

高等学校教材

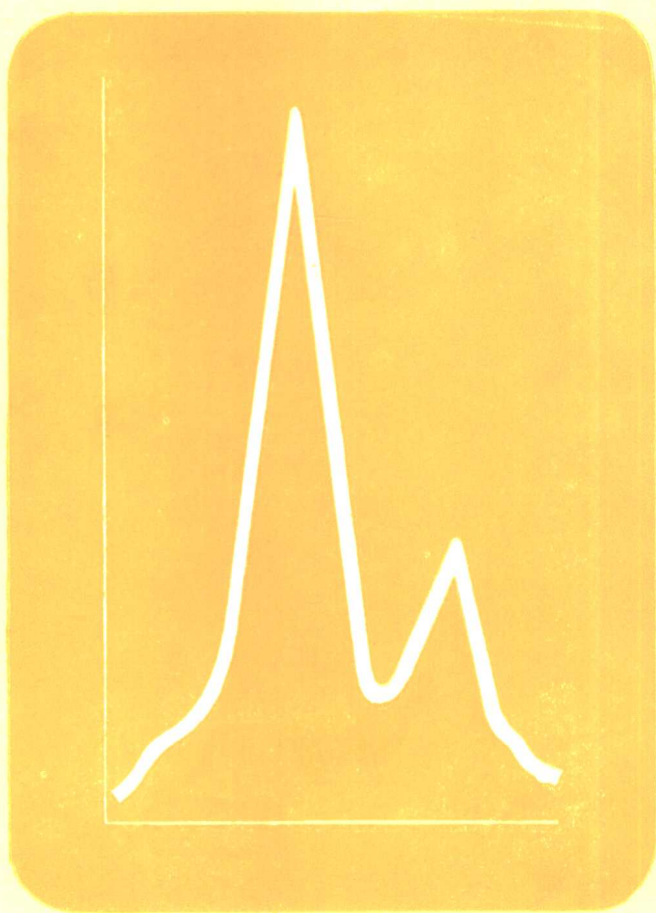
仪器分析

戴树桂 主编

陈新坤 陈进生

杨学瑾 陆淑引

编



高等教育出版社

高等学校试用教材

仪 器 分 析

戴树桂 主编
陈新坤 陈进生
杨学瑾 陆淑引 编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是综合性大学化学系学生的必修基础课教材。内容着重介绍了原子发射、原子吸收、紫外-可见分子吸收光谱法、电位分析法、极谱法和气相色谱法等常用仪器分析方法的基本原理,以及有关仪器的构造原理,特点和应用范围,并对正在发展中的一些新仪器分析方法(如红外分子吸收法、拉曼光谱法、电子能谱法、核磁共振波谱法等)作了简介。本书还可供从事仪器分析的有关科技人员参考。

高等学校试用教材

仪 器 分 析

戴树桂 主编

陈新坤 陈进生 编
杨学瑾 陆淑引

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

2207工厂印装

*

开本787×1092 1/16 印张19.75 字数448,000

1984年9月第1版 1985年5月第1次印刷

印数00,001—17,400

书号 13010·01061 定价3.30元

前 言

仪器分析是一九七九年教育部修定的综合大学化学专业教学计划中增设的一门必修基础课程。当时南开大学受教育部委托草拟“仪器分析”教学大纲，曾分送各兄弟院校征求意见，经汇总整理，于一九八〇年五月在长春召开的高等学校理科化学教材编审委员会上进行讨论和修改，并经编审委员会审定综合大学化学专业仪器分析教学大纲。

按照一九八〇年五月长春会议拟定的理科化学学科教材编写计划，南开大学化学系根据上述审定的教学大纲组织了仪器分析教材(初稿)的编写工作。一九八二年五月在武昌召开了有二十三所院校参加的初稿审查会议，根据审稿意见修改为修改稿。会上并确定中山大学、兰川大学、湘潭大学、山东大学、南开大学等五校试用一年。一九八三年十一月在天津召开了有五校代表参加的定稿会议，根据教学实践又作了进一步的修改，作为高等学校理科化学系仪器分析基础课的试用教材。

本教材根据我国四个现代化对培养化学专业人材的需要并考虑作为基础课的特点，仍以成份分析方法作为基本内容，要求学生对于若干常用仪器分析方法(原子发射、原子吸收、紫外-可见分子吸收光谱法，电位分析法，极谱法及气相色谱法等)的基本原理(主要是测量信号与物质含量之间的特征关系)有较深入的了解；同时还适当反映了某些正在发展中的新技术和新方法，对以结构分析为主的方法(红外分子吸收光谱法，拉曼光谱法，电子能谱法，核磁共振波谱法等)及若干其他仪器分析方法(X射线荧光光谱法和质谱法等)也做了简介，以使学生对这些方法的原理有初步了解。

由于教学时数所限，本教材某些章节用小字排印，或加注※号，不作必学内容，教师可根据具体情况灵活安排。

本教材要求对若干常用仪器的构造原理、特点和应用范围有所了解；结合实验，要求学生初步掌握若干常用成份分析仪器的使用方法，并初步具有处理实验数据的能力。

本教材共十二章，由陆淑引(第一、十章)、陈新坤(第二、三、四、五章及第十二章的3、4、5节)、陈进生(第六、七、八、九章)、杨学瑾(第十一章及第十二章的1、2节)等同志执笔，最后由主编戴树桂同志统一修改定稿。

自一九八〇年以来历次的仪器分析教材审稿会、定稿会为本书的写成给予了很大的帮助，在此特向参加历次教材会议的各兄弟院校仪器分析课程的老教师们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，错误和不妥之处在所难免，恳望读者给予批评和指正。

