

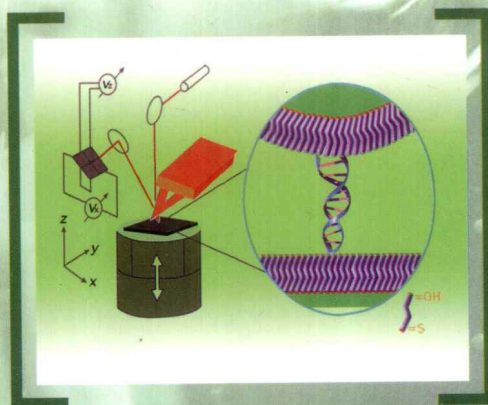


全国应用型本科院校化学课程统编教材

仪器分析

Instrumental Analysis

孙延一 吴灵 主编



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

仪 器 分 析

主 编 孙延一 吴 灵
副主编 黄朝表 池玉梅
编 委 曹雨诞 邓海山 谢 辉 张景强

华中科技大学出版社
中国·武汉

内 容 提 要

本书共分 12 章,包括绪论、光谱分析法概论、紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、荧光分析法和化学发光分析法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、电分析化学法、色谱分析法概论、气相色谱法、液相色谱和高效液相色谱法、其他分析技术简介等内容。

本书可作为应用型本科院校化学、应用化学、化工、轻工、材料、生物、医药、环境、地质、农林等专业的仪器分析教材及考研参考书,也可供分析测试工作者、自学者阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/孙延一 吴灵 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2012.2

ISBN 978-7-5609-7459-0

I. 仪… II. ①孙… ②吴… III. 仪器分析-高等学校-教材 IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 229920 号

仪器分析

孙延一 吴灵 主编

策划编辑:王新华

责任编辑:王新华 王晓琼

封面设计:潘 群

责任校对:朱 霞

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:武汉正风天下文化发展有限公司

印 刷:湖北新华印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:19.5

字 数:503 千字

版 次:2012 年 2 月第 1 版第 1 次印刷

定 价:35.50 元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

全国应用型本科院校化学课程统编教材

编 委 会

(排名不分先后)

- | | |
|-----|-----------------|
| 李青山 | 吉林大学珠海学院,教授 |
| 潘祖亭 | 武汉东湖学院,教授 |
| 尹 权 | 武汉大学,教授 |
| 李向荣 | 浙江大学城市学院,教授 |
| 孙延一 | 电子科技大学中山学院,教授 |
| 矫庆泽 | 北京理工大学珠海学院,教授 |
| 卢昌义 | 厦门大学嘉庚学院,教授 |
| 钱晓良 | 华中科技大学文华学院,教授 |
| 熊双贵 | 北京中医药大学东方学院,教授 |
| 李 伟 | 南京中医药大学,教授 |
| 陈昭国 | 武汉理工大学华夏学院,教授 |
| 干 信 | 武汉长江工商学院,教授 |
| 张 龙 | 长春工业大学,教授 |
| 曹 枫 | 湖州师范学院,教授 |
| 黄朝表 | 浙江师范大学,教授 |
| 李克华 | 长江大学工程技术学院,教授 |
| 王允祥 | 浙江农林大学,教授 |
| 罗永明 | 江西中医学院,教授 |
| 孙庆杰 | 青岛农业大学,教授 |
| 黄建华 | 河南科技学院,教授 |
| 李 峰 | 湖南文理学院,教授 |
| 高之清 | 聊城大学东昌学院,教授 |
| 刘灿明 | 湖南农业大学,教授 |
| 唐星华 | 南昌航空大学,教授 |
| 王玉田 | 辽宁医学院,教授 |
| 郦文思 | 成都理工大学工程技术学院,教授 |

前 言

本书是根据教育部理工科化学教育指导委员会和化学与化工学科教学指导委员会等拟定的化学、应用化学、医药学及环境科学等专业化学教学基本内容的要求和有关专业综合应用与创新人才的培养需要而编写的。根据应用型本科院校学生的特点,本书突出了仪器分析方法的实用性,力求使学生在对仪器分析方法、原理全面了解的基础上,学会选择方法和应用方法。

本书按照绪论、分子光谱法、原子光谱法、电分析化学法、色谱分析法、其他分析技术的顺序编写,全书共分12章,各章基本由原理、仪器、方法、应用等四个部分所组成,在内容上力求简单明了。为扩展学生视野,选编了部分示例。

