

原子发射光谱分析原理

陈新坤主编



魏振澄 陈新坤 杨增田 杨宝仲 孙桂荣 高光凤 梁章琴 尚 兴 翁永和 编著

原子发射光谱分析原理

陈新坤 主编
魏振澄 陈新坤 杨增田
杨宝仲 孙桂荣 高光凤 编著
梁章琴 尚 兴 翁永和

天津科学技术出版社

责任编辑：李运通

原子发射光谱分析原理

陈新坤 主编
魏振澄 陈新坤 杨增田
杨宝仲 孙桂荣 高光凤 编著
梁章琴 尚兴 翁永和

*

天津科学技术出版社出版
天津市赤峰道130号

天津新华印刷一厂印刷
新华书店天津发行所发行

*

开本787×1092毫米 1/16 印张 26.25 字数632 000

1991年10月第1版

1991年10月第1次印刷

印数：1-2 000

ISBN 7-5308-0953-9/TL·1 定价：28.30 元

前 言

原子发射光谱 (AES) 法, 已在我国应用几十年, 对我国国民经济起了重要作用。本世纪60年代以来, 陆续出现了各种新光源、新光谱仪器, 电子计算机技术也引入光谱分析, 使AES方法如虎添翼, 成为公认的有威望的测试分析方法之一。

但AES方法是在实践经验的基础上发展起来的, 以往在实际工作中遇到的一些问题, 多未能上升到理论高度来认识, 到目前为止, 已出版的关于AES方法的著作, 理论基础部分都比较薄弱; 近来出现的新光源、新光谱仪器, 都给AES方法增添了新的活力, 从不同的角度提高了AES方法的精度或者效率, 但还未见较为完整系统地介绍它们的著作。这种状况不仅影响了对AES方法的学习、运用, 也妨碍了它自身的发展。

随着AES方法的深入研究和实践, 现已积累了相当丰富的有关资料。这些资料使我们有可能对某些基本问题进行理论概括。这种概括如能成功, 肯定会使AES方法在科学、技术、经济各个领域发挥更大的作用。我们就是在这种愿望驱使下, 编写了《原子发射光谱分析原理》这本书。

本书是发射光谱分析基础著作, 包括仪器基础、理论基础和应用技术基础三部分。加强理论基础和新技术的介绍, 是本书着意安排的, 也是本书的主要特色。

在理论基础方面, 除介绍原子光谱辐射基础知识外, 将用较大篇幅讨论分析物特征辐射与浓度之间关系及其有关的问题。这些问题包括分析物蒸发—原子化—激发—电离机理、干扰机理、自吸收效应、载体效应和缓冲效应等, 对AES检出限和精密度也进行了较深入的讨论。

在仪器设备方面, 除介绍常用光源、光谱仪和检测技术外, 将用较多篇幅介绍各种新型光源和新型光谱仪器的工作原理。所有这些介绍, 均以分析物特征辐射信号的产生—传递分辨—转换测量原理为主线。

AES实际应用, 多以经验为依据, 许多AES著作中, 实际材料常占据很大篇幅, 这无疑是必要的。本书不再重复许多著作中这一优秀部分, 而将以较大篇幅介绍应用技术基础和新技术应用, 如光电直读定量分析技术、浓度比技术、广义标准加入技术、干扰校正技术和分离富集-发射光谱分析技术等。这些内容, 主要由应用领域的第一线人员编写, 以避免一般化。

本书统一采用国际标准单位制和国际纯粹及应用化学联合会 (IUPAC) 推荐的术语和符号; 中文译名主要以《英汉物理学词汇》(1978年版) 及《英汉

《化学化工词汇》(第三版, 1984年) 为准, 有争议或无标准译名者, 加注英文。

本书采用页注。行文中未尽之意、需加以强调又不便在正文中叙述的问题及一些专用补充文献, 都在正文相应位置右上角加注①、②…等标记, 并在页末注释。

本书包括十三章和若干附录。其中第一章和第三章由魏振澄编写, 第二章、第九章和第十章由陈新坤编写, 第四章和第五章由杨增田编写, 第六章由杨宝仲编写, 第七章由孙桂荣编写, 第八章由孙桂荣和杨宝仲编写, 第十一章由高光凤、陈新坤、杨宝仲、梁章琴和尚兴编写, 第十二章由陈新坤和梁章琴编写, 第十三章由梁章琴、翁永和、魏振澄和陈新坤编写。最后由陈新坤统一修改定稿。

