

# 光谱检测技术 在环境问题中的 应用研究

李红莲 王帆◎著

 北京理工大学出版社  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

# 光谱检测技术在环境 问题中的应用研究

李红莲 王 帆 著

 **北京理工大学出版社**  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

## 内 容 简 介

本书阐述了环境污染检测研究的意义,系统全面地介绍了环境检测技术的基本原理、仪器和系统,并且设计了各种进行气体及土壤监测实验的检测系统。本书分为上、下两篇,上篇包括气体检测技术基本原理、气体检测系统的设计、基于可调谐激光的CO<sub>2</sub>浓度测量研究、基于超连续谱激光的CO<sub>2</sub>浓度测量研究、不确定度评定与系统性能分析,下篇包括激光诱导击穿光谱技术(LIBS)的介绍、激光诱导击穿光谱系统的设计、LIBS光谱实验样品的制备与参数的优化、基于LIBS技术对能量阈值及光谱特性随光斑半径变化的分析、实验条件优化及定量分析、土壤元素定量分析的优化。

本书可以提供给从事光谱检测的科研人员、师生、技术和管理人员等阅读和参考。

版权专有 侵权必究

---

### 图书在版编目(CIP)数据

光谱检测技术在环境问题中的应用研究 / 李红莲,  
王帆著. --北京:北京理工大学出版社,2021.5

ISBN 978-7-5682-9850-6

I. ①光… II. ①李… ②王… III. ①光谱-应用-  
环境污染-自动检测-研究 IV. ①X5

中国版本图书馆CIP数据核字(2021)第095532号

---

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街5号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68944723 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 北京国马印刷厂

开 本 / 710毫米×1000毫米 1/16

印 张 / 13.75

字 数 / 247千字

责任编辑 / 江 立

版 次 / 2021年5月第1版 2021年5月第1次印刷

责任校对 / 刘亚男

定 价 / 72.00元

责任印制 / 李志强

---

图书出现印装质量问题,请拨打售后服务热线,本社负责调换

随着经济社会的发展，作为工业原料的各种气体及重金属使用量不断增加，随之带来的安全问题也越来越严峻。检测生产和生活环境中的气体与土壤污染对于人民生命财产安全、国家经济发展和自然环境保护具有重大意义，因此需要研制快速、准确、高灵敏度的气体检测系统。准确、及时地对环境污染进行监测，对环境保护和石油、化工、煤炭等产业的安全有着重要的意义。

在气体污染领域，产业工厂排出的有毒、易燃、易爆气体会污染大气，严重危害人类的生存环境。对工厂和大气中的这些气体进行实时监测，了解这些气体的泄漏、排放情况，对于环境保护有着重要的意义。因此，研究先进的有毒、易燃、易爆气体的检测方法有着重大意义。吸收光谱法利用了气体会吸收特定波长红外光的性质，是一种灵敏的检测方法。根据朗伯-比尔定律，气体对光强的吸收量受气室光程和气体浓度的影响，当气室光程等实验条件不变时，通过分析经过物质吸收后出射光强度的变化可以反推待测物质的浓度。这种方法利用待测气体分子的特征光谱对其进行检测，分辨率非常高，对不同气体分子的选择性也很好。而且由于是非接触测量，基于这种检测方法的气体检测仪有着很快的响应速度和很长的仪器工作寿命。目前，在气体检测领域，吸收光谱法有着广泛的应用。随着激光器制造工艺的发展，激光器的性能不断提高，基于吸收光谱法的气体检测技术不断成熟。由于我国对气体检测技术的研究起步略晚于国外，目前与国外的检测性能相比还有一定的差距，因此研究高性能的气体检测技术对于促进我国气体检测技术的发展有着重要的意义。

