



合肥工业大学

HeFei University
OF Technology

光谱分析简介

材料现代研究方法精品课程——黄新民



光谱分析方法

- 光谱分析方法（Spectrometry）是基于电磁辐射与物质相互作用产生的特征光谱波长与强度进行物质分析的方法。
- 它涉及物质的能量状态、状态跃迁以及跃迁强度等方面。通过物质的组成、结构及内部运动规律的研究，可以解释光谱学的规律；通过光谱学规律的研究，可以揭示物质的组成、结构及内部运动的规律。
- 光谱分析方法包括各种吸收光谱分析和发射光谱分析法以及散射光谱（拉曼散射谱）分析法（本书未介绍拉曼光谱）。



光谱分析方法

- 吸收光谱与发射光谱按发生作用的物质微粒不同可分为原子光谱和分子光谱等。
- 由于吸收光谱与发射光谱的波长与物质微粒辐射跃迁的能级能量差相应，而物质微粒能级跃迁的类型不同，能级差的范围也不同，因而吸收或发射光谱波长范围(谱域)不同。
- 据此，吸收或发射光谱又可分为红外光谱、紫外光谱、可见光谱、X射线谱等。



光谱分析基本原理——物质的结构与能态

- 一、原子结构与原子能态
- 众所周知，原子是由原子核以及核外电子组成的，核外电子围绕原子核运动。
- 按照量子力学的概念，原子核外电子只能在一些确定的轨道上围绕核运动，不同的轨道具有不同的能量，它们分别处于一系列不连续的、分立的稳定状态，这种不连续的能态，称为能级（energy level）。
- 这就是说原子中的电子只能具有某些分立而位置顺序固定的能级，对于自由电子能级中间的能量值是禁止的。



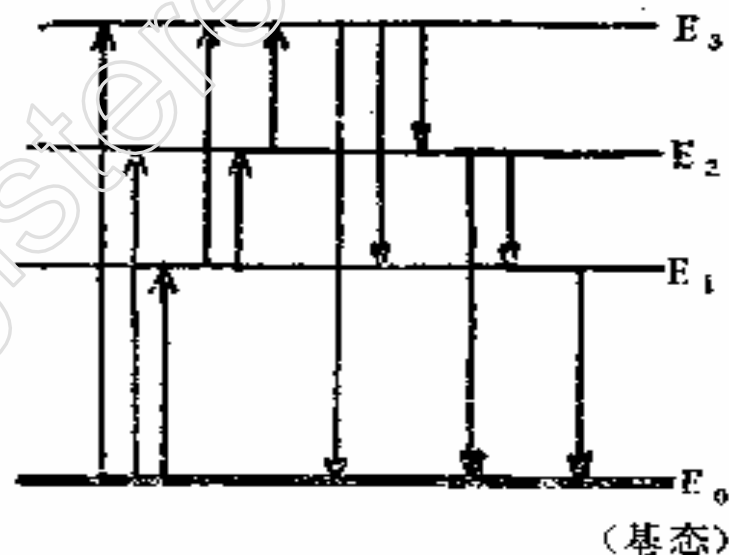
原子结构与原子能态

- 原子所能具有的各种状态中能量最低的状态 (**E_0**) 称为基态 (**ground state**)。如果外层电子(又称价电子)吸收了一定的能量就会迁移到更外层的轨道上, 这时电子就处于较高能量 (高于基态) 的量子状态叫激发态 (**excited state**)。而从一个能级所对应的状态到另一个能级所对应的状态的变化称为跃迁 (**transition**)
- 电子从基态 **E_0** 能级, 跃迁到 **E_1** 能级, 由于 **$E_1 > E_0$** , 则可以说电子吸收了能量使它处在激发态了, 同样, **E_2** 相对于 **E_1** 和 **E_0** , **E_3** 相对于 **E_2** 、 **E_1** 和 **E_0** 也都是激发态。处在激发态的电子是不稳定的, 它将通过发射光子或与其它粒子发生作用释放多余的能量, 重新回复到原来的基态。



原子能态

- 为了形象起见，往往按某一比例并以一定高度的水平线代表具有一定能量的能级，把这些不同状态的能级按大小依次排列，如图9-1所示。





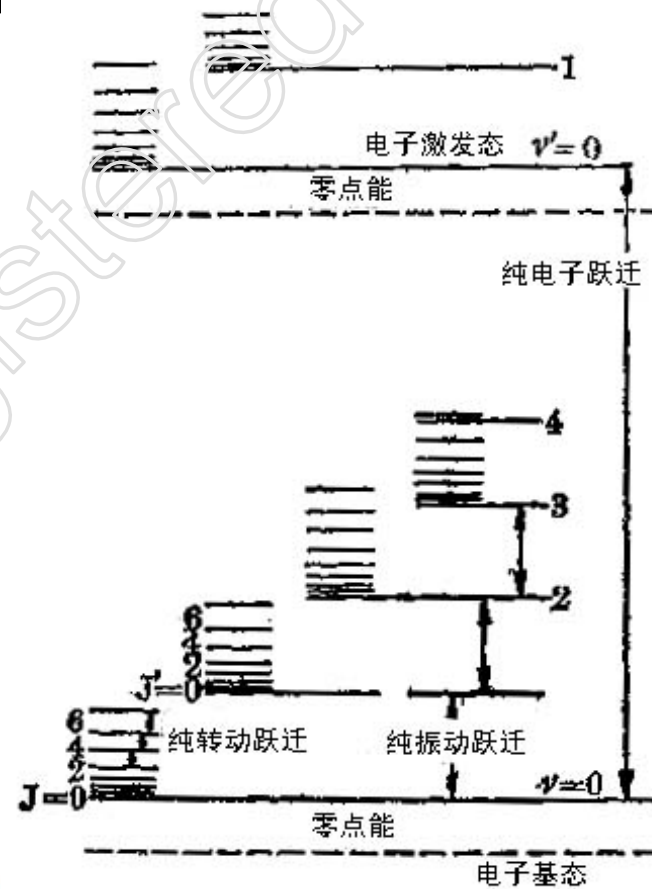
原子结构与原子能态

- 原子吸收了一定波长的光，由基态跃迁到激发态；当它由激发态回到基态时，发射同一波长的光。
- 由于原子可能被激发到的能级很多，而由这些能级可能跃迁到的能级也很多，所以原子被激发后发射的辐射具有许多不同的波长。
- 每个单一波长的辐射，对应于一根谱线，因此原子光谱是由许多谱线组成的线状光谱。



分子运动与能态

- 分子光谱要比原子光谱复杂得多，这是由于在分子中，除了电子相对于原子核的运动外，还有核间相对位移引起的振动和转动。
- 这三种运动能量都是量子化的，并对应有一定的能级。图9-2是双原子分子的能级示意图，图中 v 和 v' 表示不同能量的电子能级。





分子运动与能态

- 在每一电子能级上有许多间距较小的振动能级，在每一振动能级上又有许多更小的转动能级。若用 ΔE_e 、 ΔE_v 、 ΔE_r 分别表示电子能级、振动能级、转动能级差，即有 $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$ 。
- 处在同一电子能级的分子，可能因其振动能量不同，而处在不同的振动能级上。
- 当分子处在同一电子能级和同一振动能级时，它的能量还会因转动能量不同，而处在不同的转动能级上。所以分子的总能量可以认为是这三种能量的总和，即
- $$E = E_e + E_v + E_r \quad (9-1)$$



分子运动与能态

- 当用频率为 ν 的电磁波照射分子，而该分子的较高能级与较低能级之差 ΔE 恰好等于该电磁波的能量 $h\nu$ 时，即有
- $\Delta E = h\nu$ (9-2)
- 这里， h 为普朗克常数。此时，在微观上出现分子由较低的能级跃迁到较高的能级；在宏观上则透射光的强度变小。若用一连续辐射的电磁波照射分子，将照射前后光强度的变化转变为电信号，并记录下来，就可以得到一张光强度变化对波长的关系曲线图——分子吸收光谱图。



原子光谱

- 一、原子光谱（**atomic spectrum**）分析原理
- 物质都有其属性，通过这些属性可以区别不同的物质。由于组成不同，不同的物质在一定条件下能发射其特征光谱；而物质在一定条件下又能对某特征谱线产生吸收，导致吸收光谱；若物质吸收光谱后再发射光谱（光致激发）则导致荧光光谱。



原子发射光谱分析

(atomic emission spectrometry)

- 原子发射光谱分析方法是基于激发态原子向较低能态跃迁时的辐射，根据检测到的特征波长及强度大小来分析样品所含元素及其含量。
- 1. 定性分析 由于各种原子结构的不同，在光源的激发作用下，都可以产生自己的特征光谱，其波长由每种元素原子的性质所决定。如果某样品经过激发、摄谱，在谱片上有几种元素的谱线出现，就证明该样品中含有这几种元素，这样的分析方法称为光谱定性分析。
- 2. 定量分析 当样品中某一元素的含量不太高时，该元素的发射光谱之谱线强度与它含量成正比，这种关系成为光谱定量分析的基础。



原子吸收光谱分析

(atomic absorption spectrometry)

- 原子吸收光谱分析是基于基态原子对入射光（共振光）的吸收程度而对样品进行分析的。简而言之，就是从光源辐射出的具有待测元素特征谱线的光，通过样品蒸气时被蒸气中待测元素基态原子所吸收，从而由辐射特征谱线光被减弱的程度来测定样品中待测元素的含量。



原子荧光光谱分析

(atomic fluorescence spectrometry)

- 原子荧光光谱法是一种新的微量分析技术。气态自由原子吸收光源的特征辐射后，原子的外层电子跃迁到较高能级，然后又跃迁返回基态或较低能级，同时发射出与原激发辐射波长相同或不同的辐射即为原子荧光。
- 原子荧光是光致发光，也是二次发光。当激发光源停止照射之后，再发射过程立即停止。
- 原子荧光按荧光波长与激发光波长的关系分为共振荧光（两者波长相同）和非共振荧光（两者波长不同）；非共振荧光又分为斯托克斯荧光（荧光波长 $>$ 激发光波长）和反斯托克斯荧光（荧光波长 $<$ 激发光波长）。



原子发射光谱

- (一) 分析仪器
- 原子发射光谱仪主要由光源、光谱仪及检测器所组成。
- 1. 光源
- 光源的主要作用是对样品的蒸发和激发提供能量，使激发态原子产生辐射信号。光源有直流电弧、交流电弧、电火花及电感耦合等离子炬(ICP)等。
- (1) 直流电弧 弧焰温度约为4000—7000K，可激发70种以上的元素，绝对灵敏度高，重现性差，适用于光谱定性分析。
- (2) 交流电弧 弧温高于直流电弧，稳定性好，适用于一般的光谱定性分析和定量分析。



原子发射光谱

- **(3)高压火花** 火花放电温度可达**10000K**以上，产生的谱线主要是离子线；但因电极头温度低，稳定性高，重现性好，适用于金属、合金等均匀样品的定量分析。
- **(4)电感耦合等离子炬(ICP)** 常用的**ICP**，光源的激发温度为**4000—6500 K**，定性好，线性分析范围大，绝对灵敏度高，适用于光谱定性分析和定量分析。



光谱仪

- 利用色散元件和光学系统将光源发射的复合光按波长排列，并用适当的接收器接收不同波长的光辐射的仪器叫光谱仪。光谱仪有看谱镜、摄谱仪和光电直读光谱仪等3类，其中摄谱仪应用最广泛。



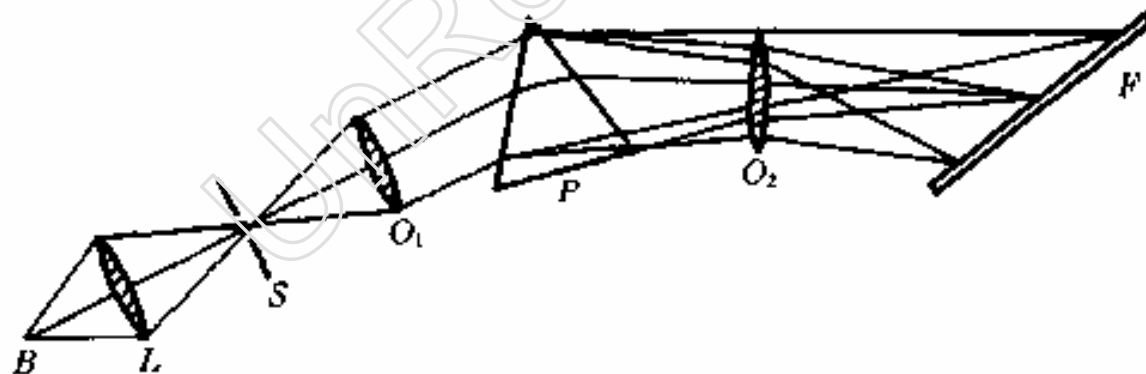
光谱仪

- 摄谱仪又可分为棱镜摄谱仪和光栅摄谱仪。棱镜摄谱仪利用光的折射原理进行分光，而光栅摄谱仪则利用光的衍射现象进行分光。棱镜摄谱仪主要由照明系统、准光系统、色散系统及投影系统等部分组成，如图9-3所示。



