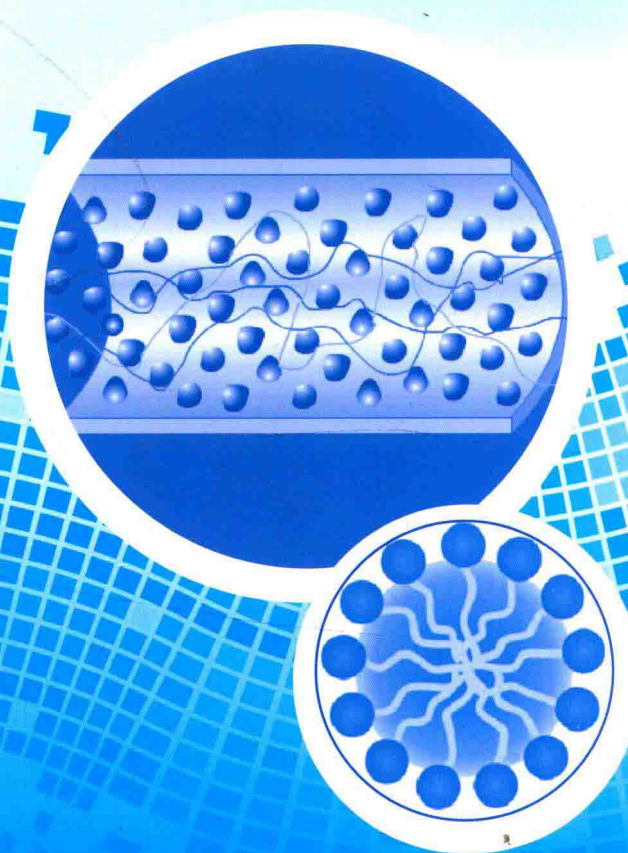


现代仪器分析

XIANDAI YIQI FENXI

付 敏 程弘夏 主 编
许腊英 主 审



化学工业出版社

现代仪器分析

XIANDAI YIQI FENXI

付 敏 程弘夏 主 编

许腊英 主 审



化学工业出版社

· 北 京 ·

全书共 15 章, 分别是绪论、光谱分析法、紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、荧光分析法、原子光谱法、核磁共振波谱法、质谱法、波谱综合解析、色谱法、气相色谱法、经典液相色谱法、高效液相色谱法、高效毛细管电泳、电化学分析法。本书较全面地介绍了现代仪器分析学科的基本概念、基础理论和应用, 涵盖了相关专业必须掌握的现代仪器分析知识, 同时注重理论与实践相结合。每章结尾设置本章小结, 全面概述基本知识点, 总结相关的原理和公式, 并编写了适量习题以巩固所学内容。

本书适用于应用型本科院校化学工程与工艺、制药工程、生物制药、环境工程等专业的师生, 也可作为从事相关专业研究人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代仪器分析/付敏, 程弘夏主编. —北京: 化学工业出版社, 2018.8

ISBN 978-7-122-32385-9

I. ①现… II. ①付…②程… III. ①仪器分析
IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 127444 号

责任编辑: 姚晓敏 甘九林

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 边 涛

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 三河市航远印刷有限公司

装 订: 三河市瞰发装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 508 千字 2018 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 54.00 元

版权所有 违者必究

《现代仪器分析》编写人员

主 编 付 敏 程弘夏

副 主 编 杨艾玲 毛淑芳 王 敬

编写人员 (按姓氏笔画排列)

王 敬 毛淑芳 邓仕英 付 敏 杨艾玲

周国华 翁德会 郭灵芳 程弘夏

主 审 许腊英

前言



FOREWORD

“现代仪器分析”是高等院校化学、化工、制药工程、生物制药、环境工程等专业的一门重要的学科基础课程。随着分析化学学科的迅速发展、新技术新方法不断出现，现代仪器分析课程内容不断丰富。本教材对现代仪器分析的大量内容精选取舍，使之既能满足本科学生对仪器分析课程教学内容的需要，又能够体现应用型能力培养的特点；既能体现学科发展的先进性，又能与实例相结合，具有较广泛的适用性。

