

仪器分析

陈允魁 编著

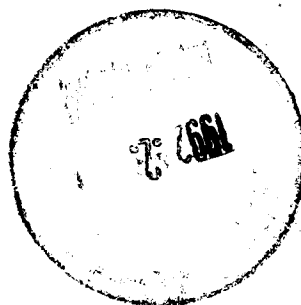


上海交通大学出版社

79.8
609

仪 器 分 析

陈 允 魁 编 著



上海交通大学出版社

9310155

沪新登字205号

内 容 提 要

本书着重编写了光、电、色三大类中常用的仪器分析方法,即为可见、紫外和红外吸收光谱分析,分子荧光分析,原子吸收和原子发射光谱分析,电位、电解、库仑、极谱和电导分析,气相色谱和高效液相色谱分析等方法。对目前尚未普及应用的激光拉曼光谱、核磁共振谱、质谱等有机结构分析方法以及电子探针、离子探针、X射线等现代仪器分析,也简要地介绍了它们的基本原理、特点和应用概况。

本书可作为高等院校有机、高分子、生物与食品工程等有机类专业以及冶金、半导体、陶瓷材料等无机类专业的仪器分析课程教材,也可作为从事仪器分析工作的科技人员的参考用书。

DT68/24

仪 器 分 析

出 版: 上海交通大学出版社

(淮海中路1984弄19号)

发 行 新华书店上海发行所

印 刷 常熟市文化印刷厂

开 本: 787×1092(毫米)1/16

印 张: 17

字 数 416000

版 次 1992年11月第1版

印 次 1992年11月第1次

印 数 1—2000

科 目: 283-336

ISBN7-313-01110-5/TH·7

定价: 4.75 元

321.041.5

前 言

仪器分析是以物理和物理化学为基础的一门新兴学科,是现代分析化学的主要组成部分。随着科学技术的发展,仪器分析法的应用日益普遍,它在工农业生产和科技领域的许多部门发挥着重要作用。在现代化建设中为培养化学人才的需要,仪器分析在高等院校有关化学专业中的地位日益突出。早在1979年教育部修订教学计划时规定仪器分析为综合性大学化学系的一门必修基础课程。

现代仪器分析的范围很广,因教学计划学时所限,本教材着重编写光、电、色三大类中常用的成分分析方法,即可见分子吸收光谱分析、分子荧光分析、原子吸收光谱分析、原子发射光谱分析;电位分析、电解分析、库仑分析、极谱分析与伏安滴定、电导分析;气相色谱分析、高效液相色谱分析等方法。在有机结构分析方法中,由于红外与紫外分子吸收光谱分析用的仪器目前国内已得到普及应用,因此红外与紫外分子吸收光谱分析方法及其在有机结构分析方面的应用也作了重点叙述。对于仪器设备昂贵,目前国内尚未普及应用的拉曼光谱、核磁共振谱、质谱等有机结构分析方法以及X射线分析、电子探针、离子探针等现代仪器分析方法,也简要地介绍了它们的基本原理、特点和应用概况,以供有机、高分子、生化、食品等有机类专业的学生选修或自学有机结构分析课程,以及冶金、半导体材料、陶瓷材料等无机类专业的学生选修或自学表面分析等课程打基础。

为使本教材对有机类和无机类不同化学专业有较宽的适用面,编入教材的分析方法面较广,但为了压缩教材的篇幅,对一些应用不太广的分析方法仅作概括叙述,所采用的图表、公式也力求简明扼要。因此应用本教材的教师只要根据不同专业的要求,对教材内容加以适当的取舍或补充,即可适用于不同专业的需要。

