

中南大学研究生规划教材
中南大学现代物理学丛书

现代谱学

陶少华 刘国根 主编



科学出版社

中南大学研究生规划教材
中南大学现代物理学丛书

现代谱学

主 编	陶少华	刘国根				
参 编	邓世林	李 兵	肖 思	白 兰		
	牛冬梅	陈本美	周聪华			

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书较全面地介绍了原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱分析、红外光谱、拉曼光谱、核磁共振波谱、电子自旋共振波谱、紫外-可见光吸收光谱、X射线衍射光谱、光电子能谱、质谱法、色谱法、电化学分析方法。

全书将理论、系统装置、实验技术及其在当代科学研究方面的应用集为一体,体现其系统性和科学先进性。书中丰富的图表有助于读者直观深入的理解。每章后有习题和参考文献。

本书可作为学习原子和分子光谱、光谱学方法和光谱学应用的教材,供相关专业的大学本科生和研究生使用,也可作为其他相关专业研究生的教材和教学参考书,还可作为从事相关领域研究的教师、科学工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代谱学/陶少华,刘国根主编. —北京:科学出版社,2015.2

(中南大学现代物理学丛书)

中南大学研究生规划教材

ISBN 978-7-03-042348-0

I. ①现… II. ①陶… ②刘… III. ①光谱学-研究生-教材
IV. ①O433

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 026886 号

责任编辑:王 刚 窦京涛 / 责任校对:钟 洋

责任印制:霍 兵 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 2 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2015 年 2 月第一次印刷 印张:25 3/4

字数:610 000

定价:65.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“中南大学现代物理学丛书”编委会

主	任	杨兵初			
成	员	高永立	徐 慧	何 军	陶少华
		郭光华	朱开成	李宏建	牛冬梅

前 言

随着科学技术的发展,现代谱学在物理、材料、化学和电子等领域的研究中发挥着越来越重要的作用,现代谱学技术对于培养相关专业研究生的测试分析能力是不可或缺的. 谱学课程方面的教材虽然不少,但大部分只是对各类谱仪的基本原理、结构等进行详细的理论描述和系统说明,或只是对某一种或有限的几种谱学仪器进行详细论述,内容涵盖范围较窄,不符合相关专业研究生的培养目标要求. 因此,编写小组力求编写一本适合物理、材料、化学及电子类硕士生使用的教材,使其既具有扎实的理论基础,涵盖领域最新研究进展,又具有专业性和系统性.

本书是科研和教学实践经验的总结,书中集中了中南大学相关院系多年累积的设备资源优势 and 多年开展现代谱学课程教学的成果. 由于编写组成员大多承担了科学研究或研究生教学的工作,因此本书具有很强的针对性. 根据科研和教学任务,编写组制作了许多特色鲜明、通俗易懂的电子课件,并在现代谱学内容的讲授过程中,结合实例、实际操作、分析结果、引用各类图片及编著者的研究成果,对用到的谱学仪器进行论述,不仅拓宽了学生的知识面,而且提高了其测试分析的能力. 相关领域的研究生对现代谱学课程的反馈意见为本书的编写提供了宝贵的第一手资料. 同时,为使其适应时代的发展需要,编写组成员进行了大量的文献调研工作,去芜存菁,反映学科前沿的最新研究成果.

本书包含的内容涉及物理、电子、化学等多门学科及交叉学科领域,具有很强的系统性和实用性. 书中包含原子吸收光谱(邓世林编写)、电感耦合等离子体原子发射光谱(李兵编写)、红外光谱、核磁共振波谱、电子自旋共振波谱(刘国根编写)、拉曼光谱(肖思编写)、紫外-可见吸收光谱(陶少华编写)、X 射线衍射谱(白兰编写)、光电子能谱(牛冬梅编写)、质谱、色谱(陈本美编写)、电化学分析法(周聪华编写)等 12 章内容. 每章内容包括谱学方法的背景介绍、谱学方法及原理、实现技术及典型设备、习题、参考文献等. 此外,肖思为本书所有章节编写了扩展阅读,介绍了当前国内外相关的谱学研究进展. 全书由陶少华、刘国根统稿. 本书不仅适用于物理、材料、化学和电子类研究生,而且可以作为相关领域科技人员开展测试分析方面工作的参考书.

本书的编写得到了中南大学研究生自主探索创新基金的支持,在此表示感谢.

编 者

2014 年 6 月

目 录

前言

第 1 章 原子吸收光谱法	1
1.1 概述	1
1.2 原子吸收光谱分析的基础理论	5
1.3 原子吸收光谱分析的定量方法	11
1.4 原子吸收光谱仪器	13
1.5 火焰原子吸收光谱分析法	46
1.6 石墨炉原子吸收光谱分析法	53
1.7 氢化物发生-原子吸收光谱分析法	61
1.8 干扰及其消除方法	64
思考题与习题	72
参考文献	72
扩展阅读	72
第 2 章 电感耦合等离子体原子发射光谱分析	75
2.1 概述	75
2.2 ICP 发射光谱分析的原理	77
2.3 ICP 光源的物理化学特性	83
2.4 ICP 光谱仪装置结构	85
2.5 样品处理	93
思考题与习题	96
参考文献	96
扩展阅读	96
第 3 章 红外光谱	99
3.1 基本原理	99
3.2 红外光谱仪	106
3.3 样品制备	109
3.4 基团频率与分子结构的关系	110
3.5 红外光谱的应用	121
思考题与习题	125
参考文献	125
扩展阅读	125
第 4 章 拉曼光谱	128
4.1 拉曼光谱简介	128
4.2 拉曼光谱学的发展	129
4.3 激光拉曼光谱学的特点	130
4.4 拉曼光谱技术的优越性	131