本教材不但注重对各种现代仪器分析方法基本原理的介绍，还尽可能体现各类现代仪器分析方法的研究热点、发展及创新趋势。如荧光分析法用于药物小分子与生物大分子的相互作用，各种联用技术等。又如在高效液相色谱法中，增加了对超高效液相色谱法的介绍。本教材的内容覆盖面较广，增加了现代仪器分析在化工、制药、生物、环保领域应用的实例，增强了教材的针对性，有利于学生应用能力的培养。同时在编写过程中考虑到了讲授内容的基础部分和选修部分。对于必修内容，在每章前面的教学要求中给予明确说明。为了便于学生从整体上掌握每章内容，在每章结尾对知识内容进行了小结，全面概述了基本知识点，总结相关的原理与公式。在每章的最后，结合工科的特色，联系实际，编写了适量的习题以巩固所学的内容。

本教材由武汉华夏理工学院的付敏、程弘夏主编，武汉华夏理工学院的杨艾玲、毛淑芳、王敬、翁德会，长江大学的郭灵芳，长江大学工程技术学院的邓仕英，湖北工业大学工程技术学院的周国华参与编写。第1章和第5章由程弘夏编写，第2章和第3章由郭灵芳编写，第4章和第7章由周国华编写，第6章和第15章由杨艾玲编写，第8章和第9章由毛淑芳编写，第10章和第11章由邓仕英编写，第12章和第13章由付敏编写，第14章由王敬编写，翁德会参与校稿。编者均为长期从事教学一线工作的骨干教师或技术骨干，在编写过程中对编写内容进行认真的研讨和反复修改。教材中选用的部分实例由武汉药明康德新药开发有限公司提供。

全书由许腊英教授审阅，并提出了宝贵的意见，在此表示由衷感谢。本教材在编写过程中参考了国内外出版的优秀教材和专著，在此向相关作者表示感谢。

由于编者水平有限，书中难免存在疏漏之处，恳请读者批评指正。

编者

2018年5月

目录



CONTENTS

第 1 章 绪论	001
1.1 仪器分析的发展过程	001
1.2 仪器分析的分类及特点	002
1.3 仪器分析的发展趋势	003
第 2 章 光谱分析法	004
2.1 电磁辐射的性质	004
2.2 光谱分析法及其分类	006
2.3 光谱分析仪器	008
【本章小结】	011
【习题】	012
第 3 章 紫外-可见分光光度法	014
3.1 基本原理	015
3.2 光度法的误差	019
3.3 显色反应及显色条件的选择	022
3.4 紫外-可见分光光度计	025
3.5 定性与定量分析方法	029
3.6 紫外-可见吸收光谱与分子结构的关系	033
【本章小结】	038
【习题】	039
第 4 章 红外分光光度法	041
4.1 基本原理	042
4.2 影响谱带位置的因素	048
4.3 红外分光光度计	049
4.4 红外光谱与分子结构的关系	053
4.5 应用	061
【本章小结】	065

【习题】	066
第 5 章 荧光分析法	068
5.1 基本原理	069
5.2 荧光与分子结构的关系	072
5.3 荧光分光光度计	077
5.4 定性与定量分析	079
5.5 应用	080
【本章小结】	084
【习题】	085
第 6 章 原子吸收光谱法	087
6.1 基本原理	088
6.2 原子吸收分光光度计	093
6.3 原子吸收光谱法的实验方法	098
6.4 原子发射光谱法	103
【本章小结】	111
【习题】	113
第 7 章 核磁共振波谱法	115
7.1 基本原理	116
7.2 化学位移	120
7.3 自旋耦合与自旋系统	126
7.4 核磁共振氢谱的解析	133
7.5 核磁共振碳谱和二维核磁共振谱简介	136
【本章小结】	138
【习题】	140
第 8 章 质谱法	142
8.1 基本原理与仪器简介	143
8.2 离子的主要类型	149
8.3 离子的裂解	153
8.4 质谱解析	161
【本章小结】	167
【习题】	169
第 9 章 波谱综合解析	171
9.1 综合解析方法	171
9.2 综合解析程序	172

