

第四届光谱分析学术讨论会 论文集

第一册

(评述ICP光谱分析)

光谱实验室编辑部
广西光学学会

一九九〇年十一月 桂林

汇 编 说 明

光谱实验室编辑部和广西光学学会联合主办的第四届光谱分析学术讨论会，于1990年11月7日~11日在广西桂林市召开。大会共收到论文97篇，其中评述3篇，光谱分析37篇，x射线荧光分析6篇，原子吸收分析29篇，红外光谱分析10篇，分光光度分析12篇。

为便于大会进行学术交流及会后阅读查找，根据内容将上述论文分类后，按收到的先后顺序汇编为：第一册—ICP光谱分析；第二册—原子发射光谱、x射线荧光光谱分析；第三册—原子吸收光谱分析；第四册—红外光谱和分光光度分析。

鉴于有的论文份数不足，故部分资料不全，特此说明。

会 务 组

一九九〇年十月

目 录

- | | |
|---|------|
| 1-1 激光光热光谱学及其在分析化学上的应用 | 金巨广 |
| 1-2 光声光谱学的新进展 | 陈梓林 |
| 1-3 从光的波粒二象性来论证原子发射光谱的机理 | 孙岳江 |
| 1-4 直读光谱测定高纯钨中的杂质 | 王绪仁 |
| 1-5 ICP法分析纯铜及铜合金中的杂质元素 | 谢绍金等 |
| 1-6 电感耦合等离子体原子发射光谱测定混合稀土(应用)铜合金中14种稀土元素 | 王淑英等 |
| 1-7 乙炔羰基化合成丙烯酸酯催化剂中钨和锡的发射光谱分析 | 庄运河等 |
| 1-8 ICP-AES内标法测定六铝酸铜钨镁(LN4)晶体中钨的含量 | 吴承美等 |
| 1-9 ICP-AES测定人发中Cu、Pb、Zn、Mn、Al | 庄丽亭等 |
| 1-10 ICP-AES法测定纯铝及其合金中杂质元素 | 刘虎生 |

- | | |
|---|------|
| 1-11 土壤的 ICP-AES 多元素同时测定 | 郑丽萍 |
| 1-12 ICP-AES 法测定煤灰成份 | 董淑珍 |
| 1-18 ICP-AES 法测定钢铁中金属元素 | 董淑珍 |
| 1-14 等离子体发射光谱同时测定工业硅
中铁、铝、钙 | 徐楚华等 |
| 1-15 ICP-AES 法直接测定铜阳极泥中
金 | 黎 新等 |
| 1-16 航空润滑油中痕量磨损金属的 ICP
— AES 分析法研究 | 董式国等 |
| 1-17 铜铁试剂沉淀分离 / ICP-AES 测
定 GGG(Ga、Mg、Zr) : Nd、
Cr、Ce 激光晶体中 Ce、Nd、
Cr 及 Ga、Mg、Zr | 郭照斌 |
| 1-18 氢化物 ICP-AES 法同时测定人发
中微量砷和铋 | 高尚芬等 |
| 1-19 PMBP / 苯·异戊醇萃取分离——
ICP — AES 法测定茶叶中微量
稀土元素 | 孙峻梅等 |
| 1-20 大孔氯乙烯系二乙三胺螯合树脂的
合成及铈铕的富集分离研究 | 常希俊等 |
| 1-21 人参感耦等离子体发射光谱法多元
素同时分析 | 刘春兰等 |

- 1-22 罗丹宁螯合树脂对多种元素富集性能的研究及金、铂、钯的富集测定 詹光耀等
- 1-23 胺基磷酸酯纤维的合成及富集废水中镉、铜的 ICP—AES 测定 罗兴寅等
- 1-24 血清中锌、铜、铁、钙、镁、铬、锰、铝等八种元素的 ICP 检测方法研究 张耀亭等
- 1-25 高纯氧化钨中痕量稀土元素的 ICP 发射光谱分析稀土元素的干扰及其校正 袁 甫等
- 1-26 植物样品中多元素的 ICP-AES 分析 孙雅茹

激光光热光谱学及其在分析化学上的应用*

金 巨 广

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文评述了激光光热光谱学及其在分析化学上应用的近期进展。重点讨论了以“热透镜效应”和“蜃景效应”为基础的一类激光光热光谱法。比较了各种方法的原理、结构、特点和分析应用。并介绍了我们的研究结果。

