

原子光谱分析

ATOMIC SPECTROSCOPY

2

1981

北京大学出版社

原子光谱分析

第二集 1981年3月

目 录

综 述

- 石墨炉原子吸收光谱分析的~~最新~~进展..... 倪哲明 高英奇 (1)
激光显微光谱分析..... 钱勇之 (6)
核燃料中微量稀土元素的原子发射光谱分析..... 周国君 (11)

应用研究

- 粮食中金属元素的原子吸收光谱测定..... 刘胜杰 殷太安 (16)
原子吸收法测定矿石及钨钼铜锡精矿中微量铋
..... 吴顺来 刘世良 (20)
塞曼效应原子吸收法测定钢中微量铝以及对简易标准加入法的探讨
..... 秦荣大 (21)
高纯水、高纯硅烷中超痕量杂质元素的无焰原子吸收法测定
..... 半导体所理化室原子吸收组 (24)
镀锡薄钢板钝化膜中铬的原子吸收光谱分析
..... 孟广政 周其良 (27)

工作简报

- 纯硅中钙镁的原子吸收法测定..... 刘文俊 (30)
WX-3型看谱镜狭缝的清洗与调整..... 戴春晖 (31)
原子吸收法测定钢铁及高温合金中钙镁铜
..... 倪绍晚 李振东 赵淑华 (32)

仪器装置

- ZM-1型塞曼效应原子吸收分光光度计..... 中国科学院环境化学研究所 (34)

原子光谱分析问答

- 什么是原子光谱分析?它有什么特点..... 李安模 (42)

学术活动消息..... (44)

- 痕量分析学术会议在西安召开
Perkin-Elmer公司在北京举行技术座谈会
冶金部第三届光电光谱分析经验交流会在宁波召开
日本日立公司在北京举行技术座谈会
原子吸收光谱分析讲习班今夏在北京大学开学
北京地区召开ICP光谱经验交流会

原子光谱分析文献题录索引..... (46)

《原子光谱分析》编辑人员

名誉主编: 李文采 李世英

主 编: 姚元恺

付 主 编: 钱振彭 姚影澄 吴廷照 黄本立 倪哲明(女) 孟广政 章诒学(女)

编 委: 李安模 于家翹 郭小伟 钟攸兰(女) 韦雅文(女) 赵世荣

单孝全 谢荣厚 许国敷 顾国英(女) 何华焜 梁家鏊

刘胜杰(女) 严慰章 徐继宏 秦荣大 赵 祎 何长一 刘近虞

周 婷(女) 李选培 宣维康 李玉珍(女) 张九福 窦海涛

李家熙(女) 吕尚景 尚德昌 杜春耕 钱国贤

责任编辑: 孙德中(女) 李彦奇

ATOMIC SPECTROSCOPY

No. 2

Contents

Reviews

Recent Advances in Graphite Furnace Atomic Absorption Analysis	
.....Ni Zheming, Gao Yingqi	(1)
Laser Microspectrometric Analysis.....	Qian Yongzi (6)
Atomic Emission Spectrometric Analysis of Trace Rare-Earth	
Elements in Nuclear Fuel.....	Zhou Guojun (11)

Original Papers

Atomic Absorption Spectrometric Determination of Metallic Elements	
in Cereals.....	Liu Shengjie, Yin Taian (16)
Atomic Absorption Determination of Microamounts of Bismuth in Ores	
and Tungsten, Molybdenum, Copper and Tin Concentrates	
.....	Wu Shunlai, Liu Siliang (20)
Determination of Trace Aluminum in Steel by Zeeman Effect Atomic	
Absorption Spectrometry and Discussion on Simplified Standard	
Addition Method	Qin Rongda (21)
Flameless Atomic Absorption Spectrometry for Determination of	
Ultra-trace Impurities in Highly Purified Water and Silane	
.....	Semiconductor Research Institute (24)
Determination of Chromium in Tinplate Passivation Film by Atomic	

Absorption Spectrometry	Meng Guangzheng, Zhou Qiliang	(27)
Notes		
Analysis of Calcium and Magnesium in Pure Silicon by Atomic Absorption Spectrometry	Liu Wenjun	(30)
Cleaning and Adjusting the Slits of Spectroscope Model WX-3	Dai Chunhui	(31)
Atomic Absorption Spectrometric Determination of Calcium Magnesium and Copper in Iron & Steel and Superalloys	Ni Shaowan, Li Zhendong, Zhao Shuhua	(32)
Instrumentation		
Model ZM-1 Zeeman Effect Atomic Absorption Spectrophotometer	Institute of Environmental Chemistry	(34)
Question & Answer		
What is Atomic Spectroscopy and Its Characteristics?	Li Anmo	(42)
Meeting News		
(44)		
Trace Analysis Meeting Was Held in Sian		
P-E Co. Sponsored a Seminar in Beijing		
The Third Meeting to Exchange Experience of Direct Reading Spectrometry Analysis Was Held in Ninpo		
Japan Hitach Co. Sponsored a Seminar in Beijing		
Short Course of AAS Will be Held at Beijing University This Summer		
The Meeting to Exchange Experience of ICP Was Held in Beijing		
Atomic Spectroscopy Bibliography (Brief)		(46)

原子光谱分析 第二集

《原子光谱分析》编委会编
(钢铁研究总院内)

北京大学出版社出版
(北京大学校内)

北京大白楼印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 3印张 78千字

1981年3月第一版 1981年3月第一次印刷

印数: 00001—10000

统一书号: 13209·18 定价: 0.36 元

石墨炉原子吸收光谱分析的最新进展

倪哲明 高英奇

(中国科学院环境化学研究所)

目前,电热原子化原子吸收光谱分析已发展成一种重要的痕量分析手段,广泛地用于环境监测、医疗卫生、生物样品和各种物料的分析。理论上研究了原子化器内部发生的各种物理化学过程、干扰机理和控制干扰的方法^[1, 2]。最近的研究证明^[2, 3],目前的商品原子化器存在着严重的缺点,不能满足在样品和原子化时在空间和时间上的等温条件,因此近年来在电热原子化方面的研究主要集中在如何满足等温原子化的条件,以期提高灵敏度和消除基体干扰,相继出现了L'vov平台^[2, 4]、等温原子化炉^[2, 5]和电容放电脉冲加热石墨炉^[2, 3, 6]等新技术。在控制基体干扰方面目前广泛应用基体改进效应的方法。本文仅就近年发表的部分文献对电热原子化方法的最新进展和基体改进效应加以介绍。

