

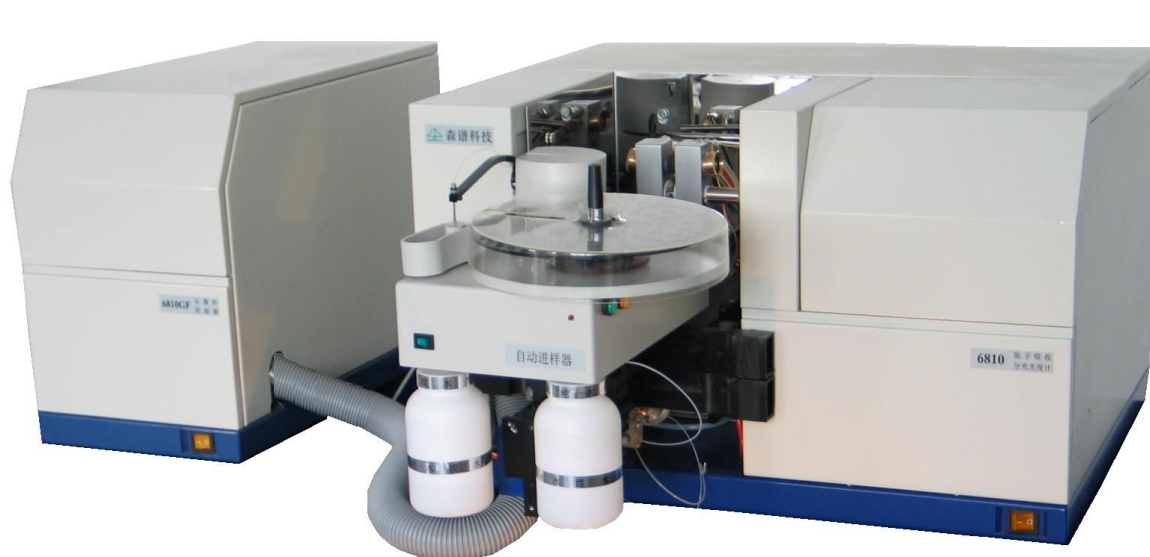
第 3 章

原子吸收光谱法

Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

第一节 概述

原子吸收光谱法是一种基于待测基态原子对特征谱线的吸收而建立的分析方法。



一、历史

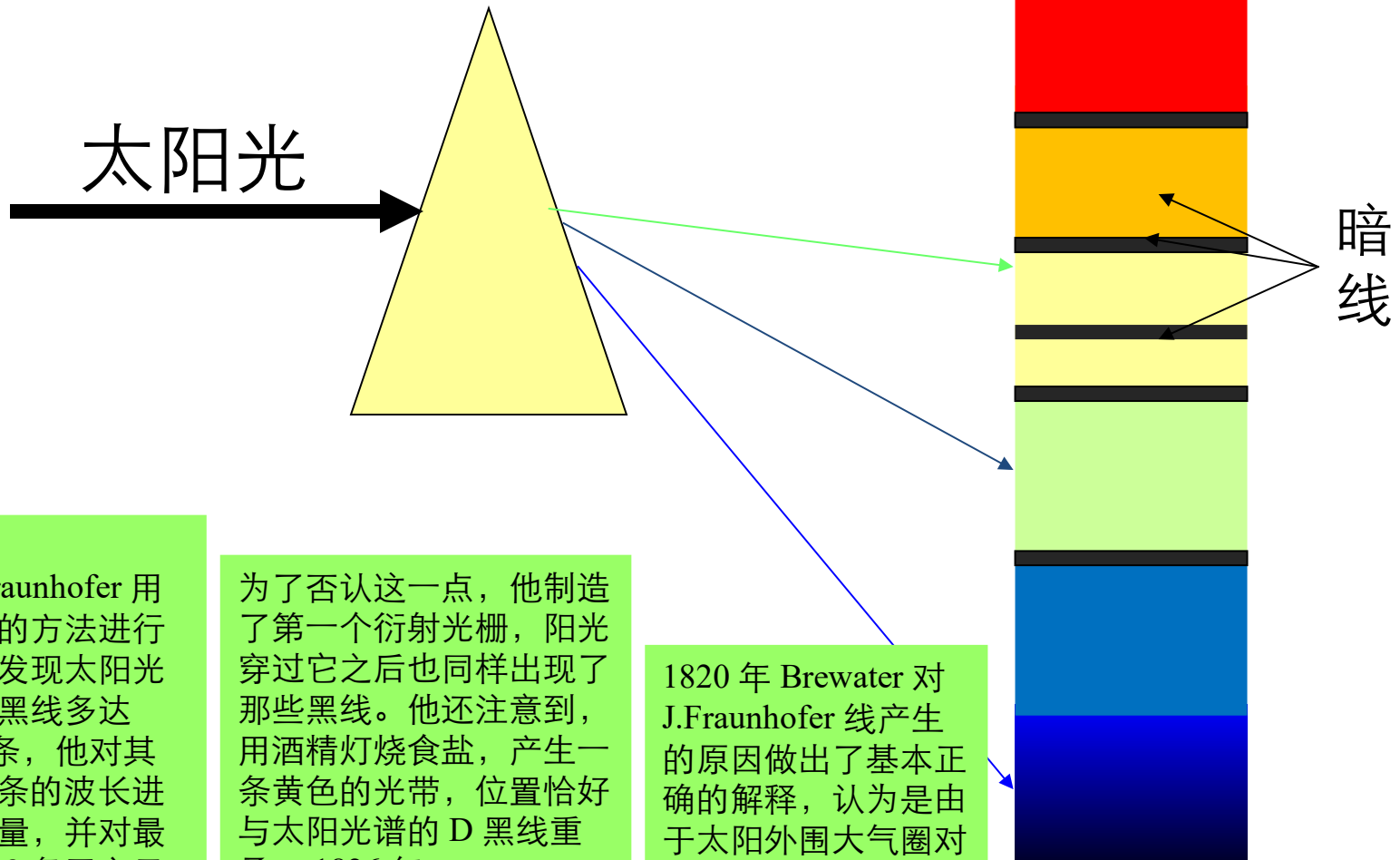
这一方法的发展经历了 3 个发展阶段：

1、原子吸收现象的发现

□ 1802 年 Wollaston 发现太阳光谱的暗线；

□ 1859 年 Kirchhoff 和 Bunson 解释了暗线产生的原因

1802 年，英国化学家 Wollaston 注意到光谱并非连续的，其中有 7 条黑线，他天真地将它们当做是颜色的自然边界。



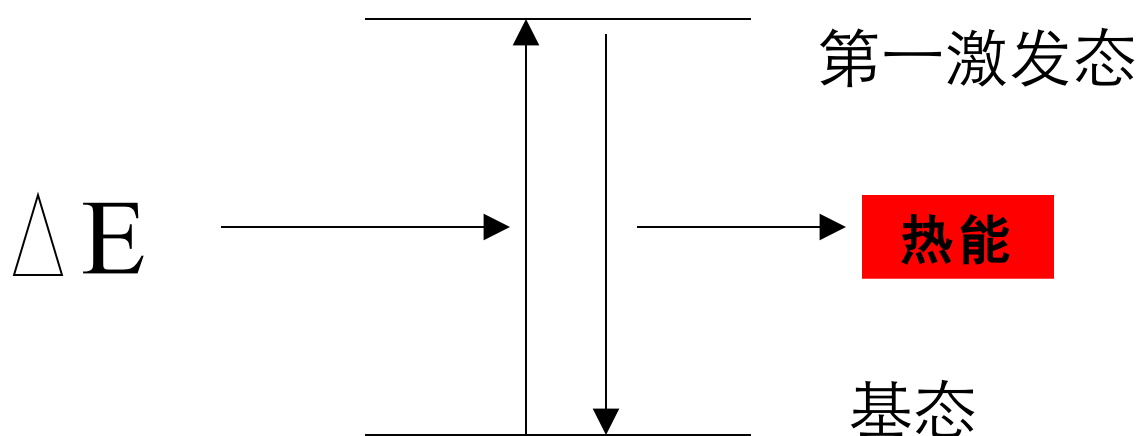
1814 年，Fraunhofer 用更精密的方法进行观察，发现太阳光谱中的黑线多达 500 多条，他对其中 324 条的波长进行了测量，并对最明显的 8 条用字母标记。

有人认为这些黑线是棱镜产生的假像。

为了否认这一点，他制造了第一个衍射光栅，阳光穿过它之后也同样出现了那些黑线。他还注意到，用酒精灯烧食盐，产生一条黄色的光带，位置恰好与太阳光谱的 D 黑线重叠。1826 年，Fraunhofer 患肺结核病逝，年仅 39 岁。他至死都不知道这些黑线是怎么产生的。

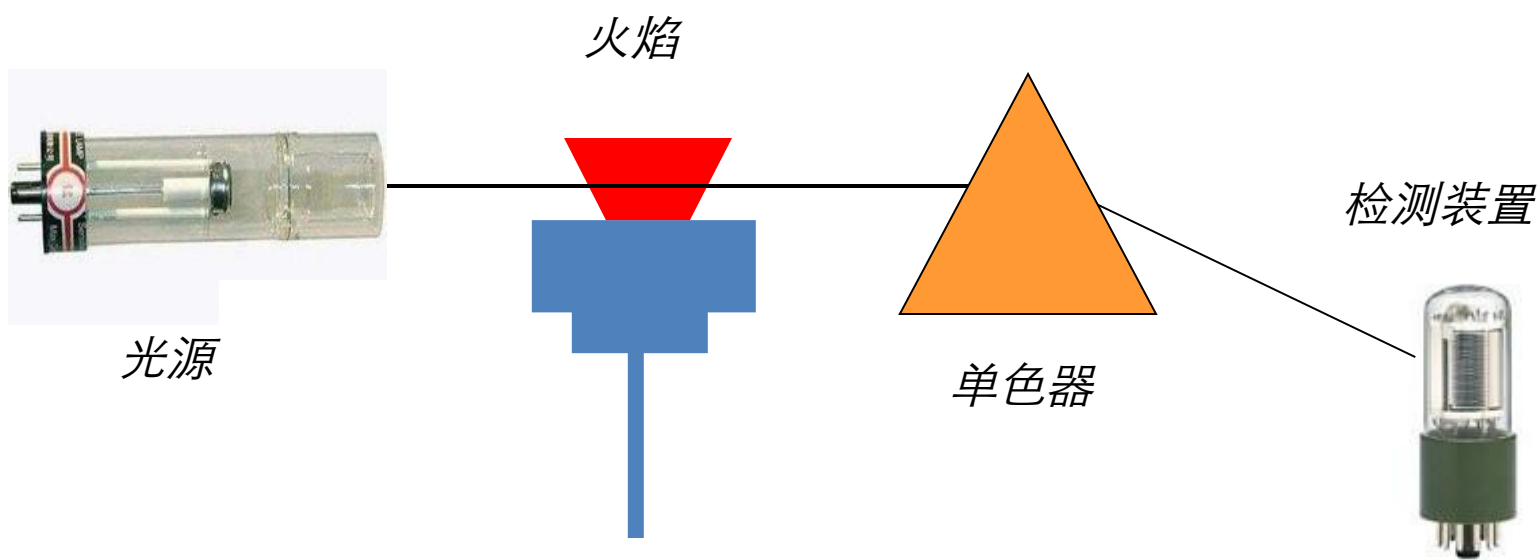
1820 年 Brewster 对 J.Fraunhofer 线产生的原因做出了基本正确的解释，认为是由于太阳外围大气圈对太阳光吸收的结果。真正对原子吸收光谱的产生做出透彻解释的是后来的本生和克希霍夫。

暗线是由于大气层中存在的元素的原子对太阳光选择性吸收的结果：

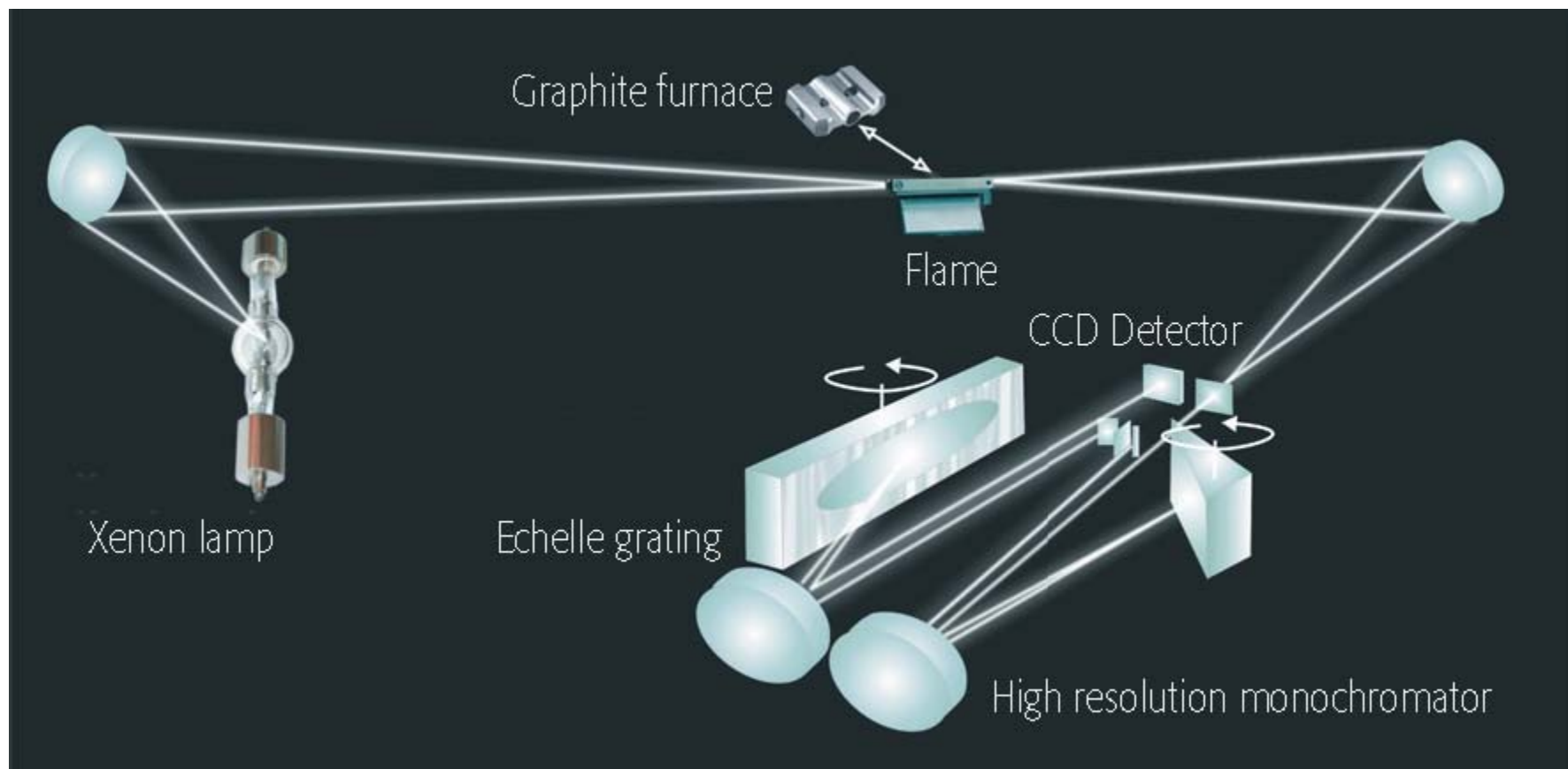


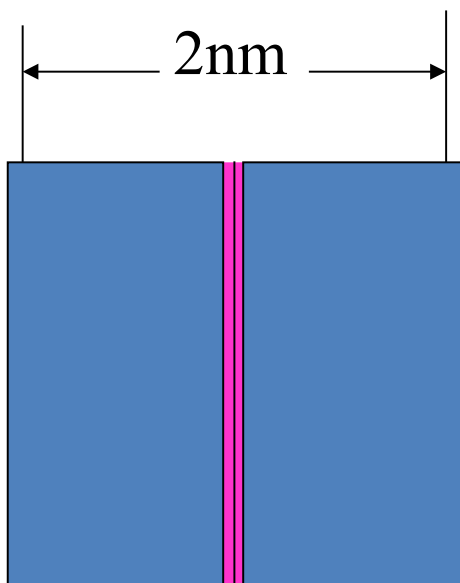
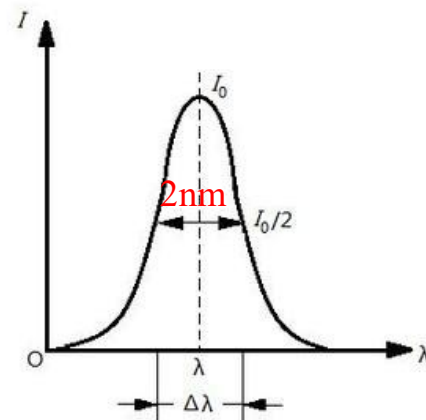
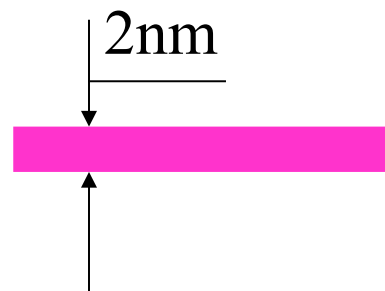
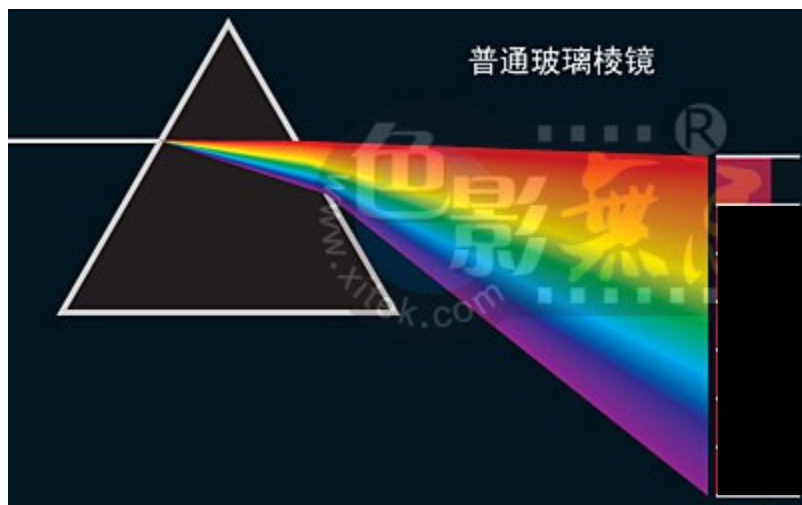
$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

基于原子吸收原理 进行仪器设计的思路



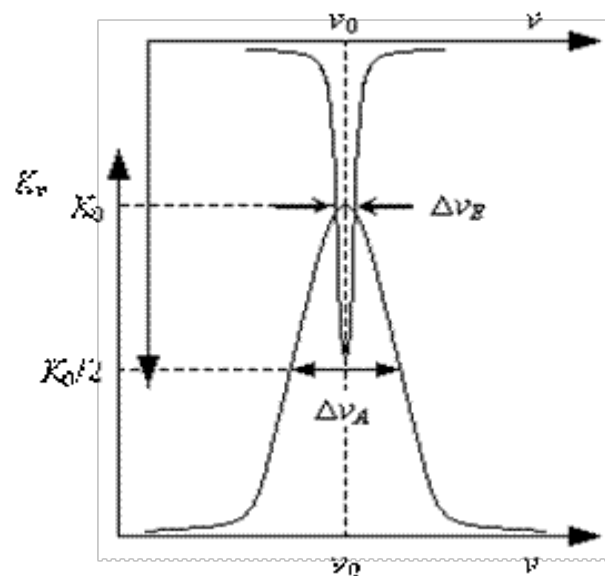
连续光源原子吸收光谱仪





原子吸收线宽：

0.002nm



Statements from Alan Walsh:

Why are molecular spectra usually measured in absorption, and atomic spectra in emission? – There is apparently no good reason to disregard the absorption spectra of atoms.

When a continuum source was used, a resolution of $\sim 2 \text{ pm} \square 0.002 \text{ nm} \square$ would be required. The measurement of atomic absorption hence requires line radiation sources. The task of the monochromator is then merely to separate the line used for measurement from other lines emitted by the source.



Sir Alan Walsh

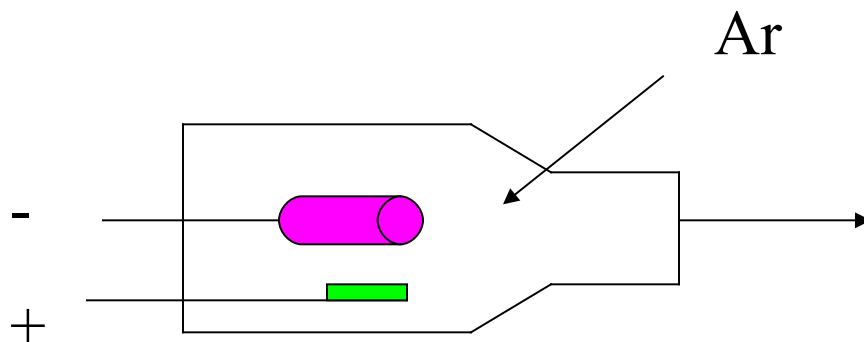
1916-1998

Walsh 的论文

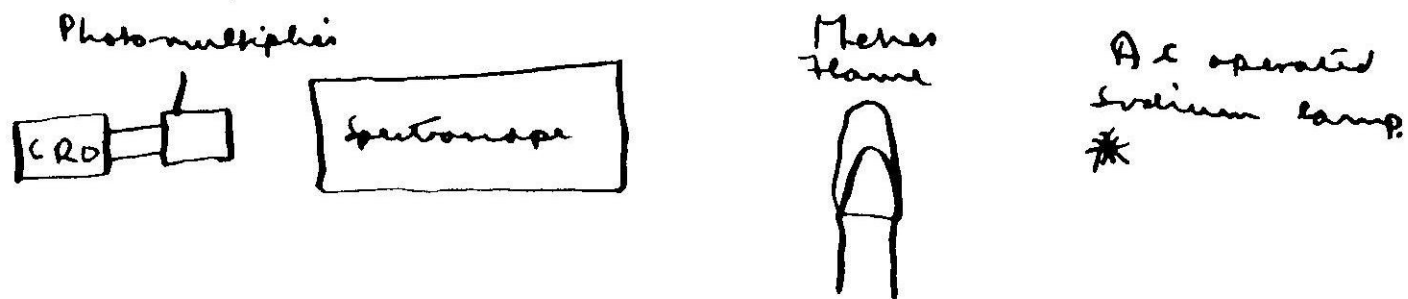
“Application of atomic absorption spectrometry to analytical chemistry”

2、空心阴极灯的发明

1955 年 Walsh 发表的这一篇论文解决了原子吸收光谱的光源问题，随后 PE 和 Varian 公司推出了原子吸收商品仪器。

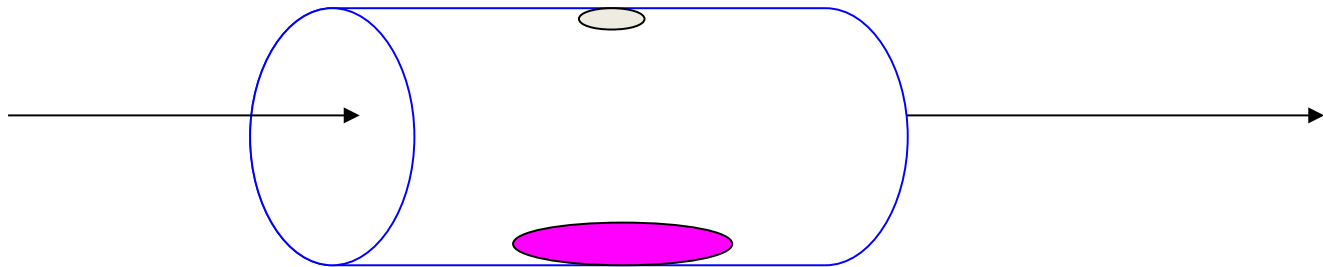


Drawing by Walsh from April 1952



3、电热原子化技术的提出

1959 年里沃夫提出电热原子化技术，大大提高了原子吸收的灵敏度



二、原子吸收光谱法的特点

1、灵敏度高

(火焰法: 1 ng/ml, 石墨炉 100-0.01 pg);

2、精密度好

(火焰法: $RSD < 1\%$, 石墨炉 3-5%)

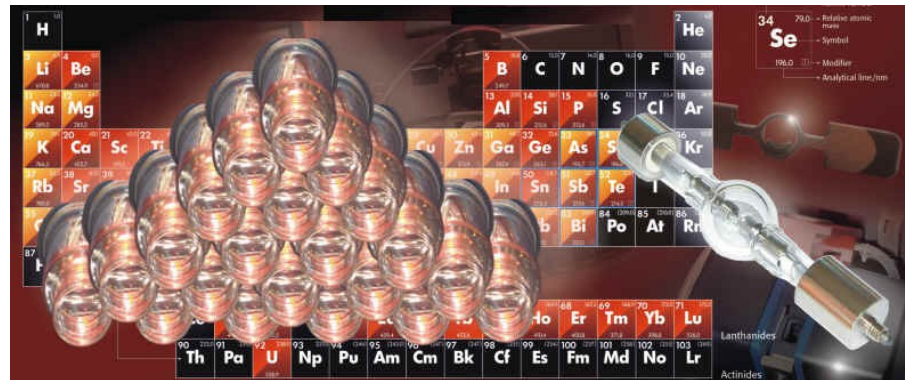
3、选择性高

(可测元素达 70 个, 相互干扰很小)

缺点: 不能进行多元素同时分析

问题

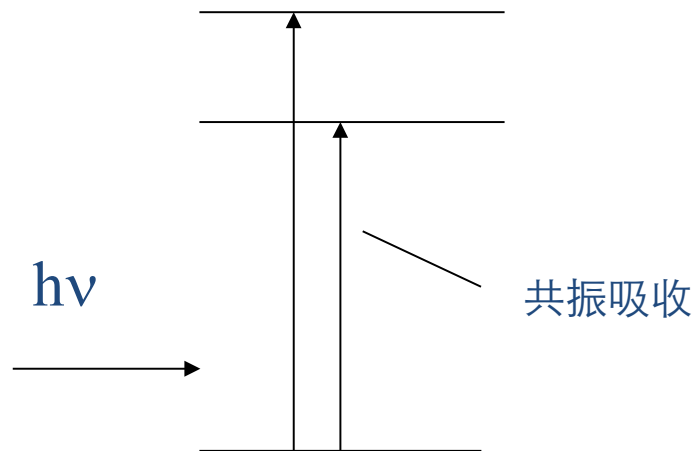
- 原子吸收不适于定性分析的原因是测一个元素得换一个灯，那么，原子吸收谱线到底有多窄？能不能直接采用连续光源，通过分光，产生单色光进行原子吸收分析？



第二节 原子吸收光谱理论

一、原子吸收光谱的产生

当辐射光通过原子蒸汽时，若入射辐射的频率等于原子中的电子由基态跃迁到激发态的能量，就可能被基态原子所吸收。



问题

- 原子吸收分析的前提是样品在高温下原子化，可是发射光谱一章中讲到：在高温下原子也会激发，那么在什么条件下才能保证原子化的同时，又保证原子处于基态？请给出你的理论分析。

当在一定条件下达到热平衡后，处在
激发态和基态的原子数的比值遵循
Boltzman 分布：

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \text{Exp}(-\frac{E_i}{KT})$$

N_i, N_0	激发态和基态原子数
g_i, g_0	激发态和基态统计权重
K	Boltzman 常数
T	热力学温度
E_i	激发能

教材 78 页列出某些元素共振线的 N_i/N_0 值

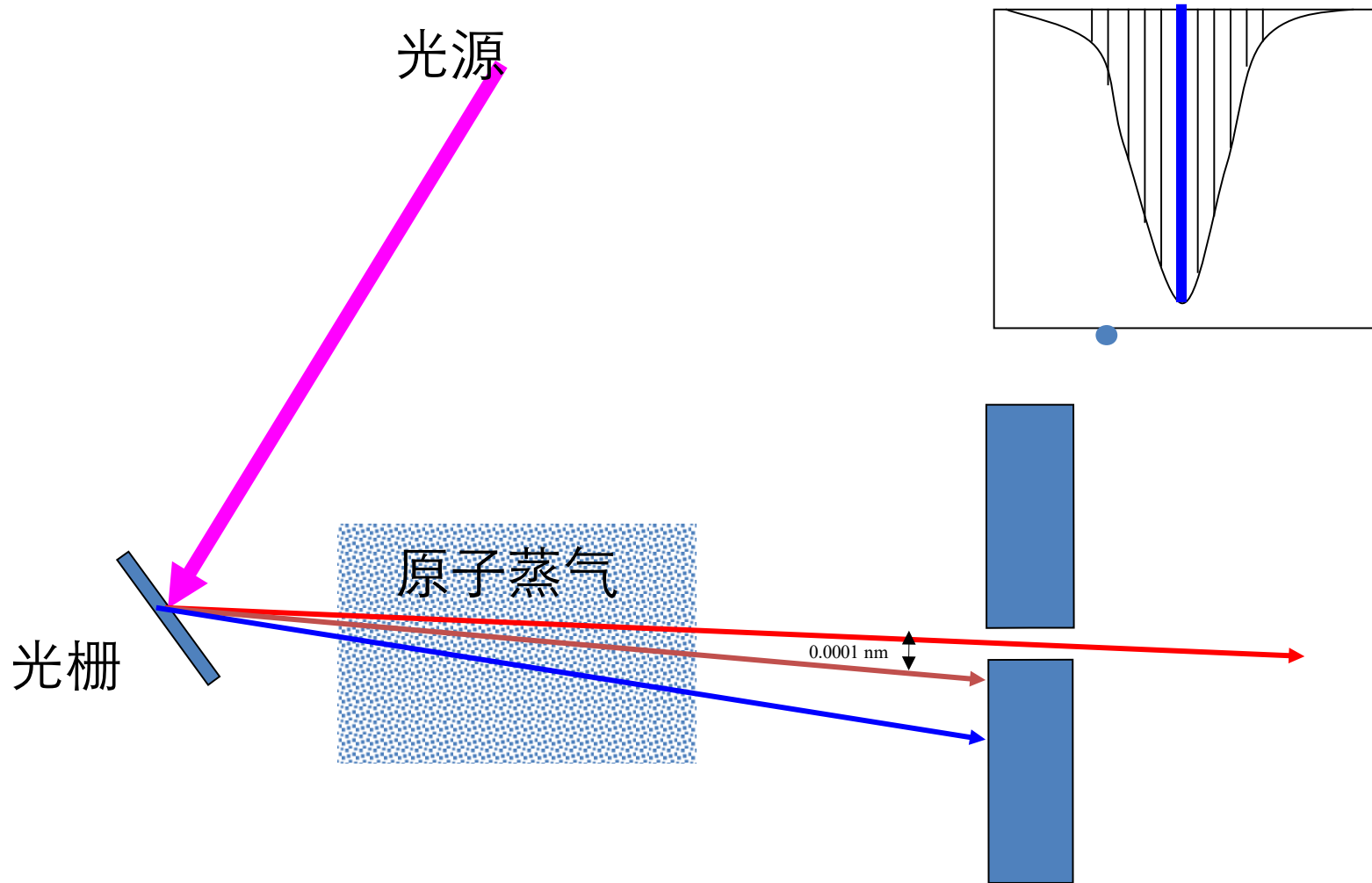
由此表数据可以看出：

T  N_i/N_o 

$$T \leq 3000 \quad N_i/N_o < 10^{-3}$$

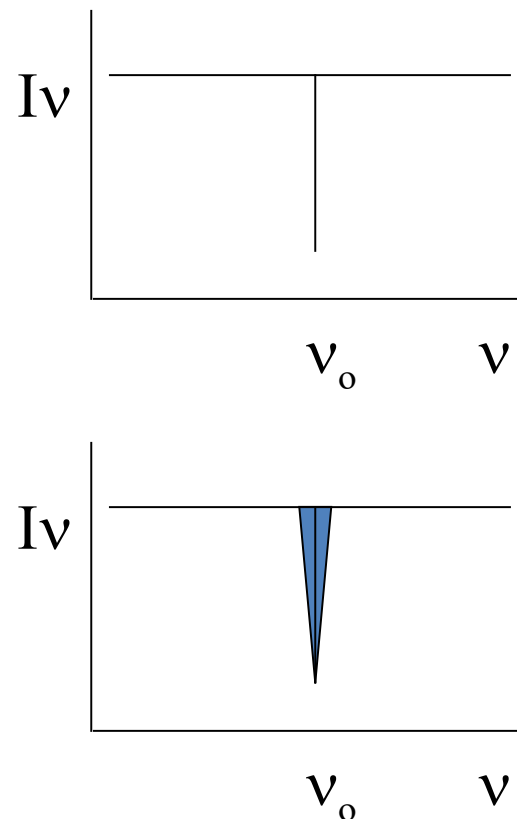
可以忽略

因此，原子吸收测量通常在 3000K 以下进行



二、原子吸收线的轮廓

原子吸收线指强度随频率变化的曲线，从理论上讲原子吸收线应是一条无限窄的线，但实际上它有一定宽度。



1、自然宽度

由于激发寿命原因，原子吸收线有一定自然宽度，约为 10^{-5} nm

2. Dopple 变宽

由于原子的热运动而引起的变宽

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{C} \sqrt{\frac{2(\ln 2)KT}{m}}$$

