

自 然 科 学 著 作

# 动态平衡式 空心阴极光源

周 开 亿 著

冶金工业部钢铁研究总院  
《空心阴极》学术委员会

## 内 容 提 要

本书主要是著者在全国性刊物以及学术会议上发表的、有关动态平衡式空心阴极光源的论文集。这次出版时,著者对原文作了修订和补充。

本书可供冶金、机械、地质、环保、化工、食品、原子能、农业、医药卫生、仪器仪表以及科学研究等部门从事发射光谱分析的技术人员、工程师、管理人员、研究人员、设计人员、维修人员、工人以及高等、中等院校相近专业的教师、学生以及实验人员参考。

## 动态平衡式空心阴极光源

(学习班专用讲义)

周开亿 著

---

编辑者:《空心阴极》学术委员会

(北京市学院南路24号14室)

出版者:冶金工业部钢铁研究总院

(北京市学院南路24号)

印刷者:北京市妙峰山印刷厂

(北京市门头沟区妙峰山公社)

---

字数: 75000 1983年5月第1版 工本费: 1.00元

# 愿 出 版 成 功

钱 振 彭

(一九八二年八月十八日)

随着光谱学的发展，光谱分析的应用范围逐步扩大。其间历史，已有百年。及至近年，在工业生产上的应用，已占分析量的百分之六、七十。在我国虽尚未达到同样的普及，但考诸劳动生产率之提高，光谱分析工作也需大力发展，应毋庸置疑，这也是分析工作者应规划的要务。

低气压放电之应用随着光谱分析的发展而日趋广泛。它已成为一个重要课题，须由光谱分析工作者所掌握。

周开亿同志之来钢铁研究总院工作，已在我调离之后，由孙永定同志介绍，得相认识。得知他原先致力于高分辨率光谱工作，后来则从事空心阴极光源光谱分析，殆已近二十载矣。发射光谱分析用的空心阴极光源是低气压下放电之一种。由于这种光源能够提供较电弧或火花为好的检出限，更适用于作痕量分析。样品可以不经化学处理，迳即激发分析，较诸化学光谱法，有避免污染、空白值低等优点。周开亿等同志对此种光源，苦心钻研，制成ZKG—I型自动空心阴极光源装置，定型生产，推广应用，并已经被国家评定为优秀创造发明。据此可以认为，凡欲工作有所成就，必须持之以恒，十年不长，逐步深入，方可见效与。

为了使光谱分析工作者掌握空心阴极放电的基础理论及实际应用，周开亿同志又主持编写有关书籍三种，书名《空

心阴极放电及其应用》，《动态平衡式空心阴极光源》，《空心阴(阳)极光源在我国的应用》。此事得到钢铁研究总院领导的支持，予以印行。阅读书中内容，不局限于发射光谱分析用的空心阴极光源，并涉及空心阴极放电的其它方面，尤其对放电的机理作了详细的讨论，必将有助于有关工作者学术水平的提高。愿预期出版之成功。

---

#### (上接第IV页)

经现场测试，光源性能达到如下指标：

(一) 气压自动控制，保证波动 $<2\%$ ；

(二) 网路电压或灯内阻变化 $15\%$ ，灯电流变化 $\leq 1\%$ ；

(三) 激发稳定度：铜空心阴极，采用CuI2492.1埃与CuII2489.6埃线对；一根铜电极摄谱100条，黑度差的标准偏差为0.016，相对标准偏差为 $2\%$ ；五根铜电极摄谱100条，黑度差的标准偏差为0.030，相对标准偏差为 $3.2\%$ ；

(四) 检出限：对多数元素来说，相对检出限 $10^{-8}$ — $10^{-6}\%$ ；绝对检出限 $10^{-6}$ — $10^{-11}$ 克。

光源已应用于沈阳冶炼厂、四机部一四四六研究所、钢铁研究总院等科研和生产单位的日常分析工作。对高温合金、纯金属、超纯材料及半导体材料等进行了分析，经过一年多的实践证明，该光源性能稳定、检出限低，操作简便、安全，光源设备已达到目前七十年代先进水平。”

