焰中的热发射还包括喷入火焰中的溶液所含钠、钾和钙等原子被激发而产生的杂散光。这种杂散光在 2500 埃以下的波长处所形成的背景，影响了共振线在这一范围内的某些元素有效的测定。米切尔 (Michel)^[231] 等在实验中将两个具有同样光学参数的单色仪成纵向排列，第一个单色仪的出射狭缝与第二个单色仪的入射狭缝连接，荧光通过第二个单色仪的出射狭缝用 EMI9789QB 光电倍增管检测。这就大大减少了 2500 埃以下波段的背景影响。图 32 是在氮分离空气—乙炔火焰中用无极灯激发镉和硒的荧光时，使用双单色仪所测定在这波段的火焰背景、散射光等数值，

表 12 分析元素和干扰元素可能造成光谱重迭的谱线

分析元素	波 长 (Å)	干扰元素	波 长 (Å)	峰值距离 (Å)
Al	3082.15	Y	3082.11	0.04
Sb	2170.23	Pb	2169.99	0.24
	2311.47	Ni	2310.97	0.50
Bi	2021.21	Au	2021.38	0.17
B	2497.73	Ge	2497.96	0.23
Cd	2288.02	As	2288.12	0.10
Ca	4226.72	Ge	4226.57	0.16
Co	2274.49	Rh	2274.62	0.13
	2424.93	Os	2424.97	0.04
	2521.36	W	2521.32	0.04
		In	2521.37	0.01
	2465.80	Fe	3465.86	0.06
	3502.23	Rh	3502.52	0.24
	3513.48	Ir	3513.64	0.16
Cu	2165.09	Pt	2165.17	0.08
	3247.54	Er	3247.55	0.01
Ga	2944.18	W	2944.40	0.22
	4032.98	Mn	4088.07	0.09
Au	2427.96	Sr	2428.10	0.15
Hf	2950.68	Nb	2950.88	0.20
	3020.53	Fe	3020.64	0.11
In	3258.56	Os	3258.60	0.04
	3039.36	Ge	3039.06	0.30
Ir	2088.82	B	2088.84	0.02
	2481.18	W	2481.44	0.25
Fe	2483.27	Sn	2483.39	0.12
	2719.03	Pt	2719.04	0.01
La	3704.54	V	3704.70	0.16
Pb	2613.65	W	2613.82	0.17
Mn	4033.07	Ga	4032.93	0.09
Hg	2536.57	Co	2536.49	0.03
Mo	3798.25	Nb	3798.12	0.13
Os	2476.84	Ni	2476.87	0.03
	2644.11	Ti	2644.26	0.15
	2714.64	Ta	2714.67	0.03

续表

分析元素	波 长 (Å)	干扰元素	波 长 (Å)	峰值距离 (Å)
Os	2850.76	Ta	2850.98	0.22
	3018.04	Hf	3018.31	0.27
Pd	3634.70	Ru	3634.93	0.23
Pt	2274.38	Co	2274.49	0.11
Rh	3502.52	Co	3502.62	0.10
Sc	2980.75	Hf	2980.81	0.06
	2988.95	Ru	2988.95	0
	3933.38	Cd	3933.66	0.28
Si	2505.90	V	2506.90	0
	2524.11	Fe	2524.29	0.18
Ag	3280.68	Rh	3280.60	0.08
Sr	4215.52	Ru	4215.56	0.04
Ta	2636.90	Os	2637.13	0.23
	2661.89	Ir	2661.98	0.09
	2691.31	Ge	2691.34	0.03
Tl	2918.32	Hf	2918.58	0.26
	3773.72	Ni	3775.57	0.15
Sn	2268.91	Al	2269.10	0.19
	2661.24	Ta	2661.34	0.10
	2706.51	Sc	2766.77	0.26
Ti	2646.54	Pt	2646.89	0.25
W	2656.54	Ta	2656.61	0.07
	2718.90	Fe	2719.03	0.13
V	2507.38	Ta	2507.45	0.07
	2526.22	Ta	2526.35	0.13
Zn	2138.56	Fe	2138.59	0.03
Zr	3011.75	Ni	3012.00	0.25
	3863.87	Mo	3864.11	0.24
	3968.26	Ca	3968.47	0.21

与单个单色仪所测的数值进行比照，双单色仪的噪声都有很大的改善。同时镉、硒的检出限亦有了改进，尤其在水和尿中测定硒时，其检出限分别可提高4倍和18倍。

在原子荧光光谱分析中由于光源辐射能的吸收和再发射过程

表 13 分析某些元素时可能造成干扰的氙谱线

分析元素	谱 线 (Å)	氙 线 (Å)	要求的光谱带宽 (Å)
Cr	3593.49	3593.53	0.02
	3578.69	3574.84	2
	3605.33	3600.17	2.5
Cu	3247.54	3232.38	7.5
Dy	4045.99	4042.64	1.6
Er	3372.76	3369.01	1.4
Gd	3717.48	3721.86	2.8
	3713.57	3709.64	1.9
Li	6707.84	3355.05	1.1
Lu	3359.56	3360.63	0.5
Ni	4058.94	4042.64	8
Rh	3460.46	3460.53	0.03
	3464.73	3466.58	0.9
	3451.88	3454.19	1.1
Rh	3434.89	3440.61	2.8
	3692.36	3694.20	0.9
Ru	3728.03	3721.86	3
Sc	4023.69	4042.64	9.4
Ag	3382.89	3378.28	2.3
Na	5889.95	5881.89	4
	5895.92	5881.99	7
Tm	3717.92	3721.86	1.9
Ti	3653.50	3664.11	5.3
	3642.68	3633.67	4.5
	3371.45	3369.81	0.7
U		3369.91	
	3584.88	3593.53	4.3
	3566.60	3568.53	0.9
Yb	3464.46	3466.58	2
Zr	3601.19	3600.77	0.5
	3519.60	3520.47	0.4

中能量的损失，一般荧光的分子谱带强度也相应的要小。克瑞斯曾报导在原子发射分析中对紫外波段区域干扰比较严重的SnO和BaO分子谱带，在原子荧光测定铟和铈时没有发现什么干扰。至

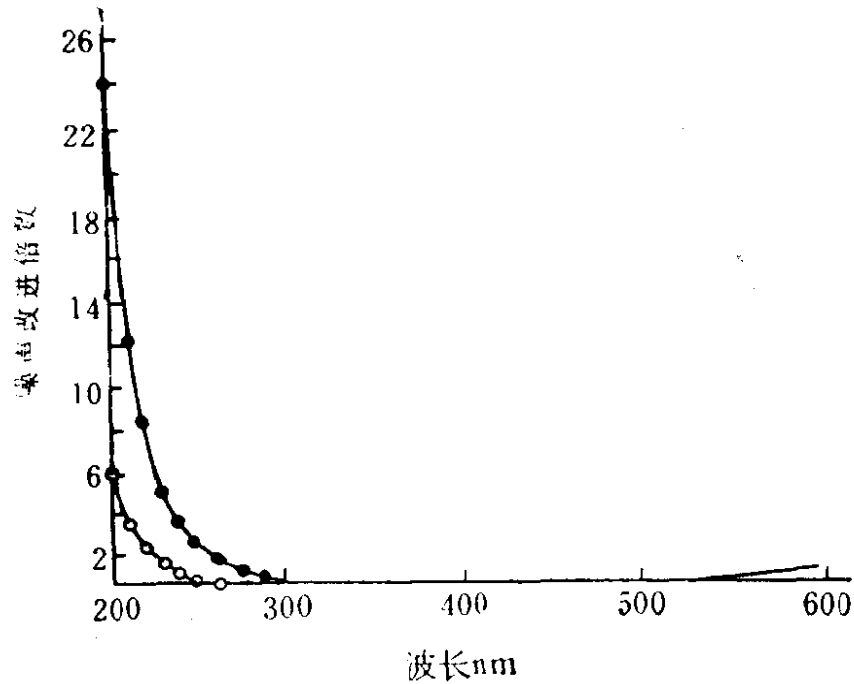


图 32 测定水 (○) 和尿 (●) 时, 使用双单色仪系统对噪声的改进 (用单个/双系统噪声比值绘图)

于荧光光谱线的干扰问题, 则因为原子荧光谱线较少, 而且非测量的荧光谱线一般较弱, 所以原子荧光的干扰较原子发射光谱的干扰要小得多。

消除干扰荧光谱线的办法, 可以减小光谱通带, 选用其它的荧光分析线, 或者加入络合剂络合干扰元素及预先化学分离干扰元素等方法来消除这类干扰。

原子化器对光源辐射的散射是原子荧光中最易碰到的干扰。这种干扰来自火焰中水微滴和未挥发的气溶胶微粒对光源辐射的散射。在原子荧光分析中, 由于光源的强度比荧光的强度高几个数量级, 因散射而进入光电检测系统的光就可以对荧光信号的测量产生很大的正干扰。在大多数的情况下, 当散射光的波长与欲测元素的荧光波长相同时, 无法用减少光谱通带的办法消除这种干扰。当然, 要使散射干扰减少, 最主要还是应该减少散射微粒, 因此, 使用预混合火焰, 增加火焰观测高度和火焰温度, 或者使用高挥发性的溶剂等都能增加火焰中气溶胶微粒的挥发性, 因而减少了散射微滴。有人用测量直跃线或阶跃线荧光, 就可滤

掉光源发射的欲测谱线，这种方法曾成功的用于铅、铋和铈的测定。例如，丹尼尔 (Dagnall) 用碘的 2061.6 \AA 去激发铋的 2061.7 \AA ，并且激发出铋 3024.6 \AA 的直跃线荧光而进行测量，避免了碘 2061.6 \AA 的散射干扰。但许多元素并不能激发出有足够强度的非共振荧光，而要选择能透过光源中被激发波长光，又能吸收欲测波长的滤光器也不容易。也有从测量信号中扣除散射信号来消除散射干扰的。这种方法特别适用于连续光源激发，它用扫描的方法测量分析线两边的背景值，然后再从分析线中扣除。用线光源激发时，虽然散射光还小但却很难校正。有人配制含有与分析试样组份相似，但不含分析元素的人工试样。在同一实验条件下测量试样及人工样品中的散射背景值，然后扣除。这种办法操作麻烦而误差大，特别是在分析痕量元素时更为如此。

第二节 化学干扰及其消除

化学干扰一般分为凝聚相干扰和气相干扰两类。凝聚相干扰是指当雾化微滴挥发为气态分子前所产生的干扰，它包括阳离子、阴离子和阴阳离子混合干扰。

阳离子干扰主要指它与被测元素形成了难熔的混合晶，因而降低了被测元素的原子化程度。例如，有人发现若在待测的易挥发元素的溶液中存在钛、铬、硼、铍、铁、钼、钨、硅、钇和锆等高熔点金属阳离子时，易生成难熔的混合氧化晶体，而易挥发金属的原子化效率降低，使测定结果偏低。当然，新的固相物质的组成与原子化器的温度有重要的关系，雾化—燃烧系统的效率也有很大影响。如用原子荧光分析法测定镁时发现铝有干扰，这种干扰随着火焰温度的增高而减小。此外，某些物质会阻碍金属离子氧化还原的进行，亦能影响分析元素的原子化，因而产生正或负的干扰。

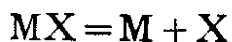
阴离子干扰主要是它与分析元素形成了稳定的化合物或络合物、使分析元素的原子化程度降低。例如，在测定钙和镁时如果

有磷酸根和硫酸根存在，它们与分析元素生成难溶的盐类，而在分解过程中又生成难熔的氧化物，降低了待测元素的原子化程度，使分析结果偏低。这种干扰也与火焰温度有关。原子荧光分析法测定钙、镁时，使用氢—空气火焰， PQ_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 等阴离子会产生严重干扰，但使用氧化亚氮—乙炔火焰时，除了 S^{2-} 对镁，以及 S^{2-} 、 SiO_3^{2-} 对钙有干扰外，其它的干扰都可以因加入0.1%的锶而消除。但有些阴离子可以与分析元素形成络合物，在一般情况下，由于络合物配位键的能量比较低，在火焰中易于分解增加了分析元素的原子化倾向。若是这种络合物又分解成难解离的其它盐类，也可能反而抑制了分析元素的原子化。

阴阳离子混合干扰则由于它们之间的相互作用，干扰情况就变得更加复杂了，也不容易控制。有时阳离子的影响因阴离子的存在而异。例如，在盐酸介质中测定铁、钴、镍和铜不干扰测定，但在硝酸介质中测定铁，则钴、镍和铜严重的抑制了铁的原子化。

气相干扰是发生在气相过程中干扰，包括解离和电离干扰、荧光猝灭干扰、以及化学反应中生成难解离氧化物气体分子的干扰等。由于原子荧光分析常采用低温火焰，因此，电离干扰不太严重。而解离干扰影响比较显著。

气相中的解离干扰可以用气相分子解离平衡常数来讨论。当气相化学反应达到平衡时分子解离可以由下式表示：



其解离平衡常数为：

$$K_{MX} = \frac{P_M \cdot P_X}{P_{MX}} \quad (79)$$

P 表示相应气体成份的蒸汽压力。它与溶液的浓度 C 的关系可以近似地表示如下：

$$P_{\Sigma M} = 10^{-4} C \quad (80)$$

ΣM 表示气相金属总量。

如果被测元素在火焰中形成了难解离的单氧化物、则基态金属原子浓度可以由基态金属原子蒸气压 P_M 表示:

$$P_M = K_{MO} \frac{P_{MO}}{P_O} \quad (81)$$

式 (81) 中 K_{MO} 为氧化物的平衡常数, P_{MO} 为氧化物的蒸汽压, P_O 为氧的蒸汽压。由于难熔氧化物的蒸汽压很低、 P_{MO} 几乎不随温度而变化, 因此, 被测金属的蒸汽压与氧的蒸汽压 P_O 成反比。当使用富燃火焰时, P_O 蒸汽压很低, 可以增加氧化物分子蒸汽的解离, 提高了被测元素的灵敏度。

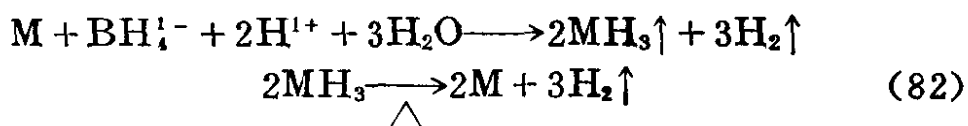
气相中存在的原子荧光猝灭效应也是造成干扰的因素之一, 它与火焰的组成和通入的屏蔽气体有关, 此外, 也与原子蒸汽中存在的固态微粒有关。这类问题已在原子荧光猝灭一节中叙述, 这里不做更多的赘述。