K —— Boltzmann 常数 C —— 光速 m —— 原子质量

若用 M （原子量）代替 m, 则： $m = 1.6605 \times 10^{-24} M$

$$\Delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

T ↑ $\Delta\nu_D$ ↑ Dopple 变宽可达 10^{-3} nm 数量级

3、压力变宽

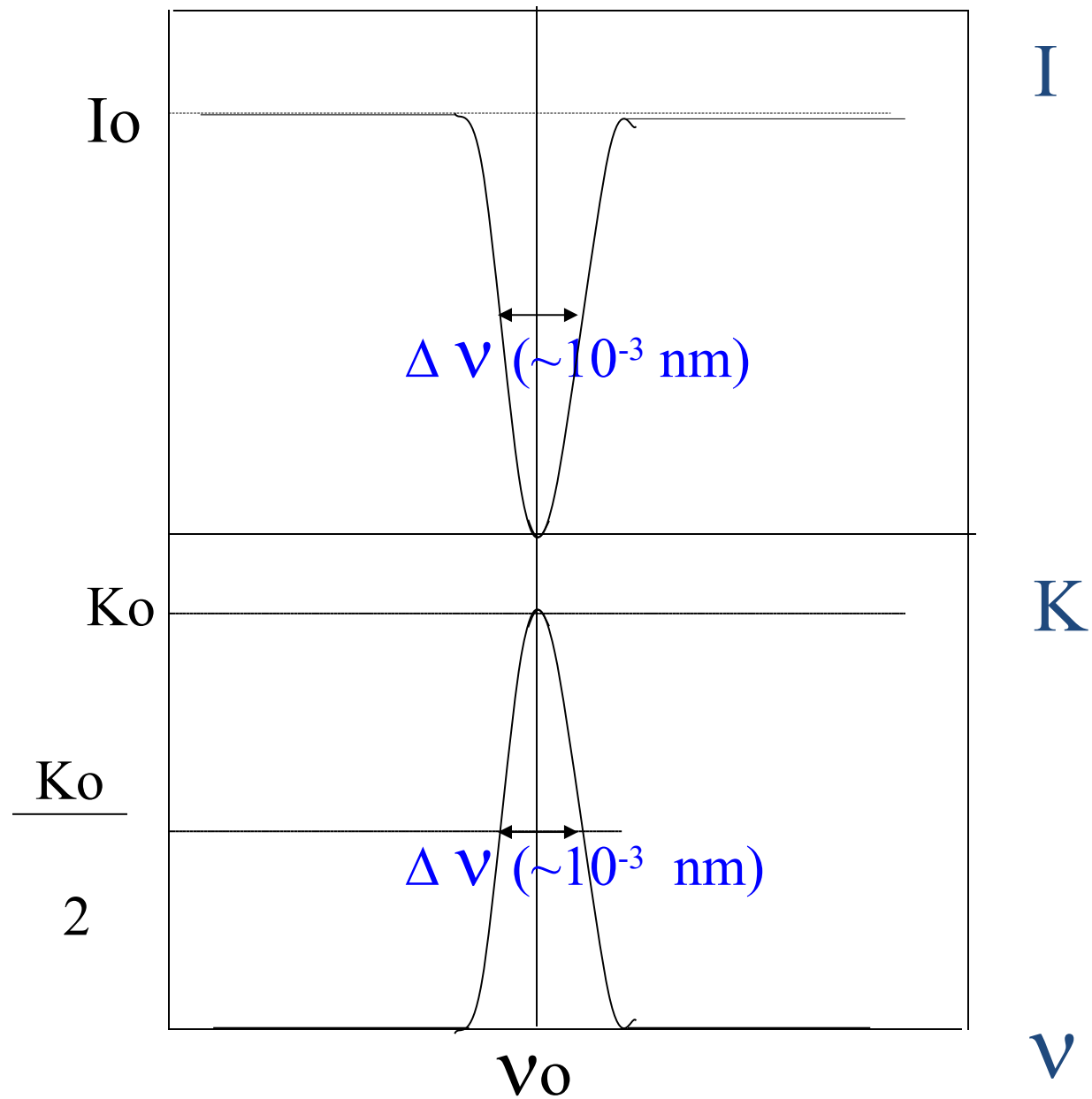
压力变宽指压力增大后，原子之间相互碰撞引起的变宽。分为：

Lorentz 变宽：指被测元素原子和其它粒子碰撞引起的变宽（ $<10^{-3} \text{ nm}$ ）；

Holtsmart 变宽：指同种原子碰撞引起的变宽。在原子吸收法中可忽略。

4、原子吸收线的轮廓

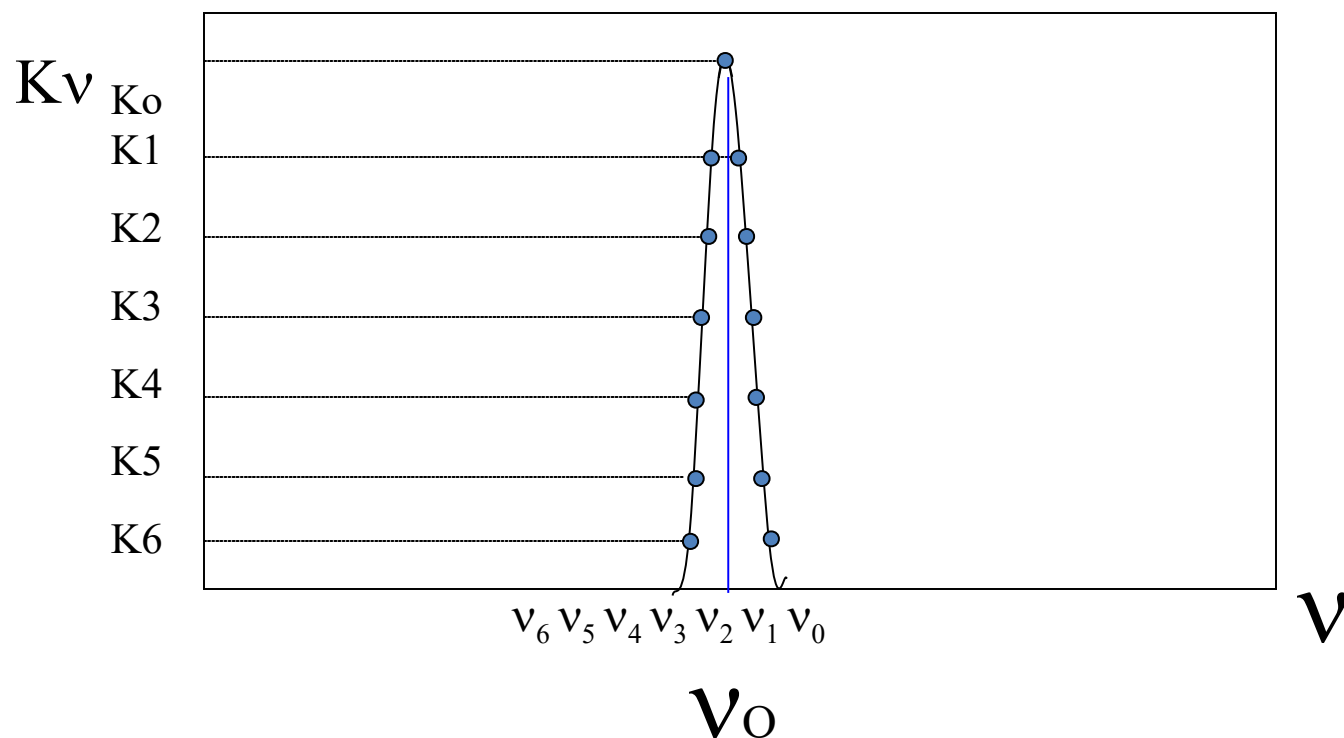
综合上述因素，实际原子吸收线的宽度约为 10^{-3} nm 数量级



三、原子吸收光谱的测量

1、积分吸收

吸光原子数 N_0 越多，吸光曲线面积越大（峰越高），因此，理论上积分吸收与 N_0 呈正比：



$$\int K_v \, d v = \frac{\pi e^2}{m c} \quad \text{No f}$$

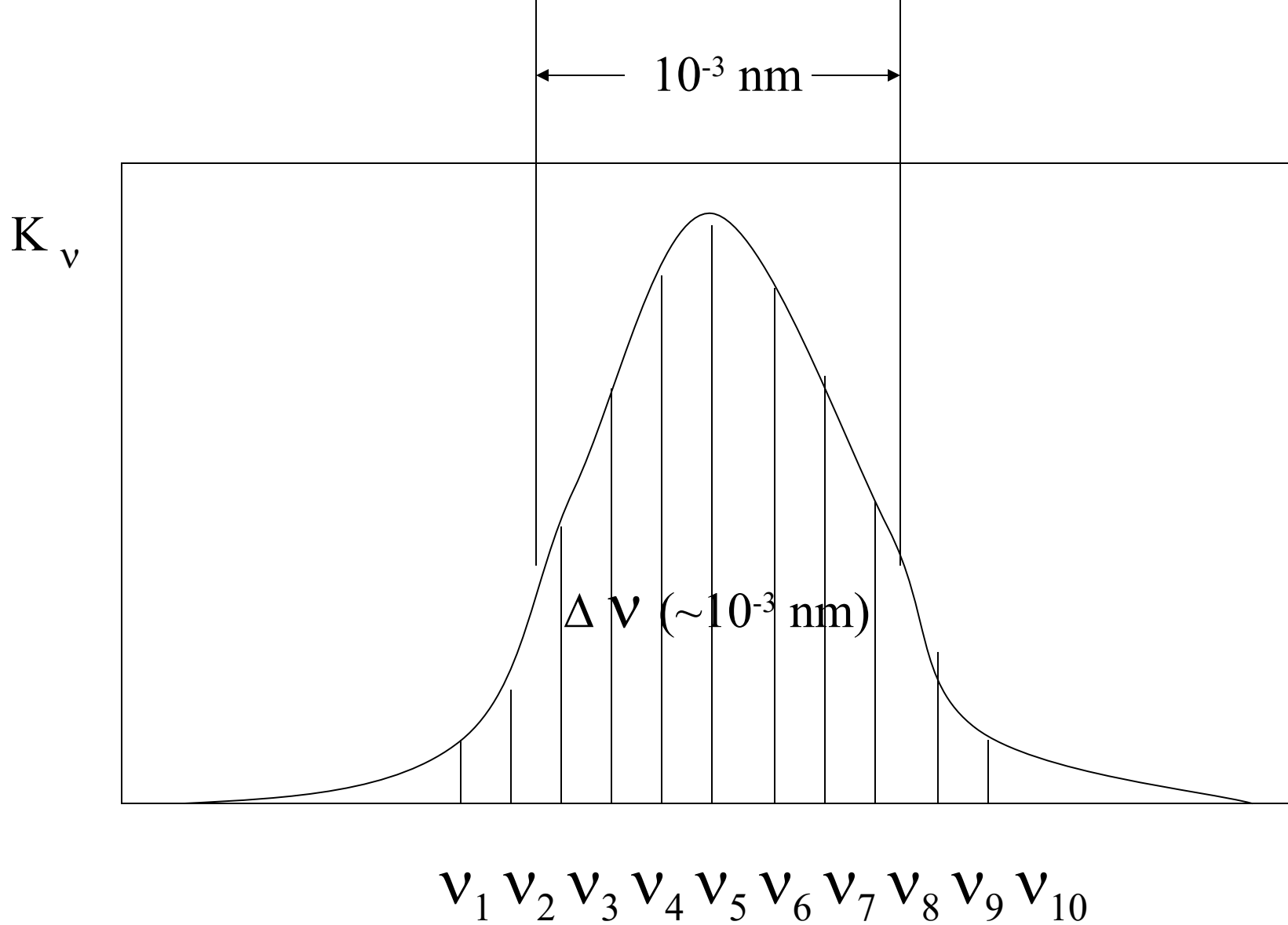
e - 电子电荷 m - 电子质量 c - 光速
No - 基态原子数 f - 振子强度

由于: $N_0 = \alpha C$, 因此:

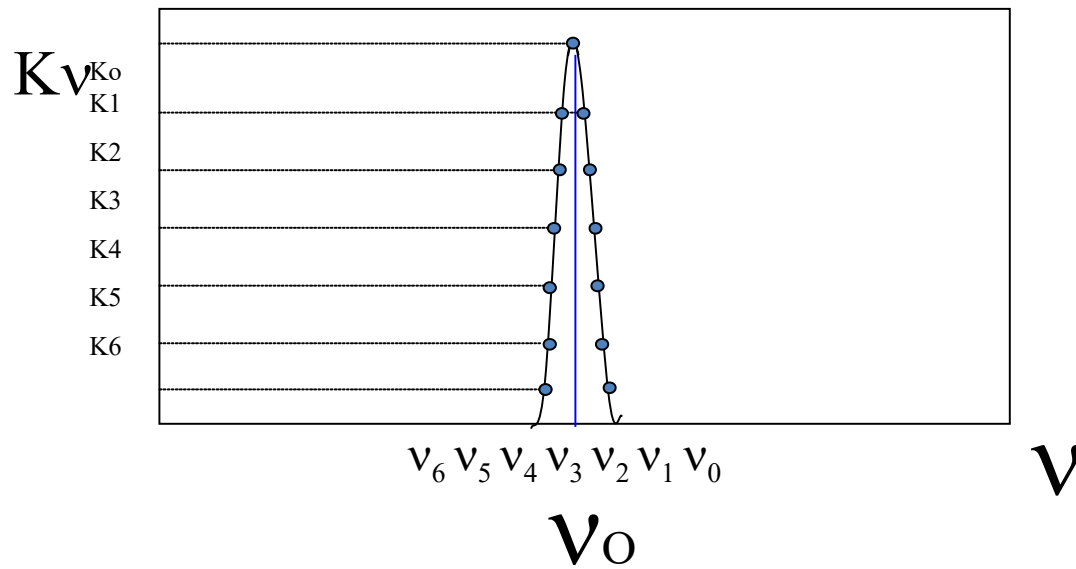
$$\int K_v \, d v = \frac{\pi e^2}{m c} \alpha C f$$

$$\int K_v \, dv \propto \mathbf{C}$$

若能获得积分吸收，即可测得原子浓度。



需要一个分光系统，谱带宽度为 0.0001 nm ，且连续可调



自然变宽
多普勒变宽
劳伦磁变宽
 10^{-3}Å

$$\int K_v d\nu = \frac{\pi e^2}{m c} \alpha C f$$

$$K_0 = \frac{2}{\Delta \nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int K_v d\nu$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = 0.43 k_0 L$$

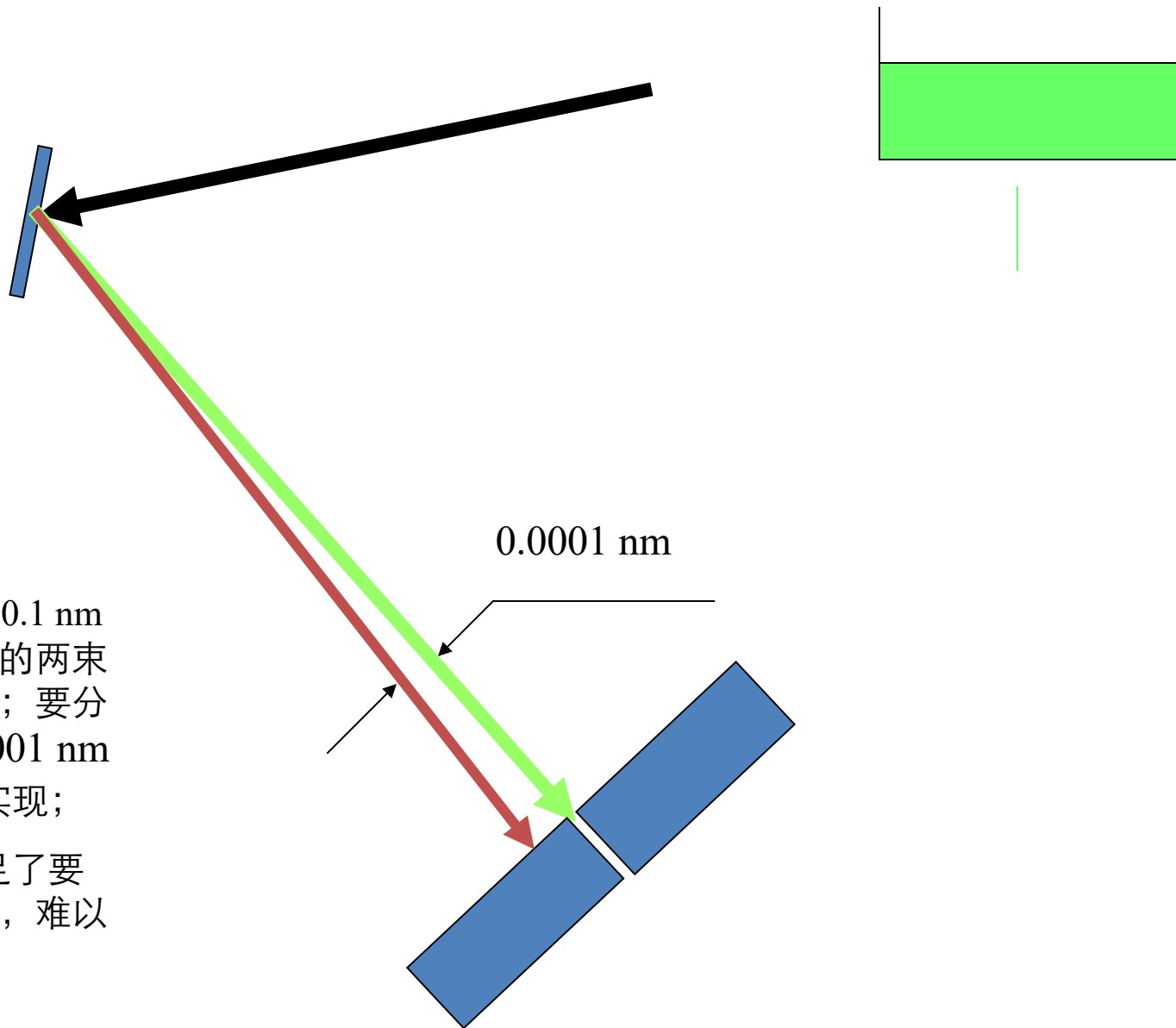
则

$$A = KC$$



关键性难题

- 通常光栅可分开 0.1 nm ，要分开 0.01 nm 的两束光需要很昂贵的光栅；要分开两束波长相差 0.0001 nm 的光，技术上难以实现；
- 此外，即使光栅满足了要求，分出的光也太弱，难以用于实际测量。

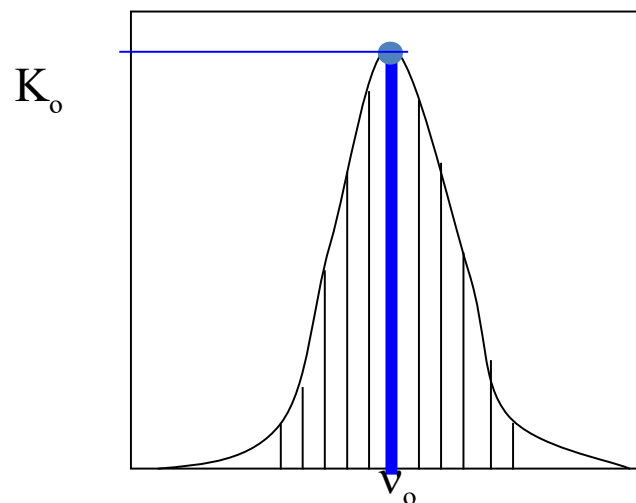


2. 峰值吸收

积分吸收亦可用峰值吸收替代，即

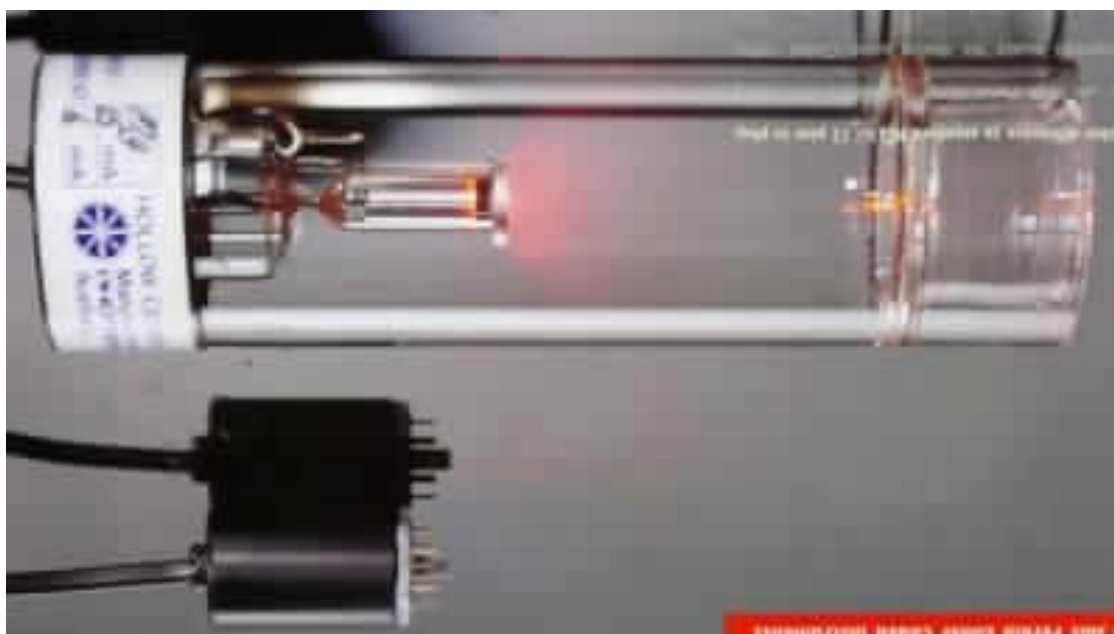
$$K_o = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int K_\nu d\nu$$

$$K_o = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mC} \propto C f$$



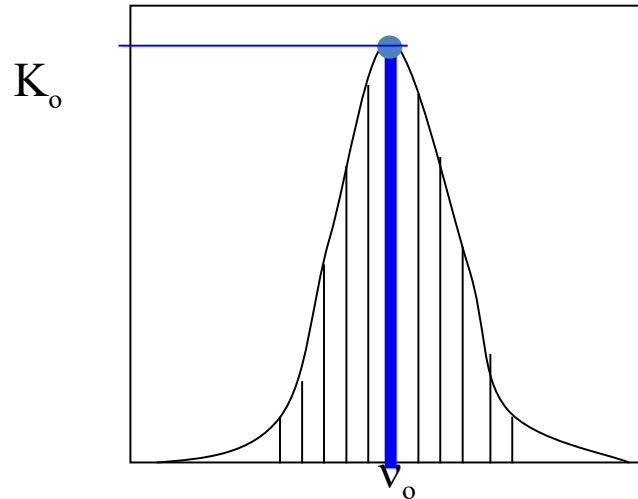
即中心吸收与待测物浓度呈正比，因此只要用一个固定波长的光源，在 ν_o 处测量峰值吸收，即可定量。

空心阴极灯



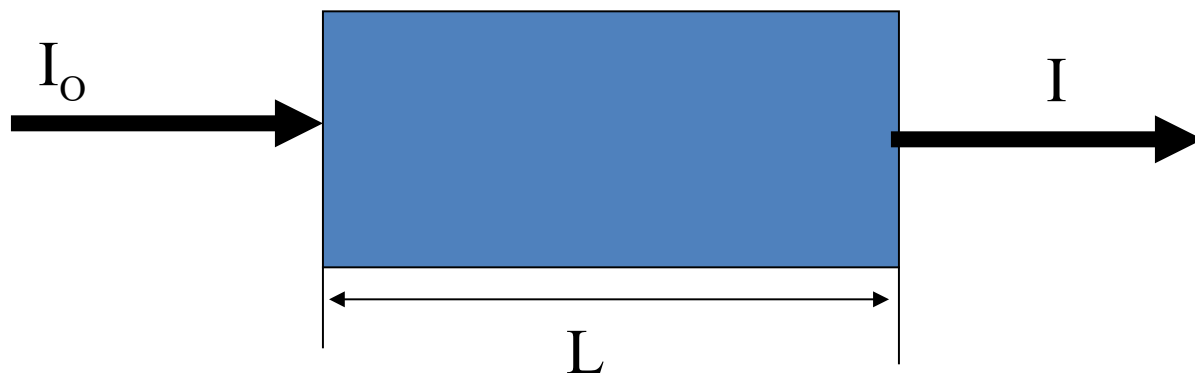
问题

空心阴极灯发出的谱线是同一元素的价电子能级跃迁产生的结果，因此，其波长位于该元素中心吸收峰位置没有问题，但是，怎样保证发射线比吸收线窄？



3、原子吸收光谱测量

实际测量时，将频率为 ν 、强度为 I_0 的平行辐射光垂直通过均匀的原子蒸汽，原子蒸汽将对辐射产生吸收，得到透过光的强度 I ，



根据吸收定律，有：

$$I = I_0 e^{-K_0 L}$$

因此吸光度为：

$$A = \lg \frac{I_o}{I} = 0.43 \ k_o L$$

因为：

$$K_o = \frac{2}{\Delta \nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{mC} \propto f C$$

则

$$A = 0.43 \frac{2}{\Delta v_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mC} \alpha f L C$$

令

$$K = 0.43 \frac{2}{\Delta v_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mC} \alpha f L$$

则

$$A = KC$$

原子吸收光谱分析的基本关系式：

$$A = KC$$

吸光度 常数 浓度

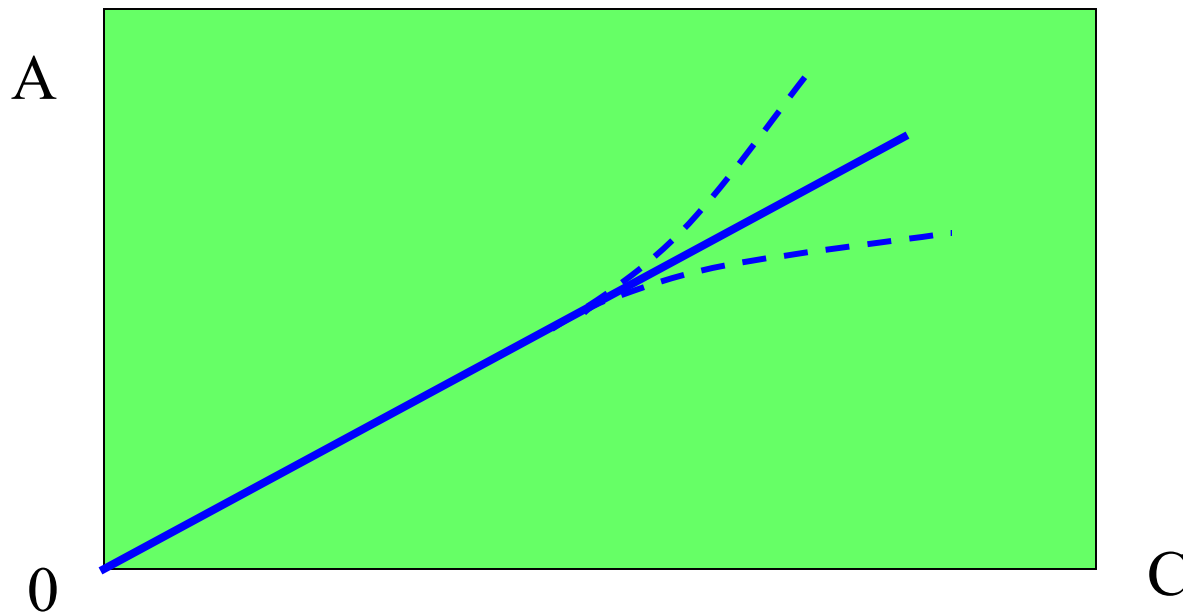
$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

值得指出的是，上式假定 $N_0 = \alpha C$

(1) 由于基体成分的影响和化学干扰影响原子化过程，上式不成立，导致曲线弯曲；

(2) 对易电离的物质，温度较高时 N_i 很大，Boltzmann 分布中 N_i/N_0 增大，影响曲线弯曲；

(3) 发射光源的辐射半宽度要小于吸收线宽度，因此光源温度不能高。



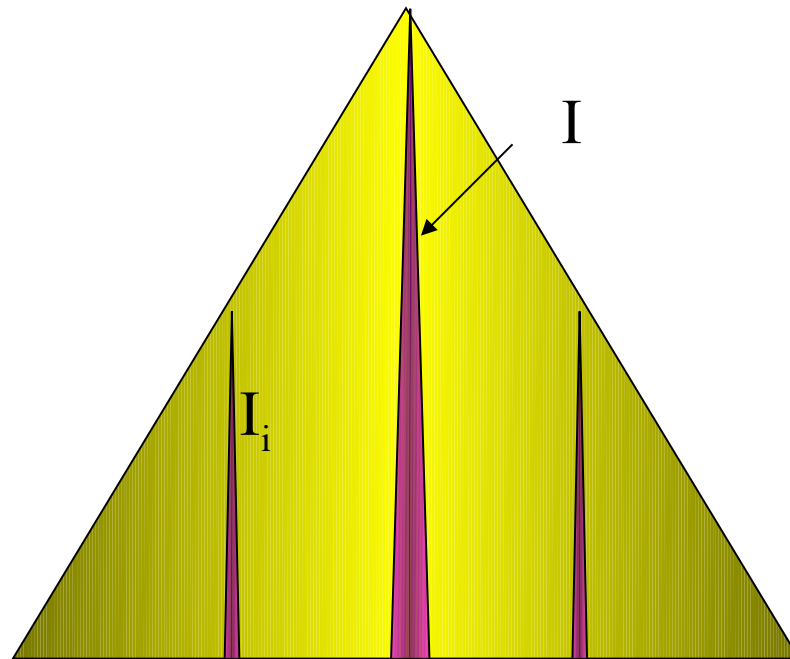
思考题

- 如果光源辐射宽度比原子吸收线宽，原子吸收测量能否进行？
- 你已经知道了原子吸收光谱分析的原理，你认为要用此原理实现原子浓度的测量方法，需要那些仪器组件？

$$A = \lg \frac{I_0}{I + I_i}$$

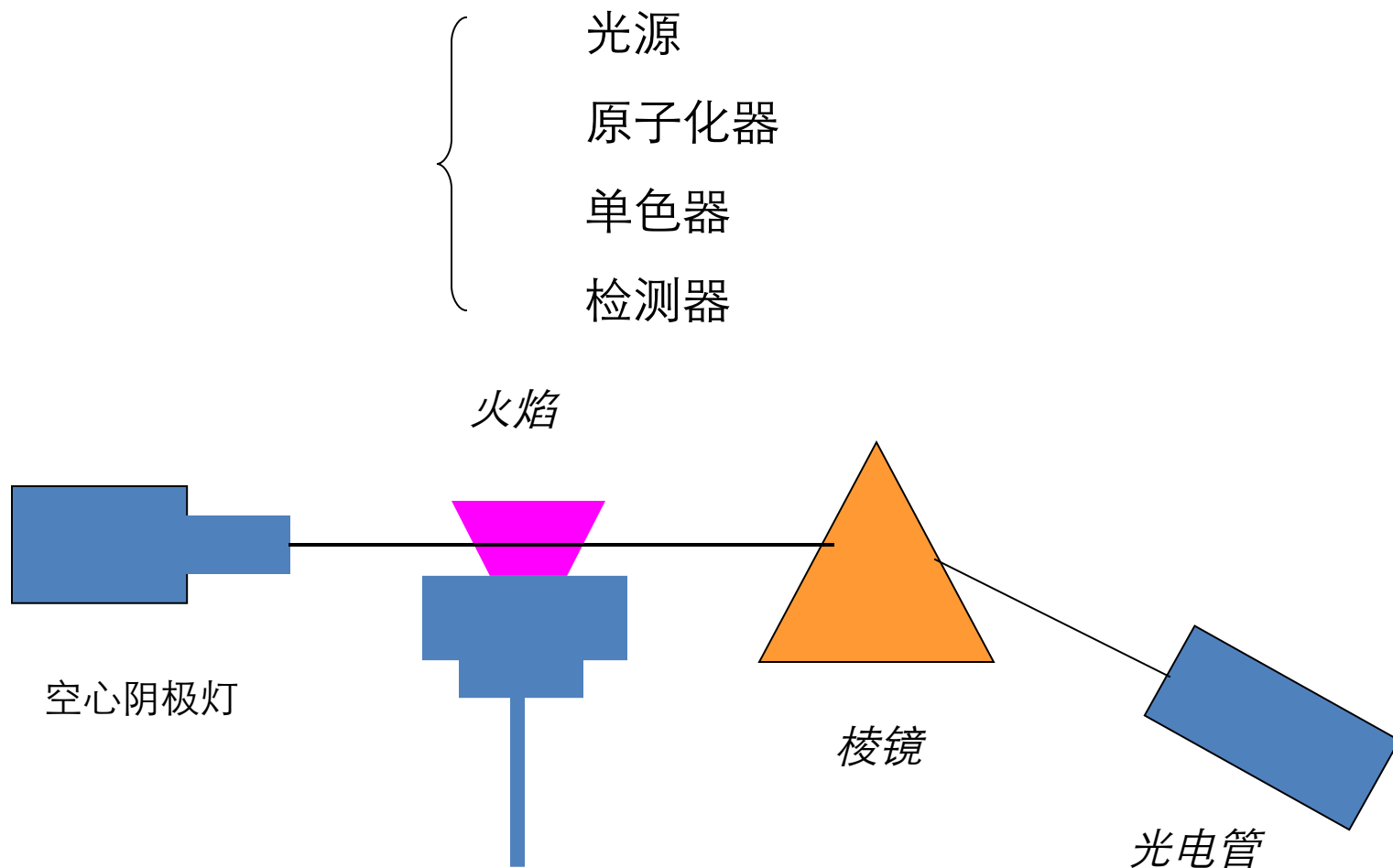
$$I_i \geq 100 I$$

$$\approx \lg \frac{I_0}{I_i} = \text{常数}$$



第三节 原子吸收光谱分析的仪器

原子吸收光谱分析的仪器包括四大部分

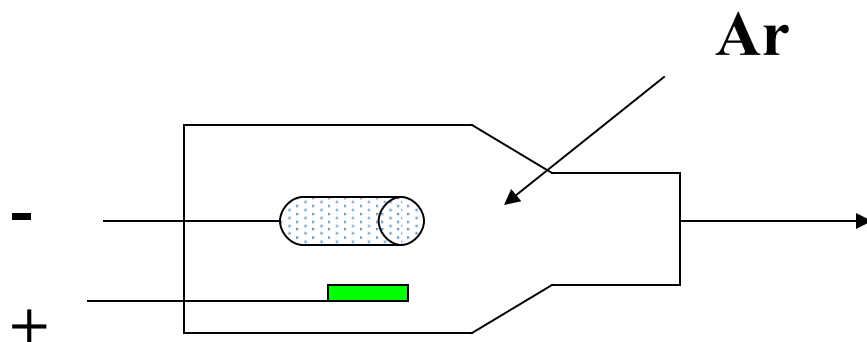


一、光源

光源的作用是发射被测元素的特征共振辐射

对光源的基本要求是：

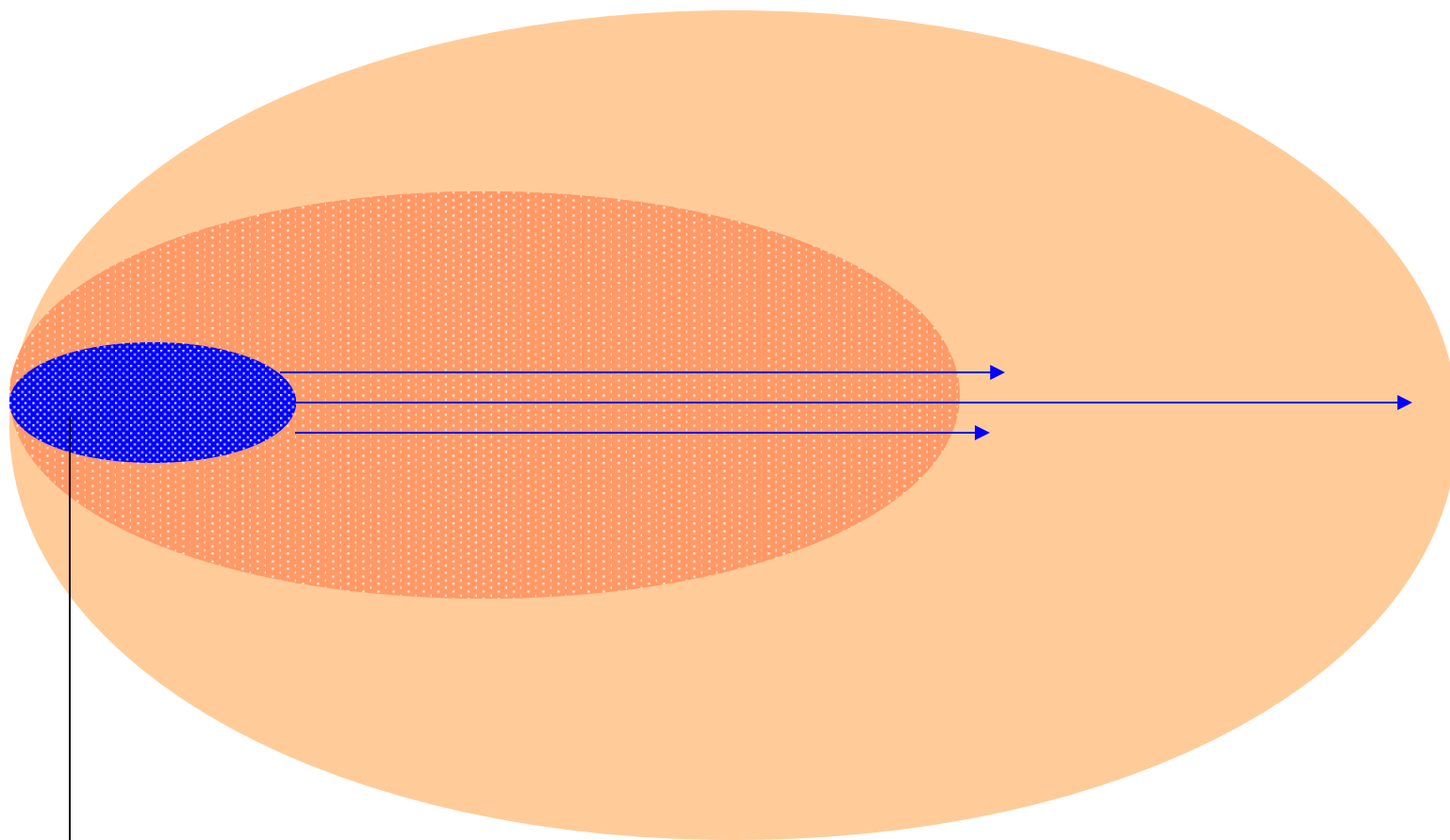
- 锐线 （发射线半宽 $<$ 吸收线半宽）
- 高强度
- 稳定 （30 分钟漂移不超过 1%）
- 背景低 （低于特征共振辐射强度的 1%）



