

光学分析法

辽宁师范学院化学系

一九八三年二月

绪 论

任何物质在特定条件下能发光，而对于光的研究已有长远的历史。

光线的概念是光化学发展的基本概念，当时光学的研究，仅限光学，它有三个基本定律，即直线传播，反射与折射定律。

依据几何光学和力学的成就牛顿提出了假说，光是从发光体发出的按惯性运动的最小粒子流（1660年）。这种观点称为光的微粒说，后来光的衍射与干涉现象被发现。这些现象用微粒说无从解释。光的衍射与干涉，同声振动中所观察到的现象，以及水面上的水波的行为相类似，于是惠更斯（Huygens）于1690年提出了光的波动说，即：光是从光源发出的波，并在空间传播和把石子投到水中在水面上引起水的波动相类似。

光的微粒说与光的波动说都能解释几何光学的基本定律，然而两个学说确是彼此矛盾的，因而引起了激烈的争论。

光的衍射与干涉是物理光学中一切波动所共有的现象，而微粒说无法解释，比如两条光线在干涉时，有时加强有时抵消而微粒如何能抵消呢？光的偏振现象又进一步证明光是横波，而不是纵波。后来，麦克斯韦（Maxwell）创立了光的电磁波学说，证明电磁也有波动，而这种波动和光波一样，光的波动说就战胜了光的微粒说。

到了十九世纪末年光的电磁波学说在解释黑体辐射现象时，遭到很大困难。为了解释这一现象，普朗克（Planck）于1900年发表了量子论。爱因斯坦推广普朗克量子论于1905年提出了光子学说，因康普顿（A.H.Compton）效应的发现（1922年）再一次得到了实验证明。

按光子学说，光是一束微粒流它的最小单位称为：“光的量子”

或称光子，其能量 $E = h\nu$ 。即光的能量 E 与辐射频率 ν 成正比 h 为普朗克常数 $h = 6.6252 \times 10^{-27}$ 尔格/秒。

即：光的能量不是连续变化的，而是量子化的，这是光子学说第一要点。

其次，光子不但具有能量 E ，而且还具有质量 m 。按相对论质量能量联系定律 $E = mc^2$ 则得

$$mc^2 = h\nu$$

$$m = \frac{h\nu}{c^2}$$

根据光波的波长 λ 乘以频率 ν 即等于光速 c ，即 $\lambda\nu = c$

$$\therefore m = \frac{h}{c\lambda} = \frac{2209 \times 10^{-27}}{\lambda} \text{ (克) } (\lambda \text{ 为厘米单位})$$

例如波长等于 $5000 \text{ \AA} = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}$ 的绿色光子质量等于 $2209 \times 10^{-27} / 5 \times 10^{-5} = 4418 \times 10^{-22}$ 克，但光子的静止质量等于零。

再次，光子还具有一定的动量 P ，即质量与速度的乘积

$$P = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

还有，幅射即是一束以光速进行的光子流，光的强度取决于单位体积内的光子的数目，以及光子与电子相碰时服从能量守恒和动量守恒定律等等。

光子学说成功地解释了光电效应的基本规律，当光照射到金属表面时，能量为 $h\nu$ 的光子被电子吸收，电子把其能量的一部分用来克服表面对它的吸引力，另一部分就是电子离开金属表面后的动能。即

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 = h\nu - w$$

式中 m 为电子的质量, v 为电子脱出金属表面后速度, $\frac{1}{2}mv^2$ 是动能 w_0 是电子脱出金属表面所做的功, 也称脱出功。式中可以看出, 若光的频率不够大, 不足以克服脱出功, 即 $h\nu < w_0$ 则光子无从产生, 若 $h\nu = w_0$ 则光子刚刚能够逸出, 这时的频率称为临阈频率: 若频率越大, 电子脱出表面后的动能也越大, 且与频率有线性关系, 光的强度越大, 则光子的数目越多, 因而产生光电子的数目也增加。

一般凡是与光传播有关的现象, 要用波动学说来解释, 凡是光和实物互相作用的现象又必须用微粒学说去解释。也就是光具有微粒性与波动性的双重性格, 即波, 粒二象性。通过光子学说, 我们可以发现光的二象性的物理量之间的内在联系。

$$E = h\nu \text{ 和 } p = \frac{h}{\lambda}$$

等式左边表示微粒性, 即光具有能量和动量, 右边表示波动性, 即电磁波的频率和波长, 这两种性质, 通过普朗克常数 h 定量地联系起来。

如果按波长不同将电磁波展开, 则构成电磁波谱。

γ 射线	0.005—1.4 Å
x 射线	0.1—100 Å
真空紫外光谱	100—2000 Å
近紫外光谱	2000—3800 Å
可见光谱	3800—7800 Å
近红外光谱	7800 Å—3 μm
远红外光谱	3—300 μm
微波波谱	0.3 mm—1 cm
无线电波	1—3 × 10 ⁵ cm