第三节 物理干扰

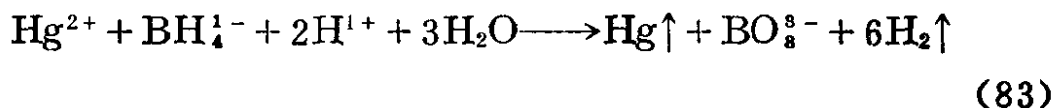
在原子光谱分析中, 某些物理干扰与化学干扰是很难明显区别的。一般谈到的物理干扰主要是指雾化—燃烧系统中的某些因素对产生荧光的影响。这些因素有溶液的提升率、雾化效率、分解速度等。这些都影响单位时间通过观察高度火焰区域水平截面内试样分解的数量, 它们都与原子化的效率有关。因此, 这种传送干扰即是使用直接注入燃烧器时也是存在的, 因为一些气溶胶微粒从燃烧器旁边逸出而未通过火焰中的测量高度, 当然就会降低原子化效率, 必将导致测量的荧光信号的降低。而溶液的滞度、表面张力和溶剂的蒸气压等物理因素都对传送过程产生严重的影响。

第七章 氢化法——原子荧光 光谱分析的应用

氢化物发生的原理是用强还原剂硼氢化钠（钾）在酸性（盐酸）溶液中与待测元素生成气态的氢化物，然后将此氢化物引入电加热的石英管中进行原子化，再记录峰值的高度。其反应过程如下：



反应式中M为砷、锑、铋、硒、碲、锡、锆和铅等元素的金属阳离子，它们与硼氢化钾（钠）作用都形成氢化物；但汞则生成金属蒸汽被氩气载入氢—氩火焰中受激发。其反应式如下：



由于硼氢化钠（钾）的还原性很强、在弱碱性溶液中易于保存、使用方便、反应速度快、且待测元素可全部转变为气体，并全部通过电加热石英管，而有很高的灵敏度。近年来这种技术在原子荧光光谱分析中应用较广。尤其是适合于测定上述的元素。

第一节 氢化物发生器的装置

氢化物发生器的种类很多，但都大同小异，主要差别在反应瓶的不同部位加上支管供加入各种溶液之用。图33给出三种不同的氢化物发生器。其中（a）是一种冷原子吸收测定汞时所用的氢化物发生器^[232]；（b）是松普桑（Thompson）的氢化物发生器及火焰系统^[199]，原子荧光分析用于测定砷、锑、硒、碲等元

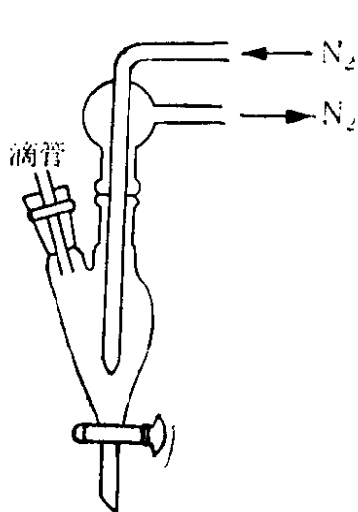


图 33a 氢化物发生器

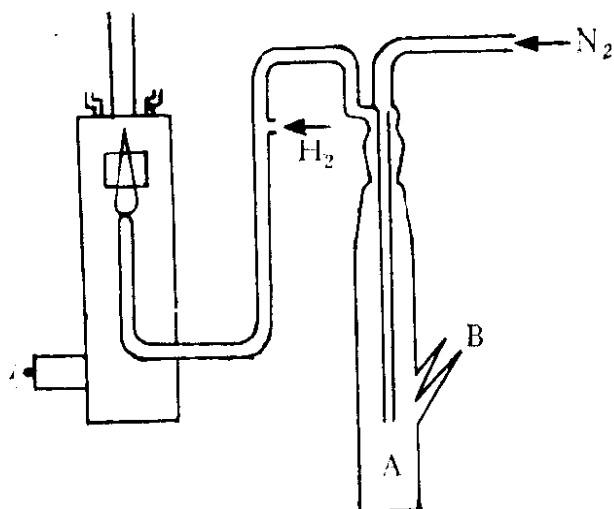


图 33b 氢化物发生器及火焰系统

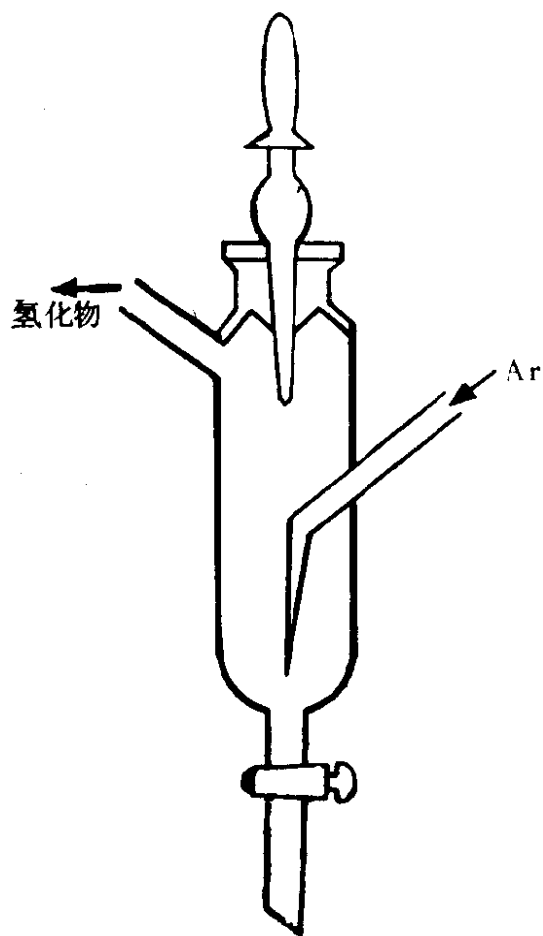


图 33c 氢化物发生器

素；(c) 是我国学者郭小伟等用于原子荧光测定铋等元素时所用的氢化物发生器。这种氢化法技术的实验条件要求较为严格。大量的实验数据表明：在产生氢化物的反应中硼氢化钠溶液的加入量、速度、甚至加入时部位的变化都对氢化物的产生有影响。因此，近年来研究了氢化物—原子光谱分析自动化系统的装置，改善了实验条件。现介绍几种比较常用的自动或半自动系统：

1. 佩尔斯 (pierce)^[233] 等研制的自动分析系统。如图 34。

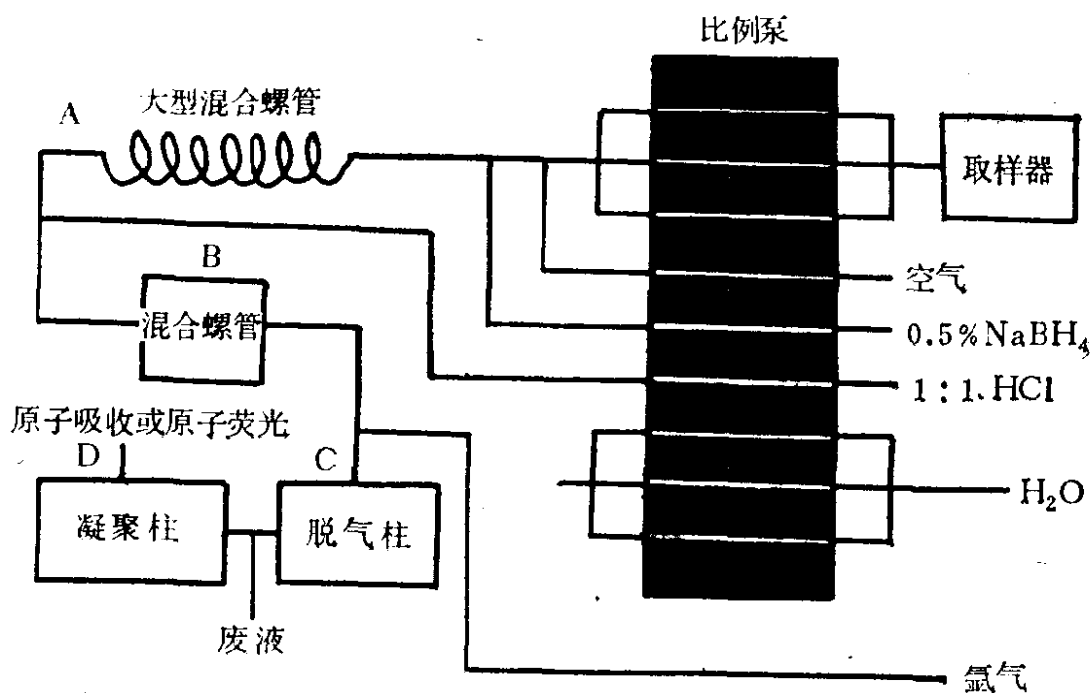


图 34 自动分析系统示意图

图中 (A) 部分是一个大型的混合螺管，由比例泵控制的样品和硼氢化钠溶液在规定的时间内通过一定口径的管道 (内径 2.275 毫米，流速 3.9 毫升/分钟) 进入大型螺管中混合，混合后再与由另一管道流入的盐酸溶液在第二个混合螺管 (B) 中进行反应。产生的氢化物气体，过量的氢气以及反应中生成的酸气和各种液体微粒被送入一个温度约为 850℃ 的脱气柱 (C) 中，并被突然加热而充分气化。这种高温气体再通入低温冷却的凝聚柱 (D) 中。温度又突然降低，除产生的氢化物及氢气外，其它伴随的水蒸

汽、酸气被凝结成废液而除去。从而达到纯化氢化物的目的。另一方面由于氢化物气体急剧冷却，气体密度大大增加，使得单位时间里通过火焰的分析物原子浓度也相应增加。提高了分析灵敏度，还可以降低发射背景。实验证明：这一自动系统能得到很高的灵敏度和很好的再现性。有人将它用于氢化物—原子荧光光谱分析获得了很好的结果。

2. 弗兰克(Frank)^[234]等设计的氢化物自动分析系统曾用于测定砷、硒、锑等元素，如图35所示。这个装置是用一个变速的

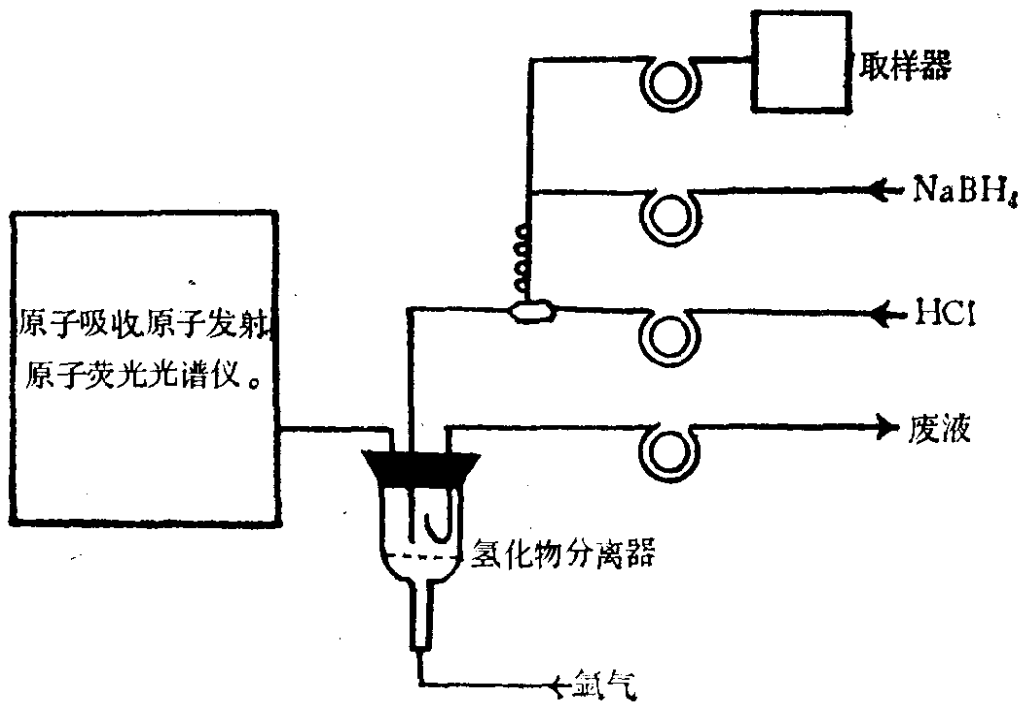


图 35 压缩泵控制的氢化物反应和分离系统

十通道压缩泵来提供样品和试剂溶液。由于管道的孔径为定值，控制时间就可以抽取定量溶液。例如，每抽取50毫升的样品则同时抽取7.5毫升的盐酸和7.5毫升的硼氢化钠溶液。把所吸取的定量样品和盐酸在混合螺管中混合后与硼氢化钠溶液在一个T型连接器中反应。反应后生成的气体和液体的混合物送入一个氢化物气体分离器中。在分离器中氢化物气体用氩气从分离器中携带出去。然后导入原子化器中进行分析。用这种自动系统进行分析对

某些元素可得到较低的检出限。见表14。

表 14 检出限比较 (单位: 毫微克)

分析元素	As	Se	Bi	Sb	Sn
自动系统	2	0.8	12	10	1
手工系统	5	9	8	5	7

3. 西杰, 科巴亚沙 (Sycji Kobayashi)^[300]等用氢化物——无色散原子荧光技术测定铋时介绍了一种更为简单的氢化物发生系统, 其装置如图36所示。它反应系统的密闭和反应结束后氩气的冲洗是由一个四通阀门来控制。工作时, 先将四通阀放于2位置, 使反应系统密闭, 把处理好的试样溶液和一定量的盐酸加到反应瓶并稀释后, 加入压制好的硼氢化钠片剂, 在反应瓶中生成

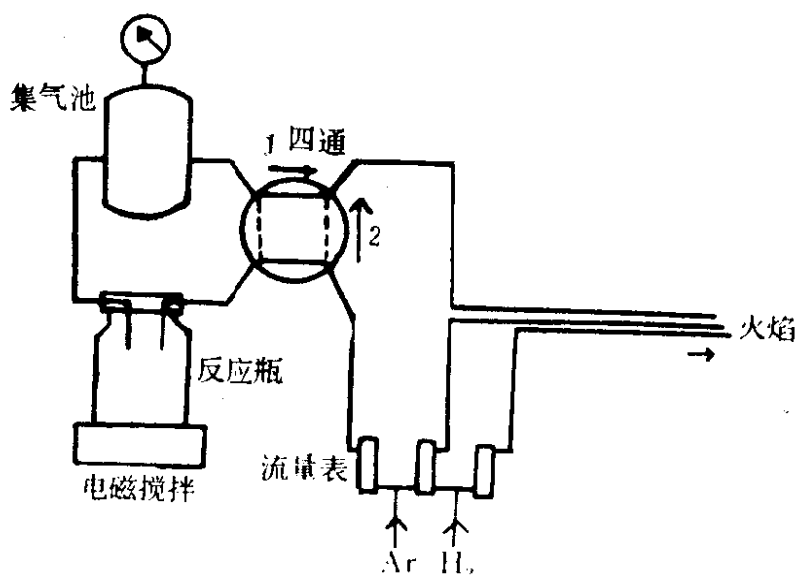


图 36 氢化物发生系统

的氢化物收集在集气瓶中。当反应所产生的气体压力达到一定时, 将四通阀旋至1位置, 通氩气的管路立即接通, 此时氩气通过反应瓶把氢化物载进氢—氩火焰进行分析, 并起到清洗原子化器和反应瓶的作用。

