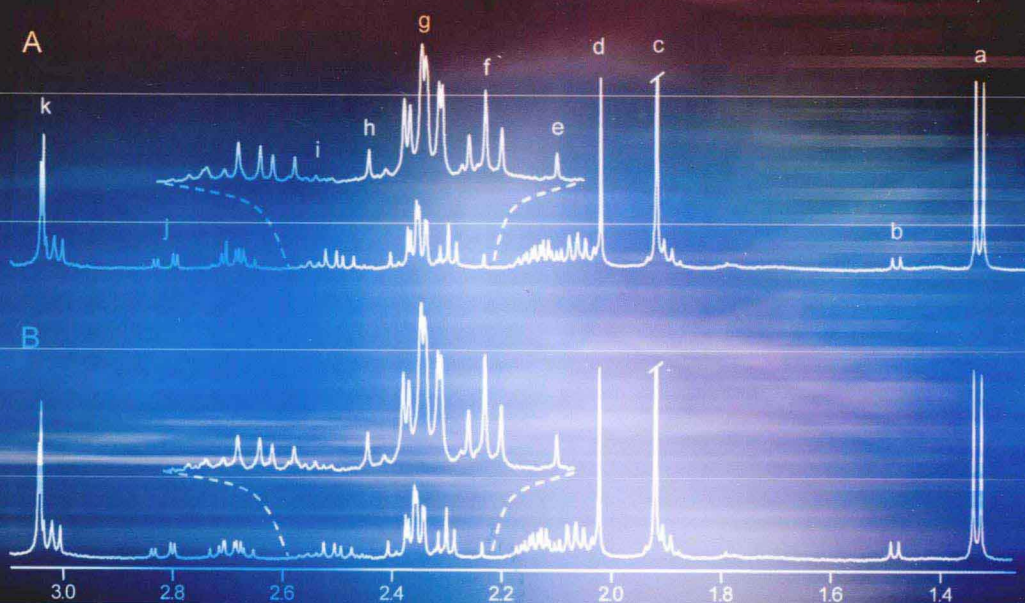


· 高等院校理工类精品教材 ·



A PRACTICAL COURSE ON INSTRUMENT ANALYSIS

实用仪器分析教程

主 编 ● 郭 明 胡润淮 吴荣晖 周建钟
副主编 ● 周 慧 赵俊伟 陈红军 李铭慧



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

全国百佳图书出版单位

浙江农林大学教材建设项目、浙江农林大学研究生教材建设项目资助

实用仪器分析教程

主 编	郭 明	胡润淮
	吴荣晖	周建钟
副主编	周 慧	赵俊伟
	陈红军	李铭慧



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

实用仪器分析教程 / 郭明等主编. —杭州: 浙江大学出版社, 2013. 9

ISBN 978-7-308-12144-6

I. ①实… II. ①郭… 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 (2013) 第 200646 号

内 容 提 要

本书根据化学、应用化学、医药学、环境科学及生物学等专业中常用仪器的教学基本内容要求和有关专业综合应用与创新人才的培养需要而编写。《实用仪器分析教程》共十五章, 包括绪论、光学分析法导论、紫外—可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、电化学分析导论、电位分析法、电解分析法与库仑分析法、伏安法与极谱分析法、色谱分析法导论、气相色谱法、高效液相色谱分析法、核磁共振波谱法、质谱法等内容。本书在内容上力求简单明了, 每一章的编写顺序是在介绍分析技术原理的基础上, 介绍仪器的基本结构和工作原理, 接着介绍分析技术和分析方法, 最后介绍分析技术的应用实例, 形成了理论与实践相结合的新颖而完整的体系。

《实用仪器分析教程》可作为应用型本科院校化学、应用化学、化工、轻工、材料、生物、医药、环境、地质、农林等专业的“仪器分析”教材及考研参考书, 也可供相关专业的科技人员与分析测试工作者使用, 还可作为自学者的阅读参考书。

实用仪器分析教程

郭 明 胡润淮 吴荣晖 周建钟 主编

责任编辑 李峰伟 (lifwxy@zju.edu.cn)

封面设计 续设计

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州金旭广告有限公司

印 刷 富阳市育才印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 24

字 数 600 千

版 印 次 2013 年 9 月第 1 版 2013 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-12144-6

