

光谱分析法

1 导论

1. 什么是光谱分析？

构成物质的分子、原子或离子经过辐射能量照射后，物质的总能量会发生变化，在能量相互转化的过程中产生辐射信号的变化或引起辐射信号的变化，即可进行光谱分析。

2. 光谱分析的基础是什么？

光谱分析以测定物质发射或吸收辐射的波长和强度为基础。

3. 光谱分析的3个基本过程？

(1) 光源提供能量；(2) 能量与被测物产生相互作用；(3) 产生信号。

4. 光谱分析的3个基本特点？

(1) 所有光谱分析法均包含能量（光源）、被测物（样品）和信号；(2) 对特定波长的谱线选择性测量，不涉及混合物分离（区别于色谱）；(3) 涉及大量光学元器件。

5. 电磁辐射具有波粒二象性，它的微粒性体现在？

电磁辐射的能量不是均匀连续分布在传播空间，而是集中分布在产生的微粒上。因此，电磁辐射不仅具有广泛的波长分布，而且由于电磁辐射波长和频率的不同而具有不同的能量和动量。

6. 电磁波谱

电磁辐射具有广泛的波长或频率分布，将电磁辐射按照波长或频率排列，即为电磁波谱。不同的量子跃迁产生机理不同，产生的电磁波谱也不同。

7. 什么是电磁辐射的吸收？

电磁辐射作用于固体、液体和气体时，若电磁波的能量恰好等于物质某两个能级之间的能量差，电磁辐射就可能被物质吸收，且其能量被转移到组成物质的原子或分子上，原子或分子则因吸收了电磁辐射而被激发到较高能级的高能态或激发态。

8. 原子吸收的原理和特点？

电磁辐射作用于气态自由原子时，电磁辐射被原子吸收。原子外层电子任意两能级之间的能级差对应的频率基本处于紫外或可见光区，气态自由原子主要吸收紫外或可见电磁辐射。

在现有检测条件下，只有少数非常确定的频率被吸收，表现为基态向第一、第二、第三激发态的跃迁等。

9. 分子吸收的原理和特点？

分子除外层的电子能级外，每个电子能级还存在振动能级，还有转动能级，因此分子吸收光谱更复杂，吸收的电磁波的频率对应紫外、可见、红外光区。因此，分子吸收可表现为紫外-可见吸收光谱和红外吸收光谱。

特点：

(1) 不同的转动能级之间的能量差很小；(2) 由同一能级跃迁到振动能级相同、转动能级不同的两个能级的能量差也很小，因此对应的吸收频率或波长很接近；(3) 表观上分子吸收的量子特性不明显，而表现为特定波长段的电磁辐射的吸收的连续光谱。

10. 什么是电磁辐射的发射？

当原子、分子和离子处于较高能态时，可以以光子的形式释放能量回到低能态，产生电磁辐射，即发射跃迁。

11. 原子发射的原理和特点？

气态自由原子处于激发态时，将发射电磁波而回到基态，所发射的电磁波处于紫外或可见光区。

通常采用热、电、激光将样品原子化并激发原子到高能态，一般会激发到以第一激发态为主的几个高能态，则特定的原子只发射少数具有特征频率的电磁波。

12. 分子发射的原理和特点？

分子发射的原理与原子发射相类似，但分子发射与外层电子能级、振动能级和转动能级相关。分子的激发不能采用电热等极端方式，而是采用光激发或化学能激发。

特点：(1) 分子发射光谱基本处于紫外、可见、红外光区，主要发射紫外、可见电磁辐射。(2) 高能态分子寿命很短，一般通过不同弛豫过程回到基态。其中通过发射电磁波的形式释放能量的叫辐射弛豫，否则叫非辐射弛豫。

13. 光谱的形状

原子光谱：线光谱；分子光谱：带光谱。

对于原子光谱，其频率是特定的几个值，而通常在进行采样时使用狭缝采光，否则信号强度-频率光谱图上显示几个孤立的点，不利于测量。信号强度的信息则由光谱线的深浅来表示。

而对于分子光谱，由于振动能级和转动能级的存在，在光谱图上会表现为一系列光谱点，将这些光谱点连接起来，即带光谱。(因为仪器分辨率有限)

14. 基于原子、分子外层电子能级跃迁的光谱法

包括原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见吸收光谱法、分子荧光光谱法、分子磷光光谱法、化学发光分析法。波段范围：紫外-可见光区，200-800 nm。

