



西安交通大学 本科“十三五”规划教材

普通高等教育化学类专业“十三五”规划教材

现代仪器分析

主 编 李银环

副主编 李 菲 杜建修 李骁勇



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS



西安交通大学 本科“十三五”规划教材

普通高等教育化学类专业“十三五”规划教材

现代仪器分析

主 编 李银环

副主编 李 菲 杜建修 李骁勇

参 编 刘 梅 高瑞霞 李健军

徐四龙 许 昭



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析/李银环主编. —西安:西安交通大学出版社, 2016. 11
ISBN 978-7-5605-9153-7

I. ①现… II. ①李… III. ①仪器分析-高等学校-教材 IV. ①0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 268674 号

书 名 现代仪器分析
主 编 李银环
副 主 编 李 菲 杜建修 李骁勇
参 编 刘 梅 高瑞霞 李健军 徐四龙 许 昭
责任编辑 王 欣 陈 昕

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路 10 号 邮政编码 710049)
网 址 <http://www.xjtpress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
(029)82668315(总编办)
传 真 (029)82668280
印 刷 虎彩印艺股份有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 24.25 字数 588 千字
版次印次 2016 年 11 月第 1 版 2016 年 11 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5605-9153-7
定 价 49.80 元

读者购书、书店添货如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。

订购热线:(029)82665248 (029)82665249

投稿热线:(029)82664954

读者信箱:jdjgy@yahoo.cn

版权所有 侵权必究

前言

现代仪器分析是建立在化学、物理学、数学、生物学、电子学和计算机科学上的一门边缘和交叉学科,是人们获得有关物质在空间和时间方面组成和性质信息的一门学科。这些信息对于化学、化工、医学、药学、生命科学、材料科学、环境科学和能源科学等相关学科都是至关重要的。现代仪器分析课程是西安交通大学面向化学、化工、生命科学、医学等专业开设的一门重要的基础课程。

《现代仪器分析》教材是西安交通大学“十三五”规划系列教材之一。教材按照内容特点分为光谱与波谱分析、电分析化学、分离分析、表面分析和其它分析五篇共 19 章。在教材编写中,注重归纳各类分析方法原理和仪器组成结构的共性和异性,突出内在联系,利于学生较全面地理解和掌握仪器分析的基础知识和基本内容;通过介绍仪器分析方法的新进展,使学生对仪器分析方法的发展前沿有所了解。在每章知识内容的设计上,采用问题和代表性的事例为导入点,以激发学生的学习兴趣;章首页的学习基本要求以及章尾的学习小结有利于学生预习和自我检查;同时,难易适中的思考题和习题加深了学生对所学知识的巩固和进一步理解。《现代仪器分析》教材主要适用于高等院校应用化学、材料化学、化工、生命科学、临床、法医等相关专业本科生和研究生,亦可供药学、卫生化学等相关专业学生选用。

本书第 1 章、第 2 章、第 15 章由西安交通大学李银环编写;第 3 章由西安交通大学高瑞霞编写;第 4 章由西安交通大学许昭编写;第 5 章、第 18 章、第 19 章由陕西师范大学杜建修编写;第 6 章由西安交通大学徐四龙编写;第 7 章、第 11 章、第 14 章由西安交通大学李骁勇编写;第 8 章、第 9 章、第 10 章由西安交通大学李菲编写;第 12 章、第 13 章由西安交通大学李健军编写;第 16 章、第 17 章由陕西师范大学刘梅编写。李银环对全书进行了编排和统稿。

在本书编写过程中,参考了国内外出版的相关教材和专著,引用了其中的一些数据和图表,在此向有关作者表示衷心感谢。

由于编者水平有限,要编写出一本既符合化学化工类、医学类专业教学需求,又能反映仪器分析学科的新进展的教材实属不易,书中疏漏之处在所难免,敬请专家读者批评指正。

编 者

2016 年 9 月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 分析化学概述	(1)
1.2 仪器分析的发展	(2)
1.3 仪器分析的分类	(2)
1.4 仪器的主要性能指标	(3)
1.5 常用分析化学网站和分析化学期刊	(4)

