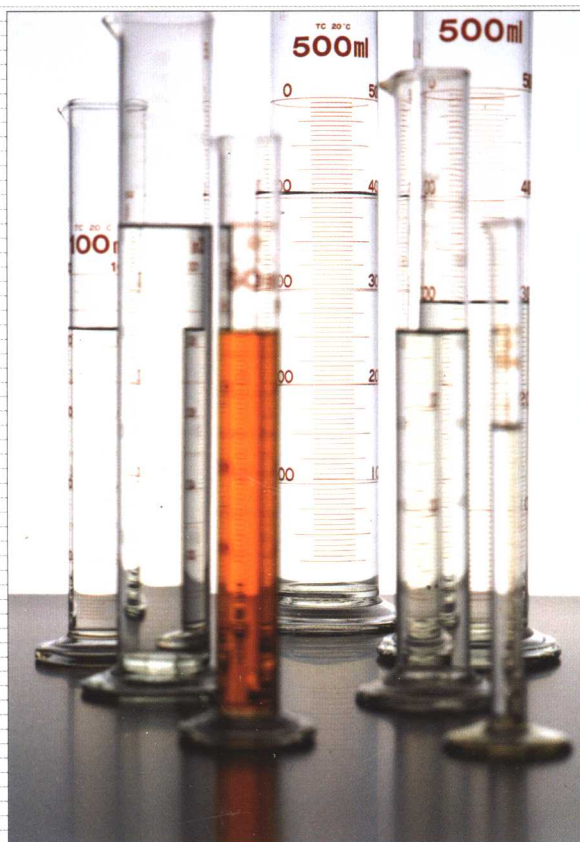


—21世纪高等院校化学类规划教材—

仪器分析

高俊杰 余萍 刘志江 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

21 世纪高等院校化学类规划教材

仪器分析

高俊杰 余萍 刘志江 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书根据仪器分析方法的特点,较为系统地介绍了经典仪器分析和部分现代仪器分析方法的原理、仪器结构和应用。

全书共 14 章,内容涵盖了紫外-可见分光光度法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、分子发光分析法、红外光谱分析法、电位分析法、库仑分析法、伏安分析法、色谱分析法、核磁共振波谱法和质谱法等分析方法。

本书可用于大专院校相关专业仪器分析课程的教学用书,也可供有关科研、企事业单位的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析 / 高俊杰等编著. —北京:国防工业出版社,
2005.9

21 世纪高等院校化学类规划教材

ISBN 7-118-04109-2

I. 仪... II. 高... III. 仪器分析—高等学校—教材 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 092735 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 22 507 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

印数:1—4000 册 定价:30.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

仪器分析是化学学科的一个重要分支,和化学分析一样是分析化学的重要组成部分,是测定物质组成、结构和进行化学研究的重要手段。随着科学技术的发展,仪器分析也在迅速发展,无论在理论研究还是实际应用都取得了十分可喜的成绩。仪器分析课程在高等学校相关专业中的地位也日益突出,是应用化学、环境工程、有机化工和化学工程专业必修的基础和技术基础课之一。了解仪器分析方法的原理,掌握有关仪器分析的方法,已成为化学工作者必备的知识。

本书作者根据多年讲授“仪器分析”课的经验,参考了国内有关教材编写而成。本书共分14章,除了对紫外-可见分光光度法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、红外光谱法、电位分析法、库仑分析法、伏安分析法、色谱分析法等一些基础仪器分析方法的基本原理和应用进行了较为深入地阐述和讨论外,还对一些仪器分析方法如分子发光分析法、核磁共振波谱法和质谱法也作了一般介绍和讨论。全书比较完整地反映了仪器分析的现状,适应培养有关专业人才的需求。通过学习,使学生能基本掌握常用仪器分析方法的基本原理和应用,并初步具备应用此类分析方法解决相应问题的能力。

本书第一、二、三、四章由高俊杰编写,第五、六章由王雷、郝清伟编写,第七、八、九、十章由刘志江编写,第十一、十二、十三章由余萍编写,第十四章由陈海春、黄莉莉编写,书中插图由郝清伟、王雷绘制和选编。最后由高俊杰对全书进行修改和定稿。在编写过程中得到了张东、赵宏志等同志的帮助及在出版过程中得到了沈阳理工大学环境与化工学院的领导同志的支持,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者的学识和水平有限,错误和不足之处在所难免,恳请读者指正。