编 者

一九八三年十二月

目 录

第一章 绪论

1. 仪器分析方法的内容和分类.....1
2. 仪器分析的特点和局限性.....4
3. 仪器分析在化学研究中的作用.....5
4. 仪器分析的发展趋势.....6
- 主要参考资料.....6

第二章 光学分析法导论

1. 电磁辐射和电磁波谱.....7
2. 原子光谱和分子光谱.....8
3. 发射光谱、吸收光谱和荧光光谱.....10
4. 光学分析法分类.....12
- 习题和问题.....13
- 主要参考资料.....13

第三章 原子发射光谱法

1. 原子发射光谱法概述.....14
2. 激发光源及样品导入方法.....15
3. 光谱仪.....20
4. 光谱线发射强度与分析物浓度的关系.....27
5. 光谱定性分析和半定量分析.....33
6. 摄谱法定量分析及内标法原理.....35
7. 光电法定量分析.....38
8. 干扰效应的光谱缓冲剂和光谱载体.....38
- *9. 元素的光谱化学性质与元素周期律的关系.....39
- 习题和问题.....41
- 主要参考资料.....42

第四章 原子吸收及原子荧光光谱法

1. 原子吸收法概述.....43
2. 原子化装置及样品导入方法.....44
3. 原子吸收分光光度计.....47
4. 吸光度与分析物浓度的关系.....51
5. 原子吸收定量分析方法.....58

6. 原子吸收法的干扰效应及其消除

和校正.....59

7. 原子荧光法简介.....63

*8. 原子吸收法、荧光法及发射法比较.....65

习题和问题.....66

主要参考资料.....68

第五章 紫外-可见吸收及荧光光谱法

1. 紫外-可见吸收光谱法概述.....69
2. 紫外-可见分光光度计.....70
3. 吸光度与溶液中分析物浓度的关系.....74
4. 有机化合物定性分析方法.....80
5. 单组分及多组分一般定量分析方法.....82
6. 差示光度法.....83
7. 双波长分光光度法及仪器.....87
8. 光度滴定法.....91
9. 络合物组成研究和各类平衡常数的测定.....92
10. 紫外-可见吸收法的干扰效应及其消除或校正.....96
- *11. 有机化合物和无机化合物的紫外-可见吸收光谱.....97
12. 分子荧光光谱法.....103
- 习题和问题.....107
- 主要参考资料.....108

第六章 电分析化学导论

1. 化学电池.....109
2. 电极电位.....110
3. 电动势的测定.....111
4. 电极的类型.....111
5. 液体接界电位.....113
6. 欧姆电位 IR 降.....114
7. 极化作用.....115
8. 动力极化.....115

• 1 •

9. 浓差极化.....115	5. 库仑分析法基础.....145
主要参考资料.....116	6. 恒电位库仑分析.....146
第七章 电导分析法	7. 恒电流库仑分析.....148
1. 基本原理.....117	习题和问题.....151
2. 电导的测量.....118	主要参考资料.....152
3. 电导滴定.....119	第十章 极谱分析法
习题和问题.....120	1. 极谱分析法概述.....153
主要参考资料.....120	2. 极谱定量分析.....159
第八章 电位分析法	3. 极谱波的半波电位及其影响因素.....173
1. 基本原理.....121	4. 新的极谱分析法简介.....180
2. 玻璃电极和 pH 值的测定.....122	习题和问题.....201
3. 离子选择性电极分类及性能.....126	主要参考资料.....202
4. 晶体膜电极.....128	第十一章 色谱法
5. 流动载体电极.....130	1. 色谱法分类.....203
6. 气敏电极.....132	2. 气相色谱法.....204
7. 酶电极.....133	3. 高效液相色谱法.....239
8. 重要实验条件.....134	4. 色谱分离方法的选择.....255
9. 定量方法.....135	习题和问题.....256
10. 离子选择性电极分析方法的误差.....137	主要参考资料.....258
11. 电位滴定.....137	第十二章 现代仪器方法简介
习题和问题.....138	1. 红外光谱法与拉曼光谱法.....259
主要参考资料.....139	2. 核磁共振法及顺磁共振法.....272
第九章 电解和库仑分析	3. X 射线荧光光谱法.....285
1. 电解与库仑分析概说.....140	4. 电子能谱法.....293
2. 电重量分析的实验条件.....142	5. 质谱法.....298
3. 控制阴极电位电解分析.....144	主要参考资料.....307
4. 汞阴极电解.....145	

第一章 绪 论

分析化学是研究物质的化学组成、测定有关成份的含量以及检定物质的化学结构的科学。在分析化学中,人们把各种各样的分析方法不严格地区分为化学分析及仪器分析两大类。一般说来,仪器分析是指那些采用比较复杂或特殊的仪器设备,通过测量能表征物质的某些物理或物理化学性质来确定其化学组成、含量以及化学结构的一类分析方法。由于这一类方法是以物质的物理和物理化学性质的测量为基础,所以有人称之为物理和物理化学分析法。而化学分析则是指那些主要利用化学反应及其计量关系来进行分析的方法,也就是比较经典的化学分析法。

近二十多年来,电子技术、计算机技术、激光技术等新技术的发展,正在推动分析化学发生深刻变化,许多老的仪器分析方法出现了新面貌,又有一些新生的仪器方法登上了分析科学的舞台,就是经典的化学分析也正在不断地仪器化。仪器分析确已成为整个实验化学的顶梁柱。因此了解仪器分析方法的原理,掌握有关仪器分析方法已成为一切化学工作者必须具备的条件。