第一篇 光谱与波谱分析

第 2 章 紫外-可见吸收光谱法	(5)
2.1 光学分析法概论	(6)
2.2 紫外-可见吸收光谱	(10)
2.3 光吸收的基本定律	(18)
2.4 紫外-可见分光光度计	(22)
2.5 紫外-可见吸收光谱法的应用	(25)
参考文献	(29)
小结	(29)
思考题与习题	(30)
第 3 章 红外吸收光谱法	(32)
3.1 概述	(32)
3.2 基本原理	(34)
3.3 各类化合物的红外光谱特征	(41)
3.4 红外光谱仪及样品制备	(53)
3.5 红外吸收光谱分析	(56)
3.6 红外吸收光谱法的应用实例与研究进展	(59)
3.7 激光拉曼光谱法简介	(61)
参考文献	(66)
小结	(67)
思考题与习题	(69)
第 4 章 原子吸收光谱法	(73)
4.1 原子光谱法概述	(73)
4.2 原子吸收光谱法的基本原理	(76)
4.3 原子吸收分光光度计	(81)
4.4 原子吸收光谱定量分析方法	(86)

4.5 应用实例·····	(90)
4.6 原子吸收光谱法最新研究进展·····	(91)
参考文献·····	(91)
小结·····	(92)
思考题与习题·····	(92)
第5章 分子发光分析法 ·····	(93)
5.1 荧光分析法的基本原理·····	(94)
5.2 荧光光谱仪·····	(103)
5.3 荧光定量分析方法及应用·····	(104)
5.4 荧光分析新技术简介·····	(106)
5.5 磷光分析法·····	(107)
5.6 化学发光分析·····	(109)
参考文献·····	(111)
小结·····	(111)
思考题与习题·····	(112)
第6章 核磁共振波谱法 ·····	(114)
6.1 核磁共振基本原理·····	(114)
6.2 核磁共振波谱仪·····	(126)
6.3 核磁共振波谱解析·····	(129)
6.4 核磁共振波谱研究新进展·····	(133)
6.5 应用实例·····	(136)
参考文献·····	(137)
小结·····	(137)
思考题与习题·····	(138)
第7章 质谱法 ·····	(140)
7.1 质谱仪及其工作原理·····	(141)
7.2 质谱解析的基础知识·····	(150)
7.3 解析示例·····	(156)
7.4 质谱法应用实例及研究进展·····	(158)
参考文献·····	(160)
小结·····	(160)
思考题与习题·····	(161)

第二篇 电分析化学

第8章 电分析化学概述 ·····	(163)
8.1 电分析化学的基本内容和发展历史·····	(164)
8.2 电分析化学的基本术语·····	(165)
8.3 电分析化学的分类和特点·····	(170)

8.4 电分析化学方法研究新进展	(172)
参考文献	(174)
小结	(174)
思考题与习题	(175)
第 9 章 电位分析法	(177)
9.1 电位分析法概述	(177)
9.2 电位分析法中的电极	(178)
9.3 离子选择电极	(182)
9.4 电位分析法中的定量分析方法	(192)
9.5 电位滴定法	(196)
9.6 电位分析法新进展	(197)
参考文献	(198)
小结	(198)
思考题与习题	(200)
第 10 章 伏安法	(202)
10.1 伏安法的基本原理	(202)
10.2 伏安曲线	(205)
10.3 线性扫描伏安法	(208)
10.4 循环伏安法	(210)
10.5 溶出伏安法	(214)
10.6 伏安法新进展	(217)
参考文献	(218)
小结	(219)
思考题与习题	(220)

