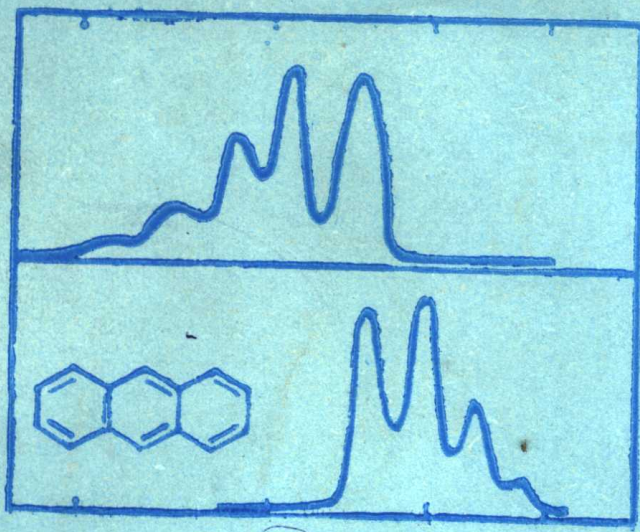




仪器分析原理

蒲国刚 陆明刚 编著
罗思泉 苏庆德

中国科学技术大学出版社

仪 器 分 析 原 理

蒲国刚 陆明刚 编 著
罗思泉 苏庆德

中国科学技术出版社
1988·合肥

内 容 提 要

本书着重阐明了各种常用仪器分析方法的基本原理、特点和应用范围,对重要的新型仪器分析方法及其发展情况、计算机在仪器分析中的应用也作了较详尽的介绍。在内容上兼顾成分分析和结构分析,力求简明而全面地反映八十年代仪器分析的总体面貌。

本书可作为高等院校有关专业的教学用书或参考书,也可供涉及仪器分析的科技人员和分析工作者参考。

仪 器 分 析 原 理

蒲国刚 陆明刚 罗思泉 苏庆德 编 著
责任编辑:伍传平 杜凤兰 封面设计:盛琴琴

*

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号)

中国科学技术大学印刷厂印刷

安徽省新华书店发行 各地新华书店经售

*

开本:787×1092/16 印张:26.25 字数:634千

1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

印数:1—3000册

ISBN 7-312-00091-6/O·44

书号:13474·46 定价:4.40元

前 言

分析化学是化学的表征和测量的科学，是研究物质的组成和结构以及有关理论的一门学科。现代分析化学面临着生命科学、环境科学、宇宙科学、材料科学和许多其它科学所提出的新的挑战，具有自动化、连续化、实时性等特征。

化学、物理学、生物学中的许多发现，为新的分析方法和仪器的计算机化提供了基础，而仪器分析的发展又促进了这些学科的进步。这种相互影响的循环为分析化学，特别是仪器分析，在科学的前沿提供了许多新的研究机会。仪器分析已广泛应用于工业控制，冶金，材料分析，农化分析，地质勘探，医疗卫生，环境检测，食品检验以及法学鉴定等各领域。仪器分析在分析化学中越来越起着重要的作用。

无论是大学生，研究生，还是已从事分析化学研究的科学工作者，都需要熟悉各类仪器分析方法的原理和特点，以便能够根据研究对象和任务，正确地选择分析方法，发展新的分析技术，或能应用多种仪器手段进行综合的科学研究。本书编写的宗旨就是为培养这种人才提供一本内容新颖、基础扎实的仪器分析教程。在编写过程中，着重阐明各类方法的物理、化学本质，说明仪器测量的原理和特点，力求内容反映八十年代仪器分析的总体面貌。本书既可作为高等院校大学生、研究生的仪器分析教材，也可作为分析化学科学工作者的参考书。

本书共二十四章。由苏庆德（§1.1, §1.2, 第九、十、十一、十二、二十、二十一、二十二章）、罗思泉（§1.3, 第二、三、十七、十八、十九章）、陆明刚（第四、五、六、七、八章）和蒲国刚（第十三、十四、十五、十六、二十三、二十四章）合作编写，由蒲国刚担任主编，负责把握全书的总体结构和特点，审定各章的内容。

本书在编写过程中得到尹方教授、张懋森教授和赵贵文教授的关心和指导，并得到吴守国同志的协助，在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，难免有错误和不妥之处，恳请读者给予批评和指正。