4.5	拉曼光谱的原理	131
4.6	拉曼散射谱研究	134
4.7	拉曼光谱的应用方向和优缺点	137
4.8	拉曼光谱的前景和仪器现状	137
4.9	拉曼光谱测试常见问题	143
	思考题与习题	144
	参考文献	144
	扩展阅读	144
第5章	核磁共振波谱	148
5.1	原子核的自旋和磁性质	148
5.2	原子核的共振	149
5.3	弛豫过程	150
5.4	化学位移	151
5.5	自旋耦合和自旋分裂	156
5.6	核磁共振波谱仪	159
5.7	核磁共振波谱的应用	160
	思考题与习题	167
	参考文献	167
	扩展阅读	167
第6章	电子自旋共振波谱	171
6.1	ESR 波谱的基本原理	171
6.2	ESR 波谱仪及实验方法	181
6.3	ESR 波谱的应用	185
	思考题与习题	186
	参考文献	186
	扩展阅读	187
第7章	紫外-可见光吸收光谱	189
7.1	简介	189
7.2	紫外-可见光谱起源	190
7.3	光谱测量原理	196
7.4	测量仪器	201
7.5	紫外-可见光吸收光谱分析方法	209
7.6	总结	212
	思考题与习题	212
	参考文献	212
	扩展阅读	213
第8章	X 射线衍射光谱	216
8.1	X 射线光谱分析发展简史	216
8.2	X 射线物理学基础	217
8.3	X 射线衍射理论基础	226
8.4	晶体物相及结构分析	248

8.5 X射线衍射实验方法	261
思考题与习题	267
参考文献	268
扩展阅读	268
第9章 光电子能谱	271
9.1 简介	271
9.2 基本原理	272
9.3 典型实验设置	276
9.4 典型应用	280
9.5 光电子能谱技术新进展	282
思考题与习题	283
参考文献	283
扩展阅读	284
第10章 质谱法	287
10.1 概述	287
10.2 质谱仪的基本结构及工作原理	290
10.3 质谱仪的性能指标	309
10.4 质谱联用技术	310
10.5 质谱法应用	313
思考题与习题	318
参考文献	318
扩展阅读	319
第11章 色谱法	322
11.1 色谱法概论	322
11.2 色谱的基本理论	325
11.3 气相色谱法	333
11.4 液相色谱法	353
思考题与习题	367
参考文献	368
扩展阅读	369
第12章 电化学分析方法	372
12.1 简介	372
12.2 原理	372
12.3 典型的电化学测量方法	384
12.4 典型试验设置及典型应用	397
思考题与习题	400
参考文献	400
扩展阅读	400

第 1 章 原子吸收光谱法

1.1 概 述

1.1.1 原子吸收光谱法的基本原理

原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy)亦称原子吸收分光光度法(atomic absorption spectrophotometry),它所使用的仪器是原子吸收分光光度计(atomic absorption spectrophotometer),习惯上简称为原子吸收(AAS)。

原子吸收光谱法是基于蒸气相中待测元素的基态原子对其共振辐射(特征光)的吸收强度来测定试样中该元素含量的一种仪器分析方法。因此,只要将已知待测元素浓度的标准溶液对特征光的吸收与试样溶液对特征光的吸收进行比较,就可以求出试样中待测元素的含量。

1.1.2 原子吸收光谱法的特点

原子吸收光谱法作为微量和痕量元素测定的有效方法之一,应用非常广泛,其应用范围遍及了各个学科领域、各个行业和国民经济的各个部门。原子吸收光谱法能获得如此迅速的发展和广泛的应用,主要由于其本身的特点所决定,其特点可归结如下:

(1) 检出限低。火焰原子吸收光谱法的检出限为 $\mu\text{g/mL} \sim \text{ng/mL}$ 级,无火焰原子吸收光谱法(石墨炉法、氢化物发生法)的检出限为 $10^{-10} \sim 10^{-14} \text{ g}$ 。

(2) 抗干扰能力强、选择性好。原子吸收光谱是元素的固有特性,这是其选择性好的根本原因。在原子吸收光谱分析中,常用空心阴极灯光源激发待测元素的谱线,激发的谱线数目少,且谱线的宽度较窄,因此,一般不存在共存元素的光谱重叠干扰。干扰主要来自化学干扰。

(3) 精密度高。原子吸收光谱的强度取决于自由基态原子数 N_0 , N_0 受温度变化的影响很小,原子吸收系数 k 随温度 $\sqrt{T}$ 的变化而变化,这就是原子吸收光谱法的精密度优于原子发射法的一个重要原因。在火焰原子吸收光谱法中,相对标准偏差可达到 1%,性能良好的仪器可使相对标准偏差降到 0.5% 以下。

(4) 应用范围广。目前可以采用原子吸收光谱法测定的元素达 70 多种。用直接原子吸收光谱法可分析元素周期表中绝大多数的金属元素与准金属元素,间接原子吸收光谱法可用于非金属元素、有机化合物成分的分析,采用分离技术和联用技术可以进行元素的价态和形态分析。采用不同的原子化器,其测定含量范围也较大,既可进行某些常量组分测定,又能进行 μg 、 ng 级甚至更微量元素的测定。不足之处是原子吸收光谱法标准曲线的动态范围较窄,通常小于 2 个数量级。

