

全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材

光谱分析法

(第二版)

主 编 郭德济 副主编 孙洪飞
主 审 胡皆汉

重庆大学出版社

0657.31
21-2

全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材

光谱分析法

(第二版)

主 编 郭德济

副主编 孙洪飞

主 审 胡皆汉

重庆大学出版社

内容简介

本书是在 1990 年出版的《光化学分析法》的基础上,根据光谱分析法仪器、技术和分析方法的发展进行修订的,并改名为《光谱分析法》。

在保持原有编排体系和特点的同时,本版作了适当增减。全书仍分为光谱分析法概论、原子发射光谱法、原子吸收和原子荧光光谱法、X 射线荧光光谱法、荧光光谱法等五章。本书全面贯彻法定计量单位,所用术语采用标准光谱术语。

本书可作为高等学校工业分析专业和相关专业光谱分析法课程的教材,也可供有关企事业单位的分析测试人员参考。

光谱分析法

(第二版)

主 编 郭德济

副主编 孙洪飞

主 审 胡皆汉

责任编辑 陈晓阳

*

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆科情印务有限公司印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:12 字数:299 千

1994 年 12 月第 2 版 2000 年 12 月第 4 次印刷

印数:11001—13000

ISBN 7-5624-0271-X/O·41 定价:12.00 元

第二版序言

本书(原名《光化学分析法》,现改名为《光谱分析法》)自 1990 年出版以来,曾受到全国轻化工类高等学校广大师生与读者的欢迎。一致认为原书从光谱分析应用的原理、规律、方法、仪器到实际操作都有扼要的叙述,能使读者得到系统而又实用的光谱分析专业知识。经过几年的使用实践,说明它确是一本适合我国轻化工类高等学校工业分析专业的良好教材。

现代科学技术的一个特点是其发展速度特别迅速。作为高等学校的教材,更应跟上科学技术发展的步伐,除旧增新,给学者以新的知识。郭德济教授等在对本书的修订过程中,便充分注意到自 1990 年第一版出版至今,有关光谱分析的仪器、技术和分析方法等方面都有了较大的发展,因此修订后的第二版在内容上按光谱分析技术的发展情况作了适当的删增,除保持原书第一版原有的系统专业知识、特点与优点外,还突出了光谱分析的新内容、新技术与新方法等,使之更适合于作为当前轻化工类高等学校工业分析专业的教材与有关人员的参考书。

胡皆汉

1994 年 3 月于中国科学院大连化学物理研究所

第二版前言

全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材,自1990年3月至1993年9月先后由重庆大学出版社出版。系列教材的主教材包括:色谱分析法、波谱分析法、电化学分析法、光化学分析法及分析仪器;配套教材包括:色谱分析法实验与习题、波谱分析法实验与习题、光谱分析法实验与习题、电化学分析法实验与习题、分析仪器实验与维修。此五门类十本教科书相继在全国几十所有关高等学校试用,普遍反映良好,受到了广大师生欢迎。至1993年11月,主教材已第二次或第三次印刷,其中有相当数量售入事业单位和科研单位,供科技工作者作参考书。

以上系列教材自1988年编写以来,已先后列入了轻工业部“七五”和“八五”期间高等学校编审计划,1992年经国家教委论证审批列入国家教委“八五”期间重点图书选题、出版计划(见国家教委教备[1992]61号文件),说明对该系列教材建设的重视和高质量的要求。

为满足不断发展的高校教学需要和社会需要,为达到国家教委重点图书选题出版标准,提高教材质量,教材编委会和重庆大学出版社决定将主教材修订再版。

为搞好修订再版工作,于1992年1月和1993年11月先后在北京化工学院和重庆大学出版社,召开了两次修订主编工作会议。会议通过了修订原则、修订内容和修订计划。该系列教材修订版与第一版相比,有较大改变。清除了第一版书中存在的错误和不精炼的部分,增加了相当数量的学科发展中已较成熟的最新内容和最新技术。同时,本着少而精的原则,基本上不增加过多文字,并以现代排版印刷技术印制。因此,该书将以全新面貌展现给广大师生和读者。

经全体院校参编者民主选举和有关领导部门协商,调整了原系列教材编委会组成及部分主编、副主编。

编委会主任委员: 史景江

编委会副主任委员: 于世林、郭德济、张绍衡

编委会委员: 马熙中、张达英、刘颐荣、李寅蔚、夏心泉、钟洪辉、高文泰、朱艳云、李国童、孙洪飞、张厚德、王儒富、廖兴兰、赵邦荣、黄兴云。

该系列教材修订工作难度较大,时间有限,经编者与出版社同心协力,尽其所力完成了修订再版工作。但由于编者水平有限,修订后仍会存在错误和不足,恳请广大师生及社会读者批评指正。

《光谱分析法》(原名《光化学分析法》)由郭德济修订,刘瑞华参加第二章部分修订工作。修订稿仍由胡皆汉教授审阅。王和悦教授对本书的修订提出了许多宝贵意见。特此致谢。

全书分工:第一章、第三章第四节、第八节至十一节由华东冶金学院郭德济编写;第二章第一节至第四节、第八节由齐齐哈尔轻工学院刘瑞华编写;第二章第五节至第七节由西南工学院庄稼、迟燕华编写;第三章第一节至第三节、第五节至第七节由大连轻工学院孙洪飞编写;第四章由大连化学物理研究所黄兴云编写;第五章由湖北工学院赵枢密编写。

