



劳动和社会保障部培训就业司推荐
冶金行业职业教育培训规划教材

冶金仪器分析

YEJIN YIQI FENXI

宋卫良 主编



冶金工业出版社

劳动和社会保障部培训就业司推荐
冶金行业职业教育培训规划教材

冶金仪器分析

主编 宋卫良

北 京
冶金工业出版社
2008

内 容 提 要

本书为行业职业技能培训教材,是根据企业的生产实际和岗位群的技能要求编写的,并经劳动和社会保障部职业培训教材工作委员会办公室组织专家评审通过。

本书全面介绍了冶金仪器分析的基本知识和操作方法,内容包括冶金仪器分析基本知识,原子发射光谱分析,原子吸收光谱分析,X射线荧光光谱分析,气相色谱分析,金属中碳、硫、氧、氮、氢分析,煤焦工业分析等章;此外还有实验室认可及比对试验简介和相关附录等。为便于读者自学,加深理解和学用结合,各章附相关习题。本书既强调化学方法的经典性、可靠性,又突出仪器方法快速、高效的特点,具有很强的实用性和可操作性。

本书可供冶金企业中级、高级化验工及技师的培训教材,可作为职业技术学院相关专业的教材,也可供相关技术人员和管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金仪器分析/宋卫良主编. —北京:冶金工业出版社,
2008.5

冶金行业职业教育培训规划教材

ISBN 978-7-5024-4410-5

I. 冶… II. 宋… III. 冶金—仪器分析—技术培训—
教材 IV. TF03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 027111 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 刘小峰 美术编辑 张媛媛 版式设计 张 青

责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4410-5

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008 年 5 月第 1 版;2008 年 5 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16;16.5 印张;439 千字;250 页;1-3000 册

45.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序

吴溪淳

改革开放以来,我国经济和社会发展取得了辉煌成就,冶金工业实现了持续、快速、健康发展,钢产量已连续数年位居世界首位。这期间凝结着冶金行业广大职工的智慧 and 心血,包含着千千万万产业工人的汗水和辛劳。实践证明,人才是兴国之本、富民之基和发展之源,是科技创新、经济发展和社会进步的探索者、实践者和推动者。冶金行业中的高技能人才是推动技术创新、实现科技成果转化不可缺少的重要力量,其数量能否迅速增长、素质能否不断提高,关系到冶金行业核心竞争力的强弱。同时,冶金行业作为国家基础产业,拥有数百万从业人员,其综合素质关系到我国产业工人队伍整体素质,关系到工人阶级自身先进性在新的历史条件下的巩固和发展,直接关系到我国综合国力能否不断增强。

强化职业技能培训工作,提高企业核心竞争力,是国民经济可持续发展的重要保障,党中央和国务院给予了高度重视。在 2003 年的全国人事工作会议上,中央再一次明确了人才立国的发展战略,同时国家已经着手进行终身学习法的制定调研工作。结合《职业教育法》的颁布实施,职业教育工作将出现长期稳定发展的新局面。

为了搞好冶金行业职工的技能培训工作,冶金工业出版社同河北工业职业技术学院、昆明冶金高等专科学校、吉林电子信息职业技术学院、山西工程职业技术学院和中国钢协职业培训中心等单位密切协作,联合有关的冶金企业和职业技术学院,编写了这套冶金行业职业教育培训规划教材,并经劳动和社会保障部职业培训教材工作委员会办公室组织专家评审通过,给予推荐。有关学校的各级领导和教师在时间紧、任务重的情况下,克服困难,辛勤工作,在有关单位的工程技术人员和教师的积极参与和大力支持下,出色地完成了前期工作,为冶金行业的职业技能培训工作的顺利进行,打下了坚实的基础。相信本套教材的出版,将为企业生产一线人员的理论水平、操作水平和管理水平的进一步提高,企业核心竞争力的不断增强,起到积极的推进作用。

随着近年来冶金行业的高速发展,职业技能培训工作也取得了巨大的成绩,大多数企业建立了完善的职工教育培训体系,职工素质不断提高,为我国冶金行业的发展提供了强大的人力资源支持。我个人认为,今后的培训工作重点,应注意继续加强职业技能培训工作者的队伍建设,继续丰富教材品种,加强对高技能人才的培养,进一步加强岗前培训,加强企业间、国际间的合作,开辟新的局面。

展望未来,任重而道远。希望各冶金企业与相关院校、出版部门进一步开拓思路,加强合作,全面提升从业人员的素质,要在冶金企业的职工队伍中培养一批刻苦学习、岗位成才的带头人,培养一批推动技术创新、实现科技成果转化的带头人,培养一批提高生产效率、提升产品质量的带头人;不断创新,不断发展,力争使我国冶金行业职业技能培训工作跨上一个新台阶,为冶金行业持续、稳定、健康发展,做出新的贡献!

