

# 原子吸收及原子荧光分析

(译文集)

1975

3

# 原子吸收及原子荧光分析

(译文集)

《分析化学》编辑委员会编辑

\*

吉林人民出版社出版

吉林省新华书店发行

\*

1975年3月第1版

开本:  $\frac{1}{16}$

1975年3月第1次印刷

印张: 10 $\frac{1}{4}$

印数: 5,000册

字数: 233,000

统一书号: 15091·127 定价: 0.90元

## 出版说明

本译文集系由:

冶金部某院 吴廷照、高英奇等同志翻译。

冶金部广东有色研究院

隋成运、印惟仁、胡善寅等同志翻译。

蔣祖农、吕尚景、蒋敬佩、吴坤堂等同志校对。

中国科学院吉林应用化学研究所

黄本立、沈玉其、张定钊、莫胜钧、王庆元等同志翻译。

董万堂、黄本立同志校对。

# 原子吸收及原子荧光分析

(译文集)

## 目 录

|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| 多元素同时分析中新技术的应用·····                  | ( 1 )   |
| 原子荧光光谱法·····                         | ( 9 )   |
| 原子吸收分析的现状和基本问题·····                  | ( 24 )  |
| 关于原子光谱用的微波激发无电极放电管的制造和操作中的若干问题·····  | ( 42 )  |
| 空心阴极光源的调制电源·····                     | ( 48 )  |
| 非火焰原子槽在原子吸收和原子荧光光谱中的应用·····          | ( 50 )  |
| 石墨坩埚法在原子吸收光谱中应用的潜力·····              | ( 63 )  |
| 用加热的石墨管原子化的原子吸收分析·····               | ( 76 )  |
| 利用脉冲电热法使固体试样原子化进行岩石中痕量元素的            |         |
| 原子吸收测定 I、镉的测定·····                   | ( 83 )  |
| 在控制气氛中用无火焰原子化的原子吸收分析·····            | ( 87 )  |
| 钽片无焰原子吸收光谱法中最高灵敏度的寻求·····            | ( 92 )  |
| 用热空心阴极进行固体试样的原子吸收分析·····             | ( 98 )  |
| 原子吸收光谱中空气、氧化亚氮、乙炔混合火焰的利用·····        | ( 106 ) |
| 分离火焰在火焰光谱法中的应用·····                  | ( 111 ) |
| 火焰原子发射及原子吸收光谱中的金属试样直接雾化法·····        | ( 120 ) |
| 在原子吸收光谱中使用一种脉冲超声波喷雾器——燃烧器系统的研究·····  | ( 127 ) |
| 原子吸收光谱分析法·····                       | ( 133 ) |
| 利用选择调制方法分离原子共振谱线·····                | ( 144 ) |
| 原子吸收光谱中共振灯作单色仪的应用·····               | ( 147 ) |
| 多道原子荧光和火焰光度测定土壤提取物中的钙、铜、镁、锰、钾和锌····· | ( 154 ) |

# 多元素同时分析中新技术的应用

A. Walsh

近年来愈来愈多的注意力集中到可以同时测定几个元素的原子吸收分光光度计的发展上去<sup>[1-3]</sup>。这些努力只取得了有限的成功,这可以用这样的事实说明,目前在世界上使用着的一万台原子吸收分光光度计中,可能不到五十台是可以同时测定两个或更多的元素的。

关于设计适用于各种分析问题的多道仪器方面的困难,作者曾在别的地方详细讨论过<sup>[3]</sup>,可以归结为如下几点:(a)如果要得到精密的结果,一套工作条件只能适用于一个大约1:10的浓度范围;(b)有几个元素的可作测量用的吸收谱线的数目是极小的,而两根最灵敏线的灵敏度可能相差百倍以上,因而在需要分析的浓度范围较大时,就要采用不同的吸收光程以及(或)不同的试样冲淡倍数;(c)最佳的燃料混合物随不同元素而异;(d)化学干扰最小的吸收路径离燃烧器的高度也是随不同元素而异;(e)所有的光道都必须保持正确的波长调整,而这一点可能要求比单道仪器所需的更加严格的室温控制。

当然,还是有许多分析任务是可以利用一种火焰中的一条吸收光程来测定几个元素的,在这种情况下,多道仪器的设计是比较简单的。然而,对普遍的情况则并不是这样,因而在目前要发展一种用途广泛的多道仪器的前景还不是很有希望的。本文将介绍在作者的实验室中研究过的试图解决一部分上述困难中的一种途径。

## 采用共振探测器的多道分光光度计

下述的多道仪器是在用于惯常测定Mg、Ca、Cu及Ni的单道仪器<sup>[4]</sup>的基础上发展起来的结果,这些单道仪器在S<sub>1</sub><sup>[1]</sup>中报导过,已经表明该方法对于这些元素可以得到与用普通原子吸收分光光度计所得到的结果相等的灵敏度。

关于采用共振探测器的原子吸收分光光度计的设计,作者曾在最近一篇述评<sup>[8]</sup>中详细讨论过。共振探测器的一个主要特点是它不会因室温和大气压力的变化而“失调”,并且它实际上是不受机械振动影响的。因此在多道仪器中使用共振探测器提供了一个解决要保持每一光道都准确地对准相应的共振线的问题的办法。

作者的一些同事和西澳某勘探公司曾合作搞过一种同时测定矿石中的Cu、Ag、Ni、Zn、Pb及Co等元素的仪器。它的总的布局示于图1。光源放在右边,共振探测器在左边。在工作时盖上仪器的盖子使装有探测器的部分不漏光。从6个共振探测器发出的共

振辐射照到探测器的下方的6个光电倍增管上,6个通道的放大器、电源以及读出系统装在光学系统下面。



图1 装有共振灯作为单色仪的六道原子吸收分光光度计

图2是燃烧器和光源的特写镜头。燃烧器顶部的小孔是排列成这样,使得它对每一个元素都提供了适当的吸收光程长度和足够的宽度。每一通道的光学系统可选择其对应元素的最佳的离开燃烧器的高度。



