

高等学校

仪器分析

吕九如 主编

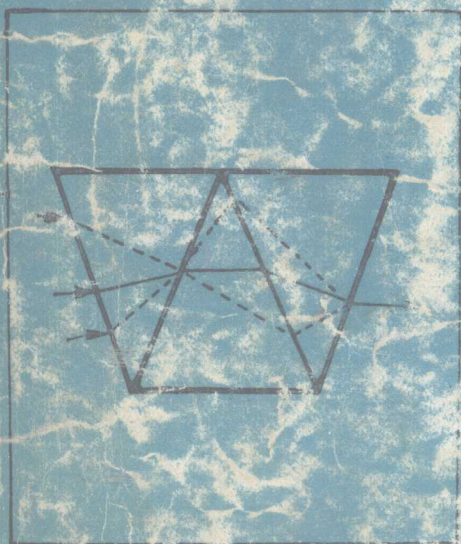
贾生华

张志琪

张成孝

张路端 编

张新荣



陕西师范大学出版社

号 80

高等学校教材

仪器分析

吕九如 主编

贾生华 张志琪 张成孝 编
张路端 张新荣

江苏工业学院图书馆
藏书章

11.20日借

陕西师范大学出版社

1993年12月第1版
1993年12月第1次印刷
0002-1-2000
ISBN 7-5603-1020-1/C·173
定价: 8.80元

(陕)新登字 008 号

内 容 提 要

本书着重介绍了紫外和可见吸收光谱法、原子发射光谱法、原子吸收分光光度法、电位分析法、极谱法、色谱法等常用仪器分析方法的基本原理、仪器结构和应用特点,并对其他仪器分析方法(红外、核磁和质谱分析法)作了简要介绍。全书共分十二章,内容简明扼要,文字简练易懂。

本书可作为高等师范院校化学专业的仪器分析基础课教材,也可供其他大专院校师生及厂矿单位有关人员参考。

高等学校教材

仪 器 分 析

吕九如 主编

陕西师范大学出版社出版发行

(西安市陕西师大 120 信箱 邮政编码 710062)

新华书店经销 西安光华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 13.75 字数 343 千

1993 年 12 月 1 版 1993 年 12 月第 1 次印刷

印数:1-2000

ISBN7-5613-1030-7/G·773

定价:8.80 元

前言

本教材是根据我们仪器分析课多年的教学实践,以高等师范院校《仪器分析学科基本要求》(1988年审定稿)为大纲,在原讲义的基础上,吸收其它优秀仪器分析教材的优点编写而成的。

现代仪器分析方法种类繁多,考虑到师范院校学生的知识结构和实际需要,本教材以成分分析方法为主要内容,适当介绍一些结构分析的方法;以光学分析法、电化学分析法和色谱法为主要内容,适当介绍一些其它的现代分析方法。教材力图清楚地阐明各种分析方法的基本原理、仪器的结构原理和基本性能,并注意到方法的实际应用和仪器分析发展的最新成就。本书内容剪裁得当,简明扼要,文字流畅,易教易学,可作为高等师范院校化学专业的仪器分析基础课教材,也可供其它大专院校有关专业选用。

本教材由贾生华(第一、二、四章)、张志琪(第三、五章)、张成孝(第六、十章)、张路端(第七、八、九章)和张新荣(第十一、十二章)等同志编写,最后由主编吕九如同志统一修改定稿。