## 代 前 言

### ——同行专家、学者对“动态平衡式空心阴极光源”的报道和评价

一、《分析化学》杂志编辑委员会常委、中国科学院应用化学研究所副研究员黄本立等，为三十周年国庆写的《原子光谱分析三十年》一文中写道：

“周开亿<sup>[81]</sup>设计了一套‘动态平衡式空心阴极’，并用来分析过高温合金中的微量元素。”（引自《分析化学》杂志1979年第5期380页）

二、美国化学会会员、南开大学副教授戴树桂主编的《仪器分析》一书对“动态平衡式空心阴极光源”的评价：

“空心阴极光源是纯物质及非金属元素分析中提高灵敏度的有效途径之一。但是，由于所使用的整个真空系统的装置比较复杂、昂贵，制造和使用上都不方便，每换一个电极就得破坏一次真空系统，同时工作中要消耗液氮，因而长期以来得不到广泛的应用。”“遵照毛主席‘中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平’的教导，经过多年来的反复实践、探索，对原有的系统进行改进，提出了‘动态平衡式空心阴极光源’，用工业氩气代替光谱纯氩气；在通入一个大气压的载气下换电极；改革了真空系统，采用机械泵抽真空达 $10^{-2}$ 毫米汞柱，余下的空气再用载气稀释到一个大气压，然后用机械泵抽气至极限真空

度，所得到的结果与国外相似。其优点是结构简单，制作容易，工作时不需要液氮，且可在不破坏真空下换电极，操作方便，易于掌握，也可采用垂直式的空心阴极放电管。因而，使空心阴极光源的应用获得了新的发展。”（引自《仪器分析》上册，108—109页，人民教育出版社，1978年10月出版）

三、武汉大学化学系论文《空心阴极光源在高纯四氯化硅分析中的应用》中，对“动态平衡式空心阴极光源”的评论和引用：

“文献〔1〕〔指周开亿，理化检验通讯（化学分册），（3），49（1974）。〕提出了一种动态平衡式空心阴极光源。这种光源以氩气代替氮气作载气，以动态平衡式代替复杂的循环式，系统较简单，操作较方便。我们从现有条件出发，动手组装了空心阴极光源，并采用这种光源对高纯四氯化硅中铜、铁、钴、镍、锰、铬、钒、铂等八个杂质元素的光谱测定做了些探索，实验证明，采用这种光源稳定性较好，灵敏度比一般电弧或火花光源提高一个数量级以上。”（引自《冶金分析》杂志1982年第1期58—59页）

四、有北京钢铁学院教授钱振彭、有色金属研究总院高级工程师潘凤仪、沈阳冶炼厂高级工程师吴锦瑛、黎明机械公司高级工程师许国敷和钢铁研究总院高级工程师姚影澄等签字的《ZKG—I型自动空心阴极光源》鉴定意见书中写道：

本装置是“根据国外公开发表的资料和空心阴极放电基础理论的研究，本着取长补短、大胆创新的精神，在国内首先研制成功了具有一定自动化程度的空心阴极光源，填补了国内空白，为这项技术的应用开创了新路。

（下转第Ⅱ页）

## 目 录

1. 空心阴极光源及其在发射光谱分析中的应用..... (1)
2. 动态平衡式空心阴极光源..... (30)
3. 多阴极高温空心阴极灯在灼烧纯化石墨电极中的应用  
..... (42)
4. 动态平衡式半自动空心阴极光源..... (47)
5. 氦和氩对空心阴极光源发射的灵敏线强度的影响  
..... (60)
6. 双光束发射光谱分析..... (78)
7. 用于发射光谱分析的自动空心阴极光源装置..... (87)

