

仪器分析

郭 永 杨宏秀 李新华 编著
关翠林 方国臻 袁 雯



YIQI FENXI

地震出版社

仪 器 分 析

郭 永 杨宏秀 李新华 编著
关翠林 方国臻 袁 雯

地 震 出 版 社

2001

内 容 简 介

本书论述了各类仪器分析方法的基本理论和基础知识。具有少而精、简而明的特点,力争使读者快速掌握仪器分析方法的有关基本理论、基本概念、主要方法及综合应用能力,精心选编了典型例题,并对所选习题给出了详细答案。可作为各类院校基础仪器分析课程的重要参考书,也可供青年教师、科技人员、报考硕士研究生及专业工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/郭永等编. —北京:地震出版社, 2001.4

ISBN 7-5028-1868-5

I. 仪... II. 郭... III. 仪器分析 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 13479 号

仪器分析

郭 永 杨宏秀 李新华 关翠林 方国臻 袁 雯 编著

责任编辑:宋炳忠

出版发行: 地震出版社

北京民族学院南路 9 号

邮编: 100081

发行部: 68423031 68467993

传真: 68423031

门市部: 68467991

传真: 68467972

总编室: 68462709 68423029

传真: 68467972

E-mail: seis@ht.rol.cn.net

经销: 全国各地新华书店

印刷: 北京地大彩印厂印刷

版(印)次: 2001 年 4 月第一版 2001 年 4 月第一次印刷

开本: 787×1092 1/16

字数: 749 千字

印张: 29.25

印数: 0001~1100

书号: ISBN 7-5028-1868-5/O·34 (2415)

定价: 45.00 元

版权所有 翻印必究

(图书出现印装问题,本社负责调换)

前 言

仪器分析是综合性大学、师范院校、理工科大学及一些大专院校化学专业及相关专业的重要基础课之一。它是研究物质的化学组成、结构和状态的分析测试方法,也是许多其它学科取得化学信息的科学研究手段。它对培养学生学习分析、解决问题的能力 and 创新精神,掌握现代的研究手段与方法起着重要作用。为了适应 21 世纪仪器分析教学发展的需要,我们在总结多年教学实践经验,并在吸收兄弟院校有关资料的基础上,编写了本书。

本书不仅论述了各类仪器分析方法的基本理论和基础知识,精心选编了典型题例,并对所选习题给出了详细答案,力争使读者快速掌握仪器分析方法的有关基本理论、基本概念、主要方法及综合应用能力。

参加本书编著工作的有李新华(第二、三、十二、十三和十四章);关翠玲(第七、八、九和十章);方国臻(第四、五、六、十六、十七和十八章);袁雯(第一、十一和十五章)。本书最后由郭永、杨宏秀同志修改定稿。

本书可作为各类院校基础仪器分析课程的教材,也可供青年教师、科技人员及报考硕士研究生及专业工作者参考。

由于编者水平有限,成稿时间仓促,本书错误与不妥之处恐难避免,恳请读者批评指正。

编 者

2001.1

目 录

第一章 光分析导论	(1)
第一节 电磁辐射的基本性质	(1)
第二节 电磁辐射与物质的相互作用	(3)
第三节 原子光谱与分子光谱	(7)
第四节 光谱分析法仪器的部件	(11)
例 题	(13)
习 题	(15)
参考答案	(16)
第二章 原子发射光谱分析法	(18)
第一节 方法原理	(18)
第二节 光谱分析的仪器	(19)
第三节 光谱定性分析	(28)
第四节 光谱半定量分析	(30)
第五节 光谱定量分析	(31)
第六节 火焰光度分析	(34)
第七节 检测限、精密度、准确度	(35)
例 题	(36)
习 题	(38)
参考答案	(41)
第三章 原子吸收光谱分析法	(44)
第一节 方法原理	(44)
第二节 原子吸收光谱法的仪器	(49)
第三节 干扰效应及其消除方法	(54)
第四节 原子吸收光谱分析方法	(56)
第五节 灵敏度和检测限	(57)
例 题	(58)
习 题	(61)
参考答案	(64)
第四章 原子荧光光谱分析法	(67)
第一节 原子荧光的基本类型	(67)
第二节 原子荧光光谱分析的理论基础	(69)
第三节 原子荧光光谱分析仪器	(70)

