

光分析化学

应用分析化学专业系列教材

主 编 夏之宁

GUANG FENXI HUAXUE

重庆大学出版社

应用分析化学专业系列教材

光分析化学

主 编 夏之宁

重庆大学出版社

内 容 提 要

本书为应用分析化学的系列教材之一,是在1994年第二版同类教材的基础上进行修改并加入最新内容后形成的。主要内容包括:光谱分析法概论、原子发射光谱法、原子吸收分光光度法、原子荧光分析法、X射线荧光光谱法、荧光光谱法、磷光光谱法、激光光谱法(包括激光拉曼光谱分析、激光诱导荧光分析和激光光声、光电分析法)、发光分析法等。内容涉及各种光谱分析方法的基本原理、仪器构成与应用,同时也对各种方法的最新进展进行了简单介绍。

本书可作为应用分析化学专业本科教材、化学相关专业研究生以及分析测试技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

光分析化学 / 夏之宁主编. —重庆:重庆大学出版社,2004.8

(应用分析化学专业系列教材)

ISBN 7-5624-2913-8

I. 光... II. 夏... III. 光化学:分析化学—高等学校—教材 IV. 0657.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 046141 号

应用分析化学专业系列教材

光分析化学

主 编 夏之宁

责任编辑:何 明 袁 江 版式设计:游 宇

责任校对:何建云 责任印制:张立全

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:张鸽盛

社址:重庆市沙坪坝正街174号重庆大学(A区)内

邮编:400030

电话:(023) 65102378 65105781

传真:(023) 65103686 65105565

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn(市场营销部)

全国新华书店经销

重庆升光电力印务有限公司印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:12.5 字数:312千

2004年8月第1版 2004年8月第1次印刷

印数:1—3 000

ISBN 7-5624-2913-8/O·218 定价:17.00元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有 翻印必究

出版说明

自1990年以来,重庆大学出版社出版了列入轻工业部“七五”和“八五”高等学校教材编写计划的《全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材》(共10本)。其中,包括5本主教材《色谱分析法》、《波谱分析法》、《电化学分析法》、《光化学分析法》、《分析仪器》及5本相应配套的实验教材。该系列教材出版以来,相继在全国几十所有关高等学校试用,普遍反映良好,受到广大师生欢迎。

为不断提高教材质量,进一步适应分析化学学科建设发展的需要,重庆大学出版社在广泛调研的基础上,于2001年9月20日~22日在重庆市南山组织了应用分析化学专业教学与教材工作研讨会。来自全国多所高校的应用分析化学方面的专家、重庆大学出版社社长及相关编辑出席了会议。《全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材》编委会主任、齐齐哈尔轻工业大学史景江教授对原系列教材的编写做了回顾,并对新的系列教材的编写进行了展望。与会专家对应用分析化学的学科动态、教学改革及课程体系结构进行了热烈讨论,并达成了在原系列教材基础上编写《应用分析化学系列教材》的共识。

会上,专家们更进一步对《应用分析化学系列教材》编写指导思想、编写原则、主教材书名、大纲及主要内容进行了详细讨论。大家一致认为新编教材应该体现近年来分析化学学科的新发展,基础知识要准确并够用;要突出新知识、新仪器、新方法、新技术,同时注意可靠性;另外,不能忽视的是课程和教材要引导教育教学改革方向,引导教师教学创新,引导学生主动、创造性地学习。为了保证系列教材的质量,成立了《应用分析化学系列教材》编写委员会,负责系列教材的规划、审定和组织编写。编写委员会组成如下:

顾问:史景江(齐齐哈尔大学,教授)

主任:梁逸曾(中南大学,教授,博导)

张胜涛(重庆大学,教授,博导)

委员:夏之宁(重庆大学,教授,博导)

刘虎威(北京大学,教授,博导)

张子忠(山东中医药大学,博士)

郑永杰(齐齐哈尔大学,教授)

杜一平(苏州大学,教授)

任凤莲(中南大学,教授,博导)

刘成伦(重庆大学,博士)

刘玉芬(齐齐哈尔大学,教授)

审定:陈鸿渊(南京大学,教授,院士)

田笠卿(南京大学,教授,博导)

经过两年多的准备和编写出版,《应用分析化学系列教材》将陆续与读者见面,本系列教材第一批包括《色谱分析法》、《波谱分析法》、《电化学分析法》、《光化学分析法》、《分析仪器》

