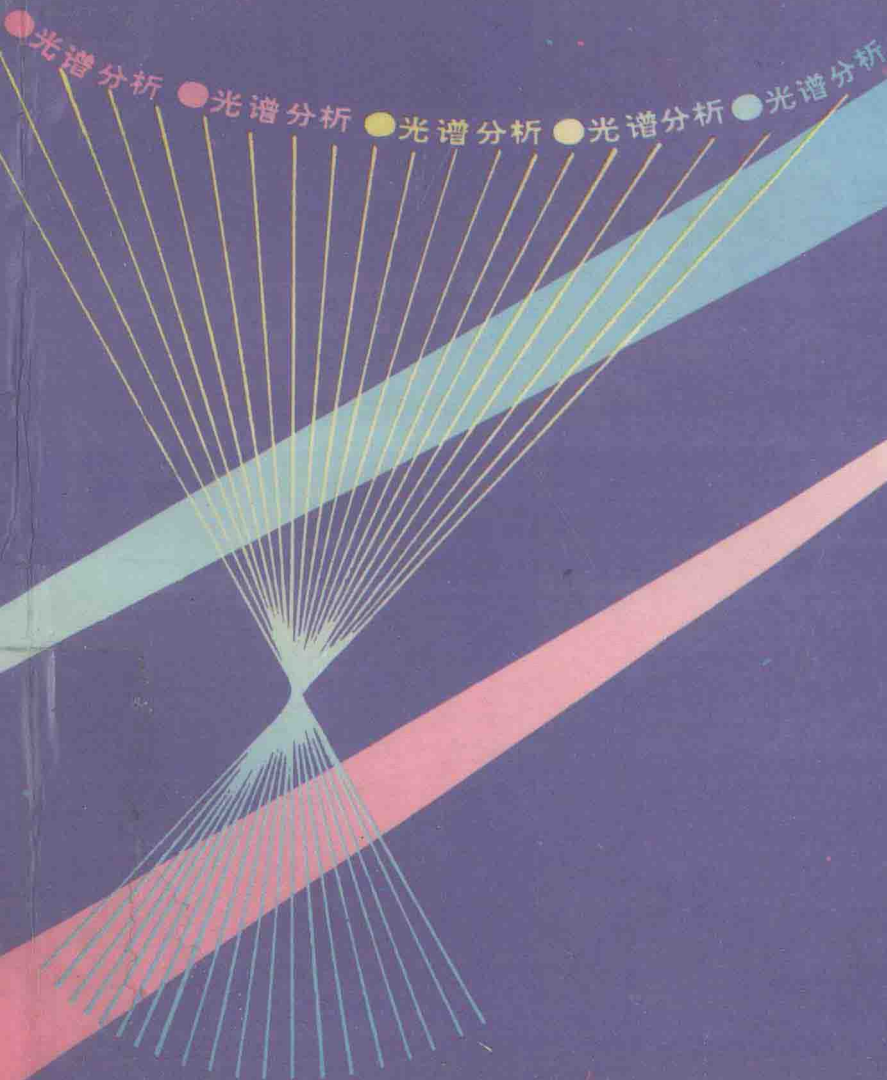


光谱分析

张寒琦 孙书菊 金钦汉



光谱分析

张寒琦 孙书菊 金钦汉 编

吉林大学出版社

光 谱 分 析

张寒琦 孙书菊 金钦汉 编

责任编辑、责任校对:陈 静

封面设计:张沐沉

吉林大学出版社出版

吉林大学出版社发行

(长春市东中华路 29 号)

吉林农业大学印刷厂印刷

开本:850×1168 毫米 1/32

1995 年 7 月第 1 版

印张:13.25

1995 年 7 月第 1 次印刷

字数:340 千字

印数:1—600 册

ISBN 7—5601—1742—2/O · 193

定价:11.40 元

前 言

光谱分析是为大学化学系分析化学专业学生开设的一门专业课,其目的是使学生在学完基础仪器分析以后,通过学习这门课程,对光谱分析有更加系统、深入的了解,掌握更多这方面的知识。我们在多年教学的基础上编写了这本“光谱分析”,其内容包括原子光谱分析和分子光谱分析。

