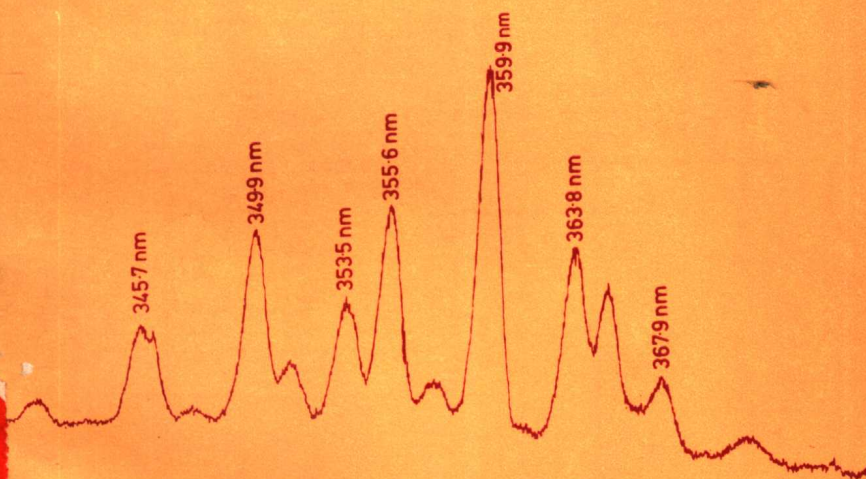


高等学校教学参考书

分析火焰光谱学原理

[德]C. Th. J. 阿尔克梅德、R. 赫尔曼 著



地质出版社

高等学校教学参考书

分析火焰光谱学原理

[德]C Th J 阿尔克梅德 著
R 赫 尔 曼

林守麟 寿曼立 译
徐培芳 校

地质出版社

**FUNDAMENTALS OF
ANALYTICAL
FLAME SPECTROSCOPY**

C Th J AEKEMADE and R HERRMANN

Translated from German by

R Auerbach and Paul T Gilbert Jr

JOHN WILEY & SONS

New York, 1979

分析火焰光谱学原理

〔德〕C Th J 阿尔克梅德、R 赫尔曼 著

林守麟 寿曼立 译 徐培芳 校

地质矿产部教材编辑室编辑

责任编辑：之的

地质出版社出版

（北京西四）

地质出版社印刷厂印刷

（北京海淀区学院路29号）

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：850×1168 印张：10¹/₄ 字数：265,000

1984年5月北京第一版·1984年5月北京第一次印刷

印数：1—3,540册 定价：1.70元

统一书号：15038·教177

译者序

本书译自C Th J Alkemade and R Herrmann, Fundamentals of Analytical Flame Spectroscopy一书, 该书以独特的风格把火焰光谱分析作为化学分析的通用方法对其基本原理进行广泛而全面的讨论, 特别是讨论了对化学分析有意义的物理及物理化学基本原理, 而这些恰是一般书籍所较易省略的。由于火焰光谱分析中的三个分支——原子发射、原子吸收和原子荧光, 在理论和仪器方面都有很多共同之处, 该书把三者结合起来, 统一讨论它们的共同方面, 避免了不必要的重复, 这是该书的另一特点。

书中列出了大量的参考资料和图表, 特别是所选录的原子和分子光谱图, 这些材料肯定对读者是有一定参考价值的。书末的“术语汇编”汇集了火焰光谱学中的名词的较明确的定义, 对从事火焰光谱分析的人员避免使用含混不清或往往互相混淆的名词是有帮助的。

本书可供从事火焰光谱分析的人员、在该领域或相邻领域中从事研究的人员和高等学校化学分析专业师生参考。

本书第1—5章, 第8—9章和“术语汇编”由林守麟翻译, 第6—7章由寿曼立翻译。由于我们的水平有限, 错误和不当之处在所难免, 诚望读者批评指正。

译者

前 言 (节译)

火焰光谱分析是一种简单、快速、通用的定量化学分析的物理方法。这种方法已很成熟，而且被广泛应用于溶液中（通常是）金属元素的分析。把溶液喷雾到火焰中使溶剂和溶质蒸发和分解。火焰中元素的发射光谱、吸收光谱或荧光光谱的特征线（或带）的强度可作为其溶液浓度的量度。火焰光谱分析有三个主要分支：火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析。在原子吸收光谱分析中，电热装置也开始取代火焰作为把样品“原子化”的一般方法。