本书由孙延一和吴灵主编,黄朝表、池玉梅为副主编,参加本书编写的有电子科技大学中山学院孙延一(第1、8章)、张景强(第9、10章)、谢辉(第11章),北京理工大学珠海学院吴灵(第6、12章),浙江师范大学黄朝表(第7章),南京中医药大学池玉梅(第2、4章)、邓海山(第3章)、曹雨诞(第4、5章)。最后统稿由孙延一和吴灵共同完成。

在编写过程中,编者参阅了大量相关文献和资料,并借鉴和吸纳了多种教材的优秀成果,在此真诚地向有关作者表示深深的谢意。华中科技大学出版社的编辑们为本书的出版付出了大量的心血,在此致以衷心的感谢。

由于编者水平有限,尽管对本书进行多次研讨修改,但是不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2011年9月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 仪器分析方法的内容和分类	(1)
1.2 分析仪器	(2)
1.3 仪器分析方法的主要性能指标	(3)
1.4 仪器分析方法的校正	(5)
第 2 章 光谱分析法概论	(7)
2.1 电磁辐射及其与物质的相互作用	(7)
2.2 光谱分析法分类	(10)
2.3 光吸收定律及光度法的误差	(14)
2.4 光谱分析发展概况	(18)
思考题与习题	(19)
第 3 章 紫外-可见分光光度法	(20)
3.1 基本原理	(20)
3.2 测量条件的选择及显色反应	(27)
3.3 紫外-可见分光光度计	(34)
3.4 分析方法	(39)
3.5 应用与示例	(46)
思考题与习题	(48)
第 4 章 红外分光光度法	(50)
4.1 基本原理	(51)
4.2 典型光谱	(63)
4.3 红外分光光度计及制样	(71)
4.4 分析方法	(75)
4.5 应用与示例	(79)
思考题与习题	(80)
第 5 章 荧光分析法和化学发光分析法	(82)
5.1 荧光分析法	(82)
5.2 化学发光分析法	(92)
思考题与习题	(97)
第 6 章 原子发射光谱法	(98)
6.1 基本原理	(98)
6.2 光谱分析仪器	(100)
6.3 分析方法	(110)

6.4 应用与示例	(117)
思考题与习题	(118)
第7章 原子吸收光谱法	(120)
7.1 基本原理	(121)
7.2 原子吸收分光光度计	(125)
7.3 干扰及其消除方法	(132)
7.4 分析方法	(137)
7.5 原子荧光光谱法简介	(141)
思考题与习题	(142)
第8章 电分析化学法	(144)
8.1 电分析化学导论	(144)
8.2 电位分析法	(152)
8.3 电解和库仑分析法	(167)
8.4 伏安分析法	(176)
思考题与习题	(185)
第9章 色谱分析法概论	(187)
9.1 色谱法分类	(188)
9.2 色谱的基本术语	(189)
9.3 色谱分离的基本理论	(191)
9.4 色谱定性和定量的方法	(200)
思考题与习题	(205)
第10章 气相色谱法	(207)
10.1 气相色谱仪	(207)
10.2 气相色谱的原理	(218)
10.3 定性和定量分析方法	(226)
10.4 应用与示例	(229)
10.5 气相色谱的其他分析技术	(233)
思考题与习题	(234)
第11章 液相色谱和高效液相色谱法	(236)
11.1 液相色谱法的主要类型	(236)
11.2 经典液相色谱法	(242)
11.3 高效液相色谱法	(248)
思考题与习题	(267)
第12章 其他分析技术简介	(269)
12.1 核磁共振波谱法	(269)
12.2 质谱法	(282)
12.3 联用技术	(292)
思考题与习题	(298)
参考文献	(300)

第 1 章 绪 论

分析化学是物质表征和测量的科学和技术,不仅提供物质组成、结构以及含量的信息,也研究各种分析测试方法。它包括化学分析和仪器分析两类。前者是利用化学反应及其计量关系进行分析的方法,发展较早,是经典的分析方法;后者则是用精密分析仪器测量、表征物质的某些物理或物理化学性质的参数,以确定其化学组成、含量及化学结构的一类分析方法。与化学分析相比,仪器分析不仅能进行物质的定性和定量分析,而且可以进行物质的状态、价态和结构的分析,具有重现性好、分析速度快、灵敏度高、试样用量少等特点。随着科学技术的发展,各种新的仪器分析方法相继涌现,从而使仪器分析在分析化学中的分量越来越重,并在研究和解决化学、材料、生命等科学领域中的理论和实际问题中发挥了不可替代的作用。目前,仪器分析的基本原理和实验技术已成为自然科学领域的工作者必备的手段。