第四节	原子荧光光谱分析中的干扰及其消除	(73)
第五节	原子荧光光谱分析方法	(74)
第六节	原子荧光光谱分析法的特点及应用	(75)
例 题		(76)
习 题		(78)
参考答案		(80)
第五章	分子荧光分析法	(82)
第一节	荧光发生的机理	(82)
第二节	激发光谱和荧光光谱	(84)
第三节	荧光和分子结构的关系	(84)
第四节	溶液的荧光强度	(87)
第五节	荧光分析仪器	(90)
第六节	散射光和拉曼光对于荧光分析的干扰	(91)
第七节	荧光分析方法	(91)
第八节	荧光分析的特点及应用	(92)
例 题		(93)
习 题		(95)
参考答案		(96)
第六章	分光光度分析法	(98)
第一节	概述	(98)
第二节	光吸收的基本定律	(100)
第三节	显色反应及其影响因素	(101)
第四节	分光光度分析仪器	(105)
第五节	光度测量误差及测量条件的选择	(106)
第六节	分光光度分析法的特点及应用	(108)
例 题		(114)
习 题		(122)
参考答案		(126)
第七章	紫外 - 可见吸收光谱法	(132)
第一节	紫外 - 可见吸收光谱的基本原理	(132)
第二节	分子轨道与电子跃迁类型	(133)
第三节	紫外可见光谱中常见的几个术语	(134)
第四节	有机化合物的紫外 - 可见吸收光谱	(134)
第五节	影响紫外 - 可见吸收光谱的因素	(138)
第六节	紫外 - 可见分光光度计	(138)
第七节	紫外 - 可见吸收光谱法的应用	(140)
例 题		(141)
习 题		(145)
参考答案		(151)

第八章 红外吸收光谱法	(160)
第一节 红外光谱的基本原理.....	(160)
第二节 各类有机化合物的红外光谱.....	(163)
第三节 影响基团吸收频率的因素.....	(167)
第四节 红外吸收光谱的实验技术.....	(169)
第五节 红外光谱解析.....	(171)
第六节 拉曼光谱简介.....	(171)
例 题.....	(172)
习 题.....	(176)
参考答案.....	(183)
第九章 核磁共振波谱法	(190)
第一节 核磁共振基本原理.....	(190)
第二节 化学位移.....	(192)
第三节 自旋偶合与自旋分裂.....	(200)
第四节 核磁共振的实验技术.....	(206)
第五节 核磁共振氢谱的应用.....	(208)
第六节 ^{13}C 核磁共振谱.....	(209)
例 题.....	(212)
习 题.....	(219)
参考答案.....	(227)
第十章 质谱法	(239)
第一节 质谱法的基本原理.....	(239)
第二节 质谱中离子的主要类型.....	(243)
第三节 键的断裂规律.....	(246)
第四节 有机化合物的断裂规律和断裂图像.....	(248)
第五节 质谱法的应用.....	(253)
第六节 四种图谱的综合解析.....	(257)
例 题.....	(258)
习 题.....	(266)
参考答案.....	(275)
第十一章 电分析化学导论	(286)
第一节 电分析化学法分类.....	(286)
第二节 电分析化学中某些术语与概念.....	(286)
第三节 标准电极电位与条件电位.....	(287)
第四节 电极的分类.....	(288)
例 题.....	(289)
习 题.....	(294)
参考答案.....	(295)

第十二章 电位分析法	(297)
第一节 基本原理	(297)
第二节 离子选择性电极	(297)
第三节 离子选择性电极的性能参数	(298)
第四节 定量分析方法	(299)
第五节 电位分析法的仪器	(301)
第六节 电位法的测量误差	(302)
第七节 电位滴定法	(302)
例题	(306)
习题	(311)
参考答案	(313)
第十三章 电解和库仑分析法	(316)
第一节 电解分析	(316)
第二节 库仑分析法	(321)
例题	(322)
习题	(326)
参考答案	(328)
第十四章 伏安和极谱分析法	(331)
第一节 普通极谱法的基本原理	(331)
第二节 极谱定量分析	(333)
第三节 极谱分析中的干扰电流	(334)
第四节 定量分析法	(336)
第五节 极谱波的类型及其方程式	(337)
第六节 新的极谱分析法	(341)
例题	(347)
习题	(353)
参考答案	(356)
第十五章 电导分析法	(361)
第一节 基本原理	(361)
第二节 电导的测量	(362)
第三节 直接电导法的应用	(363)
第四节 电导滴定法	(363)
例题	(364)
习题	(368)
参考答案	(369)
第十六章 色谱法原理	(371)
第一节 色谱法的分类	(371)
第二节 色谱法的常用术语	(372)
第三节 色谱法基本理论	(375)