一、理想型电热原子化器的研究

L'vov^[2]在讨论现有原子化方法对理想模式的适用性时提出,吸收脉冲形状易受原子化条件(例如石墨管电阻的变化、样品中待测元素化合物的形态以及样品中存在的未知组份等)的影响而改变,所以记录分析信号最适宜的方法是积分法。在他提出的恒温槽电热原子化的模式^[7]中,假定在测定吸光度的时间内分析样品全部原子化,则积分吸光度 Q_N 等于分析体积中原子停留时间 τ_2 与样品中被分析原子总数 N_0 的乘积:

$$Q_N = N_0 \tau_2$$

这表明积分吸光度值 Q_N 与原子化时间及加热速率无关。满足上述关系的必要条件是样品全部原子化,同时在分析体积中原子停留的时间为常数。目前商品电热原子化器不能满足上述条件,原子化器表面的温度在吸收脉冲周期内迅速改变,而且沿石墨管纵轴有热梯度,势必影响分析物质原子蒸气的停留时间 τ_2 ,因此,实验得到的 Q_N 值不是常数而小于理论值,另一方面,一些难挥发元素

虽然原子化时间较长也不能全部原子化仍有记忆效应,不具备正确应用积分法的条件。为克服商品电热原子化器的上述缺点而又保

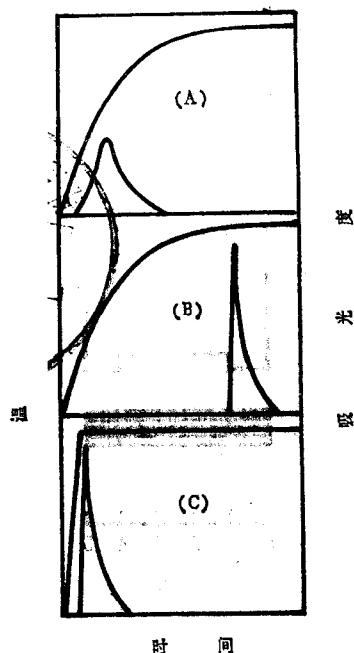


图1 稳定石墨管温度的几种方法
(A)商品原子化器;(B)使脉冲位移到等温区的方法;(C)脉冲加热石墨炉

持其操作简易性, L'vov^[2] 首先提出了实现等温原子化的设想, 这些设想已被 Chakrabarti 等人^[3,6,8] 实现并发展。在这些设想中, 一是使吸收脉冲位移到温度平稳的区域 (见图 1b); 另一种是在时间小于吸收脉冲本身周期的间隔内脉冲加热石墨炉, 使其达到某一最佳温度 (见图 1c)。下面就是实现这些设想的一些具体办法。

从石墨平台上原子化^[2,4,8-10] 为了改进商品原子化器的原子化条件, 使其更为接近理想原子化器的条件, L'vov 等^[10] 提出了一种从石墨平台上原子化的方法。在这种方法中一个用热解石墨制作的平台插入石墨管中, 放在管的中心部位, 样品加在平台上, 并从其上蒸发样品, 而不是从管壁蒸发样品。平台主要靠白炽的石墨管壁发出的辐射热加热。其结果是平台的温度变化显著地滞后于石墨管壁, 因此, 待测元素从石墨平台上气化是在石墨管的温度比较高, 同时是在达到稳定温度 (即达到等温条件) 时实现的 (见图 1b)。

在选择石墨平台的材料和形状时, 决定的因素是能得到吸收脉冲的最大延迟和最大峰值吸光度。发现满足上述要求的最佳材料是各向异性热解石墨和沿平行于热解石墨沉

积平面车制的矩形平台。L'vov^[10] 所用的石墨平台的尺寸与形状如图 2 所示。

这种原子化方法在理论上的优点有二: 一是待测元素是在炉子更加接近等温的条件下被原子化; 另一个优点是显著地降低了由于金属卤化物分子的共挥发引起的干扰。这是因为在普通原子化法中一些金属的卤化物常常是在低于分解该化合物所需的温度下以分子形式挥发, 造成严重的抑制效应。用平台则有可能使试样挥发到比试样本身温度高的惰性气体中, 使金属卤化物分子在较高的温度下分解, 从而显著地降低或消除了卤化物引起的共挥发干扰。可以排除 10,000 倍过量 NaCl 对铅、铜和钼信号的干扰。Slavin 和 Manning^[8] 报导不仅可以降低氯化物的基体效应, 也可降低硫酸基体或磷酸基体的干扰。Gregoir 和 Chakrabarti^[8] 研究了平台技术, 并报导了用平台技术使一些元素灵敏度提高的情况。Chakrabarti 等^[4] 用固体取样和石墨平台技术直接测定一些生物样品中痕量元素。Price 等^[11] 应用类似于石墨平台的石墨杯放入固体样品。固体取样技术避免了溶解、稀释和富集等操作, 减少了待测元素的沾污和损失。应用平台技术改善了测定精度, 增长了石墨管的寿命。但是应用平台技术也存在一些问题^[12], 因为应用平台仅在有限的时间内延缓样品的蒸发, 而这一时间又不易控制, 石墨中的气氛在平台表面达到样品蒸发的温度之前可能尚未达到等温, 这将取决于待测元素的性质、基体和加热速率。

等温原子化炉^[5,13-15] 等温原子化炉是研究得比较早的一种原子化器, 在原子化器发展的早期一些作者就认识到等温炉相对地无干扰, 是个显著的优点。L'vov^[15] 的石墨炉和由 Woodruff 及其同事^[14] 改进的装置是这种类型的代表。L'vov 炉是将样品放在石墨棒端部干燥, 然后放入予热好的石墨管中。Woodruff 的装置是应用小石

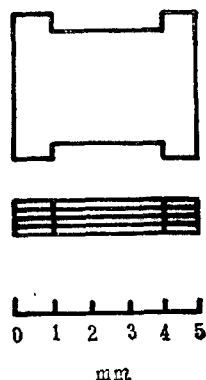


图 2 用各向异性石墨车制的平台外形与尺寸
(阴影线表示石墨层的方向)

墨杯将样品放入已予热的管中。在这些装置中样品都是被蒸发到已达到预先设定的最佳原子化温度的管中,即试样在时间和空间上等温的条件下原子化。这些炉子的设计都是在端部比中心热,当样品从管子中心蒸发时,朝端部扩散的蒸气遇到较热的区域便会更有效地使分子键离解和激发原子。Woodriff及其同事最近研究了在用普通商品石墨炉和等温炉时原子吸收法测定铅^[5]和锰^[13]时的干扰情况,证明发生在商品石墨炉中的基体干扰主要是气相干扰,而在等温炉中则不发生气相干扰。据认为这种差别主要是由于气化的待测元素达到原子化温度的速率与在热环境中停留的时间不同所致。在等温炉中,随着试样接近热的石墨管和达到气化温度,气化了分子立即处于非常高的温度环境,使其迅速离解;与此相反,在变温原子化器中,在其达到原子化温度的1至3秒内,含有待测元素的易挥发分子可能已被排出原子化器,形成抑制性干扰。另外,在等温炉中原子停留的时间也较长。