本书初稿写于1983年。当时作为1984年天津理化检验学会举办的原子发射光谱分析学习班教材; 其中理论基础部分(即第二、九、十及十二章)曾作为1984年和1985年南开大学化学系分析化学专门课程《现代光学分析法概论》教材的一部分。在广泛征求学生、学员和有关人员意见后, 于1986年初作最后修改定稿。

本书是由天津市理化检验学会组织编写的。谢丽芬工程师和殷平工程师等为本书的编写和出版付出许多劳动。北京钢铁学院钱振彭教授审阅了初稿编写大纲, 并对本书的编写出版给以巨大鼓励和支持。天津理化检验学会光谱分析学会成员陈耀惠副研究员和戴明照工程师, 始终对本书的编写工作表示关心。在此一并表示衷心感谢。

本书可供有关科学研究单位和厂矿企业发射光谱分析工作人员使用, 并可作为大专院校有关专业师生和研究生的教学参考书。

由于编者水平所限, 书中不足和不妥之处难于避免, 望读者批评指正。

编 者

1989年3月

目 录

前言

| | |
|--------------------------------|------|
| 第一章 绪论 | (1) |
| 1. 光谱的种类和分析内容..... | (1) |
| 1.1 光谱种类 | (1) |
| 1.2 光谱分析内容 | (1) |
| 1.3 原子发射光谱分析过程和仪器组成 | (3) |
| 2. 发射光谱分析法发展历史..... | (4) |
| 2.1 萌芽时期 | (4) |
| 2.2 定性分析、新元素发现和原子结构理论的建立 | (4) |
| 2.3 定量分析方法的建立 | (5) |
| 2.4 近代发展时期 | (6) |
| 2.5 发射光谱法在我国的发展 | (7) |
| 3. 发射光谱分析法的优点和局限性..... | (7) |
| 4. 发射光谱分析法应用范围..... | (8) |
| 5. 原子发射光谱法常用术语和符号..... | (9) |
| 5.1 常用物理量术语和符号 | (9) |
| 5.2 与辐射能及其测量有关的术语、符号和单位 | (11) |
| 5.3 用于数据说明方面的术语、符号和单位 | (11) |
| 主要参考资料..... | (12) |
| 第二章 原子光谱和辐射跃迁 | (13) |
| 1. 原子光谱的起源和规律性..... | (13) |
| 1.1 原子量子数和光谱项 | (13) |
| 1.2 原子能级图和原子光谱精细结构 | (19) |
| 1.3 塞曼效应、原子核效应和原子光谱超精细结构 | (21) |
| 1.4 原子光谱和离子光谱的规律性 | (23) |
| 2. 辐射跃迁和光谱线强度量子辐射理论..... | (27) |
| 2.1 自发发射、受激发射和吸收 | (27) |
| 2.2 辐射跃迁几率和振子强度 | (28) |
| 2.3 光谱线发射强度和吸收强度 | (30) |
| 3. 光谱线轮廓和峰值强度测量原理..... | (32) |
| 3.1 光谱线轮廓和半宽度 | (32) |
| 3.2 光谱线变宽原因 | (33) |