编 者
2005 年

目 录

绪论	1
第一章 光学分析法导论	4
1.1 光学分析法及其分类	4
1.2 电磁辐射的性质	6
1.3 光谱法仪器	10
习题	17
第二章 紫外-可见分光光度法	18
2.1 紫外-可见吸收光谱	18
2.2 Lambert-Beer 定律	24
2.3 紫外-可见分光光度计	28
2.4 分析条件的选择	31
2.5 紫外-可见分光光度法的应用	37
习题	45
第三章 原子发射光谱法	47
3.1 概述	47
3.2 基本原理	48
3.3 光谱分析仪器	53
3.4 光谱定性分析	62
3.5 光谱定量分析	67
3.6 光谱半定量分析	70
3.7 光电直读等离子体发射光谱仪	71
3.8 火焰光度法	73
习题	74
第四章 原子吸收光谱法	75
4.1 概述	75
4.2 基本原理	75
4.3 原子吸收分光光度计	79
4.4 定量分析方法	90

4.5 干扰及其抑制	92
4.6 测定条件的选择	99
4.7 灵敏度、特征浓度及检出限	101
4.8 原子荧光光谱法	102
习题	106
第五章 分子发光分析法	108
5.1 概述	108
5.2 分子荧光分析法	108
5.3 磷光分析法	119
5.4 化学发光分析法	120
习题	124
第六章 红外光谱分析法	126
6.1 概述	126
6.2 基本原理	127
6.3 红外光谱仪	138
6.4 试样的处理和制备	143
6.5 红外光谱法的应用	144
习题	149
第七章 电分析化学引论	150
7.1 化学电池	150
7.2 电极电位	151
7.3 液接电位与盐桥	155
7.4 电极的极化与超电位	156
7.5 电化学分析方法的分类和特点	157
习题	158
第八章 电位分析法与离子选择性电极	159
8.1 金属基电极	159
8.2 离子选择性电极与膜电位	161
8.3 离子选择性电极的选择性	164
8.4 离子选择性电极的种类和性能	165
8.5 测定离子活(浓)度方法	174
8.6 影响测定的因素	178
8.7 测试仪器	181
8.8 离子选择性电极分析的应用	181
8.9 电位滴定法	182

8.10 电位分析法的应用	185
习题	186
第九章 库仑分析法	188
9.1 法拉第电解定律及库仑分析法概述	188
9.2 控制电位电解法	188
9.3 控制电位库仑分析法	190
9.4 恒电流库仑滴定	192
9.5 库仑滴定的特点及应用	194
9.6 自动库仑分析	195
习题	197
第十章 极谱和伏安分析法	199
10.1 极谱法概述	199
10.2 扩散电流方程式——极谱定量分析基础	201
10.3 干扰电流及其消除方法	206
10.4 半波电位——极谱定性分析原理	210
10.5 极谱定量分析方法	215
10.6 溶出伏安法	218
10.7 电导法及电分析化学的新进展	219
习题	232
第十一章 色谱法概述	234
11.1 色谱法发展简史	234
11.2 色谱法分类	234
11.3 色谱法的应用	236
第十二章 气相色谱法	237
12.1 气相色谱法概述	237
12.2 气相色谱理论	239
12.3 气相色谱仪	250
12.4 气相色谱固定相	255
12.5 气相色谱检测器	270
12.6 定性和定量分析	280
12.7 毛细管柱气相色谱法简介	291
习题	293
第十三章 高效液相色谱法	296
13.1 高效液相色谱法概述	296

13.2	高效液相色谱法基本原理·····	296
13.3	仪器与装置·····	301
13.4	高效液相色谱固定相·····	309
13.5	高效液相色谱流动相·····	315
13.6	高效液相色谱的应用·····	318
13.7	高效离子色谱法简介·····	319
	习题·····	321
第十四章	其他仪器分析法简介·····	322
14.1	核磁共振波谱法·····	322
14.2	顺磁共振波谱法·····	326
14.3	质谱分析法·····	330
14.4	X 射线荧光分析法·····	337
	参考文献·····	342