为便于教师根据不同专业的需要选用教材中有关内容,并便于对各种分析方法分别作总结归纳,本教材的编写基本上以不同分析方法为单元独立成章(或成节)。每种分析方法的叙述一般都分为概述、基本原理、仪器及其主要部件、实验技术、特点和应用概况、思考与练习题等部分。其中反映测量信号与物质组分之间关系的基本原理部分以及样品处理和各种操作条件的选择等有关实验技术部分作重点叙述,即本教材着重于仪器分析原理与技术的论述;对仪器及其主要部件的工作原理和特点等也作比较详细的介绍;每章开头的概述部分,相当于一堂课的开场白,用于启发思维、引出本章内容的思路与轮廓;每章(节)的特点和应用概况部分,对本章(节)所述的分析方法起总结归纳的作用;每章末所附思考与练习题对复习或自学起启发、提示和自我考核的作用。

本教材由中国科学院上海冶金研究所分析室汪厚基研究员和中国科学院上海有机化学研究所分析室胡振元研究员审阅,他们为教材的修改提出了许多宝贵的意见,在此表示衷心感谢。

本教材自1986年以来虽经六个不同化学专业近百班次的教学使用及几次修改和补充,

但由于作者水平有限,书中错误和缺点仍在所难免,恳请读者批评指正。

作 者

1991年12月于上海科学技术大学

目 录

第一章 仪器分析概论	1
第一节 概述.....	1
第二节 仪器分析的基本内容和分类.....	1
第三节 仪器分析的特点.....	4
第四节 仪器分析在四化建设中的作用.....	6
第五节 仪器分析的发展趋势.....	6
第二章 可见分子吸收光谱分析	8
第一节 概述.....	8
第二节 基本原理.....	11
第三节 仪器及其主要部件.....	16
第四节 实验技术.....	19
第五节 特点和应用概况.....	25
思考与练习题.....	25
第三章 紫外分子吸收光谱分析	27
第一节 概述.....	27
第二节 基本原理.....	28
第三节 仪器与实验技术.....	40
第四节 应用.....	44
思考与练习题.....	49
第四章 红外分子吸收光谱分析	51
第一节 概述.....	51
第二节 基本原理.....	53
第三节 仪器及其主要部件.....	61
第四节 实验技术.....	66
第五节 有机化合物的红外特征吸收频率.....	70
第六节 应用.....	77
思考与练习题.....	87
第五章 分子荧光分析	90
第一节 概述.....	90
第二节 基本原理.....	91
第三节 仪器和实验技术.....	94
第四节 原子荧光分析简介.....	95
思考与练习题.....	96
第六章 原子吸收光谱分析	97

第一节 概述	97
第二节 基本原理	98
第三节 仪器及其主要部件	104
第四节 实验技术	111
第五节 特点和应用概况	118
思考与练习题	119
第七章 原子发射光谱分析	121
第一节 概述	121
第二节 基本原理	122
第三节 仪器及其主要部件	131
第四节 实验技术	139
第五节 特点和应用概况	143
思考与练习题	144
第八章 电位分析	146
第一节 概述	146
第二节 参比电极	147
第三节 指示电极	148
第四节 电位测定法(直接电位法)	154
第五节 电位滴定法	164
思考与练习题	168
第九章 电解分析	170
第一节 电解原理	170
第二节 电解分析法	173
思考与练习题	176
第十章 库仑分析	178
第一节 概述	178
第二节 基本原理	178
第三节 库仑分析法	178
思考与练习题	183
第十一章 极谱分析和伏安滴定	185
第一节 概述	185
第二节 极谱分析基本原理	185
第三节 极谱分析实验条件的选择	189
第四节 现代极谱分析方法简介	192
第五节 极谱分析的特点和应用概况	195
第六节 伏安滴定	195
思考与练习题	197
第十二章 电导分析	198
第一节 概述	198

第二节	基本原理	198
第三节	电导测定法	200
第四节	电导滴定法	202
思考与练习题		203
第十三章	气相色谱分析	204
第一节	概述	204
第二节	基本原理	207
第三节	仪器及其主要部件	216
第四节	实验技术	223
第五节	特点和应用概况	230
思考与练习题		232
第十四章	高效液相色谱分析	234
第一节	概述	234
第二节	分离方法	235
第三节	仪器及其主要部件	240
第四节	定性和定量分析	244
思考与练习题		244
第十五章	其他现代仪器分析方法简介	246
第一节	激光拉曼光谱分析	246
第二节	核磁共振波谱分析	248
第三节	质谱分析	253
第四节	X 射线分析	257
第五节	电子探针微区分析	260
第六节	离子探针微区分析	261