光谱仪

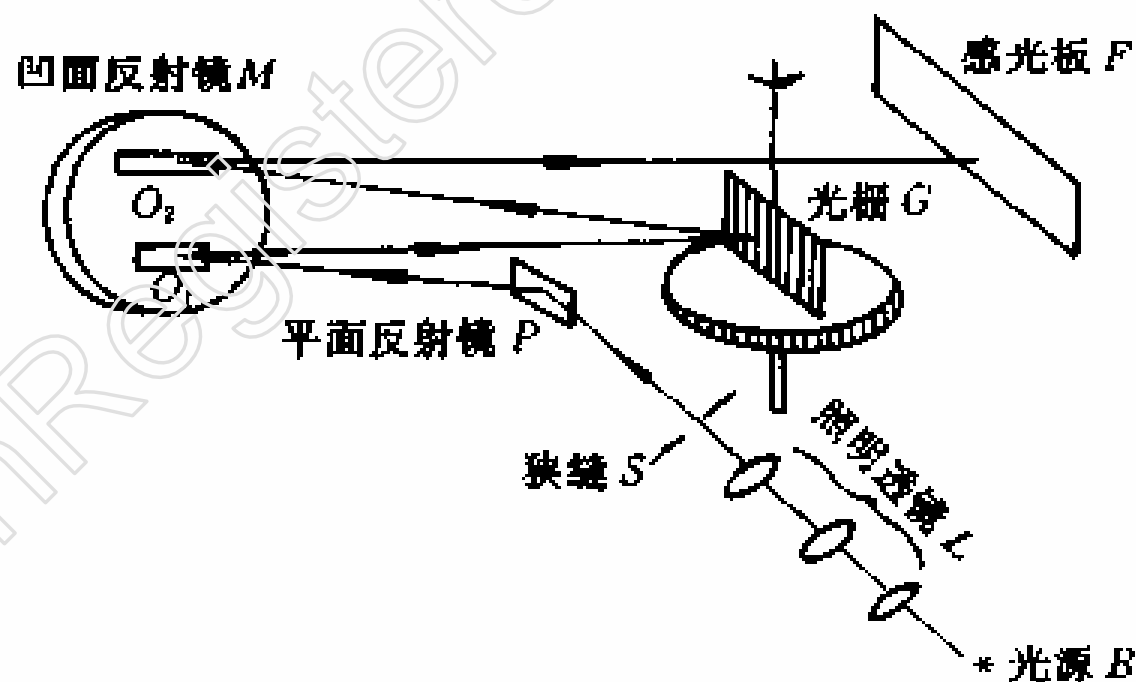
- 将被测样品置于B处，用适当的激发光源激发，样品中的原子就会辐射出特征光，经外光路照明系统L聚焦在入射狭缝S上，再经准直系统O₁使之成为平行光，经色散元件P把光源发出的复合光按波长顺序色散成光谱，暗箱物镜系统O₂把色散后的各光谱线聚焦在感光板F上，最后把感光板进行暗室处理就得到了样品的特征发射光谱。





光谱仪

- 光源**B**发射的辐射经三透镜照明系统**L**均匀地通过狭缝**S**，经平面反射镜**P**反射至凹面反射镜**M**下方的准光镜**O1**上，以平行光束照射光栅**G**，由光栅色散成单色平行光束，再经凹面反射镜**M**上方的投影物镜**O2**聚焦而形成按波长顺序排列的光谱，并记录在感光板**F**上。





检测方法与检测器

- (1) 目视法 用眼睛观察谱线强度的方法，又称看谱法。这种方法仅适用于可见光波段。
- (2) 摄谱法 摄谱法用感光板记录光谱。将光谱感光板置于摄谱仪焦面上，接受被分析样品的光谱而感光，再经过显影、定影等过程后，制得光谱底片，其上有许许多多黑度不同的光谱线。用映谱仪观察谱线的位置及大致强度，进行光谱定性分析及半定量分析；采用测微光度计测量谱线的黑度，进行光谱定量分析。
- (3) 光电法 光电法用光电倍增管检测谱线的强度。光电倍增管不仅起到光电转换作用而且还起到电流放大作用。由于光电倍增管具有灵敏度高(放大系数可达 10^8 — 10^9)、线性响应范围宽(光电流在 10^{-8} — 10^{-3} A范围内与光通量成正比)、响应时间短(约 10^{-9} s)等优点，因此广泛用于光谱分析仪器中。具有这类检测装置的光谱仪称为光电直读光谱仪(或光量计)。



1. 玻尔兹曼分布定律

- 谱线的产生是由于电子从高能级向低能级跃迁的结果，即原子或离子由激发态跃迁到基态或低能态时产生的。在热力学平衡条件下，某元素的原子或离子的激发情况，即分配在各激发态和基态的原子浓度遵守统计热力学中的麦克斯韦-玻尔兹曼 (Maxwell-Boltzman) 分布定律，即

- $$(9-3) \quad N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{KT}}$$
- 式中： N_i 和 N_0 ——单位体积内处于第 i 个激发态和基态的原子数
- g_i 和 g_0 ——第 i 个激发态和基态的统计权重，是和相应能级的简并度有关的常数，其值为 $2J+1$ ；
- E_i ——由基态激发到第 i 激发态所需要的能量 (激发电位)；
- K ——玻尔兹曼常数； T ——光源温度 (绝对温度)。



1. 玻尔兹曼分布定律

- 玻尔兹曼分布定律表明，处于不同激发态的原子数目的多少，主要与温度和激发能量有关。温度越高越容易把原子或离子激发到高能级，处于激发态的数目就越多；而在同一温度下，激发电位越高的元素，激发到高能级的原子或离子数越少；就是对同一种元素而言，激发到不同的高能级所需要的能量也是不同的，能级越高所需能量越大，原子所在的能级越高，其数目就越少。



谱线强度

- 由于电子处于高能级的原子是不稳定的，它很快要返回到低能级而发射出特征光谱。但由于激发时可以激发到不同的高能级，又可能以不同的方式回到不同的低能级，因而可以发射出许多条不同波长的谱线。参见图9-1，图中只用几个能级表示了电子在各能级之间的跃迁。



谱线强度

- 电子在不同能级之间的跃迁，只要符合光谱选律就可能发生。而这种跃迁发生可能性的大小称为跃迁几率。设电子在某两个能级之间的跃迁几率为**A**，这两个能级的能量分别为**E_i**和**E₀**，发射的谱线频率为**ν**。则一个电子在这两个能级之间跃迁时所放出的能量即这两个能级之间的能量差**ΔE = E_i - E₀ = hν**。因在热力学平衡条件下，共有**N_i**个原子处在第**i**激发态，故产生的谱线强度(**I**)为
- **$I = N_i A_i h \nu$ (9-4)**
- 将式(9-3)代入式(9-4)，则有 **$I = N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{KT}} A_i h \nu$ (9-5)**
- 对上式进行简化，可将原子线的谱线强度写为 **$I = K^0 N e^{-\frac{E_i}{KT}}$ (9-6)**
- 此式中，**K₀**为式(9-5)中各常数项合并而来的原子线常数；**N**为等离子体中该元素处于各种状态的原子总数。



影响谱线强度的主要因素

- (1) 激发电位 由于谱线强度与激发电位成负指数关系，所以激发电位越高，谱线强度就越小。
- (2) 跃迁几率 跃迁几率是指电子在某两个能级之间每秒跃迁的可能性的。可以通过实验数据计算出来。跃迁几率是与激发态寿命成反比的，即原子处于激发态的时间越长，跃迁几率就越小，产生的谱线强度就弱。例如产生NaI 330.232nm的谱线的跃迁几率比产生NaI 588.996nm谱线的跃迁几率小约22倍，因而谱线强度也相应弱得多。
- (3) 统计权重 谱线强度与激发态和基态的统计权重之比 g_i/g_0 成正比。



影响谱线强度的主要因素

- (4) 光源温度 温度升高，谱线强度增大。但随着温度的升高，虽然激发能力增强，易于使原子激发，却同时也增强了原子的电离能力。所以谱线强度随温度的变化是比较复杂的，一些谱线强度与温度的关系如图9-5所示。各种谱线的强度都不是温度越高而越强的，只有在各自合适的温度范围内，谱线才有最大的强度。在进行光谱分析时，只有控制在这个温度范围内，才能获得最高的灵敏度。
- (5) 原子密度 谱线强度与进入光源的原子密度成正比，或者说与原子总数成正比。



影响谱线强度的主要因素

- 另外，谱线强度还受许多其它因素的影响，如狭缝的宽度，曝光时间，光源，光谱仪，激发的方式和条件，样品的状态、大小、形状、组成的改变及各种干扰等等，这些因素之间往往还有一定的内在关系，所以在进行光谱分析时要综合考虑许多因素，选择最佳的工作条件，才能获得理想的分析结果。要经常采取一些必要的措施控制工作条件，抑制各种干扰，以提高分析的灵敏度和准确度。



光谱背景

- 在光源激发的全部辐射中，除了有各种元素的谱线外，还有另外的辐射与其叠加在一起形成光谱背景。在许多情况下，光谱背景干扰了谱线强度的测定，给定量分析带来很大误差，在背景很严重时，甚至定性分析都无法进行。所以必须知道产生光谱背景的原因，以便在工作中采取适当的措施进行抑制或消除。以下介绍背景产生的几个主要原因。



分子辐射

- 样品物质在激发时与周围的气体及其它物质作用会生成一些热稳定性好的氧化物、氮化物等分子形式的化合物，并在光源的作用下辐射出分子的带状光谱。如在空气中使用石墨电极时，碳就会与空气中的氮在高温下生成氰，它在360—450nm波长范围内会辐射出几个很强的氰分子谱带。若被测元素的灵敏线在此波长范围内，氰带就会影响被测元素的测定，甚至使得分析无法进行。若改用金属电极或在不含氮的气氛中进行激发就可以有效地消除氰带的干扰。



谱线的扩散

- 有些金属元素如**Zn**、**Al**、**Mg**、**Ti**、**Pb**等会产生很强的扩散谱线，当被测元素的灵敏线附近有这些强扩散线时，也会造成光谱背景干扰。



固体的连续光谱

- 炽热的电极头及光源中某些熔融的固体质点会辐射出连续光谱。这是因为无论固体的结构如何，组成固体的分子或原子总是在其正常位置附近运动，能量的变化具有任意值，即在非量子化能级上跃迁而发射连续光谱。这种连续光谱背景的程度，主要取决于固体的温度，在一般的电弧和火花光源中，在可见区具有较大的强度。对于炽热的电极头所辐射的连续光谱，可以选用适当的中间光栏把电极头的辐射挡掉，使其不能进入光谱仪的入射狭缝。



离子和电子复合

- 在光源中离子和电子在复合形成中性原子的过程中，也会辐射出连续的光谱背景，尤其是在使用激发能力较强的光源时，例如火花，这种背景尤为明显。另外像金属一类的固体物质中自由电子很多，它在与金属离子复合时也是一种非量子化的能量变化，也会发射出连续的光谱背景。
- 背景的大小还与狭缝的宽度有关，一般狭缝越宽，背景越严重。所以为了减小背景，应选择合适的狭缝宽度。为了保证光谱分析的准确度及灵敏度等，在选择分析条件时，要尽量降低或消除背景，必要时必须进行背景扣除。



分析方法与应用

1. 光谱定性分析

- 由于各种元素的原子结构不同，在光源的激发作用下，样品中每种元素都发射自己的特征光谱。
- 光谱定性分析一般多采用摄谱法。样品中所含元素只要达到一定的含量，都可以有谱线摄谱在感光板上。摄谱法操作简便，价格便宜，快速，在几小时内可将含有的数十种元素定性检出。它是目前进行元素定性检出的最好方法。



元素的分析线与最后线

- 每种元素发射的特征谱线有多有少，多的可达几千条。当进行定性分析时，不需要将所有的谱线全部检出，只需检出几条合适的谱线就可以了。
- 进行分析时所使用的谱线称为分析线。如果只见到某元素的一条谱线，不能断定该元素确实存在于样品中，因为有可能是其它元素谱线的干扰。检出某元素是否存在，必须有**2**条以上不受干扰的最后线与灵敏线。灵敏线多是共振线。最后线是指当样品中某元素的含量逐渐减少时，最后仍能观察到的几条谱线。它也是该元素的最灵敏线。



分析方法

- 目前最通用的方法是铁光谱比较法，它采用铁的光谱作为波长的标尺，来判断其它元素的谱线。铁光谱作标尺有如下特点：谱线多，在**210—660 nm**范围内有几千条谱线，谱线间相距都很近，在上述波长范围内均匀分布。对每一条铁谱线波长，人们都已进行了精确的测量。在实验室中有标准光谱图对照进行分析。



