

ATOMIC FLUORESCENCE
SPECTROSCOPY

原子荧光光谱学

[捷] V.西赫拉等 著
吕尚景、蒋敬佩 译
冶金工业出版社

原子荧光光谱学

[捷] V.西赫拉等 著
吕尚景、蒋敬佩 译

冶金工业出版社

V. Sychra, V. Svoboda, I. Rubeška
ATOMIC FLUORESCENCE
SPECTROSCOPY

London 1975

* * *

原子荧光光谱学

吕尚景、蒋敬侃 译

*
冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

*
850×1168 1/32 印张 11 3/4 字数 307 千字
1979年10月第一版 1979年10月第一次印刷
印数00,001~13,000册

统一书号: 15062·3424 定价 1.60 元

译 者 序

原子荧光光谱分析是一种新的微量分析方法，它与原子吸收光谱和火焰发射光谱有许多共同之处。这种新的方法灵敏度高，可采用非色散的简单仪器系统，能同时测定多元素，且对无火焰分析较适用。现在它已逐渐应用于各种物料的分析，在不久的将来可望成为一种普及的分析技术。

原子荧光光谱分析技术是六十年代中后期发展起来的，虽然已有十多年的历史，但由于缺乏这方面专著，新从事这方面工作的人们，大多需依靠发表在杂志上的评论性文章和刊载在原子吸收光谱法专著中有关原子荧光光谱的章节。为适应冶金工业迅速发展的需要，我们翻译了这本由〔捷〕V.西赫拉、V.斯沃博达和I.鲁别舒卡著的1975年英译版《原子荧光光谱学》(Atomic Fluorescence Spectroscopy)。

本书对原子荧光光谱分析的最新发展作了全面的评述，书中详细介绍了这种新技术的理论；仪器构造(特别是各种光源)；各元素的原子荧光特性；实验条件；检出极限和干扰情况，并概述了这种新方法在冶金、地球化学、水文地质、环境等方面的应用。

在翻译本书时，对第六章应用部分内容次序略有调整。

本书某些章节请钱振澎同志作了重点审校，特此表示感谢。由于译者水平有限，翻译中不妥之处，欢迎读者批评指正。

本书可供有关科研单位、厂矿企业的分析工作者及高等院校有关专业的师生参考。

一九七九年七月

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	铒	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	铂	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	钇	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

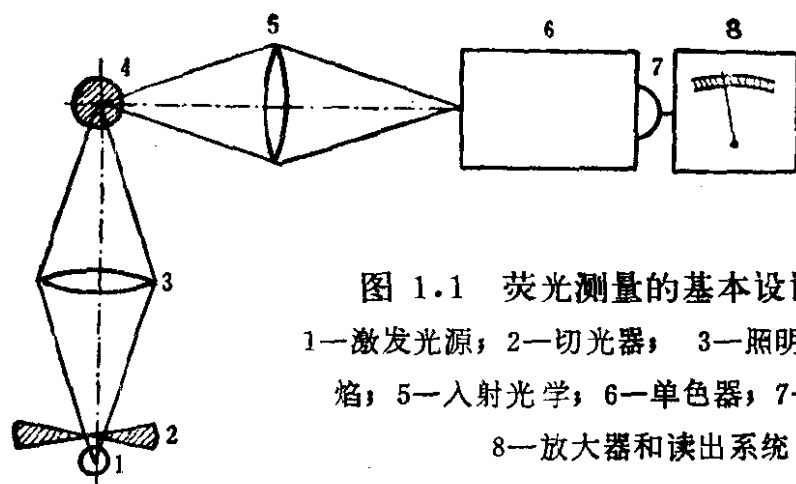
6.2.2 在水文地质和水质控制中的应用	311
6.3 生物物料的分析	313
6.3.1 血清、血和尿中金属的测定	313
6.3.2 面粉中汞的测定	318
6.4 其他方面的应用	319
6.4.1 原子荧光光谱的直接同位素分析	319
6.4.2 非分析方面的应用	321
第七章 原子荧光光谱法与原子吸收和火焰发射光谱法的比较	322
常用缩写符号表	328
参考文献	331

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。



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、砷和锑的原子荧光：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 He 3888 埃线来激发 Cs 3888.6 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，镉和锌有类似的现象。

文献[303, 304]报导，他们首先观察了火焰中的钙、锶、钡、锂和钠原子的荧光。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^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。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

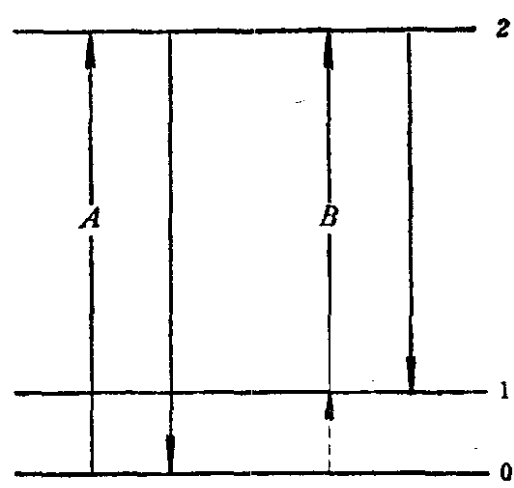


图 2.1 共振荧光的类型
A一起始于基态原子的共振荧光（共振跃迁），B一起始于亚稳态的共振荧光；0—原子基态；1、2、3—激发态
实线表示辐射过程，
虚线表示非辐射过程

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-氢火焰中，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时，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