

原子光谱分析

YUAN ZI GUANG PU FEN XI

金泽祥 林守麟 编著

中国地质大学出版社

原子光谱分析

金泽祥 林守麟 编著

中国地质大学出版社

登字第12号

原子光谱分析

金泽祥 林守麟 编著

出版 中国地质大学出版社(武汉市·喻家山·邮政编码 430074)

责任编辑 吴珞华 责任校对 熊华珍

印刷 中科院开封印刷厂

发行 湖北省新华书店经销

开本 787×1092 1/32 印张 13.375 字数 289 千字

1992年8月第1版 1992年8月第1次印刷 印数 1—2000册

ISBN 7-5625-0673-6/O·33 定价: 3.45元

前 言

原子光谱分析是仪器分析的一个重要分支,它包括原子发射光谱分析、原子吸收光谱分析和原子荧光光谱分析。虽然这三部分在光谱形成过程和测量原理上迥然有异,但它们从属于同一源流,且有很多相同或相似之处。例如在原子光谱理论、分析物自由原子形成过程的有关问题以及光谱仪器的分光原理等诸方面都是一致的。在进样技术和检测方面亦有许多相似之处。因此,我们决定编写这本原子光谱分析教材,把它们紧密联系起来或明确地并立起来讨论,既可以避免不必要的重复,而且还能更加突出它们各自的特点和局限性。根据我们多年来的教学经验,认为这样做是适宜的。

原子光谱分析和其他仪器分析方法一样在不断发展,新技术和新方法是如此日新月异、层出不穷。因此,本书除系统阐明原子光谱理论以及测定的物理和化学基本原理外,同时把较成熟的新技术、新方法作为“科技现状”来介绍,使读者对原子光谱分析的理论有充分的理解并熟悉分析原理,对这个学科分支的现状有所了解,还能借助这些原理去处理遇到的实际问题。这无疑对读者是有益的。

本书采用国际制单位及国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)推荐的术语。

本书在编著者原教材《分析原子光谱学》基础上改编而成,第一、九章由林守麟编写,第二、五、六、七和八章由金泽祥编写,第三、四章由金泽祥、林守麟编写,最后由林守麟通读全书定稿。本书插图由中国地质大学(武汉)林露西同志绘制,在此致以衷心谢意。

由于我们水平有限,加之编写这种新体系教材的经验不

足,因此,本书无论在构思和内容取舍方面恐有不当和错误之处,热忱欢迎读者批评指正。

作者

一九九〇年十一月于武汉

目 录

第一章 导论	(1)
§ 1.1 原子光谱分析的历史背景.....	(1)
§ 1.2 原子光谱分析的分类.....	(2)
§ 1.3 原子光谱分析与其他仪器分析方法的比较.....	(5)
第二章 原子光谱	(7)
§ 2.1 电子能级和能级图.....	(7)
§ 2.2 角动量耦合和原子量子数.....	(11)
§ 2.3 原子光谱项.....	(16)
§ 2.4 磁场和电场中的原子.....	(24)
§ 2.5 原子光谱的超精细结构.....	(27)
§ 2.6 光谱线的产生.....	(30)
§ 2.7 发射光谱、吸收光谱和荧光光谱.....	(33)
§ 2.8 谱线轮廓和变宽.....	(43)
§ 2.9 光谱线强度.....	(50)
§ 2.10 元素光谱化学性质的规律性.....	(58)
问题和习题.....	(65)
主要参考文献.....	(66)
第三章 光源和原子化器	(67)
§ 3.1 火焰.....	(68)
§ 3.2 电弧光源.....	(83)
§ 3.3 火花光源.....	(87)
§ 3.4 辉光放电和空心阴极放电.....	(89)
§ 3.5 无极放电灯.....	(99)

