

四、光学分析方法的发展

光学分析法是利用待测定组分所显示出的吸收光谱或发射光谱，既包括原子光谱也包括分子光谱。利用被测定组分中的分子所产生的吸收光谱的分析方法，即通常所说的可见与紫外分光光度法、红外光谱法；利用其发射光谱的分析方法，常见的有荧光光度法。利用被测定组分中的原子吸收光谱的分析方法，即原子吸收法；利用被测定组分的发射光谱的分析方法，包括发射光谱分析法、原子荧光法、X射线原子荧光法、质子荧光法等。

(一) 比色法

分光光度法的前身是比色法。比色分析法有着很长的历史。1830 年左右，四氨络铜离子的深蓝色就被用于铜的测定。奈斯勒的氨测定法起源于 1852 年，大约在同一年，硫氰酸盐被用来分析铁。1869 年，舍恩报道说钛盐与过氧化氢反应会产生黄色，1882 年，韦勒 (Weller) 将此黄色反应改进成一种钛的比色法。钒也能与过氧化物发生类似的反应，生成一种橙色络合物。1912 年，梅勒一方面利用 1908 年芬顿发现的一个反应 (二羟基马来酸与钛反应呈橙黄色，与钒反应无此色)，另一方面利用与过氧化物的反应，得出了一种钛和钒这两种元素的比色测定法。

吸收光度分析法提供了非化学计量法的一个很好例子。有色化合物的光吸收强弱随着所用辐射波长的大小而变化。因此早期的比色法主要凭经验将未知物与浓度近似相等的标准溶液进行对比。比如象奈斯勒在氨测定法中所作的比较。比色剂，如杜波斯克比色计，是通过改变透光溶液的厚度和利用比尔定律，来对未知物的颜色与标准液的浓度进行对比的，这种仪器并不适用于所有的有色物质，它充其量也不过经验程度很高罢了。

1729 年，P·布古厄 (Bouguer) 观察到入射光被介质吸收的多少与介质的厚度成正比。这后来又被 J·H·兰贝特 (Lambert, 1728—1777) 所发现，他对单色光吸收所作的论述得到了下列关系式：

$$\frac{-dI}{I} = a \cdot dx$$

上式中 I 是通过厚度为 x 的介质的光密度， a 是吸收系数。利用边界条件 $x=0$ 时， $I=I_0$ ，积分得到：

$$I = I_0 e^{-ax}$$

1852 年，A·比尔 (Beer) 证实，许多溶液的吸收系数 a 是与溶质的浓度 C 成正比的。尽管比尔本人没有建立那个指数吸收定律公式，但下列关系式

$$I = I_0 e^{-acx}$$

仍被叫做比尔定律，式中浓度和厚度是作为对称变数出现的。这个名称似乎是在 1889 年就开始使用了。

1940 年以前，比色法一直是最直观的分析法，往往是以高度经验为根据的——实际上依靠了奈斯勒管、杜波斯克比色计和拉维邦色调计。色调计利用可叠加有色玻璃盘作为颜色比较的载片。某些测定甚至是将颜色与彩纸和有色玻璃作比较来进行的。T·W·理查兹在有关卤化银的测定方面，发明了一种散射浊度计，用通过微浊溶液来测量光散射。

1940年初左右,分光光度计开始广泛使用,几种高质量、应用简便的工业仪器使比色法更加普及,最著名的仪器,如蔡斯—普尔费利希、希尔格、斯佩克尔、贝克曼和科尔曼分光光度计,采用滤波器、棱镜和光栅,使光的波长限制在一个很窄的范围内。光吸收一般是用光电管测量的。

典型的比色试剂是二苯基硫卡巴腓(diphenyl-thiocarbazone)通常叫做双硫腓 dithizone,是艾米尔·费歇尔在1882年发现的,他观察到双硫腓很容易和金属离子形成有色化合物,但他没有继续这项研究。1926年,海尔蒙特·费歇尔研究了 this 化合物,并报道了把它用于分析的可能性,这种可能性在30年代得到了最充分的利用。这种试剂与大量阳离子所形成的有色螯合物极易溶解于氯仿那样的有机溶剂中。于是,这种络合物就可从大量的水溶液中萃取到少量的溶剂中,从而使这种方法对痕量物质也非常灵敏。

比色法借助仪器可用于波长短到2000Å的紫外区。向紫外区的进一步扩展是不可能的。因为容器、棱镜及空气本身也会吸收光。记录方法(起初主要是照相记录),随着实用光电管的发展得到了明显的改进。紫外分光光度法在测定芳香化合物,如苯酚、萘和苯乙烯方面特别有价值。