光谱半定量分析

- 光谱半定量分析可以给出样品中某元素的大致含量。若分析任务对准确度要求不高，多采用光谱半定量分析。如对钢材与合金的分类、矿产品位的大致估计等等，特别是分析大批样品时，采用光谱半定量分析，尤为简单而快速。
- 光谱半定量分析常采用摄谱法中的比较黑度法，这个方法须配制一个基体与样品组成近似的被测元素的标准系列。在相同条件下，在同一块感光板上标准系列与样品并列摄谱；然后在映谱仪上用目视法直接比较样品与标准系列中被测元素分析线的黑度。若黑度相同，则可作出样品中被测元素的含量与标准样品中某一个被测元素含量近似相等的判断。



光谱定量分析

- 在一定条件下，样品发射的光谱中某元素的谱线强度(I)和样品中该元素含量(c)满足关系
- $I = acb$ (9-7)
- 式中：a和b在一定条件下为常数。
- 此式为光谱定量分析的基本关系式。为了消除工作条件改变对测定结果的影响，常使用内标法。即在被测元素的谱线中选一条线作为分析线，在基体元素的谱线中选一条与分析线激发电位和电离电位相近的谱线作为内标线，这两条谱线组成所谓分析线对。分析线与内标线的绝对强度的比值称为相对强度。内标法就是借测量分析线对的相对强度(R)来进行定量分析的，其基本关系式为

$$\lg R = \lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg c + \lg A$$



原子发射光谱分析的特点

- 1. 测定元素 发射光谱分析能够测定的元素主要由激发光源决定，目前采用不同类型的光源可以激发70多种元素，而且许多元素可以同时激发测定
- 2. 元素检出限 采用电弧或火花光源，大多数元素的相对检出限为 10^{-3} ~ $10^{-5}\%$ ，绝对检出限为 10^{-7} ~ 10^{-9}g ；采用感偶高频等离子炬光源，相对检出限为 10^{-4} ~ $10^{-6}\%$ ；而采用激光显微光源，相对检出限仅为 10^{-1} ~ $10^{-3}\%$ 。
- 3. 分析的线性范围 采用火焰光源，其线性范围较窄；采用电弧或火花光源，自吸现象较弱，分析的线性范围也较宽；采用等离子炬光源，其线性范围更宽，可达5个数量级。受到感光乳剂的限制，摄谱法校准曲线的线性范围较窄。



原子发射光谱分析的特点

- 4. 精密度 发射光谱的精密度受到很多因素的影响（如仪器设备、实验条件、样品类型、测定范围等），不同情况下其精密度也不同。一般来说，采用电弧或火花光源，分析不同样品的精密度为5~30%；采用感偶高频等离子炬光源，精密度为1~10%。
- 5. 分析速度 发射光谱分析一般不需要样品的预处理，因而避免了繁琐的操作手续。由于操作比较简单，自动化程度较高，而且可以测定较多的元素，所以发射光谱分析的速度要比其它方法快。随着仪器的光电化、自动化程度的提高，发射光谱的分析速度还可继续提高。



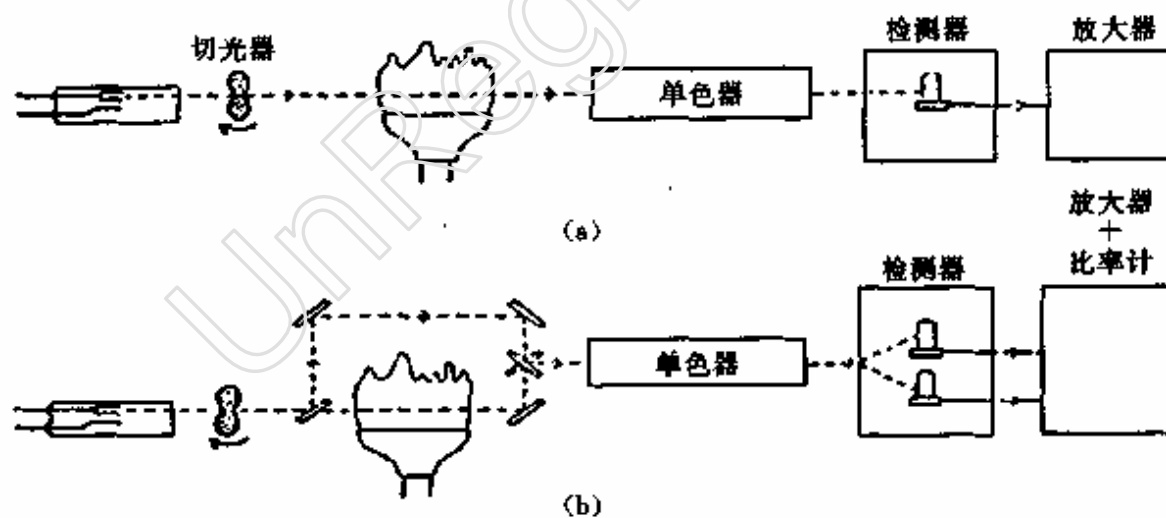
原子吸收光谱

- (一) 分析仪器
- 原子吸收光谱的分析仪器称为原子吸收分光光度计，依次由光源、原子化器、单色器、检测器等4个主要部分组成，如图9-7所示。
- 原子吸收分光光度计有单光束型和双光束型两类。单光束型分光光度计如图9-7(a)所示。光源(空心阴极灯)由稳压电源供电，光源发出的待测元素的光谱线经过火焰，其中的共振线部分被火焰中待测元素的原子蒸气吸收，透射光进入单色器分光后，再照射到检测器上，产生直流电信号，经放大器放大后，就可以从读数器(或记录器)读出吸光值。这种仪器具有结构简单和检测极限高等优点。单光束型仪器的缺点是：如果光源电压不稳，则其发射的光强度不稳，从而使测定结果产生误差。



分析仪器

- 图9-7 (b) 所示为双光束型仪器。光源发出经过调制的光被切光器分成两束光：一束测量光，一束参比光(不经过原子化器)。两束光交替地进入单色器，然后进行检测。由于两束光来自同一光源，可以通过参比光束的作用，克服光源不稳定造成的漂移的影响。





分析仪器

- 1. 光源 光源的作用是发射被测元素的共振辐射。对光源的要求是：锐线光源，辐射强度大，稳定性高，背景小等。目前应用最广泛的是空心阴极灯，其它还有蒸气放电灯及高频无极放电灯等。
- 2. 原子化器 原子化器的功能是提供能量，使样品干燥、蒸发并原子化。原子化的方法有两种：火焰原子化法，常用的是预混合型原子化器；非火焰原子化法，常用的是管式石墨炉原子化器。
- 3. 单色器 单色器由入射和出射狭缝、反射镜和色散元件组成。色散元件一般用的都是光栅。单色器可将被测元素的共振吸收线与邻近谱线分开。
- 4. 检测器 原子吸收光谱法中检测器通常使用光电倍增管，光电倍增管的工作电源应有较高的稳定性，如工作电压过高、照射的光过强或光照射时间过长，都会引起疲劳效应。



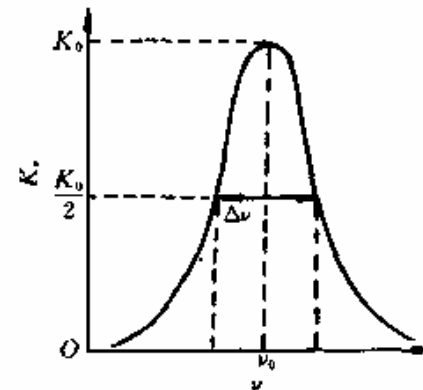
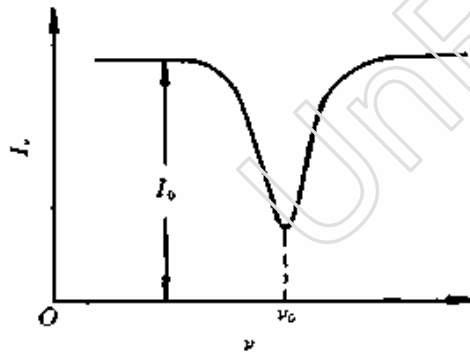
光吸收定律和吸收系数

- 电子从基态跃迁至第一激发态所产生的吸收谱线称为主共振吸收线(也简称共振线)。这种从基态到第一激发态的跃迁又最容易发生。因此对大多数元素来说,共振线是元素所有谱线中最灵敏的谱线。
- 在原子吸收光谱分析中,将样品转化为原子蒸气后,只要火焰温度选得合适,待测元素原子绝大部分处于基态,这就提供了利用基态的待测原子蒸气对从光源发射的共振发射线的吸收来进行分析的基本条件。若将光源发射的不同频率的电磁辐射通过原子蒸气,其入射光强度为 I_0 ,有一部分电磁辐射被吸收,其透射光的强度 I_v ,与电磁辐射通过原子蒸气的厚度(即火焰的宽度) L 的关系(同有色溶液吸收电磁辐射的情况完全类似)服从朗白-比耳(Lambert-Beer)定律,即
$$I_v = I_0 e^{-K_v L} \quad (9-11)$$
- 式中: K_v ——原子蒸气对频率为 v 的电磁辐射的吸收系数。



光吸收定律和吸收系数

- 从式(9-11)可见,透射光强度随入射光的频率而改变,其变化规律如图9-8所示。当频率为 ν_0 时,透射光强度最小,吸收最大,即原子蒸气在特征频率 ν_0 时有吸收线。式(9-11)还说明透射光强度与吸收系数 K_ν 及原子蒸气宽度 L 有关。当燃烧器的缝长一定时, L 为一定值,而吸收系数 K_ν 随入射光的频率 ν 而变化,如图9-9所示。但吸收线并不是只有单一波长的非常细的谱线,而是具有一定的宽度,通常称为吸收线的轮廓(或形状)。





光吸收定律和吸收系数

- 从图9-9可知，在频率 ν_0 处，吸收系数有一极大值(K_0)。 ν_0 称谱线中心频率， K_0 称峰值吸收系数。在距 ν_0 某一点， K_ν 之值为零。吸收线在中心频率两侧具有一定的宽度，吸收系数等于极大值的一半($K_0/2$)时，吸收线上两点间的距离称为吸收线的半宽度，用 $\Delta\nu$ 表示。
- 要准确测量原子蒸气所吸收的全部能量(在原子吸收光谱分析中称为积分吸收)，就必须考虑入射光的频率。积分吸收即指图9-9中吸收线下所包括的整个面积。积分吸收与单位体积原子蒸气中吸收辐射的原子数(N)有下列关系：
$$\int K_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} Nf \quad (9-12)$$
- 式中： e 与 m ——电子电荷与电子质量(c 为光速)；
- f ——振子强度，表示能被光源辐射激发的每个原子的平均电子数。在一定条件下对一定元素可视为定值。



光吸收定律和吸收系数

- 从式(9-12)可知，积分吸收与单位体积原子蒸气中吸收辐射的原子数成正比。因此从理论上说，如果能测得积分吸收值，即可计算出待测元素的含量。但目前仪器还不能准确地测出积分吸收。实际分析工作系以测定 K_0 计算待测元素的含量。而 K_0 值又与谱线宽度有关。
- 使吸收线变宽的因素较多，其中最主要的是由原子无规则的热运动而产生的变宽，称为多普勒变宽。多普勒变宽的半宽度用 $\Delta\nu_D$ 表示，由下式决定，即

- (9-13)
$$\Delta\nu_D = 7.162 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{A_r}}$$

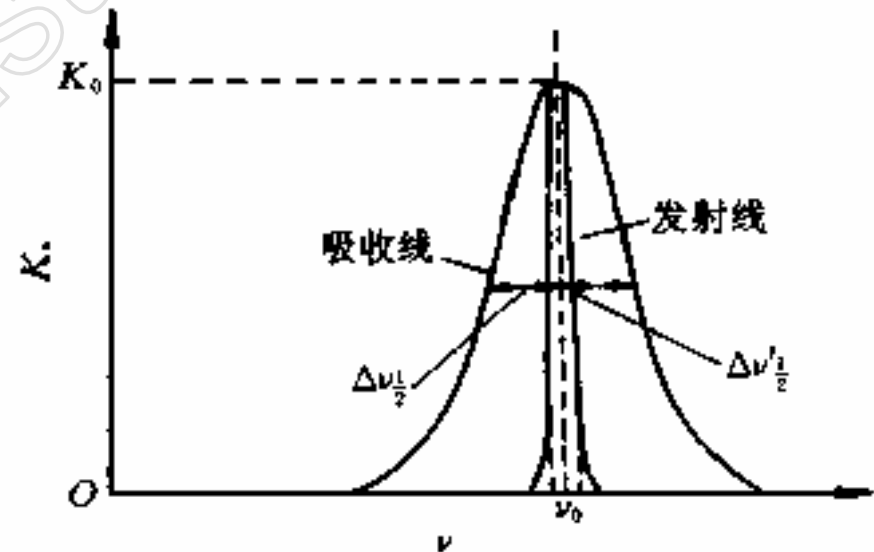
- 式中： A_r ——吸收原子的相对原子质量。
- 多普勒变宽的半宽度 $\Delta\nu_D$ 与峰值吸收系数 K_0 的关系可表示为

- $$K_0 = \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} Nf \quad (9-14)$$