及《分析化学计量学》共6本主教材,配套的实验教材及多媒体课件等也将陆续推出。

该系列教材的编写出版难度大,且受编者水平所限,将存在很多不足,希望能得到广大师生及同行读者的批评指正。

梁逸曾

2004年6月

前 言

随着科学技术的发展,光分析化学应用的日益广泛,在物质结构的测定、定性及定量分析、反应机理的研究、性质与结构的关系等研究中发挥着重要作用,并成为现代仪器分析最重要的组成部分之一。目前仪器分析方面的教材很多,但将光分析化学法的基本原理、技术单独成书的较少。况且光分析化学自身也在不断完善和创新,在方法、技术、仪器设备及应用上的发展更是突飞猛进。为此,根据我国应用分析化学专业本科教学的现状,应重庆大学出版社之邀,编写组在重庆大学出版社 1994 年出版的《光谱分析法》的基础上,融入光化学分析的最新内容后形成了这本《光分析化学》教材。

该书的前身,即 1994 年版的《光谱分析法》,一直在国内畅销着,一些高等学校每年选其作为教材。而追溯 1994 年版的前身,便是 1990 年出版的《光化学分析法》了,它原来就受到高等学校师生与读者的欢迎。此次变换书名,不是一件随意的事。表面上,书名返回到了 1990 年版的用名,但实际上,内容已经不是一回事了。另外,编者也认为叫作《光分析化学》更妥。因为将光学、光谱学以及光化学原理用于分析化学目标的方法,应是分析化学学科所涵盖的,而不是化学分析这种基于化学原理的分析方法。

若依据原理,紫外可见光谱分析法、红外光谱分析法以及核磁共振分析法也属于光分析化学的内容;另外,也有学者将 ICP-MS 元素分析看作是发射光谱元素分析的延伸。但编委会认为将它们都纳入本系列书的波谱分析法一书更合适一些。因此,本书未涉及以上内容。

本书由重庆大学夏之宁教授任主编,参加编写的有肖尚友(重庆大学),侯贤灯(四川大学),陈华(重庆大学),李志良(重庆大学),任惠莲(中南大学),梁培德(重庆仪表材料研究所)。南京大学田笠卿教授审阅了全部书稿,并提出了宝贵意见,在此谨致诚挚的谢意。

本书难免存在缺点和错误,希望广大读者批评指正。

本书编写组

2004. 1

目 录

第1章 光谱分析法概论	1
1.1 光谱分析基本原理简介	1
1.2 光谱分析法的分类和特点	5
1.3 光谱分析法的实际应用	6
1.4 光谱分析的发展趋势	7
第2章 原子发射光谱法	8
2.1 概述	8
2.2 原子发射光谱分析的理论基础	10
2.3 激发光源	17
2.4 光谱仪	24
2.5 光谱分析方法	27
2.6 光谱定量分析的准确度、灵敏度与检出限	34
2.7 光电直读光谱分析	37
2.8 火焰光度法简介	39
第3章 原子吸收和原子荧光光谱法	44
3.1 原子吸收光谱法概述	44
3.2 原子吸收光谱法理论基础	45
3.3 原子吸收分光光度计	51
3.4 原子化方法	59
3.5 原子吸收分析方法	64
3.6 原子吸收法的灵敏度和检出限	65
3.7 干扰及其抑制	66
3.8 原子吸收法的应用	73
3.9 原子荧光光谱分析简介	74
第4章 X射线荧光光谱法	81
4.1 X射线荧光光谱法的理论基础	81
4.2 X射线荧光光谱法的基本原理和仪器	87
4.3 基体效应	99
4.4 定性和定量分析	102
4.5 样品的制备	109
第5章 荧光及磷光光谱法	112
5.1 概 述	112
5.2 荧光光谱法基本原理	113

5.3	影响因素	126
5.4	荧光分光光度计	129
5.5	荧光法的应用	132
5.6	荧光光谱法与紫外-可见分光光度法比较	135
5.7	实验技术	137
5.8	磷光分析法	139
第6章	激光光谱法	143
6.1	激光及激光光谱法概述	143
6.2	激光及激光器	145
6.3	激光拉曼光谱法	148
6.4	激光诱导荧光光谱法	152
6.5	激光光声光谱法及激光光热光谱法	158
6.6	微柱分离激光检测器	162
第7章	化学发光分析法	167
7.1	化学发光分析基础	167
7.2	化学发光分析体系与发光试剂	171
7.3	化学发光分析的新技术、新方法	181
7.4	化学发光分析的应用	185
7.5	化学发光分析的最新进展	191
参考文献		193

