

分析化学

(仪器分析部分)

周 激 吴跃焕 主编

FEENXI HUA XUE

本书看点:

1. 面向工科院校, 立足实际应用;
2. 内容注重新知识的更新与新方法的引入;
3. 重点介绍各种常用仪器分析法的基本原理、定性定量方法及应用。



国防工业出版社

National Defense Industry Press

分 析 化 学

(仪器分析部分)

周 激 吴跃焕 主编

辛先荣 赵晓红 程雪松 陈志敏 李 敏 编

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

现代仪器分析种类繁多,根据我国目前的实际情况和对应用型本科人才培养的要求,本书主要讨论了最常用的一些分析方法:光化学分析法,介绍了紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法和原子发射光谱法;电化学分析法,介绍了电位分析法、库仑分析法和伏安分析法;分离分析法,介绍了气相色谱分析法和高效液相色谱分析法;并对核磁共振波谱分析法和质谱分析法做了简要介绍。全书共12章,章后附有精选的思考题和习题,并附习题答案,以便读者课后练习与参考。

本书可作为高等院校化学化工类各专业仪器分析课程的教材,也可供工厂和科研单位从事分析测试的工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学. 仪器分析部分/周激, 吴跃焕主编. —北京: 国防工业出版社, 2013.1

ISBN 978-7-118-08455-9

I. ①分… II. ①周… ②吴… III. ①分析化学—高等学校—教材
②仪器分析—高等学校—教材 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 269970 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 12 $\frac{1}{2}$ 字数 280 千字

2013 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 28.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

前 言

仪器分析是分析化学的重要组成部分，是高等院校化学化工类专业必修的基础课程之一。随着科学技术的快速发展，新的仪器分析方法不断出现，其应用日益广泛，仪器分析方法已成为现代实验化学的重要支柱。

本书是为配合精品课程建设，以适应应用型人才培养为目的而编写的。因此，在编写过程中力求精选基本教学内容，重点阐述各种仪器分析方法的基本原理、定性定量方法以及各种分析法适应的条件和应用范围。因为仪器结构是为实现分析目的而设计的，所以对仪器的结构和工作原理也进行了一定篇幅的介绍。本书叙述上注重各部分内容的衔接，深入浅出，努力做到前后呼应，文字上力求通俗易懂，自然流畅。全书共12章，按光化学分析、电化学分析、分离分析顺序排列，考虑到目前仪器分析的应用现状，最后两章安排为核磁共振波谱分析和质谱分析。

本书的第1、2章由吴跃焕编写，第3章由陈志敏编写，第4、5章由辛先荣编写，第6、7、9章由周激编写，第8章由李敏编写，第10章由程雪松编写，第11、12章由赵晓红编写，全书由周激统稿。

解放军第二炮兵工程学院博士生导师刘祥萱教授对本书进行了审阅，在此深表谢意。

本书虽经多次讨论修改，但由于编者水平有限，错误或不妥之处，恳请使用者和读者给予批评指正。

编 者

2012年7月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 仪器分析的内容和分类	1
1.1.1 光化学分析法	1
1.1.2 电化学分析法	2
1.1.3 分离分析法	2
1.1.4 其他仪器分析法	2
1.2 仪器分析的特点和局限性	2
1.2.1 仪器分析的特点	2
1.2.2 仪器分析的局限性	3
1.3 仪器分析的发展趋势	3
第 2 章 紫外-可见吸收光谱分析	5
2.1 光谱分析的基本知识	5
2.1.1 光的基本性质	5
2.1.2 光与物质的作用	6
2.1.3 光吸收的基本定律	7
2.2 化合物的紫外-可见吸收光谱	9
2.2.1 有机化合物的紫外-可见吸收光谱	9
2.2.2 无机化合物的紫外-可见吸收光谱	12
2.3 紫外-可见光谱仪	13
2.3.1 仪器构成	13
2.3.2 紫外-可见分光光度计的类型	15
2.4 分析条件的选择	16
2.4.1 仪器测量条件的选择	16
2.4.2 试样反应条件的选择	17
2.4.3 参比溶液的选择	19
2.4.4 干扰及消除方法	20
2.5 紫外-可见吸收光谱法的应用	21
2.5.1 定性分析	21
2.5.2 定量分析	22
思考题	26
习题	27