对于土壤污染领域，在农产品生产过程中，随着农用化学剂使用种类及数量的增加，一些重金属及其金属化合物在土壤中的存在污染了土壤，另外在一些工业生产排放的工业废水中也含有许多重金属。随着废水的排放，重金属离子被囤积到土壤中，且难以降解，因此土壤中重金属污染也越来越严重。富集在土壤中的重金属，被农作物通过根吸收，使农作物不能正常生长发育，还会污染粮食籽粒。受污染的粮食被人误食后，过多的重金属会存于人体内，人将出现中毒现象。

激光诱导击穿光谱技术是一种脉冲激光与待测样品之间相互作用的新型光谱分析技术。待测样本吸收了作用于其表面的脉冲激光能量后，其温度开始升高，内部原子的最外层电子获得能量即可摆脱原子核对其束缚而形成自由电子。在高功率脉冲激光作用下，自由电子开始加速互相碰撞，并轰击原子发生雪崩现象，大量的原子、自由电子和离子组合形成高温等离子体。在激光作用后，处于高能态的原子和离子向低能态跃迁并产生带有目标元素特征信息的特征谱线。通过对比分析元素的特征谱线确定待测样品中的元素种类，通过元素的特征谱线强度分析其含量。目前，在土壤检测领域，击穿光谱法有着广泛的应用。随着社会的发展，土壤环境的保护与修复越来越受到人们的重视，因此对能对土壤重金属元素含量进行快速、高效检测的先进检测手段的研究有着重要的意义。

本书集科学性、实用性、普及性于一体，力求理论与实际结合，系统全面地反映光谱检测技术的应用进展。希望本书能够成为从事光谱检测技术研究、教学与应用工作的科研人员、师生、技术人员和管理人员的学习参考书。由于参加本书编写的人员水平有限，虽然几易其稿，力求统一、精练和完善，但时间较匆忙，很难做到详尽，错误和不妥之处在所难免，恳请读者批评指正，以便再版时改进。

编 者

2021年7月

上 篇

<b>第 1 章 绪论</b> .....	(3)
1.1 环境检测的研究意义 .....	(3)
1.2 环境检测技术简介 .....	(7)
1.3 本章小结 .....	(24)
<b>第 2 章 气体检测技术基本原理</b> .....	(25)
2.1 理论基础 .....	(25)
2.2 HITRAN 数据库 .....	(35)
2.3 光谱吸收受压强、温度的影响 .....	(35)
2.4 吸收谱线的选取原则 .....	(37)
2.5 CO <sub>2</sub> 特征吸收谱线 .....	(37)
2.6 光谱测量技术分类 .....	(40)
2.7 超连续谱产生的原理 .....	(43)
2.8 本章小结 .....	(44)
<b>第 3 章 气体检测系统的设计</b> .....	(45)
3.1 基于可调谐激光的气体检测系统 .....	(45)
3.2 基于超连续谱激光的气体检测系统 .....	(55)
3.3 基于可调谐激光的并行气体探测系统 .....	(59)
3.4 基于可调谐激光和超连续谱激光的新型组合式气体检测系统 .....	(61)
3.5 本章小结 .....	(63)
<b>第 4 章 基于可调谐激光的 CO<sub>2</sub> 浓度测量研究</b> .....	(65)
4.1 基于可调谐二极管激光的 CO <sub>2</sub> 浓度检测实验 .....	(65)

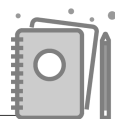
4.2	基于可调谐二极管激光温度对 CO <sub>2</sub> 吸收光谱影响的测量实验	(71)
4.3	基于可调谐激光并行气体探测系统的 CO <sub>2</sub> 浓度检测实验	(74)
4.4	本章小结	(83)
<b>第 5 章</b>	<b>基于超连续谱激光的 CO<sub>2</sub> 气体浓度测量研究</b>	<b>(85)</b>
5.1	基于超连续谱激光的恒温环境 CO <sub>2</sub> 浓度测量实验	(85)
5.2	基于超连续谱激光的变温环境 CO <sub>2</sub> 浓度测量实验	(100)
5.3	基于多波段融合模型的 CO <sub>2</sub> 浓度测量研究	(102)
5.4	本章小结	(110)
<b>第 6 章</b>	<b>不确定度评定与系统性能分析</b>	<b>(111)</b>
6.1	测量不确定度的评定与分析	(111)
6.2	检测限分析	(115)
6.3	精度分析	(116)
6.4	本章小结	(116)

