全国轻化工类高等学校
工业分析专业系列教材

光化学分析法

齐齐哈尔轻工学院 湖北工学院 四川建材学院 大连化物所 大连轻工学院

全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材

光化学分析法

主　编　郭德济

副主编　孙洪飞

主　审　胡皆汉

重庆大学出版社

内 容 提 要

本书根据1988年1月轻工部委托齐齐哈尔轻工学院、北京轻工学院等十一所高等院校组成的工业分析专业系列教材编写委员会会议审定的编写大纲编写而成。分为概论、原子发射光谱分析、原子吸收及原子荧光光谱分析、X射线荧光分析、荧光光谱分析等五章。各章后附有思考题与习题，书中对新技术和新方法作了较详细的介绍，所选的实例都接近轻化工业的实际。本书供轻化工类高等院校工业分析专业及相关专业作为试用教材，也可供其它专业师生及科技人员参考。

光化学分析法

主　编　　郭德济

副主编　　孙洪飞

主　审　　胡皆汉

责任编辑　陈晓阳

*

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆印制一厂印刷

*

开本：787×1092 1/16　印张：13.5　字数：337千

1990年2月第1版　　1990年2月第1次印刷

印数：1—4,500

标准书号：ISBN 7-5624-0271-X / O·41　定价：2.71元

54.640
3

工业分析专业系列教材出版说明

由齐齐哈尔轻工学院发起并组织全国十一所轻化工类高等学校共同编写的“全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材”，是建国近四十年来首编的统一试用专业教材。该专业教学尚无统一教学大纲和教材，多以综合性大学“仪器分析教学大纲”为参考，制定出本校该专业教学大纲及教学计划。这样就形成了同一培养目标的同专业学生，专业教学标准则差异很大。近年来各院校招生数逐渐增加，为保证专业教学质量和标准，轻化工院校于1987年6月联合申请制定专业教学统一大纲，编写统一试用教材。经轻工部教育司审议，于1987年12月批复同意，列入轻工业部教材编审计划；并经国家教委批准，列入国家高校教材出版计划。

齐齐哈尔轻工学院、北京化工学院、郑州轻工学院、北京轻工学院、大连轻工学院、沈阳化工学院、成都大学、湖北工学院、四川建材学院、桂林冶金地质学院、辽阳石油化工专科学校全体参加系列教材编写的同志，于1988年1月在齐齐哈尔轻工学院召开了第一次全体会议，会议充分讨论了统编教学大纲及教材详细内容、结构、编写计划、编写分工；同时经民主协商确定了各门教材的主编、副主编；拟请本专业全国著名学者任主审（详见各教材），会议经认真讨论选举出该系列教材编审委员会，其组成如下：

主任委员：张绍衡

副主任委员：史景江、于世林

委员：马熙中、王儒富、钟洪辉、谢连、郭德济、张达英、刘颐荣、李寅蔚、夏心安、赵枢密、高文秦、庄稼、孙洪飞、廖兴兰。

本次会议确定了本系列教材包括五种书，名称为：色谱分析法、波谱分析法、光化学分析法、电化学分析法及分析仪器。会议通过了本系列教材编写原则，即突出新内容、新技术及新方法，破除旧教材传统观念；突出培养实践能力的内容，理论与实践并重，破除重理论轻实践的观念；突出教材应用范围的广泛性，破除理论脱离实际；突出教材内容的轻化工特色。

此后，于1988年7月在北京化工学院召开了有各门课主编、副主编及部分主审先生参加的主编会议，对前段编写初稿进行了认真细致地审查，批复了修改意见，退返编者再行修改。

1988年9月在齐齐哈尔轻工学院又召集了有全体编者和各门教材主审先生参加的综合审稿会议，会议认真讨论了书稿编写质量，听取了主审先生的审查意见；讨论了有关出版事宜，提出最后精益求精修稿要求。再经两个月时间精修，于1988年11月完成本系列教材清稿。

