



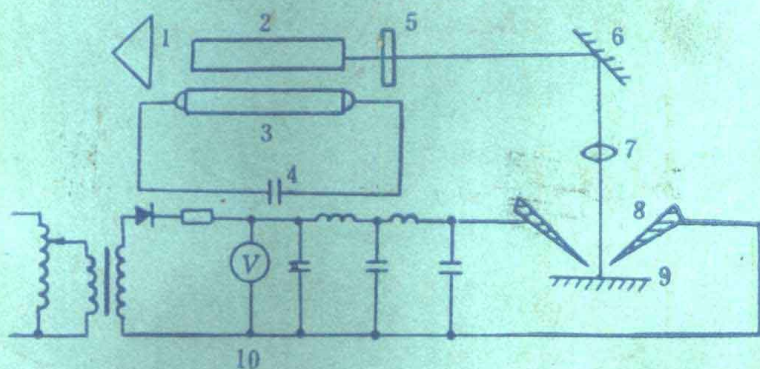
普通高等教育地质矿产类规划教材

仪器分析 (二)

原子光谱分析

第二版

寿曼立 姜桂兰 编



地质出版社

普通高等教育地质矿产类规划教材

仪 器 分 析 (二)

原子光谱分析

第 二 版

寿曼立 姜桂兰 编

地 质 出 版 社

(京)新登字 085 号

内 容 提 要

本书包括原子发射、原子吸收和原子荧光分析法三个部分。作为三种方法的理论基础,书中较深入地讨论了原子光谱理论。在分析方法中,侧重介绍谱线强度与浓度的关系,共存元素的干扰及其消除,各种方法的特点及其最新发展,并对光谱仪器作了比较系统的介绍。

本书除可作为地质院校工业分析专业的仪器分析教材外,还可供从事光谱分析的专业人员参考。

普通高等教育地质矿产类规划教材

仪 器 分 析 (二)

原 子 光 谱 分 析

第 二 版

地质矿产部教材编辑室编辑

寿曼立 姜桂兰 编

•

责任编辑:周继荣

地质出版社出版

(北京和平里)

北京地质印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

•

开本: $850 \times 1168^{1/32}$ 印张: 13.125 插页: 2 页 字数: 338000

1994年3月北京第二版·1994年3月北京第一次印刷

印数: 1—2000册 定价: 7.25元

ISBN 7-116-01500-0/P·1218

前 言

本书——《仪器分析》（一、电化学分析；二、发射光谱分析；三、原子吸收光谱分析）于1979年—1980年出了第一版，1984年—1985年出了第二版，作为地质院校岩矿分析专业仪器分析课程的教材。经过十几年的教学实践，并结合仪器分析的发展现状，在1990年成都会议上修改了仪器分析的教学大纲，决定将仪器分析课程内容扩大，增加色谱、放射分析法等新内容。根据新的教学大纲，原仪器分析（二）和（三）合为一册，精减内容，称为仪器分析（二）——原子光谱分析。仪器分析（三）为色谱及其它分析方法。

本书以阐述方法原理和介绍实验技术为主，并适当地讨论仪器结构及工作原理。配合一定学时数的实验课，使学生在学完本课程之后，既能掌握基本理论知识和发展动态，又能实际运用它们来解决生产中的具体问题。

全书分为三册。第一册为《电化学分析》，其第一、二版由成都地质学院徐培方主编，现由徐培方修订；第三册为色谱及其它分析方法，由长春地质学院、中国地质大学、成都理工学院等合编，并由长春地质学院孙其志主编；第二册为原子光谱分析，由北京大学寿曼立和长春地质学院姜桂兰编写，它是在寿曼立编写的原仪器分析（二）和林守麟编写的原仪器分析（三）的基础上修编的。在修编过程中，长春地质学院张凯提供了第二篇第六章初稿，鲍长利参加第三篇的部分修编工作。

本教材在1993年7月成都工业分析专业课程指导委员会上进行了集体审稿，与会各兄弟院校对本书的修订稿给予热情支持和鼓励，并提出了宝贵意见。会后编者又作了相应的修改，使本书质量又有一定程度的提高，在此编者表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中错误和不当之处仍然难免，诚恳欢迎读者批评指正。

编 者

1993 年 8 月

第一版前言

本书——《仪器分析》（一、电化学分析；二、发射光谱分析；三、原子吸收光谱分析）分别于1979—1980年出第一版，作为岩矿分析专业“仪器分析”课程的试用教材。经过三年来的教学实践，使用本教材的各院校积累了不少经验，并对本教材提出了修订的意见。在此基础上编者受地质矿产部的委托，在教材编审委员会的具体指导下，根据1981年武汉会议制定的新教学大纲进行了修编，增删和调整了有关内容，使之更适合于我国的实际情况。