全书共八章,第一、五章由金钦汉编写,第二、三、四章由张寒琦编写,第六、七、八章由孙书菊编写。

本书在编写过程中,得到了吉林大学化学系分析教研室许多同志的帮助,梁枫、叶冬梅同学用计算机绘制了书中的插图。在此,我们谨表示最衷心的感谢。

由于编者水平有限,错误和不妥之处在所难免,望读者批评、指正。

编 者

1995年3月30日

目 录

第 1 章 绪言	(1)
1.1 电磁辐射的性质	(1)
1.2 电磁辐射的发射	(4)
1.3 电磁辐射与物质的相互作用	(7)
1.4 光谱分析用仪器部件	(16)
第 2 章 原子发射光谱法	(27)
2.1 原子光谱	(27)
2.2 激发光源	(60)
2.3 分光系统	(75)
2.4 检测系统	(93)
2.5 样品引入系统	(102)
2.6 谱线发射强度与待测元素浓度间的关系	(113)
2.7 干扰效应	(124)
第 3 章 原子吸收光谱法	(133)
3.1 基本原理	(133)
3.2 光源	(141)
3.3 火焰原子化系统	(152)
3.4 石墨炉原子化系统	(169)
3.5 背景吸收及校正方法	(187)
3.6 分析性能	(200)
第 4 章 原子荧光光谱法	(209)
4.1 原子荧光光谱分析理论基础	(209)
4.2 仪器结构	(213)
4.3 干扰效应	(219)

4.4	分析性能	(221)
第5章	激光光谱分析法	(225)
5.1	激光器和激光	(225)
5.2	激光荧光光谱分析法	(229)
5.3	激光增强电离光谱分析法	(234)
5.4	激光拉曼光谱分析法	(240)
第6章	紫外-可见分光光度法	(245)
6.1	分子吸收的性质	(245)
6.2	分子结构与紫外吸收光谱的关系	(249)
6.3	光吸收的基本定律	(276)
6.4	紫外-可见分光光度计	(286)
6.5	分光光度分析方法	(299)
6.6	导数分光光度法	(315)
6.7	光声光谱	(322)
第7章	红外分光光度法	(326)
7.1	概述	(326)
7.2	基本原理	(329)
7.3	红外光谱与分子结构的关系	(341)
7.4	红外分光光度计	(366)
7.5	定性定量分析	(374)
第8章	荧光分光光度分析法	(385)
8.1	概述	(385)
8.2	荧光的发生及其与化学结构的关系	(387)
8.3	溶液的荧光强度	(396)
8.4	荧光仪器	(404)
8.5	荧光分析方法	(410)
主要参考文献		(416)

第 1 章 绪 言

以光的发射及光与物质的相互作用为基础的一类分析方法最初称为光学分析法或光谱分析法^①。随着时间的推移和技术的进步,这一术语已被扩展用于泛指一切利用电磁辐射的发射及辐射与物质的相互作用特性的分析方法。

1.1 电磁辐射的性质

电磁辐射是一种以极高的速度在空间传播的能量。常见的光和热辐射,还有 X-射线、紫外线、微波和无线电辐射等等都是电磁辐射。图 1-1 列出了所有这些辐射及其相应的波长和能量等。为了节约篇幅,图中采用的是对数标尺。图中还给出了对于分析来说有用的电磁波谱、光谱区域及相应光谱法的名称,还指出了引起各区域内辐射吸收或发射的分子或原子跃迁的类型。

电磁辐射具有波动性,它的许多性质可以方便地用经典的波动模式以波长 λ , 频率 ν , 波数 σ 和速度 v 这样一些参数加以描述。这些参数相互间有如下关系:

$$v = \nu \lambda \quad (1-1)$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{v} \quad (1-2)$$

① 有人把以测量光的折射、散射、偏振、干涉、衍射等等所谓“不涉及物质内部能级变化”的现象为基础的方法称为非光谱法,而把其它光学分析方法称为光谱分析法。这种分类方法并不恰当,因为上述各类“非光谱法”在现代仪器中也都早已以分光方式加以研究和测量了。