定 价 49.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571)88925591; <http://zjdxcbbs.tmall.com>

前 言

仪器分析是当代发展最迅速的学科之一,新的仪器、新的方法、新的技术、新的理论层出不穷,并日趋完善。仪器分析的应用也日益广泛,涉及越来越多的生产和科研领域。“仪器分析”课程在农林类院校中已普遍为本科生和研究生开设。本书在内容上尽量体现基本理论、仪器的基本结构与应用技术有机结合的特点,并增加了在仪器分析领域最近发展起来的新型仪器分析方法。本书可作为农林类院校的教学用书和有关科技人员的参考用书。

仪器分析以化学和物理信息学为基础,是一门交叉并融合了许多相关学科的庞大学科,需要较广且扎实的基础理论知识,同时它又是一门实验技术性很强的课程。为了适应仪器分析的迅速发展和培养高素质人才的需要,我们参考了国内外的一些“仪器分析”课本和有关文献,并结合我校多年的教学、科研经验,编写了这本《实用仪器分析教程》教材。由于本课程通常是在修完物理、物理化学等课程后开设的,因此在涉及有关物理、物理化学的基础知识时,本书将不再赘述或只作简要提示。同时,本教材着重于基本理论和基础技术的阐述,使学生对仪器分析的各种方法及基本技术有一个较基本的理解,并培养学生的创造性思维,提高分析能力,做到学以致用。

本书具有以下几个特点。

(1)本书为了加强有机物结构分析、有关波谱分析的内容,在深度和广度上均对教学大纲规定的内容有所扩充。

(2)全书注重基本方法、基本理论、基本仪器和基本应用的教学。加强理论与实践相结合,注重对学生创造性思维的培养和分析能力的提高。

(3)编写中以“精、全、新”为指导思想,在教材的科学性、先进性、可读性上下功夫,力求反映“仪器分析”的基本教学规律和新成就,力求概念准确、深入浅出、突出重点、语言简练,便于教学和阅读。

值得注意的是,“仪器分析”是一门分析技术基础课程,除了课堂讲授外,实验课要占足够的比重,因此需着重培养学生的基本操作技巧、动手能力和思维能力。

本书共 15 章,主要由郭明、胡润淮、吴荣晖、周建钟主编,周慧副教授、赵俊伟副教授、陈红

军副教授、李铭慧老师参与了部分章节的编写、整理工作,金贞福教授、林菱老师参与了书稿的定稿工作,刘敏、殷欣欣(研究生)参与了打字及文稿整理等工作。

由于水平有限,本书难免会存在不足之处,希望广大师生和读者批评指正。

编 者
2013 年 5 月

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 仪器分析及其类型	1
第二节 仪器分析的发展过程	3
第三节 仪器分析的应用范围与发展趋势	4
第四节 分析仪器的组成	6
第二章 光学分析法导论	7
第一节 概 述	7
第二节 电磁辐射的基本性质	7
第三节 电磁波谱	9
第四节 电磁辐射与物质的作用过程	10
第五节 光学分析法分类	13
第六节 光学法仪器	16
思考题与习题	18
第三章 紫外-可见吸收光谱法	19
第一节 概 述	19
第二节 紫外-可见吸收光谱与分子结构的关系	20
第三节 吸收定律	33
第四节 紫外-可见分光光度计	36
第五节 紫外-可见分光光度法的应用	41
思考题与习题	57
第四章 红外吸收光谱法	59
第一节 概 述	59
第二节 红外吸收基本理论	61
第三节 红外吸收光谱与分子结构的关系	69
第四节 红外光谱仪	80
第五节 红外吸收光谱法分析	85
思考题与习题	94
第五章 原子发射光谱法	97
第一节 概 述	97
第二节 原子发射光谱法原理	98
第三节 原子发射光谱仪	105
第四节 光谱定性分析	116
第五节 光谱半定量分析	118