此装置用记录仪记录峰值高度, 也可用数字积分器记录峰值

区域面积，所得的分析工作曲线如图37所示。该法曾成功的用以分析铝基合金和硫化矿中微量的铋。

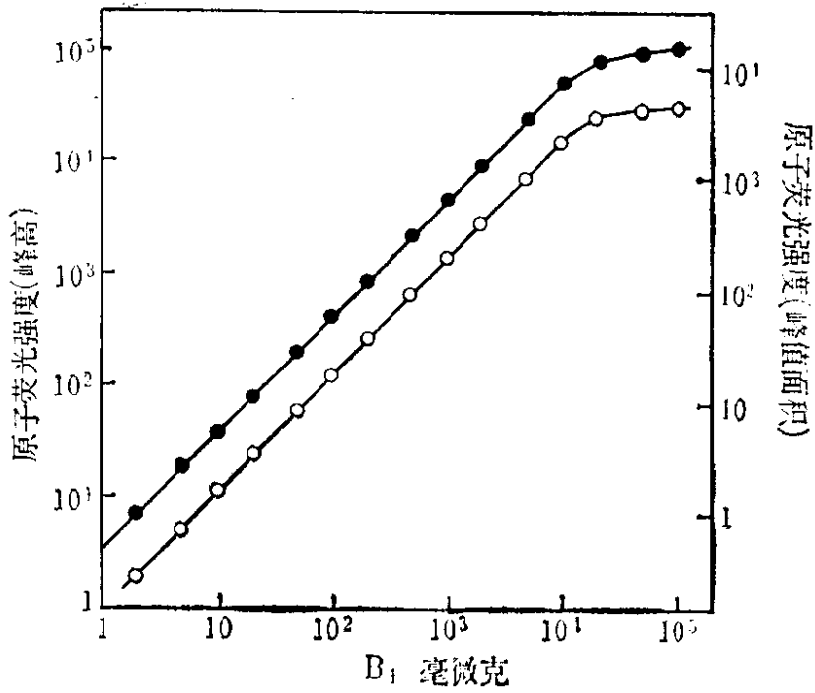


图 37 铋的分析曲线图

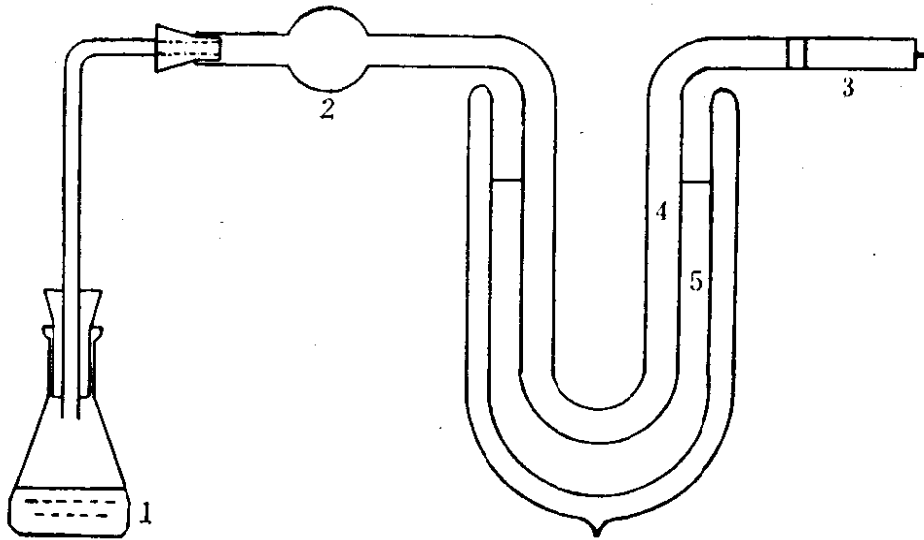


图 38 氢化物发生器和液氮冷却装置

1—氢化物发生器；2—氯化钙干燥器；3—针管；4—玻璃珠；5—液氮

4. 霍拉克 (Holak)^[236] 叙述了与氢化物技术相配合的冷凝技术, 实验中使产生的氢化物气体通过液氮冷却, 以增大氢化物的密度, 这样单位时间内进入火焰的欲测元素的原子浓度增加。液氮冷凝器的示意图, 如图38。常规的氢化物发生器中产生的氢化物气体, 经氯化钙干燥器干燥后, 进入装有玻璃小球的U型管中, U型管浸放在装有液氮的杜瓦瓶中, 通过的氢化物气体经液氮冷凝富集后被氩气收入原子化器。

第二节 氢化物—原子荧光法的干扰情况

氢化物—原子荧光法虽然光谱干扰、化学干扰等比较少, 但氢化物的产生其本身仍存在一定的干扰因素。下面谈到的情况, 有些是用原子吸收法获得的, 但也足以供原子荧光分析参考。

斯密斯 (A. E. Smith)^[237] 曾用氢化物—原子吸收在一定的实验条件下测定砷、铋、锗、铈、硒和碲等元素并较系统的研究了四十八种元素 (包括被测元素) 的干扰情况, 见表15。在他的实验中, 干扰是被这样定义的: 测定某一元素时, 存在着干扰元素的标准溶液所得的信号值, 与不存在干扰元素的同一浓度的标准溶液所得到的信号值的相对标准偏差, 如果大于10%就是有干扰。为了便于列表比较, 将干扰分为三个等级: (a) 无干扰则信号差值小于10%; (b) 中等干扰则信号差值在10—50%之间; (c) 严重干扰则信号差值大于50%。

从表15可知:

(1) 碱金属、碱土金属、硼、铝、镓、钴、锆、钎、汞、镧、锰、钒、镱等元素基本上没有干扰。

(2) 铜、银、金、铂、钨、铈、钨、镍和钴经常产生比较严重的干扰。

(3) 所有六个测定元素生成的氢化物, 除铋、碲及汞对铈、硒没有干扰外, 其它元素都有互相干扰。

表 15 测定六个元素时观察到的干扰

(用氢化物法及氩—氢火焰)

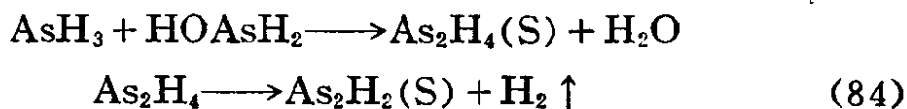
元 素	干扰情况 (对信号的抑制)		
	严重—中等 (对信号抑制 大于 50%)	中等—轻微 (对信号抑制 10—50%)	基本不干扰 (对信号抑制小于10%)
As (1 μ g)	Au, Ge, Ni, Pt, Pd, Rh, Ru	Ag, Bi, Co, Cu, Sb, Se, Sn, Te	Al, B, Ba, Be, Ga, Cd, Cr, Cs, Fe, Ga, Hf, Hg, In, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Pb, Rb, Re, Si, Sr, Ti, Tl, V, W, Y, Zr, Zn
Bi (0.5 μ g)	Ag, Au, Co, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Se, Te	As, Cd, Cr, Fe, Ge, Ir, Mo, Sb, Sn	Al, B, Ba, Be, Ca, Cs, Ga, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Rb, Re, Si, Sr, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, Zr
Ge (2 μ g)	As, Au, Cd, Co, Fe, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, Sb, Se,	Bi, Cu, Ir, Te	Al, Ag, B, Ba, Be, Ca, Cr, Cs, Ga, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Pb, Rb, Re, Si, Sr, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, Zr
Sb (1 μ g)	Au, Co, Ge, Ni, Pt, Pd, Rh, Ru	Ag, As, Cr, Cu, Re, Se, Sn	Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Cs, Fe, Ga, Hf, Hg, In, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Pb, Rb, Si, Sr, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, Zr
Se (2 μ g)	Ag, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn	Au, As, Cd, Co, Fe, Ge, Pb, Sb, Zn	Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cr, Cs, Ga, Hf, Mg, Hg, In, Ir, K, Li, La, Mn, Mo, Na, Rb, Re, Si, Sr, Ti, Tl, V, W, Y, Zr (Te)
Te (10 μ g)	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Fe, Ge, In, Ni, Pb, Pt, Pd, Re, Rh, Ru, Se, Sn	As, Bi, In, Mo, Sb, Si, W	Al, B, Ba, Be, Ca, Cr, Cs, Ga, Hf, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Rb, Sr, Ti, V, Y, Zn, Zr

这些干扰的原因可以认为是：

1. 干扰元素也被还原

当干扰元素存在时，试液和硼氢化钠作用而被还原成为各种价态（包括还原为单质），于是有些元素形成沉淀 吸附已生成的氢化物或与待测元素共沉淀，因而减少待测元素氢化物的生成，降低分析信号。溶液中有易还原的有机物存在也能引起相同的结果。此外，也能生成氢化物的干扰元素，可以抑制了待测元素的氢化物的生成，所以它们能相互干扰。

例如，较高浓度的三价砷于低酸度进行反应时，容易产生固态氢化物 As_2H_2 、 As_2H_4 ，其条件反应如下⁽⁸⁴⁾：



这样就减少待测元素氢化物的生成。

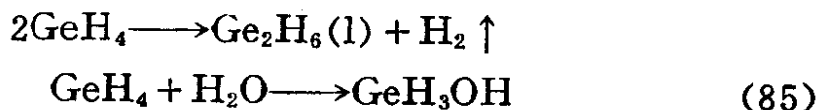
2. 火焰中化合物的生成

进入火焰的氢化物气体互相作用生成各种化合物。它影响了欲测元素氢化物在原子化器中分解成自由原子的数目。这可能是能生成氢化物的元素互相干扰的原因。

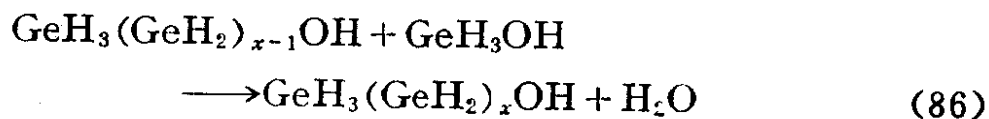
有趣的是，佩尔斯用氢化物—原子吸收测定砷和硒时，对某些干扰元素进行研究时，发现硼氢化钠（钾）和盐酸加入的秩序不同也会产生不同的影响⁽²³⁸⁾。

3. 还原反应速度和酸度

还原反应速度、溶液的酸度也都对测定有影响，容易形成氢的衍生物，例如，测定锗时在酸度较低的情况下，硼氢化钠（钾）与四价锗产生如下反应：

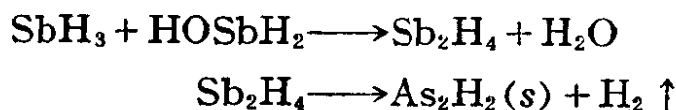


若 $[\text{BH}^{1-}]/[\text{Ge}^{4+}]$ 的克分子比例小于 1 时，就会产生泡沫状的锗分子，其反应如下：



在此条件下，四价锗所产生的氢化物 GeH_4 只占 30% 左右， $\text{GeH}_4/\text{Ge}_2\text{H}_6$ 的克分子比例约为 10；当 $[\text{BH}_4^-]/[\text{Ge}^{4+}]$ 的克分子比例大于 6 时，就不能产生泡沫状的锗分子， Ge^{4+} 变为 GeH_4 占有 70% 左右， $\text{GeH}_4/\text{Ge}_2\text{H}_6$ 的克分子比例为 38。所以要增大硼氢化钠（钾）的浓度和用量，提高酸度才能促进还原反应。但又要注意硼氢化钠和酸的用量，否则，产生氢量过多就会引起荧光猝灭。

测定锑时，酸度影响氢化物的形成更为显著。当酸度很低时，容易产生固态的氢化物，反应即不完全或停止。当 $[\text{H}^+]/[\text{Sb}^{3+}]$ 小于 0.5 时，就产生如下反应，并减少待测元素氢化物。



使用不同的器皿也能产生影响，佩尔斯给出了这方面的比较，见表 16。

表 16 分析 As 和 Se 时不同成份的样品杯所产生的干扰^a

分析的阳离子	不同杯子对分析抑制的百分数 ^b		
	玻 璃	聚氯乙烯	聚 乙 烯
As	0	73	37
Se	0	82	46

a. 标准溶液放在杯中放置 24 小时再分析

b. 四次分析的平均抑制值

第三节 氢化物——原子荧光 分析法的应用实例

(一) 汞、砷、铋、锑的测定

采用微波发生器—无极放电灯为激发光源，在酸性试液中滴入弱碱性硼氢化钾为还原剂，把所生成的氢化物用氩气载入电加

热石英管燃烧器进行原子化。原子蒸气被元素无极放电灯的辐射能所激发，以非色散原子荧光仪进行检测，记录其荧光信号的峰值。

在试验中选用盐酸、硝酸、王水、硫酸、磷酸作为介质，由于硫酸、磷酸的粘度大影响反应的进行，其它各种酸的酸度在10—20%对砷、铋、锑、汞的影响不大，大于20%峰值下降。在总酸度为20%时，盐酸和硝酸按不同比例配制，也没有发现明显的影响。因为王水对地质样品具有较强的分解能力，虽然在10%的王水介质中，其灵敏度比相应的硝酸、盐酸略低，但稳定性与酸度范围都比较好，故选用~10%王水介质，见图39。

