

19

065-7.3 /
Q81

21 世纪复旦大学研究生教学用书

原子光谱分析

邱德仁 编著

复旦大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

原子光谱分析/邱德仁编著. —上海:复旦大学出版社,
2002.3

(分析化学丛书)

ISBN 7-309-03123-7

I. 原… II. 邱… III. 原子光谱-光谱分析
IV. O657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 010985 号

出版发行 复旦大学出版社

上海市国权路 579 号 200433

86-21-65118853(发行部) 86-21-65642892(编辑部)

fupnet@fudanpress.com <http://www.fudanpress.com>

经销 新华书店上海发行所

印刷 复旦大学印刷厂

开本 850×1168 1/32

印张 12.5

字数 372 千

版次 2002 年 3 月第一版 2002 年 3 月第一次印刷

印数 1—2 200

定价 20.00 元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社发行部调换。

版权所有 侵权必究

编辑出版说明

21 世纪,随着科学技术的突飞猛进和知识经济的迅速发展,世界将发生深刻变化,国际间的竞争日趋激烈,高层次人才的教育正面临空前的发展机遇与巨大挑战。

研究生教育是教育结构中最高层次的教育,肩负着为国家现代化建设培养高素质、高层次创造性人才的重任,是我国增强综合国力、增强国际竞争力的重要支撑。为了提高研究生的培养质量和研究生教学的整体水平,必须加强研究生的教材建设,更新教学内容,把创新能力和创新精神的培养放到突出位置上,必须建立适应新的教学和科研要求的有复旦特色的研究生教学用书。“21 世纪复旦大学研究生教学用书”正是为适应这一新形势而编辑出版的。

“21 世纪复旦大学研究生教学用书”分文科、理科和医科三大类,主要出版硕士研究生学位基础课和学位专业课的教材,同时酌情出版一些使用面广、质量较高的选修课及博士研究生学位基础课教材。这些教材除可作为相关学科的研究生教学用书外,还可供有关学者和人员参考。

收入“21 世纪复旦大学研究生教学用书”的教材,大都是作者在编写成讲义后,经过多年教学实践、反复修改后才定稿的。这些作者大都治学严谨,教学实践经验丰富,教学效果也比较显著。由于我们对编辑工作尚缺乏经验,不足之处,敬请读者指正,以便我们在将来再版时加以更正和提高。

复旦大学研究生院

2001 年 3 月

分析化学丛书

主编：杨芑原 乔登江

编委：邱德仁 张祥民 孔继烈 贺鹤勇
朱守正 黄庭国 张文莉

书目与作者：

《蛋白质组学研究技术和方法》，杨芑原。

《感耦等离子体光谱化学》，杨芑原。

《微波技术在分析化学中的应用》，乔登江 邱德仁等。

《原子光谱分析》，邱德仁。

《工业分析化学》，邱德仁等。

《现代色谱分析》，张祥民。

《核磁共振技术的原理和应用》，贺鹤勇。

《现代电分析化学》，孔继烈。

序

原子光谱分析发展到今日,已经成为无机元素分析最重要的方法。国内外出版过一些专著,包括新近国家自然科学基金资助出版的《现代原子发射光谱分析》和《原子吸收及原子荧光光谱分析》,但是,在专著和仪器分析基础课之间衔接的教科书却很少见,这本书满足了承上启下的需要。

复旦大学早在 20 世纪 80 年代初就开设了《原子光谱分析》课程,把原子发射光谱分析、原子吸收光谱分析和原子荧光光谱分析三门分支学科合并为一门,内容经多次增删,成为现在的课程结构。原子光谱、原子化过程、进样和光谱仪器等几章反映了三门分支学科的共同点,而原子光谱物理学、摄谱定量分析两部分传统内容已完全删去。这种教学内容课程结构的演变合乎分析化学学科现状以及光谱仪器技术的发展,符合教学的发展。

复旦大学原子光谱分析实验室自 20 世纪 50 年代末建立以来,做过许多研究工作和分析服务工作,尤其是编制图谱、高分辨率光谱分析和近几年氢化物发生法等研究,这些经历和成果反映在本书中并成为本书的一个特点。光谱工具书和光谱带通的内容叙述得比较详细,氢化物发生法的内容则总结了作者多年研究的独特见解。读者参比阅读学术见解不同的著作将会十分有益。