根据地质工作的特点，本书仍着重讨论岩矿分析中的仪器分析方法，未编入仪器分析的全部内容。为了更好地反映现代科学技术的发展水平和仪器分析的全貌，并考虑到本专业的名称已改为工业分析，为了拓宽专业面、增强适应性，在讲课内容安排方面，可根据各校的具体情况，将其他分析方法（例如各种波谱和能谱分析，气相、液相色谱分析等）列为选修课或专题讲座。

本书以阐述方法原理和介绍实验技术为主，并适当地讨论仪器结构原理。配合一定学时数的实验课，使学生在学完本课程之后既能掌握基本理论知识和发展动态，又能实际运用它们来解决生产中的具体问题。

全书分为三册。第一册为《电化学分析》，由成都地质学院徐培方修订第一至第三章；王正猛修订第四和第五章；各章的习题由但德忠、冯正光加以修改并复核计算。本分册由林守麟编辑加工。第二册为《发射光谱分析》，由北京大学寿曼立修订第一章至第七章；长春地质学院姜桂兰修订第八章；由徐培方和冯正光编辑加工。第三册为《原子吸收光谱分析》，由武汉地院林守麟修订，寿曼立编辑加工。

1982年长春会议上，对本教材的修编工作进行了具体分工，1984年在成都召开了审稿会议，与会各兄弟院校、科研、生产单位的同志，对本书的修订稿给予了热情的支持和鼓励，并提出了宝贵的意见，会后编者作了相应的修改，这对本书质量的提高有一定的帮助，编者谨此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中恐仍有不少错误和不当之处，诚恳欢迎读者批评指正。

编 者

1985年3月

目 录

第一篇 原子光谱学

第一章 单电子原子的光谱	1
第一节 单电子原子的能级	1
第二节 氢原子光谱	3
一、能级图	3
二、线系、共振线 and 主共振线	5
三、谱线的激发能和元素的电离能	5
第三节 轨道角动量	6
一、轨道角动量的概念	6
二、能量简并	7
第四节 电子自旋	9
习题与问题	11
第二章 多电子原子的光谱	12
第一节 多电子原子的能级	12
一、 l 简并性的解除	12
二、原子的电子组态	14
三、原子状态的描述	15
四、原子光谱项的推求	20
五、多电子原子的能级跃迁规则	21
第二节 各族元素的光谱	25
一、碱金属元素和铜、银、金的光谱	25
二、碱土金属元素和锌、镉、汞的光谱	26
三、第三主族元素的光谱	31
四、第四、五主族元素的光谱	31
五、元素光谱性质的周期性	33

第三节 在磁场中的原子	37
一、塞曼效应	37
二、统计权重	40
习题与问题	41
第三章 谱线强度	43
第一节 辐射的发射和吸收	43
第二节 玻耳兹曼(Boltzman) 分布和谱线强度	44
第三节 多重线的强度比	48
习题与问题	50

第二篇 原子发射光谱分析

第一章 概论	51
第一节 电磁波谱和光学分析法	51
一、电磁波的波动性和粒子性	51
二、电磁波谱	52
三、光学分析法及其分类	54
第二节 线光谱、带光谱和连续光谱	59
一、线光谱	59
二、带光谱	59
三、连续光谱	60
第三节 原子发射光谱分析法的特点及其应用	60
习题与问题	61
第二章 激发光源	63
第一节 气体放电	63
一、气体放电	63
二、电弧放电	65
三、火花放电	72
第三节 利用亚稳态能的激发光源	75
第四节 激光光源	75
习题与问题	78
第三章 光谱仪	79

第一节 概述	79
一、光谱仪的种类	79
二、光谱仪的基本结构	81
第二节 平面光栅及其装置	82
一、平面光栅	83
二、平面闪耀光栅	87
三、平面光栅的装置	92
第三节 其它光栅	94
一、凹面光栅及其装置	94
二、中阶梯光栅	95
三、全息光栅	97
第四节 光谱仪的光学特性	98
一、光学仪器的分辨率	98
二、光栅光谱仪的色散率	101
三、狭缝照明和摄谱仪的光强	104
第五节 光谱仪的使用	109
一、光栅转角和中心波长	109
二、谱级重叠和谱级分离	110
三、光谱仪的安装与调整	112
习题与问题	114
第四章 谱线强度的测量	116
第一节 照相检测法	116
一、感光板(相板)	116
二、乳剂的特性	117
三、乳剂特性曲线的制作	123
四、换值黑度	124
五、感光板的暗室处理	125
第二节 光电检测法	132
一、光电检测器的主要元件	132
二、光电直读分析法基本关系式	136
三、光电直读光谱仪的工作原理	137
四、照相检测法与光电检测法的优缺点	139