(5) 样品用量小。火焰原子吸收法的进样一般为 $3 \sim 6 \text{ mL/min}$,采用微量进样时,进样量可以小至 $10 \sim 50 \mu\text{L}$,石墨炉原子吸收光谱法,液体的进样量为 $10 \sim 20 \mu\text{L}$,固体进样的进样量一般为 mg 级。

(6) 主要用于单元素的定量分析。目前,大多数原子吸收光谱仪器只能一个元素一个元素地测定,且测定每种元素都需要一种特定元素的空心阴极灯。

1.1.3 原子吸收光谱法的发展

1802 年 Wollaston 在研究太阳光谱时发现,太阳光谱中存在许多暗线. 1815 年 J. Fraunhofer 进一步研究了这种现象,发现太阳光谱中有 600 多条暗线,并且对主要的 8 条暗线标以 A, B, C, D, …, H 的符号. 这就是人们最早知道的吸收光谱线,被称为夫琅禾费(Fraunhofer)线.

1832 年 D. Brewster 对 Fraunhofer 线产生的原因做了解释,提出 Fraunhofer 暗线可能是由于太阳外围大气圈对太阳光吸收而产生的. 但确切地做出解释应归功于 R. Bunsen 和 G. Kirchhoff,他们发现由食盐火焰光谱发出的黄色谱线的波长和 Fraunhofer 线中 D 线的波长完全一致,证明了太阳连续光谱中的暗线 D 线正是太阳外围大气中的钠原子蒸气对太阳光谱中的钠辐射吸收的结果,从而解释了太阳光谱中暗线产生的原因. G. Kirchhoff 还指出,原子蒸气能吸收特征波长的光谱线,也能发射同样波长的光谱线. 这就从原理上提出了原子发射和原子吸收光谱法的分析方法问题,为光谱化学分析奠定了基础.

1955 年澳大利亚物理学家 A. Walsh、荷兰的 C. T. J. Alkemade 和 J. M. W. Milatz 分别发表了论文《原子吸收光谱分析方法》,开创了火焰原子吸收光谱法. 特别是 A. Walsh 被公认为原子吸收光谱分析的奠基人,他论述了火焰原子吸收光谱法的物理基础,指出原子吸收是火焰气体中原子浓度的量度,吸光度与试样中被测元素的浓度具有线性关系,建议采用峰值测量法,并指出方法的通用性,发明了空心阴极灯和高强度空心阴极灯锐线光源. 1961 年,美国 Perkin-Elmer(PE)公司推出了世界上第一台成熟的火焰原子吸收分光光度计商品仪器.

1959 年俄罗斯学者 B. V. L'vov 开创了石墨炉电热原子吸收光谱法,采用坩埚石墨炉原子化法测定了 40 个元素,绝对灵敏度达到 $10^{-14} \sim 10^{-12}$ g,比火焰原子化法高 3 个数量级,使原子吸收光谱法的发展出现了一个飞跃,但由于结构过于复杂、操作繁琐而未能推广. 1968 年 H. Massmann 在 B. V. L'vov 炉的基础上,发展了便于推广的 Massmann 石墨炉,在半密封条件下用低压大电流直接加热石墨炉,分阶段将温度升至原子化温度,样品直接在石墨炉的管壁原子化. 1970 年美国 PE 公司将 Massmann 炉商品化,生产了世界上第一台配有 HGA-70 型石墨炉的原子吸收光谱仪. 1978 年 B. V. L'vov 提出了在 Massmann 石墨炉内实现平台原子化等的途径,即著名的 L'vov 平台石墨炉技术,同时建立了计算理论特征质量的关系式,指出电热石墨炉原子化是通向原子吸收绝对分析之路. 1981 年 W. Slavin 在 L'vov 工作的基础上,提出了稳定温度平台石墨炉(stabilized temperature platform furnace, STPF)原子化技术,综合应用多种措施有效地控制和消除了基体和共存组分干扰,他指出:若 STPF 技术得以实现,无标分析则成为可能. W. Slavin 为推动石墨炉原子吸收光谱分析法与原子吸收光谱仪器的发展做出了重要贡献.

1965 年 J. B. Willis 将氧化亚氮-乙炔高温火焰应用于火焰原子吸收法,使可测定的元素由 30 多个扩大到近 70 个. 20 世纪 60 年代后期,为使原子吸收光谱能用于测定非金属元素与有机化合物,人们又拓展了间接原子吸收光谱分析法,极大地拓宽了原子吸收光谱分析的应用领域.

1976 年 C. Lau 提出了水冷原子捕集技术. 1977 年 R. J. Watling 又提出了缝管原子捕集技术. 捕集技术使原子吸收光谱分析灵敏度极大地提高. 在火焰原子吸收光谱分析中还有有机试剂增感技术,微量进样技术和火焰、石墨炉悬浮液固体直接进样技术等.

1969 年 W. Holak 首次采用 Zn-HCl 氢化物发生体系,使 As 生成 AsH_3 ,用空气-乙炔火焰测定了 As. 1973 年 E. J. Kundson 等开发了氢化物发生-石墨炉原子吸收光谱法. 1982 年 I. S. Busheina 采用硼氢化物还原 In,生成挥发性的 In 化合物而测定了 In,已知能用蒸气发生

法测定的元素有 As、Ge、Sn、Sb、Se、Te、Hg、Bi、Pb、Cd、Au、Zn、Cu、In、Tl 等。蒸气发生-原子吸收光谱分析法是测定上述能生成挥发物的元素最灵敏的分析方法之一。

1979 年 W. R. Wolf 和 K. K. Stewer 首次实现了流动注射与火焰原子吸收光谱的联用。1982 年 O. Astrom 将流动注射应用于氢化物发生。1983 年 L. G. Danielsson 等实现了流动注射与电热石墨炉原子吸收光谱的联用。

