

# 仪器分析——光谱法

## 一. 基本分类:

主要分为：吸收光谱、发射光谱、散射光谱。  
也可分为：原子光谱（电子能级跃迁，线状光谱）  
分子光谱（分子中电子、转动能级、振动能级跃迁，带状光谱）

|                        |  |                        |  |                                       |   |              |
|------------------------|--|------------------------|--|---------------------------------------|---|--------------|
| 波长增加/<br>频率下降/<br>能量降低 | γ 射线区  | X 射线区/<br>真 空 紫 外<br>区 | 近紫外区/<br>可见光区  | 近 红 外 光<br>区/中 红 外<br>光区              | 远 红 外 光<br>区/微波区                                      | 无 线 电 波<br>区 |
| 跃迁类型                   | 核能级  | KL层电子<br>跃迁            | 外层电子<br>跃迁   | 分子振动<br>能级                            | 分子转动<br>能级  | 电子/核自<br>旋能级 |
| 方法                     | γ 射 线 光<br>谱            法<br>/Mossbauer<br>光谱法 | X 射线 荧<br>光分析法         | 发射光谱:<br>原子发射/<br>原子荧光/<br>分子荧光/<br>分子磷光<br>吸收光谱:<br>紫外-可见<br>分光光度<br>法、原子吸<br>收 | 吸收光谱: 红外光谱(近<br>/中红外光区)<br>散射光谱: 拉曼光谱 | 吸 收 光 谱<br>法:<br>顺 磁 共 振<br>波 谱 法、核<br>磁 共 振 波<br>谱 法 |              |

## 二. 原子发射光谱分析（AES）:

### 1. 原理:

基态原子受到外界能量作用（热能、电能），跃迁到激发态，而激发态的原子不稳定，在极短的时间内跃迁回基态或者更低的能级上（遵从光谱选律），释放的能量以电磁波的形式辐射。而由于原子的能级是不连续量子化的，故原子光谱为线状光谱。

AES 定性依据：每种原子可以产生一系波长不同的特征谱线。

AES 定量依据：特征谱线强度与含量成比例关系：在高温下激发态原子与基态原子数目之间遵循玻尔兹曼分布，而谱线强度可表示为：

$$I_{ij} = N_i A_{ij} h_{ij} \nu_{ij}$$

其中 $N_i$ 为激发态原子数目、 $A_{ij}$ 为跃迁几率；而由玻尔兹曼分布可知发射谱线强度正比于基态原子数目，而在分析温度下基态原子数目远大于激发态原子数目，因此我们可以说：发射谱线强度与原子总数成正比。

分析的基本过程:

仪器大致由光源、分光系统、观测系统组成。

先使试样在外界能量作用下变为气态原子，并将该气态原子的外层电子激发到高能态，能态跃迁回落产生的特征谱线通过摄谱仪器进行色散分光，并按照波长顺序进行记录，即可得到光谱图。

## 2. 仪器结构:

核心部件是光源:

| 光源                 | 温度  | 稳定性  | 优势   | 问题                            |
|--------------------|---|--|--|-------------------------------|
| 直流电弧               | 激发温度: 4000-7000K<br>蒸发温度高                   | 差  | 绝对灵敏度高、背景小, 适用于定性分析。矿物、纯物质、难挥发元素定量。  | 再现性差、电极头温度高, 不适用于定量分析和低熔点元素分析 |
| 交流电弧               | 激发温度略高于直流电弧<br>蒸发温度中等                       | 比直流电弧高   | 稳定性比直流电弧好, 常用于试样中低含量元素的定量分析。   | 灵敏度较差                         |
| 高压火花               | 激发温度: 10000K<br>蒸发温度低                       | 高  | 放电稳定性好, 适用于金属/合金等均匀样品定量分析。(激发能量大, 主要产生离子线(又称火花线))  | 灵敏度差, 背景大, 不适合做痕量分析           |
| 电感耦合高频等离子体焰炬 (ICP) | 激发温度: 6000-8000K, 等离子体核处可达 10000K<br>蒸发温度很高 | 高<br>(灵敏度高、检出限低、精密度高)<br>Tips: 只能测溶液, 不能直接测固体, 对气体和非金属灵敏度差 | 1. 工作温度高, 且在惰性气氛中利于原子化, 利于难熔化合物的分解激发, 对大多数元素都有高分析灵敏度。<br>2. ICP 是涡流态且由于趋肤效应形成环状, 保证进样时等离子体的稳定性; 且不发生自吸现象, 扩展了测定线性范围。<br>3. ICP 电子密度高, 碱金属电离干扰相对小。<br>4. ICP 为无极放电, 无电极污染。<br>5. 载气流速低, 便于充分激发。<br>6. 工作气体 Ar, 背景光谱干扰小。 |                               |

