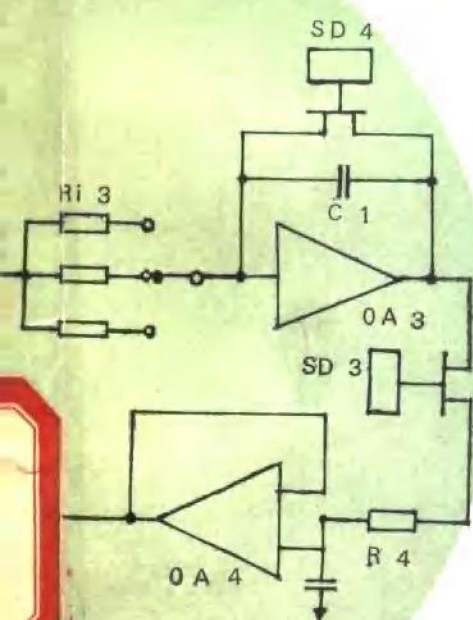


# 原子荧光光谱分析

李果 吴联源 杨忠涛 编



地质出版社

# 原子荧光光谱分析

李 果 吴联源 杨忠涛 编

501147/06

地质出版社

## 内 容 简 介

本书介绍原子荧光光谱分析法的理论和应用。原子荧光光谱分析是一种新的痕量元素分析方法，目前已日益广泛地应用在环境科学、高纯物质、矿物和矿石、生物制品和医学分析等方面。本书可供化学、光谱学 and 环境保护等领域的科学工作者及大专院校师生阅读和参考。

## 原子荧光光谱分析

李 果 吴联源 杨忠涛 编

地质矿产部书刊编辑室编辑

责任编辑：关英

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

·新华书店北京发行所发行·全国新华书店经售

开本：850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub>印张：5 字数：129,000

1983年12月北京第一版·1983年12月北京第一次印刷

印数：1-3,800册 定价：1.00元

统一书号：15038·新980

## 编写说明

本书主要由三个部分组成：第一章是原子荧光分析的基础理论；第二章至第五章是仪器结构及工作原理；第六至第八章是分析方法，其中第六章是干扰因素及其消除；第七章、第八章是应用情况。编写本书的目的是向读者提供一份系统了解痕量分析方法的材料，为开展这方面的工作打好基础。

在编写过程中，美国佛罗里达州立大学威博尼尔(J. D. Winefordner)教授向我们介绍了原子荧光分析的最新研究成果，我们已把它插入有关章节里叙述，这对进行原子荧光研究是很有益处的。在此我们特向威博尼尔教授表示谢意。

本书由李果、吴联源、杨忠涛同志参加编写和整理工作。

由于我们水平有限，编写不当之处，望读者批评指正。

编 者

一九八三年五月

# 目 录

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 绪论 .....                 | 1  |
| 第一章 原子荧光的基本原理 .....      | 6  |
| 第一节 原子荧光的类型 .....        | 7  |
| 第二节 原子荧光的基本方程 .....      | 9  |
| 第三节 分析曲线 .....           | 13 |
| 第四节 原子荧光强度和激发光源的关系 ..... | 20 |
| 第五节 荧光量子效率 .....         | 23 |
| 第六节 猝灭问题 .....           | 24 |
| 第二章 仪器装置 .....           | 27 |
| 第一节 非色散原子荧光光谱仪 .....     | 27 |
| 第二节 有色散原子荧光光谱仪 .....     | 30 |
| 第三节 多元素分析原子荧光光谱仪 .....   | 33 |
| 第三章 激发光源 .....           | 38 |
| 第一节 空心阴极灯类型 .....        | 38 |
| 第二节 无极放电灯 .....          | 41 |
| 第三节 激光光源 .....           | 47 |
| 第四节 连续光源 .....           | 53 |
| 第五节 等离子光源 .....          | 55 |
| 第六节 其他光源及各种光源的比较 .....   | 56 |
| 第四章 原子化器 .....           | 60 |
| 第一节 火焰原子化过程的机理 .....     | 60 |
| 第二节 火焰原子化器的类型 .....      | 73 |
| 第三节 无火焰原子化过程的机理 .....    | 76 |
| 第四节 无火焰原子化器的类型 .....     | 81 |
| 第五章 检测电路 .....           | 85 |
| 第一节 检测器件 .....           | 85 |
| 第二节 检测电路 .....           | 88 |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| <b>第六章 干扰因素及其消除 .....</b>         | <b>96</b>  |
| 第一节 光谱干扰及其消除 .....                | 96         |
| 第二节 化学干扰及其消除 .....                | 102        |
| 第三节 物理干扰 .....                    | 104        |
| <b>第七章 氢化法——原子荧光光谱分析的应用 .....</b> | <b>105</b> |
| 第一节 氢化物发生器的装置 .....               | 105        |
| 第二节 氢化物—原子荧光法的干扰情况 .....          | 111        |
| 第三节 氢化物—原子荧光分析法的应用实例 .....        | 114        |
| <b>第八章 火焰原子荧光光谱分析法的应用 .....</b>   | <b>122</b> |
| 第一节 火焰原子化器及激发光源的选择 .....          | 122        |
| 第二节 火焰原子荧光光谱分析法的应用实例 .....        | 125        |
| <b>附表：在不同实验条件下所观察到的某些元素谱线的</b>    |            |
| <b>荧光检出限 .....</b>                | <b>128</b> |
| <b>表中缩写符号释义 .....</b>             | <b>139</b> |
| <b>参考文献 .....</b>                 | <b>140</b> |