由于排除了基体干扰,可以进行复杂基体的直接固体取样^[17],或简单地用硝酸处理后即可进样。这种方法通常可以不用标准加入法。最近,Slavin等^[12]用钨丝将样品放入已达等温条件的商品石墨炉中,用等温取样法研究了等温原子化降低和消除基体干扰的能力,有力的支持了等温原子化可以降低和消除基体干扰这一论点。

电容放电脉冲加热炉^[2,6,16,18] 一种显著提高加热速度的方法是电容放电技术(以下简称CDT),是由L'vov^[2]提出并经Chakrabarti等人^[6]发展和完善的。CDT使石墨炉原子吸收光谱分析消除了基体干扰,是采用电容放电的办法以非常高的加热速率(最高可达100度/毫秒)加热各向异性热解石墨管产生等温条件和高温的办法实现的。极快的加热速率使得待测元素分子从分析体积损失之前就被离解,使待测物完全原

子化,也完全离解了基体分子。另外,极高的加速率和高温也保证了样品完全气化,消除了对入射光的散射。对铜、镍和铝的灵敏度分别提高27、24和20倍。

CDT所以能够造成等温条件是因为原子化器采用各向异性热解石墨制造及其特殊设计的结果。在这种特殊设计的原子化器结构中石墨管的横向电阻率比沿管子长度方向的电阻率大5000倍,而沿长度方向的导热率比横向导热率大225倍,也比普通石墨大10倍。正是利用热解石墨横向电阻率较高这一特点,可以用比加在普通石墨上高得多的工作电压,因此在加热功率相同的条件下,工作电流较低,同时也大大减少了所用电容柜的容量和体积,具备了实用化的条件。

Chakrabarti等在研究一些元素的测定灵敏度时表明,用CDT测得的一些元素的峰值吸光度随加热速率增加成指数增加,但低挥发元素比易挥发元素随加热速率增加表现出更陡峭的上升,消除基体干扰的研究^[16]说明,在合成盐水样品(NaCl , MgCl_2 和 CaCl_2)中用CDT测定镉、铅和锰时,得到待测元素的回收率为100%,而用P-E HGA-76B的回收率仅为12-75%。应用固体取样技术分析某些标准生物样品(牛肝,牡蛎组织)和海泥中痕量元素时,CDT给出100%的回收率,且灵敏度有大幅度提高。这种方法无须扣除背景,又因分析灵敏度不受基体影响,在分析过程中可以不使用校准曲线。对于给定的分析线和实验条件可以用待测元素纯水标准溶液的单点校准来估算灵敏度系数。在实际分析中,再根据峰值吸光度和灵敏度系数来计算未知样品中待测元素的含量。这一原子化新技术将使原子吸收光谱分析朝绝对分析法的方向前进一步。

二、基体改进效应的应用

石墨炉原子吸收法的基体干扰往往引起

原子吸收信号的抑制,产生干扰的物理化学过程尚不清楚。一般说来引起抑制作用有以下几方面原因。1.待测元素在原子化前以挥发性化合物形式逸出石墨管,使原子蒸气浓度降低。例如,铅和钠生成挥发性的金属间化合物^[19],硅和锆以氧化物挥发^[20],砷和硒在灰化过程中的损失^[2]以及铋与氯化钠的共挥发等^[22]。2.待测元素与基体物质在气相中生成金属氯化物,氯化镁或氯化铜抑制铅^[23]和铝^[24]的吸收。3.待测元素生成难以解离的化合物。如硼、硅、铍和钼等测定灵敏度低是由于生成了碳化物^[25-26]。

可以用基体改进效应消除以上干扰。Edeger提出了两种途径^[21,27]。1.使基体生成易挥发化合物在原子化前驱除,从而避免待测元素的共挥发,在海水中加入硝酸铵,生成的硝酸钠、氯化铵与过量的硝酸铵均在500℃以下挥发,用此方法可以测定海水中的铜。2.降低待测元素的挥发性以防止在灰化过程中的损失。例如用硝酸镍以稳定砷和硒。最近报导了不少类似的方法。如用EDTA铵盐消除氯化铜对铝的干扰^[24],产生的氯化铵经加热后挥发,EDTA铝盐灼烧生成氧化铝,氯化物不再干扰铝的测定。由于同样原因,柠檬酸亦能抑制氯化镁对铋的干扰^[28],硝酸铵也可以消除氯化镁对铅的干扰^[29]。锆在氢氧化钠溶液中得到较高的吸光度,是由于锆酸钠较为稳定,共熔点为1060℃,防止了锆的挥发。钇有稳定汞的作用,钇存在时汞可加热至500℃^[30],比用盐酸与过氧化氢^[31]或硫化铵^[21]高出200℃,以钇和铂作基体改进剂可测定海

水^[32]、尿^[33]和入血^[34]中的痕量铅。铂族元素对硒、砷、碲和铋等^[35]均有稳定作用。铋对血中的硒有增感效应^[36],并能消除干扰,与镍相比,用铋作基体改进剂具有灵敏度高和背景低的优点。

为防止待测元素生成碳化物,除在石墨管内用钽^[37]、锆或铜^[25]涂层或用钽片^[38]、钨管^[39]作内衬外,尚可用改进基体的方法。如硅易形成碳化硅,在硅溶液中加入钙使其生成硅化钙,硅的信号即增强^[40],用氢氧化钙可以提高硼的测定灵敏度,钙与硼加热后生成了硼化钙^[41]。

Guevremont^[42]等提出改进基体的另一途径,加入有机化合物如EDTA铵盐或抗坏血酸,用最大功率升温使易挥发元素镉在低于基体挥发的温度下原子化,从而使原子吸收信号与分子吸收相分离,可以直接测定复杂基体中的痕量元素,此方法有可能用于其他易挥发元素的测定。

以上综述尚未全面概括电热原子吸收光谱的进展。关于电热原子化器中原子形成机理已有文章发表^[1-2]。塞曼效应的应用^[39]也是原子吸收进展的重要方面,最近的研究^[44-45]表明,塞曼效应原子吸收光谱仪器可以较为满意地解决电热原子吸收中复杂的背景校正问题。另外,电热原子吸收光谱与其他仪器方法联用也是今后发展的方向,例如,与色谱联用可以解决金属化合物形态分析问题^[46-47]。随着原子化机理的深入研究和电热原子吸收光谱仪器的改进,电热原子吸收光谱分析将得到进一步发展。

