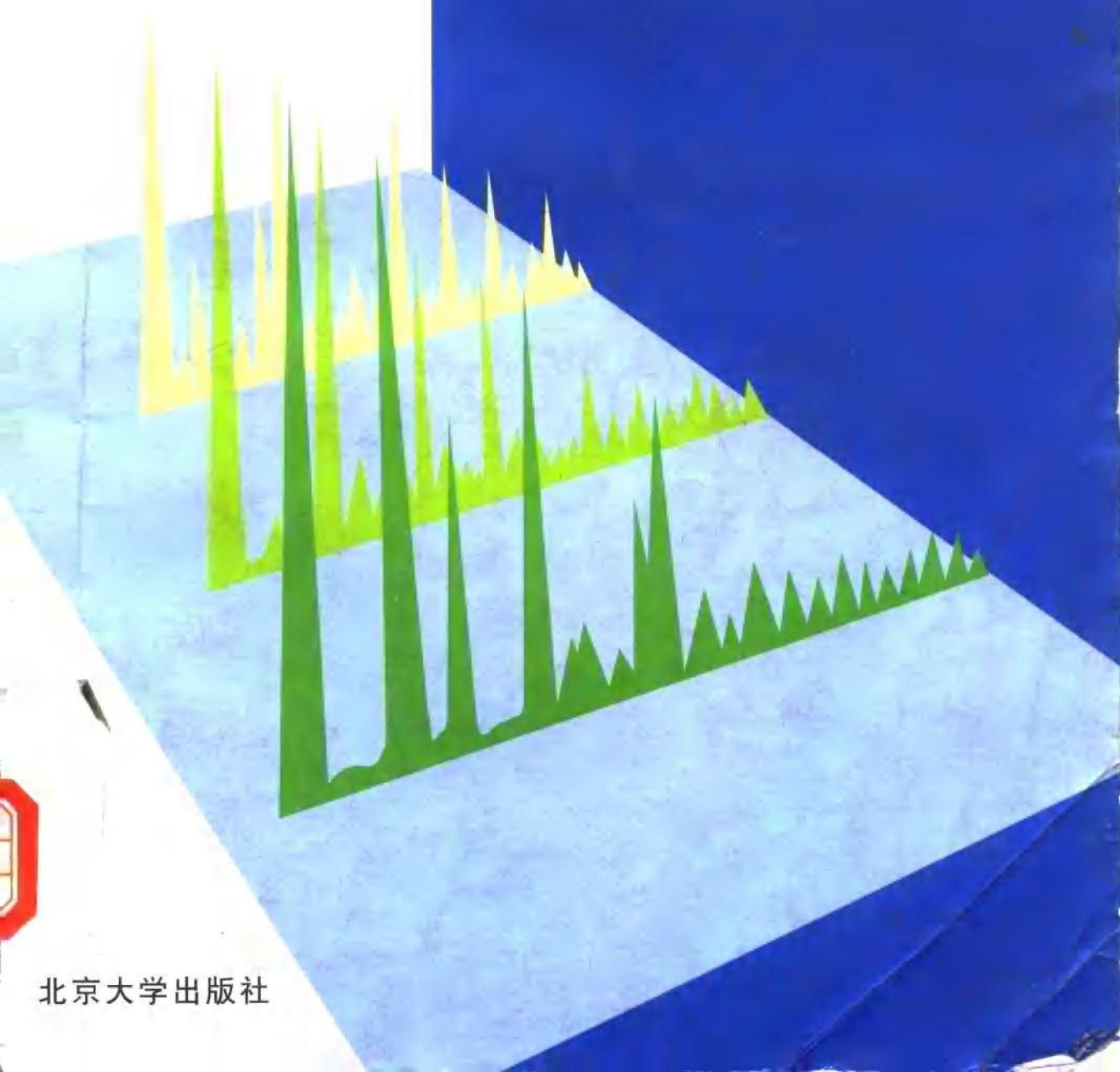


仪器分析教程

北京大学化学系 仪器分析教学组



北京大学出版社



1738260

仪器分析教程

北京大学化学系 仪器分析教学组

JY11/06/02



北京大学出版社

北京



图书在版编目(CIP)数据

仪器分析教程/北京大学化学系仪器分析教学组. 北京: 北京大学出版社, 1997.4
ISBN 7-301-03374-5

I. 仪… II. 北… III. 仪器分析-高等学校-教材 IV. 0657

书 名: 仪器分析教程

著作责任者: 北京大学化学系 仪器分析教学组

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-03374-5/O·393

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电 话: 出版部 62752015 发行部 62559712 编辑部 62752032