作 者

1987年10月

046.77/402

目 录

前 言	(i)
第一章 电磁辐射与光学分析法	(1)
§ 1.1 电磁辐射及其与物质的相互作用	(1)
1.1.1 电磁辐射和波谱	(1)
1.1.2 辐射的产生及与物质的相互作用	(3)
§ 1.2 光学分析法分类	(7)
1.2.1 光谱法	(7)
1.2.2 非光谱方法	(9)
§ 1.3 光学分析仪器	(9)
1.3.1 辐射源	(10)
1.3.2 分光系统	(13)
1.3.3 辐射的检测	(16)
第二章 原子光谱引论	(20)
§2.1 原子的能级	(20)
2.1.1 量子数和原子核外的电子排列	(20)
2.1.2 光谱项和能级图	(21)
§ 2.2 原子发射、原子吸收和原子荧光	(23)
§ 2.3 谱线和谱线宽度	(25)
第三章 原子发射光谱法	(27)
§ 3.1 概述	(27)
§ 3.2 激发光源	(27)
3.2.1 发射光谱的经典光源	(28)
3.2.2 发射光谱的新型光源	(30)
§ 3.3 检测	(32)
3.3.1 照相检测法	(32)
3.3.2 光电检测法	(33)
§ 3.4 光谱仪	(34)
3.4.1 光谱仪的基本结构	(34)
3.4.2 常用的光谱仪	(35)
§ 3.5 光谱定性和半定量分析	(37)
3.5.1 光谱的灵敏线和分析线	(37)
3.5.2 定性分析方法	(38)

3.5.3 半定量分析方法	(39)
§ 3.6 光谱定量分析	(39)
3.6.1 赛伯-罗马金公式	(40)
3.6.2 内标法原理	(41)
3.6.3 定量分析方法	(42)
3.6.4 光谱添加剂和光谱背景的扣除	(43)
§ 3.7 原子发射光谱的特点和应用	(45)
第四章 原子吸收及原子荧光光谱法	(47)
§ 4.1 原子吸收定律	(47)
4.1.1 基态原子数与温度的关系	(47)
4.1.2 吸收定律关系式	(48)
§ 4.2 原子吸收光谱仪器	(52)
4.2.1 基本结构和功能	(52)
4.2.2 原子吸收分光光度计的类型	(56)
§ 4.3 原子吸收的干扰及其抑制	(59)
4.3.1 化学干扰	(60)
4.3.2 光谱干扰	(64)
4.3.3 背景干扰	(64)
§ 4.4 原子吸收光谱的分析应用	(65)
4.4.1 定量分析方法	(66)
4.4.2 准确测定的条件	(66)
§ 4.5 原子荧光光谱法	(68)
4.5.1 荧光强度与被测原子浓度的关系	(68)
4.5.2 原子荧光分析仪器	(68)
4.5.3 原子荧光分析的干扰及其抑制	(70)
第五章 分子光谱引论	(72)
§ 5.1 紫外可见吸收光谱	(73)
5.1.1 分子吸收定律	(73)
5.1.2 紫外可见吸收光谱的特征	(74)
§ 5.2 分子发光光谱	(75)
5.2.1 发光产生的一般机理	(75)
5.2.2 发光光谱的特征	(77)
§ 5.3 红外吸收光谱	(79)
5.3.1 分子振动光谱	(79)
5.3.2 分子转动光谱	(85)
第六章 紫外-可见吸收光谱法	(90)
§ 6.1 应用吸收定律的要求	(90)
6.1.1 单色入射辐射	(90)