目 录

第一章 光谱分析法概论

第一节	光谱分析基本原理简介	(1)
第二节	光谱分析法的分类和特点	(4)
第三节	光谱分析法的实际应用	(6)
第四节	光谱分析的发展趋势	(7)

第二章 原子发射光谱法

第一节	概述	(9)
第二节	发射光谱分析的理论基础	(12)
第三节	激发光源	(27)
第四节	光谱仪	(35)
第五节	光谱分析方法	(42)
第六节	光谱定量分析的准确度、灵敏度与检出限	(66)
第七节	光电直读光谱分析	(70)
第八节	火焰光度法	(72)

第三章 原子吸收和原子荧光光谱法

第一节	原子吸收光谱法概述	(78)
第二节	原子吸收法理论基础	(79)
第三节	原子吸收分光光度计	(86)
第四节	原子化方法	(96)
第五节	原子吸收分析方法	(102)
第六节	原子吸收法的灵敏度和检出限	(103)
第七节	干扰及其抑制	(105)
第八节	原子吸收法的应用	(114)
第九节	原子荧光光谱分析简介	(116)
第十节	实验技术	(122)
第十一节	石墨炉原子吸收光谱法的新进展	(126)

第四章 X 射线荧光光谱法

第一节	X 射线荧光光谱法的理论基础	(131)
第二节	X 射线荧光光谱法的基本原理和仪器	(137)
第三节	基体效应	(148)
第四节	定性和定量分析	(150)
第五节	实验技术	(155)

第五章 荧光光谱法

第一节	概述	(157)
-----	----------	-------

第二节	荧光光谱法基本原理	(158)
第三节	影响因素	(168)
第四节	荧光计	(170)
第五节	荧光法的应用	(175)
第六节	荧光光谱法与紫外—可见分光光度法比较	(178)
第七节	实验技术	(179)
光谱分析法中主要物理量的符号.....		(182)
参考文献.....		(183)

第一章 光谱分析法概论

第一节 光谱分析基本原理简介

光是一种电磁波,由电磁波按波长或频率有序排列的光带(图谱)称为光谱,基于测量物质的光谱而建立的分析方法称为光谱分析法。为了能正确了解光谱分析的一般原理,需了解电磁波与光谱的基本性质。

一、电磁波与电磁波谱

光是一种电磁波,所以它的波动性具有电磁波动的特点。如图 1—1 所示,即波的电矢量和磁矢量与传播方向相互垂直。并能与物质的电磁体相互作用,而形成物质特有的光谱。

光不但具有波动性,还有粒子性,即光有双重性。光的干涉、衍射与偏振等显示它的波动性,而光电效应、康普顿效应和黑体辐射等则显示它的粒子性。

光的波动性,常用三个基本参量,即波长(λ)、频率(ν)、光速(c)来描述,三者关系为:

$$\lambda = c/\nu \quad (1-1)$$

光的传播速度在真空中为 3×10^{10} cm/s,由于 c 是个常数,所以波长越短,频率越高,反之,波长越长,频率越低。光的传播速度随介质不同而异。在不同介质中的传播速度,可以根据在介质中折射率来计算,介质的折射率是介质与光相互作用的一种量度,其定义为

$$n_i = c/\nu_i \quad (1-2)$$

式中 n_i 是某一特定频率 i 的折射率, ν_i 是光在介质中的速度, c 是光在真空中的速度。

在光谱分析中,紫外与可见光区波长常用 nm(纳米)表示。而在红外区常以 μm (微米)表示。其单位换算如下:

$$1\text{m(米)} = 100\text{cm(厘米)} = 1000\text{mm(毫米)} = 10^6\mu\text{m(微米)} = 10^9\text{nm(纳米)}$$

频率的单位为赫兹(s^{-1})。在红外光谱分析中,常用波数($\bar{\nu}$)表示频率。波数的物理意义是在 1cm 长度内所含有波的数目,其单位为 cm^{-1} ,据定义可知波数应为波长的倒数:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1-3)$$

光具有粒子性,它是一种不连续的粒子流,这种粒子称为光子。不同波长的光子,具有不同的能量(E),能量大小与光的频率有关,其关系为:

$$E = h\nu \quad (1-4)$$

式中的 h 为普朗克(planck)常数,其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ (焦耳·秒)。能量常用单位有电子伏

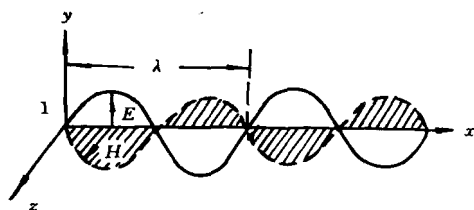


图 1—1 单一频率的平面偏振电磁波
 E —电矢量; H —磁矢量。

特(eV), 焦耳(J) 与卡(cal) 或千卡(kcal) 等。它们之间的关系为 $1\text{eV} = 1.60 \times 10^{-19}\text{J}$ 。若将式(1—2)、(1—3) 代入式(1—4) 中则有:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu} \tag{1-5}$$