(1) 原子吸收光谱法：基于原子外层电子的能级跃迁和对电磁波的吸收，定量基础：朗伯-比尔定律，可定量检测60多种金属元素，检出限ng/mL。

(2) 原子发射光谱法：基于受激发的原子或离子外层电子回到基态发射的特征光谱进行定量分析。发射的特征光强与量正相关是定量基础，特征频率或波长由外层电子能级决定是定性基础。

(3) 原子荧光光谱法：气态自由原子吸收特征波长的辐射后外层电子从基态或低能态跃迁到高能态，经过约 10^{-8} s又回到低能态，同时发射出波长不同的辐射，称原子荧光。

(4) 紫外-可见吸收光谱法：这也是一种吸收光谱，原理与任何吸收光谱相同；但这是一种分子吸收光谱法，可以进行分子的定量测定，基础是朗伯-比尔定律。

(5) 分子荧光/磷光光谱法：分子吸收电磁辐射后跃迁至激发单重态，通过内转移和振动弛豫等非辐射弛豫到达第一激发单重态的最低振动能层（第一激发三重态的最低振动能层），然后以发光的形式回到基态，所发射的光即为荧光（磷光）。

15. 基于分子转动、振动能级跃迁的光谱法

红外吸收光谱法：波段范围处于近红外区和微波区之间，750 nm-1000 μ m。特点是不存在复杂的电子跃迁，只有振动和转动能级之间的跃迁，可以有效地反映分子的结构和官能团信息。

16. 基于原子内层电子能级跃迁的光谱法

X射线分析法：基于高能电子的减速运动或原子内层电子跃迁所产生的短波电磁辐射所建立的分析方法。

17. 基于原子核能级跃迁的光谱法

核磁共振波谱法：强磁场作用下核的自旋磁矩与外磁场相互作用分裂为能量不同的核磁能级，核磁能级之间跃迁吸收或发射射频区的电磁波。

18. 基于Raman散射的光谱法

Raman光谱法：原理是利用单色光照射到透明物质上时物质分子会发生的散射现象。当光子与物质分子发生能量交换时，光子的运动方向和能量均发生变化，称Raman散射；散射光频率与入射光频率的不同称Raman位移。其与分子的振动与转动能级有关。

19. 紫外-可见光谱分析仪器的原理是什么？

$$A = \ln \frac{I}{I_0} = kc$$

吸光度 A 不可测，因此转化为光强 I 来进行测量。构建紫外-可见吸收光谱仪的核心就是要能检测不同波长的入射光强度 I_0 和出射光强度 I 。

20. 光谱分析仪器的基本构造?

光谱分析仪器分为3类: 吸收光谱仪、吸收/发射和光散射光谱仪、发射光谱仪。

典型的吸收光谱仪由5个部分组成: (1) 稳定的光源系统; (2) 样品引入系统; (3) 波长选择系统, 通常是指色散元件和狭缝组成的单色器; (4) 检测系统, 将辐射能转化为电信号; (5) 信号处理和读出系统, 并在标尺、示波器、数字计、记录纸等显示器上显示转换信号。

吸收、发射光谱仪和光散射光谱仪: (1) 光源系统; (2) 波长选择系统; (3) 样品引入系统; (4) 波长选择系统; (5) 检测系统; (6) 信号处理及读出系统。(多一个波长选择系统, 且入射光不与检测器处在一条直线上, 呈90°夹角)

发射光谱仪: (1) 激发源及样品引入系统; (2) 波长选择系统; (3) 检测系统; (4) 信号处理及读出系统。

21. 光源系统——什么是理想的连续光源?

(1) 足够的光强度; (2) 在所属波长区域内发射连续光谱; (3) 发射强度是稳定值, 与波长无关。

常用的连续光源: 氢灯、氘灯, 光谱范围160-375 nm, 用于紫外连续光谱; 钨灯, 光谱范围320-2500 nm, 用于可见光谱; 氙灯, 光谱范围250-700 nm, 可用于紫外-可见光谱。

22. 光源系统——常见的线光源及其应用

线光源可以发射几条不连续的光谱线, 因此适配原子吸收光谱、原子荧光光谱、Raman光谱。

金属蒸汽灯: 汞灯和钠灯; 空心阴极灯: 阴极呈空心圆柱形, 在阴极内腔衬上或熔入被测元素或其化合物, 放电管内通入Ar或Ne。通电时阴极元素激发并发射特征的原子光谱线。空心阴极灯与待测元素一一对应使用。

23. 光源系统——脉冲光源

是指线光源和连续光源通过脉冲最大发光强度下发光的光源。这样的发光形式可以延长光源的使用寿命。脉冲光源与时间分辨技术结合, 可用于荧光寿命分析。

常见脉冲光源: 激光器, 通过原子或分子受激产生激光。

24. 波长选择系统——单色器的组成?