光源具体选择举例:

1. 铁矿品位的快速判别 (定性、灵敏: 直流电弧)
2. 粉末样品中铈元素的半定量分析 (无需准确、难挥发: 直流/交流电弧)
3. 铝合金中铝含量的测定 (高含量、定量: 火花)
4. 血液中铁含量的快速测定 (溶液、低含量: ICP)
5. 中成药中重金属 Pb 的残留 (低含量: 消解-ICP)
6. 高纯硅中痕量铜的定量分析 (低含量、定量: ICP, 交流电弧)

## 3. 定性分析:

由激发态向基态跃迁所发射的谱线称为共振发射线, 简称共振线。共振线具有最小的激发电位, 因此最容易被激发, 为该元素**最强的谱线**。所谓第一共振线即由原子的第一激发态向基态跃迁产生的谱线。

**灵敏线**是元素激发电位低、强度较大的谱线，多是共振线。

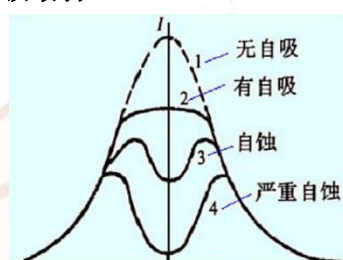
**最后线**是指当样品中某元素的含量逐渐减少时，最后仍能观察到的几条谱线。它也是该元素的最灵敏线。

进行分析时所使用的谱线称为**分析线**。由于共振线是最强的谱线，所以在没有其它谱线干扰的情况下，**通常选择共振线作为分析线**。

原子线和离子线是由原子和离子的外层电子跃迁所产生的发射谱线。

实际定性分析中，**只要检测出某种元素两条以上的最后线或者特征谱线组，就可判断该元素存在与否**。

**自吸现象**：发光层周围的蒸汽原子往往比中心原子能级低，故辐射能经过此段路程时可能会被自身的原子吸收，从而使谱线的中心强度减弱，称之为**自吸收**。光源中谱线的自吸收与谱线固有强度成正比，也就是说**谱线越强自吸收越严重**。自吸最强的谱线称之为**自蚀线**（ $R$ ），一般的称之为**自吸线**（ $r$ ）；此外**蒸汽云的半径越大，自吸越严重**（直流电弧蒸气云半径大自吸最严重，而火花光源自吸最弱）。



常用的两种定性方法：

**标准试样光谱比较法**：被测样品与标准样品并列摄谱。

**铁光谱比较法**（最常用）：试样与纯铁样品并列摄谱，以 Fe 光谱作为波长标尺判断其他元素的存在，**两条以上灵敏线**出现即可定元素。

光谱仪：平面光栅+摄谱。

关于摄谱：哈特曼光阑、全分析时应当使用分段曝光法。

#### 4. 定量分析：

定量依据：**塞伯——罗马金公式**：

$$I = ac^b$$

或：

$$\lg I = b \lg c + \lg a$$

**内标法**（利用分析线和内标线的绝对强度比值）**补偿光源波动产生的误差**：其中  $I_2$  可近似当做常数处理

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{a_1 c_1^{b_1}}{a_2 c_2^{b_2}} = A c_1^{b_1}$$
$$\lg R = b_1 \lg c_1 + \lg A$$

**内标线——分析线对的选择原则**：

- I. 分析线对应当有**相近或相同的激发电位和电离电位**。
- II. 内标元素应当和分析元素有**相近的原子量、沸点和化学活性（挥发率接近）**。
- III. 内标元素**含量应适量且固定**。
- IV. 内标线-分析线**自吸应小**。
- V. 内标线-分析线**附近的背景应小**。
- VI. 内标线-分析线的**波长、强度以及宽度也要尽量接近**。