6.1.2	合适浓度范围	(91)
6.1.3	化学稳定性	(92)
§ 6.2	紫外-可见吸收光谱分析	(93)
6.2.1	定性分析	(93)
6.2.2	定量分析	(98)
6.2.3	光度法研究络合物	(99)
§ 6.3	示差光度分析	(102)
6.3.1	通常法测定的误差分析	(102)
6.3.2	示差分析基本原理	(104)
§ 6.4	多波长光度分析	(106)
6.4.1	双波长光度法	(106)
6.4.2	三波长光度法	(108)
§ 6.5	导数吸收光谱法	(109)
6.5.1	基本原理	(109)
6.5.2	分析应用示例	(111)
第七章	分子发光光谱法	(113)
§ 7.1	荧光和磷光分析法	(113)
7.1.1	基本理论	(113)
7.1.2	影响发光强度的因素	(113)
7.1.3	荧光和磷光分析仪器	(115)
7.1.4	分析应用	(116)
§ 7.2	荧光分析新技术示例	(119)
7.2.1	三维荧光光谱	(119)
7.2.2	同步荧光光谱	(120)
§ 7.3	化学发光分析法	(122)
7.3.1	基本原理	(122)
7.3.2	应用示例	(125)
第八章	红外光谱法	(128)
§ 8.1	影响吸收带形状和特征频率的因素	(128)
8.1.1	分析体系的聚集状态	(128)
8.1.2	振动偶合	(129)
8.1.3	形成氢键	(129)
8.1.4	分子内的结构因素	(130)
§ 8.2	红外光谱定性分析	(130)
8.2.1	红外光谱解析	(130)
8.2.2	分子结构分析	(133)
§ 8.3	红外光谱定量分析	(137)
8.3.1	红外光谱定量分析的难点	(137)

8.3.2	红外光谱定量分析方法和步骤	(137)
§ 8.4	红外光谱分析仪器	(139)
8.4.1	色散型红外光谱仪	(139)
8.4.2	非色散型的红外分析仪器	(140)
§ 8.5	试样的制备	(141)
8.5.1	气态试样	(142)
8.5.2	液体和溶液试样	(142)
8.5.3	固体试样	(144)
8.5.4	微量试样取样法	(144)
8.5.5	特殊吸收池	(144)
第九章	X 射线分析法	(146)
§ 9.1	X 射线的发射及其直接分析应用	(146)
9.1.1	连续 X 射线和特征 X 射线	(146)
9.1.2	X 射线的色散和测量	(147)
9.1.3	电子探针微区分析法	(149)
§ 9.2	X 射线吸收法和 X 射线荧光法	(150)
9.2.1	X 射线吸收法	(150)
9.2.2	X 射线荧光法	(152)
§ 9.3	X 射线衍射法	(156)
9.3.1	布拉格方程的推导	(156)
9.3.2	衍射定性分析	(157)
9.3.3	定量分析和结构分析	(158)
第十章	拉曼光谱法	(160)
§ 10.1	拉曼效应与拉曼位移	(160)
10.1.1	拉曼效应与分子极化度	(160)
10.1.2	拉曼位移	(161)
§ 10.2	激光拉曼光谱仪的特点	(162)
10.2.1	激光光源	(163)
10.2.2	试样装置	(163)
10.2.3	去偏振度及其测量	(164)
§ 10.3	分析应用	(165)
10.3.1	在定性和结构分析中的应用	(165)
10.3.2	定量分析	(167)
§ 10.4	激光共振拉曼光谱法和相干反斯托克斯拉曼光谱法	(168)
10.4.1	共振拉曼光谱法	(168)
10.4.2	相干反斯托克斯拉曼光谱法	(168)
第十一章	核磁共振波谱法	(170)
§ 11.1	原子核的自旋和共振	(170)

11.1.1	核自旋和核磁能级	(170)
11.1.2	核磁共振	(172)
§ 11.2	核磁共振波谱仪	(174)
11.2.1	核磁共振波谱仪的结构	(174)
11.2.2	仪器的性能指标	(175)
§ 11.3	核磁共振波谱和分子结构	(176)
11.3.1	化学位移	(176)
11.3.2	自旋偶合和裂分	(178)
11.3.3	积分线	(181)
§ 11.4	谱图解析	(181)
11.4.1	一级谱的解析	(182)
11.4.2	高级谱的解析	(185)
11.4.3	简化图谱的方法	(187)
§ 11.5	定量分析	(189)
§ 11.6	电子自旋共振法	(191)
11.6.1	原理	(191)
11.6.2	仪器	(191)
11.6.3	图谱解析	(192)
11.6.4	应用	(193)
第十二章	光声光谱法	(194)
§ 12.1	光声效应和理论	(194)
12.1.1	光声效应和光声光谱	(194)
12.1.2	光声光谱法理论	(195)
§ 12.2	光声光谱仪的特点	(197)
12.2.1	斩波器	(197)
12.2.2	光声池及声敏元件	(197)
12.2.3	锁相放大和归一化处理	(199)
§ 12.3	分析应用	(199)
12.3.1	高灵敏度的气体和液体分析	(199)
12.3.2	粉末等固体试样分析	(201)
12.3.3	生物试样分析	(202)
第十三章	电化学法引论	(204)
§ 13.1	电化学电池	(204)
13.1.1	一般结构	(204)
13.1.2	电极电位和电池电动势	(205)
13.1.3	电极反应	(205)
13.1.4	原电池和电解池	(206)
§ 13.2	双电层	(206)

