

光谱化学 分析

James D. Ingle, Jr.

著

Stanley R. Crouch

张寒琦 王芬蒂 施文译

金钦汉 刘明钟 审校

吉林大学出版社

光谱化学分析

James D. Ingle, Jr. 著
Stanley R. Crouch

张寒琦 王芬蒂 施文译
金钦汉 刘明钟 审校

董矛、刘克玲教授译

1996.12
张寒琦
1996.11.22.

吉林大学出版社

Spectrochemical Analysis

Original English language edition published by Prentice Hall, Inc.

Copyright © 1988 by Prentice Hall, Inc.

All Rights Reserved

光 谱 化 学 分 析

James D. Ingle, Jr. 著
Stanley R. Crouch

张寒琦 王芬蒂 施文译
金钦汉 刘明钟 审校

责任编辑、责任校对：陈 静	封面设计：漱尘
吉林大学出版社出版	吉林大学出版社发行
(长春市东中华路 29 号)	吉林农业大学印刷厂印刷
开本：787×1092 毫米 1/16	1996 年 9 月第 1 版
印张：39.5	1996 年 9 月第 1 次印刷
字数：1003 千字	印数：1—500 册 精：50 本
ISBN 7-5601-1974-3/O·217	定价：58.00 元

译序

光谱化学分析是化学学科的最重要领域之一。光谱化学分析法因此也是一切分析化学家必须掌握的基本知识和技能。我国各大学的分析化学专业都把光谱化学分析列为了重要的教学内容，在研究生层次也不例外。但迄今所见到的有关光谱化学分析的教科书和参考书都很少能在把各种光谱化学分析方法赖以建立的理论基础融会贯通之后对它作深入浅出的系统介绍。美国 Ingle 和 Crouch 教授为研究生编写的《光谱化学分析》一书在这方面迈出了极为可喜的一步。正如《ICP Information Newsletter》的书评所指出的：“No other text like it exists, and it will probably become the standard for the decade”。[现在还不存在别的象它一样的教科书，它可能会成为这个年代的标准（教科书）]。我们从长期的教学和科研实践中也充分体会到了这本书对于我国广大读者（大学生、研究生和分析化学工作者）的宝贵价值。因此，不惜几经周折把它译成中文出版，相信会受到大家的喜爱。由于译本中所用的一些符号与原著中所用的有一些差异，故在译本中删去了原著中书后所附的有关单位、符号的说明。同时，为了节省篇幅，删去了原著中的索引，根据需要，在译本中的个别地方还加了一些注释。

参加本书翻译工作的有吉林大学化学系张寒琦副教授（中文版前言、第七至十二章和附录）、白求恩医科大学预防医学院王芬蒂副教授（第十三至十七章）、北京海光仪器公司施文高级工程师（第一至六章）。担任译文审校工作的是刘明钟高级工程师和我。张寒琦副教授也校阅过部分章节。

为了本书中译本的及早出版，美国 RAE 公司总裁陈一之先生和 TJA 公司给予了慷慨的支持。吉林大学出版社及陈铮副编审给予了许多协助。本书原作者 Ingle 和 Crouch 教授还专门写了中文版前言。在此，我们谨表示由衷的感谢。

由于译校者水平所限，错误和不当之处在所难免，还望读者批评指正。

金钦汉
1996年4月20日

中文版前言

光谱化学分析法是应用最广泛的分析方法。测定痕量金属最常用的方法是原子发射和原子吸收光谱法。紫外和可见分子吸收和荧光光谱法则已被广泛地应用于测定金属和非金属元素、无机离子和有机组分。光谱化学仪器不仅可用于直接分析,还可用于监测化学反应以及色谱仪和自动流动分析仪的流出物。由于光学光谱化学分析法有广泛的应用,化学家和其他科学家深入地了解它们的原理已变得越来越重要。本书的目的之一是透彻地阐明各种分析光学方法所共有的基本原理、专门术语、方法学和仪器装置;另一个目的是根据这些方法所用的仪器及特点讨论具体的光谱化学分析方法,在适当的地方,还给出了这些方法的一些有代表性的实际应用例子。

