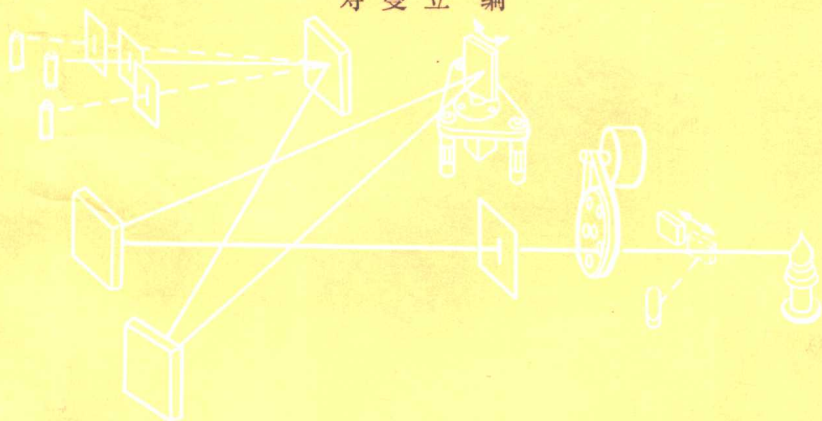


高等学校教材

仪器分析 (二) 发射光谱分析

寿曼立 编



地质出版社

高等学校教材

仪器分析（二）

发射光谱分析

寿曼立 编

地质出版社

内 容 提 要

本书包括原子发射光谱分析法和荧光X射线光谱分析法两个部分。书中较深入地讨论了原子光谱的产生,激发机理,谱线强度和干扰等基本理论。对光谱分析仪器作了比较系统的介绍。对岩矿光谱分析方法作了一般介绍,并引入了等离子体光源和光量计等新技术的新发展。

本书除可作为地质院校岩矿分析专业的仪器分析教材外,还可供从事光谱分析工作的专业人员参考用。

本书经地质矿产部岩矿分析教材编审委员会于1984年4月召开的审稿会议审稿,同意作为高等学校教材出版。

高等学校教材 仪器分析(二) 发射光谱分析

寿曼立 编

责任编辑:徐培方

地质出版社出版

(北京西四)

沧州地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张: $10\frac{3}{4}$ 插页: 1个 字数289,300

1985年10月北京第一版·1985年10月北京第一次印刷

印数: 1—5,985册 定价: 2.60元

统一书号: 13038·教229

前 言

本书—《仪器分析》（一、电化学分析；二、发射光谱分析；三、原子吸收光谱分析）分别于1979年~1980年出第一版，作为岩矿分析专业仪器分析课程的试用教材。经过三年来的教学实践，使用本教材的各院校积累了不少经验，并对本教材提出了修订的意见。在此基础上编者受地质矿产部的委托，在教材编审委员会具体指导下，根据1981年武汉会议制定的新教学大纲进行修编，增删和调整了有关内容，使之更适合于我国的实际情况。

根据地质工作的特点，本书仍着重讨论岩矿分析中的仪器分析方法，未编入仪器分析的全部内容。为了更好地反映现代科学技术的发展水平和仪器分析的全貌，并考虑到本专业的名称已改为工业分析，为了拓宽专业面、增强适应性，在讲课内容安排方面，可根据各校具体情况，将其他分析方法（例如各种波谱和能谱分析、气相、液相色谱分析等）列为选修课或专题讲座。

本书以阐述方法原理和介绍实验技术为主，并适当地讨论仪器结构原理。配合一定学时数实验课，使学生在学完本课程之后，既能掌握基本理论知识和发展动态，又能实际运用它们来解决生产中的具体问题。

全书分为三册。第一册为《电化学分析》，由成都地质学院徐培方修订第一至第三章，王正猛修订第四和第五章；各章习题由但德忠加以修改并复核计算；本分册由林守麟编辑加工。第二册为《发射光谱分析》，由北京大学寿曼立修订第一章至第七章，长春地质学院姜桂兰修订第八章，本分册由徐培方和冯正光编辑加工。第三册为《原子吸收光谱分析》，由林守麟修订，本分册由寿曼立编辑

