

科学版

大学化学习题精解系列

仪器分析 习题精解

(第二版)

胡胜水 曾昭睿
廖振环 胡成国 刘志洪 编

- ◆ 简述基本概念与原理
- ◆ 精选国内外典型试题
- ◆ 传授解题思路与技巧
- ◆ 课程学习与考研复习的理想读物



科学出版社
www.sciencep.com

大学化学习题精解系列

仪器分析习题精解

(第二版)

胡胜水 曾昭睿 廖振环 胡成国 刘志洪 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为《大学化学习题精解系列》之一,是原《大学基础课化学类习题精解丛书》之《仪器分析习题精解》的第二版。

本书对第一版在深度和广度上作了适度的扩展。编写中以加强基本理论、基本概念、分析方法和综合应用能力为出发点,选择典型例题、启发解题思路、介绍解题方法,帮助学生掌握必要的知识点,提高学生的分析技能。本书共16章,包括光分析导论、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见分子吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、质谱法、电分析导论、电位分析、电解和库仑分析、伏安与极谱分析、色谱法原理、气相色谱法、高效液相色谱法、其他仪器分析方法及综合习题。本书还收录了两套仪器分析考试模拟试题及答卷。

本书可作为综合性大学以及理工、师范、农林、医药等院校有关专业学生和硕士研究生入学考试备考者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析习题精解/胡胜水等编.—2版.—北京:科学出版社,2006

(大学化学习题精解系列)

ISBN 7-03-016773-2

I. 仪… II. ①胡…②曾…③廖…④胡…⑤刘… III. 仪器分析-高等学校-解题 IV. O657-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 002273 号

责任编辑:王志欣 丁 里 胡华强 / 责任校对:刘小梅

责任印制:张克忠 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1999年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006年7月第 二 版 印张:17 1/2

2006年7月第五次印刷 字数:326 000

印数:16 001—20 000

定价:22.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

《大学化学习题精解系列》
原《大学基础课化学类习题精解丛书》 编委会

总策划：唐任寰 胡华强

编 委：

无机化学习题精解：唐任寰 (北京大学)
(上、下册) 胡少文 (北京大学)
廖宝凉 (华中理工大学)
兰雁华 (华中理工大学)
李东风 (华中师范大学)
周井炎 (华中理工大学)

有机化学习题精解：冯骏材 (南京大学)
(上、下册) 丁景范 (山西大学)
吴 琳 (南京大学)

物理化学习题精解：王文清 (北京大学)
(上、下册) 高宏成 (北京大学)
沈兴海 (北京大学)

定量分析习题精解：潘祖亭 (武汉大学)
曾百肇 (武汉大学)

仪器分析习题精解：赵文宽 (武汉大学)
胡胜水 (武汉大学)

序

我国将开始全面实施《高等教育面向 21 世纪教育内容和课程体系改革计划》。按照新的专业方案,实现课程结构和教学内容的整合、优化,编写出版一批高水平、高质量的教材来。其目标就是转变教育思想,改革人才培养模式,实现教学内容、课程体系、教学方法和手段的现代化,形成和建立有中国特色高等教育的教学内容和课程体系。

演算习题是学习中的重要环节,是课堂和课本所学知识的初步应用与实践。通过演算和思考,不仅能考查学生对书本知识的理解、运用、巩固程度,而且可培养学生科学的思维方法和解题能力。学生在学习中,若仅是为了完成作业、应付考试,而舍身于题海,则会徒然劳多益少,趣味索然;反之,若能直取主题,举一反三,便可收事半功倍之效,心旷神怡。

本套丛书共 8 卷,是从大学主干基础课的四大化学——无机化学、有机化学、物理化学和分析化学等课程中精选得来,涵盖了综合性大学、高等院校理科和应用化学类本科生从一年级至四年级的基本知识和能力运算。各卷每章在简明扼要的基本知识或主要公式后,针对性挑选系列练习题,对每题均给出解题思路、方法和步骤,既可使学生加深对相关章节知识的理解和掌握,养成运用知识之灵活性,而且便于读者随时翻阅,不致在解题过程中因噎废食,半途而废。