参 考 文 献

- (1) R.E.Sturgeon et al., *Anal. Chem.*, **48**, 1792 (1976)
- (2) B.V.L'vov, *Spectrochim. Acta*, **33B**, 153 (1978)
- (3) C.L.Chakrabarti, Z.Kar-Marx-Univ. Wiss Leipzig, Math. -Naturwiss.R., **28**, 339 (1979)
- (4) C.L.Chakrabarti et al., *Spectrochim. Acta*, **35B**, 93 (1980)
- (5) L.R.Hageman et al., *Anal.Chem.*, **51**, 6041 (1979)
- (6) C.L.Chakrabarti et al., *Anal.Chem.*, **52**, 167 (1980)

- [7] B.V.L'vov, "Atomic Absorption Spectrochemical Analysis", Adam Hilger Ltd. London 1970
- [8] D. C. Gregoire et al., *Anal. Chem.*, **49**, 2018 (1977)
- [9] W. Slavin et al., *Anal. Chem.*, **51**, 261, (1979)
- [10] B.V.L'vov et al., *Zh. Prikl. Spectrosk.*, **27**, 395 (1977)
- [11] W. J. Price et al., *Spectrochim. Acta*, **35B**, 3 (1978)
- [12] W. Slavin et al., *Anal. chem.*, **51**, 2375 (1979)
- [13] L. R. Hageman et al., *Appl. Spectrosc.*, **33**, 226 (1979)
- [14] R. Woodriff et al., *Appl. Optics.*, **7**, 1337 (1968)
- [15] B.V.L'vov, *Spectrochim. Acta*, **17**, 761, (1961)
- [16] C. L. Chakrabarti et al., *Anal. Chem.*, 待发表
- [17] J. A. Nichols et al., *Anal. Chem.*, **50**, 2071 (1978)
- [18] C. L. Chakrabarti et al., *Nature*, 待发表
- [19] W. Frech et al., *Anal. Chim. Acta*, **88**, 57 (1977)
- [20] D. C. Gregoire *Anal. Chem.*, **50**, 1730 (1978)
- [21] R. D. Ediger, *At. Absorpt. Newsl.*, **14**, 127 (1975)
- [22] R. E. Sturgeon et al., *Anal. Chem.*, **51**, 2364 (1979)
- [23] C. W. Fuller, *At. Absorpt. Newsl.*, **16**, 106 (1977)
- [24] K. Matsusaki et al., *Talanta*, **26**, 377 (1979)
- [25] J. H. Runnels et al., *Anal. Chem.*, **47**, 1259 (1975)
- [26] J. Smeyers-Verbeke et al., *Anal. Chem.*, **48**, 125 (1976)
- [27] R. D. Ediger et al., *At. Absorpt. Newsl.*, **13**, 61 (1974)
- [28] 杨荒原, 倪哲明, 待发表
- [29] D. C. Manning et al., *At. Absorpt. Newsl.*, **17**, 43 (1978)
- [30] 单孝全, 倪哲明, 化学学报, **37**, 261 (1979)
- [31] J. F. Alder et al., *Anal. Chem.*, **49**, 336 (1977)
- [32] 单孝全, 倪哲明, 环埸科学, **1**, 24 (1980)
- [33] 单孝全, 倪哲明, 待发表
- [34] 孙汉文, 单孝全, 倪哲明, 原子光谱分析, **1**, 10 (1981)
- [35] 单孝全, 倪哲明, 待发表
- [36] 多田嘉春, 米本理, 岩佐薰子, 中川涛, 分析化学 (日), **29**, 248 (1980)
- [37] V. J. Zarka et al., *Anal. Chem.*, **50**, 538 (1978)
- [38] B. V. L'vov et al., *J. Spectrosc.*, **23**, 1 (1978)
- [39] C. D. Wall, *Talanta*, **24**, 755 (1977)
- [40] J. A. Rawa et al., *Anal. Chem.*, **51**, 452 (1979)
- [41] F. J. Szydlowski, *Anal. Chim.*, **106**, 121 (1979)
- [42] R. Guevremont et al., *Anal. Chim. Acta*, **115**, 163 (1980)
- [43] H. Koizumi et al., *Anal. Chim. Acta*, **49**, 1106 (1977)
- [44] P. R. Liddell et al., *Anal. Chem.*, **52**, 1256 (1980)
- [45] F. J. Fernandez et al., *Anal. Chem.*, **52**, 741 (1980)
- [46] W. De Jonghe et al., *Anal. Chim. Acta*, **115**, 89 (1980)
- [47] B. Radziuk et al., *Anal. Chim. Acta*, **105**, 225 (1979)

(上接45页)

合金方面的应用报告; 北京地质所展示了自制的“ICP-D发生器”; 北京第五研究所介绍了国内超声雾化器的协作研制与性能; 冶金部有色金属研究总院介绍了“低气流 ICP 炬管的设计与分析性能”。会上共交流了11篇论文, 并对大家共同关心的问题进行了座谈。

(华壮斌)

激光显微光谱分析

钱 勇 之

(冶金部有色金属研究总院)

一、发展概况

激光器1960年问世, 1962年美国Jarrell-Ash公司的Brecht等人^[1]第一次报导了利用红宝石激光器作光源进行物质的显微光谱分析。1963年, Jarrell-Ash公司生产了第一台激光显微分析商品仪器, 取名为激光显微探针^[2]。1964年, 东德Zeiss厂也研制成功。此后, 激光显微光谱分析便迅猛地发展起来了。

我国的激光显微光谱分析研究工作开始较早。1966年就已用自制的实验室仪器进行了碳粉中47种元素的检测限研究工作^[3]。1966年, 四机部第十一研究所开交流会推广研制成功的激光显微分析仪。冶金部北京矿冶研究院、冶金部桂林地质研究所、地质部地质矿产研究所、江苏地质局南京仪器室等单位都陆续开展工作。

1973年以来, 国内已先后在天津、南京、合肥、哈尔滨、北京、昆明等地召开过激光显微光谱分析的专业交流会。1976年以来, 又先后在吉林、北京、合肥、南京、天津等地召开过商品型激光显微分析仪的研制成果鉴定会。目前, 国内地质、冶金、核能、机械、建材、电子工业、理论研究, 都已广泛地使用此项新技术, 自制和引进的激光显微分析仪估计已近百台。