排 印 者: 中国科学院印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787×1092毫米 16开本 26.625印张 700千字

1997年5月第一版 1997年5月第一次印刷

定 价: 32.00元

内 容 简 介

本书是根据 1986 年国家教委修订的综合大学化学专业“仪器分析教学大纲”的要求及近年仪器分析的新发展而编写的。全书除绪论外共分 20 章,内容包括常用的光学、电化学、色谱分析及各类现代谱学分析方法;并对上述各类方法的基本原理、仪器结构、方法的特点及应用范围作了介绍。此外,还介绍了仪器分析中常用的电子学线路和计算机的应用。

本书可作为综合大学、师范院校化学专业及相关专业的教材或教学参考书,也可供有关的科技及分析工作者参考。

前 言

分析化学是测定物质组成、结构和研究一些物理、化学问题的重要手段,对科学技术和国民经济的发展都有重要的作用。20世纪40~50年代以来,由于物理学和电子学的发展,促进了分析化学中仪器分析方法的快速发展,使分析化学从以化学分析为主的经典分析化学转变为以仪器分析为主的现代分析化学。因此,从80年代初以来,“仪器分析”已成为综合大学化学专业的共同基础课。

北京大学化学系从1983年春季开始面向全系各专业开设“仪器分析”课程,先后由李瑞樑、江子伟、叶宪曾、齐大荃等人主持讲授。北京大学技术物理系方锡义、李赛君为应用化学专业主持讲授。按照1986年国家教委修订的综合大学化学专业“仪器分析教学大纲”的要求,并考虑到仪器分析近年来的发展,在多年教学工作积累的基础上编写了这本“仪器分析教程”。本教材比较全面地反映了各类仪器分析方法的现状,通过学习并配合相应的实验教学,使学生能基本掌握有关仪器分析方法的基本原理、特点及应用范围。

本书除绪论外共有20章,参与执笔编写的有江子伟(绪论、第10~14章和第19章)、叶宪曾(第1~4章和第7~8章)、齐大荃(第5~6章)、李赛君(第15~17章,其中万新民参加了这几章的部分编写工作)、张新祥(第9、18和20章)。全书最后由叶宪曾、江子伟通读定稿。

参加本书审阅工作的有清华大学的邓勃、胡鑫尧、李隆弟、秦建侯、陶家洵、朱永法和本专业的孙亦梁、李南强、陈月华等。上述同志对本书有关章节内容提出了不少宝贵的意见和修改建议。李南强同志为本书的编写和审阅做了大量的组织工作。北京大学出版社的孙德中同志对本书编写给予关注,并提出了有价值的建议;责任编辑赵学范同志对本书的手稿进行了极为细致和全面的加工,并对一些内容的修改提出了看法。此外,还得到了北京大学化学与分子工程学院有关领导和本专业全体同志的大力支持和校教材出版基金的资助。有了这些支持才使本书得以顺利出版,对此谨表谢意。

限于编者的水平,缺点与错误在所难免,恳请读者给予批评指正。

编 者

1996年5月于北京大学

目 录

绪 论

0.1	分析化学的发展和仪器分析的产生	1
0.2	仪器分析的分类	2
0.3	发展中的仪器分析	3
	参考资料	4

第 1 章 光学分析法引论 √

1.1	光学分析法及其分类	5
1.2	电磁辐射的性质	7
1.3	光谱法仪器	9
	参考资料	18
	习题	18

第 2 章 紫外-可见分光光度法 √

2.1	紫外-可见吸收光谱	20
2.2	Lambert-Beer 定律	25
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	36
	参考资料	49
	习题	49

第 3 章 红外光谱法 √

3.1	概述	53
3.2	基本原理	54
3.3	红外光谱仪	65
3.4	试样的处理和制备	68
3.5	红外光谱法的应用	69
3.6	激光 Raman 光谱法简介	74
	参考资料	81
	习题	81