第六节 光谱定量分析	120
思考题与习题	125
第六章 原子吸收光谱法	127
第一节 概 述	127
第二节 原子吸收法的基本原理	129
第三节 原子吸收分光光度计	135
第四节 原子吸收光谱分析方法	142
第五节 原子吸收光谱法的干扰及其抑制方法	145
思考题与习题	150
第七章 电化学分析导论	152
第一节 概 述	152
第二节 化学电池	153
第三节 电池电动势	154
第四节 极化现象	155
第五节 电极的种类	156
思考题与习题	160
第八章 电位分析法	161
第一节 离子选择性电极和膜电位	161
第二节 离子选择性电极的性能参数	167
第三节 直接电位法	168
第四节 电位滴定法	170
思考题与习题	172
第九章 电解分析法与库仑分析法	174
第一节 电解的基本原理	174
第二节 电解分析法	175
第三节 库仑分析法	178
思考题与习题	181
第十章 伏安法与极谱分析法	183
第一节 经典极谱分析法的原理	183
第二节 极谱波的类型和极谱波方程式	186
第三节 极谱定量分析	188
第四节 现代极谱分析方法	193
思考题与习题	202
第十一章 色谱分析法导论	203
第一节 概 述	203
第二节 色谱分析法及其基本概念	204
第三节 色谱分析的基本理论	210
第四节 色谱定性和定量的方法	214
思考题与习题	218

第十二章 气相色谱法	220
第一节 概 述	220
第二节 气相色谱仪	220
第三节 色谱柱的分类及原理	223
第四节 气相色谱的固定相与流动相	224
第五节 气相色谱检测器	227
第六节 操作条件的选择	230
第七节 毛细管柱气相色谱	232
第八节 气相色谱法的应用	233
思考题与习题	234
第十三章 高效液相色谱分析法	235
第一节 高效液相色谱分析法的特点	235
第二节 高效液相色谱法的基本理论	237
第三节 高效液相色谱的主要类型	243
第四节 高效液相色谱仪	250
第五节 液相色谱固定相和流动相	257
第六节 高效液相色谱法应用实例	261
第七节 液相制备色谱	264
思考题与习题	264
第十四章 核磁共振波谱法	266
第一节 概 述	266
第二节 核磁共振基本原理	267
第三节 化学位移与核磁共振波谱	272
第四节 自旋耦合与核磁共振精细结构	277
第五节 核磁共振波谱仪	285
第六节 样品的制备	288
第七节 核磁共振氢谱与有机化合物结构的关系	289
第七节 ^{13}C 核磁共振波谱法	300
第八节 二维核磁共振谱	305
思考题与习题	318
第十五章 质谱法	320
第一节 概 述	320
第二节 质谱仪及其工作原理	321
第三节 质谱仪的主要性能指标	335
第四节 质谱图及离子峰类型	336
第五节 质谱定性定量分析	345
第六节 常见有机化合物的质谱	356
第七节 质谱联用技术	369
思考题与习题	372
参考文献	374

第一章

绪 论

第一节 仪器分析及其类型

一、仪器分析与化学分析

仪器分析(instrumental analysis)与化学分析(chemical analysis)是分析化学(analytical chemistry)的两类分析方法,两者的区别见表 1-1。

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。这些方法一般都有独立的方法原理及理论基础。仪器分析的应用范围比化学分析广泛,它已成为分析化学的重要组成部分,是分析化学的发展方向。

仪器分析由于灵敏度高,速度快,选择性好,易实现自动记录、连续测定等优点,逐步成为分析化学的主流。仪器分析作为现代的分析测试手段,日益广泛地为许多领域内的科研和生产提供大量的物质组成和结构等方面的信息,因而“仪器分析”已成为高等学校中许多专业的重要课程之一。

表 1-1 仪器分析与化学分析的区别

	化学分析	仪器分析
建立基础	化学性质	物理性质、物理化学性质
分析对象	被测物的组成、含量	被测物的组成、含量及结构
含量	常量	痕量、超痕量
灵敏度	低	高
选择性	差	好
相对误差	大	小
成本	较低	较高
设备	简单	复杂
环境	有些有污染	友好

仪器分析的分析对象一般是半微量(0.01~0.1g)、微量(0.1~10mg)、超微量(<0.1mg)组分的分析,灵敏度高;而化学分析一般是半微量(0.01~0.1g)、常量(>0.1g)组分的分析,准确度高。

二、仪器分析方法

仪器分析方法可以分为四种类型:光学分析法、电化学分析法、色谱法和其他仪器分析法。

光学分析法是建立在物质与电磁辐射互相作用的基础上的一类分析方法,包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法和荧光光谱法等。