二、原理和特点

激光显微光谱分析的基本原理, 是用一个特制的物镜把激光束聚焦到试样的微区分析部位上, 使微克量级的物质原子化, 形成微等离子体。如果激光功率足够大, 等离子体便同时激发发光。如果功率不够大, 可通过一个火花放电间隙而激发发光。发出的光引入光谱仪进行发射光谱分析。

表1 光谱分析不同任务最适用的激发光源

分析任务	试样状态	适用的激发光源
常量分析	导电固体 溶液	火花或辉光放电 等离子炬
痕量分析	粉末 溶液	电弧 等离子炬
超痕量分析	富集杂质的溶液残渣 富集杂质的溶液	电弧或火花 等离子炬
显微分析	固体微区	激光
表层分析	固体表层	辉光放电

激光显微光谱分析与普通发射光谱分析方法相比, 其最大特点是可以对直径为10—250微米的微小区域进行显微分析, 损耗样品仅数微克。它在发射光谱分析中的地位如表1所示。

激光显微光谱分析作为一种显微探针技术, 与另两种显微探针技术的比较如表2。

表 2 三种显微探针分析技术的比较

项 目	激 光 探 针	电 子 探 针	离 子 探 针
	聚焦 + 发射 激光束 + 光谱仪	聚焦 + x射线 电子束 + 谱仪	聚焦 + 质谱仪 离子束
仪器价格比例	1	4	8
分析元素范围	除气体、卤素以外的元素	原子序数 > 5 的元素	全 部 元 素
分析微区直径(微米)	10~250	0.2~2	1~5
最小分析深度(微米)	10	< 1	< 1
试样最小消耗量(克)	10^{-8}	10^{-12}	10^{-13}
绝对检测限(克)	10^{-11}	10^{-18}	10^{-19}
相对检测限(ppm)	10~100	100~1000	1~10
试样处理手续	简 单	复 杂	复 杂
仪读所需真空(托)	不 需 真 空	10^{-5}	10^{-8}

三、仪 器 设 备

全套的激光显微光谱分析仪器由激光显微分析仪(又称激光探针仪)和光谱仪两大部份组成。光谱仪要求聚光本领大,国内大多配用中型棱镜摄谱仪,国外大多配用中型光栅摄谱仪。日本电子光学公司专为其JLM-200型激光探针仪设计了一种1.25米焦距的大孔径、大面积光栅的中型摄谱仪,色散率、分辨率、聚光本领都比较大。美国Jarrell-Ash公司为其Ⅲ型激光探针仪配了一种照相和光电两用的光栅光谱仪,以便在日常定量分析中能够采用快速、精密、灵敏的光电直读技术。

激光显微分析仪通常为两件设备,一件是激光显微瞄准仪,另一件是电源控制柜。瞄准仪类似于一台显微镜,内装小型激光器,变换光学系统后可使激光经显微物镜聚焦到预先瞄准好的试样分析微区上。试样微区上部有一对辅助激发电极。聚焦激光束打中微区而产生的微等离子体通过电极间隙时,预先加上的高压击穿而放电激发。不用辅助激发的高功率激光直接激发产生的光谱,谱线

宽,检测限差。但使用辅助放电激发后,易引入电极污染。电源控制柜供给激光器、辅助激发和显微镜照明三者的电源。

国内先后试制成功的商品型激光显微分析仪有南京地质仪器室的JXF-74型(钕铝石榴石激光器)、吉林光学仪器厂的YJG-1型(无机液体激光器)、北京光学仪器厂的WPJ-1型(红宝石激光器)、芜湖光学仪器厂的WJX-1型(钕玻璃激光器)和南京西善桥激光仪器厂的JWT-Ⅲ型(钕铝石榴石激光器)。国内引进较多的外国仪器为东德Zeiss厂的LMA-1型(钕玻璃激光器)和LMA-10型(红宝石激光器)。

四、定 性 分 析

利用激光光谱法进行物质成份的显微定性分析,比电子探针要方便得多,因而日常使用极广泛。其优点除了仪器价格便宜外,还有试样尺寸不限,不必经过切片、镶样、抛光等繁杂的制样手续,金属元素的检出限比电子探针低。日常的显微定性分析试样可分为四种类型^[4]: ①微小样品,尺寸很小,不能进行常规定性分析者; ②珍贵样品,尺

寸虽大,不能进行破坏者;③微区分析样品,要求对样品上指定的微小部位进行分析者;④表层分析样品,要求只对样品的表面涂层进行分析。

激光显微光谱定性由于采用了辅助火花激发,离子线常常比原子线更强,这一点与通常的电弧光谱定性不一样,需要注意。各元素的灵敏线波长及其检出限,可参见文献^[5]。

上海测试技术研究所研制了一套激光定性谱图,是用LMA-10型激光显微分析仪和PGS-2型光栅摄谱仪拍摄的,元素谱线分强度等级,可用以粗略估量。

五、半定量分析

有时用激光光谱法进行物质微区成份的定量分析,在相似标准样品的制备、工作条件的稳定、试样性能的差异、分析精度的提高等方面遇到较大的困难,因而只能达到半定量的精确度。而在地质矿物鉴定等研究工作中,比较快速的半定量分析,又常常已经能满足任务要求。

我国的一些研究工作者对激光光谱半定量分析作了不少试验。文献^[6]提出了与标准样品相比较的“蒸发量校正法”,绝大多数激光分析结果都落在已知化学分析结果的50—200%范围内。文献^[7]报导了传统的光谱半定量“显线法”在激光显微分析中的运用情况。文献^[8]报导了“相对比值法”的研究结果。此法用人工标准求出矿物中元素含量之间的相对比值,再利用矿物中可测出元素的大体总量换算成元素的真实含量,作者将该法分析结果与化学分析值进行了许多比较。文献^[9]提出了“加权因子修正法”,以一个经验公式为基础,利用标样求出每条分析线的加权因子,再据以求出未知试样中分析元素的含量。

六、定量分析

目前,对物质的显微成份进行精确的定量分析,无论是电子探针、离子探针或激光显微光谱,都存在一定的难点。近几年,国内外不少工作者对激光显微光谱定量分析进行了研究。

在地质矿物方面,国内开展工作较多。陈寿根^[5]曾定量测定铌、钽单矿物的组成,加入锆为内标。钽、铌、铁、锰、钛、锆的分析结果绝大部分与化学分析结果符合。长春地质学院激光显微光谱科研组^[10]提出了一种基线换算定量分析法,对20多个试样进行了一千多次实验,证明可以获得较满意的结果。地科院地矿所八室用内标法测定了矿物中钙、镁与铁之间的比例^[11]。他们又在基体元素基本不变的条件下测定了磁铁矿中二氧化钛的含量^[12],单次摄谱相对均方偏差仅2.6%,与化学分析对照的相对误差为2—5%。

