



华夏英才基金学术文库

光谱分析技术及其应用

李民赞 主 编

韩东海 副主编
王 秀

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是华夏英才基金资助出版的学术专著,由三部分组成。第一部分(第一章、第二章)介绍光谱分析的基础知识,包括电磁辐射与波谱、原子吸收与光谱分析、分子吸收与光谱分析、近红外光谱及其特征、近红外光谱的测定、光谱分析仪器以及遥感技术基础等内容。第二部分(第三章)介绍光谱数据处理方法及多变量解析,包括光谱数据的预处理、光谱数据的线性回归分析、主成分回归分析、偏最小二乘回归分析、模型精度的评价以及非数值特性的标定方法。第三部分(第四章~第七章)重点介绍了光谱分析技术的应用,包括光谱分析在作物栽培管理中的应用、光谱技术在土壤分析中的应用、光谱分析在谷物和食品分析中的应用、光谱分析与精细农业等内容。

本书可供从事光谱分析技术研究应用的科技工作者,特别是现代农业领域的科技、管理工作者和大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

光谱分析技术及其应用/李民赞主编. —北京:科学出版社,2006
(华夏英才基金学术文库)

ISBN 7-03-017354-6

I. 光… II. 李… III. 光谱分析 IV. O433.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 056811 号

责任编辑:黄 海 李久进 沈晓晶/责任校对:刘小梅

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 敬

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>

印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006 年 8 月第一次印刷 印张:25 3/4

印数:1—2 500 字数:494 000

定价:65.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

序

当物质受到光(电磁波)的照射时,会发生光的吸收、反射或透射等现象,此时有些物质自身也会发光(或荧光)。光的这些现象与物质的成分、结构、理化特性等有着密切的关系,分析这些关系的学科称为光谱学(即光谱分析)。

与传统分析技术相比,光谱分析,特别是近红外光谱分析(700~2500 nm)由于具有测试简单、测试速度快、对测试人员无专业化要求、测试过程无污染、测试范围可以不断拓展等优点,已被广泛应用于石化、农业、食品、工业控制、医学等多个领域。在农业领域,从20世纪60年代起,开始了利用近红外技术分析谷物水分和蛋白质含量等的研究,此后研究范围不断扩大。目前,近红外技术已被应用于土壤、作物等农情监测和谷物、油料、水果、蔬菜等农产品品质分析。在现代信息技术中占有重要地位的遥感技术也是以光谱分析技术为理论基础。

现代近红外光谱分析是光谱测量技术、计算机技术、化学计量学技术与基础测试技术的有机结合,是在近红外光谱所反映的样品物质组成、属性或物态信息,与用标准的或认可的分析方法测得的组成或性质数据之间建立校正模型,进而通过对未知样品光谱的测定和建立的校正模型来快速预测其组成或性质的一种分析方法。随着经济和技术的发展,光谱分析技术以及基于光谱分析理论的遥感技术得到了越来越广泛的应用,在国民经济以及人们的日常生活中发挥着越来越重要的作用。计算机技术的发展又使光谱分析技术无论在分析手段还是分析方法上都产生了质的飞跃。在分析手段方面,高分辨率、高速度的傅里叶变换光谱分析仪已成为光谱分析主导产品,在近地遥感中高分辨率(高光谱、超高光谱)的地物光谱辐射仪正在得到更广泛的应用;在分析方法方面,发展了化学计量学(chemometrics),产生了偏最小二乘回归、判别分析等现代分析方法,导入了人工神经网络、遗传算法、小波变换、卡尔曼滤波等现代算法。

本书主要编著者李民赞博士于1996年公派赴日留学,在攻读博士学位以及从事博士后研究期间,主要从事光谱分析技术在精细农业中的应用研究,探索了农田原始状态下的土样近红外光谱与部分土壤参数的相关性,开发了田间实时光谱仪等。李民赞博士于2001年回国,就职于现代精细农业系统集成研究教育部重点实验室的中国农业大学精细农业研究中心。他积极投入中心的教学及科研工作,在总结自己研究成果的基础上,为研究生开设了新课“光谱分析与检测技术”;参加了多项国家及省部级课题的研究工作,其中与光谱分析技术相关的课题有:主持国家自然科学基金课题“基于近红外光谱分析理论的土壤养分快速分析机理与方法”,

主持教育部出国留学人员基金课题“基于光谱技术的土壤分析仪研究”;作为课题主要成员,参加了北京市“十一五”科技攻关研究项目“温室生物、环境信息获取与系统集成先进技术研究”和中国欧盟合作计划“基于遥感技术的矿山废弃地修复研究”等。

近十多年来,光谱分析技术以及遥感技术在科研和生产实际中发挥着越来越重要的作用,尤其在农业领域,如在农田信息获取、作物长势判别、作物产量估测、食品品质分析等方面得到越来越广泛的应用,李民赞博士在这些方面都有着较深入的研究,其研究领域都是国际相关学科的前沿领域,并且取得了一些前瞻性成果。总结这方面的成果和经验并出版,是一件很有意义的事情。

浏览全书,可以发现该书具有以下特点:①“基础”与“前沿”相结合,注重基础是要读者掌握基本的知识,了解光谱分析的原理和适用范围,从而能在科研和生产实践中正确应用光谱分析技术;注重前沿是要读者了解光谱分析在农业应用领域的国内外发展趋势与先进研究成果,掌握光谱分析中的实用经验和技巧。②“软”与“硬”相结合,目前出版的教材或专著,多以理论介绍为主,从原子结构和分子结构层次介绍光谱分析的原理,同样从原子结构和分子结构层次介绍光谱分析的应用。该书则在注重介绍理论的同时,结合编著者的研究成果和专业特点,介绍了实用型光谱分析仪器的开发。③“土”与“洋”相结合,编著者在日本从事了多年光谱分析相关的研究,并先后到德国、丹麦、美国进行考察和相关学术交流,2001年回国后一直从事相关研究,书中既有编著者在国内外从事相关研究的总结,也包括一些所见所闻的第一手资料和照片,内容丰富。④书中还介绍了将光谱分析技术引入精细农业实践的研究成果以及国内外的最新研究动向,具有重要参考价值。

希望编著者在该书的基础上,总结经验,发扬成绩,在光谱分析技术研究与应用领域做出更大的成绩。同时,也希望看到更好的相关图书面世。

汪懋华

中国工程院院士

中国农业大学教授

现代精细农业系统集成研究教育部重点实验室学术委员会主任

中国农业工程学会理事长

2006年3月

前 言

光谱分析技术是依据某一物质成分对电磁波的吸收特性而进行的定性、定量分析技术。由于光谱分析技术具有分析速度快、精度高、结果稳定、无破坏等优点,在化工、农业、医学等领域得到越来越广泛的应用。基于光谱分析原理的遥感技术,作为现代信息技术的重要支柱,不仅继续在国防、国土资源调查、农业、气象等领域得到广泛应用,而且应用领域在不断扩大,与人类日常生活的关系也越来越密切。

笔者 1996~2001 年留学日本,师从日本农业工程学科知名学者、曾任日本农机学会理事长的舩尾彰教授。从 1996 年起就开始从事有关光谱分析在农业领域的应用研究,回国后继续从事相关工作。主要研究内容包括土壤参数分析、作物叶片成分分析、作物长势判断等,在研究中也做出了一点成绩。在研究过程中,有成功的欢乐,更多的是失败的沮丧。幸运的是,在反复品味成功和失败的同时,也积累了不少对同行具有一定参考价值的经验。笔者一直有个心愿,希望能总结这些经验教训并奉献给同行,为光谱分析技术的发展尽一些微薄之力。恰好中共中央统战部华夏英才基金会同意为本书提供出版资助,就催生了这部专著。

本书共有七章:第一章为绪论;第二章介绍光谱分析技术基础;第三章介绍光谱数据处理方法及多变量解析,这一章既有以化学计量学为主的常用光谱数据处理方法,也介绍了编著者的一些独特经验;从第四章到第七章分别介绍了光谱分析在作物栽培管理、土壤分析、谷物和食品分析以及精细农业中的应用,大部分内容是编著者近期的研究成果,这些成果追踪了国际上相关领域的发展趋势,既具有实用性,又具有前瞻性。

本书的编著者共有三位,除笔者之外,还有中国农业大学食品科学与营养工程学院教授韩东海博士和国家农业信息化工程技术研究中心研究员王秀博士。韩东海博士是留日归国学者,一直致力于基于近红外技术的食品品质分析与研究,王秀博士近几年来在精细农业和农业信息化方面做出了突出成绩,二位的加盟为本书增添了光彩。具体的编写工作分配如下:第一章、第二章、第三章和第五章由李民赞编写,第四章和第七章由李民赞和王秀共同编写,第五章由韩东海、耿朝曦和李民赞共同编写。

最令笔者感到幸运的是,回国后就职于中国农业大学精细农业研究中心,工作在我国农业工程学科带头人、中国工程院院士汪懋华教授的麾下。汪院士思维敏捷、步履矫健,作为院士仍然学而不厌、诲人不倦。他不仅给笔者创造了良好的工

作条件,也对具体的研究工作给予了关心和指导,在百忙之中为本书撰写了序言,在此表示深深的感谢。

中国农业大学精细农业研究中心的同事们也为本书的出版付出了心血,他们不仅和笔者一起参加了相关课题的研究,而且在编写过程中提供了一些必要的技术支持,他们分别是刘刚教授、孙宇瑞教授、张彦娥副教授、张漫博士等,在此向他们表示感谢。