9.3 综合解析示例	173
第 10 章 色谱法	178
10.1 概述	178
10.2 色谱过程及有关术语	181
10.3 色谱法的基本原理	184
【本章小结】	191
【习题】	192
第 11 章 气相色谱法	194
11.1 气相色谱仪	194
11.2 色谱柱	196
11.3 检测器	200
11.4 色谱条件的选择	206
11.5 定性与定量分析	208
11.6 气相色谱-质谱联用技术简介	215
【本章小结】	218
【习题】	218
第 12 章 经典液相色谱法	220
12.1 吸附色谱法	221
12.2 分配色谱法	226
12.3 离子交换色谱法	229
12.4 分子排阻色谱法	231
12.5 聚酰胺色谱法	234
【本章小结】	236
【习题】	237
第 13 章 高效液相色谱法	238
13.1 高效液相色谱仪	239
13.2 高效液相色谱基本理论	248
13.3 高效液相色谱法的主要类型	251
13.4 高效液相色谱法分析条件的选择	255
13.5 定性与定量分析	259
13.6 液相色谱-质谱联用技术简介	261
13.7 超高效液相色谱法简介	264
13.8 超临界流体色谱法简介	265
【本章小结】	267
【习题】	268

第 14 章 高效毛细管电泳 269

14.1 高效毛细管电泳的基本原理..... 270

14.2 高效毛细管电泳仪..... 274

14.3 毛细管电泳的分离模式..... 276

14.4 毛细管电泳的应用..... 279

【本章小结】 280

【习题】 281

第 15 章 电化学分析法 283

15.1 电化学分析基础..... 284

15.2 电位分析法..... 286

15.3 电重量法与库仑法..... 290

15.4 极谱与伏安分析法..... 296

15.5 其他电化学分析法..... 304

【本章小结】 306

【习题】 308

参考文献 310

第 1 章

绪论

【本章教学要求】

- 掌握仪器分析的定义、特点。
- 熟悉仪器分析的分类。
- 了解仪器分析的发展过程。

分析化学 (analytical chemistry) 是研究物质化学组成、含量、结构和形态等信息的分析方法及有关理论的科学, 是化学学科的一个重要的分支。分析化学分为化学分析和仪器分析两大部分。化学分析是以物质的化学反应及计量关系为基础的分析方法, 是分析化学的基础, 又称为经典分析方法。仪器分析 (instrument analysis) 是以测量物质的物理或物理化学性质、参数及其变化为基础, 采用比较复杂或特殊的仪器设备, 获取物质的化学组成、成分含量及化学结构的分析方法。仪器分析法较化学分析法具有重现性好、灵敏度高、分析速度快、自动化程度高、试样用量少的特点, 近几十年发展迅速, 已占据分析化学主导地位。

1.1 仪器分析的发展过程

20 世纪快速发展的电子工业、精密机械加工工业、化学工业, 逐渐兴起的材料科学、环境科学、生命科学都对分析化学提出了新的挑战, 极大促进了仪器分析的产生和发展。

分析化学经历了三次重大变革, 仪器分析的产生和发展涉及分析化学的后两次变革。仪器分析是分析化学与物理学、电子学结合的产物, 为分析化学带来革命性的变化, 是分析化学的发展方向。在 20 世纪 40 年代之前仪器分析种类少且精度低, 化学分析一直占主导地位。40 年代至 60 年代, 由于物理学和电子学的发展, 半导体工业、原子能工业、化学工业的大规模连续化生产需要, 使得仪器分析进入了大发展阶段。这一时期重大的科学发现, 如 F. Bloch 和 E. M. Purcell 发明了核磁共振测定方法、A. J. P. Martin 和 R. L. M. Synge 建立了气相色谱分析法, 为仪器分析的建立和发展奠定了科学基础。20 世纪 70 年代末, 计算机的出现标志着分析化学第三次变革的到来, 计算机给科学技术的发展带来了巨大的冲击。计算机作为分析仪器的一部分, 实现了分析数据采集、处理、显示的自动化, 使传统分析过程

