

火焰分析法测定碱金属和碱土金属 及其新进展(一)

本所三室 胡 丰

前 言

光谱分析法的一个分支——火焰分析法，是利用火焰的热能，使样品中待测元素原子化。包括：受火焰热能激发的火焰发射法；火焰中基态原子对光源特征辐射产生吸光的原子吸收法；以及吸收了光能的基态原子发射荧光的原子荧光法三种。图1显示了碱金属和碱土金属的火焰光谱。火焰发射光谱较复杂，而原子吸收线仅是其中少数谱线，原子荧光的谱线数最少。火焰发射法和原子吸收法擅长测定痕量碱金属；原子吸收和原子荧光法最宜分析痕量碱土金属。通

常具有设备较简单、重现性好、特效性好、灵敏度高和耗时短等方面的优点。故特别适用于测定天然水、盐水、盐矿样品中痕量的这些元素。本文归纳了文献上较成熟的知识，介绍了近年来的新进展。扼要叙述了火焰发射法及尚待完善的原子荧光法的应用；较详细叙述流行的、对碱金属和碱土金属测定具通用性的原子吸收技术方面的应用。

一、火焰发射法

其中，以滤光片分出所需的特征辐射时称火焰光度法；借分光光度计分出此种辐射

-
43. Zenchelsky S. T., *Anal. Chem.*, 28, 67 (1956).
 44. Zenchelshy S. T., *ibid.*, 29, 1856 (1957).
 45. Burton K. C., *Aanl. Chim. Acta*, 52, 441 (1970).
 46. Vaughan G. A., *Analyst*, 92, 364 (1967).
 47. Williams M. B., *Talanta*, 17, 548 (1970).
 48. Greenhow E. I., *Analyst*, 68, 90(1973).
 49. Greenhow E. J., *Anal. Chem.*,

- 47, 1384(1975).
 50. Greenhow E. J., *Analyst*, 98, 81 (1973).
 51. Keily H. J., *Anal. Chem.*, 28, 1294 (1956).
 52. Stern M. J., *ibid.*, 38, 1275 (1966).
 53. Wilson E. W., *ibid.*, 41, 1903 (1969).
 54. Raffa R. J., *ibid.*, 40, 70(1968).
 55. Chirstensen J. J., *J. phys. Chem.*, 70, 2003 (1966).
 56. Izatt R. M., *ibid.*, 72 1208(1968).

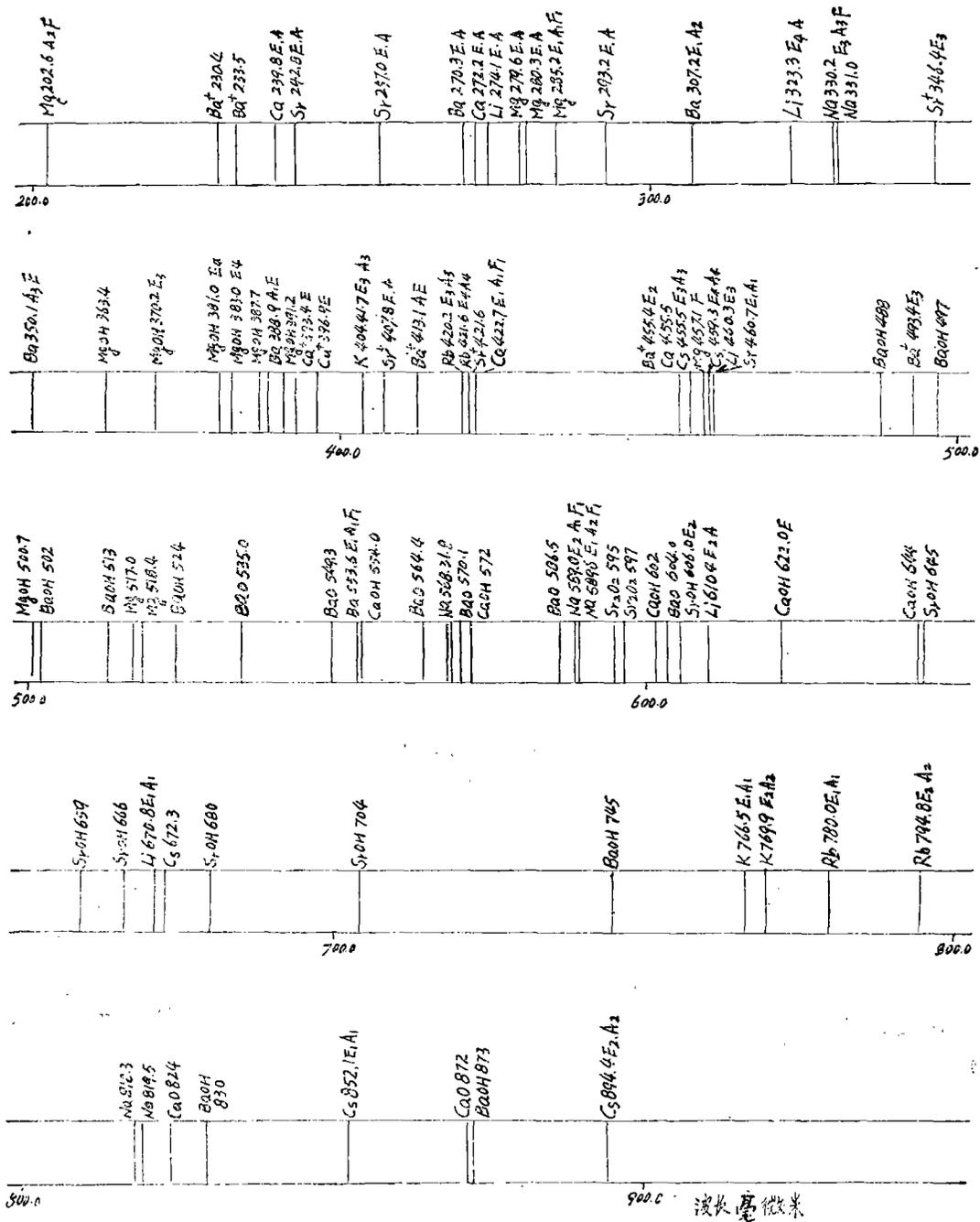


图1 碱金属和碱土金属的火焰光谱(12,13,74)

- 注: 1. 火焰发射线(带)强度按 $E_1E_2\cdots$ 次序递降, 原子吸收线按 $A_1A_2\cdots$ 次序强度递降原子荧光按 $F_1F_2\cdots$ 次序递降。
 2. 除图列线带外, 尚有连续光谱 Li 330—360, Na 602—360—322, K 507—340

时称火焰分光光度法。火焰发射法自1945年以来发展较快,分析碱金属时灵敏度常优于原子吸收法,所用仪器简单,最易普及。Illner^[33]作过火焰发射法测定碱金属和碱土金属的评论。

(一)基础知识

据有关书籍^[13,21],将测定碱金属和碱土金属的要点列于表1。电离电位越低的元素,越易遭受电离干扰,所用的火焰温度越高此干扰越严重。辐射型体与表右侧分析线的波长相对应,除原子发射共振线(P)、电弧线(a)外,离子发射火花线(S)、氧化物、氢氧化物发射分子带(b),均可充当分析线。但火焰发射法常采用特效性好的最强共振线作分析线。振子强度系描述同一元素各相应谱线所属能级跃迁难易的物理量,它正比于跃迁几率,故决定了各谱线的相对强度,激发能越低的谱线,发射强度越大。发射灵敏度指,使10毫伏量程的电位计产生0.1毫伏信号时喷雾液中待测元素的浓度。

测量最灵敏线在近红外区的钾、铷和铯时,应选用在长波区色散率较好的分光光度计(玻璃棱镜或光栅单色器),并需使用对近红外光响应灵敏的光电倍增管,采取水冷、干冰冷、液氮、半导体致冷等冷却方式,降低倍增管的热噪声,改善信号/噪声比。这样才能获得最佳的测量重现性和最佳灵敏度。硒光电池的波长响应区在400~700毫微米,使其应用受到限制。

光谱干扰

火焰发射法的最大困难是普遍遭受光谱干扰,它使分析结果产生叠加性的偏高。可从图1看到,分析线常被其他元素的谱线所复盖。若使用滤光片的仪器,这种干扰更为严重。

产生光谱干扰的原因,可以是火焰气体本身的发射,造成了分析线的背景。当背景

值较高且不稳定时,低浓度待测物的分析线,常被其波动所淹没。富燃料的火焰比贫燃料的火焰背景发射严重些;氢-氧和氢-空气焰的背景发射最小^[27]。另一个原因是共存于分析液中的其他原子线、离子线、分子带以及连续光谱。