| | | |
|-----------------------------|--|------|
| 3.3 | 光谱线轮廓函数 | (34) |
| 3.4 | 谱线峰值强度测量原理 | (37) |
| 4. | 自吸收效应和光谱线强度经典辐射理论 | (37) |
| 4.1 | 单纯发射层-单纯吸收层模式 (不均匀光源自吸收效应之一) | (37) |
| 4.2 | 均匀光源发射-吸收层单层模式和强度方程 | (38) |
| 4.3 | 发射吸收层-单纯吸收层双层模式 (不均匀光源自吸收效应之二) | (41) |
| 4.4 | 发射吸收层-单纯吸收层-发射吸收层三层模式 (不均匀光源自吸收效应之三) | (41) |
| | 主要参考资料 | (42) |
| 第三章 火焰、电弧和火花光源 | | (44) |
| 1. | 光源概述 | (44) |
| 1.1 | 光源的作用和分类 | (44) |
| 1.2 | 对光谱分析用光源的一般要求 | (44) |
| 2. | 火焰 | (45) |
| 2.1 | 火焰的基本特性 | (45) |
| 2.2 | 燃烧器类型 | (46) |
| 3. | 直流电弧 | (46) |
| 3.1 | 直流电弧装置和放电过程 | (46) |
| 3.2 | 直流电弧温度、电子密度及其空间分布 | (47) |
| 3.3 | 极性问题 and 阴极层效应 | (48) |
| 3.4 | 直流电弧放电的伏-安特性曲线和稳定放电的条件 | (48) |
| 3.5 | 碳电极和碳电弧 | (49) |
| 3.6 | 直流电弧的分析性能和应用 | (52) |
| 4. | 交流电弧 | (53) |
| 4.1 | 高压交流电弧装置及放电特性 | (53) |
| 4.2 | 低压交流电弧工作原理 | (54) |
| 4.3 | 低压交流电弧放电的稳定性 | (55) |
| 4.4 | 水平交流电弧装置 | (56) |
| 4.5 | 交流电弧分析性能和应用 | (57) |
| 5. | 火花 | (58) |
| 5.1 | 简单高压火花装置和放电过程 | (58) |
| 5.2 | 火花放电形状、温度和时间展布 | (60) |
| 5.3 | 控制火花光源 | (60) |
| 5.4 | 低压火花 | (63) |
| 5.5 | 火花放电工作状态选择原理 | (63) |
| 5.6 | 火花光源分析性能和应用 | (65) |
| 6. | 样品导入电弧和火花光源的其他方法 | (66) |
| 6.1 | 固体自电极进样 | (66) |

| | |
|-----------------------------|--------|
| 6.2 溶液进样 | (66) |
| 7. 几种常用电弧和火花发生器 | (69) |
| 7.1 WPF-2型交流电弧发生器 | (69) |
| 7.2 可控硅交直流电弧发生器 | (69) |
| 7.3 UBI-1型万能电弧脉冲发生器 | (71) |
| 7.4 WPF-3型火花发生器 | (71) |
| 7.5 HFI-1型高压脉冲火花发生器 | (72) |
| 7.6 可控波形高压火花光源 | (73) |
| 7.7 TGS型高速火花光源 | (74) |
| 8. 电弧和火花发生器的维护和一般故障检修 | (74) |
| 8.1 维护要求 | (74) |
| 8.2 电弧发生器一般故障检修 | (75) |
| 8.3 火花发生器一般故障检修 | (75) |
| 主要参考资料 | (75) |

第四章 等离子体光源

| | |
|--|---------|
| 1. 等离子体光源概述 | (76) |
| 2. 电感耦合等离子体光源 (ICP) | (76) |
| 2.1 ICP炬的形成和形状 | (76) |
| 2.2 ICP放电温度和电子密度及其空间分布 | (78) |
| 2.3 高频发生器及工作状态的选择 | (79) |
| 2.4 炬管结构、工作气流和ICP装置类型 | (81) |
| 2.5 进样技术 | (85) |
| 2.6 ICP光源的分析性能和应用 | (89) |
| 3. 直流等离子体喷焰 (DCP) | (91) |
| 3.1 DCP装置和放电形状 | (91) |
| 3.2 DCP放电温度、电子密度及其空间分布 | (92) |
| 3.3 DCP光源分析性能和应用 (与ICP光源比较) | (93) |
| 3.4 三相交流等离子体弧光源 | (94) |
| 4. 电容耦合微波等离子炬 (CMP)和微波感生等离子炬 (MIP) | (95) |
| 4.1 电容耦合微波等离子炬 (CMP) | (95) |
| 4.2 MIP装置原理和维持稳定放电的条件 | (96) |
| 4.3 MIP放电的温度和电子密度及其影响的因素 | (98) |
| 4.4 MIP的进样技术 | (99) |
| 4.5 MIP光源分析性能和应用 (与ICP-AES比较) | (99) |
| 5. 高频和微波防护 | (99) |
| 5.1 高频和微波电磁场对人体的影响 | (99) |
| 5.2 高频和微波的防护——屏蔽和接地 | (100) |
| 5.3 高频和微波辐射的容许标准 | (101) |