## 绪 论

原子荧光光谱法是一种新的痕量分析技术，从发光机理来看属于一种发射光谱分析方法；但与原子吸收分析也有许多相似之处，因此可以认为这一方法是原子发射光谱和原子吸收分析的综合和发展。

早在一八五九年克希霍夫 (Kirchhoff) 研究太阳光谱时就开始了原子荧光理论的研究；而后，在一九〇二年胡特 (Wood) 等开始研究原子荧光现象，并首次观察到了钠的原子荧光<sup>[1]</sup>，到本世纪二十年代，研究原子荧光的人日益增多，发现了许多元素的原子荧光。例如奈乔尔 (Nichols) 和霍威斯 (Howes) 曾发表在高原子浓度的火焰中测定钠、锂、钡、锶和钙的弱原子荧光信号的报导<sup>[2]</sup>，泰雷宁 (Terenin) 曾研究镉、铊、铅、铋、砷和铈的原子荧光。一九三四年，麦切尔 (Mitchell) 和蔡曼斯克 (Zemansky) 对早期原子荧光的研究进行了概括性总结<sup>[3]</sup>。一九六二年在第十次国际光谱学会议上，阿卡玛比 (Alkemade) 介绍了原子荧光量子效率的测量方法，可直接测定原子荧光辐射强度，并预言了这一现象可能应用于分析上<sup>[4]</sup>。以后，在一九六四年，威博尼尔明确提出：火焰原子荧光光谱法可作为一种化学分析的方法，并且导出了原子荧光的基本方程式，进行了铊、镉和汞的原子荧光分析，从此原子荧光分析进入了一个快速发展时期<sup>[5-12]</sup>。到目前为止，原子荧光分析方面的论文已有数百篇，已出版的专著有罗贝斯卡 (Rubeska) 的《原子荧光光谱学》和凯克巴格 (Kirkbright) 的《原子吸收和原子荧光光度法》<sup>[13-14]</sup>。

近年来我国许多科技工作者也先后开始了原子荧光光谱法的研究，并取得了一些成绩。杜文虎等人研制了冷原子荧光测汞仪，测定了粮食、土壤、矿物、岩石中的痕量汞<sup>[15-17]</sup>；郭小伟等

研制了非色散原子荧光分析仪和无极放电灯，采用氢化法测定了矿物和岩石中微量砷、锑、铋等元素<sup>[18]</sup>；上海冶金研究所研制了双道非色散原子荧光光度计和高强度空心阴极灯，测定铝合金、铜合金、镁合金、锌合金、球墨铸铁和合金钢中的锰、锌和镉等元素<sup>[19]</sup>；吴联源等人合作试制了 AFS-1 型原子荧光光谱分析仪<sup>[20]</sup>。目前，许多厂家相继制造了原子荧光光度计。温州仪器厂、西安无线电八厂等单位出售单道原子荧光光度计；宝应无线电厂和地质矿产部物探所实验工厂，生产双道原子荧光光度计。所有这些都标志着我国在原子荧光光谱分析方面有了良好的开端。