20 世纪 80 年代以来,形态分析方法研究有了很大发展。1966 年 B. Kolb 等首次采用气相色谱-火焰原子吸收光谱联用(GC-AAS)分析了汽油中的烷基铅。1974 年 D. A. Segar 又使用气相色谱-石墨炉原子吸收光谱联用测定了汽油中的铅化合物。色谱-原子吸收光谱联用综合了色谱的高分离效率与原子吸收光谱检测的专一性和高灵敏度的优点,是元素形态分析最有效的方法之一。联用技术和形态分析无疑也将是原子吸收光谱分析发展的主要热点之一。

1.1.4 原子吸收光谱仪器的发展

自 A. Walsh 1955 年发表第一篇关于《原子吸收光谱分析法》的论文和 L'vov 1959 年发表关于《石墨炉原子吸收光谱分析法》的论文,至今已分别过去 59 年与 55 年。1961 年美国 PE 公司推出了世界上第一台成熟的火焰原子吸收商品仪器,1970 年 PE 公司又推出了第一台 HGA-70 型石墨炉原子吸收光谱仪器,1965 年 Willis 将 $N_2O-C_2H_2$ 高温火焰引入火焰原子吸收光谱法中,扩展了火焰原子吸收光谱法所能测定元素的范围。同年 Koirtjohann 和 Pickett 成功开发了连续光源背景校正方法,满足了非特征吸收和光散射背景校正的需要。1969 年 Prugger 和 Torge 提出了塞曼背景校正方法。1976 年日本日立(Hitachi)公司推出了世界第一台恒定磁场塞曼原子吸收光谱仪。1983 年 S. B. Smith 和 G. M. Hieftje 发表了自吸收背景校正方法的论文,同年在匹兹堡会上展出了具自吸收背景校正装置的原子吸收光谱仪器。1987 年美国 Analyte 公司推出了第一台带有阴极溅射原子化器的原子吸收光谱仪器。1990 年美国 PE 公司推出了第一台 PE 4100ZL 型纵向磁场横向加热石墨炉塞曼原子吸收光谱仪器。

原子吸收光谱分析法诸多优点已为分析实践所证实,但一次只能分析一个元素的不足之处也是突出的,因此多元素同时测定原子吸收光谱仪器是当前世界主要的研究热点。

1989 年日本日立公司推出了 Z9000 型采用四通道系统、能同时测定 4 个元素的原子吸收光谱仪器,1994 年美国 PE 公司推出了 SIMAA6000 型使用中阶梯光栅和半导体图像检测器、能同时测定 4~6 个元素的原子吸收光谱仪器,由于难以使各元素的原子化温度同时达到最佳以及化学干扰等技术问题,Z9000 型和 SIMAA6000 仪器未能得到普及和发展。

2004 年德国 Analytik Jena(耶拿)公司推出了世界第一台 Contr 300 型连续光源原子吸收光谱仪,这是划时代的技术革命,是原子吸收光谱仪的重大突破。Contr 300 采用交叉色散系统和 CMOS 图像传感器,不需移动光路中的任何部件,不需预热光源灯,不需额外的背景校正装置,可同时检测从 As 193.76 nm 到 Cs 852.11 nm 的多条任意分析谱线,可同时进行多元素的定量/定性分析,其定量分析检出限和精密度达到或超过线光源原子吸收光谱的水平,使原子吸收光谱仪器的发展上了一个新的水平。

到目前为止,原子吸收光谱仪器的设计和制造进入了成熟时期,出现了多种多样的原子化器,背景校正装置不断进步和完善,气路一体化技术提高了气路系统的可靠性和安全性,火焰和石墨炉原子化器一体化设计和自动切换,光电技术、电子技术、自动化技术、计算机技术、化学计量学的引入,新型光电器件和高集成度 IC 元件的采用、二维色散分光、二次色散一维分光以及半导体图像传感器的使用,使仪器的分析性能不断提高和完善,仪器自动化水平不断提高并智能化。因此,原子吸收光谱仪器已进入了高水平发展的平台时期。

1.1.5 原子吸收光谱分析在中国的发展

中国原子吸收光谱分析起步比国外晚了近 10 年. 1963 年黄本立和张展霞分别著文, 在国内刊物上介绍了原子吸收光谱法. 1964 年黄本立等将蔡司 III 型火焰光度计改装为一台简易原子吸收光谱装置, 测定了溶液中的钠, 这是我国学者最早的有关原子吸收光谱分析的研究论文. 1965 年吴廷照等组装成功了实验室型原子吸收光谱仪器, 并且和复旦大学电光源实验室分别研制出了空心阴极灯. 1970 年北京科学仪器厂生产了我国第一台单光束火焰原子吸收光谱仪. 1972 年吴廷照等设计制造了管式石墨炉原子吸收装置. 马怡载等研制了石墨原子化器及其控制电源, 并应用于北京第二光学仪器厂生产的 WFD-Y3 型原子吸收分光光度计商品仪器. 1980 年马怡载等研制成了我国第一台 ZM-1 型塞曼原子吸收光谱仪器. 何华焜等研发了交变磁场塞曼原子吸收分光光度计. 1983 年马治中等研制成功利用短强脉冲供电空心阴极灯的自吸收背景校正原子吸收光谱仪器. 20 世纪 70~80 年代, 中国的原子吸收光谱仪器开始快速发展, 相继有北京第二光学仪器厂、上海分析仪器厂、沈阳分析仪器厂、新天光学仪器厂、北京地质仪器厂、北京分析仪器厂和南京分析仪器厂等生产原子吸收光谱仪器, 20 世纪 80 年代中期以后, 国内原子吸收仪器开始微机化, 自动化程度已达到相当高的水平, 已有近 20 家企业在生产各类不同型号、不同档次的原子吸收分光光度计. 生产的火焰原子吸收光谱仪器与国外同类仪器已不相上下, 有些技术指标优于国外同类产品. 石墨炉原子吸收光谱仪器也不断趋于成熟. 特别是北京普析通用公司研发生产的 TAS-986/990 和 A3 原子吸收分光光度计, 采用横向加热石墨炉技术进一步改善了原子化条件, 减少了基体干扰, 提高了测量精密度, 降低了检出限, 并极大地提高了石墨管的使用寿命, 使国产石墨炉原子吸收光谱的性能上了一个新的台阶. 2005 年, 清华大学和北京普析通用公司合作, 将原子吸收分光光度计与 HPLC 联用, 研发出了 AS-90 砷形态分析仪, 可以分析测定亚砷酸(As^{3+})、砷酸(As^{5+})、甲基砷、二甲砷、三甲砷、砷甜菜碱和砷蛋碱的含量.