第3章 红外吸收光谱分析	28
3.1 红外吸收光谱分析概述	28
3.1.1 红外光区的划分	28
3.1.2 红外吸收光谱法的特点	29
3.2 红外吸收光谱分析的基本原理	29
3.2.1 双原子分子的振动	29
3.2.2 多原子分子的振动	30
3.2.3 红外吸收光谱产生的条件	32
3.3 基团频率和特征吸收峰	33
3.3.1 基团频率	33
3.3.2 红外光谱区域的划分	33
3.3.3 常见官能团的特征吸收频率	36
3.3.4 影响基团频率的因素	37
3.4 红外光谱仪	39
3.4.1 色散型红外光谱仪	39
3.4.2 傅里叶(Fourier)变换红外光谱仪	41
3.5 红外光谱法的应用	41
3.5.1 定性分析	41
3.5.2 定量分析	43
3.6 试样的处理和制备	43
3.6.1 红外光谱法对试样的要求	43
3.6.2 制样方法	44
思考题	44
第4章 原子吸收光谱分析	46
4.1 原子吸收光谱分析概述	46
4.2 原子吸收光谱分析基本原理	47
4.2.1 原子吸收光谱的产生及共振线	47
4.2.2 原子吸收光谱的轮廓	47
4.2.3 原子吸收光谱的测量	48
4.2.4 基态原子数与原子吸收定量基础	50
4.3 原子吸收分光光度计	51
4.3.1 光源	51
4.3.2 原子化系统	52
4.3.3 单色器	56
4.3.4 检测器	56
4.4 原子吸收光谱分析干扰及其消除方法	57
4.4.1 物理干扰	57
4.4.2 化学干扰	58
4.4.3 电离干扰	58

4.4.4	光谱干扰	58
4.4.5	背景干扰	59
4.5	原子吸收光谱定量分析方法	60
4.5.1	测量条件的选择	60
4.5.2	分析方法	62
思考题		63
第5章	原子发射光谱分析	64
5.1	原子发射光谱分析的基本原理	64
5.1.1	原子发射光谱的产生	64
5.1.2	原子发射光谱分析的过程	64
5.2	原子发射光谱分析仪器	64
5.2.1	激发光源	65
5.2.2	摄谱仪	67
5.2.3	检测设备	69
5.3	原子发射光谱定性分析	69
5.3.1	原子发射光谱定性分析的方法	70
5.3.2	原子发射光谱定性分析的操作过程	70
5.4	原子发射光谱定量分析	72
5.4.1	原子发射光谱半定量分析	72
5.4.2	原子发射光谱定量分析	72
5.5	原子发射光谱分析的特点和应用	75
思考题		76
第6章	电位分析	77
6.1	概述	77
6.2	参比电极	77
6.2.1	甘汞电极	78
6.2.2	银-氯化银电极	78
6.3	指示电极	79
6.3.1	金属-金属离子电极	79
6.3.2	金属-金属难溶盐电极	80
6.3.3	汞电极	80
6.3.4	惰性金属电极	81
6.3.5	离子选择性电极	81
6.4	离子选择性电极	81
6.4.1	离子选择性电极的结构和分类	81
6.4.2	玻璃电极及膜电位的产生机理	82
6.4.3	各种类型的离子选择性电极	83
6.4.4	离子选择性电极的性能	90
6.5	电位测定法	92