原子荧光光谱分析法的主要优点是：

(1) 灵敏度较高。特别是锌、镉等元素的检出限比其他分析方法低一、二个数量级，而且待测元素的原子蒸汽所产生的原子荧光辐射强度与激发光源强度成比例，这一特性对于改进原子荧光分析检出限提供了一个有希望的途径。现在已有二十多种元素的原子荧光分析检出限优于原子吸收分析和原子火焰发射光谱。

(2) 原子荧光的谱线比较简单，采用日盲光电倍增管和高增益的检测电路，可制作非色散原子荧光分析仪。这种仪器结构简单，价格便宜。

(3) 原子荧光是向各个方向进行辐射的，便于制作多道仪器，可同时进行多元素测定；另一方面用高强度的连续光源和电子计算机控制的快速扫描仪器可以大大提高分析效率。

(4) 分析曲线的线性较好，特别是用激光光源作激发光源时分析曲线的线性范围要比其他光度法宽二、三个数量级。

这些优点使原子荧光光谱已成为越来越被重视的仪器分析方法，与原子吸收、火焰发射等光谱分析技术互相补充，在环境科学、高纯物质、矿物和矿石、生物制品和医学分析等方面得到了日益广泛的应用。其应用情况如表 1。

原子荧光光谱法既是原子发射光谱和原子吸收光谱的综合发



表 1 原子荧光光谱法的应用情况

| 应用方面         | 被分析物质  | 测定元素                                   |
|--------------|--------|----------------------------------------|
| 有色金属和黑色金属的合金 | 铝合金    | Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn, Co, Bi         |
|              | 钢铁     | Ca, Cr, Cu, Mn, Bi, Zn, Co, Ni         |
|              | 青铜     | Zn, Cd, Fe, Mn, Cr, Cu, Ca             |
|              | 锌合金    | Cd, Fe, Mg, Cu, Cr, Ca                 |
|              | 镍基合金   | As, Bi, Pb, Se, Te                     |
|              | 铁基合金   | Fe, Ni, Cr, Cu, Mn, Si                 |
| 高纯物质         | 高纯铜    | Zn                                     |
|              | 铀钍     | Cd                                     |
|              | 石墨     | Cd, Hg, Mn, Tl                         |
| 环境保护         | 废气     | Hg, Fe, Ni, Mn, Cr, Sr, Ba, Li, K      |
|              | 污水     | Cu, As, Hg                             |
|              | 废渣     | Hg                                     |
| 矿物与岩石        | 土壤     | Ca, Cu, Mn, Mg, Zn, Se                 |
|              | 岩石     | Hg, Tl, Bi, As, Sb                     |
|              | 海水、矿泉水 | Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn, Au             |
|              | 锅炉用水   | Hg                                     |
| 油料           | 润滑油    | Ag, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb                 |
|              | 原油     | Ag, Pb, Zn                             |
|              | 燃料油    | Cu, Fe, Pb, Ag, Cr, Ni, Sn, Fe, Mn, Al |
|              | 汽油     | Ni                                     |
|              | 重油     | Cu                                     |
| 医疗           | 血清     | Cd, Ni                                 |
|              | 血液     | Cu, Pb, Zn, As, Sb                     |
|              | 血浆     | Fe, Pb, Cd                             |
|              | 尿      | Pb, Cd, Cu, Zn, Mn                     |

展起来的一种新型分析方法,显然,它和后二者有不少相似也有不少不同之处。这三种分析方法,也有各自的优点和适应的范围。一般来说元素的分析线在3000—4000 Å之间,使用这三种方法测定,其检出限大致相似,若在3000 Å以下,原子荧光光谱比其他二者的检出限低些,若在4000 Å以上时,则原子发射光谱法的检出限比其他二者低些。这三种方法的检出限比较列于表 2。

判断一种仪器的好坏和方法的优劣，检出限虽是一个重要的参数，但并不是唯一的标准。由于应用了非色散系统，使原子荧光可以进行多元素分析，并且对某些元素具有较高的灵敏度，因而它在分析化学中广泛被应用。