发生火焰背景干扰时,可适当调节燃料、助燃气的流速及相应之比例。换用火焰背景低处的分析线,或更换低背景的火焰避免之。

共存元素的光谱干扰,常用特性因素(Specificity Factor)F来衡量^[14],定义为等浓度的待测元素和干扰元素的测量液,在分析线处测量值之比。即:

$$F = \frac{R_a C_x}{C_a R_x} \quad (1)$$

式中: C_a 、 C_x 分别为分析元素和干扰元素,在各自测量液中的浓度 R_a 、 R_x 为相应的测量读数。换言之,特性因素乃是在相同操作条件下,欲产生同一信号,所需干扰元素对待测元素相对重量浓度之比值。但发射灵敏度[ES]可近似由(2)式算得:

$$\begin{cases} [ES]_a = \frac{C_a}{R_x} \\ [ES]_x = \frac{C_x}{R_x} \end{cases} \quad (2)$$

所以特性因素,可用(3)式算出近似值:

$$F = \frac{[ES]_x}{[ES]_a} \quad (3)$$

显然,特性因素值和测量时使用的分光元件有关。用普通有色玻璃组,构成滤光片火焰光度计时,被检出器“看见”的波长区——通带(Bandpass)B_p竟宽达350—500埃,峰透过率仅5—20%,利用光干涉原理的干涉滤光片作分光元件时,通带可降到100—150埃,峰透过率达40—60%,而多层结构的干涉滤光片,通带窄到10—50埃,峰透过

表 1

火焰发射法测定碱金属和碱土金属时的要点

元素	电离电位 eV	电高度% (温度)	辐射型体	分析线波长 毫微米	谱线强度 f	激发能 eV	发射灵敏度 ppm/0.1mv (H ₂ -O ₂ 焰)	常用的火焰	可用的火焰	谱线干扰	其他弱分析线
Li	5.39	<0.01% (2200°K)	Li 共振线	670.8	0.71	1.85	0.07*	空气-乙炔	氧-氢、空气-乙炔、空气-丙烷	碱土分子带干扰 Li 670.8 毫微米分析线, 按铍>钙>锶>钡的次序递减	连续光谱 320—460 毫微米
			Li 原子线	610.4		3.87	4*				
			Li 原子线	460.3		4.52	13*				
			Li 原子线	323.3		3.83	46*				
Na	5.14	0.3% (2200°K)	Na 共振线	589.0	0.76	2.11	>0.001	空气-乙炔	同上	用钠共振线作分析线, 铷时干扰铯>钡>锶, CaOH 602, Sr ₂ O 595, 597 毫微米及 La、Ce 等稀土分子带干扰, 高温时 BaO 带干扰	连续光谱 602—360 毫微米 弱连续光谱 360—332 毫微米
			Na 共振线	589.6	0.39	2.0					
			Na 原子线	330.2		3.72	12.5				
			Na 原子线	818.3/819.5		3.61	1500				
K	4.34	2.5% (2200°K)	K 共振线	766.5	0.69	1.62	>0.2	空气-乙炔	同上	用钾共振线作分析线, Rb 780.0 干扰最严重, LaO 741, 791 干扰, 分子带干扰铯>钡>锶, H ₂ O 带 900 (毫微米) 干扰。	连续光谱 570—340 毫微米
			K 共振线	769.9	0.34	1.61					
			K 原子线	404.4		3.06					
			K 原子线	404.7		3.06	>1.7				
Rb	4.17	13.5% (2200°K)	Rb 共振线	780.0	0.80	1.58	0.6	空气-乙炔	同上	光谱通带 > 3 毫微米时, 钾在 Rb 780.0 上重叠, 铯共振线不开, LaO 741, 791, H ₂ O 900 (毫微米) 干扰。常用次强线 Rb 794.8 作分析线。	弱线 762、776 毫微米
			Rb 共振线	794.8	0.40	1.55	0.7				
			Rb 原子线	420.2		2.94	4				
			Rb 原子线	421.6		2.93	15				
Cs	3.89	28.3% (2200°K)	Cs 共振线	852.1	0.80	1.45	0.5	空气-乙炔	同上	钾、铯、大量钠, 大量钙、钡及 H ₂ O 带 900 毫微米干扰 Cs 852.1 毫微米	弱线 388 毫微米
			Cs 共振线	894.4	0.40	1.38	0.5				
			Cs 原子线	455.5		2.71	2				
			Cs 原子线	459.3		2.69	8				
Mg	7.64	<0.1% (4000°K)	Mg 共振线	285.2	1.2	4.34	0.2*	氧化亚氮-乙炔	氧-乙炔、空气-乙炔	用共振线时, 扫描法扣 OH 带, 干扰铯>钠>钾>钙, 用镁分子带时, C ₂ H ₂ 焰背景发射大, 干扰铯>钾>钠>铷, 磷, 砷 377.8 干扰	MgOH 带在 351—415 区, 还有 362.4、387.7、391.2 带, 409—505 区带, 500.7、镁连续光谱 517.0、518.4 毫微米
			MgOH 分子带	370.2			1.4				
			MgOH 分子带	381.0			>1.6				
			MgOH 分子带	383.0							

接上表

元素	电离电位 eV	电离度% (温度)	辐射型体	分析线波长 毫微米	谱线振 子强度 f	激发能 eV	发射灵敏度 ppm/0.1mv (H ₂ -O ₂ 焰)	常用的火焰	可用的火焰	谱线干 扰	其他弱分析线
Ca	6.11	<0.01% (2200°K)	Ca 共振线	422.7	1.49	2.93	0.07*	空气-乙炔	氧-乙炔、 氧-氢 空气-氢、 氧化亚氮- 乙炔	Ca 422.7 遭受 Sr ⁺ 421.6、 Rb 421.6Cr、424.4 427.5 CaOH 580-650区 带头尚有602,572, 553.6 干扰、CaOH 554.0; 用CaOH622作分析线时, 干扰按铯>钡>钠>镁> 钾的顺序	在 CaOH 547- 560区带头有554, CaOH 580-650区 带头尚有602,572, 606; CaO 850- 980区带头有824, 865, 872, 930; 此外有CaOH 644 分子带。
			Ca 原子线	239.9	0.001 [△]	空气-乙炔					
			Ca ⁺ 离子线	393.4	0.005*						
			Ca ⁺ 离子线	396.9	0.01*						
			CaOH分子带	554.0	0.25						
			CaOH分子带	622.0	1.6						
Sr	5.69	<0.1% (2200°K)	Sr 共振线	460.7	1.54		2.69	0.09	空气-乙炔	同上	铯、钡、钡高浓度时, Cs 459.3, Li 460.3, Ba 455.4 稍干扰 Sr 460.7 毫微米
			Sr ⁺ 离子线	407.8	0.76	3.04					
			Sr ⁺ 离子线	346.5	26						
			SrOH分子带	606.0	0.3						
Ba	5.21	1.0% (2200°K)	Ba 共振线	553.6	1.4	2.24	0.03*	氧化亚氮 -乙炔	氧-乙炔、 空气-乙炔、 氧屏蔽空气 -乙炔 氧-氢、 空气-氢	Ba 553.6线处于BaO带系 中, 可用扫描法和背景, 此外遭受Ca 554.0干扰; Cs 455.5干扰 Ba ⁺ 455.4; BaOH 834, 880 受Ca> K>Na>Li 的干扰及 H ₂ O 带 900 的干扰	Ba ⁺ 413.1, 230.4, 233.5, Ba 350.1, 307.1; BaOH 488, 497, 502, 513, 524, 527; BaO 535.0, 549.3, 564.4, 570.1, 586.5, 604.0; 在 BaOH 700-900区有745, 830, 873毫微米。
			Ba ⁺ 离子线	455.4	0.06*						
			Ba ⁺ 离子线	493.4	0.08						
			BaOH分子带	515							
			BaOH分子带	834							
			BaOH分子带	880							