关键词：激光光谱学，光热光谱学，热透镜光谱法，光热偏转光谱法，痕量分析。

(一) 引 言

激光光热光谱学(Laser Photothermal Spectroscopy)是一类以光热转换为特征的最新激光光谱学方法。从六十年代提出到现在已发展成为一门独立学科。特别是近年来这个领域每年发表论文几十篇，且历年递增，获得了迅速的发展。它已广泛地应用于分析化学、(1-3)光谱学、(4-6)表面物理、(7-9)表面化学(10-12)等许多科学领域和遥感、(13)超导(14)、印刷(15)等技术领域。可以解决许多用常规方法不能解决的课题，激光光热光谱法应用于分析化学已形成了一类所谓“超

*国家自然科学基金资助项目。

灵敏”(Ultr sensitive)〔16〕的吸收光谱学方法。它可以检测极微弱的光谱吸收；可以实现固体表面微区、液体和气体样品中微量无机和有机成份的高灵敏度的分析测试；可以实现大气污染的现场遥测〔17〕；可以对单根毛发做无损检验〔18〕；可以对消失的指纹或墨迹显微成像〔19〕；可以对珍贵文物或化石做无损鉴定〔20〕。目前激光光热光谱法已成为一个独具特色的研究方向。

(二) 激光光热光谱法

激光光热光谱法从广义讲是指用物质的光热效应测量吸收光谱的一类光谱学研究方法。其学科领域还应包括激光光声(Photoacoustic)光谱、〔21、22〕激光光热位移(畸变)(Displacement or Deformation)光谱〔23、24〕、激光光热辐射(Radiometry)光谱〔25、26〕、激光光热电离(Ionization)光谱、〔27、28〕激光光热干涉(Interference)光谱〔29、30〕和激光光热显微镜(Microscopy)〔31、32〕等一系列激光光谱技术。这些激光光热光谱技术在分析测试和无损检测方面也有不少报导。然而本文主要侧重于讨论在分析化学上已有广泛应用的以“热透镜效应”(Thermal Lens Effect)和“蜃景效应”(Mirage Effect)为基础的一类激光光热光谱技术。所谓热透镜效应是指激光加热样品引起激光束散焦的效应。而蜃景效应则是指样品或与样品接触的介质吸收激光的热能引起折射率改变的效应。这类光热光谱法研究液体、气体或具有微弱吸收的固体样品，可在吸收介质自身内

探测其折射率的改变；研究不透明或高散射的固体样品如粉末物质时，可探测与固体耦合相接的流体（气体或液体）所形成的折射率梯度的改变。这类光热光谱法主要有激光热透镜（Thermal Lens）光谱法、〔33-35〕、激光光热光束偏转（Deflection）光谱法、〔36-39〕激光光热折射（Refraction）光谱法、〔40-43〕激光光热反射（Reflection）光谱法〔44〕和激光光热成像（Imaging）〔45、46〕等多项激光光热光谱技术。

（三）热透镜效应的分析应用

1. 热透镜效应：

热透镜效应是Gordon等〔47、48〕在1965年发现的。他分别把苯、硝基苯、甲苯、二硫化碳、氯仿等十几种有机溶剂和水样品放在一个He-Ne激光器谐振腔中，发现这些样品均可使激光束发生散焦。研究证实，这是由于液体样品吸收了激光的部份光能所引起的，即液体样品吸收光能引起液体介质温度的升高。由于激光束是高斯光束，中心温度最高，使加热介质的温度分布不均匀，产生一个折射率梯度的改变，即产生一个热透镜。由于液体的折射率温度系数通常为负，产生的热透镜则为凹透镜。因为探测激光同时通过这个凹透镜，则引起激光束的散焦。实验表明，热透镜效应甚至对于很小的吸光度也很容易以激光束散焦光点大小的变化检测出来。因此热透镜光谱法的灵敏度非常高。