电化学分析法是建立在溶液电化学性质基础上的一类分析方法,包括电位分析法、电重量分析法、库仑分析法、伏安法、极谱分析法、电导分析法等。

色谱法是利用混合物中各组分不同的物理或化学性质来达到分离的目的。分离后的组分可以进行定性或定量分析,有时分离和测定同时进行,有时先分离后测定。色谱法包括气相色谱法和液相色谱法等。

其他仪器分析法是指利用热学、力学、声学、动力学等性质进行测定分析的分析方法,包括质谱法、电泳法、热分析法、放射分析法等。详细分类见表 1-2。

表 1-2 仪器分析方法分类

方法类型	测量参数或有关性质	相应的分析方法
光学分析法	辐射的发射	原子发射光谱法、火焰光度法等
	辐射的吸收	原子吸收光谱法、分光光度法(紫外、可见、红外)、核磁共振波谱法、荧光光谱法
	辐射的散射	比浊法、拉曼光谱法、散射浊度法
	辐射的折射	折射法、干涉法
	辐射的衍射	X 射线衍射法、电子衍射法
	辐射的转动	偏振法、旋光色散法、圆二色性法
电化学分析法	电导	电导分析法
	电位	电位分析法、计时电位法
	电流	电流滴定法
	电流-电压	伏安法、极谱分析法
	电量	库仑分析法
色谱法	两相间分配	气相色谱法、液相色谱法
其他仪器分析法	热性质	热重法、差热分析法

三、仪器分析的基本特点

(1)灵敏度高:大多数仪器分析法适用于微量、痕量分析。例如,原子吸收分光光度法测定某些元素的绝对灵敏度可达 10^{-14} g。

(2)取样量少:化学分析法需用 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ g,而仪器分析法试样常在 $10^{-2} \sim 10^{-8}$ g。

(3)在低浓度下的分析准确度较高:含量在 $10^{-5} \% \sim 10^{-9} \%$ 范围内的杂质测定,相对误差低至 $1 \% \sim 10 \%$ 。

(4)快速:例如,发射光谱分析法在 1min 内可同时测定水中 48 个元素,灵敏度可达 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ g。

(5)可进行无损分析:有时可在不破坏试样的情况下进行测定,适于考古、文物等特殊领域的分析。有的方法还能进行表面或微区分析,试样可回收。

(6)能进行多信息或特殊功能的分析:有时可同时作定性、定量分析,有时可同时测定材料的组分比和原子的价态。放射性分析法还可作痕量杂质分析。

(7)专一性强:例如,用单晶 X 衍射仪可专测晶体结构,用离子选择性电极可测指定离子的浓度等。

(8)便于遥测、遥控、自动化:可作即时、在线分析,便于进行生产过程控制、环境自动监测与控制。

(9)操作较简便:省去了繁多的化学操作过程。随着自动化、程序化程度的提高,操作将更趋于简化。

(10)仪器设备较复杂,价格较昂贵。

第二节 仪器分析的发展过程

仪器分析自 20 世纪 30 年代后期间世以来,不断丰富分析化学的内涵并使分析化学发生了一系列根本性的变化。20 世纪 40 年代后,仪器分析进入了大发展时期。分析化学中采用了电子技术和物理学概念,促进了各类仪器分析方法的发展,使以经典的化学分析为主的分析化学发展为以仪器分析为主的新时代。仪器分析使分析速度加快,促进了化学工业的发展,而且一系列重大科学发现,为仪器分析的建立和发展奠定了基础。①Bloch F 和 Purcell E M 建立了核磁共振测定方法,1952 年获得诺贝尔化学奖;②Martin A J P 和 Synge R L M 建立了气相色谱分析法,1952 年获得诺贝尔化学奖;③Heyrovsky J 建立了极谱分析法,1959 年获得诺贝尔化学奖。表 1-3 为与仪器分析发明发展相关的诺贝尔奖获得者情况。