第 1 章 光谱分析法概论

在自然界中人们最先发现的光谱就是彩虹,另一个神奇的自然光谱现象是极光。最早关于光谱现象的科学研究著作是牛顿所写。1666 年,牛顿让太阳光通过一个小孔透入漆黑的房屋里,并且在光束中间放置一个棱镜,墙上出现了彩色的光带。1672 年,他在《哲学学报》上发表了这些研究,并命名为“光和彩光的新理论”。但是,因为光通过的是一个孔而不是一条狭缝,所以他没有真正建成一台现代光谱学仪器。

将光通过狭缝而形成的影像按波长或频率进行有序排列得到的光带(图谱)称为光谱。基于测量物质的光谱而建立的分析方法称为光谱分析法。为了能正确了解光谱分析的一般原理,需要了解电磁波与光谱的基本性质。

1.1 光谱分析基本原理简介

1.1.1 电磁波与电磁波谱

光是一种电磁波,具有电磁波动的特点。如图 1.1 所示,波的电矢量、磁矢量以及传播方向三者相互垂直。

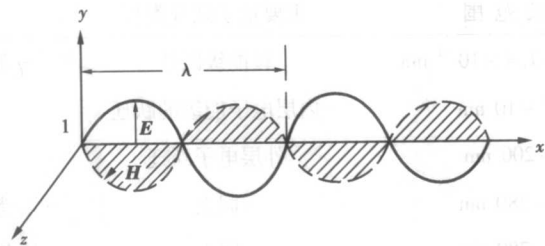


图 1.1 单一频率的平面偏振电磁波

E —电矢量; H —磁矢量

光具有波动性和粒子性,即光有波粒二相性。光的干涉、衍射与偏振等显示它的波动性,而光电效应、康普顿效应和黑体辐射等则显示它的粒子性。

光的波动性常用 3 个基本参量,即波长(λ)、频率(ν)、光速(c)来描述,三者的关系为:

$$\lambda = c/\nu \quad (1.1)$$

光在真空中的传播速度为 3×10^{10} cm/s。由于 c 是常数,所以波长越短,频率越高;反之,波长越长,频率越低。光的传播速度随介质不同而异。在不同介质中的传播速度,可以根据在介质中的折射率来计算,介质的折射率是介质与光相互作用的一种量度,其定义为:

$$n_i = c/v_i \quad (1.2)$$

式中, n_i 为一特定频率 i 的折射率, v_i 为光在介质中的速度, c 为光在真空中的速度。

在光谱分析中, 紫外与可见光区波长常用 nm(纳米)表示, 而在红外区常以 μm (微米)表示, 其单位换算如下:

$$1 \text{ m} = 100 \text{ cm} = 1\,000 \text{ mm} = 10^6 \mu\text{m} = 10^9 \text{ nm}$$

频率的单位为 Hz(赫兹), 在红外光谱分析中, 常用波数($\bar{\nu}$)表示频率。波数的物理意义是在 1 cm 长度内所含有波的数目, 其单位为 cm^{-1} 。据定义可知波数应为波长的倒数:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.3)$$

光具有粒子性, 它是一种不连续的粒子流, 其中的粒子称为光子。不同波长或波数的光子, 具有不同的能量(E), 其关系为:

$$E = h\nu \quad (1.4)$$

式中, h 为普朗克(Planck)常数, 其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ (焦·秒)。能量常用单位为 eV(电子伏特), eV 与 J(焦)之间的换算关系为 $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。如将式(1.2)、式(1.3)代入式(1.4)中则有:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (1.5)$$

式(1.5)把光的粒子性和波动性有机地联系在一起。例如, 波长为 200 nm 的光, 其波数为:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{200 \text{ nm}} = 50\,000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{其能量 } E = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{200 \times 10^{-7} \text{ cm}} = 9.94 \times 10^{-19} \text{ J} = 6.2 \text{ eV}$$

电磁波按波长或频率的有序排列, 称为电磁波谱。表 1.1 为常规采用的电磁波区分表。

表 1.1 常用光谱分析法电磁波长表

光谱区域	波 长 范 围	主要量子跃迁类型	光谱分析方法
γ 射线	$5 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-1} \text{ nm}$	核能级跃迁	γ 射线光谱、穆斯堡尔谱
X 射线	$10^{-2} \sim 10 \text{ nm}$	内层电子能级的跃迁	X 射线光谱法
远紫外	$10 \sim 200 \text{ nm}$	外层电子跃迁	真空紫外光谱
紫 外	$200 \sim 380 \text{ nm}$	同上	紫外光谱/原子光谱
可见光	$380 \sim 780 \text{ nm}$	同上	比色法和可见分光光度法
近红外	$0.78 \sim 3 \mu\text{m}$	分子振—转动能级跃迁	近红外光谱
中红外	$3 \sim 30 \mu\text{m}$	同上	红外光谱
远红外	$30 \sim 300 \mu\text{m}$	同上	同上
微 波	$0.03 \sim 100 \text{ cm}$	分子转动能级跃迁 电子自旋能级跃迁	微波谱、顺磁共振光谱
射 频	$1 \sim 1\,000 \text{ m}$	核自旋磁能级跃迁	核磁共振光谱法