笔者在这几年得到了许多国内前辈、同行的指导、关心和帮助,而且他们的一些研究成果也被借鉴在本书之中,成为本书的亮点。他们中有华南农业大学副校长罗锡文教授,农业部规划设计院副院长杨邦杰教授和焦险峰博士,国家农业信息化工程技术研究中心主任赵春江教授、副主任王纪华教授以及乔晓军博士和孟志军博士,中国农业科学院农业资源与农业区划研究所金继运教授和白由路教授,浙江大学生物系统工程与食品科学学院常务副院长应义斌教授和副院长何勇教授,华南农业大学工程学院院长区颖刚教授,河北农业大学邝朴生教授,南京农业大学副校长曹卫星教授和朱艳博士,北京大学遥感与地理信息系统研究所常务副所长陈秀万教授和范闻捷博士、吴才聪博士,中国农业大学严泰来教授、王一鸣教授、韩鲁佳教授、李道亮教授、贾贵儒教授、孙明博士和王鹏新博士。另外,还有许多没有列出的学者,在此一并表示感谢。

为了本书的出版,笔者的研究生们也付出了辛勤的劳动。他们直接工作在研究第一线,还为本书的出版进行了大量的文字和图片整理工作。他们是:郑立华、张喜杰、韩云霞、赵朋、张俊宁、杨玮、孙建英、崔笛、孔德秀、唐宁、邹奇章和潘雯。

本书的出版得到了中共中央统战部华夏英才基金的资助。为了基金的申请和材料的准备,中国农业大学党委统战部给予了大力支持。科学出版社为本书的出版提供了优质的合作和帮助。在此谨表谢意。

最后感谢我的家人,感谢他们的奉献和支持。

李民赞

2006年3月

目 录

序

前言

第一章 绪论	1
第一节 光学分析的历史及发展	1
第二节 近红外分析技术的发展	4
参考文献	7
第二章 光谱分析技术基础	9
第一节 电磁辐射与波谱	9
第二节 原子吸收与光谱分析	16
第三节 分子吸收与光谱分析	38
第四节 近红外光谱及其特征	58
第五节 近红外光谱的测定	65
第六节 光谱分析仪器	72
第七节 遥感技术基础	97
参考文献	109
第三章 光谱数据处理方法及多变量解析	112
第一节 光谱数据处理概述	112
第二节 光谱数据的预处理	115
第三节 光谱数据的线性回归分析	126
第四节 模型精度的评价	159
第五节 非数值特性的标定方法	162
参考文献	175
第四章 光谱分析在作物栽培管理中的应用	176
第一节 作物的光谱特征	176
第二节 基于光谱分析的作物营养成分含量预测	180
第三节 基于光谱分析的作物长势综合预测——遥感植被指数	195
第四节 基于光谱分析的作物水胁迫预测和干旱监测	205
第五节 基于光谱分析的作物病虫草害监测	210
第六节 基于光谱原理的便携式作物分析仪器	219
参考文献	228

第五章 光谱技术在土壤分析中的应用	234
第一节 土壤的光谱特征.....	236
第二节 基于光谱分析的土壤水分监测.....	244
第三节 基于光谱分析的土壤有机质含量监测.....	253
第四节 基于光谱原理的其他土壤参数预测.....	258
第五节 基于光谱技术的土壤参数分析实例.....	264
第六节 基于光谱原理的机载土壤实时分析仪.....	274
参考文献.....	278
第六章 光谱分析在谷物和食品分析中的应用	280
第一节 概述.....	280
第二节 光谱分析在谷物品质分析中的应用.....	283
第三节 光谱分析在食品品质分析中的应用.....	291
第四节 光谱分析在茶叶品质检测中的应用.....	297
第五节 光谱分析在果蔬产品品质分析中的应用.....	301
第六节 光谱分析在奶牛业中的应用.....	313
参考文献.....	325
第七章 光谱分析与精细农业	329
第一节 精细农业基础.....	329
第二节 光谱技术与精细施肥.....	360
第三节 光谱分析与精细喷药.....	371
第四节 计算机视觉技术在精细农业中的应用.....	380
参考文献.....	400

第一章 绪 论

第一节 光学分析的历史及发展

一、仪器分析概述

分析元素或化合物的组成是近代和现代科学技术的重要研究内容,其代表学科就是分析化学。分析化学通过测量与待测组分有关的化学和物理性质获得物质的定性和定量结果。通常可把分析化学方法分为两大类:经典分析法和仪器分析法。经典分析法也称为湿化学法,出现较早,化学工作者采用沉淀、萃取或蒸馏分离出待测物后,再进行测定。它又可以分为定性分析法和定量分析法两种,定性分析法是获得试样中原子、分子或功能基的有关信息,而定量分析法是获得试样中一种或多种组分的相对含量。就定性分析而言,是将分离后的组分用试剂处理,然后通过颜色、沸点、熔点,以及在一系列溶剂中的溶解度、气味、光学活性或折射率等性质来识别它们。而定量分析是通过重量法或滴定分析法来测定被分析物质的量。重量法是测定被分析物的质量或由被分析物产生的某种组分的质量。在滴定操作中,测定与被分析物完成反应所需用的标准试剂的体积或质量。这些经典的分析方法虽然至今仍在应用,但随着时间的推移及仪器分析方法的发展,有些方法将逐渐被取代。仪器分析方法是近一个多世纪以来出现的分析方法。在20世纪初,化学家们开始利用经典方法还没有运用的方法来解决分析中的一些问题。例如通过测定被分析物的物理性质以解决无机化学、有机化学和生物化学中的分析问题,这些物理性质包括电导、电势、光的吸收或发射、质荷比以及荧光等。此外,高效色谱法和电泳技术也开始取代了蒸馏、萃取和沉淀用于对复杂混合物的分离,分离后的物质可直接进行定性和定量分析。这些分离和测定的新方法就形成了现代的仪器分析方法。

从仪器分析的发展进程来看,由于学科间的相互渗透,特别是一些重大的科学发现,为许多新的仪器分析方法的建立和发展提供了良好的基础。在建立这些新的仪器分析方法的过程中,不少科学家因此而获得了诺贝尔物理奖、化学奖或生理医学奖。表1-1列出了与建立现代仪器分析方法有关的一些获得诺贝尔奖的科学家名字及其贡献。当前,分析化学正处在一个大发展阶段。随着微电子和计算机技术的广泛应用以及物理学、数学、生物学和材料科学等学科的新的研究成果的不断引入,分析化学的内容得到了极大的丰富。在这种情况下,作为分析化学重要组

表 1-1 与现代仪器分析方法有关的获诺贝尔奖的科学家及其贡献

获奖人	项 目 内 容	获奖时间
Bragg W H(英国)	应用 X 射线研究晶体结构(物理奖)	1915
Aston F W(英国)	用质谱法发现同位素并用于定量分析(化学奖)	1922
Pregl F(奥地利)	开创有机物质的微量分析法(化学奖)	1923
Tiselius A(瑞典)	成功将人的血清中的蛋白质分为五个主要组分(化学奖)	1948
Bloch F(美国)	发明核磁的测定方法(物理奖)	1952
Pureell E N(美国)		
Matin A J P(英国)	开创气相分配色谱分析法(化学奖)	1952
Synge R L M(英国)		
Heyrovsky J(捷克)	开创极谱分析法(化学奖)	1959
Yalow R(美国)	开创放射免疫分析法(生理学/医学奖)	1977
Siegbahn K M(瑞典)	发展高分辨率电子光谱学并用于化学分析(物理奖)	1981
Binnig G(德国)	发明隧道扫描显微镜(物理奖)	1986
Rohrer H(瑞士)		
Ernst R(瑞士)	发明了傅里叶变换核磁共振分光法和二维核磁共振技术(化学奖)	1991
Zewail A(美国)	用激光闪烁照相机拍摄到化学反应中化学键断裂和形成的过程(化学奖)	1999
Fenn J(美国)	发明了对生物大分子进行确认和结构分析的方法及对生物大分子的质	2002
Tanaka K(日本)	谱分析法(化学奖)	
Wuethrich K(瑞士)	发明了利用核磁共振技术测定溶液中生物大分子的三维结构的方法	2002
	(化学奖)	
Lauterbur P(美国)	发明了核磁共振成像技术(生理学/医学奖)	2003
Mansfield P(英国)		
Hall J(美国)		
Hänsch T(德国)	在激光精密光谱研究中做出了突出的贡献(物理奖)	2005

成部分的仪器分析,其内容除成分分析外,在很大程度上还应包括结构分析、状态分析、表面分析、微区分析、化学反应有关参数的测定以及为其他学科提供各种有用的化学信息等。毫无疑问,仪器分析不仅是重要的分析测试方法,而且是强有力的科学研究手段。可以预测,随着电子和计算机科学的迅猛发展和分析仪器的不断更新,现代仪器分析将会得到更迅速的发展。

二、光学分析的历史及发展

在仪器分析法中,依据物质发射、吸收电磁辐射以及物质与电磁辐射的相互作用(不局限于光学光谱区辐射)而建立起来的一类分析方法,广义上称为光学分析法。它可分为光谱法(或波谱法)和非光谱法两大类。光谱法是以辐射能与物质组成和结构之间的内在联系及表现形式——光谱的测量为基础。非光谱法不包含物质内能的变化,即不涉及能级跃迁,而是基于物质所引起的辐射方向和物理性质的