加工。

1982年长春会议上对本教材的修编工作进行了具体分工，1984年在成都召开了审稿会议，与会各兄弟院校、科研、生产单位的同志对本书的修订稿给予热情支持和鼓励，并提出了宝贵的意见，会后编者作了相应的修改，这对本书质量提高有一定帮助，编者谨此表示衷心感谢。

由于编者水平有限，书中恐仍有错误和不当之处，诚恳欢迎读者批评指正。

编 者

1985年3月

目 录

第一章 概 论	1
第一节 光学分析法及其分类	1
第二节 电磁波的性质	
一. 电磁波的波动性	2
二. 电磁波的粒子性	3
第三节 电磁波谱	4
第四节 光谱和光谱分析法的分类	5
一. 发射光谱	5
二. 吸收光谱	7
三. 联合散射光谱	8
第五节 线光谱、带光谱和连续光谱	8
一. 线光谱	9
二. 带光谱	9
三. 连续光谱	10
第六节 发射光谱分析法的特点及其应用	11
第二章 原子光谱	13
第一节 单电子原子的光谱	13
一. 薛定谔 (Schrödinger) 方程	13
二. 单电子原子的能级	13
三. 氢原子光谱	15
四. 轨道角动量	18
五. 能量简并	20
六. 电子自旋	22
七. 单电子原子的量子数	23
第二节 多电子原子的光谱	24

一. 薛定谔方程	24
二. l 简并性的解除	25
三. 原子的电子组态	27
四. 原子的状态与原子光谱项	29
五. 原子光谱项的推求	34
六. 跃迁规则	3
第三节 周期表中各族元素的光谱	39
一. 碱金属元素和铜、银、金的光谱	39
二. 碱土金属元素和锌、镉、汞的光谱	42
三. 第三主族元素的光谱	46
四. 电子组态 s^2p^2 和 s^2p^3	46
第四节 元素光谱性质的周期性	48
一. 电离能和激发能的周期性	48
二. 元素灵敏线波长的周期性	50
三. 元素谱线的复杂程度与周期表的关系	51
第五节 在磁场中的原子	53
一. 塞曼效应	53
二. 统计权重	56
第六节 谱线强度	57
一. 辐射的发射和吸收	57
二. 波兹曼 (Boltzman) 分布和谱线强度	59
三. 多重线的强度比	63
第三章 激发光源	67
第一节 火焰	67
第二节 低压放电	68
一. 气体放电	68
二. 低压气体放电	69
第三节 电弧放电	71
一. 直流电弧	71
二. 交流电弧	76

三. 电弧放电的特点	82
第四节 火花放电	84
一. 高压火花	84
二. 控制火花	86
三. 高频火花	87
四. 低压火花	87
五. 火花放电的特点	88
* 第五节 常用电弧发生器举例——WPF/2型交流电弧发生器 ..	89
第六节 等离子体激发源	91
一. 直流等离子体 (DCP)	92
二. 高频等离子体	93
* 第七节 激光光源	101
一. 粒子数反转	102
二. 激光器	102
三. 激光显微光谱分析装置	104
第四章 光谱仪	106
第一节 概述	106
一. 光谱仪的种类	106
二. 光谱仪的基本结构	108
* 三. 常见的几种棱镜摄谱仪	109
第二节 成象系统及其误差	112
第三节 平面光栅及其装置	115
一. 平面光栅	115
二. 平面闪耀光栅	120
三. 平面光栅的装置	125
第四节 其它光栅	127
一. 凹面光栅及其装置	127
二. 中阶梯光栅	128
三. 全息光栅	131
第五节 光栅的分辨率	132

一. 单缝衍射	132
二. 光学仪器的分辨本领、瑞利极限	133
三. 光栅的分辨本领	135
第六节 光栅光谱仪的色散率	137
一. 角色散率	137
二. 线色散率	137
第七节 狭缝照明和摄谱仪的光强	140
一. 狭缝照明	140
二. 光谱仪的光强度	142
第八节 谱级重叠和谱级分离	144
一. 利用滤光片吸收干扰波长	145
二. 利用相板光谱灵敏区的不同, 消除干扰波段	146
三. 预色散装置(谱级分离器或分级器)	146
第九节 光栅转角和中心波长	147
第十节 常用摄谱仪举例	149
一. 仪器规格	149
二. 光学系统	150
三. 安装与调整	150
第五章 谱线强度的测量	153
第一节 照相检测法	153
一. 感光板(相板)	153
二. 乳剂的特性	154
三. 乳剂特性曲线的制作	160
四. 换值黑度	163
五. 感光板的暗室处理	165
第二节 光电检测器	174
一. 光电直读分析法基本关系式	174
二. 光电检测器的主要元件	175
三. 光电光谱仪的结构	179
四. 光电直读光谱仪的工作原理	182