注: 1 厘米 (cm) = 10 毫米 (mm) = 10⁴ 微米 (μm)

$$= 10^7 \text{ 毫微米 (nm) } = 10^8 \text{ 埃 (Å) }$$

可见光谱若按波长展开则呈现颜色:

红	7800 — 6400Å
橙	6400 — 5900Å
黄	5900 — 5600Å
绿	5600 — 4900Å
青	4900 — 4500Å
兰	4500 — 4200Å
紫	4200 — 3800Å

除用波长表示电磁波外, 还可用波数 ($\bar{\nu}$) 或频率 (ν) 表示,

波数是指单位长度中波的数目, 即 $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, 例如波长为 2000Å 的光

在 1 cm 的波数为 50000 cm^{-1} , 红外光谱常以此法表示, 频率是指
在 1 秒内经过某一点的波数 (即每秒内振荡次数), 或 的光
光速, 约为 $3 \times 10^{10} \text{ cm/Bec}$, 例如波长为 3000Å 的光波, $=$
 10^{15} Bec^{-1} , 这个数字太大, 常用 f (fresnel) 表示, 并于每秒
振荡 10^{12} 次, 所以对于 3000Å 的光波 $f = 10000$ 。

建立在物质幅射电磁波基础上的分析方法有: 光谱分析、火焰光度法, α -射线光谱法等。这些方法使用的波长在紫外和可见范围。

当物质用电弧或火花等光源激发时, 则原子将吸收光源能量, 使其外层电子被激发到较高能级, 当其再回到较低的能级时, 将以光的形式释放出能量, 每个原子都有它的特征发射光谱。建立在物质的原子幅射光谱分析方法称为光谱 (原子发射) 分析法。在光谱分析用的火焰做光源时, 则称为火焰光度法, 当用更高速的电子激发物质时, 则原子内部轨道上的电子可被击穿, 而产生 α -射线光谱, 建立在这

种基础上的分析方法称 α —射线光谱分析法。

当光源所产生的电磁波能量被介质吸收后，它可再发射波长较长的光，如果照射的光线停止，发射也告停止。这种发射的光称为荧光。如果当照射的光停止时，而发射的光仍可连续一段时间，这样发射的光称为磷光，这两种发光作用统称为光致发光，用于分析工作统称为发光分析。

将一定的光源所产生的电磁波通过某一溶液时，溶液的物质能选择地吸收电磁波的幅射能，建立在物质对幅射能的吸收的基础上的分析方法称为吸收分析法。

吸收分析法包括比色分析，吸收光谱分析（分光光度分析法）。比色分析一般是限于可见光区，但吸收光谱则包括紫外可见红外光区的溶液分析。

物质吸收较短波长的幅射后电子被激发到较高能级，当电子返回较低能级时，能幅射比吸收光波较长的幅射（即荧光），建立在这种基础上的分析方法，称为荧光分析法。

建立在悬浮质点散射电磁波基础上的分析方法称为浊度分析法。在浊度分析中，以测量散射光强度的方法称为乳光分析法，以测量透过体系的光强和入射光强比率的方法称为比浊分析法。

近代的一种分析法，原子吸收光谱分析是建立在利用一种特殊光源（空心阴极灯），使通过被火焰所产生的原子蒸汽后，测量被该蒸汽所吸收的光的大小的方法。

光化分析法，应用广泛，根据生产科研不同的要求，采用不同的光化学分析，发挥其方法特点。见下表。

电磁波谱图及采用的分析方法

光谱区域	波 长	分析方法	原子或分子的跃迁能级
γ 射线	$0.005 \sim 10 \text{ \AA}$	γ 射线光谱法	核
x 射线	$0.1 \sim 100 \text{ \AA}$	x 射线光谱法	内层电子
紫外线	$200 \sim 400 \text{ nm}$	紫外光光度法	外层 (价) 电子
可见光	$380 \sim 780 \text{ nm}$	比色和可见光光度法	层 (价) 电子
红外光	$0.76 \sim 50 \mu\text{m}$	红外光谱法	分子振动与转动
微波	$0.3 \text{ mm} \sim 1 \text{ cm}$	微波光谱法	分子转动
无线电波	$1 \text{ cm} \sim 1000 \text{ m}$	核磁共振光谱法	核磁共振

