

目 录

第一章 绪论	1
第二章 理论	3
2.1 原子荧光的类型	3
2.1.1 共振荧光	3
2.1.2 非共振荧光	5
2.1.2.1 直跃线荧光	5
2.1.2.2 阶跃线荧光	5
2.1.2.3 反斯托克斯荧光	7
2.1.3 敏化荧光	8
2.2 分析曲线的理论	8
2.2.1 理论工作曲线	10
2.2.1.1 概述和假设	10
2.2.1.2 基本表示式	12
2.2.1.3 计算机的计算	18
2.2.1.4 原子荧光的计算工作曲线	20
2.2.1.5 荧光谱线的轮廓	24
2.2.2 理论工作曲线和实验工作曲线的比较	37
2.2.2.1 概述	37
2.2.2.2 原子化槽	42
2.2.2.3 原子化槽中的猝灭现象	44
2.2.2.4 光密度的估算	46
第三章 仪器	53
3.1 测量原子荧光用的实验装置	53
3.2 激发光源	54
3.2.1 一般考虑	54
3.2.2 光谱线光源	57
3.2.2.1 金属蒸气放电灯	57
3.2.2.2 空心阴极灯	60
3.2.2.2.1 标准空心阴极灯	60

3.2.2.2.2	带有辅助放电的高强度空心阴极灯	61
3.2.2.2.3	热空心阴极灯	63
3.2.2.3	无极放电灯	66
3.2.2.3.1	概论	66
3.2.2.3.2	微波电源和耦合装置	67
3.2.2.3.3	调制	72
3.2.2.3.4	无极放电灯的结构	74
3.2.2.3.5	影响灯的光谱特性的因素	79
3.2.2.3.6	多元素无极放电灯	87
3.2.2.3.7	对无极放电灯的评价	89
3.2.2.4	高频等离子光源	90
3.2.2.5	激光	90
3.2.3	连续光源	92
3.2.4	对原子荧光激发光源的实际评价	100
3.3	原子化器	101
3.3.1	一般考虑	101
3.3.2	化学火焰	102
3.3.2.1	火焰的结构	102
3.3.2.2	分离火焰	104
3.3.2.3	直喷入燃烧器的火焰	106
3.3.2.4	燃烧器和取样装置	108
3.3.2.5	预混合层流火焰和紊流火焰的比较	109
3.3.2.6	混合燃烧气体的比较	111
3.3.2.7	冷火焰	114
3.3.3	其他火焰取样装置	117
3.3.4	无火焰原子化器	117
3.3.4.1	概述	117
3.3.4.2	石墨炉	118
3.3.4.3	脉冲原子化器	119
3.3.4.4	碳丝或碳棒原子化器	120
3.3.4.5	金属环和金属炉	123
3.3.4.6	阴极溅射室	124
3.3.4.7	测定汞的无火焰系统	125

3.4	光学系统和检测系统	126
3.4.1	仪器系统和荧光信号	126
3.4.2	入射光学	130
3.4.3	单色器和滤光器	133
3.4.4	检测器	135
3.4.5	电流计读出系统	143
3.4.5.1	直流测量	143
3.4.5.2	同步放大器	146
3.4.5.3	光子计数	147
3.5	原子荧光测量所用的仪器	148
第四章	技术	153
4.1	灵敏度和精密度	153
4.1.1	检出极限的定义	153
4.1.2	精密度和准确度	155
4.1.3	影响检出极限的因素	156
4.2	干扰	157
4.2.1	概述	157
4.2.2	光谱干扰	158
4.2.2.1	散射光	158
4.2.2.2	重叠线和谱带干扰	160
4.2.2.3	热发射干扰	162
4.2.3	输送干扰	162
4.2.4	溶质挥发干扰	163
4.2.5	蒸气相干扰	164
4.2.6	火焰形状的干扰	165
4.2.7	在无火焰原子化器中的干扰	166
第五章	各元素的原子荧光光谱分析	170
5.1	铝	170
5.1.1	一般特性和荧光光谱	170
5.1.2	实验条件和检出极限	171
5.1.3	干扰	173
5.2	铈	173
5.2.1	一般特性和荧光光谱	173

5.2.2	实验条件和检出极限	174
5.2.3	干扰	176
5.3	砷	176
5.3.1	一般特性和荧光光谱	176
5.3.2	实验条件和检出极限	177
5.3.3	干扰	180
5.4	钡	181
5.5	铍	181
5.5.1	一般特性和荧光光谱	181
5.5.2	实验条件和检出极限	183
5.5.3	干扰	183
5.6	铋	183
5.6.1	一般特性和荧光光谱	183
5.6.2	实验条件和检出极限	185
5.6.3	干扰	185
5.7	镉	188
5.7.1	一般特性和荧光光谱	188
5.7.2	实验条件和检出极限	189
5.7.3	干扰	190
5.7.4	有机溶剂和萃取	195
5.8	钙	196
5.8.1	一般特性和荧光光谱	196
5.8.2	实验条件和检出极限	196
5.8.3	干扰	198
5.9	铬	198
5.9.1	一般特性和荧光光谱	198
5.9.2	实验条件和检出极限	199
5.9.3	干扰	201
5.10	钴	202
5.10.1	一般特性和荧光光谱	202
5.10.2	实验条件和检出极限	203
5.10.3	干扰	204
5.10.4	有机溶剂和萃取	204

5.11	铜	204
5.11.1	一般特性和荧光光谱	204
5.11.2	实验条件和检出极限	207
5.11.3	干扰	208
5.12	镓	212
5.12.1	一般特性和荧光光谱	212
5.12.2	实验条件和检出极限	215
5.12.3	干扰	216
5.13	锗	216
5.13.1	一般特性和荧光光谱	216
5.13.2	实验条件和检出极限	216
5.13.3	干扰	217
5.14	金	218
5.14.1	一般特性和荧光光谱	218
5.14.2	实验条件和检出极限	219
5.14.3	干扰	221
5.15	钢	221
5.15.1	一般特性和荧光光谱	221
5.16	碘	224
5.17	铀	225
5.18	铁	225
5.18.1	一般特性和荧光光谱	225
5.18.2	实验条件和检出极限	230
5.18.3	干扰	231
5.18.4	萃取	231
5.19	铅	231
5.19.1	一般特性和荧光光谱	231
5.19.2	实验条件和检出极限	232
5.19.3	干扰	235
5.20	镁	235
5.20.1	一般特性和荧光光谱	235
5.20.2	实验条件和检出极限	238
5.20.3	干扰	239

5.21	锰	239
5.21.1	一般特性和荧光光谱	239
5.21.2	实验条件和检出极限	243
5.21.3	干扰	243
5.22	汞	243
5.22.1	一般特性和荧光光谱	243
5.22.2	实验条件和检出极限	244
5.23	铊	248
5.23.1	一般特性和荧光光谱	248
5.23.2	实验条件和检出极限	249
5.23.3	干扰	250
5.24	镱	251
5.24.1	一般特性和荧光光谱	251
5.24.2	实验条件和检出极限	251
5.24.3	干扰	255
5.25	钇	255
5.25.1	一般特性和荧光光谱	255
5.25.2	实验条件和检出极限	256
5.25.3	干扰	259
5.25.4	萃取	259
5.26	钨	260
5.26.1	一般特性和荧光光谱	260
5.26.2	干扰	260
5.27	铈	263
5.28	钒	264
5.29	硒	264
5.29.1	一般特性和荧光光谱	264
5.29.2	实验条件和检出极限	265
5.29.3	干扰	265
5.29.4	萃取	267
5.30	硅	267
5.30.1	一般特性和荧光光谱	267
5.31	银	269

5.31.1	一般特性和荧光光谱	269
5.31.2	实验条件和检出极限	272
5.31.3	干扰	273
5.31.4	萃取	273
5.32	钠	273
5.33	锶	274
5.34	铈	274
5.34.1	一般特性和荧光光谱	274
5.34.2	实验条件和检出极限	275
5.34.3	干扰	277
5.35	铈	277
5.35.1	一般特性和荧光光谱	277
5.35.2	实验条件和检出极限	281
5.35.3	干扰	282
5.36	锡	282
5.36.1	一般特性和荧光光谱	282
5.36.2	实验条件和检出极限	284
5.36.3	干扰	284
5.37	钛	286
5.38	钒	287
5.39	锌	288
5.39.1	一般特性和荧光光谱	288
5.39.2	实验条件和检出极限	288
5.39.3	干扰	294
5.39.4	有机溶剂和萃取	295
5.40	无火焰槽	295
第六章	应用	299
6.1	在工业上的应用	299
6.1.1	冶金分析	299
6.1.2	石油产品和燃料的分析	303
6.1.3	在化学工业中的应用	307
6.2	在地球化学中的应用	309
6.2.1	在岩石、沉积物和土壤分析中的应用	309

6.2.2	在水文地质和水质控制中的应用	311
6.3	生物物料的分析	313
6.3.1	血清、血和尿中金属的测定	313
6.3.2	面粉中汞的测定	318
6.4	其他方面的应用	319
6.4.1	原子荧光光谱的直接同位素分析	319
6.4.2	非分析方面的应用	321
第七章	原子荧光光谱法与原子吸收和火焰发射光谱法的比较	322
	常用缩写符号表	328
	参考文献	331

第一章 绪 论

原子荧光火焰光谱法是一种最新的火焰分析方法。它以“原子荧光”现象为基础，即原子蒸气吸收一定波长的辐射而被激发，紧接着受激原子去活化 (deactivation)，发射出一定波长的辐射——原子荧光；原子的吸收和荧光的发射过程都发生在该原子的特征波长上。

如图 1.1 所示，这种测量原子荧光的基本形式保持了七十多年而未有变化。激发光源的辐射照射自由原子云，其中部分被吸收，随后在各方向上以荧光辐射形式再发射出来。通常在和激发光束成直角的方向上观测这种荧光。

原子蒸气的荧光在十九世纪末期和二十世纪初期已由许多物理学家作过研究。在文献[289]和文献[331]中曾对这些研究作了概述。

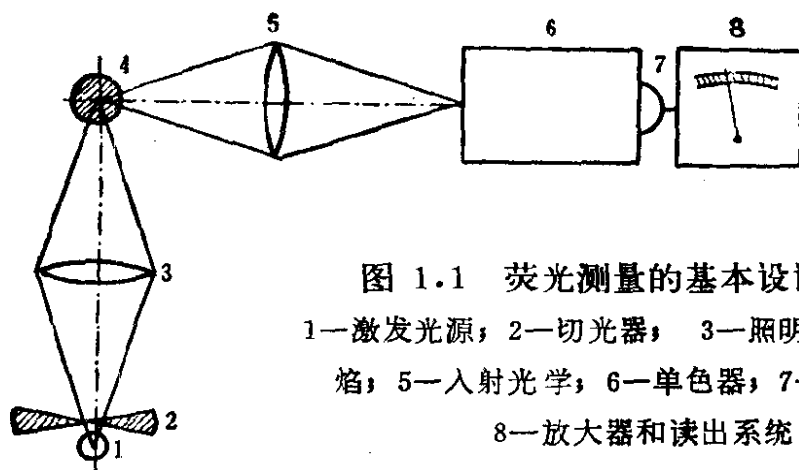


图 1.1 荧光测量的基本设计方框图

1—激发光源；2—滤光器；3—照明光学；4—火焰；5—入射光学；6—单色器；7—检测器；8—放大器和读出系统

文献[468, 469]用火焰发射的钠 D 双线辐射激发密闭在玻璃管中的钠蒸气后，第一次观察到了钠 D 线的发射，并把这一现象称为共振辐射。然后，其它光谱学家也研究了钠蒸气的原子荧光[155, 156, 471, 473, 474]。文献[155, 471]指出在吸收和荧光辐射的发射之间，时间间隔是极短的，并且仅在 D 线的中心才能有效地

产生荧光。

用锂火焰来激发锂原子的荧光由文献[53]作过介绍。在1912年，文献[470, 472]用石英汞弧灯辐照汞蒸气，观察到2537埃荧光发射强度。文献[396, 397]研究了镉、铊、铅、铋、砷和铋的原子荧光：用石英铊弧灯 3776 埃线激发铊蒸气时，观察到了3776和5350埃荧光。同样，文献[377, 378]和以后的文献[86]用钠3303埃双线激发钠蒸气，并测量了3303、5890和5896埃的荧光辐射。文献[51]使用He3888埃线来激发Cs3888.6和8521埃荧光。

文献[178]研究了受激原子对辐射的吸收及其发射的荧光。他用2537埃线，同时用3125、3132埃线激发汞蒸气，除了在2537、3125和3132埃观察到荧光外，还在5770和3654埃观察到荧光。文献[44]曾介绍过，镉和铊有类似的现象。

文献[303, 304]报导，他们首先观察了火焰中的钙、锶、钡、铷和钠原子的荧光。以后，文献[25]也报导了本生火焰中铊、汞、镁、铜、银、镉和钠的原子荧光。

1956年，有人^[52]使用原子荧光来研究火焰中的基本物理和化学过程时取得了一个大的进展。在1962年国际光谱学讨论会上，文献[10]曾概要介绍了在火焰中激发原子的方法，并介绍了用于测量不同火焰中钠D双线共振荧光的量子效率的装置，他提出原子荧光可以在分析化学中应用。

在这期间，文献[342]也试图用空心阴极灯来激发钠、镁和镍的原子荧光，但仅对镁取得了成功，他们观察到镁2852埃主要共振线的微弱荧光。

尽管有关原子荧光的基本原理已经知道了许多年，但它在化学分析中的应用只是1964年以后的事，当时，文献[444]中建议把原子荧光火焰光谱法作为一种新的分析方法。从此之后，原子荧光光谱法进入了一个象1957~1965年间原子吸收那样的快速发展阶段。有关这方面的许多工作主要是由两个研究小组——佛罗里达州立大学的温尼福德内（Winefordner）教授小组和伦敦帝国学院的韦斯特（West）教授小组——完成的。

第二章 理 论

2.1 原子荧光的类型

原子荧光是一种辐射的去活化 (deactivation) 过程。当自由原子吸收由一合适的激发光源发射出的特征波长辐射后被激发, 接着辐射去活化而发射出荧光。基本上, 荧光线的波长和激发线的波长相同, 也可能比激发线波长为长, 但比激发线波长短的情况很少。原子荧光有两种基本类型: 共振荧光和非共振荧光。

2.1.1 共振荧光

当原子吸收辐射受激后再发射相同波长的辐射时, 即产生共振荧光。由于相应于原子的激发态和基态之间的共振跃迁的机率一般比其它跃迁的机率大得多, 所以共振跃迁产生的谱线是对分析最有用的共振荧光线^① (图2.1A)。锌、镍和铅原子分别吸收和再发射 2138.6、2320.0 和 2833.1 埃共振线就是共振荧光的例子。

假如原子处在由热激发产生的较低的亚稳能级 (象铟、镓、铅、锡等的情况), 则共振荧光可从亚稳能级上产生 (图2.1B)。经热激发后处在亚稳能级的原子通过吸收激发光源的适宜的非共振线后被进一步激发, 然后再发射出相同波长的共振荧光线。火焰温度和高于基态的亚稳能级的能量是支配产生这类荧光的参数。这种荧光的存在是文献 [313] 在解释铟和镓的荧光的激发机理时所确立的, 并把这一过程称为“热助 (thermally assisted)”

^① “共振荧光”的意思是指激发线和荧光间波长的“共振”, 而不仅是指相应于共振跃迁的荧光发射。

共振荧光^①。

表2.1列出铊、铟和镓处在 $^2P_{3/2}$ 能级的原子数和基态能级的原子数之比。铊的这一比值很小，可忽略，而对其它两个元素则较为显著。因此，铟和镓原子分别吸收并再发射4511.3和4172.1埃线，是相应于非共振跃迁的共振荧光的例子（参见5.12和5.15

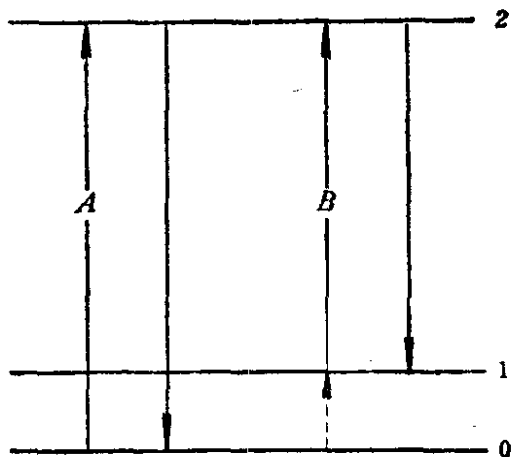


图 2.1 共振荧光的类型

A一起始于基态原子的共振荧光（共振跃迁）；B一起始于亚稳态的共振荧光；0—原子基态；1、2、3—激发态

实线表示辐射过程，

虚线表示非辐射过程

节)。铟的这种激发机理曾用一适宜的滤光器分离得激发光源中的4511.3埃线以实验加以证实。此时，在4511.3埃处仍能观察到一相当强的荧光辐射。可以预期，铟和镓分别在3250.6和2944.2埃处有同样的激发过程。

起源于基态的共振荧光的强度一般比起源于亚稳态的共振荧光为强，这主要是由处在这些状态的荧光产额数目来决定的。以后会指出，共振荧光常常和具有相同的高激发能级的非共振荧光混在一起。

表 2.1 铊、铟和镓在空气-氩火焰中，温度为2100°C时处在 $^2P_{3/2}$ 能级的原子数和基态原子数之比^[313]

元 素	$N_{2P_{3/2}}/N_{2P_{1/2}}$	$^2P_{3/2}$ 能级的能量(电子伏)
Tl	0.02	0.966
In	0.52	0.274
Ga	1.2	0.103

① 最近文献 [526]，曾建议把这类荧光跃迁称为“激发态共振荧光”。

2.1.2 非共振荧光

当激发线和观察到的荧光波长不相同，就产生非共振荧光。它的两个主要的类型是直跃线荧光和阶跃线荧光（或阶跃荧光），如图2.2和2.3所示。

2.1.2.1 直跃线荧光

直跃线荧光是非共振荧光。当激发线和荧光线起始于一个共同的高能级的跃迁时就产生这种荧光。也即一个原子受光辐照而被激发（通常从基态）到较高的激发电子态，然后直接跃迁到高于基态的亚稳能级（见图2.2A）。

处于基态的铅原子吸收 2833.1 埃线，随后发射 4057.8 和 7229.0 埃线是简单直跃线荧光的典型例子^[390]（见5.19节）。类似的例子还有铊、铟和镓的基态原子吸收3775.5、4101.8和4033.0 埃线而被激发，并分别发射 5350.5、4511.3 和 4172.1 埃线（见5.12、5.15和5.35节）。这一激发机理在实验上已通过消除激发光源中的共振线后得到证实。此时，仅观察到很弱的荧光发射（即属于处在亚稳态的原子的共振荧光）。一个原子的基态和直跃线荧光跃迁的低能级之间的能量差别越小，直跃线荧光中的共振荧光强度就越大。

通过吸收非共振线而激发的直跃线荧光（图2.2B）也许可提供锡的3330.6埃荧光（见5.36节）。

2.1.2.2 阶跃线荧光

当激发线和发射线的高能级有差异时，就产生阶跃线荧光。受光辐照激发的原子在发射较长波长的荧光辐射之前由于碰撞去活化而损失掉部分能量。这里可分为两种情况（图2.3）。

正常阶跃线荧光（图2.3A）包括原子被激发到第一激发态以上的一个电子态上，接着分两步去活化。第一步是由于和火焰中分子碰撞引起无辐射的跃迁到一较低激发态，第二步通常是降低至基态的荧光跃迁。例如，在用钠3303埃双线激发钠原子后发射的钠5890.0埃线，就是属于正常阶跃线荧光^[86]（参见5.32

节)。

铅3683.5埃荧光的发射是荧光跃迁的低能级不是基态时的正常阶跃荧光的例子^[390]。其机理——已被实验所证实——包括：由于吸收2833.1埃而激发到 $7s^3P_1$ 态，随后无辐射跃迁至 $7s^3P_0$ 态，然后辐射荧光而跃迁至亚稳态 $6p^2^3P_1$ (参见5.19节)。

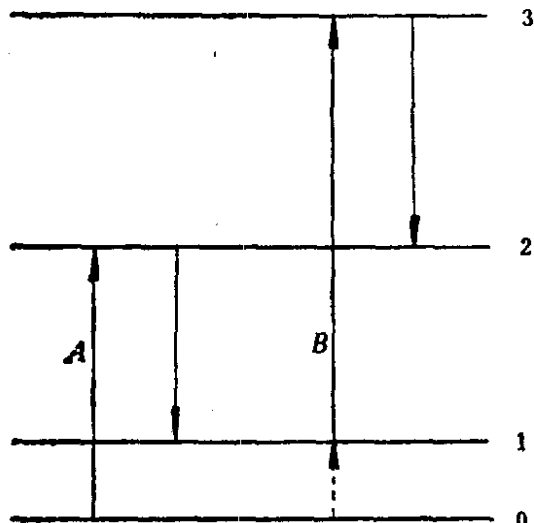


图 2.2 起源于原子基态 (A) 和亚稳态 (B) 的直跃线荧光跃迁 (符号意义同图 2.1)

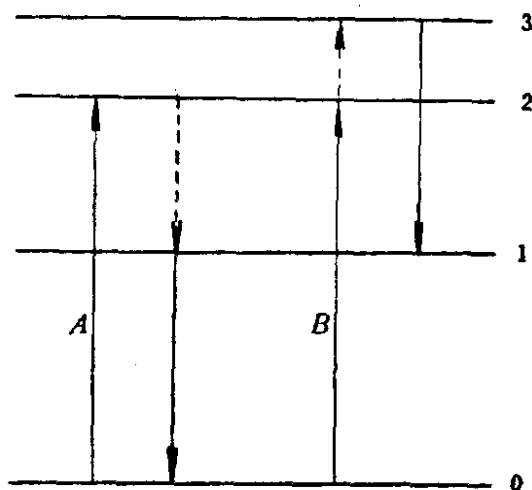


图 2.3 典型的阶跃线荧光 A—正常的阶跃线荧光; B—热助阶跃线荧光 (符号意义同图 2.1)

被辐照而激发的原子可以进一步热激发到较高的电子态，然后通过发射荧光而去活化 (见图2.3 B)。这种类型的原子荧光称之为“热助直跃线荧光”。这是当时有的人在解释铈^[107]和铋^[108]的某些荧光跃迁时首先提出的。根据国际理论和应用化学联合会推荐的《分析火焰光谱学及其方法的术语》，用“热助阶跃线荧光”是一个比较合适的名词。因为这指明：激发线和荧光线的高能级之间的差异是由于火焰的热能的缘故。也即由于激发态原子进一步被碰撞而激活，而不是象正常阶跃荧光那样通过碰撞而去活化。通过简单地划出能级跃迁图，并指明跃迁是辐射过程还是热过程，或者利用部分格罗特列恩 (Grotrian) 图 (即能级图)，可以避免识别各种跃迁过程时的混淆。只有在两个或两个以上的能级，能量相差很小，足以由于热能而产生由低能级向高能级跃

迁时，才能发生热助阶跃线荧光。

2.1.2.3 反斯托克斯荧光

当荧光线的波长比激发线为短时就产生反斯托克斯荧光。光子能量的不足通常由热能所补充，因而在这里也可使用“热助荧光”这个术语。

处在比基态稍高能级上的原子被激发到较高的能级，然后辐射跃迁至基态（图 2.4 A）时，或者当处于基态的原子被激发到一定的电子态，然后通过吸收火焰中的热能再上升到一稍高的电子态，最后以辐射跃迁至基态时（图 2.4 B），就产生热助反斯托克斯荧光。

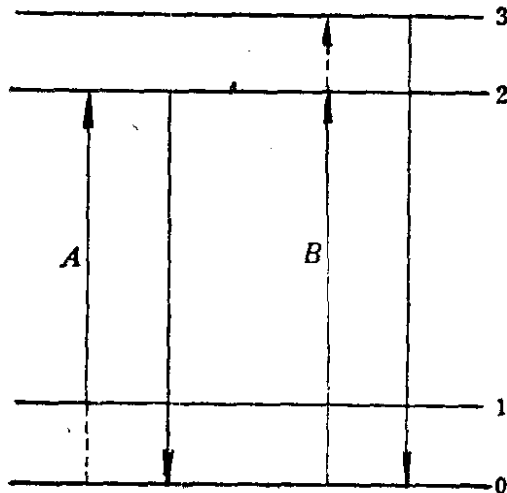


图 2.4 典型的热助反斯托克斯荧光
(符号意义同图 2.1)

很明显，图 2.4 A 所表示的反斯托克斯荧光是一直跃线荧光的特殊情况，而图 2.4 B 所表示的是阶跃线荧光的特殊情况。

铟是一个已被实验证实能产生图 2.4 A 所示过程的例子^[316]，它有一较低的亚稳能级。吸收热能后处在这一能级上的原子可吸收 4511.3 埃而被进一步激发，然后跃迁至基态发射 4101.8 埃荧光。

图 2.4 B 情况的一个例子是，铬原子吸收 3593.5 埃激发后，发射最强的 3578.7 埃三重线（参见 5.9 节）。应该指出：与反斯托克斯荧光一起往往同时产生在特定共振波长上的共振荧光^[45]。

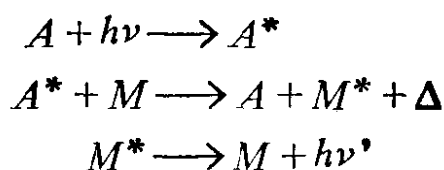
非共振荧光的最近研究表明：原子荧光的激发机理包含着比原来想象更为复杂的过程（特别是采用高温火焰于激发时），因而不能认为没有其它可能的激发机理。

所有的非共振荧光，特别是直跃线荧光在分析上是有用的。在某些有利的情况（Pb、Ga、In）下，直跃线荧光的强度比共

振荧光还强。在实际的分析应用中，非共振荧光比共振荧光具有显著的优越性：即在荧光光谱中可去掉激发线，因而可以消除散射；当激发而产生的波长处火焰有强烈热背景发射时，有可能在火焰背景较低的波长处进行荧光测量（如果在该波段内存在非共振线的话）；最后，通过测量那些低能级不是基态的非共振荧光，可以克服自吸问题。

2.1.3 敏化荧光

除了上面已讨论过的各种原子荧光外，还有另一种荧光，称为“敏化荧光”。被外部光源激发的原子或分子（给予体主）通过碰撞把自己的激发能量转移给待测原子（接受体），然后接受体通过辐射去活化而发出原子荧光，这就是敏化荧光。其过程可表示如下：



式中： A ——给予体；

M ——接受体。

例如，铊和高浓度的汞蒸气相混合，用2536.5埃汞线激发，可观察到铊原子3775.7和5350.5埃敏化荧光^[81]。产生敏化荧光的要求是给予体浓度比火焰吸收槽（Cell）中能够获得的还要高，而在火焰吸收槽中原子浓度通常是较低的，同时给予体原子主要是通过碰撞去活化，所以这种现象只有理论意义。但在某些非火焰吸收槽中能观察到这类荧光。

最近，已发表了一篇详细地区分各种原子辐射跃迁的文章^[526]。除了上面所介绍的以外，认为还有多重光子荧光。这种荧光假定是由两个（或两个以上）相同的光子激发的。

2.2 分析曲线的理论

分析工作者必须明白他所选用的分析方法的工作曲线（标准

曲线)将有怎样的形状,否则可能会不自觉地很不理想的条件下进行测量。

在原子荧光光谱分析中,由于对有关实验系统的参数缺乏详细而精确的了解,因而对工作曲线形状的认识只停留在半定量水平上。然而,即使是这些有限的认识,也会使偶然造成低精度测量的机会得到减少。在极端情况下,可以避免由于使用工作曲线的不合适部分而引起的差错。

估计原子化吸收槽的几何形状和分光计的光学系统,对原子荧光测量的影响也是重要的,特别是在原子荧光分光计的设计阶段。现在只有很少商品仪器(并且没有单道分析仪器)可供使用,大多数原子荧光分光计都是在实验室中组装的。为使仪器最适合于特定的应用目的,原子化吸收槽的几何形状和槽的照明形式的选择将考虑许多因素,其中包括测量的浓度范围和所采用的激发光源(是连续光源还是锐线光源)。

但遗憾的是,甚至为了获得实际测量情况下分析信号的近似表示式而必须考虑的所有可变因素的完整处理方面,原子荧光远比原子吸收和原子发射光谱复杂得多。

作为理想的情况,即原子浓度较低(光密度较低)时,分析信号的积分辐射无论是原子吸收、发射或荧光都是和产生信号的基态原子的浓度成线性关系的。只是在原子浓度较高(此处指光密度较高)时,积分辐射和原子浓度之间的关系才变得复杂起来,而且以原子荧光光谱法最为复杂。产生这一结果的主要原因是入射辐射后的光程和激发出的欲测量的原子吸收荧光辐射光程二者是有差别的。这样就与原子吸收和原子发射光谱具有了明显的不同:在这些方法中,可影响分析信号的原子化吸收槽区域落在沿测量光轴本身产生的信号区域内。举一个特殊例子,在火焰发射光谱中影响发射辐射分析信号的再吸收,只发生在测量光路(辐射的发射点和检测器之间)中。

在原子荧光光谱中,情况则不同,测量光路外侧的原子浓度仍然会影响分析信号。所以原子荧光光谱法的实验工作曲线,是

原子化槽的几何形状（无论是火焰或是非火焰炉）的复杂函数。而原子吸收和发射光谱的实验工作曲线是不会发生这种情况的。

原子荧光光谱的原子化槽的最佳参数，只能通过对几种不同几何形状的原子化槽和照明方法条件下所获得的工作曲线的形状进行仔细研究后才能确定。

这里，区分哪些因素是改变分析曲线的形状，哪些因素只是简单地移动工作曲线，而并不改变它原来的形状是很重要的。前一类因素包括原子化槽的几何形状、照明槽的方法和所谓原子阻尼常数（与以碰撞宽度和多普勒半宽度描述原子线的轮廓有关）。在槽中能吸收辐射的原子浓度和引进原子化槽的原子浓度之间的关系在多数情况下属于后一类因素。

然而，也存在一些例外，如出现明显的离子化情况（见2.2.2节）时。

在本书的下一节中，将详细考虑那些实验工作曲线和理论工作曲线有联系的诸因素。希望通过这种讨论，对原子荧光光谱领域的工作者提供足够的知识，以便了解如何选择好的实验参数可以改善分析工作。

2.2.1 理论工作曲线

2.2.1.1 概述和假设

温尼福德内等^[452]首先试图建立原子荧光火焰光谱分析的工作曲线（荧光强度对数与被测原子浓度对数为坐标）的形状。最近文献^[200]中使用了锐线光源和连续光源激发矩形火焰，并在和激发光源-火焰光轴成直角的方向上测量共振荧光，对原子荧光火焰光谱分析的工作曲线形状，作了相当充分的研究。他在下列假定的基础上推导出了工作曲线的表示式。即激发辐射以矩形截面的平行光束通过火焰，全部辐射沿着激发光束发射，并在与激发光束成直角的方向上测量荧光（见图2.5a）。

分析资料^[463]上所介绍的典型实验系统和文献^[452]、^[200]上所采用的可能完全不同。在本书中，导出了一个适用于任何形

状原子化槽的原子所发射的荧光辐射通量的一般表示式，它不受激发光束和发射光束之间几何排列的限制。因此建立了理论工作曲线与这些参数和原子特性的函数关系。

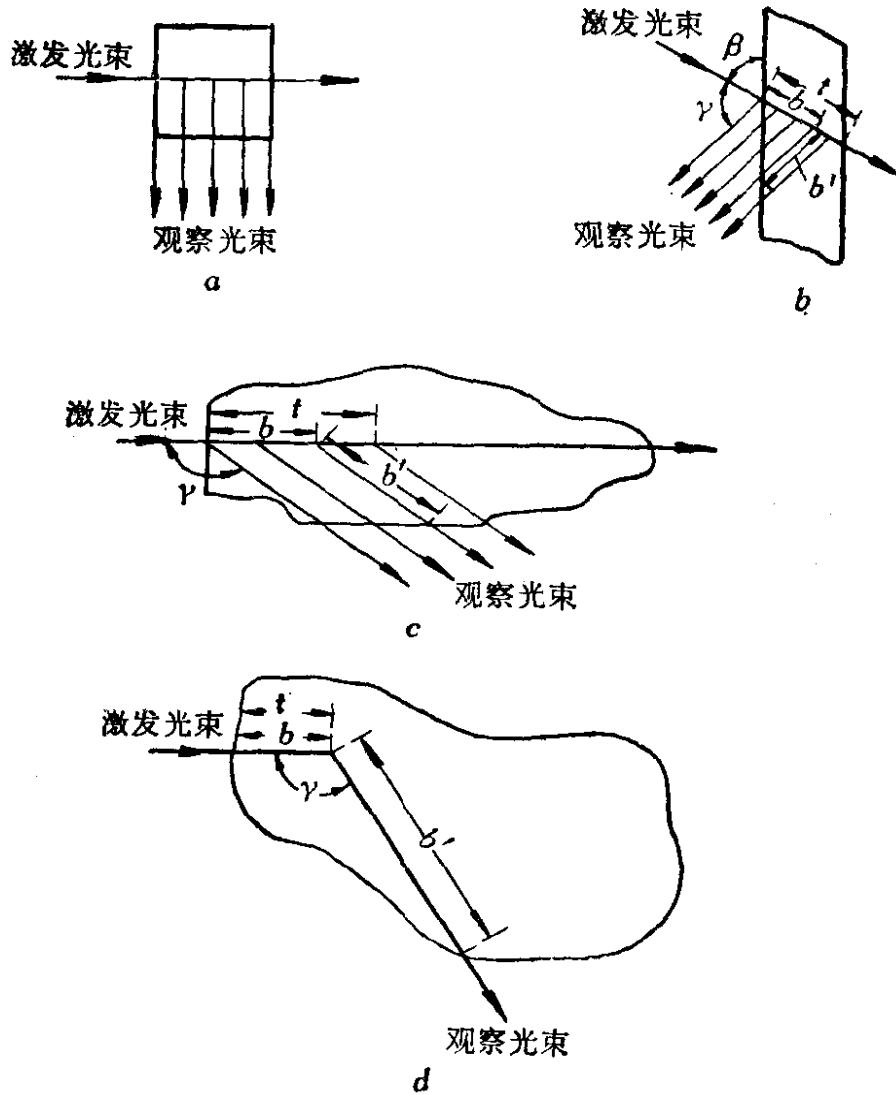


图 2.5 原子荧光光谱法中激发光束-火焰槽-测量光束之间的各种排列

a—何马司 (Hooymayers) 系统；b—极限情况 I，用单光束照明，在槽正面观测全部荧光；c—极限情况 II，用单光束照明，在槽侧面观测全部荧光；d—极限情况 III，用单光束照明，单光束观测 [539]

为取得和文献[200]上一致的结果，保留他文章中的下列假定：测量荧光共振辐射的立体角较小；被测原子的共振吸收线是单一的，而且是被分离的（多重线或超精细结构不予考虑）；在

原子化槽（火焰）的整个应用区域中，被测元素的基态原子分布是均匀的，同时在这同一区域中原子化槽的温度也是均匀的；不考虑自吸荧光辐射的再发射；发射系数 e_ν 的轮廓和吸收系数 k_ν 的轮廓是相同的，并用沃伊特（Voigt）轮廓来描述。在本节中，将只给出共振荧光的辐射通量表示式，然而所采用的步骤也适用于非共振荧光过程：它们的表示式和这里列出的表示式是相同的。如果由一条以上的吸收线激发荧光和（或）测量一条以上的荧光，则需采用相加的方法。

2.2.1.2 基本表示式

除了上面所给出的基本假定外，还需假定原子化槽具有确定的形状，但不一定是矩形的边界（如图2.5）；在激发光束的整个高度（ z 轴）上，原子化槽的 $x-y$ 截面（水平面）和激发光束的 $x-y$ 截面是不变的。因此，在槽的体积元 $\Delta x \Delta y \Delta z$ （整槽的一小部分，见图2.5）中由被测原子发出的可观测的荧光辐射通量 $\Delta \Phi_{Fi}$ 约为（以瓦表示）：

$$\Delta \Phi_{Fi} = \left(\frac{\Delta \Omega}{4\pi} \right) \Delta \Phi_A f_s Y \quad (2.1)$$

式中： $\Delta \Omega$ ——测量系统测量荧光辐射通量的立体角，以球面度（ sr ）表示；

$\Delta \Phi_A$ ——槽体积元中被测原子所吸收的激发光束辐射通量，以瓦（W）表示；

Y ——荧光量子产额，即发射荧光的量子数和吸收激发光的量子数之比值；

f_s ——在火焰气体中，由于再吸收而引起的荧光辐射损失；

4π ——球中心对整个球表面的球面度数（荧光是各向同性的）。

如果是非共振过程，例如直跃线荧光或阶跃线荧光，则方程(2.1)需作修改：以辐射通量产额代替量子产额（当然 $\Delta \Phi_A$ 和 f_s 要与不同波长的过程相对应）。（对于非共振荧光，荧光量子产额必须用

荧光功率或通量产额来代替，后者即所发射的荧光瓦数和所吸收的激发辐射瓦数的比值)。

如果槽体积元的体积足够小，则对于每一个体积元来说，函数 $\Delta\Phi_A$ 只取决于：(1) 在激发光束方向上火焰槽边缘和体积元之间的距离 b (图 2.5)；(2) 特定的被测原子吸收线的原子常数；(3) 火焰槽中被测元素的基态原子浓度 n_0 ；(4) 激发辐射的光谱分布。另一方面， f_s 是下列参数的函数：(1) 在观察方向上体积元和原子槽边缘之间的距离 b' ；(2) 特定荧光线的原子常数；(3) 被测原子浓度 (对共振荧光为 n_0)。如果在吸收过程中原子的低能态不是基态，例如处于电子态 i ，则

$$n_i = n \left[\frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\sum_{j=0}^i g_j e^{-E_j/kT}} \right]$$

式中： g_i 、 g_j ——分别为电子态 i 和 j 的统计权重；

E_i 、 E_j ——能级 i 、 j 的能量；

n ——处于各种状态的被测原子的总浓度；

k ——波尔兹曼常数；

T ——原子化槽的温度，以绝对温度 (K) 表示；

Σ ——被测原子的各电子态总和。

如果吸收过程涉及的是基态 ($i=0$) 和低能量的电子态，则

$$n_0 = n \left[\frac{g_0}{\Sigma g_j e^{-E_j/kT}} \right]$$

上式的分母称为电子配分函数。在我们的讨论中，吸收过程的低能级假定为基态。

原子蒸气对单一原子线的吸收系数的变化可用沃伊特 (Voigt) 轮廓描述：

$$k_\nu = k_0 \delta_\nu \quad (2.2)$$

式中： k_ν ——相对频率为 ν 处的原子吸收系数 (无量纲)；

k_0 ——纯多普勒变宽时 (在频率 $\nu = \nu_0$ 处) 的峰值原子吸收系数，厘米⁻¹；

δ_ν ——沃伊特 (Voigt) 轮廓函数 (无单位), 由下式给出:

$$\delta_\nu = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2) dy}{a^2 + (\nu - y)^2} \quad (2.3)$$

式中: a ——经典阻尼常数 (无量纲);

ν ——在多普勒半宽度频率间隔中, 谱线上任何一点对于峰值频率 ν_0 的相对频率 (无量纲);

y ——在多普勒半宽度频率间隔中, 谱线上任何一点对于点 ν 的相对频率 (无量纲)。

经典阻尼常数 a 定义为:

$$a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \quad (2.4)$$

式中: $\Delta\nu_L$ 和 $\Delta\nu_D$ ——分别为洛仑兹半宽度和多普勒半宽度, 均以赫芝 (Hz) 表示。

洛仑兹半宽度由碰撞半宽度和自然半宽度组成。碰撞变宽是由被测元素的原子与非同类粒子或与同类粒子之间的绝热碰撞引起的。自然变宽是由原子在激发态的有限寿命所引起的。有关原子线半宽度的概算可参阅文献[319]。

相对频率 ν 定义如下:

$$\nu = \frac{2(\nu - \nu_0)\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D} \quad (2.5)$$

积分变量 y 的量纲和 ν 相同。纯多普勒变宽的峰值吸收系数 k_0 (厘米⁻¹) 由下式给出:

$$k_0 = \frac{2\sqrt{\ln 2} X n_0 f}{\sqrt{\pi} \Delta\nu_D} \quad (2.6)$$

式中: X ——常数[即 $X = \pi e^2 / mc$, 此处, m 和 e 分别为电子的质量 (克) 和电子电荷 (静电单位), c 为光速 (厘米·秒⁻¹), X 的单位为厘米²·秒⁻¹];

f ——原子跃迁的吸收振子强度 (无量纲)。

k_0 (厘米⁻¹) 如以波长单位表示, 则按下式所示:

$$k_0 = \frac{2\sqrt{\ln 2} X \lambda_0^2 n_0 f}{c\sqrt{\pi} \Delta\lambda_D} \quad (2.7)$$

式中： $\Delta\lambda_D$ ——多普勒半宽度，厘米；

λ_0 ——峰值吸收波长，厘米。

吸收振子强度和爱因斯坦自发发射系数 A （其过程与吸收跃迁过程相反）有关，由下式给出：

$$f_{lu} = \left(\frac{mc}{8\pi^2 e^2} \right) \left(\frac{g_u}{g_l} \right) \lambda_0^2 A_{ul} = 1.51 \left(\frac{g_u}{g_l} \right) \lambda_0^2 A_{ul}$$

式中： g_u 、 g_l ——吸收过程中高能级（ u ）电子态和低能级（ l ）电子态的统计权重。

f 和 A 的下角标代表有关跃迁的能级，为简单起见，以后将此下角标省略掉。

在这里，须再提出两个和原子光谱学中光吸收跃迁有关的函数的定义，它们将用于进一步的计算。对于连续辐射的吸收，函数 α_c 定义为：

$$\alpha_c = \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - \exp(-tk_0\delta_\nu)] d\nu \quad (2.8)$$

式中： t ——辐射光束通过均匀吸收介质（在现在的情况下是原子化槽）的总距离。

函数 α_c 相当于从连续光源所吸收的辐射的一部分，该光源在 $\sim \nu_0 \pm 15\Delta\nu_0$ 范围内，发射一恒定的光谱辐射（ ν_0 为被测原子吸收线的峰值频率， $\Delta\nu_0$ 为被测原子吸收线的半宽度）。

对于线光源辐射的吸收，一个相类似的函数 α_L 可定义如下：

$$\alpha_L = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta_\nu [1 - \exp(tk_0\delta_\nu)] d\nu \quad (2.9)$$

使用线光源时（ $\Delta\nu_s \sim \Delta\nu_0$ ，此处 $\Delta\nu_s$ 是线光源辐射的半宽度），需要褶合由被测原子所吸收的辐射部分和光源谱线的轮廓。（为简便起见，假定光源谱线和吸收线具有相同的轮廓；如果这两条线轮廓不同，则 α_L 就很难计算。幸好对方程式（2.9）作这些假定在大多数分析场合粗略地都是适合的，而 α_L 对光源谱线轮廓是

不很敏感的。

函数 α_c 随 t 的增加而单调地增加, 而 α_L 渐近地接近于一极限值:

$$\alpha_L(t \rightarrow \infty) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (2.10)$$

对于连续光源, 在槽体积元中被原子吸收的辐射通量为:

$$\Delta\Phi_{A,C} = E_0 \left(\frac{\Delta\Omega}{4\pi} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{\Delta\alpha_c}{\Delta x} \right) \quad (2.11)$$

式中: E_0 ——入射辐射, 瓦·厘米⁻²·球面度⁻¹/单位相对频率;

$\Delta\Omega$ ——激发辐射光束的立体角, 球面度⁻¹;

$\Delta x, \Delta y, \Delta z$ ——原子化槽体积元在笛卡儿坐标中的线度, 厘米;

微分 $\Delta\alpha_c/\Delta x$ ——相当于沿着光路 (通过体积元) 每单位长度上所吸收的辐射部分, 厘米⁻¹;

4π ——球体的球面度 (假定光源辐射是各向同性的)。同时还假定光线射向垂直于 $z-y$ 平面的 x 坐标方向。

同理, 对于线光源, 被吸收的辐射通量为:

$$\Delta\Phi_{A,L} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E'_0 \left(\frac{\Delta\Omega}{4\pi} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{\Delta\alpha_L}{\Delta x} \right) \quad (2.12)$$

式中: E'_0 ——单一光谱线的辐射, 即谱线的积分光谱辐射。

公式 (2.1) 中的再吸收系数 f_s 对于被线光源或连续光源激发的谱线来说是相同的, 并由下式给出:

$$f_s = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta\nu' [1 - \exp(-b'k'_0\delta_\nu)] d\nu' \quad (2.13)$$

式中: δ_ν ——由方程 (2.3) 所确定的沃伊特 (Voigt) 轮廓函数, 这只是 ν' 表示荧光 (而不是激发辐射) 的相对频率间隔;

b' ——荧光在原子化槽中通过的光程;

k_0 ——假定是纯多普勒变宽时的吸收荧光线的峰值吸收系

数，由公式 (2.2) 所定义。

对于共振荧光来说， $\nu = \nu'$ ，(非共振荧光， $\nu \neq \nu'$ ， Y (量子产额) 和功率产额是不同的，吸收过程的低能态原子数也不是 n_0 ，即 $n_i \neq n_0$)。如果吸收线和观察到的荧光波长相同，即共振荧光，则 $k_0 = k'_0$ ，这是原子荧光光谱分析中最常遇到的情况。有时，不仅 k_0 和 k'_0 不同，而且吸收线和荧光线的阻尼常数值 a 也可能有显著的差异。在本书中只考虑在两谱线的阻尼常数是相同的情况下所得到的结果，也就是共振荧光的情况。

综合上述方程，如果原子蒸气是用线光源激发的，则槽体积元 i 中被测原子产生的荧光辐射通量 (瓦) 将由下式给出：

$$\Delta\Phi_{FiL} = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) E'_0 \left(\frac{\Delta\Omega}{4\pi}\right) \Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{\Delta\alpha_L}{\Delta x}\right) \times \left\{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta_{\nu'} [1 - \exp(-b'k'_0\delta_{\nu'})] d\nu'\right\} Y \left(\frac{\Delta\Omega'}{4\pi}\right) \quad (2.14)$$

如果原子蒸气是用连续光源 (C) 激发的，则

$$\Delta\Phi_{FiC} = E_0 \left(\frac{\Delta\Omega}{4\pi}\right) \Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{\Delta\alpha_C}{\Delta x}\right) \times \left\{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta_{\nu'} [1 - \exp(-b'k'_0\delta_{\nu'})] d\nu'\right\} Y \left(\frac{\Delta\Omega'}{4\pi}\right) \quad (2.15)$$

上式曲括弧中代表的是体积元 i 中激发的并发射出的荧光辐射部分；可再简化为 $(1 - 2\alpha'_L/\sqrt{\pi})$ ，这里， $2\alpha'_L/\sqrt{\pi}$ 是体积元 i 激发的荧光在通过光程 b' 时被吸收掉的部分。

应该指出，在 $\Delta\alpha/\Delta x$ 中考虑了激发辐射的予吸收，也考虑了荧光的再吸收。这里给出的关于体积元 i 的公式和文献 [200] 所给出的对整个槽的表示式是很相似的。

由整个原子化槽中被测原子发射的可观测的总荧光辐射通量 Φ_F 为全部体积元发射的荧光辐射通量的总和，即

$$\Phi_F = \sum_i \Delta\Phi_{Fi} \quad (2.16)$$

解这一方程在某一特定情况下的数值,必须使用计算机进行计算。

体积元 i 发射的光谱荧光辐射通量 $\Delta\Phi_{Fiv}$ 由下式给出:

$$\Delta\Phi_{Fiv} = \Delta\Phi_{Fi} \delta_v \quad (2.17)$$

式中: $\Delta\Phi_{Fi}$ ——一般由方程 (2.1) 来概括,并可用方程(2.14) (对于线光源激发) 和方程 (2.15) (对于连续光源激发) 精确地表示出来;

δ_v ——荧光辐射的沃伊特 (Voigt) 轮廓函数。整个原子化槽的总光谱荧光辐射通量等于原子槽中各个体积元的光谱荧光辐射通量[由方程(2.17)给出]的总和。除了以 Φ_{Fv} 代替 Φ_F 和 $\Delta\Phi_{Fiv}$ 代替 $\Delta\Phi_{Fi}$ 外, Φ_{Fv} 的表示式是和公式 (2.16) 相似的, 即:

$$\Phi_{Fv} = \sum_i \Delta\Phi_{Fiv} \quad (2.18)$$

2.2.1.3 计算机的计算

整个程序写进了“公式翻译程序IV”(FORTRAN IV)。除了沃伊特 (Voigt) 轮廓计算采用双倍精度外,所有的数值运算都以单精度完成(大约7位十进制数字)。方程 (2.3) 的数值积分用辛普森 (Simpson) 法则来完成(该法则采用反正切三角函数变换)。对于每一个阻尼常数值都计算出153个 δ_v 值。当 $k_0 t$ 值

($t =$ 原子化槽的吸收光程) 在0.01~10000范围内以因数 $\sqrt[20]{10}$ 递增, 逐个计算出 α_c 和 α_L 函数及其一阶导数。 α_c 的计算值和文献[409]发表的数据作了比较,发现相差不超过0.1%。

如果圆形火焰槽被全部照明,并在同一角度测量全部荧光,则不可能计算出它的工作曲线和荧光线的形状。只有将原子化槽任意划分成 10^4 个相等的矩形体积元,并借助上面推导的公式才能完成计算。如取所有体积元的大小均相同,则在 k_0 值较大(高浓度)时,得到的积分误差较大。另一方面,为考虑激发光束和观测光束的形状和方向,根据体积元在原子化槽中的位置来改变其大小和形状,这样做会使得在高光密度范围内(此处会出现最大的偏差)的设计程序过于复杂。

幸运的是在实验原子荧光光谱法中所采用的激发光束、原子化槽(火焰)和观察光束的结构几乎都可以用下列三种有限条件中的任何一种来表示。这些有限条件可用两个特征参数 k_0 和 t 以及一个因数 κ 来表征。此处, k_0 是纯多普勒变宽时的激发过程的峰值吸收系数, t 是激发光束的总吸收光程。 κ 是激发过程和荧光过程的光密度之比值(每种有限条件的 κ 值见下述)。

有限条件 I ——单光束照明和正面观察全部荧光(图2.5b)。平面平行原子化槽用单一激发光束照明,且从槽的正面以 θ 角方向进入。在 $\theta + \gamma$ 角方向上观察从原子槽正面射出的全部荧光光束。很明显,对于具有相同的激发光束总光程 t 和相同的体积元特征比值 κ_1 的所有结构,均可获得相同的荧光通量。在此条件中,特征比值 κ_1 可用下式定义:

$$\kappa_1 = \frac{k_0 b}{k'_0 b'} = \frac{k_0 \sin(\theta + \gamma)}{k'_0 \sin \theta} \quad (2.19)$$

有限条件 II ——单光束照明和侧面观察全部荧光(图2.5c)。一不规则形状的原子化槽(火焰)用单一激发光束照明,在与激发光束成 γ 角的方向上观察在吸收光程 t 内产生、并射出原子槽的全部荧光。此处,还假定:激发光束进入原子化槽的界面是垂直于被观察荧光光束出射处的界面的。在此条件下,特征比值 κ_2 如下式:

$$\kappa_2 = \frac{k_0 t}{k'_0 b'} \quad (2.20)$$

有限条件 III ——单光束照明和单光束观察(图2.5d)。在这种情况下,只观察不规则形状原子化槽(火焰)中激发光束的一个点上发出的荧光。其特征比值也可规定为:

$$\kappa_3 = \frac{k_0 t}{k'_0 b'} \quad (2.21)$$

应该指出,条件 I (还有条件 III)表现出某种程度的对称性:对于条件 I,如果将观察光束和激发光束互换,则除特征比值 κ_1 现在为 $k_0 b'/k_0 b$ 而不是 $k_0 b/k'_0 b'$ 之外,其工作曲线是和原

来排列的工作曲线相同的。

根据上述讨论，很明显，三种有限条件对激发光束和观察光束之间的夹角都没有加以限制。换句话说，在条件 I 中，激发光束和观察光束之间的夹角可大于 90° ，以便抑制由于火焰气体微粒使入射辐射散射而产生的火焰噪声。

在上述方程的基础上，利用相当简单的计算机程序可以计算处在各种有限条件下的原子荧光工作曲线和荧光线的形状。除了对 $a=0.1$ 和 $k_0t=1000$ 所获得的某些结果之外， Φ_F 和 Φ_{Fv} 值的计算误差确认为低于 0.5%。

2.2.1.4 原子荧光的计算工作曲线

原子荧光光谱法的工作曲线是以荧光辐射通量（或辐射通量的某种线性函数）的对数与光密度（或光密度的某种线性函数）的对数为坐标绘制的。本节中给出的工作曲线，纵坐标是归一辐射通量，即：

$$\Phi_F / \left[\left(\frac{\Omega'}{4\pi} \right) Y A_c E_0 \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \right]$$

式中： A_c ——激发光束的截面积，厘米²；

Ω ——激发光束的立体角，球面度；

E_0 和 Y ——如2.2.1.2.节中所定义的。

横坐标为光密度 k_0t 。上式中纵坐标的参数适用于连续光源，对于线光源， E_0 要用 $2E_0'/\sqrt{\pi}$ 来代替。对于各种有限条件，共给出 4 张图，其中每张图对应于一个参数 a （所采用的参数 a 为 0.1、0.4、1 和 5）。在每张图中，对连续光源和线光源两种情况都分别给出一组（6 条）曲线。每组曲线中的最上面一条曲线，用连续光源时是以 $\log \alpha_c - \log k_0t$ 为坐标，用线光源时是以 $\log \alpha_L - \log k_0t$ 为坐标。两种光源的其余 5 条曲线是对应于某一确定的参数 a 和不同的 κ 值的工作曲线。其中，上面一条的 κ 值为 10.0，最下面的一条 κ 值为 0.100。

有限条件 I ——连续光源。在此条件下的工作曲线表示在图 2.6 $a \sim d$ （上面的一组曲线）上。应该指出，在低光密度时，

所有曲线均重合，斜率为 1，而在高光密度时，其斜率很平坦（接近于 0）。表 2.2 给出在高光密度范围($k_0 t$ 在 10^4 和 10^5 之间)内工作曲线的计算斜率。由此可见，在所有条件中，高光密度范围内的工作曲线斜率或稍大于零，或实际上等于零。随着 κ 值和（或）参数 a 的增加，高光密度的工作曲线的正斜率稍有增加。这种高光密度范围和文献[200]中的直角情况（图 2.5 a）下的高光密度范围具有很大的不同。

**表 2.2 用连续光源和线光源，在高光密度条件下的
荧光工作曲线的斜率**
(条件 I —— 单光束照明，槽正面观测全部荧光) [539]

连续光源—— κ_1					
a	10.0	3.16	1.00	0.316	0.100
0.1	0.04801	0.04068	0.03590	0.03416	0.03197
0.4	0.09180	0.08114	0.07404	0.07018	0.06636
1.0	0.11327	0.10052	0.09219	0.08740	0.08380
2.0	0.12732	0.11234	0.10282	0.09750	0.09410
5.0	0.14817	0.12811	0.11618	0.11021	0.10546
线光源—— κ_1					
a	10.0	3.16	1.00	0.316	0.110
0.1	0.00006	0.00003	0.00000	0.00000	0.00000
0.4	0.00014	0.00009	0.00005	0.00003	0.00000
1.0	0.00039	0.00025	0.00017	0.00013	0.00008
2.0	0.00084	0.00054	0.00039	0.00031	0.00027
5.0	0.00217	0.00143	0.00106	0.00088	0.00079

有限条件 I —— 线光源。在此条件下的工作曲线也表示在图 2.6 a ~ d（下面一组曲线）上。还应该指出，低光密度的所有工作曲线都重合，斜率为 1，而高光密度的工作曲线的斜率很平坦（接近于零）。非常有趣的是，高光密度的所有工作曲线的斜率都是稍偏正或为零，而决不会出现负斜率（见表 2.2），这和文献[200]中直角排列所得到的结果一样。

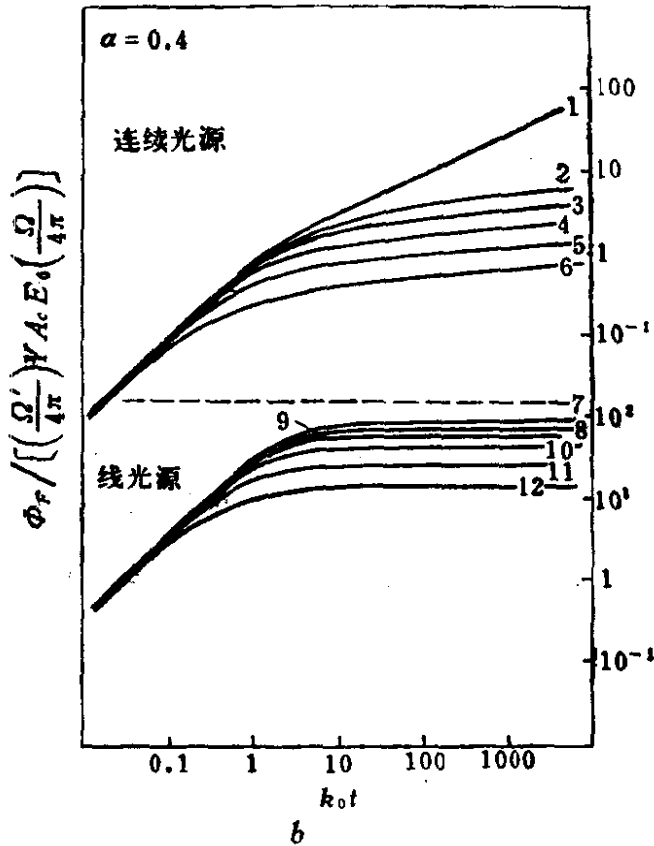
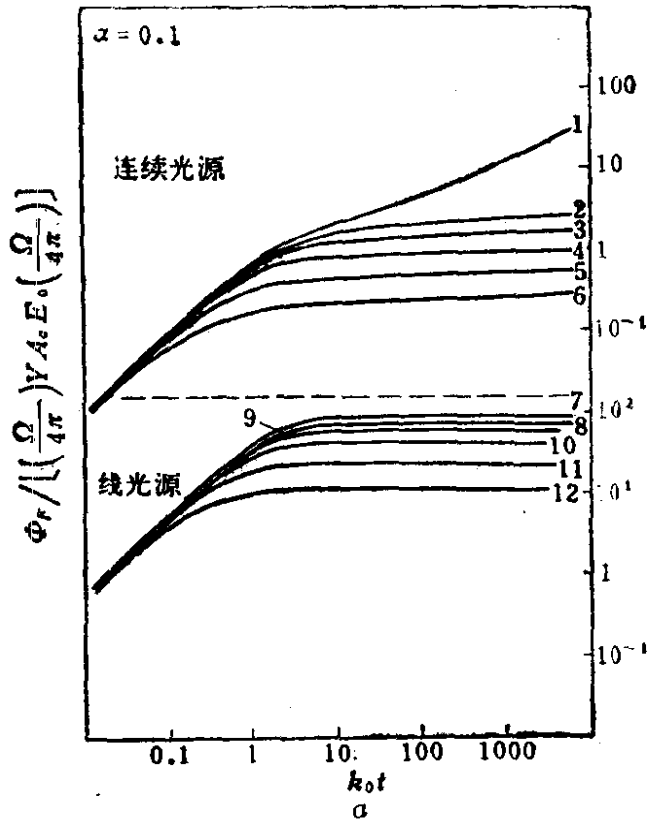
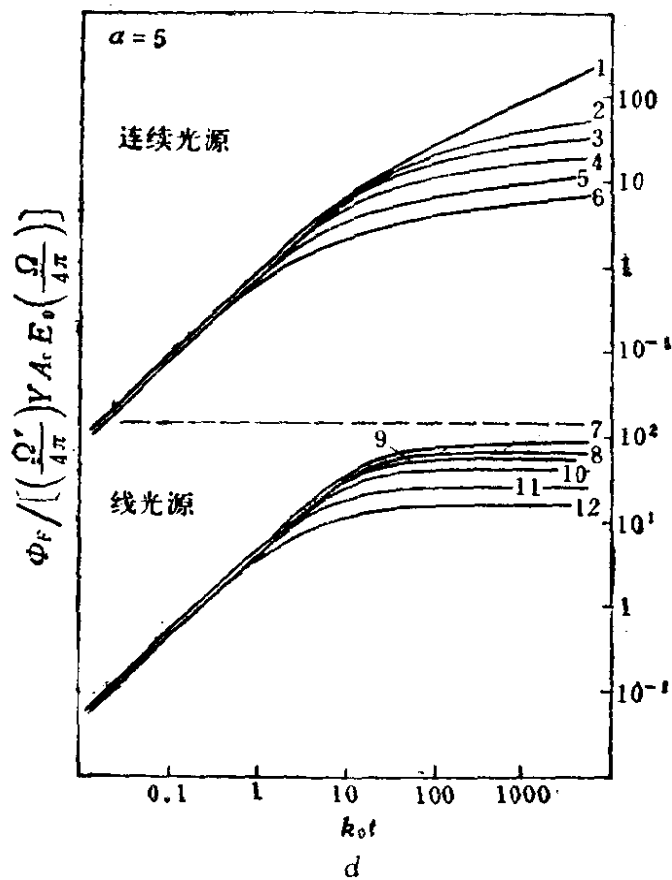
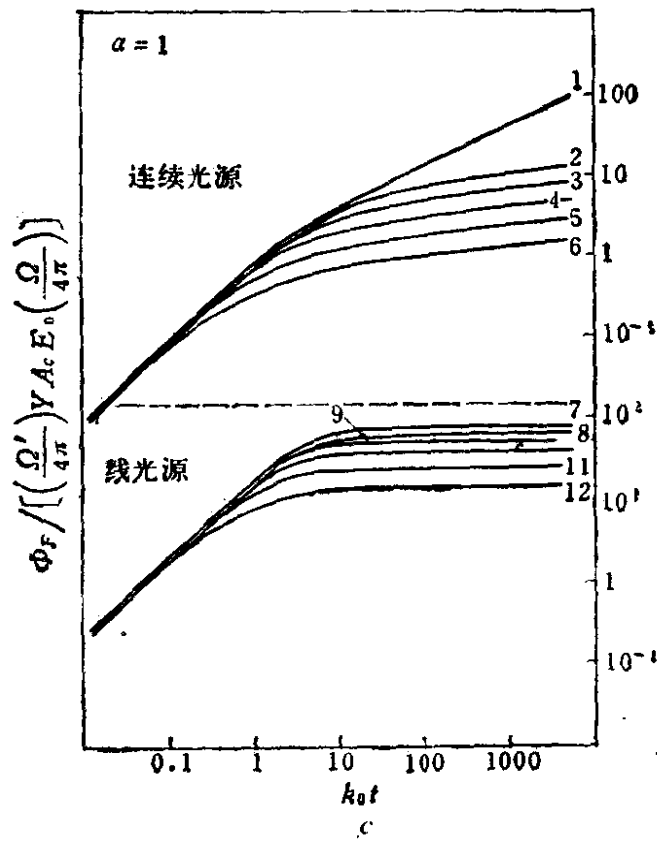


图 2.6 有限条件 I，用连续光源和线光源激发的原子荧光计算工作曲线

a —参数 $a=0.1$ ； b —参数 $a=0.4$ ； c —参数 $a=1$ ； d —参数 $a=5$
 曲线：1— a_c ；2— $\kappa_1=10.0$ ；3— $\kappa_1=3.16$ ；4— $\kappa_1=1.00$ ；



5— $\kappa_1 = 0.316$; 6— $\kappa_1 = 0.100$ (工作曲线 2~6 用连续光源);
 7— α_L ; 8— $\kappa_1 = 10.0$; 9— $\kappa_1 = 3.16$; 10— $\kappa_1 = 1.00$; 11— $\kappa_1 =$
 0.316; 12— $\kappa = 0.100$ (工作曲线 8~12 用线光源) (539)

有限条件Ⅱ——连续光源。在此条件下的工作曲线表示在图2.7a~e (实线)。在低光密度范围内,所有的工作曲线都趋于同一条曲线,斜率为1,而在高光密度范围内,其工作曲线接近于象文献[200]中所予言的渐近值(斜率为零)。显然,曲线的线性部分(斜率为1)的长度取决于 κ_2 值。 κ_2 值越高,荧光自吸效应越少,曲线开始弯曲处的光密度越大。当 $\kappa_2=1$ 时,这些曲线和文献[200]中计算得到的相似。

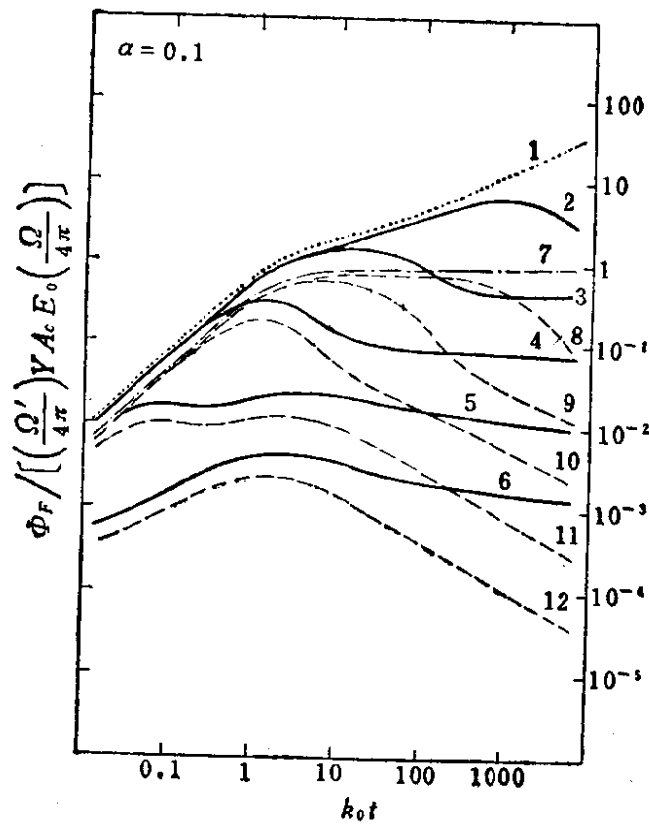
有限条件Ⅱ——线光源。在此条件下的工作曲线也表示在图2.7a~e (虚线)上。在低光密度范围内,所有的工作曲线都趋于同一条曲线,斜率为1;而在高光密度范围内,工作曲线呈现出一个锐的极大值(例如, $\kappa_2=0.100$ 或1.00),或者二个极大值(例如 $\kappa_2=0.316$),或者一个宽的极大值(例如 $\kappa_2=3.16$ 或10.0),其后均出现负斜率(其陡度比在低浓度时的正斜率为低)。另外,当 $\kappa_2=1$ 时,这些曲线与文献[200]中计算得到的相似。

有限条件Ⅲ——连续光源。在此条件下,只观测到火焰的一小部分,而且原子化槽(火焰)是用一狭窄的光束照射的。图2.8a~e中所示的工作曲线(实线)与原子化槽(火焰)的形状无关。为覆盖原子化槽的观察范围,假定采用足够的 κ_3 值,此时,完全照明的不规则(或规则)形状的原子化槽(火焰)所发出的总荧光辐射通量(测量由槽射向检测器系统的全部荧光)原则上可对如图2.8a~e所示的曲线求和来进行计算。在低光密度时,工作曲线都趋于同一条曲线,斜率为1。高光密度的工作曲线包含几个或一个最大值。光密度较高时,其斜率几乎接近于零。

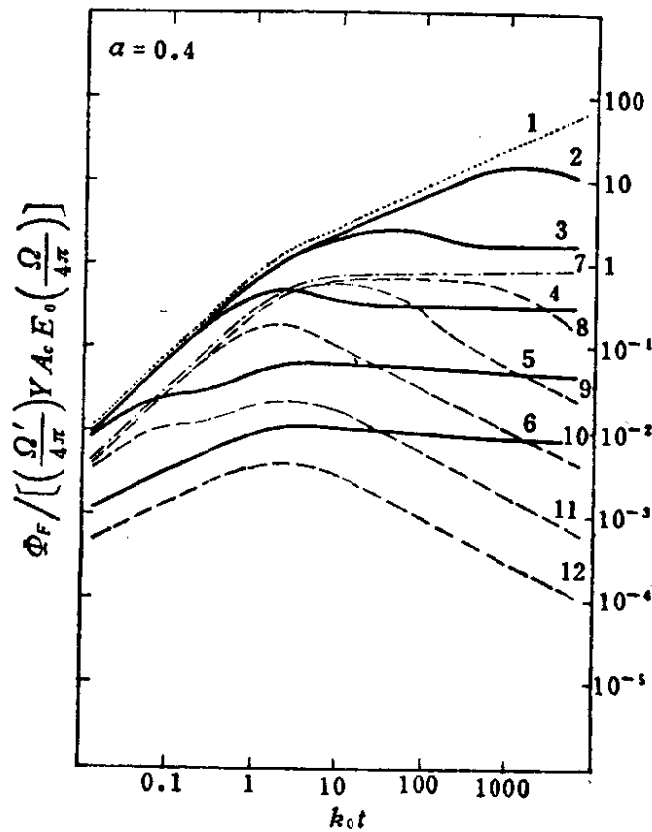
有限条件Ⅲ——线光源。在这种条件下的工作曲线也表示在图2.8a~e中。在低光密度范围内,曲线的斜率也接近于1。在高光密度范围内,工作曲线达到一个或几个极大值,其后,出现一个较陡的负斜率,最后,是一个不太陡的负斜率。

2.2.1.5 荧光谱线的轮廓

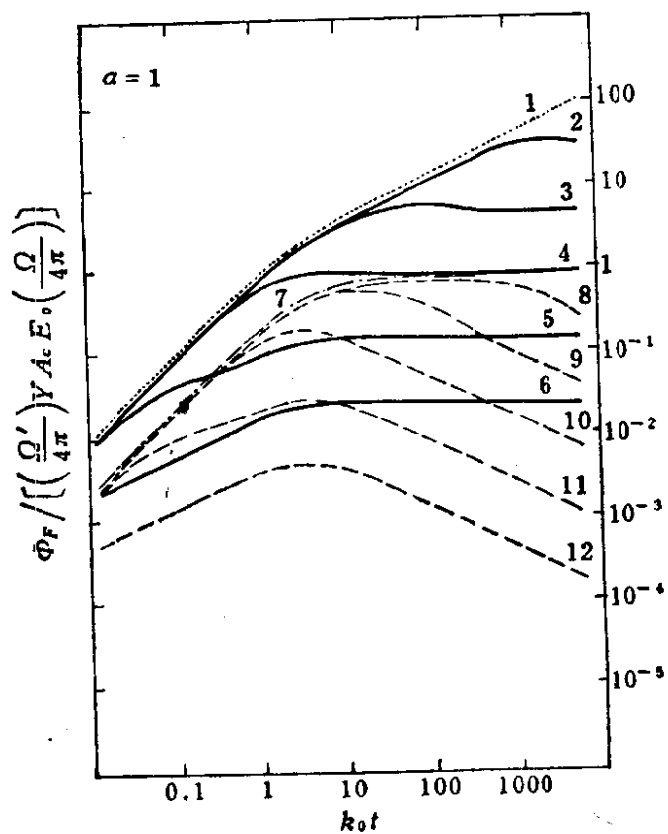
荧光谱线的轮廓是以荧光光谱的归一辐射通量



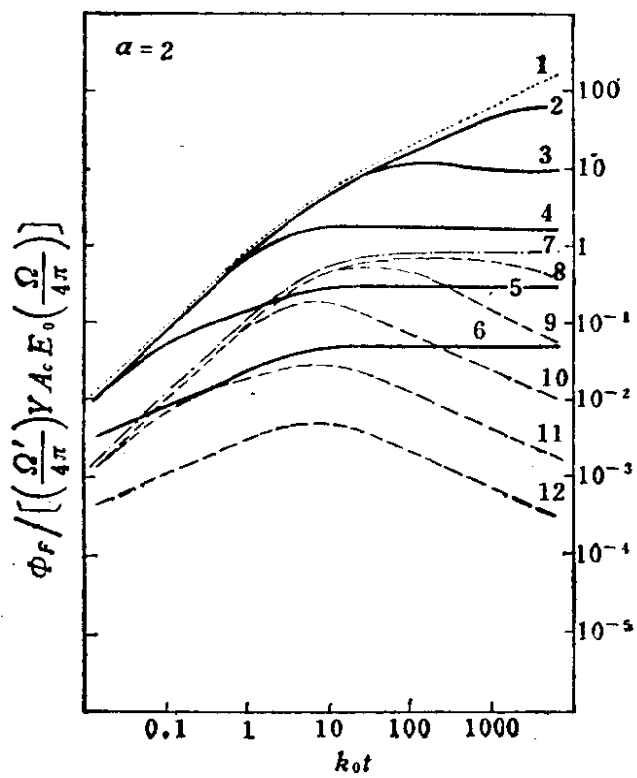
a



b



c



d

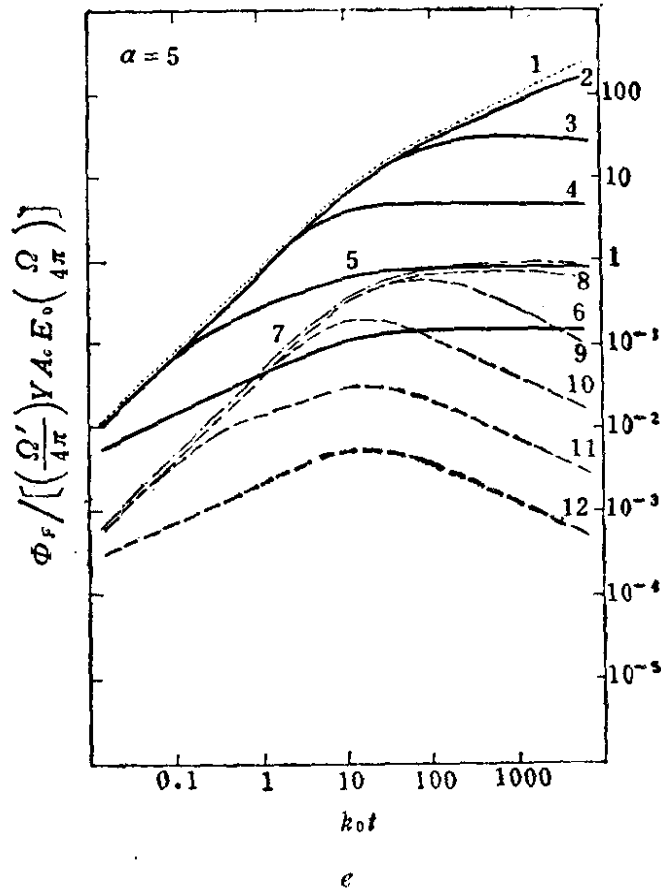


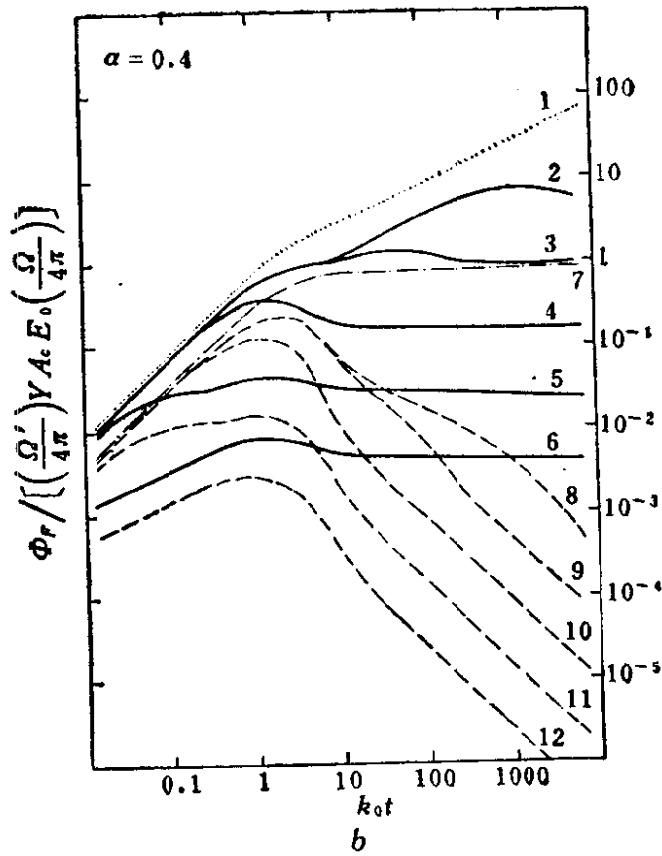
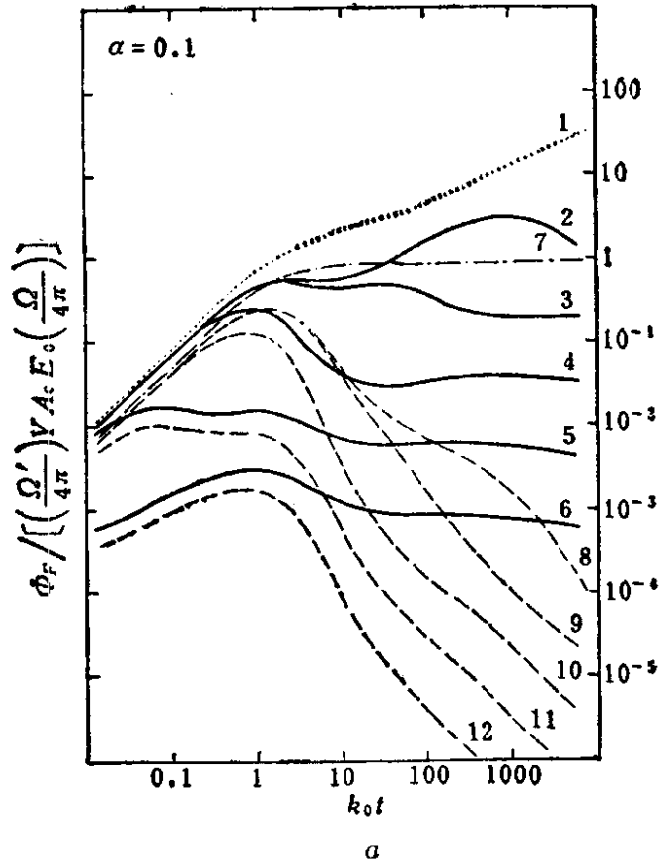
图 2.7 有限条件 II, 用连续光源和线光源激发的原子
荧光计算工作曲线

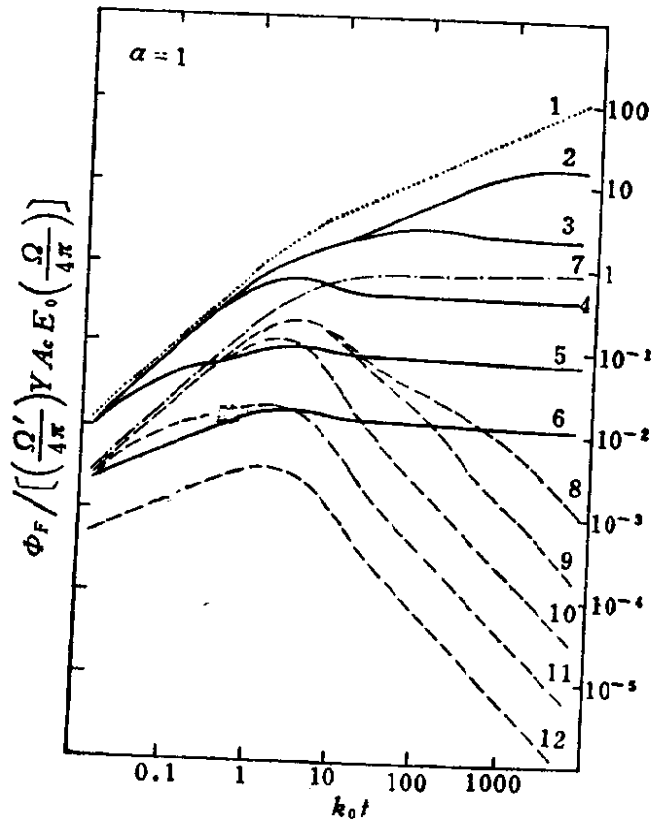
a—参数 $a=0.1$; b—参数 $a=0.4$; c—参数 $a=1.0$; d—参数
 $a=2.0$; e—参数 $a=5.0$;

曲线: κ 表示值和图 2.6 a 相同, 只是将 κ_1 变为 κ_2

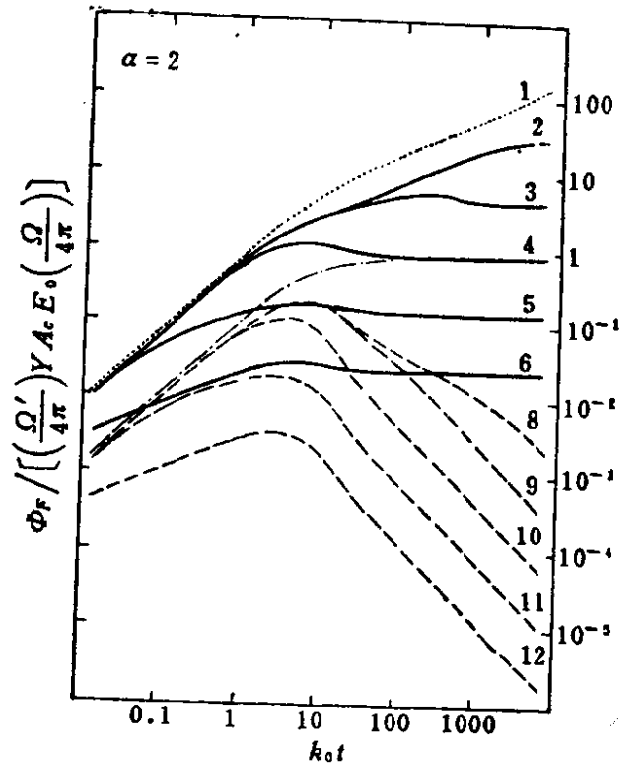
$$\Phi_{Fv} / \left[\left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) Y A_c E_0 \left(\frac{\Omega'}{4\pi} \right) \right]$$

和相对频率 ν 为坐标绘制。对于每一种极限情况, 给出几组代表不同的参数 a 和 κ 值的轮廓。每一组包括 12 条荧光谱线的轮廓, 其相应的 $k_0 t$ 值分别为 0.0316 (最下面的一条轮廓)、0.100、0.316、1.00、3.16、10、31.6、100、316、1000、3160 和 10000 (最上面的一条轮廓)。在某些图中, 最下面的或 (和) 最上面的曲线不能和它的邻近曲线相区别开。

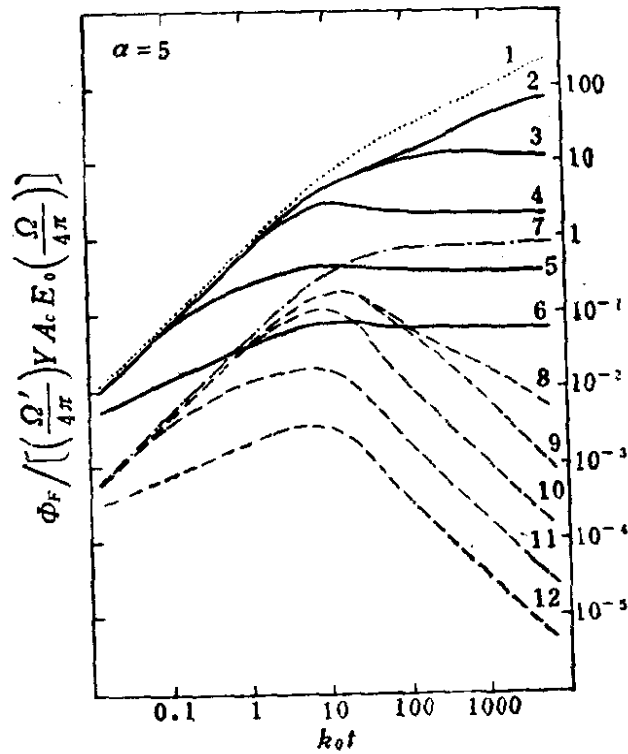




c



d



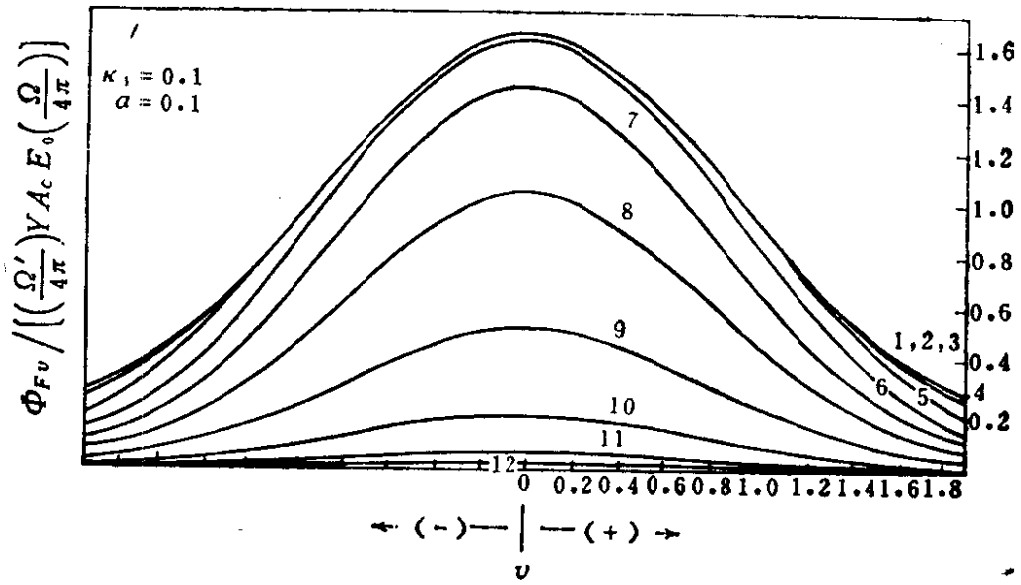
e

图 2.8 有限条件Ⅲ，用连续光源和线光源激发的原子
荧光计算工作曲线

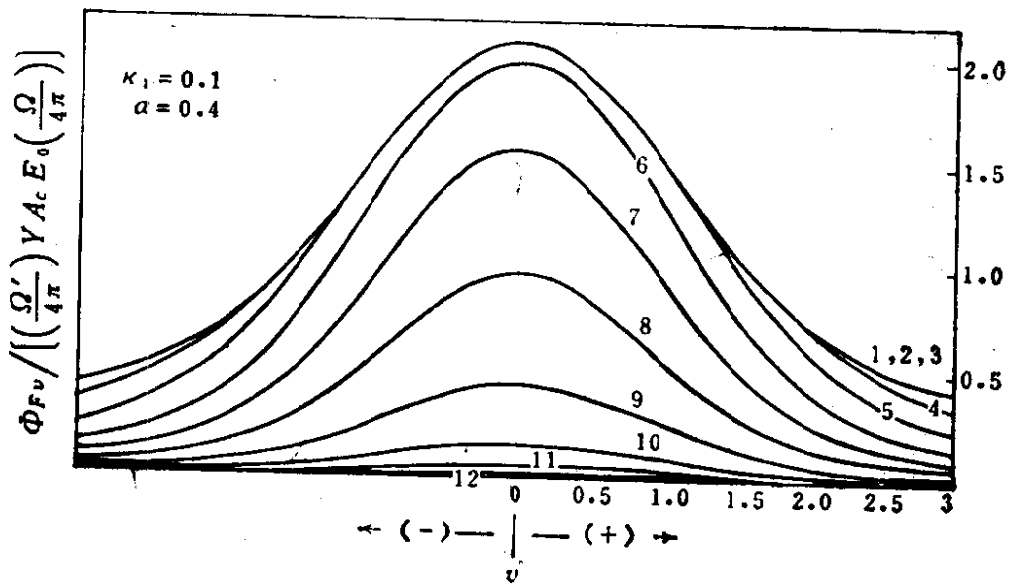
a—参数 $\alpha = 0.1$ ； b—参数 $\alpha = 0.4$ ； c—参数 $\alpha = 1.0$ ； d—参数
 $\alpha = 2.0$ ； e—参数 $\alpha = 5$

曲线， κ 表示值和图2.6a相同，只是将 κ_1 变为 κ ；

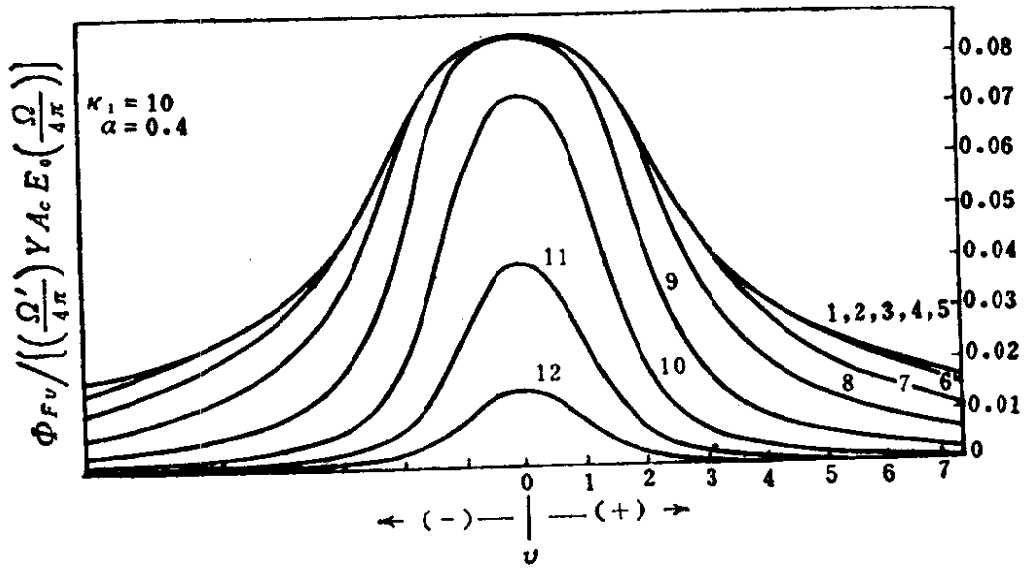
有限条件 I ——连续光源。由连续光源激发的荧光谱线的轮廓和许多有代表性的实验条件均表示在图2.9a~k中。应该指出，随着 κ_1 值和（或）参数 a 的变小，谱线轮廓将变得越狭窄，从而对任何给定光密度的峰值光谱辐射通量将增加。表 2.3 给出参数 a 为5，不同的 κ_1 和 $k_0 t$ 值时荧光谱线半宽度的变化。这些结果表明，光密度 $k_0 t$ 或照明方法 κ_1 有较大变化时，对荧光谱线的半宽度影响较小。在所有的条件下，最强的光谱辐射通量出现在 $\nu = 0$ 处（即谱线中心）。



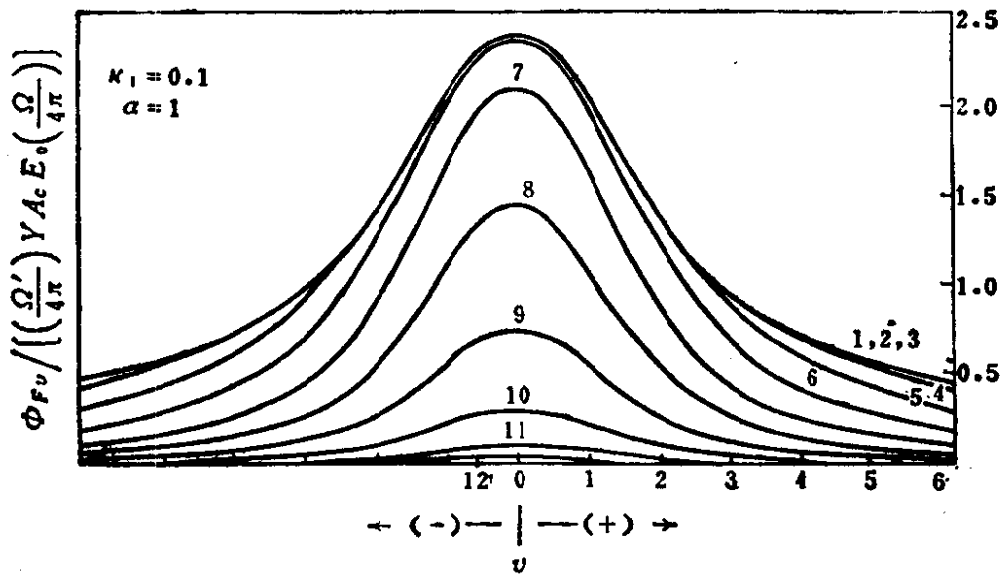
a



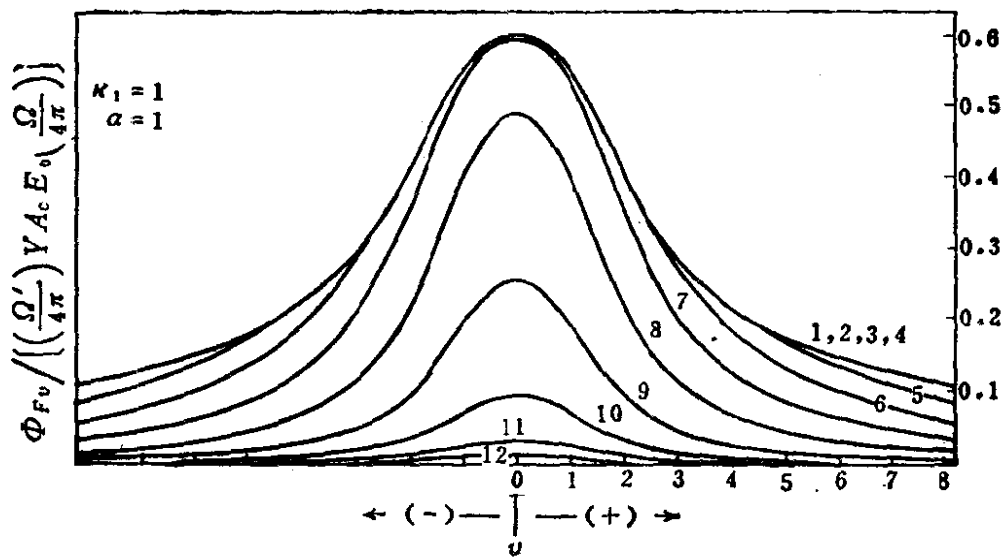
b



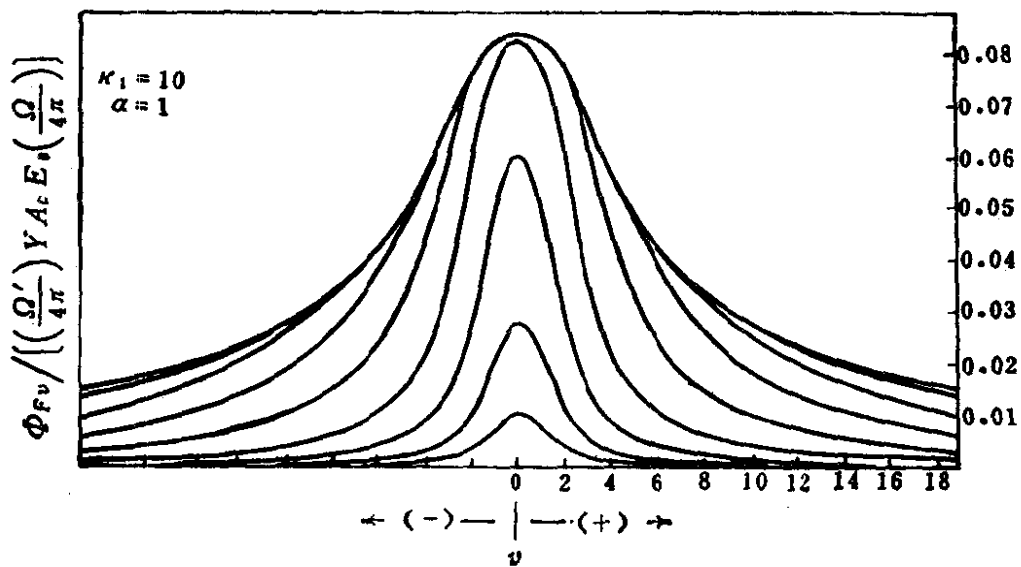
c



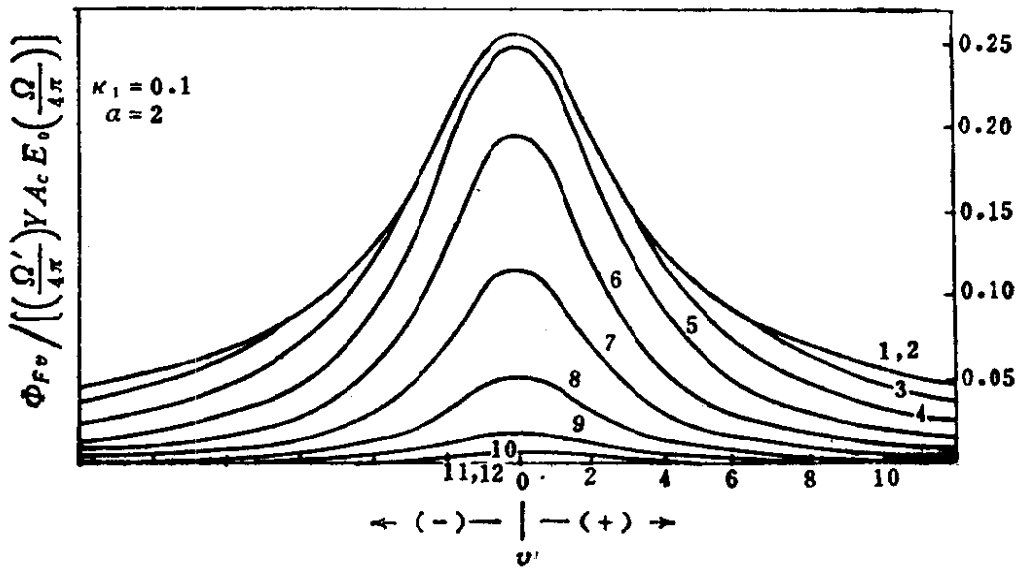
d



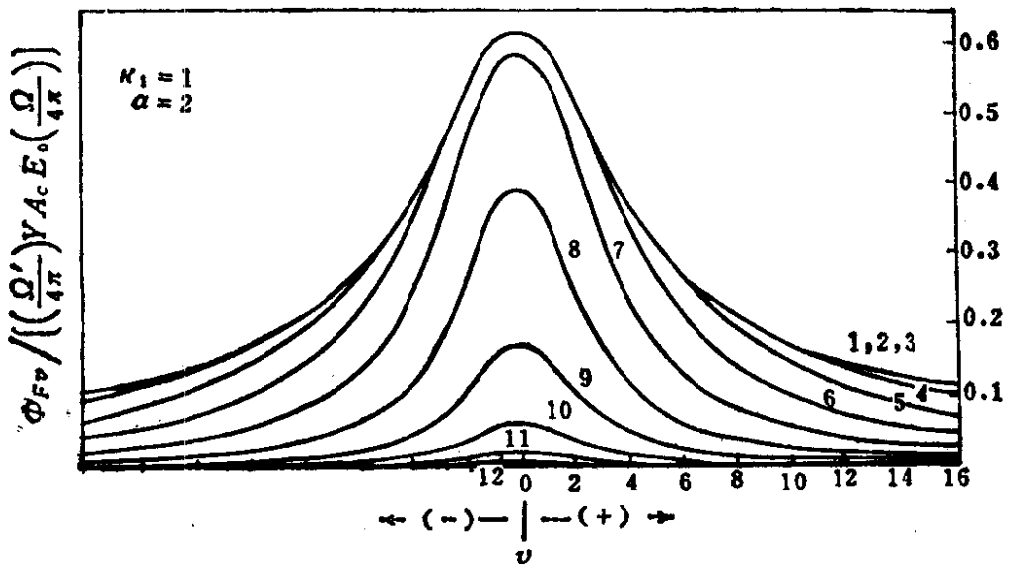
e



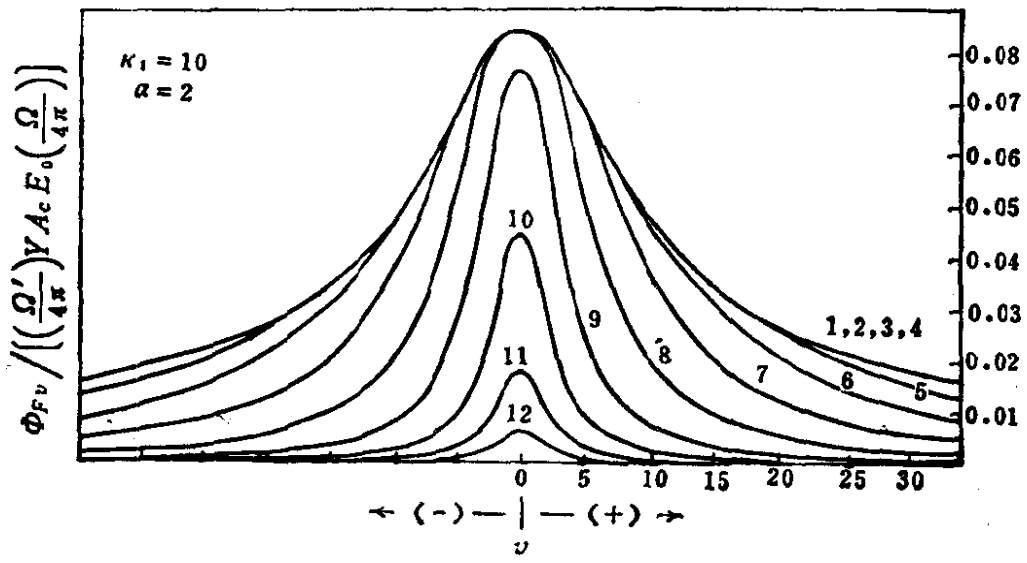
f



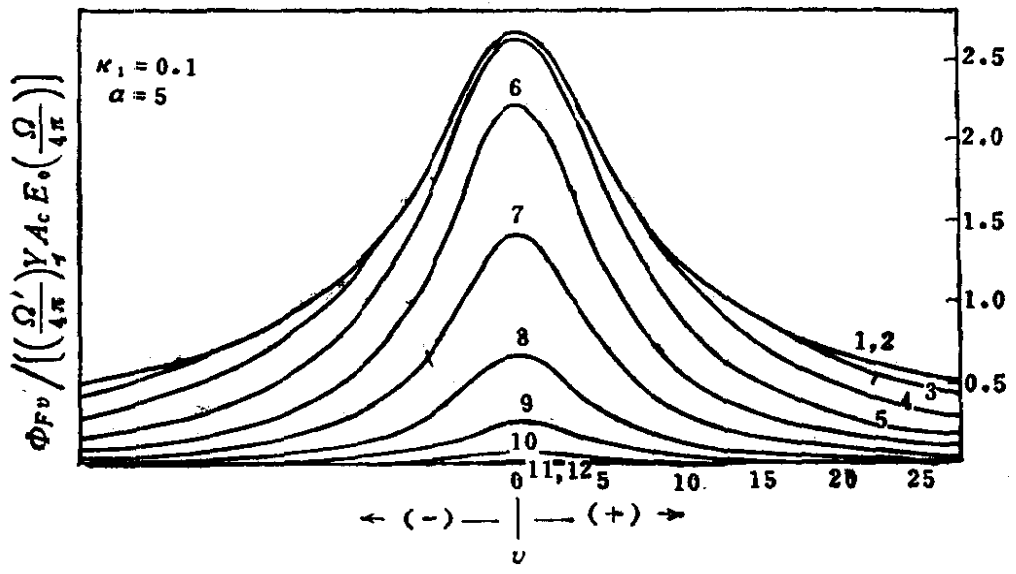
g



h



i



j

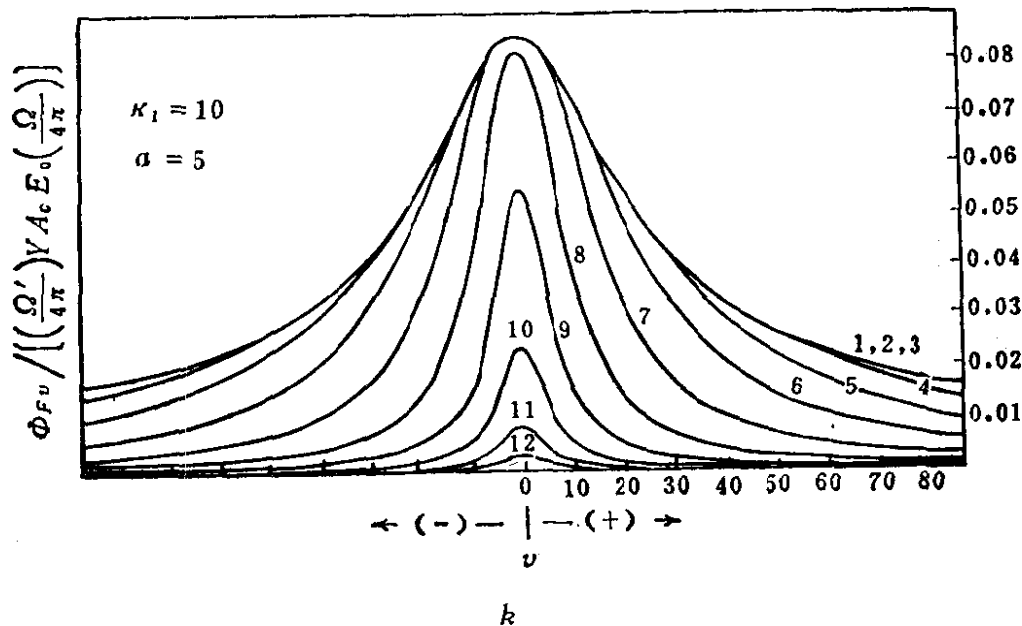


图 2.9 有限条件 I，用连续光源激发的原子荧光谱线的计算轮廓

a—参数 $a=0.1$, $\kappa_1=0.1$; *b*—参数 $a=0.4$, $\kappa_1=0.1$; *c*—参数 $a=0.4$, $\kappa_1=10$; *d*—参数 $a=1.0$, $\kappa_1=0.1$; *e*—参数 $a=1.0$, $\kappa_1=1$; *f*—参数 $a=1.0$, $\kappa_1=10$; *g*—参数 $a=2.0$, $\kappa_1=0.1$; *h*—参数 $a=2.0$, $\kappa_1=1$; *i*—参数 $a=2.0$, $\kappa_1=10$; *j*—参数 $a=5.0$, $\kappa_1=0.1$; *k*—参数 $a=5.0$, $\kappa_1=10$

曲线: 1— $k_0 t=10000$; 2— $k_0 t=3160$; 3— $k_0 t=1000$; 4— $k_0 t=316$; 5— $k_0 t=100$; 6— $k_0 t=31.6$; 7— $k_0 t=10.0$; 8— $k_0 t=3.16$; 9— $k_0 t=1.00$; 10— $k_0 t=0.316$; 11— $k_0 t=0.100$; 12— $k_0 t=0.0316$

注: 横坐标和纵坐标的刻度在每个图中是不同的

有限条件 I ——线光源。图 2.10*a*~*f*中表示出线光源激发的荧光谱线轮廓和有代表性的实验条件。和上述结果相同, κ_1 和(或)参数 a 变得越小, 谱线轮廓就越狭窄, 从而, 对任何给定光密度的峰值光谱辐射通量将增加。在所有的条件下, 最大光谱辐射通量出现在 $\nu=0$ 处。

有限条件 II 或 III ——连续或线光源。取一些有代表性的参数 a , 用连续或线光源激发的荧光谱线的轮廓表示在图 2.11*a*~*d*中。

由此可以看出，谱线半宽度及其自蚀随光密度 $k_0 t$ 的增加而增加。随着参数 a 变小，对任何给定光密度的谱线自蚀将增加。有限条件Ⅱ和Ⅲ的曲线已经归一化，因此图中的每条曲线的总面积保持不变。需要知道，相对频率间隔 ν 也可大致用下式给出：

$$\nu \sim \frac{2(\lambda_0 - \lambda) \sqrt{\ln 2}}{\Delta \lambda_D}$$

式中： λ_0 ——峰值荧光波长；

λ ——任何荧光线的波长；

$\Delta \lambda_D$ ——多普勒半宽度（以波长单位表示）。

因为 ν 值增加到约100时， λ_0 和 λ 相差只有约1%，所以 ν 可用上述较为方便的表示式给出。

表 2.3 在有限条件 I 和参数 $a = 5$ 时，荧光谱线的理论半宽度
(以相对频率 ν 表示)