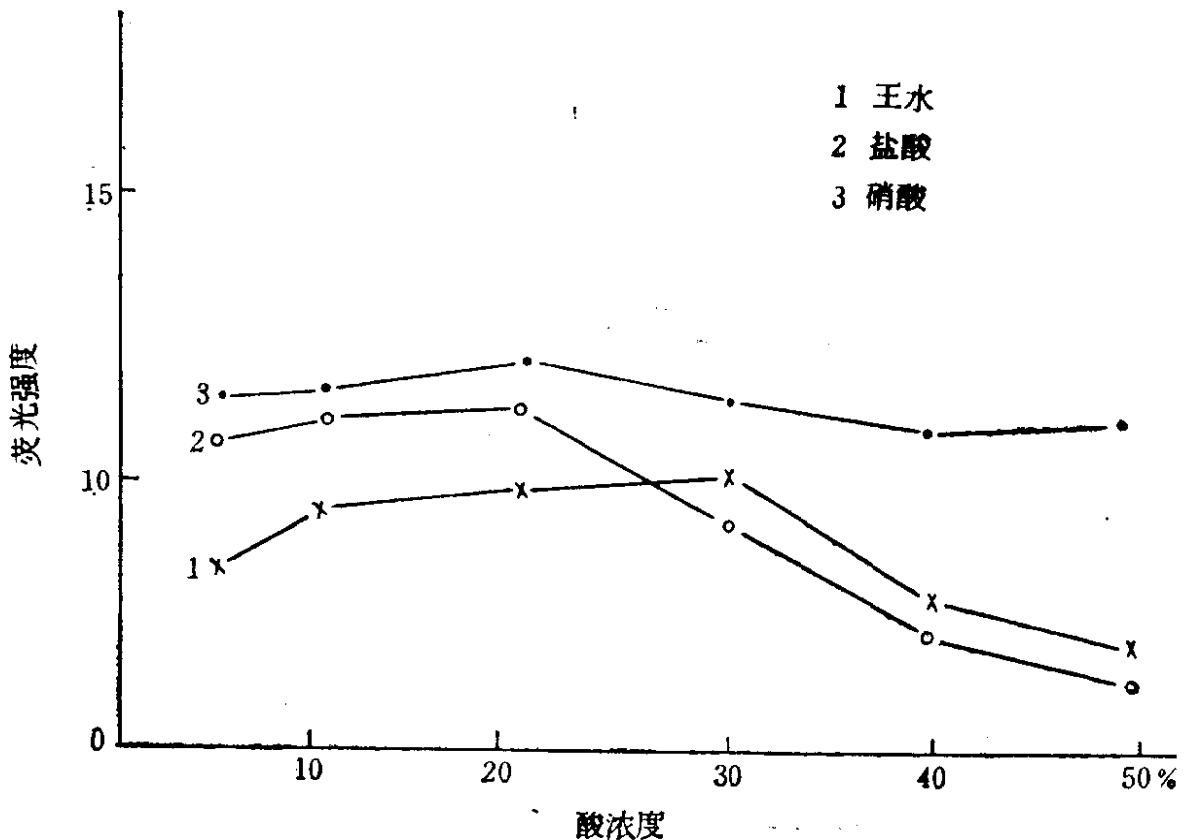


图 39 各种酸对荧光强度的影响

为了研究地质样品中各元素的干扰情况，抽取0.01微克汞、砷、铋、锑标准溶液分别注入氢化物发生器内，并分别加入不同量的各种阳离子进行测定。试验表明：在选定的测定条件下做了三十多种阳离子的干扰试验，没有明显的干扰现象。

对汞能产生干扰测定的元素，只有那些与汞形成汞齐或化合物的阳离子，如金、硒、碲等元素能产生化学干扰。通过试验表明：Au 400ppb、Te 500ppb、Ag 3000ppb、Sb 5000ppb、Bi 7000ppb、Se 10000ppb以上才能产生干扰，其它元素的存在不影响测定。由于在化探样品中要达到该含量范围很少，因而不必在试液中加入任何掩蔽剂就可测定。

对砷能产生正干扰有铝、镁等元素，它们在测定过程中会使荧光强度稍有增强而产生正干扰，Al 5000ppm、Mg 1000ppm以上才能产生干扰。产生负干扰有硒、锌、铬、锑、钼、硅等元素；它们的存在会使荧光强度降低而产生负干扰，其含量分别为：Se 7.5ppm、Zn 1000ppm、Cr 3ppm、Sb 1ppm、Mo 50ppm、SiO₂1000ppm才会影响测定。

影响铋测定的干扰元素很多，能产生严重干扰和中等干扰的元素就有二十多种，不干扰测定有十几种，其不干扰测定的允许量分别为：Au50ppb、Pd、Hg100ppb、Rh、In、Sb、Ga200—300ppb、Pt、Ru、Se、Te、Cd、Mo、Os、Be1000ppb、Co、Cu、Ge2000ppb、Ag、Ba、Pb5000ppb、As10ppm、Fe100ppm、B、V、Na、K500ppm、Co、Si、Zn1000ppm、Mg2000ppm。由于在测定时取样量少，能产生干扰测定的元素并不显著。

对锑能产生干扰测定的元素有十七种，其不干扰测定的允许量分别为：Cr3ppm、Cu7ppm、Co1ppm、Ni10ppm、Ge2ppm、Ag5ppm、Sn3ppm、Se4ppm、Te3ppm、Sr0.5ppm、Au5ppm、Pt2ppm、Pd0.4ppm、Rh0.4ppm、Os1ppm、In0.3ppm、Ga0.2ppm。

以上所述的元素，大都可认为在选定的条件对测定无影响，仅有较大量的铬、铜、钴、镍存在，对测定能产生影响。但加入预还原剂，硫脲对铜、钴、镍、砷、锡、银、金、铂、钼、钨等元素均有络合掩蔽作用；铬、钼在有碘化钾的存在下，不干扰测定。

砷、锑、铋、汞的工作曲线比原子吸收分析法具有较宽的线

性范围，试验中采用调节光电倍增管负高压的办法测得了不同浓度的工作曲线，结果表明：砷为1—1000 ppb，铋为0.3—2000 ppb，铊为0.8—1000ppb，汞为2.5—6000ppb均呈线性关系，一般有三个数量级以上的浓度范围，并且各元素在不同的含量范围都具有较好的重复性，适用于测定高、中、低含量样品的分析。如铋、铊在工作曲线直线范围内各不同浓度范围的变动系数，见表17。

表 17 铋、铊在不同浓度范围的变动系数

元 素 含 量 (ppb)		峰值高度的变动系数 (%)	
Bi	Sb	Bi	Sb
1000	2000	2.67	1.40
500	500	2.06	3.41
50	50	2.82	3.94
5	5	3.22	4.84

氢化物—原子荧光分析法对砷、铋、铊、汞等元素具有较好的检出限和重复性，一般为 10^{-10} 克，变动系数在2%—6%之间。为了考察在地质样品中的应用情况，选用GSD1—GSD8八个化探监控样进行测试，并统计多样重复分析的变动系数，砷为6.92%，铋为2.69%，铊为3.41%，汞为5.84%。其测试条件见表18。

操作步骤：

测汞 称取0.1—1克样品放入50毫升容量瓶中，加入1:1王水10毫升，在沸水浴上加热30分钟，取下冷却后，用二次蒸馏水稀释到刻度，摇匀备用。抽取清液5毫升注入氢化物发生器中，连续滴入0.5%弱碱性硼氢化钾溶液，所生成氢化物和氢气由氩气导入电加热石英管炉进行原子化，待记录仪达到峰值后即停止加入硼氢化钾溶液。放出废液，用含有0.1%重铬酸钾和10%王水溶液清洗氢化物发生器，并通入氩气除残。

表 18 原子荧光测定砷、锑、铋及汞条件

元素	Wb-微波发生器		无极灯共振线波长 (毫微米)	氩气流量 升/分	原子化器 温度 (°C)	光电管 负高压 (V)
	入射功率 (瓦)	反射功率 (瓦)				
砷	30	0.8—2	189.0, 193.7, 197.2	0.8—1	800—900	300—500
锑	30	0—3	206.8, 217.5, 231.1	0.8—1	800—900	300—500
铋	60		306.7	0.8—1	800—900	300—500
汞	20	0.2—1	253.65	0.8—1	800	300—500

测铋 抽取上述澄清液 5 毫升，放入氢化物发生器，用 0.3% 硼氢化钾溶液连续滴入，记录最大峰值为止。

测砷、锑 样品经王水分解后，砷、锑常以五价离子存在，必须预先加入预还原—掩蔽剂，把 Sb^{5+} 、 As^{5+} 还原为 Sb^{3+} 、 As^{3+} ，常用的掩蔽混合剂有硫脲—抗坏血酸和硫脲—碘化钾两种，其用量为 50 毫克比 25 毫克，以配成溶液加入亦可。特别值得注意的，这些掩蔽混合剂不但能消除铜、镍、钴、锡、银、铬等元素的干扰，还能迅速地将五价离子还原至三价离子。测定时可分别称样分解或抽取上述澄清溶液 10 毫升，加入掩蔽混合剂，放置 10 分钟摇匀备用。然后，抽取 5 毫升放入氢化物发生器，连续滴入 0.3% 硼氢化钾溶液，生成的氢化物 AsH_3 、 SbH_3 ，用氩气载入电加热石英管炉进行原子化，并记录最大峰值为止。

此法适用于化探样品和地质样品的分析。

(二) 硒、碲的测定

杜文虎等人的方法是采用非色散原子荧光系统装置，以无极放电灯为激发光源，并与氢化法相结合，可获得较好的检出限和重复性。工作曲线的线性范围较宽竟达四个数量级。

硒的测定条件 溶液的酸度为 1M，硼氢化钾浓度 0.5%，其流速 1.5 毫升/分；反应时间为 10—15 秒，载气流速 1 升/分，原子化器的温度 750—800 °C，无极放电灯微波功率 30—40 瓦，以热空气流加热灯，温度在 300 °C 左右。所用的荧光谱线 1960.9 Å、

2039.9 和 2063, 工作曲线的线性范围 1×10^4 数量级, 其检出限 5×10^{-10} 克, 相对标准偏差 1.4%。如酸度大于 4M 时, 对荧光信号有很大影响, 信号随介质不同而差异, 被抑制的信号依次减少, 硫酸 > 硝酸 > 磷酸和高氯酸。当干扰元素的加入量是硒 1000 倍时, 所测得的荧光信号值是纯硒荧光信号值的 10%, 可认为有干扰出现; 而银、铜、金、汞、铬等元素与硼氢化钾产生氧化还原反应, 导致反应速度改变或共沉淀; 铋、锑、铅、砷、锡等元素与硼氢化钾先产生反应, 并抑制硒的信号值。此法如何降低火焰背景噪声, 防止干扰问题有待以进一步解决。

碲的测定条件 溶液酸度为 5 M, 硼氢化钾溶液浓度、流速和反应时间同上, 载气流速在 1 升/分左右。无极放电灯的微波功率 40—50 瓦, 热气流加热灯的温度 250°C 左右, 电加热石英管的温度 $750\text{—}800^\circ\text{C}$, 所用的荧光谱线, 2147 \AA 、 2259 \AA 和 2383 \AA , 工作曲线的线性范围 1×10^4 数量级, 其检出限 5×10^{-9} 克, 相对标准偏差 2.3%。在实验中如改变酸的介质, 硫酸可使荧光信号全部被抑制, 高氯酸介质可获得最大的荧光信号, 当干扰元素的存在量超过碲很多时, 会产生负干扰。

以上硒、碲的测定法, 适用于废水、饮用水、医疗和环境污

(三) 钢样中砷、锑、锡的测定

特休吉、丘加⁽⁵⁰⁾曾用氩氢火焰—氢化物—非色散原子荧光测定了钢样中砷、锑和锡。所用的仪器如图 40 所示。为了提高荧光信号, 双缝燃烧器放置的位置与入射光束平行。聚焦石英透镜的直径为 34 毫米, 焦距 60 毫米, 反射镜直径为 65 毫米, 焦距 55 毫米。荧光的辐射光束直接用日盲光电倍增管 R166 检测。无极放电灯的耦合功率: 砷为 10 瓦, 锑为 5 瓦, 锡为 7 瓦。

并在氢化物发生器前部接入四通阀门开关。测定时, 把四通开关置于氩气旁路的位置上, 开关即关闭, 先将硼氢化钠溶液移入氢化物发生器内, 用微吸管从边臂加入样品, 然后开启四通开关, 使氩气从氢化物发生器流过, 将所产生的氢化物气体送入

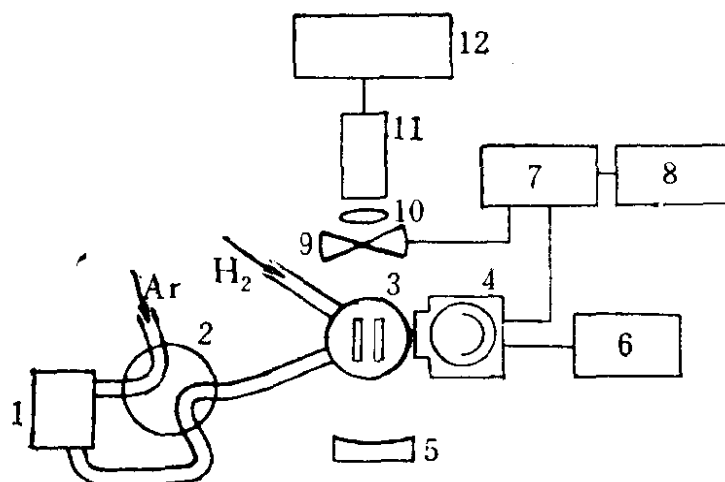


图 40 仪器装置

1—氢化物发生器；2—四通阀；3—燃烧器；4—光电倍增管；5—反射镜；
6—负高压电源；7—锁定放大器；8—记录仪；9—机械斩波器；10—透镜；
11—无极放电灯；12—高频电源

火焰中，同时记录荧光强度。

氙—氢火焰中氢的流速对噪声电平和荧光信号强度都有影响。本实验用固定氙流速为 1 升/分，氢的流速为 0.25 升/分时，可获得最小的噪声电平和最大的荧光强度。

盐酸浓度对三种元素的测定有不同影响，对砷、锑而言，盐酸浓度为 1—8M 时，测得的荧光强度不变，本实验采用的盐酸浓度为 1 M。对锡来说，盐酸浓度为 0.25—0.5M 时，获得的荧光最强，然而，荧光强度随盐酸浓度的增加而降低。本实验采用 0.25M。如果在 Sn^{4+} 的 0.5M 盐酸溶液中加入 0.5M 硝酸或 0.4M 过氯酸对锡的荧光有显著的抑制作用。锡的不同价态不影响荧光强度。

这方法能改进信噪比，获得很好的检出限见表 19。这三种元素的工作曲线的线性范围从检出限起可达四个数量级。本实验测定 0.1ppm 砷及 0.2ppm 锡的相对标准偏差分别为 1.7% 和 2.3%。