更连续、快速、实时、准确。计算机同时促进新分析仪器的出现，如傅里叶变换红外光谱仪、色-质谱联用仪、二维核磁共振波谱仪等。计算机提高了仪器的性能（如色谱图中重叠峰的处理、数据结果三维图形显示），最终实现了分析仪器智能化、网络化、人性化的现代仪器分析技术。

1.2 仪器分析的分类及特点

仪器分析内容丰富、发展迅速，特别是 20 世纪中后期，各种新理论、新方法、新仪器不断出现和快速发展，大规模集成电路、激光、计算机等新技术更推动了现代分析仪器和仪器分析方法的巨大变革。

1.2.1 仪器分析的分类

目前仪器分析方法较多，其原理、仪器结构、操作、适用范围均不相同，根据仪器分析特性分为如下几类。

(1) 光学分析法

光学分析法（optical analysis）是借助电磁辐射与物质相互作用后，电磁辐射或物质的某些特性发生变化释放的信息来测量物质的性质、含量和结构的一类分析方法。光学分析法是仪器分析的重要分支，应用范围非常广，通常光学分析法又分为光谱法和非光谱法。光谱法是指利用物质与辐射能作用时物质内部发生能级跃迁，对产生的发射、吸收、散射光谱的波长和强度进行分析的方法。光谱法包括吸收光谱法（如紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法等）、发射光谱法（如荧光分析法、原子发射光谱法、磷光分析法、化学发光分析法等）、散射光谱法（拉曼光谱分析法）。非光谱法是指利用辐射线照射物质后产生的在传播方向上或物理性质上的变化进行分析的方法，如比浊法、折射法、衍射法、旋光法、偏振法等。

(2) 色谱分析法

色谱分析法（chromatography analysis）是一种物理或物理化学分离分析法，是利用样品中性质相近的组分在不同相态中的分配、吸附、离子交换、排斥渗透等性能方面的差异，进行分离分析的方法。色谱分析法主要包括气相色谱法（GC）、液相色谱法（LC）、超临界流体色谱法（SFC）和高效毛细管电泳（HPCE）。

(3) 电化学分析法

电化学分析法（electrochemical analysis）是应用电化学的基本原理和实验技术，依据物质的电学性质来测定物质组成及含量的分析方法。电化学分析是最早的仪器分析技术，主要包括电导法、电位法、库仑法、伏安法、极谱法等。

(4) 其他仪器分析方法

其他仪器分析方法主要包括：利用离子质荷比（ m/z ）不同进行测定的质谱法；利用放射性同位素及核辐射测量对元素进行微量和痕迹测定的放射化学分析法；通过指定控温程序控制样品的加热过程，检测加热过程中产生的各种物理、化学变化的热分析法；利用惯性的差异进行离心分离，然后再由光学式检测器进行检测的分析式超速离心法等。