式(1—5) 把光的粒子性和波动性有机地联系在一起。例如, 波长为 200nm 的光, 其波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{200 \times 10^{-7}} = 50000\text{cm}^{-1}$$

其能量
$$E = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10}}{200 \times 10^{-7}} = 9.93 \times 10^{-19}\text{J} = 6.2\text{eV}$$

电磁波按波长或频率的有序排列, 称为电磁波谱。按波长区分电磁波时, 文献上多采用下列区分方法, 见表 1—1。

表 1—1 常用光谱分析法电磁波长表

光谱区域	波 长 范 围	主要量子跃迁类型	光谱分析方法
γ 射线	$5 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-1}\text{nm}$	核能级跃迁	γ 射线光谱、穆斯堡尔谱
X 射线	$10^{-2} \sim 10\text{nm}$	内层电子能级的跃迁	X—射线光谱法
远紫外	$10 \sim 200\text{nm}$	外层电子跃迁	真空紫外光谱
紫 外	$200 \sim 380\text{nm}$	同上	紫外光谱
可见光	$380 \sim 780\text{nm}$	同上	比色法和可见分光光度法
近红外	$0.78 \sim 3\mu\text{m}$	分子振—转动能级跃迁	近红外光谱
中红外	$3\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$	同上	红外光谱
远红外	$30 \sim 300\mu\text{m}$	同上	同上
微 波	$0.03 \sim 100\text{cm}$	分子转动能级跃迁	微波谱、顺磁共振光谱
射 频	$1 \sim 1000\text{m}$	电子自旋能级跃迁	核磁共振光谱法
		核自旋磁能级跃迁	

从表中可以看出不同能级的跃迁, 其能量不同, 电磁波波长不同, 产生机理也不同。γ 射线来源于核能级跃迁, X 射线来源于内层电子能级的跃迁, 紫外与可见光主要来源于原子和分子外层电子能级的跃迁, 近红外、中红外与远红外来源于分子的振动能级和转动能级的跃迁, 而微波和射频波来源于分子的转动能级跃迁和电子自旋磁能级与核自旋磁能级的跃迁。与上述跃迁相应的光谱分析方法有: γ 射线光谱; 穆斯堡尔谱; X 射线光谱; 真空紫外与紫外光谱; 比色与可见分光光度法; 近红外、中红外与远红外光谱; 微波谱; 顺磁共振光谱; 核磁共振光谱。

本书只讨论原子光谱分析法中的 X—荧光光谱; 原子发射光谱; 原子吸收光谱与分子荧光光谱分析法。

二、原子的能级

人们常用四个量子数来描述原子核外电子的运动状态, 即电子的能量状态。原子中所有电子所处的能量状态也即代表原子所处于一定状态时所具有的能量。原子在不同状态时所具有的能量, 常用能级图表示(见图 2—2)。在氢原子能级图中, 水平线表示实际存在的能级。原子体系内, 所有可能存在的能级, 按其能量高低用一系列水平线画出。能级图中的纵坐标表示能量的标度, 左边用电子伏特标度, $n = 1$ 的最低能量状态即基态, 相当于 0 电子伏特, $n = \infty$ 相当于电子完全脱离原子核而电离; 右边是波数标度, $n = \infty$ 时波数为 0, 每一光谱系中的极限频率 $\tilde{\nu}_{\infty}$ 相当于 $n = \infty$ 的电离状态。光谱线的发射是由于原子从一个高能级跃迁到低能级的结果, 因此, 各能级之间的距离表示跃迁时以电磁辐射形式所释放的能量

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

物质能级的能量原则上可以用量子力学进行计算,只要知道能级的能量,便可以知道辐射跃迁所发射的波长。

一般说来,核能级间的能量相差很大,所以核能级间的跃迁发射最短波长的电磁波,原子中内层电子能级的间隔比核能级间隔小,而比外层电子的能级间隔要大很多,因而内层电子跃迁发射X射线,外层电子跃迁发射紫外、可见光波。原子的重量绝大部分集中于核上,因而可以近似地把它视为质点,所以原子没有振动和转动。但是分子则是由两个或两个以上的原子组成,因而除电子的运动外,还有原子间的相对振动,和分子作为整体的转动,与此相应,分子除有电子能级外,还有分子的振动能级与转动能级。

每一电子能级都有很多振动能级,而每一振动能级又有许多转动能级。电子能级间隔要比振动能级间隔大,而振动能级间隔又比转动能级间隔大。红外光谱来源于分子振动能级间跃迁,所以它的波长要比外层电子跃迁产生的紫外、可见光波长长,而纯转动光谱则落在远红外区。