光学分析法目录

绪论	1
第一章 发射光谱分析法	1-1
§ 1-1 概述	1-1
一、光谱分析的发展	1-1
二、光谱的分类	1-2
三、光谱分析法的特点和应用	1-3
§ 1-2 原子光谱的产生	1-5
一、氢原子光谱的谱线系	1-5
二、波尔对氢原子光谱的解释	1-8
三、量子力学对原子核外电子的 运动状态的描述	1-13
四、原子的能级与光谱项	1-16
五、原子光谱项	1-24
六、原子能级跃迁的选择律	
§ 1-3 光谱分析的光源	1-32
一、光谱分析中常用的光源	1-32
二、光谱分析中使用新型光源	1-37
三、进样方法	1-45
§ 1-4 摄谱仪	1-46
一、棱镜摄谱仪	1-47
二、光栅摄谱仪	1-54
三、光谱感光板	1-58

§ 1-5 光谱定性分析1-71

一、元素的灵敏线、共振线、最后线及分析线..... 1-71

二、定性分析方法 1-73

三、光谱半定量分析

§ 1-6 光谱定量分析

一、影响谱线温度的因素 1-77

二、相对强度与温度的关系1-80

三、光谱背景的影响及消除1-82

四、光谱定量分析的方法 1-83

§ 1-7 光电光谱分析

一、光电光谱分析原理1-87

二、光电直读光谱仪1-88

§ 1-8 电极和试样的处理 1-90

§ 1-9 光谱标样的制备和要求1-91

第二章 原子吸收光谱分析

§ 2-1 原子吸收光谱分析法概述

一、原子吸收光谱分析2-1

二、原子吸收分析发展史 2-2

§ 2-2 原子吸收分光光度基本原理

一、共振线和吸收线 2-3

二、谱线的轮廓 2-4

三、积分吸收 2-8

四、火焰中基态原子的浓度与定量

分析公式 2-10

§ 2-3 原子吸收分光光度计

- 一、光源——空心阴极灯 2-14
- 二、原子化系统 2-18
- 三、分光系统 2-23
- 四、检测系统 2-25

§ 2-4 原子吸收光谱的分析方法

- 一、标准曲线 2-29
- 二、标准加入法 2-30
- 三、内标法 2-32

§ 2-5 原子吸收分光光度法的特点

- 一、原子吸收分光光度法的特点 2-33
- 二、灵敏度和检出极限 2-34
- 三、干扰及其抑制 2-35

§ 2-6 原子吸收分光光度法的应用 2-38

第三章 可见和紫外分光光度法

§ 3-1 概述 3-1

§ 3-2 可见和紫外分光光度计 3-2

- 一、可见及紫外分光光度计 3-2
- 二、双波长分光光度计 3-7

§ 3-3 可见和紫外分光光度法的应用 3-13

- 一、定性分析方法 3-14
- 二、定量分析方法 3-16

§ 3-4 示差分光光度法 3-26

§ 3-5 光度滴定法 3-29

第四章 荧光法

§ 4-1 概述	4-1
§ 4-2 荧光的发生	4-2
一 分子的荧光和磷光	4-3
二 原子荧光	4-4
三 X-荧光	4-4
四 荧光效率	4-5
§ 4-3 荧光分析法的应用	4-6
一 定性分析	4-6
二 定量分析	4-7
§ 4-4 影响荧光强度的因素	4-10
§ 4-5 荧光分光光度计	4-11
一 光源	4-12
二 滤光片和单色器	4-16
三 样品池	4-18
四 检测器	4-18
五 荧光分光光度计	4-18

第一章 发射光谱分析法

§ 1.1 概述

光谱分析一般是指“原子发射光谱分析”，它是根据物质的分子或原子在外界能量（热能或电能）激发下所发射出的特征光谱线来进行定性、定量分析的一种分析方法。

一、光谱分析的发展

光谱分析法是光学分析法中产生和发展最早的一种。光谱分析的发展是和物理学及化学方面的许多进步分不开的。从光的折射现象的认识到三棱镜的制造，从光的干涉现象的认识到光栅的制造，从可见光以外的红外光域及紫外光域的发现到感光材料的制造，都为光谱分析的发展提供了物质的基础。至今，以三棱镜或衍射光栅作为分光元件的摄谱仪还是光谱分析工作用的基本仪器。

现在人们常把1850~1860年作为光谱分析开始的年代。在那时代开始有人从事这方面研究工作并确定在火焰或电荷光源中引入物质及所发射的光谱间存在着一定的关系，这就奠定了光谱定性分析的基础。他们通过光谱的方法发现了第四个及第五个碱金属元素铷和铯。

