

4-13

光谱学与光谱分析

第 3 卷

第 3 期



1983

中国光学学会

《光谱学与光谱分析》编委会

光谱学与光谱分析

第3卷 第3期 (双月刊)

1983年12月

目 录

氮原子若干谱线光电流信号正负特性的研究.....	董传华 赵有源 何懋麒 王兆永 (1)
红外傅里叶变换光谱在化学上的应用	李长治 (7)
X射线荧光光谱分析的进展.....	谢荣厚 高树楨 朱一钧 (13)
辉光放电发射光谱在金属表面逐层分析上的应用.....	张功杼 任建世 (21)
溢流氢对Pt/TiO ₂ 上CO红外吸附态的影响	胡皆汉 洪祖培 宋永哲 (27)
某些卤代吡啶振动光谱的计算——II	王国禔 胡皆汉 郭和夫 (31)
有机农药的红外光谱定量分析研究.....	荆煦璞 王永泰 (37)
利用加长炬管的电感耦合氦等离子体与真空光量计相配合的装置研究氮的测定	C. Butler, Sobel, M. Cass (41)
微量取样ICP-AES法测定化合物半导体外延层Ga _{1-x} Al _x As中Ga和Al的原子比及其深 度分布.....	叶汝求 江锦恒 (47)
光谱分析中的试验设计方法.....	邓 勃 王小芹 (53)
感光板乳剂特性的计算	陈舜乐 (59)

Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 3 No.3 (Bimonthly) December 1983

- The Investigation on the Positive-Negative Characteristics of the Optogalvanic Signals in Some Neon Lines
.....Dong Zhuanhua, Zhao Youyuan, Ho Maoqi, Wang Zhaoyong (1)
- The Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Chemical System
.....Li Changzhi (7)
- Advance in X-ray Fluorescence Spectrometry
.....Xie Ronghou, Gao Shuzhen, Zhu Yijun (13)
- The Application of GDES to In-depth Analysis of Metal Surface
.....Zhang Gongshu, Ren Jianshi (21)
- Effect of Hydrogen Spillover on the Infrared Species of CO Adsorbed in Pt/TiO₂ System.....Hu Jiehan, Hong Zupéi, Song Yongzhe (27)
- Calculation for the Vibrational Spectra of Halogenopyridines II
.....Wang Guozhen, Hu Jiehan, Guo Hefu (31)
- Study of Quantitative Analysis of Organic Pesticide by Infrared Spectroscopy
.....Jing Xuying, Wan Yongtai (37)
- Studies in Determination of Nitrogen Using an Extended Torch Configuration with ICAP and Vacuum Spectrometer.....C. B. Sobel, M. Cass (41)
- Determination of Ga and Al Atomic Ratio and It's Depth Distribution in Epitaxial Layer Ga_{1-x}Al_xAs by Micro Sampling ICP-AES Method
.....Ye Ruqui, Jiang Jinheng (47)
- Experimental Design Method in Spectral Analysis
.....Deng Bo, Wang Xiaoqin (53)
- Calculation for Emulsion Characteristic Curve of Photoplate
.....Chen Shunle (59)

光谱学与光谱分析

第3卷 第3期

(双月刊)

1983年12月出版

编辑 中国光学

《光谱学与光谱分析》

(北京海淀区魏公村学院南)

出版 北京大学出

(北京大学校内)

印刷 北京妙峰山印

发行处 南京市邮

订购处 全国各地邮

氦原子若干谱线光电流信号正负特性的研究

董传华 赵有源 何懋麒 王兆永

(复旦大学 物理系)

摘 要

认为在光电流信号中存在彼此竞争的正负两种效应。亚稳态在其中起着重要作用。从实验上和理论上对氦的某些谱线的光电流信号特性作了具体分析。

前 言

光电流效应早在50多年前就由Penning^[1]观察到了,但真正把这种现象用于光谱技术,却是到使用了激光(特别是可调谐染料激光器)之后才出现的。1976年R.B.Green首次把光电流探测用于激光光谱技术^[2],此后,作为无多普勒高分辨率激光光谱技术,1979年和1981年相继出现了双光子光电流光谱技术,内调制光电流光谱技术和偏振内调制光电流光谱技术^[3-6]。

光电流光谱有其独特的优点。首先,由于它通过放电回路中限流电阻上电压降的变化来测出放电管中阻抗的变化,直接测量电信号,避免了直接光信号检测方法中杂散光和背景光的影响。加之,充分利用了上能级的粒子数,故有较高的灵敏度,其痕量检测可达0.1ppb水平。其次,由于它直接测量的是电信号而非光信号,不需光谱仪器,故探测方法和设备都较简单。

为了更好地发挥光电流光谱的优点,就有必要考查一下光电流信号的特性。在这方面,E.F.Zalewski等人已建立了一些模型^[7-11]。我们在实验中观察了光电流信号随放电电流的变化,并试图用四能级模型说明光电流信号的正负特性。

光电流效应和氦的能级图

光电流效应是建立在放电管的光感生阻抗变化这一基础之上的。原子由于吸收光子而发生跃迁,从而改变了各能级的粒子数,这就必然引起放电管中电离情况的变化,即放电管阻抗发生变化。当激光存在时,电离减弱,放电管电流变小,相应地阻抗增加,管压降上升,维持电流所需的电子温度亦上升,这叫正光电流效应,反之叫负光电流效应。

图1列出了氦的部分能级,采用帕邢符号和L-S耦合符号其中 $1s_s$ 、 $1s_s$ 是亚稳态。

按照对电离的贡献,Ne原子的跃迁可分为下列三种类型:

(a) 跃迁上、下能级与亚稳态无关, $2p \rightarrow 3s, 4d \dots$ 跃迁的绝大多数属于此类。

(b) 跃迁下能级就是亚稳态。 $1s_s$ 、 $1s_s \rightarrow 2p$ 的跃迁属于此类。

(c) 跃迁下能级不是亚稳态,但与亚稳态存在某种程度的碰撞耦合。

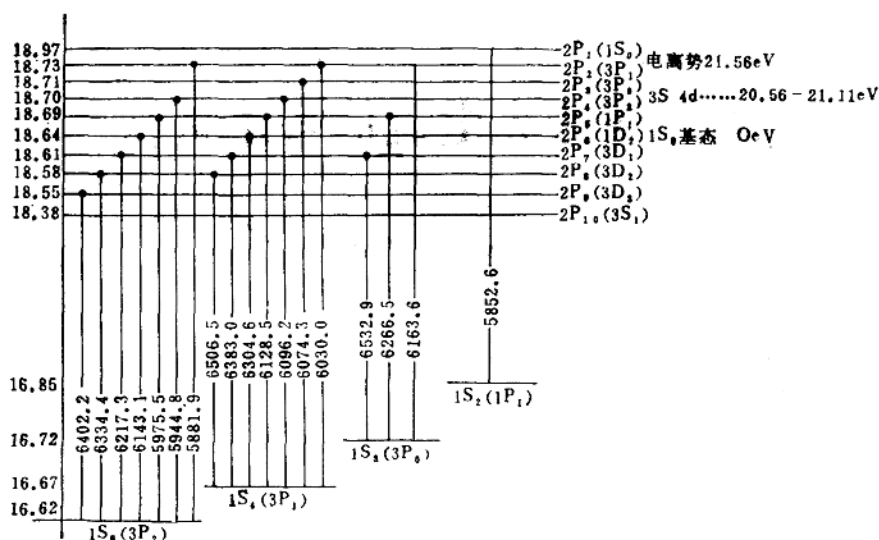
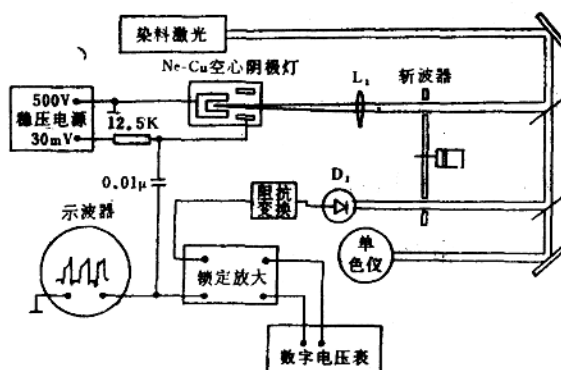


图1 氖原子能级图

每一种类型的跃迁，其光电流信号随放电管电流的变化具有大致相同的特征。

实验和结果

我们的实验装置如图2。



注：图中左上角应30mA

图2 实验装置图

所使用的Ne-Cu空心阴极放电管氖气压约为8托、氩激光泵自制的连续单模染料激光器的输出光经500周的调制后入射到放电管，激光功率约10mW，从12.5kΩ限流电阻上取得光电流信号，通过锁定放大器记录。我们测量了氖原子5944Å ($1s_3 \rightarrow 2p_1$)、6143Å ($1s_3 \rightarrow 2p_2$)、6030Å ($1s_4 \rightarrow 2p_2$)和5820Å ($2p_3 \rightarrow 4d_4$)等几条谱线的光电流信号随放电电流的变化如图(3, 4, 5, 6)。由于 $1s_3$ 、 $1s_4$ 都是亚稳态，其寿命约0.8ms，所以5944Å

和6143 Å属于上述(b)类跃迁,具有相同的光电流信号特征。

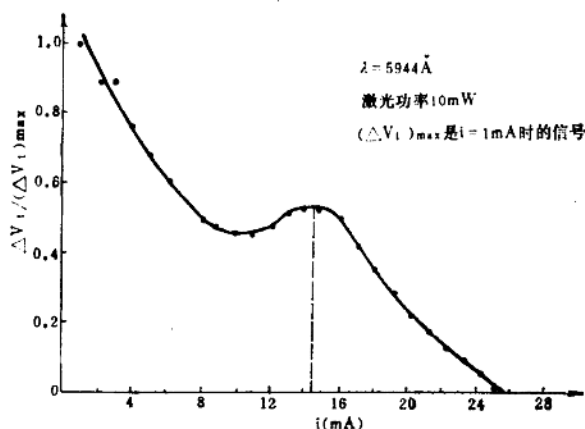


图3 5944 Å光电流信号与电流关系

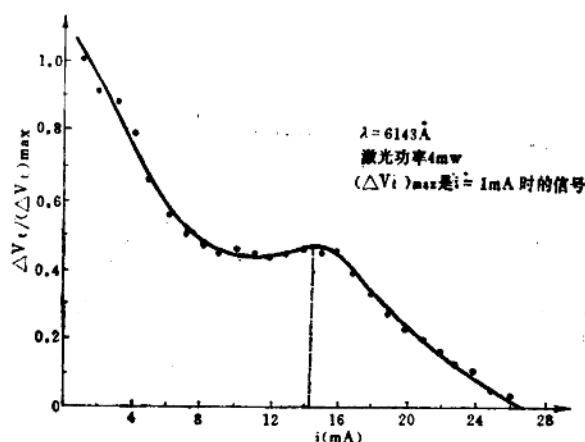


图4 6143 Å光电流信号与电流的关系

分 析

在低电流Ne-Cu空心阴极灯中,由于离子质量比电子大许多,速度较电子小,所以略去离子对电流的贡献,且低电流下Cu原子对电流的影响亦可不计。因而可以认为激光主要通过下列渠道影响光电流:

$\text{Ne}^*(\text{亚稳态}) + e \rightarrow \text{Ne}^+ + 2e$ (亚稳态原子与电子碰撞对电离的贡献)

$\text{Ne}^*(\text{非亚稳态}) + e \rightarrow \text{Ne}^+ + 2e$ (非亚稳态的激发态原子与电子碰撞对电离的贡献)

为了说明光电流信号的正负特性与放电电流关系,考虑图7所示四能级模型和主要过程。

$|g\rangle$ 为基态, $|l\rangle$ 或 $|m\rangle$ 为跃迁下能级 ($|m\rangle$ 为亚稳态), $|u\rangle$ 为跃迁上能级, $|j\rangle$ 为电 离