---

### 附 注

本书可以公开的内容, 已用第7篇文章的题目《用于发射光谱分析的自动空心阴极光源装置》发表在 国际性杂志 *Spectroscopy Letters*, 第16卷第8期(1983年)上。

## Contents

|                                                                                                                        |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Hollow-Cathode Source and Its Application in Emission Spectral Analysis .....                                       | ( 1 ) |
| 2. Dynamic Equilibrium-type Hollow-Cathode Source Device.....                                                          | (30)  |
| 3. Application of Multi-Cathode High Temperature Hollow-Cathode Lamps to Graphite Cathode Purified by Heating.....     | (42)  |
| 4. Dynamic Equilibrium-type Semi-Automatic Hollow-Cathode Source Device.....                                           | (47)  |
| 5. Effect of Helium and Argon on Intensity of Sensitive Lines for the Elements Emitted by a Hollow-Cathode Source..... | (60)  |
| 6. Emission Spectral Analysis with Double Beam .....                                                                   | (78)  |
| 7. Automatic Hollow-Cathode Light Source Device for Emission Spectral Analysis .....                                   | (87)  |



# 空心阴极光源及其在发射光谱分析中的应用\*

空心阴极光源，是发射光谱分析中很有发展前途的一种新型光源，它的检出限低、放电稳定性高。本文对这种光源发展的原因、历史以及目前国外发展的状况作了一个总的评述。为了便于读者了解和制作这种光源，在文后附录了这种光源的激发机理说明和抽气系统、循环系统、充气系统、供电系统等图表。

## 一、问题的提出

根据近代数理统计对发射光谱分析整个过程的研究<sup>[1-3]</sup>，证明：光源（指它所产生的试料的蒸发和激发过程）是产生光谱分析误差的主要因素，也是影响再现性的主要矛盾。因此，要提高光谱分析的精密度，首先应当解决光源问题。近年，不少研究者设计出由电子仪器控制的光源<sup>[4, 5]</sup>，就是一条途径。另一方面，理论证明<sup>[6, 7]</sup>，在现有光谱分析方法中，影响检出限的主要环节，也来自光源。即在现有光源中，分析元素的原子在发光等离子体中的激发率、电离度以及激发原子在发光等离子体中的“平均寿命”还很低。应用等离子体喷焰和光谱载体<sup>[8-11]</sup>，常常是解决这个问题的一些办法。从这里我们可以看出，设计一种稳定性好、激发

---

\*本文原载《理化检验通讯》1966年第3期，82—89页。

率高、原子扩散率低、试料的蒸发和激发都能很精细地调节的光源，具有重要的意义。

## 二、历史的沿革

空心阴极中的发光现象是帕邢(Paschen)在1916年首先报道的<sup>[12]</sup>。这种光源的特点是：激发稳定性好，原子的电离度和激发率高，产生的光谱线宽度小(仅次于原子束线)。以后，休勒(Schüler)又对放电管作了重要的改进<sup>[14]</sup>，使它能适用于各种研究的需要<sup>[15—18]</sup>。同时，纳于代(Naudé)<sup>[19]</sup>，坎贝尔(Campbell)<sup>[20]</sup>，埃德林(Edlen)<sup>[24]</sup>，麦克纳利(Macnally)<sup>[25]</sup>，伯克斯(Birks)<sup>[31]</sup>等人进行了热空心阴极放电灯中卤化物光谱的观察以及卤素、碱金属的测定；甘勒斯朱芝(Güntherschulze)<sup>[26]</sup>，隆佩(Lompe)<sup>[27]</sup>等人对空心阴极中气体放电的某些光学和电学特性进行了观察和研究；弗里斯(Фриш)等人利用空心阴极灯来作氮-氩混合气体的分析<sup>[21]</sup>；里持施尔(Ritschl)<sup>[22, 23]</sup>研究了典型的冷空心阴极(用液态空气冷却)的若干特性，并作了铝的火花光谱的研究(他在帕邢的基础上<sup>[13]</sup>进一步设计出了双阳极空心阴极灯)。莫菲尔斯(Monfils)<sup>[28]</sup>，罗森(Rosen)<sup>[34]</sup>等人还用空心阴极灯来测定钢中的气体和其它一些元素。托兰斯基(Тланский)<sup>[29]</sup>和科罗列夫(Королев)<sup>[30]</sup>对各种类型的空心阴极灯作了比较系统的研究和总结。1954年利特尔(Little)和恩格尔(Engel)等人提出空心阴极灯中电子二次发射的激发机理<sup>[32]</sup>。两年后，格罗莫夫(Громов)通过某些有机物(如乙醇)在空心阴极中的吸收效应，进一步验证了这个理论<sup>[33]</sup>。其后，波格丹诺娃(Богданова)等人进行了氖原子在空心阴