改变,如折射、反射、色散、散射、干涉、衍射及偏振等现象。利用这种特性的分析方法有浊度法、X 射线衍射法等。

光学分析法是一类重要的仪器分析法。电磁辐射(电磁波)按其波长可分为如表 1-2 所示的不同区域。

表 1-2 电磁辐射(电磁波)的分区

电磁辐射(电磁波)的分区	波长
γ 射线	5~140 p m
X 射线	$10^{-3} \sim 10$ nm
光学区	10 nm~1000 μ m
其中:远紫外区	10~200 nm
近紫外区	200~380 nm
可见区	380~780 nm
近红外区	0.78~2.5 μ m
中红外区	2.5~50 μ m
远红外区	50~1000 μ m
微波	0.1 mm~1 m
无线电波	>1 m

复合光经过色散系统(如棱镜或光栅)分光后,按波长(或频率)的大小依次排列的图案称为光谱。光谱的产生是由于物质的分子、原子或离子受到外部能量的作用后,其内部的运动状态会发生变化,即能级变化。变化的能量以电磁辐射的形式释放或吸收。因此,光谱可分为发射光谱和吸收光谱两大类。

1. 吸收光谱

当辐射通过气态、液态或透明的固态物质时,物质的原子、离子或分子将吸收与其内能变化相对应的频率辐射,由低能态或基态跃迁到较高的能态。这种由于物质对辐射的选择性吸收而得到的光谱,称为吸收光谱。

2. 发射光谱

发射光谱是指构成物质的各种粒子受到热能、电能或化学能的激发,由低能态或基态跃迁到较高能态,当其返回基态时以光辐射释放能量所产生的光谱。在外能作用下,不同原子或分子由于其结构不同,其运动状态的变化也各不相同,因而产生特征光谱。物质发射的光谱由其形状不同可分为:①连续光谱,液态或固态物质在高温下激发,发出各种波长的光所形成的光谱。例如,白炽光、日光以及烧红的铁电极均发射连续光谱。它的谱线密集,即使用高分辨的单色器也不能把它们分开而呈现有间隔的谱线。②带状光谱,气体分子在高温下激发,不仅有电子能级跃迁,还产生分子振动和分子转动能级的变化,构成一个或数个密集的谱线组,即谱带。例如,碳电极与空气中的氮在高温下生成氰分子,构成 3 个氰带:353.0~359.0 nm、377.0~388.0 nm、405.0~422.0 nm。③线状光谱,气态原子或离子受

高温激发,外层电子跃迁所发射的谱线。如果是原子所产生的,称原子光谱;如果是离子所产生的,则称离子光谱。

表 1-3 中列举了常用的光学分析法,有些方法已经成为常规的分析方法,在生产实践和科学研究中发挥着越来越重要的作用。例如:原子吸收光谱法被广泛应用于生物、机械等多个领域;核磁共振波谱法不仅在医学方面得到普及应用,在农业和食品领域也在逐渐得到应用。随着光学技术的不断发展,相信会涌现出新的实用的光学分析方法。

表 1-3 光学分析方法

特 征 性 质		仪 器 方 法
光 谱 法	辐射的发射	原子发射光谱法、原子荧光光谱法、X 射线荧光光谱法、分子荧光光谱法、分子磷光光谱法、化学发光法、电子能谱法、俄歇电子能谱法
	辐射的吸收	原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法、红外光谱法、X 射线吸收光谱法、核磁共振波谱法、电子自旋共振波谱法、光声光谱法
	辐射的散射	拉曼光谱法
非 光 谱 法	辐射的散射	比浊法、散射浊度法
	辐射的折射	折射法、干涉法
	辐射的衍射	X 射线衍射法、电子衍射法
	辐射的转动	旋光色散法、偏振法、圆二向色法

第二节 近红外分析技术的发展

近红外分析技术是近年来非常活跃的、受到广泛关注和应用的技術。本书也将主要围绕着近红外分光法介绍光谱分析技术及其应用,这里先对近红外分析技术的发展做一简单介绍。

一、近红外线的发现

近红外线是由英国人威·赫舍耳(W. Herschel)于 1800 年发现的,当时他正在观察太阳光谱与温度上升之间的关系。通过水银温度计,他发现随着光谱由紫向红变化,温度上升的效果也逐渐变强。同时他还发现,在红光外侧光谱看不到的部分具有更强的温度上升效果。赫舍耳认识到这是与可见光不同的辐射线。

在其后的研究中,1835 年安培(Ampere)发表论文指出,这部分辐射线是一种波长比可见光长的光,至此就诞生了红外(infrared)的概念。接着,麦克斯韦(Maxwell)从理论上提出可见光、红外线都是具有相同性质的电磁波,赫兹(Hertz)通过试验证明了麦克斯韦的理论,从此红外学说成为了一般的概念。

1880 年前后,阿布尼(Abney)等使用照相底版的古典方法测量了 700 nm 和 1200 nm 两个范围的有机化合物的吸收光谱,这是关于近红外吸收光谱的最早报告。到了 1892 年,朱丽叶斯(Julius)发明了测辐射热仪(bolometer),可以代替照相底版测量辐射能量,使分光光谱测量产生了飞跃性发展。

到了 1900 年,阿布尼和科布伦茨(Coblentz)测定了许多物质的红外光谱,揭示出红外吸收与分子的振动、扭转等运动有关,并指出这些运动都与氢原子有关。

1930 年利用布拉凯特(Brackett)开发的分光光度计测到了 C—H 的倍频,从此开始了实质性的近红外光谱测定。第二次世界大战中出现了光电传感器,采用这种传感器就生产出了接近于近代分光光度计的记录型分光仪器。随着研究的深入,1954 年 Applied Physics 公司开发了 Cary14 测量仪器,从此近红外光谱研究产生了飞跃性进展。

这个时代的研究对象,主要是研究近红外光谱的归类与有机化合物化学构造的关系等基础性课题,揭示出了近红外吸收是基准振动(基频)的红外吸收的倍频或合频。

总结这个时代的研究,可以看出近红外吸收测定中试料的准备处理要求不高,试料量较多时也可以完成测量,得到测量结果;但另一方面,近红外光谱与红外光谱相比,所能看到的优点不多,实用较困难。

二、近红外分析法的发展

近红外分析法在 20 世纪 50 年代没有得到积极的评价,但是在 60 年代其优点得到了再评价,技术上也有了显著的进展。在这一过程中起到先驱者作用的是美国农业部(USDA)Beltsville 农业研究中心的 Norris 研究小组。

Norris 研究小组(Norris et al. 1961, 1988, 1996; Ben-Gera et al. 1968)在研究利用红外线进行谷物干燥、寻找加热效率较高的红外线波长的过程中,发现谷物在近红外区有特殊的吸收频带。这一发现诞生了利用近红外光谱分析谷物水分的技术,进而发展成了今天所使用的一般的近红外分析法。

在这个过程中,Norris 等一直从事利用紫外线或可见光检查鸡蛋等农产品的非破坏检查法的研究,积累了丰富的光学方面的经验和知识。另外,由于 USDA 迫切需要建立小麦的快速检查法,因此对他们的研究给予了积极的支持。当时,Norris 小组利用自己开发设计的滤光片型分光仪器,以乙醇、四氯化碳等化学药品为对象测定了它们的透射光谱,之后又以粉碎后的试样为对象测试了一些漫反射光谱。

早期的谷物水分定量监测,只使用了单纯的光谱解析法,以水的吸收带 $1.93\ \mu\text{m}$ 处的吸光度和与物质的吸收没有关系的中立波长 $2.08\ \mu\text{m}$ 处的吸光度之差(差吸

光度)为分析变量,与谷物水分之间建立回归方程,得到了标定公式。这个解析方法与 Norris 等利用可见光分析果实的内在品质的方法一致。但是,在利用近红外法定量分析谷物水分的时候,由于水的吸收光谱受到相邻的蛋白质等其他成分的吸收的影响,利用单回归方程建立的标定公式的精度受到了限制。

近红外分析法最初是作为水分定量方法开始的,但从 1965 年开始,Norris 小组以及加拿大谷物委员会(Canadian Grain Commission, CGC)的 Williams 等(1985)又将目标锁定在小麦蛋白质定量分析上,进行了新的探索。

在这个研究中,主要针对以下 5 个课题进行探索:①选定以小麦磨粉机的面粉作为分析对象;②找出影响精度和再现性的主要因素(试料温度、粒度等);③开发能确保精度和再现性的光谱解析算法;④建立适用于所有谷物的标定方程(通用标定方程);⑤评价测试机器的精度和再现性。

一系列的研究结果于 1971 年在伊利诺伊州发表,同时也在同年召开的堪萨斯州小麦生产者联合会年会、1973 年在科罗拉多州以及 1977 年在加利福尼亚州召开的美国谷物化学家协会(AACC)年会等一系列大会上进行了公布和发表,从此近红外分析法得到了确立。

当时的仪器称为第一代仪器,主要有 Dickry-John 公司的 GAC(grain analysis computer),Neotec 公司的 GQA(grain quality analyzer)等配备了模拟计算机的滤光片型分析仪器。之后对第一代仪器进行了改进,产生了第二代仪器。第二代仪器仍是滤光片型,但滤光片个数增加,计算机也由模拟式变成了数字式。第二代仪器与第一代仪器相比,稳定性增加,计算速度加快,操作性也变得更好了。到了 1980 年 Trebor 公司又生产出了不需要粉碎谷粒,直接可以检查谷粒的新一代仪器。

另外,CGC 于 1975 年将近红外法确定为小麦蛋白质定量分析的标准方法。随后,1978 年美国联邦谷物检查局(FGIS)、1982 年 AACC 等机构也将其定为小麦蛋白质的标准分析法。为了保证分析精度,各机构还制定了详细的仪器日常管理规范等使用维护手册。

