



全国高等医药院校教材

卫生化学

(供预防医学、卫生检验、医学检验及药学专业类用)

张加玲 主编



中国协和医科大学出版社

全国高等医药院校教材

卫 生 化 学

(供预防医学、卫生检验、医学检验及药学专业类用)

主 编 张加玲

副主编 毋福海

编 者 (以姓氏笔画为序)

王 充 (中山大学)

毋福海 (广东药学院)

刘燕娥 (山西职工医学院)

张加玲 (山西医科大学)

茅 力 (南京医科大学)

金念祖 (南京医科大学)

尚晓虹 (山西医科大学)

黄沛力 (首都医科大学)

蔡智鸣 (同济大学医学院)

中国协和医科大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

卫生化学 / 张加玲主编. —北京: 中国协和医科大学出版社, 2003.6
(全国高等医药院校教材)

ISBN 7-81072-405-3

I. 卫… II. ①张… ②毋… III. 卫生学: 化学—医学院校—教材
IV. R113

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 048466 号

全国高等医药院校教材 卫生化学

主 编: 张加玲
责任编辑: 张忠丽 刘建春 高 飞

出版发行: 中国协和医科大学出版社
(北京东单三条九号 邮编 100730 电话 65260378)

网 址: www.pumcp.com
经 销: 新华书店总店北京发行所
印 刷: 北京竺航印刷厂

开 本: 787×1092 毫米 1/16 开
印 张: 18.5
字 数: 450 千字
版 次: 2003 年 8 月第一版 2006 年 1 月第二次印刷
印 数: 3001—5000
定 价: 30.00 元

ISBN 7-81072-405-3/R·400

(凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页及其他质量问题, 由本社发行部调换)

内 容 简 介

本书是为高等医药院校预防医学专业本科生编写的教材。内容包括样品的采集与处理,误差、分析数据处理及质量控制,卫生分析所涉及到的各类仪器分析方法和化学分析法。其中仪器分析法主要介绍了光学分析法(紫外-可见、原子吸收和分子荧光分析法),电化学分析法(电位、电导、极谱、阳极溶出伏安)和色谱分析法(经典液相色谱、气相色谱法和高效液相色谱法)。此外还对电感耦合等离子体原子发射光谱、质谱、毛细管电泳、离子色谱、流动注射分析、红外和核磁共振等方法作了简要介绍。本书可供卫生检验、医学检验及药学专业本科生使用,经过适当删简,可供上述专业大专及成人教育、函授教育等作为《仪器分析》、《分析化学》教材使用,并可供从事卫生检验、医学检验、环境监测和药物分析等方面的工作人员参考。

前 言

为适应我国高等医学教育改革和发展的需要，我们编写了这本《卫生化学》教科书。本书在加强基础理论、基础知识和基本技能的同时，将本学科的新进展予以反映。在强调思想性、科学性、先进性和启发性的前提下，重视实用性和可读性，以利于教学的灵活调整和学生复习与自学。增加了卫生分析检验工作所必须的化学分析部分，使本书适用范围扩大，可作为预防医学、卫生检验、医学检验、药物分析等专业本科生及大专生《仪器分析》、《分析化学》教材和参考书。

参加本书编写的全体编者都是在教学一线工作了二十多年的有经验的教师，他们根据多年的教学实践，认真总结相关教材的优缺点，注重基本理论的深入浅出，重点放在各种分析方法的测定依据、特点及应用上，使本书针对性更强，更适合预防医学及检验专业学生使用。

在本书的编写过程中，广东药学院毋福海同志花费了大量的心血，全书的插图、排版工作由他亲手制作完成。山西医科大学公共卫生学院领导及卫生化学教研室的同志们给予了大力支持，在此一并致以衷心感谢。