在此以后，元素钍、铀、镓都是用光谱方法发现的。还有一些稀土元素和稀有气体也都是用光谱方法发现的，这些成就可以说是光谱分析工作的重大贡献。

用光谱方法作定性分析虽然有显著的成效，然而要用光谱方法作

定量分析，还是有困难的。困难在于试样的光谱中，谱线强度随着光源激发条件的变化而强烈地变化。到1936年，有人提出内标法之后，才奠定了光谱定量分析的基础。并开始获得广泛的实际应用。目前在光电连续的光谱定量分析工作中，也仍然采用内标法。以保证分析结果的准确度。

1930年，有人提出以已知含量的标准样品摄谱，作出工作曲线的分析方法，以分析某些合金中的成分，又使光谱定量分析技术进一步得到完善。

光电直读光谱分析的使用较晚。直到1945年左右才试制成功光电直读光谱仪，用光电接收装置代替原来摄谱用的感光板，直接读取分析结果，因而大大提高分析速度，促进钢铁及有色金属的生产。其后更进一步制造真空光电直读光谱仪；使用这种仪器，钢铁中的碳、磷、硫可和其它合金元素一起，用光谱方法同时分析完毕。

随着我国工业生产的发展，在冶金工业及地质勘探方面广泛地采用了光谱分析技术。以钢铁工业为例，在解放初许多特殊钢厂即开始采用光谱技术担负电炉炼钢的炉前快速分析。随后，自制光谱分析需用的合金钢标准样品及电荷花生器。在地质部门，光谱分析首先用于地质普查工作，采用摄谱后的目测半定量分析方法，每年完成大量的分析任务。随着我国原子能工业、半导体工业等新兴部门的发展，光谱分析已成为国民经济部门普遍采用的一种技术。

二、光谱的分类

发射光谱按其形状又可分为下列几种：

1 线光谱 凡由各种具有一定波长分离的线条所组成，中间并为黑暗区域所隔开的光谱称为线光谱。这类光谱是由物质的原子或离子，在外界的能量（热能或电能）激发下所发射的，故又称原子（或离子）

光谱。每一元素都有其特有的线光谱，根据元素特有谱线作为定性分析基础。

2. 带光谱 带光谱是由数个光带与暗区间组成，若以鉴别率大的分光器观察带光谱，则发现各带系由多数线条组成。在带之一边，这些线条愈隔愈近，最后能合成一尖锐明晰之边界，此边界常被称为光带之首。带光谱采源于被激发的分子，故又称为分子光谱。是由分子轨道上的电子能级、分子的振动能级和转动能级发生跃迁产生的光谱。例如电弧中的CN、SiO、CO等双原子被激发时产生的光谱。

3. 连续光谱 凡各种波长的光线都有连续不断的光谱，此光谱称为连续光谱。在连续光谱里看不出明显的暗线或断续处。连续光谱由受了高热的白炽固体或液态物质所发射，例如钨丝灯光，红热的金属电极、发电极所产生的光谱。

三、光谱分析法的特点和应用

光谱分析法具有以下特点：

1. 操作简单，分析速度快

欲测物质一般不进行熔矿及化学分离，所以方法迅速。如对于岩石、矿物试样，可以不经任何处理，就能同时对几百个样品中几十种金属元素进行分析。给出定性、半定量、甚至定量的结果。若用直读光谱仪，可在2~3分钟内同时对钢样中20多个合金元素给出分析结果。

2. 选择性好

对于一些在周期表上同属一族化学性质相似的元素，很难分离，如铈和钍、锆和铪、铷和铯、稀土元素等，用一般化学分析法是难以分别测定它们的，而光谱分析法则不受此限制，能较容易的进行各元素单独的测定，所以光谱分析常适宜于作稀有元素的分析。

3 灵敏度高

这种方法一般仅需数毫克至数十毫克的试样，其灵敏度与仪器的设备条件、试样处理的方法、试样的组成及被测元素的性质有关。一般进行直接法光谱测定时，相对灵敏度可以达到 $0.1-10 \text{ ppm}$ ，绝对灵敏度可达 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9}$ 克。当采用激光显微光源，对试样进行微区分析时，绝对灵敏度可达 1×10^{-12} 克。

4 准确度高

当元素含量在 $0.001 \sim 0.01\%$ ，其准确度超过一般化学分析， $0.1 \sim 1\%$ 时，与一般化学分析法相近似，仅在高含量大于 1% 时其准确度才能较一般化学分析为差。（光谱分析的相对误差一般为 $5 \sim 2\%$ ）此外，光谱分析法在测定时，除了消耗试样少，（只需几毫克至数十毫克），并且尚可在基本上不损坏试样的情况下进行分析。