由于编者水平有限,错误和不足之处在所难免,恭请读者予以批评指正。

编者

1993年10月

目 录

第一章 绪论	(1)	条件的选择	(33)
第一节 仪器分析简介	(1)	一、显色反应条件的选择	(33)
一、仪器分析和化学分析	(1)	二、测量条件的选择	(35)
二、仪器分析方法	(2)	第六节 紫外和可见吸收光谱法	
三、仪器分析的发展概况	(3)	的应用	(37)
第二节 定量分析方法的评价指标	(3)	一、定性分析	(37)
一、校准曲线及线性范围	(3)	二、定量分析	(38)
二、灵敏度	(4)	三、配合物组成和酸碱离解常数的测定	(39)
三、精密度	(4)	第七节 双波长分光光度法	(41)
四、准确度	(4)	一、基本原理	(41)
五、检出限	(4)	二、波长组合的选择	(42)
习题	(5)	第八节 荧光分析法	(43)
第二章 光学分析法导论	(6)	一、荧光物质和荧光效率	(43)
第一节 电磁辐射	(6)	二、荧光定量分析原理	(44)
一、电磁辐射的性质	(6)	三、荧光分析仪器	(45)
二、电磁波谱	(7)	习题	(45)
第二节 原子光谱和分子光谱	(8)	第四章 原子发射光谱法	(48)
一、原子光谱	(8)	第一节 概述	(48)
二、分子光谱	(11)	一、光谱分析简史	(48)
习题	(13)	二、光谱分析的特点	(48)
第三章 紫外和可见吸收光谱法	(14)	第二节 发射光谱分析的	
第一节 概述	(14)	基本原理	(49)
第二节 光吸收的基本定律	(15)	一、发射光谱的产生	(49)
一、朗伯-比耳定律	(15)	二、光源过程和谱线强度	(50)
二、比耳定律的偏离	(18)	第三节 光源	(52)
第三节 紫外和可见吸收光谱	(20)	一、火焰光源	(52)
一、有机化合物的吸收光谱	(20)	二、直流电弧光源	(53)
二、无机化合物的吸收光谱	(25)	三、交流电弧光源	(53)
第四节 吸收光度分析的		四、火花光源	(54)
方法和仪器	(26)	五、电感耦合等离子炬(ICP)	(55)
一、分析方法	(26)	第四节 光谱仪	(56)
二、仪器的基本部件	(27)	一、发光谱仪的光学系统	(56)
三、分光光度计	(31)	二、棱镜光谱仪	(57)
第五节 吸收光度法分析		三、光栅光谱仪	(59)

第五节 检测器..... (62)	习题..... (89)
一、看谱法检测器..... (62)	第六章 电化学分析法导论..... (91)
二、摄谱法检测器..... (62)	第一节 化学电池..... (91)
三、光电直读法检测器..... (64)	一、原电池..... (91)
第六节 光谱定性分析和	二、电解池..... (91)
半定量分析..... (65)	三、电池的图解表示式..... (92)
一、定性分析..... (65)	第二节 电极电位与液体接界
二、半定量分析..... (66)	电位..... (92)
第七节 光谱定量分析..... (68)	一、电极电位..... (92)
一、绝对强度法..... (68)	二、液体接界电位..... (95)
二、内标法..... (68)	第三节 极化和过电位..... (95)
三、定量分析的方法..... (69)	一、极化..... (95)
第八节 光谱分析的干扰效应 (70)	二、过电位..... (96)
一、光谱干扰..... (70)	第四节 电极..... (97)
二、非光谱干扰..... (70)	一、电极的类型..... (97)
习题..... (71)	二、电极的名称..... (98)
第五章 原子吸收光谱法..... (73)	习题..... (99)
第一节 概述..... (73)	第七章 电导分析法..... (100)
第二节 原子吸收光谱法的	第一节 电导及电导的测量
基本原理..... (73)	方法..... (100)
一、吸收定律和吸收线..... (73)	一、电导、电导率和摩尔电导 (100)
二、吸收线的宽度..... (74)	二、溶液电导的测量..... (101)
三、原子吸收的测量..... (75)	第二节 电导分析法的应用... (103)
第三节 原子吸收分光光度计 (76)	一、直接电导法..... (103)
一、光源..... (76)	二、电导滴定法..... (104)
二、原子化器..... (77)	习题..... (105)
三、光学系统..... (82)	第八章 电位分析法..... (106)
四、检测系统..... (82)	第一节 概述..... (106)
第四节 原子吸收定量分析..... (83)	第二节 离子选择电极..... (107)
一、定量分析方法..... (83)	一、离子选择电极的构造
二、灵敏度和检出限..... (84)	及分类..... (107)
第五节 原子吸收光谱法的干扰	二、玻璃电极..... (108)
效应..... (85)	三、其它类型的离子
一、光谱干扰..... (85)	选择电极..... (111)
二、背景吸收..... (85)	第三节 离子选择电极的
三、物理干扰..... (87)	特性参数..... (114)
四、化学干扰..... (87)	一、能斯特响应与检出限... (114)
五、电离干扰..... (88)	二、电位选择性系数..... (114)
第六节 原子荧光分析法简介 (88)	三、响应时间..... (116)

