

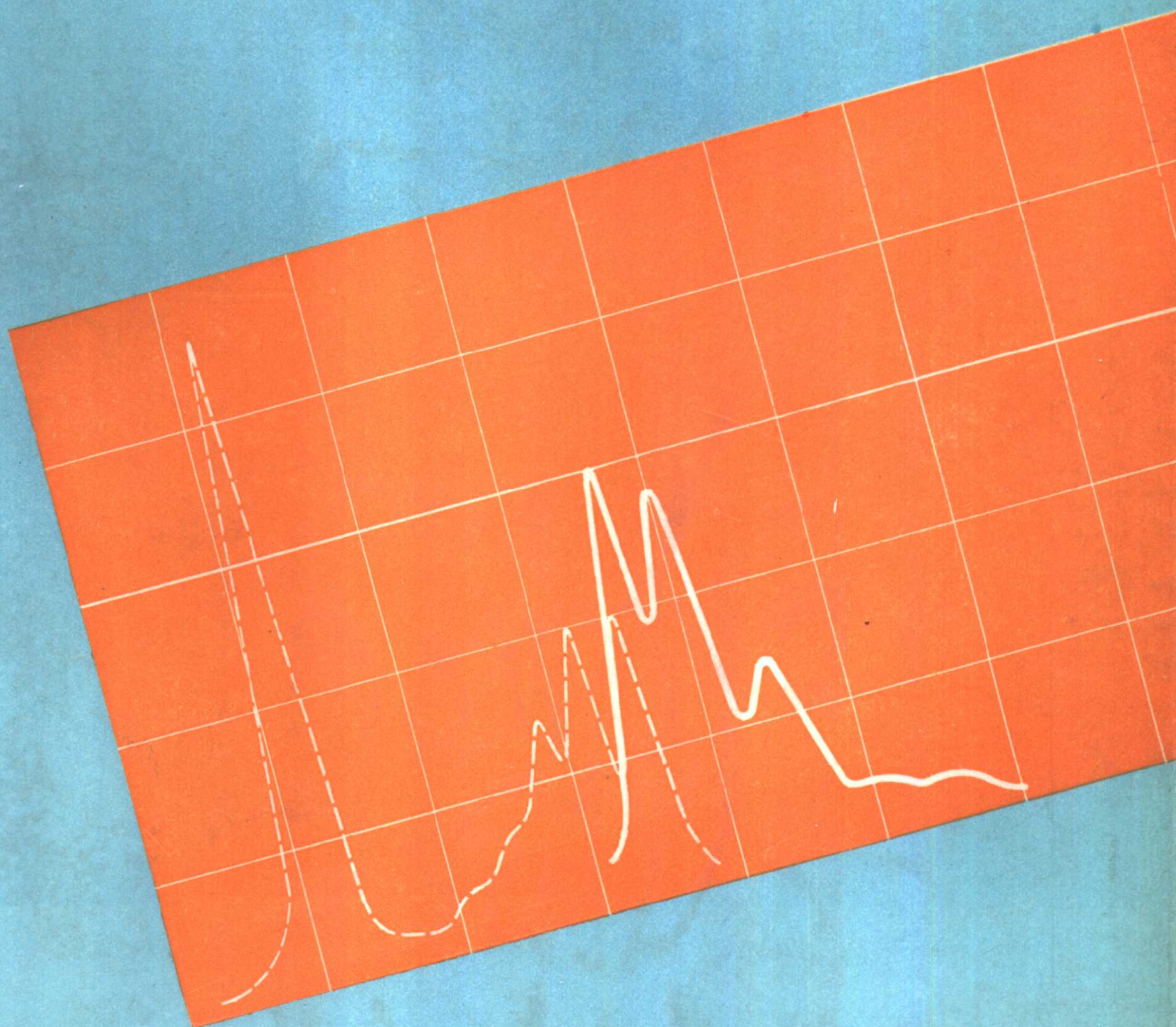
高等医药院校教材

实用仪器分析

主 编 徐葆筠 杨根元

副主编 金瑞祥 应武林

北京大学出版社



高等医药院校教材

实用仪器分析

主 编 徐葆筠 杨根元

副主编 金瑞祥 应武林

北京大学出版社

新登字(京)159号

内 容 提 要

本书根据医药界实际应用的需要,介绍了光谱分析、电化学分析、色谱分析等常用仪器分析方法的原理和应用;还介绍了发展中的新方法和新技术,以及自动分析技术、生物试样前处理等。全书共十八章,内容简明扼要,图文并茂;具有启发性和实用性。本书可作为医学检验专业本科教材,也可供卫生检验、药学、营养学、法医学、生物工程、分子生物学、化学化工、环境分析等专业使用。有关专业的科技人员及分析工作者可用作参考。