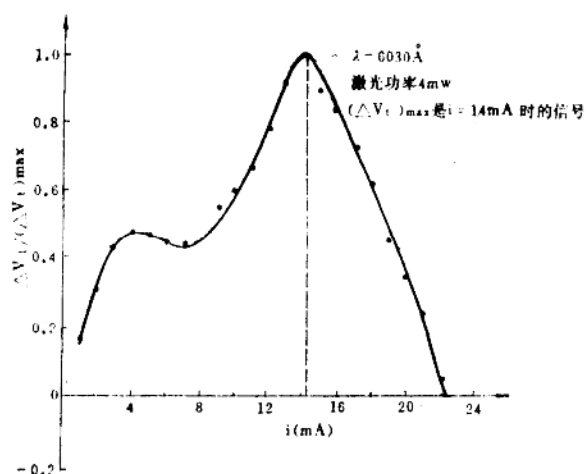


图 5 6030 Å 光电流信号与电流的关系

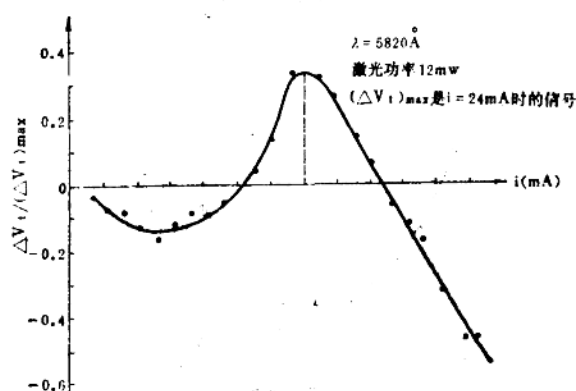


图 6 5820 Å 光电流信号与电流的关系

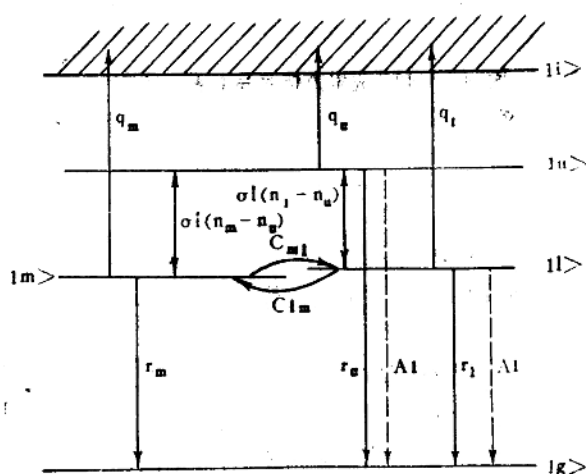


图 7 四能级模型

态。这样, 光电流信号

$$\Delta S \sim \Delta n_s = q_u n_s (n_s - n_s^{(0)}) - q_l n_s (n_s^{(0)} - n_l) - q_m n_s (n_s^{(0)} - n_m) \quad (1)$$

所观察到的管压降 $\Delta V_s \sim (-\Delta S)$ 。

Δn_s 为激光引起的电子密度的变化, q_u, q_l, q_m 分别为能级 $|u\rangle, |l\rangle, |m\rangle$ 电离几率, $n_s^{(0)}, n_l^{(0)}, n_m^{(0)}$ 为能级 $|u\rangle, |l\rangle, |m\rangle$ 上光照前的电子密度, n_s, n_l, n_m 为光照后的电子密度。

$q_u n_s (n_s - n_s^{(0)})$ 表示由于光照、上能级 $|u\rangle$ 粒子数增加对电离的贡献。

$q_l n_s (n_s^{(0)} - n_l)$ 表示由于光照、下能级 $|l\rangle$ 粒子数减少使电离的减弱。

$q_m n_s (n_s^{(0)} - n_m)$ 表示由于光照、亚稳态 $|m\rangle$ 粒子数减少使电离的减弱。

这里忽略了光照对电子与离子复合的影响。

为了解释实验结果, 特别是信号的正、负特性, 考虑有关能级的稳态速率方程:

$$\dot{n}_s = P_s + \sigma I (n_l - n_s) - q_u n_s n_s - A_u n_s - r_u n_s n_s = 0 \quad (2)$$

$$\dot{n}_l = P_l - \sigma I (n_l - n_s) - q_l n_s n_l - A_l n_l - r_l n_s n_l = 0 \quad (3)$$

$$\dot{n}_m = P_m + C_{lm} n_l n_l - q_m n_s n_m - C_{ml} n_s n_m = 0 \quad (4)$$

式中 P_s, P_l, P_m 分别为原子经放电激发到 $|u\rangle, |l\rangle, |m\rangle$ 能级的电激发速率, $\sigma I (n_l - n_s)$ 为 $|l\rangle, |u\rangle$ 能级的光激发速率, A_u, A_l 为 $|u\rangle, |l\rangle$ 上的自发辐射速率, r_u, r_l 为 $|u\rangle, |l\rangle$ 向基态的碰撞弛豫几率, C_{lm} 表示 $|l\rangle$ 的粒子数向 $|m\rangle$ 的碰撞转移几率, C_{ml} 表示相反过程。同样, 无光照时, 亦可得到 $|u\rangle, |l\rangle, |m\rangle$ 的速率方程。与 (2) (3) (4) 联立, 略去次级效应, 并假定 $C_{lm} = C_{ml}$ ($|l\rangle$ 与 $|m\rangle$ 很近) 就可得到能级 $|u\rangle, |l\rangle, |m\rangle$ 上光照前后粒子数之差的表达式。将其代入 (1) 得到:

$$\Delta S \sim \left(\frac{q_u}{q_u + r_u + A_u/n_s} - \frac{q_l}{q_l + r_l + A_l/n_s} - \frac{C_{ml} q_m}{q_m + C_{ml}} \right) \sigma I (n_l - n_s) \quad (5)$$

(5) 式较 (1) 式有更明确的物理意义。各项中的分母包括了电离、碰撞弛豫和自发辐射诸过程对该能级粒子数的影响。我们把第一项叫做正过程, 第二、三项叫做负过程, 这里始终存在着正负两种过程的竞争。正是这种竞争, 决定了光电流信号的正负特性。

下面结合实验, 分析几种典型情况:

(1) 跃迁上、下能级 $|u\rangle, |l\rangle$ 与亚稳态无关。

则 (5) 式简化为

$$\Delta S \sim \left(\frac{q_u}{q_u + r_u + A_u/n_s} - \frac{q_l}{q_l + r_l + A_l/n_s} \right) \sigma I (n_l - n_s) \quad (6)$$