第四节 离子选择电极法的	第二节 经典极谱定量分析
分析方法	一、扩散电流公式
一、单标准比较法	二、干扰电流及其消除方法
二、校准曲线法	三、定量分析方法
三、标准加入法	第三节 经典极谱波的
四、格氏(Gran)作图法	半波电位
五、离子选择电极分析法	一、半波电位
的误差	二、影响半波电位的因素
第五节 电位滴定法	第四节 单扫描极谱法
一、确定滴定终点的方法	一、基本装置
二、自动电位滴定法	二、定量分析原理
三、指示电极的选择	三、特点和应用
习题	第五节 脉冲极谱法
第九章 电解分析法和库仑	一、基本原理
分析法	二、特点和应用
第一节 电解分析法的	第六节 极谱催化波
基本原理	一、平行催化波
一、电解过程中电流与电压	二、催化氢波
的关系	第七节 溶出伏安法
二、电解方程式	一、基本原理
三、两种电解过程	二、工作电极
第二节 电解分析法	三、特点及应用
一、恒电流电解分析法	习题
二、控制电位电解分析法	第十一章 色谱分析法
三、电解分析法的实验条件	第一节 概述
四、汞阴极电解分离法	一、色谱法的分类
第三节 库仑分析法	二、流出曲线及有关术语
一、基本原理	三、基本保留方程
二、控制电位库仑分析法	第二节 色谱理论基础
三、恒电流库仑分析法	一、色谱分离的效能指标
——库仑滴定法	二、塔板理论和速率理论
习题	三、柱效率及相对保留值
第十章 极谱分析法	与分离度的关系
第一节 经典极谱法概述	第三节 气相色谱法
一、基本装置	一、特点
二、极谱波的形成过程	二、气相色谱仪
三、极谱过程的特殊性	三、固定相的选择
四、滴汞电极	四、定性与定量分析
五、极谱分析的特点	第四节 高效液相色谱法

一、特点	(185)
二、高效液相色谱仪	(185)
三、高效液相色谱的类型	(188)
第五节 色谱分离方式的选择	(193)
习题	(194)
第十二章 红外、核磁及质谱分析	(195)
法简介	(196)
第一节 红外吸收光谱法	(196)
一、概述	(196)
二、基本原理	(196)
三、红外分光光度计	(198)
四、分析方法	(199)
第二节 核磁共振波谱法	(201)

一、概述	(201)
二、基本原理	(201)
三、核磁共振参数	(203)
四、核磁共振波谱仪	(206)
五、波谱解析	(207)
第三节 质谱分析法	(207)
一、概述	(207)
二、仪器与分析原理	(208)
三、质谱中离子的类型	(210)
四、有机化合物的质谱 分析方法	(210)

一、特点	(185)
二、高效液相色谱仪	(185)
三、高效液相色谱的类型	(188)
第五节 色谱分离方式的选择	(193)
习题	(194)
第十二章 红外、核磁及质谱分析	(195)
法简介	(196)
第一节 红外吸收光谱法	(196)
一、概述	(196)
二、基本原理	(196)
三、红外分光光度计	(198)
四、分析方法	(199)
第二节 核磁共振波谱法	(201)

一、概述	(201)
二、基本原理	(201)
三、核磁共振参数	(203)
四、核磁共振波谱仪	(206)
五、波谱解析	(207)
第三节 质谱分析法	(207)
一、概述	(207)
二、仪器与分析原理	(208)
三、质谱中离子的类型	(210)
四、有机化合物的质谱 分析方法	(210)

第一章 绪 论

第一节 仪器分析简介

一、仪器分析和化学分析

分析化学是化学量测和表征的科学。所谓化学量测,就是获取指定体系中有关物质的质、量和结构等各种信息,而表征则是精确地描述其成分、含量、价态、状态、结构和分布等特征。获取信息和进行表征的方法多种多样,可以不太严格地分为仪器分析和化学分析两类。

化学分析是以物质化学反应为基础的分析方法,包括化学定性分析、重量分析和容量分析。本世纪 20 年代以前,分析化学的主要内容就是化学分析,它和当时的生产力水平相适应,对促进科学进步和生产力的发展起到了巨大的作用。由于化学分析法历史悠久,理论和方法都比较成熟,故又称为经典分析法。

仪器分析是以物质的物理性质和物理化学性质(光、电、热、声、磁等)为基础的分析方法。这类方法一般需要使用比较复杂的仪器。

从本质上讲,化学分析和仪器分析并没有严格的界线。化学分析测量的信号,如定性分析中物质的颜色、状态,以及定量分析中物质的质量、体积等都是物质的物理性质,而仪器分析的方法也需要用到许多化学反应,如光度分析中的显色反应,极谱分析中的电化学反应以及大多数仪器分析方法中的样品处理及分离过程中的各种化学反应等。但是,在总体上,二者则具有一些明显的差异。