1.1 仪器分析方法的内容和分类

仪器分析的方法不仅很多,而且各种方法往往又有其各自相对独立的原理和体系。根据所测量的特征、性质不同,仪器分析方法一般可分为以下几大类。表 1-1 列出了仪器分析方法及其运用的化学和物理性质。

表 1-1 仪器分析方法分类与物质性质的关系

分 类	性质特征	分 析 方 法
光学分析法	辐射的发射	原子发射光谱分析法、原子荧光光谱分析法、X 射线荧光光谱分析法、分子发光(荧光、磷光、化学发光)光谱分析法、电子能谱
	辐射的吸收	原子吸收光谱分析法、X 射线吸收光谱分析法、紫外-可见吸收光谱分析法、红外吸收光谱分析法、核磁共振波谱分析法、电子自旋共振波谱分析法
	辐射的衍射	X 射线衍射分析法、电子衍射分析法
	辐射的散射	拉曼光谱分析法、浊度分析法
	辐射的转动	旋光色散分析法、偏振分析法、圆二色分析法
	辐射的折射	折射分析法、干涉分析法
电分析化学法	电位	电位分析法、电位滴定分析法、计时电位法
	电流	伏安分析法、极谱分析法、计时电流法
	电阻	电导分析法
	电量	库仑分析法
色谱分析法	两相间的分配	气相色谱分析法、液相色谱分析法、毛细管电泳、薄层色谱、超临界流体色谱、离子色谱
其他分析法	质荷比	质谱分析法
	热性质	热重分析法、差热分析法
	核性质	中子活化分析

1.1.1 光学分析法

光学分析法是根据物质与光波相互作用产生的辐射信号的变化来进行分析的一类仪器分析法。通常根据辐射信号变化是否与能级跃迁有关,将光学分析法分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法依据物质与光波相互作用后,引起能级跃迁产生辐射信号变化进行分析。测量辐射波长可以进行物质的定性分析,测量辐射强度可以进行物质的定量分析。按辐射作用的本质,将光谱法分为原子光谱法和分子光谱法两类。按辐射能量传递的方式,又将光谱法分为发射光谱分析法、吸收光谱分析法、荧光光谱分析法、拉曼光谱分析法等。

非光谱法依据物质与光波相互作用后,不涉及能级跃迁的辐射信号变化进行分析。如折射、反射、衍射、色散、散射、干涉及偏振等。

光学分析法是常用的一类仪器分析方法,它正向着联用、原位、在体、实时、在线的多元多参数的检测方向迈进。本书按辐射作用的本质首先介绍分子光谱,如紫外-可见吸收光谱、分子发光光谱、红外吸收光谱等,然后介绍原子光谱,如原子发射光谱、原子吸收光谱等。

1.1.2 电分析化学法

电分析化学法是根据物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行分析的方法。依据测量的参数,电分析化学法可分为电位分析法、伏安分析法、库仑分析法、电导分析法等。电化学生物传感器、化学修饰电极、超微电极等是电分析化学十分活跃的研究领域。

1.1.3 色谱分析法

色谱分析法是根据物质在两相(固定相和流动相)间的分配差异进行混合物分离的分析方法,特别适合于结构和性质十分相似的化合物的快速高效分离分析。根据流动相和固定相的使用,可分为气相色谱、液相色谱、薄层色谱、纸色谱、离子色谱等。复杂样品组成-结构-功能的多模式多柱色谱以及联用技术的多维分析是色谱分析法研究的焦点。

1.1.4 其他分析法

质谱分析法是根据离子或分子离子的质量与电荷的比值(质荷比)来进行分析的,质谱与色谱技术、光谱技术、生物技术的联用形成了分析仪器自动化、微型化、特征化、传感化和仿生化趋势。

热分析法是通过测定物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的变化关系来进行分析的方法。热分析法可用于成分分析、热力学分析和化学反应机理研究。

1.2 分析仪器

从广义上讲,分析仪器的作用是把通常不能被人直接检测和理解的信号转变成可以被人检测和理解的形式。因此,可以认为分析仪器是被研究体系和科学工作者之间的通信器件。不同的分析方法对应于不同的分析仪器。不管它们的复杂程度如何,分析仪器一般含有四个基本组件,即信号发生器、输入换能器或检测器、信号处理器和输出换能器或读出装置,如图1-1所示。信号发生器的作用是从试样组分产生分析信号。它可以是试样本身,但是在许多