绪 论

分析化学是研究物质组成及各组成含量的分析方法及有关理论的一门学科。它包括化学分析和仪器分析两大部分。以化学反应为基础的分析方法,称为化学分析法。它是分析化学的基础。仪器分析是以物质的物理及物理化学性质为基础而建立起来的一种分析方法,常需要使用比较复杂的仪器。它不仅用于成分的定性分析和定量分析,还用于物质的状态、价态和结构分析。它是分析化学的发展方向。

仪器分析是应用化学和环境工程专业必修的专业技术基础课,通过本课程的学习,要求学生掌握仪器分析方法的原理和仪器的简单结构、特点和一些应用,要求学生具有根据分析目的,结合学习到的各种仪器分析方法的特点、应用范围,选择适当的分析方法的能力。

一、仪器分析的内容及分类

随着科学技术的飞速发展,新的仪器分析方法不断涌现,仪器分析方法种类十分繁多。根据其原理不同可分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法及其他仪器分析方法。

1. 光学分析法

根据物质对光的发射、吸收和散射等性质而建立起来的分析方法,称为光学分析方法。光学分析法又可分为非光谱法和光谱法两类。

非光谱法不是以光的波长为特征信号,而是通过测量光的某些性质的变化而建立起来的方法。如折射法、干涉法、散射浊度法、旋光法等。

光谱法则是以光的发射、吸收和荧光为基础建立起来的方法。通过检测光谱的波长和强度来进行分析。

光具有能量。不同波长的光具有不同的能量,它与分子和原子内电子能级的跃迁能量相对应。由此建立了一系列重要的光学分析法。它们有原子发射光谱法,原子吸收光谱法,原子荧光光谱法,紫外—可见分光光度法,红外吸收光谱法,分子荧光光度法,分子磷光光度法,化学发光法,X射线荧光光谱法,核磁共振波谱法等。

2. 电化学分析法

这类方法是根据物质的电化学性质而进行分析的方法。通常将试液作为化学电池的一个组成部分,通过测量该电池的某种电参量(如电导率,电位,电流,电量,或电流—电压曲线等)进行检出和测定的方法。根据测量参数的不同,可分为电导分析法,电位分析法,电解和库仑法以及伏安分析法和极谱分析法等。

3. 色谱分析法

色谱分析法是根据混合物各组分在不相溶的两相(固定相和流动相)中吸附能力、分配系数或其他亲合作用性能的差异而进行分离和检定的方法。

按两相所处的状态可分为,用气体作流动相的气相色谱;用液体作为流动相的液相色谱。

按分离过程的作用原理,可分为吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱等。

4. 其他仪器分析方法

(1) 质谱法。试样在离子源中电离后,产生各种正负离子在加速电场的作用下,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,入射的离子按其质荷比(m/e)的大小分离,然后记录其质谱图。由谱线的位置及相应离子的电荷数,可进行定性分析;由谱线的黑度或相应离子流的相对强度,可进行定量分析。

(2) 热分析法。根据物质的热性质来进行分析的方法。主要有热质量分析法,差热分析法和差热扫描量热法。

(3) 放射化学分析法。根据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、放射性滴定法和活化分析法等。

二、仪器分析的特点和局限性

仪器分析与化学分析不同,具有以下特点:

(1) 灵敏度高。仪器分析的灵敏度比化学分析的灵敏度高得多。一些仪器分析方法的检出限量如表1所示。

表1 一些仪器分析的检出限量

方 法	检 出 限 量
分子吸收光谱法	$10^{-6}\text{g} \sim 10^{-8}\text{g}$
发射光谱分析法	$10^{-8}\text{g} \sim 10^{-12}\text{g}$
原子吸收光谱分析法	$10^{-8}\text{g} \sim 10^{-14}\text{g}$
离子选择电极分析法	$10^{-6}\text{mol/L} \sim 10^{-8}\text{mol/L}$
极谱分析法	$10^{-5}\text{mol/L} \sim 10^{-11}\text{mol/L}$
库仑分析法	10^{-9}g
气相色谱分析法	$10^{-9}\text{g} \sim 10^{-13}\text{g}$

由表可见,仪器分析的灵敏度是很高的,适于微量、痕量和超痕量成分的分析测定,这对于高纯材料和生命科学中的痕量物质的分析和环境监测具有重要意义。

(2) 操作简便,分析速度快。绝大多数仪器是将被测组分的浓度变化或物理性质变化转变为电性能(如电阻、电导、电位、电流等)变化,易于实现自动化和计算机化。试样经预处理后,仅需数十秒或数分钟即可得出分析结果。而且不少仪器分析方法可以一次同时测定多种组分。

