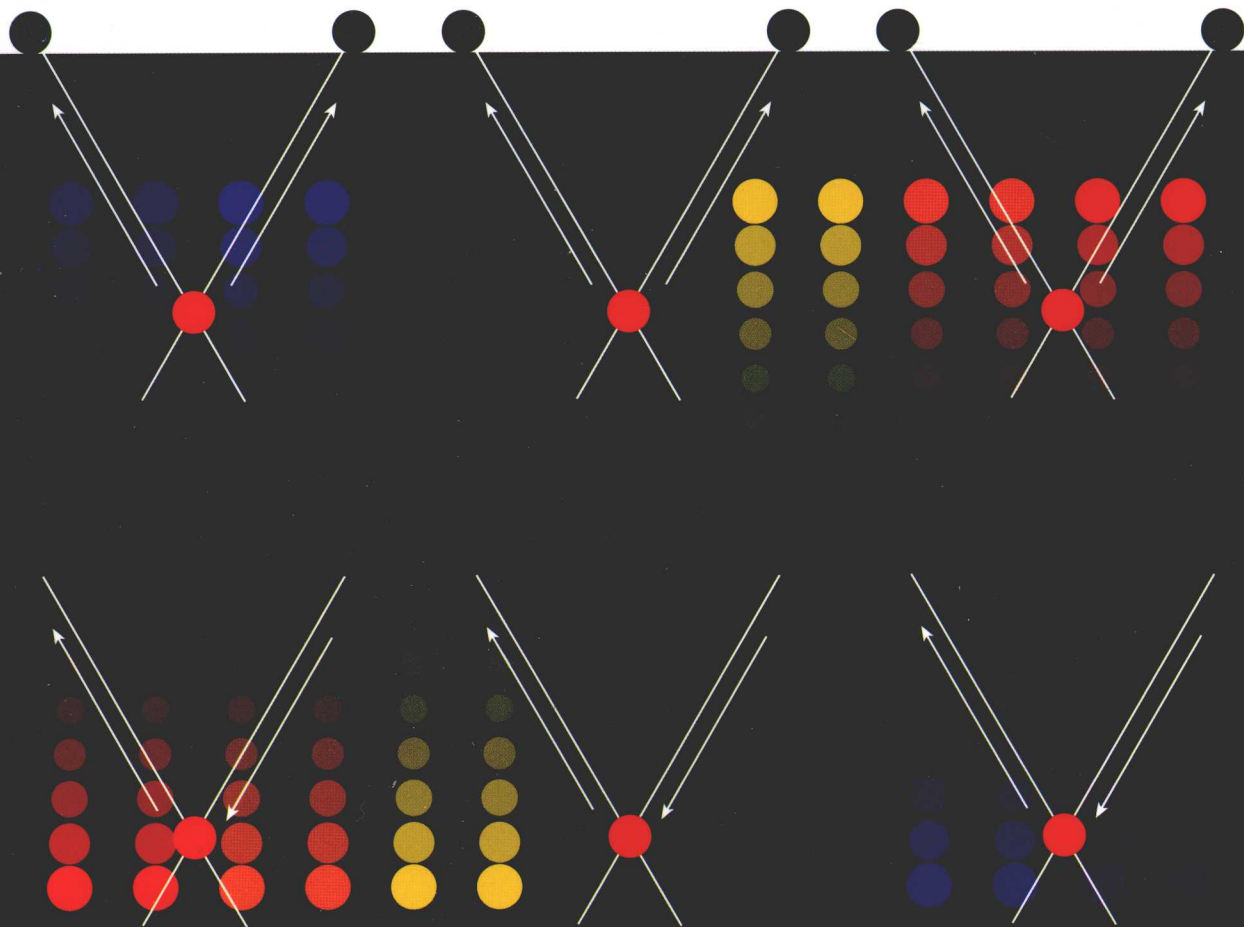


XIANDAI YIQI FENXI

现代仪器分析

刘晓星 编著



大连海事大学出版社

现代仪器分析

刘晓星 编著



大连海事大学出版社

© 刘晓星 2009

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析 / 刘晓星编著. —大连: 大连海事大学出版社, 2009. 10
ISBN 978-7-5632-2375-6

I. ①现… II. ①刘… III. ①仪器分析—高等学校—教材 IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 187773 号

大连海事大学出版社出版

地址:大连市凌海路1号 邮编:116026 电话:0411-84728394 传真:0411-84727996

<http://www.dmupress.com> E-mail: cbs@dmupress.com

大连日升印刷厂印装 大连海事大学出版社发行

2009年10月第1版 2009年10月第1次印刷

幅面尺寸:185 mm × 260 mm 印张:8.5

字数:211千 印数:1~500册

责任编辑:史洪源 版式设计:海韵

封面设计:王艳 责任校对:高炯

ISBN 978-7-5632-2375-6 定价:15.00元

前 言

仪器分析原本是分析化学的一个组成部分,但随着近几十年科技水平的飞速发展,分析化学的体系已经发生了变化。从化学物质的成分、含量到结构分析,从总体到表面、微区分析,从总量到形态分析,都涉及非常多的仪器分析方法。因而,仪器分析正在成为分析化学的主体,并在实际应用中发挥着重要的作用,例如仪器分析所提供的环境中化学物质的信息为评价环境质量、防治污染,制定环保政策等提供了科学依据。随着相邻学科之间的交叉,仪器分析的新方法、新技术会不断出现,它是现代科学研究中不可缺少的分析手段,已成为综合性大学化学、环境、生物等专业的基础课程。