第一,仪器分析方法一般都有较强的检测能力。方法的绝对检出限可达 μg 级(10^{-6}g)、 ng 级(10^{-9}g)、 pg 级(10^{-12}g)甚至 fg 级(10^{-15}g),相对检出限可达 ppm (10^{-6})、 ppb (10^{-9})、以至 ppt (10^{-12})级,可以方便地用于痕量组分($<0.01\%$)的测定。化学分析方法的检测能力较差,只能用于常量组分($>1\%$)及微量组分($0.01\sim 1\%$)的分析。

第二,仪器分析方法的取样量一般较少。一些方法可以从数毫克乃至数微克固体样品、数微升(10^{-6}L)乃至数纳升(10^{-9}L)液体样品中获取大量的有用信息,可用于微量分析($0.1\sim 10\text{mg}$ 或 $0.01\sim 1\text{mL}$)和超微量分析($<0.1\text{mg}$ 或 $<0.01\text{mL}$)。化学分析法取样量较大,只能用于常量分析($>0.1\text{g}$ 或 $>10\text{mL}$)和半微量分析($0.01\sim 0.1\text{g}$ 或 $1\sim 10\text{mL}$)。

第三,仪器分析方法容易实现自动化,不少方法的取样、测量、信号解析及数据处理等过程均可自动完成,一些方法还具有多元素、多种成分同时测定的功能,因而具有很高的分析效率。例如,流动注射火焰原子吸收法 1h 可以测定 120 个样品;光电直读光谱法 2min 内可给出样品中 20~30 种元素的分析结果。化学分析法的分析效率较低。滴定分析完成一次测定需要数分钟,重量分析法需要数小时。

第四,与化学分析相比较,仪器分析具有更广泛的用途。化学分析只能用于成分分析,而仪器分析不但可用于成分分析,一些方法还可对物质进行价态、状态及结构分析;化学分析必须破坏试样,而一些仪器分析方法可进行无损分析;化学分析只能提供关于分析对象整体

组成的信息,而一些仪器分析的方法可以进行表面分析、微区分析或薄层分析;化学分析必须取样,进行所谓离线分析,而一些仪器分析方法可以进行在线分析,以至活体分析。

第五,仪器分析方法的准确度一般不如化学分析方法,化学分析的相对误差小于2%,而仪器分析的相对误差通常为百分之几,有的高达百分之几十。然而,组分的含量不同,对分析的准确度要求也不同,大多数仪器分析方法的准确度虽达不到常量分析的标准,但对于化学分析无法进行的痕量分析和超痕量分析却完全符合要求。即使这样,人们还是在努力改进分析方法,以期获得更高的分析准确度。例如,电感耦合等离子体光源发射光谱分析法测定的相对误差已达到1%左右。总的说来,仪器分析比较适合于痕量和超痕量分析。

第六,仪器分析的仪器设备一般比较复杂,价格比较昂贵,而化学分析使用的仪器一般都比较简单。

二、仪器分析方法

仪器分析的方法种类繁多,现已有三四十种,而且,新的方法还在不断地出现。各种方法都有比较独立的原理。根据测量原理和信号特点,仪器分析方法可大致分为光学分析法、电化学分析法、色谱法和其它分析法四大类。

(一) 光学分析法

凡是以电磁辐射为测量信号的分析方法均为光学分析法。光学分析法又可以分为光谱法和非光谱法两类。

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光学分析法。属于这类方法的有原子发射光谱法、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。

二、非光谱法是依据电磁辐射作用于物质之后,其反射、折射、衍射、干涉或偏振等基本性质的变化建立的光学分析法。属于这类方法的有折射法、干涉法、浊度法、旋光法、X射线衍射法及电子衍射法等。

(二) 电化学分析法

电化学分析法是根据物质在溶液中的电化学性质建立的一类分析方法。属于电化学分析法的有电导法、电位法、电解法、库仑法、伏安法和极谱法等。

(三) 色谱法

一、色谱法是以物质在两相(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,包括气相色谱法和液相色谱法两类。色谱法与各种现代仪器分析方法联用,是解决复杂物质中各组分连续测定问题的有效途径。

(四) 其它仪器分析方法

1. 质谱法

质谱法是根据物质粒子的质荷比(质量与电荷的比值)进行定性、定量和结构分析的方法,是研究有机化合物结构的有力工具。

2. 热分析法

而热分析法的依据是物质的质量、体积、热导、反应热等性质与温度之间的动态关系。热分析法可用于成分分析,但更多地用于热力学、动力学和化学反应机理等方面的研究。热重量法、差热分析法以及差示扫描量热法等是主要的热分析方法。