由于物质的结构不同,能级结构也不相同,因而各物质的光谱也不相同而各自具有各自的特征。所以我们可以利用光谱来分析物质的组成和结构。

从光子能量等于两能级能量之差这点还可以了解到,物质在吸收电磁波时,即吸收能量时,便由低能级跃迁到高能级,而在辐射电磁波,即放出能量时,便由高能级回到低能级。由于能级差值是一定的,并不随发射和吸收而改变,所以同一物质相同能级间隔的发射光谱和吸收光谱波长是一样的。因此,发射光谱与吸收光谱在波长上是相同的,因此,发射光谱和吸收光谱都可以用来分析物质的组成和结构。

三、线光谱、带光谱和连续光谱

物质发射(或吸收)的光谱,既具有一定的波长,还具有一定的强度和一定的分布,如果光谱的分布是线状的,即每条光谱只具有很狭的波长范围,这种光谱称为线光谱。它多发生于气态原子或离子上,如气态氢原子光谱便是线光谱,如图1—2所示。

如果光谱的分布是带状的,即在一定波长范围内连续发射或吸收,分不出很狭的线光谱而连成带时,这种光谱便称为带光谱。分子由于在电子跃迁(或不跃迁)的同时还有振动与转动能级的跃迁,而后两者能级间隔很小,再加上在液态或固态分子间的相互作用使能级宽化,所以液态与固态分子的光谱多是带光谱,如氰(CN)带便是带光谱,如图1—3所示。

原子光谱分析是利用测定线光谱进行定性定量分析的,因此带光谱往往成为线光谱的背景而干扰测定。因此,发射光谱分析中的氰带,火焰光谱中的OH、CO等分子带都应避免或减少其发生。

如果光谱的分布在很大的波长范围内是连续的,即分不开线光谱与带光谱,这种光谱便称连续光谱,多发生于高温炽热的物体上。这是物质跃迁到连续能级(非量子化)时产生的,多见于光谱的背景上。例如发射光谱分析中的炽热的电极头就发射连续光谱。这种连续光谱要尽可能使其不射入光谱仪中,以免所得光谱中有强烈的连续光谱背景,干扰分析测定。

物质只有处于气态时,其原子、离子或分子才相应出现线光谱或分子带光谱的特征。因为,只有在气态时,发射辐射的粒子之间的相互作用才可忽略不计,能量变化的不连续性才能充分

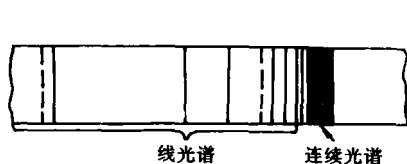


图 1—2 氢原子光谱

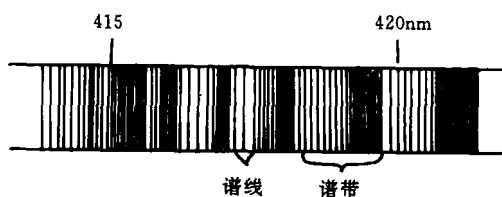


图 1—3 CN 光谱的某谱带系

显示。然而，固体或液体中的原子、离子或分子，相互之间紧靠在一起，其发射光谱将是连续的。因此原子、离子处于气态是得到它们特征发射光谱的必要条件之一。

四、光谱强度

光谱的波长、强度和谱型是光谱的三要素，根据特征谱线的波长进行定性分析，利用光谱的强度与浓度的线性关系进行定量分析，根据谱型就能了解主要量子跃迁类型和光谱产生内在规律。

光谱的波长由两能级间能量之差来决定，而光谱的强度则与能级间的跃迁几率、粒子（原子、离子或分子等）数目及粒子在能级间的分布这三者有关。如果某两个能级之间的电磁跃迁几率为零，则相应的光谱强度为零，即不出现这条谱线，则称这种跃迁为禁阻跃迁。如果跃迁几率不为零，则称这种跃迁是允许的。说明能级之间的跃迁是否允许的规律称为光谱选律（有关选律定则在发射光谱分析中讨论）。如果考虑各谱线（或各谱带）之间的相对强度，则只与能级间的跃迁几率及粒子在能级间的相对数目有关。跃迁几率最大的跃迁及上能级相对粒子分布最多的跃迁，其发射的光子最强，即谱线最灵敏。而吸收光谱则由跃迁几率最大及粒子分布之差最多的两能级，吸收光谱最强。光谱定量分析灵敏线的选择是基于这些原理而进行。一般说来，由最低能级与最低激发态之间的跃迁（即共振跃迁）的几率最大，因而也往往是最灵敏线，但是在发射光谱中，上能级（态）粒子的数目受激发条件的影响而变，光谱的绝对与相对强度与实验激发条件密切相关，因此，如何选择好激发条件，便成为光谱定量分析的重要问题。发射粒子数受两个因素所影响，一个是发射光谱物质的总粒子数，一般说来总粒子数愈大，则发射粒子数也愈大，这亦是光谱定量分析的依据；另一个是在相同总粒子数下，发射粒子的数目受激发条件而变化，在一定的总粒子数下为了使发射粒子数增大，使灵敏度提高，要选择使发射粒子数尽量增大的操作条件。（发射强度与吸收强度更详细叙述在有关章节讨论）。