本书叙述原子光谱分析的基本原理,内容也适合广大原子光谱分析工作者阅读,这对于提高基础理论水平是有帮助的。

是为序。

杨芃原
2001 年 9 月

前 言

原子光谱分析是分析化学的重要分支学科,是现今无机元素分析最广泛应用的方法。作为研究生学位课程,在复旦大学经历了一个发展的过程。

早在 1958 年,复旦大学化学系建立了光谱分析实验室,从事铀矿分析、铀同位素分析、燃料铀分析及纯物质分析工作。1960 年,为分析化学专业开设专门化课程《光学分析法及实验》,内容包括光谱分析和分光光度分析两部分,当时所称的光谱分析即现在的原子发射光谱分析,主要取材于俄文专著的中译本,介绍棱镜光谱仪、以电弧与火花为激发光源的摄谱分析;分光光度法在当时也是分析化学的前沿。1962—1963 年,在复旦电光源专家蔡祖泉研制成功空心阴极灯的帮助下,我们组装了火焰原子吸收光谱仪作专门化教学实验,教学内容上增加一章原子吸收光谱分析,沿用至 1966 年。

1966—1978 年停课期间,学术和技术经历了重大的进展。1966 年 Boumans 的著作 *Theory of Spectrochemical Excitation* 出版,全面阐述了光源中的激发过程,至今被视为原子光谱分析的一本重要教科书。原子吸收光谱分析迅速发展成为成熟的分析技术而获得广泛的应用和普及,ICP(Inductively Coupled Plasma)光源的独特优点已被公认并成为研究热点,原子荧光光谱分析也发展成为成熟的实用技术。1968 年, *Spectrochimica Acta* 主编 Boumans 将期刊分为 Part A 分子光谱和 Part B 原子光谱两部分,标志原子光谱分析已发展成为独立的学科。1976 年出版了 Kansas 州立大学 Schrenk 教授的教科书 *Analytical Atomic Spectroscopy*。这些进展是 1980 年开设《原子光谱分析》的重要背景。停课期间,实验室未间断工作,在半导体材料、高纯物质和稀有元素分析方面,取得了成绩,实践为课程设置奠定了厚实的基础。

起初,《原子光谱分析》是分析化学专业的专业课程,经过增删,至

1983年改为学位课程。1997年上海市学位委员会批准列为学位课教材建设项目,对本课程给予极大的支持。

这本书的编写,首先是为了研究生教学的需要。作为教材,与专著有些不同。教科书把阐明基本原理放在首位,以便进一步深入阅读专题文献与著作,全面的进展则放在第二位。具体应用从通用角度去阐述,这样对于许多专业工作者和分析专业各层次学生的自学,也许比较合适。

本书在以下几方面作了比较详细的叙述:专业工具书、光谱通带及其对测量结果的关系、氢化法进样。这同复旦的研究方向有关,也形成了本书的一个特色。

在编写本书时,我常常回想到在40多年原子光谱分析工作经历中,得到许多光谱界和分析化学界前辈、同行和中青年学者的指导、帮助和启发,在此表示诚挚的感谢。编写出版过程中得到上海市学位办的资助和支持,以及复旦大学研究生院和复旦大学出版社的许多帮助,对此表示深切谢意。我还要感谢妻子程晚霞,她同我在同一个光谱分析实验室共同工作了36年,是我最重要和得力的助手,这本书的编写也得到她的支持。

希望本书对分析化学专业的研究生教学起良好的作用,对广大的原子光谱分析专业工作者有益和帮助。

邱德仁
2002年2月

目 录

第一章 绪 论	1
一、原子光谱分析发展史	1
二、原子光谱分析的学科分支	5
三、原子光谱分析文献	13
第二章 原子光谱	21
一、原子光谱学若干术语	21
二、碰撞与激发	24
三、激发态原子的辐射	27
四、激发态原子的 Boltzmann 分布 配分函数	32
五、谱线强度	34
六、局部热平衡体系等离子体温度的测量	36
七、谱线的物理宽度和物理轮廓	39
第三章 原子化过程	48
一、解离平衡	48
二、电离平衡	53
三、解离和电离的综合平衡	57
四、标准温度	62
五、电子密度的测量	63
第四章 原子光谱分析中的进样过程与技术	66
一、固体的蒸发	66
二、溶液雾化进样	78
三、气体注入进样	84
参考文献	119
第五章 光谱仪光学系统	121
一、棱镜光谱仪	122