操作步骤

试剂制备 所使用硼氢化钠溶液应为 1%。As(III)、Sb(III)、

表 19 砷、锑和锡的检出限

元 素	检 出 限 (毫微克)
As	0.05
Sb	0.1
Sn	0.6

Sn (IV) 和Sn(II) 的标准溶液是分别用砷酸钠、三氯化锑、氯化锡、二氯化锡于盐酸介质配制成的。

砷、锑、锡的测定 称取 0.1 克试样，在10毫升王水中加热溶解，再加入 5 毫升过氯酸，加热到冒白烟，溶液转移到25毫升容量瓶中，用10%盐酸稀释到刻度。测定时可分别吸取一定量的溶液（约为5—10毫升）和 1 毫升硫脲维生素丙混合液 5%，放入氢化物发生器中，以 1% 硼氢化钾（钠）溶液 2 毫升进行还原反应。所产生的氢化物导入燃烧器中进行原子化，分别用元素无极灯把原子蒸气激发出待测元素的荧光信号，并记录峰值。

第八章 火焰原子荧光 光谱分析法的应用

将样品中待测的元素经过火焰原子化过程把它转变为基态原子，并用无极放电灯或高强度空心阴极灯激发原子蒸气而产生荧光信号，以原子荧光光谱仪检测其峰值，称为火焰原子荧光光谱分析法。整个火焰原子化的过程与原子吸收分析法大致相同，试样溶液经过雾化器雾化后形成微小雾滴，在雾化室与燃料气和助燃气混合而形成气溶胶，导入燃烧器进行原子化。但在原子荧光分析上所采用原子化形式，大都是紊流火焰原子化器，紊流式屏蔽火焰原子化器和等离子炬为吸收池，可获得较强的荧光信号。

第一节 火焰原子化器及 激发光源的选择

原子荧光光谱分析法所选用的原子化器是根据燃烧气体的性质与助燃气体混合形式以及火焰的性质而定的。这些问题已在第四章叙述过，现将其应用情况简述如下：

(一) 燃烧器的选择

1. 紊流式火焰燃烧器 使用这种燃烧器，在火焰中的原子蒸气较为集中，适用于原子发射及荧光辐射，但会产生较大的背景噪声和散射光的影响，常用于测定易挥发的碱金属元素。

2. 紊流式屏蔽火焰燃烧器 它是一种低温火焰，常用氩或氮为屏蔽气体。可把基态原子与外界隔绝，减少分子发射和火焰噪声的影响；同时也可减少化学干扰和散射光的影响，适用于测定中等挥发的元素，如镉、锌、镍、钴、铬、锰等。

3. 双缝层流式火焰燃烧器 它是把原子吸收常用的燃烧器

应用在原子荧光分析上，使用时把双缝燃烧器与激发光束平行，可增大激发光束的照射，并可减少荧光辐射光束的损失以及散射光的影响，适用于测定易形成氢化物的元素。

4. 等离子炬 以上几种燃烧器，常会产生复合光谱和基体效应，增大了分子光谱的背景，尤其多谱线的元素更为显著。许多作者选用等离子原子荧光光谱仪来测定这些元素，可获得较好的效果。因为它具有较高的温度，减少复合光谱的产生及基体效应。在2200—2700埃的波长范围内谱线很少，分子光谱的干扰少、背影相应降低，基线稳定，为原子化创造了有利条件。另一方面，等离子炬不受频率而变化，亦不受气体流量的影响，只有谱线重叠的光谱干扰，光的散射干扰很少。适用于测定锌、镉、银、金、铜、钴、镍、锰等元素。并具有较高的检出限。

Ag、Au达到 10^{-8} — 10^{-9} 克；Cd、Zn为 10^{-10} 克；Cu、Co、Cr、Mn为 10^{-8} — 10^{-9} 克；Ca、Mg、K、Li、Na为 10^{-10} 克。工作曲线的线性范围很宽，一般在 10^4 — 10^5 之间，重复性很好，相对均方偏差为2—3%左右。如把氢化物引入等离子炬，As、Bi、Sn、Sb等元素的检出限可达 4×10^{-9} 克，标准偏差1—1.5%。

5. 激光原子化器 它是把激发后的原子蒸气直接引入等离子炬，具有背景最小，检出限低、重复性好等特点，目前尚未广泛应用。

(二) 雾化器的选择

大都采用同心圆气动雾化器、直角雾化器和双毛细管雾化器等，它们与各种燃烧器组合，可配成完善的原子化器系统。气动雾化器常与紊流和双缝燃烧器连结使用，直角雾化器常与等离子炬连结配合使用，双毛细管雾化器有两支毛细管，提升量（雾化效率）高的一支毛细管是用于吸取硼氢化钾溶液，另一支是提升量低的毛细管用于吸取试样溶液。这样在雾化室里保持着有足够硼氢化钾溶液，使反应很快达到平衡。把生成的氢化物引入火焰或等离子炬进行原子化，所测得的读数很快达到稳定值。

(三) 激发光源选择

许多作者选用各种光源和火焰原子化器取得了相当可观的检出限。如用高强度空心阴极灯、脉冲空心阴极灯、金属蒸汽放电灯及无极放电灯等线光源，测定锌时可得到 10^{-9} — 10^{-10} 克的检出限；用连续光源，150瓦氙弧灯所获得的检出限较低，唯有 10^{-7} — 10^{-8} 克。从实践中表明：这些光源所测得的检出限按下列顺序而衰减。并比较如表20。

无极放电灯 > 高强度空心阴极灯 > 脉冲空心阴极灯 > 普通空心阴极灯 > 金属蒸汽放电灯 > 氙弧灯

表 20 激发光源对检出限的影响

元 素	激发光源	火 焰	检出限 (克)
Cd	无极放电灯	氧—氢 (紊流)	8×10^{-11}
	高强度空心阴极灯	空气—氢 (预混合)	4×10^{-10}
	金属蒸汽放电灯	氧—氢 (紊流)	2×10^{-10}
Zn	无极放电灯	空气—氢 (紊流)	1×10^{-10}
	高强度空心阴极灯	空气—氢 (预混合)	3×10^{-9}
	金属蒸气放电灯	空气—氢 (预混合)	5×10^{-9}
Cu	无极放电灯	空气—氢 (紊流)	5×10^{-9}
	高强度空心阴极灯	空气—氢 (紊流)	1×10^{-9}
	150瓦氙弧灯	空气—氢 (紊流)	1×10^{-6}
Co	无极放电灯	空气—乙炔 (预混合)	5×10^{-9}
	高强度空心阴极灯	空气—乙炔 (预混合)	5×10^{-8}
	150瓦氙弧灯	空气—氢 (预混合)	2×10^{-6}
Ni	无极放电灯	空气—氢 (预混合)	6×10^{-9}
	高强度空心阴极灯	空气—氢 (预混合)	1×10^{-7}
	金属蒸气放电灯	空气—氢 (紊流)	3×10^{-6}

(四) 火焰的选择

在原子荧光分析上常用的火焰有氙—氢、空气—氢、空气—乙炔、氙—氧—氢等。许多作者的实践说明：原子荧光的信号大致按下列预混合火焰顺序递减：

氙—氧—氢 > 氙—氢 > 空气—氢 > 空气—乙炔

一般在氢火焰中所产生的荧光信号比在乙炔火焰产生的信号为高。在氙—氧—氢火焰中控制氧流量有着很大关系，当氧量逐渐

增加时就变为与空气—氢火焰相似，荧光信号立即降低。在氩—氢和空气—氢火焰中，氢的流量对荧光信号影响不大，但与火焰的测量高度有关。这是各元素的原子密度在火焰中分布的部位不同而引起的。尤其在等离子炬这种现象更为明显，那些易挥发和中等挥发元素，如铜、铅、镉、钾、钙、锂、铍等处于等离子炬上部的较宽区域，对测量高度没有很大的影响，背景较小；而难熔元素大都处于等离子炬下部、背景噪声大，检出限较差，与测量高度密切相关。

第二节 火焰原子荧光光谱 分析法的应用实例

(一) 岩石中铁、锰、镁、镍、钴的测定

测试条件

采用非色散原子荧光光谱仪，以元素空心阴极灯为激发光源，在空气—乙炔火焰中进行原子化，空气流量 6 升/分，乙炔流量：水溶液用 1.2 升/分，有机溶液用 0.35 升/分。

操作步骤

称取 0.200 克试样，放入铂皿中，用少量水润湿，加入 5 毫升氢氟酸和 5 毫升过氯酸，置于水浴上加热，直至试样几乎完全溶解。然后将铂皿移至电热板上继续加热，直至过氯酸冒烟，数分钟后取下铂皿，冷却，再加入 3 毫升氢氟酸及 1 毫升过氯酸，再冒烟一次，至试样中硅完全除尽为止。冷却后加入 10 毫升浓盐酸、低温加热，使残渣全溶，并转入 50 毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀待用。

测定铁、锰 吸取上述试样溶液，稀释到一定浓度，按确定的测试条件，直接进行测定。

测定镁 由于试样中有大量铝的存在，对镁的荧光强度有抑制作用，需要加入氯化镉来消除铝对镁的影响。测定时，吸取 10 毫升试样溶液，加入氯化镉溶液，使每毫升试液中含有 1000 微克

锶，然后稀释到50毫升，在选定的工作条件下，测量镁的荧光强度。

测定镍、钴 若试样中有铁、铝共存，在一定的含量范围会影响镍、钴的测定，因此必须分离铝，以消除铝的影响。测定时，吸取试样溶液10毫升于50毫升烧杯中，加1M柠檬酸5毫升，并调节pH值至3—5，然后将溶液移入分液漏斗中。加入1%吡咯啉二硫代氨基甲酸铵（APCD）5毫升，及用移液管加入甲基异丁酮（MIBK）10毫升，萃取2分钟，静置分层弃水相，将有机相直接喷入空气—乙炔火焰，测定镍、钴的荧光信号。标准溶液也作同样处理。

（二）土壤中镁、锰、锌、镉、镍、钴、铁的测定

测试条件

用非色散原子荧光光谱仪检测，以元素空心阴极灯为激发光源，在空气—乙炔火焰中进行原子化，空气流量6升/分、乙炔流量：水溶液用1.2升/分，有机溶液用0.35升/分，喷雾速度3.8毫升/分。

操作步骤

称取土壤样品0.5克，放入铂坩埚中，小心加入3毫升氢氟酸—硝酸—过氯酸混合酸（5:1:1），置于电热板上缓缓加热，待试样全部溶解后、用低温蒸干，然后升高温度，直至过氯酸冒烟为止。如试样中留有残渣，再加入氢氟酸数次，继续冒烟，以除去残余的硅，又加入3毫升过氯酸，至冒白烟，以除去多余的氟，冷却后，移入50毫升容量瓶中并稀释到刻度，摇匀待用。

测定锌、镉、镁、锰 上述试样溶液，稀释到一定浓度，按确定喷雾条件直接进行测定。

测定镍、钴、铁 吸取试样溶液10毫升（浓度约为100微克/毫升）、放入小烧杯中，加入2.0毫升柠檬酸（1M）、用氨水调节pH=4，然后移入分液漏斗内，加入5.0毫升1%吡咯啉二硫代氨基甲酸铵及10毫升甲基异丁酮进行萃取，分层后弃水相，将有机相按确定测试条件进行测定。标准溶液也作同样处理。

(三) 在矿石分析中的应用

测试条件

工作条件与上述相同。

操作手续

对铁矿、铜矿、铅锌矿等矿石，准确称取 0.5 克试样于石英坩埚中，用少量蒸馏水润湿后，加入 10 毫升王水，于电热板上加热溶解，蒸干后稀释到一定体积，摇匀待用。

对铜精矿、铜矿、镍矿等矿石，准确称取 0.5 克试样于铂坩埚中，用少量水润湿，然后加入 5 毫升氢氟酸，10 毫升高氯酸于高压坩埚中溶解，温度逐渐升至 100—150℃，恒温 2—3 小时后，冷却取出，经冒烟蒸干后，稀释到一定体积，摇匀待用。

测定锌、镉、镁、锰 抽取上述试液。稀释到一定浓度范围，按确定的测试条件，直接进行测定。

测定镍、钴 对于铜矿、铅锌矿、铜精矿、镍矿等矿石中镍、钴的测定，可按上述的方法进行。至于铁矿中镍、钴的测定，可吸取试样溶液 10 毫升，放入小烧杯中，用低温蒸至近干，加入 7N 盐酸 5 毫升，加热使之溶解，然后用 10 毫升 MIBK 萃取一次，除去铁的影响，所取得水相溶液移入 10 毫升容量瓶并稀释到刻度，即可进行镍、钴的测定。

从测试结果表明，非色散原子荧光分析对大部分待测元素，均不受第三元素的干扰，但对一些多谱线元素如镍、钴的测定时，会受第三元素干扰。例如：分析铜矿中钴，由于铝的散射会产生正误差；若有大量铁存在，对镍、钴测定会产生正干扰，分析结果偏高；但在测定镍矿、铜精矿中的钴时，因为试样中含铝量极少，因此，可以直接测定，所获得结果与萃取分离法相符合。

附表 在不同实验条件下所观察到的某些元素谱线的荧光检出限

元 素	谱 线 (Å)	相对强度	火 焰	激发光源	检 出 限 (ppm)
铝 Al	3961.53	10	H/N	FDT	2
	3961.53	10	PAC/N	FDT	0.2
	3944.01	8	SAC/N		0.12
	3961.53	10	SAC/N	HIHC	1.5
	3961.53	10	AC/N	PTDL	0.005
锑 Sb	2311.47	10	H/A	FDT	0.05
	2175.81	10	H/N ₂	EDT	0.08
	2175.81	10	AC/A	HCL	50
	2175.81	10		HIHC	1.5
	2175.81	10	SAC/A	HCL	20
	2175.81	10		HIHC	0.6
	2377.47	10	H/A	Xe 1.5	100
	2311.47	10	H/A	FDT	0.4
	2349.84	10	H/A _r	FDT	0.25
砷 As	2349.84	10	H/N ₂	FDT	0.5
	2288.12	0.3	H/N ₂	EDT	0.5
	2349.84	10	AC/A	EDT	2
	1936.96	10	SAC/A	HCL	ND
	1936.96	10	H/A		1.0
	1936.96	10	AC/A	HCL	ND
	1936.96	10	SAC/A		ND
	1936.96	10	SAC/A	HCL	ND
	1936.96	10	AC/A		ND
	铍 Be	2348.61	10	PAC/N	FDT
2348.61		10	SAC/N	EDT	0.01