光吸收定律和吸收系数

- 由于光源的发射线也具有一定宽度，为了测得 K_0 ，必须如图9-10所示，使发射线中心与吸收线中心相一致，而且发射线宽度($\Delta\nu'_{1/2}$)必须比吸收线宽度($\Delta\nu_{1/2}$)要小得多。
- 为此，必须使用锐线光源。在实际工作中，用一个与待测元素相同的纯金属或纯化合物制成的空心阴极灯来作锐线光源，这样不仅可得到很窄的锐线发射线，又使发射线与吸收线的中心频率一致。





光吸收定律和吸收系数

- 原子吸收光谱法是利用待测元素原子蒸气中基态原子对该元素的共振线的吸收来进行测定的。但是，在原子化过程中，待测元素由分子解离成的原子，不可能全部是基态原子，其中必有一部分为激发态原子。在将样品转化为原子蒸气后，只要火焰温度选得合适，对大多数元素来说， N_i/N_0 的值都小于百分之一，可认为基态原子数实际代表待测元素的原子总数。
- 在使用锐线光源的情况下，对于一定待测元素来说，共振线的频率(M)又是一定的，故可用 K_0 代替式(9-11)中的 K_v ，即得
- $I = I_0 e^{-K_0 L}$ (9-15)
- $A = \lg \frac{I_0}{I} = 0.4343 K_0 L$ (9-16)
- 式中：A——吸光度。
- 从式(9-16)可知，吸光度与原子蒸气的厚度(即吸收池的有效吸收光程)成正比。因此适当增加吸收光程可提高测定的灵敏度。



光吸收定律和吸收系数

- 在实际测定中，若从吸光度来测定待测元素吸收辐射的原子总数，则不必求吸收系数 K_0 值。将式(9-14)代入式(9-16)，即得

- $$A = 0.4343 \times \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta \nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} N f L \quad (9-17)$$

- 在一定实验条件下， $\Delta \nu_D$ 和 f 均为定值，因此可令
- 于是式(9-17)可表示为

- $$A = k N L \quad (9-18)$$

- 式(9-18)表示吸光度与待测元素吸收辐射的原子总数成正比。实际分析工作中要求测定的是样品中待测元素的浓度，而此浓度是与待测元素吸收辐射的原子总数成正比的。在一定浓度范围和一定吸收光程的情况下，吸光度与待测元素浓度(C)的关系可表示为

- $$A = k' C \quad (9-19)$$

- 式中 k' 在一定实验条件下是一个常数。式(9-19)也说明在一定实验条件下，吸光度与浓度的关系是服从朗白-比耳定律的。式(9-19)即为原子吸收光谱法中常用的定量分析公式。



原子吸收定量分析与应用

1. 定量分析方法

- 前已述及，当待测元素质量分数不高时，在吸收光程固定的情况下，样品的吸光度与待测元素的质量分数成正比，根据这一原理即可进行定量分析。定量分析的方法常用的有标准曲线法、标准加入法和质量分数直读法。



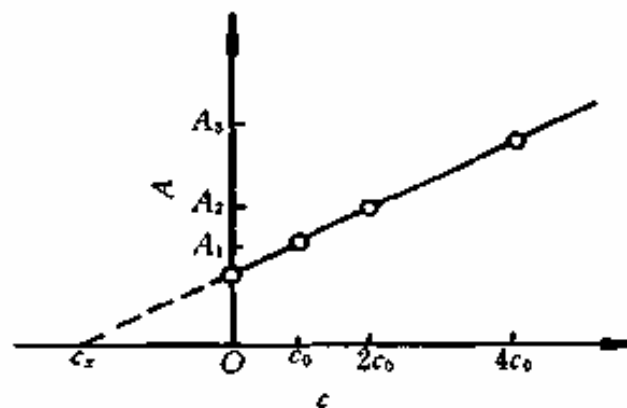
标准曲线法

- 原子吸收分光光度法所用的标准曲线法与可见及紫外分光光度法一样，是用优级纯金属或试剂配制与待测样品基体相同的含有不同质量分数待测元素的一系列标准溶液，分别测出其吸光度，绘制吸光度(A) — 质量分数(C) (或相当于这种关系) 标准曲线。根据测出的样品的吸光度，在标准曲线上即可查出样品中待测元素的质量分数。标准曲线法简便、快速，但仅适用于组成简单的样品。



标准加入法

- 在低质量分数范围内A与C呈线性关系的情况下，可用标准加入法进行测定。取若干份(最少4份)体积相同的样品溶液，从第二份开始分别按比例加入不同量的待测元素的标准溶液，然后将各份溶液用溶剂稀释至一定体积。设样品中待测元素的质量分数为 C_x ，加入标准溶液后样液浓度分别为 C_x+C_0 、 C_x+2C_0 、 C_x+4C_0 。
- 分别测得其吸光度为 A_1 、 A_2 及 A_3 ，以A对C作图，得到如图9-11所示的直线，与横坐标交于 C_x ， C_x 即为所测样品中待测元素的质量分数。





标准加入法

- 使用标准加入法时应注意以下几点：待测元素的质量分数与其对应的吸光度应呈线性关系；最少采用4个点(包括样品溶液)来作外推曲线，并且第一份加入的标准溶液与样品溶液的质量分数之比应适当(可通过试喷样品溶液和标准溶液，比较两者的吸光度来判断)；此法只能消除基体效应带来的影响，不能消除分子吸收、背景吸收等的影响；如形成斜率太小的曲线，容易引进较大的误差。



质量分数直读法

- 质量分数直读法是在工作曲线的直线范围内，应用仪器中的标尺扩展或数字直读装置进行测量。吸喷标准溶液，把仪表指示值调到相应的质量分数指示值，使待测样品的质量分数在仪表上直接读出来，这与溶液的pH测定一样。此法免去了绘制标准曲线的手续，分析过程快速。
- 应用此法时需注意以下几点：必须用标准溶液反复进行校正后再进行测定；必须保证整个测量范围内吸光度和质量分数间有良好的线性关系；保证仪器工作条件稳定；保证标准溶液与样品溶液的操作条件完全相同。



原子吸收光谱分析的应用

- 原子吸收光谱分析现已广泛应用于各个分析领域，主要有四个方面：理论研究，元素分析，有机物分析，金属化学形态分析。
- (1) 在理论研究中的应用
- 原子吸收可作为物理和物理化学的一种实验手段，对物质的一些基本性能进行测定和研究。电热原子化器容易做到控制蒸发过程和原子化过程，所以用它测定一些基本参数有很多优点。用电热原子化器所测定的一些参数有元素离开基体的活化能、气态原子扩散系数、解离能、振子强度、光谱线轮廓的变宽、溶解度、蒸气压等。



在元素分析中的应用

- 原子吸收光谱分析，由于其灵敏度高、干扰小、分析简便快速，现已广泛用于许多领域。目前原子吸收已成为金属元素分析的最有力工具之一，而且在许多领域已成为标准分析方法。
- 原子吸收光谱分析的特点决定了它在地质和冶金分析中的重要地位，它不仅取代了许多一般的湿法化学分析，而且还与X射线荧光分析，甚至与中子活化分析有着同等的地位。目前原子吸收法已用来测定地质样品中40多种元素，并且大部分能够达到足够的灵敏度和很好的精密度。钢铁、合金和高纯金属中多种痕量元素的分析现在也多用原子吸收法。



在元素分析中的应用

- 原子吸收法在食品分析中的应用也越来越广泛。食品和饮料中的20多种元素已有满意的原子吸收分析方法。生化和临床样品中必需元素和有害元素的分析现已采用原子吸收法。有关石油产品、陶瓷、农业样品、药物和涂料中金属元素的原子吸收分析的文献报道近年来越来越多。水体和大气等环境样品的微量金属元素分析已成为原子吸收分析的重要领域之一。
- 利用间接原子吸收法尚可测定某些非金属元素。



在有机物分析中的应用

- 利用间接法可以测定多种有机物。8-羟基喹啉(Cu)、醇类(Cr)、醛类(Ag)、酯类(Fe)、酚类(Fe)、联乙酰(Ni)、酞酸(Cu)、脂肪胺(Co)、氨基酸(Cu)、维生素C(Ni)、氨茴酸(Co)、雷米封(Cu)、甲酸奎宁(Zn)、有机酸酐(Fe)、苯甲基青霉素(Cu)、葡萄糖(Ca)、环氧化物水解酶(Pb)、含卤素的有机化合物(Ag)等多种有机物，均可通过与相应的金属元素之间的化学计量反应而间接测定。



在金属化学形态分析中的应用

- 通过气相色谱或液相色谱分离然后用原子吸收光谱加以测定，可以分析同种金属元素的不同有机化合物。例如，汽油中的**5种**烷基铅，大气中的**5种**烷基铅、烷基汞、烷基砷、烷基锡、有机铬，生物中的烷基铅、烷基汞、有机锌、有机铜等多种金属有机化合物，均可通过不同类型的色谱-原子吸收联用方式加以鉴别和测定。



原子吸收光谱分析的特点

- 原子吸收光谱分析方法有如下一些特点:
- 1. 选择性强 由于原子吸收光谱仅发生在主线系, 而且谱线很窄, 谱线重叠概率较发射光谱要小得多, 所以光谱干扰较小, 选择性强, 而且光谱干扰容易克服。在大多数情况下, 共存元素不对原子吸收光谱分析产生干扰。由于选择性强, 使得分析准确快速。
- 2. 灵敏度高 原子吸收光谱分析是目前最灵敏的方法之一。火焰原子吸收光谱分析的相对灵敏度为微克每毫升数量级到纳克每毫升数量级 ($\mu\text{g/mL}$ - ng/mL); 无火焰原子吸收的绝对灵敏度在 10^{-10} - 10^{-14} g之间。如果采取预富集, 可进一步提高灵敏度。由于该方法的灵敏度高, 分析快速, 需样品量少。



原子吸收光谱分析的特点

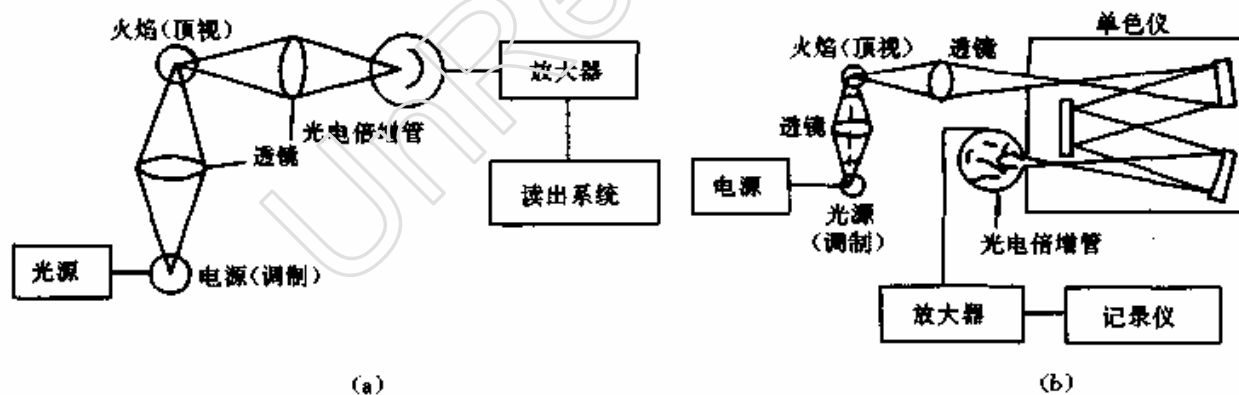
- 3. 分析范围广 目前应用原子吸收法可测定的元素已超过70种。就含量而言，既可测定低含量和主含量元素，又可测定微量、痕量甚至超痕量元素；就元素而言，既可测定金属元素、类金属元素，又可间接测定某些非金属元素，也可间接测定有机物；就样品的状态而言，既可测定液态样品，也可测定气态样品，甚至可以直接测定某些固体样品，这是其它分析技术所不能比拟的。
- 4. 精密度好 火焰原子吸收法的精密度较好。在日常的微量分析中，精密度为1~3%。如果仪器性能良好，采用高精密度测量其精密度可达0.1%。无火焰原子吸收法精密度低，目前一般可控制在15%以内。若采用自动进样技术，则可改善测定的精密度。



原子荧光光谱

(一) 分析仪器

- 原子荧光光谱仪又称原子荧光光度计，分为非色散型和色散型。两类仪器的结构基本相似，只是单色器不同。两类仪器基本组成如图9-12所示。由图可知，原子荧光光度计与原子吸收分光光度计基本相同。
- 原子荧光仪器中，激发光源与检测器为直角装置，这是为了避免激发光源发射的辐射对原子荧光检测信号的影响。