近红外法作为非破坏分析法的有力手段发展到今天,是与小麦蛋白质定量分析研究分不开的。到 1980 年的 10 年间,各研究者利用此方法进行了大量的相关研究,积累了丰富的研究经验和资料。对于高含水量的分析对象,要想利用近红外法获得高的精度在技术上有一定的困难。从这个意义上讲,这种方法最初研究的对象是相对比较干燥的小麦,在利用漫反射法进行分析时技术上相对比较容易实现。

通过分析小麦蛋白质发展起来的近红外分析法,随着机器的普及,分析对象的种类也在不断扩大,从谷物种子、牧草等比较干燥的农产品发展到了肉、牛奶、水产品以及一般加工食品等,所分析的成分也从水分、蛋白质、脂肪、淀粉等一般成分扩

展到了各个对象所特有的成分。就这样,从食品和农产品开始发展普及的近红外分析法于 20 世纪 80 年代在纤维、医药、化工等工业领域也得到了应用,技术上也产生了飞跃。

近红外分析法在农产品、食品等领域的分析手段大同小异,但工业制品则由于其试样形态有粉体、液体、固体、浆、膜等,因此测定时需要下一定的工夫进行设计和准备。但是近红外分析法的引入可以对工业制品进行准确的品质管理,实现了生产过程的高效管理。

另外,近红外分析法在医学领域的应用,也被寄予了很大的期望。除了在粪尿、血液等传统的成分分析等方面外,还在体脂肪计、大脑血氧监视器等方面得到了应用,一些基于近红外法的无干扰(创伤)医疗仪器正在逐步达到实用化。

对于下一代分析仪器,有如下的期待:

1) 为了获得信噪比高的分光数据,需要能对各波长进行高速扫描的仪器。现在,傅里叶变换近红外技术(FT-NIR)、音响光学调制滤光片(acousto-optic tunable filter, AOTF)等新型仪器正在得到越来越广泛的应用。

2) 在现场使用时方便携带的小型仪器。

3) 为了实现理想的品质管理——无干扰过程控制,有必要开发可实现遥控操作的分析仪器。

4) 期望开发近红外-光声光谱(NIR-PAS)、近红外-X 射线计算机断层摄影(NIR-CT)、近红外-核磁共振(NIR-NMR)等被称作连字符技术的仪器,它们以近红外法为基础,组合其他测试技术从而形成高性能仪器。为达到这一目的,在加紧开发硬件的同时,还有必要加紧开发所需要的软件。

参 考 文 献

陈培榕, 邓勃. 1999. 现代仪器分析实验与技术. 北京: 清华大学出版社

范康年. 2001. 谱学导论. 北京: 高等教育出版社

方惠群, 于俊生, 史坚. 2002. 仪器分析. 北京: 科学出版社

李启隆, 迟锡增, 曾泳淮等. 1990. 仪器分析. 北京: 北京师范大学出版社

武汉大学化学系. 2001. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社

严衍录. 1995. 现代仪器分析. 北京: 北京农业大学出版社

严衍录. 2005. 近红外光谱分析基础与应用. 北京: 中国轻工业出版社

章志鸣, 沈元华, 陈惠芬. 2000. 光学. 北京: 高等教育出版社

中国科学院上海技术物理研究所网站: <http://www.sitp.ac.cn>

朱明华. 2000. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社

宫下芳勝, 佐々木 慎一. 1995. ケモメトリックスー化学パターン認識と多変量解析-. 東京, 日本: 共立出版株式会社

尾崎幸洋, 河田聡. 1996. 近赤外分光法. 東京, 日本: 株式会社学会出版センター

岩元睦夫, 河野澄夫, 魚住純. 1994. 近赤外分光法入門. 東京, 日本: 幸書房

- Ben-Gera I, Norris K H. 1968. Determination of moisture in soybeans by direct spectrophotometry. *Israel Journal of Agricultural Research*, 18: 125~132
- Norris K H, Butler W L. 1961. Techniques for obtaining absorbance spectra on intact biological samples. *IRE Transactions on Bio-Medical Electronics*, 8: 153~157
- Norris K H, Hart J R. 1996. Direct spectrophotometric determination of moisture content of grain and seeds. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 4: 23~30
- Norris K H. 1988. History, present status, and future prospects for NIRS. In: Creaser C S, Davies A M C. *Analytical applications of spectroscopy*. Royal Society of Chemistry, London, UK. 3~8
- Osborne B G. 1986. *Near infrared spectroscopy in food analysis*. Harlow, UK: Longman Scientific & Technical
- Rubinson K A, Rubinson J F. 2003. 现代仪器分析. 滕吉文译. 北京: 科学出版社
- Williams P C, Norris K H, Sobering D C. 1985. Determination of protein and moisture in wheat and barley by NIR transmission. *J Agric Food Chem*, (33): 239~244

第二章 光谱分析技术基础

第一节 电磁辐射与波谱

如前所述,光是一种电磁辐射(或电磁波),因此它既具有波动性也具有微粒性。电磁辐射的许多性质可以用经典的正弦波加以描述,相应的波参数是:波长、频率、速度和振幅。

一、电磁辐射的波动性

根据经典物理学的观点,电磁波是在空间传播着的交变电场和磁场,它具有一定的频率、强度和速度,在真空中以光速($c \approx 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)传播。当电磁波穿过物质时,它可以和带有电荷和磁矩的质点作用,结果在电磁波和物质之间产生能量交换,光谱分析法就是基于这种能量交换。

不同的电磁波具有不同的波长 λ 或频率 ν 。在真空中,波长和频率的关系为

$$\lambda = c/\nu \quad (2-1)$$

当一定频率的电磁波通过不同的介质时,其频率不变,而波长要发生改变,故频率是电磁波更基本的性质。实验证明,电磁波在空气和在真空中的传播速度相差不大,人们也常用式(2-1)来表示空气中电磁波波长和频率的关系。

在光谱分析中,波长的单位常用 nm(纳米)或 μm (微米)表示($1 \text{ m} = 10^6 \mu\text{m} = 10^9 \text{ nm}$);频率常用赫兹(Hz, s^{-1})表示;波长的倒数 σ 称为波数,常用单位 cm^{-1} 表示,它表示在真空中单位长度内所具有的波的数目,即 $\sigma = 1/\lambda$ 。当波长的单位用 nm 时,波长与波数的关系式为

$$\sigma = 10^4/\lambda \quad (2-2)$$

若将电磁波按其波长(或频率、或能量)次序排列成谱,称为电磁波谱。图 2-1 列出了在分析中重要的波谱频率和波长范围,并给出了相应光谱方法的名称。各波段电磁波的波长和频率以及具有的能量各不相同,而且产生的机理也不相同。例如,红外线是由分子的振动和转动跃迁产生的,而 X 射线则是由高速运动的电子束轰击原子内层电子产生的。

电磁波是一种波,因此它在传播过程中具有波的性质,即会发生散射、折射、反射、干涉、衍射和偏振等现象。

能量/eV	10^6		10^5	10^4	10^3	10^2	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	
跃迁类型	核反应		内层电子跃迁		外层电子跃迁		分子振动			分子转动、 分子自旋、核自旋				
频率/Hz	10^{20}		10^{19}	10^{18}	10^{17}	10^{16}	10^{15}	10^{14}	10^{13}	10^{12}	10^{11}	10^{10}	10^9	
波数/cm ⁻¹	10^{10}		10^9	10^8	10^7	10^6	10^5	10^4	10^3	10^2	10^1	1	10^{-1}	
波长/nm	10^{-3}		10^{-2}	10^{-1}	1	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8	10^9
波段	γ射线		X射线		紫外线		可见光	红外线			微波		射频	
谱型	γ射线(光)谱 穆斯堡尔(波)谱		X射线(光)谱		真空紫外 近紫外 紫外吸收光谱			红外吸收光谱			顺磁共振、 微波波谱		核磁共振波谱	

火焰光度法

原子发射光谱

原子吸收光谱

原子荧光光谱

分子吸收光谱

紫外吸收光谱

可见光吸收光谱

比色法

分光光度法

图 2-1 电磁波波谱及波谱分析法

1. 散射

当入射光的光子与试样的粒子碰撞时,会改变其传播方向,这种现象称为光的散射,一般将散射分为丁铎尔(Tyndall)散射和分子散射两类。当被照射试样粒子的直径等于或大于入射光的波长时,发生丁铎尔散射,其散射波长与入射光的波长一样。丁铎尔散射在定量分析中几乎没有应用价值。当被照射试样粒子的直径小于入射光的波长时,发生分子散射。分子散射又可分为瑞利散射和拉曼散射。当光子与分子相互作用时若没有能量交换,这种弹性碰撞产生的散射称为瑞利散射;当光子与分子相互作用时有能量交换,即产生了与入射光不同波长的散射光,这种非弹性碰撞产生的散射光称为拉曼散射光。从理论上来说,散射光强 I 与散射光频率的 4 次方呈正比:

$$I \propto \nu^4 \propto 1/\lambda^4 \quad (2-3)$$

在日常的生活中可以观察到不同的散射,例如,晴空呈现蓝色,就是因为蓝光波长短,散射强度较大,因此蓝光向四面八方散射,整个天空呈现蔚蓝,使太阳辐射的蓝光被大大削弱。散射现象在日出和日落时更为明显,因为这时太阳高度角小,阳光斜射向地面,通过的大气层比阳光直射时要厚得多。在过长的传播中,蓝光波长最短,几乎被散射殆尽,波长次短的绿光散射强度也居其次,大部分被散射掉了,只剩下波长最长的红光,散射最弱,因此透过大气最多。加上剩余的极少量绿光,

