

普通高等教育“十一五”规划教材

# 现代 仪器分析教程

XIANDAI YIQI FENXI JIAOCHENG

杨守祥 李燕婷 王宜伦 主编  
劳秀荣 主审



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”规划教材

# 现代 仪器分析教程

XIANDAI YIQI FENXI JIAOCHENG

杨守祥 李燕婷 王宜伦 主编  
劳秀荣 主审



化学工业出版社

·北京·

定价：39.00元

ISBN 953-122-066-9

本书基本上参照综合性大学化学专业和非化学专业“仪器分析”教学大纲编写。为适应 21 世纪各高等院校仪器分析教学和学科发展的需要,本书在内容广度和深度上有所扩展。全书分为光学分析、电化学分析、分离分析及其他仪器分析法四大部分共 15 章,重点介绍现代分析仪器的基本原理、结构、实用技术等,并结合石油、化工、材料、环境、医药、卫生、食品、农林水等相关专业和领域的应用实例,在介绍原理的基础上,突出现代仪器分析应用的特点。在提升理论水平的同时,力求提高学生的现代仪器分析实践操作技能。

本书可作为综合性大学、师范院校仪器分析课程的教材,也可作为化工、环境、农林及相关专业的仪器分析课程的教材与参考书,还可作为从事仪器分析的相关科技人员和分析工作者的参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

现代仪器分析教程/杨守祥,李燕婷,王宜伦主编.

北京:化学工业出版社,2009.9

普通高等教育“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-06363-2

I. 现… II. ①杨…②李…③王… 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 (2009) 第 125780 号

---

责任编辑:尤彩霞

文字编辑:刘志茹

责任校对:顾淑云

装帧设计:刘丽华

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 17 字数 351 千字 2009 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

# 本书编写人员名单

**主 编** 杨守祥 李燕婷 王宜伦

**副主编** 毕建杰 郝艳茹 李俊良

**编写者** (以姓名笔画为序)

于素华 马 旭 王 超 王宜伦 尹传国 叶宝兴

毕建杰 任 丽 刘政波 孙印石 孙伟红 劳秀荣

李俊良 李燕婷 杨守祥 张玉玲 张昌爱 陈文捷

周 波 郝艳茹 贾继文 徐春达 董玉良

**主 审** 劳秀荣

# 前 言

21 世纪科学技术日新月异，现代仪器分析将面临着巨大的挑战和机遇。分析仪器不断吸取化学、物理、数学、生物等传统学科的最新科研成果，并与现代科学的发展相互渗透、相互促进，特别是伴随着新兴的纳米技术中的微电子学、显微光学、微工程学等微加工技术及计算机科学的发展；仪器分析新方法和新技术不断推陈出新，正在给分析化学带来巨大变革。21 世纪的仪器分析不仅是现代分析化学的主要组成部分，而且已经成为现代科学技术和经济发展的重要基础。现代仪器分析课程不仅被列为综合性大学化学专业的学生必修基础课程之一，而且也是一些非化学专业类的学生必修和选修课程。现代仪器分析课程在高等院校相关专业教学中占有相当重要的地位，而国内现代仪器分析实验和实用技术方面的著作还显得不足，特别是缺少较全面系统而实用性很强的最先进精密仪器实验与分析技术方面的教科书。为了更好地适应 21 世纪生产、教学和科研的需求，为提升仪器分析与实验课程教学水平，整合各专业的教学潜能，根据我们 30 多年来开设本课程及科研的实践和经验，与相关高等院校通力合作编写了本书。

本教材突出一个“新”字，旨在反映新仪器、新技术、新进展、新方法、新应用，鼓励学科之间相互交叉及渗透，充分体现 21 世纪仪器分析的先进性、前沿性、创见性和代表性。本教材共分 15 章，内容选择上充分考虑到环境科学、生命科学、新材料科学等非化学专业类的学生学习的特点，着重介绍分析领域常用仪器的结构原理、实验操作技术、仪器分析方法的建立及对仪器的维护等，并对农业、林业、轻工、水科学、生物、医学、运动医学、食品检验、药物分析等实际教学科研中，发展前景看好的精密仪器分析方法进行了论述，有利于学生掌握现代仪器分析技术较前沿的实验操作技能。本书还力求科学性和实用性并重，能使广大生产、教学和科研战线上的分析仪器使用者获得新知识及新技能，以推动我国仪器分析的新发展。