第 4 章 分子发光分析法 √

4.1	分子荧光和磷光分析	84
4.2	化学发光分析	98
	参考资料	103
	习题	103

第 5 章	原子发射光谱法 ✓	
5.1	概述	104
5.2	基本原理	105
5.3	仪器	110
5.4	分析方法	119
	参考资料	124
	习题	124
第 6 章	原子吸收光谱法 ✓	
6.1	概述	126
6.2	基本原理	126
6.3	仪器	131
6.4	干扰及其消除方法	135
6.5	分析方法	138
6.6	灵敏度与检出限	141
6.7	原子荧光光谱法	143
	参考资料	147
	习题	147
第 7 章	X 射线荧光光谱法	
7.1	X 射线和 X 射线谱	149
7.2	X 射线荧光分析	155
7.3	X 射线荧光光谱仪	156
7.4	X 射线荧光分析方法及应用	161
	参考资料	163
	习题	163
第 8 章	电子能谱法	
8.1	光电子能谱法的基本原理	164
8.2	X 射线光电子能谱法	166
8.3	紫外光电子能谱法	170
8.4	Auger 电子能谱法	174
8.5	电子能谱仪	177
8.6	电子能谱法的应用	180
	参考资料	183
	习题	183
第 9 章	核磁共振波谱法	
9.1	核磁共振的基本原理	184
9.2	核磁共振波谱仪	194
9.3	核磁共振波谱法的应用	196
9.4	其他核的核磁共振波谱	199
9.5	电子自旋共振波谱法	201

参考资料	202
习题	202
第 10 章 电分析化学引论	
10.1 化学电池	206
10.2 电极电位	207
10.3 液接电位与盐桥	211
10.4 电极的极化与超电位	211
10.5 电化学分析方法的分类和特点	213
参考资料	213
习题	213
第 11 章 电位分析法与离子选择性电极	
11.1 金属基电极	215
11.2 离子选择性电极和膜电位	218
11.3 离子选择性电极的性能参数	227
11.4 直接电位法	228
11.5 电位滴定法	232
11.6 Gran 作图法	233
11.7 应用	234
参考资料	235
习题	235
第 12 章 电解和库仑分析法	
12.1 电解分析的基本原理	237
12.2 控制电位电解分析	238
12.3 恒电流电解法	240
12.4 汞阴极电解法	240
12.5 库仑分析基本原理和 Faraday 定律	240
12.6 恒电位库仑分析	241
12.7 恒电流库仑分析(库仑滴定)	242
12.8 微库仑分析法	245
参考资料	246
习题	246
第 13 章 伏安法和极谱法	
13.1 极谱图	247
13.2 极谱电流	249
13.3 直流极谱波方程	254
13.4 应用	259
13.5 极谱和伏安分析技术的发展	260
参考资料	268
习题	268

第 14 章	其他电分析方法和电分析化学的新进展	
14.1	电导分析法	270
14.2	计时分析法	275
14.3	化学修饰电极	278
14.4	超微电极	282
14.5	光谱电化学	283
14.6	卷积伏安法	285
14.7	生物电分析化学	287
	参考资料	290
	习题	290
第 15 章	色谱法引论	
15.1	概述	292
15.2	色谱流出曲线及有关术语	293
15.3	色谱法基本原理	295
15.4	分离度	304
15.5	基本色谱分离方程式	305
	参考资料	308
	习题	308
第 16 章	气相色谱法	
16.1	气相色谱仪	310
16.2	气相色谱固定相	312
16.3	气相色谱检测器	319
16.4	色谱分离操作条件的选择	326
16.5	定性分析	328
16.6	定量分析	331
16.7	毛细管气相色谱法简介	333
	参考资料	338
	习题	338
第 17 章	高效液相色谱法	
17.1	概述	340
17.2	高效液相色谱仪	341
17.3	高效液相色谱的固定相和流动相	344
17.4	高效液相色谱法的主要类型及选择	345
17.5	超临界流体色谱法简介	356
	参考资料	359
	习题	359
第 18 章	质谱法	
18.1	质谱仪	361
18.2	质谱图及其应用	373

18.3	色谱-质谱联用技术	380
18.4	质谱表面分析	383
18.5	串联质谱法	384
	参考资料	385
	习题	386
第 19 章	电路和测量技术基础	
19.1	简单电路在测量中的应用	388
19.2	运算放大器与测量	391
	参考资料	400
	习题	400
第 20 章	微型电子计算机在仪器分析中的应用简介	
20.1	微型电子计算机简介	401
20.2	微机与分析仪器	402
20.3	微机与分析数据	406
20.4	实验室自动化	411
	参考资料	413

绪 论

(Introduction)