(3) 选择性好。一般来说,仪器分析的选择性比化学分析好得多。许多仪器分析方法可通过调整到适当的条件,使一些共存的其他组分不干扰,提高分析的选择性。因此,应用仪器分析方法测定复杂组分的试样往往是很方便的。但不是说所有的仪器分析方法均具有很好的选择性,往往在测定之前需要预分离或预掩蔽。

(4) 所需试样少。不少仪器分析方法需要试样量只有数微克或数微升,甚至可以在不损坏样品的情况下进行分析,这对于高纯物质的测定和文物的分析具有重要意义。

(5) 相对误差较大。化学分析一般用于常量和高含量成分的分析,准确度高,其相对误差小至千分之几。而多数仪器分析方法的相对误差均较大,一般为 5%,有的达 10%~20%。因此,许多仪器分析方法不适合于常量和高含量成分的测定。也有一些仪器分析方法的准确度是很高的,例如电解分析和库仑分析法,其相对误差可小至 0.02%。

但还应当指出,仪器分析方法仍具有一定的局限性,表现有以下两点。

(1) 仪器结构比较复杂,价格比较昂贵,而且有些仪器需要恒温、恒湿环境才能正常工作,因此限制其推广和应用。

(2) 仪器分析是一种相对的分析方法,一般需要用化学纯品作标准对照,而这些化学纯品的成分通常需要化学分析方法来确定。

三、仪器分析的发展

生产的发展和科学技术的进步,不断对分析化学提出新的课题。20 世纪 40 年代~50 年代兴起的材料科学,60 年代~70 年代发展起来的环境科学都促进了分析化学学科的发展。80 年代以来生命科学的发展正在促进分析化学又一次巨大的发展。仪器分析是分析化学的重要组成部分,也随之不断地发展,不断地更新自己,不仅要物质的成分分析,而且要做物质的状态、价态、结构、微粒、微区、薄层和纵深分析。为科学技术提供更准确、更灵敏,专一、快速、简便的分析方法。

(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、分子束、傅里叶变换和电子计算机的急速发展,对仪器分析提出新的要求,也促进仪器分析的发展,使得仪器分析中新方法不断涌现,老方法不断更新。

(2) 电子计算机在仪器分析中广泛应用,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仪器灵敏度、准确度和分辨力,能进行背景扣除、数据处理、结果显示、自动检索、图形辨认以及复杂的数学运算,电子计算机被广泛用于自动连续分析中。

(3) 分析方法相互渗透,相互联用。如具有分离能力的气相色谱与鉴定能力的质谱、光谱、核磁等联用,能快速剖析复杂样品。高压液相色谱与紫外、等离子体、荧光、极谱等联用也已广泛应用。

(4) 信息时代的到来,给仪器分析带来了新的发展,主要是信息的采集、变换和处理,它主要依赖于各类传感器和计算机。这又带动仪器分析中传感器的发展,出现了光导纤维的化学传感器和各种生物传感器。

(5) 分析方法基础理论和技术的不断深入研究,将推动分析化学仪器分析的发展和进步。总之,现代的分析化学(仪器分析)的全面发展将使从宏观到微观,从总体到微区,从静态到运动态,从表面、薄层到内部结构均能进行分析检测,从而适应工农业和科学技术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,为人类社会的发展做出贡献。

第一章 光学分析法导论

1.1 光学分析法及其分类

光学分析法是根据物质发射的电磁辐射或电磁辐射与物质相互作用而建立起来的一类分析化学方法。这些电磁辐射包括从 γ 射线到无线电波的所有电磁波谱范围,而不只局限于光学光谱区。电磁辐射与物质相互作用的方式有发射、吸收、反射、折射、散射、干涉、衍射、偏振等。

光学分析法可以分为光谱法和非光谱法两大类。光谱法是基于物质与辐射能作用时,测量由物质内部发生量子化的能级之间的跃迁而产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度进行分析的方法。光谱法根据光辐射的本质可分为原子光谱和分子光谱。原子光谱是由原子外层或内层电子能级的变化产生的,它的表现形式为线光谱。属于这类分析方法的有原子发射光谱法(AES)、原子吸收光谱法(AAS),原子荧光光谱法(AFS)以及 X 射线荧光光谱法(XFS)等。分子光谱是由分子中电子能级、振动和转动能级的变化产生的,表现形式为带光谱。属于这类分析方法的有紫外-可见分光光度法(UV-Vis)、红外光谱法(IR)、分子荧光光谱法(MFS)和分子磷光光谱法(MPS)等。

