

高等学校试用教材

光学式分析仪器

厦门大学 陈捷光
天津大学 范世福 编

GAO DENG XUE
XIAO JIAO CAI

机械工业出版社

高等学校试用教材

光学式分析仪器

厦门大学 陈捷光
天津大学 范世福 编



机械工业出版社

本书是高等工科院校分析仪器专业的必修课程教材。内容着重介绍光学式分析仪器的基本原理、结构、色散元件，典型仪器的光学系统以及若干类常用光学式分析仪器（如单色仪、发射式光谱仪、分光光度计、红外线气体分析仪以及非光谱的光学式分析仪等）的基本特性、结构和设计方法。

本书亦可供从事光学式分析仪器的设计、制造和使用方面的技术人员阅读和参考。

光 学 式 分 析 仪 器

厦门大学 陈捷光 编
天津大学 范世福

*

责任编辑：贡克勤 版式设计：乔 玲
责任印制：郭 炜 责任校对：熊天荣

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南里一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号）

中国农业机械出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16·印张 15 1/2·字数 374 千字

1989 年 6 月北京第一版·1989 年 6 月北京第一次印刷

印数 0,001—4,700·定价：3.10 元

*

ISBN 7-111-01449-9/TH·252(课)

前 言

光学式分析仪器是高等工科院校分析仪器专业的一门必修专业课程。本书是根据1984年6月原高等工业学校仪器仪表类专业教材编审委员会制定的教学计划、教学大纲以及审定的编写大纲编写的。

本书根据培养分析仪器专业人才的需要,系统地叙述了光学式分析仪器的原理、结构,主要元件以及典型仪器的设计、制造和使用方面的问题。全书共分十一章,前四章讲述光学式分析仪器的基本原理,色散元件和光学系统;第五章至第九章分别阐述了几类常用光学式分析仪器(包括单色仪,发射式光谱仪,分光光度计,红外线气体分析仪以及非光谱的光学式分析仪等)的基本特性和结构;第十章和第十一章分别介绍了计算机在光学式分析仪器中的应用以及仪器总体设计和结构设计的实例。通过本课程的学习,要求学生掌握若干常用光学式分析仪器的原理、特点和设计方法。本书内容还适当反映了某些目前正在发展的新仪器和新技术,以使学生对光学式分析仪器的发展和今后的方向有所了解。

本书的参考教学时数为70学时。

本书的第一、二、五、七、八、九章由陈捷光编写,第三、四、六、十、十一章由范世福编写。本书由浙江大学林中教授主审。上海交通大学包学诚副教授和武汉大学冯子刚副教授参加了审稿工作。对他们认真、细致的审阅和提出的宝贵意见,我们在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中难免出现一些错误、不妥或遗漏之处,欢迎广大读者批评指正。

编者

1988年3月

目 录

第一章 绪论	1	二、衍射光栅的光谱特性	37
§ 1-1 光学式分析仪器的组成和分类	1	§ 3-5 凹面光栅和全息光栅	43
§ 1-2 光学式分析仪器的特点和应用	3	一、凹面光栅的光学性能	43
§ 1-3 光学式分析仪器的的发展概述	5	二、凹面光栅的光谱特性	47
第二章 光的辐射及其与物质的相互作用	7	三、全息光栅	49
§ 2-1 电磁辐射的性质	7	第四章 光谱仪器的光学系统	53
§ 2-2 光与物质的相互作用	7	§ 4-1 光谱仪器光学系统的特点	53
一、光的透射	8	§ 4-2 光学象差及其影响	54
二、光的折射	8	一、光学象差的产生	54
三、光的反射	8	二、单色光象差	55
四、光的散射	9	三、色象差	60
五、光的发射	9	§ 4-3 光谱仪器光学系统的象差	61
六、光的吸收	9	一、光谱仪器光学系统的成象要求	61
§ 2-3 光的吸收定律	10	二、光谱仪器光学系统的三级象差理论	62
一、朗伯定律	10	三、光谱仪器光学系统的象差校正	63
二、比耳定律	11	四、反射镜及反射系统在光谱仪器中的	
三、朗伯—比耳定律	11	应用	67
四、吸光度的加合性	12	五、典型平面光栅光学系统的象差分析	73
五、吸收定律的局限性	12	第五章 单色仪	78
§ 2-4 原子光谱与分子光谱	12	§ 5-1 概述	78
§ 2-5 几种主要的光谱分析方法	14	§ 5-2 单色仪的基本特性	79
第三章 光谱仪器及其色散元件	15	一、工作波段范围	79
§ 3-1 光的色散	15	二、出射光束的光谱宽度	79
一、棱镜色散	15	三、出射光束的辐射通量	83
二、衍射分光	16	四、光栅单色仪避免出现两次衍射的条件	85
三、干涉分光	16	§ 5-3 单色仪的基本结构型式	86
§ 3-2 光谱分析和光谱仪器的基本概念	17	一、透射式棱镜单色仪	86
一、光谱分析	17	二、反射式棱镜单色仪	87
二、光谱仪器	19	三、反射式平面光栅单色仪	88
三、光谱仪器设计和应用中的基本概念	20	四、全息凹面光栅单色仪	90
§ 3-3 色散棱镜	25	§ 5-4 双单色仪	91
一、光谱色散棱镜的分光特性	25	第六章 发射式光谱仪	94
二、光谱色散棱镜的类型和棱镜系统	32	§ 6-1 发射式光谱仪概论	94
三、光谱色散棱镜材料	34	一、对发射式光谱仪的要求	94
§ 3-4 平面衍射光栅	35	二、发射式光谱仪的应用	97
一、衍射光栅的色散原理	35	§ 6-2 摄谱仪	98
		一、中型石英摄谱仪	99

