



仪器分析 学习指导

张吉祥 苏文斌 主编



科学出版社

仪器分析学习指导

张吉祥 苏文斌 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书基本上按照华中师范大学、东北师范大学和陕西师范大学合编的《分析化学》下册——仪器分析(第三版)的章节次序编写。每章设计了5个知识板块:大纲内容与要求、知识要点、考研典型例题精解、课后习题全解、学习效果测试题。编者的目的是通过以上五个层次的学习与训练,帮助读者理解仪器分析的基本概念,加深对相关章节知识的理解,了解各仪器的特点及应用,熟练掌握解题的方法和技巧,提高综合分析问题和解决问题的能力。

本书可作为高等院校化学及相关专业仪器分析基础课程的教学辅导书,也可作为有关专业本科生和硕士研究生入学考试备考者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析学习指导/张吉祥, 苏文斌主编. —北京: 科学出版社, 2011
ISBN 978-7-03-031201-3

I. ①仪… II. ①张… ②苏… III. ①仪器分析—高等学校—教学参考资料 IV. ①0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 098805 号

责任编辑: 胡 凯 / 责任校对: 李 影

责任印制: 赵 博 / 封面设计: 王 浩

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>

北京印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 6 月第 一 版 开本: (787 × 1092) 1/16

2011 年 6 月第一次印刷 印张: 14

印数: 1—3 000 字数: 329 000

定价: 32.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

分析化学包括化学分析和仪器分析两部分,是化学及其相关专业的重要基础课程之一,也是该类硕士研究生入学考试必考科目。近年来,随着仪器分析技术的发展,仪器分析在化学化工和环境科学中的应用更加广泛与普遍。仪器分析课程在研究生入学考试中所占的比例也逐渐增大,为配合广大本科生报考研究生的复习需要,主讲仪器分析课程多年的几位教师共同编写了本书,本书是多位教学一线教师共同努力的结果。

本书按照华中师范大学、东北师范大学和陕西师范大学合编《分析化学》下册——仪器分析(第三版)的章节次序编写,共14章。本书是一种辅助性教材,对学生的学习具有较强的启发性和指导性。本书在内容上做如下安排,每章设有5个知识板块:

1. **大纲内容与要求** 根据教学计划要求,说明课程的性质、目的和任务,使学生的学习更有针对性。

2. **知识要点** 对需要重点掌握的概念、公式和基本原理进行归纳总结,使知识更加系统。

3. **考研典型例题精解** 精选各名校近年来的考研真题,并进行深入的分析与解答,引导学生思考问题,拓展解题思路。

4. **课后习题全解** 给出三校合编《分析化学》下册——仪器分析(第三版)各章习题答案,配有详细的解题过程,帮助学生掌握每一知识点。

5. **学习效果测试题** 精选各类题型,涵盖每章所有重要知识点,并给出参考答案,帮助学生及时复习,检验学习效果。

本书由张吉祥、苏文斌任主编及主审,参加本书编写工作的有赵明芝(第一至三章)、兰瑞家(第四、五、八章)、张吉祥(第六、七章)、褚洪图(第九、十章)、刘秀芬(第十一、十二章)、苏文斌(第十三、十四章)。本书在编写时参考了大量的权威考题,仅向有关作者和所选考试、考研试题的命题人及对本书的出版给予帮助和指导的所有老师表示感谢!

由于编者水平有限,本书难免存在不当之处,恳请读者批评指正。

编者

2011年4月

目 录

前言	
第一章 绪论	1
第二章 光学分析法导论	8
第三章 紫外-可见吸收光谱法	16
第四章 红外吸收光谱法	27
第五章 分子发光分析法	40
第六章 原子发射光谱法	49
第七章 原子吸收与原子荧光光谱法	67
第八章 电化学分析法导论	90
第九章 电位分析法	98
第十章 极谱分析法	120
第十一章 电解及库仑分析法	138
第十二章 色谱分析法	150
第十三章 核磁共振波谱法	183
第十四章 质谱分析法	194
学习效果测试题答案	203

