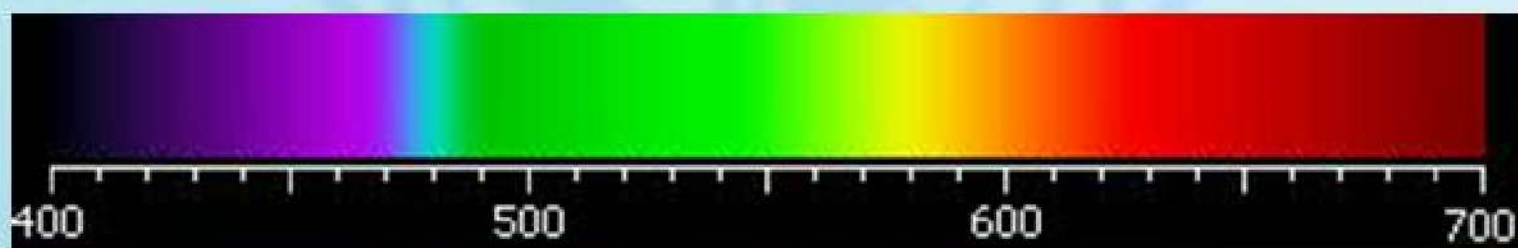


# 第一章

## 光分析法基本概念



# 目 录

- 1-1 电磁辐射的基本性质
- 1-2 原子光谱与分子光谱
- 1-3 吸收光谱和发射光谱
- 1-4 光分析法的概念及其分类
- 1-5 光学分析仪器
- 1-6 光分析法的应用

**什么是光分析：**广义地说，一种利用电磁辐射为“检测信号”来探测物质性质、含量和结构的分析方法。

## 1-1-1 电磁辐射与电磁波谱

**电磁辐射：**一种通过交变电场与交变磁场在空间传播的能量形式

**电磁波谱：**在整个电磁辐射范围内，按波长或频率的大小顺序排列起来，即为电磁波谱。



To remove this stamp, please purchase a license at <http://www.dreamingsoft.com>

# 电磁辐射的基本性质

## 1-1-2 电磁波谱

$$\lambda\nu = c$$

波谱区名称	波长范围	波数 $\sigma / \text{cm}^{-1}$	频率范围 MHz	光子能量 eV	跃迁能级类型
$\gamma$ 射线	5-140 pm	$2 \times 10^{10} - 7 \times 10^7$	$6 \times 10^{14} - 2 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^6 - 8.3 \times 10^3$	核能级
X射线	$10^{-3} - 10 \text{ nm}$	$10^8 - 10^6$	$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{10}$	$1.2 \times 10^6 - 1.2 \times 10^2$	内层电子能级
远紫外光	10-200 nm	$10^6 - 5 \times 10^4$	$3 \times 10^{10} - 1.5 \times 10^9$	125-6	
近紫外光	200-400 nm	$5 \times 10^4 - 2.5 \times 10^4$	$1.5 \times 10^9 - 7.5 \times 10^8$	6-3.1	原子及分子的价电子或成键电子能级
可见光	400-750 nm	$2.5 \times 10^4 - 1.3 \times 10^4$	$7.5 \times 10^8 - 4.0 \times 10^8$	3.1-1.7	
近红外光	0.75-2.5 $\mu\text{m}$	$1.3 \times 10^4 - 4 \times 10^3$	$4.0 \times 10^8 - 1.2 \times 10^8$	1.7-0.5	分子振动能级
中红外光	2.5-50 $\mu\text{m}$	4000-200	$1.2 \times 10^8 - 6.0 \times 10^6$	0.5-0.02	
远红外光	50-1000 $\mu\text{m}$	200-10	$6.0 \times 10^6 - 10^5$	$2 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-4}$	分子转动能级
微波	0.1-100 cm	10-0.01	$10^9 - 10^3$	$4 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-7}$	
射电	1-1000 m	$10^{-2} - 10^{-5}$	$10^3 - 0.1$	$4 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-10}$	电子自旋、核自旋

## 1-1-3 波粒二象性

### 波动性可用波性质的波参数来描述

频率  $\nu$  ( $s^{-1}=\text{Hz}$ )  $\nu=1/P$

波长  $\lambda$  cm  $\mu\text{m}$  nm  $\text{\AA}$

波数  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 称为开瑟(Kayser= $1/\lambda$ )

**注意：频率更能表征辐射的特征**（频率只决定于辐射源，而与介质无关，波长与介质有关）

**粒子性：不连续的能量微粒——光子（光量子）**

**波动性——粒子性之间的“桥”**

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

## 1-1-4 电磁辐射与物质的相互作用

### 粒子性的表现:

吸收

发射

散射:

丁铎尔散射

分子散射: 瑞利散射、拉曼散射

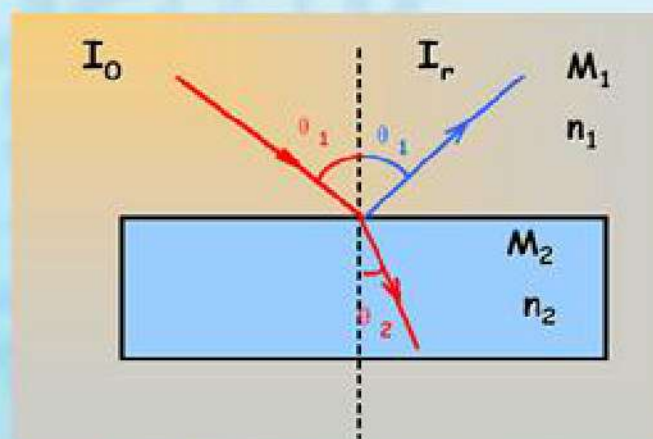
### 波动性的表现:

折射和反射

干涉

衍射

偏振





# 目 录

- 1-1 电磁辐射的基本性质
- 1-2 原子光谱与分子光谱
- 1-3 吸收光谱和发射光谱
- 1-4 光分析法的概念及其分类
- 1-5 光学分析仪器
- 1-6 光分析法的应用

## 1-2 原子光谱与分子光谱

### 1-2-1 原子光谱：线状

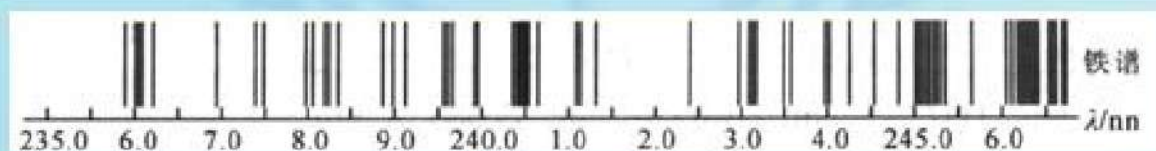
由原子产生的光谱（**破坏了待测物的分子结构，只能进行元素定性分析与定量分析**）：

（1）外层电子跃迁

原子吸收、原子发射、原子荧光

（2）内层电子跃迁

X荧光、Mössbauer 谱



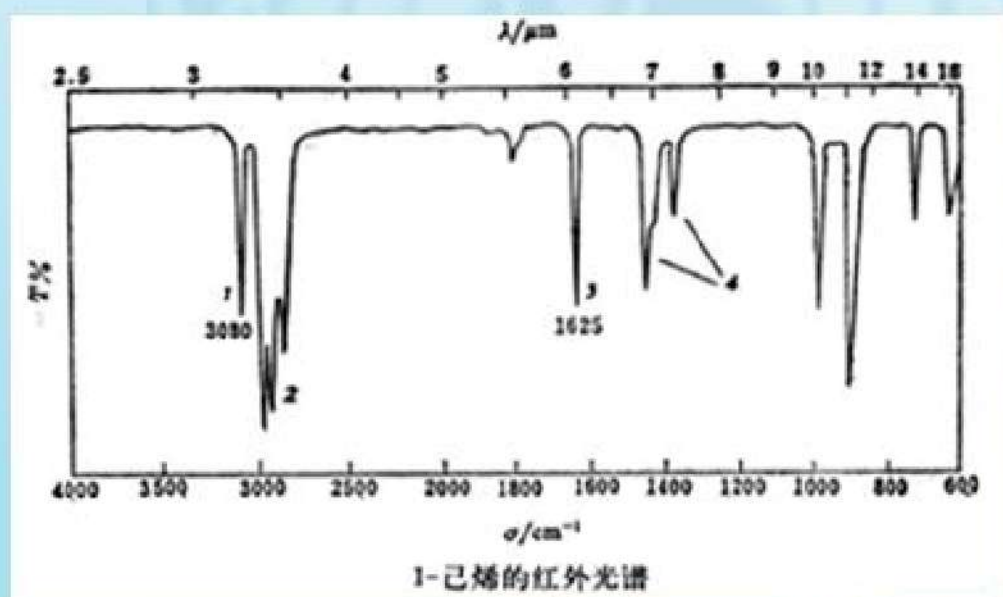


## 1-2-2 分子光谱：带状

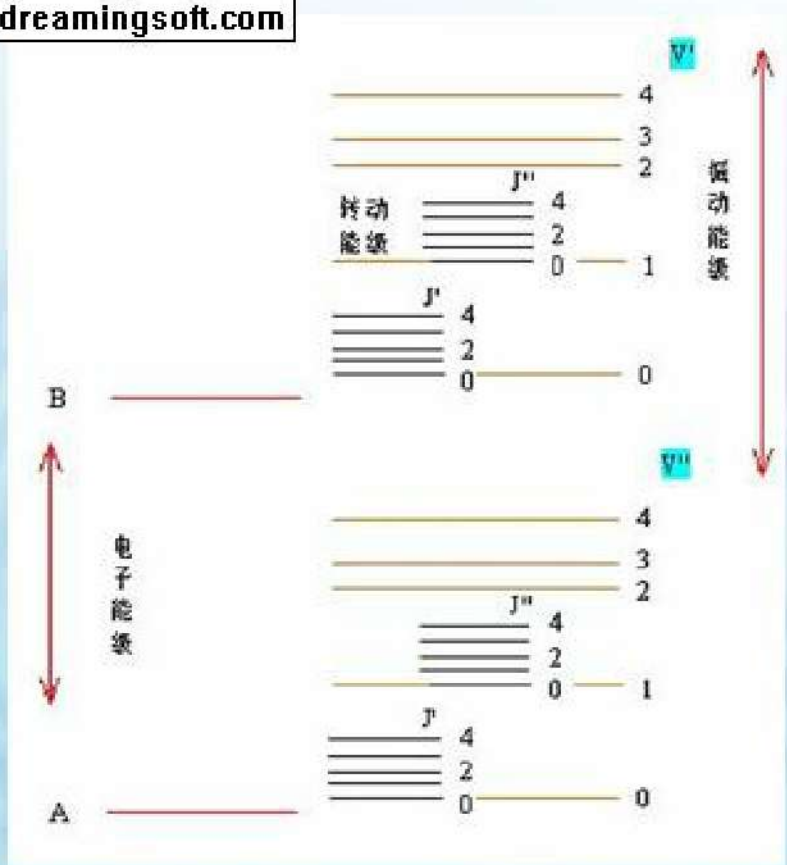
由分子产生的光谱（未破坏待测物的分子结构，能进行分子定性、定量与结构分析）：

吸收

荧光、磷光、化学发光



To remove this stamp, please purchase a license at <http://www.dreamingsoft.com>



双原子分子中电子振动和转动能级示意图  
A和B为电子能级

分子光谱复杂，电子跃迁时伴有较低能级差的振动和转动能级跃迁

# 目 录

- 1-1 电磁辐射的基本性质
- 1-2 原子光谱与分子光谱
- 1-3 吸收光谱和发射光谱
- 1-4 光分析法的概念及其分类
- 1-5 光学分析仪器
- 1-6 光分析法的应用



