

现代光学仪器分析选论

严凤霞 王筱敏 编著



华东师范大学出版社

现代光学仪器分析选论

严凤霞 王筱敏 编著

华东师范大学出版社

(沪)新登字第 201 号

现代光学仪器分析选论

严凤霞 王筱敏 编著

华东师范大学出版社出版、发行

(上海中山北路 3663 号)

新华书店上海发行所经销 江苏句容县排印厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 11.75 字数: 310 千字

1992 年 9 月第一版 1992 年 9 月第一次印刷

印数: 001—3,000 本

ISBN 7-5617-0831-9/O·030 定价: 10.20 元

前 言

近年来由于电子、计算机以及激光等科学技术的突飞猛进,推动了仪器分析的迅速发展。传统的仪器分析主要是解决试样本体的组成及含量的问题;而现代的仪器分析尚需提供试样表面、微区、纵深的化合物的状态、结构、化学键、电荷分布等信息。为此本书的内容着重介绍某些成熟的光学仪器分析的新进展(包括理论探讨)和几种最新发展的有应用前景的光学仪器分析的新技术和新方法,编写中还注意介绍各种光学仪器分析方法间的区别和内在联系。本书内容简明扼要,深入浅出。通过本课程的学习,不但使读者对现代光学仪器分析的原理和方法有比较系统和深入的了解,而且有助于分析问题和解决问题能力的提高。

本书是在我们多年教学实践的基础上,出版前又进行了精心的修改和补充后编写而成的。全书共分九章,包括光学分析概论、电感耦合等离子体光源、激光拉曼光谱分析、X射线荧光分析、电子能谱分析、分子荧光分析、原子荧光分析、化学发光分析及光声光谱分析。主编为严凤霞,各章的执笔者,第一、二、三、四、五、九章为严凤霞教授;第六、七、八章为王筱敏副研究员。全书由方禹之教授担任主审。

本书除供大学高年级分析专业的选修课及仪器分析研究生作教学用书或参考书外,也可供有关科技人员、分析工作者参考。

由于编者水平与经验有限,错误与不足之处恐难避免,恳切希望广大读者提出宝贵意见,以便再版时修改。

编 者

目 录

第一章 光学分析法概论	1
一、光学分析法的定义和分类	1
二、电磁辐射的性质	2
(一) 电磁辐射的波动性	2
(二) 电磁辐射的粒子性	4
(三) 光的能量单位及换算	5
三、光谱分析法	5
(一) 各个电磁波谱区及其相应的光谱分析法	5
(二) 光谱分析法的类型和作用机理	14
四、非光谱分析法简介	18
(一) 散射	19
(二) 折射	20
(三) 反射	20
五、光谱分析法仪器的部件	20
(一) 各类光学仪器部件的配置	21
(二) 辐射源	22
(三) 单色仪	24
(四) 样品容器	26
(五) 检测器	26
(六) 信号处理和读出装置	30
第二章 电感耦合等离子体光源(ICP)	33
一、概述	33
(一) 等离子体的定义	34
(二) 等离子体光源的种类	34

二、ICP 光源的基本原理	37
(一) ICP 光谱仪和工作过程	37
(二) ICP 焰炬的形成	45
(三) 趋肤效应	47
(四) 样品气溶胶进入不同形状的 ICP 时的行为	48
(五) ICAP 的非局部热平衡特性	49
(六) ICP (用 Ar 气)的激发机理和亚稳态氩原子在激 发过程中的作用	63
(七) ICP 的温度分布	70
(八) ICP 光源的背景	71
三、ICP 分析的干扰效应	72
(一) 碱金属的干扰	72
(二) 酸及溶剂的影响	73
(三) 光谱干扰	73
四、ICP 的检出极限、灵敏度和精度	74
(一) 检出极限	74
(二) 灵敏度	75
(三) 精度	76
五、分析条件的选择	79
(一) 高频功率的选择	79
(二) 载气流量的选择	80
(三) 观测高度(h)的选择	80
六、ICP 光源的优点	82
七、应用与进展	84
(一) 应用	84
(二) ICP 的进展	85
第三章 激光拉曼光谱分析	87
一、引言	87
二、拉曼散射的基本原理	87