* 用氧-乙炔焰; [△] 用氧化亚氮-乙炔焰。

率改善到 50—70%。因此火焰光度计的通带一般很宽，特性因素值较小，要求在测量前尽可能分掉有光谱干扰的共存组份。欲获更窄的通带，近来普遍使用棱镜或光栅作分光元件的火焰分光光度计。它的通带为出口狭缝处线色散的倒数乘以狭缝宽度 (SW)，即：

$$B_p = \frac{d_\lambda}{d_s} \cdot SW \quad (4)$$

故改变狭缝宽度时，通带得到调节。入口狭缝在出口狭缝上成像，故两者应采用同一宽度，有的仪器采用同一旋钮执行同步调节。玻璃棱镜的色散率比同样尺寸的石英棱镜好三倍，适用于近红外及可见光区工作，天然石英或熔融二氧化硅材料的棱镜，则适于紫外光区工作。棱镜分光器在短波区的色散率优于长波区，即是说当以同一狭缝宽度工作时，长波分析线的通带，宽于短波分析线的通带。但光栅单色器的线色散倒数与波长无关，故图 1 可作为光栅式火焰分光光度计考虑谱线干扰的参考用图。光栅式仪器的波长范围比棱镜式的仪器更宽，可获最佳的分辨率。通常采用价廉的复制光栅。

克服共存物光谱干扰的方法有：

1. 选用高分辨率的分光光度计。使狭缝窄到通带所包括的干扰线残余可略去不计的程度。

2. 波长扫描法。用伺服马达匀速缓慢驱动波长转鼓，以旋转分光器，采用记录器得波长—光电流图线(图 2)，绘出背景趋势线，就很易得到纯分析线的光电流值 I_A 。

3. 配制背景液法。当预先知道有谱线干扰的共存物时，可配制相应的背景液，和样品液同时进行测量，再从样品的测量值里扣去背景液的测量值。

此法已用于火焰分光光度测定卤水中铷和铯时扣钾的光谱干扰^[78]。比(2)法操作简便。但背景液应预先用扫描法确证所含待测元素量可略去不计。

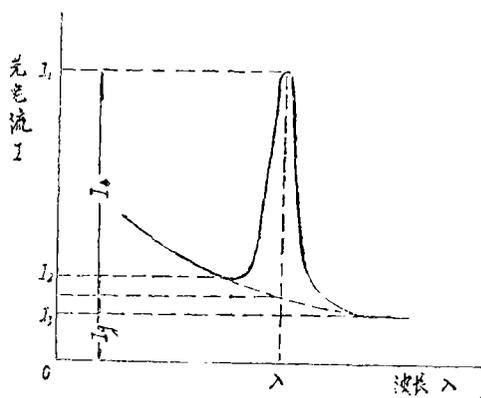


图 2 波长扫描法和光谱干扰 λ_A 分析线

波长， I_A 分析线的光强度 I_3 光谱干扰引起在分析线处的背景

$$I_A = I_1 - \frac{I_2 + I_3}{2}$$

4. 校正曲线法^[79]。以变动浓度(干扰元素)对固定浓度(待测元素)作图，得一簇误差曲线，借以扣除光谱干扰和其他物理因素干扰。已用于在大量钠存在下测定钾。

5. 预先分离干扰物。当谱线干扰“淹没”分析线时，必须这样做。用滤光片的仪器尤为必要，如带头为 671 毫米的 SrOH 分子带，严重干扰 Li 670.8 毫微米分析线，可用离子交换法分离^[79]。

除光谱干扰外，还会碰到因化合物在火焰中难气化、难分解出自由待测元素原子所造成的化学干扰。这类干扰与共存的阴离子有关，干扰使测定值偏低。此外由于待测元素在火焰中电离，而溶液中共存的阳离子转入火焰后，分解为基态原子，若其也易电离，产生的电子云使部分电离的待测元素离子转为原子，发生电离干扰，使测定结果偏高。低温的火焰化学干扰严重些，高温的火焰电离干扰严重些。干扰还会由于样品测量液的物理特性，如比重、表面张力、粘度等差异，影响了吸样速度、雾粒平均粒度；喷雾液的盐度除影响上述物理特性外，还会使短波分析线产生光散射效应引起表观光吸收。对于这类物理干扰，可用基体类似的标

准系列补偿之。

谱线的选择

常用共振线作分析线。其优点是：特效性最好，灵敏度最高，发射——浓度图的直线性最好。分析碱金属时常用的共振线是 Li 670.8；Na 589.0/589.6，K 776.5，Rb 794.8 和 Cs 852.1 毫微米。一般的仪器分不开钠双线；K 769.9 与 Rb 780.0 彼此靠近，均不采用；Cs 894.4 毫微米谱线弱且受水分子带干扰故不用。其他的弱线，在测定待测元素含量高时可采用。碱土金属的离子线、分子带和它们的共振线具强度相近的发射能力，但从干扰和特效性观点出发，宁选共振线。

选分析线时，常要考虑所用的仪器、检出器和火焰背景分布。如前述，玻璃棱镜仪器应选可见及近红外光区的谱线；石英棱镜仪器可选紫外光区及可见光区的谱线；硒光电池作检出器时，只能选波长在可见光区的谱线。

灵敏度和测量位置

众所周知，样品雾化进入火焰时产生一系列物理变化和化学反应。分析者在选定分析线后，必须使火焰的燃料/助燃气比及各自的流速调到最佳化。若用共振线作分析线，火焰应最佳化到，最有利于被测物转为原子态的氧化—还原环境及温度。低温贫燃料的空气—乙炔焰和空气—丙烷焰，有利于减小被测原子在火焰中电离和提高灵敏度。在火焰中，碱土金属易生成耐火性氧化物或氢氧化物，故有时用相应的分子带进行测量；当选用共振线时，要求的火焰应具较高温度、富燃料还原性的乙炔—空气焰或氧化亚氮—乙炔焰。后种火焰适于测定极易形成耐火性氧化物的钡和难激发的镁。由于原子吸收法测镁具有最佳的灵敏度，应用发射法测镁的文章很少见。

在燃料、助燃气体调到最佳化后，应细

心调节燃烧器高度，选火焰发射信号/噪声比最大之处作为测量的取样位置。这种最佳位置随元素而有差异，通常处于火焰的内锥附近。选择这种测量位置时，要避开火焰中发生光谱干扰、电离干扰及化学干扰的地区。

火焰发射法灵敏度单位为 ppm/1%T。欲获最佳灵敏度，必须使操作参数最佳化。

有机溶剂和溶剂萃取

通常用有机溶剂提高灵敏度。包括加入一定量水互溶的有机溶剂，以及用与水互溶度小的有机溶剂作萃取两种办法。后者还起予分离、浓缩待测元素的作用。

有机溶剂会影响火焰的物理特性，影响分析的精密度和灵敏度，故应作选择。一般应能燃烧完全，不冒烟，不形成有色（如黄色）的火焰为宜。较理想的有机溶剂为分子含碳原子 6 或 7 个的脂肪族酯或酮类，如甲基异丁基甲酮，甲基正戊基甲酮，乙酸异丁酯，乙酸异戊酯等，可作萃取出。水互溶的有机溶剂（乙醇、甲醇等）在测量液中所占体积不应超过 25%，否则火焰不稳定，会降低测量的精密度。

Kiss 等^[37]指出：有机溶剂的测量液比水的测量液灵敏度高的原因是改变了火焰的结构（体积与温度），当酯类和脂肪族醇类引入空气—乙炔焰时，比水引入时使火焰体积膨胀加大，火焰的温度分布也起了变化。

Bailey 等^[4]研究过有机液体作燃料时火焰的特点。

Folson 等^[26]在测海水中 Cs 时，先用 12—磷酸铵沉淀铯，再以磷酸三丁酯萃取后，有机相进行火焰发射测量。

（二）分析应用

我们曾比较过火焰发射法及原子吸收法^[80]，两法各有所长，相辅相成。特别是随仪器的改善和克服谱线干扰、提高了分析

精密度及准确度；近代取得的成效，使较老的火焰发射法，特别在测定碱金属方面有显著的发展。本文汇集了约十年来一些有代表

性的文章，按照同化学干扰、电离干扰关系密切的火焰种类，以表3分类概述之。表2列出了常用火焰的温度及燃烧速度。

表2 常用火焰的温度和燃烧速度^[16]

燃 料	助 燃 气 体	温 度 ℃		燃 烧 速 度 厘米/秒
		理 论 值	实 测 值	
乙 炔	空 气	2050	2125—2400	160—266(160)
乙 炔	氧	3110	3060—3135	800—2430(1100)
乙 炔	氧化亚氮	—	2600—2800	160
氢	空 气	2115	2000—2050	320—440
氢	氧	2690	2550—2700	900—3680(2000)
氢*	氢化亚氮	—	2647	—
丙 烷*	空 气	—	1925	32
丙 烷*	氧	—	2800	—
甲 烷	空 气	1955	1875	70
甲 烷	氧	2720	2670	5502(?)
天 然 气	空 气	1840	1700—1900	55
天 然 气	氧	2800	2740	—