## 下 篇

<b>第 7 章</b>	<b>激光诱导击穿光谱技术的介绍</b>	<b>(119)</b>
7.1	检测技术与方法	(119)
7.2	激光诱导击穿光谱技术及发展现状	(122)
7.3	LIBS 技术在土壤重金属元素检测方面的研究现状	(123)
7.4	LIBS 技术在土壤重金属元素检测方面存在的问题	(124)
7.5	激光诱导等离子体简介	(125)
7.6	等离子体参数	(127)
7.7	谱线展宽机制	(129)
7.8	自吸收效应	(130)
7.9	本章小结	(131)
<b>第 8 章</b>	<b>激光诱导击穿光谱系统的设计</b>	<b>(132)</b>
8.1	等离子体激发光源	(132)
8.2	LIBS 中的光学系统	(133)
8.3	探测接收装置	(137)
8.4	本章小结	(137)
<b>第 9 章</b>	<b>LIBS 光谱实验样品的制备与参数的优化</b>	<b>(138)</b>
9.1	实验过程及样品制备	(138)

9.2	透镜与样品间的距离 .....	(139)
9.3	延迟时间 .....	(140)
9.4	光纤探头的位置 .....	(140)
9.5	压片条件 .....	(140)
9.6	实验过程及分析 .....	(141)
9.7	本章小结 .....	(156)
<b>第 10 章</b>	<b>基于 LIBS 技术对能量阈值及光谱特性随光斑半径变化的分析 .....</b>	<b>(157)</b>
10.1	LIBS 技术在光斑半径方面的研究 .....	(157)
10.2	激光诱导金属铝阈值能量理论分析 .....	(158)
10.3	拟合分析阈值激光能量与光斑半径的关系 .....	(159)
10.4	实验过程 .....	(160)
10.5	光斑半径对实验的影响研究 .....	(164)
10.6	实验总结 .....	(166)
10.7	本章小结 .....	(166)
<b>第 11 章</b>	<b>实验条件优化及定量分析 .....</b>	<b>(167)</b>
11.1	添加剂对基体效应的影响 .....	(167)
11.2	金属基体辅助 .....	(168)
11.3	背景扣除法 .....	(169)
11.4	实验过程及分析 .....	(169)
11.5	本章小结 .....	(181)
<b>第 12 章</b>	<b>土壤元素定量分析的优化 .....</b>	<b>(183)</b>
12.1	土壤元素定量分析 .....	(183)
12.2	自由定标法基本原理 .....	(183)
12.3	自由定标法的优化 .....	(189)
12.4	本章小结 .....	(192)
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>(193)</b>

# 上 篇





## 绪 论

### 1.1 环境检测的研究意义

随着全球经济迅猛发展，工业化和城市化快速推进，能源消耗迅速增加，使得环境污染日益加剧，环境污染问题成为我国乃至全世界亟待解决的问题，并受到了社会各界的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。大气环境污染、水资源污染、土壤污染和噪声污染被视为全球范围内的主要环境污染问题。

#### 1.1.1 大气污染检测的研究意义及现状

大气污染是指大气环境中某些物质增多至有害含量或混入一些有毒的物质，对生态系统和生物生存发展所需的自然环境造成破坏，对人类或其他动植物造成危害的现象。大气污染作为当代环境污染问题中一个亟待解决的重要研究课题，已成为全世界人民都无法逃避的一个现实问题，它严重威胁着人类赖以生存的环境条件，改变着全球气候系统，危害着人们的身体健康。