由于编者水平有限，书中难免有不妥之处，恳请读者批评指正。

编 者

2009 年 5 月

# 目 录

<b>第 1 章</b>	<b>绪论</b> .....	1
	1.1 21 世纪仪器分析的特点 .....	1
	1.2 21 世纪仪器分析的应用与学科发展趋势 .....	3
<b>第 2 章</b>	<b>光学分析法导论</b> .....	5
	2.1 光学分析法概述 .....	5
	2.2 光与物质的相互作用 .....	6
	2.3 各种光学分析法简介 .....	8
<b>第 3 章</b>	<b>原子发射光谱法</b> .....	10
	3.1 原子发射光谱法概述 .....	10
	3.2 原子发射光谱法的基本原理 .....	11
	3.3 原子发射光谱仪 .....	16
	3.4 原子发射光谱的应用 .....	23
	3.5 电感耦合等离子体发射光谱仪 .....	25
	3.6 原子荧光分析法 .....	30
	3.7 原子发射光谱法的应用 .....	32
	3.8 原子发射光谱法的应用实例 .....	33
<b>第 4 章</b>	<b>质谱分析法</b> .....	35
	4.1 质谱分析法概述 .....	35
	4.2 质谱分析法的基本原理 .....	37
	4.3 分子质谱仪 .....	38
	4.4 分子质谱法的应用 .....	50
	4.5 分子质谱法应用实例 .....	53
	4.6 电感耦合等离子体-质谱法的应用 .....	57
<b>第 5 章</b>	<b>X 射线光谱法</b> .....	62
	5.1 X 射线光谱法的基本原理 .....	62
	5.2 X 射线荧光法 .....	65
	5.3 X 射线吸收法 .....	73
	5.4 X 射线衍射法 .....	73
	5.5 X 射线光谱法在珠宝玉石的鉴定及结构分析中的应用实例 .....	75
<b>第 6 章</b>	<b>原子吸收光谱法</b> .....	79
	6.1 原子吸收光谱法概述 .....	79

6.2	原子吸收光谱法的基本原理	79
6.3	原子吸收光谱仪	82
6.4	原子吸收分析的应用	88
6.5	原子吸收光谱法应用实例	93
<b>第7章</b>	<b>紫外-可见吸收光谱法</b>	<b>98</b>
7.1	紫外-可见吸收光谱法概述	98
7.2	紫外-可见吸收光谱法的基本原理	99
7.3	紫外-可见分光光度计	102
7.4	紫外-可见吸收光谱法的应用	106
7.5	紫外-可见吸收光谱法的应用实例	109
<b>第8章</b>	<b>红外吸收光谱法</b>	<b>113</b>
8.1	红外吸收光谱法概述	113
8.2	红外吸收光谱法的基本原理	114
8.3	红外吸收光谱仪	119
8.4	红外吸收光谱法的应用	122
8.5	红外吸收光谱法的应用实例	124
8.6	红外光谱仪器的安装要求和保养维护	128
<b>第9章</b>	<b>分子发光分析法</b>	<b>130</b>
9.1	分子发光分析法概述	130
9.2	分子荧光分析法的基本原理	130
9.3	分子荧光光谱仪及其应用	135
9.4	分子磷光分析法及其应用	137
9.5	化学发光分析法及其应用	139
9.6	分子发光分析法应用实例	142
<b>第10章</b>	<b>核磁共振波谱法</b>	<b>144</b>
10.1	核磁共振波谱法概述	144
10.2	核磁共振波谱法的基本原理	144
10.3	核磁共振波谱仪	145
10.4	核磁共振波谱的应用	147
10.5	核磁共振谱的应用实例	150
<b>第11章</b>	<b>分离分析法导论</b>	<b>159</b>
11.1	色谱分析法及其基本概念	159
11.2	色谱分析的基本理论	165
11.3	色谱定性与定量分析	173
<b>第12章</b>	<b>气相色谱法</b>	<b>178</b>
12.1	气相色谱概述	178
12.2	气相色谱仪	179
12.3	气相色谱柱	181