6.5.1	pH 的电位测定	92
6.5.2	离子活(浓)度的测定	92
6.5.3	影响测定准确度的因素	95
6.6	电位滴定法	96
6.6.1	测定原理和仪器装置	96
6.6.2	电位滴定终点的确定方法	96
6.6.3	电位滴定的应用和指示电极的选择	98
	思考题	99
	习题	99
第 7 章	库仑分析	101
7.1	基本原理	101
7.2	控制电位库仑法	101
7.3	恒电流库仑法	103
7.4	自动库仑分析	104
	思考题	106
	习题	106
第 8 章	伏安分析	107
8.1	极谱分析基本原理	107
8.1.1	极谱分析的基本装置	107
8.1.2	极谱波的形成	108
8.1.3	极谱分析过程的特殊性	109
8.2	极谱定量分析	110
8.2.1	尤考维奇(Ilkovic)扩散电流方程式	110
8.2.2	影响扩散电流的因素	111
8.2.3	定量分析方法	112
8.3	干扰电流及其消除方法	114
8.4	极谱方程式与半波电位	116
8.5	经典极谱分析的应用及其存在问题	119
8.5.1	经典极谱分析的特点	119
8.5.2	经典极谱法的应用	119
8.5.3	经典极谱方法存在的问题	120
8.6	近代极谱法简介	120
8.6.1	极谱催化波	120
8.6.2	单扫描极谱	122
8.6.3	方波极谱	123
8.6.4	脉冲极谱	124
8.6.5	溶出伏安法	125
	思考题	126
	习题	127

第9章 气相色谱分析	129
9.1 气相色谱分析法概述	129
9.1.1 色谱法简介	129
9.1.2 色谱法分类	129
9.1.3 气相色谱分析流程	129
9.1.4 气相色谱分离原理	130
9.1.5 色谱流出曲线和有关术语	131
9.2 气相色谱分析基本理论	133
9.2.1 气相色谱柱效能	133
9.2.2 气相色谱分离效能	136
9.2.3 分离度	137
9.3 气相色谱固定相及选择	137
9.3.1 气-固色谱固定相	138
9.3.2 气-液色谱固定相	139
9.4 气相色谱分离操作条件的选择	142
9.4.1 载气及其流速的选择	142
9.4.2 柱温的选择	143
9.4.3 固定液用量与担体粒度的选择	143
9.4.4 柱长和柱内径的选择	143
9.4.5 进样量和进样时间的选择	144
9.4.6 气化温度的选择	144
9.5 气相色谱检测器	144
9.5.1 检测器的性能指标	144
9.5.2 热导池检测器	145
9.5.3 氢火焰离子化检测器	147
9.5.4 电子捕获检测器	148
9.6 气相色谱定性方法	149
9.6.1 利用纯物质对照定性	149
9.6.2 利用文献保留数据定性	149
9.6.3 与质谱、红外光谱联用定性	150
9.7 气相色谱定量方法	150
9.7.1 峰面积的测量	150
9.7.2 定量校正因子	151
9.7.3 常用的定量方法	152
9.8 毛细管柱气相色谱法	154
9.8.1 毛细管色谱柱	154
9.8.2 毛细管柱色谱系统	155
9.8.3 毛细管柱色谱的特点	156
9.9 气相色谱分析的特点及应用	156