表 2 原子发射，原子吸收和原子荧光的检出限对照

| 元 素                  | 分析谱线 (μM) |       |       | 检 出 限 (ng/ml)* |      |       |
|----------------------|-----------|-------|-------|----------------|------|-------|
|                      |           |       |       | 原子发射           | 原子吸收 | 原子荧光  |
| DAFS<DAAS与DAES**     |           |       |       |                |      |       |
| Ag                   | 328.1     |       |       | 8              | 2    | 0.1   |
| Au                   | 267.6     | 242.8 | 267.6 | 500            | 10   | 5     |
| Bi                   | 223.1     |       |       | 2000           | 25   | 5     |
| Cd                   | 326.1     | 228.1 | 228.6 | 800            | 2    | 0.001 |
| Ce                   | 569.7     | 394.2 |       | 1000           |      | 500   |
| Co                   | 345.4     | 240.7 | 240.7 | 30             | 10   | 5     |
| Cu                   | 327.4     | 324.7 | 324.7 | 10             | 1    | 1     |
| Ge                   | 265.2     |       |       | 400            | 200  | 100   |
| Hg                   | 253.7     |       |       | 10000          | 250  | 0.2   |
| Mn                   | 403.1     | 279.5 | 279.5 | 5              | 2    | 1     |
| Sc                   | 402.0     | 391.2 | 402.2 | 30             | 20   | 10    |
| Te                   | 238.2     | 214.3 | 214.3 | 20000          | 50   | 5     |
| Tl                   | 377.6     | 276.8 | 377.6 | 20             | 30   | 8     |
| Zn                   | 213.8     | 213.8 | 213.8 | 10000          | 5    | 0.02  |
| DAFS≈DAAS; DAFS<DAES |           |       |       |                |      |       |
| As                   | 235.0     | 193.7 | 193.7 | 10000          | 100  | 100   |
| Fe                   | 372.0     | 248.3 | 248.3 | 30             | 5    | 8     |
| Ni                   | 341.5     | 232.0 | 232.0 | 20             | 2    | 3     |
| Pb                   | 405.8     | 283.3 | 405.8 | 200            | 10   | 10    |
| Sb                   | 259.8     | 217.5 | 231.1 | 600            | 40   | 30    |
| Se                   | 196.0     | 196.0 | 196.0 | 100000         | 50   | 40    |
| DAFS≈DAES; DAFS<DAAS |           |       |       |                |      |       |
| Ga                   | 417.2     | 287.4 | 417.2 | 10             | 50   | 10    |
| Sm                   | 488.4     | 429.7 | 373.9 | 200            | 2000 | 150   |

续表

| 元 素                  | 分析谱线 (μM) |       |       | 检出限 (ng/ml)* |      |        |
|----------------------|-----------|-------|-------|--------------|------|--------|
|                      |           |       |       | 原子发射         | 原子吸收 | 原子荧光   |
| DAAS<DAFS与DAES       |           |       |       |              |      |        |
| Be                   | 234.9     |       |       | 1000         | 2    | 10     |
| Hf                   | 368.2     | 307.3 | 377.8 | 20000        | 2000 | 100000 |
| Ho                   | 410.4     | 416.3 | 410.4 | 20           | 10   | 150    |
| Mg                   | 285.2     |       |       | 5            | 0.1  | 1      |
| Mo                   | 390.3     | 313.3 | 313.3 | 100          | 20   | 500    |
| Pd                   | 363.5     | 274.6 | 340.5 | 50           | 20   | 40     |
| Si                   | 251.6     | 251.6 | 204.0 | 3000         | 20   | 600    |
| Sn                   | 284.0     | 224.6 | 303.4 | 100          | 10   | 50     |
| DAAS≈DAES; DAAS<DAFS |           |       |       |              |      |        |
| Dy                   | 421.2     | 421.2 | 418.7 | 50           | 50   | 500    |
| Er                   | 400.8     |       |       | 40           | 40   | 500    |
| Lu                   | 331.2     | 331.2 | 513.5 | 1000         | 700  | 3000   |
| Rh                   | 369.2     | 343.5 | 369.2 | 20           | 20   | 150    |
| DAES<DAFS与DAAS       |           |       |       |              |      |        |
| Al                   | 396.2     |       |       | 5            | 20   | 100    |
| Ca                   | 422.7     |       |       | 0.1          | 0.5  | 20     |
| Eu                   | 459.4     | 459.4 | 462.7 | 0.5          | 20   | 20     |
| Gd                   | 434.6     | 368.4 | 368.4 | 600          | 1200 | 800    |
| In                   | 451.1     | 303.9 | 451.1 | 2            | 20   | 100    |
| Nd                   | 488.4     | 463.4 | 489.7 | 200          | 1000 | 2000   |
| Pr                   | 494.0     | 495.1 | 495.1 | 2            | 5000 | 3000   |
| Ru                   | 372.8     | 349.9 | 350.0 | 20           | 70   | 500    |
| Sr                   | 460.7     |       |       | 0.1          | 2    | 30     |
| V                    | 437.9     | 318.4 | 318.4 | 10           | 4    | 70     |
| Yb                   | 398.8     | 398.8 | 346.4 | 2            | 5    | 10     |
| DAFS≈DAAS≈DAES       |           |       |       |              |      |        |
| Cr                   | 425.4     | 357.9 | 357.9 | 4            | 3    | 5      |
| Nb                   | 405.9     | 435.9 | 408.0 | 1000         | 1000 | 1500   |
| Tb                   | 432.7     | 432.7 | 433.9 | 400          | 600  | 500    |