1. 仪器分析方法的内容和分类

仪器分析通常按照最后测量过程中所观测的性质加以分类。下面分别介绍较重要的一些性质及以相应性质为基础的仪器分析方法。

1.1 光学分析法

根据物质发射的辐射能或辐射能与物质相互作用而建立起来的分析方法叫光学分析法。它可分为许多种类。

原子光谱法 包括原子发射、原子吸收和原子荧光光谱法。是根据原子外层电子跃迁所产生的光谱进行分析。

(1) **发射光谱法** 气态离子或原子受热或电激发时会发射紫外和可见光域内的特征辐射。发射光谱法就是研究由此所产生的特征辐射及其强度。根据特征谱线可作元素的定性分析,根据谱线的强度可作定量分析。

(2) **原子吸收光谱法** 是基于从光源辐射出待测元素的特征辐射,通过样品的蒸气时,被蒸气中待测元素的基态原子所吸收,从而由辐射强度减弱的程度求出待测元素的含量。

(3) **原子荧光光谱法** 是基于被辐射激发的原子的再发射现象,即通过测量待测元素的原子蒸气在辐射能激发下所产生的荧光发射强度,来测定待测元素的含量的方法。

分子光谱法 包括红外吸收、可见和紫外吸收、分子荧光和拉曼散射等方法。分别根据分子的转动光谱、振动光谱、电子光谱、荧光光谱和拉曼光谱进行分析。

(1) **红外吸收光谱法:** 是以物质对红外区域辐射的吸收为基础。由于红外辐射的吸收,只

能引起分子振动能级和转动能级的跃迁。这样得到的吸收光谱称为振动-转动光谱或红外吸收光谱。主要用于有机化合物的成份分析和结构分析。

(2) 可见和紫外吸收光谱: 是以物质对可见和紫外区域辐射的吸收为基础, 由辐射能的吸收, 多原子分子的价电子发生跃迁而产生的可见和紫外吸收光谱, 又称为分子电子光谱。该法广泛应用于无机和有机体系的定性和定量分析。

(3) 荧光光谱法: 许多化学体系可被电磁辐射所激发而再发射出波长相同或不同的特征辐射即荧光, 通过测量荧光强度可对许多痕量有机和无机组份进行定量测定, 特别是对于生物学体系来说存在着许多有用的荧光分析法。

(4) 拉曼光谱法: 以很强的单色光照射样品, 在对光源成直角的方向考察散射的波长特征便可获得拉曼光谱。拉曼光谱是物质对光的选择散射的表征。因此对某些类型的定量分析提供了有用的工具; 它已被应用于各种有机体系的结构研究中。

X射线光谱法 包括X射线发射、吸收、衍射和荧光法、电子探针等。是根据原子内层电子(主要是K, L层)的跃迁所产生的。

(1) X射线荧光光谱分析也是一种荧光分析法。由于入射光是X射线, 发射出的荧光亦在X射线范围内, 因此常称为二次X射线光谱分析或X射线荧光光谱分析。各种元素所发射出来的X射线的波长, 决定于它们的原子序数。原子序数越高, 所发射出来的X射线的波长越短, 通常, 根据X射线的波长, 可以进行定性分析; 根据谱线的强度, 可以进行定量分析。

(2) 电子探针X射线显微分析法, 是以细电子束(探针)为激发源来进行X射线光谱分析的一种微区分析方法。当用电子束在样品上进行扫描时, 一部份电子轰击样品表面使其激发出特征X射线, 另一部份电子向试样穿透, 还可以被试样表面的原子所散射。因此根据所产生的X射线图象、吸收电子图象以及散射电子图象的变化, 可以直接显示出样品表面一平方微米至几平方毫米范围内元素的分布状态。电子探针法可用于探测周期表中原子序数4至92的元素, 且分析过程中不破坏样品, 制样简单。

核磁共振和顺磁共振波谱法 在有强磁场存在下, 某些元素原子核的能量由于其本身所具有的磁性质, 将分裂成两个或两个以上量子化的能级。电子也具有类似的情况。吸收适当频率的电磁辐射, 可在所产生的磁诱导能级间发生跃迁。对于原子核对射频辐射吸收的研究叫做核磁共振, 这是测定各种有机和无机成份结构的常用方法之一。顺磁共振(亦称电子自旋共振)是指磁场中电子对微波辐射的吸收。它可提供有用的结构信息。

1.2 电分析化学法

根据物质溶液的电化学性质来确定物质成份的方法称为电化学分析法。溶液的电化学现象一般发生于电池中(电解池与原电池), 电池主要包括放置在被测电解质溶液中的两个电极, 和与这两个电极相联结的外部电源, 溶液的电化学性质系指由它组成的电池电学量(如电极间的电位差、电流、电量、电阻等)与其化学量(如电解质溶液的浓度等)之间内在联系作为分类基础的方法。可分为:

电导法 以电池的电导作为具体测量对象的方法。可以分为两种：电导分析法和电导滴定法。

(1) 电导分析法：是将被分析溶液放在由固定面积、固定距离的两个铂电极所构成的电导池中，通过测量溶液的电导(或电阻)来确定被测物质的含量的方法。

(2) 电导滴定法：是一种容量分析方法，根据溶液电导的变化来确定终点。滴定时，滴定剂与溶液中被测离子结合生成水、沉淀或其他难离解的化合物而使溶液的电导值发生变化，等当点时出现转折点，指示滴定终点。

电位分析法 用一个指示电极(其电位与被测物质浓度有关)和一个参比电极(其电位保持恒定)与试液组成化学电池。根据电池电动势(或指示电极电位)来进行分析的方法，称为电位分析法。同样，电位分析法也可分为两种：电位法和电位滴定法。