12.4	气相色谱检测器	187
12.5	毛细管柱气相色谱法	191
12.6	气相色谱法的应用	193
12.7	气相色谱仪的安装要求和保养维护	202
<b>第 13 章</b>	<b>高效液相色谱法</b>	<b>204</b>
13.1	高效液相色谱法概述	204
13.2	高效液相色谱仪	209
13.3	高效液相色谱法的应用	213
<b>第 14 章</b>	<b>电化学分析导论</b>	<b>219</b>
14.1	电化学分析法的基础理论	219
14.2	电导分析法及其应用	223
14.3	电位分析法	225
14.4	伏安法和极谱法	235
14.5	极谱分析应用实例	241
<b>第 15 章</b>	<b>其他仪器分析技术</b>	<b>245</b>
15.1	流动注射分析	245
15.2	拉曼光谱法	250
15.3	热分析	254
15.4	计算机在 21 世纪仪器分析中的应用	259
<b>参考文献</b>		<b>264</b>



# 第1章 绪论

## 1.1 21世纪仪器分析的特点

近代化学分析起源于17世纪，现在也称为经典分析或湿化学分析。通过采用沉淀、萃取或蒸馏等分离出待测物后，再进行定性和定量测定。定性分析一般是将分离后的待测成分用试剂处理后通过颜色、沸点、熔点或在某些试剂中的溶解度、气味以及一些光学性质的差异来识别它们；而定量分析则是通过测定生成某些特定物质的质量或用滴定的方法根据反应试剂的消耗量来测量待测成分的量。化学分析是利用化学反应及其与化学计量关系进行分析物质组分含量的一类分析方法。但这些方法多数用于测定样品中含量大于1%的常量组分效果较好，而对于含量较低的一些微量组分则无法准确快速地测出。

在19世纪后期随着科学技术的高速发展，对分析速度和灵敏度的要求越来越高，使得运用新方法和新技术的仪器分析方法开始不断涌现。仪器分析是以物质的物理性质或物理化学性质及其在分析过程中所产生分析信号与物质的内在关系为基础，并借助于比较复杂或特殊的现代仪器设备，对待测物质进行定性、定量及结构分析和动态分析的一类分析方法。通过使用仪器测定待测物质的一些物理和化学等特性来获得物质的组成、含量、结构以及相关信息，如电导、电位、对光的吸收或发射、物质的质量电荷比、产生的荧光等，以解决在化学、生物化学中的分析问题。一些高效的仪器分离技术，如色谱和电泳也开始取代传统的蒸馏、萃取和沉淀，对复杂的混合物分离后，直接进行定性和定量分析。这些新的分离和测定方法，集合起来组成了仪器分析方法。它与传统的经典分析相比，具有快速、准确、灵敏、自动化程度高等特点。仪器分析的应用范围比化学分析广泛，并已成为分析化学的重要组成部分。

分析化学的发展和应用水平是衡量国家科学技术水平的重要标志。分析化学是科学技术的眼睛，也是工农业生产的眼睛。现代科学领域的“四大理论”，即天体、地球、生命以及人类起源与演化和人类社会面临的资源、能源、人口以及环境诸问题，都与分析化学密切相关。今后随着科学的不断进步，新材料新技术的不断应用，对仪器分析的要求也会越来越苛刻，分析仪器的应用也就愈来愈广泛。由此看来，21世纪的仪器分析必将向微量和痕量分析的方向发展，多种仪器分析方法的相互组合联用，必将越来越普遍。仪器分析也将从以教学、科研、应用为主，逐步发展为研究、生产、生活、医疗卫生等全方位多功能联用，并为全社会服务。