最后呈现橘红色,所以朝霞和夕阳都偏橘红色。当大气中粒子的直径比波长大得多时发生丁铎尔散射。这种散射的特点是散射强度与波长无关,如云、雾粒子直径虽然与红外线波长接近,但相比可见光波段,云雾中水滴的粒子直径就比波长大很多,因而对可见光中各个波长的光散射强度相同,所以人们看到云雾呈白色,并且无论从云下还是乘飞机从云层上面看,都是白色。

2. 折射和反射

光的折射现象是由于光在两种介质中传播速度不同引起的。电磁辐射在真空中的速度 c 与其在介质中传播速度 v 的比值定义为该介质的折射率,即

$$n = c/v \quad (2-4)$$

当光线从介质 1 射到介质 2 的界面上,一部分光在介质 1 中改变其传播方向,另一部分则在介质 2 中改变传播方向,如图 2-2 所示。图中 SA 为入射光, AB 为反射光, AC 为折射光, NN' 为法线, α 为入射角, α' 为反射角, γ 为折射角。其入射角 α 与折射角 γ 的正弦比称为相对折射率 $n_{2,1}$, 即

$$n_{2,1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \gamma} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n}{n'} \quad (2-5)$$

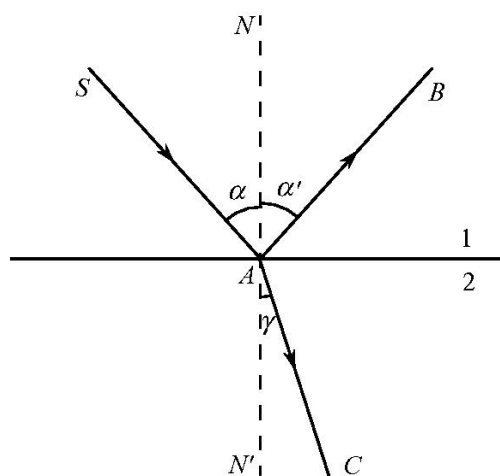


图 2-2 光的反射和折射

任一介质对于真空的折射率称为绝对折射率。由于空气的绝对折射率仅为 1.000 27 (20 °C), 所以, 介质对于空气的折射率, 近似地等于它的绝对折射率。不同物质的折射率不同, 不同波长的光对同一物质的折射率也是不相同的, 棱镜的分光作用就是基于光的这种性质。

反射光和折射光的能量分配是由介质的性质和入射角的大小来决定的。如光从空气照射水面, 当入射角等于 30° 时, 反射光能大约占 2.2%; 60° 时大约占 6%; 90° 时占 100%。可见反射光能随入射角的增大而增加。

光线通过两种介质时, 光在其中传播较快(折射率较小)的介质称为光疏介质, 光在其中传播较慢(折射率较大)的介质称为光密介质。当光线从光疏介质进入光密介质时(如从空气进入水时), 折射角小于入射角, 反之折射角大于入射角。

如图 2-3 所示, 当光从折射率较大的光密介质投射到折射率较小的光疏介质时, 如果增大入射角, 则折射角也随着增大, 最后当入射角增大到某一角度时, 折射角等于 90°, 再增大入射角, 光线就全部反射回光密介质中, 没有折射。这一现象叫做全反射。折射角等于 90° 时的入射角称为临界角。

人们利用全反射原理制成了光导纤维, 如图 2-4 所示, 将一条折射率较高的玻璃纤维丝(纤芯)外包一层折射率较低的介质(包层), 如果光线射到纤芯与包层的

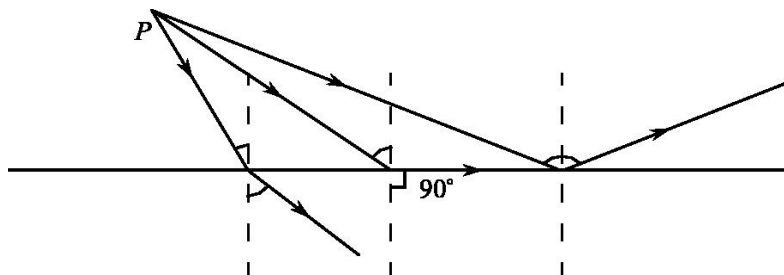


图 2-3 光线的全反射

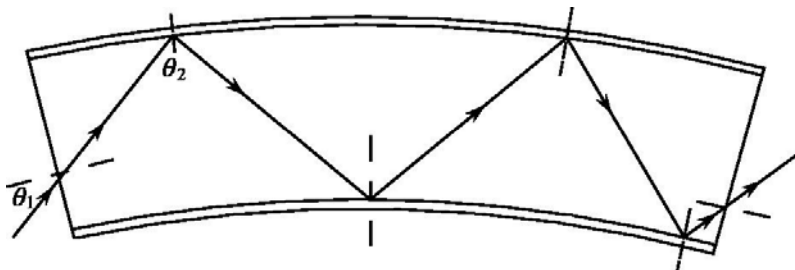


图 2-4 基于全反射原理的光导纤维

分界面上的入射角全都大于临界角,则光线在纤芯内相继地从纤芯与包层间的界面上产生全反射,从纤维的一端经很长距离传到另一端。这种起传光作用的玻璃丝就是众所周知的光学纤维,简称光纤。将数以万计的光学纤维组成一股光纤束,各条纤维内的光不会相互穿越,如果将光纤束中各条光纤按一定顺序排列,则不仅能传递光能量,也能用来传递图像。

对于垂直于界面的光束,反射光部分可由下式计算:

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (2-6)$$

式中: I_0 是入射光的强度; I_r 是反射光的强度; n_1 和 n_2 是两种介质的折射率。由此可见,在各种光学仪器中,由反射作用造成的光的损失是不能忽略的。

3. 干涉

当频率相同、振动方向相同、周相等或周相差保持恒定的波源所发射的电磁波互相叠加时,会产生波的干涉现象。两束满足相干条件的光称为相干光,相应的光源称为相干光源。通过干涉现象,可以得到明暗相间的条纹。当两列波相互加强时,得到明亮条纹;相互抵消时,则得到暗条纹。这些明暗条纹称为干涉条纹。

若两波光程差为 δ , 波长为 λ , 则当光程差等于波长 λ 的整数倍时,两波将相互加强到最大限度,即:

$$\delta = \pm K\lambda \quad (K = 0, 1, 2, \dots) \quad (2-7)$$

此时,两光波在焦点上将相互加强形成明条纹。

相反,当两波的光程差等于半波长的奇数倍时,两波将相互减弱到最大限度,即:

$$\delta = \pm (2K + 1)\lambda/2 \quad (K = 0, 1, 2, \dots) \quad (2-8)$$

此时,两光波在焦点上将相互减弱形成暗条纹。

在实际的光源内,有非常多的原子在发光。我们所观察到的光是由光源中的许多原子发出的许许多多相互独立的波列组成的。这些波列的光振动方向不可能都相同,相位差也不能保持恒定,因此不可能产生干涉现象。1801年,英国物理学家托马斯·杨(Thomas Young,他还是医师、考古学家,波动光学的伟大奠基人,在光学、生理光学、材料力学等方面都有重要的贡献)巧妙地设计了一种把单个波阵面分解为两个波阵面以锁定两个光源之间的相位差的方法来研究光的干涉现象,在历史上第一次测定了光的波长,为光的波动学说的确立奠定了基础。

如图 2-5 所示,光源 L 发出的光照射到单缝 S 上,在单缝 S 的前面放置两个相距很近的狭缝 S_1 、 S_2 ,S 到 S_1 、 S_2 的距离很小并且相等。由于 S_1 、 S_2 是由同一光源 S 形成的,满足振动方向相同,频率相同,相位差恒定的相关条件,因此 S_1 、 S_2 是相干光源。这样 S_1 、 S_2 发出的光在空间相遇,将会产生干涉现象,形成图中的明暗干涉条纹。