(一) 光的散射现象	87
(二) 拉曼散射与瑞利散射	88
(三) 与红外光谱的比较	92
(四) 去偏振度(退偏比)的测定	96
三、激光的基本原理和激光器举例	99
(一) 光的吸收、自发发射和受激发射	99
(二) 产生激光的主要条件	99
(三) 激光器的基本原理、工作方式及举例	101
(四) 激光光源的优点	111
四、激光拉曼的实验装置	111
(一) 激光光源	111
(二) 样品装置	112
(三) 单色器	112
(四) 检测和记录系统	113
五、线性激光拉曼效应和非线性激光拉曼效应	114
(一) 线性激光拉曼效应——共振拉曼技术	114
(二) 非线性激光拉曼效应	116
六、应用	124
(一) 有机物结构分析	124
(二) 高分子聚合物的研究	125
(三) 生物高分子的研究	125
(四) 定量分析	125
第四章 X射线荧光分析	128
一、概述	128
(一) X射线荧光分析的主要特点	129
(二) X射线荧光分析的局限性	129
二、X射线和X射线谱	130
(一) X射线的产生和X射线谱	130
(二) X射线的散射、衍射和吸收	137

三、X射线荧光分析	143
(一) X射线荧光	144
(二) 莫斯莱定律	146
四、X射线荧光光谱仪	148
(一) 波长色散X荧光光谱仪	148
(二) 能量色散X荧光光谱仪	163
五、定性定量分析	167
(一) 定性分析	167
(二) 定量分析	167
六、X荧光分析的发展	171
第五章 电子能谱分析	174
一、光电子能谱	175
(一) 基本原理	175
(二) X光电子能谱(XPS)	180
(三) 紫外光电子能谱(UPS)	191
二、俄歇电子能谱(AES)	198
(一) 俄歇过程	198
(二) 俄歇电子的能量	199
(三) 俄歇电子能谱图	200
(四) 俄歇能谱与XPS的比较	203
三、电子能谱仪	204
(一) 激发源	205
(二) 单色器——电子能量分析器	205
(三) 检测器	206
(四) 真空系统及外磁场的消除	207
四、ESCA、UPS和AES的应用	208
(一) ESCA法	208
(二) UPS法	209
(三) AES法	209

第六章 分子荧光分析	211
一、引言	211
二、荧光发生的机理	212
(一) 激发态	212
(二) 去活化过程	214
三、激发光谱和荧光光谱	217
(一) 激发光谱	217
(二) 荧光光谱	218
四、荧光和分子结构的关系	222
(一) 具有共轭双键体系的分子	222
(二) 具有刚性平面结构的分子	223
(三) 芳环上取代基的类型和位置	224
五、溶液的荧光强度	226
(一) 荧光强度和溶液浓度的关系	226
(二) 影响荧光强度的因素	227
(三) 溶液荧光的淬灭	231
六、散射光和拉曼光对于荧光分析的干扰	236
七、仪器简介及其校正	237
(一) 仪器	237
(二) 仪器校正	240
八、荧光分析的特点及常用的测定方法	242
(一) 荧光分析的特点	242
(二) 常用的定量测定法	243
九、分子荧光分析法的应用	245
(一) 元素的荧光测定	245
(二) 生物化学及生理医学方面的应用	245
(三) 药物化学分析	245
第七章 原子荧光光谱分析	247
一、引言	247