续表

元 素	谱 线 (Å)	相对强度	火 焰	激发光源	检 出 限 (ppm)
铍 Be	2348.61	10	AC/N	HIHC	0.5
	2348.61	10	AC/O	HIHC	10
	2348.61	10	SAC/A	HIHC	50
	2348.61	10	SAC/N	HIHC	0.02
铋 Bi	3024.64	10	H/Ar	EDT	0.5
	3024.64	10	H/N ₂	EDT	1
	3067.72	10	H/N	EDT	0.005
	3067.72	10	AC/A	HCL	33
	3067.72	10	SAC/A		55
	3067.72	10	H/Ar	Xe 1.5	10
镉 Cd	3067.72	10	H/Ar	EDT	0.7
	2288.02	10	SAC/A	MVL	0.0005
	2288.02	10	H/Ar	Xe 9	0.06
	2288.02	10	P/A	Xe 1.5	0.2
	2288.02	10	AC/A	HCL	0.06
	2288.02	10		MVL	0.002
	2288.02	10	SAC/A	HCL	0.02
	2288.02	10	SAC/A	HCL	0.1
	2288.02	10	AC/A		0.15
	2288.02	10	H/A	Xe 1.5	0.08
	2288.02	10	H/O	EDT	0.000001
	2288.02	10	H/A	PDHC	0.003
	2288.02	10	H/A	EDT	0.00002
	钙 Ca	4226.73	10	H/A	EDT
4226.73		10	H/EA	Xe 9	0.02
4226.73		10	AC/A	HCL	0.1
4226.73		10	H/A	Xe 1.5	10
4226.73		10	H/A	PTDL	0.005
铈 Ce	3942.15 II	10	AC/N	PTDL	0.5
	3952.54 II	NI	AC/N	PTDL	0.5
铯 Cs	8521.10	10	H/O/N ₂	MVL	NI
铬 Cr	3578.69	10	H/N ₂	EDT	0.05
	3572.69	10	SAC/A	EDT	0.005
	3593.49	10	H/A	EDT	0.5
	3593.49	10	SH/A	EDT	0.1

续表

元 素	谱 线 (Å)	相对强度	火 焰	激发光源	检 出 限 (ppm)
铬 Cr	3593.49	10	AC/A	EDT	0.05
	4254.33	10	AC/A	HCL	1.0
	3578.69	0.7			14
	4254.33	10	SAC/A		0.5
	3578.69	0.9			5.7
	3593.49	10	H/A	EDT	10
	3578.69	10	H/A	PTDL	0.02
	3593.49	10	H/A	PTDL	0.02
钴 Co	2407.25	10	P/A	EDT	0.005
	2407.25	10	H/A		0.005
	2407.25	10	AC/A		0.01
	2407.25	10	PH/A	HIHC	0.02
	2407.25	10	PH/O/Ar	HIHC	0.01
	2407.25	10	PAC/A		0.05
	2407.25	10	H/O/Ar		0.01
	2407.25	10	H/N ₂	EDT	0.04
	2407.25	10	H/O	EDT	2
	2407.25	10	H/Ar	EDT	0.1
	2407.25	10	AC/A	HCL	1.0
	2407.25	10		HIHC	0.04
	2407.25	10	SAC/A	HCL	0.15
	2407.25	10		HIHC	0.015
	2407.25	10	AC/A	HCL	2.5
	2407.25	10	SAC/A		1.7
	2407.25	10	H/Ar	Xe 1.5	1.0
	3575.36	0.04	AC/N	PTDL	0.2
	3247.54	10	H/A	HIHC	0.001
	3247.54	10	H/Ar	EDT	0.005
	3247.54	10	H/O	HIHC	0.1
	3247.54	10	H/EA		0.5
	3247.54	10	H/N ₂	EDT	0.03
	3247.54	10	P/A	Xe 1.5	1
	3247.54	10	SH/O/Ar	HIHC	0.0015
	3247.54	10	H/A	HIHC	0.003
	3247.54	10	AC/A	HIHC	0.006

续表

元 素	谱 线 (Å)	相对强度	火 焰	激发光源	检 出 限 (ppm)	
钴 Co	3247.54	10	SAC/A	HCL	0.05	
	3247.54	10	AC/A		0.14	
	3247.54	10	H/Ar	Xe 1.5	0.2	
	3247.54	10	H/O	PDHC	0.02	
	3247.54	10	H/A	EDT	0.001	
镝 Dy	3536.03 II	10	AC/N	PTDL	0.3	
铒 Er	4007.97	10	AC/N	PTDL	0.5	
铕 Eu	4627.22	10	AC/N	PTDL	0.02	
钆 Gd	3362.23 II	10	AC/N	PTDL	0.8	
镓 Ga	4172.06	10	H/A	EDT	0.007	
	4172.06	10	H/O	EDT	1	
	4172.06	10	H/N ₂	EDT	0.3	
	4172.06	10	AC/A	HCL	40	
	4172.06	10	AC/A	MVL	0.7	
	4172.06	10	SAC/A		0.5	
	4172.05	10	H/A	PTDL	0.02	
	锗 Ge	2651.18 } 2651.58 }	10	AC/O/N ₂	EDT	15
2651.18 } 2651.58 }		10	AC/N	EDT	3	
2651.18 } 2651.58 }		10	HAC/N	HIHC	2	
2651.18 } 2651.58 }		10	H/A	EDT	10	
金 Au		2675.95	10	H/A	DHC	0.05
		2675.95	10	H/O	EDT	0.2
		2427.95	10	SH/O/Ar	HIHC	0.005
		2427.95	10	H/A	HIHC	0.015
	2675.95	2	H/A	HIHC	0.07	
	2427.95	10	AC/A	HIHC	0.015	
	2675.95	10	SH/O/Ar	HFHC	0.003	
	2427.95	10	AC/A	HCL	4.0	
	2427.95	10	SAC/A	HCL	7	
	2427.95	10	AC/A	HCL	14	
	2675.95	10	H/O	EDT	0.2	

续表

元 素	谱 线 (Å)	相对强度	火 焰	激发光源	检 出 限 (ppm)
	2675.95	10	H/O	PDHC	0.2
	2427.95	4			
铪 Hf	3777.64	10	AC/N	PTDL	100
铈 Ho	4053.93	10	AC/N	PTDL	0.15
	4227.04	NI	AC/N	PTDL	0.15
铟 In	4101.76	10	H/Ar	EDT	0.1
	4511.31	10	H/N ₂	EDT	1
	4511.31	10	AC/A	HCL	8
	4511.31	10	AC/A	MVL	0.9
	4511.31	10	SAC/A		0.4
	4101.76	10	H/Ar	EDT	0.1
	4511.31	10	H/A	PTDL	0.002
	3039.36	10	H/A	EDT	0.05
铱 Ir	2543.97	10	AC/A	HCL	600
	2543.97	10	SAC/A		170
铁 Fe	2483.27	10	H/A	HIHC	0.02
	2719.02	0.5	H/A	HIHC	0.02
	2483.27	10	H/O/Ar		0.02
	2483.27	10	AC/A	HIHC	0.08
	2483.27	10	H/O/A		0.02
	2483.27	10	H/Ar	EDT	0.3
	2483.27	10	H/N ₂	EDT	0.008
	2483.27	10	H/EA	Xe 9	2
	2483.27	10	AC/A	HCL	1
	2483.27	10	SAC/A		0.8
	2483.27	10		HIHO	0.05
	2483.27	10	AC/A	HCL	0.45
	2483.27	10	H/A	Xe 1.5	5.0
	3719.94	10	H/A	PTDL	0.03
	2483.27	10	H/A	EDT	0.02
铅 Pb	2833.06	10	H/N ₂	EDT	0.06
	4057.83	10	H/O/Ar	HIHC	0.02
	4057.83	10	H/A	HIHC	0.02
	4057.83	10	H/O/Ar	Xe 9	0.5
	4057.83	10	SAC/A	HIHC	0.20

续表

元 素	谱 线 (Å)	相对强度	火 焰	激发光源	检 出 限 (ppm)	
铅 Pb	2833.06	10	P/A	Xe 1.5	20	
	4057.83	10	H/Ar	EDT	0.5	
	4057.83	10	H/A	HIHC	0.10	
	4057.83	10	AC/A	HIHC	NI	
	4057.83	10	SH/O/Ar	EDT	0.01	
	4057.83	10	H/N	HIHC	NI	
	4057.83	10	H/Ar	EDT	0.5	
	4057.83	10	AC/A	HCL	9	
	2833.06	10	SAC/A		3	
	4057.83	10	H/Ar	Xe 1.5	20	
	4057.83	10	AC/A	HCL	2.3	
	锂 Li	6707.80	10	H/O/Ar	MVL	HI
		镭 Ln	5135.09	10	AC/N	PTDL
镁 Mg	2852.13		10	P/A	HIHC	0.001
	2852.13	10	AC/N		0.005	
	2852.13	10	H/A	Xe 9	0.002	
	2852.13	10	H/Ar	Xe 4.5	0.004	
	2852.13	10	H/EA	Xe 4.5	0.01	
	2852.13	10	AC/A	HCL	0.0005	
	2852.13	10		HIHC	0.0006	
	2852.13	10	H/O	EDT	0.01	
	2852.13	10	H/O/Ar	Xe 9	0.2	
	2852.13	10	SAC/A	HCL	0.0008	
	2852.13	10		HIHC	0.00015	
	2852.13	10	H/Ar	Xe 1.5	0.04	
	2852.13	10	H/Ar	EDT	0.008	
	锰 Mn	2794.82	10	H/A	Xe 4.5	0.003
2798.27						
2801.06						
2794.82		10	H/Ar	EDT	0.006	
2798.27						
2801.06						
2794.82		10	H/N ₂	EDT	0.01	
2798.27						
2801.06						

续表

元 素	谱 线 (Å)	相对强度	火 焰	激发光源	检 出 限 (ppm)	
锰 Mn	2794.82	10	H/EA	Xe 9	0.1	
	2798.27					
	2801.06					
	2794.82	10	P/A	Xe 1.5	0.3	
	2798.27					
	2801.06					
	2794.82	10	H/O	EDT	1	
	2798.27					
	2801.06					
	2798.27	10	AC/A	EDT	0.001	
	4033.07	4.9			0.02	
	4034.49					
	2576.10	1.2			1.5	
	3045.59	1.1			30	
	3834.36	0.8	AC/A	EDT	67	
	2794.82	10	SAC/A		0.03	
	2794.82	10	AC/A	HCL	0.13	
	2794.82	10	SAC/A		0.05	
	2794.84	10	H/Ar	Xe 1.5	0.2	
4030.76	10	H/A	PTDL	0.01		
汞 Hg	2536.52	10	H/A	MVL	0.1	
	2536.52	10	H/N ₂	EDT	0.1	
	2536.52	10	AC/A	HCL	400	
	2536.52	10	SAC/A		50	
	2536.52	10	AC/A	MVL	2	
	2536.52	10	AC/A	HCL	120	
	2536.52	10	SAC/A		60	
	2536.52	10	H/A	Xe 1.5	100	
	2536.52	10	H/O	PDHC	2	
	2536.52	10	H/A	EDT	0.02	
	钼 Mo	3132.59	10	SAC/N	EDT	0.46
		3902.96	10	AC/N	PTDL	0.3
		3798.25	0.3			10
钕 Nd	4896.93	10	AC/N	PTDL	2	
镍 Ni	2320.03	10	H/A	HIHC	0.005	

续表

元素	谱线 (Å)	相对强度	火焰	激发光源	检出限 (ppm)
镍 Ni	3134.11	Weak	H/A	HIHC	0.005
	3524.54	10	AC/A	PTDL	0.05
	2320.03	10	H/O/Ar		0.003
	2320.03	10	AC/A		0.03
	2320.03	10	H/A	EDT	0.04
	2320.03	10	H/A	PHC	1
	2320.03	10	H/N ₂	EDT	0.006
	2320.03	10	AC/A	HCL	0.6
	2320.03	10	SAC/A	HCL	0.5
	2320.03	10	AC/A		1.0
	2320.03	10	H/A	Xc 1.5	10
铌 Nb	4058.94	10	AC/N	PTDL	1.5
	4152.58	NZ*	AC/N	PTDL	1.5
铱 Os	4260.85	10	AC/N	PTDL	150
钯 Pd	3404.58	10	H/O/Ar	HIHC	0.04
	3404.58	10	H/A	HIHC	0.06
	2447.91	10	AC/A	HIHC	4
	3404.58	10	AC/A	HCL	3.5
	3404.58	10	AC/A	HIHC	0.08
	3404.58	10	SAC/A		1.0
	3404.58	10	SAC/A	HIHC	0.15
	3404.58	10	H/A	PDHC	3
	3404.58	10	AC/A	HCL	90
铂 Pt	2659.45	10	SAC/A		60
	2659.45	10	SAC/A	HIHC	1.0
	2659.45	10	SAC/A	HIHC	1.0
钾 K	7664.91	NI	H/O/Ar	MVL	NI
镨 Pr	4305.76 II	10	AC/N	PTDL	1
铑 Rh	3434.89	10	AC/A	HCL	7
	3434.89	10	SAC/A		3
	3502.52	10	AC/A	PTDL	0.15
	3728.03	10	AC/A	HCL	15
钌 Ru	3728.03	10	SAC/A		5
	3498.94	10	AC/N	PTDL	0.5
钐 Sm	3739.12 II	10	AC/N	PTDL	0.15

* NI表示无数据

续表

元 素	谱 线 (Å)	相对强度	火 焰	激发光源	检 出 限 (ppm)
钐 Sm	3592.60 II	NI	AC/N	PTDL	0.15
钪 Sc	3907.48	NI	H/Ar	EDT	10
	4020.40	10	AC/N	PTDL	0.01
硒 Se	2074.79	0.2	P/A	EDT	0.2
	1960.26	10	H/Ar	EDT	0.4
	1960.26	10	H/O		0.8
	1960.26	10	H/N ₂		0.2
	1960.26	10	H/A	EDT	0.04
	2039.85	10	H/N ₂		
	2039.85	10	P/A	EDT	0.2
	1960.26	10	SAC/A		50
	2039.85	10	AC/A	HCL	45
	1960.26	2			180
	2039.85	10	SAC/A		45
	1960.26	2			180
	1960.26	10	H/Ar	Xe 1.5	1000
	1960.26	10	AC/A	EDT	1.0
硅 Si	2516.11	10	AC/N	EDT	2
	2516.11	10	SAC/N	EDT	0.5
银 Ag	3280.68	10	H/O/Ar	Xe 9	0.5
	3280.68	10	AC/A	HIHC	0.004
	3382.89	10	P/A	Xe 1.5	0.2
	3280.68	10	AC/A	HCL	0.08
	3280.68	10	SAC/A		0.02
	3280.68	10	H/A	Xe 1.5	0.05
	3280.68	10	H/A	EDT	0.0001
	3382.89	10	H/O	PDHC	0.2
	3280.68	8			
	3280.68	10	H/O	Xe 4.5	0.003
	3280.68	10	H/EA		0.001
	3280.68	10	H/Ar	EDT	0.0005
	3280.68	10	H/N ₂	EDT	0.1
钠 Na	5895.92	10	H/A	Xe 4.5	0.008
锶 Sr	4607.33	10	H/Ar	EDT	0.03
	4607.33	10	H/A	PTDL	0.01