二、平面光栅摄谱仪	101	一、荧光分光光度计的工作原理	164
三、摄谱仪的分辨率和光强	103	二、荧光分光光度计的结构和特点	165
§ 6-3 光电直读光谱仪	108	三、几种常见的荧光分光光度计	166
一、光电直读光谱仪的原理和特点	108	第八章 红外线气体分析仪	168
二、典型的光电直读光谱仪	111	§ 8-1 概述	168
§ 6-4 与发射光谱仪配套使用的设备和附件	113	§ 8-2 红外线气体分析仪的工作原理	169
一、光谱激发光源	113	§ 8-3 红外线气体分析仪的基本组成	171
二、三透镜狭缝照明系统	122	一、红外辐射光源	171
三、哈特曼光阑	124	二、调制器	172
四、光谱感光底版	125	三、气室	172
五、光谱投影仪	126	四、探测器	173
六、测微光度计	126	§ 8-4 几种典型的红外线气体分析仪	174
第七章 分光光度计	128	§ 8-5 影响红外线气体分析仪性能的某些问题	177
§ 7-1 概述	128	第九章 非光谱的光学式分析仪器	180
§ 7-2 自动记录分光光度计的基本特性	128	§ 9-1 反射式分析仪器	180
一、仪器的分辨率	129	一、反射分析测量的原理	180
二、记录速度和测量条件的选择	130	二、反射测量仪器	183
三、光谱宽度、记录速度和信号能量之间的关系	130	§ 9-2 折射式分析仪器	184
§ 7-3 紫外-可见分光光度计	131	一、折射分析测量的原理	184
一、辐射光源	132	二、影响折射率测量的因素	186
二、探测器	132	三、测量折射率的仪器	187
三、单光束紫外-可见分光光度计	137	四、折射式仪器的应用	193
四、双光束自动记录紫外-可见分光光度计	138	§ 9-3 散射式分析仪器	193
§ 7-4 双光束自动记录红外分光光度计	140	一、散射分析测量的原理	193
一、红外分光光度计的工作原理	140	二、散射测量仪器	195
二、红外分光光度计的基本结构	142	§ 9-4 偏振式分析仪器	197
§ 7-5 傅里叶变换红外分光光度计	150	一、偏振分析测量的原理	197
一、工作原理	150	二、旋光计	200
二、分辨本领	152	三、圆二向色性仪器	203
三、傅里叶变换红外分光光度计的基本结构	153	第十章 计算机在光学式分析仪器中的应用	204
四、仪器的主要优点	154	§ 10-1 计算机在光学式分析仪器中的应用及其发展	204
§ 7-6 原子吸收分光光度计	155	§ 10-2 计算机在光学式分析仪器中的作用及功能	207
一、辐射光源	156	一、用计算机对光学式分析仪器实现自动控制	207
二、原子化器	157	二、分析测试数据的计算机处理	209
三、光学系统	159	三、光谱检索和光谱数据站	214
四、检测和显示系统	160	四、HP8452A型紫外-可见分光光度计的计算机系统功能	216
五、几种典型的原子吸收分光光度计	161		
§ 7-7 荧光分光光度计	164		

第十一章 光学式分析仪器设计	219	三、仪器波长重现性的计算·····	233
§ 11-1 光学式分析仪器设计的基本原则和 基本步骤	219	§ 11-4 V形棱镜折射仪的设计	234
§ 11-2 反射式棱镜单色仪的设计	223	一、平行光管与观测望远镜光学参数 计算	235
一、设计任务	223	二、目镜设计	235
二、仪器的初步设计	223	三、分划板刻线设计	236
三、仪器主要部分的精度分析	226	§ 11-5 红外线水分测定仪设计	236
§ 11-3 光栅单色仪的设计	231	一、红外线水分仪设计原理	236
一、仪器分辨率的计算	231	二、三波长红外线水分仪的设计	238
二、仪器波长精度的计算	232	参考文献	240

第一章 绪 论

§ 1-1 光学式分析仪器的组成和分类

在现代分析仪器中,光学式分析仪器占据了重要地位。在研究电磁辐射与物质相互作用的过程中,人们很早就发现,物质发射或吸收辐射的本领与物质的化学组成和结构有着密切联系。当辐射到达某一物质的表面时,辐射就与物质的原子或分子相互作用,出现辐射被透射、吸收、反射或散射等现象,而且这些现象随着物质性质的不同而有所不同。利用物质与光相互作用的现象,对物质成分进行分析的方法称为光学分析法。利用光学方法研究和分析物质成分、含量、结构以及某些物理特性的仪器称为光学式分析仪器。根据光的反射、折射、透射、散射、发射、吸收和偏振等原理可以构成一系列光学式分析仪器,如反射式分析仪器、折射式分析仪器、散射式分析仪器、发射式分析仪器、吸收式分析仪器和偏振式分析仪器等。从微观过程来看,当物质受到光的作用时,出现物质内能发生变化和内能不变化的两种现象。如果按此现象来划分仪器,可以把光学式分析仪器分成光谱仪器和非光谱仪器两大类。在光的作用下,如果物质的分子或原子内部能级发生变化,就会产生反映物质特性的特征光谱,利用这些光谱可以用来测定物质的组成和结构,对物质成分进行定性和定量分析。用以研究和测量这些光谱信息的仪器称为光谱仪器,例如测量发射光谱的摄谱仪、光电直读光谱仪;测量吸收光谱的紫外分光光度计、红外分光光度计等。而在光的作用下,如果物质内能不出现变化,只是引起光的传播方向或能量分布发生改变,此时不需要进行光谱测定同样也可以对物质成分和结构进行分析,这种用非光谱方法进行分析的仪器称为非光谱仪器。例如利用光的反射、折射、散射(非喇曼散射)、干涉和偏振等现象,制造出折射仪、浊度仪、散射仪、干涉仪和旋光仪等仪器。