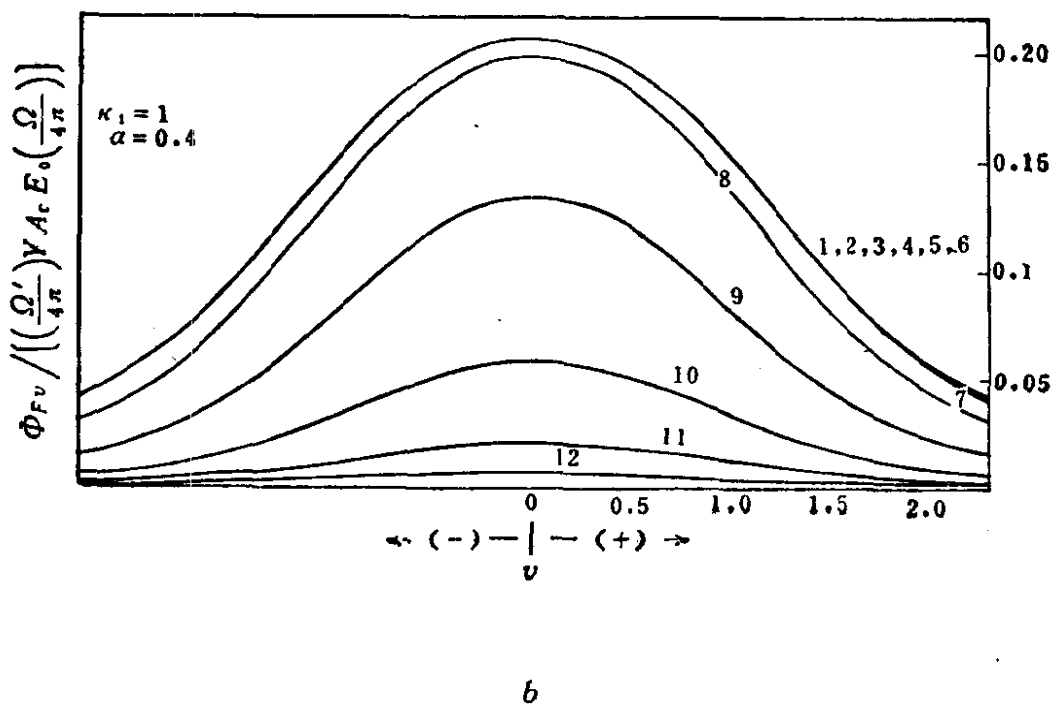
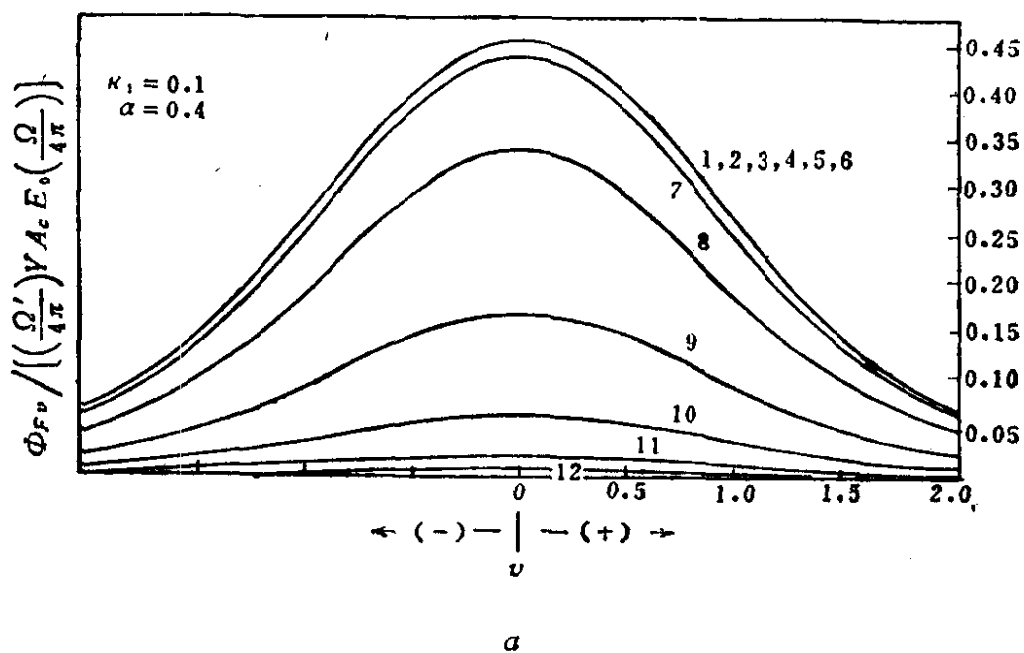
$k_0 t$	K_1				
	10.0	3.16	1.00	0.316	0.100
0.0316	10.314	10.314	10.320	10.376	10.388
0.100	10.314	10.320	10.336	10.388	10.552
0.316	10.322	10.336	10.388	10.552	11.134
1.00	10.336	10.388	10.550	11.128	13.046
31.6	10.972	12.442	17.074	27.828	47.646
100.	12.118	15.570	22.412	34.252	56.604
316.	14.664	19.166	24.672	35.680	57.910
1000.	17.808	20.166	24.776	35.692	57.914
3160.	18.520	20.176	24.776	35.692	57.914
10000.	18.524	20.176	24.776	35.692	57.914

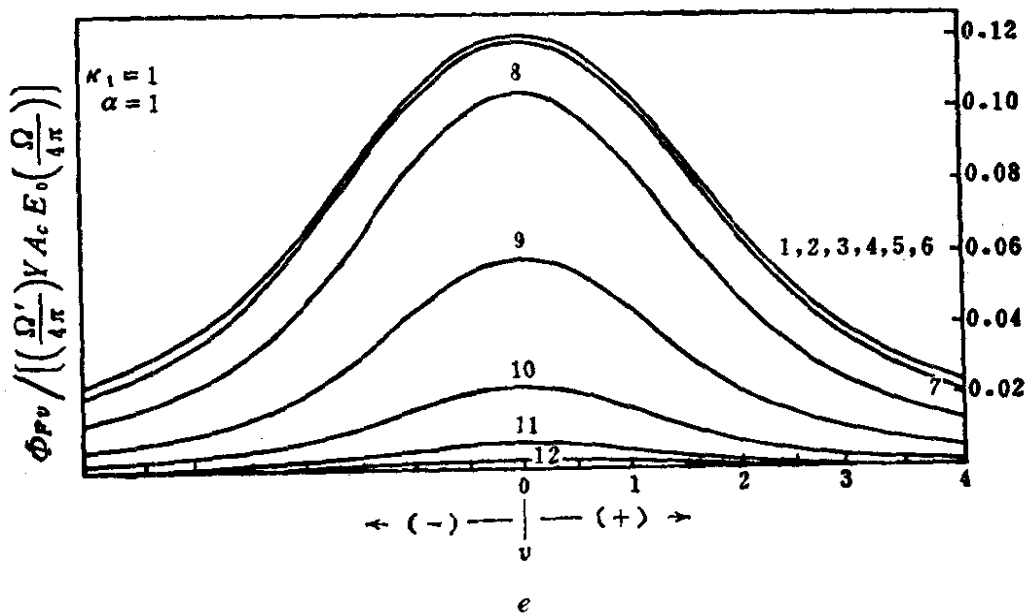
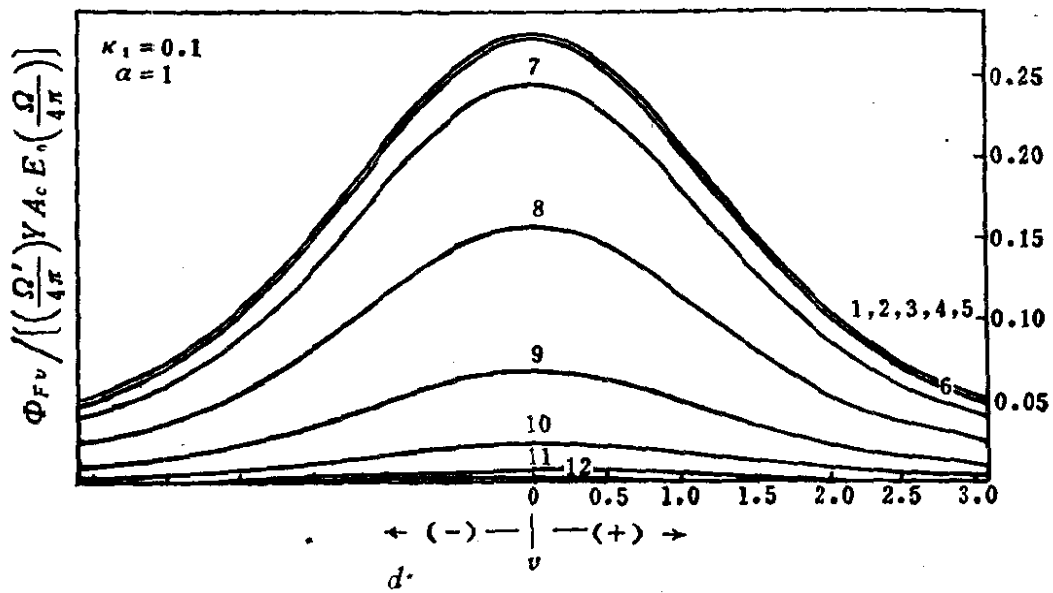
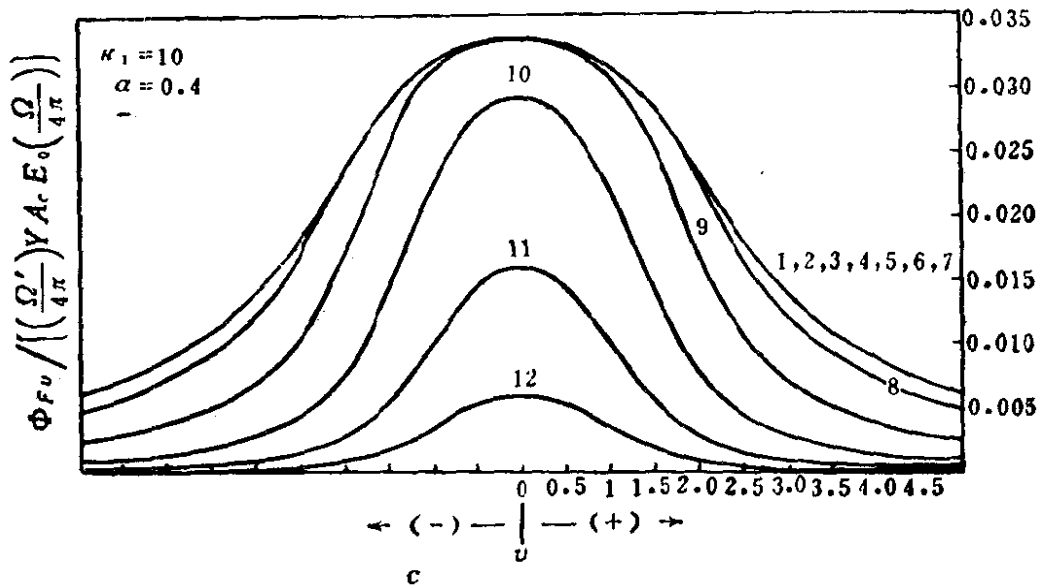
2.2.2 理论工作曲线和实验工作曲线的比较

2.2.2.1 概述

实验工作曲线是以光电检测器的信号 S 的对数和浓度 C （或引进原子化槽中被测元素的量 q ）的对数为坐标绘制的。原子荧光分光计由激发光源（线光源或连续光源）、原子化器、单色器

(或滤光器)、光电检测器和电流 (或电荷) 测量装置组成。在本节中, 将只讨论有关光电检测器测量信号 S 的一般原理。有关仪器的详细讨论读者可参考第三章。





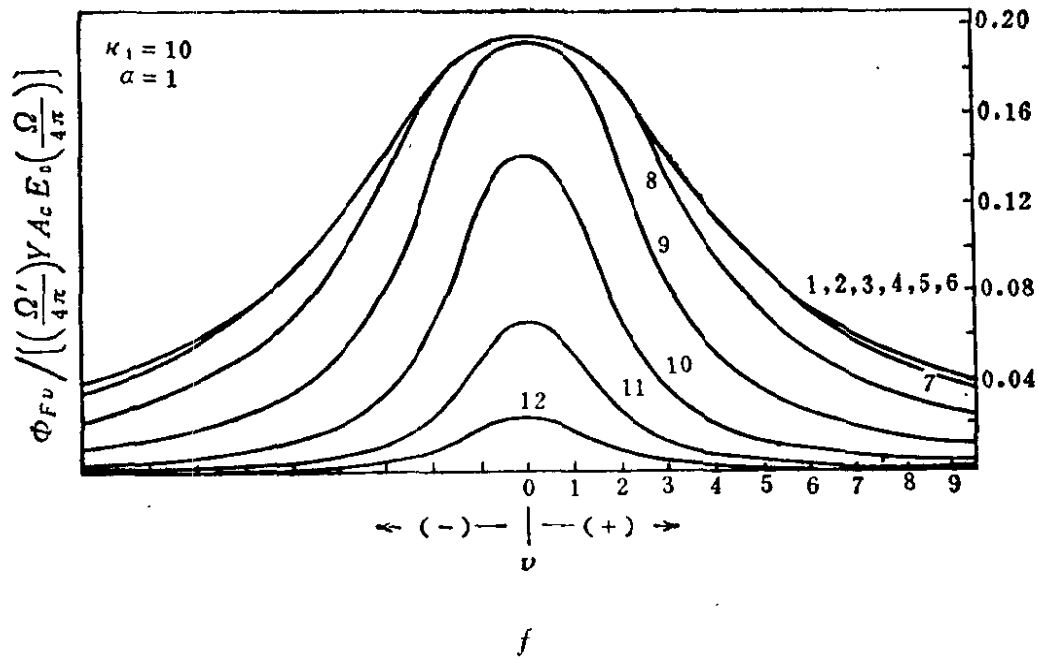
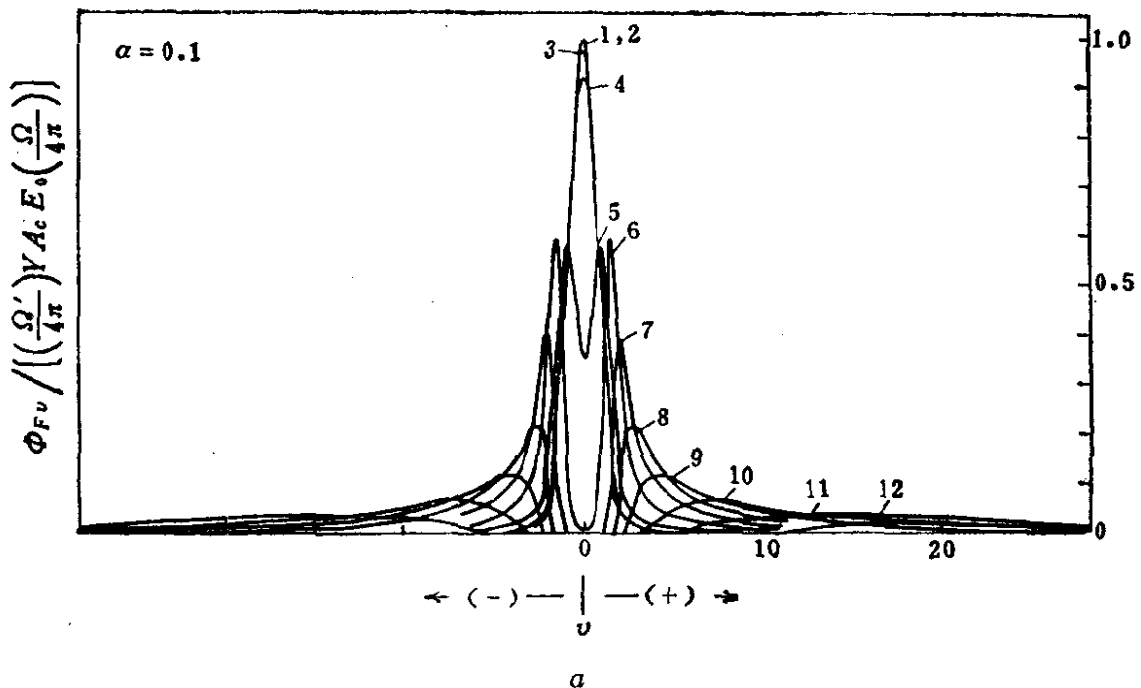
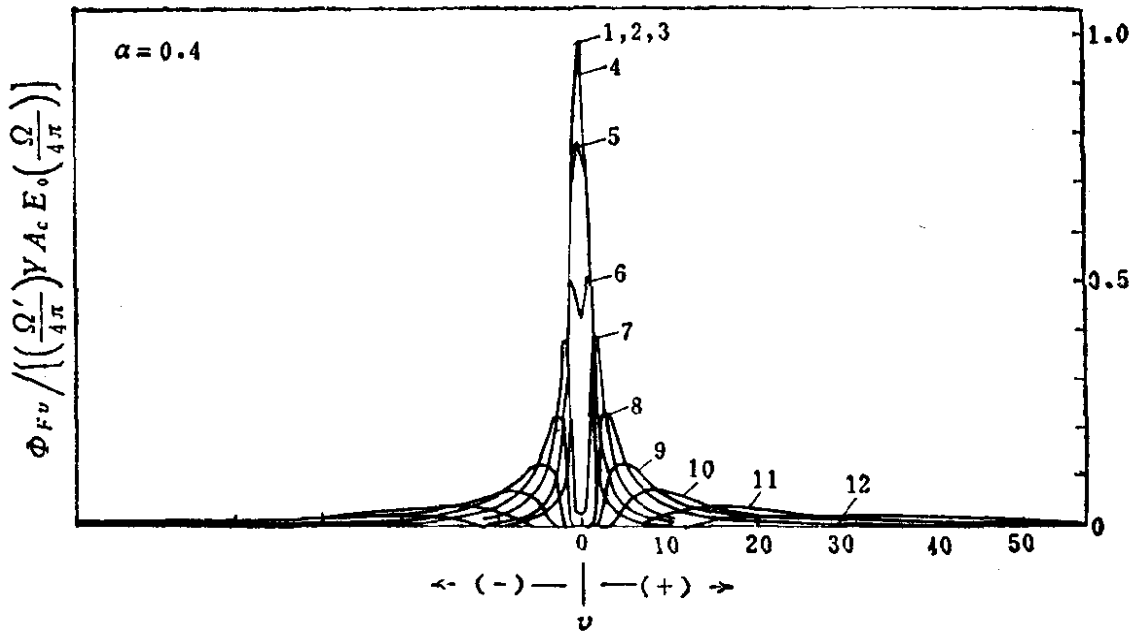


图 2.10 有限条件 I, 用线光源激发的原子荧光光谱线的计算轮廓

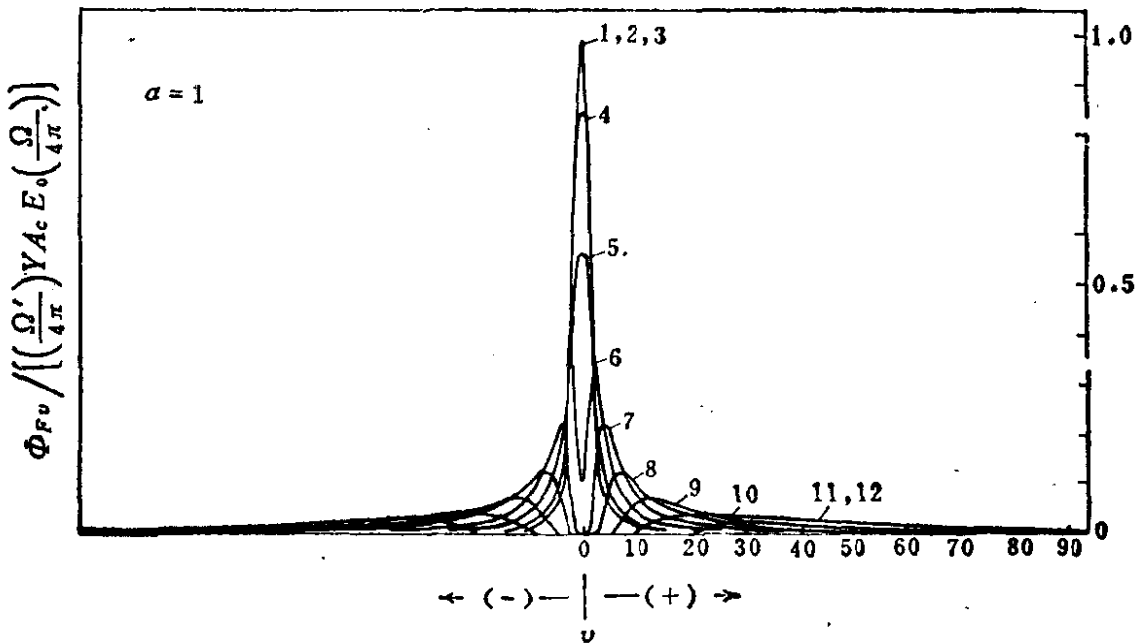
a—参数 $a=0.4$, $\kappa_1=0.1$; b—参数 $a=0.4$, $\kappa_1=1$; c—参数 $a=0.4$, $\kappa_1=10$; d—参数 $a=1.0$, $\kappa_1=0.1$; e—参数 $a=1.0$, $\kappa_1=1$; f—参数 $a=1.0$, $\kappa_1=10$

曲线: κ 表示值同图 2.9a





b



c

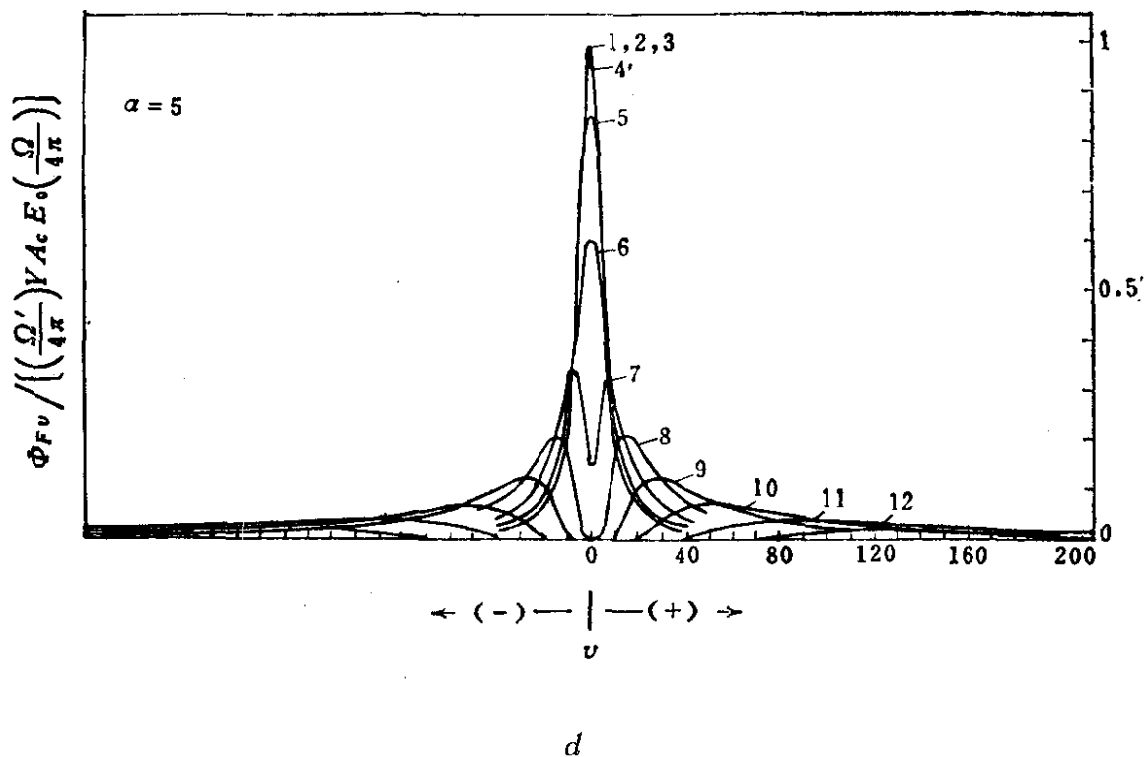


图 2.11 在有限条件Ⅱ或Ⅲ条件下，原子荧光谱线的归一计算轮廓

a —参数 $a=0.1$ ； b —参数 $a=0.4$ ； c —参数 $a=1.0$ ；

d —参数 $a=5.0$

曲线：1— $k_0 t=0.0316$ ；2— $k_0 t=0.100$ ；3— $k_0 t=0.316$ ；
4— $k_0 t=1.00$ ；5— $k_0 t=3.16$ ；6— $k_0 t=10.0$ ；7— $k_0 t=31.6$ ；
8— $k_0 t=100$ ；9— $k_0 t=316$ ；10— $k_0 t=1000$ ；11— $k_0 t=3160$ ；
12— $k_0 t=10000$

全部曲线都是归一化的，所以每一曲线的面积保持一常数。 $k_0 t=0.0316$ 的曲线峰值最高（实际无自吸收），将其 Φ_F 值定为1.0

2.2.2.2 原子化槽

原子化槽（例如火焰、原子化炉等）将含有被测元素的试样转化成原子蒸气。溶液试样可以通过喷雾器连续引入原子化槽，或者用皮下注射器间断地将溶液试样注入原子化槽中。在这任何一种情况下，由原子化槽产生的处于状态 i 的被测元素的原子浓度 n_i 与引进原子化槽中被测元素的溶液浓度 C （或量 q ）的关系可由下式表示：

$$n_i = \varepsilon \beta K_1 X_i C \left(\text{或 } \varepsilon \beta K_2 X_i \frac{q}{A_i V} \right) \quad (2.22)$$

式中： ε ——将被分析试样以雾状细粒引进原子化槽的效率；

β ——将雾状细粒转化成原子的效率；

X_i ——处于状态 i 的被测原子比例，并由下式给出：

$$X_i = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\sum_j g_j e^{-E_j/kT}} = \frac{n_i}{n} \quad (2.23)$$

式中： g_i 和 g_j ——电子态 i 和 j 的统计权重；

E_i 和 E_j ——状态 i 和 j 的能量；

k ——波尔兹曼常数；

T ——原子化槽的温度（绝对温度）；

\sum_j ——对被测原子的所有电子态求和。

〔如果 i 是基态 0（最常见的情况），则

$$X_0 = \frac{g_0}{\sum_j g_j e^{-E_j/kT}} \quad (2.24)$$

对于许多原子来说，其第一激发态是在基态之上 0.5 电子伏特或更多些，在此情况下， $X_0=1$ 〕。

方程 (2.22) 中： V ——含有 q 克原子量为 A_i 的被测原子溶液的体积。

K_1 (或 K_2) 是原子化槽的特性因数。例如，就火焰而言

$$K_1 = F_s N_A / F_g$$

式中： F_s ——溶液进入火焰的流速；

F_g ——火焰中燃烧气体的流速；

N_A ——阿佛加德罗常数。

如果采用间断取样，则 K_2 严格地取决于原子化的正确方法、气体流速等因素，这里没有给出它的一般表示式。很巧，在一宽的浓度 C (或 q) 范围内， $\varepsilon \beta K_1$ (或 $\varepsilon \beta K_2$) 与 C (或 q) 无关。然而，对于很小的 C (或 q) 值， β 常常随着被测原子电离程度的增加而降低；对于大的 C (或 q) 值， $\varepsilon \beta K_1$ (或 $\varepsilon \beta K_2$) 随着分析试样形成雾状细粒的效率的降低而降低。有关火焰和非火焰炉

中原子化的完整讨论，读者可参考利伏夫(L'vov)的专著^[262]。

2.2.2.3 原子化槽中的猝灭现象

原子化槽中的物理和化学条件除了对原子化效率有影响外，还对槽中发射荧光通量的大小有显著的影响。

实际上，由于和槽中其它粒子的双分子碰撞，受激原子总会发生无辐射去活化。这类碰撞（猝灭碰撞）是以量子产额 Y （即发射荧光的量子数与吸收激发光的量子数之比）来衡量的。

所观测的荧光辐射通量正比于量子产额（见方程2.1），所以 Y 在理论工作曲线（图2.6~2.8）和原子荧光谱线轮廓（图2.9~2.11）两种图上的纵坐标中可以以一归一因数来表示。在最普通的情况下，一个原子从高激发态 u 跃迁至低能态 l （此能态不一定为原子的基态）时，荧光跃迁的量子产额 Y_{ul} 可由下式给出：

$$Y_{ul} = \frac{A_{ul}}{\sum_i A_{ui} + r_u} \quad (2.25)$$

式中： A_{ul} ——辐射跃迁 $u \rightarrow l$ 的爱因斯坦自发发射系数，以赫芝表示；

$\sum_i A_{ui}$ ——高能级状态 i 上所有可能辐射跃迁（包括 $u \rightarrow l$ ）的爱因斯坦自发发射系数的总和，以赫芝表示；

r_u ——状态 u 上猝灭过程的赝第一级比例常数之总和，以赫芝表示，并由下式给出：

$$r_u = \sum_x n_{0x} r_{0x} \quad (2.26)$$

式中： n_0 ——非同类物质的浓度，以每立方厘米中的粒子数表示；

r_0 ——猝灭过程的第二级比例常数，以厘米³/秒表示；

\sum_x ——对所有各类猝灭物质 x 求和。

$\sum_x n_{0x} r_{0x}$ 和下列因素有关：（1）猝灭截面 σ_0^2 ，以厘米²表示，

● 猝灭截面 σ_0^2 必须和谱线的碰撞变宽截面 σ_C^2 清楚地加以区分。猝灭过程导致原子电子态的平均寿命的缩短。碰撞变宽是受猝灭碰撞影响的，但对碰撞变宽的主要贡献是由于原子的电子态的绝热微扰所产生的。而绝热微扰是在电子态中不存在任何永久性变化的条件下发生的。

它是两种碰撞物质的动力学截面和由于碰撞引起受激原子猝灭的机率的乘积；(2) 原子量 M_a ，以原子质量单位表示；(3) 碰撞物质的分子量 M_x 。并且可用下式表示：

$$\sum_x n_{O_x} r_{O_x} = \sqrt{8\pi RT} \sum_x \sigma_{O_x}^2 n_{O_x} \left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_x} \right)^{1/2} \quad (2.27)$$

式中： R ——普通气体常数（焦耳·度⁻¹·克分子⁻¹）。

虽然方程式 (2.25) 相当一般，但只有当原子激发到状态 u 的主要途径是光子激发（即碰撞激发对产生激发态的贡献可忽略不计）时才是正确的。此外，考虑的是只有一个吸收过程。如果存在着明显的热激发和化学激发而产生分立的能量吸收过程，并导致荧光发射频率 ν_{ul} 的增加，则在量子效率表示式中也必须把这一点考虑进去。

为了精确地用方程式 (2.25) 来计算原子化槽中所发射的原子荧光谱线，就必须知道由高激发态 u 产生的所有可能跃迁的爱因斯坦自发发射系数。同时，也必须知道原子的特定受激状态 u 的猝灭比例常数 r_u 以及槽中存在着的气体种类。已经计算了几个元素在原子荧光光谱分析中最常用的火焰（氢-氧-氩、氢-氧-氮和乙炔-氧-氮）中的量子产额 Y_{ul} 值，这些值列于表 2.4 中。在氩稀释火焰中得到的高量子产额（高达 0.75），是特别使人感兴趣的。

表 2.4 原子在几种火焰和热氩①中的量子产额(Y_{ul})的计算值[539]

火焰成分	温度 (K)	荧光量子产额				
		Na	K	Li	Tl	Pb
2H ₂ -O ₂ -4N ₂	2100	0.066	0.047	0.021	0.070	0.079
6H ₂ -O ₂ -4N ₂	1800	0.049	0.049	0.014	0.099	0.10
0.4C ₂ H ₂ -O ₂ -4N ₂	2200	0.042	0.028	0.017	0.042	0.067
2H ₂ -O ₂ -10Ar	1800	0.75	0.37	0.15	0.33	0.22
H ₂ -O ₂ -4N ₂	1600	0.044	0.03	③	0.051	0.069
热Ar②	3000	≥0.98	≥0.99	≥0.95	≥0.99	≥1

① 摘自文献[442]的值。

② 摘自文献[211, 214, 215, 216]的计算值。

③ 文献[442]中未报导此值。

当原子化槽的条件和这里所考虑的例子不不同时，量子产额必须采用资料中介绍的 A 值^[287,436]和猝灭截面^[10,197,201,211,214,215,216]进行计算。

为了利用原子荧光工作曲线（图2.6~2.8）和原子荧光谱线轮廓（图2.9~2.11），必须估算有关的原子谱线〔吸收线和（或）荧光线〕的参数 a ，以及估算吸收光密度 $k_0 t$ 值。

估算参数 a 需要有谱线半宽度的数据。这些数据可以利用文献〔319〕中的方法算得。有关计算的详细步骤这里不再考虑。但应用有关方程对质量 (m_0) 假设为10和100的两个原子，在各种火焰中和炉温为3,000K的氩气氛炉中的谱线宽度作了计算。在后一情况下，假定碰撞变宽的有效截面 σ_c^2 为2埃²，碰撞物质的平均分子重量 (M_f) 采用40。所作的其它假定和文献〔319〕中的相同。假定波长为2000和4000埃，其结果列在表2.5中。这些数据在估算那些对原子化槽中谱线变宽起重要影响的因数（以及对因数变化的灵敏性）时是有用的。同时，表2.5中的这些数据也可用于估算在原子化槽中特定原子的特定谱线的各种半宽度。当然，如果要求得到更准确的值，则必须使用半宽度表示式。

根据被测原子的吸收和荧光谱线的半宽度数据，也可按下式估算参数 a ，即

$$a = \sqrt{\ln 2} \left(\frac{\Delta \nu_L}{\Delta \nu_D} \right) = \sqrt{\ln 2} \left(\frac{\Delta \lambda_L}{\Delta \lambda_D} \right) = 0.83 \left(\frac{\Delta \lambda_L}{\Delta \lambda_D} \right) \quad (2.28)$$

对火焰来说，参数 a 在0.1~5范围内（见表2.5中数据）；所以，图2.6~2.8中原子荧光工作曲线的参数 a 取在上述范围内。对于非火焰槽（原子化炉）来说，参数 a 大致为0.01数量级；由于参数 a 低于0.1的原子谱线没有绘制工作曲线，故这些工作曲线的形状和大致位置的估算可参照 $a=0.1$ 的工作曲线来求得。

2.2.2.4 光密度的估算

用光源照明原子化槽，测量槽象的宽度，可估算出总吸收光程 t 。吸收过程的原子吸收系数 k_0 由下式给出：

$$k_0 = \frac{2\sqrt{\ln 2} X n_0 f}{\sqrt{\pi} \Delta \nu_D} = \frac{2\sqrt{\ln 2} X n_0 \lambda_0^2}{C \sqrt{\pi} \Delta \lambda_D} = 8.1 \times 10^{-13} \left(\frac{n_0 \lambda_0^2}{\Delta \lambda_D} \right) \quad (2.29)$$

括弧内的参数可按如下方法求出：振子强度 f 和峰值波长 λ_0 （以厘米计）可参考适当的表格^[287, 436]；多普勒半宽度 $\Delta \lambda_D$ （以厘米计）可按文献 [319] 那样估算；以及将原子化器经过校正后，就能估算吸收过程中处于低能级的原子浓度 n_0 。例如，由预混合燃烧器产生的火焰，用一个室型雾化器喷进火焰的被测原子数 n_0 由下式给出（以每立方厘米中的原子数计）：

$$n_0 = \frac{\epsilon \beta F_s N_A C}{F_g} \quad (2.30)$$

式中： ϵ ——溶液中被测元素产生雾状微粒的效率（无单位）；

β ——从雾状微粒产生原子的效率（无单位）；

F_s ——溶液的传送速率，厘米³/秒；

C ——样品溶液中被测元素的浓度，克分子量/厘米³；

N_A ——阿佛加德罗常数（无单位）；

F_g ——燃烧气体进入火焰的流量，厘米³/秒。

典型的溶液流量为 0.03~0.2 厘米³/秒。公式 (2.30) 对直接注入喷雾的燃烧器也适合。预混合火焰的典型燃烧气体流量 F_g 为：氧化亚氮-乙炔 ($T \sim 2950\text{K}$, $e_f \sim 16.4$) 3×10^3 厘米³秒⁻¹；氧化亚氮-氢 ($T \sim 2900\text{K}$, $e_f \sim 9.6$) 3.4×10^3 厘米³秒⁻¹；空气-乙炔 ($T \sim 2450\text{K}$, $e_f \sim 8.5$) 1.5×10^3 厘米³秒⁻¹；空气-氢 ($T \sim 2000\text{K}$, $e_f \sim 6.1$) 2×10^3 厘米³秒⁻¹；氩-氧-氢 ($T \sim 2200\text{K}$, $e_f \sim 7$) 3×10^3 厘米³秒⁻¹。燃烧气体流速 F_g 由 $F_g = F_u e_f$ 给出，式中 F_u 为非燃烧气体进入火焰的流速， e_f 为火焰气体的膨胀因数，如下式所示：

$$e_f = \frac{n_T T}{n_R T_R}$$

式中： T ——火焰温度；

T_R ——室温；

表 2.5 几种假设的原子在不同的原子

原 子	原 子 化 器	$\Delta\lambda_C$ (埃)	
$m_a = 10, \lambda_0 = 2000 \text{ \AA}$	氧-氢($T = 2700, m_f = 10$)	$\alpha_C^2 = 20$ $\alpha_C^2 = 100$	0.0025 0.012
	氧-乙炔($T = 3000, m_f = 22$)	$\alpha_C^2 = 20$ $\alpha_C^2 = 100$	0.0020 0.0080
	空气-乙炔($T = 2500, m_f = 30$)	$\alpha_C^2 = 20$ $\alpha_C^2 = 100$	0.0021 0.010
	热氩($T = 3000, m_f = 40$)	$\alpha_C^2 = 2$	0.00018
$m_a = 100, \lambda = 2000 \text{ \AA}$	氧-氢($T = 2700, m_f = 10$)	$\alpha_C^2 = 20$ $\alpha_C^2 = 100$	0.0018 0.0092
	氧-乙炔($T = 3000, m_f = 22$)	$\alpha_C^2 = 20$ $\alpha_C^2 = 100$	0.0012 0.0058
	空气-乙炔($T = 2500, m_f = 30$)	$\alpha_C^2 = 20$ $\alpha_C^2 = 100$	0.00012 0.0050
	热氩($T = 3000, m_f = 40$)	$\alpha_C^2 = 2$	0.00010
$m_a = 10, \lambda_0 = 4000 \text{ \AA}$	氧-氢($T = 2700, m_f = 10$)	$\alpha_C^2 = 20$ $\alpha_C^2 = 100$	0.010 0.048
	氧-乙炔($T = 3000, m_f = 22$)	$\alpha_C^2 = 20$ $\alpha_C^2 = 100$	0.0080 0.032
	空气-乙炔($T = 2500, m_f = 30$)	$\alpha_C^2 = 20$ $\alpha_C^2 = 100$	0.0084 0.040
	热氩($T = 3000, m_f = 40$)	$\alpha_C^2 = 2$	0.00072
$m_a = 100, \lambda = 4000 \text{ \AA}$	氧-氢($T = 2700, m_f = 10$)	$\alpha_C^2 = 20$ $\alpha_C^2 = 100$	0.0072 0.037
	氧-乙炔($T = 3000, m_f = 22$)	$\alpha_C^2 = 20$ $\alpha_C^2 = 100$	0.0048 0.023
	空气-乙炔($T = 2500, m_f = 30$)	$\alpha_C^2 = 20$ $\alpha_C^2 = 100$	0.0048 0.023
	热氩($T = 3000, m_f = 40$)	$\alpha_C^2 = 2$	0.00040

① 谱线的爱因斯坦自发射系数取 10^8 秒^{-1} ，温度（绝对温度）已给定；

② 频率间隔已乘以 10^{-9} ，即 $2.0 \times 10^9 \text{ 赫}$ 。

化器①中呈现的典型谱线半宽度[539]

$\Delta\nu_C$ (赫)②	$\Delta\lambda_N$ (埃)	$\Delta\nu_N$ (赫)②	$\Delta\lambda_D$ (埃)②	$\Delta\nu_N$ (赫)②	$\Delta\lambda_T$ (埃)	$\Delta\nu_T$ (赫)②
1.9	0.00002	0.015	0.024	18	0.024	18
9.0	0.00002	0.015	0.024	18	0.027	20
1.5	0.00002	0.015	0.025	19	0.025	19
6.0	0.00002	0.015	0.025	19	0.026	19
1.6	0.00002	0.015	0.023	17	0.023	17
8.0	0.00002	0.015	0.023	17	0.025	19
0.14	0.00002	0.015	0.025	19	0.025	19
1.4	0.00002	0.015	0.0075	5.6	0.0077	5.8
7.0	0.00002	0.015	0.0075	5.6	0.012	9.0
0.9	0.00002	0.015	0.0079	5.9	0.0080	6.0
4.4	0.00002	0.015	0.0079	5.9	0.0098	7.4
0.9	0.00002	0.015	0.0072	5.5	0.0073	5.5
4.4	0.00002	0.015	0.0072	5.5	0.0093	7.0
0.08	0.00002	0.015	0.0079	5.9	0.0074	5.6
1.9	0.00008	0.015	0.048	9.0	0.0049	0.9
9.0	0.00008	0.015	0.048	9.0	0.068	13.0
1.5	0.00008	0.015	0.050	9.5	0.051	9.7
6.0	0.00008	0.015	0.050	9.5	0.060	11.4
1.6	0.00008	0.015	0.046	8.5	0.047	8.9
8.0	0.00008	0.015	0.046	8.5	0.061	11.5
0.14	0.00008	0.015	0.050	9.5	0.050	9.5
1.4	0.00008	0.015	0.015	2.8	0.017	1.3
7.0	0.00008	0.015	0.015	2.8	0.040	7.6
0.9	0.00008	0.015	0.016	2.9	0.017	3.2
4.4	0.00008	0.015	0.016	2.9	0.028	5.3
0.9	0.00008	0.015	0.014	2.6	0.015	2.9
4.4	0.00008	0.015	0.014	2.6	0.027	5.1
0.08	0.00008	0.015	0.015	2.9	0.015	2.9

表 2.6 在不同火焰中元素的自由原子部分 (β 值) 测量值 [539]

元素	参 考 文 献											
	[136]					[134]	[487]	[242]	[242]	[442]	[442]	[371]
	乙炔-氧化亚氮	氢-氧化亚氮	乙炔-空气	氢-空气	乙炔-空气	乙炔-空气	乙炔-氧化亚氮	乙炔-空气	[442]	乙炔-氧化亚氮	[442]	[371]
Ag	0.57	0.72	0.70	0.85	0.66	—	—	—	—	—	—	1.00 ^②
Al	0.13	<10 ⁻⁴	<5 × 10 ⁻⁵	<8 × 10 ⁻⁵	<10 ⁻⁵	—	—	10 ⁻⁴	0.29	—	—	—
Au	0.27	0.43	0.40	0.54	<10 ⁻³	—	—	0.21	0.16	0.76	—	—
B	0.0035	<10 ⁻³	<6 × 10 ⁻⁴	<10 ⁻³	—	—	—	—	—	—	—	—
Ba	0.17	0.0046	0.0018	0.005	0.0011	0.0009 ^③	0.0034	0.0034	0.074	0.0031	—	—
Be	0.095	4 × 10 ⁻⁴	4 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—	—	—	—
Bi	0.35	0.26	0.17	0.63	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	0.52	0.036	0.07	0.15	0.14	0.066 ^③	0.052	0.052	0.34	0.083	—	—
Cd	0.56	0.62	0.38	0.37	0.50	—	—	0.80	0.60	—	—	—
Co	0.25	0.28	0.28 ^④	0.21	0.41 ^①	—	—	0.023	0.11	—	—	—
Cr	0.63	0.042	0.071 ^④	0.31	0.064	0.065	0.55	0.55	1.00	—	—	—
Cu	0.66	0.92	0.88	0.96	0.98	1.00 ^②	0.40	0.40	0.49	1.19	—	0.97
Fe	0.83	0.91	0.84	0.82	0.66	0.38	—	—	—	—	—	—
Ga	0.73	0.16	0.16	0.45	0.16	—	—	—	—	—	—	—
In	0.93	0.61	0.67 ^④	1.07	0.67	—	—	0.10	0.37	—	—	—
K	0.12	0.20	0.32	0.40	0.25	—	—	—	—	0.34	—	—
Li	0.34	0.094	0.12	0.14	0.20	—	—	—	—	0.31	—	—

元素	参 考 文 献										
	[136]					[134]	[487]	[242]	[242]	[442]	[371]
	乙炔-氧化 亚氮	氢-氧化 亚氮	乙炔-空气	氢-空气	乙炔-空气	乙炔-空气	乙炔-氧化 亚氮	乙炔-空气	乙炔-氧化 亚氮	乙炔-空气	乙炔-氧化 亚氮
Mg	0.88	0.97	1.06	0.87	0.59	0.64	1.05	1.07	1.00 ^②	1.00 ^②	0.29
Mn	0.77	0.54	0.62	0.75	0.45	0.59	0.33	0.39	0.83	—	0.26
Na	0.97	0.90	1.04	1.06	1.00	—	0.63	0.32	0.63	0.23	—
Pb	0.84	0.93	0.77	1.03	0.44	—	—	—	—	—	—
Rb	—	—	—	—	—	—	—	—	0.19	—	—
Si	0.055	<10 ⁻³	<10 ⁻³	<2×10 ⁻³	—	—	—	—	—	—	—
Sn	0.82	0.059	0.043	0.38	<10 ⁻⁴	—	0.061	0.35	0.092	0.52	—
Sr	0.26	0.039	0.063	0.17	0.13	0.075 ^③	0.068	0.57	—	—	0.094
Ti	0.11	<3×10 ⁻³	<10 ⁻³	<2×10 ⁻³	—	—	—	—	—	0.21	—
Tl	0.55	0.61	0.52	0.68	0.36	—	—	—	—	—	—
V	0.32	0.0081	0.015	0.018	—	—	4×10 ⁻⁴	—	—	0.61	—
Zn	—	—	—	—	0.45	—	—	—	1.31	0.61	—

① 根据参考文献[218]重新计算，在这里不考虑跃迁的非共振特性；

② 假定的参考值；

③ 理论计算值 [134]；Ca—0.05，Sr—0.06，Ba—0.0007；

④ 根据绝对发射强度Co—0.15，Cr—0.078，In—0.43。

n_T ——在火焰温度 T 时，产生的火焰气体克分子数；

n_R ——在室温 T_R 时，产生的火焰气体克分子数。

上述 F_g 的头四个值取自文献 [136]，氩-氧-氢火焰的值取自文献 [371]。用预混合喷雾燃烧器产生的空气-乙炔和氧化亚氮-乙炔火焰的典型 ϵ 值分别为 0.08 和 0.04 [136, 442]。各种原子的典型 β 值在表 2.6 中给出。

n_0 和 k 的估算例子。假定使用空气-乙炔火焰，溶液流速 0.1 厘米³秒⁻¹，测量锰原子（4030 埃线的 $\beta \sim 0.62$ ， $f = 0.057$ ），我们得到：

$$n_0 \sim \frac{0.07 \times 0.62 \times 0.1 \times 6 \times 10^{23} C}{1.5 \times 10^3} = 1.7 \times 10^{18} C \cdot \text{厘米}^{-3}$$

因此，如果浓度为 1 ppm（1 微克/厘米³），即 $C = 1.8 \times 10^{-8}$ 克分子·厘米⁻³，则 $n_0 \sim 3 \times 10^{10}$ 原子·厘米⁻³。所以 k_0 为：

$$k_0 \sim \frac{8.1 \times 10^{-13} \times 3 \times 10^{10} \times 0.057 \times (4.03 \times 10^{-5})^2}{2 \times 10^{-10}} \\ = 0.011 \text{厘米}^{-1}$$

因此，如火焰厚度取 1 厘米，则 $k_0 t \sim 0.01$ ，此值一定是在任何分析曲线的线性部分（斜率为 1）。实际上大多数分析工作者对分析稀溶液（即 $C < 10 \text{ ppm}$ ）是感兴趣的。所以在大多数火焰中被测原子蒸气的光密度 $k_0 t$ 将处在分析曲线的线性部分。对于那些具有大的吸收振子强度的原子如锌、镉、铜等，其工作曲线的非线性范围（斜率 $\neq 1$ ）从接近于 1 ppm 的浓度时就开始了。对于锰原子和吸收振子强度为 0.1 数量级的其它原子，其工作曲线的线性范围将扩展到约 10~1000 ppm。对于吸收振子强度为 0.01 数量级或更低些的原子如汞，其工作曲线的线性范围将扩展到 1000 ppm 或更高些。

第三章 仪 器

3.1 测量原子荧光用的实验装置

原子荧光光谱法对仪器的要求和分子荧光光度法相类似。除了要求外部激发光源外，也和火焰发射光谱法相似。原子荧光分光计的方框图如图 3.1 所示。仪器的基本部分由下列单元组成：带有合适电源的激发光源、原子化器、单色器（包括滤光器）、光电检测器和电子放大器-读出系统。为了避免激发光源的辐射被检测，光源照射和荧光检测轴成直角。各种仪器组装虽多少有些变动，但仪器结构已是至今制造各种原子荧光系统的基础。

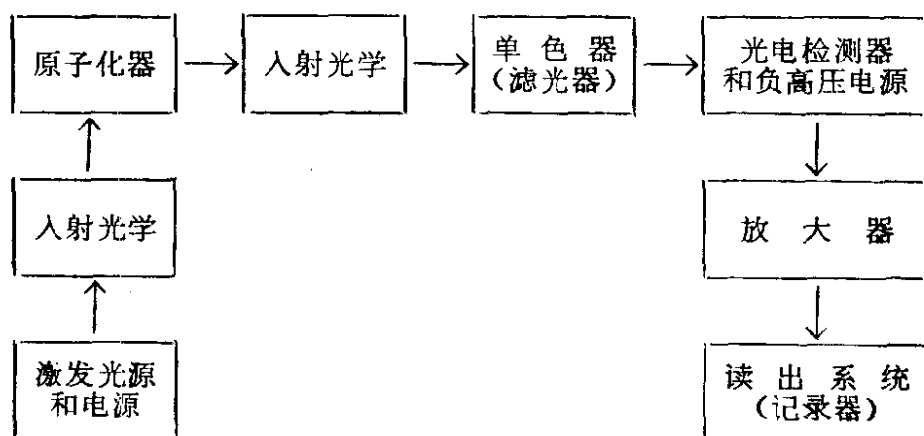


图 3.1 原子荧光分光计的方框图

激发光源可以采用线光源（例如金属蒸气放电灯，微波激发的无极放电灯，各种类型的空心阴极灯）或者连续光源（例如高压氙弧灯）。原子化器通常是产生紊流和预混合火焰的喷雾器-燃烧器系统（与原子吸收和火焰发射光谱中使用的相同），或者是无火焰槽（例如电热的石墨炉或在惰性气氛中工作的金属丝）。

透镜通常用于将激发辐射会聚在原子蒸气上和将发射的荧光会聚在单色器的入射狭缝上或检测器的窗口上。反射镜可用于增加激发光源的有效强度和投入检测器的荧光辐射强度。光阑和狭

缝可使散射和杂散辐射的影响降低至最小。荧光波长可用单色器、窄带干涉滤光片，或宽带光学滤光片进行分离，这取决于光源和原子化器的类型、被测元素和试样基体等，但在某些情况下可以不用单色器，这一点正是原子荧光光谱法的优点。

光电检测器全都是使用光电倍增管，不是采用一般类型的光电倍增管，就是使用特殊灵敏的或仅对紫外波段（1800~3200埃）灵敏的“日盲”光电倍增管。电子测量装置有简单的直流放大器和直接读出系统，以及较为复杂的调制交流相敏放大器和记录器读出系统，还有光子计数检测系统。在采用交流系统时，激发光源的输出可用电学调制或用机械调制（切光）。

现在，除了有一种由美国蒂切奈考（Technicon）仪器公司设计的多道原子荧光-火焰发射分光计外，还没有专门设计的原子荧光分光计的商业仪器。然而，使用经过修改的原子吸收-火焰发射分光计，特别是用商业仪器单元或实验室试制的仪器单元根据一定目的组装成的仪器，已经取得了很好的结果。

在下节中，我们将比较详细地讨论原子荧光仪器的各个组成部分。

3.2 激发光源

3.2.1 一般考虑

在2.2中曾指出：荧光强度与激发辐射的强度成正比。因而，要获得良好的检出极限，就需要有高强度的光源。一般对激发光源有如下要求：

1. 在被测原子吸收线的中心位置上，有高的辐射强度（对于最灵敏的紫外线来说，至少是 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 瓦·厘米 $^{-2}$ 球面度 $^{-1}$ ），这相应于大约 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 瓦的总输出辐射。

2. 良好的短时间（小的闪烁）和长时间（小的漂移）的稳定性。

3. 可用于许多元素的分析。

4. 操作简单。
5. 使用寿命长。
6. 预热时间短。
7. 光源及其电源的成本低。

在原子荧光光谱法中，线光谱的纯度不像原子吸收那样重要，因为只有能产生荧光的那些波长才是重要的（即荧光过程起着如一个“自单色”装置的作用）。这与散射相反，任何不被单色器分离的谱线，都会造成错误的荧光信号。

同样，光源谱线的宽度也不像原子吸收火焰光谱法（见2.2和2.4节）那样重要。因而，线光源和连续光源都能成功地用作光源。对于原子蒸气中会产生很密集谱线的那些元素，最好采用锐线光源。

适宜的激发光源的研究是原子荧光研究的主要课题之一。已经试制了各种类型的光源，并在不同程度上取得了成功。但现在没有一种光源能完全满足上述所有要求。线光源一般产生较高的辐射强度，且通常比适用的连续光源成本低些，但后者却具有提供多元素分析的优点，一般较稳定，聚焦和操作较简单，寿命也较长。故对无极放电灯（特别是多元素类型）的未来寄予最大的希望，尽管有关它们的稳定性，寿命和多元素灯的制作等一些问题的尚待解决。要研制出能满足上述所有要求的满意的激发光源，还需要做更多的工作。

线激发光源和连续激发光源可用常规的直流电源或某种形式的电学调制电源供电，这样激发辐射就要用机械（切光）或电学方法调制。调制激发辐射和用交流检测所产生的光电检测信号，可避免测出一些干扰发射的信号，它们是由火焰或无火焰原子化器的背景以及其他直流信号引起的。激发辐射的正弦或方波调制通常不会使原子荧光信噪比得到任何真正的提高，相反，甚至会引起下降〔451〕。

脉冲技术也应用于激发光源〔131,145,168,333〕。对于象空心阴极灯这样的光源，如用尽可能的最大电流工作而不出现强烈的谱

线自蚀，则可使原子荧光获得最大信噪比。用直流或连续波工作时，给定的灯所能获得的最大强度为使用的最大电流（不使阴极过热和烧坏灯所能用的电流）所限制。灯使用短脉冲电流工作，则有足够长的脉冲间歇时间以保持低的平均工作电流，这样可增加峰值强度和缩短总的信号观测时间。例如，如果在一恒定电流值 i_0 条件下能连续发射光谱辐射通量 $\Phi_{\lambda 0}$ （相当于荧光辐射光谱通量 $\Phi_{\lambda F}$ ）的空心阴极灯在1:10占空比脉冲条件下工作，而且平均放电电流保持不变，则峰值灯电流 i_{pk} 可提高到约 $10i_0$ ，因为

$$i_{pk} = \frac{i_0}{\omega_p f_p} \quad (3.1)$$

式中： ω_p ——脉冲宽度(秒)；
 f_p ——脉冲的重复频率(秒⁻¹)。

$$\text{由于} \quad \Phi_{\lambda pk} \sim i_{pk}^n \quad (3.2)$$

峰值灯光谱辐射通量 $\Phi_{\lambda pk}$ 至少增加至10倍 $\Phi_{\lambda 0}$ ，此处，对于给定灯的 n 通常在1~3范围内^[223,333]。因此，如果激发光源线的宽度或自蚀没有显著增加，则光谱辐射通量 $\Phi_{\lambda pk}$ 也可使荧光强度至少提高至10倍 $\Phi_{\lambda F}$ 。

当脉冲之间信号处理系统选通时，由分析元素发射和原子化器的背景发射等引起的噪声90%可被截止，这就导致平均荧光信噪比的显著提高。文献[145]在最佳条件下，以相同的测量时间，相同的平均电流值，推导出脉冲和连续工作的空心阴极灯的信噪比之比的表示式为：

$$\frac{[S/N]_{\text{脉冲}}}{[S/N]_{\text{连续}}} = \frac{1}{[\omega_p f_p]^{n-1/2}} \quad (3.3)$$

在脉冲工作时，因为 $\omega_p f_p < 1$ ，如 $n > 1/2$ ，则信噪比有提高。例如，如果灯在频率为1赫芝，脉冲宽度为40毫秒条件下工作，脉冲可按下列因数改善信噪比：

当 $n=1$ 时，因数为5；

$n=1.5$ 时，因数为25；

$n=2$ 时，因数为125。

按以上讨论，一个理想的激发光源应该是稳定的，有小的占空比的高效率的重复脉冲光源。许多元素的脉冲空心阴极灯以及脉冲可调染料激光器^[168]已获得了很好的结果^[32,143,144,146,291,294]。在写本书时，原子荧光光谱法中，使用脉冲激发光源的资料是有限的。

在实际应用中，对激发光源的选择应该考虑具体的分析要求，即被测元素的个数，基体类型，可能的干扰，以及在测定浓度下为获得合适精密度所要求的辐射强度。在原子荧光研究中常用的光源种类将在下节讨论。

3.2.2 光谱线光源

3.2.2.1 金属蒸气放电灯

金属蒸气放电灯是早期原子荧光光谱分析研究中首先被应用的光源^[102,286,424,445,446]。这种灯只适用于一些易蒸发的元素，如镉、锌、汞、镓、铟、铊和碱金属（除锂外）。内放电管通常用石英管制成，管中充有金属、低压惰性气体（一般为1~10托）并装有两个钨电极（有氧化物涂层）。内放电管装在抽空的玻璃防护罩中，以便在机械和热性能上得到保护。如要透过紫外辐射，防护罩上要开一个窗口，这样做可能引起放电管的过冷而导致辐射输出不稳定。为了防止这一弊病，防护罩上应装有密闭的石英窗，并再抽气，或者直接用石英作外罩。图3.2为一可透过紫外光谱的蒸气放电灯的简图。

蒸气放电灯通常用串联着扼流器的交流电源或者串联着电阻的直流电源供电。市售灯具有相当高的辐射输出，但当按照厂家所推荐的电流工作时，往往有强烈的自蚀^[231,446]。为减小灯的自蚀程度，灯必须在低于推荐的电流（通常为0.4~0.6安）下工作。用空气流冷却效果较差，并可能导致金属蒸气凝集在灯壁上，从而严重降低辐射强度。

发现只有镉、锌，也许还有铊蒸气放电灯对原子荧光光谱分析是满意的激发光源^[102,103,186,266,272,312,420,445,446]。精确控制

在最佳电流值下工作的镉和铟灯，其辐射强度约为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 瓦·厘米⁻²·球面度⁻¹ [141]。这样的强度对大约 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 微克/毫升浓度范围能激发出可检测的原子荧光，具体浓度取决于所采用的仪器系统（见5.7和5.3.9节）。

镉的灯电流对其荧光强度的影响示于图 3.3。取得最大荧光信号相应的最佳灯电流约为0.5安。图3.4给出灯在低电流和高电流工作时所获得的工作曲线的比较。在低电流且发射锐线时，其工作曲线的形状是正常的，但上端出现弯曲；当采用高电流且谱线由于自蚀而显著变宽时，曲线保持有正的梯度（即这种灯的性能像一种连续光源）。

即使在低电流条件下工作，镓和铟灯以及汞和碱金属灯（在很大程度上）仍表现出显著的自蚀，因而辐射输出较低。这样就导致检出极限很差 [375, 445, 446]。然而，这些灯被成功地用于研究某些原子荧光激发机理 [45, 313, 316] 以及在火焰中的激发过程和去活化过程 [10, 11, 197, 198, 217]。

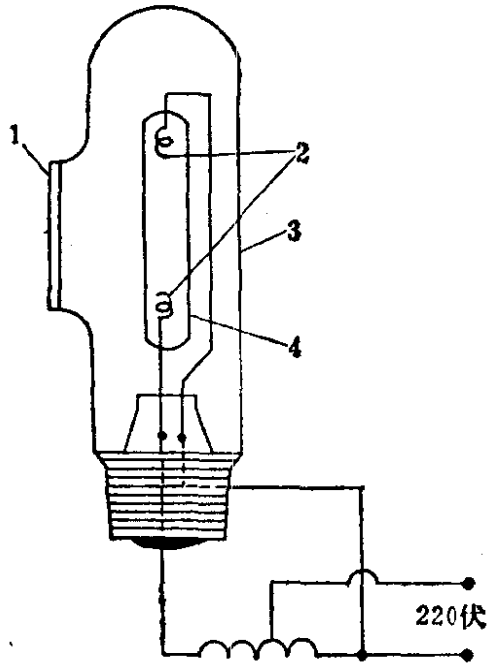


图 3.2 可透过紫外光谱的金属蒸气放电灯的简图

- 1—石英窗；2—灯丝；
- 3—外套；4—内管

被称为“汞笔灯”的普通汞光源或杀菌放电灯与之有相同的结构。这种灯由双镡石英管作成，内有两个电极，灯的一端封装在塑料座上。石英放电管可用移动罩保护。采用很低压力的汞或氖和低的工作电流（10~20毫安）可使灯较冷而发射窄的谱线。一般不需要空气冷却。总输出的90%通常集中于2536.5埃汞线上，这种灯可作为短波紫外辐射的强光源。灯电源为一高漏感抗型交流电源，它提供高的起动电压，当灯点亮时会自动降到正常工作电压。

由奥里尔 (Oriel) 光学公司制造的C-13-61 汞-氩灯常用于汞原子荧光的研究^[165,300,301,361,414,415,416]; 该灯具有下列参数: 外径6.5毫米, 全长110毫米, 当在最合适的电流17毫安工作并预热30分钟时, 2536.5埃光谱辐射强度约为 $0.15 \text{瓦} \cdot \text{厘米}^{-2} \cdot \text{球面度}^{-1}$ 。额定寿命为1000~5000小时。

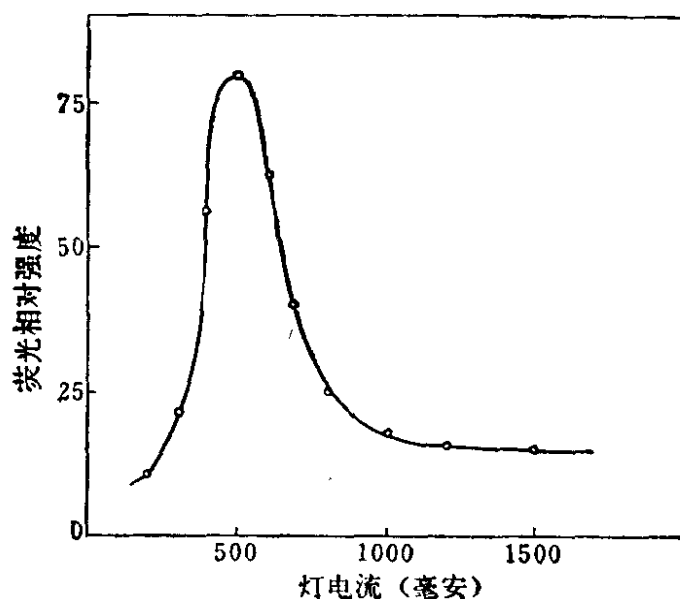


图 3.3 原子荧光强度与镉蒸气放电灯 (Wotan) 电流的变化关系^[16]

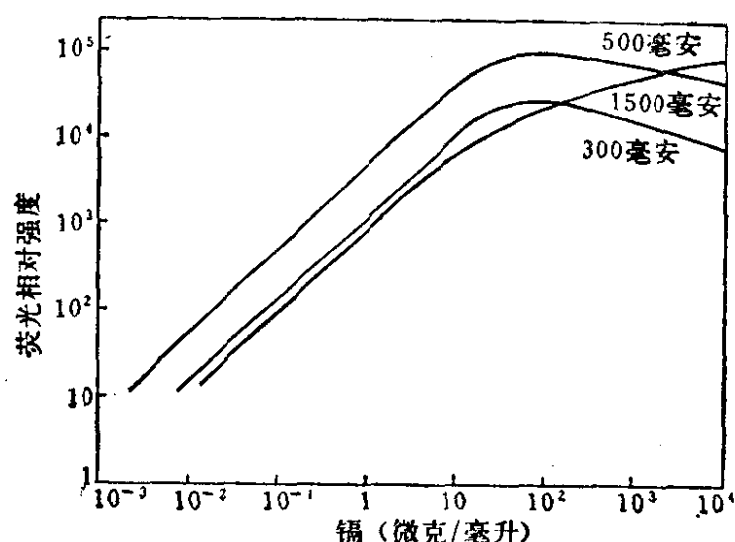


图 3.4 蒸气放电灯 (Wotan) 在不同电流下工作时所得的镉的工作曲线

90 瓦汞高压放电灯 (Philips) 已被发现能有效地激发一些元素的荧光, 这是由于光源谱线和原子谱线相重合, 或者被测元

素的谱线与强烈的光源连续背景相重合的结果^[312]。然而，即使谱线重合很好，例如铁（Fe2483.27—Hg2482.72埃）、铊（Tl3775.72—Hg3776.26埃）和镁（Mg2852.13—Hg2852.42埃），可获得高的检出极限，但实用价值不大。

可以得到这样的结论：常规的金属蒸气放电灯一般不能推荐作为原子荧光光谱法的激发光源，但镉和锌的金属蒸气放电灯却被证实是十分良好的光源。特别是对于这两个元素已经成功地制备了有优良特性的微波激发无极放电灯^[268,483]。

3.2.2.2 空心阴极灯

有关这种灯的结构和性能在别的文章已有详细介绍，读者可以参阅参考资料^[76]和^[79]。下节介绍只涉及一般性的知识，以及与原子荧光光谱分析特别有关的一些灯的最近研究动向。

3.2.2.2.1 标准空心阴极灯

设计试制标准空心阴极灯（包括各种非高强度灯）主要是为了满足原子吸收光谱的需要，即发射适当强度的、很敏锐的、没有自蚀的谱线。因此，开始试图用这种普通的无屏蔽的空心阴极灯来激发原子荧光，由于其强度很低，故并不因其完全失败感到奇怪^[342]。

现在大多数厂家所提供的屏蔽式小孔空心阴极灯输出的辐射强度比它们的早期产品要高。文献^[32]对卡尔蔡斯厂（西德）所提供的40个不同的屏蔽式空心阴极灯进行了绝对辐射测量，发现大多数共振线的辐射强度介于 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 瓦·厘米⁻²球面度⁻¹之间。某些灯，例如银、镁、铜和锰灯的输出甚至高出一个数量级。文献^[265]^[258]试验了许多珀金-埃尔默（Perkin-Elmer）

“Intensitron”灯和A.S.L.屏蔽灯作为原子荧光激发光源。这些灯中大约有15个元素在空气-氢或屏蔽空气-乙炔火焰中达到1微克/毫升或更低的检出极限（见表3.7）。很遗憾，屏蔽灯的强度对于极低浓度的检测来说仍然太低。

但是，某些屏蔽式空心阴极灯用短脉冲电源工作时已被证明是有用的，其原因已在3.2.1节解释过。脉冲灯除了信噪比得到

显著改善外，还发现具有快速预热和寿命较长等性能，并可应用于多元素原子荧光分析〔40,143,144,291,294,333〕。从表3.7中可以看出，大部分元素已获得了良好的检出极限。然而，应该指出，这样低的检出极限不仅可归因于采用脉冲技术，而且也是由于所采用的光学和信号处理系统有显著改善的结果。当将文献〔143,145,191〕中的检出极限和文献〔32〕中的检出极限相比较时，就能看到这一点。可以预料，空心阴极脉冲技术在不久的将来会引起更大的注意。

3.2.2.2.2 带有辅助放电的高强度空心阴极灯

为了改进具有复杂原子光谱元素的原子吸收测定，或者用标准空心阴极灯效果不好的那些元素的原子吸收测定，才研究了以下这种类型的空心阴极灯。其基本特点是使用两个独立的放电。其一是空心阴极放电，即在空心阴极内壁由溅射产生原子蒸气并在负辉区激发某些原子蒸气。其二是低压大电流电弧放电，它的作用是增加阳极柱中被溅射原子蒸气的激发。在这种灯的原始设计中〔380〕，二次放电发生在正常空心阴极的开口端，因而二次放电的阳极柱促使空心阴极内侧前端的阴极蒸气激发得到加强（图3.5）。这样可得到较高的总辐射输出和较好的发射线轮廓〔129〕。空心阴极灯（Sullivan-Walsh型）给出的共振线强度是标准的“开口”空心阴极灯的100倍，屏蔽空心阴极灯的20倍〔79,260,388〕。文献〔332〕对这类灯的辐射强度所作的报导使人有点不理解，或许是因为没有考虑发射线的真实轮廓。

沙利文-沃尔什设计的空心阴极灯已被用于激发许多元素的原子荧光〔123,258,259,264,345,368,428,429〕。特别是在我们的实验室里〔245,276,278,387,390,391,394〕已获得了显著的效果。证明这些空心阴极灯是很好的激发光源，在大多数情况下得到的检出极限，至少与现阶段研究的无极放电灯所获得的检出极限一样好（见表3.7）。这种灯显示出高的输出强度和好的稳定性，其操作也比其它高强度光源简单。其缺点是可作这种灯的元素范围有限，而且灯的寿命较短。引起寿命短的原因是由于这种灯必须在最大的第

一和第二工作电流下工作，这样常常导致阴极材料迅速损耗。特别是易挥发元素更是如此，同时使灯过热和损坏涂有氧化层的辅助灯丝。这种灯价格较高，需要两个电源，但作者并不认为这是缺点，因为某些其他类型的激发光源也需要较复杂和高价的电源。沙利文-沃尔什设计的灯没有大量生产确是很大的遗憾。

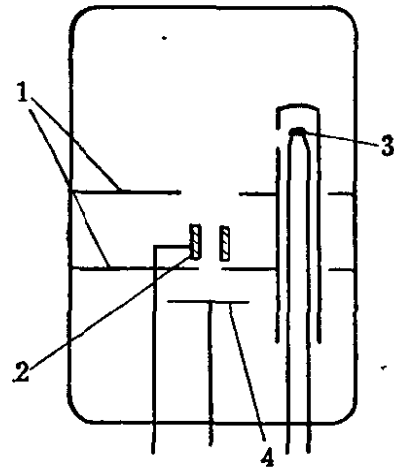
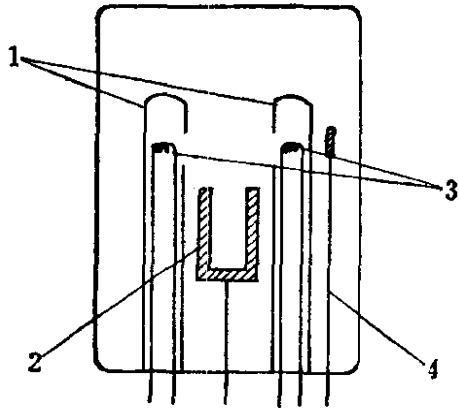


图 3.5 沙利文-沃尔什 (Sullivan-Walsh) 设计的高强度空心阴极灯的电极示意图^[360]

1—缩口屏蔽管；2—正常空心阴极；
3—辅助加强电极；4—共用阳极

图 3.6 勒韦 (Löwe) 设计的高强度空心阴极灯的电极示意图^[260]

1—放电限制板；2—圆筒形空心阴极；3—涂氧化物的加强电极；4—共用阳极

由勒韦 (Löwe) 新设计的高强度空心阴极灯主要用作原子荧光光谱的光源^[260]。其结构示于图 3.6。一个开口圆筒作为阴极，二次放电通过圆筒的中心^[408]和有中心孔的一个限制板。因为设计的灯要有最大强度，故孔径大小要选择能使空心阴极内部集有最大的辐射输出。采用这种放电结构，二次放电的阳极柱主要是限制在空心阴极的负辉光范围中，这样的灯比起沙利文-沃尔什的设计有两个优点：

(1) 通过使用小直径圆筒阴极来限制阳极柱，使阳极柱中的电子密度大为增加，从而提高溅射蒸气的激发效果；

(2) 高电子密度的阳极柱通过由第一次放电产生的原子浓度最高的区域。

勒韦 (Löwe) 的灯电源和沙利文-沃尔什的灯电源相似, 但它的强度却严格地依赖于第二次放电电流。而最大灯强度所需要的第二次放电电流是随每种灯的情况而异的, 但一般是在 100~300毫安范围内。

勒韦 (Löwe) 所设计的灯在原子荧光方面的性能已经有了评价, 并且就一些元素的屏蔽空心阴极灯和由 A.S.L. 公司所提供的空心阴极灯的性能作了比较。测量由不同光源激发的一些元素 (1 微克/毫升) 所产生的荧光信号的强度比较列于表 3.1。这些结果指出, 勒韦 (Löwe) 的空心阴极灯发射的共振线比沙利文-沃尔什 (Sullivan-Walsh) 的强得多。尽管这些灯在第一次高的放电电流中所发射的共振线有些变宽, 但看来仍为原子荧光 (特别是要求低的检出极限时) 很有用的激发光源。

除了文献 [258, 259] 列出过一些检出极限外, 目前对这些灯在原子荧光应用方面的研究尚无其他资料。部分检出极限列于表 3.1。

表 3.1 用不同的空心阴极灯光源激发的原子荧光强度比较

元 素	标准屏蔽 空心阴极灯	空心阴极灯 (Sullivan-Walsh)	空心阴极灯 (Löwe)
Ag	1	17	119
Au	1	12	50
Co	1	0.75	15
Cr	1	—	12
Cu	1	11	44
Fe	1	4	50
Ni	1	4	50

3.2.2.2.3 热空心阴极灯

在发射光谱中, 已采用热空心阴极灯作为激发光源 [207, 219]。在寻找用于激发原子荧光光谱的强光源时, 注意力也转移到这类光源上了。空心阴极灯可以在高电流下工作并获得高的辐射输出, 这样有希望提高荧光强度。

有人使用结构紧凑的热空心阴极灯来激发炉式原子化器中的

原子荧光^[274,275]。这些灯在高电流短周期内工作,并在产生过度的阴极溅射和发射线有明显自蚀之前关闭灯。除了某些易挥发元素的灯外,对荧光信号要提高到满意程度来说它们的发射强度还嫌太低。

文献[151,152]介绍过可拆式水冷热空心阴极灯的设计和性能,并用这种光源检查了18个元素的原子荧光特性。阴极(可调换)是一根石墨棒,一端钻一个小孔,用于装小量元素(约50毫克金属旋屑或粉末)。用一个1.2安、2千伏的高压直流电源供电。以1250欧电阻控制电流。灯内处在低压氦或氩(2~8托)气氛中。灯电流采用400~600毫安可得到最好的荧光信号。工作在4托氦气压力下的金热空心阴极灯的荧光强度和灯电流的关系示于图3.7。高电流的应用受到阴极中金属熔点的限制。不管实验参数是否完全适宜,利用这种灯对铜,银和金获得了如表3.7所列的结果。

在相同仪器装置和火焰条件下,用热空心阴极和两个市售高强度空心阴极灯(金和银,A.S.L.公司)激发的荧光,发现其结果大致相同。

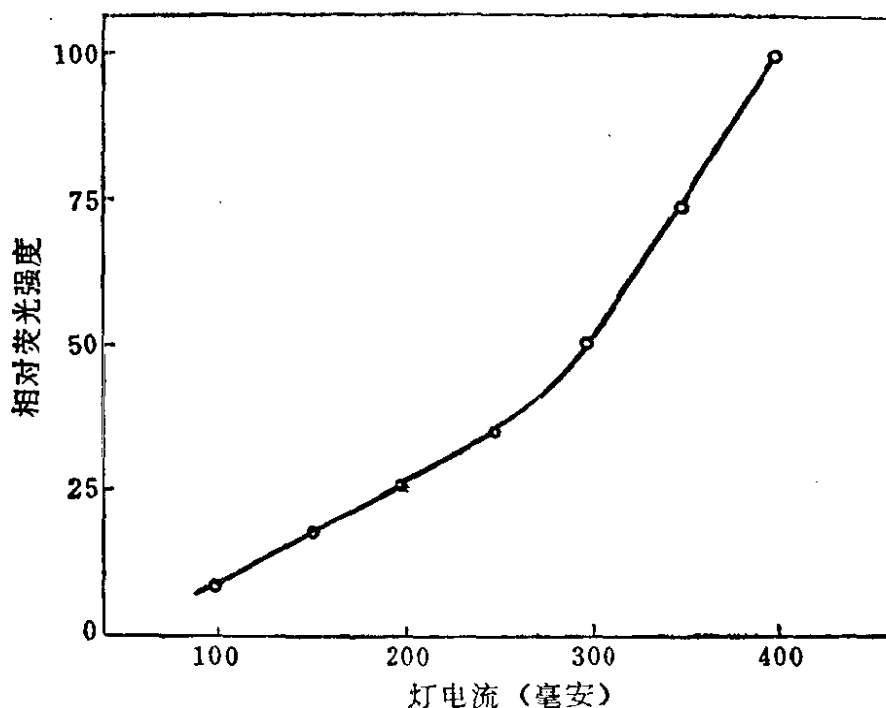


图 3.7 金的荧光强度和热空心阴极灯电流的关系^[151]

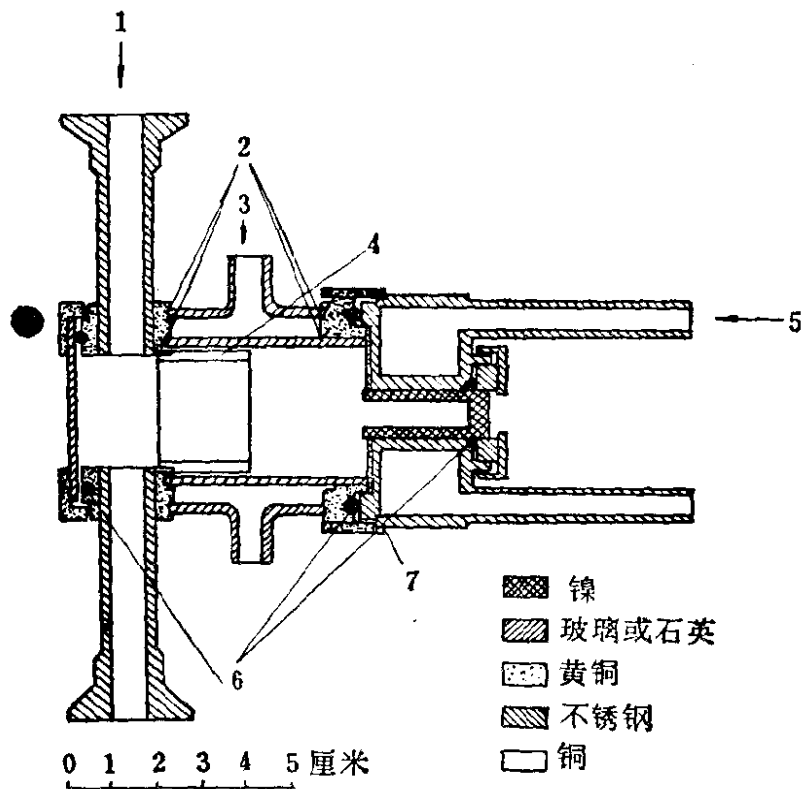


图 3.8 可拆式热空心阴极灯的简图^[349]

1—气体；2—玻璃与金属密封；3—水；4—阳极；5—水；
6—O形密封环；7—云母屏蔽

文献[349]在研究 12 个元素的原子荧光中所使用的可拆式水冷热空心阴极灯的简图如图 3.8 所示。用 200~500 毫安电流点燃灯，充入氩气，压力为 0.4~4 托，这取决于被研究元素的物理性质。灯的特殊设计——装有锥形镍阴极——允许快速调换阴极而无需拆卸灯。此外，阴极的冷却和屏蔽使灯在 10 分钟内达到稳定的放电条件。大多数元素都是以直径 6 毫米，厚 2 毫米的金属圆片放入镍阴极中，而镓和铊是以氧化镓和硫酸铊压在阴极底部。

作者将镓、铟和铊的热空心阴极灯的性能和相应元素的蒸气放电灯作了比较。尽管蒸气放电灯的发射强度较高(10~40倍)，但使用热空心阴极作光源对上述元素来说，还是获得了较好的检出极限。由此可断定，这主要是由于热空心阴极灯具有较适宜的发射线轮廓，它的有效的冷却和连续的净化导致发射很窄而没有自蚀的谱线。

可拆式热空心阴极灯可认为是具有中等强度的激发光源。它们常常由于结构的原因而被限制在有限元素的应用上。相当复杂的处理方法，特别是需要一个庞大而麻烦的真空系统，使得它们在日常分析中使用起来很不方便。这种灯的实用性在很大程度上决定于实验室的具体情况。虽然在某些特殊情况下这些灯是很有用的，但不能认为是原子荧光光谱分析的通用激发光源。

3.2.2.3 无极放电灯

3.2.2.3.1 概论

高频和微波频率的电磁场能有效地产生和加速电子，无需使内电极与等离子体接触就可维持气体辉光放电。这种无极系统是所有其他各种气体放电中最简单的系统，它不受由内电极系统所牵涉的某些问题和局限性的影响。因此，在适当的工作条件下，用高频或微波频率供电的无极放电灯是一种具有优良光谱特性的简单线光源。放电管充有低压惰性气体和某些易挥发纯金属或金属盐类（通常为卤化物）。

无极放电灯由于它的非等温特性产生一个所谓“冷等离子体”。大质量的粒子（原子，离子和分子）不能象电子那样在高频电磁场下运动，因而它的温度为 10^3K ，而电子温度为 10^4K 数量级^[35]。这就意味着有效激发的粒子几乎都是电子^[273,283]。这样的等离子体呈现“趋肤效应”，即放电限制在靠近管壁等离子的薄表层内（“趋肤”）^[68,180,283]。故它所发射的辐射不通过冷原子蒸气层，这有利于消除自蚀现象。因为在低压无极放电中包含了许多独立的可变参数，因此很难对等离子体的动力学和热力学性质作精确而详细的描述。对于一般的情况，读者可参阅文献^[196]、^[338]、^[376]、^[478]。

封闭式无极放电灯在高频和微波频率（ $10\sim 3000$ 兆赫）宽范围内都能有效地工作。有关评论文章都没有对各种类型的电源系统，就其输出强度、稳定性和与原子荧光有关的其他因素进行过充分的评论和估价。高频工作的无极放电灯（通常为 $10\sim 100$ 兆赫）大多数应用于原子光谱、荧光光谱的物理研究^[24,77,180,285]

以及近代的原子吸收光谱分析方面〔例如, 29, 30, 34, 36, 37, 208, 209〕。而在原子荧光光谱分析方面, 现只有两篇文章〔40, 188〕介绍采用了这些灯的。

已报导用微波频率比用高频可以更有效地把电能转变为辐射能〔174, 210〕, 而且灯寿命长〔210, 285〕。由于有这两个优点, 加上有现成的廉价微波发生器可利用, 因此, 原子荧光光谱研究用的无极放电灯一般就用2450兆赫的微波激发。

原子荧光激发光源用的微波无极放电灯的制备和应用的许多创建工作是由佛罗里达州立大学的温尼福德内和他的同事〔267, 268, 483〕以及伦敦帝国学院的韦斯特 (West) 和他的小组〔8, 71, 91, 105, 115, 433〕完成的。

3.2.2.3.2 微波电源和耦合装置

用市售微波发生器作无极放电灯电源已完成了原子荧光光谱分析研究的大部分实验工作。发现频率为2450兆赫、功率为150瓦的医用理疗装置就可用作微波源。微波发生器的心脏是“磁控管”。这个管子实质上是工作于磁场中的真空管, 用它来直接产生微波能量。

由于大多数市售微波发生器是给医用理疗装置特殊设计的, 所以从分析角度考虑它的功率输出的稳定性通常是不够的, 这样的发生器出现明显的电源频率调制, 并可能会有不稳定的功率输给磁控管振荡器。当使用同步解调的交流放大器作主电源时, 造成电源纹波叠加到微波输出上常引起干扰。因此, 磁控管宜采用稳流电源。

为光谱分析专门设计的现代微波发生器 (例如伦敦电气医疗设备公司生产的Microtron 200 Mk. II型) 的磁控管采用低波纹直流电源。在Microtron 200型微波发生器中使用JP2-0.2磁控管所作的试验指出: 电压稳定到 $\pm 0.1\%$, 微波功率输出的波动为3瓦; 电流稳定到 $\pm 0.1\%$, 功率输出只波动0.1瓦〔8〕。应该强调指出, 光谱输出的稳定性不仅取决于电源的稳定性而且也取决于微波功率转变成辐射的效率。此外, 微波能量的调制可以改善短时

和长时间光谱输出的稳定性（参阅3.2.2.3.3节）

现在已有许多合适的微波发生器可以采用。它装在仪器内部附有必要的耦合单元-反射功率计，或者作为附件供应。为了保护发生器，微波能量应耗散在气体放电中，或末端负载上，而不反射到磁控管的电缆上，否则就会引起过热，有可能损坏磁控管的阴极。从反射功率计可以直接读出未被气体放电腔或其他末端负载吸收的功率瓦数，它的使用对发挥最大效率和安全调节都极为有利。

微波发生器的能量由同轴输出电缆输出，并通过谐振腔或定向天线耦合到放电灯中。灯必须吸收足够的能量才能进行蒸发、激发和保持持续放电。无极放电灯的工作效率在很大程度上取决于对这些耦合装置的适当设计和选择。

定向天线首先为医疗上用的理疗设备而研制的，它是由天线和用于定向微波光束的金属反射器所组成。其传递微波的性能优于任何其他装置。发现A型天线十分适合于某些放电灯的操作^[267,268]。但是这种天线用于操作各种灯（特别是很难挥发的化合物）时的主要局限性是，缺少保持放电灯中合适的金属蒸气压所需的热能。这种现象产生的原因是A型天线把微波能量耦合给灯的效率低于谐振腔所致。由于微波放电本身发热，因此灯要插入装有石英纤维的石英绝缘套中，并直接安装在天线上面；或者将灯封闭在专门的石英真空套中^[483]。如图3.9所示的这种安置可以排除外来吹风引起的不正常工作。C型天线耦合效果较差，因而不适用于原子荧光光谱法^[267,268]。

当谐振腔的谐振频率和微波源的频率相匹配时，谐振腔就将微波能量输给放电管。当这个频率和阻抗匹配相适应时，从谐振腔反射出来的功率达到最小值。谐振腔效率愈高，反射的功率就愈低。利用镀银的谐振腔壁可得到较高的Q因数。谐振的条件和负载的Q因数在放电开始后，和放电条件有变化时，通常会发生变化，过热对它们也会产生不利的影晌。因此，为在宽范围的放电条件下能有效地工作，提供调谐和匹配的便利，以及对谐振腔

的直接空气冷却装置是有好处的（对于某些类型的腔体来说甚至是很重要的）。一种与放电条件及放电灯中的材料无关、而只需要简单调谐的谐振腔是比较适用的。

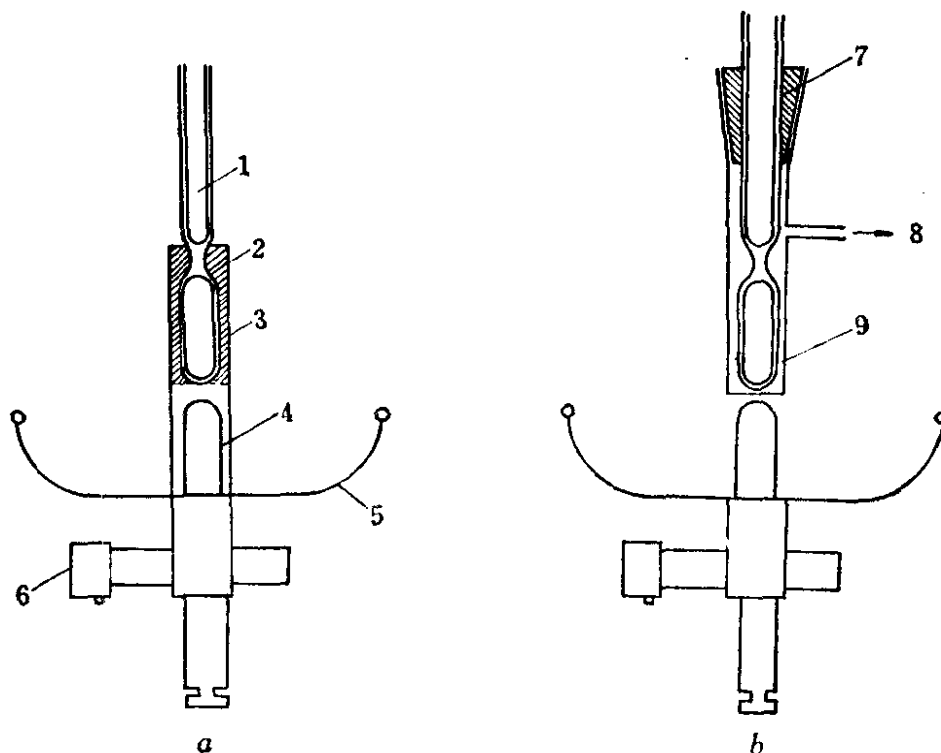


图 3.9 装有石英套 *a* 和真空套 *b* 的 A 型天线^[483]

1—无极放电灯；2—石英纤维；3—石英套；4—天线；5—反射器；
6—同轴连接器；7—聚四氟乙烯固定架；8—进入真空泵；9—真空套

已经研究过各种型号的微波谐振腔^[168]。然而，在这些腔当中，以 $1/4$ 波同轴谐振腔（“Evanson”）和 $3/4$ 波同轴谐振腔（“Broida”）最普遍。还有属于这两种基本型号的其他各种改进型号。这些腔的调谐杆位置，耦合调节和空气冷却装置各不相同^[8, 91, 172, 190, 280]。

在大多数使用无极放电灯作光源的原子荧光研究中，都是采用电气医疗设备公司生产的 $1/4$ 波和 $3/4$ 波谐振腔（型号分别为 214L 和 210L）。214 谐振腔（图 3.10）效果较好，其外壳尺寸直径约 2.5 厘米，长 6 厘米，并有与腔的纵轴成直角的耦合调节器，同轴输入连接器与冷却空气入口为一整体，主调谐杆与腔的轴在

同一直线上。有缝的可动杯可以取下，便于观察放电管。腔体有两个冷却空气入口，如果需要保持放电冷却，则要使用和同轴连接器相同轴的空气入口。这个空气入口可使大部分空气进入腔内冷却放电。如果放电灯的温度允许升高，则可使用与同轴连接器成直角的那个冷却空气入口。这样做可使连接器及其聚四氟乙烯绝缘层保持合理的温度，而对放电灯不至于过分影响。

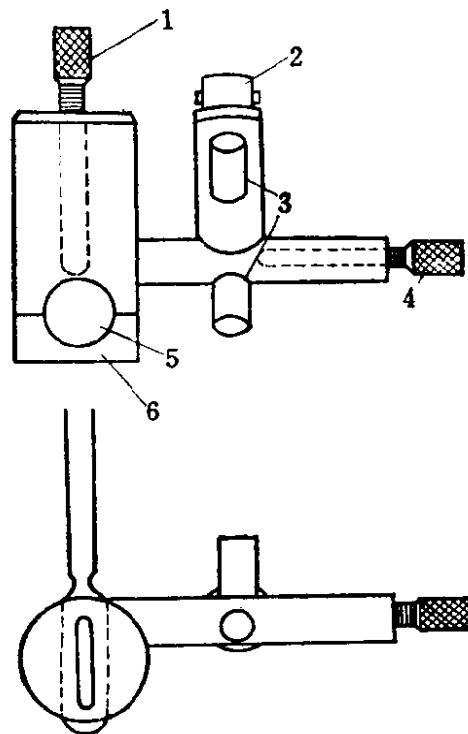


图 3.10 1/4波谐振腔的简图 (No.214 L, 伦敦电气医疗设备公司)

1—调谐杆；2—同轴连接器；3—空气入口；4—耦合调节；5—放电处；6—有缝的可动杯

这种腔的调谐是稍麻烦些，因为两个调谐杆在操作时相互有影响，为达到最好效果，必须将每个调谐杆来回反复调节。所以有必要建议使用反射功率计来指示腔的最佳调谐。

对某些元素来说，使用214 L腔是相当满意的[72,73,106,107,108,112,113,118,191]，但是也存在着一些缺点。往往由于在工作期间灯内的蒸气和凝集相的移动而破坏了调谐，而在工作期间重新

调谐是很不方便的。在多数情况下需要空气强制冷却,虽然它不能完全消除热造成的不稳定性,也不能防止局部受热(热斑)。此外,还可能在放电管的外侧放电,引起腔体内部抛光面损坏,从而影响耦合效率。

210 L 腔(图 3.11)为一直径约 5 厘米,长13厘米的圆柱体,它有一个与放电灯同轴的可调隙,和一个与放电灯平行而偏于一侧的调谐杆。腔可用空气冷却,并设有与放电灯成直角或者与放电灯在同一直线上的孔。一般只需要简单的调谐。这一点和 214 L 腔要求精密的调谐形成显著的对照。由于灯几乎全部“埋”在微波场内,用较难挥发的或易挥发的金属物料制成的灯均能够达到平衡条件,因为灯中物料无论怎样运动,总是在微波场之内。此外,圆柱形腔由于排除了外界吹风,在某种程度上起着恒温灯的作用。

显然, 3/4 波腔的热稳定性和所得到的微波场的均匀性是靠高的耦合效率取得的。又因腔的 Q 因数较低和热容量较大,故其预热时间显著增长。一般地说, 210L 腔必须在比 214L 腔高约 25% 的功率下工作,并且要求有较高的充气压力。在 210L 腔中激发的许多无极放电灯光源已获得了很好的原子荧光结果 [5,71,73,,112 118,119,157,158,193]。当放电灯用电子学方法调制时,也证明这种腔是满意的 [71,118,126,399]。

有人建议用附加电容调谐器来提高 Broida 3/4 波腔的耦合效率 [8,91,179],其主要优点是改善预热时间。

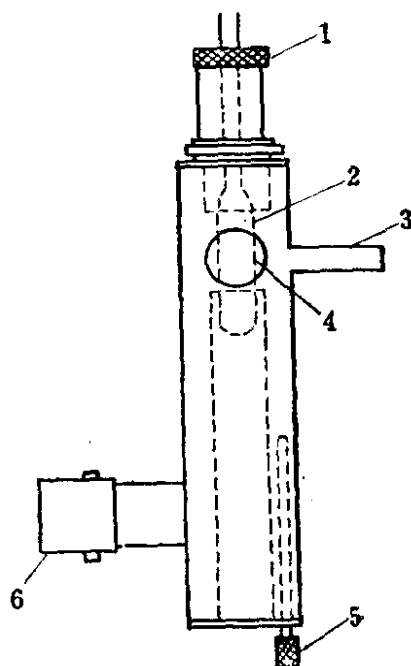


图 3.11 3/4 波谐振腔的简图
(伦敦电气医疗设备公司生产的
No.210L)

1—同轴缝调节器; 2—灯; 3—空气入口; 4—放电观察孔; 5—调谐杆; 6—同轴连接器

有些研究工作也采用了如图 3.12 所示的锥状矩形腔〔267,268,483〕。它的耦合效率比上述两种腔要低,因此,对大多数放电灯来说,要获得大的正向——反射功率比值是很困难的。然而,它却具有另外一些方便操作的特点:如对许多灯来说,谐振腔可以在没有强制空气冷却条件下工作,甚至在灯要求冷却的情况下,腔本身也不会发热起来,而且它在操作时不需要调谐。细调谐可借改变灯在腔槽中位置的变化对调谐只有轻微的影响。

上述所有的耦合装置,都是使用简单的泰斯拉 (tesla) 线圈真空检漏器引燃放电的。

应该指出:把适用于一定耦合装置条件的无极放电灯放在另一种耦合装置中工作,通常性能是很差的。因此,文章中在叙述无极放电灯时必须说明所采用的耦合装置,否则就容易将灯的性能搞错。

3.2.2.3.3 调制

在早期的原子荧光研究中,微波激发的无极放电灯是以直流方式工作的(并配合用直流放大器放大)〔106,108〕,或者使用机械切光器调制,与分光光度计的交流放大器的频率相匹配〔73,114,268,483〕。这两种系统的缺点是明显的,以直流方式测量时,无法区分原子荧光信号和火焰发射信号。而用机械切光器,实际上阻挡了一部分辐射进入原子化槽,因此对可能得到的检出极限产生不利的影响。

电子学调制(调谐在检测系统的频率上),无需机械切光器,并可以使光源和原子化槽之间的距离缩短,这样也就允许激发辐射以较大的立体角照射原子蒸气,从而使检出极限得到改善。

已建议用两种基本方法进行微波能量的振幅调制。文献〔71〕和以后的文献〔399,438〕介绍了用电子学调制无极放电灯的方法,它是通过一个变压器将低压交流信号(正负峰间电压约12伏)耦合进磁控管的阳极回路,这是电子学调制的第一个方法。这个方法具有一定的缺点。由于变压器铁心材料的磁饱和,因而变压器初级绕组中的原调制波形不可能在微波输出中得到精确地

重现。况且，所能利用的频率和波形受到变压器的限制，一般说来，变压器对低频正弦波形才最有效。尽管有这些局限性，但这种调制系统对原子荧光研究中使用的许多无极放电灯来说是满意的〔71,117,118,157,399〕。采用这种调制原理而研制的调制单元(例如伦敦电气医疗设备公司生产的Microtron电子调制单元)，频率为50~400赫，这在大多数原子吸收，火焰发射分光光度计上已经满意地使用了。

电子学调制的第二个方法，是在磁控管电源的稳定元件误差检测点或参考点上直接加入调制波形。在这种情况下，调制容易受功能发生器的小功率信号的影响，这些小功率信号可以为正弦，方形，三角形或脉冲波形。文献〔126〕研究了在不同微波功率下的各种调制波形。就辐射输出强度而言，发现最佳工作频率约为20千赫(方波)。此外，还发现稳定电路调制法产生的噪声和漂移低于变压器耦合调制所产生的噪声和漂移(见表3.2)。

表 3.2 最佳操作条件下，一些采用交流和直流型微波激发的无极放电灯的噪声和漂移〔126〕^①

无极放电灯材料	波 长 (埃)	最佳功率 (瓦)		每 30 分钟测得的平均 噪声振幅			漂 移 % / 小时		
		直 流 型	交 流 型	直 流 型	交 流 变 压 调 制 ^②	交 流 稳 定 电 路 调 制	直 流 型	交 流 变 压 调 制	交 流 稳 定 电 路 调 制
Cd	2288.0	60	35	2.2	1.3	0.3	-3.6	-1.2	-1.0
Hg	2536.5	38	25	2.5	2.6	0.5	-4.6	-1.7	-1.2
Zn	2138.6	65	38	1.0	0.4	0.4	-3.5	-1.7	-1.2
Sb-I ₂	2311.5	40	25	2.7	1.3	0.5	-4.3	-1.5	-1.2
Se	1960.3	38	25	3.1	1.6	0.7	-2.8	-1.3	-1.3
As-I ₂	1937.0	40	28	1.8	0.7	0.4	-2.5	-0.9	+0.2
Pb-I ₂	2833.1	50	30	3.0	1.7	0.9	-5.8	-2.3	-1.5

① 具有二个电容调谐短线的一种 3/4 微波腔 (Broida);

② 调制频率 20 千赫。

这两种调制器的调制度是由调制波形的振幅来控制的。无极

放电灯放电不熄灭所需的调制度取决于灯的类型（例如元素和充入气体），同时也和调制频率有关。在高频（约100千赫）时，调制度可接近100%，但在低频（约100赫）时，由于放电中离子寿命有限，其有用调制度只能达到70%。因为电压对磁控管的功率输出曲线是非线性的，所以要得到相同调制深度所需要的电压是随功率输出而变化的。这事实上就意味着，如果要保持相同的百分比，则在功率变化时，就必须重新调整调制深度。

总之，微波激发的无极放电灯用电调制比非调制或机械调制好，它具有长时间和短时间的稳定性，较长的寿命（由于有效微波工作功率较低的结果），和较高的输出强度，它也可使用相敏放大系统，以提高测量中的信噪比。

3.2.2.3.4 无极放电灯的结构

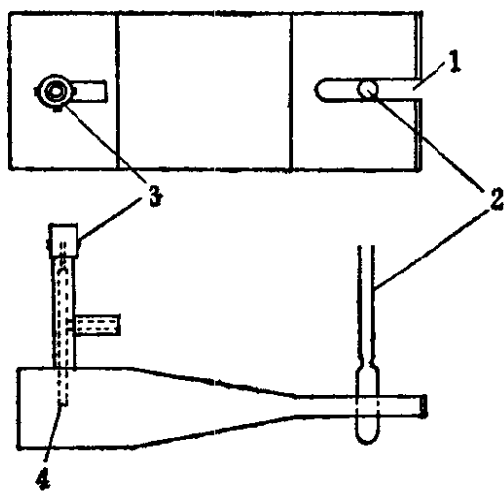


图 3.12 锥状矩形腔简图

- 1—灯槽；2—无极放电灯；
- 3—同轴连接器；4—耦合调节

微波激发的无极放电灯是一种透明石英或玻璃的封闭圆柱形管，内径为3~12毫米，长30~40毫米，壁厚约1毫米，内装少量被测元素或它的一种化合物和低压惰性气体。两种典型的无极放电灯的形状示于图3.13。真空护罩型的无极放电灯可保证放电的热稳定性，从而得到一种很稳定的光谱输出。这种灯要得到稳定的单元素强光源所需的微波功率比许多常规的无护罩型灯约低25%。真空护罩型灯的预热时间

也是相当短的〔8〕。因为内管能获得较高的工作温度，正是这个原因才采用较难挥发的元素或化合物作为灯材料，例如用铅代替碘化铅。此外，可以使用真空护罩型灯作为含不同挥发性元素的多元素光源〔97〕。

在大多数情况下，为了透过紫外辐射和阻挡通常在谐振腔中

产生的高温，灯必须用石英制作。对于那些可与石英壁反应的元素（如碱金属，镁等），石英表面必须经过钝化处理，即石英管内表面硼化处理。其方法是，首先将表面用硼酸的饱和溶液润湿，然后将灯置于炉中，在约 400°C 温度下加热数小时，使形成硼硅玻璃的保护层。用派来克司 (Pyrex) 玻璃（硼硅酸盐）代替石英来制作碱金属灯时，玻璃的内表面必须用40%的氢氟酸洗涤。这样可去掉一层硅，从而得到富硼玻璃。两种保护方法都是基于这样一个事实：即碱金属不会侵蚀硼玻璃和置换硼，因为 B—O 键的稳定性与 Si—O 键相比弱得多。然而，也发现这两种方法仅对某些金属有效，并只能工作几小时〔6〕。

文献〔6〕报导用双层玻璃制备了碱金属（除钾外）和镁的高强度长寿命的无极放电灯。内层为抗钠蒸气的无硅玻璃，外层为一般钠玻璃。在处理时必须十分小心，不要碰伤抗钠玻璃的内层，否则很容易遭受腐蚀。对于这些灯建议采用 Brioda 型空腔

（电气医疗设备公司，No.210L）进行工作。

X93 双层玻璃对紫外波段的光谱透射受到限制，在 3000 埃以下透射率很低。为制备满足原子荧光光谱分析用的镁灯，需要首先将石英窗封闭在双层玻璃的开口端，然后按照通常的制备方法进行。这种灯要在水平位置上工作，并将封有石英窗的一端放在空腔（1/4 波 Evenson 型空腔）外面，因为只有热的镁蒸气才会腐蚀石英〔6〕。

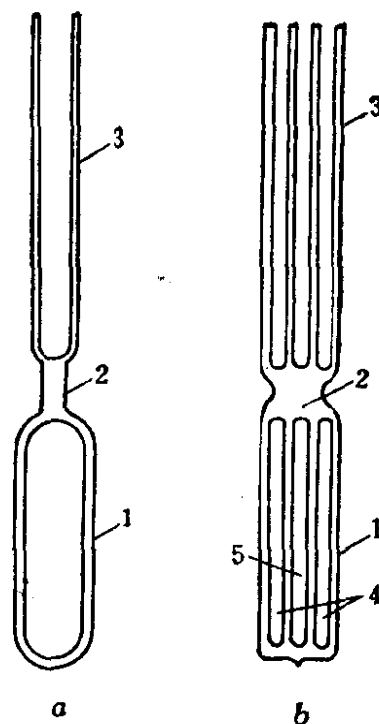


图 3.13 典型的无极放电灯
 a—内径为 9 毫米的一般灯；b—有真空护罩（双空腔）的灯
 1—灯管；2—封口；3—灯把；
 4—外空腔；5—内空腔

放在一般灯管中的材料，在 200~400°C 时必须是容易蒸发（蒸气压约有 1 托）的，并有最大的稳定性和强度。因此是采用金属还是采用易蒸发的金属化合物就根据这一要求来决定。对纯元素灯大多数采用那些较软的金属，如汞^[73,97,483]、锌^[97,483]、镉^[97,270,483]、硒^[97,105,106,483]、某些碱金属^[6]、镁^[6]等。在特殊的情况下，也可采用较不易挥发的元素，但灯需要在较高的功率下工作^[8,97]。文献^[108]曾使用纯碘灯来激发铯。

金属的碘化物或氯化物几乎专为获得比某些纯金属还高的蒸气压用的。由于这些化合物没有现成的，或者很容易水解，难于处理和保存，因此曾介绍过许多关于这些化合物的特殊制备和引入灯管内的专门技术^[115,268,483]。在大多数情况下，是利用纯金属和卤素的合适反应制备的，或直接在灯内进行反应制成，或利用升华来制备，其中以后者为最常用。微克量的物质可以其水溶液标准精确地引入灯内，然后通过抽气在真空条件下把水除去，剩下的化合物则慢慢升华而附着在灯壁上^[91]。

现在已制作了许多适用于作原子荧光激发光源的金属卤素灯。铝、钛、锆^[112,118,483]、铋^[108,193,483]、碲^[105,106]、锡^[72]、铅^[71]、锑^[107,483]、砷^[111,114,115]、锗^[113,119,483]、硅^[117]、铍^[191]、银、金、钴、铬、铜、镓、铟、镉、铟、镁、锰、镍、钨和铈^[483]等金属的碘化物灯证明是很满意的。通常建议在金属碘化物中金属量要稍过量^[115,191,483]。曾报导过，对钒^[112,118]、铊^[73]、钼^[118]、钡、铂和金^[5]、银^[5,114]、铁^[107]、锰^[158]、钴^[114,173]、镍、铬^[97,114,306]和锂^[6]来说，它们的金属氯化物灯比其相应的碘化物灯的光谱特性还要好。

已经发现有时加入少量的汞是有用的，特别是出现元素被吸附于石英壁的问题时。汞可以防止吸附，这大概是由于形成汞齐的缘故；然而，如采用较高的充气压力也会有类似的效果^[115]。现汞已用来作无氩条件下起始放电的载气，和作为氯化亚铜-汞齐灯的清洁剂^[22]。文献^[268]中已试验了各种金属汞齐和金属碘化物-汞齐灯，并断定尽管这些灯的光强度比金属-金属卤化物为

高，但它的高噪声却抵消了这一优点。

在制备微波激发无极放电灯时，要制订一个选择灯内材料的统一方案是不可能的。因对一定的金属蒸气压的要求不是与下列灯的参数无关，而是与它们有密切关系的。这些参数是，灯直径；充气压力；灯内材料的量；激发的形式；所用的微波功率；耦合装置的形式等。这些可变因素的影响将在后面讨论。