分析仪器种类繁多，每种仪器都有各自的特点，也有一定的局限性，面对复杂的分析任

务,需要采用多种分析方法来达到分析目的。另外,将两种或多种分析仪器结合可得到更好的分析效果,因此联用技术也形成了新的现代仪器分析方法。

1.2.2 仪器分析的特点

仪器分析法与经典化学分析法比较,主要的特点体现在如下几个方面:①灵敏度高,试样用量少,仪器分析法的检测限相当低,灵敏度可达 $10^{-8} \sim 10^{-12} \text{g/mL}$,甚至更低,试样用量可降低至 μg 或 μL 级,因此,仪器分析法特别适用于微量和痕量组分的分析;②选择性高,某些仪器分析方法不需要对样品进行处理,只需选择适当的测定条件,即可对混合物中一种或多种组分进行分析,因此,特别适合复杂组分的分析;③分析速度快,由于分析仪器的智能化、自动化,能短时间收集数据并对其进行计算和处理,特别适合大批量试样的快速分析;④用途广泛,能适应各种分析要求,现代仪器分析可用于定性、定量,还可用于化合物结构、价态与形态分析,分子量测定等;⑤相对误差大,化学分析相对误差一般小于0.3%,适合于常量和高含量组分分析,仪器分析相对误差为3%~5%,但对微量组分测定绝对误差小,适合于微量组分分析;⑥设备复杂昂贵,分析仪器结构复杂,一次性投入大,分析成本高。另外,大部分仪器设备对环境条件要求较高。对于操作者来说,要有较高的理论基础、一定的工作经验和高度的责任感。

1.3 仪器分析的发展趋势

科学技术的发展、核心原理的发现、相关技术的产生与仪器分析的出现和发展密切相关,现代仪器分析已突破了纯化学领域,将数学、物理学、电子学、计算机科学等现代科学技术紧密地结合起来成为综合性科学。该分析方法已广泛应用于药物研究与质量控制、医学检验、食品分析、环境保护、生命科学等领域,可以预测,其今后的发展将日益广泛。

现代仪器分析未来发展趋势包括以下几个方面:①更高的灵敏度和选择性,各种新材料、新技术将进一步在分析仪器中使用,在提高分析仪器的灵敏度和选择性的同时,遥感、远程在线分析、微型化系统、机器人将进入现代仪器分析领域,动态分析检测、无损探测技术将有新的发展,具有在苛刻的原位条件下进行分析的能力;②进一步的智能化、微型化,如高级三维微量、纳米和亚表面分析;③更具创新性的分析方法联用,成为解决复杂体系分析,推动蛋白组学、基因组学、代谢组学等科学发展的重要手段。

第2章

光谱分析法

【本章教学要求】

- 掌握电磁辐射的能量、波长、波数、频率之间的关系及光谱法的分类。
- 熟悉光谱分析仪器的主要部件与操作流程。
- 了解光谱法基本特征。

【导入案例】

北京时间2010年3月10日,据美国《连线》杂志网站报道,天文学家近日根据欧洲航天局“赫歇尔”天文望远镜所获得的最新光谱数据发现,猎户座星云中存在生命所需的所有要素。猎户座星云距离地球大约1300光年,但其中非活跃的恒星形成区距离地球更近。M42猎户座大星云直径约为24光年。据天文学家介绍,通过分析射入光线光谱的细微差别,他们能够检测出水和甲醇等分子的化学迹象。天文学家们根据分析结果绘制了一幅光谱分析图,图中曲线上的各尖峰分别代表了相应化学分子的存在。

最新光谱数据是由欧洲航天局的“赫歇尔”天文望远镜所获得的。“赫歇尔”天文望远镜于2009年被发射升空,该望远镜上的高保真设备采用了一种最新科技,可以实现更为敏感的光谱学分析,它能够帮助科学家们更好地理解太空的化学成分。

光学分析法是根据物质发射电磁辐射,或对辐射的相互作用,建立物质的浓度、结构或某种性质与上述光学性质的关联,并借以对物质做定性、定量的测定和结构分析的一类分析方法。随着光学、电子学、数学和计算机技术的发展,各种光学分析方法已成为分析化学中的主要组成部分。

2.1 电磁辐射的性质

2.1.1 波动性和微粒性

光是一种电磁波,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）。光具有波粒二象性，即波动性与微粒性。

(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我们经常用波长 λ 、波数 σ 和频率 ν 来表征。波长 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。波长、波数和频率的关系如下：

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

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

c 是光在真空中的传播速度， $c = 3.0 \times 10^8 \text{ cm/s}$ 。

(2) 微粒性

光的微粒性体现在吸收、发射、热辐射、光电效应、光压现象以及光的化学作用等方面。光是不连续的粒子流，这种粒子称为光子（或光量子）。光的微粒性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。它们的关系为：