第三篇 分离分析

第 11 章 色谱分析法概论	(221)
11.1 概述	(221)
11.2 色谱法基本原理和常用术语	(223)
11.3 色谱法基本理论	(228)
11.4 色谱基本类型及其分离机制	(234)
11.5 基本色谱分离方程式	(235)
参考文献	(237)
小结	(237)
思考题与习题	(238)
第 12 章 经典液相色谱法	(240)
12.1 平面色谱法概述	(240)
12.2 薄层色谱法	(242)

12.3	纸色谱法	(246)
12.4	柱色谱法概述	(247)
12.5	薄层色谱法最新研究进展	(250)
12.6	应用实例	(251)
	参考文献	(253)
	小结	(253)
	思考题与习题	(254)
第 13 章	气相色谱法	(256)
13.1	气相色谱仪	(256)
13.2	气相色谱固定相及其选择	(260)
13.3	气相色谱分离条件的选择	(262)
13.4	气相色谱分析方法	(263)
13.5	气相色谱-质谱联用技术	(265)
13.6	气相色谱法最新研究进展	(269)
13.7	应用实例	(269)
	参考文献	(270)
	小结	(270)
	思考题与习题	(271)
第 14 章	高效液相色谱法	(273)
14.1	概述	(273)
14.2	高效液相色谱法的基本理论	(274)
14.3	高效液相色谱仪	(276)
14.4	高效液相色谱的固定相和流动相	(284)
14.5	高效液相色谱法的主要类型	(285)
14.6	液相色谱的应用及进展	(291)
14.7	二维液相色谱(2D-LC)	(292)
14.8	液相色谱-质谱联用仪	(295)
14.9	高效毛细管电泳技术	(298)
14.10	分析实例	(304)
	参考文献	(306)
	小结	(308)
	思考题与习题	(309)

第四篇 表面分析

第 15 章	X 射线光电子能谱法	(310)
15.1	概述	(311)
15.2	基本原理	(312)
15.3	X 射线光电子能谱仪	(316)

15.4 X 射线光电子能谱法的应用	(318)
参考文献	(321)
小结	(321)
思考题与习题	(321)
第 16 章 紫外光电子能谱法	(322)
16.1 概述	(322)
16.2 紫外光电子能谱法	(323)
16.3 紫外光电子能谱仪	(325)
16.4 紫外光电子能谱法的应用	(327)
参考文献	(328)
小结	(328)
思考题与习题	(328)
第 17 章 俄歇电子能谱法	(329)
17.1 基本原理	(329)
17.2 俄歇电子能谱仪	(333)
17.3 俄歇电子能谱法的应用	(334)
参考文献	(335)
小结	(336)
思考题与习题	(336)
第 18 章 X 射线衍射分析法	(337)
18.1 基本原理	(337)
18.2 X 射线衍射分析仪	(339)
18.3 X 射线衍射方法	(340)
18.4 X 射线衍射分析的应用	(342)
参考文献	(345)
小结	(345)
思考题与习题	(346)

第五篇 其它分析简介

第 19 章 其它分析简介	(347)
19.1 热分析	(347)
19.2 有机元素分析	(356)
19.3 流动注射分析	(358)
19.4 显微成像技术	(364)
参考文献	(376)
思考题与习题	(376)

第1章 绪 论

“人类有科技就有化学,而化学是从分析化学开始。”

——中国科学院院士汪尔康

“考质求数之学,乃格物之大端,而为化学之极致也。”

——中国近代化学启蒙者徐寿(1818—1884)

1.1 分析化学概述

分析化学(analytical chemistry)是研究物质的组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门科学,是化学的一个重要分支。

分析化学研究的对象是从单质到复杂的混合物和大分子化合物、从无机物到有机物、从低分子质量到高分子质量;样品可以是气态、液态和固态;称样重量可由 100 g 以上至 1 mg 以下。分析化学具有极高的实用价值,是科学技术的“眼睛”,它主要解决以下问题:

- ①物质中有哪些元素和(或)基团?(定性分析)
- ②每种成分的数量或物质纯度如何?(定量分析)
- ③物质中原子间如何联结形成分子?在空间如何排列?(结构和立体分析)

分析化学在人类生产生活中起着不可替代的作用。人类面临的“五大危机”(资源、能源、粮食、人口、环境)问题,当代科学领域的四大理论(天体、地球、生命、人类起源和演化),环境中的五大全球性问题(温室效应、酸雨、臭氧层破坏、水质污染、森林减少),工农业生产、国防建设,等等,都离不开分析化学。

分析化学分为化学分析(chemical analysis)和仪器分析(instrument analysis)。以物质的化学反应为基础的分析,称为化学分析,包括定性分析、重量分析和容量分析;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类分析方法,利用较特殊的仪器,对物质进行定性分析、定量分析和形态分析。目前,仪器分析应用更加广泛,它包括的分析方法有几十种之多,每一种分析方法所依据的原理不同,所测量的物理量不同,操作过程及应用情况也不同。仪器分析具有以下特点:

- ①灵敏度高。大多数仪器分析法适用于微量、痕量分析。例如,原子吸收光谱法测定某些元素的绝对灵敏度可达 10^{-14} g,电子光谱甚至可达 10^{-18} g。
- ②取样量少。化学分析法需用 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ g;仪器分析试样一般取样量为 $10^{-2} \sim 10^{-8}$ g。
- ③专一性强。例如,用离子选择性电极可测指定离子的浓度。
- ④速度快。例如,发射光谱分析法在 1 min 内可同时测定水中 48 个元素。
- ⑤便于遥测、遥控、自动化。可实时、在线分析控制生产过程、实现环境自动监测与控制。
- ⑥操作较简便。省去了繁琐的化学操作过程。随着自动化、程序化程度的提高,仪器分析

方法的操作将更趋于简化。但由于仪器设备较复杂,所以仪器分析的价格较昂贵。

1.2 仪器分析的发展

自 20 世纪 30 年代后期以来,不断丰富和分析化学内涵使仪器分析发生了一系列根本性的变化。随着科技的发展和社会的进步,分析化学将面临更深刻、更广泛和更激烈的变革。现代分析仪器的更新换代和仪器分析方法、技术的不断创新与应用,是这些变革的重要内容。

分析化学的发展经历了三次巨大变革:

第一次变革发生在 20 世纪 30 年代,随着分析化学基础理论,特别是物理化学的基本概念(如溶液中的四大平衡理论)的发展,分析化学从一种技术演变成为一门科学;

第二次变革发生于 20 世纪 40~60 年代,物理学与电子学的发展改变了经典的以化学分析为主的局面,使仪器分析进入蓬勃发展阶段;

第三次变革从 20 世纪 70 年代末至今,为了满足生命科学、环境科学、新材料科学的发展要求,引入了生物学、信息科学、计算机等技术,使分析化学进入了一个崭新的阶段,具体表现为:

①综合了光、电、热、声和磁等现象,进一步采用数学、计算机科学及生物学等学科新成就对物质进行纵深分析。

②对于各种物质尽可能给出全面的信息。不局限于测定物质的组成及含量,而是对物质的形态、结构、微区、薄层及化学和生物活性等作出实时追踪、无损和在线监测等分析。

③新的仪器分析方法的不断涌现、分析仪器数据处理能力的不断提高,正在使仪器分析向智能化、测试速度超高速化、分析试样超微量化、仪器分析超小型化的方向发展。

1.3 仪器分析的分类

现代仪器分析涉及的范围很广,其中常用的有光学分析法、电分析化学法和色谱分析法(见图 1-1)。

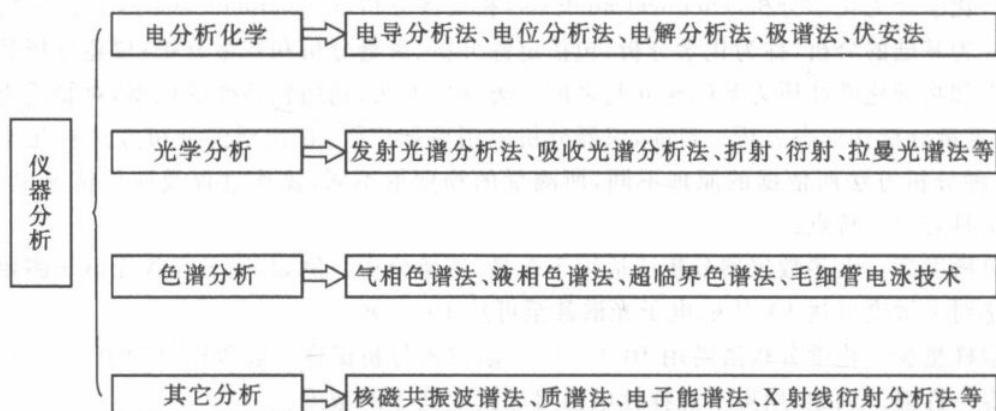


图 1-1 分析化学分类示意图

1.4 仪器的主要性能指标

定量分析是仪器分析的主要任务之一。对于一般的定量分析方法,采用精密度、准确度、检出限、灵敏度、校准曲线的线性及线性范围等指标进行评价。

1. 精密度 (precision)

精密度是指使用同一方法,对同一试样进行多次测量所得结果的一致程度。同一分析人员在同一条件下平行测定结果的精密度又称重复性;不同实验室所得测定结果的精密度又称再现性。精密度常用测定结果的标准偏差 s 或相对标准偏差 RSD 量度,如下:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-1)$$

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中: n 为测量次数; x_i 为第 i 次测量值; $\bar{x}$ 为 n 次测量值的平均值。

2. 准确度 (accuracy)

试样含量的测定值与试样含量的真实值(或标准值)相符合的程度称为准确度,常用相对误差量度。准确度是分析过程中系统误差和偶然误差的综合反映,它决定了分析结果的可靠程度。只有保证较好的精密度后,方法较高的准确度才有意义。

3. 检出限 (detection limit)

物质单位浓度或单位质量的变化引起响应信号值变化的程度,称为方法的灵敏度 (sensitivity),用 S 表示。某一方法在给定的置信水平上可以检出被测物质的最小浓度(相对检出限)或最小质量(绝对检出限),称为这种方法对该物质的检出限。

对于光学分析方法,可以与空白信号 X_b 区别的最小信号 X_L ,能产生响应信号为 $X_L - X_b$ 的被测物质的浓度或量就是方法对该物质的检出限,用 DL 表示如下:

$$DL = \frac{X_L - \bar{X}_b}{S} = \frac{3s_b}{S} \quad (1-3)$$

式中: s_b 为空白信号的标准偏差。

检出限是一个定性概念,只表明此浓度或量的响应信号可以与空白信号相区别。在检出限附近不能进行定量分析。方法的灵敏度越高、精密度越好,检出限就越低。检出限是方法灵敏度和精密度的综合指标。

4. 校准曲线 (calibration curve)

校准曲线是指被测物质的浓度或含量 x 与仪器响应信号 y 的关系曲线,用标准溶液绘制。线性范围是指定量测定的最低浓度到校准曲线偏离线性的浓度范围。线性的好坏用相关系数 R 表示。 R 值在 $+1.0000$ 与 -1.0000 之间, R 越接近 $+1$ 或 -1 ,则 y 与 x 之间的线性关系越好。一般来说,好的分析方法应有较宽的线性范围。