(1) 电位法：直接根据指示电极的电位与被测物质的浓度的关系进行分析，称为电位法。

(2) 电位滴定法：电位滴定法也是一种容量分析方法。根据滴定过程中指示电极电位的变化，来确定滴定终点。滴定时在等当点附近，由于被测物质浓度变化，而使指示电极电位出现突跃，指示滴定终点。

电重量分析法及电解分离法 电重量分析法是应用电解作用来进行分析的一种方法。即将被测定的溶液放在由电极(常用铂电极)组成的电解池中，在恒电流或恒电位下进行电解，此时被测离子在已经称重的电极上以金属或其他形式析出，由电极所增加的重量就可计算其含量。电解作用也可应用于金属离子的分离。由于各种金属离子具有不同的析出电位，因而控制电极电位进行电解，可用于元素的分离。

库仑分析法 是通过测定被分析物质定量地进行某一电极反应，或者它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)来进行定量分析的方法。包括两类：控制电位库仑分析法和库仑滴定法(控制电流库仑分析法)。

(1) 控制电位库仑分析法：控制工作电极的电位为恒定值，以 100% 的电流效率电解试液，使被测物质直接参与电极反应，根据电解过程中所消耗的电量来求得其含量，称之为控制电位库仑分析法。

(2) 库仑滴定法(控制电流库仑分析法)：控制电解电流为恒定值，以 100% 的电流效率电解试液，使产生某一试剂与被测物质进行定量的化学反应，反应的等当点可借助于指示剂或电化学方法来确定。根据等当点时，电解过程所消耗的电量来求得被测物质的含量，称之为库仑滴定法。

伏安法和极谱法 用微电极电解被测物质的溶液，根据所得到的电流-电压(或电极电位)极化曲线来测量电解电流与被测物质浓度之间的关系而进行分析的方法。这类方法根据所用的指示电极的不同可分为两种：一种是用液态电极作指示电极，如滴汞电极，其电极表面作周期性连续更新，专称极谱法；另一类是用固定或固态电极作指示电极，如悬汞滴、石墨、铂电极等，称为伏安法。

随着极谱分析的发展，又出现了极谱催化波法、固定电极溶出伏安法等新的方法，以及单扫

指示波极谱、交流极谱、方波极谱、脉冲极谱等新的分支。

1.3 色谱法

色谱分析是一种物理分离方法,它是根据混合物各组份在互不相溶的两相(固定相与流动相)中吸附能力、分配系数或其他亲和作用性能的差异作为分离依据的。当混合物中各组份随着流动相移动时,在流动相与固定相之间进行反复多次的分布。这样,就使吸附能力(或分配系数)不同的各组份,在移动速度上产生了差别,从而得到分离。

色谱法有各种分类方法:

若按两相所处状态分类,用气体作为流动相的称为气相色谱或气体色谱;用液体作为流动相的称为液相色谱或液体色谱。

若按分离过程的作用原理分类,可分为吸附色谱、分配色谱,还有离子交换色谱、凝胶色谱、热色谱等。

1.4 质谱法

质谱分析是一种物理分析方法。当试样在离子源中电离后,产生各种带正电荷的离子,在加速电场作用下,形成离子束射入质量分析器。在质量分析器中,由于受磁场的作用,入射的离子束便改变运动的方向。当离子的速度和磁场强度不变时,离子作等速圆周运动,其轨迹与质荷比(即质量对电荷的比值 m/e)的大小有关。各种离子会按其质荷比的大小分离开,然后记录质谱图。根据谱线的位置及相应离子的电荷数,可进行定性分析,根据谱线的黑度或相应的离子流的相对强度,可进行定量分析。

1.5 放射化学分析法

这是利用放射性同位素的性质来进行分析的方法。包括同位素稀释法,放射性滴定法、活化分析等。

1.6 热量分析

根据物质的热性质来进行分析的方法。主要有热导法和热函数法。

2. 仪器分析的特点和局限性

前已述及,仪器分析的内容极其广泛,例如由于原子能科学的发展需要,建立了放射化学分析法;由于半导体技术的兴起,导致了超纯物质分析的建立;由于环境科学和宇宙科学的发展,引起了痕量分析、超痕量分析以及遥测分析方法的建立。由此可知,分析对象和分析任务不断扩大和复杂化对分析化学提出新的要求,归纳起来有下列几个特点:

(1) 力求提高分析方法的准确度、灵敏度和分析速度。

在提高准确度方面,对于含量在 10^{-5} — $10^{-9}\%$ 范围内的杂质测定的相对误差要求降低到1—

10%左右。

在提高灵敏度方面, 要实现能够进行样品量极少和浓度极低的物质的分析。相对灵敏度由 ppm 级 ($10^{-4}\%$) 发展到 ppb 级 ($10^{-7}\%$) 和 ppt 级 ($10^{-10}\%$)。绝对灵敏度由 1×10^{-4} 克发展到 1×10^{-9} 克和 1×10^{-12} 克。

在分析速度方面, 要求快速自动, 实现在极短时间内完成一个分析周期。例如, 在冶金部门, 利用光电直读光谱仪在 1~2 分钟之内可同时给钢中 20 多个元素给出分析结果, 有利于对炼钢过程进行自动中间控制, 加速炼钢。

(2) 力求能够分析极少量样品, 进行不损坏试样的分析。按照测定目的要求不同, 需要保持原样不动、原现场、同一状态或在活体中。例如在微光束分析方面不仅能提供元素的分布状态而且能示出某种程度的定量结果, 特别对微小范围内的分子状态物质的分析极为有效。