第一章 绪 论

● 大纲内容与要求

(1) 了解仪器分析的内容和分类、仪器分析方法的特点、仪器分析在科学研究中的作用以及仪器分析的发展趋势。

(2) 掌握分析仪器的信息评价与处理方法。

(3) 掌握仪器分析的性能指标。

● 知识要点

1. 仪器分析方法的分类与特点

1) 仪器分析方法的分类

根据测量原理和信号特点，仪器分析方法大致分为四大类。

(1) 光学分析法。光学分析法是以电磁辐射为测量信号的分析方法，包括光谱法和非光谱法。光谱法是依据物质对电磁辐射的吸收、发射或拉曼散射等作用建立的分析方法；非光谱法是以电磁波作用物质之后，引起反射、折射、衍射等基本性质的变化为原理的分析方法。光学分析法包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、X 射线荧光法、紫外和可见吸收光谱法、红外光谱法、荧光法、磷光法、化学发光法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法和电子能谱法等。

(2) 电化学分析法。电化学分析法是依据物质在溶液中的电化学性质而建立的分析方法。包括电导法、电位法、电解法、库仑法、伏安法等。

(3) 色谱法。色谱分析法是根据物质在两相(流动相和固定相)中分配比的差异而进行分离和分析的方法。包括气相色谱法、液相色谱法、超临界流体色谱法等。

(4) 其他仪器分析方法。包括质谱法、热分析法、放射分析法等。

2) 仪器分析法的特点

优点：灵敏度高；重现性好；取样量少；测定速度快；选择性高。

缺点：仪器装置复杂，相对误差较大。

2. 仪器分析的发展概述

(1) 计算机技术在仪器分析中的广泛应用，实现了仪器操作和数据处理自动化。

(2) 不同方法联用提高了仪器分析的功能。

(3) 各学科互相渗透。

3. 灵敏度、检出限及分辨率

灵敏度：物质单位浓度或单位质量的变化引起响应信号值变化的程度。

$$S = \frac{dx}{dc} \text{ 或 } S = \frac{dx}{dm}$$

灵敏度 S 实际上就是标准曲线的斜率。 S 值越大，方法的灵敏度越高。

检出限：某方法在给定的置信水平下可以检出被测物质的最小浓度或最小质量。

$$D = \frac{X_L - \bar{X}_b}{S} = \frac{3s_b}{S}$$

式中， s_b 为空白信号的标准偏差； S 为灵敏度； $\bar{X}_L$ 为最小响应值信号； $\bar{X}_b$ 为空白信号的平均值。

检出限是方法灵敏度和精密度的综合指标，是评价仪器性能及分析方法的主要技术指标。

分辨率：衡量仪器分辨干扰信号与组分信号或难分离两组分信号的能力指标。不同类型仪器有不同的分辨率定义。

● 考研典型例题精解

1.1 为什么分析仪器的灵敏度提高并不一定保证仪器的检出限必然降低？

考点 本题是考查学生对于灵敏度和检出限的概念是否清楚。一般来讲，具有高灵敏度的仪器其检出限较低，但并不是必然的，原因是随机噪声的存在。

解答 单纯灵敏度高并不能保证一定有低的检出限，这是因为高灵敏度仅使仪器能够分辨待测浓度的很小变化，通常，仪器灵敏度的提高也伴随着仪器噪声的增大，故噪声的存在可能使小信号淹没在噪声之中。

1.2 试述现代仪器分析的发展趋势。(河北大学 2003 年)

解答 主要有以下几个方面：①解决复杂体系的分离问题及提高分析方法的选择性。由液相色谱、气相色谱、超临界流体色谱和毛细管电泳等所组成的色谱学是现代分离、分析的主要组成部分并获得了很快的发展。以色谱、光谱和质谱技术为基础所发展的各种联用、接口及样品引入技术已成为当今分析化学发展中的热点之一。在提高方法选择性方面，各种选择性试剂、萃取剂、离子交换剂、吸附剂、表面活性剂、传感器的接着力、选择检测技术和化学计量学方法等是当前研究工作的重要课题。②提高灵敏度。当代许多新的技术引入分析化学，都与提高分析方法的灵敏度有关，如激光技术的引入，促进了诸如激光共振电离光谱、激光拉曼光谱、激光诱导荧光光谱、激光光热光谱、激光光声光谱和激光质谱的开展，大大提高了分析方法的灵敏度，使得检测单个原子或单个分子成为可能。③微型化及微环境的表征与测定。微型化及微环境分析是现代分析化学认识自然从宏观到微观的延伸。电子学、光学和工程学向微型化发展，人们对生物功能的了解，加快了分析化学深入微观世界的进程。电子显微技术、电子探针 X 射线微量