书 名: 实用仪器分析

著作责任者: 徐葆筠 杨根元

标准书号: ISBN 7-301-02259-X/TH·0002

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京大学校内

邮 政 编 码: 100871

排 印 者: 北京大学印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

版 本 记 录: 787×1092毫米 16开本 16.75印张 418千字

1993年8月第一版 1993年8月第一次印刷

印数: 00001—6,000册

定 价: 13.10元

前 言

仪器分析近年来发展非常迅速，新方法、新技术、新仪器不断出现，它在生产和科学技术各领域，都发挥着重要作用。各种学科的相互渗透促进了科学的发展，仪器分析向医学的渗透是相当广泛和深入的，特别在医学检验、药物监测、卫生分析等方面都大量使用了仪器分析方法；在临床医学中，仪器分析对疾病的诊断、治疗和预后起着重要作用；近些年兴起的生命科学的研究，也离不开仪器分析，它能为之提供大量的有用信息。仪器分析对医学的重要性，促使医学院校各有关专业都纷纷开设了仪器分析课程。因为各种专业要求不同，所设学时差别也不少，目前还没有一本能适应这种情况的仪器分析教材，所以我们合编了这本书，定名为实用仪器分析。本书既包括应用广泛的仪器分析方法，也编写了实用分析技术，兼顾基础理论、技术和应用。我们把各种仪器分析方法分别编写成章，以便不同专业根据教学需要灵活选用。

全书分为光谱分析、电化学分析、色谱分析、有关技术四篇，包括绪论，共十八章。在选材上紧密结合医学检验实际，对那些很少应用的方法(如电解法、库仑法)和那些仪器昂贵的方法(如质谱法)则不纳入本书。光谱分析应用很多，故作重点叙述；溶出伏安法、薄层色谱法应用也较多，故也各成一章。

本教材供医学检验专业本科教学使用，也可供卫生检验、营养学、药学、法医学、分子生物学等专业使用。环境监测、化验人员及其他分析工作者可作为参考。

本书执行了我国计量法，全书采用了国家法定计量单位。书中化学名词遵照1991年全国自然科学名词审定委员会审定公布的《化学名词》统一使用。

本书初稿经主、副编进行审阅，编者修改后，于今年12月初由编委会讨论定稿。

在编写过程中，得到许多院校领导和专家的支持和鼓励，在此一并表示谢意。

由于编者学识水平和教学经验有限，缺点和错误在所难免，恳请专家、读者给予批评指正，以便再版时修正。

编 者

一九九二年十二月

编委（姓氏笔划为序）：

刘海卫（上海第二医科大学）

孙发山（大连医学院）

应武林（青岛医学院）

张世德（第三军医大学）

杨根元（镇江医学院）

周汝驹（蚌埠医学院）

金瑞祥（天津第二医学院）

徐葆筠（青岛医学院）

曾成鸣（重庆医科大学）

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 仪器分析方法分类	(1)
第二节 仪器分析的发展	(1)
第三节 仪器分析的特点	(2)
第四节 仪器分析与医学检验	(3)
第一篇 光谱分析	(5)
第二章 光谱分析基础	(5)
第一节 电磁辐射和电磁波谱	(5)
第二节 原子光谱和分子光谱	(6)
第三节 吸收光谱和发射光谱	(9)
第四节 光谱分析的分类	(10)
第三章 紫外-可见分光光度法	(11)
第一节 紫外-可见吸收光谱	(11)
第二节 朗伯-比尔定律	(17)
第三节 紫外-可见分光光度计	(21)
第四节 分析条件的选择	(27)
第五节 测定方法及其应用	(29)
第四章 红外光谱法	(37)
第一节 概 述	(37)
第二节 红外光谱法的基本原理	(38)
第三节 红外分光光度计和傅里叶变换红外光谱计	(46)
第四节 实验技术和应用	(49)
第五章 原子吸收分光光度法	(54)
第一节 概 述	(54)
第二节 原子吸收分光光度法的基本理论	(54)
第三节 原子吸收分光光度计	(58)
第四节 干扰及其抑制	(66)
第五节 定量分析方法	(70)
第六节 测量条件的选择	(72)
第七节 原子吸收分光光度法在医学检验中的应用	(74)
第六章 发射光谱分析	(76)
第一节 概 述	(76)
第二节 发射光谱分析的基本原理	(77)