在这个领域中，许多书籍只讨论上述分支中的一个或两个。其中不少书籍对仪器和方法方面以及在不同材料中各种元素的实用分析的特性方面有很详细的叙述；而对基本物理及物理化学原理则只作简要的讨论。

本书把火焰光谱分析作为化学分析的通用方法来对其基本原理进行广泛和全面的讨论。本书不拟作为孤立的原子光谱学或燃烧研究课题的教科书；它只讨论对化学分析有意义的基本原理。本书主要讨论应用火焰与气动雾化器相结合作为蒸发和激发液体样品的方法。然而，所讨论的许多基本性质和一般规律也适用于非火焰原子化器，在这方面本书也偶有提及。不论是带有金属蒸气或不带金属蒸气的火焰均被长期研究过，它们是人们最了解的光源之一。在其它科学技术领域中对火焰的强烈兴趣也大大有助于这种了解。此外，在火焰光谱分析中碰到的现象也往往激起具有重要意义专门研究工作。

火焰光谱分析是一种用已知成份的参考样品来作校正的相对方法。乍一看来，这种方法似乎很简单易行，因为一从理论上说一只要光信号和溶液浓度之间的关系是重现的和确定的，这就够

了。至于对样品的转化以及对在火焰中各种过程和反应的理论上的理解,则不一定是进行正确化学分析的先决条件。但是,如果对这些不加注意的话,在分析过程中就往往会产生各种各样的干扰和复杂性,导致巨大系统分析误差。要单凭经验来克服这些困难,也就是说,不借助于理论上的理解,那么就需要对每一分析任务和每一种仪器都作冗长的、初步的可能误差试验。其最终分析步骤将会过分繁琐,且应用范围很有限,因为一个没有基本原理知识而去制定分析方法的分析人员容易忽略一些重要的问题,而产生误差的原因对他来说将仍是含糊不清的。

但一个对火焰光谱学方法的基本原理相当熟悉的分析人员就能胸有成竹地、更有效地去处理他所碰到的分析问题。他将容易领悟各种复杂的可能误差来源,因为坚实的理论基础能使他较容易对这些误差来源进行分类和检查。

这样,他就能更好地判断在别的实验室条件下制定出来的分析步骤能否运用于本实验室,以及能适用到什么程度。他有可能预料哪些数据或量值是可取的,还有哪些问题应予注意,哪些问题可以忽略。而且他似乎不会把自己仪器的特点和问题说成是一般性的。

深入地了解物理和化学基本原理也将对于寻找在灵敏度、准确度、检出限、分析曲线形状、干扰消除等方面的最佳操作条件提供指南。为更好地了解关于金属质点在火焰(以及相应的热一气系统)中的过程所作的不懈努力大大地促进了分析方法的改进,甚至发展新的分析方法。对火焰中金属原子与高强度可调激光场相互作用的最新研究就是一个明显的例子。本书引入了在原子光谱学、碰撞物理学、化学动力学和燃烧学中的一些基础研究的有关结果。

本书的目的在于使从事分析工作的人员对火焰光谱分析的理论有充分的理解。同时供在本学科和邻近学科中从事研究的人员作为“科技现状”报导和参考资料来源。本书头两章对大学生、刚从事分析的人员和非专业人员来说是入门导论;这将有助于他

们更好地掌握以后各章所讨论的课题在分析方面的意义。要了解这两章,具备一般分析人员学过的物理和物理化学知识就够用了。那些对理解课题内容起重要作用的基础知识将加以反复叙述并用简单的例子阐明。对第五章的解离和电离平衡和第六章的原子和分子光谱都特别加以反复讨论。

本书的着重点主要放在讲清楚基本物理原理和基本规律上。避免深入的数学推导和理论或实验数据的详尽陈述,因为它们会掩盖基本原理。人们往往会高估数学计算或个别实验结果的有效性,因为它们通常是对理想状态或特定条件来说的,而实际上这些条件很难达到。