能 量		波数 σ	波长 λ	频率 ν	辐射类型	光谱类型	量子跃迁类型
kcal/mol	eV	cm ⁻¹	cm	Hz			
9.4×10^7	4.1×10^6	3.3×10^{10}	3×10^{-11}	10^{21}	γ 射线	γ 射线发射	核
9.4×10^5	4.1×10^4	3.3×10^8	3×10^{-9}	10^{19}	X-射线	X-射线吸收, 发射	电子跃迁 (内层)
9.4×10^3	4.1×10^2	3.3×10^6	3×10^{-7}	10^{17}	紫 外	真空紫外吸收 紫外、可见吸收, 发射, 荧光	电子跃迁 (外层)
9.4×10^1	4.1×10^0	3.3×10^4	3×10^{-5}	10^{15}	可 见		
9.4×10^{-1}	4.1×10^{-2}	3.3×10^2	3×10^{-3}	10^{13}	红 外	红外吸收 Raman	分子振动
9.4×10^{-3}	4.1×10^{-4}	3.3×10^0	3×10^{-1}	10^{11}	微 波	微波吸收	分子转动
9.4×10^{-5}	4.1×10^{-6}	3.3×10^{-2}	3×10^1	10^9		电子顺磁共振	磁诱导自旋态
9.4×10^{-7}	4.1×10^{-8}	3.3×10^{-4}	3×10^3	10^7	无 线 电	核磁共振	

图 1-1 电磁辐射的光谱性质、应用及相互作用

应该指出,与其它波动现象(如声波)不同,电磁辐射的传播不需要支持介质. 因此,它可以容易地通过真空. 电磁辐射在真空中的传播速度 c 与频率无关并达其最大值:

$$c = \nu\lambda = 2.99792 \times 10^{10} \text{cms}^{-1} \approx 3 \times 10^{10} \text{cms}^{-1} \quad (1-3)$$

在任何其它介质中,由于辐射的电磁场将与构成介质的原子或分子的外层电子相互作用,传播速度将小于这个值. 但因辐射的频率只取决于光源,而与所通过的介质无关,因此当辐射从真空进入含有物质的介质时,其波长将减小(参见图 1-2). 但应注意,辐射在空气中的速度与 c 差别很小($<0.03\%$),故(1-3)式一般也可用于空气.

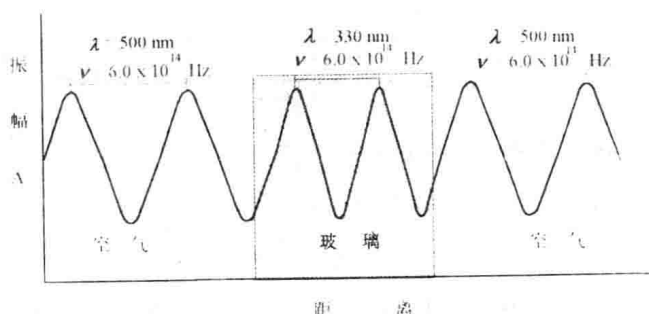


图 1-2 介质改变对单色辐射的影响

波动模式不能解释与辐射能的吸收或发射有关的一些现象，对于这些过程，有必要把电磁辐射看作一种不连续的能量子(光子)流。也就是说辐射具有粒子和波动的双重性质。现已证明，这种双重性也适用于电子流或其它基本粒子流。

光子的能量取决于辐射的频率，频率越大(波长越短)，能量越大：

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

式中 h 为 Planck 常数。若用波长表示，则

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-5)$$

因此，一个 X-射线光子($\lambda \approx 10^{-8} \text{cm}$)所具有的能量要比热钨丝发射的光子($\lambda \approx 10^{-4} \text{cm}$)大约 10000 倍。

某一物质吸收或发射光子的能量与该物质的两个分子或原子状态间的能量差或该物质中某组分分子运动的频率有关。因此，用能量单位或用与能量成正比的频率(Hz)或波数(cm^{-1})描述辐射对于某些应用(如红外光谱研究)往往是方便的。但在辐射的实际测量中，则常用相应的波长单位，如 cm ， μm 或 nm 加以表示。表 1-1 给出了一些常用的电磁辐射换算因子。