1.5 常用分析化学网站和分析化学期刊

1. 分析化学网站

www.pubs.acs.org 美国化学会网站

www.rsc.org 英国化学会网站

www.sciencedirect.com 爱思维尔电子期刊全文数据库

www.springerlink.com 斯普林格全文数据库

www.wiley.com 威利数据库

www.cnki.net 中国知网

www.nstl.gov.cn 国家科技图书文献中心

2. 分析化学期刊

《分析化学》

《分析实验室》

《分析科学学报》

《Analytical Chemistry》

《The Analyst》

《Analytica Chimica Acta》

《Talanta》

《Analytical and Bioanalytical Chemistry》

第一篇 光谱与波谱分析

第2章 紫外-可见吸收光谱法

基本要求

1. 了解紫外-可见吸收光谱法的特点和应用；
2. 掌握吸收光谱的基本概念及其用途；
3. 掌握紫外-可见吸收光谱法所涉及的电子跃迁类型和特点；
4. 了解吸收带的类型和影响因素；
5. 掌握紫外-可见吸收光谱法的定量依据(朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律)、方法(等吸收双波长法)及其相关计算；
6. 掌握分光光度计各部件的功能。

东波希米亚科学家 Johannes Marcus Marci 对彩虹现象很感兴趣,于是他通过实验对彩虹现象发生的原因及其本质进行了研究,并于 1648 出版了《为什么天上的彩虹会出现不同颜色?》一书。书中他说明了彩虹产生的条件、解释了彩虹现象是因为光的衍射造成的。同时他还描述了一束光通过棱镜可以产生光谱。这是人类最初对于光谱的认识,自此人类开启了对物质光谱的研究和应用。光谱分为原子光谱和分子光谱,对应地,人们建立了原子光谱法和分子光谱法。紫外-可见吸收光谱法是分子光谱法中比较重要的一种。

紫外-可见吸收光谱法(Ultraviolet-Visible Absorption Spectrometry, UV - Vis)是利用某些物质的分子吸收 10~780 nm 光谱区的辐射来进行分析测定的方法,这种分子吸收光谱产生于分子轨道上的电子在电子能级间的跃迁,该方法已广泛应用于有机和无机物质的定性和定量测定。目前,在定性分析方面,紫外-可见吸收光谱法不仅可以鉴别具有不同官能团和化学结构的不同化合物,而且可以鉴别结构相似的不同化合物;在定量分析方面,紫外-可见吸收光谱法不仅可以实现对单一组分的测定,而且可以对多种混合组分不经分离进行同时测定。该方法灵敏度高、准确度高、选择性好、操作简便、分析速度快并且应用广泛。例如,医院的常规化验中,95%的定量分析都使用紫外-可见吸收光谱法。在科学研究中,平衡常数的测定、求算主-客体结合常数等都离不开紫外-可见吸收光谱法。

2.1 光学分析法概论

光学分析法(optical analysis)是基于物质发射的电磁辐射或物质与电磁辐射相互作用后产生的辐射信号或发生的信号变化来确定物质的性质、含量和结构的一类分析方法。它是仪器分析的重要分支,应用范围广泛。任何光学分析法均包含三个主要过程:a. 能源提供能量;b. 能量与被测物质相互作用;c. 产生被检测信号。

2.1.1 电磁辐射和电磁波谱

电磁辐射(electromagnetic emission)是一种以极大的速度通过空间传播能量的电磁波。电磁波包括无线电波、微波、红外光、可见光、紫外光、X射线和 γ 射线等。光的本质是电磁辐射,光的基本特性是具有波粒二象性(wave-corpuscle duality)。光的波动性是指光可以用互相垂直的、以正弦波振荡的电场和磁场表示(见图2-1)。