分析、激光微探针质谱等微束技术已成为进行微区分析的重要手段。在表面分析方面,电子能谱、次级离子质谱、脉冲激光原子探针等的发展,使人们可检测和表征一个单原子层,因而在材料科学、催化剂、生物学、物理学和理论化学研究中占据重要的位置。

④扩展时空多维信息。随着人们对客观物质的认识的深入,某些过去所不太熟悉的领域,如多维、不稳态和边界条件等,也逐渐提到分析化学家的日程上来。例如现代核磁共振波谱、红外光谱、质谱等的发展,可提供有机物分子的精细结构、空间排列构型及瞬态等变化的信息,为人们认识化学反应机理及生命过程展现了光辉的前景。化学计量学的发展,更为处理和解析各种化学信息提供了重要基础。⑤生物大分子及生物活性物质的表征与测定。20世纪70年代以来,世界各发达国家都将生命科学及其有关的生物工程列为科学研究中最优先发展的领域,当前采用以色谱、质谱、核磁共振、荧光、磷光、化学发光和免疫分析以及化学传感器、生物传感器、化学修饰电极和生物电分析化学等为主体的各种分析手段,不但在生命体和有机组织的整体水平上,而且在分子和细胞水平上来认识和研究生命过程中某些大分子及生物活性物质的化学和生物本质方面,已日益显示出十分重要的作用。⑥形态、状态分析及表征。在环境科学中,同一元素的不同价态和所生成的不同的有机化合物分子的不同形态都可能存在毒性上的极大差异。在材料科学中,物质的晶态、结合态更是影响材料性能的重要因素。目前已报道利用诸如阳极溶出伏安法、X射线光电子能谱、X射线荧光光谱、X射线衍射、热分析、各种吸收光谱方法和各种联用技术来解决物质存在的形态与状态问题。⑦非破坏性检测及遥测。当今的许多物理和物理化学分析方法都已发展为非破坏性检测,这对于生产流程控制、自动分析及难以取样的诸如生命过程等的分析是极端重要的。遥测技术应用较多的激光雷达、激光散射和共振荧光、傅里叶变换红外光谱等,已成功地用于测定几十公里距离内的气体、某些金属的原子和分子、飞机尾气组成、炼油厂周围大气组成等,并为红外制导和反制导系统的设计提供理论与实验根据。⑧自动化及智能化。微电子工业、大规模集成电路、微处理器和微型计算机的发展,使分析化学和其他科学与技术一样进入了自动化和智能化的阶段。在分析化学中,专家系统主要用于设计实验和开发分析方法,进行谱图说明和结构解释。20世纪80年代兴起的过程分析已使分析化学家摆脱传统的实验室操作,进入到生产过程甚至生态过程控制的行列。分析化学机器人和现代分析仪器作为“硬件”,化学计量学和各种计算机程序作为“软件”,其对分析化学所带来的影响将是十分深远的。

● 课后习题全解

1.1 解释下列名词:

- (1) 仪器分析和化学分析
- (2) 标准曲线和线性范围
- (3) 灵敏度、精密度、准确度和检出限

答 (1) 仪器分析和化学分析: 仪器分析是以物质的物理性质和物理化学性质(光、电、热、磁等)为基础的分析方法, 这类方法一般需要特殊的仪器, 又称为仪器分析法; 化学分析是以物质化学反应为基础的分析方法。

(2) 标准曲线与线性范围：标准曲线是被测物质的浓度或含量与仪器响应信号的关系曲线；标准曲线的直线部分所对应的被测物质浓度(或含量)的范围称为该方法的线性范围。

(3) 灵敏度、精密度、准确度和检出限：物质单位浓度或单位质量的变化引起响应信号值变化的程度，称为方法的灵敏度；精密度是指使用同一方法，对同一试样进行多次测定所得测定结果的一致程度；试样含量的测定值与试样含量的真实值(或标准值)相符合的程度称为准确度；某一方法在给定的置信水平下可以检出被测物质的最小浓度或最小质量，称为这种方法对该物质的检出限。