极中激发度的测量,并提出了若干理论解释<sup>[35,36]</sup>。1960年,杜比尼娜(Дубинина)和佩季耶娃(Пытьева)对空心阴极中电子发射的若干特点进行了研究<sup>[31]</sup>。次年,曼德尔施塔姆(Мандельштам)从理论上探讨了发射光谱分析的检出限问题。同时,证明空心阴极中的检出限,约比一般直流电弧低一个数量级<sup>[6]</sup>。近年来,利用空心阴极灯降低发射光谱分析检出限的问题已有广泛的发展,并解决了测定一系列元素检出限不够低的问题。如测定二氧化锆<sup>[38]</sup>、二氧化钛<sup>[41]</sup>、钨及其氧化物中的杂质<sup>[57]</sup>;测定各种原材料中的硫和卤素<sup>[39,40,60]</sup>以及其它重要材料中的杂质<sup>[42,43,57-59]</sup>。最值得注意的是,通常检出限较差的锌从 $10^{-2}\%$ 降低到 $10^{-6}\%$ ,镁的检出限甚至接近于理论检出限的下限( $10^{-18}$ 克)<sup>[42]</sup>。表1所列为文献<sup>[42]</sup>采用的三种方法检出限的比较。

采用空心阴极灯测定时,可以省去浓缩杂质的化学处理。因而,简化操作手续,避免可能的沾污,节省化学试剂。其次,由于空心阴极灯的发光很稳定,因而有较好的再现性,在某些情况下,甚至还可以用谱线绝对黑度来进行分析。当元素含量为 $10^{-4}$ — $10^{-8}\%$ 时,分析的相对标准偏差不超过20%<sup>[1]</sup>,这是其它光谱分析方法不易实现的。目前,尽管空心阴极光源的应用还不够普遍,但已引起世界各国光谱分析工作者广泛的注意,正在日趋完善和发展中。