本书虽经全体编者认真讨论和精心编写，但限于编者的能力和水平，错误和不妥之处实属难免，恳请使用本教材的广大师生和读者批评指正。

张加玲

2003年4月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 卫生化学的性质和任务.....	(1)
第二节 卫生化学的发展趋势.....	(1)
第三节 分析方法的分类和分析结果的表示.....	(2)
第四节 卫生化学中常用的法定计量单位.....	(4)
第二章 紫外 - 可见分光光度法	(7)
第一节 概述.....	(7)
第二节 紫外 - 可见吸收光谱与分子结构的关系.....	(9)
第三节 光的吸收定律.....	(11)
第四节 紫外 - 可见分光光度计.....	(14)
第五节 定性和定量分析.....	(18)
第六节 分析条件的选择.....	(22)
第七节 紫外 - 可见分光光度法的应用.....	(26)
思考题与习题.....	(26)
第三章 原子吸收分光光度法	(28)
第一节 概述.....	(28)
第二节 原子吸收分光光度法的基本原理.....	(29)
第三节 原子吸收分光光度计.....	(32)
第四节 原子吸收分光光度法的实验技术.....	(38)
第五节 原子吸收分光光度法的应用.....	(42)
思考题与习题.....	(43)
第四章 分子荧光分析法	(44)
第一节 概述.....	(44)
第二节 荧光分析法基本原理.....	(44)
第三节 荧光分析仪器.....	(51)
第四节 定性及定量分析.....	(53)
第五节 荧光分析法的应用和新技术.....	(54)
思考题与习题.....	(56)
第五章 电位分析法	(57)
第一节 电化学分析法概述.....	(57)
第二节 电位分析法原理和离子选择性电极.....	(63)
第三节 直接电位法分析技术.....	(73)

第四节	电位滴定法	(77)
思考题与习题		(80)
第六章	其他电化学分析法	(81)
第一节	电解分析法的基本理论	(81)
第二节	经典极谱法简介	(84)
第三节	溶出伏安法	(91)
第四节	库仑分析法	(95)
第五节	电导分析法	(103)
思考题与习题		(108)
第七章	液相色谱法	(109)
第一节	色谱法概述	(109)
第二节	液相柱色谱法	(113)
第三节	平面色谱法	(121)
思考题与习题		(127)
第八章	气相色谱法	(128)
第一节	概述	(128)
第二节	气相色谱分析的基本理论	(129)
第三节	气相色谱分离条件的选择	(134)
第四节	气相色谱固定相和色谱柱	(138)
第五节	气相色谱检测器	(141)
第六节	气相色谱的定性定量分析	(145)
第七节	气相色谱法的试样前处理技术	(149)
第八节	气相色谱法的应用	(150)
思考题与习题		(150)
第九章	高效液相色谱法	(152)
第一节	概述	(152)
第二节	高效液相色谱仪	(152)
第三节	高效液相色谱的固定相和流动相	(157)
第四节	影响色谱峰扩展的因素及分离操作条件的选择	(160)
第五节	高效液相色谱分离类型的选择	(162)
第六节	高效液相色谱法的应用	(163)
思考题与习题		(164)
第十章	其他分析方法与分析技术	(166)
第一节	电感耦合等离子体原子发射光谱法	(166)
第二节	离子色谱法	(169)
第三节	高效毛细管电泳分析法	(172)
第四节	质谱法	(176)
第五节	红外吸收光谱法	(180)

第六节 核磁共振波谱法	(185)
第七节 流动注射分析法	(189)
第十一章 误差和分析数据处理	(194)
第一节 误差及其表示方法	(194)
第二节 随机误差的分布特性	(198)
第三节 分析数据的处理	(203)
第四节 提高分析结果准确度的方法	(209)
第五节 分析质量控制和计量认证	(213)
思考题与习题	(217)
第十二章 样品的采集和处理	(218)
第一节 样品的采集	(218)
第二节 样品的处理	(221)
思考题与习题	(225)
第十三章 化学分析法	(226)
第一节 重量分析法	(226)
第二节 滴定分析法概论	(234)
第三节 酸碱平衡与酸碱滴定法	(239)
第四节 络合滴定法	(251)
第五节 氧化还原滴定法	(261)
第六节 沉淀滴定法	(269)
附 录	(274)
表 1 弱酸在水中的离解常数 (25℃)	(274)
表 2 弱碱在水中的离解常数 (18~25℃)	(275)
表 3 难溶化合物的溶度积常数 (18~25℃)	(276)
表 4 络合物的稳定常数 (18~25℃)	(276)
表 5 氧化还原电对的标准电极电位 (18~25℃)	(280)
表 6 氧化还原电对的条件电位	(282)
表 7 相对原子质量 (1997 年)	(283)
表 8 化合物的相对分子质量	(284)
表 9 常用酸、碱溶液的密度和浓度	(286)