图2 六道分光光度计中光源和燃烧器的布置

对Zn和Ni的测定采用高强度空心阴极灯<sup>[9]</sup>作为光源,而对Cu,Ag及Ph则用普通空心阴极灯。除了Zn和Pb以外,其他各通道都用溅射型探测器,对Zn、Pb则用加热型探测器较为优越。对Co的测定至今尚未找到可以给出满意信号噪音比的光源-探测器组合。

图2所示的那种燃烧器只能用于空气-丙烷火焰,为了减少化学干扰,本该用空气-乙炔火焰,但是设计一个满意的空气-乙炔燃烧器却至今未获成功。

然而,初步试验表明,该仪器的性能可以给出准确度为 $\pm 5\%$ 的分析结果,这对测定矿石中Zn、Pb、Cu、Ag及Ni来说是足够的了。各个吸收光程可以调节到使每个元素的吸光度都在适当的范围内。

在初步试验时,每一通道的输出都用单独的电表记录。在试样喷入火焰前各通道可以自动调节到满刻度偏转,而五个元素测定的结果可以储存并在电表上读出。当仪器在用于惯常分析时,结果可以送入一计算机内,而该仪器的设计允许在每12秒内分析多达6个元素。

希望在不久的将来该仪器将投入惯常分析,并将发表有关这仪器的性能的详细报告。

### 采用选择调制的多道分光光度计

代替上述共振探测法的另一种方法是用选择调制法<sup>[10-11]</sup>来分离各通道的共振线,其原理见图3。从某一元素的原子光谱灯发出的辐射通过一同一元素的脉冲原子蒸汽,从而引起该灯发出的原子共振线的选择调制,这样,使用一调谐在这个调制频率的交流探测系统就可以只记录共振线信号。

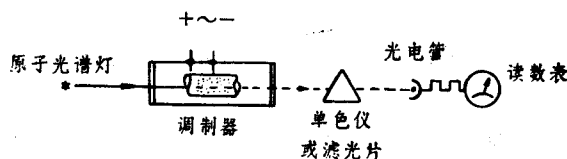


图3 选择调制法分离原子共振线的装置的示意图

图中的选择调制是用由阴极溅射产生的脉冲原子蒸汽实现的。

在早期利用这方法来作原子吸收测量的实验中,脉冲蒸汽是用一调制空心阴极放电产生的,为了避免由于放电所发射的光产生的过大的噪音,必须使用高强度空心阴极灯作为光源。图4为这方法的一种新的结构,它由一普通的空心阴极灯和一环形的调制阴极组成。用小宽度脉冲产生调制,在探测系统中采用的选通电路保证了在有调制脉冲放电时探测系统不工作,从而避免了由调制器发射出的光所带来的任何困难,在一典型装置中,调制频率为70赫,脉冲电流为100毫安,持续时间0.5毫秒,选择脉冲宽度为2毫秒。

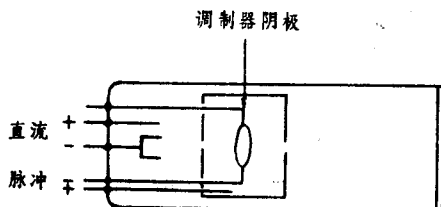


图4 与一选择调制器合并在一起的空心阴极灯的示意图

和用共振法及选择调制法分离共振线相关的一个问题,是总信号可能是由几根不同振子强度的谱线产生的。这可能导至校准曲线明显弯曲并导至灵敏度有些下降。使用一日光盲光电倍增管(其光谱灵敏度曲线见图5)往往可以得到有效的改善<sup>[12]</sup>。这提供了一个将波长在约3000埃以下的谱线的信号从波长较长的谱线的信号中分离出来的简单方法。例如它可以将Ni在2320埃附近的一组灵敏线和它在3414埃附近的一组较不灵敏的谱线分离开。在选择调制法中使用日光盲光电倍增管的另一优点是它可以大大降低由火焰发射所引

起的任何噪音,这是由于如同在图5中可以看到,火焰发射主要是由波长至3000埃以上的辐射组成。这样,对于共振线在3000埃以下的元素,从原子光谱灯发出的光在通过火焰之后,可以直接照射到日光盲光电倍增管上。对于3000埃以上的谱线一般需使用滤光片。

用这种选择调制法分离出来的光谱曾在以前讨论过<sup>[9]</sup>。对于我们研究过的大多数元素(包括Cu、Ag、Mg、Au及Ni),得到的标准曲线都和以关于选择调制分离的共振线的认识为基础所预期的相一致的。然而对于Fe,灵敏度却是低得莫名其妙,对此至今尚未找到满意的解释。

Lowe<sup>[13]</sup>研究出一种代替上述选择调制法的新方法,他曾表明可以通过采用适当的

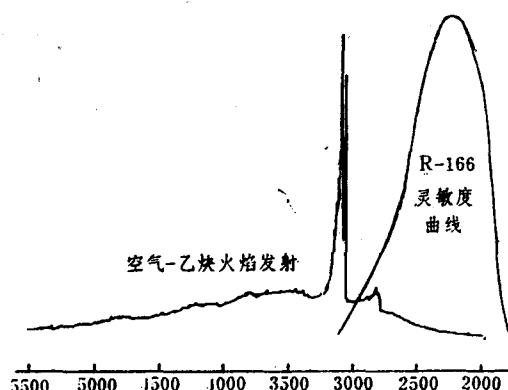


图5 Cs-Te日光盲光电倍增管R-166的光谱灵敏度曲线

工作条件用普通的空心阴极灯获得选择调制。在这方法中,空心阴极以一恒定直流电流工作,在直流上加上一系列短的大电流脉冲。每个脉冲产生的增强的溅射引起在空心阴极内部和前面产生了一团阴极材料的原子蒸汽云,通过调节脉冲的高度和宽度可以使蒸汽云变得稠密到足以差不多完全吸收掉该灯在用低直流电流工作时发射出的共振线。在两脉冲之间蒸汽云的吸收变小,从而共振线的输出强度再上升到原来用直流时的大小。在探测电路中在光电倍增管的输出侧装有一选通开关,后者由每一脉冲的开始所触发,这一开关把当脉冲发生时所要产生的大大增强的信号切掉了。图6表示如何获得调制信号的情况。