第一章 仪器分析概论

第一节 概 述

分析化学是研究物质的化学组成,测定有关成分的含量以及鉴定物质化学结构的科学。随着科学技术的发展,分析化学分支为化学分析和仪器分析。其中化学分析是以化学反应为基础的分析方法,它包括定性和定量分析。而仪器分析是以测量物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法,因此也称它为物理和物理化学分析法。所谓物理分析法,是指根据被测物质的某些物理性质,如吸光度、波长、折光率和结晶形状等与组分间的关系,不经化学反应直接进行鉴定或测定物质的分析方法。所谓物理化学分析法,是指根据被测物质在化学变化过程中某些物理量,如电位、电量、电导和热量等变化与组成间的关系进行鉴定或测定物质的分析方法。由于物理和物理化学分析法一般都需要较精密、特殊的仪器设备,因此人们统称它为仪器分析。它包括定性、定量、结构和形貌分析等方面。

随着电子技术、计算机技术、激光和等离子体等新技术的发展,分析化学在方法和实验技术等方面都发生了深刻的变化,一些新的仪器分析方法不断出现,一些老的仪器分析方法不断更新,甚至经典的化学分析法也正在不断仪器化。仪器分析在与化学有关的一切领域里的应用日益广泛,从而使它在分析化学中的比重不断增长,并成为现代实验化学的重要支柱,因此仪器分析的基本原理和实验技术,已成为化学工作者所必须掌握的基础知识和基本技能。

第二节 仪器分析的基本内容和分类

仪器分析法根据被测量的物理和物理化学性质可分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、热量分析法和放射化学(又称活化)分析法等几类。

一、光学分析法

光学分析法是根据物质发射电磁波或电磁波与物质作用而建立起来的一类分析方法。

1. 原子光谱法

(1) 原子发射光谱分析(AES),它是利用原子对辐射的发射性质建立起来的分析方法,主要用于微量多元素的定性和半定量分析。

(2) 原子吸收光谱分析(AAS),它是利用原子对辐射的吸收性质建立起来的分析方法,主要用于微量单元素的定量分析。

(3) 原子荧光光谱分析(AFS),它是利用原子对辐射激发的再发射性质建立起来的分析方法。主要用于微量单元素的定量分析。

2. 分子光谱法

(1) 红外(分子)吸收光谱分析(IR),它是利用分子对红外辐射的吸收性质建立起来的分

析方法。主要用于有机、高分子化合物的定性和结构分析。

(2) 可见和紫外(分子)吸收光谱分析(VIS-UV),它是利用分子对可见和紫外辐射的吸收性质建立起来的分析方法。主要用于无机和有机物的定量分析及某些有机化合物的定性与结构分析。

(3) 分子荧光光谱分析(FS)。它是利用分子对辐射激发的再发射性质建立起来的分析方法。主要用于微量无机和有机物的定量分析。

(4) 拉曼光谱分析,它是利用分子对辐射的散射性质建立起来的分析方法。主要用于有机化合物的结构分析。可作为红外光谱分析的重要补充。

3. X射线光谱法

(1) X射线荧光光谱分析(XFS),它是利用物质对X射线辐射的再发射(X射线)性质建立起来的分析方法。由于其入射光是X射线,发射出的荧光亦在X射线范围内,因此又称它为二次X射线光谱分析。主要用于无机物的常量元素分析。

(2) 电子探针微区分析,它是以细电子束(探针)为激发光源进行X射线光谱分析的一种分析方法,又称电子探针X射线显微分析法。可测周期表中原子序数4~92的元素,可作表面无损分析。