光谱仪器通常由下列部分组成:①光源和照明系统;②分光系统;③接收和记录系统。其中分光系统是光谱仪器的核心部分,它是一个能够产生单色光的系统,由狭缝、准直镜、色散元件和成像物镜所组成,

如图 1-1 所示。光源 O 照明位于准直镜 L_1 焦点上的入射狭缝 S_1 ,从狭缝上每一点射出的光经准直镜后成为平行光,光束经过色散元件产生色散,使不同波长的光以不同的角度分开,然后经过成像物镜 L_2 ,将色散后的光束分别聚焦于焦面 FF' 上,形成入射狭缝的一系列单色象 S'_1 、 S'_2 、 S'_3 ……。这些按波长顺序排列的单色象总

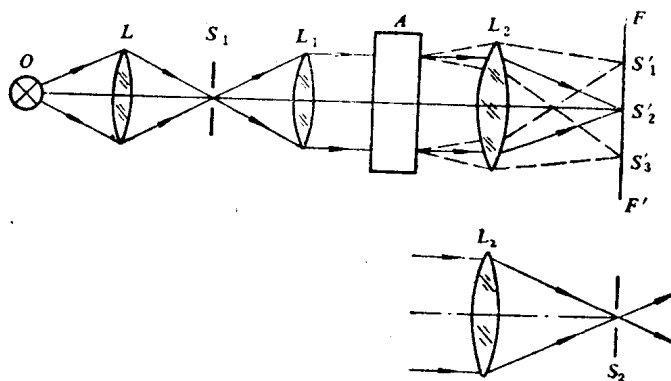


图 1-1 光谱仪器光学系统示意图

O —光源 L —聚光镜 S_1 —入射狭缝 L_1 —准直镜 A —色散元件
 L_2 —成像物镜 FF' —成像焦面 S_2 —出射狭缝

表1-1 电磁波谱的区域

波 谱 区 域	波 长 范 围	频 率 /Hz	波 数 / cm^{-1}
γ 射线	$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ nm}$	$3 \times 10^{20} \sim 3 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{10}$
X 射线	$1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ nm}$	$3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^9$
远紫外光	$10 \sim 200 \text{ nm}$	$3 \times 10^{16} \sim 1.5 \times 10^{15}$	$1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^4$
近紫外光	$200 \sim 400 \text{ nm}$	$1.5 \times 10^{15} \sim 7.5 \times 10^{14}$	$5 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$
可见光	$400 \sim 780 \text{ nm}$	$7.5 \times 10^{14} \sim 3.8 \times 10^{14}$	$2.5 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^4$
近红外光	$0.78 \sim 2.5 \mu\text{m}$	$3.8 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{14}$	$1.3 \times 10^4 \sim 4 \times 10^3$
中红外光	$2.5 \sim 50 \mu\text{m}$	$1.2 \times 10^{14} \sim 6 \times 10^{12}$	$4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^2$
远红外光	$50 \sim 1000 \mu\text{m}$	$6 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{12}$	$2 \times 10^2 \sim 10$
微 波	$10^{-1} \sim 10^2 \text{ cm}$	$1 \times 10^{12} \sim 3 \times 10^8$	$10 \sim 10^{-2}$
无线电波	$1 \sim 1000 \text{ m}$	$3 \times 10^8 \sim 3 \times 10^5$	$10^{-2} \sim 10^{-5}$

和就称为光谱。如果在成像焦面上放置照相底版或出射狭缝及光电接收系统，便可进行记录，组成不同类型的光谱仪器。

一般光谱仪器具有以下功能：①能够将光源发出的辐射分解成为单色光；②能够测量或记录光谱的轮廓和强度。仪器记录光谱的信息常用光谱图表示，通过光谱图表示出辐射波长与辐射强度之间的关系。从广义讲，各种电磁辐射都属于光谱，在电磁波谱中，波长从 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ cm}$ 的区域，习惯上称为光学光谱的范围，包括了远紫外光谱、紫外光谱、可见光谱、近红外光谱、中红外光谱和远红外光谱。其划分的波长区域见表1-1。直到目前为止，尚不能做到一台仪器能够工作在整个光学光谱范围。对于不同的波长区域，仪器需选用不同的光源、光学零件和接收元件，才能适用于所需要的光谱范围。