§ 3.6 等离子体光源	(102)
§ 3.7 电热原子化器	(115)
§ 3.8 激光光源	(128)
问题和习题	(132)
主要参考文献	(133)
第四章 原子光谱分析进样技术	(134)
§ 4.1 概述	(134)
§ 4.2 液体试样气动雾化进样	(135)
§ 4.3 液体试样超声雾化进样	(149)
§ 4.4 有机溶剂雾化进样	(154)
§ 4.5 溶液直接引入原子化器和激发光源的进样方法	(158)
§ 4.6 固体进样技术	(162)
§ 4.7 气体挥发进样	(175)
问题和习题	(180)
主要参考文献	(181)
第五章 分析物蒸发激发机理及分析信号的产生	(182)
§ 5.1 试样的蒸发	(183)
§ 5.2 局部热平衡条件下分析物激发、电离和解平衡	(191)
§ 5.3 电热原子化过程	(203)
§ 5.4 ICP 光源的放电特性及激发-电离机理	(218)
§ 5.5 等离子体温度和电子密度测量	(230)
问题和习题	(234)
主要参考文献	(235)
第六章 光谱信号的分离和检测	(236)

§ 6.1	原子光谱仪器 一般介绍	(236)
§ 6.2	光谱仪的光学系统	(238)
§ 6.3	色散装置	(239)
§ 6.4	光栅光谱仪的色散率和分辨率	(246)
§ 6.5	检测器	(250)
§ 6.6	信号处理和读出装置	(260)
	问题和习题	(267)
	主要参考文献	(267)
第七章	原子光谱分析中的干扰效应	(269)
§ 7.1	干扰及其分类	(269)
§ 7.2	制样干扰	(271)
§ 7.3	喷雾干扰	(272)
§ 7.4	去溶干扰	(273)
§ 7.5	迁移干扰	(275)
§ 7.6	溶质挥发干扰	(278)
§ 7.7	原子化干扰	(285)
§ 7.8	激发和电离干扰	(287)
§ 7.9	光谱干扰	(292)
	问题和习题	(318)
	主要参考文献	(320)
第八章	原子光谱分析实验技术和分析方法	(321)
§ 8.1	原子光谱分析法的质量因素	(321)
§ 8.2	原子光谱分析的求值法	(331)
§ 8.3	原子光谱分析实验条件的选择	(339)
§ 8.4	光谱添加剂	(356)
§ 8.5	试样的溶解和稀释处理	(362)
§ 8.6	干扰物分离和痕量杂质富集方法	(369)
§ 8.7	间接法原子光谱分析	(374)

§ 8.8 定性和半定量分析方法·····	(380)
问题和习题·····	(383)
主要参考文献·····	(385)
第九章 原子光谱分析的相关技术 ·····	(386)
§ 9.1 电感耦合等离子体-质谱分析(ICP-MS) ·····	(386)
§ 9.2 流动注射-原子光谱分析·····	(390)
§ 9.3 色谱-原子光谱分析·····	(395)
主要参考文献·····	(399)
附表 1 基本常数表 ·····	(400)
附表 2 元素的配分函数 ·····	(401)
附表 3 58种元素的电离能及不同等离子体温度的 表观电离能 ·····	(402)
附表 4 元素外层电子结构、基态谱项、中性原子主 共振电位、一次电离能及离子的主共振电 位 ·····	(406)
附表 5 元素及其化合物的沸点 ·····	(409)
附表 6 部分金属双原子分子的离解能 E_d ·····	(412)
附表 7 几种原子光谱分析法元素检出限比较 ·····	(413)

第一章 导 论

§ 1.1 原子光谱分析的历史背景

原子光谱在化学分析上的应用是建立在一系列基础知识上的,除了光谱的起源和性质的基本知识外,还需要关于产生、记录以及测量谱线波长和强度的仪器方面的知识,即光学基本定律和光谱色散器件;记录光谱和测量波长及强度的技术;在控制的条件下获得分析物光谱的方法等。因此,对这些方面作一回顾,在帮助我们了解事物的发展规律和对事物的认识规律方面,是很有裨益的。