4. 穆斯鲍尔光谱分析法

它是利用原子核对X射线辐射的吸收性质建立起来的分析方法。主要用于研究化学键和晶体结构。

5. 其他光学分析法

(1) 核磁共振波谱分析(NMR),它是利用原子核对射频(波长大于微波的电磁波)辐射吸收的性质建立起来的分析方法。主要用于有机化合物的结构分析。

(2) 顺磁共振波谱分析(EPR),它是利用磁场中的电子对微波辐射的吸收性质建立起来的分析方法,又称电子自旋波谱分析。主要用于自由基测定等方面。

(3) 电子能谱分析(ESCA),它是利用试样表面原子中被光子轰击、激发出来的自由电子的能量分布所建立起来的分析方法。主要用于无机和有机化合物的结构分析和固体的表面、薄层分析。

(4) X射线衍射分析,它是利用晶体物质对X射线辐射的衍射(绕射)性质建立起来的分析方法。主要用于晶体物质的结构和成分分析。

综上所述,光学分析法可归纳为以下两大类:

第一类 光谱(波谱)分析法,是由物质发射辐射或辐射与物质作用而引起内能发生变化为基础的光学分析法。例如原子吸收与原子发射光谱分析,紫外、可见和红外分子吸收光谱分析,分子荧光分析,拉曼光谱分析,核磁共振和顺磁共振波谱分析,电子能谱分析,X射线荧光分析和穆斯鲍尔光谱分析等。

第二类 非光谱分析法,是由物质引起辐射的方向或某些物理量的改变为基础的光学分析法。例如折射法,偏振法,旋光色散法,圆二向色性法,浊度法,X射线衍射法,电子显微镜法等。

应该指出,属于光谱法的拉曼光谱分析和属于非光谱法的浊度分析,它们虽然都是利用物质对辐射散射性质的分析方法,但是前者辐射经散射后的频率升高或降低,称之为拉曼(Raman)散射,而后的辐射频率经散射后不发生改变,它包括丁铎尔(Tyndall)胶粒散射和

瑞利(Rayleigh)分子聚集体散射。

二、电化学分析法

电化学分析法是根据被测物质溶液的各种电化学性质(电极电位、电流、电量、电导或电阻等)来确定其组成及其含量的分析方法。

1. 电位分析法

是用一个电极电位与被测物质活(浓)度有关的指示电极和另一个电位保持恒定的参比电极与试液组成化学电池,根据测量电池电动势或指示电极电位进行分析的方法,称为电位分析。它包括电位测定法和电位滴定法。

2. 电解分析法与电解分离法

是用一对电极(通常为 Pt 电极)与被测金属离子组成电解池,在恒电流或恒电位下进行电解,由被测离子在已经称重的电极上以金属或其他形式析出的量,计算出其含量的方法,称为电解分析或电重量分析法;由于各种金属离子在电解时具有不同的析出电位,因此控制电极电位进行电解,从而使不同元素分离的方法,称为电解分离法。

3. 库仑分析法

是通过测量被测物质定量地进行某一电极反应,或者被测物质与某一电极反应的产物定量地进行化学反应所消耗的电量(库仑数)进行定量分析的方法,称为库仑分析法,它包括恒电位库仑分析法和库仑滴定法(又称恒电流库仑分析法)。

4. 极谱分析法和伏安法

是用滴汞阴极或其他表面固定的微电极,在电解被测物质溶液过程中,以电流-电压曲线(伏安曲线)为基础的一类电化学分析法。其中指示电极采用表面可作周期性连续更新的滴汞阴极时,称为极谱法,而指示电极采用固定微电极(如悬汞电极、玻璃炭汞膜电极等)时,称为伏安法(包括溶出伏安法和伏安滴定法)。

5. 电导法

是测量溶液电导为基础的分析方法。包括电导测定法和电导滴定法。

综上所述,电化学分析法可归纳为以下三类:

第一类 是根据在某一特定条件下,化学电池(电解池或电导池)中的电极电位、电量、电流-电压特性以及电导(电阻)等物理量与溶液浓度的关系进行分析的方法。例如电位测定法、恒电位库仑法、极谱分析法和电导测定法等。这类分析法的特点是操作简便,分析快速,但溶液的电参数与溶液组分间关系随实验条件而变。它主要用于微量组分的定量分析。