前言

本书是按照劳动和社会保障部的规划,受冶金工业出版社的委托,参照行业职业技能标准和职业技能鉴定规范,根据企业的生产实际和岗位群的技能要求编写的。书稿经劳动和社会保障部职业培训教材工作委员会办公室组织专家评审通过,由劳动和社会保障部培训就业司推荐作为行业职业技能培训教材。

本书所述内容在武钢化验工及技师培训中使用多年,现经修改补充并增加分析规程,使其真正成为既有基本知识,又有实际操作方法的实用教程,而正式出版。本书与《冶金化学分析》一起,全面介绍了冶金过程中的化学分析和仪器分析。在《冶金化学分析》一书中,包括冶金化学分析基本知识、重量分析法、酸碱滴定法、氧化还原滴定法、络合滴定法、紫外可见分光光度分析法、化学分析规程实例等章,以及相关附录。而在《冶金仪器分析》一书中,包括仪器分析基本知识,原子发射光谱分析,原子吸收光谱分析,X射线荧光光谱分析,气相色谱分析,金属中碳、硫、氧、氮、氢分析,煤焦工业分析等章;此外还有实验室认可及比对试验简介及相关附录等。书中在介绍各种分析方法的同时,辅以大量实例,以便于读者掌握、运用各种分析方法;每章附有相关内容的习题,书后给出习题答案,以利于读者掌握学习成果。

本书强调化学方法的经典性,可靠性,是校对仪器结果和仲裁分析的基本方法;同时又突出仪器方法快速、高效的特点。而作为两种方法的综合——ICP发射光谱分析法,在许多炉前快速分析室,已取代化学法作为光谱仪准确度管理的手段。本书最大的特点是其实用性和可操作性,在方法注解和操作技术介绍中倾注了师傅们的心血,是参加编写的技术人员多年经验的总结。

本书可供冶金企业培训中级、高级化验工及技师使用,也可供相关技术人员和管理人员参考。

本书共8章。其中,第2.1节、第4章由彭毅文编写;第2.3节由余卫华编写;第6章由温舜德编写;第1、3、5、7、8章,第2.2节及附表由宋卫良编写。全书由宋卫良统稿并审校。

本书中所引用的武钢技术中心分析规程经柯棣华教授和郑国经教授的审评,在此表示感谢,同时感谢宝钢张毅、齐钢富杰对本书工作的支持。本书是集

体智慧的结晶,是参加编写的技术人员多年经验的总结,体现了两代技术人员对冶金分析事业的奉献和追求。同时感谢冶金工业出版社的关心和支持,才使得本书正式出版。

由于编者水平所限,难免有不足和错误,恳请读者批评指正。

宋卫良

2008年2月

目 录

1 仪器分析基本知识	1
1.1 光谱分析概论	1
1.1.1 光谱仪器的发展	1
1.1.2 光谱基础概念	3
1.1.3 光谱分析原理	8
1.1.4 光谱仪的类型	12
1.1.5 光谱分析的特点及应用范围	13
1.2 光谱分析试样处理	14
1.2.1 固体及粉末样处理	14
1.2.2 湿化学试样处理	16
1.3 标准样品与标准工作曲线	18
1.3.1 标准样品	18
1.3.2 标准溶液与标准方法	19
1.3.3 标准工作曲线的绘制	20
1.3.4 标准工作曲线的校正	21
1.4 浓度计算	22
1.4.1 计算公式	22
1.4.2 计算范例	22
1.5 仪器性能指标与仪器验收	23
1.5.1 仪器适用性能	23
1.5.2 仪器主要性能指标及仪器验收	24
1.6 仪器管理	32
1.6.1 仪器日常管理	33
1.6.2 仪器年度检定	34
1.6.3 光谱仪常见故障处理实例	34
1.7 仪器分析规程通则	41
1.7.1 火焰原子吸收光谱法(AAS)通则	41
1.7.2 ICP-AES 法通则	43
1.7.3 金属材料中碳、硫、氧、氮和氢分析方法通则	44
1.7.4 波长色散 X 射线荧光光谱分析方法通则	46
2 原子发射光谱分析	51
2.1 光电直读光谱仪及其应用	51

