

国外化学

第六集

(原子吸收光谱法)

科学技术文献出版社重庆分社

国 外 化 学

(第六集)

(原子吸收光谱法)

中国科学技术情报研究所重庆分所	编 辑
科学技术文献出版社重庆分社	出 版
重庆市市中区胜利路91号	
四川省新华书店重庆发行所	发 行
科学技术文献出版社重庆分社印刷厂	印 刷

开本: 787×1092毫米1/16 印张: 5.75 字数: 14 万

1981年2月第一版

1981年2月第一次印刷

科技新书目: 188—143

印数: 4700 册

统一书号: 13176·86

定价: 0.65元

54
144.1
6:1

澳大利亚联邦科学与工业研究组织化学 物理部在原子光谱分析方面的研究

J. B. Willis

24573/08

联邦科学与工业研究组织 (CSIRO) 系根据澳大利亚政府1949年的科学与工业研究条例而建立的法定团体, 其前身为1926年建立的科学与工业研究委员会 (CSIR)。其主要职责是, 对澳大利亚基础工业和辅助工业, 以及其他重要的国家物资进行科学研究。联邦科学与工业研究组织一贯奉行上述条例, 亦即科研工作必须有一个基本原则, 而不是仅从某些兴趣出发。化学物理组于1944年作为联邦科学与工业研究委员会工业化学部的一个部门而成立, 嗣后, 于1958年建部。化学物理部是在 A. L. G. Rees (里斯) 博士领导下建立的, 最初将若干重要的化学物理法引进澳大利亚, 当时, 这些方法在其他国家亦正在迅速发展。可以认为, 化学物理的研究是用现代理论物理和现代实验物理两种方法对各种化学问题的研究。

光谱组从1946年开始, 由 Alan Walsh (艾伦·沃尔什) 先生(现为爵士)领导, 该组在四十年代和五十年代从事分子光谱研究工作, 其注意力放在分子结构和能学方面, 而未放在分析应用方面。Walsh 金属光谱化学分析方面的经历, 在二次世界大战期间本人曾于英国有色金属研究协会从事这方面的工作。另外, 他还从事过发射光谱化学分析法的基础理论研究。

早在1952年, Walsh 就认为, 在光谱化学分析上原子吸收光谱似乎比原子发射光谱有许多重要优点。他装配成简单装置企图证

实这一点: 使用钠蒸气放电灯, 将钠盐溶液喷入空气—煤气焰中, 便能测定钠共振谱线被火焰中钠原子蒸气的吸收, 尽管该原子蒸气发射谱线的波长恰好相同。

Walsh 在1974年匹兹堡分析化学讨论会上的特邀发言中, 叙述了他之所以认为化学分析中应用原子吸收测量重要性的论据, 并介绍他的早期实验使他怎样研制出封闭空心阴极灯作为强锐线源, 这种辐射源可作为测定很多种金属的一种工具。然后, 讲述在设法使应用原子吸收法的分析化学工作者和制造商品仪器的仪器制造商感兴趣的过程中, 他遇到的困难。他的演讲已全文发表^[1], 本文只介绍光谱组后来在原子吸收法和有关光谱法领域中进行的引人注目的分析工作。

早期的仪器

1955年, Walsh 发表了有关原子吸收分析法原理与潜在用途的基础著作^[2]。该著作未明确论及原子吸收仪器的构造, 但预示了真空炉和火焰两者用作蒸发试样的可能手段。

shelton(谢尔通)和Walsh在1956年第十五届国际纯化学和应用化学联合会讨论会(里斯本)^[3,4]上首次介绍了原子吸收光度计。此仪器示意图如图1(A)所示, 基本是1954年在墨尔本展出的那一种, 采用贝克曼型紫外—可见双光路分光光度计上的单色器, 用麦

*献给1946~1977年该组织化学物理部光谱组的领导者Alan Walsh(艾伦·沃尔什)爵士。

克型空气—煤气焰原子化试样溶液。封闭空心阴极灯发出的光线^[4]分成两束,将一束频率调为另一束频率的一倍,两束相位互成90°。采用双光束操作是因为开始使用空心阴极灯时,认为在单束仪器中使用不够稳定。但是到1957年,空心阴极灯大有改进,从此几乎全部火焰原子吸收光谱分析均采用很简单的单束法。

介绍的第一台单束原子吸收光度计^[5],使用的是空心阴极灯,将此灯电子调频为50赫或100赫^[6],把光电倍增管的信号送到宽带交流放大器。试液在E. E. L. 火焰光度计的雾化器—喷射室内雾化,并配备2.5~10厘米长的空气—煤气或空气—乙炔燃烧器。这种仪器示意图如图1(B)所示。

Gatehouse (盖特豪斯) 和 Willis (维利斯)^[7]用结实的不锈钢狭缝燃烧器(火焰长10厘米)代换 Box(博克斯)和 Walsh^[6]光度计中的燃烧器,从而提高了灵敏度,并且能够使用空气—煤气和空气—乙炔两种混合气,火焰稳定而安全。大约到1965年光谱组的全部火焰原子吸收分析都使用了稍加改进的这种光度计, Techtron AA-1、AA-2、AA-3型原子吸收光度计的工业产品设计即以这种光度计为依据。Gatehouse 和 Willis 使用空气—煤气焰或空气—乙炔焰测定了36种金属的特性浓度*,值得注意的是,自发表本文

表 1 使用三种原子吸收光度计用10厘米空气—乙炔焰测出的典型特性浓度值(微克·毫升⁻¹)

金属	波长 (毫微米)	1961年 Gatehouse 和 Willis 的仪器 ⁽⁷⁾	1968年 Perkin- Elmer 303仪器 ⁽⁸⁾	1977年 Varian-Tech- tron AA375 型仪器 (厂家文献的数据)
Co	240.73	0.2	0.10	0.06
Cr	357.87	0.15	0.15	0.06
Cu	324.75	0.1	0.1	0.04
Fe	248.33	0.1	0.15	0.05
Pb	283.31	0.5	0.5	0.3 ^a
Zn	213.86	0.03	0.04	0.009

^a 根据217.00毫微米谱线, 0.13微克·毫升⁻¹值, 计算出的近似值

* Gatehouse和Willis假设最低可测吸收值为1%(相当于所用仪器的最大噪声量级), 提出几种金属的“检测限”嗣后^[8], 得出1%吸收值的溶液中金属含量便认为是“灵敏度”, 但国际纯化学和应用化学联合会审定的术语为“特性浓度”^[9]。

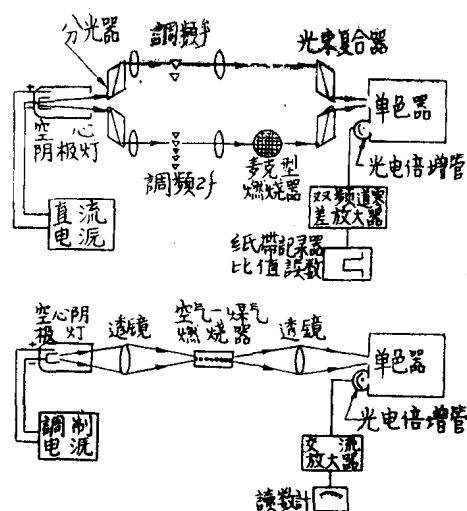


图1 (A) Russell (拉塞尔)、shelton 和 Walsh^(3,4)介绍的原始原子吸收光度计; (B) Box和 Walsh⁽⁵⁾介绍的光度计

以来,特性浓度稍有改进。表1列出六种金属的特性浓度,使用的是自那以后研制的几种精密仪器。

生物物料的火焰原子吸收分析

原子吸收光谱法用于解决实际分析问题的第一篇报告—植物和土壤提取液中镁的测定—为Allan(阿兰)在新西兰所作^[10]。继而,澳大利亚堪培拉联邦科学与工业研究组织农业部的David(大卫)^[11]作了农作物中锌的测定。虽然这两位工作者成功地做了农业化学领域中很重要的分析,但那时,原子吸收法仍未受到普遍注意。Walsh认为,如果在尽