灯电流是空心阴极灯的主要控制因素

太小：信号弱

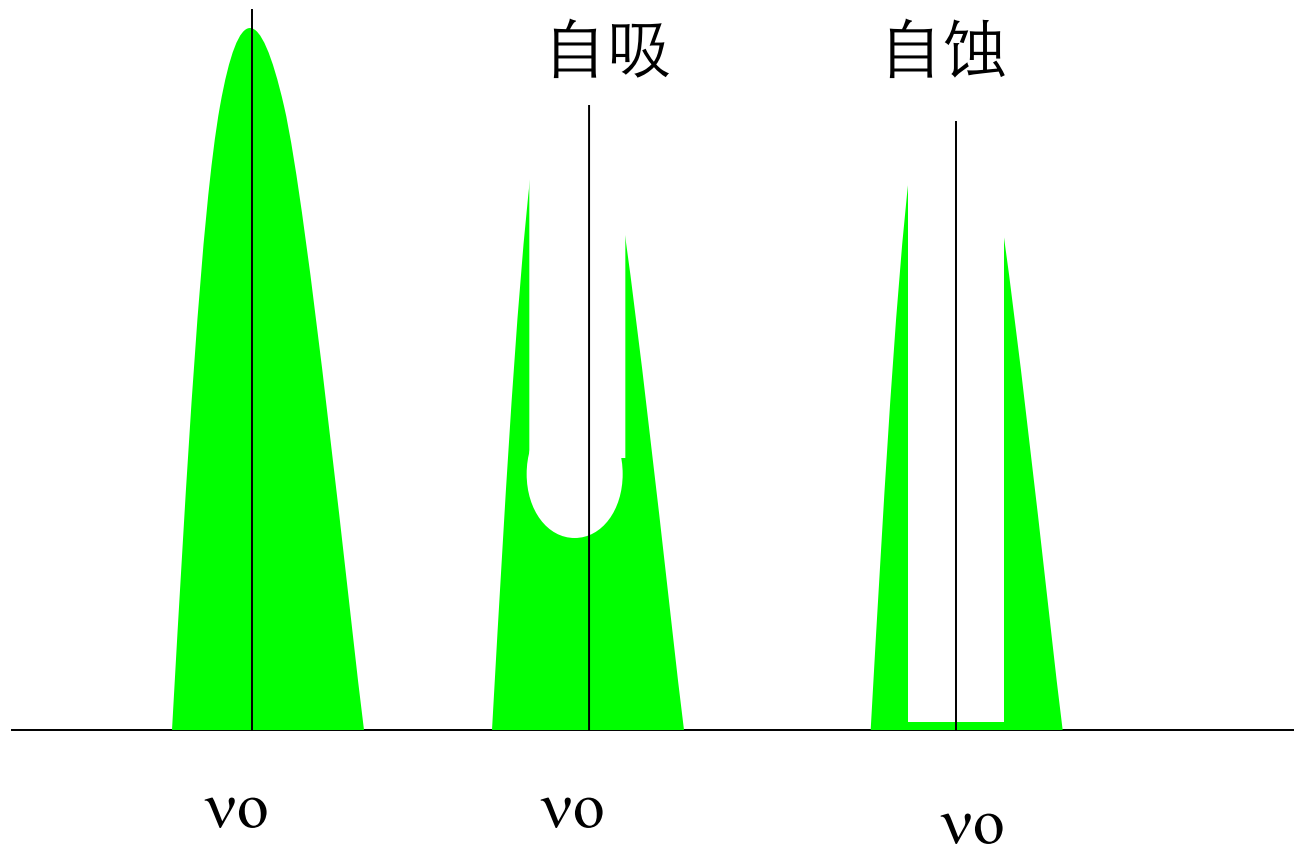
太大：产生自吸



高温

温度梯度

低温



原子吸收分析中需要研究的条件之一：

灯电流的选择

二、原子化器

原子化器的功能是提供能量，使试样干燥、蒸发和原子化。

两种类型 { 火焰原子化
石墨炉原子化

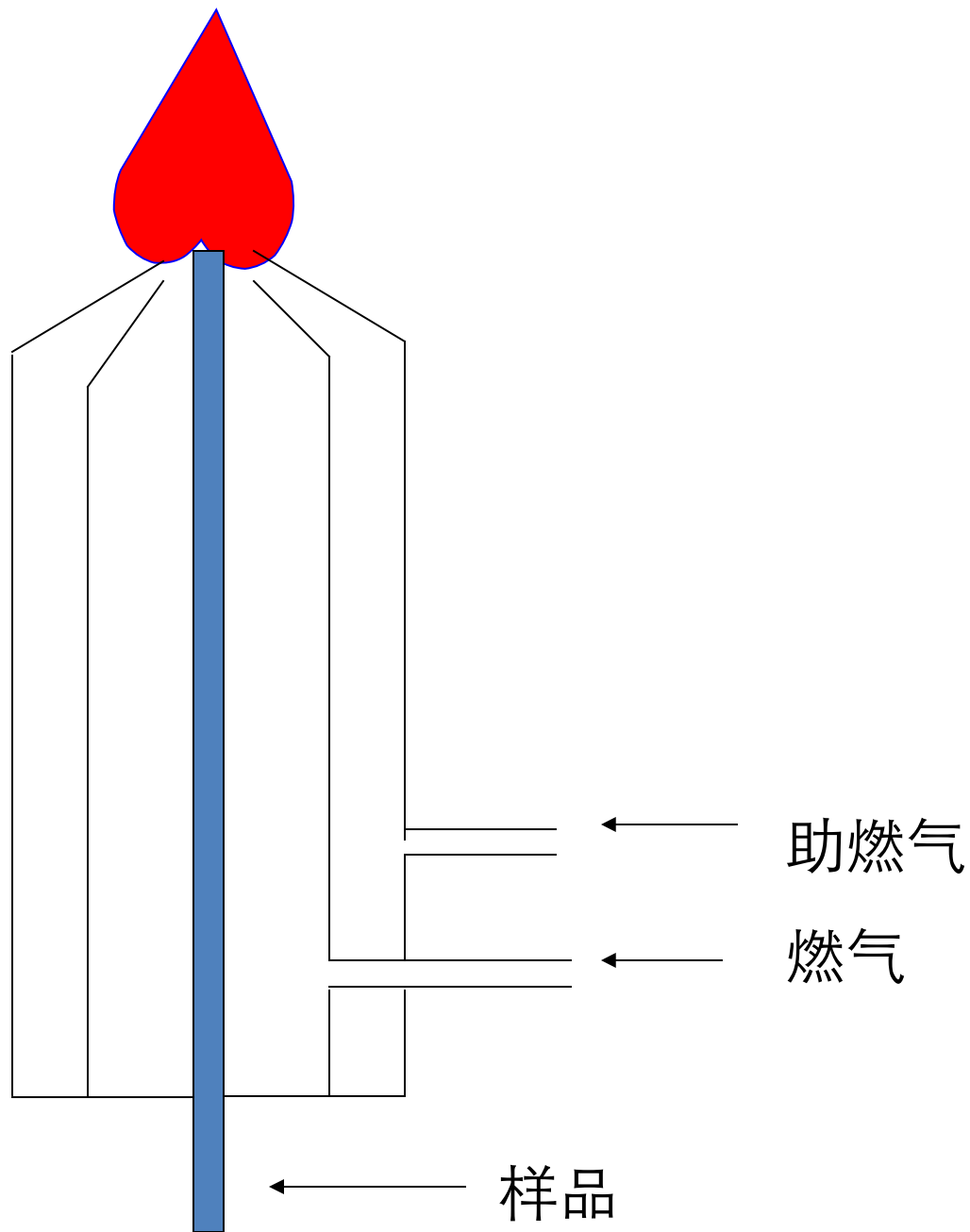
1、火焰原子化

由火焰提供能量，在火焰原子化器中实现被测元素原子化
对火焰的基本 requirements 是：

{ 温度高
稳定
背景发射噪声低
燃烧安全

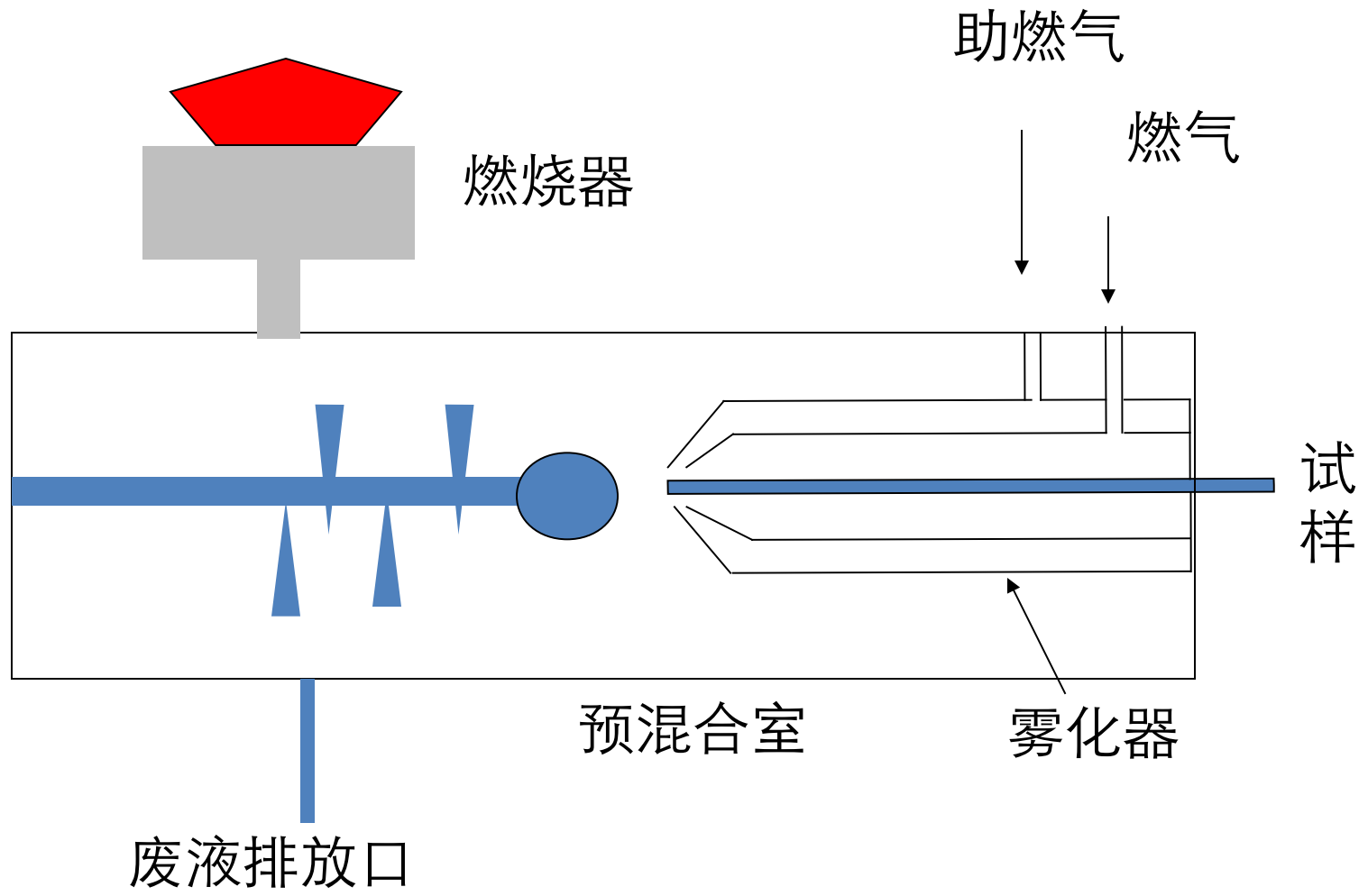
直接燃烧型：

- 雾化效率低
- 背景影响大



预混合型原子化器

- 雾化器
- 混合室
- 燃烧器



(1) 气溶胶产生

雾化过程的关键是要产生直径足够小的气溶胶。
对气动雾化器，产生气溶胶的平均直径与下列因素有关：
：

$$d_o = \frac{585}{v_a - v_s} \left[\frac{\gamma}{\rho} \right]^{0.5} + 597 \left[\frac{\eta}{(\gamma \rho)^{0.5}} \right]^{0.45} \left[1000 \frac{Q_L}{Q_g} \right]^{1.5}$$

式中： v_a ： 气流速度； v_s ： 液体速度 γ ： 表面张力；
 ρ ： 溶液密度 η ： 溶液粘度； Q_L ： 溶液流量；
 Q_g ： 气体流量； d_o ： 气溶胶平均直径

当液体流量小， $Q_g/Q_L > 5000$ ， 第一项起支配作用

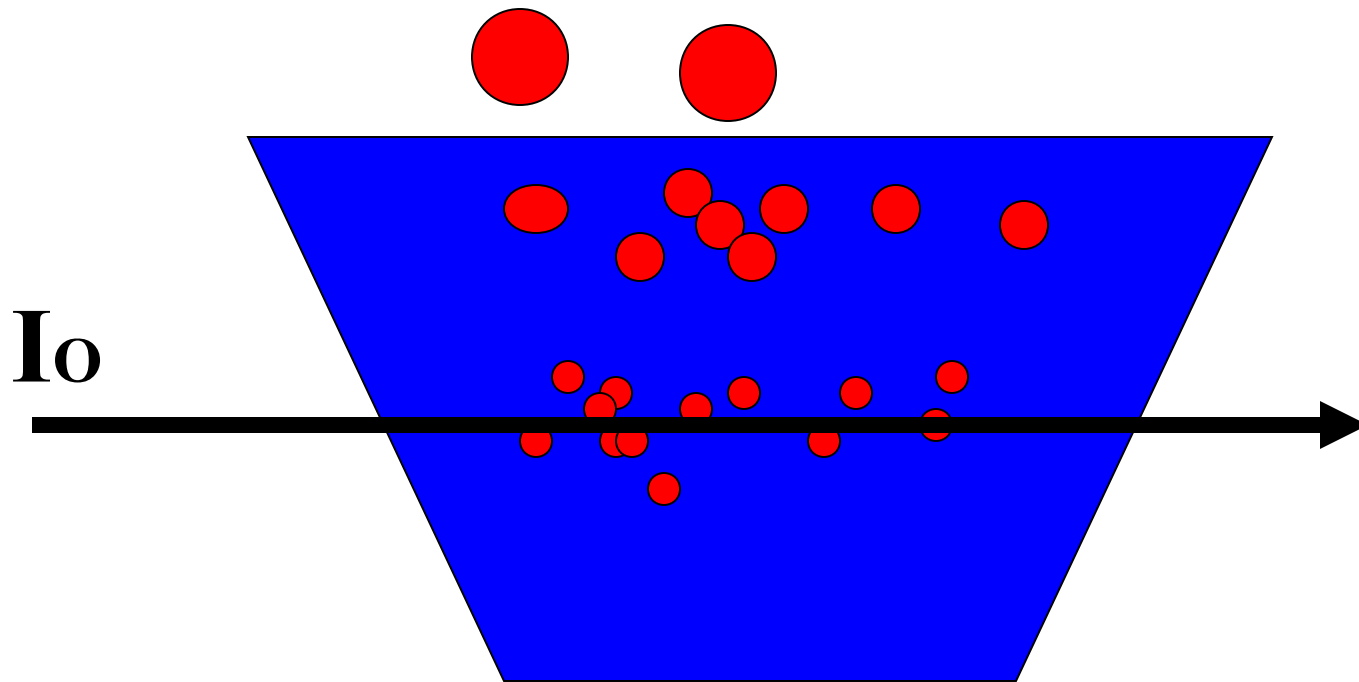
当液体流量大， $Q_g/Q_L < 5000$ ， 第二项起支配作用

据实验：

$d_0 < 1 \mu\text{m}$ 在火焰中通过 0.03 mm 就脱溶剂

$d_0 > 30 \mu\text{m}$ 在火焰中通过 30 mm 才脱溶剂

因此应创造条件，产生直径小于 $10 \mu\text{m}$ 的气溶胶



超声雾化产生的气溶胶平均直径分布范围窄，直径小，雾化效率高。但记忆效应大。

超声雾化的气溶胶直径计算公式为：

$$d_o = \left(\frac{\pi \gamma}{4 \rho F^2} \right)^{1/3} \quad F \text{— 超声频率}$$

火焰原子吸收的灵敏度目前受雾化效率制约，因为目前商品雾化器的雾化效率小于 15% 。

(2) 燃烧过程

两个关键因素： 燃烧温度
 火焰氧化 - 还原性

燃烧温度由火焰种类决定：

燃气	助燃气	温度 (K)
乙炔	空气	2500
	笑气	3000
氢气	空气	2300

火焰的氧化 - 还原性

火焰的氧化 - 还原性与火焰组成有关

化学计量火焰

贫燃火焰

富燃火焰

燃气 = 助燃气
> 助燃气

燃气 < 助燃气

燃气

中性火焰

氧化性火焰

还原性火焰

温度 中

温度 低

温度 高

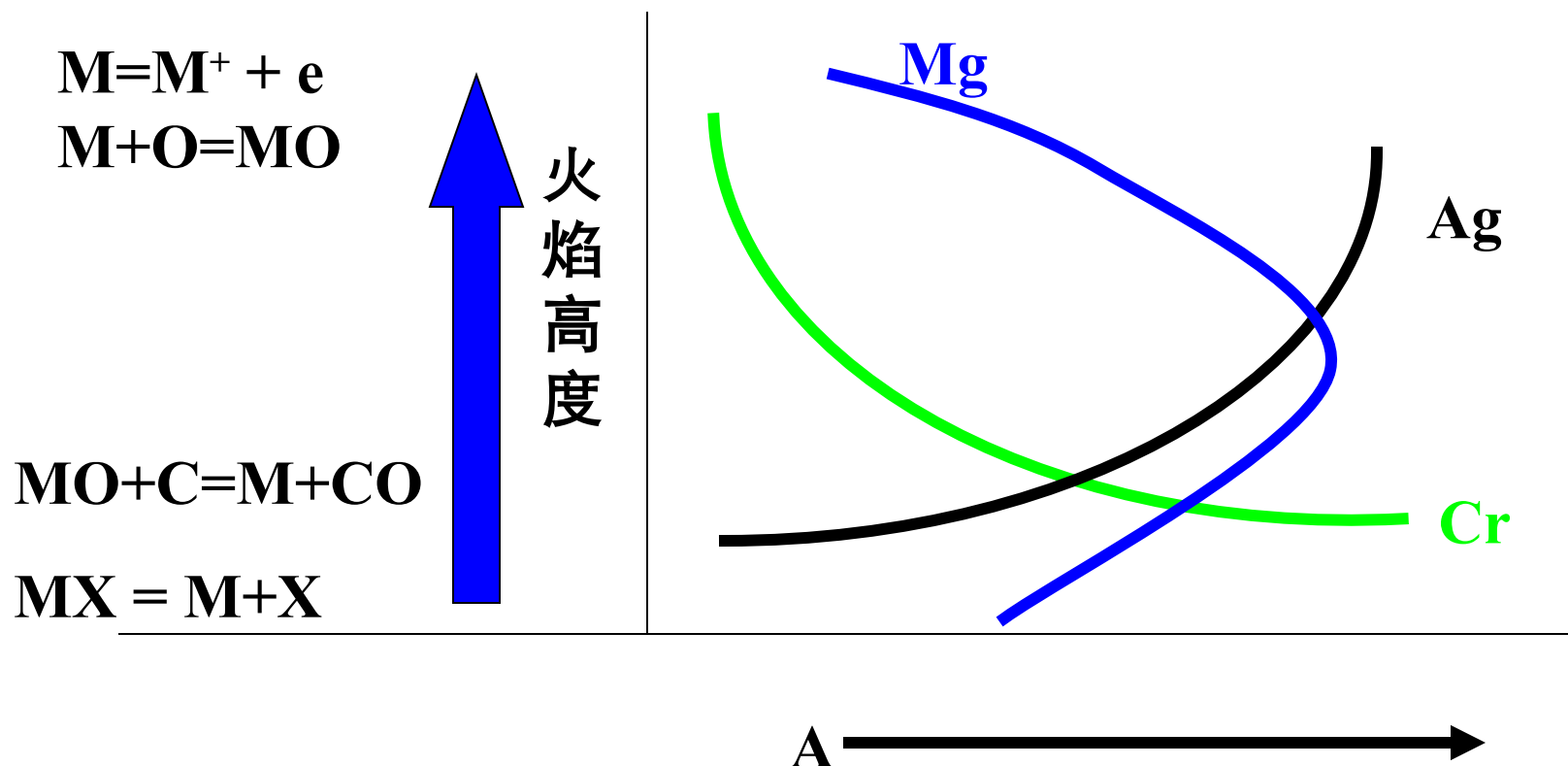
适于多种元素

适于易电离元素

适于难解离氧化物

火焰的氧化 - 还原性还与火焰高度有关
火焰高度增加，氧化性增加

火焰高度对不同稳定性氧化物的影响



原子吸收分析中需要研究的条件之二：

火焰原子化条件的选择

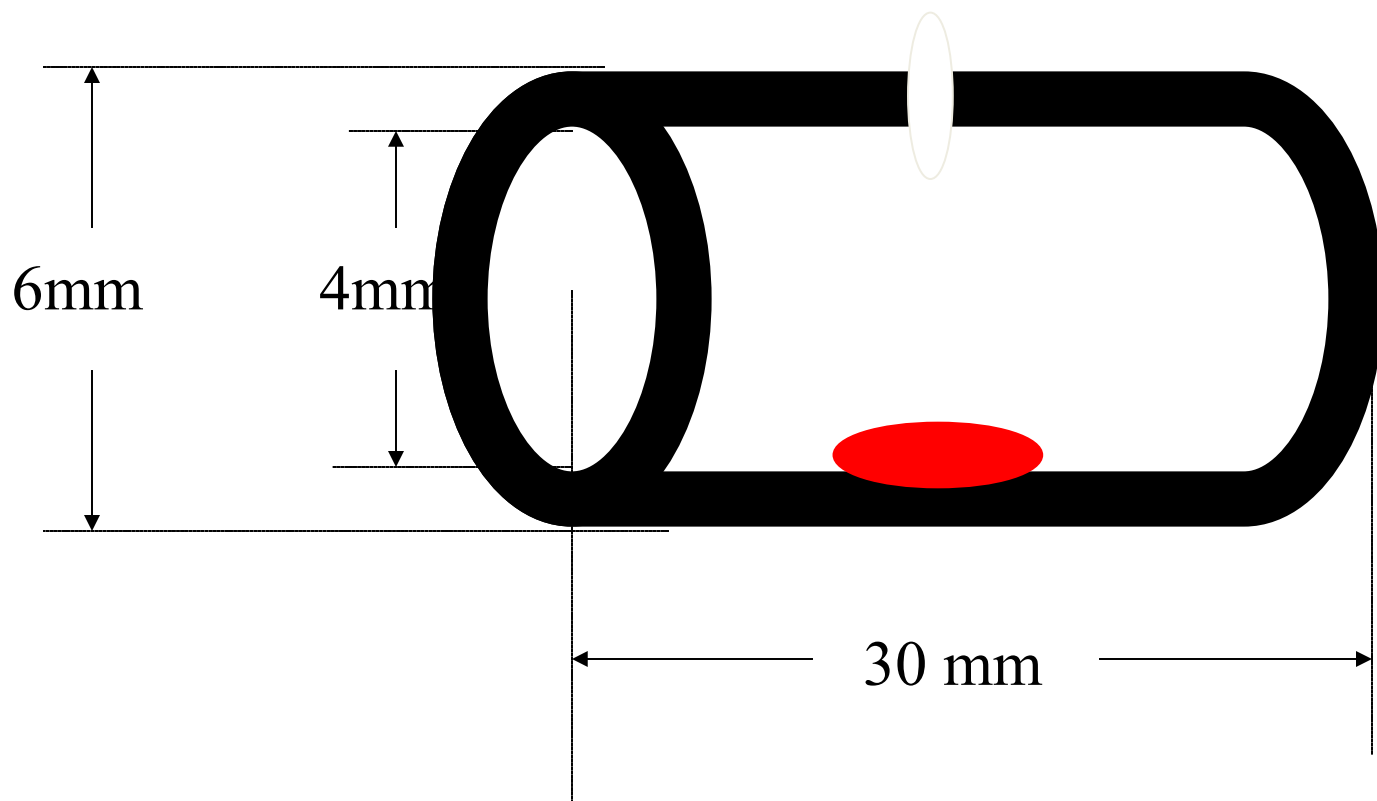
火焰类型

燃气 - 助燃气比例

测量高度

2、石墨炉电热原子化

石墨炉外型



石墨炉特性：

(1) 自由原子在吸收区停留时间长，达火焰的 10^3 倍

(2) 原子化在 Ar 气氛中进行，有利于氧化物分解

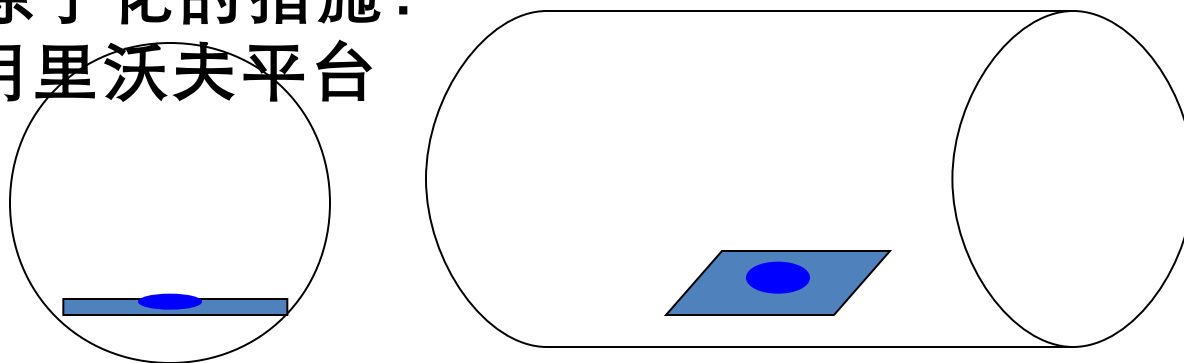
(3) 原子化效率高，检出限比火焰低

(4) 样品量小

缺点：基体干扰——管壁的时间不等温性——管内的空间不等温性

实现等温原子化的措施：

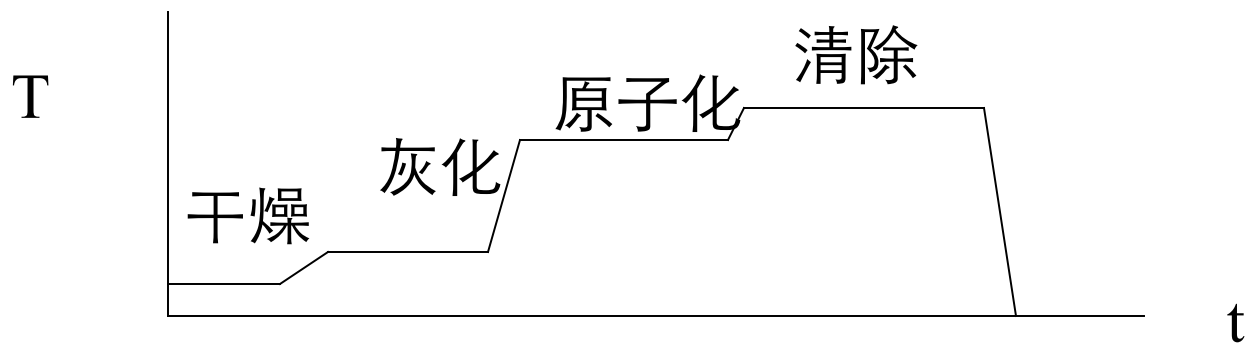
(1) 采用里沃夫平台



(2) 提高升温速率

石墨炉原子化采用程序升温过程

程序	干燥	灰化	原子化	清除
温度	稍高于沸点	800 度左右	2500 度左右	高于原子化温度 200 度左右
目的	除去溶剂	除去易挥发 基体有机物	测量	清除残留物



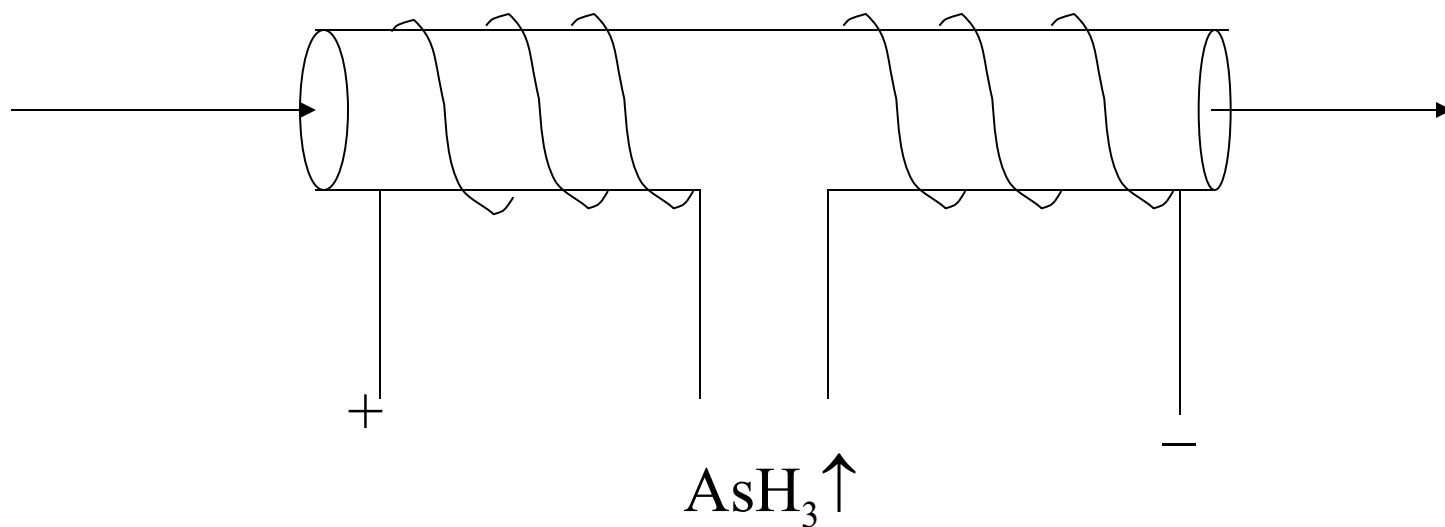
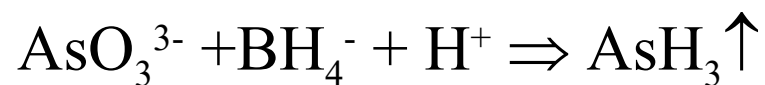
原子吸收分析中需要研究的条件之三：