无极放电灯最重要的特性之一是可以较简单地在实验室制作。虽然现有市售灯可以利用（例如英国 E.D.T Supplies 等生产的具有良好光谱特性的灯），但是大量的原子荧光光谱研究工作仍然集中在高强度无极放电灯的研制上。

文献[267][268]报导的制备灯所用的真空系统示于图3.14。这个系统是根据以下条件设计的：使用“O”形环封口，清洁时容易拆卸并能在约 10^{-6} 毛压力下工作。活塞 V_3 将工作支管和第一支管分隔，从而允许第一支管系统可以连续工作。工作支管 M_3 仅在制备灯时才连接上；由于它们的体积很小，所以在几分钟内就可抽空。油压力计 G_2 可以在高真空下用活塞临时断开，它用于测量灯的气体压力，测量范围为0.1~10毛。

虽然制造各种灯的方法稍有不同，但在大多数情况下，一般制作方法还是相同的[267]。冷阱 T_1 中装有液氮，电离真空计 G_1 用于检查真空度是否在 10^{-6} 毛以下。如有必要的话，气体支管 M_2 可以抽真空。抽真空后，关闭 V_4 。空灯管封闭在工作支管 M_3 上，然后接上装有金属或金属卤化物的石英细管 F ①。工作支管在 S_1 处和第一支管连接，将 T_3 置于液氮杜瓦真空瓶中。通过转动活塞 V_3 ，可将工作支管抽真空。用富燃氧手提喷灯小心地将空灯管加热到石英发红色辉光为止。空灯管要彻底去气，特别是在作封口用的细颈部要彻底去气。灯冷却至室温后，金属或金属卤化物慢慢升

① 某些金属和金属卤化物在升华时迅速分解，因此必须从灯管底部升华进入灯内。对于这样的元素，空灯管要特制，即在灯管下部通过细颈连接一个石英小泡。空灯管在真空条件下经过焙烧之后，物料升华进入灯，然后封闭下面的细颈。用此方法曾制作了充有镍，钴，铁，钙和镁碘化物的灯[267, 268, 483]。

华进入灯管中。旋开差动压力计 G_2 的活塞，工作气体通过阀门 V_5 中的一个进入气体支管 M_2 。稍为打开计量阀 V_4 ，使压力升高到在 G_1 上的读数接近于满刻度。关闭 V_4 后，系统抽真空至约 10^{-6} 毛，这种冲洗过程在几分钟内就可完成。然后关闭 V_2 ，切断 G_1 ，并再打开 V_4 ，使更多的工作气体进入系统。工作气体的充气压力在 G_2 上读出，并用调节 V_2 和 V_4 进行控制。当达到所要求的充气压力时，用手提喷灯火焰将灯小心地封口（灯管局部浸在冷水

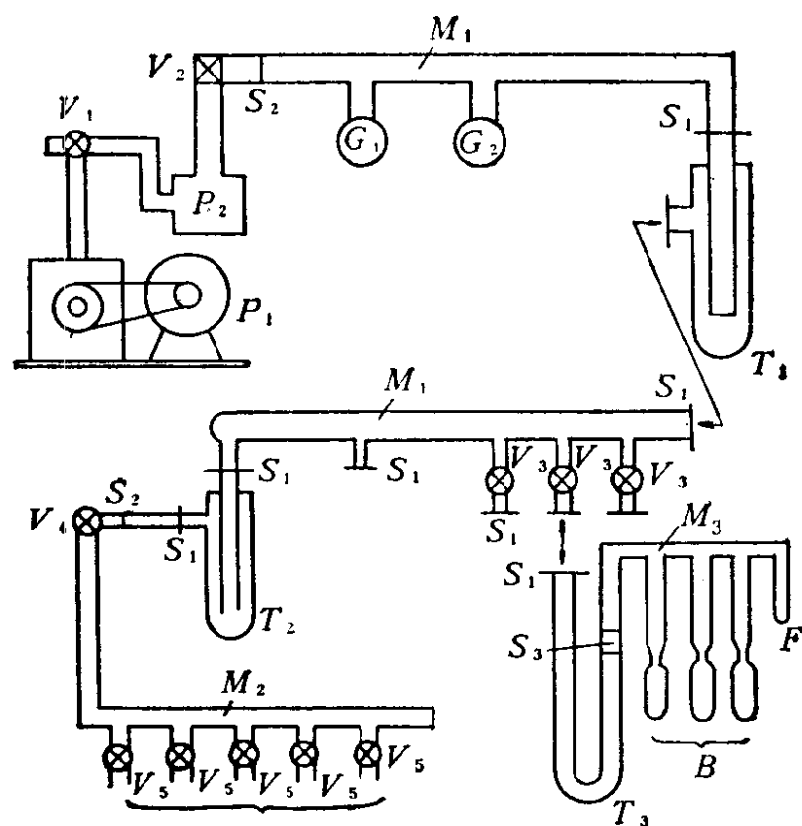


图 3.14 制备无极放电灯所使用的真空系统 [267]

P_1 —机械泵； P_2 —油扩散泵； V_1 —内径10毫米的真空活塞； V_2 —风盒封闭真空阀； S_2 —Kovar-Pyrex 封口； G_1 —冷阴极放电规（电离真空计）； G_2 —油差动压力计； S_1 —Viton “O” 形环连接器； T_1 —液氮冷阱； V_3 —内径2毫米的高真空活塞； S_3 —石英-Pyrex 封口； V_4 —膜封计量阀； V_5 —膜封开关阀； T_2 —分子筛阱； T_3 —液氮冷阱； M_1 —第一个支管（Pyrex 玻璃）； M_2 —气体支管（Pyrex 玻璃）； M_3 —工作支管（石英）； F —石英细管； B —空灯管； C —惰性气体瓶的接头

中)。在封口操作时，进行均匀的密封是重要的，要避免毛细掺杂，否则灯在使用过程中可能产生过高的噪声。灯封闭之后，关闭 V_3 ，打开 V_2 ，允许此系统再继续抽真空。从系统上取下工作支管组，并将制作好的灯与工作支管 M_3 分开，再将灯的断开处用火焰烧光滑。工作支管在下一次使用之前必须彻底清洗干净。

3.2.2.3.5 影响灯的光谱特性的因素

大家知道，微波激发的无极放电灯的强度和稳定性易受许多可变因素的影响，如灯的直径和容积，充入气体的性质和压力，引入灯管中的材料的性质和质量，以及通过一定的耦合装置供给灯的微波功率等，这些因素中大多数是相互联系的，并引起金属蒸气压的变化。目前还没有足够的资料，可用来正确估计这些可变因素中的每一因素的影响，特别是它们之间的相互作用。运用经验方法和常常不去考虑每个参数之间的关系来选择合适的可变因素，可使灯的性能得到明显的改善。因此在评论文章中，发现矛盾的陈述是不足为奇的。再是，只有少许结论适用于多种元素，而一般只适用于一个元素，或者至多一小部分元素或它们的化合物（它们在给定的工作温度下，可产生较大的蒸气压）。

每一个可变因素对微波激发的无极放电灯的影响情况可概括如下：

灯尺寸的选择（灯直径和灯管长度）主要取决于所用材料的蒸气压和采用的耦合装置的效率。对 A 型天线和谐振腔两者来说，发现在大多数情况下，灯管的直径为 8~9 毫米和长为 2.5~3 厘米时，噪声、寿命和强度之间的关系可得到最好的协调^[91,268]。一般直径小的灯由于原子碰撞灯壁的频率较高（特别是在大功率下），灯的寿命较短。当采用较不易挥发的材料时，尺寸小的灯具有某些优点，因为这样的灯能在相当高的温度下工作，并有较高的积分线强度。但由于谱线过度变宽和自蚀，往往使分析信号有所下降。灯的长度上限受放电等离子体大小的支配，当放电等离子体不完全充满灯时，会发生强度波动。对于很容易挥发的元素或化合物（如汞）来说，采用较大尺寸的灯较为有利，因为放

入灯内的材料的量和所用的微波功率一定时，蒸气压降低。可是，采用大的灯多少会受到某些耦合装置结构的限制。

惰性气体的性质和压力会影响被吸收的微波能量转化成辐射的效率。在一定微波功率下，自由电子的浓度取决于元素的电离电位。对于有较高电离电位的充入气体，需要较高的气体压力才能得到相同的电子密度。因此，充气压力影响着放电等离子体中的电子分布和电子的能量。一般情况，在低的充气压力下（高的电子温度），无极放电灯处在相当高的温度下工作，原子蒸气浓度主要是由热产生的。在这些条件下，可发射较强的激发电位的谱线。在高的充气压力下（低的电子温度），放电灯在低得多的温度下工作，因而，低激发电位谱线的发射占优势。在这样的情况下，溅射也参与产生原子蒸气，特别是当非挥发性元素或化合物用作灯内物质时，情况更如此。上述两种机理均强烈地受到所采用的微波功率的影响^[360]。

充气压力对灯的使用寿命也有影响。一般情况下，充气压力越高，灯的使用寿命就越长。这种现象与因吸气作用和扩散进入灯壁材料中的除气率有关。压力很低时，除气过程使原来的充气压力迅速降低，使灯的使用寿命大大缩短。当然，在高压力条件下也产生除气过程，但实际上，从灯气氛中除去的充入气体的总量是相当小的，因而灯的使用寿命就较长。可是已经发现，当低压力的灯失效时，可将灯放在火焰中加热几秒钟，就呈现明亮的橙色，而使灯得到恢复，这种灯通常可再点燃，并能以原有的强度工作一段时间。

应该强调指出，灯寿命不仅受灯中气体的除气影响，而且还受到灯中材料和灯壁材料反应，金属材料对石英的扩散，电子对灯壁的碰撞等因素的影响。在高的充气压力时，假设灯中带电粒子的平均自由行程较短是合乎逻辑的，这样粒子碰撞灯壁的机率就可能降低，因此在这种情况下，灯的使用寿命也就增加。

在以前的实验中，最经常采用的充入气体是氩气，压力为1~10托^[91,105,115,268,483]。选择这一条件的原因通常没有加以阐明。

在文献 [358, 360] 中，彻底研究了充入气体的性质和压力的影响。这里，采用沸点差异很显著的三种金属汞、镉和锰（呈氯化镉状态），研究了氦、氖、氩和空气作为充入气体以及在很宽的压力范围内 ($10^{-4} \sim 10^{-2}$ 托) 对各种灯的光谱特性的影响。充入的材料重量为 5 毫克，通过 A 型天线将微波能量耦合至放电灯中。得出的结论是：对所有研究的放电灯来说，应该选择氦作为充入气体，因为在较高的压力下可获得较强的发射和荧光强度（在高气压下，灯的寿命是最长的，蒸发主要属于热蒸发）。镉的结果示于图 3.15 和图 3.16。每一种惰性气体的峰值强度（图 3.15）按它们的电离电位顺序出现，氦（最低的电离电位）的峰值出现在最低气压处。镉灯的最大强度是用充入约 1 托氦气获得的。图 3.16 表示出，充氦气的镉放电灯，在不同功率下可观察到的最大强度。相对发射强度在达到最大值后，随着气压的增加迅速降低（在微波功率较大时更为显著），这大概是由于放电区中心和灯壁之间的温度梯度较大，引起强烈自蚀的缘故。

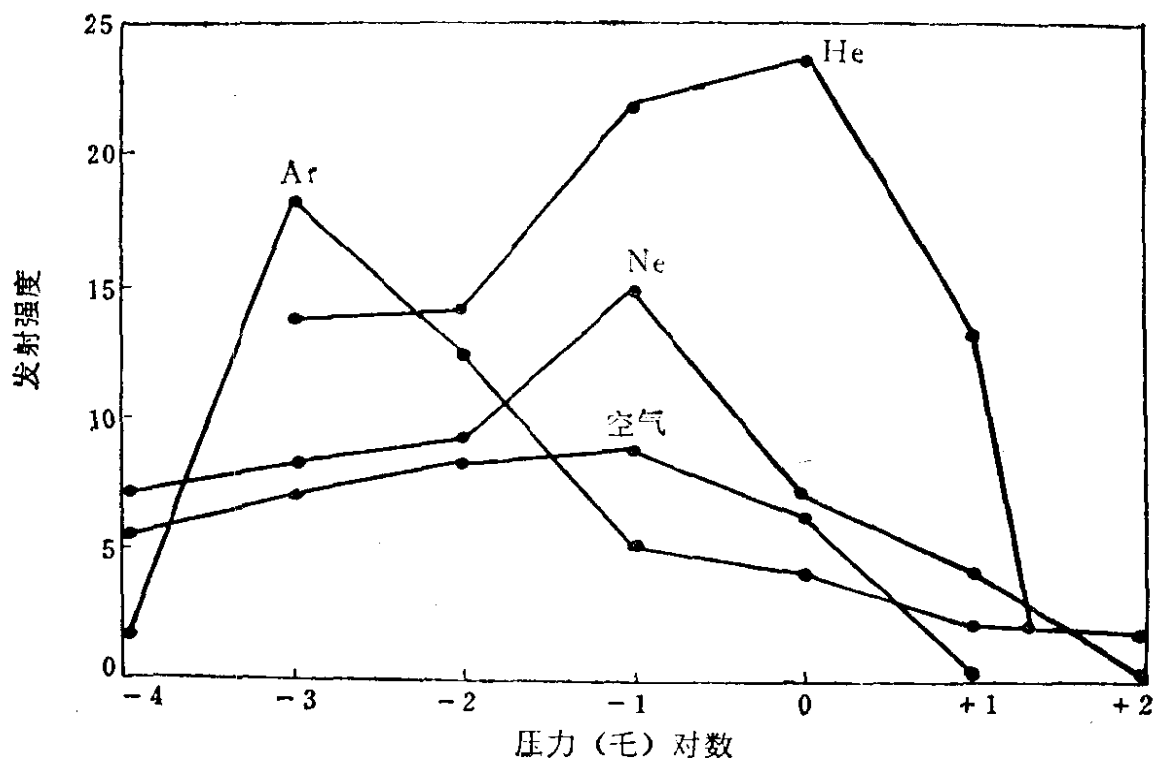


图 3.15 充入气体性质对镉 (2288.0 埃) 无极放电灯强度的影响
(镉金属 5 毫克, 微波功率 200 瓦, A 型天线) [358]

上述有关镉的研究还应该包括灯内材料量所产生的影响的任何研究（这一理由将在下面解释）。还应该记住，这样的结果仅适合于所采用的那种耦合装置。文献〔91〕中证实了这一点，他们发现，充氦灯在他们的研究条件下（微克量难挥发物质和用谐振腔耦合）未获得成功。

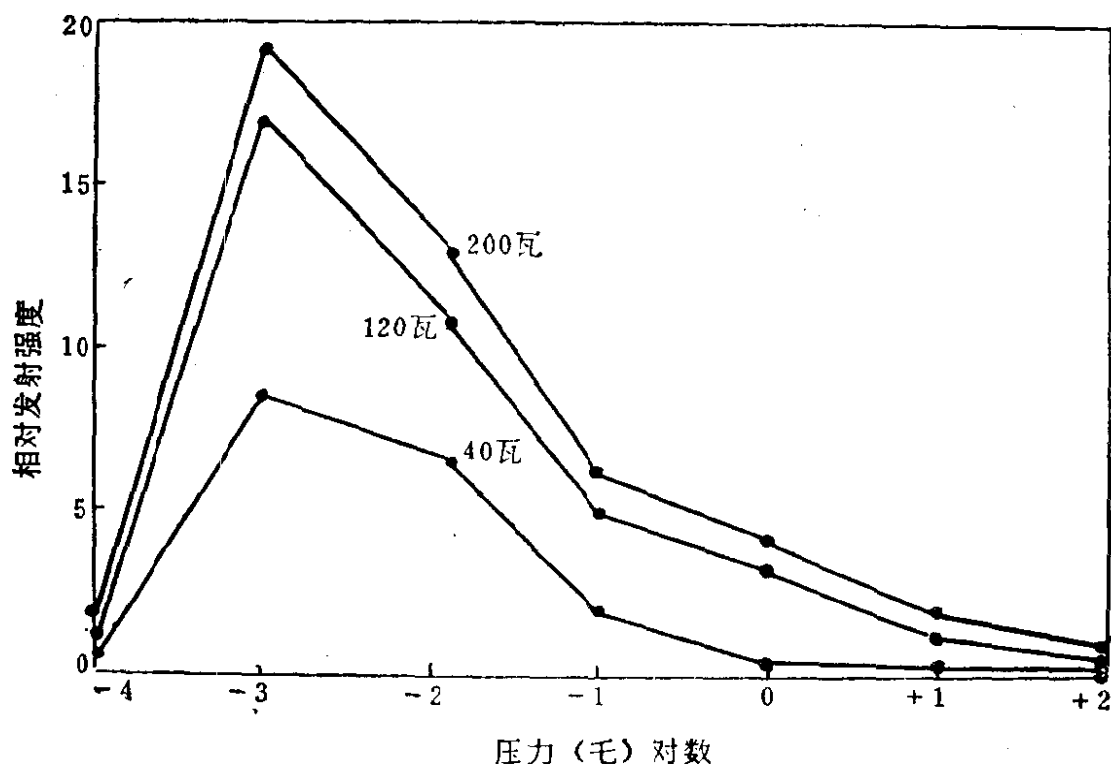


图 3.16 在不同微波功率下，氦气压力对镉（2288.0埃）无极放电灯强度的影响（5毫克镉金属，A型天线）^{〔358〕}

在一些文章中，研究了不同重量的灯内材料对其强度的影响，但是直到现在为止，对此问题还没有完整的评价。文献〔268〕根据统计方法指出：镉在0.23~10毫克范围内，其重量与强度互不相关。在早期的微波激发无极放电灯的制备和操作研究中，这个结论通常是假定的，并且多半不考虑充入灯管中材料的量的影响。文献〔358, 360〕报导装有5毫克镉的灯所发射的谱线强度比装有多于5毫克镉灯的强度为大；至于更低的量没有作试验。较多镉量的灯所以显示出较低的发射强度和较差的稳定性，是由

于在灯的内壁附着一层金属薄膜，显著地降低了灯壁的透过率的结果。

文献〔91〕对工作在 $3/4$ 波(Broida)谐振腔中的锌和镉灯(充氩3毛),就各充入少量(微克)材料的影响进行了系统的试验。对所有的锌和镉灯来说,其积分共振线强度随充入材料的数量的增加而增加。一般来说,强度的增加和所用的微波功率(75瓦以下)呈线性关系,然后开始保持不变。对于含有1毫克或更多材料的灯,在微波功率很大(>100 瓦)时,由于过高的金属蒸气压使强度开始降低。图3.17和3.18表示出在不同的微波功率下,锌的原子荧光信号随该灯中所用锌量而变化。从图3.17可以看到,对于含很少量氯化锌的锌灯来说,微波功率的影响可忽略不计。这可能是一个优点,因为这样,分析信号将不至受到微波功率任何波动的影响。

上述作者得出如下结论:制备锌灯和镉灯时,采用少量的金属或金属卤化物可得到最佳的光谱性能。灯在高功率下工作时,充入材料的量对原子荧光信号的影响可归于高温下,充入的化合物完全转化成了原子蒸气这一事实,在这样的条件下,灯内化合物的分压正比于所用的化合物量。这就意味着充入材料超过一定量时,金属蒸气的压力还是这么大,其余的那部分充入材料不挥发,所以在临界量以上的那部分充入材料不会产生影响。

可以预料,当使用毫克量的充入材料时,就会产生这种情况。此现象无疑地解释了由其他作者所获得的结果。分析信号随所用的充入材料的总量的增加而降低,其原因是原子蒸气压的增加,而使原来没有自蚀和线变宽(趋肤效应)的谱线发射逐渐过渡到呈现线变宽和自蚀(形成中心电弧放电)〔8,360〕。

可以预料,用低挥发元素或化合物制备的灯,一旦充入材料的量大于在灯的工作温度下能转化为原子蒸气的最大量时,则灯的性能与所用材料量的关系就很小或没有什么关系了,这样在操作期间,就能大大地避免由于灯内物质的运动所引起的不稳定问题。

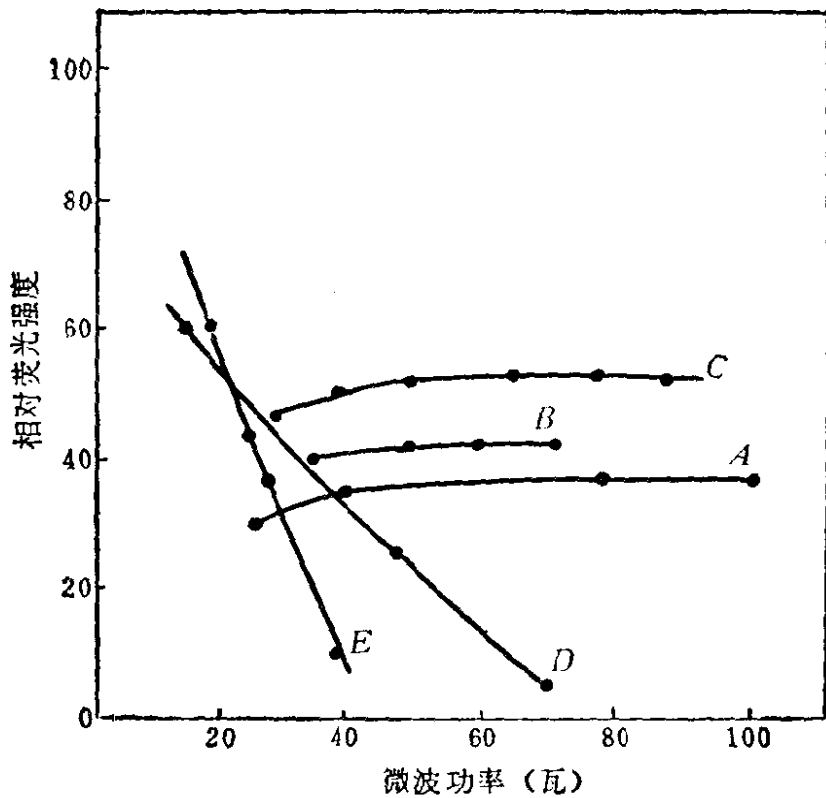


图 3.17 微波功率对各种锌灯的原子荧光信号的影响
 A—1 微克氯化锌；B—5 微克氯化锌；C—10 微克氯化锌；D—100 微克氯化锌；E—1000 微克氯化锌；
 [3/4 波谐振腔 (Broida), 氩 3 毛 (91)]

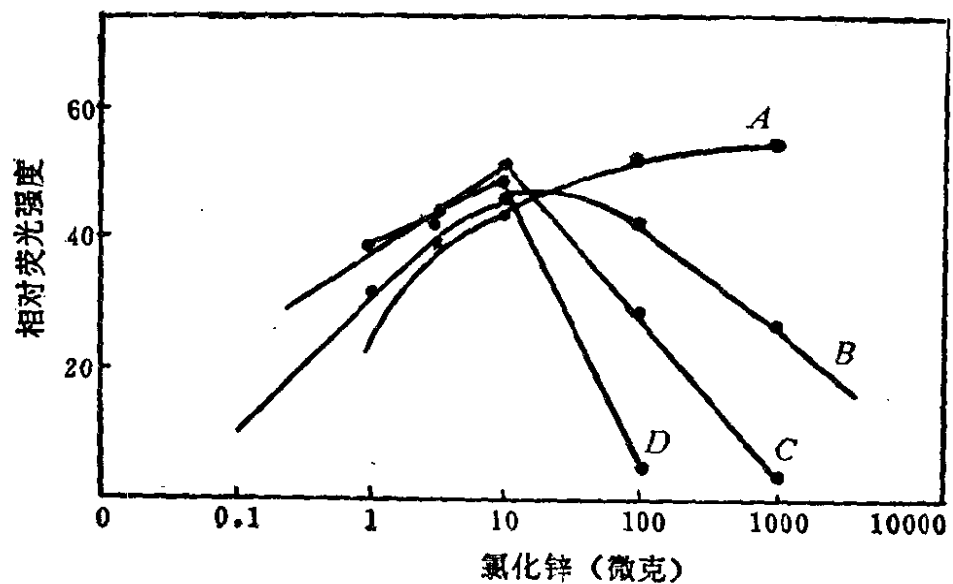


图 3.18 在不同微波功率下锌灯中不同氯化锌量对原子荧光信号的影响
 A—20瓦；B—30瓦；C—50瓦；D—70瓦
 [3/4 波谐振腔 (Broida), 氩 3 毛 (91)]

微波功率的影响和所有影响灯内金属蒸气压的下列参数有密切关系，即灯的大小，充入材料的性质和重量，充入气体的性质和压力以及所使用的耦合装置的效率。一般说来，金属蒸气压较低时（微波功率较小，即所谓低强度操作方式），放电灯主要发射第一光谱线和最强的第二光谱线。在这些条件下，由于趋肤效应，发射的谱线很窄，并且没有自蚀。这种操作方式对原子吸收测量特别有利。在金属蒸气压较高时（微波功率较大，所谓高强度操作方式），第一光谱线相对于第二光谱线来说增强了，并且整个共振线强度也提高了。在这些条件下，形成中心电弧放电，使得电弧和灯壁之间形成很大的温度梯度，其最终结果是谱线变宽，共振线通常还出现很严重的自蚀，从而导致原子吸收和原子荧光分析灵敏度下降。这种现象对呈现高蒸气压的元素或化合物（如汞）的灯特别显著，这样的灯必须用喷射空气冷却，以求获得合适的谱线轮廓。

高强度操作方式常被推荐用于原子荧光的激发光源^[190,192]。然而，只有在共振线变宽而无自蚀时，所用的微波功率（整个发射强度）和荧光强度之间才存在正比的关系。当发生严重自蚀时，原子吸收和原子荧光信号两者都受到同等程度的不利影响。知道这些不同的操作方式，和合理使用它们是很重要的。微波功率应该很细心地加以选择，因为在操作方式的任何变换，都会使灯发生显著的不稳定性。

另一种不稳定因素的来源，是充入的化合物从固相转为气相的效率和它们的离解的可逆性，通过适当选择微波功率可得到部分控制。例如，金属卤化物产生下列平衡过程：



在上式所表示的情况下，在MX（产生分子带）与M和X之间会出现一种放电竞争。当第二平衡仅部分可逆，在灯中产生过剩的卤素时，这一现象特别明显。还有，在微波功率较小的条件下，MX的蒸气压可能很低，金属原子会象空心阴极放电一样，由固相直接溅射出来。如果充入的化合物在相当低的温度下呈现高的

蒸气压和可逆离解，则制备稳定而可靠的无极放电灯较为容易。对难挥发的化合物来说，操作温度的微小变化都可能导致显著的不稳定性，而这种不稳定性利用真空封套型灯可得到部分克服〔8〕。

尽管上述所讨论的各种参数对无极放电灯性能的影响了解还不完全，但已经制作了可用于激发原子荧光的、具有良好光谱特性和功能的灯。但毋庸置疑这决不是可以达到的最好性能。

优质的无极放电灯在适宜条件下工作，通常产生的线强度，为相应的普通非屏蔽空心阴极灯强度的100~1000倍；屏蔽式小孔径空心阴极灯的10~100倍；高强度空心阴极灯的10倍。文献〔268〕介绍了大多数灯的辐射强度约为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 瓦·厘米⁻²·球面度⁻¹，约相当于0.15~0.01瓦总辐射输出功率。这些结果与无极放电灯及空心阴极灯的相对发射强度的测量比较是相符合的〔433〕。表3.3和表3.4列出了一些元素的强度、预热时间、稳定性等数据，以作比较之用。

使用无极放电灯作为光源，各个元素的火焰原子荧光的检出极限列于表3.7。

表 3.3 某些空心阴极灯和无极放电灯的强度比较〔433〕

元 素	波 长 (埃)	相 对 强 度 ^{①②}	
		空心阴极灯 ^③	无极放电灯 ^④
Sn	2246	1	820
	2863	220	2.75×10^5
Pb	2170	1	80
	2833	3.20×10^3	1.20×10^5
Tl	2768	1	60
	3775	4	380
Hg ^⑤	2536	1	910
Ag	3281	1	1

- ① 在最佳操作条件下；
- ② 对仪器的光谱响应未作校正的强度；
- ③ 灯 (P-E intensitron)；
- ④ 交流方式 (变压器电学调制)；
- ⑤ 灯 (Westinghouse)。

表 3.4 某些空心阴极灯和无极放电灯的光源特性^{[433]①}

元 素	波长 (埃)	预热时间 (分)		噪声电平 (%)		漂移 (%/小时)	
		HCL ^②	EDL ^③	HCL	EDL	HCL	EDL
Sn	2246	15	3	0.5	1	8	1
Pb	2170	12	10	1	0.5	3	3
Tl	2768	12	10	1	1	3	2
Hg	2536	12	5	1	1	4	4
Ag	3281	6	6	0.5	0.5	3	1

① 见表 3.3 脚注;

② 空心阴极灯;

③ 无极放电灯。

3.2.2.3.6 多元素无极放电灯

无极放电灯的重要特点之一是能制成多元素灯。假使每组元素或化合物选择具有大致相同的蒸气压 (即相同的工作条件), 并且它们的共振线不是紧挨在一起, 而是可以分开的, 则应把这些元素组合在同一个灯内。如果充入灯内的材料及材料数量是经过细心选择的, 能使灯内的所有物质在操作期间均保持蒸气相, 则应该不存在象多元素空心阴极灯中那样的选择挥发问题。可是应该知道, 元素结合太多, 要灯中所有元素都能发射象它们的单元素灯那样强的辐射实际上是没法实现的。

至今已采用的多元素灯的典型组合有: In-Ga (碘化物)^[270]、Cd-Zn (金属)^[270]、As-Sb (碘化物)^[179]、Ni-Co (氯化物)^[306]和 Se-Te-Hg^[270]。Se-Te-Hg 灯是用元素加碘制成的。元素 Se 和 Hg 两者在灯内完全以元素状态起作用, 但碲稍有点难挥发, 所以最好使用碘化物。碘的存在降低了硒 (以碘化硒形式) 的挥发性, 而且硒线的发射和单元素硒相比稍有降低。所有包含碘化物的灯均发射 2061.6 埃非共振碘线, 它和 2061.7 埃铋线十分接近, 从而可在相同波长处测定铋共振荧光, 或者用 2696.7 和 3024.6 埃直跃线荧光测定铋更灵敏 (见 5.6 节)。因此, 如 Se-Te-Hg-I 光源可成为 Se-Te-Hg-Bi 的多元素光源 (图 3.19)。制造单元素灯

所介绍的加防护罩的方法（见3.2.2.3.4节和图3.13），可应用于制造挥发性差异显著的元素和化合物的双元素无极放电灯^[97]。关键是把低蒸气压的元素或化合物，置于可获最高工作温度的内管，而将易挥发的置于外管。由于内管和外管是相互分开封闭的，所以每部分可以使用不同的充入气体和不同的气压。置于内管中材料的蒸气压，在600°C时应不超过1毛，以防止自蚀^[231,235]。另外，充入材料的量，在灯的工作温度下，应该不足以使蒸气饱和。用这种方法制备的双元素灯的某些特性概括在表3.5中。由此可见，在内管中，元素的放电较外管中的元素稳定。对于一定的元素，如碲、铅和铊，可不用通常使用的卤化物用元素即可。并且灯无需在高功率下工作就能够获得强而稳定的放电。

多元素无极放电灯的研究表明，这种灯如采用和单元素灯相同的方法工作可延长使用时间，而且它们的强度和稳定性与单元素灯一样好。

表 3.5 双元素（双腔）光源的某些特性^[97]

无极放电灯	组 成		稳 定 性 ^①		功 率 ^② (瓦)
	内 管	外 管	内 管	外 管	
Te-Se	Te	Se	1.7	3.8	60
As-Se	As-I ₂	Se	1.9	2.5	50
Ag-Zn	Ag-AgCl	Zn	1.9	3.2	65
Ag-Cd	Ag-AgCl	Cd	1.8	1.9	65
Ag-Hg	Ag-AgCl	Hg	3.2	5.2	60
Zn-Hg	Zn	Hg	1.7	3.8	60
Pb-Cd	Pb	Cd	0.7	4.5	60
Pb-Cd	Pb-PbI ₂	Cd	4.8	3.5	65
Cr-Cd	CrCl ₃	Cd	3.0	4.8	50
Ni-Cr	NiCl ₂	CrCl ₃	3.2	4.8	60
Mn-Cr	MnCl ₂	CrCl ₃	2.7	7.9	60
Sb-Bi	Sb-I ₂	I ₂	2.2	2.2	50

① 工作1小时后所得到的稳定性，以±%/小时表示；

② 3/4波谐振腔（Broida）。

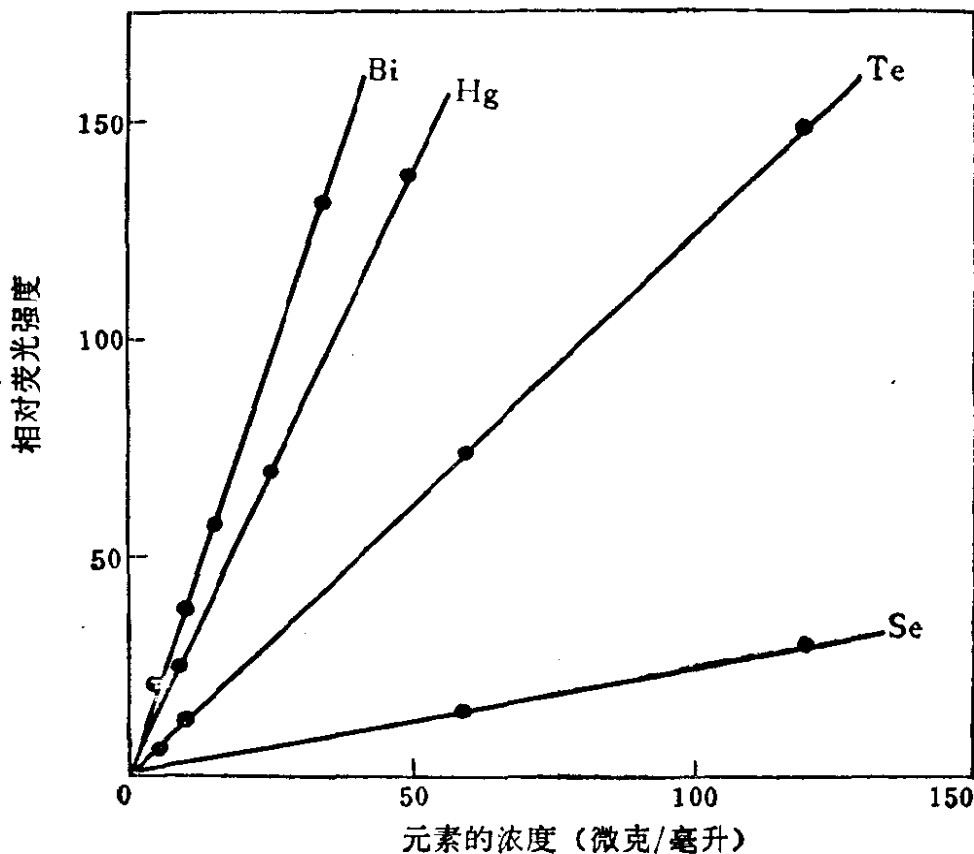


图 3.19 使用一个多元素无极放电灯所得的铋、汞、碲和硒的标准曲线[270]

3.2.2.3.7 对无极放电灯的评价

微波激发无极放电灯的特性几乎与原子荧光光谱理想线光源的要求接近。据报导它们具有下列特点：

- (1) 设计和结构简单，制备价廉，只需要少量的充入材料；
- (2) 实际上各种元素的灯都能制备；
- (3) 发射的光谱几乎全部是原子线，而没有载气背景；
- (4) 主要的共振线强度高，当用最佳条件工作时，有良好的谱线轮廓；
- (5) 以适宜的条件制备灯，并在适宜的条件下工作，灯是很稳定的；
- (6) 能制备多元素灯，即使单元素灯要互相替换手续也较方便；

(7) 预热周期较短, 工作寿命和搁置寿命很长。

无极放电灯的改进与日俱增。最近指出, 用A型天线操作的单元素和多元素无极放电灯, 它们的光谱辐射输出的稳定性和重现性都能通过精密的温度控制而得到大的改善^[495,496,530]。控制温度的简单装置(严格固定在天线的一定位置上)包括一个小风扇、镍铬丝加热线圈, 和连接到温度控制器上的热电偶。温度控制器用来调节加热线圈上的电流。加热的空气通过灯外罩, 可以精密地调节指定元素的最大光谱辐射输出所需要的最佳灯温。发现温度控制系统对所应用的微波功率的变化是相当不灵敏的, 这点与其他系统(谐振腔和没有温度控制的天线)具有显著不同。

多元素无极放电灯^[530]的各个元素光谱辐射输出对温度很敏感, 但基本上不受其他元素或化合物存在的影响。光谱辐射输出随温度变化的规律可用于合理选择每个灯中几种元素的折中工作温度(“同时方式”), 或者可依次选择其中各个元素的最佳温度(“顺序方式”)。每个多元素灯用一种工作温度, 将这种光源用来作原子荧光的多元素同时测定是有利的。

虽然包括无极放电灯的制备和操作的某些参数还没有完全查明, 但可以断定, 无极放电灯大概会成为原子荧光光谱分析的标准光源。

3.2.2.4 高频等离子光源

曾试验了高频感应耦合等离子体(工作频率为36兆赫, 最大输出功率为2.5千瓦)作为激发光源, 在一般火焰中研究一些元素的原子荧光特性^[206]。采用非屏蔽空气-丙烷火焰作为原子化器, 以1000~4000微克/毫升金属溶液作为光源物质, 获得了相当好的检出极限(表3.6)。这种线光源与“单一型”的光源相比, 其主要优点是它的灵活性。还没有完成有关在原子荧光光谱分析中使用等离子光源的其他研究。因此, 现在要对这种激发光源作出客观的评价是困难的。

3.2.2.5 激光

最近已报导使用激光作为原子荧光火焰光谱法的激发光源的

试验。以可调染料激光器最有前途^[373]，因为它的强度高，而对光学要求简单。文献〔148〕指出了分析应用实例，即采用抽吸可调的染料激光器（染料池充入 $5 \times 10^{-4} M$ 7'-二氯荧光黄溶液，将溶液pH调到11），它和一个超声波喷雾器-燃烧器组成的系统来测量Ba5535.5埃原子荧光共振线。已证明，窄带染料激光是亚毫克量钠原子荧光分析的可用光源^[254]。

表 3.6 以高频等离子光源作激发光源所得到的原子荧光检出极限^[206]

元素波长 (埃)	等离子光源中的 溶液浓度 (微克/毫升)	功 率 (千瓦)	等离子载气 氢流速 (升/分)	在空气-丙烷火焰 中的检出极限 (微克/毫升)
Cd2288.0	2000	2	4	0.08
Ca4226.7	4000	2	4~6	0.1
Cu3247.5	3000	2	5	0.05
Mg2852.1	1000	2	4~6	0.005
Mn2798.3	4000	2	5	0.1
Zn2138.6	2000	2	4~6	0.08

文献〔176〕中采用空气-氢或氧化亚氮-乙炔火焰和氮激光抽吸的脉冲可调染料激光器完成了一些原子荧光测量，其中包括Al、Ca、Cr、Fe、Ga、In、Mn、Sr和Ti的检出极限，分析曲线和光谱分解。他们的激光激发的火焰原子荧光光谱分析实验装置表示在图3.20。染料激光系统在所有波长上有一个大于10千瓦的峰值。脉冲重复率约为1~25赫，光谱半宽度约1.0~10埃，脉冲半宽度约为2~8毫微秒。通过适当选择染料和光栅角度，可在3600~6500埃之间选出任何波长范围（宽1.0~10埃）来激发原子荧光。简单的扫描驱动系统能使光栅角度在染料激光器波长范围内改变，因此，允许染料激光波长在一小波长范围内（受单色器光谱带宽的限制）（图3.21）连续变化（即连续扫描）。

脉冲工作方式，要求有一个快速响应的光电倍增管，和一个能在10毫微秒数量级选通宽度上工作的选通放大器-积分器，从而可使激光辐射的散射光之外的全部噪声完全得到消除。

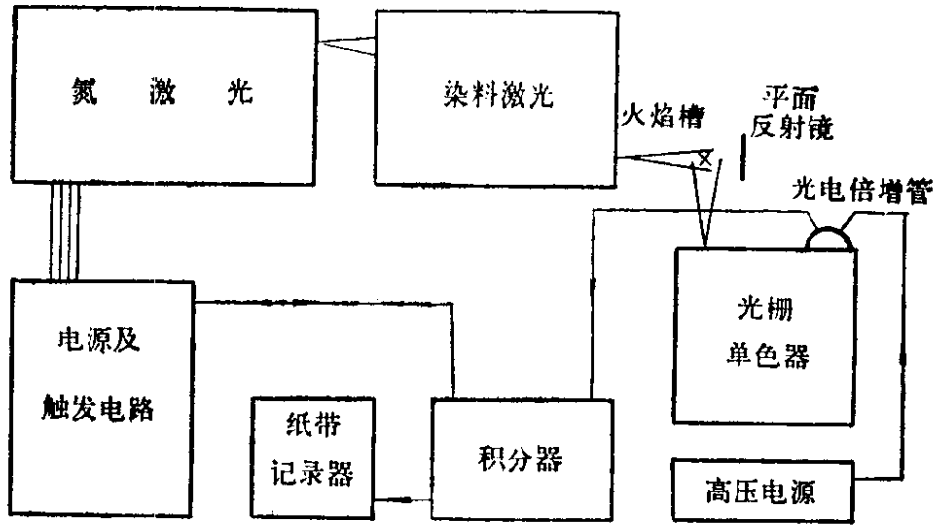


图 3.20 激光激发的火焰原子荧光光谱分析实验系统的方框图^[176]

激光激发的原子荧光工作曲线（对数坐标图），在检出极限以上 3 个数量级的浓度范围内是线性的（图3.22）。荧光信号为检出极限的10、100和1000倍时的相对标准偏差，分别约为 8、5 和 3%。所有试验过的元素的检出极限均列于表3.7。值得注意的是，激光激发的铝、镉和钛的原子荧光的检出极限，比以前用其他类型的光源所得的要好。

这些初步的实验结果证明，把可调染料激光用作火焰和无火焰的原子荧光光谱法的激发光源是可能的。其主要优点是：总的输出功率很高（千瓦），在一个宽的波长范围内可以调谐，以及在选定的波长上可连续扫描一个小的波长范围。为了把波长范围扩展到紫外区域，未来的研究或许是直接使用具有频率倍增器的倍频激光器^[422]。然而，这些激光装置的昂贵价格无疑会限制它们在实际中的应用。

3.2.3 连续光源

一个稳定而强的连续光源，是原子荧光光谱分析的一种理想光源。它不仅可应用于多道仪器的多元素同时测定，而且与线光源相比，还可以精密测量激发线邻近的散射光。如果仅用一个线光源，识别假信号和荧光信号往往是十分困难的。用线光源直角

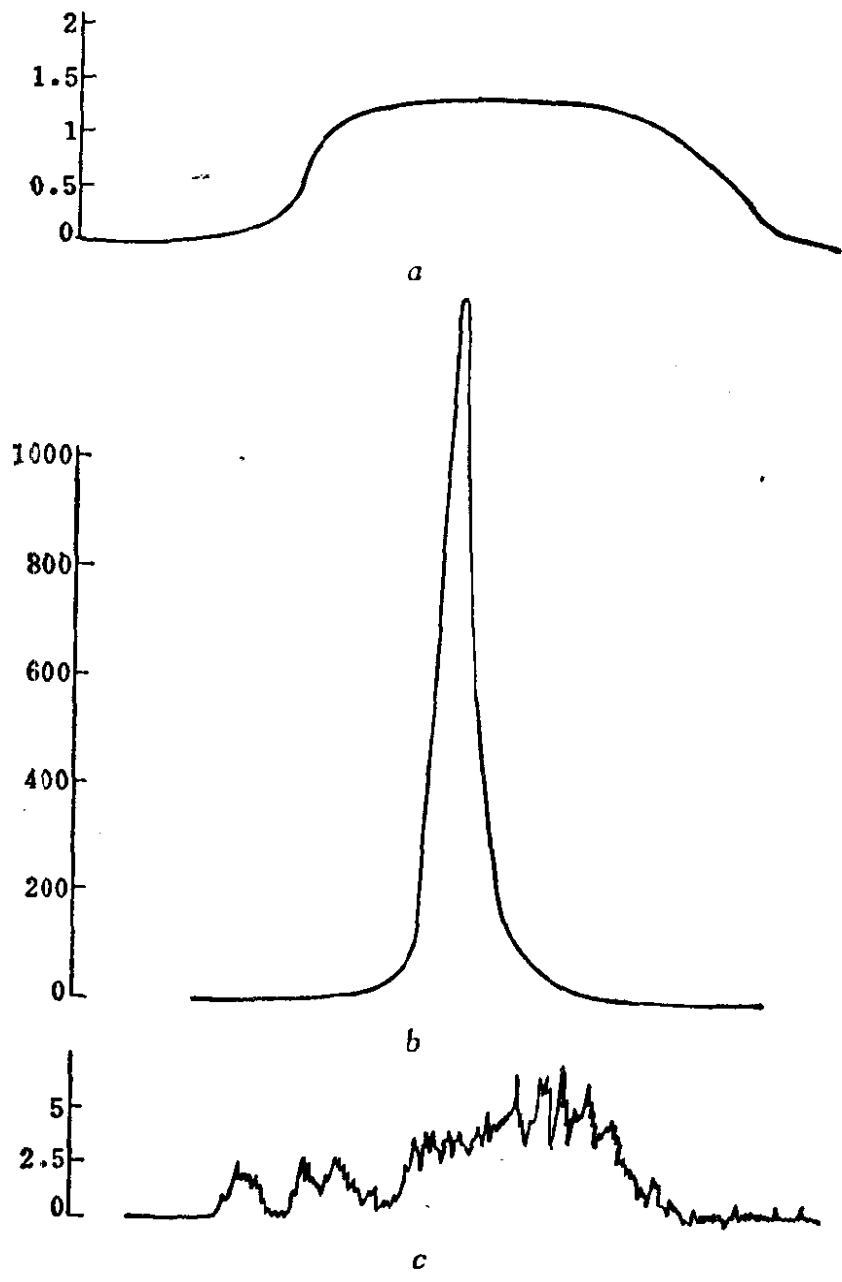


图 3.21 染料激光波长可在小波长范围内的连续扫描
a—通过波长扫描聚四氟乙烯薄膜（代替火焰）散射染料激光辐射的分光计狭缝函数（单色器波长选择在4226.7埃）；*b*—在染料激光器波长4226.7埃周围，变动约10埃所得的钙（1000微克/毫升）的荧光辐射光谱分布（单色器波长选择在4226.7埃）；*c*—在染料激光器波长4226.7埃周围，变动约10埃所得的火焰气体散射辐射光谱分布（单色器波长选择在4226.7埃）^[176]

照射火焰槽，则所得的工作曲线在某一确定的浓度上呈现一个敏锐的极大值，此后荧光强度发生急剧下降。而在用连续光源的理想排列情况下，只有在高含量时才发生一个平顶峰。从分析观点来看，这是一个很明显的优点。使用连续光源的一个主要缺点是一定要用单色器，因为这是现在分离谱线的唯一方法。遗憾的是，到目前为止，在实际应用上，线光源与连续光源比较还是前者领先，其原因是现代连续光源的强度较低。虽然已有某些实验工作证实，能够制造具有相当高强度的紫外辐射光源〔80〕，但只有高压氙弧放电灯使用成功了〔47,96,103,142,162,190,264,265,332,366,411,430,445,463,488〕。Eimac短弧高压氙弧放电灯（一种与上述相似的灯）已在某些研究中应用〔46,65,177〕。经研究的其他连续光源，只有90瓦高压汞灯〔312〕和高电流石墨电弧的阳极斑点〔382〕。

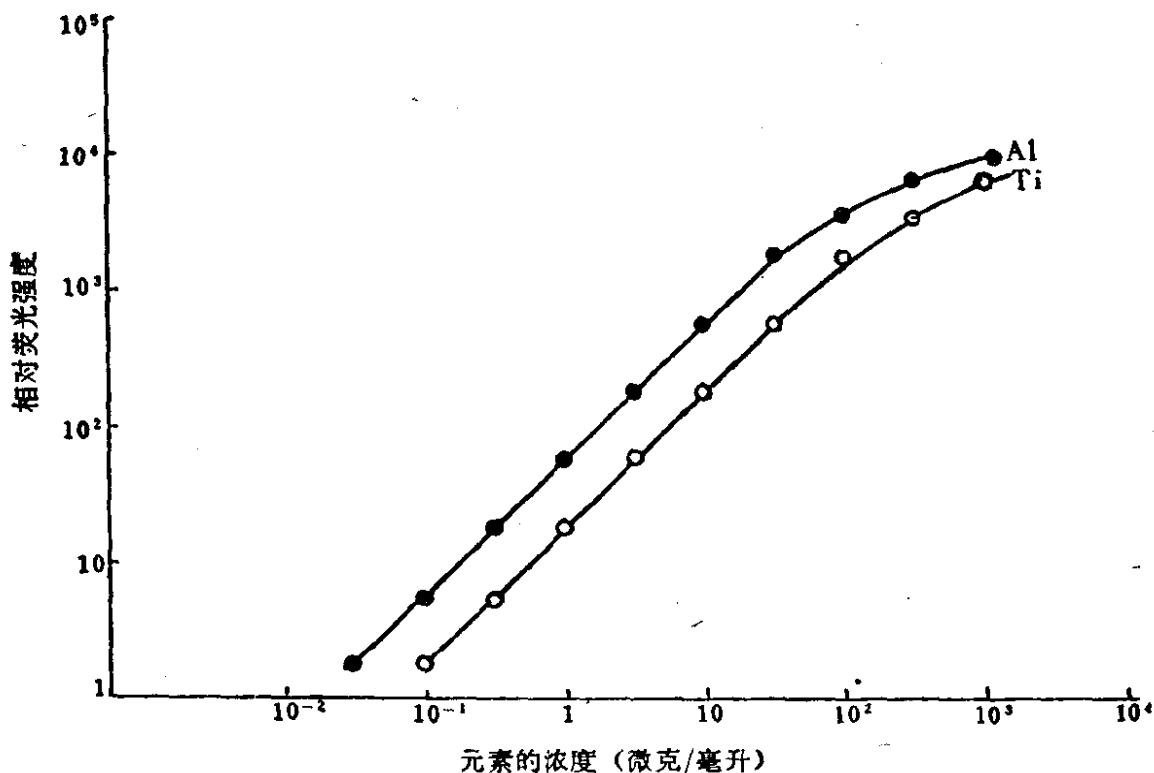


图 3.22 在氧化亚氮-乙炔火焰中铝和钛的激光激发的原子荧光工作曲线〔176〕

高压氙弧灯成为商品已有30多年了，现在已制订了灯的生产

表 3.7 用不同激发光源得到的火焰原子荧光检出极限

元素波长 (埃)	光源和检出极限 (微克/毫升) ①②③④										
	金属蒸气放电灯⑤	屏蔽空心阴极灯⑥ [258, 265]	屏蔽空心阴极灯⑥ [144, 145] [146]	高强度空心阴极灯⑦	热空心阴极灯 [152, 349]	无极放电灯⑧	高频等离子体 [206]	氩弧灯 150(瓦)	氩弧灯 450(瓦)	激光	光
Ag 3280.7	—	0.003	0.002	0.0003 [245]	0.001	0.0001 [483]	—	0.06 [190]	0.001 [164]	—	—
Al 3961.5	—	—	0.07	1.5 ^⑫ [259]	—	0.1 ^⑩ [118]	—	—	4.0 [190]	0.03	—
As 1972.6	—	6	—	1.0 ^⑪ [264]	—	0.07 [145, 146]	—	—	2.0 [190]	—	—
Au 2676.0	—	1.0	0.009 ^⑫	0.005 ^⑫ [258, 278]	0.05	0.2 [58, 267]	—	3.5 [411]	—	—	—
Ba 5535.5	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
Be 2348.6	—	—	—	0.008 ^⑫ [259]	—	0.01 ^⑩ [191]	—	—	—	—	—
Bi 3067.7	—	5	—	0.25 [258]	0.1	0.0047 [190]	—	0.3 [190]	0.17 [190]	—	—
Ca 4226.7	—	0.2	0.0003	—	—	0.02 [483]	0.1	0.2 [190]	0.02 ^⑩ [142]	0.01	—
Cd 2288.0	0.0001 [253]	0.02	0.001	0.00004 [245]	—	0.000001 ^⑩ [483]	0.08	0.033 [190]	0.015 [190]	—	—
Co 2407.3	—	0.15	0.002	0.0015 [258]	0.3	0.005 [173]	—	0.14 [190]	0.021 [190]	—	—
Cr 3578.7	—	20	0.0003 ^⑬	0.0015 [258]	1.0	0.05 [398]	—	0.3 [264]	3.0 ^⑬ [96]	0.03	—

续表 3.7

元素波长 (埃)	光源和检出极限 (微克/毫升) ①②③④									
	金属蒸气放 电灯⑤	屏蔽空心阴 极灯⑥ [258, 265]	屏蔽空心阴 极灯⑥ [143, 145, 146]	高强度空心 阴极灯⑦	热空心阴极 灯 [152, 349]	无极放电 灯⑧	高频等离子 体 [206]	氙 灯 150(瓦)	氙 灯 450(瓦)	弧 灯 激
Ni 2320.0	—	0.1	0.001	0.003 [276]	0.5	0.006⑩ [114]	—	3.0 [265]	1.0 [164]	—
Pb 4057.8	—	1.0	—	0.02 [390]	1.0	0.01⑩ [74]	—	3.3⑩ [190]	0.61⑩ [190]	—
Pd 3404.6	—	2.0	—	0.04 [391]	—	—	—	50 [265]	—	—
Pt 2659.4	—	30	—	0.5 [388]	—	—	—	500 [265]	—	—
Rh 3434.9	—	0.3	—	—	—	—	—	10⑩ [265]	—	—
Ru 3727.0	—	5.0	—	—	—	—	—	100 [265]	—	—
Sb 2311.5	—	20⑩	0.05	0.03⑩ [248]	—	0.04 [399]	—	100 [65]	—	—
Se 1960.9	—	6.0	—	—	—	0.15⑩ [114, 115]	—	134 [190]	3.9 [190]	—
Si 2516.1	—	—	—	—	—	0.55 [117]	—	—	—	—
Sn 3034.1	—	70	0.2	1.0 [245, 394]	—	0.12⑩ [72]	—	5 [65]	—	—
Sr 4607.3	—	—	0.0008	—	—	0.03 [483]	—	—	>10⑩ [142]	0.03

元素波长 (埃)	光源和检出极限 (微克/毫升) ①②③④									
	金属蒸气 电灯⑤	屏蔽空心阴 极灯⑥ [258, 265]	屏蔽空心阴 极灯⑩ [143, 145, 146]	高强度空心 阴极灯⑦ [245, 394]	热空心阴极 灯 [152, 349]	无极放 电灯⑧	高频等离子 体 [206]	氙 弧 灯 150(瓦)	氙 弧 灯 450(瓦)	氙 弧 灯 激 光 [176]
Te 2142.7	—	20	—	0.05 [245, 394]	—	0.05 [114, 115]	—	4.2 [190]	0.79 [190]	—
Ti 3199.9	—	—	—	4.0⑨ [259]	—	—	—	—	—	0.1⑫
Tl 3775.7	0.005 [45]	0.1	—	—	0.1	0.04⑩ [266]	—	0.13 [190]	0.073 [190]	—
V 3184.0⑬	—	—	0.25	—	—	0.07⑩ [118]	—	—	—	—
Zn 2138.6	0.000001 [253]	0.05	0.001	0.0006 [245, 394]	—	0.00004⑩ [483]	0.05	0.080 [190]	0.015 [190]	—

- ① 光源缩写符号见第五章 (已删去——译者) ;
- ② 水溶液的检出极限;
- ③ 在没有其他说明时, 信噪比 = 2 ;
- ④ 括弧中指出参考资料;
- ⑤ 一般的金属蒸气放电灯(Philips)、(Osram)或(Wotan);
- ⑥ 屏蔽空心阴极灯(P-E“Intensitron”灯或A.S.L.);
- ⑦ 在没有其他说明时, 指的是沙利文-沃尔什(Sullivan-Walsh)设计的高强度空心阴极灯;
- ⑧ 单元素灯;
- ⑨ 勒韦(Löwe)设计的;
- ⑩ 信噪比 = 1;
- ⑪ 1937.6埃线的检出极限;
- ⑫ 2428.0埃线的检出极限;
- ⑬ 铬三重线(3578.7, 3593.5, 3605.3埃)的检出极限;
- ⑭ 3719.9埃线的检出极限;
- ⑮ 4033.0埃线的检出极限;
- ⑯ 4511.3埃线的检出极限;
- ⑰ 锰三重线(2794.8, 2798.3, 2801.1埃)的检出极限;
- ⑱ 4030.8埃线的检出极限;
- ⑲ 2833.1埃线的检出极限;
- ⑳ 3692.4埃线的检出极限;
- ㉑ 2175.8埃线的检出极限;
- ㉒ 3998.6埃线的检出极限;
- ㉓ 钒三重线(3183.4, 3183.9, 3185.4埃)的检出极限。

工艺。也许可以这样说，在未来的若干年中，有关这种灯的性能不会有突出的改进。

这些灯的结构是很简单的。两个钨电极封闭在石英封套中，阳极通常是一个较结实的电极。所有同一类型的灯均用空气冷却，一种特殊情况是灯电极采用水冷（如DKSSH1000 1千瓦灯^[47]）。如果灯不是在垂直位置上工作，则石英封套将会产生危险的过热而爆裂。使用灯时，必须按照产品说明，很细心地操作。这不仅在于使用高的放电电流，即使采用低的放电电流或者电流产生过分的波动，对灯的寿命（1200~2000小时）也都有不利的影响。

放电灯的光谱辐射是由放电的轴向温度、放电气氛的压力、组分及灯窗或封闭套的透射特性来决定的。

商品灯以脉冲方式工作可以提高轴向温度。用一般电源（100安，22.5瓦）供电的2200瓦氙弧灯的斑点在3000埃波段有约3瓦·厘米⁻²·球面度⁻¹的光谱辐射。若将放电电流增加到550安（使用100毫秒脉冲），则同一波长的强度可提高4倍以上^[239]。氙弧灯发光最亮的典型面积直径（即阴极斑点）约为1.5毫米。这个阴极斑点被阴极和阳极间的电弧等离子体所包围，等离子体的亮度，比起阴极斑点低得多，因此使用高质量的消色差光学元件（如环形反射镜），将这一小部分阴极斑点，精确地聚焦在原子化槽（火焰）中是很关键的。如果只使用一个简单的球面石英透镜，则聚焦模糊的阴极斑点所绘出的光谱辐射，实际上是相当低的。空心阴极灯或高频放电灯的发射面积通常较大，因而，置于光源和火焰之间的光学透镜的质量要求就不那么严格。

由于氙灯主要用于可见光范围，灯的石英封套是用人造石英制作的（只有二、三种型号的灯采用“光谱”石英套），所以波长在2500埃以下的有效辐射输出会激剧下降。封套的透明性也会由于电极材料的蒸发而降低。

电极材料蒸发所产生的沉积层犹如一个灰色滤光片（至少在文献中还未指出），它的透明性取决于波长。

在选择光源时，其稳定性是一个重要的标准。它们当中一些灯会比另一些来得稳定，例如，据报导有的灯(Hanovia901C)是相当稳定的，短时间波动低于2%，但当使用另一种灯(Hanovia959C)时，由于灯的电极间隙特别小，电弧有时会在阴极上漂移^[80]。

电弧漂移可产生显著的强度波动(几秒钟内为±10%，10分钟内为±40%)。已经发现，在工作200~300小时之后，其稳定性可获得显著的改善。然而在编写本书的这段时间内，对有关强度波动的定量数据，和灯的时间频谱的了解是很有限的。可以预料，如同其他的电弧光源一样，输出噪声将随频率的增加而下降，当频率达几百赫或更高时，就趋于稳定状态。

电弧光源(Eimac)的光线是通过一垂直于灯轴的平面窗而射出。在氩气氛中燃烧的电弧阴极斑点，用安置在阳极附近的金属反射镜反射出来而形成一准直光束，或者将光线聚焦在距灯约5英寸位置上。在上述两种情况下，反射镜的质量对辐射输出有很大影响。当比较线光源和连续光源的原子荧光光谱分析的实验数据时^[47,162,163,265,411]，就可看出在所有情况下，连续光源的检出极限实际上是很差的。从用理论公式计算得到的信号比和信噪比的角度来看，这一结果是有点意外的^[466]。使用450瓦氩灯，线光源和连续光源的检出极限应该是基本相同，因为它们的光谱辐射大致相等^[332](见图3.23)。理论和实验检出极限相差超过两个数量级，作者对于连续光源取得这样差的实验检出极限没有给予解释^[466]。

3.2.4 对原子荧光激发光源的实际评价

表3.7列出了采用3.2节中介绍过的各种激发光源的最佳检出极限。作者完全意识到用不同仪器取得的检出极限(在大多数情况下是这样)是不可能对各种光源进行比较的。然而，由于对各种光源的辐射进行绝对测量实际上是不存在的，所以现在用的方法至少是一个对光源激发能力作粗糙比较的唯一手段。

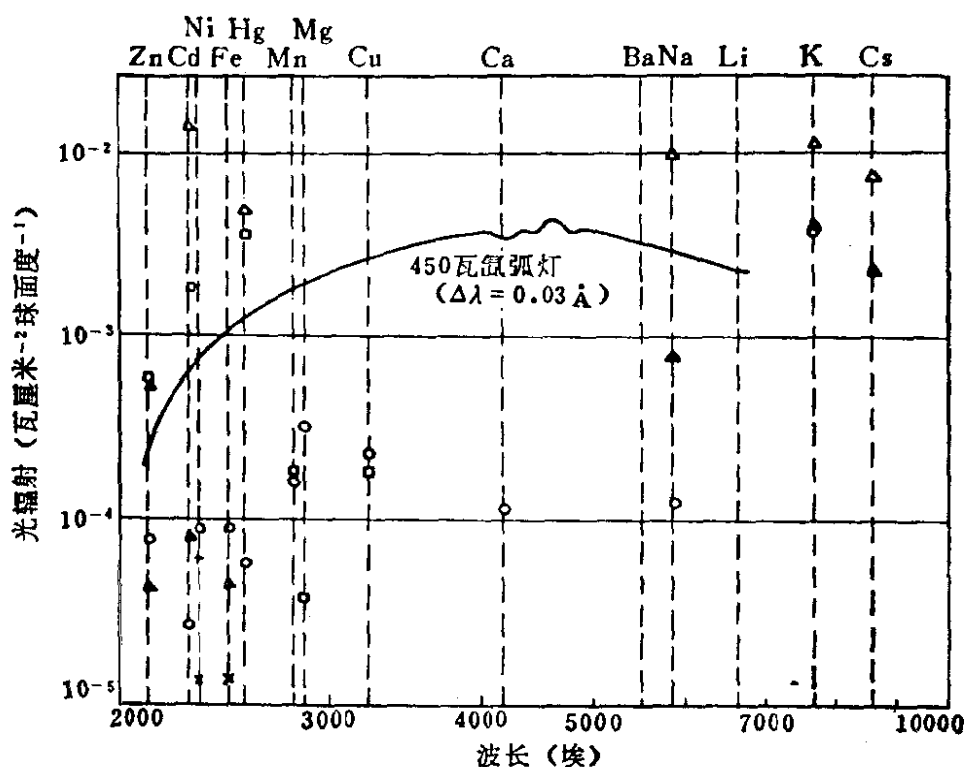


图 3.23 450瓦氩弧灯的连续辐射与某些线光源辐射的比较 [332]

○—屏蔽空心阴极灯；×—无二次放电的高强度空心阴极灯；+—有二次放电的高强度空心阴极灯；△—在规定工作电流下的金属蒸气放电灯；▲—在减小工作电流下的金属蒸气放电灯；□—无极放电灯；——450瓦氩弧灯

3.3 原子化器

3.3.1 一般考虑

原子化槽是提供被测元素自由原子云的装置，也是原子荧光光谱分析中的主要部分，甚至比发射或吸收光谱法中原子化槽的要求更多。

原子荧光光谱中原子化槽的主要要求是：

- (1) 被测原子的密度大；
- (2) 被测原子在光路上有较长的停留时间；
- (3) 挥发效率高（以避免光散射）；

- (4) 猝灭性质较低;
- (5) 被测原子或背景的辐射低;
- (6) 均匀性和结构稳定性好;
- (7) 重现性好;
- (8) 操作简便。

很显然,要同时满足上述所有要求是不可能的。从操作的简易考虑,化学火焰至今仍然是无可非议的。这一点可说明它所以能如此普及的原因。但使用化学火焰时,火焰气体对试样有显著的稀释作用,使获得高密度的被测自由原子和较长的停留时间较为困难。同时,在火焰中被测原子的辐射较低,这和那些需要更高温度和还原性气氛的难熔元素是不相适应的。

上述这些要求实质上是互相矛盾的,从而使取样和原子化方法的选择遇到困难,这是在工作中常存在的主要局限性。

原子荧光光谱分析常使用化学火焰,它的主要优点(除操作简便外)是价廉。其它原子化槽是一些不同类型的原子化器,统属“无火焰原子化器”,包括纯热原子化器(例如热丝环,石墨棒),及利用阴极溅射,电子轰击的非热原子化器等装置。

这些装置中的大部分都相当复杂的,并要求专用的电源。通常必须测量瞬时信号,而且对影响原子化的一些因素,比起火焰甚至了解更少。所以毫不奇怪,至今原子荧光光谱分析很大一部分工作都是用火焰来完成的。

3.3.2 化学火焰

3.3.2.1 火焰的结构

化学火焰具有一种基本上和使用的燃气和氧化剂无关的特征结构。为了方便起见,让我们首先考虑一种“预混合型”火焰。燃气和氧化剂在燃烧器内充分混合形成层流,点燃后即得这种火焰(图3.24)。紧接在燃烧器口上部就是预加热区,在这里混合物由于热传导和热辐射而被加热到可燃温度,这时就开始燃烧反应。

为了得到稳定的火焰和防止回火，气体混合物通过燃烧器口的速度（可根据燃烧混合物的体积和燃烧器口的总面积计算而得到），必须大于该燃烧混合物的燃烧速度。层流的最低流速是在燃烧器壁上，容易在这些位置发生回火。燃烧器的壁有散热作用，可防止气体混合物达到燃烧反应所需的温度。因此，可借助冷却燃烧器头来减少回火的危险。

在燃烧混合物时有充足的氧供给，反应几乎进行得很完全。这个剧烈反应的火焰区域称为第一反应区（如果燃烧器口呈圆形，则称为第一反应锥）。在火焰光谱法所采用的条件下，燃烧时间是属于微秒数量级的。第一反应区的厚度约为0.1毫米。在第一反应区中的气体远远没有达到化学平衡和热平衡，并发射很强的CN、C₂、NH和CH分子光谱。

紧接第一反应区的是所谓中间区或中间锥。在这一区域内，火焰气体一般已经达到热平衡和化学平衡状态，然而某些粒子的密度仍然会处于过热值。这是一个温度最高的区域，并且通常提供最佳的原子化条件。从分析的角度来看，常常希望在这一区域中进行测量。很遗憾，在化学计量的条件下，中间区在第一反应区上面只形成一薄层。然而，层大小可通过提高燃气对氧化剂的比例而稍加扩大，或者可通过分离第二反应区使其更有效地扩大（将在下面介绍）。

中间区的上方就是第二反应区，在这里，火焰气体成分由于受周围气氛的扩散和掺入而有所变化。这就导致火焰气体更完全地燃烧。在碳氢火焰中，第一反应区中燃烧生成一氧化碳，而在

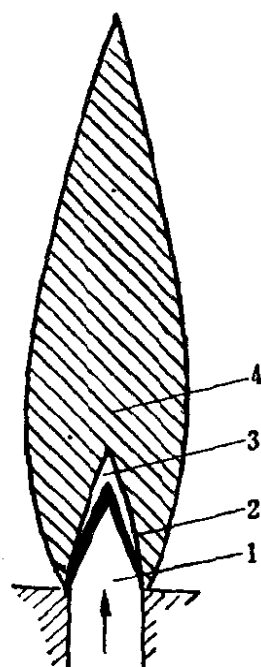
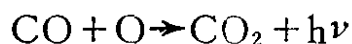


图 3.24 预混合型火焰的结构示意图

- 1—预加热区；2—第一反应区；
3—中间区；4—第二反应区

第二反应区中燃烧生成二氧化碳。

因此，第二反应区由于下列反应发射很强的连续光谱：



还由于氢氧根OH而产生很强的OH分子带。

3.3.2.2 分离火焰

将周围气氛及其所含的氧与火焰气体隔离，可使第二反应区和第一反应区之间分离得更开，从而扩大了两个区之间的范围。这种具有分离区的火焰称为分离火焰。

碳氢火焰的分离并在其中间区进行测量，终于使连续光谱强度降低了2个或2个以上数量级，而且OH分子带发射几乎完全被抑制^[192,228]。当在空气-乙炔火焰中进行原子荧光测量时，这是很有利的^[192]，而在氧化亚氮-乙炔火焰中测量则更为需要^[118,191]。中间区的扩展也极有利于整个激发光束通过原子化最佳范围（高的还原性气氛），因此，正象在原子吸收光谱法中观察到的那样，难熔元素的自由原子密度会更高^[117,227]。在火焰的较高部位进行荧光测量，也可给气溶胶粒的挥发提供更多的时间。

分离火焰可以通过在燃烧器头套以石英管（Smithell型分离器），或者利用一种层流惰性气体（一般为氮或氩）包围火焰（图3.25）来实现。

“机械分离”具有的优点是没有冷气体稀释中间区的火焰气体。但是，当采用富燃碳氢火焰时，附着在壁上的碳是一件麻烦事。在光路中分离管上至少装两个带有光学窗的且互成直角的侧管可以克服这一缺点^[191]（见图3.26）。

使用惰性气体屏蔽来隔绝空气的掺入较为简便且常被采用。装有屏蔽装置的典型燃烧器如图3.27和3.28所示，它的缺点是火焰气体会被冷的屏蔽气体所稀释，并产生相应的温度下降。文献^[234]比较了不同燃气-氧化剂比例的氮屏蔽与氩屏蔽氧化亚氮-乙炔火焰的温度变化曲线，以及相应的非屏蔽火焰的温度变化曲线。正如所期望的那样，当第二燃烧反应所释放的热被消除时，贫焰的温度差别是最小的，而富焰的温度差别则为最大。很明显，

由于氮的较高热容量和导热性引起的温度下降比氩为大。在荧光测量中，用氩的另一个优点是，猝灭截面相当低，因而用氩屏蔽比用氮屏蔽可望得到较高的荧光信号。文献[118]将在非屏蔽火焰和氮屏蔽火焰中测得的铝、钒、铜的检出极限列于表3.8中。

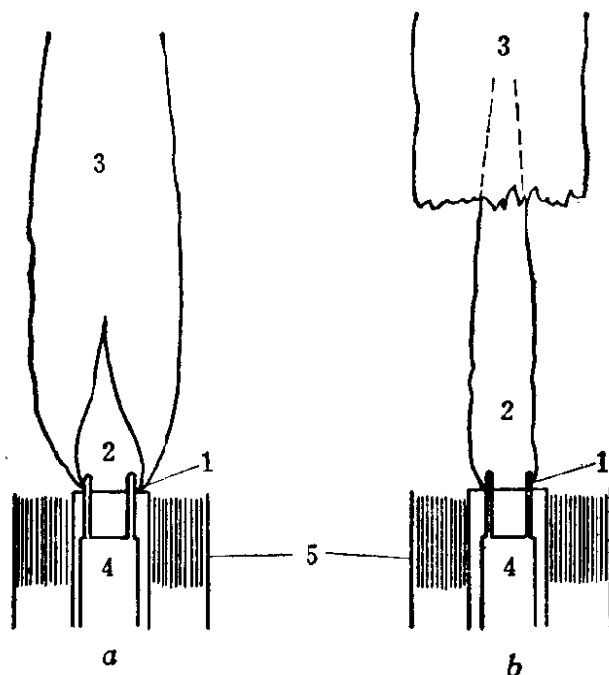


图 3.25 氮或氩屏蔽对预混合氧化亚氮-乙炔火焰的影响^[227]

a—一般火焰；*b*—分离火焰；1—第一反应区；2—中间区（红色）；
3—第二反应区；4—燃烧器灯头；5—氮或氩屏蔽气体入口

50毫米

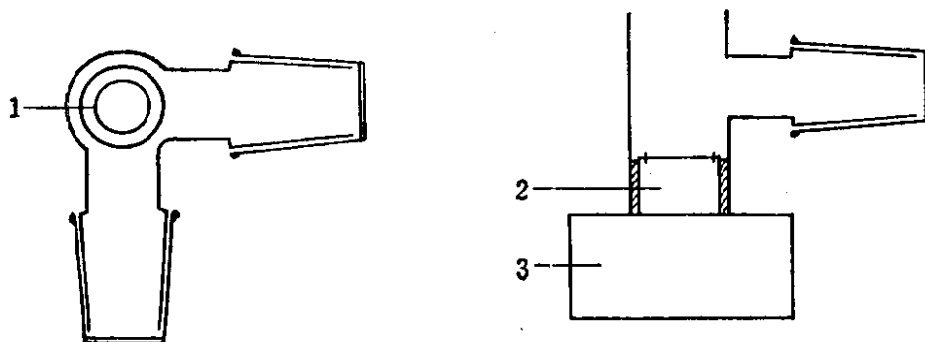


图 3.26 机械分离器^[191]

1—燃烧器孔；2—燃烧器；3—水套

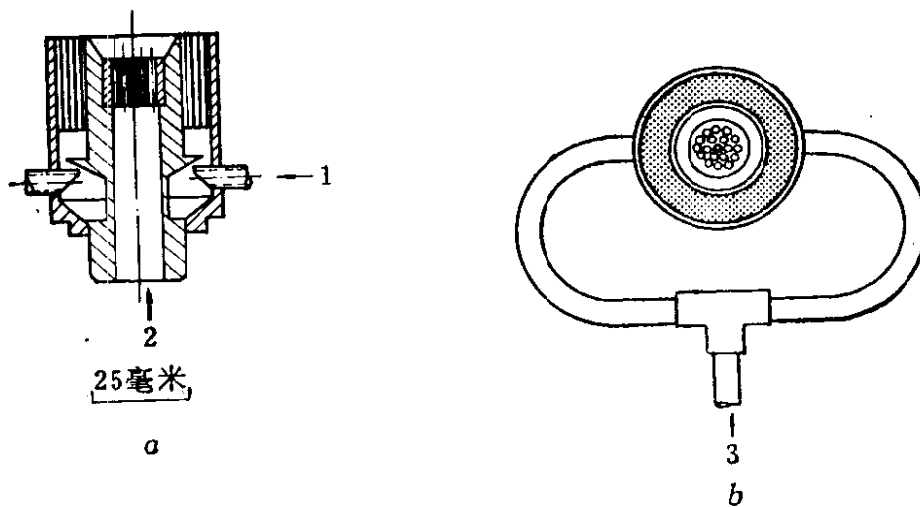


图 3.27 有屏蔽装置的原子荧光燃烧器

a—剖面图；b—俯视图，表示钛燃烧器头上19个孔（直径1.59毫米）的结构^[258]

1—氮气入口；2—预混合燃气/空气；3—氮气入口

表 3.8 在有惰性气氛屏蔽的预混合氧化亚氮-乙炔火焰中，检出极限（微克/毫升）的提高^[118]

火 焰	元 素 和 波 长 (埃)		
	Al3961.5	V $\left. \begin{matrix} 3183.4 \\ 3183.9 \\ 3185.4 \end{matrix} \right\}$ ①	Mo3132.6
无 屏 蔽	0.20	1.200	10.20
氮 屏 蔽	0.12	0.088	0.75
氩 屏 蔽	0.10	0.070	0.45

① 非分辨的三重线。

3.3.2.3 直喷入燃烧器的火焰

具有很高燃烧速度的燃烧混合物（如乙炔-氧，氢-氧）采用预混合燃烧器时，因有回火的危险而难以进行操作，若使燃气和氧化剂分别从燃烧器头（通常是分别从同心的喷嘴）喷出来可以避免这种危险。燃烧气体通过紊流很快混合，并在距燃烧器上面一小距离处开始燃烧。这样的火焰是属紊流性的，在火焰中也不能分辨各燃烧层。燃烧过程扩大成一大体积的火焰。

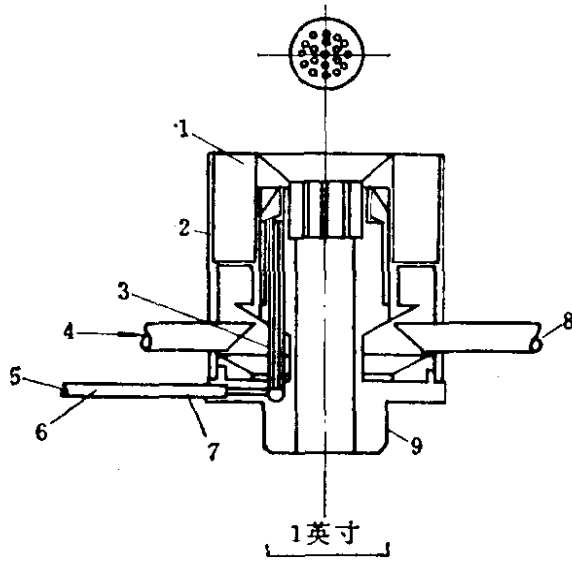


图 3.28 在氧化亚氮支持火焰中作原子荧光测量的氮屏蔽水冷燃烧器^[259] (钛燃烧器头上有19个孔, 直径1.09毫米)

1—纹波管; 2—外屏蔽; 3—1/8英寸铜管; 4—氮气入口; 5—出水口;
6—入水口; 7—1/8英寸铜管; 8—氮气入口; 9—主体

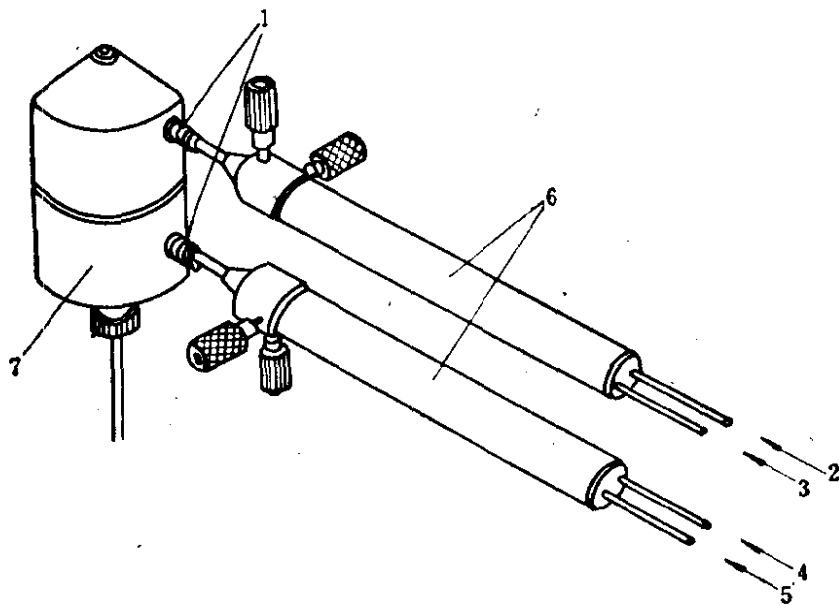


图 3.29 用于预混合火焰的直喷入燃烧器

1—聚四氟乙烯胶封闭; 2—燃气; 3—氧化剂; 4—燃气; 5—氧化剂;
6—特斯康姆(Tescom) 23-1001; 7—贾雷尔-阿什(Jarrell-Ash) 82-341

为了综合预混合火焰（火焰特性较为均匀和火焰噪声较低）和直喷入燃烧器火焰（免除了回火，碳粒最少，还原性强）的优点，已经在火焰发射分析中试验了用直喷入燃烧器的预混合火焰^[297]。气体通过较小的预混合室进入燃烧器主体（如图3.29所示）。

用直喷入燃烧器的预混合火焰具有操作简单和安全的优点，即使用氧化亚氮-乙炔或氧-氢火焰也是这样；另一方面，在各燃烧区之间有明显的界限。与上述火焰相比，这一点是特别重要的。

在文献[62]中使用氢以及乙炔燃气研究了这种直喷入预混合火焰在原子荧光分析中的应用。与使用相同燃烧气体混合物的非预混合火焰相比较，它们可给出较好的原子化效率和较小的干扰，特别是对于难熔元素，这些优点更为突出。

3.3.2.4 燃烧器和取样装置

为了确保被测元素在化学火焰中的有效挥发，试样必须先由雾化器产生很细的雾滴再引进火焰中。使用预混合火焰时，雾化器一般是一个独立的部件，雾化室通过一些必要的导管与燃烧器连接。

虽然超声波雾化器近几年来取得了某些应用，但气动雾化器仍然被广泛应用着。与气动雾化器产生的雾滴粒度分布相比，超声波雾化器的主要优点是雾滴粒度较为均匀。它产生的雾滴直径范围约为5~数百微米，其中大部分较大的雾滴相互结合或者被雾化室壁所阻挡，因此进入火焰中的气溶胶较为均匀。

直喷入燃烧器都采用气动雾化器，而雾化器就是燃烧器本身的一部分。因此，所产生的全部气溶胶都进入火焰。由于引进的雾滴粒度不均匀，故产生不利的火焰噪声影响。

一个燃烧器应在宽范围内，对各不相同的混合比的燃烧气体都能产生均匀的层流火焰。用三种成分的混合气体（即燃气，氧化剂和惰性稀释剂）是有好处的，但对简单的分析工作来说，两种成分（即燃气和氧化剂）也就够了。然而，燃烧器应该备有某种屏蔽大气的装置。

有的燃烧器(Méker)比缝式燃烧器较适于提供层流火焰。为了确保得到一个垂直于气流的、水平面均匀的扁平反应区,燃烧器孔应该小而多。将许多注射针焊接^[218],或用耐热树脂^[7]粘接成的燃烧器头很容易满足这一点。然而,当混合气体是化学计量时,就不是所有的毛细管燃烧器都能适用这样的高温氧化亚氮火焰,因为燃烧器容易损坏。对于这种高温火焰,要采用更结实的燃烧器。

火焰本身也应该与大气屏蔽。可是大多数为原子吸收或火焰发射光谱分析的燃烧器,是不备有气体屏蔽的。

对于原子荧光光谱分析的理论研究和基本数据的定量测定,使用惰性气体外屏蔽是不够的,因为它的冷却效应,对火焰气体的温度均匀性产生不利的影响。在这种研究中,分析火焰(即被测元素进入的火焰)用同一火焰气体成分(未引进被测元素的燃烧混合物)的外火焰层包围。然后,整个复合火焰用惰性气体屏蔽。因此,这种燃烧器的供气装置是比较复杂的。

相对而言,直接喷入燃烧器是属于一种相当简单的设计。一般均采用工厂生产的,而没有什么改变。其中经常采用的直喷入燃烧器是分别由贝克曼(Beckman)、蔡斯(Zeiss)和贾雷尔-阿什(Jarrell-Ash)公司生产的。

文献[58]中使用氢作为燃气,氧、空气或氩作为支持气体,在同一条件下,对燃烧器(Beckman4020型)和直喷入燃烧器(Zeiss)的检出极限作了比较,其结果列于表3.9。

燃烧器(Zeiss)对镉、钴、铜、镁或锰的检出极限至少比燃烧器(Beckman)低10倍,对铅的检出极限却高10倍,而对其他元素的检出极限的相差值均小于10倍。用燃烧器(Zeiss)可得到较低的检出极限,但消耗的氢和支持气体要高1倍。

3.3.2.5 预混合层流火焰和紊流火焰的比较

要比较原子荧光光谱法中两种不同类型的火焰及其性能是很困难的。至今所报导的大多数原子荧光工作都只是在一种类型燃烧器上作的,关于在同一条件(即激发光源、光学系统、光谱

通带和检测、读出系统等) 下对两种类型火焰的性能的比较数据极少。

表 3.9 各种直喷入燃烧器在最佳条件下得到的检出极限^[58]

波 长 (埃)	燃 烧 器 (Beckman)	支持气体	燃 烧 器 (Zeiss)	支持气体
Ag 3280.7	0.01	空气	0.02	空气
Au 2676.0	1.0	空气	0.2	氧气
Bi 3067.7	0.7	空气	1.0	氩气
Cd 2288.0	0.00008	氧气	0.000001	氧气
Co 2407.3	2.0	空气或氩气	0.1	氩气
Cu 3247.5	0.04	空气或氩气	0.005	氩气
Ga 4172.1	1.0	空气	1.0	空气
Hg 2536.5	0.1	空气	0.1	空气或氩气
In 4101.8	0.2	空气	0.1	氩气
Mg 2852.1	0.2	空气	0.008	氩气
Mn 2794.8	1.0	空气或氩气	0.006	氩气
Pb 4057.8	0.5	空气或氩气	10	氩气
Se 1960.9	0.8	空气	0.4	氩气
Tl 3775.7	0.1	空气	0.1	氩气
Zn 2138.6	0.0001	空气	0.00004	空气

起初所有的工作是在佛罗里达州立大学使用直喷入燃烧器进行的。他们或许过分强调在火焰气体中可获得较高的总分析浓度这一优点。伦敦帝国学院的研究小组一贯采用预混合火焰，强调这种火焰具有较低的散射光，可使测量的选择性得到改善。层流火焰闪变噪声低，有助于补偿火焰气体中较低浓度的被测元素。因此两种火焰的检出极限相类似。当用惰性气体屏蔽克服预混合火焰的主要缺点——第二反应区发射高的连续背景时，如要取得低的检出极限，则预混合火焰似乎比紊流火焰更为可取（见表 3.10）。

文献^[61]比较过用雾化装置(P-E)和直喷入燃烧器(Zeiss)分别产生的预混合和紊流氢-空气火焰。在测量镉、镓、铅、铁、锡和铊元素时，他们发现——正如预料的那样——用直喷入燃烧器

得到的荧光信号约为预混合火焰的 2 倍。遗憾的是，缺乏关于噪声电平的定量数据，所以不能对检出极限作比较。使用 1 毫克/毫升铝溶液时，在紊流火焰中由于未蒸发的气溶胶粒子引起的散射光比在预混合火焰中高 3 倍，两种火焰中的背景发射均增加 2 倍。

在文献[272]中研究了用氧-乙炔紊流火焰和不屏蔽、屏蔽的预混合空气-乙炔火焰测定锌。他们采用直喷入燃烧器(Zeiss)和带有圆形的火焰发射燃烧器或屏蔽燃烧器的雾化系统[192]。预混合、紊流和屏蔽火焰在没有喷雾溶液时，测得的火焰背景之比为 100:10:1。2138.5埃的背景发射与乙炔流量和观测高度的关系如图3.30和3.31所示。用锌蒸气放电灯，且只喷入纯的去离子水时，在分离火焰的任何观测高度测得的散射光都是最低的。

几个作者用不同的火焰在其余条件均为一致的情况下测得的检出极限列于表3.10中。

表 3.10 在其他条件均相同的情况下由直喷入燃烧器产生的紊流火焰，预混合屏蔽和不屏蔽火焰测得的检出极限 (微克/毫升)

元素和波长 (埃)	火焰					
	紊流		预混合, 非屏蔽		预混合, 屏蔽	
	空气-乙炔	氩-氧-氢	空气-乙炔	氩-氧-氢	空气-乙炔	氩-氧-氢
Zn 2138.6 ^①	0.0046 ^③	—	0.0032	—	0.00079 ^④	—
Fe 2483.3 ^②	0.25	0.02	0.08	0.015	0.025	0.01
Co 2407.3 ^②	0.15	0.01	0.05	0.01	未测量	0.005
Ni 2320.0 ^②	0.10	0.006	0.03	0.003	0.007	0.0012

① 参考资料 [272];

② 参考资料 [276, 277];

③ 信噪比 = 2 (全部);

④ 氩屏蔽 (全部)。

3.3.2.6 混合燃烧气体的比较

在火焰光谱法中选择混合气体，要求有高的挥发度和高的原子化效率。在原子荧光光谱法中还要考虑两个要求：(1) 为确保

获得低的检出极限，火焰发射和火焰闪变噪声要低；(2)为保证有高的荧光产额，火焰气体的猝灭特性要低。

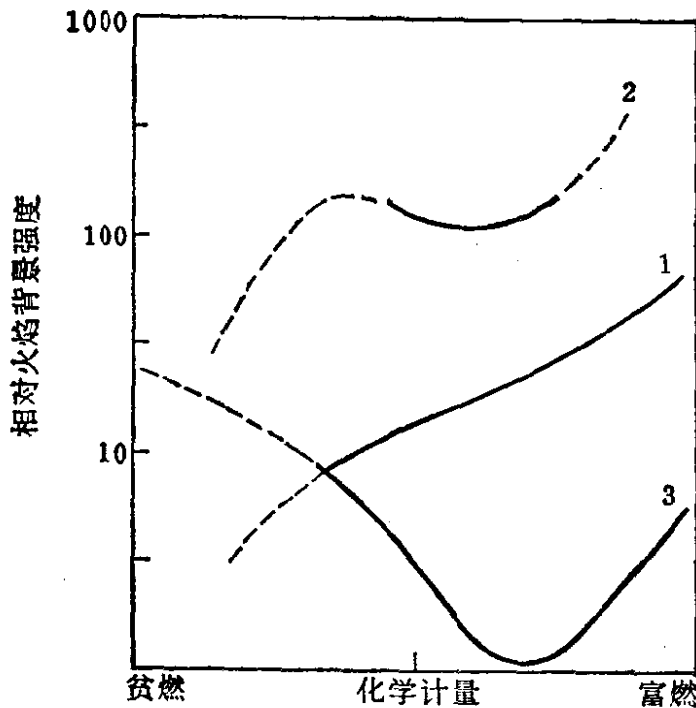


图 3.30 在 5 厘米高度上 2138.6 埃处的火焰背景发射与乙炔流速的关系曲线^[272]

1—直喷入燃烧器产生的紊流火焰；2—预混合火焰；3—预混合分离火焰（虚线指出不稳定范围）

至今，有关猝灭截面的数据很少。在文献[12]中列出了一些包括几种主要火焰气体的碱金属，铯和汞的猝灭特性的数据。从定性地看，猝灭特性按下列次序递增： $\text{Ar} < \text{H}_2 < \text{H}_2\text{O} < \text{N}_2 < \text{CO} < \text{O}_2 < \text{CO}_2$ 。尽管这些数据不充足，当用氩代替氮作可燃混合气体的稀释剂时，荧光产额未必能提高到约一个数量级以上。

氢火焰具有最低的火焰发射和火焰闪变噪声，但只有有限的还原性质，所以不能足以使难熔元素原子化^[440]。具有强还原性的富燃乙炔火焰是有效的原子化器，但有显著的背景发射。由此可见，对于火焰性能之间的要求是各有矛盾的，因此选择混合气体来保证取得最好的结果，要比原子吸收法难得多。

对于容易原子化的元素，氢火焰一般是可取的。用氩代替空气-氢火焰中的氮可降低火焰气体的猝灭和改善荧光产额，这样对

检出极限也有可观的提高(见表3.11)。

对于不易原子化的那些元素，提高燃气-氧化剂比例，也可使原子化得到改善。文献[371]报导在屏蔽预混合氩-氧-氢火焰中，测量了在不同燃气-氧化剂比例条件下的相对原子化效率。原子化效率改善情况如表3.12所示，它是随着贫燃火焰变到富燃火焰而提高的。

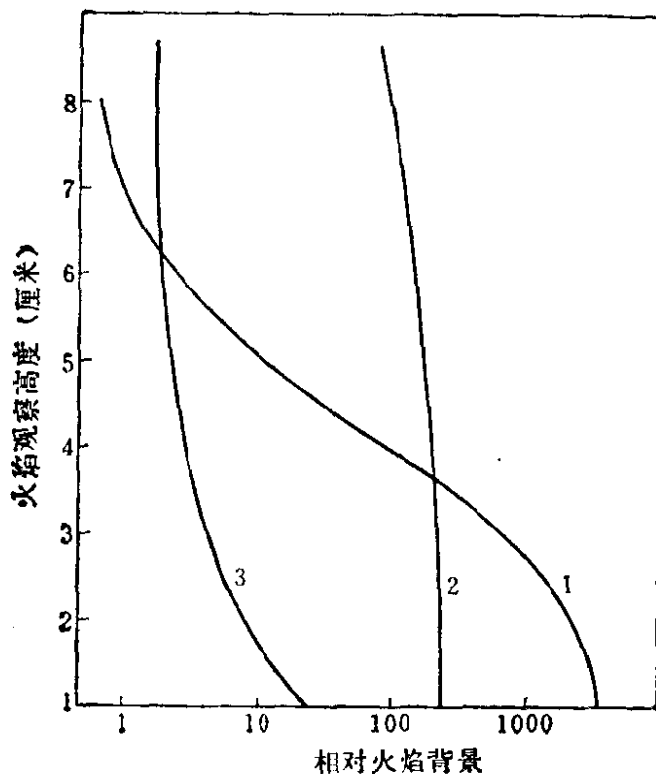


图 3.31 2138.6埃处化学计量混合气体火焰的背景发射
与观测高度的关系^[272]

1—紊流火焰；2—预混合火焰；3—预混合分离火焰

然而，对于一些较难熔的元素，即使以氧化亚氮为氧化剂的氢火焰温度达到很高(2700K)^[440]，也还是不能获得足够的原子化。这种情况可从文献[136]所报导的数据中得到证实(表2.5)。

对于这些元素，必须使用富燃乙炔-氧化亚氮火焰，而其他碳氢燃气如丙烷、丁烷或甲基乙炔和丙二烯的混合气体(MAPP)，也不如乙炔那样有效。所有这些燃气的临界碳氧比(混合气体开始形成炭黑时的碳氧比值)都较低。用乙炔作为燃气，在火焰气

体中碳原子浓度最高，即有最强的还原性条件。以炭黑形式存在的碳不能将火焰气体中的金属氧化物还原。

**表 3.11 在不同混合气体的预混合非屏蔽火焰中的
检出极限〔277〕①**

元 素 谱 线	空 气-氢	氩-氧-氢	空气-乙炔
Fe 2483.3	0.025	0.015	0.08
Co 2407.3	0.02	0.01	0.05
Ni 2320.0	0.006	0.003	0.03
Au 2428.0	0.015	0.005	0.015
Pt 2659.4	0.7	0.5	1.0
Pb 4057.8	0.1	0.02	0.12

① 信噪比 = 2 (全部)。

表 3.12 在氩稀释的预混合氧-氢火焰中的原子化效率

元 素	贫 燃 火 焰	富 燃 火 焰	提 高 倍 数
	氢/氧 = 1.73	氢/氧 = 9.77	
Sr	0.00032	0.078	200
Mg	0.0039	0.052	45
Mn	0.005	0.17	35
Cu	0.78	0.6	0.77

在碳氢火焰中用氩代替氮是没有意义的，因为一氧化碳和二氧化碳两种分子比氮具有更强的猝灭效应。

3.3.2.7 冷火焰

火焰发射和火焰闪变噪声，明显地提高了原子荧光光谱的检出极限，所以希望有很低背景发射的火焰。从这一观点出发，“冷火焰”证明是很有用的。冷火焰这个概念一般是指，燃烧所必需的氧化剂，完全由周围气氛的扩散和掺入而提供的火焰。当采用雾化室取样系统时(它通常供给预混合火焰)，扩散占优势，这样的火焰称为扩散火焰。

氩或氮一般用于溶液雾化，氢用作燃气。碳氢火焰显然会发亮而带有颜色，这是人们争取的主要优点。

这些火焰的温度范围在280~850°C之间，它取决于所测量的部位^[109]。尽管这种冷火焰温度很低，但对某些元素来说，是相当有效的原子化器，不过对挥发干扰却有很高的灵敏性。

冷火焰的主要优点是低的背景发射；在低于2000埃的紫外波段有高的透过率；在用氩雾化时，那些有高猝灭截面的分子火焰气体浓度较低，致使荧光产额增高。

由此，在文献^[108]中报导了在预混合空气-氢火焰和空气-丙烷火焰中3025埃的背景发射比氩-氢扩散火焰分别高出25倍和200倍。有关透过率测量（7厘米长的燃烧器）的典型数据在表3.13中列出。

表 3.13 空气-乙炔和氮-氢扩散火焰对于测定砷的一些性能比较^[111]

波 长 (埃)	<i>a</i> 空气-乙炔火焰		<i>b</i> 氮-氢扩散火焰		<i>a/b</i>	
	透 过 率 (%)	检 出 极 限 (微克/毫升)	透 过 率 (%)	检 出 极 限 (微克/毫升)	检 出 极 限 (原子荧光 光谱)	特 征 浓 度 [微克/ 毫升/1%吸 收](原子吸 收光谱)
1890.4	18.0	1.0	70	0.20	5	3.4
1937.6	33.5	1.0	87	0.25	4	3.6
1972.6	40.0	2.0	95	0.50	4	3.6
2349.8	—	2.0	—	0.15	13	—

由于火焰气体的背景发射和吸收均较低，从而改善了砷的检出极限(见表3.13)。然而，这个改善部分归因于原子化的提高。这一点可从1%吸收的特征浓度的测量看出。

用氩作为雾化气体，由于其猝灭效应较低，可使检出极限得到改善，这可通过比较氮-氢火焰和氩-氢扩散火焰中的荧光信号得到证实。改善的倍数随不同的高能级发出的谱线而异，因此，观测到砷的荧光信号提高了33~80%^[111]，铋提高了100%^[108]。

在使用直喷入燃烧器时，所须的氧化剂主要是以紊流引起的掺入。这些系统以惰性气体进行雾化^[411,482]或者以燃气本身进行雾化^[140,162]。因此，我们分别称它们为掺空气的氩-氢火焰或

掺空气的氢火焰。由于较充分的与空气混合和激烈的燃烧，所以火焰温度就不象层流扩散火焰那样低。例如，文献[365]中报导了掺空气的氩-氢火焰的温度为2122K，而掺空气的氢火焰的温度稍高，为2287K。

在文献[162]中发现掺空气的氢火焰尽管温度较低，但许多元素的荧光信号提高了，检出极限也较低。它们与氢-氧火焰中检出极限的比较列于表3.14中。根据这些作者的意见，第一，对那些容易原子化的元素，如银和锌，其检出极限的提高，可能是由于掺入空气的氢火焰直径扩大所致；第二，对其他一些元素，还应该包括有较高的原子化的因素；第三种可能的解释是，火焰气体中那些具有猝灭性质的物质的浓度较低。这一点与文献[323]的研究结果不相同。他们发现，在掺空气的氩-氢火焰中银、铜、铈、金和铅的原子荧光发光效率，与在氧-氢火焰中相比没有可察觉到的差异。很显然，这是由于大气中掺入氮才使之有足够浓度的有效猝灭剂，从而消除了这种差异。然而，这个观察结果只是对直喷入燃烧器产生的火焰而言。在预混合层流火焰中主要则是低猝灭特性的作用。

掺空气的氩-氢火焰或简单的掺空气的氢火焰的奇异特性，大

表 3.14 在层流氢-氧火焰和在掺空气的氢火焰中一些元素的检出极限的比较[142]

元素和波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升)	
	氢-氧火焰	掺空气的氢火焰
Ag 3280.7	0.003	0.001
Co 2407.3	3.5	0.2
Cu 3247.5	0.1	0.02
Fe 2483.3	25	2.0
Mg 2852.1	0.2	0.004
Mn 2794.8	35	0.04
Ni 2320.0	5.0	1.0
Tl 3775.7	0.3	0.07
Zn 2138.6	0.04	0.01

概是由于存在自由基(H和OH)的结果,它们是在第一反应区中超过平衡浓度时形成的。因为它们的重新复合速率很慢,所以自由基存在的时间较长。当只由空气掺入而提供氧时,由燃烧反应所生成的自由基平衡浓度向空间扩展的程度,可和预混合火焰的情况相比。

3.3.3 其他火焰取样装置

将试样溶液喷入火焰的主要缺点之一是试样被火焰气体大大地稀释了。若采用将试样放在一个支持体上直接引进火焰挥发的方法,则可以局部地避免这种稀释作用。在快速挥发的一瞬间,被测元素可达到相当高的浓度。这种在原子吸收光谱分析上被称为“取样舟技术”的方法已应用于原子荧光光谱分析方面中〔393〕。

将多达100微升的试样溶液,置于固定在一支架上的金属杯中(图3.32),将此小杯靠近火焰进行蒸干,然后推进火焰中,被测元素挥发并原子化,随即记录其荧光信号。这一方法仅适用于较易挥发的元素。所用的火焰温度受杯材料的限制,因而不能采用高温火焰。这种杯是用镍或钽制成的,外径9毫米,深6毫米。

在测定铅、锌、镉和银时,使用贫燃空气-乙炔火焰可获得最好的结果。取样杯在2秒钟内即升温至900°C,这一条件保证了试样的快速蒸发。在取样杯边缘上面0~25毫米之内,荧光信号与观测高度无关。取信噪比为2,一些元素的绝对检出极限如下: Cd为 10^{-12} 克, Zn为 5×10^{-12} 克, Ag为 1.3×10^{-11} 克, Pb为 1.2×10^{-9} 克。

不用说,为避免激发光源的任何反射光进入检测器,此系统当然需要经过细致的调整。

3.3.4 无火焰原子化器

3.3.4.1 概述

正如前面所述,尽管化学火焰已被广泛使用,但在用它产生自由原子蒸气时,却存在着严重的局限性。其主要缺点是:

(1) 试样被火焰气体高度稀释，从而限制获得应有的原子浓度；

(2) 精密控制被测元素的化学环境是不可能的。在化学火焰中，氧原子的浓度不能任意降低，同时氧原子会降低易形成热稳定氧化物元素的原子化；

(3) 火焰虽是最有效的原子化槽，而且元素间干扰最少，但含有可降低荧光产额的有效猝灭剂(CO、CO₂、N₂)；

(4) 一般来说，化学火焰的背景发射比大多数无火焰原子化器为高。至少在一些波段内，这种高背景发射使信噪比变坏；

(5) 火焰需连续喷雾样品，不适合于分析小体积试样。

上述这些缺点用无火焰原子化器可以得到克服。它的优点是：为把猝灭性质降低到最小限度，可以自由选择气体成分；可以完全不含氧；由于不须连续取样，因此试样绝大部分可集中在实际测量上。

由于无火焰原子化器有这些优点，故人们付出了相当大的努力来发展那些操作很简单的无火焰原子化器。

至今，试验了三种主要的类型：石墨(碳)炉、杯或棒，金属炉、丝环或舟，以及由放电产生的原子化介质(目前，后者只有溅射室，而其他一些已在原子吸收光谱分析中应用的放电形式，无疑也将在原子荧光光谱法中试验应用，它们包括高频等离子体和利用离子或电子轰击产生的原子蒸气等形式。

3.3.4.2 石墨炉

文献[382]首先报导了尝试观察由石墨坩埚中挥发出来的蒸气原子荧光，但结果未获得成功，其主要原因是由于采用照相检测。文献[274,275]介绍了一种原子荧光光谱分析用的石墨炉装置。这种装置由内径6.5毫米、长40毫米的石墨杯组成。杯壁上刻有两条垂直相对着的小缝，让荧光从此辐射出去(图3.33)。激发辐射从杯顶部照射(挥发的蒸气也在此逸出)。石墨杯夹在与电源连接的支架上，周围用氩气保护，用高达400安培的电流加热，使用的试样体积为5~50微升。

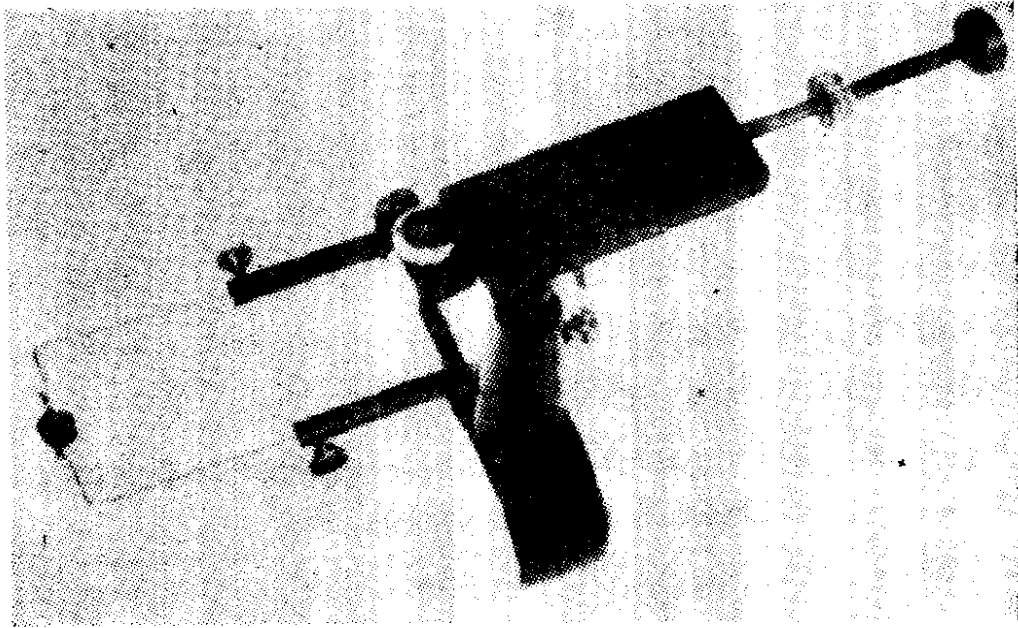


图 3.32 固定在滑动支架上的“取样杯”装置

据文献[274,275]介绍,用空心阴极灯作为光源,以正常工作电流连续工作,但实际上,在测量期间,以数百毫安电流脉冲工作只有10~15秒钟。用石墨炉得到的检出极限列于表3.15中,表中还列出了供比较用的其它无火焰系统所得到的检出极限。

在文献[177,459]中制作了一种与Massmann炉相类似的石墨炉,他采用150瓦氙弧灯作为激发光源,和一个带有低电平鉴别器的光子计数检测系统(图3.34)。

在上述两种石墨炉中,试样以溶液形式引入,溶液在测量前先蒸干。如果有有机物,则在原子化前先碳化。

3.3.4.3 脉冲原子化器

苏联光谱分析工作者试制了一种称为脉冲原子化器的装置[40~43]。它由装固体粉末样品的石墨电极(象发射光谱分析中使用的那种电极)所组成,用瞬时脉

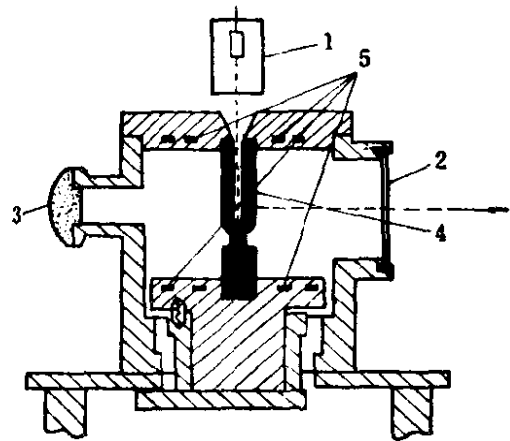


图 3.33 原子荧光光谱分析用的石墨炉(Massmann)^[274]

1—空心阴极灯光源; 2—石英窗;
3—汞进口; 4—石墨杯; 5—加热器

冲电流加热 (图 3.35)。电流大小和脉冲放电时间取决于被测元素的挥发性、所分析的物料以及电极形状、大小。一般脉冲通电时间在1.5~2.5秒。脉冲空心阴极灯用作激发光源。该装置用于测定石墨粉中镉、锰、银、铊、铋和汞〔40,324,325〕。获得的石墨纯度可保证Cd低达 $3 \times 10^{-8}\%$ 和 Mn 低达 $10^{-6}\%$ 。可是高于上述含量 10 倍时, 其重现性仅为 20~30%。如果试样在氩气中蒸发, 则检出极限可以进一步得到改善〔324,325〕。