2 热透镜光谱法：

热透镜效应的发现引起了化学家特别是分析化学家极大的兴趣，对其进行了广泛的理论研究和应用研究。1979年Harris等〔49〕首先将热透镜效应应用于痕量分析，建立了热透镜光度法。次年又发表专文阐明了激光热透镜光度分析的原理，〔50〕把热透镜引入分析化学。十多年来激光热透镜光谱法在分析化学上获得了广泛的应用和发展。提出了多种类型的实验方案，建立了多种类型的分析方法。归纳起来主要有以下七种。

(1) 单光束 (Single-Beam) 系统：〔47、51、52〕

单光束系统 (见图1) 采用单一激光器的单一光束测量热透镜效应。加热光束和探测光束均为同一激光束。单光束热透镜系统的特点是光学结构简单，光路调整方便。但实验受到限制的因素较多，影响因素较复杂，数据处理较麻烦，实际分析应用较少。

(2) 双光束 (Double-Beam) 系统：〔35、53、54〕

双光束系统 (见图2) 采用两台不同的激光作加热光束和探测光束。加热激光可利用频率可调谐激光，使加热激光波长与待测物质产生共振吸收。探测激光通常使用He-Ne激光。双光束系统的特点是可以利用共振吸收提高灵敏度。但光路结构和光路调整比较复杂。单光束和双光束系统是热透镜方法的基本结构，在这两种结构的基础上后来又发展了多种改进的光路系统。

(3) 单激光双光束 (Single-Laser-Dual-Beam)

系统: (55-57)

这种改进方案利用激光的偏振性。采用一台激光器，令一束激光产生两束不同偏振方向的激光。以其中一束为加热光束，并用 Glan 棱镜截止，以另一束为探测光束。单激光双束系统由于两个光束均来源于同一激光，因此由激光波动引起的误差比普通双光束系统的来的小，且少用一台激光器（见图 3）。

(4) 双波长 (Dual-Wavelength) 双光束系统: (58)

双波长双光束改进系统（见图 4）利用 Ar^+ 激光的两个输出波长作为加热光束，交替加热样品，测量在两个不同激发波长上的热透镜信号和背景吸收信号，以降低溶剂背景吸收的影响。并可在双组份样品分析中，在两个吸收波长上实现定性或定量检测，或者在一个组份为高含量干扰成份的情况下，实现对另一痕量组份的定量检测，从而改善了方法的选择性。

(5) 倾斜交叉式 (Obliquely-Crossed) 双光束系统: (59)

倾斜交叉式双光束改进系统（见图 5）采用加热光束与探测光束倾斜交叉的双光束光路结构，可以彻底消除普通双光束系统共线光路结构中加热光束对探测热透镜效应的干扰，可避免激光耦合反馈进入谐振腔，并可采用调制探测光束的方法，使加热光束辐照样品有充分的作用时间，使热透镜信号不受调制频率的影响。

(6) 差分式 (Differential) 光路系统: (60-63)

差分式光路改进系统（见图 6）是利用激光束聚焦的正负

两个共焦参数 Z_0 的 $\sqrt{3} Z_0$ 位置具有最强的热透镜效应且二信号方向相反的特性而设计的。差分系统在两个共焦参数 $\sqrt{3} Z_0$ 位置各放一个样品池，差分响应是由放在第一个池中的空白溶剂和第二个池中的待测样品而获得的。差分信号可以降低溶剂空白吸收的影响和激光功率起伏的影响，从而提高方法的检测灵敏度。差分式光路结构在单光束和双光束热透镜系统中都可采用。

(7) 回转反射式 (Rotoreflected) 光路系统: (63, 64)

回转反射式光路改进系统 (见图 7) 是利用激光的偏振特性，在激光的偏振光光束通过样品后，用全反镜使其沿原光路返回再次共线进入样品池，并在回转光路中利用 $\frac{\lambda}{4}$ 波片使激光的偏振方向改变 90° 作为探测光束。这种回转反射光路巧妙地分离了加热光束对测量热透镜效应的干扰，并可避免激光反馈进入谐振腔，从而提高方法的检测灵敏度。回转反射式光路结构既可在单光束系统中采用 (64) 也可在双光束系统中采用 (63)。