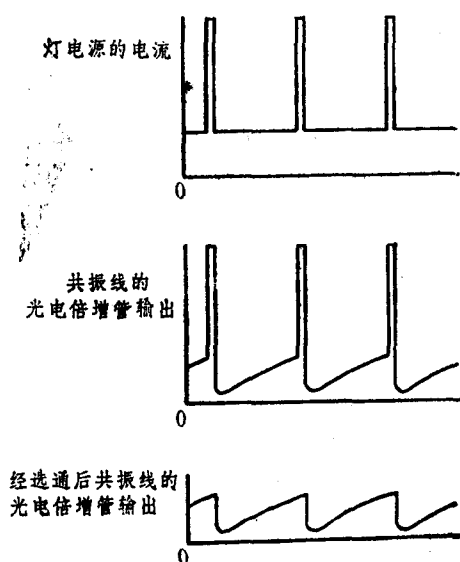


图6 说明以脉冲空心阴极放电获得共振线的选择调制的Lowe氏法的波形

Lowe 至今的经验表明, 他的方法的性能和用一个分开的调制电极所得到的相似, 而又有着不需用特殊的灯这样一个很大的优点。图 7 为使用选择调制法时所能做到的紧凑的装置。

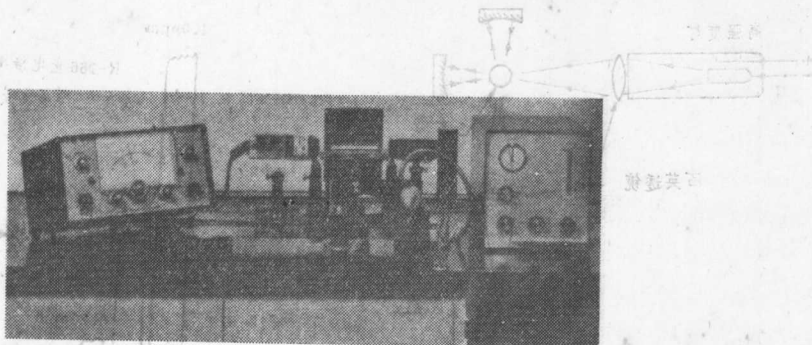


图 7 采用选择调制以分离共振线的原子吸收分光光度计

很显然, 如果采用选择调制的原子光谱灯并让通过火焰的光直接射到日光盲倍增管上, 或是 (如要分离在 3000 埃以上的谱线的话) 通过滤光片然后射到适当的倍增管上, 则图 1 所示的多道共振仪器将可变成一更简单的系统。通过火焰的光束还可能比用共振探测器时所能用的窄得多。

限制上述共振仪器和选择调制仪器的性能的主要因素是燃烧器, 在设计适用于空气-乙炔, 以及, 更理想的话, 适用于氧化亚氮-乙炔的燃烧器的问题得到解决之前, 上述类型的仪器显然是只能有有限的用途。此外, 这两种仪器没有一种是便宜的, 甚至可能不会比使用光学单色仪来分离共振线的仪器更经济。

### 使用火焰荧光的多道仪器

近几年来最重要的发展之一是显示了以测量被火焰所吸收的、接着又再发射出来的能量的办法来测量火焰吸收的可能性<sup>[14-16]</sup>。这种所谓火焰荧光测量是极有前途的, 特别是从获得高灵敏度的观点来看; 而随着高强度光源的不断发展, 将会证明对于许多分析来说这是在火焰中测量原子吸收的最好途径。最近我们曾把注意力放在是否可以使用日光盲倍增管作为探测器来测量火焰荧光, 从而对许多测量不需使用一单色仪的这个问题上<sup>[16]</sup>。这种简单系统之所以能成功地工作, 是由于火焰发射的大部分的光主要是在光电倍增管的光谱响应范围之外, 如同图 5 所示的那样, 因而不产生噪音。这种方法还有一个优点, 就是比起用单色仪来, 它可以在一个大得多的角度内收集荧光的并避免了入射狭缝的限制。它还有这样的优点, 即可以记录在探测器的光谱响应范围内的所有荧光谱线的总和, 从而提高了方法的灵敏度。这样, 在火焰荧光中, 复杂光谱 (例如过渡元素的光谱) 中的谱线振子强度低, 在某种程度上可以得到补偿, 如果几根这样的谱线可以同时被记录的话。这就提供了一个赛过普通原子吸收法的优点, 在普通的原子吸收法中, 最高的灵敏度只能用分离出有着最大振子强度的谱线来获得。

Larkins<sup>[18]</sup> 用图 8 所示的仪器得到的探测限列于表 1, 在这些实验中, 所用光源是

Lowe<sup>[19]</sup>发展的一种改进型高强度空心阴极灯。图9是用这方法得到的典型记录, 对于低熔点元素, 建议研究使用加热式高强度灯<sup>[9]</sup>作为光源。