从表中可以看出, 不同能级的跃迁, 其能量不同, 电磁波波长不同, 产生机理也不同, 由此

对应相应的光谱分析方法。

1.1.2 原子的能级

人们常用4个量子数来描述原子核外电子的运动状态,即电子的能级状态。原子中所有电子所处的能级状态代表原子处于一定状态时所具有的能量。原子在不同状态下所具有的能量常用能级图表示。在能级图中,原子体系内所有可能存在的能级,按其能量高低用一系列水平线画出。 $n=1$ 的最低能量状态即基态; $n=\infty$ 相当于电子完全脱离原子核而电离,此时对应的波数为0,即每一光谱系中的极限频率 $\bar{\nu}$ 。光谱线的发射是由于原子从高能级跃迁到低能级的结果,因此,各能级能量之差表示跃迁时以电磁辐射形式所释放的能量:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

微观粒子能级的能量,原则上可以用量子力学进行计算。只要知道能级的能量,便可以知道辐射跃迁所发生的波长。

一般来说,核能级间的能量相差很大,核能级间的跃迁发射波长最短的 γ 射线,原子中内层电子能级的间隔比核能级间隔小,但比外层电子的能级间隔要大很多,因而内层电子跃迁发射X射线,外层电子跃迁发射紫外、可见光波。

原子的质量绝大部分集中于核上,因而可以近似地把它视为质点,所以原子没有振动和转动。分子是由两个或两个以上的原子组成,因而除电子的运动外,还有原子间的相对振动和分子作为整体的转动。与此相应,分子除有电子能级外,还有分子的振动能级和转动能级。每一电子能级都有许多振动能级,而每一振动能级又有许多转动能级。电子能级间隔要比振动能级间隔大,而振动能级间隔又比转动能级间隔大。红外光谱来源于分子振动能级间跃迁,所以它的波长要比外层电子跃迁产生的紫外、可见光波长长,而纯转动光谱则落在远红外区。

由于物质的结构不同,能级结构也不相同,因而各物质的光谱不相同而具有各自的特征,所以我们可以利用光谱来分析物质的组成和结构。

从光子能量等于两能级能量之差这点还可以了解到,物质在吸收电磁波时(即吸收能量时),便由低能级跃迁到高能级,而在辐射电磁波(即放出能量时),便由高能级回到低能级。由于能级差值是一定的,并不随发射和吸收而改变,所以同一物质相同能级间隔的发射光谱和吸收光谱的波长是一样的,发射光谱和吸收光谱都可以用来分析物质的组成和结构。

1.1.3 线光谱、带光谱和连续光谱

物质发射(或吸收)的光谱既具有一定的波长,还具有一定的强度和一定的分布。如果光谱的分布是线状的,即每条光谱只有很窄的波长范围,这种光谱称为线光谱。它多发生于气态原子或离子上,如气态氢原子光谱便是线状光谱,如图1.2所示。

如果光谱的分布是带状的,即每条光谱在一定波长范围内连续发射或吸收,分不出很窄的线光谱,这种光谱便称为带光谱。分子由于在电子跃迁(或不跃迁)的同时还有振动与转动能级的跃迁,而后两者能级间隔很小,再加上液态或固态分子间的相互作用使能级变化,所以液态与固态分子的光谱多是带光谱,如氰(CN)光谱便是带光谱(见图1.3)。

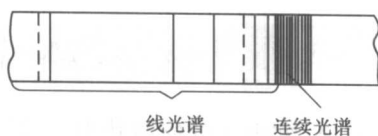


图 1.2 氢原子光谱

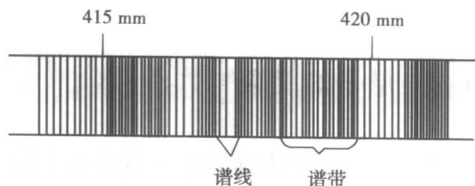


图 1.3 CN 光谱的某谱带系

原子光谱分析是利用测定线光谱进行定性定量分析的,因此带光谱往往成为线光谱的背景而干扰测定。由此应避免或减少发射光谱中的氰带及火焰光谱中的 OH, CO 等分子谱带的干扰。