在 Ne 的情况下, 上能级 $|u\rangle$ 就是 $3s, 4d \dots$ 。下能级 $|l\rangle$ 就是 $2p$ 。能级 $|u\rangle$ 的能量 E_u 约为 21eV 。 $|l\rangle$ 的能量 E_l 约为 18.5eV 。两能级的相对差约为

$$\frac{E_u - E_l}{(E_u + E_l)/2} = \frac{21 - 18.5}{(21 + 18.5)/2} = \frac{1}{8}$$

可以认为 $r_u + \frac{A_u}{n_s} \approx r_l + \frac{A_l}{n_s}$

不受电子温度和电子密度的影响。但是 $|u\rangle$ 的电离能仅为 0.6eV 左右, $|l\rangle$ 的电离能约为 3eV , 其相对差接近 1, 故 q_u 比 q_l 大得多, 以致第一项一般说来大于第二项。 $\Delta S > 0$, 得到负光电流效应, 与放电电流无关。K.C.Smyth^[8] 等人观察到的 Ne 原子 $2p \rightarrow 3s, 4d$ 57 条谱线光电

流效应均为负,就是这种情况。

(2) 跃迁下能级 $|l\rangle$ 就是亚稳态 $|m\rangle$ 。

则(5)式第三项为0, 不存在耦合问题, 且 $A_l = A_m = 0$, 得到

$$\Delta S \sim \left(\frac{q_+}{q_+ + r_+ + A_+/n_+} - \frac{q_-}{q_- + r_-} \right) \sigma I (n_+ - n_-) \quad (7)$$

在低电流下, 电子温度和电子密度都较低, 有

$$\frac{r_+}{q_+} + \frac{A_+}{q_+ n_+} > \frac{r_-}{q_-}$$

则 $\Delta S < 0$, 得到正光流效应。随着放电电流增加,

$$\frac{r_+}{q_+} + \frac{A_+}{q_+ n_+} < \frac{r_-}{q_-}$$

则 $\Delta S \geq 0$, 得到负光电流效应。我们实验中得到的 $5944 \text{ \AA}$ ($1s_5 - 2p_4$) 图3和 $6143 \text{ \AA}$ ($1s_5 - 2p_5$) 图4就是这种情况。

(3) 跃迁下能级 $|l\rangle$ 不是亚稳态, 但与亚稳态存在不同程度的耦合, 类似(1)中原因, 不计第二项, 则

$$\Delta S \sim \left(\frac{q_+}{q_+ + r_+ + A_+/n_+} - \frac{C_{m,l} q_-}{q_- + C_{m,l}} \right) \sigma I (n_l - n_-) \quad (8)$$

根据耦合程度的不同可分两种情况:

(i) 下能级距亚稳态近。强耦合, $C_{m,l}$ 较大。

随着电流增加, $(r_+ + A_+/n_+)$ 由大变小, 第一项由0增加到1, 假定第二项绝对值小于1, 则 ΔS 先负后正, 光电流效应先正后负。

我们实验中观察到的 ($1s_4 - 2p_2$) 就是这种情况。如图5所示, 这里下能级 $1s_4$ 距亚稳态 $1s_3$ 、 $1s_5$ 均很近, 存在着强耦合。光照起着倒空亚稳态粒子的作用。特别在低电流时, 甚至可使第二项大于第一项, 得到正光电流效应。

(ii) 下能级距亚稳态较远。弱耦合, $C_{m,l}$ 较小。

同上述(i)相比, 由于 $C_{m,l}$ 较小, 第二项较小, 所以除电子温度处于某一特殊范围使 $C_{m,l}$ 较大, 以至第二项超过第一项得到正光电流效应外, 其它情况均为负光电流效应。

我们实验中观察到的 $5820 \text{ \AA}$ ($2p_3 - 4d_4$) 图6就是如此, 下能级 $2p_3$ 距 $1s_3$ 、 $1s_5$ (约 1.8 eV) 较 $1s_4$ 距 $1s_3$ 、 $1s_5$ (约 0.06 eV) 远, 但还存在弱耦合, 所以图5、6形状相同, 但 $5820 \text{ \AA}$ 向正光电效应方向移动。

此外, (5)式说明光电流信号的大小与光强 I 和吸收截面 σ 的关系, 这在 E.F. Zalewski^[7] 等人的文章中已叙述了。

结 论

不论下能级是否是亚稳态, 总的光电流效应都是正负两种效应竞争的结果。但是亚稳态粒子由于直接被上能级倒空或被下能级碰撞耦合倒空而导致电离的减少, 在决定光电流信号的大小和符号方面具有特殊的作用。光电流信号并不随放电电流单调变化, 这对我们应用光电流效应有指导作用。

(下转第40页)

红外傅里叶变换光谱在化学上的应用

李 长 治

(中国科学院大连化学物理研究所)

(一) 红外傅里叶变换光谱(FT-IR)的特点

1. FT-IR

FT-IR是利用干涉谱的傅里叶变换取得红外光谱的技术,被变换的干涉谱是双光束 Michelson干涉仪当光束间光程差从零变到一些极大值时的记录。FT-IR系统是由 Michelson干涉仪和计算机组成的,它是多路技术、干涉量度技术和变换技术的结合体。这里,光谱是通过数字变换复原的量,而干涉谱才是原始测量的量。当光源的发射为复色辐射时,干涉谱为:

$$V(\delta)_A = \int_{-\infty}^{\infty} B(\gamma) e^{-2\pi i \gamma \delta} d\gamma$$

式中 $V(\delta)_A$ 为干涉谱, δ 为光程差, γ 为波数(cm^{-1}),光谱 $B(\gamma)$ 是干涉谱的复数傅里叶逆变换:

$$B(\gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} V(\delta)_A e^{2\pi i \gamma \delta} d\delta$$

1949年 Fellgett^[1]首次将一个干涉谱经过傅里叶变换计算成光谱,这标志了干涉光度法已发展成为通用的光谱技术。1965年 Cooley和 Tukey^[2]提出的快速傅里叶变换算法使 FT-IR技术发生了重大突破。

2. FT-IR的优点

(1) Fellgett优点

英国天文物理学家 Fellgett^[3]首先认识到,在取得光谱信息上,干涉仪与扫描单色仪相比具有多路优点,后来就称为 Fellgett 优点。在单色仪观测一个光谱分辨单元的时间内,干涉仪就观测了整个光谱。若分辨单元总数为 M ,单色仪观测一个分辨单元所需时间为 t ,则干涉仪在取得光谱信息上所花时间就比单色仪节省了 $(M-1)t$,记录速度加快了 $(M-1)$ 倍。从理论上分析,在 $0-400\text{cm}^{-1}$,分辨为 1cm^{-1} ,信噪比相同,干涉仪比单色仪在取得信息上要快4000倍。Fellgett优点有利于光谱快速测定。