这套工业分析专业系列教材尽力推举各院校从事专业教学多年有经验的教师编写，其中绝大多数编者具有副教授以上职称，少数年轻讲师也为专业教学中的骄子，具有五年以上教学经验并有显著教学成绩。为编出高质量教材大家精诚团结，竭力而为之。但是，由于任务重，难度大，参编单位较多，组织领导缺乏经验，并限于我们编写者思想水平与业务水平之故，本系列专业教材存在的失误及不足在所难免，恳请读者提出批评指正，不胜感谢。

本书《光化学分析法》是系列教材的一种，第一章、第三章的第四节、第九至十二节由齐齐哈尔轻工学院郭德济同志编写；第二章的第一至四节、第八节及有关实验与习题由齐齐

哈尔轻工学院刘瑞华同志编写；第二章的第五至七节、第九节及有关习题由四川建材学院庄稼、迟燕华同志编写；第三章的一至三节、五至八节由大连轻工业学院孙洪飞同志编写；第四章由大连化物所黄兴云同志编写；第五章由湖北工学院赵枢密同志编写。

工业分析专业系列教材编委会

1988年11月于齐齐哈尔

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

序　言

光谱反映着物质结构的信息。不同的原子、分子有着不同的光谱。基于每种物质都有与其结构相应的特征光谱，因此可以利用光谱来进行物质的定性定量分析，这在科学研究和经济建设中有着广泛的应用。郭德济等同志按照轻化工系统大学工业分析专业系列教材大纲编写的《光化学分析法》便是属于阐明这种方法的教本。光谱分析应用的光波(电磁波)范围很大，可以从γ射线、X光、紫外、可见光、红外、直到射频波段；而且各种光波的物理起因也不相同，X光起源于原子内层电子的跃迁，紫外、可见光产生于原子、分子外层电子的跃迁，而红外光谱则来源于分子的振动；与这些情况相应便有各种各样的光谱分析。而本教材主要叙述原子发射光谱分析、原子吸收及荧光光谱分析、X射线荧光光谱分析及分子荧光光谱分析四个方面，这无疑是整个光谱分析的一个重要部份。本书作者多年来从事高等教育或科学研究，对光谱分析有着丰富的教学与科研经验，使本书具有内容新颖、取材切合工业分析实际的特点。本书从光谱分析应用的原理、规律、方法、仪器到实际操作都作了扼要的叙述，能使读者得到系统而又实用的光谱分析知识。此外，本书还结合轻化工业分析的需要，引入有关轻化工业分析的材料，使本书更具特色，更适合作为轻化工业系统大学工业分析专业的教材。

胡皆汉　1988年11月于中国科学院大连化学物理研究所。

目　录

第一章　光谱分析法概论

第一节　光谱分析基本原理简介……（1）
第二节　光谱分析法的分类和特点……（4）
第三节　光谱分析法的实际应用……（6）
第四节　光谱分析的发展趋势……（7）

第二章　原子发射光谱法

第一节　概述……（9）
第二节　发射光谱分析的理论基础……（12）
第三节　激发光源……（27）
第四节　光谱仪……（33）
第五节　光谱分析方法……（39）
第六节　光谱定量分析的准确度、灵敏度与检出限……（65）
第七节　光电直读光谱分析……（69）
第八节　火焰光度法……（72）
第九节　实验实例……（77）
思考题与习题

第三章　原子吸收光谱法

第一节　概述……（85）
第二节　原子吸收法理论基础……（87）
第三节　原子吸收分光光度计……（95）
第四节　原子化方法……（106）
第五节　原子吸收分析方法……（113）
第六节　原子吸收法的灵敏度和检出限……（115）
第七节　干扰及其抑制……（116）
第八节　原子吸收法的应用……（123）
第九节　原子荧光光谱分析简介……（126）
第十节　原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法三者对比……（131）
第十一节　实验技术……（132）
第十二节　实验实例……（139）
思考题与习题

第四章　X射线荧光分析

第一节　X射线荧光分析的理论基础……（144）

第二节　X射线荧光分析的基本原理和仪器……（150）
第三节　基体效应……（161）
第四节　定性和定量分析……（164）
第五节　实验技术与应用……（169）
思考题与习题

