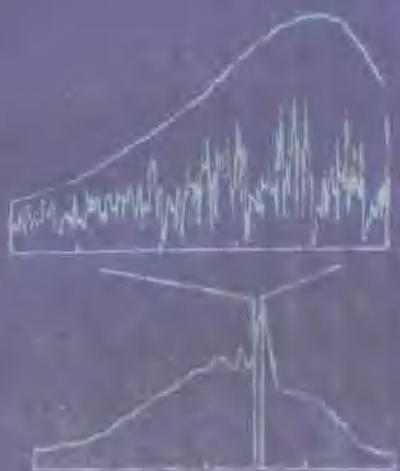




朱贵云 杨景和 编著

激光光谱分析法

第二版

激光光谱分析法

(第二版)

朱青云 杨景和 编著

(K G 342 / 51)

K G 28



科学出版社

1989

内 容 简 介

激光是 60 年代出现的一门尖端科学和新兴技术,近年来发展十分迅速。激光光谱分析在测定原子、分子的基本物理量和它们的精细结构,检测极低浓度的物质,监测环境污染物以及在研究化学动力学、快速反应、大气化学和分子生物学等方面都有广泛的应用。

本书共分十一章:一、二两章介绍激光的基本原理和激光器的基本知识;三至十章叙述激光吸收光谱分析法,激光光声光谱分析法,激光热透镜光谱法,激光增强的电离光谱法,激光荧光光谱分析法,激光拉曼光谱分析法,激光雷达技术以及激光微区光谱分析法的基本原理,仪器装置、分析特点及其应用;第十七章论述了激光光谱在化学反应动力学中的某些应用;书中列出参考文献 601 条。

本书可供有关的科学研究人员,光谱分析工作者和大专院校有关专业师生参考。

激光光谱分析法

(第二版)

朱贵云 杨景和 编著

责任编辑 操时杰

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1982 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1989 年 8 月第 二 版 印张:13 3/4

1989 年 8 月第二次印刷 插页:附 2

印数:平 6,351—7,380 字数:309,000
精 1—570

ISBN 7-03-008996-7/O · 238 (平)

ISBN 7-03-000997-5/O · 239 (精)

定 价: 平 装 11.40 元
布 脊 精 装 12.90 元

4 64619
1-2

第一版前言

激光光谱分析是 60 年代发展起来的一种崭新的分析方法，它是近代分析化学重要的组成部分之一，它所显示的特点和目前已经达到的水平，都是十分惊人的。我们在初步实践和比较全面地阅读国内外资料的基础上写成本书，谨向我国的分析化学工作者介绍激光光谱分析的基本原理和应用及其在国内外的的发展状况，为我国的四个现代化建设贡献菲薄的力量。

由于我们水平有限，从事这方面工作的时间不长，书中缺点、错误在所难免，敬请读者批评指正。

本书初稿承武汉大学曾云鹄教授、邓延焯同志和山东大学邓从豪教授、谭忠格同志细心审阅并提出宝贵意见，对此我们谨表示衷心的感谢。

朱贵云 杨景和

第二版前言

本书第一版自1982年问世以来,激光光谱分析又有了长足的进步,出现了全新的分支,其应用范围也愈来愈广泛。国内外许多研究部门、高等院校和企业界都将其列为重点研究课题,学术交流也十分活跃。

我们密切关注近几年来激光光谱分析的发展动态,并在科学研究的基础上写成了第二版,参考文献收集到1987年上半年。第二版除对第一版的主要内容进行全面修订外,还新增加了“激光热透镜光谱法”,“激光增强的电离光谱法”和“激光光谱在化学反应动力学中的某些应用”等三章,并以此贡献给对激光光谱分析有兴趣的读者及关心和帮助我们工作的师友。

由于我们水平有限,书中缺点、错误在所难免,敬请读者批评指正。

本书承武汉大学曾云鹄教授和邓延焯副教授细心审阅并提出宝贵意见,对此我们谨表示衷心的感谢。

朱贲云 杨景和

目 录

第一章 激光和激光光谱分析	1
第一节 激光的产生.....	2
一、原子的能级	2
二、光的吸收、自发辐射和受激辐射	4
三、粒子数反转分布和激光的形成	7
第二节 激光的特性.....	11
一、单色性好	11
二、方向性强	13
三、高亮度	13
四、相干性好	14
第三节 激光光谱分析法的特点.....	14
参考文献.....	16
第二章 激光器	18
第一节 激光器的种类.....	18
第二节 气体激光器.....	23
第三节 固体激光器.....	29
第四节 可调谐激光器.....	30
一、半导体激光器	33
二、光参量振荡器	33
三、染料激光器	34
四、蒸气染料激光器	41
参考文献.....	50
第三章 激光吸收光谱分析法	51
第一节 概述.....	51