第二节 光谱分析法的分类和特点

根据物质和电磁波的相互作用，去测量物质所辐射或吸收的电磁波的波长和强度，或者测量与物质相互作用的电磁波的波长和强度改变的分析方法，广义上均称为光学分析法。它基本上可分为两大类，即光谱法和非光谱法。而非光谱法，不是测量光谱，不包含物质内能的变化，而是物质与电磁波相互作用时，电磁波发生折射、反射、散射、干涉、衍射等现象，通过测定散射、折射、衍射和旋光等来确定物质的某些物理性质。它不属于成份分析的范畴。本书只讨论光谱法。

一、光谱法的分类

电磁波和物质相互作用的结果,可以产生发射、吸收和联合散射三种类型的光谱。

发射光谱根据光谱所在区域和激发方式不同,又分为 γ 射线光谱法、X射线荧光光谱法、原子发射光谱分析法、原子荧光分析法和分子荧光法。

吸收光谱根据其所在光谱区不同又分为穆斯堡尔谱法、紫外和可见分光光度法、原子吸收光谱法、红外分光光度法、顺磁共振法、核磁共振法。

联合散射光谱是根据光的散射建立起来的分析方法。当光子与物质的分子相互作用时,光子把一部分能量给予分子,使分子处于振动—转动的激发态,而光子频率减小,即散射光的频率小于入射光;如果原来就处于振动—转动的激发态的分子与光子碰撞后,分子把能量给予光子,分子回到基态,而得到能量的光子,频率加大。这两种情况都使入射光光子频率发生改变,这种频率的改变相应于分子振动—转动能级(或转动能级)的改变,这种现象称联合散射现象(亦称拉曼散射)。拉曼光谱是以单色光照射至物质上,物质分子发生散射现象,出现不同于入射光频率的散射光的光谱。它来源于分子中对称电荷分布的键的对称振动,而引起分子极化度的变化。藉以研究有机物非极性基团与骨架对称振动。它与红外光谱研究极性基团的非对称振动相互配合,相互补充,可作为推断有机化合物结构的重要手段。

二、光谱分析法的特点

光谱分析法与其他仪器分析一样,内容极其广泛,无论是超纯物质的分析,或是环境科学和宇宙科学中的痕量分析、超痕量分析以及遥控分析,都用到光谱分析方法。当今近代分析化学已成为许多学科研究工作的前哨,而光谱分析又在分析化学中扮演重要角色。随着分析任务和分析对象的不断扩大,所接触到的样品愈来愈复杂化,对光谱分析提出了新的要求,促进了光谱分析的发展。光谱分析方法很多,不同光谱分析方法都有其各自的特点,在这里将它们共同特点归纳如下:

1. 具有较好灵敏度、检出限和较快的分析速度。

原子发射光谱分析最低检出限是 0.1ng/ml ,而原子荧光法和石墨炉原子吸收法最低检出限小于 0.1ng/ml ,X射线荧光光谱法,最低检出限是 1000ng/ml 。要实现微量分析和痕量分析,就要提高分析灵敏度,目前有些光谱分析法相对灵敏度已达到质量分数为 10^{-9} 数量级,绝对灵敏度已达 10^{-11}g 甚至更小些。

在分析速度方面,光谱分析是比较快速的,如冶金部门把光电直读光谱仪应用于炉前炼钢分析,二十多种元素在 2min 内报出结果。目前ICP—AES(电感耦合等离子体原子发射光谱分析)分析含量从常量到痕量的试样, $1\sim 2\text{min}$ 内报出七十多种元素的测定结果,已不属罕见。

2. 使用试样量少,适合于微量和超微量分析。这是光谱分析法又一个显著的特点。

发射光谱分析每次只需试样几 mg ,少至十分之几 mg 。采用激光显微光源和微火花光源时,每次试样用量只需几微克。电热原子化原子吸收分析,液体样品几微升至几十微升,固体粉末几十微克。X射线荧光光谱法取样 $0.1\sim 0.5\text{mg}$ 即可进行主要成份测定。

3. 多元素同时测定是光谱分析法的又一特点。发射光谱分析,采用光电直读光谱仪已经实现了多元素同时测定。原子吸收光谱仪采用共振检测器作单色仪,已用于六通道原子吸收光谱仪上。另外,使用光纤和多元素灯同时测定多个元素,已用于地质矿物分析。

4. 光谱分析法特别适合于远距离的遥控分析。星际有关组分的遥控测定就是一例。

5. 光谱分析已从成分分析发展到特征分析。如微观分析,存在状态以及结构分析等。关于结构分析有关内容在波谱学中讨论,这里不赘述。

光谱分析法有它广泛应用范围和一系列的优越性,但一切分析方法,都不是完美无缺的,它在应用上还有一定局限性。

1. 原子发射光谱法对某些元素的测定还有困难,如超铀元素、铟、铊、镭等元素至今尚未掌握其激发电位和最灵敏线。激发电位过高,灵敏线在远紫外区的元素,如惰性气体、卤素等,这些气体难于用原子吸收法、X 射线荧光光谱法进行测定。X 射线荧光光谱法对于原子序数较小的轻元素的分析要比重元素困难得多,而且检出限也较差。