非光谱法是基于物质与辐射相互作用时,测量辐射的某些性质,如折射、散射、干涉、衍射和偏振等变化的分析方法。非光谱法不涉及物质内部能级的跃迁,电磁辐射只改变了传播方向、速度或某些物理性质。属于这类分析方法的有折射法、偏振法、光散射法、干涉法、衍射法,旋光法等。

我们主要讨论光谱法。即电磁辐射和物质相互作用产生的发射、吸收和 Raman 散射三种类型的光谱。

一、发射光谱

物质通过电致激发、热致激发或光致激发等激发过程获得能量,变为激发态原子或分子 M^* ,当从激发态过渡到低能态或基态时产生发射光谱,多余的能量以光的形式发射出来。



通过测量物质的发射光谱的波长和强度来进行定性和定量分析的方法叫做发射光谱分析法。根据发射光谱所在的光谱区和激发方法不同,发射光谱法有以下几种。

1. γ 射线光谱法

天然或人工放射性物质的原子核在衰变的过程中发射 α 和 β 粒子后,往往使自身的核激发,然后该核通过发射 γ 射线回到基态。测量这种特征 γ 射线的能量(或波长),可以进行定性分析;测量 γ 射线的强度(检测器每分钟的记数),可以进行定量分析。

2. X 射线荧光分析法

原子受高能辐射激发,其内层电子能级跃迁,即发射出特征 X 射线,称为 X 射线荧光。用 X 射线管发生的一次 X 射线来激发 X 射线荧光是最常用的方法。测量 X 射线的能量(或波长)可以进行定性分析,测量其强度可以进行定量分析。

3. 原子发射光谱分析法

用火焰、电弧、等离子炬等作为激发源,使气态原子或离子的外层电子受激发发射特征光学光谱,利用这种光谱进行分析的方法叫做原子发射光谱分析法。波长范围在 190nm ~ 900nm,可用于定性和定量分析。

4. 原子荧光分析法

气态自由原子吸收特征波长的辐射后,原子的外层电子从基态或低能态跃迁到高能态,约经 10^{-8} s, 又跃迁至基态或低能态,同时发射出与原激发波长相同或不同的辐射,称为原子荧光,波长在紫外和可见光区。在与激发光源成一定角度(通常为 90°)的方向测量荧光的强度,可以进行定量分析。

5. 分子荧光分析法

某些物质被紫外光照射后,物质分子吸收了辐射而成为激发态分子,然后在回到基态的过程中发射出比入射光波长更长的荧光,测量荧光的强度进行分析的方法称为荧光分析法。波长在光学光谱区。

6. 分子磷光分析法

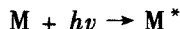
物质吸收光能后,基态分子中的一个电子被激发跃迁至第一激发单重态轨道,由第一激发单重态的最低能级,经系统间交叉跃迁至第一激发三重态,并经过振动弛豫至最低振动能级,由此激发态跃回至基态时,便发射磷光,根据磷光强度进行分析的方法称为磷光分析法。它主要用于环境分析、药物研究等方面的有机化合物的测定。

7. 化学发光分析法

自化学反应提供足够的能量,使其中一种反应产物的分子的电子被激发,形成激发态分子。激发态分子跃回基态时,就发出一定波长的光。其发光强度随时间变化,并可得到较强的发光(峰值)。在合适的条件下,峰值与被分析物浓度成线性关系,可用于定量分析。由于化学发光法反应类型不同,发射光谱范围为 400nm ~ 1400nm。