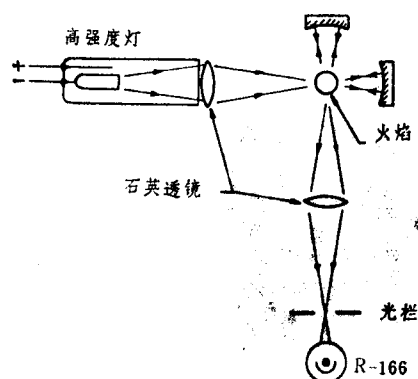


图8 采用日光盲光电倍增管的火焰荧光装置的示意图

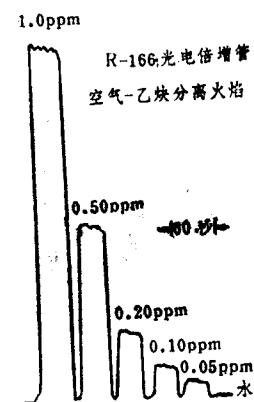


图9 使用一日光盲光电倍增管R-166在不用单色仪或滤光片的情况下获得的Ni的原子荧光测量, 空气-乙炔焰

表1 使用日光盲倍增管作为探测器的火焰荧光的探测限 (信/噪=1)

| 元 素 | Au   | Ni    | Fe   | Zn     | Mg     | Co   | Cd     | Hg  |
|-----|------|-------|------|--------|--------|------|--------|-----|
| ppm | 0.01 | 0.004 | 0.02 | 0.0005 | 0.0002 | 0.04 | 0.0005 | 0.5 |

要使这方法获得成功, 显然是要求所用的每个光源都只发射一待测元素的光谱。在一般情况下这要求并不难满足, 但例如对Ni, 要得到一个完全不出现 Mg2852埃谱线的光谱就可能不容易。同时, 对于固体含量高的试样溶液可能会遇到困难, 因为这样的试样可能引起一个大小和荧光信号同一数量级的散射信号。但上述限制没有一个是带有根本性的, 因而这种方法是很有希望的。

这种方法除了在单道分析方面所具有的优点之外, 还有就是可发展成一种可以同时测定那些可用日光盲倍增管法的元素的极其简单的装置。可以预料可测定的元素将包括表1所列的以及 Mn、Ga、Pd、Pt、Ir、Sn、Sb、Pb 及 Bi。如果能制成适用的 As、Se及Te的加热式高强度灯的话, 这方法应该可以扩展到包括这些元素。

Larkins及Lloyd 正在研究的多元素系统示于图10, 它是单道仪器的简单引伸。光源是用Lowe氏改进型高强度灯, 这些灯是逐个接通的(脉冲宽度1毫秒, 脉冲间隔0.125毫秒), 并使用了一个时间分割系统。这个多元素系统和Mitchell及Johansson<sup>[23]</sup>所报导的相似, 但不需采用一套滤光片来分离谱线。

现在来对这装置作出评价还为时过早, 但至今所得的结果是很有希望的。这种方法可以成功地应用到那些可以用空气-乙炔焰测量的、灵敏线波长在3000埃以下的元素。

采用一S4型响应的光电倍增管(浜松R-106)和一滤光片<sup>[24]</sup>来测定诸如 Ag、Cu 及 Cr 等元素的一些初步实验结果表明, 这装置可以满意地测定这三个元素。目前, 重

要的问题是这种方法是否能满意地扩大到那些需用氧化亚氮-乙炔火焰来得到满意的原子化的元素上去。我们尚未研究这个问题。\*

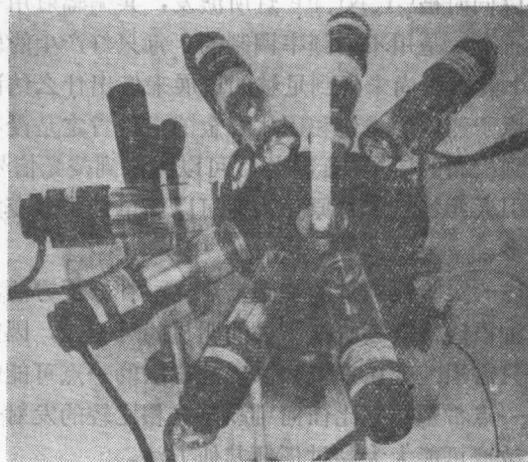


图10 七道原子荧光分光光度计

虽然上述的火焰荧光方法显得极有希望，并且肯定有可能制成一极其简单的仪器，我们仍然面临着这样一个基本困难，即最佳燃料混合条件并不是对所有的元素都是一样的。如果采纳上述方法，则可能需用至少两排灯和分别使用空气-乙炔和氧化亚氮-乙炔的两个燃烧器。当然，还往往会遇到这样的问题，即不可能在一个所需浓度范围内测定某一元素而同时在所需浓度范围内测定其他元素。这个问题对于用火焰作为试样原子化手段的所有吸收和荧光方法来说似乎是个基本矛盾。

#### 直接分析金属与合金的多道分光光度计

上述分光光度计的许多限制都是和使用火焰来产生试样原子蒸汽有关的，因此似乎值得重新研究产生所需原子蒸汽的一种代替方法，因而对阴极溅射法<sup>[20,21]</sup>作进一步的研究。这方法的一个吸引人的地方是它提供了一种不用预先溶解而直接分析金属与合金的可能性。同时，除了完全热蒸发之外，它也是多少有可能产生成份和分析试样一样的原子蒸汽的唯一方法。再者，以阴极溅射产生原子蒸汽所需的功率是极小的。

早期的实验曾表明有可能用阴极溅射法进行分析，但必须在解决许多实际问题之后，才能认为它是适用于惯常分析的。关于这方法的唯一发表了的实际应用是 Goleb<sup>[22]</sup>的测定铀的同位素的工作。当然，这是一个特殊应用，它不需用一般所说的那种标样。

作者的同事 Hannaford 在进行着的一些实验，并不是直接针对制造一种分析仪器，而是要断定在一特定情况下是否可能产生一种成分和试样金属一样的原子蒸汽，

\* 目前这问题已有一些结果。见“P.L.Larkins and J.B.Willis,”原子荧光光谱中的非色散系统——Ⅱ氧化亚氮助燃和空气助燃火焰的比较”，*Spectrochim. Acta*, 26B, 491(1971)——译者。