(2) Jacquinot优点

法国物理学家 Jacquinot^[4]首先认识到,若保持相同的分辨,干涉仪在测定光谱上比单色仪有辐射通量大的优点,后来就称为 Jacquinot 优点。在单色仪上,由于受到狭缝的限制,达到检测器上的辐射能量是非常有限的。例如在 $4000-400\text{cm}^{-1}$,当分辨为 8cm^{-1} 时,达到检测器的能量仅为0.2%;若分辨提高到 1cm^{-1} 时,达到检测器的能量就只有0.03%了。

FT-IR没有狭缝限制,辐射通量仅与干涉仪的平面镜大小有关,因此在同样分辨的情况下,其辐射通量要比单色仪大得多。由于它能高效地利用光束的能量,因此有很高的灵敏度,有利于弱光谱的测定。

当射到热电型检测器上的信号变化量增大 N 倍时,其输出信号亦增大 N 倍,而噪音却只增大 $N^{\frac{1}{2}}$ 倍,因此信噪比可提高 $N^{\frac{1}{2}}$ 倍。

(3) Connes优点

法国物理学家Connes^[5]首先将激光参考干涉仪引入到Michelson干涉仪中,用激光条纹准确测定光程差,从而使FT-IR在测定光谱上比单色仪有更能准确测定波数的优点,后来称为Connes优点。

此外,FT-IR容易达到较高的分辨,用一台仪器可研究的光谱范围较宽($25000-10\text{cm}^{-1}$),杂散光小,极少量样品就可满足实验要求等,亦是值得注意的特点。

(二) FT-IR在化学上的应用

FT-IR的特点和应用潜力,只是在1970年Aspen会议之后才比较广泛地为人们所认识。FT-IR系统商品的出现使IR在化学上应用的面貌发生了深刻的变化。FT-IR已用于大至地外星体环境、小至血液细胞的研究中,几乎渗透到了每一化学领域。这里不可能详述,仅就若干侧面作一介绍。

1. 联用

FT-IR克服了常规IR在与色谱联用上记录速度慢和灵敏度低的两个严重缺点,实现了GC(气相色谱)/FT-IR和HPLC(高压液相色谱)/FT-IR联用。笔者在另文^[6]对色谱与FT-IR联用技术已做了较详细的归纳,这里只介绍一下该联用技术目前的水平。

(1) GC/FT-IR联用

该技术的关键部件是联结FT-IR系统与GC仪的接口——光管,它用做GC馏分光谱测定的气槽。光管为内壁镀金的玻璃管,两端封以KBr窗片,管外用电炉丝保温以防GC馏出物凝于管内,入口和出口紧挨着窗片以减少死体积。光管的容积要与GC峰的保留体积相匹配,最好等于或小于色谱峰半宽对应的载气体积,

$$2L/d = 8V/\pi d^3$$

式中 L 为光管长度, d 为光管内径, V 为色谱峰对应的载气体积。GC/FT-IR技术已比较成熟并商品化,进入了实用阶段。使用该技术可取得官能团色谱图(Chemigram或Infragram),可取得与色谱峰——对应的红外光谱,可分段扫描GC分离不完全的同一色谱峰,可对所得IR图进行自动检索。不仅与填充柱色谱,而且也与毛细管色谱(SCOT柱和WCOT柱)实现了联用。对典型化合物苯甲醚的飞行(on-the-fly)分析灵敏度已达到 10^{-9}g 。虽然FT-IR比IR在灵敏度上有很大提高,但还比不上某些类型的单一的GC检测器,然而GC/FT-IR为成分分析和结构分析所提供的信息的丰富程度是单一GC检测器所不能相比的。

(2) HPLC/FT-IR联用

虽然HPLC/FT-IR与GC/FT-IR都要用接口(前者为流动池,后者为光管),但差别还是很大的。GC的载气均没有红外吸收,而HPLC的冲洗剂却都有红外吸收,因此对馏出物的IR光谱有严重的干扰,给联用技术带来困难。为了保持足够高的透过率,池的光程一般不超过 $100\mu\text{m}$,而整个池体内容不超过 $2\mu\text{l}$ 。通常一个HPLC峰的保留体积不小于 $250\mu\text{l}$,因此

HPLC/FT-IR的检测极限就会比GC/FT-IR高两个数量级。流动池技术用空间排斥色谱取得的结果比用吸附或分配色谱为好,因前者进样量大,溶剂选择亦不十分苛刻。由于后者要用梯度淋洗,流动相的组成一直在改变,因此不能使用吸光度减程序去取得组分的IR光谱。另一种HPLC/FT-IR的检测技术是漫反射技术。该技术虽可准连续,检测灵敏度亦可达 10^{-8} g,但所需的辅助设备——样品自动制备系统和漫反射系统较为复杂,而且要求被测组分一定要在HPLC的检测器上有响应,否则无法收集,因此实用上尚有较大的限制。与GC/FT-IR相比,HPLC/FT-IR在发展程度上还有一段差距,有待改进和完善。

2. 远红外光谱

远红外光谱对无机化学和金属配位体的研究非常重要。对应于它们的振动模式的那些谱带的波数都落在低于 200cm^{-1} 的远红外区,然而 200cm^{-1} 恰是许多现代光栅分光计的长波极限。常规IR难于在低于 200cm^{-1} 的远红外区工作,是因为没有合适的光学材料,光源能量太低,检测器性能差以及 H_2O 和 CO_2 分子的光谱干扰。过去由于实验条件的限制,低频振动模式的研究很不够,使许多络合物在光谱归属上造成错误。FT-IR由于其固有的特点,可将工作的波数延伸到与微波接壤的区域里,可取得质量较好的远红外光谱。早些时候,FT-IR在FIR区的工作主要集中在三个方面^[7]:纯转动光谱、骨架弯曲振动和重原子振动及固体分子的研究。由纯转动光谱求出的分子常数不仅对小分子非常重要,而且还可以用于比较复杂的分子模型。含卤原子分子的许多振动基频和骨架振动频率落在FIR区。这些低频模式对分子的热力学函数贡献最大,对分子构型和结构的变化也最敏感。没有全部简正模式频率,就不可能通过简正坐标分析去决定分子的力场。