1.2 对试样中某一成分进行 5 次测定，所得测定结果(单位 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)分别为 0.36、0.38、0.35、0.37、0.39。

(1) 计算测定结果的相对标准偏差；

(2) 如果试样中该成分的真实含量是 $0.38 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，试计算测定结果的相对误差。

解 (1) 测定结果的平均值为

$$\bar{x} = \frac{0.36 + 0.38 + 0.35 + 0.37 + 0.39}{5} = 0.37(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$$

标准偏差为

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{(0.36-0.37)^2 + (0.38-0.37)^2 + (0.35-0.37)^2 + (0.37-0.37)^2 + (0.39-0.37)^2}{5-1}} \\ &= 0.0158(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) \end{aligned}$$

相对标准偏差为

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.0158}{0.37} \times 100\% = 4.27\%$$

(2) 相对误差为

$$E_r = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times 100\% = \frac{0.37 - 0.38}{0.38} \times 100\% = -2.63\%$$

1.3 用次甲基蓝-二氯乙烷光度法测定试样中的硼时，为制作标准曲线，配制一系列质量浓度 $\rho_B(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 分别为 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 的标准溶液，测得吸光度 A 分别为 0.140、0.160、0.280、0.380、0.410、0.540。试写出该标准曲线的一元线性回归方程，并求出相关系数。

解

$$\bar{y} = \bar{A} = \frac{0.140 + 0.160 + 0.280 + 0.380 + 0.410 + 0.540}{6} = 0.318$$

$$\bar{x} = \bar{\rho}_B = \frac{0.5 + 1.0 + 2.0 + 3.0 + 4.0 + 5.0}{6} = 2.58(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$$

已知线性回归方程为 $y = a + bx$ ，其中

$$\begin{aligned} b &= \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^n (\rho_{Bi} - 2.58)(A_i - 0.318)}{\sum_{i=1}^n (\rho_{Bi} - 2.58)^2} \\ &= 0.088 \end{aligned}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.092$$

所以，一元线性回归方程为 $y = 0.092 + 0.088x$ 。

代入数据可求得相关系数为

$$r = \pm \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2}} = \pm 0.9911$$

1.4 下面是确定某方法测定铁的检出限的一组数据：空白信号(相对单位)为 5.6、5.8、6.2、5.2、5.3、5.6、5.7、5.6、5.9、5.6、5.7， $10\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铁标准溶液信号(相对单位)为 10.6、10.8、10.6。试计算此方法测定铁的检出限。

解

$$\bar{x}_b = \frac{5.6 + 5.8 + 6.2 + 5.2 + 5.3 + 5.6 + 5.7 + 5.6 + 5.9 + 5.6 + 5.7}{11} = 5.65$$

$$s_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{bi} - \bar{x}_b)^2}{n-1}} = 0.27$$

$$x_L = \bar{x}_b + ks_b = 5.65 + 3 \times 0.27 = 6.53$$

检出限为

$$D = \frac{x_L - \bar{x}_b}{S} = \frac{3s_b}{S}$$

其中

$$S = \frac{dx}{d\rho} = \frac{\frac{1}{3}(10.6 + 10.8 + 10.6)}{10 - 0} = 1.07(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$$

所以, 该方法测定铁的检出限为

$$D = \frac{3 \times 0.27}{1.07} = 0.76(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$$

● 学习效果测试题

一、单项选择题

- 1.1.1 利用电流-电压特性进行分析的相应分析方法是()。
 A. 电位分析法 B. 电导法 C. 极谱分析法 D. 库仑法
- 1.1.2 利用两相间分配的分析方法是()。
 A. 光学分析法 B. 电化学分析法 C. 热分析法 D. 色谱分析法
- 1.1.3 下述哪种分析方法是以散射光谱为基础的?()
 A. 原子发射光谱 B. X 荧光光谱法 C. 原子吸收光谱 D. 拉曼光谱法
- 1.1.4 下列分析方法中, 哪一个不属于电化学分析法?()
 A. 电导分析法 B. 极谱法 C. 色谱法 D. 伏安法
- 1.1.5 仪器分析与化学分析比较, 其灵敏度一般()。
 A. 比化学分析高 B. 比化学分析低 C. 相差不大 D. 不能判断
- 1.1.6 仪器分析与化学分析比较, 其准确度一般()。
 A. 比化学分析高 B. 比化学分析低 C. 相差不大 D. 不能判断