可能广泛的应用领域中详细制定实用的分析方法, 则能证实这种新技术十分有利。

1958年4月, 作者开始研究原子吸收法测定血清中的钙和镁。那时测定钙很费时间, 不准确, 而且需要大量血清。测定镁更是一筹莫展。用空气—乙炔焰代替空气—煤气焰, 研究了消除蛋白质和磷的化学干扰的一些方法, 从而说明发展适当的分析法很有必要。为得出最佳结果, 测定钙时^[12] 建议用沉淀法除去蛋白; 测定镁时^[13] 时仅加入氯化锶或EDTA溶液预处理即可。首次快速而准确地测定血清试样中的镁, 所用试样量已减少到0.05毫升。原子吸收测定了灰化肌肉组织溶液中的镁, 使得有可能协作研究脂类对骨骼肌和心肌的作用^[14]。

五十年代末, 用火焰发射光度计成功地测定了血清中的钠和钾, 并且已经证实, 用原子吸收法也能得出同样的良好结果^[15]。因此, 已有可能用一台简单仪器测定血液中钠、钾、钙和镁四种重要电解质。

由于磷和无机物, 尤其是钠、钾和钙在尿中的存在量不稳定, 有时浓度很大, 使尿的分析复杂化了。分析血清时, 为消除磷对钙吸收的干扰而研制出的此法, 已成功地推广到尿的分析上, 由此而研究出很简便的钙和镁的测定法^[16]。

了解尿中重金属 (特别是铅、镉和汞) 的浓度, 对于工业卫生和监控重金属中毒螯合物疗法的疗程十分重要。未中毒的人尿中重金属浓度很低 (≈ 0.02 微克Pb·毫升⁻¹), 甚至铅中毒情况下, 铅量仅为括号中值的几倍。因此, 将尿直接喷入火焰测定吸收, 一般并不切合实际, 而需要进行某种形式的富集。利用吡咯烷荒酸铵将某些重金属萃入不混溶溶剂 (例如: 2-庚酮), 随后将萃取液喷入火焰, 便能满意地测定尿中几种重金属^[17]。原子吸收法的灵敏度甚佳, 从而将尿直接喷入火焰内就能测定锌和镉。但是已经注意到, 高浓度氯化钠的背景吸收或散射, 如不校正则造成误差。

1963年的一篇报告^[18] 综述了原子吸收法在生物物料分析中的应用。

各种物料的火焰原子吸收分析法

光谱组确认了原子吸收法的用途日益广泛时, 参与了对几种工业上重要的分析项目之若干协作研究。

黄油和乳脂中痕量铜的测定很重要, 因为黄油在贮存过程中铜 (甚至0.1ppm) 能加速臭味的产生。脂肪浓度高时, 灰化黄油制品十分困难, 但是将黄油同石油醚、硝酸一起振荡, 能使脂肪富集入有机相, 铜萃入水相。然后, 将水相喷入火焰内, 用标准加入法测定, 对于氯化钠背景吸收需要作相当大的校正^[19]。

电镀工业中, 金属电镀液被别种痕量金属污染, 有害电镀质量。已经证实, 对测定各种金属的酸性电镀液和氰化物电镀液中痕量锌、铜、镍, 以及校核电镀液中主要金属浓度, 火焰原子吸收是十分有用的方法^[20]。

润滑油中痕量金属的测定, 对于监测内燃机各种零件的磨损是很重要的。制定了柴油机油中痕量 (0~100 ppm) 铜、铬、铁、铅和银的简便测定法^[21]。仅用2-甲基-4-戊酮稀释柴油, 然后喷入空气—乙炔焰中。用有机金属化合物的2-甲基-4-戊酮溶液 (含近似浓度的未用油) 作参比溶液, 测定吸收。

高温焰的发展

原子吸收光谱法发展成一种分析法的早期, 人们就认识到蒸发溶液的低温焰对于许多金属并不适用。例如, 1957年一篇文献^[4] 写道: “在原子吸收法发展的现阶段, 该法十分严重的困难就是由于若干金属难以原子化而造成的。例如, 铝、硅、铅这类金属极易氧化, 在所用的空气—煤气焰中不能原子化, 从而检测不出其吸收值。同样, 许多金属不能完全原子化, 致使灵敏度降低, 并严重干扰准确的绝对分析。”

大约在1957~1958年, 应用预混空气—

乙炔焰,改进了诸如钙和镁这些重要金属的原子化效率,但上述的问题仍旧存在。看来,需要发展一种比空气—乙炔焰温度更高的火焰,并提供使难熔氧化物能还原成金属的适当环境。

其他工作者^[22-24]使用直接注射燃烧器把有机溶剂溶液抽入氧—氢焰或氧—乙炔焰,已获得成功。但是,直接注射燃烧器在操作中发生讨厌的噪声,而且火焰细长,难以在原子吸收分析中使用。针对能与简单原子吸收光度计雾化室直接配套的燃烧器,研究出适当长光路的预混合焰,完全在望。

澳大利亚两个地区的两个研究小组分别以不同的途径来解决这个问题。在纽卡斯尔附近硫化物公司任职的 Amos (艾莫斯) 和 Thomas (托马斯)^[26],研究了富氧空气—乙炔焰,墨尔本的 Willis^[26]研究了氧化亚氮—乙炔焰。由于这两种火焰有几点共同性,故合写了有关这两种火焰的详著^[27]。已证实,氧化亚氮—乙炔焰较安全、适用,如今已普遍用于原子吸收测定难熔金属氧化物中的金属。在获得较佳灵敏度和减少钙、钼(在空气—乙炔焰中仅部分原子化)等金属的化学干扰方面,也难能可贵。

此后,文献^[28]中叙述了氧化亚氮—乙炔焰的某些典型分析应用,其中包括岩石中锶和钡的测定,燃料油中钒的测定,铝矾土中铝、硅和钛的测定,钢中钛的测定。研究发现,在痕量氟离子存在下,若干金属(特别是铅、锆、钼、钛)在高温焰中的吸收大为增强^[27]。其他工作者^[29]以测定氟化物为例研究增强效应发现,铵离子对锆原子在氧化亚氮—乙炔焰中的吸收也发生这种增效作用。研究表明^[30],这种增效作用能用来测定 $10^{-4} \sim 10^{-2} M$ 量级的氨,以及测定按路易斯碱作用的其他氮化物。

作者及其同事在依阿华州立大学艾麦斯实验室休假年期间,利用回线法测量不同化学计量预混合氧化亚氮—乙炔焰的温度分布图。他们指出^[31],富燃料火焰区的温度(常

在此温度进行原子发射测定和原子吸收测定)约为 $2880^{\circ}K$,比化学计量焰最热区的计算值低 $350^{\circ}K$ 左右。还研究了预混氧化亚氮—氢焰^[32],此种焰的温度比氧化亚氮—乙炔焰的温度只低 $150^{\circ}K$ 左右,初看起来,作为生成稳定氧化物的金属之一种原子化手段,似乎引人注目。曾经指望用氧化亚氮—氢焰发射光谱法测定易原子化的金属,结果大失所望。另外,这种火焰可能减少几种化学干扰,例如较低温焰中发生的磷对钙的干扰;同时还发现,不致产生碱土金属在氧化亚氮—乙炔焰中的高度电离。高温焰用于原子吸收光谱分析的综述,已在1968年发表^[33]。