一、灵敏度高	53
二、分辨率高	54
三、扩大了 Beer 定律适用的浓度范围	56
四、仪器结构简单,便于实现自动化分析	57
第二节 激光吸收光谱分析的基本装置	58
一、激光光源	59
二、检测器	59
第三节 内腔吸收法	64
一、宽带内腔吸收技术和窄带内腔吸收技术	64
二、内腔吸收法的灵敏度	67
第四节 应用	72
一、在原子吸收光谱分析中的应用	72
二、在紫外-可见吸收光谱分析中的应用	76
三、在红外吸收光谱中的应用	81
四、瞬时样品的测定	83
参考文献	84
第四章 激光光声光谱分析法	87
第一节 光声效应和光声光谱	87
第二节 光声光谱仪	91
一、光源	91
二、调制技术	94
三、光声池	97
四、声检测器	102
五、信号显示系统	104
第三节 理想情况下对光声信号强度的估算和讨论	105
一、样品池内填充气体性质的影响	106
二、样品颗粒大小的影响	108
三、被测物质的浓度和样品量与光声信号的关系	109
四、光源调制频率的影响	110

第四节 应用	111
一、在气体分析中的应用	111
二、在固体分析中的应用	116
三、在液体分析中的应用	123
第五节 激光光声拉曼光谱分析法	124
一、概述	124
二、应用	127
参考文献	130
第五章 激光热透镜光谱法	132
第一节 概述	132
第二节 连续波(CW)激光热透镜光谱技术的基本原理	133
一、热透镜效应的形成	133
二、热透镜信号	135
三、热透镜效应的特性	143
第三节 脉冲激光热透镜信号的基本特点	146
第四节 热透镜信号的测量装置	151
一、单光束测量装置	151
二、双光束测量装置	154
第五节 热透镜光谱技术在化学中的应用	156
一、在分析化学中的应用	156
二、振动谐波光谱的研究	165
三、双光子光谱的研究	165
四、物质荧光量子效率的测定	166
五、其它应用	169
参考文献	169
第六章 激光增强的电离光谱法	172
第一节 概述	172
第二节 基本原理	173
一、光电流效应产生的机理	173

二、LEIS 的增强原理和激光激发方式	173
三、LEIS 信号	176
四、LEIS 信号的收集	180
第三节 LEIS 的测量装置	182
一、激光器	183
二、原子化器	184
三、电极	186
四、检测系统	187
第四节 LEIS 的特点	187
一、测量装置结构简单	188
二、仪器噪声小	188
三、灵敏度高	188
四、选择性高	193
第五节 LEIS 信号的干扰因素及其降低方法	193
一、电离干扰及其降低方法	193
二、光谱干扰及其消除方法	196
第六节 LEIS 的应用	198
一、在痕量分析中的应用	198
二、其它应用	205
参考文献	207
第七章 激光荧光光谱分析法	210
第一节 激光原子荧光光谱分析法	210
一、概述	210
二、激光原子荧光光谱分析的装置	214
三、原子荧光光谱的饱和效应和激光原子荧光光谱分析的特点	215
四、激光原子荧光法的灵敏度及其影响因素	220
五、激光原子荧光的分析方法及其应用	224
第二节 激光分子荧光光谱分析法	235
一、一般激光荧光光谱分析法	238

二、红外荧光光谱分析法	247
三、激光分子荧光法与色谱分离技术联用	257
四、激光荧光的时间分辨技术	267
五、激光选择性激发探针离子发光分析法	273
六、激光 Shpol'skii 荧光光谱技术	281
七、激光基体分离荧光光谱技术	286
八、激光激发的荧光线变窄光谱技术	291
参考文献	294
第八章 激光拉曼光谱分析法	299
第一节 概述	299
第二节 拉曼光谱的基本原理	302
一、拉曼散射	302
二、拉曼光谱和红外光谱选择定则的区别	303
三、退偏比	307
第三节 激光拉曼光谱分析的实验装置	310
一、激光光源	310
二、样品池	311
三、单色器	311
四、检测和记录系统	312
第四节 样品处理及其旋转技术	313
一、样品的处理方法	313
二、样品旋转技术	315
第五节 荧光干扰及其消除方法	316
一、强光照射法	317
二、选择不同的激光频率	317
三、加入淬灭剂	317
四、蒸馏、重结晶和萃取等分离手段	318
五、利用荧光和拉曼光谱产生的时间差异来消除	318
第六节 共振拉曼光谱法和表面增强的拉曼光谱法	318