## 1-3 吸收光谱和发射光谱

### 1-3-1 吸收光谱的产生

将频率为 $\nu$ 的电磁波通过一层固体、液体或气体物质，而电磁波的能量正好等于物质的某两个能态（如基态和某一激发态）之间的能量差时，如 $h\nu = E_A - E_0$ ，物质就会吸收辐射，此时电磁辐射能被转移到组成物质的分子或原子上，物质从较低能态激发到较高能态或激发态。

可以通过实验得到吸光度对波长或频率的函数图，

即**吸收光谱**。

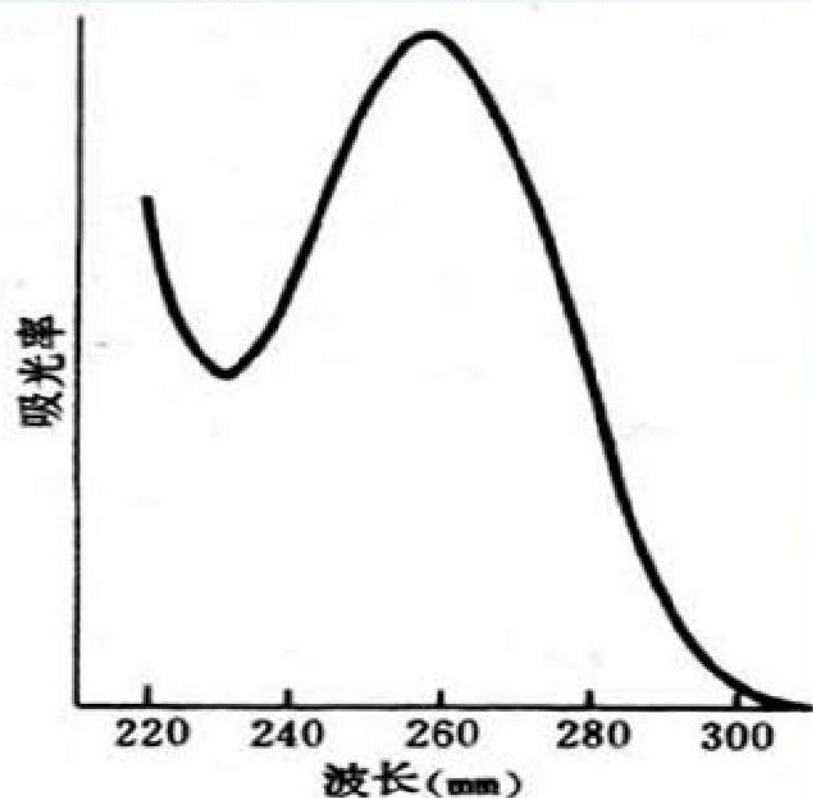


图2 酵母RNA(钠盐)的吸收光谱

核酸中含有嘌呤和嘧啶，具有能强烈吸收紫外光的共轭双键结构，使核酸显示特定的紫外光吸收光谱，高峰为260纳米，低峰为230纳米。

## 1-3-2 发射光谱的产生

当受激粒子（分子、原子或离子）弛豫回到低能级或基态时，常常以光子形式释放多余的能量，产生电磁辐射。

### 激发的方法:

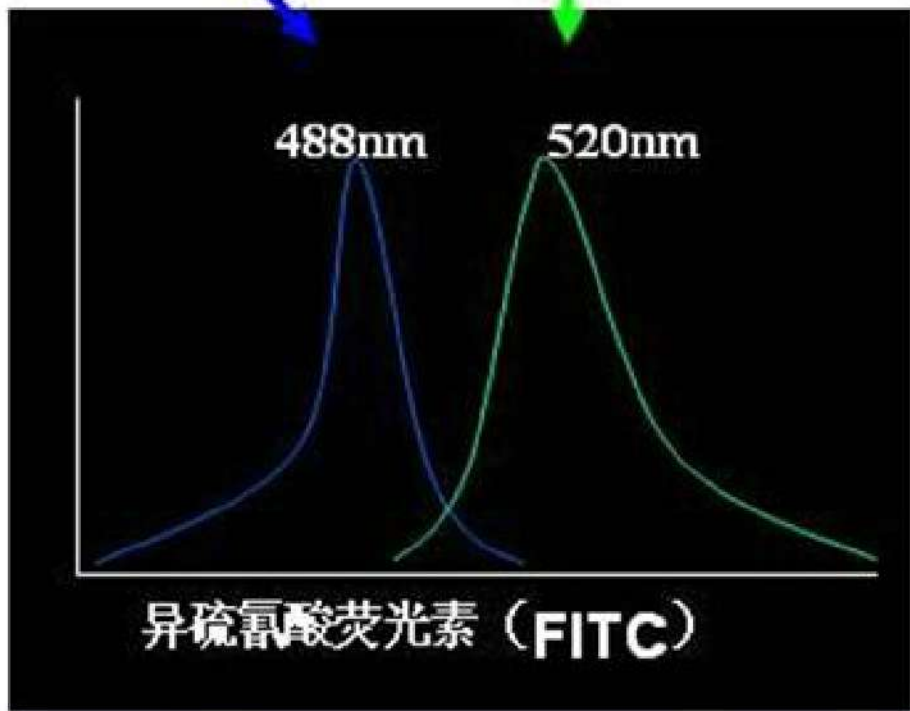
- 电子等基本粒子轰击 → X射线
- 电火花、电弧、火焰、热炉 → 紫外、可见、红外
- 电磁辐射 → 荧光
- 化学反应 → 化学发光