石墨炉原子化条件的选择

灰化、原子化 条件的选择

3、低温原子化

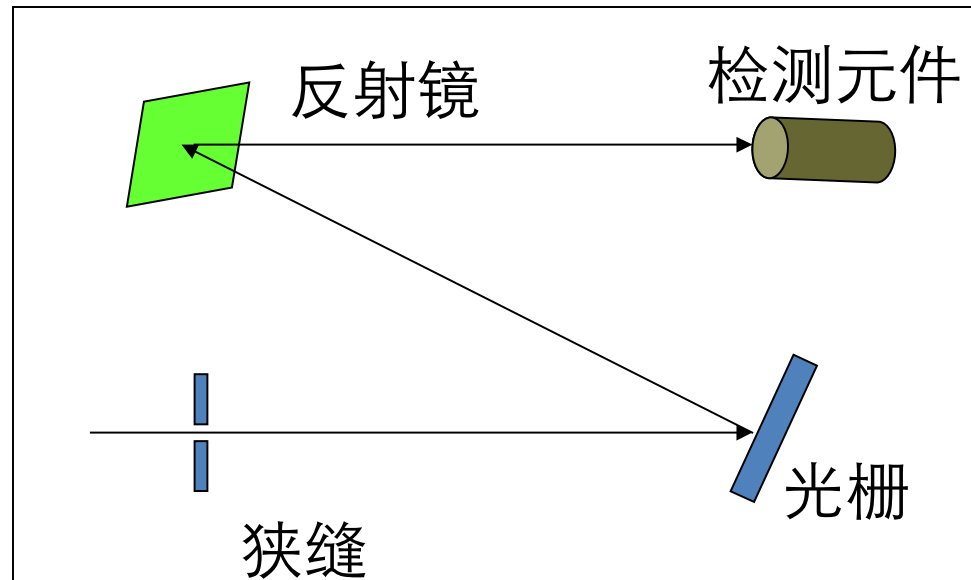
低温原子化是利用某些元素自身或其氢化物在低温下的易挥发性实现原子化的。例如



思考题

原子吸收空心阴极灯发射的是宽度很窄的锐线，也是待测元素的特征谱线，因此分光系统可以省略，这种说法对不对？

三、分光器



作用——	将所需要的共振吸收线分离出来
部件——	狭缝、反射镜、色散元件
要求——	能分辨开 Ni 三线

Ni 230.003 nm	}	1.600 nm
Ni 231.603 nm		
Ni 231.096 nm		0.507 nm

或能分辨 Mn 的两条谱线

Mn 279.5 nm	}	0.3 nm
Mn 279.8 nm		

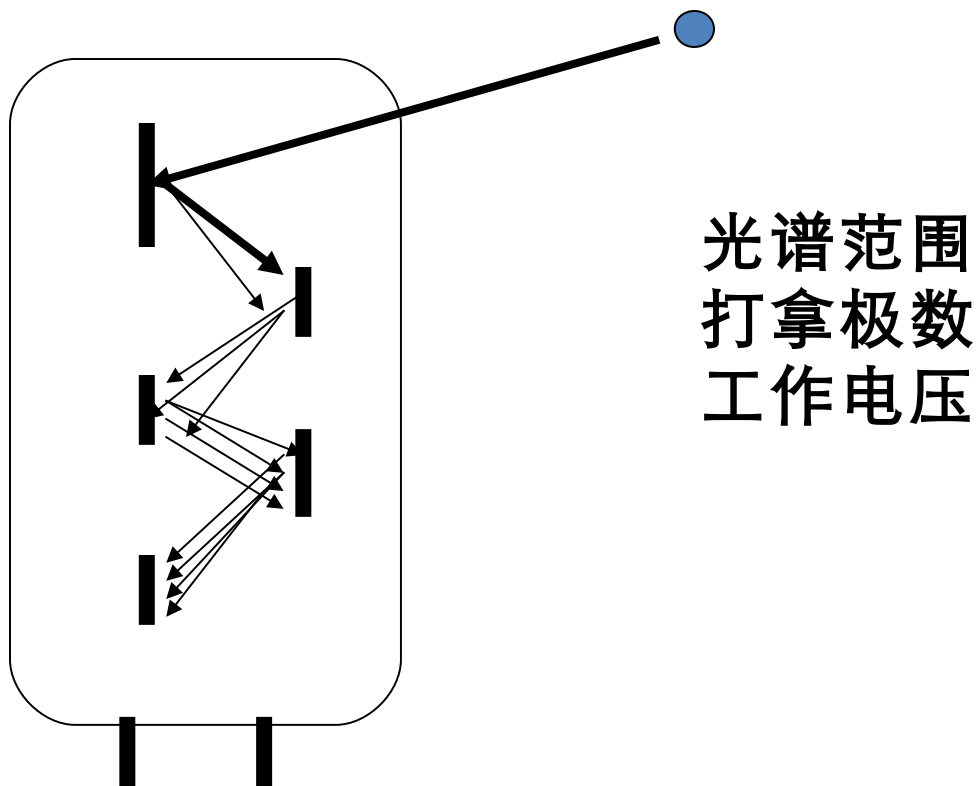
分辨率 ≥ 0.3
nm

四、检测系统

作用 —— 检测光信号的强度

部件 —— 光电倍增管

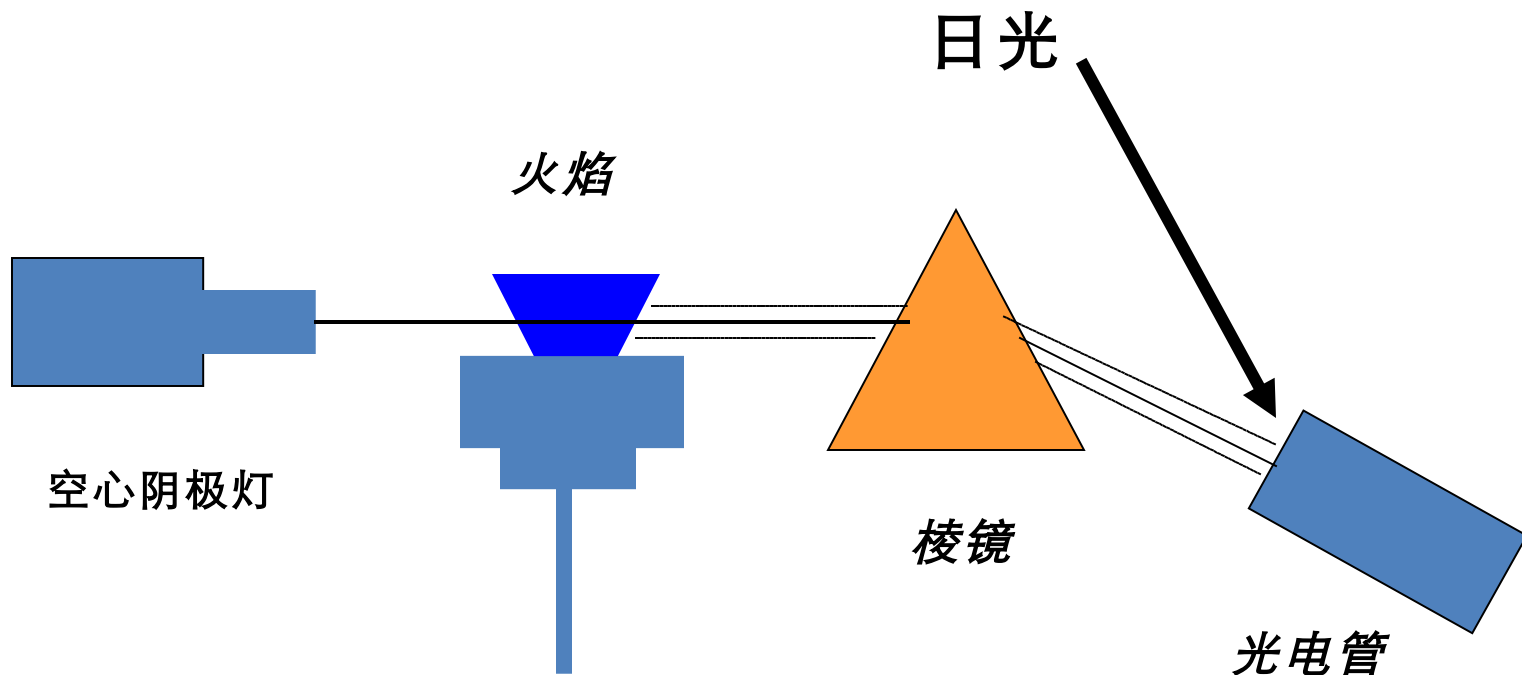
要求 —— 足够的光谱灵敏度



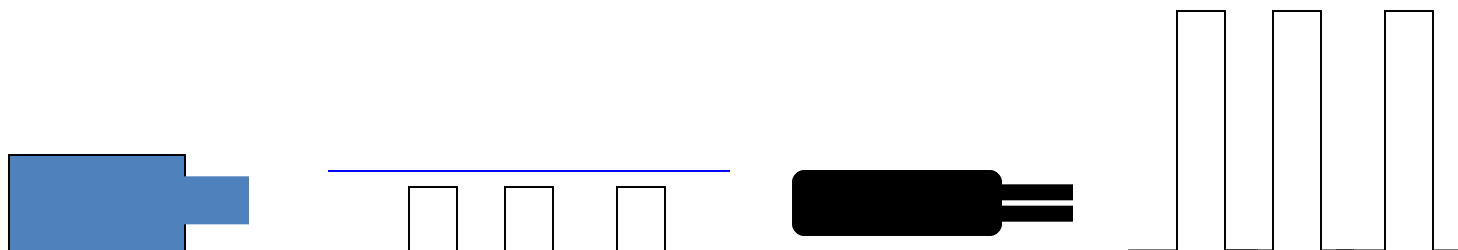
思考题：

(1) 光电倍增管接受光源信号的同时，也接收日光信号，怎样区分这两种信号？

(2) 光电倍增管检测待测原子吸收信号的同时，也检测火焰中分子发射信号，怎样区分这两种信号？



光源调制：



因此，采用

脉冲光源
交流放大器

可以消除直流发射线的影响。

第四节 除

原子吸收光谱的干扰与消

物理干扰
化学干扰
电离干扰
光谱干扰

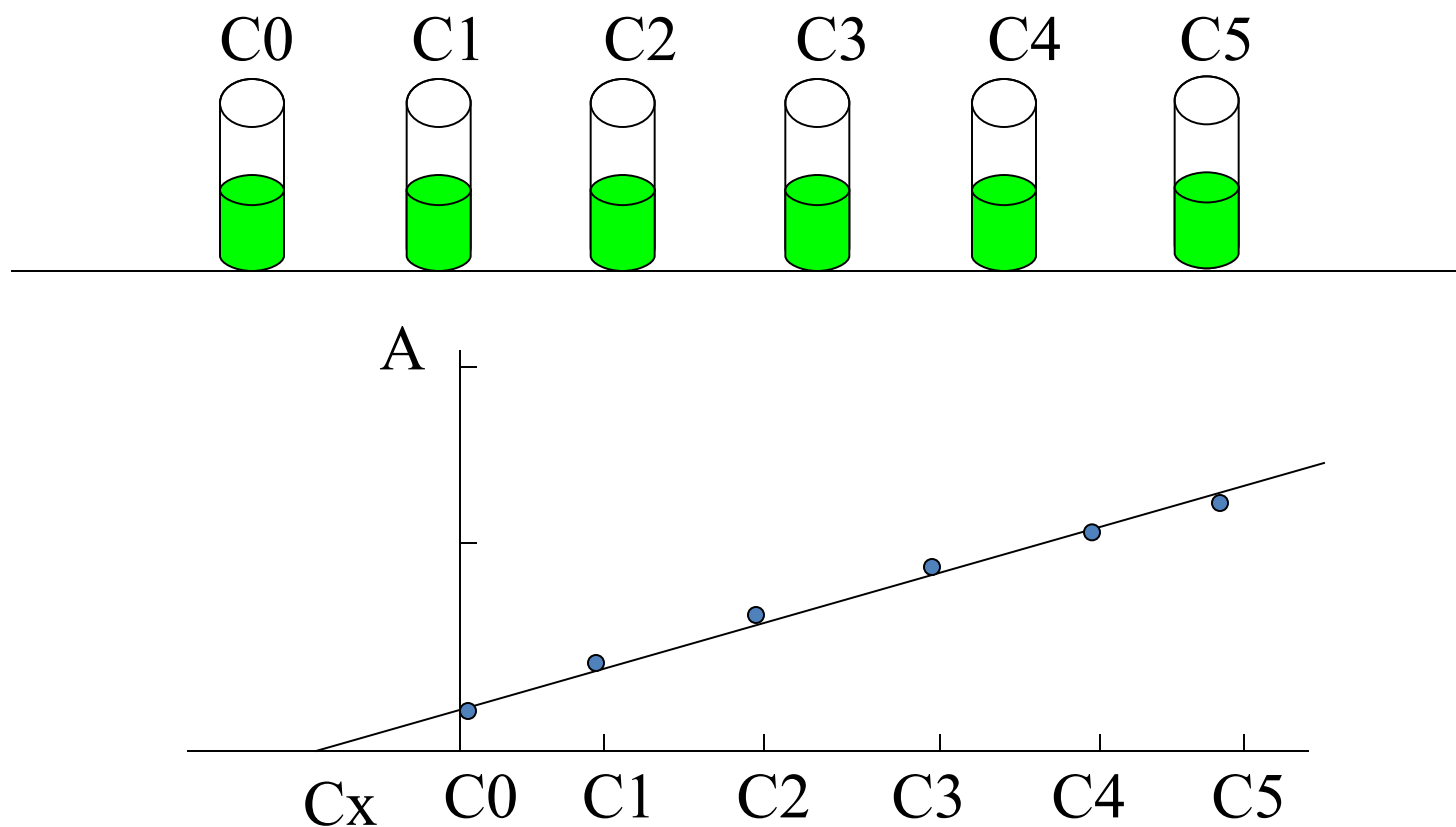
一、物理干扰

指试样在蒸发和原子化过程中，由于其物理特性如黏度、表面张力、密度等变化引起的原子吸收强度下降的效应。

$$d_o = \frac{585}{v_a - v_s} \left[\frac{\gamma}{\rho} \right]^{0.5} + 597 \left[\frac{\eta}{(\gamma \rho)^{0.5}} \right]^{0.45} \left[1000 \frac{Q_L}{Q_g} \right]^{1.5}$$

消除物理干扰的方法：

- 1、配置相似组成的标准样品；**
- 2、采用标准加入法：**



二、化学干扰

液相或气相中被测原子与干扰物质间生成热力学稳定的化合物，影响原子化过程。

包括：

- 分子蒸发

待测元素形成易挥发卤化物和某些氧化物，在灰化温度下蒸发损失；

- 形成难离解的化合物（氧化物、炭化物、磷化物等）

- 氧化物

较难原子化的元素：

B、Ti、Zr、V、Mo、Ru、Ir、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、U

很难原子化的元素：

Os、Re、Nd、Ta、Hf、W

•炭化物

Be、B、Al、Ti、Zr、V、W、Si、U 稀土等形成难挥发炭化物

•磷化物 Ca_3PO_4 等

消除化学干扰的方法：

高温原子化

Ca_3PO_4

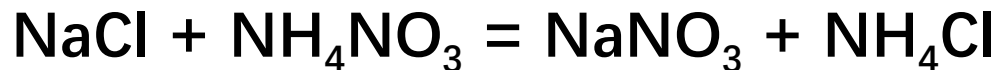
加入释放剂

La、Sr 释放 Ca_3PO_4

加入保护剂

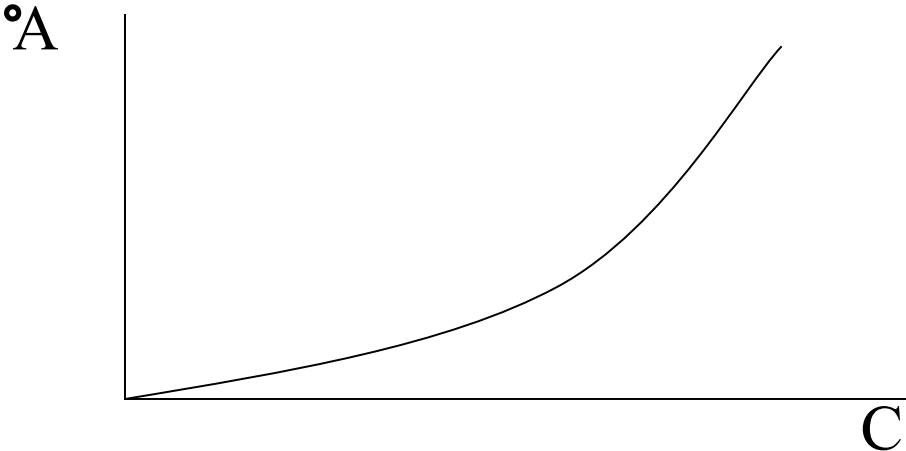
8- 羟基喹啉

加入基体改进剂



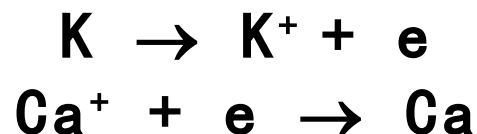
三、电离干扰

指高温电离而使基态原子数减少，引起原子吸收信号下降的现象。被测元素浓度越大，电离干扰越小。



消除办法：加入消电离剂。

消电离剂为碱金属元素。例如 Ca 测定在高温下产生电离现象，加入 KCl 可消除：



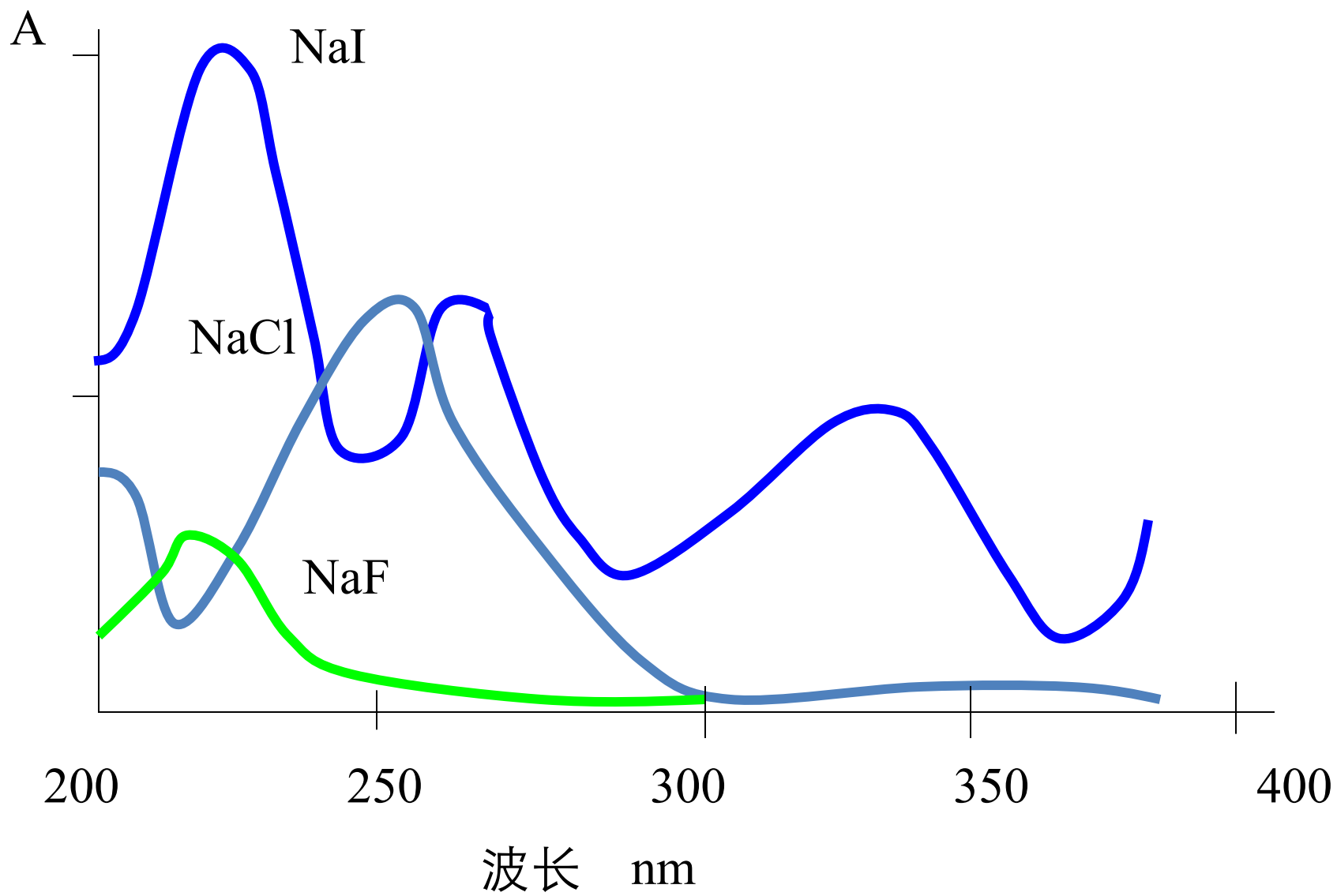
四、光谱干扰

{ 吸收线重叠
光谱通带内存在非吸收线
原子化器内直流发射干扰
背景吸收（分子吸收、光散射）

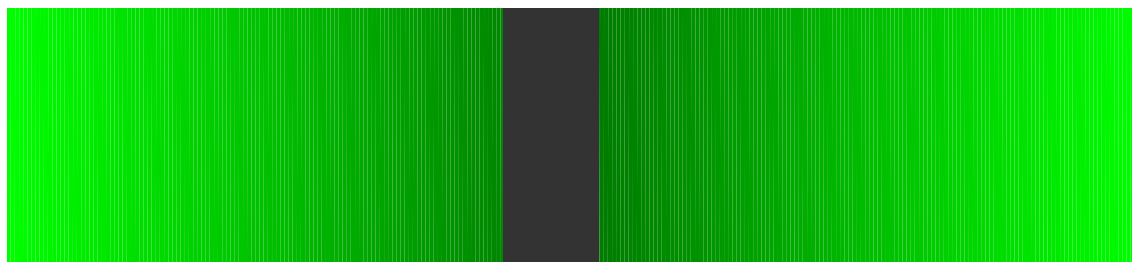
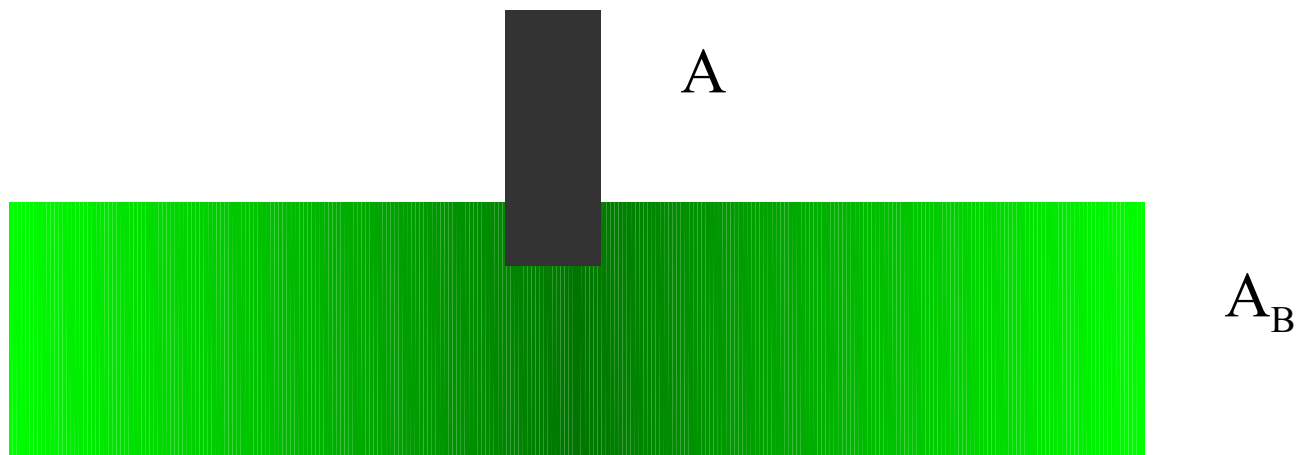
当采用锐线光源和交流调制技术时，前三种因素一般不予考虑，主要考虑分子吸收和光散射的影响，它们是形成光谱背景的主要因素。

光散射 -- 是由于原子化过程中产生的固体颗粒对光的散射造成的；

分子吸收 -- 是由于原子化过程中生成的氧化物及盐类对辐射的吸收造成的。



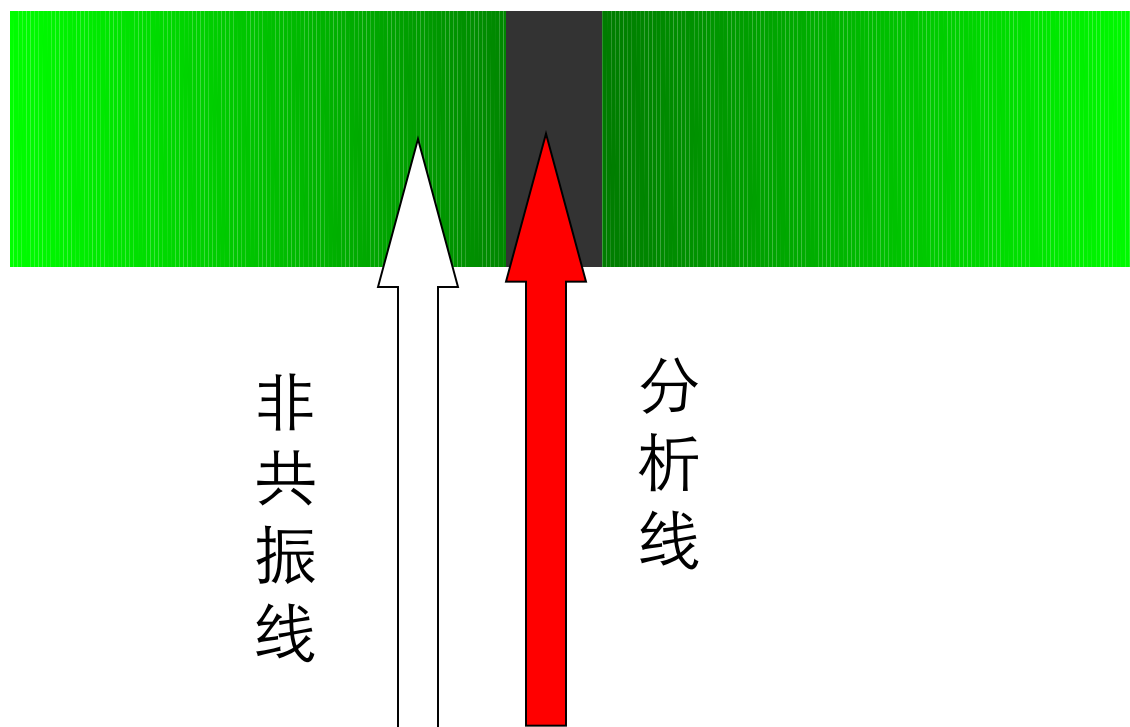
五、背景校正的方法



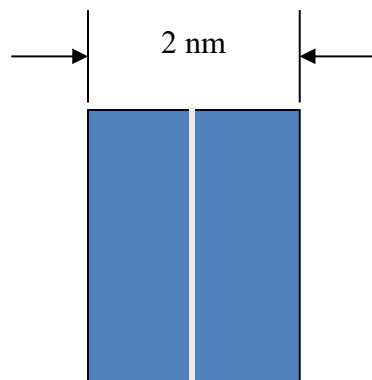
$$A_T = A + A_B$$

$$A = A_T - A_B$$

1、邻近非共振线校正法



2、氘灯扣除背景法



氘灯 $A_D = A_B$

空心阴极灯 $A_T = A + A_B$

净原子吸收 $A = A_T - A_D$

氙灯扣除背景光路图

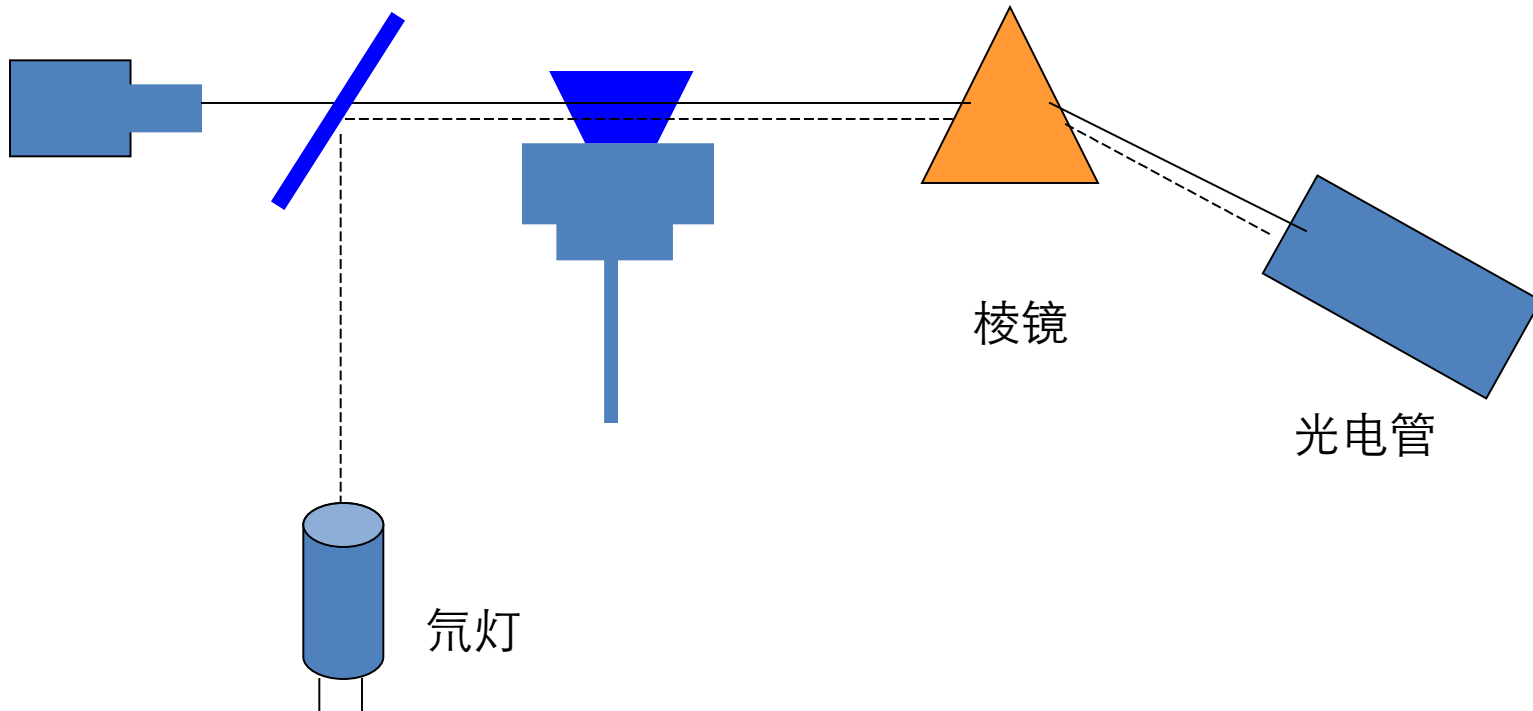
空心阴极灯

原子化器

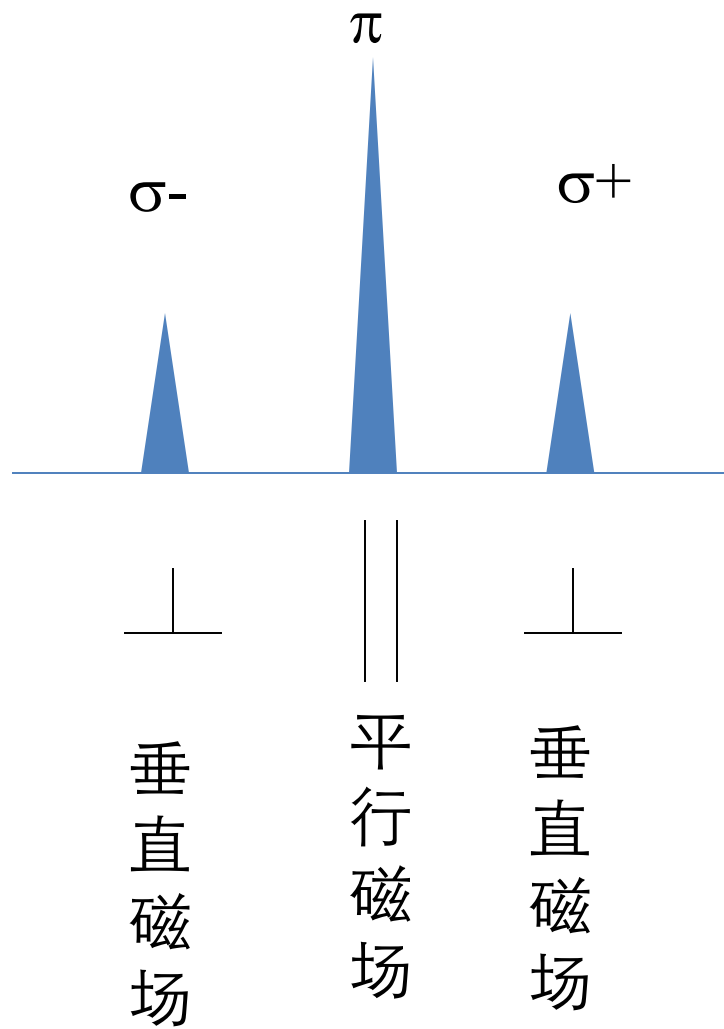
棱镜

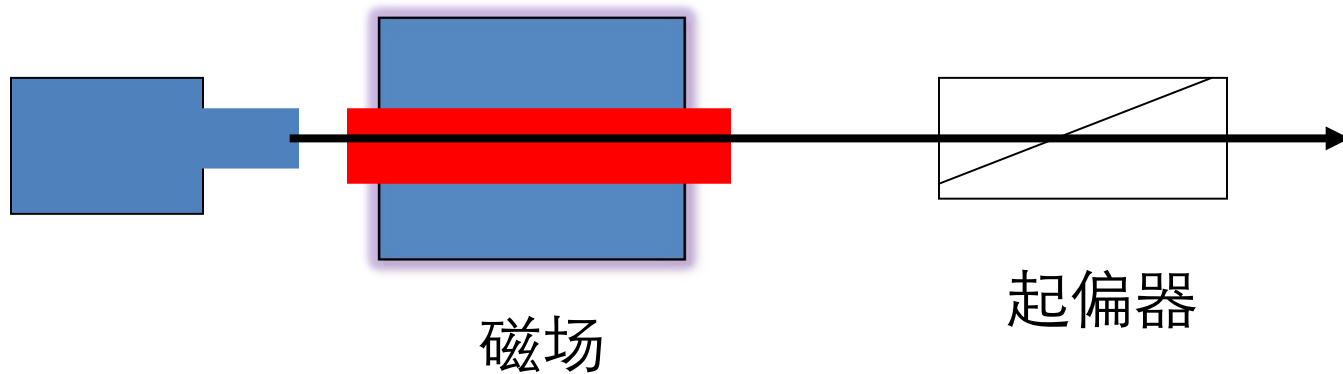
光电管

氙灯



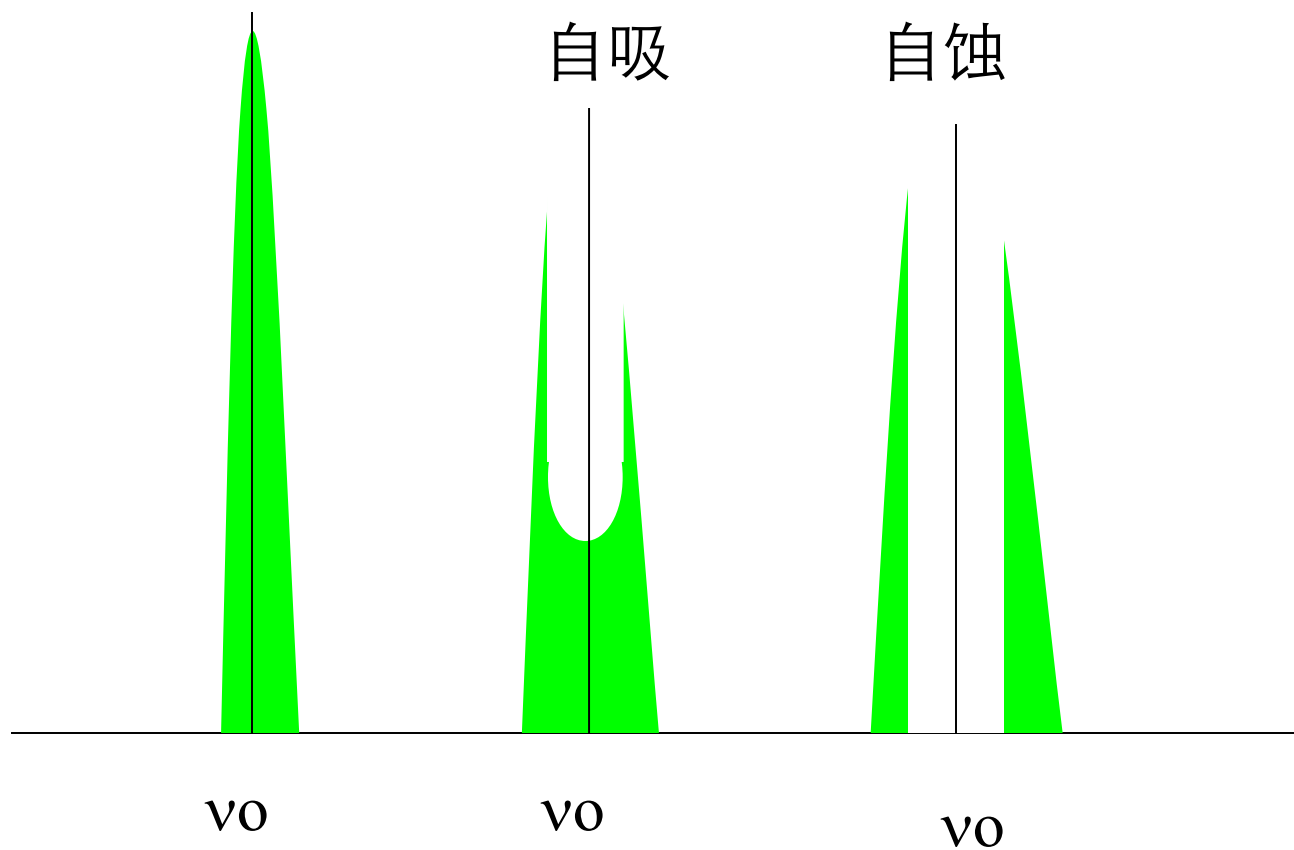
3、Zeeman 效应扣除背景法





讨论

是否可以利用自吸收效应扣除背景？



原子吸收光谱分析法小结：

仪器设计限制：

- 实现多元素同时测定
- 消除或减小背景干扰
- 实现连续分析

原理限制：

原子吸收的灵敏度从理论上不高：

$$A = \log I_0 / I \quad \text{当 } I_0 = 100; \quad I = 99 \quad (1\% \text{ 吸收})$$

$$A = 0.0044 \quad (\text{特征浓度或特征量})$$

发展了原子荧光法

第五节 原子荧光光谱分析法

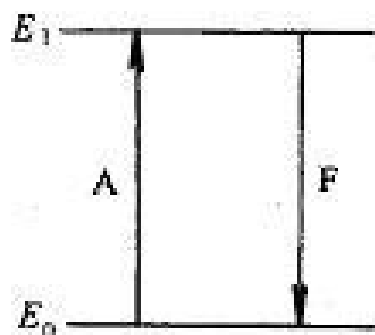
一、概述

通过测量原子荧光信号对样品中所含的元素进行分析的方法称为原子荧光分析法。

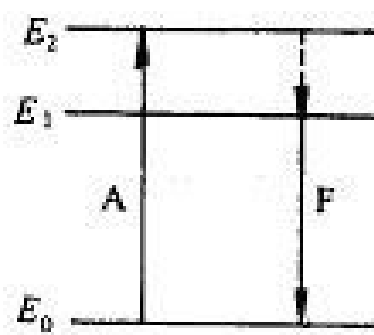


原子被激发后，如果以辐射方式去活化，由激发态回到基态，就伴随着共振原子荧光的产生；

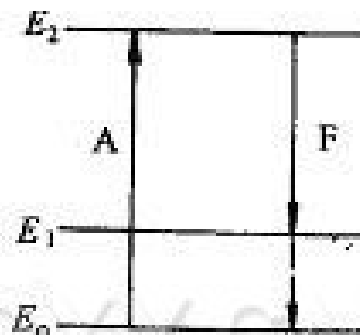
如果经中间能级而回到基态，则产生其他形式的非共振原子荧光。



共振荧光



阶梯线荧光



直线荧光

二、原子荧光法的定量基础

$$I_f \propto I_a$$

I_f — 荧光强度

I_a — 被吸收光的强度

或
$$I_f = \Phi I_a$$

Φ — 荧光量子产率

因为
$$\begin{aligned} I_a &= I_0 - I \\ &= I_0 - I_0 e^{-K'C} \\ &= I_0 (1 - e^{-K'C}) \end{aligned}$$