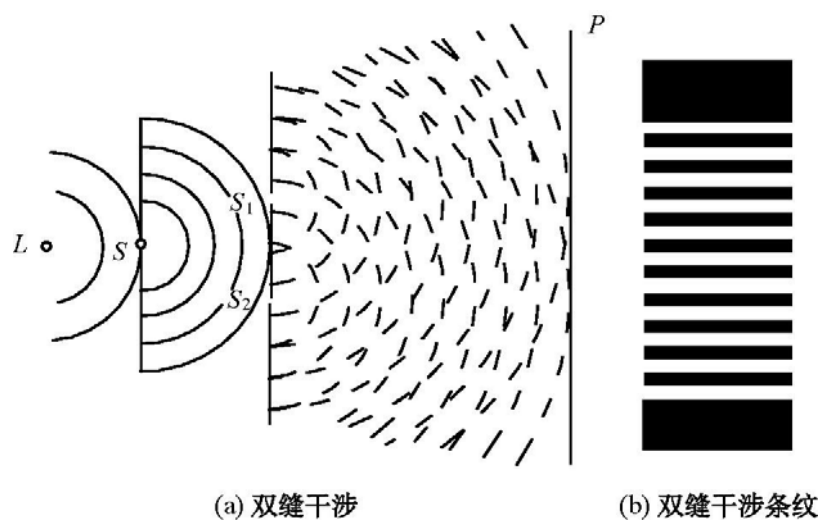


图 2-5 杨氏双缝干涉示意图

4. 衍射

光波绕过障碍物而弯曲地向它后面传播的现象,称为波的衍射现象。图 2-6 揭示了单缝衍射所引起的光学现象。

若以平行光束通过狭缝 AB,狭缝宽度为 a ,入射线以 φ 角方向传播,经透镜聚焦后会聚于 P 点(图 2-6)。则 AP 与 BP 的光程差 AC(δ)应为

$$\delta = a \sin \varphi \quad (2-9)$$

P 点的明暗取决于光程差 δ 。假设将单缝沿长度方向分成 m 个面积相等的波

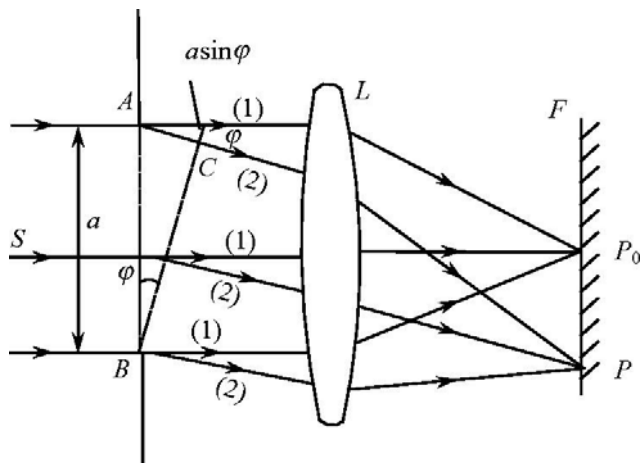


图 2-6 单缝衍射

带。各波带的振幅相同,相邻两带到 P 点的位相差为 σ :

$$\sigma = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{\delta}{m} = \frac{2\pi a}{m\lambda} \sin\varphi \quad (2-10)$$

对应于某确定角度 φ ,如果狭缝可以分成为偶数波带($\lambda/2$),则在 P 点出现暗条纹。如果狭缝可以分成为奇数波带,则出现明条纹。

当 $\varphi=0$ 时,为零级明条纹。

当 φ 符合 $a \sin \varphi = 2K \frac{\lambda}{2}$, $K = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ 时,为暗条纹。

当 φ 符合 $a \sin \varphi = (2K+1) \frac{\lambda}{2}$, $K = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ 时,为明条纹。

随着 $K = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$,出现第一级,第二级,……明暗条纹。图 2-7 为示意图。其中 P_0 点出现零级亮条纹,可见光的条件下,紫色光的条纹离 P_0 最近,红色光的条纹离 P_0 最远,在 P_0 的两边排列着 P_1 、 P_2 、 P_3 各级光谱,每一级中对称地排列着尚未分开的各单色光的衍射条纹。

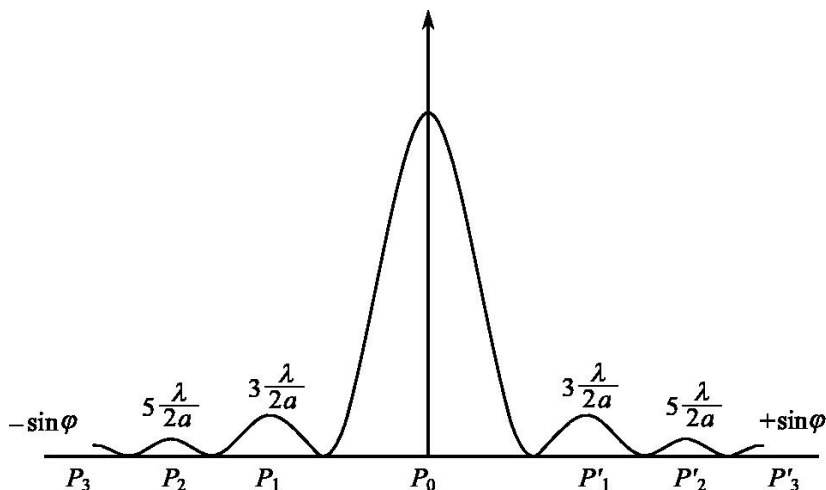


图 2-7 单缝衍射条纹中亮度的分布

二、电磁波的粒子性

光的干涉、衍射现象可以用光的波动性来解释,但另外一些现象,如光电效应、康普顿效应和黑体辐射等则无法用光的波动性来解释,要求把光看成具有粒子性。为了解释光电效应的所有实验,1905 年爱因斯坦(Einstein)推广了普朗克(Planck)关于“量子”的概念,提出了光的本性的全新概念,他认为:在传播过程中,光的能量是集中在一些叫做光量子(简称光子)的粒子上,光波应是运动着的粒子。光的粒子性表现为光的能量不是均匀连续分布在它传播的空间,而是集中在光子的微粒上。光子的能量 E 与光波的频率 ν 之间的关系式为

$$E = h\nu \quad (2-11)$$

式中:普朗克常量 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; E 的常用单位是 J。表 2-1 列出了能量单位之间的换算关系,eV 是可与国际单位制单位并用的其他单位,cal、erg 为非法定计量单位。从 $E=h\nu=hc/\lambda$ 关系可以看出,波长愈长,光量子的能量愈小,反之则能量愈大。

表 2-1 能量单位之间的换算

能量单位	J	cal	erg	eV
1 J(焦)	1	0.2390	10^7	6.241×10^{18}
1 cal(卡)	4.184	1	4.184×10^7	2.612×10^{19}
1 erg(尔格)	10^{-7}	2.390×10^{-8}	1	6.241×10^{11}
1 eV(电子伏特)	1.602×10^{-19}	3.829×10^{-20}	1.602×10^{-12}	1

把光子的概念应用于光电效应,可认为一个光子的能量是传递给金属中的单个电子的。而每一个电子一次只能吸纳一个光子。电子吸收一个光子后,把能量的一部分用来挣脱金属对它的束缚,余下的一部分就变成电子离开金属表面后的动能,按能量守恒和转换定律应有

$$h\nu = mv^2 + w \quad (2-12)$$

式(2-12)称为爱因斯坦光电效应方程。其中 mv^2 为光电子的动能, w 为光电子逸出金属表面所需的最小能量,称为脱出功。

正如从图 2-1 中看到的那样,由于光具有波粒二相性,波长、频率这些表征波特性的参数与单个光子的能量之间具有一一对应关系,知道了单个光子的能量,也就知道了它作为波的特征,反之亦然。

三、物质的能态

根据量子理论,原子、离子和分子有确定的能量,它们仅仅能存在于一定的不连续能态上。当物质改变其能态时,它吸收或发射的能量应完全等于两能级之间的能量差。若原子、离子和分子吸收或发射辐射后,将从一种能态跃迁到另一种能态,辐射的波长 λ 或频率 ν 与两能级之间的能量差有关,可用下式表示:

$$E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda \quad (2-13)$$

式中: E_1 是较高能态的能量; E_0 是较低能态的能量。

对原子和离子来说,有电子围绕带正电荷的原子核运动的电子能态。而分子除电子能态外,还存在原子间相对位移引起的振动和转动能态,它们的能量都是量子化的。原子或分子的最低能态称为基态,较高能态称为激发态。在室温下,物质一般都处在它们的基态。

当受激粒子(分子、原子和离子)弛豫回到低能级或基态时,常常以发射光子的形式释放多余的能量,产生电磁辐射。激发可以通过如下途径实现:①用电子或其他基本粒子轰击,一般可以发射 X 射线;②使其暴露在高压交流火花或电弧、火焰、热炉子之中,它们一般可以产生紫外、可见或红外辐射;③用电磁辐射照射,可以产生荧光;④放热的化学反应可以产生化学发光。

若将频率为 ν 的电磁波通过一层固体(液体、气体)物质,而电磁波的能量正好等于物质的基态和某一激发态(E_A)之间的能量差时,即 $h\nu = E_A - E_0$,物质就会吸收辐射,此时电磁辐射能量被转移到组成物质的原子或分子上,物质将从较低能态激发到较高能态。在室温下,大多数物质都处在基态,所以吸收辐射一般都要涉及从基态向较高能态的跃迁。由于不同物质其跃迁的能级差不同,所以通过对吸收频率的研究可提供一种表征物质试样组成的方法。由此可以通过实验得到吸光度对波长或频率的函数图,即吸收光谱图。物质的吸收光谱,特别是原子吸收光谱和分子吸收光谱之间有着很大的差异。一般来说,这种差异与吸收组分的复杂程度、物理状态及其环境有关,因此可被用于物质成分的分析。

第二节 原子吸收与光谱分析

一、简 述

1. 原子结构

卢瑟福(Rutherford)于1911年提出了原子的有核模型,即原子中央有一个几乎占有全部原子质量的、带有正电荷的小区域,称为原子核。电子在核的周围绕

核转动,核的半径较原子的半径小得多。最简单的氢原子模型如图 2-8 所示,核外仅有一个电子,氢原子的原子核带有电荷 $+e$,原子核的质量约为电子的 1840 倍,称为质子。

对原子的有核模型可表述如下:在原子序数为 Z 的元素的原子内包含一个正电荷为 Ze 的原子核,原子的质量几乎全部集中于核上,核半径的数量级为 10^{-14} m,位于原子中央;核外有 Z 个电子,可看作处于真空中,分别绕核旋转。