目前常用光谱仪器的种类很多，分类的方法也不统一。按光谱的种类可分为发射光谱仪器、吸收光谱仪器、荧光光谱仪器、喇曼光谱仪器等。按仪器工作的光谱范围可分为：

- (1) 远紫外(真空紫外)光谱仪 常用光谱范围 $10 \sim 200 \text{ nm}$;
- (2) 紫外-可见光谱仪 常用光谱范围 $200 \sim 1000 \text{ nm}$;
- (3) 可见光谱仪 常用光谱范围 $400 \sim 800 \text{ nm}$;
- (4) 紫外—可见—近红外光谱仪 常用光谱范围 $200 \sim 2500 \text{ nm}$;
- (5) 红外光谱仪 常用光谱范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$;
- (6) 远红外光谱仪 常用光谱范围 $400 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ 。

按仪器的色散原理可分为：

- ① 滤光片光谱仪;
- ② 棱镜光谱仪;
- ③ 光栅光谱仪;
- ④ 调制光谱仪。

按接收和记录的方式可分为：

- ① 看谱仪;
- ② 摄谱仪;
- ③ 光电式光谱仪。

非光谱仪器的分类方法，大多按其工作原理划分，如反射式分析仪器，折射式分析仪器，散射式分析仪器和偏振式分析仪器等。除此之外，光学式分析仪器按用途可分为实验室

用仪器, 生产流程用仪器, 野外地面用仪器和高空卫星载用仪器等, 各具有一定的特色。近年来, 随着各种新技术的发展, 出现许多新型仪器, 例如利用激光技术出现一系列激光光谱分析仪器; 利用调制技术发展了干涉调制光谱仪、栅格调制光谱仪、阿德玛 (Hadamard) 变换光谱仪; 利用光声效应建立了光声光谱仪以及其他具有特种用途的光学式分析仪器。

§ 1-2 光学式分析仪器的特点和应用

光学式分析仪器在近代物理、化学、生物学、医学、天文学以及现代工农业各个领域中都得到了广泛应用。一般说, 光学式分析仪器具有如下主要特点:

(一) 分析灵敏度高, 适宜作定性分析

在光谱分析中, 分析灵敏度有绝对灵敏度和相对灵敏度两种表示方法。绝对灵敏度表示能检出某元素所需要的该元素最少的重量, 而相对灵敏度则表示能检出的某元素在样品中最小的百分含量。例如发射光谱仪器的绝对灵敏度, 一般可达 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ g}$, 相对灵敏度可达 $0.1 \sim 10 \text{ ppm}$; 采用激光进行微区分析时, 绝对灵敏度可达 $1 \times 10^{-12} \text{ g}$; 采用石墨炉原子吸收分光光度计分析的绝对灵敏度可达 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-14} \text{ g}$ 。

(二) 操作简单, 分析速度快

采用光电式仪器, 自动化程度较高, 操作方便, 对许多样品可以不经任何处理直接进行测量, 一次测量可以同时分析多种组分。例如光电直读光谱仪, 在 $1 \sim 2 \text{ min}$ 内可对几十个元素进行分析, 适用于冶炼过程的炉前快速分析。

(三) 分析准确度高

分析准确度的涵义是指分析结果与真实含量的误差。光学分析法的准确度一般较高, 可符合定量或半定量分析的要求, 一般为 $1\% \sim 10\%$ 左右。发射光谱定量分析对低含量组分 (低于 1%) 测定要比高含量组分测定的准确度更高, 适用于微量及痕量元素的分析。

(四) 不损坏试样, 消耗样品少

光学分析法一般不损坏试样, 可以保持样品原状, 所需样品量也很少, 约有几毫克至几十毫克的少量样品, 就可以进行光谱全分析。

(五) 应用面较广, 适用范围广泛

光学式分析仪器适用于固体、液体或气体样品的测定, 适用于实验室分析, 也适用于生产流程中分析。内容包括定性分析、定量分析、结构分析、价态分析、状态分析、微区分析以及各种物理化学数据的测定。

光学式分析仪器在广泛的应用中, 也存在一定的局限性, 主要是在定量分析时, 要依靠标准样品的准确含量或预先对仪器进行标定, 这些标准样品一般需要化学分析方法或其他分析方法提供分析数据。因此在实际应用中, 要根据具体情况, 与其他分析方法相辅相成、取长补短、充分发挥仪器应有的作用。

近年来, 随着科学技术和工农业生产的发展, 光学式分析仪器的应用范围不断扩大, 对于新的分析要求, 仪器本身有着很大的适应性和发展潜力, 各种新型的现代光学式分析仪器不断地涌现出来, 使人们利用这些仪器解决了过去长期不能得到解决的问题。下面简单叙述光学式分析仪器在几个方面的应用。

1. 光学式分析仪器在物理学和化学中的应用

光学式分析仪器在物理学和化学的发展历史上曾起过非常重要的作用，它对人们认识宏观的宇宙世界和微观的原子世界作出了重大贡献。早在18世纪，牛顿发现的光谱现象，曾在物理学和化学的应用中取得惊人的成就。例如，当时利用棱镜分光镜陆续发现了尚未被人们发现的新元素铯、铷、铊、氢、铟和镓等。根据原子光谱的信息，从实验上证实了玻耳原子模型，并进一步了解原子内部的运动状况。随着高分辨率光谱仪器的出现，1925年根据谱线的精细结构，发现了在原子内电子除了围绕原子核运动之外，还存在另一种当时没有认识到的运动状态，提出了电子自旋运动。人们使用分辨率更高的仪器又进一步发现光谱的超精细结构。经过研究表明，在原子内部还有原子核效应，包括了核自旋效应和同位素效应。在研究分子光谱的规律中，光谱仪的分辨率达到 $10^9 \sim 10^8$ ，可以从实验上研究分子光谱的超精细结构。如果仪器分辨率达到 $10^9 \sim 10^{11}$ ，可以了解分子中电子的轨道运动和原子核自旋之间的磁相互作用。如果仪器分辨率再提高到 $10^{12} \sim 10^{15}$ ，则可以进一步研究分子中电子和原子核之间的弱相互作用，从而使人们揭开原子、分子内部世界的奥秘。