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\sigma \quad (2-3)$$

h 是普朗克常数，其值等于 $6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。能量 E 的单位常用eV和J（ $1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ ）。

2.1.2 电磁波谱

若将光按照波长或频率排列，则可得如表2-1所示的电磁波谱表。根据能量的高低，电磁波谱可分为三个区域。

① 高能区 包括 γ 射线区和X射线区。高能辐射的粒子性比较突出。

② 中能辐射区 包括紫外区、可见光区和红外光区。由于对这部分辐射的研究和应用要使用一些共同的光学实验技术，例如，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。

2.1.3 电磁辐射与物质的相互作用

不同种类的电磁辐射与物质相互间发生复杂的物理作用。这些相互作用中，有涉及物质内能变化的吸收、产生荧光、磷光和拉曼散射等，也有不涉及物质内能变化的透射、反射、非拉曼散射、衍射和旋光等。

常见的电磁辐射与物质相互作用有：

① 吸收 原子、分子或离子吸收光子的能量（等于基态和激发态能量之差），从基态跃迁至激发态的过程。

② 发射 物质从激发态跃迁回至基态，并以光的形式释放出能量的过程。

③ 散射 光通过介质时会发生散射。散射中多数是光子与介质分子之间发生弹性碰撞

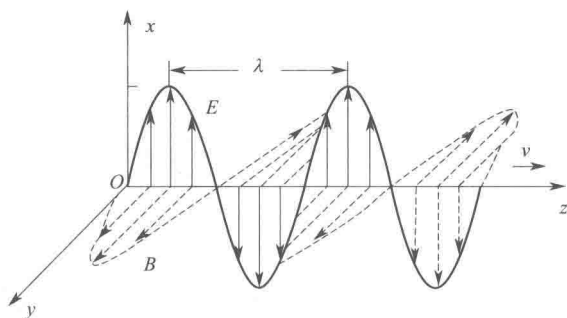


图 2-1 电磁波的传播

表 2-1 电磁波谱表

能量/eV	频率/Hz	辐射区段	波长(常用单位)	波数/cm ⁻¹	光谱类型	跃迁类型
4.1×10 ⁶	1×10 ²¹	γ 射线	0.0003nm	3.3×10 ¹⁰	γ 射线发射	核反应
4.1×10 ⁴	1×10 ¹⁹	X 射线	0.03nm	3.3×10 ⁸	X 射线吸收发射	电子(内层)
410	1×10 ¹⁷		3nm	3.3×10 ⁶		
4.1	1×10 ¹⁵	紫外	300nm	3.3×10 ⁴	真空紫外吸收	电子(外层)
		可见			紫外可见吸收发射荧光	
0.0	1×10 ¹³	红外	30μm	3.3×10 ²	红外吸收拉曼	
4.1×10 ⁻⁴	1×10 ¹¹	微波	3mm	3.3×10 ⁰	微波吸收	分子转动
					电子自旋共振	分子转动
					磁场诱导电子自旋能级跃迁	
4.1×10 ⁻⁶	1×10 ⁹		30cm	3.3×10 ⁻²	核磁共振	磁场诱导核自旋能级跃迁
4.1×10 ⁻⁸	1×10 ⁷	无线电波	30m	3.3×10 ⁻⁴		

所致，碰撞时没有能量变换，光频率不变，但光子的运动方向改变。

④ 拉曼散射 光子与介质分子之间发生非弹性碰撞，碰撞时光子不仅改变了运动方向，而且还有能量的交换，光频率发生变化。

⑤ 折射和反射 当光从介质 1 照射到介质 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。

⑥ 干涉和衍射 在一定条件下光波会相互作用，当其叠加时，将产生一个其强度视各波的相位而定的加强或减弱的合成波，称为干涉。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。光波绕过障碍物或通过狭缝时，以约 180°的角度向外辐射，波前进的方向发生弯曲，此现象称为衍射。