第四节	分离度·····	(378)
第五节	定性分析·····	(380)
第六节	定量分析·····	(381)
例 题	·····	(383)
习 题	·····	(394)
参考答案	·····	(401)
第十七章	气相色谱法 ·····	(406)
第一节	气相色谱法·····	(406)
第二节	气相色谱仪·····	(407)
第三节	气相色谱固定相及其选择·····	(410)
第四节	气相色谱分离条件的选择·····	(414)
第五节	气相色谱分析方法及应用·····	(417)
例 题	·····	(418)
习 题	·····	(426)
参考答案	·····	(430)
第十八章	高效液相色谱法 ·····	(433)
第一节	高效液相色谱法·····	(433)
第二节	高效液相色谱仪·····	(433)
第三节	速率理论和最佳操作条件·····	(345)
第四节	液固色谱·····	(439)
第五节	液液色谱·····	(440)
第六节	离子交换和离子对色谱法·····	(441)
第七节	空间排阻色谱法·····	(444)
第八节	色谱分析方法的选择·····	(445)
例 题	·····	(446)
习 题	·····	(451)
参考答案	·····	(454)
主要参考书	·····	(456)

第一章 光分析导论

教学基本要求

- (1) 巩固电磁辐射的基本性质。
- (2) 掌握电磁辐射与物质的相互作用及相应的光分析方法。
- (3) 熟悉原子光谱和分子光谱。
- (4) 了解光谱分析法仪器的部件。

第一节 电磁辐射的基本性质

电磁辐射是一种以巨大速度通过空间，不需要以任何物质作为传播媒介的能量。它有各种形式，最容易辩认的是光和辐射热现象，不太明显的有 X 射线、紫外线、微波、无线电辐射等。

整个电磁波包括无线电波、微波、红外光、可见光、紫外光、X 射线、 γ 射线等。这些电磁波都具有下述共同点：它们作为横向电磁波在空间传播，在真空中的传播速度都等于光速。各种电磁波谱的波长和频率以及所具有的能量各不相同，而且产生各种谱域电磁波谱的方法也是不相同的，表 1-1 中列出了电磁波谱的主要参数。

表 1-1 电磁波谱

波谱区名称 ^①	波长范围 ^②	波数 σ/cm^{-1}	频率范围/MHz	光子能量 ^③ /eV	跃迁能级类型
γ 射线	5 ~ 140pm	$2 \times 10^{10} \sim 7 \times 10^7$	$6 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{12}$	$2.5 \times 10^6 \sim 8.3 \times 10^3$	核能级
X 射线	$10^{-3} \sim 10\text{nm}$	$10^{10} \sim 10^6$	$3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{10}$	$1.2 \times 10^6 \sim 1.2 \times 10^2$	} 内层电子能级
远紫外光	10 ~ 200nm	$10^6 \sim 5 \times 10^4$	$3 \times 10^{10} \sim 1.5 \times 10^9$	125 ~ 6	
近紫外光	200 ~ 400nm	$5 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$	$1.5 \times 10^9 \sim 7.5 \times 10^8$	6 ~ 3.1	} 原子的价电子或成键电子能级
可见光	400 ~ 750nm	$2.5 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^4$	$7.5 \times 10^8 \sim 4.0 \times 10^8$	3.1 ~ 1.7	
近红外光	0.75 ~ 2.5 μm	$1.3 \times 10^4 \sim 4 \times 10^3$	$4.0 \times 10^8 \sim 1.2 \times 10^8$	1.7 ~ 0.5	} 分子振动能级
中红外光	2.5 ~ 50 μm	4000 ~ 200	$1.2 \times 10^8 \sim 6.0 \times 10^6$	0.5 ~ 0.02	
远红外光	50 ~ 1000 μm	200 ~ 10	$6.0 \times 10^6 \sim 10^5$	$2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-4}$	} 分子转动能级
微波	0.1 ~ 100cm	10 ~ 0.01	$10^5 \sim 10^2$	$4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-7}$	
射 频	1 ~ 1000m	$10^{-2} \sim 10^{-5}$	$10^2 \sim 0.1$	$4 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-10}$	} 电子自旋 核自旋

①紫外(包括远紫外和近紫外)、 γ 可见及红外(包括近、中和远红外)波谱区合称光学光谱区。由于远紫外为空气所吸收,故亦称真空紫外区。

②1pm(皮米) = 10^{-12}m (米), 1nm(纳米) = 10^{-9}m , 1 μm (微米) = 10^{-6}m ; 波长单位也可用 $\text{\AA}$, 1 $\text{\AA}$ (埃) = 10^{-10}m , 红外区常用波数表示“波长”范围。