二、原子荧光的基本原理	248
(一) 原子荧光的类型	248
(二) 原子荧光光谱分析的理论基础	251
三、仪器装置	260
(一) 激发光源	260
(二) 原子化系统	264
(三) 光学系统和检测系统	268
四、干扰及其消除	270
(一) 光谱干扰及其消除	270
(二) 化学干扰及其消除	272
(三) 物理干扰	272
五、原子荧光光谱分析法的特点和应用	272
第八章 化学发光分析	275
一、引言	275
二、化学发光分析的基本原理	276
(一) 化学发光反应的基本条件	276
(二) 化学发光效率	277
(三) 发光强度与反应物浓度的关系	277
三、分析化学中常见的化学发光反应类型及机理	278
(一) 直接化学发光和间接化学发光	278
(二) 气相化学发光和液相化学发光	279
四、影响发光强度的因素	289
(一) 激发态产物分子结构的影响	289
(二) 反应体系 pH 的影响	289
(三) 温度的影响	290
(四) 样品混浊度的影响	290
(五) 样品中含有吸光或发荧光物质的影响	290
五、常用的测量发光强度的方法	290
(一) 峰高测量	290

(二) 积分测量	292
(三) 发光变化率的测定——斜率分析	292
六、测试仪器	293
(一) 不连续取样体系	294
(二) 流动体系	294
(三) 离心快速分析器	297
七、化学发光分析的特点及其应用	298
(一) 用作环境监测手段	298
(二) 用于指示容量滴定的终点	300
(三) 用作医学、生物学和生物化学中的研究手段	300
第九章 光声光谱分析	303
一、引言	303
(一) 发展历史	303
(二) 光与物质的相互作用	304
(三) 光声光谱法及其特点	304
二、基本原理	307
(一) 气体试样的光声光谱法理论	307
(二) 凝聚态试样的光声光谱法理论	312
三、光声光谱仪	320
(一) 光源	321
(二) 敏感元件	325
(三) 光声池	333
(四) 斩波器	338
(五) 放大器、记录仪	339
四、光声光谱法的应用	340
(一) 无机绝缘体	341
(二) 固体有机物	342
(三) 液晶	343
(四) 表面研究	344

(五) 生物学的研究	347
(六) 医学上的应用	350
(七) 凝聚态介质的去激励过程	353
(八) 深度剖面分析	356

第一章 光学分析法概论

一、光学分析法的定义和分类

在近代分析化学中,凡是根据物质发射的电磁辐射或电磁辐射与物质相互作用而建立起来的一类分析化学方法,广义上均称为光学分析法。这些电磁辐射不只局限于光学光谱区,而是包括了从 γ 射线到无线电波的所有电磁波谱范围。电磁辐射与物质相互作用的方式有吸收、散射、折射、反射、干涉、衍射、偏振等等。

根据物质同辐射能作用的性质不同,光学分析法基本上可以分为光谱法(或波谱法)与非光谱法两大类。当物质与辐射能作用时内部发生量子化的能级之间的跃迁,并测量由此而产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度,这类方法称为光谱法。例如原子发射光谱法(AES),原子吸收光谱法(AAS),原子荧光光谱法(AFS),紫外——可见吸收光谱法,分子荧光光谱法,红外吸收光谱法,核磁共振波谱法(NMR),顺磁共振波谱法(ESR),X射线荧光光谱法(XFS)及穆斯堡尔谱法等。如果物质同辐射相互作用时没有能级之间的跃迁,电磁辐射只改变了传播方向、速度或某些物理性质如偏振面的旋转等,这些方法就属于非光谱法,例如折射法,偏振法,旋光色散法,圆二向色性法,浊度法及X射线衍射法等。

当物质受到一定能量的粒子束(如电子、光子、离子等)的轰击便可得到物质的各种特征信号——不同频率的光子,不同能量的电子及不同能量和质量的离子。各类光谱法只是测量这些信号中的光子(即电磁辐射)部分,而测量这些信号中的电子及离子部分,同样可以得到有关物质存在,结构及含量的极为重要的信息,这类