表 3.15 使用石墨炉〔274〕、碳丝〔236〕和碳棒〔16〕原子化器测得的原子荧光检出极限 (克)

元素	〔274〕	〔236〕	〔16〕	元素	〔274〕	〔236〕	〔16〕
Ag	1.5×10^{-12}	1×10^{-12}	5×10^{-13}	Fe	3×10^{-9}		2×10^{-12}
As			5×10^{-10}	Ga		5×10^{-11}	
Au		4×10^{-12}	1×10^{-11}	Mg	3.5×10^{-12}	1×10^{-12}	3×10^{-14}
Be			3×10^{-11}	Mn		5×10^{-12}	
Bi		1×10^{-11}		Ni		5×10^{-12}	
Ca			1×10^{-13}	Pb		1×10^{-11}	3×10^{-12}
Cd	2.5×10^{-13}	1.5×10^{-13}	3×10^{-14}	Sb	2×10^{-10}	1×10^{-9}	
Co		2×10^{-11}		Tl	2×10^{-9}	2×10^{-11}	
Cu	4.5×10^{-10}	1×10^{-12}	5×10^{-12}	Zn	4×10^{-14}	2×10^{-14}	1×10^{-13}

至今, 这个方法只用于石墨粉和碳化硅的分析。被测元素从试样中完全蒸发, 而基体仍留在电极中。因此这种方法对其他材料分析应用的可能性就减少了。

3.3.4.4 碳丝或碳棒原子化器

文献〔430〕中首先介绍的碳丝和碳棒原子化器, 后来经过简化和改进成为十分简易的商业产品 (碳棒原子化器〔16〕) (图 3.36)。

原来碳丝是一根直径为 2 毫米, 长约 20 毫米的石墨棒, 固定在水冷不锈钢支架 (也是电极) 上 (图 3.37), 石墨棒上通过 100 安培左右的电流而被加热。为了防止燃烧, 最初的装置是放在通有氩气的玻璃罩 (有光学窗) 中的, 但后来发现用稳定的惰性气体层流包围石墨棒就可以了, 这样就大大地简化了分析操作。将一

小体积的试样溶液（1 微升）置于石墨棒中央的凹形槽中，在溶剂挥发和有机物（如有的话）灰化后，约 5 秒内将石墨棒加热至 2000~2500°C。与脉冲原子化的其他装置一样，电子测量电路的响应时间必须足够快，才能保证正确记录瞬时信号。

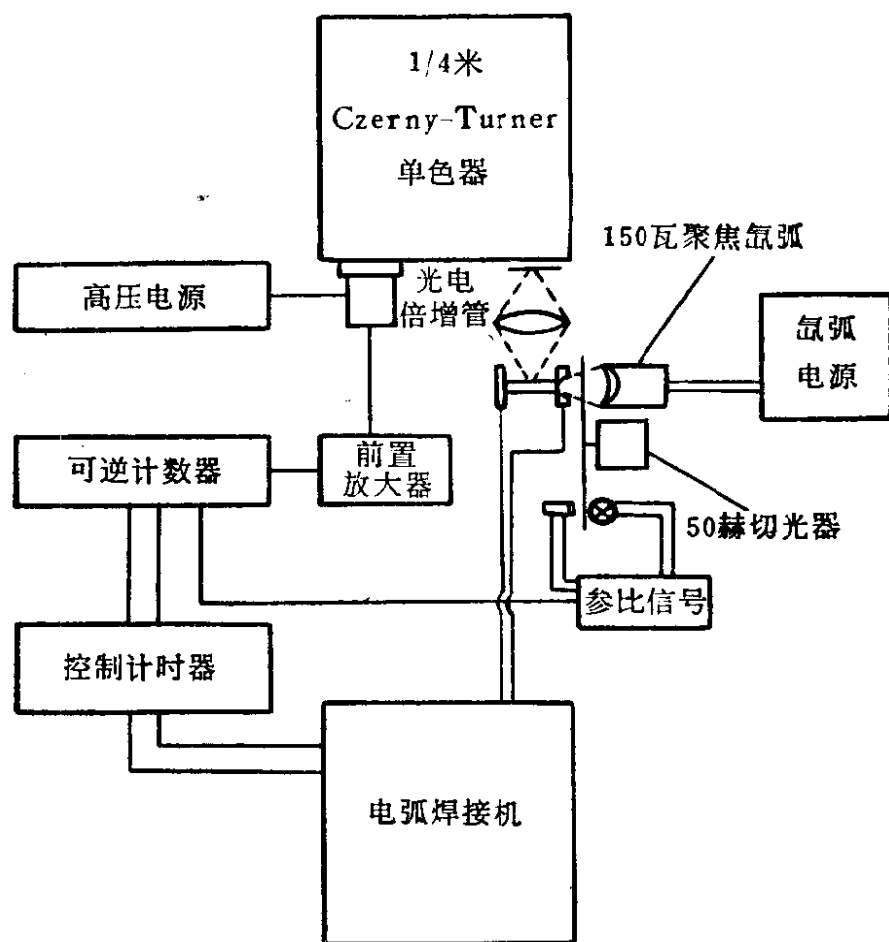


图 3.34 原子荧光光谱分析用的石墨原子化器系统的方框图

虽然碳棒比石墨炉简单，但它有一个缺点，离开高温石墨棒表面的原子蒸气，进入比较冷的保护气氛中，会立即开始凝集。与石墨炉相比，自由原子产额显著降低。被分析原子的凝集速度取决于其他共存物质，这样也将导致元素间的严重干扰。因此在观察原子荧光时，必须尽可能地接近碳棒^[1]。

为了提高保护气氛的温度，可将碳棒放在加氢的氩扩散火焰中，或者用氢代替惰性气体后产生的氢扩散火焰中。这样可部分地消除由于蒸气凝集和散射光所产生的干扰^[16]。

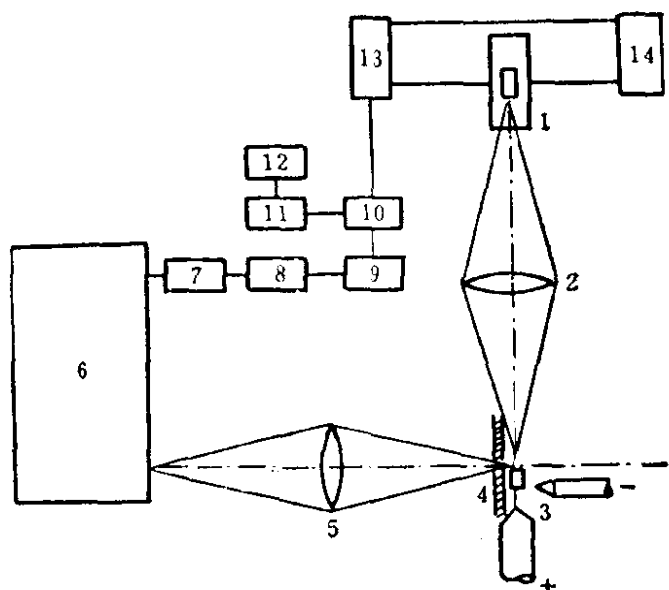


图 3.35 作粉末试样用的脉冲电弧原子化原子荧光装置示意图

1—激发光源；2，5—透镜；3—杯形电极；4—光栏；6—单色器；
7—光电倍增管；8—阴极输出放大器；9—狭带放大器；10—同步
相敏检测器；11—直流放大器；12—笔录式记录器；13—音频振荡
器；14—电源

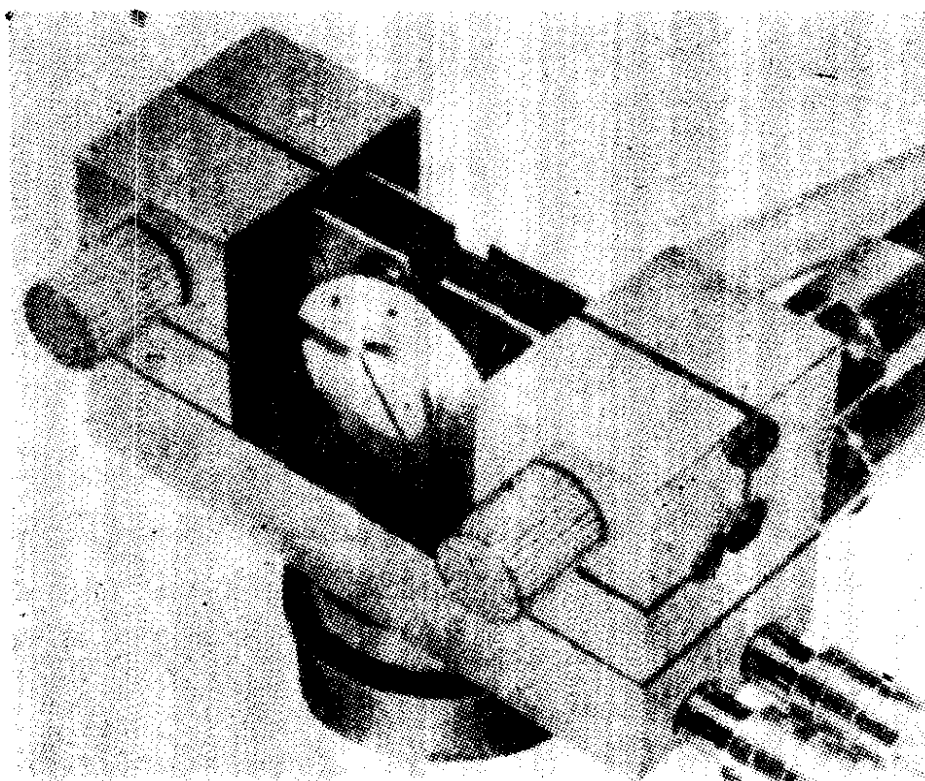


图 3.36 61型碳棒原子化器(瓦里安-特去隆(Varian-Techtron)公司)

由于重复加热，石墨材料将变得疏松（多孔性）。多孔性会渗透吸收试样溶液，影响挥发速度和测量的重现性。为了避免这个误差来源，石墨棒可以用二甲苯浸透封闭，以防止对试样溶液的吸收。采用这一措施后，据称其重现性高达2%以上^[16]。其检出极限列于表3.15中。

3.3.4.5 金属环和金属炉

金属可以用来代替石墨作为支持体，和无火焰原子化器的加热元件。这种装置的一种形式是热金属丝环，由文献〔63, 64〕报导了首次尝试用于原子荧光光谱分析。该装置由直径为0.25毫米的铂丝或钨丝组成，将丝弯成一小环放在惰性保护气体的层流中（图3.38）。将试样溶液滴在环上，通电流使其干燥和挥发。只需约25瓦功率，也就是说比用石墨棒低得多。文献〔393〕所建议的电源电路可以控制，因而环的加热重现性很好。

金属热丝是很简单的装置，但很遗憾，它在使用中遇到了元素间的严重影响。和用碳棒一样，原子蒸气进入冷的气氛中后，在那里产生凝聚。许多共存物质的存在，可以显著地影响这个过程。然而，对于纯溶液来说，重现性是相当好的（但金属丝环限制取大体积的试样），而且检出极限也很好。可以预期某些应用可与电解分离和汞齐化技术相结合（见文献〔405〕、〔56, 57〕中关于用原子吸收光谱法测定汞、镉、锌、铅、碲、铜、银、金和铂的工作）。

最近，文献〔49〕介绍了铂炉在原子荧光光谱法中的应用。和至今所介绍的各种无火焰原子化器相反，铂炉是以试样溶液的

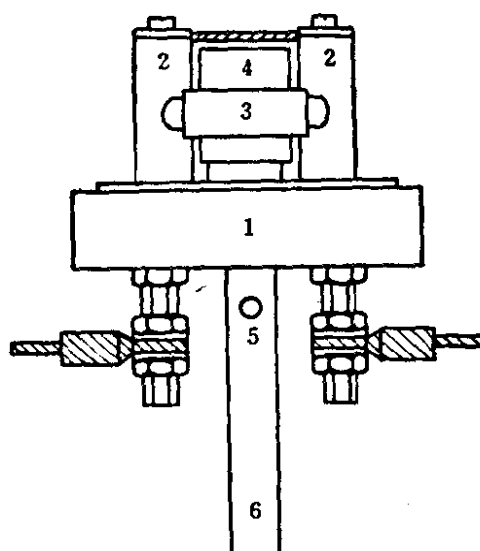


图 3.37 用在敞开气氛中改进过的碳丝原子化器
1—基座；2—水冷电极；3—两电极间的水管；4—层流室；5—保护气体进口；6—支持杆

连续雾化形式工作的，所产生的气溶胶引进电热炉。由于铂的熔点较低，炉子只能在1600°C以下工作。温度可允许到达2500°C左右的钽金属片却不能采用，因为它容易氧化，并且在加热后容易碎裂，即使氩连续地流入系统也如此。所以只研究过象Cd、Zn、Hg、Cu和Fe等易挥发元素。除汞以外，用铂炉得到的检出极限都比火焰法差。

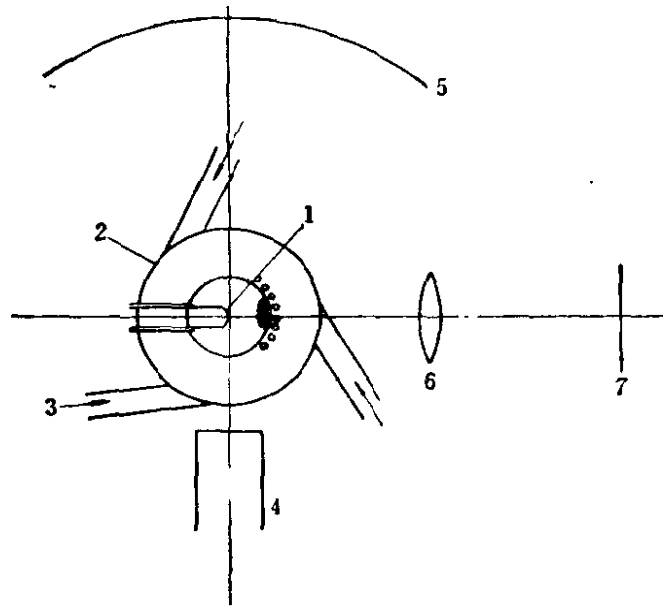


图 3.38 金属丝原子化器^[393]

1—金属丝原子化器；2—屏蔽装置；3—氩气入口；4—灯；5—反射镜；6—会聚透镜；7—单色器狭缝

3.3.4.6 阴极溅射室

阴极溅射效应，已由一些工作者在原子吸收光谱分析中用来产生原子蒸气。近几年来，装置的设计经过改进可适用于原子荧光光谱测量（图3.39），并且可以快速调换平面金属试样。试样作阴极，溅射室内充有稀有气体，压力在1~10 毛之间，用直流电源产生辉光放电。正离子轰击阴极而溅射出金属原子，在阴极附近区域内集中着相当大量的稳定的金属蒸气。在负辉光区外侧进行测量，可获得相对无噪声的荧光信号^[99,419]。

溅射效应取决于气体压力和稀有气体种类。一般采用氩气放电，因为这有利于产生高的溅射效应，高浓度的中性基态原子和

弱的背景发射。

阴极溅射室与非色散原子荧光光谱法连用是分析合金的一种有前途的工具（见第6.2章节）。

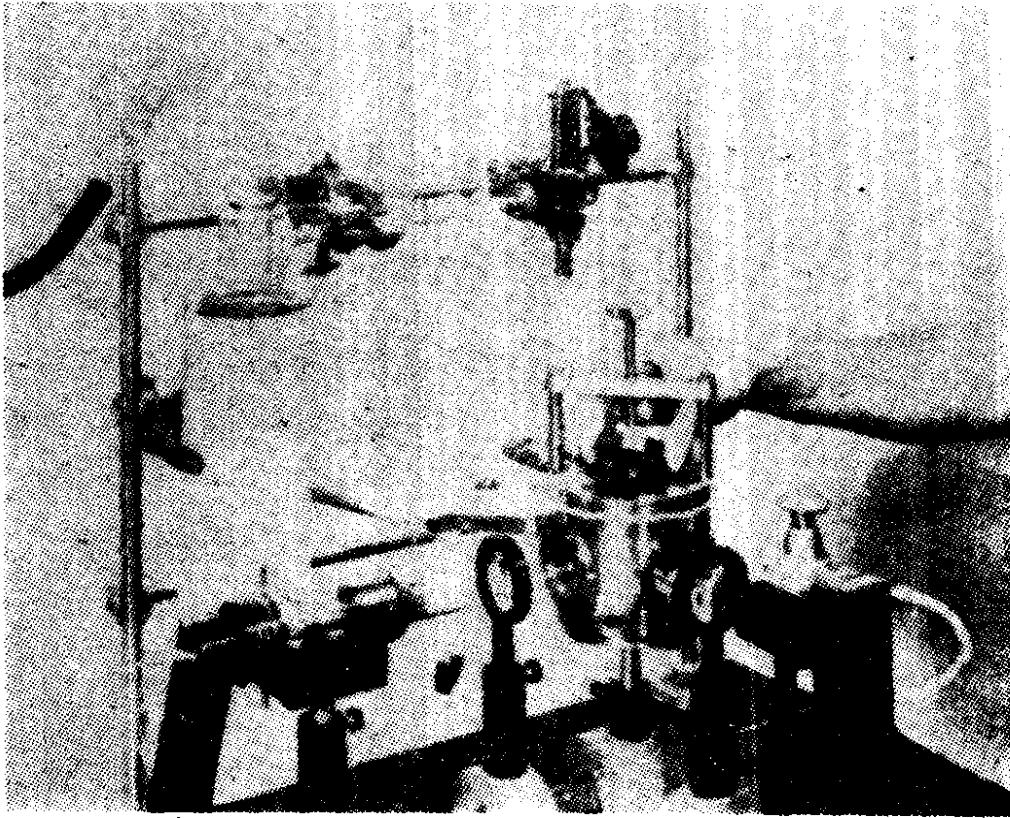


图 3.39 改进过的原子荧光阴极溅射室^[99]

3.3.4.7 测定汞的无火焰系统

汞是唯一的在室温下有相当高原子蒸气压的元素。这就意味着无需通过火焰，或电阻加热提供附加的热能，就可以作汞的测定。仅有的问题是，如何使汞与试样中会给出假信号的其他组份分离。解决这个问题原则上有两种可能的途径。若试样是溶液，汞可借用氯化亚锡或硫酸亚锡还原反应而释出，并借助气流，将汞从溶液中赶出^[300]。若试样是固体，汞可以简单地通过加热赶出。然而，在这种情况下，测量之前必须先将汞分离出来^[300]。这最好是将汞先吸附在金、银或用碘处理过的炭上。然后加热吸附物质，使释出的汞进入测量池中。这种分离方法也可以和第一种方法相结合应用，但一般来说那是不必要的。

这些分离汞的方法也用于原子吸收测定。然而用原子荧光法却有几个优点：由于采用无封闭的测量池，所以就不存在窗上蒙雾的问题，也不必在系统中装设干燥柱。从而可以实现，不存在由有机化合物引起的分子带的吸收信号。原子荧光的可测量浓度范围比较宽，还有原子荧光的检出极限比原子吸收光谱的要好〔401〕。

3.4 光学系统和检测系统

3.4.1 仪器系统和荧光信号

仪器系统（包括光学系统和电学系统）将原子化槽发射出来的部分荧光通量转化成仪器的信号。一个典型的光学-电学测量系统的示意图表示在图3.40中。如果分光计上有一个以上的透镜或反射镜，则除了由于附加光学元件必须改变一定的因数（例如附加元件的透过率）外，下列一般处理原则仍可应用。为正确推导出荧光信号的表示式，一些必要的假定和条件如下：

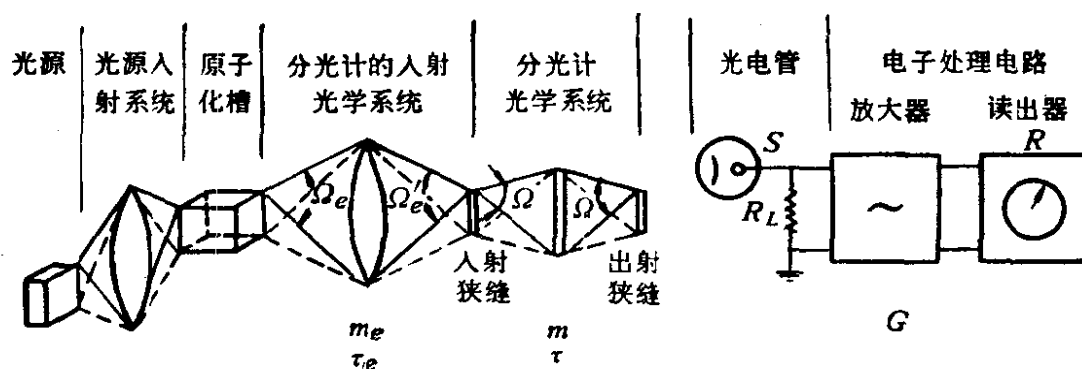


图 3.40 原子荧光分光计的光学-电学测量系统示意图〔539〕

(1) 荧光槽发出的人射光束的立体角 Ω_e' 必须超过或者至少等于分光计集光所对的立体角 Ω' ，即：

$$\Omega_e' \geq \Omega'$$

换句话说，分光计光学系统限制着它的线性孔径。

(2) 荧光槽在分光计入射狭缝（或滤光片孔径）上的象必须超过入射狭缝（孔径）的面积，即像高必须超过分光计狭缝高

h ，以及像宽必须超过分光计狭缝宽度 w 。

(3) 还必须作一些一般性的假定：

(a) 透过因数 (入射光学的 τ_e 和分光计的 τ) 在被测光谱频率 ν_u (上限频率) 和 ν_l (下限频率) 之间为一常数。频率间隔 $(\nu_u \sim \nu_l)/2$ 是分光计的光谱带通 s_ν ，以频率单位表示。一般光谱分析工作者喜欢用波长而不用频率，主要是因为分光计上有波长读出装置。在这一般性的讨论中，将使用频率 (或相对频率) 作为变量，以便和第二章中所推导的荧光通量的一般表示式相一致。在后面将用常用的波长单位给出在分析上有用的表示式。为将频率 ν 转换成波长 λ ，要应用公式 $\nu = c/\lambda$ (c 为光速)。若将频率间隔 $d\nu$ 转换成波长间隔 $d\lambda$ ，则可用下列表示式：

$$d\nu = d\lambda \left(-\frac{c}{\lambda^2} \right)$$

(b) 入射光学的放大因数 m_e 和分光计的放大因数 m 在频率 $\nu_u \sim \nu_l$ 范围内为一常数。一般使用同一个放大因数。该放大因数可分成两个垂直于分光计光轴的量：一个平行于入射狭缝长度，另一个垂直于入射狭缝长度。

(c) 光电检测器的光阳极灵敏度 ν ，在频率 $\nu_u \sim \nu_l$ 范围内为一常数。光阳极灵敏度的单位为安·瓦⁻¹ (1瓦 = 10⁷ 尔格·秒⁻¹)。

(d) 分光计有相同的入射和出射狭缝宽度。如果狭缝宽度不相同，分辨率降低，引起光谱干扰的可能性将增加；而且一般还会使信噪比降低，而使检出极限和测量的精确度变坏。通常准光镜和成象物镜的焦距长度相同，所以 $m = 1$ 。

(e) 荧光槽与激发光源、分光计之间要对好光。

如果分光计置于固定频率 ν_s ，则所测量的光电信号 I_s (安培) 由下式给出：

$$I_s = \frac{\nu \tau \tau_e h w}{m m_e A_F} \int_{\nu_l}^{\nu_u} \Phi_{F\nu} F_\nu d\nu \quad (3.4)$$

式中： A_F ——荧光槽的面积，厘米²；

F ——分光计或仪器分布函数（无单位），在分布变为很复杂时，它为一三角分布（狭缝很窄，如衍射极限情况除外）〔286〕。

如果激发光源 S 是脉冲的或调制的，则 I_s 为在光源照射期间的信号值。只要假设 (3) (d) 是合适的，就得到三角分布。如果狭缝宽度相同，而且大于衍射极限缝宽，则：

$$\omega = \frac{2cf_1}{v_s h}$$

式中： f_1 ——准光镜焦距，厘米。

如果这一条件不合适（见文献〔286〕），则方程 (3.4) 用频率 ν 来表示，而在第二章的理论工作曲线中，要用相对频率 ν 。为了把 ν 转换成 ν ，可用公式 (2.5)；为了把 $d\nu$ 转换成 $d\nu$ ，可用 $d\nu = 2\sqrt{\ln 2} d\nu / \Delta\nu_D$ 。光电检测器信号一般是由光阳极电流通过负载电阻 R （欧姆），再经过电子放大电路（增益为 G_A ，无单位）后输出，所以仪器读出值 R_A （伏）可由下式给出：

$$R_A = R G_A I_s \quad (3.5)$$

设 Φ_F 和 F_ν 的乘积是褶合的。如果 γ 、 τ 、 τ_e 、 m 和 m_e 也与频率相关，则这些项也必须是褶合的，因而表示式将变得很难解。很巧， γ 、 τ 、 τ_e 、 m_e 和 m 通常与频率无关，并且 F_ν 在频率范围 $\nu_u \sim \nu_l$ 以外趋向于零，所以积分限可从零到无限。因此，方程 (3.4) 就很容易解，虽然为了得到精确解仍需使用数值计算法。

很巧，方程 (3.4) 对于在分析上有用的极限情况是可解的。假设有有关的荧光线比起分光计的光谱带通窄得多（谱线半宽度 $\Delta\nu \leq s_\nu/5$ ），则方程 (3.4) 中的积分可写成：

$$\int_{\nu_l}^{\nu_u} \Phi_{F_\nu} F_\nu d\nu = F_{\nu_s} \int_0^\infty \Phi_{F_\nu} d\nu \quad (3.6)$$

式中： F_{ν_s} ——频率为 ν_s 时的仪器分布函数的峰值，并且等于 1。

对于三角分光计分布：

$$F_\nu = F_{\nu_s} \left[1 - \frac{(\Delta\nu)}{s_\nu} \right] = 1 - \frac{(\Delta\nu)}{s_\nu} \quad (3.7)$$

式中: $(\Delta\nu) = (\nu - \nu_s)$;

s_ν 为光谱带通, 以频率单位表示。

方程 (3.6) 的积分仅是原子槽内被测原子的荧光辐射所产生的荧光通量 (以尔格·秒⁻¹表示):

$$\int_0^\infty \Phi_{F_\nu} d\nu = \Phi_F \quad (3.8)$$

所以检测器光电信号 I_S (安) 和仪器读出值 R_A (伏) 的完整表示式为:

$$I_S = \frac{\gamma\tau\tau_e h\nu \Phi_F}{mm_e A_F} \quad (3.9)$$

$$R_A = \frac{RG_A \gamma\tau\tau_e h\nu \Phi_F}{mm_e A_F} \quad (3.10)$$

式中 Φ_F 可对任何特殊情况 (参考第二章) 进行计算。

确切地说, 上述方程同样适用于使用日盲光电倍增管或滤光器的非单色仪器。在代替 $h\nu$ (狭缝面积) 时, 必须插入最小的出射或入射光阑。然后, 所有被观察的谱线必须随 F_ν 褶合, 在这种情况下, F_ν 用滤光器对不同频率的透过率表示。

由于 Φ_F 和原子槽中被测元素原子的浓度 n_i 有关 (如果基态是吸收过程中的低能态, 则为 n_0), 所以实验工作曲线的形状 (以 I_S 或 R_A 和 C 或 q 的线性或对数坐标作图) 和理论工作曲线 (Φ_F 或 Φ_F 的某个函数和 n_i 的线性或对数坐标作图) 是相同的, 在原子化器一节中, 所提到的 n_i 和 C (或 q) 之间的非线性关系除外。

如在频率扫描期间, 测量由分光计出射狭缝射至光电检测器上的总辐射能量, 而不是在固定频率 ν_s 上测量连续原子荧光信号, 则总辐射能量可用下式表示:

$$Q_D = \int_{t_1}^{t_2} \Phi_{D_t} dt = \left(\frac{\tau\tau_e h\nu}{mm_e A_F} \right) \int_{t_1}^{t_2} \left[\int_{\nu_l}^{\nu_u} \Phi_{F_\nu} F_\nu d\nu \right] dt \quad (3.11)$$

式中： Φ_{D_i} ——分光计的辐射通量。

积分信号之前的各项假定与频率、测量开始时间 t_1 、停止时间 t_2 及波长扫描无关。现在如假设扫描速度为一常数，则分光计的 ν_s (赫) 由下式给出：

$$\nu_s = y + zt \quad (3.12)$$

式中 y 和 z 为扫描系统的常数，因此，

$$\frac{d\nu_s}{dt} = z$$

现在，如果再假设为三角狭缝（分光计或仪器）函数，同时假设 z 是常数，则：

$$Q_D = \frac{\tau \tau_e h \omega}{m m_e A_F z s_\nu} \int_{\nu_l}^{\nu_u} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{F\nu} d\Delta\nu \right] d\nu_s \quad (3.13)$$

式中： ν_l 和 ν_u ——频率扫描的下限频率和上限频率（此两频率分别相应于波长扫描的上限波长 λ_u 和 下限波长 λ_l ）；

s_ν ——分光计的频率光谱带通。

为了将 Q_D 转换成电荷量 q_D (库仑) (储存于和光阳极相连接的电容器上的)，我们可用下列公式：

$$q_D = Q_D \gamma \quad (3.14)$$

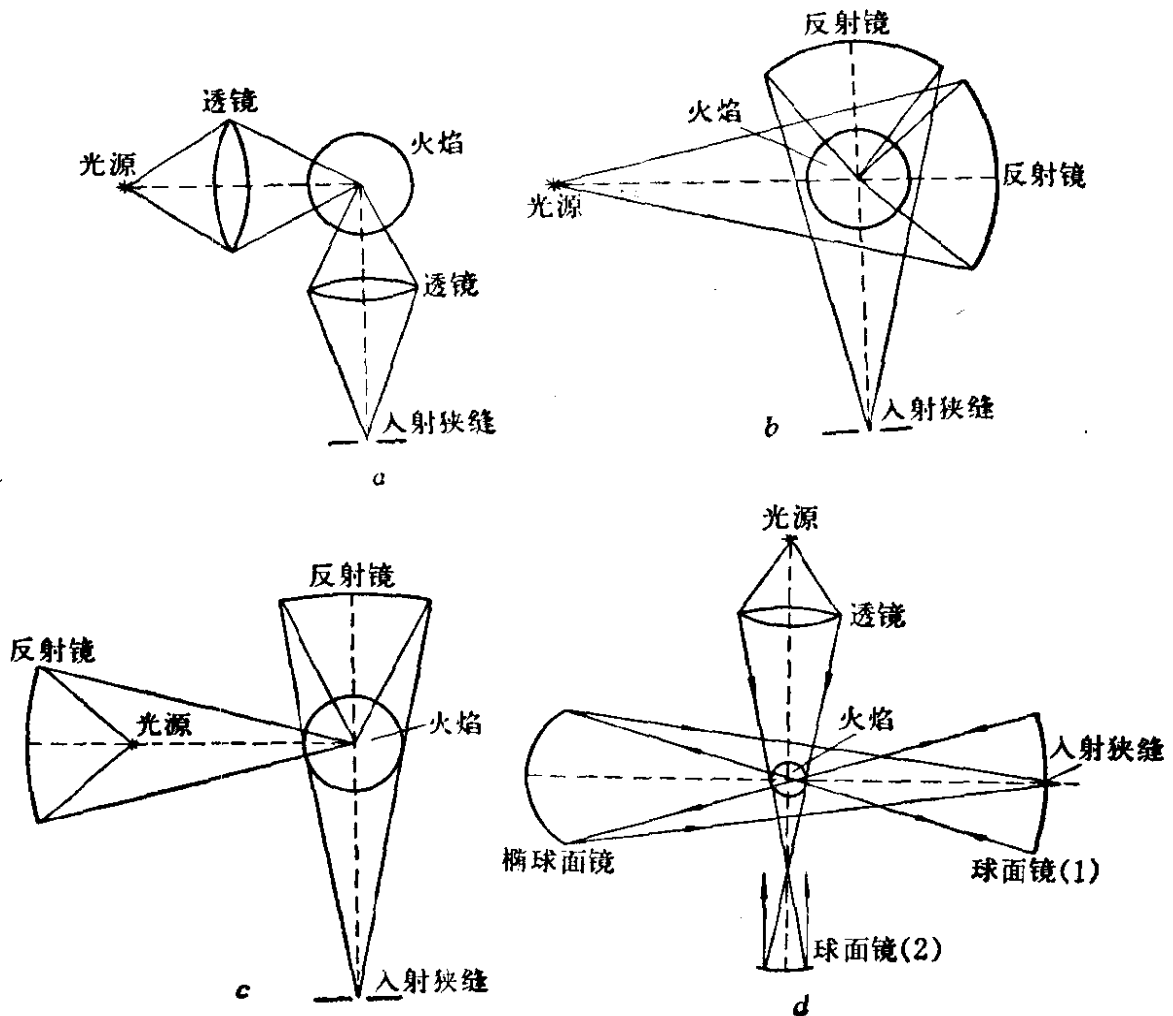
3.4.2 入射光学

入射光学有两重作用：(1) 将激发光源的像投射在原子化槽上，使在单色器的观察面积上可达到最大的辐射通量；(2) 将激发辐射（即荧光）投射在单色器的入射狭缝上，使发射荧光的原子蒸气的像覆盖整个狭缝高度，并充满准光镜所对的整个立体角。

几种典型的光学安排如图3.41所示，除 e 和 g 外，全部采用直角照明。

图3.41 α 透镜系统的缺点是，存在色差和球面像差，以及低于 2100 埃时透镜的透过率有限。早期实验中大多采用这种系统

(如 [266])。图3.41 *b* 所示的系统与 *a* 不同，是采用反射镜的，它的应用十分普遍^[23,74,345,390] (在 Techtron AA-5 型火焰荧光附件中使用透镜-反射镜系统)。由于球面反射镜产生的像有严重的像差，所以两个反射镜应该采用椭球形的。图3.41 *c* 是一种类似的系统。在激发光源的高度比狭缝高度为高时，这种结构有可取的优点；即光源可形成缩小像投射于火焰上 (和上述情况相反)。另一种变化是系统 *b* 和 *c* 的结合 (图3.41 *d*)，在单色器的狭缝上放置一附加的反射镜。这个球面反射镜，将单色器未能利用的光反射回火焰中。位于激发光源-火焰轴上的另一个球面反射镜具有相似的作用，即将透过火焰的光反射回火焰。剩下的一个反射镜是椭球形的，象 *b* 的安排一样。与图3.41 *d* 相类似的一个系统被认为可降低铯的检出极限10倍^[95]。



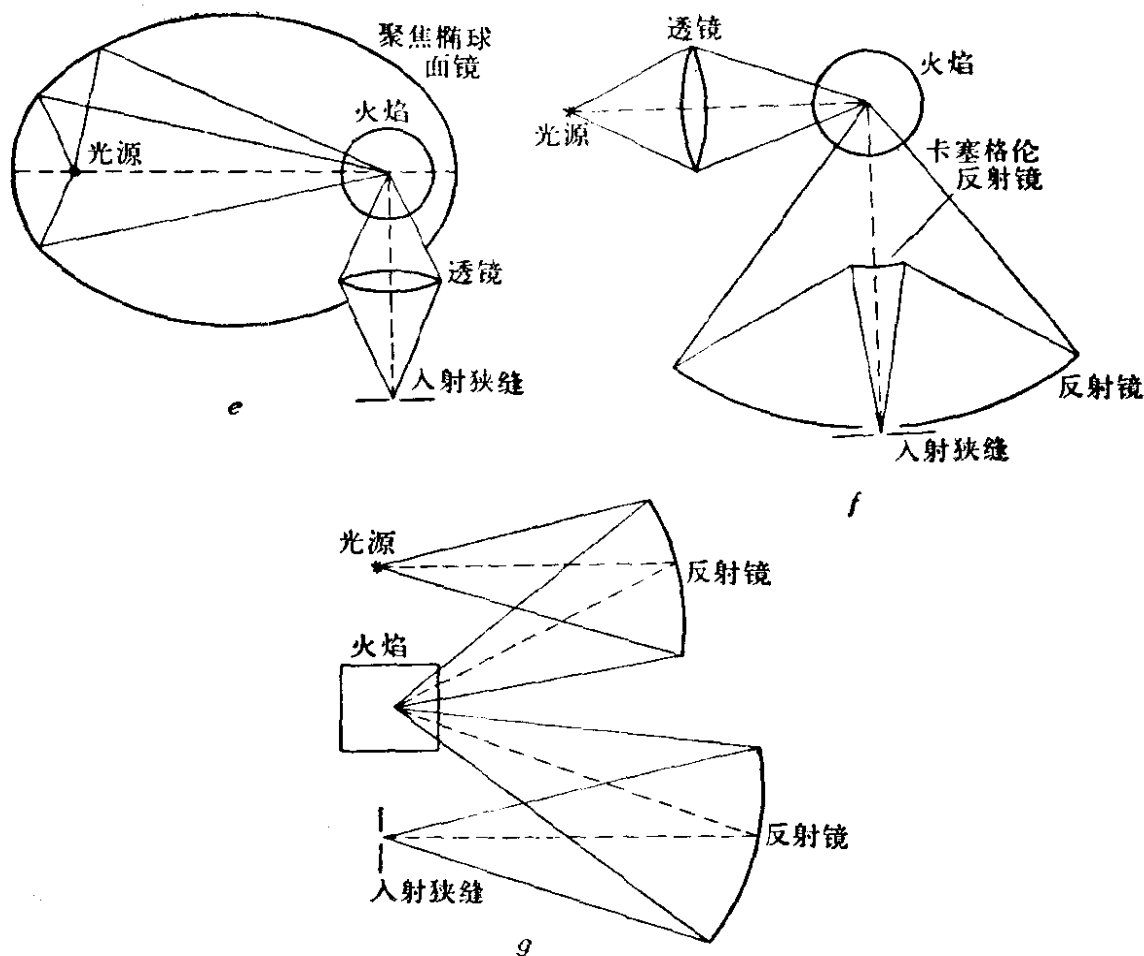


图 3.41 原子荧光光谱法使用的入射光学系统示意图
 a—全透镜系统，直角照明；b、c、d—全反射镜系统（或反射镜-透镜综合系统），直角照明；e—聚焦椭球面镜；f—卡塞格伦反射镜系统，直角照明；g—全反射镜系统，正面照明

由铝镜面制成的聚焦椭球面镜^[356]可以很有效地将激发光源的辐射聚焦在火焰中（图3.41 e）。已报导检出极限可降低10倍。可是用这样的系统，散射光可能成为一个严重的问题。

卡塞格伦（Cassegrain）反射照明系统（图 3.41 f）结构紧凑，但实际上性能和置于火焰后的简单的椭球反射镜相同^[143]。采用全部反射镜正面照明系统^[165]（图3.41 g）不仅有价廉、可获得大的集光本领的优点，而且还可改善工作曲线的形状（见2.2.1节）。为得到好的结果，两个反射镜都应该是环形的。为了改善系统的性能，可外加三个球面反射镜：光源后面放置一个，火焰后面放置两个。置于狭缝上的平面反射镜能将辐射反射进火焰。

当然，采用这样复杂的系统，散射光问题又可能相当严重。

当散射光成为一个主要问题时，在关键地方设置一个光阑，情况可得到显著改善。总之，在系统中只要经过多次反射，散射光就可能成为一个问题。光学面上的微小的伤痕、表面缺陷、灰尘、甚至光学架和光阑等表面有部分反射能力的涂层均可能使散射光以数量级增加。

3.4.3 单色器和滤光器

在大多数原子荧光光谱分析研究中，因为对分辨率要求不十分严格，所以都采用小光栅单色器。仪器所对的立体角要求大些，在各波段范围(特别是在波长较短的紫外波段)光损失要低。这些光栅单色器的大多数是按切尔尼-图尔内(Czerny-Turner)装置制作的。这种装置的一种典型结构示于图3.42。文献[31]最近报导了有关这种装置特性的极为详尽的讨论[31]。通过入射狭缝的光束，由准光镜反射至光栅上，光栅的衍射光束用一反射镜聚焦在出射狭缝上。在商品仪器中，这种装置的彗差和像散性可以保持在允许的限度内。短焦距(小于1米)仪器的典型孔径范围为 $f/5.2 \sim f/9$ ，第一级光谱的倒线色散率为 $4 \sim 20$ 埃/毫米。

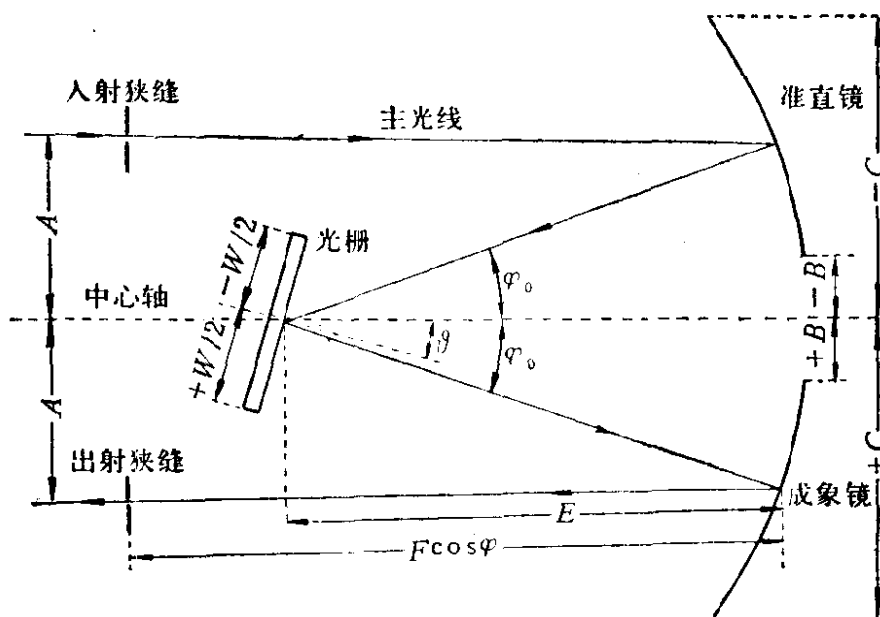


图 3.42 切尔尼-图尔内 (Czerny-Turner) 设计的单色器

艾伯特 (Ebert) 和切尔尼-图尔内 (Czerny-Turner) 设计的两种装置的一个重要缺点是, 在出射狭缝上, 存在由反射光学反射回来的二次或高次多重衍射而形成的衍射杂散光^[295,351]。当不是所希望的波长射在出射狭缝上时, 就出现杂散光的问题。这种装置在光栅转角的某些范围内将发生这些反射。在文献^[351]、^[295]中计算了Spex1400或1700型单色计产生多重衍射杂散光的波长范围和光栅安置的关系。他们给出的公式极为一般, 只需作简单的计算, 就可识别杂散光。

通常仅需确定第一级和零级光谱中的双重衍射, 以及了解有关分光计的基本性能 (见图3.42)。

文献^[295]中检验过的分光计, 当仪器置于1800埃处, 可通过4410~5130埃和3700~3950埃波长的光; 当仪器置于2300埃处, 可通过5420~5710埃和2950~3850埃波长的光。

双重衍射光一经识别, 就可采用下列方法予以消除: 采用更精细刻线的光栅或滤光片; 也可以遮挡某部分光栅 (该部分被其它反射镜反射折回的一次衍射光谱所照明)^[351], 这个方法对抑制各级光谱上的双重和三重衍射光是有效的, 而仪器的效率仅降低约30%。

原子荧光光谱非单色方法所采用的滤光器, 对紫外和整个可见光需具有高的透过率^[165,258,259,290,291,292,293,420]。同时还需考虑光电倍增管的光谱响应和滤光片透过特性这两方面的问题。

已采用下列条件测定过锌、镉和汞: 日盲光电倍增管(R166), 无极放电灯作激发光源, 掺空气的氢-氩火焰, 干涉滤光片对镉和汞的最大透过率分别为6% (2288埃) 和18% (2537埃)。锌未用滤光片。整个系统是很简单的, 只使用两个球面反射镜以及一个加夫来斯 (Gaffles)系统和直喷入燃烧器 (Hetco)。锌、镉、汞的检出极限为: 锌0.45毫微克/毫升, 镉0.1毫微克/毫升, 汞2.5毫微克/毫升^[165]。

不用任何滤光器, 只使用一个R-166日盲光电倍增管也可达到相同的结果^[416]。图3.43是这种非色散系统仪器的示意图。在

同样的系统上，仅增加一个可滤去3000埃附近 OH 分子带光谱的氯气滤光器，就可用于测定砷和汞。一个有代表性的结果是，将有单色器系统的仪器改变成无单色器系统的仪器后，信号本身提高 $10^3 \sim 10^4$ 倍，但信噪比对砷和汞只分别提高20和6倍。由此可见较高的光量（较大的立体角、出射和入射孔径以及较高的透过率）和同时测量几条谱线的优点在很大程度上被增强的火焰背景噪声抵消了。使用RCA1P28光电倍增管和紫外宽带滤光器（Ba-ird-Atomic Prominent Ultraviolet Line Filter A1）给出的结果，和使用单独的一个R-166日盲光电倍增管的结果相同。与用单色器仪器作的测量相比较，锌和汞的检出极限降低了1至2个数量级〔420〕。

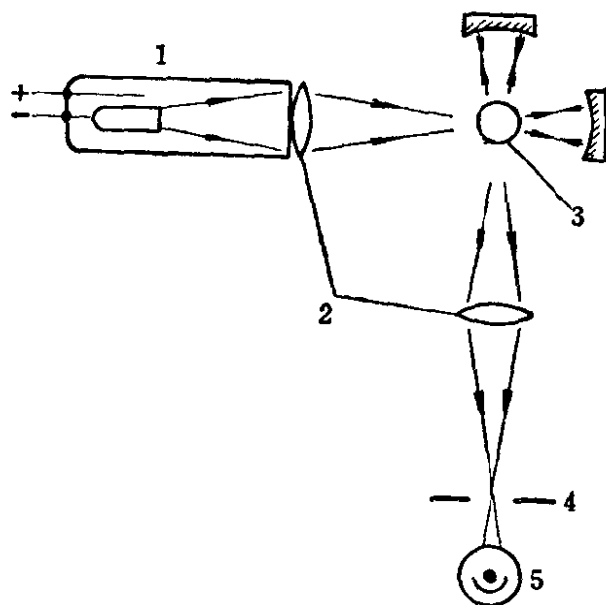


图 3.43 非色散原子荧光仪器示意图〔258〕

1—高强度灯；2—石英透镜；3—火焰；4—光阑；
5—光电倍增管R-166

3.4.4 检 测 器

虽然在理论上各种检测器均可用于原子荧光光谱法的辐射信号的检测，但实际上已经广泛应用的只有光电倍增管。

光电倍增管的基本工作原理相当简单；照射在光阴极上的光子可能被反射、穿透或吸收。在吸收的情况下，才会有发射光电

子的一定机率。光电子的数量对碰击在光阴极上的光子数之比值称为量子效率 Q_λ ， Q_λ 是波长的函数。光阴极产生的光电流对入射辐射功率之比值称为辐射灵敏度 R_λ 。 R_λ 和 Q_λ 的关系如下式：

$$R_\lambda = \frac{Q_\lambda e_0}{hc} \quad (3.15)$$

光阴极发射的电子被第一级倍增极收集，平均收集效率通常在 50~90% 之间。光阴极中心部分发射电子的能力通常比其边缘部分要高。由第一级倍增极收集的每一个一次电子接着发射出几个第二次电子，并向第二倍增极加速运动，这样继续下去。在理想条件下，光电倍增管的电流增益可由下式给出：

$$G = (g\eta)^n \quad (3.16)$$

式中： η ——平均二次发射系数；

g ——倍增极之间的转换效率；

n ——倍增极的数目。

在正常条件下， g 值在 2 和 6 之间，并随倍增极电压而变化。

经过一系列的倍增极，最后一个是阳极，它在光电倍增管的所有电极中加有最高正电位(相对)，是由具有低电子灵敏度的材料制成的。阳极由电容(交流方式)或电阻(直流方式)耦合到放大器(图3.44)。

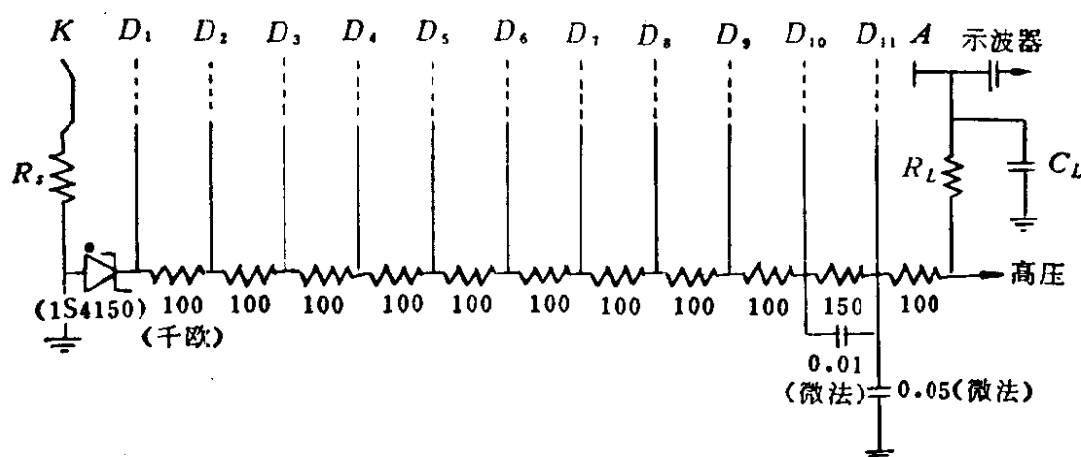


图 3.44 光电倍增管的电路图

R_L —阳极负载； R_S —保护电阻（~100千欧）； C_L —阳极电路对地电容（寄生电容计算在内）

荧光分光计中光电倍增管的最重要特性是NEP（噪声等效功率）和动态范围。NEP定义为：给出和暗电流噪声的平均振幅相同响应所需要的辐射功率；当用脉冲表示时，即为光电倍增管单位时间内产生的脉冲数等于没有照明产生的脉冲数时所需要的功率。

综合公式(3.15)和(3.16)，我们得到光电倍增管的阳极电流 I_A ：

$$I_A = \Phi R_\lambda \psi G + I_D = I_S + I_D \quad (3.17)$$

式中： Φ ——照射在光电倍增管上的辐射功率；

I_S ——信号电流；

ψ ——光电倍增管窗口的透过率；

I_D ——暗电流。

因为暗电流值不仅决定于光阴极的性质（因而决定于 R_λ ），而且也决定于增益 G ，很明显，NEP是一个复杂函数。任何一个光电倍增管的最佳NEP（即在具有最大 R_λ 值的波长上和在最佳增益条件下所测得的值）通常载于表格中（见表3.16）。光电倍增管的一个有用的特性是光阳极的灵敏度，定义为 I_S/Φ ，它对噪声电流是很灵敏的。

光电倍增管的阴极是用掺有铯（必要时还掺有其它元素）的特种材料（例如铯或铷）制成的。将这种材料沉积在金属支持体上（侧窗型光电倍增管）或沉积在管子封套的内表面上（顶窗型光电倍增管）。在后一种情况下，阴极必须是半透明的，即要很薄。这种型式的光电管在测量高辐射量时，可能引起“混乱”，因为阴极的固有电阻值较高。

不同光阴极材料的光谱响应在约8000埃以下波长范围内变化较大。随着上限灵敏波长极限的增加，电子发射所需的能量降低。因此，具有红灵敏的阴极呈现高的热电子发射，这是构成暗电流的主要因素^[166]。实际上，暗电流可通过冷却阴极至约 -40°C （ S_1 响应的光阴极除外，它必须冷却至约 -160°C ）来消除。温度的降低也改变着光阴极的光谱响应（至少在可见区中 S_4 和 S_{11}

阴极是如此): 短波长响应提高, 长波长灵敏度下降^[54]。为了达到具有1%的响应稳定度, 一般要求温度调节控制在1°C或更小些。

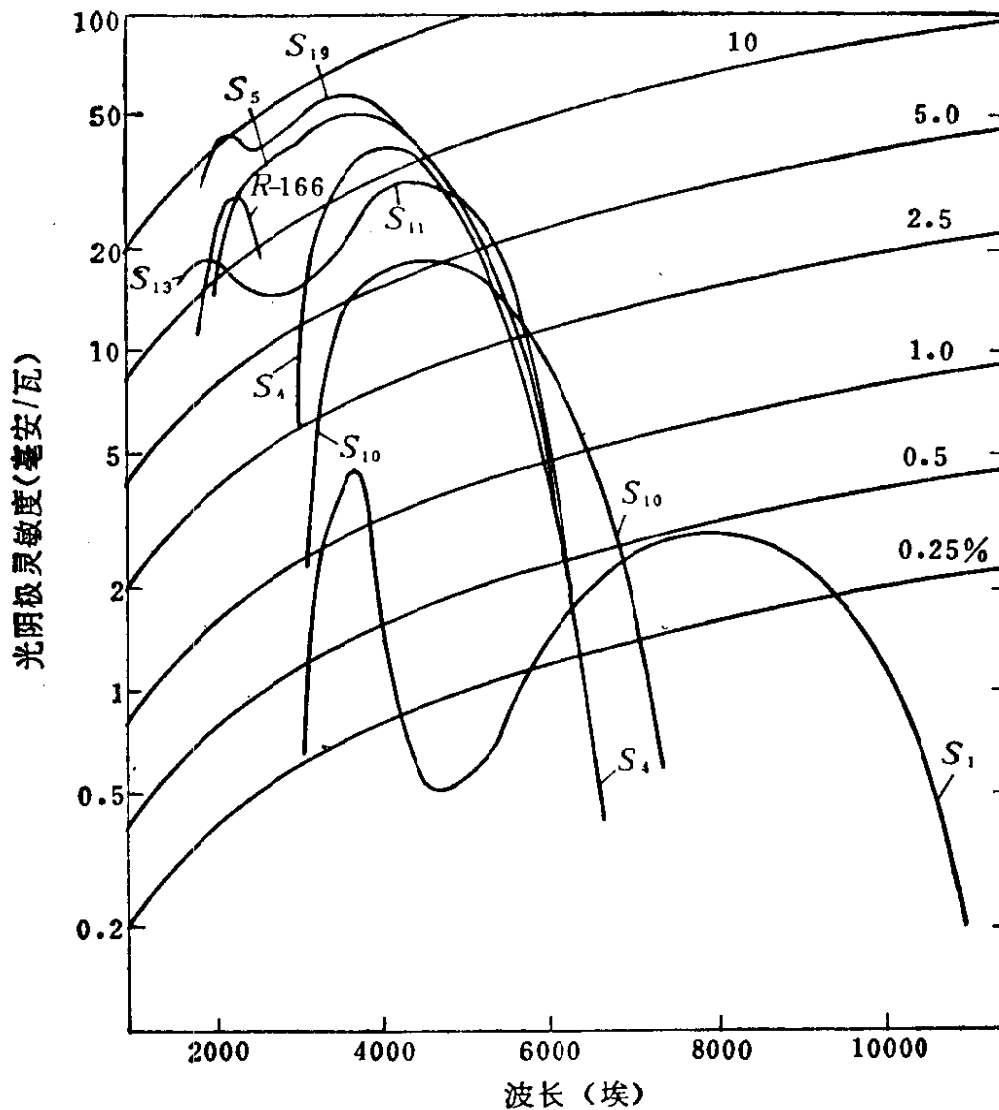


图 3.45 光电倍增管中各种阴极的灵敏度

虽然近年来阴极的制造技术已有提高, 但在阴极总面积上阴极灵敏度的严重波动仍然存在^[481]。半透明阴极的不均匀响应, 受到聚焦电极电压的严重影响。

在商品光阴极材料中, 一个最新的进展是, 日盲光电倍增管中应用CsTe光阴极 (见表3.16和图3.45)。这种阴极的最大光谱响应在2200埃左右, 对3500埃以上的波长特别不灵敏。虽然它的最大量子效率看来比传统的CsSb光阴极要低, 但它的热电子发

表 3.16 光电倍增管的特性

光电倍增管 型号	光谱响应 窗材料	阴极面积 (毫米)	倍增 电极结构	标称 材料	级数	阴极 结构	所需 电压 (伏特)	阳极辐射 灵敏度 (安/毫瓦)	阳极辐射 度测量 的波长 (埃)	电流放大	阳极暗 电流 (纳安, 25°C)	暗电流等效值 (瓦, 在最大灵 敏波长处)
RCA 8571	S-4 钙玻璃	9.5 × 1.5	圆笼形	CsSb	9	侧窗形	1000	73	4000	2.1 × 10 ⁶	3.8	5.2 × 10 ⁻¹⁴
RCA 1P21	S-4 钙玻璃	24 × 8.5	圆笼形	CsSb	9	侧窗形	1000	78	4000	2.0 × 10 ⁶	10	1.3 × 10 ⁻¹³
RCA 1P28	S-5 紫外玻璃	24 × 8.5	圆笼形	CsSb	9	侧窗形	1000	120	3400	5.0 × 10 ⁶	24(5) ^①	2.0 × 10 ⁻¹⁴ (4.2 × 10 ⁻¹⁵) ^①
RCA 7200	S-19 熔融氧化硅	24 × 8.5	圆笼形	CsSb	9	侧窗形	1000	65	3300	1.0 × 10 ⁶	18	2.7 × 10 ⁻¹³
RCA 7102	S-1 钙玻璃	φ 31.4	圆笼形	AgOCs	10	顶窗形	1000	0.061	8000	3 × 10 ⁵	260	2.3 × 10 ⁻⁹
HTVR106	S-19 熔融氧化硅	24 × 8	圆笼形	SbCs	9	侧窗形	1000	150	4300	3 × 10 ⁶	50	3.3 × 10 ⁻¹³
HTVR166	日盲 熔融氧化硅	24 × 8	圆笼形	CsTe	9	侧窗形	1000	5.6	2200	2 × 10 ⁵	0.5	8.9 × 10 ⁻¹⁴
HTVR306	S-19 熔融氧化硅	23 × 4	圆笼形	CsSb	9	侧窗形	1000	72	3300	2 × 10 ⁶	7(最大)	1.0 × 10 ⁻¹³
HTVR300	S-5 紫外玻璃	23 × 4	圆笼形	CsSb	9	侧窗形	1000	66	3400	2 × 10 ⁶	7(最大)	1.1 × 10 ⁻¹³
EMI 6255	S-13 ^① 熔融氧化硅	φ 44	威尼斯板帘形	CsSb	13	顶窗形	1900	5000 ^②		1 × 10 ⁸	25	1.7 × 10 ⁻¹⁶
EMI 6256B	S-13 熔融氧化硅	φ 10	威尼斯板帘形	CsSb	13	顶窗形	1700	5000 ^②		1 × 10 ⁸	8	2.4 × 10 ⁻¹⁶
EMI 6256S	S-13 ^① 熔融氧化硅	φ 10	威尼斯板帘形	CsSb	13	顶窗形	1900	5000 ^②		1 × 10 ⁸	1.3	4.1 × 10 ⁻¹⁷
EMI 9592B	S-10 紫外玻璃	φ 23	匣形和栅形	BiAgOCs	11	顶窗形	1500	2000 ^②		—	100	1.4 × 10 ⁻¹⁴
EMI 9601B	S-11 紫外玻璃	φ 23	匣形和栅形	CsSbO	11	顶窗形	1350	2000 ^②		1.5 × 10 ⁷	20	2.8 × 10 ⁻¹⁶

① 在特定条件下;

② 发光灵敏度 (安/流明)。

射电流也低了约2个数量级。由于它具有这一不平常的特性，所以已被成功地用于多元素非色散原子荧光分析中〔165,258,259,415,416,420〕。

热电子发射电流正比于阴极面积。在实际应用中，为了要取得尽可能低的检出极限，采用光阴极面积等于荧光辐射光束截面积的光电倍增管较为有利〔347〕。

使用普通的透射光阴极，入射光中相当一部分在通过阴极层时，对光电子发射没起作用。使用反射光阴极代替透射光阴极，就可以减少这种光损失〔307〕。

光电倍增管在相当高的辐射通量照射下工作，能够引起光阴极的饱和或疲劳〔224,481〕。当然，这种现象在原子荧光分析中不经常遇到，但如果倍增极间的电位降不低于厂家的推荐值，又如果阳极电流低于约最大允许值的0.1%，则光阴极的饱和或疲劳现象就可能出现。

阴极的结构决定于倍增电极系列的结构。如果阴极是非透明的，只有使用圆笼形的倍增极系统。这种排列很紧凑，但倍增极的数目是有限制的，并只可使用较低的倍增极间电压。这就进一步限制着增益的提高。如果阴极为半透明的，则管子为安排其它倍增极可作得足够长，因而获得的总增益就高些。已报导顶窗管的NEP值最低（见表3.16）。

光电倍增管的窗用钙玻璃、紫外玻璃（即透紫外线的玻璃）或石英制作（图3.46）。在大多数应用中，紫外玻璃较为满意，而且紫外玻璃管比带有石英窗的管子要经济得多。只有在2000埃以下工作时，才有必要使用配有熔石英窗的管子。

使用石英可带来另一个优点。因为玻璃中经常含有一些钾，其中钾的一种天然同位素 K^{40} 是放射性的。玻璃中存在的这种同位素放射性蜕变，可引起荧光闪光，从而增加了光电倍增管的暗电流。

光阴极的灵敏度通常是以它的辐射灵敏度或量子效率来表征，而光电倍增管是以其光谱响应表征的。遗憾的是一些工厂仍

使用照明灵敏度（单位光通量所产生的光电流）。已有文章指出〔33〕：把照明灵敏度转换成辐射响应是非常复杂的，并会造成难于避免的混淆。如测量以紫外辐射为主时，情况尤其如此。

倍增极的结构〔圆笼形的、威尼斯板帘形、匣栅形、聚焦型或其它等（图3.47）〕，对光电倍增管的稳定性或电子收集效果有一些影响。

倍增极的二次发射表面通常采用 BeOCs、CsSb、MgOCs 或其它类似材料。虽然这些材料可呈现某种程度的热电子发射，但只是第一倍增极才会对暗电流有明显的影响。因为光阴极的热电子发射大概比倍增极的热电子发射稍高，所以光阴极产生的暗电流可能低于倍增极暗电流的10%〔308〕。

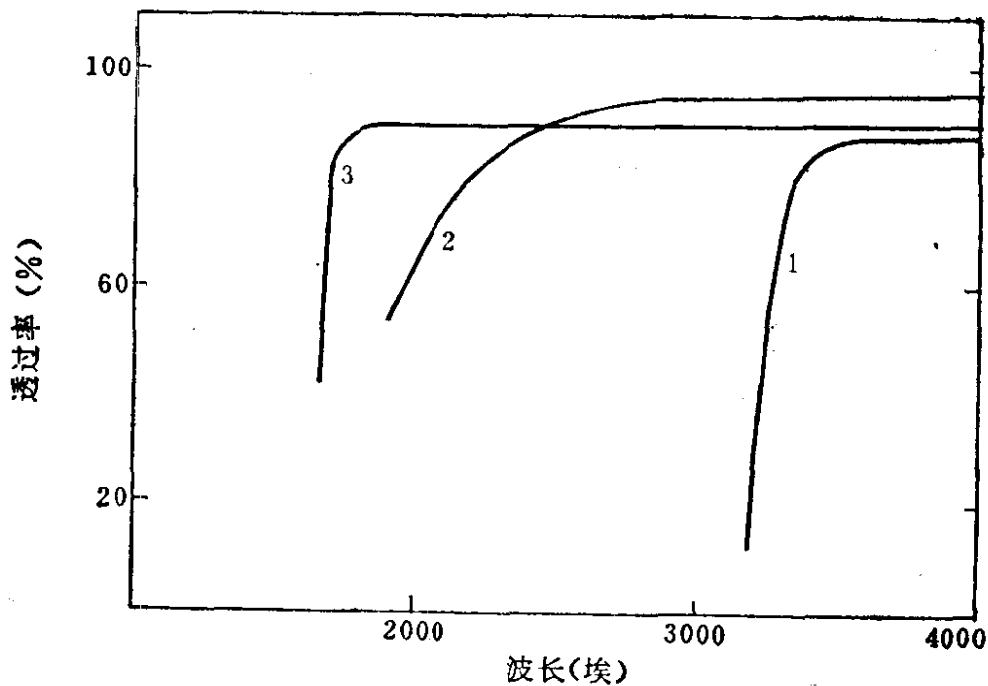


图 3.46 典型的光电倍增管窗的紫外透过率

1—钙钠玻璃；2—毫米；2—紫外玻璃；3—光谱石英玻璃

另一种产生假暗电流的可能原因是，当光电倍增管壁处于相对于阴极电位为正时，引起倍增极系统电子的损失（产生玻璃荧光）。使管子和阴极处于地电位工作就可克服这个问题。或者，使任何和管壁相接触的材料都处于管子阴极电位，也可以克服这

种困难〔355〕。

光电倍增管的 NEP 和 加于倍增极系列的总电压尤其有关。NEP 值在等效暗电流出现急剧增加的极限值之前的一个宽的增益范围内，大致为一个常数。出现这一情况，主要是由于漏电流噪声急剧增加超过某一极限值所致。如果只考虑热电子电流，在理论上对各增益值都可获得恒定的 NEP 值〔83〕。

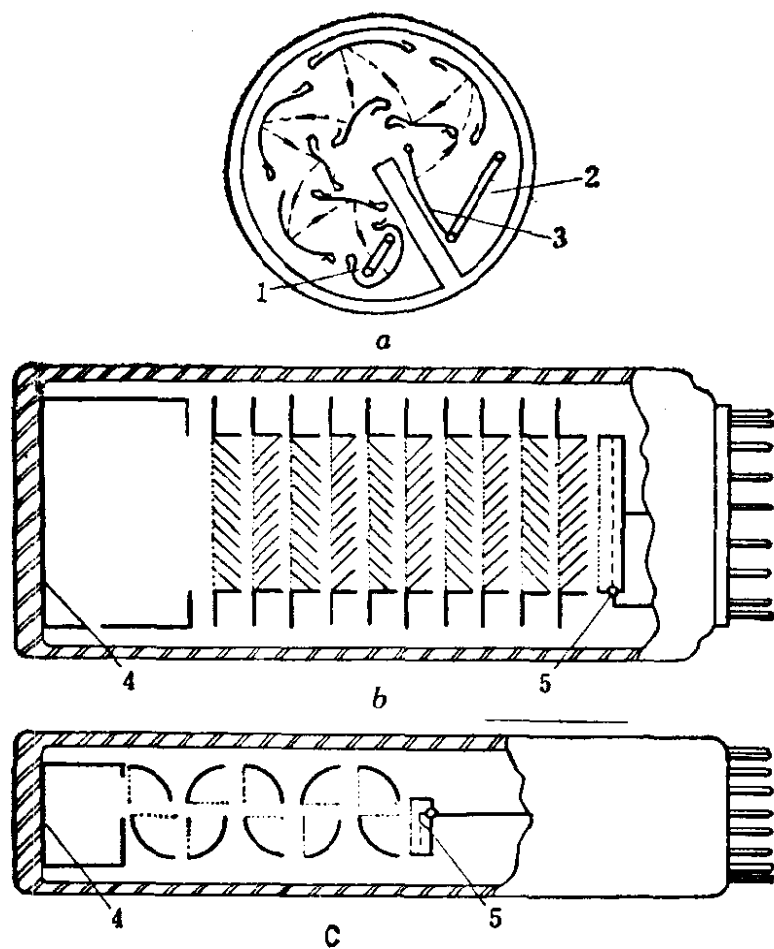


图 3.47 静电倍增极系统

a—紧凑的聚焦型结构（圆笼形）；b—威尼斯板帘形结构；
c—匣栅结构

1—阳极集电器；2—光束；3—光阴极；4—阴极；5—集电器

管座、管脚、管茎和管内各部分间产生的漏电流，是低噪声倍增管中假暗电流噪声的特别麻烦的来源。如果这种漏电流是纯电阻性的，当然对噪声的影响可以不计。但通常不是这种情况，漏电流常常是突然放电性质的高噪声电流〔160〕。因此在安装光电

倍增管插座时，或采用冷却时，总是应该特别小心。

在原子荧光光谱分析中，如果在最佳条件下，被测辐射通量产生的阳极电流，低于室温时的暗电流，则采用冷却光电倍增管是有益的。原子荧光光谱分析使用的是蓝灵敏阴极，其最佳冷却温度是 -30°C 左右。温度再低只会降低阴极灵敏度而不能降低暗电流。

在低温工作时必须特别小心，温度的降低不应太快。为防止在光电倍增管上凝结水珠，必须把整个管子严密封闭好。冷却套的窗通常用双层石英制作（中间抽真空），以免在其外表面上凝结水珠。

3.4.5 电流计读出系统

原子荧光光谱分析中，电信号的测量是属于弱电流信号的检测。分析信号不仅必须和仪器的光学元件所产生的干扰信号（散射、反射、非特征的热发射等等）相区别，而且也要和光电倍增管的噪声相区别，这种噪声有时可以和有用的分析信号相当，有时甚至还要高。

常用的检测方法有三种：直流测量、带有锁定放大器的交流测量和脉冲（光子）计数技术。

3.4.5.1 直流测量

使用分流电路的直流放大器输入电路的平均振幅显然为：

$$E = RI \quad (3.18)$$

式中： I ——光电倍增管的总信号电流；

R ——阳极（分流）电阻。

约翰逊噪声（热骚动）起源于阳极电阻，它决定电压极限分辨能力。其值由下式给出：

$$E_j = \sqrt{4kT\Delta fR} \quad (3.19)$$

式中： Δf ——测量的带宽，以赫为单位；

k ——波尔兹曼常数， 1.38×10^{-23} 焦耳·度 $^{-1}$ ；

T ——电阻的绝对温度。

第三个极限条件由带宽极限 Δf 、分流电阻值 R 和输入电容 C 之间的相互关系来决定，即

$$\Delta f = \frac{1}{2\pi RC} \quad (3.20)$$

上述三个公式决定着最低可测电流信号。

如果只有约翰逊噪声，而且分流电阻和输入电容决定整个系统的带宽，则合并三个公式可得到信噪比的表示式：

$$\frac{E}{E_j} = I \sqrt{\frac{R}{4kT\Delta f}} = IR \sqrt{\frac{2\pi C}{4kT}} \quad (3.21)$$

在带宽不变时，理论信噪比随输入阻抗的平方根递增。如果带宽因电阻增大而减小，则信噪比将随分流电阻〔公式 (3.21) 的第二个变量〕的增大而线性增大。然而，应该指出：几乎在所有实际条件下，带宽（或测量时间）是分析方法的最重要的特征之一，为在各种不同的仪器安排之间进行任何正确的比较，它必须保持不变。

在荧光光谱法的典型条件下，在近似推算分流型测量近似理论上推算的最低理论可测电流信号之前，必须先确定输入电容和带宽值。假设某处输入电容约为50微微法，带宽为1赫，我们根据公式 (3.20) 就可得到分流电阻 $R_s = 3.2 \times 10^9$ 欧。若在室温 (293K) 下测量，信噪比 (E/E_j) 为6，根据公式 (3.21) 可得 $I = 1.3 \times 10^{-14}$ 安。这个值比典型的光电倍增管的阳极暗电流(表 3.16) 低得多。以RCA1P28光电倍增管为例，其阳极暗电流为 5×10^{-9} 安，典型的电流放大率为 $G = 5 \times 10^6$ ，并假设暗电流 I_D 仅由光阴极的热电子发射产生，则我们得到阴极每秒发射的电子数为：

$$n_e = \frac{I_D}{Ge_0} \quad (3.22)$$

此值约每秒 600 个。由于热电子发射的统计性质，该值将随等于发射光电子数平方根的标准偏差而波动，即在我们的条件下约每秒25个。而这种热电子发射也产生约 2×10^{-10} 安的暗电流。此值高出直流测量噪声的理论极限很多。很明显，在这样的条件下，

掩盖信号的唯一噪声来源是散粒噪声，预计测量电路不会使信号进一步恶化。

当然这些结论只适用于上述的典型例子。在要求高速测量^[82]、或者使用每秒只发射若干个电子的冷却光电倍增管时，则严格控制放大器的噪声是很有必要的。一个理想的直流光电倍增管系统的信噪比，可以用下列简单公式算出：

$$\frac{I_S}{I_N} = \frac{I_S}{\sqrt{2e_0 G (I_S + I_D) \Delta f}} \quad (3.23)$$

此式只考虑光电倍增管的散粒噪声。如果必须考虑约翰逊噪声，则公式采用下列形式：

$$\frac{E_S}{E_N} = \frac{I_S \sqrt{R}}{\sqrt{\Delta f [2kT + R e_0 G (I_S + I_D)]}} \quad (3.24)$$

在试验商品仪器的性能时，通常可以发现，除了最灵敏的范围外，其噪声电平和理论噪声电平相差不远。常常采用“噪声因数”来比较放大器的理论和实际性能，它定义为：

$$NF = 20 \log_{10} \left(\frac{\text{实际总噪声}}{\text{理论约翰逊噪声}} \right) \quad (3.25)$$

以分贝 (db) 表示。所以，如果 $NF = 20 \text{ db}$ ，则放大器的噪声振幅为理想仪器的10倍。

直流放大器的另一个很重要的特性是动态范围和零点稳定性。动态范围在理论上是不受限制的，通常发现一些仪器具有10~15个十进制数的动态范围。这个范围比荧光光谱法所需要的大得多。甚至自制的直流放大器已用于原子荧光的测量，它由三个固体运算放大器构成，具有 $10^{-11} \sim 10^{-5}$ 安的动态范围。零点漂移是一个较为困难的问题，它以代数和的形式加在输入信号中而产生误差，并将随时间和温度作非线性变化。零点漂移不能在理论上预先作出估计，而是完全由所使用的元件和结构来决定。在进行长时期的测量时，它将成为一个特别麻烦的问题。增益不稳定也会引起零点漂移。

在原子荧光中，常遇到的另一个问题是，瞬变信号的测量和对激发光源强度波动的补偿。这两个问题原则上可通过同一途径予以解决：将信号电流积分，所得到的电荷量可直接显示、记录，或贮存在记忆元件中；或取其与监测光束（通常直接从激发光源反射至检测器）的积分电荷之比值〔309〕。这种积分方法许多年来已成功地用于商品发射分光计中。

3.4.5.2 同步放大器

直流放大系统有一个主要缺点，即为了区分热辐射和光致激发辐射（荧光辐射），必须在被测元素喷入火焰槽后，分别测定有激发光源照射和无激发光源照射时的辐射信号，然后将后者扣除。只有在实际上没有背景辐射的情况下（如用掺空气的氢-氩火焰在短波工作时）才不必这样做。经常被采用的解决方法之一，是使用相敏放大器。它的作用是，通过一个与周期荧光信号的相位和频率精确同步工作的开关，来解调交流耦合输入信号。激发光源的辐射，用电子学方法或者用机械切光器来调制。所得到的结果是一个量值正比于输入信号的直流输出。直流信号中的高频成分，可以用一时间常数为 τ_c 的低通滤波器滤掉。由该系统给定的滤波器的特性，就是以参考频率为中心的带通滤波器的特性，其等效噪声带通（对白噪声而言）为

$$\Delta f = \frac{1}{4\tau_c} \quad (3.26)$$

所以，当时间常数的变化范围为0.1~100秒时，等效噪声带通能在2.5~0.0025赫之间进行变化。这个方法具有几个优点。如果噪声不是白的，而是“粉红色”的，即向低频端增强，则通过选用较高的信号频率，信噪比可得到改善（虽然缺乏关于火焰闪变噪声频谱的精确数据，但事实就是这样）。由于只有信号的交流成分被放大，所以背景就自动地得到扣除。直流放大器中严重存在的零点漂移也几乎完全消除。它的一个小的不足之处是，由于切截激发光束，导致信噪比在理论上稍有降低〔21〕。当然，这只是对采用机械切光器而言。如果激发光源用电子学方法调制，使其

平均光输出等于直流工作时的光输出，则信噪比将保持不变。应该指出，同步放大系统的实际性能，与大多数直流放大系统比较，则更接近于理论极限；这也就是，为什么在实际上全部商品原子吸收分光计都采用某种类型的相敏检测器的原因。

3.4.5.3 光子计数

光子计数和通常的直流电流测量相比，其优点表现在：可以对所观测的谱线强度作直接的数字处理；可精确积分瞬变信号；可准确测量低的辐射量；可消除读出误差；还可通过脉冲高度甄别，来改善有效信噪比〔90〕。

光子计数的基本原理是很简单的：每一个电子碰撞在第一倍增极上，在阳极上产生一个电流脉冲。这些脉冲是相当窄的，脉冲的形状是由特定的光电倍增管结构的过渡时间扩展极限来决定的。然后将脉冲放大、甄别和计数。

把在核物理中已经建立起来的这种原理，用于测量弱光信号的首次尝试，是在五十年代进行的〔363〕。从此以来，已经发表了许多涉及这一课题的文章〔90,125,130,159,160,161,175,253,346,404,480〕。虽然原先希望采用数字系统的灵敏度，会比直流测量系统有一明显的提高〔159,363〕，但根据现在情况看来，很明显，两种系统的效果大致相同〔132,404,480〕，这一结论已被理论和实验所证实。对于暗电流脉冲和光电子脉冲之间的甄别还没有有效的方法，因为两者的脉冲高度是相同的，只有那些多半由玻璃封套的放射性衰变，或由契伦库夫辐射产生的很高的脉冲，才可通过本方法予以抑制。这些脉冲只在使用致冷的光电倍增管和不存在背景辐射时，才可能对电流测量引起显著的误差〔404〕。

为了定量比较脉冲计数和直流测量技术的固有噪声，我们可取公式 (3.26) 的第一近似：

$$\Delta f = \frac{1}{2t} \quad (3.27)$$

式中： t —— 计数时间。

脉冲计数技术的一个严重缺点是，计数率较高时会出现脉冲

的堆积。因为脉冲率增加，脉冲重叠，因而计数器不能将它们全部计数。现在，可测量的最高计数率约为 10^6 计数/秒^[132,175]，这样的计数率，比用模拟系统可测量的光量，还低1~2个数量级。

然而，数字系统计测的是分立的物理量（脉冲），所以对光电倍增管增益变化的敏感性较低^[132]。如采用现代的高稳定度高压电源和放大器，则数字和模拟两种检测系统的实际稳定性大致相同。

综合两种方法优点的一个简单途径是，在电流放大之后，使用一简单的模拟-数字变换装置。这种做法有助于克服用模拟输出或模拟积分方法时出现的一些困难。同时，这样的一个综合系统可保持电流测量技术有高的动态范围。现代的模拟-数字变换器是很可靠的，价格也相当便宜。

3.5 原子荧光测量所用的仪器

到目前为止，所发表的原子荧光测量，几乎无一例外地不是使用改装的原子吸收-火焰发射分光计商品，就是使用在实验室中试制的专用研究仪器（见第五章）来完成的。由于原子吸收、原子发射和原子荧光分光计的相似性，只要把各种商品分光计加以改装，就可供原子荧光测量用^[97,107,111,190,203,248,264,312,399和第五章]。这种改装工作通常包括：外加一个激发光源及其电源，改装入射光学以及使用灵敏的多范围记录器。一些多用途的仪器，象装有光学轨道的原子吸收仪〔瓦里安-特去隆（Varian-Techtron）和贾雷尔-阿什（Jarrell-Ash）公司生产的仪器〕做原子荧光测量是较方便的，因为这些仪器给使用各种附属光学元件和取样装置，提供了方便。例如，若使用高强度空心阴极灯光源，从原子吸收分光计（Techtron AA-4）变换成原子荧光计，只需几分钟的时间。一些结构紧凑的仪器〔如珀金-埃尔默（Perkin-Elmer）公司生产的〕通常需要经过较为复杂的改装。图3.48表示出将原子吸收分光计（P-E403型）改成原子

荧光计时所作的必要改装。

由实验室试制的专用原子荧光分光计的主要优点在于：有可能为特定的原子荧光测量而单独选择具有最佳参数的光学和电学单元。简单的非色散仪器的优点是设备费用较低（图3.49）。

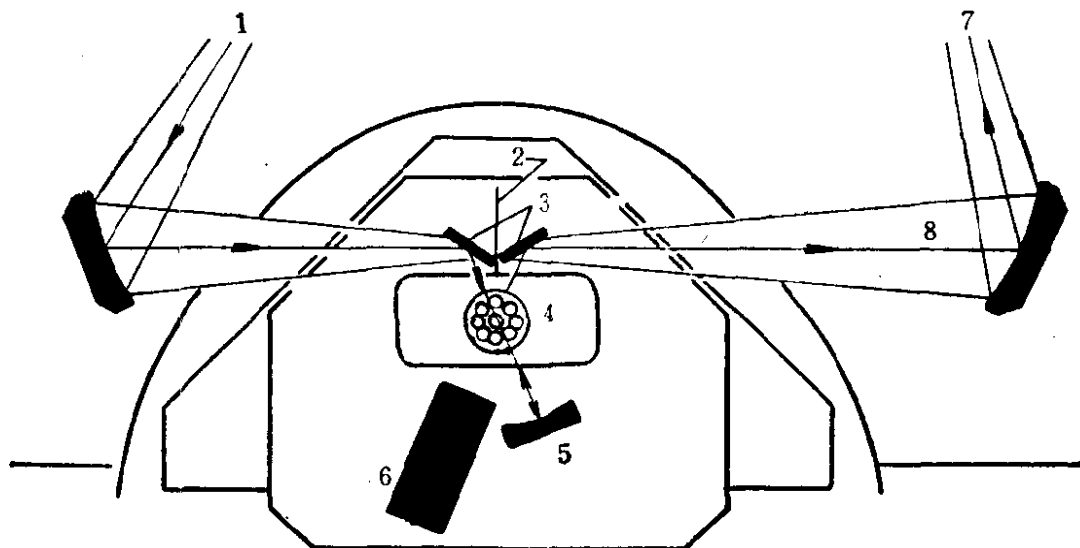


图 3.48 为原子吸收分光计 (P-E403型) 用作原子荧光计时设计的附属光学系统示意图^[32]

1—从灯室来的激发光源；2—光阑；3—反射镜；4—火焰；5—反射镜；6—光阱 (Light Trap)；7—至单色器；8—荧光

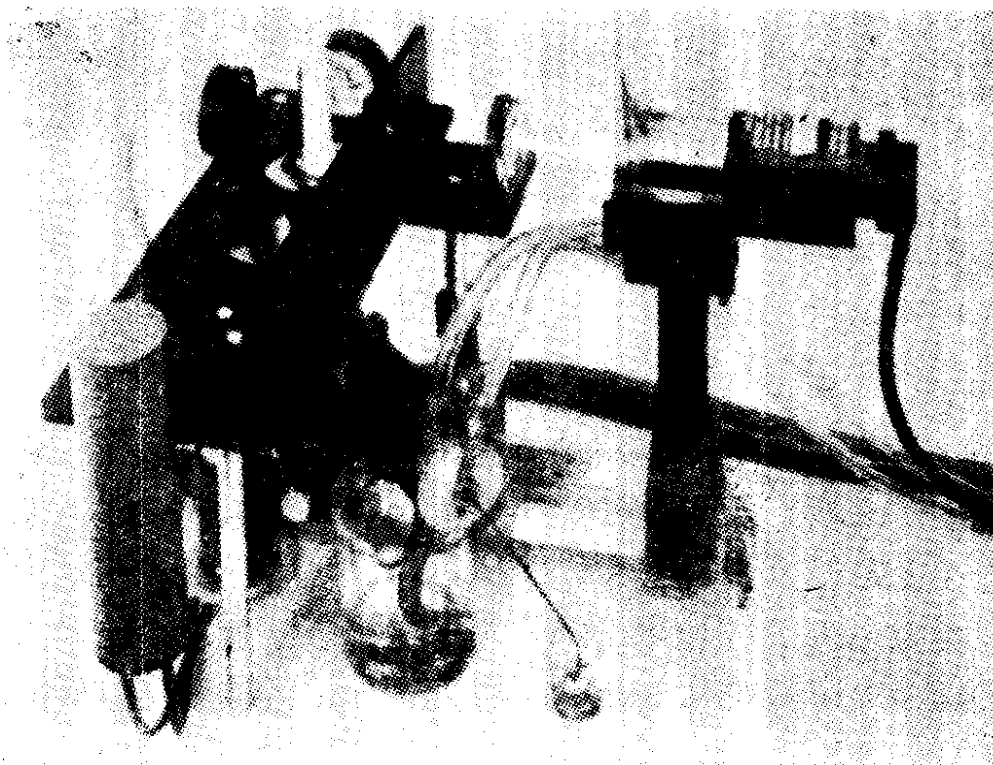


图 3.49 简单的非色散 (无单色计) 原子荧光仪器^[258]

原子荧光光谱分析在采用多道分光计后，是多元素分析的最简单和最好的方法^[291~293,419]。最近，文献^[143,144,145,146,147]介绍了一种原型六道原子荧光分光计（AFS-6型）^[143~147]。该仪器包括采用脉冲型空心阴极灯，一旋转的干涉滤光片圆盘，一个卡塞格伦反射镜系统，一个火焰槽，以及用于测量每个金属元素荧光的逻辑电路。仪器的示意图如图3.50所示。每一个空心阴极灯发射32毫秒的辐射脉冲，方波调制频率500赫，重复率1赫。

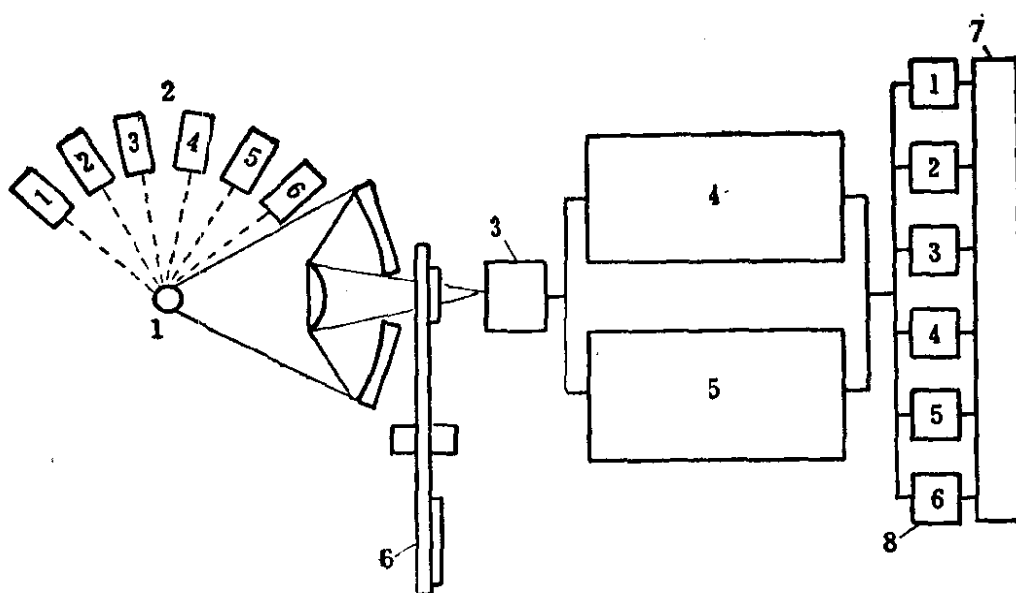


图 3.50 多道原子荧光火焰分光计 (Technicon AFS-6) 的示意图^[143]

1—火焰；2—空心阴极灯；3—光电检测器；4—交流放大器和解调器；5—直流放大器；6—滤光片圆盘；7—读出器；8—积分器

AFS-6仪器的光学系统的横截面图如图3.51所示。各个激发光源安装在垂直于光源辐射的平面内，彼此成 60° 角，光源辐射由一个超环面反射镜会聚，并聚焦在火焰中，形成一放大1.25倍的放大象。原子荧光用一倒置的卡塞格伦反射镜系统聚集、放大，并通过光学滤光片至光电检测器。这一系统聚焦辐射的范围为 0.82 球面度立体角。由于反射镜的辐射透过率比透镜高，而且它们的焦距与波长无关，故全部采用反射光学系统。超环面反射

镜的另一个优点是，以 90° 反射光束，从而允许将激发光源排列得很紧凑。

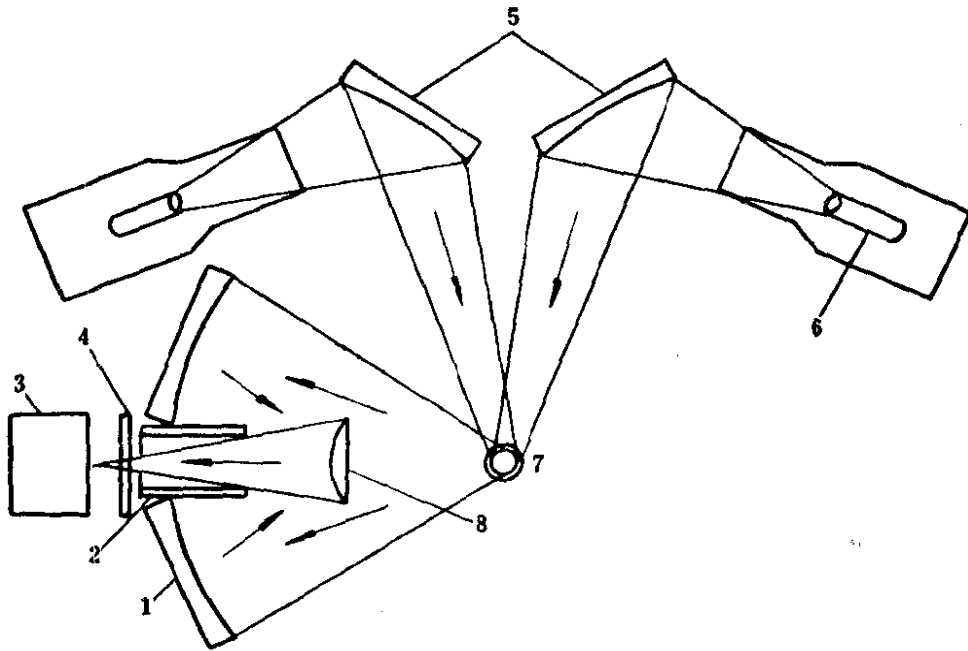


图 3.51 多道原子荧光仪器 (Technicon AFS-6) 的
光学系统横截面图 [143]

1—凹球面反射镜；2—光线限制筒；3—检测器；4—光学滤光片；
5—超环面反射镜；6—空心阴极灯；7—火焰；8—凸球面反射镜

电子系统包括信号处理和计时单元、校正和读出单元，它们的方框图示于图3.52。光电检测器产生的信号通向：

(1) 交流前置放大器。该放大器不放大火焰背景辐射信号，而只放大已调制成500赫的荧光信号。

(2) 直流前置放大器。与交流前置放大器相平行，用于放大由火焰中的原子或分子发射所产生的直流信号。

(3) 交流和直流通道选择开关。根据需要选择交流通道时，用于荧光测量；选择直流通道时，用于发射的直流信号测量。

(4) 同步检测器。用于解调所放大的荧光信号。

(5) 多道积分器。用于积分火焰中的每种原子所产生的信号，它按预先选择的信号通道进行积分。

(6) 读出系统。用数码管显示，打印器以数字形式读出信号。

使用这种独一无二的新仪器，对许多元素已得到了优异的结果。有关这些内容将在第 5 章中介绍，某些应用将在第 6 章中讨论。

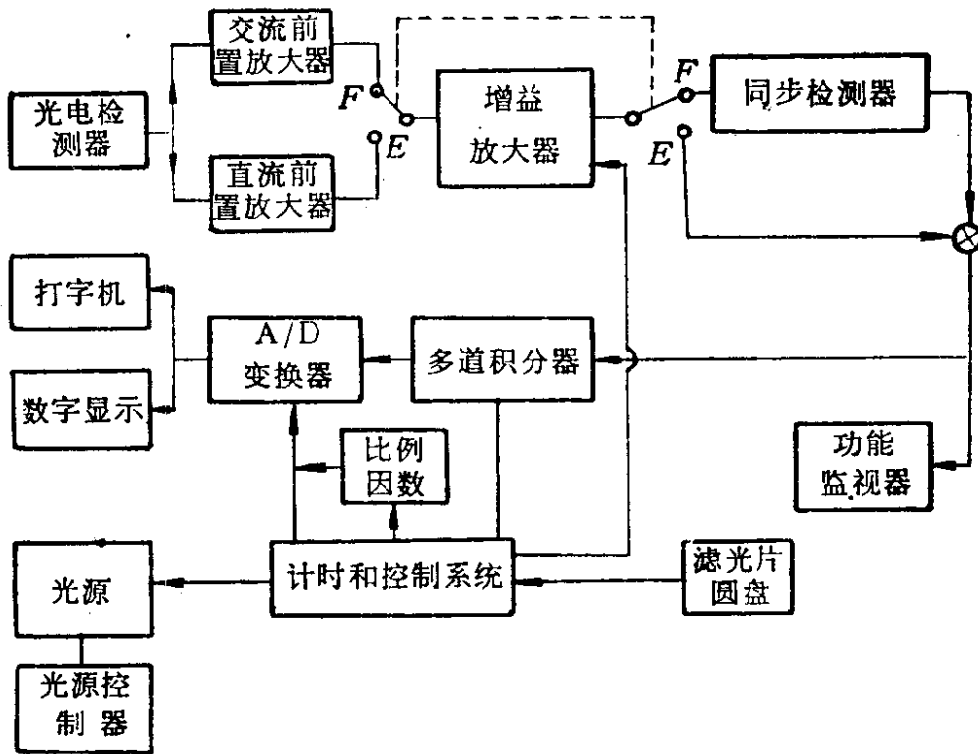


图 3.52 多道原子荧光仪器(Technicon AFS-6)所使用的电子系统的方框图^[143]

第四章 技 术

4.1 灵敏度和精密度

4.1.1 检出极限的定义

为了检测痕量元素，在分析化学中，对“检出极限”采用唯一主观的标准时，显然就不会对这一术语产生误解。早在1923年，费格尔 (Feigl) 对“检出极限”提出了一个很简洁而清楚的定义^[169]，他说：“给检出极限定义为：用一个反应或一种方法，可检出和鉴别物质的最少绝对量。这是合理的……”。这个半世纪前的旧定义，经稍加修改，也被用于现代的仪器分析。当用原子荧光光谱法测定少量元素或低浓度^①元素时，都要测量背景信号和分析信号。测量信号是在测量仪表（记录器，数字读出，表头）上读出一个偏转。然后，我们得到两个值： X_A （总信号）和 X_B （背景）。现在让我们假设已经得到一条线性标准曲线：

$$\bar{X} = gC \quad (4.1)$$

式中： \bar{X} ——测量仪表上的净偏转；

g ——常数；

C ——浓度。

直接的计算表明，以单次测量确定元素浓度的最好估算是：

$$C = \frac{X_A - X_B}{g} \quad (4.2)$$

当然， X_A 和 X_B 在某种程度上具有任意性。若在完全相同的条件下进行一系列的测量，则所得的结果将在平均值附近波动。这些波动（噪声）是由于火焰和喷雾不稳定、检测器噪声等产生的。

① 为了简化，这段中的“浓度”一语包括浓度和含量两重意思。

假设 X_A 和 X_B 的统计分布是正态分布（高斯分布），其平均值为 \bar{X}_A 和 \bar{X}_B 以及标准偏差为 σ_A 和 σ_B 。为了简化，还假设两种标准偏差相等（ $\sigma_A = \sigma_B = \sigma$ ）。

若计算出两个统计变数之差值，则差值的方差（ σ^2 ）是各个方差的总和。

$$\text{若} \quad S = \bar{X}_A - \bar{X}_B \quad (4.3)$$

$$\text{则} \quad \sigma_s = \sqrt{\sigma_B^2 + \sigma_A^2} = \sqrt{2} \sigma \quad (4.4)$$

现在我们可以估算与某种很低（正好可检出）浓度的检测有联系的出现误判断的机率。当仅喷入纯溶剂（代替样品）时，测得的 X_s 值大于 $\sqrt{2} \sigma$ 的机率是 15.8%，大于 $2\sqrt{2} \sigma$ 的机率是 2.27%，大于 $3\sqrt{2} \sigma$ 的机率只是 0.14%。一般说来，在 $K\sqrt{2} \sigma$ 判据中， K 因子越高，误判断的机率就越低，置信度越高。一般采用判据 $2\sqrt{2} \sigma$ 。若净测量信号（ $X_A - X_B$ ）大于 $2\sqrt{2} \sigma$ ，则认为“元素是可检出的”；若低于 $2\sqrt{2} \sigma$ ，则认为“元素不可检出”。

使用这个规则时，可区别于零的最低可检出浓度是多少呢？让我们假设有一批样品，其中零浓度的样品和最低可检出浓度的样品数量相同。简单的计算指出，若其浓度是 $2\sqrt{2} \sigma/g$ ，则判断准确和判断错误的频率应为：

	判 断 的 频 率	
	准确	错误
零浓度	48.86%	1.14%
$2\sqrt{2} \sigma/g$ 浓度	25%	25%
总计	73.86%	26.14%

若我们选定最低可检出浓度为 $4\sqrt{2} \sigma/g$ ，则结果会显著改善：

	判 断 的 频 率	
	准确	错误
零浓度	48.86%	1.14%
$4\sqrt{2} \sigma/g$ 浓度	48.86%	1.14%
总计	97.72%	2.28%

现在，零和最低可检出浓度两者的出现错误判断的频率相等。最低可检出浓度值一般应为 $4\sqrt{2}\sigma/g$ ，因为这时两种浓度出现错误判断的危险性相等，并且足够小，能满足大多数实际应用^[100,383]。

遗憾的是，这些术语在分析文献中还存在着许多混淆。采用“检出极限”来表示检出判据和最低可检出浓度^[221]。在德国文献中，对最低可检出浓度采用过“保证极限”这个术语^[221]。

不能不强调，原子荧光光谱法没有“通用”实验检出极限。只是对一个完全确定的方法才有一定的检出极限。标准偏差估算也要很小心地进行，在正常的条件下，取80~120次读数是一种实际的折中方案。减少读数的次数，估算标准偏差的可能误差会显著增加。

4.1.2 精密度和准确度

用相对标准偏差表示分析方法的精密度是最方便的。它的定义为：标准偏差与平均值的比值（两者都以相同浓度单位或数量单位表示）。应该着重强调，当标准曲线是非线性时，信号的相对标准偏差和分析结果的相对标准偏差是不同的（通常前者低些）。若标准曲线有一个最大值，这一差值是很显著的。

在原子荧光工作中，线光源与原子槽-检测器轴线成90°角时，存在一种特殊的困难。标准曲线有两个分支，一条有正斜率，另一条有负斜率。对于一定范围的每一个测量信号，都可以得到两个浓度。这个问题可通过稀释样品和进行第二次测量予以克服。精密度虽然可以用小数表示，但通常是以百分数表示的，还应说明精密度所指的浓度范围。

准确度是指：用一定方法得到的分析结果与样品中被测元素的真实浓度之差。因此，估价准确度比精密度要难得多。

若没有准确含量的标准物质，而且所得结果不能与其他可靠分析方法所得结果进行比较，那么，可以使用回收试验和稀释试验来检查方法有无系统误差。虽然这些试验能有正确结果对验证

准确度是重要的，但不能绝对证明分析方法不存在系统误差。已有一些原子荧光光谱分析的文章把散射光误认为分析信号。

灵敏度是标准曲线的斜率 dX/dC 。在原子荧光光谱法中，斜率可能是正的，负的或者为零。并且，这个斜率只是指对某一特定方法和浓度（或浓度范围）的。

4.1.3 影响检出极限的因素

利用分析曲线理论得到的结果，可以导出计算原子荧光光谱法的最低可检出原子浓度的表示式（在给定的光学组件，检测系统，原子槽和激发光源的装置条件下）〔132,133〕。过去进行过类似的尝试〔132,133,298,321,322,451,456等〕，但遗憾的是存在许多不良的限制因素，以致大大地影响了这种计算结果。虽然检测器的噪声可以相当精确地测定，但火焰闪变噪声、火焰背景、光源闪变和辐射，通常是不能精确知道的。火焰和光源噪声的这种实际情况，使理论估算和实际结果往往相差几个数量级。在正常情况下，唯一的一个变数（即狭缝宽度）对每次测定，要保持在最佳的实验条件；所有其他的条件可根据下列给出的一般规则加以选择。读者如对计算检出极限的理论表示式的推导感兴趣，可参考文献〔321, 322, 451〕。

要得到最大的检测能力，应该遵循下列这些简单的规则：

（1）最大辐射通量。光源投射到原子槽中的辐射通量应尽可能大，光源的闪变应该小，但一般来说不是主要的。

（2）最小散射。光源投射到检测器上的散射光应该小。这通常是限制原子荧光光谱法检测能力的因素之一，应该小心避免它。不仅在火焰中的雾滴、固体颗粒和不均匀性，而且灰尘和置于火焰附近的光学元件表面的缺陷都可能增加散射。

（3）最合适的谱线选择。不仅要考虑绝对荧光产额，而且还要考虑光源强度和检测器的响应范围。

（4）火焰气体成份和温度。这些都可能影响荧光产额和原子化度。采用含大量的惰性气体，和对有效的原子化有足够高温

的预混合火焰，可能是一个最好的折中方案。

(5) 喷雾器效率和溶液输送速度。这两个因素可独立（即与其他变量无关）地进行最佳条件的选择。无火焰槽方法（热丝，石墨槽、杯等）是属于特殊的情况，即规则（4）与（5）是有关的。这些方法需要细心地作最佳选择。这与其他参数是无关的。

(6) 入射光学系统和分光计。要求有最大可能的接收立体角和合理的分辨率。另外，在紫外区工作时，质量差的光学表面，由于可见光的散射，可使检测能力下降几个数量级。通过一系列的测量并计算其信噪比，可以找到最佳的狭缝宽度。连续背景辐射投入检测器上的辐射通量，是随狭缝宽度的平方增加的，而线辐射的检测通量则是与狭缝宽度成正比的。一般地说，最佳狭缝宽度是，连续背景辐射的光电流等于光电倍增管暗电流时的狭缝，如果连续背景发射极弱，则最佳狭缝宽度是连续背景辐射波动等于散射线辐射波动时的狭缝。

(7) 检测器的最佳条件选择如3.4.4节所述。它与其他变量毫无关系。

4.2 干 扰

4.2.1 概 述

各种分析方法的一个重要特点无疑是对干扰的敏感性。原子荧光光谱法如同各原子光谱法一样，干扰是由于分析信号（分析辐射）的分离不完全，或者产生的自由原子云不能代表样品的成份而引起的。第一种类型的干扰，一般在“光谱干扰”一节内介绍了。对于第二种干扰，还没有通用的术语，因为引起原子蒸气成份变化的不同机理与原子蒸气产生的技术有很大关系。以火焰作为原子荧光光谱法中的原子化装置是最常用的，因此我们就先介绍它，而后再单独谈一下用无火焰装置产生的干扰。在火焰原子荧光光谱法中的干扰，与其他火焰光谱分析法遇到的干扰相

同，只是其相对程度和出现的机会不同而已。

4.2.2 光谱干扰

光谱干扰如同前面所提到的，是由于分析的荧光信号，与进入检测器的其他辐射分离不完全而产生的。用光谱分离方法，即用单色器、滤光片或用只对有限光谱区有响应的简单检测器（例如日盲光电倍增管），再或者用这些装置的组合，一般就可实现光谱的分离。采用调制连续光源或线光源与同步检测器联用，可以进一步提高分离的能力。

引起干扰的辐射，可以由各种过程产生。它可能是光源的散射辐射，或者可能是分子带、原子线、火焰本身的热发射带或线与荧光辐射相重叠。这些不同的干扰类型，根据实验条件产生不同的影响。

4.2.2.1 散射光

最严重的问题是，由非挥发的气溶胶颗粒产生的散射光，这不能用提高光谱分辨率的办法来克服。散射光对荧光信号的影响与许多因素有关，至今有价值的的数据很少，原子荧光光谱分析工作者，大多数是在特定的实验条件下，确定散射光对荧光信号所起的影响。

散射光和单位体积内未蒸发的颗粒大小和数量有关，而与它的光学性质关系很小。因此，一般直喷入燃烧器的散射光比预混合火焰为大^[61]。当火焰的观测高度和火焰温度增加时，或者使用挥发性较高的溶剂时，散射光随之降低^[62]。所有这些因素都可以提高气溶胶的挥发性。当用冷火焰时，散射光可能是一个特别麻烦的问题，但如前面提到的，从其他观点出发，这种火焰特别适合于原子荧光光谱法。

散射光信号强度与光源强度成比例，也与原子荧光信号强度成比例。量度散射信号大小的最适合的方法，是以被测元素产生的荧光信号等于散射信号时的浓度单位来表示。文献 [368] 中用直喷入燃烧器产生的掺空气的氩-氢火焰测定铜时，采用过这

种表示法。从图 4.1 中的结果看出，不同共存元素所引起的散射光按如下顺序递增： $Cd < Pb < Mn < Ba < Mg < Zr$ 。这与共存元素的挥发性顺序相同。

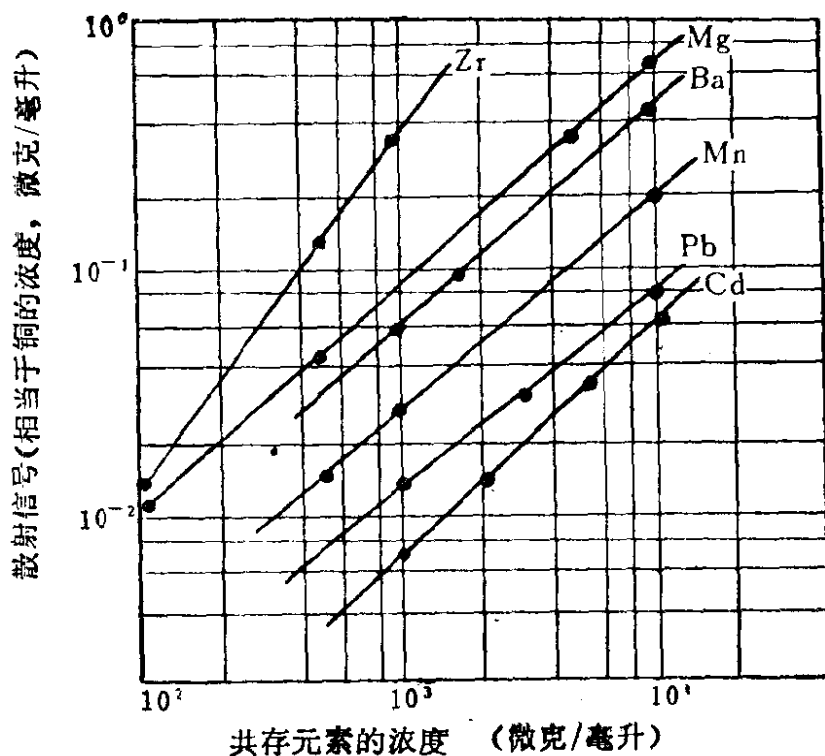


图 4.1 溶解高浓度固体样引起的散射，以相同荧光信号所需的铜浓度（微克/毫升）表示^[368]

消除散射光干扰的最好方法是，在滤掉激发光源中与被测荧光波长相同的谱线的同时，测量直跃线荧光或阶跃线荧光。用这种方法可以测量“混浊”介质中的原子荧光。此法现已成功地应用于铅^[16,390,393]，铋^[108]和铈^[107]的测定。

遗憾的是，没有许多元素能发射具有足够强度的非共振荧光，以防止检出极限变坏^[278]。通常不容易选择到这样合适的滤光片，即它只能透过激发辐射的波长，而吸收被测量线的波长。这种困难随着该两条谱线波长差的减小而增加^[316]。对于某些元素，可以探讨用另一个元素的强的重叠线来激发。因此，文献^[108]中用碘无极放电灯的 I 2061.6 埃线来激发 Bi 2061.7 埃线，

从而观察Bi 3024.6埃的直跃线荧光。其他可能的一些线对^[312]列出如下：

Tl 3775.72埃由Hg 3776.26埃激发；

Mg 2852.13埃由Hg 2852.42埃激发；

Cr 3593.49埃由Hg 3593.48埃激发；

Fe 2483.27埃由Hg 2482.72埃激发；

As 2288.12埃由Cd 2288.02埃激发。

处理散射光的另一种可能的的方法是，通过测量其影响，并从被测定的信号中扣掉。若用连续光源激发时，可在分析线两侧波长区进行扫描，并扣除测量的背景来得到校正。然而，在原子荧光工作中，一般使用的单色器入射和出射狭缝较大，需要注意在测量的波长间隔内，不应包含有其他元素的邻近荧光^[64]。