2. 基体效应要完全避免难度很大。无论发射光谱分析、原子吸收光谱分析及原子荧光分析等都存在基体效应。它影响分析准确度和精密性。特别是用原子发射光谱分析高含量元素时基体效应影响更大,准确度更差。

3. 光谱分析法是一种相对测定方法,一般需用纯品作标准样品对照,试样组成差异,标准样品的不易获得,均会给定量分析造成很大困难。

大部分标准样品需要用化学分析法来确定,对于复杂物质的分析,要几种分析方法综合考虑,因此,光谱分析法需要与其他仪器分析方法相互配合,彼此取长补短才能完成繁杂的分析任务。

4. 仪器昂贵,特别是大型精密仪器,价值几万至几十万美元。因此,设备的购置费是个沉重的负担,这对中小企业困难更大。同时,仪器的维修维护费用也很高,目前难于普及。

第三节 光谱分析法的实际应用

这里指的光谱分析,是本书所包括光谱分析的内容。因此,下面涉及的只限于这些方法的实际应用,由于涉及面广,只能举例说明。

发射光谱分析的特点是多元素同时测定,方法快速简便,特别适用于地质找矿、环境监测、化工、能源及钢铁冶金方面试样的分析。这些部门往往测定试样量大,要测的元素多。例如,以原子发射光谱法和 X 射线荧光光谱法为其重要手段,应用于地球化学探矿法,进行大量样品的多元素测定,以圈出地球化学异常,寻找盲矿体。发射光谱分析在石油化工和轻工行业也普遍应用,如直读式发射光谱法测定石油及石油产品中的金属元素,测定润滑油中钡、钙、锌及磷,用火焰光度法测定润滑油中锂和钠,测定玻璃中的钾、钠、锂。陶土中金属和非金属元素的光谱测定,都是在这些方面应用的实例。

原子吸收光谱法在石油化工中,最早用于原油中催化剂毒物和蒸馏残留物的测定,如测定油槽里的镍、铜、铁。对测定润滑油中的添加剂的钡、钙、锌;瓦斯油中的钾、钠、钒;汽油添加剂中铅、飞机润滑油中铁、镍、铬、铅、铜、锡、镁等元素已是较为普遍的应用。

在玻璃、陶瓷、水泥等轻工产品的分析上,用氢氟酸(或与高氯酸混合)溶样,用原子吸收光谱法测定其中 20 多种元素,得到较好效果。在塑料、纺织品、纸张以及高聚物中的 20 多种金属元素的原子吸收光谱法的测定中,已被广泛采用。如原子吸收光谱法测定羊毛试样中的铝就是一例。

发射光谱分析惰性气体混合物是一个颇为有效的分析方法,X 射线荧光光谱用以测定稀

土元素,有它独到之处。激光显微光谱分析和电子探针微区分析相配合,是岩石矿物微区分析的良好手段。激光显微光谱用于微粒单矿物及微包裹体的鉴定,解决了许多难题。

原子吸收光谱法不仅应用于成分分析,而且在光谱理论研究方面,也提供了不少数据。如测定气相中自由原子浓度,共振线的振子强度、气相中原子扩散系数、火焰温度等。

许多痕量有机和无机组分可以用分子荧光光谱法进行定量测定。由于分子荧光光谱法的灵敏度高、取样量少、方法快速,它已成为医药学、生物学、农业科学以及药理学和环境科学等研究工作的重要手段。例如,分子荧光光谱法测定维生素 A、C、D、E 和 B₁、B₆ 等,方法简单、灵敏度高,已成为维生素测定的例行分析方法。

第四节 光谱分析的发展趋势

光谱分析的发展同其他学科的发展一样,取决于科学技术的发展。50 年代原子科学的发展需要,建立了放射化学分析法。光谱分析相应发展,建立了原子吸收光谱法,完善了光栅光谱仪理论,建立了光栅光谱仪系列仪器,诞生了付里哀光谱仪;60 年代半导体技术的兴起,导致超纯物质分析方法的建立,这时光电直读光谱仪程序化、自动化达到新的高度,电热原子化的诞生把原子吸收法提高到一新的高度。同时,建立了原子荧光法、X 射线荧光分析等,并得到更广泛的应用;70 年代环境科学和宇宙科学的发展,引起痕量分析、超痕量分析以及遥控分析方法的建立,光谱分析在此首当其冲;80 年代各种新兴尖端科学技术进一步发展和完善,光谱分析法也进入了新的历史时期。目前的发展趋势是:

1. 随着现代科学技术的发展和需要,革新了一批原有的光谱分析法,发展了一批新的分析方法。例如,发射光谱分析,原来的棱镜分光系统已为光栅所代替,中阶梯光栅光谱仪的出现,解决了谱级重叠问题。干涉光谱仪为同位素光谱分析提供有利条件。电视摄像管的应用把照相检测和光电倍增管两者优点集中在一起。自扫描光电二极管阵列(属于不需要电子扫描的固态成件器件)的应用,克服了移动电子束所引起的问题。