方法分别称为电子能谱法和质谱法。虽然电子能谱法和质谱法依据的原理与光谱法并不相同,但因其把不同能量的电子分别聚焦并分辨(能量色散),或把不同质量的离子分别聚焦分辨(质量色散)的过程与光谱法中把不同波长或频率的辐射分别聚焦并分辨开(波长色散)的过程有些类同,因此在许多分析化学文献中,亦把电子能谱法和质谱法(包括离子探针)归并在光谱法中。

最常用的光学分析法是光谱分析法,它们大都是建立在辐射与物质的吸收和发射相互作用方式的基础上。拉曼光谱既不是吸收也不是发射,它是基于一种特殊的散射作用。

二、电磁辐射的性质

电磁辐射是一种以巨大速度通过空间,不需要以任何物质作为传播媒介的能量。它有各种形式,最容易辨认的是光和辐射热现象,不太明显的有X射线、紫外线、微波、无线电辐射等。

电磁辐射的传播以及反射、衍射、干涉、折射和散射等现象表现出电磁辐射具有波的性质,同其他波的现象一样可以用速度、频率、波长和振幅等参数来描述。但是,电磁辐射的吸收和发射的现象用波的模型来解释就完全不适用了。这时必须把电磁辐射看作是不连续的能量微粒,称为光量子,这些光量子的能量正比于辐射的频率。电磁辐射的波粒二重性可以用波动力学统一起来。

(一) 电磁辐射的波动性

根据麦克斯韦(Maxwell)的观点,电磁波可以用电场和磁场矢量来表示。如图 1.1 所示,这是最简单的单一频率的面偏振电磁波。所谓面偏振就是它的电场矢量 E 在一个平面内振动,而磁场矢量 H 在另一个与电场矢量相垂直的平面内振动。这两种矢量都与波前进的方向相垂直。当辐射通过物质时,就与物质微粒的电场或磁场发生作用,在辐射和物质间就产生能量传递。由于电磁辐射的电场是与物质中的电子相互作用,因此一般情况下,仅用

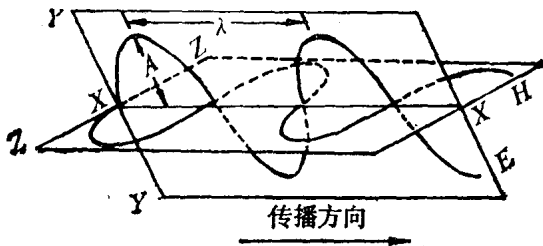


图 1.1 波长为 λ , 振幅为 A 的平面偏振电磁波的
电场矢量 E 和磁场矢量 H

电场矢量来表示辐射就可以了。

不同类型的电磁波可以用以下的波参数来描述。

周期 T ——相继两个矢量极大(或极小)通过空间某一固定点所需的时间间隔叫做辐射的周期。单位是秒(s)。

频率 ν ——为空间某点的电场(或磁场)每秒钟到达正极大值的次数,它等于周期 T 的倒数。频率单位是时间的倒数(秒⁻¹),称为赫兹,用符号 Hz 表示。

波长 λ ——波的相邻两极大或极小间的直线距离,所用单位随着不同的电磁波谱区而不同,可以是埃($\text{\AA}$)、纳米(nm)、微米(μm)、毫米(mm)、厘米(cm)或米(m)。它们之间的换算关系为 1 米 = 10^3 厘米 = 10^5 毫米 = 10^6 微米 = 10^9 纳米 = 10^{10} 埃。

波数 $\tilde{\nu}$ ——为波长的倒数,所以波数是单位距离内极大值的数目,其单位是距离的倒数(cm^{-1}),还有个名称叫 Kayser,用符号 K 表示。

传播速度 v ——将频率 ν (周/秒)乘以波长 λ (厘米/周),就得到辐射的速度,即 $v = \nu\lambda$ (厘米/秒)。

在真空中,辐射的传播速度与频率无关,并达到其最大值,这个速度用符号 c 表示, c 的值已被准确地测定为 2.99792×10^{10} cm/s,因此真空中的光速 $c = \nu\lambda \cong 3 \times 10^{10}$ cm/s。