3. 放射分析法

放射分析法的依据是物质的放射性。它包括同位素稀释法、活化分析法、放射性滴定法等。

三、仪器分析的发展概况

二次世界大战以来,仪器分析为推动生产的发展和科学技术的进步做出了难以估价的贡献,而仪器分析本身也在现代电子学、数学、计算机科学的基础上,在现代生物学、医学、环境科学、材料科学、冶金地质学以及其它现代科学和生产发展的刺激和推动下迅速发展,并不断完善。具有优良性能的新方法层出不穷。从总的趋势来看,现代仪器分析的发展具有以下几个显著的特点。

首先,电子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,大大提高了仪器分析的分析效率、分析灵敏度和准确度。尤其是以电子计算机为工具,使用数理统计和其它数学方法对分析数据进行处理、图形解析,进而表征分析对象特征的化学计量学(Chemometrics)的诞生和发展,使过去一些难以想象的分析方法成为现实,使分析化学真正成为化学量测和表征的科学。

其次,不同分析方法联用,扬长避短,充分发挥各种方法的优势,大大提高了仪器分析的功能。例如,将具有很高分离能力的气相色谱法与具有很强鉴定能力的质谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法联用,可以迅速地剖析复杂样品。气相色谱-质谱联用仪,气相色谱-红外光谱联用仪等都已成为分析复杂样品的有力工具。许多其它类型的多机联用仪也在不断地出现,并在分析实践中得到应用。

最后,化学、物理学、数学、电子学、计算机科学、生物学等各学科的互相渗透、互相融合,使分析化学逐渐成为一门以一切可能的方法和技术,以一切可以利用的物质属性,对一切可以测定的化学组分及其形态、状态、结构、分布进行测量,对物质一切需要了解的特性进行表征的综合性学科——分析学或分析科学。

毋庸置疑,仪器分析将随着现代科学和生产的发展更加迅速地发展,也一定会通过有效地解决科学和生产的实际问题更加有力地推动科学和生产的进步。

第二节 定量分析方法的评价指标

定量分析是仪器分析的主要任务之一。对于一种定量分析方法,一般用精密度、准确度、检出限、灵敏度、校准曲线的线性范围等项指标进行评价。

一、校准曲线及线性范围

定量分析普遍使用的方法是校准曲线法,亦称工作曲线法。校准曲线是被测物质的浓度或量与仪器响应信号的关系曲线,用标准溶液或标准物质绘制。图 1-1 是吸收光度法的一条校准曲线。曲线的横坐标是试液浓度 C ,纵坐标是吸光度 A 。只要在与绘制校准曲线相同的实验条件下测得样品溶液的吸光度 A_i ,即可在校准曲线上求得样品溶液中被测物质的浓度 C_i 。

校准曲线直线部分所对应的被测物质的浓度或量的范围叫作该方法测定这种物质的线性范围。一般说来,好的分析方法应有较宽的线性范围。

二、灵敏度

物质单位浓度或单位量的变化引起响应信号值变化的程度称为方法的灵敏度,用 S 表示。

$$S = \frac{dX}{dc} \quad (1-1)$$

或
$$S = \frac{dX}{dq} \quad (1-2)$$

式中, dc 和 dq 分别为被测物质的浓度和量的变化量, dX 为响应信号的变化量。灵敏度也就是校准曲线的斜率。校准曲线的斜率越大,方法的灵敏度就越高。

许多方法的灵敏度随实验条件而变化。所以,现在一般不用灵敏度作为方法的评价指标。

三、精密度

精密度是指使用同一方法,对同一样品进行多次测定所得测定结果的一致

程度。同一分析人员在同一条件下测定结果的精密度又称为重复性;不同实验室所得测定结果的精密度又称为再现性。

精密度常用测定结果的标准偏差 s 或相对标准偏差 RSD 量度。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-3)$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \quad (1-4)$$