约请参加本套丛书编写的有北京大学、南京大学、武汉大学、华中理工大学和华中师范大学等校长期在教学第一线从事基础教学和科学研究的教师们,他们积累有丰富的教学经验和科研成果,相得益彰,并且深入同学实际,循循善诱。不管教育内容和课程体系作如何的更动调整,集四大化学的精选题解都具有提纲挈领的功力,因其中筛选以千计的题条几乎囊括了化学类题海之精英,包含各类题型和不同层面的难度及其变化。融会贯通的结果将熟能生巧,并对其他“高、精、尖”难题迎刃而解。工欲善其事,必先利其器。历年来综合性大学、高等院校理科化学专业及应用化学专业本科生、研究生和出国留学人员的沙场战绩证明,本套丛书是对他们十分有用而必备的学习工具。

我们对北京大学、南京大学、武汉大学、华中理工大学、华中师范大学和科学出

版社等有关领导给予的大力支持和积极帮助深表感谢。

鉴于首次组织著名大学的化学教授和专家们分别撰写基础化学课目,虽经认真磋商和校核,书中仍难免存在错误和不妥之处,还望专家和读者们不吝赐教和指正,以便今后再版时修订改进。在此先致谢忱。

唐任寰

1999年5月于北京大学燕园

第二版前言

近年来,仪器分析学科发展非常迅速,它不仅成为化学专业的重要基础课程,而且是材料、生物、工程等专业的必修或选修课程。按照教育部“面向 21 世纪教学内容和课程体系”,为了配合仪器分析课程的学习,我们对第一版《仪器分析习题精解》(科学出版社,1999 年)作了修改,充实和增补了部分习题,有些章还作了全面改版,使得本书的内容更趋完臻,题型难度适中,重点突出。作为仪器分析教材的补充,本书既包含了各个章节的知识要点,又针对重点内容给出了相应的例题和讲解,可以使本科生、研究生及相关人员的学习更加深入,掌握知识更为牢固,培养正确的思维方式,提高解题能力。

参加第二版编写的有廖振环(第一~四章),胡成国(第五~八章),胡胜水(第九~十二章)和曾昭睿(第十三~十五章);第十六章和仪器分析考试模拟试题由上述作者和刘志洪共同完成,全书由胡胜水整理定稿。

尽管我们已对全书作了细致的审校,但仍难免存在错误或不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

2006 年 5 月

第一版前言

本书根据“仪器分析教学大纲”的要求,在内容的深度和广度上,作了适度扩展。编写中以加强基本理论、基本概念、主要方法及综合应用能力为出发点,选择典型题例,启发解题思路,介绍解题方法,以利于掌握必要的知识点。

本书可作为化学、生命科学、环境科学、材料科学、冶金及地质、农化、商品检验以及法医学等相关专业本科生的重要参考书,也可供相关研究生及专业工作者参考。

参加本书编写的有廖振环(第一、二、三、四章),赵文宽(第五、六、七、八章),胡胜水(第九、十、十一、十二章),曾昭睿(第十三、十四、十五章);第十六、十七章及研究生入学考试模拟试题由各编写者供题,赵文宽组题而成。

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

一九九九年五月

目 录

序

第二版前言

第一版前言

第一章 光分析导论·····	1
第二章 原子发射光谱法·····	7
第三章 原子吸收光谱法·····	27
第四章 原子荧光光谱法·····	40
第五章 紫外-可见分子吸收光谱法·····	45
第六章 红外吸收光谱法·····	58
第七章 核磁共振波谱法·····	72
第八章 质谱法·····	88
第九章 电分析导论·····	103
第十章 电位分析·····	120
第十一章 电解和库仑分析·····	140
第十二章 伏安与极谱分析·····	154
第十三章 色谱法原理·····	183
第十四章 气相色谱法·····	206
第十五章 高效液相色谱法·····	227
第十六章 其他仪器分析方法及综合习题·····	242
仪器分析考试模拟试题(一)·····	255
仪器分析考试模拟试题(二)·····	258
仪器分析考试模拟试题(一)答案·····	260
仪器分析考试模拟试题(二)答案·····	264