\* 采用单色计—火焰光谱法测定水溶液中各元素的检出限，以信噪比为 2σ 计算。

\*\* DAFS, DAAS, DAES 分别为原子荧光法、原子吸收法和原子发射法的检出限。

# 第一章 原子荧光的基本原理

原子荧光是原子蒸汽受具有特征波长的光源照射后，其中一些自由原子被激发跃迁到较高能态，然后去激发跃迁到某一较低能态（常常是基态）而发射出特征光谱的物理现象。当激发辐射的波长与所产生的荧光波长相同时，这种荧光称为共振荧光。它是原子荧光分析中最常用的一种荧光。如果自由原子由其一能态经激发跃迁到较高能态，去激发而跃迁到不同于原来能态的另一较低能态，就有各种不同类型的原子荧光出现。各种元素都有特定的原子荧光光谱，据此可以辨别元素的存在。并根据原子荧光强度的高低可测得试样中待测元素的含量。这就是原子荧光光谱分析。

原子荧光光谱分析是在原子发射光谱分析、荧光分析法和原子吸收分光光度法的基础上发展起来的，（它和荧光分析法比较，主要的区别在于荧光分析法是测量基态分子受激发而产生的分子荧光，可用以测定样品中分子的含量；而原子荧光是原子产生的，故可用于测定样品中的原子含量。它又不同于火焰或等离子体原子发射光谱分析。）

原子发射光谱法一般用电弧、火花、火焰、激光以及等离子光源来激发，是由粒子互相发生碰撞交换能量而使原子激发发光的，其激发机理是属于热激发的。原子荧光分析则是将待测样品由原子化器来实现原子化，再经激发光束照射后而被激发，是属于冷激发，或称为光激发的。所以可以认为，原子荧光分析法是原子发射光谱和原子吸收光谱的综合和发展。

# 第一节 原子荧光的类型

自从原子荧光现象发现以来，由于新技术的不断发展，可调谐激光器的应用，原子荧光产生的形式更加多样化了，原子荧光的类型达十四种之多。但应用在分析上的主要有共振荧光、直跃线荧光、阶跃线荧光、敏化荧光、阶跃激发荧光等<sup>[3, 21]</sup>。这五种类型是原子荧光最基本的转换形式，如图 1 所示。并简述如下：