据

$$I_f = \Phi I_a$$
$$= \Phi I_0 (1 - e^{-K'C})$$

当 C 很小时

$$1 - e^{-K'C} \approx K'C$$

故

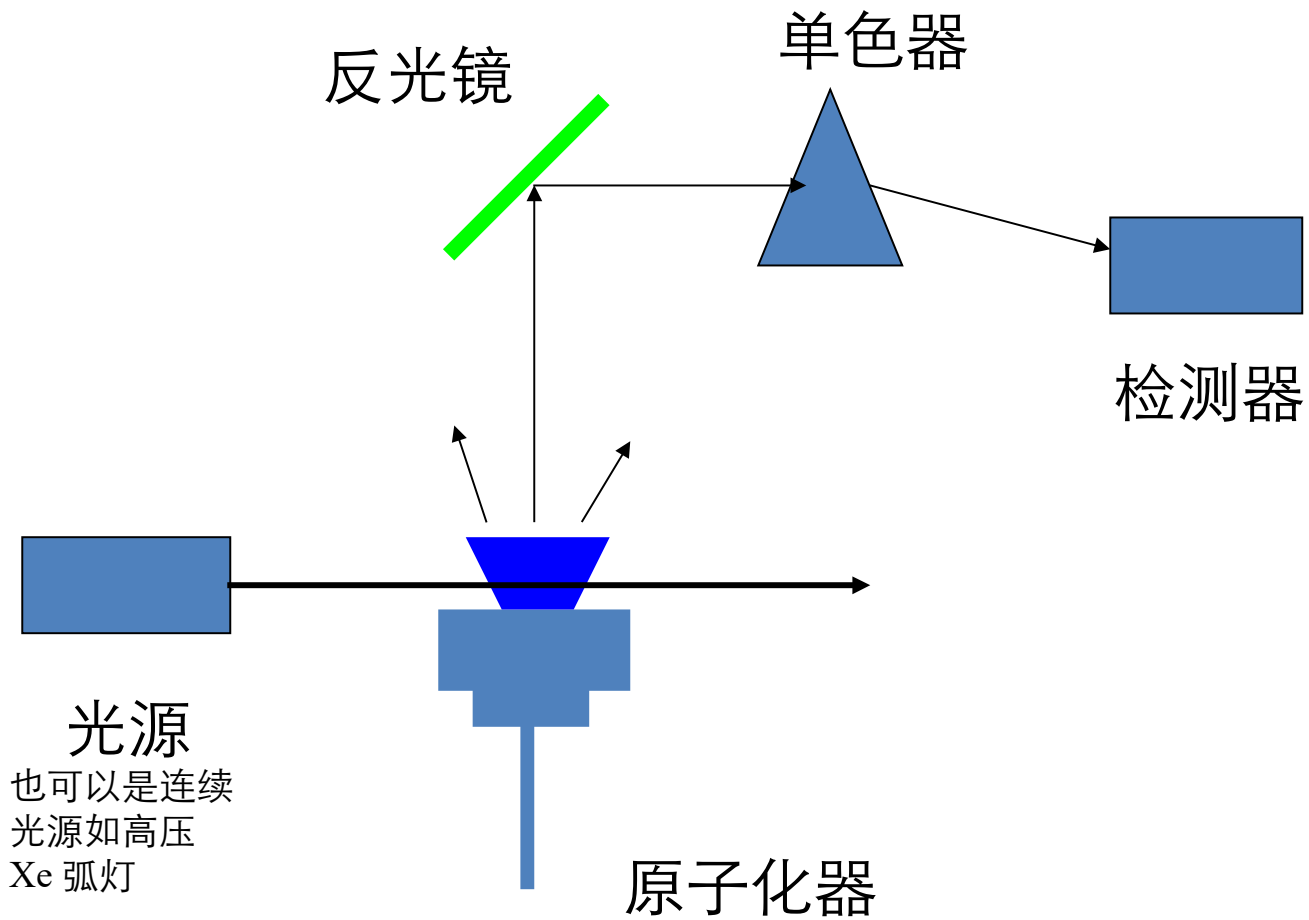
$$I_f = \Phi I_0 K'C$$

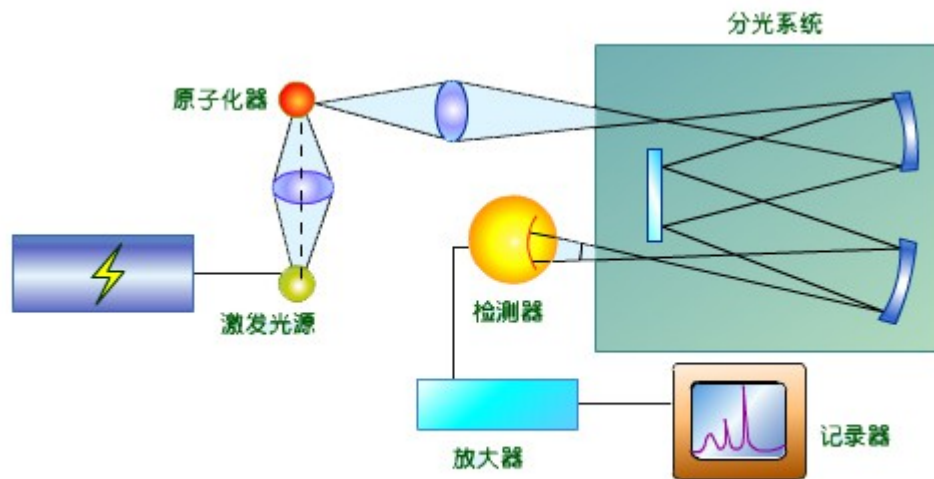
增加光源强度 I_0 可以提高原子荧光分析的灵敏度

思考题

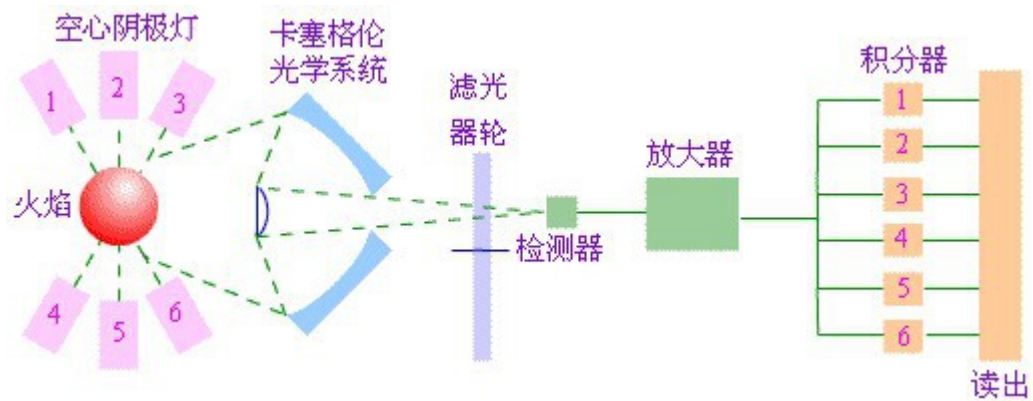
原子荧光法和原子吸收法在仪器上有何异同？

三、仪器





原子荧光仪结构图

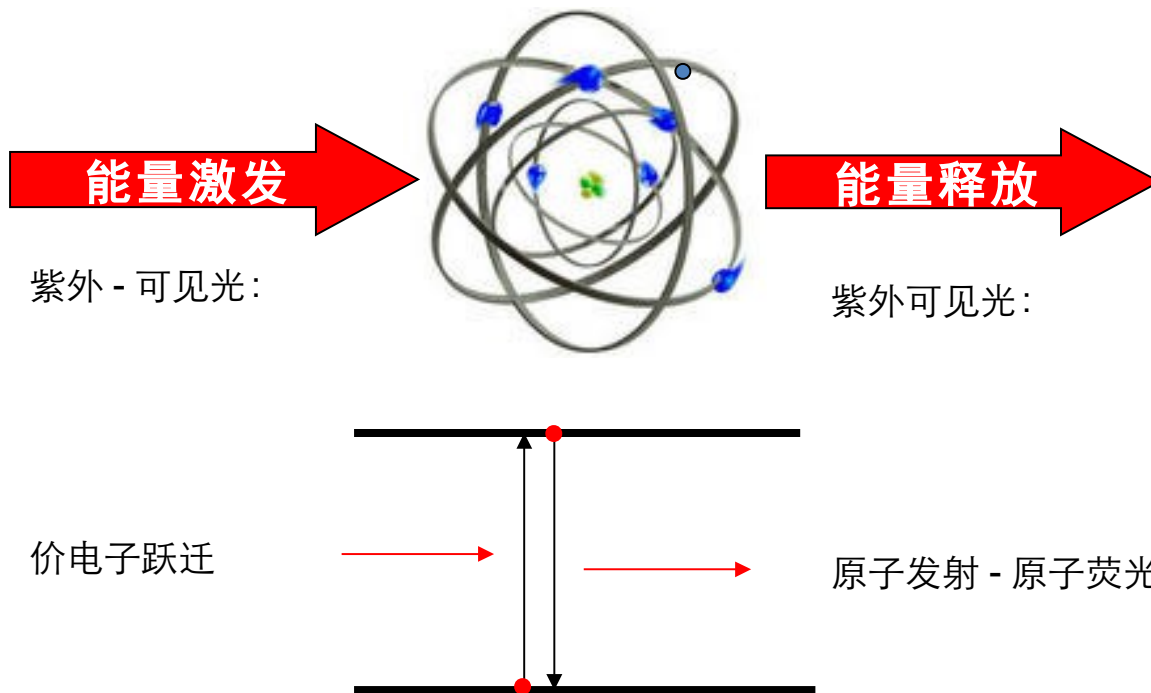
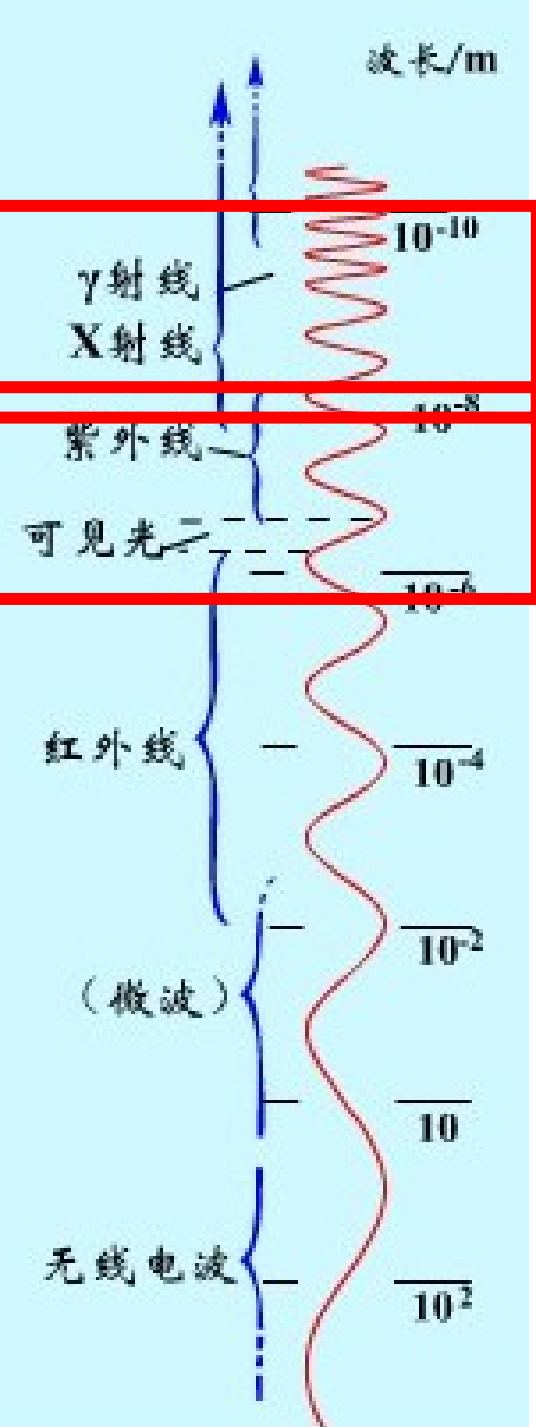


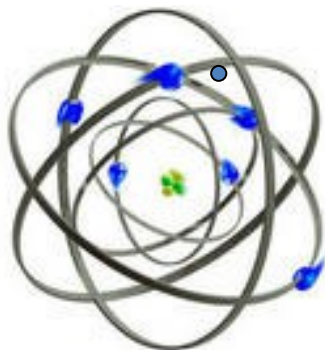
四、应用

原子荧光法的灵敏度较原子吸收法高，但没有原子吸收法应用广泛

目前主要用于 Hg, As, Sb, Sn, Pb, Ga, In, Tl 等元素分析。

讨论



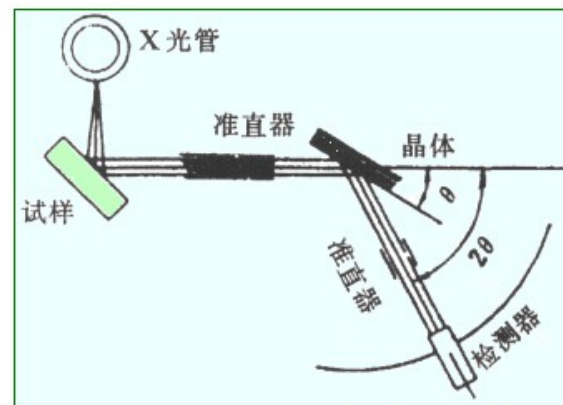
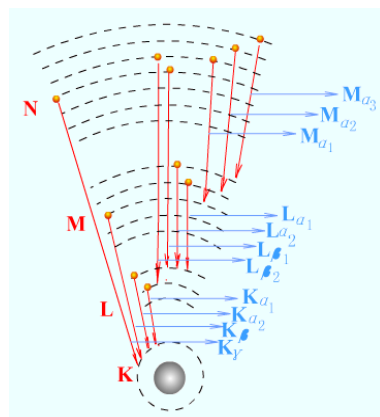


X- 射线：内层电子跃迁

X- 射线：x- 射线荧光

电子打出：x- 射线光电子能谱

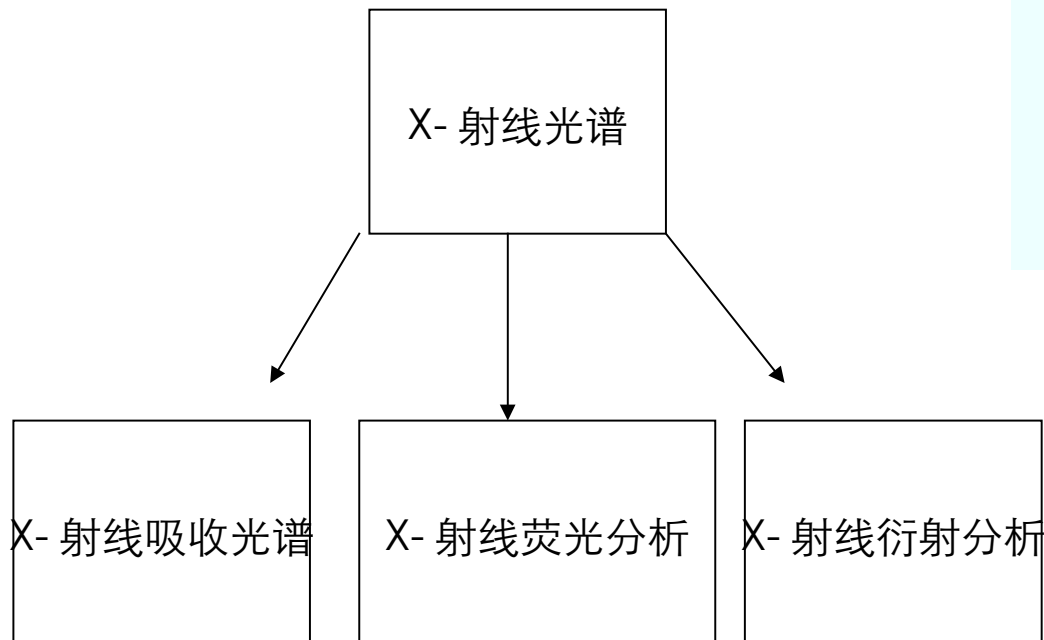
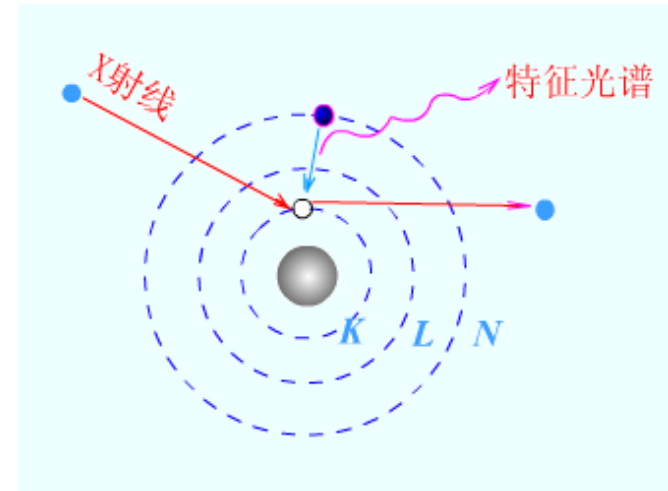
- X- 射线的能量使内层电子激发，它与价电子跃迁的原子发射和荧光光谱有何异同？
 - 不同元素原子结构不同，谱线特征不同
 - 激发态原子数目不同，强度不同
 - 一个原子有多个壳层（主量子数 n ），发射不同波长谱线
 - X- 射线穿透力强，能直接做固体样品
 - 高能量 X- 射线能将电子打出，也可测量电子能量确定元素成分。但电子穿透力弱，只能给出材料表面信息。



波长色散型 X 射线荧光光谱仪

第 6 节 X- 射线荧光与衍射分析简介

X- 射线：波长 $0.001 \sim 50\text{nm}$

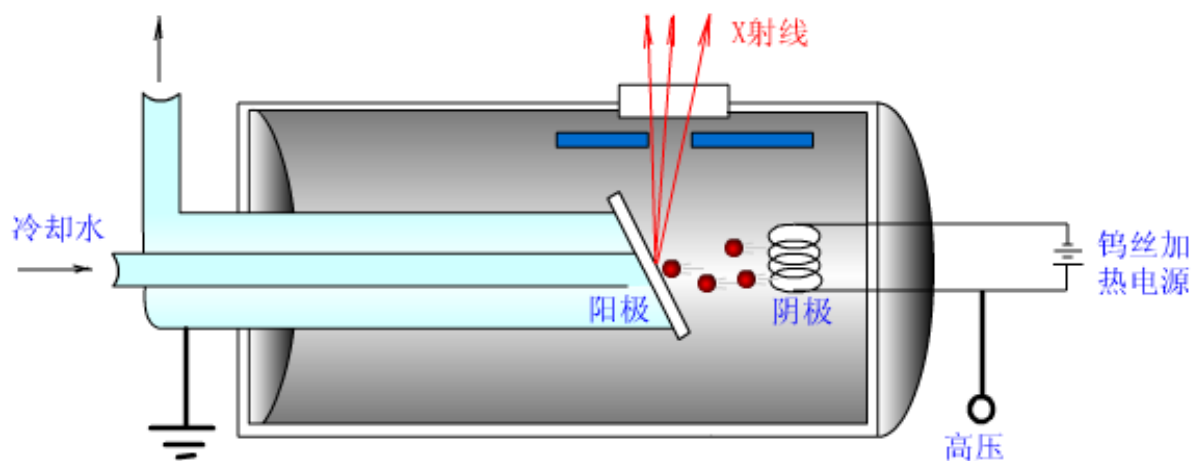


一、X-射线荧光分析

1. 理论基础

(1) X射线的产生

高速电子撞击阳极 (Cu、Cr 等重金属) 使阳极元素的内层电子激发；产生 X 射线辐射；热能 (99%) + X 射线 (1%)



X射线管结构示意图

(2) 跃迁定则

$$\Delta n=1,2,3,$$

α 线系, β 线系, γ 线系;

$L \rightarrow K$ 层 K_α ; $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$

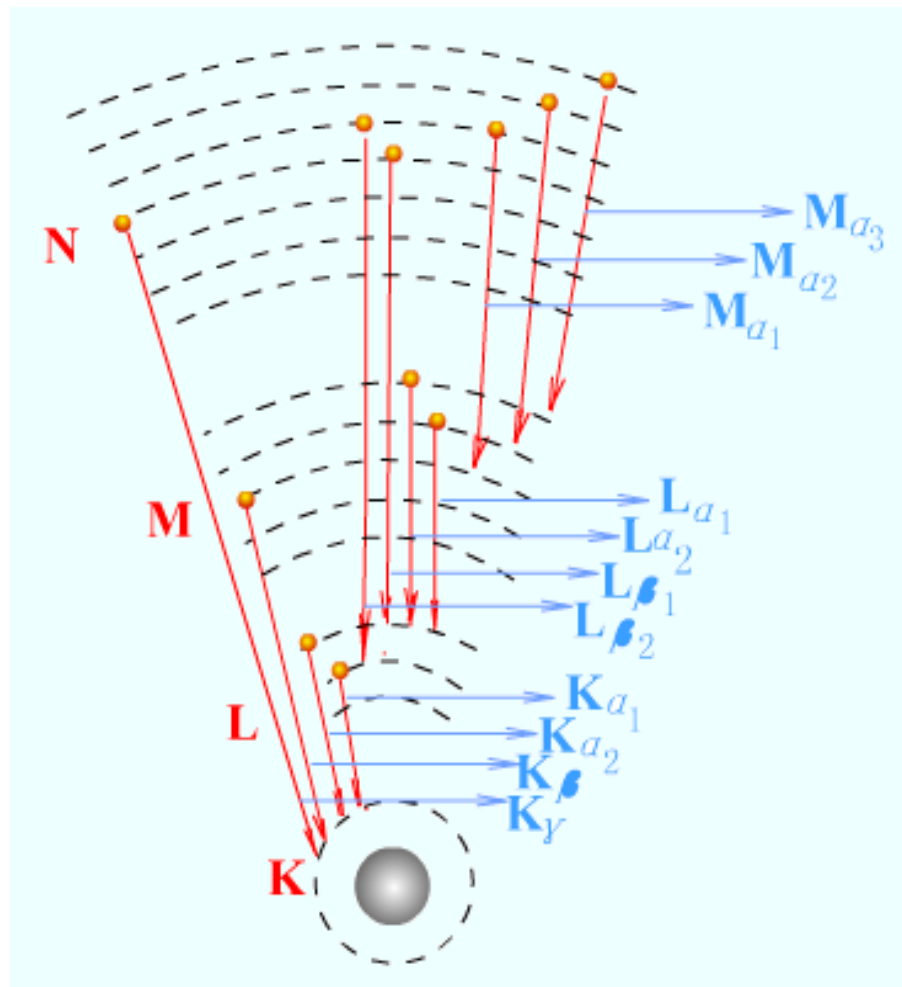
$M \rightarrow K$ 层 K_β ; $K_{\beta 1}$ 、 $K_{\beta 2}$

$N \rightarrow K$ 层 K_γ ; $K_{\gamma 1}$ 、 $K_{\gamma 2}$

$M \rightarrow L$ 层 L_α ; $L_{\alpha 1}$ 、 $L_{\alpha 2}$

$N \rightarrow L$ 层 L_β ; $L_{\beta 1}$ 、 $L_{\beta 2}$

$N \rightarrow M$ 层 M_α ; $M_{\alpha 1}$ 、 $M_{\alpha 2}$



(3) X 射线荧光光谱

特征谱线的频率：

$$\nu_{n_1 \rightarrow n_2} = \frac{E_{n_1} - E_{n_2}}{h} = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$R=1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, Rydberg 常数;
 σ 核外电子对核电荷的屏蔽常数;
 n 电子壳层数; c 光速; Z 原子序数;

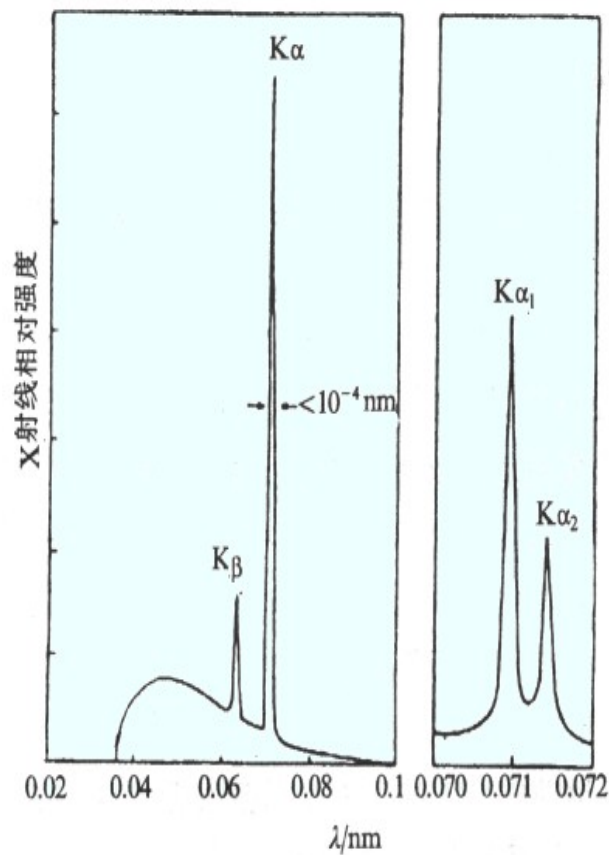


图 铜的特征谱线

(4) Moseley 定律 (摩斯利定律)

元素的荧光 X 射线的波长 (λ) 随元素的原子序数 (Z) 增加, 有规律地向短波方向移动。

$$\left(\frac{1}{\lambda} \right)^{1/2} = K(Z - S)$$

K , S 常数, 随谱系 (L , K , M , N) 而定。

定性分析的数学基础;

测定试样的 X 射线荧光光谱, 确定各峰代表的元素。

2、X 射线荧光光谱仪

波长色散型：晶体分光

能量色散型：高分辨半导体探测器分光

(1) 波长色散型 X 射线荧光光谱仪

四部分：X 光源；分光晶体

；

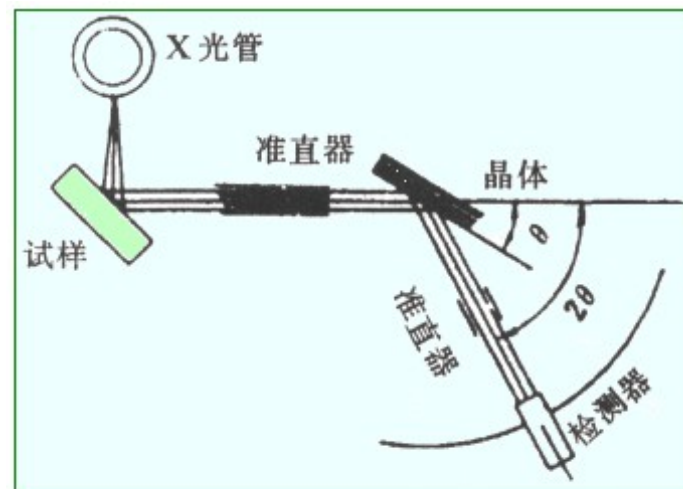
检测器；记录显示

；

按 Bragg 方程进行色散；

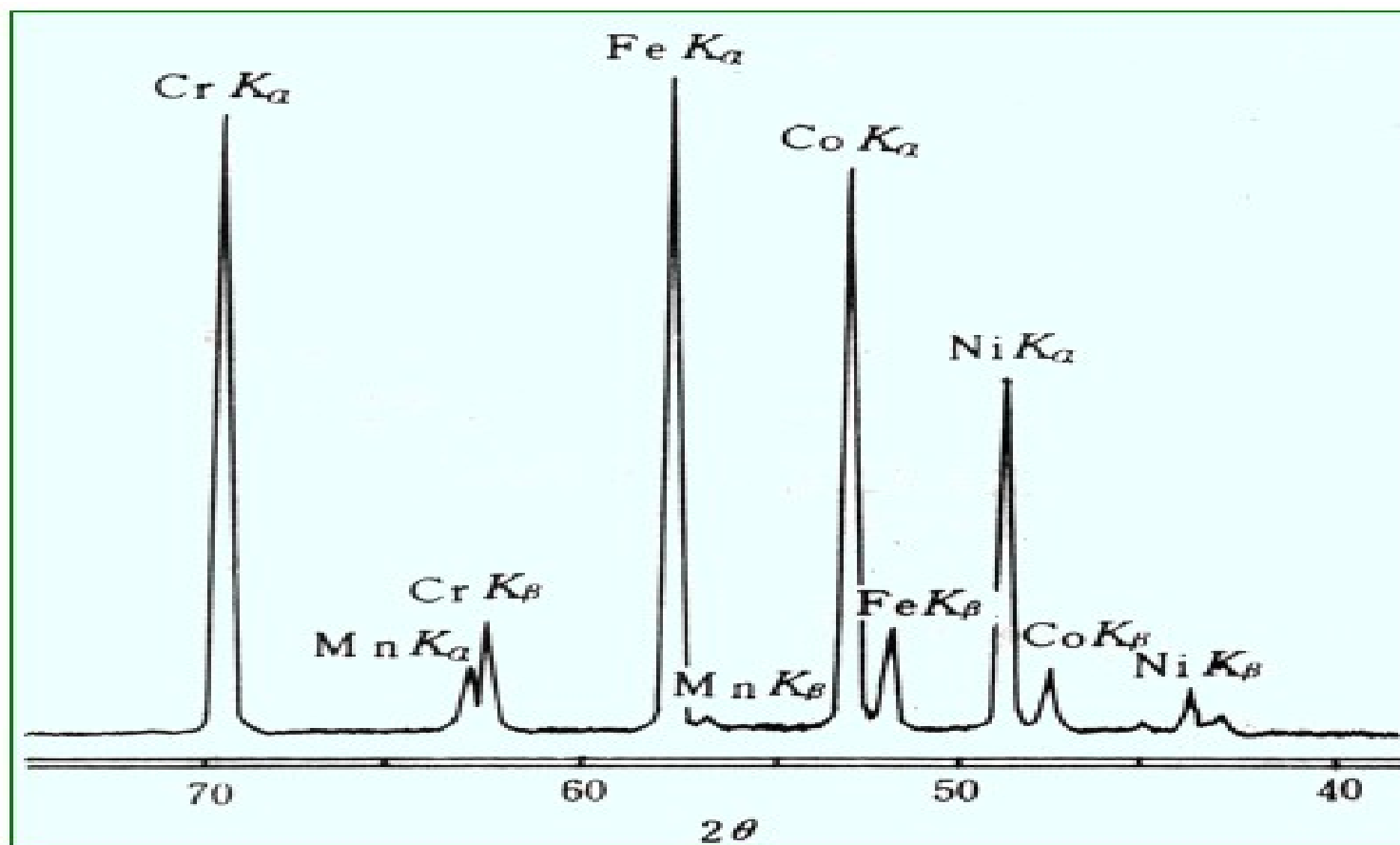
测量第一级光谱 $n = 1$ ；

检测器角度 2θ ；



波长色散型 X 射线荧光光谱仪

晶体分光型 X 射线荧光光谱仪扫描图



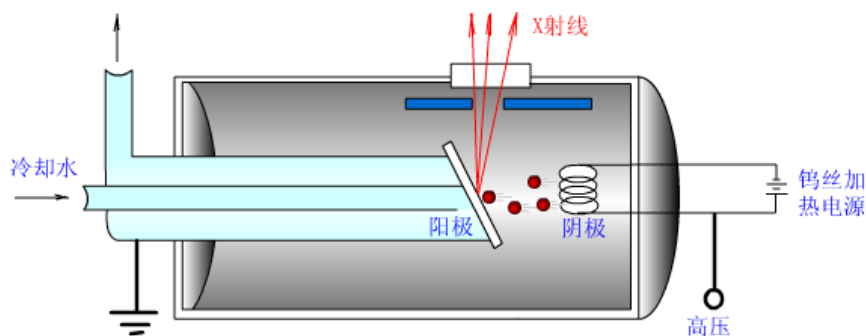
不锈钢的X 荧光光谱图

X 射线管 (光源)

分析重元素：钨靶

分析轻元素：铬靶

靶材的原子序数越大，X 光管压越高，连续谱强度越大。



X射线管结构示意图

表 各种靶材适合的分析元素范围

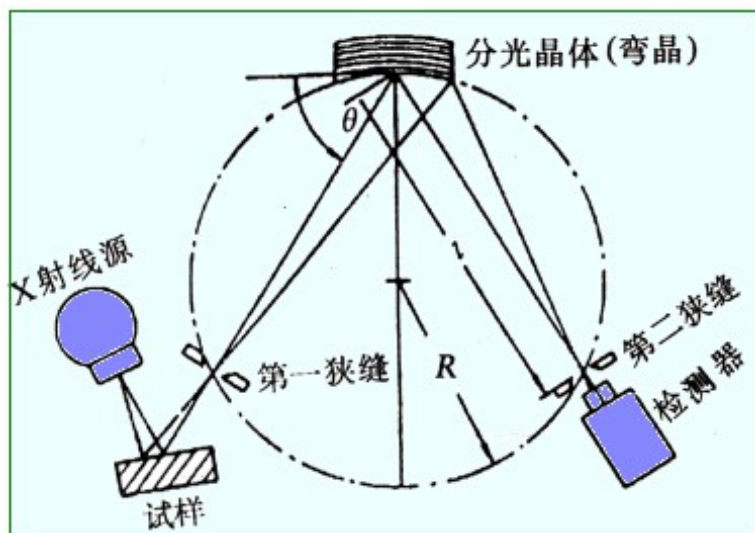
靶 材	分 析 元 素 范 围	使 用 谱 线
W	<32-Ge	K
	<77-Ir	L
Mo	32-Ge ~ 41-Nb	K
	76-Os ~ 92-U	L
Pt	同 W 靶	
Au	72-Hf ~ 77-Zr	L
Cr	<23-V 或 22-Ti	K
	<58-Ce	L
Rh, Ag	<17-Cl 或 16-S	K
W ~ Cr	W > 22-Ti 或 23-V	
	Cr 轻元素	

晶体分光器

晶体色散作用； $\lambda = 2d\sin\theta$

平面晶体分光器

弯面晶体分光器



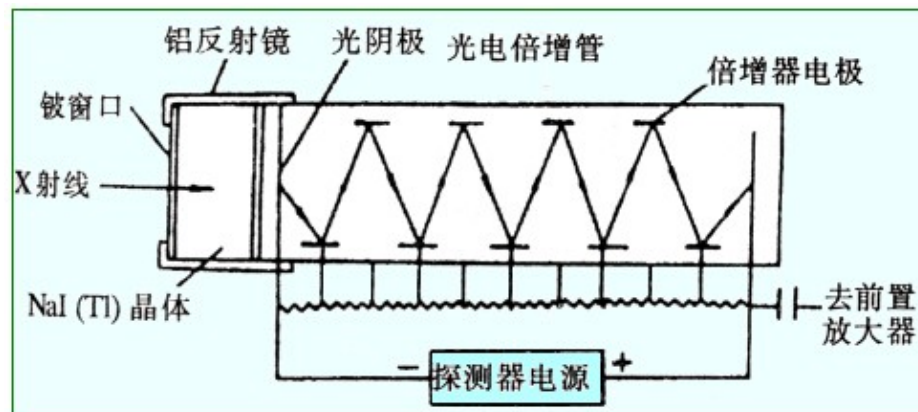
弯面晶体 X 射线荧光仪示意图

表 常用的分析晶体

名 称	$2d/\text{nm}$	测定元素
LiF (422)	0.1652	87-Fr ~ 29-Cu
LiF (420)	0.180	84-Po ~ 28-Ni
LiF (200)	0.4027	58-Ce ~ 19-K
ADP (112) (磷酸二氢铵)	0.614	48-Cd ~ 16-S
Ge	0.6532	46-Pd ~ 15-P
PET (002) (异戊四醇)	0.8742	40-Zr ~ 13-Al
EDDT (020) (右旋-酒石酸乙二胺)	0.8808	41-Nb ~ 13-Al
LOD (硬脂酸铅)	10.04	12-Mg ~ 5-B

