

分析化学

下册

华中师范大学等 编著

高等教育出版社

内容提要

本书是教育部批准的“面向 21 世纪课程教材”,是普通高等教育“九五重点教材”和“高等师范教学改革计划”项目的研究成果。全套教材分为三册,本册为仪器分析部分,其内容包括光、电、色及各类现代谱学分析方法,共分十五章。教材注重基本方法、基本理论、基本仪器和基本应用的教学,内容精练,充分反映了仪器分析的基本教学规律和最新成就。每章末附有思考题和习题。全书均采用法定计量单位。

本书可作为高等师范院校仪器分析的教材,也可供高等理工科院校有关专业及厂矿企业的分析测试人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 下册/ 华中师范大学等编.—3 版.—北京:高等教育出版社,2001
ISBN 7 - 04 - 009291 - 3

. 分... . 华... . 分析化学—高等学校—教材 .065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 86235 号

责任编辑 白淑琴 封面设计 张楠 责任绘图 尹文军 版式设计 周顺银
责任校对 白淑琴 责任印制

分析化学 下册 第三版
华中师范大学 陕西师范大学 东北师范大学 编

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号 邮政编码 100009
电 话 010 - 64054588 传 真 010 - 64014048
网 址 [http:// www hep .edu .cn](http://www.hep.edu.cn)
[http:// www hep .com .cn](http://www.hep.com.cn)

经 销 新华书店北京发行所
印 刷

开 本	787×960 1/16	版 次	1981 年 2 月第 1 版
印 张	20		年 月第 3 版
字 数	370 000	印 次	2001 年 月第 次印刷
		定 价	17.10 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

本书是教育部“高等师范教学改革计划”项目的研究成果,是面向 21 世纪课程教材和教育部普通高等教育“九五”重点教材。全套教材共三册,包括《分析化学》上册(化学分析)、《分析化学》下册(仪器分析)和《分析化学实验》。其中《分析化学》上册为华中师范大学、东北师范大学和陕西师范大学合编《分析化学》(第二版)的修订本;下册为新编仪器分析。该套教材由万家亮任主编,曾胜年任副主编,李俊义教授担任顾问。

20 世纪 80 年代以来,仪器分析已成为高等师范院校化学专业的基础课。为了适应高等教育改革与社会经济发展的需要,根据教育部高(1997)16 号文件精神,在“九五”期间将出版一批重点教材,以推动普通高等教育的教材建设和教学改革。为此,根据我们十多年从事仪器分析教学的体会,充分吸收国内外同类教材的长处,组织编写了这本仪器分析教材。本书具有以下特点:

1. 在传统的光、电、色、质仪器分析方法的基础上,增写了化学发光分析法、流动注射分析法、热分析法、拉曼光谱法和 X 射线分析法。介绍了新方法,引入了新技术,拓宽了仪器分析的教学内容。

2. 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较教学大纲规定的内容有所扩充。

3. 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能力的提高。

4. 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。

5. 每章之后附有该章小结,精选了思考题与习题,书后附有部分习题参考答案。

本书共十五章,参加编写的有陕西师范大学吕九如、张志琪(第一、二、三、四、五章),华中师范大学万家亮(第六、七、十四、十五章)、陆光汉(第八、九、十章),东北师范大学丁杰、华中师范大学宋丹丹(第十一、十二、十三章),由万家亮统稿、定稿。