20 世纪 80 年代初,以计算机应用为标志的分析化学发生了第三次变革。①计算机控制的分析数据采集与处理:实现分析过程的连续、快速、实时、智能,促进了化学计量学的建立。②化学计量学:利用数学、统计学的方法设计选择最佳分析条件,获得最大程度的化学信息。化学信息学:化学信息处理、查询、挖掘、优化等。③以计算机为基础的新仪器的出现:傅里叶变换红外光谱、色-质联用仪。

进入 21 世纪,仪器分析已成为最有活力的高科技领域之一。从分析对象来看,生命科学、环境科学、新材料科学中的仪器分析研究是最热门的课题之一;从分析方法来看,计算机在仪器分析中的应用和化学计量学是仪器分析中最活跃的领域;从分析技术上看,建立和研制有效而实用的原位、活体、实时、在线和高灵敏度、高选择性的新型动态分析监测和无损监测方法,以及多元、多参数的监测方法和仪器已成为 21 世纪仪器分析发展的主流。

表 1-3 与仪器分析发明发展相关的诺贝尔奖获得者

编号	年份	获 奖 者	获 奖 项 目
1	1901	Rontgen, Wilhelm Conrad	首次发现了 X 射线的存在
2	1901	Van't Hoff, Jacobus Henricus	发现了化学动力学的法则及溶液渗透压
3	1902	Arrhenius, Svante August	对电解理论的贡献
4	1906	Thomson, Sir Josep John	对气体电导率的理论研究及实验工作

续表

编号	年份	获奖者	获奖项目
5	1907	Michelson, Albert Abraham	首先制造了光学精密仪器及对天体所作的光谱研究
6	1914	Von Laue, Max	发现结晶体 X 射线的衍射
7	1915	Bragg, Sir William Henry 及 Bragg, William Lawrence	共同采用 X 射线技术对晶体结构的分析
8	1917	Barkla, Charles Glover	发现了各种元素 X 射线的不同
9	1922	Aston, Francis William	发明了质谱技术可以用来测定同位素
10	1923	Pregl, Fritz	发明了有机物质的微量分析
11	1924	Einthoven, Willen	发现了心电图机制
12	1924	Siegbahn, Karl Manne Georg	在 X 射线的仪器方面的发现及研究
13	1926	Svedberg, The (Theodor)	采用超离心机研究分散体系
14	1930	Raman, Sir Chandrasekhara Venkata	发现了拉曼效应
15	1939	Lawrence, Ernest Orlando	发明并发展了回旋加速器
16	1944	Rabi, Isidor Isaac	用共振方法记录了原子核的磁性
17	1948	Tiselius, Arne Wilhelm Kaurin	采用电泳及吸附分析法发现了血浆蛋白质的性质
18	1952	Bloch, Felix 及 Purcell, Edward Mills	发展了核磁共振的精细测量方法
19	1952	Martin, Archer John Porter 及 Synge, Richard Laurence Millington	发明了分配色谱法
20	1953	Zernike, Frits (Frederik)	发明了相差显微镜
21	1959	Heyrovsky, Jaroslav	首先发展了极谱法
22	1979	Cormack, Allan M 及 Hounsfield, Sir Godfrey N	发明计算机控制扫描层析诊断法(CT)
23	1981	Siegbahn, Kai M	发展了高分辨电子光谱法
24	1981	Bloembergen, Nicolaas 及 Schawlow, Arthur L	发展了激光光谱学
25	1982	Klug, Sir Aaron	对晶体电子显微镜的发展
26	1986	Ruska E	研制成功第一台电子显微镜
27	1986	Binnig, Gerd 及 Rohrer, Heinrich	扫描隧道显微镜的创始者
28	1991	Ernst, Richard R	对高分辨核磁共振方法的发展
29	2002	Wüthrich K, Fenn J B, Tanaka K	NMR、MS 生物大分子分析研究

第三节 仪器分析的应用范围与发展趋势

一、仪器分析的应用范围

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,不断开拓新领域,使仪器分析得到了迅速发展。从分析对象上看,与社会科学、生命科学、环境科学、新材料科学等有

关的仪器分析方法已成为分析科学中最为热门的课题。

在社会科学领域,可用于检验体育运动中运动员是否注射兴奋剂;可以检验鱼的新鲜度,食品是否添加添加剂,农药药物残留量等,从而提高生活产品质量。在生命科学领域,可用于DNA测序以及活体检测。在环境科学领域,可用于环境监测及污染物分析。在材料科学领域,可用于新材料的结构与性能测定。另外,还可用于天然药物的有效成分与结构的检测以及构效关系研究。最后,对外层空间探索对研制微型、高效、自动、智能化仪器也有重大的意义。