金属在火焰中的原子化

除研究高温焰用于实际测定形成难熔氧化物的金属外,还深入研究了影响金属在不同火焰中原子化效率的因素。此项研究一部分目的是,确定工业生产的原子吸收光度计各部件效能,并谋求改进。第一步是研究工业生产的典型喷雾器—雾化室系统使用空气—煤气焰或空气—乙炔焰的工作状况^[34]。研究发现,光度计的灵敏度和火焰中的化学干扰作用,主要决定于喷雾器的构造,部分决定于吸液速率。测定喷入火焰中液滴大小的分布表明,有效原子化在火焰中生成难熔化合物的那些金属,小液滴起重要作用。此项研究的重点,是设计和制造一种可调喷雾器^[35],能将吸液速率精确控制在 $0.8 \sim 8$ 毫升 $\cdot$ 分 $^{-1}$ 范围内。下一步^[36]是研究火焰不同区域金属原子浓度分布状况,并说明不同金属,不同火焰使原子浓度分布各异的程度与原因。假设一种金属(经常是铜)在火焰中完全原子化,则可得出数种金属在空气—乙炔焰和氧化亚氮—乙炔焰中相对原子化效率。曾应用峰吸收值法和积分吸收值法,但发现两种方法都不尽善尽美。

在隔离焰(麦克型)的空气—乙炔焰中原子化钠、铜、银和金,应用积分吸收值法

得出绝对原子化效率^[37]。校正了共振谱线超精细结构效应,发现上列金属在麦克型焰中实际完全原子化。但遗憾的是,实验结果受吸收谱线振子强度(f 值)的直接影响,而当时尚未得到精确的 f 值。例如,根据1970年通用的数据,324.75毫微米铜谱线的 f 值取0.32,而现在采用的 f 值为0.43^[38],从而不难看出,铜在空气—乙炔焰中仅大约75%原子化,并非100%原子化。

以上所述的全部研究工作,系将试液引入火焰中的传统方法,亦即令溶液通过喷雾器和雾化室喷入火焰。近期,将地质物料悬浮液喷入火焰,研究影响很多重金属原子化效率的因素^[39]。只有直径在12微米以下的颗粒,对原子吸收起良好作用,原子化效率随着粒度减小而迅速增加。喷入325目(<44微米)或更细粒的试样悬浮液,某重金属的原子化效率增加仅约一倍,视岩石种类而定。有关的实验得出,金属(如铜、镍、钴、锰和锌)真溶液在空气—乙炔焰中的原子化效率约为0.2~0.4。

测定试样(含大量其他物质)中低含量金属时,基体往往产生测量吸收。这种效应在测定尿中痕量锌和镉时,首先予以注意^[10]。浓氯化钠溶液及浓无机盐溶液使光束衰减的研究表明,这种衰减近似 λ^{-4} 关系。有人认为,这种衰减效应可能是由于火焰中固体盐粒引起的瑞利型(Rayleigh Type)光散射而造成的^[18,19]。以后 Koirtzohann(凯尔丘汉)和 Pickett(皮克特)的著作^[40]指出,把这种现象解释为蒸气相中未离解的盐分子具有吸收作用,比较恰当。本文作者在近期报告^[41]中详细研究了背景衰减,把衰减现象分为三类:

(1)由于分子造成的连续吸收;(2)由于原子和分子引起的锐线吸收;(3)被难熔化合物的固体颗粒散射(明显地为Mei型)。但在某些情况下,这三类现象也可能协同作用。此项研究有助于鉴定由于基体使光束衰减而造成吸收误差的分析实例。

非色散火焰原子荧光

Winefordner(温弗德纳)和Vickers(维克斯)^[42]首先提出火焰原子荧光光谱法作为一种分析技术,并证实其潜在价值,特别是对于构成强锐线光源(如:无极放电灯)的那些金属的分析。在这方面,Winefordner及其他工作者用单色器将待测金属的共振谱线与火焰辐射线分离开。Walsh提出^[43,44],使用日盲光电倍增管(对320毫微米以上波长的辐射线实际上无信号),不用单色器就能检测320毫微米以下的金属荧光谱线。这技术比用单色器更能聚集宽角度的荧光辐射。另一优点是能记录检测器响应曲线范围内全部谱线的总荧光信号,从而能提高方法灵敏度。

Larkins(拉金斯)^[45]使用图2所示的简单装置并配用氮隔离的空气—乙炔焰,做了较详细的研究。研究表明,非色散火焰荧光法测定300毫微米以下共振谱线的元素,十分有利。在许多场合下,光电倍增管的效果比

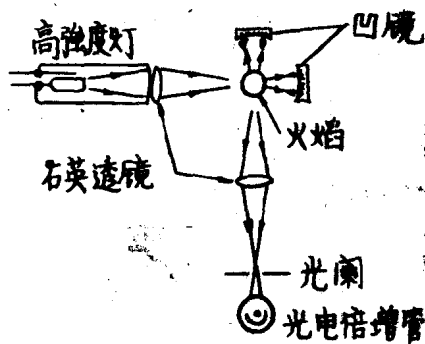


图2 非色散火焰原子吸收荧光光度计光学系统示意图^[45]

单色器的效果为佳。共振谱线在300~400毫微米的一些金属,例如铜、铬和银,只用对300~400毫微米波长范围内灵敏的光电倍增管和简单的吸收滤光片,代替日盲光电倍增管,就能测定出来。为了获得非色散火焰原子荧光测的最佳检测限,必须使用辅助输出

空心阴极灯或使用蒸气放电灯。

关于难以或不可能在空气—乙炔焰中原子化的金属, Larkins和Willis^[46]指出氮隔离的氧化亚氮—乙炔焰有效, 在任何速率下波长范围都要在300毫微米以下。但是, 他们发现, 氧化亚氮—氢焰对于原子荧光法比原子吸收法的效果更不佳。

分析高浓度基质的试样溶液中痕量金属时, 原子荧光法的用途受到火焰中颗粒的散射信号限制。Larkins和Willis^[47]研究了这种现象, 并讨论几种校正方法, 只利用不含待测金属的适当谱线光源, 测量散射信号效果最佳。他们用实验证明非色散原子荧光法在农作物、土壤样品和高纯金属实际分析中的应用状况。

阴极溅射的简便原子化法

在原子吸收光谱分析的发展中, Walsh早就认识到火焰作为试样原子化手段存在严重缺点。首先, 例如铝、钛、钒和锆几种重要金属在低温焰中不易原子化, 因为形成难熔化合物。第二点, 许多其他金属仅部分原子化, 并受到火焰中的化学干扰。第三点, 碳这类元素的最强共振谱线位于真空紫外区, 由于在这一段波长下被火焰气体吸收, 故不能用火焰分析。最后, 鉴于快速与方便的原因, 能直接分析合金而不必事先溶样, 已成众望。

Russell和Walsh^[48]指出, 阴极溅射法为直接从金属试样产生原子蒸气的一种十分方便和有效的方法。他们的初步实验表明, 用溅射室作吸收池直接分析金属, 尤其是要求很高灵敏度的分析, 难能可贵。Gatehouse和Walsh^[49]描述了一种溅射室, 其中待分析试样为圆筒形空心阴极, 长40毫米, 内径12毫米(图3)。小室内充1托压强的氩气, 通过60毫安放电4分钟“净化”试样表面。将小室抽真空, 再充入氩气, 再通过放电3分钟, 然后测定溅射蒸气的吸收。很简单, 溅射室取代了

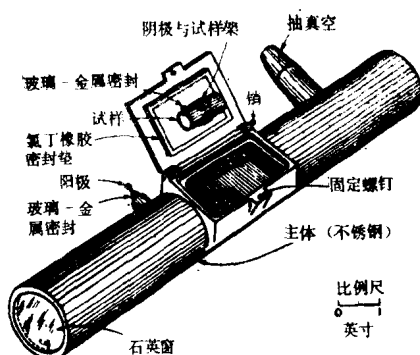


图3 Gatehouse和Walsh用的溅射室^[49]