此外也可以使用标准曲线法（ $\lg R - \lg c$  作图）以及标准加入法，三标准试样法。

#### 5. 半定量分析：**I. 谱线呈现法；II. 谱线强度比较法；III. 均称线对法。**

## 6. AES 自身特点:

| 优点  | 缺点                       |
|---|--------------------------|
| <b>I. 多元素同时检测能力</b><br><b>II. 分析速度快</b><br><b>III. 选择性好</b><br><b>IV. 检出限低</b><br><b>V. 准确度较高, 尤其是 ICP</b><br><b>VI. 试样消耗量少</b> | 不能分析有机物以及大部分非金属元素, 灵敏度低。 |

## 三. 原子吸收光谱分析 (AAS):

### 1. 原理:

相比于 AES, AAS 的优势如下:

**I. AAS 的选择性高, 干扰少。**

(因为吸收线数目远少于发射线, 谱线重叠概率小, 且空心阴极灯一般不发射邻近波长的干扰辐射线)

**II. AAS 灵敏度更高。**

(因为 AAS 的实验条件下原子蒸汽中基态原子的数目远大于激发态, 测定的是绝大部分原子)

**III. AAS 的信噪比更好。**

(因为激发态原子的温度系数显著大于基态原子)

电子从基态跃迁到第一激发态产生的吸收谱线称之为**共振吸收线**; 而从基态到第一激发态的直接跃迁最容易发生, 故**大多数元素的共振线就是灵敏线**。

根据玻尔兹曼分布, 分析温度下基态原子数远大于激发态原子数, 故基态原子数可以代替待测原子总数, 从而根据**比尔定律**可以求得吸收辐射的总原子数。

关于谱线宽度:

**I. 尽管原子吸收光谱谱线为线光谱, 无外影响下仍存在一定宽度, 称之为自然宽度  $\Delta\nu_N$ , 与激发态原子的有限寿命有关。**

**II. Doppler 变宽  $\Delta\nu_D$ :** 又称**热变宽**, 由**原子无规则热运动**导致。由 **Doppler 效应**, 沿观测者方向的粒子有不同方向的速度分量, 会导致观测者接收到比静止原子发射出的光更高或更低频率的光, 导致谱线变宽。**待测元素原子量越小, 温度越高,  $\Delta\nu_D$  越大。**

**III. 压力变宽:** 由于吸光原子与蒸气中原子或者分子碰撞引起能级的微小变化, 使发射或者吸收光的频率改变引起的变宽。分两类:

**Lorentz 变宽  $\Delta\nu_L$ :** 待测元素原子与其他粒子碰撞 (如和火焰气体粒子) 产生的变宽。(为**主要影响**)

**Holtzmark 变宽 (共振变宽):** 同种原子间碰撞产生的变宽。(只有在待测元素浓度大时才明显)

**IV. 其他因素:** 如场致变宽、自吸效应。

**积分吸收:** 即吸收线轮廓内的积分值, 表示吸收的全部能量。**积分吸收与蒸汽中吸收辐射的原子数 (近似于原子总数) 成正比。**

**峰值吸收:** **峰值吸收与火焰中被测离子浓度也成正比。**

根据以上两种吸收测量理论上都可以求样品浓度, 但**采用连续光源时, 测积分吸收则光栅分光的分辨率达不到要求, 测峰值吸收对应单色器的分辨率达不到要求**。故应使用锐线光源。



**锐线光源：**发射线半宽度远小于吸收线半宽度的光源（空心阴极灯），此时发射线可以看作一个很窄的矩形，峰值吸收系数在此矩形内不随频率改变而改变。当**锐线光源发射线中心频率和吸收线中心频率重合**，此时测得的吸光度与蒸汽中待测元素基态原子数成线性关系，则可用于测峰值吸收。

## 2. 仪器：

- I. **单光束型仪器：**通过**调制，消除火焰发射背景**。  
**双光束型仪器：**通过**调制和参比光束的作用**，消除**火焰发射背景和光源漂移**。
- II. 光源使用空心阴极灯，操作参数只有**灯电流**，增大灯电流可以增大光强。
- III. 狭缝宽度尽可能大（保证无其他干扰谱线的前提下），使辐射强度大。
- IV. 原子化系统：
- i. **火焰原子化装置：**（信号形状为平顶形）  
优势：**重现性好，基体效应小**；  
缺点：**灵敏度低**，原因：  
（**原子化效率低**；原子在火焰中停留时间短；样品进入火焰速度有限）  
装置由**雾化器**和**燃烧器**组成，火焰按照燃助比可以分为：

|        |                            |
|--------|----------------------------|
| 化学计量火焰 | 温度高，稳定，背景和干扰小，常用           |
| 富燃火焰   | 燃气多，还原性，利于分解氧化物            |
| 贫燃火焰   | 助燃气多，氧化性，利于测碱土金属和 Au 等惰性金属 |

火焰根据燃气组分有：

|                      |                   |             |
|----------------------|-------------------|-------------|
| 空气—乙炔焰               | 应用广               | 低波长吸收大，化学干扰 |
| N <sub>2</sub> O—乙炔焰 | 氧化物难解离元素          | 温度高但火焰分子发射强 |
| 空气—氢焰                | As 等共振线<200nm 的元素 | 远紫外区无吸收，背景小 |

Q：火焰原子化法火焰温度越高灵敏度越好么？

A：错，火焰温度升高后激发态原子数目增加，电离度也增加，导致基态原子数目减少，导致灵敏度降低，故对低电离电位以及易挥发元素使用低温火焰更好。

- ii. **无火焰原子化装置（电热法）**（信号形状为峰形）：  
优势：**灵敏度高、样品用量少、原子化效率高、可测元素多**；  
缺点：**共存干扰大（基体效应大）、重现性差、准确性差**

常用**石墨炉原子化器**，步骤：干燥、灰化、原子化、净化（梯度升温）。

- iii. **氢化物原子化装置：**

与一些 p 区元素在酸性环境下与强还原剂氢化物作用生成气态氢化物，生成的氢化物可以在较低温度下原子化，且由于生成氢化物本身等价于一个分离过程，**故灵敏度高且基体干扰小**。

- iv. **冷原子化装置：**

将试液中的 Hg 离子使用盐酸羟胺或者亚锡离子还原为金属 Hg，然后使用空气将 Hg 带入吸收管进行测量。

优势：**灵敏度高、选择性好、干扰少**。

IV. 检测器：光电管/光电二极管/光电倍增管/CCD/CID

## 3. 干扰因素：

### 1. 光谱干扰：

- a) 待测元素光谱线有关干扰：

- i. **干扰元素与待测元素吸收线重合**；solution：**另选分析线、分离干扰元素**。
- ii. 对于谱线多的元素（Ni、Co、Fe）可能在分析线附近存在多条相邻的**来自**

待测元素的发射线，它们来自光源（该元素的空心阴极灯），而这些发射线无法被吸收，导致灵敏度下降工作曲线弯曲；solution：减小狭缝宽度。

- iii. 分析线附近存在来自非待测元素的发射线，如果该谱线是待测元素的非吸收线，如前类似地会导致灵敏度下降工作曲线弯曲；如果是吸收线，且试样中含有待测元素，会产生假吸收产生错误数据；solution：原因主要是空心阴极灯的材料不纯，选用高纯度的单元素灯可以解决。

b) 背景干扰：

- i. 原子化器发射：原子蒸汽中待测元素自身发射，可通过调制方法消除。但仍可能会提高信号的噪声，故必要时增加灯电流提高发射强度以改善信噪比。

ii. 背景吸收（分子吸收）：

1. 火焰成分（CO、CH、OH、CN 等）对光的吸收（波长越短越严重）。
2. 原子化过程中生成的分子、盐类（金属卤化物、氧化物、氢氧化物、部分磷酸盐硫酸盐等）在紫外区有吸收，低温火焰或者较高温的空气-乙炔焰中比较显著，高温火焰中吸收减弱。
3. 盐类微粒对光的散射。

背景吸收 solution：

1. 邻近吸收线校正法：因为背景吸收是宽频带吸收，故可以从分析线邻近选取一条非共振线扣除背景。
2. 用与试样溶液组成相似的标准溶液校正。
3. 分离基体法校正。
4. 连续光源背景校正法：氘灯自动背景扣除装置(背景扣除不完全)和 Zeeman 背景校正法(弥补了氘灯自动背景扣除装置的缺陷，但灵敏度损失)。