如果光谱的分布在很大的波长范围内是连续的,即分不开线光谱与带光谱,这种光谱便称为连续光谱。连续光谱多发生于高温炽热的物体,这是物质跃迁到连续能级(非量子化)时产生的,多见于光谱的背景上。例如,电弧原子发射光谱分析中炽热的电极头发射连续光谱。这种连续光谱要尽可能使其不射入光谱仪中,以免所得光谱中有强烈的连续光谱背景,干扰分析测定。

物质只有处于气态时,其原子、离子或分子才相应出现线光谱或分子带光谱的特征。这是因为只有在气态时,发射辐射的粒子之间的相互作用才可忽略不计,能量变化的不连续性才能充分显示。相反,固体或液体中的原子、离子或分子,相互之间紧靠在一起,其发射光谱将是连续的。因此,原子、离子处于气态是得到它们特征发射光谱的必要条件之一。

1.1.4 光谱强度

光谱的波长、强度和谱型是光谱的 3 要素,根据特征谱线的波长可进行定性分析,利用光谱的强度与浓度的线性关系可进行定量分析,而根据谱型可了解主要量子跃迁类型和光谱产生的内在规律。

光谱的波长由两能级间能量之差来决定,而光谱的强度则与能级间的跃迁几率、粒子(原子、离子或分子等)数目及粒子在能级间的分布这 3 者有关。如果某两个能级之间的电磁跃迁几率为零,则相应的光谱强度为零,即不出现这条谱线,称这种跃迁为禁阻跃迁。如果跃迁几率不为零,则称这种跃迁是允许跃迁。说明能级之间跃迁是否为允许跃迁的规律称为光谱选律(有关选律定则在发射光谱分析中讨论)。如果考虑各谱线(或各谱带)之间的相对强度,则只与能级间的跃迁几率及粒子在能级间的相对数目有关。跃迁几率最大的跃迁及能级相对粒子分布最多的跃迁,其发射的光子最强,即谱线最灵敏。而吸收光谱则是跃迁几率最大及两能级粒子分布之差最多,则吸收光谱最强。光谱定量分析灵敏线的选择是基于这些原理而进行的。一般说来,最低能级与最低激发态之间的跃迁(即共振跃迁)的几率最大,因而也往往是最灵敏线,但是在发射光谱中,上能级(态)粒子的数目受激发条件的影响而变,光谱的绝对与相对强度与实验激发条件密切相关。因此,如何选择好激发条件,便成为光谱定量分析的重要问题。发射粒子数受两个因素影响:一个是发射光谱物质的总粒子数,一般说来总粒子数愈大,则发射粒子数也愈大,这亦是光谱定量分析的依据;另一个是在相同总粒子数下,发射粒子的数目受激发条件变化的影响,通常要选择使发射粒子数尽量增大的操作条件。

1.2 光谱分析法的分类和特点

根据物质和电磁波的相互作用测量物质辐射或吸收的电磁波的波长和强度,或者测量与物质相互作用的电磁波的波长和强度改变的分析方法,广义上均称为光学分析法。它基本上可分为两大类,即光谱法和非光谱法。非光谱法是通过测定电磁波发生的折射、反射、散射、干涉、衍射等现象来确定物质的某些物理性质,这不属于成分分析的范畴。

1.2.1 光谱法的分类

电磁波和物质相互作用,可以产生发射、吸收和联合散射3种类型的光谱。

发射光谱根据光谱所在区域和激发方式不同,又分为 γ 射线光谱法、X射线荧光光谱分析法、原子发射光谱分析法、原子荧光光谱分析法和分子荧光光谱分析法。

吸收光谱根据其所在光谱区不同又分为穆斯堡尔谱法、紫外和可见分光光度法、原子吸收光谱分析法、红外分光光度法、顺磁共振法、核磁共振法。

联合散射光谱是根据光的散射建立起来的分析方法。当光子与物质的分子相互作用时,光子把一部分能量给予分子,使分子处于振动-转动的激发态,而光子频率减小,即散射光的频率小于入射光;如果原来就处于振动-转动的激发态的分子与光子碰撞后,分子把能量给予光子,分子回到基态,而得到能量的光子频率加大。这两种情况都使入射光子频率发生改变。频率的改变对应于分子振动-转动能级(或转动能级)的改变,这种现象称为联合散射现象(亦称拉曼散射)。拉曼光谱是以单色光照射至物质上,物质分子发生散射现象,出现不同于入射光频率的散射光的光谱。它来源于分子中对称电荷分布的键的对称振动,而引起分子极化度的变化,可研究有机物非极性基团与骨架对称振动。它与红外光谱研究极性基团的非对称振动相互配合、相互补充,有助于推断有机化合物的结构。