二、吸收光谱

当物质吸收的电磁辐射能与该物质的原子和分子的两个能级间跃迁所需的能量能满足 $\Delta E = h\nu$ 的关系时,将产生吸收光谱



有以下几种吸收光谱法。

1. 紫外 - 可见分光光度法

它是利用溶液中的分子或基团在紫外和可见光区产生分子外层电子能级跃迁所形成的吸收光谱,可用于定性和定量测定。

2. 原子吸收光谱法

利用待测元素气态原子对共振线的吸收进行定量测定的方法。其吸收机理是原子的外层电子能级跃迁,波长在紫外、可见和近红外区。

3. 红外光谱法

利用分子在红外区的振动 - 转动吸收光谱来测定物质的成分和结构。

4. 顺磁共振波谱法

在强磁场的作用下,电子的自旋磁矩与外磁场相互作用分裂为磁量子数 M_s 值不同的磁能级,磁能级之间的跃迁吸收或发射微波区的电磁辐射。在这种吸收光谱中,不同化合物的耦合常数不同,可用来进行定性分析。根据耦合常数,可用来帮助结构的确定。

5. 核磁共振波谱法

在强磁场作用下,核自旋磁矩与外磁场相互作用分裂为能量不同的核磁能级,核磁能级之间的跃迁吸收或发射射频区的电磁波。利用这种吸收光谱可进行有机化合物结构的鉴定,以及分子的动态效应、氢键的形成、互变异构反应等化学研究。

三、Raman 散射

频率为 ν_0 的单色光照射到透明物质上,物质分子会发生散射现象。如果这种散射是光子与物质分子发生能量交换的,即不仅光子的运动方向发生变化,它的能量也发生变化,则称为 Raman 散射。这种散射光的频率(ν_m)与入射光的频率不同,称为 Raman 位移。Raman 位移的大小与分子的振动和转动的能级有关,利用 Raman 位移研究物质结构的方法称为 Raman 光谱法。

1.2 电磁辐射的性质

电磁辐射是一种以极大的速度(在真空中为 $2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)通过空间,不需要以任何物质作为传播媒介的能量。它包括无线电波、微波、红外光、紫外 - 可见光以及 X 射线和 γ 射线等形式。电磁辐射具有波动性和微粒性。

一、电磁辐射的波动性

根据 Maxwell 的观点,电磁辐射可以用电场矢量 E 和磁场矢量 H 来描述,如图 1-1 所示。这是最简单的单一频率的平面偏振电磁波,平面偏振就是它的电场矢量 E 在一个平面内振动,而磁场矢量 H 在另一个与电场矢量相垂直的平面内振动。这两种矢量都是正弦波形,并且垂直于波的传播方向。当辐射通过物质时,就与物质微粒的电场或磁场发

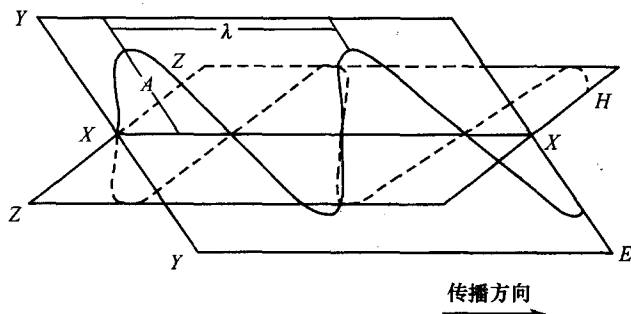


图 1-1 电磁波的电场矢量 E 和磁场矢量 H

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,仅用电场矢量表示电磁波。波的传播以及反射、衍射、干涉、折射和散射等现象表现了电磁辐射具有波的性质,可以用以下的波参量来描述。

(1) 周期 T 。相邻两个波峰或波谷通过空间某一固定点所需要的时间间隔称为周期,单位为 s 。

(2) 频率 ν 。单位时间内通过传播方向上某一点的波峰或波谷的数目,即单位时间内电磁场振动的次数称为频率,它等于周期 T 的倒数。单位为 Hz 。

(3) 波长 λ 。相邻两个波峰或波谷间的直线距离。不同的电磁波谱区可采用不同的波长单位,可以是 m 、 cm 、 μm 或 nm 。

(4) 波数 $\tilde{\nu}$ (或 σ)。波长的倒数,每厘米长度内含有波长的数目,单位 cm^{-1} 。将波长换算为波数的关系式为

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (1-1)$$

(5) 传播速度 v 。传播速度等于频率 ν 乘以波长 λ , 即 $v = \nu\lambda$ 。在真空中辐射的传播速度与频率无关,并达到其最大值,这个速度以符号 c 表示。 c 的值已被准确地测定为 $2.99792 \times 10^8 m \cdot s^{-1}$ 。