本书初稿由武汉大学达世禄教授主审,对书稿提出了宝贵的修改意见。教

育部师范司和华中师范大学对本书的出版给予了资助,高等教育出版社耿承延同志为本书的出版付出了辛勤的劳动,在此一并致以衷心的感谢。

本书旨在为高等师范院校提供一本内容新颖、便于教学的仪器分析教材,由于编者的水平所限,书中缺点和错误在所难免,诚恳希望广大教师和读者批评斧正。

编者

2000 年 4 月于武昌

目 录

第一章 绪论	1
第一节 仪器分析简介	1
第二节 定量分析方法的评价指标	4
思考题与习题	6
第二章 光学分析法导论	8
第一节 电磁辐射	8
第二节 原子光谱和分子光谱.....	10
思考题与习题.....	15
第三章 紫外 - 可见吸收光谱法	16
第一节 概述.....	16
第二节 紫外 - 可见吸收光谱.....	17
第三节 紫外 - 可见分光光度计.....	23
第四节 紫外 - 可见吸收光谱法的应用.....	27
本章小结.....	30
思考题与习题.....	30
第四章 红外吸收光谱法	32
第一节 概述.....	32
第二节 红外吸收基本理论.....	34
第三节 红外吸收光谱仪.....	44
第四节 红外吸收光谱分析.....	47
本章小结.....	49
思考题与习题.....	50
第五章 分子发光分析法	52
第一节 荧光分析法.....	52
第二节 磷光分析法.....	59
第三节 化学发光分析法.....	61
本章小结.....	65
思考题与习题.....	65
第六章 原子发射光谱法	67
第一节 概述.....	67

第二节	原子发射光谱法的基本原理	67
第三节	原子发射光谱仪器	71
第四节	光谱定性分析和半定量分析	83
第五节	光谱定量分析	86
第六节	原子发射光谱的特点和应用	91
本章小结		92
思考题与习题		93
第七章	原子吸收与原子荧光光谱法	96
第一节	概述	96
第二节	原子吸收光谱法的原理	97
第三节	原子吸收光谱仪器	101
第四节	原子吸收光谱法的干扰及其抑制	109
第五节	原子吸收光谱定量分析	113
第六节	原子荧光光谱法	117
本章小结		121
思考题与习题		122
第八章	电分析化学导论	124
第一节	电分析化学方法分类	124
第二节	化学电池	125
第三节	电极电位与液体接界电位	127
第四节	电极的种类	130
本章小结		133
思考题与习题		133
第九章	电位分析法	134
第一节	离子选择性电极的分类及响应机理	134
第二节	离子选择性电极的性能参数	144
第三节	测定离子活(浓)度的方法	146
第四节	电位滴定法	150
本章小结		153
思考题与习题		154
第十章	极谱分析法	156
第一节	极谱分析法概述	156
第二节	极谱分析法的基本原理	157
第三节	极谱定量分析	160
第四节	极谱波的种类及极谱波方程式	166
第五节	极谱定量分析方法	174
第六节	极谱催化波	175
第七节	单扫描极谱法	179

第八节 循环伏安法	181
第九节 脉冲极谱法	183
第十节 溶出伏安法	185
本章小结	188
思考题与习题	189
第十一章 电解及库仑分析法	191
第一节 电解分析法	191
第二节 库仑分析法	198
本章小结	205
思考题与习题	206
第十二章 色谱分析法	207
第一节 概述	207
第二节 气相色谱理论基础	211
第三节 气相色谱法	218
第四节 高效液相色谱法	232
第五节 色谱分离方式的选择	238
本章小结	239
思考题与习题	240
第十三章 核磁共振波谱法	242
第一节 核磁共振基本原理	242
第二节 核磁共振波谱主要参数	246
第三节 核磁共振波谱仪	253
第四节 核磁共振波谱法应用	255
第五节 ^{13}C 核磁共振波谱简介	257
本章小结	261
思考题与习题	261
第十四章 质谱分析法	263
第一节 质谱分析法原理和仪器	263
第二节 质谱图和主要离子峰	268
第三节 质谱分析法应用	271
第四节 色谱 - 质谱联用简介	277
本章小结	278
思考题与习题	279
第十五章 其它仪器分析方法	281
第一节 流动注射分析	281
第二节 热分析	285
第三节 拉曼光谱法	290
第四节 X 射线分析	295

本章小结	298
思考题与习题	299
主要参考书目	300
部分习题参考答案	302
常用仪器分析术语汉英对照及索引	304

第一章 绪 论

第一节 仪器分析简介

一、仪器分析和化学分析

分析化学是化学测量和表征的科学。所谓化学测量,是指获取指定体系中有关物质的质、量和结构等各种信息,而表征则是精确地描述其成分、含量、价态、状态、结构和分布等特征。获取信息和进行表征的方法多种多样,可以分为仪器分析和化学分析两类。