仪器中,信号发生器都比较复杂,如紫外分光光度计的信号发生器,除了试样以外,还有紫外辐射源、单色器、切光器等。检测器是将一种类型的信号转变成另一种类型的信号的器件,如在分光光度计中的光电管,是将光能转变成电能的元件。信号处理器将从检测器出来的信号进行加工,如对电信号进行放大、衰减、积分、微分、相加、差减等;也可通过整流使其变为直流信号,或将其转变成交流信号。读出装置将从处理器输出的放大信号转变成一种可以被读出的信号,它的形式有表头、记录仪、示波器、指针或标尺和数字器件等。

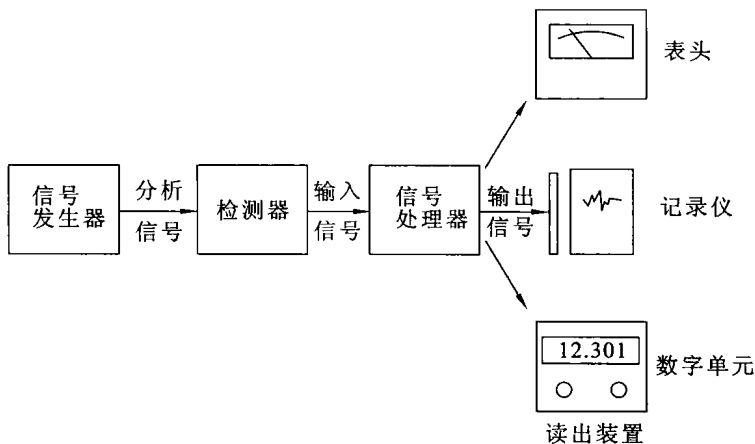


图 1-1 分析仪器的基本组件

1.3 仪器分析方法的主要性能指标

从表 1-1 可以看出,仪器分析的方法体系十分庞大。这无疑为解决分析问题提供了多种途径,但是也为选择一种合适的分析方法带来一定的困难。因此,在着手进行分析前,不仅要了解试样的基本情况及对分析的要求,更重要的是要了解选用分析方法的基本性能指标,如精密度、灵敏度、准确度、检出限、线性范围等。

1.3.1 精密度

分析数据的精密度(precision)是指用同样的方法所测得的数据间相互一致性的程度。它是表征随机误差大小的一个量。按照国际纯粹与应用化学联合会(简称 IUPAC)的有关规定,精密度通常用相对标准偏差 S_r (也有记为 $RSD\%$) 来量度,相关计算式为

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中: S 为标准偏差(standard deviation); x_i 为测量值; $\bar{x}$ 为平行测定的平均值; n 为测量次数。

1.3.2 灵敏度

一般认为,仪器或者方法的灵敏度(sensitivity)是指它区别具有微小差异浓度分析物能力的度量。通常可表达为

$$\text{灵敏度} = \frac{\text{信号变化量}}{\text{浓度(质量)变化量}} = \frac{\Delta S}{\Delta c(\Delta m)} \quad (1-2)$$

灵敏度受到两个因素的限制,即校正曲线的斜率和测量设备的重现性或精密度。在相同精密度的两个方法中,校正曲线的斜率较大,则方法较灵敏。同样,在校正曲线有相等斜率的两种方法中,精密度好的有高的灵敏度。

根据 IUPAC 的规定,灵敏度的定量定义是校正灵敏度,它是指在测定范围内校正曲线的斜率。在分析化学中使用的许多校正曲线都是线性的,一般是通过测量一系列标准溶液来求得。

1.3.3 准确度

准确度(accuracy)是指分析数据与真实值接近的程度。常用相对误差(relative error)表示。实际工作中,以多次平行测量的算术平均值与真实值接近程度的百分比判断准确度的大小。一种分析方法的准确度常用加样回收率(recovery)衡量。

$$\text{相对误差} = \frac{\text{测量值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 100\% = \frac{x_i - \mu}{\mu} \times 100\% \approx \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-3)$$

1.3.4 检出限

检出限(detection limit)又称检测下限。在误差分布遵从正态分布的条件下,由统计的观点出发,可以对检出限作如下的定义:检出限是指能以适当的置信概率被检出的组分的最小量或最小浓度。检出限(D)可表示为

$$D = \frac{A_L - \bar{A}_0}{B} = \frac{3S_0}{B} \quad (1-4)$$

式中: $\bar{A}_0$ 为空白信号(即测定的仪器噪声)的平均值; A_L 为样品在检出限时的响应信号; S_0 为空白信号的标准偏差; B 为分析方法的灵敏度,即标准曲线的斜率。