Box和Walsh^[5]的单光束仪器的火焰。测定了铜中0.005~0.05%银, 此量级内的标准偏差为0.001~0.0035%。想必提到过, 溅射率高时, 测定铜中的银是灵敏度最佳的测定法之一。Sullivan(沙利文)^[50]做了一些改进(例如流通气体装置和水冷试样装置), 绘制出测定钢和铝中硅的校正曲线、测定铜中0.1~0.5%磷的校正曲线(利用P177.5毫微米谱线测定)。

以后, 由于溅射技术还有更受注意的其他用途, 上述研究工作曾搁置一段时间。随着辉光放电知识与日俱增, 更先进的电子学有所发展, 故达到了较低信噪比, 这证明能重整溅射技术研究工作, 看来在冶金例行分析方面很有前途。

例如在近期研究工作中, 将阴极试样做成金属平盘状。夹在水套和石英玻璃空心圆筒之间。进气管镶在圆筒中, 使氩气流过缝隙, 并吹向试样面, 于是吹除气体杂质, 并减少易氧化元素(例如铝)的反应。圆筒上表面有一个小凹槽, 其深度小于辉光放电时阴极暗区的宽度(图4)。氩气流速为0.2~0.31分⁻¹, 压强5托, 利用Larkins^[51]设计的控制装置供气。此装置有一个简单按钮启动电磁阀, 以控制小室的抽气与建立规定的氩压强与氩流速。

Gough(高夫)等人^[52]首先介绍上述溅射室, 用非色散原子荧光光谱法测定溅射试样蒸气中金属含量。利用Lowe(洛)^[53]介绍的辅助空心阴极灯调制辐射, 用直流电

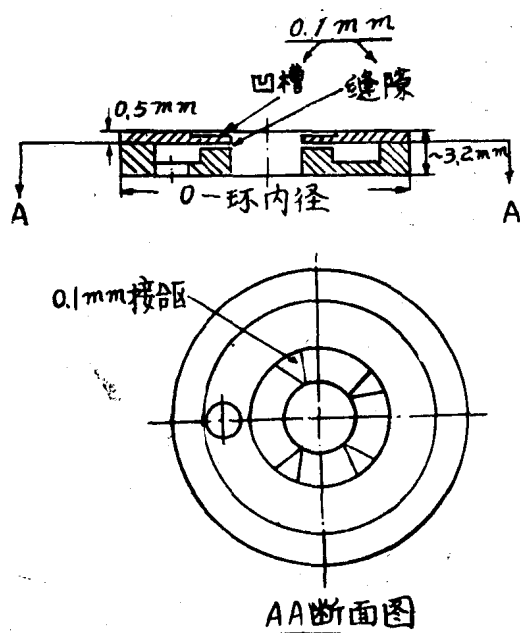


图4 可使气体进入溅射室的石英玻璃空心筒示意图^[54]。本图无比例尺，因为凹槽与缝隙尺寸放大以求清晰。

流溅射试样，用同步解调法将调制的荧光信号与溅射放电产生的直流辐射分开。测定了铁基合金中的镍、铬、铜、锰和硅，并绘制每一金属在0~2%浓度范围内的线性校正曲线。检测限列于表2。由数种不锈钢的溅射蒸气中同时测定铁、铬和镍也是可能的^[52]。将三种光源的频率调成稍有不同，并用配置UG5玻璃滤光片的R106型光电倍增管检测原子荧光。用与调制光源同步的三相位敏感放大器分出信号。

表2 用非色散荧光分析溅射蒸气测定铁中杂质的检测限^[52]

元素	铁中的浓度 (%)	信噪比 (时间常数1秒)	近似检测限 (在铁中ppm)*
Cr	0.08	26	30
Cu	0.15	32	5
Mn	0.13	20	70
Ni	0.12	70	20
Si	0.08	1.7	400

* 这里，检测限规定为：用纸带记录器读出输出值，要求信噪比为1时的浓度。

Gough^[54]使用一种溅射室（类似Gough等人^[52]曾设计的那一种），用原子吸收法分析一些金属试样；设计的这种溅射室可供测定原子光谱灯的透射辐射之用（图5）。这种溅射室容易与通用的原子吸收光度计的火焰原子雾化器交换。双调制放大器能自动补偿背景吸收（由于金属颗粒的作用）和光谱灯强度波动。Gough成功地分析了铁、铝、铜、锌合金中十六种金属，每次分析所需时间：黄铜2~3分钟，锌合金5分钟，铝合金10分钟。其代表性的重现性：铁基合金和铜基合金±1%，铝基合金±2%，锌基合金±3%。检测限在3~400ppm。

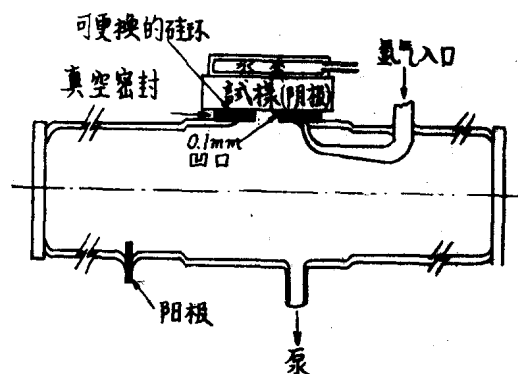


图5 Gough^[54]设计的原子吸收测量用溅射室示意图

有关上述金属与合金分析全部研究中，均以阴极溅射蒸发试样，这要有溅射速率类似待测试样的参比试样。溅射的基体不同，或轰击离子能量（或通量）有变化，溅射速率也发生变化。

McDonald（麦克唐纳）^[55]用内标和待测物含量已知的参比试样解决了上述困难。他指出，象低合金钢这些物料进行原子吸收分析时，可用主要组分（本例为铁）作内标测定其他金属。他还将这种技术推广到粉状金属和非金属的分析，也就是粉状试样与铜粉（或锌粉）压成片进行分析。单用铜粉作内标，或加入1%镍粉作内标。McDonald发现，测定炉渣试样（加入银盘）中的铜时，用镍作内标，可准确测定含0.4%~73%铜

的炉渣中铜。尽管一定浓度铜的相对溅射率随试样的不同在五倍范围内波动,其结果仍然正确。

McDonald的结果表明,在这种放电中并不发生选择溅射、选择电离和选择烧结等作用。这就重新提出了绝对分析(不加参比试样进行分析)的可能性;这是Walsh^[2]在1955年首先提出的。

直到1972年,Walsh在同年的海斯勒授奖会上^[56],详述了直接分析金属与合金的阴极溅射技术发展。

改良原子光谱灯的发展

如前所述,Walsh^[1]叙述了封闭空心阴极灯的发展过程,作为化学分析的一种实用方法而制定的原子吸收技术,阴极灯起了重要作用。光谱组根据Jones(琼斯)和Walsh^[6]的早期研究,全力以赴改进阴极灯,以适用于原子吸收光谱法和原子荧光光谱法。

用早期空心阴极灯测定某些金属,共振谱线发射强度不佳。迫切希望改进这种发射强度,尤其是双光束仪器使用的阴极灯,其光程具有许多反射面,从而造成可观的能量损失。

1962年,Sullivan和Walsh^[57]研制出一种“高强度”空心阴极灯(“高强度”一词换用

“辅助输出”较恰,因为后者较准确地说明阴极灯的工作状况)。在这种阴极灯中(见图6),分别产生原子蒸气与激发原子蒸气。第一次放电,由于阴极溅射而产生最佳原子蒸气压,第二次放电,即辅助输出放电(与第一次放电隔离开)产生所需的激发电压。这样,经第二次放电,电流增大,而使蒸气的激发电压增加,既不影响蒸气压,也不增强自吸现象或自蚀现象。