他选用了一种典型的不锈钢作为对象（他完全了解这可能代表一种有利情况）。最初的研究主要是研究各种电极形状，Ar、Ne、Kr、Xe等气的不同压强，以及不同放电电流等的影响。在共振探测器方面的经验也促进了用测量共振辐射强度的方法来测量原子吸收的研究。溅射蒸汽可以同时被Cr、Ni、Fe灯所激发，共振辐射用一只日光盲倍增管和一只普通倍增管探测。三个灯是用不同频率调制的，每只灯产生的输出信号用同步检波分离。目前Hannaford的实验尚未得到足够的进展来作出什么结论，现在只能说对于不锈钢而言，所产生的原子蒸汽的成份和固体合金的成份肯定是没有显著的差别。另外，用这方法看来可以得到极高的信号-噪音比。可以注意到荧光信号可以用吸收测量来校准。这方法的一个吸引人的特点就是原子浓度可以简单地用改变放电电源来改变，在这方面它比火焰优越得多。

很显然，要在上述的实验性测量的基础上建立一种分析方法肯定不是轻易的，然而，作者相信它是一种很值得继续研究下去的明显的可能性，因为它提供了建立一种不需全合金标样而只需用纯金属来校准仪器的方法的一点可能性。同时它还提供了制造一种这样的仪器的一点希望：它比任何可以与之相比较的发射仪器都简单得多，而这类方法的精密度和灵敏度可能大大超过任何其他方法。

### 参 考 文 献

- [1] L.R.P. Butler and A. Strasheim, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1207 (1965).
- [2] F. Bréch, *XIII Colloquium Spectroscopicum Internationale, Ottawa, 1967*, Hilger, London (1968).
- [3] A. Walsh, *ibid.*
- [4] P.L. Boar and J.V. Sullivan, *Fuel*, London, **46**, 47 (1967).
- [5] P.L. Boar and J.V. Sullivan, *ibid.*, **46**, 230 (1967).
- [6] B.S. Rawling and J.V. Sullivan, *Trans. Inst. Min. Metall.*, London, **76**, 238 (1967).
- [7] J.V. Sullivan, A.B. Timms and P.A. Young, *Proc. Austral. Inst. Min. Metall.*, No. 226, 31 (1968).
- [8] J.V. Sullivan and A. Walsh, *Appl. Opt.*, **7**, 1271 (1968).
- [9] J.V. Sullivan and A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, **21**, 721 (1965).
- [10] C. Th. J. Alkemade and J. M. W. Milatz, *Appl. Sci. Res. Hague*, **B4**, 289 (1955).
- [11] J. A. Bowman, J. V. Sullivan, and A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, **22**, 205 (1966).
- [12] A. Walsh, *Atomic Absorption Spectroscopy*, STP332 ASTM (1969).
- [13] R. M. Lowe, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 191 (1969).
- [14] C. Th. J. Alkemade, *proceedings of Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale*, p. 143, Spartan Books, Washington D.C. (1963).
- [15] J. D. Winefordner and J. M. Mansfield, Jr., *Appl. Spectrosc. Rev.*, **1**, 1 (1967).
- [16] T. S. West, 'Trace characteristics', p. 215, U.S. Dept. of Commerce, NBS Monograph (1967).
- [17] P. L. Larkins, R. M. Lowe, J. V. Sullivan and A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 187 (1969).
- [18] P. L. Larkins, 私人通讯.
- [19] R. M. Lowe, *Spectrochim. Acta*, 付印中 (现已发表在该刊 **26B** 201 (1971) ——译者注).
- [20] B. J. Russell and A. Walsh, *ibid.*, **15**, 883 (1959).
- [21] B. M. Gafhouse and A. Walsh, *ibid.*, **16**, 602 (1960).
- [22] J. A. Goleb, *Anal. Chim. Acta*, **34**, 135 (1966).
- [23] D. G. Mitchell and A. Johansson, *Spectrochim. Acta*, 付印中 (现已发表于该刊 **25B**, 175 (1970) ——译者注).
- [24] D. R. Jenkins, *ibid.*, **23B**, 167 (1967).

译自 *pure and Appl. Chem.*, **23** (1970).

# 原子荧光光谱法

J.D. Winefordner, R.C. Elser

原子荧光光谱法是一种相当新的痕量元素分析技术。在此方法中,将样品溶液在火焰或非火焰槽中原子化,所产生的原子用一光源照射,其中部分受激原子通过辐射去活化作用而发出原子荧光,然后用检测装置测定这种原子荧光。

早期由Mitchell和Zemansky<sup>[1]</sup>以及Pringsheim<sup>[2]</sup>讨论过有关石英容器中不同气氛的金属蒸气原子荧光的非分析工作。有关火焰中金属蒸气原子荧光的第一篇资料是在1924年由Nichols和Howes<sup>[3]</sup>报导的。在1927年, Badger<sup>[4]</sup>写过一篇有关几种元素在非分离火焰和分离火焰中的原子荧光的经典文章。在1962年, Alkemade<sup>[5]</sup>建议使用原子荧光火焰光谱法作为一种分析技术。1964年, Winefordner 和 Vickers<sup>[6]</sup>写了他们第一篇关于原子荧光火焰光谱法作为分析方法的论文,此后,发表了许多有关用于分析和物理研究的原子荧光火焰光谱法的基础、仪器,可能的应用及其优点的原稿<sup>[7]</sup>。也曾写过几篇有关原子荧光光谱法的广泛评论<sup>[8-12]</sup>。读者想要了解更详细的讨论可参考这些文章。在本文中作者想扼要地评论一下原子荧光光谱法的基础知识,仪器要求和 分析应用。

## 理 论 探 讨<sup>[5, 6, 8, 11-17]</sup>

原子荧光的机理:在图1指出了原子荧光过程的几种类型。共振荧光对分析研究最有用处。两种直线(direct-line)荧光对分析研究有些使用,而两种阶梯线(Stepwise-line)原子荧光只有少量的分析应用。能量转移原子荧光——即敏化原子荧光——没有任何分析用途。在能量转移(energy transfer)原子荧光——即敏化(Sensitized)原子荧光中,被分析元素的原子为被光源激发的施主所激发;在火焰中,由于施主的碰撞去活化作用和施主浓度相当低,能量转移原子荧光没有分析用途。