二、光栅光谱仪	133
三、照明系统	150
四、光谱仪缝宽与光谱焦面上谱线强度及轮廓的传递	153
五、光谱通带宽度	159
第六章 电感耦合等离子体原子发射光谱分析	175
一、导言	175
二、ICP 炬的形成	177
三、装置	180
四、ICP 的光源参数	182
五、ICAP 非 LTE 特性和激发机理	190
六、工作参数的优化与折衷	196
七、ICP-AES 的分析性能	210
八、光谱干扰与校正	219
九、工具书和资料	230
参考文献	235
第七章 原子吸收光谱分析	237
一、基态原子的共振吸收	237
二、原子化——试样中分析元素转变为基态原子的方法	242
三、锐线光源、单色器、寄生辐射	261
四、背景吸收与校正	264
五、Zeeman 调制原子吸收光谱仪	272
六、原子吸收光谱中的干扰	277
七、分析技术	284
第八章 原子荧光光谱分析	291
一、荧光、原子荧光、原子荧光的跃迁机理	291
二、原子荧光的强度	295
三、原子荧光的猝灭	301
四、干扰	305
五、原子荧光光谱仪	309
六、氢化物发生原子荧光光谱分析	311

第九章 原子光谱定性分析与半定量分析	312
一、定性分析与半定量分析的实际意义	312
二、试样的前处理	314
三、光谱仪的选择	315
四、激发光源选择	316
五、定性分析用的电极	317
六、曝光	317
七、释谱	319
八、光谱半定量分析	325
附录	332
一、原子光谱分析元素标准溶液的配制	332
二、ICP-AES 分析线与检出限	342
三、元素的电离电位及在各种温度下的表观电离电位	358
四、测量激发温度的温标元素谱线及其跃迁几率	360
五、火焰原子吸收光谱分析工作参数	364
六、石墨炉原子吸收光谱分析工作参数	377
七、原子荧光光谱分析的分析线	384

第一章 绪 论

一、原子光谱分析发展史

“谱”就是按一定的次序排列。光谱就是光按频率或波长排列。对光谱的早期认识,来自肉眼看到的虹。约在公元 40 年,Seneca 用三片相交成角的玻片观察到和虹一样的彩色。约在公元 100 年,Ptolemy 观察过光在空气/玻璃、玻璃/水,及水/空气界面之间的折射。在约 1250 年,Roger Bacon 精密测定了凹面镜的焦点,观察了凸透镜的放大作用。16 世纪初,荷兰人发明了望远镜;1610 年,著名的意大利人 Galileo 改进了望远镜。同时期,Snell 阐明了光的反射定律和折射定律。

Isaac Newton(1642—1727 年)首先用玻璃棱镜分解太阳光观察到各种颜色的光,称之为“光谱”(spectrum)。1800 年,Herschel 用热量计发现,在可见区红光之外,还有肉眼看不见的红外光谱。1802 年,Wollaston 观察到太阳光谱中有一些暗线。同年,Thomas Young 首先做了波长测量,他测得可见光谱的波长范围为 $675 \times 10^{-6} \text{ mm}$ 至 $424 \times 10^{-6} \text{ mm}$,与现代测量值很接近。1814—1815 年,Fraunhofer 采用狭缝装置改进光谱的成像质量并观察了太阳光谱中的暗线。1821 年,他发明衍射光栅并测量了许多暗线的波长。他测得的 NaD 线波长为 $588.6 \times 10^{-6} \text{ mm}$ 和 $589.0 \times 10^{-6} \text{ mm}$,和现代测量值 $589.0 \times 10^{-6} \text{ mm}$ 和 $589.6 \times 10^{-6} \text{ mm}$ 的相对误差仅千分之一。

1825 年,Talbot 将铋盐加到火焰中观察焰色的变化。他指出,方法可用于某些物质的检出。Wheatstone 早在 1835 年就观察了火花激发的光谱并编了一本表,称可根据光谱线来辨别金属元素。