新型阴极灯产生的共振谱线强度常为通用空心阴极灯共振谱线强度的50~100倍,而且谱线宽度毫不增加。一个难得的优点是,仅仅共振谱线的强度增强(图7)。

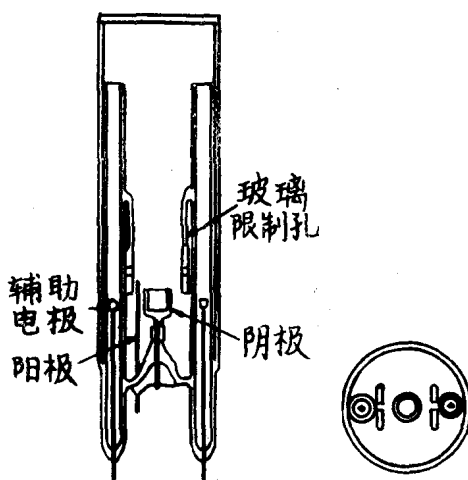


图6 Sullivan 和 Walsh^[57]介绍的辅助输出空心阴极灯

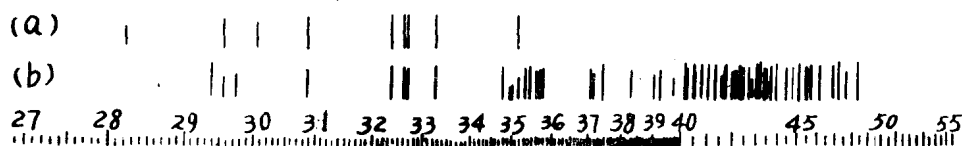


图7 Sullivan-Walsh辅助输出铜空心阴极灯的光谱与普通铜空心阴极灯的光谱比较^[57]。

(a) 辅助输出阴极灯,曝光2秒;(b) 普通阴极灯,曝光5分钟

1964年,原子荧光光谱法作为一种分析技术一经问世^[42],需要高强度锐线源日益迫切,因为原子荧光光谱法不同于原子吸收光谱法,其灵敏度与光源强度成正比。1969~1970年,Lowe^[58]研制了改良型Sullivan-Walsh阴极灯,其中一端开口的圆筒用作阴

极来进行空心阴极放电。增强的放电直接产生于阴极圆筒中心,而不产生于圆筒开口端(图8)。共振谱线的发射强度比Sullivan-Walsh型阴极灯为强,但在某些情况下谱线宽度稍宽。

Lowe利用他研制的阴极灯、Sullivan-

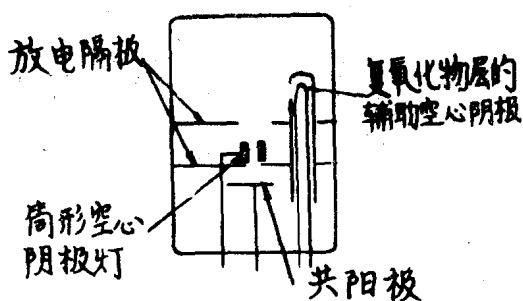


图8 Lowe型辅助输出空心阴极灯^[53]

Walsh 型和普通空心阴极灯作为简单的非色散火焰原子荧光光度计（图2所示）的光源，作了比较。表3所列结果证明了Lowe型辅助输出空心阴极灯作为原子荧光光谱法光源的优点。

表3 用三种阴极灯非色散火焰原子荧光法测出的1微克·毫升⁻¹溶液的信号强度比较^[53]

金属	空心阴极灯	工业产Sullivan-Walsh型阴极灯	Lowe型辅助输出阴极灯
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

随着氩气流阴极溅射蒸发试样技术的发展，研制了几种新型氩气流辅助输出阴极灯。利用Larkins的气体控制装置，易于控制流过阴极灯的氩气流，而且阴极灯能拆卸，从而能将阴极迅速换成另一种金属。这种阴极灯不同于封闭型，使用前操作简便。图9所示的阴极灯（Sullivan和Van Loon（范伦）^[58]介绍的）乃是Lowe^[59]研制出供发射光谱化学分析用的辅助输出辉光放电电源的一种改良型号。待激发共振谱线的元素作为阴极，用适当粉末压成圆盘形，或车成圆棒，并压入水冷铝块内。这种阴极灯尤适用于难挥发元素，共振谱线发射强度和窄谱线数均

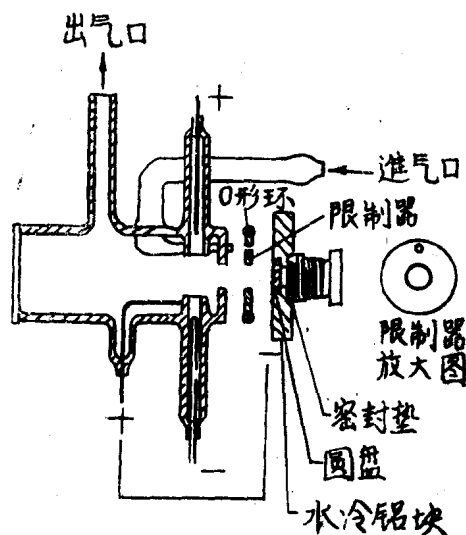


图9 Sullivan-Van Loon型可拆卸辅助输出光谱灯^[58]

比通用的空心阴极为佳。这种阴极灯用作原子吸收光谱法的辐射源，谱线宽度小，从而灵敏度较佳，校正曲线的直线性亦佳（图10）。高强度发射使得阴极灯适于作原子荧光光谱法光源。表4表明，在非色散火焰原子荧光光谱法中使用这种阴极灯与使用Sullivan-Walsh型或Lowe型封闭辅助输出空心阴极灯一样，起码能获得良好检测限。

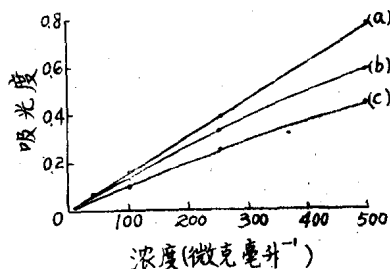


图10 用Sullivan-Van Loon可拆卸阴极灯^[58]和空气-氢焰原子吸收测定锡的校正曲线。

三条曲线都是在224.6毫微米、带通0.2毫微米绘制的；(a)可拆卸灯，灯电流500毫安（辅助输出型）和20毫安；(b)可拆卸灯，灯电流500毫安和30毫安；(c)空心阴极灯，灯电流7毫安

Sullivan和Van Loon使用他们研制的阴极灯，用非色散火焰荧光法直接测定了河水中的镍、镉、锌和铜（ppb量级），得出的结果完全符合于金属预先螯合入有机溶剂富集

表 4

非色散火焰原子荧光光谱法的检测限^a

元素	可拆卸增强型阴极灯		EDL's Sullivan 型 ^[60] (毫微克· 毫升 ⁻¹)	通用封闭型阴极灯和辅助 输出空心阴极灯, Larkins ^[45] (毫微克·毫升 ⁻¹)
	Sullivan和Van Loon 型 ^[58] (毫微克·毫升 ⁻¹)	Sullivan型 ^[60] (毫微克·毫升 ⁻¹)		
Ni	1.5	—	—	2 ^b
Cu	0.2	—	—	1 ^b
Ag	0.1	—	—	0.15 ^b
Zn	0.1	—	—	0.3 ^c
Cd	0.1	0.1	0.2	4 ^{d,e}
As	—	100	400 ^f	6000 ^d
Se	—	150	650 ^f	6000 ^d
Pb	—	10	50	150 ^c
Sb	—	10	50	40 ^b