(3) 发展遥测分析方法: 不经取样的远距离测定组份方法的建立, 工艺流程环境介质组份等自动监测方法的建立, 都日益迫切需要。例如, 矿井下不提取岩心而直接在钻孔内测定待测组份的方法, 星际有关组份的遥控测定等。

(4) 由元素分析发展到有关空间分布、微观分布、存在状态、化学结构等特征分析。

各类仪器分析方法都有它的应用范围和一系列的优越性, 但也有其不足之处, 它在使用上还有一定的局限性。

(1) 仪器比较昂贵, 特别是大型化和复杂化的精密仪器很难普遍采用。

(2) 仪器分析是一种相对的分析方法, 一般需用化学纯品作标准来对照, 而这些化学纯品的成份多半需要化学分析的方法来确定。而且在进行复杂物质的分析时, 往往不是用一种而是综合应用几种方法。

因此, 化学分析方法和仪器分析方法是相辅相成的, 在使用时可根据具体情况, 取长补短, 互相配合, 充分发挥各种方法的特长, 只有这样, 才能更好地解决分析化学中的问题。

3. 仪器分析在化学研究中的作用

在化学研究方面, 仪器分析 also 具有重要的意义。化学学科的每一个分支——无机化学、有机化学、物理化学、高分子化学和放射化学等, 常常需运用各种分析手段来解决科学研究工作中的问题。由于涉及面很广, 仅举几例说明。

近年来由于将近代实验物理方法应用于化学研究, 给有机物结构的测定带来了比较简便而准确的方法。例如, 利用红外光谱分析, 可以确定化合物中某些基团的存在; 通过紫外光谱可以确定化合物中是否有共轭体系; ^1H -核磁共振谱可以提供分子中氢原子的结合方式; 质谱分析可以推断化合物的结构等。又如极谱法是研究电极过程动力学和溶液热力学的重要手段。通过进行某些络合物的极谱研究, 能够测定络合物的稳定常数和焓、熵、自由能变化等热力学函数, 同时还可测定络合物离解速率常数和反应活化能, 并可探讨各电解过程的反应机理。

近年来的趋势使仪器分析成为许多学科研究工作的前哨。但对不同学科其着重点不一样。分析化学的任务通常着眼于分析方法和分析技术。物理化学、有机化学等领域往往为本身需要

而发展新的分析方法。因此仪器分析在化学研究中是互为促进向前发展的。

4. 仪器分析的发展趋势

现代分析化学的任务不仅要作成份分析,而且要作状态、价态、结构、微粒、微区、薄层、纵深分析。当前,经典化学分析方法也在向着仪器化、自动化发展,因而仪器分析已成为现代分析化学的主要组成部分,其发展趋势是:

(1) 近代物理学、数学、电子学以及近代激光技术、微波技术、真空技术和电子计算机的急剧发展,革新了原有仪器分析方法,发展了一批新的仪器分析方法。例如:

红外光谱仪,因激光红外光源、干涉仪及新技术的应用,使可测样品量由原先的毫克级灵敏至毫微克级。新发展的电子光谱与计算机联用,发展了多种分辨率高、性能优良的多用和专用电子光谱仪。

(2) 电子计算机在仪器分析中的广泛应用,分析仪器实现了自动化、数字化和计算机化。

用电子计算机能提高分析灵敏度、准确度和分辨率,能进行背景扣除、数据处理、显示结果,自动检索,图形辨认以及复杂的数学运算,并广泛用于自动连续分析。

例如,每批连测 35 个样品的 X 射线荧光光谱分析器;每批连测 36 个和 40 个样品的极谱或溶出分析器和选择性电极的自动分析器,每批连测 25 个样品的原子吸收光谱分析器等。

(3) 分析方法相互渗透,不同分析方法联用。

具有分离能力的气相色谱与定性鉴定能力的质谱、光谱、核磁等联用,能快速剖析复杂样品,因而有气相色谱-质谱联用仪,气相色谱-红外光谱联用仪等。与高压液体色谱联用的检测器除紫外吸收和折射率外,还有吸收热、等离子体、荧光和库仑、电导、放射法、安培法、极谱法等均可联机使用。

(4) 分析方法的发展与新兴学科和社会实践紧密结合、相互促进发展。

环境科学、宇宙科学、临床化学和能源、化工、生物化学等领域的发展,促进发展新的分析方法。例如环境科学的兴起,需要连续自动监测仪器。大气中 ppm—ppb 级的 SO_2 、 NO_x 、 O_3 等有害气体采用光度、电化学、化学发光等新技术可连续自动监测几个月。

(5) 分析方法的理论和技术基础研究深入进行,将推动分析化学的发展。

综上所述,展望现代分析化学,必将全面发展到从宏观到微观,从总体到微区,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的过程,均能进行检测。展望现代分析化学,必将适应工农业和科学技术现代化的发展而达到快速自动、准确灵敏、简便多效及适应特殊分析的要求,使分析化学起到科学技术现代化先行军的作用。

主要参考资料

1. 南开大学化学系《仪器分析》编写组,仪器分析(上、下册),人民教育出版社,1978年。
2. D. A. 斯科格, D. M. 韦斯特,仪器分析原理(上、下册), (中译本), 上海科学技术出版社, 1980年。
3. 汪尔康, 现代分析化学的发展趋势, 化学通报, 1977, (1—6) 总 333。