| | |
|---------------------------|-------|
| 主要参考资料 | (101) |
| 第五章 辉光放电和激光显微光源 | (102) |
| 1. 辉光放电的形成和放电特性 | (102) |
| 2. 空心阴极放电光源 (空心阴极灯, HCL) | (103) |
| 2.1 HCL装置原理 | (103) |
| 2.2 直流高压电源和供气系统 | (104) |
| 2.3 空心阴极放电光源的分析性能和应用 | (105) |
| 3. 格里姆辉光放电光源 (Grimm灯) | (105) |
| 3.1 Grimm灯装置原理 | (105) |
| 3.2 格里姆辉光放电光源分析性能和应用 | (105) |
| 4. 激光显微光源 | (106) |
| 4.1 激光的产生 | (107) |
| 4.2 激光器 | (108) |
| 4.3 显微聚焦系统 | (111) |
| 4.4 火花辅助激发系统 | (112) |
| 4.5 控制电源系统 | (112) |
| 4.6 激光与固体的相互作用 | (112) |
| 4.7 激光-ICP装置 (LMICP) | (113) |
| 4.8 激光显微光源的分析性能和应用 | (113) |
| 主要参考资料 | (115) |
| 第六章 棱镜光谱仪 | (116) |
| 1. 光谱仪的作用和分类 | (116) |
| 2. 棱镜光谱仪构造原理 | (117) |
| 2.1 棱镜色散原理 | (117) |
| 2.2 棱镜种类 | (122) |
| 2.3 狭缝 | (123) |
| 2.4 准光系统和投影系统 | (124) |
| 3. 棱镜光谱仪主要性能 | (126) |
| 3.1 放大率 | (126) |
| 3.2 线色散率及光谱长度 | (126) |
| 3.3 分辨率 | (128) |
| 3.4 成像质量 | (130) |
| 4. 光谱仪照明系统 | (132) |
| 4.1 对照明系统的要求 | (132) |
| 4.2 不用透镜的照明 | (133) |
| 4.3 利用透镜将光源成像于狭缝上 | (134) |
| 4.4 利用球面透镜使光源成像于准光镜或色散元件上 | (135) |

| | |
|---------------------------|-------|
| 4.5 中间成像的三透镜照明系统 | (136) |
| 5. 几种常用棱镜摄谱仪 | (137) |
| 5.1 中型石英摄谱仪 | (137) |
| 5.2 中型玻璃摄谱仪 | (138) |
| 5.3 三个棱镜玻璃摄谱仪 | (138) |
| 5.4 大型自准式摄谱仪 | (138) |
| 6. 棱镜光谱仪的安装调整、使用及维护 | (140) |
| 6.1 光源及照明系统的安装和调整 | (140) |
| 6.2 摄谱仪的调焦 | (140) |
| 6.3 摄谱仪的使用及维护 | (141) |
| 主要参考资料 | (142) |

第七章 光栅光谱仪

| | |
|--|-------|
| 1. 光栅及其色散原理 | (143) |
| 1.1 光栅种类 | (143) |
| 1.2 光栅衍射和光栅方程 | (143) |
| 1.3 衍射光强分布和光栅闪耀特性 | (147) |
| 2. 平面光栅装置 | (155) |
| 2.1 垂直对称式装置 | (155) |
| 2.2 水平对称式装置 | (157) |
| 2.3 自准式装置 | (157) |
| 3. 凹面光栅装置 | (157) |
| 3.1 罗兰(Rowland)和艾伯内(Abney)装置 | (157) |
| 3.2 伊格尔(Eagle)装置 | (158) |
| 3.3 帕邢(Paschen)装置或帕邢-龙格(Runge)装置 | (158) |
| 3.4 瓦兹渥斯(wadsworth)式装置 | (159) |
| 4. 光栅光谱仪的主要性能 | (159) |
| 4.1 线色散率 | (159) |
| 4.2 分辨率 | (161) |
| 4.3 集光本领 | (163) |
| 4.4 成像质量 | (163) |
| 4.5 光栅光谱仪与棱镜光谱仪主要性能比较 | (166) |
| 5. 中阶梯光栅光谱仪 | (167) |
| 6. 几种常用光栅光谱仪 | (168) |
| 6.1 平面光栅摄谱仪 | (168) |
| 6.2 WZG-200型真空光量计 | (172) |
| 6.3 Jarrell-Ash7000型光量计 | (173) |
| 7. 光栅光谱仪的安装和调试 | (174) |
| 7.1 摄谱仪的安装和调试 | (174) |