a 依据拉金斯[45]引用的对于检测限最保守解释：即等于两倍峰值波动（只喷射水和稀酸）的信号所对应的浓度。

b Lowe 型辅助输出空心阴极灯^[53]。

c Sullivan-Walsh型辅助输出空心阴极灯^[57]。

d 通用空心阴极灯。

e 使用蒸气放电灯, Larkins 所得检测限为0.2毫微克·毫升⁻¹。

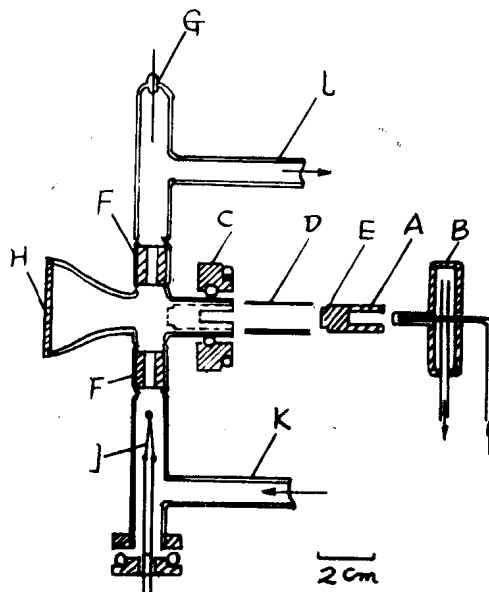
f 数据不够可靠, 因为所用的机械切光器使得火焰不稳定。

后用火焰原子吸收光谱法测出的结果。试样中固体总溶解量为60~300毫克·升⁻¹, 如果须要按Larkins和Willis^[47]的方法校正溅射, 则除镍外毫无困难。

Willis 型阴极可换辅助输出光谱灯^[60]如图11所示。这种阴极灯特别适用于砷和硒一类的易挥发元素, 因为氩气流在阴极和小窗之间横向流过, 因此挥发性元素没有喷复在小窗上的危险。此灯的数值孔径大, 为原子荧光测定中的一个显著优点。

测定砷、硒、镉、铅和锑时, 这种阴极灯同市售无极放电灯作了比较, 发现用作非色散火焰原子荧光法的光源, 在升温时间和灵敏度两方面均佳。表4比较了使用四种阴极灯的检测限。

近来, Sullivan^[61]介绍了一种为测定硫、硒和磷这类元素而设计的, 简单的封闭型阴极灯, 其特点是阳极和阴极之间保持可控温度梯度(图12)。用这种阴极灯可以借原子荧光法测定共振谱线在200毫微米以下的元素, 在类似Gough等人^[52]使用的溅射

图11 具有可换阴极的辅助输出光谱灯^[60]

室内阴极溅射蒸发试样。

光谱化学分析用的辅助辉光放电光源

以上所述的阴极灯, 都是为了用作原子吸收光谱法和原子荧光光谱法光源获得纯元素光谱而专门研制的。然而, 可拆卸辅助阴极灯的构造原理, 已由Lowe^[60]用来制造发射

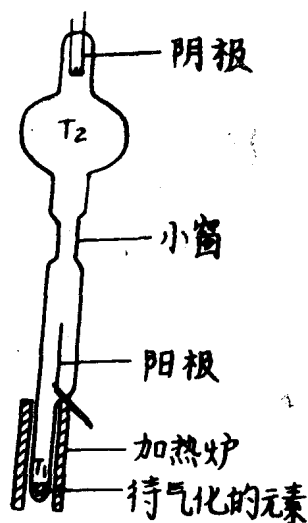


图12 可控温度梯度原子光谱灯^[61]

光谱化学法用的辅助辉光放电光源。此放电光源系以 Grimm(格林)(德国)^[62,63] 研制的辉光放电电源为基础,而配用一对辅助电极。阴极为粗磨制的待分析金属块或合金块。发射光谱比格林灯产生的发射光谱简单,因为共振谱线优先增强。信噪比也有改进(图13)。

Lowe的设计已由Gough和Sullivan^[64]加以改进,使用全金属发射光源,如图14所示。这种放电光源已用于同时测定铝基金合金、低合金钢、弹壳合金或压铸锌基合金中的九种元素,证明了能用于光谱化学分析。该光源配用能直接读数的多色仪。该光源发射的共振谱线强度足能检测几个ppm的金属浓度,合金中大量、少量、经常是痕量组分的测定精确度(相对标准误差)约为1%。

阴极灯共振谱线的选择调制

迄今介绍的全部原子光谱灯不仅发射阴极元素的共振谱线,而且在某种程度上还发射该元素光谱中其他谱线。如果这些其他谱线能受到抑制,则至少在某些场合下不用单色器就能进行原子吸收测定。

Bowman(包曼)等人^[65]指出,往直流辅助输出空心阴极灯的光束中定时加入吸收原子云,就能有效地析出共振谱线。脉冲原子云吸收共振谱线而不吸收阴极灯的其他谱

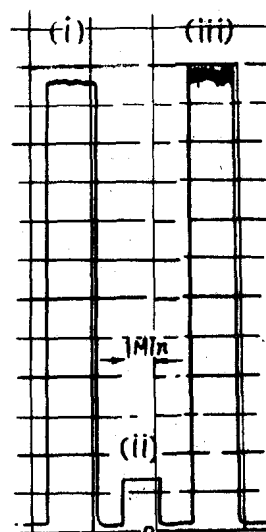


图13 Lowe设计的辅助输出型辉光放电光源^[59]的典型记录器迹线。

测定了含0.051%镁的铝合金285.2毫微米镁谱线。记录器时间常数1秒。(i) 辉光放电30毫安,辅助放电750毫安;(ii) 单独辉光放电30毫安,增益同(i);(iii) 单独辉光放电30毫安,增益扩大

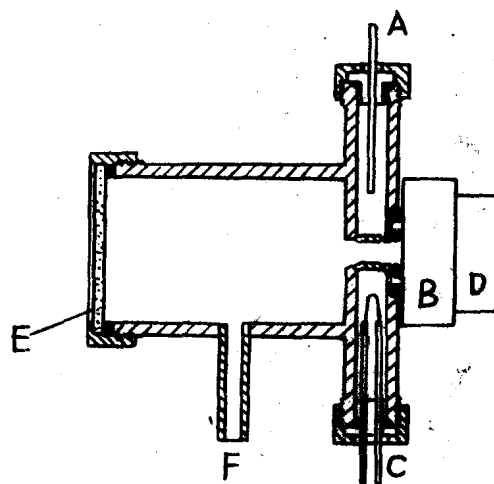


图14 Gough-Sullivan 型辅助输出辉光放电光源^[64]

线,如果光电检测器加上一个交流放大器,则放大器输出端的信号仅为共振谱线信号。原子云不吸收的非共振谱线,将在检测器产生直流信号,仅仅是在交流放大器输出端产生噪音。

达到上述目的的简便方法,是配用一种调制装置,也就是说在空心阴极前面配置相同的金属交流电极。研究证明,实际上为了

防止未调制谱线的过量噪音, 应当使用辅助输出型空心阴极灯, 不应使用通用空心阴极灯。还发现尽管单色器分辨率不高, 却仍需要。图15表明, 使用选择调制的阴极灯, 232.0毫微米共振谱线附近的镍光谱大为简化。图16表明, 即便使用分辨率不佳的单色器, 也能大为改善测定镍的校正曲线的直线性。

Lowe^[66]介绍了一种简单技术, 不用任何附加调制电极就能选择调制标准空心阴极光谱灯的共振谱线。此阴极灯使用稳定的直流电, 并在其上加以强电流短脉冲。每次脉冲增强的溅射作用, 使得空心阴极内部和前面形成阴极材料原子云, 调节脉冲高度与宽度, 就能使蒸气云量足以几乎完全吸收共振谱线。蒸气云在两次脉冲之间一经消失, 共振谱线的输出强度再升到原直流电的强度。介绍了^[67]脉冲选通技术, 供放大调制信号之用。图17表明, 用这种方法能有效地分出铜共振谱线。