第二章 光学分析法导论

本章主要介绍辐射与物质之间相互作用的一般性质。这些内容是第三至五章及第十二章所讨论的各类光学分析方法的预备知识。

1. 电磁辐射和电磁波谱

电磁辐射是一种以巨大速度通过空间传播的光量子流。它既具有粒子的性质,也具有波动的性质,就波动性而言,其特征是每个光子或光量子具有一定的波长(λ)。所谓波长即指在波传播路线上具有相同振动位相的相邻两点之间的距离。亦可采用频率 ν (单位时间内振动的次数)及波数 $\tilde{\nu}$ 或 σ (单位长度中波的数目)来表示光的波动性。在一定的介质中,它们之间的关系为

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

式中 c 是电磁辐射在真空中的传播速度,其值为 $2.99792 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。就辐射的粒子性而言,其主要特征是每个光子或光量子具有能量 ϵ ,其与频率及波长的关系为

$$\epsilon = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2-2)$$

式中 h 是普朗克常数(Planck constant),其值为 $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ 。可见波长愈长,光量子能量愈小;波长愈短,光量子能量愈大。换句话说,随着波长的增加,辐射的波动性变得较明显;而随着波长的减少,辐射的粒子性表现得较明显。

电磁辐射按波长顺序排列,称为电磁波谱(electromagnetic spectrum),它是物质内部运动变化的客观反映。任一波长的光量子的能量 ϵ 与物质内能(原子的、分子的或原子核的)的变化 ΔE 相对应,即

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

如果已知物质由一种状态过渡到另一种状态的能量差 ΔE ,便可按式(2-3)计算出相应的波长。表2-1所列出的即为各电磁波谱区的名称、波长范围、能量大小及相应的能级跃迁类型。虽然波谱区是依产生或观测辐射的方法来划分的,但波谱区的界限却是按照习惯、并非按照有关物理现象的明显突变来确定,因此不同文献所提供的波谱区界限往往略有出入。所有这些区的辐射均可用于进行物质的分析,但在成分分析中,所采用的主要是紫外及可见光谱区的辐射,它主要与原子及分子的价电子或成键电子的跃迁相关联。红外光谱区、微波区及射频区辐射,分别与分子的振动、转动能级的变化,以及电子和原子核自旋运动状态的改变相关联,它是进行分子结构分析的重要手段。X射线和 γ 射线分别与原子或分子的内层电子的跃迁及核能级的变化相关联,在近代分析化学中也占有重要的地位。由于本课程的任务(以成分分析为主)及学时所限,光学分析

法仍以紫外及可见光谱区的方法作为主要介绍的内容,而其他方法仅作简单介绍(第十二章)。

表 2-1 电磁波谱区

波谱区 名称 ①	波长范围 ②	波 数 (cm^{-1})	频率范围 (MHz)	光子能量③ (eV)	跃进能级类型
γ 射线	0.05—1.40 Å	2×10^{10} — 7×10^7	6×10^{14} — 2×10^{12}	2.5×10^8 — 8.3×10^3	核能级
X 射线	10^{-2} — 10^2 Å	10^{10} — 10^6	3×10^{14} — 3×10^{10}	1.2×10^6 — 1.2×10^2	} 内层电 子能级
远紫外光	10—200 nm	10^8 — 5×10^4	3×10^{10} — 1.5×10^9	125—6	
近紫外光	200—400 nm	5×10^4 — 2.5×10^4	1.5×10^9 — 7.5×10^8	6—3.1	} 原子及分 子的价电 子或成键 电子能级
可见光	400—750 nm	2.5×10^4 — 1.3×10^4	7.5×10^8 — 4.0×10^8	3.1—1.7	
近红外光	0.75—2.5 μm	1.3×10^4 — 4×10^3	4.0×10^8 — 1.2×10^8	1.7—0.5	} 分子振动 能级
中红外光	2.5—50 μm	4000—200	1.2×10^8 — 6.0×10^6	0.5—0.02	
远红外光	50—1000 μm	200—10	6.0×10^6 — 10^5	2×10^{-2} — 4×10^{-4}	} 分子转动 能级
微波	0.1—100 cm	10—0.01	10^5 — 10^2	4×10^{-4} — 4×10^{-7}	
射 频	1—1000 m	10^{-2} — 10^{-5}	10^2 —0.1	4×10^{-7} — 4×10^{-10}	} 电子自旋 核自旋

注: ① 紫外(包括远紫外和近紫外)、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。

② 1 Å(埃)= 10^{-10} 米(m), 1 nm(纳米, 毫微米)= 10^{-9} m= 10^3 Å, 1 μm (微米) 10^{-6} m= 10^3 nm= 10^4 Å。红外区常用波数表示“波长”范围。

③ 1 eV(电子伏特)= 1.6020×10^{-19} J(焦耳), 或 $23.06 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (千卡/摩尔), 相当于频率 $\nu = 2.4136 \times 10^8 \text{ MHz}$ (兆赫), 或波长 λ 为 1.2395×10^{-6} m 或波数 $\bar{\nu}$ 为 8067.8 cm^{-1} 的光子所具有的能量。