第三节	激发光源和试样的引入方法	(78)
第四节	光谱仪及其作用	(80)
第五节	发射光谱定性和半定量分析	(83)
第六节	发射光谱定量分析	(84)
第七节	发射光谱分析的干扰及其抑制	(86)
第八节	火焰光谱分析简介	(86)
第九节	发射光谱分析在医学检验中的应用	(87)
第七章	分子发光分析法	(89)
第一节	荧光分析的原理	(89)
第二节	荧光的定量分析	(96)
第三节	荧光计和分光荧光计	(99)
第四节	荧光法在医学检验中的应用及实例	(101)
第五节	磷光分析	(103)
第六节	其它发光分析法	(104)
第二篇	电化学分析	(108)
第八章	电化学分析基础	(108)
第一节	电化学分析方法分类	(108)
第二节	原电池和电极电位	(109)
第三节	电极的种类和特点	(112)
第九章	电位分析法	(115)
第一节	概 述	(115)
第二节	离子选择电极的响应机理和主要类型	(115)
第三节	离子选择电极的基本特性	(122)
第四节	定量分析和测量误差	(124)
第五节	电位滴定法	(128)
第六节	电位分析法在医学检验中的应用	(129)
第十章	极谱法	(132)
第一节	概 述	(132)
第二节	极谱法的基本原理	(134)
第三节	近代极谱法	(139)
第四节	极谱法在医学检验中的应用	(146)
第十一章	溶出伏安法	(149)
第一节	阳极溶出伏安法	(149)
第二节	阴极溶出伏安法和变价离子溶出伏安法	(153)
第三节	溶出伏安法的电极体系	(155)
第四节	溶出伏安法在医学检验中的应用	(157)

第三篇 色谱法	(160)
第十二章 色谱法基础	(160)
第一节 概 述.....	(160)
第二节 色谱法分类.....	(160)
第三节 色谱分离过程和色谱图.....	(161)
第四节 柱色谱法的定性分析方法.....	(165)
第五节 柱色谱法的定量分析方法.....	(166)
第十三章 气相色谱法	(172)
第一节 概 述.....	(172)
第二节 气相色谱仪.....	(172)
第三节 检测器.....	(175)
第四节 固定相.....	(180)
第五节 气相色谱法的基本理论.....	(184)
第六节 气相色谱分离条件的选择.....	(188)
第七节 气相色谱法在医学检验中的应用.....	(190)
第十四章 高效液相色谱法	(193)
第一节 概 述.....	(193)
第二节 高效液相色谱法的理论基础.....	(194)
第三节 高效液相色谱法的主要类型.....	(198)
第四节 高效液相色谱仪.....	(207)
第五节 高效液相色谱法的应用.....	(210)
第十五章 薄层色谱法	(213)
第一节 薄层色谱法的原理.....	(213)
第二节 薄层色谱法的基本技术.....	(215)
第三节 高效薄层色谱法.....	(218)
第四节 薄层色谱法在医学检验中的应用.....	(219)
第四篇 其它有关技术选介	(221)
第十六章 电泳法	(221)
第一节 电泳法的基本原理.....	(221)
第二节 电泳技术及其应用.....	(223)
第十七章 自动分析技术	(231)
第一节 程序分析仪.....	(231)
第二节 连续流动法.....	(233)
第三节 流动注射分析.....	(235)
第四节 各种自动分析仪的特点.....	(239)
第五节 自动分析技术与医学检验.....	(240)

第十八章 生物试样在测定前的处理.....	(242)
第一节 生物试样的制备和储存.....	(242)
第二节 蛋白质的去除.....	(243)
第三节 痕量组分的萃取.....	(244)
第四节 生物试样的消化.....	(248)
第五节 净 化.....	(250)
第六节 应用实例.....	(251)
附 录	(253)
一、符号和单位表.....	(253)
二、关键词英汉对照.....	(256)
三、主要参考书.....	(260)

第一章 绪 论

在生产和科研中，人们发展了各种各样的分析方法，总起来可以分为两大类，即化学分析和仪器分析(instrumental analysis)，前者是利用化学反应及其计量关系进行分析的方法，它发展较早，是经典的分析方法；后者则是用精密仪器测量物质的某些物理或物理化学性质以确定其化学组成、含量及化学结构的一类分析方法，因此又有人称之为物理和物理化学分析法。仪器分析是近几十年发展起来的，当今发展迅速，方法门类众多，能够适应各个领域所提出的新任务，已成为现代分析化学的主干。

第一节 仪器分析方法分类

物质的物理或物理化学性质很多，如光学性质、电化学性质、放射性质等，它们大都可用于仪器分析，从而发展了相应的仪器分析方法，故仪器分析通常根据用以测量的物质性质来分类(表1-1)。