在金属材料方面,无漏田^[13]测定了纯铝中的银、铜、铋、锡;平野等人^[14]测定了纯铜中的钴、镍、锰;Kirchheim等人^[15]测定了铜铝合金中的铝,方法的相对均方偏差为10%。本文作者^[16]曾用激光显微光谱法定量测定了铍铜制成的手表摆轮元件中的铍,采用可变内标法,方法的相对均方偏差为3.4%。张元珠^[17]测定了中低合金钢中镍、铬、铜、铝、钼、硅、锰等元素。

在其它方面,Ishizuka^[18]测定了若干种无机物质中的稀土元素。Giovannini等人^[19]测定了动物器官和组织中的铁、钴、镍、铜、锌。Kwong等人^[20]测定低至1ppm的痕量铬,相对均方偏差为15—30%。

最近, Van Deijck 等人^[21]详细研究了激光显微光谱定量分析的误差,指出误差主要来自五个环节:①激光输出的不稳定性;②试样和标样的不均匀性;③试样蒸发

过程的不重视性；④辅助激发的不重视性；⑤信号记录过程（如光谱干板、测光）中引入的误差。他们认为，激光显微光谱分析的谱线强度重视性较差，得到的工作曲线斜率较低，严重地降低了定量分析的精密性。

七、基础研究

为了更好地认识和应用激光显微光谱分析这门新技术，从一开始就有许多工作者开展了机理探索的基础研究工作。久保田^[22]详尽地总结了六十年代的进展。此处择要介绍几项七十年代的工作。

石田和久保田^[23-26]系统地研究了金属材料激光显微光谱分析中的若干问题。他们发现，激光轰击金属产生的熔穴，分四种类型：第一类是锡、铅、锌等易熔金属，熔穴大而深；第二类是铁、钴、镍等铁系金属，熔穴大而浅；第三类是铝、银、金等金属，熔穴小而深；第四类是铜和钨，熔穴小而浅。他们发现采用氩2升/分和氧0.1升/分的控制气氛，能改善检测限。

Dimitrov等人^[27]试验了六种氩、氧气氛比例，发现纯氩20升/分时检测限最佳。他们认为其原因是减小了微等离子体的扩散速度和冷却速度。

地科院地矿所光谱组^[28]研究了不同电容量时辅助火花对样品表面的“烧伤”面积，研究了辅助火花电容、电感变化对谱线强度的影响，以及发光区内谱线强度的分布。陈寿根^[29]研究了激光-火花光源中基体的影响。Nickel等人^[30]研究了激光轰击石墨时物质的蒸发过程，以及辅助火花参数对光谱激发的影响。合肥工业大学激光科研组^[31]和丁咏雪^[32]分别探讨了辅助激发延迟加压放电的作用机理。

八、应用领域

激光显微光谱分析对样品的表面处理、导电性能等没有什么特别要求，几乎能适用于任何种类的固体样品，因此可以广泛地应用于各个领域。从1971年到1979年已出版了五部专著^[33-37]，详细介绍了激光显微光谱分析在矿物、地质、冶金、化学、电子器件、陶瓷、建筑材料、生物、医药、环境保护、考古、刑事鉴定等各个方面的应用。其中，在微细矿物的鉴定分析、微小元器件的解剖分析和珍贵考古文物的无损分析等方面，起了尤其重要的作用，是其它手段不能取代的。

九、今后展望

激光显微光谱分析是一门比较年青的技术，发展至今还不到二十年，但已经在原子光谱分析中占有一席重要的地位。

今后此门学科的发展，似应同时重视方法、仪器和机理三个方面的研究。在方法研究方面，要扩大定量分析的应用，研制适合于激光显微光谱分析的标样，研究通用性强的定量分析程序，探索少用标样的定量方法，提高定量分析的精密性和准确度。在仪器研究方面，要着重提高仪器的稳定性和操作精度。南京地质仪器室^[38]提出的双光路激光显微分析仪，可以利用外标来补偿激光输出和辅助激发的不稳定带来的误差。南京西善桥激光仪器厂等单位^[39]提出的可控硅高压延时触发电路，比LMA-10型的闸流管电路紧凑、价廉，并能提高激发精度。激光作原子化器与电感耦合高频等离子体激发光源联用，国外刚有报导，国内上海硅酸盐研究所也已开始研究。这些都是可喜的创新。我国虽已在过去五年内至少鉴定了五种型号的商品仪器，但还没有一种达到批量生产的规模，以至每年引进的激光显微分析仪依然数量不