二、多项选择题

- 1.2.1 仪器分析法与化学分析法比较, 其优点是()。
 A. 灵敏度高 B. 准确度高 C. 速度快
 D. 易自动化 E. 选择性好
- 1.2.2 下列分析方法中, 属于光学分析法的是()。
 A. 发射光谱法 B. 分光光度法 C. 电位分析法
 D. 气相色谱法 E. 极谱法
- 1.2.3 对某种物质进行分析, 选择分析方法时应考虑的因素有()。
 A. 分析结果要求的准确度 B. 分析结果要求的精确度

C. 具有的设备条件

D. 成本核算

E. 工作人员工作经验

1.2.4 仪器分析的发展趋势是()。

A. 仪器结构的改善

B. 计算机化

C. 多机连用

D. 新仪器分析方法

E. 自动化

三、填空题

1.3.1 仪器分析法是以测量物质的_____为基础的分析方法。

1.3.2 仪器分析具有_____特点。

1.3.3 测量物质试液的电化学性质及其变化来进行分析的方法称_____。

1.3.4 属于电化学分析法的有_____、_____、_____、_____。

1.3.5 光学分析法是一类重要的仪器分析法。它主要根据物质_____, 以及_____来进行分析。

四、名词解释

1.4.1 仪器分析

1.4.2 光学分析法

1.4.3 电化学分析法

五、简答题

1.5.1 仪器分析的主要特点是什么?

第二章 光学分析法导论

● 大纲内容与要求

- (1) 掌握电磁辐射和电磁波谱的概念及性质。
- (2) 掌握电磁辐射各种物理量之间的换算。
- (3) 理解物质与电磁辐射相互作用所产生的各种光谱。
- (4) 了解光学分析法分类。

● 知识要点

1. 光的本质

光是电磁辐射，具有波动性和粒子性。波动性可以用周期 T 、频率 ν 、波长 λ 和波数 σ 等参数来描述。

粒子性可以用能量 E 进行描述。波动性和粒子性通过普朗克常量联系起来： $E = h\nu = hc / \lambda = hc\sigma$ 。

2. 电磁波谱

电磁波谱是将各种电磁辐射按照波长或频率的大小顺序排列所成的图或表(表 2-1)。

3. 光谱法分类

电磁辐射与物质可产生吸收、透射、反射、散射、折射等作用。光谱法依据物质与辐射相互作用的性质，一般分为发射光谱、吸收光谱和散射光谱三种类型，而依据物质的组成“水平”可分为分子光谱和原子光谱分析方法。

4. 原子光谱

原子光谱产生于原子外层电子能级的跃迁，物质的原子光谱依其获得方式的不同分为原子发射光谱、原子吸收光谱和原子荧光光谱。通常，由于原子能级是量子化的，所以原子光谱是线状光谱。

5. 分子光谱

分子光谱产生于分子能级的跃迁，分子能级比较复杂，因而分子光谱也比较复杂。根据光谱产生的机理不同，分子光谱可分为分子吸收光谱、分子发光光谱和拉曼光谱。其中，分子吸收光谱包括电子光谱(紫外-可见吸收光谱)、振动光谱(红外光谱)和转动光

谱。分子发光光谱包括分子荧光、分子磷光和化学发光。由于分子光谱的高能级跃迁中必然伴随着低能级的跃迁，且振动能级和转动能级跃迁的能级差较小，因此谱线间的波长差别很小，用一般的单色器很难将相邻的谱线分开，所以分子光谱从形状上看是带状光谱。