③1eV(电子伏特) = $1.6020 \times 10^{-19}\text{J}$ (焦耳), 或 $96.55\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相当于频率 $\nu = 2.4186 \times 10^{14}\text{Hz}$, 或波长 λ 为 $1.2395 \times 10^{-6}\text{m}$ 或波数 σ 为 8067.8cm^{-1} 的光子所具有的能量。

电磁辐射的传播以及反射、衍射、干涉、折射等现象表现出电磁辐射具有波的性质，同其它波的现象一样可以用速度、频率、波长和振幅等参数来描述，但是，电磁辐射的吸收和发射等同物质相互作用的现象完全不能用波的模型来解释，这时电磁辐射表现为具有不连续能量的微粒，称为光量子。这些光量子的能量正比于辐射的频率。即电磁辐射具有波动性和粒子性，这种二重性可以被波动力学统一起来。

一、电磁辐射的波动性

根据麦克斯韦 (Maxwell) 的观点，电磁波可以用电场和磁场矢量来表示，如图 1-1 所示。

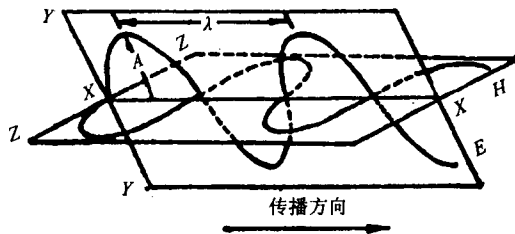


图 1-1 波长为 λ ，振幅为 A 的平面偏振电磁波的电场矢量 E 和磁场矢量 H

当辐射通过物质时，就与物质微粒的电场或磁场发生作用，在辐射和物质间就产生能量传递。由于电磁辐射的电场是与物质中的电子相互作用，所以一般情况下，只用电场矢量来表示辐射就可以了。

不同类型的电磁波可以用以下的波参数来描述。

周期 (T)：正弦波中相继两个极大通过空间某一固定点所需的时间间隔称为辐射的周期，单位为秒 (s)。

频率 (ν)：每秒钟内振动的次数，即 $1/T$ ，通常用赫兹 (Hz) 表示，辐射频率取决于波源，与通过的介质无关。

波长 (λ)：相邻两个波峰或波谷间的距离，单位为 nm。

波数 (σ)：每厘米内波的振动次数，单位为 cm^{-1} 。

传播速度 (v)： $v = \nu \cdot \lambda$ ，单位为 cm/s 。

在真空中，辐射的传播速度与频率无关，并达到其最大值，即真空中的光速 $c = \nu \lambda = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ 。

在其他任何介质中，由于辐射的电磁场和介质价电子间的相互作用，传播速度都比较小。

应该注意：辐射的频率与介质无关，只取决于辐射源，而传播速度 v 和波长 λ 则与介质有关，因此频率更能表征辐射的特性。

二、电磁辐射的粒子性

电磁辐射同物质相互作用时常常显示出辐射是由一小份一小份能量构成的，称为光子或量子，例如光电效应。光子学说理论认为：

第一，光是由光子所组成的，光子具有能量。实验证明，光子的能量与光的频率成正比，即

$$E = h\nu \quad (1-1)$$

式中， E 代表每个光子的能量； ν 代表频率； h 是普朗克常数，等于 $6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 。

第二，光子具有一定的质量。光子的运动质量为：

$$m = E/c^2 = h\nu/c^2 \quad (1-2)$$

第三，光子具有动量。光子的动量 P 为：

$$P = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1-3)$$

表明波长越长（频率越低）的光，动量就越小。

式（1-1）和（1-3）的左端体现了光的粒子性，右端体现了光的波动性，光子学说把光的波动性和粒子性通过普朗克常数把两者联系起来，光（电磁辐射）的这种既有波动性又有粒子性的性质称为“光的波粒二象性”或“光的双重性”。

第二节 电磁辐射与物质的相互作用

电磁辐射与物质的相互作用方式有吸收、发射、散射、折射、反射、干涉、衍射、偏振等。

一、吸收

辐射能作用于粒子（原子、分子或离子）后，粒子选择性地吸收某些频率的辐射能，并从低能态（基态）跃迁至高能态（激发态），这种现象称为吸收。被物质所吸收的辐射能必须满足两点要求：第一，辐射的电场和物质的电荷之间必须发生相互作用。第二，引入的辐射能恰等于基元体系量子化的能量。每一个基元体系，无论是核、离子、原子或分子，都具有不连续的量子化能级，所以物质只能吸收与两个能级差相等的能量，如果引入的辐射能太少或太多，就不会被吸收。被吸收的光子的能量或频率可以通过普朗克公式求得：