化学分析是以物质化学反应为基础的分析方法。仪器分析是以物质的物理性质和物理化学性质(光、电、热、磁等)为基础的分析方法,这类方法一般需要使用比较复杂的仪器。

从本质上讲,化学分析和仪器分析并没有严格的界线。化学分析测量的信号,如定性分析中物质的颜色、状态,以及定量分析中物质的质量、体积等都是物质的物理性质;而仪器分析的方法也需要用到许多化学反应,如光度分析中的显色反应,极谱分析中的电化学反应以及大多数仪器分析方法中的试样处理及分离过程中的各种化学反应等。但是,二者也具有一些明显的差异。

(1) 仪器分析法一般都有较强的检测能力。方法的绝对检出限可达微克数量级(10^{-6} g)、纳克数量级(10^{-9} g)、皮克数量级(10^{-12} g)甚至飞克数量级(10^{-15} g);相对检出限可达微克每毫升数量级($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、纳克每毫升数量级($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)以至皮克每毫升数量级($\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$),可以方便地用于痕量组分($<0.01\%$)的测定。化学分析法的检测能力较差,只能用于常量组分($>1\%$)及微量组分($0.01\% \sim 1\%$)的分析。

(2) 仪器分析法的取样量一般较少。一些方法可以从数毫克乃至数微克固体试样、数微升(10^{-6} L)乃至数纳升(10^{-9} L)液体试样中获取大量的有用信息;可用于微量分析($0.1 \sim 10$ mg 或 $0.01 \sim 1$ mL)和超微量分析(<0.1 mg 或 <0.01 mL)。化学分析法取样量较大,只能用于常量分析(>0.1 g 或 >10 mL)

和半微量分析($0.01 \sim 0.1$ g 或 $1 \sim 10$ mL)。

(3) 仪器分析法具有很高的分析效率。例如,流动注射火焰原子吸收法 1 h 可以测定 120 个试样;光电直读光谱法 2 min 内可给出试样中 20 ~ 30 种元素的分析结果。化学分析法的分析效率较低。例如,滴定分析法完成一次测定需要数分钟,重量分析法需要数小时。

(4) 仪器分析具有更广泛的用途。仪器分析不但可用于成分分析,还可进行价态、状态及结构分析,无损分析,表面、微区分析,在线分析和活体分析。而化学分析法一般只能用于离线的成分分析。

(5) 仪器分析法的准确度一般不如化学分析法。化学分析的相对误差小于 0.2%,而仪器分析的相对误差通常为 1% ~ 5%,有的甚至大于 10%。然而,组成的含量不同,对分析的准确度要求也不同,大多数仪器分析法的准确度虽达不到常量分析的标准,但对于化学分析无法进行的痕量分析和超痕量分析仍能满足对准确度的要求。

(6) 仪器分析的仪器设备一般比较复杂,价格比较昂贵;而化学分析使用的仪器一般都比较简单。

二、仪器分析方法

仪器分析的方法种类繁多,现已有三四十种,新的方法还在不断地出现。各种方法都有相对独立的物理及物理化学原理。根据测量原理和信号特点,仪器分析方法大致分为光学分析法、电化学分析法、色谱法和其它仪器分析法四大类。

(一) 光学分析法

凡是以电磁辐射为测量信号的分析方法均为光学分析法。光学分析法又分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法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。属于这类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 射线荧光法、紫外和可见吸收光谱法、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。

非光谱法是依据电磁辐射作用于物质之后,其反射、折射、衍射、干涉或偏振等基本性质的变化建立的光学分析法。属于这类方法的有折射法、干涉法、浊度法、旋光法、X 射线衍射法及电子衍射法等。

(二) 电化学分析法

电化学分析法是根据物质在溶液中的电化学性质建立的一类分析方法。属于电化学分析法的有电导法、电位法、电解法、库仑法、伏安法和极谱法等。

(三) 色谱法

色谱法是以物质在两相(流动相和固定相)中分配比的差异而进行分离和分析的方法,包括气相色谱法和液相色谱法两类。色谱法与各种现代仪器分析方法联用,是解决复杂物质中各组分分离测定的有效途径。

(四) 其它仪器分析方法

1. 质谱法 质谱法是根据物质带电粒子的质荷比(质量与电荷的比值)在电磁场作用下进行定性、定量和结构分析的方法,它是研究有机化合物结构的有力工具。

2. 热分析法 热分析法是依据物质的质量、体积、热导、反应热等性质与温度之间的动态关系来进行分析的方法。热分析法可用于成分分析,但更多地用于热力学、动力学和化学反应机理等方面的研究。热重法、差热分析法以及示差扫描量热法等是主要的热分析方法。