又如原子吸收光谱仪的分光系统中,使用中阶梯单色器,波长调制原子吸收法(简称 EWM—AA 法)。它仅用一个连续光源便能在紫外到可见光区的整个光谱范围内工作,谱线在二维空间色散,既能扣除散射光和分子吸收造成的背景,又能校正与分析线重叠的其他吸收线的干扰。

在原子吸收法中,用空心阴极灯在低电流和高电流状态下进行交替工作,来扣除背景的技术,为原子吸收法扣除背景开辟了新的途径。

在荧光光谱分析中,采用了 β - 粒子激发荧光计、多频双道偏振荧光计、光导纤维荧光探针等新技术,既提高了荧光分析的分辨率,又扩大了荧光分析的应用范围。

2. 电子计算机在仪器中的应用,实现了自动化、数字化、计算机化和连续测定。用电子计算机既能提高分析灵敏度、准确度和分辨率,又能进行背景扣除、数据处理、显示结果、自动检索、辨认图形及复杂数字运算。例如, GVM—1016 真空光量计带有 QC—7 电子计算机系统,可用于控制仪器检测条件和进行数据处理并报出结果。又如岛津 AA—670 型原子吸收分光光度计带有微机,能进行高精度和高灵敏度测定的数据处理的功能,并能自动设定最佳分析条件。再有,带有电子计算机处理系统的红外激光荧光计,是使用低功率可调谐二极管激光器与荧光付里哀变换结合,分辨率达 0.04cm^{-1} ,得到 CN 谱。

电子计算机还广泛用于光谱连续测定。例如每批连续 35 个样品的 X 射线荧光光谱仪,每批连测 25 个样品的原子吸收光谱仪等。

3. 光谱方法与其他方法互相渗透,光谱仪与其他仪器联机使用。利用光谱仪具有较高灵敏度和较强定性鉴别能力与具有较高分离能力的气相色谱仪联用。例如:气相色谱—质谱联用仪、气相色谱—红外光谱联用仪等。另外,用作色谱检测器的光谱仪用紫外、等离子体、折光仪和荧光仪等,如时间分辨荧光计已用作 HPLC 检测器就是一例。

4. 新兴科学的发展推动了分析方法的发展,分析方法的发展又促进新兴科学的发展。环境科学、宇宙科学、能源、化工、轻工等领域的发展,推动了新的分析方法的建立。例如,环境科学的兴起,推动了连续监测仪器的发展,大气中有害的质量分数在 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 数量级的二氧化硫、氮氧化物采用光度法等新技术,可连续监测几个月。又如遥控分析方法的建立,使星际有关组分的遥控测定变为现实,对宇宙科学的发展,起到了促进作用。

5. 分析方法的基础理论和应用基础的研究,进一步发展和开拓出一批新的分析方法。如,对激光的研究,发展了光谱分析,微区分析。微区分析方法是研究固体表面新方法,是有效的固体分析方法,它对矿样,金属材料以及文物等分析是特别有用的。

总之,光谱分析的发展趋势和其他仪器分析一样,为适应我国四化建设事业的发展,必须达到快速自动、准确灵敏、简便多效和适应各种特殊分析的要求,与其他仪器分析方法一道,起到科学技术现代化先行军的作用。

第二章 原子发射光谱法

第一节 概 述

一、原子发射光谱分析法基本原理

原子发射光谱分析法是利用物质中不同的原子或离子在外层电子发生能级跃迁时产生的特征辐射来测定物质的化学组成的方法。在激发光源的作用下,部分样品物质处于高温气体状态,并且离解成原子甚至电离成离子,因而在外层电子发生能级跃迁时发射出来的是一些分得开的、频率范围非常窄的线光谱。利用原子或离子所发射的特征光谱线的波长和强度来测定组成物质的元素种类及其含量的方法称作原子发射光谱分析法,简称发射光谱分析。

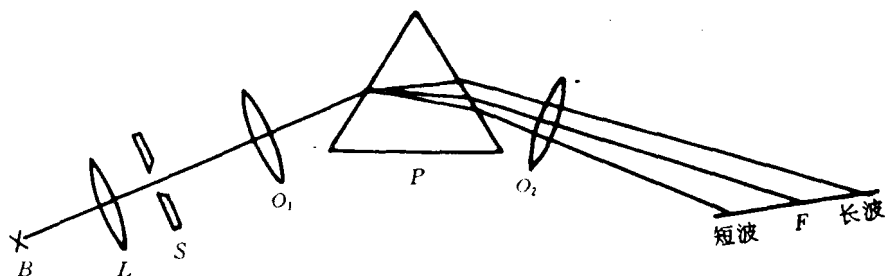


图 2—1 获得样品发射光谱的示意图

获得试样的原子发射光谱的最简便、常用的方法如图 2—1 所示。将被测样品置于 B 处,用适当的激发光源进行激发,样品中的原子就会辐射出特征光,经外光路照明系统 L 聚焦在入射狭缝 S 上,再经准直系统 O_1 使之成为平行光,经色散元件 P 把光源发出的复合光按波长顺序色散成光谱,暗箱物镜系统 O_2 把色散后的各光谱线聚焦在感光板 F 上,最后把感光板经过暗室处理就得到了样品的特征发射光谱。