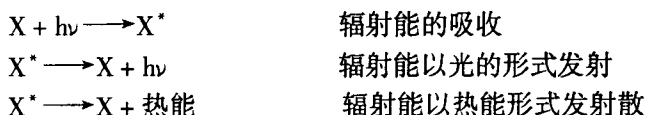
$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1-4)$$

式中， E_2 和 E_1 分别为物质最终和初始的能量。上式清楚地表明了物质对辐射吸收的选择性。由于各种物质所具有的能级数目和能级间的能量差不同，它们对光的吸收情况就不相同，这种特征可用“吸收光谱”来表征。以波长（或频率）为横坐标，被吸收的能量（吸光度或透光率）为纵坐标绘制的谱图，称为吸收光谱图。物质对光的吸收，根据吸收物质的基元粒子、光的能量（频率或波长）的不同以及所引起的激发情况的不同，可分为原子吸收、分子吸收和磁场诱导吸收等。基于光的吸收原理建立的分析方法称为吸收光谱法。各种吸收光谱法的特点列于表 1-2。

表 1-2 各种吸收光谱法

方法名称	辐射能	作用物质	检测讯号
莫斯鲍尔光谱法	γ 射线	原子核	吸收后的 γ 射线
X 射线吸收光谱法	{ X 射线 放射性同位素	Z > 10 的重元素 原子的内层电子	吸收后的 X 射线
原子吸收光谱法	紫外、可见光	气态原子外层的电子	吸收后的紫外、可见光
紫外、可见分光光度法	紫外、可见光	分子外层的电子	吸收后的紫外、可见光
红外吸收光谱法	炽热硅碳棒等 2.5 ~ 15 μm 红外光	分子振动	吸收后的红外光
核磁共振波谱法	0.1 ~ 100 MHz 射频	原子核磁量子 有机化合物分子的质子	吸收
电子自旋共振波谱法	10000 ~ 800000 MHz 微波	未成对电子	吸收
激光吸收光谱法	激光	分子（溶液）	吸收
激光光声光谱法	激光	分子（气体） 分子（固体） 分子（液体）	声压
激光热透镜光谱法	激光	分子（溶液）	吸收

上述这些吸收光谱，都可用下式表达：



式中，X 表示基态粒子；X* 表示激发态粒子； $h\nu$ 表示辐射能。

二、发射

粒子吸收能量后，从低能态跃迁至高能态，处于高能态的粒子是不稳定的，在短暂的时间（约 10^{-8}s ）内，又从高能态跃回低能态。在此过程中，将吸收的能量释放出来。若以光的形式释放能量，则得到发射光谱。

根据物质在发射前到达激发态的过程不同可分为三种类型：

1. 放射性核的发射

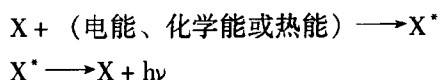
天然的或人工的放射物质能以高能的 γ 射线的发射自发地衰变，形成 γ 射线谱，这些谱是辐射核的特征， γ 射线谱是建立在发射基础上的一种光谱分析法。

2. 吸收电磁辐射后发射（光致发光）

对于吸收光谱，它表明处于激发态的物质能以热的形式释放出剩余的能量很快地回到基态。对于一些物质，有三种发射历程之一可能使激发态物质去活化，这三种发射历程分别称为共振发射、分子的荧光发射和磷光发射。

3. 非电磁辐射激发的发射

发射光谱最重要的类型是用非电磁辐射能将基元粒子激发到激发态，这一过程可通过以下式子来描述：



先是激发，接着是发射。电激发是用高能电子轰击物质，例如在发射光谱中使用的 X 射线管和交流火花源，热激发的例子是火焰光度和直流电弧。

各种元素的原子、分子和离子发射的光谱各不相同，具有各自的特征光谱。利用这些特征光谱，可以进行定性分析，而发射光谱强度的大小可作为定量分析的依据。

基于光的发射原理建立的分析方法称为发射光谱法。各种发射光谱法的特点列于表 1-3。

表 1-3 各种发射光谱法

方法名称	辐射能（或能源）	作用物质	检测讯号
原子发射光谱法	电能、火焰	气态原子外层电子	紫外、可见光
X 荧光光谱法	X 射线 (0.1~25Å)	原子内层电子的逐出， 外层能级电子跃入空 位（电子跃迁）	特征 X 射线（荧光）
原子荧光光谱法	高强度紫外、可见光 (λ_i)	气态原子外层电子跃迁	原子荧光
荧光光度法	紫外、可见光	分子	荧光（紫外、可见光）
磷光光度法	紫外、可见光	分子	磷光（紫外、可见光）
化学发光法	化学能	分子	可见光