第五章　荧光光谱法

第一节　概述……（173）
第二节　荧光光谱基本原理……（175）
第三节　影响因素……（187）
第四节　荧光计……（189）
第五节　荧光法的应用……（194）
第六节　荧光光度法与紫外-可见分光光度法比较……（198）
第七节　实验技术……（199）
第八节　实验实例……（201）
思考题与习题

参考文献

第一章 光谱分析法概论

第一节 光谱分析基本原理简介

光是一种电磁波，由电磁波按波长或频率有序排列的光带（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，需了解电磁波与光谱的基本性质。

一、电磁波与电磁波谱

光是一种电磁波，所以它的波动性具有电磁波动的特点。如图1-1所示，即波的电矢量和磁矢量与传播方向相互垂直。并能与物质的电磁体相互作用，而形成物质特有光谱。

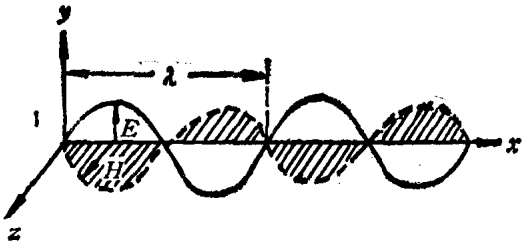

图1-1 单一频率的平面偏振电磁波
E——电矢量 H——磁矢量

光不但具有波动性，还有粒子性，即光有双重性。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，常用三个基本参量、即波长（λ），频率（ν），光速（c）来描述，三者关系为：

$$\lambda=c/\nu \tag{1-1}$$

光的传播速度在真空中为3×10^{10}cm/s，由于c是个常数，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。在不同介质中传播速度，可以根据在介质中折射率来计算，介质的折射率是介质与光相互作用的一种量度，其定义为

$$n_i=c/v_i \tag{1-2}$$

式中n_i是某一特定频率i的折射率，v_i是光在介质中的速度，c是光在真空中的速度。

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：

1m(米)=100cm(厘米)=1000mm(毫米)=10^6μm(微米)=10^9nm(纳米)(过去曾用Å(埃)做单位 1Å=10^{-1}nm)。

频率的单位为赫兹（s^{-1}）。在红外光谱分析中，常用波数（ν）表示频率。波数的物理意义是在1cm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：

$$\tilde{\nu}=\frac{1}{\lambda} \tag{1-3}$$

光具有粒子性，它是一种不连续的粒子流，这种粒子称为光子。不同波长的光子，具有不同的能量（E），能量大小与光的频率有关，其关系为：

$$E=h\tilde{\nu} \tag{1-4}$$

式中的h为普朗克（plank）常数，其值为6.626×10^{-34}J·s（焦尔、秒）。能量常用单位有电子伏特（eV），焦尔（J）与卡（cal）或千卡（kcal）等。它们之间的关系为1eV=1.60

1106663

$\times 10^{-19}$J。若将式（1-2）、（1-3）代入式（1-4）中则有：

$$E=h\nu=hc/\lambda=hc\tilde{\nu} \tag{1-5}$$

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200nm的光，其波数为

$$\tilde{\nu}=\frac{1}{\lambda}=\frac{1}{200\times10^{-7}}=50000\text{cm}^{-1}$$

其能量 $E=h\frac{c}{\lambda}=\frac{6.626\times10^{-34}\times3\times10^{10}}{200\times10^{-7}}=9.93\times10^{-19}\text{J}=6.2\text{eV}$