第一章 绪 论

第一节 卫生化学的性质和任务

卫生化学 (sanitary chemistry) 是我国高等医学教育预防医学专业的一门必修课, 是预防医学的重要组成部分。卫生化学是介于化学、特别是分析化学和预防医学之间的一门交叉学科。它是运用分析化学的基本理论和实验技术, 研究人类生活环境中与人体健康有关的化学物质的质、量及其变化的一门学科。它的任务主要包括: 研究简单、快速、灵敏的检测方法, 制定有关检测方法的标准以及研究检测工作质量保证和质量控制的方法等, 准确测定各类试样中待测物质的含量, 评价环境污染及其对人体健康的危害, 评价某些物质的存在或缺乏与疾病的关系, 评价食品的营养价值、对食品有害成分进行检测等, 为各种卫生监督和卫生评价提供必要的和准确可靠的数(依)据, 为卫生法规、卫生标准的制定提供科学依据。

随着科学技术及工农业生产的高速发展, 环境污染日益严重, 人类的生存环境受到严重的威胁, 环境致病已成为不争的事实, 环境污染已成为各种恶性肿瘤、心脑血管疾病及慢性病的主要病因。探讨内外环境对人体健康的影响已成为预防医学的主要研究方向之一, 而卫生化学正是完成这一研究工作的重要且必须的手段和方法, 有着特别的重要性和不可替代性。

卫生分析与其他分析相比有其特点: ①样品种类繁多, 有水、气、渣、食品、生物样品(血、尿、唾液、毛发)等; ②分析对象各异, 既有无机组分, 又有有机组分, 既有小分子化合物, 又有大分子化合物; ③就某一待测组分而言, 在不同样品中含量又是千差万别, 如最常见的无机元素钙 Ca, 在各种水样(饮用水、地下水、江水、海水及工业废水等)中、食品及生物样品中含量相差很大。有些待测组分含量甚微, 如某些环境污染物质、职业中毒物质, 食品营养成分、农药残留, 食品添加剂、微量元素、药物代谢物等, 检测非常困难; ④样品组成复杂, 绝大多数样品是组成复杂的混合物, 而且不同的样品, 基体不同, 共存干扰物质不同。所有这些都要求针对不同样品的特性选择各种不同的分析方法及分析仪器, 以得到准确可靠的分析结果。

卫生化学作为一门课程, 其主要内容是: 学习分析化学的基本理论和基本知识, 掌握各种各类分析方法的测定原理、特点和应用, 学会使用各种分析仪器; 树立量与误差的概念, 正确处理分析数据和表示分析结果; 学习卫生分析中各类样品采集与处理的原则与方法; 通过严格的基本实验技能训练, 培养学生严谨、认真、实事求是的科学态度与作风, 为今后的学习与工作打下坚实的基础。

第二节 卫生化学的发展趋势

随着生命科学、环境科学和材料科学的迅猛发展以及各种学科的相互渗透, 卫生化学将

面临一系列新的要求和挑战。例如,已经发现许多有机毒物在 ng 级甚至更低的浓度就足以对生态环境、人群健康产生有害影响。检测各种样品中,特别是复杂体系中有益或有害的化学物质,检测某些特定元素不同化学形态(因为不同的化学形态对生物体有不同的作用)的含量及其在生态环境中的分布、迁移和转化规律,无疑是十分重要的。所有这些都要求不断发展、更新检测方法与技术,提高分析的灵敏度和选择性,以满足科学技术进步和社会发展的需求。21 世纪卫生化学的发展主要体现在如下几方面:

1. 更高的灵敏度/更低的检测限;
2. 更高的选择性/更少的干扰;
3. 更高的准确度;
4. 更快的分析速度;
5. 更高的自动化程度;
6. 更完善的多组分同时检出能力;
7. 更完善的形态分析;
8. 更小的样品用量,最好能实现微损或无损分析;
9. 实现原位 (in situ)、活体内 (in vivo)、实时 (real time) 分析;
10. 更大的应用范围,如遥测、极端或特殊环境中的分析。