在原子吸收光谱分析技术方面也有许多出色的研究工作, 如钟展环结合热力学和动力学, 推导出了吸光度与自由原子形成速率常数、自由原子消失速率常数的关系式. 1979 年倪哲明和单孝全首次用 Pd 作为基体改进剂, 提高 Hg 的灰化温度至 500°C , 直接测定废水中的 Hg, 后来又成功地用于 Pb、As、Se、Te 和 Bi 等易挥发性元素的测定, 现已发展成为应用广泛的通用化学改进剂. 1979 年何长一等以强脉冲轮流触发普通空心阴极灯来校正背景, 可校正高达 1.0 Abs 的背景, 比国外早了好几年. 周南根等从理论上推导出了定量描述原子化加热速率与峰值吸光度之间的关系式. 严秀平等推导出了原子形成的动力学基本方程, 郑衍生等研究了恒温炉内原子消失过程, 推导了表征原子相对消失速度方程. 邓勃等用 XRD、XPS、AES、AAS、MAS、SEM 等多种手段系统地研究了元素周期表各族中 20 种代表性元素的原子化机理. 方肇伦等在发展流动注射-原子吸收光谱联用及在线富集方面取得了显著的成就. 翁永和等开发了富氧空气-乙炔火焰用于高温元素的测定. 何华焜和杨啸涛等提出了基于光源发射线轮廓不同波长处的吸收系数不同, 测量不同波长处的吸收系数, 利用二者的差值完成背景校正的新方法等. 虽然目前我国的高档原子吸收分光光度计与国外相比还有较大差距, 但中、低档原子吸收分光光度计, 特别是火焰原子吸收分光光度计与国外的差距已很小, 在有些方面甚至优于国外产品. 可以预计, 我国的原子吸收分光光度计发展前景很好, 有望在较短的时间内赶超国际先进水平.

1.2 原子吸收光谱分析的基础理论

1.2.1 原子的量子状态和原子能级

原子是由带正电荷的原子核和带负电荷的核外电子所组成的,原子的半径约为 10^{-10} m 数量级.原子核是原子的中心体,其半径约为 10^{-15} m 数量级.若原子核的正电荷数与核外电子的总负电荷数相等,则原子呈中性.核外电子总是围绕原子核不停地做轨道运动,同时自身又做自旋运动.正常情况下,原子处于基态,处于基态的原子是稳定的.

1. 原子的量子状态

核外电子在每一轨道上运动的状态,称为量子态.电子运动的量子态用主量子数、角量子数、磁量子数、自旋量子数或主量子数、角量子数、内量子数、磁量子数等四个量子数来表征.

主量子数 n 表示原子中电子出现概率最大区域离核的远近,或者说决定电子层数. n 决定电子的主要能量 E , n 的取值为 $1, 2, 3, 4, \dots$ 正整数,相应的电子层用符号 K, L, M, N, O, P 表示.按照原子结构, K 层可以容纳 2 个电子, L, M 层可容纳 8 个电子, N 层可容纳 18 个电子, O, P 层可容纳 32 个电子.

角量子数 l , 用来描述在某一壳层上的电子在轨道上的角动量,或者说决定电子绕核运动的角动量,角量子数 l 的值只能取 $0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ 的整数,用光谱学上的符号相应表示为 s, p, d, f, g, $\dots$.

磁量子数 m , 决定电子绕核运动角动量在磁场方向的分量,或者说磁量子数 m 决定原子轨道在空间的取向. m 只能取 0 或正、负整数.

自旋量子数 s , 决定电子自旋角动量在外磁场方向上的分量.原子中电子除了以极高速度在核外空间运动之外,还有自旋运动,电子有两种不同方向的自旋,一个是顺着磁场,另一个是反着磁场.电子自旋运动用自旋角动量 $s\left(\frac{h}{2\pi}\right)$ 表征.

内量子数 j , 决定电子总角动量,总角动量等于轨道角动量与自旋角动量的矢量之和. $j = l + s$ 和 $j = l - s$.