- 0.1 分析化学的发展和仪器分析的产生
(Development of Analytical Chemistry and Formation of Instrumental Analysis)
- 0.2 仪器分析的分类
(Classification of Instrumental Analysis)
- 0.3 发展中的仪器分析
(Developing Instrumental Analysis)

人类生活在自然界里,他们总是在认识自然和改造自然中发展前进。分析化学是人们用来解剖、认识自然的重要手段之一。古代的炼金术就是依靠人类的感官和双手进行分析和判断的一个范例。在改造自然的过程中,人们要生产各种工具,要进行产品质量的检测。这些环节都离不开分析测试技术的应用。当今分析化学已经渗透到工业、农业、国防及科学技术的各个领域。

分析化学是研究物质的组成、状态和结构的科学。它包括化学分析和仪器分析两大部分。化学分析是指利用化学反应和它的计量关系来确定被测物质的组成和含量的一类分析方法。测定时需使用化学试剂、天平和一些玻璃器皿。它是分析化学的基础。仪器分析是以物质的物理和物理化学性质为基础建立起来的一种分析方法,测定时,常常需要使用比较复杂的仪器。它是分析化学的发展方向。

仪器分析是化学类专业必修的基础课程之一。通过本课程的学习,要求学生掌握常用仪器分析方法的原理和仪器的简单结构;要求学生初步具有根据分析的目的,结合学到的各种仪器分析方法的特点、应用范围,选择适宜的分析方法的能力。

0.1 分析化学的发展和仪器分析的产生

分析化学的发展经历了三次巨大的变革。16世纪天平的出现,使分析化学有了科学的内涵。20世纪初,物理化学溶液理论的发展,建立了溶液中四大反应(酸碱、配合、氧化还原和沉淀)平衡理论。分析化学引入了物理化学的概念,形成了自己的理论基础。分析化学从此由一门操作技术变成为一门科学。这是第一次。

第二次变革发生在40年代,第二次世界大战前后。由于物理学和电子技术的发展并被引入到分析化学中,出现了由经典的化学分析发展为仪器分析的新时期。在这一时期中,由于科学技术的进步,特别是一些重大的科学发现,为新的仪器分析方法的建立和发展奠定了基础。例如: Bloch F 和 Purcell E M 发明了核磁共振的测定方法,获得1952年的诺贝尔物理奖。 Heyrovsky J 发现了在滴汞电极上的浓差极化,开创了极谱分析法,获1959年的诺贝尔化学奖。 Martin A J P 和 Synge R L M 开创气相色谱分析法,获1952年诺贝尔化学奖。

仪器分析的产生为分析化学带来了革命性的变化。仪器分析与化学分析不同,具有如下特点:

(1) 灵敏度高,检出限量可降低。如样品用量由化学分析的mL、mg级降低到仪器分析的 μL 、 μg 级,甚至更低。它比较适用于微量、痕量和超痕量成分的测定。

(2) 选择性好。很多仪器分析方法可以通过选择或调整测定的条件,使共存的组分测定时,相互间不产生干扰。

(3) 操作简便,分析速度快,易于实现自动化。

(4) 相对误差较大。化学分析一般可用于常量和高含量成分的分析,准确度较高,误差小于千分之几。多数仪器分析相对误差较大,一般为5%,不适于常量和高含量成分的测定。

(5) 需要价格比较昂贵的专用仪器。

70年代末开始,以计算机应用为主要标志的信息时代的来临,给科学技术的发展带来了巨大的冲击,分析化学进入了第三次变革的时代。计算机的应用可使操作和数据处理快速、准确与简便化,出现了分析仪器的智能化。各种傅里叶变换仪器相继问世,比传统的仪器具有更多的功能和优越性,如提高灵敏度、快速扫描、便于与其他仪器联用等。计算机又促进了数理统计理论渗入分析化学,出现了化学计量学。它是利用数学和统计学的方法设计或选择最佳的测量条件,并从分析测量中获得最大程度的化学信息。

0.2 仪器分析的分类

仪器分析是通过测量表征物质的某些物理或物理化学性质的参数来确定其化学组成、含量或结构的分析方法。仪器分析的方法是很多的,而且相互比较独立,可以自成体系。常用的仪器分析方法可以分为光学分析法、电化学分析法、色谱法、质谱法和热分析法等。