表1-1 仪器分析方法分类

方法分类	主要分析方法	被测物理性质
光谱分析	发射光谱分析 火焰光度分析	发射
	分子发光分析法 放射分析法	
	紫外-可见分光光度法 原子吸收分光光度法	辐射的吸收
	红外光谱法 核磁共振波谱法	
	比浊法 拉曼光谱法	辐射的散射
	折射法 干涉法	辐射的折射
	X-射线衍射法 电子衍射法	辐射的衍射
	偏振法	辐射的旋转
电化学分析	电位法	电极电位
	电导法	电导
	极谱法 溶出伏安法	电流-电压
	库仑法	电量
色谱分析	气相色谱法 液相色谱法 薄层色谱法	两相间的分配
热分析	热导法 焓法	热性质
	质谱法	质荷比

第二节 仪器分析的发展

分析化学的孕育和发展经历了一个漫长的历程。20世纪头25年分析化学已经确立为一门科学，那时建立起来的主要是经典的化学分析。从20世纪40年代开始，由于生产和科研的需

要，加之物理学和电子学的发展和渗透，仪器分析发展迅速。特别在第二次世界大战以后一段时间，工业生产和新兴科学领域对分析化学提出了新要求、新课题，要求对试样中痕量组分进行测定，如超纯半导体材料中超痕量杂质的测定；环境保护领域对环境中的痕量有害物质的监测；对食品中痕量农药残留量的测定；对蛋白质分子中二十几种氨基酸的测定及其排列顺序的推断等等。经典的化学分析已不能适应新的要求，需要寻求新方法。分析化学家为了解决一系列新课题，广泛地吸收了各学科的新成就，工业和其他科学技术的发展，也为发展新方法提供了客观条件，于是便迅速发展了各种类型的仪器分析方法，它和上一世纪发展起来的化学分析奠定了现代分析化学的基础。目前分析化学正处在第三次大变革时期，生产和科学技术的发展，特别是生命科学和环境科学的发展，要求分析化学提供更多更全面的信息。近一时期分析化学汲取了当代科学技术的新成就，如电子计算机、激光等，结合生物学和数学建立了许多新方法、新技术；开拓了一些新领域。随着工业生产的自动化，分析化学的仪器化、自动化程度也将进一步提高；原有的仪器分析方法将进一步发展和更新；新的仪器分析方法也必将一个个地出现；当代仪器分析正展现出极大的活力。

综观当代仪器分析的发展趋势，可归纳为以下几个方面。

- (1) 引进当代科学成就，革新原有仪器分析方法，开发新的仪器分析方法。
- (2) 分析仪器实现自动化、数学化和计算机化。
- (3) 发挥各种仪器分析方法的特长，实行不同仪器分析方法的联用。
- (4) 各学科互相渗透，与各学科所提出的新要求、新任务紧密结合，促进仪器分析的发展。
- (5) 随着仪器分析的发展，进一步研究新理论和新技术；深入进行基础理论研究。

第三节 仪器分析的特点

化学分析和仪器分析都是从生产实践和科学研究中发展起来的，它们各有所长，各有特点。仪器分析的主要特点如下。

1. 灵敏度高 仪器分析方法的灵敏度远高于化学分析。故可以测定含量极低(如 ppm、ppb 甚至 ppt 级^①)的组分，也可以测定微量试样中的组分。因此仪器分析应用广泛，特别适用于超纯物质中杂质的测定和环境监测中痕量物质的测定。

2. 选择性好，适于复杂组分试样的分析 仪器分析的选择性比化学分析好得多，所以仪器分析方法可进行多组分的同时测定。在单组分测定时，只要把仪器调整到适宜条件，其他组分的干扰通常可以避免。

3. 分析迅速，适于批量试样分析 用精密分析仪器测量时速度很快，加上计算机技术的应用，分析操作的自动化，结果的自动记录、数据的自动处理、数字的显示，使分析更为迅速。试样经预处理后直接上机测定，仅需数十秒至数分钟即可得出分析结果。有些仪器分析方法，如发射光谱分析、极谱分析、色谱分析等，可一次测定多种组分。采用自动化系

^① ppm 为 parts per million 的缩写，即百万分之。ppb 为 parts per billion 的缩写，即十亿分之。ppt 为 parts per trillion 的缩写，即万亿分之。