### 三、空心阴极灯的简单介绍

所谓空心阴极灯就是阴极为一圆筒的低压气体辉光放电灯,它的阳极的结构和形状对放电来说,一般没有什么特殊的意义。所谓设计不同类型的空心阴极灯,实际上,就是在阴

表 1 检出限的比较〔42〕

| 元 素 | 分析线波长(埃)  | 检 出 限 ( $10^{-9}$ 克) |      |       |
|-----|-----------|----------------------|------|-------|
|     |           | 空心阴极                 | “烟火” | 载体蒸发法 |
| Al  | I 3092.7  | 10                   | 10   | 500   |
| Ag  | I 3280.7  | 0.03                 | —    | 5     |
| B   | I 2497.7  | 1                    | 10   | 1     |
| Be  | II 3130.4 | 0.03                 | 0.2  | 10    |
| Cd  | I 2288.0  | 30                   | 200  | 7     |
| Co  | I 3453.5  | 0.3                  | 50   | 100   |
| Cr  | II 2835.6 | 1                    | 5    | 300   |
| Cu  | I 3247.5  | 0.03                 | —    | 30    |
| Fe  | II 2599.4 | 3                    | 50   | 100   |
| Ga  | I 2943.6  | 0.03                 | 100  | —     |
| K   | I 7664.9  | 10                   | 10   | 200   |
| Li  | I 6707.8  | 0.1                  | 0.2  | 10    |
| Mg  | I 2852.1  | 0.0001               | 0.1  | 50    |
| Mn  | I 2794.8  | 0.03                 | 2    | 100   |
| Na  | I 5889.9  | 0.03                 | 10   | 50    |
| Ni  | I 3050.8  | 1                    | 10   | 200   |
| P   | I 2535.6  | 30                   | 2000 | 5000  |
| Pb  | I 2833.1  | 10                   | 5    | 100   |
| Sb  | I 2528.5  | 100                  | 500  | 1000  |
| Si  | I 2881.6  | 1                    | 10   | 300   |
| Sn  | I 2840.0  | 10                   | —    | 100   |
| Zn  | I 3345.0  | 3                    | 200  | 2000  |

极的大小、形状、结构以及附属装置上“百花齐放”。

空心阴极灯一般按其冷却与否而分为两类：冷空心阴极灯<sup>①</sup>和热空心阴极灯。冷空心阴极灯主要用于研究元素的超

①冷却的目的，主要是为了减小谱线的多普勒 (Doppler) 宽度。根据谱线的多普勒宽度理论〔29,30〕，在忽略速度对原子质量的影响时，谱线宽度是与绝对温度的平方根成正比，

$$2\delta\lambda = 7.18 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{T/M}.$$

因此，在  $T = 100^\circ\text{K}$  (液态空气的温度) 时，多普勒宽度约为  $3600^\circ\text{K}$  时的  $1/6$ 。

精细结构，测定原子的核自旋，核机械矩和磁矩。其次，用来研究谱线的同位素位移，研究同位素的发射光谱和原子核内力的特性；热空心阴极灯大多用作发射光谱分析的光源，因为其中的分析元素的蒸汽压强，可以达到和载气②压强几乎相当的程度<sup>[44]</sup>，因而激发出来的元素的谱线很强，对光谱分析是很有利的。另外，空心阴极灯也广泛地用作原子吸收光谱分析的光源<sup>[45, 46]</sup>和聚焦性高的电子射线的电子源<sup>[37]</sup>。

第一个热空心阴极灯是帕邢于1916年报道<sup>[12]</sup>，以后纳于代<sup>[19]</sup>作了些改进，坎贝尔又在他们的基础上，设计了一个球型的热空心阴极灯<sup>[20]</sup>，但比较适用于发射光谱分析的热空心阴极灯，还是要算柴卡（Чайка）所设计的<sup>[48]</sup>。经我们改进后的柴卡的空心阴极灯，如图1所示。

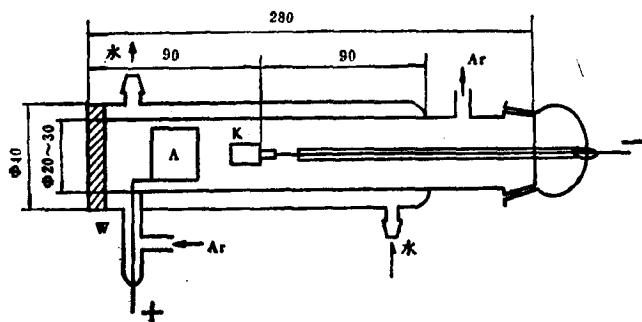


图 1 发射光谱分析用的空心阴极灯 (PJ—I型)  
(图中尺寸单位为毫米)

图1中K为阴极，一般用石墨电极车制；A为阳极，是一镍片或钽片卷成的圆筒，外径与灯的内径差不多，并用点

②载气(Carrier gas)又称“工作气体”(Working gas)、“充入气体”(Filler gas)、“放电气体”(Discharge gas)等名称。