原子荧光的辐射:<sup>[8, 13, 14]</sup>图2给出原子荧光的面辐射强度(大多数工作者使用“强度”这词来表示面辐射强度)BF(每球面度每单位吸收槽面积每秒内的荧光尔格)的图解式推导。通过求出 $f$ 及 $E_A$ (见图2)中的积分并将之简化,得出表I中的表示式。这些表示式是通过如下假设得到的,即样品槽的形状为平行六面体(其吸收光程为 $l$ ,荧光光程为 $L$ ,高度为 $l'$ ),样品槽完全被照射,而被测量的是在垂直于激发光束方向上发出射向检测器的那部分荧光(如果样品槽没有完全被照射或是由它发出的荧光没有完全被测量,则需包括有改正因数<sup>[13, 14]</sup>)其他的假设是:光源面积大于样品槽的

吸收面积( $L \times l'$ ), 激发辐射要经准直后进入槽中, 同时被测的荧光辐射也是一束垂直于激发光束的准直光束, 连续光源在吸收线宽度范围内有一恒定的光谱面辐射强度, 而线光源的半宽度要比吸收线的半宽度小, 在测量高度上原子化器的温度和原子浓度是不变的。要了解更详细的讨论和表 I 中的表示式的完整推导, 请参考 Hooymayers<sup>[13]</sup> 和 Winefordner 等<sup>[8]</sup> 的文章。

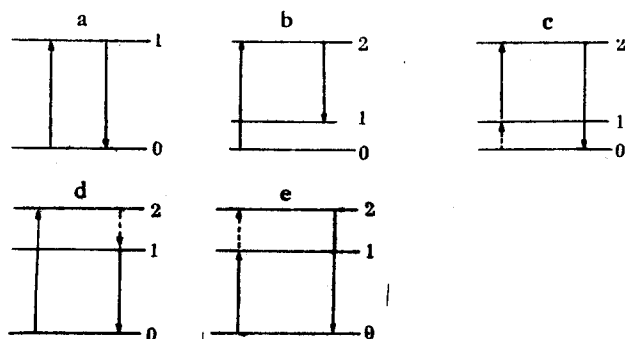


图 1 原子荧光的几种类型

a. 共振荧光; b. 正常的直线荧光; c. 热助直线荧光; d. 正常阶梯线荧光; e. 热助直线荧光 (原文如此)。实线代表辐射过程, 虚线代表非辐射过程, 各图之间的能级相对位置是没有意义的。

从表 1 中的表示式可以得到下列对分析有用的结论:

(1) 若原子浓度  $n_0$  较低和样品槽是用激发光源的相同辐射通量来照射, 那末无论是什么激发光源和样品槽形状怎样, 荧光面辐射强度  $B_F$  与  $n_0$  成线性关系。

(2) 若  $n_0$  较高而且用连续光源, 则荧光辐射  $B_F$  与  $n_0$  无关; 若  $n_0$  较高且使用线光源, 则  $B_F$  取决于  $1/\sqrt{n_0}$ 。

(3) 因此, 原子荧光的用处首先是在于微量分析 (低的原子浓度) 方面。

(4) 无论什么激光源、槽的形状和原子浓度, 荧光的面辐射强度  $B_F$  直接取决于荧光产额  $Y'$ 。

(5) 荧光的面辐射强度  $B_F$  随着有效的光源面辐射强度而线性地增加 (实质上, 对连续光源为  $B_c \lambda l u \Delta \lambda_D$ , 对线性光源为  $B_s$ )。

(6)  $\log S - \log C$  的分析曲线实质上与  $\log B_F - \log n_0$  曲线的形状相同 (图 3)。这里  $S$  是  $B_F$  的仪器信号,  $C$  是被分析元素进入原子化槽中的浓度。然而, 在低浓度时可能会由于被分析元素原子的电离而使分析曲线有点偏离  $\log B_F - \log n_0$  曲线, 而在高浓度时, 则可能由于样品进入原子化器的速度降低, 溶质蒸发速度下降和喷雾器 (如果使用了的话, 例如在用火焰工作时) 效率降低等原因而产生偏离。

这里没有给出在下列情况下的一些表示式, 即样品槽的不完全照射, 样品槽面积上的原子荧光的不完全测量, 不平行的激发或荧光辐射, 非矩形平行六面体槽, 连续光源

\* 在图 1 的说明中, 只有一种阶梯线原子荧光 (图 1—d), 但有三种直线原子荧光 (图 1—b, c, e), 而在本段正文中则说有两种阶梯线荧光和两种直线荧光: 图 1—e 可能是作者所指的第二种阶梯线荧光之误。在作者及其同事的其他著作<sup>[11, 12]</sup>中, 直线、阶梯线、及热助荧光都只提一种。——校者按。

和线光源之间的光源或在高浓度和低浓度之间的交叉范围。荧光面辐射强度  $B_F$  的非一般表示式通常很相似于表 I 给出的, 甚至是对于可能有着上述不合适之处的实际分析情况也是如此。Alkemade<sup>[14]</sup> 对上述几种不合适的情况曾作了很好的讨论和处理。也请参考 Hooymayers<sup>[13]</sup> 以及 Zeegers 和 Winefordner<sup>[15]</sup> 的文章。