Möller和Rothschild^[8]编制了非对称陀螺 H_2O 分子从12到 305cm^{-1} 之间近300条的谱线表,由此可极准确地算出 H_2O 分子的转动常数和离心畸变常数。Gebbie^[9]对 O_3 和 SO_2 等对称陀螺分子研究的结果,已用于同温层污染和臭氧耗减的大气化学研究中。

近几年FIR区的工作有了深入的发展。利用改进的势能函数,引入折叠坐标,计算分子的环境变形振动和分子的内旋转振动,取得了与FT-IR实验很吻合的结果^[10]。

虽然用FT-IR可以做FIR研究,但是在实验上还是比较麻烦的,要求也比较高,例如需要更换Michelson干涉仪的分束器,要除去仪器内部空间里的 CO_2 和 H_2O 气。

3. 红外发射光谱

色散型仪器不能做IR发射的研究,而将样品放在分束器之前,用FT-IR可作IR发射光谱研究。原则上,通过分子的发射光谱可以获得和分子吸收光谱等价的信息。FT-IR的优点是能研究那些不宜做透射率光谱的体系,如遥感、表面物种、腐蚀性极强的样品(用传统的红外技术很难或不可能胜任)。Mantz等^[11]在实验室条件下,用FT-IR研究了 $\text{C}_2\text{H}_2-\text{O}_2$ 火焰中产生的CO,观察了其在倍频区 $4150-4360\text{cm}^{-1}$ 的发射光谱,分辨为 0.015cm^{-1} ,波数准确度优于 $3 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$,对高转动量子数($J > 70$)测定了 $2-0$, $3-0$, $4-2$, $5-3$, $6-4$ 和 $7-5$ 等倍频跃迁。他们利用这些结果再配合以其它的振转和纯转动光谱数据,测定出基态CO分子的准确的分子常数。Prengle^[12]用FT-IR发射光谱遥测了烟羽的温度及烟羽组分的浓度。用FT-IR通过发射光谱测定做过的工作有:行星表面气氛、磷肥厂石膏塘上HF气浓度、喷气发动机尾气、石油炼厂气氛、火焰、发电厂的排放、闪光、化学发光等等。有人还用FT-IR研究过人体的健康皮肤和患皮肤癌皮肤的红外发射光谱,取得了有意义的结果。

4. 瞬间物种光谱

如果对一个动态体系能够同时进行具有时间分辨、空间分辨和光谱分辨的研究, 则所得到的信息就会更有价值。这样就有可能更确切地去说明一些中间物种(例如自由基和其它不稳定物种)在整个化学反应中的作用, 就可以把反应机理搞得比较清楚。FT-IR在一定程度上可以起到这种作用。

(1) 反应动力学

利用FT-IR记录速度快的特点, 将考察的系统中各组分谱带强度作为时间的函数记录下来, 进行反应动力学研究。用FT-IR对顺1,2-二甲基乙硼烷进行了追踪研究, 发现它在制备后很短一段时间内就变化了, 从而证明过去发表的该化合物的光谱是错误的^[13]。用FT-IR研究了香烟烟气的陈化过程, 证明在新鲜的烟气中没有亚硝酸甲酯, 它是在烟气陈化过程中生成的, 首先是NO氧化成NO₂, 然后NO₂与CH₃OH反应生成CH₃ONO^[14]。

(2) 时间分辨光谱

对快速反应, 可附加时间分辨附件进行FT-IR研究。Murphy^[15]用该法研究了振动激发态CO₂的弛豫过程, 其摄谱周期为0.1秒。后来他又用该法研究了高能电子照射的N₂/O₂混合气体, 摄谱周期为毫秒, 从体系的红外发射光谱清楚地看到了, NO的1876cm⁻¹, N₂O的2200cm⁻¹和NO₂的1681cm⁻¹振动带强度随时间变化的情况^[16]。

5. 痕量气体分析和空气污染监测

FT-IR最常见的应用之一就是用于痕量气体的分析, 它的灵敏度比常规IR有很大提高。对大部分小分子气体可测到100ppb以下。如果用10m气槽, 光束50次反射, 反射率为98%时, 则对某些气体的检测极限如表1所示^[17]。

表1 对某些气体污染物的检测极限

污 染 物	检测波数 (cm ⁻¹)	检测极限 (ppm)	污 染 物	检测波数 (cm ⁻¹)	检测极限 (ppm)
C ₂ H ₂	720	0.03	H ₂ S	1300	40
NH ₃	{ 930 967	0.2	CH ₄	{ 3017 1307	0.6
CO	2170	0.6	CH ₃ OH	1033	0.25
CCl ₄	793	0.06	CH ₃ ONO ₂	{ 853 1018 1290	0.2
C ₂ H ₄	950	0.3	HNO ₃	896	0.3
H ₂ CO	2780	0.6	NO	1900	2.0
HCOOH	1105	0.7	NO ₂	1615	0.2
Freon-12 (CCl ₂ F ₂)	921	0.15	N ₂ O ₅	{ 740 1248	0.17
HCl	2820	0.6	O ₃	1053	0.6
H ₂ O ₂	1250	0.6			

对汽车尾气已建立了用FT-IR的全自动分析程序, 图1为该程序的逻辑示意图。

为了提高检测灵敏度, 多次反射气槽已制得其光程超过1km^[18]。

Streiff等^[19]以接收望远镜系统、校正参考池系统和Nicolet 7199 FT-IR系统建成了所谓的ROSE系统 (Remote Optical Sensing of Emissions), 可用于对喷气发动机、炼油厂、化肥厂的污染排放实行遥感监测。