第一章 光分析导论

在近代分析化学中,凡是基于物质发射的电磁辐射或电磁辐射与物质的相互作用所建立起来的一类分析方法,广义上均称为光分析法。这类方法已成为仪器分析方法中的主要组成部分。

本章知识要点:

●电磁辐射是一种光量子流,它既有微粒性,也具有波动性。

其波动性表征如下:每个光子或光量子都具有一定的波长(λ)。 λ 与频率(ν)及波数(σ)的相互关系可表达为

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

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

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1-3)$$

式中: c 为电磁辐射在真空中的传播速度,其值为 $2.9979 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \approx 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。电磁辐射在空气中的传播速度与 c 差别很小($<0.03\%$),所以式(1-1)一般也适用于空气。 c 的单位为厘米·秒⁻¹($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), λ 的单位为纳米或埃(nm 或 Å), ν 的单位为赫兹(Hz), σ 的单位为厘米⁻¹(cm^{-1})。

其微粒性表征如下:光是由光子(或称光量子)组成,每个光子或光量子都具有能量(E), E 取决于辐射的频率。从式(1-4)和式(1-5)可以看出,频率越大,波长越短,能量越大。

$$E = h\nu \quad (1-4)$$

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (1-5)$$

式中: h 为普朗克(Planck)常量,其值为 $6.63 \times 10^{-34} \text{ 焦耳} \cdot \text{秒}(\text{J} \cdot \text{s})$ 。

常用的电磁辐射能量单位有电子伏特(eV)和焦耳(J),两者的换算关系为

$$1\text{eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$$

●电磁辐射按波长顺序排列,称为电磁波谱。电磁波谱包括 γ 射线、X 射线、紫外线、可见光、红外光、微波、无线电波等。各种电磁波谱的波长、频率以及所具有的能量各不相同。表 1-1 列出了电磁波谱区名称及各波的主要参数(波长范围、波数、频率范围、光子能量)和相应的能级跃迁类型。

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 原子及分 子的价电 子或成键 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	
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

注:(1) 紫外、可见及红外波谱区合称光学光谱区,远紫外亦称真空紫外区。

(2) 1pm(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 = 10^{-8}cm (厘米), 红外区常用波数表示波长范围。

(3) 1eV(电子伏特) = $1.60 \times 10^{-19}\text{J}$ (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 $\lambda = 1.2395 \times 10^{-6}\text{m}$ 或波数 $\sigma = 8067.8\text{cm}^{-1}$ 的光子所具有的能量。

●电磁波谱的中间部分是由分子、原子的光辐射产生的红外、可见和紫外光波长区,被称为“光学光谱”区。

在“光学光谱”区里,由于原子外层电子跃迁引起的能量变化(ΔE)一般为 2~20eV($\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$),所以原子光谱多处于紫外-可见光谱区。分子跃迁引起的能量变化 ΔE 包括分子中外层电子跃迁引起能量变化(ΔE_e)、分子振动引起能量变化(ΔE_v)和分子转动引起能量变化(ΔE_r)。因此,分子总内能变化为

$$\Delta E_{\text{总}} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r \quad (1-6)$$

式中: ΔE_e 约为 1~20eV(与原子外层电子跃迁能量变化相当), ΔE_v 约为 0.05~1eV(约为 ΔE_e 的 1%), ΔE_r 小于 0.05eV(约为 ΔE_e 的 0.1%)。

所以,由分子中电子能级跃迁产生的电子光谱、振动能级跃迁产生的振动光谱和转动能级跃迁产生的转动光谱所对应的波长范围分别在紫外-可见区、红外区和远红外、微波区。因为分子电子能级跃迁同时伴随着振动、转动能级的跃迁,所以分子光谱是带光谱,由许多线光谱密集在一起组成。

●根据电磁辐射的发射或电磁辐射与物质相互作用的原理,建立了发射光谱、吸收光谱、荧光光谱、散射光谱等各种光分析法。

●光分析法有许多种类,其基本类型主要有:

原子光谱法——包括原子发射、原子吸收和原子荧光光谱法。

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。

X 射线谱法——包括 X 射线发射、吸收、衍射和荧光法、电子探针等。

共振波谱法——包括核磁共振和顺磁共振。

其他——包括折射、偏振、旋光色散、圆二向色散、浊度法等。

1-1 计算下列辐射的频率(Hz)和波数(cm^{-1}):

(1) 0.25cm 的微波束;

(2) 324.7nm 铜的发射线。

$$\text{解 (1)} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{0.25} = 1.2 \times 10^{11} (\text{Hz})$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{0.25} = 4.0 (\text{cm}^{-1})$$

$$(2) \quad 324.7 \text{nm} = 3.247 \times 10^{-5} \text{cm}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{3.247 \times 10^{-5}} = 9.24 \times 10^{14} (\text{Hz})$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{3.247 \times 10^{-5}} = 3.1 \times 10^4 (\text{cm}^{-1})$$

1-2 计算下列辐射的波长(以 cm 和 $\text{\AA}$ 为单位):

(1) 频率为 $4.47 \times 10^{14} \text{Hz}$ 的可见光波;

(2) 频率为 $1.21 \times 10^8 \text{Hz}$ 的无线电波。

$$\text{解 (1)} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^{10}}{4.47 \times 10^{14}} = 6.711 \times 10^{-5} (\text{cm}) = 6711.0 (\text{\AA})$$

$$(2) \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^{10}}{1.21 \times 10^8} = 2.48 \times 10^2 (\text{cm}) = 2.48 \times 10^{10} (\text{\AA})$$

1-3 完成下表(将下表中所缺的数据填出):

	λ / nm	$\lambda / \text{\AA}$	λ / cm	$\lambda / \mu\text{m}$	ν / Hz
(1)					1.0×10^{19}
(2)				0.3	
(3)			6.0×10^{-5}		
(4)		9000			
(5)	2.5×10^3				

解 以表中(4)为例,有

$$\begin{aligned}\lambda &= 9000 \text{ \AA} \\ 1 \text{ \AA} &= 10^{-1} \text{ nm} = 10^{-4} \mu\text{m} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m} \\ 9000 \text{ \AA} &= 900 \text{ nm} = 0.9 \mu\text{m} = 9.0 \times 10^{-5} \text{ cm} \\ \nu &= \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{9000 \times 10^{-8}} = 3.3 \times 10^{14} (\text{Hz})\end{aligned}$$

其他依此类推,填出表中所缺数据。完成后其表如下:

	λ/nm	$\lambda/\text{\AA}$	λ/cm	$\lambda/\mu\text{m}$	ν/Hz
(1)	0.03	0.3	3×10^{-9}	3×10^{-5}	1×10^{19}
(2)	300	3000	3×10^{-5}	0.3	1×10^{15}
(3)	600	6000	6.0×10^{-5}	0.6	5×10^{14}
(4)	900	9000	9.0×10^{-5}	0.9	3.3×10^{14}
(5)	2.5×10^3	2.5×10^4	2.5×10^{-4}	2.5	1.2×10^{14}

1-4 计算习题 1-1 中各辐射以下列单位表示的能量:

(1) erg (2) eV

解 (1) 任一辐射的光量子的能量(E)与它的频率及波长关系式为

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

其中 $h = 6.63 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$, $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

习题 1-1 中(1) $\lambda = 0.25 \text{ cm}$ 的微波束,有

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{0.25} = 7.96 \times 10^{-16} (\text{erg})$$

(2) $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-12} \text{ erg}$

$$E = \frac{7.96 \times 10^{-16}}{1.60 \times 10^{-12}} = 4.98 \times 10^{-4} (\text{eV})$$

习题 1-1 中(2) $\lambda = 324.7 \text{ nm}$ 的 Cu 发射线,有

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{3247 \times 10^{-8}} = 6.13 \times 10^{-12} (\text{erg})$$

$$E = \frac{6.13 \times 10^{-12}}{1.60 \times 10^{-12}} = 3.83 (\text{eV})$$

1-5 解释下列术语:

(1) 电磁波谱 (2) 发射光谱 (3) 吸收光谱 (4) 荧光光谱

答 (1) 电磁辐射是一种高速通过空间传播的光量子流,它既有粒子性质又有波动性质。电磁辐射按波长顺序排列称为电磁波谱。

(2) 物质的原子、离子或分子得到能量,由低能态或基态激发至高能态,当其跃迁回到较低能态或基态而产生的光谱称为发射光谱。

(3) 当辐射通过气态、液态或固态(透明)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激发到较高的能态。这种因为对辐射的选择性吸收而得到的光谱称为吸收光谱。

(4) 激发态原子或分子通过无辐射跃迁回较低的激发态,然后再以辐射跃迁的形式回到基态或直接以辐射跃迁回到基态,通过这种形式获得的光谱称为荧光光谱。

1-6 (选择题)频率可用下列哪种方式表示(c 为光速, λ 为波长, σ 为波数)

()

- (1) $\frac{\sigma}{c}$ (2) $c\sigma$ (3) $\frac{1}{\lambda}$ (4) $\frac{c}{\sigma}$

答

$$c = \lambda\nu, \quad \sigma = \frac{1}{\lambda}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c\sigma$$

选择(2)。

1-7 (选择题)光量子的能量正比于辐射的

()

- (1) 频率 (2) 波长 (3) 波数 (4) 传播速度

答

$$E = h\nu, \quad E \propto \nu$$

$$\nu = c\sigma, \quad E = h\nu, \quad E \propto \sigma$$

选择(1),(3)。

1-8 (选择题)下面四个电磁波谱区:

- (1) X 射线 (2) 红外区 (3) 无线电波 (4) 紫外和可见光区

请指出:

- (A) 能量最小者, (B) 频率最小者, (C) 波数最大者, (D) 波长最短者

答 $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, λ 越大, E 越小, 无线电波在指定四个波谱区中波长最长, ν 最小, 所以(3)能量最小, 频率最小。

因为 $\sigma = \frac{1}{\lambda}$, 即波数与波长成反比。X 射线是四个波谱区中波长最短者, 所以(1)的波数最大, 波长最短。

- (A)、(B)选择(3), (C)、(D)选择(1)。

1-9 下列是分子中三种类型跃迁所需的能量范围(eV)。请指出该类跃迁的名称:

- (1) 1~20eV;

(2) $0.05 \sim 1\text{eV}$;

(3) $< 0.05\text{eV}$ 。

答 (1) 分子电子能级跃迁;

(2) 分子振动能级跃迁;

(3) 分子转动能级跃迁。

1-10 将下列能量填入表 1-2 中的(1)、(2)、(3)空处:

$1.60 \times 10^{-12}\text{erg}$, 10^{-7}J , $6.24 \times 10^{18}\text{eV}$

表 1-2 能量之间的换算

能量单位	焦耳 J	尔格 erg	电子伏特 eV
1J	1	10^7	(1)
1erg	(2)	1	6.24×10^{11}
1eV	1.60×10^{-19}	(3)	1

答 (1) 6.24×10^{18} (2) 10^{-7} (3) 1.60×10^{-12}

第二章 原子发射光谱法

原子发射光谱分析法是利用原子发射光谱与待测物质之间的关系建立起来的一种成分分析方法。这种方法常用于物质成分的定性、半定量及定量分析。各种新光源和新检测技术的出现,使原子发射光谱分析这一古老的分析方法获得了新的生命力。采用电感耦合等离子体(inductively coupled plasma, ICP)作为光源的原子发射光谱分析成为公认的、权威的现代仪器分析方法之一。

本章知识要点:

●原子发射光谱是由原子外层价电子在两个能级之间跃迁产生的。原子的能级状态是由四个量子数来描述的。因此,可以用一个光谱项的符号($n^M L_J$)来表示,符号中 n 为主量子数, L 为总角量子数, M 为谱线多重性符号, J 为内量子数。一条光谱线是原子外层电子在两个能级间跃迁产生的,故可用两个光谱项(基态或低能态、激发态)来表示。在光谱学中把原子所有各种可能的能级状态用图解形式表示称为原子能级图。能级图能直观地表示原子能级状态与各谱线的产生。