光学式分析仪器在化学中的应用是非常广泛的，它为化学各个领域提供了很方便的分析手段，它对化学组成、化学结构以及化学反应机理的研究有着十分重要的作用。诸如对未知物的剖析，对无机化合物和有机化合物的定性、定量测定，对化学反应过程的控制以及反应机理的研究都成功地解决了许多问题。仪器在红外区记录的光谱图被称为“分子指纹”，凭此指纹可以推断分子中存在的基团或键，确定分子的化学结构。仪器在紫外区的测量成为定量分析最有用的工具之一，不仅可用于测定微量组分，而且可以测定超微量组分，一般紫外-可见分光光度计的绝对灵敏度可达 10^{-7} g （或更低），相对灵敏度可达 $10^{-9} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。仪器在催化、高聚物、络合物、多组分混合物中的分析更具有独到之处，可以不受样品相态的限制，无论是固态、液态或气态都能直接测定，甚至对一些表面涂层、胶体也可直接获得光谱信息，成为近代分析化学、结构化学、表面化学中不可缺少的分析工具。

2. 光学式分析仪器在生物学和医学中的应用

微量元素在人体的生理机能上起着重要的作用。人体内大约含有三十多种的金属元素，如表1-2列出在血清、尿中所见到的金属元素，其中大部分为痕量。如果这些痕量元素有不足或过剩都将引起各种不同的疾病，所以在临床医学中不论从诊断或治疗角度，都需要对人体的体液或排泄物进行测定。在生化检验中，利用原子吸收分光光度计可以做到迅速、准确的定量分析。目前普遍采用紫外-可见分光光度计，荧光分光光度计以及新发展起来的临床生化分析仪、血液分析仪等，可以对生物中酶、氨基酸、蛋白质、核酸的结构和浓度，人体中的谷草转氨酶、谷氨酸脱氢酶、磷酸酶、胆固醇、白蛋白、胆红素、甘油三酯、尿素、葡萄糖等多种成分进行分析。样品用量只要 $1 \sim 2 \mu\text{L}$ ，并可自动进样连续监测或观察动力学反应。生物学中的微生物、生物细胞及活体细胞，目前也可以利用荧光探针显微分光光度计，微微秒激光光谱仪进行研究和分析。

3. 光学式分析仪器在工业和农业中的应用

光学式分析仪器在地质、冶金、石油、化工、制药和环保方面有着非常广泛的应用。在工业生产流程中作为监控和分析的重要手段，现已成为许多工业部门中不可缺少的分析工具。

在地质勘探中，发射光谱仪器为地质调查、普查找矿等工作起到了很大作用。目前可以定量分析的元素已达到60多种，例如对稀土元素的测定，解决了原来化学分析中难以测定的

表1-2 人体的元素含量

元素	元素在血清中的含量 w_M/ppm	尿	元素	元素在血清中的含量 w_M/ppm	尿
Li	0.01	—	Fe	0.8~1.6(男)	0.1~0.3mg/日
Na	3200	1000~5000mg/日		0.65~1.3(女)	
K	120~214	—	Co	0.00 007~0.017	0.001~0.007ppm
Mg	34~58	60~120mg/日	Ni	0.001~0.08	0.007~0.04mg/日
Ca	96~100	96~800mg/日	Cu	1.05~1.10	—
Sr	—	0.4mg/日	Zn	1.2	0.3~0.6mg/日
V	0.005	—	Cd	0.0 033	0.002~0.02ppm
Cr	0.03	—	Hg	—	<0.03ppm
Mo	—	0.01~0.03mg/日	As	0.04~0.2	<0.1ppm
Mn	0.01~0.02	0.04~0.07mg/日	Bi	0.02	—

项目。

在冶金工业中，可以分析矿物原料、中间产品和成品，从而对原料的选择、冶炼过程的控制以及产品质量的分类提供了可靠数据。例如在炼钢过程可以在炉前快速分析碳、硫、磷、锰、硅、硼、铬、镍等二十多种元素以及氢、氧、氮等气体，为提高钢的产品质量以及缩短冶炼时间起到了重要作用。

在原子能工业中，由于铀矿中含有铀的三种同位素 234 、 235 和 238 ，其中只有 235 才是所需要的材料。它们的化学性质和物理性质几乎完全相同，如果用通常的化学分析方法根本无法区分，而采用分辨率 $10^5 \sim 10^7$ 的光谱仪则可以把它们区分开来，成为同位素分离和测定同位素丰度所必需的工具。

在农业方面，农业的现代化要求现代科学技术服务于农业，各种现代分析仪器在农业中的应用已被人们所重视。在农业的科学研究和生产中，谷物的蛋白质品质育种工作是近代育种科学的主要内容之一。如测定蛋白质的含量可以利用紫外分光光度计在波长280、238nm处测量样品的吸光度来确定。蛋白质中赖氨酸、色氨酸、微量氮的含量可以在波长515~625nm处进行比色测定。水果、蔬菜中糖分及淀粉也可用比色计测定。在研究微量元素对植物的作用时，需要测定微量元素、二氧化碳以及活体中叶绿素的含量；为了保护人民的健康，需要对农药残留量、致癌毒物进行测定；还有对土壤、肥料及牲畜饲料的分析，都可利用紫外一可见分光光度计、近红外—红外分光光度计以及荧光、原子吸收、旋光分光光度计进行分析。目前利用遥感技术对于农业资源的普查、农作物长势及病虫害情况的观察，在资源卫星上也不可缺少地需要装备诸如多光谱扫描仪、红外分光计等各种光学式分析仪器。