表 2-1 电磁波谱

波谱区名称*	波长范围**	波数 σ/cm^{-1}	频率范围/MHz	光子能量*** /eV	跃迁能级类型
γ 射线	5 ~ 140pm	$2 \times 10^{10} \sim 7 \times 10^7$	$6 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{12}$	$2.5 \times 10^6 \sim 8.3 \times 10^3$	核能级
X 射线	$10^{-3} \sim 10\text{nm}$	$10^{10} \sim 10^6$	$3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{10}$	$1.2 \times 10^6 \sim 1.2 \times 10^2$	} 内层电子能级
远紫外光	10 ~ 200nm	$10^6 \sim 5 \times 10^4$	$3 \times 10^{10} \sim 1.5 \times 10^9$	125 ~ 6	
近紫外光	200 ~ 400nm	$5 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$	$1.5 \times 10^9 \sim 7.5 \times 10^8$	6 ~ 3.1	
可见光	400 ~ 750nm	$2.5 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^4$	$7.5 \times 10^8 \sim 4.0 \times 10^8$	3.1 ~ 1.7	
近红外光	0.75 ~ 2.5 μm	$1.3 \times 10^4 \sim 4 \times 10^3$	$4.0 \times 10^8 \sim 1.2 \times 10^8$	1.7 ~ 0.5	} 分子振动能级
中红外光	2.5 ~ 50 μm	4000 ~ 200	$1.2 \times 10^8 \sim 6.0 \times 10^6$	0.5 ~ 0.02	
远红外光	50 ~ 1000 μm	200 ~ 10	$6.0 \times 10^6 \sim 10^5$	$2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-4}$	} 分子转动能级
微波	0.1 ~ 1000cm	10 ~ 0.01	$10^5 \sim 10^2$	$4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-7}$	
射频	1 ~ 1000m	$10^{-2} \sim 10^{-5}$	$10^2 \sim 0.1$	$4 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-10}$	

* 紫外(包括远紫外和近紫外)、可见及红外(包括近、中和远红外)波谱区合称光学光谱区。由于远紫外为空气所吸收，故也称真空紫外区。

** 1pm= 10^{-12}m , 1nm= 10^{-9}m , 1 μm = 10^{-6}m ; 波长单位也可用 Å(埃), 1Å= 10^{-10}m 。红外区常用波数表示“波长”范围。

*** 1eV= $1.6020 \times 10^{-19}\text{J}$, 或 $96.55\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相当于频率 $\nu=2.4186 \times 10^{14}\text{Hz}$, 或波长 λ 为 $1.2395 \times 10^{-6}\text{m}$, 或波数 σ 为 8067.8cm^{-1} 的光子所具有的能量。

6. 光谱项

原子核外电子的运动状态可以用主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m 、自旋量子数 s 来描述。根据能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则可以写出基态原子的核外电子排布——电子组态，核外电子之间存在着相互作用，其中包括电子轨道运动之间的相互作用、电子自旋运动之间的相互作用以及轨道运动与自旋运动之间的相互作用等。所以，原子的电子组态并不能准确地表征原子的能量状态，原子的能量状态需要用主量子数 n 、总角量子数 L 、总自旋量子数 S 、内量子数 J 描述。

总角量子数 L ：外层价电子角量子数的矢量和，分别用大写字母 S, P, D, F, ... 表示。对于具有两个价电子的原子, L 只能取值 $(l_1 + l_2)$, $(l_1 + l_2 - 1)$, $(l_1 + l_2 - 2)$, ..., $|l_1 - l_2|$ 。

总自旋量子数 S ：各价电子自旋角动量偶合后所得总自旋角动量的量子数。若原子有 N 个价电子，其 S 可取 $N/2$, $N/2-1$, ..., $1/2$, 0 。

内量子数 J ：总角量子数和总自旋量子数的矢量和。 J 可取以下数值：

$$(L+S), (L+S-1), (L+S-2), \dots, |L-S|$$

当 $L \geq S$ 时, J 共可取 $2S+1$ 个数值; 当 $L < S$ 时, J 共可取 $2L+1$ 个数值。

L 和 S 之间存在相互作用, 可裂分产生 $2S+1$ 个能级, 这就是原子光谱产生光谱多重线的原因, 用 M 表示, 称为谱线的多重性。习惯上将多重性为 1、2、3 的光谱项分别称为单重态、双重态、三重态。