2. 原子光谱和分子光谱

光学光谱区的辐射,依其辐射本质可分为原子光谱(包括离子光谱)和分子光谱两大类,其与原子或分子内能变化的关系服从式(2-3),即

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

ΔE 即为原子或分子由一个状态过渡到另一个状态的能量差。因为原子的能量只能取固定值,所以原子光谱具有线光谱的特征。《无机化学》或《普通化学》课程中在介绍原子结构理论时,已经阐明了光谱学上所观察到的这个事实,及其对促进原子结构理论的建立所起的作用。在光谱学中常常把原子所有各种可能的能级状态用图解的形式表示出来,并称其为原子能级图。图 2-1 即 Na、K 和 Zn 原子能级图的一部分,纵坐标表示能量,并以基态原子的能量作为零,水平线表示实际存在的能级。Zn 能级图中的“单重项”和“三重项”表示能级分裂的数目,这种分裂是由于核外电子所决定的原子轨道运动磁矩与自旋运动磁矩相互作用的结果,在光谱学上称“多重性”,一般与原子的外围电子构型及数目有关。具有一个价电子的,多重性为“二”,具有两个价电子的原子(如 Zn),多重性为“一、三”,所以 Na、K 的能级应是双重的(图中未标出)。光谱是由两个能级之间过渡产生的,在能级图中用斜线表示,并标出相应的波长;但是,并不是所有能级间都能产生辐射跃迁。那些不能以辐射形式过渡至较低能级或基态的能级,比一般激发能级具有较长

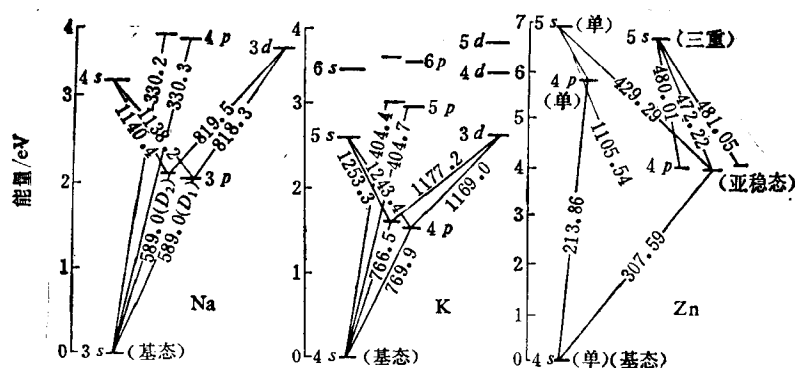


图 2-1 Na, K 和 Zn 原子部分能级图

的寿命,该能级即称为亚稳态。Zn 能级图中 Zn307.59nm 谱线的上能级就是这样的“亚稳态”;但是亚稳态并不是绝对不能发生辐射跃迁,只是跃迁的几率较小而已, Zn307.59nm 就是由亚稳态产生的谱线,称为禁戒跃迁线,一般强度较小。这些关于原子结构与原子光谱关系的本质,在《结构化学》课程中将进行较详细的讨论。

由于周期表中所有元素的原子、价电子跃迁所引起的能量变化 ΔE 一般在 2—20eV 之间,按式(2-3)可以估算所有元素的原子光谱的波长多分布在紫外及可见光谱区(仅少数落在近红外区)。

对于分子跃迁而言,其能量变化 ΔE 除了包括分子中外层电子跃迁所引起的内能变化(用 ΔE_e 表示)外,同时还包括由于分子中原子或原子团可能在它们的平衡位置上作相对振动产生的振动能态的变化(ΔE_v),以及整个分子可能绕其轴作旋转运动产生的转动能态的变化(ΔE_r),所以分子中总的内能变化为

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r = (E_e + E_v + E_r) - (E'_e + E'_v + E'_r) \quad (2-4)$$

式中 E_e 、 E_v 及 E_r 分别为电子能级、振动能级及转动能级的能量。对于多数分子, ΔE_e 、 ΔE_v 及 ΔE_r 分别具有如下数值:

ΔE_e ——约为 1—20eV(与原子内能变化同数量级)。

ΔE_v ——约为 0.05—1eV(约为 ΔE_e 的 1%)。

ΔE_r ——小于 0.05eV 或小于 10^{-4} eV(约为 ΔE_e 的 0.1%)。

由分子中电子能级跃迁产生的分子光谱称电子光谱,振动能级跃迁产生的称振动光谱,转动能级跃迁产生的称转动光谱。它们所对应的波长范围如下:

电子光谱——紫外、可见区(E_e 、 E_v 及 E_r 均改变)。

振动光谱——近红外、中红外区(E_v 及 E_r 改变)。

转动光谱——远红外、微波区(仅 E_r 改变)。

因此,用红外辐射照射物质,只能得到分子的振动和转动光谱;用紫外及可见辐射照射物质,可能得到分子的电子光谱。因为分子电子能级改变的同时,总是伴随着振动能级和转动能级的改变,因此分子的电子光谱是由许多线光谱聚集在一起的带光谱组成的,其跃迁形式如图 2-2 所示。

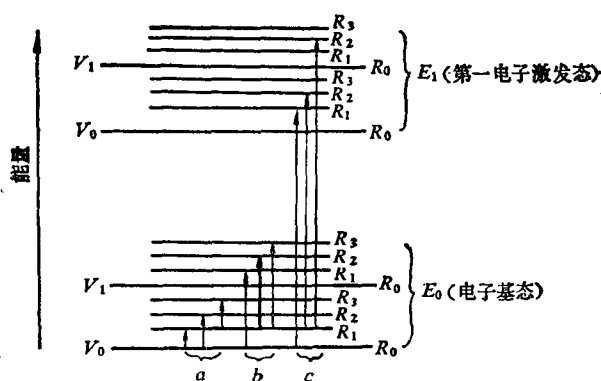


图 2-2 分子的电子能级(E)、振动能级(V)和转动能级(R)以及相应跃迁示意图(a —转动跃迁, b —振动-转动跃迁, c —电子-振动-转动跃迁)