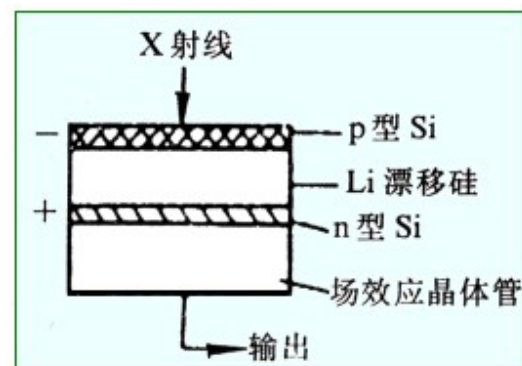
检测器

闪烁计数器：



闪烁计数器

半导体计数器：



半导体计数器

(2) 能量色散型 X 射线荧光光谱仪

采用半导体检测器；多道脉冲分析器 (1000 多道)；

直接测量试样产生的 X 射线能量；

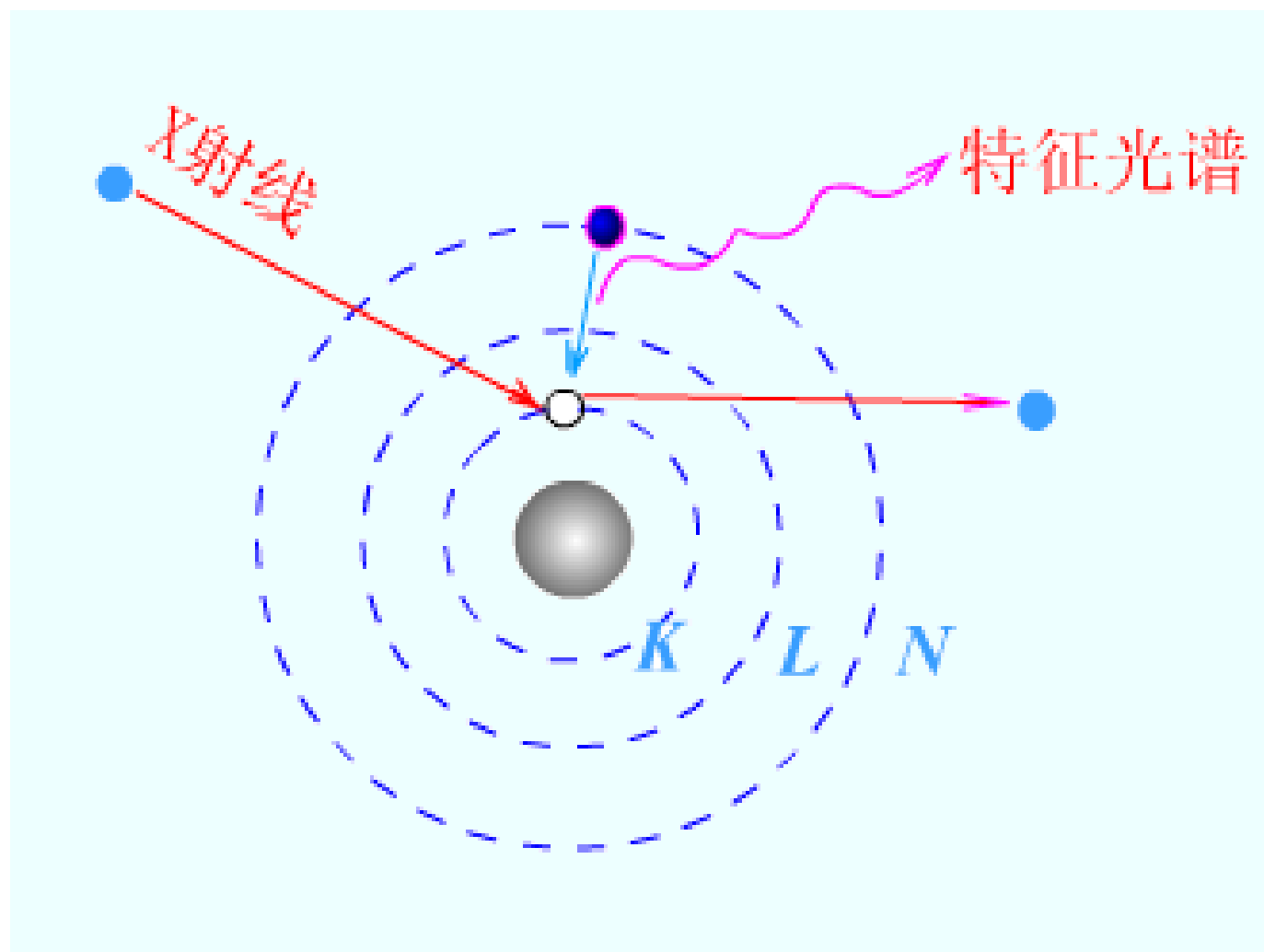
无分光系统，仪器紧凑，灵敏度高出 2 ~ 3 个数量级；

无高次衍射干扰；

同时测定多种元素；

适合现场快速分析；





3. 应用

A. 定性分析

波长与元素序数间的关系；特征谱线；

查表：谱线— 2θ 表；

例：以 LiF(200) 作为分光晶体，在 $2\theta=44.59$ 处有一强峰，谱线— 2θ 表显示为：Ir($K\alpha$)，故试样中含 Ir；

- 每种元素具有一系列波长、强度比确定的谱线；

Mo(Z42) 的 K 系谱线 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 、 $K\beta_1$ 、 $K\beta_2$ 、 $K\beta_3$

强度比 100、50、14、5、7

- 不同元素的同名谱线，其波长随原子序数增加而减小

Fe(Z=26) Cu(Z=29) Ag(Z=49)

$K\alpha_1$: 1.936 1.540 0.559 埃 (A)

B. 定量分析

谱线强度与含量成正比；

(1) 标准曲线法

(2) 增量法

(3) 内标法

(3) 应用

可测原子序数 5-92 的元素，可多元素同时测定；

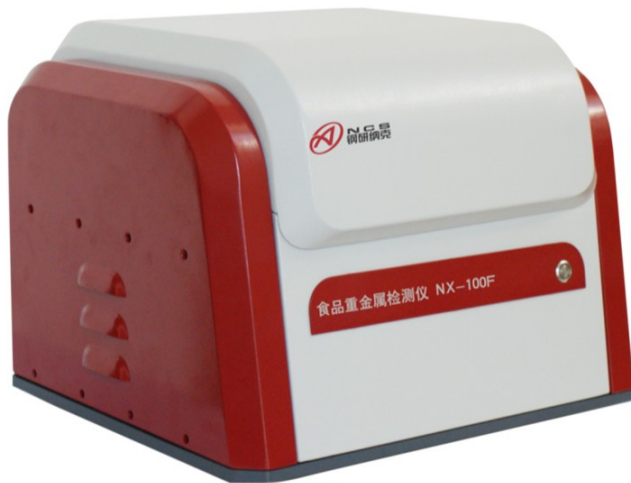
特点：

(1) 特征性强，内层电子跃迁，谱线简单

(2) 无损分析方法，各种形状试样

(3) 线性范围广

缺点：灵敏度低 ($>0.0X\%$) ；



钢研纳克率先攻克“镉”大米快速检测技术

来源：钢研纳克 时间：2014-03-11 【字号：大 中 小】

据报道，我国稻谷中存在重金属“镉”污染的情况，消息经由媒体报道后，引起民众的恐慌。然而对于镉大米的传统检测方法较为复杂、周期长，且受到空间、环境及人员技术水平的制约，实验过程中溶解样品的化学试剂容易造成环境污染。为保证人民健康及稻谷的快速收储，快速、便携、环保的食品重金属镉检测方法及仪器的开发显得迫在眉睫。

钢研纳克检测技术有限公司依托多年积累，开展稻谷中重金属快速检测方法研究及设备研制。研发团队经过两年的科技攻关、进行了数十次仪器配置优化及数千次对比实验，成功实现了利用 X 射线荧光光谱法对大米重金属镉的测定，在国内率先推出商品化仪器。该仪器最大特点是无需前处理，分析结果代表性好、环境友好、零耗材。3 分钟内可实现大米等食品中镉含量是否超标的快速筛查，25 分钟内可完成镉含量的精确测定，对环境无任何特殊要求。该分析仪器及分析方法已申报发明专利，专利申请号：201410083219.2

该仪器将成熟的 X 射线荧光分析技术与食品重金属检测进行了完美结合，目前含镉超标大米和镉超标大米

的检测已经进行。同时，该仪器还可应用于小麦、玉米、茶叶、蔬菜、等样品中重金属的快速检测。

1. X 射线管，无需水冷
2. 高精度高压电源
3. 高效率探测器（SDD），无需液氮冷却
4. 无损光路设计
5. 专用样品杯
6. 电源：220VAC±10% 50/60Hz、1.5A
7. 尺寸：550W×330D×440H（mm）
8. 重量：35kg

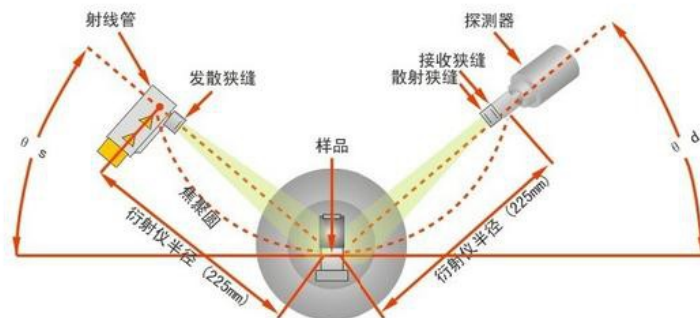
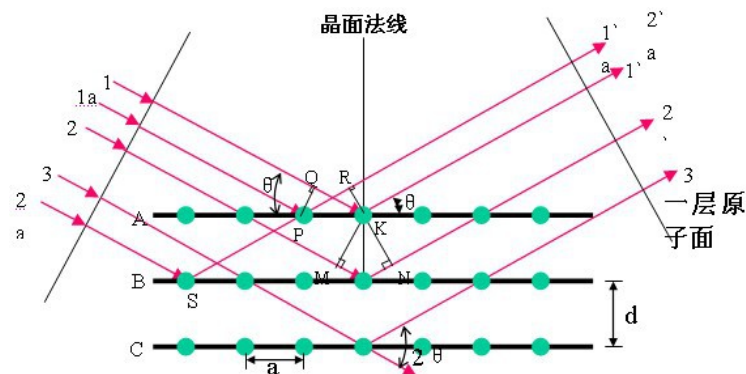
二. X 射线衍射分析 (X-ray diffraction , 简称 XR D) ,

1. 概述

X 射线衍射分析是利用晶体对 X 射线的衍射特性对物质内部原子的空间分布和结构状态进行分析的方法。



将具有一定波长的 X 射线照射到结晶性物质上时, X 射线因在结晶内遇到规则排列的原子或离子而发生散射, 散射的 X 射线在某些方向上相位得到加强, 从而显示与结晶结构相对应的特有的衍射现象。



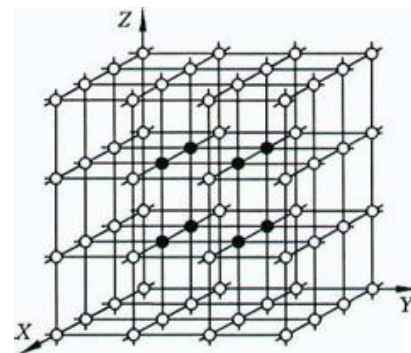
$\theta - \theta$ 测角仪的几何光学图

2. 理论

(1) Bragg 衍射方程

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

光程差为 λ 的整数倍时相互加强



(2) Bragg 衍射方程的作用

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

$|\sin\theta| \leq 1$; 当 $n = 1$ 时, $\lambda / 2d = |\sin\theta| \leq 1$,

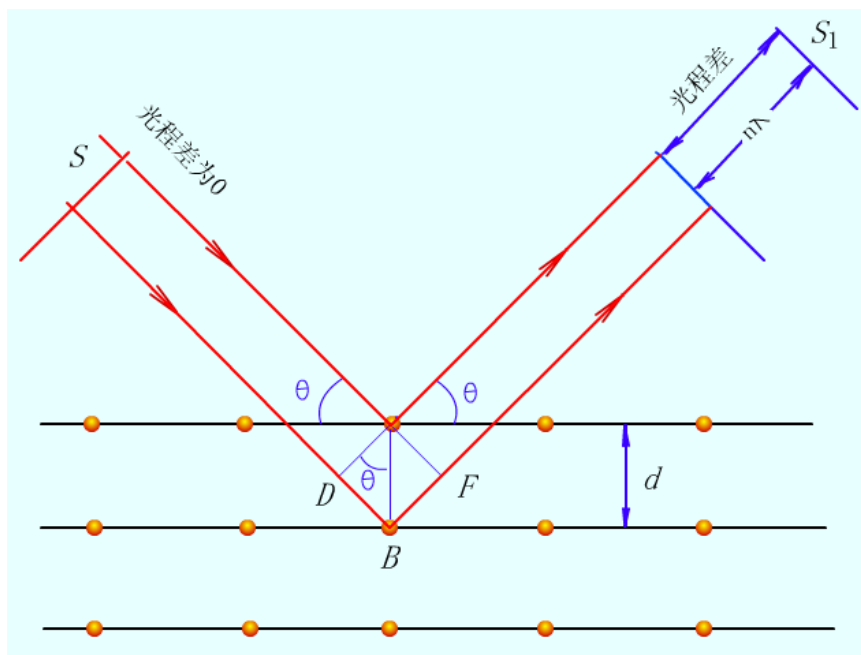
即 $\lambda \leq 2d$;

只有当入射 X 射线的波长 $\lambda \leq 2$ 倍晶面间距时, 才能产生衍射



Bragg 衍射方程重要作用：

- (1) 已知 λ ，测 θ 角，计算 d ；
- (2) 已知 d 的晶体，测 θ 角，得到特征辐射波长 λ ，确定元素。



2、X 射线衍射仪

(1) 多晶粉末衍射分析

在入射 X 光的作用下，原子中的电子构成多个 X 辐射源，以球面波向空间发射形成干涉光；

强度与原子类型、晶胞内原子位置有关；

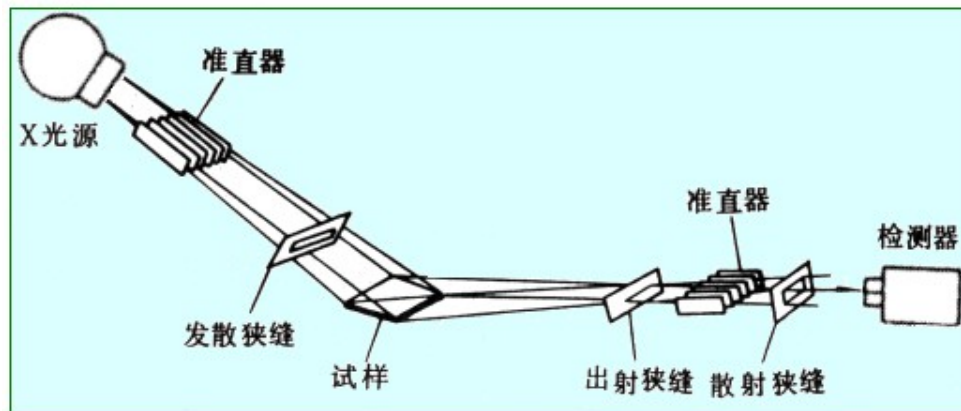
衍射图：晶体化合物的“指纹”；

多晶粉末衍射法：测定立方晶系的晶体结构；

单色 X 射线源

样品台

检测器



旋转阳极X 射线衍射仪

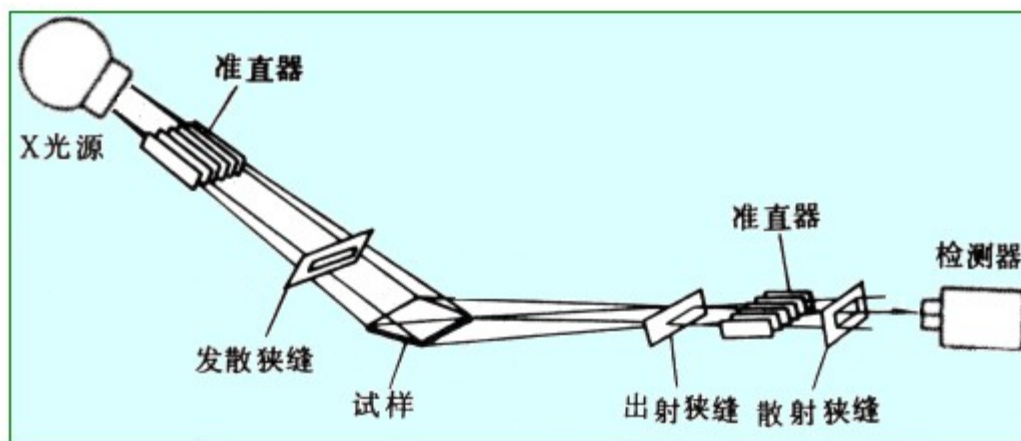
仪器特点

X 射线衍射仪与 X 射线荧光仪相似；主要区别：

(A) 单色 X 射线源；

(B) 不需要分光晶体；

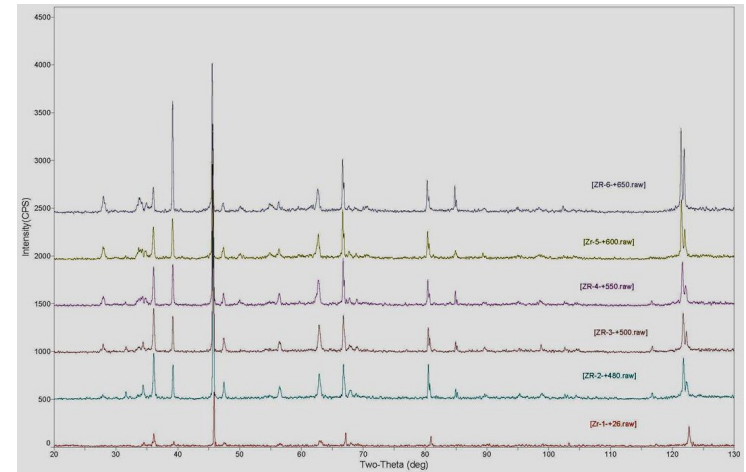
试样本身为衍射晶体，试样平面旋转；光源以不同 θ 角对试样进行扫描；



旋转阳极X 射线衍射仪

多晶粉末衍射

粉末衍射法研究的对象不是单晶，而是许多随机取向的小晶体的总和。每一种粉末混合晶体的图谱，几乎同人的指纹一样，其衍射强度和波长都有特征规律。依据上述指纹图谱，可以进行物相鉴定，在各种材料的定性和定量分析中有意义。



粉末衍射的原理是：

当 X- 射线射入晶体后，在晶体内部产生周期性变化的电磁场，迫使晶体内部原子中的电子发生能级跃迁，以球面波方式向各方向发射频率相同的电磁波。虽然入射 X 射线按照一定方向射入晶体，但和晶体作用后，发射谱线朝向各个方向，按照布拉格方程，产生衍射现象。

实际对粉末样品测量时，以测得的 X- 射线强度（ I ）与最强衍射峰强度（ I_0 ）的比值（ I/I_0 ）为纵坐标，以 2θ 为横坐标，可得到样品的晶型、结晶度、晶体状态以及有无混晶等信息。

（ I/I_0 ）为纵坐标，以 2θ 为横坐标，可得到样品的晶型、结晶度、晶体状态以及有无混晶等信息。

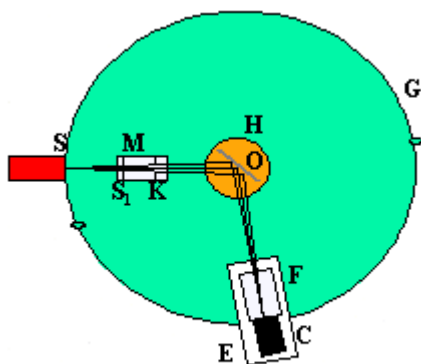
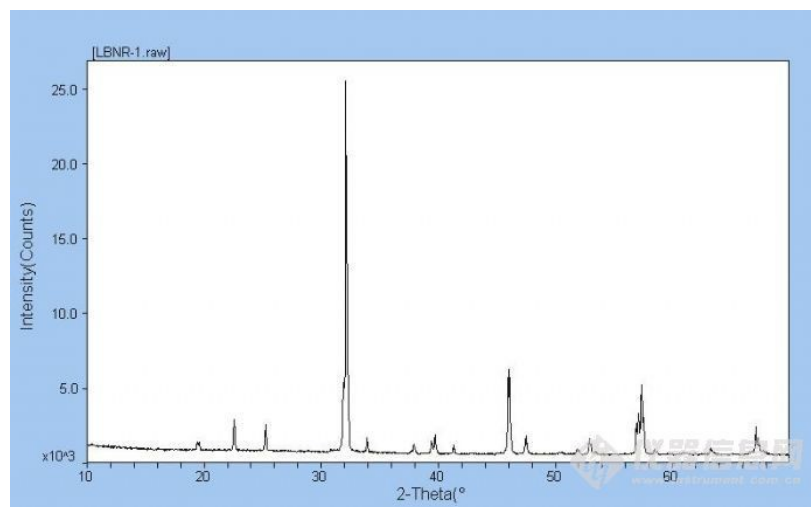


图1: X射线粉末衍射仪结构示意图



由光源狭缝 S 、样品台轴心 O 和接收狭缝 F 确定的聚焦圆半径不断改变。但在样品一定深度范围内总是存在与聚焦圆吻合的弧面，由于“同一圆周上的同弧圆周角相等”，组成多晶样品的各小晶粒中，凡处于与聚焦圆吻合的弧面上的、满足衍射矢量方程的同名衍射晶面极其等同晶面所产生的衍射线都将在 F 处聚焦，并因此形成衍射线强峰。

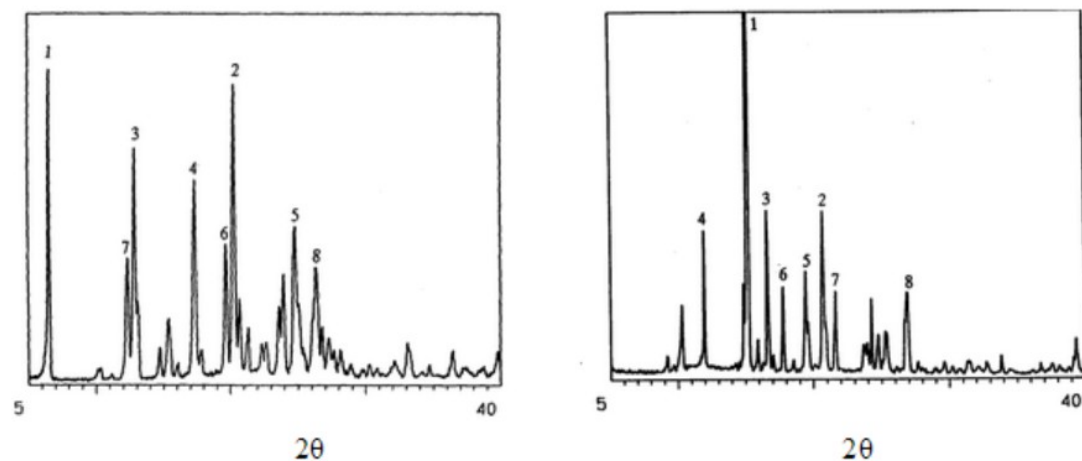


图 5-3 尼莫地平 χ -射线衍射图谱

例：尼莫地平（nimodipine, NMD）的两种多晶型分别为 NMD I 与 NMD II，其粉末 χ -射线衍射测定如下：工作条件：Cu-K α 靶， $\lambda=0.154\text{nm}$ 石墨单色器衍射束单色比，高压 50KV，管流 1000A，放大倍数 6，扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ ，NMD I、NMD II 的衍射结果、相对强度见图 5-3、表 5-1。

表 5-1 尼莫地平多晶型的 χ -射线衍射峰数据

多晶型		衍射峰位置与强度							
		1	2	3	4	5	6	7	8
NMD(I)	2 θ	6.525	20.248	12.841	17.342	24.755	19.660	12.305	26.316
	I/I ₀ (%)	100.0	84.10	67.10	57.40	44.70	38.10	36.40	32.20
NMD(II)	2 θ	15.206	20.463	16.668	11.923	19.389	17.734	21.638	26.870
	I/I ₀ (%)	100.0	13.80	13.80	12.10	8.60	7.30	7.10	6.90

(2) 单晶衍射分析

仪器：计算机化

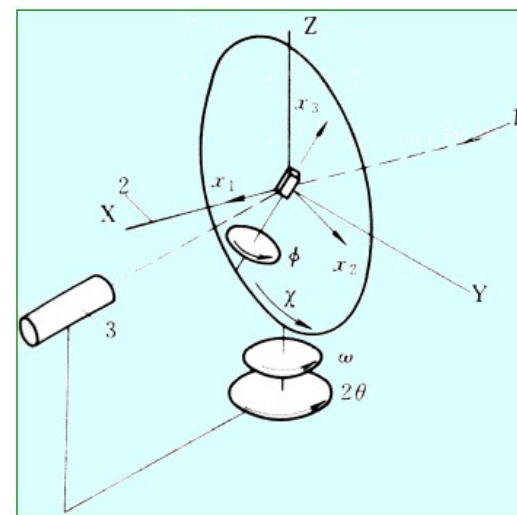
单晶 X 射线四圆衍射仪

四圆： ϕ 、 χ 、 ω 、 2θ

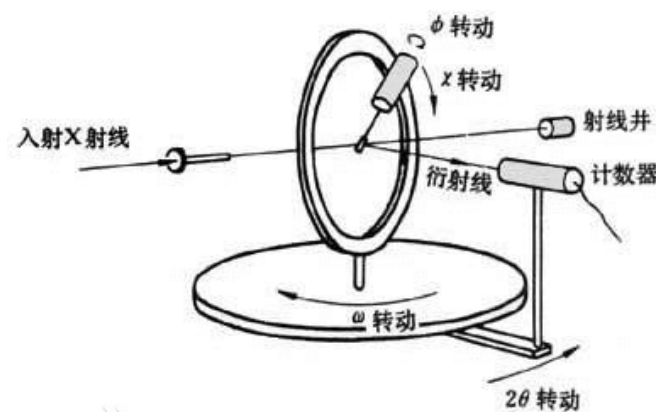
ϕ 圆：围绕安置晶体的轴旋转的圆；

χ 圆：安装测角头的垂直圆，测角头可在此圆上运动；

ω 圆：使垂直圆绕垂直轴转动的圆即晶体绕垂直轴转动的圆；



Siemens 公司四圆测角仪示意图
1—入射 X 线束；2—衍射 X 线束；3—检测器

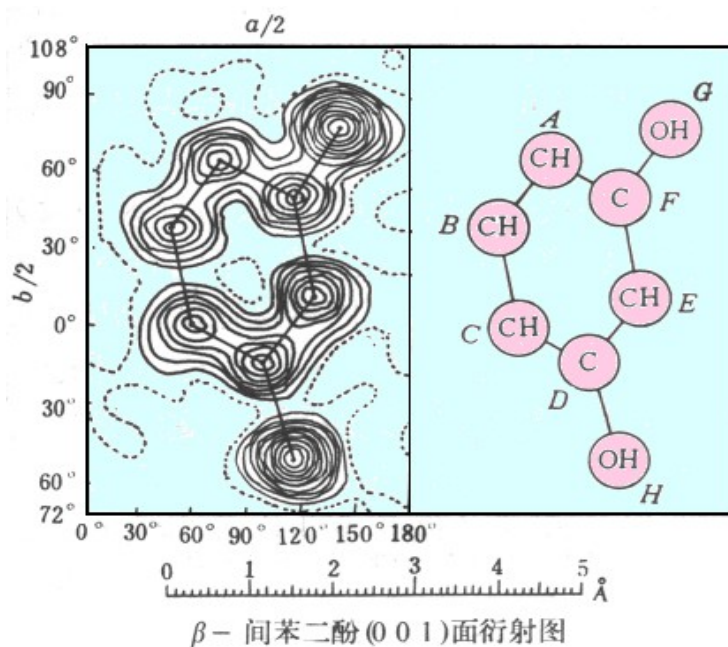


Baidu

图 4 四圆衍射仪示意图

3、应用

能提供晶体内部三维空间的电子云密度分布，晶体中分子的立体构型、构像、化学键类型，键长、键角、分子间距离，配合物配位等。



同步辐射光源



第七节 电子能谱简介

一、概述

光电子或俄歇电子，在逸出的路径上自由程很短，实际能探测的信息深度只有表面几个至十几个原子层，光电子能谱通常用来作为表面分析的方法。

X-射线

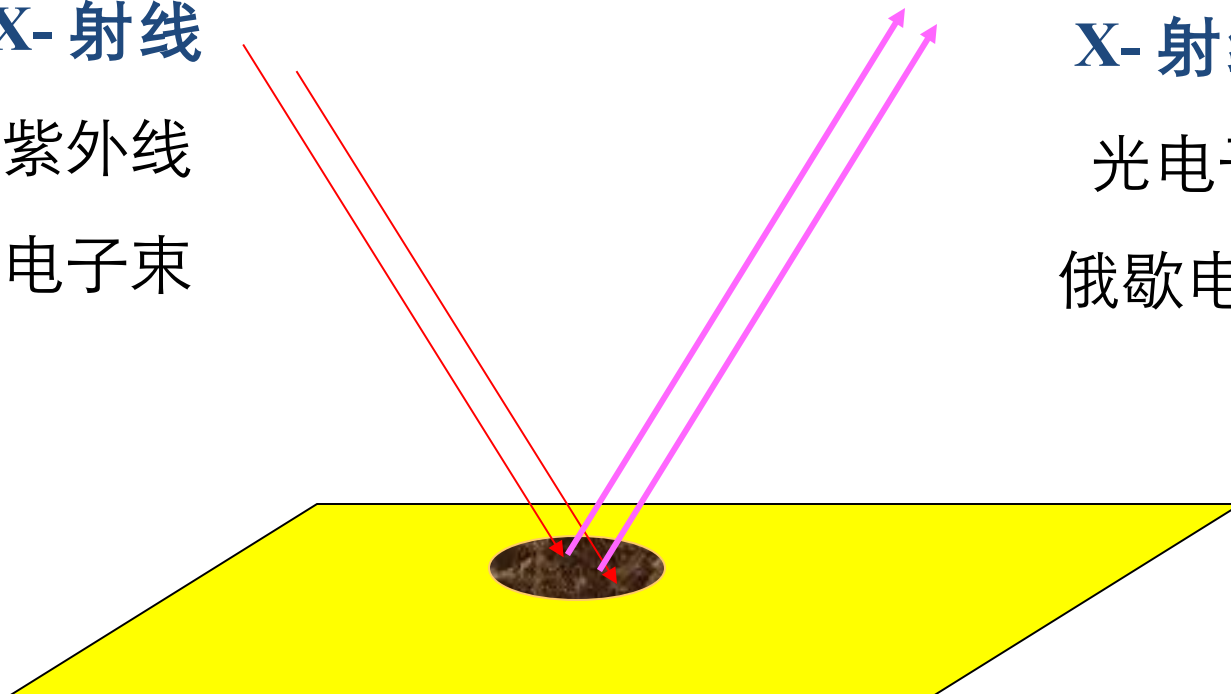
紫外线

电子束

X-射线

光电子

俄歇电子



1、电子能谱的分类

- 根据激发源的不同，电子能谱分为：
- X 射线光电子能谱（简称 XPS）
 - (X-Ray Photoelectron Spectrometer)
- 紫外光电子能谱（简称 UPS）
 - (Ultraviolet Photoelectron Spectrometer)
- 俄歇电子能谱（简称 AES）
 - (Auger Electron Spectrometer)

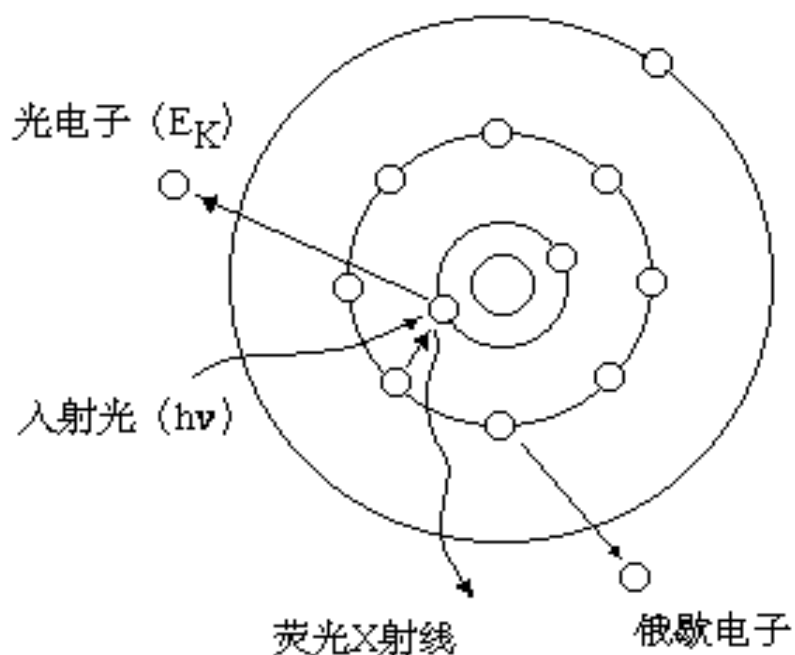
XPS

是用 X 射线激发原子的内层电子发生电离，产生光电子，这些内层能级的结合能对特定的元素具有特定的值，因此通过测定电子的结合能和谱峰强度，可鉴定除 H 和 He（因为它们没有内层能级）之外的全部元素以及元素的定量分析。

AES

- 是用具有一定能量的电子激发原子内层电子，产生俄歇电子。其具有表面灵敏度高（检测极限小于 10^{-18}g ）、分析速度快等优点，在表面科学领域主要进行
 - 1）表面组成的定性和定量；
 - 2）表面元素的二维分布图和显微像；
 - 3）表面元素的三维分布分析；
 - 4）表面元素的化学环境和键合等方面的研究。

二、电子能谱的基本原理



能量关系可表示

$$h\nu = E_b + E_k + E_r$$

电子结合能

电子动能

原子的反冲能量

$$E_r = \frac{1}{2}(M - m)v_a^{*2}$$

忽略 E_r ($< 0.1\text{eV}$) 得

$$h\nu = E_k + E_b$$

特征：

XPS 采用能量为 $100 - 1500\text{ eV}$ 的射线源，能激发内层电子。各种元素内层电子的结合能是有特征性的，因此可以用来鉴别化学元素。

UPS 采用 $\text{He I} (21.2\text{ eV})$ 或 $\text{He II} (40.8\text{ eV})$ 作激发源。与 X 射线相比能量较低，只能使原子的价电子电离，用于研究价电子和能带结构的特征。

AES 大都用电子作激发源，因为电子激发得到的俄歇电子谱强度较大。

光电子或俄歇电子，在逸出的路径上自由程很短，实际能探测的信息深度只有表面几个至十几个原子层，光电子能谱通常用来作为表面分析的方法。

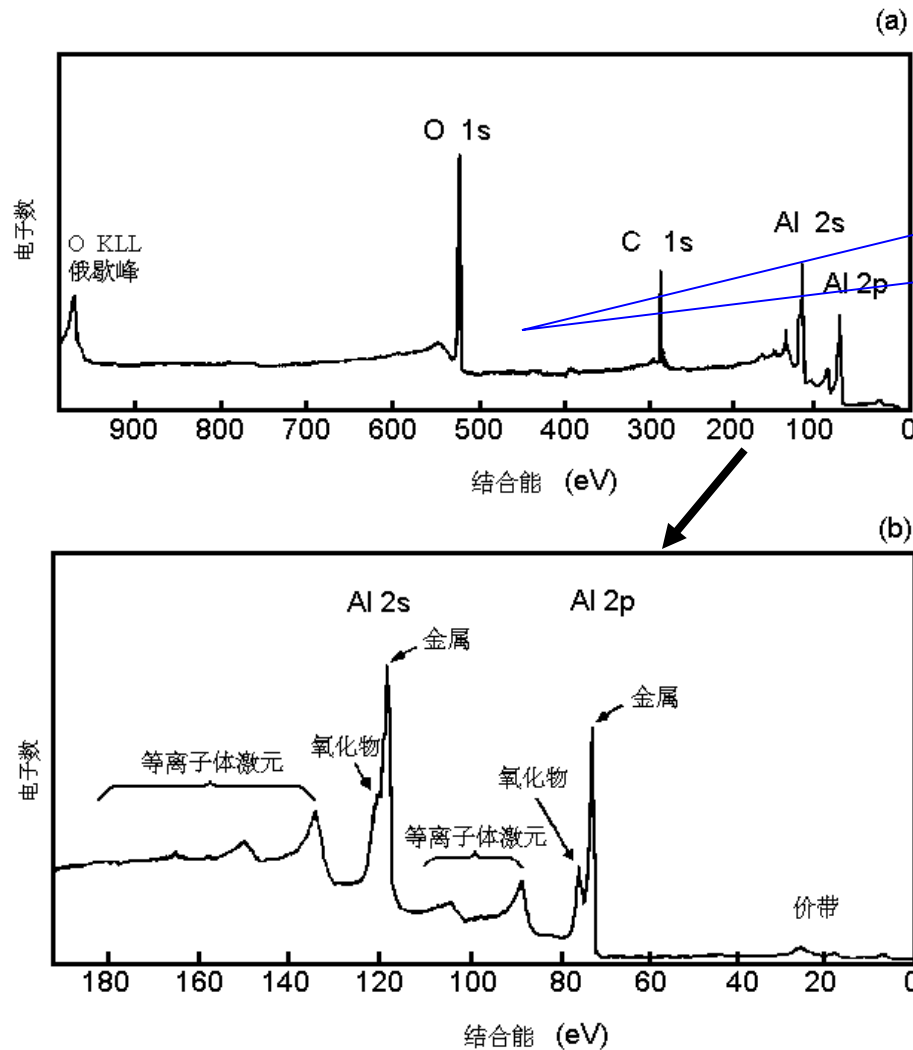
X 射线光电子能谱 (XPS)

由于各种原子轨道中电子的结合能是一定的，因此 XPS 可用来测定固体表面的化学成分，一般又称为化学分析光电子能谱法 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis，简称 ESCA)。