若用线光源激发时，散射光一般较小，但较难校正。可以制备一个浓度和主体成份相同的控制样品，并测量相应的散射光。控制样品必须不含有待测元素，对于微量分析，这一要求可能是相当困难，甚至是不可能做到的。在这样的情况下，可以测量另一条线的散射光量作为校正。用于测量散射信号的谱线，必须是非荧光，或者样品必须不含有这种元素。因此，这种方法比在原子吸收光谱法中的稍复杂些。首先需要在保持光学系统不变的条件下，确定对“分析”线和“校正”线有等同检测器响应的一些条件。

文献^[389]介绍在测定油中镍时，采用过这样一种方法，在Ni2320埃线测量的荧光信号中，扣掉在Au2428埃线测量的散射光；当灭掉火焰，喷入纯二甲苯时，调节金空心阴极灯电流，以给出与镍灯相同的检测器信号。Larkins也采用过相同的方法^[258]。

4.2.2.2 重叠线和谱带干扰

重叠线和谱带干扰的程度，明显地取决于所用仪器测量的波长间隔的宽度。应该记住，通过减小色散系统的通带宽度（例如减

小入射和出射狭缝) 或者通过减小激发辐射的波长间隔 (例如用线光源), 可以减小上述这种间隔。

用连续光源时, 光谱干扰是很常见的, 对Cu、Ag、Ga、In、Tl、Zn、Cd、Mg、Ca、Cr、Mn、Co和Ni的可能干扰谱线已由Cresser和West报导过〔96〕。

同样地, 用非色散系统时, 只可以使用在检测器的光谱响应范围内, 不含发射荧光波长其它元素的线光源来获得选择性〔258〕。但即使如此, 光谱干扰还可能产生。文献〔249〕报导了在非色散原子荧光法中, 以铂灯激发铁的荧光, 而在以后的一些应用中当然会发现其它的谱线干扰。

线光源和色散系统结合使用时, 谱线干扰的程度主要是随着激发线宽度的减小而减小, 因此谱线干扰用空心阴极灯应该比用蒸气放电灯为小。辅助放电的高强度空心阴极灯比一般空心阴极灯更为可取。

有关分子带荧光干扰知道得很少。从文献〔96〕报导的结果可知, 分子带荧光干扰与火焰发射光谱法相比大为减小。这些作者发现, SnO和BaO分别对铟和铊的测定没有干扰, 然而, 在火焰发射中这些干扰却很严重。这一结果确实是可以预期的, 因为由特定分子吸收的能量, 在二次发射之前, 将传递给各种振动和转动能级, 因而在被测量的特定通带上, 几乎没有能量了。

凡是在原子吸收光谱法中产生分子带吸收干扰的场合, 在原子荧光光谱法中也可以预料到一定程度的干扰, 因为由吸收而消耗掉一些激发辐射。

消除荧光干扰往往是不能实现的。在大多数情况下, 荧光信号一般是微弱的, 因此不得不用宽的通带。为排除干扰线而减小通带, 可能使信号减小到不实用的程度。对于某些元素, 可选择不同的荧光来避免干扰。

在某些情况下, 减小干扰物的原子化应该是可能的。使用较低温的火焰可以达到这个目的。这种低温火焰恰使被测元素足够原子化, 但却不存在干扰物。某些特殊的物质可借助加入抑制

剂使结合成不挥发的化合物，这种技术已用于火焰发射光谱法中，但在原子荧光工作中至今还尚未应用。不挥发的颗粒显然会引起光散射，因此，谱线干扰将由（可能）不太严重的散射光干扰所代替。

4.2.2.3 热发射干扰

使用非调制测量系统时，可能会产生来自火焰的热辐射干扰，特别是在可见波长范围内工作时。避免这类干扰的有效方法是将激发辐射进行调制，并使用交流或相敏放大器读出系统。

直流测量系统主要用在简单便宜的设备上，它适用于在低温火焰中容易原子化、且谱线位于近紫外区的那些元素。直流系统往往与能产生短周期瞬时信号的取样环联合使用。

在使用这样的设备时，从有激发辐射时的信号中减去无激发辐射时的信号，即可校正火焰发射干扰。

最会产生这类干扰的元素是那些最容易发射原子线或分子带的元素。

4.2.3 输送干扰

输送干扰与各种火焰光谱法相似，在火焰光谱法的专著中已有讨论，因此在这里只简单地叙述一下就够了。

输送干扰与在喷雾器-火焰取样系统中气溶胶的产生、传送和去溶有关。最重要的因素是溶液提升速度、雾化效率和去溶速度。所有这些因素都影响去溶样品量（在单位时间内，通过火焰观察高度水平剖面的去溶样品数量）。因此，甚至用直喷入燃烧器时，输送干扰也会产生，因为有一些气溶胶雾滴，在离开燃烧器口后，从火焰边逸出，而没有在火焰观察高度处通过火焰。一些较大的雾滴甚至不可能完全去溶。

产生上述情况的主要因素是被喷入溶液的粘度、表面张力和溶剂的蒸气压。因为所有这些都是属于物理性质，因此这些干扰有时作为“物理干扰”来介绍。

4.2.4 溶质挥发干扰

这类干扰是由于去溶颗粒的挥发速度或挥发度发生变化而引起的，而且与各种火焰光谱法都相同。溶质挥发干扰一般是由于干扰物质的存在而形成了一种新的固体相造成的，这种固体相在火焰中有不同的热稳定性，因此，溶质挥发干扰主要是取决于被测元素和干扰物质的化学性质，故有时称为“化学干扰”。

有关这些干扰，在火焰发射或者原子吸收工作中都已了解，而且有所记载。至今，凡是在原子荧光光谱法中考查过的干扰，发现都与以前报导过的相符合。例如，发现铝对镁的影响是随着火焰温度的增加而降低，其一般顺序如下：直喷入燃烧器的紊流火焰—直喷入燃烧器的预混合火焰—雾化室层流燃烧器的预混合火焰^[62]。文献[277, 278]在预混合空气-氢、氩-氧-氢和空气-乙炔火焰中（其他实验条件相同），比较过20个元素对金、铅、铂和钼的原子荧光和原子吸收测定的干扰。他发现产生的干扰一般是一致的，如表4.1所示。通过加入镧（最后浓度为0.1%）可消除这些干扰。

有一点值得讨论的是，在低温火焰（对原子荧光光谱法有利的火焰）中这些干扰的出现。文献[364]报导在贝克曼（Beckman）中孔燃烧器点燃的掺空气的氩-氢火焰中，研究了对钙测定的干扰。虽然他们测量过热发射，但其结果不应该与荧光测量有差别。文献[62]中研究过在蔡氏直喷入燃烧器点燃的原子荧光火焰，并比较了在预混合和非预混合的掺空气的氩-氢火焰、氧-氢火焰和氧化亚氮-氢火焰中的干扰。在“冷火焰”中的干扰是非常严重的。

文献[140]介绍在赫特科（HETCO）燃烧器点燃的掺空气的氢火焰中，研究过原子荧光对钙和镁测定的干扰，并再次发现，挥发干扰在上述火焰中，比在较高温的火焰中要大得多。他们的试验结果列于表4.2。一些干扰（ Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 WO_3 、 SO_4^{2-} ）是已知的，并在温度较高的火焰中产生。根据这些作者的报导，除了 S^{2-} 对镁， S^{2-} 和 SiO_3^{2-} 对钙的干扰外，所有这

些干扰,在有0.1%铈的存在下都可被消除。然而,在原子荧光光谱法中,加入相当大量的释放剂是不好的,因有产生散射光的危险。

表 4.1 在不同预混合火焰中原子荧光和原子吸收对金和铅 (5 微克/毫升) 测定的干扰
(干扰以%表示①。荧光已校正过散射光〔277〕)

干 扰 元素②	金					铅				
	空气-氢		氩-氧-氢	空气-乙炔		空气-乙炔		空气-氧-氢	空气-乙炔	
	原子 荧光	原子 吸收	原子 荧光	原子 荧光	原子 吸收	原子 荧光	原子 吸收	原子 荧光	原子 荧光	原子 吸收
Ca	0	0	0	+ 2	0	+10	+ 5	+ 5	0	0
Zn	-16	-25	0	0	0	0	0	- 4	0	0
Al	- 7	0	0	0	0	- 3	0	-12	0	0
Cr	0	0	+ 8	0	0	0	0	0	0	0
Mo	-36	-30	-10	0	- 5	-57	-65	-97	-91	-95
W	- 8	- 5	0	- 2	0	-11	-15	- 3	0	0
Pd	+ 3	+20	0	-43	-50	未测量	未测量	未测量	未测量	未测量
Bi	- 9	-10	0	- 2	0	- 2	0	0	0	0

① 大于±3%的差值认为是由于干扰引起的;

② 除了Mo(钼酸盐), W(钨酸盐), Bi(硝酸盐)外,所有的干扰元素都以氯化物形式存在。

4.2.5 蒸气相干扰

蒸气相干扰包括气相过程(即在溶质挥发之后)中产生的各种干扰。控制非受激自由原子最后密度的可能过程是离解、电离和激发-去激发平衡。因为在原子荧光光谱法中,我们只考虑由吸收辐射而受激的原子,它只是与去激发过程有关。因此,一般在原子荧光光谱法中提到的是指与其有关的猝灭干扰。

原子荧光光谱法的离解和电离干扰,与其他火焰法很相同。唯一不同的是在于原子荧光光谱法往往采用冷火焰,因此电离干扰不太严重,而离解干扰较显著。文献〔111〕中发现在掺空气的氮-氢火焰中,很低浓度($10^{-2}M$)的Al、Cu、Mg、Zn、Na和NH₃对砷的测定有干扰,并认为这些干扰是由于金属砷化物不

完全离解而产生的。然而，观察到的抑制，可能是由于溶质挥发不完全引起的。

表 4.2 在掺空气的氢火焰中，观察到对镁和钙测定的干扰[140]
(镁 2 微克/毫升，钙 4 微克/毫升，各干扰物分别为 200 微克/毫升)

干 扰 物	信号的抑制 (%)		干 扰 物	信号的抑制 (%)	
	镁	钙		镁	钙
Al	-38	-65	Pb	-88	-70
Ba	-9	0	Zn	-40	0
Ca	-18	—	HCO ₃ ⁻	-64	-75
Co	-22	—	柠檬酸	-51	-70
Cr	-53	-75	草酸	-34	-100
Cu	0	0	PO ₄ ³⁻	-77	-100
Fe	-21	-25	SiO ₃ ²⁻	-100	-100
K	-13	0	NO ₃ ⁻	-33	-65
La	0	0	SO ₄ ²⁻	-53	-75
Mg	—	-10	I ⁻	-53	-80
Mn	-27	0	F ⁻	-68	-85
Na	-10	0	S ²⁻	-70	-80

如 2.2.2 节提到的，荧光产额明显地取决于火焰气体的组成[218]。因此，由有效猝灭剂引起受激原子的猝灭，会降低荧光信号。文献[369]采用文献[218]报导的实验结果在作了某些简化假设之后，计算了荧光产额降低末位有效数字一个单位所需要的干扰物（设它相当于氮的猝灭截面）的量。他发现，在产生可测量的变化时，干扰物的浓度必须超过约 10⁴ 微克/毫升。这一计算是在空气-丙烷火焰中完成的。在特定的条件下，当用高荧光产额的火焰（例如氢-氧-氩火焰）时，允许的干扰物的量会小些。

4.2.6 火焰形状的干扰

某些共存物质可以改变火焰的形状或体积(即火焰几何体)。若观察有限的火焰范围，则火焰形状的变化可能导致观察信号的变化。对于原子荧光光谱法，可能的变化取决于所用的人射光学

系统和火焰的照射。若用广角入射光学系统完全照射火焰（这正是原子荧光光谱法要常用的），则这些变化不应该影响所观察的荧光信号。然而，我们应该知道这些因素终于会引起干扰的可能性。通过改变在火焰中的光路，可以减小这种可能性。

4.2.7 在无火焰原子化器中的干扰

目前，分析上使用无火焰原子化装置才不久，因此，有关这些装置中得到的干扰数据比在火焰中要少得多。无火焰的光谱干扰与火焰的光谱干扰相似，消除这种干扰的可能途径也类似。但另一方面，与自由原子的产生有联系的干扰却完全不同。

首先让我们谈谈在电阻加热的原子化器中的干扰。对所有各种无火焰原子化器来说，可能产生的干扰在性质上应该是相同的。这些装置按温度增加的顺序排列如下：热丝环^[63,64]—铂炉^[467]—碳棒^[430]和各种设计的石墨炉^[16,274]。除了铂炉以外，这些装置都产生长短不同的瞬时荧光信号，这些观察到的干扰，是与测量的峰值荧光信号有关，还是与积分荧光信号有关，试验得知。被测元素挥发速度的变化只影响峰值信号，而不影响积分荧光信号。

在容积有限的炉子中，若注入的样品量超过炉子容积，则当试样完全挥发时，峰值吸收也会降低。这对积分信号的影响应比对峰值信号的影响小得多。图4.2表示在石墨炉中，锌和铅对银的峰值荧光信号和积分荧光信号的影响（文献〔274〕报导的）。

用敞开型原子化器（例如热金属丝环或碳棒原子化器）时，被测元素的原子，离开所加热的支承体表面，而进入比较冷的惰性气体中。在这里将产生冷凝作用^[1]，正如韦斯特（West）指出的那样，这种冷凝作用可能由于外来盐类的存在而显著加快。他们使用两根碳棒来证实，当所测元素和干扰物分开挥发时，这种干扰就发生了。以金作为被测元素来看，金原子是以单质包在冷凝颗粒中的，它在蒸气相中没有形成金属化合物。发现其相对抑制程度，是随原子化的金量的增加和观察高度的提高而增加的（图4.3）。

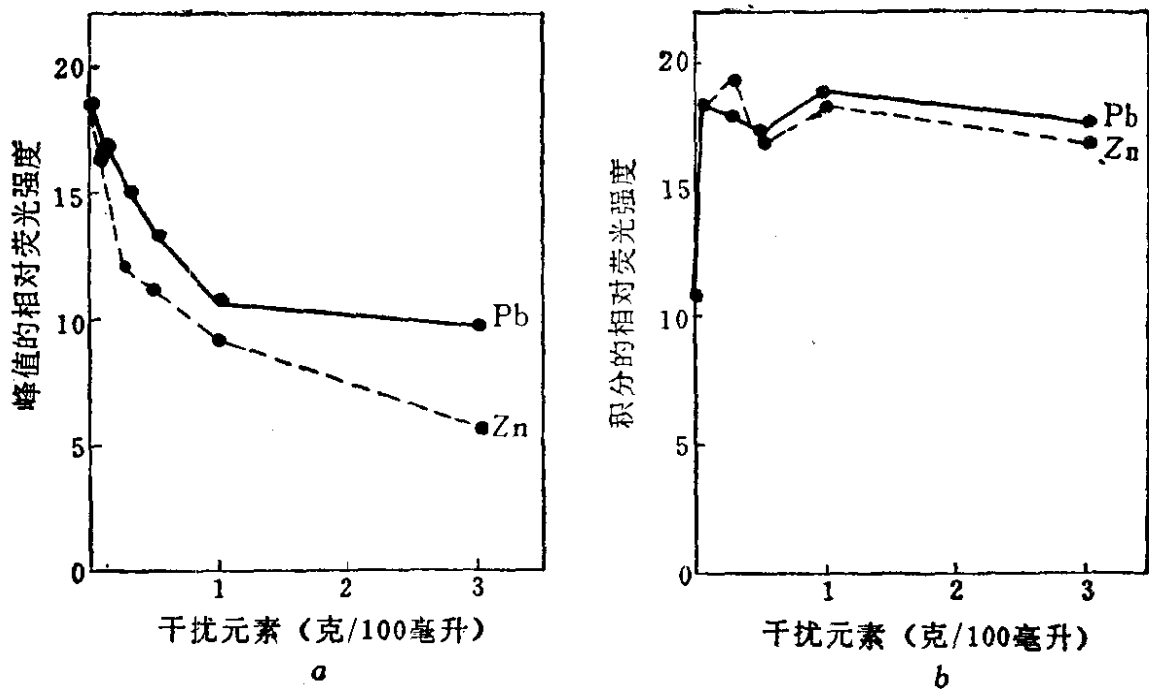


图 4.2 锌和铅对银的峰值(a)和积分(b)的相对荧光强度的影响 [274]

热丝环原子化器的支承体和气氛之间的温差很大，冷凝作用特别严重。文献 [393] 中发现钠、钾、镁、钙和磷酸盐的存在，对锌和镉荧光抑制很大。碳棒原子化器热容量较大，温差较小，干扰相应也小些。用氩-氢扩散火焰围绕碳棒，干扰可进一步地减小 [16]。这一点可通过用和不用氢火焰罩的碳棒原子化器测定铅的干扰研究来证实（见表4.3）。

盐类冷凝作用也引起散射光，如表4.3的结果所示，用氢扩散火焰围绕碳棒也可使散射光大幅度地下降。

在无火焰原子化器中，可以通过选择不同惰性气氛来校正散射光。这是以下列假设为基础的，即荧光信号取决于气氛的猝灭性能，而和散射光无关。首先，确定被测元素在两种猝灭性能差别很大的气体中荧光信号的比值，例如 $S_{\text{氢}}/S_{\text{氩}} = P$ 。若在这两种气体中测得包含散射光在内的信号为 $S'_{\text{氢}}$ 和 $S'_{\text{氩}}$ ，则根据两种气体中散射光的相等性得到：

$$S'_{\text{氢}} - S_{\text{氢}} = S'_{\text{氩}} - S_{\text{氩}}$$

表 4.3 用碳棒原子化器测定铅的干扰
(铅 5 毫微克, 干扰物 5 微克)

干 扰 物	不 用 氢 火 焰		用 氢 火 焰	
	荧光峰值信号	散 射 光	荧光峰值信号	散 射 光
无	100	—	100	—
H ₃ PO ₄	32	19	103	0
NaCl	110	51	92	1
KCl	87	37	87	1.5
CaCl ₂	0	46	92	1.5
MgCl ₂	6	11	20	0

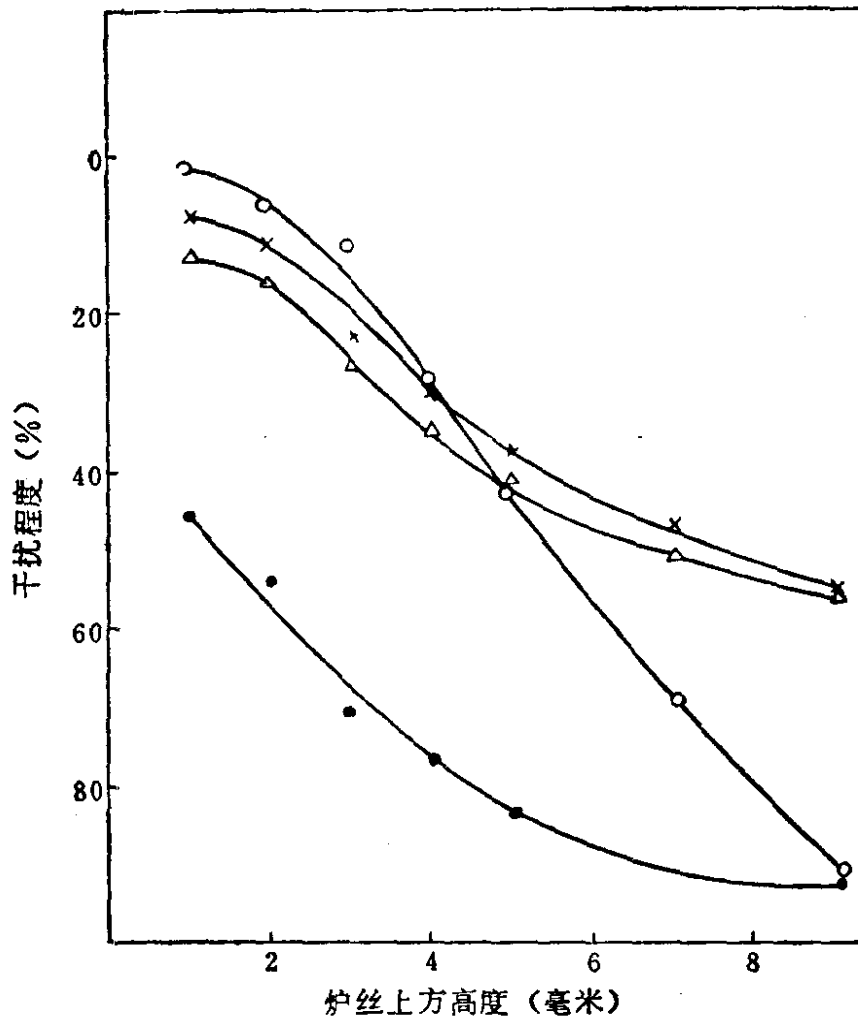


图 4.3 随着炉丝上方高度变化的干扰程度⁽¹⁾：
○—0.1ppmAu + 100ppmW；×—0.1ppmAu + 100ppmCu；
△—0.1ppmAu + 100ppmCo；●—0.1ppmAu + 100ppmCr

将 $S_{\text{基}} = S_{\text{基}}P$ 代入上式，经整理后得出如下关系：

$$S_{\text{基}} = \frac{S'_{\text{基}} - S'_{\text{基}}}{P - 1}$$

在非热原子化器中，发现一种有某些用处的装置，即溅射室，在室内用辉光放电的阴极溅射实现原子化。原子吸收已采用这种装置做了一些工作（例如文献〔250〕），对于原子荧光的应用也得到相同的结果。由于阴极溅射与许多因素有关，因此发现这些装置在金属和合金中的应用有局限性，即要用已知成份的同一类合金作为标准样品。

第五章 各元素的原子荧光光谱分析

本章介绍39个元素的原子荧光特性，讨论每个元素的原子荧光光谱，标准曲线，在各种火焰中的检出极限以及干扰情况。用无火焰原子化器得到的结果，在本章末尾以表格形式给出。实际的分析应用不包括在内，将在第六章分别讨论。对各元素的原子荧光测定的有关文章，也扼要地进行了评述。

在编写本书时，还没有报导过硼、铈、钇、锆、铪、铌、钽、钨、铀、镱、铟和镧系等元素的原子荧光。这主要是由于这些元素缺乏足够强的激发光源，以及在至今所用的原子化器中，没有良好的原子化特性。关于碱金属（除钠外）也没有见到其原子荧光分析数据的报导。

5.1 铝

5.1.1 一般特性和荧光光谱

早期报导过在空气-氢火焰中铝的荧光^[152]，后来被证实是由于散射产生的。文献^[114]报导过，铝在氧化亚氮-氢火焰中的荧光，可能也是由于散射产生的，而不是荧光，因为在这样的火焰中，铝原子数量很少。在氧化亚氮-乙炔火焰中，文献^[265]报导用150瓦氙弧激发源检测出3961.5埃弱的荧光。但由于强烈的热发射和光电倍增管的散粒效应噪声，限制了该法的实际分析应用。最近一些作者已报导采用无极放电灯^[118,190,433]，或者高强度空心阴极灯作为激发光源，在分离的氧化亚氮-乙炔火焰中，得到了可用于分析的荧光。用激光激发可获得0.003微克/毫升的检出极限^[176]。使用勒韦设计的高强度空心阴极灯激发的荧光光谱列入表5.1。

原子吸收测定指出， $^2P_{3/2}$ 能级（高于基态0.014电子伏）可

认为是以热激发产生的，因此相应于跃迁至基态和 $^2P_{3/2}$ 能级的荧光谱线，至少有一部分是属于共振荧光。在 $^2P_{3/2}$ 能级的荧光跃迁情况下，直跃线荧光可能有助于增强共振荧光。例如，最强的铝3961.5埃荧光可能是共振荧光和直跃线荧光的混合荧光。

表 5.1 在氮分离的氧化亚氮-乙炔火焰中铝的原子荧光光谱〔259〕

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发 射强度①②	相对荧光强 度①②
2367.1	0~5.235	$^2P_{1/2}^0 - 5d^2D_{3/2}$	2	0.03
2373.1 ^③	0.014~5.235	$^2P_{3/2}^0 - 5d^2D_{5/2}$ $^2P_{3/2}^0 - 5d^2D_{3/2}$	4	0.05
2373.4 ^③				
2568.0	0~4.827	$^2P_{1/2}^0 - 4d^2D_{3/2}$	3	0.05
2575.1 ^③	0.014~4.827	$^2P_{3/2}^0 - 4d^2D_{5/2}$ $^2P_{3/2}^0 - 4d^2D_{3/2}$	6	0.05
2575.4 ^③				
3082.2	0~4.020	$^2P_{1/2}^0 - 3d^2D_{3/2}$	56	12
3092.7 ^③	0.014~4.020	$^2P_{3/2}^0 - 3d^2D_{5/2}$ $^2P_{3/2}^0 - 3d^2D_{3/2}$	100	24
3092.8 ^③				
3944.0	0~3.143	$^2P_{1/2}^0 - ^2S_{1/2}$	52	50
3961.5	0.014~3.143	$^2P_{3/2}^0 - ^2S_{1/2}$	78	100

① 光谱带宽5埃；

② 对检测器光谱响应未作校正的值；

③ 非分辨的发射和荧光光谱线。

5.1.2 实验条件和检出极限

有关铝的火焰原子荧光测定的文章，摘录于表5.2。3961.5埃线给出最低的检出极限，其标准曲线的线性上限为250微克/毫升。在紧接着第一反应带上方的氧化亚氮-乙炔火焰的红色带，可观察到最强的荧光信号〔118〕。由于R-166光电倍增管在3090埃区域响应很弱，因此用非色散仪器得到高达35微克/毫升的检出极限是不奇怪的。

表 5.2 铝的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽 (埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	450瓦氙弧灯	氧化亚氮-乙 炔 (预混合、分 离)	3092.7 } ① 3092.8 }	4.0
		无极放电灯	氧化亚氮-乙 炔 (预混合、分 离)	3092.7 } ① 3092.8 }	3.0
[118, 433]	Techtron AA4 HTV R-106 10	无极放电灯	氧化亚氮-乙 炔 (预混合, 分 离)	3961.5	0.1 ②③
			氧化亚氮-乙 炔 (预混合)	3961.5	0.2 ②
[143, 145, 146]	Technicon AFS 6 滤光片 $\lambda_{\text{最大}} = 4030$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 180$	脉冲型空心阴 极灯	氧化亚氮-乙 炔 (预混合)	3944.0 } ① 3961.5 }	0.3 ④ 0.07
[259]	Techtron AA4 HTV R-106 10	高强度空心阴 极灯 (Löwe)	氧化亚氮-乙 炔 (预混合, 分 离)	3961.5 } ① 3944.0 } 3092.7 } 3092.8 } 3082.2 }	1.5 2.5 3.5 5.5
		高强度空心阴 极灯 (Löwe)	氧化亚氮-乙 炔 (预混合, 分 离)	3082.2 } ① 3092.7 } 3092.8 }	35
		高强度空心阴 极灯 (Löwe)	氧化亚氮-乙 炔 (预混合, 分 离)	3082.2 } ① 3092.7 } 3092.8 }	45
[176]	L.I. RCA 1P28 14.4	激光	氧化亚氮-乙 炔 (预混合, 毛 细管燃烧器)	3961.5	0.03

① 非分辨的谱线;

② 信噪比 = 1;

③ 在 100 微克/毫升浓度时, 相对标准偏差为 1.15%;

④ 参考文献 [145, 146]; 线性范围为 0~50 微克/毫升;

$\lambda_{\text{最大}}$ ——干涉滤光片的最大透光波长;

$\Delta\lambda_{(1/2)}$ ——干涉滤光片的半宽度;

L.I.——实验室组装仪器, 以后表中均用此简写符号表示。

5.1.3 干 扰

文献[118]中发现100倍量的As、Cd、Co、Cr、Cu、Fe³⁺、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Si、Ta、Th、V⁵⁺、W、Zn、Cl⁻、NO₃⁻和PO₄³⁻对20微克/毫升铝的荧光信号没有影响。

5.2 铈

5.2.1 一般特性和荧光光谱

文献[107]介绍了铈的原子荧光的基本特性及其测定，他们采用微波激发的铈无极放电灯光源在空气-丙烷火焰中激发铈的原子荧光。铈的空心阴极灯在共振波长上只有很低的辐射输出，但最近的一些实验结果证明，即使用这类激发光源也可预期得到好的荧光检出极限[143,245,258,265]。本实验室得到的结果表明，用高强度空心阴极灯光源在各种低温火焰中可以容易地发射铈的荧光。使用连续光源来激发铈的荧光，至今并无实际应用[65,265]。

铈的原子荧光光谱有九条线（表5.3）。如同原子吸收测定所预计的那样，2068.3，2175.8和2311.5埃线为共振荧光，故有最强的荧光信号。2670.6，2770.0和2877.9埃直跃线荧光信号很弱。²P_{1/2}能级仅高出⁴P_{3/2}能级0.13电子伏特（表5.3），并且由于⁴S_{3/2}—⁴P_{3/2}跃迁具有最大的吸收灵敏度，所以²P_{1/2}能级可认为是热激发产生的发射2598.05埃荧光。然而它和2598.09埃直跃线荧光是不可分辨的。另一方面，原子荧光2528.5埃纯粹是一种热助激发的荧光过程。2068.3埃线的辐射激发随后是被热激发至²P_{3/2}能级（该能级仅比⁴P_{5/2}能级高0.13电子伏特）。这些机理在实验上虽还未被证实，但看来是很有可能的，因为2528.5和2598.05埃的相对荧光发射强度是随着火焰温度的增加而增大的。表5.3列出的铈荧光谱线的相对荧光强度与有的文献报导的不相符合，这是由于所用的高强度空心阴极灯和无极放电灯光源有不同的相对发射强度造成的。

表 5.3 铈的原子荧光光谱〔248〕

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对 发射强度①	相对荧光 强度①②
2068.3	0~5.992	$^4S_{3/2}^0 - ^4P_{5/2}$	52	62
2175.8	0~5.696	$^4S_{3/2}^0 - ^4P_{3/2}$	63	100
2311.5	0~5.362	$^4S_{3/2}^0 - ^4P_{1/2}$	87	60
2528.5	1.222~6.123	$^2D_{5/2}^0 - ^2P_{3/2}$	90	2
2598.05 ^③	1.055~5.826	$^2D_{3/2}^0 - ^2P_{1/2}$ } $^2D_{5/2}^0 - ^4P_{5/2}$ }	100	19
2598.09 ^③	1.222~5.992			
2670.6	1.055~5.696	$^2D_{3/2}^0 - ^4P_{3/2}$	8	4
2770.0	1.222~5.696	$^2D_{5/2}^0 - ^4P_{3/2}$	18	3
2877.9	1.055~5.362	$^2D_{3/2}^0 - ^4P_{1/2}$	24	8

① 用高强度空心阴极灯 (Sullivan-Walsh 型)，对检测器光谱响应已作校正的值；

② 在空气-氢火焰中；

③ 非分辨的发射和荧光光谱线。

5.2.2 实验条件和检出极限

所有的共振线都可以得到较好的检出极限 (表5.4)。最好选用2175.8和2311.5埃线，因为在这些波长处，光电倍增管具有较好的光谱响应。氩-氢扩散火焰和氩-氧-氢火焰比一般的预混合火焰有较小的猝灭效应和较好的信噪比，因此可以得到稍好的检出极限〔248〕。为了避免可能的干扰和散射光，建议采用空气-乙炔分离火焰。用共振荧光，以铈的水溶液得到的线性标准曲线的范围约为0.1~100微克/毫升。某些直跃线荧光谱线的标准曲线线性范围，可扩大至约160微克/毫升。已有报导用非色散荧光系统可得到很好的检出极限〔258〕。

表 5.4 铊的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[107]	Unicam SP900A EMI 9601B .9	无极放电灯	空气-丙烷(预混合)	2175.8	0.05 ^①
[483]	L.I. RCA 1P28 32	无极放电灯	空气-氢(紊流) (Zeiss)	2311.5	0.4
[114]	L.I. EMI6256B 17	无极放电灯	空气-氢(预混合)	2175.8	0.08 ^②
[179]	Techtron AA4 HTV R-106 10	无极放电灯	空气-乙炔(预混合)	2175.8	0.9
[399]	S.A.A3000 HTV R-213 30	无极放电灯	空气-乙炔(预混合)	2311.5	0.04
[143.145.146]	Technicon AFS6 滤光片 $\lambda_{\text{最大}} = 2175$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 225$	脉冲型空心阴极灯	空气-乙炔(预混合)	2175.8 2311.5	0.1 ^③ 0.05
[248]	Techtron AA4 HTV R-106 10	高强度空心阴极灯 (Sullivan-Walsh)	汞-氢(预混合)	2068.3 2175.8 2311.5 2598.05 } ^④ 2598.09 }	0.1 0.03 0.1 0.5
			空气-乙炔(预混合, 分离)	2068.3 2175.8 2311.5 2598.05 } ^④ 2598.09 }	0.2 0.15 0.5 2.0
[268]	Techtron AA4 HTV R-106 10	高强度空心阴极灯 (Löwe)	空气-乙炔(预混合, 分离)	2175.8	0.6

续表 5.4

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[268]	Techtron AA4⑤ HTV R-106 非色散原子荧光 系统	高强度空心阴 极灯 (Löwe)	空气-乙炔(预 混合, 分离)	Σ	0.04
[65]	L.I. RCA 1P28	150 瓦氙弧灯 (Eimac)	空气氢(紊 流)(Zeiss)	2311.5	100

① 信噪比 = 1;

② 砷-铈双元素无极放电灯;

③ 在甲基异丁基酮中;

④ 非分辨的谱线;

⑤ 无单色器;

Σ : 用非色散系统检测到的所有荧光谱线。

5.2.3 干 扰

在空气-丙烷火焰中, 100 倍克分子浓度的 Cd , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , K , Mg , Mn^{2+} , Mo^{6+} , Na , NH_4^+ , Pb , Zn , AsO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 对铈 2775.6 埃荧光信号不产生影响[107]。文献[399]报导了在空气-乙炔火焰中, 100 倍铝量提高了铈的荧光信号约 12%, 而相同量的钠和钙减小荧光信号约 10%。

使用非共振荧光谱线可以消除火焰和颗粒散射光, 但检出极限却变坏约 1 个数量级。

5.3 砷

5.3.1 一般特性和荧光光谱

文献[111]中采用无极放电灯 (由碘化物制作的) 来激发砷

原子蒸气，并用氮-氢或氩-氢扩散火焰和一般的预混合低温火焰作为原子化器，完整地研究了砷的原子荧光。微波激发的无极放电灯制作简单，寿命长，并有强的辐射输出，所以大多数其他工作者也已采用这种灯作为激发源^[114, 150, 190]。单元素无极放电灯的检出极限比双元素灯为好，这大概是因为在后一种灯中均分了耗用的功率所致^[97, 179]。文献^[190]报导，用连续光源可得到特别好的检出极限。由于砷的共振荧光光线都位于远紫外区，为了避免空气对激发辐射有较大的吸收，激发源、火焰和单色器入射狭缝应该尽量靠近。不希望在入射光学系统中使用透镜，所用的检测器应该特别灵敏，使其在2000埃以下能获得好的光谱响应。

砷的原子荧光光谱很复杂。其中主要的15条荧光谱线的光谱特性^[111]列于表5.5。除了1890.4, 1937.6和1972.6埃共振荧光外，还观测到12条非共振荧光信号。2381.2, 2456.5, 2437.2, 2492.9, 3032.8和3119.6埃线属于直跃线荧光，而2288.1, 2780.2, 2745.0, 2349.8和2860.4埃线全是热助激发的荧光过程（原作者称此为热助直跃线荧光^[111]）的形式。2349.8埃线有相当高的荧光强度，这是因为 $^4P_{5/2}$ 和 $^2P_{1/2}$ 能级之间的能量差很小(0.027^①电子伏特)并且有合适的 $^2P_{1/2} - ^2D^0_{3/2}$ 自旋允许跃迁的缘故。 $^2P_{3/2}$ 能级的荧光信号(高于 $^4P_{5/2}$ 能级0.21电子伏特)比 $^2P_{1/2}$ 能级的荧光信号弱得多(见表5.5)。正如所预期的那样，这些荧光信号(由 $^2P_{3/2}$ 能级产生的)在冷扩散火焰中虽然很弱，但在热的空气-乙炔火焰中却强得多。发现氮和氩对 $^4P_{5/2}$ 能级发射的猝灭效应实际上是相同的，而用氮代替氩时，对于 $^4P_{3/2}$, $^4P_{1/2}$ 和 $^2P_{1/2}$ 能级发射荧光线的猝灭效应分别增加33%，40%和80%（参考表5.5）。

5.3.2 实验条件和检出极限

有关砷的火焰原子荧光光谱法测定的文章摘录于表5.6。表

① 疑为0.031电子伏特。——译者

中指出，共振线和2349.8埃线在一定的火焰中都有较好的检出极限。文献[111]报导，砷的浓度低时 (<200微克/毫升)，在扩散火焰中共振线给出最好的结果。但在高浓度时，发射的共振线自吸严重，从而导致标准曲线过大弯曲。砷的浓度高时，在空气-乙炔火焰中对给定谱线所得的线性范围和灵敏度都比在扩散火焰中的好些。用非共振荧光进行测量时，因为无自吸现象，故标准曲线的线性范围宽得多。发现2349.8埃荧光就是这种情况。根据这个原因，以及考虑到可能存在的化学干扰和散射光，在空气-

表 5.5 砷的原子荧光光谱[111]

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	相对荧光强度①②		
			空气-乙炔	氮-氢 (扩散)	氩-氢 (扩散)
1890.4	0~6.557	$4S_{3/2}^0 - 4P_{5/2}$	26	32	33
1937.6	0~6.398	$4S_{3/2}^0 - 4P_{3/2}$	40	34	46
1972.6	0~6.285	$4S_{3/2}^0 - 4P_{1/2}$	40	37	53
2288.1	1.353~6.770	$2D_{5/2}^0 - 2P_{3/2}$	58	3	5
2349.8	1.313~6.588	$2D_{3/2}^0 - 2P_{1/2}$	168	116	208
2381.2	1.353~6.557	$2D_{5/2}^0 - 4P_{5/2}$	33	52	56
2437.2	1.313~6.398	$2D_{3/2}^0 - 4P_{3/2}$	9	12	17
2456.5	1.353~6.398	$2D_{5/2}^0 - 4P_{3/2}$	45	48	67
2492.9	1.313~6.285	$2D_{3/2}^0 - 4P_{1/2}$	44	56	80
2745.0	2.255~6.770	$2P_{1/2}^0 - 2P_{3/2}$	未测量	<0.5	~0.5
2780.2	2.312~6.770	$2P_{3/2}^0 - 2P_{3/2}$	未测量	0.5	1.0
2860.4	2.255~6.588	$2P_{1/2}^0 - 2P_{1/2}$	未测量	34	63
2898.7	2.312~6.588	$2P_{3/2}^0 - 2P_{1/2}$	未测量	5	85
3032.8	2.312~6.398	$2P_{3/2}^0 - 4P_{3/2}$	未测量	11	15
3119.6	2.312~6.285	$2P_{3/2}^0 - 4P_{1/2}$	未测量	未测量	未测量

① 对检测器的光谱响应未作校正的值；

② 无极放电灯的相对发射强度：2349.8 > 2288.1 > 1972.6 > 1937.6 > 1890.4。

表 5.6 砷的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比=2
[111, 115]	Unicam SP900 A EMI 9601 B 6	无极放电灯	氮-氢(预混 合)	1890.4	0.20 ^①
				1937.6	0.25 ^①
				1972.6	0.50 ^①
				2349.8	0.15 ^①
			空气-乙炔(预 混合)	1890.4	1.0 ^①
				1937.6	1.0 ^①
				1972.6	2.0 ^①
				2349.8	2.0 ^①
[114]	L.I. EMI 6256 B 17	无极放电灯	氫-氢(预混 合)	1890.4 1937.6	0.60 ^① 0.40 ^①
[399]	S.A.A 3000 HTV R-213 60	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔(预 混合)	1937.6	0.2
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	无极放电灯	氫-氢(预混 合)	1972.6	0.50
		450瓦氫弧灯	氫-氢(预混 合)	1972.6	2.0
		无极放电灯 ^②	空气-氢(预混 合) ^③	1937.6	0.15
[179]	Techtron AA4 HTV R-106 10	无极放电灯 ^④	空气-乙炔(预 混合)	2349.8	25 ^①
[97]	S.A.A1740 HTV R-213	无极放电灯	氧-氢(紊流) (Beckman)	1937.6	25
[264]	Perkin- Elmer 303 EMI 9592 B 20	高强度空心阴 极灯	氧-氫-氢(预 混合)	1937.6	1.0
[145, 146]	Technicon AFS6 滤光片	无极放电灯	空气-乙炔(预 混合)	1972.6	0.07

续表 5.6

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[32]	L.I. HTV R-166 非色散原子荧光 系统	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔(预 混合)	Σ	0.8
[416]	L.I. HTV R-166 非色散原子荧光 系统	无极放电灯	氩-氢(预混 合, 分离) (Alkemade 燃 烧器)	Σ	0.3

- ① 信噪比 = 1;
- ② 无极放电灯沿着火焰方向水平安装;
- ③ 长火焰;
- ④ 砷-铈双元素无极放电灯。

乙炔分离火焰中以2349.8埃线测定砷(在激发光源和火焰之间, 放置一个滤光片让2000埃以下的辐射透过)将是一个灵敏的、无干扰和无散射光的测定方法。用非色散系统进行测量, 可避免因单色器造成的光损失, 并可利用全部荧光谱线, 因而检出极限可进一步得到改善^[32, 416]。

5.3.3 干 扰

在扩散火焰中分析 10^{-3} 克分子浓度砷溶液时, 观察到 10^{-2} 克分子浓度的各种阳离子有干扰。发现Al, Cu^{2+} , Mg, Zn, Na和 NH_4^+ (按干扰的减弱顺序排列)使荧光强度降低至10%。阴离子(如 Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-})只有很小的影响。这种降低是由于在冷的扩散火焰中金属砷化物不完全离解的缘故^[111]。文献^[399]中试验发现, 在空气-乙炔火焰中100倍重量的铝, 可能由于散射光而使荧光强度稍有增加(约10%)。

5.4 钡

用原子荧光法测定钡实际上还没有资料。其主要原因是缺乏足够强的激发光源，在钡的主要共振荧光5535.5埃处，氧化亚氮-乙炔火焰发射很强的背景，因此，要得到有利的信噪比需要有强的光源。文献[142]介绍在掺空气的氢紊流火焰中用450瓦氙弧灯激发，观测到很弱的5535.5埃线原子荧光。文献[148]报导过用激光抽运的可调有机染料激光器，激发出5535.5埃原子荧光；为减小散射光，被测溶液采用超声波喷雾，从而得到了适合于定量分析的线性标准曲线。

使用蒂切奈考(Technicon)AFS-6仪器，并采用脉冲空心阴极灯光源和空气-乙炔火焰，可得到0.2微克/毫升的检出极限[145,146]。

5.5 铍

5.5.1 一般特性和荧光光谱

在2350埃附近背景发射低，同时分离的氧化亚氮-乙炔火焰有高的还原性，这样用沙利文-沃尔什(Sullivan-Walsh)[203,345]或者勒韦(Löwe)[259]设计的高强度空心阴极灯或用无极放电灯[62,191,226]作为光源时可对铍进行灵敏的火焰原子荧光测定。发现荧光强度严格地取决于火焰的化学计量；用微富燃火焰得到最佳的强度。文献[203,345]报导在富燃氧-乙炔火焰中观察到铍的荧光，但在氧-氢、空气-氢和空气-乙炔火焰中却未观测到荧光。在紊流空气-氢火焰中测到的铍荧光，后来被证实是由于散射光引起的[484]。最近文献[269]介绍在氮屏蔽的空气-乙炔富燃火焰中用原子荧光检测铍，得到了相当好的灵敏度，而在这些条件下，即使用原子吸收也无法检测这个元素。

在氧化亚氮-乙炔火焰中铍的原子荧光光谱只有2348.6埃这条线，它相应于 $^1P_1^0-^1S_0$ 共振荧光跃迁。

表 5.7 铍的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽 (埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[191,226]	Techtron AA4 HTV R-213 10	无极放电灯	氧化亚氮-乙炔(预混合, 分离)	0.01 ^{①②}
[203,345]	Techtron AA3 HTV R-213 10	高强度空心阴极灯 (Sullivan-walsh)	氧化亚氮-乙炔(预混合) 氧-乙炔(紊流) (Beckman4020)	0.5 10
[62]	L.I. RCA 1P28	无极放电灯	氧化亚氮-乙炔(在直喷入燃烧器上燃烧的预混合火焰) (Zeiss)	0.04 ^①
[259]	Techtron AA4 HTV R-106 10	高强度空心阴极灯 (Löwe)	氧化亚氮-乙炔(预混合, 分离)	0.02
			空气-乙炔(预混合, 分离)	50
	Techtron AA4 ^③ HTV R-166 非色散原子荧光系统	高强度空心阴极灯 (Löwe)	氧化亚氮-乙炔(预混合, 分离)	0.03
			空气-乙炔(预混合, 分离)	2
			空气-氢(预混合)	10
	Techtron AA4 ^③ HTVR-166和蔡斯 滤光片(502280) $\lambda_{\text{最大}} = 2050$ $\Delta\lambda_{1/2} = 350$	高强度空心阴极灯 (Löwe)	氧化亚氮-乙炔(预混合, 分离)	0.008
			空气-乙炔(预混合, 分离)	1
			空气-氢(预混合)	5
			氧化亚氮-氢(预混合)	20

① 信噪比 = 1;

② 在 0.5 微克/毫升时, 相对标准偏差为 3% ;

③ 无单色器。

5.5.2 实验条件和检出极限

火焰原子荧光测定铍所用的仪器系统和得到的检出极限摘录于表5.7。

文献[259]发表的分析曲线形状(直线的上限约5微克/毫升)与文献[345]发表的曲线形状不相同,后者的曲线当浓度大于100微克/毫升开始不再上升。

5.5.3 干 扰

文献[191]中进行了广泛的干扰研究并得出如下结论:铍的原子荧光测定比原子发射的选择性好。他们观测到只是在1000倍(而不是100倍)的Al、Ca和 Mo^{6+} 才有干扰。此结果与文献[345]报导的相同,后者也得到结论:在氧-乙炔火焰中的干扰一般比在氧化亚氮-乙炔火焰中要大些,并指出在氧-乙炔火焰中,阴离子干扰可以通过在所测溶液中加入EDTA来消除。这些作者还研究了铍在不同有机溶剂中的相对荧光强度[345]。

5.6 铍

5.6.1 一般特性和荧光光谱

铍的原子荧光先后在文献[108]、[193]中进行过完整的研究。他们指出,铍的荧光可以容易地用碘化物无极放电灯(因为铍共振线2061.7埃与碘的非共振线2061.6埃光谱重叠)或用铍的无极放电灯进行激发。其他的激发光源也采用过(见表5.9)。

除了两条强谱线可用于分析测量外,许多弱谱线在分析上用途不大,只是在理论上对说明铍的复杂光谱有一定意义。表5.8列出由碘无极放电灯[利用碘2061.6埃和铍共振线2061.7埃($^4S_{3/2}^0 - ^4P_{5/2}$)的重叠现象]激发的全部铍荧光,由此可见,2061.7埃吸收的辐射仅有一部分再发射出来产生共振荧光。由于3024.6和3067.7埃波长的跃迁机率大,因此有最强的荧光强度。3024.6埃荧光是直跃线荧光,而3067.7埃荧光一定是阶跃线荧光,

即 $^4P_{5/2}$ 激发态先由无辐射跃迁至 $7s^4P_{1/2}$ 激发态而去活化(见表5.8)。由于 $^4P_{1/2}$ 激发态可由其他激发态经无辐射跃迁而产生,故出现3067.7埃荧光强度较强。其他弱的荧光是属于直跃线荧光(2696.7埃),阶跃线荧光(2228.3, 2230.6, 2276.6, 2780.5, 2898.0, 2989.0, 2993.3, 3397.2, 3510.8, 4121.5和4722.2埃)和热助阶跃线荧光(2627.9和2938.3埃)。最后一种情况一定有 $^4P_{5/2}-^2P_{3/2}$ (能量差只有0.12电子伏特)能态的无辐射跃迁过程。

表 5.8 铊的原子荧光光谱(108)①

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	相对荧光强度②	
			氮-氢	氩-氢
2061.7	0~6.012	$^4S_{3/2}^0 - ^4P_{5/2}$	6.5	12
2228.3	0~5.562	$^4S_{3/2}^0 - ^4P_{3/2}$		
2230.6	0~5.556	$^4S_{3/2}^0 - ^2D_{5/2}$		
2276.6	0~5.444	$^4S_{3/2}^0 - ^2D_{3/2}$		
2627.9	1.416~6.132	$^2D_{3/2}^0 - ^2P_{3/2}$		
2696.7	1.416~6.012	$^2D_{3/2}^0 - ^4P_{5/2}$	3	6
2780.5	1.416~5.873	$^2D_{3/2}^0 - 8s^4P_{1/2}$		
2898.0	1.416~5.692	$^2D_{3/2}^0 - ^2P_{1/2}$		
2938.3	1.914~6.132	$^2D_{5/2}^0 - ^2P_{3/2}$		
2989.0	1.416~5.562	$^2D_{3/2}^0 - ^4P_{3/2}$		
2993.3	1.416~5.556	$^2D_{3/2}^0 - ^2D_{5/2}$		
3024.6	1.914~6.012	$^2D_{5/2}^0 - ^4P_{5/2}$	50	100
3067.7	0~4.040	$^4S_{3/2}^0 - 7s^4P_{1/2}$	28	54
3397.2	1.914~5.562	$^2D_{5/2}^0 - ^4P_{3/2}$		
3510.8	1.914~5.444	$^2D_{5/2}^0 - ^2D_{3/2}$		
4121.5	2.685~5.692	$^2P_{1/2}^0 - ^2P_{1/2}$		
4722.2	1.416~4.040	$^2D_{3/2}^0 - 7s^4P_{1/2}$		

① 用碘无极放电灯激发(用这种灯只观测到2061.63埃这条谱线);

② 在氩-氢扩散火焰中以3024.6埃线得到的相对荧光强度为100,则其他线的相对荧光强度远低于5%。

铋无极放电灯主要发射3067.7埃共振线，用它来激发实际上只产生这一波长的共振荧光^[193]。

从表5.8也可以清楚地看出，直接由 $^4P_{5/2}$ 能态产生的谱线，在含氩的扩散火焰中得到的荧光信号比在含氮的火焰中高一倍。虽然这些谱线的绝对强度，在上述两种火焰中有变化，但其比值是不变的。这是可以预料的，因为某个激发态的猝灭不应该改变由该能态直接发射的谱线强度的比值。

5.6.2 实验条件和检出极限

表5.9指出，最重要的分析线是3024.6和3067.7埃。早期文献^[108]曾报导使用非调制光源进行过研究工作。用此系统无法区分OH基团的强烈的火焰背景，而且铋无极放电灯的强度和稳定性很差，因而宁可选择冷火焰和测量由碘2061.6埃激发的3024.6埃直跃线荧光，而不测量以铋无极放电灯发射的铋3067.7埃共振线来激发的共振荧光。采用电学调制的铋无极放电灯光源和分离的空气-乙炔火焰，可经测量3067.7埃共振荧光来测定铋^[193]。使用调制光源和交流检测器时，惰性气体屏蔽的空气-乙炔火焰，由于抑制了OH基团的火焰背景而使铋的检出极限得到改善，并且用这种火焰可减少化学干扰。通过测量由电学调制的碘无极放电灯激发的3024.6埃直跃线荧光，就可消除光源辐射的散射光。用此波长得到的标准曲线的线性范围约为0.1~200微克/毫升。

文献^[190]中采用水平式的铋无极放电光源并与长的预混合空气-氢火焰^[在奥托拉姆(Autolam)燃烧器上燃烧]平行，得到最好的检出极限。用非色散荧光系统得到的检出极限很差^[258]，这是因为最强的铋荧光实际上已离开R-166光电倍增管的灵敏范围。

5.6.3 干 扰

100倍克分子浓度的 As^{3+} 、Cd、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、K、Na、 NH_4^+ 、

表 5.9 铋的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比=2
[411, 412]	L.I. RCA 1P28	150瓦氙弧灯	氧-氢(紊流) (Beckman4020)	3067.7	2.0
[108, 115]	Unicam SP900A EMI 9601B 约14	无极放电灯 (碘)	氙-氢(预混 合, 扩散)	3024.6	0.05 ^⑤ (0.025) ^{①②}
[58,267, 268,483]	L.I. RCA 1P28 约8	无极放电灯 (铋)	空气-氢(紊流) (Beckman4020)	3067.7	0.7
[152]	L.I. RCA 1P28	热空心阴极灯	空气-氢(紊流) (Beckman4020)	3067.7	0.1
[265]	P-E303 EMI 9592B 20	150瓦氙弧灯	空气-氢(预混 合)	3067.7	200
		空心阴极灯	空气-氢(预混 合)	3067.7	10
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	150瓦氙弧灯	空气-氢(预混 合)	3067.7	0.9
			氙-氢(预混 合, 扩散)	3067.7	0.3
		450瓦氙弧灯	空气-氢(预 混合)	3067.7	0.5
			氙-氢(预混 合, 扩散)	3067.7	0.17
		无极放电灯 (铋)	氙-氢(预混 合, 扩散)	3067.7	0.19
		无极放电灯 (铋) ^③	空气-氢(预 混合) ^④	3067.7	0.0047
[399]	S.A. A3000 HTVR-213 60	无极放电灯 (碘)(调制)	空气-乙炔(预 混合)	2061.7	0.4
				3024.6	1.0 ^③

续表 5.9

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[97]	S. A. A1740 HTV R-213	无极放电灯⑦	氧-氢(紊流)	3024.6	10
[193]	Unicam SP900A EMI 9601B	无极放电灯 (铋) (调制)	空气-乙炔(预 混合, 分离)	3067.7	0.3 ^①
				2230.6	0.6 ^①
[258]	Techtron AA4 HTV R-106 10	空心阴极灯	空气-乙炔(预 混合, 分离)	3024.6	0.09 ^①
				3067.7	5.0
	Techtron AA4 ^⑧ HTV R-166 非色散原子荧光 系统	空心阴极灯	空气-乙炔(预 混合, 分离)	Σ	4.0
				高强度空心阴 极灯(Sullivan- walsh)	Σ

- ① 信噪比 = 1;
 ② 参考文献 [115];
 ③ 无极放电灯光源沿着火焰方向水平安装;
 ④ 长火焰[燃烧器 (Autolam), 热型];
 ⑤ 用碘无极放电灯的 2061.6 埃碘线激发;
 ⑥ 带宽 12 埃;
 ⑦ 铋-铋双元素光源;
 ⑧ 无单色器。

Sb^{3+} 、 Zn 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 对 10^{-4} 克分子浓度的硝酸铋的荧光信号产生不大于 5% 的变化。大于 100 倍克分子浓度的硫酸, 由于在扩散火焰中有强烈的 S_2 发射(采用直流检测系统), 故有荧光信号偏高的干扰。100 倍克分子浓度的铝和镁使荧光信号显著降低(分别为 40% 和 20%)。这种干扰可能由于在很冷的扩散火焰中离解不完全而形成了氧化物微粒所致^[108]。这类干扰和许多基

体影响可采用较高温度的火焰来克服。在分离的空气-乙炔火焰中,由霍布斯(Hobbs)等研究的一些离子只有500倍重量的钙和锆有干扰(分别降低16%和19%)。已报导过氩-氢扩散火焰中铝和镁对铋的荧光有抑制作用,而在本研究的条件下,500倍镁和铝使荧光信号的测量稍为偏高(约5%)。

5.7 镉

5.7.1 一般特性和荧光光谱

镉是最先用原子荧光光谱分析的元素之一[444,445,446],因为它能容易地在各种分析火焰中蒸发,并有几种足够强的激发光源可供使用。其主要共振线的波长也是有利的。镉几乎在一般有关原子荧光的每项研究中都有过报导,而且常用它来说明原子荧光技术比其他火焰技术优越。Dagnall等[102]首先对测定镉的实验条件进行了系统研究。此后,就至少有60多篇文章对检出极限和最佳分析条件作了介绍。

各种激发光源都成功地获得了应用。尽管蒸气放电灯有显著的自蚀,但也可以得到高的荧光信号[46,102,226,253,266]。通常推荐的最佳工作电流为500~600毫安。高强度空心阴极灯具有与上述光源大致相同的强度,它也被几位作者采用过[46,244,245]。早期对镉荧光的研究就证明,无极放电灯(由金属制作的)作为激发光源是有价值的[58,267,268,360]。此后,特别注意这种光源的制作及其光谱特性[91,97,114,126,165,270,356,358,360,398,399]。在文献[358,360]中完整地研究了充气压力、放入放电灯中镉的重量以及所用的微波功率的影响。结果指出,最佳条件看来是充约1毫的氦气压,金属镉重量为5毫克或少些,可得到的最大功率约为200瓦。文献[91]指出,最好使用微克量的金属材料,因这可大大地避免工作时金属材料在灯内运动所引起的不稳定问题,而且可维持充分的气体放电。最近制造的镉无极放电灯(单元素和多元素),其长期和短期的稳定性很好;强度高,寿命长(200小时以上)[91,97,270]。氩弧灯光源发射2288.0埃的强度比上述光源要弱得多[46,103,190,411]

(见3.2节)。

镉的荧光实际上已用火焰光谱的各种火焰作过研究。虽然氢火焰在2300埃区域背景发射很小，但许多作者发现，分离的预混合空气-乙炔火焰具有最佳的信噪比，而且测定可免受许多干扰^[179,244,245,258,398,399]。用氩-氧-氢火焰代替空气-氢火焰，发现2288.0埃荧光信号增强，从而得到比上述火焰更好的信噪比。

镉的原子荧光光谱有两条线。通常测量2288.0埃的荧光信号，此波长相当于 1S_0 — 1P_1 共振跃迁。3261.1埃共振线的振子强度很低，其荧光信号比2288.0埃的信号弱了3个数量级。本实验室用各种预混合火焰进行实验和计算，指出了3261.1埃荧光信号是共振荧光，而不是阶跃线荧光(在2288.0埃激发之后)。仅在分离的空气-乙炔火焰中，2288.0和3261.1埃荧光强度的实验比值，比以阶跃线荧光计算的理论比值小些。在某些无火焰槽中，也观察到阶跃线荧光对3261.1埃荧光发射有显著的贡献^[3,245]。

5.7.2 实验条件和检出极限

各种经过改进的原子吸收、火焰发射分光计和实验室的仪器系统，都可用于镉的火焰原子荧光测定，所得的检出极限列于表5.10。2288.0埃线的检出极限主要与激发光源有关，其浓度相差70多倍，最好的是采用无极放电灯(火焰原子荧光光谱法的最低检出极限为0.001微微克/毫升)，最差的检出极限是用连续光源。本实验室的结果^[244,245]指出，在分离的空气-乙炔火焰中，用镉3261.1埃线可检测低至0.15微克/毫升。然而，其标准曲线线性较差，使得这条次灵敏线在镉浓度高于10微克/毫升时无法应用。文献^[46]发表了与此相反的结果，他采用蒸气放电灯(Wotan)光源在最大电流下工作，在3261.1埃处得到300~5000微克/毫升的线性标准曲线。这种事实在没有掌握这两种实验工作所用的详细实验条件(例如火焰槽的照明方式，光源的谱线宽度等)时，是无法作出满意解释的。

主要荧光线2288.0埃是位于日盲光电倍增管的^{最大光谱响应}

区，因此采用无色散系统看来是很有意义的〔32,165,415〕。文献〔258〕报导过，仅用R-166光电倍增管而不用单色器时，检出极限降低10倍。

使用取样杯技术，取样体积100微升，测定镉的绝对检出极限为1微微克。标准曲线在浓度范围相差30倍以上仍保持线性，相对标准偏差在 10^{-10} 克时为5%。

5.7.3 干 扰

文献〔102〕中检验了100倍克分子浓度的41种阳离子和18种阴离子及某些复杂试剂对 10^{-5} 克分子浓度镉的影响。在预混合空气-乙炔火焰中，所研究的离子和化合物引起荧光信号的变化不超过 $\pm 5\%$ 。文献〔59〕报导了在紊流氧-氢火焰中，盐酸和硝酸浓度对镉荧光的影响。他们发现酸的影响取决于镉的浓度，但对这种不常见的现象没有给予解释。文献〔185,186〕中研究了在两种不同的紊流空气-氢火焰中1000微克/毫升铝、铜、锂和锡对10微克/毫升镉的影响。在富燃火焰中，仅发现锡抑制了荧光信号约10%。这可能是形成化合物的缘故。在贫燃火焰中，锡的干扰更加严重。其他一些阳离子也抑制荧光信号约10%。

文献〔61〕中采用了各种预混合层流火焰和非预混合紊流火焰及由直喷入雾化器-燃烧器产生的各种预混合和非预混合火焰〔62〕，就化学干扰和散射光对镉原子荧光的影响作了比较。他们发现，非预混合紊流空气-氢火焰（主要取决于火焰高度）中1000倍量铝引起的散射光比在预混合层流空气-氢火焰高了二倍。他们还指出，在预混合和非预混合的空气-氢与氧化亚氮-氢火焰中〔均在蔡斯(Zeiss)直喷入燃烧器上燃烧〕发现有类似的干扰，并推荐用预混合氧化亚氮-乙炔火焰（燃烧器同上）来消除在低温火焰可产生干扰的一些离子的影响。

我们用屏蔽的预混合空气-乙炔火焰所得的经验说明，1000微克/毫升铝对2288.0埃不产生散射光信号〔245〕〔388〕，这与文献〔399〕报导的结果相符。

表 5.10 镉的原子荧光火焰光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[446]	L.I. RCA 1P28	金属蒸气放电 灯 (Osram)	氧-氢(紊流) (Beckman)	2288.0	0.1 ^①
[445]	L.I. RCA 1P28	金属蒸气放电 灯 (Osram)	氧-乙炔(紊 流)	2288.0	0.05 ^①
[266]	L.I. RCA 1P28 32	金属蒸气放电 灯 (Philips)	氧-氢(紊流) (Beckman)	2288.0	0.0002 ^①
[102, 424]	Unicam SP900A EMI 9601B 约60	金属蒸气放电 灯 (Osram)	空气-乙炔(预 混合)	2288.0	0.002
[103]	Unicam SP900A EMI 9601B 约60	150瓦氙弧灯	空气-丙烷(预 混合) 空气-氢(预混 合)	2288.0	0.25 ^②
[186]	L.I. RCA 1P28	金属蒸气放电 灯 (Philips)	空气-氢(紊 流) (Beckman 4020)	2288.0	0.002
[58,483]	L.I. RCA 1P28 8	无极放电灯	氧-氢(紊流) (Zeiss)	2288.0	0.000001 ^②
[267, 268]	L.I. RCA 1P28 8	无极放电灯	氧-氢(紊流) (Beckman)	2288.0	0.00008 ^②
[411, 412]	L.I. RCA 1P28 29	150瓦氙弧灯	氧-氢(紊流) (Beckman 4020)	2288.0	0.08 ^②
[312]	Jarrel 1-Ash (Versat) RCA 1P28 64	金属蒸气放电 灯 (Philips)	空气-氢(紊 流) (HETCO)	2288.0	0.005

续表 5.10

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[114]	L.J. EMI 6256B 17	无极放电灯	空气-氢(预混合)	2288.0	0.0001 ^②
[192, 226,227]	Unicam SP900A EMI 9601B 约60	金属蒸气放电 灯 (Osram)	空气-乙炔(预 混合, 分离)	2288.0 3261.1	0.0005 1.0
[265]	P-E303 EMI 9592B 20	空心阴极灯 (Intensitron) 150瓦氙弧灯	空气-氢(预混 合)	2288.0	0.1
			空气-氢(预混 合)	2288.0	2.0
[46]	Techtron AA4 HTV R-106 10	无极放电灯	空气-丙烷(预 混合)	2288.0	0.001
		高强度空心阴 极灯 (Sullivan- walsh)	空气-丙烷(预 混合)	2288.0	0.0015
		金属蒸气放电 灯 (wotan)	空气-丙烷(预 混合)	2288.0 3261.1	0.002 300
		空心阴极灯 (A.S.L)	空气-丙烷(预 混合)	2288.0	0.1
		150瓦氙弧灯 (Eimac)	空气-丙烷(预 混合)	2288.0	1.0
[206]	Unicam SP900A EMI 9601B	射频等离子体	空气-丙烷(预 混合) 氧化亚氮-氢 (预混合)	2288.0 2288.0	0.08 3
[398, 399]	S.A.A3000 HTV R-213 30	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔 (预混合)	2288.0	0.0003 ^③

续表 5.10

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[179]	S.A.A1740 HTV R-213	无极放电灯 ^④	空气-乙炔(预 混合)	2288.0	10 ^②
		无极放电灯	空气-乙炔(预 混合)	2288.0	0.0017
[65]	L.I. RCA 1P28	150瓦氙弧灯 Eimac	空气-氢(紊 流)(Ziess)	2288.0	0.08
[415]	L.I. HTA R-166 非色散原子荧光 系统	金属蒸气放电 灯 (Philips)	空气-氢(紊 流) (Beckman 4020)	2288.0	0.001
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	450瓦氙弧灯	空气-氢(预 混合) (Autolam)	2288.0	0.015
		150瓦氙弧灯	空气-氢(预混 合)	2288.0	0.033
[165]	L.I. HTV R-166 无单色器, 滤光 片	无极放电灯	掺空气的氙- 氢(紊流) (HETCO)	2288.0	0.0001
[270, 430]	S.A.A1740 HTV R-213 3.3	无极放电灯 ^⑤	空气-丙烷(预 混合)	2288.0	0.0003
[96, 433]	S.A.A1740 HTV R-213 60	500瓦氙弧灯	空气-乙炔(预 混合)	2288.0	10
[97]	S.A.A1740 HTV R-213	无极放电灯	氧-氢(紊流) (Beckman)	2288.0	0.00004 ^⑥ 0.00001 ^⑦ 0.00008 ^⑧
[143, 144, 145, 146]	Technicon AFS-6, 滤光片 $\lambda_{\text{最大}} = 2175$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 225$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	2288.0	0.03 ^⑨ 0.001 ^⑩

续表 5.10

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比=2
[253]	L.I. RCA 1P28 4	金属蒸气放电 灯 (Osram)	空气-氢(紊 流) (Beckman 4020)	2288.0	0.0001 ^⑪
[32]	P-E 403 HTV R-136 20	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔(预 混合)	2288.0	0.005
	L.I. HTV R-166 非色散原子荧光 系统	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔(预 混合)	2288.0	0.007
[356]	L.I. RCA 1P28 8	无极放电灯 ^⑫	空气-氢(在直 喷入的燃烧器上 燃烧的预混合火 焰)	2288.0	0.000002 ^⑬ 0.000002 ^⑭
[258, 443]	Techtron AA4 HTV R-106 10	空心阴极灯	空气-乙炔(预 混合, 分离)	2288.0	0.02
		金属蒸气放电 灯	空气-乙炔(预 混合, 分离)	2288.0	0.0015
			空气-乙炔(预 混合)	2288.0	0.002
	Techtron AA4 ^⑮ HTV R-166 非色散原子荧光 系统	空心阴极灯	空气-乙炔(预 混合, 分离)	2288.0	0.004
		金属蒸气放电 灯	空气-乙炔(预 混合分离)	2288.0	0.0002 ^⑯
			空气-乙炔(预 混合)	2288.0	0.0015

续表 5.10

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比=2
[244, 245]	Techtron AA4 HTV R-106 10	高强度空心阴极灯 (Sullivan-walsh)	空气-乙炔(预混合, 分离)	2288.0	0.001
				3261.1	0.15
			空气-氢(预混合)	2288.0	0.0004
				3261.1	0.25
			氧-氩-氢(预混合)	2288.0	0.00004
				3261.1	0.25
			空气-乙炔(预混合, 分离)	2288.0	0.00001 ^⑰

- ① 信噪比 = 0.75;
 ② 信噪比 = 1;
 ③ 线性范围 0.001~2 微克/毫升;
 ④ 砷-铈双元素光源;
 ⑤ 镉-锌双元素光源;
 ⑥ 镉-银双元素光源;
 ⑦ 镉-铅双元素光源;
 ⑧ 镉-铬双元素光源;
 ⑨ 参考文献 [143, 144];
 ⑩ 线性范围 0~8 微克/毫升;

- ⑪ 光子计数检测;
 ⑫ 带A型天线;
 ⑬ 带铝椭球面镜;
 ⑭ 线性标准曲线在 0.00001~1.0 微克/毫升范围;
 ⑮ 无单色器;
 ⑯ 线性上限为 1.0 微克/毫升;
 ⑰ 用取样杯技术(见 3.3 节), 样品体积为 100 微升, 即绝对检出极限为 1×10^{-12} 克。

用直流500瓦氙弧灯激发原子荧光, 并用宽的光谱通带(约60埃)对2288.0埃镉线进行测量, 受到镍2290.0, 2311.0, 2312.3, 2314.0, 2325.8和2345.5埃线的光谱干扰^[96]。

5.7.4 有机溶剂和萃取

发现加入10%(体积比)水溶的有机溶剂于 10^{-5} 克分子浓度碘化镉中, 其荧光信号增强约15~35%。存在这些少量有机溶剂对火焰条件(预混合空气-乙炔火焰)不产生明显的变化。在甲基异丁基酮-碘化镉萃取物中测得的荧光信号读数, 比在相同浓度的水溶液中测得的读数大4倍。用非标准的原子荧光设备, 在2288.0埃测定甲基异丁基酮萃取物所得的检出极限约为 10^{-9} 克

分子浓度。〔102〕

5.8 钙

5.8.1 一般特性和荧光光谱

钙元素缺乏合适的激发光源和比较好的原子发射和原子吸收特性，这是钙原子荧光测定没有满意开展的主要问题。钙元素（以及其他碱金属）的无极放电灯的制作存在许多问题。灯壁受到金属钙的侵蚀，致使灯的寿命缩短，输出不稳定。要制作长达100小时以上的钙和其他碱土金属的灯，建议采用特殊的玻璃和制作方法〔6〕。有关钙的早期研究工作是采用连续光源进行的〔65,140,142,190,265,328,433〕。因此用原子荧光测定钙与其他火焰技术相比，没有任何显著的优越性。最近采用脉冲空心阴极灯〔32,143~146〕和激光〔177〕来激发原子荧光，看来可解决光源的问题。

目前，在所有的文章中都采用一般的低温火焰来研究钙的荧光。观测到的干扰与原子发射和原子吸收光谱法受到的干扰相似。想用分离的氧化亚氮-乙炔火焰来消除这些干扰可能效果不大，因为在4200埃范围进行荧光测定，这种火焰的性能较差。总之，钙的荧光光谱还没有详细研究，而且除4226.7埃（ $^1P_1^0 - ^1S_0$ 共振跃迁）以外，发射一些其他荧光谱线的可能性不大。

5.8.2 实验条件和检出极限

从表5.11可以看出，钙的最灵敏的原子荧光测定是用 Technicon AFS-6滤光片仪器进行的。用改进的403型原子吸收分光计(P-E403)和用与Technicon AFS-6相同类型的激发光源所得到的检出极限最差〔32〕。文献〔143,144〕报导，线性标准曲线上限为6微克/毫升，相对标准偏差在10微克/毫升时为0.67%。有分析意义的检出极限已由文献〔177〕以及文献〔140,142〕介绍过，前者采用了1000N₂激光器和染料激光器(AVCO Everett Research Laboratory, Everett, Mass, 02149)激发钙的荧光。

表 5.11 有关钙的火焰原子荧光光谱的仪器若干条件

参考文献	分 光 计 器 带 宽 (埃)	激发光源	火 焰 (燃烧器)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[142]	L.I. EMI 6255B 27	450 瓦氙弧灯	掺空气的氢火焰 (紊流) (HETCO)	0.02 ^①
	L.I. RCA 1P28 27	450 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合) ^② 三火焰	0.2
[265]	P-E 303 RCA 1P28 20	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	2.0
		空心阴极灯 (intensitron)	空气-氢(预混合)	0.2
[483]	L.I. RCA 1P28 16	无极放电灯	空气-氢(紊流)	0.02
[253]	L.I. RCA 1P28 40	150 瓦氙弧灯	空气-氢(紊流)	0.05 ^⑤
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	450 瓦氙弧灯 150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	0.2
[65]	L.I. RCA 1P28	150 瓦氙弧灯 Eimac	空气-氢(紊流) (Zeiss)	10
[144, 145, 146, 147]	Technicon AFS-6 滤光片 $\lambda_{\text{最大}} = 4232$ $\Delta\lambda (1/2) = 40$	脉冲型空心阴 极灯	空气-乙炔 (预混合)	0.003 0.001 ^⑤ 0.0003 ^④
[132]	L.I. EMI 9592A	空心阴极灯.	空气-乙炔 (预混合)	0.8 ^⑤
[206]	Unicam SP900A EMI 9601 B	射频等离子体	空气-乙炔 (预混合)	0.1
[32]	P-E 403 HTV R-106 20	脉冲型空心阴极灯 (Intensitron)	空气-乙炔(预混 合, 分离)	0.05
[176]	L.I. RCA 1P28 24	激光	空气-氢(预混合) 三火焰	0.01

① 信噪比 = 1; ② 用“热浓缩器”产生干的气溶胶; ③ 参考文献[144];

④ [144, 145]线性范围为 0.30 微克/毫升; ⑤ 光子计数检测系统。

5.8.3 干 扰

文献[140,142,164]中采用交流连续激发光源,掺空气的氢火焰及直喷入燃烧器,对影响钙原子荧光的因素进行了广泛的检验。由于使用高分辨率的单色器,所以除了散射光外,没有观测到光谱干扰。散射光干扰容易用同步放大器的零点抑制电路和用扫描荧光线的的方法进行补偿。正如预计的那样,钙在所用的火焰中受到许多严重的化学干扰。对所研究的离子,1000微克/毫升的Ba、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、K、La、 Mn^{2+} 、Ni、Zn、 ClO_4^- 和 Cl^- 不干扰。Al、Cr、 Fe^{3+} 、Li、Mg、Pb、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 I^- 、 F^- 、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- , 醋酸盐和柠檬酸盐产生严重的抑制,而磷酸盐、硅酸盐和草酸盐完全抑制信号。上述的干扰是由于形成很稳定的化合物引起的,几乎在所有的情况下,预先在样品溶液中加入锶(最终浓度为0.1% $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)可以消除这些干扰,但硫化物和硅酸盐的干扰是例外。

当使用连续激发光源并用宽带光谱狭缝进行荧光测定时,发现铬在热发射和荧光发射两方面干扰钙4226.7埃的测定^[96]。

5.9 铬

5.9.1 一般特性和荧光光谱

铬的原子荧光已由许多作者观察到,但大多数只报导最佳工作条件和检出极限。氙弧灯^[96,264,433]、可卸热空心阴极灯^[152,349]和无极放电灯(单元素和多元素)^[45,97,114,398,483]作为铬元素的光源,其光强度是不足的。最近采用的脉冲工作的空心阴极灯^[143,144,145,146,147,495]、勒韦(Löwe)设计的高强度空心阴极灯^[258,260]和可调有机染料激光器^[176]激发铬的原子荧光,得到了满意的分析结果。稍富燃空气-乙炔分离火焰看来是最满意的原子化槽^[143,144,145,146,258]。

铬的原子荧光还没有作过详细研究。通常在3578.7, 3593.5

和3605.3埃多重共振线 ($a^7S_3 - y^7P^0$ 跃迁) 测量铬的原子荧光, 其中以3578.7埃线最强。一般较少采用次灵敏线4254.4, 4274.8和4289.7埃 ($a^7S_3 - z^7P^0$ 跃迁) 进行测量。

表 5.12 铬的原子吸收和原子荧光对照数据[316]

原 子 吸 收			原 子 荧 光		
	实验比值	理论比值		实验比值	理论比值
$\frac{A_{3578.7}}{A_{3593.5}}$	1.18	1.14	$\frac{I_F 3578.7}{I_F 3593.5}$	1.215	0.995
$\frac{A_{3593.5}}{A_{3605.3}}$	1.4	1.4	$\frac{I_F 3593.5}{I_F 3605.3}$	1.46	1.915
$\frac{A_{3578.7}}{A_{3605.3}}$	1.65	1.6	$\frac{I_F 3578.7}{I_F 3605.3}$	1.77	1.9

在文献 [314, 316] 中研究了控制铬三重共振线 3578.7, 3593.5和3605.3埃的激发和去激发过程。他们比较了原子吸收和原子荧光强度比值的实验值和理论值, 并指出原子吸收的实验比值与理论吸收振子强度比值符合良好, 而对于荧光来说, 得到的结果符合较差 (见表 5.12), 这说明量子效率一定不相同。从实验结果看来, 似乎由于三种能态的混合碰撞, $y^7P_3^0$ 能态影响了较高的 $y^7P_4^0$ 能态 (热助反斯托克斯荧光), 同时在较大程度上也影响了较低的 $y^7P_2^0$ 能级 (阶跃线荧光)。这个实验结果可从详细了解火焰热能所起的作用来解释。要想从光源分离出激发线, 并分别用重叠的氖线和钒线 (Ne3593.52和V3593.33埃) 来激发 3593.49埃荧光, 由于使用的光源强度低而没有获得成功。

5.9.2 实验条件和检出极限

从表5.13可以看出, 在所报导的铬的检出极限中, 只有少数有真正的分析价值。用连续光源得到的结果实际上没有用处, 因为用150瓦氩弧灯所得到的0.3微克/毫升的检出极限[264]后来不能重现[265]。由于 Cr3593.5 与 Hg3593.48 埃重叠, 所以文献 [312] 介绍了用汞蒸气放电灯作为光源可检测到5微克/毫升的

表 5.13 铬的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[483]	L.I. RCA 1P28 48	无极放电灯	空气-氢(紊流) (Zeiss)	3578.7 3593.5 } ① 3605.3	10
[114]	L.I. EMI 6256 B	无极放电灯	空气-氢(预混合)	3578.7	0.05②
[264]	P-E303 EMI 9592 B 20	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	3578.7	0.3
[265]	P-E303 EMI 9592 B 20	空心阴极灯 (Intensitron)	空气-氢(预混合)	3578.7	20
		150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	3578.7	10
[312]	Jarrell-Ash (Versat.) RCA 1P28 64	金属蒸气放电灯 (Hg-90瓦) (Philips)	空气-氢(紊流) HETCO	3593.5	5.0
[349]	同上	热空心阴极灯	空气-氢(紊流)	3578.7	1.0
[398]	S.A.A3000 HTV R-213	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔 (预混合)	3578.7	0.05
[96, 433]	S.A.A1740 HTV R-213 60	500 瓦氙弧灯	空气-乙炔 (预混合)	3578.7 3593.5 } ① 3605.3	3.0
				4258.7 4274.8 } 4289.7	20
[97]	S.A.A1740 HTV R-213	无极放电灯③	氢-氧(紊流) (Beckman)	3593.5	20
[143, 144, 145, 146]	Technicon AFS-6, 滤光片 $\lambda_{\text{最大}} = 3605$ $\Delta\lambda(1/2) = 89$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	3578.7 3593.5 } ① 3605.3	0.02④
[258]	Techtron AA-4⑤ RCA-931A	高强度空心阴 极灯 (Löwe)	空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	0.0003
					0.0015

续表 5.13

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[258]	UG 1 Schott 滤光片 $\lambda_{\text{最大}} = 3600$ $\Delta\lambda (1/2) = 600$				
[45]	L.I. RCA 1P28 64	无极放电灯	空气-氢(紊流)	3578.7	0.1
[32]	P-E 403 HTV R-136 20	空心阴极灯 (脉冲型) (Intensitron)	空气-乙炔 (预混合, 分离)	3578.7 } 3593.5 } ①	0.5
[176]	L.I. RCA 1P28 40	激光	空气-氢(预混合) (三火焰)	3578.7 } 3593.5 } ① 3605.3 }	0.03

- ① 非分辨的谱线;
- ② 信噪比 = 1;
- ③ 铬-镍和铬-锰双元素无极放电灯光源;
- ④ 参考文献[143, 144];
- ⑤ 无单色器。

铬。使用多波道滤光片原子荧光光度计 (Technicon AFS-6) 检测铬三重共振线, 得到了0.0003微克/毫升的检出极限^[145, 146]。该厂报导其标准曲线的线性浓度范围为0~30微克/毫升。文献[258]报导用无单色器原子荧光系统(用Schott UG1滤光片)得到了很好的检出极限。在文献[176]中使用可调有机染料激光器作为激发光源, 报导了一个很有希望的检出极限, 通过选择最佳实验条件, 用这种光源得到的检出极限可以提高10~100倍(据作者的看法)。

5.9.3 干 扰

至今尚未系统地研究过原子荧光测定铬的干扰影响。文献

[96] 用直流500瓦氩弧灯光源和空气-乙炔火焰研究了它的光谱干扰, 从而发现荧光测定不受在火焰发射光谱法中所遇到的铁和钴的干扰。

5.10 钴

5.10.1 一般特性和荧光光谱

关于钴的原子荧光已发表了大量的文章, 大多数文章只提供了检出极限。荧光可以在几乎所有的一般预混合和紊流火焰中产生。高强度空心阴极灯[173, 258, 264, 276, 388], 脉冲激发的空心阴极灯[143, ~145]和微波激发的无极放电灯[58, 114, 173, 267, 268, 306, 398, 483]已比较成功地用作激发光源, 用可卸的热空心阴极灯[152, 349]不大满意, 连续激发光源也给出了一些有用的分析结果[96, 103, 142, 162, 164, 190, 265]。

从文献[276]、[173]报导中看出都在同一时期采用过改进的特去隆(Techtron) AA-4原子吸收分光光度计, 对钴的原子荧光特性进行了详细研究。钴的原子荧光光谱采用高强度空心阴极灯[173, 276]和无极放电灯[173]进行激发。夫里特(Fleet)和他的同事比较了两种光源的强度, 并指出放电灯(钴-氯化钴)较有利, 它们的强度比约为20:1。他们还评价了空气-氢、空气-丙烷和空气-乙炔火焰并得到如下结论: 空气-丙烷和空气-氢火焰最适合于和非调制型(即非调制放电灯)的特去隆(Techtron)仪器联用, 而三种火焰也都适合于与调制光源和同步检测联用。本实验室的结果表明, 用氩-氧代替空气作为氧化剂, 荧光信号增加不大, 为了获得钴的灵敏的和无干扰的原子荧光测定, 分离的空气-乙炔火焰是最好的荧光火焰槽。文献[258]的结果支持了这个观点。

钴的原子荧光光谱的详细情况列于表5.14。最灵敏的荧光线是2407.3埃。在3400~3600埃波段得到的荧光信号太弱, 没有分析价值。若用宽的通带, 2407.3, 2411.6, 2414.5和2415.3埃可

合为一条宽的分析线（它们和 2424.9 埃线一般是可分辨的）。当用无单色器进行荧光测量时，所有的主要荧光靠近在一起是很有利的〔258〕。

表 5.14 钴的原子荧光光谱〔276〕

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对 发射强度①②	相对荧光强 度①②③
2407.3	0~5.149	$a^4F_{9/2} - x^4G_{11/2}^0$	91	100
2411.6	0.101~5.240	$a^4F_{7/2} - x^4G_{9/2}^0$	59	38
2414.5④	0.174~5.308	$a^4F_{5/2} - x^4G_{7/2}^0$	54	15
2415.3④	0.224~5.356	$a^4F_{3/2} - x^4G_{5/2}^0$	39	
2424.9	0~5.111	$a^4F_{9/2} - x^4F_{9/2}^0$	61	50
2432.2	0.101~5.197	$a^4F_{7/2} - x^4F_{7/2}^0$	42	16
2521.4	0~4.916	$a^4F_{9/2} - x^4D_{7/2}^0$	100	45
2529.0	0.101~5.002	$a^4F_{7/2} - x^4D_{5/2}^0$	58	7

- ① 用高强度空心阴极灯 (Sullivan-Walsh) 激发；
- ② 各强度已对检测器的光谱响应作了校正；
- ③ 在空气-氢火焰中；
- ④ 非分辨的荧光光谱线。

5.10.2 实验条件和检出极限

用原子荧光光谱法测定钴的主要文章和取得的检出极限摘录于表5.15。已有报导，用无极放电灯和高强度空心阴极灯激发光源可得到很好的检出极限。文献〔190〕报导，采用450瓦氙弧灯获得了一个极好的检出极限（0.02 微克/毫升），并且表明在相同的条件下，450瓦灯比150瓦灯的性能要优越。我们的实验结果〔276〕指出，用紊流火焰和预混合火焰获得的检出极限与用空气-氢和氩-氧-氢火焰获得的相差很少。无屏蔽的空气-乙炔火焰得到的检出极限较差，但用屏蔽的火焰得到的检出极限大致与空气-氢火焰相同。在预混合空气-乙炔火焰中，当浓度为10微克/毫升时，2407.3埃线的标准曲线仍保持线性。文献〔276〕、〔193〕的报导中，采用的设备和激发光源实际上相同，但得到的检出极限却有显著的差别，这只能用入射光学系统或者灯的辐射输出不同来解释。目前最好的检出极限为1.5毫微克/毫升，这是文献

[258] 报导过用非色散原子荧光系统获得的。

5.10.3 干 扰

文献 [276, 277] 报导了在空气-氢火焰中, 100倍量的多种能生成难熔氧化物的元素以及硫酸, 磷酸和氢氟酸 (即使在低浓度下) 干扰较大。在上述情况下, 荧光信号受到抑制。在氩-氧-氢火焰中可减小干扰的程度, 在空气-乙炔火焰中, 这些干扰终于得到消除。在空气-丙烷火焰中, 100倍量的11种离子对钴的荧光信号没有发现干扰^[173]。

文献 [96] 报导用直流500瓦氩弧灯在空气-乙炔火焰中, 研究了影响钴荧光信号的光谱干扰。他们发现荧光测定的选择性比在长波处的火焰发射测定大些。

5.10.4 有机溶剂和萃取

在空气-氢火焰中, 含有 80% 乙醇的水溶液提高检出极限约 2.5倍, 即达到0.008微克/毫升。采用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵-甲基异丁基酮系统的萃取方法, 在空气-氢火焰中, 2407.3 埃线可检测到低达0.0004微克/毫升的钴^[276]。

5.11 铜

5.11.1 一般特性和荧光光谱

铜的原子荧光虽已有报导, 但只有文献 [368] [245, 249] 报导了比较全面的研究。从这些研究所获得的结果表明, 在一般火焰中都容易激发铜的荧光, 而在掺空气的氩-氢紊流火焰^[368]、预混合贫燃氧-氩-氢火焰和空气-氢火焰^[249]中, 可获得最佳的灵敏度。沙利文-沃尔什^[244, 245, 249, 264, 268]和勒韦^[258, 260]设计的空心阴极灯、热空心阴极灯^[151, 152]和脉冲空心阴极灯^[143~146]已证明是满意的激发光源。铜无极放电灯由于其寿命较短, 工作特性不理想^[268, 483], 故不适宜作为光源。

表 5.15 钼的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[142, 162, 164]	L.I. EMI 6255 B ^② 27	450 瓦氙弧灯	掺空气的氢火焰 (紊流)	2407.3	0.5 0.18 ^{①⑤}
[142]	L.I. RCA 1P28 27	450 瓦氙弧灯	空气-氢 (预混合) ^④ 三火焰	2407.3	0.5
[58,267, 268, 483]	L.I. RCA 1P28 8	无极放电灯	掺空气的氩-氢 火焰(紊流) (Zeiss)	2407.3	0.1 ^①
[114]	L.I. EM I6256B 约20	无极放电灯	空气-乙炔 (预混合)	2407.3	0.04 ^①
[264]	P-E303 EMI9592B 20	高强度空心 阴极灯	氧-氩-氢 (预混合)	2407.3	0.04
[265]	同上	150 瓦氙弧灯 空心阴极灯	空气-氢(预混合) 空气-氢(预混合)	2407.3 2407.3	2.0 0.2
[398]	S.A.A3000 HTVR-213	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔 (预混合)	2407.3	0.005
[349]	Jarrell- Ash82500 RCA1P28 64	热空心阴极灯	空气-氢(紊流) (HETCO)	2407.3	0.3
[276, 388]	Techtron AA4 HTV R-106 10	高强度空心 阴极灯	氧-氩-氢(预混合) 氧-氩-氢(紊流)	2407.3	0.01
			空气-氢(预混合)	2407.3 2424.9 2521.4	0.02 0.1 0.2
			空气-氢(紊流)	2407.3	0.01
			空气-乙炔(预混合)	2407.3	0.05

续表 5.15

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[173]	Techtron AA4 HTV R106 10	无极放电灯	空气-丙烷(预混合)	2407.3	0.005
			空气-氢(预混合)		
			空气-乙炔(预混合)	2407.3	0.01
		高强度空心 阴极灯	空气-丙烷(预混合)	2407.3	0.20
			空气-氢(预混合)	2407.3	0.20
			空气-乙炔(预混合)	2407.3	0.33
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	450 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	2407.3	0.021
		150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	2407.3	0.14
[145, 146]	Technicon AFS-6 滤光片 $\lambda_{\text{最大}} = 2250$ $\Delta\lambda (1/2) = 525$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	2407.3	0.002
[306]	S.A.A 1740 HTV R-213 30	无极放电灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	2407.3	0.02
[258]	Techtron AA4 HTV R-106 10	高强度空心阴 极灯(Löwe)	空气-乙炔 (预混合, 分离)	2407.3	0.015
		空心阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	2407.3	0.15
	Techtron AA4 HTVR-166 ^⑥	高强度空心 阴极灯(Löwe)	空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	0.0015 ^⑦
	非色散原子荧 光系统	空心阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	0.03

- ① 信噪比 = 1;
 ② 光电倍增管冷却在 -15°C ;
 ③ 参考文献 [164];
 ④ 用“热浓缩器”产生干的气溶胶;
 ⑤ 双元素(镍-钴);
 ⑥ 无单色器;
 ⑦ 线性上限为 2.5 微克/毫升。

大多数作者只报导了3247.5和3274.0埃这两条铜的主要共振线荧光。在我们的实验里，用沙利文-沃尔什设计的高强度空心阴极灯激发的铜原子荧光光谱，进行了比较详细的检测^[249]，并指出铜的原子荧光光谱有九条线。这些线的光谱特性列于表5.16。在这些线中，除了5105.5和5782.1埃外，其他的都是属于共振荧光；对后面的谱线观测到的直跃线是非常弱的。从表5.16给出的3247.5和3274.0埃线的相对光源强度和荧光强度的数据表明，两种跃迁的荧光量子效率是不相同的。这与文献^[368]的结果相符。这里不能排除 $^2P_{1/2}$ 和 $^2P_{3/2}$ 能态的混合碰撞和热助反斯托克斯荧光（即用3274.0埃线激发，随后发射3247.5埃线的过程）的存在。

表 5.16 铜的原子荧光光谱

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相 对发射 强度①②	相对荧光强度①②	
				氩-氧-氢	空气-乙炔
2165.1	0~5.725	$4s^2 S_{1/2} - 4s4p^2 D_{3/2}^0$	9	0.34	0.45
2178.9③	0~5.688	$4s^2 S_{1/2} - 4s4p^2 P_{3/2}^0$	13	1.25	1.5
2181.7③	0~5.681	$4s^2 S_{1/2} - 4s4p^2 P_{1/2}^0$	7		
2225.7	0~5.569	$4s^2 S_{1/2} - 4s4p^4 D_{1/2}^0$	12	0.24	0.30
2492.2	0~4.973	$4s^2 S_{1/2} - 4s4p^4 P_{3/2}^0$	23	未计算④	未计算④
3247.5	0~3.817	$4s^2 S_{1/2} - 4p^2 P_{3/2}^0$	100	100	100
3274.0	0~3.786	$4s^2 S_{1/2} - 4p^2 P_{1/2}^0$	64	50.2	50.7
5105.5	1.389~3.817	$4s^2 D_{5/2} - 4p^2 P_{3/2}^0$	未测量	未计算④	未计算④
5782.1	1.642~3.786	$4s^2 D_{3/2} - 4p^2 P_{1/2}^0$	未测量	未计算④	未计算④

- ① 用高强度空心阴极灯激发；
- ② 所有的强度都对检测器光谱响应作过校正；
- ③ 不可分辨的荧光光谱线；
- ④ 与最灵敏线相比强度太弱，故未计算。

5.11.2 实验条件和检出极限

原子荧光测定铜所采用的主要仪器条件及其检出极限摘录于表5.17。使用脉冲空心阴极灯和经过改进的 Technicon AFS-6

仪器，得到了0.3毫微克/毫升的最低检出极限^[145,146]。用450瓦氙弧连续光源也得到很低的检出极限^[142,164,190]。使用预混合氧-氩-氢火焰，则两条主要共振线的标准曲线在大于40倍浓度范围内（即从检出极限至约15微克/毫升）仍保持线性。为了避免样品的稀释，可使用次灵敏线，特别是用2225.7埃线，其标准曲线的线性可扩展至200微克/毫升。在2100~2300埃之间的谱线灵敏度极高，可用非色散系统和日盲光电倍增管进行工作。因此，如表5.17^[244,245,249]所示，利用这个波长获得的检出极限可降低约1个数量级。

5.11.3 干 扰

文献〔185〕报导了在紊流空气-氢火焰中，检验了大量钾对铜原子荧光的影响，从而发现，除了钾与铜的最大比例（500倍）对铜的荧光稍有抑制（10%）外，实际上没有干扰。文献〔368〕中研究过在掺空气的氩-氢紊流火焰中1000倍共存元素的影响。当存在的氯化物大于铜的克分子量5倍时，发现铜的信号增加约20%。如果氯化物继续增加，则荧光强度与氯化物浓度无关。在有0.01M HCl存在下，下列阳离子：Ag、Ca、Cd、Co、Cr、Fe、Ga、Ge、Hg、In、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、NH₄⁺、Ni、Sr、Te、Tl和Zn不产生干扰。当盐酸的克分子浓度大于外加的阴离子的克分子浓度5倍时，则Br⁻、CO₃²⁻、EDTA、I⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻不产生干扰。铝可降低铜的荧光信号42%，磷酸盐降低56%，硅酸盐降低20%。其他阴离子，例如碳酸盐，硝酸盐和硫酸盐的浓度超过盐酸克分子浓度的1/5时，也观测到对信号有抑制作用。始终保持过量的盐酸或者用0.001MEDTA络合铜，就可容易地克服这种干扰。后来一些作者也指出，在氢支持的低温火焰中，溶解的固体含量约为1%，在有利的情况下，对激发辐射不会引起大的散射光（见4.2节）。我们实验室所得的结果表明^[245]，在分离的空气-乙炔火焰中进行铜的荧光测定，实际上没有干扰。

表 5.17 铜的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[103]	Unicam SP900A EMI 9601B 约30	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	3247.5	0.4①
			空气-丙烷(预混合)	3247.5	1.0①
[186]	L.I. RCA 1P28	无极放电灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	3247.5	0.02
[58, 483]	L.I. RCA 1P28 8	无极放电灯②	空气-氢(紊流) (Zeiss)	3247.5	0.005①
[267, 268]	L.I. RCA 1P28 8	无极放电灯③	氧-氢(紊流) (Beckman 4020)	3247.5	0.05①
[411, 412]	同上	150 瓦氙弧灯	氧-氢(紊流) (Beckman 4020)	3247.5	0.35①
[142, 164]	L.I. EMI 6255B④ 2.7	450 瓦氙弧灯 (Osram)	氧-氢(紊流) (HETCO)	3247.5	0.1①
			掺空气的氢火焰 (紊流) (HETCO)	3247.5	0.02①
[142]	L.I. RCA 1P28 2.7	450 瓦氙弧灯 (Osram)	空气-氢 (预混合, 分离) 三火焰	3247.5 3274.0	0.2 0.3
			空气-氢(预混合) 三火焰	3247.5 3274.0	1.0 2.0
[151, 152]	L.I. RCA 1P28 32	热空心阴极灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	3247.5	0.001
[312]	Jarrell-Ash (Max. Versat.) RCA 1P28 6.4	金属蒸气放电灯 Hg-90瓦 (Philips)	空气-氢(紊流) (HETCO)	3247.5	0.1

续表 5.17

参考 文献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[264]	P-E 303 EMI 9592B (9529P) 20	高强度空心 阴 极 灯	空气-氢(预混合)	3247.5	0.001
[265]	同 上	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	3247.5	0.3
		空心阴极灯	空气-氢(预混合)	3247.5	0.01
[114]	L.I. EMI 6256B 17	无极放电灯	空气-氢(预混合)	3247.5	0.03①
[206]	Unicam SP900A EMI 9601B	射频等离子体	空气-丙烷 (预混合)	3247.5	0.05
			空气-乙炔 (预混合)	3247.5	0.3
			氧化亚氮-氢 (预混合)	3247.5	5.0
[398, 399]	S.A.A 3000 HTV R-213	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔 (预混合)	3247.5	0.006
[349]	Jarrell-Ash 82500 RCA 1P28 6.4	热空心阴极灯	空气-氢(紊流) (HETCO)	3247.5	0.1
[368]	L.I. RCA 1P28 35-64	高强度空心 阴 极 灯	氙-氢(紊流) (HETCO)	3247.5	0.003
			空气-氢(紊流)	3247.5	0.02
			氧化亚氮-氢(紊流)	3247.5	0.03
			氧-氢(紊流)	3247.5	0.1
			掺空气的氢火焰	3247.5	0.5
[65]	L.I. RCA 1P28	150 瓦氙弧灯 (Eimac)	空气-氢(紊流) (Zeiss)	3247.5	0.2

续表 5.17

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[96, 433]	S.A.A 1740 HTV R-213 60	500 瓦氙弧灯	空气-乙炔 (预混合)	3247.5	3.0
				3274.0	2.0
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	450 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合) (Autolam)	3247.5	0.015
		150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合) (Autolam)	3247.5	0.083
[291, 292, 293]	L.I. RCA 1P28 滤光片, $\lambda_{最大} = 3225$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 60$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-氢(预混合)	3247.5	0.003
[143, 144, 145, 146, 147, 475]	Technicon AFS-6 滤光片, $\lambda_{最大} = 3264$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 40$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	3247.5	0.03⑤ 0.0003⑥
[253]	L.I. RCA 1P28 4.0	150 瓦氙弧灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	3247.5	0.05⑦
[32]	P-E 403 HTV R-136 20	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	3247.5	0.4
	L.I. HTV R-166 非色散原子 荧光系统	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	3247.5	0.01
[258, 443]	Techtron AA-4⑧ RCA-931A UG 1 Schott 滤光片 $\lambda_{最大} = 3600$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 600$	高强度空心 阴极灯 (LöWe)	空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	0.001

续表 5.17

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[244, 245, 249]	Techtron AA-4 HTV R-106 10	高强度空心 阴极灯	氧-氩-氢 (预混合)	2165.1	0.3
				2178.9 } ⑨	0.06
				2181.7 }	
				2225.7	0.5
				3247.5	0.0015
				3274.0	0.0025
			空气-氢(预混合)	3247.5	0.003
				3274.0	0.005
			空气-乙炔 (预混合, 分离)	3247.5	0.006
				3274.0	0.01

① 信噪比 = 1;

② A型天线;

③ 锥矩型空腔;

④ 光电倍增管冷却在 -15℃;

⑤ 参考文献 [143, 144];

⑥ 线性范围 0~9 微克/毫升;

⑦ 光子计数检测;

⑧ 无单色器;

⑨ 非分辨的谱线。

文献 [96] 指出, 在空气-乙炔火焰中用直流500瓦氩弧灯激发铜的原子荧光信号, 在分别测量3247.5和3274.0埃时, 镍和银将产生光谱干扰。

5.12 镓

5.12.1 一般特性和荧光光谱

虽然镓的原子荧光已由一些作者报导 [45, 114, 190, 266, 313, 349, 483等] 了, 但不能认为已进行了全面的检测。在大多数例子中, 只报导检出极限。各种氢支持火焰几乎都可作为测量镓荧光的原子化槽, 而且都得到相似的结果。现在还没有镓的完整的原子荧光光谱的定量介绍, 文献 [266] 仅报导了主要荧光谱线的强度顺序, 即 $4172.1 > 4033.0 > 2874.2$ 埃。然而, 对这些主要荧光的激发过程已作了解释和估价。文献 [45, 313, 316] 指出, 热激发过

程对这些波长的荧光跃迁起着重大的作用，并在实验上得到确认。由于 $^2P_{3/2}$ 亚稳态主要是热激发产生的（在空气-氢火焰中，处于 $^2P_{3/2}$ 亚稳态和 $^2P_{1/2}$ 基态的原子数之比是1.2），因此4172.1埃直跃线荧光（用4033.0埃线激发）总是伴随着4033.0埃共振荧光（在空气-氢火焰中4172.1埃处共振荧光占31%〔316〕）。4033.0埃共振荧光伴随着热助反斯托克斯荧光（即由4172.1埃激发，而发射4033.0埃）。文献〔316〕指出，4033.0埃荧光信号中有29.2%反斯托克斯荧光。当从激发光源中滤掉4033.0埃线时，这种荧光（反斯托克斯荧光）可用于无散射光的荧光测量。文献〔45〕中采用了高效率的入射光学系统，在紊流空气-氢火焰中测量4033.0埃“纯”反斯托克斯荧光，可检测低至0.02微克/毫升镓。也预言了存在2659.9，2719.7，2944.2，2943.6埃共振荧光。还可以出现2874.2埃反斯托克斯荧光（由吸收2944.2埃而产生）以及2943.6埃线热助阶跃线荧光。

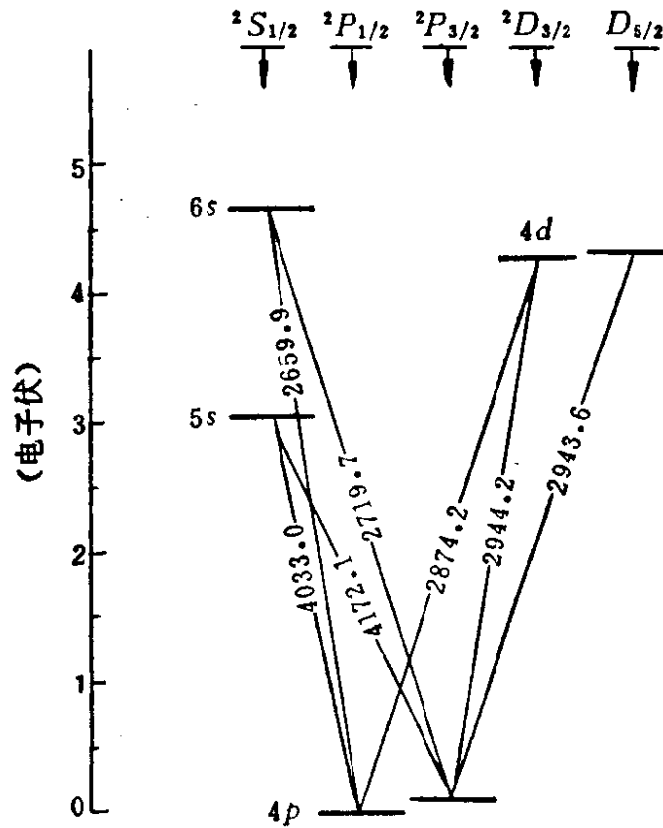


图 5.1 镓的原子荧光跃迁简图

表 5.18 铯的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[266]	L.I. RCA 1P28 16	无极放电灯	氧-氢 (紊流) (Beckman 4020)	4172.1	10①
[186]	L.I. RCA 1P28	金属蒸气放电灯	空气-氢 (紊流) (Beckman 4020)	4172.1	0.2
[151, 152]	L.I. RCA 1P28	热空心阴极灯	空气-氢 (紊流)	4172.1	0.5
[265]	P-E 303 EMI 9592B 20	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	4172.1	5.0
		空心阴极灯	空气-氢(预混合)	4172.1	0.5
[58, 267, 268, 483]	L.I. RCA 1P28 16	无极放电灯	空气-氢 (紊流) (Zeiss)	4172.1	1.0②
[114]	L.I. EMI 6256B 17	无极放电灯	空气-氢(预混合)	4172.1	0.30②
[349]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	金属蒸气放电灯	空气-氢 (紊流) (HETCO)	4172.1	2.0
		热空心阴极灯	空气-氢 (紊流)	4172.1	1.0
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	450 瓦氙弧灯	掺空气的氙氢 火焰 (预混合) (Autolam)	4172.1	0.14
		150 瓦氙弧灯	掺空气的氙氢 火焰 (预混合) (Autolam)	4172.1	0.16
		无极放电灯	掺空气的氙氢 火焰 (预混合) (Autolam)	4172.1	0.0072
[270, 433]	S.A.A 1740 HTV R-213 3.3	无极放电灯③	空气-丙烷 (预混合)	4172.1 4033.0	1.0 3.0

续表 5.18

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[45]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	金属蒸气放电灯 (Philips)	空气-氢 (紊流) (HETCO)	4033.0	0.02
[258]	Techtron AA-4 HTV R-106 1.0	金属蒸气放电灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	4172.1 2943.6	0.5 10
	Techtron AA-4④ HTV R-166 非色散原子 荧光系统	金属蒸气放电灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	6
[176]	L.I. RCA 1P28 14.4	激 光	空气-氢(预混合) 三火焰	4033.0	0.3

① 信噪比 = 0.75;

③ 镓-铟双元素无极放电灯光源;

② 信噪比 = 1;

④ 无单色器。

5.12.2 实验条件和检出极限

用各种实验系统得到的检出极限摘录于表5.18。所用的各种激发光源都可得到有用的分析结果；用金属蒸气放电灯得到极低的检出极限，这种灯通常被认为太弱有自蚀，不能得到满意的荧光信号。4033.0和4172.1埃两条线可用于测量，其中4172.1埃线稍灵敏些^[270]。对于实际应用而言，根据上述理由，最好采用4033.0埃线和反斯托克斯荧光测量。用带有日盲光电倍增管的非色散系统并不优越，因为在紫外区镓的荧光强度较低^[258]。

5.12.3 干 扰

可影响镓测定的化学干扰还没有资料，而这些干扰特别在低温火焰中是预计会出现的。用连续激发光源和用4033.0埃线时，锰的三重荧光光线4030.8，4033.1和4034.5埃会产生严重的光谱干扰。若采用宽的通带，则钾荧光光线4044.1和4047.2埃也会产生光谱干扰^[96]。4172.1埃线相对而言没有光谱干扰。

5.13 锆

5.13.1 一般特性和荧光光谱

文献[483]最早报导了在紊流空气-氢火焰中获得锆的原子荧光，但后来被证明是由于散射光引起的^[484]。文献[113]报导在空气-乙炔火焰中通入氧观测到弱的荧光发射（自然化学发光）。可以预期锆这一难熔元素在氧化亚氮-乙炔火焰中，可得到具有分析价值的荧光信号^[119,190,259]。分离的微富燃氧化亚氮-乙炔火焰有足够的高温和还原气氛，确保有效地还原和离解在火焰中形成的锆氧化物，从而使锆的基态原子保持足够的数量。锆的主要荧光光线（表5.19）都位于氧化亚氮-乙炔火焰背景发射很低的波长范围内，最近由文献[259]发表的结果表明，即使在富燃空气-氢火焰和屏蔽的空气-乙炔火焰中，也可得到相当强的荧光信号，而氧化亚氮-氢火焰在应用上受到限制。在空气-乙炔火焰中观测到的发射信号确实是原子荧光，这一事实是用散射试验方法证实的。

锆的原子荧光光线列于表5.19。所观察到的荧光光线可能都属于共振荧光，在一些非共振波长上，特别是3039.1和3269.5埃，不能排除直跃线荧光。主要荧光光线是不可分辨的2651埃双线。