2.1.1 光电直读光谱仪的组成	51
2.1.2 光电直读光谱仪分析样品过程	61
2.1.3 光电光谱仪的安装调试、分析操作及维护保养	72
2.2 ICP 发射光谱仪及其应用	77
2.2.1 ICP 发射光谱仪的组成	77
2.2.2 ICP 发射光谱分析技术	85
2.2.3 ICP 分析方法实例	90
2.3 辉光光谱仪及其应用	113
2.3.1 辉光光谱仪及其原理	113
2.3.2 辉光光谱仪的应用	114
2.3.3 辉光放电光谱法(GD-OES)测定镀锌板镀层的化学成分	118
3 原子吸收光谱分析	121
3.1 原子吸收光谱仪的组成	121
3.1.1 锐线光源	121
3.1.2 原子化系统	124
3.1.3 光学系统	130
3.1.4 检测读出系统	134
3.1.5 微机控制系统	135
3.2 原子吸收光谱分析操作技术	135
3.2.1 原子吸收光谱分析方法	135
3.2.2 原子吸收光谱分析的干扰	137
3.3 原子吸收光谱法应用实例	142
3.3.1 原子吸收光谱法测定硅质耐火材料中钾、钠、钙、镁、锰、铁量	142
3.3.2 原子吸收光谱法测定焦炭、煤、碳质耐火材料及煤灰中 钾、钠、钙、镁、锰、铁量	146
3.3.3 石墨炉法测定钢铁中砷、锑、铋、铅、锡量	147
4 X 射线荧光光谱分析	150
4.1 X 射线荧光光谱仪的组成	150
4.1.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪的类型	150
4.1.2 X 射线荧光光谱仪的组成	150
4.2 X 射线荧光分析技术	157
4.2.1 X 射线荧光光谱法的定性分析	157
4.2.2 X 射线荧光光谱法的定量分析	157
4.2.3 共存干扰的校正	158
4.2.4 其他补正	159
4.2.5 PHA 波高分析器	159
4.2.6 X 射线荧光分析步骤	159

4.2.7 X射线荧光光谱仪的操作注意事项及技术要点	160
4.3 能量色散型 X 射线荧光光谱仪简介	161
4.4 X 射线荧光光谱法的应用	162
4.4.1 铁合金样 X 射线荧光光谱分析	162
4.4.2 炉渣 X 射线荧光光谱分析方法	166
4.4.3 保护渣样 X 射线荧光光谱分析	167
5 气相色谱分析	171
5.1 气相色谱基本概念及原理	171
5.2 气相色谱仪的组成	173
5.2.1 色谱柱	173
5.2.2 检测器	175
5.3 定量分析及应用实例	178
5.3.1 定量分析方法	178
5.3.2 气相色谱分析操作条件的选择	180
5.3.3 应用实例	182
6 金属中碳、硫、氧、氮、氢分析	189
6.1 金属中碳、硫分析	189
6.1.1 钢铁中碳、硫分析概况	189
6.1.2 红外碳硫分析仪的组成和原理	189
6.1.3 CS-444 的操作与管理	190
6.2 金属中氮、氧分析	192
6.2.1 金属中氮、氧分析概况	192
6.2.2 金属中氮氧联测仪的组成	193
6.2.3 TC-436 氮氧联测仪的操作与管理	194
6.3 金属中氢的分析	197
6.3.1 金属中氢分析概况	197
6.3.2 定氢仪的组成	197
6.3.3 RH-402 定氢仪的操作与管理	200
7 煤焦工业分析	204
7.1 煤的分类及分析简介	204
7.2 煤中水分的测定	205
7.3 煤中灰分的测定	206
7.3.1 计算方法	206
7.3.2 测定设备	206
7.4 煤中挥发分的测定	206
7.4.1 计算方法	206

7.4.2 测定设备	207
7.5 煤中固定碳的测定	208
7.6 煤中全硫量的测定	208
7.6.1 硫酸钡重量法测定煤中全硫量	208
7.6.2 燃烧中和法测定煤中全硫量	209
7.6.3 红外光谱法测定煤中全硫量	209
7.6.4 库仑滴定法测定煤中全硫量	210
7.7 煤中发热量的测定	212
7.7.1 测定原理	212
7.7.2 测定设备	213
7.8 其他参数的测定	214
7.8.1 烟煤黏结指数的测定	214
7.8.2 烟煤胶质层指数的测定	214
7.8.3 烟煤奥亚膨胀指数的测定	215
7.8.4 煤灰熔融性的测定	216
8 实验室认可及比对试验	218
8.1 实验室认可的意义	218
8.1.1 实验室认可	218
8.1.2 实验室认可的意义	218
8.1.3 实验室认可的现状	218
8.2 认可实验室的特点	219
8.3 实验室比对试验	220
附录	222
附表1 元素周期表	222
附表2 常用标准溶液配制方法	223
附表3 试样微波消解法	226
附表4 原子发射光谱谱线表	230
附表5 原子吸收光谱谱线表	245
部分习题答案	249
参考文献	250