第六章 光源中的过程	186
第一节 经典光源中的蒸发过程	186
一. 蒸发曲线	186
二. 相平衡和分馏效应	187
三. 元素及其化合物的挥发性	189
四. 电极形状对蒸发过程的影响	191
五. 电弧等离子体中气态原子浓度 N 与试样中元素浓度 C 的关系	192
第二节 经典光源中的激发过程	193
一. 解离平衡	194
二. 电离平衡	196
三. 激发和去激发过程的平衡	197
四. 辐射过程和谱线强度	198
第三节 非局部热力学平衡光源	201
一. 低压放电	201
二. ICP放电	202
第四节 基体效应	207
一. 经典光源中的干扰效应	207
二. ICP光源中的基体干扰效应	209
第五节 光谱添加剂	212
一. 光谱缓冲剂	212
二. 挥发剂	215
三. 载体	215
四. 稀释剂	216
第六节 谱线的自吸和自蚀	217
一. 自吸	217
二. 物体的吸收率和辐射度	217
三. 自吸效应	219
四. 自蚀	219
第七节 电光源参数的测量	222
一. 电弧温度的测量	222
二. 电子数密度的测量	225

第七章 光谱定量分析	228
第一节 光谱定量分析基本关系式	228
一. 低浓度	228
二. 经验式	229
第二节 内标法	232
一. 基本原理	232
二. 内标元素的选择	234
三. 分析线对的选择	236
第三节 定量分析方法	237
一. 标准试样法	237
二. 标准加入法	237
第四节 光谱干扰及其扣除	239
一. 背景干扰的来源及其扣除	239
二. 谱线重叠干扰	244
第五节 光谱定量分析的精确度和准确度	245
一. 光谱定量分析的精确度	245
二. 光谱分析的准确度	248
第六节 光谱定量分析的灵敏度和检测限	251
一. 光谱定量分析的灵敏度	251
二. 光谱分析的检测限和测定下限	252
第七节 光谱定性和半定量分析	254
一. 元素的最后线及分析线	254
二. 元素的测定下限	256
三. 辨认谱线的方法	256
四. 半定量分析方法	260
第八节 标准试样的制备	261
一. 基体	261
二. 标准系列	262
三. 半定量分析标准试样	262
第八章 荧光 X 射线光谱分析法	267
第一节 基本原理	267

一. X 射线及其产生	267
二. X射线波长和原子序数的关系 —— 莫塞莱定律	272
三. X 射线的散射和吸收	274
四. X 射线的衍射	279
五. 荧光X 射线及荧光产额	281
第二节 荧光X射线光谱仪	283
一. 波长色散谱仪	283
二. 能量色散光谱仪	302
第三节 荧光X射线光谱分析	302
一. 定性及半定量分析	302
二. 定量分析	304
三. 荧光 X射线光谱分析的应用	310
附录: 气体放大因子与计数管电压间的关系	312
附表一 一些元素的主共振线跃迁谱项	314
附表二 部分元素和化合物的沸点	315
附表三 测量激发温度用的Ⅶ谱线组、测量激发温度用的 Fe I 谱线	317
附表四 ICP中元素的最强线表	318
附表五 一些氯化物和氟化物的沸点和标准生成热 ΔH°	331
附表六 元素的配分函数	332

* 表示用小字编排, 作为参考内容。

第一章 概 论

第一节 光学分析法及其分类

我们在学习和掌握任何一种仪器分析方法时，首先要搞清楚在这种方法中我们要测量的信号是什么，然后再搞清楚信号强度和元素浓度的关系及其干扰，最后要搞清楚测量这种信号作用的仪器的性能。