* 引自[77]第291页。

空气—乙炔焰

特别适用于分析碱金属，亦可用于测钙和锶分析碱金属时，往往需加入另外的碱金属(K、Na、Cs)的盐作为电离阻止剂，消除电离干扰。采用光栅分光光度计时，要考虑第二级线在第一级分析线上重迭造成的光谱干扰，如可在仪器的单色器前安置能吸收<6500埃辐射的红色滤光片(如Corning 2—58)消除常量钾、钠和钙对测铷、铯的光谱干扰^[24,58]。欲用7800埃线测铷，为消除钾线光谱干扰，要求仪器分辨率应优于0.2埃^[7]。加热雾室^[7,46]和雾化用空气^[45]，有利于增加雾化效率，因而提高灵敏度。倍增管各极分压电阻阻值应是对热稳定的^[7]，利于减小其热噪声。

分析碱土金属时，会遭到严重的阴离子化学干扰。空气—乙炔焰中阴离子干扰的机理，已有较彻底的研究。Loisy^[30]研究了

在2N HCl或HF液中测锶时，Al、Sn干扰严重，后者可能是形成了锡酸锶。Rubeska^[60]研究过测Ca(4227埃)、Mg(2852埃)时Al干扰的机理，认为在这种火焰里，钙、镁的发射强度，依赖于火焰中气溶胶的气化速度，已由Mg、Ca各种化合物的发射火焰剖面图部分证实；认为AlCl₃或Al(NO₃)₃与碱土的氧化物在火焰中生成不挥发的铝酸盐，因而减小了发射信号；X—射线衍射说明，铝酸盐系尖晶石MgO·Al₂O₃，但镁盐的结构不如钙盐明朗；La和Sr作释放剂时，与干扰的Al形成更不溶的结晶形化合物，但X—射线衍射的结果，未说明形成LaAlO₃的假设；有机化合物减小了铝对测钙、镁的干扰，认为原因是络合或还原作用，防止了Ca和Mg的化合物最初分解为氧化物；最后他建议用1000ppm La和1%环六亚甲基四胺或1%8—羟基喹啉混合物消除的干扰。此

表 3

火焰发射法测定碱金属及碱土金属

火焰	待测元素	样品	干扰	研究	对策	备注	文献
空 气 — 乙 炔	Na, K, Rb, Cs	矿石	遭电离干扰; 研究了甲醇、乙醇、盐酸、硝酸、硫酸和磷酸的效应; 钾谱线干扰钨、钼	加电离阻止剂, 消除电离干扰; 补偿减小K谱线干扰	用YM-2单色仪的火焰分光光度计, 与原于吸收法有类似的酸、醇效应	[44]	
	Li, Rb, Cs, Sr	水	电离干扰	用NaCl-KCl(4:1)作电离阻止剂; 测Sr时加钙盐; 测量液总阳离子浓度维持<1克/升; 增量法	用衍射单色仪, 预热空气, 加热烟雾室, 灵敏度 10^{-3} — 10^{-2} ppm, 测定误差 $\pm 5\%$	[45]	
	Li, Rb, Cs	岩石、矿物	电离干扰	用NaCl-KCl混合缓冲剂; 测量液总阳离子浓度维持在500—1000 ppm间	用高分辨率的衍射单色仪分光计含量 0.1 — 1% 时误差 3 — 5%	[46]	
	Rb, K, Sr	岩石、矿物	电离干扰; 高盐度改变火焰的温度且减低吸样速度; 测Sr时Al, Ca, PO_4^{3-} 干扰显著	稀释样品液到不发生电离干扰; 用Cs作电离阻止剂; 窄的通带利于减小火焰的连续背景发射	用新型火焰光度计, 测定误差 $\pm 2\%$	[8]	
	Na, K, Cs	金属钨	溶样困难, 电离干扰	石油醚保护下, 溶Rb入醇中, 加HCl后蒸去醚、醇; 控制基体含Rb量1毫克/毫升	用YM-2单色仪的分光计, 检出限度Na 0.02 , K 0.03 , Cs 0.05 ppm最大误差 15%	[5]	
	Rb, Cs	矿石	电离干扰; K, Na, Ca一级或二级谱线干扰	加电离阻止剂K $^{+}$ 2500 ppm; 标准与样品含用量K $^{+}$ 和HNO $_3$; 用遮光片去Na, K, Ca光谱干扰; 扫描846—860毫微米测钨	用P-E306光栅分光计, 用原子吸收法时测Rb优点多于测Cs; 测Cs用发射法有些	[58]	
	Rb, Cs	卤水	电离干扰; K光谱干扰	四苯钾共沉, 甲醇—正丁醇溶解; 背景液法扣K谱线干扰; K $^{+}$ 2000 ppm作电离阻止剂; 工作曲线法	YM-2单色仪的分光计, 检出灵敏度Rb, Cs均为 0.05 误差 $\pm 5\%$	[78]	
	Li, Ra, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba	岩石	电离干扰; Sr光谱干扰Li 670.8线; Al干扰测碱土; 测Ba时遭Cs 455.5线干扰和其他碱土的光谱干扰	0.1% Cs $^{+}$ 作电离阻止剂; 扫描法和背景测定Li; 测碱土时, 用另外碱土或La消除Al干扰; 用尽量小的狭缝以减小测Ba时的光谱干扰	用空气—乙炔焰时, 发射强度常优于空气—丙烷焰7—8倍; 用氧化亚氮—乙炔焰测定Ba	[6]	
	Ca	各种阴离子存在下	阴离子干扰按 $PO_4^{3-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > AsO_4^{3-}$ 次序	用氧拖引空气—乙炔焰时, SO_4^{2-} 不干扰, 加硫酸呈放热反应, 使 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合, 测量液含 SO_4^{2-} 10毫克离子/升	用SP90分光计, 3倍于扰的 AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$ 共存时测Ca误差分别为2.2, 2.7, 0.4%	[66]	

火焰	待测元素	样品	干扰	研究	对策	备注	文献
空气—乙炔	Sr, Ba	各种阴离子存在下	PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 存在时干扰, 且不能用简单的增量法测 Sr、Ba; Ba 553.6 被 BaO 包围		利用置换反应的增量法, 增量元素与置换元素总毫克分子数同, 测 Sr 时用 Ca 或 La, 测 Ba 时亦用 Ca 或 La 作置换剂	用 SP 90 分光计, 分析线为 Sr 460.7, BaOH 515 毫微米	[67]
	Sr, Ba	岩石, 矿物	Na, Ca, Sr, La 存在时, 测 Sr 的特性因素, 10^4-10^5 , 但测 Ba 的特性因素仅 100—500; Al 干扰测定		用氧与空气之比为 1:1 的, 氧—空气—乙炔焰, 用 3—5 倍量的 La 可消除 Al 的干扰	用 ДФС-12 双光栅单色仪, 水冷倍增管; 样品 10^{-3} 毫克时灵敏度为 $Sr \cdot O \cdot 10^{-3}$, $Ba \cdot O \cdot 10^{-1\%}$	[47]
	Ca, Sr, Ba	复杂的碳酸盐	Nb 扑灭碱土的发射; Nb 存在时 Sr、Ca 相互干扰; CaOH 带干扰 Ba; Nb 和碱土在液相生成过氧络合物		NaOH 熔融后, 用 HCl— H_2O_2 处理, H_2SO_4 沉淀 Ba, 0.1M EDTA 溶 BaSO ₄ 后测 Ba; 测 Sr 时用 $Ca^{2+}+250$ ppm 作释放剂; 测 Ca 时, 用 $Sr^{2+}+250$ ppm 作释放剂	用 ФЭС-1 单色仪的分光计, ФЭУ—51 倍增管, 灵敏度 Ca 0.08, Sr 0.04, Ba 1.5 ppm	[65]
氧化亚氮—乙炔	Rb, Cs	地质材料	电离干扰严重; 测 Rb 时光谱干扰 K、Ca > Sr、Ba、La; 测 Cs 时光谱干扰 Ba > La > Ca > Sr		使用谱线半宽度 Rb 0.8 埃, Cs 2.4 埃; 扫描法和光谱干扰; 样品和标准含盐酸 (体积) 10%, 用 K^+ 1% 作电离阻止剂用玻璃滤光片吸收可能产生第二级干扰的短波干扰线	Techtron AA—5 光栅分光器, R 446 倍增管; 用 Rb 7800, Cs 852.1 毫微米作分析线, 可检出固体中 Rb、Cs 到 0.002%	[1]
	Ri, Na, K	地质材料	测 Li 时: 光谱干扰 $Sr > Ca$, 稍干扰者有 Ba, La, Ce, 无化学干扰; 测 Na 时: 光谱干扰 Ca 最大, 其次 Sr, La 而 Cr, Mn, Fe, Ba 稍增背景, Na 浓度 50 ppm 时无化学, 电离干扰; 测 K 时, Na, Ba 光谱干扰较大, Ca, Sr 稍增背景, K 浓度 50 ppm 时无化学, 电离干扰		用的谱线半宽度 Li 0.8, Na 0.8, K 1.6 埃; 扫描法和光谱干扰; 样品和标准含盐酸 (体积) 10%, Cs^+ 0.4% 作电离阻止剂	Techtron AA—5 光栅分光器, R 136 倍增管; 有色玻璃滤光片预吸短波线; 用 Li 670.8, Na 589.0, K 766.5 毫微米; 测钾用 R 196 倍增管	[32]
	Ca	锆	电离干扰; Zr 4227.76 埃干扰 Ca 4227.68 埃		用通带 0.26 埃能获满意的分辨率; 扫描法扣光谱干扰; 以 K^+ 1 毫克/毫升作电离阻止剂	Jarrell—Ash 82000 型 0.5 米光栅单色仪, 扫描式	[27]
Ba		碱金属和碱土电离干扰 Ba; Al 抑制 Ba 发射		用 5% 8-羟基喹啉, 0.15 M 氯化铵或 0.15 M EDTA 可消除 Al 干扰	日本 Jarrell Ash AAIE 仪器, R 106 倍增管	[41]	
Ba		CaOH 带有光谱干扰; 遭受电离干扰		用 Ar 屏蔽环境空气时, 在火焰第一反应带不会有 CaOH 型体, 以 K^+ 作电离阻止剂, 消除电离干扰			[59]