●任一波长的光量子的能量 E 与物质内能(原子、分子或原子核)的变化(ΔE)相对应,即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2-1)$$

式中: ΔE 为原子由一个状态过渡到另一状态的能量差。

原子的价电子跃迁所引起的能量变化一般为 $2 \sim 20\text{eV}$ 。由式(2-1)可知,该能量变化范围对应的波长正是紫外与可见光谱区。

●激发光谱光源的主要作用是提供分析物蒸发和激发的能量,以产生光谱信号。原子发射光谱的光源有直流电弧、交流电弧和火花光源,新型光源有直流等离子体喷焰(DCP)、电感耦合等离子体(ICP)、微波感生等离子体(MIP)以及辉光放电(GD)和激光光源等。各种光源有其不同的性能(激发温度、蒸发温度、稳定性、强度、热性质等)和特点。与其他光源相比,ICP 具有稳定性好、基体效应小、检出限低、线性范围宽等特点而被广泛应用,目前已被公认是最有活力、前景广阔的激发源。

●光谱仪有棱镜光谱仪、光栅光谱仪和光电直读光谱仪,后两种最为常用。

棱镜光谱仪结构由照明系统、准光系统、色散系统和投影系统组成。色散元件为棱镜,它是根据光的折射现象进行分光的,其色散作用可由柯西(Cauchy)经验公式说明:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (2-2)$$

式中: n 为折射率, A 、 B 、 C 均为与棱镜材料有关的常数。

复合光通过棱镜时,不同波长因折射率不同而被分开。棱镜色散能力用色散率和分辨率表征。

色散率可以用角色散率和线色散率来表示,其表达式为

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{dn}{d\lambda} \frac{2\sin A}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{A}{2}}} \quad (\text{角色散率, 度} \cdot \text{\AA}^{-1}) \quad (2-3)$$

$$\frac{dl}{d\lambda} = f \frac{dn}{d\lambda} \frac{1}{\sin \epsilon} \quad (\text{线色散率, mm} \cdot \text{\AA}^{-1}) \quad (2-4)$$

上两式中: $\frac{dn}{d\lambda}$ 为材料色散, A 为棱镜顶角, f 为物镜焦距, ϵ 为焦平面与物镜光轴的夹角。

分辨率表达式为

$$R_{\text{理}} = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} \quad (2-5)$$

式中: $\bar{\lambda}$ 为两条谱线的平均波长, $\Delta\lambda$ 为波长差。 $R_{\text{理}}$ 值愈大, 分辨能力愈强。

光栅光谱仪采用光栅为色散元件, 根据光的衍射与干涉现象进行分光。

光栅公式为

$$m\lambda = b(\sin i \pm \sin \gamma) \quad (2-6)$$

式中: b 为光栅常数, m 为光谱级数, i 为入射角, γ 为衍射角。

当 $m \neq 0$ 时, 某一入射角(i)的复合光, 其单色光的衍射角(γ)随波长 λ 而异, 即不同波长的光经光栅衍射后被分散在不同角度位置上。

光栅采用定向闪耀的办法将衍射的强度集中在某一需要的波长范围内, 这就是闪耀光栅。当 $i = \gamma = \theta$ 时, 其光栅公式变为

$$m\lambda_{\theta} = 2b\sin\theta \quad (2-7)$$

式中: θ 为闪耀角, λ_{θ} 为闪耀波长。

根据光栅的 λ_{θ} 值, 可以估计该光栅的适用波长范围和光谱级:

$$\lambda_{(m)} = \frac{\lambda_{\theta}(m = 1)}{m \pm 0.5} \quad (2-8)$$

光栅色散率表达式为

$$\frac{d\gamma}{d\lambda} = \frac{m}{b\cos\gamma} \quad (\text{角色散率, 度} \cdot \text{\AA}^{-1}) \quad (2-9)$$