小, 似乎已到须要改这变种状况的时候了。专用于激光显微光谱分析的大聚光本领摄谱仪和摄谱光电两用光谱仪, 在我国似亦应该开始研制。在机理研究方面, 激光微等离子

体的形成和迁移过程, 控制气氛的作用, 激光-火花二步法激发过程, 延时加压控制激发机理, 谱线轮廓及其自吸、基体效应等等, 都有深入研究的必要。

参 考 文 献

- [1] F. Brech et al., *Appl. Spectrosc.*, **16**, 2, 59 (1962).
- [2] R. M. Barnes, *Emission Spectroscopy*, 美国DH&R公司 (1976).
- [3] 声远等, 激光与红外, 1973年 第1页.
- [4] 钱勇之, «金属材料激光显微光谱分析», 全国冶金系统首次激光显微光谱分析技术交流会资料, 1980年7月, 昆明.
- [5] 陈寿根, 全国岩矿分析经验交流会文集, 505页, 科学出版社 (1976).
- [6] 地质科学院地质矿产研究所八室光谱组, 同上 493页.
- [7] 冶金工业部北京矿冶研究院, 同上, 520页.
- [8] 地矿所八室, 地质科技动态 第7期(增刊), 25 (1977).
- [9] 肖裕民、尹有祥, «激光显微光谱修正系数法半定量分析», 同(4).
- [10] 长春地质学院激光显微光谱科研组, 地质科技动态, 第7期(增刊), 37 (1977).
- [11] 地矿所八室, 同上, 30 (1977).
- [12] 地科院地质矿产所八室五组, 地质矿产研究, 6, 66 (1978).
- [13] 无漏田正雄, 化学の领域 (日文), **28**, 391 (1974).
- [14] 平野治男等, 分析机器 (日文), **12**, 557 (1974).
- [15] R. Kirchheim et al., *Anal. Chem.*, **48**, 1505 (1976).
- [16] 钱勇之, 稀有金属, 第6期, 55 (1979).
- [17] 张元珠, «激光微区光谱仪在钢铁分析中的应用», 同(4).
- [18] T. Ishizuka, *Anal. Chem.*, **45**, 538 (1973).
- [19] E. Giovannini et al., *Anal. Chem.*, **48**, 1517 (1976).
- [20] H. S. Kwong et al., *Anal. Chem.*, **51**, 428 (1979).
- [21] W. Van Deijck et al., *Spectrochim. Acta*, **34B**, 359 (1979).
- [22] 久保田正明, 分光研究 (日文), **20**, 241 (1971); 中译文见«稀有金属»1973年 第1期 第77页, 或«理化检验化学分册»1979年第2期第44页.
- [23] 石田良平等, 分光研究 (日文), **21**, 16 (1972).
- [24] 同上, **21**, 93 (1972).
- [25] 久保田正明等, 分光研究 (日文), **23**, 74 (1974).
- [26] 同上, **24**, 89 (1975).
- [27] G. Dimitrov et al., *Mikrochim. Acta*, **1**, 503 (1979).
- [28] 地科院地矿所第八室光谱组, 分析化学, **3**, 1, 17 (1975).
- [29] 陈寿根, «关于激光-火花光源中基体影响的探讨» 同(4).
- [30] H. Nickel et al., *Spectrochim. Acta*, **33B**, 675 (198).
- [31] 合肥工业大学激光科研组, «激光显微光谱分析仪辅助激励延时加压的讨论», WJX-1型激光显微光谱分析仪鉴定会资料, 1978年9月合肥.
- [32] 丁咏三, «对激光显微光谱分析中辅助火花延迟放电问题的初步看法», 同(4).
- [33] Н. Б. Королев и ДР., Эмиссионный Спектральный Микроанализ, 苏联 «МАШИНЫ» 出版社 (1971).
- [34] H. Moenke et al., *Laser Micro-spectro-chemical Analysis*, 英国 Adam Hilger 出版社, (1973).
- [35] C. A. Andersen 主编, *MicroProbe Analysis*, 美国 Wiley Interscience 出版社, (1973).
- [36] R. H. Scott et al., *Appl. Atomic Spectroscopy* (E. L. Grove 主编), Vol. 1, Chap. 2, (1978).
- [37] K. Laguna, *Analytical Laser Spectroscopy* (N. Omenetto 主编), Chap. 2 (1979).
- [38] 阮雍生、刘志, 分析化学, **8**, 4 363 (1980).
- [39] 李川深等, «可控硅高压延时触发电路的原理及其在激光微区探针仪器中的应用», 同(4).

核燃料中微量希土元素的原子发射光谱分析

周 国 君

(中国科学院原子能研究所)

许多希土元素,特别是Gd、Sm、Eu、Dy的热中子俘获截面很大^[1]。核燃料中如存在这些元素将影响中子的充分利用,含量较高时会影响核反应进行。一般说,含量不宜超过 $10^{-4}\%$ 量级,因此对其产品必须进行监测。

核燃料中希土元素的分析方法主要有中子活化法、质谱法、X-射线激发光学荧光光谱法和原子发射光谱法等。这几种分析方法的灵敏度列于表1。其中以中子活化法灵敏度最高,火花源质谱法次之。原子发射光谱法虽灵敏度不如它们高,但已能满足分析要求,又由于设备简单,操作方便,速度快,所以它至今还是核燃料中微量希土元素分析最普遍和最常用的方法。在发射光谱分析中,最先使用的是化学光谱法^[6,7],后来又使用直接光谱法。

表 1 核燃料中微量希土元素几种分析方法灵敏度比较(ng)

元 素	中子活 化法 ⁽²⁾	火花源质 谱法 ⁽³⁾	X-射线 激发 ⁽⁴⁾ 光学荧光 光谱法	原子发射 光谱法 ⁽⁵⁾
La	2			2
Ce				30
Pr		~0.25	1.4	30
Nd				30
Sm	0.05		2.7	50
Eu	0.001		2.7	2
Gd	0.5	~0.25	0.7	20
Tb		~0.25		100
Dy	0.03		0.7	20
Ho	5	~0.25		20
Er				10
Tm		~0.25		20
Yb		~0.25		1
Lu				1

一、化学光谱分析法

它是核燃料中微量希土元素的常用分析方法。首先用化学分离方法把微量的希土元素从大量的铀、钍、钷基体中分离出来,然后纯化,最后用光谱法测量。

(一) 微量希土元素的化学分离浓缩

1. 沉淀法 沉淀法分离浓缩核燃料中的微量希土元素,资料介绍仅在分析铀时使用。它是基于希土元素与氟离子形成难溶的化合物沉淀、铀与氟离子络合形成可溶性络合物。沉淀中使用的沉淀剂主要有HF^[15,38]和NH₄F^[19,39,40]。草酸不宜用来从大量铀基体中分离微量希土。因为在大量铀基体中,草酸沉淀希土元素不完全。有大量铁、铝、铈、钽、钨、钼等元素共存时,也会产生同样的影响。原因是生成复杂的不易离解的可溶化合物所致^[41]。

为了使微量希土元素完全沉淀,常常在沉淀时加入一定量的载体共沉淀希土。载体的选择,第一要与所用的沉淀剂形成难溶化合物,第二要与分离的希土元素具有近似的离子半径,能与希土元素形成混晶。一般常用钼或钇作载体。如果它们也是待分析的元素,则可用钍作载体,在希土元素与大量铀基体分离后,再把钍分离掉^[39]。

2. 溶剂萃取分离法 溶剂萃取法在希土元素与大量铀、钍、钷基体的分离中经常使用。所用的萃取剂主要是有机磷化合物、

有机胺化合物和醚类化合物。它们对铀、钍、钷的萃取率很高,选择性很好。分离铀时,主要用磷酸三丁酯(TBP)^[8,14,22,26]和乙醚^[6,7,11,18,25]。分离钷时,主要用三辛胺(TNOA)^[30]和三月桂胺(TLA)^[27]。分离钍时,主要用乙醚和五醚^[9-11,64]。萃取剂的稀释剂主要用四氯化碳、煤油、苯和二甲苯等。

溶剂萃取色层分离效果更好^[61,62],而且减少液-液萃取时常用的大量盐析剂。色层柱的固定相担体主要用聚三氟氯乙烯(Kel-F)粉和纤维粉。

上述两种分离方法,在希土元素与大量铀、钍、钷基体分离后,须进一步纯化除掉残存基体和其它的杂质元素。为此常用 $H_2C_2O_4$ ^[10,15,23,26]和 NH_4OH ^[6,19,22]沉淀希土元素与其它杂质分离。或用TTA萃取希土^[11]或用8-羟基喹啉萃取除铁、镍、铜、锰和钴等元素^[9,14]在用 NH_4OH 沉淀希土元素时,为了隐蔽微量铀和钍,可加入适量的水杨酸或磺基水杨酸^[22]。为了隐蔽钙和镁,可加入少量硫酸羟胺^[23]。