电磁波按波长或频率的有序排列，称为电磁波谱。按波长区分电磁波时，文献上多采用下列区分方法，见表1-1。

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	10^{-3}～10^{-1}nm	核能级跃迁	γ射线光谱、穆斯堡尔谱
X射线	10^{-1}～10nm	内层电子能级的跃迁	X-射线光谱法
远紫外	10～200nm	外层电子跃迁	真空紫外光谱
紫外	200～400nm	同上	紫外光谱
可见光	400～760nm	同上	比色法和可见分光光度法
近红外	760～3μm	分子振一转动能级跃迁	近红外光谱
中红外	3μm～50μm	同上	红外光谱
远红外	50～1000μm	同上	同上
微波	0.1～100cm	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	1～1000m	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。γ射线来源于核能级跃迁，X射线来源于内层电子能级的跃迁，紫外与可见光主要来源于原子和分子外层电子能级的跃迁，近红外、中红外与远红外来源于分子的振动能级和转动能级的跃迁，而微波和射频波来源于分子的转动能级跃迁和电子自旋磁能级与核自旋磁能级的跃迁。与上述跃迁相应的光谱分析方法有：γ射线光谱、穆斯波尔谱；X射线光谱；真空紫外与紫外光谱；比色与可见分光光度法；近红外、中红外与远红外光谱；微波谱，顺磁共振光谱；核磁共振光谱。

本书只讨论电子光谱分析法中的X-荧光光谱；原子发射光谱；原子吸收光谱与分子荧光光谱分析法。

二、原子的能级

人们常用四个量子数来描述原子核外电子的运动状态，即电子的能量状态。原子中所有电子所处的能量状态也即代表原子所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。（见图2-2）

在氢原子能级图中，水平线表示实际存在的能级。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图出。由于能级 $E=-R\times\left(\frac{z-\sigma_i}{n}\right)^2$，当$n\to\infty$时，成为连续

区域，这是因为电离了的电子可具有任意的动能。能级图中的纵座标表示能量的标度，左边用电子伏特标度，$n=1$的最低能量状态即基态，相当于0电子伏特，$n=\infty$相当于电子完全脱离原子核而电离；右边是波数标度，$n=\infty$时波数为0，每一光谱系中的极限频率$\tilde{\nu}_\infty$相当于$n=\infty$的电离状态。光谱线的发射是由于原子从一个高能级跃迁到低能级的结果，因此，各能级之间的距离表示跃迁时以电磁辐射形式所释放的能量

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

式中h为普朗克常数，c为光速，ν为辐射频率，λ为波长。

物质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射的波长。

一般说来，核能级间的能量相差很大，所以核能级间的跃迁发射最短波长的电磁波，原子中内层电子能级的间隔比核能级间隔小，而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。原子的重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。但是分子则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与转动能级。

每一电子能级都有很多振动能级，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，因而各物质的光谱也不相同而各自具有各自的特征。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波长是一样的。因此，发射光谱与吸收光谱在波长上是相同的，因此，发射光谱和吸收光谱都可以用来分析物质的组成和结构。

三、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，即每条光谱只具有很狭的波长范围，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光谱，如图1-2所示。

如果光谱的分布是带状的，即在一定波长范围内连续发射或吸收，分不出很狭的线光谱而连成带时，这种光谱便称带光谱。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少，再加上在液态或固态分子间的相互作用使能级宽化，所以液态与固态分子的光谱多是带光谱，如氰（CN）带便是带光谱，如图1-3所示。

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。因此，发射光谱分析中的氰带，火焰光谱中的OH、CO等分子带都应避免或减少其发生。

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

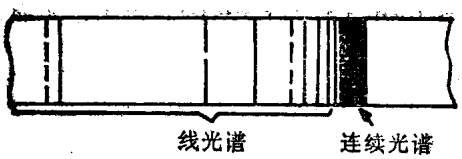

图1-2　氢原子光谱

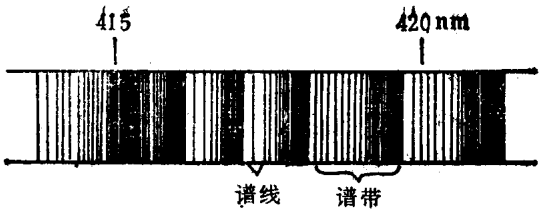

图1-3　CN光谱的某谱带系

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，这种光谱便称连续光谱，多发生于高温炽热的物体上。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。例如发射光谱分析中的炽热的电极头就发射连续光谱。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。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。然而，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。