紫外吸收在研究有机化合物的结构时也很有用,它同束缚松散电子的缔合,如出现在双键中的电子。乙烯、乙炔、羰基化合物和氰化物中的不饱和键吸收2000Å以下的光,因此处于紫外分光光度计可测范围之外。不饱和键周围有取代基时,会使光的吸收向长波方向移动,但仍远离实际可测的范围。偶氨基、硝基、亚硝酸盐、硝酸盐和亚硝基的吸收光范围在2500~3000Å之间。不饱和键发生共轭现象会使吸收增强。引起光向长波方向移动。芳香环具有一个特征吸收本领,可用于鉴定。

(二) 红外光谱法

辐射能吸收用作一种分析工具的最大进展也许是在红外光谱领域。1920年以前,利用波长在8000Å到几分之一毫米光谱区的仪器就已经有了,但红外光谱研究的真正进展却发生在1940年以后。这个光谱区含有象分子振动所包括的那样一些频率的光。原子质量、键强和分子构型这样一些重要因素与所吸收的能量有联系。因此某些波段易与OH、NH、C=C和C=O那样一些基团相对应。

红外光谱的兴起靠的是发展热电堆以及辐射计、放大器和记录器方面所取得的进展。许多年来,这些仪器的光学部分比检测和记录机构要令人满意得多。

红外光谱主要是作为一种定性工具使用的。同时如果大量的日常分析工作——比如,工业实践中常常必需的分析工作——证明红外光谱有利于这种工作的操作的话,那么它也可用于定量分析。定量红外光谱法已经用于分析硝基烷混合物。甲酚混合物和六氯化苯异构体方面。六氯化苯的——异构体可用作杀虫剂。红外光谱法已经是测定混杂有相关异构体的——六氯化苯的有用工具。红外光谱法在定性分析中极有价值,因为吸收位置和吸收强度能提供大量数据。过去人们曾做了大量的工作,绘制了许多键和基的光吸收性质图,使得有可能利用这种数据迅速确定出新化合物的结构。工业方面,红外光谱也有助于研究聚合作用方面的进展,因为单体和聚合体的红外吸收带相互间是有区别的。

目前红外光谱 (IR) 是给出丰富的结构信息的重要方法之一, 能在较宽的温度范围内快速记录固态、液态、溶液和蒸气相的图谱。红外光谱经历了从棱镜红外、光栅红外, 目前已进入傅里叶变换红外 (FT—IR) 时期, 积累了十几万张标准物质的图谱。FT—IR 具有光通量大、信噪比高、分辨率好、波长范围宽、扫描速度快等特点。利用 IR 显微技术和基本分离技术 (matrix isolation, MI—IR) 可对低达 ng 量和 pg 量级的试样进行记录, FT—IR 和色谱的结合, 被称为鉴定有机结构的“指纹”, 这些优点是其他方法所难于比拟的。红外光谱近年来发展十分迅速, 在生物化学高聚物、环境、染料、食品、医药等方面得到广泛应用。

(三) 荧光分析

当紫外光照射到某些物质的时候, 这些物质会发射出各种颜色和不同强度的可见光, 而当紫外光停止照射时, 这种光线也随之很快地消失, 这种光线称为荧光。

第一次记录荧光现象的是 16 世纪西班牙的内科医生和植物学家 N. Monardes, 1575 年他提到在含有一种称为“Lignum Nephriticum”的木头切片的水溶液中, 呈现了极为可爱的天蓝色, 在 17 世纪, Boyle (1626—1691) 和 Newton (1624—1727) 等著名科学家再次观察到荧光现象, 并且给予更详细的描述。尽管在 17 世纪和 18 世纪中还发现了其它一些发荧光的材料和溶液, 然而在解释荧光现象方面却几乎没有什么进展。直到 1852 年 Stokes 在考察奎宁和叶绿素的荧光时, 用分光计观察到其荧光的波长比入射光的波长稍为长些, 才判明这种现象是这些物质在吸收光能后重新发射不同波长的光, 而不是由光的漫射作用所引起的, 从而导入了荧光是光发射的概念, 他还由发荧光的矿物“萤石”推演而提出“荧光”这一术语。Stokes 还对荧光强度与浓度之间的关系进行了研究, 描述了在高浓度时以及外来物质存在时的荧光猝灭现象。此外, 他似乎还是第一个 (1864 年) 提出应用荧光作为分析手段的人。1867 年, Goppelsröder) 进行了历史上首次的荧光分析工作, 应用铝—桑色素配合物的荧光进行铝的测定。1880 年, Lieberman 提出了最早的关于荧光与化学结构关系的经验法则, 到 19 世纪末, 人们已经知道了包括荧光素、曙红、多环芳烃等 600 种以上的荧光化合物。