表 1-1 电磁辐射换算因子

x 单位	频率 Hz	波数 cm^{-1}	能 量			波长 cm
			kcal/mol	erg	eV	
Hz	1.00x	$3.34 \times 10^{-11}x$	$9.54 \times 10^{-14}x$	$6.63 \times 10^{-17}x$	$4.14 \times 10^{-15}x$	$\frac{3.00 \times 10^{10}}{x}$
cm^{-1}	$3.00 \times 10^{10}x$	1.00x	$2.86 \times 10^{-3}x$	$1.99 \times 10^{-16}x$	$1.24 \times 10^{-4}x$	$\frac{1.00}{x}$
kcal/mol	$0.05 \times 10^{13}x$	3.50×10^2x	1.00x	$6.95 \times 10^{-14}x$	$4.34 \times 10^{-2}x$	$\frac{2.86 \times 10^{-3}}{x}$
erg	$1.51 \times 10^{26}x$	$5.04 \times 10^{15}x$	$1.44 \times 10^{13}x$	1.00x	$6.24 \times 10^{11}x$	$\frac{1.99 \times 10^{-16}}{x}$
eV	$2.42 \times 10^{14}x$	8.07×10^3x	$2.31 \times 10^{11}x$	$1.60 \times 10^{-12}x$	1.00x	$\frac{1.24 \times 10^{-4}}{x}$
cm	$\frac{3.00 \times 10^{10}}{x}$	$\frac{1.00}{x}$	$\frac{2.86 \times 10^{-3}}{x}$	$\frac{1.99 \times 10^{-16}}{x}$	$\frac{1.24 \times 10^{-4}}{x}$	1.00x
nm	$\frac{3.00 \times 10^{17}}{x}$	$\frac{1.00 \times 10^7}{x}$	$\frac{2.86 \times 10^4}{x}$	$\frac{1.99 \times 10^{-9}}{x}$	$\frac{1.24 \times 10^3}{x}$	$1.00 \times 10^{-7}x$

1.2 电磁辐射的发射

受激粒子(原子、离子或分子)回到低能态或高速荷电离子
的速度发生改变时往往会发出电磁辐射. 粒子激发可通过多种
途径实现. 如用电子或其它基本粒子轰击;使其处于高压交流
火花、等离子体、电弧或火焰之中;或者吸收电磁辐射等.

如果发生辐射的粒子(如原子)相互间完全分离(例如处于
气体状态),那么每个粒子的行为就像是单个独立的实体,彼
此间几乎互不影响,因此往往产生一些数目有限的具有特定波
长的辐射. 当用光谱仪器将其按波长分开并记录下来时所得到的
光谱就是不连续的所谓线光谱,它是由一些相互分离的谱线
组成的. 这是因为此种受激粒子内部所具有的能级是量子化的,
因此当从受激态回到低能态或基态时只能发出具有与其特定
能级差相对应能量的辐射.

与线光谱不同,连续光谱是一个包含了某一适当光谱区域
内所有波长,或是其中有许多波长的谱线,各条谱线又靠得很

近,以致难以用普通方法分开的光谱。连续光谱可由各粒子都紧靠在一起以致不能独立行动的固体或液体产生;也可由具有许多紧挨着的有关能级的粒子受激所产生。当具有非量子化能的粒子发生能量变化时,也会产生连续光谱。

连续光谱辐射和线光谱辐射在光谱分析中都很重要。前者常在各种以辐射与物质的相互作用为基础的分析方法(如分光光度法)中用作辐射源,后者则是用以鉴定和测定各种发射组分的基础。