习惯上用**发射光谱**表征由激发源发出的辐射，它通常是以发射辐射的相对强度作为波长或频率的函数。



To remove this stamp, please purchase a license at <http://www.dreamingsoft.com>

**Ex-Max**激发光      **Em-Max**发射光



# 目 录

- 1-1 电磁辐射的基本性质
- 1-2 原子光谱与分子光谱
- 1-3 吸收光谱和发射光谱
- 1-4 光分析法的概念及其分类**
- 1-5 光学分析仪器
- 1-6 光分析法的应用

## \* 1-4 光分析法的概念及其分类

光分析法：检测能量作用于待测物质后所产生的电磁辐射信号变化的分析方法。光分析法可分为非光谱法与光谱法两类，广义上还包括电子能谱法。

1. 光谱法：基于光的吸收、发射、拉曼散射，检测光的波长和强度  
基本类型：吸收光谱、发射光谱、散射光谱
  2. 非光谱法：不以光的波长为特征讯号，而是测量电磁辐射的一些基本性质的变化，如反射、折射、干涉、衍射和偏振等。  
折射、旋光、衍射等
- \*3. 电子能谱法  
紫外光电子能谱、X射线光电子能谱、俄歇电子能谱



## \* 光分析法的主要过程:

- 能源提供能量
- 能量与被测物质相互作用
- 产生被检测的信号

## 光分析法的分类方法:

- 根据能源的不同种类来分: 红外、紫外、X光、化学发光
- 根据被作用的物质来分: 原子光谱、分子光谱
- 根据检测信号来分: 吸收、发射、散射、折射、反射、干涉、衍射、偏振

# 目 录

- 1-1 电磁辐射的基本性质
- 1-2 原子光谱与分子光谱
- 1-3 吸收光谱和发射光谱
- 1-4 光分析法的概念及其分类
- 1-5 光学分析仪器
- 1-6 光分析法的应用