分析化学到目前为止主要经历了三次大的发展阶段：一是 17 世纪到 20 世纪初期，以四大平衡为基础的经典化学分析阶段；二是 19 世纪后期至 20 世纪 90 年代，以仪器分析为主的现代分析化学阶段，三是自 20 世纪末开始逐步进入以化学信息学科为特征的新阶段。

仪器分析虽然不是一门独立的学科，但这些仪器分析方法在科学研究与生产实践中极其重要，它们已广泛应用于石油化工、农业、林业、轻工、水科学、生物、医学、运动医学、质检等各个领域，用于研究和解决各种理论和实际问题，所以称为“化学分析中的仪器方法”更为确切。

随着科学研究步入生物工程时代，人类开始从分子水平上研究和解决与生命科学有关的问题，而这些问题研究必将依赖于现代化的仪器分析手段。事实上，从仪器分析的发展进程来看，在学科间相互渗透、通过新的仪器分析方法的建立，为科学研究打下了良好的基础。在建立这些新的仪器分析方法的同时，一些科学家因此获得了诺贝尔的物理奖、化学奖或生理医学奖（见表 1-1），从他们在不同时期的发现就可以看出分析仪器及仪器分析技术的大致发展进程。

表 1-1 获诺贝尔奖的仪器分析项目

获奖人	项目内容	获奖年份
Roentgen W. C. (德)	发现 X 射线(物理学奖)	1901
Michelson A. A. (美)	制造光学精密仪器及对天体所做的光谱研究(物理学奖)	1907
Bragg W. H. (英)	应用 X 射线研究晶体结构(物理学奖)	1915
Aston F. W. (英)	用质谱法发现同位素并用于定量分析(化学奖)	1922
Pregl F. (奥地利)	发明有机物质的微量分析法(化学奖)	1923
Sieghahn M. (瑞典)	在 X 射线仪器方面的发现及研究(物理学奖)	1924
Raman C. V. (印度)	发现 Raman(拉曼)效应(物理学奖)	1931
Rabi I. I. (美)	用共振的方法记录了原子核的共振(物理学奖)	1944
Tiselius A. W. K. (瑞典)	采用电泳及吸附分离人血清中的蛋白质组分(化学奖)	1948
Bloch F. (美)	发明核磁共振的精细测定方法(物理学奖)	1952
Purcell E. N. (美)		
Martin A. J. P. (英)	开创气相分配色谱分析法(化学奖)	1952
Synge R. L. M. (英)		
Heyrovsky J. (捷克)	开创极谱分析法(化学奖)	1959
Yalow R. (美)	开创放射免疫分析法(生理医学奖)	1977
Siegbahn K. M. (瑞典)	发展高分辨率电子能谱学、仪器并用于化学分析(物理学奖)	1981
Binnig G. (德)	发明隧道扫描显微镜(物理学奖)	1986
Rohrer H. (瑞士)		
Ernst R. R. (瑞士)	对高分辨核磁共振分析的发展(化学奖)	1991
Wüthrich K. (瑞士)		
Fenn J. B. (美)	核磁共振、质谱生物大分子分析研究领域的重大突破(化学奖)	2002
Tanaka K. (日本)		
Lauterbur P. C. (美)	核磁共振成像(生理学和医学奖)	2003
Mansfield P. (英)		

随着现代科学技术的发展,各学科相互渗透、相互促进、相互结合,一些新兴领域的不断开拓,使仪器分析的适用领域也越来越广泛,反过来促进了仪器分析的快速发展;与环境科学、生命科学、新材料科学等有关的仪器分析法已经成为分析科学中最为热门的课题,各种分析方法的相互融合使仪器分析逐步趋向于灵敏、快速、准确、简便和高度自动化。