思考题	157
习题	157
第 10 章 高效液相色谱分析	159
10.1 高效液相色谱法概述	159
10.1.1 高效液相色谱法的特点	159
10.1.2 影响色谱峰扩展及分离的因素	159
10.2 高效液相色谱仪	160
10.2.1 高压输液系统	161
10.2.2 进样系统	161
10.2.3 梯度淋洗装置	162
10.2.4 分离系统——色谱柱	162
10.2.5 检测系统	163
10.3 高效液相色谱法的主要类型	166
10.3.1 液-液分配色谱法 (LLPC)	166
10.3.2 化学键合相色谱法 (CBPC)	167
10.3.3 液-固吸附色谱法 (LSAC)	169
10.3.4 离子交换色谱法 (IEC)	170
10.3.5 离子色谱法 (IC)	171
10.3.6 离子对色谱法 (IPC)	172
10.3.7 排阻色谱法	173
10.4 高效液相色谱法分离类型的选择	174
思考题	175
第 11 章 核磁共振波谱分析	177
11.1 核磁共振波谱法概述	177
11.1.1 核磁共振现象	177
11.1.2 核磁共振谱仪基本原理	178
11.2 屏蔽效应与化学位移	178
11.2.1 化学位移	178
11.2.2 屏蔽效应	178
11.2.3 化学位移值	179
11.3 自旋耦合及自旋裂分	179
11.3.1 自旋裂分	179
11.3.2 自旋耦合	179
11.3.3 裂分规律	180
11.3.4 核磁共振图的表示方法	180
11.4 核磁共振波谱法的解析	180
思考题	182
第 12 章 质谱分析	183
12.1 质谱分析法的基本原理	183

12.1.1 基本原理概述.....	183
12.1.2 质谱仪及分析原理.....	183
12.2 质谱图及其离子峰的类型	184
12.2.1 质谱图.....	184
12.2.2 离子峰的主要类型.....	184
12.3 质谱法的应用	186
思考题	188
参考文献.....	189

第 1 章 绪 论

分析化学按分析方法分为 2 大类，即化学分析法和仪器分析法。以物质的化学反应为基础建立起来的分析方法称为化学分析法。而仪器分析是通过测量物质的物理性质或物理化学性质来确定物质组成、结构和含量的方法，由于需要用到特殊仪器，故称为仪器分析法。

仪器分析是在化学分析的基础上发展起来的，它是分析化学的重要组成部分。仪器分析除了用于定性定量分析外，还可以用于物质的结构、价态和状态分析，表面、微区和薄层分析，化学反应有关参数的测定以及为其他学科提供有用的化学信息等。因此，仪器分析不仅是重要的分析测试方法，还广泛应用于研究和解决各种化学理论和实际问题。仪器分析是强有力的科学研究手段，是分析化学的发展方向。

1.1 仪器分析的内容和分类

仪器分析方法很多，内容非常丰富，按测量的物理或物理化学性质的不同，可分为以下几类。

1.1.1 光化学分析法

光化学分析法是以辐射能与物质相互作用为基础建立起的一类分析方法，这类方法主要有：

1. 分子吸收光谱法

分子吸收光谱法是根据物质的分子或离子对不同波长的光的吸收特征而建立起来的分析方法，可用于测定物质的定性组成、定量组成以及进行结构分析。根据所用光的波长区域不同，可分为紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法等。

2. 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法是根据基态原子能够有选择地吸收特定波长的光，其吸收程度与基态原子的浓度有函数关系，通过测定物质对光的吸收程度进行定量分析。

3. 原子发射光谱法

当基态原子被激发成为激发态原子，由激发态原子回到基态原子的过程中，它们以光的形式释放出能量。不同元素的原子所发射的谱线不同，根据发射谱线的特征，可进行定性分析；根据发射谱线的强度可进行定量分析。

4. 核磁共振波谱分析法

在强磁场中，原子核发生能级分裂（在 1.41T 磁场中，磁能级差约为 $25 \times 10^{-3} \text{J}$ ），当吸收外来电磁辐射（109 nm~1010 nm，4 MHz~900MHz）时，将发生核能级的跃迁，产生核磁共振现象，通过测定氢原子的位置、环境以及官能团和碳骨架上的氢原子相对

数目, 得到核磁共振碳谱和氢谱, 从而确定有机化合物的结构、构型等。

1.1.2 电化学分析法

这类分析方法是将含有待测物的试液组成化学电池或电解池, 通过测量电池或电解池的电动势、电流或电量等电化学参数, 获得待测物的含量。常用的方法有:

1. 电位分析法

该法是基于溶液中某种离子的活度和相应的电极的电位具有一定的函数关系, 通过测量电极电位 (两电极组成的电池电动势) 而进行定量测定的分析方法。它包括直接电位法和电位滴定法。