##### 1. 有毒有害气体

###### 1) 氮氧化合物 ( $\text{NO}_x$ )

$\text{NO}_x$  是一类由氮和氧两种元素组成的化合物的通称，它们中的大部分都具有无色无味的特点。氮氧化合物和挥发性有机化合物在日光下互相作用生成臭氧，对人体产生危害。氮氧化合物还会和空气中的另一些物质互相作用，以雨、雪、雾等形式降到地面上，俗称酸雨。有毒的氮氧化合物主要包括  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$ ，它们进入人的肺泡后，能形成亚硝酸 ( $\text{HNO}_2$ ) 和硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )，对肺组织产生剧烈的刺激

作用，增加肺毛细管的通透性，引起支气管炎、肺炎、肺气肿等疾病。亚硝酸盐则与血红蛋白结合，形成高铁血红蛋白，引起组织缺氧。当它们的含量达到 5 ppm<sup>①</sup>时，将对人体的呼吸系统和免疫功能产生很大危害；若浓度超过 100 ppm，则人在其中只要生活 0.5 ~ 1 h，就会得肺水肿而死亡。

### 2) 臭氧 (O<sub>3</sub>)

O<sub>3</sub> 是一种在大气层和地球表面都存在的气体。它对人们健康可以是有益的，也可以是有害的，这与它所处的位置有关。如果它存在于大气层的最高层——同温层，地表之上高达 6 ~ 30 千米处，则它是一种有益的气体，能够有效阻止太阳发射的强紫外线对地球上生命的危害。如果 O<sub>3</sub> 存在于离地表很近的对流层，则它是一种污染气体，对人们的健康有害，会引起呼吸系统疾病，尤其是对于幼儿；它对农作物、树木等植被也有危害，它还是城市烟雾的主要成分。但无论是大气同温层对人体有益的 O<sub>3</sub>，还是对流层有害的 O<sub>3</sub>，它们的化学结构都一样。地表 O<sub>3</sub> 主要来源于挥发性有机化合物和 NO<sub>x</sub> 在太阳光照射下的化学反应。在天气炎热的情况下，汽车发动机和工厂排放废气、汽油的挥发、化学溶剂挥发等都有助于地表 O<sub>3</sub> 的形成，因此它主要被认为是夏季污染物。

### 3) 一氧化碳 (CO)

CO 是无色无味的有毒气体，它是燃料不完全燃烧的产物。大气中 CO 的主要排放源是机动车辆的发动机。当发动机内空气不足时，会产生大量的 CO。这种情况常常发生在发动机刚刚起动，还没有正常运转时，或在海拔较高处，发动机得不到足够的 O<sub>2</sub> 时。室内环境中的 CO 主要来源于燃烟、取暖设备及厨房。取暖设备和厨房产生的 CO 主要是燃料的不完全燃烧引起的。CO 进入人的肺泡后很快会和血红蛋白产生很强的亲和力，使血红蛋白形成碳氧血红蛋白，阻止氧和血红蛋白的结合。一旦碳氧血红蛋白浓度升高，血红蛋白向机体组织运载氧的功能就会受到阻碍，进而影响对供氧不足最为敏感的中枢神经（大脑）和心肌功能，造成组织缺氧，从而使人产生中毒症状。急性 CO 中毒是吸入高浓度 CO 后引起的以中枢神经系统损害为主的全身性疾病，中毒起病急、潜伏期短。

### 4) 二氧化硫 (SO<sub>2</sub>)

SO<sub>2</sub> 是硫化物气体中最常见的一种气体，它易溶于水。硫元素几乎存在于所有的矿产中，包括石油、煤和各种矿石，当这些含硫的矿石被冶炼或汽油、煤等能源被燃烧时就会生成 SO<sub>2</sub>。它与 NO<sub>x</sub> 一样，会和空气中的另一些物质互相作用，形成酸雨，危害人类的生存环境。它也会形成薄雾影响道路、机场的能见度。SO<sub>2</sub> 是一种众所周知的有毒气体，患有心脏病和呼吸道疾病的人对这种气体最为敏感。