1 仪器分析基本知识

1.1 光谱分析概论

冶金常规仪器分析主要是钢铁和原辅料光谱分析、金属中气体分析及空分气体分析,从发展看光谱技术与计算机的结合满足了冶金工业转炉生产快速分析的需求,同时仪器分析取代了大部分传统的化学分析,使冶金分析向着高速度,高精度和高效率方向发展;随着 CCD 检测技术在光谱仪的广泛应用,使火花光电光谱仪、ICP 光谱仪信息获取量更大,真正实现全谱分析。X 荧光光谱分析中的无标样分析依靠的就是庞大标样数据库及快速搜索系统才得以实现。仪器分析工作者掌握好大型光谱分析方法,除了熟悉基本概念、仪器性能和操作要领外,还要熟悉计算机操作软件等相关知识,这样才能驾驭现代大型分析仪器。

1.1.1 光谱仪器的发展

光谱分析最早应用的是原子发射光谱,它的发展首先归功于牛顿,早在 1666 年他就发现了光的色散现象。其试验是用太阳光通过小孔照射到石英三棱镜上,在棱镜后面的墙壁上出现了彩色光带,而当光路上放进一个透镜时,这些彩带便展开成一条约 25 cm 长的谱带。他于 1672 年《哲学学报》上发表的《关于光和颜色的新理论》一文中,首次把这些不同颜色的光带称为光谱。

原子吸收光谱的发现是由 1802 年沃拉斯顿和 1841 年夫琅和费独立地用间隔很小的细丝作光栅及用带狭缝的装置,对太阳光谱进行研究,观察到在太阳的连续光谱中有大量的暗线,并绘制出其中的 576 条,当中最明显的有 7 条(其中 1 条为钠双线),并测量其波长,这些暗线后来称为夫琅和费线。直到 1859 年,德国的光谱物理学家基尔霍夫从实验中观察到钠光谱的亮双线正好位于太阳光谱中夫琅和费标为 D 线的暗线位置上。他断言:“夫琅和费线的产生是由于太阳外层的原子温度较低,因而吸收了由较高温度的太阳核心发射的连续辐射中某些特征波长所引起”,从而阐明吸收与发射之间的关系(即基尔霍夫定律),根据夫琅和费线可以测定太阳大气层的化学成分。

光谱定性起于 1826 塔耳波特研究了 Na、K、Li 和 Sr 的乙醇火焰光谱和 Ag、Cu 和 Au 的火花光谱,初步确定元素的存在。1835 年惠特斯通观察了 Hg、Zn、Cd、Bi、Sn 和 Pb 的火花光谱,并用来确定元素的存在。但一般认为,真正的光谱分析是始于 1859 年本生和基尔霍夫的工作,他们研制了第一台实用的光谱仪,使用了能产生较高温度和无色火焰的光源——本生灯,系统地研究了一些元素,确定了光谱与相应的原子性质之间的简单关系,奠定了光谱定性分析的基础。在此基础上,通过光谱分析法首先于 1860 年从碱金属中发现新元素 Rb 和 Cs,以后又相继发现一系列新元素,如 Tl(1862)、In(1863)、Ga(1875)、He(1895)以及 Ne、Ar、Kr、Ge、Sc、Pr、Nd、Sm、Ho、Yb 和 Tm 等,为光谱分析开始了实用阶段。

在光谱定量分析方法的建立方面,早在 1873 年洛克和罗伯茨已注意到谱线强度、谱线宽度和谱线数目与分析物含量之间存在一定的关系;1882 年哈特雷提出最后线原理,建立了半定量方法即谱线呈现法;在此基础上格拉蒙特做了大量深入的工作。然而,由于同一样品的光谱中,谱线强度随光源激发条件的改变而强烈的变化,使光谱定量分析造成极大的困难。直到

1925 年格拉奇提出内标法原理,才真正奠定了光谱定量分析的基础。与此同时,1930 年罗马金和赛伯用实验方法建立了光谱线的谱线强度与分析物含量之间的经验关系式,此式至今仍是光谱定量分析的一个基本公式,即赛伯—罗马金公式。

1928 年第一台商用摄谱仪 Q-24 中型石英棱镜摄谱仪及 1954 年贾雷尔—阿什(Jarrell-Ash)公司第一台平面光栅摄谱仪的生产,使光谱分析成为工业的重要分析方法,广泛应用于冶金、地质等领域,在科学研究及生产控制中起了积极的作用。

随着电子技术的发展,光谱仪器也开始向光电化、自动化方向发展。1944 年海斯勒和迪特首推由美国 ARL 公司生产的光电直读光谱仪,用衍射光栅作色散元件,将待测元素线从出射狭缝引出,用 12 只光电倍增管接收,用光电法代替摄谱法;自 1945 年迪克和克罗斯怀特介绍了用于大型光栅摄谱仪的光电直读仪以来,在 20 世纪 50~60 年代光谱仪器得到了逐步完善。70 年代以后,由于电子计算机和微处理机技术的迅猛发展,有力地促进了光谱仪器的光电化和自动化。早期的光电光谱仪仅局限于有色金属及钢铁分析,随着新型光源的发展,特别是 ICP(电感耦合等离子体)光源的应用,使得光电光谱仪得到飞速的发展。现在世界上已有许多国家生产各种类型的原子光谱仪,如美国的 TJA 公司、PE 公司、Leeman Labsg 公司、瓦里安公司,英国希尔格公司,德国 Spectro、耶拿公司;法国 JY 公司;日本岛津、日立公司;意大利 LAB 公司等,制造的仪器种类很多,性能和用途十分广泛。