续表

元 素	谱 线 (Å)	相对强度	火 焰	激发光源	检 出 限 (ppm)
铽 Tb	3509.17 II	10	AC/N	PTDL	0.5
碲 Te	2259.04	0.4	P/A	EDT	0.05
	2383.25	10	P/A	EDT	0.05
	2385.76				
	2142.75	10	H/O	EDT	0.5
	2142.75	10	H/Ar	EDT	0.5
	2142.75	10	H/A	EDT	0.006
	2142.75	10	H/N ₂	EDT	0.06
	2142.75	10	SAC/A	HCL	20
	2142.75	10	AC/A	HCL	30
	2142.75	10	SAC/A		20
	2142.75	10	H/A	Xe 1.5	50
铊 Tl	3775.72	10	H/A	EDT	0.1
	3775.72	0.2	AC/A	PTDL	1
	3775.72	10	H/Ar	EDT	0.008
	3775.72	10	H/A/Ar	EDT	NI
	3775.72	10	H/AC	Xe 1.5	1.0
	3775.72	10	PH/A	EDT	HI
	3775.72	10	H/O	MVL	0.04
	3775.72	10	H/N ₂	EDT	0.2
	3775.72	10	AC/O	MVL	5
	3775.72	10	H/EA	Xe 4.5	0.07
	3775.72	10	AC/A	HCL	0.2
	3775.72	10	SAC/A		2
	3775.72	10	CC/A	MVL	0.4
	3775.72	10	AC/A	HCL	3.0
	3775.72	10	SAC/A		1.2
	5350.46	10	AC/A	PTDL	0.02
锡 Sn	3175.05	10	H/Ar	EDT	0.3
	3034.12	10	H/N ₂	EDT	0.6
	3034.12	10	H/A	Xe 1.5	5
	3034.12	10	AC/A	HCL	200
	3034.12	10	AC/A	EDT	0.6
	3034.12	10	SAC/A		70
	3034.12	10	SH/O/Ar	EDT	0.1

续表

元 素	谱 线 (Å)	相对强度	火 焰	激发光源	检 出 限 (ppm)
锡 Sn	3034.12	10	AC/A	HCL	100
	3034.12	10	H/O/Ar	EDT	0.1
	3034.12	10	SAC/A		25
铥 Tm	4094.19	10	AC/N	PTDL	0.1
钛 Ti	3635.46	NFO	SAC/N	EDT	
	3998.64	10	AC/N	PTDL	0.1
	3653.50	10	SAC/N	HCL	10
钒 V	3183.98	10	SAC/N	EDT	0.07
	4111.78	10	AC/N	PTDL	0.5
	4384.72	NI	AC/N	PTDL	0.5
镱 Yb	3464.26	10	AC/N	PTDL	0.01
锌 Zn	2138.56	10	H/A	EDT	0.00004
	2138.56	10	H/O	MVL	0.0002
	2138.56	10	H/N ₂	EDT	0.0002
	2138.56	10	AC/O	MVL	0.04
	2138.56	10	NG/A		0.01
	2138.56	10	H/EA	Xe 4.5	0.01
	2138.56	10	P/A	MVL	0.003
	2138.56	10	SAC/A	MVL	0.0002
	2138.56	10	AC/A	HCL	0.3
	2138.56	10	SAC/A		0.15
	2138.56	10	AC/A	HIHC	0.005
	2138.56	10	SAC/A		0.003
	2138.56	10	AC/A	HCL	0.13
	2138.56	10	SAC/A		0.10
	2138.56	10	H/A	Xe 1.5	7
	2138.56	10	H/O	PDHC	0.006

表中缩写符号释义

激 发 光 源		PAC/O	予混合乙炔-氧
EDT	无极放电灯	AC/O/Na	乙炔-氧-氮
HIHC	高强度空心阳极放电灯	AC/O/Ar	乙炔-氧-氩
MVL	金属蒸汽放电弧光灯	AC/A/O	乙炔-空气-氧
Xe1.5	150瓦氙弧灯	H/A	氢-空气
Xe4.5	450瓦氙弧灯	PH/A	予混合氢-空气
Xe9	900瓦氙弧灯	PH/Ar	予混合氢-氩-空气
DHC	可桥式空心阴极放电灯	H/Ar	氢-氩-空气
SHC	屏蔽式空心阴极放电灯	SH/A	分离式氢空气
PTDL	脉冲式态调染料激光器	H/EA	氢-混合空气
HFHC	高频空心阴极灯	H/N ₂	氢-氮混合空气
HCL	空心阴极灯	H/N	氢-氧化亚氮
TL	钨灯	PH/N	予混合氢-氧化亚氮
PDHC	脉冲可桥空心阴极灯	SH/N	分离式氢-氧化亚氮
火 焰 成 份		H/O	氢-氧
AC/A	乙炔-空气	PH/O	予混合氢-氧
SAC/A	分离式乙炔-空气	H/O/Ar	氢-氧-氩
AC/N	乙炔-氧化亚氮	H/O/N ₂	氢-氧-氮
SAC/N	分离式乙炔-氧化亚氮	SH/O/Ar	分离式氢-氧-氩
PAC/N	予混合乙炔-氧化亚氮	P/A	丙烷-空气
AC/O	乙炔-氧	其 它	
		ND	无数据
		NI	无资料
		NFO	在指出波长没有观察到荧光

参 考 文 献

- [1] R. W. Wood,
Phil. Mag., **10**, 513, (1905).
- [2] E. L. Nichols,
Phys. Rev., **23**, 472, (1924).
- [3] A. G. Michell and M. W. zemensky,
Resorance radiation and excited atoms (1934).
- [4] C. T. J. Alkemade,
In proce. Xth-Collog. Spectro. Interat. Spartan. Books. Washington
D. C. P143, (1963).
- [5] J. D. Winefordner and T. J. Vickers,
Anal. Chem., **36**, 161, (1964).
- [6] J. D. Winefordner and R. A. Stanb,
Anal. Chem., **36**, 165, (1964).
- [7] B. Л. Пазумов
Жур. Анал. Хим., **32**, 3, 596, (1977).
- [8] J. D. Winefordner and M. L. Parsens,
Anal. Chem., **39**, 436, (1967).
- [9] R. F. Browner,
Analyst, **99**, 617, (1974).
- [10] J. D. Winefordner,
Anal. Chem., **42**, 206R, (1970).
- [11] J. D. Winefordner,
Anal. Chem., **44**, 150R, (1972).
- [12] J. D. Winefordner,
Anal. Chem., **46**, 192R, (1974).
- [13] J. Rubeska,
Atomic fluorescence spectroscopy, (1975).
- [14] G. F. Kirkbright,
Atomic absorption and fluorecence spectroscopy, (1975)
- [15] 汤健, 武荣生, 杜文虎,
分析化学, **2**, 94, (1976).
- [16] 李葵, 赵昆, 王长江, 李文健, 赵家良, 程焕儒, 杜文虎,

- 分析化学., 4, 250, (1977).
- [17] 杜文虎
分析化学., 4, 313, (1978).
- [18] 郭小伟等,
分析化学., 5, 466, (1980).
- [19] 中国科学院上海冶金研究所,
分析化学., 2, 101, (1977).
- [20] 区域化探样品分析方法研究专题报告,
正在出版中, (1982).
- [21] J. D. Winefordner and M. L. Parsons,
Spectrochim. acta., **23B**, 37, (1967).
- [22] B. V. L'vov,
Atomic absorption spectrochemical analysis., (1970).
- [23] R. M. Dagnall,
Anal. Chim. acta., **47**, 407, (1969).
- [24] H. P. Hooymeyers,
Spectrochim. acta., **23B**, 567, (1973).
- [25] P. J. Zeegers and J. D. Winefordner,
Spectrochim. acta., **26B**, 161, (1971).
- [26] N. Omenetto and F. Benetti,
Spectrochim. acta., **28B**, 289, (1973).
- [27] P. J. Zeegers and R. Smith,
Anal. Chem., **40**, 26A, (1968).
- [28] P. Z. Zeegers and R. Smith,
Anal. Chem., **40**, 26A, (1968).
- [29] V. Svoboda, R. F. Browner and J. D. Winefordner
Appl. Spectroscopy., **26**, 505, (1972).
- [30] Ю. И. Беляев,
Жур. Анал. Хим., **29**, 659, (1974).
- [31] N. Omenetto and G. Rosal,
Spectrochim. acta., **25B**, 267, (1970).
- [32] J. D. Winefordner and R. C. Elser,
Anal. Chem., **43**, 24A, (1971).
- [33] C. J. Alkemade and P. J. T. Zeegers,
Spectrochemical methods of analysis., New York.
- [34] S. J. Pearces and J. D. Winefordner,

- Spectrochim. acta.*, **23B**, 793, (1969).
- [35] D. R. Jenkins,
Spectrochim. acta., **23B**, 167, (1967).
- [36] D. R. Jenkins,
Spectrochim. acta., **25B**, 47, (1970).
- [37] D. R. Jenkins,
Proc. Roy. Soc., **A306**, 413, (1968).
- [38] D. R. Jenkins,
Proc. Roy. Soc., **A293**, 493, (1968).
- [39] H. P. Hooymayers,
J. Quant. Spec. Rad. Transfer., **9**, 995, (1969).
- [40] H. P. Hooymayers and C. T. Alkemade,
J. Quant. Spec. Rad. Transfer., **6**, 847, (1966).
- [41] D. R. Jenkins,
Proc. Roy. Soc., **A303**, 467, (1968).
- [42] D. R. Jenkins,
Proc. Roy. Soc., **A313**, 551, (1969).
- [43] P. L. Lijinese,
Spectro. Rad. Transfer., **12**, 1115, (1972).
- [44] P. L. Lijineses,
Spectro. Rad. Transfer., **13**, 741, (1973).
- [45] P. L. Larkins and J. B. Willis,
Spectrochimica. acta., **26B**, 491, (1974).
- [46] B. Fleet and K. V. Liberty,
Anal. Chim. acta., **45**, 205, (1969).
- [47] J. Matouke and V. Sychra,
Anal. Chem., **41**, 518, (1969).
- [48] R. C. Elser and J. D. Winefordner,
Appl. Spectro., **25**, 345, (1971).
- [49] P. L. Larkins,
Spectro. acta., **26B**, 477, (1971).
- [50] K. Tsujii and K. kuga,
Anal. Chim. Acta., **97**, 51, (1978).
- [51] P. L. Larkins and A. wals,
Spectrochim. acta., **24B**, 187, (1969).
- [52] T. J. Vickers,

- Anal. Chem.*, **44**, 930, (1972).
- [53] A. Walsh,
Pure. Appl. Chem., **34**, 145, (1973).
- [54] Т. К. Айбаров
Ж. прикл. спектро., **27**, 924, (1972).
- [55] V. I. Muscat,
Appl. Spectro., **29**, 52, (1975).
- [56] Т. К. Айбаров
Ж. прикл. спектро., **28**, 309, (1973).
- [57] John. A. Dean,
Flame emission and atomic absorption spectrometer., P113, (1971).
- [58] E. C. Lightowers and P. J. Dean,
Industrial diamond review., Vol. **25**, No. 293, 143, (1965)
- [59] D. C. Manning and P. Heneage,
Anal. Chem., **41**, 518, (1969).
- [60] W. E. Ripnetoe,
Anal. Chem., **46**, 796, (1974).
- [61] K. Tsu,
Anal. Chim. acta., **72**, 85, (1974).
- [62] P. D. Warr,
Talanta., **17**, 543, (1970).
- [63] T. C. Raiss,
Anal. Chem., **46**, 207, (1974).
- [64] R. L. Miler and L. M. Fraser,
Appl. Spectroscopy., **25**, 477, (1971).
- [65] J. D. Winefordner,
Appl. Spectro., **1**, 1-27, (1967).
- [66] John. Holland,
Anal. Chem., **45**, 145, (1973).
- [67] S. R. Goode,
Appl. Spectro., **27**, 350, (1973).
- [68] W. K. Fowler and D. O. Knapp,
Anal. Chem., **46**, 601, (1974).
- [69] R. F. Browner,
Anal. Chim. acta., **50**, 375, (1970).
- [70] N. Omenetto,

- Anal. Chim. acta.*, **40**, 195, (1965).
- [71] J. M. Mansfield and J. D. Winefordner,
Anal. Chem., **37**, 1049, (1965).
- [72] V. Sychar and J. Matousek,
Talanta., **17**, 363, (1970).
- [73] D. P. Tlubbard,
Anal. Chim. acta., **67**, 55, (1973).
- [74] M. Shall and J. D. Winefordner,
Anal. Chem., **43**, 799, (1971).
- [75] D. G. Mitchell and A. Johansson,
Spectro Chim. acta., **26B**, 677, (1971).
- [76] D. G. Mitchell and A. Johansson,
Spectro Chim. acta., **25B**, 175, (1970).
- [77] A. Hell and S. Ricchio,
Paper presented to the conference on analytical chemistry and applied spectroscopy., (1970).
- [78] H. V. Malmstadt,
Anal. Chem., **45**, 226, (1973).
- [79] H. V. Malmstadt,
Analyst., **99**, No. 1183, 617, (1972).
- [80] K. W. Busch and G. H. Morrison,
Anal. Chem., **45**(80), 712A, (1973).
- [81] J. D. Winefordner,
Appl. Spectro., **29**, 369, (1975).
- [82] K. W. Jackson and K. M. Aldous,
Appl. Spectrosc., **28**, 569, (1974).
- [83] J. D. Winefordner and J. M. Jr. Mansfield,
Appl. Spectroscopy., **25**, 477, (1971).
- [84] L. Jolly. Willam,
Analyst., Vol. **83**, 355, (1961).
- [85] J. V. Sullivan and A. Walsh,
Spectro Chim. acta., **21**, 721, (1965).
- [86] T. S. West and X. K. Williams,
Anal. Chim. acta., **42**, 29, (1968).
- [87] T. S. West and X. K. Williams,
Anal. Chim. acta., **45**, 27, (1969).