二、电磁辐射的微粒性

电磁辐射的波动性不能解释辐射的发射和吸收现象。对于光电效应、Compton 效应以及黑体辐射的光谱能量分布等,需要把辐射看作是微粒(光子)才能满意地解释。Planck 认为物质吸收或发射能量是不连续的,只能按一个基本固定量一份一份地或以此基本固定量的整数倍来进行。这就是说,能量是“量子化”的。这种能量的最小单位即为“光子”。光子是具有能量的,光子的能量与它的频率成正比,与波长成反比,而与光的强度无关。

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1-2)$$

式中: E 为每个光子的能量; ν 为频率; h 为 Planck 常数, $h = 6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$; c 为光速。

光子的能量可用 J (焦耳)或 eV (电子伏)表示。 eV 常用来表示高能量光子的能量单位,它表示 1 个电子通过电位差为 $1V$ 的电场时所获得的能量。 $1eV = 1.602 \times 10^{-19} J$ 或 $1J = 6.241 \times 10^{18} eV$ 。在化学中用 $J \cdot mol^{-1}$ 为单位表示 $1mol$ 物质所发射或吸收的能量

$$E = h\nu N_A = hc\tilde{\nu} N_A \quad (1-3)$$

将 Planck 常数 h 、光速 c 和 Avogadro 常数 N_A 代入,得

$$E = (6.6267 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{10} \times 6.022 \times 10^{23} \times \tilde{\nu}) J \cdot mol^{-1} = (11.96\tilde{\nu}) J \cdot mol^{-1}$$

三、电磁波谱

将各种电磁辐射按照波长或频率的大小顺序排列起来即称为电磁波谱。表 1-1 列出了电磁波的有关参数。 γ 射线的波长最短,能量最大;其后是 X 射线区、紫外-可见和红外区;无线电波区波长最长,其能量最小。由式(1-2)可以计算出在各电磁波区产生各种类型的跃迁所需的能量,反之亦然。例如,使分子或原子的价电子激发所需的能量为

1eV ~ 20eV, 由式(1-2)可以算出该能量范围相应的电磁波的波长为 1240nm ~ 60nm。

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8}{1 \times 1.602 \times 10^{-19}} \times 10^9 \text{ nm} = 1240 \text{ nm}$$

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8}{20 \times 1.602 \times 10^{-19}} \times 10^9 \text{ nm} = 62 \text{ nm}$$

表 1-1 电磁波谱的有关参数

E/eV	ν/Hz	λ	电磁波	跃迁类型
$> 2.5 \times 10^5$	$> 6.0 \times 10^{19}$	$< 0.005 \text{ nm}$	γ 射线区	核能级
$2.5 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^2$	$6.0 \times 10^{19} \sim 3.0 \times 10^{16}$	$0.005 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$	X 射线区	K、L 层电子能级
$1.2 \times 10^2 \sim 6.2$	$3.0 \times 10^{16} \sim 1.5 \times 10^{15}$	$10 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$	真空紫外光区	外层电子能级
$6.2 \sim 3.1$	$1.5 \times 10^{15} \sim 7.5 \times 10^{14}$	$200 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$	近紫外光区	
$3.1 \sim 1.6$	$7.5 \times 10^{14} \sim 3.8 \times 10^{14}$	$400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$	可见光区	
$1.6 \sim 0.50$	$3.8 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{14}$	$0.8 \mu\text{m} \sim 2.5 \mu\text{m}$	近红外光区	分子振动能级
$0.50 \sim 2.5 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{14} \sim 6.0 \times 10^{12}$	$2.5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$	中红外光区	分子转动能级
$2.5 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{12} \sim 3.0 \times 10^{11}$	$50 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$	远红外光区	
$1.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{11} \sim 1.0 \times 10^9$	$1 \text{ mm} \sim 300 \text{ mm}$	微波区	
$< 4.1 \times 10^{-6}$	$< 1.0 \times 10^9$	$> 300 \text{ mm}$	无线电波区	电子和核的自旋