早在 1802 年,托马斯(Thomas)就首先根据波的干涉原理测量光的波长,指出可见光谱的波长范围是 $657 \times 10^{-8} \sim 424 \times 10^{-8} \text{mm}$,与现在公认的数值非常接近。同年,沃拉斯顿(Wollaston)指出,在太阳光谱中存在着一些暗线,这是对原子吸收光谱最早的观察。1814 年,夫牢恩荷夫(Fraunhofer)用狭缝和置于棱镜后面的望远镜仔细观察了太阳光谱中的暗线,确定了这些线的位置,编制了 700 条太阳光谱暗线的目录。1821 年他又发明了衍射光栅,并用衍射光栅测定了那些暗线的波长,以他的名字命名这些暗线,这就是著名的夫牢恩荷夫暗线,例如钠的 D 双线 589.0nm 和 589.6nm 线。夫牢恩荷夫虽然发现了这些线,但不知其产生的原因。直至 19 世纪下半叶,本生(Bunsen)和克希荷夫(Kirchhoff)才透彻地研究和作出解释。1859 年克希荷夫发表了著名的发射和吸收的定律:“所有物体在同一温度下,同一波长的光线的发射功率

和吸收功率之间的关系是一个常数”。他用夫牢恩荷夫线演示这个效应,指出夫牢恩荷夫光谱中的 D 双线和钠光谱中的黄线(钠双线)是相同的,太阳光谱中的 D 双线是太阳外围较冷的钠原子对太阳内层发射的连续光谱吸收的结果。克希荷夫由此总结出吸收光谱与发射光谱的关系:“物质吸收其本身发射的相同波长的光线”,从而开辟了太阳大气化学分析的道路。他和本生共同研究,于 1860 年用火焰发射法发现了铯,又于 1861 年发现了铷。这些工作便是现代分析光谱学的基础。

1868 年安格史特朗(Ångström)发表了以波长顺序排列的 1200 条太阳谱线,其中 800 条是当时已知的地面元素的谱线。他用衍射光栅测量这些谱线的波长,精确度达 6 位有效数字,并以 10^{-8}cm 为单位来表示。为了纪念他的贡献,这个单位后来以 Å 命名,称为埃。1862 年斯托克斯(Stokes)发现石英可以透过紫外光,使光谱研究延伸至紫外区。

1835 年惠斯通(Wheatstone)便观察到火花激发的光谱,他指出可根据火花光谱中的谱线来鉴定金属。随后,原子光谱的许多分析应用便使用电弧或火花来激发产生光谱,逐渐形成现代电弧和火花激发技术的基础。

§ 1.2 原子光谱分析的分类

根据光谱的性质和测量原理的不同,原子光谱分析可分为三类,即原子发射光谱分析、原子吸收光谱分析和原子荧光光谱分析。

一、原子发射光谱分析

原子发射光谱分析以测量气态自由原子或离子受激发时发射的特征光学光谱为基础,波长范围包括可见、紫外和部分红

外区。习惯上称以火焰、电弧和火花为激发光源的发射法为经典发射光谱法。火焰由于温度低,一般不超过 3000K,所以除了对碱金属和部分碱土金属外,对大多数元素的激发能力差,目前已较少使用。电弧有较高的电极温度和弧焰温度,故蒸发试样的能力大,能激发许多元素的谱线,所以有较高的检测能力。但电弧放电的稳定性较差,基体效应较严重。火花放电有很强的激发能力,但蒸发试样的能力差,不易测定痕量元素。由于这些光源都有各自的局限性,使得经典发射光谱分析作为一种被广泛应用的定量分析受到限制,大量的应用主要是定性、半定量分析和近似定量分析。

60 年代中期出现电感耦合等离子体(简称 ICP)激发光源。这种激发光源很稳定,放电温度达 5000K 以上,有良好的蒸发、原子化、激发和电离特性,使得以 ICP 为激发光源的发射光谱分析(简称 ICP-AES)真正成为—种常规的定量分析方法,用于测定各种物料中的主要、次要成分和杂质元素,成为同时多元素分析和痕量分析的良好方法。其他等离子体光源如直流等离子体喷焰(简称 DCP)和微波感生等离子体(简称 MIP),以及格里姆(Grimm)辉光放电等低气压放电光源,都具有各自的特点,在发射光谱分析中也获得较广泛的应用。