分析仪器

- 1. 激发光源 激发光源可用连续光源与锐线光源。由于原子荧光是二次发光，而且产生的原子荧光谱线比较简单，因此，受吸收谱线分布和轮廓的影响并不显著。这样就可以来用连续光源而不必用高色散的单色仪。连续光源常用氩弧灯。连续光源稳定，调谐简单，寿命长，能用于多元素同时分析，但检出限较差。锐线光源多用高强度空心阴极灯、无极放电灯、激光等。锐线光源辐射强度高，稳定，检出限好。
- 2. 原子化器 原子化器与原子吸收分光光度计之原子化器相同。
- 3. 色散系统 色散型以光栅为色散元件。非色散型则用滤光器分离分析线和邻近谱线，可降低背景。
- 4. 检测系统 色散型原子荧光光度计用光电倍增管。非色散型则多采用日盲光电倍增管，它的光阴极由Cs-Te材料制成，对160-280 nm波长的辐射有很高的灵敏度，但对大于320 nm波长的辐射不灵敏。



荧光强度

- 原子荧光中共振荧光强度最大，最为常用。
- 荧光强度 (I_i) 正比于基态原子对某一频率激发光的吸收强度 (I_a)，即有
- $I_i = \Phi I_a$ (9-20)
- 式中： Φ ——荧光量子效率，表示发射荧光光子数与吸收激发光子数之比。
- 若激发光源是稳定的，入射光是平行而均匀的光束，自吸可忽略不计，则单位体积内的基态原子数 (N) 与光吸收强度 (I_a) 及激发光强度 (I_0) 的关系可由吸收定律表示，即
- $$I_a = I_0 A (1 - e^{-\epsilon l N})$$
 (9-21)
- 式中： A ——受光源照射在检测系统中观察到的有效面积； l ——吸收光程长； ϵ ——原子蒸气吸收系数。



荧光强度

- 当仪器与操作条件一定时，除N外皆为常数，N与样品中被测元素质量分数C成正比。因此，原子荧光强度与被测元素质量分数成正比，即
- $I_f = KC$ (9-24)
- 式中：K——常数。
- 式(9-24)是原子荧光定量分析的基础。
- 受光激发的原子，可能发射共振荧光，也可能发射非共振荧光，还可能无辐射跃迁至低能级，所以量子效率一般小于1
- 受激原子和其他粒子碰撞，把一部分能量变成热运动或其它形式的能量，因而发生无辐射的去激发过程，这种现象称为荧光淬灭，荧光淬灭会使荧光的量子效率降低。荧光强度减弱。许多元素在烃类火焰中要比在用氩稀释的氢-氧火焰中荧光淬灭大得多，因此原子荧光光谱法尽量不用烃类火焰，而用氩稀释的氢-氧火焰代替。



分析方法与应用

- 1. 定量分析方法
- 根据荧光强度与待测元素的含量成正比[式(9-24)]，可以采用标准曲线法进行定量分析，即以荧光强度为纵坐标，浓度为横坐标制作标准曲线图。在测得样品中各元素的荧光强度后，就可从标准曲线求得其含量。



分析方法与应用

• 2. 应用

- (1) 在元素分析方面的应用
- 原子荧光光谱分析具有很高的灵敏度，校准曲线的线性范围宽，能进行多元素的同时测定。这些特点使得它在冶金、地质、石油、农业、生物医学、地球化学、材料化学、环境化学等各个领域获得了相当广泛的应用。另外，原子荧光光谱还可直接用来进行同位素分析，方法简便。
- (2) 在理论研究方面的应用
- 原子荧光现象已广泛用于某些原子光谱常数的测量，例如，原子在火焰中的阻尼常数，受激原子的寿命，二级碰撞的有效原子截面，各种气体受激原子的特殊猝灭截面，扩散研究等等。



原子荧光光谱分析的特点

- 原子荧光光谱分析方法有如下一些特点：
 1. 灵敏度较高 尤其是锌、镉等元素的检出限比其它分析方法低一二个数量级，而且待测元素的原子蒸气所产生的原子荧光辐射强度与激发光源强度成正比，这一特性对于改进原子荧光分析检出限提供了一条途径。
 2. 原子荧光的谱线较为简单 采用日盲光电倍增管和高增益的检测电路，可制作非色散原子荧光分析仪，这种仪器的结构简单，操作简便。
 3. 同时进行多元素测定 原子荧光是向各个方向进行辐射的，便于制作多道仪器，可同时进行多元素测定；另外用高强度的连续光源和电子计算机控制的快速扫描仪器，可以大大提高原子荧光分析的效率。
 4. 分析曲线的线性好 尤其是用激光光源作激发光源时，分析曲线的线性范围要比其它光度法宽二三个数量级。



分子光谱

- 一、分子光谱（**molecular spectra**）分析原理
- 分子光谱是由分子能级跃迁而产生的光谱。材料分析中应用的分子光谱有分子吸收光谱和分子荧光光谱。
- 分子吸收的辐射，其谱域与分子跃迁能级的能量差相对应。故分子吸收光谱可分为紫外、可见光吸收光谱，红外吸收光谱与远红外吸收光谱**3**类。



紫外、可见光吸收光谱(ultraviolet, visible absorption spectra

- 简称**UV、VIS**)
- 紫外、可见光吸收光谱是物质在紫外、可见辐射作用下分子外层电子在电子能级间跃迁而产生的，故又称为电子光谱。由于分子振动能级跃迁与转动能级跃迁所需能量远小于分子电子能级跃迁所需能量，故在电子能级跃迁的同时伴有振动能级与转动能级的跃迁，即电子能级跃迁产生的紫外、可见光谱中包含有振动能级与转动能级跃迁产生的谱线，也即分子的紫外、可见光谱是由谱线非常接近甚至重叠的吸收带组成的带状光谱。



红外吸收光谱 (infrared absorption spectra)

- 红外吸收光谱是物质在红外辐射作用下分子振动能级跃迁(由振动基态向振动激发态)而产生的, 由于同时伴有分子转动能级跃迁, 因而红外吸收光谱又称振-转光谱, 也是由吸收带组成的带状光谱。
- 红外辐射与物质相互作用产生红外吸收光谱, 必须有分子偶极矩的变化。只有发生偶极矩变化的分子振动, 才能引起可观测到的红外吸收光谱带, 称这种分子振动为红外活性的, 反之则称为非红外活性的。



分子荧光光谱

(molecular luminescence spectra)

- 分子荧光的产生是分子光致发光的结果。分子荧光的产生与分子能级的单重态、三重态结构有关。



紫外、可见光吸收光谱

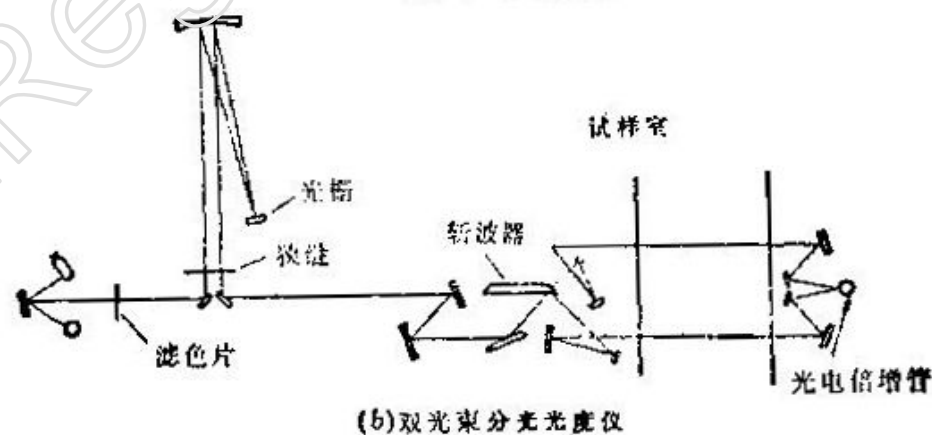
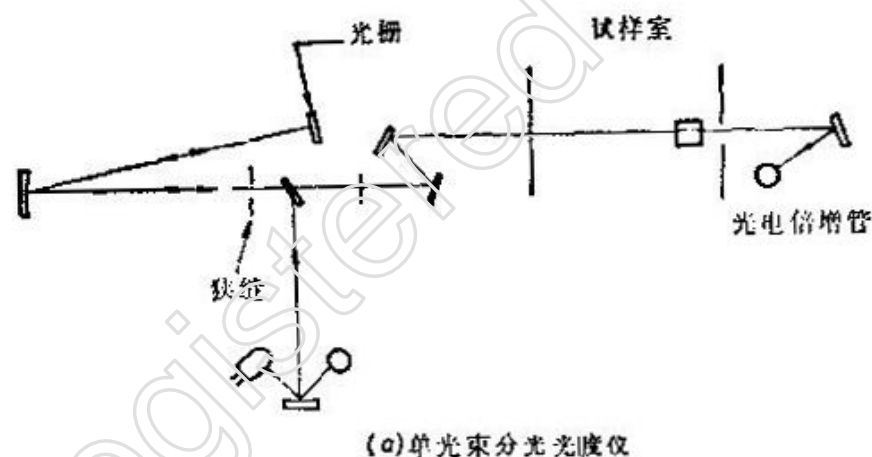
• (一) 分析仪器

- 在紫外与可见光谱区的常用光谱仪器有摄谱仪和分光光度计，为适应不同的用途都有一系列不同型号的商售产品。对于一般的吸收光谱和反射光谱来说，分光光度计是方便的。图9-13是常见的紫外及可见单光束和双光束分光光度计的光学系统框图。主要由光源、单色仪、试样室和接收记录系统等部分组成。
- 紫外、可见光谱仪设计一般都尽量避免在光路中使用透镜，主要使用反射镜，以防止由仪器带来的吸收误差、当光路中不能避免使用透明元件时，应选择对紫外、可见光均透明的材料(如样品池和参考池均选用石英玻璃)。



分析仪器

- 仪器的发展主要集中在光电倍增管的改进上，提高仪器的分辨率、准确性和扫描速度，最大限度地降低杂散光干扰。目前，大多数仪器都配置微机操作，软件界面更贴近我们所要完成的分析工作。





基本原理与吸收定律

- 紫外、可见光谱是电子光谱，所谓电子光谱是指分子外层电子或价电子的跃迁所得到的光谱(参见第二章)，这些价电子包括成键电子(π 和 σ 电子)、非键电子(n 电子)和反键电子(π^* 和 σ^* 电子)。它们处在不同能级的相应分子轨道上。根据分子轨道理论，各类分子轨道的能量有很大差别。分子中这3种电子的能级高低次序为 $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ 。
- 有机化合物最主要的电子跃迁类型是：(1)成键轨道与反键轨道之间的跃迁，即 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ， $\pi \rightarrow \pi^*$ ；(2)非键电子激发到反键轨道，即 $n \rightarrow \sigma^*$ ， $n \rightarrow \pi^*$ ；(3)电荷迁移跃迁，即在光能激发下，导致电荷从化合物的一部分迁移至另一部分。
- 金属配合物的主要电子跃迁类型有：(1)配位体微扰的金属离子 $d-d$ 电子跃迁和 $f-f$ 电子跃迁；(2)电荷迁移跃迁，配合物的电荷迁移跃迁可分为：配位体 \rightarrow 金属的电荷转移；金属 \rightarrow 配位体的电荷转移；金属 \rightarrow 金属间的电荷转移；(3)金属离子微扰的配位体内电子跃迁。表9-1给出了电子跃迁一览表。



生色团与助色团

- 绝大多数有机分子的吸收光谱都是由n电子或 π 电子向 π^* 激发态跃迁产生的，这是因为这类跃迁所需的能量大小正好使吸收峰落入实验上易实现的光谱区内(200–700nm)。这两种跃迁都要求分子中存在具有 π 轨道的不饱和基团，这种不饱和的吸收中心也称做生色基团。一些常见生色基团的吸收特性列于表9-2。
- 有些官能团本身并不在紫外区产生吸收，但它们具有能使生色团的光谱峰移向长波区并使其强度增加的作用，这种官能团叫做助色团。例如，-OH和-NH₂等都对苯生色团具有助色作用，使弱吸收带显著红移。
- 上述这两种基团在利用紫外、可见光光谱进行物质结构分析中有重要意义。



吸收定律

- (1) 吸收过程 分子吸收紫外、可见光时，可视为两步过程，即激发过程和松弛过程。激发过程，可表示为
- $M + h\nu \rightarrow M^*$ (9-25)
- M和光子 $h\nu$ 之间的反应产物是一个电子激发态粒子(标记为 M^*)。这种激发态的寿命是很短的(10^{-8} – 10^{-9} s)，它的存在可以通过某种松弛过程而中止。最常见的松弛类型是激发能转变为热能，即
- $M^* \rightarrow M + \text{热能}$ (9-26)
- 除此之外，还可以由 M^* 分解形成新的分子而松弛，这称做光化学反应；也可通过发射荧光或磷光的形式松弛掉。由于 M^* 的寿命很短，通常 M^* 的质量分数可以忽略不计；而由松弛过程产生的热量通常也检测不到，不会对吸收光谱试验造成影响(除非有光化学反应发生)。