---

① 1 ppm = 0.001‰。

SO<sub>2</sub> 的浓度达到 1~5 ppm 时就可闻到臭味，如果在 5 ppm 时长期吸入可引起心悸、呼吸困难等心肺疾病。重者可引起反射性声带痉挛、喉头水肿以致窒息。

#### 5) 甲醛 (HCHO)

HCHO 是一种无色气体，本身有着非常强烈的刺激性味道，非常容易挥发，是一种毒性较强的致癌物质。HCHO 目前已经被世界卫生组织认定为导致畸形、癌症的物质。HCHO 在我国已经被认定为高污染、高毒性化学用品，HCHO 会让人的皮肤、黏膜、眼睛等产生非常强烈的刺激，可能会引发系统功能失常的问题，还可能导致神经中枢及肝损伤。HCHO 是一种神经毒性物质，可以引起人体的神经功能紊乱。研究长期从事解剖工作的人员的身体状况发现，其在平衡和协调功能、灵敏度、记忆力上都发生了不同程度的降低。而且 HCHO 能引起接触性皮炎和黏膜刺激。HCHO 蒸气在空气中可直接接触皮肤，引起皮肤发红、裂化、皮炎及水疱反应，反复刺激可导致指甲出现软化和黑褐色。

#### 6) 苯系物

苯系物已经被相关组织确定为致癌物质，对人的身体会产生严重危害，苯系物产生污染的原理是通过蒸气形式到达人的身体体内，苯系物的液体形态可以被人体皮肤吸收，会对呼吸道与人体破损皮肤产生刺激作用。而慢性苯中毒有时会产生喉头水肿、血小板下降、过敏性皮炎与支气管炎等疾病。长期将苯系物吸入人体，可能会造成人体出现供血障碍，引起人体贫血。短期吸入含苯系物的气体一般会有头痛、眩晕、复视、步态漂移、嗜睡等表现，重症者有抽搐、呼吸中枢麻痹及脑水肿等症状，少数患者出现周围神经损害，苯中毒主要是因为苯系物的亲脂性强，其附于神经细胞表面抑制生物氧化，影响神经递质传递，导致神经元中枢神经系统出现以上症状，若不及时处理最终将导致呼吸衰竭而死亡。

## 2. 温室气体

大气中的温室气体是地球生命重要的屏障，对气候变化、调节地球大气温度起着至关重要的作用。其中大气中水蒸气 (H<sub>2</sub>O)、二氧化碳 (CO<sub>2</sub>)、甲烷 (CH<sub>4</sub>) 是最重要的 3 种温室气体。

H<sub>2</sub>O 是大气中重要的温室气体之一，在大气中的浓度为 0~4%，其强吸收带主要集中在红外波段，能够吸收 20% 的太阳能量<sup>[4]</sup>，H<sub>2</sub>O 所产生的温室效应占总温室效应的 60% 左右。大气中 H<sub>2</sub>O 主要来源于湖泊、地表植被、海洋的蒸发等，在上升过程中由于温度降低使其凝结成液态或者固态，通过气流输送到全球各地，并通过降雨或者降雪的方式回归到海洋和陆地上，从而形成大气水循环，起到调节地球温度的作用。

CO<sub>2</sub> 是大气中浓度第二高的人为排放的温室气体，其贡献的辐射强度占温室气体总辐射强度的 63.5%，并且化学性质稳定，在大气中存在的时间可达上百年，