习题与问题	140
第五章 电弧、火花光谱分析	141
第一节 电弧、火花光源中的蒸发和激发过程	141
一、蒸发过程	141
二、激发过程	145
第二节 基体干扰效应及其校正	154
一、非光谱干扰和光谱缓冲剂	154
二、光谱干扰及其校正	159
第三节 谱线的自吸和自蚀	161
一、自吸	161
二、物体的吸收率和辐射度	161
三、自吸效应	163
四、自蚀	163
第四节 光谱定性和定量分析	165
一、光谱定性和半定量分析	165
二、光谱定量分析	168
第五节 光谱定量分析的精确度、准确度和检出限	176
一、光谱定量分析的精确度	176
二、光谱分析的准确度	179
三、光谱定量分析的灵敏度	182
四、光谱分析的检出限和测定下限	183
第六节 标准试样的制备	186
习题与问题	187
第六章 等离子体发射光谱分析	189
第一节 直流等离子体喷焰 (DCP)	190
一、热箍缩作用和磁箍缩作用	190
二、仪器装置	190
第二节 高频等离子体焰炬 (ICP)	191
一、基本原理	191
二、仪器装置	193
三、ICP 光源的放电特性及工作参数	200
四、ICP 光源中的基体干扰效应及其校正	205

五、ICP 光源的分析特性及其应用	214
第三节 激发温度和电子密度的测量	216
一、激发温度的测量	216
二、电子数密度的测量	219
第四节 ICP 光源的其它应用	220
习题与问题	221

第三篇 原子吸收光谱分析

第一章 原子吸收光谱分析的基本理论	225
第一节 吸收定律和谱线轮廓	225
一、原子在不同能级的分布	225
二、吸收定律	226
三、谱线轮廓	227
第二节 积分吸收	234
第三节 锐线光源与峰值吸收	235
第四节 校正曲线的形状	237
习题与问题	241
第二章 火焰原子吸收光谱分析法	243
第一节 背景光源	244
一、空心阴极灯	244
二、无极放电灯	254
第二节 火焰原子化系统	257
一、火焰	257
二、原子化过程	268
三、火焰原子化装置	274
第三节 原子吸收分光光度计的光学系统和电学系统	286
一、原子吸收分光光度计的光学系统	286
二、原子吸收分光光度计的电学系统和信号处理	291
第四节 火焰原子吸收光谱分析的基体干扰效应及其抑制	298

一、光谱干扰	299
二、非光谱干扰	301
第五节 实验技术和分析方法	312
一、实验条件的选择	312
二、分析方法	315
三、原子吸收光谱分析的灵敏度和检出限	317
习题与问题	319
第三章 电热原子化原子吸收光谱分析	323
第一节 电热原子化器	324
一、石墨炉原子化器	324
二、碳棒原子化器	326
三、金属原子化器	326
第二节 石墨炉原子吸收法的基本理论	327
一、石墨炉原子化法的基本过程	327
二、石墨炉中的化学反应	329
三、石墨炉中原子吸收的动力学理论	336
第三节 石墨炉原子吸收光谱分析中的干扰及其抑制	342
一、背景吸收及其校正	342
二、非光谱干扰	348
第四节 实验技术和分析方法	351
一、实验条件的选择	351
二、涂层石墨管和平台石墨管	356
三、基体改进技术	359
第五节 石墨炉原子吸收光谱分析法的特点和应用	361
习题与问题	362
第四章 其它原子化方法	363
第一节 还原气化法	363
第二节 氢化物法	363
一、原理	363
二、仪器装置	365

三、氢化物-原子吸收分析法中的干扰及其克服	366
四、氢化物-原子吸收法的特点	369
第五章 原子荧光光谱分析	370
第一节 基本原理	370
一、原子荧光的类型	370
二、原子荧光定量分析基本关系式	372
三、原子荧光的猝灭	373
四、原子荧光光谱分析的特点	374
第二节 原子荧光光谱仪	375
一、激发光源	376
二、原子化器	379
三、色散系统	381
四、电子检测系统	382
五、多元素原子荧光光谱仪	383
第三节 实验技术及应用	383
一、原子荧光光谱分析中的干扰及其校正	383
二、氢化物-原子荧光光谱分析法	385
习题与问题	386
主要参考文献	387
附表一	389
附表二	390
附表三	392
附表四	393
附表五	396
附表六	397
附表七	398
附表八	400

第一篇 原子光谱学

众所周知,物质由同种或不同种原子组成,每种原子都有一定的结构。在一定条件下,气态原子能够从外界获得一定的能量而被激发,辐射出波长不连续的光谱(称为原子光谱)。长期以来,人们通过观察和研究物质所发射的原子光谱,揭示了谱线产生的规律,阐述了谱线强度理论,并通过测量原子光谱的波长和强度进行物质成分的分析。所以与原子光谱分析法直接相关的原子光谱理论,主要指原子光谱的产生和谱线强度理论,因为这是光谱定性和定量分析的理论依据。