三、散射

散射有两种：丁铎尔（Tyndall）散射和分子散射。

一束光（单色光）进入透明介质（气、液或固），在透射和反射方向以外所出现的光称为散射光。

丁铎尔散射是指光通过含有许多大质点（其颗粒大小的数量级等于光波的波长）的介质时产生的散射光。乳状液、悬浮物、胶体溶液等引起的散射均属此类。

通过测量光线通过胶体溶液或悬浮液后的散射光强度来进行定量分析的方法称为比浊法。主要适用于测定 BaSO_4 、 AgCl 及其他胶体沉淀溶液的浓度。

分子散射又可分为瑞利散射和拉曼散射两种，它们都是由辐射能与比辐射波长小得多的分子或分子聚集体相互作用而产生的。

当光子与分子相互作用时，可以有两种情况，一种是没有能量交换，光子仅改变其运动方向。此时，处于基态 E_0 的分子，受能量较低的入射光子 $h\nu_0$ 的激发，由于激发能量较低，不足以使分子中的电子跃迁到电子激发态，而只能跃迁到受激虚态（分子中较高的振动能级）。这种受激虚态是不稳定的，它很快地（ $10^{-15} \sim 10^{-12} \text{ s}$ ）又跃迁回到基态 E_0 ，把吸收的能量 $h\nu_0$ 以入射光同样的波长释放出来，这种弹性碰撞称为瑞利散射。另一种是非弹性碰撞，即在光子与分子的相互作用时有能量的增加或损失，因而产生与入射光波长不同的散射光，波长短于入射光的称为反斯托克斯线，反之称为斯托克斯线，这种非弹性碰撞产生的散射光，称为拉曼散射光。

拉曼散射光和瑞利散射光的频率差称为拉曼位移。拉曼位移与物质分子的振动和转动能级有关。不同的物质有不同的振动和转动能级，因而有不同的拉曼位移。拉曼位移是表征物质分子振动、转动能级特性的一个物理量，它反映了分子极化率的变化，可用来进行物质的结构分析。

一般来说，散射光的强度 I 与入射光波长的四次方成反比，即

$$I \propto \nu^4 \propto \frac{1}{\lambda^4}$$

所以，用短波入射光激发所产生的拉曼散射光比用长波入射光的要强得多。

四、折射

辐射从一种介质传入另一种不同密度的介质时，由于在两种介质中辐射传播的速度不同，可以观察到光束方向发生突然改变的现象即折射。当介质一定时，折射率因波长不同而不同，波长愈短其折射率愈大，此即棱镜分光的基本原理。

基于测量物质折射率的方法称为折射法，折射法可用于纯化合物的定性及纯度测定，并可用作二元混合物的定量分析，还可得到物质的基本性质和结构的某些信息。

五、反射

当辐射穿过不同折射率的两种介质的界面时，将发生反射现象，被反射的份数随着两种介质折射率差别的增大而增大，当光束垂直投到界面上时：

$$\rho = \frac{I_r}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (1-6)$$

式中， ρ 为反射率； I_r 为反射光强度； I_0 为入射光强度； n_1 、 n_2 为两种介质的折射率，由此可见，在各种光学仪器中，反射作用造成光的损失是应当考虑的。

六、干涉

当频率相同、振动方向相同、周相相等或周相差保持恒定的波源所发射的相干波互相叠

加时,会产生波的干涉现象。通过干涉现象,可以得到明暗相间的条纹。当两列波相互加强时,可得到明亮条纹;相互抵消时,则得到暗条纹。这此明暗条纹称为干涉条纹。

若两波光程差为 δ ,波长为 λ ,则当光程差等于波长 λ 的整数倍时,两波将相互加强到最大程度,即

$$\delta = \pm K\lambda \quad (K = 0, 1, 2, \dots) \quad (1-7)$$

此时,两光波在焦点上将相互加强形成明条纹。

相反,当两波的光程差等于半波长的奇数倍时,两波将相互减弱到最大程度,即

$$\delta = \pm (2K + 1) \frac{\lambda}{2} \quad (K = 0, 1, 2, \dots) \quad (1-8)$$