2. 库仑分析法

它是根据电解定律而建立的分析方法。通过测量电解所消耗的电量计算被测组分的含量。它可分为控制电位库仑法和恒电流库仑法。

3. 伏安分析法

伏安分析法是一种特殊形式的电解分析法。它以小面积的工作电极与参比电极组成电解池, 根据所得电流-电压曲线 (伏-安曲线) 进行定性定量分析。如使用滴汞电极作工作电极的又叫极谱分析。它又发展了许多新的极谱技术, 其中广泛应用的有极谱催化波、单扫描极谱、方波极谱、脉冲极谱以及溶出伏安法。

1.1.3 分离分析法

分离分析法主要是指分离与测定一体化的仪器分析法, 其中色谱法是它们的代表。其原理是根据混合物各组分, 在互不相溶的两相 (固定相和流动相) 中的吸附能力、分配系数或其他亲和作用的差异作为分离依据, 当混合物中各组分随着流动相移动时, 在流动相和固定相之间进行反复的分配, 这样就能使吸附能力或分配系数不同的组分在移动速度上产生差异, 使各组分得到分离, 分离后的组分被检测器检测出。用气体作为流动相的称为气相色谱, 用液体作为流动相的称为液相色谱。毛细管电泳也属于此类分析方法。

1.1.4 其他仪器分析法

除上面介绍的常用仪器分析方法外, 还有质谱法、差热分析法、放射化学分析法等: 质谱法是通过物质在离子源中被电离形成带电离子, 在质量分析器中按离子质荷比 (m/z) 进行测定的分析方法; 热分析法是基于物质的质量、体积、热导或反应热等与温度之间关系的一种测定方法; 利用放射性同位素进行分析的方法为放射化学分析法。

1.2 仪器分析的特点和局限性

1.2.1 仪器分析的特点

仪器分析与化学分析相比, 具有下列一些主要特点:

(1) 灵敏度高。最低检出浓度和检出量大大降低, 相对灵敏度达 $1/10^{11}$ (ppt 级),

最低可达 $1/10^{18}$ ；绝对灵敏度达 $10^{-9}\text{g}\sim 10^{-12}\text{g}$ ，适用于痕量、超痕量分析。

(2) 分析速度快，易于实现自动化。例如：用光电直读光谱仪在 $1\text{min}\sim 2\text{min}$ 之内可同时测出钢中 20 多个元素给出分析结果；毛细管色谱用于石油馏分的测定，十几分钟内可测出上百个组分。仪器分析一般都把物质浓度或物理性质转变成电信号，因此易于实现自动控制和在线测定。

(3) 可以实现无损分析。化学分析在溶液中进行，试样需要溶解或分解；仪器分析可在物质原始状态下分析，可实现试样非破坏性分析及表面、微区分析，这对文物分析以及其他一些特殊领域的分析用途很大。

(4) 不单进行成分分析，并且可以完成组成物质分子之间分布、存在状态及化学结构等特征测定。

1.2.2 仪器分析的局限性

(1) 仪器价格较昂贵，平时对仪器的维护要求较高，特别是大型和复杂的精密仪器很难普遍使用。

(2) 多数仪器分析的相对误差较大，不适用于常量和高含量组分的测定。例如，发射光谱的相对误差为 $5\%\sim 20\%$ 。

(3) 仪器分析是一种相对分析法，一般需要标准样品做对照，而这些标准样品需要用化学分析方法来标定。此外，在进行仪器分析之前，时常需要化学方法对试样进行预处理（如富集、除去干扰杂质等）。