第一章 单电子原子的光谱

第一节 单电子原子的能级

量子力学认为,原子光谱的产生,是原子发生能级跃迁的结果。而跃迁几率的大小则影响谱线的强度并决定了跃迁规则。所以对原子光谱规律的深刻揭示,首先必须清楚地了解原子的能级结构。

量子力学对原子能级的描写,是以粒子运动的薛定谔方程为基础的。对于一个在力场中运动的粒子,其定态的薛定谔方程如下:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-1-1)$$

式中 ψ 为描写粒子运动状态的波函数, $|\psi^2|$ 表示粒子在空间分布的几率密度, m 为粒子的质量, E 为粒子的能量, V 为粒子在力场中的势能, h 为普朗克常数, ∇^2 称为拉普拉斯 (Laplace) 算符:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

把氢原子和类氢离子 (He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 等) 看成是一个无自旋的电子 (具有质量 m_e 与电荷 $-e$), 在原子核 (具有质量 M 和正电荷 ze , z 为原子序数) 所产生的库仑力场中运动, 则电子受核吸引的势能为 $V = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, r 为电子和原子核的距离。将此势能代入式 1-1-1 中, 即可得到氢原子的薛定谔方程如下:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (1-1-2)$$

式中 μ 是电子绕核运动的折合质量。

讨论单电子原子运动的稳定状态 (能级), 就是要求上述方程的解。在解该方程时, 可将方程化为球坐标形式, 并先假定 ψ 的解具有 $\psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 的形式, 代入原方程, 得到 Φ 方程、 Θ 方程和 R 方程。 Φ 方程中有常数 m , 要满足 Φ_m 是 ϕ 的单值函数, m 值应为:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1-1-3)$$

这样在求解 Φ 方程得到 $\Phi_m(\phi)$ 的同时, 便得到描写单电子原子运动状态的磁量子数 m 。

Θ 方程中有常数 m 和 l , 只有当

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, \text{且 } l \geq |m| \quad (1-1-4)$$

时, Θ 方程才有收敛的解。这样在求解 Θ 方程得到 $\Theta_{l,m}(\theta)$ 函数的同时, 得到描写单电子原子运动的角量子数 l 。

R 方程中有常数 l 和能量 E , 只有当 E 为:

$$E_n = -\frac{2\pi^2\mu z^2 e^4}{n^2 h^2} = -R \frac{z^2}{n^2} \quad (1-1-5)$$

且 $n = 1, 2, 3, \dots$, $n > l$ 时, R 方程才有收敛的解。这样, 在求

解 R 方程得到 $R_{n,l}(r)$ 函数的同时, 就得到氢原子的能量表示式。式中 n 称为主量子数, $R = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2}$, e 为电子所带的电荷, h 为普朗克常数 ($4.1357 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$)。

综上所述, 薛定谔方程的一个解, 即描写单电子原子运动的一个完整的波函数 $\psi_{n,l,m}$ 应为:

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l,m}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

$$\left. \begin{array}{ll} \text{其中: 主量子数} & n = 1, 2, 3, \dots \\ \text{角量子数} & l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \\ \text{磁量子数} & m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{array} \right\} \quad (1-1-6)$$

第二节 氢原子光谱

一、能级图

把 e, μ, h 及 $z=1, n=1, 2, 3, \dots$ 等值代入 1-1-5 式, 就可得到氢原子 (或电子) 的各级能量为 $E_1 = -13.53 \text{ eV}$, $E_2 = -3.38 \text{ eV}$, $E_3 = -1.51 \text{ eV}, \dots$ 。图 1-1-1 是由此算出的氢原子能级图。图中 E_1 是氢原子能量最低、最稳定的状态称为氢原子的基态。能量高于基态的状态称为激发态, 如 E_2 为第一激发态, E_3 为第二激发态等。

原子由较高能级 E_2 跃迁至较低能级 E_1 时, 多余的能量可以辐射的形式放出。设所发射的光电子频率为 ν , 则光子的能量为 $h\nu$, 且有:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1-1-7)$$

将式 1-1-5 代入上式, 可得所发射的谱线的频率为:

$$\nu = \frac{Rz^2}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-1-8)$$

在原子光谱中, 常用波数 σ 表示所发射的谱线:

$$\sigma = \frac{\nu}{c} = R_\infty z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-1-9)$$

$R_\infty = \frac{R}{hc} = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3c}$, 称为里德伯常数。将式中各项的数值代入,