本书是为研究生和高年级大学生写的一本教科书,但对那些希望扩展和更新自己光谱化学法方面知识的实际工作者也是一本有用的参考书。本书的水平介于大学生普通仪器分析教科书的一般介绍与仅涉及一种或两种光谱技术的专著的深入广泛的讨论之间。由于本书开头先介绍了基本原理和有关术语,所以本书也适用于那些还没有很好掌握仪器分析课程中一般知识的学生及其他人。

光谱化学分析的领域很宽。许多方法所依据的辐射-物质相互作用常在量子力学和统计力学中介绍。所用的仪器则涉及光学、机械学、电子学和信号处理原理。而得到的数据需用统计学、信息理论以及日益发展的计算机和系统科学进行适当的评价。但是,认识到在光谱化学法中应用着许多化学知识也很重要,常用化学反应和化学相互作用来改善检出限和提高方法的选择性。同样,化学和物理的相互作用又常会引起被广泛称作“基体效应”的干扰。因此,本书还着重讨论了化学以及通过了解化学有助于获得高质量光谱数据的方法。实际上,本书选用的书名就在于要强调这一领域内光谱学与化学生间的重要的相互作用。

光谱化学分析领域是如此之广,因此有必要把本书的范围限制在“光学”光谱化学分析法这一范围内,以便可在适当的篇幅内进行深入的讨论。本书所包括的光学光谱化学技术涉及主要用于混合物中组分浓度测定的紫外-可见-红外电磁波谱区域内辐射-物质的相互作用。本书不包括主要用于纯化合物结构和性质鉴定及测定的NMR、微波波谱、ESR、折射法和Mössbauer谱等技术以及可进行定量和定性分析的质谱。希望在分别由有机化学家和物理化学家讲授的光谱解析和分子光谱研究生课程中能详细讨论这些课题。由于放射化学和X-射线技术在方法学、仪器及分析信号来源方面都与常见的光学方法有很大差别,所以这些技术也没有包括在本教科书中。

为了强调原理和概念,全书在详细讨论某一给定论题之前,都先给出了相关的原理和概念。这一做法的优点是可以根据这些坚实的基本原理去阐明和扩展这一论题,并可在使用本书时有很大的灵活性。讲授涉及面广的概论性课程的教师,可让某一论题达到所想要的深度,而不会陷入太详细的“泥沼”,也不会因压缩某一论题的内容感到漏掉了某些基本原理和概念。不过,为了使这本书能用于那些只想强调本书某一个或某几个主要论题(如原子光谱学或分子光谱学)的更专门化的课程,我们还是给了每一个论题以足够的深度。我们的做法的第二个重要方面是强调了用光谱化学方法测得的信号和可得到的信噪比与物理、化学及仪器因素间的定

量数学关系。这一做法可使使用者定量地了解仪器变量将通过什么途径影响所得数据的质量以及有关对改善和优化测量最有影响的那些变量的知识。

本书分四个主要部分。前六章讨论所有光学光谱化学方法所通用的基本概念。其中包括光谱化学信息和测量的性质、光谱化学分析的方法学、光学光谱仪所用的仪器装置以及决定光谱法信噪比(S/N)的诸因素。有些教师可将第3到第6章中的一些论题推迟到在后边讨论应用修正后的一般概念和方程的专门光谱技术章节中。第7章介绍原子光谱技术的一般原理和基本方程。第8至11章讨论具体的原子光谱方法，其中包括火焰发射、电弧、火花和等离子体发射、原子吸收和原子荧光光谱法。第12章是在讨论具体的分子光谱法前介绍分子光谱学的基础。第13至16章讨论紫外-可见吸收、红外吸收、分子荧光、磷光和化学发光以及分子散射技术。最后一章讨论那些既属于原子又属于分子的光谱化学方法，象光声、热透镜和激光电离。这些技术都正在成为或即将成为标准的“行业工具”。六个附录则包含了有关统计学概念、光学材料、光学滤光片、光电倍增管、样品制备方法和用于表示跃迁强度的各个物理量之间关系的一些附加资料。

原子和分子光谱部分可相互独立地使用。这样，教师可在介绍分子光谱前介绍原子光谱，因为原子跃迁是简单的纯电子态间的跃迁。另一方面，以相反的顺序进行也是好的，因为许多学生更熟悉分子吸收光谱，且分子吸收光谱的定量处理比原子吸收的定量处理要更容易些，因为后者需要讨论谱线的轮廓和原子化过程。我们感到，对这些部分加以独立处理所获得的灵活性远远弥补了所需少量重复所引起的不足。