本教材主要由光学分析法、电化学分析法、分离分析法部分组成。光学分析法包括紫外—可见吸收光谱法、分子发光法、原子光谱法、红外吸收光谱法;电化学分析法包括电位法、电重量法、库仑法、伏安法;分离分析法包括气相色谱法、液相色谱法,其中在液相色谱法的章节中汇集了离子色谱法、高效毛细管电泳法。另外,还介绍了核磁共振波谱法和质谱分析法。

本教材结合本科教学重点突出仪器分析方法的原理和应用,尽量体现新的仪器和新的分析方法。

本教材在编写过程中,参考了一些国内外的优秀教材,引用了某些数据和图表,在此向有关作者表示由衷的谢意。

限于编者的水平与经验,书中难免存在缺点或错误,恳请各位专家与读者提出批评与指正。

编 者

2009年8月

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 仪器分析发展与分类	(1)
1.3 分析仪器的性能指标	(3)
1.4 工作曲线与回归分析	(4)
习题	(5)
第2章 光学分析法导论	(6)
2.1 光的基本性质	(6)
2.2 电磁波谱	(7)
2.3 光学分析法	(7)
2.4 光学分析法的分类	(8)
2.5 光谱种类	(9)
习题	(9)
第3章 紫外—可见吸收光谱法	(10)
3.1 紫外—可见吸收光谱的产生	(10)
3.2 光吸收定律	(15)
3.3 紫外—可见分光光度计	(16)
3.4 分光光度测定方法	(19)
3.5 紫外—可见分光光度法的应用	(20)
习题	(21)
第4章 红外吸收光谱法	(22)
4.1 红外吸收的基本原理	(22)
4.2 红外光谱仪	(26)
4.3 试样的制备	(29)
4.4 红外光谱与分子结构的关系	(30)
4.5 红外光谱的应用	(32)
习题	(35)
第5章 分子发光分析法	(36)
5.1 荧光与磷光的产生	(36)
5.2 荧光光谱的特征	(37)
5.3 影响荧光强度的环境因素	(38)
5.4 荧光定量关系式	(39)
5.5 荧光和磷光分析仪器	(39)
5.6 荧光和磷光分析的应用	(40)
5.7 化学发光简介	(40)
习题	(41)
第6章 原子光谱分析法	(42)
6.1 原子发射光谱分析法	(42)

6.2	原子吸收光谱分析法	(47)
6.3	原子荧光光谱分析法	(55)
	习题	(57)
第7章	核磁共振波谱法	(58)
7.1	核磁共振原理	(58)
7.2	核磁共振波谱仪	(60)
7.3	核磁共振参数	(61)
7.4	$^1\text{H-NMR}$ 波谱与有机化合物结构的关系	(63)
7.5	$^{13}\text{C-NMR}$ 波谱与有机化合物结构的关系	(65)
7.6	核磁共振的应用	(67)
	习题	(69)
第8章	电化学分析法	(70)
8.1	电位分析法	(70)
8.2	电重量分析法	(72)
8.3	库仑分析法	(73)
8.4	伏安分析法	(75)
	习题	(79)
第9章	气相色谱分析法	(80)
9.1	气相色谱的基本理论	(80)
9.2	气相色谱仪	(84)
9.3	分离条件的选择	(90)
9.4	定性与定量分析	(92)
9.5	气相色谱分析在环境监测中的应用	(96)
9.6	气相色谱进展	(96)
	习题	(97)
第10章	高效液相色谱分析法	(98)
10.1	高效液相色谱的基本理论	(98)
10.2	高效液相色谱的类型	(99)
10.3	高效液相色谱仪	(101)
10.4	高效液相色谱固定相	(103)
10.5	高效液相色谱流动相	(104)
10.6	高效液相色谱的应用及发展	(105)
10.7	离子色谱分析法	(107)
10.8	毛细管电泳分析法	(108)
	习题	(112)
第11章	质谱分析法	(113)
11.1	有机质谱仪	(113)
11.2	质谱的解析	(123)
11.3	质谱技术的应用	(127)
	习题	(128)
	参考文献	(129)

第1章 绪论

1.1 概述

环境污染、人口激增、能源短缺是现代社会的三大世界性问题。由于现代的环境问题都直接或间接地与化学物质有关,因此研究其中的化学问题,特别是环境中化学物质的来源、性质、存在形式及其含量就显得尤为重要。

仪器分析类属于分析化学。一般来说,仪器分析是指采用比较复杂或特殊的仪器设备,通过测量物质的某些物理或物理化学性质的参数及其变化来获取物质的化学组成、成分含量及化学结构等信息的一类方法,这些方法都有独立的方法原理及理论基础。由于仪器分析具有检出限低、灵敏度高、选择性好、试样用量少、分析速度快及易于实现自动化等优点,现已在分析化学中占据了主导地位。从化学物质的成分、含量到结构分析;从总体到表面、微区分析;从总量到形态分析,均涉及相当多的仪器分析方法。虽然化学分析在常量分析方面还起着无法取代的作用,但是从发展来看,化学分析将仅作为一种分析方法而存在,仪器分析将成为分析化学的主体。