1.2.1 热辐射

当固体被加热到白炽时,都会发出连续辐射。此类辐射(称黑体辐射)的特性主要依赖于发射表面的温度而与该表面的材料性质关系不大,因为它是由凝聚态固体中被热能所激发的无数分子或原子振动所产生的。根据黑体辐射理论,可以得到如下一些结论:(1)黑体辐射将在某一特定波长处呈现出最大发射,而此波长随该黑体绝对温度的倒数而变化;(2)黑体辐射出的总能量(单位时间单位面积所发射的能量)随温度的四次方而变化;(3)在给定温度下,发射的辐射功率随波长五次方的倒数而变化。图 1-3 是一些典型的例子。由图可知,要想让热激发源以紫外辐射形式发射其大部分能量,就必须有很高的温度,因此,热固体主要被用于产生红外、可见和长波紫外辐射。

1.2.2 气体发射

气态分子、离子或原子常可用放电或加热的办法加以激发以产生紫外和可见区域的辐射。此过程包括使物质最外层电子跃迁到一电子激发态,而当受激组分回到基态时就发射辐射。对于原子,其发射光谱都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,其发射光谱就比较复杂,因为分子的每一个电子能级都存在着若干振动和转动

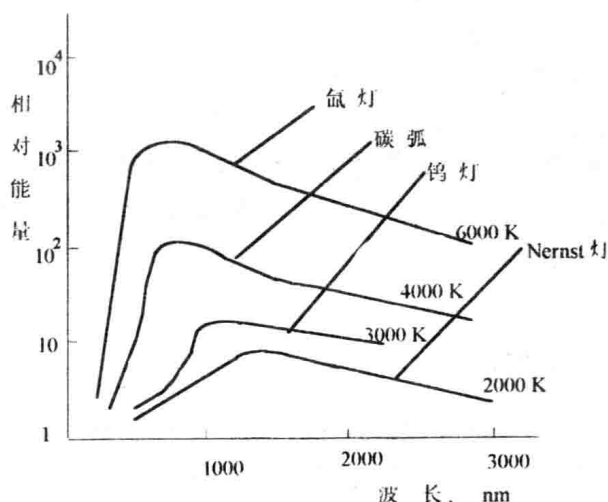


图 1-3 黑体辐射曲线

状态，所以对于每一个电子跃迁都将观察到一个由大量紧靠着的谱线所组成的发射谱带，而不是单独一条谱线。

用激发气体分子的办法也可获得真正的连续光谱。例如，当氢气在低气压下放电时，将形成受激分子，此分子随后即离解为两个氢原子和一个紫外光子，这一过程的能量可用下式加以描述：

$$E_{H_2^*} = \varepsilon_{H_1} + \varepsilon_{H_2} + h\nu \quad (1-6)$$

式中 $E_{H_2^*}$ 代表受激氢分子的量子化能量， ε_{H_1} 和 ε_{H_2} 分别代表离解产生的两个氢原子的动能。后者之和可连续地从零变到 $E_{H_2^*}$ ，因此，辐射 $h\nu$ 的频率也可在这个范围内连续变化，结果就得到了一个可用作吸收分光光度法紫外光源 (200~400nm) 的连续光谱。

1.2.3 X-射线的发射

用高速电子流轰击金属靶的办法可获得 X-射线区域的辐

射。电子束使靶材料原子的最内层电子跃迁到了较高能级或完全发射出去而成为受激原子或离子。此类受激原子或离子很不稳定，随后就会通过不同的逐级电子跃迁过程回到基态，同时发出一些能量 $h\nu$ 落入 X-射线区域的光子，从而产生由一系列表征靶材料的不连续谱线所组成的 X-射线光谱。这一不连续光谱一般又都叠加在一个由高速电子通过靶材料时部分减速所形成的非量子化辐射的连续光谱上。

1.2.4 荧光和磷光

粒子(原子、分子或离子)因吸收电磁辐射而被激发，随后又以电磁辐射的形式放出能量回到低能态或基态的发射过程称荧光或磷光。两者的差别在于再发射过程发生得快慢。荧光要比磷光发生得快得多，一般在激发后大约 10^{-5}s 以内就完成了。磷光则在 10^{-5}s 之后发生，且可在照射停止后仍持续几分钟甚至几小时。这是因为磷光是在其受激分子弛豫到某个平均寿命超过大约 10^{-5}s 的亚稳受激电子态时发生的。