是主要减排的温室气体<sup>[5]</sup>。CO<sub>2</sub> 主要来源于化石燃料的燃烧，如汽车交通、城市供暖、火力发电等行业。另外，CO<sub>2</sub> 主要汇于海洋和生物圈，绿色植被通过光合作用捕获 CO<sub>2</sub>，然而大量森林的砍伐、耕地的开发，降低了其对 CO<sub>2</sub> 的捕获能力，导致大气中 CO<sub>2</sub> 浓度发生变化，这种变化对包含陆地、海洋以及大气在内的生物化学圈产生重要的影响，其浓度观测周期与碳循环密切相关。

CH<sub>4</sub> 是地球上浓度第三高的温室气体，在大气中约为 2ppm，虽然远低于大气中 CO<sub>2</sub> 的浓度，但是其辐射强度为 CO<sub>2</sub> 的 25 倍，对全球温室效应的贡献率约为 20%<sup>[6]</sup>，其具有稳定的化学性质，在大气中的寿命约为 12 年，属于减排温室气体。CH<sub>4</sub> 浓度的增长主要与人类生产生活密切相关，其 50% ~ 70% 的排放和人为因素有关<sup>[7]</sup>。生物种群的增长、湿地的排放、化石燃料的开采与使用以及人类活动产生垃圾的焚烧都会使其在大气中的浓度增长。此外，大气中 CH<sub>4</sub> 的持续变化导致其源和汇不平衡，主要体现在 90% 的 CH<sub>4</sub> 会与大气中氢氧自由基发生化学反应而被剔除，并转化为 CO<sub>2</sub>，导致 CO<sub>2</sub> 浓度上升。

人类生产和社会活动的增多，导致温室气体浓度逐年上升，从而使得全球温度升高。目前，空气污染形势严峻，现已成为人们身体健康的主要杀手，根据世界卫生组织的报道仅在 2012 年一年中，空气污染直接或间接地导致了多达 700 万人的死亡，占该年全世界死亡人口的八分之一。因此，开展对大气污染物检测的研究具有非常重要的意义。

### 1.1.2 土壤污染检测的研究意义及现状

随着世界各地工业的迅猛发展以及城镇化进程的推进，大量的城市污水、工业垃圾等超标排放，使土壤承接了大部分污染<sup>[8-9]</sup>。《全国土壤污染状况调查公报》中指出，我国部分地区土壤污染情况较为严重，19.4% 的耕地存在有机污染物或无机重金属污染物超标的情况，其中，土壤重金属的超标率达到了 15%。重金属污染物会随着工业生产排污废水的浇灌、人类生产活动产生的垃圾的不当堆置等积累到土壤中，对土壤造成破坏<sup>[10]</sup>。土壤中的重金属通过食物链被人摄入体内，对人的身体健康产生危害<sup>[11]</sup>，因此，土壤重金属污染的治理成为当务之急。

土壤重金属污染具有隐蔽性和潜伏性<sup>[12]</sup>，且难以被微生物和自然界降解转化，因此，当土壤重金属污染累积到一定程度时，修复受污染的土壤所花费的时间周期长、成本高，对其恢复治理造成困难<sup>[13]</sup>。土壤重金属污染的检测能够有效预警土壤重金属污染问题，已成为当今土壤污染治理防御的重点。相比于大气污染和水污染，土壤重金属污染是一个长时间累积的过程，具有隐蔽性和极长的潜伏期<sup>[14]</sup>。不同于有机污染物可利用自然界自身或生物净化降解毒性，重金属化合物是很难被微生物分解转化的，因此土壤的重金属污染如果成为事实是很难治理的。

因此,开展对土壤污染物检测的研究具有非常重要的意义。

### 1.1.3 水污染检测的研究意义及现状

自然界的水资源中,可供人类取用的水只有河水、淡水湖的水和浅层地下水,这三者加在一起,仅占地球总水量的0.2%,因此地球上人类能利用的淡水资源是极其有限的。我国由于人口众多,人均水资源占有量非常低。我国的水资源现状存在总量紧缺、人均占有量低、地区分布不均、水土资源不匹配等问题。