13.2.1	电毛细曲线	(206)
13.2.2	双电层的结构	(207)
13.2.3	充电电流	(208)
§ 13.3	电化学实验和电化学方法的分类	(209)
13.3.1	电化学实验	(209)
13.3.2	电化学方法的分类	(209)
第十四章	电位分析法	(211)
§ 14.1	经典电极	(211)
§ 14.2	离子选择性电极	(214)
14.2.1	一般结构	(214)
14.2.2	离子选择性电极的电位	(215)
14.2.3	离子选择性电极的类型	(216)
§ 14.3	离子选择性电极的一般特性	(224)
14.3.1	能斯特响应	(225)
14.3.2	电位选择性系数	(225)
14.3.3	响应时间	(228)
14.3.4	膜电阻	(228)
14.3.5	不对称电位	(229)
14.3.6	温度系数	(229)
§ 14.4	直接电位法	(230)
14.4.1	离子的活度标度	(230)
14.4.2	离子强度调节缓冲溶液	(231)
14.4.3	分析方法	(232)
§ 14.5	电位滴定法	(234)
14.5.1	指示电极	(234)
14.5.2	滴定终点的确定	(235)
14.5.3	自动电位滴定	(236)
第十五章	整体电解分析法	(238)
§ 15.1	电解	(238)
15.1.1	极化	(238)
15.1.2	电流—电极电位曲线	(239)
15.1.3	电解池的设计	(240)
§ 15.2	控制电位电解法	(241)
15.2.1	电重量法和电解分离	(241)
15.2.2	控制电位库仑分析	(242)
§ 15.3	控制电流电解法	(244)
15.3.1	一般特征	(244)
15.3.2	库仑滴定	(244)

第十六章 伏安分析和极谱分析	(248)
§ 16.1 引 言	(248)
16.1.1 微电极	(248)
16.1.2 双电极和三电极电化学电池	(249)
16.1.3 伏安法的仪器	(250)
16.1.4 传质过程	(252)
§ 16.2 采样电流伏安法	(254)
16.2.1 电位阶跃实验	(254)
16.2.2 系列电位阶跃实验—采样电流伏安法	(256)
16.2.3 采样电流直流极谱法	(257)
16.2.4 直流伏安(极谱)波方程式	(259)
§ 16.3 线性扫描伏安法和极谱法	(263)
16.3.1 线性扫描伏安法	(263)
16.3.2 线性扫描极谱法	(266)
16.3.3 线性扫描循环伏安法	(266)
§ 16.4 脉冲伏安法和极谱法	(268)
16.4.1 常规脉冲伏安法和极谱法	(268)
16.4.2 微分脉冲伏安法和极谱法	(269)
§ 16.5 交流技术	(272)
16.5.1 交流阻抗法	(272)
16.5.2 方波伏安法	(274)
16.5.3 循环扫描技术	(275)
§ 16.6 溶出伏安法	(276)
第十七章 色谱法引论	(278)
§ 17.1 概述	(278)
17.1.1 色谱的基本过程	(278)
17.1.2 色谱常用术语	(279)
17.1.3 色谱法分类	(279)
§ 17.2 色谱中的保留作用	(280)
§ 17.3 色谱法的基本理论	(281)
17.3.1 色谱过程基本方程式	(282)
17.3.2 塔板理论	(282)
17.3.3 速率理论	(283)
17.3.4 分离度方程式	(285)
§ 17.4 色谱定性和定量方法	(289)
17.4.1 色谱定性分析方法	(289)
17.4.2 色谱定量分析方法	(290)
第十八章 气相色谱法(GC)	(296)