1.2.2 光谱分析的特点

光谱分析法与其他仪器分析一样,内容极其广泛,无论是超纯物质的分析,还是环境科学和宇宙科学中的痕量分析、超痕量分析以及遥控分析,都用到光谱分析法。随着分析任务和分折对象的不断扩大,所接触到的样品愈来愈复杂,对光谱分析不断提出新的要求,从而促进了光谱分析的发展。光谱分析方法很多,不同光谱分析方法都有各自的特点,这里将它们的共同特点归纳如下:

①具有较好灵敏度、检出限和较快的分析速度。原子发射光谱分析最低检出限小于 0.03 ng/ml ,而原子荧光法和石墨炉原子吸收法最低检出限小于 0.01 ng/ml ,X射线荧光光谱法最低检出限小于 $1 \times 10^{-6}\text{ ng/ml}$ 。要实现微量分析和痕量分析,就要提高分析灵敏度,目前有些原子光谱分析法相对灵敏度已达到质量分数为 10^{-9} 数量级,绝对灵敏度已达 10^{-15} g ,甚至更小些。

一般来说,光谱分析是一种快速分析法。目前ICP-AES(电感耦合等离子体原子发射光谱

分析)分析含量从常量到痕量的试样,1~2 min 内报出数十种元素的测定结果。

②试样用量少,适合于微量和超微量分析。发射光谱分析固体进样时每次只需试样几 mg,少至十分之几 mg。采用激光显微光源和微火花光源时,每次消耗试样只有几 μg 。电热原子化原子吸收光谱分析,每次测量仅需液体样品几 μl 至几十 μl ,固体粉末几十 μg 。X 射线荧光光谱法取样 0.1 mg 即可进行主要和次要成分测定。

③多元素同时测定。原子发射光谱分析目前普遍采用光电直读光谱仪实现多元素同时测定。

④光谱分析法特别适合于远距离的遥控分析。

⑤光谱分析已从成分分析发展到特征分析,如微观分析、存在状态以及结构分析等。

光谱分析法有广泛的应用范围和一系列的优越性,但也有一定的局限性。

①原子发射光谱法对某些元素的测定还有困难,如超铀元素,以及铜、镉、镉等元素至今尚未掌握其激发电位和最灵敏线。激发电位过高,灵敏线在远紫外区的元素,如惰性气体、卤素等,这些气体难于用原子吸收法、原子发射光谱法测定。X 射线荧光光谱法对于原子序数较小的轻元素的分析要比重元素困难得多,而且检出限较差。

②基体效应要完全避免难度很大。发射光谱分析、原子吸收光谱分析及原子荧光分析等都存在基体效应,影响分析准确度和精密度。特别是用原子发射光谱分析高含量元素时基体效应影响更大,准确度更差。

③光谱分析法是一种相对测定方法,一般需用标准样品对照,试样组成差异、标准样品的不易获得均会给定量分析造成很大的困难。

④大部分光谱分析法的仪器相对昂贵,一些大型精密仪器,价值几万元人民币甚至几十万美元。目前已有小型化的光谱仪面世。

1.3 光谱分析法的实际应用

发射光谱分析的特点是多元同时测定,方法快速简便,特别适用于地质找矿、环境监测、化工、能源及钢铁冶金方面试样的分析。这些部门往往测定试样量大,要测的元素多。例如,以原子发射光谱法和 X 射线荧光光谱法为重要手段,应用于地球化学探矿法,进行大量样品的多元素测定,以圈出地球化学异常,寻找盲矿体。发射光谱分析在石油化工和轻工业方面也普遍应用,如用直读式发射光谱法测定石油及石油产品中的金属元素,测定润滑油中钡、钙、锌及磷;用火焰光度法测定润滑油中的锂和钠,测定玻璃中的钾、钠、锂;陶土中金属和非金属元素的光谱测定等。

原子吸收光谱法在石油化工中,最早用于原油中催化剂毒物和蒸馏残留物的测定,如测定油槽中的镍、铜、铁。对测定润滑油添加剂中的钡、钙、锌,瓦斯油中的钾、钠、钒,汽油添加剂中的铅,飞机润滑油中的铁、镍、铬、铅、铜、锡、镁等元素已较为普遍。

在玻璃、陶瓷、水泥等轻工业产品的分析上,采用氢氟酸(或与高氯酸混合)溶样,用原子吸收光谱法测定其中 20 多种元素得到较好的效果。在塑料、纺织品、纸张以及高聚物中的 20 多种金属元素测定中已广泛采用原子吸收光谱法,如原子吸收光谱法测定羊毛试样中的铝。