虽然本书是为整个半学年的光学光谱化学分析法课程写的，但可容易地压缩成供三个月的课程用。这可通过缩短那些属于综述材料的论题(第1至4、7和12章的某些部分)的内容或删去后几章有关具体光谱技术中的一些节或甚至整章(如第9、16或17章)。

我们力图用说明性图题尽可能增加图的信息量。这些扩展了的图题通过提供进一步有用的解释而扩展或弥补了正文的信息。每章末尾还都有许多说明性问答题和习题以及一些经过选择的参考文献。

现代光谱化学分析的课程应有与之相对应的实验课。由于大多数大学都拥有专门设备，且因为许多大学都没有研究生实验室，因此我们并未打算把实验室实验包括在本书中。

我们要对在本书出版过程中给予帮助和支持的许多人表示我们的谢意。Prentice Hall 生产部的全体工作人员，虽然他们中的大部分我们并不认识，他们帮助我们按期出版了本书。我们特别感谢 Elizabeth Perry, Nancy Forsyth, Curtis Yehnert 和 Dan Joraanstad，他们都是本书出版不同阶段的化学编辑。要特别感谢出版编辑 Kathleen Lafferty，她在出版的最后阶段给予了我们专业上明了的指导。在我们埋头于我们的文字处理之前，Patty Ramus, Sherree Bittner, Brandy Schuyler, Jenny Harber, Bawn Penrose 和 Debbie Wuethrich 帮助我们打印了各章的初稿。许多学生，包括 Max Hineman, Pat Wiegand, Kim Ratanathanawongs, Peter Wentzell, Tom Doherty, Helen Archontaki, Mark Phillips, Jeff Fahey, Cecilia Yappert 和 Paul Kraus 帮助过我们收集资料、阅读和校对正文以及检验习题的答案。Lucy Ingle, Sara Ingle 和 Jeff Louch 则在校对期间检验了各方程的准确性。

我们的同事以许多直接和间接的方式给予了帮助。在我们提出写这本书的计划时，许多我们的同事，其中包括 Ed Piepmeyer, Mike Schuyler, Chris Enke, Jim Holler, Jim O'Reilly, Gary Hieftie, Gary Horlick 和 Ray Barnes 担任了本书的意见咨询委员会成员。其他同事，包括 Jim Winefordner, Alex Scheeline, Eric Salin, Adrian Wade, Gil Haugen, Oary Christian 和 Scott

Goode 详细审阅了全部或部分手稿，并提出了许多有用的建议，其中绝大多数已为手稿所采用。我们特别感谢我们的老师 Howard Malmstadt，他给我们提供了本书许多概念的基础知识。在我们近乎与世隔绝的很长一段时间内，我们的家庭和研究生表现了他们的体贴和耐心。许多学生利用手稿早期版本学习了这门课程，并愉快地为本书辨认出一些严重差错和一些不清晰的讨论。最后我们要对所有帮助过我们而我们没有特别提出感谢的人们表示我们的歉意，我们知道有许多这样的人并万分感谢你们的帮助。

我们非常感谢吉林大学金钦汉教授将本书译成中文，使本书能被更多的科学家所使用。虽然本书最初是在 1988 年出版的，但我们相信，作为研究生的分析光谱法教材，本书仍然是有用的教科书。随着科学的发展，教师可能希望用象 ICP-AES 或 ICP-MS 光谱法等领域进展的材料来补充本书。但是，我们本来的打算就是写一本内容和形式都强调那些随时间不会有很大变化的基本原理和仪器概念的书。