3. 放射分析法 放射分析法是依据物质的放射性辐射来进行分析的方法。它包括同位素稀释法、中子活化分析法等。

三、仪器分析的发展概况

20 世纪 40 年代以来,仪器分析为推动生产的发展和科学技术的进步做出了难以估量的贡献,而仪器分析本身也在现代电子学、数学、计算机科学的基础上,在现代生命科学、环境科学、材料科学、冶金学、地质学以及其它现代科学和生产发展的推动下迅速发展。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) 电子计算机技术在仪器分析中的广泛应用,实现了仪器操作和数据处理的自动化,大大提高了仪器分析方法的效率、灵敏度和准确度。尤其是以电子计算机为工具,使用数理统计和其它数学方法对分析数据进行处理、图形解析的化学计量学(Chemometrics)的诞生和发展,使分析化学真正成为化学测量和表征的科学。

(2) 不同分析方法联用,充分发挥各种方法的优势,大大提高了仪器分析的功能。例如,将具有很高分离能力的气相色谱法与具有很强鉴定能力的质谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法联用,可以迅速地剖析复杂试样。

(3) 化学、物理学、数学、电子学、计算机科学、生命科学等各学科的互相渗透、互相融合,使分析化学逐渐成为一门以一切可能的方法和技术,以一切可以利用的物质属性,对一切可以测定的化学组分及其形态、状态、结构、分布进行测量及表征的综合性学科——分析学或分析科学。

毋庸置疑,随着现代科学和生产的发展,仪器分析将得到更加迅速地发展,而仪器分析的发展,必将更加有力地推动科学和生产的进步。

第二节 定量分析方法的评价指标

定量分析是仪器分析的主要任务之一。对于一种定量分析方法,一般用精密度、准确度、检出限、灵敏度、标准曲线的线性及线性范围等项指标进行评价。

一、标准曲线

(一) 标准曲线及其线性范围

定量分析普遍使用的方法是标准曲线法。标准曲线是被测物质的浓度或含量与仪器响应信号的关系曲线。

标准曲线的直线部分所对应的被测物质浓度(或含量)的范围称为该方法的线性范围。选择的分析方法应有较宽的线性范围。

(二) 标准曲线的绘制

标准曲线是依据标准系列的浓度(或含量)和其相应的响应信号测量值来绘制的。由于存在着随机误差,即使在线性范围内,浓度(或含量)分别为 $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ 的标准系列,其响应信号的测量值 $y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_n$ 也不一定都在一条直线上。因而,用简单的方法很难绘制出能比较准确反映 y 与 x 之间关系的标准曲线。通常,用称作“一元线性回归法”的数据统计方法来给出 y 与 x 的关系式:

$$y = a + bx \tag{1 - 1}$$

式中
$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad a = \bar{y} - b\bar{x}$$

其中
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$$

式(1 - 1)称为一元线性回归方程, b 称为回归系数,即回归直线的斜率, a 为截距。由式(1 - 1)可见,当 $x = 0$ 时, $y = a$; 当 $x = \bar{x}$ 时, $y = \bar{y}$ 。过 $(0, a)$ 和 $(\bar{x}, \bar{y})$ 两点在 x 的浓度范围内作直线,此直线段就是由给定的数据组 (x_i, y_i) 所确定的一条最可靠的标准曲线。

(三) 相关系数 r

在分析化学上,相关系数是用来表征被测物质浓度(或含量) x 与其响应信号值 y 之间线性关系好坏程度的一个统计参数。

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

r 值在 $+1.0000$ 与 -1.0000 之间。当 $|r| = 1$ 时, y 与 x 之间存在着严格的线性关系,所有的响应信号值 y 都在一条直线上;当 $r = 0$ 时, y 与 x 之间不存在线性关系;当 $0 < |r| < 1$ 时, y 与 x 之间有一定的线性关系,这是分析化学中普遍存在的关系。 $|r|$ 越接近 1, 则 y 与 x 之间的线性关系就越好。