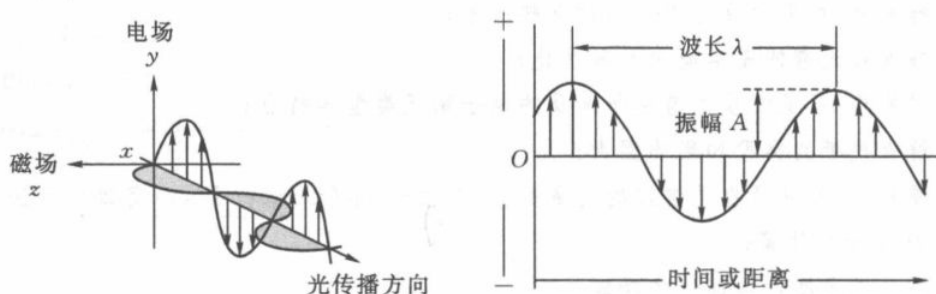


图2-1 光的波动性

电磁波的波动性用波长 λ 、波数 σ 和频率 ν 等波参数来表征。波长 λ 是指在波的传播路线上具有相同振动相位的相邻两点之间的线性距离,常用nm作为单位。波数 σ 是每厘米长度中波的数目,单位为 cm^{-1} 。频率 ν 是每秒内电磁波的振动次数,单位为Hz(赫兹)。在真空中,波长、波数和频率的关系为

$$\nu = c/\lambda \quad (2-1)$$

$$\sigma = 1/\lambda = \nu/c \quad (2-2)$$

式中: c 是光在真空中的传播速度, $c = 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。所有电磁辐射在真空中的传播速度均相同。在其它透明介质中,由于电磁辐射与介质分子的相互作用,使其传播速度减小。电磁辐射在空气中的传播速度与光速差别很小,故式(2-1)也适用于空气介质。

电磁波的微粒性用每个光子具有的能量 E 来表征。光子的能量与频率成正比,与波长成反比,它与频率、波长和波数的关系为

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\sigma \quad (2-3)$$

式中: h 是普朗克常数(Planck constant),其值等于 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$;能量 E 单位常用电子伏特(eV)和焦耳(J)表示。从式(2-3)中可以看出:波长越短,频率越大,能量越高。

将电磁辐射按照波长(或频率、波数、能量)大小顺序排列就得到电磁波谱(electromagnetic spectrum)。不同的波长区域对应着物质不同类型能级的跃迁。表2-1表示电磁波谱的分区、所激发跃迁类型及对应的光谱分析法。

表 2-1 电磁波谱分区示意图

电磁辐射区域	波数区域/ cm^{-1}	跃迁类型	方法类别
0.005~1.4 Å	—	核能级	γ 射线分析法
0.1~100 Å	—	内层电子	X射线分析法、发射光谱法、荧光光谱法、衍射分析法
10~180 nm	$1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^4$	价电子	真空紫外吸收光谱法
180~780 nm	$5 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^4$	价电子	紫外-可见吸收光谱法、荧光光谱法
0.78~500 μm	$1.3 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^1$	分子振动/转动	红外吸收光谱法、拉曼散射光谱法
0.75~3.75 mm	13~27	分子转动	微波法
3 cm	0.33	电子在磁场中的自旋	电子自旋共振光谱法
0.6~10 m	$1.7 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$	核在磁场中的自旋	核磁共振波谱法

2.1.2 电磁辐射与物质的相互作用

不同波长对应的光的颜色是不同的(见表 2-2),当某种颜色的光被一种溶液吸收时,我们看到的颜色是透过色(互补色)。因此,当我们用发红光(660 nm)的二极管照射染料亚甲蓝时,由于亚甲蓝对该波长的光有强烈的吸收,所以我们看到的是透过色(蓝绿色)。

表 2-2 不同波长范围的颜色及其互补色

吸收波长/nm	吸收颜色	透过色(互补色)
380~450	紫色	黄绿色
450~495	蓝色	黄色
495~570	绿色	紫色
570~590	黄色	蓝色
590~620	橙色	绿蓝色
620~750	红色	蓝绿色

电磁辐射与物质的相互作用是普遍存在的复杂的物理现象,根据是否涉及内能的变化分为两类:一类为涉及物质内能变化的,比如吸收、发射和拉曼散射等;另一类为不涉及物质内能变化的,如透射、折射、非拉曼散射、衍射和旋光等。