第二类 是以化学电池的电极电位、电量、电流、电导等物理量的突变作为指示滴定终点的分析方法。因此也称为电容量分析法。例如电位滴定法、库仑滴定法、电流滴定法和电导滴定法等。这类分析方法的精确度比第一类高,但操作较麻烦,多数用于常量组分的定量分析。

第三类 是将试液中某一被测组分通过电极反应转化为金属或其氧化物固相,然后由工作电极上析出的金属或氧化物的重量来确定该组分量的分析方法,称为电重量分析法,即电解分析法。它主要用于常量无机组分的定量分析与分离。

电化学分析法的灵敏度和准确度都很高,适用面广。由于在测定过程中得到的是电信号,因此易于实现自动化和连续分析。

三、色 谱 分 析

色谱分析法又称色层或层析法。它是利用物质的吸附能力、溶解度、亲和力、阻滞作用等物理性质的不同,对混合物中各组分进行分离、分析的方法。色谱分离过程中有流动相和固定相两相,根据所用流动相的不同,色谱法可分为气相色谱法和液相色谱法两大类。

1. 气相色谱法(GC)

它是以流动相为气体,固定相为固体吸附剂或涂在担体上的高沸点有机液体的色谱法。它主要用于分离、分析气体以及易挥发或可以转变为易挥发的液体物质微量组分。

2. 液相色谱法(LC)

它是以流动相为液体,固定相为固体吸附剂或涂在担体上的液体的色谱法。现代液相色谱法又称高压液相色谱法或高效液相色谱法(HPLC),可分析气相色谱法不易分析的高沸点物质、非挥发性物质或热稳定性差的物质。

四、质谱分析法(MS)

它是根据试样物质的各种离子质量分布建立起来的分析方法。主要用于无机、有机物的成分与结构分析。

五、热 量 分 析 法

它是根据物质的热性质建立起来的分析方法。包括差热分析、热重量分析以及热量(热函)滴定等分析方法。

六、放射化学分析法

它是根据放射性同位素性质建立起来的分析方法。包括同位素稀释法、放射性滴定法以及活化分析法等。

第三节 仪器分析的特点

一、快 速

仪器分析法的样品处理一般都比化学分析法简单,从而大大地提高了分析速度。例如冶金部门采用直读光谱法进行炉前分析时,在数分钟内可同时得出钢样中二、三十个元素的分析结果。另外由于在仪器分析法中普遍采用了先进的电子技术和计算机技术,从而大大地提高了仪器操作的自动化程度(自动进样、记录、打印、停机)和数据处理的的速度。

二、灵 敏

化学分析法通常适于常量分析,而仪器分析法中除示差光度分析、电容量分析、电重量分析以及X射线荧光分析等主要用于常量分析外,多数仪器分析方法适于微量、痕量分析。例如试样中含有10 ppm铁,用0.01 N $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定时,所消耗的标准液体积只有0.02 mL(半滴),已知滴定管的滴定误差为0.02 mL,这就无法用容量分析测定此试液中微量铁。但是用邻菲罗啉为显色剂很方便地对微量铁进行比色测定。因此最普通的比色法的相对

灵敏度可达到 ppm 级($10^{-4}\%$),原子吸收法、原子荧光法、气相色谱法、质谱法等分析方法可测 ppb 级($10^{-7}\%$),甚至可测 ppt 级($10^{-9}\%$)的痕量物质。激光光谱法、非火焰原子吸收法和电子探针法等绝对灵敏度可达 10^{-12}g 以下。

三、多元素、连续、无损分析

一些仪器分析法可同时进行多元素分析,例如原子发射光谱分析可同时对一个试样中几十个元素的分析。又如极谱分析可在同一个溶液中连续测定 Cu、Cd、Ni、Zn、Mn 等离子。一些仪器分析法的试样用量很少,例如红外光谱法的试样需数毫克,而质谱法的试样只需 10^{-12}g ,尤其激光光谱法、电子探针法、离子探针法和电子显微镜法等可以进行表面、微区、无损分析。