二、灵敏度

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,用 S 表示。

$$S = \frac{dx}{dc} \quad \text{或} \quad S = \frac{dx}{dm} \quad (1-3)$$

式中: dc 和 dm 分别为被测物质的浓度和质量的变化量, dx 为响应信号的变化量。灵敏度也就是标准曲线的斜率。标准曲线的斜率越大,方法的灵敏度就越高。许多方法的灵敏度随实验条件而变化。所以,现在一般不用灵敏度作为方法的评价指标。

三、精密度

精密度是指使用同一方法,对同一试样进行多次测定所得测定结果的一致程度。同一分析人员在同一条件下测定结果的精密度又称为重复性;不同实验室所得测定结果的精密度又称为再现性。

精密度常用测定结果的标准偏差 s 或相对标准偏差(s_r)量度。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-4)$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-5)$$

式中: n 为测定次数, x_i 为第 i 次测定值, $\bar{x}$ 为 n 次测定的平均值。

精密度是测量中随机误差的量度。一个好的方法应有比较好的精密度。

四、准确度

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。准确度常用相对误差量度。

$$E_r = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (1 - 6)$$

式中: x 为试样含量的测定值, μ 为试样含量的真值或标准值。

准确度是分析过程中系统误差和随机误差的综合反映,它决定着分析结果的可靠程度。方法有较好的精密度并且消除了系统误差后,才有较好的准确度。

五、检出限

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或最小质量,称为这种方法对该物质的检出限,以浓度表示的称为相对检出限,以质量表示的称为绝对检出限。检出限表明被测物质的最小浓度或最小质量的响应信号可以与空白信号相区别。

对于光学分析法,可以与空白信号区别的最小信号 X_L 由下式确定:

$$X_L = X_b + k s_b$$

式中: X_b 为空白信号的平均值; s_b 为空白信号的标准偏差; k 为根据一定的置信水平确定的系数, IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)建议 k 值取 3。能产生净响应信号为 $X_L - X_b$ 的被测物质的浓度或质量就是方法对该物质的检出限,用 D 表示。

$$D = \frac{X_L - X_b}{S} = \frac{3 s_b}{S} \quad (1 - 7)$$

式中 S 是方法的灵敏度。

其它类型分析方法的检出限可参照光学分析法的规定进行确定,但有些方法也有自己特殊的规定。

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,它是评价仪器性能及分析方法的主要技术指标。

评价一个分析方法还有一些其它指标,如选择性、分析效率、多组分同时或连续测定的能力、操作的难易程度、设备及维持费用的高低等,但 IUPAC 建议将精密度、准确度和检出限三个指标作为分析方法的主要评价指标。

思考题与习题

1. 解释下列名词:

- (1) 仪器分析和化学分析;
- (2) 标准曲线与线性范围;
- (3) 灵敏度、精密度、准确度和检出限。

2. 对试样中某一成分进行 5 次测定, 所得测定结果 (单位 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 分别为 0.36, 0.38, 0.35, 0.37, 0.39。

(1) 计算测定结果的相对标准偏差;

(2) 如果试样中该成分的真实含量是 $0.38 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 试计算测定结果的相对误差。

3. 用次甲基蓝 - 二氯乙烷光度法测定试样中硼时, 为制作标准曲线, 配制一系列质量浓度 ρ_{B} (单位 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 的标准溶液, 测得吸光度 A 分别为 0.140, 0.160, 0.280, 0.380, 0.410 和 0.540。试写出该标准曲线的一元线性回归方程, 并求出相关系数。

4. 下面是确定某方法测定铁的检出限的一组数据: 空白信号 (相对单位) 为 5.6, 5.8, 6.2, 5.2, 5.3, 5.6, 5.7, 5.6, 5.9, 5.6, 5.7; $10 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铁标准溶液信号 (相对单位) 为 10.6, 10.8, 10.6。试计算此方法测定铁的检出限。

第二章 光学分析导论

第一节 电磁辐射

根据物质发射的电磁辐射或电磁辐射与物质相互作用建立起来的一类分析方法,称为光学分析法(Optical Methods of Analysis)。这类方法是仪器分析的主要组成部分,广泛应用于物理、化学等各个学科领域。本章仅介绍光学分析法的基本知识,作为讨论各类光学分析法的基础。