1848 年 Foucault 观察到火焰中钠发射的 NaD 线能被放在火焰后面的电弧中的钠吸收,这是最早的原子吸收光谱实验。

19 世纪后半叶,光谱学有了更大的发展。1859 年发表的 Kirchhoff 定律阐明了光源中发射与吸收之间的关系:物体在同一温度下,单位时间内所发射的某波长的能量与所吸收的同一波长的能量相同。1861 年,Kirchhoff 和 Bunsen 指出,光源中的辐射是盐类中金属元素的特性,他们先后发现了新元素铯和铷,该工作成为现代光谱分析的先导。1862 年,Stokes 发现石英能透过紫外光,从而把光谱实验延伸到紫外区。Mascart 用照相法记录了紫外光谱并测定了波长。之后,Rowland 又将紫外光谱区实验延伸至 $2150\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$)。Schumann 制造了真空分光系统和荧光增感的照相版,光谱实验延伸至真空紫外区 $1200\text{\AA}$ 。

1868 年,Anders Ångström 发表了太阳光谱中的 1200 条谱线,其中约 800 条谱线属地球元素。他测定的波长达到 6 位有效数字并以 10^{-8}cm 为单位。该单位现表述为 $\text{\AA}$,作为纪念他的成就和荣誉而沿用至今。

1883 年 Hartley 研究了金属光谱随浓度的变化,提出了“最后线”概念。

Rowland 于 1887 年发表了一个谱线表。1892 年,Michelson 用光的干涉技术测量三条 Cd 线的波长,有效数字达到 8 位。经校正,1907 年镉红线波长值 $6438.4696\text{\AA}$ 被定为一级波长标准。该谱线校正至 15°C 、干空气气压 760mmHg ($1\text{mmHg} = 133.322\text{Pa}$) 时波长值为 $6438.4695\text{\AA}$ 。目前的波长标准是 1960 年国际上一致同意的 Kr86 的一条谱线,真空下测得的波长值 $\text{Kr } 6057.8021\text{\AA}$ 。

在此后的年代里,光谱分析在发现新元素填充门捷列夫周期表上做出极大的贡献。Crookes(1861 年)从硒渣中发现了 Tl(发出嫩绿色辐射线)。Reich 和 Richter 在 ZnS 中发现了 In(1863 年)。Boisbaudran 从闪锌矿中发现了 Ga(1875 年)。光谱法还发现了一系列稀有气体和稀有元素,如 Tm、Ho(瑞典 Cleve, 1879 年),Sm(Boisbaudran, 1879 年),Pr 和 Nd(奥地利 von Welsbach, 1885 年),Lu(Urbain 和 von Welsbach, 1907 年)。光谱法作为发现新元素的手段,作出过重大的贡献,并在其发展史上留下一个辉煌的阶段。现在确定新元素已被更好的质谱法所取代,然而作为定性分析最强有力的常规方法仍沿用至今,未可取代。

光谱技术在化学分析方面的辉煌成就导致 19 世纪末 20 世纪初原

子光谱物理的重大进展,形成物理学的重要分支学科。其中 Balmer, Rydberg, Lyman, Kayser, Paschen, Bohr 等杰出科学家作出了重要贡献。

此后,光谱仪器的进步, Gerlach 提出定量分析内标原理(1925 年), Scheibe 和 Lomakin 在 1930—1931 年分别提出定量关系经验式,以及 20 世纪 30 年代火花光源、火花引燃的电弧等可控制激发条件的光源的出现,为光谱在化学分析上的应用准备了充分的理论基础和物质基础。1939 年,美国麻省理工学院 Harrison 编著了《MIT 波长表》,至今它仍被奉为光谱分析的经典专业工具书之一。

第二次世界大战期间,光谱分析获得极大的发展。围绕曼哈顿原子弹工程,以铀矿分析为代表的探矿和矿物分析,以铀同位素测定为代表的高分辨率光谱分析,以燃料铀分析为代表的痕量分析,都取得了重大进展。战争结束后,一批阐述光谱分析应用和光谱仪器的专著相继问世,光谱分析成为分析化学的前沿。理论上的成熟和商品光谱仪在光学上的不断完善和推广,使之在国民经济各领域发挥重要作用。到这个阶段为止,其他光谱分支都尚未达到瞩目的地位。所谓光谱分析,实际仅包括原子光谱分析中的原子发射光谱分析。