此时,两光波在焦点上将相互减弱形成暗条纹。

七、衍射

光波绕过障碍物而弯曲地向后面传播的现象,称为波的衍射现象。

若以平行光束通过宽度为 a 的狭缝,入射线以 φ 角方向传播,经过透镜聚焦后,当 $\varphi = 0$ 时,产生零级明条纹;

当 φ 符合 $a \sin \varphi = 2K \cdot \frac{\lambda}{2}$, $K = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ 时,产生暗条纹;

当 φ 符合 $a \sin \varphi = (2K + 1) \cdot \frac{\lambda}{2}$, $K = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ 时,产生明条纹。

随着 $K = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ 出现第一级,第二级……明暗条纹;

基于光的衍射现象而建立的分析方法有: X 射线衍射法和电子衍射法;

1. X 射线衍射法

以 X 射线照射晶体时,由于晶体的点阵常数与 X 射线的波长是同一个数量级(约 10^{-8} cm),故可产生衍射现象。布拉格(Bragg)方程表示了 X 射线的波长 λ 、衍射角 θ 与晶格间距 d 的关系即:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1-9)$$

式中, n 表示衍射级。

因为晶胞的形状和大小决定 X 射线衍射的方向,各衍射花样的强度决定于晶胞中原子的分布,所以各种晶体 具有不同的衍射图,以此可作为确定晶体化合物结构的依据。

2. 电子衍射法

电子束具有一定的波长 λ :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (1-10)$$

式中, h 为普朗克常数; m 为电子的质量; e 为电子的荷电量; V 为加速电压。透射电镜采用的

加速电压一般为 50~100kV,所以,电子束的波长为 $0.0536 \sim 0.0370 \text{ \AA}$,比 X 射线的波长小 1~2 个数量级。电子束与晶体物质作用所产生的衍线现象,也遵循布拉格方程。

在电镜中,电子透镜使衍射束会聚成为衍射斑点,晶体试样的各衍射点构成了衍射花样。电子衍射的衍射角小,一般为 $1^\circ \sim 2^\circ$;形成衍射花样的时间短,只需几秒钟。但电子束的穿透能力小,因此只适用于研究薄晶体。

电子衍射原理是透射电子显微术的基础。目前,透射电子显微术已成为对物质的表面形

貌和内部组织结构进行研究的强有力工具，它兼有显微观察和结构分析的性能。

八、偏振

任何电磁波都可由两个互相垂直的振动矢量来表征，即电矢量 E 和磁矢量 H 。灼热物体发出的光波，是电磁波的混合波。混合波在不同的时刻，在所有可能的方向上， E （或 H ）可以分解为任何两个互相垂直的、独立振动的和振幅相符的分振动。具有这种特征的光称为天然光。

天然光通过某些物质后，某一方向的振动保留，另一方向的振动消除。这种只在一个固定方向有振动的光称为平面偏振光。平面偏振光可以看作是周期和振幅都相同，但旋转方向相反（一左、一右）的两个圆偏振光的合成。当对着光的传播方向来观察时，顺时针方向的称为右旋圆偏振光，反时针方向的称为左旋圆偏振光。

当平面偏振光通过某些物质（液体或溶液）时，偏振光的振动平面向左或向右旋转，这种现象称为旋光。当偏振光进入旋光性物质中时，其左、右圆偏振光的传播速度便不一样。若左旋圆偏振光速度 v_l 小于右旋圆偏振光速度 v_d ，则在到达介质内深度为 l 的某点时，它的位相要比右旋圆偏振光落后些，因而合成的平面偏振光就向右旋转了一个角度。基于这种原理建立的分析方法，称为旋光色散法。

另一种情况是平面偏振光与物质相互作用后，左、右旋圆偏振光的能量或振幅也不相同。两个振幅不同，并沿相反方向运动的圆偏振光经过合成后的电矢量 E ，不再在一条直线上运动，而是沿着一椭圆运动，形成椭圆偏振光。通常用椭圆率 θ 来表示这两种圆偏振光吸收系数 ϵ_l 和 ϵ_d 的差别。利用这种原理建立的分析方法，称为圆二色性法。

具有旋光性或圆二色性的光学活性物质，通常是由两种原因引起的：一种是宏观各向异性，例如，分子在晶格中的空间排列不对称而引起的左旋和右旋异构体；另一种是分子本身的不对性引起的。所以，可以用这两种方法来研究物质的结构和构象。