James D. Dingle, Jr.
Harry R. Cleland

一九九六年三月二十八日

目 录

第1章 光谱化学信息	(1)
1-1 辐射和物质间的相互作用	(1)
1-2 光谱化学分析的本质	(2)
分析的类型.....	(2)
样品.....	(3)
光谱化学现象.....	(3)
实际样品分析.....	(5)
1-3 分析信息的表述	(6)
校准数据.....	(6)
原子和分子光谱.....	(6)
响应函数的最优化.....	(8)
1-4 光谱技术的评价标准	(9)
实际考虑.....	(9)
自动化以及多组分分析.....	(9)
干扰和选择性.....	(10)
性能指标.....	(10)
小结.....	(11)
习题.....	(11)
参考文献.....	(12)
第2章 光谱化学测量	(13)
✓ 2-1 完整的光谱化学测量	(13)
✓ 2-2 光强度的表示	(15)
辐射度系统.....	(15)
光度计量系统.....	(18)
2-3 光谱化学方法	(19)
✓ 发射光谱法.....	(19)
吸收光谱法.....	(20)
发光光谱法.....	(20)
散射方法.....	(21)
✓ 2-4 光谱信息的选择	(22)
波长选择.....	(22)
其它选择判据.....	(23)
✓ 2-5 光学信号的测量	(24)
✓ 分析信号.....	(24)
✓ 发射和化学发光光谱法.....	(25)

光致发光光谱法	(25)
吸收光谱法	(26)
习题	(28)
参考文献	(29)
第3章 光谱仪中的光学器件	(30)
3-1 基本光学关系式	(30)
守恒定律	(30)
反射和折射定律	(31)
吸收定律	(33)
3-2 电磁波的干涉、衍射和偏振	(35)
波的叠加	(35)
光的干涉	(37)
光的衍射	(37)
光的偏振化	(38)
3-3 调制器	(44)
机械切光器	(44)
电-光和磁-光调制器	(45)
声光调制器	(46)
3-4 成像与导光光学元件	(47)
反射镜	(47)
透镜	(50)
像的照度	(53)
光学像差	(54)
光线分束器	(57)
光纤	(58)
3-5 滤光片、棱镜和光栅	(59)
滤光片	(59)
棱镜	(62)
衍射光栅	(63)
3-6 色散波长选择系统	(66)
单色仪	(66)
多色器和摄谱仪	(76)
3-7 非色散系统	(78)
Fabry-Perot 干涉仪	(78)
Michelson 干涉仪	(81)
其它干涉仪	(82)
付立叶变换法的优点	(83)
习题	(83)
参考文献	(86)

第4章 光源、换能器和测量系统	(88)
4-1 黑体辐射	(88)
Planck 定律	(88)
近似黑体表达式	(90)
爱因斯坦系数	(90)
黑体理论在光谱学中的应用	(91)
4-2 常见辐射源	(92)
光源特性	(92)
连续谱光源	(93)
连续谱加线谱光源	(95)
线光源	(96)
其它光源	(98)
标准光源	(99)
4-3 激光光源	(99)
激光原理	(99)
激光器类型	(101)
激光的特性	(108)
非线性光学效应	(108)
小结	(109)
4-4 光学换能器	(109)
换能器特性	(110)
热检测器	(111)
光子检测器	(112)
多道检测器	(118)
4-5 信号处理和读出系统	(122)
概述	(122)
调制原理	(123)
信号调整	(126)
模拟信号处理	(128)
计算机数据采集	(132)
数字信号处理过程	(133)
读出和显示系统	(134)
4-6 光学光谱仪	(134)
单道光谱仪	(134)
多通道光谱仪	(136)
多路系统	(136)
定量读出表示式	(137)
习题	(138)
参考文献	(140)

第 5 章	信噪比	(142)
5-1	信号和噪音的特性	(142)
噪音大小		(143)
噪音类型		(143)
信号特征及信噪比		(144)
5-2	信号处理过程以及读出系统的频率特征	(145)
振幅传输函数		(145)
系统带通		(146)
读出信号的噪音		(147)
5-3	噪音源	(148)
量子噪音、二次发射噪音以及散粒噪音		(149)
闪变效应噪音		(152)
其它噪音源		(153)
5-4	发射和发光测量中的信噪比表示式	(154)
一般表达式		(155)
空白噪音限制的 S/N 表达式		(156)
信号-散粒效应噪音限制的 S/N 表达式		(158)
信号-闪变效应噪音限制的 S/N 表达式		(158)
S/N 和分析信号的关系表达式		(158)
5-5	吸收测量中的信噪比表达式	(159)
一般公式		(159)
0%T 噪音限制时的表达式		(162)
信号散粒效应噪音限制时的表达式		(162)
信号-闪变效应噪音限制时的表达式		(162)
其它噪音源		(163)
直接吸光度读出		(163)
5-6	信噪比增强技术	(163)
频域滤波		(164)
分析和背景信号水平的调整		(164)
光子计数		(165)
调制技术		(166)
双光束和双道技术		(169)
时域滤波		(169)
多道和多路系统		(170)
习题		(171)
参考文献		(173)
第 6 章	光谱化学分析中的方法论	(175)
6-1	外标校正	(175)
6-2	光谱化学方法的系统误差	(176)
基体误差		(176)