原子吸收光谱分析是 20 世纪 50 年代原子光谱分析的重大进展。1955 年, Walsh 和 Alkemade 同时独立完成并报道了火焰原子吸收光谱实验。1961 年 Либов 提出石墨炉以及之后 Massmann 改进的商品化小型石墨炉使原子吸收光谱在 20 世纪 70 年代至 20 世纪 80 年代发展成为又一项广泛应用的原子光谱分析技术。

原子荧光光谱虽在 20 世纪初在实验和机理上已被认识,但作为分析技术是 20 世纪 60 年代发展起来的。1962 年 Alkemade 在第 10 届国际光谱分析会议上提出测量原子荧光产率的方法, Winefordner 导出原子荧光的强度表述式,此后迅速成为原子光谱分析的再一重要分支。

1968 年, *Spectrochimica Acta* 主编 Boumans 将期刊分为分子光谱和原子光谱两部分,标志包括原子发射光谱、原子吸收光谱和原子荧光光谱的原子光谱分析形成为一门独立的学科。

原子光谱分析另一重大进展电感耦合等离子体原子发射光谱分析 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) 开始于

20 世纪 60 年代。1964 年英国 Greenfield 和 1965 年美国 Fassel 分别独立报道这种新的激发光源。经过许多光谱分析家的努力,到 20 世纪 80 年代,一些重要专著、工具书的出版,以及商品仪器所占领的市场,标志 ICP-AES 在理论、应用与仪器等方面已趋成熟,现已成为应用最广泛的分析技术之一。目前,ICP 与其他分析技术——尤其是质谱的联用,成为重要的发展方向。

我国对原子光谱分析的认识可追溯到公元 5 世纪,医药家陶弘景从硝石的焰色来判别真硝石(硝酸钾)和芒硝(硝酸钠)。真正的发展则开始于 20 世纪 50 年代。摄谱仪的大量引入,专著及谱线表、图谱等工具书的翻译出版,为原子发射光谱分析在各领域中的推广应用创造了条件。由黄本立领导的长春应用化学研究所编制、科学出版社出版的《混合稀土元素光谱图》,是我国光谱分析工作者早期最重要的专业工具书著作。

20 世纪 60 年代至 20 世纪 80 年代原子吸收光谱分析在我国获得很大的发展。国产商品仪器趋于成熟,翻译出版了大量重要专著,在各种领域中的应用达到普及的程度。在原子荧光光谱分析方面,西北冶金地质所郭小伟教授、中科院上海冶金研究所对其发展和推广做出重要贡献。

近年,吉林大学金钦汉院士在发展微波等离子体光源分析非金属元素方面取得令国际同行瞩目的成就。方肇伦院士在流动注射分析与原子光谱分析联用上受到国际同行的关注。在黄本立院士领导的厦门大学开放实验室,杨芄原教授、王小如教授的学术成就取得国内外光谱学者的认同,正成为我国新一代学术带头人,一批青年学者正在成长中。

当今原子光谱分析已成为全世界范围应用最广泛、最普遍的分析技术并长盛不衰,这是一代又一代科学家社会实践努力的贡献。

二、原子光谱分析的学科分支

1. 原子发射光谱分析概述

原子发射光谱分析(Atomic Emission Spectrometry, AES)有时也被称为光学发射光谱分析(Optical Emission Spectrometry, OES),以避免缩写AES与俄歇电子能谱(Auger Electron Spectroscopy, AES)混淆。

原子发射光谱分析(图 1-1)将样品引入光源(也称激发光源),在光谱分析区,被分析元素(分析物, analyte)形成为自由原子及离子,其中一小部分原子及离子被激发为激发态,由激发态粒子所辐射出来的光,经照明系统进入光谱仪而被分解为光谱。根据光谱中分析线的波长和强度,作组分元素的定性分析和定量分析。

