

# 光谱分析法

Du Jiajie

## 光谱分析法

### 原子发射光谱 (AES)

特点

原子光谱

谱线强度

谱线的自吸与自蚀

仪器结构

光源

单色器

检测器

目视法

摄谱法

光电转换直读系统

定性分析

定量分析

### 原子吸收光谱 (AAS)

特点

谱线变宽的因素

仪器结构

锐线光源

空心阴极灯 (HCL)

原子化器

火焰原子化

石墨炉原子化装置

氢化物原子化

冷原子化法

干扰及其抑制

物理干扰

化学干扰与电离干扰

光谱干扰

背景吸收的校正

原子荧光光谱

## 紫外-可见光谱

特点

电子跃迁

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁

$n \rightarrow \sigma^*$  跃迁

$\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁

$n \rightarrow \pi^*$  跃迁

电荷转移跃迁

配位场跃迁

生色团和助色团

生色团

助色团

影响紫外可见光谱的因素

偏离Lambert-Beer定律的因素

紫外分光光度计

单光束

双光束

双波长

## 分子发光分析

基本原理

荧光（磷光）光谱

荧光（磷光）强度

影响荧光的因素

荧光猝灭

动态猝灭（碰撞猝灭）

静态猝灭

氧的猝灭

荧光分光光度计

磷光分光光度计

化学发光分析

# 原子发射光谱 (AES)

## 特点

优点:

1. 可多元素同时检测
2. 分析速度快
3. 选择性高
4. 检出限较低
5. 准确度较高
6. ICP-AES性能优越

缺点:

1. 是相对分析法, 需要标准样进行对照
2. 只能测元素浓度, 不能测元素存在形态
3. 非金属元素不能检测或灵敏度低

## 原子光谱

原子发射光谱是 **气态** 原子 **外层电子** 能级跃迁产生的 **线光谱**。

原子光谱项符号表示为  $n^{2S+1}L_J$ 。

**总角量子数  $L$** : 外层价电子角量子数  $l$  的 **矢量和**。两个价电子耦合的总角量子数取值范围为

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, |l_1 - l_2|$$

**总自旋量子数  $S$** : 等于各单个价电子自旋量子数的矢量和。即

$$S = \sum m_{s,i}$$

**内量子数 $J$** ：为总角量子数 $L$ 和总自旋量子数 $S$ 的 **矢量和**，其取值范围为

$$J = (L + S), (L + S - 1), \dots, |L - S|$$

$2S + 1$ 为**光谱项的多重性**。

**共振线**：由激发态直接跃迁到基态而发射的谱线。

**第一共振线**：第一激发态直接跃迁到基态发射的谱线。

**电子能级跃迁选律**：

1. 主量子数变化为整数；
2. 总角量子数变化  $\Delta L = \pm 1$ ；
3. 内量子数的变化  $\Delta J = 0, \pm 1$ ；当  $J = 0$ ， $\Delta J = 0$  禁阻；
4. 总自旋量子数变化  $\Delta S = 0$ 。

## 谱线强度

---

谱线强度为

$$I_{ij} = N_i A_{ij} h \nu_{ij} = N_0 A_{ij} h \nu_{ij} \cdot \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