2. 原子壳层结构

原子核外电子的排布遵循两条规律:①泡利不相容原理.即原子内不可能有两个或两个以上的电子具有完全相同的四个量子数.由此可以确定原子内每个支壳层可容纳的电子数为 $2l + 1$ 个,每个壳层可容纳的电子数为 $2n^2$ 个,对于第 1, 2, 3, 4, 5 壳层可容纳的电子数分别为 2, 8, 18, 32, 50 个.②能量最低原理.电子尽可能先填充能量较低的状态,各状态高低的顺序可由经验规律 $n + 0.71$ 值的大小加以判断.由此可以确定随原子序数增大,核外电子填充支壳层的顺序是:1S2S2P3S3P4S3D4P5S4D5P6S4f5D6P7S5f $\dots$,电子的壳层排布与元素周期表一致,这就说明了元素的物理、化学性质周期性根源是原子内电子的壳层排布.

3. 原子能级图

一定的原子态与一定的能级相对应.原子态的能量是完全确定的和量子化的,形成一个一个的能级.原子态能级可用能级图表示.每种原子都有一组反映其原子结构特征的能级图.图 1-1 为钠原子的能级图.

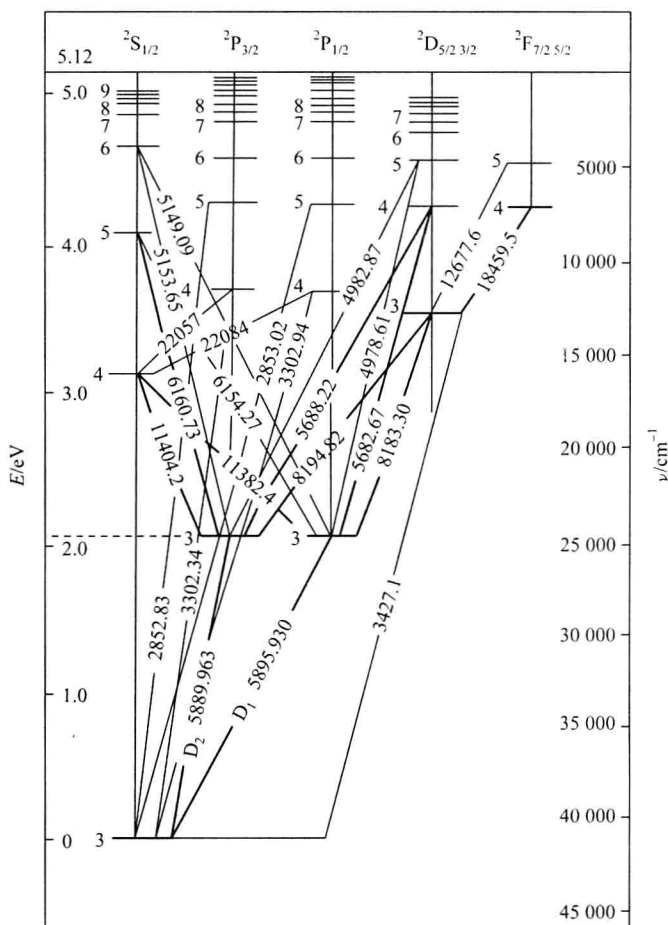


图 1-1 钠原子的能级图

图 1-1 中,纵坐标是能量标度,左边用电子伏特(eV)标示,右边用波数(cm^{-1})标示.水平线表示实际存在的能级,将原子体系内所有可能存在的能级,按照其能量高低用一系列的水平线表示. $n=1$ 的原子基态的能量最低,画在原子能级图的最下面.高于基态的各能级,称为激发态能级,由基态激发到各激发态能级所需要的能量,即激发能,相应的电位称为激发电位.因能级的能量与主量子数 n 的平方成反比,所以,随 n 增大,能级排布越来越密.能级图中,将能级按角量子数 l 分类,把 l 相同的能级画在同一列内.各能级之间可以允许的跃迁用连线连接.每一个原子在某一时刻只能发射一条谱线,但众多的原子分别处于不同的激发态,因此,可以同时发射各种不同频率的光谱线.

钠基态原子能级为 $3^2S_{1/2}$,吸收钠 589.0 nm 后,激发到 $3^2P_{3/2}$ 激发态;吸收钠 589.6 nm 后,则激发到 $3^2P_{1/2}$ 态,这就是钠原子的吸收与跃迁过程.

1.2.2 原子吸收光谱的特性

1. 原子能级的玻尔兹曼分布

通常情况下,原子处于能量最低的基态.当基态原子受到热能、吸收辐射或其他粒子(电子、原子、离子、分子)进行非弹性碰撞而吸收能量,跃迁到较高的能量状态,这个过程称为激发.对于原子吸收光谱分析,我们总是希望试样中待测元素产生尽可能多的基态原子,并使这些基态原子绝大部分产生吸收,尽量减少激发态原子和离子数目,以提高分析灵敏度.

在热平衡条件下,基态原子和激发态原子的分布遵从玻尔兹曼(Boltzmann)分布

$$N_j = N_0 \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1-1)$$

式中, N_0 为基态原子数; N_j 为激发态原子数; g_0, g_j 为基态和激发态的统计权重; ΔE 为激发能; k 为玻尔兹曼常量; T 为热平衡热力学温度。