二、仪器分析的发展趋势

从20世纪70年代末到现在,以计算机应用为主要标志的信息时代来临,给科学技术发展带来了巨大冲击。作为分析化学重要分支的仪器分析亦处于重大变革时期,由于生产和科学技术的发展,特别是生命科学和环境科学的发展,对仪器分析的要求是提供更多、更全面的信息,即从常量到微量分析,从微量到微粒分析,从痕量到超痕量分析,从组成到形态分析,从总体到微区分析,从表面分布到逐层分析,从宏观组分到微观结构分析,从静态到快速反应追踪分析,从破坏试样到试样无损分析和从离线到在线分析等。于是以波谱分析、光谱分析、电化学分析、色谱分析和电镜分析等为主要内容的现代仪器分析的方法和手段,即现代分析仪器,取得惊人的长足进步。仪器分析方法是人类文明发展的必然结果。纵观包括工业、农业、矿物、地质、医药卫生、食品检验、环境保护及监测等在内的众多科学领域,无一离开现代分析仪器的应用。现代分析仪器的应用使得分析操作简便而快速,同时也保证了痕量物质分析的高灵敏度及精确度。随着计算机的普及和计算机科学的发展,电子计算机与分析仪器的联用使得分析过程实现了自动化,从而大大提高了分析工作的水平。从总的趋势来看,现代仪器分析的发展具有以下几个显著的特点。

(1)计算机技术在仪器分析中的应用将更加普遍和深入,智能化的仪器分析方法将逐渐成为常规分析的重要手段。

(2)仪器分析方法的灵敏度和选择性将进一步提高,许多新的超痕量分析方法和超微量分析方法将逐步建立。

(3)仪器分析方法将在更大的程度上应用于物质的结构分析、状态和价态分析、表面及微区分析等,同时在许多学科的研究工作中将得到越来越广泛的应用。

(4)仪器分析中各种方法的联用,将进一步发挥各种方法的效能,这种联用方法无疑是解决复杂分析问题的有力手段。

(5)仪器分析进一步与生物医学相结合,用于对生命过程的研究,并作为有效的临床诊断方法。同时,生物医学中的酶催化反应和免疫反应等技术和成果将进一步用于仪器分析,开拓新的领域和方法,如酶电极、免疫传感器、免疫伏安法及免疫发光分析法等。

(6)仪器分析法将在各种工业流程及特殊环境(例如生物活体组织)的自动监控或遥控检测中发挥重大的作用。在这些领域,各种新型化学传感器的研制将是十分重要的。

第四节 分析仪器的组成

分析仪器是用于分析物质成分、化学结构及某些物理特性的仪器。分析仪器自动化程度越高,仪器就越复杂。然而不管分析仪器如何复杂,它们一般均由信号发生器、检测器、信号处理器和读出装置四个基本部分组成。具体实例见表 1-4。

表 1-4 分析仪器的基本组成

仪器	信号发生器	分析信号	检测器	输入信号	信号处理器	读出装置
pH 计	样品	氢离子活度	pH 玻璃电极	电位	放大器	数字显示
库仑计	直流电源,样品	电流	电极	电流	放大器	数字显示
气相色谱仪	样品	电阻或电流 (热导或氢焰)	检测器 (热导或氢焰)	电阻	放大器	数字显示
比色计	钨灯,样品	衰减光束	光电池	电流	放大器	表头
紫外-可见 分光光度计	钨灯或氢灯, 样品	衰减光束	光电倍增管	电流	放大器	数字显示

信号发生器使样品产生信号,它可以是样品本身。对于 pH 计,信号就是溶液中的氢离子活度;而对于紫外-可见分光光度计,信号发生器除样品外,还有钨灯或氢灯等。

检测器(传感器)是将某种类型的信号变换成可测定的电信号的器件,是实现非电量电测不可缺少的部分。检测器分为电流源、电压源和可变阻抗检测器三种。紫外-可见分光光度计中的光电倍增管是将光信号变换成电流的器件。电位分析法中的离子选择电极是将物质的浓度变换成电极电位的器件。