在其他任何介质中,由于辐射的电磁场和介质价电子间的相互作用,传播速度都比较小。又由于辐射的频率是一个不变的量,

它只取决于辐射源,因此当辐射由真空传入含有物质的介质时,波长必然减小。应该注意的是,辐射的频率与介质无关,而传播速度 v 和波长 λ 则与介质有关,因此频率更能表征辐射的特性。

辐射功率 W ——每秒钟达到某一给定面积的光束能量(瓦)。

强度 I ——单位立体角内的辐射功率(瓦/立体角)。

W 和 I 都与振幅的平方有关,尽管并非严格正确,但常常把辐射功率和强度等同看待。

波的数学描述——图 1.1 中的波可以下式描述:

$$y = A \sin(\omega t + \phi)$$

式中 y 是电力, A 是 y 的振幅或极大值, t 是时间, ϕ 是相位角, ω 是角速度。

$$\omega = 2\pi\nu$$

代入上式得:

$$y = A \sin(2\pi\nu t + \phi)$$

(二) 电磁辐射的粒子性

电磁辐射同物质相互作用时常常显示出辐射是由一小份一小份能量构成的,称为光子或量子。例如光电效应,康普顿(Compton)效应以及黑体辐射的光谱能量分布等需要把光辐射看作是粒子流,才能满意地解释这些现象。光的粒子论最早是由牛顿提出来的。光的波动论者和粒子论者之间的争论一直持续到二十世纪初,直到 1900 年普朗克(Planck)提出了量子论才把光的波动性和粒子性统一起来,解决了这一难题。普朗克认为物质吸收或发射辐射能量是不连续的,只能按一个基本固定量一份一份地或以此基本固定量的整数倍数来进行,这就是说能量是“量子化”的。这种能量的最小单位即为“光子”。光子学说理论认为:

第一,光是由光子所组成,光子具有能量。实验证明,光子的能量与光的频率成正比,即

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

式中 E 代表每个光子的能量, ν 代表频率, h 是普朗克常数,等于

6.626×10^{-34} 焦耳·秒(J·s)。

第二,光子具有一定的质量。把爱因斯坦(Einstein)的相对论得出的质量和能量联系公式 $E = mc^2$ 与上式结合,就可以得出光子的运动质量为:

$$m = E/c^2 = h\nu/c^2$$

此式表明,频率高(波长短),光子的运动质量亦大。

第三,光子具有动量。由上式可导出光子的动量 P 为:

$$P = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (2)$$

表明波长越长(频率越低)的光,动量就越小。

式(1)和(2)的左端体现了光的粒子性,右端体现了光的波动性,光子学说把光的波动性和粒子性通过普朗克常数把两者联系起来。光(电磁辐射)的这种既有波动性又有粒子性的性质称为“光的波粒二象性”或“光的双重性”。

(三) 光的能量单位及换算

某一物质所吸收或发射的光子的能量,与该物质的基元体系(分子、原子、离子及核)的两个状态间的能量差有关。因此,用能量单位或用与能量成正比的频率或波数来描述辐射往往是方便的。光子的能量常用频率(赫兹)、波数(厘米⁻¹)、电子伏(eV)等单位表示。电子伏(eV)通常用以描述具有较大能量的辐射,如X射线或紫外线所用的能量单位,电子伏是一个电子通过电势差为1伏特的电场时所获得(或减少)的能量。光辐射的能量还可以用每摩尔光子所具有的能量来表示,常以千卡·摩尔⁻¹或卡·摩尔⁻¹为单位。表 1.1 列出了某些常用能量单位的换算因数。

三、光谱分析法

(一) 各个电磁波谱区及其相应的光谱分析法

电磁波谱包括一个相当广的波长或能量范围。表 1.2 描述了