2. 物理干扰（基体效应）：

试样与标准样品的物理性质存在差异产生的干扰，如黏度、表面张力、溶剂蒸气压等。为非选择性干扰。

solution：配置与待测样组成相似的标准溶液、标准加入法。

3. 化学干扰：

被测元素原子与共存组分发生化学反应生成稳定化合物，影响被测元素的原子化。

此外也有电离干扰：高温下原子电离引起基态原子数目变少，导致吸收强度减弱，这一现象在碱土金属和碱金属中比较显著；且火焰温度越高电离干扰越显著。

化学干扰为选择性干扰。是 AAS 的主要干扰来源。

solution：

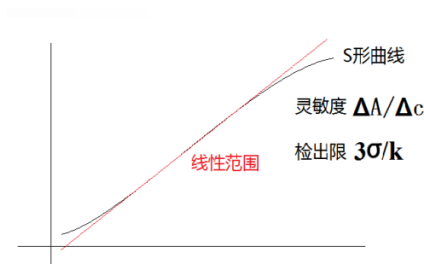
1. 选择合适的原子化方法
2. 加入释放剂来释放被测元素
3. 加入保护剂与被测元素形成易分解的络合物
4. 加入基体改进剂
5. 加入超过缓冲量的干扰元素，使干扰值稳定
6. （对电离干扰）加入消电离剂（电离电位更小）

4. 其他干扰：

如光源强度变化导致基线漂移，可以通过选择适宜的灯电流并保持灯电流稳定，且使用前预热来解决。

#### 4. 定量分析:

最常用**标准曲线法**:



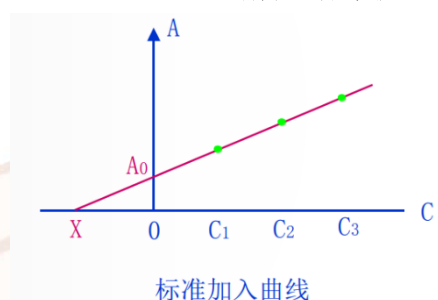
曲线为 $A = kc$ 。

高浓度下弯因为原子化效率下降;

低浓度上弯因为响应信号弱噪声干扰相对大。

此外随着含量增高, 压力变宽使辐射线与吸收线中心频率不重叠也会导致曲线弯曲。

也常用**标准加入法** (待测物浓度未知时可用, 可消除基体干扰、不能消除背景干扰):



**检出限:** 待测元素产生的信号强度等于其噪声强度标准偏差的三倍时的质量浓度/质量分数:

$$D_c = \frac{\rho}{A} \cdot 3\sigma$$

$$D_m = \frac{m}{A} \cdot 3\sigma$$

其中 $\rho$ 为质量浓度,  $m$ 为质量,  $A$ 为待测样多次吸光度的平均值。

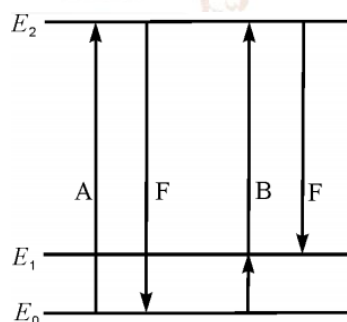
#### 四. 原子荧光光谱分析 (AFS):

气态自由原子吸收特征辐射后跃迁到较高能级, 然后又跃迁回基态或者低能级; 同时发射出与原激发波长相同或者不同的辐射, 即原子荧光。(光致发光)

原子荧光的类型可分为:

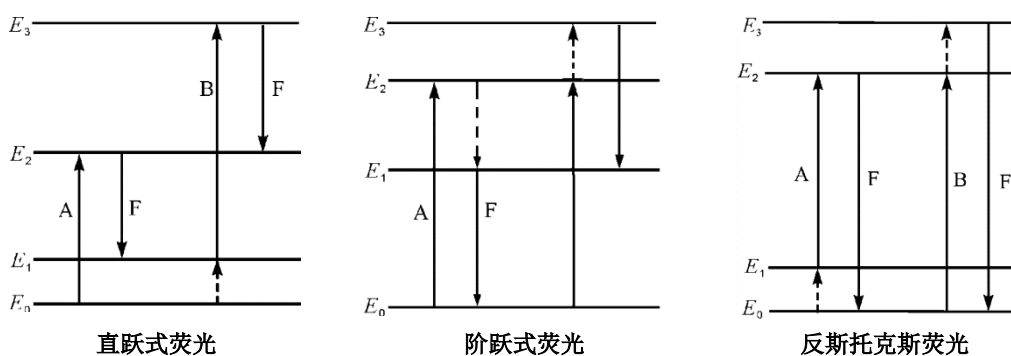
**I.共振荧光:** (一般是最强荧光)

发射与原吸收线波长相同的荧光:



**II.非共振荧光:**

发射与原吸收线波长不同的荧光，又可分为直跃线荧光、阶跃线荧光和反 Stokes 荧光：



定量关系：发射荧光强度和单位体积原子蒸汽中基态原子数目成正比。

荧光猝灭：

受激原子和其他粒子碰撞，将部分能量转化为热运动或者其他形式的能量损失，使荧光量子效率降低，降低灵敏度。火焰原子化器的火焰成分可能会导致荧光猝灭，故常用**氩氢焰**。

特点总结：

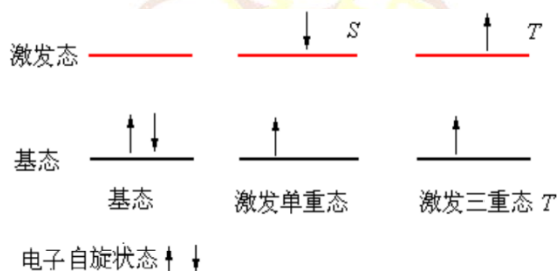
1. 检出限低、灵敏度高。
2. 谱线简单，干扰少。
3. 仪器结构简单。
4. 线性范围宽。
5. 可实现多元素同时测定。
6. 容易发生荧光猝灭以及散射光影响，导致复杂的基体效应，甚至不可测。

## 五. 分子发光分析：

### 1. 原理与概念：

是基于被测物质的基态分子吸收能量被激发到较高电子能态后，在返回基态过程中，以发射辐射的方式释放能量，通过测量辐射光的强度对被测物质进行定量测定的一类分析方法。主要有分子荧光分析法、分子磷光分析法、化学发光分析法。

关于分子能级：

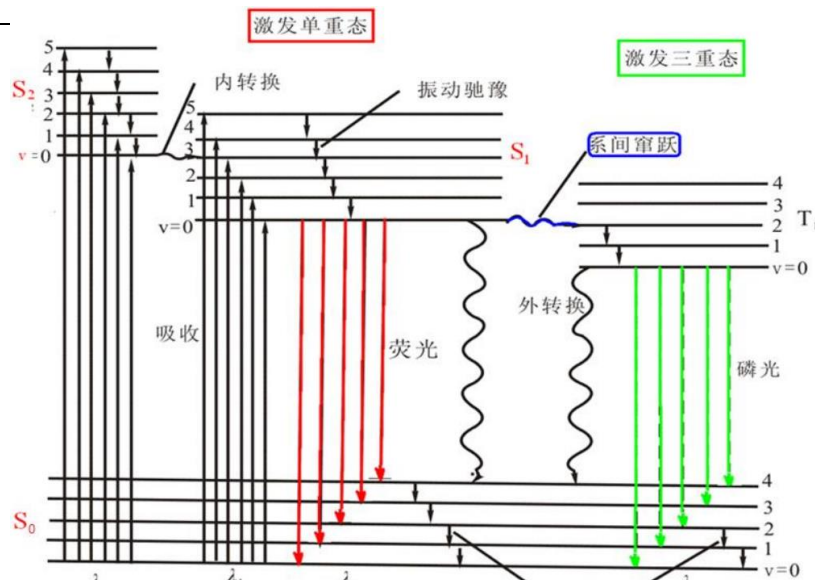


有以下一些规则：

- I. 三重态能量一般低于对应的单重态 (Hund 规则)；
- II. 大部分有机分子的基态都处于单重态。
- III.  $S_0$  向  $T_1$  的跃迁禁阻。

有如下几种跃迁形式 (去活化)：





可以分为：

#### 无辐射跃迁：

1. **振动弛豫**：溶质的激发态分子可能通过碰撞将过剩的振动能量传递给溶剂分子，导致分子从同一激发态的高振动能级向低振动能级跃迁。（**速率极快**）
2. **内转换**：激发态分子将激发能转化为热能，跃迁至同一多重态的低能级或者基态，如  $T_2 \rightarrow T_1$ 、 $S_2 \rightarrow S_1$ 。（**速率快**）
3. **系间窜跃（ISC）**：不同多重态的两个电子能态跃迁，如  $S_1 \rightarrow T_1$ ，这种跃迁一般是禁阻的，只有在两个电子能态的振动能级重叠较大时，才可通过自旋-轨道耦合作用使 ISC 发生。（**速率慢**）
4. **外转换**：溶液中的激发态分子与溶剂或其他分子碰撞失能释放热能，导致由高电子能态向低能态或者基态跃迁。常发生在  $S_1 \rightarrow S_0$  或者  $T_1 \rightarrow S_0$  中（**速率慢**）