四、相对误差较大

化学分析法的相对误差一般都可以控制在 0.2% 以内,有些仪器分析法,如示差光度法、电重量法、库仑滴定法等也可以达到化学分析的准确度,但多数仪器分析的相对误差较大,一般在 $\pm 1\% \sim 5\%$,有时甚至大于 $\pm 10\%$,但对微量、痕量分析来说,还是基本上符合要求的。例如 Zn 中含杂质 Cu 20 ppm,假设用比色法测定时的相对误差为 $\pm 10\%$,则测得 Cu 的含量为 18~22 ppm,与实际含量只差 $\pm 2\text{ ppm}$,即为百万分之二,这样的分析结果一般认为是符合要求的。但是进行常量分析时,例如测定精矿中含 Cu 为 20% 时,仍采用比色法测定,设其相对误差仍为 $\pm 10\%$,则测得 Cu 的含量为 18%~22%,则与实际含量相差 $\pm 2\%$ 之多,如以含 Cu 量 20% 为其一级,这时就难以确定该 Cu 精矿的品位。因此,多数仪器分析方法由于其相对误差较大而不适于常量分析。

五、仪器设备大型复杂不易普及

目前多数分析仪器及其附属设备都比较精密贵重,不少分析仪器都带有微处理机,尤其一些联用机,例如色谱仪是由色谱仪和质谱仪两种大型分析仪器连接使用,离子探针分析仪是由等离子体发生器和质谱仪连接使用,电子探针分析仪是由电子显微镜和 X 射线光谱仪连接使用等等。这些大型复杂精密仪器,每台需几十万元,而且目前有不少仪器需用外汇从国外引进。各种分析仪器通常都需配备专业人员进行操作维护和管理等等。因此有些大型分析仪器目前尚不能普及应用。

六、仪器分析法必须与化学分析法配合使用

多数仪器分析法需用化学纯品作标样,而化学纯品的成分多半要用化学分析法来确定。多数仪器分析方法中的样品处理(溶样、干扰分离、试液配制等)需用化学分析法中常用的基本操作技术。在建立新的仪器分析方法时,往往需用化学分析法来验证。尤其对一些复杂物质分析时,常常需用仪器分析法和化学分析法进行综合分析,例如主含量用化学分析法、微量杂质用仪器分析法测定。因此,化学分析法和仪器分析法是相辅相成的,在使用时可根据具体情况,取长补短,互相配合。

第四节 仪器分析在四化建设中的作用

随着电子技术、计算机技术的发展与广泛应用，大大地提高了仪器分析的灵敏度、准确度和自动化程度。因此仪器分析被广泛地应用到各个领域，在我国四化建设中发挥着重要作用。

在工业生产方面，对原料、材料、中间体和出厂成品进行质量检验以及生产过程的控制和管理。

在农业方面，对土壤性质、肥料、农药以及作物生长过程的研究。

在国防和治安方面，对弹药、武器装备的研制和生产，侦察、破获敌特活动和刑事犯罪活动。

在科学研究方面，首先对各个化学学科，如无机化学、有机化学、物理化学、高分子化学、生物化学、放射化学等，常常要用各种分析手段来解决科研中的问题。例如用红外吸收光谱来确定化合物中某些基团的存在与否；用紫外吸收光谱来确定化合物中有无共轭体系；用 ^1H -核磁共振谱来提供分子中氢原子的结合方式；用质谱来推断化合物的结构等。又如用分光光度法来测定络合物的络合组成和稳定常数。甚至用分析手段来研究物理学中的问题，例如用原子吸收法来测定气体扩散系数和双原子分子的离解能等。

其他，在海、陆、空等许多科研领域，也都要用分析手段来解决实际问题，例如海洋学、地质学、矿物学、考古学、生物学、生理学、医药学、天文学以及环保科学（包括检测水源、土壤、动植物体、食品、大气等污染）都需要用分析化学，特别是仪器分析方法。