那末，什么是光学分析法呢？广义地说，光学分析法是基于物质和电磁波（包括从 γ 射线到无线电波的整个电磁波谱）的相互作用，即光学分析法是基于测量物质所发射或吸收的电磁波的波长和强度的分析方法。

所有的光学分析法可以分为两大类，即光谱法和非光谱法。在光谱法中，测量的信号是物质内部能级跃迁所产生的发射、吸收或散射光谱的波长和强度；而非光谱法不是测量光谱，不包含能级跃迁。非光谱法是基于当电磁波和物质相互作用时，电磁波只改变了方向和物理性质，如折射、反射、散射、干涉、衍射和偏振等现象。非光谱技术包括折射法、干涉法，旋光测定法，浊度法，X-射线衍射法等。在以上两大类中，我们着重讨论光谱法。

用具有一定能量的一次粒子束（包括电子、 γ 射线、X射线、紫外线、离子等）去轰击样品，样品会被激发而发射出各种信号（二次粒子），包括各种频率的电磁波、高能 and 低能电子、离子等。将各种检测器放在适当的位置上进行收集，就构成不同的谱仪。电子能谱法是通过测量这些信号中的电子的能量，来获得有关被测物质的化学或物理信息；光谱法则是测量这些信号中的光子（即电磁辐射）部

分；测量二次粒子中的离子部分就是质谱法和离子探针质量分析法。

第二节 电磁波的性质

实验证明，光是一种电磁波（或称电磁辐射）。电磁波具有波动和粒子两重性。

一、电磁波的波动性

根据经典物理的观点，电磁波是在空间传播着的变化电场和磁场。它具有一定的频率、强度和速度，它在真空中以光速（ $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ ）传播。下图（图1—1）表示一波长为 λ 的电磁波波列的最简单类型（平面偏振和一定频率）。当电磁波穿过物质时，它可以和带有电荷和磁矩的任何质点相互作用，结果在波和物质之间产生能量交换，光谱分析就是基于这种能量交换的。

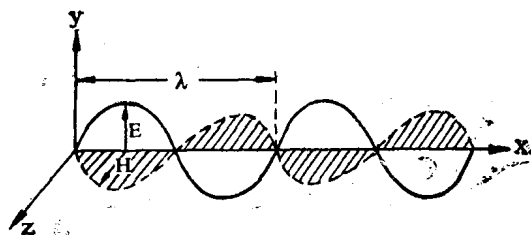


图1—1 单一频率的平面偏振电磁波

E = 电矢量； H = 磁矢量

不同的电磁波其波长 λ 或频率 ν 不同。波长和频率的关系为：

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

V 为电磁波在介质中传播的速度。所有电磁波在真空中的传播速度都等于光速 c ，所以，电磁波在真空或接近真空中传播时，式1.1可写为：

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu} \quad (\lambda_0 \text{ 为在真空中的波长}) \quad (1-2)$$

和波长相比较, 电磁波的频率是更为基本的性质。当一定频率的电频波通过不同介质时, 其频率不变, 而波长则随介质而变(因速度随介质而变)。因常用的紫外、可见和红外辐射在空气和在真空中的传播速度差不多, 所以通常频率和波长都用来描写辐射的性质, 并用 $\lambda = \frac{c}{\nu}$ 表示它们的关系。

在光谱分析中, 波长常用 nm(纳米) 或 μm (微米) 表示。 $1\text{m} = 10^6\mu\text{m} = 10^9\text{nm}$ 。频率常用赫兹(Hz, 即 s^{-1}) 表示。

真空中波长的倒数称为波数 $\tilde{\nu}$;

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} \quad (1-3)$$

在光谱分析中, 波数常用 K(Kayser, 即 cm^{-1}) 表示。波数也常常用来描写电磁波的基本性质, 它表示在真空中一厘米长度内所具有的波的数目。

二、电磁波的粒子性

光的一些现象如干涉、衍射等, 可以用波动性来解释, 但另外一些现象, 如光电效应, 康普顿效应和黑体辐射等要求把光看成具有粒子性, 光的粒子性表现为光的能量不是均匀连续分布在它传播的空间, 而是集中在被称为光子的微粒上。光子的能量 ϵ 与光波的频率 ν 之间的关系为:

$$\epsilon = h\nu \quad (1-4)$$

h 为普朗克常数, 它等于 $6.62 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$, ϵ 的单位为 erg 或电子伏特(eV)。 $1\text{eV} = 1.60 \times 10^{-12} \text{erg}$