§ 18.1	气相色谱法的特点	(296)
§ 18.2	气相色谱仪	(296)
18.2.1	分离系统	(297)
18.2.2	检测系统	(299)
§ 18.3	气相色谱固定相	(302)
18.3.1	固体吸附剂	(302)
18.3.2	液体固定相	(302)
18.3.3	合成固定相	(305)
§ 18.4	分离操作条件的选择	(306)
§ 18.5	气相色谱法的应用	(309)
第十九章	高效液相色谱法(HPLC)	(312)
§ 19.1	高效液相色谱法的特点	(312)
§ 19.2	高效液相色谱仪器	(313)
19.2.1	输液泵	(313)
19.2.2	梯度洗脱装置	(314)
19.2.3	进样装置	(315)
19.2.4	色谱柱	(315)
19.2.5	恒温柱箱	(316)
19.2.6	检测器	(316)
§ 19.3	分离的类型和选择	(318)
19.3.1	液-液分配色谱	(318)
19.3.2	液-固吸附色谱	(320)
19.3.3	离子交换色谱	(321)
19.3.4	空间排阻色谱	(324)
19.3.5	分离类型的选择	(325)
§ 19.4	分离操作条件的选择	(327)
§ 19.5	高效液相色谱法应用实例	(329)
第二十章	质谱法	(332)
§ 20.1	原理和质谱仪器	(332)
20.1.1	进样系统	(332)
20.1.2	离子源	(333)
20.1.3	质量分析器	(335)
20.1.4	离子检测器	(338)
§ 20.2	质谱图的解析	(339)
20.2.1	离子的类型	(339)
20.2.2	无机定性分析	(340)
20.2.3	有机结构分析	(341)
§ 20.3	定量分析	(346)

20.3.1 火花源质谱法	(346)
20.3.2 离子探针分析	(348)
20.3.3 同位素稀释法	(349)
20.3.4 有机定量分析	(350)
§ 20.4 色谱—质谱联用	(350)
20.4.1 气相色谱—质谱联用	(351)
20.4.2 液相色谱—质谱联用	(352)
第二十一章 电子能谱法	(356)
§ 21.1 电子结合能和化学位移	(356)
21.1.1 光电效应和电子结合能	(356)
21.1.2 化学位移	(357)
§ 21.2 光电子能谱仪	(358)
21.2.1 激发源	(359)
21.2.2 电子能量分析器	(359)
21.2.3 检测器	(360)
§ 21.3 X射线光电子能谱的应用	(361)
21.3.1 元素定性和定量分析	(361)
21.3.2 化合物结构鉴定	(362)
§ 21.4 紫外光电子能谱法	(363)
§ 21.5 俄歇电子能谱法	(364)
第二十二章 热分析法	(366)
§ 22.1 热重法(TG)	(366)
22.1.1 热重曲线	(366)
22.1.2 热天平	(367)
22.1.3 热重分析的应用	(368)
§ 22.2 差热分析法和差示扫描量热法	(370)
22.2.1 差热分析法(DTA)	(370)
22.2.2 差示扫描量热法(DSC)	(372)
§ 22.3 逸出气检测法和逸出气分析法	(373)
第二十三章 分析仪器的基本电路	(376)
§ 23.1 引言	(376)
§ 23.2 基本电路	(376)
23.2.1 整流电路	(376)
23.2.2 运算放大器的基本电路	(378)
23.2.3 信号发生电路	(380)
23.2.4 信号处理电路	(381)
23.2.5 恒电位电路	(384)
23.2.6 显示和记录电路	(384)

第二十四章 计算机化的分析仪器	(387)
§ 24.1 引言	(387)
24.1.1 脱机方式	(388)
24.1.2 联机方式	(388)
24.1.3 嵌入方式 (in line)	(388)
§ 24.2 微型计算机	(389)
24.2.1 硬件	(389)
24.2.2 软件	(391)
§ 24.3 计算机—分析仪器的接口	(392)
24.3.1 数/模转换器	(393)
24.3.2 模/数转换器	(394)
§ 24.4 微计算机化的分析仪器	(397)
§ 24.5 傅里叶变换的应用	(398)
24.5.1 傅里叶级数和快速傅里叶变换	(398)
24.5.2 傅里叶变换红外光谱	(401)
24.5.3 傅里叶变换核磁共振波谱	(405)

第一章 电磁辐射与光学分析法

§ 1.1 电磁辐射及其与物质的相互作用^[1,2]

1.1.1 电磁辐射和波谱

光是一种电磁辐射（或称电磁波），它既具有波动性，又具有微粒性。电磁辐射按波长或光子能量顺序排列，称为电磁波谱。

一、电磁辐射的波粒二象性

根据经典物理的观点，电磁辐射是在空间传播着的交变电场和磁场，它在真空中以光速（ $c = 2.99792 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ）传播。光的波动性可以用波长 λ 和频率 ν 作为表征。 λ 为在波的传播路线上具有相同振动位相的相邻两点之间的距离， ν 为在单位时间内场振动的次数（周期倒数），在真空中波长和频率的关系为