火焰光谱分析的三个分支(发射、吸收和荧光)在理论和仪器两方面都有很多共同之处。在这里它们是放在一起讨论的,就是说,在同一章中把它们密切地联系起来或明确地并列起来,我们认为这样做它们的特点和局限性就更为突出了。此外,统一讨论它们的共同方面可避免不必要的重复。

熟悉火焰光谱分析和原子光谱分析文献的人都会认识到本书所列的参考材料(近1000份)并不是完尽的。我们只列出了那些本书已提到的或具有普遍重要性的项目(诸如图集和表,书目提要,书籍或会议录;见参考目录1—153)。本书也引入一些用于支持某些论点和陈述,或评价某原著的文章,甚至仅仅作为补充读物的参考文献。参考材料的选择多是随意的,不能说是评价的结果,对参考材料的选择并不一定意味着本书作者完全同意其内容。不管怎样,我们认为所列参考资料包括了1978年以前发表的大部份重要文章

我们毫不犹豫地列出了一些较老的参考文献,虽然看来可能是过时了。从六十年代中期开始,原子吸收光谱分析飞跃发展,在此期间发表了几篇被认为是原始工作的文章,但事实上它们只是重复较早期(未知)的火焰发射光谱分析的工作而已。

为了扩大本书的普遍用途,我们在附录中加进了一个有49幅光谱图的图集和一个在火焰中可观测到的7000条谱线和谱带的波

长表, 以及一个范围广泛的术语汇编(附相应的德文名词)来解释在火焰光谱分析中常用的理论上和实用上的名词。最后, 但并非最不重要, 书后的广泛而又详细的索引亦能帮助读者有效地使用本书作为工作的参考。

我们用的术语完全采用1976年 IUPAC 所推荐的在火焰光谱分析及与之有关的非火焰法方面的国际通用的命名。我们希望这将会促进火焰光谱学家对一致的、明确的和清楚的术语的普遍接受。过去, 对同一概念应用不同的甚至容易误解的几个术语, 曾经引起混乱。为帮助读者鉴别较老的目前已弃之不用的名词, 我们把它们也收集到汇编中。

..... (以下略)

C Th J Alkemade

R Herrmann

目 录

译者序	I
前言	VI
1. 导论	1
1.1 光谱化学分析	1
1.2 仪器	3
1.3 能用火焰光谱法分析的元素	5
1.4 火焰光谱法与化学法的比较	5
1.5 火焰发射和火焰原子吸收光谱法的比较	7
1.6 火焰法与非火焰法的比较	9
第一章的专门参考文献	9
2. 历史	12
2.1 火焰发射光谱法 (FES)	12
2.1.1 火焰发射光谱定性分析	12
2.1.2 火焰发射光谱定量分析	12
2.1.3 火焰发射光谱法	13
2.1.4 干扰	14
2.2 原子吸收光谱法 (AAS)	14
2.2.1 定性观测	14
2.2.2. 背景光源	15
2.2.3. 原子吸收分光法	15
2.3 原子荧光光谱法 (AFS)	16
2.4 特殊火焰和非火焰法	16
第二章的专门参考文献	17
3. 火焰	20
3.1 火焰的功能	20

3.2 火焰温度	21
3.3 火焰的分类	25
3.4 预混合火焰的构造	27
3.4.1 初级燃烧区	28
3.4.2 中间区	32
3.4.3 次级燃烧区	35
3.4.4 火焰的层流性, 火焰的发射噪音	38
3.5 非顶混合紊流火焰的结构	40
3.5.1 初级燃烧区	40
3.5.2 中间区和次级燃烧区	41
3.5.3 喷雾对火焰性质的影响	43
4. 分析物的气动雾化, 脱溶剂和挥发	45
4.1 导言	45
4.2 抽吸	45
4.3 雾化	48
4.3.1 雾化过程	48
4.3.2 雾滴大小分布	50
4.3.3 气流, 表面张力和粘度的影响	51
4.3.4 雾滴的复合	52
4.4 脱溶剂	53
4.4.1 进入火焰前的脱溶剂	53
4.4.2 火焰中的脱溶剂	56
4.5 干气溶胶的挥发	59
4.6 雾化效率, 脱溶剂百分率及挥发百分率	64
4.6.1 定义	64
4.6.2 室式雾化器的雾化效率	65
4.6.3 直接注入燃烧器的脱溶剂百分率	69
4.6.4 挥发百分率	70
5. 火焰中分析物的解离和电离	75
5.1 导言	75
5.2 分子的解离	76