因此，化学方法和仪器方法是相辅相成的，在使用时应根据具体情况，取长补短，互相配合。

1.3 仪器分析的发展趋势

仪器分析自 20 世纪 30 年代后期问世以来，不断丰富分析化学的内涵并使分析化学发生了一系列根本性的变化。随着科学技术的发展，分析化学将面临更深刻、更广泛和更激烈的变革。现代分析仪器的更新换代和仪器分析新方法、新技术的创新与应用，是这些变革的重要内容。纵观仪器分析的历史和现状，其发展趋势大致可归纳下列几个方面。

(1) 仪器分析和分析仪器正向自动化、智能化和微型化方向发展，发展趋势的主要表现是：基于微电子技术和计算机技术的应用实现分析仪器的自动化；通过计算机控制器和数字模型以及数字图像处理系统进行数据采集、运算、统计、分析、处理，提高分析仪器数据处理能力。自动化、智能化、微型化的仪器分析方法将逐渐成为常规分析的手段。

(2) 非破坏性检测及遥测是仪器分析方法的又一个重要外延。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，自动分析及难于取样的诸如生命过程等的分析是极端重要的。应用激光雷达、激光散射和共振荧光、傅里叶变换红外吸收光谱等，已成功地用于遥测几十千米距离内的气体、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和实验根据。

（3）生命科学及生物工程的发展向分析化学提出了新的挑战和要求。仪器分析不仅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。用于生物大分子及生物活性物质的表征与测定，成为生物大分子多维结构和功能研究以及生物药学、生理病理变化的有力工具。

（4）发展各种仪器分析方法的特长，实现不同仪器分析方法的联用技术，特别是色谱分离与质谱、光谱检测联用及与计算机、信息理论结合，将大大提高仪器分析获取并快速处理复杂问题的能力。分析仪器的联用技术向测试速度超高速化、分析试样超微量化、分析仪器超小型化的方向发展。

第 2 章 紫外-可见吸收光谱分析

2.1 光谱分析的基本知识

2.1.1 光的基本性质

1. 光的波粒二象性

光是一种电磁波（或称电磁辐射），它具有波动性和粒子性两重性质。光的波动性是指光按波的形式传播，其波长 λ 与频率 ν 的关系为

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

式中： λ 的单位为厘米（cm）； ν 的单位为赫[兹]（Hz）； c 为光速，等于 $3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

光的粒子性是指光是由光子（或称光量子）组成，光子的能量 E 与波长 λ 、频率 ν 的关系为

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

式中： E 的单位为焦[耳]（J）； h 为普朗克常量，等于 $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

由式（2-2）可知，光的能量与光的频率成正比，与光的波长成反比，光的频率越高（波长越短），能量越大。

2. 电磁波谱

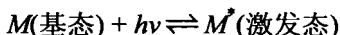
按波长顺序排列的电磁波称为电磁波谱，电磁波谱根据波长划分为几个不同的波谱区，电磁波谱区及引起物质运动的各种跃迁类型与所对应的分析方法见表 2-1。

表 2-1 电磁波谱区域及对应的分析方法

波 谱 名 称	波 长 范 围	跃 迁 类 型	辐 射 源	分 析 方 法
γ 射线区	5 pm~140 pm	核能级	核聚变、钴 60	
X 射线区	$10^{-2} \text{ nm} \sim 140 \text{ nm}$	内层电子能级	X 射线管	X 射线光谱法
远紫外光区	10 nm~200 nm	内层电子能级	氢、氘、氦灯	真空紫外光谱法
近紫外光区	200 nm~400 nm	价电子能级	氢、氘、氦灯	紫外光谱法
可见光区	400 nm~750 nm	价电子能级	钨灯	可见光谱法
近红外光区	$0.75 \mu\text{m} \sim 2.5 \mu\text{m}$	分子振动能级	碳化硅热棒	近红外光谱法
中红外光区	$2.5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$	分子振动能级	碳化硅热棒	中红外光谱法
远红外光区	$50 \mu\text{m} \sim 1\,000 \mu\text{m}$	分子振动能级	碳化硅热棒	远红外光谱法
微波区	0.1 cm~100 cm	分子转动能级	电磁波发射器	微波光谱法
无线电波区	1 m~1\,000 m	电子和核自旋		核磁共振光谱法
注 由于远紫外光为空气所吸收，也称真空紫外区： $1\text{m} = 10^6 \mu\text{m}$, $1\text{m} = 10^9 \text{nm}$, $1\text{m} = 10^{12} \text{pm}$				