焊机点焊在一根直径约0.5毫米的钨丝上。阳极不用圆筒，只用一根钨丝也可以。阴极用光谱纯石墨电极车制，孔径3—6毫米，孔深15—30毫米（视具体分析元素和试样而定），内装分析试样；另一端打一直径为2毫米的小孔（深约6毫米），以便安插在一根直径为2毫米的钨棒上；钨棒外边用一细石英管将它套起来，使之不参与放电。工作时，钨棒，亦即阴极的轴线，必须与摄谱仪的光轴重合。阴极孔中发出的光称为空心阴极辉光，是我们所要利用的，它从阳极孔中穿过，经石英窗透出，从而进行发射光谱分析。在摄完一个试样的光谱后，要使灯中气压与外部相等才能换上一只新的电极。

图1所示的空心阴极灯，一般用高压直流电源供电，最高输出电压约1500伏，电流约1安培。

空心阴极灯中发光的强度与气压有关，只是在不大的气压范围内，才会有最大的强度，一般气压约为1托左右。随着气压的降低，空心阴极中的发光强度也随着减小，一直到气压为0.2托时，空心阴极中的辉光才熄灭。此时，灯的电阻增加，电流强度减小，只在阴极和阳极间留下强度很弱的正柱。

当阴极的内表面仅一部分被辉光所覆盖时，增加电流强度，发光面积也成比例地增加，并保持通过阴极表面的电流密度为常量<sup>③</sup>。于是，阴极发光的总亮度便增加了。这时，阴极位降是不大的，属于所谓“正常阴极位降”的范围。同时，谱线也不发生明显的斯塔克（Stark）变宽现象<sup>④</sup>。但

---

③是希多夫（Hittorf）现象，它是德国物理学家希多夫于1883年发现的〔47〕，后人为纪念他，故称此名。

④根据光谱线宽度理论〔30〕，斯塔克变宽和多普勒变宽，常常是放电现象中谱线变宽的主要原因，在作同位素光谱分析或超精细结构研究时，要尽力避免。

是，当阴极的所有内表面都被辉光覆盖时，继续增加电流强度，就会引起极强的“反常阴极位降”。此时，阴极位降是随着电流强度的增加而增加，并立即出现光谱线的极强的斯塔克宽度，不利于工作的进行。通常，当载气是氦气时，开始出现反常阴极位降的电流密度为30毫安/厘米<sup>2</sup>。

在作特种分析时，常常还需要除去阴极上吸附的气体，这对石墨制成的阴极来说更为重要，因为石墨具有较大的吸附气体的能力。此时，可以用较大的放电电流预烧阴极，同时藉循环系统及抽气系统，将杂质气体抽出。

把欲研究的物质装入空心阴极中的方法是多种多样的。托兰斯基在研究纯锡、纯铈和纯铬时，采用了三种覆盖的办法<sup>[29]</sup>：对锡说来，是用氯化铵作焊剂，把锡焊在没有氧化物的铁空心阴极的内外表面上。在空心阴极灯放电时，灯中残存的氯化铵便逐步蒸发干净，并经过真空循环系统排出灯外，经过一定时间，就可获得纯锡的光谱；对于铈来说，是把纯铈放在铁空心阴极中熔化，使阴极腔完全被铈所充满。冷却凝固后，就用一直径略小于阴极腔径的钻头钻孔，就可获得有纯铈内表面的空心阴极；研究铬时，则是用电解法把铬镀在阴极的所有内外表面上。显然，这种“覆盖法”的应用范围是很有限的，并且不能使用较大的放电电流，因为阴极会熔化，对于那些易同阴极进行物理化学反应的金属更是如此。别里津是用溶液法把试样引入到空心阴极中<sup>[39]</sup>；用移液管把含有欲分析杂质的溶液加入到空心阴极中，然后在90°C左右的温度下蒸干溶液，就达到了目的。他并特别指出，溶液是不能加热到沸腾的，否则要引起溶液的喷溅，影响分析的正确性。麦克纳利、哈里森、罗氏<sup>[25]</sup>，以及柴卡<sup>[48]</sup>，伊万诺夫（Иванов）<sup>[41]</sup>等则是用类似于通常光