21 世纪随着计算机技术的发展,计算机与各学科的结合将更加日趋紧密,计算机与仪器分析相结合后,一些传统方法的不断革新和新方法的不断涌现,带来了仪器分析的突破性发展,使其迎来了化学信息时代,并进入了快速发展时期。如在传统的电化学分析方面,新材料和新技术的发展带来了传感器革命性的突破,各种生物传感器、微电极、纳米电分析化学的应用,使电化学分析技术进入了分子水平的新时代,实现了从宏观以破坏样品的测定为主,进入到以微观区域的原位测定、无损检测和活体检测的时代,更好地适应了生命科学等对分析测试的需求。

电感耦合等离子体发射光谱仪和等离子体质谱仪的应用,可同时对多元素进行测定。该方法不仅灵敏度高、干扰少,测定的线性范围也有了大幅度的提高,可达4~6个数量级。而二极管阵列检测器的应用,也使色谱分析的多种有机成分的快速测定成为了现实,可在1s内提供1800种有机成分的气体、液体或蒸气的分析结果,大大提高了分析效率。今后将广泛应用于生命科学、医药、食品、化工等生产或科研中。

分离分析的仪器分析技术也得到了快速发展,色谱与质谱的联用技术,使混合有机物的快速分离定性测定得以实现,而毛细管电泳和毛细管电色谱的应用,使快速检测氨基酸、核酸、多肽及蛋白质等的离子型或中性生物大分子,甚至病毒等成为现实,必将在生物分析和生命科学领域拥有十分广阔的应用前景。

质谱检测器的使用,使有机物的定性、定量、测定相对分子量、给出分子式、提供分子结构及官能团的信息等变得更加简便,应用领域也越来越广泛,在医药、有机合成及生命科学的研究中将发挥重要作用。

利用计算机技术,仪器分析的自动化水平将会大幅度地提高,如利用计算机控制的流动注射分析仪,可以实现无人操作的“自动分析”。由计算机控制的其他各种自动进样系统,也在原子吸收、液相色谱等仪器上使用,大大降低了分析操作人员的劳动强度,提高了分析效率。同时,仪器分析的准确度、灵敏度、选择性也有显著提高,检出限降低,分析速度加快;如傅里叶变换红外光谱仪与普通的色散型红外光谱仪相比,测定一个样品的扫描时间由扫描式红外光谱仪的10min,降低到用傅里叶变换红外吸收光谱仪的1s或更短,分析效率提高了600倍。同时利用计算机进行数据处理,建立仪器分析工作站,还大大提高了数据的处理效率,如色谱分析中的定量测定计量部分,由传统的手工测量,处理一张色谱图需要10min乃

至 30min 以上，现在已经提高到用计算机软件处理的 1~2min，同时还可降低数据录入方面的错误；通过计算机与网络技术结合后，可更好地共享仪器分析的相关数据等，实现家庭办公。

21 世纪是生命科学和信息科学的世纪，建立可持续发展的世纪，对于仪器分析科学学科也是一次自身发展的新机遇。因此可以预见，随着计算机技术的飞速发展，在 21 世纪新型分析仪器会不断推出，各类分析仪器工作站的功能也将趋于更加完善，作用也更大，一些自动化程度更高的智能型分析仪器也将不断更新，并逐步取代现有的分析仪器。仪器分析技术和现代化的仪器分析必将得到更快速的发展。

# 第2章 光学分析法导论

## 2.1 光学分析法概述

光学分析 (optical analysis) 法是基于电磁辐射与待测物质相互作用后产生的辐射信号或发生的变化来测定物质的性质、含量和结构的分析方法。由于具有灵敏度高、选择性好、用途广泛等优点,是仪器分析的重要分支,在分析领域中发挥着重要作用。

### 2.1.1 光学分析法分类

光学分析法有许多不同的分类方法,如按能源不同,可分为红外、紫外、X射线及化学发光等光谱法;按被测物质不同,可分为原子光谱、分子光谱;按产生的被测信号的辐射能的基本性质,又可分为吸收、发射、散射、折射、反射、干涉、衍射、偏振等。