(一) 光学分析法

光学分析法是基于电磁波作用于待测物质后产生辐射信号的变化而建立的分析方法。光学分析法又可以分为非光谱法与光谱法两类。

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其他性质,如反射、折射、干涉、衍射和偏振等变化建立起来的方法。这类方法有折射法、干涉法、散射浊度法、旋光法、X射线衍射法和电子衍射法等。

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。

光是一种电磁辐射波,它具有一定的能量。不同波长光的能量与分子和原子内电子不同能级的跃迁能量相对应。由此而建立了一系列重要的光学分析方法。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、拉曼光谱法、X射线荧光光谱法、核磁共振和顺磁共振波谱法等。

电子能谱是以光电子的辐射为基础建立的方法。从广义辐射概念出发也将它归属光学分析法。

(二) 电化学分析法

电化学分析法是根据物质在溶液中和电极上的电化学性质为基础建立起来的一种分析方法。测量时要将试液构成化学电池的组成部分。通过测量该电池的某些电参数,如电阻(电导)、电位、电流、电量的变化来对物质进行分析。根据测量参数的不同,可分为电导分析法、电位分析法、电解和库仑分析法以及伏安和极谱分析法等。

(三) 色谱分析法

根据混合物的各组分在互不相溶的两相(称为固定相和流动相)中吸附能力、分配系数或其他亲和作用的差异而建立的分离、测定方法。

用气体作流动相的为气相色谱,用液体作流动相的为液相色谱。

(四) 其他方法

(1) 质谱法 试样在离子源中被电离成带电的离子,在质量分析器中按离子的质荷比 m/z 的大小进行分离,记录其质谱图。根据谱线的位置(m/z 数)和谱线的相对强度来进行分析。

(2) 热分析法 热分析法是测定物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的关系而建立起来的一种方法。它有热重量法、差热分析法等。

0.3 发展中的仪器分析

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40~50年代兴起的材料科学,60~70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,为科学技术提供更准确、更灵敏、专一、快速、简便的分析方法。

生命科学研究的进展,需要对多肽、蛋白质、核酸等生物大分子进行分析,对生物药物分析,对超痕量、超微量生物活性物质,如单个细胞内神经传递物质的分析以及对生物活体进行分析。质谱在扩大质量范围、提高灵敏度、软电离技术方面的发展,使其越来越适用于生物大分子及热不稳定化合物的测定。电化学微电极技术的出现,产生了电化学探针,可用来检测动物脑神经传递物质的扩散过程,进行活体分析。高效液相色谱和毛细管电泳的发展为多肽、蛋白质及核酸等生物大分子的制备提纯和分离分析提供了可能。

材料的各种宏观物理性能(强度、硬度)、化学性能(催化、抗老化等)不仅与所含元素的种类和平均含量有关,还取决于组成该材料的各类原子的微观层次的特定排列、空间分布。表面和微区的分析当今已很重要。X射线荧光分析和电子能谱是这种分析的重要手段。

红外遥测技术在环境监测(大气污染、烟尘排放等)、流程控制、导弹、火箭飞行器尾气组分测定方面具有独特的作用,可以在白天及夜晚进行监测。在对河流质量进行周期性的监测控制中,电化学的pH计、电导仪、溶解氧及氧化还原的在线传感器起着很大的作用。

信息时代的到来,给仪器分析带来了新的发展。信息科学主要是信息的采集和处理。计算机与分析仪器的结合,出现了分析仪器的智能化,加快了数据处理的速度。它使许多以往难以完成的任务,如实验室自动化,图谱的快速检索,复杂的数学统计可轻而易举得以完成。现在傅里叶变换技术已经广泛地应用到仪器分析方法里,大大提高了测量的信噪比,使这些方法更加灵敏。信息的采集和变换主要依赖于各类传感器。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。

联用分析技术已成为当前仪器分析的重要发展方向。将几种方法结合起来,特别是分离方法(如色谱法)和检测方法(红外光谱、质谱、核磁共振波谱法)的结合,汇集了各自的优点、弥补了各自的不足,可以更好地完成试样的分析任务。

现代科学技术的发展,相邻学科之间相互渗透,使得仪器分析中新方法层出不穷,老方法不断更新。光二极管阵列检测器的商品化,使得光学分析法的光谱范围加宽、量子效率提高、

暗电流变小、噪音降低、灵敏度提高、线性范围加宽、可以同时获得多行数据,如得到波长-强度-时间的三维谱图。在痕量分析中,免疫法也得到广泛的应用,出现了各种仪器的免疫分析法。超临界技术的应用,出现了超临界流体色谱。它能在较低温度下分离热不稳定、挥发性差的大分子,又可采用灵敏的离子化检测器,弥补了气相色谱和液相色谱的不足。