接上表

火焰	待测元素	样品	干	扰	研	究	对	策	备	注	文献
氧—乙炔	Rb、Cs	油田水	电离干扰				扫描法和背景；用四苯硼钠—硝基乙烷萃取，Rb、Cs和K共萃入有机相，K量不必严格一致			K/Cs或K/Rb比为5200:1以下最佳；可测Rb、Cs到0.05 ppm	[10]
	Sr		研究了NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、Cl ⁻ (钠盐)和Al、Fe、Ti、Ca、Mg、Ba、Na、K、Li(氯化物)的效应				用EDTA使干扰效应缩至最小			用Sr 460.7 毫微米作分析线	[18]
	Sr	硅酸盐	Al、Ti、Fe、Ca、Mg、Na、K、Li干扰				引入0.01M铝酸钠使干扰恒定；亦可加Ca ²⁺ 或加Ca ²⁺ 、Na ⁺ 两者				[19]
空气—天然气	Li	硅酸盐岩石	Na、K有正的光谱干扰和负性辐射干扰；Fe、Al等有干扰，允许Mg ≤ 360 ppm				用碱性碳酸铅除溶液中Fe、Al，因其不溶故不增水相盐度，且中和了溶解时的游离酸；标准系列含与样品液接近量的钠和钾扫描542—562毫微米扣背景；引入5000ppm EDTA			用Beckman DU分光计，灵敏度Li 0.05 ppm；最大测量偏差0.05 ppm	[22]
	Ca		阴离子负干扰PO ₄ ³⁻ >SO ₄ ²⁻ >NO ₃ ⁻ ；Mg亦有负干扰				和6000 ppm KOH使光强增加并消除SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 和Mg干扰并增加PO ₄ ³⁻ 允许浓度			用CaOH 554 毫微米作分析线	[75]
	Ca	岩石	阴离子负干扰，SO ₄ ²⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、AlO ₃ ³⁻ 干扰取决于它们与被测物与阴离子形成化合物的性质，试过Ba、Be、Fe、La、Mg、Nd、Sc、Sm、Sr、Ti、Y作释放剂的能力。				La、Nd、Sm、Sr、Y能完全释放Ca，Ba、Be、Mg、Sc能释放大部分Ca，后种作释放剂时标准中应引入当量阴离子，用Be、Mg因其难激发，具低背景之利				[20]
氢—氧	Ba		研究过Ba离子双线455.4、493.4，共振线553.6，BaOH—BaO带488 513；遭受阴离子干扰，Ba 455.4 线受光谱干扰小				阴离子干扰时氧—乙炔焰好些；无干扰时可选氧—氢焰，用释放剂或螯合剂消除背景化学干扰，Ba浓度低时，用分子带作测量。			用谱线作分析线时，以Jarrell—Ash扫描分光计，以分子带作分析测量时用Beckman DU分光计	[15]
	Sr	海水	研究了Mg ²⁺ 、SO ₄ ²⁻ 、Na ⁺ 、Ca ²⁺ 、K ⁺ 和Cl ⁻ 的效应；Ca干扰Sr 460.7 毫微米				扣去454毫微米处信号，得Sr的净发射值；增量法测定			Beckman DU分光光度计，用狭缝0.02毫米	[9]
	Sr、Ba		PO ₄ ³⁻ 干扰Ca、Sr、Ba，因其焦磷酸盐在氢—氧焰(2500°K)中仅部分分解				待测物Me: PO ₄ ³⁻ ; La = 1:1:5 (克分子)比时，用NH ₄ OH调pH 4.5 生磷酸镉沉淀，火焰中无磷。			Beckman DU 分光光度计，用BaOH 873 分子带，Sr 460.7 线	[76]

火焰	待测元素	样品	干扰	研究	对策	备注	文献
氢—空气	Sr、Ba	海水	Sr对测Ba有负干扰, Ca/Ba > 0.25时干扰测Ba, 丙醇、异丙醇、NH ₄ ⁺ 、HCl影响测Ba; NH ₄ ⁺ 、CH ₃ COO ⁻ 、CH ₃ COOH干扰Sr; 用富氢的空气—氢焰测钡优于氧—氢焰	用Ca型交换树脂吸附Sr、Ba, 经pH 5的0.01M醋酸铵缓冲液洗后, 用配于pH 5醋酸铵缓冲液中0.02M二氨基环己烷四乙酸(CyDTA)洗脱Ca; 再用配于pH 6.5醋酸盐缓冲液中0.02M CyDTA和NH ₄ Cl-NH ₄ OH pH 10缓冲液中0.01M CyDTA分别洗脱Sr和Ba	用Zeiss PMQ II分光计; 海水预先用HCl调pH 3后, 贮存于聚丙烯瓶中防器壁吸附; 测得 Sr 6.57 ± 0.03 ppm, Ba 11.3 ± 0.5 ppm	[2]	
	Na, Ca, (Mg)	Y ₂ O ₃		用HCl或HClO ₄ 溶解, 标准增量法测定, 波长扫描速度10埃/分	测Na相对偏差±0.8—6.8%, 测Ca时±2.4—6.9%; 镁用原子吸收法	[34]	
	Na, K, (Ca, Mg)	水	PO ₄ ³⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、AlO ₃ ³⁻ 干扰	稀液酸化后浓缩5倍, 测量液含La, 同时测Na、K、Ca、Mg (Zn、Pb、Mn、Cu、Fe、Ni)	火焰发射法测Na、K, 原子吸收法测Ca、Mg使用Jarrell Ash仪器	[31]	
空气—丙烷	Li, Na, K	陶瓷材料, 石灰	HClO ₄ 、HCl有抑制效应, Na受K增强, 而遭Ca光谱干扰; K、Na相互电离干扰; K对Li有光谱干扰	用H ₂ SO ₄ 或HNO ₃ 溶样代替HClO ₄ ; 加Al ₂ (SO ₄) ₃ 消除Ca对Na的光谱干扰; 用Cs盐作电离阻止剂; 测K、Na时定标液和样液引入Cs 30 ppm, Al ₂ O ₃ 2000 ppm, 同浓度HNO ₃	用EEL 100火焰光度计, 丙烷优于煤气、甲烷(天然气)	[23]	
	Ca		4%正丁醇增加0.4N H ₂ SO ₄ 中0—200 ppm Ca灵敏度3倍; 60 ppm Fe共存时随Ca浓度增加测Ca灵敏度先增后减, 认为形成Fe: 2Ca化合物; SO ₄ ²⁻ 有负干扰, Fe线干扰Ca 442.7毫微米线	用100 ppm Hg掩蔽Fe的效应; 用氧—氢焰时Fe的效应消失	用Optica CF 4分光光度计, 分折线为CaOH 622或554毫微米	[62]	