与光电光谱仪发展的同时,原子吸收光谱仪从 1959 年澳大利亚 GBC 公司推出第一台商用仪器至今仍然不断发展,火焰与石墨炉原子吸收光谱仪应用十分普遍,不管是常量还是微量元素分析,都有原子吸收分析的一席之地。原子荧光光谱仪是原子发射与原子吸收结合的产物,在测定可生成氢化物的元素 As、Se、Sb、Bi、Hg 等方面很有特色,在国外生产不多,国内有多家仪器厂生产。

1895 年伦琴发现 X 射线,1911 年巴克拉发现元素的特征 X 射线,分析科学家们开始了 X 射线在晶体测定和成分分析方面的研究。原子光谱商用摄谱仪问世后不久 1931 年德国西门子公司(现布鲁科 AXS 公司)生产出高功率 X 光管,并开始研制波长色散 X 射线分析仪器及能量色散仪。随后美国 ARL 公司,荷兰飞利浦公司(现帕纳科),英国 VG 公司,及日本理学、岛津、日立等公司都纷纷推出各具特色的 X 荧光光谱仪,并与原子发射光谱仪一样得到广泛的应用。

ICP 质谱仪(ICP-MS)是继 GC-MS,LC-MS 后仪器连用解决痕量测定的典型方式之一。1983 年 VG 公司开创第一代 ICP-MS 之后,PE 公司、Varian 公司、Spectro 公司、HP 公司、Micromass 公司等纷纷推出各自的 ICP 质谱仪,ICP-MS 它以独特的接口技术将 ICP 的高温(7000K)电离特性与四极杆质谱计的灵敏快速扫描的优点相结合而形成一种新型的元素和同位素分析技术,可分析几乎地球上所有元素。ICP-MS 技术的分析能力不仅可以取代传统的无机分析技术如氢化物发生 ICP 光谱技术、石墨炉原子吸收等进行定性、半定量、定量分析及同位素比值的准确测量,还可以与其他技术如 HPLC、HPCE、GC 连用进行元素的形态、分布特性等的分析。随着这项技术的迅速发展,现已被广泛地应用于环境、半导体、医学、生物、冶金、石油、核材料分析等领域。经过多年的发展,ICP-MS 的性价比大大提高,在我国众多的行业都开始使用 ICP 质谱仪,钢铁企业也不例外,因为纯净钢及特种钢的需要,痕量元素的测定用 ICP-MS 比用石墨炉快速方便。

红外 C、S 分析仪及 N、H、O 分析仪以美国 LECO 公司的仪器应用最广,日本堀场公司、德国 Eltra 公司也有众多用户,现在直接测定炉内钢中 H、O 的仪器已在应用。

我国的光谱分析工作在新中国成立后才开始,在冶金、地质系统广泛地使用了摄谱法,对光

电光谱这一技术较早就引起重视,20 世纪 50 年代末就出现在摄谱仪上加装光电直读设备,并应用于铝、铜、锌等有色金属分析;定性的光电光谱仪在 60 年代开始试制。我国北京第二光学仪器厂(瑞利)生产 7501B 型(真空型)光电直读光谱仪、7502B ICP 直读光谱仪、WFX 系列原子吸收光谱仪、AF-610 原子荧光光谱仪;北京地质仪器厂(海光)生产 WLY100ICP 光谱仪、GGX 系列原子吸收光谱仪、AFS 系列原子荧光光谱仪;还有长春吉大一小天鹅仪器厂生产的 MPT、ICP 光谱仪,上海光谱、天美,西安、成都、沈阳等分析仪器厂生产的原子吸收光谱仪等,广泛应用于地质、冶金、环保、生物、医药、农业、化工等部门的各类样品的分析。红外 CS 分析仪国产化率则比较高,但是总体说来,大型光谱仪还是以进口为主。

1.1.2 光谱基础概念

1.1.2.1 光的本质及传播特性

A 电磁波谱

光的本质是电磁波,它具有波动性和微粒性。其波动性表现为反射、衍射、干涉、折射、散射等,可用速度、频率、波长、振幅等参数来描述。光速 c 在真空中为 $2.9949 \times 10^8 \text{ m/s}$,以正弦波来描述光的传播,周期 T 为相邻两个波峰或波谷通过空间某一固定点所需的时间间隔,单位为 s ;频率 ν 为单位时间通过传播方向上某点的波峰或波谷数即单位时间电磁场振动的次数, $\nu = 1/T$,单位为 $1/\text{s}$,以 Hz 表示;波长 λ 为相邻两个波峰或波谷的直线距离, $\lambda = c \times 1/\nu$;波长单位换算: $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ mm} = 10^{-10} \text{ m}$ 。