现代仪器分析以光分析、电化学分析、色谱分析以及质谱分析为主体,应用范围非常广泛,已成为社会和科学领域中不可缺少的研究手段。在社会方面如鉴定日常生活中的生活质量(检验食品添加剂、农药残留量、纺织品化学染料等);法庭上出示证据(DNA分析结果、指纹识别结果等);维护体育竞技的公正性(检测兴奋剂等)。在科技方面如破译人类的DNA序列;分析药物的有效成分;研制新材料(分析其结构与性能);探索外层空间(研制微型、高效、智能化仪器);保护环境质量(实时检测环境污染等)。

仪器分析是环境分析和监测中不可缺少的重要手段。在原国家环境保护局颁布的大气、水质监测项目150多种标准方法中,主要是仪器分析方法。仪器分析所提供的环境中化学物质的信息为评价环境质量、污染控制和治理的成效,制定环境保护政策以及解决环境问题等提供了科学依据。随着现代科学技术的发展,相邻学科之间的相互渗透,仪器分析的新方法、新技术不断出现,将有力地推动环境科学的发展。

1.2 仪器分析发展与分类

20世纪中后期,各种新理论、新方法、新仪器不断出现,仪器分析不仅方法众多,而且各种方法具有比较独立的方法原理而自成体系,因此熟悉仪器分析分类方法与发展进程对于学习仪器分析是必要的。

1.2.1 仪器分析的发展过程

分析化学的发展历程分为三个阶段或三次变革,这其中的两次涉及仪器分析。

20世纪初,依据溶液中四大反应平衡理论,奠定了分析化学的理论基础,使分析化学由一

门操作技术变成一门科学,形成了分析化学的第一次变革。这一时期仪器分析方法很少且精度低。

20世纪40年代以后,由于半导体材料工业和原子能工业生产的发展,使仪器分析发展迅猛,仪器分析的发展引发了分析化学的第二次变革,但是仪器分析的自动化程度仍然较低。不过,这一时期一系列重大科学发现,为仪器分析的建立和发展奠定基础。如E. M. Purcell和F. Bloch因建立了核磁共振测定方法,获得1952年诺贝尔物理学奖;A. J. P. Martin和R. L. M. Synge因建立了分配色谱分析法,获得了1952年诺贝尔化学奖;J. Heyrovsky因建立极谱分析法,获得了1959年诺贝尔化学奖。

20世纪80年代初,出现了以计算机应用为标志的分析化学第三次变革,实现了计算机控制下的分析数据采集与处理、信息挖掘及三维图像显示。分析过程转向了连续、快速、实时和智能化,同时以计算机为基础的新仪器不断出现,如傅立叶变换红外光谱、色谱—质谱联用仪等。现在,仪器分析呈现了向高灵敏度、高选择性、自动化、智能化、信息化和微型化方向发展的趋势,建立了在线(on line)、实时(real time)、原位(in situ)、活体(in vivo)的动态分析及多元多参数检测的分析方法。

1.2.2 仪器分析方法的分类

根据方法的主要特征和作用,仪器分析可分为以下几大类别。

(1) 光分析法

光分析法是基于光作用于物质后所产生的辐射信号或所引起的变化来进行分析的方法,可分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法是基于物质对光的吸收、发射和拉曼散射等作用,通过检测相互作用后的光谱波长和强度变化而建立的光分析方法。光谱法又可分为原子光谱法和分子光谱法两大类,主要包括:原子发射光谱法、原子吸收光谱法、X射线光谱法、分子荧光和磷光法、化学发光法、紫外—可见光谱法、红外光谱法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法等。

非光谱法是指通过测量光的反射、折射、干涉、衍射和偏振等变化所建立的分析方法,包括折射法、干涉法、旋光法、X射线衍射法等。

(2) 电化学分析法

电化学分析(也称电分析化学)法是依据物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行分析的方法。根据所测定的电参数的不同可分为电位分析、电导分析、库仑分析、极谱分析及伏安分析等。

(3) 分离分析法

分离分析法是依据不同物质在不同相中分配系数的差异实现混合物分离的分析方法,特别适合于复杂有机混合物的快速高效分析,如气相色谱、液相色谱、离子色谱、超临界流体色谱、薄层色谱、毛细管电泳等分离方法等。

(4) 其他分析法

质谱法是试样在离子源中被电离和裂分成各种大小的带电荷的离子束后,经质量分离器按质荷比 m/z 的大小分离记录获得质谱图,进而获得化合物结构信息的分析方法。质谱法与紫外、红外、核磁一起组成了化合物结构分析中最常用的四种光波谱分析方法。