3 热透镜效应在分析化学上的应用：

自热透镜光谱法引入分析化学，很快提出了各种改进方案，使实验方法不断完善，分析灵敏度不断提高，开辟了在分析化学领域的广泛应用。到目前为止，国内外在无机和有机分析化学研究方面发表有关论文近 200 篇。可分析的无机成份有： Ag (3)， As (65)， Bi (3)， Cd (3, 66)， Co (67)， Cu (3, 49, 55)， F (68)， Fe (69-71)， Hg (3)， I (56, 72)， La (61, 73)， Nd (61, 74, 75)， Ni (58)， O (76)， P (62, 65, 77, 78)

Pb . (3) Pr . (58.61.75.79) Tl . (80) U . (73.81.82)
 Zn . (3) CO_2 (83) SO_2 . (84) NO_2^- (85) PO_4^{3-} (86)
 H_2O . (35.87.88) 可分析的有机成份有：甲醇, (50.88)
 乙醇, (55.57.89) 戊醇, 丁醇, (89) 酮, (50.55.88)
 氯仿, (55.88) 四氯化碳, (35.48.50.55.89) 二硫化
 碳, (48.90) 苯, (48.50) 甲苯, 硝基苯, (48) 溴苯
 酚, (55) 硝基苯胺, (91-93) 正庚烷, 正戊烷, 正壬烷, 环
 己烷, 二氧杂环己烷, (89) 二氯二氧甲烷, (94) 二苯基丁二
 烯, 萘, (95) 吡啶, (4) 呋喃, (96) ~~吡啶~~, (97) 糖类, (98)
 脂肪酸类, (99) 氨基酸类, (100) 腐殖质类, (101) 最近
 报导的还有：二苯甲醇, 菲, 蒽, 二溴蒽, 蒽醌, 丁二酮, 萘
 酮, 四氯二苯甲醇, 萘醌, 联苯胺, 氨基蒽醌, 菲醌, 二氧杂
 萘, 氮杂萘, 二氧杂蒽, 重氮菲, 硝基苯酚, 硝基苯胺, 硝基
 二苯胺, 芪, 偶氮苯, 二甲基偶氮苯等, (102) 分析灵敏度比
 传统方法普遍高 2—3 个数量级, 总之, 激光热透镜光谱法随
 着实验装置的不断改进和方法的不断完善, 已成为一项具有广泛
 应用前景的重要分析工具。

(四) 叠景效应的分析应用

1 叠景效应：

蜃景效应和热透镜效应都是由介质折射率的改变引起的。蜃景效应通常是指用来描述引起探测光束发生偏转的一类光热效应。而热透镜效应则只是探测热透镜中心位置上探测光束的散焦。热透镜效应呈现发散透镜的性质，而蜃景效应则类似于一个倒置的三棱镜的作用。蜃景效应首先为Boccara等〔103, 104, 17〕在1980年应用于光谱研究，建立了激光光热光束偏转光谱法。方法使用激光辐照样品。样品表面吸收光能并转变为热能，之后热能再施放传入与样品相接的薄层流体介质中，引起流体折射率梯度的变化。同时采用另一束探测激光在靠近样品表面的位置上通过流体受热区，则引起探测光束的偏转。监测这一偏转即可得到与样品的吸收和含量的相应关系。

2 光热偏转光谱法：

光热偏转光谱法应用于分析化学目前提出了两种光路结构实验方案。一种是横向光热偏转系统(Transverse)〔39, 105〕(见图8)，一种是共线光热偏转系统(Collinear)〔17, 105〕(见图9)。横向光热偏转光谱法的检测通常不在样品中进行，而是在与样品相邻的流体中进行。特别适于不透明样品和光学特性差的样品的分析测试。共线的或倾斜交叉式光热偏转光谱法的检测可在样品中进行。样品既是吸收介质又是偏转介质，因此共线光热偏转法只适于液体或气体样品的分析测试，不适于固体样品的检测。