完善或建立新检测方法、开发各种具有特殊用途的高灵敏度、高选择性的新型分析仪器,是实现上述目标的重要途径,其中仪器的智能化、自动化和微型化是重要的发展方向。尤其是计算机技术、化学计量学和各种联用技术的应用,对卫生化学的发展起着非常大的推动作用。

第三节 分析方法的分类和分析结果的表示

一、分析方法的分类

分析方法的分类方式有多种,可按分析任务、分析原理、样品用量或组分含量等进行分类。

(一) 按分析任务分类 按分析任务不同分为定性分析和定量分析。前者是对物质成分进行分析,后者是对有关组分的含量进行测定。

(二) 按测定原理分类 按测定原理可将分析方法分为化学分析法和仪器分析法两大类。

1. 化学分析法 化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法。此法发展早、较成熟,是分析化学的基础,所以又称经典分析法。它的分析准确度高,精密度高,所用仪器简单,但灵敏度不高,分析速度慢,不适于微量分析和痕量组分分析。

化学分析法又分重量分析法和滴定分析法。重量分析法是通过分离出的被测组分进行准确称量进行定量分析。滴定分析又称容量分析,是通过准确量取滴定过程中所消耗滴定剂的体积,利用化学计量关系式计算出被测组分的含量。

2. 仪器分析法 仪器分析法是以被测物质的物理或物理化学性质为基础,借助精密仪器进行测定的分析方法。主要分三大类:

(1) 光学分析法 它是利用物质与电磁辐射的相互作用而建立起来的一类分析方法。如紫外-可见分光光度法、原子吸收分光光度法、荧光分析法等。

(2) 电化学分析法 它是利用被测物质的电化学性质而进行的分析方法。按测定的电学参数不同可分电位分析法、电导分析法、伏安法和库仑分析法等。

(3) 色谱法 它是根据试样中各组分在互不相溶的两相中作用力的差异来进行的分离分析方法。包括经典液相色谱法、气相色谱法和高效液相色谱法等。

仪器分析法具有灵敏度高、所需试样量少、分析速度快等优点。但准确度不如经典化学分析法，而且仪器复杂、价格较贵。

化学分析法和仪器分析法各有特点。化学分析法是基础，在进行仪器分析之前通常要对试样进行预处理，当然离不开化学分析法的各种理论与实验技术，如酸碱理论、沉淀理论、氧化还原理论及缓冲溶液理论等。而仪器分析法弥补了化学分析法灵敏度不高、分析速度慢等缺陷，是分析技术的发展方向。

(三) 按试样用量分类 按分析时试样的取用量多少分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析(表1-1)。

表 1-1 各种分析方法的试样用量

分析方法	固体试样 (mg)	液体试样 (ml)
常量分析	> 100	> 10
半微量分析	10 ~ 100	1 ~ 10
微量分析	0.1 ~ 10	0.01 ~ 1
超微量分析	< 0.1	< 0.01

一般常量分析时多采用化学分析法，而微量、超微量分析时多采用仪器分析法。

(四) 按试样中被测组分的含量分类 按试样中被测组分的含量不同通常又分为：常量组分分析(被测组分在试样中含量 > 1%)、微量组分分析(0.01% ~ 1%)和痕量组分分析(< 0.01%)。

需要指出的是，痕量(组分)分析是指被测组分含量很少(< 0.01%)，但试样用量不一定很少。例如，测定饮用水中微量有机污染物时试样用量常是大量的。

此外，还有按分析对象分类的，分有机(物)分析和无机(物)分析。按分析目的分类，分常规分析和仲裁分析。

二、分析结果的表示方法

分析结果的表示方法随试样的状态不同而不同。

(一) 固体样品 固体样品中某一组分(如组分*i*)的含量用该组分的质量分数 w_i 表示：

$$w_i = \frac{m_i(g)}{m_s(g)}$$

式中, m_s ——样品的质量, 单位为 g ; m_i ——待测组分的质量, 单位为 g 或 mg 、 μg 。

如果待测组分为常量组分, w_i 值常用百分率 (%) 表示。如果被测组分含量很低, 则用 $\mu g/g$ 、 ng/g 等表示。

(二) 液体样品 液体样品中某一组分的含量用物质的量浓度 c 表示, 单位为 mol/L 、 $mmol/L$ 或 $\mu mol/L$ 。有时也用质量浓度 ρ 表示, 单位为 g/L 、 mg/L 或 $\mu g/L$ 。质量浓度与物质的量浓度换算公式为:

$$g/L \times \frac{1}{M} = mol/L$$

式中, M ——摩尔质量, g/mol 。

目前, 我国各种环境卫生标准仍沿用 mg/L 作单位。

(三) 气体样品 气体样品中待测组分含量有两种表示方法, 一种是质量浓度, 它是以每立方米空气中所含待测物质的毫克数表示, 单位为 mg/m^3 。另一种是用体积浓度, 它是以每立方米空气中所含待测物质的毫升数表示, 单位为 ml/m^3 。体积浓度表示法只适用于以气体或蒸气状态存在的物质, 不适用于以气溶胶状态存在的物质, 而质量浓度表示法则对各种状态存在的物质均适用。我国颁布的车间空气中有害物质的最高容许浓度、居住区大气中有害物质的最高容许浓度以及大气环境质量标准等国家卫生标准均采用 mg/m^3 表示。

第四节 卫生化学中常用的法定计量单位

一、法定计量单位

计量是科学技术的基本手段之一。当今, 学科间、国家间的交流日益频繁, 统一计量单位就显得十分必要和方便。

计量单位是用以量度同类量大小的标准量。例如, 长度的单位是米 (m), 质量的单位是千克 (kg)。

法定计量单位是我们国家以法令的形式规定、强制使用或允许使用的单位。它是以国际单位制 (standard international unit, SI) 为基础结合我国实际而制定的。

二、卫生化学中常用的法定计量单位

这里主要介绍卫生化学中常用的物理量及其法定单位的名称、符号及使用规则, 同时列出已经废除不用的量和单位。

1. 长度 长度 (l) 的法定单位名称及符号有: 米 (m)、厘米 (cm)、毫米 (mm)、微米 (μm)、纳米 (nm) 等。已废除的单位名称和符号有: 公尺、尺、公分、英尺、英寸 (in)、码、毫微米 ($m\mu$ 、 $m\mu m$)、埃 (Å) 等。

2. 体积 体积 (V) 的法定单位名称及符号有: 立方米 (m^3)、升 ($L = dm^3$)、毫升 ($ml = cm^3$)、微升 ($\mu l = mm^3$) 等。废除的单位名称和符号有: 公升、立升、西西、 cc 等。

说明: 升的单位符号 L 大小写均可, 一般单独使用时用大写, 与词头组合时用小写如 ml 、 μl 。

3. 质量 质量 (m) 的计量单位名称及符号有: 千克 (或公斤) (kg)、克 (g)、毫克 (mg)、微克 (μg)、纳克 (ng) 和皮克 (pg)。此外还允许使用吨 (t) 和原子质量单位 (u)。已废除的单位名称和符号有: 毫微克 ($\text{m}\mu\text{g}$), 现用纳克 (ng), 还有斤、磅 (lb) 以及一些符号, 如过去表示克的符号 gm、表示微克的符号 γ 等都停止使用。

4. 物质的量 物质的量是量的名称, 用符号 (n) 表示。它是以 Avogadro 常数 (6.022×10^{23}) 为计数单位, 从粒子数 (基本单元) 的角度去计量一系统所含物质的多少。它的计量单位有摩 (尔) (mol)、毫摩 (尔) (mmol)、微摩 (尔) (μmol) 等。使用摩尔时要指明基本单元, 它可以是分子、原子、离子、电子及其他粒子或这些粒子的组合。当一系统中含有的某粒子数为 6.022×10^{23} 个或其几倍时, 就说该系统中物质的量为 1 摩尔或几摩尔。已废除的单位名称有克分子数, 克当量数等。