光谱分析虽然具有上述一系列优点，但也有其不足之处，它还存在一些不足之处，因而在使用上还有一定的局限性。

1 光谱仪器目前还比较昂贵。

2 对于一些非金属元素，如硫、砷、磷、卤素等，光谱分析的灵敏度还很低：对于高含量元素测定的准确度还较差。不如化学分析法准确。

光谱分析可进行约70种金属与非金属的测定，所以它广泛的应用于地质冶金机械等方面矿石的定性及矿石合金等微量杂质的定量分析，对于地质普查、找矿提供可靠的资料。对于冶金工厂、光谱分析不仅可以做成品的成分分析，还可以控制冶炼的炉前快速分析，在机械工厂，对机械制造的原材料、零件以及半成品的检验，极为有利。

此外，在原子能工业、国防工业、半导体材料及高纯材料分析中，进行适当处理，可以用来同时测定样品中几十种痕量杂质，准确度较

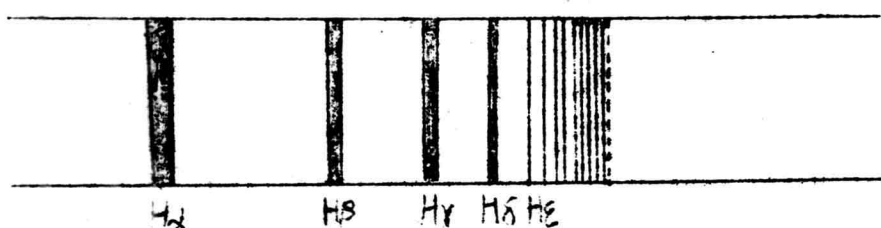
高因此它也是目前高纯物分析中主要工具之一。光谱分析也可应用在其它科学研究工作上。例如利用光谱分析在无机化学中发现了新元素，在有机化学中，借吸收光谱分析以测量分子结构等，在农业、医药方面也得到应用。

§ 1-2 原子光谱的产生

前面提到物质能发出其特征的谱线。这是由于物质的组成不同。我们现在已经知道自然界中存在的不同物质都是由不同元素的原子所组成。而光谱的发射是和原子的结构有密切关系的。对于原子结构问题从《物质结构》一书中已研究很多，下面仅就与光谱分基本原理有关的问题作简单介绍。

一、氢原子光谱的谱线系

对于原子光谱的理论研究，是从最简单的原子—氢原子的实际光谱中的谱线序列的规律开始的。在这项研究过程中，人们首先发现在氢原子的可见光谱中的一组谱线。如图 1-1 所示。



H_{α} 红, H_{β} 绿兰, H_{γ} 紫, H_{δ} 紫, H_{ϵ} 紫

图 1-1 氢原子的巴尔末线系

1885年巴尔末 (Balmer) 找出了该谱线中的各谱线波数

$\tilde{\nu}$ 可用以下的经验公式表达:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-1)$$

式中的常数 R_H 后来称为氢的里德伯 (Rydberg) 常数, 其实验测定

值 $R_H = 109677581 \text{ cm}^{-1}$ 。当我们以 $n = 3, 4, 5, 6$ 代入上式，算出来的波长值就分别相当于从氢光谱中观察到的 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ 谱线的波长。后来人们又在近紫外区拍摄到了相当于 $n = 7, 8$ 等的几条线 H_δ, H_ϵ 。计算值与实验测定值符合得很好。这个谱线系现在被称为巴尔末线系。

n	谱线	$\lambda (\text{\AA})$		n	谱线	$\lambda (\text{\AA})$	
		实验值	计算值			实验值	计算值
3	H_α	656281	656280	6	H_δ	414174	410178
4	H_β	486133	486138	7	H_ϵ	390107	397011
5	H_γ	434047	434051	8	H_ζ	389.06	388909

此后，赖曼 (Lyman) 在紫外光谱区找到了另一组氢的光谱线系；帕邢 (Paschen)、布喇开 (Brackett)、普奋特 (Pfund) 等人则在红外光谱区找到了若干组氢原子光谱线系。它们的波长数 $\tilde{\nu}$ 及波长 λ 可用如下经验公式表达：

赖曼系：
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

$$n = 2, 3, 4, 5, \dots$$

帕邢系：
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

$$n = 4, 5, 6, 7, \dots$$

布喇开系：
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

$$n = 5, 6, 7, 8, \dots$$

普奋特线系：
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

$$n = 6, 7, 8, \dots\dots$$

紫外区

红外区

1-6