二、原子吸收光谱分析

原子吸收光谱分析以测量气态自由原子对特征辐射的吸收为基础。特征辐射是由能产生锐线光谱的背景光源发射的,试样分析物气态自由原子是由火焰或电热石墨炉等原子化器产生的。

原子吸收光谱分析分别由沃尔什(Walsh)和阿基米德(Alkemade)于 1955 年提出,随后在仪器测量和分析技术上得到迅速的发展。1965 年威利斯(Willis)提出使用氧化亚氮

乙炔火焰作原子化器,使能被火焰原子吸收测定的元素数目大为增加。1959年卢沃夫(L'vov)提出电热原子化技术。这种技术经过不断的改进和发展,成为现今普遍使用的石墨炉原子吸收光谱法。它是原子光谱分析中灵敏度最高和检出限最低的方法,其绝对检出限可达 $10^{-12} \sim 10^{-14} \text{g}$ 。

原子吸收光谱比原子发射光谱简单,因而原子吸收光谱分析的光谱干扰比发射光谱分析少。然而,原子吸收光谱分析也有其局限性,它不适宜于多元素同时分析,至少目前是如此。

三、原子荧光光谱分析

原子荧光光谱分析以测量分析物气态自由原子吸收特征辐射后发射的荧光为基础。因此需要一个能发射强特征辐射的入射光源(即激发光源,这里称入射光源是为了与将试样引入激发光源蒸发、激发的发射光谱分析的激发光源相区别)和一个原子化器,并在偏离入射光束的方向上测量荧光信号。在原子光谱中原子荧光光谱最简单,因此有时可以采用无色散仪器装置测量荧光信号。原子发射光谱、原子吸收光谱和原子荧光光谱比相应的分子发射光谱、分子吸收光谱和分子荧光光谱简单得多,因为原子光谱不牵涉到分子的振动和转动能级。

原子荧光现象早在1902年就被伍德(Wood)观察到,但直到1964年才被威恩福纳尔(Winefordner)等应用于化学分析。因此原子荧光光谱分析是原子光谱分析中发展最晚的一个分支。若进一步改善光源和原子化器,发展商品仪器,原子荧光光谱分析法可望成为原子发射和原子吸收光谱分析的良好补充分析方法。目前原子荧光光谱分析已有较普遍的应用。

§ 1.3 原子光谱分析与其他仪器 分析方法的比较

现今科学技术飞速发展,高技术带来的高纯度物质以及环境、生物化学中自然浓度的痕量元素对分析方法提出更高的要求。对于痕量分析方法的比较,最主要的是检测能力和可靠性的比较,而这两者取决于待测元素和基体的种类,沾污组分的界限浓度以及其他许多因素。这些因素很难一概而论,故分析方法之间的比较只能从方法的性能方面考虑。表 1-1 列出各种仪器分析方法的痕量分析能力。

表 1-1 各种仪器分析方法性能比较

分析方法	技 术	检出限(量级) ($\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$)	基体 效应	多元素 同时分析	形态 分析
		10^2 10^1 10^{-1} 10^{-2}			
原子吸收 光谱法 (AAS)	火焰	▲ (▲)	较小	无	可能
	炉	$10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ ○ (○)	较大	无	可能
	氢化物发生法	○ (○)	较小	无	可能
电感耦合 等离子体 发射光谱 法 (ICP- AES)	气动雾化	(▲) ▲ (○)	小	有	可能
	电热蒸发	(▲) ○	小	有	可能
	氢化物发生法	○ (○)	较小	有	可能
原子荧光 光谱法 (AFS)	激光-ICP	▲	较小	有	可能
	激光-炉	○	较大	有	可能
	氢化物发生法	○ (○)	较小	有	可能
质谱法 (MS)	热电离离子检测 (ID-TI)	▲	较小	有限	有
	等离子体质谱 (ICP-MS)	▲ ○	小	有	可能