于是

$$I_{ij} = k N_0 = ac$$

即 **谱线强度为定量分析的依据**。

**影响谱线强度的因素**：

1. 激发能越小，谱线强度越强，谱线强度和激发能成负指数关系；
2. 温度升高，谱线强度增大，但易电离；
3. 谱线强度和基态原子数（浓度）成正比。

## 谱线的自吸与自蚀

---

**自吸**：中心发射的辐射被边缘较冷的同种基态原子吸收，使辐射强度降低的现象。

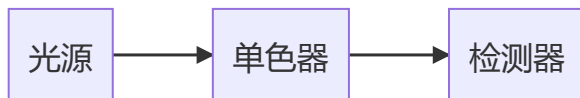
**自蚀**：当分析物质浓度达到一定值时，谱线中心完全吸收，如同出现两条线。

当原子浓度低的时候，谱线自吸现象减弱。可以通过降低浓度判断是否为光谱双线或者自吸。

因自吸而进行的误差修正： $I = ac^b$

## 仪器结构

---



### 光源

提供足够的能量，使试样蒸发、原子化并激发，产生光谱。

ICP（电感耦合等离子体）：优点1.灵敏度和稳定性好，温度高，惰性气氛，原子化条件好；2.由于“趋肤效应”，涡电流在外表面处密度大，使表面温度高，轴心温度低，中心通道进样对等离子体的稳定性影响小。也有效消除自吸现象，线性范围宽3.电子密度大，碱金属电离影响小；4.Ar气背景干扰小；5.无电极放电，无电极污染。缺点：对非金属测定的灵敏度低。

### 单色器

棱镜单色器：不同波长的光在同一介质中具有不同的折射率。棱镜分光具有非匀排性。

光栅单色器：利用干涉和衍射的原理。不同波长的光均匀排列。

### 检测器

#### 目视法

眼睛观察试样中元素的特征谱线或谱线组，工作波段为可见区400—750nm。

## 摄谱法

是将感光板置于分光系统的焦面处，接受试样光谱的感光作用，再经过显影、定影制作光谱底板，底板上显示出光谱线，其 **位置（波长）** 是定性的依据（用映谱仪观察）；其 **黑度** 是定量的依据。

## 光电转换直读系统

1. 单道扫描光谱仪：波长范围较宽，分析速度有限制。
2. 多道直读光谱仪：固定元素快速定量分析。
3. 全谱直读光谱仪(CID 或CCD)：可选择多条谱线，全自动操作。

全谱直读光谱仪测定每个元素可同时选用多条谱线。

## 定性分析

---

**分析线**：复杂元素的谱线可能多至数千条，只选择其中几条特征谱线检验。

**最后线**：浓度逐渐减小，谱线强度减小，最后消失的谱线。

**灵敏线**：最易激发的能级所产生的谱线，每种元素都有一条或几条谱线最强的线，即灵敏线。 **最后线也是最灵敏线**。

标准光谱比较定性使用铁谱，因为其1.谱线多，2.谱线间距离分配均匀，3.定位准确。

## 定量分析

---

存在自吸时，谱线强度 $I$ 与待测元素含量的关系为

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

即 **Lomakin-Schiebe公式**。

如果使用内标法分析，内标物的谱线强度为 $I_0$ ，于是有

$$I = ac^b$$
$$I_0 = a_0c_0^{b_0}$$

令 $A = a/(a_0c_0^{b_0})$ ，于是谱线的相对强度为

$$R = \frac{I}{I_0} = Ac^b$$
$$\lg R = \lg A + b \lg c$$

即内标法定量分析的关系式。

内标元素的选择：

1. 内标元素可以是基体元素，也可以是另外加入的元素，但含量固定。
2. 内标元素和待测元素要有相似的蒸发特性。
3. 分析线要同为原子线或离子线，且分析线的激发能要相近。
4. 分析线强度相差不大，无相邻谱线干扰，无自吸或自吸小。

# 原子吸收光谱 (AAS)

## 特点

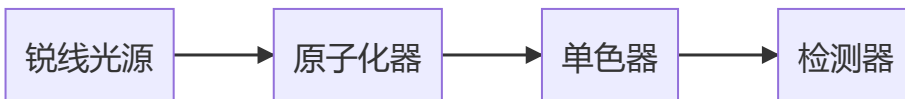
- 检出限比AES更低。
- 准确度高。
- 选择性高。
- 需样量少、分析速度快。

局限性：难熔元素、非金属元素、不能同时多元素测定。

## 谱线变宽的因素

- 谱线存在自然宽度 $\Delta\nu_N$ 。
- Doppler变宽** $\Delta\nu_D$ ：由原子无规则热运动引起的谱线变宽（**谱线变宽的主要因素**）。
- 碰撞变宽（压力变宽）**
  - Lorentz变宽**：待测元素原子和其他元素原子的相互碰撞引起的谱线变宽。
  - Holtzmark变宽**：待测元素原子自身相互碰撞引起的谱线变宽。