水污染是指水体中因某种物质的介入而导致水体物理、化学、生物或放射性等方面特性改变,从而影响水的有效利用,危害人体健康或破坏生态环境,造成水质恶化的现象。从全球范围来看,可以利用的淡水资源已经不能满足人类的需要,并且水环境的质量不断下降,水污染已经造成了水体的功能丧失,从而加重了水资源的危机。据统计数据,全世界范围内,每年排入河流湖泊的废水量已经达到全球水资源总量的14%,水资源短缺和水环境污染已经成为一个严峻的世界性问题<sup>[16]</sup>。因此迅速有效地控制水污染,提高水资源质量,保证水资源的可持续开发利用,对促进经济社会的可持续发展具有重大意义<sup>[17]</sup>。

综上所述,环境监测是环境保护的前提和基础,开展对环境监测的研究具有非常重要的意义。

## 1.2 环境检测技术简介

气体浓度的检测方法分为非光学检测方法和光学测量方法,非光学检测方法可以实现对多种气体的测量,也能满足监测的要求,但是无法实现连续实时监测,并且需要预先取样,其操作烦琐,周期较长;而光学测量方法具有探测范围广、灵敏度高、响应速度快、可实时在线分析等优点,可通过对待测气体吸收光谱分析研究,求得气体浓度,实现光谱技术的非接触测量,对于有害气体的监测更具优势<sup>[18]</sup>,此外光学测量技术测量的是一段区域的浓度平均值,监测结果比单点测量更具有代表性,因此在环境检测中得到了广泛的应用。

非光学检测方法大致可分为原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)、气相色谱(Gas Chromatography, GC)、光干涉法、被动检气管法和液相色谱法。常见的光学检测方法大致可分为:可调谐半导体激光吸收光谱技术<sup>[19-20]</sup>(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)、差分吸收光谱技术<sup>[21-22]</sup>(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS)、差分吸收激光雷达技术<sup>[23]</sup>(Differential Absorption Lidar, DIAL)、傅里叶变换吸收光谱技术<sup>[24-25]</sup>(Fourier Transform Infra Red, FTIR)、光声光谱技术<sup>[26-27]</sup>(Photo Acoustic Spectroscopy, PAS)、

超连续谱激光吸收光谱技术<sup>[28]</sup> (Super Continuum Laser Absorption Spectroscopy, SCLAS)。

### 1.2.1 非光学检测方法

#### 1. 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法, 又称原子分光光度法, 是基于待测元素的基态原子蒸气对其特征谱线的吸收, 由特征谱线的特征性和谱线被减弱的程度对待测元素进行定性定量分析的一种仪器分析的方法<sup>[29]</sup>。

##### 1) 基本原理

原子吸收光谱法 (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) 是利用气态原子可以吸收一定波长的光辐射, 使原子中外层的电子从基态跃迁到激发态的现象而建立的。各种原子中电子的能级不同, 将有选择性地共振吸收一定波长的辐射光, 这个共振吸收波长恰好等于该原子受激发后发射光谱的波长, 由此可作为元素定性的依据, 而吸收辐射的强度可作为定量的依据。

当光源发射的某一特征波长的光通过原子蒸气时, 即当入射辐射的频率等于原子中的电子由基态跃迁到较高能态 (一般情况下都是第一激发态) 所需要的能量频率时, 原子中的外层电子将选择性地吸收其同种元素所发射的特征谱线, 使入射光减弱。特征谱线因吸收而减弱的程度称为吸光度  $A$ , 其在线性范围内与被测元素的含量成正比, 即

$$A = KC \quad (1-1)$$

式中,  $K$  为常数,  $C$  为试样浓度,  $K$  包含了所有的常数。此式就是原子吸收光谱法进行定量分析的理论基础。

原子荧光光谱分析法是用激发光源照射含有一定浓度的待测元素的原子蒸气, 从而使基态原子跃迁到激发态, 然后回到较低能态或基态, 发出原子荧光。测定原子荧光的强度即可求得待测样品中该元素的含量<sup>[30]</sup>。