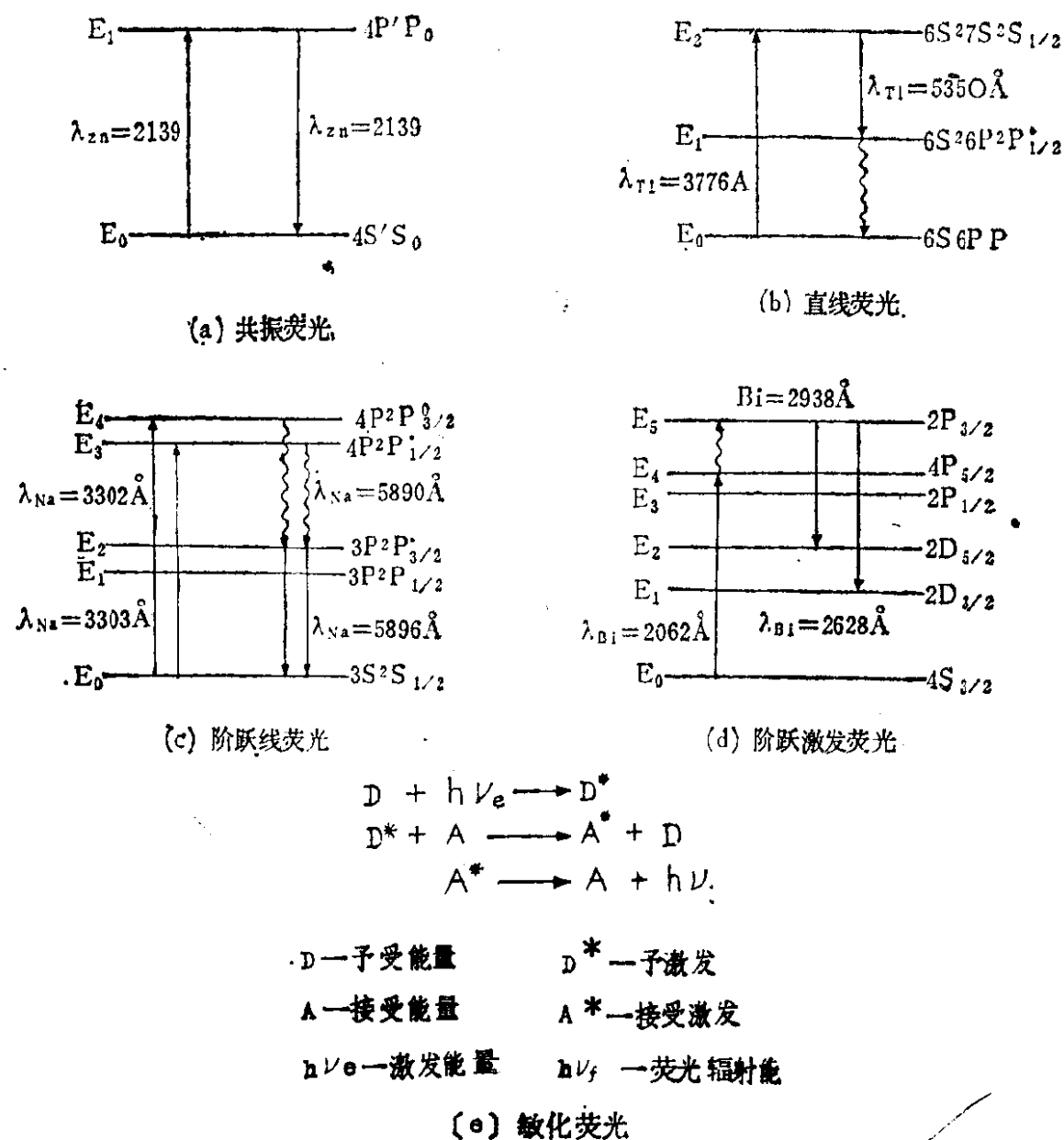


图 1 原子荧光的基本类型

1. 共振荧光 共振荧光是在同一低能态与高能态被激发和跃回，因而原子所吸收辐射的波长和辐射出的荧光波长相同。由第一激发态到基态的跃进，发出的共振荧光最强。如锌原子吸收  $2139 \text{ \AA}$  波长、镉原子吸收  $2288 \text{ \AA}$  波长后，所发射出的原子荧光波长分别与它们所吸收的波长相同。不过由于在原子化器中受激发的原子经历了碰撞过程而损失能量，所以发射出荧光的光子数目要比所吸收的光子数目少。荧光的量子效率一般小于 1。此类型的转换形式最为普遍，应用最为广泛。