各种类型分析方法的检出限可参照以上方法确定,但有些分析方法也有自己的特殊规定。检出限是分析方法的灵敏度和精密度的综合指标,方法的灵敏度和精密度越高,则检出限就越低。

评价一种分析方法还有很多指标,但其中精密度、准确度及检出限是评价分析方法的最主要技术指标。

1.3.5 校正曲线的线性范围

线性范围(linear range)是指从定量测定的最低浓度扩展到校正曲线偏离线性浓度的范围。在实际应用中,线性范围至少应有两个数量级,某些方法的应用浓度可达 5~6 个数量级。

1.3.6 选择性

分析方法的选择性(selectivity)是指该方法不受试样基体(matrix,指试样中除待测组分以外的整体组成)中所含其他类物质干扰的程度。然而,没有一种分析方法能完全不受其他物质的干扰,并常常需要若干步骤来减少这些干扰效应。通常用选择性系数来表征分析方法的

选择性,然而,除离子选择性电极外,选择性系数并没有能广泛地应用于仪器分析。

1.4 仪器分析方法的校正

在定量分析中,除重量分析法和库仑分析法外,所有的分析方法都需要与被分析物质相同的标准试样进行校正,即建立测定的响应信号与被分析物浓度之间的线性关系,即

$$S = Kc \quad (1-5)$$

式中: S 为测得的响应信号; c 为被测物质的浓度(或含量); K 为条件常数。该式是仪器分析定量的基础。

仪器分析中最常用的校正方法有四种,即标准比较法、标准曲线法、标准加入法和内标法,其中后三者最为常用。根据仪器和分析对象的条件选择适当的校正方法,以保证分析结果的准确度。

1.4.1 标准曲线法

标准曲线法(standard calibration method)又称工作曲线法和外标法(external standard method)。首先绘制相应的 S - c 标准曲线(图 1-2),然后在相同条件下测定试样的响应信号值。有线性响应关系时,可从标准曲线上找到待测组分对应的含量。标准曲线法适用范围较广,是常用的仪器分析校正方法,也是常用的仪器分析定量方法。使用标准曲线法时,待测组分的含量应在标准曲线线性范围之内,绘制工作曲线的条件应与测定试样的条件尽量保持一致,否则不能用此法。

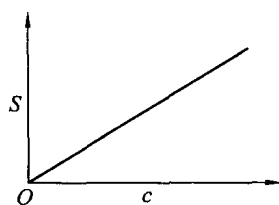


图 1-2 S - c 标准曲线

1.4.2 标准加入法

标准加入法又称添加法、增量法。为了减小待测试样中基体效应带来的影响,不仅标准试样的浓度应与待测试样浓度相近,而且在基体组成上应尽量与待测试样相似。但是当测定矿物、土壤、植物等试样时,配制与待测试样相似的基体物是极其困难,甚至是不可能的。因此,常采用标准加入法来减小或消除基体效应的影响。

总的来说,标准加入法是将已知量的标准试样加入一定量的待测试样中后,测得待测试样量和标准试样量的总响应值(或其函数),进行定量分析。标准试样加入待测试样中的方法有多种方式。最常用的一种是在数个等分的试样中分别加入成比例的标准试样,然后稀释到一定体积,根据测得的净响应值 S ,绘制 S (或其函数)- c (或添加量)曲线,用外推法即可求出稀释后待测试样中待测物的浓度(或含量),如图 1-3 所示。

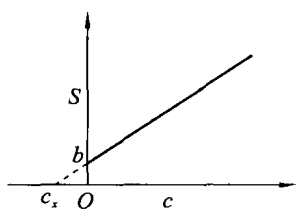


图 1-3 标准加入法校正曲线

显然,根据式(1-5)有

$$S_x = Kc_x$$

$$S_s = K(c_x + c_s)$$

式中: c_x 为稀释后试样中待测物的浓度; c_s 为所加标准试样的浓度; S_x 和 S_s 分别为所测得的待测物和标准试样的响应。将两式合并得

$$c_x = \frac{c_s S_r}{S_s - S_r} \quad (1-6)$$

当 $S_s=0$ 时,有 $c_x=-c_s$ 。即浓度的外延线与横坐标相交的一点是稀释后试样的浓度(或含量)。若已证实上述方法得到的校正曲线是一直线,则在分析其他试样时,只需测定一份加入了标准试样的试液和未加入标准试样的试液,在测得其对应的响应值 S_s 和 S_r 后,代入式(1-6),可求得 c_x 。