§ 1-3 光学式分析仪器的发 展概述

光学式分析仪器的发 展是与人类社会的科学技术进步紧密相联系的，特别是在光学、精密机械、电子技术等学科的发展下，综合利用了各种先进技术而不断得到完善和发展。光学式分析仪器发展的历史，早在1666年牛顿利用三棱镜将太阳光分解为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等彩色图象，就开始建立了光谱实验的基础。1814年夫琅和费(J. Fraunhofer)利用简单的棱镜分光装置，第一次发现了太阳光谱中的吸收谱线，被称为夫琅和费谱线。1860年本生(R. Bunsen)和克希霍夫(G. Kirchhoff)研究了夫琅和费谱线以及火焰中钠蒸气

的吸收谱线，这是历史上第一次利用分光装置获得了有关物质成分的信息，从而建立了光谱定性分析的初步基础。在本世纪30年代，世界许多先进国家开展了光学式分析仪器以及光学分析方法的研究，最初是在目视仪器、摄谱仪器和棱镜分光的仪器方面得到了迅速发展。德、美、英、苏等国首先开始批量生产产品，逐步形成了光学式分析仪器制造业。第二次世界大战以后，随着无线电电子学、原子能、半导体等尖端技术的发展，在生产上对于快速分析、超纯分析、微量分析提出了更高的要求，促使仪器采用最新技术，提高仪器性能。譬如，仪器采用光电技术，出现了许多自动化光学式分析仪器。50年代以后，国外的光栅刻划技术逐步成熟，各种光栅分光仪器相继问世，并且很快形成各种系列化产品，如光栅紫外分光光度计、光栅红外分光光度计、光电直读光谱仪等。

在国内，光学式分析仪器的制造业发展非常迅速，50年代初期开始生产目视光度计，1958年由中国科学院长春光学精密机械研究所研制了我国第一台中型石英棱镜摄谱仪、大型棱镜摄谱仪，接着研制了棱镜单色仪和自动记录棱镜红外分光光度计等。随后，在上海、北京、天津等地的工厂又研制和生产了其他多种的实验室用分析仪器和生产流程用分析仪器。目前国内光学式分析仪器的生产已初具规模，中、低档的仪器品种较多，产量较大，有些仪器的性能达到了国外同类产品的水平。但是种类还不够齐全，需要继续努力向前发展，才能更好地适应国家建设的需要。

近20年来，由于计算机、微电子、激光、光电器件等技术的迅速发展，为光学式分析仪器的发发展开拓了崭新的局面。经典的仪器不断更新换代，许多新品种的仪器日愈涌现，其发展的趋势大致有如下几个方面：

① 利用现代最新技术提高仪器的分析灵敏度、准确度和分辨率，以满足分析中不断提出的更高要求，创造出新型仪器。如开展新型光源，等离子体光源，激光光源，高分辨率光谱仪器；可调谐激光光谱仪器等方面的工作。

② 通过微电子、计算机、光导纤维等新技术的应用，简化仪器操作，实现实时分析。仪器向着自动化、智能化方向发展。如出现各种计算机化光学式分析仪器，多通道遥控光学分析仪器等。在工业生产流程中实现分析过程自动化。

③ 综合利用各种新技术，使仪器传递光谱信息实现最优化，经过一次测量，可以获得被测物质的更多信息。如干涉调制光谱仪比经典光谱仪同时兼顾了光强和分辨率的优点；利用光声效应的光声光谱仪，可以分析不透明的多种物质，弥补了一般分光光度计的不足。

④ 不同分析方法互相渗透，采用多机联用，发展具有多种功能的分析仪器。如气相色谱仪与红外光谱仪联用，气相色谱仪与荧光光谱仪联用，气相色谱仪与喇曼光谱仪联用等。

⑤ 开辟新的应用领域，促进新的分析方法发展。例如，光学式分析仪器在大气监测、临床生化、生产自动流程以及其他工农业中的新应用。

第二章 光的辐射及其与物质的相互作用

§ 2-1 电磁辐射的性质

电磁辐射是一种以巨大速度通过空间传播的能量。人们常见的光就是电磁辐射的一种形式,除了这种可见光以外,还有人们看不见的紫外光、红外光、 x 射线、 γ 射线、微波、无线电波等,都是电磁辐射的不同形式。

电磁辐射具有波动的性质也具有粒子的性质。电磁辐射的传播是一种波,它遵守麦克斯韦波动方程式。可以用波长、速度和频率等参数来描述。波长是指波在传播路线上具有相同振动位相的相邻两点之间的距离。波长用 λ 表示,波长的单位用长度单位表示,可以是: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

$$1\text{ m} = 10^2\text{ cm} = 10^3\text{ mm} = 10^6\mu\text{m} = 10^9\text{ nm}$$