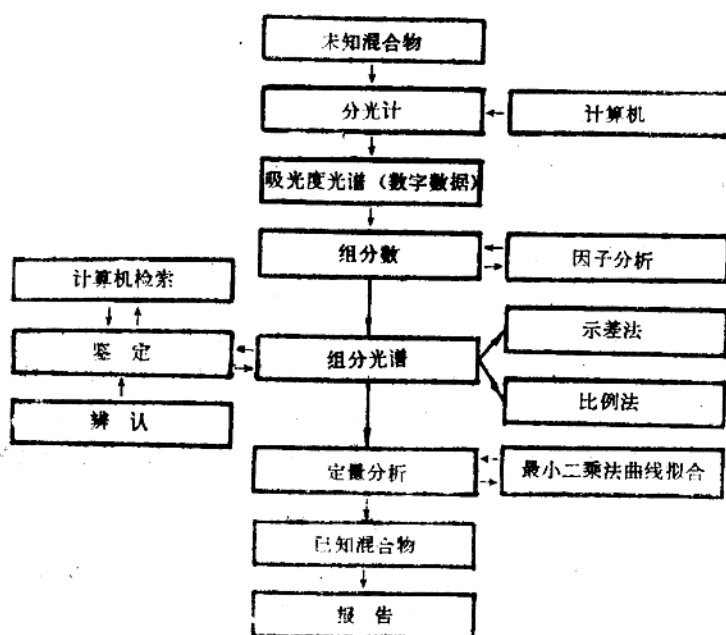


图1 未知混合物自动分析逻辑示意图

6. 合成聚合物和生物体系研究

(1) 聚合物

利用吸光度减

$$A(X) = FCS \cdot (a[X]b_1[X]_1) + FCS \cdot (a[Y]b_1[Y]_1) - FCR \cdot (a[Y]b_2[Y]_2)$$

程序,可以取得通常情况下难得的光谱。式中X为次要组分,Y为主要组分, $[X] \ll [Y]$, a 为吸收系数, FCS 和 FCR 分别为参加吸光度减的样品和参考光谱乘数因子。Koenig^[20]用该技术,从含无定形和晶形聚氯乙烯铸膜光谱,减去主要含无定形聚氯乙烯的淬膜光谱,得到晶形聚氯乙烯(全晶标样是无法制得的)的光谱。还可用FT-IR研究聚合物组分之间的相容性,包括研究其与添加剂之间的作用。

(2) 生物体系

常规IR在生化研究上的局限源于两点:(1)生物体系中总是有水的,而水是一个有极强IR吸收的分子,其吸收或盖住或部分重叠要观察的光谱;(2)生物物种的浓度极低,难以取得满意的光谱。

FT-IR用于生化研究,首先要很好地将水的光谱扣掉。通常采用 CaF_2 和 BaF_2 片做池窗,光程取2.5—15 μm ,使吸光度保持在1以下。为了取得好的差谱,实验中采用同一厚度的液槽,而不采用不同的标尺因子,这是因为反常色散是池窗和池内容物折射率的函数,而与池光程无关。然而吸收却是光程的函数,因此峰畸变是光程的函数,对很短的光程就可能高达20%。

用FT-IR技术,可在分子水平上取得有关天然大分子结构中基团、基团局部环境以及生物相互作用时基团的变化方式等有关信息。

对于生物系统,吸光度减光谱是复杂的,因为其中包括峰高、位置和带宽的变化。由于

生物变化会引起一系列局部环境的变化,因此很难对谱图进行解释。如果能找到一个探针分子,跟踪它在局部环境里的变化,就可以使问题简化一些。

7. 其它

FT-IR还可以用于基体分离光谱、表面研究等。

在饮料和食品工业上,已用FT-IR来控制果汁、啤酒和面包的生产质量。

(三) 结 语

IR已成为日常通用的技术,微处理机控制的光栅分光计有很好的工作性能。常规IR的KBr压片法、糊样法、毛细管膜和 CS_2 及 CCl_4 溶液法用于日常工作已十分方便。FT-IR所取得的光谱信息的本质与常规IR相同,差别只在于取得光谱信息的方法、速度和质量。笔者认为,不必用FT-IR去代替常规IR做常规工作,而应注意发挥FT-IR的特点。其特点似可用三个字:快、灵、远来概括,即扫描干涉谱的速度快;灵敏度高;工作波长可远到与微波衔接的远红外。抓住这三点,将可补常规IR之短,使FT-IR用于化学的工作更富有特色。

参 考 文 献

- [1] P. Fellgett, *Aspen Int. Conf. on Fourier Spectrosc.*, AFCRL-71-0010, P. 139, 1970.
- [2] J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comput.*, 19, 297 (1965).
- [3] P. Fellgett, PhD Thesis, University of Cambridge, 1961.
- [4] P. Jacquinet, 17 Congress du GAMS, Paris, 1954.
- [5] J. Connes and P. Connes, *J. Opt. Soc. Amer.*, 56, 896 (1966).
- [6] 李长治, 分析仪器, 卷1, 26 (1982).
- [7] P. R. Griffiths, "Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy", John Wiley & Sons, P. 211, 1975.
- [8] K. D. Möller, et al., "Far Infrared Spectroscopy", Wiley Interscience, 1971.
- [9] H. A. Gebbie et al., *J. Mol. Spectrosc.*, 19, 7 (1966).
- [10] R. M. Irwin et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 3273 (1977).
- [11] A. W. Mantz et al., *J. Mol. Spectrosc.*, 57, 155 (1975).
- [12] H. W. Prengle et al., *Environ. Sci. Technol.*, 7, 417 (1973).
- [13] M. J. D. Low et al., *J. Chem. Phys.*, 48, 2386 (1968).
- [14] G. Vilcins et al., *Chem. Ind.*, Nov., 974 (1975).
- [15] R. E. Murphy et al., Air Force Cambridge Research Laboratories Special Report, April, 1971, P. 301.
- [16] R. E. Murphy, *J. Opt. Soc. Amer.*, 65, 600 (1975).
- [17] P. L. Hanst, "Pollution: Trace Gas Analysis", in "Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Applications to Chemical Systems)" (Ed. J. R. Ferraro, L. J. Basile), Vol. 2, Academic, P. 79, 1979.
- [18] J. L. Koenig, *Acc. Chem. Res.*, 14, 171 (1981).
- [19] W. F. Herget, "Air Pollution, Ground-Based Sensing of Source Emissions", in "Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Applications to Chemical Systems)" (Ed. J. R. Ferraro, L. J. Basile), Vol. 2, Academic, P. 111, 1979.
- [20] J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 29, 293 (1975).