通常情况下可将光学分析法分为非光谱分析法和光谱分析法两大类。

(1) 非光谱分析法 指那些不以光的波长为分析依据,仅通过测量光的折射、反射、干涉、衍射、偏振等某些基本性质的变化为分析依据的方法。非光谱分析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,如辐射的散射、折射、衍射、旋转等,其常用分析方法有折射法、光散射法、旋光法、圆二色性法和浊度法等(见图 2-1)。

(2) 光谱分析法 指基于光与物质相互作用时,测量由于物质内部发生量子化的能级之间的跃迁,而产生的发射或吸收光谱的波长和强度来进行定性、定量分析的一种方法。

根据作用的对象不同,又将光谱分析法分为分子光谱分析法和原子光谱分析法;根据作用能量范围(光谱区)不同又可分为各种光谱分析法。

分子光谱分析法是基于分子中电子振动能级和转动能级的变化产生的,表现为带状光谱。分析方法有红外吸收光谱法、紫外-可见吸收光谱法、分子荧光光谱法和分子磷光光谱法等。

原子光谱分析法是由原子外层或内层电子能级的变化产生的,表现为线状光谱。属于这类分析方法的有原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、X射线光谱法以及核磁共振波谱法等。

光学分析法的一般分类方法如图 2-1 所示。

### 2.1.2 光学分析方法的主要过程

任何光学分析方法均包含有四个主要过程:

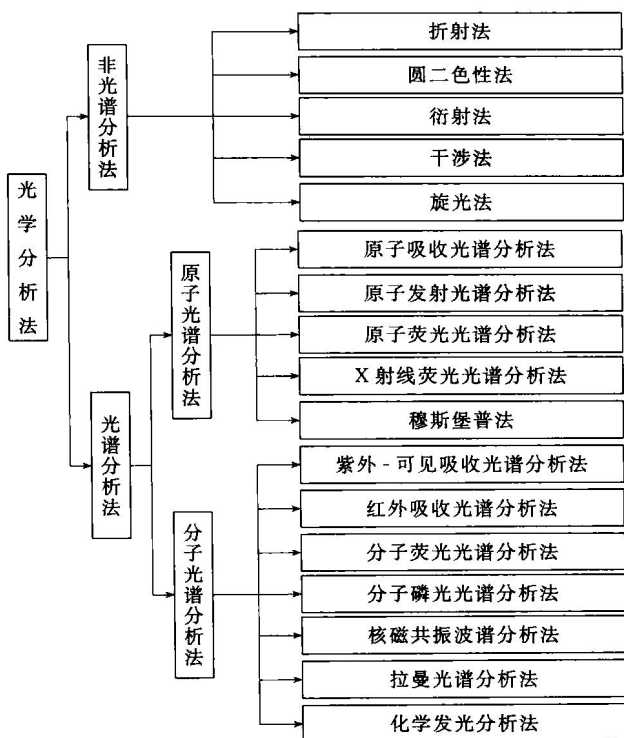


图 2-1 光学分析法的一般分类方法

①能源提供能量；②能量与被测物质相互作用；③产生被检测的信号；④检测信号转换处理后产生数据或光谱图，对数据图谱进行解读，确定分析物的结构和组成。

近 30 年来，随着新技术、新材料、新器件的不断涌现，使光学分析仪器的性能指标以及自动化与智能化程度不断提高，不同分析方法的联用技术不断扩展，同时也使光学分析法在定性、定量和化学结构等研究领域发挥着更重要的作用。

## 2.2 光与物质的相互作用

光是一种电磁波，它是在空间传播的变化的电磁场，实际上是一种横波。当电磁波穿过物质时，它可以与带有电荷和磁矩的物质相互作用，并产生能量交换。光谱分析就是建立在这种能量交换基础之上的。