第五节 仪器分析的发展趋势

随着科学技术的发展分析化学被逐步引入到与化学有关的各个部门，推动了化学科学的发展。例如历史上的定组成定律、倍比定律以及元素周期律的发现到当今人工合成胰岛素，无不应用了分析化学，因此分析化学被誉为化学家的“眼睛”。同时随着工农业生产、医药卫生事业、国防建设和科学发展的需要，分析化学这门学科也就迅速地发展起来。例如 50 年代由于原子能科学发展的需要建立了放射化学分析法；60 年代由于半导体技术的兴起建立了超纯物质分析方法。同时由于石油化学工业的发展，使气相色谱法很快地成为一种常规分析方法；70 年代随着环境科学和宇宙科学以及电子技术和计算机技术的发展，建立和正在建立起痕量分析、超痕量分析和表面、微区、无损分析以及遥测、遥控分析。

现代分析化学的任务不仅要求对物质成分和结构分析，而且要进行状态、价态测定，还要求对物质的元素组分在微区、薄层、纵深的分布情况检测。当前经典的化学分析法也向着仪器化、自动化方向发展，因此仪器分析已成为现代分析化学的主要组成部分，其发展趋势如下：

(1) 进一步提高仪器分析的灵敏度、选择性和准确度。例如在环保分析中对一些超微量有毒物质 SO_2 、 NO_2 、 O_3 等分析，对催化剂表面单分子层的测定等，要求用仪器分析方法测定主量时也能达到化学分析的准确度。

(2) 发展三维（表面、内层、纵深）分析，以便对物质在表面和内层各个深度的分布情况进

行研究。例如对半导体材料的外延层、离子掺杂等情况的研究。

(3) 发展新的原理和方法, 并把几种各有特色的分析方法结合起来联用。例如色谱具有高分离效能, 但它的鉴别能力差, 而质谱法、红外光谱法和库仑法等具有很高的鉴别能力, 所以色谱-质谱, 色谱-红外, 色谱-库仑等方法的联用, 可达到满意的分析效果。

(4) 进一步扩大微型计算机在分析仪器中的应用, 使它承担起图像识别、自动检索、背景扣除、数据处理等繁重的分析任务, 以提高分析仪器的自动化程度。

综上所述, 展望现代分析化学, 必将全面发展为从宏观到微观, 从表面、薄层到内部结构, 从静止态到运动态追踪观察微观单个原子动力学反应过程均能检测。展望现代分析化学, 必将适应工农业和科技现代化的发展, 而达到快速自动、准确灵敏、简便多效以及适应特殊分析的要求。

第二章 可见分子吸收光谱分析

第一节 概 述

一、光、光谱和电磁波谱

光是具有一定能量的一种电磁波。它具有波动和微粒的双重性，即所谓波粒二象性。光的折射、反射、散射、衍射、干涉等现象都表现出光具有波动的性质。光的波动性可用光的波长 λ 和频率 ν 来描述，即

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

式中： c 为光速，在真空中 $c = 3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ 。光的频率极高其数值很大，为实际应用方便，用波数 σ 表征(也用 $\tilde{\nu}$ 表征波数)。波数是波长的倒数，即

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

若波长以 μm 为单位，波数以 cm^{-1} 为单位，则

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})}。 \quad (2-3)$$

光的微粒性可用光量子(简称光子)的能量 E 来描述，即

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\sigma。 \quad (2-4)$$

式中： h 为普朗克常数， $h = 6.62 \times 10^{-27} \text{erg}\cdot\text{s} = 6.62 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$

白光通过玻璃、石英棱镜或不同特性的光栅后，会色散成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的彩色光带，而且在波长大于红色和小于紫色的部分，还存在着人类视觉不能觉察而被仪器测量的红外光和紫外光。这种从红外光、可见光到紫外光按不同波长顺序排列的光带称为光谱。光谱是电磁波谱中的一部分。电磁波谱是按不同波长顺序排列的各类电磁辐射的总称。如表2-1所示。