与紫外光源相比，射线在 0.7eV 以上，因此不能分辨出分子、离子的振动能级。

在实验时样品表面受辐照损伤小，能检测周期表中除 H 和 He 以外所有的元素，并具有很高的绝对灵敏度。因此是目前表面分析中使用最广的谱仪之一。

谱图特征



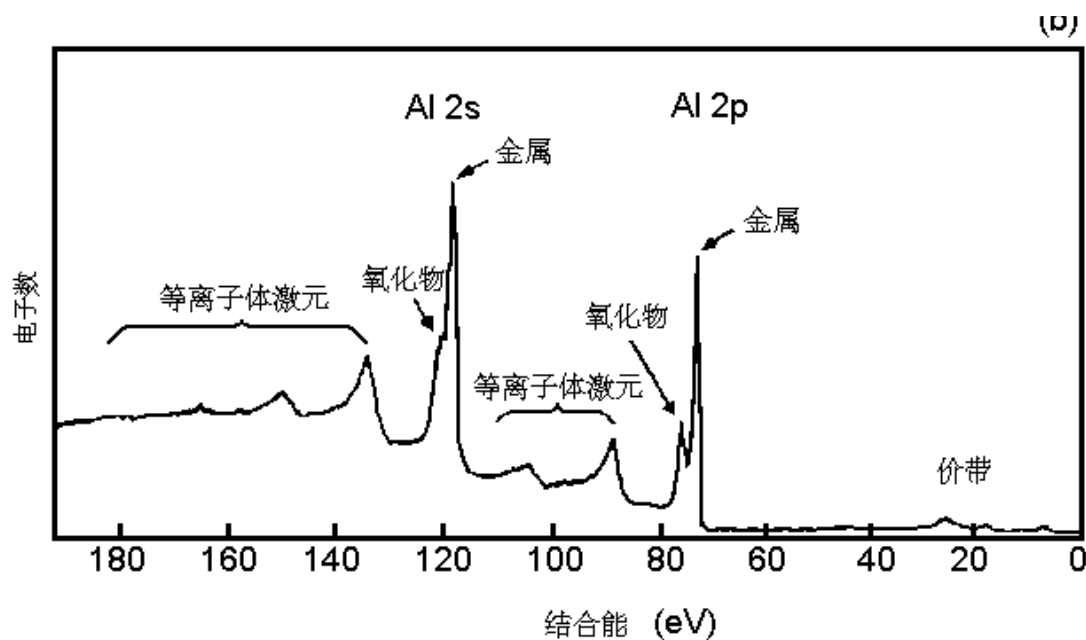
O 和 C 两条谱线的存在表明金属铝的表面已被部分氧化并受有机物的污染

宽能量范围扫描的全谱

低结合能端的放大谱

图是表面被氧化且有部分碳污染的金属铝的典型的图谱

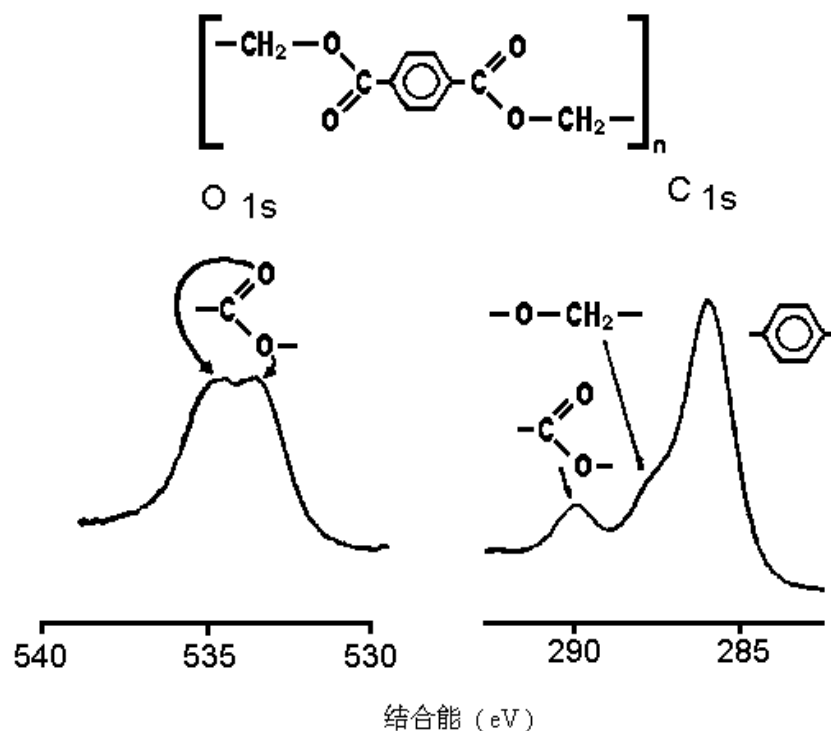
金属铝低结合能端的放大谱（精细结构）



相邻的肩峰则分别对应于 Al_2O_3 铝的 2s 和 2p 轨道的电子

化学位移

由于化合物结构的变化和元素氧化状态的变化引起谱峰有规律的位移称为化学位移



化合物聚对苯二甲酸乙二醇酯中三种完全不同的碳原子和两种不同氧原子 1s 谱峰的化学位移

化学位移现象起因及规律

内层电子一方面受到原子核强烈的库仑作用而具有一定的结合能，另一方面又受到外层电子的屏蔽作用。当外层电子密度减少时，屏蔽作用将减弱，内层电子的结合能增加；反之则结合能将减少。因此当被测原子的氧化价态增加，或与电负性大的原子结合时，都导致其 XPS 峰将向结合能的增加方向位移。

俄歇电子能谱 (AES)

- 1925 年法国的物理学家俄歇 (P.Auger) 在用 X 射线研究光电效应时就已发现俄歇电子，并对现象给予了正确的解释。
 - 1968 年 L.A.Harris 使俄歇电子能谱开始进入实用阶段。
 - 1969 年， Palmberg、Bohn 和 Tracey 引进了筒镜能量分析器，提高了灵敏度和分析速度，使俄歇电子能谱被广泛应用。
- 俄歇电子能谱的基本机理是：入射电子束使原子内层能级电子电离，外层电子产生无辐射跃迁，发射俄歇电子，用电子能谱仪在真空中对它们进行探测。

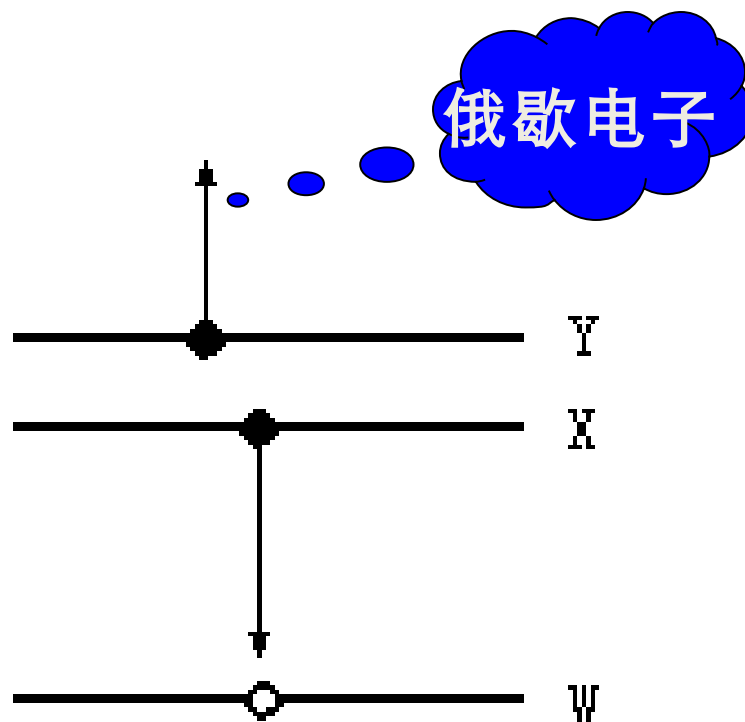
俄歇过程和俄歇电子能量

WXY 跃迁产生的俄歇电子的动能可近似地用经验公式估算，

即：

$$E_{WXY} = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z + \Delta) - \phi$$

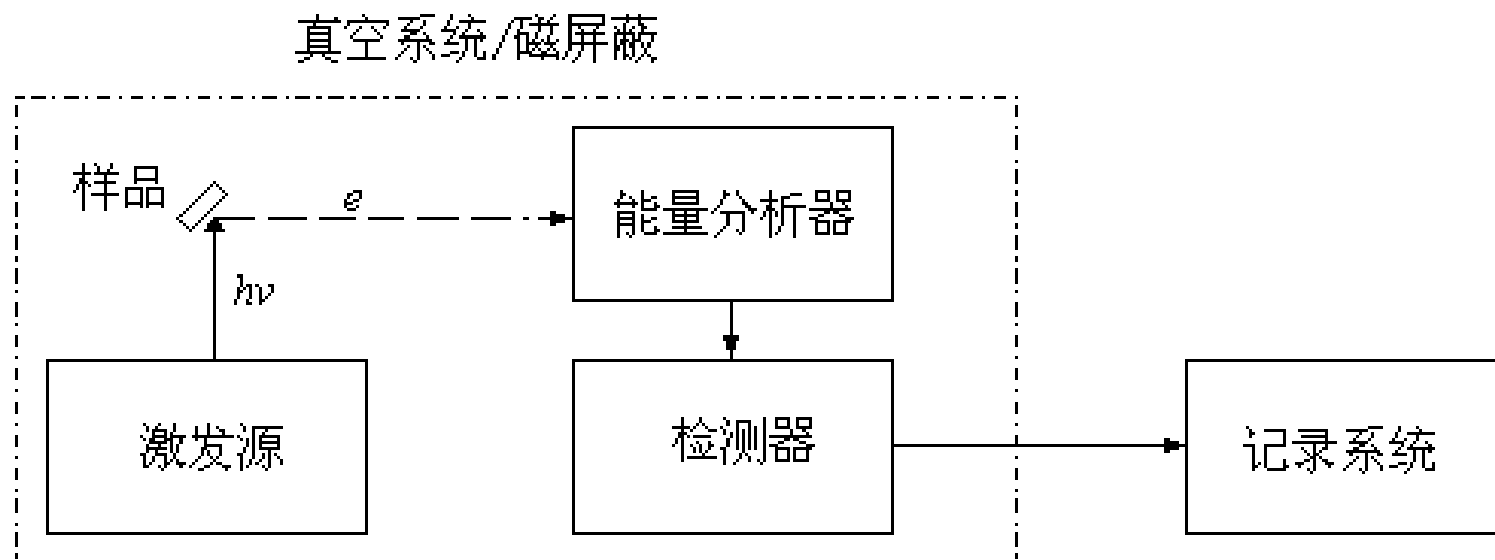
俄歇过程至少有两个能级和三个电子参与，所以氢原子和氦原子不能产生俄歇电子。 $(Z \geq 3)$ 孤立的锂原子因最外层只有一个电子，也不能产生俄歇电子，但固体中因价电子是共用的，所以金属锂可以发生 KVV 型的俄歇跃迁。



WXY 俄歇过程示意图

三、电子能谱仪的结构

电子能谱仪主要由激发源、电子能量分析器、检测器和真空系统等几个部分组成。



1 激发源

电子能谱仪通常采用的激发源有三种：[X射线源](#)、[真空紫外灯](#)和[电子枪](#)。商品谱仪中将这些激发源组装在同一个样品室中，成为一个多种功能的综合能谱仪。

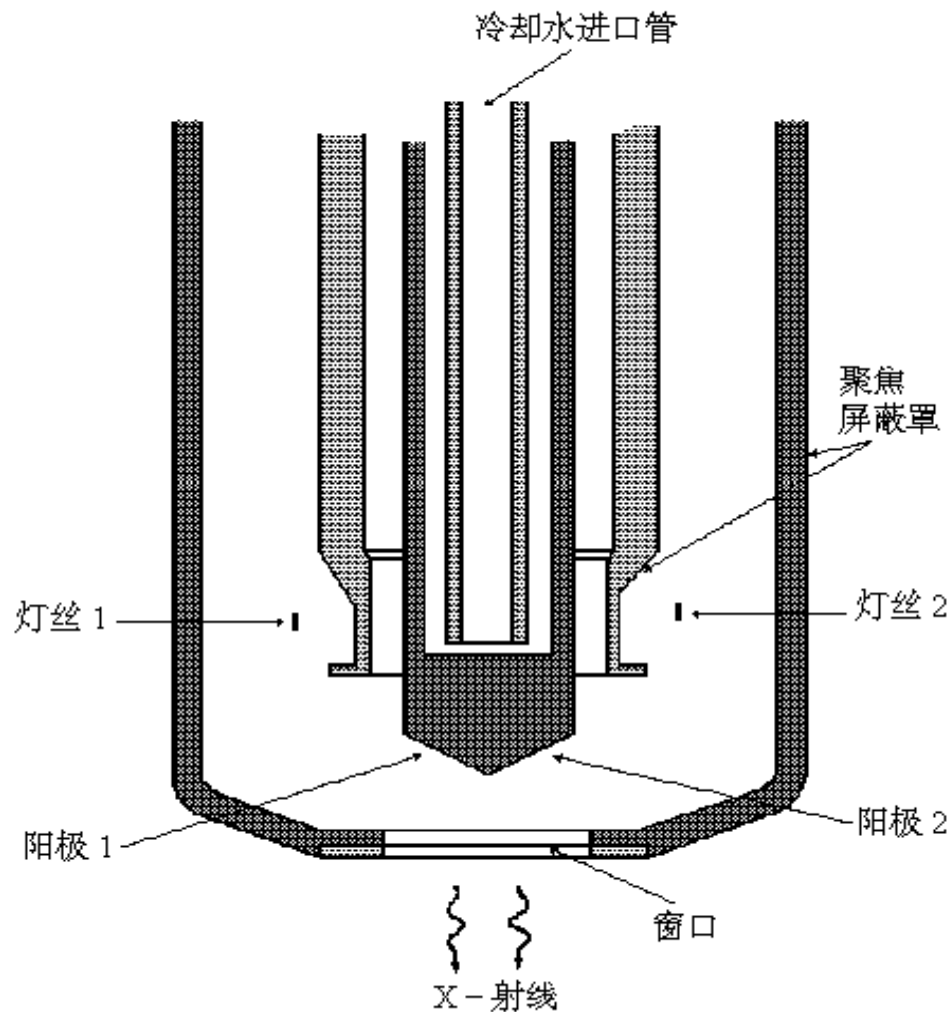
电子能谱常用激发源

激发源	能量范围 (eV)	线宽 (eV)	应用范围
X 射线(Al, Mg 等)	~ 1000	~ 0.8	内层和价层电子
紫外光(He I, II 等)	~ 20–40	< 0.01	价 电 子
电子枪	~2000–5000	< 0.5	俄歇电子

X 射线源

XPS 中最常用的 X 射线源主要由灯丝、栅极和阳极靶构成。

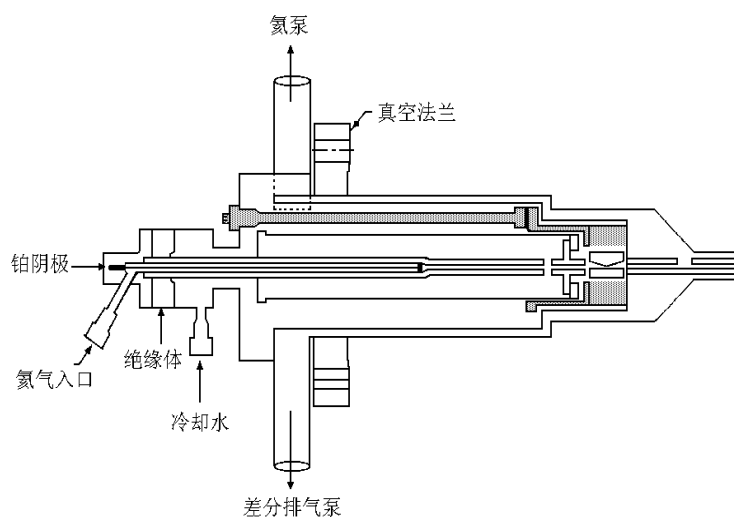
要获得高分辨谱图和减少伴峰的干扰，可以采用射线单色器来实现。即用球面弯曲的石英晶体制成，能够使来自 X 射线源的光线产生衍射和“聚焦”，从而去掉伴线和韧致辐射，并降低能量宽度，提高谱仪的分辨率。



双阳极 X 射线源示意图

紫外光源

紫外光电子能谱仪中使用的高强度单色紫外线源常用稀有气体的放电共振灯提供。



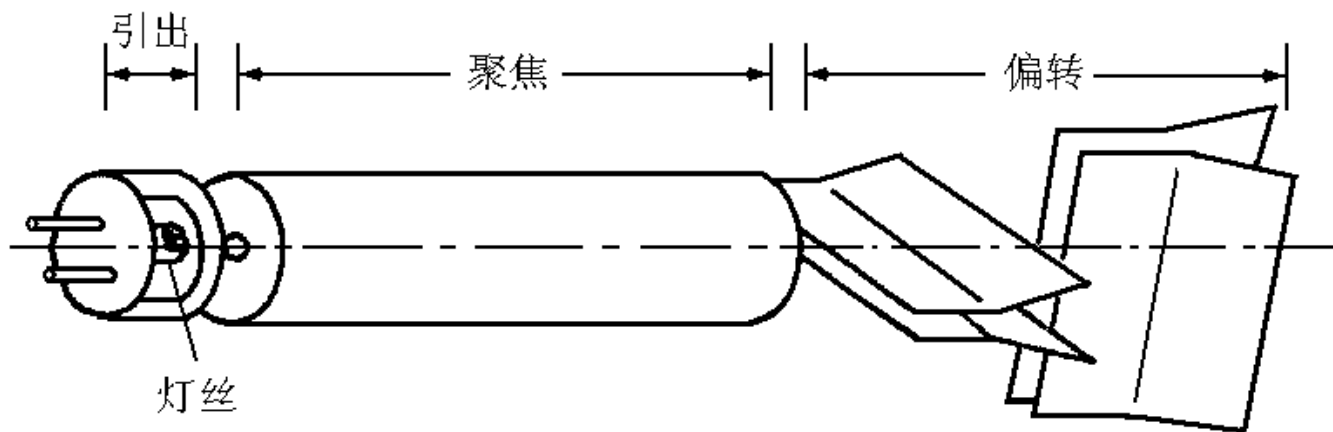
UPS 中的 HeI 气体放电灯示意图

UPS 光源的光子能量

气体	I (eV)	II (eV)
He	21.22	40.81
Ne	16.85	26.91
	16.67	26.81
Ar	11.83	
	11.62	
H	Lyman α 10.20	

电子源

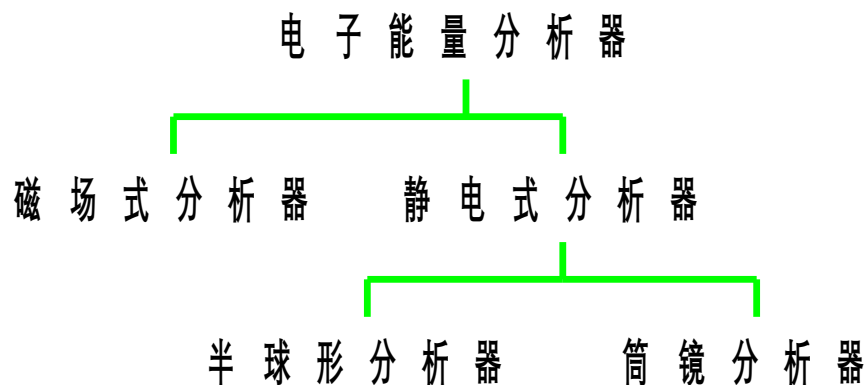
电子通常由金属的热发射过程得到。电子束具有可以聚焦、偏转、对原子的电离效率高、简单易得等优点，在电子能谱中，电子束主要用于俄歇电子能谱仪，因用电子枪作激发源得到的俄歇电子谱强度较大。



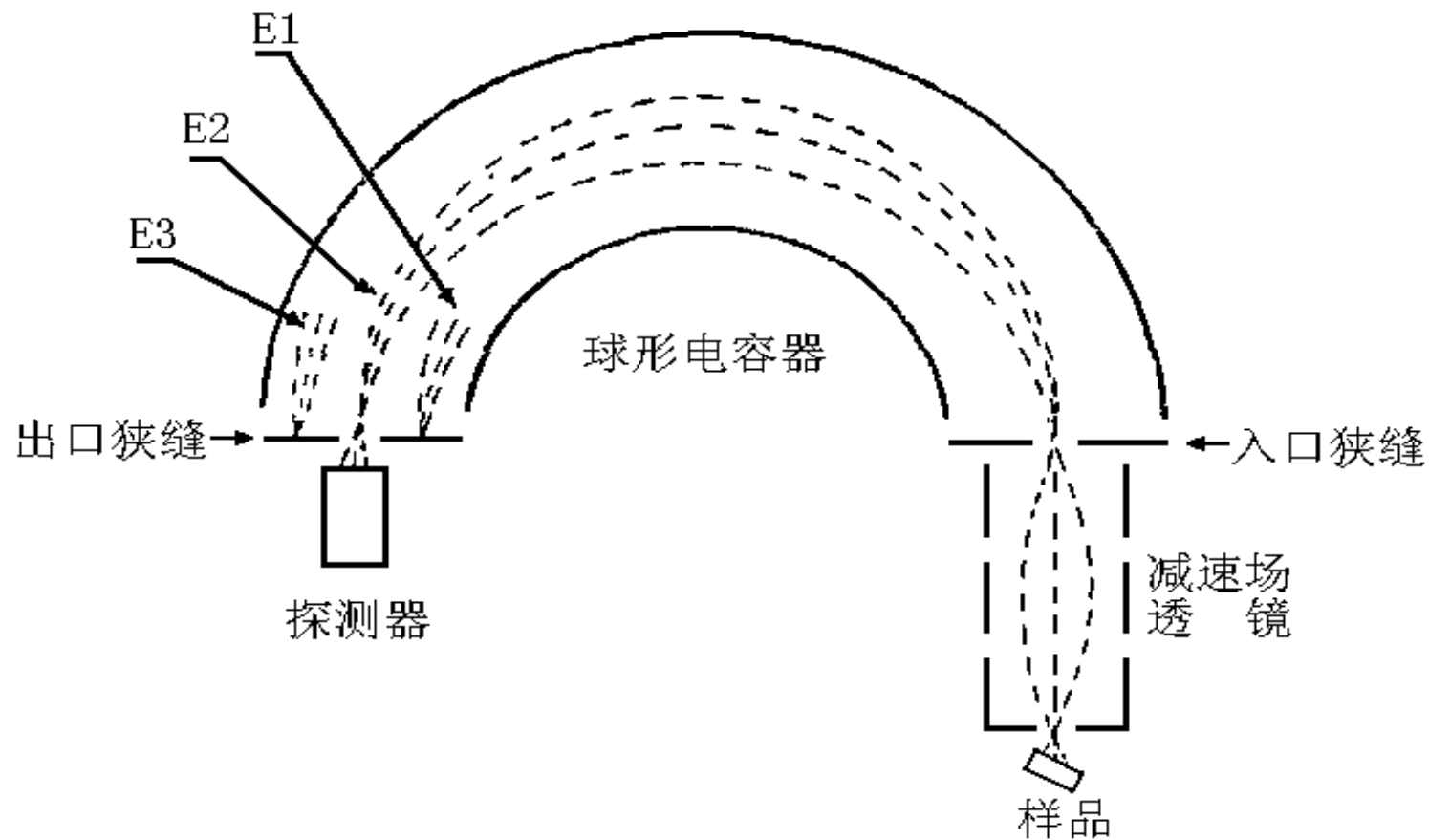
常用于 AES 的一种电子
枪

2. 电子能量分析器

电子能量分析器其作用是探测样品发射出来的不同能量电子的相对强度。它必须在高真空条件下工作即压力要低于 10^{-3} 帕，以便尽量减少电子与分析器中残余气体分子碰撞的几率。



半球形电子能量分析器



半球形分析器示意图

3 检测器

检测器通常为单通道电子倍增器和多通道倍增器

光电子或俄歇电子流

$$10^{-13} - 10^{-9} \text{ A}$$

倍增器

$$10^{-4} - 1 \text{ A}$$

单通道电子倍增器是一种采用连续倍增电极表面（管状通道内壁涂一层高阻抗材料的薄膜）静电器件。内壁具有二次发射性能。电子进入器件后在通道内连续倍增，增益可达 10^9 。

多通道检测器是由多个微型单通道电子倍增器组合在一起而制成的一种大面积检测器，也称位敏检测器（PSD）或多阵列检测器。

4 真空系统

电子能谱仪的真空系统有两个基本功能

。

1、使样品室和分析器保持一定的真空度，以便使样品发射出来的电子的平均自由程相对于谱仪的内部尺寸足够大，减少电子在运动过程中同残留气体分子发生碰撞而损失信号强度。

2、降低活性残余气体的分压。因在记录谱图所必需的时间内，残留气体会吸附到样品表面上，甚至有可能和样品发生化学反应，从而影响电子从样品表面上发射并产生外来干扰谱线。

298K 吸附一层气体分子所需时间

10^{-4}Pa 时为 1 秒； 10^{-7}Pa 时为 1000 秒

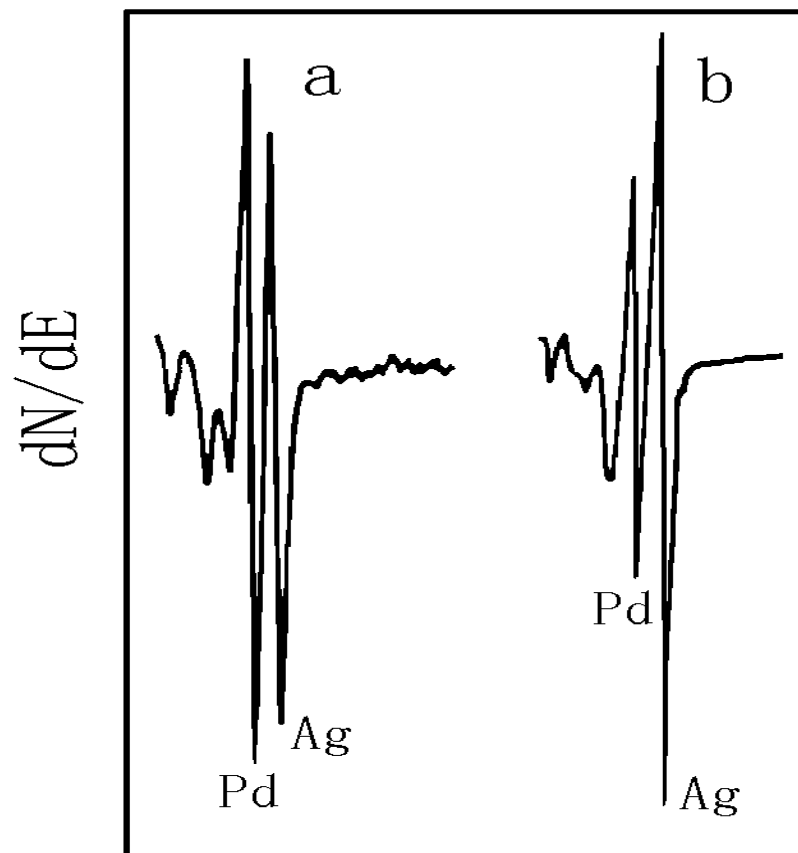
四、应用

电子能谱主要应用于探索固体表面的组成、形貌、结构、化学状态、电子结构和表面键合等信息。

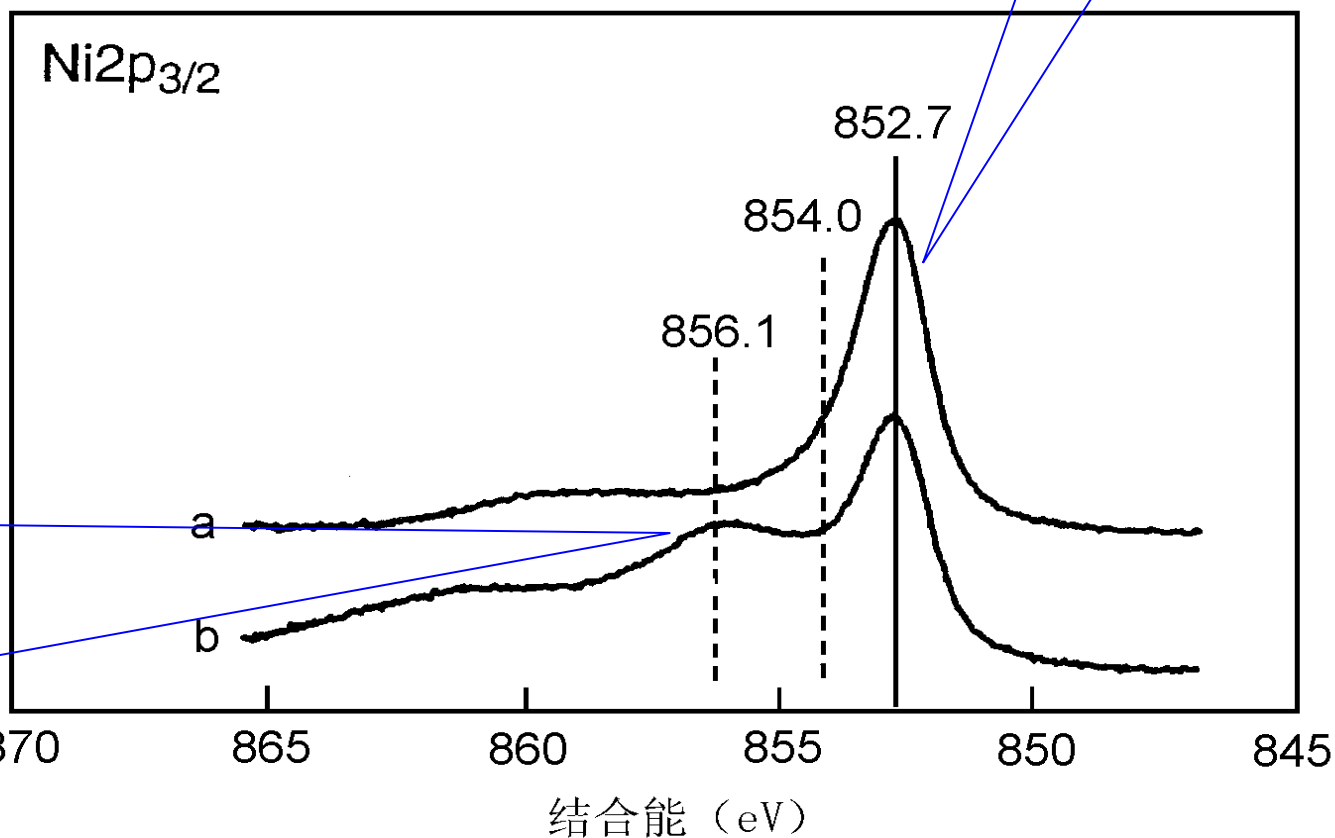
Ag-Pd 合金退火前后的
AES 谱

a. 退火前；

b. 700K 退火 5min.



金属态的镍 Ni



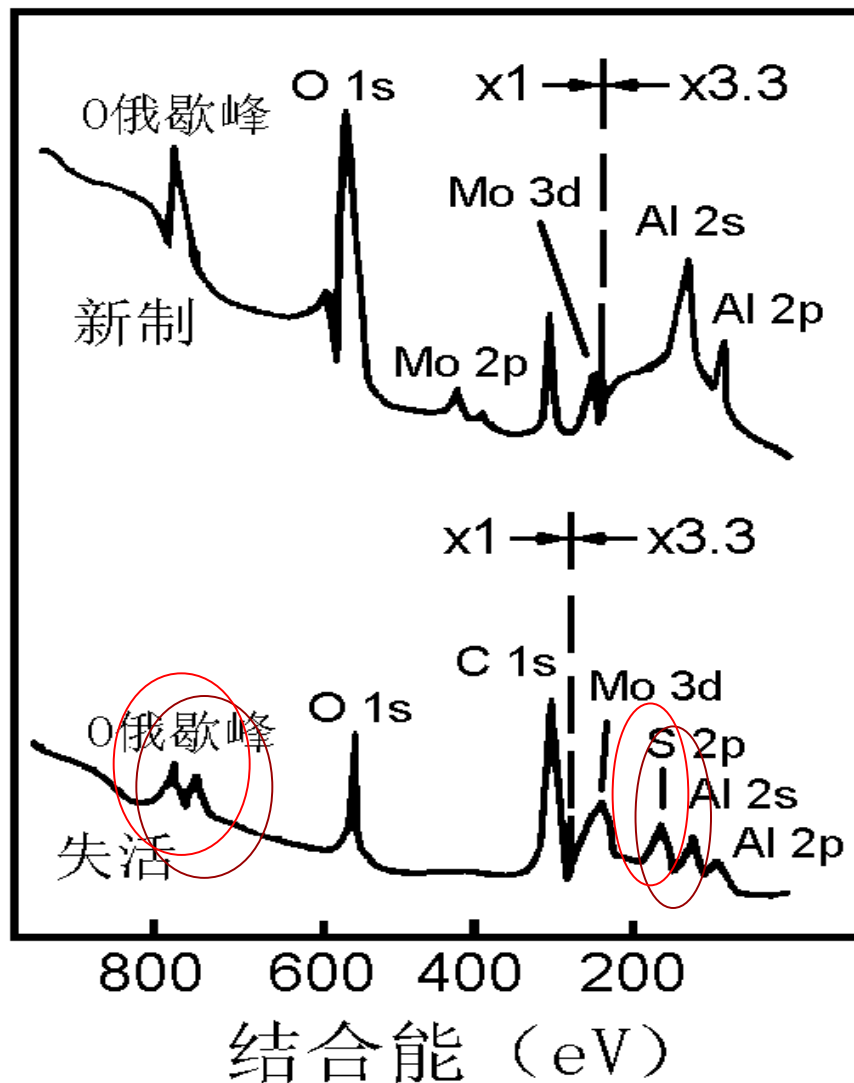
较高氧化态的镍
Ni³⁺

a 清洁表面； b 1barO₂、403K 氧化 1 小时

$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

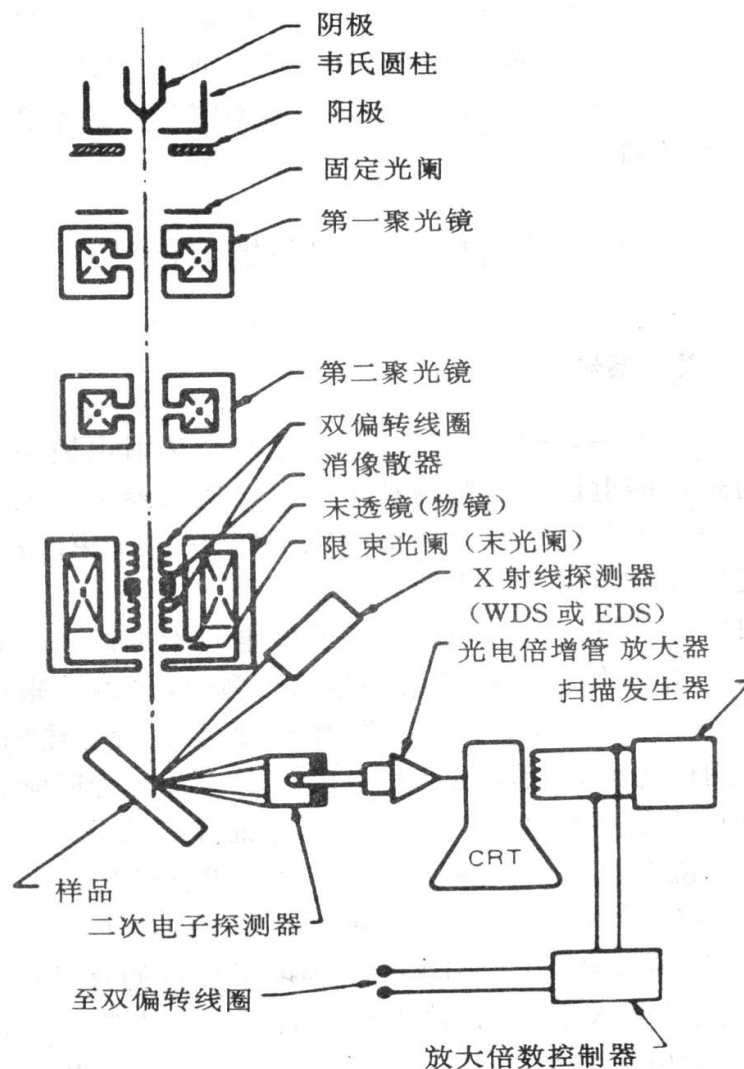
催化剂的

XPS 谱

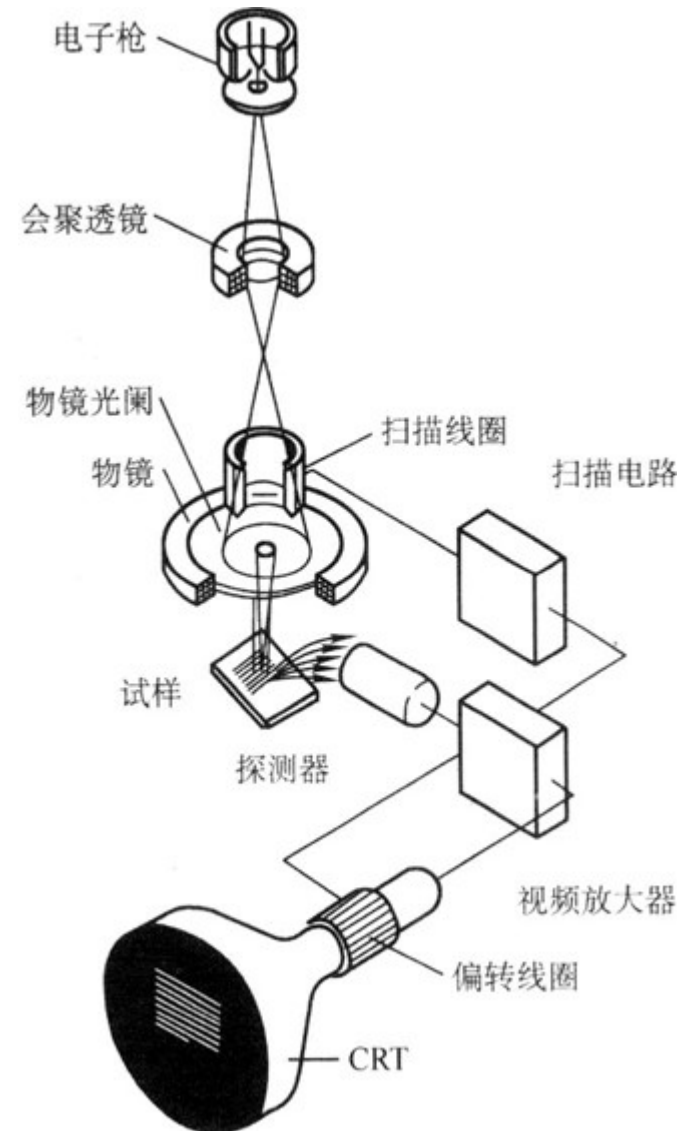
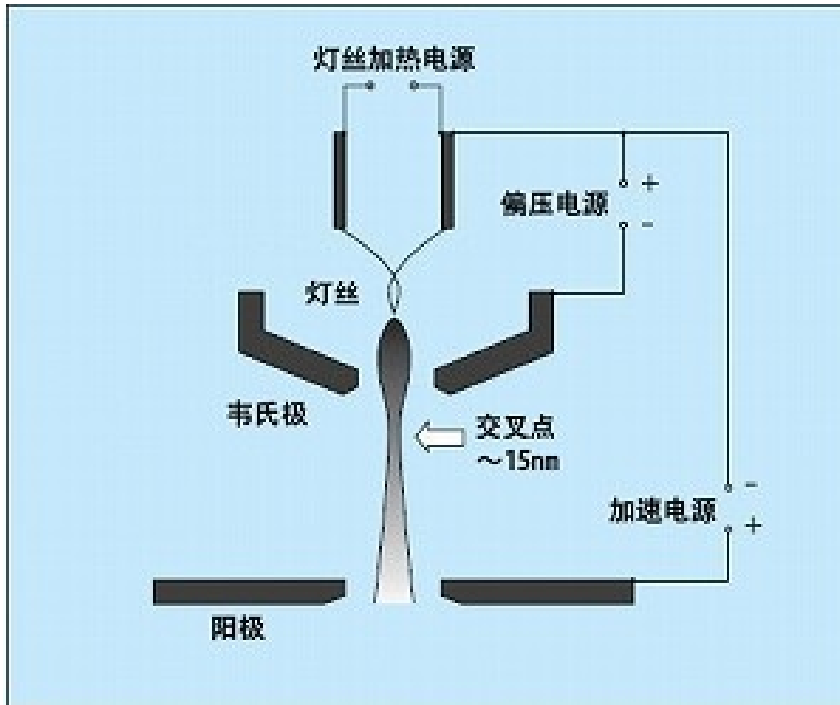