5.13.2 实验条件和检出极限

有关锆的原子荧光火焰光谱分析的条件列于表5.20。连续光

源和线光源已成功地用于激发锆的荧光。最强的线光源看来是在文献[119]中报导采用的无极放电灯，用这种灯可获得最好的检出极限。通过比较分离的和分离的氧化亚氮-乙炔火焰所得的检出极限可以看出，用氩气作屏蔽气体，检出极限可以提高3倍。最后提到的一些作者报导了标准曲线在1~1000微克/毫升范围内呈线性关系，对于10微克/毫升锆溶液的标准偏差为1.25%。用非色散原子荧光系统，特别是和狭窄谱带干涉滤光片联用时，可得到很好的检出极限[259]。

5.13.3 干 扰

用氧化亚氮-乙炔火焰时，在矿物中与锆共存的22种阳离子和阴离子重量比为100倍，对10微克/毫升锆产生的原子荧光强度没有影响[119]。

表 5.19 锆的原子荧光光谱[259]

波长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发 射强度①②	相对荧光 强度①②③
2498.0	0~4.962	$^3P_0 - ^1F_1^0$	8	1
2592.5	0.069~4.850	$^3P_1 - ^3P_2^0$	48	34
2651.2④	0.171~4.850	$^3P_2 - ^3P_2^0$	100	100
2651.6④	0~4.674	$^3P_0 - ^3P_1^0$		
2691.3	0.069~4.674	$^3P_1 - ^3F_1^0$	28	19
2709.6	0.069~4.643	$^3P_1 - ^3F_6^0$	37	31
2754.6	0.171~4.674	$^3P_2 - ^3P_1^0$	40	35
3039.1	0.883~4.962	$^1D_2 - ^1F_1^0$	69	35
3269.5	0.883~4.674	$^1D_2 - ^3P_1^0$	13	12

- ① 用高强度空心阴极灯 (Löwe) 激发；
- ② 全部强度对检测器光谱响应未作过校正；
- ③ 在氧化亚氮-乙炔 (预混合，分离) 火焰中；
- ④ 非分辨的发射和荧光光谱线。

表 5.20 锆的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考资料	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	450 瓦氙弧灯	氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离)	2651.2 } ① 2651.6 }	1.8
		无极放电灯	氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离) (Autolam)	2651.2 } ① 2651.6 }	2.8
[119]	Techtron AA-4 HTV R-106 10	无极放电灯	氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离)	2651.2 } ① 2651.6 }	0.2②③ 0.10②④ 0.066②⑤
[259]	Techtron AA-4 HTV R-106 10	高强度空心 阴极灯 (Löwe)	氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离) (Autolam)	2651.2 } ① 2651.6 } 3039.1	2.0④ 20④
			氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离) (Autolam) 空气-氢(预混合)	2651.2 } ① 2651.6 }	60④
	Techtron AA-4⑥ HTV R-166 非色散原子 荧光系统	高强度空心 阴极灯 (Löwe)	氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	3.5④
			空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	25④
			空气-氢(预混合)	Σ	7
	Techtron AA-4⑥ R-166, 滤光片, HTV λ _{最大} = 2660 Δλ _(1/2) = 20	高强度空心 阴极灯 (Löwe)	氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	0.6④
空气-乙炔 (预混合)			Σ	15④	

① 非分辨的谱线;

② 信噪比 = 1;

③ 非屏蔽火焰;

④ 氮屏蔽的火焰;

⑤ 氙屏蔽的火焰;

⑥ 无单色器。

5.14 金

5.14.1 一般特性和荧光光谱

金的原子荧光在一般低温火焰中就能产生。已使用过各种激发光源, 例如450瓦和150瓦氙弧灯[142, 265, 411, 412], 屏蔽空心阴极灯[145, 146, 258, 265], 可卸热空心阴极灯[152], 无极放电灯[58, 267, 268, 483]和高强度空心阴极灯[1, 258, 277, 278, 388], 其中最后一种

光源看来是最合适的。金无极放电灯的强度至少与高强度空心阴极灯相同，但很难用于实际，因为金会很快镀在放电灯壁上，从而导致辐射输出稳定性差，寿命减短。如用金属氯化物^[5]代替碘化物^[58,267,268]，这一现象可得到一定程度的克服。

文献[277,278,388]中使用了预混合氮屏蔽空气-乙炔，空气-氢和氩-氧-氢火焰以及高强度空心阴极灯作光源，对金的原子荧光进行了详细的研究。光源发射的谱线相对强度和相应的荧光相对强度列于表5.21。共有4条荧光谱线，其中两条共振线强度最强。从这两条共振线可以看出，2428.0埃线荧光过程的量子效率实际上是2676.0埃线量子效率的两倍。3122.8埃线是属于直跃线荧光，3029.2埃线的高能级比2428.0埃线的高能级高0.122电子伏特，因此，就必然设它为热助阶跃线荧光，但这种荧光由于信号太弱，无实用价值。

表 5.21 金的原子荧光光谱

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对 发射强度①②	相对荧光 强度①③
2428.0	0~5.105	$^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}^0$	100	100
2676.0	0~4.632	$^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}^0$	96	52
3029.2	1.136~5.227	$^2D_{5/2} - ^4P_{5/2}^0$	42	1
3122.8	1.136~5.105	$^2D_{5/2} - ^2P_{3/2}^0$	12	5

- ① 对检测器光谱响应已作校正；
- ② 用高强度空心阴极灯激发；
- ③ 在氩-氧-氢火焰中。

5.14.2 实验条件和检出极限

由不同作者报导的金的原子荧光测定的检出极限摘录于表5.22。用2428.0埃最强线进行原子荧光测定，在氩-氧-氢火焰中检出极限为5微克/毫升。由于氩-氧-氢火焰的猝灭作用比空气-氢火焰为低，因而2428.0埃荧光信号可提高约2.5倍。就这两种火焰的噪声而言，实际上相同，由于在氩-氧-氢火焰中的荧光信号较强，检出极限也就较好。虽然在空气-乙炔分离火焰中的荧光

表 5.22 金的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参 考 资 料	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[152]	L.I. RCA 1P28 32	热空心阴极灯	空气-氢 (紊流) (Beckman 4020)	2676.0	0.05
[411, 412]	L.I. RCA 1P28 8	150 瓦氙弧灯	氧-氢 (紊流) (Beckman 4020)	2676.0	3.5
[58,267, 268,483]	L.I. RCA 1P28 32	无极放电灯	氧-氢 (紊流) (Zeiss)	2676.0	0.2
[265]	P-E 303 EMI 9592B 20	150 瓦氙弧灯 空心阴极灯	空气-氢(预混合) 空气-氢(预混合)	2676.0 2676.0	10 10
[277, 278,388]	Techtron AA4 HTV R-106 10	高强度空心 阴 极 灯	氙-氧-氢 (预混合) 氙-乙炔 (预混合, 分离)	2428.0 2676.0 3122.8 2428.0 2676.0 3122.8	0.005 0.02 2.5 0.015 0.07 2.0
[258]	Techtron AA4 HTV R-106 10 Techtron AA4 ^① HTV R-166 非色散原子 荧光系统	高强度空心 阴 极 灯 空心阴极灯 高强度空心阴极灯 (Löwe) 空心阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离) 空气-乙炔 (预混合, 分离) 空气-乙炔 (预混合, 分离) 空气-乙炔 (预混合, 分离)	2428.0 2428.0 2428.0 2676.0 2428.0 2676.0	0.05 1.0 0.005 ^② 0.1
[145, 146]	Technicon AFS-6 滤光片	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	2428.0	0.009 ^③

① 无单色器;

② 线性上限为3.0微克/毫升;

③ 线性范围为 0~10 微克/毫升。

信号比在空气-氢火焰中为高，但前一种火焰噪声也较高，致使这两种火焰的两条共振线的检出极限基本相同。在上述三种火焰中，2428.0埃标准曲线的线性上限约为20微克/毫升。

文献[258]最近发表的结果表明，用R-166非色散荧光系统和空气-乙炔分离火焰得到的检出极限，与用单色器系统报导的最好检出极限相同。

5.14.3 干 扰

据文献[277,278]在空气-氢、氩-氧-氢和空气-乙炔火焰中，研究了无机酸(0.01~0.5克分子浓度)和100倍的18种阳离子(实际分析可能存在的)对5微克/毫升金产生的荧光信号的影响。

硫酸，磷酸和氢氟酸的化学干扰在温度较低的空气-氢火焰中比在其他两种火焰中严重，在空气-氢火焰中存在的Zn, Bi, Rh, Al和W的干扰，使用温度较高的火焰可得到完全的消除。相反地，在空气-乙炔火焰中钨强烈地降低了金的荧光信号，而在空气-氢火焰和氩-氧-氢火焰中都没有这种现象。这种干扰可能是由于样品在火焰中的空间分布引起的。因为用长道空气-乙炔火焰的原子吸收测定没有观测到这种干扰。酸和阳离子的化学干扰可通过加入镧(其最后浓度为0.1%)来消除。

采用原子吸收分光法中常用的萃取法，可进一步提高荧光测定的灵敏度。金可以溴化金络合物形式从1M HBr中或者以氯化金络合物形式从3M HCl中萃入甲基异丁基酮(MIBK)[278]。

5.15 铟

5.15.1 一般特性和荧光光谱

铟的原子荧光首先由文献[266]作者观察到下列谱线的相对荧光强度顺序为：4101.8 > 3256.1 > 3258.6 > 3039.4埃。从此以后，一些作者提到过铟的荧光，但除了文献[45,313,316]报导的

表 5.23 钢的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[266]	L.I. RCA 1P28 16	无极放电灯	氧-氢 (紊流) (Beckman)	4101.8	10①
[151, 152]	L.I. RCA 1P28	热空心阴极灯	空气-氢 (紊流) (Beckman 4020)	4101.8	50
[265]	P-E 303 EMI 9592B 20	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	4101.8	2.0
		空心阴极灯	空气-氢(预混合)	4101.8	0.2
[58, 483]	L.I. RCA 1P28 8.0	无极放电灯	掺空气的氩-氢 (紊流) (Zeiss)	4101.8	0.1②
[267, 268]	L.I. RCA 1P28 8.0	无极放电灯	空气-氢 (紊流) (Beckman)	4101.8	0.2②
[114]	L.I. EMI 6256B 17	无极放电灯	氧化亚氮-乙炔 (预混合)	4511.3	1.0②
[96]	S.A.A1740 HTV R-213 60	500 瓦氙弧灯	空气-乙炔 (预混合)	4101.8	20
				4511.3	15
[349]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	金属蒸气放电灯	空气-氢 (紊流) (HETCO)	4511.3	0.5
		热空心阴极灯	空气-氢 (紊流) (HETCO)	4511.3	0.3
[270]	S.A.A.1740 HTV R-213 3.3	无极放电灯③	空气-丙烷 (预混合)	4511.3	0.2
				4101.8	0.7

续表 5.23

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[45]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	金属蒸气放电灯	空气-氢 (紊流)	4101.8	0.015
[258]	Techtron AA4 HTV R-106 1.0	金属蒸气放电灯	空气-乙炔 (预混合、分离)	4511.3 3039.4	0.4 2.0
	Techtron AA4④ HTV R-166 非色散原子 荧光系统	金属蒸气放电灯	空气-乙炔 (预混合、分离)	Σ	1.0
[176]	L.I. RCA 1P28 24	激 光	空气-氢(预混合) 三火焰	4101.8	0.01

- ① 信噪比 = 0.75;
 ② 信噪比 = 1;
 ③ 镓-铟双元素无极放电灯;
 ④ 无单色器。

研究外, 只发表了使用各种激发光源或火焰原子化系统得到的检出极限(见表5.23)。目前无极放电灯对铟似乎不是很强的光源, 但由文献[270]介绍的镓铟双元素灯证明是适用的。尽管铟的最灵敏的荧光位于一些氙弧连续光源的很高辐射通量的波长范围内, 但用这些光源获得的检出极限还是较差^[96, 265]。最佳的检出极限(0.01微克/毫升)在预混合空气-氢火焰中, 是用激光光源得到的^[176]。使用这种仪器装置, 4101.8埃线的标准曲线(以对数坐标作图)的线性范围为40倍浓度。

与镓的情况一样(参考5.12节), 对铟的原子荧光的研究主要集中在对基本荧光波长激发过程的研究。虽然 $^2P_{3/2}$ 亚稳态稍高于 $^2P_{1/2}$ 基态, 但它主要仍然是以热激发产生的^[313], 而且

4511.3埃荧光信号是直跃线荧光 (69.3%) 和共振荧光(30.7%) 的混合荧光^[316] (见图5.2)。然而, 在4101.8埃处, 观测到伴有热助反斯托克斯荧光 (占该波长总荧光信号的27%^[316]) 具有分析意义。文献[45]介绍在激发光源中滤掉4101.8埃辐射, 并用很强的光学系统测量“纯”反斯托克斯荧光获得了相当好的检出极限 (0.015微克/毫升), 同时消除了任何散射问题。测量过的或者预计过的其他荧光谱线也示于图 5.2。这里也可能出现共振荧光和直跃线荧光的组合荧光。

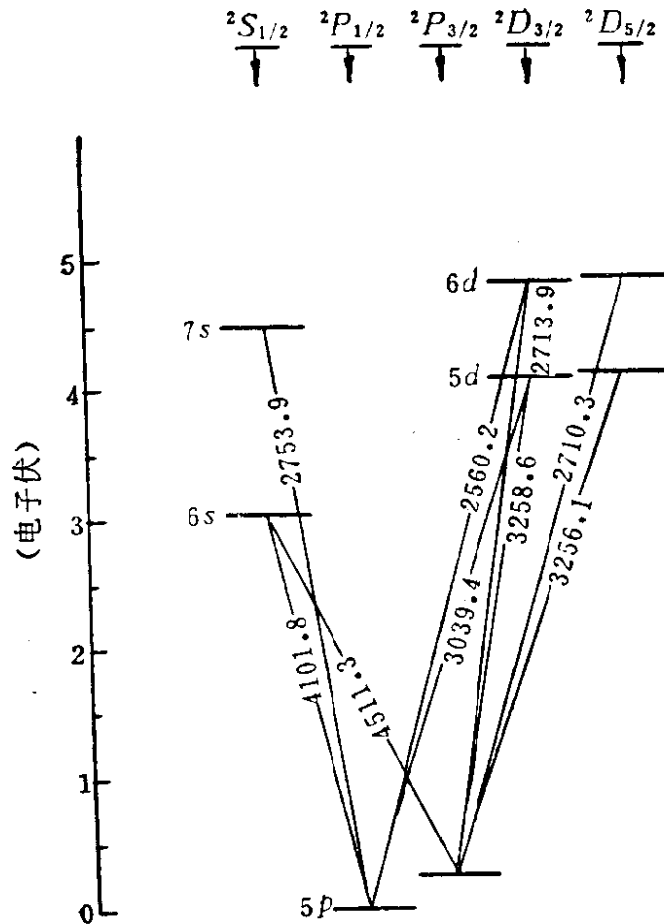


图 5.2 钡的原子荧光跃迁简图

5.16 碘

碘的主要共振线位于真空紫外光谱范围 (1782.9 和 1830.4 埃), 因而不能用一般的仪器来直接测定该元素。然而, 碘有一个高于基态0.941电子伏特的亚稳态, 2062.4 埃线是跃迁至这个

亚稳态时发射的。文献[400]已经计算了在相应分析火焰温度中处于亚稳态碘的自由原子数，并试图用微波激发碘的荧光。这种灯发射的2062.4埃光谱和只含有碘元素的灯一样强，并且输出更稳定。然而2062.4埃荧光信号却很弱，得到的检出极限为1.6毫克/毫升。这一令人失望的结果主要是由于该谱线的振子强度较低所致，从而也就表明，目前用原子荧光直接测定碘是不可取的。

5.17 铍

铍的原子荧光光谱除了文献[265]和[258]的报导外，还没有其他有关的资料。前者在空气-氢火焰中，用150瓦氩弧灯和一般的屏蔽空心阴极灯激发铍的原子荧光，测量2544.0埃荧光信号，分别得到100和1000微克/毫升的检出极限。文献[258]报导，用R-166非色散原子荧光系统在空气-乙炔分离火焰中获得了比任何其它火焰还好的检出极限（4.0微克/毫升）。采用更适合的激发光源或者脉冲空心阴极灯，有希望得到更好的检出极限。

5.18 铁

5.18.1 一般特性和荧光光谱

虽然早期的铁原子荧光测量前途不大（主要由于激发光源强度较低^[103,152,164,264]），但最近的结果表明是很有希望的^[114,145,146,157,190,258,276]。高强度空心阴极灯^[258,276]、脉冲空心阴极灯^[143,145]和无极放电灯^[114,157]已被证明是一些足够强的激发光源，并可得到约0.01微克/毫升或更低的检出极限。用紊流和预混合火焰或者用空气-氢和氩-氧-氢火焰得到的检出极限相差很少^[276]。空气-乙炔分离火焰给出的检出极限比氢支持的火焰稍差，但可消除空气-氢火焰中遇到的一些干扰。

文献[276]、[157]同时报导完成了铁原子荧光特性的最广泛的研究。前者是用高强度空心阴极灯激发荧光的，而后者是用无极放电灯激发的〔无极放电灯用氯化亚铁和氩作工作气体（3

表 5.24 铁的原子荧光光谱〔157, 276〕

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发射强度		相对荧光强度	
			A①	B②	A①③	B②④
2483.3	0~4.991	$a^5D_4-x^5F_5^0$	49	} 100⑤	100	} 100⑤
2488.2	0.052~5.033	$a^5D_3-x^5F_4^0$	29		46	
2489.8⑤	0.121~5.099	$a^5D_0-x^5F_1^0$	25⑤		23⑤	
2490.6⑤	0.087~5.064	$a^5D_2-x^5F_3^0$				
2522.9	0~4.913	$a^5D_4-x^5D_4^0$	33	} 35⑤	34	} 51.8⑤
2527.4	0.052~4.955	$a^5D_3-x^5D_3^0$	12		12	
2719.0⑤	0~4.558	$a^5D_4-y^5P_3^0$	36	} 31⑤	15	} 5.0⑤
2720.9⑤	0.052~4.607	$a^5D_3-y^5P_3^0$	未测量		未检出	
2983.6	0~4.154	$a^5D_4-y^5D_3^0$	未测量	23	未检出	7.0
3020.5⑤	0.087~4.191	$a^5D_2-y^5D_2^0$				
3020.6⑤	0~4.103	$a^5D_4-y^5D_3^0$	84⑤	24⑤	12⑤	8.5⑤
3021.1⑤	0.052~4.154	$a^5D_3-y^5D_3^0$				
3565.4⑤	0.958~4.434	$a^5F_3-z^3G_4^0$	未测量	} 8⑤	未检出	} 5.4⑤
3570.1⑤	0.915~4.386	$a^5F_4-z^3G_5^0$	未测量		未检出	
3719.9	0~3.332	$a^5D_4-z^5F_5^0$	未测量	135	未检出	32.8
3734.9	0.859~4.177	$a^5F_5-y^5F_5^0$	62	未测量	6	未检出
3737.1	0.052~3.368	$a^5D_3-z^5F_4^0$	100	未测量	7	未检出
3820.4⑤	0.859~4.103	$a^5F_5-y^5D_4^0$	未测量		未检出	
3824.4⑤	0~3.241	$a^5D_4-z^5D_3^0$	未测量	} 127⑤	未检出	} 19.3⑤
3825.9⑤	0.915~4.154	$a^5F_4-y^5D_3^0$	未测量		未检出	
3859.9	0~3.211	$a^5D_4-z^5D_4^0$	未测量	50	未检出	2.3

- ① 用高强度空心阴极灯激发；全部强度对检测器光谱响应作过校正〔276〕；
- ② 在空气-乙炔火焰中，用无极放电灯激发；全部强度对检测器光谱响应未作校正〔157〕；
- ③ 在空气-氢火焰中；
- ④ 在空气-乙炔火焰中；
- ⑤ 非分辨的发射和荧光光谱谱线。

表 5.25 铁的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽(埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检 出 极 限 (微克/ 毫升) 信 噪 比 = 2
[103]	Unicam SP900A EMI 9601B 24.0	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合) 空气-丙烷 (预混合)	2483.3	5.0①
[152]	L.I. RCA 1P28	热空心阴极灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	2483.3	5.0
[264, 265]	P-E 303 EMI 9592B 20	150 瓦氙弧灯 高强度空心阴极灯 空心阴极灯	空气-氢(预混合) 空气-氢(预混合) 空气-氢(预混合)	2483.3 2483.3 2483.3	1.0- 0.1 0.4②
[483]	L.I. RCA 1P28 16.0	无极放电灯	空气-氢(紊流) (Zeiss)	2483.3	0.25①
[164]	L.I. EMI 6255B③ 2.8	450 瓦氙弧灯	掺空气的氢火焰 (紊流)(HETCO) 氧-氢(紊流) HETCO	2483.3 2483.3	1.8① 25①
[312]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	金属蒸气放电灯 Hg-90 瓦④	空气-氢(紊流) (HETCO)	2483.3	1.0
[114]	L.I. EMI 6256B 17	无极放电灯	空气-氢(预混合)	2483.3 3719.9	0.008① 0.50①
[349]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	热空心阴极灯	空气-氢(紊流) (HETCO)	2483.3	2.0
[366]	L.I. RCA 1P28 8.0	无极放电灯	掺空气的氩氢 火 焰 (紊流)HETCO	2483.3	0.3①

续表 5.25

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
〔157〕	Unicam SP900A EMI 9601B 8.0	无极放电灯	空气-乙炔 (预混合)	2483.3	0.009①
				2527.4	0.015①
				3719.9	0.84①
				3820.4	1.2①
				2719.0	3.0①
〔276, 277, 388〕	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心 阴 极 灯	氧-氩-氢(预混合)	2483.3	0.02
			空气-氩-氢(紊流)	2483.3	0.02
			空气-氢(紊流)	2483.3	0.02
			空气-乙炔(预混合)	2483.3	0.08
			空气-氢(预混合)	2483.3	0.03
			2522.9	0.10	
			2719.0	0.4	
〔398〕	S.A.A 3000 HTV R-213 30	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔 (预混合)	2483.3	0.005
〔65〕	L.I. RCA 1P28	150 瓦氩弧灯 (Eimac)	空气-氢(紊流) (Zeiss)	2483.3	5.0
〔291, 292, 293, 294〕	L.I. RCA 1P28, 滤光片, $\lambda_{\text{最大}} = 2486$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 150$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-氢(预混合) 空气-乙炔 (预混合)	2483.3	0.10
〔143, 145, 146, 147〕	Technicon AFS-6滤光片, $\lambda_{\text{最大}} = 2475$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 137$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	2483.3	0.03⑤ 0.0006⑥
〔190〕	Beckman 440 RCA 1P28	150 瓦氩弧灯	空气-氢(预混合) (Autolam)	2483.3	0.67
		450 瓦氩弧灯	空气-氢(预混合) (Autolam)	2483.3	0.035

续表 5.25

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
〔32〕	P-E 403 HTV R-136 20	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合, 分离)	2483.3	0.15
	L.I. HTV R-166 非色散原子 荧光系统	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	Σ	0.08
〔176〕	L.I. RCA 1P28 24	激 光	空气-氢(预混合) (三火焰)	3719.9	0.3
〔258〕	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心 阴极灯 (Löwe)	空气-乙炔 (预混合, 分离)	2483.3	0.05
	Techtron AA-4⑦ HTV R-166 非色散原子 荧光系统	高强度空心 阴极灯 (Löwe)	空气-乙炔 (预混合)	Σ	0.04
			空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	0.003

① 信噪比 = 1;

② 参考资料〔265〕;

③ 光电倍增管冷却在 -15°C ;

④ 用汞 2482.72 埃重叠线激发;

⑤ 参考资料〔143〕;

⑥ 线性范围 0~19 微克/毫升;

⑦ 无单色器。

毛) 制备而成, 工作在 $3/4$ 波长谐振腔内, 50瓦]。用这两种光源所获得的原子荧光列于表 5.24, 可以预料铁的原子荧光光谱是很复杂的, 实际上对大多数谱线的荧光跃迁机理是无法估计的。列于表中的谱线除了 3565.4, 3570.1, 3734.9, 3820.4 和 3825.9 埃预计是直跃线荧光或阶跃线荧光外, 大多数谱线或许都是跃迁至基态或较低的亚稳态时发射的共振荧光。最强的荧光为 2483.3 埃, 相应于 $^5D-x^5F$ 跃迁的其他谱线也有很高的强度。

5.18.2 实验条件和检出极限

从有关铁的原子荧光文章中摘录出来的仪器主要条件列于表5.25。2483.3埃线具有最好检出极限，但2522.9，2719.0和3719.9埃也能得到低于1微克/毫升的检出极限。

在预混合空气-乙炔火焰中，2483.3埃线的校准曲线至40微克/毫升仍保持线性，对于3719.9和3734.9埃线，线性范围可扩大至120微克/毫升。

表 5.26 铅的原子荧光光谱 [74, 390]

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发射		相对荧光	
			强度①		强度①②	
2170.0	0~5.712	$^3P_0 - ^3D_1^0$	0.4③	15④	3.2③	16④
2613.7 } ⑤	0.969~5.712	$^3P_1 - ^3D_1^0$ } $^3P_1 - ^3D_2^0$ }	18.8	49	4.0	13
2614.2 }	0.969~5.711					
2802.0	1.320~5.744	$^3P_2 - ^3F_3^0$	17.2	55	2.6	8
2823.2	1.320~5.711	$^3P_2 - ^3D_2^0$	32.8	7	1.4	未检出
2833.1	0~4.375	$^3P_0 - ^3P_1^0$	34.3	79	52.5	68
2873.3	1.320~5.612	$^3P_2 - ^3F_2^0$	4.4	26	1.3	未检出
3639.6	0.969~4.375	$^3P_1 - ^3P_1^0$	14.7	47	16.1	33
3683.5	0.969~4.334	$^3P_1 - ^3P_0^0$	70.5	65	7.6	25
4019.6	2.660~5.744	$^1D_2 - ^3F_3^0$	4.8	未测量	0.7	未检出
4057.8	1.320~4.375	$^3P_2 - ^3P_1^0$	100	100	100	100
7229.0	2.660~4.375	$^1D_2 - ^3P_1^0$	77.1	未测量	65.2	未测量

① 全部强度对检测器光谱响应已作校正；

② 在氩-氧-氢火焰中；

③ 用无极放电灯激发；

④ 用高强度空心阴极灯激发；

⑤ 非分辨的发射和荧光光谱谱线。

5.18.3 干 扰

在空气-氢火焰中，可观测到溶质挥发对铁的干扰，而在空气-乙炔火焰中，这种干扰可予以消除或者得到显著的抑制。文献[157]介绍了用后一种火焰没有观测到有些作者^[277]所发现的铬、钨和钴的干扰，但发现1000倍量的钍、镉和磷酸盐对铁的荧光信号稍有抑制作用，以及相同量的钒、锰和锌有严重的抑制作用。关于钒、锰和锌这三种元素的影响是很奇怪的，因为原子吸收测定铁时，未见这些元素有明显的干扰。

由于2719.02埃铁线与2719.04埃铂线重叠因而可直接推论得知铂对铁可产生光谱干扰。

5.18.4 萃 取

把铁的吡咯烷二硫代氨基甲酸盐络合物萃入甲基异丁基酮中，在空气-氢火焰中可测定低达0.2毫微克/毫升的铁^[276]。

5.19 铅

5.19.1 一般特性和荧光光谱

铅在火焰中的原子荧光已彻底考查过。本实验室^[277,388,390]和皇家学院的一些工作者^[74]几乎同时报导了有关铅原子荧光的综合研究。这些研究结果给铅原子荧光跃迁以一种完整的描绘，并指出了原子荧光与其他火焰方法相比是特别适合于铅的测定。在此实验中，所采用的激发光源（高强度空心阴极灯和由碘化铅制作的无极放电灯）被证明是具有足够强度的，而且在近似的条件下都得到相同的检出极限。

所有铅荧光的主要光谱特性摘录于表5.26。和原子吸收测量一样，由于2170.0和2833.1埃是属于共振荧光，故可得到比较高的共振荧光信号。4057.8，3639.6，7229.0和2613.7埃的强信号必定由直跃线荧光产生，因为原子的基态和 $6p^2\ ^3P$ 三重态的

另外两种能态之间存在着较大的能量差，而且这些线的原子吸收灵敏度很低，这就说明 3P_1 和 3P_2 态是由热激发产生的可能性很小。对于4057.8和3683.5埃荧光线，在实验上用玻璃滤光片滤掉光源中的共振线即可证实这一机理（以前本实验室发表的结果^[390]，即指出共振荧光对这两根线有较大的贡献是不正确的。）铅的其余荧光线是属于阶跃线荧光。受激原子由于无辐射去活作用损失的能量，或由于热激发所获得的能量是很少的。正如理论计算所预估的一样，4057.8埃线是最强线^[27]。

铅即使在低温火焰中也较易原子化，因此用氢支持的火焰应该比用乙炔支持的火焰得到较好的信噪比。本实验室用各种预混合火焰所进行的比较测量指出，虽然在屏蔽的空气-乙炔火焰中荧光信号比在空气-氢火焰中稍高些，但在后一种火焰中除2170.0埃线外，所有其他线的信噪比都比较好。在氧-氢火焰中输入氩气也如预期的那样，可得到最好的荧光信号。与文献^[74]发表的结果相比，使用氩气时，4057.8埃荧光信号增加4.0倍。用氮屏蔽可使空气-氢和氩-氧-氢火焰更稳定，而使检出极限进一步得到改善（约2倍）。在一定流速的氩-氧-氢火焰中，荧光信号与氢的流量关系重大，而在空气-氢火焰中，荧光信号实际上则与燃气流量无关。

5.19.2 实验条件和检出极限

有关铅原子荧光火焰光谱法文章中的主要条件列于表5.27。已有报导，使用线激发光源，在4057.8埃可得到最低的检出极限。若用最合适的火焰条件和荧光波长，用450瓦氩弧光源得到的检出极限至少会降低5倍。

在各种预混合火焰中，4057.8埃线的标准曲线的线性范围超过3个数量级，线性上限约为150微克/毫升。共振荧光的线性范围较短。

铅在约1000°C时，有高的挥发性，因而对少量样品可用取样杯技术（见3.3.3节）。用这种技术可测定低至1.2毫微克铅^[393]。

表 5.27 铅的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[103]	Unicam SP900A EMI 9601B 约9.0	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	2833.1	10①
			空气-丙烷 (预混合)	2833.1	20①
[411, 412]	L.I. RCA 1P28 4.8	150 瓦氙弧灯	掺空气的氩氢 火焰 (紊流) (Beckman)	4057.8	7.5①
[152]	L.I. RCA 1P28	热空心阴极灯	空气-氢 (紊流) (Beckman 4020)	4057.8	1.0
[264, 265]	P-E 303 EMI 9592B 20	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	4057.8	3.0
		高强度空心阴极灯 (Sullivan-walsh)	空气-氢(预混合)	4057.8	0.02②
		空心阴极灯	空气-氢(预混合)	4057.8	1.0
[58, 267, 268, 483]	L.I. RCA 1P28 32	无极放电灯	掺空气的氩氢 火焰 (紊流) (Zeiss) (Beckman)	4057.8	0.5①③
			空气-氢 (紊流) (Beckman)	4057.8	0.5①③
[114]	L.I. EMI 6256B 17	无极放电灯	空气-氢(预混合)	4057.8 2833.1	0.06① 0.40①
[349]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	热空心阴极灯	空气-氢 (紊流) (HETCO)	4057.8	1.0
[366]	L.I. RCA 1P28 约13	无极放电灯	掺空气的氩氢 火 焰 (HETCO)	4057.8	0.2①

续表 5.27

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[277, 388, 390]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心 阴极灯	氩-氧-氢 (预混合, 分离)	4057.8	0.02
				2833.1	0.05
			空气-氢(预混合)	3639.6	0.05
				2170.0	0.06
			空气-乙炔 (预混合, 分离)	4057.8	0.10
				2833.1	0.12
2170.0	0.20				
[74]	P-E 290 RCA 1P28 20	无极放电灯 (调制)	氩-氧-氢 (预混合, 分离)	4057.8	0.01①
[65]	L.I. RCA 1P28	150 瓦氩弧灯 (Eimac)	掺空气的氩氢火 焰(紊流)蔡斯	4057.8	20.0
[97]	S.A. A 1740 HTV R-213	无极放电灯④	氧-氢(紊流)	4057.8	10.0④
[143, 145, 146, 147]	Technicon AFS-6滤光片, $\lambda_{最大} = 4053,$ $\Delta\lambda (1/2) = 34$	空心阴极灯 (脉冲型)	氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离)	4057.8	0.70⑤
		无极放电灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	4057.8	0.01⑥
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	150 瓦氩弧灯	空气-氢(预混合) (Autolam)	2833.1	3.3
		450 瓦氩弧灯	空气-氢(预混合) (Autolam)	2833.1	0.61
[258]	Techtron AA-4⑦ HTV R-166 非色散原子 荧光系统	空心阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	2833.1	1.0
[245, 393]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心 阴 极 灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	4057.8	0.012⑧

① 信噪比 = 1;

② 参考文献[264];

③ 参考文献[268];

④ 铅-镉双元素光源;

⑤ 参考文献[143];

⑥ 线性范围0~160微克/毫升;

⑦ 无单色器;

⑧ 用取样杯技术; 取样体积100微升, 绝对检出极限 1.2×10^{-9} 克。

在低浓度下 (1.0~1000微克/毫升铅),其标准曲线的线性关系与用原子荧光火焰光谱法得到的相同。有关取样杯技术对测定铅的一些应用将在第六章讨论。

5.19.3 干 扰

在氩-氧-氢火焰中只发现氟化物,钼酸盐和铝(与铅的比例为100倍)对铅的荧光信号有严重的抑制(分别为80, 97和12%)[277] (见表4.1)。加入EDTA(最后浓度为0.005M)可减小氟化物的干扰。以相同的方法可完全消除阳离子的影响,文献[74]报导过100倍的铝有干扰(在相同的火焰中),这种干扰当使用贫燃火焰时可被消除,然而却引进了钙和镁的干扰。

5.20 镁

5.20.1 一般特性和荧光光谱

镁的原子荧光光谱很简单,只有主要共振线2852.1埃($^1P_1^0 - ^1S_0$ 跃迁)。2025.8和4571.1埃共振线的振子强度值(gf)太低,无法观测。

镁的荧光已有不少研究,其中最完整和重要的研究,是在文献[140,142][429][259]及[244,245]中报导的,除了文献[140,142]外,其他作者都采用沙利文-沃尔什设计的高强度空心阴极灯来激发镁的原子荧光,这是镁的最强激发光源。用连续激发光源(例如450瓦氩弧灯[140,164,190])得到的检出极限要高一个数量级。无极放电灯具有相当低的检出极限[483],由于镁无极放电灯的石英壁受到金属镁的腐蚀,因而寿命很短。虽然这个问题通过使用特殊的玻璃和石英窗,可得到一定程度的克服(参考3.2.2.3.4节),但镁无极放电灯作为激发光源似乎是没有前途的。

镁的荧光很容易在各种常用的分析火焰中产生。就预混合火焰而言,碳氢火焰比氢火焰有较高的荧光信号和信噪比。对于后一种火焰,一般比富燃火焰灵敏度高。特别是对于空气-氢火焰,

表 5.28 铍 (2852.1埃) 的火焰原子荧光光谱法仪器若干条件

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[103]	Unicam SP900A EMI 9601B 6.0	150 瓦氙弧灯	空气-丙烷 (预混合) 空气-氢 (预混合)	2.0①
[411, 412]	L.I. RCA 1P28 6.4	150 瓦氙弧灯	掺空气的氙-氢火焰 (紊流)	0.2①
[264, 265]	P-E 303 RCA 1P28 20	150 瓦氙弧灯	空气-氢 (预混合)	0.1
		空心阴极灯	空气-氢 (预混合)	0.01②
[58, 483]	L.I. RCA 1P28 4.8	无极放电灯	掺空气的氙-氢火焰 (Zeiss)	0.008①
[58, 267, 268]	L.I. RCA 1P28 8.0	无极放电灯	掺空气的氙-氢火焰 氧-氢 (紊流)	0.2①
[140, 164]	L.I. EMI 6255B③ 2.8	450 瓦氙弧灯	掺空气的氢火焰 (紊流)	0.004①
			氧-氢 (紊流) (HETCO)	0.18①
[349]	Jarrell-Ash(Versat) RCA 1P28 6.4	热空心阴极灯	空气-氢 (紊流)	0.03
[312]	Jarrell-Ash(Versat) RCA 1P28 4.8	金属蒸气放电 灯Hg-90瓦④	空气-氢 (紊流)	0.5
[206]	Unicam SP900A EMI 9601B	射频等离子体	空气-丙烷 (预混合)	0.005
[429]	Techtron AA4 HTV R106 9.9	高强度空心 阴 极 灯	空气-丙烷 (预混合) 空气-乙炔 (预混合)	0.001
			氧化亚氮-乙炔 (预混合)	0.05

续表 5.28

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[366]	L.I. RCA 1P28 3.2	无极放电灯	掺空气的氩-氢火焰 (紊流)	0.01①
[65]	L.I. RCA 1P28	150 瓦氩弧灯	掺空气的氩-氢火焰	0.04
[291, 292, 293, 294]	L.I. RCA 1P28, 滤光片 $\lambda_{\text{最大}} = 2875$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 115$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-氢 (预混合) 空气-乙炔 (预混合)	0.001 0.02⑤
[143, 145, 146, 147]	Technicon AFS-6 滤光片, $\lambda_{\text{最大}} = 2851$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 35$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	0.005⑥ 0.0001⑦
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	150 瓦氩弧灯 450 瓦氩弧灯	空气-氢 (预混合) 空气-氢 (预混合)	0.038 0.0024
[253]	L.I. HTV R-166 4.0	150 瓦氩弧灯	空气-氢 (紊流) (Beckman 4020)	0.2⑧
[259]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心 阴 极 灯	空气-乙炔 (预混合, 分离) 空气-氢 (预混合) 氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离) 氧化亚氮-氢 (预混合)	0.0005 0.0008 0.004 0.03
	Techtron AA-4⑨ HTV R-166 滤光片 $\lambda_{\text{最大}} = 2850$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 40$	高强度空心 阴 极 灯	空气-乙炔 (预混合, 分离) 空气-氢 (预混合) 氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离) 氧化亚氮-氢 (预混合)	0.00009 0.00005 0.003 0.01
	Techtron AA-4⑨ HTV R-166 非色散原子荧光系统	高强度空心 阴 极 灯	空气-乙炔 (预混合, 分离) 空气-氢 (预混合) 氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离) 氧化亚氮-氢 (预混合)	0.0005 0.0001 0.08 0.07

一般可得到最好的灵敏度。令人注目的是用适合的干涉滤光片代替单色器可得到最低的检出极限^[143,145,146,259]。也注意到,用无单色器系统和完全非色散系统时,在空气-氢火焰中由于其背景发射比较有利,因而得到的检出极限最低。用高频等离子光源可得到很有意义的结果^[206]。

标准曲线的线性上限在空气-乙炔火焰中是2微克/毫升^[245],而在氧化亚氮-乙炔火焰中约为100微克/毫升^[429]。

5.20.3 干 扰

正如预料那样,在低温掺空气的氢火焰中出现了严重的溶质挥发干扰^[62,140]。这些干扰已在4.2.4节中讨论过。在文献^[62]中采用直喷入燃烧器,在预混合的和非预混合的氧-氢,掺空气的氩-氢,氧化亚氮-氢和氧化亚氮-乙炔火焰中,研究了影响镁测定的几种典型干扰,从而发现预混合氧-氢火焰、特别是氧化亚氮-乙炔火焰,对抑制这些干扰最为有效。在氧化亚氮-乙炔火焰中,硅酸盐仍有干扰,但加入少量EDTA,在pH12可减小这种干扰。

文献^[429]中研究过在预混合氧化亚氮-乙炔火焰中,1000倍的阳离子对镁无干扰。在空气-丙烷和空气-乙炔火焰中,铝、钼和钛对镁都有抑制作用,例如1微克/毫升镁的信号随着铝浓度的增加(至800微克/毫升)而减小,但如铝浓度继续增加,则这种影响趋于恒定。对于会形成难熔氧化物的其他元素也发现有类似的影响。因此,当有这样的元素存在时,只要确保有足够的浓度,就可在降低灵敏度的情况下可靠地测定镁。例如在铝的存在下,灵敏度降低50%,可以测定0.1~2.0微克/毫升范围的镁。

5.21 锰

5.21.1 一般特性和荧光光谱

虽然锰的原子荧光已由许多作者作了报导〔例如58,65,103,114,164,176,483〕,但大多数只报导锰共振荧光线的检出极限。文

献[158]中用无极放电灯光源进行了最广泛的研究。发现充氩的灯比充氮气的灯稳定，并且寿命较长^[360]。用含有1毫克氯化锰和充入4千压力氩的灯，并在3/4波谐振腔和50瓦功率输入条件下工作，可得到最满意的结果。

用这种光源所得到的锰原子荧光光谱，在2800和4030埃共振三重线处出现最强的荧光。这些三重线中的每条线在具有一定光谱通带的条件下是无法分辨的。用一个宽带滤光片来阻止光源中的2800埃照射火焰时，发现4030埃荧光发射信号来源于共振荧光和阶跃线荧光。

然而，感到奇怪的是，有报导在3044.6，3577.9和3834.4埃非共振线处观察到原子荧光，特别是在2576.1、2593.7和2605.7埃离子共振荧光处，观察到有较大的荧光强度。可是，即使在温度相当高的空气-乙炔火焰中，未必可能产生足够数量的 a^6D 能态，也就是说，锰原子不可能被高度电离而发射出相当强的离子荧光。本实验室研究了锰的原子荧光光谱，采用的激发光源具有较大的绝对强度(屏蔽的A.S.L.锰空心阴极灯，工作电流超过30毫安)而且对于原子线和离子线都有相同的相对发射强度，所用的火焰与文献[158]中报导的一样，得到的锰的原子荧光是由两条共振三重线的共振荧光组成的〔见表5.29〕。没有观察到离子荧光。因此，文献[158]报导的有趣结果，需要用类似的光源

表 5.29 锰的原子荧光光谱^[245]

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发 射强度①②	相对荧光 强度①②③
2794.8	0~4.433	$a^6S_{5/2} - y^6P_{7/2}^0$	13.9	100
2798.3	0~4.428	$a^6S_{5/2} - y^6P_{5/2}^0$	12.4	73.6
2801.1	0~4.423	$a^6S_{5/2} - y^6P_{3/2}^0$	11.0	47.7
4030.8	0~3.075	$a^6S_{5/2} - z^6P_{7/2}^0$	100	22.1
4033.1	0~3.073	$a^6S_{5/2} - z^6P_{5/2}^0$	84.8	19.5
4034.5	0~3.072	$a^6S_{5/2} - z^6P_{3/2}^0$	61.5	14.6

① 空心阴极灯光源；

② 全部强度对检测器光谱响应已作校正；

③ 在空气-乙炔(预混合、分离)火焰中。

表 5.30 锰的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
〔103〕	Unicam SP900A EMI 9601B 约 8.0	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	2794.8	0.15①
			空气-丙烷 (预混合)	2794.8	0.30①
〔152〕	L.I. RCA 1P28	热空心阴极灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	2794.8	5.0
〔264, 265〕	P-E 303 EMI 9592B 20	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	2794.8	1.0 0.5②
		空心阴极灯	空气-氢(预混合)	2794.8	0.05②
〔58, 483〕	L.I. RCA 1P28 8.0	无极放电灯	掺空气的氩-氢 (紊流) (Zeiss)	2794.8	0.006①
〔58, 267, 268〕	L.I. RCA 1P28 8.0	无极放电灯	空气-氢(紊流) 氧-氢(紊流) (Beckman 4020)	2794.8	1.0①
〔164〕	L.I. EMI 6255B③	450 瓦氙弧灯	掺空气的氢火焰 (HETCO)	2794.8	0.04①
			氧-氢(紊流) (HETCO)	2794.8	35
〔312〕	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	金属蒸气放电灯 Hg-90瓦④	空气-氢(紊流) (HETCO)	2794.8	0.5
〔114〕	L.I. EMI 6256B 17	无极放电灯	空气-氢(预混合)	2794.8	0.014①
〔349〕	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	热空心阴极灯	空气-氢(紊流) (HETCO)	2794.8	0.05

续表 5.30

参 考 文 献	分 光 计 检 测 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检 出 极 限 (微克/ 毫升) 信 噪 比 = 2
[206]	Unicam SP900A EMI 9601B	射频等离子体	空气-丙烷 (预混合)	2794.8	0.1
[158]	Unicam SP900A EMI 9601B 16.0	无极放电灯	空气-乙炔 (预混合、分离)	2794.8⑤ 2798.3⑤ 2801.1⑤ 4030.8⑤ 4033.1⑤ 4034.5⑤	0.001 0.02
[65]	L.I. RCA 1P28	150 瓦氙弧灯	掺空气的氩-氢 (Zeiss)	2794.8	0.2
[97]	S.A.A 1740 HTV R-213	无极放电灯⑥	氧-氢(紊流) (Beckman)	2794.8	0.1
[143, 145, 146, 147]	Technicon AFS-6 滤光片, $\lambda_{\text{最大}} = 2803$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 32.5$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	2794.8	0.003⑦ 0.0005⑧
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	150 瓦氙弧灯 450 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合) (Autolam) 空气-氢(预混合) (Autolam)	2794.8 2794.8	0.030 0.0025
[253]	L.I. HTV R-166 12.0	150 瓦氙弧灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	2794.8	0.01⑨
[176]	L.I. RCA 1P28 14.4	激 光	空气-氢(预混合) (三火焰)	4030.8⑤ 4033.1⑤ 4034.5⑤	0.3
[258]	Techtron AA-4⑩ HTV R-166 非色散原子 荧光系统	空心阴极灯	空气-乙炔 (预混合) 空气-乙炔 (预混合、分离)	Σ Σ	0.09 0.01⑪

- ① 信噪比 = 1;
 ② 参考文献[265];
 ③ 光电倍增管冷却在 -15°C ;
 ④ 用汞灯连续光源激发;
 ⑤ 非分辨的谱线;
 ⑥ 锰-铬双元素光源;

- ⑦ 参考文献[143];
 ⑧ 线性范围为 $0\sim 8$ 微克/毫升;
 ⑨ 光子计数检测;
 ⑩ 无单色器;
 ⑪ 线性上限为 1.0 微克/毫升。

来进行验证。

5.21.2 实验条件和检出极限

用原子荧光测定锰的检出极限摘录于表 5.30。2794.8 埃线（即为未色散的紫外共振三重线的一部分）具有最高的信噪比。至今报导的最低检出极限（0.5 毫微克/毫升）是用经过改进的 Technicon AFS-6 多波道原子荧光分光计获得的〔145,146〕。用 450 瓦氙弧灯连续光源也可获得高的灵敏度〔164,190〕。

就灵敏度和消除干扰来说，屏蔽的空气-乙炔火焰看来是最好的火焰。已有报导认为，采用屏蔽火焰时，2800 埃三重线的原子荧光信号增大约 30%，信噪比增加 2 倍。锰浓度高至 10 微克/毫升时，标准曲线仍保持线性〔158〕。

5.21.3 干 扰

在屏蔽的空气-乙炔火焰中研究了 1000 倍量的 26 种离子对锰 2800 埃的干扰，发现有四种离子会产生严重的干扰。其中三种最难熔元素——钍，硅和钒——对荧光信号有正干扰（分别为 4，5 和 16%），这可能是由光源的入射辐射产生的散射光引起的；而镁即使只存在 100 倍量，也会严重地降低荧光信号（~37%）。用连续光源所作的干扰研究表明，4030 埃锰三重线受到 4044.1 埃钾共振线（用宽的光谱通带时）和 4033.0 埃镓共振线的光谱干扰。在测定 20 微克/毫升锰时，1000 微克/毫升钾对荧光信号增加 12%，而相同浓度的镓对荧光信号增强 < 5%。

5.22 汞

5.22.1 一般特性和荧光光谱

汞的主要共振线为 1849 埃，由于大气对此波长吸收较大，因而一般的仪器不能应用。至今有关汞的原子荧光研究通常都采用较弱的 2536.5 埃（ $^3P_1 - ^1S_0$ 跃迁）共振荧光。早期原子荧光研究

中^[445]使用的金属汞蒸气放电灯自蚀很大，致使得到的检出极限较差。使用无极放电灯（用金属制作的）^[73,90,356,483]，特别是汞笔灯（参考3.2.2.1节）^[414~416]，杀菌灯^[258,417]和特制的汞放电灯^[420]已得到相当低的检出极限。

5.22.2 实验条件和检出极限

因为汞即使在室温下也有相当高的原子蒸气压，故汞的原子化不存在任何问题。用各种光源和各种火焰得到的检出极限列入表5.31。使用低背景发射的低温火焰和合适波长的汞荧光光线是采用非色散荧光系统的良好条件^[258,361,415]。至今所报导的汞的原子荧光火焰光谱测定的最低检出极限，就是用这一种系统和R-166日盲光电倍增管获得的。标准曲线从检出极限（0.25微克/毫升）至1000微克/毫升呈现线性关系^[420]。

在分析样品中，加入还原剂可显著地增加汞的原子荧光信号。文献^[73]中研究发现，加入过量抗坏血酸于 Hg^{2+} 溶液中，荧光信号可增加约4倍。文献^[417]已经报导研究成一个很灵敏的汞的火焰分析方法。含汞的溶液和氯化亚锡溶液同时喷入室型喷雾器-燃烧器中，在这样的条件下，汞被有效地还原为金属，并重现地送入火焰气体中，其检出极限为2毫微克/毫升。对1微克/毫升溶液测定的精密度数据列于表5.32。如果不使用还原剂，则灵敏度急剧下降（约2个数量级）。

文献^[417]也介绍了用此系统进行了详细的干扰研究。能与汞形成络合物的阴离子（例如卤化物），硫化物和硝酸盐，由于可降低汞的还原速度而产生干扰。图5.3列出了一些阴离子的影响。例如氢溴酸比盐酸影响更显著，这是由于 HgCl_4^{2-} 和 HgBr_4^{2-} 阴离子稳定性不同的关系。在被检验过的阳离子中，只有那些能被氯化亚锡还原的阳离子（银、金、铂、硒、碲），由于形成金属汞齐或者硒化汞（或碲化汞）而产生干扰。

表 5.31 汞 (2536.5埃) 的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[445]	L.I. RCA 1P28 8.0	金属蒸气放电灯	氧-氢 (紊流)	5.0①
			氧-乙炔 (紊流)	1.0①
[446]	L.I. RCA 1F28 6.4	无极放电灯	氧-氢 (紊流)	0.1①
			氧-乙炔 (紊流)	0.1①
[266]	L.I. RCA 1P28 16	无极放电灯	氧-氢 (紊流)	0.1①
[58, 483]	L.I. RCA 1P28 16	无极放电灯	空气-氢 (紊流) (Zeiss)	0.1②
[267, 268]	L.I. RCA 1P28 16	无极放电灯	氧-氢 (紊流) (Beckman)	0.1②
[114]	L.I. EMI 6256B 17	无极放电灯	空气-氢 (预混合)	0.10②
[414]	L.I. RCA 1P28	汞笔灯	氧-氢 (紊流) (HETCO)	0.002③
[415]	L.I. HTV R-166 非色散原子 荧光系统	汞笔灯	空气-氢 (紊流) (Beckman 4020)	1.0④
[73]	P-E 290 RCA 1P28 20	无极放电灯	空气-氢 (预混合)	0.08②
[417]	L.I. FEU-39A	杀菌汞灯	空气-丙烷(预混合)	0.002

续表 5.31

参考文献	分光计器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比=2
[420]	L.I. RCA 1P28 32	金属蒸气放 电灯⑤	空气-煤气(预混合)	0.02
	L.I. RCA 1P28 滤光片⑥	金属蒸气放电灯⑤	空气-煤气(预混合)	0.002
	L.I. HTV R-166 非色散原子 荧光系统	金属蒸气放电灯⑤	空气-煤气(预混合)	0.00025
[270, 433]	S.A.A 1740 HTV R-213 60	无极放电灯⑦	空气-丙烷(预混合)	0.6
[399]	S.A.A 3000 HTV R-213 12.0	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔(预混合)	0.2⑧
[65]	L.I. RCA 1P28	150 瓦氙弧灯	空气-氢 (Zeiss)	100
[97]	S.A.A 1740 HTV R-213	无极放电灯⑨⑩	氧-氢(紊流)	12.0⑨ 16.0⑩
[145, 146]	Technicon AFS-6 滤光片	无极放电灯 (脉冲型)	空气-乙炔(预混合)	0.4⑪
[356]	L.I. RCA 1P28 8.0	无极放电灯	空气-氢(在直喷 入燃烧器上点燃)	0.03⑫
[165]	L.I. HTV R-166 滤光片	无极放电灯	掺空气的氩-氢 (HETCO)	2.5
[416]	L.I. HTV R-166 氯气滤光器	汞笔灯	氩-氧-氢(预混合)	1.0

续表 5.31

参考文献	分光计器 分检带 宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比=2
[90]	L.I. EMI 9601B 约10	无极放电灯	空气-丙烷(预混合)	0.25 ^⑬ 0.05 ^⑭
[258]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	杀菌汞灯	空气-乙炔(预混合) 空气-乙炔 (预混合、分离)	2.0 0.5
	Techtron AA-4 ^⑮ HTV R-166 非色散原子 荧光系统	杀菌汞灯	空气-乙炔(预混合) 空气-乙炔 (预混合、分离)	0.7 0.07

① 信噪比 = 0.75;

② 信噪比 = 1;

③ 在甲基异丁基酮中;

④ 线性上限为 10 微克/毫升;

⑤ 特殊构造;

⑥ Baird-Atomic 紫外线滤光片
A.1;

⑦ Bi-Hg-Se-Te 多元素灯光源;

⑧ 线性范围为 0.5~80 微克/毫
升;

⑨ Hg-Ag 双元素灯;

⑩ Hg-Zn 双元素灯;

⑪ 线性范围 0~50 微克/毫升;

⑫ 带铝椭球面镜;

⑬ 直流测量, 线性范围为 0~300
微克/毫升;⑭ 光子计数、带宽 20 埃, 线性范
围为 0~50 微克/毫升;

⑮ 无单色器。

表 5.32 汞的测定精密度〔417〕
(在原子化过程中, 将汞还原成金属)

汞的浓度 (微克/毫升)	相对荧光信号	信号的绝对 标准偏差	相对标准偏差 (%)
0.01	3.35	0.76	23.1
0.025	8.4	1.06	12.6
0.05	17.2	1.06	5.8
0.10	34.5	1.48	4.3
0.20	70.0	1.16	1.65

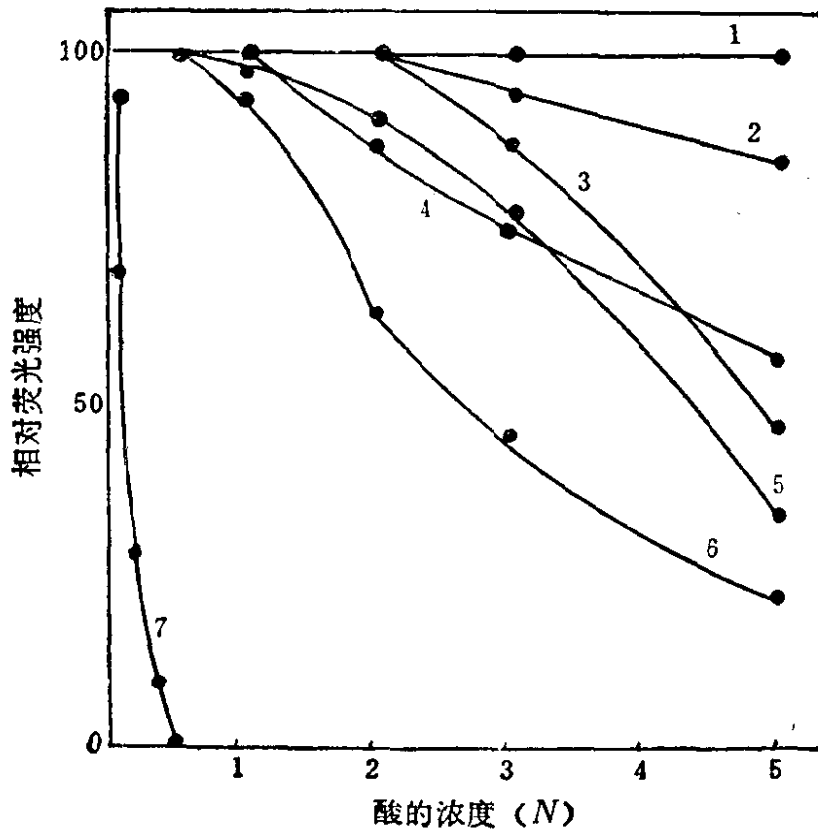


图 5.3 在预混合空气-丙烷火焰中酸对汞相对荧光强度的影响^[417]

1—H₃PO₄; 2—H₂SO₄; 3—HClO₄; 4—CH₃COOH; 5—HNO₃;
6—HCl; 7—HBr

5.23 钼

5.23.1 一般特性和荧光光谱

企图在掺空气的氢火焰和氢-氧火焰中，产生钼的原子荧光没有获得成功^[483,484]。本实验室首先完成了钼的原子荧光研究^[277,388]，测量了在氮屏蔽的富燃空气-乙炔火焰中（小心调节燃气-氧化剂比例）用高强度空心阴极灯激发的荧光。由于激发光源强度不足，及在空气-乙炔火焰中于 3000~4000 埃范围处背景发射相当强，使所得的信噪比从分析的观点来看不甚满意，尽管如此，但其结果却展示了一个满意的钼元素原子荧光光谱图。

与此同时还研究了一些干扰。文献[118]中采用无极放电灯光源和氧化亚氮-乙炔分离火焰进行了更详细的研究，并介绍了钼的原子荧光特性。

用两种激发光源获得的原子荧光光谱列于表5.33。观察到的全部荧光线条都属于共振荧光。由于两种光源辐射的光谱分布不同（主要原因）以及在不同火焰中进行测量（次要原因），故相对荧光强度相差很大。

表 5.33 钼的原子荧光光谱[118, 388]

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发射强度		相对荧光强度	
			A①	B②	A①③	B②④
3132.6	0~3.957	$a^1S_3-y^1P_4^0$	49	100	96	100
3158.2	0~3.925	$a^1S_3-z^1D_3^0$	18	26	10	13
3170.3	0~3.909	$a^1S_3-y^1P_3^0$	31	63	39	59
3194.0	0~3.881	$a^1S_3-y^1P_2^0$	25	58	32	46
3798.3	0~3.263	$a^1S_3-z^1P_4^0$	92	80	100	35
3864.1	0~3.208	$a^1S_3-z^1P_3^0$	100	67	83	25
3903.0	0~3.176	$a^1S_3-z^1P_2^0$	67	54	46	7

- ① 用高强度空心阴极灯激发；全部强度已对检测器光谱响应作过校正 [388]；
- ② 用无极放电灯；全部强度对检测器光谱响应未作过校正；
- ③ 在空气-乙炔（预混合、分离）火焰中；
- ④ 在氧化亚氮-乙炔（预混合、分离）火焰中。

5.23.2 实验条件和检出极限

在我们的实验中，采用改进的 Techtron AA-4 仪器所得的检出极限（3132.6，3798.3和3864.1埃分别为2.0，9.0和10.0微克/毫升）分析价值不太大。3798.3和3964.1埃线因位于空气-乙炔火焰强烈的背景发射区，而使信噪比降低，故它们的检出极限较差。文献[143]中采用Technicon AFS-6原子荧光仪器，在空气-乙炔火焰中测量3132.6埃线，取得了极好的检出极限（0.2微

克/毫升)。这个数值是等于在氩屏蔽的氧化亚氮-乙炔火焰中使用相同的仪器所取得的检出极限的两倍。

当使用电学调制的微波激发无极放电灯时^[118,433]，在氩或氩屏蔽的富燃氧化亚氮-乙炔火焰中，3132.6埃最强荧光可分别得到0.75和0.46微克/毫升的检出极限。标准曲线的线性范围约为5~50微克/毫升，在100~1000微克/毫升之间，曲线向浓度坐标轴明显弯曲。

应该指出，在上述两种火焰中的检出极限是受燃气-氧化剂比例影响的，并随着火焰观测高度而变化。

表 5.34 各种阴离子对原子荧光光谱法测定钼的影响^[118, 277]

干扰元素	荧光信号的变化 (%)		干扰元素	荧光信号的变化 (%)	
	氧化亚氮-乙炔①	空气-乙炔②		氧化亚氮-乙炔①	空气-乙炔②
Al	+34	-5	Ni	+10	+11
As	+25	未测量	Pb	+29	无干扰
Ca	未测量	-95	Ta	+27	未测量
Cd	+18	未测量	V ⁵⁺	+27	+5
Co	无干扰	+5	W ⁶⁺	无干扰	+5
Cr	+31	-11	Zn	+26	无干扰
Cu	+33	无干扰	Cl ⁻	无干扰	无干扰
Fe ³⁺	无干扰	+7	NO ₃ ⁻	无干扰	无干扰
K	+63	未测量	SO ₄ ²⁻	无干扰	无干扰
Mg	+20	-78	PO ₄ ³⁻	无干扰	无干扰
Mn	未测量	-39	F ⁻	无干扰	-57
Na	-44	无干扰			

① 加入25微克/毫升钼（钼酸铵），干扰离子过量100倍；

② 加入50微克/毫升钼（钼酸铵），干扰离子过量10倍。

5.23.3 干 扰

用原子荧光测定钼有许多干扰（见表5.34），这种干扰的程度不是出乎意料的，因为在空气-乙炔和氧化亚氮-乙炔火焰中，钼的原子吸收也遇到较大的干扰。对于表5.34列出的结果很难进

行比较和评价，因为数据是在不同的过量干扰离子存在下和不同的实验条件下取得的。

要进一步了解这些干扰的机理和找到消除这种干扰的方法，需要做更多的工作。

5.24 镍

5.24.1 一般特性和荧光光谱

文献〔23〕首先报导了镍元素的原子荧光的研究，文献中使用高强度空心阴极灯作光源，并在3524.5和2320.0埃处观察到强的荧光。

文献〔276〕中使用相同的光源，在各种预混合和紊流火焰中进行了全面的研究，他们详细地介绍了所观察到的全部原子荧光光谱，标准曲线形状和检出极限。

镍的原子荧光光谱线的相对强度列于表5.35。镍的原子光谱甚为复杂，故无法全面判定荧光跃迁机理。由于镍有几种可由热激发产生的低能量亚稳态，因此表5.35列出的全部荧光线很有可能是由于共振荧光产生的，但不排除有阶跃线荧光出现的可能性。在此表中没有列出的其他谱线（大于3000埃）也观察到有很弱的荧光。

5.24.2 实验条件和检出极限

目前，高强度空心阴极灯看来对镍是最合适的激发光源。用勒韦（Lowe）设计的灯，可进一步提高镍原子荧光测定的灵敏度，已有报导，这种灯的强度比以前的那种灯约高10倍〔260〕。

无极放电灯（单元素和双元素）具有较大的辐射强度，但稳定性较差。用氯化镍制作的灯，可给出最佳的结果〔114,306〕。在2500埃以下，氙弧灯的辐射强度较低，因此用连续激发光源得到的检出极限比用线光源要低劣得多。

本实验室的研究工作表明，屏蔽的预混合火焰可给出最佳的

信噪比^[266,267](参考表 3.10)。虽然在含氩的氧-氢火焰中可得到最高的信噪比,但从实用观点出发(没有化学干扰和散射光)宁愿选用空气-乙炔分离火焰,尽管这种火焰的灵敏度将降低 4 倍。

表 5.35 镍的原子荧光光谱^[276]

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发射 强度①②	相对荧光强 度①②③
2290.0	0~5.412	$a^3F_4-x^3F_3^0$	5	5
2311.0	0~5.363	$a^3F_4-w^3F_4^0$	19	52
2312.3	0.165~5.525	$a^3F_3-w^3F_3^0$	8	12
2314.0	0.275~5.631	$a^3F_2-w^3F_2^0$	13	7
2320.0	0~5.342	$a^3F_4-y^3G_5^0$	32	100
2325.8	0.165~5.494	$a^3F_3-y^3G_4^0$	12	6
2345.5	0~5.284	$a^3F_4-x^3D_3^0$	14	13
3002.5	0.025~4.153	$a^3D_3-y^3D_3^0$	59	13④
3003.6	0.109~4.235	$a^3D_2-y^3D_2^0$	22	
3050.8	0.025~4.088	$a^3D_3-y^3F_4^0$	74	12
3101.6⑤	0.109~4.105	$a^1D_2-y^3F_3^0$	57⑤	9⑤
3101.9⑤	0.423~4.418			
3134.1	0.212~4.167	$a^3D_1-y^3F_2^0$	25	7
3414.8	0.025~3.655	$a^3D_3-z^3F_4^0$	95	13
3461.7	0.025~3.606	$a^3D_3-z^5F_4^0$	99	4
3515.1	0.109~3.635	$a^3D_2-z^3F_3^0$	58	6
3524.5	0.025~3.542	$a^3D_3-z^3F_2^0$	100	20

- ① 用高强度空心阴极灯激发;
- ② 全部强度已对检测器光谱响应作过校正;
- ③ 在空气-氢火焰中;
- ④ 非分辨的原子荧光谱线;
- ⑤ 在发射和荧光光谱间不能分辨的谱线。

表 5.36 镍的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比=2
[23]	L.I. RCA 1P28 20	高强度空心 阴极灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	2320.0	0.1①
[152]	L.I. RCA 1P28	热空心阴极灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	2320.0	0.5
[264, 265]	P-E 303 EMI 9592B 20	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	2320.0	3.0
		高强度空心 阴极灯	氙-氧-氢 (预混合)	2320.0	0.003②
		空心阴极灯	空气-氢(预混合)	2320.0	0.1
[483]	L.I. RCA 1P28 16.0	无极放电灯	空气-氢(预混合) (Zeiss)	2320.0	0.04③
[164]	L.I. EMI 6255B④ 2.8	450 瓦氙弧灯	掺空气的氢火焰 (HETCO)	2320.0	1.0③
			氧-氢	2320.0	5.0③
[312]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	金属蒸气放电灯 Hg-90 瓦⑤	空气-氢(紊流)	2320.0	3.0
[114]	L.I. EMI 6256B 17	无极放电灯	空气-氢(预混合)	2320.0	0.006③
				3414.8	0.10③
				2345.5	0.20③
[349]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	热空心阴极灯	空气-氢(紊流)	3414.8	1.0
[366]	L.I. RCA 1P28 20.0	无极放电灯	掺空气的氙-氢 (紊流)	2320.0	0.04③

续表 5.36

参考文献	分光计 检测器 带宽 (埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[276, 277, 388]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心 阴极灯	氩-氧-氢(预混合) 氩-氧-氢(紊流) 空气-乙炔(预混合) 空气-氢(紊流) 空气-氢(预混合)	2320.0 2320.0 2320.0 2320.0 2320.0 2311.0 3414.8 2290.0 2345.5 3002.5⑦ 3003.6⑦ 3524.5 3050.8 3461.6	0.003 0.006 0.03 0.005 0.006 0.1⑥ 0.2 0.3 0.3 0.3 0.35 0.5 0.6
[65]	L.I. RCA 1P28	150 瓦氩弧灯	空气-氢(紊流) (Zeiss)	2320.0	10.0
[97]	S.A.A 1740 HTV R-213	无极放电灯⑧	氧-氢(紊流)	2320.0	0.8
[143, 145, 146, 147]	Technicon AFS-6 滤光片, $\lambda_{\text{最大}} = 2250$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 525$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	2320.0	0.08⑨ 0.001⑩
[306]	S.A.A 1740 HTV R-213 30	无极放电灯⑪	空气-乙炔 (预混合, 分离)	2320.0	0.02
[258]	Techtron AA-4⑫ HTV R-166 非色散原子 荧光系统	高强度空心 阴极灯	空气-乙炔 (预混合) 空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ Σ	0.01 0.002⑬

① 信噪比 = 0.75;

② 参考文献[264];

③ 信噪比 = 1;

④ 光电倍增管冷却在 -15°C ;

⑤ 用汞灯连续光源激发;

⑥ 带宽 6.6 埃;

⑦ 非分辨的荧光线;

⑧ Ni-Cr 双元素光源;

⑨ 参考文献[143];

⑩ 线性范围为 0~21 微克/毫升;

⑪ Ni-Co 双元素光源;

⑫ 无单色器;

⑬ 线性范围的上限为 5 微克/毫升。

2320.0埃线具有最低的检出极限，其他8条谱线的检出极限都低于1微克/毫升^[276](见表5.36)。在氩-氧-氢火焰中，2320.0埃线的标准曲线在镍浓度高达10微克/毫升时仍保持线性。次灵敏线(例如3414.8, 3461.6埃)具有更宽的线性范围可用于实际的分析测量，以避免稀释的问题。由于4条最灵敏的镍线都位于日盲光电倍增管的最佳光谱响应范围，因而采用简单的非色散系统可得到很低的检出极限^[258]。

5.24.3 干 扰

在预混合空气-氢火焰中，已观测到一些难熔元素和矿物酸对镍有严重的抑制作用^[277]。在温度较高的空气-乙炔火焰中，实际上可消除这种溶质挥发的干扰。文献^[306]也报导过在屏蔽的空气-乙炔火焰中，100倍量的24种阳离子和1000倍量的铁对镍没有干扰。用连续光源激发，在测量3524.5埃镍线时，受到3502.3和3533.4埃之间的钴线系的光谱干扰^[96]。

文献^[258]报导证实，对于镍(有复杂的原子发射光谱的元素)采用R-166日盲光电倍增管的非色散系统，其散射光-荧光比值大大地超过用单色器时的比值，因为所有的荧光线和来自灯的辐射在火焰中被散射，并由光电倍增管检测。因此用色散系统可以忽略的散射光在使用非色散系统时可能成为一个问题。

5.25 钯

5.25.1 一般特性和荧光光谱

有关钯的原子荧光文章很少。唯一详细的研究是在本实验室进行的^[391]。试验证明，用钯高强度空心阴极灯作为光源，比用Aldous方法^[5]制作的无极放电灯要满意得多。后一种光源(由氯化物制备)在1/4波和3/4波谐振腔中工作相当不稳定，而且强度比所想像的还要弱。

钯的原子荧光光谱是很复杂的，原子荧光谱线的光谱特性列于表5.37。最强的荧光强度是由具有0.814和0.961电子伏特的低

电子态（分别是 3D_3 和 3D_2 多重线能级）的谱线产生的。考虑到处于 3D 多重线能态的原子数较多（见相应谱线的原子吸收特征浓度^[391]），因此由这些能级发射的荧光多半是属于共振荧光。在有关跃迁的高能级和原子基态在光学上有联系的情况下，可能产生直跃线荧光（例如3251.6, 3302.1和3516.9埃线）。在某些情况下也能产生阶跃线荧光，因为相应于跃迁至 1S_0 能级的共振荧光强度相当低。

采用含氩的氧-氢火焰可得到最高的荧光信号。由于用氩-氧-氢火焰代替空气-氢火焰，3404.6, 3634.7, 3609.6, 3242.7, 3421.2, 3516.9, 2447.9和3302.1埃线的荧光信号分别增加2.2, 2.8, 2.3, 2.6, 2.2, 2.0, 1.2和1.5倍^[391]。一个很有趣的现象是：3404.6和3634.7埃线的相对荧光信号的比值随着所用的火焰不同而有显著的变化（在氩-氧-氢，空气-乙炔和分离的空气-乙炔火焰中，分别为1.0, 1.25和1.6）。其原因可解释为：在三种火焰中，两种跃迁的荧光量子效率有差异。在高温氧化亚氮支持的火焰中，只产生很弱的荧光信号^[259]。

5.25.2 实验条件和检出极限

钡的原子荧光光谱测定所用的主要条件和相应的检出极限列于表5.38。在氩-氧-氢火焰中，8条线所得到的检出极限均低于1微克/毫升。其中，3404.6埃的检出极限最好。除3242.7埃线外，所有的线在氩-氧-氢火焰中的检出极限，均优于其他两种火焰的检出极限^[391]。对于3242.7埃线，由于预混合氩-氧-氢火焰在这个光谱范围内的噪声比其他两种火焰的噪声为大，因而使它的检出极限变坏。

钡的最灵敏荧光线是大于3400埃，因此非色散系统中的日盲光电倍增管应该改用RCA931光电倍增管，并安置一个能透过此波长的滤光片。在此情况下，Schott UG1玻璃滤光片几乎和高质量的干涉滤光片一样好，实验中可达到的检出极限与用单色器达到的检出极限相同^[259]。

表 5.37 铯的原子荧光光谱〔391〕

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发射 强度①②	相对荧光 强度②③
2447.9	0~5.063	$^1S_0 - ^1P_1^0$	9	10
2476.4	0~5.005	$^1S_0 - ^3D_1^0$	8	5
2763.1	0~4.486	$^1S_0 - ^3P_1^0$	7	2
3242.7	0.814~4.636	$^3D_3 - ^3D_3^0$	49	32
3251.6	1.251~5.063	$^3D_1 - ^1P_1^0$	6	4
3258.8	1.251~5.055	$^3D_1 - ^1D_2^0$	9	3
3302.1	1.251~5.005	$^3D_1 - ^3D_1^0$	12	7
3373.0	0.961~4.636	$^3D_2 - ^3D_3^0$	18	13
3404.6	0.814~4.454	$^3D_3 - ^3F_4^0$	100	100
3421.2	0.961~4.584	$^3D_2 - ^3D_2^0$	43	19
3433.4	1.453~5.063	$^1D_2 - ^1P_1^0$	12	7
3441.4	1.453~5.055	$^1D_2 - ^1D_2^0$	19	4
3460.8	0.814~4.395	$^3D_3 - ^3F_3^0$	36	13
3481.2	1.251~4.812	$^3D_1 - ^3F_2^0$	33	5
3489.8	1.453~5.005	$^1D_2 - ^3D_1^0$	6	2
3516.9	0.961~4.486	$^3D_2 - ^3P_1^0$	40	17
3553.1	1.453~4.946	$^1D_2 - ^1F_3^0$	49	8
3609.6	0.961~4.395	$^3D_2 - ^3F_3^0$	61	40
3634.7	0.814~4.224	$^3D_3 - ^3P_2^0$	90	98

- ① 用高强度空心阴极灯激发；
- ② 全部强度都对检测器光谱响应作过校正；
- ③ 在氩-氧-氢火焰中。

用连续激发源得到的检出极限相当好〔265〕。在最佳的实验条件下，使用更强的连续光源（例如450瓦氩弧灯），可取得更低的检出极限。

表 5.38 钡的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比=2
[265]	P-E 303 EMI 9592B 20	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	3404.6	50
		空心阴极灯	空气-氢(预混合)	3404.6	2.0
[312]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	金属蒸气放电 灯(镉) 3403.7埃	空气-氢(紊流) (HETCO)	3404.6	10
[391]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心 阴 极 灯	氧-氩-氢(预混合)	3404.6	0.04
				3634.7	0.05
				3609.6	0.10
				3421.2	0.20
				2447.9	0.20
				3516.9	0.30
				3242.7	0.50
				3302.1	0.50
			空气-乙炔 (预混合、分离)	3404.6	0.08
				3634.7	0.18
				3609.6	0.30
				空气-氢(预混合)	3404.6
			3634.7	0.12	
			3609.6	0.20	
[259]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心 阴 极 灯	空气-乙炔 (预混合、分离)	3404.6	0.15
				2476.4	5.0
			空气-氢(预混合)	3404.6	0.3
				2476.4	7.0
			氧化亚氮-氢 (预混合)	3404.6	0.7
				2476.4	40
			氧化亚氮-乙炔 (预混合、分离)	3404.6	1.0
				2476.4	13
	Techtron AA-4 ^① HTV R-166 非色散原子 荧光系统	高强度空心 阴 极 灯	空气-乙炔 (预混合、分离)	Σ	0.2
				空气-氢(预混合)	Σ
氧化亚氮-氢 (预混合)			Σ	30	
氧化亚氮-乙炔 (预混合、分离)			Σ	50	

续表 5.38

参考文献	分光计器宽 分检带 (埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比=2
[259]	Techtron AA-4① RCA 931A UG1 Schott 滤光片, $\lambda_{\text{最大}} = 3600$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 600$	高强度空心 阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	0.09
			空气-氢(预混合)	Σ	0.06
			氧化亚氮-氢 (预混合)	Σ	0.9

① 无单色器。

对于氩-氧-氢火焰来说, 3404.6, 3634.7和3609.6埃线的标准曲线在浓度到达200微克/毫升时, 仍呈线性。

5.25.3 干 扰

本实验室研究了无机酸和100倍于钡的几种离子对5微克/毫升钡荧光信号的影响^[391]。各种酸(除磷酸外), 镍和钴对钡的抑制影响, 可通过加入锶(氯化物)或EDTA(最终浓度分别为0.2%和0.01克分子浓度)来消除。磷酸的抑制影响只能用加入EDTA来消除。在空气-乙炔分离火焰中, 发现了和报导过的原子吸收相同的干扰^[391], 即铝, 钴, 镍和氢氟酸的干扰, 这些干扰对于原子荧光来说, 更为严重, 特别是镍和铝的干扰更大。在三种火焰中, 所有阳离子的干扰都与燃烧器顶上测量高度和被测溶液的酸度有很大关系。100倍的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Rh^{3+} 、 MoO_4^{2-} 、 VO_3^- 、 OsO_4^{2-} 、 RuO_4^{2-} 、 SiO_4^{2-} 和 HNO_3 没有发现干扰。

5.25.4 萃 取

用甲基异丁基酮萃取钡的吡咯烷二硫代氨基甲酸铵络合物,

并喷入空气-乙炔火焰，可测定低至0.5毫克/毫升的钯。得到的线性标准曲线在0.001~5.0毫克/毫升范围内^[391]。

5.26 铂

5.26.1 一般特性和荧光光谱

在编写本书时，只有三篇有关铂的原子荧光的报导。本实验室采用高强度空心阴极灯激发的原子荧光光谱列于表5.39，在各种预混合火焰中得到的一些检出极限列于表5.40^[277,388]。

铂和钯相似，它的原子荧光光谱很复杂。已发现29条原子荧光谱线。由于低能亚稳态的存在，大多数荧光跃迁可能是共振荧光、直跃线和阶跃线荧光的一种混合荧光。在2659.4, 3064.7, 2174.7和2702.4埃处观察到最强的荧光信号。在氩-氧-氢火焰中，2659.4埃的检出极限最好（0.5毫克/毫升）；3064.7埃的检出极限较差，因为在此波长处，即使在氩屏蔽的空气-乙炔火焰中，也存在着强烈的OH发射。

因为最强的荧光线在3000埃以下，故采用R-166日盲光电倍增管的非色散仪器得到的检出极限至少与有单色器的情况一样好，但用干涉滤光片和R-166光电倍增管则无优越之处。用150瓦氩弧灯光源激发的铂荧光的检出极限没有分析意义^[265]。虽然已制作出无极放电灯并有满意的光谱特性，但没有报导有关检出极限等方面的数据^[5]。

5.26.2 干 扰

已知铂荧光受到大多数阳离子和阴离子的强烈抑制^[302,327]。本实验室进行的初步研究表明：这些干扰的程度实际上对原子荧光和原子吸收是相似的^[277]。为了消除这些干扰，使用氧化亚氮-乙炔火焰测定铂看来是有希望的，但是，在这种火焰中的原子荧光信号（以及原子吸收信号）要比在空气支持的火焰中的信号低得多^[259,302,327]。

表 5.39 铂的原子荧光光谱〔388〕

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发射 强度①②③	相对荧光强 度①②③
2049.4	0~6.045	$^3D_3-32_3^0$	3	9
2067.5	0~5.994	$^3D_3-30_4^0$	1	3
2084.6	0.102~6.045	$^3F_4-27_3^0$	2	6
2103.3	0.102~6.045	$^3F_4-30_4^0$	5	8
2128.6	0.096~5.919	$^3D_2-29_1^0$	10	13
2144.2	0~5.780	$^3D_3-27_3^0$	11	6
2174.7	?	? ?	16	38
2274.4	0.096~5.546	$^3D_2-?$	12	3
2357.1	0.096~5.354	$^3D_2-18_1^0$	8	3
2440.1	0~5.079	$^3D_3-15_3^0$	24	6
2467.4	0~5.023	$^3D_3-12_2^0$	17	4
2487.2	0~4.983	$^3D_3-11_4^0$	43	7
2498.5	0.096~5.057	$^3D_2-13_2^0$	16	3
2628.0	0.096~4.812	$^3D_2-10_2^0$	30	16
2646.9	0~4.683	$^3D_2-8_3^0$	12	13
2650.9	0.102~4.778	$^3F_4-z^5F_5^0$	60	2
2659.4	0~4.660	$^3D_3-7_4^0$	76	100
2677.1	0~4.630	$^3D_3-6_2^0$	7	3
2702.4	0.096~4.682	$^3D_2-8_3^0$	31	30
2705.9	0.102~4.682	$^3F_4-8_3^0$	20	22
2719.0	0.102~4.660	$^3F_4-7_4^0$	17	18
2734.0	0.096~4.630	$^3D_2-6_2^0$	40	21
2830.3	0~4.379	$^3D_3-4_3^0$	57	13
2893.9	0.096~4.379	$^3D_2-4_3^0$	16	3
2929.8	0~4.230	$^3D_3-3_3^0$	40	13
2998.0	0.096~4.230	$^3D_2-3_3^0$	58	17

续表 5.39

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发射 强度①②③	相对荧光强 度①②③
3042.6	0.102~4.176	$^3F_4-2^0_5$	100	6
3064.7	0~4.044	$^3D_3-1^0_2$	95	73
3408.1	0.102~3.739	$^3F_4-2^5D^0_4$	63	3

- ① 用高强度空心阴极灯 (Sullivan-Walsh) 激发;
 ② 全部强度对检测器光谱响应作过校正;
 ③ 在屏蔽的空气-乙炔火焰中。

表 5.40 铂的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考 文献	分 光 计 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[265]	P-E 303 EMI 9592B 20	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	2659.4	500
		空心阴极灯	空气-氢(预混合)	2659.4	50
[277, 388]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心 阴 极 灯	氧-氩-氢(预混合)	2659.4	0.5
			空气-氢(预混合)	2659.4	0.7
			空气-乙炔 (预混合, 分离)	2659.4	1.0
				2174.7	1.7
				2128.6	2.5
				2049.4	4.0
				2103.3	4.0
				2702.4	4.0
				2084.6	6.0
				2628.0	8.0
				2144.2	10
2646.9	10				
2719.0	10				
2734.0	10				
3064.7	10				
[259]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心阴极 灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合, 分离)	2659.4	1.0
			空气-氢(预混合)	2659.4	1.0

续表 5.40

参考文献	分光计器 分检带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比=2
[259]			氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离)	2659.4	4.0
			氧化亚氮-氢 (预混合)	2659.4	8.0
	Techtron AA-4① HTV R-166 非色散原子 荧光系统	高强度空心阴极 灯(脉冲型)	空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	0.2
			空气-氢(预混合)	Σ	0.15
			氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	8
	Techtron AA-4① HTV R-166 滤光片②, $\lambda_{\text{最大}} = 2660$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 30$	高强度空心阴极 灯(脉冲型)	空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	0.3
			空气-氢(预混合)	Σ	0.15
			氧化亚氮-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	2.0

① 无单色器;

② 科里昂(Corion)仪器公司(美国)。

文献[258]报导了铁可产生严重的光谱干扰。2719.04埃铂线与2719.02埃铁线重叠, 而且2719.02埃是铁的共振荧光, 2750.14埃也是直跃线荧光。此外, 2524.30埃铂线与2524.29埃铁线重叠, 而且后者也给出弱的荧光信号。从下列事实看出, 在实际分析工作中这种干扰的重要性, 即用R-166光电倍增管的非色散系统时, 1微克/毫升铁产生的荧光信号约为1微克/毫升铂产生的信号。

5.27 铈

有关铈的原子荧光光谱知道的很少, 但是从铂金属具有相似的原子吸收和发射光谱这一点上, 可以推断其荧光光谱可能也是很复杂的, 而且机理也难以搞清。文献[265]中分别采用150瓦氙弧灯和P-E屏蔽空心阴极灯, 在预混合空气-氢火焰中, 3692.4

埃线可检测出 10 和 3.0 微克/毫升铯。文献[258]中采用一般的仪器，A.S.L 空心阴极灯光源和空气-乙炔分离火焰，对 3434.9 埃可检测出 3.0 微克/毫升铯；在相同火焰和激发光源的条件下，用 RCA931A 光电倍增管和 Schott UG1 玻璃吸收滤光片的非色散原子荧光系统，可检测出 0.3 微克/毫升。

5.28 钇

有关铯的一些情况也适合于钇元素。除了已知钇的一些检出极限外，还未见关于原子荧光特性的数据。在空气-氢火焰中，用 150 瓦氙弧灯激发测量 3728.0 埃钇的荧光（实际上是 3726.9，3728.0 和 3730.4 埃三重线，相当于 $a^5F - z^5F_0$ [265]），其检出极限为 100 微克/毫升，在空气-乙炔分离火焰中用一般空心阴极灯激发时，检出极限则为 5.0 微克/毫升 [258]。在后一种火焰中，如用非色散系统可得到 80 微克/毫升的检出极限。当采用脉冲空心阴极灯光源时，这些检出极限至少可改善 20 倍。

5.29 硒

5.29.1 一般特性和荧光光谱

文献[105, 106]对硒元素进行了最广泛的分析研究 [105, 106]。头一篇文章介绍了无极放电灯光源的制作情况 [105]，后一篇文章介绍了硒各条谱线的荧光跃迁和相对荧光强度 [106]。其他大部分作者也以无极放电灯作为激发光源 [58, 95, 114, 190, 268, 483]。多元素灯已被证实是满意的光源 [97, 270]。

将观察到的硒荧光的光谱特性列于表 5.41。从 3S_1 态发射的三条线都观察到原子荧光，其中以 2039.9 埃最强。从 3S_1 激发态跃迁到 3D_0 和 3P_1 态的荧光，主要是直跃线荧光。一些原子可通过热激发产生 3P_1 和 3P_0 亚稳态，且不能排除从这些能态的辐射激发。由于吸收共振线比吸收由亚稳态发射的谱线高 5 倍，同时基态和第一亚稳态的能量差是 0.25 电子伏特，故直跃线荧光可能是占主

要的，特别是采用空气-丙烷火焰时更是如此〔106〕。然而这一情况还未经实验证实。2074.8埃缔合共振线只得到很弱的荧光信号。

表 5.41 硒的原子荧光光谱〔106〕

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发 射强度①②	相对荧光强 度①②③
1960.9	0~6.323	$^3P_2 - ^3S_1^0$	8	67
2039.9	0.247~6.323	$^3P_1 - ^3S_1^0$	42	100
2062.8	0.314~6.323	$^3P_0 - ^3S_1^0$	100	52
2074.8	0~5.974	$^3P_2 - ^5S_2^0$	21	2

- ① 用无极放电灯激发；
 ② 全部强度对检测器光谱响应未作过校正；
 ③ 在空气-丙烷火焰中。

5.29.2 实验条件和检出极限

从表5.42可知，用无极放电灯可得到最佳的检出极限。由于连续激发光源在2000埃左右辐射强度很低，因此实际上没有用处〔65,190〕。硒荧光位于远紫外区，为了避免激发光和荧光被大气吸收而损失过大，要求激发光源，火焰与单色器入射狭缝尽量靠近，入射光学系统也不希望使用透镜。检测器在2000埃范围应具有有良好的光谱响应。因此，用一个充分满足上述要求的系统可得到最好的检出极限（0.036微克/毫升）〔190〕。根据上述理由，使用非色散系统和日盲光电倍增管具有一定的优越性，如用非色散系统代替色散系统，灵敏度提高约一个数量级〔258〕。

5.29.3 干 扰

在空气-丙烷火焰中，100倍克分子量的 Ag、Al、Co²⁺、Cu²⁺、Fe²⁺、Hg²⁺、Mg、Na、NH₄⁺、Pb、Sb³⁺、Zn和Te对硒荧光没有影响。为了防止任何沉淀，各种溶液都要用2MHNO₃酸化〔106〕。文献〔399〕中研究发现在空气-乙炔火焰中，100倍量的钠和钙有抑制影响（约40%）。

表 5.42 硒的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[58, 483]	L.I. RCA 1P28 32	无极放电灯	掺空气的氩-氢 (Zeiss)	1960.9	0.4①
[267, 268]	L.I. RCA 1P28 32	无极放电灯	氧-氢(紊流) (Beckman4020)	1960.9	0.8①
[105, 106]	Unicam SP900A EMI 9601B 约60	无极放电灯	空气-丙烷 (预混合)	1960.9	0.15
[114]	L.I. EMI 6256B 17	无极放电灯	空气-氢(预混合)	1960.9 2039.9	0.16① 0.20①
[95]	S.A.A 1740 HTV R-106 33	无极放电灯	空气-乙炔 (预混合)	1960.9	0.20
[270, 433]	S.A.A 1740 HTV R-106 3.3	无极放电灯②	空气-丙烷 (预混合)	2039.9	10
[65]	L.I. RCA 1P28	150 瓦氩弧灯	掺空气的氩-氢 (紊流)(Zeiss)	1960.9	1000
[143]	Technicon AFS-6 滤光片, $\lambda_{最大} = 2175$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 225$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔 (预混合)	2039.9	1.5
[398, 399]	S.A.A3000 HTV R-213 60	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔 (预混合)	1960.9 2039.9	0.10③ 0.15
[97]	S.A.A 1740 HTV R-106	无极放电灯④⑤	氧-氢(紊流) (Beckman)	1960.9	0.8④ 0.6⑤

续表 5.42

参考文献	分光计器 分检带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比=2
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	150 瓦氙弧灯	掺空气的氩-氢	1960.9	134
		450 瓦氙弧灯	掺空气的氩-氢	1960.9	3.9
		无极放电灯	掺空气的氩-氢	1960.9	0.60
		无极放电灯	掺空气的氩-氢⑥	1960.9	0.036
[258]	Techtron AA-4 HTV R-166 9.9	空心阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	1960.9	50
	Techtron AA-4⑦ HTV R-166 非色散原子 荧光系统	空心阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	6.0

① 信噪比 = 1;

② Bi-Hg-Se-Te 多元素光源(碘化物);

③ 线性范围高达 50 微克/毫升;

④ Te-Se 双元素光源;

⑤ As-Se 双元素光源;

⑥ 热型, 特殊光学系统;

⑦ 无单色器。

5.29.4 萃 取

文献[95]报导了从酸性溶液中将硒萃入甲基异丁基酮中, 在 8.5M HCl 中得到最大萃取率。将 0.08~100 微克/毫升标准系列水溶液萃入相同体积的甲基异丁基酮中, 可得到一条线性标准曲线。

5.30 硅

5.30.1 一般特性和荧光光谱

硅的原子荧光研究工作只有在文献[117]、[230]上发表过。硅荧光用电学调制的硅无极放电灯激发的, 这种灯与高强度空心阴极灯(A.S.L.)相比, 是较强的激发光源。最满意的无极放电灯是元素硅和碘按 7:1 比例制成的。这种灯在 100 瓦 1/4 波谐振腔中, 强度最强且很稳定。在氩屏蔽的富燃氧化亚氮-乙炔火焰中,

即可产生硅的原子荧光。

硅的原子荧光只出现在2500和2530埃之间（见表5.43）。所有的荧光跃迁都属于共振荧光。为了得到最大灵敏度而采用宽的光谱通带时，六条硅的荧光将全部透过单色器。采用改进的Techtron AA-4原子吸收分光光度计，并选择最合适的燃气流量比，观测高度和光谱狭缝（0.33埃），在一般的火焰中，对2516.1埃线可得到2.0微克/毫升的检出极限，在氮和氩屏蔽的火焰中，分别为0.7和0.55微克/毫升。在2~100微克/毫升范围内标准曲线是线性的。超过这个浓度范围，标准曲线向浓度坐标稍有弯曲。重复喷入（10次）50微克/毫升硅溶液，得到的相对标准偏差为1.8%。

表 5.43 硅的原子荧光光谱〔117〕

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发 射强度①②	相对荧光 强度①②
2506.9	0.010~4.953	$^3P_1 - ^3P_2^0$	89	45
2514.3③	0~4.929	$^3P_0 - ^3P_1^0$	69	100
2516.1③	0.028~4.953	$^3P_2 - ^3P_2^0$	100	
2519.2	0.010~4.929	$^3P_1 - ^3P_1^0$	64	27
2524.1	0.010~4.919	$^3P_1 - ^3P_0^0$	70	36
2528.5	0.028~4.929	$^3P_2 - ^3P_1^0$	73	48

① 用无极放电灯激发；

② 在氧化亚氮-乙炔火焰中；

③ 非分辨的荧光谱线。

Al、Be、Cd、Cu、 Hg^{2+} 、K、Mg、 Mn^{2+} 、 Mo^{6+} 、Na、Ni、Pb、 Te^{4+} 、Zn、 Cl^- 、 NO_3^- 、 F^- 和 PO_4^{3-} （100倍重量比）对50微克/毫升硅的原子荧光强度没有观察到干扰。

硅的荧光出现在很窄的波长范围内，这个范围也正是氧化亚氮-乙炔火焰发射很低的区域，因此，非色散原子荧光测量将

特别适用，尤其是使用日盲光电倍增管和窄带干涉滤光片（在2500埃具有最大透过率）更为合适。

5.31 银

5.31.1 一般特性和荧光光谱

对银的原子荧光的了解可以认为比较清楚，许多作者至少已经报导了各种实验装置的检出极限和最佳条件。文献〔428〕及〔244, 245, 393, 394〕中先后对银的原子荧光进行了较全面的研究。从这些研究和其他文章〔97, 366, 443, 483〕的结果表明，在所有常用的分析火焰（紊流和预混合）中，用高强度空心阴极灯和无极放电灯都可以得到较好的检出极限。虽然用后一种光源可得到更低的检出极限，但由于它使金属银容易镀敷在灯壁上而缩短灯的寿命，从而限制了这种灯在分析上的应用。Aldous等〔5〕详细地介绍了银无极放电灯的制作和光谱特性，但没有提供分析结果。

银的原子荧光光谱仅是由3280.7和3382.9埃两条共振线组成的。有趣的是，在空气-乙炔火焰中，这两条线的光源发射强度和荧光强度比（对检测器光谱响应已作过校正）大致相同（~1.7）（见表5.44）。我们的结果表明，3382.9埃线在氩-氧-氢火焰中，因其猝灭效应较小以及阶跃线荧光对它的贡献，故量子产额较高。

表 5.44 银的原子荧光光谱〔245〕

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发 射强度①②	相对荧光强度①②	
				空气- 乙炔	氩-氧-氢
3280.7	0~3.778	$^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}^0$	100	100	100
3382.9	0~3.664	$^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}^0$	59	56	79

① 高强度空心阴极灯光源；

② 全部强度对检测器光谱响应已作过校正。

表 5.45 银的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计器 分检带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[103]	Unicam SP 900A EMI 9601B 约12.0	150 瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	3280.7 3382.9	0.15① 0.10①
[411, 412]	L.I. RCA 1P28 8.0	150 瓦氙弧灯	氧-氢(紊流)	3280.7	0.08①
[152]	L.I. RCA 1P28	热空心阴极灯	空气-氢(紊流) (Beckman)	3280.7	0.001
[264, 265]	P-E 303 EMI 9592B 20	150 瓦氙弧灯 空心阴极灯	空气-氢(预混合) 空气-氢(预混合)	3280.7 3280.7	0.2 0.003②
[58, 267, 268]	L.I. RCA 1P28 8.0	无极放电灯	掺空气的氩-氢 (紊流) 氧-氢(紊流) (Beckman 4020)	3280.7	0.01①
[483]	L.I. RCA 1P28 8.0	无极放电灯	空气-氢(紊流) (Zeiss)	3280.7	0.0001①
[142, 162, 164]	L.I. EMI 6255B③ 2.8	450 瓦氙弧灯	掺空气的氢(紊流) 氧-氢(紊流) (HETCO)	3280.7 3280.7	0.001① 0.003①
[114]	L.I. EMI 6256B 17	无极放电灯	空气-氢(预混合)	3280.7	0.02①
[428]	Techtron AA-4 HTV R-213 9.9	高强度空心 阴极灯	空气 丙烷 (预混合) 空气-乙炔 (预混合)	3280.7 3280.7	0.0017 0.0037
[349]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	热空心阴极灯	空气-氢(紊流) (HETCO)	3280.7	0.03

续表 5.45

参考 文献	分 光 计 器 带 宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	波 长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比 = 2
[366]	L.I. RCA 1P28 8.0	无极放电灯	掺空气的氩 氢 (HETCO)	3280.7	0.0005①
[65]	L.I. RCA 1P28	150 瓦氩弧灯 (Eimac)	空气-氢(紊流) (Zeiss)	3280.7	0.05
[97]	S.A.A 1740 HTV R-213	无极放电灯④⑤⑥	氧 氢(紊流)	3280.7	0.002⑫ 0.00008⑮ 0.004⑯
[291, 292, 293, 294]	L.I. RCA 1P28 滤光片, $\lambda_{\text{最大}} = 3375$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 70$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-氢(预混合) 空气-乙炔 (预混合)	3382.9 3382.9	0.002 0.04⑦
[143, 145, 146, 147]	Technicon AFS-6 滤光片, $\lambda_{\text{最大}} = 3287$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 42$	空心阴极灯	空气-乙炔 (预混合)	3280.7	0.07⑧ 0.002⑨
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	150 瓦氩弧灯 450 瓦氩弧灯	空气-氢(预混合) 空气-氢(预混合) (Autolam)	3280.7 3280.7	0.06 0.012
[253]	L.I. RCA 1P28 4.0	150 瓦氩弧灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	3280.7	0.01⑩
[31]	P-E 403 HTV R-136 20	空心阴极灯 (脉冲)	空气-乙炔 (预混合, 分离)	3280.7	0.02
[258, 443]	Techtron AA-4⑪ RCA 931A UG1 Schott 滤光片, $\lambda_{\text{最大}} = 3600$ $\Delta\lambda_{(1/2)} = 600$	高强度空心 阴 极 灯	空气-乙炔 (预混合) 空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ Σ	0.001 0.00015

续表 5.45

参考文献	分光计器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) 信噪比=2
[244, 245, 393, 394]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心 阴极灯	空气-氢(预混合)	3280.7	0.0003
				3382.9	0.0005
			氩-氧-氢 (预混合, 分离)	3280.7	0.0003
				3382.9	0.0005
			空气-乙炔 (预混合, 分离)	3280.7	0.0008
				3382.9	0.0015
	3280.7	0.00013 ^⑨			

① 信噪比 = 1;

② 参考文献[265];

③ 光电倍增管冷却在 -15℃;

④ Ag-Zn双元素光源;

⑤ Ag-Cd双元素光源;

⑥ Ag-Hg双元素光源;

⑦ 参考文献[294];

⑧ 参考文献[143];

⑨ 线性范围为 0~9 微克/毫升;

⑩ 光子计数检测;

⑪ 无单色器;

⑫ 用“取样杯技术”, 样品体积为 100 微升, 即绝对检出极限为 1.3×10^{-11} 克。

5.31.2 实验条件和检出极限

表5.45 摘录了银原子荧光测定所用的基本仪器条件及其检出极限。用线激发光源进行测定, 可得到0.1微克/毫升的检出极限。在最佳的条件下, 用450瓦氩弧灯连续光源得到的检出极限要差约一个数量级^[142,162]。在预混合贫燃氢火焰中产生的信噪比, 比在乙炔火焰中的稍好些^[244,245]。用简单的无单色器系统和空气-乙炔火焰可获得极低的检出极限。使用这种仪器系统和屏蔽火焰, 信噪比有显著的改善^[258]。银的挥发性较高, 可使用取样杯技术(见3.3.3节)^[393]。

用原子荧光光谱法测定银的有用浓度范围随着所用的火焰而变化。文献[244,245]报导了, 在预混合空气-乙炔、氩-氧-氢和空气-氢火焰中, 测量 3280.7 埃所得的标准曲线的线性上限分别为 2, 15和20微克/毫升。

5.31.3 干 扰

在空气-丙烷火焰中，1000倍量的共存离子除了铝对银的信号稍有抑制外（属于溶质挥发干扰），其余均未发现有干扰^[428]。当使用连续光源和宽的单色器通带时，3274.0埃铜线和3400埃线左右的一组镍线分别对3280.7和3382.4埃银的测定产生干扰^[96]。

5.31.4 萃 取

银以二（正）丁胺水杨酸盐形式萃入甲基异丁基酮中，在空气-丙烷火焰中，可检测低至0.04毫微克/毫升的银^[428]。

5.32 钠

钠（以及其他碱金属）的原子荧光光谱至今只有理论上的价值。文献^[86]报导了在封闭的石英容器中激发钠的原子蒸气，在D-双线观察到阶跃线荧光，也就是说钠原子被3302.3和3303.0埃（ $^2S_{1/2}-4p^2P_0$ 跃迁）激发，接着由于碰撞去活作用进入 $3p^2P_0$ 态，最后发射5890.0和5895.9埃荧光（ $3p^2P_0-^2S_{1/2}$ 跃迁），这就是D-双线共振荧光。

在分析的火焰中，3302.3和3303.0埃出现弱的共振荧光，5890.0和5895.9埃出现强的共振荧光。文献^[10,11]、^[197,198]及^[211,217]中研究了火焰中钠荧光的猝灭过程。文献^[11]断定，在用惰性气体稀释的火焰中，由于钠D-双线能级的有效混合碰撞和低的猝灭作用，所以可预期有5895.9埃阶跃线荧光的出现（在5890.0埃激发之后）。

从分析观点出发，无需急于研究灵敏的荧光技术来测定钠，因为它的原子吸收和原子发射测定已很满意了。要制作足够强而稳定的激发光源还存在严重的问题。虽然钠（和其他碱金属）蒸气放电灯（Osram和Philips）强度较大，但对原子荧光分析不太适合，因为这种灯在任何实际条件下工作都出现很强的自蚀现

象。尽管注意力集中在无极放电灯（高频或微波激发的）的制作上，但这种灯仍不能满意地工作〔6,34,77,194〕。然而，文献〔6〕采用不受碱金属腐蚀的特殊双层玻璃（X93型，英国玻璃管和元件公司）所得的结果和文献〔476〕中测得的结果看来是很有希望的。

文献〔190〕报导了具有分析实用价值的检出极限。他们在空气-氢火焰中，用450瓦氙弧灯作为光源，于5890.0埃测量原子荧光，可检测出0.0075微克/毫升钠。关于激光激发的钠原子荧光已由Kuhl和Marowsky作了介绍〔254〕。

5.33 铯

由于缺少足够强的激发光源和没有满意的原子发射特性，因此铯的原子荧光研究极少。铯（及其他碱土金属）的原子荧光光谱的重要跃迁是 $^1P_1^0 - ^1S_0$ 共振跃迁（相当于铯4607.3埃）。

至今得到的结果是很令人失望的。然而，应该注意到所有的结果都是用低温火焰得到的。文献〔142〕报导了用450瓦氙弧灯光源和掺空气的氢火焰得到10微克/毫升以上的检出极限。文献〔483〕介绍了无极放电灯的制备（碘化铯-铯），并用此光源和掺空气的氢-氙紊流火焰得到了0.03微克/毫升的检出极限（信噪比=2）。文献〔176〕报导在预混合空气-氢火焰中用激光激发的原子荧光光谱法取得了相同的检出极限。采用Technicon AFS-6原子荧光分光计〔145,146〕，在预混合空气-乙炔火焰中可得到相当好的检出极限（0.8毫微克/毫升）。在编写本书时，还没有发表过火焰原子荧光法测定铯的干扰研究。

5.34 碲

5.34.1 一般特性和荧光光谱

碲的原子荧光特性与硒相似（见5.29节）。有关碲的荧光已有介绍，但大部分重要的数据是由文献〔105, 106〕、〔245〕及

[190] 报导的。碘化物^[105,106,114,270] 或纯金属^[58,483]制作的无极放电灯是最常用的激发光源。

碲的原子荧光谱线的光谱特性列于表5.46。

表 5.46 碲的原子荧光光谱^[245]

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发射 强度 ^{①②}	相 对 荧 光 强度 ^{①②③}
2142.7	0~5.783	$^3P_2 - ^3S_1^0$	29	100
2259.0	0~5.486	$^3P_2 - ^3S_2^0$	100	1.9
2383.3	0.584~5.783	$^3P_0 - ^3S_1^0$	64	22.3
2385.8	0.589~5.783	$^3P_1 - ^3S_1^0$	72	40.8

- ① 用高强度空心阴极灯激发；
- ② 全部强度都对检测器光谱响应作过校正；
- ③ 在空气-氢火焰中。

最强的荧光是2142.7埃共振荧光。2259.0埃缔合共振线仅出现很弱的荧光信号，在2081.0埃处也观察到很弱的荧光。因为 3P 三重线比硒的情况分得更开，因此由 3S_1 激发态跃迁到 3P_0 和 3P_1 亚稳态产生的荧光（分别是2383.3和2385.8埃线）可能是属于纯直跃线荧光。碲原子在2142.7埃的吸收比在2383.3和2385.8埃强10倍。这一事实支持了上述观点^[106]。2383.3和2385.8埃荧光通常不能分开。

5.34.2 实验条件和检出极限

在不同的仪器条件下得到的检出极限摘录于表5.47。采用无极放电灯可获得最低的检出极限（0.0055微克/毫升）；此时无极放电灯需水平安装并紧靠在缝型燃烧器上燃烧的预混合空气-氢火焰^[190]。本实验室的结果^[245]指出：高强度空心阴极灯也是一种足够强的激发光源，氮屏蔽的预混合空气-乙炔火焰，就灵敏度和消除可能的干扰来说，是可供选择的一种火焰。450瓦氙弧灯光源的检出极限相当低^[190]，也具有实用价值。

表 5.47 确的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[58,483]	L.I. RCA 1P28 16	无极放电灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	2142.7	0.5 ^①
[267,268]	L.I. RCA 1P28 16	无极放电灯	氧-氢(紊流) (Beckman 4020)	2142.7	0.5 ^①
[105,106]	Unicam SP900A EMI9601 B 约60	无极放电灯	空气-丙烷(预混合)	2142.7	0.05
[114]	L.I. EMI6256 B 17	无极放电灯	空气-氢(预混合)	2142.7	0.06 ^①
[270,433]	S.A.A1740 HTV R-106 3.3	无极放电 灯 ^②	空气-丙烷(预混合)	2259.0	1.5
[65]	L.I. RCA 1P28	150瓦氙弧灯	空气-氢(紊流) (Zeiss)	2142.7	50
[398,399]	S.A.A 3000 HTV R-213 30	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔 (预混合)	2142.7	0.05 ^③
[97]	S.A.A1740 HTV R-106	无极放电 灯 ^④	氧-氢(紊流) (Beckman)	2142.7	1.5
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	150瓦氙弧灯	掺空气的氩-氢 (预混合)	2142.7	4.2
		450瓦氙弧灯	掺空气的氩-氢 (预混合)	2142.7	0.79
		无极放电灯	掺空气的氩-氢 (预混合)	2142.7	0.48
		无极放电灯	空气-氢(预混合) ^⑤	2142.7	0.0055
[245]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心 阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	2142.7	0.05
				2385.8	0.5 ^⑥
				2383.3	1.0 ^⑥
				2259.0	4.0
				2159.8	20
				2081.0	70
			空气-氢(预混合)	2142.7	0.12

续表 5.47

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[258]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	空心阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	2142.7	20
	Techtron AA-4 ^⑦ HTV R-166 非色散原子荧光 系统	空心阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	3.0

- ① 信噪比 = 1;
 ② Bi-Hg-Se-Te多元素光源(碘化物);
 ③ 线性范围高达100微克/毫升;
 ④ Te-Se双元素光源;
 ⑤ 热型, 特殊光学系统;
 ⑥ 光谱带宽1.7埃;
 ⑦ 无单色器。

在空气-乙炔火焰中, 2142.7埃线, 2383.3和2385.8埃双线以及2259.0埃线的线性标准曲线(以对数坐标作图)范围分别是
 从检出极限至30, 50和800微克/毫升。为避免稀释问题, 可采用
 最后一条荧光信号。

5.34.3 干 扰

在预混合空气-丙烷火焰中, 100倍克分子量的Ag、Al、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Hg^{2+} 、Mg、 NH_4^+ 、 Sb^{3+} 、Se或Zn对碲的原子荧光信号无影响^[106]。报导过在空气-乙炔火焰中, 相同比例的钠和钙抑制信号约为20%^[399]。