频率常用 ν 表示,它是指单位时间内振动的次数。频率的单位为赫兹(Hz),波长与频率之间的关系为

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2-1)$$

式中 c 是电磁辐射在真空中的传播速度,其值为 $2.997925 \times 10^8\text{ m/s}$ 。

电磁波也常用波数来描述。波数用“ $\bar{\nu}$ ”表示,它是指在单位长度内波的数目,波数的单位常用厘米 $^{-1}(\text{cm}^{-1})$ 表示,波数与波长的关系:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2-2)$$

根据波的粒子学说,认为光是由粒子所组成。光的粒子具有能量,物质吸收或发射的辐射能量是不连续的,这种能量的最小单位称为“光子”或“光量子”。实验证明,光子的能量与光的频率成正比。即

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2-3)$$

式中 E ——光子的能量;

ν ——光的频率;

h ——普朗克常数,其值为 $6.63 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$ 。

从公式(2-3)看出,不同波长的光子具有不同的能量。波长愈长,光子能量愈小;波长愈短,光子能量愈大。因此,在光与物质相互作用下,如果已知物质由一种状态过渡到另一种状态物质内能变化 ΔE ,则由上式可计算出相应的辐射波长,反之,已知辐射波长可以计算出物质内能的变化,确定物质内部结构,从而建立了各种相应的分析方法。

§ 2-2 光与物质的相互作用

当光照射在物质的表面时,将与物质的原子或分子产生相互作用,这种相互作用的性质与光的波长及物质的性质有关。通常出现光的透射、反射、折射、散射、发射、吸收和偏振

等现象。例如,物质受到光的作用,会将光的能量转移到物质内部,使构成物质的原子或分子从一个能级转移到另一个能级。这种现象称为能级跃迁。在能级跃迁过程中往往又会以光的形式吸收或发射一定的能量,出现吸收或发射光谱。由于各种物质具有不同的能级数目和能级间的能量差,所以,它们吸收或发射光的频率也不相同,出现反映物质特性的各种特征光谱。下面我们讨论几种光与物质相互作用产生的现象。

一、光的透射

光通过介质时,一部分光被介质吸收,另一部分光被散射,剩余的部分按原来的传播方向继续前进,自介质出射的光就是透射光。如果入射光的光强保持恒定,介质愈透明,被介质吸收的光愈少,则透射光愈大。反之,透射光则减小。在透明介质中,如果介质的粒子很小(例如离子、原子或分子等),光束通过介质时,将继续保持原来的传播方向,在其他方向不会有明显的传播。但是如果介质的粒子较大(例如聚合物分子、胶体微粒等),则光束一部分保持原来的传播方向,另一部分将沿其他方向传播而形成散射。

光通过透明介质时,可以观察到它的传播速度比在真空中的速度要小,而且速度与介质的原子、离子或分子的种类和浓度有关。不同频率的光在介质中的传播速度不会完全相同,但是同一频率的光通过透明介质后,光的频率不会发生变化,只是传播速度变慢或者光强减弱。

二、光的折射

光从一种透明介质进入另一种透明介质时,光束前进的方向突然发生改变,这种现象称为光的折射。光的折射可以用介质的折射率进行量度,

$$n_i = \frac{c}{v_i} \quad (2-4)$$

式中 c ——光在真空中的传播速度;

v_i ——频率为 i 的光在介质中的传播速度;

n_i ——介质对频率为 i 的光束相对于真空的折射率。

从上式可以看出,折射率与介质的性质和入射光的频率有关。

如果某一频率的光,从一种透明介质进入另一种透明介质时,那么根据折射定律可得出,

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin i}{\sin \beta} \quad (2-5)$$

式中 n_1 和 n_2 分别为两种不同介质的折射率; i 和 β 分别为光束的入射角和折射角。因此,光的折射不但与介质的折射率有关,而且与光束的入射角也有关。

三、光的反射

光经过不同折射率的两种介质界面时,将发生反射现象。在反射过程中,反射的光通量与入射的光通量之比称为反射系数。它与介质的光传播特性和光束的入射角有关,对于垂直入射于界面的光束,反射系数表示为

$$\rho = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (2-6)$$

式中 n_1 和 n_2 为两种介质的折射率。可以看出,反射系数随着两种介质折射率差值的增大而增大。此外,光的反射还与介质表面的光滑程度有关,介质表面愈光滑,则反射系数也愈

高。

四、光的散射

当光束通过某一介质时,由于介质中的颗粒使光束除按原来前进的方向传播外,还有一部分光向各个方向传播,这就是散射现象。散射光的强度与介质中的颗粒大小、数量、形状、颗粒和介质的相对折射率以及光的频率都有密切关系。如果介质中的颗粒大小与光的波长相接近,颗粒的折射率又与周围介质的折射率不同,如胶体溶液、聚合物悬浮液等混浊介质,它们引起的散射光较强,散射光的强度大约与波长的平方成反比,此类散射称为丁特爾 (Tyndall) 散射。如果介质中颗粒比光的波长小得很多,通常是均匀介质中原子或分子,它们引起的散射强度较微弱,散射光的强度与波长的四次方成反比,并与原子或分子的大小有关,此类散射称为分子散射。例如大气中的分子或微粒散射太阳光使天空呈现蓝色,就是由于可见光短波部分有较强散射的缘故,才使天空出现蓝色。