从 $\epsilon = h\nu = \hbar c \tilde{\nu}$ 的关系式可以看出, 光子的能量是和波数成正比的, 因此, 也可以用 cm^{-1} 为单位来表示能量的高低。当光子的能量

为 1eV 时, 其波数 $\tilde{\nu} = \frac{\epsilon}{hc} = \frac{1 \times 1.60 \times 10^{-12}}{6.62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}} \text{ cm}^{-1}$
 $= 8065.8 \text{ cm}^{-1}$ 。

第三节 电 磁 波 谱

自从赫兹用电磁振荡方法产生电磁波, 并证明它的质性和光波的性质完完相同以后, 物理学家们又做了许多实验, 不仅证明光是电磁波, 而且证明后来发现的X射线、 γ 射线等都是电磁波。所有这些电磁波在本质上完全相同, 它们在真空中的速度都等于 $3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$, 但在波长或频率上有差别。按照它们的波长或频率次序排列成谱, 称为电磁波谱(表1-1)。

电 磁 波 谱 表

表 1-1

波 长		800nm					500 μm		
		0.01nm	10nm	200nm	400nm	3 μm	25 μm	3cm	
光谱区	γ 射线	X射线	远	近	可 见	近	中	远	无 线 电 波
			紫 外			红 外			微 波 射 频
量子跃迁 类 型	核能级 跃 迁	内层电子 能跃跃迁	原子和分子外层 电子能级跃迁			分子振动 能级跃迁		分 子 转 动、电子 自旋磁能 级跃迁	核自旋磁 能级跃迁
光 学 方 法	γ 射线光 谱·穆氏 堡尔光谱	X 射线 光谱法	紫 外 光 谱 法		A	红外分光 光度法		微 波 谱 顺磁共振 光谱	核磁共振 光谱法

A—比色法和可见分光光度法

在电磁波谱中, 波长最长的是无线电波, 它的长波部分称为射频(3cm—300m), 短波部分称为微波(500 μm —3cm)。其次是红外线(0.8 μm —500 μm)、可见光(400nm—800nm)。紫外线(10nm—

400nm)、X射线(0.01nm—10nm)和 γ 射线(<0.01nm)。以上是粗略的划分,在紫外区中,远紫外部分被空气强烈吸收,所以在这个区域工作须用真空光谱仪。远紫外区又称为真空紫外区。

各种电磁波不仅是波长不同,而且产生的机理也不同。根据能量的高低,可将电磁波谱分为三个部分:

1.高能辐射 包括 γ 射线和X射线。 γ 射线的能量最高,它来源于核能级跃迁。X射线来源于原子内层电子能级跃迁。因为随着波长减小电磁辐射的粒子性越来越明显,所以高能辐射的粒子性比较突出。

2.中间部分 包括紫外区、可见区和红外区,统称为光学光谱区。它们来源于原子和分子的外层电子的能级跃迁,以及分子的振动能级跃迁。它们具有一些共同的实验技术,例如用透镜和凹面镜聚焦,用棱镜和光栅分光等。

3.长波部分 包括微波和射频,通常称为波谱。由于微波和射频区的频率远比光学光谱小、能量低,所以,它们宜于用来研究间隔很小的能级跃迁。如用微波谱可研究分子的转动能级跃迁和电子自旋磁能级的跃迁。用射频波谱可以研究核自旋磁能级的跃迁。

第四节 光谱和光谱分析法的分类

电磁波和物质相互作用(即交换能量)的结果,可以产生发射、吸收和联合散射三种类型的光谱。

一、发射光谱

物质从能量较高的激发态 M^* 过渡到能量较低的状态 M ,多余的能量以光的形式发射出来:



在发射光谱中,物质可以通过不同的激发过程来获得能量,变为激发态 M^* ,例如电致激发、热致激发和光致激发等。电激发是通过被电场加速的电子的轰击而激发,热激发是通过热运动的粒子的碰撞而激发,光激发是通过吸收了一次光子而激发。其中光激发(光