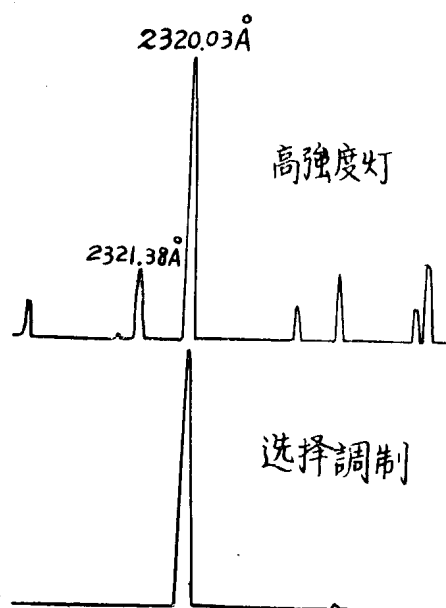


图15 用选择调制法分出232.003毫微米镍共振谱线的光谱^[65]。

调制器, 20毫安; 阴极灯初放电, 30毫安; 阴极灯辅助放电, 400毫安

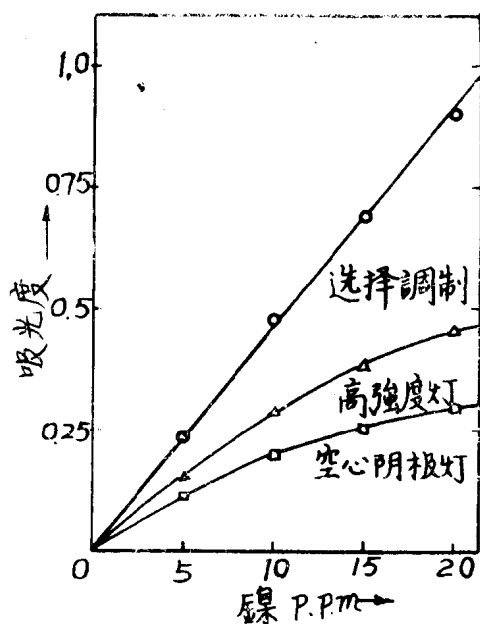


图16 原子吸收光谱法测定镍时使用选择调制法得出的校正曲线^[65]。光谱带通0.7毫微米

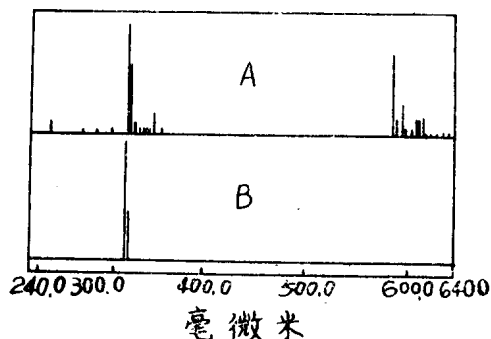


图17 铜—氩空心阴极灯得出的光谱。
(A) 直流操作 (B) 脉冲电流操作进行选择调制^[67]

原子共振谱线选择调制原理已经用于分子分光光度测定领域。Bennett (本奈特) 等人^[68]介绍了一种简单仪器, 系利用280毫微米附近的已知蛋白质(芳族氨基酸, 特别是酪氨酸和色氨酸)吸收谱带, 连续检测溶液中的蛋白质。选择调制型镁空心阴极灯的辐射(波长285.2毫微米)经过小池(10毫米×3毫米直径)内的溶液, 然后射到光电检测器, 检测器的输出加至选通放大器。

共振光谱仪*

Sullivan和Walsh^[69]利用通用空心阴极灯的阴极溅射产生的原子蒸气云,吸收并重发射辅助空心阴极灯(调制电流,阴极为相同元素)辐射中的共振谱线。用光电倍增管(输出传送给交流放大器)检测重发射共振谱线时,只能记录元素的共振谱线信号。因此,“共振检测器”的作用类似分离元素共振谱线用的分光计,仅在辅助阴极灯和共振光谱仪之间插入火焰,便能进行火焰原子吸收光谱测定。

上述“溅射型”共振光谱仪的突出优点是,原则上不管熔点如何能测定全部金属元素,因为不需加热金属就能产生原子蒸气。这种溅射法的主要缺点是,放电必然引起光谱可见区和紫外区内的发射,从而输出信号的信噪比大为降低。Sullivan和Walsh较近期的一篇报告^[70]中介绍了一种“热型”共振光谱仪,能测定钙、镁、钠、钾和铅一类的低熔点金属。在这种仪器中,原子蒸气不发生显著的辐射,故能以普通空心阴极灯,代替辅助型空心阴极灯而应用。图18示出使用热型共振光谱仪的原子吸收光度计图。

使用共振光谱仪时,对光源发射的共振谱线宽度要求不严格,因为仅仅是谱线中心部分才能被共振阴极灯的原子蒸气吸收,并产生输出信号。

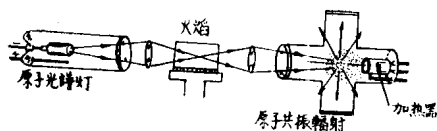


图18 使用热型共振光谱仪的原子吸收光度计图^[70]

共振光谱仪在实际分析中的一些应用,已有叙述。Bowman^[71]利用通用型锂空心阴极灯和热型共振光谱仪测定了血清(加水稀释为1:10)中的锂。为了利用共振光谱仪的大光阑,使用了空气—煤气焰和双平行缝

(相距5毫米,长75毫米)燃烧器。用锂的参比溶液(含相当于血清中平均量的钠和钾)测定的血清中锂浓度的重现性为 ± 0.2 微克·毫升⁻¹。使用共振光谱仪,血清中锂的检测限为0.6微克·毫升⁻¹;使用通用的单色器,检测限为0.3微克·毫升⁻¹。

Boar(博尔)和Sullivan使用通用的空心阴极灯和热型共振光谱仪测定了褐煤灰中的钙^[72]和镁^[73]。使用空气—乙炔焰和氧化亚氮—乙炔焰测定钙。用后一种焰,灵敏度有所改善,化学干扰也能消除。图19示出测定钙的典型校正曲线。

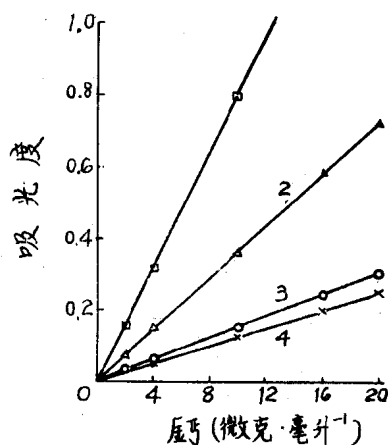


图19 测定褐煤中钙的校正曲线^[73]。

(1) 通用单色器, $N_2O-C_2H_2$ 焰; (2) 共振光谱仪, $N_2O-C_2H_2$ 焰; (3) 共振光谱仪, 空气— C_2H_2 焰; (4) 通用单色器, 空气— C_2H_2 焰。 (1)、(2)、(4) 使用50毫米单缝燃烧器, (3) 使用50毫米双缝燃烧器

Sullivan等人^[74]使用辅助输出空心阴极灯、溅射型共振光谱仪、空气—丙烷焰和双平行缝隙燃烧器测定了矿石中的镍。他们指出,在0.5~1.6%镍含量范围内,本法一次测定的准确度为 $\pm 5.1\%$ (平均值),可靠度为0.95。

Sullivan和Walsh^[75]叙述了用共振光谱仪测定溶液的紫外吸收。发射相应元素光谱的原子光谱灯光线,进入含有相同元素原子蒸气的共振光谱仪。这种原子蒸气选择吸收