二、分子吸收光谱及其表示方法

一般物质对光辐射都有吸收作用，并且具有选择性，即同一物质对各种波长光的吸收程度是不同的。如上所述，白光通过棱镜后会色散成彩色光带，如在发射白光的光源与棱镜之间放一透明的有色物质，例如蓝色的硫酸铜溶液，或紫红色的高锰酸钾溶液，则在原来彩色光带中的黄色光(对应于硫酸铜溶液)或绿色光(对应于高锰酸钾溶液)被吸收而变暗，甚至完全消失(原彩色光带中的其他色光亮度却没有变化)，这些色光被物质选择吸收而形成的暗带称为可见吸收光谱；同样在红外和紫外光区的光被一种化合物选择吸收而在相应的红外或紫外光区产生几个吸收带，尤其在红外光区往往产生许多个吸收带，这些吸收带即组成所谓红

表 2-1 电磁波谱及其在仪器分析中的应用

电磁辐射类型	大致波长范围	量子跃迁类型	应用谱型
无线电波(射频)	1~100 m	核自旋	核磁共振谱
微波(泛频)	0.1~100 cm	电子自旋	顺磁共振谱
远红外光	50~1000 μm	分子转动	红外分子吸收光谱
中红外光	2.5~50 μm	分子振动	
近红外光	0.75~2.5 μm		
可见光	400~750 nm	原子外层 电子跃迁	可见与紫外分子吸收光谱; 原子吸收与原子发射光谱; 分子与原子荧光光谱。
近紫外光	200~400 nm		
远紫外光	10~200 nm		
X射线	0.1~10 nm	原子内层 电子跃迁	X射线的吸收、发射、衍射光谱及其荧光光谱。
γ射线	<0.1 nm	核跃迁	γ射线的发射光谱;莫斯鲍尔光谱。

注: (1) 各光谱区段的波长范围划分并不严格, 在不同文献资料中会有所出入;

(2) 红外、可见和紫外光谱区合称为光学光谱区;

(3) 在可见与紫外光区通常以波长为单位, 在红外光谱区通常以波数为单位。各种波长单位的关系为

$$1 \text{ cm} = 10 \text{ mm} = 10^4 \mu\text{m} = 10^7 \text{ nm} = 10^8 \text{ \AA}.$$

外吸收光谱或紫外吸收光谱。因为产生这些吸收光谱的吸光物质处于分子(包括溶液中的离子)状态, 所以统称它们为分子吸收光谱。

物质对不同光谱的各种不同波长(或频率)光的选择吸收程度, 通常用它的吸收光谱曲线来描述。即分别使不同波长(或波数)的红外光、可见光或紫外光依次地照射到待测物质样品上(这一步骤称为光谱扫描), 同时测量各波长(或波数)处物质对光辐射的吸收程度(或百分透过率), 并将各吸光度(或透过率)与相应波长(波数)作图, 则所得曲线分别称为红外、可见或紫外吸收光谱曲线。这种不同光区的吸收光谱曲线也称相应光区的吸收光谱, 简称图谱。如图 2-1、2-2、2-3 所示。

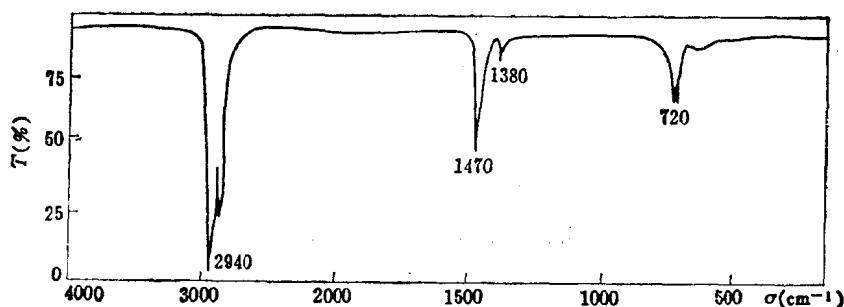


图 2-1 聚乙烯的红外吸收光谱