吸收定律

- (2) 光的吸收定律 一束平行电磁辐射，强度为 I_0 ，穿过厚度为 b 、质量分数为 c 的透明介质溶液后，由于介质中粒子对辐射的吸收，结果强度衰减为 I ，则溶液透光率 $T(\%)$ 表示为
- $T = I/I_0$ (9-27)
- 溶液的吸光度 A 由下式定义
- $A = -\lg T = \lg(I_0/I)$ (9-28)
- 吸光度与吸收层厚度(b)及被测物质质量分数(c)之关系由朗白-比耳定律表达，即
- $A = abc$ (9-29)
- 式中， a 称为吸收系数。当 c 的单位以摩尔浓度表示， b 的单位为厘米时， a 即为摩尔吸收系数 ε ，此时，朗白-比耳定律表达为
- $A = \varepsilon bc$ (9-30)



吸收定律

- 朗白-比耳定律是光吸收的基本定律，它也可以用于多组分吸收介质。假设各组分间不存在相互作用，则多组分吸收系统总吸光度可表达为
- $A = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \dots + \varepsilon_n b c_n$
(9-31)式中下标表示组分1, 2, ..., n。
- 根据朗白-比耳定律，当吸收介质厚度**b**保持不变时，所测量的吸光度和质量分数之间应为线性关系，但实际工作中往往发生偏离。偏离比耳定律的原因主要有**3**个方面：
- 第一是比耳定律本身的局限性，朗白-比耳定律主要适用于稀溶液，忽略了分子之间的相互作用，当浓度高时，分子间作用增强会引起偏差；第二是表观化学偏离，当被分析的粒子发生分解、缔合或与溶剂发生反应生成一种具有不同光谱的产物时会发生这种偏离；第三是仪器偏差，主要来自光的单色性、平行性和散射性等因素造成的偏差。



分析方法与应用

• 1. 定性分析

- 紫外、可见光谱在定性分析方面的应用主要依靠化合物光谱特征，如吸收峰的数目、位置、强度、形状等与标准光谱比较，可以确定某些基团的存在。例如，当280—290 nm区域有弱吸收峰，且随溶剂极性增加该峰移向短波长方向时，这就有力地说明羰基的存在。如在260 nm有弱吸收带且具有振动引起的精细光谱时，证明有苯环的存在。若在217—280nm区域，K吸收带很强，表示有共扼体系的存在。然而，尽管紫外、可见光谱是一种常用的分析技术，一般地它不能单独完全确定一个未知化合物，还需要与其它分析方法配合。



分析方法与应用

• 2. 定量分析

- 在定量分析方面，紫外、可见光谱是一种很有效的仪器分析方法。它可以广泛应用于无机物和有机物的分析；它的典型灵敏度值在 10^{-4} – 10^{-5} % 浓度范围；具有较高的选择性；具有较好的分析精确度，相对不确定性在1–3 % 左右；且分析速度快，采集数据容易而方便。



分析方法与应用

• 3. 应用

- 紫外、可见光光谱在无机材料分析方面，可用于研究矿物、半导体和天然产物等，例如海藻类和动物组织、表面涂层、催化剂表面等。
- 在有机材料方面应用尤为广泛。它除了能提供聚合物分子方面的信息外，还可用于研究聚合物材料中的添加剂，如颜料和紫外光稳定剂等。还可以用羰基 $C=O$ 吸收峰研究高分子材料的降解问题。当高分子材料用于室外时，可在空气中降解，常常有羰基生成，可利用紫外光谱跟踪分析 $C=O$ 吸收峰的变化来了解降解进程。聚氯乙烯就是一例，降解过程中，在波长270—285nm有吸收带，表示有不饱和键生成。紫外光谱在高分子材料中的另一个应用就是共聚物的分析。如果两种单体(或两种以上)都有吸收且谱带交叠不太严重，则可通过测试由这两种单体所形成的共聚物的吸收峰来估算其共聚物组成。



分析方法与应用

• 3. 应用

- 设某共聚物存在单体1和单体2，如果两种单体(或相应的共聚物)在特征吸收波长处的摩尔吸收系数测得为 ϵ_1 和 ϵ_2 ，共聚物为 ϵ_c ，则
- $\epsilon_c = x\epsilon_1 + (1-x)\epsilon_2$
- 式中 x 为单体1在共聚物中的摩尔分数。重排后得
- $x = (\epsilon_c - \epsilon_2) / (\epsilon_1 - \epsilon_2)$ (9-32)
- 这一方法在不同技术测定共聚物组成结果不一致时是有价值的。另一种类似的应用是聚苯乙烯(PS)样品中未聚合单体分数的测定。在这里 x 代表未反应苯乙烯的摩尔分数， ϵ_c 为单体和聚合物混合物的摩尔吸收系数， ϵ_1 和 ϵ_2 分别代表未反应苯乙烯和聚苯乙烯的摩尔吸收系数。
- 另外，紫外、可见光光谱在一些材料物理性能的研究方面也有重要作用，例如，在半导体禁带宽度的确定、激子光谱的观察以及电子能带结构的研究方面都可以获得满意的结果。



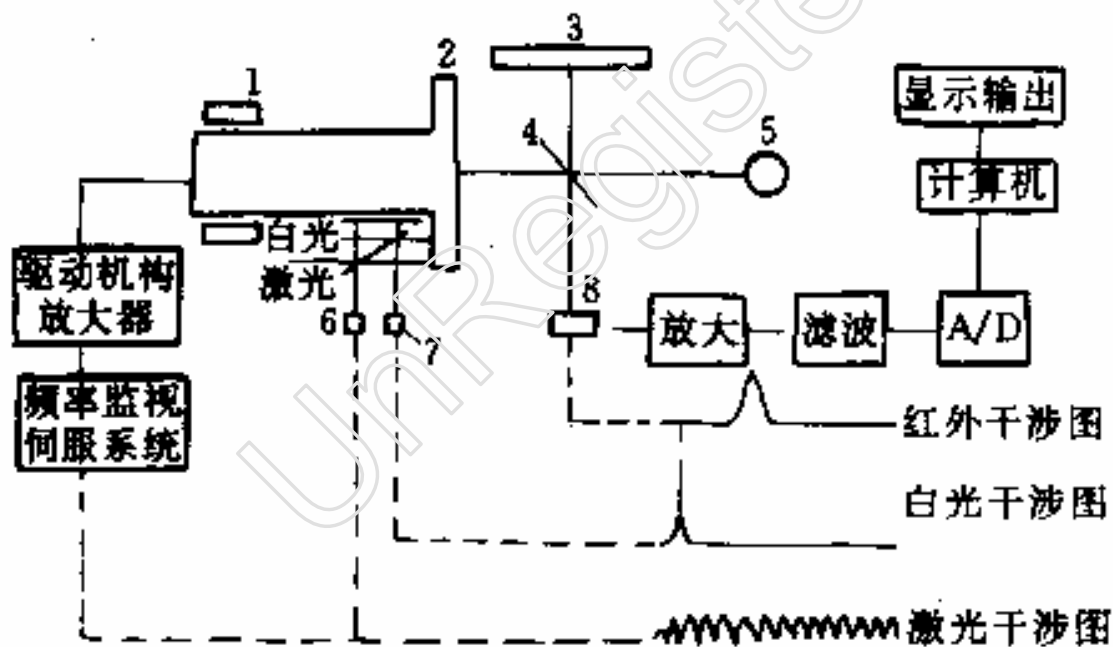
红外吸收光谱

- (一) 红外吸收光谱仪
- 色散型红外分光光度计按测光方式的不同，可以分为光学零位平衡式与比例记录式两类。光学零位平衡式仪器是把调制光信号($I_0 \sim I$)经检测与放大后，用以驱动参比光路上的光学衰减器，使两束光的能量达到零位平衡。同时记录仪与光学衰减器同步运动以记录样品的透射比。比例记录式仪器是把调制光信号($I \rightarrow \text{零} \rightarrow I_0 \rightarrow \text{零}$)经检测与放大后分离。通过测量两个电信号的比例而得出样品的透射比。



红外吸收光谱仪

- 现在常用的傅立叶变换红外光谱仪（**Fourier transform infrared spectrophotometer**，简称FTIR）的干涉仪结构与功能示意图见图9-14。





红外吸收光谱仪

- FTIR光谱仪由光学系统，电子电路，计算机数据处理、接口和显示系统等部分组成。
- 光学系统由固定镜、移动镜、分束器组成的主干涉仪和激光干涉仪、白光干涉仪、光源、检测器以及各村红外反射镜组成。
- 主干涉仪用于获得样品干涉图，激光干涉仪用于实现主干涉图的等间隔取样，动镜速度和移动距离的监控。
- 白光干涉仪以保证每次扫描在同一过零点开始取样(近年来新型仪器都取消了白光干涉仪，采用激光回扫相位差来确定采样初始位置)。
- 电子电路的主要任务是把检测器得到的信号经放大器、滤波器处理后送到计算机接口，再经处理后送至计算机数据处理系统。另一功能是按键盘输入指令对于涉仪动镜运动，光源，检测器，分束器的调整更换进行控制，以实现自动操作。
- 计算机通过接口与光学测量系统的电路相连，把测量的模拟信号转变为数字信号，在计算机内进行运算处理，把计算结果输给显示器，绘图仪及打印机。



红外吸收光谱峰位影响因素与基团特征频率

- 1. 红外吸收光谱峰位影响因素
- 红外吸收光谱峰位影响因素是多方面的。
- ①诱导效应，在具有一定极性的共价键中，或组成共价键的两个原子上带有高电负性取代基时，会产生静电诱导作用。引起分子中电荷分布的变化，从而改变振动的键力常数，使得峰位移动。使振动的化学键电子密度降低的诱导效应，会使峰位移向低波数方向。
- ②共轭效应。这一效应使共轭体系中的电子云密度平均化，双键略伸长，单键略缩短，单键键力常数增大，双键键力常数减少，从而使相应谱带位移向高波数或低波数方向。
- ③键应力的影响，例如，脂环上的碳基振动受环张力大小的影响，三元环比四元环上的碳基的峰位波数高



红外吸收光谱峰位影响因素

- ④氢键的影响，当分子中有O、N、F等原子时能形成氢键，氢键的形成往往使基团的吸收频率降低，谱峰变宽。如含-OH的化合物在低浓度时伸缩振动的峰位在 3640 cm^{-1} ，当浓度提高时，由于形成氢键而缔合，使峰位移到 3300 cm^{-1} ，且峰变宽
- ⑤偶合效应，当两个频率相同或相近的基团相关联时会发生偶合作用，分裂成两个，一个频率比原来的谱带高一点，另一个低一点。如酸酐类化合物。在它的C=O伸缩振动频率区出现两条谱带。
- ⑥物态变化的影响，在气态中分子间距很远，可以认为分子振动不受其它分子影响，振动频率最高，峰位波数高，且谱带精细。在液态中分子间相互作用较强，峰值往往移向低波数且峰加宽，精细结构较少。在晶态时，由于分子在晶格中规则排列，加强了分子间相互作用，使谱带产生分裂，称为晶带。



基团特征频率(波数)

- 红外光谱最突出的特点就是具有高度的特征性。可将中红外区光谱大致分成两个区域，即特征频率区(波数 $4000-1300\text{ cm}^{-1}$)和指纹区(波数 $1300-400\text{ cm}^{-1}$)。红外光谱分析习惯以“波数”(cm^{-1})表征峰位。
- 特征频率区也叫官能团区，这一区域的谱带有比较明确的基团和频率对应关系，主要是伸缩振动谱带，基团的鉴定工作主要在这一区域进行。而在低于 1300 cm^{-1} 区域中谱带数目很多，它们反映了分子结构的细微变化，往往起源于各种变角振动，整个分子或分子的一部分振动的结果，一般很难明确归属，每种化合物都不相同，相当于人的指纹。下面按化合物分类介绍特征谱带。



脂肪族碳氢化合物

- 在饱和碳氢化合物中主要含有甲基-CH₃和亚甲基-CH₂-。最具特征性的是C-H伸缩振动和变角振动，3000 cm⁻¹是一个重要的分界线。C-H伸缩振动往往出现在3000-2750 cm⁻¹处，甲基-CH₃的反对称伸缩振动波数为(2962±10) cm⁻¹，对称伸缩振动波数为(2872±10) cm⁻¹。亚甲基-CH₂-的反对称伸缩振动波数为(2926±10) cm⁻¹，对称伸缩振动波数为(2853±10) cm⁻¹；叔氢C-H伸缩振动约为2870 cm⁻¹。-CH₃的反对称变角振动波数为(1460±10) cm⁻¹，对称变角振动波数为(1375±10) cm⁻¹，这对鉴别甲基是有用的。C-C骨架振动波数在1250-1150 cm⁻¹，中等强度。



脂肪族碳氢化合物

- 不饱和烯烃双键上的**C-H**反对称伸缩振动出现在高于**3000 cm⁻¹**处，峰尖锐且强度弱，但很有特征性，**C=C**伸缩振动出现在**1660-1630 cm⁻¹**处，中等强度，且峰窄形状尖锐。双键上的**C-H**面外弯曲振动出现在**1000-650 cm⁻¹**处，这对鉴别烯烃取代基很有用。单取代烯烃上的**C-H**特征很显著，在**3300 cm⁻¹**附近吸收，峰强且尖锐，与缔合的**O-H**和**N-H**在此区域产生的宽吸收峰明显不同。