后, Popham等^[43]详细地研究了 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 $AlCl_3$ 和 $Al(NO_3)_3$ 对 Ca/HCl 的抑制效应;抑制仅发生在空气—乙炔焰中,在氧化亚氮—乙炔焰中并未发生抑制,故排除了溶液物理性质差异造成抑制的理由;研究表明,这种干扰对不同类型的钙 $(Ca^*$ 、 Ca^0 、 Ca^{+*} 和 $CaOH-CaO^*$)具类似的抑制效应,因而不应归因于对火焰中反应平衡的影响,而是在溶液中发生,或在第一步原子化时发生。 Al 的干扰不能用 $CaO+Al_2O_3 \rightarrow CaAl_2O_4$ 解释,而是 $AlCl_3$ 或 $Al(NO_3)_3$ 与 $CaCl_2$ 碰撞而引起。溶液中 Ca^{++} 同 PO_4^{3-} 或 SO_4^{2-} 结合,故它们干扰测定钙。

Grigorev等^[28]研究过,有机溶剂有增强 Ba 、 Sr 和 Ca 发射强度的效应,乙醇、丙醇、丁醇、甲酸和乙酸均增强它们在空气

—乙炔焰里的发射强度;比起水溶液,生成气溶胶的平均粒度无重大改变,但引入火焰的样品量、等温燃烧带的面积却随溶剂不同而有差异。

氧化亚氮—乙炔焰

Rubeska^[61]评论过这种火焰,特别有利于测定那些能形成热稳定氧化物的元素。de Galan等^[11]测量了在各种预混层流焰中原子化度,从表4列出的数据里可看出,此种火焰有利于 Ba 、 Ca 、 Sr 和 Li 的测定。Kornblum等^[38]研究了元素在该火焰中的电离作用, Cs 、 Rb 、 K 、 Ba 和 Sr 几乎全部电离,测量前需引入大量的电离阻止剂(见表4)。

Kerber等^[36]用计算机法比较了火焰发

表4 原子化度和电离度

元素	氧化亚氮—乙炔焰中的电离度浓度 ⁽³⁸⁾				预混层流焰中原子化度 ⁽¹¹⁾			
	浓度 ppm	电离能 eV	电离度	需电离阻止剂 Cs ppm	$N_2O-C_2H_2$ 焰 2950°K	N_2O-H_2 焰 2900°K	空气—乙炔焰 2450°K	空气—氢焰 2000°K
Cs	20	3.89	0.99	10000*				
Rb	20	4.17	0.99	10000				
K	20	4.34	0.997	10000	0.12	0.20	0.32	0.40
Na	2	5.14	0.83	10000	0.97	0.90	1.04	1.06
Ba	25	5.21	0.97	10000	0.17	0.0046	0.0018	0.005
Li	10	5.39	0.63	2000	0.34	0.094	0.12	0.14
Sr	20	5.69	0.95	10000	0.26	0.039	0.063	0.17
Ca	5	6.11	0.83	2000	0.52	0.036	0.07	0.15
Mg	3	7.64	0.11	2000	0.88	0.97	1.06	0.87

* 加入 K^+

射及原子吸收两种技术、空气—乙炔焰,氧化亚氮—乙炔焰两种火焰用于测钡时的检出限量和精密度。指出用发射法测钡缺点太多;在铝、钙和钾干扰时,用氧化亚氮—乙炔焰有利些;用氧化亚氮—乙炔焰的火焰发

射法,最宜测 $Ba^+ < 1ppm$ 的样品。

氧—乙炔焰

因其燃烧速度较快,易回火,现已被氧化亚氮—乙炔焰所替代。

+ Ca^* 受激态原子, Ca^0 基态原子, Ca^{+*} 受激离子, $CaOH-CaO^*$ 受激分子。

氢—氩焰

具有低的火焰背景发射和高温，然而燃烧速度太高(表II)，易回火不安全。

Grove等^[30]详细研究过盐酸和碱金属对测定Li、Na、K、Rb和Cs的相互干扰，盐酸干扰属阴离子化学干扰，受此负干扰影响按Cs>Rb>K>Li>Na的次序；电离电位越低的元素受电离干扰越大；K、Rb和Cs干扰待测碱金属亦最大；Li的情况是，受电离干扰和干扰别的碱金属测定均最小；它不像其他碱金属而类似于碱土金属，例如在火焰中生成LiOH，竟能为自由Li原子的4.4倍，而其他碱金属基本上不生成MOH型体。

Smith等^[38]研究了测Ca时 PO_4^{3-} 的化学干扰。认为磷酸钙微粒气化缓慢，因而产生负干扰；在较冷的 H_2-Ar 拖引空气的紊流焰中，钙的信号会受抑制到零， H_2-O_2 紊流焰中也发生这种干扰，但空气—乙炔焰，仅当 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 浓度较高时才干扰。

其他火焰

表3里还列出了氢—空气焰。其火焰温度接近乙炔—空气焰，具有背景发射低的优点，但燃烧速度快、易回火。

在其他低温火焰中，以空气—丙烷焰较好^[23]，宜测碱金属，然而化学干扰比高温火焰严重；此外这类火焰由于燃烧速度太慢，只能用低流速的燃料/氧化剂，使火焰无力不易稳定。如Romanov^[57]用丙烷—丁烷—空气焰测海水中钾时，用火焰光度计测时，变动系数竟高达14%，就是用单色器作测量时也达4.8%。但低温火焰有光谱干扰小，电离干扰小的优点。

液体燃料亦可用作火焰发射法的燃料，可在雾室上安上两个喷雾器^[17]，其一抽吸测量液，另一抽吸液体燃料。

(三)新技术进展

分解样品

现已流行用聚四氟乙烯容器分解难溶固体样品。化学研究所，介绍过这种方法及他们的经验^[61]。固样粉末和酸一起放进带盖密闭的聚四氟乙烯容器里，再将容器置钢弹中，可热至 $<240^\circ C$ 。Rantala^[60]制成廉价的、不用钢外套的、带螺纹盖密闭的全聚四氟乙烯容器，具有同等效应。1克岩石粉末与王水—氢氟酸置该容器里，热至90—100°C花一小时，就能完全分解。

波长调制(Wavelength modulation)

基于测量激发态原子的火焰发射法，受火焰温度微小波动的影响，远大于基于测量基态原子的原子吸收法，造成前者测量的重现性劣于后者；更突出的是，火焰发射法遭到的光谱干扰远远比原子吸收法严重。这两点是火焰发射法的两大缺点，近年来已被波长调制技术巧妙地弥补了。

波长调制的基本原理，可用图3说明。

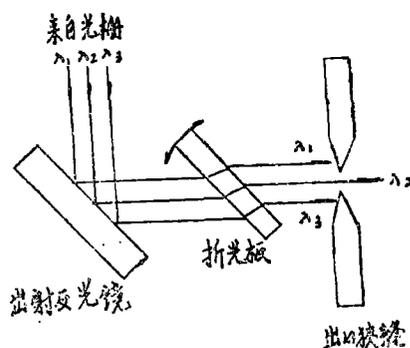


图3 用折光板进行波长调制

Katskov等^[25]将一块丙烯塑料板，装在仪器内出口狭缝前，以伺服马达使其作周期性振荡(图3箭头所示)，随转角、折射板厚度及其折射率、单色仪的色散率及使用的狭缝宽度，而决定周期性扫描着的通带。

因谱线和线旁背景被扫描受调制在频率上的差异, 当用相敏放大器解调后, 已无背景添加成分了。他用这种方法自动而准确地扣除了背景, 这样的技术已用于以空气—乙炔焰测定 Li、Na、K、Rb、Cs 和以氧化亚氮—乙炔焰测定 Ca、Sr、Ba。就是在背景发射深的还原焰工作时, 用此新技术亦能分辨出弱的分析线, 因而提高了检出痕量元素的能力。Folsom 等^[25] 将一块 Plexiglas 折射板, 代替上述聚丙烯塑料板, 由程序控制器产生的脉冲使其旋转若干度, 台式计算机发出指令, 对一个新型分配阀作程序控制, 反复比较样品和标准, 从而补偿了温度效应、气体流速波动(因而引起温度波动)的影响, 并自动记录峰及峰旁背景。他们用这种方法, 首次以 0.3% 的重现性, 精密测量了海水中各取样点及不同深度处的铯, 检查了大洋中有意义的铯量微小变动。