上述三种缩写表示方法在分析化学界沿用已久，但现在，在国际上和我国已被认为不适用。需要的时候，用上述文字(百万分之、…)或根据实际情况用 $\mu\text{g/g}$ 、 ng/g 、 pg/g 或 $\mu\text{g/mL}$ 、… 表示。——编辑注

统，还可在很短时间内分析批量同种试样。

4. 适于痕量组分的测定 仪器分析相对误差较大，但测定痕量组分时，绝对误差则较小，因此仪器分析虽不适于测定常量组分，但适于测定痕量组分。

5. 适应性强，应用广泛 仪器分析方法有数十种之多，方法功能各不相同。所以仪器分析的适应性很强，不但可以定性和定量；还可以用于结构状态、空间分布、微观分布等有关特征分析；还可以进行微区分析、遥测分析等。仪器分析灵敏度极高，所需试样量很少，有时只需数微克，甚至可以在不损坏试样的情况下进行无破损分析。这对活组织分析、考古分析、产品仿制等具有重要意义。此外，仪器分析还可用于化学基础理论研究和物理化学常数的测定，如络合物的组成和不稳常数的测定等。

6. 易于自动化 仪器分析使用复杂的精密仪器测量，被测组分的理化性质经检测器可转化为电信号而记录下来，特别是将微机与仪器相联结，很多操作过程都可实现自动化。不但可以处理数据，运算分析结果，而且可以准确无误地由仪器全部操作，包括分析条件控制、工作曲线校正、分析程序控制等。如设计出自动化体系，则可实现全部自动化，将大大提高例行分析速度。

从仪器分析的特点看，它比之化学分析有许多优点。虽然如此，化学分析仍保留有一定的地位。首先各种精密分析仪器都有一定的局限性，功能上不可能适用于任何试样。一般情况下，特别是生产部门不可能具备多种分析仪器；加之精密仪器昂贵，需要较好的工作环境，在安装调试和维护保养等方面花费也很大，因此仪器分析的普遍推广受到了一定的限制。仪器分析在测量前一般要进行预处理，其中主要是化学分析步骤，如试样的溶解，共存组分的掩蔽、分离等；另外，仪器分析中需要纯试剂作标准来对照分析，这些化学品的准确含量都要用化学分析来确定。所以，仪器分析虽有其优越性，但在实际分析试样时仍离不开化学分析手段，何况仪器分析的相对误差大，一般适用于痕量组分的测定，常量组分通常还需用化学分析测定。由此看来仪器分析和化学分析是相辅相成不可偏废的。化学分析是分析化学的基础，仪器分析是分析化学的主干，只有在化学分析的基础上仪器分析才能发挥其独特性能。因此在解决实际问题时，应根据具体情况，参照各种方法的特点，选择适宜的分析方法。

第四节 仪器分析与医学检验

医学检验是医学的一个重要分支，它所涉及的范围相当广泛。医学各专业为了获得自身所需要的信息，发展了各专业的医学检验。为了病人的诊断、治疗、预后而发展了临床医学检验，其中包括临床血液学检验、临床细菌学检验、临床免疫学检验、临床化学检验等。后者检验的项目有蛋白质、氨基酸、酶、糖类、激素、pH和血气等等，这些物质都与生物化学有关，所以也称临床生物化学分析，它是临床检验中发展最快的一类，分析上述各物质所采用的都是仪器分析方法。在基础医学的各个领域中，都发展了相应的分析检验，如药物分析、毒物分析、卫生学检验、免疫学检验、预防医学检验等，在这些范畴中，也不同程度地使用仪器分析方法。由此可知，无论是测定人体试样或药物中的无机物或有机物；或确定其结构，都大量地使用了仪器分析方法。

各种学科都是相互渗透而得以发展的，仪器分析向医学检验的渗透相当广泛、相当深

入。如果没有仪器分析的渗入和参与，医学检验的发展将是非常困难的。自动分析技术也属仪器分析范畴，由于分析迅速，能在短时间内为临床诊断提供大量信息，因而已成为临床检验的重要组成部分，它不但能分析人体微量元素，也能检验人体活性物质。

与医学紧密相关的生命科学研究已经兴起，并取得了迅速进展。它所提出的新课题目前集中在多肽、蛋白质、核酸等生物大分子的分析；还有生物药品分析，超痕量生物活性物质的分析，如单细胞内神经传递物质多巴胺的分析、活体分析等。在生物无机分析领域中痕量元素分析，已集中到元素在生物组织层、单细胞、甚至细胞膜中，人体蛋白质碎片内的微分布及蛋白质结合形式等。以上这些课题从某种意义上说也属医学检验范畴，这些问题的解决，也非仪器分析莫属。由此可见，仪器分析和医学检验之间的关系非常密切，它在医学检验中占有重要位置。