典型单色器由5个部分组成: (1) 入射狭缝; (2) 准直装置, 一般是透镜, 可使光束呈平行直线传播; (3) 色散装置, 即棱镜或光栅; (4) 聚焦透镜或凹面镜; (5) 出射狭缝。

25. 样品引入系统——常见光谱的进样方式?

(1) 电弧原子发射光谱: 固体样品, 放电体系下电极的凹槽内;

(2) 高压火花原子发射光谱: 直接将金属样品制成电极;

(3) 等离子体原子发射光谱、火焰原子吸收光谱、原子荧光光谱: 溶液样品, 喷雾进样;

(4) 石墨炉原子吸收光谱: 溶液样品, 注射器直接加入石墨炉;

(5) 分子光谱: 常温常压下的固体、液体或气体即可, 仅需透光容器和样品架。特别地, 对于红外光谱, 可制成固体压片或液膜。

对介质的要求:

原子光谱: 只需有效进样和原子化, 且无损坏即可。

紫外-可见吸收光谱、分子荧光光谱、分子磷光光谱、化学发光光谱: 可以使用水作为溶剂, 因为水在紫外-可见波段不吸光。

红外光谱: 水及一般常见溶剂有红外活性, 不能使用溶液样品, 通常使用KBr固体压片, 因为KBr在红外波段无红外活性且固体压片是透光的。

26. 检测系统——光电检测器

作用是将光信号转化为可量化输出的电信号; 可用光敏材料或光敏性半导体。注意, 红外光的能量较低, 不足以使光敏材料释放出电子, 或者使光敏性半导体的导电性发生改变, 因此光电检测器不可用于红外光谱。

常见光电检测器: 硒光电池、光电管、硅二极管、光电倍增管等。

27. 检测系统——热检测器

基于黑体吸收辐射并根据吸收引起的热效应测定辐射强度的检测器，广泛用于红外辐射的检测，响应值与入射辐射的平均功率相关。

黑体吸收辐射：固体在炽热状态下会产生黑体辐射，是通过热能激发凝聚体中无数原子和分子震荡产生的辐射。波长范围随温度升高向短波扩展。这是一种连续光谱。

2 原子发射光谱法

28. 什么是AES（原子发射光谱法）？

根据待测物质的气态原子或离子受激发后所发射的特征光谱的波长及其强度来测定物质中元素组成和含量的分析方法。

29. 原子发射光谱法的基本过程？

- (1) 在激发光源中将待测物蒸发，解离，激发到高能态；
- (2) 待测物原子由激发态返回高能态，并辐射出复色光，分光后得到光谱；
- (3) 定性分析的依据：光谱的谱线位置；

定量分析的依据：光谱的谱线强度。

30. AES的特点？

优点：(1) 灵敏度高，检出限通常可低至 $\mu\text{g/g}$ ；

- (2) 选择性好，不同原子会产生不同的光谱线，不经过分离即可测定多种元素；
- (3) 准确度高；
- (4) 用量小，测定范围广。

缺点：(1) 不能用于检测非金属元素；

- (2) 是一种相对分析法，需要有标准样用来对照。

31. AES中不同谱线的强度的影响因素？

- (1) 激发能 $\Delta\varepsilon$ 越小，谱线越强；
- (2) 温度升高，谱线强度增大，但容易电离；
- (3) 谱线强度和基态原子密度成正比，进而与被测定元素含量成正比。

32. AES的光源系统的作用和要求？

作用：使试样蒸发、解离、原子化、激发；影响检出限、精密度和准确度。

要求：灵敏度高、稳定性好、可再现性好、适用范围广。

可分为经典光源（火焰、电弧、火花）和现代光源（电感耦合等离子体、激光光源）。

33. 常见AES光源系统

(1) 直流电弧——接触引燃：接触短路引燃。阴极电子冲击阳极并产生高热，使试样蒸发为原子蒸气，原子、电子和离子相碰发生能量交换，引起原子蒸发和激发，并发射出一定波长的光谱线。产生的温度：4000 K-7000 K。特点：样品蒸发能力强，绝对灵敏度高，适用于定性分析；但电弧不稳定，重现性差，不适用于定量分析和低熔点元素的分析。