原子的能级通常用光谱项符号表示:

$$n^M L_J$$

式中, n 为主量子数; M 为谱线多重性符号; L 为总角量子数; J 为内量子数。

7. 光谱选择定则

根据量子力学原理, 并不是原子中任何两个能级之间都能发生跃迁。只有符合“光谱选择定则”的跃迁才是允许的:

- (1) 主量子数的变化 Δn 为整数, 包括零。
- (2) 总角量子数的变化 $\Delta L = \pm 1$ 。
- (3) 内量子数的变化 $\Delta J = 0, \pm 1$; 但是当 $J=0$ 时, $\Delta J=0$ 的跃迁被禁阻。
- (4) 总自旋量子数的变化 $\Delta S=0$, 即不同多重性状态之间的跃迁被禁阻。

同时满足上面四个条件的跃迁, 跃迁概率大, 谱线较强。不符合光谱选择定则的跃迁称为禁戒跃迁。禁戒跃迁产生的谱线一般强度都很弱。

8. 光谱法的仪器

光谱法的仪器一般包括五个基本单元: 光源、单色器、样品容器、检测器和读出器件。

光源有连续光源和线光源等。一般连续光源主要用于分子光谱中。连续光源有: 紫外光源, 主要是采用氢灯、氘灯或氙灯; 可见光源, 常用的是钨丝灯、卤钨灯; 红外光源, 常用的是硅碳棒、能斯特灯等。线光源主要用于原子光谱中, 线光源有金属蒸气灯, 常见的是汞或钠蒸气灯、空心阴极灯, 用于原子吸收光谱中, 还有激光光源。

单色器的作用是将复合光分解成单色光或有一定宽度的谱带。单色器由入射光狭缝和出射光狭缝、准直镜以及色散元件组成。其中色散元件是最主要的部件, 色散元件有棱镜和光栅两种。由于光栅的色散能力和分辨本领均大大优于棱镜, 所以现在的光学分析仪器已大部分采用光栅色散元件。配备单色器的光学分析仪器称为色散型的仪器, 现代一些精密仪器利用光的干涉原理制成仪器, 称为干涉型的仪器, 如傅里叶变换红外光谱仪。

样品容器必须由光透明的材料制成。在紫外光区工作时, 采用石英材料; 在可见光区工作时, 则用硅酸盐玻璃材料; 在红外光区工作时, 可根据不同的波长范围选择不同的材料(主要有碱金属或碱土金属的卤化物)的晶体, 制成样品池的窗口。

检测器可分为两类: 一类为对光子有响应的光检测器, 如硒光电池、光电管(也称真

空光电二极管)、光电倍增管、半导体检测器和硅二极管阵列检测器等;另一类为对热产生响应的热检测器,这种检测器用于红外光谱法,利用红外光的热效应使检测器产生响应信号,如真空热电偶、测热辐射计、高莱池和热释电检测器等。

读出装置有检流计、微安表、记录仪、数字显示器或阴极射线显示器等,通过它们来显示或记录测定结果。

● 考研典型例题精解

2.1 在光学分析法中,采用钨灯作光源的是()。(苏州大学 2004 年)

- A. 原子光谱 B. 分子光谱 C. 可见分子光谱 D. 红外光谱

考点 此题是关于光学分析法不同光源的问题。

分析与解答 在光学分析法中,原子光谱中,原子发射光谱采用电弧或 ICP 光源,原子吸收光谱是锐线光源,多用空心阴极灯,所以 A 错;答案 B 分子光谱不准确,因为红外光谱、紫外吸收光谱和可见分子光谱均属于分子光谱,而只有可见分子光谱采用钨灯作光源,红外光谱采用的光源为硅碳棒或能斯特灯等,紫外吸收光谱采用的光源为氘灯,所以 D 错。本题答案为 C。

2.2 同一电子能级,振动态变化时所产生的光谱波长范围是()。(苏州大学 2006 年)

- A. 可见光区 B. 紫外光区 C. 红外光区 D. 微波区

考点 跃迁类型对应的光谱区域问题。

解答 本题答案为 C。

2.3 下面四个电磁辐射区中,频率最小的是()。(苏州大学 2008 年)