四、光谱强度

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三者有关.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。则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的。说明能级之间的跃迁是否允许的规律称为光谱迭律(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上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。而吸收光谱则由跃迁几率最大及粒子分布之差最多的两能级，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。一般说来，由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所影响，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而变化，在一定的总粒子数下为了使发射粒子数增大，使灵敏度提高，要选择使发射粒子数尽量增大的操作条件.(发射强度与吸收强度更详细叙述在有关章节讨论)。

第二节　光谱分析法的分类和特点

根据物质和电磁波的相互作用，去测量物质所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。而非光谱法，不是测量光谱，不包含物质内能的变化，而是物质与电磁波相互作用时，电磁波发生折射、反射、散射、干涉、衍射等现象，通过测定散射、折射、衍射和旋光等来确定物质的某些物理性质。它不属于成份分析的范筹。本书只讨论光谱法。

一、光谱法的分类

电磁波和物质相互作用的结果，可以产生发射、吸收和联合散射三种类型的光谱。

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射线荧光光谱法、原子发射光谱分析法、原子荧光分析法和分子荧光法。

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光子频率发生改变，这种频率的改变相应于分子振动—转动（或转动能级）的改变，这种现象称联合散射现象（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。籍以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，可作为推断有机化合物结构的重要手段。

二、光谱分析法的特点

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，或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，都用到光谱分析方法。当今近代分析化学已成为许多学科研究工作的前哨，而光谱分析又在分析化学中扮演重要角色。随着分析任务和分析对象的不断扩大，所接触到的样品愈来愈复杂化，对光谱分析提出了新的要求，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其各自的特点，在这里将它们共同特点归纳如下：

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是0.1ng/ml，而原子荧光法和石墨炉原子吸收法最低检出限小于0.1ng/ml，X射线荧光光谱法，最低检出限是1000ng/ml。要实现微量分析和痕量分析，就要提高分析灵敏度，目前有些光谱分析法相对灵敏度已达到ppb级（10^{-7}%），绝对灵敏度已达10^{-14}g甚至更小些。

在分析速度方面，光谱分析是比较快速的，如冶金部门把光电直读光谱仪应用于炉前炼钢分析，二十多种元素在2min内报出结果。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，1～2min内报出七十多种元素的测定结果，已不属罕见。

2. 使用试样量少，适合于微量和超微量分析。这是光谱分析法又一个显著的特点。

发射光谱分析每次只需试样几mg，少至十分之几mg。采用激光显微光源和微火花光源

时，每次试样用量只需几μg。电热原子化原子吸收分析，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0.1～0.5mg即可进行主要成份测定。

3. 多元素同时测定是光谱分析法的又一特点。发射光谱分析，采用光电直读光谱仪已经实现了多元素同时测定。原子吸收光谱仪采用共振检测器作单色仪，已用于六通道原子吸收光谱仪上。另外，使用光纤和多元素灯同时测定多个元素，已用于地质矿物分析。

4. 光谱分析法特别适合于远距离的遥控分析。星际有关组分的遥控测定就是一例。

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。关于结构分析有关内容在波谱学中讨论，这里不赘述。

光谱分析法有它广泛应用范围和一系列的优越性，但一切分析方法，都不是完美无缺的它在应用上还有一定局限性。

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、铜、锝、镤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，X射线荧光光谱法进行测定。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，而且检出限也较差。

2. 基体效应要完全避免难度很大。无论发射光谱分析、原子吸收光谱分析及原子荧光分析等都存在基体效应。它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，一般需用纯品作标准样品对照，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困难。

大部分标准样品需要用化学分析法来确定，对于复杂物质的分析，要几种分析方法综合考虑，因此，光谱分析法需要与其他仪器分析方法相互配合，彼此取长补短才能完成繁杂的分析任务。

4. 仪器昂贵，特别大型精密仪器，价值几万至几十万美元。因此，设备的购置费是个沉重的负担，这对中小企业困难更大。同时，仪器的维修维护费用也很高，难于普及。

第三节 光谱分析法的实际应用

这里指的光谱分析，是本书所包括光谱分析的内容。因此，下面涉及的只限于这些方法的实际应用，由于涉及面广，只能举例说明。

发射光谱分析的特点是多元素同时测定，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射线荧光光谱法为其重要手段，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行业也普遍应用，如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脂中锂和钠，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，都是在这些方面应用的实例。