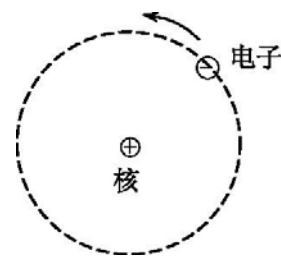


图 2-8 氢原子的卢瑟福模型

1932 年查德威克 (Chadwick) 在实验中发现了中子,中子不带电,质量是电子的 1838.67 倍,自旋量子数是 $1/2$,中子和原子核之间在近距离有很强的相互作用。中子被发现后,很快就确立了原子核是由质子和中子所组成的。原子核中包含的质子数就是原子序数,原子量则大体等于原子核中的质子数和中子数的总和。原子核大体是球形,综合从很轻到很重的各种原子核的体积值,得到原子核的体积约等于原子量乘 7.24fm^3 ,这表明原子核的粒子数密度大体上是个常数,每个粒子,不论是质子还是中子平均体积都约为 7.24fm^3 。原子量越大,原子核的体积也越大。

原子核外的电子排列比较规律,不是杂乱无章地排列,而是以不同层次及不同轨道排列。最靠近原子核的第一层电子与原子核的结合力最强,离原子核越远的电子层,电子与原子核之间的作用力就越小,最外层电子与原子核的结合力最弱,因此在较小能量的作用下电子就可以脱离原子核,使原子变成离子。在化学反应中最外层电子称为价电子,在光学中,最外层电子参与光学过程(如光的吸收、光的发射等),被称为光电子。因此光电子与价电子指的是同一电子。

2. 原子能级

近代物理学中已经知道,电子在原子中的运动状态可以主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m_l 和自旋量子数 m_s 4 个量子数来描述,其中又以主量子数 n 和角量子数 l 为主。

主量子数 n 是用来描述原子中电子出现概率最大的区域离原子核的远近,或者说它是决定电子层数的指标。主量子数 n 的取值为正整数($1, 2, 3, \dots$)。例如, $n=1$ 代表电子离原子核的平均距离最近的一层,即第一电子层; $n=2$ 代表电子离原子核的平均距离比第一层稍远的一层,即第二电子层,依此类推。可见 n 愈大电子离原子核平均距离愈远。

主量子数 n 也是决定电子能量高低的主要因素。对单电子原子来说, n 值愈大,电子的能量愈高。但是对多电子原子来说,核外电子的能量除了同主量子数 n 有关以外还同原子轨道(或电子云)的形状有关。因此, n 值愈大,电子的能量愈高这句话,只有在原子轨道(或电子云)的形状相同的条件下,才是正确的。

角量子数 l 又被称为副量子数,当 n 给定时, l 可取值为 $0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ 。

按光谱学上的习惯 l 还可以用 s、p、d、f 等符号表示(表 2-2)。副量子数 l 的一个重要物理意义是表示原子轨道(或电子云)的形状。 $l=0$ 时(称 s 轨道),其原子轨道(或电子云)呈球形分布[图 2-9(a)]; $l=1$ 时(称 p 轨道),其原子轨道(或电子云)呈哑铃形分布[图 2-9(b)]……

磁量子数 ml 表示电子云在空间的不同取向。 ml 值取为 $-l \leq ml \leq l$, 可以取 $ml=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。对应同一个 l 值,磁量子数 ml 有 $(2l+1)$ 个不同的数值。

自旋量子数 ms 表示电子的自旋方向。 ms 的取值为 $ms=\pm 1/2$, 分别表示电子的自旋运动的顺时针方向和反时针方向。

表 2-2 副量子数 l 的符号表示

l	0	1	2	3
光谱符号	s	p	d	f

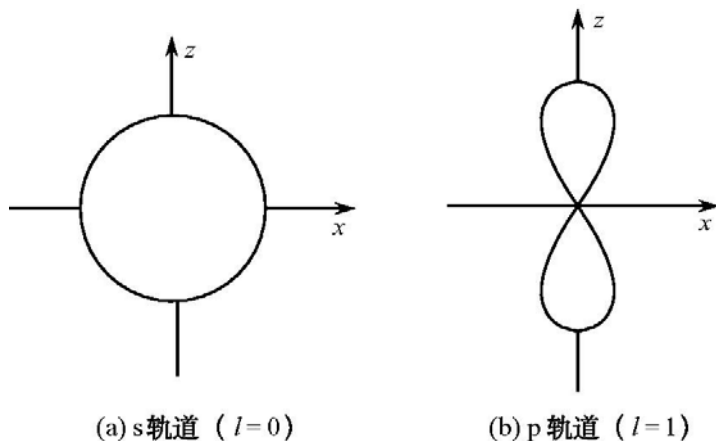


图 2-9 电子云图

前已述及,对于单电子体系的氢原子来说,各种状态的电子能量只与 n 有关。但是对于多电子原子来说,由于原子中各电子之间的相互作用,当 n 相同, l 不同时,各种状态的电子能量也不同, l 愈大,能量愈高。即同一电子层上的不同亚层其能量不同,这些亚层又称为能级。因此副量子数 l 的另一个重要物理意义是它同多电子原子中电子的能量有关,是决定多电子原子中电子能量的次要因素。表 2-3 给出了主量子数、副量子数及其相应电子层亚层之间的关系。

3. 原子吸收光谱

(1) 最低能量原理

所谓最低能量原理是指原子核外的电子总是尽先占有能量最低的原子轨道,只有当能量较低的原子轨道被占满后,电子才依次进入能量较高的轨道,以使原子处于能量最低的稳定状态。

原子轨道能量的高低为:

表 2-3 主量子数 n 、副量子数 l 及其相应电子层亚层之间的关系

n	电子层	l	亚层
1	1	0	1s
2	2	0	2s
		1	2p
3	3	0	3s
		1	3p
		2	3d
		0	4s
4	4	1	4p
		2	4d
		3	4f

1) 当 n 相同, l 不同时, 轨道的能量次序是 $s < p < d < f$ 。例如, $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ 。

2) 当 n 不同, l 相同时, n 愈大, 各相应的轨道能量愈高。例如, $E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$ 。

3) 当 n 和 l 都不相同时, 轨道能量有交错现象。即 $(n-1)d$ 轨道的能量大于 ns 轨道的能量, $(n-1)f$ 轨道的能量大于 np 轨道的能量。在同一周期中, 各元素随着原子序数递增核外电子的填充次序依次为 $ns, (n-2)f, (n-1)d, np$ 。

原子核中电子总是不停地在自旋轨道上运动, 由于电子运动时会产生一定的动能, 电子被原子核吸引则有一定势能, 这两个能量在原子中构成了原子内能。内能取决于核外电子与核的距离, 距离增大, 内能增大, 反之缩小。由于原子核与电子之间的距离对内能有影响, 那么原子内的电子从一个自旋轨道跳跃到另一轨道, 这就改变了整个原子内的能量。一般表示原子能量的方法是把能量的大小, 按比例画出数条横线, 每一条线代表一个能量值。从而体现出原子能量的不连续性, 只有在这些横线上才有能量存在, 其他的地方无能量。这主要是由于原子中的电子运动的轨道是固定的。每一横线叫做原子的一个能级, 把这些线画在坐标轴中, 所形成的图称为原子能级图。

以钠原子为例, 钠元素的原子序数为 11, 钠原子中共有 11 个电子。电子的轨道排列如图 2-10(a) 所示, 最外层只有一个电子, 位于 $3s$ 轨道。显然, 这个电子最容易在获得能量后跃迁到高能态。图 2-10(b) 是钠原子从基态跃迁到激发态的两种可能, 第一种可能是从基态 (E_0) 的 $3s$ 轨道跃迁到 $3p$ 轨道 (E_1), 第二种可能则是跃迁到更高能级的 $4p$ 轨道 (E_2)。

根据式(2-13)可知, 当核外电子由基态 (E_0) 跃迁到激发态 (E_n) 时, 所吸收的电磁波(光子)的波长为

$$\lambda = hc / (E_n - E_0) \quad (2-14)$$

如图 2-10(b)所示,计算所得到的两个波长分别是 590 nm 和 330 nm。也就是,当用含有波长 590 nm 的光线照射钠原子时,处于 3s 轨道(基态)的核外电子将吸收光子获得能量,跃迁到 3p 轨道。如果用能量更强的波长 330 nm 的紫外线照射,3s 轨道的核外电子将会跃迁到 4p 轨道。反之,当处于 3p 或 4p 轨道的高能态电子回到基态时,将分别发射 590 nm 或 330 nm 的电磁波。当激发能量足够时基态的电子也有可能跃迁到更高的能级,但概率要小得多。