常用的另一种加入法是在把大浓度、小体积的标准试样逐次加入同一份待测试液中,分别测定其对应的净响应值。与上述方式一样,可以逐次加入标准试样以绘制工作曲线,也可只加入一次,然后仿照式(1-6)的推导过程,得到相应的关系式,进而通过计算得到所需结果。显然,多次加入的方法可以提高精度,但当试样量受到限制时,用一次加入的方法较为合适。

在大多数方式的标准加入法中,每次添加标准试液后,试样的基体几乎都是相同的,仅仅是分析物的浓度不同,或者因添加过量的分析试剂,使试剂的浓度不同。本法特别适用于原子吸收和火焰发射光谱法以及伏安分析法等方法的定量分析。

1.4.3 内标法

内标法是在分析物含量不同的一系列标准试样中,分别加入固定量的纯物质,即内标物。当测得分析物和内标物对应的响应后,以分析物和内标物的响应比(或其函数) S_i/S_s 对分析物浓度(或含量) c 作图,即可得到相应的 S_i/S_s-c 校正曲线,如图 1-4 所示。最后用测得的待测试样与内标物的响应比(或其函数)在校正曲线上获得对应于待测试样的浓度(或含量)。不难看出,内标法实际上是外标法的一种改进。

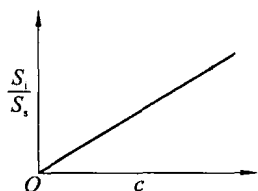


图 1-4 内标法校正曲线

在内标法的测定过程中,即使影响响应的一个或几个参数发生了变化,由于内标物和待测试样受到同等的影响,响应比仍取决于待测试样的浓度。使用内标法时,正确选择内标物的类型及浓度是十分重要的。一般来说,内标物在物理和化学性质上要类似于分析物,其信号既不能干扰分析物,又不被试样中其他组分干扰,并且具有易于测量的信号。为了减小计算响应比时的误差,内标物的浓度和分析物的浓度应控制在同一数量级上。在影响响应参数较多的仪器分析方法中,为了获得精确的结果,宜采用内标法,如气相色谱法和发射光谱法等。

第 2 章 光谱分析法概论

根据物质发射的电磁辐射或物质与辐射的相互作用建立起来的一类仪器分析方法,统称为光学分析法。光学分析法种类很多,但均包含三个主要过程:①能源提供能量;②能量与被测物质相互作用;③产生被检测信号。根据物质与辐射能相互作用时是否涉及内能,将光学分析法分为光谱分析法与非光谱分析法。随着光学、电子学、数学和计算机技术的发展,各种光谱分析方法已成为分析化学中的主要组成部分,越来越多地应用于物理、化学、生命科学等各个领域。

2.1 电磁辐射及其与物质的相互作用

2.1.1 电磁辐射和电磁波谱

光从本质上讲是电磁辐射(又称电磁波),是一种不需要任何物质作为传播媒介就可以以巨大速度通过空间的光子流(量子流),具有波粒二象性(波动性与微粒性),如图 2-1 所示。

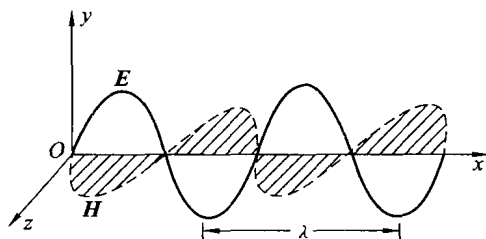


图 2-1 电磁波的传播

1. 波动性

光的波动性体现在反射、折射、干涉、衍射以及偏振等现象。在描述光的波动性时,经常用波长 λ 、波数 σ 和频率 ν 来表征。 λ 是光在波的传播路线上具有相同振动相位的相邻两点之间的线性距离,如图 2-1 所示,单位常用 nm。波数 σ 是每厘米长度中波的数目,单位为 cm^{-1} 。频率 ν 是每秒内的波动次数,单位为 Hz。它们的相互关系为

$$\nu = \frac{v}{\lambda} \quad (2-1)$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{v} \quad (2-2)$$