近来, Sydor^[71] 等把波长调制技术, 用于设计制成廉价的, 作波长调制的滤光片式火焰光度计。仪器保留了火焰光度计结构

简单、操作方便、巨大的辐射量透过的优点。干涉滤光片沿水平轴来回振荡(类似于图 3 中的折射板), 完成波长调制。倍增管产生的变动着的光电流, 由前置放大器按比例地转为变动着的电压, 谱线信号通过有源电子滤波(Active electron Filter)系统后, 再由锁定放大器解调为干涉滤光片上述振荡频率两倍之信号, 但背景及其他宽带光谱干扰的信号的频率仅等于滤光片的振荡频率而不被响应, 这样产生的信号已无光谱干扰了, 再以纸带记录器记录。他们详述了原理, 并提供了光度计前置放大器、选择放大器和用于扫描驱动的电力放大器的线路图。实验证明, 空气—乙炔焰或氧化亚氮—乙炔焰的背景发射信号, 不必用电子零位抑制或背景溶液, 就能接近完全消除。常用作电离阻止剂的 K^+ 1000ppm, 产生的连续光谱发射信号, 也被衰减了。用这样的仪器, 可使测钙的检出限量值大大下降(表 5)。钙含量较高时, 测定的相对偏差仅 0.4%, 故此类仪器肯定有很大的发展前途。

表 5 用波长调制技术改善测钙的检出限量*^[71]

火 焰	用波长调制时的检出限量		用流行的直流检出法的检出限量	
	滤光片通带 13埃	通带 100埃	通带 13埃	通带 1000埃
空 气—乙炔	6.3 ppb	5.7 ppb	15.6 ppb	31.2 ppb
氧化亚氮—乙炔	8.4 ppb	9.8 ppb	64 ppb	100 ppb

* 信/噪比等于 2, 检出器的时间常数为 1 秒。

新近 Spillman 等^[69] 发展了带自动波长定标和背景修正用的、计算机程序控制单色器系统, 用图说明其波长调制的原理。在计算机控制下, 载单色器的台, 可作预定的旋转, 使各分析线依次从出口狭缝射出, 可在某一选定的波长上停留到测完全部数据, 可转的石英板完成自动波长定位、准确的峰定位和背景扣除, 他提供在原子萤光法测钙、镁的同时以火焰发射法测定钠、钾、锂, 只是因采用了原子萤光要求的氢—氧焰

和弱的钾、钠原子线, 使后者测定的相对标准偏差分别为 3—5% 和 2—3%, 测锂、镁和钙时仅 1—2%。

加热雾室

Takada 等^[72] 用加热雾室和增大雾室直径的方法, 增加空气—乙炔焰测钠的灵敏度。热至 50—80°C 可提高测水溶液中测钠的灵敏度 3 倍, 且不损失测量的精密度。但用有机的测量液工作时, 此种增强要小些。

Prudnikov 等^[46]将空气及雾室都加热,增强了上述火焰中测锂、铷、铯和铍的灵敏度。Cammann 等^[7]在研究测铷的最佳仪器条件时,将雾室热到了 180°C。

等离子炬发射法

Atsuya 等^[3]用氩作样品载气的氩-氦等离子炬为激发源,测定了铸铁中 Ca 和铁矿中 Ca 和 Mg,这类火焰温度甚高,光谱复杂,噪声显著。他们选 $\text{Ca}^+ 3933$ 和 $\text{Mg}^+ 2795$ 埃线,以 Cd 2288 埃为内标线。Al、Si、Fe 不干扰,但大量 Fe^{+3} 干扰, $\text{Mn} > 2\text{ppm}$ 干扰测 Mg,可预先用 MIBK 萃除。这类火焰谱线干扰严重,他们用线色散倒数为 2 埃/毫米的高分辨单色器,采用通带仅 0.1 埃。

火焰脉冲原子化技术

用惯常的火焰发射法分析样品时,测量的灵敏度取决于:喷雾器的效率系数;雾室的效率系数;凝聚室(脱溶剂)的效率系数;燃烧器的效率系数,以及火焰的效率系数。这样的技术因重现性最佳,故仍为目前最主

要采用的技术,但由于上述原因,限制了分析的灵敏度,而且要消耗大量的样品。火焰脉冲原子化技术针对此,解决了测定微量样品中痕量的碱金属及碱土金属时的困难。

Prudnikov 与 Shapkian^[48-55,62,64]采用此技术作了大量的研究工作。他们将样品液置于带环的铂探针^[50,64]、石墨丝^[44,49]、焦化石墨微探针^[51,52]或“T”形二氧化硅质接管^[54]上,蒸干后送入空气-乙炔焰^[49,50,53,54,64]、空气-氧-乙炔焰^[50]或氧化亚氮-乙炔焰^[51,52,54,55]里;多数待测元素发射的脉冲时间小于 1 秒^[49];遇到要测难于气化的元素时,可再借助于以低压大电流加热探针^[52,55];用碳质探针时,应确保火焰呈较富燃料的还原焰,以减慢探针的烧蚀^[48]。他们用这种技术已测定了微量的高纯物^[48],碱金属及盐类^[50]、地质材料^[63,64]中包括锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、铍和钡在内的 33 种元素,碱和碱土金属测定的绝对检出限量从锂的 1×10^{-14} 克到钡的 2×10^{-9} 克。从表 VI 所列的数据里可看出。这种技术并不亚于石墨炉原子吸收法。

Stephens 等^[70]将样品借钨丝圈之助,

表 6 火焰发射法中脉冲原子化技术的检出限量

元素	分析线 埃	火焰脉冲法			原子吸收法 ⁽⁴⁰⁾ L'vov 石墨炉
		空气-乙炔焰		氧化亚氮-乙炔焰 ⁽⁵¹⁾	
		绝对检出限量 ⁽⁴⁹⁾ (克)	绝对检出限量 (克)		
Li	6708	5×10^{-14}	1×10^{-14}	1×10^{-6}	3×10^{-12}
Na	5890	1×10^{-12}	1×10^{-12}	1×10^{-5}	—
K	7665	1×10^{-11}	1×10^{-12}	1×10^{-5}	4×10^{-11} *
Rb	7947	5×10^{-13}	1×10^{-13}	2×10^{-5}	1×10^{-12}
Cs	8521	5×10^{-13}	1×10^{-13}	2×10^{-5}	4×10^{-13}
Mg	2852	5×10^{-9}	1×10^{-10}	1×10^{-2}	4×10^{-14}
Ca	4227	5×10^{-11}	2×10^{-12}	2×10^{-4}	4×10^{-13}
Sr	4607	5×10^{-11}	2×10^{-12}	2×10^{-4}	1×10^{-12}
Ba	5535	2×10^{-9}	1×10^{-11}	3×10^{-3}	6×10^{-12}

* 用次强线 K 4044 埃。

引入特殊设计的**低压氧化亚氮—乙炔或氧—乙炔焰**里的第一反应带。压力仅分别为15—300 托及10—100托^{*}，随火焰压力减小，原子化效率大大增加，已用于测难原子化的铟（及铝、铬、铜、钛、钒），测铟的检出限量为 4×10^{-12} 克，标准相对误差 6%。

Grime 等^[29]用**钽丝蒸发器**的技术，测定了微升量血液中痕量锂。他仅取样 5 微升，用空气—乙炔焰的检出限量可达 3×10^{-9} 克。

Orlov 等^[42]用**舟技术**，于空气—乙炔焰或氧化亚氮—乙炔焰中测定锂、钠、钾、铷、铯、钙、锶和钡。舟可用钽、铜、黄铜或镍制成（70×8，厚 0.3 毫米），预先用 0.1% 聚苯乙烯的苯液处理舟，经这样处理后，在红外灯下干燥样品时，能获得分布均匀的盐层。舟置于火焰里，其位置、舟材料、舟厚度决定脉冲信号的时间，舟越薄脉冲时间越短。舟法测定上述元素，检出限量可比喷雾引入法缩小 1—2 个数量级。

参考资料

- (1) W. J. F. Allen, *Anal. Chim. Acta*, 59(1), 111—117 (1972)., CA, 76, 121213(1972).
- (2) N. R. Anderson, et. al., *Ibid*, 40(2), 207—220(1968)., AA, 16, 3279(1969).
- (3) I. Atsuya, et. al., *Spectrochim. Acta*, 26B(6), 359—367 (1971).
- (4) B. W. Bailey, et. al., *Abstr. Pittshurgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectry*. 1970, March 1—6, 107., CA, 74, 71187(1971).
- (5) A. T. Belyaevskii, et. al.,

- Zavod. Lab., 38, 175(1972).
- (6) J. C. Berthelay, *C. R. Acad. Sci. Paris*. 269D(19), 1807—1810 (1969).
 - (7) K. Cammann, et. al., *Fortschritte der Mineralogie*, 50(3), 18—20(1973)., AA&FESA, 5, 465 (1973).
 - (8) *Ibid*, 50(3), 55—56(1973).
 - (9) T. J. Chow, et. al., *Anol. Chem.* 27(1), 18—21 (1955).
 - (10) A. G. Collins., *Ibid.*, 35(9), 1258—1261(1963).
 - (11) L. de Galan, et. al., *Spectrochim. Acta*, 25B(5), 245—249 (1970).
 - (12) J. A. Dean, ed., “*Langes Handbook of Chemistry*” 7th Edition, McGraw-Hill Book Company 1973., pp8—9 to 8—30.
 - (13) *Ibid*, “*Flame Photometry*” McGraw-Hill Book Company, INC., New York 1960.
 - (14) *Ibid*, pp 151—152.
 - (15) J. A. Dean, et. al., *Anal. Chem.*, 33(12), 1722—1727 (1961).
 - (16) J. A. Dean, T. C. Rains ed., “*Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*” Vol. I, p 191, Marcel Dekker, New York and London. 1969.
 - (17) *Ibid*, vol. II, p4.
 - (18) J. Debras, et. al., *C. R. Acad. Sei. Paris*, 247, 2328—2330 (1958).
 - (19) *Ibid*. 248, 77—80(1959).