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，如测定油槽里的镍、铜、铁。对测定润滑油中的添加剂的钡、钙、锌；瓦斯油中的钾、钠、钒；汽油添加剂中铅，飞机润滑油中铁、镍、铬、铅、铜、锡、镁等元素已是较为普遍的应用。

在玻璃、陶瓷、水泥等轻工产品的分析上，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，得到较好效果。在塑料、纺织品、纸张以及高聚物中的20多种金属元素的原子吸收光谱法的测定中，已被广泛采用。如原子吸收光谱法测定羊毛试样中的铝就是一例。

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，解决了许多难题。

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的灵敏度高、取样量少、方法快速，它已成为医药学、生物学，农业科学以及药理学和环境科学等研究工作的重要手段。例如，分子荧光光谱法测定维生素A、C、D、E、和B_1、B_6等，方法简单、灵敏度高，已成为维生素测定的例行分析方法。

第四节　光谱分析的发展趋势

光谱分析的发展同其他学科的发展一样，取决于科学技术的发展，从实际需要出发，顺应其他科学技术的发展。50年代原子科学的发展需要，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、完善了光栅光谱仪理论，建立了光栅光谱仪系列仪器，诞生了付里哀光谱仪；60年代半导体技术的兴起，导致超纯物质分析方法的建立，这时光电直读光谱仪程序化、自动化达到新的高度，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；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；80年代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。目前发展趋势：

1．随着现代科学技术的发展和需要，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有利条件。电视摄象管的应用把照相检测和光电倍增管两者优点集中在一起。自扫描光电二极管阵列（属于不需要电子扫描的固态成件器件）的应用，克服了移动电子束所引起的问题。

又如原子吸收光谱仪的分光系统中，使用中阶梯单色器，波长调制原子吸收法（简称EWM-AA法）。它仅用一个连续光源便能在紫外到可见光区的整个光谱范围内工作，谱线在二维空间色散，既能扣除散射光和分子吸收造成的背景，又能校正与分析线重迭的其他吸收线的干扰。

在原子吸收法中，用空心阴极灯在低电流和高电流状态下进行交替工作，来扣除背景的技术，既克服了氘灯扣除背景使用波长范围有限，光源调整困难，又克服了Zeeman效应中设备昂贵的问题。

在荧光光谱分析中，采用了β-粒子激发荧光计、多频双道偏振荧光计、光导纤维荧光探针等新技术，既提高了荧光分析的分辨率，又扩大了荧光分析的应用范围。

2. 电子计算机在仪器中的应用，实现了自动化、数字化、计算机化和连续测定。

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。例如，GVM-1016真空光量计带有QC-7电子计算机系统，可用于控制仪器检测条件和进行数据处理并报出结果。又如，p-E 783-型、983-型红外分光光度计都配有3600数据站，用于图谱自动扫描，自动检索、辨认图形及复杂的数字计算。再有，带有电子计算机处理系统的红外激光荧光计，是使用低功率可调谐二极管激光器与荧光付里哀变换结合，分辨率达$0.04cm^{-1}$，得到CN谱。

电子计算机还广泛用于光谱连续测定。例如每批连续35个样品的X射线荧光光谱分析器，每批连测25个样品的原子吸收光谱仪等。

3. 光谱方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定性鉴别能力与具有较高分离能力的气相色谱仪联用。例如：气相色谱—质谱联用仪，气相色谱—红外光谱联用仪等。另外，用作色谱检测器的光谱仪用紫外、等离子体、折光仪和荧光仪等如时间分辨荧光计已用作HPLC检测器就是一例。

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新兴科学的发展。

环境科学，宇宙科学、能源、化工、轻工等领域的发展，推动了新的分析方法的建立。例如，环境科学的兴起，推动了连续监测仪器的发展，大气中有害的ppm至ppb级的二氧化硫、氮氧化物采用光度法等新技术，可连续监测几个月。又如遥测分析方法的建立，使星际有关组分的遥控测定变为现实，对宇宙科学的发展，起到了促进作用。