(2) 交流电弧：类似电弧，但交流电弧更稳定，重现性好，可适用于大多数元素的定量分析；放电温度高（4000 K-7000 K），激发能力强；电极温度相对较低，蒸发能力弱于直流电弧，对难熔盐的检测较差。

(3) 高压电火花：高频高压电引燃并放电。特点：放电稳定，重现性好；放电间隙长，电极头温度低，检出限低，用于分析易熔金属和合金；激发温度高，激发能力强，瞬间可达10000 K。

(4) ICP（电感耦合等离子体）：高频发生器接通交流电源后，通过感应线圈产生交变磁场。开始时管内为Ar，不导电，需要高压电火花触发气体电离，在高频交流电场作用下，带电粒子相互碰撞，形成

雪崩式放电，产生等离子体气流。同时在垂直磁场的方向会产生涡流，又将等离子体进一步加热，在管口处形成稳定的等离子体焰炬。

ICP焰炬分为焰心区、内焰区和尾焰区。焰心区白色，不透明，是高频电流形成的涡流区，温度高达10000 K。内焰区位于焰心区上方，淡蓝色，不透明，温度为6000-8000 K，是原子化、激发、电离和辐射的主要区域。尾焰区在内焰区上方，无色透明，温度较低，只能激发低能级谱线。

ICP的特点：温度高，惰性气氛，原子化条件好，有利于难熔物的分解和激发，灵敏度高，稳定性好；涡电流具有趋肤效应，表面密度大，则表面温度高，轴心温度低，中心通道进样对等离子体的稳定性影响小；ICP电子密度大，碱金属电离造成的影响小；Ar气体产生的背景干扰小；无电极放电，无电极污染。缺点：非金属测定灵敏度低，仪器昂贵，操作成本高。

34. 光源系统的选择依据

(1) 试样的性质；(2) 试样的形状（粉末、溶液、块状）；(3) 含量的高低；(4) 光源特性。

光源	蒸发温度	激发温度	稳定性	分析对象
直流电弧	3000-4000K	4000-7000K	差	定性；导体、矿物
交流电弧	中	4000-7000K	较好	矿物、低含量金属
高压火花	低	10000K	好	难激发元素、高含量金属
ICP	10000K	6000-8000K	很好	溶液、难激发元素、绝大多数金属
火焰	2000-3000K	2000-3000K	很好	溶液、碱金属、碱土金属
激光	10000K	10000K	很好	固体、液体

35. 分光系统

分光系统的作用是将光源发射的电磁波（复色光）分解为按一定次序排列的光谱。有光栅光谱仪和棱镜光谱仪，性能指标是色散率、分辨率和集光能力。光栅摄谱仪的分辨率更大。

36. 检测系统——摄谱法

将分光后的光照在感光板上，感光、显影、定影后得到光谱线。在映谱仪上观察位置及强度，进行定性和半定量分析；在测微光度计上测量谱线的强度进行定量分析。

37. 灵敏线

某元素的激发能低、强度较大的，可以标记某元素存在的谱线称为灵敏线，最易激发或激发能较低的谱线称为主共振线。主共振线激发能越低，谱线波长越长，碱金属的灵敏线位于可见、近红外区；主共振线激发能高，谱线波长短，灵敏线处于远紫外区，如非金属、惰性金属；主共振线的激发能中等，谱线位于中波段区，即近紫外、可见光区，如大部分金属和部分非金属。

38. 最后线

最后线是当某元素浓度不断稀释时，仍保留到最后的谱线，往往就是最灵敏线，也即主共振线。但由于谱线自吸，在试样浓度较高时，最后线可能不是该体系中的最灵敏线。

谱线自吸：已经激发的原子释放出的辐射能被试样中没有激发的原子吸收转变为该原子的内能，导致辐射能减小。即谱线强度 I 的计算：

$$I = ac \Rightarrow I = ac^b$$

在低浓度极限下， $b \rightarrow 1$ 。 b 称为自吸系数。

39. 分析线

对每一元素，可选择1条或几条灵敏线或最后线来定性定量分析，选择的谱线称为分析线。

分析线的条件：

(1) 属于灵敏线，具有足够的强度与灵敏度；(2) 是特征线组；(3) 是无自吸的共振线；(4) 不与干扰谱线重叠。

特征线组：最容易辨认的多重线组。

40. 光谱定性分析的方法

- (1) 标准试样光谱比较法：适用于只定性少数几种元素，且容易得到纯品的光谱时，较为方便。
- (2) 标准光谱图比较法：铁光谱比较法，以铁谱作为波长标尺。

选择铁谱的原因：

- (1) 谱线丰富，在210-660 nm有数千条谱线；
- (2) 谱线间距离分配均匀，容易对比，适用面广；
- (3) 定位准确：已经准确测定了铁谱每一条谱线的波长。

使用时，将每种元素的分析线标记在铁谱上，铁谱即可起标尺的作用。

41. 光谱半定量分析的方法

(1) 谱线呈现法：谱线的数目随着元素含量的增加而增加，灵敏线、次灵敏线等会依次出现，配制一系列浓度梯度的标样，进行摄谱，绘制谱线与含量关系表，以后根据某一谱线是否出现来估计试样中该元素的大致含量。

(2) 谱线强度比较法：在映谱仪上用目视法直接比较试样与标样光谱中元素分析线的黑度，从而估计试样中待测元素的含量。

42. 光谱定量分析的方法

基本关系式：

$$I = ac^b \Rightarrow \lg I = b \lg c + \lg a$$

(1) 内标法：选择待测物的一条分析线（强度 I ），内标物的分析线（用于消除光源变化对光强 I 造成的影响的已知量其他元素，强度 I_0 ），组成分析线对；相对强度 R 的方程及定义如下：

$$R = \frac{I}{I_0} = \frac{ac^b}{a_0c_0^{b_0}} = Ac^b$$

尽管光源的变化、仪器长时间运行对灵敏度和光强会产生影响，但可以认为这种影响对待测物和内标物一致，于是 A 成为实验中的常数。

内标物选择的原则：可以选择基体元素，也可另外加入，含量固定；内标元素与待测元素的蒸发性质类似；分析线对应匹配，同为原子线或离子线，且激发电位类似（谱线靠近）；强度相差不大，无相邻谱线干扰，无自吸或自吸小。

(2) 标准加入法：无合适内标时选用此法。取若干份体积相等的试液，依次按比例加入已知不同量的待测物标准溶液，浓度依次为： $c_x, c_x + c_0, c_x + 2c_0, \dots$ ，在相同条件下测定 R_x, R_1, R_2, \dots ，外推即得 c_x 。

43. 背景的来源及消除

背景的来源：(1) 分子辐射，在光源作用下试样与空气作用得到的分子发射的带光谱；

(2) 连续辐射，经典光源中炽热的电极头或其他固体质点等炽热固体发射的连续光谱；

(3) 谱线扩散，当分析线附近有其他元素的强扩散性谱线时产生干扰；

(4) 电子与离子复合过程产生连续背景，当电子通过带电粒子形成的电场时发射的连续辐射，是ICP光源中连续背景辐射的重要原因；

(5) 光谱仪中的杂散光。

背景的消除：在被测谱线两侧测量背景强度，取其平均值作为被测谱线的背景强度 I_b ；若是均匀背景，以任一侧的背景强度作为被测谱线的背景强度。随后用表观强度 I 减去 I_b 即扣除了背景。注意，不可以直接使用黑度相减，必须使用谱线强度相减。

44. AES的特点

特点：

- (1) 可多种元素同时检测；
- (2) 分析速度快；
- (3) 选择性高；

- (4) 检出限低;
- (5) 准确度高;
- (6) ICP-AES性能优越。

缺点：非金属不能检测或灵敏度低。

3 原子吸收光谱法

45. 什么是原子吸收光谱法 (AAS)?

原子吸收光谱法是基于被测元素的基态原子在蒸汽状态下对其原子共振辐射的吸收进行元素定量分析的方法。基态原子吸收共振辐射，外层电子由基态跃迁至激发态，产生原子吸收光谱。原子吸收光谱位于紫外区和可见光区。

46. AAS的基本轮廓?

透过光强随入射光频率的变化曲线，会呈现为在某些特定的频率处更小的单峰曲线。将吸收系数对频率作图，所得的曲线即为吸收线轮廓。透过光强度最小的频率称为“中心频率”，在中心频率位置吸收系数极大值的一半处，谱线轮廓上两点之间频率或波长的距离称“半宽度”。

47. AAS吸收谱线为什么具有宽度?

(1) 自然宽度。与激发态原子的平均寿命有关，与外界无关。平均寿命越长，谱线宽度越窄。不同谱线有不同的自然宽度，多数情况下为 10^{-5} nm量级。

(2) 多普勒变宽。辐射原子处于无规则运动中，可以看成运动的波源，产生多普勒效应，使谱线展宽，是最主要的谱线变宽因素，又称“热变宽”。

(3) 压力变宽。由辐射原子和其他粒子的相互作用引起谱线变宽，统称“压力变宽”。

(4) 场致变宽。在外电场或外磁场作用下引起能级分裂，这样的变宽称为“场致变宽”。

(5) 自吸变宽。由于自吸现象引起的谱线变宽。

48. 原子吸收光谱仪的组成

原子吸收光谱仪由光源、原子化器、单色器和检测器组成。

49. AAS光源的基本要求?

(1) 要能发射被测元素的特征共振辐射，且发射的共振辐射的半宽度要明显小于吸收线的半宽度;

(2) 辐射强度大;

(3) 辐射光强稳定;

(4) 使用寿命长。

理想光源是空心阴极灯。

50. AAS的原子化器

作用：提供能量，使试样干燥、蒸发、原子化。入射光在这里被基态原子吸收，可以看成“吸收池”。

要求：(1) 原子化效率高;

(2) 稳定性好，重现性高;

(3) 操作简单，干扰水平低。

常用原子化器：火焰原子化器、非火焰原子化器。

51. AAS的单色器

单色器由入射和出射狭缝、反射镜和色散元件组成。色散元件为光栅。单色器的作用是将被测元素的共振吸收线与临近谱线分开。

52. AAS的检测器

常用光电倍增管，其工作电源应有较高的稳定性，工作电压过高、光强过大或光照时间过长，均会引起疲劳效应。

53. AAS的主要干扰？

(1) 物理干扰：试样黏度、表面张力使其进入火焰的速度或喷雾效率改变引起的干扰。可以通过配制与试样具有类似组成的标准溶液或标准加入法来克服。

(2) 化学干扰：待测物与共存元素发生化学反应，生成难挥发物种引起的干扰。主要影响原子化效率，降低吸光度。可以通过加入释放剂、保护剂、缓冲剂或基体改进剂、化学分离等手段来消除。

(3) 电离干扰：高温导致原子电离，基态原子数减少，引起吸光度下降。可以通过加入消电离剂（碱金属化合物，如KCl）产生大量电子，抑制待测原子的电离。

(4) 光谱干扰：有两种可能，一种是谱线重叠干扰，此时应重选分析线。一种是非吸收线干扰，来自被测元素自身或光源中杂质谱线，如空心阴极灯的Ar有357.7 nm线。消除方法是减小狭缝和灯电流，或重选分析线。

(5) 背景干扰。

54. AAS的分析方法？

和AES类似，有校准曲线法、标准加入法、内标法。

4 紫外-可见吸收光谱

55. 什么是UV-VIS光谱？

紫外-可见吸收光谱是基于物质对200-800 nm光谱区辐射的吸收特性建立的分析测定方法。称紫外-可见吸收光谱法或紫外-可见分光光度法。

紫外-可见吸收光谱是分子价电子跃迁产生的。在分子中，电子能级能量差一般较大，为1-20 eV，产生的吸收光谱在紫外-可见光区；而转动能级和振动能级的能级差分别约为0.005-0.05 eV, 0.05-1 eV，吸收光谱分别位于远红外区和红外区。

56. 紫外-可见吸收光谱的特点？

- (1) 灵敏度高，可测量 $10^{-7} \sim 10^{-4}$ g/mL的微量组分。
- (2) 准确度高，相对误差为1%~5%。
- (3) 成本低，操作简便、迅速。
- (4) 应用范围广。

57. 紫外-可见吸收光谱曲线

(1) 同种物质对不同光的吸光度不同，其中吸光度最大对应的波长为最大吸收波长 λ_{\max} 。

(2) 不同浓度的同一物质，吸收曲线形状相似但吸光度不同。对于不同物质，最大吸收波长会有差异，因此可用于推断物质结构，并做定性分析。

(3) 在最大吸收波长处的吸光度随浓度变化最大，测定最灵敏。常用这一点的吸光度进行定量分析。最大吸收波长和在最大吸收波长下测得的摩尔吸光系数 ϵ_{\max} 都是定性的依据，不同物质的 λ_{\max} 有时相同，但 ϵ_{\max} 不一定相同。

58. 紫外光谱的生色团和助色团

生色团：产生最有用的 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁均需要的不饱和基团称为生色团。

助色团：本身不能生色，但含有 n 电子，可以通过发生共轭增强生色团的生色能力，吸收波向长波移动，且吸收强度增加。

59. 什么是R带、K带、B带和E带？

R带：含有杂原子的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带，强度较弱。

K带：共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带，吸收强度大，最大吸收波长随共轭体系的加长而移向长波。

B带：芳香族化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的精细结构吸收带，强度较弱。是芳香族化合物的特征吸收带，在极性溶剂中精细结构消失。

E带：芳香族化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带，也是芳香族化合物的特征吸收，强度大。

60. 紫外-可见光谱的影响因素

(1) 共轭效应

(2) 溶剂效应：溶剂化会限制溶质分子的自由转动，使转动光谱无法体现；同时，还限制溶质分子的振动，由振动引起的精细结构也会损失。极性溶剂还会影响 n, π, π^* 能级，使这些能级降低，其中对 n 的影响更大，使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁红移， $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁蓝移。因此在进行紫外光谱测量时，应尽量使用非极性或弱极性溶剂，且溶剂在样品的吸收光谱区无吸收。

61. 紫外-可见光谱的基本组成？

紫外-可见光谱仪包括光源、单色器、样品室、检测器、显示器五个部分。

62. 紫外-可见光谱仪的光源？

(1) 在整个紫外光区或可见光谱区可以发射连续光谱，具有足够的辐射强度、较好的稳定性、较长的使用寿命。

(2) 可见光区常用光源：钨灯；紫外光区常用光源：氢灯和氘灯。

63. 紫外-可见光谱的单色器？

包括入射狭缝、准光装置（使入射光称为平行光）、色散元件（棱镜或光栅）、聚焦装置、出射狭缝。

64. 紫外-可见光谱的样品室？

注意事项：紫外区使用石英池，可见光区使用玻璃池。

65. 紫外-可见光谱的检测器？

利用光电效应将光信号转化为电信号。常用的有光电池、光电管、光电倍增管。

66. 分光光度计的类型？

单光束：光源发出的光经单色器分光后得到平行单色光，先后通过参比溶液和试样溶液测定吸光度；

双光束：单色光经过斩光器被分为波长和强度相同的交替光，一束通过参比溶液、一束通过试样溶液。可以消除单光束光源不稳定、检测器灵敏度变化的影响，可进行快速全波段扫描。

双波长：将不同波长的两束单色光快速交替通过同一吸收池到达检测器，测定试样在两波长处的吸光度的差 ΔA 。该法省去了参比池，可测高浓度试样、多组分试样、浑浊试样、导数光谱。

多通道：使用光电二极管阵列检测器，同时测量全部波长。

光导纤维探头：有两根相互隔离的光导纤维组成的探头。

67. 紫外-可见吸收光谱法的应用

在相同测定条件下比较未知纯试样和已知标准物的吸收光谱曲线，若吸收光谱曲线完全等同，则可认为二者具有相同的骨架结构。

68. Woodward-Fieser经验规则——预测共轭体系 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的最大吸收波长

(1) 选择母体；

(2) 数延长的线性共轭的双键数，不计交叉共轭；

(3) 数连接在共轭体系上的烷基数，不计不连接的；

(4) 数环外双键数，必须相对某一个环处在环外，若同时相对两个环均是环外双键，则算两次。

5 分子荧光、磷光光谱法

69. 分子发光的原理和分类？

原理：某些物质的分子吸收一定能量后，电子从基态跃迁到激发态，随后以光辐射的形式回到基态。

其中，分子吸收能量，电子跃迁后，不导致电子自旋方向发生变化，则仍处于激发单重态，此时的发光称荧光。若发生了自旋方向的变化，则处于激发三重态，此时的发光称磷光。

分类：光致发光、化学发光、电致发光、生物发光。

70. 分子的去激过程?

电子处于激发态不稳定, 返回基态时通过辐射跃迁和非辐射跃迁等途径是去能量, 此过程称去激过程。

辐射跃迁: 释放出电磁辐射, 包括荧光、延迟荧光和磷光。磷光的寿命比荧光长得多。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 易产生荧光, $n \rightarrow n^*$ 易产生磷光。

非辐射跃迁: 包括振动弛豫、系间跨越、内转移、外转移。

71. 分子荧光参数

(1) 量子产率: 发射的量子数占吸收的量子数的比例。

(2) 荧光寿命: 停止激发后, 荧光强度降低到最大强度的 $\frac{1}{e}$ 所需要的时间。由下式给出:

$$I_t = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

利用荧光寿命, 可以进行荧光混合物分析。

72. 荧光强度的分析

(1) 共轭体系的荧光较强。共轭程度越大, 荧光的 λ_{ex} , λ_{em} 都变长, 荧光强度也变强。

(2) 具有强荧光的分子多数具有刚性的平面结构。(顺反-1,2-二苯乙烯, 反式为强荧光, 顺式非荧光)

(3) 无机盐离子不能产生荧光, 某些有机配体本身也是非荧光体, 但结合后能形成刚性结构, 荧光加强。

(4) 共轭给电子取代基加强荧光, 共轭吸电子取代基减弱荧光。

(5) F, Cl, Br, I的取代可以加强系间窜跃, 增强磷光, 减弱荧光, 称为“重原子效应”。

(6) 芳环上邻对位取代基加强荧光, 间位取代基减弱荧光。

(7) 强极性溶剂加强荧光且使波长长移。

(8) 低温环境有利于加强荧光, 提高灵敏度。

λ_{ex} 和 λ_{em} 分别是最大激发波长和最大发射波长。由于存在内转换、振动弛豫、系间窜跃等过程, 最大发射波长往往略大于最大激发波长, 此现象称为Stokes位移。

73. 荧光淬灭

(1) 碰撞熄灭: 激发态分子与淬灭剂碰撞后以无辐射跃迁的形式返回基态, 释放出热。

(2) 能量转移: 激发态分子使淬灭剂激发, 自己返回基态。

(3) 形成化合物。

(4) 自熄灭和自吸收。

74. 定量分析

荧光强度与物质浓度呈线性关系。但这仅在低浓度才可使用, 测定微量痕量组分; 高浓度时高阶项的影响以及淬灭均不可忽略。

75. 分子荧光分析法的特点

(1) 灵敏度高; (2) 选择性好; (3) 方法简单; (4) 用量少; (5) 成本适中; (6) 测定范围广。

76. 荧光分析仪的组成

荧光分析仪器由光源、单色器、液槽、检测器和显示器组成。与分光光度计不同的是, 需要经过2个单色器, 第一单色器用于测量最大激发波长, 第二单色器用于测量最大发射波长; 检测器与激发光互呈直角。

77. 荧光分析仪的光源和检测器

激发光源要求比吸收测量中的光源有更大的发射强度, 适用波长范围宽。常用光源: 高压汞灯和氙灯。

检测器的选择通常是光电倍增管, 这是因为荧光的强度一般较弱, 需要高灵敏度。

78. 荧光分析仪器和磷光分析仪器的差别

- (1) 样品室：需要在液氮温度下测定低温磷光；
- (2) 磷光镜：机械切光装置，利用荧光寿命短，磷光寿命长消除荧光干扰。

6 化学发光

79. 化学发光基本原理

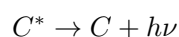
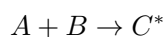
化学发光是指伴随化学反应的光的发射现象。某些物质可以吸收化学反应中的化学能，产生电子处于激发态的分子，随后经过弛豫过程和发射光子回到基态。相比于荧光，仅是将激发的能量来源换为化学反应。

条件：

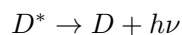
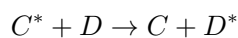
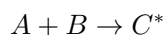
- (1) 必须存在形成电子激发态的通道；
- (2) 激发态分子必须以辐射光子的形式回到基态，或传递能量给荧光分子。

80. 化学发光过程

- (1) 直接化学发光：被激发的是一个反应产物分子。



- (2) 间接化学发光：激发能通过反应产物传递给另一个没有参与反应的分子上。

**81. 化学发光分析的特点**

优点：(1) 灵敏度高，线性范围宽。

(2) 仪器简单，价格便宜。

(3) 分析时间短。

缺点：选择性差。