* 托音托，英文为 torr，1 托 = 1 毫米汞柱的压力。

- (20) J. I. Dinnin, *Anal. Chem.*, 32(11), 1475—1480(1960).
- (21) J. Dvorák, et. al., "Flame Photometry Laboratory Practice" Translated by D. Sofr, Illiffe Books London 1971, pp 216—225.
- (22) P. B. Ellestad, et. al., *Anal. Chem.*, 27(8), 1229—1231(1955)
- (23) R. P. Fardley, et. al., *Analyst*, 96, 699(1971).
- (24) Fernadez, et. al., *At. Ab. Newslett.*, 11(3), 67(1972).
- (25) T. R. Folsom, et. al., *Appl. Spectrosc.*, 28(4), 345—350 (1974).
- (26) *Ibid*, Report 1970 TID—25776. 9pp(Eng), Avil Dep. NTIS form Nucl. Sci. Abstr, 25(4). 57301(1971)., CA, 76, 144684 (1972).
- (27) Ghersini, *Analyst*, 97, 182—188 (1972).
- (28) V. F. Grigorev, et. al., *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 20(6), 970—976(1974).
- (29) J. K. Grime, et. al., *Anal. Chem.*, 47(3), 432—435(1975).
- (30) E. L. Grove, et. al., *Talanta*, 12(4), 327—342(1965).
- (31) F. I. Grunder, et. al., *Am. Ind. Hgy. Ass. J.*, 1967 May—June, 38(3), 391—394.
- (32) M. A. Hildon, et. al., *Analyst*, 96(1144), 480—487(1971).
- (33) E. Illner, *Z. Chem.*, 14(9), 351—354(1974)., CA, 84, 18888.
- (34) T. Ishizuka, et. al., *Bunseki kagaku*, 21(2), 264(1972), CA, 77, 56010(1972).
- (35) D. A. Katskov, et. al., *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 21(2), 366—371(1974). CA, 82, 38144(1975).
- (36) J. D. Kerber, et. al., *At. Ab. Newslett.*, 8(6), 113—116 (1969).
- (37) L. Kiss, et. al., Paper Presented et Euroanalysis II, Second European Conference on Analytical Chemistry., Budapest, Hungary, 1975 Aug., 25—30.
- (38) G. R. Kornblum, et.al. *Spectrochim. Acte*, 28B (4), 139—147(1973).
- (39) R. Loisy, *Methodes Physiques d'Analyse (GAMS) 1963* July—Sept., 222—225 (1963).
- (40) B. V. L'vov, "Atomic Absorption Spectrochemical Analysis" Authrized Translation by J. H. Dixon, p 228 table 5.9 American Elsevier Publishing Company INC, New York, 1970.
- (41) T. Marnta, et. al. *Anal. Chim Acta*, 58(2), 452—455(1972).
- (42) N. A. Orlov, et. al., *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 24, 214 (1976)., CA, 85, 103323(1976).
- (43) R. E. Popham, et. al., *Devel. Appl. Spectry.*, 7A, 189—200 (1969).
- (44) E. D. Prudnikov, et. al., *Zh. Analit. Khim.*, 20, 34—37 (1965).
- (45) *Ibid*, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. i Khim. Teknol.* 14(2) 196—197(1971)., CA, 74,

- 130223(1971)., AA, 23, 955 (1972).
- (46) Ibid, Zh. Analit. Khim., 25(2), 250—252(1970)., AA&FESA, 3, 30., 2, 382.
- (47) Ibid 26(4), 710—713(1971)., AA&FESA, 3, 504(1971)., 4, 479(1972).
- (48) Ibid, Izv. Vyssh. Ucheb. Zavod., Khim. i Khim. Tekhnol., 14(9) 1331—1334(1971)., CA, 76, 41686(1972).
- (49) Ibid, Zh. Prikl. Spektrosk., 14(1), 145(1971)., CA 74, 1 1972 (1971)., AA, 22, 2075 (19672)., AA&FESA, 3, 647 (1971).
- (50) Ibid, Zavod. Lab., 38(2), 183—184(1972)., CA, 76, 1484220 (1972).
- (51) Ibid, Zh. Analit. Khim., 27(12), 2327—2332 (1972)., AA&FESA, 5, 127(1973).
- (52) Ibid, 28, 1055 (1973)., AA&FESA, 5, 534(1973).
- (53) Ibid, Izv. Vyssh. Ucheb. Zavod. Khim. i Khim. Tekhnol., 17(10) 1489—1491, Ref. Zh. Khim., 19GD, 1975(6), Ab. No 6G24., AA, 30 5B6(1976).
- (54) Ibid, Zh. Analit. Khim., 30(2) 232—237(1975)., AA, 30, 367 (1976).
- (55) Ibid, 31(2), 274(1976)., CA, 85, 116094(1976).
- (56) R. T. T. Rantala, et. al., At. Abs. Newslett., 12(4), 97—99 (1973).
- (57) V. I. Romanov, et. al., Morsk Gidrofiz. Issled., No. 3, 189—195(1970)., Ref. Zh. Khim. 1971, Abstr, No. 6G202.
- (58) I. Rubeska, et. al., Chem. Listy, 67, 1197—1202(1973).
- (59) Ibid, 67(1), 213—215(1973)., CA, 78, 143494(1973).
- (60) Ibid, Anal. Chim. Acta, 37(4), 421—428(1967).
- (61) Ibid, Chem. Listy, 66(11), 1191—1203(1972), CA, 78, 37379(1973).
- (62) J. Ch Van Schouwenburg et. al., Anal. Chim. Acta, 36(2), 243—245(1966).
- (63) Yu. S. Shapkina, et. al., Vestn. Leningr. Univ., Geol. Geogr. 2, 147—150(1974), CA, 82, 38173(1975).
- (64) Ibid, Zh. analit. Khim., 30(5), 906—912 (1975), AA, 30, 5B34 (1976).
- (65) V. V. Shemet, et. al., 27(12), 2341—2343(1972).
- (66) P. J. Slevin, et. al., F. Z. Anal. Chem, 254(2), 107—110 (1971).
- (67) Ibid, Talanta, 19(3), 307 (1972).
- (68) R. Smith, et. al., Spectroscopy Letters, 1(4), 157—165 (1968).
- (69) R. W. Spillman, et. al., Anal. Chem., 48(2), 303—311(1976).
- (70) R. Stephens, et. al., Spectrochim. Acta, 27B, 515—526 (1972).
- (71) R. J. Sydor, et. al. Anal. Chem., 48(3), 535(1976).
- (72) T. Takoda, et. al., Japan Analyst, 19(1), 115—117(1970).

- (73) C. Tosi, F. Z. Anal. Chem., 262(5), 337—338(1972), AA &FESA, 5, 168(1973).
- (74) R. C. Weast, ed., "Handbook of Chemistry and Physics" 51 st Editjon The Chemical RubberCo., 1970-1971. ppE 207—E213.
- (75) J. D. Wirtschafter, Science, 125, 603—604(1957).
- (76) J. Yofe, et. al., Anal. Chim. Acta, 28, 331—335(1963).
- (77) 中国科学院青海盐湖研究所《卤水和盐的分析方法》191—192页, 科学出版社1973年。
- (78) 同上, 分析化学, 2(1), 43页(1974)
- (79) 同[77] 203页.
- (80) 同[77] 187页.
- (81) 中国科学院化学研究所无机分析室, 分析化学(试刊)108页(1973).