标准误差.....	(178)
样品获取、制备和测量误差	(179)
6-3 光谱测量的偶然误差	(179)
浓度标准偏差的测定.....	(179)
统计表述.....	(180)
其它考虑.....	(181)
6-4 灵敏度与检出限	(182)
灵敏度.....	(182)
检出限.....	(184)
6-5 减小系统和偶然误差的方法	(187)
分离.....	(187)
饱和、缓冲和掩蔽方法	(188)
稀释、基体匹配和参量法	(189)
内空白和内标法.....	(189)
标准加入法.....	(190)
基于光谱编码的方法.....	(191)
化学选择性.....	(193)
仪器校正方法.....	(193)
6-6 自动光谱化学测量	(194)
习题.....	(198)
参考文献.....	(200)
第7章 原子光谱法导论.....	(202)
7-1 样品引入和原子化	(202)
概述.....	(202)
雾化器.....	(205)
雾化后自由原子的形成.....	(207)
非连续进样时自由原子的形成.....	(211)
7-2 原子光谱法中的干扰	(211)
空白干扰.....	(211)
待测物干扰.....	(213)
7-3 原子的电子态	(215)
量子数.....	(215)
偶合方式.....	(216)
光谱项符号.....	(217)
选律和原子光谱.....	(219)
附加分裂效应.....	(220)
统计权重和配分函数.....	(221)
7-4 光谱线轮廓	(222)
寿命变宽.....	(223)
Doppler 变宽	(225)

谱线变宽的其它原因	(226)
总谱线轮廓	(226)
7-5 光谱线强度	(228)
热发射	(229)
吸收	(231)
原子荧光	(235)
习题	(238)
参考文献	(240)
第8章 火焰和等离子体原子发射光谱法	(242)
8-1 理想的原子发射光谱系统	(243)
由发射光谱获得的信息	(243)
理想发射光谱的特点	(243)
原子化器温度	(244)
8-2 火焰原子发射光源	(244)
火焰的性质	(245)
样品引入火焰方法	(247)
原子化和激发特性	(249)
与理想光源的比较	(250)
8-3 等离子体原子发射光源	(250)
电感耦合等离子体	(250)
微波等离子体	(253)
DC等离子体	(255)
8-4 火焰和等离子体发射光谱仪	(256)
波长选择	(256)
换能器和电子元件	(260)
计算机控制	(260)
8-5 信号和噪音	(260)
读出信号	(261)
信噪比表达式	(262)
信噪比的最佳化	(262)
8-6 性能特点	(264)
线性	(264)
精密度	(265)
准确度	(266)
检出限	(267)
8-7 方法和应用	(268)
分析线的辨认和选择	(269)
分析操作方法	(269)
应用	(270)
习题	(272)

参考文献	(273)
第9章 电弧和火花发射光谱法	(275)
9-1 电弧激发光源	(275)
自由燃烧 DC 电弧	(275)
其它类型电弧	(278)
电弧作为理想发射光源	(279)
9-2 高压火花和其它发射光源	(279)
高压火花放电	(279)
其它激发光源	(283)
9-3 仪器装置和性能特点	(285)
电弧和火花发射的照相检测	(285)
性能特性	(286)
9-4 方法和应用	(287)
定性和半定量方法	(287)
定量方法	(288)
应用	(288)
习题	(289)
参考文献	(289)
第10章 原子吸收分光光度法	(291)
10-1 原子化器	(292)
火焰原子化器	(292)
电热原子化器	(292)
其它样品引入和原子化技术	(296)
10-2 信号和噪音表达式	(298)
读出表达式	(298)
信号/噪音表达式	(301)
10-3 仪器	(304)
市售原子吸收分光光度计的常见特点	(305)
双光束系统	(306)
背景校正	(306)
多元素分光光度计	(312)
10-4 性能特点	(314)
线性	(314)
精密度	(316)
准确度	(317)
特征浓度和检出限	(318)
10-5 方法和应用	(320)
火焰原子化	(320)
电热原子化	(321)
应用	(323)