2. 直跃线荧光 当价电子从基态跃迁到高能态时，再由高能态跃回到较低的激发能态，（但不是回到基态）所发射出的荧光，称为直跃线直线荧光。由于价电子跃迁到中间态所产生的能量要比所吸收的能量小，所以荧光辐射的波长要比激发辐射的波长要长。如铊原子吸收  $3776 \text{ \AA}$  波长后，辐射出直跃线荧光的波长为  $5350 \text{ \AA}$ 。

3. 阶跃线荧光 当价电子从基态跃迁至高能态后，以非荧光辐射方式跃迁到较低能态，再以荧光辐射的形式回到基态所发射出的荧光称为阶跃线荧光。它是在不同的能态进行激发和跃回，其辐射出的荧光波长比原子所吸收的波长为长。如钠原子吸收  $3303 \text{ \AA}$  波长以后，辐射出阶跃线荧光的波长为  $5890 \text{ \AA}$ 。这种非辐射过程是原子在原子化器中与其他粒子碰撞去激化的过程。

4. 敏化荧光 当受激的第一种原子与第二种原子碰撞时，可能把激发能传递给第二种原子、使其受激发、受激的第二种原子去激发所产生的原子荧光叫做敏化荧光。如汞和铊的混合蒸汽，汞原子首先受  $2537 \text{ \AA}$  的辐射能所激发，被激发的汞原子同铊原子互相碰撞时，将所吸收的辐射能传给铊原子，这铊原子就辐射出以铊  $3776 \text{ \AA}$  和铊  $5350 \text{ \AA}$  的敏化荧光。敏化荧光在火焰中非常罕见。

5. 阶跃激发荧光 基态原子经过激发跃迁到某中间态，再从中间态阶跃至高能态，该原子由高能态跃回到低能态所放射出的荧光称为阶跃激发荧光。如铋  $2062 \text{ \AA}$  受激发后先跃迁至  $4P_{5/2}$  能

态，然后阶跃至 $2P_{3/2}$ 能态。该原子由高能态跃回到 $2D_{3/2}$ 和 $2D_{5/2}$ 而产生铋 $2628\text{ \AA}$ 和铋 $2938\text{ \AA}$ 波长的阶跃激发荧光。

## 第二节 原子荧光的基本方程

如前所述：原子荧光光谱法就是用一定强度的激发光源照射含有一定浓度的待测元素的原子蒸汽时，将产生一定强度的原子荧光，测定原子荧光的强度即可求得待测样品中该元素的含量。因此原子荧光的发光强度和待测样品中某元素的浓度、激发光源的发光强度以及其他参数之间所存在的基本函数关系是原子荧光光谱法的理论基础。威博尼尔研究了这些量之间的关系、并导出了这些函数的关系的基本方程式<sup>[5]</sup>。

$$J_{fv} = \Phi J_{av} \quad (1)$$

$\Phi$ 是原子荧光量子效率； $J_{av}$ 为被吸收的光强度。通常用比尔——朗伯特定律来表示。即：

$$\begin{aligned} J_{fv} &= \Phi [J_{0v} - J_{0v} e^{-K_v \cdot L \cdot N_0}] \\ &= \Phi J_{0v} [1 - e^{-K_v L N_0}] \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $K_v$  为某一频率的峰值吸收系数(厘米<sup>-1</sup>)  $N_0$  为单位长度内基态原子数(原子数/厘米)  $L$  为通过火焰的路程长度(毫米)。

这一基本方程式是在理想的情况下求得的，即假设激发光源是稳定的，照射到原子蒸汽上的某频率的入射光强度可近似看成一常量  $J_{0v}$ ；如果入射光是平行而均匀的光束，由原子化器(火焰和无火焰原子化器)所产生的原子蒸汽可以近似地看成理想气体，若自吸可忽略不计，则原子蒸汽所吸收的光强度  $J_{av}$  和发射的原子荧光强度  $J_{fv}$  之间有如下的简单关系。将(2)式中的指数项按泰勒级数展开。即：

$$\begin{aligned} J_{fv} &= \Phi J_{0v} [1 - e^{-K_v \cdot L \cdot N_0}] \\ &= \Phi J_{0v} \left[ K_v L N_0 - \frac{(K_v L N_0)^2}{2!} + \frac{(K_v L N_0)^3}{3!} - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{(K_v L N_0)^4}{4!} + \dots \right] \\
& = \Phi J_0 K_v L N_0 \left[ 1 - \frac{K_v L N_0}{2} + \frac{(K_v L N_0)^2}{6} - \right. \\
& \quad \left. \frac{(K_v L N_0)^3}{24} + \dots \right] \quad (3)
\end{aligned}$$