式中 n 为测定次数, x_i 为第 i 次测定值, $\bar{x}$ 为 n 次测定值的平均值。

精密度是测量中随机误差的量度。一个好的方法应有比较好的精密度。

四、准确度

样品含量的测定值与样品含量真实值(亦称真值)相符合的程度称为准确度。准确度常用相对误差量度。

$$\text{相对误差} = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (1-5)$$

式中 x 为样品含量的测定值, μ 为样品含量的真值。

准确度是分析过程中系统误差和随机误差的综合反映,它决定着分析结果的可靠程度。方法有较好的精密度且消除了系统误差后,才有较好的准确度。

五、检出限

某一方法在给定的置信水平上可以检出被测物质的最小浓度或最小量称为这种方法对该物质的检出限,以浓度表示的称为相对检出限,以质量表示的称为绝对检出限。检出限是一

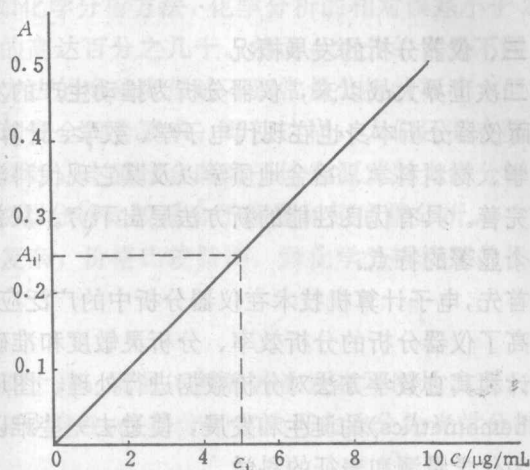


图 1-1 校准曲线

个定性概念,只表明此浓度或量的响应信号可以与空白信号相区别。在检出限附近不能进行定量分析。

对于光学分析方法,可以与空白信号区别的最小信号 X_L 以下式确定

$$X_L = \bar{X}_b + k s_b$$

式中 $\bar{X}_b$ 为空白信号的平均值, s_b 为空白信号的标准偏差, k 为根据一定的置信水平确定的系数, IUPAC(国际纯粹及应用化学联合会)建议 k 值取 3。

能产生净响应信号为 $X_L - \bar{X}_b$ 的被测物质的浓度或量就是方法对该物质的检出限,用 DL 表示。

$$DL = \frac{X_L - \bar{X}_b}{S} = \frac{3s_b}{S} \quad (1-6)$$

式中 S 是方法的灵敏度。

方法的灵敏度越高,精密度越好,检出限就越低。检出限是方法灵敏度和精密度的综合指标,它表示方法的最大检出能力。

其它类型分析方法的检出限可参照光学分析方法的规定进行确定,但一些方法也有自己特殊的规定。

评价一个分析方法还有一些其它指标,如选择性、分析效率、多组分同时或连续测定的能力、操作的难易程度、设备及维持费用的高低等,但 IUPAC 建议只将精密度、准确度和检出限三个指标作为分析方法的评价指标。

习 题

1. 解释下列名词

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

2. 对样品中某一成分进行 5 次测定,所得测定结果分别为 0.36、0.38、0.35、0.37 和 0.39ppm。

- ① 计算测定结果的相对标准偏差;
- ② 如果样品中该成分的真实含量是 0.38ppm,试计算测定结果的相对误差。

3. 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) 5.6 5.8 6.2 5.2 5.3

5.6 5.7 5.6 5.9 5.6

5.7

10ppb 铁标准溶液信号(相对单位) 10.6 10.8 10.6

试计算此方法测定铁的检出限。

第二章 光学分析法导论

第一节 电磁辐射

一、电磁辐射的性质

红外光、可见光、紫外光、X射线等都是电磁辐射。以电磁辐射为分析信号的分析方法在广义上都称为光学分析法。

电磁辐射既具有波动性，又具有微粒性。这种波动性与微粒性共存的性质叫电磁辐射的波粒二象性。

(一) 波动性

按照经典物理学的观点，电磁辐射是在空间传播着的交变电磁场，称之为电磁波。

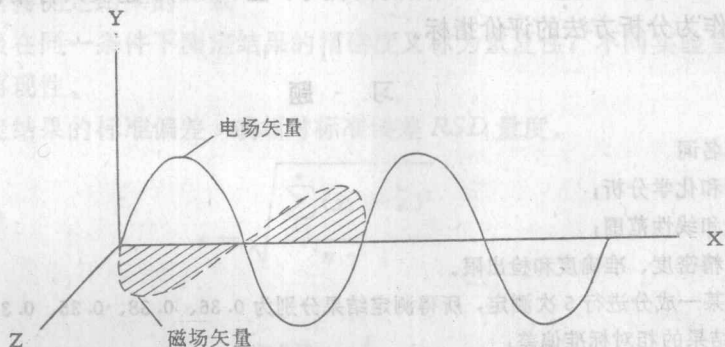


图 2-1 电磁波的表示法

图 2-1 表示一束沿 X 轴方向传播的单色面偏振电磁波。电场矢量在 Y 轴方向上周期性地变化，相应的磁场矢量在 Z 轴方向上周期性地变化，均呈现出波动性质。因为电矢量决定着辐射的透射、反射、折射、吸收等性质，所以一般只用电矢量图来描述电磁辐射。