每一种元素的原子及离子激发以后,都能辐射出一组表征该元素的特征光谱线。其中有一条或数条辐射的强度最强,最容易被检出,所以也常称作最灵敏线。如果试样中有某些元素存在,那么只要在合适的激发条件下,样品就会辐射出这些元素的特征谱线,在感光板的相应位置上就会出现这些谱线。一般根据元素灵敏线的出现与否就可以确定试样中是否有这些元素存在。这就是光谱定性分析的基本原理。

光谱线的强度,反映在感光板上就是谱线的黑度。在一定的条件下,元素的特征谱线的强度或黑度是随着元素在样品中的含量或浓度的增大而增强。利用这一性质来测定元素的含量便是光谱半定量分析及定量分析的依据。

如果用光电接收装置来代替感光板接收、测量和记录谱线的强度,这种仪器便称为光电光谱仪。目前随着电子计算机技术的不断发展,已把该技术应用到发射光谱分析上。利用一台光

电光谱仪可以同时用多个光电接收装置同时接收一个样品中多种元素的特征光谱线,经过电子计算机处理,可以给出多种元素的谱线强度的信号,甚至可以直接以被测元素的含量或浓度的形式在荧光屏上显示出分析结果,需要时还可以很快地把分析结果打印出来。它把激发、测量、计算、记录等几个环节连结在一起,分析速度极快,特别适合于用来作冶炼中的炉前快速分析。从取样开始仅需要短短几分钟就可以准确地得到样品中十几种甚至几十种元素的含量,从而达到了指导和控制冶炼过程、保证产品质量的目的,在生产中起着重要的作用。

二、发射光谱分析发展简史

远在 17 世纪中叶,牛顿利用三棱镜观察到了太阳光谱,就拉开了光谱学的序幕。在 19 世纪初,渥拉斯顿(Wollaston)采用狭缝分光装置获得了清晰的光谱线。在 1826 年泰博特(Talbot)研究了钠、锂、铯等元素的谱线,提出了元素特征光谱的概念,并首先确定了元素与特征光谱之间存在着一定的关系。1860 年克希霍夫(Kirchhoff)和本生(Bunsen)把分光镜用于化学分析,并确定和证实了各种物质都具有自己的特征光谱,从而建立了光谱定性分析的基础。此后,许多分析工作者用光谱分析的方法发现了很多种元素。这一时期夫琅和费(Fraunhofer)采用衍射光栅实现了多光束干涉分光。19 世纪 80 年代,罗兰(Rowland)成功地刻出了较好的光栅,提高了测量谱线波长的精度,同时发明了凹面光栅,改善了光谱仪的结构和性能。与此同时,许多学者还从事了光谱学理论的研究工作,发现了氢光谱的五个线系。尤其是 1913 年玻尔(Bohr)原子结构理论的出现为光谱分析提供了理论基础,使光谱学得到了很大发展。

1920 年,德格拉蒙特(De Gramont)根据当时的实际需要和理论的可能性,建立了光谱定量分析方法,但几乎只是半定量的方法。盖拉赫(Gerlach)提出了内标原理,后来这个原理经过适当修改成为准确的定理,奠定了光谱定量分析的基础。1930 年后罗马金(Ломакін)和赛伯(Scherbe)分别提出了定量分析的经验公式,建立了光谱定量分析的理论基础,后来,门捷里斯塔姆(Моделбштам)进行了一些有关谱线强度与元素含量之间关系的理论推导,为近代光谱分析提供了有力的依据。棱镜光谱仪、光栅光谱仪分别在 40 年代和 50 年代得到快速发展,大大推动了光谱分析的发展。

40 年代,从光电化和自动化开始发展发射光谱分析的现代技术,哈斯勒(Hasler)和迪拉特(Dielert)首先介绍了一种叫光量计的光电直读光谱仪,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,大大提高了分析速度。狄克(Dieke)和克罗斯怀特(Crosswhite)研制了示波光谱仪。60 年代,光电光谱仪已逐渐形成系列,并开始与电子计算机联用,使光谱分析的光电化和自动化程度达到了一个新高度。60 年代初,布里奇(Brech)等人用激光作为激发光源,制造了激光显微光谱分析仪,用来作微区分析。接着,格林菲尔德(Greenfield)和法赛尔(Fassel)等人又把等离子体光源用于光谱分析,使发射光谱分析进一步得到了发展和完善。

近二十多年来,由于电子、激光、等离子体及电子计算机等技术的不断发展并引入到光谱分析中,使发射光谱分析技术进入了光电化、自动化的阶段,大大提高了分析速度,改善了元素的检出限和准确度。在激发光源方面,近年来,激光、等离子体、辉光等光源都开始得到了普遍重视和广泛应用。在光谱仪方面,具有高分辨率和色散率的中阶梯光栅光谱仪、干涉光谱仪也已问世。在检测方面,可由测微光度计与电子计算机联合进行译谱,自动给出分析结果。电视检测器是多元素同时测定的理想检测器。自扫描光电二极管阵列和光电三极管阵列及许多新型半导体器件的使用,已经在光谱分析中作了探索,并研制出一些特殊应用于微光和宽谱响应器