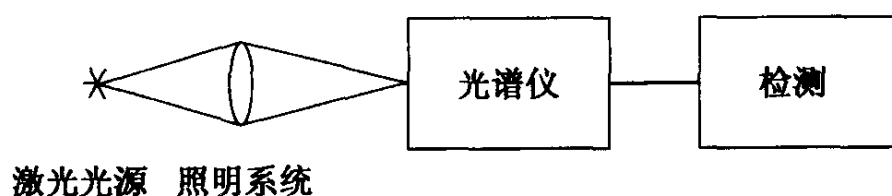


图 1-1 原子发射光谱分析

自由原子或离子产生的光谱呈线状,称为线光谱(图 1-2 上图);分子激发辐射出来的光谱为带光谱。带光谱由许许多多谱线组成并收敛于某波长位置,称为“带头”(图1-2下图)。在原子光谱中常伴有某

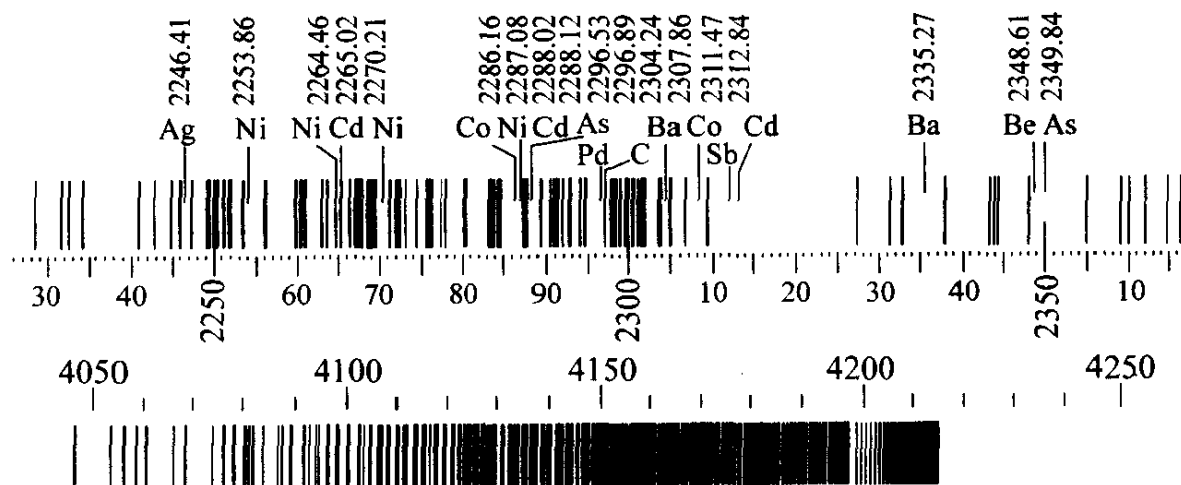


图 1-2 线光谱(上)和带光谱(下)

些双原子分子的分子光谱,如用石墨载电极在空气中电弧放电时产生的氰,出现带头在 359.0nm,388.3nm,421.6nm 处的 CN 光谱,矿物样品光谱中的 SiO 光谱,稀土元素光谱中的 YO、ScO、LaO 等分子光谱,以及 CaF、CaCl 等分子光谱,在 ICP-AES 中水分子产生 OH 分子光谱等。分子光谱在原子光谱分析中形成结构背景的光谱干扰。

在吸收光谱中,原子的吸收为线光谱,分子的吸收为带光谱。由于紫外-可见-红外的分光光度计分光系统的分辨率不高,因而分子吸收表现为有一定宽度的吸收峰或吸收带。

(1) 光源

① 化学火焰 常用的火焰有空气乙炔焰和空气丙烷焰。火焰的温度较低,空气乙炔焰可达到 2400 ~ 2500K,空气丙烷焰 2200K,激发能力较弱,实际上目前限于测定碱金属、碱土金属。试样以溶液形式雾化送入火焰中进行测定。早先称为火焰光度法,现在称为火焰发射光谱分析(Flame Emission Spectrometry)。以前使用商品仪器火焰光度计,现在大多使用原子吸收光谱仪的火焰发射测量功能。

② 电弧 电弧光源包括直流电弧和交流电弧两类,亦有脉冲间歇放电的电弧光源。电弧光源主要用于粉末、颗粒状固体样品的分析,较少用于金属、合金等导电材料的分析。通常样品装在石墨电极的孔穴里,作为下电极;用另一个端头为圆锥形或细棒形的石墨电极作上电极。电弧接通后,试样组分被蒸发进入电弧放电区,生成原子及离子并被激发。