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分析方法。

1.3 分析仪器的性能指标

1.3.1 信噪比

在仪器分析中,信号定义为分析仪器的响应,理想的情况是仪器仅对待测组分有响应,但由于仪器本身的不足及干扰的存在,分析过程往往会产生信号的波动,即随机噪声。这种随机噪声叠加在响应信号上,增加了信号的不确定性。通常将没有试样时,仪器产生的信号称为本底信号。本底信号主要由随机噪声产生。当试样中无待测组分时,仪器所产生的信号称为空白信号。空白信号与本底信号的不同,前者是由于试样中除待测组分外的其他组分的干扰所引起的,因此定量分析前需要对试样进行预处理,使空白信号接近本底信号。由统计学可知,本底信号即随机噪声呈正态分布,实验中可通过增加平行测定次数降低随机噪声。

在仪器的设计时,为提高仪器性能,不但要提高仪器的灵敏度,而且还要设法降低噪声,即仪器应具有较高的信噪比(S/N),往往在仪器灵敏度增加的同时,噪声也随之增加,因此提高分析仪器的信噪比十分重要。信噪比的提高是在仪器设计时进行的,由信号处理来改善信噪比的方法主要有曲线拟合、曲线平滑等。

1.3.2 检出限与灵敏度

待测组分能被仪器检出的最低量称为检出限。灵敏度是指待测组分浓度(或量)改变一个单位时所引起的信号的变化。仪器分析通常测定的是痕量组分,故要求仪器具有很高的灵敏度。但只是灵敏度高并不能保证有低的检出限,因为高灵敏度仪器只是能够分辨待测浓度的很小变化,存在的噪声可能淹没小信号,所以待测组分能被检出的最小信号要大于噪声信号。目前检出限的标准制定尚未统一。1969年国际光谱会议规定以 $y_B + 2\sigma_B$ (y_B 为空白信号的数学期望值, σ_B 为标准偏差)作为标准。然而对发生误判的几率大小一直存在着争议,1975年IUPAC则建议以 $y_B + 3\sigma_B$ 作为标准。为了区分组分信号和空白信号以判断试样中待测组分是否存在,检出限应大于空白信号,但是不能以大于空白信号的数学期望值作为检出限,因为这样误判概率将会提高。发生误判的错误有两种,第一种是存在的组分被判不存在(即统计学中的第一类错误);第二种是不存在的组分被判存在(即统计学中的第二类错误)。由于空白信号是正态分布的,因此误判是不可避免的,若设定合适的检出限,则可以使误判的概率降低到可以接受的程度。以 $y_B + 3\sigma_B$ 作为标准时,组分存在而被误判不存在的概率为0.0013($y_B + 3\sigma_B$ 覆盖了正态分布曲线面积的99.7%);以 $y_B + 2\sigma_B$ 作为标准时,误判概率为0.023($y_B + 2\sigma_B$ 覆盖了正态分布曲线面积的95.5%),似乎以 $y_B + 3\sigma_B$ 作为标准较为合理。但这仅是发生第一类错误概率的比较。以 $y_B + 3\sigma_B$ 作为标准发生第二类错误的概率较大。如果一个样品中待测组分含量恰好等于检出限,它能产生平均强度为 $y_B + 3\sigma_B$ 的信号。由于分析信号也是服从正态分布的,因此一次测量所得的值小于 $y_B + 3\sigma_B$ 的概率可达50%,这时由于测得值小于检出限,将被误判为待测组分不存在,同时考虑发生这两种错误的概率,定义了一个保证检出限: $y_B + 6\sigma_B$ 。

1.3.3 分辨率

分辨率(R)是衡量仪器分辨干扰信号与组分信号或难分离两个组分信号的能力指标。不同类型仪器有不同的分辨率定义。

光谱类分析仪器的分辨率是指将波长相邻的两条谱线的分开能力,定义为

$$R = \lambda / \Delta\lambda \quad (1-1)$$

式中: λ 为刚能分辨的两谱线平均波长, $\Delta\lambda$ 为两波长差。

质谱法中把区分两个可分辨质量的能力定义为分辨率

$$R = m / \Delta m \quad (1-2)$$

1.4 标准曲线与回归分析

在仪器分析法中,常利用被测组分的浓度(或含量)和与其有定量关系的某一可测的物理量间的线性关系来测定组分的含量。

由于测量仪器本身的精密度及测量条件的细微波动,即使同一浓度的溶液,两次测量结果也不会完全一致,因此,用测得数据绘制的曲线时,往往会发生偏离。如何才能得到数据点误差最小的直线和如何估计直线上各点的精密度以及数据间的相关关系呢?这就需要数理统计的方法对数据进行回归分析。

例如用荧光法测定某物质时,配制该物质的系列浓度的标准溶液,并测定各浓度溶液的荧光强度,得到浓度与对应荧光强度一系列数据。以浓度为横坐标,以荧光强度为纵坐标作图可得一曲线称为标准曲线。在同一条件下对试样进行测定,得到荧光强度值后,可直接在曲线上查出对应的浓度值,如图 1-1 所示。

以 x 表示浓度(自变量), y 表示物理量测量值(因变量)。若两变量存在线性相关关系,则一元线性回归方程为 $y = a + bx$, 其中 a 、 b 的确定是至关重要的。