无论是丁特爾散射还是分子散射,若其散射波长与入射光的波长相同,此类散射统称为瑞利散射。另外还有一种散射,在散射过程中,如果散射光的波长发生了变化,散射光的频率有可能低于或高于原来入射光的频率,这是由于分子发生极化作用时,产生了分子振动和转动能级的跃迁,此类散射称为喇曼 (Raman) 散射。由喇曼散射产生的光谱称为喇曼光谱,喇曼光谱的强度非常微弱,一般为入射光的 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 。由于喇曼光谱的激发光源大多是可见光(如一些激光光源),因此,我们通过喇曼光谱可以在可见光区域内研究分子的振动和转动光谱。

五、光的发射

如果物质受到某种形式的能量激发,例如用电能、热能、激光或用高速粒子轰击等,使组成物质的粒子从基态跃迁到较高能态,当受激的粒子从高能态回到低能态或基态时,往往以光的形式释放出多余的能量,这种现象就是光的发射。粒子被激发到不同的高能态所需的激发能是不同的,受激粒子的能级跃迁也不是随便在两个能级之间可以产生的,跃迁是遵循一定的选择定则。很明显,发射光的频率等于:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{\Delta E}{h} \quad (2-7)$$

式中 E_2 和 E_1 分别表示激发态能量和较低能态或基态的能量; h 为普朗克常数。

物质中不同组分所具有的 ΔE 值不同,因而发射光的频率也就不同。发射光的频率和强度与物质的组成和浓度存在着特定的关系。因此,我们通过测量和研究发射光谱的特征辐射及其强度,可以对物质进行定性和定量分析。

六、光的吸收

当光通过某些透明物质时,其中某些频率的光将会被选择性地吸收,光的能量转移到物质的原子或分子中去,这种现象称为光的吸收现象。由于原子、分子或离子具有不连续的、数目有限的量子化能级,因此物质只能吸收与两个能级之差相同或为其整数倍的能量,也即是只能吸收某一特定频率的光。不同物质所具有的能级数目和能级之间的能量差都不相同,它们对光的吸收情况也就各不相同,所以利用吸收光谱可以表征物质的特性。吸收光谱的类型与光的波长、吸收物质的组分、物理状态以及激发状况都有关系,可分为原子吸收、分子吸收和磁场诱导吸收等类型。

当吸收物质处于基态原子时,只能吸收某一特定频率的光,由此产生的吸收光谱称为原

子吸收光谱。因此原子吸收光谱都是由数目有限的很窄的吸收峰所组成,光谱结构较为简单。而分子吸收光谱是物质分子所产生的吸收光谱,由于分子内部具有许多电子能级、振动能级和转动能级,这些能级变化的复杂性决定了分子吸收光谱更为复杂。通常,物质吸收光以后,随着吸收光谱的产生还会出现一些现象,一种是以热的形式将能量释放出来,有时也因热量太小而不能被觉察出来。另一种是以光的形式释放能量,重新发射光出来,一般发射光的波长较比原来所吸收的波长为长,此种现象称为光致发光。最常见的光致发光现象是荧光和磷光,荧光是在光照停止后几乎立即消失,激发态寿命约在 $10^{-9} \sim 10^{-6} \text{ s}$ 。而磷光则能持续一段时间,其寿命约为 $10^{-3} \sim 10 \text{ s}$ 。磁场诱导吸收是在强磁场的作用下,使电子或原子核产生附加的能级,它们的跃迁只能由吸收长波的辐射如无线电波或微波而引起,所产生的跃迁现象被称为顺磁共振或核磁共振,它们不属于光学分析法的范围。

§ 2-3 光的吸收定律

光的吸收定律是研究光吸收内在规律的基本定律,也是作为吸收光谱定量分析的理论依据。早在1729年和1768年分别由布给(Bouguer)和朗伯(Lambert)提出了光的吸收与吸收介质厚度之间的关系,被称为朗伯定律。1852年比耳(Beer)又提出了光的吸收与吸收介质浓度之间的关系,被称为比耳定律。这两条定律合并称为朗伯一比耳定律或称为光的吸收定律。下面我们进一步讨论这些定律的含义以及它们的数学表达式。

一、朗伯定律

朗伯定律表明:如果一束单色光照射在均匀介质上,当介质中吸光物质的浓度固定时,则均匀介质对光吸收的程度与均匀介质的厚度成正比。

当单色光束照射到均匀介质上,将出现一部分光被介质表面反射,一部分光被介质吸收,另一部分光透过介质。如果原来入射光强度为 I_0 ,反射光强度为 I_r ,吸收光强度为 I_a ,透射光强度为 I_t ,则

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad (2-8)$$

由于反射光的强度一般很小,如果测量采用液槽盛装的样品,则液槽表面的反射光可用对比测量方法抵消其影响,此时可将式(2-8)改写为:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (2-9)$$

此式表明,当入射光强度 I_0 保持不变时,吸收光的强度 I_a 愈大,则透射光的强度 I_t 就愈小。反之,吸收光的强度愈小,则透射光的强度就愈大。透射光强度 I_t 与入射光强度 I_0 的比值称为透射率或透光度。常用百分率数值表示:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \times 100\% \quad (2-10)$$

当透射率 T 值增大时,表示该物质对光的吸收程度减小。如果选取透射率的倒数的对数值定义为吸光度,用符号 A 表示:

$$A = \lg \frac{1}{T} = -\lg T \quad (2-11)$$

吸光度愈大,则表示该物质对光的吸收程度也愈大。透射率与吸光度都是用来表示入射光被吸收程度的一种量度。它们之间可以根据式(2-11)进行换算。