第三节 原子光谱与分子光谱

原子和分子是产生光谱的基本粒子，由于它们的结构不同，其光谱特性也不同。

一、原子光谱

由原子产生的光谱有：基于原子外层电子跃迁而建立的原子吸收、原子发射、原子荧光三种；基于原子内层电子跃迁的 X 荧光；基于原子核与 γ 射线的相互作用而建立的莫斯鲍尔谱等。这里主要介绍常用的由原子外层电子跃迁产生的三种光谱的某些共性。

1. 光谱项符号——利用量子数来表示原子能级的符号

原子中的各个电子的运动状态或能量状态可由四个量子数加以规定。原子中各电子相互作用结果的原子的状态或能级，在光谱学上通常用光谱项符号来表示：

$$n^M L_J$$

此处 n 是价电子壳层的主量子数， L 是这个原子的总角量子数，其数值为外层价电子角量子数的矢量和： $L = \sum l_i$ ，其加和规则为：

$$L = |l_1 + l_2|, |l_1 + l_2 - 1|, \dots, |l_1 - l_2|$$

即由两个角量子数 l_1 与 l_2 之和变到它们之差，间隔为 1，共有 $(2L + 1)$ 个不同的数值。例如碳原

子,基态的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。对于其中 $2p$ 两个外层电子, $l_1 = l_2 = 1$, 则 $L = 2, 1, 0$ 。对于总角量子数 L , 通常用大写字母 $S, P, D, F \cdots$ 依次表示 $L = 0, 1, 2, 3 \cdots$ 。

M 表示谱线的多重性, 它与核外电子的总自旋量子数 S 有关, 但是由于价电子以外的内部电子的自旋都已相互抵销, 所以 M 只是价电子的自旋量子数的矢量和, 多重性 $M = 2S + 1$ 。谱线的多重性是指由于总自旋量子数的不同, 原子的一个能级分裂成多个能量差别很小的能级, 从这些能级跃迁到某一能级所产生的谱线, 彼此的波长很接近, 谱片上呈现的是一些并列的双线、三重线或更多重线的现象。表 1-4 列出了价电子数目和谱线多重性之间的关系。

表 1-4 价电子数目和谱线多重性之间的关系

价电子数目	谱线多重性	元 素
1	双线	Li, Na·····
2	单线, 三重线	Be, Mg·····
3	双线, 四重线	Sc, Y·····
4	单线, 三重线, 五重线	Ti, Zr·····
5	双线, 四重线, 六重线	V, Nb·····
6	单线, 三重线, 五重线, 七重线	Cr, Mo·····
7	双线, 四重线, 六重线, 八重线	Mn, Re·····
8	单线, 三重线, 五重线, 七重线	Fe, Co, Ni·····

核外电子的总自旋量子数 S 是价电子的自旋量子数的矢量和:

$$S = \sum S_i$$

其数值可取 $0, \pm 1, \pm 2 \cdots \pm S$ (若 S 为整数), 或 $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2} \cdots \pm S$ (若 S 为分数), 共有 $(2S + 1)$ 个数值。对于上述基态碳原子的两个 $2p$ 价电子, 其值应为 $0, \pm 1$, 共有三个不同的数值。

J 是内量子数, 它是 L 和 S 的矢量和:

$$J = L + S$$

如 $L \geq S$, 其值从 $J = L + S$ 到 $L - S$, 共 $(2S + 1)$ 个; 如 $L < S$, 其值由 $J = S + L$ 到 $S - L$ 共 $(2L + 1)$ 个, 通常把 J 值写在光谱项的右下角。

总之, 能级实际上是由 n, L 及 J 所规定, n 和 L 相同而 J 值不同的能级称为光谱支项。如用 $3^2 S_{1/2}$ 表示钠原子能级时, 即说明钠原子的电子处于 $n = 3, L = 0, M = 2, S = \frac{1}{2}, J = \frac{1}{2}$ 的能量状态。一条谱线是由元素的两个能级之间跃迁而产生的, 因此也可用两个光谱项符号来表示, 例如钠最强的双线:

$$\text{Na } 5889.96 \text{ \AA} \text{ 写作 } 3^2 S_{1/2} \longrightarrow 3^2 P_{3/2}$$

$$\text{Na } 5895.93 \text{ \AA} \text{ 写作 } 3^2 S_{1/2} \longrightarrow 3^2 P_{1/2}$$

低能级的项符号一般写在前面, 高能级的写在后面, 这两条线的低能级是相同的, 但高能级是不相同的。

根据量子力学原理, 电子的跃迁不能在任意两个能级间进行, 而必须遵循一定的“选择