(徐葆筠)

第一篇 光谱分析

第三章 光谱分析基础

依据物质发射的辐射能或辐射能与物质的相互作用而建立的分析方法，广义上都称为光谱分析法。近年来，随着电子科学技术的发展，光谱分析法在各个领域中的应用越来越广泛。本章主要介绍辐射能与物质互相作用的特点及各种光谱的产生，为各种光谱分析方法打下基础。具体的方法原理和应用，将在以下各章中分别进行详细的介绍。

第一节 电磁辐射和电磁波谱

电磁辐射是高速通过空间传播的光子流。它具有波粒二象性。Planck 量子理论认为，辐射能的发射或吸收不是连续的，而是量子化的，每个光量子的能量(E_L)与其频率(ν)及波长(λ)之间的关系为

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

式中 h 为普朗克常数(Planck constant)，其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ ； c 为光速，其值约为 $3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ ； σ 为波数(wave number)，其单位为 cm^{-1} ； λ 为波长(wave length)，其单位为 nm 。由式2-1可见，波长越短，光子的能量越大。电磁辐射按波长顺序排列称为电磁波谱(electromagnetic spectrum)，它反映了物质内能量的变化，任一波长光子的能量与物质内的原子或分子的能级变化(ΔE)相对应，它们之间的关系为

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

若已知物质内原子或分子在不同能级间跃迁的能量差(ΔE)，按式2-2可计算出相应辐射能的波长。

【例】 某电子在两能级间跃迁的能量差为 $4.969 \times 10^{-19} \text{J}$ ，求其波长为多少纳米？其波数为多少？

【解】 根据式2-2

$$\lambda = h \frac{c}{\Delta E}$$

$$\lambda = 6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s} \frac{3 \times 10^{10} \text{cm/s}}{4.969 \times 10^{-19} \text{J}}$$

$$= 4 \times 10^{-5} \text{cm} = 400 \text{nm}$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{400 \times 10^{-7} \text{cm}} = 25000 \text{cm}^{-1}$$

表2-1列出各电磁波谱区的名称、波长范围、能量大小及相应能级跃迁类型。虽然不同文献中所提供的不同波谱的界限往往略有不同,但不同区的辐射均可用于物质的分析。本课程只讨论紫外区、可见区及红外区的光谱分析法。

表2-1 电磁波谱

波谱区名称	波长范围*	光子能量/J**	跃迁能级类型
γ射线	$5 \times 10^{-8} \sim 0.14 \text{nm}$	$4.0 \times 10^{-12} \sim 1.3 \times 10^{-15}$	核能级
X射线	$10^{-3} \sim 10 \text{nm}$	$1.9 \times 10^{-15} \sim 2.0 \times 10^{-17}$	内层电子能级
远紫外区	$10 \sim 200 \text{nm}$	$2.0 \times 10^{-17} \sim 9.6 \times 10^{-19}$	同上
近紫外区	$200 \sim 400 \text{nm}$	$9.6 \times 10^{-19} \sim 5.0 \times 10^{-19}$	原子及分子价电子或成键电子
可见区	$400 \sim 760 \text{nm}$	$5.0 \times 10^{-19} \sim 2.7 \times 10^{-19}$	同上
近红外区	$0.75 \sim 2.5 \mu\text{m}$	$2.7 \times 10^{-19} \sim 8.0 \times 10^{-20}$	分子振动能级
中红外区	$2.5 \sim 50 \mu\text{m}$	$8.0 \times 10^{-20} \sim 3.2 \times 10^{-21}$	同上
远红外区	$50 \sim 1000 \mu\text{m}$	$3.2 \times 10^{-21} \sim 6.8 \times 10^{-23}$	分子转动能级
微波区	$0.1 \sim 100 \text{cm}$	$6.8 \times 10^{-23} \sim 6.4 \times 10^{-26}$	电子自旋及核自旋
射频区	$1 \sim 1000 \text{m}$	$6.4 \times 10^{-26} \sim 6.4 \times 10^{-29}$	同上

* $1 \text{m} = 10^2 \text{cm} = 10^3 \mu\text{m} = 10^6 \text{nm}$, ** $1 \text{eV} = 1.6020 \times 10^{-19} \text{J}$ 。