物质与光接触时，就会产生相互作用，作用的性质因光的波长（能量）及物质的性质而异。光与物质的相互作用包括五种方式，即吸收、发射、透射、散射和折射等。

### 2.2.1 光的吸收

当光与物质接触时，某些频率的光（与某一种运动状态的频率一致时）被选择

性吸收，使其强度减弱的现象称为光的吸收。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。这样物质的运动状态通过吸收光能，从低能运动状态跃迁到高能运动状态。能量最低的运动状态为基态，高于基态的各种运动状态为激发态。从基态跃迁到激发态的过程称为激发。处于激发态的物质称为受激物质。

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）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。

### 2.2.2 光的发射

当受激物质（受光能、电能、热能或其他外界能量所激发的物质）从高能态回到低能态时，往往以光辐射的形式释放出多余的能量，这种现象称为发射。发射的光按波长排列起来，称为发射光谱。发射光谱按其发生的本质又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又可分为不连续光谱（线光谱）、连续光谱和带光谱。

### 2.2.3 光的透射

光通过透明介质时，如果只是引起了微粒的价电子相对于原子核的振动，它的能量只是瞬间（ $10^{-14} \sim 10^{-15}$  s）被微粒所保留，当物质回到其原来的状态时，又毫无保留地将光能重新按原方向发射出来，在该过程中没有净能量变化，光的频率也就没有变化，只是光的传播速度减慢了，这种现象称为光的透射。

### 2.2.4 光的散射

光通过不均匀介质时，如果一部分光沿着其他方向传播，这种现象称为光的散射。根据散射的起因，可分为丁达尔（Tyndall）散射、瑞利（Rayleigh）散射和拉曼（Raman）散射（包括斯托克斯散射和反斯托克斯散射）。当被照射试样粒子的直径等于或大于入射光的波长时，产生丁达尔散射，其散射波长与入射波长一样。当被照射试样粒子的直径小于入射光的波长时，发生分子散射；光子与分子无能量交换，仅改变光子传播方向的弹性碰撞导致的散射为瑞利散射；光子与分子发生非弹性碰撞，引起光子能量改变的散射称为拉曼散射，其中波长变长的散射谱线为斯托克斯（Stokes）散射，波长变短的散射谱线为反斯托克斯散射。根据入射光与散射光的能量差可得到分子的振动能级信息。

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。

### 2.2.5 光的折射

当光从一种透明介质进入另一种透明介质时，光束的前进方向发生改变的现象称为光的折射。光的折射是由于光在不同介质中的传播速度不同引起的。物质对光的折射率随着光频率（或波长）的变化而改变，这种现象称为“色散”。利用色散现象可将不同波长的混合光分散开来，成为许多波长范围较窄的“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。

### 2.3.1 光谱法

光谱分析方法涉及不同能级之间的跃迁，即吸收辐射的跃迁和发射辐射的跃迁，由此建立了基于外层电子能级跃迁的光谱法、基于转动及振动能级跃迁的光谱法、基于内层电子能级跃迁的光谱法、基于原子核能级跃迁的光谱法以及拉曼散射光谱法。

#### 2.3.1.1 基于原子、分子外层电子能级跃迁的光谱法

对于原子而言，其外层电子能级和电子跃迁相对简单，只存在不同的电子能级，因此其外层电子的跃迁仅仅在不同电子能级之间进行，光谱为线光谱。对于分子而言，其外层电子能级和电子跃迁相对复杂，不仅存在不同的电子能级，而且还存在不同的振动和转动能级，因此分子外层电子在两个电子能级之间的跃迁，包含有在这两个能级的不同转动能级和不同振动能级间的跃迁，宏观上光谱为带光谱。

(1) 原子发射光谱分析法 以火焰、电弧、等离子炬焰等作为光源，使气态原子的外层电子受激发，发射出特征光谱，根据特征光谱中谱线位置和强度进行定性和定量分析的方法。原子发射光谱法可以对周期表中约 70 多种元素进行定性和定量分析，是多元素同时测定的有效方法。

(2) 原子吸收光谱分析法 利用特殊光源发射出待测元素的共振线，并将溶液中的离子转变成气态原子后，测定气态原子对共振线吸收的变化进行定量分析的方法。原子吸收光谱法可以定量测定元素周期表中约 60 多种金属元素，是应用广泛的低含量元素的定量测定方法。