3 叠景效应在分析化学上的应用：

基于叠景效应的激光光热偏转光谱法应用于分析化学具有很高的分析灵敏度和很好的适应性。其灵敏度比光声光谱法还高2—3个数量级。比热透镜光谱法具有更好的适应性。热透镜光谱法一般只适于光学特性好的透明样品的分析测试，而光热偏转光谱法可以测量那些不透明或散射的样品，并可进行无损检测。然而激光光热偏转光谱法比激光热透镜法出现的较晚，在分析化学上的应用还没有热透镜光谱法那样广泛，只是近几年才有较快的发展。目前可分析的无机成份有： Co ，〔106〕 Cu ，〔106〕 Fe ，〔107〕 Si ，〔39，108〕 Nd ，〔103〕 NO_2 〔37〕 SO_2 ，〔109〕 SF_6 ，〔110〕 TiO_2 〔111〕 WO_3 〔111〕。可分析的有机成份有：乙醇，〔36〕苯，〔104，105〕乙烯，〔17，110，112〕丁二烯〔113〕二氯甲烷，〔114〕一氟一氯甲烷，〔114〕二氟一氯甲烷，〔113〕三氟一氯甲烷，〔115〕二氟二氯甲烷，〔16，113，115〕苯酚，〔116，117〕菲酚，〔116，117〕 α -紫罗酮，〔116，117〕偶氮苯，〔39，108〕刚果红，〔108〕阿斯匹林，〔117〕咖啡碱，〔117〕蛋白酶类〔1〕和氨基酸类〔1，118〕等等。

（五） 其他激光光热光谱法

除上述激光热透镜光谱法和激光光热偏转光谱法在分析化学上已有广泛应用外，近几年激光光热折射光谱法在分析化学

上也开始有所应用。(40—43) 光热折射光谱法与热透镜光谱法的原理相类似, 它们都采用针孔光栏和光敏元件探测产生的热透镜效应。其差别仅在于光热折射法的探测光束与加热光束是正交的而不是共线的, 是在成直角的方向上探测产生的热透镜效应。光热折射法产生的热透镜对于探测光束表现为柱透镜的性质。(见图 10) 激光光热折射光谱法的优点在于其正交的探测方式在样品中可以把探测体积减小到最小, 从而提供较大的空间分辨率。在分析化学上特别适合于小体积吸收的测量。此外, 还有一些其他类型的激光光热光谱法, 如激光光热成像等技术, (46) 在分析化学上也达到了很高的分辨率和灵敏度。但是目前这些方法在分析化学上的应用还很有限。

激光光热光谱法在分析化学上应用的局限性和缺点是当加热激光束功率密度增大超过一定限度时, 会引起光热信号的饱和, 特别是在功率密度过大时, 噪声也会随之增加。激光光热光谱法噪声的主要来源是加热激光强度的波动, 探测激光方向的不稳定, 工作台的震动, 空气流对光热效应的骚扰以及电子学测量仪器的散粒噪声等等。加热激光过高的功率密度还会引起样品的光化学反应, 使样品明显地分解或挥发。此外, 激光光热光谱法与常规方法相比, 需要使用比较昂贵的激光器和弱信号电子学检测仪器, 也限制了方法的广泛使用。

（六） 我们的初步工作

近年来，国内对激光光热光谱学在分析化学上的应用研究也作了一些有意义的探索，特别是在激光热透镜光谱分析方法研究上取得了一些有价值的成果。参考国内外的研究动态，我们实验室侧重于开展了激光光热偏转光谱分析研究工作，系统地比较了光热偏转光谱，热透镜光谱和光热折射光谱的一些基本参数，其中包括加热激光束和探测激光束的功率、聚焦位置；样品到焦点和探测器之间的距离；针孔和光栏的大小；加热光束的调制频率；光热作用区的三维空间范围；加热光束的加热时间及其对测量的干扰和消除等等。建立了激光光热偏转光谱分析方法，灵敏度比常规方法高两个数量级左右。〔119〕我们还揭示了待测物浓度随加热光束辐照时间的增加而降低的变化规律，并给出了实验关系式及解释。〔120〕结果表明，进行定量分析必须考虑加热激光对试样的加热损失（分解或挥发）的影响，并应采取相应的措施。此外，我们还探索了在探测系统采用光导纤维技术提高测量灵敏度的可能性。

综上所述，激光光热光谱法应用于分析化学具有很高的分析灵敏度，空间分辨率和很好的适应性，有其独到的优点。毫无疑问，随着激光技术的发展和小型激光器（如半导体激光器）的出现和应用，方法的成本还会降低，应用范围还会扩大。可以预期，激光光热光谱法在分析化学上的应用还会有更广泛的应用和发展。

第四届《光谱分析学术讨论会》论文

光声光谱学的新进展

陈梓林

西南师范大学化学系

一九九〇年七月十日