第二节 原子光谱和分子光谱

物质由原子或分子组成,原子和分子是产生光谱的基本粒子,由于原子和分子的结构不同,产生光谱的特征亦不相同。

一、原子光谱

由于原子核外电子在不同能级间跃迁而产生的光谱称为原子光谱(atomic spectrum),它包括原子发射、原子吸收光谱和原子荧光光谱。

1. 电子的运动状态

无机化学中曾述及核外电子的运动状态,可用四个量子数(n, l, m, s)来描述。主量子数(n)表示电子层,决定电子的能量。 n 值越大,其电子层中运动的电子能量越高。 n 的取值为 $1, 2, 3, \dots, n$ 。角量子数(l)表示电子云的形状, l 的取值为 $0, 1, 2, 3, \dots, l$,与其相对应的电子云形状的符号为 s, p, d, f, \dots 。同一电子层中电子的能量顺序一般为 $s < p < d < f$ 。磁量子数(m)表示电子云在空间的伸展方向, m 的取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。自旋量子数(s)表示电子的自旋, s 的取值为 $\pm \frac{1}{2}$ 。

依据泡利不相容原理(Pauli exclusion principle)、能量最低原理和洪德规则(Hund's rule)可进行核外电子排布,如钠原子核外电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。其价电子构型为 $3s^1$,其运动状态用四个量子数表示为 $n=3, l=0, m=0, s=+\frac{1}{2}$ (或 $-\frac{1}{2}$)。这套量子数只是简单描述原子

中各个电子的微观状态。

2. 原子的能态

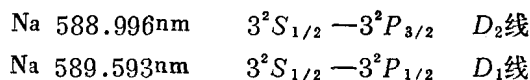
对具有多个价电子的原子,由于原子内各电子间存在相互作用,用各个电子运动状态的简单加和不足以表达原子整体的运动状态。原子的整体能态由另一套原子的量子数 n, L, S, J 来表达,它可以和光谱实验观察到的结果直接联系起来。由第一套量子数通过矢量加和可推引出第二套量子数;主量子数(n)仍描述电子层的能量。总角量子数(L)的值为电子角量子数(l)的矢量和,即 $\vec{L} = \sum \vec{l}$; L 的取值为 $0, 1, 2, 3, 4, \dots$; 与其相对应的光谱符号为 S, P, D, F, G, \dots 。例如碳原子基态电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$, $2p$ 轨道有两个电子, $l_1 = 1, l_2 = 1$ 。因此 L 可取值为 $2, 1, 0$; 其对应的光谱符号为 D, P, S 。总自旋量子数(S)为电子自旋量子数的矢量和,即 $\vec{S} = \sum \vec{s}$; 其数值可取 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm S$ (若 S 为整数)或 $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \dots, \pm S$ (若 S 为半整数),共有 $(2S+1)$ 个数值。对于基态碳原子的两个价电子,其值应为 $0, \pm 1$; 共有三个不同的数值。总内量子数(J)的值为 L 和 S 的矢量和,即 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$; 当 $L \geq S$ 时, J 可取 $(2S+1)$ 个数值; 当 $L < S$ 时, J 可取 $(2L+1)$ 个数值。例如: $L = 1, S = 1/2$, 则 J 有 $3/2$ 和 $1/2$ 两个值; 又如 $L = 1, S = 1$, 则 J 有 $2, 1, 0$ 三个数值。

3. 光谱项和能级图

原子光谱中任一谱线都是原子从某一激发态跃迁回到能量较低状态而发光产生的,都可写成两项能量之差。每一项与原子的某种能态相对应,通常称之为光谱项。光谱项与原子的整体状态联系,须用上述原子的量子数来表达。规定用 $n^{2S+1}L$ 表示光谱项,用 $n^{2S+1}L_J$ 表示光谱支项。根据 J 的取值,每一光谱项相应有 $(2S+1)$ 或 $(2L+1)$ 个光谱支项,它们之间的能量略有差别。在光谱实验中可观察到 $(2S+1)$ 条距离很近的光谱线,叫做多重线; 例如 $2S+1=3$,称为三重线。这是由于 L 与 S 之间的电磁相互作用,可产生 $(2S+1)$ 个能级稍微有所不同的分裂,因而把 $(2S+1)$ 称作多重性。在外磁场作用下,每个光谱支项又分裂成 $(2J+1)$ 个微观能态,这种分裂现象称为塞曼效应(Zeeman effect), $2J+1$ 称为统计权重(statistical weight)。这些能态的形成是电子之间相互作用和轨道与自旋相互作用的结果。

当用光谱项符号($3^2S_{1/2}$)表示钠原子能级时,表示钠原子的电子处于 $n=3, L=0, 2S+1=2$ (即 $S = \frac{1}{2}$), $J = \frac{1}{2}$ 的能态,这是钠原子的基态光谱项。不难理解, $3^2P_{3/2}$ 和 $3^2P_{1/2}$ 是钠原子的两个激发态光谱项符号。