3. 离子交换法 离子交换分离法在

从大量铀、钍、钷基体中分离浓缩微量希土元素,也是一种比较简便的方法。其中希土元素与钍、钷的分离常在硝酸介质中用阴离子交换分离^[28,29,31,32]。此时钍、钷形成络合阴离子吸附在树脂上,希土元素和一般杂质元素通过柱子。希土元素与铀的分离,阴、阳离子交换都可使用。阴离子交换分离,主要在盐酸介质中进行^[12,21],铀形成络合阴离子吸附在树脂上,希土元素和一般元素通过柱子。阳离子交换分离,主要在硫酸介质^[13,24]和氢氟酸介质中进行^[16]。铀分别与硫酸根和氟离子形成络合阴离子通过柱子,希土元素和一般杂质元素吸附在树脂上。在铀基体基本洗净后,改用稀盐酸淋洗残存的铀和一般元素或先用含乙醇的盐酸溶液有效地洗掉残存铀和铁、铜、铝、锰、镍等元素,然后用盐酸继续洗钙和锶,最后洗下希土元素^[63]。

(二) 希土元素的光谱激发测量

1. 光谱激发方法和灵敏度比较 化学分离浓缩后的微量希土元素的光谱激发方法主要用溶液干渣激发法和粉末激发法。现将这两种方法和直接光谱分析法的灵敏度列于

表2 几种激发测量方法的灵敏度($10^{-9}g$)比较

元 素	溶 液 干 渣 法			粉 末 直 流 电 弧		直 接 分 析 法	
	铜火花 ⁽⁵⁾	石墨火花 ⁽¹¹⁾	交流电弧 ⁽²⁴⁾	LiF-AgCl ⁽²⁸⁾ 混合载体	CsF载体 ⁽⁴⁵⁾	载带法 ⁽³⁵⁾	阴极区法 ⁽³⁷⁾
La	2	200	10		80		250
Ce	30	200	30	100	80		
Pr	30		62	100	40		
Nd	30	200	30	50	40		2500
Sm	50	200	30	50	40	200	2500
Eu	2	30	10	10	40	50	250
Gd	20	30	12	10	160	100	500
Tb	100		62	100	160		5000
Dy	20	30	25	50	80	100	250
Ho	20		12	50	40		2500
Er	10		20	25	20		2500
Tu	20		10		40		250
Yb	1		1.2	1	0.8		50
Lu	1		1.2	25	40		250
Y	0.5	5	16		40		100
Sc	1	5					100

表2。

2. “外加基体”和“载体”的作用 为了提高希土元素光谱分析灵敏度和精密度,人们常常在光谱激发时加入一定量的“外加基体”或“载体”,使希土元素加快蒸发和稳定弧焰。

1) 溶液干渣激发的“外加基体” 溶液干渣激发是将分离浓缩后的希土溶液滴在预先用1—2%的聚苯乙烯苯溶液封闭好的平顶石墨电极上,烤干后用电弧或火花光源激发,或滴在铜电极上激发。

在这种激发中常用的“外加基体”有铍^[11]、钾^[22]、钡^[24]、铟^[43,44]的氯化物。C. Feldman^[11]用铍作“外加基体”时,发现不但灵敏度提高了,而且样品溶液和标准溶液成分不同造成的影响消除了。邓勃^[22]用氯化钾作“外加基体”时也发现类似作用,不但希土元素的谱线强度增强了,而且少量磷共存时对分析线对强度比的影响也消除了。我们在分析铝合金中的希土元素时发现用不同的“外加基体”,希土元素的蒸发速度有所不同,而且蒸发曲线形状也不一样^[44]。

2) 粉末激发的“载体” 粉末激发系将分离浓缩后的希土元素样品与石墨粉混合,加入一定量的“载体”,装在Scribner型石墨杯电极中激发。所用的“载体”主要有CsF^[31]、NaCl^[48]和LiF—AgCl混合“载体”^[25,28]。

Z. Radwon等人^[31]比较了AgCl、Ga₂O₃、NaCl和CsF的作用,选用了CsF。他们对“载体”量的影响也作了研究,发现当“载体”浓度低时,主要激发碳化合物的带状光谱,产生较强的连续背景,希土元素谱线很弱。但“载体”浓度太高时,希土元素蒸发较慢,燃弧30秒后才开始蒸发,而且持续时间较长。当“载体”浓度适当时,希土元素在燃弧15秒钟内便可蒸发完全,谱线强度较大。

二、直接光谱分析法

由于希土元素氧化物沸点较高,且比较接近于铀、钍、钇氧化物的沸点,因而曾被认为直接光谱法分析这些基体中的希土元素较为困难。但后来人们试验说明,直接光谱法能分析这些基体中的希土元素,但灵敏度较化学光谱法低。

A. Mykytiuk等人^[34]用AgCl作“载体”直流电弧激发,分析二氧化钍中的铀、钍、钍、钍、钍和钍。取样10毫克,灵敏度为5—20ppm。J. R. Nelms等人^[35]也用同样方法分析纯二氧化钍中的铀、钍、钍和钍,用样100毫克,灵敏度:铀、钍为1ppm,钍为0.5ppm,钍为2ppm。这方法成功地用于核纯二氧化钍生产的常规分析。

R. Arni等人^[46]报道他们用“阴极区”摄谱法,直接分析铀中39个元素,测量了弧温、电压、电子密度、原子密度在放电间隙的分布。实验说明“阴极区”比阳极处弧温高1000°K,电子密度约高3倍,杂质元素谱线密度约大4倍,而基体元素谱线强度则低2倍。他们还报道用“阴极区”分析铀、钍和钍中的希土元素及钍和钍^[36],为了提高希土元素的蒸发速度,在样品中加入4%氟化物。此外还发表了用“阴极区”法直接分析磷酸盐矿石中50多个元素(包括希土元素钍、钍和钍)以及用“阴极区”法将U₃O₈作基体分析P₂O₅中47个元素(包括希土元素)的报告^[37]。

三、“共存元素”对微量希土元素光谱分析的影响

希土元素光谱激发时容易受“共存元素”的干扰。当“共存元素”含量较高时,会抑制希土元素的光谱激发,减弱谱线强度。这种影响的程度对不同希土元素或同一