共振荧光是发射辐射的频率与用来激发的辐射频率完全相同的过程。它最容易被电子能级上没有振动能级重叠的气态原子所产生。对于气态或溶液中的分子，由于每个电子能态都存在有几个振动能态，故共振和非共振荧光都可以发生，且后者是主要的。振动激发态的数目要大得多，且荧光辐射的频率必定比激发荧光所用的频率要低(这一向较低频率方向的位移称之为 Stokes 位移)。

1.3 电磁辐射与物质的相互作用

根据电磁辐射的性质，可以把电磁辐射看作是在空间中振动着的电力场，与此电力场相关并与之成直角则存在一个磁力场。与辐射相联系的电场和磁场都是矢量。图 1-4 是最简单的

单色面偏振辐射的电矢量图。磁矢量的图完全类似，但其轴需转动 90° 。在讨论辐射的透射、反射、折射和吸收等现象时，主要考虑辐射的电场组分与物质的相互作用。但在 NMR (核磁共振) 和 ESR (电子自旋共振) 的研究中，则要考虑与辐射磁场组分的相互作用。

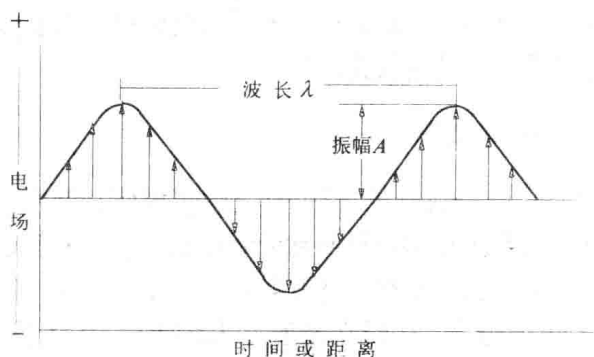


图 1-4 一束单色面偏振辐射，箭头代表电矢量

1.3.1 辐射的透射

实验发现，辐射通过透明介质时的速度要比在真空中的速度小，这是因为辐射的交变电场使介质中一些粒子的价电子相对于其重核发生了振动，从而导致了这些粒子的周期性极化。但只要辐射不被吸收，极化所需的能量就只能瞬时地 ($10^{-14} \sim 10^{-15} \text{s}$) 被这些粒子所保留，而在物质回到其原来状态时又被毫无改变地重新发射出来。由于在此过程中无净能量改变，因此再发射出来的辐射的频率并没有改变，但其传播速度则将由于发生此保留和再发射过程而变慢。

可以想象，介质中每个极化了的粒子都可向所有方向发出辐射。但如果粒子很小，则可以证明，由于相消干涉，除沿光束原传播方向外，在其它任何方向都不会有明显的辐射传播。不过若介质含有较大粒子 (如聚合物分子或胶体微粒)，则此相

消干涉的影响就不完全。辐射的一部分将由于与这些粒子的相互作用而被散射。

前已指出，辐射在介质中的传播速度 v_i 与频率 i 有关。根据介质折射率 n_i 的定义

$$n_i = \frac{c}{v_i} \quad (1-7)$$

可见， n_i 也与频率有关。物质的折射率随波长的变化称为它的色散。图 1-5 所示是一种典型的物质的色散曲线。图中有两类区域：正常色散区（折射率随频率而逐渐增加的区域）和反常色散区（折射率发生明显变化的频率区域）。后者常发生在与物质中一部分粒子的自然谐振频率相对应的辐射频率处，因而可观测到辐射的吸收。