| | |
|---|--------------|
| 7.2 光电直读光谱仪的调试 | (175) |
| 7.3 直读光谱仪对实验室的要求 | (180) |
| 主要参考资料 | (181) |
| 第八章 光谱检测仪器和设备 | (182) |
| 1. 摄谱检测仪器 | (182) |
| 1.1 感光板 | (182) |
| 1.2 感光板的使用与暗室处理 | (187) |
| 1.3 映谱仪 | (190) |
| 1.4 测微光度计 | (191) |
| 2. 光电直读光谱仪检测仪器 | (194) |
| 2.1 光电倍增管 | (194) |
| 2.2 析像管 | (197) |
| 2.3 光电信号积分、放大和读出系统 | (198) |
| 3. 看谱镜及光电析谱仪 | (201) |
| 3.1 看谱镜 | (201) |
| 3.2 WKD-1型光电析谱仪 | (204) |
| 3.3 看谱分析仪器的使用及维护 | (204) |
| 主要参考资料 | (205) |
| 第九章 分析物蒸发、原子化、激发和电离机理 | (206) |
| 1. 光源中发生过程一般介绍 | (206) |
| 2. 蒸发-扩散过程和气态分析物浓度 | (209) |
| 2.1 分析物蒸发-扩散平衡和气态分析物浓度一般表达式 | (209) |
| 2.2 样品蒸发固-气平衡热力学活度理论 | (212) |
| 2.3 溶液气溶胶进样时物料衡算 | (213) |
| 3. 激发-电离-离解平衡及其对谱线发射强度的贡献 | (214) |
| 3.1 激发平衡和波耳兹曼分布定律 | (214) |
| 3.2 电离平衡和沙哈方程 | (217) |
| 3.3 离解平衡 | (219) |
| 3.4 LTE条件下谱线发射强度与气态分析物浓度的关系及强度-温度曲线 | (221) |
| 3.5 等离子体温度和电子密度光谱诊断原理 | (223) |
| 4. 等离子体中非局部热平衡过程和过布居效应 | (227) |
| 4.1 等离子体偏离LTE状态的主要特征 | (227) |
| 4.2 产生过布居效应的原因 | (228) |
| 4.3 等离子体按过布居效应的分类 | (230) |
| 5. 谱线发射强度与分析物浓度关系及时、空分布特性 | (231) |
| 5.1 强度-浓度函数形式 | (231) |
| 5.2 强度-时间曲线轮廓 | (232) |

| | |
|------------------------------------|-------|
| 5.3 强度竖向和径向分布轮廓 | (234) |
| 5.4 双极扩散效应 | (238) |
| 6. 分析物蒸发—原子化—激发—电离行为与元素周期律关系 | (238) |
| 6.1 元素沸点及气化热变化规律 | (238) |
| 6.2 化合物离解能变化规律 | (240) |
| 主要参考资料 | (240) |



第十章 干扰效应、载体效应和缓冲效应.....(242)

| | |
|------------------------------------|-------|
| 1. 概述 | (242) |
| 2. 非光谱干扰来源 | (243) |
| 2.1 附随物对温度的影响 | (243) |
| 2.2 附随物对电子密度的影响和电离干扰 | (247) |
| 2.3 原子化干扰 | (248) |
| 2.4 扩散迁移干扰及附随物对强度的空间分布的影响 | (249) |
| 2.5 挥发干扰及附随物对强度的时间分布的影响 | (250) |
| 2.6 雾化去溶干扰 | (252) |
| 2.7 亚稳态能量转移干扰效应 | (253) |
| 3. 光谱干扰来源 | (255) |
| 3.1 背景辐射和背景干扰 | (255) |
| 3.2 带光谱发射和谱线重叠干扰 | (257) |
| 4. 干扰的补偿和校正原理 | (259) |
| 4.1 减小和消除干扰的途径 | (259) |
| 4.2 电弧光谱法非光谱干扰校正 | (260) |
| 4.3 格里姆(Grimm)辉光放电光谱法非光谱干扰校正 | (261) |
| 4.4 背景和光谱干扰校正 | (261) |
| 5. 光谱载体和缓冲剂作用原理 | (265) |
| 5.1 载体和缓冲剂作用及分类 | (265) |
| 5.2 载体作用函数 | (267) |
| 5.3 控制气氛效应 | (270) |
| 5.4 缓冲效率 | (272) |
| 5.5 载体效应与元素周期律的关系 | (274) |
| 6. 各类光源干扰水平比较 | (277) |
| 主要参考资料 | (278) |