光的微粒性表现为电磁辐射的发射和吸收,即光子能量是量子化的,其能量与辐射频率的关系为:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

式中, h 为普朗克常量, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。该式表明,光的能量与它的频率成正比,与波长成反比,而与光强无关。

B 光与物质作用

吸收:当原子、分子或离子吸收能量(如光子等)与它们的基态和激发态能量之差满足 $\Delta E = h\nu$ 时,将从基态跃迁到激发态,这个过程称为吸收。

发射:当物质吸收能量成为不稳定的激发态,大约 10^{-8} s 后从激发态回到基态或较低激发态,并以光辐射的形式释放出来,这个过程称为发射。

散射:光通过介质时发生散射现象。根据介质大小的不同可发生散射光增强(与波长相近),也可只改变光子运动方向,频率不变(比波长小);当光子与介质分子发生的碰撞导致频率变大或变小时称为拉曼散射,它与物质结构有关,其散射线称为拉曼光谱。

折射与反射:当光从介质 1 照射到介质 2 的界面时,一部分光在法线另一边返回,称为反射,其入射角 α 等于反射角 β ;一部分光以一定角度(折射角)进入介质 2,称为折射,其折射程度用折射率 n 表示,定义为光在真空中的速度与光在该介质中的速度比 $n = c/c_2$,并服从折射定律:

$$n = n_2/n_1 = \sin\alpha/\sin\beta$$

同一介质对不同波长的光有不同的折射率,因此用棱镜可以分光。

干涉:当两列波相遇可以发生加强或减弱,当其相位差 180° 时可发生最大叠加和最大相消,

称为干涉现象,通过干涉可获得明暗相间的条纹。

衍射:光波通过大小与波长相近的狭缝或障碍物时波长方向发生弯曲的现象,它是干涉的结果。以单缝衍射为例,如图 1-1 所示,一单色光通过狭缝 AB ,可在焦面上看到明暗相间的条纹,设 b 为狭缝宽, θ 为衍射角,经聚光镜在 P_0 时相位不变,则出现明亮中央条纹,而在 P 点,从 A 和 B 发出光的相位不同, AP 与 BP 光程差 AC ,则有 $AC = b \sin \theta = \lambda$, P 点明暗决定于 λ ,两波相互加强则 P 点出现明条纹。光程差为 $2\lambda, 3\lambda, \dots, n\lambda$ 时也产生增强效应,即 $n\lambda = b \sin \theta$,式中, n 为整数,称作衍射的级。入射光为单色光时衍射角随 b 变小而增大,当狭缝一定,衍射角越大,中央明条纹也越大。

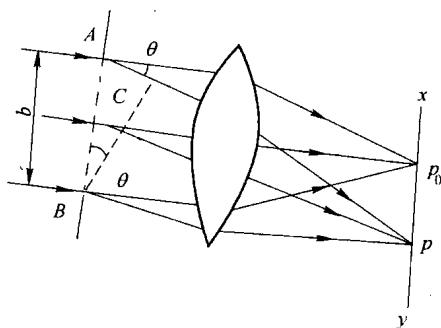


图 1-1 单缝衍射示意图

光栅:利用衍射现象将多色光变成单色光的器件,分成平面透射光栅和反射光栅,仪器用的是反射光栅,其又分为平面光栅和凹面光栅。

如是多缝衍射光栅,入射光不是垂直照射,而是有人射角 i ,这时单缝宽 b 用 d (光栅常数,相邻两刻痕间距离)代替,则:

$$n\lambda = d(\sin \theta + \sin i) \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

此式即光栅方程。 $n = \pm 1$,称一级光谱; $n = \pm 2$,称二级光谱等。多色光被色散后会造成不同级次光谱的重叠,其示意图见图 1-2。这也产生光谱级次干扰。