To remove this stamp, please purchase a license at <http://www.dreamingsoft.com>

## 1-5 光学分析仪器



ICP发射光谱仪



化学生物传感与计量学国家重点实验室



\*典型的光谱仪都由五个部分组成，

即：

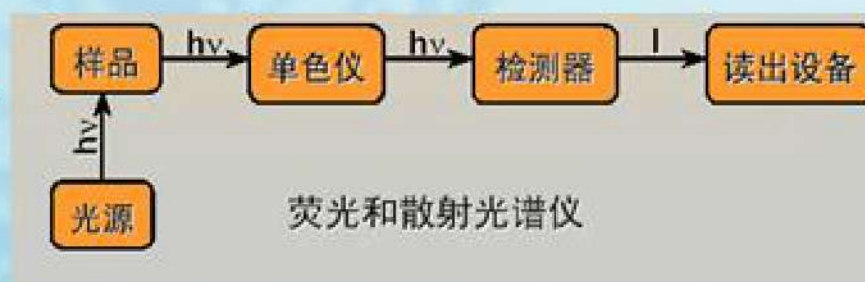
1. 光源；

2. 样品架；

3. 单色仪；

4. 检测器；

5. 信号处理器或读出装置。



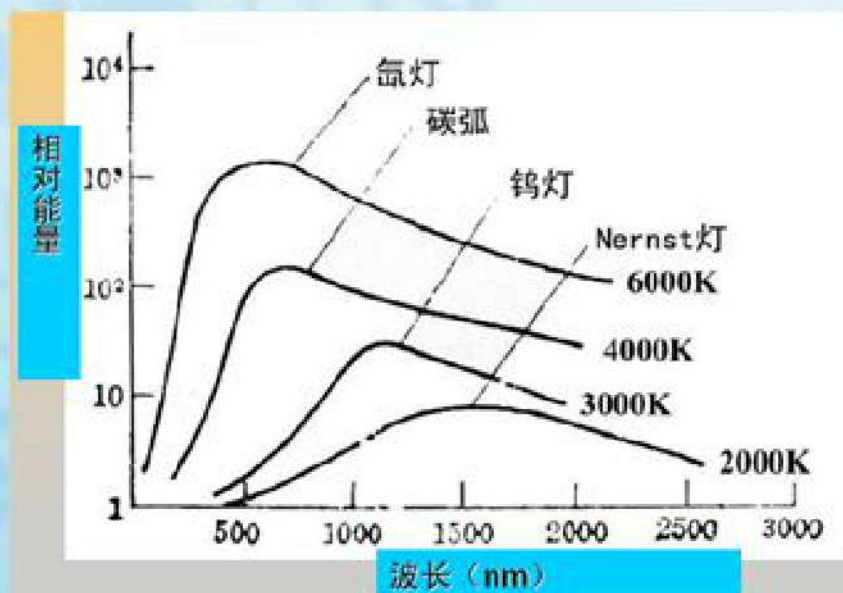
## 光源

依据方法不同，采用不同的光源：火焰、灯、激光、电火花、电弧等；

依据光源性质不同，分为：

**连续光源**：在较大范围提供连续波长的光源，氢灯、氘灯、钨丝灯等；

**线光源**：提供特定波长的光源，金属蒸气灯（汞灯、钠蒸气灯）、空心阴极灯、激光等；



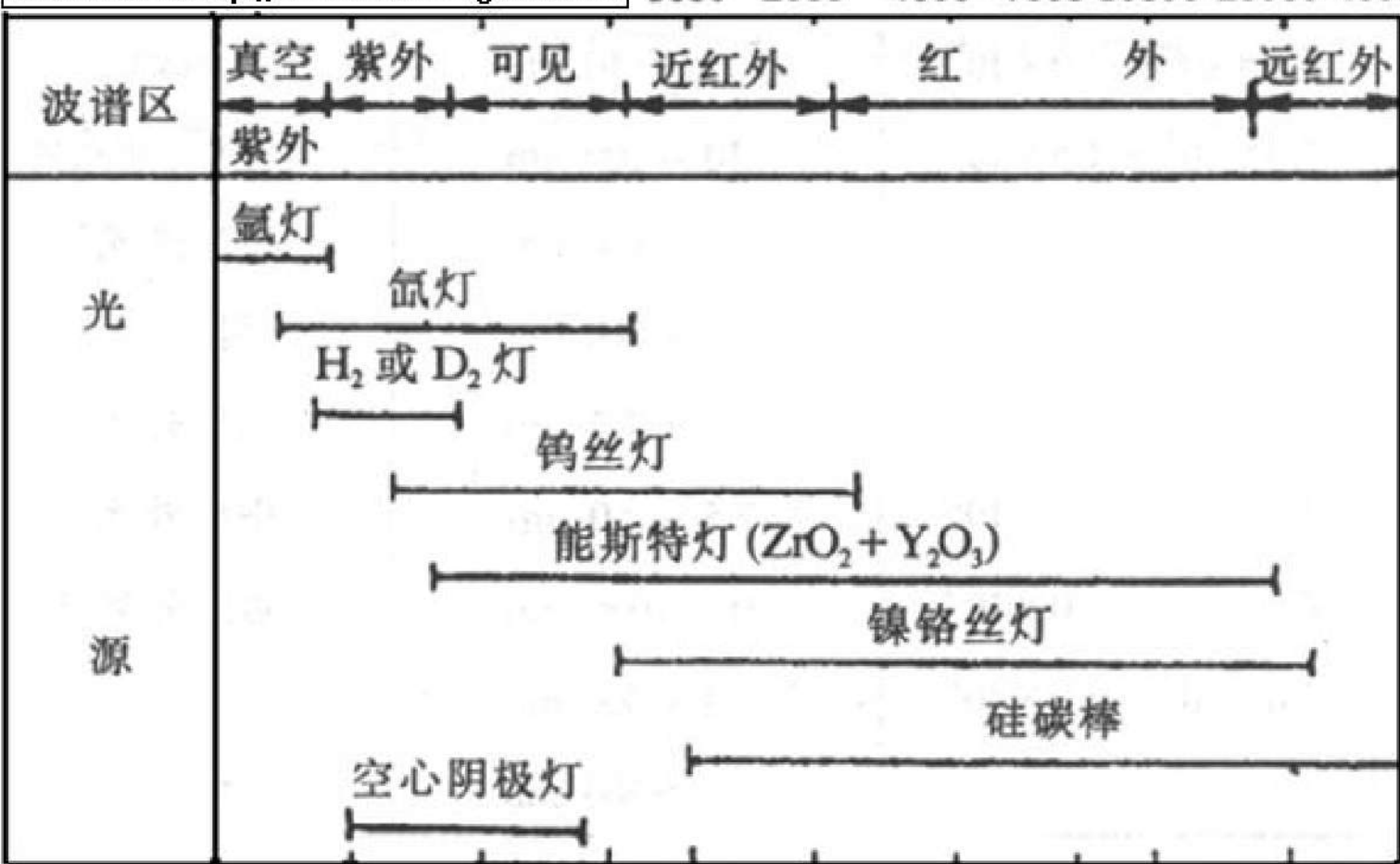
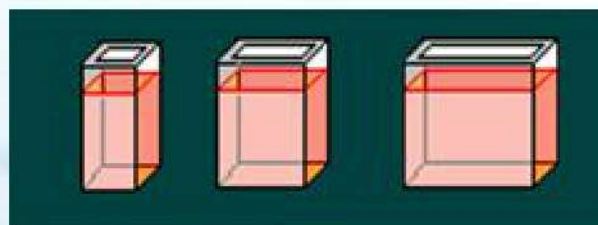