5.35 铊

5.35.1 一般特性和荧光光谱

在预混合、紊流氢和乙炔火焰中, 已得到了铊的强荧光信号。

文献〔62〕报导在几种预混合和非预混合氢火焰（在蔡斯直喷入燃烧器上燃烧）中，试验了荧光强度和火焰高度的关系，从而认为空气-氢火焰和预混合氧化亚氮-氢火焰的最佳测量高度为7厘米，而非预混合氧化亚氮-氢火焰为9厘米时，信号达到最大。

经证实，由金属〔483〕或氯化物〔73〕制作的无极放电灯、金属蒸气放电灯〔45,186,258,266,312〕和氙弧连续光源〔65,103,142,164,190〕，是具有足够强度的激发光源，文献〔71〕中发现氯化亚铊无极放电灯的强度比铊蒸气放电灯（Wotan）约强5倍。

虽然在原子荧光测量中几乎总是采用3775.7埃线，但实际上铊的原子荧光光谱是相当复杂的（见图5.4）。文献〔266〕中研究发现7条荧光线，其相对强度按如下顺序渐次降低：3775.7，5350.5，3519.2，3529.4，2767.9，2580.1和2379.7埃。文献〔73〕报导了用无极放电灯激发的三条最强线的相对荧光强度（表5.48）。3775.7，2580.1，2767.9和2379.7埃线为共振荧光，而5350.5，3229.8，2921.5，和3529.4埃线为直跃线荧光。因为在一般低温火焰中主要由热激发产生的 $^2P_{3/2}$ 亚稳能态处在 $^2P_{1/2}$ 基态之上较高的位置（0.966电子伏）〔313〕，因此所发射的荧光只能是直跃线荧光。2918.3和3519.3埃线一定是热助阶跃线荧光（例如由2767.9埃激发至 $^2D_{3/2}$ 态，再热激发至 $^2D_{5/2}$ 态，然后发射3519.3埃等）。文献〔316〕中的实验证实了，在高温火焰中（氧化亚氮-乙炔） $^2P_{3/2}$ 亚稳态主要是以热激发产生的。5350.5埃的荧光信号是直跃线荧光和共振荧光的混合荧光。他们还在3775.7埃测量到热助反斯托克斯荧光（占该波长总荧光信号的15.5%）。然而，反斯托克斯荧光的实际用途比起镓和铟的情况小得多，因为这种荧光的强度较小，同时在氧化亚氮-乙炔火焰中对信噪比不利。用一个可滤去长波辐射的滤光片使3775.7埃光照射火焰，并在5350.5埃处测量直跃线荧光，可得到足够灵敏和最有选择性的荧光信号；在这些条件下，光源的散射和低的火焰背景可以忽略。

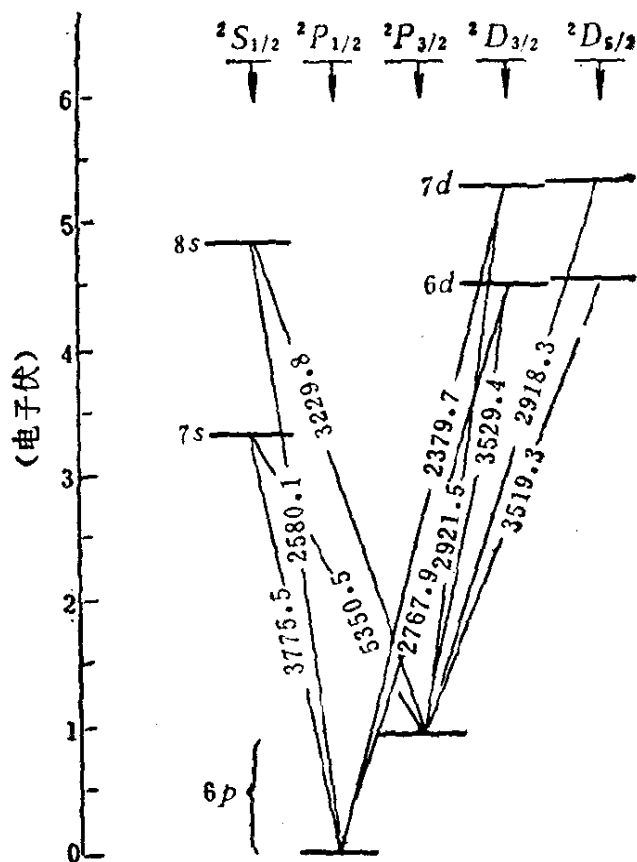


图 5.4 铊的原子荧光跃迁简图

表 5.48 铊的原子荧光光谱[73]

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发射 强度①②	相对荧光强度①②③
2767.9	0~4.478	$^2P_{1/2}^0 - 6d^2D_{3/2}$	13	18
3775.7	0~3.283	$^2P_{1/2}^0 - 7s^2S_{1/2}$	100	100
5350.5	0.966~3.283	$^2P_{3/2}^0 - 7s^2S_{1/2}$	80	36

- ① 用无极放电灯激发；
- ② 强度未对检测器光谱响应作过校正；
- ③ 在空气-氢火焰中。

表 5.49 铊的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计器 分检带 宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比=2
[446]	L.I. RCA 1P28	无极放电 灯	氧-氢(紊流) Beckman	3775.7	1.0 ^①
[266]	L.I. RCA 1P28 3.2	金属蒸气 放电灯	氧-氢(紊流) (Beckman)	3775.7	0.04 ^①
[411,412]	L.I. RCA 1P28 5.0	150瓦氙弧 灯	氧-氢(紊流) (Beckman4020)	3775.7	0.55 ^②
[103]	Unicam SP900A EMI9601B 约25	150瓦氙弧 灯	空气-丙烷 (预混合) 空气-氢(预混合)	3775.7	1.0 ^② 0.5 ^②
[186]	L.I. RCA 1P28	金属蒸气 放电灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	3775.7	0.5
[152]	L.I. RCA 1P28	热空心阴 极灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	3775.7	5.0
[265]	P-E303 EMI 9592 B 20	150瓦氙弧 灯 空心阴极灯	空气-氢(预混合) 空气-氢(预混合)	3775.7 3775.7	0.2 0.1
[312]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	金属蒸气 放电灯 (Hg-90瓦)	空气-氢(紊流) (HETCO)	3775.7	0.3
[58,267, 268]	L.I. RCA 1P28 8.0	无极放电 灯	空气-氢(紊流) (Zeiss)	3775.7	0.1 ^②
[483]	L.I. RCA 1P28 8.0	无极放电 灯	掺空气的氙-氢 (紊流)	3775.7	0.008 ^②
[142,164]	L.I. EMI 6255B ^③ 2.7	450瓦氙弧 灯	掺空气的氢 (紊流) (HETCO)	3775.7	0.07 ^②
[114]	L.I. EMI 6256B 17	无极放电灯	空气-氢(预混合)	3775.7	0.20 ^②

续表 5.49

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比=2
[349]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	金属蒸气 放电灯	空气-氢(紊流) (HETCO)	3775.7	0.1
		热空心阴 极灯	空气-氢(紊流) (HETCO)	3775.7	0.1
[73]	P-E290 RCA 1P28 20	无极放电灯	空气-氢(预混合)	3775.7	0.12 ^②
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	450瓦氙弧 灯	空气-氢(预混合) (Autolam)	3775.7	0.073
		150瓦氙弧 灯	空气-氢(预混合) (Autolam)	3775.7	0.13
		无极放电 灯	空气-氢 (预混合) ^④ (Autolam)	3775.7	0.027
[45]	Jarrell-Ash (Versat) RCA 1P28 6.4	金属蒸气 放电灯	空气-乙炔(紊流) (HETCO)	3775.7	0.005
[258]	Techtron AA-4 HTV R-106 1.0	金属蒸气 放电灯	空气-乙炔	3775.7	0.1
			(预混合, 分离)	2767.8	0.5
	Techtron AA-4 ^⑤ HTV R-166 非色散原子荧光系统	金属蒸气 放电灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	0.3

- ① 信噪比 = 0.75;
 ② 信噪比 = 1;
 ③ 光电倍增管冷却在 -15℃;
 ④ 热型;
 ⑤ 无单色器。

5.35.2 实验条件和检出极限

用各种仪器和光源得到的铊的检出极限列于表5.49。在相似的条件下列出的结果是相当一致的。使用金属蒸气放电灯光源和入射光学系统得到最低的检出极限, 它将比使用其他系统效率高5~10倍, 这一点是值得考虑的^[45]。文献[73]报导了在预混合

空气-氢火焰中，荧光信号实际上与燃气流量和火焰高度（燃烧器顶部以上25毫米范围）无关，而且3775.7埃线的线性标准曲线高至250微克/毫升。用非色散系统和日盲光电倍增管可得到相当低的检出极限^[258]。

5.35.3 干 扰

用原子荧光测定铊的化学干扰数据还未见报导。然而，已报导在用宽通带时，3734.9和3737.1埃铁线的严重光谱干扰将影响由直流500瓦氙弧灯激发的3775.7埃荧光信号的测量^[96]。3775.6，3783.5和3807.1埃镍线不产生干扰，这是因为处于基态以上0.423电子伏的激发态的原子数很少，而上述镍线起始于这个激发态。

5.36 锡

5.36.1 一般特性和荧光光谱

曾有几篇文章简要地介绍了锡的原子荧光光谱^[65, 72, 114, 244, 245, 258, 265, 398]，其中只有在文献〔72〕中较详细地介绍了火焰中锡的原子荧光。

对火焰中锡的原子化特性一般了解还很少。在氢火焰中产生的分析信号比在乙炔火焰中产生的为高。文献〔245〕报导了荧光信号按下列预混合火焰顺序递减：氙-氧-氢>氙-氢>空气-氢>空气-乙炔。发现在空气-氢和氙-氢火焰中，荧光信号与火焰的测量高度关系重大，而与氢流量无关。在氙-氧-氢火焰中，氧的流量很关键。富燃火焰呈现较高的荧光信号，但有产生严重干扰的趋势^[72]。为了克服这种倾向，应该使用贫燃火焰，在灵敏度和溶质挥发干扰之间取折中方案。文献〔362〕报导在屏蔽燃烧器（Alkemade型）上点燃的空气-乙炔火焰中，锡原子的原子化效率和分布的均匀程度均优于标准型燃烧器（Meker）提供的情况。文献〔61〕在预混合的层流和非预混合的紊流空气-氢和掺空气的氙-氢火焰（由直喷雾化器-燃烧器产生的）中，研究

了几种雾化气体的猝灭性质对锡的荧光信号和信噪比的影响。用氩而不用氧或氮作雾化气体可产生最好的荧光强度。

锡的原子荧光光线及用无极放电灯和高强度空心阴极灯光源激发得到的相对强度列入表5.50。由此可见，荧光跃迁是很复杂的，而且难于解释其机理。

表 5.50 锡的原子荧光光谱〔72,245〕

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发射强度		相对荧光强度①	
			A②	B③	A②	B③
2246.1	0~5.518	$^3P_0 - ^3D_1^0$	20	1.00	14	3.70
2354.8	0.210~5.473	$^3P_1 - ^3D_2^0$	44	32.1	16	3.61
2429.5	0.425~5.526	$^3P_2 - ^3D_3^0$	52	54.3	18	7.42
2546.6	0~4.867	$^3P_0 - ^1P_1^0$	13	46.0	4	5.92
2706.5	0.210~4.789	$^3P_1 - ^3P_2^0$	51	380	20	81.5
2840.0	0.425~4.789	$^3P_2 - ^3P_2^0$	97	500	44	215
2863.3	0~4.329	$^3P_0 - ^3P_1^0$	51	330	55	237
3009.1	0.210~4.329	$^3P_1 - ^3P_1^0$	38	420	42	200
3034.1	0.210~4.295	$^3P_1 - ^3P_0^0$	63	620	80	519
3175.1	0.425~4.329	$^3P_2 - ^3P_1^0$	87	780	100	482
3262.3	1.068~4.867	$^1D_2 - ^1P_1^0$	100	570	13	8.14
3330.6	1.068~4.789	$^1D_2 - ^3P_2^0$	11	725	5	37.0
3801.0	1.068~4.329	$^1D_2 - ^3P_1^0$	20	718	19	66.7

① 在氩-氧-氢火焰中。

② 用高强度空心阴极灯激发；全部强度都对检测器光谱响应作过校正〔245〕，

③ 用无极放电灯激发；其强度对检测器光谱响应未作过校正〔72〕。

2246.1, 2546.6和2863.3埃线为共振荧光。在最短的共振波长(2073.1埃)上没有观察到荧光信号。那些与共振谱线具有相同的高激发态的谱线，都是直跃线荧光(如3262.3, 3009.1, 3175.1, 3801.0埃线)。然而，应该注意到，具有 3P_1 态(作为跃迁的低能级)的那些谱线包含着较多的共振荧光成分(3P_1 低

能态由热激发产生的)。吸收2706.5埃后就产生2840.0和3330.6埃直跃线荧光。在这种情况下，不能排除在吸收2546.6埃之后产生阶跃线荧光的可能性和 $^1P_1 \rightarrow ^3P_2$ 态碰撞去活化。最有分析价值的谱线(3034.1埃)是阶跃线荧光和共振荧光的混合荧光。文献〔72〕中对与2863.3埃共振线有光学联系的荧光体系进行的滤波研究指出，处于 3P_1 态的锡原子存在着可观的数量，从而证实了3034.1和3009.1埃共振荧光的存在。根据氩-氧-氢和氩-氢火焰温度($\leq 1140\text{K}$)，计算出由热激发产生的 3P_1 态相对数量为0.7:1和 $< 0.6:1$ 。在氩-氢火焰中，3034.1和2863.3埃的强度比特别高，这暗示着 3P_1 态是由于准发光过程产生的，因而可能包含着锡盐的化学还原过程。

5.36.2 实验条件和检出极限

锡的原子荧光的检出极限列于表5.51。其中只有用无极放电灯光源得到的结果看来才有价值。应该强调〔72〕，为了得到荧光工作所需要的高强度和长寿命的光源，锡与碘的比例是关键，重量比必须限制在2.5:1和3.5:1之间。本实验室使用的高强度空心阴极灯的光强很弱。

由表5.51可以看出，虽然在氩-氧-氢火焰中可得到最高的荧光信号，但在氩-氢扩散火焰中信噪比较好〔245〕。在研究过的各种火焰中，3034.1埃线给出最佳检出极限。文献〔72〕报导了在氮屏蔽的氩-氧-氢火焰中，3034.1埃在几乎完全没有干扰的条件下得到最佳检出极限(0.10微克/毫升)。

在氩-氧-氢火焰中，3034.1埃线的标准曲线的线性上限为250微克/毫升〔72〕；在氩-氢扩散火焰中为500微克/毫升〔245〕。在研究过的各种火焰中，3263.3埃线(直跃线荧光)标准曲线呈现最宽的线性范围〔245〕

5.36.3 干 扰

在合适的火焰条件下(参考文献〔72〕)，于氩-氧-氢火焰

表 5.51 锡的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	波长 (埃)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[265]	P-E303 EMI 9592 B 20	150瓦氙弧灯	空气-氢(预混合)	2863.3	>1000
		空心阴极灯	空气-氢(预混合)	2863.3	100
[114]	L.I. EMI 6256 B 17	无极放电灯	空气-氢 (预混合)	3034.1	0.60 ^①
[398]	S.A.A 3000 HTV R-213 12.0	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔 (预混合)	3034.1	0.5
[72]	P-E290 RCA 1P28 20.0	无极放电灯 (调制)	氙-氧-氢 (预混合, 分离)	3034.1	0.10 ^①
[65]	L.I. RCA 1P28	150瓦氙弧灯	空气-氢(紊流) (Zeiss)	3034.1	5.0
[258]	Techtron AA-4 ^② HTV R-166 非色散原子荧光系统	空心阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	Σ	3.0
[244, 245, 393]	Techtron AA-4 HTV R-106 9.9	高强度空心 阴极灯	氙-氢(预混合)	3034.1	1.0
				2863.3	2.0
				3009.1	2.0
				3175.1	2.0
				3263.3	5.0
			氙-氧-氢 (预混合, 分离)	3034.1	2.0
				2863.3	3.5
				3009.1	4.0
				3175.1	5.0
				3263.3	15
			空气-氢(预混合)	3034.1	10
				2863.3	35
				3009.1	15
				3175.1	15
				3263.3	50
			空气-乙炔 (预混合, 分离)	3034.1	30
2863.3	60				
3009.1	60				
3175.1	50				
3263.3	150				

① 信噪比 = 1; ② 无单色器。

中, 100倍量的Al, Ba, Cd, Co, Cs, Cu, Fe³⁺, Hg, K, Li, Mn, Na, Ni, NH₄⁺, Pb, Rb, Ti⁴⁺, Tl, Zn, Zr, Br⁻, Cl⁻, HPO₄²⁻, I⁻, MnO₄⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻和SO₄²⁻不产生干扰。Ca, Mg, Mo⁴⁺, Sr和U⁶⁺引起荧光信号的抑制分别为12、6、5、5和10%。

5.37 钛

用原子荧光光谱法测定钛的资料很少, 这主要是因为钛的最强吸收线位于3200~4000埃范围, 在此范围内氧化亚氮-乙炔火焰具有很强的NH和CN发射, 而这种火焰又是该元素原子化所必

表 5.52 钛的原子荧光光谱〔259〕

波 长 (埃)	能 级 (电子伏)	跃 迁	光源相对发射 强度①②	相 对 荧 光 强度①②③
2646.6	0.048~4.731	$a^3F_4-u^3D_3^0$	12	8
2942.0	0~4.211	$a^3F_2-v^3F_2^0$	14	6
2948.3	0.021~4.225	$a^3F_3-v^3F_3^0$	15	10
2956.8	0.021~4.213	$a^3F_3-v^3F_2^0$	20	8
3186.5	0~3.890	$a^3F_2-w^3G_3^0$	34	17
3192.0	0.021~3.904	$a^3F_3-w^3G_4^0$	43	33
3199.9	0.048~3.921	$a^3F_4-w^3G_5^0$	49	40
3341.9	0~3.709	$a^3F_2-x^3G_3^0$	55	39
3354.6	0.021~3.715	$a^3F_3-x^3G_4^0$	52	43
3371.5	0.048~3.724	$a^3F_4-x^3G_5^0$	95	84
3635.5	0~3.409	$a^3F_2-y^3G_3^0$	86	93
3642.7	0.021~3.424	$a^3F_3-y^3G_4^0$	93	86
3653.5	0.048~3.433	$a^3F_4-y^3G_5^0$	100	100
3998.6	0.048~3.148	$a^3F_4-y^3F_4^0$	80	82

① 在氩-氧-氢火焰中;

② 用高强度空心阴极灯激发; 全部强度对检测器光谱响应未作过校正;

③ 用无极放电灯激发; 全部强度对检测器光谱响应未作过校正。

需的。此外，钛的原子光谱很复杂（具有能量和振子强度很相近的多重性谱线），而且光子激发的原子有许多跃迁消耗所获得的能量。为了使给定的荧光谱线获得足够强的荧光信号，需要很强的激发光源。文献〔112, 118〕中研究出一种具有良好光谱特性的钛无极放电灯，但用这种光源在氮或氩屏蔽的氧化亚氮-乙炔火焰中不能检测出钛的荧光〔118〕。文献〔259〕介绍了在氮屏蔽的氧化亚氮-乙炔火焰中，用高强度空心阴极灯（Löwe）激发钛的荧光，在14个波长上得到了荧光信号。表5.52给出了这些荧光线的相对强度。最强的荧光出现在3653.5埃，但在3199.9埃可得到最好的检出极限（4.0微克/毫升）。用非色散原子荧光系统时，由于R-166光电倍增管在3200埃光谱范围的光谱响应较差，因而其检出极限不好。通过选用合适的狭窄谱带干涉滤光片，可使检出极限稍有改善〔259〕。

根据上述讨论，用一般光源的原子荧光测定钛，其前途不会很大。最近文献〔276〕报导了比较乐观的结果，他采用激光激发的火焰原子荧光光谱法，检测限低至0.1微克/毫升（在3998.6埃处）。

5.38 钒

钒的原子荧光实验做得很少。在5.37节讨论的大部分问题（即钛的原子荧光光谱测定存在的困难）也适合于钒的原子荧光光谱分析。文献〔118〕首先报导了钒的原子荧光工作。他们介绍用市售火焰分光光度计、电学调制的无极放电灯光源和氮（或氩）屏蔽的氧化亚氮-乙炔火焰，得到了钒的原子荧光特性。3184.0埃（非分辨的三重项3183.4, 3183.9和3185.4埃）的最大荧光发射出现在富燃火焰紧靠第一反应区上方的红色中间区，对于非屏蔽的和氩屏蔽的火焰，都得到了相当好的检出极限，即分别为1.2和0.07微克/毫升（信噪比=1）。在3066.4埃也检测出弱的荧光。在激发光源发射的其他线上没有检测到荧光信号。标准曲线的线性范围为1~250微克/毫升，相对标准偏差在25微克/毫升时为

1.75%。文献[145,146]中使用脉冲空心阴极灯光源和Technicon AFS-6原子荧光分光计,报导过0.25 微克/毫升的检出极限(在3184.0埃处)。

用各种阳离子和阴离子进行全面的干扰研究指出,仅有三种离子(100倍量)影响了由25 微克/毫升钒产生的荧光信号。铝和钨分别提高了钒荧光信号约18%和14%,而钴降低钒信号约11%^[118]。

5.39 锌

5.39.1 一般特性和荧光光谱

锌和镉一样,是特别适合于原子荧光测定的一个元素,这主要是由于它有强的激发光源,合适的主要共振荧光波长及它在各种一般火焰中具有良好的原子化特性。自从1964年首次提出锌的原子荧光以来^[445,446],有关锌的荧光已发表约有60篇文章。从这些文章,特别是从几篇综合性研究中收集的数据^[98,103,203,245,272](已在各种火焰和无火焰原子化器中制定出测定锌荧光的最佳条件)看,锌的原子荧光是令人满意的了,而且认识到要测定相当低的锌含量,原子荧光光谱法应该是值得选择的技术。

锌的原子荧光光谱仅有2138.6埃共振线(1S_0 — 1P_1 跃迁)。与镉相反,对于由共振荧光和阶跃线荧光产生的3075.9埃缔合线,没有观察到荧光信号^[245]。后者的结果指出,受激三重态的寿命比镉的情况短得多^[330]。

5.39.2 实验条件和检出极限

从表5.53可以看出,许多作者用各种光源和火焰原子化器取得了惊人的检出极限。用线光源,例如蒸气放电灯^[103,192,266,272,415等],无极放电灯^[58,97,98,114,483等]和高强度空心阴极灯^[244,245,258],大多数都得到了约0.1毫微克/毫升(更低些)的检出极限,但用连续光源,例如450瓦氙弧灯,可检测的最低浓度一般约为

表 5.53 锌(2138.6埃)的火焰原子荧光光谱法的仪器若干条件

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比=2
[375,445, 446]	L.I. RCA 1P28	金属蒸气放电灯	氧-乙炔(紊流) 氧-氢(紊流)	0.04 ^①
[266]	L.I. RCA1P28 32	金属蒸气放电灯	氧-氢(紊流)	0.0001 ^①
[103]	Unicam SP900A EMI 9601B 约60	金属蒸气放电灯	空气-丙烷(预混合)	0.0006 ^②
		150瓦氙弧灯	空气-丙烷(预混合) 空气-氢(预混合)	0.6 ^②
[142]	L.I EMI 6255 B ^③ 6.0	450瓦氙弧灯	掺空气的氢(紊流)	0.01 ^②
			氧-氢(紊流)	0.1 ^②
			空气-氢(预混合) ^④ 三火焰	0.2 ^{②⑤}
[185,186]	L.I. RCA 1P28	金属蒸气放电灯	空气-氢(紊流)	0.005
[58,483]	L.I. RCA 1P28 16	无极放电灯	空气-氢(紊流) (Zeiss)	0.00004 ^②
[58,267, 268]	L.I. RCA 1P28 16	无极放电灯	空气-氢(紊流) (Beckman 4020)	0.0001 ^②
[411,412]	L.I. RCA 1P28 45	150瓦氙弧灯	氧-氢(紊流) (Beckman 4020)	0.6 ^②
[203]	Techtron AA-3 RCA 1P28 10	金属蒸气放电灯	氧-氢(紊流) (Beckman 4020)	0.009 ^①

续表 5.53

参考文献	分光计 检测器 带宽 (埃)	激 发 光 源	火 焰 (燃烧器)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比 = 2
[312]	Jarrell-Ash (Max. Versat.) RCA 1P28 6.4	金属蒸气放电灯	空气-氢 (紊流)	0.0005
[114]	L.I. EMI 6256B 17	无极放电灯	空气-氢 (预混合)	0.0002
[192, 226, 227]	Unicam SP900A EMI 9601B 约60	金属蒸气放电灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	0.0002
[265]	P-E303 EMI 9592B 20	空心阴极灯	空气-氢 (预混合)	0.05
		150瓦氙弧灯	空气-氢 (预混合)	20
[206]	Unicam SP900A EMI 9601B	射频等离子体	空气-乙炔(预混合)	0.05
			氧化亚氮-氢 (预混合)	0.8
[398, 399]	S. A. A3000 HTV R-213 30	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔(预混合)	0.0005
[65]	L.I. RCA 1P28	150瓦氙弧灯	空气-氢 (紊流) (Zeiss)	7.0
[415]	L.I. HTV R-166 非色散原子荧光系统	金属蒸气放电灯	空气-氢 (紊流) (Beckman 4020)	0.0002
[190]	Beckman 440 RCA 1P28	450瓦氙弧灯	空气-氢 (预混合)	0.015
		150瓦氙弧灯	空气-氢 (预混合)	0.080

续表 5.53

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比=2
〔98〕	S.A.A1740 HTV R-213	无极放电灯	空气-氢(预混合)	0.001
			空气-乙炔(预混合)	0.002
			空气-氢(紊流) (Beckman)	0.0005
			氧-氢(紊流) (Beckman)	0.0001
〔420,421〕	L.I. RCA 1P28 32	金属蒸气放电灯	空气-煤气(预混合)	0.007
	L.I. RCA 1P28 滤光片⑦	金属蒸气放电灯	空气-煤气(预混合)	0.00001
	L.I. HTV R-166 非色散原子荧光系统	金属蒸气放电灯	空气-煤气(预混合)	0.00002
〔270,433〕	S.A.A1740 HTV R-213 1.3	无极放电灯⑧	空气-丙烷(预混合)	0.002
〔96,433〕	S.A.A1740 HTV R-213 60	500瓦氙弧灯	空气-乙炔(预混合)	10
〔97〕	S.A.A1740 HTV R-213	无极放电灯⑨⑩	氧-氢(紊流)	0.0001⑨ 0.001⑩
〔165〕	L.I. HTV R-166 非色散原子荧光系统	无极放电灯	掺空气的氢-氢	0.00045
〔253〕	L.I. RCA 1P28 4	金属蒸气放电灯	空气-氢(紊流) (Beckman4020)	0.00001⑪
			氧化亚氮-乙炔 (在直喷入燃烧器上 点燃)	0.000001⑪

续表 5.53

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比=2
[253]	L.I. RCA 1P28 12	150瓦氙弧灯	空气-氢(紊流)	~0.1 ^⑪
32	P-E403 HTV R-136 20	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔(预混合)	0.005
	L.I. HTV R-166 非色散原子荧光系统	无极放电灯 (调制)	空气-乙炔(预混合)	0.002
[143,144, 145,146, 147]	Technicon AFS-6 滤光片, $\lambda_{\text{最大}} = 2175$ $\Delta\lambda_{(1,2)} = 225$	空心阴极灯 (脉冲型)	空气-乙炔(预混合)	0.07 ^⑫ 0.001 ^⑬
[272]	L.I. RCA 931A 37	金属蒸气放电灯	空气-乙炔(预混合)	0.0032 ^①
			空气-乙炔 (预混合, 分离)	0.00079 ^①
			氧-乙炔(紊流) (Zeiss)	0.0046 ^①
[258]	Techtron AA-4 HTV R-106 10	高强度空心 阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	0.003
			空气-乙炔(预混合)	0.005
	Techtron AA-4 ^⑭ HTV R-166 非色散原子荧光系 统	高强度空心 阴极灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	0.0003 ^⑮
			空心阴极灯	空气-乙炔(预混合)

续表 5.53

参考文献	分光计 检测器 带宽(埃)	激发光源	火焰 (燃烧器)	检出极限 (微克/ 毫升) 信噪比=2
[244,245, 393]	Techtron AA-4 HTV R-106 10	高强度空心阴极 灯	空气-乙炔 (预混合, 分离)	0.02
			空气-乙炔 (预混合, 分离)	0.0013
			空气-氢(预混合)	0.003
			氧-氩 氢(预混合)	0.0006
			空气 乙炔 (预混合, 分离)	0.00005 ^⑬

① 信噪比 = 0.75;

② 信噪比 = 1;

③ 光电倍增管冷却在 -15°C ;

④ 用“热浓缩器”产生干的气溶胶;

⑤ 见参考文献[142];

⑦ Baird-Atomic 紫外线滤光片 A.1;

⑧ Cd-Zn双元素光源;

⑨ Ag-Zn双元素光源;

⑩ Zn-Hg双元素光源;

⑪ 光子计数检测;

⑫ 见参考文献[143];

⑬ 线性范围0~6微克/毫升;

⑭ 无单色器;

⑮ 线性上限为0.3微克/毫升;

⑯ 用取样杯技术(见 3.3.3节);
样品体积为100微升(即绝对检
出极限为 5×10^{-12} 克)。

注: 原书表中漏标⑥。——译者

0.01微克/毫升^[142,190]。锌蒸气放电灯的自蚀一般比镉灯小些, 因此推荐采用较高的工作电流(800~900安培)。文献[253]报导采用这种光源, 预混合氧化亚氮-乙炔火焰(在直喷入燃烧器上燃烧)和光子计数检测报导过1微微克/毫升的检出极限(文献[483]报导了对镉得到相同的检出极限), 这是目前用火焰原子荧光得到的最低检出极限。因此, 单元素^[91,98,268,483]或双元素^[97]无极放电灯(由金属或氯化锌制作的)看来是锌最有前途

的激发光源。

由于锌的主要共振荧光波长位于日盲光电倍增管的 λ 最大光谱响应范围,也是各种普通的分析火焰背景较低的区域,因此采用非色散系统^[258,415,420,421]和装有干涉滤光片的各种系统^[143,144,420,421]很有优越性。

许多作者检验了火焰成份和燃烧器-雾化器类型对锌测定灵敏度的影响。文献^[93]报导了,在紊流氢支持的火焰中的灵敏度比在层流预混合氢支持的火焰中要稍高些。但注意到用前一种火焰得到的标准曲线有曲率(此情况以前已发现),这是由于在这种火焰的测量高度的外部存在着大量基态原子引起的。文献^[272]比较了预混合、分离的预混合和紊流乙炔火焰,并得到在分离的火焰中检出极限最低。就荧光强度来说,氧-乙炔紊流火焰比预混合火焰优越,但噪扰散射成份大,从而反过来影响了检出极限。

文献^[245]中检验了各种预混合火焰对检出极限和标准曲线形状的影响,并在氩稀释的氧-氢火焰中得到最低的检出极限。在所研究的火焰中,标准曲线的线性范围扩大至2微克/毫升,这与2.2.2节一些结论完全一致。

为了消除共存离子对锌荧光信号的影响(参考5.39.3),应该采用分离的空气-乙炔火焰。

5.39.3 干 扰

据文献^[103]报导,经试验发现在预混合空气-丙烷火焰中,100倍克分子量的41种普通阳离子和18种阴离子对0.6微克/毫升锌没有影响。Hsu⁽²⁰³⁾发现在紊流氧-氢火焰中也没有阳离子的干扰(100倍重量),但有些阴离子有干扰,通过加入EDTA,这种干扰可有效地予以消除。

文献^[98]报导了在各种预混合和紊流火焰中,就阳离子对锌荧光信号的干扰,进行了详细的研究。他们的结果表明:在有各种离子存在下,层流预混合空气-乙炔火焰比较适合于锌的测定,

而且发现这种火焰受到基态原子分布的变化而引起的干扰，比紊流氢火焰小得多。

由于光源辐射的散射，在紊流火焰中遇到的所有阳离子的干扰都是起增强作用，在锌的主要共振波长处，这种干扰很大。虽然在紊流氧-氢和空气-氢火焰中，20000倍铝量分别增强50%和100%。但这不单纯是由于散射引起的，这种影响是由于荧光发射高度轮廓产生明显的变化引起的。在预混合空气-乙炔火焰中，相同浓度的铝降低信号6%。盐酸的影响说明，锌化合物的形成影响了基态原子的分布，这对紊流火焰的干扰机理起着重要的作用。

文献[245,393]中研究过用取样杯技术测定一些生物样品中主要无机成份对锌的原子荧光信号的影响。他们发现3000倍Na, K, Ca, Mg和磷酸盐对锌没有干扰。

5.39.4 有机溶剂和萃取

文献[203]报导在紊流氧-氢火焰中，研究了29种有机溶剂对锌荧光信号的影响。在大多数情况下，发现荧光信号是增强的。乙醇的百分浓度大时，火焰成份对荧光强度稍有影响。文献[103]中用等体积的甲基异丁基酮萃取锌的二乙基二硫代氨基甲酸螯合物，在预混合空气-丙烷火焰中得到的检出极限比在水溶液中测得的低5倍。

5.40 无火焰槽

无火焰原子化器〔碳棒，碳丝，李伏夫(L'vov)和马斯曼(Massmann)炉等〕已应用于原子荧光测定，现将有用的参考文献摘录于表5.54。

表 5.54 无火焰原子荧光检出极限及其他有关条件

参考文献	元素	波长 (埃)	光源	原子化器	检出极限 (微微克)	注
[274]	Sb	2311.5	空心阴极灯 ^①	石墨炉	200	
[16]	As	2311.5	空心阴极灯 ^②	碳棒	500	
[64]	Be	2348.6	无极放电灯	金属丝环	4000	
[16]	Be	2348.6	空心阴极灯 ^②	碳棒	30	
[19]	Bi	3067.7	无极放电灯	碳丝	10 ^③	
[64]	Bi	3067.7	无极放电灯	金属丝环	40 ^③	
[188,324,325]	Bi	3067.7		石墨电极		固体样品
[274,275]	Cd	2288.0	空心阴极灯 ^①	石墨炉	0.25	
[63,64]	Cd	2288.0	无极放电灯	金属丝环	0.02	包括干扰研究
[2]	Cd	2288.0	空心阴极灯	碳丝	0.001 ^④	介绍溶剂萃取法
[3]	Cd	2288.0	无极放电灯	碳丝	0.015	氩气氛
[3]	Cd	3261.1	无极放电灯	碳丝	5.0	氩气氛
[3]	Cd	2288.0	无极放电灯	碳丝	0.03	氮气氛
[3]	Cd	3261.1	无极放电灯	碳丝	0.03	氮气氛
[39,40,41,324]	Cd	2288.0	无极放电灯	石墨电极	0.26	固体样品
[188]	Cd	2288.0	无极放电灯	石墨电极	10	固体样品
[16]	Cd	2288.0	空心阴极灯 ^②	碳棒	0.03	
[247,293]	Cd	2288.0	高强度空心阴极灯	金属丝环	0.04	
[49]	Cd	2288.0	无极放电灯	铂炉	0.0002 ^④	
[16]	Ca	4226.7	空心阴极灯 ^②	碳棒	0.1	
[2]	Cu	3247.5	高强度空心阴极灯	碳丝	0.004 ^④	介绍溶剂萃取法
[274]	Cu	3247.5	空心阴极灯 ^①	石墨炉	450	
[16]	Cu	3247.5	空心阴极灯 ^②	碳棒	5	
[188]	Cu	3247.5		石墨电极	100	固体样品
[64]	Cu	3247.5	无极放电灯	金属丝环	200 ^③	
[49]	Cu	3247.5	无极放电灯	铂炉	0.02 ^④	
[19]	Ga	4172.1	无极放电灯	碳丝	50 ^③	
[64]	Ga	4172.1	无极放电灯	金属丝环	20000 ^③	
[1]	Au	2428.0	高强度空心阴极灯	碳丝	5	包括干扰研究
[1]	Au	2676.0	高强度空心阴极灯	碳丝	4	包括干扰研究
[188]	Au			石墨电极		固体样品
[16]	Au	2428.0	高强度空心阴极灯	碳棒	10	
[393]	Au	2428.0	高强度空心阴极灯	金属丝环	8	

续表 5.54

参考文献	元素	波长 (埃)	光源	原子化器	检出极限 (微微克)	注
[16]	Fe	2483.3	空心阴极灯 ^②	碳棒	2	
[274]	Fe	2483.3	空心阴极灯 ^①	石墨炉	3000	
[49]	Fe	2483.3	无极放电灯	铂炉	4.0 ^④	
[274]	Pb	2833.1	空心阴极灯 ^①	石墨炉	35	
[64]	Pb	4057.8	无极放电灯	金属丝环	4000	
[2]	Pb	2833.1	空心阴极灯	碳丝	0.01 ^④	介绍溶剂萃取法
[19]	Pb	4057.8	高强度空心阴极灯	碳丝	10	
[16, 261]	Pb	4057.8	高强度空心阴极灯	碳棒	3	包括干扰研究
[245, 393]	Pb	4057.8	高强度空心阴极灯	金属丝环	10	
[274]	Mg	2852.1	空心阴极灯 ^①	石墨炉	3.5	
[64]	Mg	2852.1	无极放电灯	金属丝环	4000	
[16]	Mg	2852.1	空心阴极灯 ^②	碳棒	0.03	
[430]	Mg	2852.1	高强度空心阴极灯	碳丝	0.0001	
[19]	Mg	2852.1	高强度空心阴极灯	碳丝	1	
[39, 40]	Mn	2794.8		石墨电极	150	固体样品
[188]	Mn	2794.8		石墨电极	1000	固体样品
[63, 64]	Hg	2536.5	无极放电灯	金属丝环	20 ^③	
[324]	Hg	2536.6		石墨电极	14	固体样品, 氩
[324]	Hg	2536.5		石墨电极	910	固体样品, 空气
[49]	Hg	2536.5	汞笔灯	铂炉	0.008 ^④	
[300]	Hg	2536.5	汞笔灯	石英槽	600	
[301]	Hg	2536.5	汞笔灯	石英槽	3000	
[361]	Hg	2536.5	汞笔灯	金属丝环	100	
[401]	Hg	2536.5	杀菌汞灯	石英槽	2000	
[274]	Ag	3280.7	空心阴极灯 ^①	石墨炉	1.5	
[64]	Ag	3280.7	无极放电灯	金属丝环	2.0 ^③	
[430]	Ag	3280.7	高强度空心阴极灯	碳丝	30	
[19]	Ag	3280.7	高强度空心阴极灯	碳丝	1 ^③	
[324]	Ag	3280.7	无极放电灯	石墨电极	1.2	固体样品, 氩
[324]	Ag	3280.7		石墨电极	27	固体样品, 空气
[188]	Ag	3280.7		石墨电极	10	固体样品
[16]	Ag	3280.7	空心阴极灯 ^②	碳棒	0.5	
[245, 393]	Ag	3280.7	高强度空心阴极灯	金属丝环	0.07	
[274]	Tl	2767.9	空心阴极灯 ^①	石墨炉	2000	
[19]	Tl	3775.7	无极放电灯	碳丝	50 ^③	

续表 5.54

参考文献	元素	波长 (埃)	光源	原子化器	检出极限 (微微克)	注
[64]	Tl	3775.7	无极放电灯	金属丝环	2000 ^③	介绍溶剂萃取法 固体样品
[324]	Tl	3775.7		石墨电极	0.9	
[274, 275]	Zn	2138.6	空心阴极灯 ^②	石墨炉	0.04	
[2]	Zn	2138.6	空心阴极灯	石墨炉	0.001 ^④	
[64]	Zn	2138.6	无极放电灯	金属丝环	20 ^③	
[188]	Zn	2138.6		石墨电极	10	
[16]	Zn	2138.6	空心阴极灯	碳棒	0.1	
[19]	Zn	2138.6	无极放电灯	碳丝	0.02 ^③	
[245, 247, 293]	Zn	2138.6	高强度空心阴极灯	金属丝环	0.08	
[49]	Zn	2138.6	无极放电灯	铂炉	0.0004 ^④	

① 空心阴极灯在高电流下工作；

② 没有指明是一般的或者高强度的空心阴极灯；

③ 信噪比 = 1；

④ 以微克/毫升表示。

第六章 应 用

原子荧光光谱法对于实际样品的分析应用，至今报导还相当少。这是不足为奇的，因为在每一种分析新技术发展的早期阶段，总是比较注意其基础研究。此外，这种技术与其他火焰分析技术（特别是与原子吸收分析）存在着剧烈的竞争。人们在解决（已用原子吸收方法研究过的）一般性分析问题时，还是宁愿采用已广泛应用的原子吸收技术，这是很自然的事。另一种局限因素是目前仍然没有简单的商业仪器可用于原子荧光光谱分析。

然而，原子荧光光谱法潜在的应用范围要比原子吸收广泛。对一个特殊的元素，原子荧光比原子吸收的灵敏度通常要高些，在有些情况下，可以对样品中某一种痕量元素进行直接分析，而无需进行杂质的预富集，这样可避免引起污染、空白等问题。还有，原子荧光光谱法特别适合于无火焰原子化器^[459,463,466]和多元素分析^[143,144,291,292,293,466]。

可以预期今后几年内原子荧光光谱法将会广泛应用，特别是在那些使用这种技术后可以更灵敏，精确，快速和简单地进行分析的场合。

6.1 在工业上的应用

6.1.1 冶金分析

已测定镍基合金中砷、铋、铅、硒和碲以及钢中铅，这些元素在样品中的含量低达1 ppm^[121]。原子荧光用无极放电灯激发。钢中少量铅的测定要求预先富集，包括用酸溶解和在碘化物-盐酸介质中用甲基异丁基酮萃取；然后将有机相直接喷入预混合空气-丙烷火焰中测定铅的含量。基体元素大部分留在水相。典型的分析结果列于表6.1。

表 6.1 用原子荧光光谱法测定英国钢标样中的铅

钢 样 号	铅测定值 ^① (%)	平均标准值 (%)	标准值范围 (%)
BCS326	0.0148	0.014	0.012~0.017
BCS327	0.0110	0.010	0.009~0.012
BCS328	0.0146	0.015	0.012~0.018
BCS329	0.0480	0.050	0.042~0.053

① 3次测定的平均值。

低合金钢中硅的测试方法已由文献 [230]介绍了。钢溶解在氢氟酸和硝酸的混合酸中,并直接喷入氮屏蔽的氧化亚氮-乙炔火焰中。用调制的硅无极放电灯光源激发原子荧光。这一方法比相应的原子吸收法简单,快速而且比较灵敏。在2516.1埃的检出极限为0.7微克/毫升,而在同一波长的原子吸收检出极限为4.0微克/毫升。从表6.2可看出,所得的结果与标准值相符,也与用相同设备的原子吸收分光法得到的结果相符。大量铁对硅的原子荧光测定无干扰,这一情况与原子吸收测定硅所报导的相反[256,329]。铁不干扰是因在被喷入的溶液中存在相当大量氢氟酸,导致在火焰中生成很稳定的铁的氟化物的缘故。然而标准溶液和样品溶液需要有相同浓度的氢氟酸,因为硅荧光信号与氢氟酸浓度有些关系。

根据文献[306]介绍的方法,可以测定各种碳钢、合金钢、高速钢和不锈钢中钴和镍。方法很简单,样品用混合的浓氢氟酸和硝酸溶解、稀释后直接喷入氩屏蔽的空气-乙炔火焰中。以双元素无极放电灯激发2407.3埃钴荧光和2320.0埃镍荧光。用含有相同酸度的纯钴和镍标准溶液制备标准曲线,并依此读出钴和镍的浓度。方法快速、精密、准确。铁和20种以上微量和少量普通金属成份对测定不干扰。表6.3列出一种标钢(B.C.S.277中碳钢)的精密度和准确度数据。

铝合金中铍的测定是有光源辐射散射而不产生光谱干扰的最好用例[193]。用碘无极放电灯光源2061.7埃辐射激发铍3024.6埃

直跃线荧光，在空气-乙炔分离火焰中，通过测量这种荧光来测定铋（参考5.6节）。铋的标准溶液必须加铝，这样可校正由于存在大量铝及雾化效率变化引起的铋荧光稍许下降。表6.4列出用原子荧光光谱法和用硫脲溶液分光光度法测定 Alcan 28S 铝合金样品中铋的结果，这两种方法的结果相符。

表 6.2 低合金钢中硅的测定〔230〕

B.C.S. 样品号	标准值(%)	原子吸收光谱 (%)	原子荧光光谱① (%)	原子荧光光谱测定的含量范围 (%)
251/1	0.41	0.41	0.42	0.40~0.43
252/1	0.28	0.27	0.27	0.26~0.28
253/1	0.65	0.64	0.65	0.58~0.70
255/1	0.15	0.14	0.15	0.14~0.15
256/1	0.23	0.22	0.21	0.19~0.23
258/1	0.96	0.98	0.96	0.92~0.97

① 每种钢15次测定的平均值。

表 6.3 钢(B.C.S.277)中钴和镍的原子荧光测定的范围和相对标准偏差〔306〕

	钴	镍
标准值 (%)	0.120	0.230
用原子荧光分析的平均值 (%)	0.127	0.233
标准值范围 (%)	0.119~0.137	0.227~0.242
原子荧光光谱测定的范围 (%)	0.120~0.133	0.225~0.237
用原子荧光光谱分析的相对标准偏差 (%)	3.5	2.0

文献〔127〕中用6道原子荧光分光计(Technicon AFS-6)报导了铝合金中铜、铁、镁、锰、镍和锌的快速测定。应用这一方法，可在一份稀释液中同时测定六种金属。为了克服在氮屏蔽的空气-乙炔火焰中铝基体对镁的化学干扰，需要用锶作为释放剂。500微克/毫升锶可使镁完全释放出来，锶的热发射对光电倍增管不足以产生过大的散粒效应噪声，而使荧光信号的标准偏

差有任何不利的影响。所得分析结果与英国化学标准公布的值一致。

表 6.4 Alcan28S 铝合金中铋的测定〔193〕

样 品	铋的测定值 (%)	
	用硫脲的分光光度法	原子荧光法
R8771/1	0.45, 0.46	0.46, 0.48
R8771/3	0.46, 0.48	0.49, 0.49
R8772/2	0.50, 0.52	0.52, 0.52
R8789/1	0.52	0.52, 0.52
R8790/3	0.45	0.47, 0.46
R8821/3	0.57	0.56, 0.53
NH760A	0.60	0.60, 0.64
NH760	0.60	0.60, 0.57

通过直接喷入相当浓的铜溶液（以硝酸盐形式）于预混合空气-乙炔火焰中，测量以菲利浦锌蒸气放电灯激发的 2138.6 埃锌原子共振荧光，研究了几种不同来源的铜中锌杂质的测定〔421〕，此法可测出铜中锌的最小浓度约为 $10^{-5}\%$ 锌，这个值是由火焰中的光源辐射散射决定的，因为由散射产生的信号限制了使用放大器的最大增益。原子荧光技术证明比原子吸收光谱法更为灵敏（表6.5）。

表 6.5 用原子吸收和火焰原子荧光光谱法测定各种铜样品中锌的含量〔421〕

铜 样 品	锌的含量 (%)	
	原子荧光光谱	原子吸收光谱
A (电解法)	0 (假设)	0 (假设)
B (真空融熔法)	0.00003	未检出
C (电解法)	0.00006	未检出
D (真空融熔法)	0.0011	0.0011

10毫克/毫升铜溶液产生的散射信号等于0.01微克/毫升锌的荧光信号。不完全分解的化合物进入火焰中是散射信号的主要来源。这与本实验观察的结果相一致。然而，我们的经验指出，在给定的条件下，散射信号的存在和强度受到雾化器产生的气溶胶细雾的强烈影响。例如，当喷入硝酸铜溶液（20毫克/毫升铜）时，在最佳的火焰条件（屏蔽的空气-乙炔火焰）和在Techtron预混合原子化系统的最佳喷雾速度（5毫升/分）下，没有观察到散射信号。

文献〔274〕指出，要克服基体元素对无火焰原子荧光直接测定锌和铅中痕量银的影响，需要对荧光信号进行积分。

用溅射室的无火焰非色散简单系统和日盲光电倍增管，可以分析铁基合金中少量金属成份^[443]（参考3.39）。溅射出来的原子蒸气用不同频率调制的三个不同的激发灯同时激发，各个输出信号用同步解调方法分离^[419]。

6.1.2 石油产品和燃料的分析

几个作者证明了，对于光谱纯油的分析，原子荧光比其他两种火焰光谱法具有准确度较高、操作简单、可靠性较好以及维修较简单的优点^[130, 366, 389]。

文献〔387, 389〕介绍，将二甲苯稀释的样品直接喷入空气-乙炔分离火焰中，测定了粗柴油和石油蒸馏残渣中的镍。在粗柴油溶液中镍的检出极限为0.01微克/毫升，重复读数之差一般不超过0.01微克/毫升。测定石油蒸馏残渣中镍的相对标准偏差是5~7%。荧光法与原子吸收法比较，其主要优点是无需对一般分子吸收和散射进行校正；而对于原子吸收，这种校正几乎总是需要的。在选择最佳样品的稀释倍数和火焰参数后，没有观察到因激发辐射散射产生的可测信号。因此，荧光法较简单、精密而且节约时间。一些分析结果列于表6.6，列出的全部数值都是用标准加入法测定2或3次的平均值。

采用直喷入燃烧器(HE TCO)和掺空气的氢-氩或氢-空气火

焰分析喷气式引擎润滑油中Ag、Cu、Fe、Mg、Ni和Pb是一个满意的方法^[366]。用无极放电灯作为光谱激发光源。润滑油无需预先处理，油的粘度对测定也无关重要，因此推荐用此方法来分析其他种类的润滑油。

表 6.6 气油(GO)和石油蒸馏残渣(PDR)中镍的测定结果

样 品	样品溶液 (微克/毫升)		近似稀释倍数	总含量 (微克/毫升)	
	原子荧光	原子吸收		原子荧光	原子吸收 ^①
GO1	0.04	0.03	10	0.40	0.37
GO2	0.08	0.08	4	0.34	0.37
GO3	0.24	0.22	4	0.99	0.94
GO4	0.30	0.32	9	2.58	2.78
PDR1	1.15	1.19	10	11.4	11.3
PDR2	0.80	0.76	40	33.0	28.9
PDR3	0.82	0.85	400	320	330
PDR4	0.92	0.90	400	350	320

① 矿化之后。

表 6.7 给出了分别用水溶液和油得到的检出极限的比较。在油中测得的检出极限较高的主要因素是：粘度效应产生较大的气溶胶颗粒，较低的溶剂挥发速度和提升速度，以及由于存在大量的多原子质点（例如CO，CO₂ CH），使火焰背景噪声较高和荧光猝灭稍许增加。

表 6.8 列出的喷气式引擎润滑油中铜，铁，镁和银的分析结果与原子发射和原子吸收测定结果相符合，而且诸如标准成分不同、油粘度变化等原因造成的干扰影响也不显著。

然而，本书作者强调指出，上述用直接喷入未经稀释或者稀释不充分的油样品于氢支持的紊流火焰中，所得的结果说明，在火焰某高度进行测量时，都有严重的散射干扰。为此，一定要采用二甲苯或甲基异丁基酮稀释油样品（至少5倍），并使用预混合空气-乙炔火焰。

采用 150 瓦氙弧连续光源的火焰原子荧光和火焰原子发射法

是测定喷气式引擎润滑油中ppm级的铁、铜、银和镁的满意方法[288]。制备样品最合适的方法是将油和油标准用四氯化碳或甲基异丁基酮稀释4倍。在掺空气的氢-氩火焰（在HETCO直喷入燃烧器上点燃）中分析油样，于2483、3248、3383和2852埃线测得的检出极限分别为2.0、0.9、0.4和0.3微克/毫升。由于严重的光谱干扰，发现使用简单的直流电流计读出系统对于铅、铬和镍的测定是不可靠的。

表 6.7 用直喷入燃烧器测定未处理的润滑油中金属的条件和检出极限

元素波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) ^①	火焰高度 (厘米)	气体流量 (升/分)	
			氢	氩
Ag3281	0.001 (0.0005)	9.5	13.0	6.7
Cu3248	0.01 (0.005)	9.5	13.0	6.7
Fe2483	1.0 (0.3)	8.0	13.0	6.7
Mg2852	0.1 (0.01)	8.5	14.0	6.7
Ni2320	1.0 (0.04)	4.0	11.0	6.7
Pb4058	2.0 (0.2)	8.5	14.5	9.0

① 括弧中的检出极限是对水溶液而言。

使用新设计的燃烧器和用450瓦氩弧连续光源激发原子荧光，测定了煤油中微量铜、铁和铅[93]。这种燃烧器用氢或液体烃作燃料，可得到稳定的预混合火焰；而用煤油和苯作燃料，火焰不发亮，只有低的背景发射。煤油中铜、铁和铅的检出极限分别为0.004，0.04和0.06微克/毫升。

用Technicon AFS-6多道原子荧光光谱仪器监测用过的润滑油中磨损金属是一个典型的应用实例（参考3.5节）[143,144]，因为它同时具有众所周知的火花发射光谱多元素分析和火焰法分析的优点。

油和标准溶液用甲基异丁基酮稀释10倍之后，同时试验了油中下列两组元素[144]：在空气-乙炔火焰中测定镍、铁、铬、银、铜和锡，在氩分离的氧化亚氮-乙炔火焰中测定铝、镁和铁。其

检出极限、标准曲线的线性范围和精密度列于表 6.9。各金属的检出极限都容易满足油程序分析的灵敏度要求。此外，标准曲线的线性可保持至相当高的浓度；在任何时候，取双份稀释油样是不必要的，因为各金属的测定精密度即使在低浓度时也是很好的。

表 6.8 用直喷入燃烧器测定未经处理的喷气式引擎润滑油中磨损金属

样品	浓度 (微克/毫升)											
	Ag			Cu			Fe			Mg		
	AF	AE	AA	AF	AE	AA	AF	AE	AA	AF	AE	AA
67-2	0.71	0.9	0.7	7.9	8.5	5.6	23	30.1	28.3	4.7	2.4	3.0
67-3	0.66	0.8	0.5	15.0	16.2	10.6	20	15.8	19.1	2.1	0.8	1.1
67-6	0.44	0.3	0.7	8.4	9.6	6.0	16	16.3	17.0	2.1	2.2	2.1
67-9	0.46	0.1	0.4	6.2	9.3	4.1	34	27.5	28.7	10.8	11.4	10.1
67-10	0.32	0.4	0.4	9.5	8.3	4.7	26	27.5	25.6	4.3	3.6	3.8
67-11	1.14	0.9	1.1	3.8	3.0	3.0	13	9.3	9.5	1.6	2.1	2.2
67-12	0.46	0.5	0.5	3.2	4.7	2.7	33	27.5	22.7	2.6	1.7	2.5
68-2	0.87	0.6	0.9	17.3	15.5	15.9	24	15.0	21.5	2.6	0.8	2.8
68-3	0.59	0.6	0.6	4.1	4.6	2.8	43	22.6	29.0	3.2	1.0	2.0
68-4	0.40	0.4	0.4	2.0	2.9	1.5	75	80.7	58.1	3.7	3.1	2.5

AF = 原子荧光；AE = 原子发射；AA = 原子吸收。

12个样品的分析结果列于表6.10，原子吸收和原子荧光两者的结果符合良好。在浓度较高时，在氧化亚氮-乙炔火焰中用原子吸收和原子荧光测定铁的结果比在空气-乙炔火焰中得到的一般稍偏高。偏高的结果可能比较接近于真实值（较大的铁颗粒在温度较高的火焰中有效地被挥发），因此氧化亚氮-乙炔火焰对于油中铁的测定应该是较好的火焰。从回收实验得到证实，分析没有化学干扰。

正如文献〔177〕所指出的，用无火焰原子化技术测定喷气式引擎润滑油中的磨损金属，也是重要的分析应用。

表 6.9 同时测出的油中磨损金属的检出极限,线性范围和精密度

元素波长 (埃)	检出极限 (微克/毫升) ^③	线性上限 (微克/毫升)	相对标准偏差 ^④ (%)		
			10 (微克/毫升)	1 (微克/毫升)	0.1 (微克/毫升)
Ni 2320 ^①	0.015	20	0.35	1.03	6.68
Fe 2483 ^①	0.02	25	0.69	1.20	8.64
Cr 3579 ^①	0.02	50	1.26	1.76	9.47
Ag 3281 ^①	0.006	9	0.23	0.74	3.76
Cu 3248 ^①	0.004	9	0.17	0.42	2.50
Sn 2246 ^①	0.2	50	1.69	9.48	—
Mg2852 ^②	0.01	4	0.35	0.96	2.02
Al 3962 ^②	0.2	50	1.25	7.40	—
Fe 2483 ^②	0.1	30	1.81	3.4	—

- ① 在空气-乙炔火焰中同时测定;
- ② 在氦分离的氧化亚氮-乙炔火焰中同时测定;
- ③ 信噪比 = 2;
- ④ 12~15次连续读数, 样品喷入时间16秒。

6.1.3 在化学工业中的应用

文献 [237] 介绍, 用改进的PMQ II 分光光度计和锌蒸气放电灯 (Osram) 光源测定各种金属化合物中 $10^{-4}\%$ 左右的锌。检出极限为0.02微克/毫升, 相对标准偏差为5%。还讨论了最佳实验参数, 干扰和各种计算方法。

已研究了用氯化亚锡将汞还原为金属后, 在低温丙烷-丁烷-空气火焰中测定汞的方法^[417]。这种方法应用于测定许多可溶于水的金属盐类中不少于 $10^{-4}\%$ 的汞, 相对标准偏差不大于5%。

文献 [328] 比较了用原子荧光和原子吸收技术测定标准肥料 (Margruder) 中微量金属成份的精密度和准确度。在紊流掺空气的氢火焰中, 用 450 瓦氙弧连续光源激发原子荧光。对

表 6.10 油中磨损金属的多元素原子荧光分析和单元素原子吸收分析同时进行的结果[144]

样 品	浓度 (微克/毫升)①													
	Ag		Cu		Cr		Fe			Al		Mg		
	AFS	AAS	AFS	AAS	AFS	AAS	AFS	AAS	AFS	AFS③	AFS	AAS	AFS②	AAS
952,801	0.3	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.6	3.6	3.6	3.4	N.D.	N.D.	0.67	0.71
952,802	0.3	0.2	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	4.9	5.1	5.2	5.2	N.D.	N.D.	1.22	1.18
952,803	0.4	0.3	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	6.3	6.2	6.1	6.1	N.D.	N.D.	0.84	0.85
952,804	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.68	0.80
70-5A	0.5	0.3	4.9	5.8	3.0	3.0	11.1	12.2	10.9	10.9	N.D.	N.D.	7.20	7.40
70-5B	0.7	0.4	13.8	14.3	7.2	7.2	44.7	42.3	46.9	46.9	10.9	10.4	1.73	1.68
70-9A	0.5	0.3	16.6	17.8	3.1	2.1	21.0	20.7	22.6	22.6	4.8	3.9	5.81	6.01
70-9B	2.0	2.2	25.1	25.0	7.7	7.2	72.1	74.8	79.0	79.0	12.6	12.9	4.03	2.0
70-12A	0.7	0.5	3.1	2.9	3.2	3.5	6.8	7.0	6.4	6.4	4.7	3.6	2.95	2.92
70-12B	1.1	1.2	16.8	19.8	5.2	5.8	39.2	48.0	51.1	51.1	11.1	9.9	1.87	1.80
71-2A	0.4	0.3	11.6	12.0	1.2	1.0	13.8	14.5	15.0	15.0	N.D.	N.D.	1.31	1.20
71-2B	1.5	2.1	33.2	32.5	6.0	6.3	70.6	75.8	83.8	83.8	21.5	22.5	2.63	2.47

① 用标准曲线计算 (Conostan D-12有机金属油标准) ;

② 在空气-乙炔火焰中同时测定Ag、Cu、Cr和Fe;

③ 在氩分离的氧化亚氮-乙炔火焰中同时测定Al、Mg和Fe(以有机金属形式加入750ppm钾, 以保证钠在火焰中能重现地电离);

N.D.——不能检测出;

AFS——原子荧光光谱;

AAS——原子吸收光谱。

于所有试验过的那些元素，除了有可能采用一个激发光源外，没有发现原子荧光优越于原子吸收。从表6.11列出的结果看出，两种技术的精密度和准确度相同。

表 6.11 用原子荧光和原子吸收光谱法分析肥料的结果[328]

元 素	确 定 的 值	原子荧光光谱值(ppm)	原子吸收光谱值(ppm)
	(ppm)	偏差 (%)	偏差 (%)
Cu	5.46	5.4[1.1]	5.5[0.7]
Fe	41.04	37[9.9]	40[2.5]
Zn	23.29	23[1.2]	23[1.2]
Mn	17.18	17[1.0]	17[1.0]
Mg	138	140[1.4]	140[1.4]
Ca	1225	1200[2.0]	1200[2.0]

表 6.12 碳化硅中铜的无火焰原子荧光测定[188]

样 品 号	浓 度 (%)	
	原子荧光光谱	发 射 光 谱
94	1.7×10^{-4}	1×10^{-4}
96	2.5×10^{-4}	5×10^{-4}
102	2.0×10^{-3}	5×10^{-4}
155	1×10^{-6}	痕 量
159	1×10^{-5}	痕 量
A	8.0×10^{-5}	1×10^{-4}
B	1.0×10^{-4}	$3 \sim 9 \times 10^{-5}$

文献[188]介绍用无火焰脉冲原子化固体样品(见3.3.4节)，测定了碳化硅中痕量铜。一些结果列于表6.12，并与发射光谱法得到的结果进行了比较。

6.2 在地球化学中的应用

6.2.1 在岩石、沉积物和土壤分析中的应用

文献[301]报导了用无火焰原子荧光系统测定岩石和天然沉积物中毫微克范围的汞，此系统是采用简单的还原-气化方法

产生汞蒸气，也可采用更灵敏的燃烧炉，或还原-气化-银汞齐技术（参考6.3.2节）〔300〕。

简单的还原-气化法的设备示意图示于图6.1。用这种方法，汞一定要以 Hg^{2+} 离子形式存在于溶液中。待浸溶的样品置于 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ （1:4）介质中，用 $\text{KMnO}_4\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化法处理，标准样品和浸溶过的样品中的过量氧化剂，通过加入盐酸胍溶液除去。在进行测量时，将50毫升溶液放入还原-气化瓶中，关紧这个系统，用注射器通过橡皮塞加入3毫升氯化亚锡溶液于样品溶液中，并立即起动泵。荧光槽中的汞蒸气用汞笔灯激发。在1分钟内可得到一种稳定的信号。还原-气化法与银汞齐器相配合使用时，将已选择好的载气通入溶液，使产生的汞蒸气进入汞齐器。用氯化汞标准溶液制作标准曲线。

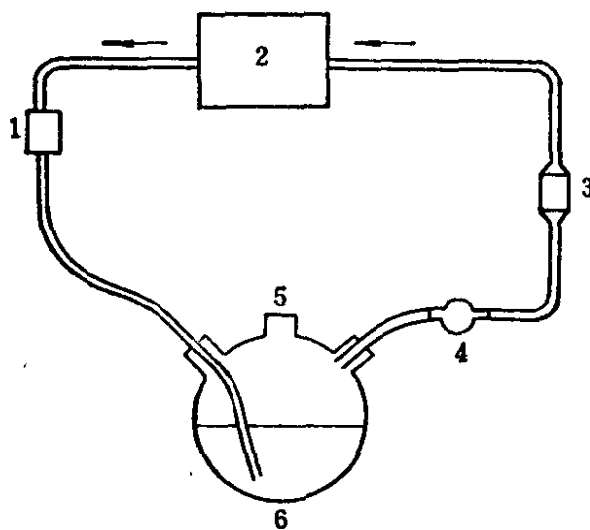


图 6.1 汞的还原-气化测定法的气体管路示意图〔301〕

1—拆卸接头；2—泵；3—蒸气池；4—高氯酸镁干燥管；
5—橡皮塞；6—还原-气化瓶

原先想把燃烧炉-汞齐技术应用于天然沉积物样品的分析但没有成功，这种困难是由于样品中含有氯化物造成的。消除其干扰的方法是把气体管路中的第二个汞齐器（在 400°C 工作）放在炉子附近，就可从气流中除去干扰气体，而不阻止汞蒸气进入分析的汞齐器中。岩石和沉积物的一些分析结果列于表6.13和6.14。

表 6.13 用不同发生技术分析岩石样品中汞的结果比较

样品 ^①	汞的测定值(ppm)				
	简单的还原-气化法	还原-气化法+汞齐器	炉子技术+汞齐器	原子吸收	中子活化
W-1	0.18 ^②	0.18	0.18	0.18	0.17
CSP-1	—	—	0.015	0.015	0.021

① 美国地质局;

② 6次测定的平均值。

表 6.14 天然沉积物样品中汞的测定结果比较[300]

方 法	样品重量 (克)	汞的测定值 (毫微克)	汞 (ppm)
还原-气化法+汞齐器	1.123	338	0.34
原子吸收光谱法	0.808	220	0.27
还原-气化法+汞齐器	0.620	186	0.30
原子荧光光谱法	0.731	190	0.26
燃烧炉+汞齐器	0.329	92	0.28
原子荧光光谱法	0.268	67	0.25

文献[124]介绍用Technicon AFS-6多波道原子荧光分光计测定了醋酸铵, 醋酸和EDTA中的土壤提取物(可交换的钙、铜、镁、锰和锌)。用这种技术有可能测定一次萃取两次稀释浸提液中的所有元素。方法快速, 灵敏而准确。

6.2.2 在水文地质和水质控制中的应用

文献[142]中采用直接测定(钙和镁)或者用各种预富集技术, 例如蒸馏、萃取、或将样品以富集的干气溶胶形式送入火焰的热富集装置, 测定湖水样中钙、镁、钴、铜、铁、锰、镍和锌。在掺空气的氢火焰中, 用450瓦氙弧灯激发原子荧光。为了避免由于样品中存在高浓度的其他离子而产生的化学干扰(影响钙和镁的测定), 需要加入氯化锶(溶液含有0.1% SrCl₂·6H₂O)。

在氢-氧-氩火焰中测定金，灵敏度高而且没有干扰，因此允许直接测定矿物水中含0.045微克/毫升的金^[277,278]。根据文献^[78]介绍的萃取方法，将萃取物喷入特殊的火焰中，可以测定低达 10^{-5} 微克/毫升的金。

采用6.2.1和6.3.2节介绍的无火焰还原-气化-银汞齐技术，可测定标准水样中的汞。测定值 4.2 ± 0.4 毫微克/毫升与4.2毫微克/毫升真实值非常一致。

文献^[271]中使用特殊设计的非色散原子荧光仪器和无极放电灯光源测定了高纯锅炉供水中 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 微克/毫升范围的痕量金属杂质（铁、铜、镍和锌）。

Technicon AFS-6 多波道原子荧光分光计已被证明适合于水质或污水中金属的同时测定^[143,144]。对于一些痕量金属分析，则需要富集步骤。

测得一组金属的精密度和灵敏度列于表6.15。

表 6.15 同时测出水中一些金属的检出极限、线性标准曲线上限和精密度

元素波长 (埃)	检出极限 ^{①②} (微克/毫升)	曲线线性上限 (微克/毫升)	相对标准偏差 (%)		
			10 (微克/毫升)	1 (微克/毫升)	0.1 (微克/毫升)
Mg2852	0.002	2	0.18	0.40	2.33
Ca4227	0.001	6	0.48	0.61	1.58
Ag3281	0.01	9	0.54	0.86	4.82
Ni2320	0.09	20	0.96	3.74	—
Mn2795	0.008	15	0.68	0.75	3.56

① 信噪比 = 2;

② 最近，用改进的仪器对某些元素测得的检出极限要好得多^[145, 146]。

锰和银可用原水样同时测定，钙和镁要稀释50倍，并在加入释放剂（0.1%锶）后测定，镍通常需要预先富集。用原子吸收分析和原子荧光同时测定锰、钙和镁的结果比较列于表6.16。

表 6.16 水中某些金属的原子吸收分析和原子荧光同时分析

样 品	浓度 (微克/毫升)					
	Mn		Ca		Mg	
	原子荧光	原子吸收	原子荧光	原子吸收	原子荧光	原子吸收
1	0.07	0.06	122	120	46.0	45.4
2	未 检 出	0.01	124	121	29.9	29.6
3	0.07	0.08	48.6	48.8	12.8	12.8
4	0.03	0.02	149	145	31.5	31.1
5	未 检 出	未 检 出	59.5	60.0	13.3	13.4
6	0.09	0.08	102	100	22.7	23.0
7	0.04	0.03	45.1	44.7	13.4	13.4
8	0.03	0.03	46.7	46.7	13.5	13.4
9	0.04	0.02	185	182	63.4	62.8
10	未 检 出	未 检 出	45.1	45.3	13.9	13.6

6.3 生物物料的分析

6.3.1 血清、血和尿中金属的测定

Klaus首先发表原子荧光光谱法在生物物料中的应用^[238],他介绍用改进的蔡斯 PMQ II 分光光度计和锌, 镉金属蒸气放电灯光源测定人体血清以及人体和老鼠尿中锌和镉的简单方法。锌的测定无需预先富集, 用直接分析得到的结果与氧化样品后所得的结果相符。湿法灰化样品所得的镉的结果是有问题的, 因为报导此元素的正常生理含量比以前报导过的值^[87]约低 1 个数量级。

本实验室研究直接测定血清中正常生理含量的锌和铜的方法清楚地说明, 原子荧光对于这种分析的应用要比原子吸收优越。为了避免输送干扰, 血清样品必须至少稀释25倍。这意味着测定这两个元素的浓度范围约为 0.03~0.06 微克/毫升。此浓度值非常接近于商业仪器 (Varian-Techtron AA-4 型原子吸收分光光度计) 对这些元素 (特别是铜) 所能达到的原子吸收检出极限, 因此用原子吸收测定发现精密度很低。用改进的仪器和用高

强度空心阴极灯作光源，以原子荧光技术测定这两个元素，其检出极限要降低1个数量级（~1毫微克/毫升），因此可以直接测定血清中锌和铜，而且有高得多的灵敏度和精密度（相对标准偏差 $< \pm 5\%$ ）。对这种稀释液没有观察到基体干扰和散射干扰。从列于表6.17的结果看出，使用不加其他共存物的水溶液制备的标准曲线，可以简单而快速地进行测定。

表 6.17 血清中锌和铜的直接测定的结果(1:25稀释)①

血清序号	铜(微克/毫升)②			锌(微克/毫升)		
	A	B	C	A	B	C
1	2.20	2.26	2.2	1.18	1.15	1.1
2	2.15	2.00	2.1	1.35	1.28	1.3
3	2.25	2.35	2.4	0.78	0.73	0.75
4	1.95	2.05	1.9	0.85	0.85	0.90

① 空气-氢；Cu3247.5埃，Zn2138.6埃；

② 孕妇血清铜含量升高；

A——标准曲线法；

B——标准加入法；

C——5毫升血清经矿化后用原子吸收技术测定的平均值。

用推荐的方法对上百个临床样品进行了试验，所得的结果非常好。血清的同一种稀释液也常常用于直接测定钠和钾，因此，所有的四个元素都可用一个样品溶液同时进行测定。

血清中，锌的分析也由文献[253]报导过，他在预混合氧化亚氮-乙炔火焰中（在直喷入蔡斯燃烧器上），测量由锌蒸气放电灯（Osram）激发的原子荧光，并用光子计数监控原子荧光信号。这种系统灵敏度高，可用1:100稀释的血清进行测定。由于稀释倍数大，可以用小于50微升的血清进行分析，回收率很满意。

用450瓦氙弧灯光源和紊流掺空气的氢火焰原子荧光法测定了血清中的钙含量。就灵敏度，精密度和准确度来说，原子荧光

光谱法不比原子吸收光谱法优越。文献[414]介绍一种将尿样品中汞预先分离的快速而灵敏的方法，检出极限为2毫微克/毫升。汞以双硫脲盐形式萃入氯仿或甲基异丁基酮中，并喷入紊流氧-氢火焰中，用汞笔灯作光源进行测定。文献[277, 278]指出，在氢-氧-氩火焰中用原子荧光测定金，灵敏度高，可应用于测定与含金物质接触的人尿中的金。

由于生物样品中存在的大部分金属含量极低，而且用于分析的样品体积经常很少，因此要求有一种比一般火焰原子化器更有效的原子化技术，以提高生物物料中微量元素分析的灵敏度。

本实验室研究了用取样杯技术测定血清中锌和镉，它是一种快速、简单且具有足够精密度的微量方法^[245, 393]。为了克服有机物基体的影响，采用文献[139]介绍的方法来氧化样品，即在杯中用30%过氧化氢直接灰化样品。

在测定锌和镉时，分别吸取10微升经50~100倍稀释的血清和5微升未经稀释的血清放入杯中，并把杯推入紧靠近氮屏蔽的空气-乙炔火焰进行干燥。干燥后冷却杯子，加入20微升过氧化氢，再把杯子放在火焰附近，并小心地加热至形成干残渣。这一过程一般不超过2分钟，样品就制备好了，可用于分析。把杯子迅速推入火焰，并在合适的荧光波长处（Zn 2138.6，Cd 2288.0埃）测量瞬时荧光信号。以相同的步骤放入标准溶液或用标准加入法制作标准曲线。必须细心使用高纯过氧化氢和高纯水来进行氧化和稀释样品，否则会产生高的空白值。对于锌和镉的测定，相对标准偏差分别不超过8%和20%。表6.18列出用取样杯技术和一般火焰原子荧光技术，测定两个样品中锌和镉的分析结果。将稀释过的血清样品喷入氮屏蔽的空气-乙炔火焰中，用标准曲线和标准加入法得到的结果完全一致^[246]。

上面方法的主要优点是，样品量少（测定锌仅需小于10微升血清）；镉的测定精密度好（用一般实验装置和一般火焰原子荧光法很难直接而精密地测定镉，因为正常血清中镉含量极低）；以及几乎没有干扰。将部分灰化样品从杯里蒸发，并进入足够热

的环境（即火焰）中原子化，可以避免离解不完全引起的化学干扰和由散射光引起的光谱干扰。

表 6.18 用取样杯的原子荧光光谱法测定人体血清中锌和镉〔393〕

血清序号	取样杯技术（微克/毫升）				一般火焰原子荧光光谱法（微克/毫升）	
	标准曲线法		标准加入法		Zn	Cd
	Zn	Cd	Zn	Cd		
1	1.3	0.003	1.5	0.003	1.4	0.003 ^①
2	2.0	0.003	2.1	0.004	2.2	0.003 ^①

① 半定量结果。

本实验室的初步结果表明，取样杯技术也适用于全血中高含量铅的测定。在此情况下，荧光法的另一个优点是有可能采用直跃线荧光。

碳棒原子化器（参考 3.3.4 节）和高强度空心阴极灯已证明适合于生物分泌物（约 2 微升样品）中铅的直接测定〔16,261〕。有机物质和高浓度盐类会引起激发辐射的散射和化学干扰，但采用下列方法可克服这些影响：

（1）用水稀释样品 2.5 倍；

（2）在正好低于铅蒸发温度的条件下，预先加热样品，以除去有机物质。这一步骤是干灰化，由于分馏也除去部分基体物质。应该指出，预先加热的参数是重要的，必须小心选择；以避免铅受损失；

（3）在由 2833.1 埃线激发的 4057.8 埃波长处测量直跃线荧光，以 UG-5 滤光片滤掉光源辐射中的 4057.8 埃线（6 毫米滤光片对 4057.8 埃的透过率为 1.2%，对 2833.1 埃为 76%）。

上述方法可应用于全血和尿样品中铅的测定。对血样的分析不存在任何困难，因为血铅的含量是在 0.2 微克/毫升左右，有些病人可能高于这个值。用标准加入法（加入硝酸铅，无需其他的

制备)和用硝酸铅标准溶液制作的标准曲线法进行测定。用峰值信号和积分信号测得的分析结果相同,并用吡咯烷二硫代氨基甲酸盐(APDC)-甲基异丁基酮(MIBK)萃取后,以火焰原子吸收测定来校对这些结果,从而指出,用铅的水溶液标准可简单地 进行血清铅的测定。全血铅的检出极限是5毫微克/毫升,相对标准偏差为5%。

尿铅的测定比血更困难,主要原因是正常尿铅含量比血低1个数量级以上,而盐类含量又比较高。即使将样品预先加热并将光源中的4057.8埃线有选择地予以衰减,观察到由于激发辐射散射产生的信号和真实铅信号也在同一数量级。用氩作载气时得到的铅荧光强度比用氮作载气时得到的高些,通过比较,可以对散射进行简单的校正(参考4.2.7节)。对于4057.8埃线,其信号比为13:1。用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵-甲基异丁基酮萃取尿中铅并用氮和氩作载气,观察到由残余尿基体引起的背景信号是相同的。对于含铅尿样,在氩系统中测得的信号是由铅荧光和散射辐射组成的,而在氮系统中测得的信号代表与之相同的散射信号和可以忽略不计的铅荧光信号,因此,将两种信号相减后可得到真实的铅信号。

尿样直接收集在含有醋酸(约1%体积比)的聚乙烯瓶中,并稀释2.5倍。和血的分析一样,用铅的水溶液标准制作的标准曲线法进行分析。未经稀释的尿的检出极限为5毫微克/毫升。

文献[64]指出,金属丝环原子化器看来对于少量生物样品中痕量金属的分析是特别有用的。当我们研究这种原子化器用于测定血清中锌和镉以及全血铅时,观察到严重的基体干扰,这种干扰几乎与金属环的温度无关,甚至预先加热样品也是这样[245,393]。这些干扰与文献[16]作者观察到的干扰相类似,它是由于样品离解不完全和蒸发速度不同引起的;而前者是因样品蒸发到金属环较冷的周围产生的,后者是由大量共存离子和有机化合物产生的。在这些应用中,不可采用标准曲线法测定,因为要准确地将标准溶液配成与生物样品的成份相同是很困难的。标准加入法

是很费时的，特别是考虑到荧光信号与取样体积和盐类的浓度有很大关系时，这一方法就不能直接和金属环联用。想要把氩-氢扩散火焰与金属环联用^[16]来解决这个问题也未获得成功，这是由于混有空气的氩气产生较大的猝灭，荧光信号较低，及金属环的寿命很短造成的。

6.3.2 面粉中汞的测定

采用燃烧炉技术来产生汞蒸气，并在测量之前用银汞齐器收集汞，以无火焰原子荧光系统（色散和非色散的）进行过汞的测定^[300]。在室温下，用载气将汞蒸气送入汞齐器与银丝接触形成汞齐，使气流中的汞有效地被提取。通过加热使汞释放出来以供最后测量（见图6.2）。在荧光槽中由汞笔灯进行激发。用此系统

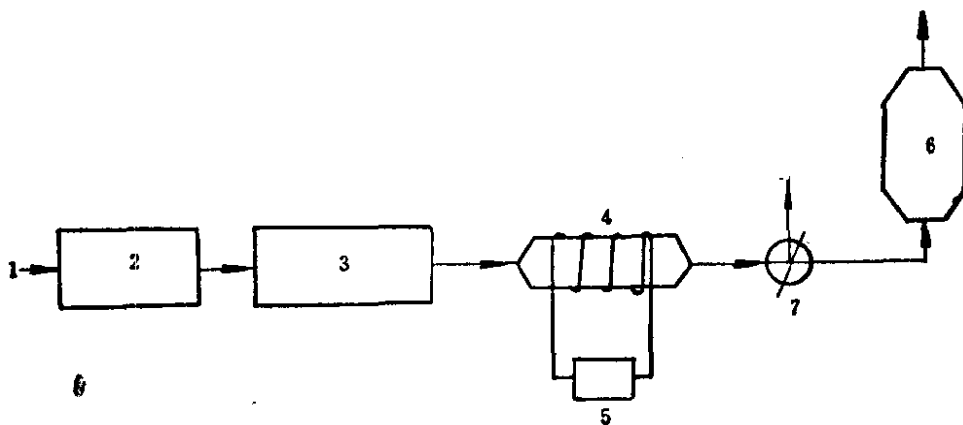


图 6.2 用炉子-汞齐器技术测定汞的气流示意图^[300]

1—载气；2—流量计；3—燃烧炉；4—汞齐器；5—可调变压器；
6—荧光池；7—旁通阀

可以定量测定样品中低达 0.6 毫微克汞。标准曲线由汞蒸气标准制作。在室温下聚乙烯容器中的空气以汞蒸气饱和。用注射器从容器中抽取一定的已知体积的空气，通过橡皮塞注入氩气流，然后流到汞齐器中。这种技术要成功地应用于面粉的分析，需要在燃烧期间在氩气流中加入氧，并在炉子和汞齐器中间放一个醋酸铅过滤器。样品的重复分析结果列于表6.19。据报导，面粉样品的汞含量是 $4.59 \pm 0.32 \text{ ppm}$ ，此值是15个实验室中子活化分析结

果的平均值。

表 6.19 标准面粉的分析〔300〕^①

样 品	重 量 (毫克)	汞 测 定 值 (毫微克)	汞 (ppm)
1	18.3	95	5.2
2	23.5	130	5.5
3	30.0	135	4.5

① 国际原子能局，编码66/10。

6.4 其他方面的应用

6.4.1 原子荧光光谱的直接同位素分析

原子荧光和原子吸收光谱用于同位素分析是利用超精细结构线来区分一种给定元素的各种稳定同位素的，这时它们就成为同位素分析的一种方法。若激发光源仅含有一种同位素，而且超精细发射线或吸收线在很大程度上不互相重叠，这两种技术在用同一元素的不同同位素选择荧光（或吸收）方面是相似的。因此，这些技术的适用性主要是由超精细线轮廓的形状和宽度，特别是火焰原子化槽中的多普勒宽度所决定的。曾报导过用原子吸收光谱法进行同位素线分得很开的铀〔181,348,350〕、锂〔182,263,435,485〕和铅〔70〕等元素的同位素分析。用原子荧光光谱法进行同位素分析看来比用原子吸收法优越些，仪器要求较简单，例如低色散的单色器（因光源不直接照射进去）。无极放电灯光源用很少量的纯同位素制作较容易。

文献〔413〕介绍使用纯同位素无极放电灯光源（由金属制作的），在低温和低功率下工作，满意地直接进行过汞的同位素分析。为了减小谱线变宽，采用水冷却光源的装置，如图 6.3 所示。冷却水流量控制在仅有一薄层水流过灯表面，这样做是为了减小冷却剂对微波能的吸收。为了降低超精细吸收线的多普勒变宽，汞的原子荧光要在低温氢-氩-氧火焰中产生。

汞的超精细结构是由其同位素产生的，而且显得有些复杂，

如表6.20所示。表中列出的位移代表每条精细线与 Hg^{200} 中心精细线的距离(以波长单位埃计)。当考虑精细线的间距时，火焰中可能的精细吸收线宽度以及由一种以上的同位素发出的某些精细线，可以预期不可能获得完全分开的超精细吸收线。

有人进行过下列分析：测量了同位素光源/同位素溶液各种组合的荧光信号，并对荧光信号作了光源强度差异的校正，从而得到代表每种同位素超精细吸收线重叠程度的荧光信号。他们将

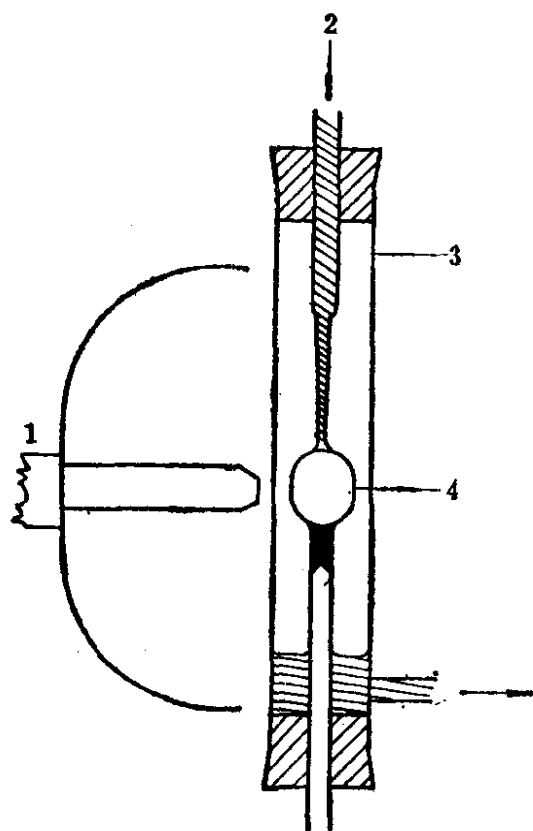


图 6.3 光源冷却装置 [413]

- 1—高频天线；2—冷却剂；
3—石英管；4—光源

这些结果列于表6.21。用每一种同位素光源测量实际汞样品的荧光得到了六个荧光强度值，当乘以表6.21中给出的相应的系数，其中每一个值都是六种同位素浓度的总和。用电子计算机解

表 6.20 汞光谱的超精细结构 [413]

中心精细线及位移 (埃)	出现的同位素
-0.025	199, 201
-0.010	198, 201
0.0	200
+0.012	202
+0.022	199, 201, 204

这个包含六个未知数的六个方程。对天然和合成样品分析得到的

一些结果列于表6.22。这种同位素分析的主要误差来源是由重叠测量和相对光源强度测量的不准确产生的。

表 6.21 用各种同位素光源组合观察到的重叠

所用的同位素溶液	使用的同位素光源					
	198	199	200	201	202	204
198	100	61	68	52	40	29
199	59	100	33	83	33	42
200	66	35	100	44	56	40
201	52	80	46	100	60	75
202	37	38	56	62	100	70
204	29	42	38	78	68	100

表 6.22 天然汞和合成汞的分析^[413]

同位素	天然汞样品		合成汞样品	
	丰度 (%)	测得值 (%)	浓度(微克/毫升)	测得值(微克/毫升)
198	10.02	9.70	50	51.5
199	16.92	18.4	50	52.0
200	23.10	23.8	50	47.5
201	13.22	12.6	50	51.0
202	29.72	30.0	50	48.0
204	6.84	6.71	50	53.0

6.4.2 非分析方面的应用

原子荧光现象已广泛应用于某些原子光谱常数的测量，例如原子在火焰中的阻尼常数^[402,403]，受激原子的寿命^[305,324]，二级碰撞的有效原子截面^[202,296]，各种气体受激原子的特殊猝灭截面^[10,197,198,199,201,211,214,215,216,217]，扩散研究^[69]等。文献^[318, 525]推荐用热激发过程测量火焰温度的简单技术。

第七章 原子荧光光谱法与原子吸收 和火焰发射光谱法的比较

对于一个分析工作者来说，掌握原子荧光光谱法与原子吸收和火焰发射光谱法的性能差别是重要的，同样要知道哪些元素用原子吸收光谱法或者用火焰发射光谱法可得到较好的结果。在本章中我们想扼要地回答这些问题。

很明显，使原子荧光光谱法发展成为一种化学分析手段比原子吸收光谱法要慢得多。本书是在文献〔444〕发表关于原子荧光光谱法的首篇论文之后八年写的，这一方法的分析应用，正如前一章列举的那样，相当有限，与此相比，沃尔什（Walsh）于1955年发表原子吸收光谱原始论文之后八年，原子吸收光谱法的分析应用即有100篇以上，而且有许多商业仪器出售。

然而，这种差别不应该过分强调。原子荧光光谱法和原子吸收光谱法在很大程度上都是为解决同一类分析问题的，并且可认为原子荧光光谱法的发展和用是以前有原子吸收光谱法为背景的，而原子吸收法是一种已被广泛应用的分析方法，它满足了许多本来可用原子荧光光谱法解决的分析要求。因此，对建立一个简单、方便而可广泛应用的分析方法的迫切性与过去的50年代（原子吸收发展的时代）相比要小得多。

不同的作者在理论计算信号强度和检出极限的基础上，讨论过原子荧光光谱法与其他方法相比所具有的优点〔11,459,466〕。文献〔466〕是比较这三种方法的最完整的评论。

假设条件（即被测量的共振线，入射光学系统、单色器、检测器系统）相似，用原子荧光和原子吸收光谱法测量稀薄原子蒸气所得的信号比值由下式给出〔466〕：

$$\frac{S_{\text{原子吸收}}}{S_{\text{原子荧光}}} = \frac{1}{Y \Omega / 4\pi}$$

式中： V ——相应跃迁的荧光量子产额；

$\Omega/4\pi$ ——入射光学系统聚集激发辐射所张的立体角。

对于常用单色器， $\Omega/4\pi$ 是在0.01数量级。当用火焰进行工作时，荧光产额可以在0.1左右，因此用原子吸收光谱法测量的信号比荧光信号大约强1000倍。当用大孔径系统来选择荧光发射波长时， $\Omega/4\pi$ 可以大大地增加[143,145,258,291]。但是，观察到的原子荧光信号必定还比原子吸收要小些。

对于2000~3000K火焰温度和现在常用光源(用450瓦高压氙弧灯作为连续光源，用高强度空心阴极灯或者无极放电灯作为线光源)的辐射条件下，文献[466]指出：“若只是考虑信号，应该采用原子吸收或者原子发射光谱法来测量各种火焰中的欲测原子”。

若考虑噪声和信噪比，情况就发生变化。发射和荧光火焰光谱法的总噪声可表示如下：

$$N_{\text{总}} = \sqrt{N_{\text{散粒}}^2 + N_{\text{火焰}}^2}$$

式中： $N_{\text{散粒}}$ ——由于光阴极电子发射特性和光量子性质而产生的光检测器输出的散粒效应噪声；

$N_{\text{火焰}}$ ——火焰闪动噪声，这是火焰发射的背景强度的波动引起的。

原子吸收总噪声比较大，因为上述方程式必须加进光源噪声的平方，同时原子吸收的散粒效应噪声值比发射或者荧光的噪声为大，因为投在光检测器表面上的光通量比较大。

然而，在相同的条件下，即仪器系统和火焰条件相同（实际上是罕见的情况），考虑三种方法的信噪比时，可得出如下结论：用低温火焰，原子荧光光谱法得到的所有波长的检出极限比用原子吸收光谱法得到的为低；用高温火焰，则结果相当。对后一种情况，在3250埃以上的波长，原子发射的检出极限会比原子荧光和原子吸收光谱法为好[459]。

表7.1列出了不同作者用三种方法在实验中得到的检出极限值，由此可看出这些结果的实际意义有限。因为各元素的光源性起决定作用，故检出极限通常相差很远。

表 7.1 火焰光谱法实验检出极限的比较

元素	波长(埃)和检出极限(微克/毫升) ^①						
	λ	原子荧光 (L) ^②	原子荧光 (C) ^③	λ	原子吸收(L) ^{④⑤}	λ	原子发射 ^{⑥⑦}
Ag	3281	0.0001	0.001	3281	0.003(0.036) ^⑧	3281	0.02
Al	3962	0.03	4.0	3093	0.04 (0.76)	3962	0.005
As	1973	0.07	2.0	1937	0.25 (0.78)	2350	50
Au	2428	0.005	3.5	2428	0.01 (0.13)	2676	4.0
Ba	5536	0.2	未测量	5536	0.01 (0.20)	5536	0.002
Be	2349	0.008	未测量	2349	0.002(0.017)	2349	0.1 ^⑩
Bi	3068	0.0047	0.17	2231	0.06 (0.22)	2231	2.0 ^⑪
Ca	4227	0.0003	0.02	4227	0.0005(0.021)	4227	0.0001
Cd	2288	0.000001 ^⑨	0.015	2288	0.0006(0.011)	3261	2.0
Co	2407	0.0015	0.021	2407	0.007 (0.066)	3454	0.05
Cr	3579	0.0003	0.3	3579	0.005 (0.055)	4255	0.005
Cu	3248	0.0003	0.015	3248	0.003 (0.040)	3274	0.01
Fe	2483	0.0006	0.035	2483	0.005 (0.062)	3720	0.05
Ga	4172	0.0072	0.14	2944	0.10 (1.1)	4172	0.01
Ge	2652	0.1	1.8	2652	0.15 (1.5)	2652	0.5
Hg	2537	0.07	100	2537	0.20 (2.2)	2537	40
In	4102	0.015	2.0	3039	0.05 (0.38)	4511	0.005
Ir	2544	4.0	100	2089	0.36 (0.77)	3800	100
Mg	2852	0.0001	0.0024	2852	0.0003(0.003)	2852	0.005
Mn	2795	0.0005	0.0025	2795	0.003 (0.024)	4031	0.005
Mo	3133	0.2	未测量	3133	0.04 (0.33)	3903	0.1
Na	5890	未测量	0.0075	5890	0.0003(0.003)	5890	0.0001
Ni	2320	0.001	1.0	2320	0.008 (0.066)	3415	0.03
Pb	4058	0.01 ^⑨	0.61 ^⑫	2170	0.02 (0.11)	4058	0.2
Pd	3405	0.04	50	2448	0.02 (0.092)	3635	0.05
Pt	2659	0.5	500	2659	0.12 (1.2)	2659	2.0
Rh	3435	0.3	10 ^⑬	3435	0.006 (0.15)	3692	0.9
Ru	3728	5.0	100	3499	0.16 (0.72)	3728	0.3
Sb	2312	0.04	100	2176	0.07 (0.29)	2598	20
Se	1961	0.15 ^⑨	3.9	1961	0.48 (1.1)	2040	23 ^⑭
Si	2516	0.55	未测量	2516	0.30 (1.6)	2516	5.0
Sn	3034	0.12 ^⑨	5.0	2246	0.03 (0.46)	2840	0.3
Sr	4607	0.000	10 ^⑨	4607	0.004 (0.044)	4607	0.0002

续表 7.1

元素	波长(埃)和检出极限(微克/毫升) ^①						
	λ	原子荧光 (L) ^②	原子荧光 (C) ^③	λ	原子吸收(L) ^{④⑤}	λ	原子发射 ^{⑥⑦}
Te	2143	0.05	0.79	2143	0.12 (0.26)	2386	200
Ti	3200	0.1	未测量	3643	0.10 (1.4)	3200	0.2
Tl	3776	0.005	0.073	2768	0.02 (0.28)	5351	0.02
V	3185	0.07 ^⑧	未测量	3185	0.11 (0.88)	4379	0.01
Zn	2139	0.000001	0.015	2139	0.002 (0.009)	2139	50

- ① 没有另加说明时, 信噪比 = 2;
- ② 用线光源激发的原子荧光光谱法, (L)——线光源;
- ③ 用连续光源激发的原子荧光光谱法, (C)——连续光源;
- ④ 用线光源激发的原子吸收光谱法;
- ⑤ 由分光计 (Varian-Techtron AA-5) 制造厂家报导的数值;
- ⑥ 原子发射光谱法;
- ⑦ 采用参考文献[441, 442]的结果, 除非有另加说明;
- ⑧ 括弧中的值代表特征浓度 (微克/毫升/1%);
- ⑨ 信噪比 = 1;
- ⑩ 见参考文献[84];
- ⑪ 见参考文献[85];
- ⑫ 在2833埃线处;
- ⑬ 在3692埃线处;
- ⑭ 见参考文献[443]。

加热的石墨原子化器的情况是相似的。对于大多数市售仪器, 热原子化器本体的热背景发射通常不能有效地除掉, 除非观察原子化器相当冷的区域, 但在这样的区域内通常有强烈的干扰。然而, 原子荧光光谱法中使用无火焰原子化器的最大优点是可用惰性气体气氛和减小猝灭作用。

表 7.2 比较了采用无火焰原子化器的原子荧光光谱法和原子吸收光谱法的检出极限。

根据在空气-乙炔火焰 (实际上用途最广) 和现在常用的光源的条件下取得的实验检出极限, 有些作者提出过这样的观点,

即原子荧光光谱法不比原子吸收光谱法优越太多^[32,493]。然而，这种提法未免有点过于简单化。从用现成的市售原子吸收-原子发射分光计作“荧光方法”（甚至设有专用光源）的几个例子表明，对于一些特定元素的灵敏度，与原子吸收相比可得到满意的提高。在这些实际工作中还可省去富集技术（对于原子吸收测量是需要的）^[106,117,119,245,246,276,278,428]，因此宜将原子吸收分光计改为原子荧光分光计使用。

**表 7.2 无火焰原子荧光和原子吸收光谱法(用线光源)
检出极限的比较**

元素	波长 (λ), (埃) 和绝对检出极限 (微微克) ①				
	λ	原子荧光	λ	原 子 吸 收	
				CRA61②	HGA70③
Ag	3281	0.07	3281	0.2	20
As	1973	500	1937	100	160
Au	2676	4.0	2428	10	60
Be	2349	30	2349	0.9	3.4
Bi	3068	10	2231	7.0	280
Ca	4227	0.1	4227	0.3	3.1
Cd	2288	0.02	2288	0.1	0.8
Cu	3248	5.0	3248	7.0	45
Fe	2483	2.0	2483	3.0	50
Ga	4172	50	4172	20	1200
Hg	2537	20	2537	100	15000
Mg	2852	0.03	2852	0.06	1.0
Pb	4058	3.0	2170	5.0	23
Sb	2312	200	2176	30	510
Tl	3776	0.9	2768	3.0	90
Zn	2139	0.04	2139	0.08	2.1

① 没有另加说明时，信噪比 = 2；

② 碳棒原子化器 (Varian-Techtron61型)；

③ 石墨炉 (P-E70型)。

可达到的检出极限不是评定分析方法的唯一标准。为解决特殊的分析问题，其他特点可能更为重要。原子荧光光谱法与原子

吸收光谱法比较的一个优点是可进行多元素同时分析。总之，就这一性能而言，原子荧光光谱法比原子吸收光谱法前途要大，并已生产出几种仪器（见3.5节）。原子荧光光谱法的特色是可用非色散系统^[165,258,259,425,426]，而且对于许多元素灵敏度比原子吸收光谱法有较大的提高。原子荧光光谱法比原子吸收法具有的另一个优点是可采用连续光源和中等色散率的单色器，而且荧光信号没有损失；对于原子吸收来说，单色器的光谱带宽必须小于0.2埃，才能获得满意的检出极限。

在选择分析方法时，必须根据特殊需要充分考虑和利用这些优点。在许多情况下，从分析和经济观点来看，原子荧光光谱法可提供最好的解决办法。无论目前情况怎样，总是要承认原子荧光光谱法将来要比原子吸收或者原子火焰发射光谱法有更大的发展。

常用缩写符号表

a	经典阻尼常数
A_c	激发光束的截面积
A_F	荧光槽的表面积
A_{ul}	对应于 $u \rightarrow l$ 跃迁的爱因斯坦自发发射系数
c	光速
C	浓度
e	自然对数的底
e	电子电荷
E	光电倍增管阳极电阻上的电压
E_0	连续光源的人射辐射
E'_0	线光源的人射辐射
E_i	电子态 i 的能量
E_j	约翰逊噪声的平均振幅
f	吸收振子强度
f	频率 (电子学上的)
f_p	脉冲重复频率
f_s	再吸收系数 (造成荧光辐射损失的)
F	仪器的分布函数
g	倍增极间的转换效率
g_i	电子态 i 的统计权重
G	光电倍增管的电流增益
G_A	电流增益
h	普朗克常数
i_0	空心阴极灯的稳定电流
i_{pk}	空心阴极灯的最大电流
I_A	阳极电流
I_S	光电检测器的可测信号电流
k	波尔茨曼常数

- k_ν 在相对频率 ν 上单一原子线的吸收系数
 k_0 多普勒变宽时的峰值原子吸收系数
 m 电子质量
 n 火焰槽中处于各种能态上的被测原子浓度
 n_0 火焰槽中基态被测原子浓度
 n_i 火焰槽中处于电子态 i 的原子浓度
 Q_D 入射光阴极的总辐射能量
 Q_λ 量子效率
 r_u 状态 u 上猝灭过程的质第一级比例常数之总和
 R 普适气体常数
 R_L 光电倍增管的阳极电阻 (负载电阻)
 R_A 仪器的读出值
 R_λ 辐射灵敏度
 S/N 信噪比
 t 辐射光束通过均匀吸收介质的总距离
 T 温度 (以绝对温度表示)
 ν 相对频率
 w 狭缝宽度
 w_p 脉冲宽度
 X_A 信号 + 背景在测量仪表上的偏转
 X_B 背景在测量仪表上的偏转
 X_i 处于能态 i 的原子与同类原子的比值
 Y 荧光量子产额
 Y_{ul} 相应于 $u \rightarrow l$ 跃迁的荧光量子产额
 α_c 连续辐射的吸收函数 (由方程2.8所定义)
 α_L 线辐射的吸收函数 (由方程2.9所定义)
 β 在火焰槽中由雾状细粒转化为原子的效率
 γ 光阳极灵敏度
 δ_ν 沃伊特 (Voigt) 轮廓函数
 Δ_f 频带宽度

$\Delta\lambda_L$	罗仑兹半宽度
$\Delta\lambda_D$	多普勒半宽度
$\Delta\nu_D$	多普勒半宽度 (以赫芝表示)
$\Delta\nu_L$	罗仑兹半宽度 (以赫芝表示)
$\Delta\Phi_{A,C}$	在体积元中被吸收的连续光源辐射通量
$\Delta\Phi_{Fi}$	可观测的荧光辐射通量
$\Delta\Phi_{A,L}$	在体积元中被吸收的线光源辐射通量
$\Delta\Phi_A$	体积元中被测原子所吸收的激发光束辐射通量
$\Delta\Phi_{Fiv}$	体积元中发射的可观测的光谱荧光辐射通量
$\Delta\Omega$	入射辐射的立体角
e	样品被测元素以雾状细粒进入原子化器的效率
η	平均二次发射系数
κ	激发过程和荧光过程中光密度的特征比值
λ_0	谱线中心波长
ν	频率
ν_0	谱线中心频率
Φ_F	观测的总荧光辐射通量 (在立体角 Ω 中的)
Φ_{Fv}	观测的总光谱荧光辐射通量
Φ_{λ_0}	光谱辐射通量 (由空心阴极灯连续发射)
$\Phi_{\lambda F}$	光谱荧光辐射通量
$\Phi_{\lambda Ph}$	脉冲空心阴极灯的峰值光谱辐射通量
σ_C^2	碰撞变宽截面
σ_Q^2	猝灭截面
σ_S	单次读数的标准偏差
τ	分光计的透过因数
τ_C	时间常数
τ_e	入射光学系统的透过因数
ψ	光电倍增管窗的透过率
Ω'	分光计聚光所对的立体角
Ω''	荧光槽发出的人射光束的立体角

参 考 文 献

1. J. AGGETT and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **55**, 349 (1971). Atomic absorption and fluorescence spectroscopy with a carbon filament atom reservoir. IV. The determination of gold by atomic fluorescence and atomic absorption spectroscopy with an unenclosed atom reservoir.
2. J. AGGETT and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **57**, 15 (1971). Atomic absorption and fluorescence spectroscopy with a carbon filament atom reservoir. V. Determination of elements in organic solvents.
3. J. F. ALDER and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 365 (1970). Atomic absorption and fluorescence spectroscopy with a carbon filament atom reservoir. Determination of cadmium by atomic fluorescence spectroscopy with an unenclosed atom reservoir.
4. K. M. ALDOUS, R. M. DAGNALL, K. C. THOMPSON and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **41**, 380 (1968). Some preliminary studies of the analytical potentialities of the atomic-hydrogen plasma torch.
5. K. M. ALDOUS, R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Analyst*, **94**, 347 (1969). Preparation and spectral characteristics of microwave-excited electrodeless discharge tubes for palladium, silver, platinum, and gold.
6. K. M. ALDOUS, R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **44**, 457 (1969). The preparation of electrodeless discharge tubes for some alkali and alkaline earth elements.
7. K. M. ALDOUS, R. F. BROWNER, R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Anal. Chem.*, **42**, 939 (1970). Application of capillary burners in flame spectrometry.
8. K. M. ALDOUS, R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Lab. Pract.*, **19**, 587 (1970). Preparation and operation of microwave excited electrodeless discharge tubes for use in atomic spectroscopy.
9. K. M. ALDOUS and B. W. BAILEY, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry, Paris, 1971. A comparison of photon counting and lock-in amplifier detection methods in atomic fluorescence spectrometry.
10. C. T. J. ALKEMADE, *Proceedings of the 10th Colloquium Spectroscopicum Internationale*, p. 143, Spartan Books, Washington, D.C., 1963. Excitation and related phenomena in flames.
11. C. T. J. ALKEMADE, *Atomic Absorption Spectroscopy*, ed. by R. M. Dagnall and G. K. Kirkbright, Butterworths, London, 1970. A theoretical discussion on some aspects of atomic fluorescence spectroscopy in flames.
12. C. TH. ALKEMADE and P. T. J. ZEEGERS, pp. 3-125 in *Spectrochemical Methods of Analysis*, ed. by J. D. Winefordner, Wiley, New York, 1971. Excitation and de-excitation processes in flames.
13. M. D. AMOS, P. L. BENNETT and P. E. THOMAS, Paper presented to the 15th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Madrid, 1969. Some investigations of the parameters of atomic fluorescence spectroscopy.
14. M. D. AMOS and P. E. THOMAS, Paper presented to the Conference of Flame Spectroscopy, Ostrava, 1970, Czechoslovakia. Some studies in non-flame atomisation for atomic absorption and atomic fluorescence spectroscopy.
15. M. D. AMOS, P. A. BENNETT and K. G. BRODIE, *Resonance Lines*, **2**, 3 (1970). Investigations into the use of shielded flames in spectroscopy.

16. M. D. AMOS, P. A. BENNETT, K. G. BRODIE, P. W. Y. LUNG and J. P. MATOUŠEK, *Anal. Chem.* **43**, 211 (1971). Carbon rod atomizer in atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry and its clinical application.
17. M. D. AMOS, K. G. BRODIE and J. P. MATOUŠEK, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1971. Development with the carbon rod atomizer and its application to the petroleum industry.
18. M. D. AMOS, K. G. BRODIE and J. P. MATOUŠEK, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry, Paris, 1971. Some applications of non-flame atomisation in analytical spectroscopy.
19. R. G. ANDERSON, I. S. MAINES and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 355 (1970). Atomic absorption and fluorescence spectroscopy with a carbon-filament atom reservoir. II. Use of the atom reservoir in atomic fluorescence spectroscopy.
20. R. G. ANDERSON, I. S. MAINES and T. S. WEST, Paper presented to the International Atomic Absorption Spectroscopy Conference, Sheffield, 1969. The carbon filament atom reservoir in the atomic absorption and fluorescence spectroscopy of sub-nanogram amounts of metals.
21. R. J. ANDERSON and J. CLEARY, *J. Opt. Soc. Am.*, **60**, 531 (1970). Detection of weak light signals.
22. M. J. AL ANI, R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Analyst*, **92**, 597 (1967). Preparation of metal halide-mercury microwave-excited electrodeless discharge tubes as spectral line sources.
23. D. N. ARMENTROUT, *Anal. Chem.*, **38**, 1235 (1966). Determination of nickel by atomic fluorescence flame spectrometry.
24. R. J. ATKINSON, G. D. CHAPMAN and L. KRAUSE, *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, 1269 (1965). Light sources for the excitation of atomic resonance fluorescence in potassium and rubidium.
25. R. M. BADGER, *Z. Physik*, **55**, 56 (1929). Flame fluorescence and quenching of fluorescence in gas mixtures at high pressure.
26. B. W. BAILEY, *Spectrosc. Letters*, **2**, 81 (1969). Selection of wavelengths for use in excitation and emission in atomic fluorescence spectroscopy.
27. B. W. BAILEY, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 537 (1971). Atomic fluorescence spectroscopy of lead.
28. B. W. BAILEY and J. M. RANKIN, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry, Paris, 1971. The use of organic liquid fuel flames in atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry.
29. S. V. BARANOV, L. K. MASHTAROV and L. G. POFRALIDI, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **10**, 595 (1969). General characteristics of high-frequency excited electrodeless discharge lamps and power supplies.
30. S. V. BARANOV, N. P. IVANOV, L. G. POFRALIDI, V. V. KNYAZEV, B. M. TALALAEV and E. N. VASILIEV, *Zh. Analit. Khim.*, **24**, 1649 (1969). Electrodeless tubes with high-frequency excitation of the spectrum as a radiation source in atomic absorption analysis.
31. R. M. BARNES and R. F. JARRELL, pp. 288–305 in *Analytical Emission Spectroscopy*, ed. by E. L. Grove, Vol. I, Part 1, M. Dekker, New York, 1971. Gratings and Grating Instruments.