2.1.2 光与物质的作用

物质是由原子或分子组成的,在正常状态下,组成物质的原子或分子处于最低能量状态,即基态(稳定状态)。如果原子或分子获得能量(光能或热能等)就会从基态跃迁到较高的能级上,此时原子或分子就处于激发态,激发态十分不稳定,大约经过 $10^{-8}\text{s}\sim 10^{-9}\text{s}$ 就又回到基态,这部分能量以光的形式(或其他能量形式)释放出。



原子或分子的激发态能级很多,各个能级是不连续的,具有量子化的特征。原子或分子要产生能级跃迁,所吸收的能量必须正好等于跃迁所需的能量,即原子或分子吸收光能具有选择性。如用 E_0 表示基态能级的能量,各激发态能级的能量用 E_j ($j=1,2,\dots$)表示,则跃迁能与吸收波长的关系为

$$E_j - E_0 = \Delta E_j = \frac{hc}{\lambda_j} \quad (2-3)$$

或

$$\lambda_j = \frac{hc}{\Delta E_j} \quad (2-4)$$

原子跃迁比较简单,是指原子中电子的跃迁。分子跃迁比原子跃迁复杂得多,因为分子内部,即有价电子的运动,又有分子内原子相对于平衡位置的振动和分子绕其重心的转动,因此分子跃迁有电子跃迁、振动跃迁和转动跃迁3种形式。

(1) 电子跃迁所需的能量较大,一般在 $1\text{eV}\sim 20\text{eV}$ 之间($1\text{eV}=1.60\times 10^{-19}\text{J}$),如跃迁能量 ΔE 是 5eV ,则由式(2-4)可计算出相应的波长

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.63\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}\times 3.0\times 10^{10}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}}{5\times 1.60\times 10^{-19}\text{J}} = 2.5\times 10^{-5}\text{cm} = 250\text{nm}$$

可见,由于电子能级跃迁而产生的光谱吸收位于紫外光区或可见光区(一般在 $200\text{nm}\sim 750\text{nm}$ 之间)。

(2) 分子振动能级差一般在 $0.025\text{eV}\sim 1\text{eV}$ 之间,比电子能级差小10倍左右,如果 ΔE 为 0.1eV ,代入式(2-4),则得 $\lambda=12.4\mu\text{m}$,一般在红外光区($780\text{nm}\sim 25\mu\text{m}$ 之间),如用红外线照射分子,不足以引起电子能级跃迁,只能引起振动能级跃迁。

(3) 转动能级级差更小,一般在 $0.003\text{eV}\sim 0.025\text{eV}$ 之间,相当于光的波长为 $50\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$,处于远红外区。

图2-1所示是双原子分子的能级示意图,图中 E_A 和 E_B 表示不同能量的电子能级,在每个电子能级中因振动能量不同而分为若干个 $v=0,1,\dots$ 的振动能级,在同一电子能级和同一振动能级中,还因转动能量不同而分为若干个 $J=0,1,\dots$ 的振动能级。

应该指出的是,在电子跃迁的同时会产生振动能级和转动能级的跃迁,在振动能级跃迁的同时会产生转动能级的跃迁,振动能级间隔一般为 5nm ,转动能级间隔一般为 0.25nm 。因此,在一般分光光度计中,由于分辨率不是太高,观察到的为合并成较宽的带,所以分子光谱是带状光谱,如图2-2所示。而原子能级跃迁是纯电子跃迁,故为线状光谱。

由于各种物质分子内部结构的不同,分子的能级也是千差万别的,各种能级之间的