X射线荧光光谱分析的进展

谢荣厚 高树桢 朱一钧

(冶金部钢铁研究总院)

自从1895年伦琴发现X射线以来,迄今已八十多年了,由于科学技术的发展更加显示出X射线荧光光谱分析具有准确度高,分析速度快,试样形态多样,对原材料、矿石到钢铁,有色合金、稀土、稀有金属元素的测定都比较有效,近年来在环保分析方面的应用也在逐年增多。

X射线荧光分析是一个比较成熟的分析手段,使用范围在不断扩大。Macdonald在1980年评论中统计了最近文献报告后指出,文献中30%是关于强度和浓度的换算,仪器的发展和技术改进约占20%,而一半文章是关于分析应用的,国内外在分析应用方面已很普及。现就最近几年新的发展情况,讲述四个问题:

一、X射线荧光仪器

X射线荧光光谱仪的发展很快,国外一些大公司几乎每隔几年就更换一次型号,如荷兰飞利浦PW1600现在已改为PW1600/10,其中计算机部分改动较大,采用软盘后运算功能增多,旧式仪器都带有一大堆调节旋钮和指示仪表,现在一切操作都由计算机的打字键盘控制,仪器工作状态完全由显示板上表示出来,使人一目了然。仪器以微处理机来控制操作,其中包括光谱仪各参数的设定,安全保护系统,汇编测量程序,扫描道参数的设定和PHD曲线的绘制等,而小型的计算机功能主要将X射线谱线强度换算成百分浓度。数学校正法的应用也越来越多,它能有效校正增强和吸收效应,经常用的L-T、L-P、R-H、C-Q等公式都已编入到计算机的软件中,使用方便、如能配上一台自动进样装置,就可以实现无人操作,所以计算机的应用越来越受到人们的重视。

X射线荧光光谱分析对轻元素的分析是比较困难的,主要原因是荧光产额太低,在原子序数20以下,只有~10%^[1],但是在冶金工业中,碳对钢铁分析是非常重要的,佐藤^[2]研究了碳的分析,CK α 的波长为44.59 Å,所以必须采用较大的2d分光晶体,如硬脂酸铅(2d=100.3 Å)或者使用凹面光栅,但是衍射强度都太低。岩本、田中等^[3,4]试验了X射线管的工作条件和试样中基体元素对碳的影响,西门子的Han等^[5]对钢中碳的分析已做出初步结果,理学电机^[6]采用全反射镜来代替晶体,取得较好的结果,可以分析生铁中3.5%的碳,其标准偏差 $S=0.02$,分析钢中0.20%的碳,其标准偏差 $S=0.0065$ 。

分光晶体是分光计的“心脏”,它的选择直接对仪器分辨率及光强有密切关系,这方面的研究,偏重于轻元素多一些,Barrus和Blake^[7]对用于氧分析的各种晶体作了比较,认为以酞酸氢铯(TlAP)为最好,衍射强度大,高次线强度低、背景小。杉崎满寿雄等^[8]已成功地分析了氮化硅中的氧;关于用于镁分析的晶体的选择,Vander Burg^[9]对石膏、ADP、NH₄AP、NaAP、KAP、RbAP、TlAP、SHA等八种晶体作了比较,对Mg分析来讲,以TlAP为

最好, 硅的分析以InSb晶体为好, 但价格昂贵, 氟化锂是一种常用晶体, 除用200、220晶面以外, 还可用420、422晶面^[10], 其 $2d$ 分别为1.802, 1.645, LiF 422衍射强度只有LiF 200的10%, 但可以把钼 $K_{\alpha 1}$ 和钼 $K_{\alpha 2}$ 分开, 究竟应用何种晶体, 要看具体分析任务来定, 另外一个值得注意的问题是晶体加工, 加工表面的好坏, 对衍射率的影响很大。

对生产过程控制来讲, 还是用多道X荧光光谱仪为好, 它可以同时分析28—30个元素。最新仪器有荷兰飞利浦PW1600/10; , 日本理学电机Simultix; 岛津的VXQ150; 和美国的ARL72000S; 都带有计算机, 可以进行数学校正。现在的仪器, 还可以装扫描道, 使仪器更加灵活。对于科研单位或者分析任务经常变化的单位, 可选用顺序式X光光谱仪。飞利浦公司型号有PW1400; 日本理学电机公司型号有S/MAX; 德意志民主共和国蔡司公司生产的有VRA-20L或VRA-20R(带微处理机)型仪器, 该仪器也可以配KSR-4100计算机。在欧美各国采用飞利浦公司仪器为多, 国内以日本、民德仪器较多。

我国在X射线荧光光谱仪的研制方面已做了大量工作, 参加协作研制的单位有冶金部自动化研究所, 上海新跃仪器厂、丹东仪器仪表研究所等, 目前尚处于试制阶段, 不能成批生产。

二、基础理论研究的进展

近年来数学校正法应用很广, 因而引起X射线工作者对基础理论研究的重视, 要解决X射线光谱学中的计算, 就必须有更准确的物理常数, 质量吸收系数, (μ/ρ) 就是其中一个常数, 这几年不断有新的文献发表^[11-14]。在计算X射线荧光强度时Lagutton, Parrish^[15]指出初级X射线光谱分布的重要性; Statham^[16]还研究了阳极辐射的韧致强度和特征光谱。Looms, Keith^[17]专门研究了不同靶材X射线管的光谱分布, 有铬靶、钨靶, 在不同电压下的 $I_0(\lambda)d\lambda$, 这和早期Birks所得结果有一定出入, 有一些这方面的文献^[18-21]; Freund^[22]发表了新的K系X光谱荧光产额值; Pavlingsky, Kitov^[23]研究了初级光束发射对X射线荧光光谱强度的影响; 而Keith和Валичко^[24-25]又研究了初级及二次X光辐射对分析线强度的影响; 有关文献中^[26-27]继续研究了二次荧光激发效应和三次荧光效应。

由于能量色散光谱仪开始广泛的使用, 所以有不少文献讨论了X射线光谱谱线相互重叠的计算问题^[28-35], 因为能量色散仪器的分辨率不如波长色散的光谱仪好, 所以能量色散仪器在分析多元素试样时, 必须借助于电子计算机校正重叠效应。

随着电子计算机不断普及, 使用X射线荧光强度和分析元素浓度关系的研究也不断增加, 尤其是经验系数法的数学模型更多, 按Lachance^[36]分类法如下表:

