

现代仪器分析

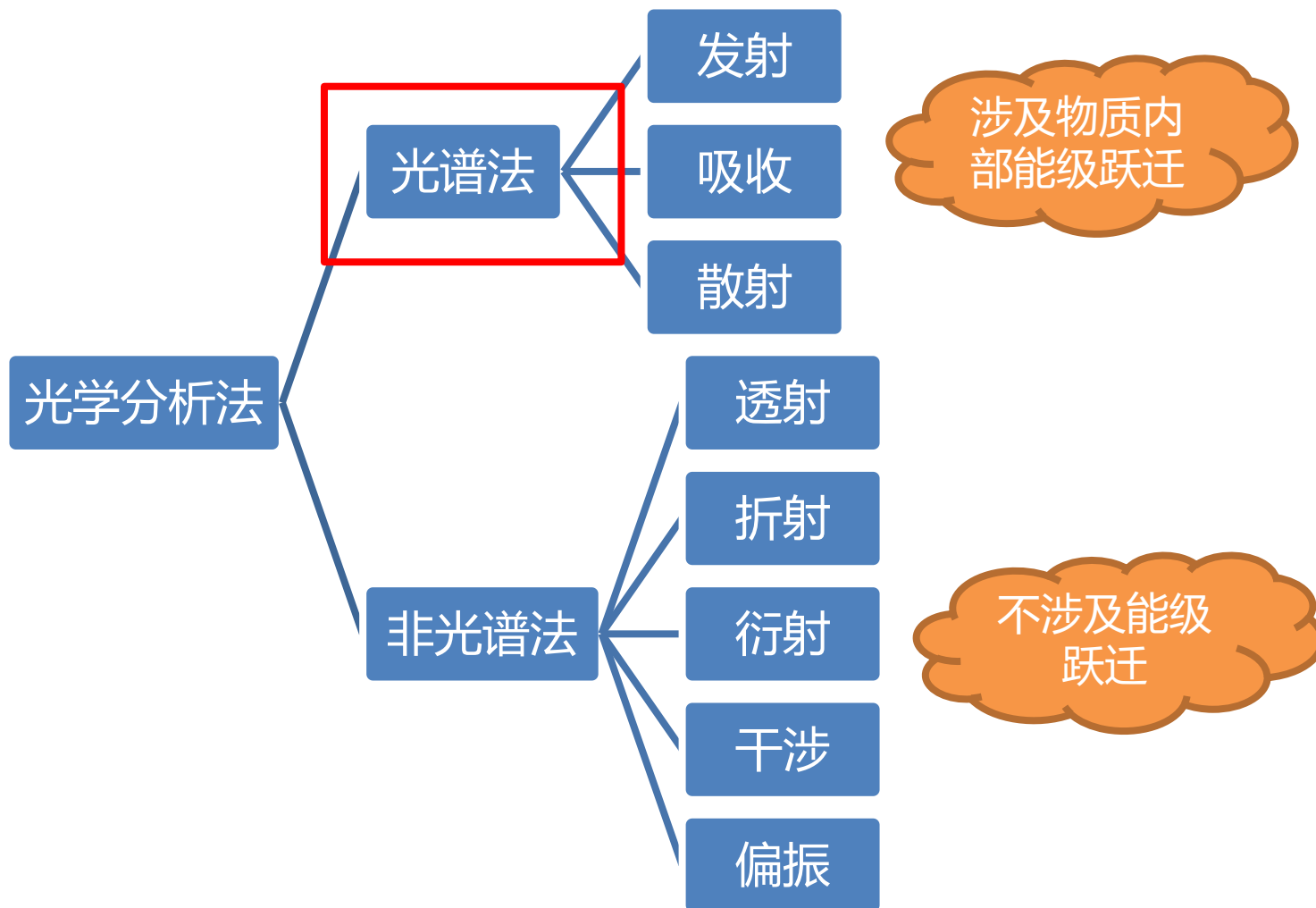
马登龙 副教授

第2章 光谱分析法导论

1. 目的要求：了解光谱和光谱分析法的涵义，掌握光谱产生的一般机理及光的吸收定律，了解光谱分析法的类型及光谱仪器的一般构成。

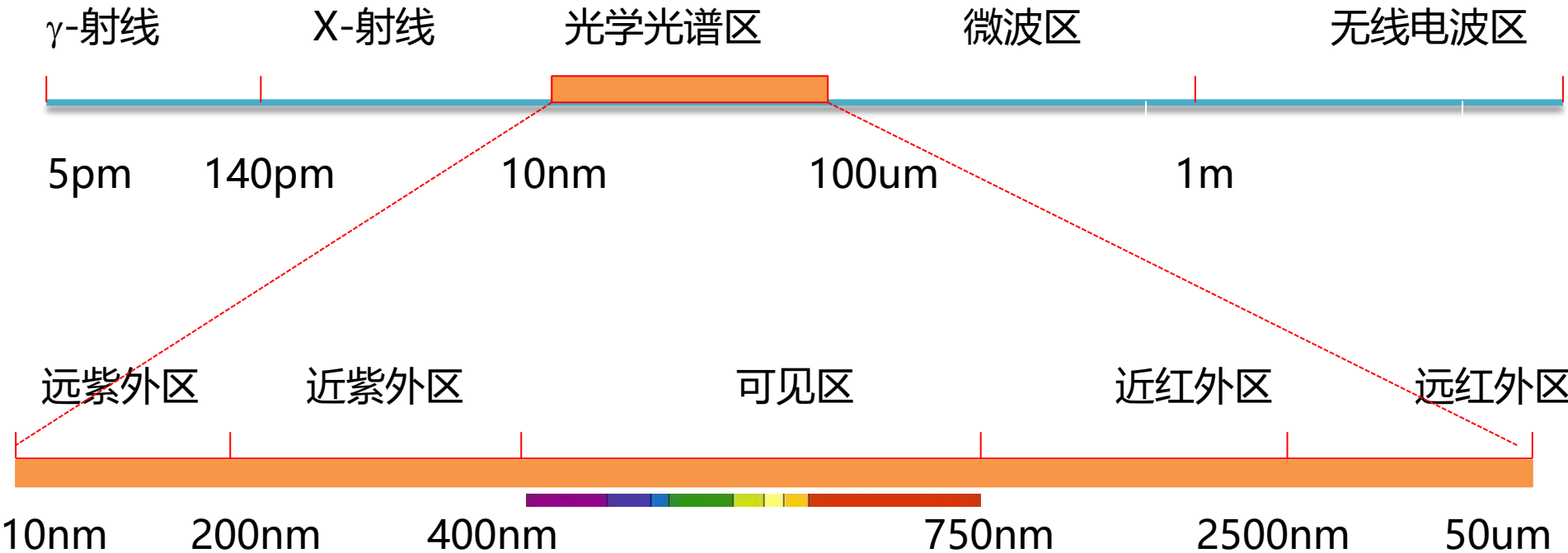
2. 重点：光谱的产生原理、分类、光的吸收定律。

2.1 光谱法和光学分析法



2.1.1 电磁波谱

◆电磁辐射的波动性



✓ **波动参数**: 周期 (T)、频率 (ν)、波数 (σ)、波长 (λ)

2.1.1 电磁波谱

◆ **电磁辐射的粒子性**：电磁辐射产生的微粒具有不同的**能量**和**动量**

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

爱因斯坦光电效应

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

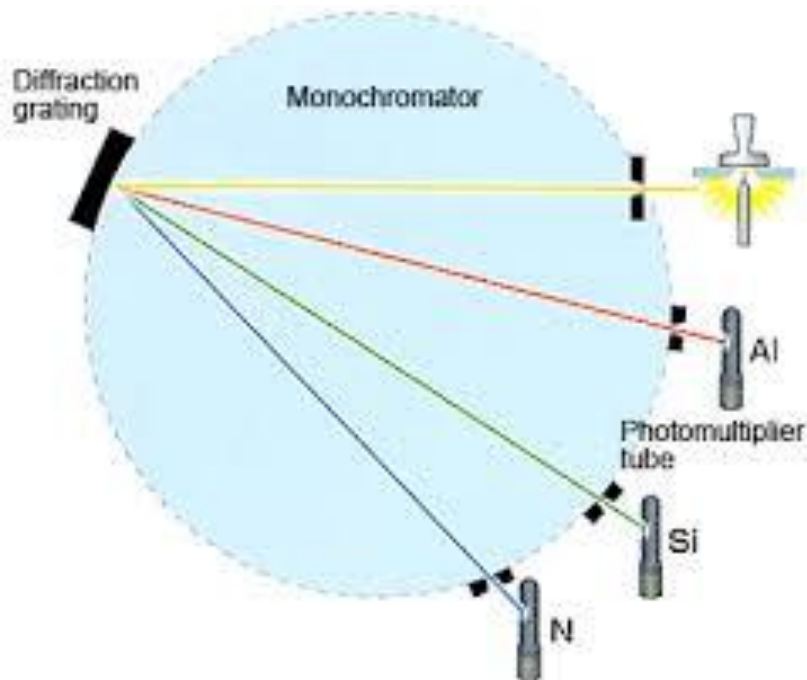
德布罗意波粒二象性

✓ 光的**吸收**、**散射**和**光电效应**等都是**粒子性**的表现

2.1.2 光谱分析法

1.光谱分析基本原理：

- ◆ 以能源与物质相互作用引起原子、分子内部量子化能级之间跃迁所产生的光的吸收、发射、散射等波长与强度的变化关系为基础的光分析方法，称为**光谱分析法**，简称光谱法。



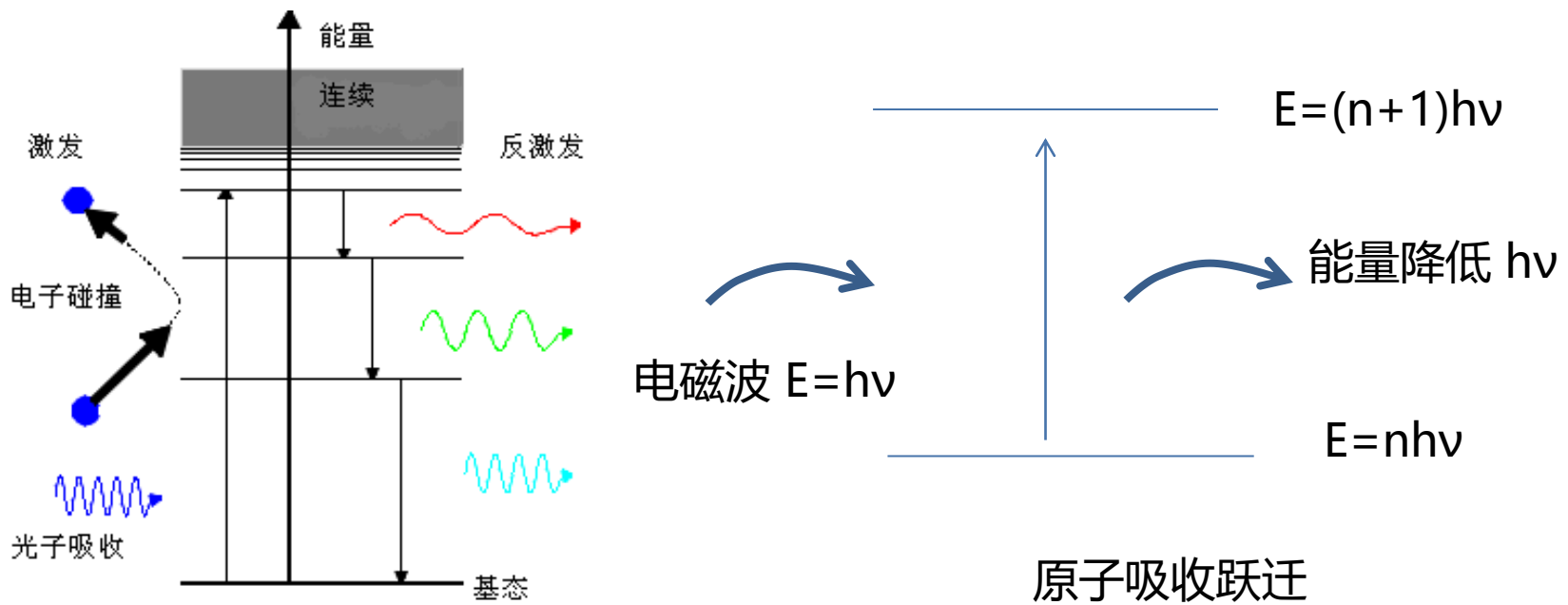
光与物质相互作用



光谱信息

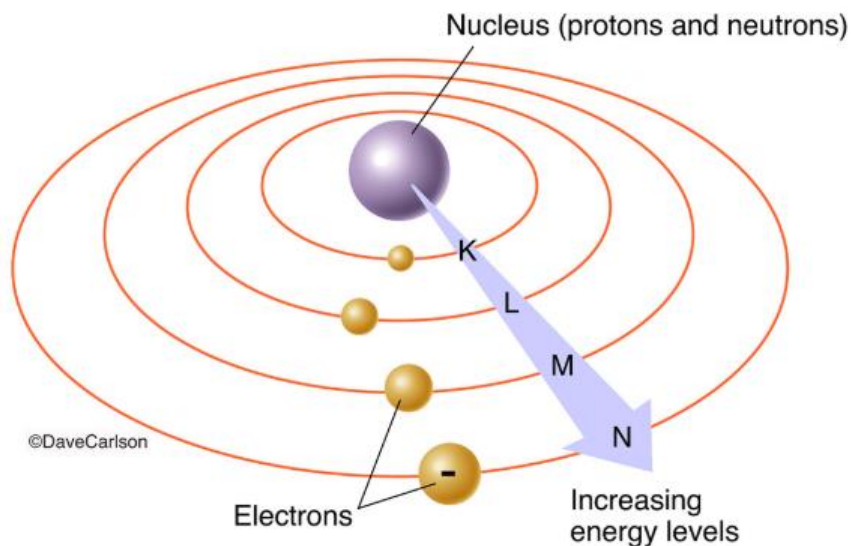
2.1.2 光谱分析法

2. 原子吸收和发射



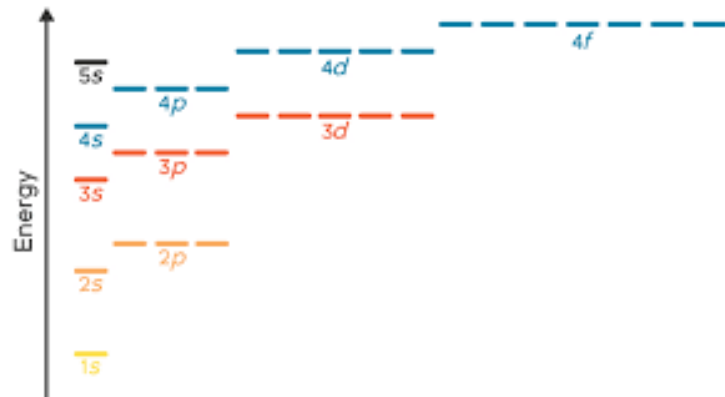
- ✓ 电磁波能量正好等于物质某两个能级之间的能量差时，电磁辐射被物质吸收，原子或分子由于吸收辐射能量，从较低能级状态被激发到较高能态

2、原子吸收和发射

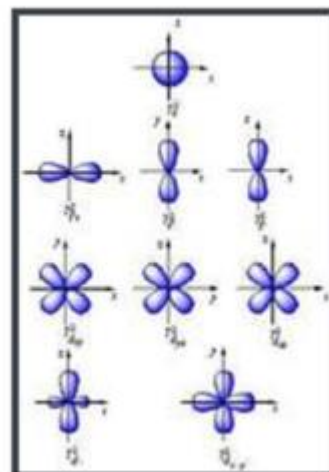


ELECTRON ENERGY LEVELS OF ATOMS

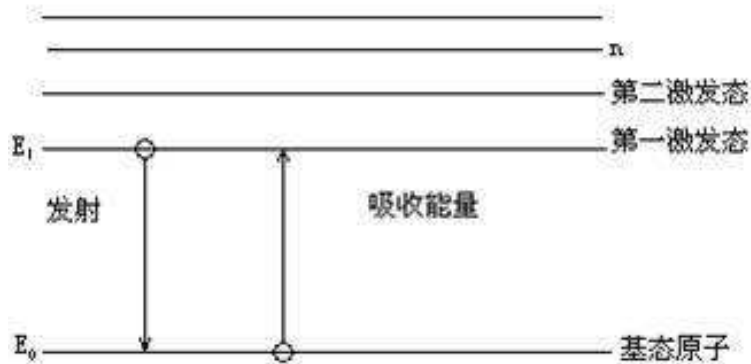
原子能级轨道模型



原子轨道能级分布图

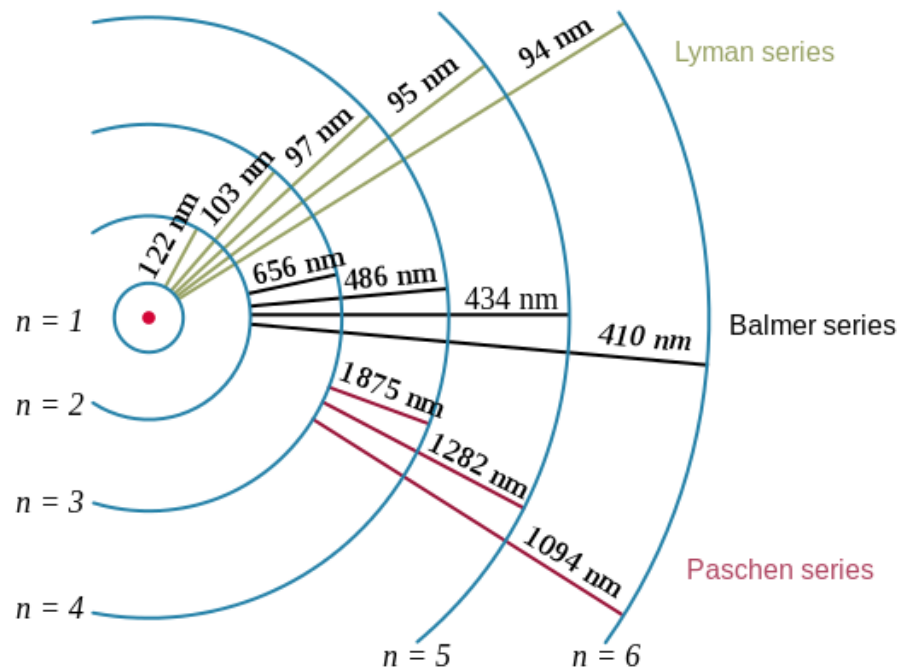


- ✓ 量子数： n (主量子数)、 l (角量子数)、 m (磁量子数)、 m_s (自旋量子数)
- ✓ n 的取值为正整数1、2、3、4、5、6、7，对应符号为K、L、M、N、O、P、Q (壳层)
- ✓ $l=0\sim n-1$ ，对应s, p, d, f.(能级分裂, 亚层轨道)
- ✓ $m=|l|, |l|-1, \dots, 0, \dots, 1-|l|, -|l|$; 轨道方向;
- ✓ $m_s = \pm 1/2$;



✓ **吸收光谱**-电磁辐射被原子吸收，电子从**低能级向高能级跃迁**。

✓ **发射光谱**-当原子处于较高能态（激发态）时，电子由**高能级与跃迁至低能级**，产生电磁辐射；



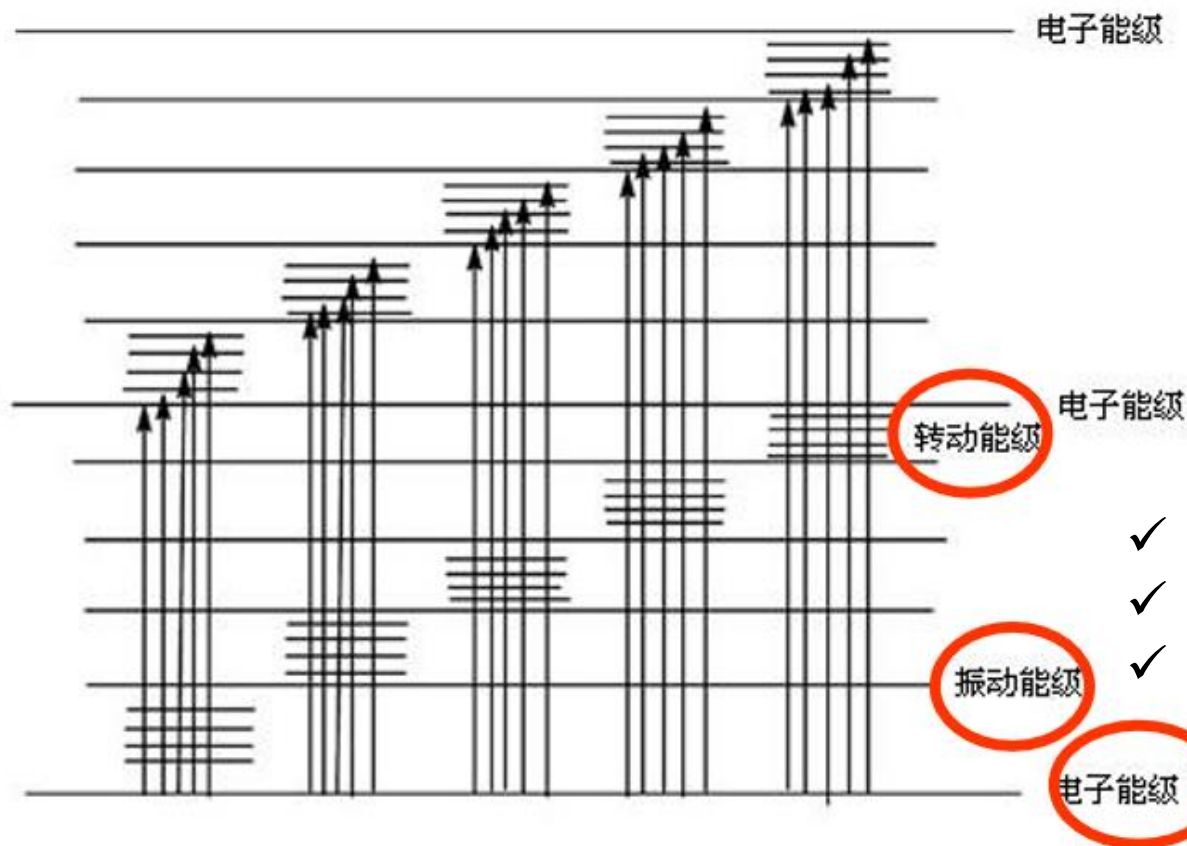
氢原子能级跃迁

✓ 任意两能级之间的能量差对应频率一般位于**紫外或可见光区**；

✓ 特定原子，**具有确定的吸收频率和发射频率**；

3.分子吸收与发射

◆ 分子电子能级吸收跃迁

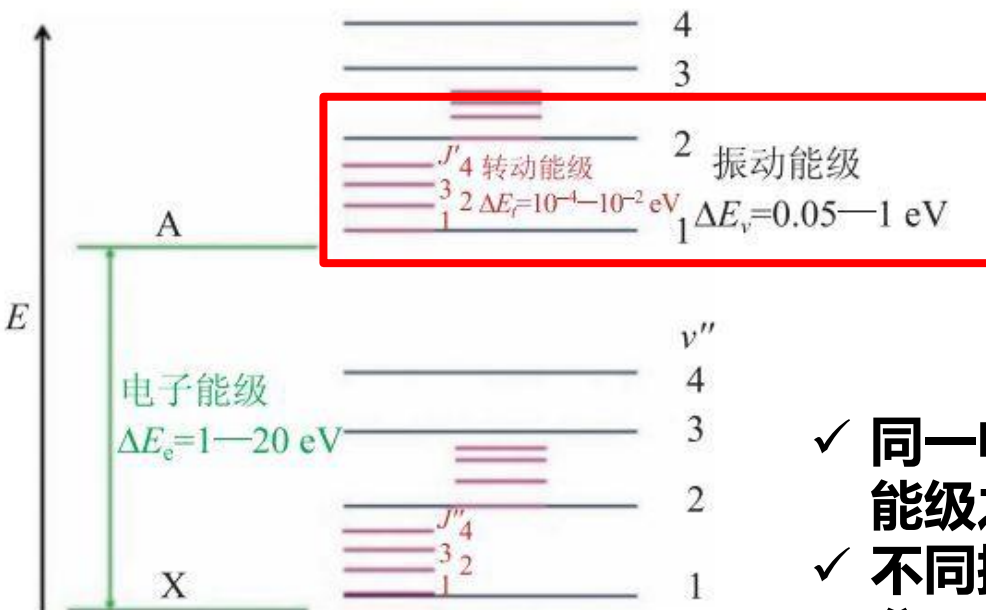


- ✓ 连续光谱;
- ✓ 两个电子能级之间的跃迁;
- ✓ 波长在紫外-可见光

$$E_{\text{分子}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}}$$

3.分子吸收与发射

◆ 分子振动能级跃迁



- ✓ 同一电子能级和不同电子能级上，振动能级之间跃迁；
- ✓ 不同振动能级上，转动能级之间的跃迁；
- ✓ 分子吸收波长范围在**红外光区、紫外、可见**；
- ✓ 分子发射**紫外、可见**电磁辐射
- ✓ 连续光谱；
- ✓ 辐射弛豫与非辐射弛豫

3.分子吸收与发射

- ✓ 通过光激发而处于高能态的原子和分子的寿命很短，它们一般通过不同的弛豫过程返回到基态，这些弛豫过程分为**辐射弛豫**和**非辐射弛豫**。
- ✓ **辐射弛豫**通过**分子发射电磁波的形式释放能量**，而非辐射弛豫通过其他形式释放能量。

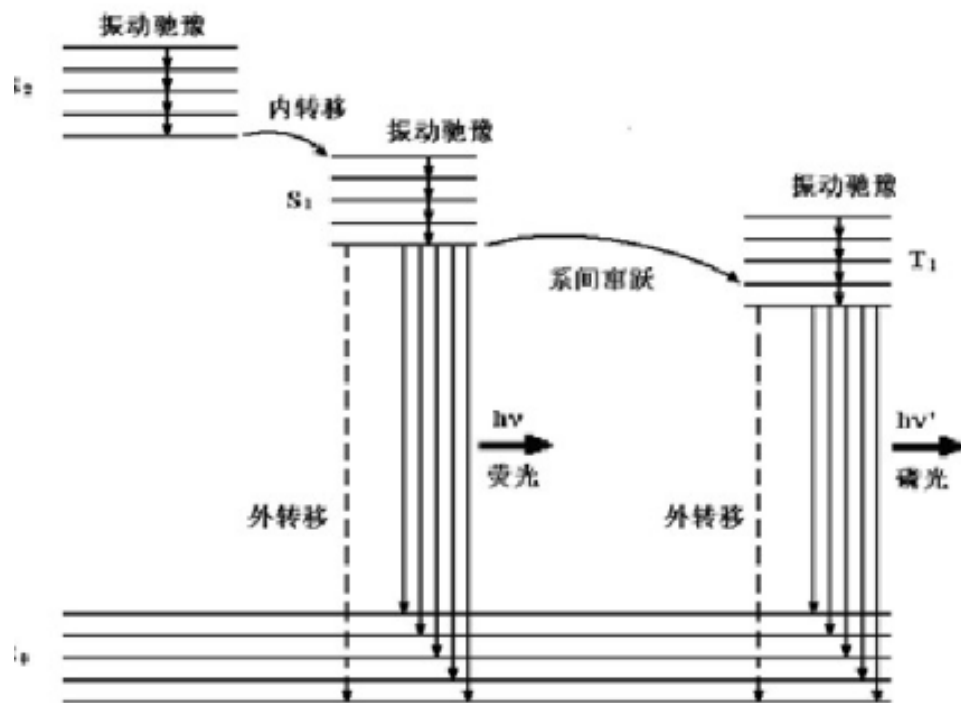


图2-9 辐射弛豫和非辐射弛豫示意图

4.吸收诱导和激发发射

➤ 吸收光谱诱导方法:

- **磁场诱导吸收**: 能级分裂, 吸收低频电磁辐射
- 核磁共振 (NMR), 电子自旋共振波谱 (ESR);

➤ 发射光谱发射激发方法:

- 提供**热能激发**: 高压交流火花、电弧、火焰、高温炉体等, 产生紫外、可见或红外辐射;
- **光辐射激发**: 发射分子荧光、磷光或原子荧光;
- **化学反应热激发**: 化学发光;

2.2 光谱特征及光谱法分类

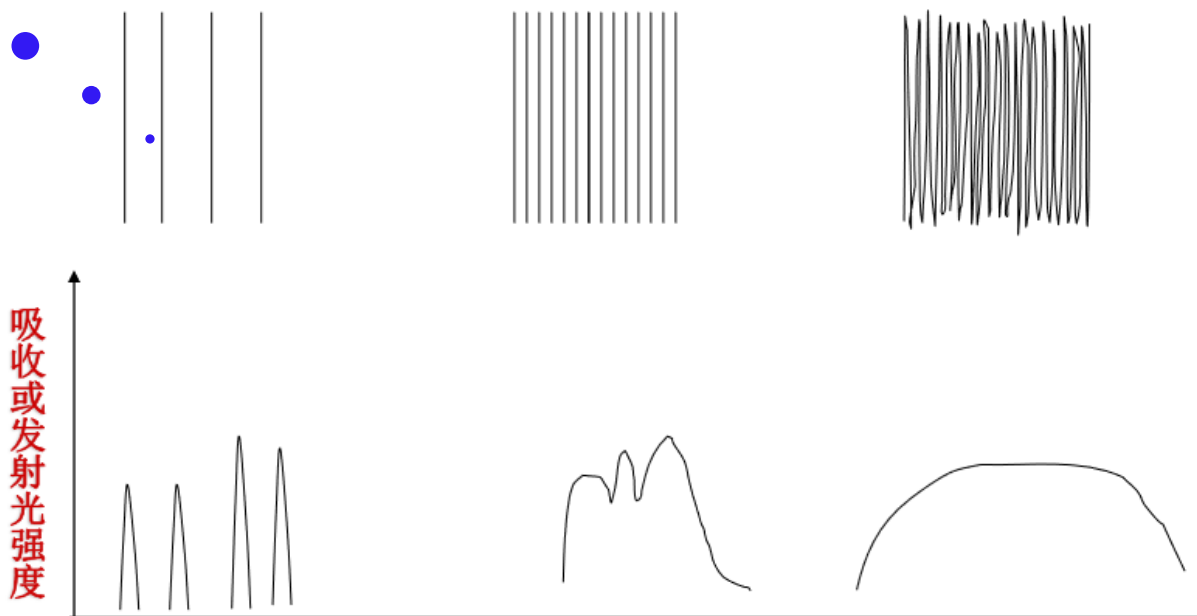
2.2.1 光谱形状

谱线对应频率

线状光谱

带状光谱

连续光谱



原子光谱

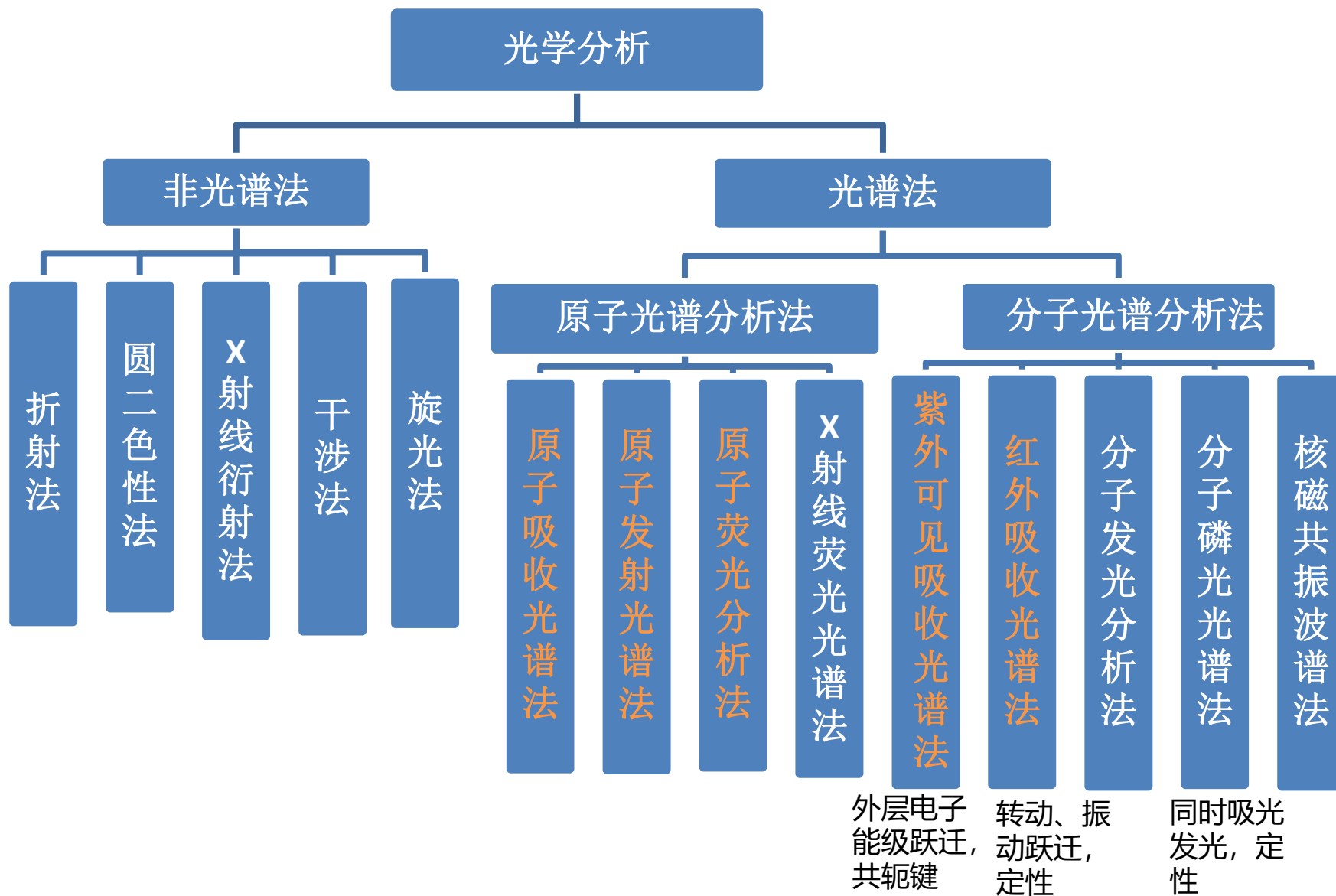
分子光谱

固体光谱

气态

黑体辐射

2.2.2 光谱分类



2.3光的吸收定律---定量分析的依据

◆朗伯-比尔(Lamber-Beer) 定律：在一定浓度范围内,吸收物质对入射光的**吸光度**与吸收物质的**浓度**成正比。

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = KCL$$

A: 吸光度

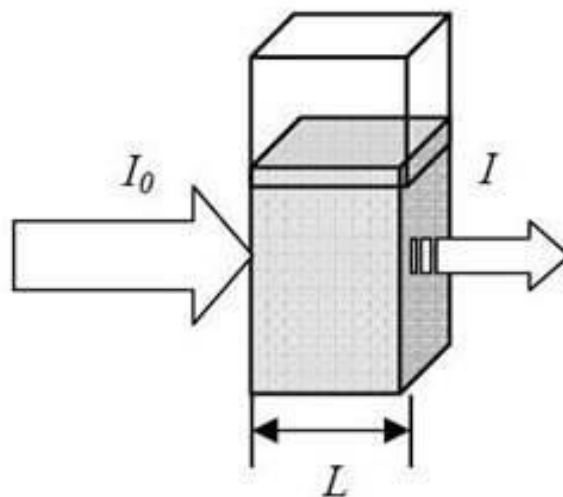
C: 吸收物质的浓度 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

L: 光程 cm

K: 摩尔吸光系数 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

➤ $A \propto C$ and L ;

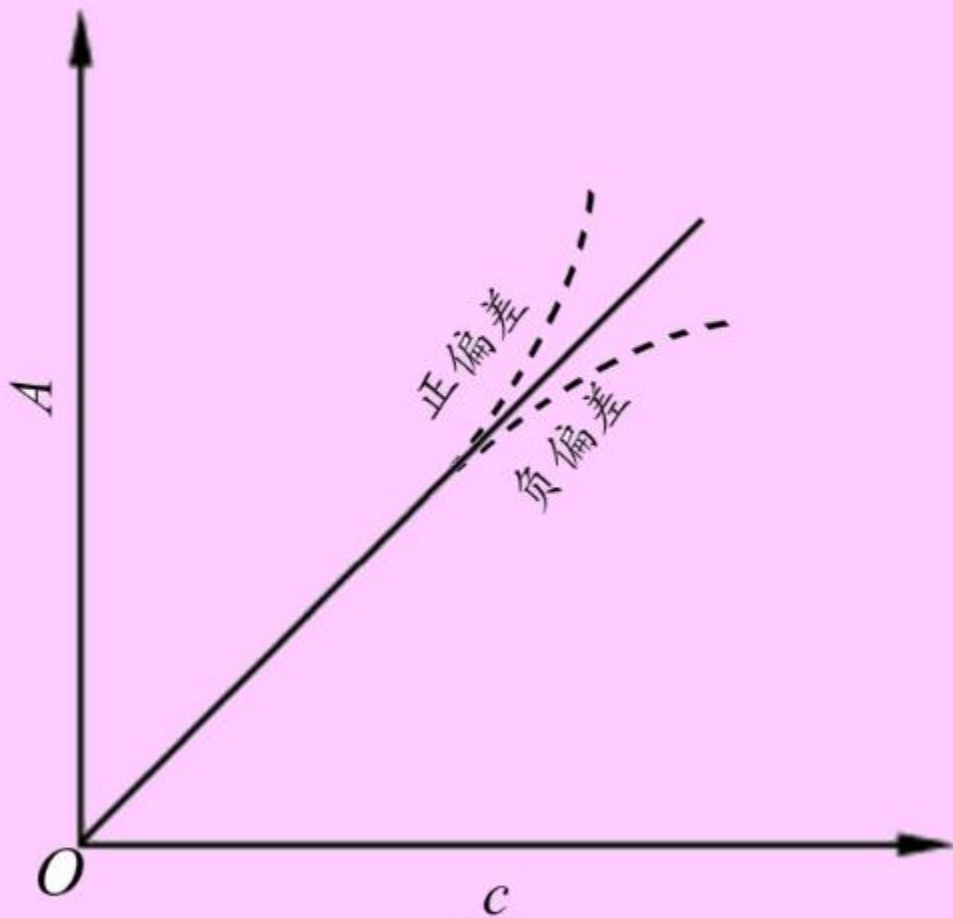
➤ $A=f(\lambda)$;



光通过溶液变化示意图

用公式表示为：

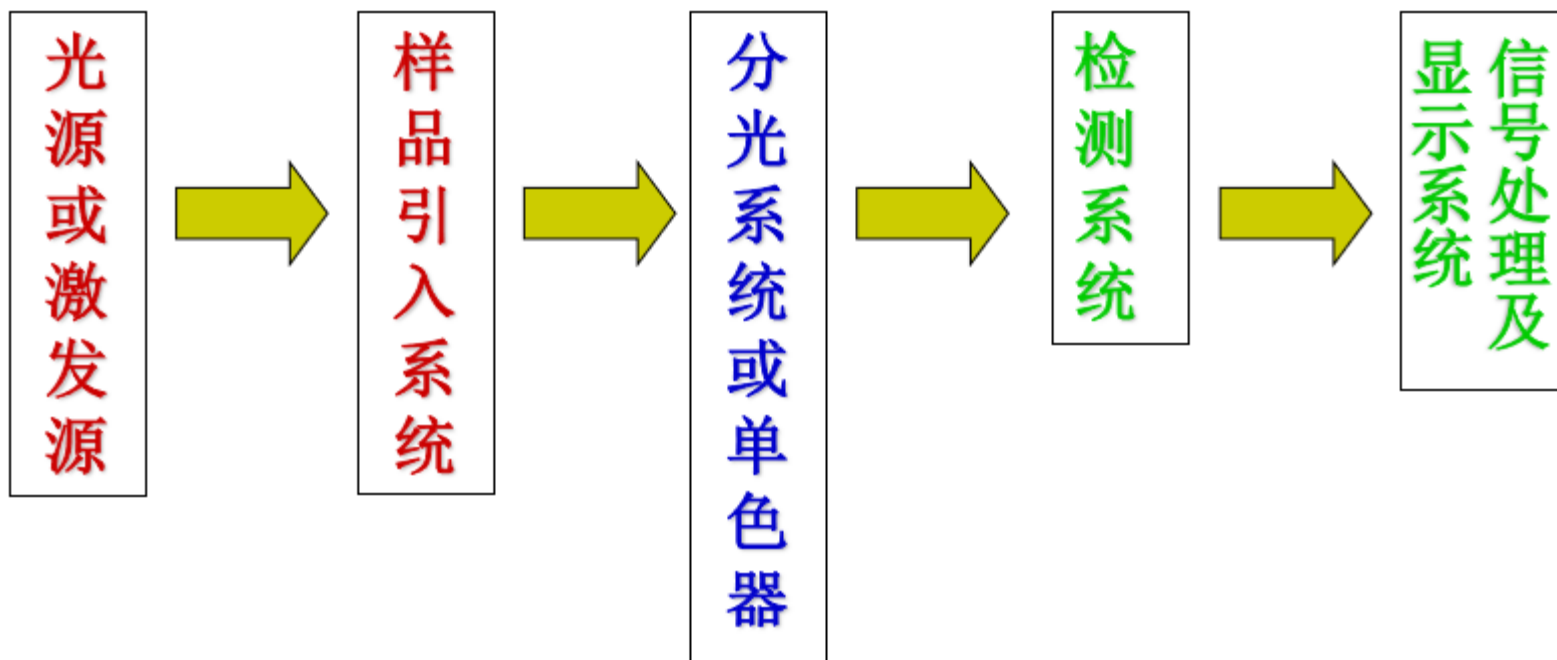
$$I = I_0 e^{-KCL}$$



标准曲线的偏离

- ✓ 实际应用过程中标准曲线会产生偏差;
- ✓ 光源引起偏离;
- ✓ 介质不均匀;
- ✓ 浓度过高;
- ✓ 化学反应:

2.4 光谱分析仪器的基本构成



1.光源系统

◆连续光源：理想连续光源不存在

- ✓ 紫外-可见吸收、分子荧光、分子磷光、红外吸收；
- ✓ 紫外连续光源：氢灯或氘灯；(160~375 nm)
- ✓ 可见光：钨灯 (2870K,320~2500nm)
- ✓ 红外光源：电加热能斯特灯、硅碳棒等；(1500~2000K, 6000~500 cm^{-1})

◆线光源：

- ✓ 原子吸收、原子荧光及Raman 光谱；
- ✓ 汞蒸气灯、钠蒸汽灯、空心阴极灯 (对应元素)

◆脉冲光源

- ✓ 与时间分辨技术结合，如荧光寿命分析
- ✓ 激光器:单色性好、强度高、相干性好

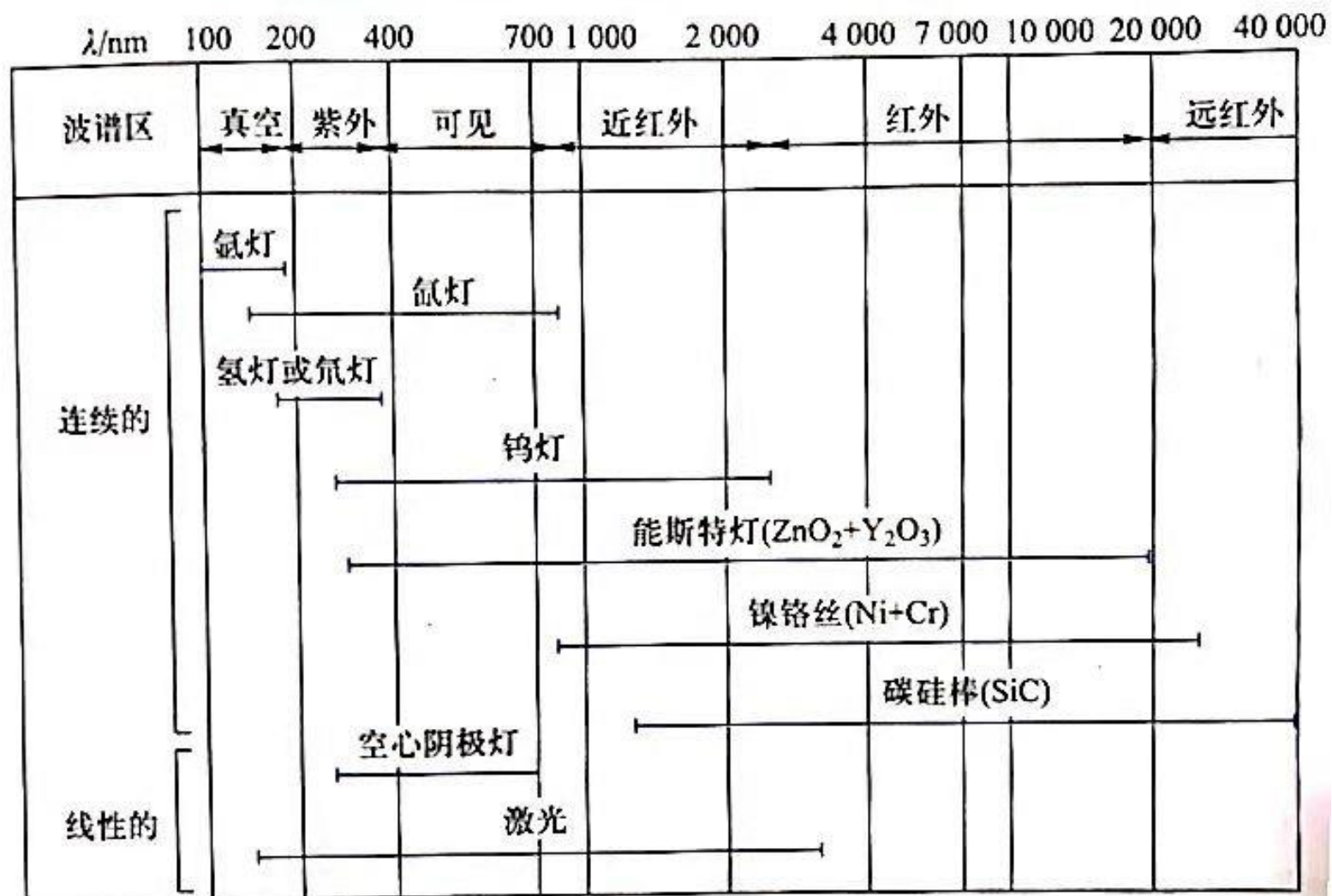
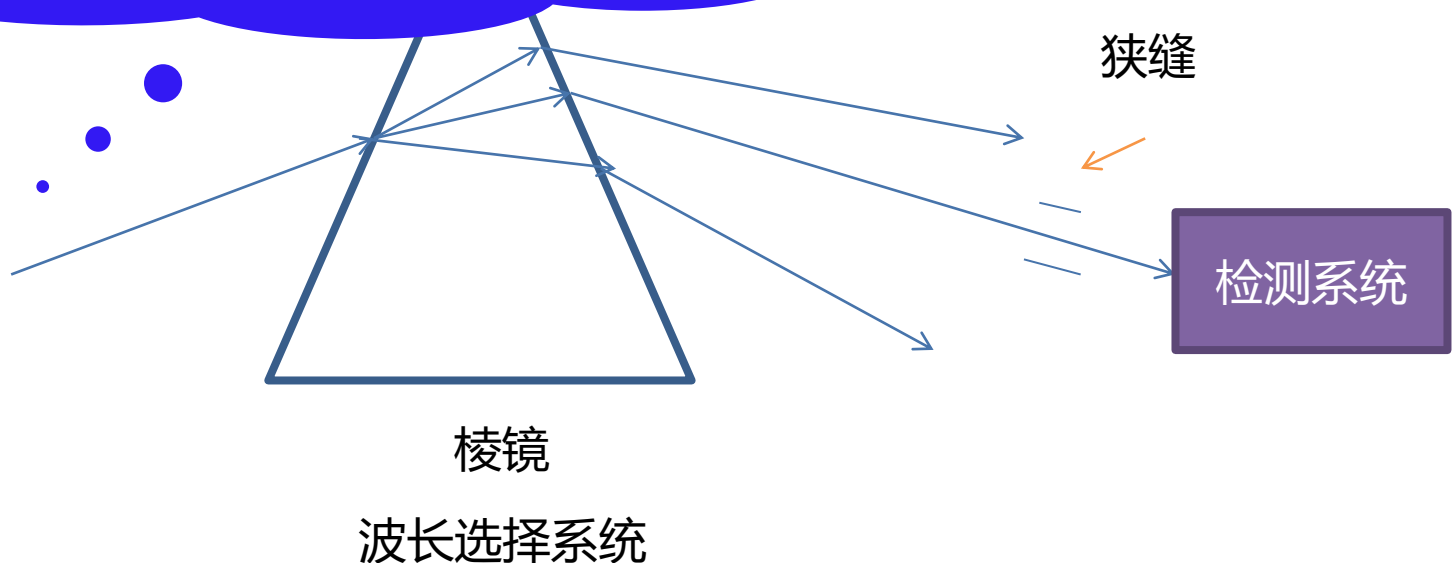


图 2-16 光谱仪中广泛应用的连续光源和线光源

2. 波长选择系统

- ◆理论上，光谱信号应该是单一波长的信号；
- ◆实际上，狭缝采光，极小带宽的连续光

狭缝宽到什么程度，才能保证不使光谱失真？

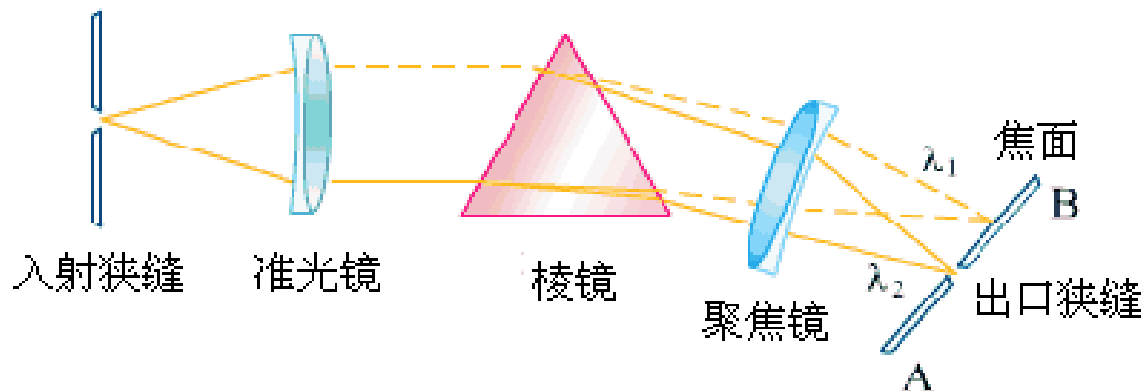


◆决定狭缝宽度的因素：

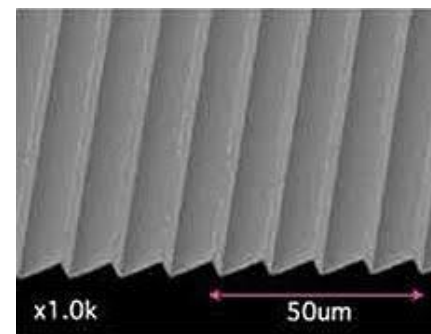
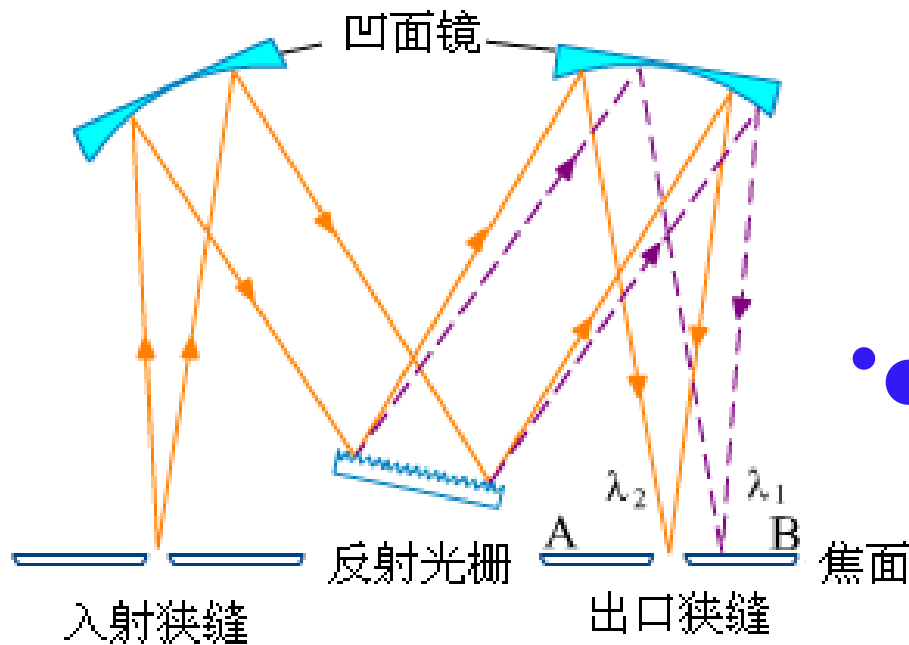
- 狭缝越小，光谱分辨率越高，但信号太弱；
(检测器能力决定狭缝宽度下限)
- 狭缝越大，信号越强，分辨率降低。(透过狭缝最长最短波长产生信号的偏差决定狭缝上限)
- 高分辨光谱，较小宽度狭缝；定量，较大宽度狭缝；
- 还包括色散元件的色散率和相对位置；

波长选择元件有哪几种？

◆单色器(Monochromator)



棱镜单色器

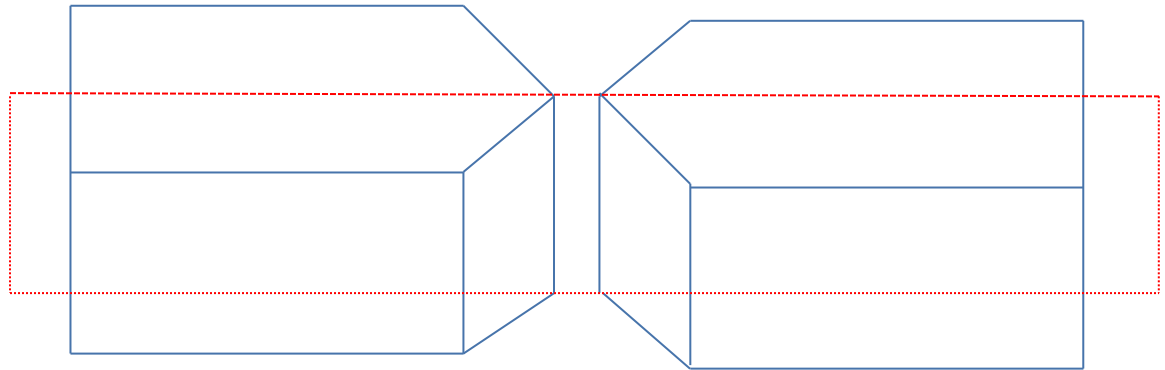


光栅单色器

如何动态改变单色器出射狭缝的单色光波长?

◆ 狭缝

- ✓ 两片刀口的边缘正好落在同一平面;
- ✓ 出射光带度 W , 出射狭缝宽度 S , 单色器色散率 D :
 $W=DS$;
- ✓ D 越小, W 越小, 出射光宽度越小; 单色性越好;
- ✓ 调整带宽, 调整信噪比;



狭缝结构

3. 试样引入系统

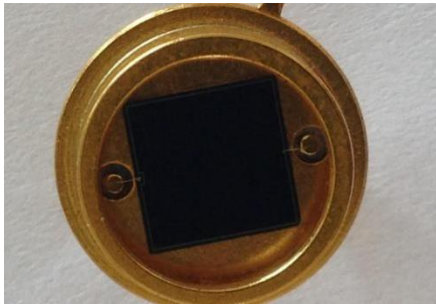


原子光谱和分子光谱试样系统引入的根本区别是什么？

- **原子光谱试样引入：**原子化功能（电热、火焰、等离子炬等；原子发射温度高，原子吸收温度低）
- **分子光谱试样：**直接引入（透光容器+试样容器）；普通光学玻璃不能用于紫外（石英）；红外吸收溴化钾压片；
- **试样介质条件：**
 - ✓ 原子光谱要求不高，但影响吸收发射；
 - ✓ 紫外-可见、分子荧光、磷光、化学发光适用紫外-可见波段，溶液；
 - ✓ 红外，固体压片

4.检测系统

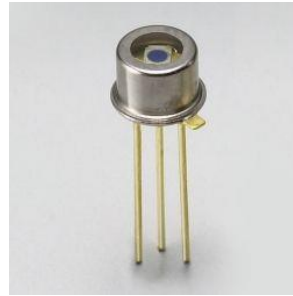
- 光电检测器：光信号转化为电信号的元件有哪些？



光电池



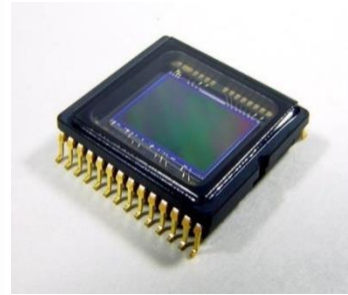
真空光电管



硅光二极管

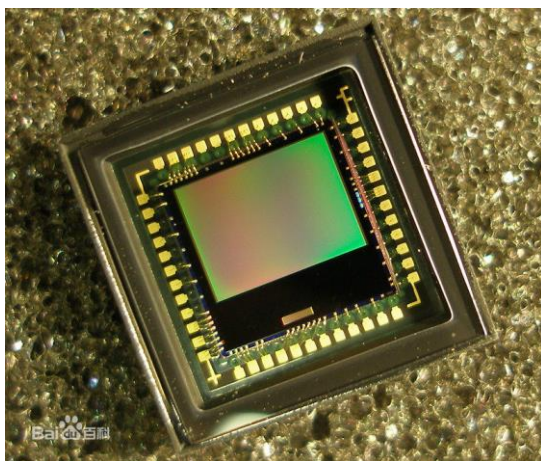


光电倍增管

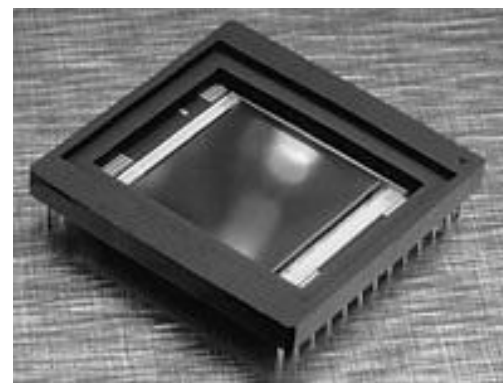


CCD

- 光电转化和半导体材料；
- 红外光谱能够用光电检测器探测？
- 光电倍增管 (PMT, photomultiplier) 可以进行电流放大；波长单一；
- 电荷转移器件 (如CCD, charge-coupled device, CID, charge-injected device) 可以进行多波长同时测定；
- 其它多波长测定的方案？



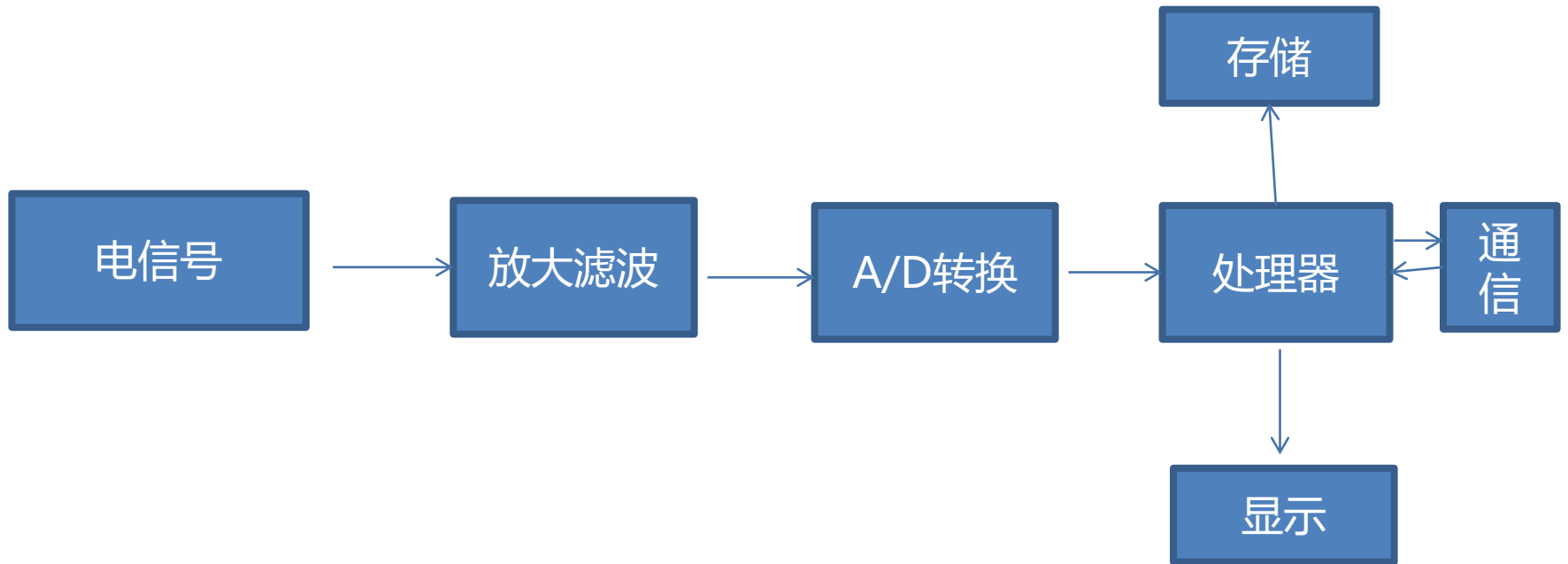
CCD



CMOS:Complementary
Metal-Oxide-Semiconductor

感光元件、图像传感器

5.信号处理和读出系统



本节重点

- 分析仪器主要性能指标;
- 光化学分析法的分类;
- 吸收和发射光谱的基本原理;
- 光谱检测仪器基本构成;

作业

- 2-1, 2-5;
- 新型单色滤光技术: LCTF-液晶调制滤光
- 简述太赫兹检测物质组分的原理、优势及应用

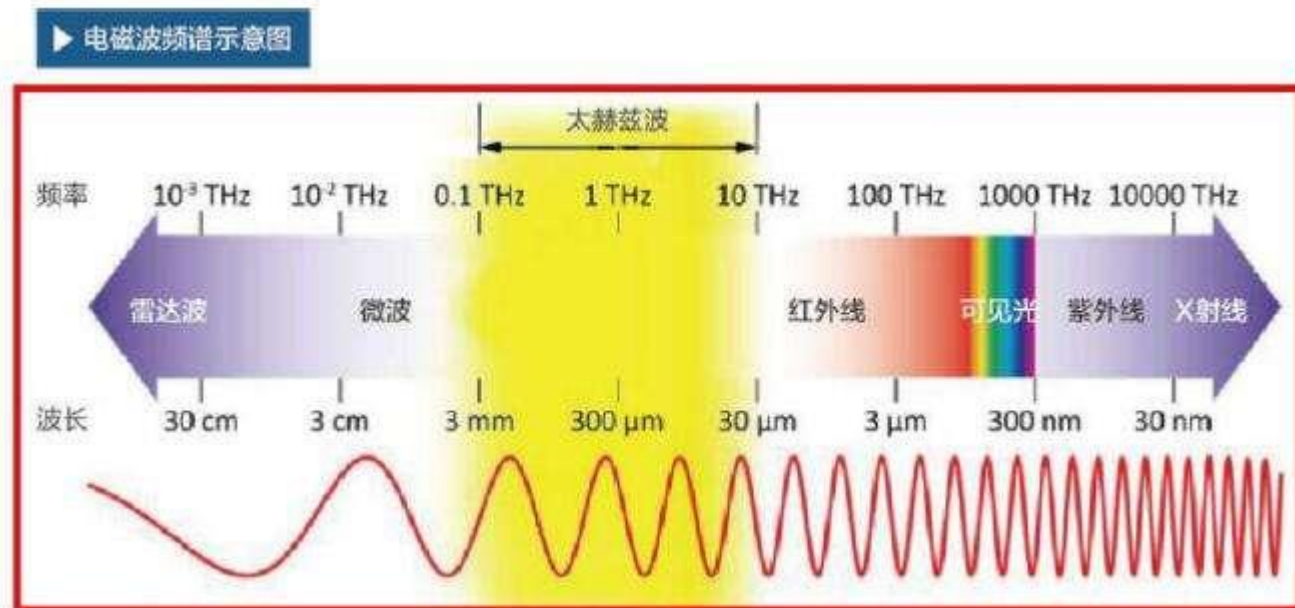
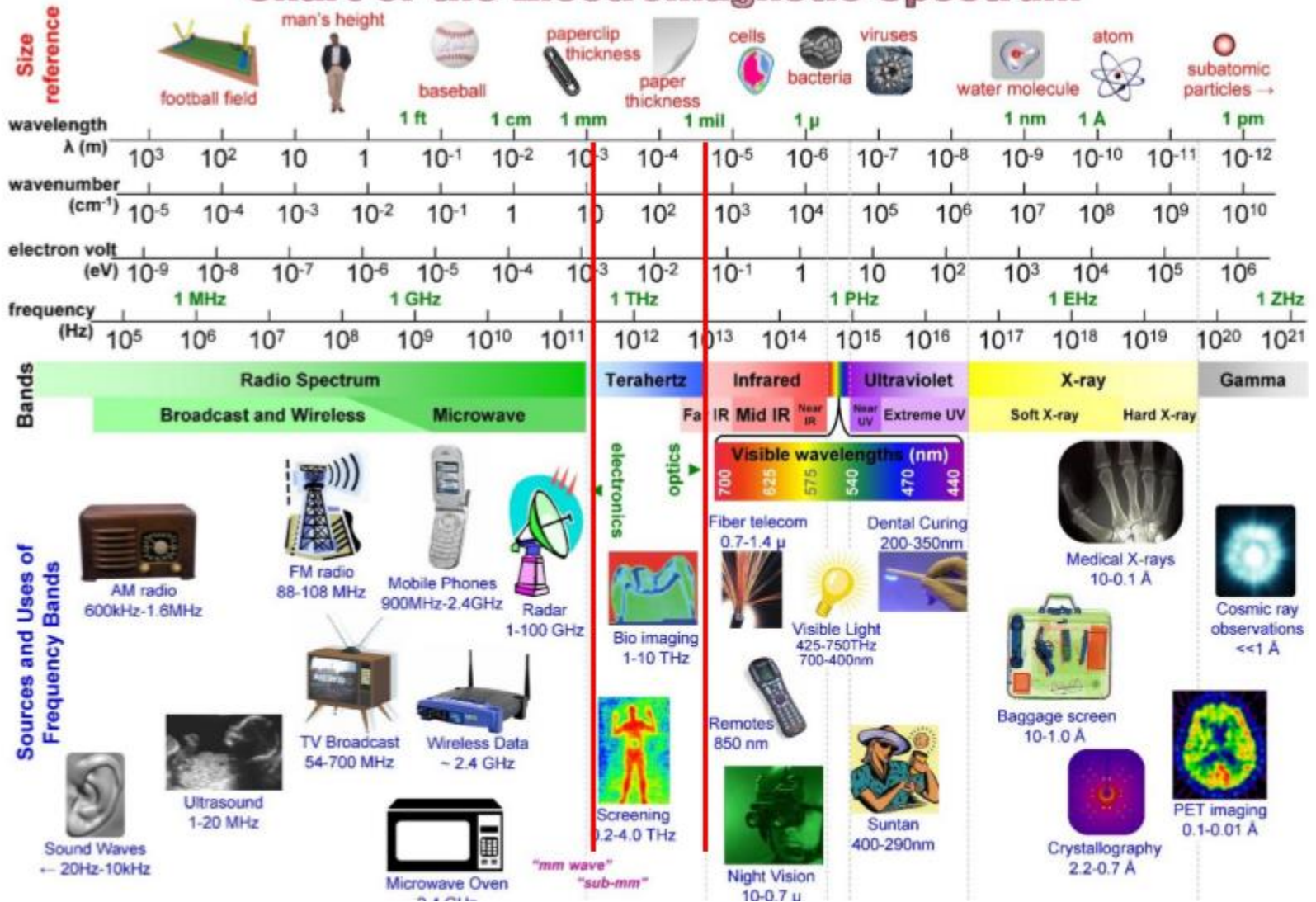


Chart of the Electromagnetic Spectrum



光谱,这已成为首选的方法。

思考、练习题

2-1 光谱仪一般由哪几部分组成?它们的作用分别是什么?

2-2 单色器由几部分组成?它们的作用分别是什么?

2-3 简述光栅和棱镜分光的原理。

2-4 简述光电倍增管的作用原理。

2-5 对下列单位进行换算:

(1) 150 pm X射线的波数(cm^{-1});

(2) Li的 670.7 nm 谱线的频率(Hz);

(3) 3 300 cm^{-1} 波数对应的波长(nm);

(4) Na的 588.995 nm 谱线相应的能量(eV)。

2-6 下列各类型跃迁所涉及的能量(eV)和波长(nm)范围各是多少?

(1) 原子内层电子跃迁;

(2) 原子外层电子跃迁;