#### 辐射跃迁：

1. **荧光发射**：分子由第一激发单重态的**最低振动能级**→基态（不同振转能级）（ $S_1 \rightarrow S_0$  跃迁），发射一定波长的荧光，**寿命很短**。  
过程： $S_0$  被激发到  $S_n$ ，经由振动弛豫和内转换到达  $S_1$ ，再发生  $S_1 \rightarrow S_0$  跃迁产生荧光。
2. **磷光发射**：分子由第一激发三重态的**最低振动能级**→基态（ $T_1 \rightarrow S_0$  跃迁），发射一定波长的磷光。**寿命较长**。  
过程： $S_0$  被激发到  $S_n$ ，经由振动弛豫和内转换到达  $S_1$ ，再发生系间窜跃到达  $T_1$ ，振动弛豫到最低振动能级后  $T_1 \rightarrow S_0$  跃迁产生磷光。

## 2. 激发光谱与发射光谱：

**激发光谱**：固定发射光波长，改变入射光（激发光）波长，以发射光强度对激发光波长作图所得到的光谱。不同波长的入射光具有不同的激发效率，故入射光波长会影响激发光的光强。

**发射光谱**：固定激发光波长与强度，以发射光强度对波长作图所得到的光谱。

一些发射光谱的特性：

**Stokes 位移**：溶液的荧光光谱中，**荧光波长总是大于激发光波长**；这是因为激发分子在发射荧光前通过振动弛豫和内转换等去活化过程、以及辐射跃迁后激发分子会下降到基态的不同振动能级之后继续振动弛豫、以及激发态分子与溶剂的碰撞，都会导致能量的损失，对应波长的增加。

发射光谱的形状一般与激发光谱无关。

发射光谱一般与激发光谱成**镜像形状关系**（原因：基态与第一激发态的振动能级分布相似）

### 3. 荧光强度：

#### I. 内部因素：

**共轭双键结构有利于发光**（因为大部分强烈荧光的分子都是通过  $\pi^* \rightarrow \pi$  跃迁的去活化过程产生辐射的），共轭度越大，**荧光效率越高**，光谱向长波区移动。

此外具有**刚性平面结构的分子荧光量子产率高**，这是因为刚性结构减少了分子振动，便减少了系间窜跃到三重态以及碰撞去活的可能性。

**取代基影响**：给电子基团增强荧光，吸电子基团削弱甚至猝灭荧光；卤素取代，原子量越大荧光越弱。若取代基作用能增强平面性也可以增强荧光，如取代基之间形成氢键。

#### II. 外部因素：

**溶剂**：极性溶剂常导致**红移**；

**温度**：一般**温度升高，荧光效率与荧光强度下降**。

**pH**：改变荧光物质的形体导致变化。

**光谱干扰**：

**散射光影响**：瑞利散射、拉曼散射。

激发光照导致**光分解**。

**内滤光**：溶液中存在组分吸收激发或者发射光。

**荧光猝灭**：

**动态猝灭**：激发态荧光分子与猝灭剂碰撞后，发生能量转移引起猝灭。

**静态猝灭**：猝灭剂与基态荧光分子形成配合物等引起的荧光猝灭。

（故**痕量荧光分析时应当除氧**）

### 4. 定量分析：

稀溶液定量关系式：

$$F = 2.3\phi I_0 \epsilon bc$$

线性偏离的原因：

**内滤效应**：溶液中杂质(增多)及前部溶液对入射光吸收，使激发光(溶液中后部)强度降低。

**浓溶液**：发生溶质间相互作用，**碰撞去活概率增大**。

**自吸收**：荧光发射波长与化合物的吸收波长有重叠。

具体定量方法：标注曲线法/单点校正。

### 5. 特点：

灵敏度高、试样用量少、选择性高、可检测范围小。

## 六. 化学发光分析：

分为直接化学反应发光和间接化学反应发光两种。

对反应的要求：反应必须**提供足够的能量**，且能被产物分子吸收使之转化为激发态；被转化为激发态的分子要能放出光子或者能量转移给其他分子将之激发并发光。

实例：鲁米诺反应（蓝光）