仪器分析从它产生至今,一直处于不断发展的时期。新方法、新技术的不断出现,为人类认识自然、改造自然作出了贡献。

参 考 资 料

以下为仪器分析主要参考书。

- [1] Skoog D A, West D M: Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, 2 ed., 1980; 金钦汉译: 仪器分析原理, 第二版, 上海, 上海科技出版社, 1988。
- [2] Christian G D, O'Reilly J E 著; 王镇浦、王镇棣译: 仪器分析, 北京, 北京大学出版社, 1991。
- [3] 方惠群、史坚、倪君蒂: 仪器分析原理, 南京, 南京大学出版社, 1994。
- [4] 邓勃、宁永成、刘密新: 仪器分析, 北京, 清华大学出版社, 1991。
- [5] 赵藻藩、周性尧、张悟铭、赵文宽: 仪器分析, 北京, 高等教育出版社, 1990。
- [6] 高鸿主编: 分析化学前沿, 北京, 科学出版社, 1991。
- [7] 朱明华、施文赵主编: 近代分析化学, 北京, 高等教育出版社, 1991。

第 1 章 光学分析法引论

(An Introduction to Optical Analysis)

- 1.1 光学分析法及其分类
(Optical Analysis and Its Types)
- 1.2 电磁辐射的性质
(Properties of Electromagnetic Radiation)
- 1.3 光谱法仪器
(Instruments for Spectrometry)

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。

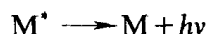
光学分析法可以分为光谱法和非光谱法两大类。光谱法是基于物质与辐射能作用时,测量由物质内部发生量子化的能级之间的跃迁而产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度进行分析的方法。光谱法可分为原子光谱和分子光谱。原子光谱是由原子外层或内层电子能级的变化产生的,它的表现形式为线光谱。属于这类分析方法的有原子发射光谱法(AES)、原子吸收光谱法(AAS),原子荧光光谱法(AFS)以及 X 射线荧光光谱法(XFS)等。分子光谱是由分子中电子能级、振动和转动能级的变化产生的,表现形式为带光谱。属于这类分析方法的有紫外-可见分光光度法(UV-Vis),红外光谱法(IR),分子荧光光谱法(MFS)和分子磷光光谱法(MPS)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、旋光法和圆二向色性法等。

本书主要介绍光谱法。如果按照电磁辐射和物质相互作用的结果,可以产生发射、吸收和联合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 190~900 nm,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

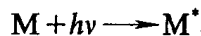
物质吸收光能后,基态分子中的一个电子被激发跃迁至第一激发单重态轨道,由第一激发单重态的最低能级,经系统间交叉跃迁至第一激发三重态,并经过振动弛豫至最低振动能级,由此激发态跃回至基态时,便发射磷光。根据磷光强度进行分析的方法称为磷光分析法。它主要用于环境分析、药物研究等方面的有机化合物的测定。

7. 化学发光分析法

由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。由于化学发光反应类型不同,发射光谱范围为 400~1400 nm。

(二) 吸收光谱

当物质所吸收的电磁辐射能与该物质的原子核、原子或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. Mössbauer 谱法

由与被测元素相同的同位素作为 γ 射线的发射源,使吸收体(样品)的原子核产生无反冲的 γ 射线共振吸收所形成的光谱。光谱波长在 γ 射线区。从 Mössbauer 谱可获得原子的氧化态和化学键、原子核周围电子云分布或邻近环境电荷分布的不对称性以及原子核处的有效磁场等信息。

2. 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。

3. 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。

4. 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。

5. 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。

6. 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 $2.9979 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) 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,可以用以下的波参数来描述。

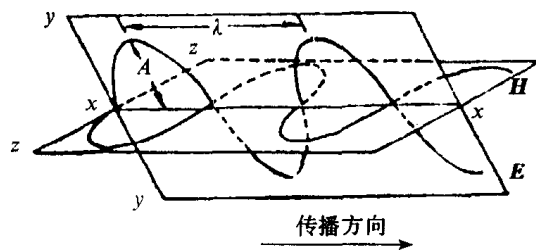


图 1.1 电磁波的电场矢量 E 和磁场矢量 H (λ —波长 A —振幅)