图 不同波谱区所用的光源



## 样品架



### 光源与试样相互作用的场所

#### (1) 吸收池

紫外-可见分光光度法：石英比色皿

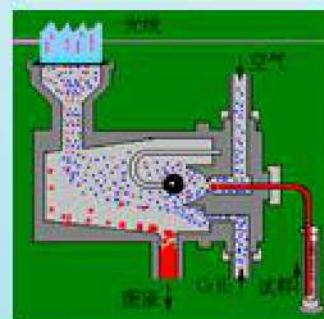
荧光分析法：

红外分光光度法：将试样与溴化钾压制成透明片

#### (2) 特殊装置

原子吸收分光光度法：雾化器中雾化，在火焰中，元素由离子态→原子；

原子发射光谱分析：试样喷入火焰；



# 单色器

## 作用和组成

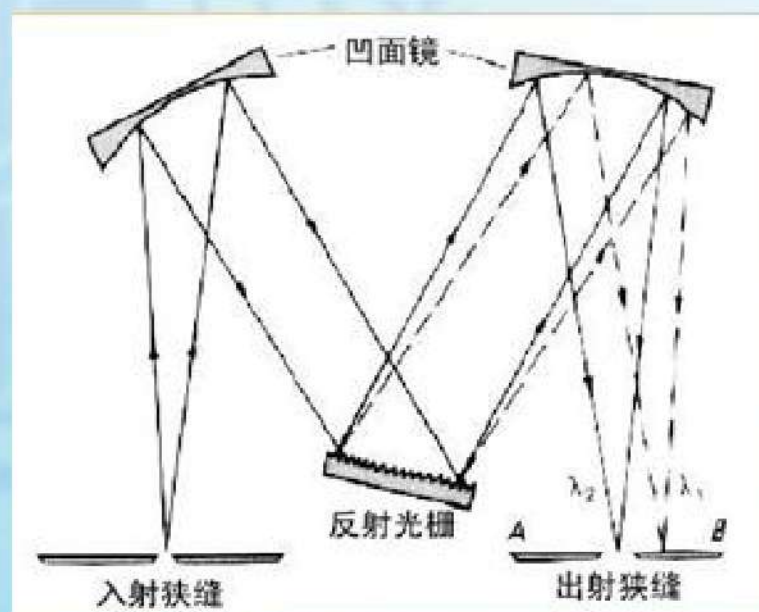
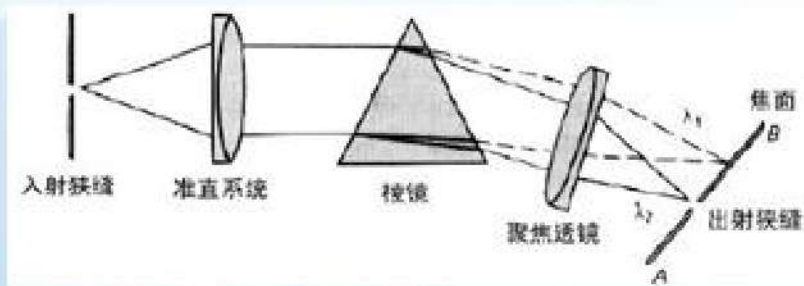
### 滤光片

单色器：将来自光源的光按波长的长短顺序分散为单色光并能随意调节所需波长光的一种装置。

关键部分：

混合光分散为单色光的元件

- (1) 棱镜
- (2) 光栅



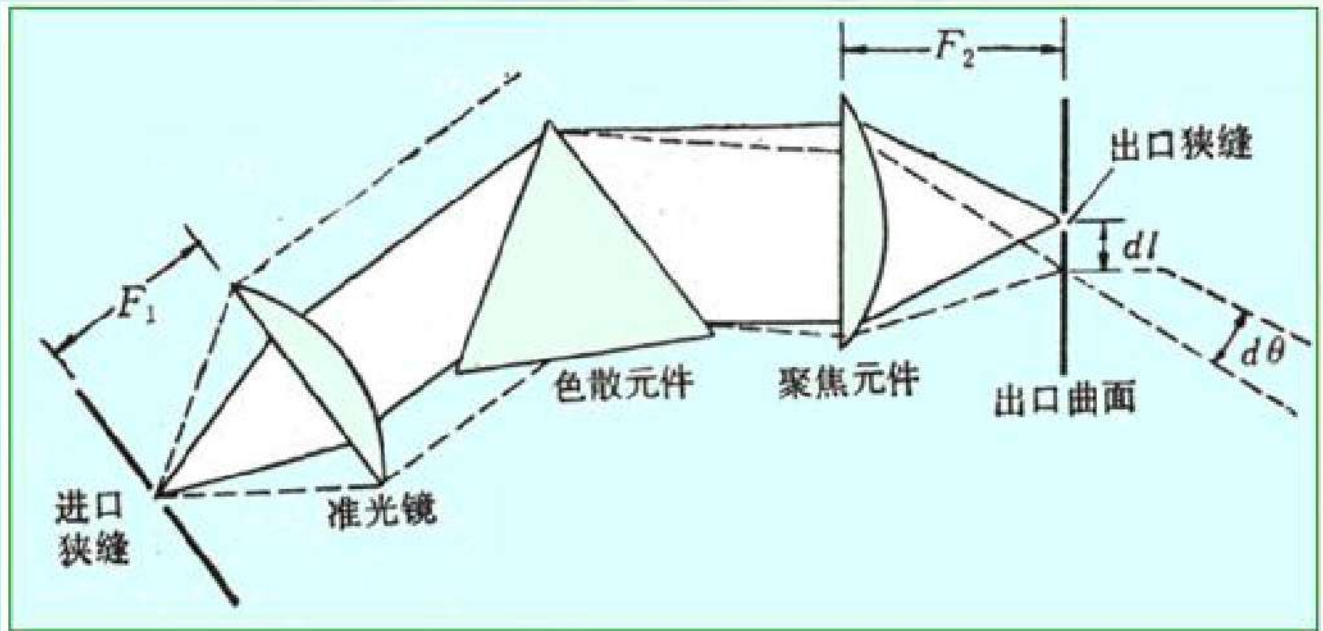
## 单色器

获得高光谱纯度辐射束的装置，而辐射束的波长可在很宽范围内任意改变；

### 主要部件：

- (1) 进口狭缝
- (2) 准直装置(透镜或反射镜)：使辐射束成为平行光线；
- (3) 色散装置(棱镜、光栅)：使不同波长的辐射以不同的角度进行传播；
- (4) 聚焦透镜或凹面反射镜：使每个单色光束在单色器的出口曲面上成像；
- (5) 出口狭缝