续表 1-1

分析方法	技 术	检出限(量级) ($\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$)				基体 效应	多元素 同时分析	形态 分析
		10^2	10^1	10^{-1}	10^{-2}			
X 射线 荧光法 (XRF)	X 射线荧光法 (XRF)	▲(▲)				较大	有 (原子序数 $Z > 6$)	有限
	质子诱导 X 射 线发射法 (PIXE)	▲				较大	有 (原子序数 $Z > 14$)	有限
	全反射 X 射线 荧光法 (TR-XRF)				○	小	有 (原子序数 $Z > 14$)	有限
中子活 化 法 (NAA)	慢中子活化法 (INAA)	▲				极小	有限	可能
	快中子活化法 (RNAA)				○	极小	有	可能
伏安法	微分脉冲阳极溶 出伏安法 (DPASV)		▲			较大	有限	有
	微分脉冲阴极溶 出伏安法 (DPCSV)				○	较大	有限	有
气相色 谱法 (GC)	电导检测 (ECD)				○	较大	有限	有
高效液相 色 谱 法 (HPLC)	紫外可见检测 (UVD)		▲			较大	有限	有
分光光 度 法		▲				较大	无	有
荧光法					○	大	无	有

注: ▲ 表示检出限高于 $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ 级, ○ 表示检出限低于 $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ 级,
() 表示少数元素检出限。

第二章 原子光谱

电磁辐射与物质之间相互作用产生各种光谱。原子光谱是原子外层电子能级间跃迁产生的。原子光谱分析最本质的问题是建立原子发射光谱、原子吸收光谱和原子荧光光谱分析信号与待测组分含量的函数关系。主要研究与光谱线有关的两个特征物理量：光谱线波长及强度。波长是单个光量子 $E=h\nu$ 能量的反映，它是原子光谱定性分析的基础；强度是光量子群体能量的反映，它是原子光谱定量分析的依据。本章着重讨论原子光谱与辐射跃迁相关的问题。

§ 2.1 电子能级和能级图

一、电子量子数

原子是由一个原子核和若干个核外电子组成的体系。目前科学上普遍运用原子的量子力学模型描述原子核外电子的运动规律。当不考虑电子之间的相互作用，同时不考虑电子轨道运动与自旋运动之间的相互作用时，即将原子中每个电子看作单独地与原子核相互作用，可用电子量子数描述其运动状态。

1. 主量子数 n

主量子数 n 描述电子所处的能级，决定电子运动的主要能量。 n 值可取任意正整数，对应 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ ，在光谱学上常用大写字母 $K, L, M, N, \dots$ 表示。

2. 轨道角量子数 l

轨运动角量子数 l 描述电子云形状, 决定电子轨运动角动量 l ;

$$l = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (2-1)$$

式中 h 为普朗克(Planck)常数, 其值为 $6.6262 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。在同一电子层中运动的电子, 由于电子云形态各异, 其能量稍有差别, 故轨运动角量子数 l 参与决定电子运动的能量。 l 值可取 $0, 1, 2, 3, \dots, n-1$, 在光谱学上相应用小写字母 s, p, d, f 等表示。

3. 轨运动磁量子数 m_l

轨运动磁量子数 m_l 描述电子云空间伸展方向, 决定轨运动角动量 l 沿磁场方向的分量 m_l ;

$$m_l = m_l \frac{h}{2\pi} \quad (2-2)$$

m_l 值可取由 $-l$ 至 $+l$ 间的任意整数: $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共 $2l+1$ 个值, 表示每种形态的电子云有 $2l+1$ 种伸展方向。当无外磁场存在时, 电子云各种伸展方向具有相同的能量, 即是简并化的。

4. 旋运动角量子数 s

电子除绕核作轨运动外还存在着一种自旋运动, 旋运动角量子数 s 决定电子的自旋角动量 s ;

$$s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (2-3)$$

s 值只取 $\frac{1}{2}$ 。

5. 旋运动磁量子数 m_s

旋运动磁量子数 m_s 描述电子自旋角动量沿磁场方向的分量 m_s ;