四、电磁辐射与物质的相互作用

1. 透射与散射

当光通过透明介质时, 它的速度较在真空中慢, 说明光与该物质发生了某种作用。在这个过程中没有净能量的变化, 因此光的频率也没有变化, 只是传播速度减慢了。

如果介质的粒子很小(例如离子、原子和分子等), 由于破坏性干涉的结果, 光束除沿它的原有方向外, 其他任何方向都不会有明显的传播, 也就是光束仍保持原来的传播方向。但是, 如果介质的粒子较大(如聚合物分子、胶体微粒等), 则因破坏性干涉不完全, 有一部分光将沿其他方向传播, 形成“散射现象”, 这就是所谓“丁达尔效应”(Tyndall effect)。散射现象提供了建立散射浊度分析法、比浊分析法和拉曼光谱分析法的依据。

2. 折射与色散

光从一种透光介质进入另一种透光介质时, 光束的前进方向将发生改变, 这种现象称为光的折射。光的折射是由于当频率为 i 的光束, 由真空进入到一介质 n 时, 其速度变为 v_i , 则有:

$$n_i = \frac{c}{v_i}$$

式中: c 为光在真空中的速度; n_i 为介质 n 相对于真空的折射率(对频率为 i 的光束), 称为“绝对折射率”, 简称“折射率”。折射率不但与透光介质的性质有关, 而且也与入射光的频率有关。

如果一个固定频率的光束, 从一密度较疏的介质 M_1 进入到另一种密度较密的介质 M_2 中时, 则两种物质的折射率之间的关系为:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = n_1 \quad (1-4)$$

式中: n_1 和 n_2 分别为 M_1 和 M_2 的折射率; θ_1 和 θ_2 分别为入射角和折射角; n_{21} 为 M_2 对于 M_1 的相对折射率。

式(1-4)就是折射定律的表达式。由此可以看出,频率固定的光束由一种介质进入到另一种介质时,光的传播方向的改变不但与两介质的折射率有关,而且与入射角有关。

物质的折射率是随着光的频率(或波长)而变化的,在真空中光的速度与频率无关,即 c 为常数($3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$);而在介质 n 中,光的速度则与光的频率 i 有关,所以折射率 n_i 是随光的频率 i 而改变。物质的折射率随光的频率或波长而变化的现象称为“色散”。

利用色散现象可以将波长范围很宽的混合光分散开来,成为许多波长范围狭小的“单色光”,这种作用称为“分光”。在光学分析法中,广泛地利用色散现象获得单色光。

3. 吸收

实验证明,当光通过某些透明物质(固体、液体或气体)时,其中某些频率的光将会被选择性地吸收而使强度减弱,这种现象称为物质对光的“吸收现象”。

光被物质吸收的实质就是光的能量已转移到物质的原子或分子中去了。这样,某些频率的光减少或消失了,而物质的原子或分子则由最低能级(基态)跃迁到较高的能级(激发态或简称激发态)。激发态的分子或原子是不稳定的和短命的,一般约在 10^{-8} s 后就释放出能量回复到基态。释放的能量通常是以热的形式表现出来,由于这种热量很微小,一般察觉不出来。有时释放能量是以光的形式重新发射出来,一般其波长较原来所吸收的波长为长,倘若吸收光后,立即重新发射出来,称为“荧光”,如果吸收后不是立即再发射,而是停留一段可检出的时间后再发射,则称为“磷光”。基于荧光和磷光现象,从而建立了荧光和磷光光谱分析法。

物质对光的吸收,根据吸光物质的状态、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。

4. 光的发射

荧光和磷光的产生是由于物质吸收光而被激发为激发态,从激发态回到基态过程中,将多余的能量又以光的形式重新发射出来,这就是“光致发光”。

激发可以通过许多途径来实现,包括用电能、热能、激光、电子或其他基本粒子的轰击等。受激的粒子(离子、原子或分子)回到低能级或基态时,往往是以光的形式释放其多余的能量,这种现象就是光的发射。发射的光按波长排列起来,称为“发射光谱”。显然,发射光的频率与激发态的能级与低能态或基态能级之间的能量之差有关,即应遵循:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{\Delta E}{h} \quad (1-5)$$

式中: E_2 和 E_1 分别表示激发态的能量和较低能级或基态的能量。式(1-5)说明,发射光的频率与物质的组成有特定的关系。因为不同组分可能具有的 ΔE 不同,发射的光的频率也就不同。

发射光谱按其发生的本质,可分为原子发射光谱、离子发射光谱、分子发射光谱和 X 射线发射光谱等。发射光谱依其性质和形状,可分为不连续光谱(线光谱)、带光谱和连续光谱。