2.2 光谱分析法及其分类

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，由此可建立各种不同的光学分析方法。

2.2.1 光谱法

光谱（也称波谱）是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）变化作图而得。利用物质的光谱进行定性、定量和结构分析的方法称为光学分析法或光谱法。光谱法种类很多，发射光谱法、吸收光谱法和散射光谱法是光谱法的三种基本类型，在药物分析、化工分析、卫生分析、生化检验等诸多领域有极广泛的应用。

(1) 发射光谱法

发射光谱是指构成物质的原子、离子或分子受到辐射能、热能、电能或化学能的激发，跃迁到激发态后，由激发态回到基态时以辐射的方式释放能量，而产生的光谱。物质发射的光谱有三种：线状光谱、带状光谱和连续光谱。线状光谱是由气态或高温下物质在离解为原子或离子时被激发而发射的光谱；带状光谱是由分子被激发而发射的光谱；连续光谱是由炽热的固体或液体所发射的。

利用物质的发射光谱进行定性、定量分析的方法称为发射光谱法。常见的发射光谱法有原子发射、原子荧光、分子荧光和磷光光谱法等。

① 原子发射光谱法 在正常状态下，原子外层价电子处于基态，在受到外部能量作用而被激发后，由能量较低的基态跃迁到能量较高的激发态。处于激发态的电子十分不稳定，在极短时间内返回到基态或其他较低的能级时，特定元素的原子可发射出一系列不同波长的特征光谱线，这些谱线按一定的顺序排列，并保持一定强度比例，通过这些谱线的特征来识别元素，测量谱线的强度来进行定量，这就是原子发射光谱法。

② 荧光或磷光 光谱法气态金属原子和物质分子受电磁辐射（一次辐射）激发后，能以发射辐射的形式（二次辐射）释放能量返回基态，这种二次辐射称为荧光或磷光，测量由原子发射的荧光和分子发射的荧光或磷光强度和波长所建立的方法分别称为原子荧光光谱法、分子荧光光谱法和分子磷光光谱法。同样作为发射光谱法，这三种方法与原子发射光谱法的不同之处是以辐射能（一次辐射）作为激发源，然后再以辐射跃迁（二次辐射）的形式返回基态。

分子荧光和分子磷光的发光机制不同，荧光是由单线态-单线态跃迁产生的。由于激发三线态的寿命比单线态长，在分子三线态寿命时间内更容易发生分子间碰撞导致磷光猝灭，所以测定磷光光谱需要用特殊溶剂或刚性介质“固定”三线态分子，以减少无辐射跃迁，达到定量测定的目的。

(2) 吸收光谱法

吸收光谱是指物质吸收相应的辐射能而产生的光谱。其产生的必要条件是所提供的辐射能量恰好满足该吸收物质两能级间跃迁所需的能量。利用物质的吸收光谱进行定性、定量及结构分析的方法称为吸收光谱法。根据物质对不同波长的辐射能的吸收，建立了各种吸收光谱法。

① 原子吸收光谱法 原子中的电子总是处于某一种运动状态之中。每一种状态具有一定的能量，属于一定的能级。当原子蒸气吸收紫外-可见光区中一定能量光子时，其外层电子就从能级较低的基态跃迁到能级较高的激发态，从而产生所谓的原子吸收光谱。通过测量处于气态的基态原子对辐射能的吸收程度来测量样品中待测元素含量的方法，称为原子吸收光谱法。