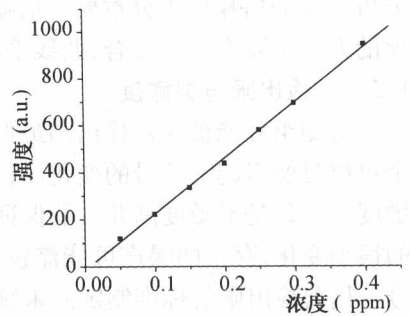


图 1-1 标准曲线

1.4.1 一元线性回归方程

在分析工作中,测量点 (x_i, y_i) 的波动主要来自测量值的偏差。由于各人用肉眼观察连成的直线不同,而影响分析结果的准确度,因此,可用最小二乘法求出直线方程(回归线)。回归线是 x 、 y 线性关系的最佳曲线, a 、 b 称回归系数。依最小二乘法,用求极值的方法,可求得

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{或} \quad b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (1-3)$$

$$a = \bar{y} - b \bar{x} \quad \text{其中} \quad \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} \quad (1-4)$$

通过坐标为 (\bar{x}, \bar{y}) 的点,曲线的截距为 a ,斜率为 b 。这样在作图时就有严格的准则,同时注明曲线的具体回归方程式。在未知物的测定中也采用此方程式,由测得的响应值 y 来求得 x 未知。

1.4.2 相关系数 r 的意义

回归线是否有实际意义,即线性关系是否存在,可由相关系数 r 来检验

$$r = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{(\sum x_i^2 - n \bar{x}^2)(\sum y_i^2 - n \bar{y}^2)}} \quad (1-5)$$

相关系数 r 的性质:

- (1) $r = \pm 1$ 时,表示测量点都在回归线上,变量 y 与 x 是完全线性关系;
 (2) $r = 0$ 时,则 y 与 x 完全没有相关关系;
 (3) $0 < |r| < 1$ 时, y 和 x 有一定的相关性,只有 $|r|$ 大于某临界值时,两者相关才显著,所求回归方程才有意义。

相关系数 r 与置信度、自由度的关系:

以相关系数 r 判断线性关系的好与不好时,还应考虑测定次数及置信水平,由一定置信度和自由度的相关临界值与 r 比较来决定。当 $r_{\text{计}} > r_{\text{表}}$ 时, y 与 x 存在良好的线性关系;当 $r_{\text{计}} < r_{\text{表}}$ 时, y 与 x 不存在良好的线性关系。在分析测定中,置信度一般取 95%,检验相关系数的临界值表如表 1-1 所示。

表 1-1 检验相关系数的临界值表

$f = n - 2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
置信度	90%	0.988	0.900	0.805	0.729	0.622	0.582	0.549	0.521	0.497	0.669
	95%	0.997	0.950	0.878	0.811	0.707	0.666	0.632	0.602	0.576	0.755
	99%	0.999 8	0.990	0.959	0.917	0.834	0.798	0.765	0.735	0.708	0.875
	99.9%	0.999 99	0.999	0.991	0.974	0.925	0.898	0.872	0.847	0.823	0.951

1.4.3 回归线的精度

若 y 与 x 相关,则同一 x_i 的 y_i 实测值波动,一般情况下这种波动服从正态分布, y_i 实测值与回归值的偏离程度反映回归线的精度。回归线的精度可由下式求出的标准偏差 s 估计

$$s = \sqrt{\frac{(1 - r^2) [\sum y^2 - (\sum y)^2/n]}{n - 2}} \quad (1-6)$$

对于某一 x 值, y_i 值的分布服从正态分布,若以 y 为中心, $y \pm 2s$ 范围内,测量点落在此区间的概率达 95.4%,对于实验范围内的任何值都适用。用两个直线方程: $y_1 = a - 2s + bx$ 和 $y_2 = a + 2s + bx$ 描出两条直线把它们分置回归线的两侧,用以反映全部测量点落在其间的范围,其概率是 95.4%,这两条直线通常用虚线表示。

习 题

1. 仪器分析是如何分类的?
2. 什么是信噪比、检出限、灵敏度、分辨率?
3. 如何做标准工作曲线?

第2章 光学分析法导论

光学分析法是基于电磁辐射能量与待测物质相互作用后,由所产生的辐射信号来确定物质组成或结构的分析方法。它的重要特征是涉及辐射能与待测物质间的相互作用及原子或分子内的能级跃迁。光学分析法所涉及的电磁辐射覆盖了由射线到无线电波的所有波长范围,相互作用的方式则包括发射、吸收、反射、折射、散射、干涉、衍射等,并通过波长、频率、波数、强度等参数进行表征。物质吸收或发射不同范围的能量(波长),引起相应的原子或分子内能级跃迁,据此建立了各种光波谱分析方法,如紫外可见光谱分析、红外光谱分析、核磁共振波谱分析、X-射线光谱分析等。