当电磁辐射通过固体、液体或气体等介质时,电磁辐射的交变电场导致分子(或原子)外层电子相对其核的振荡,造成这些分子(或原子)周期性极化。如果入射的电磁辐射能量恰好与介质分子(或原子)基态与激发态之间的能量差相等,则介质分子(或原子)就会吸收该电磁辐射,从基态跃迁至激发态。处于激发态的分子(或原子)是不稳定的,它会很快释放出多余的能量而回到基态。释放能量的方式通常有三种:以热的形式释放;以荧光(或磷光)的形式释放;在某些情况下,处于激发态的分子(或原子)也可能发生化学变化(光化学反应)从而消耗掉多余的能量。如果入射的电磁辐射能量与介质分子(或原子)基态与激发态之间的能量差不相等,则介质分子(或原子)不吸收电磁辐射,分子(或原子)极化所需的能量仅被介质分子(或原子)瞬间保留,

然后被再次发射,从而产生光的透射、反射、折射、非拉曼散射、衍射和旋光等物理现象。

2.1.3 光学分析法分类

由于电磁波谱中各分区电磁辐射的能量不同,与物质相互作用的机制不同,故所产生的物理现象亦不同,据此可建立各种不同的光学分析方法(见表 2-3)。

表 2-3 常用的光学分析方法

原理	分析方法	原理	分析方法
辐射的吸收	1. 比色法	辐射的散射	1. 拉曼光谱法
	2. 分光光度法(可见、紫外、红外、X 射线等)		2. 散射浊度法
	3. 原子吸收法	辐射的折射	1. 折射法
	4. 核磁共振波谱法		2. 干涉法
	5. 电子自旋共振法	辐射的衍射	1. X 射线衍射法
辐射的发射	1. 发射光谱法		2. 电子衍射法
	2. 荧光光谱法	辐射的旋转	1. 偏振法
	3. 火焰光度法		2. 旋光法
	4. 放射化学法		3. 圆二色光谱法

1. 光谱法和非光谱法

光谱法(spectroscopy)是依据物质对电磁辐射的吸收、发射或拉曼散射等作用建立的光学分析法。包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、X 射线荧光法、紫外-可见吸收光谱法、红外光谱法、荧光法、磷光法、化学发光法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法和电子能谱法等。光谱法应用广泛,是组成现代仪器分析的重要部分。

非光谱法(non-spectroscopy)是依据电磁辐射和物质作用之后的反射、折射、干涉或偏振等基本性质的变化建立的光学分析法。包括折射法、干涉法、浊度法、旋光法、X 射线衍射法及电子衍射法等。

2. 原子光谱法和分子光谱法

原子光谱法(atomic spectroscopy)是以气相基态原子对共振线产生吸收、使外层电子发生跃迁所产生的原子光谱为基础的分析方法。原子光谱是由一条条彼此分立的谱线组成的线状光谱。每一条谱线对应一定的波长(这种线状光谱和原子的结构一一对应),所以利用原子光谱可以测定试样中物质的元素种类、组成和含量,但不能给出物质分子结构的信息。原子光谱法包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法以及 X 射线荧光光谱法等。

分子光谱(molecular spectroscopy)是由分子中电子能级(E)、振动能级(V)和转动能级(R)的变化产生的,表示分子在吸收过程中发生电子能级跃迁的同时伴随振动能级和转动能级的能量变化。因为分子的吸收光谱是由成千上万条彼此靠得很近的谱线组成,所以看起来是一条连续的吸收带,称为带状光谱。分子能级比较复杂,因而分子光谱也比较复杂。分子中不但存在电子能级,每个电子能级中还存在着多个可能的振动能级,每个振动能级中又存在着若干个可能的转动能级(见图 2-2)。这些能级都是量子化的,电子能级之间的能量差别最