谱分析中“粉末法”把试样装入阴极空腔内（只装满腔底并压紧，有时还加入一些有机填充剂或粘合剂——如聚苯乙烯）。佩符佐夫（Певцов）〔43〕是把欲分析的杂质吸附在碳粉上，然后压成丸子放在阴极空腔底上。他的对照实验证明，用这种方法装入试样，放电最稳定。

制造空心阴极的材料，多用铜、铝、石墨或不锈钢。难熔金属如钼、钽、钨等制造的空心阴极，虽可使用较大的放电电流，但这些材料的加工比较困难。

要提高阴极的温度，除增加电流强度外，还可以把阴极的支柱作得细而长，因为实际上热量是通过支柱传递给冷却底座的。

在空心阴极放电时，应保持真空循环系统的正常工作，使灯的放电稳定。所研究物质的蒸发条件，例如电流强度、载气压强、阴极形状，大小等应选择适当。蒸发太快，会破坏灯内正常放电的气体压强，谱线强度不是增加而是削弱了。同时，还会引起谱线的自蚀；蒸发太慢，谱线强度太弱，因而不能进行分析。

近二十几年来，已设计出的空心阴极灯的种类是不少的。除上面介绍的一种较为原始的灯之外，还曾设计过用于研究多种能级跃迁产生的光谱线的、阴极长度可变的空心阴极灯〔29,36〕，用于研究离子谱线及高激发电位谱线的双阳极空心阴极灯〔29〕，汇聚光强的、阴极有纵向切口的空心阴极灯〔29〕，研究超微量元素的球形空心阴极灯〔50〕，同位素分析的空心阴极灯〔51,52〕，研究谱线的蔡曼（Zeeman）效应和斯塔克效应的空心阴极灯〔29〕等等。但是，这些空心阴极灯的应用都较为特殊，欲了解者可参见《空心阴极放电及其应用》〔69〕一书。



## 四、空心阴极光源在发射光谱分析中的应用

如上所述，最近几年来空心阴极灯在发射光谱分析中的应用已较广泛，并解决了一系列普通光源（如电弧、火花）不能很好地解决的问题。现将这些问题举例介绍，以供读者在设计、制造空心阴极灯和选择工作条件时作参考。

### （一） 情性气体的定量测定

弗里斯（Фриш）和科诺瓦洛夫（Коновалов）是最早应用空心阴极灯来解决发射光谱测定情性气体的问题的<sup>[63]</sup>，如上所述，这也是空心阴极灯在发射光谱分析中应用的最早范例。

他们实验发现，在空心阴极中氮的分子光带和氩的离子线都能同时激发。因此，选用分析线为 Ar II 4765 埃和 Ar II 4736 埃，比较线为氮分子光带的转动光谱线 4709 埃。实验证明，这些谱线的强度比与放电电流强度和气压几乎没有关系。分析时气压为 0.65 托，放电电流强度为 65 毫安，达到的定量测定氩的含量范围为 0.1—98%。

后来，格拉杜沙克（Гладушак）和什雷杰尔（Шрейдлер）成功地应用脉冲空心阴极放电来测定空气中的微量氩<sup>[59]</sup>。他们的灯的构造和柴卡的差不多，只不过阴极是铝的，因为铝抗阴极溅射效应强。分析线 He 5876 埃，气压 5 托。他们指出，选用的载气气压应尽可能小，这样可以减小光谱的背景。氩的含量为 0.2—0.05% 时，测定的相对标准偏差为 30%；氩的含量大于 0.1% 时，测定的相对标准偏差