电磁波可以用频率(ν)、波长(λ)和波数($\bar{\nu}$)等波参数来表征。

频率 ν 定义为 1s 内电磁场振荡的次数，单位为赫兹(Hz)。频率与辐射传播的介质无关，对于一个确定的电磁辐射，它是一个不变的特征量。

波长 λ 是电磁波相邻两个同位相点之间的距离，常用的单位有厘米(cm)，微米(μm , 10^{-6}m)，纳米(nm, 10^{-9}m)。

波长与频率的乘积就是电磁辐射传播的速度。在真空中，电磁辐射的速度与频率无关，并达到最大值，精确测量的数值是 $2.99792 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这一速度称作光速，用符号 c 表示。于是有

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

在介质中，电磁辐射的电磁场与构成介质的原子或分子的外层电子相互作用，使其传播速度减小。介质不同，传播速度不同，因而波长亦不相同。在不加说明的情况下，辐射的波长指的是在真空中的波长，此时它具有确定的数值。

辐射在空气中的速度与光速差别很小，故式(2-1)也适用于空气。

波数 $\bar{\nu}$ 是 1cm 内波的数目，单位为 cm^{-1} 。当波长以 cm 为单位时，波数与波长的关系为

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

电磁辐射的波动性表现为电磁辐射的衍射和干涉现象。

(二) 微粒性

根据量子理论，电磁辐射是在空间高速运动的光量子(或称光子)流。可以用每个光子所具有的能量来表征。

普朗克方程将电磁辐射的波动性和微粒性联系在一起。

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

式中 h 为普朗克常数，它等于 6.63×10^{-34} 焦耳·秒(J·s)。显而易见，辐射的频率越高(波长越小)光子的能量就越高。一个 X 射线的光子($\lambda = 10^{-8}$ cm)所具有的能量比热钨丝发出的光子($\lambda = 10^{-4}$ cm)大约高 1 万倍。

光子的能量常以电子伏特(eV)为单位表示

$$1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{J}$$

电磁辐射是具有波动性和微粒性的物质运动形式。所以，频率、波长、波数和光子的能量都可以用作表征电磁辐射的特征参数。一般常用的参数是波长。

二、电磁波谱

电磁辐射按照波长(或频率、波数、能量)大小的顺序排列就得到电磁波谱。电磁波谱一般分成如表 2-1 所示的一些不同的波长区域，不同的波长区域对应着物质不同类型能级的跃迁。

表 2-1 电磁波谱区

波谱区	波长范围	光子能量(eV)	能级跃迁类型
γ射线区	0.005~0.17nm	$2.5 \times 10^5 \sim 8.5 \times 10^5$	原子核能级
X射线区	0.1~10nm	$1.2 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^2$	} 内层电子能级或 分子的成键电子能级
远紫外区	10~200nm	125~6	
近紫外区	200~380nm	6~3.1	
可见光区	380~780nm	3.1~1.7	
近红外区	0.78~2.5μm	1.7~0.5	} 分子振动能级
中红外区	2.5~50μm	0.5~0.02	
远红外区	50~1000μm	$2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-4}$	} 分子转动能级
微波区	0.1~1000cm	$4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-5}$	
射频区	1~1000m	$4 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-10}$	电子自旋能级或核自旋能级

表 2-1 中的波谱区只是一个粗略的划分，各种文献中的界线并不是完全相同。根据能量

的高低，电磁波谱又可分为三个部分。

(1) 高能辐射区 包括 γ 射线区和X射线区。 γ 射线能量最高，它来源于核能级的跃迁。X射线来源于原子内层电子能级的跃迁。高能辐射的粒子性比较突出。

(2) 中能辐射区 包括紫外区、可见区和红外区。这一部分的辐射来源于原子外层电子能级的跃迁，分子价电子能级、振动能级和转动能级的跃迁以及分子振动能级和转动能级的跃迁。由于对这部分辐射的研究和应用要使用一些共同的光学试验技术，如用透镜聚焦、用棱镜或光栅分光等，故又称此光谱区为光学光谱区。