5.2.1 质量作用定律	76
5.2.2 含雾化溶液成分的分子化合物	78
5.2.3 含火焰气体成分的分子化合物	80
5.2.4 对解离平衡的偏离	85
5.3 电离	89
5.3.1 沙哈 (saha) 方程	89
5.3.2 对沙哈平衡的偏离, 电离机理	94
6. 辐射的发射、吸收和荧光	99
6.1 导言	99
6.2 发射和吸收光谱	100
6.2.1 原子的线光谱	100
6.2.2 分子的带光谱	106
6.2.3 连续光谱	110
6.3 谱线变宽	111
6.4 原子线的热辐射强度 (无自吸)	115
6.5 原子吸收的强度	119
6.5.1 定义, 比尔-朗伯 (Beer-Lambert) 定律	119
6.5.2 单色辐射的吸收	122
6.5.3 连续辐射的吸收	126
6.6 自吸和自蚀, 谱线自蚀法	130
6.6.1 自吸	130
6.6.2 自蚀	136
6.6.3 测量温度的谱线自蚀法	139
6.7 激发机理和化学发光	141
6.7.1 通过吸收光子的激发 (光子激发)	141
6.7.2 碰撞激发	142
6.7.3 化学发光	143
6.7.4 发生热辐射和非热辐射的一般条件	148
6.8 原子荧光	152
7. 火焰的背景发射和背景吸收	160
7.1 导言	160

7.2 背景发射	162
7.3 背景发射的激发机理	165
7.4 背景吸收	167
8. 分析曲线的形状	169
8.1 引言	169
8.2 火焰中分析元素浓度和溶液浓度的关系	171
8.3 发射信号与火焰中原子浓度的关系	175
8.4 吸收信号与火焰中原子浓度的关系	178
8.5 荧光信号与火焰中原子浓度的关系	182
9. 共存物干扰的分类	189
9.1 引言	189
9.2 根据作用机理的分类	191
9.2.1 概述	191
9.2.2 空白干扰	192
9.2.3 非专属性干扰	195
9.2.4 专属性干扰	196
9.2.5 气相中的专属性干扰	197
9.2.6 凝相中的专属性干扰	199
9.2.7 结束语	203
9.3 根据共存物性质的干扰分类	204
9.3.1 概述	204
9.3.2 阳离子和阴离子的干扰	205
9.3.3 酸干扰和盐干扰	205
9.3.4 有机物的干扰	206
9.4 通过实验识别干扰	208
附录一 光谱图	210
附录二 波长表	256
表 6 按波长排列的火焰光谱(单独发射线作了删节)	259
术语汇编	269
参考文献	293

1. 导 论

1.1 光谱化学分析

在获得所需能量后，每个气态自由原子都能发射一定波长或频率的辐射。所发射的不连续的波长在光谱中表现为暗背景中的亮线，这些亮线就表征这个特定的原子，这个事实便是原子发射光谱（AES）定性分析的基础。每个自由原子亦能在不连续的波长处吸收入射辐射，吸收波长（在光谱中表现为亮背景中的暗线）同样可表征该原子。这就是原子吸收光谱（AAS）定性分析的基础。由于发射光谱中实际上只有共振线（见术语汇编）^①才能被吸收，所以吸收光谱的谱线要比发射光谱少。

原子荧光也可用于光谱化学分析。在这种方法中，原子在它们的特征波长（共振线）处吸收入射辐射，但不直接观测吸收本身。在一个短暂的时间后有些原子重新发射所吸收的能量。由外界辐射诱导产生的这种原子发射称为原子荧光，它是原子荧光光谱（AFS）定性分析的基础。