##### 2) 国内外发展及研究现状

###### (1) 国外发展。

第一阶段——原子吸收现象的发现与科学解释。

1802 年, 伍朗斯顿 (W. H. Wollaston) 在研究太阳连续光谱时, 发现了太阳连续光谱中出现的暗线。1817 年, 弗劳霍费 (J. Fraunhofer) 再次发现了这些暗线, 他不了解产生这些暗线的原因, 于是就将这些暗线称为弗劳霍费线。1859 年, 克希荷夫 (G. Kirchhoff) 与本生 (R. Bunsen) 解释了暗线产生的原因。

第二阶段——空心阴极的发现。

1955 年, 澳大利亚科学家瓦尔西 (A. Walsh) 发表了一篇论文《原子吸收光谱在化学分析中的应用》(光谱学报) 解决了原子吸收光谱的光源问题, 展示了原

子吸收光谱仪。

第三阶段——电热原子化技术的提出。

1959年，苏联里沃夫发表了电热原子化技术的第一篇论文，大大提高了原子吸收的灵敏度。1965年，英国化学家威利斯（J. B. Willis）将氧化亚氮-乙炔火焰用于原子吸收分析中，使可分析元素种类从30余种增加到60余种。

第四阶段——原子吸收分析仪器的的发展。

原子吸收技术的发展，推动了原子吸收仪器的不断更新和发展，而其他科学技术的进步为原子吸收仪器的不断更新和发展提供了技术和物质基础。人们使用连续光源和中阶梯光栅，结合使用光导摄像管、二极管阵列多元素分析检测器，设计出了微机控制的原子吸收分光光度计，为解决多元素同时测定开辟了新的前景。微机控制的原子吸收光谱系统简化了仪器结构，提高了仪器的自动化程度，改善了测定准确度，使原子吸收光谱法的面貌发生了重大变化。联用技术（色谱-原子吸收联用、流动注射-原子吸收联用）日益受到人们的重视。色谱-原子吸收联用不仅在解决元素的化学形态分析方面，而且在测定有机化合物的复杂混合物方面都有着重要的用途，是一个很有前途的发展方向。

（2）国内发展。

1963年，黄本立院士、张展霞教授和钱振彭教授分别著文向国内同行介绍了原子吸收光谱分析法。1964年，黄本立院士等将蔡司ID型滤光片式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，研究了三种醇类对分析信号的影响机理，这是我国学者最早发表的原子吸收光谱分析的研究论文，从此开启了我国原子吸收光谱分析法发展的航程。黄本立院士是我国原子吸收光谱分析法的倡导者和开拓者。原子吸收光谱分析法在我国的发展，大致可分为起步、普及推广、快速发展3个阶段。20世纪60年代中期至70年代中期的10年是起步阶段，主要是向国内推介原子吸收光谱分析法，个别单位和学者利用自己改装或组装的仪器开展小规模的小规模试验研究工作，开始研发与小规模生产原子吸收光谱仪器。1975年以后的10年是我国原子吸收光谱分析普及推广阶段。在这一阶段，翻译了多种国外原子吸收光谱分析的著作，国内学者开始编著出版原子吸收光谱分析专著；长春地质学院、复旦大学、清华大学等高校开始将原子吸收光谱分析法引入教学培养学生；1981年创办了原子光谱分析的专业期刊《原子光谱分析》（1983年改为现名《光谱学与光谱分析》）。

20世纪80年代中期以后，我国原子吸收光谱分析开始进入快速发展阶段。在这一阶段，倪哲明和单孝全等在国际上率先提出应用钯基体改进剂，获得国际同行的高度评价，倪哲明被誉为“钯基体改进剂之母”。方肇伦等在流动注射方面出色的研究成果在国际同行中有着重要的影响。1985年起，开始举办北京分析测试