## 仪器结构





## 锐线光源

锐线光源是发射线半宽度很窄的光源，满足：

1. 发射谱线与吸收谱线 中心频率一致。
2. 发射谱线的 半峰宽远小于吸收谱线 的半峰宽。

消除分析过程中原子发射的干扰的方法：将发射的光调制成一定频率；检测器只接受该频率的光信号；原子化过程发射的非调频干扰信号不被检测。

### 空心阴极灯（HCL）

阴极：被测元素的金属或其氧化物。

阳极：钨、镍、钛或钽等具有吸气性能的金属。

灯内：低压惰性气体。

保证发射线比吸收线窄的方法：**控制光源温度（灯电流）**，减小Doppler变宽。灯内为**低压环境**，减小压力变宽。

充低压惰性气体的原因：惰性气体谱线简单，背景小。

阴极制成空心圆筒的原因：电子束彼此汇合，发光更亮更均匀。

## 原子化器

原子吸收光谱和原子发射光谱的区别在于原子化器。

原子发射光谱的原子化器温度较高，将原子激发；而原子吸收光谱的原子化器只原子化为基态原子。

保证原子化后处于基态的方法：**控制原子化器的温度**（3000K以下）。

### 火焰原子化

火焰的种类如下

化学计量火焰	贫燃火焰	富燃火焰
燃气=助燃气	燃气<助燃气	燃气>助燃气
中性火焰	氧化性火焰	还原性火焰
火焰温度中	火焰温度低	火焰温度高
适用多种元素	适用易电离元素 (因为温度低不易电离)	使用难解离氧化物

火焰原子化的缺点：

1. 雾化效率低。
2. 火焰的原子化效率低，还伴随着复杂的火焰反应。
3. 大量气体的稀释作用，限制了检测限的降低。
4. 只能测定液体样品。
5. 需要样品的体积较大，最少为0.5 – 1.0 mL。
6. 粘度大的样品需要用溶剂稀释。

## 石墨炉原子化装置

组成：电源、保护系统、石墨管。

升温步骤：干燥、灰化、原子化、高温除残。

优点：原子化程度高，试样用量少，可测固体及粘稠试样，灵敏度高，检测极限低。

缺点：精密度差，测定速度慢，操作不够简便，装置复杂。

石墨炉原子化装置是密闭的，可以用于有毒物和放射性物质的分析，而火焰原子化法不行。

## 氢化物原子化

主要用于As、Sb、Bi、Sn、Ge、Se、Pb、Ti等元素的分析。

在酸性介质中，与强还原剂硼氢化钠反应生成气态氢化物。将待测试样在专门的氢化物生成器中产生氢化物，送入原子化器中检测。

特点：

1. 原子化温度低。
2. 灵敏度高。

3. 基体干扰和化学干扰小。

## 冷原子化法

用于Hg含量的测定。

将试样中的汞离子用 $\text{SnCl}_2$ 或盐酸羟胺完全还原为金属汞后，用气流将汞蒸气带入具有石英窗的气体测量管中进行吸光度测量。

特点：

1. 常温测量。
2. 灵敏度、准确度较高。

## 干扰及其抑制

### 物理干扰

干扰因素：试液的粘度（盐浓度），表面张力，溶剂的蒸气压等。

物理干扰是非选择性干扰，可通过**控制试液与标准溶液的组成尽量一致**的方法或采用标准加入法来抑制。

### 化学干扰与电离干扰

化学干扰的种类：

1. 待测元素与其共存物质作用生成难挥发的化合物，使参与吸收的基态原子减少（降低原子化效率）。
2. 待测离子发生电离反应，生成离子，不产生吸收，总吸收强度减弱（如碱金属及碱土元素）（电离干扰）。

抑制方法：

1. 对于形成难熔化合物，可提高火焰温度。
2. 加入释放剂，使其与干扰元素反应生成更容易挥发的化合物从而待测元素释放出来。如测钙时，加入锶和镧可有效消除磷酸根对钙的干扰。