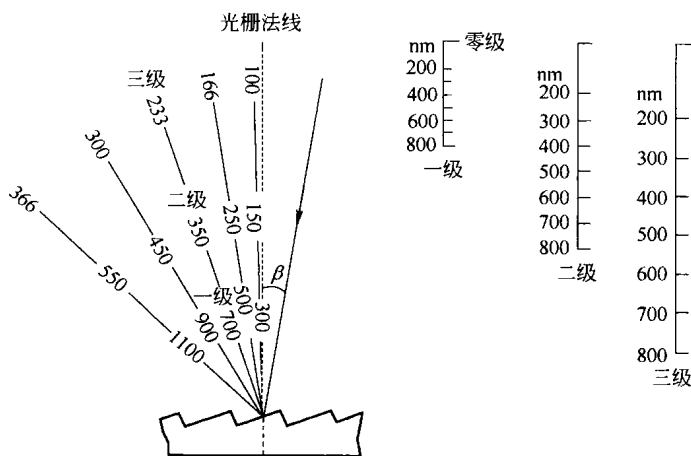


图 1-2 光栅的光谱级的重叠示意图

1.1.2.2 原子能级图

对于不同的元素,当它们原子中的外层电子处于不同的运动状态时,每一运动状态均有其一定的能量,即处于某一能级或某一光谱项,把原子中所有各种可能存在的运动状态的能级或光谱项用图解的形式表示即为原子能级图。光谱项用 n^2S+1L_J 4 个量子数表示,其中, n 为主量子数

(n 为正整数), 它决定体系主要能量; L 为角量子数 ($n-1$ 的整数), 它决定体系轨道运动的角动量; S 为自旋量子数 ($\pm 1/2$); J 为内量子数, 是原子总的角量子数为 L 和 S 的矢量和。在能级图中, 常用纵坐标表示能量 E (用电子伏特 eV 表示), 并把基态的原子能量定为 $E_0 = 0$, 用横坐标表示实际存在的光谱项。

对于周期表中碱金属元素 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 和铜分族元素 Cu 、 Ag 、 Au , 它们的电子结构类似, 在闭合壳层外面都仅有一个 s 电子, 例如 Na 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, 因此当外层电子处于不同组态时, 它们均具有相似的原子光谱项及原子能级图, 如图 1-3 所示。

对于周期表中碱土金属元素 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 和锌分族元素 Zn 、 Cd 、 Hg , 它们的电子构型也类似, 在闭合壳层外面都仅有两个 s 电子, 例如 Zn 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3d^{10} 4s^2$, 因此当外层电子处于不同组态时, 它们之间也均具有相似的原子光谱项及原子能级图, 如图 1-4 所示。

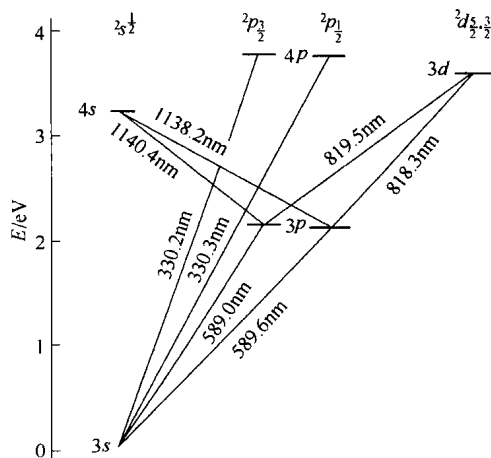


图 1-3 钠原子能级简图

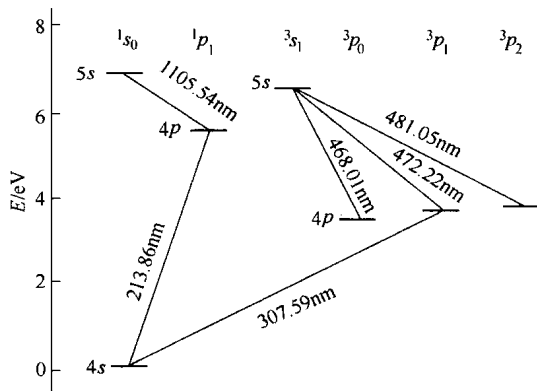


图 1-4 锌原子能级简图

对于周期表中第三主族元素 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Tl 等, 它们在外层均具有两个 s 电子及一个 p 电子, 例如 Al 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$, 它们的原子能级如图 1-5 所示。

从钠、锌和铝的原子能级图中可以看出, 对于不同元素的原子, 它们都具有各自的能级、光谱项级能级图 (光谱项 $n^{2S+1}L_J$), 但是不同光谱项之间的跃迁不可能全部都产生, 而是受着光谱选律的限制, 跃迁必须符合下列条件: (1) 主量子数 n , $\Delta n = 0$ 或任意正整数; (2) 角量子数 L , $\Delta L = \pm 1$, 跃迁只许在 s 与 p 、 p 与 s 、 d 与 p 之间发生; (3) 自旋量子数 S , $\Delta S = 0$, 单重态之间、三重态之间可跃迁; (4) 内量子数 J , $\Delta J = 0$ 或 ± 1 ($J=0$ 至 $\Delta J=0$ 的跃迁不发生)。