第十一章 发射光谱定性、半定量和定量分析技术.....(279)

| | |
|--------------------------|-------|
| 1. 概述 | (279) |
| 2. 光谱定性分析 | (279) |
| 2.1 元素的灵敏线、最后线及分析线 | (279) |
| 2.2 谱线图及波长表 | (281) |

| | | |
|-----|-------------------------|-------|
| 2.3 | 摄谱定性分析 | (281) |
| 2.4 | 看谱定性分析 | (283) |
| 3. | 光谱半定量分析 | (285) |
| 3.1 | 摄谱半定量分析 | (285) |
| 3.2 | 看谱半定量分析 | (287) |
| 4. | 光谱定量分析浓度校准技术基础 | (288) |
| 4.1 | 谱线强度与分析物浓度关系经验式 | (289) |
| 4.2 | 强度比较准技术——内参比法原理 | (290) |
| 4.3 | 浓度比较准技术——可变内参比法原理 | (293) |
| 4.4 | 谱线宽度法原理 | (294) |
| 5. | 摄谱定量分析 | (294) |
| 5.1 | 分析线强度及分析线对强度比的测量 | (294) |
| 5.2 | 分析校准曲线法 | (296) |
| 5.3 | 标准加入法 | (296) |
| 5.4 | 摄谱定量分析的特点 | (297) |
| 6. | 光电直读定量分析 | (298) |
| 6.1 | 谱线强度的测量 | (298) |
| 6.2 | 分析校准曲线法 | (299) |
| 6.3 | 浓度直读法 | (299) |
| 6.4 | 标准加入法和广义标准加入法 | (300) |
| 6.5 | 光电直读定量分析的特点 | (300) |
| 7. | 分析样品和标准样品的制备及处理 | (301) |
| 7.1 | 分析样品制备和处理的一般原则及要求 | (301) |
| 7.2 | 固体样品制备和处理 | (301) |
| 7.3 | 粉末样品的制备和处理 | (301) |
| 7.4 | 溶液样品的制备和处理 | (302) |
| 7.5 | 标准样品制备处理的一般原则和要求 | (304) |
| 7.6 | 标样制备方法 | (305) |
| 7.7 | 标准值的确定和标样的检查及鉴定 | (306) |
| 7.8 | 固体光谱标样的通用性 | (306) |
| 8. | 发射光谱分析工作一般程序 | (309) |
| 8.1 | 仪器设备及操作参数的选择 | (309) |
| 8.2 | 样品处理及导入光源方法的选择 | (309) |
| 8.3 | 分析校准技术的选择 | (310) |
| 8.4 | 分析结果检验 | (310) |
| | 主要参考资料 | (311) |

第十二章 发射光谱法检出限和精密度

| | | |
|----|---------------------|-------|
| 1. | 误差统计和数据处理一般知识 | (312) |
|----|---------------------|-------|

| | | |
|---------------------------------|------------------------|-------|
| 1.1 | 几个基本概念 | (312) |
| 1.2 | 高斯(Gauss)正态分布 | (314) |
| 1.3 | 误差传递规则和平均值误差 | (316) |
| 1.4 | 测量结果置信区间和t分布 | (317) |
| 1.5 | 平均值比较和系统误差检验 | (319) |
| 1.6 | 回归分析和相关分析 | (320) |
| 2. | 发射光谱法偶然误差来源 | (322) |
| 2.1 | 光源的起伏波动 | (322) |
| 2.2 | 样品不均匀性 | (323) |
| 2.3 | 检测器噪声 | (324) |
| 2.4 | 参比样品浓度及测量信号的波动 | (324) |
| 2.5 | 偶然误差的其他来源 | (325) |
| 2.6 | 偶然误差各因素的相对作用 | (325) |
| 3. | 发射光谱法检出限及其影响因素 | (326) |
| 3.1 | 检出限不同表示方式及其测量 | (326) |
| 3.2 | 背景(或空白)噪声来源及分布特性 | (329) |
| 3.3 | 信背比与分析过程基本参数的关系 | (329) |
| 3.4 | 元素检出限与元素周期律关系 | (331) |
| 4. | 发射光谱法精密度及其影响因素 | (333) |
| 4.1 | 精密度各种表示方式及标准偏差的测量 | (333) |
| 4.2 | 精密度与分析过程基本参数和分析物浓度的关系 | (334) |
| 5. | 改善发射光谱分析检出限和精密度的途径 | (336) |
| 6. | 痕量分析沾污问题及其消除方法 | (337) |
| 6.1 | 痕量分析的一般概念和空白干扰 | (337) |
| 6.2 | 痕量分析实验室的要求 | (338) |
| 6.3 | 痕量分析用容器材料的选择和清洗 | (339) |
| 6.4 | 痕量分析用试剂的纯化 | (341) |
| | 主要参考资料 | (344) |
| 第十三章 分离富集-发射光谱分析技术 (315) | | |
| 1. | 概述 | (345) |
| 1.1 | 分离富集技术在现代发射光谱分析中的地位和作用 | (345) |
| 1.2 | 发射光谱分析中分离富集技术的要求 | (346) |
| 1.3 | 分离富集-发射光谱分析技术分类 | (346) |
| 2. | 载体蒸馏发射光谱分析法 | (347) |
| 2.1 | 载体蒸馏法一般原理 | (347) |
| 2.2 | 工作条件的选择 | (349) |
| 2.3 | 载体蒸馏法性能和应用 | (352) |
| 2.4 | 室电极和双电弧发射光谱法 | (353) |