激发态原子数随体系温度的升高而增加。表 1-1 列出了某些元素激发态与基态原子数比值随温度的变化。

表 1-1 不同温度下的 N_j/N_0 值

元素	共振线/nm	g_j/g_0	激发能/eV	N_j/N_0		
				2000 K	2500 K	3000 K
Cs	852.1	2	1.460	4.44×10^{-4}	2.3×10^{-3}	7.24×10^{-3}
Na	589.0	2	2.104	9.9×10^{-6}	1.14×10^{-4}	5.83×10^{-4}
Ba	553.5		2.239	6.38×10^{-6}	3.19×10^{-5}	5.19×10^{-4}
Sr	467.0	3	2.690	4.39×10^{-7}	1.13×10^{-5}	9.07×10^{-5}
Ca	422.7	3	2.932	1.22×10^{-7}	3.67×10^{-6}	3.55×10^{-5}
Co	338.2	1	3.664	5.85×10^{-10}	4.11×10^{-8}	6.99×10^{-7}
Ag	328.1	2	3.778	6.03×10^{-10}	4.84×10^{-8}	8.99×10^{-7}
Cu	324.7	2	3.817	4.82×10^{-10}	4.04×10^{-8}	6.65×10^{-7}
Mg	285.2	3	4.346	3.35×10^{-11}	5.20×10^{-9}	1.50×10^{-7}
Pb	283.3	3	4.375	2.83×10^{-11}	4.55×10^{-9}	1.34×10^{-7}

由表 1-1 数据可知,在通常的火焰和石墨炉原子化器的原子化温度条件下,处于激发态的原子数 N_j 是很少的,即基态原子的数目接近于原子的总数,激发态的原子数可以忽略不计。

表 1-1 中的数据只考虑了热激发,而在原子化器内粒子之间的非弹性碰撞、紫外线的辐射等也会引起激发,实际的激发态原子数比表 1-1 中的数据要大,但即使增加 10 倍、100 倍,激发态原子数与基态原子数相比,依然要少得多。

2. 原子吸收光谱的产生

每一种原子都有其自身所特有的结构与能级。原子所处的能级是固定的,电子的跃迁也不是任意的。当光辐射通过原子蒸气时,原子就要选择性地从辐射中吸收能量而被激发。当辐射频率 ν 与原子中的电子由基态跃迁到第一激发态所需要的能量 ΔE 相匹配时,原子发生共振吸收,产生这种原子特征的原子吸收光谱。原子吸收光谱通常位于光谱的紫外区和可见区。

原子吸收光谱的波长和频率由产生跃迁的两能级的能量差 ΔE 决定

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-2)$$

式中, ΔE 为能量差,单位为 eV ($1 \text{ eV} = 1.602 \, 192 \times 10^{-19} \text{ J}$); λ 为波长,单位为 nm; ν 为频率,单位为 s^{-1} ; c 为光速,单位为 cm/s; h 为普朗克(Planck)常量。

同样,原子从高能态 E_j 回到基态 E_0 时,产生这种原子的发射光谱。由于产生发射光谱的电子跃迁($E_j \rightarrow E_0$)与产生吸收光谱的电子跃迁($E_0 \rightarrow E_j$)发生在同样两个能级之间,只是方向不同而已,所以在大多数情况下,原子吸收光谱与原子发射光谱波长是相同的。但由于原子吸

收线与原子发射线的谱线轮廓不完全相同,在有些情况下,两者的中心波长并不一致,最强的原子发射线并不一定就是最强的原子吸收线.表 1-2 列出了最强的原子发射线与最强的原子吸收线不一致的元素.共振吸收光谱线是从基态到第一激发态,这种吸收跃迁最容易发生,产生的这种吸收我们称之为元素的灵敏吸收线.激发态原子通过非弹性碰撞、发射荧光、受激发射等途径释放能量,由第一激发态回到基态.如果原子以辐射形式释放能量,产生原子荧光.

表 1-2 某些元素的最强的原子发射线与原子吸收线

元素	吸收线/nm	发射线/nm	元素	吸收线/nm	发射线/nm
Al	309.3	396.1	Mn	279.5	403.1
Co	240.7	352.7	Mo	313.3	379.8
Fe	248.3	372.0	Ni	232.0	341.5
In	303.9	410.1	Ti	365.3	399.9

3. 原子吸收光谱线的轮廓和宽度

原子吸收光谱线并不是严格几何学意义上的线,而是占据着有限的频率范围,有一定的宽

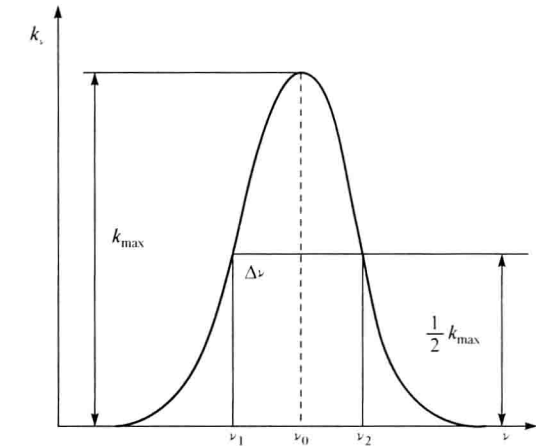


图 1-2 吸收线的轮廓

度和形状,即谱线轮廓.表示吸收线轮廓特征的参数是吸收线中心频率(或中心波长)和吸收线的半宽度.中心频率(或波长)是指最大吸收系数所对应的频率(波长),最大吸收系数一半处的谱线轮廓上两点间的频率(或波长)差值称吸收线的半宽度,以 $\Delta\nu_{1/2}$ (或 $\Delta\lambda_{1/2}$) 表示.如图 1-2 所示.

谱线轮廓是单色光强度随频率或波长变化的曲线,谱线轮廓因受多种因素的影响,会使吸收线展宽.影响谱线轮廓展宽的因素可分为两类:一是由于原子本身的性质决定的如自然宽度和同位素效应等;二是外界影响引起的,如多普勒变宽、洛伦兹变宽、自吸变宽和场致变宽等.谱线的自然宽度取决于激发态原子的平均寿命,寿命越短,谱线越宽,寿命越长,谱线越窄.谱线的自然宽度在 300 nm 处约为 10^{-5} nm 数量级,因此,与其他谱线变宽相比,可以完全忽略.