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

和波长相比较，电磁辐射的频率是更为基本的性质。当一定频率的电磁辐射通过不同介质时，其频率不变，而波长则随介质而变。因电磁辐射在空气和在真空中的传播速度相差不多，故在空气中也常用 $\lambda = \frac{c}{\nu}$ 来表示波长和频率的关系。

波长的单位常用 nm（纳米）或 μm （微米）表示。 $1\text{m} = 10^6 \mu\text{m} = 10^9 \text{ nm}$ 。频率常用 H（赫兹，即 s^{-1} ）表示。

电磁辐射的波动性可通过其能产生干涉和衍射而得到验证：两束具有相同频率和波长的光如具有恒定的位相差，相遇时能得到加强或减弱的合成结果；当一束光线通过一个锐边或一个狭缝时，在预期的物体阴影区域将出现一部分光线。

按照量子理论，电磁辐射是光子（或称光子）流。光的微粒性可以用每个光子具有的能量 ϵ 作为表征。它与频率和波长之间的关系为

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

式中， h 为普朗克常数，它等于 $6.63 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ ，可见波长愈长，光子能量愈小；波长愈短，光子能量愈大。

如果物质（原子、分子或原子核）内能的减少以电磁辐射的形式释放出来，则由此能量差 ΔE 可得到光量子的能量及电磁辐射的波长：

$$\Delta E = \epsilon = h\nu = h \frac{c}{\lambda}. \quad (1-3)$$

在式（1-2）、（1-3）的计算中，要注意能量和光速的单位。

电磁辐射的微粒性由光电效应得到验证。如果把光设想为不但以光量子的形式发射，而且也以这种形式吸收，就可圆满地解释光电效应：当有足够能量的电磁辐射照射到金属表面时，将有电子发射出来。光量子的能量一部分转化为电子逸出金属表面所需能量 W ，其余部分转化为电子的能量 E ，实验结果表明，发射电子的能量与入射辐射的频率有下列关系：

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

光是具有波动性和微粒性的物质运动形式，所以，波长、频率和光量子的能量都是特定的光的表征。

二、电磁波谱

如将电磁辐射依波长（或频率、能量）顺序排列，就成为电磁波谱。物质内部能级间的跃迁产生电磁辐射，不同波长区域对应于不同类型能级（例如原子和分子的价电子能级、分子的振动、转动能级等）的跃迁。电磁波谱的各个区域如图 1-1 所示，图中还列出了相应的跃迁能级的类型。