信号处理器是将微弱的电信号用电子元件组成的电路加以放大,便于读出装置指示或记录信号。

读出装置将信号处理器放大的信号显示出来,其形式有表头、数字显示器、记录仪、打印机、荧光屏或用计算机处理等。

第二章

光学分析法导论

第一节 概 述

光学分析法(optical methods of analysis)是基于能量作用于物质后产生电磁辐射信号或电磁辐射与物质相互作用后产生辐射信号的变化而建立起来的一类分析方法。它是仪器分析的重要分支。这里需注意以下几个问题。

(1)电磁辐射包括从波长极短的 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。

(2)电磁辐射与物质的相互作用方式很多,如发射、吸收、反射、折射、散射、干涉、衍射、偏振等等,各种相互作用的方式均可建立起对应的分析方法。因此,光学分析法的类型极多。

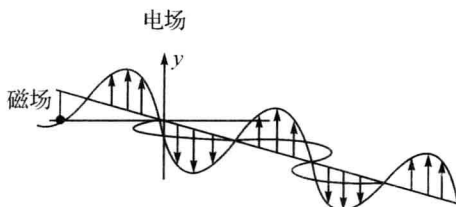
(3)基于上述两点,光学分析法的应用之广为其他类型的分析方法所不能及。它在定性分析、定量分析,尤其是化学结构分析等方面起着极其重要的作用。随着科学技术的发展,光学分析法也日新月异,许多新技术、新方法不断涌现。

第二节 电磁辐射的基本性质

电磁辐射是一种以极大的速度(在真空中为 $2.99792 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)通过空间,而不需要任何物质作为传播媒介的能量形式。它包括无线电波、微波、红外光、可见光、紫外光以及X射线和 γ 射线等。电磁辐射具有波动性和微粒性,称为电磁辐射的波粒二象性。

一、电磁辐射的波动性

按照经典物理学的观点,电磁辐射是在空间传播着的交变电磁场,故称之为电磁波。电磁辐射是一种电磁波,它可以用电场矢量 E 和磁场矢量 H 来描述,如图2-1所示,它是简单的单个频率的平面。

图 2-1 电磁波的电场矢量 E 和磁场矢量 H

简单的单一频率的偏振电磁波,平面偏振就是它的电场矢量 E 在一个平面内振动,磁场矢量 H 在另一个与电场矢量 E 相垂直的平面内振动,电场和磁场矢量都是正弦波形,并且都垂直于波的传播方向。由于与物质微粒内电荷相互作用的是电磁波的电场,所以一般情况下,仅以电场矢量表示电磁波。波的振动传播以及反射、衍射、干涉和散射等现象表现了电磁波具有波的性质,可以用以下的波参数来描述。

(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,单位为 s (秒)。

(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,单位为 Hz ,即 s^{-1} (秒 $^{-1}$)。频率为周期的倒数,即 $\nu = 1/T$ 。频率与辐射传播的介质无关,对于一个确定的电磁辐射,它是一个不变的特征量。

(3) 波长 λ : 相邻两个波峰或波谷间的直线距离。若电磁波的传播速度为 c ,则 $\lambda = c/\nu$ 。波长与辐射传播的介质有关。不同的电磁波谱区可采用不同的波长单位,分别为 m (米)、 cm (厘米)、 μm (微米,等于 $10^{-6}m$)、 nm (纳米,等于 $10^{-9}m$)。

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

$$\tilde{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(cm)} = \frac{10^4}{\lambda(\mu m)} = \frac{10^7}{\lambda(nm)} \quad (2-1)$$

电磁辐射的波动性表现为电磁辐射的衍射和干涉现象。

二、电磁辐射的微粒性

光的粒子论最早是牛顿提出来的。根据量子理论,电磁辐射是在空间高速运动的光量子(或称光子)流。而波动论和粒子论的争论一直持续到 20 世纪初,普朗克(Planck)提出的量子论才把两者联系起来,并为科学界所共识,即光具有二象性。普朗克认为,被热激发的振动质点的能量是量子化的。当振子从一个被允许的高能级向低能级跃迁时,就有一个光子的能量发射出来,可以用每个光子所具有的能量(E_p)来表征。一个光子的能量 E_p 与辐射频率的关系为

$$E_p = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2-2)$$

式中: h 为普朗克常数,等于 $6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$, c 为光速。该式表明,光子能量与它的频率成正比,与波长成反比,而与光的强度无关。它统一了属于粒子概念的光子能量 E_p 与属于波动概念的光频率 ν 两者之间的关系。