| | |
|-----------------------|-------|
| 3. 电弧浓缩和加罩电极发射光谱分析法 | (354) |
| 3.1 电弧浓缩法一般原理和工作条件选择 | (355) |
| 3.2 加罩电极法一般原理和工作条件选择 | (355) |
| 3.3 电弧浓缩法和加罩电极法的性能和应用 | (358) |
| 4. 蒸发法发射光谱分析 | (358) |
| 4.1 蒸发法一般原理 | (358) |
| 4.2 杂质蒸发和冷凝条件的选择 | (359) |
| 4.3 蒸发法性能和应用 | (362) |
| 5. 化学光谱法及常用化学分离富集技术 | (362) |
| 5.1 化学光谱法一般原理 | (362) |
| 5.2 溶液直接蒸发法 | (364) |
| 5.3 基体挥发分离法 | (364) |
| 5.4 沉淀及共沉淀分离富集法 | (365) |
| 5.5 溶剂萃取分离富集法 | (366) |
| 5.6 离子交换分离法 | (368) |
| 5.7 反相萃取色谱分离法 | (371) |
| 6. 色谱-等离子体发射光谱法联用技术 | (374) |
| 6.1 色-光联用技术的特点和分类 | (374) |
| 6.2 气相色谱-等离子体发射光谱联用技术 | (374) |
| 6.3 液相色谱-等离子体发射光谱联用技术 | (375) |
| 主要参考资料 | (376) |

| | |
|--------------------------------|-------|
| 附 录 | (378) |
| 附录 I 国际单位制(SI) | (378) |
| 附录 II 常用单位换算因子和物理常数 | (379) |
| 附录 III 若干元素原子和离子基态光谱项、电离能和配分函数 | (381) |
| 附录 IV 若干元素及其化合物的熔点、沸点和双原子分子离解能 | (382) |
| 附录 V 若干元素灵敏分析线及检出限 | (388) |
| 附录 VI 若干金属在酸和碱中的溶解性质 | (390) |
| 附录 VII 若干商品发射光谱仪主要性能 | (392) |
| 附录 VIII 四面光栅光程函数 F | (395) |

第一章 绪 论

1. 光谱的种类和分析内容

1.1 光谱种类

光谱或波谱是按照波长或频率顺序排列的电磁辐射。电磁辐射包括可见光、无线电波（或射频波）、微波、红外线、紫外线、X射线、 γ 射线和宇宙射线，如表1-1所示。各种电磁波产生的机理不同，与物质的相互作用也有显著差别。电磁波谱，按能量高低可分为三个部分。

(1) 短波部分 包括 γ 射线和X射线。 γ 射线的能量最高，它产生于核反应；X射线产生于原子内层电子能级跃迁。

(2) 中间部分 包括紫外线、可见光和红外线，统称为光学光谱。它们与原子和分子的外层电子的能级跃迁，以及分子的振动和转动能级跃迁相对应。一般所谓“光谱”仅指光学光谱而言。由于波长小于200nm的光线被空气吸收，故有时称真空紫外光谱。而原子和分子能级跃迁得到的光谱，分别称为原子光谱和分子光谱。