(3) 原子荧光光谱分析法 气态原子吸收特征波长的辐射能后，外层电子从基态或低能级跃迁到高能级，在  $10^{-8}$  s 后跃迁回到基态或低能级时，发射出与吸收波长相同或不同的荧光辐射，在与光源成  $90^\circ$  的方向上，测定荧光强度进行定量分析的方法。

(4) 紫外-可见吸收光谱分析法 利用溶液中分子吸收紫外光和可见光产生跃迁所记录到的吸收光谱图，进行化合物结构的分析，根据最大吸收波长光的强度随溶液浓度变化的线性关系进行定量分析的方法。

(5) 分子荧光光谱分析法 某些物质被紫外线照射激发后，在回到基态的过程中，发射出比原激发光波长更长的荧光，通过测量荧光强度进行定量分析的方法。

(6) 分子磷光光谱分析法 处于第一最低单重激发态 ( $S_1$ ) 的分子以无辐射弛豫方式进入第一、三重激发态 ( $T_1$ )，再跃迁返回基态并发出磷光，测定磷光的强度进行定量分析的方法。

(7) 化学发光分析法 利用化学反应提供能量，使待测分子激发，返回基态时发出一定波长的光，依据其强度与待测物浓度之间的线性关系进行定量分析的方法。



### 2.3.1.2 基于分子转动、振动能级跃迁的光谱法

基于分子转动、振动能级跃迁的光谱法即红外吸收光谱法。红外吸收光谱法的波段在近红外光区和微波光区之间,即  $0.76 \sim 1000 \mu\text{m}$  之间,为复杂的带状光谱。利用分子中基团吸收红外光产生的振动-转动吸收光谱进行化合物结构分析的方法。

### 2.3.1.3 基于原子内层电子能级跃迁的光谱法

与原子内层电子能级跃迁相关的光谱法为 X 射线光谱分析法,它是基于高能电子的减速运动或原子内层电子跃迁所产生的短波电磁辐射所建立的分析方法,包括 X 射线荧光法、X 射线吸收法和 X 射线衍射法。

### 2.3.1.4 基于原子核能级跃迁的光谱法

基于原子核能级跃迁的光谱法为核磁共振波谱法。在外磁场的作用下,电子的自旋磁矩与外磁场相互作用而裂分为磁量子数不同的磁能级,吸收微波辐射能后产生能级跃迁,根据其吸收光谱进行物质结构分析的方法。

### 2.3.1.5 基于拉曼散射的光谱法

拉曼散射是光子与物质分子发生非弹性碰撞时不仅改变了运动方向,而且还有能量交换,因此散射光的能量发生变化。由于散射光的频率和入射光的频率不同而产生拉曼位移,拉曼位移的大小与分子的振动和转动能级有关。利用拉曼位移研究物质结构的方法称为拉曼光谱法。

## 2.3.2 非光谱法

非光谱法是基于光与物质相互作用时,测量某些光的性质,如折射、散射、干涉、衍射和偏振等的变化的分析方法。非光谱法不涉及物质内部能级的跃迁,其分析方法有折射法、干涉法、衍射法、旋光法和圆二色性法等。

(1) 折射法 基于测量物质折射率的方法称为折射法。此法可用于纯化合物的定性及纯度的测定,并可用作二元混合物的定量分析,还可得到物质的基本性质和结构的某些信息。

(2) 旋光法 溶液的旋光性与分子非对称结构有密切关系,因此旋光法可作为鉴定物质化学结构的一种手段。它对于研究某些天然产物及络合物的立体化学问题有特殊的效果,并可用于物质纯度的鉴定。

圆二色性法也是旋光法中的一种,其原理可参阅相关资料信息。

(3) 衍射法 基于光的衍射现象而建立的方法,有 X 射线衍射法和电子衍射法(透射电子显微镜)等。