芳香烃

- 苯环上的**C-H**伸缩振动和苯环骨架振动的合频在**3070-3030 cm^{-1}** 区域产生一组吸收带，尖锐且强度为弱至中等；其面内弯曲振动谱带在**1300-1000 cm^{-1}** 处，易被其它峰掩盖，面外弯曲振动谱带在**900-650 cm^{-1}** 区域产生强吸收峰。它们对确定苯环取代基具有特征性。芳香族化合物在**2000-1660 cm^{-1}** 区域产生一组由**2—6**个峰组成的吸收带，峰较弱，它们是由苯环上**C-H**非平面弯曲振动的倍频和合频产生的。各种不同取代类型的芳香族化合物具有特征的吸收图形，与**900-650 cm^{-1}** 区域的弯曲振动谱带结合对判断苯环取代基的类型与位置特别有用。



含氧类化合物

- 此类化合物包括醇、酚、醚、酮、醛、羧基及其酯类。由于这类化合物的官能团具有较高的极性，因此吸收带很强。
- 羟基-OH在游离状态时O-H伸缩振动在高于3500 cm^{-1} 处出现吸收峰。而在两个以上分子以氢键缔合状态时，在3450-3200 cm^{-1} 区域产生宽吸收带。
- 羰基C=O的伸缩振动在1900-1550 cm^{-1} 吸收，谱带很强。当取代基不同时，吸收峰的位置、强度和形状可以发生很大变化，但其它基团干扰较少。如在酸酐、酰卤、酰亚胺中，羰基伸缩振动吸收频率移向高波数一侧，酮、醛、酯、酸在中间位置吸收，酰胺和羧酸盐在低波数一侧吸收。酮类化合物C=O在1715 cm^{-1} 处吸收，饱和脂肪醛C=O吸收波数在1725 cm^{-1} 处。



含氧类化合物

- 羧酸的羰基上连接有羟基-OH，不同分子的羰基与羟基之间产生很强的氢键。因此羧酸分子中C=O伸缩振动在1725-1700 cm^{-1} 有吸收，O-H伸缩振动在3000-2500 cm^{-1} 区域有特征的宽强吸收谱带。-COOH中的C-O伸缩振动在1350-1180 cm^{-1} 区域，在这一区域易与醚的吸收相混淆。酸酐中有两个羰基，有反对称伸缩和对称伸缩两种振动方式，在开链饱和酸酐中C=O分别在1820 cm^{-1} 和1760 cm^{-1} 附近吸收。在环状酸酐中，由于环张力影响而移向高频(波数)。酯类化合物中的羰基由于与氧原子相连，诱导效应大于共轭作用而使C=O伸缩振动吸收频率(波数)在1756-1730 cm^{-1} 。
- 醚键在1100-1300 cm^{-1} 有强吸收带，但易与酯类吸收重叠。



含氮化合物

- 胺基中N-H伸缩振动谱带在3500-3300 cm^{-1} 区域，伯胺有两个偶合的N-H频率，有两条谱带，分别属于NH₂反对称伸缩振动和对称伸缩振动。仲胺中只有一个N-H伸缩振动，叔胺因无N-H基团，因而没有N-H吸收谱带。虽然-OH基团的伸缩振动也在这一区域有吸收，但二者易区别，胺基谱带比羟基谱带尖锐，且比羟基谱带强度弱。芳香胺N-H频率比相应结构的脂肪胺高约100 cm^{-1} ，强度也高。伯胺的N-H变角振动在1650-1590 cm^{-1} 区域，中等强度；仲胺为1580-1510 cm^{-1} ，强度很弱。C-N的伸缩振动与C-C相近，但强度大，而又比C-O吸收带弱。
- 腈基-C≡N和异腈酸脂基-N=C=O的伸缩振动谱带出现在2000-2280 cm^{-1} 。腈基谱带尖锐，中等强度；异腈酸脂基谱带非常强，具有不规则的峰形。二者易于区别。在这一区域一般无其它基团吸收。



含卤素、硫、磷及硅的化合物

- 在卤素化合物中，伸缩振动谱带很强。由于卤素原子的质量较重，C-X伸缩振动出现在红外光谱的低频区。一氟代物伸缩振动在1100-1000 cm^{-1} 区域，二氟代物在1250-1050 cm^{-1} ，分裂成两个峰。C-Cl基团伸缩振动在800-600 cm^{-1} ，C-Br在650-500 cm^{-1} 。
- 含硫化合物主要有硫氧键、硫氢键、硫碳键和硫硫键。硫氧伸缩振动产生强的特征吸收带，在1250-1100 cm^{-1} 区域出现。其它含硫键的伸缩振动没有特征谱带，一般很弱。
- 含磷化合物中磷氧键的谱带是最重要的，P=O伸缩振动在1350-1100 cm^{-1} 区域。在脂肪族化合物中P-O-C伸缩振动在1050-1000 cm^{-1} 有强吸收，而在芳香族中P-O-C在1260-1160 cm^{-1} 和1100-950 cm^{-1} 有吸收，后者为强峰。P-H基团在2400 cm^{-1} 处产生一条中等强度的谱带，特征明显。另外，P-O-P伸缩振动出现在1000-900 cm^{-1} （强）和700 cm^{-1} （弱）处。P-C在770-650 cm^{-1} 吸收。P-Cl在580-440 cm^{-1} 吸收。



含卤素、硫、磷及硅的化合物

- 在有机硅化合物中，**Si-H**伸缩振动出现在**2300-2070 cm^{-1}** ，强度高，形状尖锐；变角振动在**950-800 cm^{-1}** 区域。**Si-O-Si**的反对称伸缩振动在**1100-1000 cm^{-1}** 至少出现一个强吸收带，且非常有特征。**Si-CH₃**在**1260 cm^{-1}** 有吸收，**Si-C₆H₅**键在**1433 cm^{-1}** 、**1130 cm^{-1}** 和**1000 cm^{-1}** 处有尖锐谱带，且在**760-690 cm^{-1}** 处有对应取代苯的**2、3条谱带**。**Si-OH**中的**O-H**的伸缩振动类似于**C-OH**中的**O-H**键的光谱特点。



分析方法与应用

- 1. 样品制备
- 液体或固体样品溶在适当溶剂中后注入固定池(样品池)中进行分析, 称为溶液法。对于溶剂的要求是: 在样品光谱范围内具有良好的透明度(即对红外线无吸收, 或溶剂吸收峰很少而且弱), 对样品有良好的溶解性且不与样品发生化学反应等。
- 没有一种样品在整个中红外区都是透明的, 几种溶剂的“透明”范围为: CS_2 , 1300–600 cm^{-1} ; CCl_4 , 4000–1300 cm^{-1} ; CHCl_3 , 2500–1500 cm^{-1} 。高沸点及不易清洗的待分析测定液体可用液膜法制样即在两个圆形盐片间滴1、2滴液体使之形成一薄的液膜, 然后用专用夹具夹住两个盐片。对于挥发性较小而粘度较大液体也可用涂片法制样, 即将液体均匀涂在盐片(如KBr)上。



分析方法与应用

• 1. 样品制备

- 固体样品制备，除溶液法外，还常用糊状法、压片法和薄膜法等。糊状法是把样品研细，滴入几滴悬浮剂，继续研磨成糊状，然后用可拆式样品池测定。压片法是分析固体样品时应用最广的方法，通常是用300mg的KBr与1-3mg样品共同研磨，而在模具中用油压机压成片状。薄膜法即将样品热压成膜或将样品溶解在低沸点易挥发的溶剂中，然后倒在玻璃板上，待溶剂挥发后成膜。薄膜法主要用于高分子材料的测定。固体样品压片或薄膜均直接置于光路进行分析测定。
- 气体样品一般都灌注于专用气体槽内(气槽先抽真空)进行分析测定。



定性分析

- 定性分析一般有以下几种情况：①已知物及其纯度的定性鉴定。如在有机或高分子合成时，验证产物是否是预计得到的已知化合物（结构）；在产品的制备与分离过程中鉴定杂质分离程度等。基本分析方法是将样品红外谱图与纯物质的标准谱图进行对照。②对于具有一定可疑范围的未知物的鉴定（判定为某物质），同样可采用样品图谱与已知物标准图谱对照的方法进行。③测定未知物结构。光谱解析即辨认与解释光谱图是实现定性分析、测定未知化合物结构的关键。
- 对有机官能团，如C=O、C-C、C-H或C≡C，大致的吸收频率可以通过原子的质量和键力常数进行确定。基团的频率（或波数）可用以确定被测分子中官能团的存在，籍此进行定性分析。



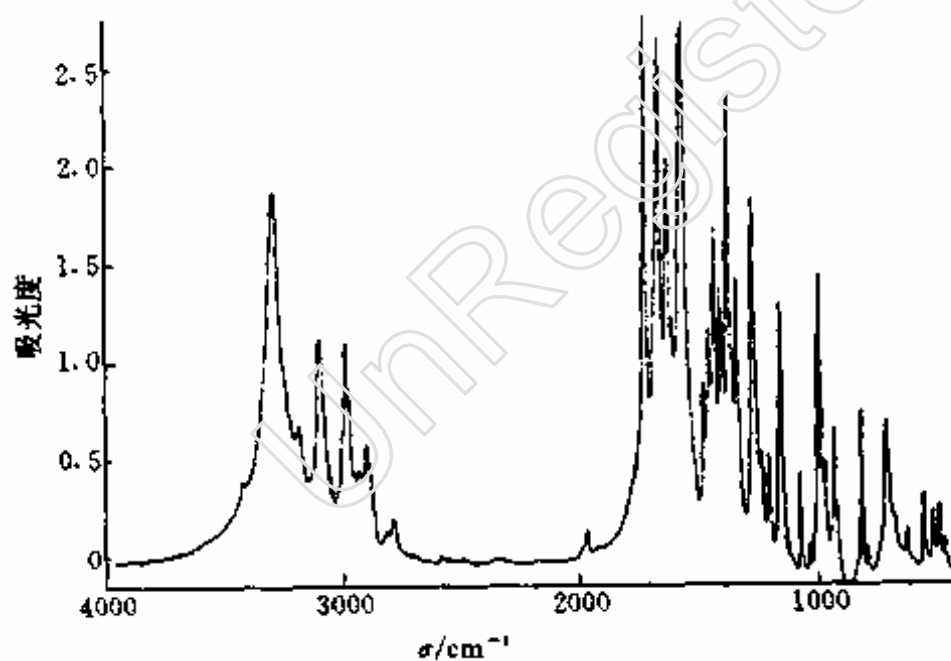
定性分析

- 为了解析红外光谱图，首先应了解红外光谱的特点。红外光谱的3个要素为：①峰位，即谱带的特征振动频率，是对官能团进行分析的基础。但要注意许多不同的基团可能在相同的频率区域产生吸收。②峰形状，包括峰是否有分裂和峰的宽窄。例如腈基($-\text{CN}$)和异腈酸脂基($-\text{NCO}$)在 $2240-2250\text{ cm}^{-1}$ 处均会产生红外吸收。但腈基谱带窄而尖锐，而异腈酸脂基谱带较宽且有分裂。③峰相对强度，它既与分子振动时偶极矩的变化率有关，又与分子的含量成正比。前一个特点对定性分析特别有用。如 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动在 1700 cm^{-1} 附近峰很强，这一特征很容易鉴别羰基的存在，又如 $\text{C}-\text{H}$ 基团邻接氯原子时，将使它的摇摆、扭绞和变形振动谱带由弱变强，以此判断氯原子的存在。



定性分析

- 分析实例 某未知物为白色针状结晶，熔点 57°C ，元素分析推断分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ ，KBr粉末压片，红外分析谱图如图9-15所示。试推断其结构式。





定性分析

- 可先用肯定法解析。**1657 cm⁻¹**吸收带为酰胺中的**C=O**伸缩振动，**1558 cm⁻¹**吸收峰为**C-N**伸缩振动谱带，**3282 cm⁻¹**峰比较尖锐可确定为**N-H**伸缩振动，由于该峰为单峰，为仲胺基。这3个峰结合在一起可确定为酰胺基。**1718 cm⁻¹**强吸收峰可确定为**C=O**伸缩振动，这一峰位表明为酮结构，**1621 cm⁻¹**峰强度中等，且尖锐，结合在**3000-3100 cm⁻¹**之间有吸收峰(不饱和碳氢伸缩振动)，可归属为双键，根据分子式和有机化学中不饱和度的计算方法计算不饱和度结果为1，即存在一个双键。在**1395 cm⁻¹**和**1363 cm⁻¹**的两个峰，其特点为低频吸收带的强度比高频吸收带强约一倍，这常常是因为存在**-C(CH₃)₂**结构，即两个甲基接在同一个碳原子上时，两个**-CH₃**之间的偶合作用使**-CH₃**对称变角振动吸收带分裂。从**3000-2800 cm⁻¹**之间的多重峰特点可见，**2980 cm⁻¹**为甲基中**C-H**伸缩振动，比亚甲基中**C-H**伸缩振动(**2937 cm⁻¹**)强得多，说明甲基含量远大于亚甲基含量。综合上述分析可以写出以下3种主要的可能结构式：