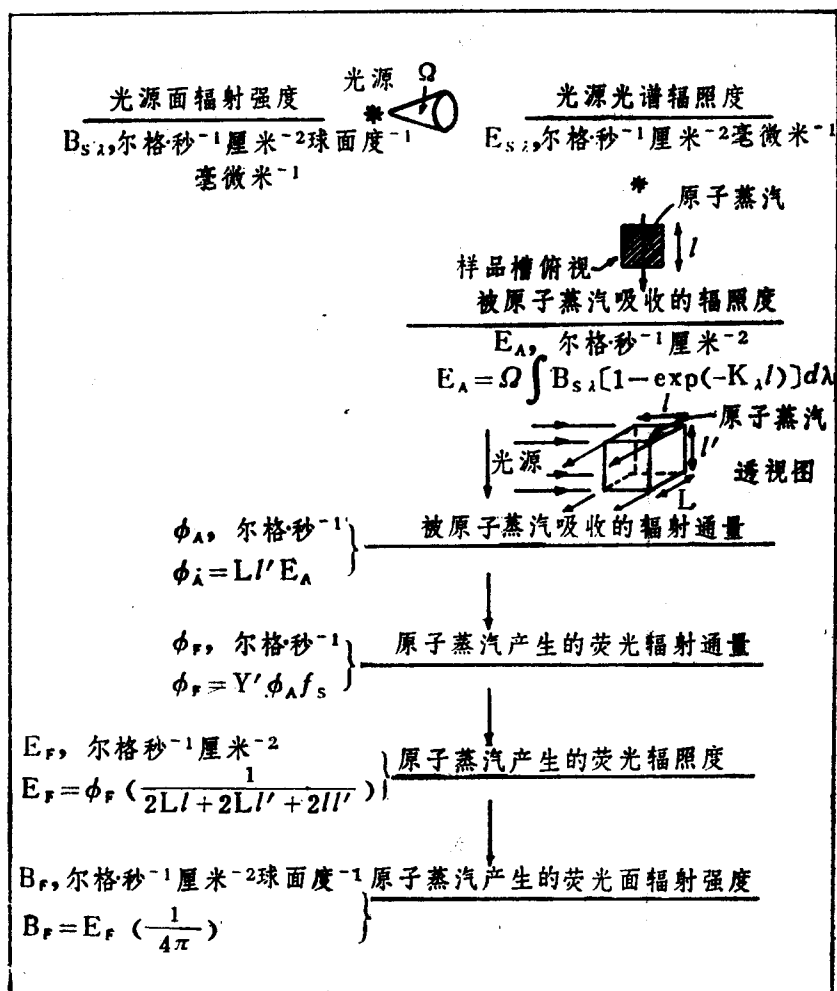


图2 原子气体的荧光面辐射强度的图解式推导

为了获得被测元素原子浓度的明确表示, 有必要在特定情况下估价  $E_A$ , 例如一种特定元素吸收剂, 在特定的浓度下, 受特定的光源 (连续光源, 线光源或介于它们之间的光源) 激发, 在被测元素原子气体浓度大时, 荧光表示式也必须对在槽内产生的原子荧光的再吸收 (因数  $f_s$ ) 作校正。这些术语的定义为:  $\Omega$  = 激发源被聚光并入射到被测元素的原子蒸汽的立体角;  $K_\lambda$  = 被测元素的原子蒸汽在波长  $\lambda$  的原子吸收系数;  $Y'$  = 被测元素原子的荧光产额——即每秒吸收单一尔格后每秒产生荧光的尔格;  $\lambda$  = 吸收波长。所有其他物理量包括槽的尺寸都示于图中;  $f_s$  是计算在槽内被照射的那部分的被测元素原子所引起的原子荧光的再吸收 (自吸) 的一个因数。

**被测元素的原子化：**在原子荧光光谱法中，被测元素必须在照射激发之前原子化。至今都是用火焰或非火焰槽来实现原子化的。这些槽在本评论后面讨论。

**预估的检测限<sup>[8]</sup>：**如果检测限定义为能得出规定的信号/噪声比（例如两倍）的被测元素的那个浓度（或量），并能估定原子发射火焰光谱、原子吸收火焰光谱和原子荧光火焰光谱的仪器信号（由荧光面辐射强度 $B_F$ 所引起的经过仪器系统改变了的信号<sup>[16]</sup>）和噪声（主要是由于火焰闪动引起的和散粒效应噪声<sup>[16,17]</sup>），则可以对这三种方法所得到的相对检测限进行比较。假设用相同的仪器系统来测量同一种原子的同一共振线，并且这三种方法都使用同一个火焰原子化器，那末可以看出（利用与表1中的同样的原子吸收和原子发射表示式），对于具有约4000埃以上共振线的原子，原子发射的检出限比原子荧光和原子吸收为低；但对于具有约3000埃以下共振线的原子，原子荧光（有时还有原子吸收，特别是对高温火焰<sup>[8]</sup>）的检测限则应比原子发射为低；对于具有3000埃—4000埃之间的共振线的原子，三种方法都有相似的结果（图4）。

用非火焰槽的原子荧光应该比原子发射有更低的检测限（假设所有其它因素都相同），因为原子荧光的噪声比原子发射的降低很多。用非火焰槽时，背景辐射和轴射闪动与其它噪声源相比起来可以忽略不计。因此在原子荧光中，噪声的主要来源是散粒效应噪声，它

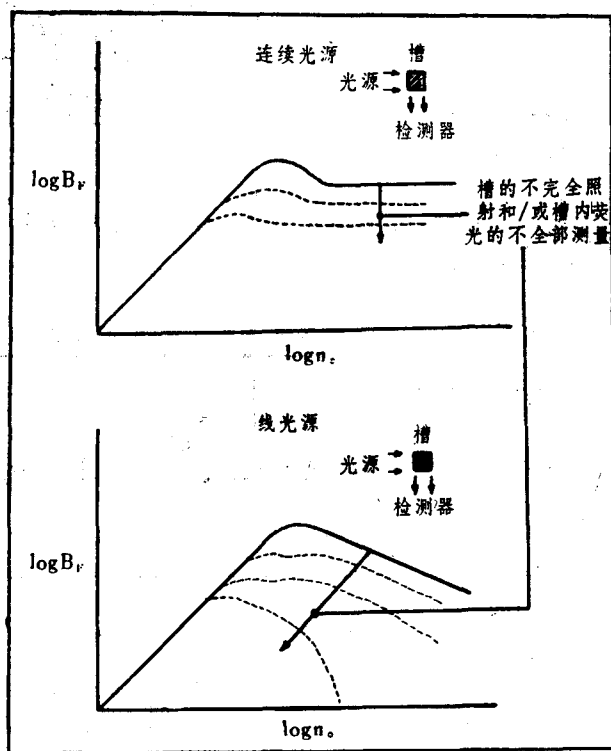


图3 假设的工作曲线( $\log(B_F) - \log(n_0)$ ),  $B_F$ 是原子荧光面辐射强度,  $n_0$ 是基态原子的浓度)