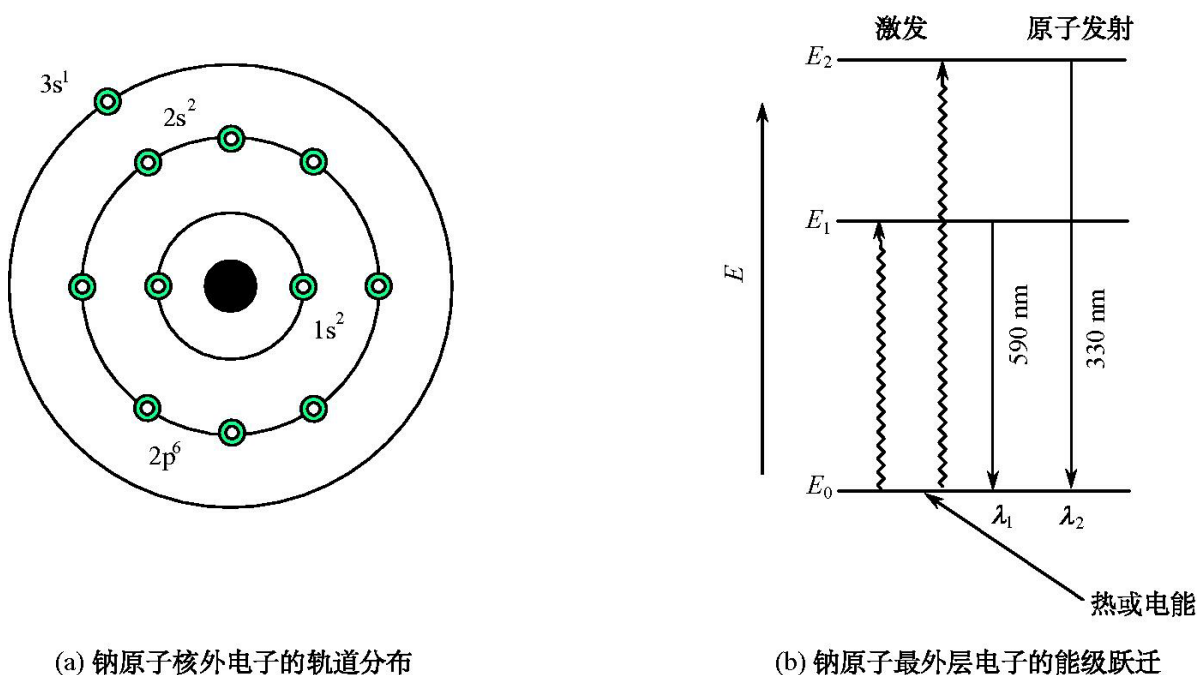


图 2-10 钠原子的原子吸收

(2) 原子光谱

描述原子的核外电子因为能级跃迁所产生的辐射或吸收的光谱称为原子光谱,原子光谱又分为原子发射光谱和原子吸收光谱。

原子发射光谱是指当受激的原子外层电子从较高的激发态能级回到较低的能级或基态能级时产生的光谱,这样的光谱是线光谱。反之,当用特定的光照射原子蒸气,观测原子蒸气对特定波长光的吸收所获得光谱,被称为原子吸收光谱。

原子的线光谱是元素的特征,不同的元素具有不同的特征光谱。测量时,适当地选择被测元素的特征谱线作为分析线,就可利用元素的这种特征谱线检测样品中该元素的存在(定性分析),以及测定谱线的强度确定该元素的含量(定量分析)。

二、原子发射光谱分析法及其应用

根据式(2-14)可知,每一条所发射的谱线的波长,取决于跃迁前后两个能级之差。由于原子的能级很多,原子在被激发后,其外层电子可有不同的跃迁,但这些

跃迁应遵循一定的规则(即“光谱选律”),因此对特定元素的原子可产生一系列不同波长的特征光谱线(或光谱线组),这些谱线按一定的顺序排列,并保持一定的强度比例。原子的各个能级是不连续的(量子化)。电子的跃迁也是不连续的。这就是原子光谱是线状光谱的根本原因。光谱分析就是从识别这些元素的特征光谱来鉴别元素的存在(定性分析),而这些光谱线的强度又与试样中该元素的含量有关,因此又可利用这些谱线的强度来测定元素的含量(定量分析)。这就是发射光谱分析的基本依据。这里,一般所称的“光谱分析”就是指发射光谱分析或更确切地说是原子发射光谱。

根据前述可知发射光谱分析的过程可如下进行:使试样在外界能量的作用下转变成气态原子,并使气态原子的外层电子激发至高能态。当从较高的能级跃迁到较低的能级时,原子将释放出多余的能量而发射出特征谱线。对所产生的辐射经过摄谱仪器进行色散分光,按波长顺序记录在感光板上,就可呈现出有规则的谱线条,即光谱图。然后根据所得光谱图可进行定性鉴定或定量分析。

进行光谱分析的仪器设备主要由光源、分光系统(光谱仪)及观测系统三部分组成。

1. 光源

作为光谱分析用的光源对试样都具有两个作用过程。首先,把试样中的组分蒸发离解为气态原子,然后使这些气态原子激发,使之产生特征光谱。因此光源的主要作用是对试样的蒸发和激发提供所需的能量,使其产生光谱。光谱分析用的光源常常是决定光谱分析灵敏度、准确度的重要因素,因此必须对光源的种类、特点及应用范围有基本的了解。由于光谱分析的样品的种类繁多,例如试样的状态可能是气体、液体或固体,而固体又可能是块状或粉末状的;试样有良导体、绝缘体、半导体之分;被分析的元素有易被激发的,有难以激发的等。因此光谱分析用的光源应该适合于各种要求和目的,有所选择。最常用的光源有直流电弧、交流电弧、电火花等。

随着科学技术的发展,为了进一步提高光谱分析的灵敏度和准确度,适应于微区分析的目的,近年来在光源上有了一些重要的发展,例如激光光源、电感耦合高频等离子体焰炬(ICP)等。这里只对电感耦合高频等离子体焰炬(图 2-11)做一介绍。

电感耦合高频等离子体焰炬(inductive coupled

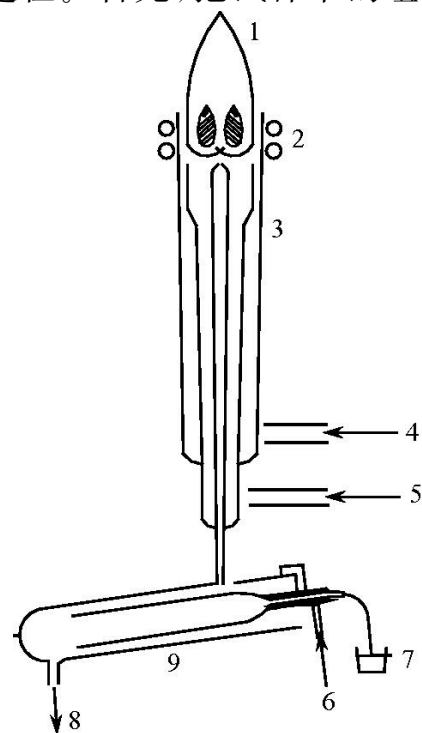


图 2-11 ICP 焰炬示意图

1. 等离子焰炬; 2. 高频感应线圈;
3. 石英炬管; 4. 等离子气流; 5. 辅助
气流; 6. 载气; 7. 试样溶液; 8. 废液;
9. 雾化器

high frequency plasma, ICP)是当前发射光谱分析中发展迅速、极受重视的一种新型光源。一般由高频发生器、等离子体炬管和雾化器 3 个主要部件组成(图 2-11)。

所谓等离子体是指电离了的但在宏观上呈电中性的物质。对于部分电离的气体,只要满足宏观上呈电中性这一条件,也称为等离子体。这些等离子体的力学性质(可压缩性、气体分压正比于绝对温度等)与普通气体相同,但由于带电粒子的存在,其电磁学性质却与普通中性气体相差甚远。

作为发射光谱分析激发光源的等离子体焰炬有多种,ICP 是最常用的一种。ICP 的形成原理同高频加热的原理相似,将石英玻璃炬管置于高频感应线圈中,等离子工作气体(通常为氩气)持续从炬管内通过(图 2-11)。最初,在感应线圈上施加高频电场时,由于气体在常温下不导电,因而没有感应电流产生,也不会出现等离子体。若使用一感应线圈产生电火花触发少量气体电离(或将石墨棒等导体插入炬管内,使其在高频交变电场作用下产生热量而发射热电子),产生的带电粒子在高频交变电磁场的作用下高速运动,碰撞气体原子,使之迅速、大量电离,形成“雪崩”式放电。电离了的气体在垂直于磁场方向的截面上形成闭合环形路径的涡流,在感应线圈内形成相当于变压器的次级线圈并同相当于初级线圈的感应线圈耦合,这股高频感应电流产生的高温又将气体加热、电离,并在管口形成一个火炬状的稳定的等离子体焰炬。

如图 2-11 所示,等离子体炬管由三层同心石英玻璃管组成。从外管和中间管间的环隙中切向导导入的气流为等离子气流(通常为氩气,流量一般为 $10 \sim 16 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$),它既是维持 ICP 的工作气流,又将等离子体与管壁隔离,防止石英管烧融;中间管一般以 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量通入氩气,以辅助等离子体的形成,这种气流称为辅助气流。在进行某些分析工作时(有机试样分析等),辅助气流还可起抬高等离子体焰,减少炭粒沉积,保护进样管的作用。载气携带由雾化器生成的试样气溶胶从进样管(内管)进入等离子体焰中央,形成一个中央通道,试样就在其中被激发。ICP 可适用于气体、液体、粉末和块状固体试样的分析。其中大多数采用液体进样。

以 ICP 作为光源的发射光谱分析(ICP-AES)具有下述一些特性:

1) ICP 的工作温度比其他光源高,在等离子体核处达 $10\,000\text{K}$,在中央通道的温度也有 $6000 \sim 8000 \text{ K}$ (图 2-12),且又是在惰性气体条件下,原子化条件极为良好,有利于难熔化合物的分解和元素的激发,因此对大多数元素都有很高的分析灵敏度。

2) 由 ICP 形成过程可知,ICP 是涡流态的,且在高频发生器频率较高时,等离子体因趋肤效应而形成环状。所谓趋肤效应是指高频电流密度在导体截面呈不均匀的分布,即电流不是集中在导体内部,而是集中在导体表层的现象。此时等离子体外层电流密度最大,中心轴线上最小,与此相应,表层温度最高,中心轴线处温度