习题	(324)
参考文献	(325)
第 11 章 原子荧光光谱法	(328)
11-1 荧光类型	(328)
11-2 仪器	(330)
激发光源	(331)
原子化器和样品引入	(332)
波长选择和信号处理	(333)
多元素仪器	(333)
11-3 信号和噪音表达式	(335)
信号表达式	(335)
饱和荧光	(338)
信号/噪音表达式	(340)
11-4 性能特点和应用	(342)
线性	(342)
精密度和准确度	(342)
检出限	(343)
应用	(344)
概述	(345)
习题	(345)
参考文献	(346)
第 12 章 分子光谱法导论	(348)
12-1 分子光谱	(348)
12-2 转动光谱	(349)
12-3 振动光谱	(350)
纯振动跃迁	(350)
转动-振动跃迁	(351)
12-4 双原子分子的电子吸收光谱	(352)
电子态	(352)
电子跃迁	(355)
12-5 多原子分子的电子吸收光谱	(358)
电子态和跃迁	(358)
电子光谱	(359)
电子谱带的形状和强度	(361)
12-6 发光光谱	(362)
去活化过程	(362)
量子效率和功率产率	(364)
发光寿命	(366)
猝灭和激发态的反应	(367)
谱带形状	(369)

结构效应.....	(369)
环境的影响.....	(371)
发光的偏振.....	(372)
习题.....	(374)
参考文献.....	(375)
第13章 紫外和可见分子吸收分光光度法	(377)
13-1 仪器装置.....	(377)
仪器部件.....	(378)
读出装置原理.....	(385)
其它特性.....	(388)
13-2 信号和噪音的表达式.....	(389)
读数表示式.....	(390)
信噪比表达式.....	(392)
13-3 比尔定律的表观偏差.....	(397)
非零截距.....	(397)
化学平衡产生的非线性.....	(397)
其它化学效应产生的非线性.....	(399)
多色辐射引起的非线性.....	(399)
杂散辐射引起的非线性.....	(401)
其它仪器原因引起的非线性.....	(404)
13-4 方法和性能特征.....	(406)
定量分析一般原理.....	(406)
性能特征.....	(409)
13-5 应用	(411)
定性分析.....	(411)
基础应用.....	(412)
常规定量测定.....	(413)
非有机组分的测定.....	(413)
多组分测定.....	(416)
分光光度滴定法.....	(416)
反应速率法测定.....	(418)
其它定量技术和用途.....	(421)
色谱应用.....	(422)
自动测量.....	(424)
反射测量.....	(425)
旋光色散和圆二色性测量.....	(425)
习题.....	(426)
参考文献.....	(429)
第14章 红外光谱法	(433)
14-1 红外吸收基础	(433)

红外吸收要求	(433)
振动模式数目	(434)
基团频率	(435)
振动耦合	(436)
14-2 仪器	(437)
色散红外分光光度计	(437)
付里叶变换红外光谱仪	(440)
非色散 IR 仪器	(444)
14-3 样品制备技术	(445)
气体样品	(446)
液体样品	(446)
固体样品	(448)
微量进样装置	(448)
14-4 定性分析和结构测定	(449)
相关图	(449)
光谱的收集和检索系统	(452)
应用	(452)
14-5 定量红外吸收分光光度法	(453)
非线性	(453)
吸收的测量	(454)
IR 吸收测量的精密度	(455)
应用	(456)
14-6 近红外和远红外吸收	(457)
近红外光谱	(457)
远红外光谱法	(461)
14-7 红外反射和发射	(462)
红外反射法	(462)
红外发射光谱	(465)
习题	(466)
参考文献	(467)
第 15 章 分子发光光谱法	(469)
15-1 仪器装置	(469)
激发光源	(470)
波长选择器件	(472)
样品室和样品池	(473)
样品池几何结构	(473)
检测器	(474)
数据处理、操作和读出装置	(474)
数据报告	(474)
补偿和校正技术	(477)