直流电弧(图 1-3)由三相桥式整流器供电,工作电压 220 ~ 250V,常用电流 5 ~ 20A,由电阻箱调节。下电极接阳极。直流电弧用高频火

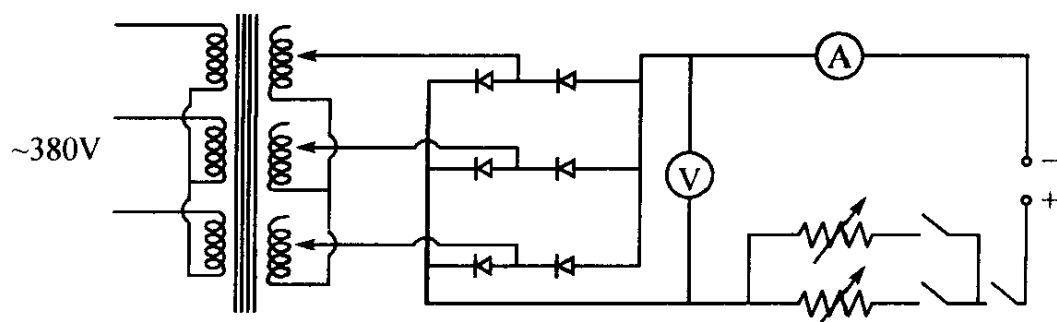


图 1-3 直流电弧电路

花引燃,也可采用使上、下电极接触的简单办法引燃。直流电弧有较高的电极温度使试样组分蒸发完全,尤其适合耐熔材料、高温元素的分析。缺点是电弧容易游移晃动,影响测定结果的重现性。

交流电弧由 220V 交流市电和 高频火花引火回路组成。交流电弧常用电流 6~12A。它的电极温度比直流电弧低,但电弧温度比直流电弧高,激发能力比直流电弧要强些,放电也比直流电弧稳定,缺点是蒸发能力较差,高温元素蒸发不完全。

石墨电极电弧激发技术在矿物分析和定性分析等应用领域中是最重要的技术。

③ 电容火花 火花光源用于导电的金属及合金试样的分析。火花光源的平均电极温度较低,不适用于粉末颗粒状样品载电极的情况。采用火花光源时,以点-点方式放电或点-面方式放电(图 1-4)。样品本身作自电极,对电极用另一支样品,或用高纯电解铜或光谱纯石墨电极作对电极,端头通常加工成圆锥形。

火花光源放电稳定,通道内激发温度比电弧高,激发能力比电弧强,但电极温度较低,试样蒸发量较小,对铸件之类试样分析损耗较轻。

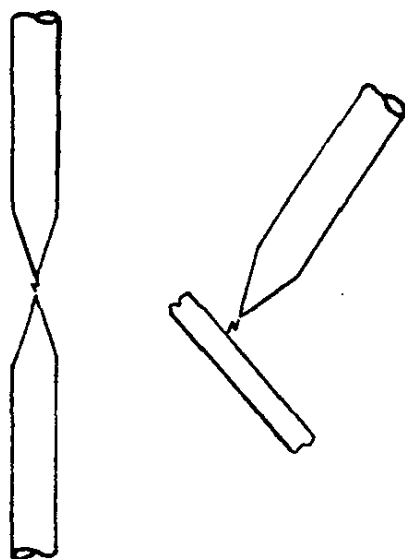


图 1-4 点-点火花放电(左)和点-面火花放电(右)

火花光源的蒸发与激发性能与放电参数中电容及电感有关。电容大而电感小,则放电较“硬”,激发温度高,激发能力强,放电时声音较响;反之若电感较大而电容较小,则放电较“软”,性能接近于交流电弧。

④ 电感耦合等离子体炬(ICP 炬) ICP 炬是由高频放电产生的、外形与化学火焰相似的电火焰。溶液试样经雾化后,随载气氩带入炬焰的中心通道中而被原子化和激发(图 1-5)。ICP 光源一个重要优点是可以用水溶液标样分析各种基体中的分析元素,目前成为原子发射光谱最广泛应用的常规光源,并已发展成为超痕量分析 ICP-MS 联