扫描电镜的结构和工作原理

从电子枪阴极发出的直径 $20\text{nm} \sim 30\text{nm}$ 的电子束，受到阴阳极之间加速电压的作用，射向镜筒，经过聚光镜及物镜的会聚作用，缩小成直径约几 nm 的电子探针。在物镜上部的扫描线圈的作用下，电子探针在样品表面作光栅状扫描并且激发出多种电子信号。这些电子信号被相应的检测器检测，经过放大、转换，变成电压信号，最后被送到显像管的栅极上并且调制显像管的亮度。显像管中的电子束在荧光屏上也作光栅状扫描，并且这种扫描运动与样品表面的电子束的扫描运动严格同步，这样即获得衬度与所接收信号强度相对应的扫描电子像，这种图象反映了样品表面的形貌特征



电子枪



粒子流轰击

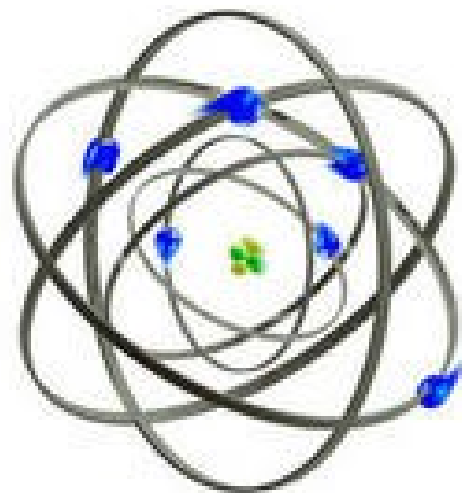
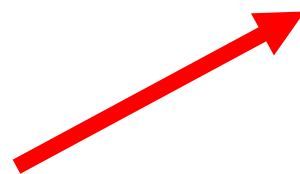
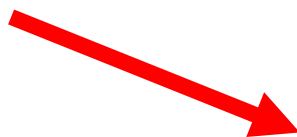
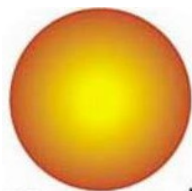
光子
(波粒二象性)



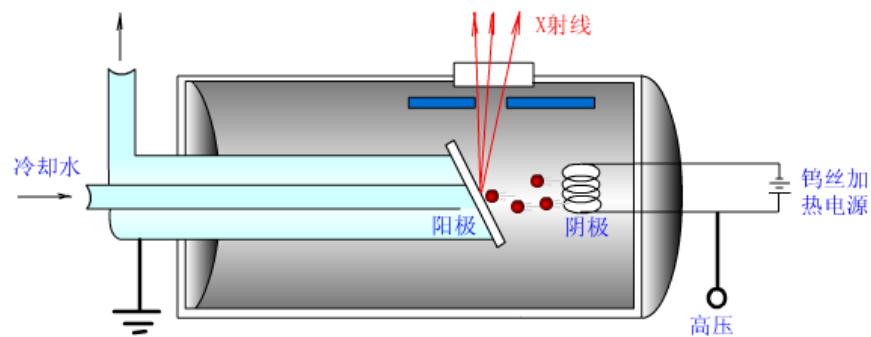
电子



中子



能量释放



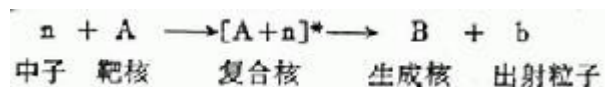
X射线管结构示意图

第 8 节 中子活化分析

Neutron Activation Analysis ,NAA

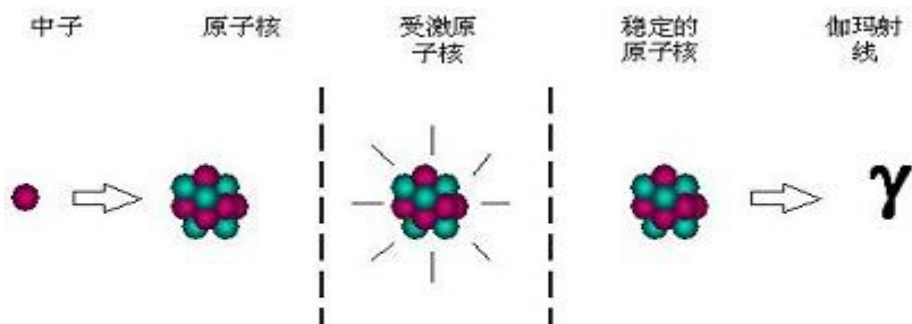
1. 原理

以中子或质子照射试样，使原子核活化产生辐射能，用 γ 射线分光光谱仪测定光谱，根据波峰分析确定试样成分；根据辐射能的强弱进行定量分析。



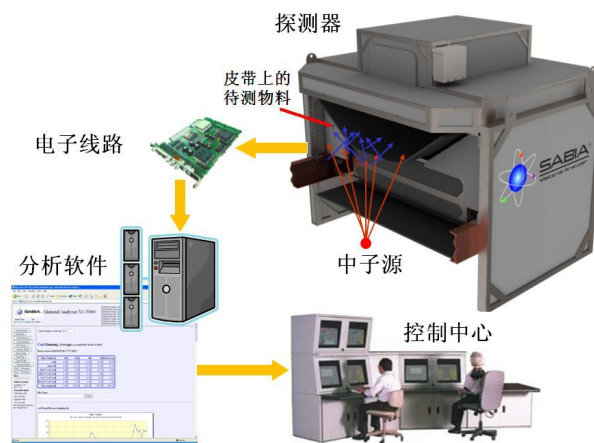
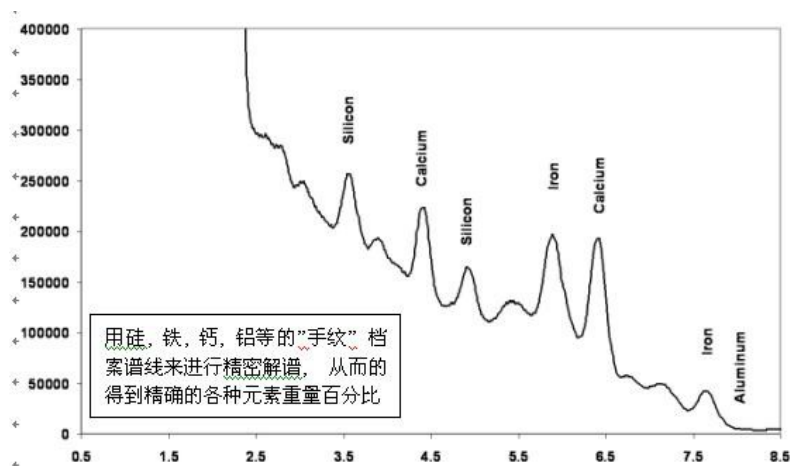
中子是电中性的，所以当用中子辐照试样时，中子与靶核之间不存在库仑斥力，一般通过核力与核发生相互作用。核力是一种短程力，作用距离为 10fm，表现为极强的吸引力。中子接近靶核至 10fm 时，由于核力作用，被靶核俘获，形成复合核。复合核一般处于激发态（用 * 表示），寿命为 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ 秒，它通过各种方式退激发。

2、检测方法



工作的基本原理是：从
中子源发出的中子与物料中的各
种元素的原子核作用，将原子
核能态提高到激发态。这些激
发态的寿命极其短暂，即刻发
射出特征伽玛能射线。不同种
类的原子核发出不同能量有像
“指纹”一样具有特征的谱线

实际上瞬发伽玛中子活化
能谱分析就是高能光谱分析



中子活化分析 - 特点

与其他元素分析法相比较，有许多优点：

- 1、灵敏度高，准确度、精确度高。NAA 法对周期表中 80% 以上的元素的灵敏度都很高，一般可达 10^{-6} - 10^{-12} g，其精度一般在 $\pm 5\%$ 。
- 2、多元素分析，它可对一个样品同时给出几十种元素的含量，尤其是微量元素和痕量元素，能同时提供样品内部和表层的信息，突破了许多技术限于表面分析的缺点。
- 3、取样量少，属于非破坏性分析，不易沾污和不受试剂空白的影响。还有仪器结构简单，操作方便，分析速度快。它适合同类样品的快速批量自动分析，其缺点是检测不到不能被中子活化的元素及含量，半衰期短的元素也无法测量。此外，探测仪器也较昂贵。

缺点如下：

- 1、一般情况下，只能给出元素的含量，不能测定元素的化学形态及其结构。
- 2、灵敏度因元素而异，且变化很大。例如，中子活化分析对铅的灵敏度很差而对锰、金等元素的灵敏度很高，可相差达 10 个数量级。
- 3、由于核衰变及其计数的统计性，致使中子活化分析法存在的独特的分析误差。误差的减少与样品量的增加不成线性关系。

中国科学家渴求的镇“箱”之宝 散裂中子源

- 探索物质本原，是人类永恒的课题。现代科学兴起后，人们对物质微观结构的认识日新月异。然而，工欲善其事，必先利其器。专家告诉记者，中国散裂中子源建设的意义在于：作为先进的中子探测装置，它是当代科学家从事诸多前沿领域研究时“工具箱”里不可或缺的一大利器。
- 中国科学院基础科学局局长张杰院士介绍，中子和人们熟知的 X 射线一样，都是人类探索物质微观结构的有力手段，但中子不带电，具有磁矩，穿透性强，能分辨轻元素、同位素和近邻元素，且有对样品的非破坏性的特点，不仅可探索物质静态微观结构，还能用来研究其动力学机制，因此已成为薄膜、纳米团簇、生物大分子和蛋白质等热点前沿领域不可缺少的研究工具。
- 用 X 射线或中子探测物质内部，说起来简单做起来难。对前者来说，是能产生高强度 X 光的高能电子加速器；对后者来说，则是源源不断提供高能中子的中子源。它们主要解决两种射线在科学研究中“亮度”不够的问题，一个对电子结构和重原子异常敏感，一个探测原子核和轻原子得心应手，相得益彰、堪称双璧。散裂中子源是世界中子源的主流发展方向，与核反应堆中子源相比具有高脉冲通量、产生丰富的高能短波中子、低本底、不使用核燃料、只产生极少量活化产物等许多独特性能。
- 据悉，散裂中子源散射的中子束，可帮助科学家了解从液态晶体到超导陶瓷、从蛋白质到塑料、从金属到胶粒等各种物质特性的详细情况，其建设不仅关乎一个国家原始创新能力的提高，过程中还能孕育一大批实用型高新技术。例如，中子散射已在磁性凝聚态物理、纳米材料、高强度高性能塑料、蛋白质和生物、高温超导机理、同位素辨识、工业无损深度探伤、污染及废料处理等领域得到了广泛应用。
- 中国科学院常务副院长白春礼院士介绍，进入 21 世纪以来，美、日、欧等发达国家纷纷把建设高性能散裂中子源作为提高科技创新能力的重要举措，相继斥巨资建设新一代的散裂中子源。在美国，总投资 14 亿美元、设计束流功率为 1.4 MW 的散裂中子源已经开始调束；日本总投资约 18 亿美元的强流质子加速器研究联合装置已开始加速器调束；韩国和印度也正在积极筹建束流功率为百千瓦量级的散裂中子源。然而，中国虽然在北京、安徽合肥、台湾新竹和上海（在建）拥有 4 座高亮度高性能的 X 射线源，却从不具备高性能脉冲中子源。鉴于前述领域的高分辨中子散射测量迫切需要通量高、波段宽的中子源，建造一座高性能的脉冲中子源势在必行。



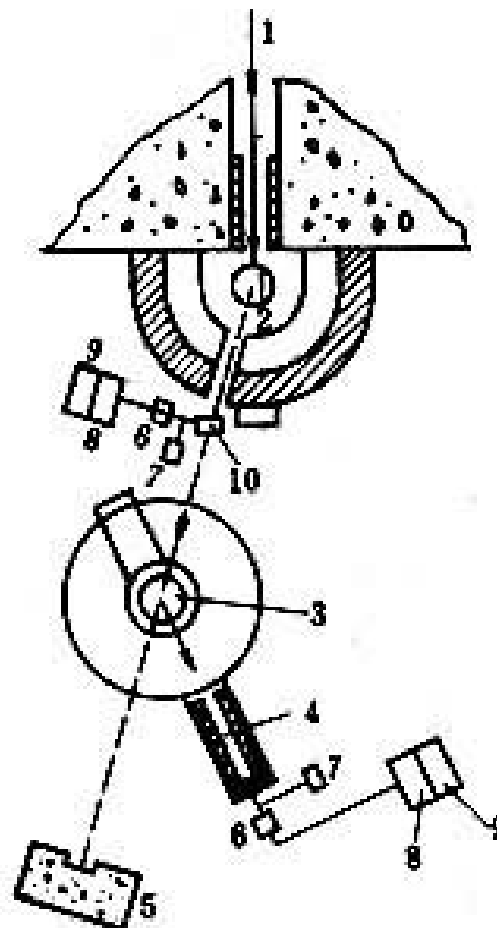
中子衍射

- 中子衍射方法是研究物质结构的重要手段之一。
- 中子衍射的基本原理和 X 射线衍射十分相似，其不同之处在于：
- ① X 射线是与电子相互作用，因而它在原子上的散射强度与原子序数成正比，而中子是与原子核相互作用，它在不同原子核上的散射强度不是随值单调变化的函数，这样，中子就特别适合于确定点阵中轻元素的位置（X 射线灵敏度不足）和值邻近元素的位置（X 射线不易分辨）；
- ② 对同一元素，中子能区别不同的同位素，这使得中子衍射在某些方面，特别在利用氢 - 氘的差别来标记、研究有机分子方面有其特殊的优越性；
- ③ 中子具有磁矩，能与原子磁矩相互作用而产生中子特有的磁衍射，通过磁衍射的分析可以定出磁性材料点阵中磁性原子的磁矩大小和取向，因而中子衍射是研究磁结构的极为重要的手段；
- ④ 一般说来中子比 X 射线具有高得多的穿透性，因而也更适用于需用厚容器的高低温、高压等条件下的结构研究。
- 中子衍射的主要缺点是需要特殊的强中子源，并且由于源强不足而常需较大的样品和较长的数据收集时间。

中子衍射设备与 X 射线衍射相似

图 1 二轴中子衍射仪示意图

1 中子束 2 单色器 3 样品及样品台 4 中子探测器
5 中子捕捉器 6 前置放大器 7 高压电源 8 放大器
9 定标器 10 监视器

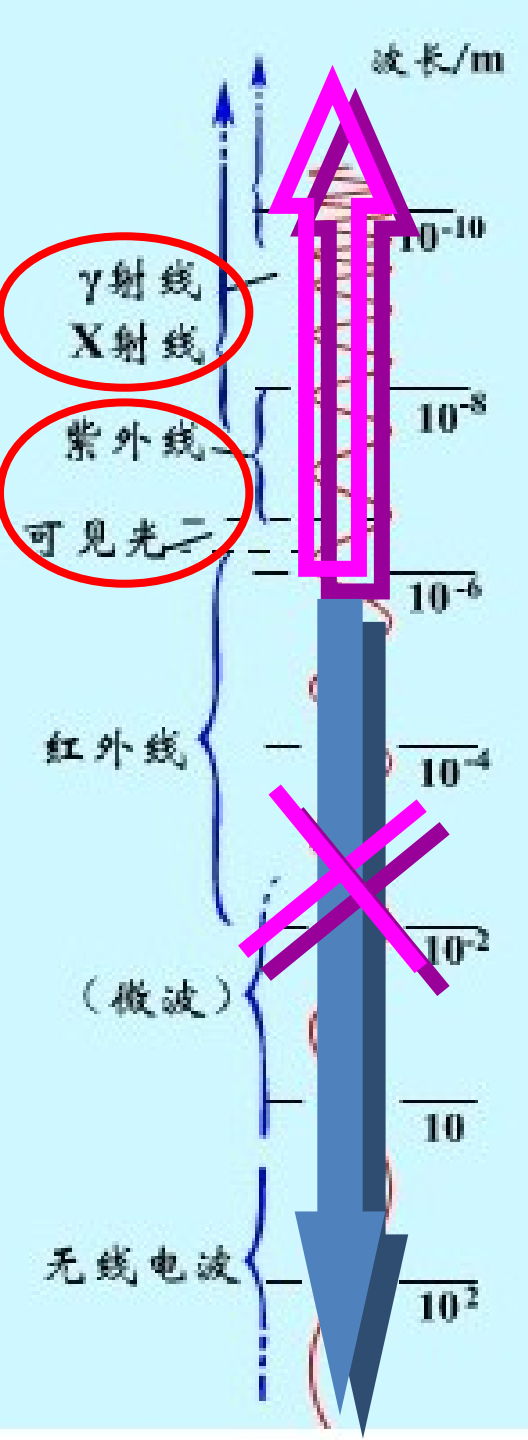


中子衍射的应用

- 中子衍射主要应用于：
 - ① 在晶体结构方面，首先是轻元素的定位工作。
 - 例如各种无机碳氢、氧化物、NaH、TiH ZrH HfH PdH WC MoC ThC、UC、PbO、BaSO、SnO等结构中轻元素的位置，主要都是靠中子衍射定出的，近期以来已经扩展到有机分子方面如氨基酸 维生素 B，以至肌红蛋白等较复杂大分子的结构研究；对近邻元素研究方面，可以举出对 3d 过渡族合金 Fe-Co Fe-Co-V Fe-Cr、Ni-Mn、Ni-Cr 等样品有序度的研究，这也是用 X 射线很难作的；
 - ② 磁结构方面，用中子衍射研究磁结构。
 - 最早的工作是液氮温度下 MnO 的反铁磁结构探讨，确定了 Mn 原子在 (111) 面内近邻的磁矩方向相反 20 世纪 50 年代曾对许多反铁磁体如 FeO NiO CoO [kg1] -Fe O 等进行了中子衍射研究，对尖晶石型铁氧体如 Fe O MnFe O 及石榴石型铁氧体如 Y Fe O [kg2] 等也作了测量，证明了 L.-E.F. 奈耳提出的磁结构模型是正确的。50 年代末首先在 MnO 中发现螺旋磁结构，继后在稀土及其合金中发现了各种各样螺旋磁结构，近年来还在一些反铁磁体中发现非共线反铁磁结构，此外还用中子衍射方法研究了晶胞中各晶位的磁矩大小 磁电子密度分布 磁畴结构等。当然，中子衍射也被应用于结构相变、择优取向、晶体形貌、位错缺陷研究及非晶态等其他方面。

问题

- 电子衍射及其应用？
 - 电子衍射实验是曾荣获诺贝尔奖金的重大近代物理实验之一，也是现代分析测试技术中，分析物质结构，特别是分析表面结构最重要的方法之一。现代晶体生长过程中，用电子衍射方法进行监控，也十分普遍。

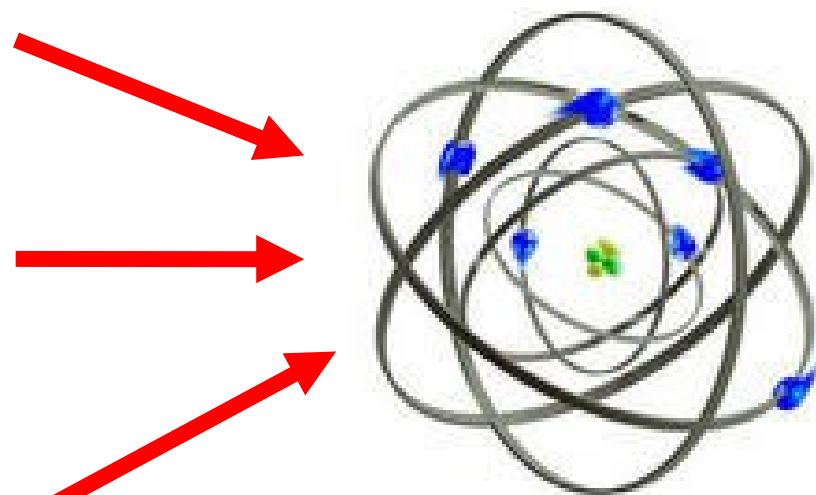


能否建立新的分析方法

红外线

微波

无线电波



微波等离子体（MIP）原子发射光谱



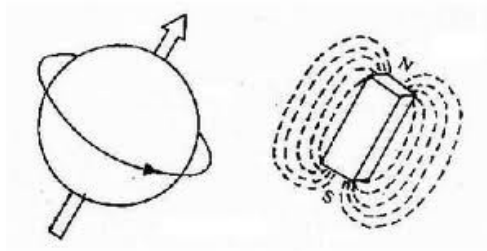
安捷伦 4100 MP-AES——
全球首款微波等离子体原子
发射光谱

2011 年 09 月 15 日

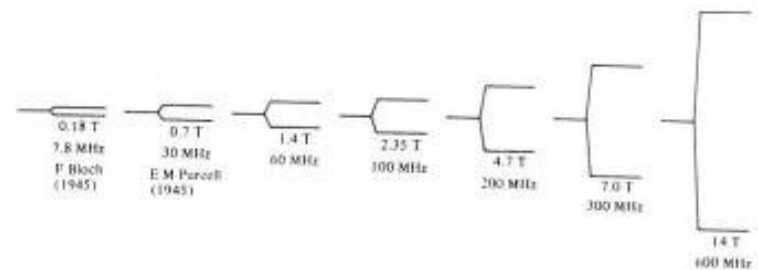
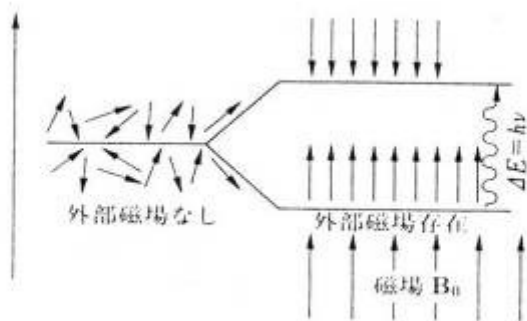
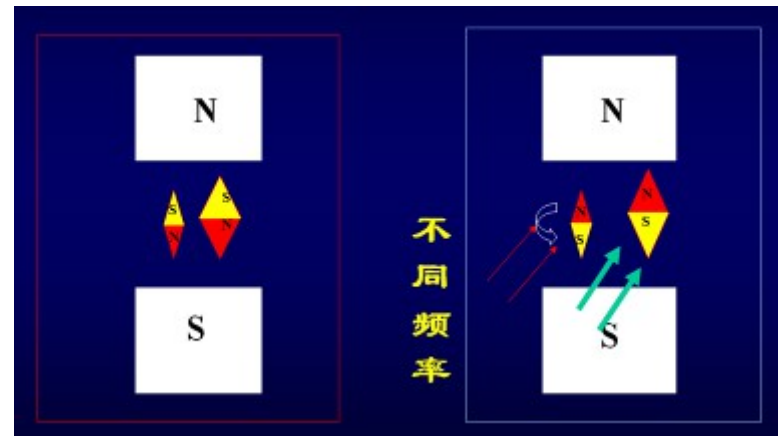
来源：科学时报

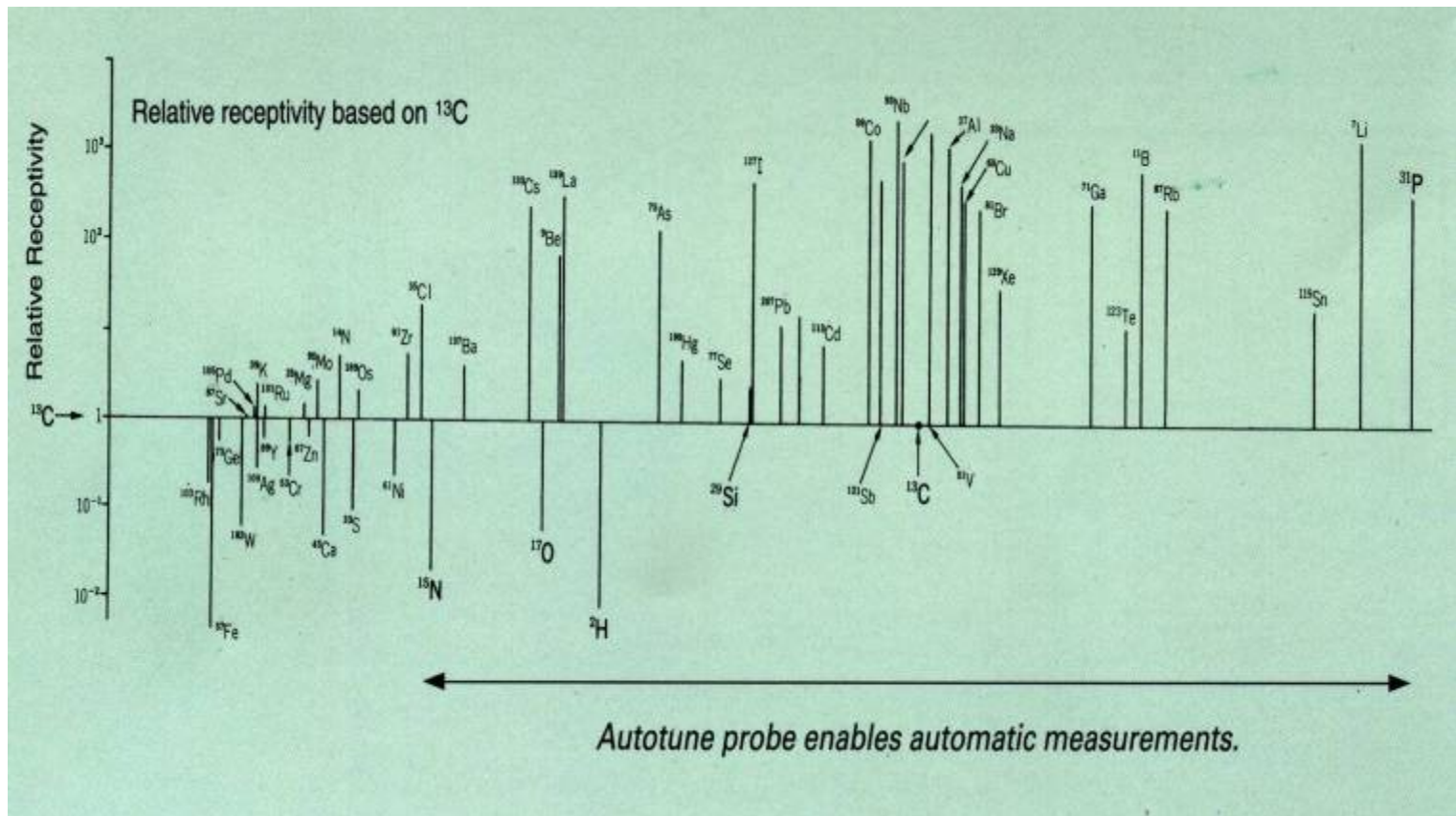
2011 年 9 月 9 日，安捷伦科技在其北京望京总部举行了“MP-AES(微波等离子体原子发射光谱仪)新产品技术研讨暨发布会”。大约有 20 多位来自科研院所的光谱专家、用户以及仪器信息网等多家媒体参加了此次新品发布会。

无线电波行吗？

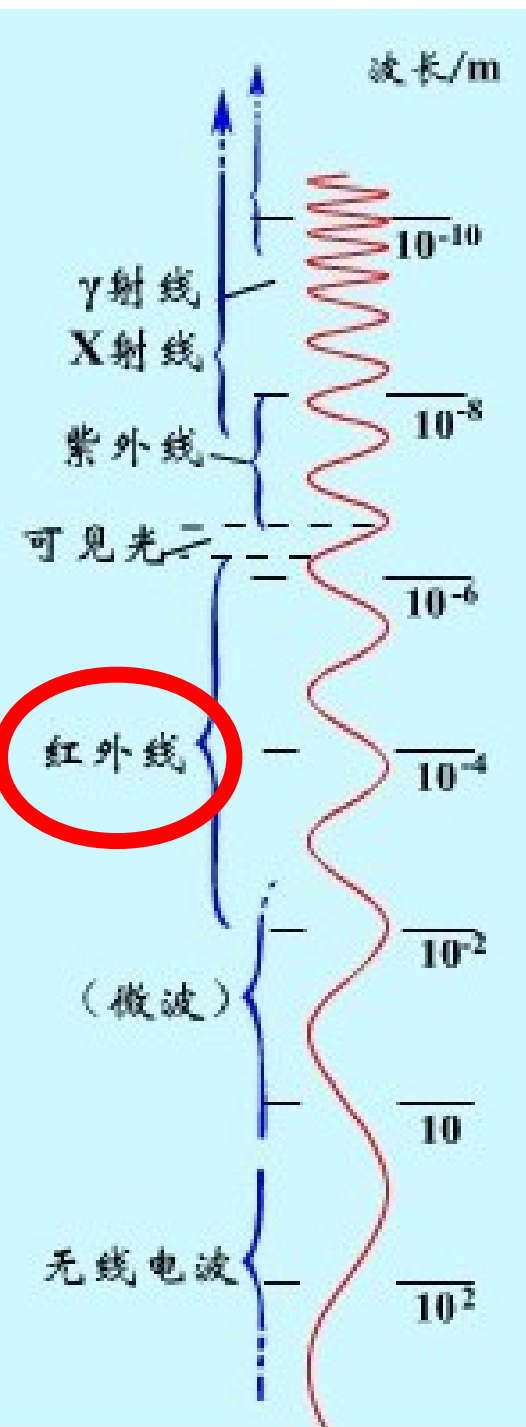


原子核

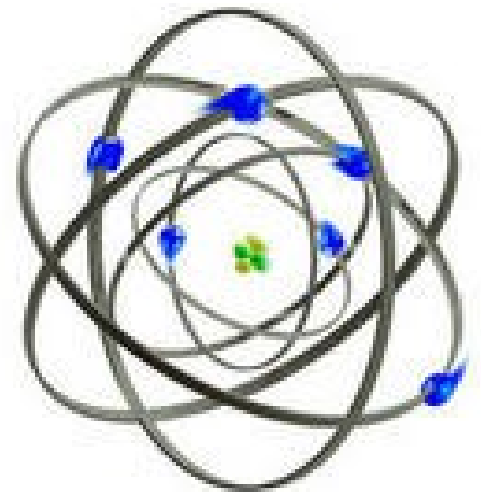




能否建立新的分析方法

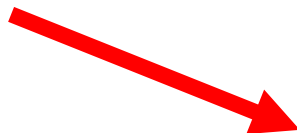


红外线 →



粒子流轰击

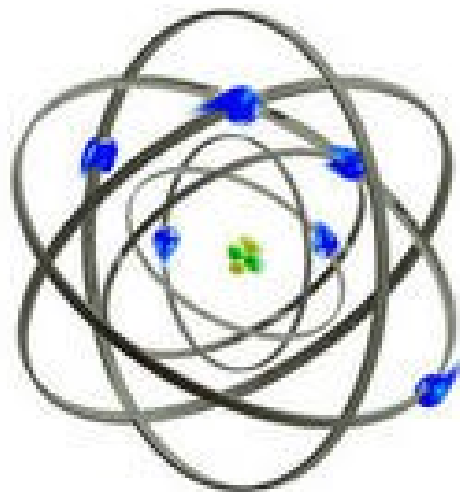
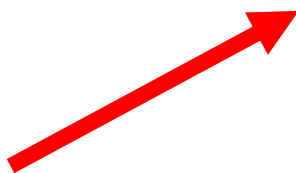
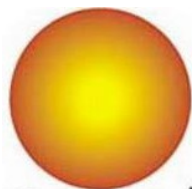
光子
(波粒二象性)



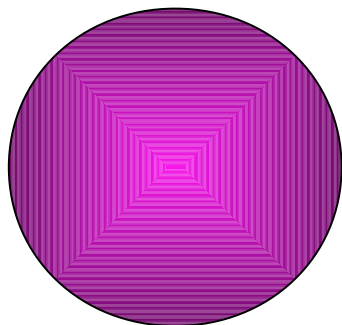
电子



中子



能量释放



质子

离子

Cluster ?

纳米粒子?

作业题

- 1、2、5、6、8、9 题
- 按照教材编写的模式，把原子光谱分析的内容撰写成一章（或至少撰写一个 5000 字左右的扩展提纲）。
- 思考题（不要求做在作业本上）
 - 现有元素分析方法的共同规律是什么，还有那些方法没有被开发出来？

- 设计一台火星车可以携带的元素（金属）分析仪器，用于探测火星表面的元素（金属）分布。