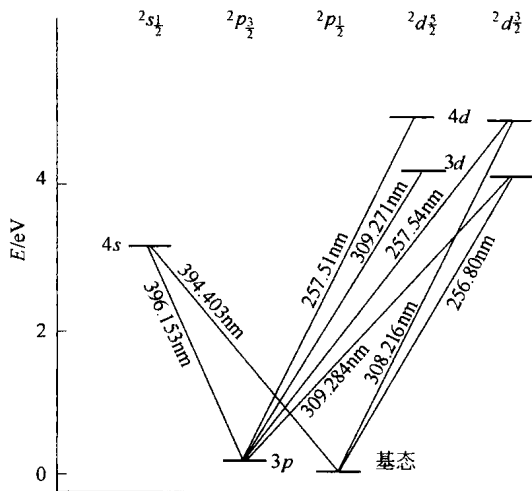


图 1-5 铝原子能级简图

从上面可以看出, 原子光谱的产生是由于原子中外层电子运动状态的改变或原子中外层电子在两个能级 (光谱项) 之间跃迁所产生,

因此对于任一原子光谱线均可用两个光谱项符号的跃迁来表示,一般能量低的光谱项写在前面,高的写在后面。例如:

Na589. 593 nm	$3^2s_{1/2}-3^2p_{1/2}$	Na588. 996 nm	$3^2s_{1/2}-3^2p_{3/2}$
Zn213. 856 nm	$4^2s_0-4^2p_1$	Al394. 403 nm	$3^2s_{1/2}-4^2p_{1/2}$
Cr360. 53 nm	$a^2s_3-y^2p_2^0$		

在原子光谱中,凡是由激发态向基态直接跃迁的谱线称为共振线。如果基态是多重的,则仅跃迁至最低多重项(如 $Al^3p_{1/2}$)的谱线才称共振线。由激发能最低的能级(第一激发态)与基态直接跃迁的谱线称第一共振线。如上述 Na589. 0 nm、Zn213. 856 nm、Al394. 403 nm,这些谱线均为第一共振线,也是最灵敏线。

当两个多重光谱项之间跃迁时,由于每一个多重光谱项中仅内量子数 J 不同,其能量差别很小,因而所得到的是一组激发能及波长相近的多重线系。例如 Na 的 $3^2s_{1/2}-3^2p_{1/2,3/2}$ 光谱项跃迁所得的双重线 Na589. 0 nm 和 589. 6 nm; Al 的 $3^2p_{1/2,3/2}-3^2d_{3/2,5/2}$ 光谱项跃迁所得的多重线系 Al308. 216 nm, Al309. 271 nm 及 Al309. 284 nm。在一般场合多重线系的谱线数目要比光谱项的多重性($2S+1$)要多,这种因内量子数 J 值不同引起多重分裂造成的多重线系的细小波长差异称原子光谱精细结构,在线色散率和分辨率较大的仪器上均能观察到这些精细结构。

1.1.2.3 谱线宽度

A 谱线的自然宽度

一般认为原子发射光谱是严格的单色的线状光谱,但是实际上它是具有一定宽度和轮廓的谱线,这里所指的谱线轮廓是谱线强度随波长(或频率)而变化的分布曲线。引起谱线变宽的原因很多,如原子核效应、磁场下的塞曼效应、电场下的斯塔克效应均可引起谱线分裂。在仪器分辨率、线色散率不高的情况下,均可使谱线发生变宽。除此以外,参加辐射跃迁的各能级具有一定的宽度,温度和压力也均可使谱线变宽。

谱线宽度是指光谱线峰值强度一半时所对应的波长范围 $\Delta\lambda$ (或频率范围 $\Delta\nu$),常称光谱线半宽度,如图 1-6 所示。

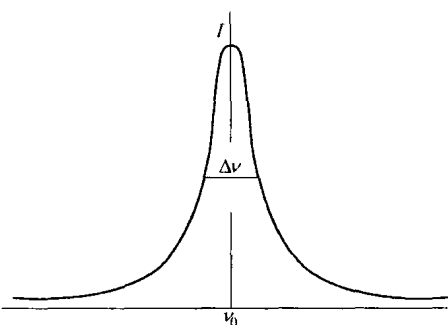


图 1-6 谱线的自然宽度
 $\Delta\nu$ —谱线宽度

在没有外界影响下谱线固有的宽度称自然宽度。按照量子力学测不准原理:

$$\Delta E \Delta t \geq h/(2\pi)$$

要精确测量粒子的能量 E ,只有假定粒子所处在该能级的寿命是无限长时才有可能,但实际上能级的寿命不是无限长,而是只有有限的时间 τ ,因此能级能量测不准值为:

$$\Delta E = h \Delta \nu_N = h/(2\pi\tau)$$

可见 τ 越大,即原子所处能级越稳定, ΔE 将越小。光谱线的产生取决于高低两个能级的辐射跃迁,两个能级越稳定,寿命越长,它们之间跃迁所产生的谱线将越窄,反之越宽。当低能级原子为基态(或基态最低能级),此时 τ 值很大, $\Delta E=0$,则谱线宽度仅取决于高能级能量的测不准