发射光谱分析惰性气体混合物是一个颇为有效的分析方法,X 射线荧光光谱用以测定稀

土元素有它的独到之处。激光显微光谱分析和电子探针微区分析相配合,是岩石矿物微区分析的良好手段。激光显微光谱用于微粒单矿物及微包裹体的鉴定,解决了许多问题。

原子吸收光谱法不仅应用于成分分析,而且在光谱理论研究方面也提供了不少数据。如测定气相中自由原子浓度、共振线的振子强度、气相中原子扩散系数、火焰温度等。

许多痕量有机和无机组分可以用分子荧光光谱法进行定量测定。由于分子荧光光谱法灵敏度高、取样量少、方便快捷,已成为医药学、生物学、农业科学、药理学和环境科学等研究工作的重要分析手段。例如,分子荧光光谱法测定维生素 A, C, D, E, B₁, B₆ 等,方法简单,灵敏度高,已成为维生素测定的例行方法。

1.4 光谱分析的发展趋势

20 世纪 50 年代原子科学发展的需要,建立了放射化学分析法,光谱分析相应发展,建立了原子吸收光谱法,诞生了付里哀光谱仪;20 世纪 60 年代半导体技术的兴起,导致超纯物质分析方法的建立,电热原子化的诞生把原子吸收法提高到一新的高度,同时,建立了原子荧光法、X 射线荧光分析等,并得到更广泛的应用;20 世纪 70 年代环境科学和宇宙科学的发展,引起痕量分析、超痕量分析以及遥控分析方法的建立,光谱分析在此首当其冲;20 世纪 80 年代以来各种新兴尖端科学技术进一步发展和完善,光谱分析法也进入了新的历史时期,目前的发展趋势是:

①随着现代科学技术发展的需要,革新了一批原有的光谱分析法,发展了一批新的分析方法。例如,发射光谱分析,原来的棱镜分光系统已为光栅所代替,中阶梯光栅光谱仪的出现,解决了谱级重叠问题。干涉光谱仪为同位素光谱分析提供了条件。

②电子计算机在仪器中的应用,实现了自动化、数字化和连续化测定。用电子计算机既能提高分析灵敏度、准确度和分辨率,又能进行背景扣除、数据处理、显示结果、自动检索、辨认图形及复杂数字运算。

③光谱法与其他方法互相渗透,光谱仪与其他仪器联机使用。利用光谱仪具有较高灵敏度和较强鉴别能力的特点,与具有较高分辨能力的气相色谱仪联用,使分析、检测效果更佳。

④新兴科学的发展推动了分析方法的发展,分析方法的发展又促进了新兴科学的发展。

⑤光电转换的进步,如 CCD, CMOS, ICCD 等的采用,可以直接获得二维(包括光谱波长和强度)信息。

⑥分析方法的基础理论与应用基础研究,进一步发展和开拓出一批新的分析方法。

第 2 章 原子发射光谱法

2.1 概 述

2.1.1 原子发射光谱分析法基本原理

在激发光源的能量作用下,样品物质被熔融、解离、蒸发而成为处于高温状态的气体,这些气体中的原子或者离子再继续相互碰撞而变为激发态。激发态的粒子给出能量,回到基态,从而发射出分离的、频率范围非常窄的特征线光谱。利用原子或离子所发射的特征光谱的波长和强度来测定物质的组成元素种类及其含量的方法称为原子发射光谱分析法(Atom Emission Spectroscopy, AES),简称发射光谱分析法。

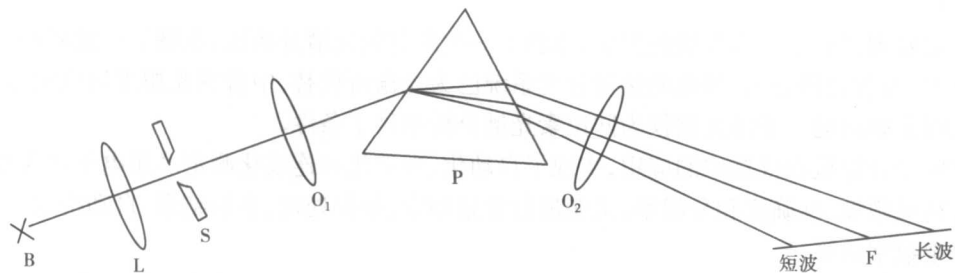


图 2.1 发射光谱仪器示意图

获得试样原子发射光谱的最简单常用的方法如图 2.1 所示。将被测样品置于 B 处,用适当的激发光源使试样中元素激发,元素原子就会辐射出特征光,经外光路照明系统 L 聚焦在入射狭缝 S 上,再经准直系统 O_1 使之成为平行光,经色散元件 P 把光源发出的复合光按波长顺序色散成光谱,暗箱物镜系统 O_2 把色散后的各光谱线聚焦在光接收器 F 上,经适当的方法处理这些特征谱线就可获得样品中待测元素的有关信息。