20 世纪以来, 荧光现象被研究得更多了。例如, 1905 年 Wood 发现了共振荧光; 1914 年 Frank 和 Hertz 利用电子冲击发光进行定量研究; 1922 年 Frank 和 Cario 发现了增感荧光; 1924 年 Wawilous 进行了荧光产率的绝对测定; 1926 年 Gaviola 进行了荧光寿命的直接测定等等。

荧光分析方法的发展, 与仪器应用的发展是分不开的。19 世纪以前, 荧光的观察是靠肉眼进行的, 直到 1928 年, 才由 Jette 和 West 提出了第一台光电荧光计。早期的光电荧光计的灵敏度是有限的, 1939 年 Zworykin 和 Rajchman 发明光电倍增管以后, 在增加灵敏度和容许使用分辨率更高的单色器等方面, 是一个非常重要的阶段。1943 年 Dutton 和 Bailey 提出了一种荧光光谱的手工校正步骤, 1948 年由 Studer 推出了第一台自动光谱校正装置, 到 1952 年才出现商品化的校正光谱仪器。

近十几年来, 在其它学科迅速发展的影响下, 随着激光、微处理机和电子学的新成就等一些新的科学技术的引入, 大大推动了荧光分析法在理论方

面的进展，促进了诸如同步荧光测定、导数荧光测定、时间分辨荧光测定、相分辨荧光测定、荧光偏振测定、荧光免疫测定、低温荧光测定、固体表面荧光测定、荧光反应速率法、三维荧光光谱技术和荧光光纤化学传感器等荧光分析方面的某些新方法、新技术的发展，并且相应地加速了各式各样新型的荧光分析仪器的问世，使荧光分析法不断朝着高效、痕量、微观和自动化的方向发展，方法的灵敏度、准确度和选择性日益提高，方法的应用范围大大扩展，遍及于工业、农业、医药卫生、环境保护、公安情报和科学研究等各个领域。如今，荧光分析法已经发展成为一种重要且有效的光谱化学分析手段。

在我国，50年代初期仅有极少数的分析化学工作者从事荧光分析方面的研究工作，但到了70年代后期，荧光分析法已引起国内分析界的广泛重视，在全国众多的分析化学工作者中，已逐步形成一支从事这一领域工作的队伍。近年来，国内发表的有关荧光分析方面的论文数量增长较快，所涉及的内容也已从经典的荧光分析法逐步扩展到新近发展起来的一些新方法和新技术，在仪器应用方面也陆续有几种类型的国产的荧光分析光度计问世，为这一分析方法的发展和普及提供了一定的物质条件。

(四) 原子吸收光度法

20世纪50年代初又发展出了原子吸收光度法。这是吸收光度法的又一次重大突破。这种方法的初始形式是将试样溶液雾化，喷入火焰，使雾滴溶剂迅速蒸发，形成溶质固体微粒。它很快熔化、挥发，并被热解为组成原子。这时利用一束锐线辐射穿过一定厚度的待测试样蒸气，辐射的一部分便被蒸气中待测元素的基态原子所吸收。对透过的辐射，经单色器后，测定其减弱的程度。这样利用在一定条件下消光度与火焰中原子浓度成正比的关系，求得待测元素的含量。

原子吸收共振光谱线的性质很早就被观察到。1802年，英国化学家武拉斯顿就曾观察到太阳光谱中存在着许多暗线。对这种现象，英国光学家布鲁斯特(David Brewster, 1781—1868)对此作出了科学解释。但是对此现象付诸应用，则是20世纪的事情。

1953年，澳大利亚物理学家沃尔什(A. Walsh)正式提出利用原子吸收光谱建立新的吸收光度法，并于1954年在墨尔本物理研究所展示出了第一台简单的原子吸收分光光度计。次年，他发表了专题论文《原子吸收光谱在化学分析中的应用》，从理论上探讨了这种方法。在此同时，荷兰化学家阿克马德(J. T. J. Alkemade)也报导了采用原子火焰的吸收实验，指出原子吸收可以做为一个普遍应用的分析方法。到1958年，这种方法便有了实际应用，例如，这年化学家德威得(D. J. Dvid)发表了他用原子吸收法测定植物中锌、镁、铜、铁等元素的实验报告。但在50年代，这种方法主要还仅在澳大利亚进行研究。

作为原子吸收法的一个关键性问题是使待分析物质充分原子化，并形成稳定的原子蒸气。这就需要提高原子化装置的温度。在最初时，沃尔什是将试样作成圆筒状空心阴极，通过放电和阴极溅射而原子化。当时也有人利用火焰光度法中所常用的煤气—空气和丙烷—空气的低温火焰。其后又有人利用氢—空气或乙炔—空气。但对耐高温化合物，这些火焰的温度都嫌不