* 本节所述的仪器传统称为“共振检测器”;国际纯化学和应用化学联合会^[9]提出的“共振光谱仪”术语较佳。

向四面八方重发射的共振谱线。用光电法测量通过溶液(测定其吸收)后的共振辐射强度。表5列出能用此法分出的共振谱线的波长。Sullivan和Walsh发现,用镁共振光谱仪(工作波长285.2毫微米)测定蛋白质在280毫微米区内的特征吸收,便能测定溶液中的蛋白质。

表 5 共振光谱仪分出的共振辐射波长^[75]

元素	光源 ^a	共振光谱仪类型	共振辐射波长(毫微米)
Zn	BOHC 或 VDL	热型	213.86
Cd	BOHC 或 VDL	热型	228.80
Be	BOHC	溅射型	234.86
Hg	VDL	热型	253.65
Pb	HC	热型	283.31
Mg	HC	热型	285.21
Cu	HC或BOHC	溅射型	324.75 } 327.40 }
Ag	HC或BOHC	溅射型	328.07 } 338.29 }
Tl	HC或VDL	热型	377.57
Ca	HC	热型	422.67
Sr	HC	热型	460.73
Ba	HC	热型	553.55
Na	VDL	热型	589.00 } 589.59 }
Li	HC	热型	670.78
K	VDL	热型	764.49 } 769.40 }

a HC 为空心阴极灯。BOHC 为辅助输出空心阴极灯。VDL 为蒸气放电灯。

Sullivan和Walsh^[76]曾综述利用选择调制技术和共振检测技术,分离并检测原子共振谱线。他们指出了共振光谱仪与通用单色器相比之下的相对优、缺点。

近期, Walsh^[77]指出,分开的火焰能用作某种元素的共振光谱仪(往分开的火焰内喷入此元素的纯溶液)。这个火焰发光时,荧光信号的产生,只是由于相当于该元素吸收谱线波长的辐射所致。因此,在非色散火焰荧光光度计中配置分开的火焰(往其中喷

入分析溶液),就能改变成原子吸收光度计。分开的火焰与前述的几种共振波谱仪的突出优点为:主要往火焰中喷入适当溶液,便能相继检测不同的元素。

Larkins和Walsh^[78]介绍了能测八种金属的仪器性能。图20示出用火焰共振光谱仪和通用单色器得出的典型校正曲线。火焰共振光谱仪也可以按几种其他方式使用,例如:测定某些元素时,可将原子光谱灯换成连续光源。另外,火焰共振光谱仪也可以用作发射光谱测定中的波长选择器,用待分析试样制做前述的^[59,64]一种辅助辉光放电光源的阴极。用此法能测定低合金钢中的锰^[78],在0~1.5%锰范围内,校正曲线为直线。还介绍了^[79]利用火焰型共振光谱仪和溅射型共振光谱仪制造通用原子光谱仪的其他途径。

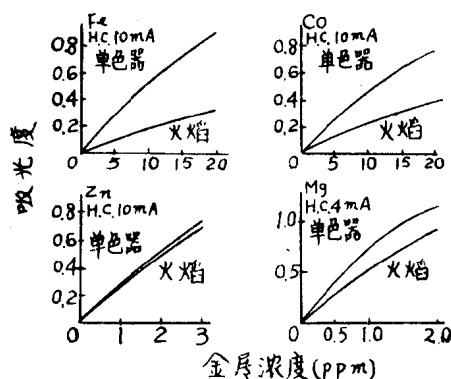


图20 火焰型共振光谱仪和通用单色器得出的校正曲线比较(图中H.C.为在所标平均电流下方波调制的空心阴极灯)^[78]

关于原子谱线的基本理论研究

最初提出用空心阴极灯作为原子吸收光谱分析的适当光源,系出于发射谱线比火焰中原子吸收谱线敏锐的原因^[2]。在这种情况下,测出的火焰吸光度正比于吸收谱线中心

的峰吸收系数,从而正比于吸收原子的浓度。因此,要定量研究吸收过程,必须了解空心阴极灯发射的谱线轮廓。

1966到1968年,日本的Yasuda^[80,81]对钙422.673毫微米共振谱线(几乎完全不存在超精细结构)做了干涉测量。他得出相当于20~90毫安空心阴极灯1200~2700°K原子蒸气浓度的多普勒线宽。这些线宽似为异常变宽,于是Bruce(布鲁斯)和Hannaford(汉纳弗特)^[82],用干涉滤光片代替单色器分离钙共振谱线,重新研究此问题。他们终于用干涉法测定使用空心阴极灯(电流近似原子吸收分析所用的电流值)所得的谱线轮廓,并且发现,电流为5~15毫安(直流),半强度宽度波动于0.00092~0.000154毫微米。利用相当于空心阴极灯温度(用热电偶测出为347~429°K)的多普勒变宽、自吸变宽、洛兰兹压力变宽(影响不大)和自然变宽能满意地解释上述值。

本文注意到数年前一些人的研究,他们把硼空心阴极灯中的氦换成氩,在火焰中测出的硼的吸光度最多降低了四分之三。如果测出的吸光度取决于发射谱线宽度,则上述吸收值降低可设想为氦换成氩使得硼发射谱线突出地变宽。Hannaford(汉纳弗特)和Lowe^[83]使用3.8米捷尼-特纳单色器(分辨率0.0048毫微米),测量了充不同稀有气体的硼空心阴极灯249.7和208.9毫微米附近的共振谱线。他们发现,在氩、氦或氙中放电,谱线极度变宽(半宽度0.013~0.027毫微米),并且紧靠阴极表面以特高强度被发射,而在氦中放电,用干涉法测出谱线宽度为0.0020毫微米。反常的谱线宽度是由于反常的多普勒变宽而造成的,而该变宽是因为溅射动能高的硼原子优先激发的关系。Hannaford和Lowe用曲线交叉法说明了在较低碰撞能量下激发效率高的原因,高激发效率对于硼-稀有气体系统似乎十分有益。然后,他们指出,阴极溅射放电中硼208.9毫微米谱线和249.7毫微米谱线荧光强度比,决定于

氩或氦稀有气体的压力^[84]。他们把这种关系认为是稀有气体猝熄硼共振辐射的论据,还阐明了在硼-稀有气体系统中核间距大的情况下曲线交叉的机会。

在几种稀有气体中激发的硼谱线宽度的基本理论研究促成了一种有益的实际应用。Hannaford和Lowe^[85]发现,用充氩(不是充氩、氦或氙)放电灯作硼共振谱线光源,用原子吸收光谱法有可能测定硼同位素比。为了精确测定¹⁰B/¹¹B比,使用浓缩同位素源和锐线吸收器(例如水冷溅射池),并吸收测定208.89/208.96毫微米双重线(同位素迁移远大于249.68/249.77毫微米主要共振双重线),十分有利。不太精确测定硼同位素比,利用浓缩同位素源测定氧化亚氮-乙炔焰中的吸收即能实现。一个很简便的不精确测定法,系采用市售天然硼同位素源和氧化亚氮-乙炔焰。

定量研究原子吸收的一个十分重要的参数为振子强度 f 。许多元素 f 值文献数据差异很大,因此殷切希望有可靠的 f 值,尤其是铜这类金属的 f 值,看来能够实现。铜在火焰中的原子化效率已有广泛研讨^[36,37],铜用作化学分析的内标大概是最适元素^[86]。Hannaford和McDonald^[88]对低压辉光放电中产生的铜蒸气进行原子吸收测定,测出铜的十一种共振谱线的相对振子强度值,对谱线超精细结构作了校正。因此,可将得出的相对 f 值,根据普遍采用的主要铜共振谱线(324.8毫微米)的 f 值(0.43)规范化,作为绝对标量。

基于测定分子吸收的简单分析仪器的的发展

设计数种原子吸收光度计和荧光光度计获得的经验,促使研制基于测定物质分子吸收的简单分析仪器。

Sullivan和Woodcock^[89]介绍了一种简单的双光束仪器,利用301毫微米附近的黄