式中: v 为光在真空中的传播速度,所有电磁辐射在真空中的传播速度均相同, $v=2.997\,925 \times 10^{10} \text{ cm/s}$,也常用于空气。

2. 微粒性

光的微粒性体现在吸收、发射、热辐射、光电效应、光压现象以及光化学作用等方面,用每个光子具有的能量 E 作为表征。光子的能量与频率成正比,与波长成反比,关系为

$$E = h\nu = \frac{h\nu}{\lambda} = h\nu\sigma \quad (2-3)$$

式中: h 为普朗克常量(Plank constant), 其值等于 $6.626\ 2 \times 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{s}$; 能量 E 的单位常用电子伏特(eV)和焦耳(J)。

根据式(2-3)可以计算不同波长或频率电磁辐射光子的能量。

【例 2-1】 试计算 254 nm 的 1 mol ($6.022\ 17 \times 10^{23}$ 个)光子的能量。

$$\text{解} \quad E = \frac{6.626\ 2 \times 10^{-34} \times 2.997\ 925 \times 10^{10} \times 6.022\ 17 \times 10^{23}}{254 \times 10^{-7}} \text{ J/mol} = 4.71 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

从 γ 射线一直到无线电波都是电磁辐射, 光是电磁辐射的一部分, 它们体现的性质完全相同, 区别在波长或频率不同, 即光子所具有的能量不同。

若把电磁辐射按照波长或频率的顺序排列起来, 就可得到电磁波谱(electromagnetic spectrum), 如表 2-1 所示。

应该说, 电磁波谱的波长或能量是没有边界的, 表 2-1 所示的电磁波谱只是排列出了已被人们认识的几个主要波段。

表 2-1 电磁波谱分区示意图

能量/eV	频率/Hz	辐射区段	波长	波数/ cm^{-1}	光谱类型	跃迁类型
4.1×10^6	1×10^{21}	γ 射线	0.000 3 nm	3.3×10^{10}		核反应
4.1×10^4	1×10^{19}	X射线	0.03 nm	3.3×10^8		电子(内层)
410	1×10^{17}		3 nm	3.3×10^6		
4.1	1×10^{15}	紫外	300 nm	3.3×10^4		
		可见				电子(外层)
4.1×10^{-2}	1×10^{13}	红外	30 μm	3.3×10^2		分子振动
4.1×10^{-4}	1×10^{11}	微波	3 mm	3.3×10^0		分子转动
4.1×10^{-6}	1×10^9		30 cm	3.3×10^{-2}		
4.1×10^{-8}	1×10^7	无线电波	30 m	3.3×10^{-4}		核磁共振

2.1.2 电磁辐射与物质的相互作用

电磁辐射与物质的相互作用是普遍发生的复杂物理现象。不同能量的电磁辐射,与物质间发生作用的机理不同,所产生的物理现象也不同,有涉及物质内能变化的,也有不涉及物质内能变化的。以下是常见的电磁辐射与物质相互作用现象。

(1) 吸收 吸收是原子、分子或离子吸收能量(等于基态和激发态能量之差),从基态跃迁至激发态的现象。

(2) 发射 发射是物质从激发态跃迁回基态,并以光的形式释放出能量的现象。

(3) 散射 散射光通过介质时光子与介质分子之间发生碰撞,光子运动方向发生改变的现象。若是弹性碰撞,没有能量变换,光频率不变,则称为瑞利(非拉曼)散射;若是非弹性碰撞,有能量的交换,光频率发生变化,则称为拉曼散射。

(4) 折射和反射 当光从介质1照射到介质1与介质2的界面时,一部分光在界面上改变方向返回介质1,称为光的反射;另一部分光则改变方向,以一定的折射角度进入介质2,此现象称为光的折射。

(5) 干涉 干涉是在一定条件下光波相互作用叠加成合成波,其强度加强或减弱的现象。当两个波长的相位差 180° 时,发生最大相消干涉;当两个波同相位时,则发生最大相长干涉。

(6) 衍射 衍射是光波绕过障碍物或通过狭缝,以约 180° 的角度向外辐射,波前进的方向发生弯曲的现象。

2.1.3 可见光与物质的相互作用

波长在 $360\sim 800\text{ nm}$ 范围的光称为可见光,具有同一波长、同一能量的光称为单色光,由不同波长的光组合成的光称为复合光。如人眼可以感觉到的太阳光或白炽灯发出的光是波长在 $400\sim 700\text{ nm}$ 范围内的复合光,颜色可分解为紫—蓝—青—绿—黄—橙—红。