2.1 光的基本性质

光是一种辐射能,也称电磁辐射。近代物理学的研究表明:光既具有波动性,又具有微粒性,即波粒二象性。

2.1.1 光的波动性

光以波的形式进行传播,发生干涉、衍射等现象,其波动性可用以下波参数来描述。

(1) 波长 λ

波的相邻极大或两极小间的直线距离。所用单位随着不同的波谱区而不同。最常用的单位有厘米(cm)、微米(μm)、纳米(nm)和埃(\AA)。

(2) 波数 $\bar{\nu}$

波长的倒数,即每厘米长度中包含波动的数目,单位为 cm^{-1} 。

(3) 周期 T

完成一次振动所需要的时间。

(4) 频率 ν

每秒钟振动的次数,它等于周期 T 的倒数,单位为 s^{-1} ,这一量值称为赫兹,用符号 Hz 表示。

(5) 传播速度 v

用频率乘以波长,就得到辐射的速度(cm/s),即 $v = \nu \cdot \lambda$ 。辐射的频率只决定于辐射源,而与介质无关。无论辐射通过什么介质,它的频率保持不变;与此相反,传播速度和波长则与介质有关,随着辐射通过不同的介质而不同。真空中所有电磁辐射传播速度相同,是它们的极大值,这一速度用符号 c 表示,其数值为 $2.997\ 92 \times 10^{10} \text{cm/s}$ 。

2.1.2 光的微粒性

1900年普朗克在关于黑体辐射的假设中提出光子概念,认为光是由一粒粒运动着的粒子流(称光子)组成,光的能量不是连续分布在波面上,而是集中于一个个的光子上,每个光子都具有一份能量 E (光能的最小单位)。因此,光能是不连续的,即是量子化的。此外,1923年,康普顿发现:光子不但具有能量 E ,而且还具有动量 P 。

2.1.3 波粒二象性的联系

单个光子的行径是无规则的,或落在这一点或落在那一点,因而测不准。但用统计的方法可找到大量光子在空间的几率分布(运动的轨迹)。也就是说,光的波动性是微粒性的统计性表现。更重要的是,光的这两种性质可以通过普朗克常数 h 定量地联系起来,即

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

$$P = (h\nu)/c = h/\lambda \quad (2-2)$$

式中: E 为光量子能量; ν 为光子的频率; h 为普朗克常数,它的数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

2.2 电磁波谱

按波长次序排列的系列电磁波称为电磁波谱,各种波谱的特性如表 2-1 所示。

表 2-1 各种波谱的特性

λ (nm)	名称	跃迁类型
$< 5 \times 10^{-3}$	γ 射线	核能级
$5 \times 10^{-3} \sim 10$	X 射线	内层电子能级
10 ~ 200	远紫外光	外层电子能级
200 ~ 400	近紫外光	外层电子能级
400 ~ 750	可见光	外层电子能级
750 ~ 106	红外光	分子振动能级
$10^6 \sim 3.0 \times 10^8$	微波	分子转动能级
$> 3.0 \times 10^8$	无线电波	电子和核的自旋

2.3 光学分析法

利用待测物质发射的电辐射以及与电磁辐射相互作用所产生的辐射信号来确定物质组成和结构的分析方法。

2.3.1 物质发射电磁辐射

当外界能量(除光能外的其他能量,如电能、热能)作用于物质时,物质可以以光的形式释放所得到的能量,产生发射光谱。利用物质发射光谱建立的分析方法有原子发射光谱法、火焰光度法等。

2.3.2 物质与电磁辐射相互作用产生的效应

(1) 吸收效应

辐射能作用于物质时,物质选择性地吸收某些频率的辐射能,如钙原子吸收波长为 422.7 nm 的光,汞原子吸收波长为 253.7 nm 的光。原子吸收、分子吸收光谱法就是利用吸收效应建立的分析方法。

(2) 散射效应

光通过某种介质时,引起介质内带电粒子受迫振动,使光向四周辐射形成散射光。利用散射效应建立的分析方法有比浊法、拉曼光谱法。

(3) 折射效应

光从一种介质斜射进入另一种介质中时传播方向发生改变。利用折射效应建立的分析方

法有折射法。

(4) 衍射效应

光在传播途中遇到微小障碍物时传播方向发生改变,如 X 射线衍射法是利用 X 射线与晶体作用产生的衍射效应建立的分析方法。

(5) 偏振效应

天然光是向各个方向振动的非偏振光,但它通过某些物质后可使某一方向的振动保留,而另一方向的振动消除。利用偏振效应建立的分析方法叫偏振法。

(6) 荧光、磷光效应

当电磁波(一次光)作用于物质,物质可发射出电磁波(二次光)。发光时间很短的($10^{-9} \sim 10^{-6}$ s)的二次光称为荧光;发光时间较长的($10^{-4} \sim 10$ s)称为磷光。利用荧光、磷光效应建立的分析方法有原子荧光法、分子荧光、磷光法。

(7) 光电效应

物体受光照射后,接受到的部分光能可转化为电子的动能。光电子能谱是建立在光电效应基础上的分析方法。

光学分析方法虽然较多,原理各异,但均涉及以下三个基本过程:

- ①提供能量的能源(光源,辐射源)及辐射控制。
- ②能量与被测物之间的相互作用。
- ③信号产生过程。

2.4 光学分析法的分类

根据物质与辐射能作用的形式不同,光学分析法可分为光谱和非光谱法两大类。

2.4.1 光谱分析法

根据物质与辐射能作用时,分子发生能级跃迁而产生的发射、吸收及散射信号(波长或强度)变化进行定性、定量或结构分析的方法。

2.4.2 非光谱分析法

物质与辐射作用时不涉及能级跃迁,只是改变其物理性质(如偏振、旋光、干涉等)的方法。

几种光学分析法归纳于表 2-2。

表 2-2 光学分析法

光谱分析法			非光谱分析法
发射光谱法	吸收光谱法	散射光谱法	
原子发射光谱法	原子吸收光谱法	拉曼光谱法	折射法
火焰光度法	紫外—可见吸收光谱	比浊法	
分子荧光光谱法	红外吸收光谱		干涉法
原子荧光光谱法	X 射线吸收光谱		偏振法
分子磷光光谱法	核磁共振波谱法	旋光法	
X 射线荧光光谱法	顺磁共振波谱法	圆二向色性法	
化学发光分析法	电子自旋共振波谱法	X 射线衍射法	

2.5 光谱种类

2.5.1 光谱种类

依外形可分为以下几种(如图2-1所示):

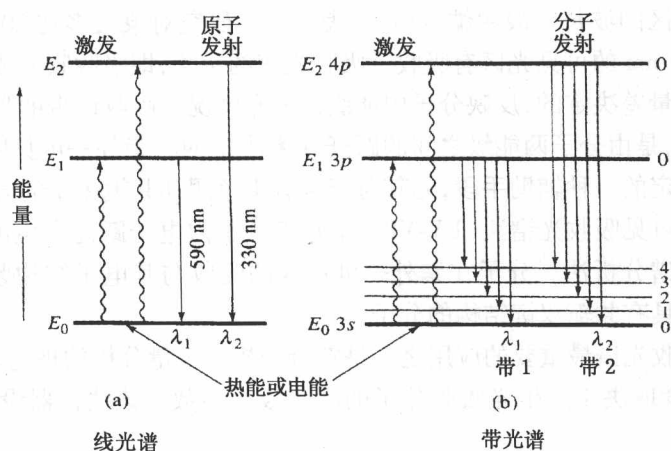


图2-1 线光谱和带光谱

- (1) 线状光谱——由若干条强度不同的谱线和暗区相间而成的光谱。
- (2) 带状光谱——由几个光带和暗区相间而成的光谱。
- (3) 连续光谱——在一定范围内,各种波长的光都有连续不断,无明显的谱线和谱带。

2.5.2 分子光谱和原子光谱

分子和原子是产生光谱的基本粒子,其分子光谱和原子光谱构成了光谱分析的基础。两者的结构不同导致光谱的特异性不同,分子光谱比原子光谱复杂。

(1) 分子光谱

由于分子中电子能级及分子的振动、分子的转动能级的变化而产生的光谱,表现为带状光谱。

(2) 原子光谱

主要是由于核外电子能级发生变化而产生的辐射或吸收而产生的光谱,表现为线状光谱。

习 题

1. 试说明物质与电磁辐射相互作用产生的效应。
2. 光学分析法有几种类型?
3. 分子光谱与原子光谱的区别是什么?

第3章 紫外—可见吸收光谱法

紫外—可见光区的波长一般用纳米(nm)表示。其研究对象大多在200~380 nm的近紫外光区或380~780 nm的可见光区有吸收。吸收光谱的位置,即吸收频率或波长,是由产生谱带的跃迁能级的能量差决定的,反映分子内能级的分布情况。吸收谱带的强度,即在给定波长下的摩尔吸光系数,是由分子两能级之间的跃迁几率决定的。紫外—可见吸收光谱可以作为有机化合物结构鉴定的一种辅助手段,尤其对于含有生色团和共轭体系的分子鉴定很有帮助。

分子的紫外—可见吸收光谱法(UV-VIS)是基于分子内电子跃迁产生的吸收光谱进行分析的一种常用的光谱分析法。分子在紫外—可见区的吸收与其电子结构紧密相关。UV-VIS研究的对象大多是具有共轭双键结构的分子。

紫外—可见吸收光谱最重要的应用之一是定量分析。定量分析的理论基础是朗伯—比尔定律,测定的灵敏度取决于产生光吸收分子的摩尔吸光系数。该法仪器设备简单,应用十分广泛。

3.1 紫外—可见吸收光谱的产生

3.1.1 分子的能级及吸收光谱的产生

原子中只有电子的运动,电子在不同运动状态所具有的能量构成电子的能级,而分子中除了分子内电子的运动外,还有分子的转动、振动等运动。分子的总能量包括分子中电子的能量(E_e)、分子围绕重心振动能量(E_v)和转动能量(E_r)、分子重心的平移量(E_t)以及分子中各基团的内旋转能量(E_i)等,因 E_t 和 E_i 与其他几项相比要小得多,假定不考虑分子内各运动形式间的相互作用,分子的总能量 E 则由下式表示

$$E = E_e + E_v + E_r$$

分子不同运动状态下具有的能量构成分子的能级。分子的能级图如图3-1所示。

从分子的能级图可见:在分子的同—电子能级,因振动能量不同分为若干“支级”—振动能级,在同一—振动能级中,因转动能量不同又分为若干“支级”—转动能级。各能级之间的能量差 ΔE 大小为 $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$ 。