一、共振拉曼光谱法	318
二、表面增强的拉曼光谱法	321
第七节 非线性拉曼光谱	324
一、相干反斯托克斯拉曼光谱法	325
二、受激拉曼效应	328
三、受激拉曼增益和反拉曼散射	329
四、超拉曼效应	330
第八节 激光拉曼光谱在分析化学中的应用	331
一、在物质定性和结构分析中的应用	331
二、激光拉曼光谱的定量分析	346
参考文献	352
第九章 激光雷达技术	355
第一节 激光雷达的基本原理	356
第二节 激光雷达的仪器装置	358
第三节 散射激光雷达	359
第四节 共振荧光激光雷达	365
第五节 共振吸收激光雷达	368
第六节 实用举例	373
参考文献	376
第十章 激光微区光谱分析法	378
第一节 激光微区光谱分析及其特点	378
第二节 激光微区光谱分析仪	380
第三节 定性和定量分析	385
一、定性分析	385
二、定量分析	389
参考文献	394
第十一章 激光光谱在化学反应动力学中的某些应用	396
第一节 红外多光子激发和解离谱	396
第二节 在同位素分离中的应用	401

第三节	激光诱导荧光技术的若干应用.....	405
第四节	反应速率常数的测定.....	408
一、原理		410
二、实验装置		413
三、实验过程的描述		416
四、测定		419
参考文献		424

第一章 激光和激光光谱分析

激光是近二十年来在原子物理、量子理论、光学技术和电子技术的基础上发展起来的一门尖端科学和新兴技术。

1958年, Schawlow 和 Townes 第一次提出把微波激光器原理推广到光学波段。1960年 Maiman 制成了世界第一台红宝石固体激光器, 它的出现立即引起了世界各国的重视。此后, 陆续研制出了各种类型的激光器。1966年染料激光器研制成功, 1967年实现了染料激光器波长的连续调谐, 使激光技术又获得了重大的突破。连同以后又研制成功的其它可调谐激光器, 使激光波长从紫外波段到红外波段可连续调谐。目前激光器无论在数量上还是在质量上, 都达到了相当高的水平, 并已进入了更高级的发展阶段。

我国对激光的研究十分重视, 早在 60 年代初就已研制成功了红宝石激光器、氦氖激光器、调Q激光器和砷化镓半导体激光器。近年来, 在激光的研究和应用方面都获得了可喜的成果。

由于激光具有十分优异的特性, 它在工业、农业、医学、军事和科学技术等各个领域都得到了广泛的应用。特别是在探索微观世界方面, 激光光谱学为我们展示了崭新的前景。随着激光的出现, 也产生了许多新的科学分支和技术学科。因而激光对于近代科学技术的发展, 对于我国实现四个现代化必将发挥其应有的作用。

第一节 激光的产生

激光与普通光源有什么不同？它为什么会具有十分优异的特性？它又是怎样产生的？为了回答这些问题，就必须简要地说明一下原子发光的不同机制，然后再叙述激光形成的过程和产生激光所必需的条件。

一、原子的能级

电灯、日光灯、高压脉冲氙灯和激光器都能发光。这些发光现象都与光源内部原子的运动状态有着密切的关系。原子的运动状态改变了，原子内部的能量就会有相应的变化。因此，许多物质的发光现象，往往是与原子（或者离子，分子）的内能变化联系在一起的。这样就要对原子的能级结构有一个大概的了解，并以此作为我们研究发光现象的基础。

必须强调指出的是，原子内能的变化是不连续的。因为

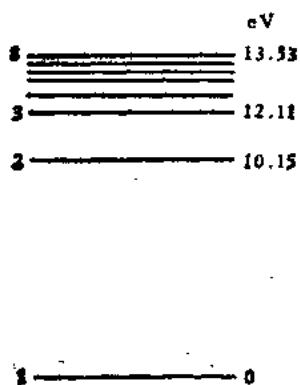


图 1-1 氢原子的能级

原子所允许具有的能量数值是一些不连续的量，它们是一级一级地分开的。这是一切微观粒子所共有的属性。通常把分裂成一级一级的原子的能量数值称为原子的能级。氢原子的能级分裂情况如图 1-1 所示。图中氢原子最低的能级 1 称为基态（或基能级），其余的能级 2, 3 等都称为激发态（或高能级）。在图中基态的能量

值记为“0”，这并不是说处于基态的原子内能为 0，而是说由

于电子运动状况的变化所引起的原子内能的变化，是从这里算起的。

上面说到的原子的许多能级，是指这个原子可能具有的能量数值。在某一瞬间，一个原子当然只能处于某一能量状态。那么由大量原子组成的系统中，这些原子在不同能级间的分布情况是怎样的呢？