- [88] R. G. Anderson, I. S. Mames and T. S. West,
Anal. Chim. acta., **51**, 355, (1970).
- [89] J. Aggett and T. S. West,
Anal. Chim. acta., **55**, 349, (1971).
- [90] J. Aggett and T. S. West,
Anal. Chem. acta., **57**, 15, (1971).
- [91] D. Alger, R. C. Anderson, I. S. Maines and T. S. West,
Anal. Chim. acta., **57**, 271, (1971).
- [92] R. M. Lowe,
Spectro. Chim. acta., **26B**, 201, (1971).
- [93] P. L. Larkins,
Spectrochim. acta., **26B**, 477, (1971).
- [94] Z. Van. Gelger,
Appl. Spectro., **22**, 581, (1968).
- [95] H. G. C. Human,
Spectrochim. acta., **27B**, 301, (1972).
- [96] H. G. C. Human and P. J. Th. Zeegers,
Spectrochim. acta., **29B**, 111, (1974).
- [97] N. Omenetto, L. M. Fraser and J. D. Winefordner,
Appl. Spectro. Rev., **7**, 147, (1973).
- [98] J. F. Kleikopt,
Spectrochim. acta., **26B**, 317, (1971).
- [99] J. B. Dawson and D. J. Ellis,
Spectrochim. acta., **23B**, 565, (1967).
- [100] H. Massmann,
Spectrochim. acta., **23B**, 215, (1968).
- [101] M. Jones, G. F. Kirkright and T. S. West,
Anal. Chim. acta., **63**, 210, (1973).
- [102] H. V. Malmstadt and E. Cordas,
Anal. Chem., **44**, 2277, (1972).
Spectrochim. acta., **44**, 2407, (1972).
Spectrochim. acta., **45**, 27, (1973).
Spectrochim. acta., **45**, 425, (1973).
- [103] D. R. Demers and R. Herron,
Paper presented to the 9th national meeting of society for applied spectroscopy., (1970).

- [104] J. Matousek and V. Sychra,
Anal. Chim. acta., **49**, 175, (1970).
- [105] J. I. Dinni,
Anal. Chem., **39**, 1491, (1967).
- [106] T. C. Wolfe and T. J. Vickers,
Appl. Spectro., **32**, 265, (1978).
- [107] P. J. Slevin and W. W. Harrision,
Appl. Spectro. Rev., **10**, 201, (1975).
- [108] M. P. Bratzel and J. D. Winefordner,
Anal. Lett., **1**, 43, (1967).
- [109] R. M. Dagnall and T. S. West,
Appl. Opt., **7**, 1287, (1968).
- [120] K. E. Zacha, M. P. Bratzel, J. D. Winefordner and Mansfield,
Anal. Chem., **40**, 1733, (1968).
- [121] J. M. Mainsfield, M. P. Bratzel and J. D. Winefordner,
Spectrochim. acta., **23B**, 389, (1968).
- [122] R. M. Dagnall, M. R. G. Taylat and T. S. West,
spectrosc. lett., **1**, 397, (1968).
- [123] J. B. Headridge and J. Richardson,
Lab. Pract., **19**, 372, (1970).
- [124] R. M. Dagnall, K. C. Thompson and T. S. West,
Talanta., **15**, 677, (1968).
- [125] D. O. Cooke, R. M. Daganll and T. S. West,
Anal. Chim. acta., **54**, 381, (1971).
- [126] D. N. Hingle, G. F. Kirkbright and T. S. West,
Analyst., **93**, 522, (1968).
- [127] J. P. S. Harsma, G. J. De. Jong and T. Agterdenbas,
Spectrochim. acta., **29B**, 1, (1974).
- [128] T. S. West and M. S. Cresser,
Appl. Spectrosc. Rev., **7**, 79, (1973).
- [129] K. M. Aldous, D. Alger, R. M. Dagnall and T. S. West,
Lab. Pract., **19**, 587, (1970).
- [130] R. M. Dagnall, M. D. Silvester and T. S. West,
Talanta., **18**, 1103, (1971).
- [131] K. C. Thompson and P. C. Wild,
Analyst., **95**, 776, (1970).

- [132] W. G. Sohrenk, S. E. Valente and K. E. Smith,
Appl. Spectro., **26**, 108, (1972).
- [133] R. F. Browner and J. D. Winefordner,
Spectrochim. acta., **28B**, 263, (1973).
- [134] D. O. Cooke, R. M. Dagnall and T. S. West,
Anal. Chim. acta., **56**, 17, (1971).
- [135] R. F. Browner, B. M. Patel, T. H. Glenn and J. D. Winefordner,
Spectro. Lett., **5**, 311, (1972).
- [136] M. B. Denton and H. V. Malmstadt,
Appl. Phys. Lett., **18**, 685, (1971).
- [137] L. M. Fraser and J. D. Winefordner,
Anal. Chem., **43**, 1693, (1971).
- [138] L. M. Fraser and J. D. Winefordner,
Anal. Chem., **44**, 1444, (1972).
- [139] N. Omenett, N. N. Hatch, L. M. Fraser and J. D. Winefordner,
Spectrochim. acta., **28B**, 65, (1973).
- [140] J. kuhl and O. Marowskg,
Opt. Comm., **4**, 125, (1971).
- [141] N. Omenetto, N. N. Hatch, L. M. Fraesr and J. D. Winefordner,
Anal. Chem., **45**, 195, (1973).
- [142] J. Kahl and H. Spltschan,
Opt. Comm., **5**, 382, (1972).
- [143] S. Neumann and M. Kriese,
Spectrochim. acta., **29B**, 127, (1974).
- [144] R. B. Green, J. C. Travics and R. A. Keller,
Anal. Chem., **48**, 1954, (1976).
- [145] H. L. Brod and E. S. Yeung,
Anal. Chem., **48**, 344, (1976).
- [146] W. M. Fairbank, Jr. T. W. Hansch and A. L. Schawlow,
J. Opt. Soc. Am., **65**, 199, (1975).
- [147] B. L. Sharp and A. Goldwasser,
Spectrochim. acta., **31B**, 431, (1976).
- [148] M. A. Bolshov, A. V. Zybin, V. G. Koloshnikov and I. A. Majorov,
Spectrochim. acta., **31B**, 493, (1976).
- [149] M. A. Bolshov, A. V. Zybin, V. G. koloshnikov and K. N. Koshelev,
Spectrochim. acta., **32B**, 279, (1977).

- [150] S. J. Weeks, H. Haraguchi and J. D. Winefordner,
Anal. Chem., **50**, 360, (1978).
- [151] J. Matousek,
Anal. Chem., **41**, 518, (1969).
- [152] F. S. Chuang and J. D. Winefordner,
Appl. Spectro., **29**, 412, (1975).
- [153] D. J. Johnson, F. W. Plankey and J. D. Winefordner,
Anal. Chem., **47**, 1739, (1975).
- [154] Ch. A. M. Hussein and G. Nickless,
Paper presented to the 2nd ICAAS, Sheffield, England., (1969).
- [155] M. S. Esptein, S. Nikdel, N. Omeretto, R. Reeves, J. Bradshaw and
J. D. Winefordner,
Anal. Chem., **51**, 2071, (1979).
- [156] J. D. Winefordner,
Anal. Chem., **36**, 1367, (1964).
- [157] M. E. Hofton and D. P. Hubbard,
Analyt. Chim. acta., **62**, 311, (1972).
- [158] M. P. Bratzel and R. M. Dagnall,
Anal. Chem., **41**, 1527, (1969).
- [159] M. B. Denton,
Anal. Chem., **44**, 1813, (1972).
- [160] D. Kolihoiva,
Anal. Chim. acta., **63**, 479, (1973).
- [161] E. F. Palermo,
Anal. Chem., **46**, 2154, (1974).
- [162] M. P. Bratzel,
Anal. Chem., **41**, 713, (1969).
- [163] R. Smith,
Anal. Chem., **41**, 946, (1969).
- [164] T. L. Martin,
Anal. Chem., **53**, 437, (1970).
- [165] P. Murugaiyan and S. Natarajan,
Anal. Chim. acta., **64**, 132, (1973).
- [166] P. J. Slevin,
Appl. Spectroscopy., **26**, 296, (1972).
- [167] L. R. P. Butler,

- Coll. Spec. Int. XII. Exeter.*, (1965).
- [168] A. G. Gaydon and H. G. Wolfhard,
Proc. Roy. Soc., 201, 570, (1950).
- [169] M. V. Lyrov,
Spray Drving., (1955).
- [170] M. N. Saha,
Phil. Mag., **40**, 472, (1972).
- [171] D. R. Jenkins and T. M. Sugden,
In flame emission and atomic absorption spectrometry., Vol. 1,
(1969).
- [172] K. Fuwa,
Anal. Chem., **31**, 2039, (1959).
- [173] A. G. Gaydan and H. G. Wolfhavad,
Flames, Their structur, Radiation and temperature., (1953).
- [174] A. G. Gaydon,
The spectroscopy of flames., (1957).
- [175] J. A. Dean,
Flame photometry., (1960).
- [176] R. Mavradineanu,
Develop. Appl. Spect., **5**, 371, (1966).
- [177] M. W. Feast,
Proc. Phys. Soc., **A63**, 772, (1950).
- [178] T. Kitagawa,
Rev. Phys. Chem., Japan. **13**, 96, (1939).
- [179] A. G. Gaydon and H. G. Wolfhard,
Proc. Roy. Soc., 194, 169, (1948).
- [180] D. Darryl,
Anal. Chem., **48**(6), 836, (1976).
- [181] A. John. Fiorino,
Anal. Chem., **48**(1), 120, (1976).
- [182] F. D. Pierce,
Anal. Chem., **48**(4), 693, (1976).
- [183] E. L. Grove,
Analytical emission spectrascopy., PartIII, (1972).
- [184] R. Herrmann,
Chemical analysis by flame photometry., (1963).

- [185] J. R. Sarbeck and J. D. Winefordner,
Micro. Chim. acta., **4**, 55, (1973).
- [186] R. Herrmann,
In flame emission and atomic absorption spectrometry., Vol. **2**,
(1969).
- [187] S. R. Koirtyohann,
In flame emission and atomic absorption spectrometry., Vol. **1**, P295.
(1969).
- [188] B. W. Bailey,
Anal. Chem., **43**, 216, (1971).
- [189] E. A. Boling,
Spectrochim. acta., **22**, 425, (1966).
- [190] R. M. Friston and A. A. Westenburg,
Flame structure., (1965).
- [191] R. S. Hobbs and G. F. Kirkbright,
Talanta., **15**, 997, (1968).
- [192] J. D. Narris,
Anal. Chim. acta., **59**, 355, (1972).
- [193] A. M. Ure,
Anal. Chim. acta., **76**, 1, (1975).
- [194] P. Murugaiyan and S. Naturajan,
Anal. Chim. acta., **75**, 217., (1975).
- [195] G. F. Kirkbright,
Talanta., **14**, 1011, (1967).
- [196] D. N. Hingle,
Analyst., **94**, 864, (1969).
- [197] R. M. Dagnall,
Anal. Chem., **42**, 1029, (1970).
- [198] K. C. Thompson and D. R. Thomerson,
Analyst., Vol. **99**, 595, (1974).
- [199] R. M. Dagnall,
Analyst., Vol. **100**, 307, (1975).
- [200] G. J. Worrell and T. J. Vickers,
Anal. Chim. acta., **75**, 453, (1975).
- [201] K. C. Thompson and G. D. Reynolds,
Analyst., No. **1**, **96**, 771, (1971).

- [202] K. C. Thompson and P. C. Wildy,
Analyst., Vol. **95**, 562, (1970).
- [203] E. J. Knudson and G. D. Christian,
Atom. absorption newsl., **13**, 74, (1974).
- [204] C. W. Fuller,
Electrothermal atomization for atomic absorption spectrometry.,
(1977).
- [205] W. C. Campbell and J. M. Ottaway,
Talanta., **21**, 837, (1974).
- [206] C. W. Fuller,
Analyst., **99**, 739, (1974).
- [207] J. D. Winefordner,
Account of chem. research., **4**(7), 259, (1971).
- [208] V. P. Glushko,
Thermodynamic properties of individual substances., Vol. **1**, 11,
(1962).
- [209] R. M. Dagnall and G. F. Kirkbright,
Analyst., **97**, 245, (1972).
- [210] J. F. Alder and T. S. West,
Anal. Chim. acta., **51**, 365, (1970).
- [211] D. H. Cotton and D. R. Jenkins,
Spectrochim. acta., **25B**, 283, (1970).
- [212] R. G. Anatonson and I. S. Maines,
Anal. Chim. acta., **57**, 271, (1971).
- [213] M. D. Amos and P. A. Bennett,
Anal. Chem., **43**, 211, (1971).
- [214] B. M. Patel and J. D. Winefordner,
Anal. Chim. acta., **64**, 135, (1975).
- [215] A. Monstaser and S. R. Gode,
Analyst. Chem., **46**, 599, (1974).
- [216] Т. К. Айбаров
Жлх., **28**, 998, (1973).
- [217] Shimornura Shigeru,
Anal. Letters., **6**, 613, (1973).
- [218] M. P. Bratzel and R. M. Dagnall,
Anal. Chim. acta., **48**, 197, (1969).

- [219] M. P. Bratzel and R. M. Dagnall,
Appl. Spectroscopy., **24**, 518, (1970).
- [220] W. Holak,
Anal. Chem., **41**, 1712, (1969).
- [221] Y. Yamamoto and T. Kumamara
Anal. Lett., **5**, 717, (1972).
- [222] J. B. 舟塞,
光电子器件, 云南光学仪器室译, 国防工业出版社, (1974).
- [223] М. С. гупахин, В. С. Дорофеев, Т. К. Андаров,
Ж. А. Х., Том. 29, 1053, (1974).
- [224] S. Slavin and W. Bunnett,
Atomic. absorp. newsl., **11**, 37, (1972).
- [225] R. S. Braman,
Analyst. Chem., **44**, 2195, (1972).
- [226] R. M. Dagnall,
Anal. Chem., **43**(13), 1765, (1971).
- [227] E. Cordos and H. V. Malmstadt,
Anal. Chem., Vol. **44**, 2277, (1972).
- [228] Nikolav,
Zh. Terhn. Fiziki., **34**, 753, (1964).
- [229] M. S. Cresser and T. S. West,
Spectrochim. acta., **25B**, 61, (1970).
- [230] M. L. Parsons,
Handbook of flame spectroscopy., New York, (1975).
- [231] R. G. Michel, and M. L. Hell,
Analyst., **104**, 1239, (1979).
- [232] J. R. Drinwater,
Analyst., **101**, 687, (1976).
- [233] F. D. Pierce,
Appl. Spectrosc., **26**, 395, (1972).
- [234] Frank,
Analytical Letter., P. 123, (1975).
- [235] Sycji. Kobayashi,
Talanta., Vol. **26**, No. 10, (1979).
- [236] W. Holak,
Anal. Chem., **41**, 1712, (1969).

- [237] A. E. Smith,
Analyst., Vol. **100**, 300, (1975).
- [238] F. D. Pierce,
Anal. Chem., Vol. **48**, No. 4, P 693, (1976).