复合光在与物质相互作用时,往往表现为其中某些波长的光被物质所吸收,而另一些波长的光则透过物质或被物质所反射,透过物质的光(或反射光)能被人眼观察到的即为物质所呈现的颜色。不同波长的光具有不同的颜色,因此,物质的颜色由透射光(或反射光)的波长所决定。图2-2所示为透射光与吸收光之间的关系。

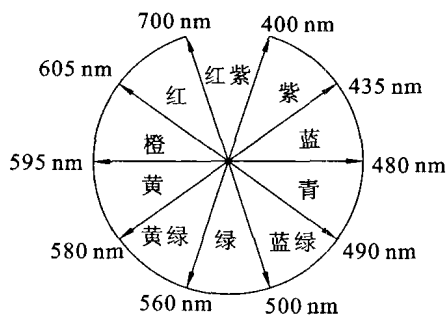


图 2-2 透射光与吸收光关系示意图

图中两端箭头分别指向透射光和吸收光,两者按一定比例混合成白光,互为补色。物质呈现不同颜色,是它对不同波长的光选择性吸收的结果。如果溶液对白光中各种颜色的光都不

吸收,则此溶液为无色透明。如果各种颜色的光都被吸收,则呈黑色。例如,高锰酸钾溶液呈现紫红色,吸收的光是白光中的绿色光(500~560 nm),因绿色与紫红色互为补色。

2.2 光谱分析法分类

2.2.1 光谱法与非光谱法

1. 光谱法

当物质与辐射能相互作用时,其内部的电子、质子等粒子发生能级跃迁,对所产生的辐射能强度随波长(或相应单位)变化作图,所得到的谱图称为光谱(也称波谱)。利用物质的光谱进行定性、定量和结构分析的方法称为光谱分析法或光谱法。光谱法种类很多,吸收光谱法、发射光谱法和散射光谱法是三种基本类型,应用甚广,是现代分析化学的重要组成部分。

2. 非光谱法

非光谱法是当物质与辐射能相互作用时,不涉及物质内部能级跃迁,即不以光的波长为特征信号,而是测量电磁辐射的某些基本性质(反射、折射、干涉、衍射和偏振)变化的分析方法。主要有折射法、旋光法、浊度法、X射线衍射法和圆二色分析法等。

2.2.2 原子光谱法与分子光谱法

1. 原子光谱法

以测量气态原子或离子外层或内层电子能级跃迁所产生的原子光谱为基础的成分分析方法称为原子光谱法,常见有原子发射光谱法(AES)、原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)以及X射线荧光光谱法(XFS)等。

原子光谱是由一条条明锐的彼此分立的谱线组成的线状光谱,每一条光谱对应于一定的波长,只反映原子或离子的性质,而与原子或离子来源的分子状态无关,所以原子光谱可以确定试样物质的元素组成和含量,但不能给出物质分子结构的信息。

2. 分子光谱法

由分子中电子能级(n)、振动能级(V)和转动能级(J)的变化而产生的光谱为基础的定性、定量和物质结构分析方法称为分子光谱法。有紫外-可见分光光度法(UV-Vis),红外吸收光谱法(IR),分子荧光光谱法(MFS)和分子磷光光谱法(MPS)等。

分子光谱比原子光谱复杂得多,因为在分子中除了有电子运动外,还有组成分子的各原子间的振动以及分子作为整体的转动。这三种不同的运动状态都对应于一定的能级,不同的能级都是量子化的,如图2-3所示。当分子吸收一定能量的电磁辐射时,分子就由较低的能级 E_0 跃迁到较高的能级 E ,吸收辐射的能量 ΔE 与分子的这两个能级差相等,其中电子能级的能量差 ΔE_n 一般为1~20 eV(1250~60 nm),相当于紫外光和可见光的能量;振动能级间的能量差 ΔE_v 一般为0.05~1 eV(25000~1250 nm),相当于红外光的能量;转动能级间的能量差 ΔE_j 一般为0.005~0.05 eV(250~25 μm),相当于远红外至微波的能量。

$$\Delta E = \Delta E_n + \Delta E_v + \Delta E_j$$

有意义的能级跃迁包括吸收外来的辐射和把吸收的能量再以光发射形式放出而回到基态的两个过程。由于分子能级的精细结构关系,实际上,无法获得纯粹的振动光谱和电子光谱,只有用远红外光或微波照射分子时才能得到纯粹的转动光谱。因此,分子光谱皆为带状或有