(1) 多普勒变宽.谱线的多普勒变宽,又称热变宽,它是由于原子在空间做热运动所引起的.这种效应无论是在空心阴极灯中发光原子还是在原子化器中被测基态原子都存在.谱线的多普勒变宽 $\Delta\nu_D$ 可由下式决定:

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2\ln 2RT}{M}} = 7.162 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \tag{1-3}$$

式中, R 为气体常数; T 为吸收物质的绝对温度; c 为光速; M 为原子质量; ν_0 为谱线的中心频率.

多普勒变宽与元素的相对原子质量、温度和谱线的频率有关.发射光谱线和吸收线的热变宽对原子吸收分析产生很不利的影响,尤其是发射光谱线的热变宽,能使吸收定律应用的准确

性受到影响,所以空心阴极灯中的热变宽应尽可能减小.其方法是降低空心阴极灯的供电电流,使灯内温度降低.因此,在空心阴极灯发射的分析线强度足够的情况下,降低灯电流有利于提高分析的灵敏度和准确性.

(2) 压力变宽.压力变宽又称碰撞变宽,是粒子(原子、分子、电子、离子等)相互碰撞而引起的谱线变宽.这种变宽和气体的压力有关,气体压力升高,粒子相互碰撞机会增多,碰撞变宽就加大,它分为两种类型:①洛伦兹变宽;②赫鲁兹马克(Holtzmark)变宽.洛伦兹变宽是由非同类原子相互碰撞产生的.当外来气体压力升高时,吸收原子与其他原子碰撞加剧,结果导致谱线变宽.洛伦兹变宽由下式决定

$$\Delta\nu_L = 2N_A\sigma^2P\sqrt{\frac{2}{\pi RT}\left(\frac{1}{A} + \frac{1}{M}\right)} \quad (1-4)$$

式中, $\Delta\nu_L$ 为洛伦兹变宽; N_A 为阿伏伽德罗常量($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); σ^2 为碰撞的有效截面积; p 为外来气体压力; R 为气体常数; T 为热力学常数; A 为分析原子的相对原子量; M 为外来气体分子量.

洛伦兹变宽与压力成反比,与发射或吸收原子温度的平方根成反比.洛伦兹效应既引起谱线变宽,又引起谱线轮廓非对称化和分布极大的红移.非对称化用谱线红端的一半 $\Delta\nu_R$ 对谱线紫端的一半 $\Delta\nu_L$ 的比值来量度.洛伦兹变宽也随气体性质的不同而不同, Ar 、 N_2 等气体引起峰红移, H_2 、 He 、 Ne 等气体引起峰紫移.当吸收介质内局外气体的浓度高时, $\Delta\nu_L$ 与 $\Delta\nu_D$ 为同一数量级.洛伦兹变宽引起的谱线轮廓变化如图 1-3 所示.

赫鲁兹马克变宽又称共振变宽,是由于同类原子碰撞产生的.只有在被测元素浓度很高或者说空心阴极灯的阴极周围富集着原子蒸气下才能出现.通常,如果压力($<13.3 \text{ kPa}$)和原子浓度较低时,赫鲁兹马克变宽可以忽略不计.但是如果被测元素浓度增大,这种变宽就加大,结果导致原子对辐射谱线的吸收下降,破坏了吸光度与浓度的线性关系,出现校正曲线向浓度轴弯曲.

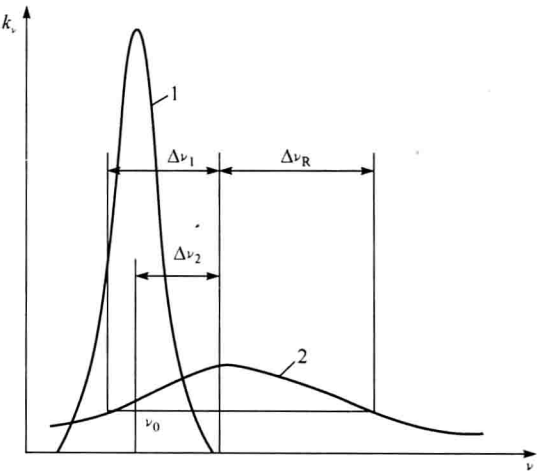


图 1-3 洛伦兹变宽引起的谱线轮廓变化
1-原来的谱线轮廓;2-产生峰移和展宽后的轮廓

(3) 场致变宽.场致变宽包括磁场效应(magnetic field)和电场效应(electric field effect)引起的电子能级的分裂所产生的塞曼变宽和斯塔克变宽.在通常的原子吸收光谱分析条件下可以不予考虑.

(4) 自吸变宽.空心阴极灯的激发态原子所发射的光,被阴极周围的同类原子吸收,这种现象称为自吸收.自吸收的结果导致谱线变宽,这种效应称为自吸变宽.随着空心阴极灯灯电流的增大,发射线的自吸收效应也增大,导致校正曲线弯曲.降低空心阴极灯的电流是减小自吸变宽的办法.

在原子吸收光谱分析中,道常是几种变宽效应同时存在,在特定的条件下,可能是某种变宽效应起着主要作用,而其他的变宽效应只起次要作用或小到可以忽略不计.实践表明,在原子吸收分析中,光源发射线宽度主要受多普勒变宽和自吸变宽的影响,吸收线宽度主要受多普勒变宽和压力变宽的影响.