足。到 1965 年，化学家维利斯 (J.B.Willis) 提出用乙炔—氧化亚氮火焰；曼宁 (D.C.Maning) 提出用乙炔—氧化氮火焰，它们的温度皆可高达近 3000 K，这样就使测定 Be、Al、Si、Ti、Zr、V、Sc、稀土等元素有了可能。1968 年和 1969 年马斯曼 (H.Massmann) 和苏联科学家吕沃夫 (Л. В. Лывов) 分别研究了石墨管原子化法 (非火焰法)。他们将试样放于密闭的石墨管中 (两端装石英窗)，充以惰性气体，用交流电加热产生原子蒸气，这样既可达到较高的温度，又可使吸收层中没有氧 (有利于氧化物试样热解)，并且这种装置可以使试样中待测元素都进入吸收光路中，因而提高了分析的绝对灵敏度。1969 年威斯特 (T.S.West) 则提出采用电加热炭丝而使试样原子化的方法，效果也很好。

作为原子吸收法的另一个关键问题是光源设计。它既需要有高稳定性和强辐射能力，又能发出强烈的待测元素共振线辐射，并且没有自吸收和连续背景。至今原子吸收光度计中最常用的光源是空心阴极灯。在 20 世纪初，这种光源就被用来研究原子光谱。1955 年，克劳斯怀特 (H.M.Crosswhite) 等发展了这种光源。制造阴极内壁用的材料一般就是高纯的待测元素，对低熔点金属元素，则采用其合金。管中充以氩或氖气。当两极施加电压后，引起阴极溅射，溅射出来的原子再与氩、氖原子或离子碰撞而被激发发光。另外一种光源是充以某些元素蒸气的放电灯。这类元素都是较易挥发的，例如碱金属和汞。

原子吸收光度法因为具有灵敏、快速、简便、准确、经济、适应普通等诸多优点，所以发展极快，只在十几年中就几乎在冶金、化工、地球化学、农业、生化和药物研究各实验室中得到普及。

(五) 发射光谱

发射光谱的发展比其它任何领域都要迅速。早在 1920 年，它的应用就达到了很高的水平。用于鉴定金属和非金属的实际操作法已获得了发展，这表明除了单质气体、硫和卤素之外所有物质都可以进行普通分析操作。这种技术的灵敏度达到百万分之几，对鉴定痕量杂质非常有用。

定量分析随着底片、仪器和操作手续的规格化变得实际可行，每种元素的含量都可通过比较不同元素的某些发射谱线的密度来确定。这种比较起初是目视进行的。后来出现了显微光度计，银在底片上沉积的密度就可以精确测量了。定量和定性发射光谱很适合大规模的日常分析操作。小规模的光谱操作在解释问题上存在着困难，要花很大的费用；而使用其它某些分析技术却较付钱雇几位解释者要好些，合算些。

大型工业光谱实验室正越来越倾向于完全自动化地去解释和记录结果。在高分辨率的光谱仪中，光电管安置在待测元素的重要谱线会出现的位置，当发射光通过仪器后，经过适当的放大、计算和记录，几秒钟后就得到复印的结果记录。这种自动化程度自然需要大量的投资和精心的保养，并且还要限制待分析元素的数目和种类，不能任意改变。然而，在每天都能生产出许多批相似合金的工业操作中，工时和劳力的节省会使这种大型投资较为合算。

主要由中性原子的谱线组成的电弧光谱和主要由离子的谱线组成的火花光谱很久以来就是分析工作的实用光谱。火焰光谱尽管是由较少量的低能跃

迁谱线组成，但它完全适用于许多分析工作，特别是碱金属和碱土金属的分析，不过因为他们的谱线又弱又不稳定，所以一般不用于定量分析。

1929年以后，产生了两种操作法，使火焰光谱的应用得到了扩展。拉梅奇介绍过一种火焰法，用来分析土壤提取物和植物灰分，分析中利用了石英喷灯中的氧煤气焰，这种喷灯设计成可使吸饱样品的滤纸卷送入火焰。大约与此同时，伦德加德也发明了一种仪器，把呈细流的溶液引到乙炔—压缩空气火焰里，他自称成功地对32种金属作了定量测定。以上两种方法对铅、锌和汞那样一些金属却不敏感。基于伦德加德原理的火焰光谱仪已有商品出售，它们对钠和钾的日常分析测定特别有用。60年代以后，利用光电倍增管为接受器的多道光谱仪问世，使光谱定量分析的速度和自动化程度大为提高。