设在能级 E_1 和 E_2 上的原子数分别为 N_1 和 N_2 ，在绝对温度为 T 的热平衡条件下，原子在不同能级的分布可由玻尔兹曼分布来决定：

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2 - E_1)/KT}$$

式中， K 为玻尔兹曼常数， $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。

上式用图象表示见图 1-2。从图 1-2 可见，低能级 E_1 上的原子数 N_1 比高能级 E_2 上的原子数 N_2 大。即处于高能级

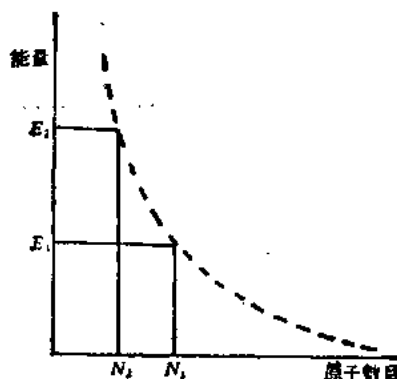


图 1-2 原子数目按能级的分布

的原子数比处于低能级的原子数少。而且，激发态愈高，处于该激发态能级上的原子数目就愈少，激发态愈低，处于该激发态能级上的原子数目愈多，基态上的原子数最多。这种分

布状态是原子在能级上的正常分布。例如在红宝石晶体中, 在室温 (300 K) 下, 处于基态的铬离子数为激发态离子数的 10^8 倍。因此可以说, 在室温下, 红宝石中铬离子都处于基态。即使在 3000 K 的高温下, 基态铬离子数也要比激发态多一千倍。

二、光的吸收、自发辐射和受激辐射

原子(离子和分子)总是力图使自己的能量状态处于最低值, 基态的能量最低, 所以它处于基态最稳定。如果一个外来光子, 其能量 $h\nu$ 正好等于 $E_2 - E_1$ 时, 当它照射到能量为 E_1 状态的原子上, 则此原子就会吸收光子的能量使自己处于 E_2 的激发态。这种情况通常叫做光的共振吸收, 简称光吸收(图 1-3)。

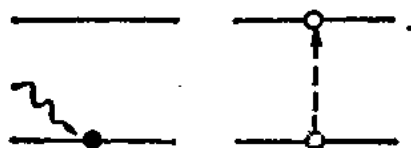


图 1-3 光的吸收

原子被激发到较高能级 E_2 上后, 并不稳定, 它必然还要跃迁到较低的能级上去。这种完全没有受到外界的作用, 仅由其本身运动所导致的向低能级的跃迁称为自发跃迁。伴随这种跃迁的光辐射称为自发辐射。辐射出来的光子的频率 ν 由发生跃迁的两个能级间的能量差来决定。例如从能级 E_2 向能级 E_1 跃迁所辐射出来的光子频率为

$$\nu_{21} = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

这种自发辐射跃迁完全是随机发生的、与外界条件无关

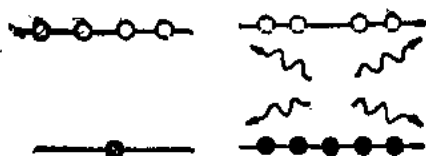


图 1-4 自发辐射跃迁

的统计现象。这种过程是无法控制的。日常所接触到的各种普通光源,如电灯、日光灯、高压汞灯、氙灯等等发出来的光,都是由自发辐射跃迁而产生的。在一个由大量原子组成的系统中,由于许多原子都各自独立地、彼此无关地进行自发辐射,所以发出的光方向既不一致,初相位也不同。因此,普通光源发出的光是向四面八方发射的,相干性也很差(图 1-4)。

导致原子从高能级向低能级跃迁的另一个原因是外来光子的带动。如果一个具有 $h\nu_{21}$ 能量光子照射到已经处于 E_2 激发态的原子上,它就会诱使原子从高能级 E_2 跃迁到低能级 E_1 上去,同时辐射出一个光子。这种辐射称为受激辐射(图 1-5)。

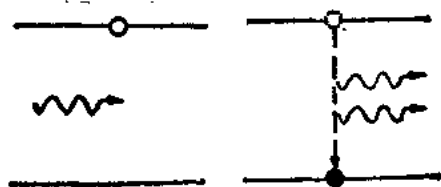


图 1-5 受激辐射跃迁

由受激辐射跃迁所产生的光子与外来光子有着完全相同的特征,它们的频率是一致的;它们的位相是一致的(甚至偏振方向也是一致的);它们的传播方向也是一致的。这种受激辐射的发光机制有两个明显的特点:一是原子系统中各发光