对于一条特定的谱线，在空间的一定体积中，同种原子的总发射、吸收或荧光的强度是所观测空间的体积中自由原子数的量度，因而也是它们在这个体积中的浓度的量度。如果用适当的方法，例如用气动雾化器（见汇编）把溶液状态的分析样品送入观测空间，使其稳定地蒸发和解离，那么，只要方法能进行校正，则总发射、吸收或荧光的强度也是原始样品中该元素浓度的量度。这就是原子光谱定量分析的基础。

① 以后简称汇编

如果在观测空间中存在的分析元素（所要测定的元素）在气相中大部份或全部结合为分子或原子团而不呈自由原子状态，则其任一发射或吸收谱带（见汇编）原则上都可用于光谱化学分析。但气相中分子吸收远弱于原子吸收（见 § 6.2.2），因而大大地限制了分子吸收光谱分析的应用。同理，火焰分子荧光光谱亦无分析意义，相反，在火焰发射光谱分析（FES）中却有许多分析方法是利用分子发射的。

若要产生原子发射或原子荧光，原子的最外层电子必需首先获得能量跃迁至较高能量的轨道上（见 § 6.2.1）。这个过程称为激发，这时原子进入激发状态。原子能从较高（能量较大）轨道跃迁回能量较低的轨道，同时发射出能量量子化的辐射（光子）。在最简单的情况下，原子跃回最低能态，即基态。相反地，若要产生原子吸收，基态原子必须从入射辐射中获得能量，使电子跃迁至较高轨道。随后电子把从辐射中吸收的能量释放到周围环境中，但通常不以辐射的形式而以其它形式放出，例如通过与火焰分子碰撞以振动能形式放出。这样，吸收的光子便以热的形式损失掉，入射辐射就被减弱。在AFS中则利用吸收了光子的激发原子能跃回基态并向各个方向重新发射光子这一事实。荧光强度依赖于激发态原子因发射光子而去活化的机率，而不是因与原子的碰撞。这种碰撞称为猝灭碰撞，因为它能使荧光猝灭。

在原子光谱分析中这三种方法都可使用火焰（见第3章）把试样转化为原子蒸气，这个过程称为原子化（见汇编）。也就是说，在火焰中物质被蒸发和解离（见第4和第5章）。在发射法中火焰提供的能量还用于原子的激发（见第6章）。火焰还可用其它装置如电炉、电弧和火花等取代。不过，在实际工作中，火焰方便而普及，因为它的形状、体积和温度都容易重现和保持恒定，而且它们几乎不受引入样品的影响。

火焰光谱定量分析基本上是一种能进行校正以测定样品中元素浓度的相对方法。校正是用成份已知的参考样品（见汇编和第8章）来进行的。若样品全部消耗，则总样品中分析元素的量

(例如以毫克表示)通过发射或吸收信号的时间积分来获得,并加以适当的校正。但实用上通常只需求样品中分析元素的浓度(例如以毫克升⁻¹表示)。其浓度是在恒速(例如以毫升分⁻¹表示)引入样品溶液的条件下,由发射、吸收或荧光的固定强度求出。

一般来说,火焰光谱分析只给出元素浓度或量的信息,而不问元素在样品中的化学键。然而在特殊情况下,它也可以提供关于化学键和所结合的阴离子的信息。

1.2 仪器

图1是用AES、AAS、AFS进行火焰光谱分析的基本仪器图解。图的上部表示样品溶液被雾化后进入火焰,溶剂在其中进行蒸发。脱溶剂后的盐粒熔融和蒸发,蒸气解离为自由原子,最后被激发而发光、发射的光(通常是经过调制的,例如被切光器周期地遮挡,见汇编)用光谱仪器和其它不必要的光谱部份分离,然后进行光电测量。如果光电流很弱,则用交流放大器来放大。