32. W. B. BARNETT and H. L. KAHN, *Anal. Chem.*, **44**, 935 (1972). Comparison of atomic fluorescence with atomic absorption as an analytical technique.
33. F. H. BARR and E. H. EBERHARDT, *Appl. Optics*, **6**, 1575 (1967). On the elimination of the lumen from the responsivity calibration of photodetectors.
34. A. S. BAZHOV and Y. A. LAZAREV, *Zavodsk. Lab.*, **32**, 761 (1966). High-frequency electrodeless discharge lamps with metallic vapor.
35. A. S. BAZHOV, V. K. ZAKHAROV and P. A. KOKA, *Zavodsk. Lab.*, **34**, 245 (1968). High-frequency electrodeless discharge at atmospheric pressure as a light source for emission spectral analysis.
36. A. S. BAZHOV and A. V. ZHEREBENKO, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **12**, 760 (1970). Spectral characteristics of high-frequency electrodeless discharge lamps with vapour of lead and its compounds.
37. A. S. BAZHOV and A. V. ZHEREBENKO, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **14**, 1131 (1971). High-frequency electrodeless lamps with vapours of metals and their salts.
38. K. H. BECKER and W. GROTH and W. JUD, *Z. Naturforsch.*, **A 24**, 1953 (1969). Measurement of small atomic concentrations in the gas phase by resonance fluorescence in the vacuum ultraviolet.
39. Y. I. BELYAEV, Paper presented to the 15th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Madrid, 1969. On the increase in sensitivity of direct spectrochemical trace analysis by atomic fluorescence and by direct current arc atomizer.
40. Y. I. BELYAEV, A. V. KARYAKIN and A. M. PCHELINTSEV, *Zh. Analit. Khim.*, **25**, 852 (1970). Increasing the sensitivity of the atomic fluorescence determination of traces of elements by using an arc impulse atomizer for solid samples.
41. Y. I. BELYAEV and A. M. PCHELINTSEV, *Zh. Analit. Khim.*, **25**, 2094 (1970). Estimation of accuracy and sensitivity of the atomic fluorescence determination of traces of elements under the conditions of the impulse thermal atomisation of solid samples.
42. Y. I. BELYAEV, A. V. KARYAKIN, A. M. PCHELINTSEV and T. A. KOVESCHNIKOVA, Paper presented to the 16th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Heidelberg, 1971. The use of atomic absorption and atomic fluorescence under conditions of the impulse atomisation of solid sample for the determination of impurities in pure substances.
43. Y. I. BELYAEV and A. M. PCHELINTSEV, *Zh. Analit. Khim.*, **25**, 2238 (1970). Determination of concentration by the reading of the atomic fluorescence set-up with impulse thermal atomisation of solid samples.
44. P. BENDER, *Phys. Rev.*, **36**, 1543 (1930). Optical excitation of cadmium by cadmium hydride and zinc hydride bands.
45. P. BENETTI, N. OMENETTO and G. ROSSI, *Appl. Spectry.* **25**, 57 (1971). A new optical system for flame spectroscopy with special reference to thermally assisted anti-Stokes fluorescence applications.
46. P. A. BENNETT, *Resonance Lines*, **1**, 1 (1969). An evaluation of light sources for atomic fluorescence spectroscopy.
47. YU. P. BETIN, B. I. VERKHOVSKII, V. I. KANUNNIKOVA, E. E. MAIZIL and G. I. SATARINA, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **15**, 583 (1971). Atomic fluorescence analysis using high-frequency electrodeless lamp VSB-2 and the xenon arc lamp DKSSH-1000.
48. M. A. BIANCIFIORI and C. BORDONALI, Paper presented to the International Atomic Absorption Spectroscopy Conference, Sheffield, 1969. A direct analysis of solid

materials by means of atomic absorption and fluorescence; atomisation by ionic bombardment.

49. M. S. BLACK, T. H. GLENN, M. P. BRATZEL and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.*, **43**, 1769 (1971). Atomic fluorescence spectrometry with continuous nebulization into a platinum furnace.
50. R. BLEEKRODE and W. VAN BENTHEM, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2757 (1969). Resonance fluorescence of copper atoms in the gas phase.
51. C. BOECKNER, *Bur. Stds. J. Res.* **5**, 13 (1930).
52. A. L. BOERS, C. T. J. ALKEMADE and J. A. SMIT, *Physica*, **22**, 358 (1956). The yield of resonance fluorescence of sodium in a flame.
53. A. BOGROS, *Compt. Rend.*, **183**, 124 (1926).
54. A. R. BOILEAU and F. D. MILLER, *Appl. Optics*, **6**, 1179 (1967). Changes of spectral sensitivity of multiplier phototubes resulting from changes in temperature.
55. P. W. J. M. BOUMANS, Paper presented to the 16th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Heidelberg, -1971. Studies of glow discharge for spectrochemical analysis.
56. H. BRANDENBERGER and H. BADER, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1409 (1967). Determination of nanogram amounts of mercury in solutions by a flameless atomic absorption method.
57. H. BRANDENBERGER and H. BADER, *Chimia*, **22**, 449 (1968). Sensitivity increase of atomic absorption analysis by flameless atomization.
58. M. P. BRATZEL JR. and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Letters*, **1**, 43 (1967). Influence of type of turbulent flame on limits of detection in atomic fluorescence flame spectrometry.
59. M. P. BRATZEL JR., J. M. MANSFIELD and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chim. Acta*, **39**, 394 (1967). Influence of acids concentration on atomic fluorescence of cadmium.
60. M. P. BRATZEL JR., R. M. DAGNALL and J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the International Atomic Absorption Spectroscopy Conference, Sheffield, 1969. Some improved turbulent flames and their use in atomic fluorescence spectrometry.
61. M. P. BRATZEL JR., R. M. DAGNALL and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.* **41**, 713 (1969). A comparative study of premixed and turbulent air-hydrogen flames in atomic fluorescence spectrometry.
62. M. P. BRATZEL JR., R. M. DAGNALL and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.*, **41**, 1527 (1969). Evaluation of premixed flames produced using a total consumption nebulizer burner in atomic fluorescence spectrometry.
63. M. P. BRATZEL JR., R. M. DAGNALL and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chim. Acta*, **48**, 197 (1969). A new, simple atom reservoir for atomic fluorescence spectrometry.
64. M. P. BRATZEL JR., R. M. DAGNALL and J. D. WINEFORDNER, *Appl. Spectry.*, **24**, 518 (1970). A hot wire loop atomizer for atomic fluorescence spectrometry.
65. M. P. BRATZEL JR., R. M. DAGNALL and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chim. Acta*, **52**, 157 (1970). Evaluation of 150-W Eimac xenon lamp for atomic fluorescence spectrometry.
66. F. BRECH, Paper presented to the 7th National Meeting of Society for Applied Spectroscopy, Chicago, 1968. A review of atomic fluorescence, flame emission, and atomic absorption spectroscopy.
67. F. BRECH, Paper presented to the 9th National Meeting of Society for Applied Spectroscopy, New Orleans, 1970. The challenge and the future for atomic absorp-

- tion, flame, emission and related techniques.
68. R. G. BREWER, *Rev. Sci. Instr.*, **32**, 1356 (1961). High intensity low noise rubidium light source.
 69. L. BREWER and J. B. TELLINGHUISEN, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5133 (1971). Detection of iodine atoms by an atomic fluorescence technique. Application to study of diffusion and wall recombination.
 70. W. H. BRIMHALL, *Anal. Chem.*, **41**, 1349 (1969). Measurement of lead isotopes by differential atomic absorption.
 71. R. F. BROWNER, R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **45**, 163 (1969). Electronically modulated microwave-excited electrodeless discharge tubes as sources in atomic absorption spectroscopy.
 72. R. F. BROWNER, R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **46**, 207 (1969). The determination of tin by atomic fluorescence spectroscopy, with an electronically modulated electrodeless discharge tube as source.
 73. R. F. BROWNER, R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Talanta*, **16**, 75 (1969). Atomic fluorescence spectroscopy — VIII. Atomic fluorescence and atomic absorption of thallium and mercury with electrodeless discharge tubes as sources.
 74. R. F. BROWNER, R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **50**, 375 (1970). The determination of lead by atomic fluorescence spectroscopy.
 75. E. M. BULEWICZ and P. J. PADLEY, *Proc. Roy. Soc. London, A*, **323**, 377 (1971). Photometric investigations of the behaviour of chromium additives in premixed $H_2 + O_2 + N_2$ flames.
 76. J. C. BURGER, W. GILLIES and G. K. YAMASAKI, Chapter 12 in *Analytical Flame Spectrometry, Selected Topics*, ed. by R. Mavrodineanu, Philips Technical Library, McMillan, London, 1970. Hollow cathode discharge devices.
 77. D. H. BURLING, M. CZAJKOWSKI and L. KRAUSE, *J. Opt. Soc. Am.*, **57**, 1162 (1967). Light sources for the excitation of atomic resonance fluorescence in cesium and sodium.
 78. L. P. R. BUTLER, A. STRASHEIM, F. W. E. STRELOW, P. E. MATHEWS and E. C. FEAST, *Colloq. Spectros. Intern.*, 12th, Exeter, 1965. The determination of gold in mine solutions by atomic absorption spectroscopy.
 79. L. P. R. BUTLER and J. A. BRINK, Chapter 2 in *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*, Vol. 2, ed. by J. A. Deans and T. C. Rains, Dekker, New York, 1971. Light sources for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry.
 80. M. W. P. CANN, *Appl. Optics*, **8**, 1645 (1969). Light sources in the 0.15–20 μ spectral range.
 81. G. CARIO and J. FRANCK, *Z. Phys.*, **11**, 161 (1922). Decomposition of hydrogen molecules with excited mercury atoms.
 82. P. G. CATH and A. M. PEABODY, *Anal. Chem.*, **43**(11), 91A (1971). High speed current measurements.
 83. J. J. CETORELLI and J. D. WINEFORDNER, *Appl. Spectry.*, **21**, 421 (1967). Use of signal-to-noise ratio theory to evaluate parameters characteristics of multiplier phototubes.
 84. J. CHAMPY, *Method. Phys. Anal.*, **5**, 311 (1969). Atomic fluorescence theory. Applications.
 85. D. H. CHRISTOPHER, F. W. NOBLE and R. L. BOWMAN, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1971

Electronic modulation and automatic intensity control of electrodeless discharge tubes.

86. C. J. CHRISTENSEN and G. K. ROLLEFSON, *Phys. Rev.*, **34**, 1157 (1929). The influence of the method of excitation on transition probabilities in sodium vapor.
87. G. D. CHRISTIAN, *Anal. Chem.*, **41** (1), 24A (1969). Medicine, trace elements, and atomic absorption spectroscopy.
88. R. W. CLAUS, Beckman Instruments Inc., Fullerton, Calif., unpublished work.
89. P. CLECHET, *Chim. Mod.*, **11**, 207 (1966). Atomic absorption spectrophotometry and atomic fluorescence spectroscopy.
90. D. O. COOKE, R. M. DAGNALL, B. L. SHARP and T. S. WEST, *Spectrosc. Letters*, **4**, 91 (1971). Application of photon counting as a detection system in atomic fluorescence and emission spectroscopy.
91. D. O. COOKE, R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 381 (1971). Optimisation of some experimental parameters in the preparation and operation of microwave-excited electrodeless discharge lamps.
92. D. O. COOKE, R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **56**, 17 (1971). Evaluation of some three-quarter-wave microwave cavities for the operation of electrodeless discharge lamps.
93. D. H. COTTON and D. R. JENKINS, *Spectrochim. Acta*, **25B**, 283 (1970). The determination of very low concentrations of copper, iron, and lead in hydrocarbon fuels by atomic fluorescence spectrometry.
94. T. G. COWLEY, V. A. FASSEL and R. N. KNISELEY, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 771 (1968). Free atom formation processes in premixed fuel-rich and stoichiometric oxygen-acetylene flames employed in atomic emission and atomic absorption spectroscopy.
95. M. S. CRESSER and T. S. WEST, *Spectrosc. Letters*, **2**, 9 (1969). Determination of selenium by atomic fluorescence in air-acetylene flame with an integrating atomic emission spectrophotometer using automatic background correction.
96. M. S. CRESSER and T. S. WEST, *Spectrochim. Acta*, **25B**, 61 (1970). Some interference studies in atomic fluorescence spectroscopy with a continuum source.
97. M. S. CRESSER and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 530 (1970). Multi-element atomic fluorescence spectroscopy. Part III. A new type of dual-element microwave-excited electrodeless discharge tube.
98. M. S. CRESSER and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **50**, 517 (1970). Some observations on the determination of zinc by atomic fluorescence spectrometry under conditions favorable for analysis.
99. C.S.I.R.O., Division of Chemical Physics, Annual Report 1970-71, p. 2. Atomic Absorption Spectroscopy.
100. L. A. CURRIE, *Anal. Chem.*, **40**, 586 (1968). Limits for qualitative detection and quantitative determination.
101. M. CZERNY and A. F. TURNER, *Z. Phys.*, **61**, 792 (1930). On the astigmatism of grating spectrometers.
102. R. M. DAGNALL, T. S. WEST and P. YOUNG, *Talanta*, **13**, 803 (1966). Determination of cadmium by atomic fluorescence and atomic absorption spectrophotometry.
103. R. M. DAGNALL, K. C. THOMPSON and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **36**, 269 (1966). An investigation of some experimental parameters in atomic fluorescence spectrophotometry.
104. R. M. DAGNALL, K. C. THOMPSON and T. S. WEST, Paper presented to the 1st Inter-

- national Conference on Atomic Absorption Spectroscopy, Prague, 1967. Atomic-fluorescence and atomic absorption studies employing electrodeless discharge tubes as sources.
105. R. M. DAGNALL, K. C. THOMPSON and T. S. WEST, *Talanta*, **14**, 551 (1967). Studies in atomic fluorescence spectroscopy — III. Microwave-excited electrodeless discharge tubes as spectral sources for atomic fluorescence and atomic absorption spectroscopy.
 106. R. M. DAGNALL, K. C. THOMPSON and T. S. WEST, *Talanta*, **14**, 557 (1967). Studies in atomic fluorescence spectroscopy — IV. The atomic fluorescence spectroscopic determination of selenium and tellurium.
 107. R. M. DAGNALL, K. C. THOMPSON and T. S. WEST, *Talanta*, **14**, 1151 (1967). Studies in atomic fluorescence spectroscopy — V. The fluorescence characteristics and determination of antimony.
 108. R. M. DAGNALL, K. C. THOMPSON and T. S. WEST, *Talanta*, **14**, 1467 (1967). Studies in atomic fluorescence — VI. The fluorescence characteristics and analytical determination of bismuth with an iodine electrodeless discharge tube as source.
 109. R. M. DAGNALL, K. C. THOMPSON and T. S. WEST, *Analyst*, **92**, 506 (1967). Molecular emission spectroscopy in cool flames. Part I. The behaviour of sulphur containing compounds.
 110. R. M. DAGNALL, K. C. THOMPSON and T. S. WEST, *Analyst*, **93**, 153 (1968). The nitrous oxide-hydrogen flame in spectroscopic analysis.
 111. R. M. DAGNALL, K. C. THOMPSON and T. S. WEST, *Talanta*, **15**, 677 (1968). Studies in atomic fluorescence spectroscopy — VII. Fluorescence and analytical characteristics of arsenic, with a microwave excited electrodeless discharge tube as source.
 112. R. M. DAGNALL, R. PŘIBIL, JR. and T. S. WEST, *Analyst*, **93**, 281 (1968). Preparation of microwave-excited electrodeless discharge tubes for titanium, vanadium, and zirconium for use as spectral-line sources.
 113. R. M. DAGNALL, K. C. THOMPSON and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **41**, 551 (1968). The thermal and atomic fluorescence emission of germanium in a nitrogen-oxygen-acetylene flame.
 114. R. M. DAGNALL, M. R. G. TAYLOR and T. S. WEST, *Spectrosc. Letters*, **1**, 397 (1968). Some detection limits in atomic fluorescence spectroscopy with microwave excited electrodeless discharge tubes as excitation sources.
 115. R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Appl. Optics*, **7**, 1287 (1968). Some applications of microwave excited electrodeless discharge tubes in atomic spectroscopy.
 116. R. M. DAGNALL, (Cl. G. 01n) 12 Mar. 1970, Brit. Appl. 0.5 July (1968). Spectral analysis with electrodeless discharge tubes.
 117. R. M. DAGNALL, G. F. KIRKBRIGHT, T. S. WEST and R. WOOD, *Anal. Chim. Acta*, **47**, 407 (1969). The determination of silicon by flame photometry and atomic fluorescence spectroscopy with a separated nitrous oxide-acetylene flame.
 118. R. M. DAGNALL, G. F. KIRKBRIGHT, T. S. WEST and R. WOOD, *Anal. Chem.*, **42**, 1029 (1970). Atomic fluorescence spectrometry of aluminium, molybdenum, titanium, vanadium, and zirconium in inert gas separated nitrous oxide-acetylene flames.
 119. R. M. DAGNALL, G. F. KIRKBRIGHT, T. S. WEST and R. WOOD, *Analyst*, **95**, 4 (1970). An investigation of the determination of germanium by flame photometry and atomic fluorescence spectroscopy by using a separated nitrous-oxide acetylene flame.
 120. R. M. DAGNALL, Paper presented to the Conference on Flame Spectroscopy, Ostrava (Czechoslovakia), 1970. Photon counting detection systems in atomic fluorescence

spectrometry.

121. R. M. DAGNALL, M. R. G. TAYLOR and T. S. WEST, *Lab. Pract.*, **20**, 209 (1971). Method for the determination of low melting point elements in nickel-base alloys by atomic fluorescence spectroscopy.
122. R. M. DAGNALL, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry, Paris, 1971. The use of photon counting in flame and non-flame atomic fluorescence spectrometry.
123. R. M. DAGNALL, M. SILVESTER and T. S. WEST, Paper presented to the 16th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Heidelberg, 1971. Some recent developments in electronically modulated and pulsed electrodeless discharge lamps used in flame atomic fluorescence spectrometry.
124. R. M. DAGNALL, G. F. KIRKBRIGHT, T. S. WEST and R. WOOD, *Anal. Chem.*, **43**, 1765 (1971). Multichannel atomic fluorescence and flame photometric determination of calcium, copper, magnesium, manganese, potassium, and zinc in soil extracts.
125. R. M. DAGNALL, B. L. SHARP and T. S. WEST, *Nature*, **234**, 59 (1971). Measuring of transient atomic fluorescence and atomic absorption signals using photon counting.
126. R. M. DAGNALL, M. D. SILVESTER and T. S. WEST, *Talanta*, **18**, 1103 (1971). Electronic modulation of microwave-excited electrodeless discharge tubes for use in atomic fluorescence spectrometry.
127. R. M. DAGNALL, G. K. KIRKBRIGHT, T. S. WEST and R. WOOD, *Analyst*, **97**, 245 (1972). The simultaneous determination of six metals in aluminium alloys by atomic fluorescence spectrometry.
128. R. M. DAGNALL and M. D. SILVESTER, *Anal. Chem.*, **44**, 204 (1972). Evaluation of an attenuator for improved operation of electrodeless discharge lamps.
129. D. K. DAVIES, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4713 (1967). An interferometric study of a high-intensity hollow cathode source.
130. W. O. DAVIS, *Natl. Bur. Stds. Rept.* No. AD-670.568 (1968). A preliminary evaluation of the application of atomic fluorescence spectroscopy to spectrometric oil analysis.
131. J. B. DAWSON and D. J. ELLIS, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 565 (1967). Pulsed current operation of hollow-cathode lamps to increase the intensity of resonance lines for atomic absorption spectroscopy.
132. D. B. DAWSON, *Meth. Phys. d'Analyse (G.A.M.S.). Special No.*, p. 32 (1971). The application of photon counting technique to flame photometry.
133. J. B. DAWSON and B. D. TUCKER, Paper presented to the 16th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Heidelberg, 1971. Relative detection limits in emission, absorption, and fluorescence, flame photometry.
134. L. DE GALAN and J. D. WINEFORDNER, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **7**, 251 (1967). Measurement of the free atom fraction of 22 elements in an acetylene-air flame.
135. L. DE GALAN and J. D. WINEFORDNER, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **7**, 703 (1967). Thermal equilibrium in turbulent diffusion flames.
136. L. DE GALAN and G. F. SAMAËY, *Spectrochim. Acta*, **25B**, 245 (1970). Measurement of degrees of atomisation in premixed laminar flames.
137. L. DE GALAN, *Spectrosc. Letters*, **3**, 123 (1970). On sensitivity and detection limit with reference to flame spectrometry.
138. L. DE GALAN and H. G. WAGENAAR, *Meth. Phys. d'Analyse (G.A.M.S.), Special No.*,

- p. 10, 1971. The profile of atomic spectral lines.
139. H. T. DELVES, *Analyst*, **95**, 431 (1970). A micro-sampling method for the rapid determination of lead in blood by atomic absorption spectrometry.
 140. D. R. DEMERS and D. W. ELLIS, *Anal. Chem.*, **40**, 860 (1968). Interferences affecting the atomic fluorescence of calcium and magnesium.
 141. D. R. DEMERS, *Appl. Spectry.*, **22**, 797 (1968). Atomic fluorescence flame spectrometry: potential tool for trace analysis.
 142. D. R. DEMERS, *Ph. D. Thesis*, University of New Hampshire, Durham, 1969. Studies in atomic fluorescence flame spectrometry.
 143. D. R. DEMERS and D. G. MITCHELL, Paper presented to the Technicon International Congress, New York, 1970. An atomic fluorescence spectrometer for simultaneous multi-element analysis.
 144. D. R. DEMERS, M. GARDELS and D. MITCHELL, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1971. Simultaneous multi-element analysis of water quality and lubricating oils by atomic fluorescence spectroscopy.
 145. D. R. DEMERS, M. GARDELS and D. MITCHELL, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1971. Simultaneous multielement analysis by atomic fluorescence spectroscopy.
 146. D. R. DEMERS, R. HERRON and D. MITCHELL, Paper presented to the 9th National Meeting of Society for Applied Spectroscopy, New Orleans, 1970. A new instrumental approach to multielement analysis.
 147. D. R. DEMERS, M. GARDELS and D. MITCHELL, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1971. Optimization of instrument design parameters in multielement atomic fluorescence spectroscopy.
 148. M. B. DENTON and H. V. MALMSTADT, *Appl. Phys. Letters*, **18**, 485 (1971). Tunable organic dye laser as an excitation source for atomic flame fluorescence spectrometry.
 149. G. DIJKSTRA, *Geol. Mijnbouw*, **47**, 379 (1969). Instrumental methods in the chemical analysis of minerals.
 150. M. DILLARD and H. R. ROBL, *Phys. Rev.*, **184**, 312 (1969). Transient effects in resonance fluorescence and spontaneous emission by a system of identical atoms.
 151. J. I. DINNIN and A. W. HELZ, *Anal. Chem.*, **39**, 1489 (1967). Demountable hot hollow cathode lamp as an excitation source in atomic fluorescence flame spectrometry.
 152. J. I. DINNIN, *Anal. Chem.*, **39**, 1491 (1967). Atomic fluorescence flame spectrometric detection of palladium, titanium, zirconium, chromium, and aluminium using a hot hollow cathode lamp.
 153. J. N. DODD, W. J. SANDLE and D. ZISSERMANN, *Proc. Phys. Soc.*, **92**, 497, (1967). Resonance fluorescence in cadmium. Modulation effects and lifetime measurements.
 154. J. N. DODD, E. ENEMARK and A. GALLAGHER, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4838, (1969). Quenching of cesium resonance radiation by helium.
 155. L. DUNOYER, *Radium*, **10**, 400 (1913).
 156. L. DUNOYER, *Compt. Rend.*, **178**, 1475 (1924).
 157. L. EBDON, G. F. KIRKBRIGHT and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **47**, 563 (1969). The determination of iron by atomic fluorescence spectroscopy with a modulated microwave-excited electrodeless discharge tube.
 158. L. EBDON, G. F. KIRKBRIGHT and T. S. WEST, *Talanta*, **17**, 965 (1970). Atomic

- fluorescence characteristics and analytical determination of manganese in an air-acetylene flame.
159. E. H. EBERHARDT, *Appl. Optics*, **6**, 161 (1967). Multiplier phototubes as quantum counters.
 160. E. H. EBERHARDT, *Appl. Optics*, **6**, 251 (1967). Threshold sensitivity and noise ratings of multiplier phototubes.
 161. E. H. EBERHARDT, *Appl. Optics*, **6**, 359 (1967). Noise factor measurements in multiplier phototubes.
 162. D. W. ELLIS and D. R. DEMERS, *Anal. Chem.* **38**, 1943 (1966). Use of the hydrogen-entrained-air flame in atomic fluorescence flame spectrometry.
 163. D. W. ELLIS, Paper presented to the 153rd National Meeting of American Chemical Society, Miami Beach, Florida, 1967. Use of the hydrogen/entrained air flame in atomic fluorescence flame spectrometry.
 164. D. W. ELLIS and D. R. DEMERS, Chap. 20 in *Trace Inorganics in Water*, ed. by R. A. Baker, Advances in Chemistry Series 73, American Chemical Society, Washington, D. C., 1968. Atomic fluorescence flame spectrometry.
 165. R. C. ELSE and J. D. WINEFORDNER, *Appl. Spectry.*, **25**, 345 (1971). A simple monochromatorless atomic fluorescence flame spectrometer.
 166. E.M.I. Photomultiplier Tubes, Brochure 30M (6-67), EMI Electronics, Ltd.
 167. V. A. FASSEL and D. W. GOLIGHTLY, *Anal. Chem.*, **39**, 466 (1967). Detection limits of elements in the spectra of premixed, oxy-acetylene flames.
 168. F. C. FEHSENFELD, K. M. EVENSON and H. P. BROIDA, *Rev. Sci. Instr.*, **36**, 294 (1965). Microwave discharge cavities operating at 2450 MHz.
 169. F. FEIGL, *Mikrochemie*, **1**, 4 (1923).
 170. F. J. FERNANDEZ, D. C. MANNING, J. D. KERBER and H. L. KAHN, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry, Paris, 1971. The place of atomic fluorescence in flame spectroscopy.
 171. J. A. FIORINO, R. N. KNISELEY and V. A. FASSEL, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1971. Molecular absorption and light scattering in flames employed for atomic absorption spectroscopy.
 172. A. A. FISCHER and G. C. HAYWARD, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1970. Microwave-excited electrodeless discharge lamps as sources for atomic absorption spectroscopy.
 173. B. FLEET, K. V. LIBERTY and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **45**, 205 (1969). The atomic fluorescence spectroscopy of cobalt with a high-intensity hollow-cathode lamp and a microwave-excited electrodeless discharge tube as sources.
 174. A. T. FORRESTER, R. A. GUDMUNDSEN and P. O. JOHNSON, *J. Opt. Soc. Am.*, **46**, 339 (1956). High efficiency microwave excitation of light sources.
 175. M. L. FRANKLIN, G. HORLICK and H. V. MALMSTADT, *Anal. Chem.*, **41**, 2 (1969). Basic and practical considerations in utilizing photon counting for quantitative spectrochemical methods.
 176. L. M. FRASER and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.*, **43**, 1693 (1971). Laser-excited atomic fluorescence flame spectrometry.
 177. L. M. FRASER and J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the 9th National Meeting of Society for Applied Spectroscopy, New Orleans, 1970. Graphite furnace for atomic fluorescence spectrometry.
 178. C. FUCHTBAUER, *Phys. Z.*, **21**, 635 (1920). New means for emission of spectral lines

- due to light irradiation (fluorescence).
179. A. FULTON, K. C. THOMPSON and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 373 (1970). Multielement atomic fluorescence spectroscopy. II. Dual-element arsenic-antimony electrodeless discharge tube spectral line source for atomic fluorescence and atomic absorption spectroscopy.
 180. V. B. GERARD, *J. Sci. Instr.*, **39**, 217 (1962). Laboratory alkali metal vapour lamps for optical pumping experiments.
 181. J. A. GOLEB, *Anal. Chem.*, **35**, 1978 (1963). Uranium isotope investigations by atomic absorption.
 182. J. A. GOLEB and Y. YOKOYAMA, *Anal. Chim. Acta*, **30**, 213 (1964). The use of a discharge tube as an absorption source for the determination of lithium-6, lithium-7 isotopes by atomic absorption spectrophotometry.
 183. J. A. GOLEB, *Appl. Spectry.*, **25**, 94 (1971). The use of permanent mercury source for spectroscopic studies of varying amounts of mercury.
 184. S. R. GOODE and S. R. CROUCH, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1971. An automated atomic absorption-atomic fluorescence system for use with non-flame cells.
 185. G. I. GOODFELLOW, *Anal. Chim. Acta*, **36**, 132 (1966). Some experimental observations on inter-element effects in atomic fluorescence spectrometry.
 186. G. I. GOODFELLOW, *U. K. At. Energy Authority, Rept. No. O 87/66*, AWRE. An assessment of atomic fluorescence spectrometry as a method of trace analysis.
 187. C. L. GRANT, *Am. Soc. Test. Mater., Spec. Tech. Publ. No. 443*, 1969. Comparison of atomic absorption with other spectrochemical methods.
 188. I. D. GUZEEV and V. V. NEDLER, *Zavodsk. Lab.*, **36**, 1458 (1970). The use of atomic fluorescence for analysis of high-purity substances.
 189. A. T. HATTENBURG, *Appl. Optics*, **6**, 95 (1967). Spectral radiance of a low current graphite arc.
 190. A. HELL and S. RICCHIO, Paper presented to the Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1970. Evaluation of atomic fluorescence excitation sources.
 191. D. N. HINGLE, G. R. KIRKBRIGHT and T. S. WEST, *Analyst*, **93**, 522 (1968). The determination of beryllium by thermal-emission and atomic fluorescence spectroscopy in a separated nitrous-oxide-acetylene flame.
 192. R. S. HOBBS, G. F. KIRKBRIGHT, M. SARGENT and T. S. WEST, *Talanta*, **15**, 997 (1968). Spectroscopy in separated flames — IV. Application of the nitrogen-separated air-acetylene flame in flame emission and atomic fluorescence spectroscopy.
 193. R. S. HOBBS, G. F. KIRKBRIGHT and T. S. WEST, *Talanta*, **18**, 859 (1971). Spectroscopy in separated flames — VII. Determination of bismuth by atomic fluorescence spectroscopy in a separated air-acetylene flame with electronically modulated electrodeless discharge tube sources.
 194. K. HOFFMANN and R. SEIWERT, *Exp. Technik Phys.*, **8**, 161 (1960). Light sources for the excitation of resonance fluorescence of alkali metals.
 195. M. E. HOFFON and D. P. HUBBARD, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry, Paris, 1971. Some observations on the determination of low levels of silver by flame spectroscopic methods with particular reference to steels.
 196. J. R. HOLLAHAN, *J. Chem. Educ.*, **43**, 401A, 297A (1966). Analytical application

- of electrodelessly discharged gases. Research with electrodelessly discharged gases.
197. H. P. HOOYMAYERS and C. T. J. ALKEMADE, *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer*, **6**, 501 (1966) Quenching of excited alkali atoms and related effects in flames. Part I, Theoretical analysis.
 198. H. P. HOOYMAYERS and C. T. J. ALKEMADE, *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer*, **6**, 847 (1966). Quenching of excited alkali atoms and related effects in flames: Part II. Measurements and discussion.
 199. H. P. HOOYMAYERS and G. NIENIUS, *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer*, **8**, 955 (1968). Quenching of excited rubidium (5^2P) atoms in flames.
 200. H. P. HOOYMAYERS, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 567 (1968). Theory of analytical curves in atomic fluorescence flame spectrometry.
 201. H. P. HOOYMAYERS and P. L. LIJNSE, *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer*, **9**, 995 (1969). The relationship between the fluorescence yield and the under-population of doublet excited states.
 202. E. S. HRYCZYSHYN and L. KRAUSE, *Can. J. Phys.*, **47**, 215 (1969). Sensitized fluorescence in vapors of alkali metals-XI. Energy transfer in potassium-rubidium collisions.
 203. CH. J. HSU, *Ph. D. Thesis*, Louisiana State University, Baton Rouge, 1968. Studies of the atomic fluorescence of zinc and beryllium and the spectroscopic studies of the chromotropic acid-nitrate reaction.
 204. HTV Photosensitive Devices. Hamamatsu TV Co.
 204. H. G. C. HUMAN, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry, Paris, 1971. Development of a high intensity spectral line source.
 206. CH. A. M. HUSSEIN and G. NICKLESS, Paper presented to the 2nd International Conference on Atomic Absorption Spectroscopy, Sheffield, 1969. An investigation into the R.F. plasma as an excitation source in atomic absorption and fluorescence spectrometry.
 207. N. P. IVANOV and V. Z. KRASLSHCHIK, *Metody Analiza Khim. Reakt. i Preparatov, Gos. Kom. Sov. Min. SSR po Khim.*, **7**, 1 (1963). Basic properties and analytical use of a hollow cathode.
 208. N. P. IVANOV, L. V. MINERVINA, S. V. BARANOV, L. G. POFRALIDI and I. I. OLIKOV, *Zh. Analit. Khim.*, **21**, 1129 (1966). Tubes without electrodes with high-frequency excitation of the spectrum of In, Ga, Bi, Sb, Tl, Pb, Mg, Ca, Cu, as a radiation source in atomic absorption analysis.
 209. N. P. IVANOV and G. K. KOZYREVA, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. II.*, **23**, 127 (1968). Some new applications of electrodeless lamps in atomic absorption spectroscopy.
 210. E. JACOBSEN and G. R. HARRISON, Paper presented to the 34th Annual Meeting of the Optical Society of America, *J. Opt. Soc. Am.*, **39**, 1054 (1949). Ultrafrequency excitation of Hg 198 lamps for interferometer illumination.
 211. D. R. JENKINS, *Proc. Roy. Soc.*, **A 293**, 493 (1966). The determination of cross sections for the quenching of resonance radiation of metal atoms. I. Experimental method and results for sodium.
 212. D. R. JENKINS, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 167 (1967). An analysis of the optimum conditions for the detection of metals in flames by atomic fluorescence.
 213. D. R. JENKINS and T. M. SUGDEN in *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*, ed. by J. A. Dean and T. C. Rains, Vol. I. p. 151, Dekker, New York, 1969.
 214. D. R. JENKINS, *Proc. Roy. Soc.*, **303A**, 453 (1968). The determination of cross sections

- for the quenching of resonance radiation of metal atoms. II. Results for potassium, rubidium and caesium.
215. D. R. JENKINS, *Proc. Roy. Soc.*, **303A**, 467 (1968). The determination of cross sections for quenching of resonance radiation of metal atoms. III. Results for thallium.
 216. D. R. JENKINS, *Proc. Roy. Soc.*, **306A**, 413 (1968). The determination of cross-sections for the quenching of resonance radiation of metal atoms. IV. Results for lithium.
 217. D. R. JENKINS, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 36 (1968). Relationships between measured and true quenching cross-sections for atoms with doublet excited states.
 218. D. R. JENKINS, *Spectrochim. Acta*, **25B**, 47 (1970). The influence of flame composition on the intensity of atomic fluorescence.
 219. J. D. JOHNSON, H. R. GRAM and G. D. PROPSTER, Paper presented to the 9th National Meeting of Society for Applied Spectroscopy, New Orleans, 1970. The design and application of a demountable hollow cathode source.
 220. H. L. KAHN, in *Trace Inorganics in Water*, ed. by R. A. Baker, Advances in Chemistry Series No. 73, American Chemical Society, Washington D. C., 1968. Principles and practice of atomic absorption.
 221. H. KAISER, *Spectrochim. Acta*, **3**, 40 (1947). The calculation of a detection limit.
 222. H. KAISER, *Z. Anal. Chem.*, **216** (1966). A contribution to definition of limit of detection, guarantee of purity and associated problems.
 223. D. A. KATSKOV, G. G. LEBEDEV, and B. V. L'VOV, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **10**, 215 (1969). Spectral characteristics of impulse lamps with hollow cathode for atomic absorption measurements.
 224. J. P. KEENE, *Rev. Sci. Instr.*, **34**, 1220 (1963). Fatigue and saturation in photomultipliers.
 225. M. A. KELLY, *Ger. Offen.* 2,045, 134 (Cl G 01n), 1971. Atomic fluorescence spectrometer.
 226. G. F. KIRKBRIGHT and T. S. WEST, *Appl. Optics*, **7**, 1305 (1968). The application of separated flames in analytical flame spectroscopy.
 227. G. F. KIRKBRIGHT, Paper presented to the 15th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Madrid, 1969. The use of separated flames in atomic absorption and emission spectroscopy.
 228. G. F. KIRKBRIGHT, M. SARGENT and T. S. WEST, *Talanta*, **16**, 245 (1969). Spectroscopy in separated flames — V. The argon or nitrogen-sheathed nitrous oxide-acetylene flame in flame emission spectroscopy.
 229. G. F. KIRKBRIGHT, Paper presented to the 2nd International Conference on Atomic Absorption Spectroscopy, Sheffield, 1969. The application of separated flames to atomic absorption, emission and fluorescence spectroscopy.
 230. G. F. KIRKBRIGHT, A. P. RAO and T. S. WEST, *Anal. Letters* **2**, 465 (1969). Determination of silicon in low alloy steels by atomic fluorescence spectroscopy in a separated nitrous oxide-acetylene flame.
 231. G. F. KIRKBRIGHT and M. SARGENT, *Spectrochim. Acta*, **25B**, 577 (1970). The application of a piezoelectric scanning Fabry-Perot interferometer to the study of atomic line sources-I. Assembly and general application of the instrumental system.
 232. G. F. KIRKBRIGHT, Paper presented to the Conference on Flame Spectroscopy, Ostrava (Czechoslovakia), 1970. The application of a piezoelectric scanning Fabry-

Perot interferometer to the study of atomic line sources.

233. G. F. KIRKBRIGHT and R. M. DAGNALL, *Proc. Technicon Intern. Congress*, Vol. II., New York 1970. The role of atomic fluorescence spectroscopy in analytical chemistry.
234. G. F. KIRKBRIGHT and T. S. VETTER, *Spectrochim. Acta*, **26B**, 505 (1971). The effect of inert gas shielding on temperature profiles in premixed nitrous oxide-acetylene flames.
235. G. F. KIRKBRIGHT, M. SARGENT and S. VETTER, Paper presented to the 16th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Heidelberg, 1971. Some studies of line profiles from flames and other sources using a piezoelectric Fabry-Perot interferometer.
236. G. F. KIRKBRIGHT, *Analyst*, **96**, 609 (1971). The application of non-flame atom cells in atomic absorption and atomic fluorescence spectroscopy.
237. R. KLAUS, *Zeiss. Mitt. (Stuttgart)*, **4**, 26 (1966). Simple determination of zinc in the p.p.m. range by resonance fluorescence.
238. R. KLAUS, *Z. Klin. Chem.*, **4**, 299 (1966). Determination of zinc and cadmium in biological material by resonance fluorescence.
239. L. KLEIN, *Appl. Optics*, **7**, 677 (1968). Measurements of spectral emission and absorption of a high pressure xenon arc in the stationary and the flashed modes.
240. I. KLEINMANN and B. POLEJ, *Chem. Listy*, **65**, 1 (1971). High-frequency and microwave plasma as a radiation source for spectral analysis.
241. S. R. KOIRTYOHANN and E. E. PICKETT, *Anal. Chem.*, **38**, 1087 (1966). Light scattering by particles in atomic absorption spectrometry.
242. S. R. KOIRTYOHANN and E. E. PICKETT, *Proceedings of the 13th Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Ottawa, p. 270, Hilger and Watts, London, 1967. The efficiency of atom formation in premixed flames.
243. S. R. KOIRTYOHANN, *Meth. Phys. d'Analyse (G.A.M.S.)*, Special No., p. 92 (1971). Some problems in flame emission, absorption and fluorescence spectroscopy.
244. D. KOLIHOVÁ and V. SYCHRA, Paper presented to the Conference on Flame Spectroscopy, Ostrava (Czechoslovakia), 1970. Atomic fluorescence study of elements atomized in conventional low-temperature flames by using high intensity hollow cathode lamps as excitation sources.
245. D. KOLIHOVÁ, *Ph. D. Thesis*, Technical University, Prague 1971. Atomic fluorescence study of elements atomized in conventional flames by using high-intensity hollow cathode lamps as excitation sources.
246. D. KOLIHOVÁ and V. SYCHRA, *Chem. Listy*, **66**, 93 (1972). Atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry in biochemistry and medicine. IV. Direct determination of copper and zinc in blood serum by atomic fluorescence spectrometry.
247. D. KOLIHOVÁ, Paper presented to the 1st Annual National Seminar on Flame Spectrometry, Modra (Czechoslovakia), 1971. Quenching of atomic fluorescence in various media.
248. D. KOLIHOVÁ and V. SYCHRA, *Anal. Chim. Acta*, **59**, 477 (1972). Note on the determination of antimony by atomic fluorescence spectrometry in various premixed flames.
249. D. KOLIHOVÁ and V. SYCHRA, *Anal. Chim. Acta*, **63**, 479 (1973). Atomic fluorescence characteristics of copper in various premixed flames.
250. YU. I. KOROVIN and V. A. KUTCHUMOV, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **14**, 778 (1971). Use of a hollow cathode discharge for atomization of samples.

251. E. K. KRAULINYA and M. C. ARMAN, *Optika i Spektroskopiya*, **26**, 511 (1969). Excitation of zinc and cadmium levels in the sensitized fluorescence of Hg-Zn and Hg-Cd mixtures.
252. K. H. KRYSMANSKI, E. BREDEL and G. BOETTCHE, *Beitr. Plasmaphys.*, **10**, 161 (1970). Quenching of the cadmium atom resonance fluorescence with a foreign gas.
253. KUANG-PANG LI, *Ph. D. Thesis*, University of Illinois, Urbana, 1970. Fundamental consideration of the photon counting technique and its application in a comparison of flame spectroscopic techniques.
254. J. KUHL and G. MAROWSKY, *Opt. Commun.*, **4**, 125 (1971). Narrow band dye laser as a light source for fluorescence analysis in subnanogram range.
255. A. F. KUTEINIKOV, V. A. EGOROVA, E. S. KONKOVA, I. D. ZAVARUEVA, Y. I. BELYAEV, A. V. KARYAKIN and A. M. PCHELINTSEV, *Zh. Analit. Khim.*, **25**, 1999 (1970). Spectrographic methods for the determination of microimpurities in gassy carbon and carbon powder.
256. F. J. LANGMYHR and P. R. GRAAF, *Anal. Chim. Acta*, **21**, 334 (1959). Studies in the spectrophotometric determination of silicon in materials decomposed by hydrofluoric acid. I. Loss of silicon with hydrofluoric acid.
257. P. L. LARKINS, R. M. LOWE, J. V. SULLIVAN and A. WALSH, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 187 (1969). The use of solar-blind photomultipliers in flame spectroscopy.
258. P. L. LARKINS, *Spectrochim. Acta*, **26B**, 477 (1971). Non-dispersive systems in atomic fluorescence spectroscopy. I. A single channel system employing a solar-blind detector and an air-acetylene flame.
259. P. L. LARKINS and J. B. WILLIS, *Spectrochim. Acta*, **26B**, 491 (1971). Non-dispersive systems in atomic fluorescence spectroscopy — II. Comparison of nitrous oxide-supported and air-supported flames.
260. R. M. LOWE, *Spectrochim. Acta*, **26B**, 201 (1971). A high-intensity hollow-cathode lamp for atomic fluorescence.
261. P. W. Y. LUNG, J. P. MATOUŠEK and G. P. THOMAS, Paper presented to the 17th Spectroscopy Symposium of Canada, Ottawa, 1970. The carbon rod atomizer in atomic absorption and atomic fluorescence.
262. B. V. L'VOV, *Atomic Absorption Spectrochemical Analysis*, Adam Hilger Ltd., London, 1970.
263. D. C. MANNING and W. SLAVIN, *At. Absorption Newsletter*, No. 8, 1962. Lithium isotope analysis by atomic absorption spectrophotometry.
264. D. C. MANNING and P. HENEAGE, *At. Absorption Newsletter*, **6**, 124 (1967). Atomic fluorescence measurements with a modified atomic absorption instrument.
265. D. C. MANNING and P. HENEAGE, *At. Absorption Newsletter*, **7**, 80 (1968). Element detection limits by atomic fluorescence spectroscopy.
266. J. M. MANSFIELD, J. D. WINEFORDNER and C. VEILLON, *Anal. Chem.* **37**, 1049 (1965). High sensitivity determination of zinc, cadmium, mercury, thallium, gallium and indium by atomic fluorescence flame spectrometry.
267. J. M. MANSFIELD, JR., *Ph. D. Thesis*, University of Florida, Gainesville, 1967. A study of line sources for use in atomic fluorescence flame spectrometry.
268. J. M. MANSFIELD, JR., M. P. BRATZEL, JR., H. O. NORGORDON, D. O. KNAPP, K. E. ZACHA and J. D. WINEFORDNER, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 389 (1968). Experimental investigations of electrodeless discharge lamps as excitation sources for atomic fluorescence flame spectrometry.

269. J. M. MANSFIELD and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chim. Acta*, **40**, 357 (1968). Measurement of flow rate and pressure of gases in flame spectrometry.
270. G. B. MARSHALL and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 179 (1970). Multi-element atomic fluorescence spectroscopy. Part I. Stimulation of atomic fluorescence of mixtures of bismuth, mercury, selenium, and tellurium; cadmium and zinc; gallium and indium by means of multi-element microwave-excited electrodeless discharge tubes.
271. G. B. MARSHALL and A. C. SMITH, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectroscopy, Paris, 1971. The determination of trace metals in high purity water using non-dispersive atomic fluorescence spectroscopy.
272. T. L. MARTIN, F. M. HAMM and P. B. ZEEMAN, *Anal. Chim. Acta*, **53**, 437 (1971). A comparative study of turbulent, premixed and separated flames in atomic fluorescence analyses, with reference to the determination of zinc.
273. J. T. MASSEY and S. M. CANNON, *J. Appl. Phys.*, **36**, 361 (1965). Constricted discharges in the rare gases. I. Spectroscopic and electrical measurements.
274. H. MASSMANN, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 215 (1968). Atomic absorption and atomic fluorescence in a graphite cell.
275. H. MASSMANN, *Proceedings of the 13th Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Ottawa, 1967, p. 284, Hilger and Watts, London. Atomic absorption and atomic fluorescence in a graphite cell.
276. J. MATOUŠEK and V. SYCHRA, *Anal. Chem.*, **41**, 518 (1969). Atomic fluorescence study of iron, cobalt and nickel.
277. J. MATOUŠEK, *Ph. D. Thesis*, Technical University, Prague, 1969. Atomic fluorescence spectrometry. II. Fluorescence media.
278. J. MATOUŠEK and V. SYCHRA, *Anal. Chim. Acta*, **49**, 175 (1970). Determination of gold by atomic fluorescence spectroscopy in premixed flames.
279. J. MATOUŠEK and V. SYCHRA, *Chem. Listy*, **63**, 1248 (1969). Atomic fluorescence spectrophotometry.
280. B. MCCARROL, *Rev. Sci. Instr.*, **41**, 279 (1970). An improved microwave discharge cavity for 2-50 MHz.
281. W. J. MCCARTHY, M. L. PARSONS and J. D. WINEFORDNER, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 25 (1967). Derivation of general expression for quantum and power efficiencies for atomic fluorescence of atoms in a hot gas with emphasis on atomic fluorescence flame spectrometry.
282. M. McCLINTOCK and L. C. BALLING, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, **9**, 1209 (1969). Atomic and molecular fluorescence from laser excited diatomic caesium and rubidium.
283. A. J. McCORMACK, S. C. TONG and W. D. COOKE, *Anal. Chem.*, **37**, 1470 (1965). Sensitive selective gas chromatography detector based on emission spectrometry of organic compounds.
284. D. A. MCGILLIS and L. KRAUSE, *Can. J. Phys.*, **46**, 1051 (1968). Inelastic collisions between excited alkali atoms and molecules. IV. Sensitized fluorescence and quenching in mixtures of cesium with N₂, H₂, HD and D₂.
285. W. F. MEGGERS and F. O. WESTFALL, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **44**, 447 (1950). Lamps and wavelengths of mercury - 198.
286. K. D. MIELENZ, *J. Opt. Soc. Am.*, **57**, 66 (1967). Spectroscope slit images in partially

- coherent light.
287. B. M. MILES and W. L. WIESE, *Bibliography on Atomic Transition Probabilities*. January 1916 Through June 1969. US Dept. of Commerce, NBS Spec. Publ. 320 (1970).
 288. R. L. MILLER, L. M. FRASER and J. D. WINEFORDNER, *Appl. Spectry.*, **25**, 477 (1971). A combination flame atomic fluorescence—atomic emission d.c. spectrometer for analysis of trace wear metals in jet engine oils.
 289. A. C. G. MITCHELL and M. W. ZEMANSKY, *Resonance Radiation and Excited Atoms*. University Press, Cambridge, 1961.
 290. D. G. MITCHELL, *Ger. Offen.* **1**, 926, 456 (C. G. 01) **22**, 1970. Device for atomic fluorescence spectral analysis.
 291. D. G. MITCHELL and A. JOHANSSON, *Spectrochim. Acta*, **25B**, 175 (1970). Simultaneous multielement analysis using sequentially excited atomic fluorescence radiation.
 292. D. G. MITCHELL, Paper presented to the 9th National Meeting of Society for Applied Spectroscopy, New Orleans, 1970. Atomic fluorescence spectroscopy: concept and design of a simultaneous multielement spectrometer.
 293. D. G. MITCHELL, *Ger. Offen.* **2**, 041, 744 (Cl G. 01n), 25 March 1971. Simultaneous multi-element analysis by atomic fluorescence and emission spectroscopy.
 294. D. G. MITCHELL and A. JOHANSSON, *Spectrochim. Acta*, **26B**, 677 (1971). Simultaneous multielement analysis using sequentially excited atomic fluorescence radiation — II. An improved instrument for simultaneous analysis.
 295. J. J. MITTELDORF and D. O. LANDON, *Appl. Optics*, **7**, 1431 (1968). Multiply diffracted light in the Czerny-Turner spectrometer.
 296. E. N. MOROZOV and M. L. SOSINKY, *Optika i Spektroskopiya*, **26**, 506 (1969). Determination of the effective cross sections of second-order collisions for mercury and cadmium atoms by the methods of sensitized fluorescence.
 297. V. C. MOSSOTTI and M. DUGGAN, *Appl. Optics*, **7**, 1325 (1968). Atomic emission characteristics of a premixed acetylene-nitrous oxide, total consumption flame.
 298. V. G. MOSSOTTI and F. N. ABERCROMBIE, Paper presented to the 16th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Heidelberg, 1971. Noise structure in flame spectrometry.
 299. C. E. MULFORD, D. C. MANNING and W. SLAVIN, *Proceedings of the 13th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Ottawa, 1967*, p. 282, Hilger and Watts, London. Atomic fluorescence and atomic absorption spectroscopy.
 300. V. I. MUSCAT, T. J. VICKERS and A. ANDREN, *Anal. Chem.*, **44**, 218 (1972). A simple and versatile atomic fluorescence system for the determination of nanogram quantities of mercury.
 301. V. I. MUSCAT and T. J. VICKERS, *Anal. Chim. Acta*, **57**, 23 (1971). Determination of nanogram quantities of mercury by the reduction-aeration method and atomic fluorescence spectrophotometry.
 302. M. NEHASILOVÁ, *Ph. D. Thesis*, Technical University, Prague. Determination of platinum by flame spectrometry.
 303. E. L. NICHOLS and H. L. HOWES, *Phys. Rev.*, **22**, 425 (1923). The photoluminescence of flames. I.
 304. E. L. NICHOLS and H. L. HOWES, *Phys. Rev.*, **23**, 472 (1924). The photoluminescence of flames. II.
 305. M. NORTON and A. GALLAGHER, *Phys. Rev. Ser.* **3A**, **3**, 915 (1971). Measurements of lowest-S-state lifetimes of gallium, indium and thallium.

306. J. D. NORRIS and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **55**, 359 (1971). Multi-element atomic fluorescence spectroscopy. Part IV. The determination of cobalt and nickel in steels by atomic fluorescence spectroscopy in a separated air-acetylene flame with a dual-element electrodeless discharge lamp.
307. M. A. NOVICE and J. VINE, *Appl. Optics*, **6**, 1171 (1967). Optical means for enhancing the sensitivity of a tri-alkali photocathode.
308. T. C. O'HAVER and J. D. WINEFORDNER, *Appl. Optics*, **7**, 1647 (1968). Equation for thermionic emission shot noise of multiplier phototubes, including dynode emission.
309. T. C. O'HAVER and J. D. WINEFORDNER, *J. Chem. Educ.*, **46**, 435 (1969). An instrument for source intensity compensation in atomic fluorescence.
310. T. C. O'HAVER and J. D. WINEFORDNER, *J. Chem. Educ.*, **46**, 241 (1969). A versatile, solid state, constant band-width, recording nanoammeter.
311. T. C. O'HAVER, *Ph. D. Thesis*, University of Florida, Gainesville, 1969. The measurement of low light intensities in atomic flame fluorescence spectrometry.
312. N. OMENETTO and G. ROSSI, *Anal. Chim. Acta*, **40**, 195 (1968). Atomic fluorescence flame spectrometry using a mercury line source.
313. N. OMENETTO and G. ROSSI, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 95 (1969). Some observations on direct line fluorescence of thallium, indium and gallium.
314. N. OMENETTO and G. ROSSI, Paper presented to the 2nd International Conference on Atomic Absorption Spectroscopy, Sheffield, 1969. Some observations on excitation processes in atomic fluorescence spectrometry.
315. N. OMENETTO, *Met. Ital.*, **61**, 349 (1969). Considerations on the application of atomic fluorescence to analysis.
316. N. OMENETTO and G. ROSSI, *Spectrochim. Acta*, **25B**, 297 (1970). Some observations on the excitation processes in atomic fluorescence flame spectrometry.
317. N. OMENETTO, Paper presented to the Conference on Flame Spectroscopy, Ostrava (Czechoslovakia), 1970. New trends in flame analysis.
318. N. OMENETTO, P. BENETTI and G. ROSSI, *Spectrochim. Acta*, **27B**, 453 (1972). Flame temperature measurements by means of atomic fluorescence spectrometry.
319. M. L. PARSONS, W. J. MCCARTHY and J. D. WINEFORDNER, *Appl. Spectry.*, **20**, 223 (1966). Approximate half-intensity widths of a number of atomic spectral lines used in atomic-emission and atomic-absorption flame spectrometry.
320. M. L. PARSONS and J. D. WINEFORDNER, *Appl. Spectry.*, **21**, 368 (1967). Optimization of the critical instrumental parameters for achieving maximum sensitivity and precision in flame-spectrometric methods of analysis.
321. M. L. PARSONS, W. J. MCCARTHY and J. D. WINEFORDNER, *J. Chem. Educ.*, **44**, 214 (1967). Selection of optimum conditions for spectrochemical methods. III. Sensitivity of atomic fluorescence, absorption and emission flame spectrometry.
322. M. L. PARSONS, *Ph. D. Thesis*, University of Florida, Gainesville, 1967. Derived expressions to compare atomic fluorescence flame spectrometry with other flame spectrometric methods.
323. S. J. PEARCE, L. DE GALAN and J. D. WINEFORDNER, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 793 (1968). Experimental estimation of fluorescence power efficiencies of several atoms in three turbulent flames used in atomic fluorescence flame spectrometry.
324. A. M. PCHELINTSEV, YU. I. BELYAEV, A. V. KARYAKIN and T. A. KOVESHNIKOVA, *Zh. Analit. Khim.*, **26**, 1355 (1971). Increasing the sensitivity of the atomic fluorescence determination of cadmium, silver, thallium, mercury and bismuth in graphite

- (powder) by impulse selective evaporation into an argon atmosphere.
325. A. M. PCHELINTSEV, Yu. I. BELYAEV, A. V. KARYAKIN and T. A. KOVESHNIKOVA, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry, Paris, 1971. The increase in sensitivity of atomic fluorescence determination of cadmium, silver, thallium, mercury, and bismuth in graphite powder by impulse selective vaporization of solid samples in argon atmosphere.
 326. E. E. PICKETT and S. R. KOIRTYOHANN, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 235 (1968). The nitrous oxide-acetylene flame in emission analysis. I. General characteristics.
 327. A. E. PITTS, J. C. VAN LOON and F. E. BEAMISH, *Anal. Chim. Acta*, **50**, 181, 195 (1970). The determination of platinum by atomic absorption spectrometry. I. Air-acetylene flames. II. Nitrous oxide-acetylene flames.
 328. M. PLEVA, *Ph. D. Thesis*, University of New Hampshire, Durham, 1969. Practical comparison of atomic fluorescence flame spectrometry with atomic absorption flame spectrometry.
 329. W. J. PRICE and J. T. H. ROOS, *Analyst*, **93**, 709 (1968). The determination of silicon by atomic absorption spectrometry, with particular reference to steel, cast iron aluminium alloys and cement.
 330. W. J. PRICE, in *Spectroscopy*, ed. by D. R. Browning, p. 167: McGraw-Hill. London, 1969. Atomic fluorescence spectroscopy.
 331. P. PRINGSHEIM, *Fluorescence and Phosphorescence*, Interscience, New York 1949.
 332. H. PRUGGER, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 197 (1969). Radiance of light sources for atomic absorption and atomic fluorescence analysis.
 333. H. PRUGGER, R. GROSSKOPF and R. TORGE, *Spectrochim. Acta*, **26B**, 191 (1971). Spectral and time distribution of resonance radiation from hollow cathode lamps operated on the short pulse mode.
 334. S. D. RAINS, *U.S. Pat.* 3, 565, 567 (Cl. 356-87, G. 01j), Feb. 1971. Atomic absorption and-or atomic fluorescence spectrophotometers.
 335. J. RAMÍREZ-MUÑOZ, in *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*, Vol. 1, ed. by J. A. Dean and T. C. Rains, Dekker, New York, 1969, Basic principles of flame emission, atomic absorption, and fluorescence methods.
 336. J. O. RASMUSON, R. N. KNISELEY and V. A. FASSEL, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1971. Experimental and theoretical evaluation of the nitrous-oxide-acetylene flame as an atomization cell for flame spectroscopy.
 337. R.C.A. Photomultiplier Tubes, Pamphlet PIT-701A (1967).
 338. T. B. REED, *J. Appl. Phys.*, **34**, 3146 (1963). High-power low-density induction plasmas.
 339. R. J. REYNOLDS and K. ALDOUS, *Atomic Absorption Spectroscopy (A Practical Guide)*, Griffin, London 1970.
 340. S. L. RIDGWAY and J. B. FLATO, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1968. Extension of atomic absorption and flame fluorescence detection limits by noise analysis, signal conditioning and phase-sensitive detection.
 341. E. W. RICHARDS, *Spectrochim. Acta*, **22**, 158 (1966). A simple micro-wave discharge source.
 342. J. W. ROBINSON, *Anal. Chim. Acta*, **24**, 254 (1961). Mechanism of elemental spectral

excitation in flame photometry.

343. J. W. ROBINSON, *Develop. Appl. Spectry.*, **5**, 255 (1965). Atomic fluorescence.
344. J. W. ROBINSON, Chapter V, in *Atomic Absorption Spectroscopy*, Dekker, New York, 1966.
345. J. W. ROBINSON and J. C. HSU, *Anal. Chim. Acta*, **43**, 109 (1968). Atomic fluorescence spectroscopy of beryllium.
346. J. P. RODMAN and H. J. SMITH, *Appl. Optics*, **2**, 181 (1963). Tests of photomultipliers for astronomical pulse-counting applications.
347. J. ROLFE and S. E. MOORE, *Appl. Optics*, **9**, 63 (1970). The efficient use of photomultiplier tubes for recording spectra.
348. G. ROSSI and M. MOL, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 389 (1969). Isotopic analysis of uranium by an optical spectral method-III. Determination of U^{235}/U^{238} ratios with a hollow cathode source and a direct reading attachment.
349. G. ROSSI and N. OMENETTO, *Talanta*, **16**, 263 (1969). Application of a demountable water-cooled hollow-cathode lamp to atomic-fluorescence spectrometry.
350. G. ROSSI, *Spectrochim. Acta*, **26B**, 271 (1971). Isotopic analysis of uranium by an optical spectral method-IV. Study of the suitability of some uranium lines for the absolute determination of isotopic ratios.
351. P. R. ROUSE, B. BRIXNER and J. V. KLINE, *J. Opt. Soc. Am.*, **59**, 955 (1969). Optimization of a 4-m asymmetric Czerny-Turner spectrograph.
352. I. RUBEŠKA, *Chem. Listy*, **61**, 865 (1967). Progress in atomic absorption spectrophotometry.
353. I. RUBEŠKA and B. MOLDAN, *Atomic Absorption Spectrophotometry*, Iliffe, London, 1969.
354. G. W. SERIES, *Proc. Phys. Soc. London (At. Mol. Phys.)*, **3**, 84 (1970). Theory of frequency and polarization modulation in resonance fluorescence.
355. J. SHARPE, Document R-P 021, EMI Electronics, Ltd. (1966). Dark current in photomultiplier tubes.
356. M. SHULL and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.*, **43**, 799 (1971). Aluminium ellipse for decreasing limits of detection in atomic fluorescence flame spectrometry.
357. M. SHULL and J. D. WINEFORDNER, *Appl. Spectry.*, **25**, 97 (1971). Polarization of atomic fluorescence in flames.
358. M. D. SILVESTER and W. J. MCCARTHY, *Anal. Letters*, **2**, 305 (1969). Experimental parameters affecting the intensity of cadmium electrodeless discharge lamps.
359. M. D. SILVESTER and W. J. MCCARTHY, Paper presented to the Detroit Anachem Conference, Detroit, 1969. Atomic fluorescence: Optimization of electrodeless discharge lamp operating conditions.
360. M. D. SILVESTER and W. J. MCCARTHY, *Spectrochim. Acta*, **25B**, 229 (1970). The intensity of electrodeless discharge lamps containing cadmium, mercury, and manganese.
361. P. J. SLEVIN, K. W. BUSCH and T. J. VICKERS, *Anal. Chem.*, unpublished work. Determination of mercury at the nanogram level by means of a hot wire nondispersive atomic fluorescence system.
362. P. J. SLEVIN, V. I. MUSCAT and T. J. VICKERS, *Appl. Spectry.*, **26**, 296 (1972). An evaluation of premixed Méker-type flame as an atom reservoir for atomic fluorescence.
363. J. A. SMIT, J. M. W. MILATZ and C. SMIT, *Physica*, **20**, 39 (1954). An integrating

- spectrometer for measuring spectral intensities by counting of photoelectrons.
364. R. SMITH, C. M. STAFFORD and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chim. Acta*, **42**, 523 (1968). Some interference effects occurring in the hydrogen/argon/entrained air flame.
 365. R. SMITH, C. M. STAFFORD and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.*, **41**, 946 (1969). Temperature profiles of turbulent hydrogen-diffusion flames used in atomic fluorescence spectrometry.
 366. R. SMITH, C. M. STAFFORD and J. D. WINEFORDNER, *Can. Spectry.*, **14**, 38 (1969). An evaluation of atomic fluorescence flame spectrometry for the determination of wear metals in jet engine lubricating oils.
 367. R. SMITH and J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the 2nd International Conference on Atomic Absorption Spectroscopy, Sheffield, 1969. Fundamental studies on turbulent hydrogen diffusion flames used in atomic fluorescence spectrometry.
 368. R. SMITH, R. C. ELSER and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chim. Acta*, **48**, 35 (1969). The atomic fluorescence of copper with a high-intensity hollow-cathode lamp.
 369. R. SMITH, *Advan. Anal. Chem. Instrum.*, **9**, 235 (1971). Flame fluorescence spectrometry.
 370. D. S. SMYLY and J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1971. Measurement of free atom fraction in premixed hydrogen-oxygen-argon flames.
 371. D. S. SMYLY, W. P. TOWNSEND, P. J. TH. ZEEGERS and J. D. WINEFORDNER, *Spectrochim. Acta*, **26B**, 531 (1971). Measurement of the free atom fraction in hydrogen-oxygen-argon flames using the relative absorption technique.
 372. L. E. SMYTHE, *At. Energy Aust.*, **13**, 26 (1970). Chemical analysis by atomic fluorescence spectroscopy.
 373. B. H. SOFFER and B. B. MCFARLAND, *Appl. Phys. Letters*, **10**, 266 (1967). Continuously tunable, narrow band organic dye lasers.
 374. P. A. ST. JOHN, W. J. MCCARTHY and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.*, **39**, 1495 (1967). A statistical method for evaluation of limiting detectable sample concentration.
 375. R. A. STAAB, *Ph. D. Thesis*, University of Florida, Gainesville, 1964. Atomic fluorescence flame spectrometry as a means of chemical analysis.
 376. E. B. M. STEERS, *Proc. Soc. Anal. Chem.*, **2**, 108 (1965). Spectroscopic source with microwave excitation.
 377. R. J. STRUTT, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **91A**, 388, 511 (1914). Observations on the fluorescence and resonance radiation of sodium vapour.
 378. R. J. STRUTT, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **96A**, 272 (1919). A study of the line spectrum of sodium as excited by fluorescence.
 379. M. STUPAVSKY and L. KRAUSE, *Can. J. Phys.*, **47**, 1249 (1969). Inelastic collisions between excited alkali atoms and molecules. VI. Sensitized fluorescence in mixture of sodium with CH₄, CD₄, C₂H₂, C₂H₄ and C₂H₆.
 380. J. V. SULLIVAN and A. WALSH, *Spectrochim. Acta*, **21**, 721 (1965). High intensity hollow-cathode lamps.
 381. V. SVOBODA, *Chem. Listy*, **57**, 419 (1963). The sensitivity of detectors used in emission spectral analysis.
 382. V. SVOBODA, Paper presented to the 1st International Conference on Atomic Absorption Spectroscopy, Prague, Czechoslovakia, 1967. Investigations on atomic fluorescence using evaporation from a graphite crucible.
 383. V. SVOBODA and R. GERBATSCH, *Z. Anal. Chem.*, **242**, 1 (1968). Contribution to the

- definition of "limit of detection" and "limit of determination".
384. V. SVOBODA, G. NITIS and J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the 9th National Meeting of Society for Applied Spectroscopy, New Orleans, 1970. The use of a Fabry-Perot oscillating interferometer for wavelength modulation in atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry.
 385. V. SVOBODA, Paper presented to the 1st Annual National Seminar on Flame Spectrometry, Modra (Czechoslovakia), 1971. Theoretical growth curves in atomic fluorescence flame spectrometry.
 386. V. SVOBODA and J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry, Paris, 1971. Influence of flame shape and method of illumination upon theoretical calibration curves in atomic fluorescence flame spectrometry.
 387. V. SYCHRA, J. MATOUŠEK and S. MAREK, *Chem. Listy*, **63**, 177 (1969). Direct determination of trace amounts of nickel in gas oils by atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry.
 388. V. SYCHRA, *Ph. D. Thesis*, Technical University, Prague, 1969. Atomic fluorescence spectrometry. I. Excitation sources.
 389. V. SYCHRA and J. MATOUŠEK, *Anal. Chim. Acta*, **52**, 376 (1970). Direct determination of nickel in gas oils and petroleum distillation residues by atomic fluorescence spectroscopy in a separated air-acetylene flame.
 390. V. SYCHRA and J. MATOUŠEK, *Talanta*, **17**, 363 (1970). Atomic fluorescence spectroscopy of lead.
 391. V. SYCHRA, P. J. SLEVIN, J. MATOUŠEK and F. BEK, *Anal. Chim. Acta*, **52**, 259 (1970). The determination of palladium by atomic absorption, atomic fluorescence and thermal-emission spectroscopy in various flames.
 392. V. SYCHRA, Paper presented to the 1st Annual National Seminar on Flame Spectrometry, Modra (Czechoslovakia), 1971. Non-flame technique in atomic fluorescence spectrometry.
 393. V. SYCHRA and D. KOLIHVÁ, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic fluorescence Spectrometry, Paris, 1971. New atomization techniques in atomic fluorescence microanalysis.
 394. V. SYCHRA, D. KOLIHVÁ and J. P. MATOUŠEK, Unpublished results. A critical evaluation of use of high intensity hollow-cathode lamps as excitation sources in atomic fluorescence spectrometry.
 395. A. SYTY, Chapter VIII in *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*, Vol. 2, ed. by J. A. Dean and T. C. Rains, Dekker, New York, 1971. Atomic fluorescence spectrometry.
 396. A. TEREININ, *Z. Physik*, **31**, 26 (1925). Excitation of atoms and molecules by light irradiation. I.
 397. A. TEREININ, *Z. Physik*, **37**, 98 (1926). Excitation of atoms and molecules by light irradiation. II.
 398. K. C. THOMPSON and P. C. WILDY, Paper presented to the 2nd International Conference on Atomic Absorption Spectroscopy, Sheffield 1969. The performance and application of electronically modulated microwave tubes for atomic fluorescence and atomic absorption spectrophotometry.
 399. K. C. THOMPSON and P. C. WILDY, *Analyst*, **95**, 776 (1970). The use of electronically modulated microwave-excited discharge tubes in atomic spectroscopy.
 400. K. C. THOMPSON, *Spectrosc. Letters*, **3**, 59 (1970). The feasibility of determining

- iodine directly by atomic absorption and atomic fluorescence spectroscopy.
401. K. C. THOMPSON and G. D. REYNOLDS, *Analyst*, **96**, 771 (1971). The atomic-fluorescence determination of mercury by the cold vapour technique.
 402. W. P. TOWNSEND, *Ph. D. Thesis*, University of Florida, Gainesville, Florida, 1970. Use of atomic fluorescence with a continuous source for measurement of the damping constant (α -parameter) in flames.
 403. W. P. TOWNSEND, D. S. SMYLY, P. J. TH. ZEEGERS, V. SVOBODA and J. D. WINEFORDNER, *Spectrochim. Acta*, **26B**, 595 (1971). Measurements of damping constants of atoms in flames by atomic fluorescence flame spectrometry with a continuum source.
 404. R. G. TULL, *Appl. Optics*, **7**, 2023 (1968). A comparison of photon counting and current measuring technique in spectrophotometry of faint sources.
 405. U. ULFVARSON, *Acta. Chem. Scand.*, **21**, 641 (1967). Determination of mercury in small quantities in biological materials by a modified photometric-mercury vapour procedure.
 406. R. J. VAN BRUNT and N. R. ZARE, *J. Chem. Phys.*, **48**, 4304 (1968). Polarization of atomic fluorescence excited by molecular dissociation.
 407. J. G. M. VAN DER LINDEN, *Instrum. Rev. (Leiden)*, **2ji-5**, 34 (1967). Atomic absorption spectroscopy.
 408. Z. VAN GELDER, *Appl. Spectry.*, **22**, 581 (1968).
 409. C. VAN TRIGT, T. J. HOLLANDER and T. J. ALKEMADE, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, **5**, 813 (1963). Determination of the α -parameter of resonance lines in flames.
 410. C. VEILLON and J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the Phoenix Symposium on Flame Spectrometric Methods of Analysis, Phoenix, 1966. Flame fluorescence spectrometry.
 411. C. VEILLON, J. M. MANSFIELD, M. L. PARSONS and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.*, **38**, 204 (1966). Use of a continuous source in flame fluorescence spectrometry.
 412. C. VEILLON, *Ph. D. Thesis*, University of Florida, Gainesville, 1966. Sources of excitation for atomic fluorescence flame spectrometry.
 413. C. VEILLON and J. Y. PARK, *Appl. Chem.*, **44**, 1473 (1972). Direct isotopic determination by atomic fluorescence spectrometry.
 414. T. J. VICKERS and S. P. MERRICK, *Talanta*, **15**, 873 (1968). Determination of parts-per milliard concentrations of mercury by atomic fluorescence flame spectrometry.
 415. T. J. VICKERS and R. M. VAUGHT, *Anal. Chem.*, **41**, 1476 (1969). Nondispersive atomic fluorescence analysis.
 416. T. J. VICKERS, P. J. SLEVIN, V. I. MUSCAT and L. T. FARIAS, *Anal. Chem.*, **44**, 930 (1972). Factors affecting the use of nondispersive a system for atomic fluorescence flame spectrometry.
 417. R. A. VITKUN, N. S. POLUEKTOV and YU. V. ZELYUKOVA, *Zh. Analit. Khim.*, **25**, 474 (1970). Atomic fluorescence determination of mercury.
 418. A. WALSH, in *Atomic Absorption Spectroscopy*, ASTM STP 443, A.S.T.M., 1969. Physical aspects of atomic absorption.
 419. A. WALSH, in *Atomic Absorption Spectroscopy*, ed. by R. M. Dagnall and G. K. Kirkbright, Butterworths, London, 1970. The application of new techniques to simultaneous multi-element analysis.
 420. P. D. WARR, *Talanta*, **17**, 543 (1970). Use of a filter in atomic fluorescence spectroscopy.

421. P. D. WARR, *Talanta*, **18**, 234 (1971). Determination of zinc in copper by atomic-fluorescence flame spectroscopy.
422. J. O. WEIDE and M. L. PARSONS, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1971. Investigation of laser excited flame fluorescence spectroscopy.
423. T. S. WEST, *Chem. Ind. (London)*, **18**, 1005 (1966). Inorganic trace analysis.
424. T. S. WEST, *Analyst*, **91**, 69 (1966). Some sensitive and selective reactions in inorganic spectroscopic analysis.
425. T. S. WEST, Paper presented to the 1st International Conference on Atomic Absorption Spectroscopy, Prague (Czechoslovakia), 1967. Some aspects of atomic fluorescence spectroscopy.
426. T. S. WEST, *Endeavour*, **26**, 44 (1967). Atomic analysis in flames.
427. T. S. WEST, *US. Department of Commerce, NBS Monograph 100*, pp. 215-301 (1967). Trace characterization.
428. T. S. WEST and X. K. WILLIAMS, *Anal. Chem.*, **40**, 335 (1968). Atomic fluorescence spectroscopy of silver using a high-intensity hollow-cathode lamp as source.
429. T. S. WEST and X. K. WILLIAMS, *Anal. Chim. Acta*, **42**, 29 (1968). Atomic-fluorescence spectroscopy of magnesium with a high-intensity hollow-cathode lamp as line source.
430. T. S. WEST and X. K. WILLIAMS, *Anal. Chim. Acta*, **45**, 27 (1969). Atomic absorption and fluorescence spectroscopy with a carbon-filament atom reservoir. Part I: Construction and operation of atom reservoir.
431. T. S. WEST, *Spectrosc. Letters*, **2**, 179 (1969). Comparison of sensitivity of atomic absorption and atomic fluorescence spectroscopy.
432. T. S. WEST, *Minerals Sci. Engng.*, **2**, 31 (1970). Atomic spectroscopy in trace analysis. II. Atomic fluorescence spectroscopy.
433. T. S. WEST, in *Atomic Absorption Spectroscopy*, ed. by R. M. Dagnall and G. K. Kirkbright, Butterworths, London, 1970. Development in atom reservoirs and line sources for atomic absorption and atomic fluorescence spectroscopy.
434. T. S. WEST, *Pure Appl. Chem.*, **26**, 47 (1971). The determination of very small amounts of materials by the technique of atomic absorption and atomic fluorescence spectroscopy.
435. J. A. WHEAT, *Appl. Spectry.*, **25**, 328 (1971). Isotopic analysis of lithium by atomic absorption spectrophotometry.
436. W. L. WIESE, M. W. SMITH and B. M. MILES, *Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.)*, Vol. 1 (1966), Vol. 2 (1969). Atomic Transition Probabilities.
437. P. C. WILDY and K. BECKER, *Fachz. Lab.*, **13**, 678 (1969). Atomic fluorescence spectrophotometry with a commercially available atomic absorption spectrophotometer.
438. P. C. WILDY and K. C. THOMPSON, *Analyst*, **95**, 562 (1970). Electronic modulation of electrodeless discharge tubes for use in atomic spectroscopy.
439. J. B. WILLIS, J. O. RASMUSON, R. N. KNISELEY and V. A. FASSEL, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 725 (1968). The temperature of the nitrous oxide-acetylene flame.
440. J. B. WILLIS, V. A. FASSEL and J. A. FIORINO, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 157 (1969). The nitrous oxide-hydrogen flame in atomic absorption and emission spectroscopy.
441. J. B. WILLIS, *Spectrosc. Letters*, **2**, 191 (1969). Comparison of detection limits in atomic fluorescence and absorption spectroscopy.
442. J. B. WILLIS, *Spectrochim. Acta*, **25B**, 487 (1970). Atomization problems in atomic absorption spectrometry-II. Determination of degree of atomization in premixed

flames.

443. J. B. WILLIS, Lecture presented to the Meeting of Czechoslovak Spectroscopic Society, Prague, October 1971. Atomic spectrometry in Australia.
444. J. D. WINEFORDNER and T. J. VICKERS, *Anal. Chem.*, **36**, 161 (1964). Atomic fluorescence spectrometry as a means of chemical analysis.
445. J. D. WINEFORDNER and R. A. STAAB, *Anal. Chem.*, **36**, 165 (1964). Determination of zinc, cadmium, and mercury by atomic fluorescence flame spectrometry.
446. J. D. WINEFORDNER and R. A. STAAB, *Anal. Chem.*, **36**, 1367 (1964). Study of experimental parameters in atomic fluorescence flame spectrometry.
447. J. D. Winefordner, Paper presented to the Eastern Analytical Symposium, New York, 1964. Atomic fluorescence flame spectrometry.
448. J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the American Chemical Society Meeting, Atlantic City, 1965. Atomic fluorescence flame spectrometry—a critical review.
449. J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the 9th Annual Symposium on Modern Methods of Analytical Chemistry, Baton Rouge, 1966. Atomic fluorescence flame spectrometry.
450. J. D. WINEFORDNER, W. J. MCCARTHY and P. A. ST. JOHN, *J. Chem. Educ.*, **44**, 80 (1967). The selection of optimum conditions for spectrochemical methods. I. use of signal-to-noise ratio theory.
451. J. D. WINEFORDNER, M. L. PARSONS, J. M. MANSFIELD and W. J. MCCARTHY, *Anal. Chem.*, **39**, 436 (1967). Derivation of expressions for calculation of limiting detectable atomic concentration in atomic fluorescence flame spectrometry.
452. J. D. WINEFORDNER, M. L. PARSONS, J. M. MANSFIELD and W. J. MCCARTHY, *Spectrochim. acta*, **23B**, 37 (1967). Intensity of atomic fluorescence as a function of atomic concentration in atomic fluorescence flame spectrometry.
453. J. D. WINEFORDNER and J. M. MANSFIELD, *Appl. Spectry. Reviews*, **1**, 1 (1967). Atomic fluorescence flame spectrometry.
454. J. D. WINEFORDNER and J. M. MANSFIELD, Chapter 13 in *Fluorescence*, ed. by G. G. Guilbaut, pp. 565, 625, Dekker, New York, 1967. Atomic fluorescence flame spectrometry.
455. J. D. WINEFORDNER and J. M. MANSFIELD, JR., Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy 1968. New developments on electrodeless discharge tubes and turbulent flame types for atomic fluorescence flame spectrometry.
456. WINEFORDNER, *Rec. Chem. Progr.*, **29**, 25 (1968). Flame spectrometry: Atomic fluorescence vs. atomic absorption.
457. J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the 15th Spectroscopy Symposium of Canada, 1968. Critical evaluation of atomic emission, atomic absorption and atomic fluorescence flame spectrometry.
458. J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the 8th National Meeting, Anaheim California, 1969. A comparison of the fundamental similarities and differences between flame emission, atomic absorption and atomic fluorescence spectroscopy.
459. J. D. WINEFORDNER, in *Atomic Absorption Spectroscopy*, ed. by R. M. Dagnall and G. K. Kirkbright, Butterworths, London, 1970. Non-flame cells in atomic fluorescence spectrometry.
460. J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the 17th Spectroscopy Symposium of Canada, Ottawa, 1970. Critical evaluation of atomic emission, atomic absorption

and atomic fluorescence spectrometry.

461. J. D. WINEFORDNER, *U. S. Govt. Res. Develop. Rep.*, **70**, 147 (1970). Experimental and theoretical investigation of flame spectrometric methods and gas chromatographic detectors.
462. J. D. WINEFORDNER and T. J. VICKERS, *Anal. Chem.*, **42**, 206 R (1970). Flame spectrometry.
463. J. D. WINEFORDNER and R. C. ELSE, *Anal. Chem.*, **43**, (4), 24 A (1971). Atomic fluorescence spectrometry.
464. J. D. WINEFORDNER, *Accounts of Chemical Research*, **4**, 259 (1971). Atomic fluorescence flame spectrometry.
465. J. D. WINEFORDNER and R. SMITH, Chapter 11 in *Analytical Flame Spectrometry, Selected Topics*, ed. by R. Mavrodineanu, Philips Technical Library, McMillan, London, 1970. Atomic fluorescence flame spectrometry.
466. J. D. WINEFORDNER, V. SVOBODA and L. J. CLINE, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **1**, 233 (1970). A critical comparison of atomic emission, atomic absorption, and atomic fluorescence flame spectrometry.
467. J. D. WINEFORDNER and T. C. O'HAVER, *Fluorescence News*, **5**, 1 (1970-71). Comparison of analytical curves in atomic fluorescence spectrometry with inorganic fluorometry.
468. R. W. WOOD, *Phil. Mag.*, **3**, 359 (1902). On the fluorescence and absorption spectrum of sodium vapour.
469. R. W. WOOD, *Phil. Mag.*, **10**, 513 (1905). The fluorescence of sodium vapour and the resonance radiation of the atoms.
470. R. W. WOOD, *Phil. Mag.*, **23**, 689 (1912). Selective reflexion, scattering, and absorption by resonating gas molecules.
471. R. W. WOOD and L. DUNOYER, *Phil. Mag.*, **27**, 1018 (1914). The separate excitation of the centres of emission of the D-lines of sodium and photometric investigation of the superficial resonance of sodium vapour.
472. R. W. WOOD, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **26**, 185 (1914).
473. R. W. WOOD and F. L. MOHLER, *Phys. Rev.*, **11**, 70 (1918). Resonance radiation of sodium vapour excited by one of the D-lines.
474. R. W. WOOD and F. L. MOHLER, *Phil. Mag.*, **37**, 456 (1919). Resonance radiation of sodium vapour excited by one of the D-lines.
475. R. WOOD and T. R. WILLS, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry, Paris, 1971. The simultaneous solvent extraction and atomic fluorescence spectroscopic determination of six elements with the Technicon Auto Analyzer.
476. C. WOODWARD, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 548 (1970). Preparation and use of electrodeless discharge tubes for atomic absorption spectrophotometry of some alkali metals.
477. C. WOODWARD, Paper presented to the 3rd International Conference on Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry, Paris, 1971. Some practical applications of electrodeless discharge tubes to atomic absorption spectroscopy.
478. E. F. WORDEN, R. G. GUTMACHER and J. G. CONWAY, *Appl. Optics*, **2**, 707 (1963). Use of electrodeless discharge lamps in the analysis of atomic spectra.
479. YU. YOKOYAMA, *Bunko Kenkyu*, **18**, 125 (1969). Atomic fluorescence flame spectrometry.
480. A. T. YOUNG, *Appl. Optics*, **8**, 2431 (1969). Photometric error analysis IX. Optimum

use of photomultipliers.

481. O. YOUNGBLUTH, *Appl. Optics*, **9**, 321 (1970). Fatigue effects on the area sensitivity, dynode gain, and anode output for several end-on photomultipliers.
482. K. E. ZACHA and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.*, **38**, 1537 (1966). Use of an argon/hydrogen/entrained air flame with a total consumption aspirator burner and a simple instrumental system in flame emission spectrometry for trace metal determination.
483. K. E. ZACHA, M. P. BRATZEL, JR., J. D. WINEFORDNER and J. M. MANSFIELD, JR., *Anal. Chem.*, **40**, 1733 (1968). Improvements in preparation and operation of electrodeless discharge lamps as high-intensity sources in atomic fluorescence flame spectrometry.
484. K. E. ZACHA, M. P. BRATZEL, JR., J. D. WINEFORDNER and J. M. MANSFIELD, JR., *Anal. Chem.*, **41**, 1315 (1969). Correction. Improvements in preparation and operation of electrodeless discharge lamps as high intensity sources in atomic fluorescence flame spectrometry.
485. A. N. ZAIDEL and E. P. KORRENOI, *Optics and Spectroscopy*, **10**, 299 (1961). Spectral determination of the isotopic composition and concentration of lithium in solution.
486. P. J. T. ZEEGERS, R. SMITH and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.*, **40**, (13), 20 A (1968). Shapes of analytical curves in flame spectrometry.
487. P. J. Th. Zeegers, W. P. TOWNSEND and J. D. WINEFORDNER, *Spectrochim Acta*, **24B**, 243 (1969). Estimation of free-atom fraction and dissociation energies of compounds in flames by an atomic absorption method.
488. P. J. T. ZEEGERS and J. D. WINEFORDNER, *Spectrochim. Acta*, **26B**, 161 (1971). Comparison of theoretical and experimental atomic fluorescence analytical curves for magnesium.
489. M. ZELIKOFF, P. H. WYCKOFF, L. M. ASCHENBRAND and R. S. LOOMIS, *J. Opt. Soc. Am.*, **42**, 818 (1952). Electrodeless discharge lamps containing metallic vapors.
490. K. M. ALDOUS and B. W. BAILEY, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1972. Application of photon counting techniques in atomic spectrometry.
491. C. T. J. ALKEMADE, H. P. HOOYMAYERS, P. L. LIJNSE and T. J. M. J. VIERBERGEN, *Spectrochim. Acta*, **27B**, 149 (1972). Emission noise spectrum in a premixed $H_2-O_2-N_2$ flame.
492. B. W. BAILEY, I. S. MAINES and J. M. RANKIN, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1972. Investigation of light scattering as an interference in flame spectrometry.
493. W. A. BARNETT, H. L. KAHN, E. H. SIEGLER and W. BOHLER, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1972. The place of atomic fluorescence in the analytical laboratory.
494. A. T. BLADES, *Can. J. Chem.*, **49**, 2476 (1971). Hydrocarbon induced fluorescence of atoms in flames.
495. R. F. BROWNER, B. M. PATEL, T. H. GLENN, M. E. RIETTA and J. D. WINEFORDNER, *Spectrosc. Letters*, **5**, 311 (1972). A device for precise temperature control of electrodeless discharge lamps.
496. R. F. BROWNER, M. E. RIETTA and J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1972. Improvements in electrodeless discharge lamps radiant flux and stability by precise

temperature control.

497. J. W. CAMBELL, *Appl. Optics*, **10**, 1232 (1971). Developmental solar blind photomultipliers suitable for use in the 1450–2800 Å region.
498. M. COHEN, J. INDROCASO, CH. SALZMAN and B. SENITSKY, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1972. Improved electrodeless discharge lamps for atomic fluorescence spectrometry.
499. D. O. COOKE, R. M. DAGNALL and T. S. WEST, *Talanta*, **19**, 1309 (1972). Some considerations on spectral line profiles of microwave-excited electrodeless discharge lamps.
500. E. CORDOS and V. MALMSTADT, *Anal. Chem.*, **44**, 2277 (1972). Dual channel synchronous integration measurement system for atomic fluorescence spectrometry.
501. E. CORDOS and V. MALMSTADT, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1972. Developments in excitation source, flame nebulizer, and measurement system for a new type of automated atomic fluorescence spectrometer.
502. R. M. DAGNALL, M. D. SILVESTER and T. S. WEST, *Spectrochim. Acta*, **28B**, 51 (1973). Some intense sources of radiation for the alkali and alkaline earth elements.
503. M. B. DENTON and H. V. MALMSTADT, *Anal. Chem.*, **44**, 1813 (1972). Ultrasonic nebulization in a low-emission flame for atomic fluorescence spectrometry.
504. L. EBDON, G. F. KIRKBRIGHT and T. S. WEST, *Talanta*, **19**, 1301 (1972). Determination of manganese by atomic fluorescence spectrometry using a carbon-filament atom-reservoir.
505. M. FAILES, D. J. KOOP, A. R. BARRINGER and M. D. SILVESTER, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1973. Double-beam flameless atomic fluorescence technique for mercury analysis.
506. S. D. FIHN, S. W. SUBBER and C. D. WEST, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1972. Determination of mercury by flameless atomic fluorescence.
507. L. M. FRASER and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.*, **44**, 1444 (1972). Laser-excited atomic fluorescence flame spectrometry as an analytical method.
508. S. R. GOODE and S. R. CROUCH, Paper presented to the Eleventh National SAS Meeting, Dallas, Texas, 1972. Critical evaluation of an automated non-flame atomic fluorescence spectrometer.
509. D. S. GOUGH and P. HANNAFORD, Paper presented to the 8th Australian Spectroscopy Conference, 1971. Atomic fluorescence from vapours produced by cathodic sputtering of alloys.
510. G. M. HIEFTJE, R. I. BYSTROFF and R. LIM, *Anal. Chem.*, **45**, 253 (1973). Application of correlation analysis for signal-to-noise enhancement in flame spectrometry. Use of correlation in determination of rhodium by atomic fluorescence spectrometry.
511. M. E. HOFTON and D. P. HUBBARD, *Anal. Chim. Acta*, **62**, 311 (1972). The determination of trace amounts of bismuth in steels by solvent extraction and atomic absorption or atomic fluorescence spectrometry.
512. D. A. HUCHITAL, J. W. VOLLMER and W. B. BARNET, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1973. Electrodeless discharge lamps for atomic spectrometry—a progress report.
513. H. G. C. HUMAN, *Spectrochim. Acta*, **27B**, 301 (1972). The combined hollow cathode and high frequency discharge as excitation source for atomic fluorescence spectrometry.

514. F. M. JOHNSON and M. V. SWAGEL, *Appl. Optics*, **10**, 1624 (1971). Continuously tunable pulsed UV light source.
515. M. JONES, G. F. KIRKBRIGHT, L. RANSON and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **63**, 210 (1973). The simultaneous determination of traces of cobalt, chromium, copper, iron, manganese, and zinc by atomic fluorescence spectrometry with preconcentration by an automated solvent extraction procedure.
516. R. JONES, C. T. OLIVER and E. R. PIKE, *Appl. Optics*, **10**, 1673 (1971). Experimental and theoretical comparison of photon counting and current measurements of light intensity.
517. H. V. MALMSTADT and E. CORDOS, *American Laboratory*, (August), p. 35 (1972). Automated atomic fluorescence spectrometer for rapid multielement determinations.
518. H. V. MALMSTADT and E. CORDOS, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1972. A new type of automated atomic fluorescence spectrometric instrument for rapid multielement quantitative determination.
519. G. B. MARSHALL and A. C. SMITH, *Analyst*, **97**, 447 (1972). The determination of zinc in the feed-water to high pressure boilers by atomic fluorescence spectroscopy.
520. A. MONTASER and S. R. CROUCH, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1973. Computer-controlled, non-flame atomic absorption-atomic fluorescence spectrometer.
521. V. I. MUSCAT and T. J. VICKERS, Paper presented to the Eleventh National SAS Meeting, Dallas, Texas, 1972. Advantages and limitations of non-dispersive atomic fluorescence.
522. J. D. NORRIS and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **59**, 474 (1972). Multi-element atomic fluorescence spectroscopy. Part V. The determination of chromium and manganese in steels in a separated air-acetylene flame with a dual-element electrodeless discharge lamp.
523. J. D. NORRIS and T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, **59**, 355 (1972). The atomic fluorescence characteristics and determination of chromium in an argon-separated air-acetylene flame.
524. J. D. NORRIS and T. S. WEST, *Anal. Chem.*, **45**, 226 (1973). Application of a wavelength scanning technique to multi-element determination by atomic fluorescence spectrometry.
525. N. OMENETTO, R. BROWNER, J. D. WINEFORDNER, G. ROSSI and P. BENETTI, *Anal. Chem.*, **44**, 1683 (1972). Color temperature atomic fluorescence method for flame temperature measurements.
526. N. OMENETTO and J. D. WINEFORDNER, *Appl. Spectry.*, **26**, 555 (1972). Types of fluorescence transitions in atomic fluorescence spectrometry.
527. N. OMENETTO, N. N. HATCH, L. M. FRASER and J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the Eleventh National SAS Meeting, Dallas, Texas, 1972. Laser-excited atomic fluorescence of rare earths and other refractory transition metals in the nitrous oxide-acetylene flame.
528. N. OMENETTO, N. N. HATCH, L. M. FRASER and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.*, **45**, 195 (1973). Laser-excited atomic and ionic fluorescence of the rare earths in the nitrous oxide-acetylene flame.
529. N. OMENETTO, N. N. HATCH, L. M. FRASER and J. D. WINEFORDNER, *Spectrochim.*

- Acta*, **28B**, 65 (1973). Laser-excited atomic fluorescence of some transition elements in the nitrous oxide-acetylene flame:
530. B. M. PATEL, R. F. BROWNER and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chem.*, **44**, 2272 (1972). Design and operation of temperature-controlled multiple element electrodeless discharge lamps for atomic fluorescence spectrometry.
 531. E. H. PIEPMEIER, Paper presented to the 10th National SAS Meeting, 1971. Consideration of the characteristics of lasers as light sources for atomic fluorescence.
 532. E. H. PIEPMEIER, *Spectrochim. Acta*, **27B**, 431 (1972). Theory of laser saturated atomic resonance fluorescence.
 533. T. C. RAINS, M. S. EPSTEIN and O. MENIS, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1973. Automatic correction system for light scatter in atomic fluorescence.
 534. J. W. ROBINSON and Y. E. ARAKTINGI, *Anal. Chim. Acta*, **63**, 29 (1973). Study of the application of atomic fluorescence spectrometry to the direct determination of mercury and cadmium in the atmosphere.
 535. W. G. SCHRENK, S. V. VALENTE and K. E. SMITH, *Appl. Spectry.*, **26**, 108 (1972). Tuning stubs as an aid to coupling RF-energy to electrodeless discharge lamps.
 536. C. J. SCHULER, C. T. PIKE and M. A. MIRANDA, *Appl. Optics*, **10**, 1689 (1971). Dye laser probing of the atmosphere using resonant scattering.
 537. A. H. SOMMER, *Appl. Optics*, **12**, 90 (1973). Stability of photocathodes.
 538. L. STOOKEY and R. HERRON, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1972. An automated multielement solvent extraction system for trace metal determination in natural waters by atomic fluorescence spectrometry.
 539. V. SVOBODA, R. F. BROWNER and J. D. WINEFORDNER, *Appl. Spectry.*, **26**, 505 (1972). Analytical curves in atomic fluorescence spectrometry.
 540. C. VEILLON and M. K. MURPHY, Paper presented to the Eleventh National SAS Meeting, Dallas, Texas, 1972. The use of photon counting in atomic fluorescence spectrometry.
 541. J. O. WEIDE and M. L. PARSONS, *Anal. Letters*, **5**, 363 (1972). The use of pulsed hollow cathode lamps in atomic fluorescence spectrometry.
 542. T. S. WEST, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1972. Multichannel atomic fluorescence and molecular chemiluminescence emission spectrometry for the analysis of technical materials.
 543. T. S. WEST, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1972. Practical applications of the carbon filament atom reservoir technique of atomic absorption and fluorescence analysis.
 544. J. D. WINEFORDNER, R. F. BROWNER, C. J. MOLNAR and B. M. PATEL, Paper presented to the Eleventh National SAS Meeting, Dallas, Texas, 1972. Improved electrodeless discharge lamps for atomic fluorescence spectrometry with flames and graphite filaments atomizers.
 545. J. D. WINEFORDNER and R. F. BROWNER, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1973. Thermostated electrodeless discharge lamps for atomic fluorescence spectrometry.
 546. J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1973. Pulsed source for atomic fluorescence spectrometry.
 547. A. T. YOUNG, *Appl. Optics*, **10**, 1681 (1971). Use of photomultiplier tubes for photon

counting.

548. J. ZYNGER and S. R. CROUCH, *Appl. Spectry.*, **26**, 631 (1972). High-intensity, low-duty cycle, nanosecond light source for fluorescence lifetime studies and analytical applications.
549. T. K. AIDAROV and V. A. I'LIN, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **17**, 924 (1972). Simple flame atomic fluorescence photometer.
550. T. K. AIDAROV, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **18**, 344 (1973) State of prospects for the development of simple devices using flame spectrophotometry.
551. T. K. AIDAROV, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **18**, 309 (1973). Use of solar-blind photoresistors in dispersion-free systems of atomic fluorescence spectrophotometry.
552. C. T. J. ALKEMADE, Paper presented to the 4th International Conference on Atomic Spectroscopy, Toronto, 1973. The foundations of flame atomic emission, absorption and fluorescence spectroscopy.
553. A. N. ATANOV, B. I. VERKHOVSKII, T. V. GASSANOVA, V. I. KANUNNIKOVA, E. E. MAIZIL and G. I. SATARINA, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **17**, 577 (1972) Highly sensitive atomic fluorescence flame photometry with a continuous spectrum source.
554. Y. I. BELYAEV, T. A. KOVESHNIKOVA and V. I. VERNADSKII, Paper presented to the 17th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Firenze, 1973. On the limits of atomic absorption and atomic fluorescence detection with selective flameless atom reservoirs for powdered samples.
555. R. F. BROWNER and D. C. MANNING, *Anal. Chem.*, **44**, 843 (1971). Utility of the separated air-acetylene flame in atomic fluorescence spectrometry.
556. R. F. BROWNER, B. M. PATEL and J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the 17th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Firenze, 1973. Thermostated electrodeless discharge lamps as sources for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry.
557. R. F. BROWNER and J. D. WINEFORDNER, *Spectrochim. Acta*, **28B**, 263 (1973). Optimization of thermostated electrodeless discharge lamps for analytical atomic spectrometry.
558. R. F. P. BECKWITH and J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the 4th International Conference on Atomic Spectroscopy, Toronto, 1973. Electrodeless discharge lamps for atomic fluorescence spectrometry.
559. K. W. BUSCH and T. J. VICKERS, *Spectrochim. Acta* **28B**, 85 (1973) Fundamental properties characterizing low-pressure microwave induced plasmas as excitation sources for spectroanalytical chemistry.
560. M. CHENEVIER and M. LOMBARDI, *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 154 (1972). Magnetic depolarization of atomic fluorescence in flames.
561. S. A. CLYBURN, B. R. BARTSCHMID and C. VEILLON, Paper presented to the Pittsburg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1974. Atomic fluorescence spectrometry with a continuum source, graphite atomization and photon counting.
562. E. CORDOS and H. V. MALMSTADT, *Anal. Chem.* **44**, 2407 (1972). Programmable power supply for operation of hollow cathode lamps in an intermittent current-regulated high-intensity mode.
563. E. CORDOS and H. V. MALMSTADT, *Anal. Chem.*, **45**, 27 (1973). Characteristics of hollow cathode lamps operated in an intermittent high current mode.
564. R. M. DAGNALL, Paper presented to the 4th International Conference on Atomic Spectroscopy, Toronto, 1973. Non-dispersive atomic fluorescence spectrometry.

565. W. S. GLEASON and R. PERTEL, *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, 1638 (1972); High-stability electrodeless discharge lamps.
566. S. R. GOODE, A. MONTASER and S. R. CROUCH, *Appl. Spectry.*, **27** 355 (1973). Optimization of instrumental parameters in an automated non-flame atomic fluorescence spectrometer.
567. D. S. GOUGH, P. HANNAFORD and A. WALSH, *Spectrochim. Acta*, **28B**, 197 (1973). The application of cathodic sputtering to the production of atomic vapours in atomic fluorescence spectroscopy.
568. I. D. GUZEEV, E. S. BLINOVA, I. A. MAIOROV and V. V. NEDLER, *Zavodsk. Lab.*, **39**, 165 (1973). Determination of impurities in rare earth oxides by atomic absorption and atomic fluorescence methods with pulsed vaporization.
569. I. D. GUZEEV, I. A. MAIOROV and V. V. NEDLER, *Zavodsk. Lab.*, **39**, 163 (1973) Comparison of possibilities for atomic absorption and atomic fluorescence methods of analysis in a region of small concentrations.
570. H. G. C. HUMAN, *Spectrosc. Letters*, **6**, 719 (1973). The improvement of signal-to-noise ratio using a pulsed hollow cathode lamp and gated detector for atomic fluorescence measurement.
571. H. G. C. HUMAN, Paper presented to the 17th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Firenze, 1973. Atomic fluorescence measurements with a pulsed hollow cathode lamp as primary source.
572. J. D. INGLE, Jr. and S. R. CROUCH, *Anal. Chem.*, **44**, 777 (1972). Pulse overlap effects on linearity and signal-to-noise ratio in photon counting system.
573. G. F. KIRKBRIGHT and T. S. WEST, *Chem. Brit.*, **8**, 428 (1972). Atomic fluorescence for chemical analysis.
574. G. F. KIRKBRIGHT, T. S. WEST and P. J. WILSON, *Anal. Chim. Acta*, **66**, 130 (1973). The direct determination of mercury by atomic fluorescence spectrometry in a nitrogen separated air-acetylene flame with excitation at 1849 Å.
575. G. F. KIRKBRIGHT, O. E. TROCCOLI and S. VETTER, *Spectrochim. Acta*, **28B**, 1 (1973). The application of a piezoelectric scanning Fabry-Perot interferometer to the study of atomic line sources —II. Line-widths for calcium in air-acetylene and nitrous oxide-acetylene flames.
576. G. F. KIRKBRIGHT and O. E. TROCCOLI, *Spectrochim. Acta*, **2B**, 33 (1973). The application of a piezoelectric scanning Fabry-Perot interferometer to the study of atomic line sources —III. Use of the channeled spectra produced with a continuum source for studies of the absorption line-width for calcium atoms in flames.
577. K. KITAGAWA and T. TAKEUCHI, *Anal. Chim. Acta*, **60**, 309 (1972). Spectroscopic studies of microwave-excited plasma.
578. D. KOLISOVÁ and V. SYCHRA, *Chem. Listy*, in press. Atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry in biochemistry and medicine —IV. Direct microdetermination of zinc in blood serum by atomic fluorescence spectrometry.
579. J. KUHL, G. MAROWSKY and R. TORGE, *Anal. Chem.*, **44**, 375 (1972). Sodium analysis with a tunable dye laser.
580. M. MARINKOVIC and L. STOJANOVIC, Paper presented to the 17th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Firenze, 1973. Determination of mercury in waters with cold vapour atomic fluorescence technique.
581. A. MONTASER, S. R. CROUCH and E. F. PALERMO, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1974. Time-division

- multiplexed atomic fluorescence spectrometry.
582. M. K. MURPHY, S. A. CLYBURN and C. VEILLON, *Anal. Chem.* **45**, 1468 (1973). Comparison of lock-in amplification and photon counting with low background flame and graphite atomizers in atomic fluorescence spectrometry.
 583. J. D. NORRIS and T. S. WEST, *Anal. Chem.*, **45**, 2148 (1973). Investigation of spectral overlap of the neon 359.352 nm and chromium 359.349 nm spectral lines in atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry of chromium.
 584. N. OMENETTO, L. P. HART and J. D. WINEFORDNER, *Appl. Spectry.*, **26**, 612 (1972) Light scattering in turbulent and laminar flames.
 585. N. OMENETTO, P. BENETTI, L. P. HART, J. D. WINEFORDNER and C. T. J. ALKEMADE, *Spectrochim Acta*, **28B**, 289 (1973). Non-linear optical behaviour in atomic fluorescence flame spectrometry.
 586. N. OMENETTO, L. P. HART, P. BENETTI and J. D. WINEFORDNER, *Spectrochim. Acta*, **28B**, 301 (1973). On the shape of atomic fluorescence analytical curves with a laser excitation source.
 587. N. OMENETTO, P. BENETTI, L. P. HART, J. D. WINEFORDNER and G. ROSSI, Paper presented to the 17th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Firenze, 1973. Temperature profiles in flames by means of laser excited atomic fluorescence.
 588. N. OMENETTO, Paper presented to the 4th International Conference on Atomic Spectroscopy, Toronto, 1973. The use of a tunable laser in atomic fluorescence.
 589. B. M. PATEL, R. D. REEVES, R. F. BROWNER, C. J. MOLNAR and J. D. WINEFORDNER *Appl. Spectry.*, **27**, 171 (1973). Atomic fluorescence spectrometry with a graphite rod atomizer and thermostated electrodeless discharge lamps.
 590. B. M. PATEL and J. D. WINEFORDNER, *Anal. Chim. Acta*, **64**, 135 (1973). Graphite rod atomization and atomic fluorescence for the simultaneous determination of silver and copper in jet engine oils.
 591. E. H. PIEPMEIER, *Spectrochim. Acta*, **27B**, 445 (1972). Influence of non-quenching collisions upon saturated resonance fluorescence.
 592. F. G. PLANKEY and J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1974. Multielement analysis by Hadamard transform fluorescence spectroscopy.
 593. T. C. RAINS and O. MENIS, Paper presented to the 4th International Conference on Atomic Spectroscopy, Toronto, 1973. Application of atomic fluorescence spectrometry for the analysis of standard reference material.
 594. T. C. RAINS, M. S. EPSTEIN and O. MENIS, *Anal. Chem.*, **46**, 207 (1974). Automatic correction system for light scatter in atomic fluorescence spectrometry.
 595. W. E. RIPPETOE, V. I. MUSCAT and T. J. VICKERS, *Anal. Chem.*, **46**, 796 (1974). Determination of iron in serum by atomic fluorescence flame spectrometry.
 596. S. SHIMOMURA and R. HIROTO, *Anal. Letters*, **6**, 613 (1973). Determination of trace amounts of mercury by non-dispersive atomic fluorescence method.
 597. S. SHIMOMURA, Y. HAYASHI, H. MORITA and T. SHINOHARA, *Anal. Letters*, **6**, 769 (1973). Behaviour of mercury vapor upon irradiation by a mercury lamp in an inert gas.
 598. R. SPILLMAN, R. KALEY, J. LOWRY and H. V. MALMSTADT, Paper presented to the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1974. New developments in an automated atomic fluorescence/atomic emission spectrometer for rapid multielement determinations.

599. K. C. THOMPSON, *Lab. Pract.*, **21**, 645 (1972). A cold vapour mercury atomic fluorescence detector.
600. C. VEILLON, Paper presented to the 4th International Conference on Atomic Spectroscopy, Toronto, 1973. Atomic fluorescence spectrometry with graphite atomization and photon counting techniques.
601. A. WALSH, *Pure Appl. Chem.*, **34**, 145 (1973). Non-dispersive systems in atomic absorption spectroscopy.
602. A. WALSH, Paper presented to the 4th International Conference on Atomic Spectroscopy, Toronto, 1973. Spectrochemical methods for the analysis of metals.
603. J. O. WEIDE and M. L. PARSONS, *Anal. Chem.*, **45**, 2417 (1973). Pulsed-mode atomic fluorescence utilizing a demountable hollow cathode excitation source.
604. T. S. WEST, *Chem. Brit.*, **7**, 378 (1971). Versatile atomic fluorescence spectroscopy.
605. T. S. WEST and M. S. CRESSER, *Appl. Spectrosc. Reviews*, **7**, 79 (1973). Atomic fluorescence spectroscopy.
606. T. S. WEST, Paper presented to the 4th International Conference on Atomic Spectroscopy, Toronto, 1973. Some recent investigations in analytical techniques of atomic spectroscopy.
607. J. B. WILLIS, Paper presented to the 4th International Conference on Atomic Spectroscopy, Toronto, 1973. Analysis of solid samples by atomic absorption and atomic fluorescence techniques.
608. J. D. WINEFORDNER and T. J. VICKERS, *Anal. Chem.*, **44**, (5), 150 R (1972). Flame spectrometry.
609. J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the 17th Colloquium Spectroscopicum Internationale, Firenze, 1973. High-intensity pulsed source atomic fluorescence spectrometry.
610. J. D. WINEFORDNER, Paper presented to the 4th International Conference on Atomic Spectroscopy, Toronto, 1973. Application of atomic fluorescence spectrometry to trace elements.