当自由原子的原子数  $N_0$  很低时，第二项和更高项可忽略不计，原子荧光强度简化为：

$$J_f = \Phi J_0 K_v L N_0 \quad (4)$$

式 (4) 就是原子荧光定量分析的基本关系式。从式中可见，原子荧光光谱法仅适用于低含量的测定，因为只有在  $N_0$  很小时， $J_f$  才与  $N_0$  成正比。测定的灵敏度与峰值吸收系数  $K_v$ ，通过路程的长度  $L$ ，量子效率  $\Phi$  和入射光强度  $J_0$ ，等参数有关。因此，使用稳定的高强度的激发光源，将相应提高测定的灵敏度。

在原子荧光分析中尤其重视积分吸收系数  $K$  和总吸收系数  $AT$ ，这几个系数在近似理想情况下存在如下关系：

$$K = \int k_v d\nu \quad (5)$$

$$A_T = L \int k_v d\nu \quad (6)$$

因而对 (4) 式积分可得：

$$\begin{aligned}
J_f &= \int J_f d\nu = \Phi L N_0 \int J_0 K_v d\nu \\
&= \Phi L N_0 J_0 \int K_v d\nu = \Phi L N_0 J_0 K \\
&= \Phi A_T J_0 N_0 \quad (7)
\end{aligned}$$

上式中  $J_f$  是原子荧光的积分强度， $J_0$  是激发光源的积分强度。从上述关系式可见，总吸收系数能够较严格地反应原子荧光的积分强度与原子浓度的关系。当在低浓度和同一吸收层厚度的情况下，发射线轮廓与吸收线轮廓近似时，积分吸收系数和总吸



收系数几乎相近。如发射线的轮廓愈窄，吸收层愈短，这种近似值愈好。

在上面的讨论中，原子荧光的强度是在整个空间即  $4\pi$  立体角内获得的。而在实际工作中是测量某一个方向在一定立体角内的原子荧光强度。一般认为向四周空间发射原子荧光的强度是均匀的，并且忽略自吸现象。如在垂直于激发光束的方向上检测原子荧光，那么式（7）变为：

$$J_f = J_0 N_0 \Phi A_T \omega \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) \quad (8)$$

式中： $\omega$ 是激发光束的立体角， $\Omega$ 是探测原子荧光的立体角， $4\pi$ 是全空间立体角。

通常还要考虑各种可能的因素所引起的对激发光束和原子荧光的衰减。这种因素在实际测定中当然是非常复杂的。例如：原子蒸汽中各种微粒对原子荧光和激发光束的散射、自吸、背景吸收，周围环境的影响等都能引起原子荧光强度的衰减。在理想的情况下我们可以认为引起衰减的因素是不变的，因而把各种衰减因素全部由一个衰减系数来概括，那么式（8）还要作一些相应的变动。如图（2）所示，图2 X区是激发光束通过的区域，Z区是检测原子荧光立体角内的区域、Y区是原子蒸汽所占有的空间， $f_x$ 、 $f_y$ 和 $f_z$ 是X、Y和Z区的衰减系数，考虑到衰减系数后（8）式变为：

$$J_f = \Phi A_T J_0 N_0 \omega \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) f_x f_y f_z \quad (9)$$

如果火焰是相对稳定和均匀的， $f_x$ 、 $f_y$ 、 $f_z$ 和 $A_T$ 都可以近似地看作一个常数，因而可以合并为常系数 $B$ ，因此式（9）也可简化为：

$$J_f = B \Phi J_0 N_0 \omega \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) \quad (10)$$

在原子蒸汽中单位体积内某元素的原子总数并不等于该元素的原子浓度。通常是将待测样品经化学处理制备成溶液进入雾化