- A. X 射线区 B. 红外光区 C. 无线电波区 D. 可见光区

考点 电磁辐射的频率顺序。

分析与解答 本题的四个选项频率顺序为 X 射线区>可见光区>红外光区>无线电波区,本题答案为 C。

2.4 在分光光度法中,运用朗伯-比尔定律进行定量分析采用的入射光为()。(苏州大学 2009 年)

- A. 白光 B. 单色光 C. 可见光 D. 紫外光

考点 朗伯-比尔定律的成立条件。

分析与解答 朗伯-比尔定律的前提条件之一是入射光为平行单色光(包括紫外光和可见光),所以本题答案为 B。

2.5 所谓的真空紫外区,其波长范围是()。(郑州大学 2007 年)

- A. 200~400nm B. 10~200nm C. 100~300nm D. 400~800nm

考点 紫外区的波长范围分类。

分析与解答 真空紫外也称远紫外,波长范围为 10~200nm,所以本题答案为 B。

2.6 已知光速 $c=2.998 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 波长为 589.0nm 的钠 D 线, 其频率为()。
(郑州大学 2002 年)

- A. $5.090 \times 10^{14} \text{Hz}$ B. $5.090 \times 10^{15} \text{Hz}$ C. $5.090 \times 10^{16} \text{Hz}$ D. $5.090 \times 10^{17} \text{Hz}$

考点 频率、波长等的相关计算。

分析与解答 根据公式 $\nu = c/\lambda$, 可得出本题答案为 A。

2.7 下述哪种跃迁产生拉曼散射光谱? ()。(南开大学 2005 年)

- A. 原子外层电子的跃迁 B. 原子内层电子的跃迁
C. 分子外层电子的跃迁 D. 分子振动和转动能级的跃迁

考点 拉曼散射光谱的产生机理。

分析与解答 拉曼光谱和红外光谱都是分子振动光谱, 不同之处在于拉曼光谱是散射光谱, 而红外光谱是吸收光谱, 本题答案为 D。

2.8 钠原子的第一共振线的波长为 588.9nm 和 589.5nm, 它们的激发能是()。(南开大学 2004 年)

- A. 2.10eV B. 0.21eV C. 21.0eV D. 0.021eV

考点 普朗克方程的计算。

分析与解答 根据公式 $E=h\nu=hc/\lambda=hc\sigma$, h 为 $4.136 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s}$, 可得出本题答案为 A。

2.9 射频区的电磁辐射的能量相当于()。(南开大学 2004 年)

- A. 核能级的跃迁 B. 核自旋能级的跃迁
C. 内层电子的跃迁 D. 电子自旋能级的跃迁

考点 光谱区域对应的跃迁类型。

解答 本题答案为 B。

2.10 不同波长的光, 具有不同的频率和能量。波长越长, 则频率越 _____, 能量越_____。(郑州大学 2008 年)

考点 电磁辐射波长、频率与能量的关系。

解答 小 小

2.11 根据光谱选律, 下列四种跃迁中, $3^2\text{S}_{1/2} \rightarrow 3^2\text{P}_{1/2}$ 、 $3^2\text{D}_{5/2} \rightarrow 3^2\text{P}_{1/2}$ 、 $3^2\text{D}_{5/2} \rightarrow 3^2\text{P}_{3/2}$ 及 $3^2\text{P}_{1/2} \rightarrow 3^2\text{D}_{3/2}$ 能产生跃迁的有_____。(南开大学 2003 年)

考点 光谱选择定则。

分析与解答 根据光谱选律和光谱支项符号, 得出规律如下: ① n 必须相同; ② 左上角标必须相同(即 $\Delta S=0$); ③ S、P、D、F 必须是相邻的($\Delta L=\pm 1$); ④ 下角标相等或相差 1(即 $\Delta J=0, \pm 1$), 但当下角标为 0 时, 必须相差 1。因此本题答案为 $3^2\text{S}_{1/2} \rightarrow 3^2\text{P}_{1/2}$, $3^2\text{D}_{5/2} \rightarrow 3^2\text{P}_{3/2}$, $3^2\text{P}_{1/2} \rightarrow 3^2\text{D}_{3/2}$ 。