5. 摩尔质量 摩尔质量 (M) 的定义为物质的质量 (m) 除以该物质的物质的量 (n), 即 $M = m/n$ 。其 SI 制单位为千克每摩 (尔) kg/mol 或克每摩 (尔) g/mol。过去使用的克分子、克分子量、克原子、克原子量、克当量等均已废除。

6. 物质的量浓度 物质的量浓度 (c), 简称浓度。它是物质 B 的物质的量 (n_B) 与溶液体积 (V) 之比, 即 $c_B = n_B/V$ 。其法定的计量单位名称及符号是摩尔每升 (mol/L) 或写成 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、毫摩每升 (mmol/L)。已废除的单位名称和符号有克分子浓度 (M)、摩尔浓度 (M)、克当量浓度 (N) 等。

目前, 卫生标准在表示检测结果时仍习惯使用质量浓度 mg/L 或 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。但世界卫生组织 (WHO) 建议: 凡是已知相对分子量的物质, 其浓度都应当用物质的量浓度来代替所有旧制, 对少数尚未精确测得相对分子量的物质 (如蛋白质) 可暂用质量浓度表示, 统一用升 (L) 为单位的分母, 以避免过去用 μl 、ml、dl 作分母时的不统一和混乱, 更不宜用不是计量单位的 % 来表示每百毫升。

三、法定计量单位使用注意事项

法定计量单位使用时应注意以下几点:

(1) 两个以上单位相除时其符号为三种形式之一: mol/L, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, mol L^{-1} , 若可能发生误会时用前两种形式, 如 m/s, 不宜写为 ms^{-1} , 以免误解为每毫秒。读组合单位的名称时应从左向右, 与其符号表示的顺序一致。“ \cdot ”表示乘号, 没有对应的名称。“/”表示相除, 读“每”, 如 mol/L 读作摩尔每升。

(2) 单位符号的字母一般用小写, 如秒“s”。若单位名称来源于人名, 则符号的第一字母用大写, 如压力单位为帕斯卡, 写为“Pa”。

(3) 单位名称或符号必须作为一个整体, 不能拆开, 如 20°C , 读 20 摄氏度, 不读摄氏 20 度。带不确定度时写作 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, 而不是 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

(4) 在一系列数连排使用同一单位时, 只在末尾给出一个单位, 如 1.0、2.0、…、5.0ml。

(5) 选用 SI 单位的倍数或分数单位, 一般使量的数值处于 0.1 ~ 1000 范围内。不能重叠使用词头。词头中只有 10^6 及其以上的字母为大写, 其余皆为小写 (表 1-2)。

表 1-2 构成十进倍数和分数的常用词头

所表示的因数	词头名词	词头符号
10^6	兆	M
10^3	千	k
10^{-1}	分	d
10^{-2}	厘	c
10^{-3}	毫	m
10^{-6}	微	μ
10^{-9}	纳[诺]*	n
10^{-12}	皮[可]	p
10^{-15}	飞[母托]	f
10^{-18}	阿[托]	a

* [] 内的字是在不致混淆时可以省略的字

(张加玲)

第二章 紫外-可见分光光度法

紫外-可见分光光度法 (ultraviolet - visible spectrophotometry, UV) 或称紫外-可见吸收光谱法 (ultraviolet - visible absorption spectroscopy), 是根据被测物质对紫外-可见光区不同波长的单色光吸收程度不同, 对物质进行定性、定量分析的方法。它是光谱分析法的一种, 具有较高的灵敏度和准确度, 检出限可达到 10^{-7} g/ml, 相对误差通常为 1% ~ 5%。此外, 该方法仪器设备简单, 操作简便, 易于掌握和推广, 是卫生分析、医药检验、环境监测等领域应用最广泛的分析方法。

第一节 概 述

一、电磁辐射和电磁波谱

光是一种电磁辐射 (electromagnetic radiation), 具有波动性和粒子性。光在传播时表现了它的波动性, 光与物质发生作用时表现出它的粒子性, 光的波粒二象性可由普朗克方程式表示为:

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

式中, E ——能量, 单位为焦耳或电子伏特 ($1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$); h ——Planck 常数, 数值为 6.626×10^{-34} 焦耳·秒 (J·S); ν ——频率, 单位为赫兹 (Hz); c ——光在真空中的传播速度, 其值为 2.998×10^{10} 厘米/秒 (cm/s); λ ——波长, 根据电磁波的不同区域, 其单位可用纳米 (nm)、微米 (μm)、厘米 (cm) 和米 (m), 其关系为:

$$1 \text{ nm} = 10^{-3} \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ mm} = 10^{-7} \text{ cm} = 10^{-9} \text{ m}$$

由式 2-1 可知, 不同波长的光具有不同的能量, 能量与波长成反比。

电磁辐射按其波长顺序排列起来称为电磁波谱。在不同的波谱区域具有不同的辐射类型, 它们与物质作用的形式也不相同。由此建立了各种光谱 (光学) 分析法 (表 2-1)。

表 2-1 电磁波谱与光谱 (光学) 分析法

波谱区域	波长范围 (nm)	光子能量 (eV)	能级跃迁类型	光谱 (光学) 分析方法
γ 线	$5 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^6 \sim 8.6 \times 10^4$	核能级	γ 线发射光谱、穆斯堡尔谱
X 线	$1.4 \times 10^{-2} \sim 10$	$8.6 \times 10^4 \sim 1.2 \times 10^2$	内层电子能级	X 线吸收、发射光谱
远紫外	10 ~ 200	$1.2 \times 10^2 \sim 6.2$	外层电子能级	真空紫外吸收光谱
近紫外	200 ~ 380	6.2 ~ 3.3	外层电子能级	紫外-可见 (吸收、发射)

续 表

波谱区域	波长范围(nm)	光子能量(eV)	能级跃迁类型	光谱(光学)分析方法
可见光	380~780	3.3~1.6	外层电子能级	光谱、荧光光谱
红外	780~ 1×10^6	$1.6 \sim 4.1 \times 10^{-3}$	分子振动-转动能级	红外吸收光谱、拉曼光谱
微波	$1 \times 10^6 \sim 10^9$	$4.1 \times 10^{-3} \sim 1.24 \times 10^{-5}$	分子转动能级、电子自旋能级	微波吸收波谱、顺磁共振波谱、电子自旋共振波谱
无线电波	$10^9 \sim 10^{12}$	$1.24 \times 10^{-5} \sim 1.24 \times 10^{-8}$	核自旋能级	磁共振波谱

二、光谱分析法

(一) 吸收光谱法 当一束光通过气态、液态或透明的固态物质时, 物质的原子或分子将选择性地吸收与其内能变化相对应的某些波长的光, 而使透射光强度减弱, 产生吸收光谱。不同物质吸收光谱的特异性取决于物质本身的结构。

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

ΔE 为物质的内能变化。

1. 原子吸收光谱法 原子吸收光谱是由原子中外层电子的能级跃迁引起的, 即外层电子由能量较低的能级 E_0 (基态) 跃迁到能量较高的能级 E_j (激发态) 时产生的吸收光谱,

其谱线特征决定于原子的外层电子结构, 故又称电子光谱。被吸收光子的能量与跃迁前后的原子能级差 $\Delta E_{\text{原子}}$ 恰好相等。

$$\Delta E_{\text{原子}} = E_j - E_0 = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2-3)$$

由于能级差的量子化特征及相对较大的电子能级差, 原子吸收光谱的谱线结构简单, 为不连续的线状光谱, 吸收波长大都在紫外-可见光区。根据原子对吸收光谱中特征谱线的吸光度, 来测量样品中待测元素浓度的方法称为原子吸收光谱法。

2. 分子吸收光谱法 物质分子内部有三种运动形式, 即外层电子运动、分子内原子在平衡位置附近的振动和分子绕其重心的转动, 三种运动形式分别对应三种能级, 即电子能级 $E_{\text{电子}}$ 、振动能级 $E_{\text{振动}}$ 和转动能级 $E_{\text{转动}}$ 。每一个电子能级中存在着多个振动能级, 而每个振动能级中又存在着多个转动能级。如图 2-1 所示。