由于一条光谱线是原子的外层电子在两个能级之间的跃迁产生的,故可用两个光谱项符号来表示。例如,钠原子的双线可表示为:



一般将低能级光谱项符号写在前,高能级光谱项符号写在后。

元素的光谱项常用能级图表示,图2-1是钠原子光谱项的能级图。能级图的纵坐标表示能量,常用 cm^{-1} 或 eV 单位,实际能存在的能级用横线表示。最下一条横线表示基态,能级间可能发射的谱线用斜线相联,以波长 nm 表示。

特别值得提出的是光谱项之间的跃迁不是任意的,必须遵循光谱选择定则,即符合下述条件的跃迁可能发生: (1) 主量子数的改变 Δn 为任意正整数,包括0。(2) 总角量子数的

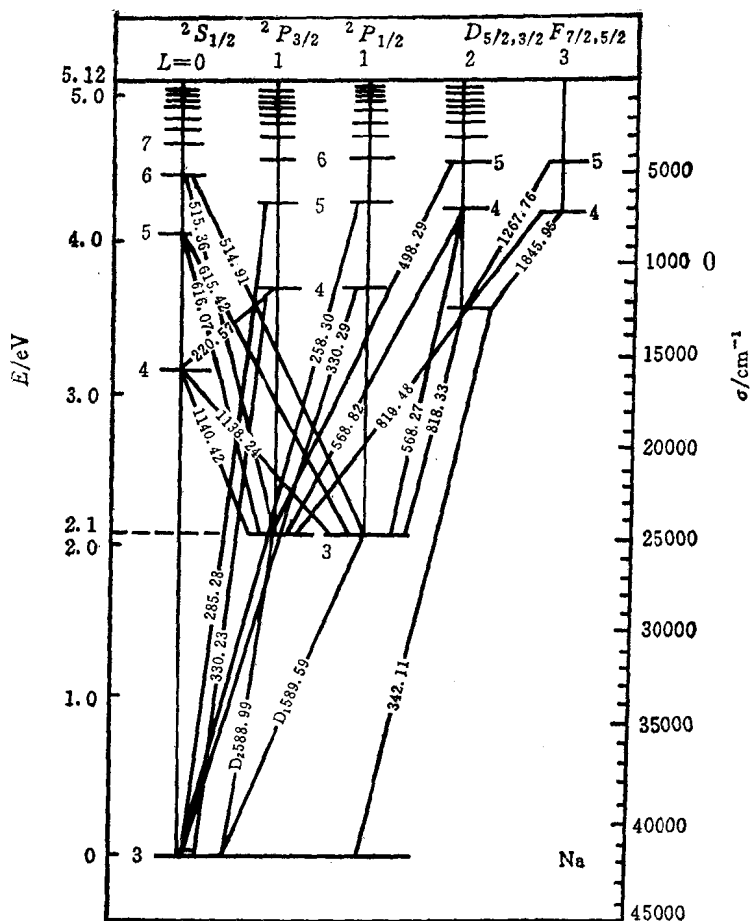


图2-1 钠原子的能级图

改变 $\Delta L = \pm 1$, 即跃迁只允许在 P 与 S 之间、 P 与 D 或 D 与 F 之间等。(3) 总内量子数改变 $\Delta J = 0, \pm 1$ 。当 $J = 0$, $\Delta J = 0$ 的跃迁是不容许的。(4) 总自旋量子数改变 $\Delta S = 0$, 即不同多重性状态之间的跃迁是禁阻的, 称为禁阻跃迁。即单重态只能跃迁到单重态, 三重态只能跃迁到三重态等。

二、分子光谱

分子光谱 (molecular spectrum) 产生的机理与原子光谱相似, 在辐射能作用下, 分子内能级间的跃迁产生的光谱称为分子光谱。但由于分子内部的运动所涉及的能级变化比较复杂, 因此分子光谱为复杂的带光谱。一个分子的总能量 (E) 包括核能 (E_n)、分子的平动能 (E_t)、电子能 (E_e)、振动能 (E_v) 和转动能 (E_r), 即

$$E \approx E_n + E_t + E_e + E_v + E_r \quad (2-3)$$

在一般的化学实验条件下, 核能不发生变化, 分子平动能很小, 分子在辐射能的作用下能量的改变 (ΔE) 为

$$\Delta E \approx \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r \quad (2-4)$$

对多数分子而言, ΔE_e 、 ΔE_v 和 ΔE_r 的值为