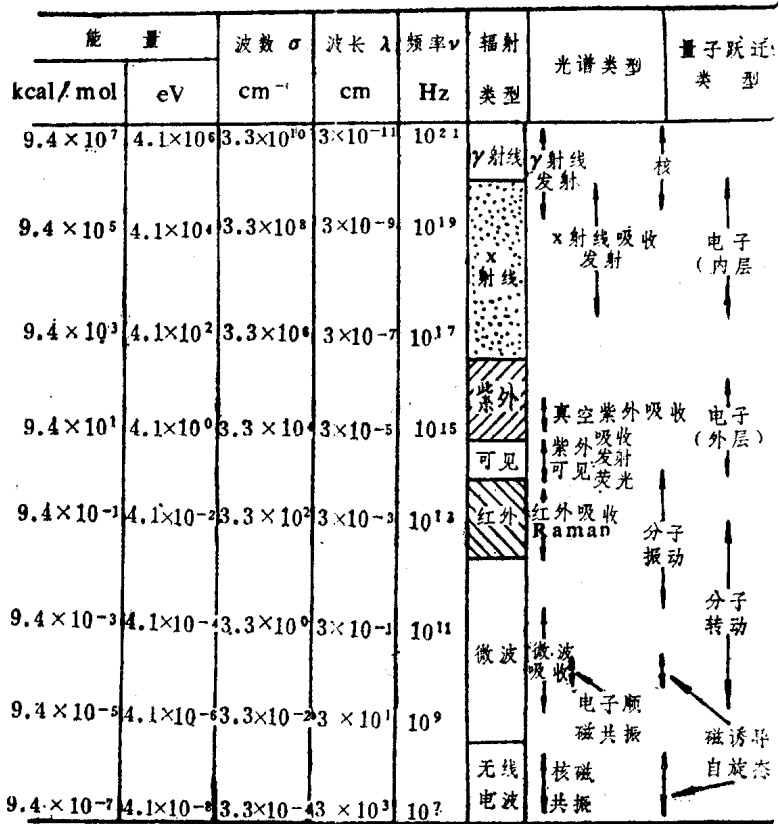


图 1-1 电磁波谱区域和相应跃迁能级

电磁波谱区域是依产生或观测辐射的方法来划分的，其界限常按照习惯确定，因此不同文献提供的波谱区域界限往往略有出入。因为光学分析的各领域是相互比较独立地发展起来的，因而表示波长的单位不太一致。

在电磁波谱中，波长较短的是 γ 射线（ $<0.01\text{nm}$ ）和X射线（ $0.01\text{—}10\text{nm}$ ），然后是紫

外光 (10—400nm)、可见光 (400—800nm) 和红外光 (0.8—500 μ m)。波长最长的是无线电波, 短波部分称为微波 (500 μ m—3cm), 长波部分称为射频 (3cm—300m)。不同区域的电磁波不仅是波长不同, 而且产生的机理也不同。根据波长的差别或能量的高低, 可将电磁波谱分为三个部分:

1. 高能辐射: 包括 γ 射线和X射线。 γ 射线的能量最高, 它来源于核能级跃迁。X射线来源于原子内层电子能级跃迁。因为随着波长减小电磁辐射的微粒性越来越明显, 所以高能辐射的微粒性比较突出。

2. 中间部分: 包括紫外光、可见光和红外光, 统称为光学光谱区。它们来源于原子和分子的价电子能级的跃迁, 以及分子振动能级的跃迁。在光学光谱区具有一些共同的实验技术, 例如用棱镜或光栅分光, 用透镜或凹面镜聚焦等。

3. 长波部分: 包括微波和射频, 有时把这一区域单称为波谱。由于微波和射频区域的频率低, 所以宜于用来研究间隔很小的能级跃迁。如用微波谱可研究分子的转动能级跃迁和电子自旋磁能级的跃迁, 用射频波谱则可以研究核自旋磁能级的跃迁。

1.1.2 辐射的产生及与物质的相互作用

为了讨论的直观和简便, 主要考虑光学光谱区的辐射, 述及的原则同样适用于其它波长区域。

一、辐射的产生

构成物质的微观粒子 (原子、分子或离子等) 具有分立的能量状态。在通常的情况下, 绝大多数粒子都处于能量最小的状态, 即基态。处于基态或低能态的粒子由于受到外界的作用, 有可能跃迁至较高能态, 这个过程称为激发。激发可以通过许多途径来实现, 但都必须吸收一定的能量, 这能量恰等于两个能态间的能量差。辐射激发是吸收电磁辐射的能量, 非辐射激发则是由这些基态或低能态粒子吸收热能、电能、化学能、生物能或电子束的动能等才实现的。

当物质粒子跃迁到较高能态后, 倾向于在很短时间内返回到基态, 有时也经过较低能态, 在此过程中, 将释放出多余的能量。如果返回过程中放出的能量以电磁辐射形式出现, 这个过程称为辐射跃迁; 如以热能等非辐射形式放出能量, 则这个过程称为无辐射跃迁。电磁辐射就是物质由激发态经辐射跃迁过程返至基态时产生的。将这些电磁辐射按其波长 (能量) 顺序记录强度, 便得到发射光谱。物质受辐射激发后, 得到的 (二次) 发射光谱, 称为荧光光谱, 这将在本节第三部分讨论。

对简单的原子来说, 发射光谱由一系列能量与两个不同电子态间能量差相对应的不连续谱线所组成。对于分子, 发射光谱就较复杂, 因为对于每一个电子能级都存在若干振动和转动状态, 所以对于每一个电子跃迁, 将观察到由大量紧靠着的谱线所组成的发射谱带, 而不是单独的一条谱线。另外, 仅当原子、离子或分子处于气态时, 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, 发射辐射的粒子间的相互作用才可忽略, 原子、离子或分子能量变化的不连续特性才能得到充分的反映。处于固体或液体状态的原子、离子或分子, 由于粒子间相互作用, 发射光谱将是连续的。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。