光子的能量单位可以用 J (焦耳)或 eV (电子伏,表示一个电子通过电位差为 1 伏特的电场所获得的能量), eV 是常用来表示高能量光子的能量单位。能量单位之间的换算见表 2-1。

表 2-1 能量单位换算

	J	cal	eV
1J(焦耳)	1	0.2390	6.241×10^{18}
1cal(卡)	4.184	1	2.612×10^{19}
1eV(电子伏)	1.602×10^{-19}	3.829×10^{-20}	1

在化学中常用 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位表示 1mol(摩尔)物质所发射或吸收的能量,即

$$E = h\nu N_A = hc\tilde{\nu} N_A \tag{2-3}$$

式中: N_A 为阿伏伽德罗常数,等于 6.022×10^{23} 。则

$$E = 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{10} \times 6.022 \times 10^{23} \times \tilde{\nu} = 11.96\tilde{\nu} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

第三节 电磁波谱

将各种电磁辐射按照波长(或频率、能量)大小的顺序排列所得到的图或表称为电磁波谱。表 2-2 列出了电磁波谱的有关参数。

表 2-2 电磁波谱的有关参数

$E(\text{eV})$	$\nu(\text{Hz})$	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
$2.5 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^2$	$6.0 \times 10^{19} \sim 3.0 \times 10^{16}$	$0.005 \sim 10\text{nm}$	X 射线区	K, L 层电子能级
$1.2 \times 10^2 \sim 6.2$	$3.0 \times 10^{16} \sim 1.5 \times 10^{15}$	$10 \sim 200\text{nm}$	真空紫外光区	
$6.2 \sim 3.1$	$1.5 \times 10^{15} \sim 7.5 \times 10^{14}$	$200 \sim 400\text{nm}$	近紫外光区	外层电子能级
$3.1 \sim 1.6$	$7.5 \times 10^{14} \sim 3.8 \times 10^{14}$	$400 \sim 800\text{nm}$	可见光区	
$1.6 \sim 0.50$	$3.8 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{14}$	$0.8 \sim 2.5\mu\text{m}$	近红外光区	分子振动能级
$0.50 \sim 2.5 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{14} \sim 6.0 \times 10^{12}$	$2.5 \sim 50\mu\text{m}$	中红外光区	
$2.5 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{12} \sim 3.0 \times 10^{11}$	$50 \sim 1000\mu\text{m}$	远红外光区	分子转动能级
$1.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{11} \sim 1.0 \times 10^9$	$1 \sim 300\text{mm}$	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

物质的各种跃迁类型是与各电磁波谱区域相对应的,因此,可以由 $E = h\nu = hc/\lambda$ 公式计算各波谱区域产生各类型跃迁所需的能量,反之亦然。例如,使分子或原子中的价电子激发跃迁所需的能量为 $1 \sim 20\text{eV}$,则可以算出该能量范围相应的电磁波的波长为 $1240 \sim 62\text{nm}$ 。

$$\lambda_1 = \frac{hc}{E_1} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{10}}{1 \times 1.602 \times 10^{-19}} \times 10^7 = 1240(\text{nm}) \tag{2-4}$$

$$\lambda_2 = \frac{hc}{E_2} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{10}}{20 \times 1.602 \times 10^{-19}} \times 10^7 = 62(\text{nm}) \tag{2-5}$$

波长从 $200 \sim 400\text{nm}$ 的电磁波属于近紫外光区, $400 \sim 800\text{nm}$ 属于可见光区。因此,分子吸收紫外-可见光区的光子能量时,足以引起价电子的激发跃迁。

根据能量的高低,电磁波谱又可分为三个区域。

- (1) 高能辐射区:包括 γ 射线区和 X 射线区。高能辐射的粒子性比较突出。
- (2) 中能辐射区:包括紫外区、可见光区和红外区。由于对这部分辐射的研究和应用要使