5. 分析方法的基础理论和应用基础的研究进一步发展和开拓一批新的分析方法。

如，对激光的研究，发展了光谱分析，微区分析。微区分析方法是研究固体表面新方法，是有效的固体分析方法，它对矿样，金属材料以及文物等分析是特别有用的。

总之，光谱分析的发展趋势和其他仪器分析一样，为适应我国四化建设事业的发展，必须达到快速自动、准确灵敏、简便多效和适应各种特殊分析要求，与其他仪器分析方法一道，起到科学技术现代化先行军的作用。

第二章 原子发射光谱法

第一节 概 述

一、 原子发射光谱分析法基本原理

原子发射光谱分析法是利用物质中不同的原子或离子在外层电子发生能级跃迁时产生的特征辐射来测定物质的化学组成的方法。在激发光源的作用下，部分样品物质处于高温气体状态，并且离解成原子甚至电离成离子，因而在外层电子发生能级跃迁时发射出来的是一些分得开的、频率范围非常窄的线光谱。利用原子或离子所发射的特征光谱线的波长和强度来测定组成物质的元素种类及其含量的方法称作原子发射光谱分析法，简称发射光谱分析。

获得试样的原子发射光谱的最简便、常用的方法如图2-1所示。将被测样品置于B处，

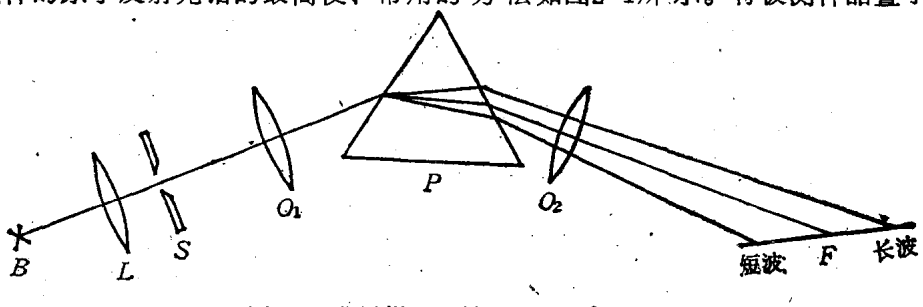

图2-1 获得样品发射光谱的示意图

用适当的激发光源进行激发，样品中的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感光板F上，最后把感光板经过暗室处理就得到了样品的特征发射光谱。

每一种元素的原子及离子激发以后，都能辐射出一组表征该元素的特征光谱线。其中有一条或数条辐射的强度最强，最容易被检出，所以也常称作最灵敏线。如果试样中有某些元素存在，那么只要在合适的激发条件下，样品就会辐射出这些元素的特征谱线，在感光板的相应位置上就会出现这些谱线。一般根据元素灵敏线的出现与否就可以确定试样中是否有这些元素存在。这就是光谱定性分析的基本原理。

光谱线的强度，反映在感光板上就是谱线的黑度。在一定的条件下，元素的特征谱线的强度或黑度是随着元素在样品中的含量或浓度的增大而增强。利用这一性质来测定元素的含量便是光谱半定量分析及定量分析的依据。

如果用光电接收装置来代替感光板接收、测量和记录谱线的强度，这种仪器便称为光电光谱仪。目前随着电子计算机技术的不断发展，已把该技术应用到发射光谱分析上。利用一台光电光谱仪可以同时用多个光电接收装置同时接收一个样品中多种元素的特征光谱线，经过电子计算机处理，可以给出多种元素的谱线强度的信号，甚至可以直接以被测元素的含量或浓度的形式在荧光屏上显示出分析结果，需要时还可以很快地把分析结果打印出来。它把激发、测量、计算、记录等几个环节连结在一起，分析速度极快，特别适合于用来作冶炼中的炉前快速分析。从取样开始仅需要短短几分钟就可以准确地得到样品中十几种甚至几十种元

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com