(3) 长波部分 包括微波和射频波，习惯称为波谱。它能量低，适用于研究间隔很小的能级跃迁，如电子和原子核自旋分裂能级跃迁（顺磁共振和核磁共振）。

光谱（或波谱），按外形或强度随波长（或频率）分布轮廓，可分为线光谱、带光谱和连续光谱三类。线光谱和带光谱是物质的特征光谱，分别由一些分立的谱线和多条波长（或频率）相接近的谱线形成的谱带组成；连续光谱没有分立的谱线或谱带，是非特征光谱。线光谱由气态自由原子或离子产生，带光谱由气态自由分子产生（对于液态，每一谱带简并为一条“宽线”），炽热的固体、液体和特殊场合下的气态原子、离子或分子发射连续光谱。

1.2 光谱分析内容

光谱分析法，是根据物质的特征光谱研究物质的化学组成、结构和存在状态的科学，是现代分析化学和应用光谱学的重要组成部分。根据获得光谱的方式，光谱分析方法一般可分为发射光谱法（包括荧光光谱法）、吸收光谱法和拉曼散射光谱法三种基本类型。发射光谱，是物质在外能（热能、电能、光能、化学能和生物能）作用下，由低能态过渡到高能态（即激发），然后辐射能量返回低能态（辐射跃迁）所得到的光谱。如果物质的激发是由于吸收光子引起的（这种激发亦属辐射跃迁），所得到的光谱即为荧光光谱或磷光光谱。吸收光谱则是物质吸收辐射能，由低能态过渡到高能态，使入射辐射能减小所得到的光谱。拉曼光谱是物质对辐射能选择地散射得到的，它与一般散射（只改变方向）不同，拉曼散射不仅改变辐射传播方向，而且还使辐射波长（或频率）发生变化。

所有波谱区的辐射，均可用于分析（广义光谱分析法，如表1-2所示）。但一般所谓光谱分析，仅指光学光谱区的发射光谱分析法、吸收光谱分析法和拉曼光谱分析法（狭义光谱

表1-1 电磁辐射波谱区及研究方法

| 辐射类型 | γ射线 | X射线 | | 紫外线 | | | 可见光 | | 红外线 | | 微波 | | | 无线电波 |
|--|-----------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|---|---------------------------|---------------------|-----------|-------|--------|-----|-----|----------|------|
| | | 真空 | 远 | 近 | 真空 | 远 | 近 | 近 | 远 | 'mm | 'cm | 'dm | | |
| 波长 (nm) | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} | I | 10 | 200 | 300 | 375—750 | 10μm | 100μm | | | 1m~1000m | |
| 波数 $\frac{1}{\lambda}$ (cm ⁻¹) | | | | | | | | 10000 | 1000 | 100 | | | | |
| 频率 (MHz) | | | | | | | | | | | | | | |
| 能量 (ev) | 1.24×10^6 | 1.24×10^5 | 1.24×10^4 | 124 | 6.21 | 4.13 | 2.25 (平均) | 2.25 (平均) | 0.124 | 0.0124 | | | | |
| 特性温度 (K) | 14500×10^6 | | | 1450000 | 72500 | 48333 | 26363 | 26363 | 1450 | 145 | | | 30—0.3 | |
| 研究方法 | γ射线光谱法 及mössbauer 能谱法 | X射线光谱法 | 紫外分光光度法及原子光谱法 (光学光谱法) | 比色及可见分光光度法 (光学光谱法) | 红外分光光度法 (光学光谱法) | 微波光谱法, 顺磁共振或 电子自旋共振波谱法 | 核磁共振波谱法 | | | | | | | |
| 产生过程 | 核反应 | 内层电子跃迁 | 外层电子跃迁 | | | 分子转动, 电子自旋, 核自旋 | | | | | | | | |
| 光源 | 原子反应堆或 粒子加速器 | X射线管 | 电弧火花、火焰及氢, 氦 或Xe灯等 | 钨灯或卤素灯 等 | 硅碳棒及氯化钨 发光体 | 电子探测器 | | | | | | | | |
| 单色仪 | 脉冲高度甄别 器 | 分析晶体 | 石英棱镜或光栅 | 棱镜光栅或滤 光片 | 光栅或LiF, NaCl KBr, CaBr ₂ 棱镜 | 单色器 | | | | | | | | |
| 检测器 | Geiger-Muller管, 闪烁计数器及感光板 | | 光电倍增管及感光板等 | 眼睛, 光电倍增管及感光板 | 热电偶或辐射热 测量计 | 晶体二极管 | 二极管, 三极管, 晶体管 | | | | | | | |