一、电磁辐射的性质

以电磁辐射为分析信号的分析方法在广义上都称为光学分析法。红外光、可见光、紫外光、X射线等都是电磁辐射。电磁辐射具有波粒二象性。

(一) 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,称之为电磁波。图 2 - 1 表示一束沿 x 轴方向传播的电磁波。电场矢量(E)在 y 轴方向上周期性地变化,相应的磁场矢量(H)在 z 轴方向上周期性地变化,均呈现出波动性质。因为电矢量同物质中的电子相互作用,所以,一般只用电矢量图来描述电磁辐射。

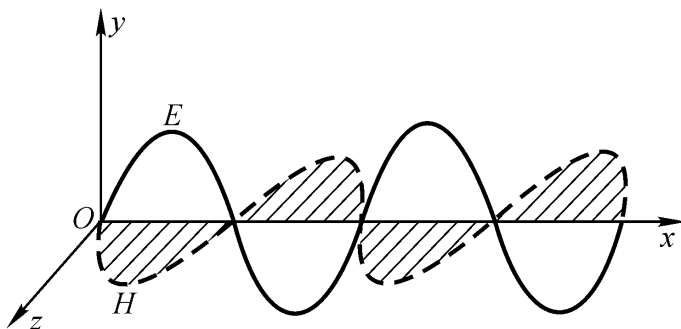


图 2 - 1 电磁波的传播

电磁波可以用频率(ν)、波长(λ)和波数(σ)等波参数来表征。

频率 ν 定义为 1 s 内电磁场振荡的次数,单位为 Hz 或 s^{-1} 。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。

波长 λ 是电磁波相邻两个同位相点之间的距离,常用的单位有 cm(厘米)、 μm (微米, 10^{-6} m)、nm(纳米, 10^{-9} m)。波长与辐射传播的介质有关。

波速 v 是电磁辐射传播的速度,电磁辐射在不同介质中传播速度是不同的, $v = \lambda\nu$;只有在真空中所有电磁辐射的传播速度才相同,都等于光速 c ,即

$$c = \lambda\nu = 2.99792 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2 - 1)

波数 σ 是 1 cm 内波的数目,单位为 cm^{-1} 。当波长 λ 以 cm 为单位时,二者的关系为

$$\sigma = 1/\lambda$$

(2 - 2)

电磁辐射的波动性表现为电磁辐射的衍射和干涉现象。

(二) 微粒性

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。可以用每个光子所具有的能量(E)来表征,单位为 eV 或 J, $1\text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19}\text{ J}$ 。

普朗克方程将电磁辐射的波动性和微粒性联系在一起。

$$E = h\nu = h \cdot \sigma \cdot \lambda$$

(2 - 3)

式中 h 为普朗克常量,其量值为 $6.63 \times 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{s}$ 或 $4.136 \times 10^{-15}\text{ eV} \cdot \text{s}$ 。可见,辐射的频率越高(波长越小),光子的能量就越高。

二、电磁波谱

电磁辐射按照波长(或频率、波数、能量)大小的顺序排列就得到电磁波谱。一般可将电磁波谱分成表 2 - 1 所示的若干区域,不同的波长区域对应着物质不同类型能级跃迁。

表 2 - 1 电磁波谱区

波谱区	波 长 范 围	光 子 能 量/ eV	能级跃迁类型
γ 射线区	< 0.005 nm	> 2.5×10^5	原子核能级
X 射线区	0.005 ~ 10 nm	$2.5 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^2$	内层电子能级
远紫外区	10 ~ 200 nm	$1.2 \times 10^2 \sim 6.2$	原子的电子能级或
近紫外区	200 ~ 400 nm	6.2 ~ 3.1	分子的成键电子能级
可见光区	400 ~ 780 nm	3.1 ~ 1.7	分子振动能级
近红外区	0.78 ~ 2.5 μm	1.7 ~ 0.5	分子转动能级
中红外区	2.5 ~ 50 μm	0.5 ~ 0.025	分子转动能级
远红外区	50 ~ 1000 μm	$2.5 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-4}$	分子转动能级
微波区	0.1 ~ 100 cm	$1.2 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-7}$	电子自旋能级或核自旋能级
射频区	1 ~ 1000 m	$1.2 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-9}$	