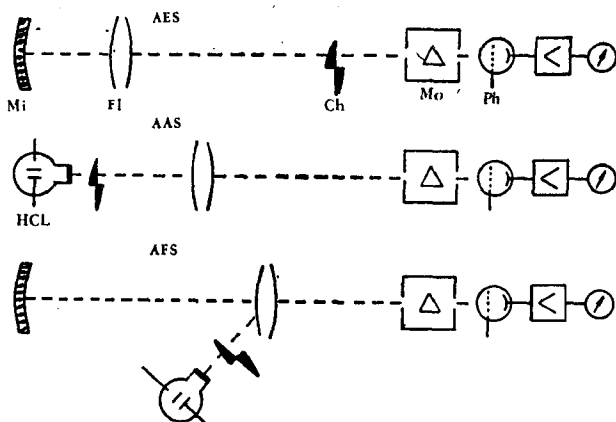


图1 用火焰发射(AES)、原子吸收(AAS)和原子荧光(AFS)光谱法进行火焰分析的仪器。Mi-反射镜; Fl-火焰; Ch-切光器; Mo-单色器; Ph-光电管; HCL-空心阴极灯

原子浓度越大，发射越强，指示仪表的偏转越大。

在吸收法中（图1的中部）步骤是相同的，但需要一个所谓的背景光源。它通常是空心阴极灯，其阴极由与分析元素相同的元素组成。让我们拿镁作为例子。镁在空心阴极灯中被放电所激发而发射若干谱线。其辐射通过火焰进入光谱仪器，在其中分离出灯所发射的共振线，然后用光电法测定其强度。在恒定的灯电流下，将表头读数调到100%透过率（零吸收值；见汇编）。现在若将含镁的样品溶液雾化，则自由镁原子将出现在火焰中，它们将在一定程度上减弱背景光源的共振线（原子吸收）。表头不再指示100%透过，而是指示较小的数值，这要看镁的浓度而定。在火焰中同时产生的镁的热（原子）发射可用多种方法来抑制。其中的一种方法是将灯的辐射在进入火焰前加以调制，配合使用一个交流放大器，这样，没有经过调制的火焰发射便不会被检出。

原子荧光（图1的下部）在分析上的应用没有原子发射或原子吸收那样来得普遍。正如在AAS中一样，原子荧光使用一个辅助光源——所谓的初级光源，在原子的共振频率处把它们激发。它们便发射荧光（次级）辐射，这些辐射，特别是紫外共振线，要比它们的热辐射强得多。在原子吸收法中当然也产生荧光，但与背景光源的强度相比，它的强度一般可以忽略，因为（i）在AAS普遍使用的光源中再发射的机率一般很小，（ii）再发射没有方向性，而是各向同性。在AFS中常常从提高再发射机率的观点来选择火焰气体（见§6.2）。在荧光的分析应用中（图1的下部），与吸收光谱法相反，初级光源辐射斜向进入火焰，不到达光电检出器，用与发射法同样的办法来测量出现在选定立体角内的荧光辐射。

在这三种方法中，各有一读出装置与分光计联结。它可能是指示电流或电压的模拟电表，数字电表或打印器，或走纸记录器。在某些情况下，电表可校正为直接浓度读数。

1.3 能用火焰光谱分析的元素

图 2 中的周期表用记号指出哪些元素能被目前普遍使用的两种火焰光谱分析法 (FES 和 AAS) 所测定, 哪些元素只能被火焰发射光谱法测定。原则上, 原子荧光光谱分析能测定的元素应与原子吸收的相同, 但实际上能测定的元素却要少一些。

周期	族																											
	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			IX B	X B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A										
1	H																		He									
2	Li	Be																B	C	N	O	F	Ne					
3	Na	Mg																Al	Si	P	S	Cl	Ar					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
7	Fr	Ra	Ac																									

镧系	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
锕系	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mv	No	Lr

E

E + A

不能用一般直接火焰法

图 2 周期表。指出哪些元素能被火焰发射和原子吸收光谱分析法测定。包括在发射法中的还有基于分子发射和化学发光效应的方法。但不包括间接法或使用特殊仪器和火焰的那些方法; 如果这些方法都被包括进去, 则差不多所有元素都能被测定。

1.4 火焰光谱法与化学法的比较

下面把发射法和吸收法与经典化学法相比较的优缺点一起列出。这些比较也适用于原子荧光法。

以下是火焰光谱法优于化学法之处:

(i) 可在同一份溶液中不经化学分离测定许多金属。金属与阴离子的结合状态等只起次要作用。所使用的谱线及许多谱带(见后面)对这些元素或其在火焰中所形成的化合物是特征的。