② 分子吸收光谱法 分子吸收光谱产生的机理与原子吸收光谱相似，也是在辐射能的作用下，由分子内的能级跃迁所引起。但由于分子内部的运动所涉及的能级变化比较复杂，因此分子吸收光谱比原子吸收光谱要复杂得多。根据照射辐射的波谱区域不同，分子吸收光谱法可分为紫外分光光度法、可见分光光度法和红外分光光度法等。

a. 紫外分光光度法 (ultraviolet spectrophotometry, UV)，又称紫外吸收光谱法。紫外线波长范围为 $10\sim 400\text{nm}$ ，其中 $10\sim 200\text{nm}$ 为远紫外区，又称真空紫外区； $200\sim 400\text{nm}$ 为近紫外区。与之对应的方法有远紫外分光光度法和近紫外分光光度法。远紫外线能被空气中的氧气和水强烈地吸收，利用其进行分光光度分析时需将分光光度计抽真空，因此远紫外

分光光度法的研究与应用不多。通常所说的紫外分光光度法指的是近紫外分光光度法。近紫外线光子能量约为 $6.2 \sim 3.1 \text{ eV}$ ，能引起分子外层电子（价电子）的能级跃迁并伴随振动能级与转动能级的跃迁，故吸收光谱表现为带状光谱。

b. 可见分光光度法（visible spectrophotometry, VIS），可见光波长范围为 $400 \sim 760 \text{ nm}$ ，光子能量为 $3.1 \sim 1.6 \text{ eV}$ 。能引起具有长共轭结构的有机物分子或有色无机物的价电子能级跃迁，同时伴随分子振动和转动能级跃迁，吸收光谱也为带状。

紫外分光光度计上一般具有可见波段，因此常把紫外分光光度法和可见分光光度法合称为紫外-可见分光光度法（UV-VIS）。

c. 红外分光光度法（infrared spectrophotometry, IR），又称红外吸收光谱法，简称红外光谱法。红外线波长为 $0.76 \sim 1000 \mu\text{m}$ ，分近、中、远红外三个波段。其中中红外区（ $2.5 \sim 50 \mu\text{m}$ ）最为常用，通常所指的红外分光光度法即中红外分光光度法（Mid-IR; MIR）。中红外光子能量约为 $0.5 \sim 0.025 \text{ eV}$ ，可引起分子振动能级跃迁并伴随着转动能级跃迁，因此，其吸收光谱属于振-转光谱，为带状光谱。红外光谱因由基团中原子间振动而引起，故主要用于分析有机分子中所含基团类型及相互之间的关系。

(3) 散射光谱法

当光照射到物质上时，会发生非弹性散射，在散射光中除有与激发光波长相同的弹性成分（瑞利散射）外，还有比激发光波长长的和短的成分，后一现象统称为拉曼效应。这种现象于1928年由印度科学家拉曼所发现，因此这种产生新波长的光的散射被称为拉曼散射，所产生的光谱被称为拉曼光谱或拉曼散射光谱。

2.2.2 非光谱法

非光谱法不涉及物质内部能级的跃迁，仅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）的变化，主要有折射法、旋光法、浊度法、X射线衍射法和圆二色法等。

2.3 光谱分析仪器

光谱分析法一般基于吸收、荧光、磷光、散射、发射和化学发光六种现象。各种仪器的组成略有不同，但都包含五个部分：①光源；②样品室；③单色器；④检测器；⑤信号处理显示器或记录仪。五个部分的三种不同搭配方式构成了六种光谱测量的分析仪器（图 2-2）。

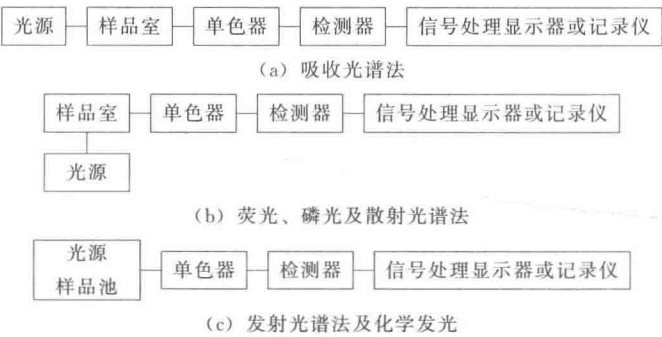


图 2-2 光谱分析仪器框图