当能量为 $h\nu$ 的入射光照射分子时,若其能量等于分子中两个能级之间的能量差即 $h\nu = \Delta E$ 时,分子吸收此入射光,由较低的能级跃迁到较高能级,从而产生分子吸收光谱。分子吸收光谱包括远红外吸收光谱、红外吸收光谱、紫外及可见吸收光谱。

分子转动能级之间的能量差 ΔE_r 一般为0.0035~0.05 eV,相当于远红外光的能量。分子吸收远红外光,引起转动能级之间跃迁,由此而得到的吸收光谱称为远红外光谱或转动

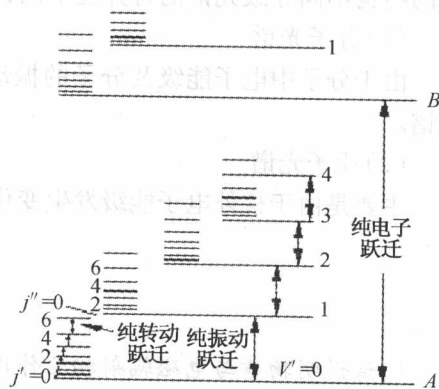


图3-1

光谱。

红外吸收光谱是分子吸收红外光、振动、转动能级之间跃迁产生的,分子振动能级之间的能量差 ΔE_v 一般在 $0.05 \sim 1 \text{ eV}$ 之间,相当于红外光的能量。因此,用红外光照射分子,可引起分子振动能级间的跃迁。由于分子的同一振动能级中还有间隔很小的转动能级,因而在发生振动能级之间跃迁的同时,而且还伴随着转动能级之间的跃迁,得到的不是对应于振动能级差的一条谱线,而是一组很密集的谱线组成的光谱带,这种光谱也称为振动—转动光谱。液体分子的红外光谱,由于分子间的相互作用较强,转动能级一般分辨不清,一个谱带通常只显示一个振动峰。

紫外—可见吸收光谱也称电子—振动—转动光谱。分子中电子的能量一般在 $1 \sim 20 \text{ eV}$ 之间,相当于紫外及可见光的能量。当紫外及可见光照射分子时,分子的能级变化更加复杂,在电子能级之间跃迁的同时,不仅伴随着振动能级之间的跃迁,而且还伴随着转动能级之间的跃迁。因此,紫外—可见吸收光谱是由许多波长非常相近的一系列谱带组成的,有较宽的波长范围。当分子间作用力较弱时(如蒸气状态时),采用高分辨率的仪器才可检测出这些吸收带,在多数场合下观察到的是平滑曲线。

由于各种物质分子内部结构不同,各种能级之间的能量差也互不相同,故决定了分子对光是选择性吸收。

3.1.2 吸收曲线

吸收曲线表明了某种物质对不同波长光的吸收能力分布。曲线上的各个峰叫吸收峰。峰越高,表示物质对相应波长的光的吸收程度越大,其中最高的那个峰叫最大吸收峰,它的最高点所对应的波长叫最大吸收波长,用 λ_{\max} 表示(如图 3-2 所示)。

吸收曲线的特征:

(1) 不同物质的吸收曲线形状和 λ_{\max} 不同,而同一种物质对不同波长光的吸光度也不同。因此,吸收曲线可以提供物质的结构信息,并作为物质定性分析的依据之一。

(2) 不同浓度的同一种物质,其吸收曲线形状相似, λ_{\max} 不变。在 λ_{\max} 处吸光度随浓度变化的幅度最大,因而测定最灵敏。此特性可作为物质定量分析的依据。

(3) 吸收曲线是定量分析中选择入射光波长的重要依据。

3.1.3 有机化合物的紫外—可见吸收光谱

从化学键性质考虑,与有机物分子紫外—可见吸收光谱有关的电子是:形成单键的 σ 电子,形成双键的 π 电子以及未共享的(或称为非键的) n 电子。有机物分子内各种电子的能级高低次序如图 3-3 所示, $\sigma^* > \pi^* > n > \pi > \sigma$ (标有 * 者为反键电子)。

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量最大, $\lambda_{\max} < 170 \text{ nm}$,位于远紫外区或真空紫外区。一般紫外—可见分光光度计不能用来研究远紫外吸收光谱。饱和有机化合物的电子跃迁在远紫外区。

含有未共享电子对的取代基都可能发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,因此,含有 S、N、O、Cl、Br、I 等杂原子的饱和烃衍生物都出现一个 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁产生的吸收谱带。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁也是高能跃迁,一般 $\lambda_{\max} < 200 \text{ nm}$ 落在远紫外区。但跃迁所需能量与 n 电子所属原子的性质关系很大。杂原

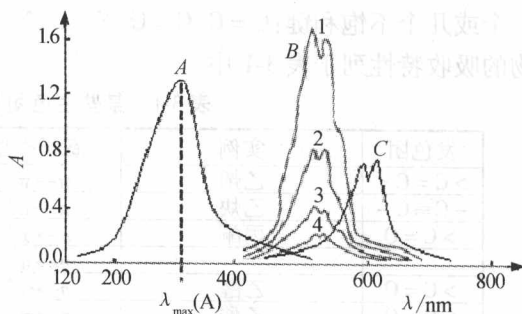


图 3-2 紫外—可见吸收光谱图