定性分析

- ① $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{CO-NH-C(CH}_3)_2\text{-CH=CH}_2$
- ② $\text{CH}_2\text{=CH-C(CH}_3)_2\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CO-CH}_3$
- ③ $\text{CH}_2\text{=CH-CO-NH-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$
- 确切地判定结构式还要配合其它分析方法。如核磁共振谱分析和质谱分析等。不过结构式③的熔点为 57°C 。与已知物性相符合，基本可确定为③。
- 除了研究晶格振动特性外，红外吸收光谱还可以用来研究固体表面化学吸附或物理吸附分子单层的特性，研究半导体中自由载流子的吸附等。



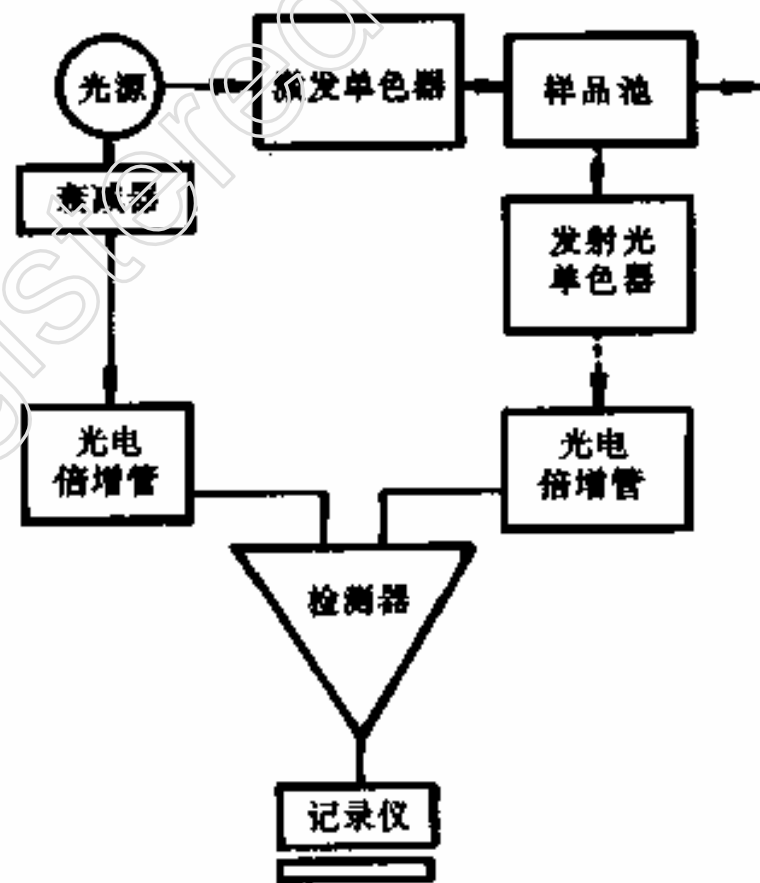
分子荧光光谱

- (一) 分子荧光光谱仪
- 荧光光谱仪类似于紫外、可见分光光度计，如图9-16所示。几乎所有的荧光(光谱)仪都使用双光束光路以补偿光源能量的涨落波动。从光源发出的光分成两束(样品光束和参考光束)，样品光束首先穿过激发单色器，单色光照射样品池内的样品。样品从所有方向向外发射荧光，但在与激发光束成 90° 角处观测最方便，在其它角度上会增加来自样品池和溶液的散射光的干扰，从而引起荧光强度测量误差。样品发射的荧光在与激发光垂直的方向进入发射光单色器，经光电倍增管后进入检测器和记录仪、数据处理站。



分子荧光光谱仪

- 参考光束经过衰减器将其能量减小到与样品光路的荧光辐射能量相当，经过光电倍增管后也进入检测器，与样品光路信号对比放大，计算后通过记录仪得到荧光光谱图。荧光光谱仪与吸收光谱仪相比不同之处主要有两点：一是它有两个单色器，分别设在样品池前后，都可单独进行扫描；二是在垂直于入射光方向检测荧光强度。荧光光谱仪的主要部件也具有更高或特殊要求。





分子荧光光谱仪

- 光源：荧光光谱分析，对光源的强度要求比吸收光谱分析高，故荧光光谱仪一般常用氙灯或高压汞灯(而不用钨灯或氢灯)作光源。一个新发展是使用激光作为荧光仪的激发光源，激光具有光通量大、峰值功率高、单色性好、发光的光脉冲持续时间短等优点，因此具有较高的灵敏度和选择性。常用的有氢分子激光器、氦离子激光器等。这种光源有时不需要激发单色器，并可进行时间分辨荧光法分析。
- 单色器：现代荧光分光计，大都采用光栅作单色器，并用步进马达驱动。通过微机 and 专用软件控制可实现同步扫描荧光光谱分析(synchronous fluorescence)。
- 检测器：荧光信号强度较低，光电倍增管的放大倍数要求更大。
- 样品池一般为圆柱形或矩形，用玻璃或硅材料制成。样品室经过精心设计以减少散射对检测器的干扰。



荧光与有机化合物的结构、荧光强度

- 1. 分子荧光与有机化合物结构的关系
- 分子结构和化学环境二者决定着一个分子是否会发射荧光(或磷光)。当荧光发生时, 这些因素也决定着发射强度。能够发射强的荧光并对荧光分析最有用的化合物是那些含有芳香官能团的有机分子, 这些分子中具有较低的 $\pi-\pi^*$ 跃迁能级差。含有脂肪或脂环基结构或高度共轭双键结构的化合物也可以发射荧光, 但这类化合物的数量与芳香体系的数量相比较少。



分子荧光与有机化合物结构的关系

- 绝大多数不含取代基的芳香碳氢化合物在溶液中发射荧光，其量子效率一般随环数和浓度而增加。简单的杂环，例如吡啶、呋喃、噻吩以及吡咯并没有荧光行为；但稠环结构具有很好的荧光性质。对于氮杂环，它们具有 $n-\pi^*$ 体系，电子跃迁能级差较低，但易转换到三重态，从而避免了荧光的发射。而杂环上引入苯环后则会使吸收峰的摩尔吸收系数增加，在这种结构中激发态寿命较短，因此对于像喹啉、异喹啉和吲哚这类化合物可以观察到荧光。在苯环上有取代基时会引起最大吸收波长位移，同时引起荧光峰的相应变化。另外，取代基常常影响荧光效率。在表9-3中列出了一些数据说明苯衍生物的一些效应。



分子荧光与有机化合物结构的关系

- 卤素取代基的影响很明显，荧光强度随卤素相对原子质量的增加而降低。这可部分地归因于重原子效应，它增加了系间窜跃到三重激发态的概率。对于碘苯和硝基苯，认为预裂解起重要作用，这类化合物吸收激发能后通过内部转换而易断键。
- 苯环上的羧酸或羰基取代基对荧光发射起抑制作用。在这些化合物中 n 、 π^* 体系的能量小于 π 、 π^* 体系，但前者产生的荧光强度通常较低。这是由 n 、 π^* 状态的平均寿命比 π 、 π^* 状态长从而引起无辐射失活机会增加造成的。



分子荧光与有机化合物结构的关系

- 具有刚性结构的分子特别有利于荧光增强，例如在类似测试条件下芴和联苯的量子效率分别为**1.0**和**0.2**。这种差别主要是由于芴分子中亚甲基作为桥基团提供了分子刚性而增强效果所致。另外，将荧光染料吸附到固体表面上会增加荧光强度，这也是由于固体表面使分子刚性增加而产生的效应。分子刚性的增加可能会降低内部转换的速率从而减少激发态分子无辐射失活的机会，导致荧光增强。



分子荧光与有机化合物结构的关系

- 升高体系的温度对大多数分子都会降低荧光量子效率。这是因为在较高温度下分子碰撞频率增加，从而增加了通过外部转移使激发态分子失活的机会，出现荧光强度减小效应。溶剂极性也对荧光有重要影响。如在本章第一节中所述，在极性溶剂中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级差常常增大，而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级差减小。这有时会使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的能量降至低于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量，此时 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁占主导地位，而 π 、 π^* 状态的寿命小于 n 、 π^* 状态，从而减少了无辐射失活的机会，结果荧光发射增强。含重原子（如 Br、I）的溶剂或其它溶质会减小分子的荧光强度。这是由于轨道自旋相互作用导致三重态形成速率的增加，相应降低了荧光发射程度。但这一过程会增强磷光发射。顺磁性分子的存在（例如溶液中分子氧）会增强系间窜跃机会，结果会使荧光强度减小。另外，带酸或碱取代基的芳香化合物的荧光一般是 pH 值敏感性的。对于离子化和非离子化的化合物形式，其波长和发射强度二者都不相同，如表 12—6 中的苯酚和苯胺。这与共振异构体的数量有关，增加共振形式会导致第一激发态 S_1 稳定化，从而增加荧光强度。



荧光强度

- 稀溶液中样品的荧光强度 I_f 正比于浓度 c ，据朗白—比耳定律可导出
- $I_f = kqI_0\epsilon bc$ (9-33)
- 式中： k ——荧光仪器常数，
- q ——荧光量子产率，表征处在电子激发态的分子发射荧光的几率。
- 分子荧光量子产率(q)的定义为
- $q = \frac{\text{发射的光子数}}{\text{吸收的光子数}}$ (9-34)
- 由于 q 值测量很困难，因而在实际工作中经常使用相对荧光强度，而不用绝对荧光强度。



应用

- 荧光分析因系直接测定次级发射，所以较吸收光谱分析有较高的灵敏度和较好的选择性。荧光光谱方法的灵敏度可以通过增大入射激发光强 I_0 或进一步放大荧光信号得到提高。
- 另一方面，荧光光谱分析的精确性比吸收光谱差，往往不同仪器对同一样品的测试结果没有很好的比较性。这是因为所输出的信号不仅取决于荧光强度，而且还取决于光源、检测器和单色器等仪器特性，它们都随波长而变化。但目前有些商品仪器可以通过直接校正得到消除仪器效应影响的谱图。



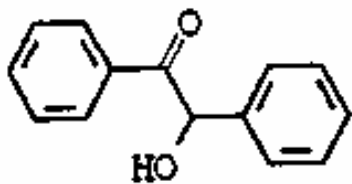
应用

- 无机荧光分析方法有两种类型：直接法是先形成荧光螯合物，然后测量其荧光发射光谱图。另一种方法是基于被测物质的淬灭作用引起的荧光减少效应。后者广泛应用于阴离子分析，前者主要用于阳离子分析。
- 通过形成荧光螯合物进行无机阳离子分析的方法，有两个因素限制其在过渡金属离子分析中的应用：其一，这些离子有些是顺磁性的，这一性质增加了单重激发态向三重态的系间窜跃速率，不大可能通过荧光辐射失活；另一原因是过渡金属以其能级间隔近为特征，从而增强了内部转换失活的速率。而非过渡金属都不存在上述特性，是荧光分析应用的主要对象。

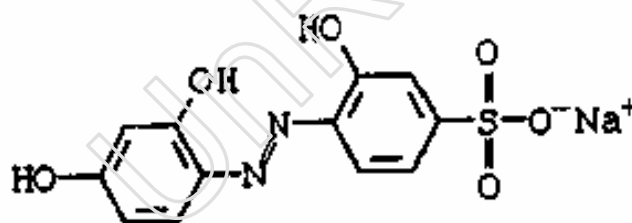


应用

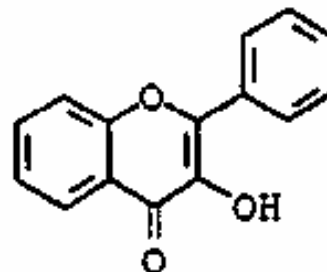
- 分析中所用的荧光螯合剂，使用最成功的是那些具有两个以上能与阳离子形成螯合物的给电子基团的芳香结构有机化合物。有4种常用的螯合剂，其结构式如下：



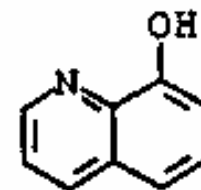
苯偶姻



茜素石榴红 R



黄烷酮醇



8-羟基喹啉



应用

- 荧光分析方法在有机化合物及其它领域中的应用也很广泛。在一般的有机物和生物化学物质方面包括100多类物质分析，例如，腺嘌呤、氨基甲酸、芳香多环碳氢化合物、半光氨酸、胍、吲哚、萘酚、蛋白质、水杨酸及尿酸等；在医药试剂分析方面，有50多类可用荧光方法进行分析，例如，肾上腺素、烷基吗啡、氯奎、青霉素、普鲁卡因、利血平及苯巴比妥等；还包括甾类化合物和酶、辅酶等；在植物制品方面包括叶绿素、萝芙藤螺旋生物碱、黄烷酮类及鱼藤酮类等；还包括维生素及维生素制品等，以及食品和天然产品的分析。
- 荧光分析方法较高的灵敏度和选择性使得它在这
些领域成为一种特别有用的分析工具。