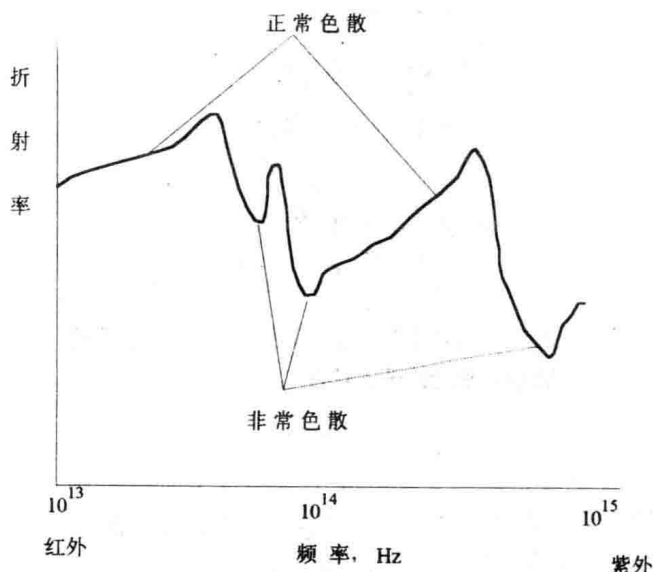


图 1-5 典型色散曲线

具有正常色散的物质最适于做透镜，因为这样可使色差减小。棱镜则宜选用应用波长区域接近于材料反常色散区域的材

料加以制作，以提高色散能力。

1.3.2 辐射的折射、反射和散射

当辐射从一种介质传入另一种介质时，由于它在两种介质中传播的速度不同，光束方向将发生突变，这种现象称为折射。图 1-6 即为一例。折射的程度由下式决定：

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2} \quad (1-8)$$

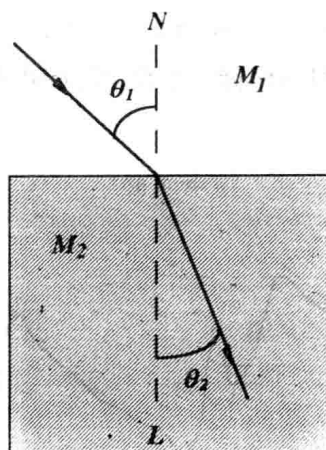


图 1-6 光从较疏介质 M_1 进入较密介质 M_2 时的折射，
在后者中光的速度较低

n_1, n_2 分别为两种介质的折射率， v_1, v_2 则分别为辐射在这两种介质中的速度。

当辐射传到两种具有不同折射率的介质的界面时，还可能发生反射。反射的程度随两介质折射率差的增大而增大。对于垂直于界面的入射辐射，其反射份数由下式决定：

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (1-9)$$

式中 I_0 为入射光束的强度, I_r 为反射光束的强度. 计算证明, 对于可见光, 从空气进入玻璃时的反射损失为 4.0%, 从玻璃进入水时的反射损失为 0.4%.

反射损失还与入射角的大小有关. 对于抛光的玻璃或石英表面, 入射角小于 60° 时, 反射损失都不大. 但当入射角超过 60° 后, 反射损失即迅速增大. 在 90° 时, 将趋近于 100%.

如前所述, 辐射在物质中的传播可以看作是辐射能被粒子(原子、分子或离子)瞬时保留并再发射的过程. 如果粒子较大, 其中有一部分辐射将以与光束的原来路径成各种不同角度的方向传播, 称为散射. 散射辐射的强度随粒子大小而增加. 对于胶体大小的粒子, 散射辐射已可用肉眼观察到(Tyndall 效应). 由大小比辐射波长小得多的分子(或分子聚集体)引起的散射叫 Rayleigh 散射, 其强度与波长、散射粒子的大小及其可极化性有关.

如果光子与物质分子发生非弹性碰撞, 碰撞时光子不仅改变了运动方向, 而且还有能量交换, 这时散射光的频率将发生变化, 这种散射称为 Raman 散射. 它是在 1928 年由印度物理学家 C. V. Raman 首先观测到的. 频率高于入射辐射的散射辐射称为反 Stokes 线, 频率低于入射辐射的散射辐射则称为 Stokes 线. 散射辐射与入射辐射频率之差称 Raman 位移, 它与分子的振动频率也即物质结构有关. 利用 Raman 位移研究物质结构的方法称为 Raman 光谱法.

1.3.3 辐射的偏振

常见的辐射都可被视为一束电磁波. 在该束电磁波中, 各波等同地围绕传播轴的各个方向振动. 从轴端看去, 电矢量将如图 1-7(a)所示那样分布在各个振动平面上, 但在任何平面(如 XY 面)上的矢量又都可如图 1-7(b)所示那样被分解成两个相互垂直的组分 AB 和 CD. 若将每个平面上的这两个组分