虚线表示：激发辐射对槽完全照射辐射度和或增加对槽内原子荧光的不完全测量的程度所产生的一般影响，箭头表示不完全的程度的增大方向。

通常比火焰闪动噪声要小得多，而在原子吸收中，噪声的主要来源是由于散粒效应噪声，光源闪烁噪声也有一定的份量（光源闪烁和散粒效应噪声通常是大于火焰闪动噪声，所以就降低检测限而言，非火焰槽用于原子荧光比原子吸收应较为有利）。当然，非火焰槽的主要优点是可以用于小样品的分析。由于在射频、微波和直流等离子体放电中，其背景和激发能有很大差别，所以当使用非火焰槽时，原子吸收和原子荧光不可能与原子发射进行比较。

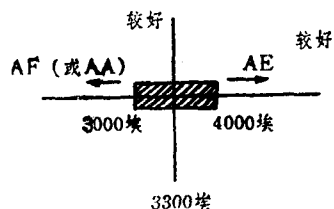


图4 各种原子火焰光谱法取得最低检出限的波长的理论预估

假设用原子发射(AE)、原子吸收(AA)和原子荧光法(AF)测量任何给定元素的同一共振线。同样假设三种方法都使用相同的火焰槽和基本上相同的仪器系统。

表1 原子荧光面辐射强度(尔格秒<sup>-1</sup>厘米<sup>-2</sup>球面度<sup>-1</sup>)表示式\*

|           |                  |                                                                                                                                                     |
|-----------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 连续<br>激发源 | 低 n <sub>0</sub> | $B_F = C_1 k_{lu} n_0 X_l f_{lu} \Delta \lambda_D B_{c \lambda_{lu}} Y' \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) \left( \frac{L l'}{A_s} \right)$         |
|           | 高 n <sub>0</sub> | $B_F = 2 B_{c \lambda_{lu}} \Delta \lambda_D a_{l'} Y' \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) \sqrt{\frac{C_2 L l'}{\pi}} \left( \frac{1}{A_s} \right)$ |
| 线<br>激发源  | 低 n <sub>0</sub> | $B_F = k_{lu} n_0 X_l f_{lu} \delta_{lu} B_s Y' \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) \left( \frac{L l'}{A_s} \right)$                                 |
|           | 高 n <sub>0</sub> | $B_F = 2 B_s l' Y' \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) \sqrt{\frac{a_F L}{n K_F n_0 X_F f_F}} \left( \frac{1}{A_s} \right)$                          |

\*  $C_1 = \sqrt{\pi}/2\sqrt{l n_2}$ , 无单位;  $C_2 = \sqrt{\pi}/l n_2$ , 无单位;  $K_{lu}$  = 纯多普勒变宽的修改过的原子吸收系数 =  $X \lambda_{lu} / C_1 \sqrt{\pi} C \Delta \lambda_D$ ;  $X = \pi e^2 / m c$  厘米<sup>2</sup>秒<sup>-1</sup>,  $m$  和  $e$  = 电子的质量 (以克表示) 和电荷 (以静电单位表示);  $n_0$  = 基态原子浓度, 厘米<sup>-3</sup>;  $X_l$  = 处于吸收跃迁过程中的低能态的那部分被测元素的原子的分数, 无单位;  $f_{lu} = l \rightarrow u$  跃迁的吸收振子强度, 这里  $l$  是较低能态,  $u$  是较高能态, 无单位;  $C$  = 光度, 厘米秒<sup>-1</sup>;  $\Delta \lambda_D$  = 吸收线的多普勒半宽度, 毫微米;  $\lambda_{lu} = l \rightarrow u$  跃迁的吸收线峰值, 厘米;  $B_{c \lambda_{lu}}$  = 连续光源的光谱面辐射强度, 尔格秒<sup>-1</sup>厘米<sup>-2</sup>球面度<sup>-1</sup>(毫微米)<sup>-1</sup>;  $B_s$  = 线光源面辐射强度, 尔格秒<sup>-1</sup>厘米<sup>-2</sup>球面度<sup>-1</sup>;  $\Omega$  = 激发辐射被聚光并进入火焰的立体角, 球面度;  $L, l, l'$  = 吸收光路长度 (厘米), 荧光光路长度 (厘米) 和原子化器的高度 (厘米);  $A_s$  = 整个原子化器的表面积, 厘米<sup>2</sup> (对平行六面体槽而言,  $A_s = 2Ll + 2Ll' + 2ll'$ );  $Y'$  = 荧光产额, 每秒吸收一尔格后每秒产生荧光的尔格;  $\delta_{lu}$  = 考虑到线光源与吸收线相比较有一定的半宽度而引进的一个因数, 无单位;  $a_F$  = 吸收荧光的阻尼常数;  $K_F$  = 修改过的吸收系数 (与  $K_{lu}$  相同), 但用于荧光的再吸收;  $X_F$  = 在荧光再吸收过程中处于在低能态的那部分原子;  $f_F$  = 荧光再吸收的吸收振子强度。

**预估的干扰<sup>[8]</sup>**: 在表2中给出原子火焰光谱法主要干扰类型的预估影响及其相对程度。对于所有的原子火焰方法, 最严重的干扰——物理和化学干扰——应该是 (实际上也是) 相同的。在原子吸收和原子荧光法中, 散射和谱带吸收干扰在一定程度上是令人讨厌的。在原子发射中, 温度变化干扰较严重。原子发射以及用连续光源的原子吸收和