与分子结构有关的问题同样将留待《结构化学》课程进行讨论。

由于各种物质的原子或分子内部运动状态的差异,所产生的光谱亦各异,这是利用物质的光谱进行物质分析的主要依据。

3. 发射光谱、吸收光谱和荧光光谱

物质的原子光谱和分子光谱,依其获得方式的不同可分为发射光谱、吸收光谱和荧光光谱等。

在一般情况下,如果没有外能的作用,无论原子、离子或分子都不会自发产生光谱。如果预先给原子、离子或分子以能量,使其由低能态或基态过渡到较高能态(这种过渡称为激发),当其返回低能态或基态时,便发射出相应的光谱(这种过渡称为辐射跃迁)。这种因物质的原子、离子或分子由较高能态向较低能态或基态的跃迁而产生的光谱,称为发射光谱。原子、离子或分子的激发可以通过许多途径来实现。例如与高速运动的粒子(主要是电子)发生非弹性碰撞,或吸收辐射能均可能使它们激发^①。但是,仅当原子、离子及分子处于气态时,相应的发射光谱才具有线光谱,或分子带光谱的特征。因为只有在气态时,发射辐射的粒子之间的相互作用才可忽略(它们的行为象是一个独立的实体),原子、离子及分子能量变化的不连续特性才能得到充分的反映。对于原子、离子或分子都紧靠在一起,以致不能独立行动的固体或液体,其发射光谱将是连续的,没有分立的谱线或谱带。因之,原子、离子或分子处于气态,是得到它们特征发射光谱的必要条件之一。

当辐射通过气态、液态或透明的固态物质时,物质的原子、离子或分子将吸收与其内能变化相对应的频率而由低能态或基态过渡到较高的能态,这种因物质对辐射的选择性吸收而得到的原子或分子光谱,称为吸收光谱,常为一些暗线或暗带。对于分子的电子吸收光谱而言,如果分

^① 分别称为热激发及辐射激发或光激发。非辐射激发除热激发外,尚可用化学反应、生物学方法、电能及电子束激发,所引起的光谱发射相应称为化学发光、生物发光、电致发光及阴极发光等。

子处于液态或在溶液中,则因分子间距离很小,相互作用较严重,分子的转动被制止,分子转动精细结构将消失;同时,由于与溶液中某些溶剂分子的相互作用,在多数场合下,分子振动精细结构亦将消失。因此,溶液中分子的电子吸收光谱将只是一些简单的、宽度较大的吸收带。在红外区可以观测到无电子吸收的振动吸收光谱,对于液体或固体样品,同样观测不到分子转动精细结构。在微波区可以观测到气态分子纯转动吸收光谱。

当物质吸收辐射而跃迁到较高能态(激发态)后,倾向于在很短时间内(约 10^{-7} — 10^{-9} 秒)返回到基态。在一般情况下,这一过程主要是通过激发态粒子与其他粒子的碰撞,而把激发能转变为热能来实现(称为无辐射跃迁);但是,在某些情况下,这些激发态原子或分子可能先通过无辐射跃迁过渡到较低的激发态,然后再以辐射跃迁形式过渡到基态,或者直接以辐射跃迁形式过渡到基态,通过这种方式获得的光谱,即称为荧光光谱,它实际上是发射光谱的一种(二次发射)。物质的荧光波长可能比激发光(用以激发荧光光谱的辐射源)长,或者相同,后者称为共振荧光。对于浓度较低的气态原子而言,激发态原子与其他粒子通过碰撞传递能量的几率较小,因而将主要发射共振荧光;处于溶液中的激发态分子(如处于第一电子激发态的最高振动能级,见第五章 12 节),通过碰撞传递能量的几率比直接辐射跃迁的几率大得多,这些激发态分子将因碰撞而以热能形式损失其振动能而过渡到该激发态的最低振动能级,然后再由这一能态跃迁至基态的任何振动能级而发射出荧光,所以分子荧光的波长一般比其激发光长^①。

当辐射与物质相互作用时,同样将发生散射现象。一般散射的发生主要是因为分子吸收辐射能后,部分激发至基态中较高的振动能级,经很短时间(约 10^{-12} 秒)后即返回至原来的基态。散射辐射的频率与入射辐射相同,只是方向改变而已;如果处于基态中较高振动能级的分子,返回至比原来稍高或稍低的能级,在此场合不仅辐射的方向发生变化,而且辐射频率亦发生变化,这种散射称为喇曼散射(Raman-type Scattering),所得光谱称为喇曼光谱。由于散射频率变化 $\Delta\nu$ 与分子的振动-转动能级或纯转动能级相对应,因此利用喇曼散射可以在可见区研究分子的振动和转动光谱(散射频率为 $\nu \pm \Delta\nu$)。

一般物质的发射光谱较为复杂,吸收光谱次之,荧光光谱最为简单,这些光谱在近代分析化学中都具有重要的意义。物质的原子光谱,多采用发射的方法及吸收的方法来获得,而物质的分子光谱则多采用吸收法及荧光法来得到。而喇曼光谱主要用于研究分子结构,作为红外光谱的一个重要补充。

在光学光谱区所观察到的物质的发射及对辐射的吸收、荧光和散射现象,在其他波谱区同样可以观察到。例如,在外磁场中原子核和电子自旋能级分裂的诱导吸收分别得到核磁共振谱(NMR)和顺磁共振谱(EPR 或 ESR),X 射线荧光及 γ 射线共振荧光(穆斯堡尔 Mössbauer 光谱)等,在近代分析化学中同样具有重要的意义。

^① 1852 年 G. Stokes 提出发光波长永远长于激发光的波长,所以波长比激发光长的荧光称正常荧光或 Stokes 荧光。有时亦观察到波长比激发光短的荧光,称反 Stokes 荧光。