(3) 低能辐射区 包括微波区和射频区，通常称为波谱区。微波和射频波的能量很低，它们对应于分子的转动能级、电子自旋及核自旋能级的跃迁。

第二节 原子光谱和分子光谱

光学光谱区是光学分析最重要的光谱区域。根据光谱产生的机制，光学光谱可分为原子光谱和分子光谱。由分子产生的光谱称为分子光谱。由原子产生的光谱称为原子光谱。它们具有明显不同的光谱特征。

一、原子光谱

原子光谱产生于原子外层电子能级的跃迁。原子外层电子能级亦称原子能级，它不但取决于外层电子的运动状态，也取决于电子间的相互作用。

(一) 核外电子的运动状态

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 和自旋量子数 s 来描述。根据能量最低原理、保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。例如，11号元素Na和30号元素Zn的电子组态如下

Na(11) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Zn(30) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

原子内层电子已经饱和，形成闭合系统，比较稳定。发生跃迁的电子一般为价电子。所以，在光谱学中更关心的是价电子的组态。

表 2-2 Na、Zn 原子基态和第一电子激发态的价电子组态

原 子	价 电 子 组 态	
	基 态	第一电子激发态
Na	$3s^1$	$3p^1$
Zn	$4s^2$	$4s^1 4p^1$

(二) 光谱项

由于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，原子的核外电子排布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 n 、 L 、 S 、 J 等四个量子数为

参数的光谱项来表征。

n 为主量子数,与描述核外电子运动状态的主量子数 n 意义相同。它是决定原子能量状态的主要参数。

L 为总轨道角量子数。各价电子角动量相互作用,按照一定的方式耦合成原子总的量子化轨道角动量, L 就是此总角动量量子数。对于具有两个价电子的原子, L 只能取下列数值

$$l_1+l_2, l_1+l_2-1, l_1+l_2-2, \dots, |l_1-l_2| \quad (2-4)$$

即可取从 l_1+l_2 到 $|l_1-l_2|$, 依次递减 1 的所有数值。例如, 对价电子组态为 np^1nd^1 的原子, $l_1=1, l_2=2$, 于是 L 可取 3、2、1 等三个数值。 L 的数值 0、1、2、3、... 分别用大写字母 S、P、D、E... 表示。

S 为总自旋量子数,它是各价电子自旋角动量耦合后所得总自旋角动量的量子数。若原子有 N 个不成对价电子,其 S 可取下列数据

$$\frac{N}{2}, \frac{N}{2}-1, \frac{N}{2}-2, \dots, \frac{1}{2} \quad (2-5)$$

J 为内量子数。它是原子中各价电子总轨道角动量与总自旋角动量相耦合得到的原子总角动量的量子数。 J 可取以下数值。

$$L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S| \quad (2-6)$$

可以计算,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。

在 $n、L、S、J$ 四个量子数中, $n、L、S$ 确定之后,原子的能级也就基本确定了。所以根据 $n、L、S$ 三个量子数就可以得出描述原子能级的光谱项

$$n^{2S+1}L \quad (2-7)$$

例如,某原子价电子的三个量子数 $n、L、S$ 分别为 2、0、0, 则其光谱项为 2^1S , 若 $n、L、S$ 分别为 3、1、1, 其光谱项则为 3^3P 。

光谱项符号中的 $2S+1$ 叫作谱项的多重性。如前所述,在 $L \geq S$ 时, $2S+1$ 就是内量子数 J 可取值数的数目,也就是同一光谱项中包含的 J 值不同、能量相近的能量状态数。此能量状态称为光谱支项,用如下符号表示

$$n^{2S+1}L_J \quad (2-8)$$

例如,光谱项 2^1S 的多重性为 1, 其光谱支项为 2^1S_0 ; 光谱项 3^3P 的多重性为 3, 光谱支项为 $3^3P_2, 3^3P_1, 3^3P_0$, 或写成 $3^3P_{2,1,0}$ 。习惯上将多重性为 1、2、3 的光谱项分别称作单重态、双重态和三重态。

同一光谱支项的总角动量在空间有 $2J+1$ 个不同的取向,即有能量相同但分布不同的 $2J+1$ 个状态。在磁场作用下,同一光谱支项会分裂成 $2J+1$ 个不同的能级。外磁场消失,能级分裂亦消失。此种现象称为能级简并。 $2J+1$ 为能级的简并度,即原子中能量相同的不同状态数。原子在这些状态上具有相同的几率分布,所以在对某一状态的原子进行统计时,就必须考虑这种简并引起的几率权重——统计权重。统计权重用符号 g 表示,在数值上等于该能态的简并度。

一些简单原子光谱项的写法列于表 2-3