单色器的组成图

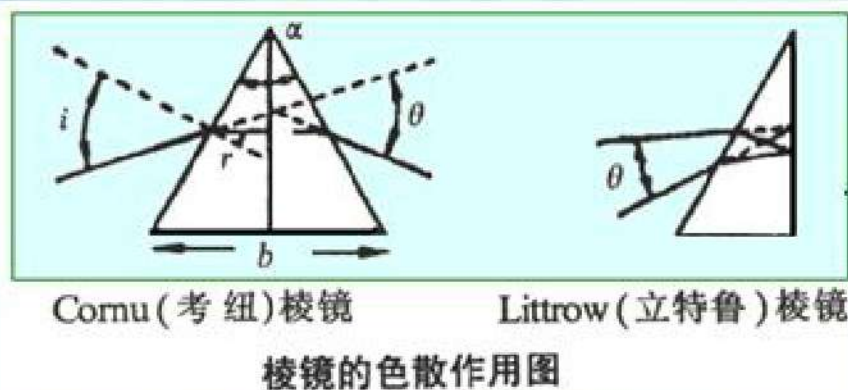
## 棱镜

棱镜对不同波长的光具有不同的折射率，波长长的光，折射率小；波长短的光，折射率大。

平行光经过棱镜后按波长顺序排列成为单色光；经聚焦后在焦面上的不同位置上成像，获得按波长展开的光谱；

棱镜的分辨能力取决于棱镜的几何尺寸和材料；

棱镜的光学特性可用色散率和分辨率来表征；



## 棱镜的特性与参数

### 色散率

**角色散率**：用  $d\theta/d\lambda$  表示，偏向角  $\theta$  对波长的变化率

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

棱镜的顶角越大或折射率越大，角色散率越大，分开两条相邻谱线的能力越强，但顶角越大，反射损失也增大，通常为60度角。

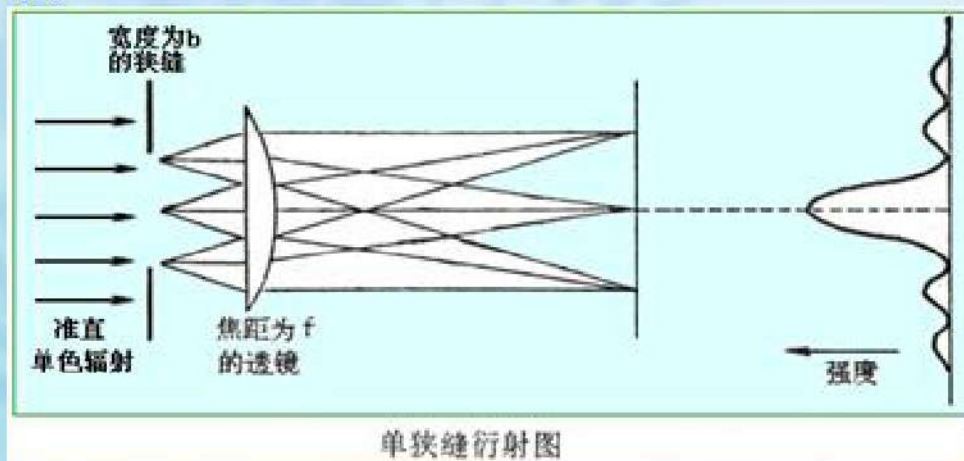
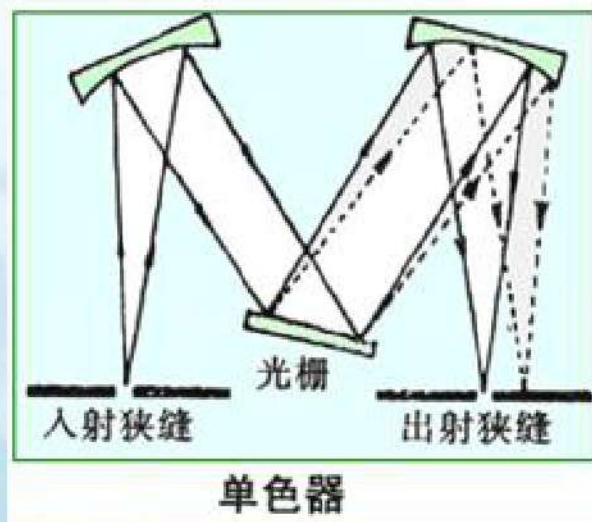
**角色散率与波长有关**，长波的角色散率要比短波的角色散率，棱镜分离后的光谱属于**非均排光谱**。



## 光栅

透射光栅，反射光栅；

光栅光谱的产生是多狭缝干涉与单狭缝衍射共同作用的结果，前者决定光谱出现的位置，后者决定谱线强度分布；

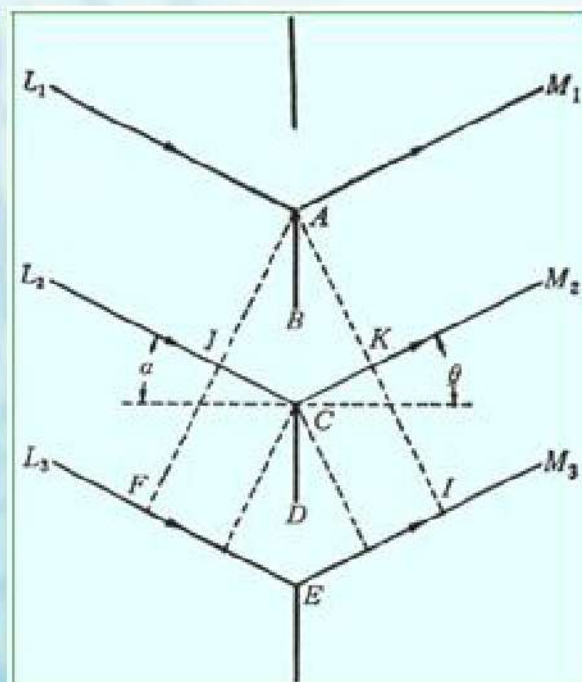


## 光栅的特性

$ABCDE$ 表示平面光栅的一段；

光线 $L$ 在 $AJF$ 处同相，到达 $AKI$ 平面，光线 $L_2M_2$ 要比光线 $L_1M_1$ 多通过 $JCK$ 这段距离。 $FEI=2JCK$ ，其后各缝隙的光程差将以等差级数增加， $3JCK$ 、 $4JCK$ 等。

当光线 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 到达焦点时，如果他们沿平面波阵面 $AKI$ 同相位，他们就会产生一个明亮的光源相，只有 $JCK$ 是光线波长的整数倍时才能满足条件。



平面透射光栅的衍射图

光栅的特性:

如果:  $d=AC=CE$

$$JC+CK=d(\sin \alpha + \sin \theta) = n \lambda$$

即**光栅公式**:  $d(\sin \alpha + \sin \theta) = n \lambda$

$\alpha$ 、 $\theta$ 分别为入射角和反射角; 整数 **$n$** 为**光谱级次**;  **$d$** 为**光栅常数**;

$\alpha$ 角规定取正值, 如果  $\theta$ 角与  $\alpha$ 角在光栅法线同侧,  $\theta$ 角取正值, 反之取负值;

当 **$n=0$** 时, 零级光谱, 衍射角与波长无关, 无分光作用。



光栅的参数:

光栅的特性可用色散率和分辨率来表征, 当入射角不变时, 光栅的角色散率可通过对光栅公式求导得到:

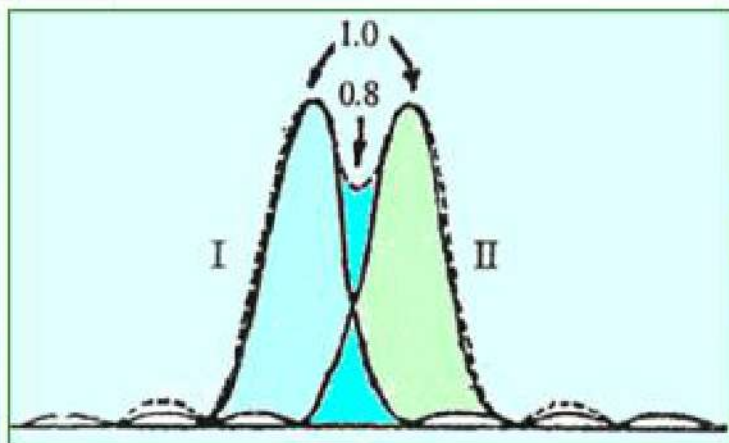
$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{d \cos \theta}$$

$d \theta / d \lambda$  为入射角对波长的变化率, 即光栅的角色散率。

当  $\theta$  很小, 且变化不大时,  $\cos \theta \approx 1$ , 光栅的角色散率决定于光栅常数  $d$  和光谱级数  $n$ , 常数, 不随波长改变, 均排光谱 (优于棱镜之处)。

角色散率只与色散元件的性能有关; 线色散率还与仪器的焦距有关。

光栅的分辨能力根据 Rayleigh 准则来确定：



光栅的分辨能力示意图

等强度的两条谱线 (I, II) 中, 一条 (II) 的衍射最大强度落在另一条的第一最小强度上时, 两衍射图样中间的光强约为中央最大的80%, 在这种情况下, 两谱线中央最大距离即是光学仪器能分辨的最小距离 (可分离的最小波长间隔);

## 棱镜的分辨率

相邻两条谱线分开程度的度量:

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = b \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

$\bar{\lambda}$ : 两条相邻谱线的平均波长;  $\Delta\lambda$ : 两条谱线的波长差;

$b$ : 棱镜的底边长度;  $n$ : 棱镜介质材料的折射率。



## 光栅的分辨率

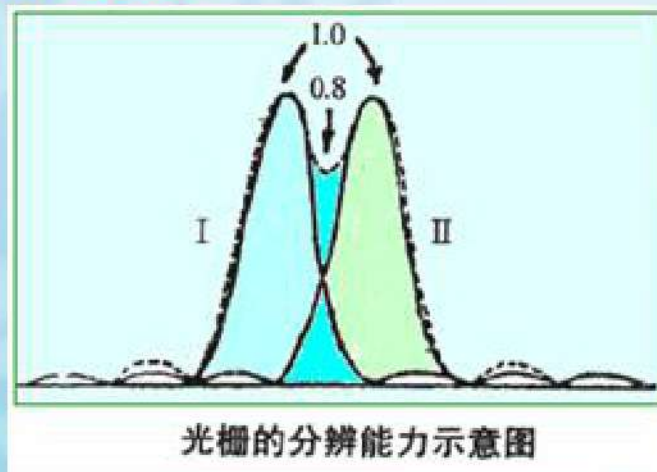
光栅的分辨率 $R$  等于光谱级次 ( $n$ ) 与光栅刻痕条数 ( $N$ ) 的乘积:

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = n \cdot N$$

光栅越宽、单位刻痕数越多、 $R$  越大。

宽度50mm,  $N=1200$ 条/mm,  
一级光谱的分辨率:

$$R = 1 \times 50 \times 1200 = 6 \times 10^4$$



单色器的进口狭缝起着单色器光学系统虚光源的作用。复合光经色散元件分开后，在出口曲面上形成相当于每条光谱线的像，即光谱。转动色散元件可使不同波长的光谱线依次从出口狭缝通过。

出口光谱的光谱宽度不仅与色散元件的性能有关，也取决于成像的大小，因此希望采用较窄的进口狭缝。分辨率用来衡量单色器能分开波长的最小间隔的能力；光谱宽度可用**有效带宽**表示：

$$S = DW$$

$D$ 为线色散率的倒数； $W$ 为狭缝宽度；

## 检测器

作用：将光学信号的变化转化成易于处理的信号形式

类型：感光板

光电式

单通道

多通道

photodiode

photoelectric tube

PMT Photomultiplier

Photodiode array

CCD Charge Coupled Device

CID Charge Injected Device

### PMT Types

a) Side-On Type



b) Head-On Type





# 目 录

- 1-1 电磁辐射的基本性质
- 1-2 原子光谱与分子光谱
- 1-3 吸收光谱和发射光谱
- 1-4 光分析法的概念及其分类
- 1-5 光学分析仪器
- 1-6 光分析法的应用

## 1-6 光分析法的应用

1. 定性分析
2. 定量分析
3. 结构分析

### 参考书:

《光谱化学分析》 J. D. Ingle, S. R. Crouch 著,  
张寒琦、王芬蒂译, 1996年, 吉林大学出版社