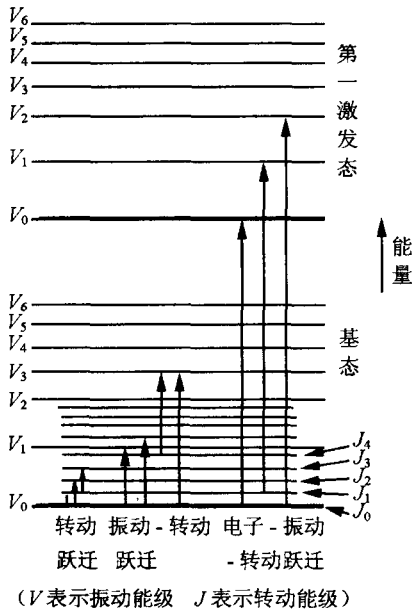


图 2-1 分子能级跃迁示意图

电子能级的能量差较大, 约为 $1 \sim 20\text{eV}$, 相应于光的波长范围为紫外-可见区。物质吸收了紫外-可见区的光能量就会发生电子能级跃迁, 即分子中的电子由能量较低电子能级 E_0 跃迁到能量较高的电子能级 E_1 。由于分子的能级跃迁是分子总能量的改变, 即:

$$E_{\text{分子}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}} \quad (2-4)$$

当分子发生电子能级跃迁时, 总是不可避免地伴随着分子的振动能级和转动能级的跃迁。被吸收光子的能量等于跃迁前后的分子能级差 $\Delta E_{\text{分子}}$ 。

$$\Delta E_{\text{分子}} = E_j - E_0 = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2-5)$$

因此, 分子的紫外可见吸收光谱实际上是分子的电子-振动-转动光谱, 是由许多波长相差不大的光谱线聚集在一起的带状吸收光谱。其光谱特征取决于分子的组成与结构。

当以红外光对物质进行照射时, 由于其能量较小, 不足以引起分子的电子能级跃迁, 只能引起振动能级跃迁(能级差约为 $0.05 \sim 1\text{eV}$)。当然, 同时伴随着转动能级的跃迁。所以物质的红外吸收光谱实质是分子的振动-转动光谱。利用物质的红外吸收光谱进行定性、定量分析及分子结构鉴定的方法称为红外光谱法。

(二) 发射光谱法 如果预先给物质的原子或分子以能量, 使其由低能级状态或基态跃迁到较高能级状态, 当其由较高能级状态返回到低能级状态或基态时, 便发射出相应的光谱。这种由物质的原子或分子从较高能级状态向较低能级状态或基态的跃迁而产生的光谱, 称为发射光谱。

1. 原子发射光谱法 原子发射光谱是原子中处于较高能级状态(激发态)的电子在返回基态或其他较低能级状态(较低激发态)的过程中, 发射的一系列不同波长的特征光谱线。根据物质的原子发射光谱的谱线特征及谱线强度进行元素定性、定量分析的方法称为原子发射光谱法。

2. 分子荧光光谱法 某些物质分子受一定波长的激发光照射后, 其外层电子由基态跃迁到激发态, 若处于第一电子激发态最低振动能级的外层电子返回基态时以辐射的形式释放出能量, 则由此产生的带状分子发射光谱称分子荧光光谱。

第二节 紫外-可见吸收光谱与分子结构的关系

一、紫外-可见吸收光谱

分别测定物质对不同波长的单色光的吸收程度(吸光度 A), 以波长 λ 为横坐标, 吸光度 A 为纵坐标, 所绘制的曲线称为吸收曲线(absorption curve), 又称吸收光谱(absorption spectrum)。测定的波长范围在紫外和可见光谱区, 称紫外-可见吸收光谱(ultraviolet-visible absorption spectrum), 如图 2-2 所示。

图 2-2 中吸收较大并且成峰形的部分称为吸收峰(absorption peak), 其中最大吸收峰所对应的波长称为最大吸收波长(λ_{max}), 凹陷的部分称为谷, 它所对应的波长称为最小吸收波长(λ_{min})。在吸收峰的旁边有一个小的曲折称为肩峰(shoulder peak), 其对应波长为 λ_{sh} , 在吸收曲线短波长端呈现的不成峰形的较强吸收, 称为末端吸收(end absorption)。不同的物质