每一种元素的原子或离子都有其特定的电子层结构,被光源激发后,都能辐射出一组表征该元素的特征谱线。其中有一条或数条辐射线的强度最强,最容易被检出,称为最灵敏线。一般根据元素的最灵敏线出现与否就可以判断试样中是否存在该元素,这就是光谱定性分析的依据。

光谱线的强弱,反映在光接受器上就是谱线的强度。在一定条件下,元素的特征谱线的强度及检测到的数目是随着元素在样品中的含量或浓度的变化而呈规律性变化的。利用这一性质来确定元素的含量便是光谱半定量分析及定量分析的依据。

在原子发射光谱分析中,若光接收器F为感光板,则称这种获得光谱的方法为摄谱法,其仪器为摄谱仪。如果用光电接收器来代替感光板接收、测量和记录谱线的强度和数目并转换成相应的信息,则这种仪器便称为光电光谱仪或者直读光谱仪。它把激发、测量、计算和记录等几个环节连结在一起,分析速度极快,适合于过程控制分析或炉前快速分析。

2.1.2 发射光谱分析发展简史

19世纪初,喔拉斯顿(Wollaston)采用狭缝分光装置获得了清晰的光谱线。1826年泰博特(Talbot)研究了钠、锂、铯等元素的谱线,提出了元素特征光谱的概念,并首先确定了元素与特征光谱之间存在着一定的关系。1860年克希霍夫(Kirchhoff)和本生(Bunsen)把分光镜用于化学分析,并确定和证实了各种物质都具有自己的特征光谱,从而建立了光谱定性分析的基础。

1920年,德格拉蒙特(De Gramont)根据当时的实际需求和理论的可能性,建立了光谱定量分析方法,但只是半定量的方法。1930年罗马金(Schiebe-Lomakin)和赛伯(Scherbe)分别提出了定量分析的经验公式,建立了光谱定量分析的理论基础。

我国古代很早就发现了不同物质在燃烧过程中会发出不同颜色的光,火药的发明和节日焰火的使用就充分证明了这一点,但当时人们没能反过来利用这一现象作为分析物质组成的依据。我国开始这方面技术工作的研究和应用起步较晚。20世纪60年代初开始研制光栅,生产出了光栅光谱仪,并制造出了真空直读光谱仪。

近年,随着电子、激光、等离子体及电子计算机等技术的不断发展并引入到光谱分析领域中,发射光谱分析技术进入了光电化、自动化阶段,大大提高了分析速度,改善了元素的检出限和准确度。在光谱仪方面,具有高分辨率和色散率的中阶梯光栅光谱仪、干涉光谱仪已很常见。在检测方面,扫描光电二极管阵列和光电三极管阵列及许多新型半导体器件的使用,使光谱分析发挥了更大的优越性。电荷耦合器件(CCD)和电荷注入器件(CID)已广泛应用于微光和宽谱响应的光谱分析领域中。这些新型检测器由于量子化效率高、暗电流低、灵敏度高、读出噪音低、线性响应范围宽等优点,为多元素同时测定提供了理想的检测系统,这也是今后原子光谱发展的一个重要方向。在实验技术上,溶液进样、氢化物进样及一些连续进样技术的应用也在不断更新和改进。ICP、激光和焊光试样激发技术的应用,更使发射光谱不断进步。

2.1.3 发射光谱分析的特点

发射光谱分析之所以受到普遍重视和广泛应用,是因为它具有如下主要特点:

①选择性好。因为不同元素能辐射出不同波长的线光谱,所以只要选择好工作条件,对复杂样品中化学性质十分相近的元素也可以不经分离就能同时和连续测定。

②检出限低。发射光谱分析检出限主要取决于仪器设备条件、元素性质及样品组成等。

③精密度较高。发射光谱分析的精密度常受仪器设备、工作条件、分析方法、试样类型及含量范围等的影响。当被测元素的质量分数小于0.1%时,则精密度比化学分析法差。但如果采用稳定性好的光源及最佳工作条件,其精密度仍可与化学分析法媲美。

④分析速度快。采用电弧、火花光源以及激光等,可实现固体进样,无需对样品预先处理。