3. 加入保护剂，使待测元素不与干扰元素生成难挥发的化合物。如加入EDTA生成EDTA-Ca，避免磷酸根与钙作用。
4. 加入消电离剂（电离能较低的物质）。如加入足量的铯盐，抑制K、Na的电离。

## 光谱干扰

光源的干扰：

1. 在分析线附近有单色器不能分离的待测元素的邻近线。可以通过调小狭缝的方法来抑制这种干扰。
2. 空心阴极灯发射光谱的分析线附近内有单色器不能分离的干扰元素的谱线。可以换用纯度较高的单元素灯或者选择其它谱线。
3. 灯的辐射中有连续背景辐射。可以用较小通带或更换灯。

原子化器的干扰：

1. 原子化器的发射。可以让仪器采用调制方式进行工作。
2. 背景吸收。

光谱通带选择：

1. 光谱通带宽：信噪比大，灵敏度低，标准曲线易弯曲。
2. 光谱通带窄：信噪比小，灵敏度高，标准曲线线性范围宽。

## 背景吸收的校正

### 1. 氘灯连续光谱背景校正

先用锐线光源测定分析线的原子吸收和背景吸收的总和。再用氘灯在同一波长测定背景吸收（这时原子吸收可忽略不计）计算两次测定吸光度之差，即为原子吸光度。

### 2. Zeeman效应背景校正

原子化器加磁场（吸收线调制）后，随旋转偏振器的转动，当平行磁场的偏振光通过火焰时，产生总吸收；当垂直磁场的偏振光通过火焰时，只产生背景吸收。

## 原子荧光光谱

---

气态自由原子吸收特征辐射后跃迁到较高能级，然后又跃迁回到基态或较低能级。同时发射出与原激发辐射波长相同或不同的辐射即原子荧光。

原子荧光为**光致发光**。

原子荧光分类：

1. 共振原子荧光：入射波长等于荧光波长。
2. 非共振原子荧光
  1. Stokes荧光：入射波长小于荧光波长。
  2. 反Stokes荧光：入射波长大于荧光波长。
3. 敏化荧光：受光激发的原子与另一个原子碰撞，将激发能传递给这个原子使其激发，碰撞激发的原子以光辐射跃迁回低能态发出荧光。

# 紫外-可见光谱

## 特点

原理：分子价电子的能级跃迁。

能级大小： $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta v_r$

紫外-可见光谱属于电子跃迁光谱。

呈现带状光谱带的原因：电子能级间跃迁的同时总伴随有振动和转动能级间的跃迁，呈现带状光谱带。

## 电子跃迁

电子能级高低： $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$

主要的四种跃迁能量排序： $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \pi \rightarrow \sigma^*$

### $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

能量最大，只能被真空紫外分光光度计检测。

一般作为溶剂使用。

### $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

能量较大。一般是含非键电子（杂原子）的饱和烃衍生物。

### $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

能量较小，为**强吸收带**。

共轭体系中由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 产生的吸收带为**K带**（Konjugierte）。

苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁会有**B带**（Benzienoid）和**E带**（Ethylenic）。

## **$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁**

能量最小，**弱吸收带**。一般**含杂原子的不饱和基团**。

吸收带为**R带**（Radikalartig）。

## **电荷转移跃迁**

辐射下，分子中原来在金属原子轨道上的电荷转移到配位体的轨道（或相反），形成**荷移光谱**。一般摩尔吸收系数较大。

## **配位场跃迁**

原子配位场的**d-d跃迁**、**f-f跃迁**。摩尔吸收系数很小。

# **生色团和助色团**

---

## **生色团**

含有 $\pi$ 键的不饱和基团。

## **助色团**

本身**不产生吸收峰**，但与生色团相连能使生色团吸收峰**红移**，且**吸收强度增强**。

# **影响紫外可见光谱的因素**

---

1. 共轭效应和超共轭效应会使吸收峰红移，强度增加。
2. 空间位阻的影响。
3. 溶剂：

轨道极性： $n > \pi^* > \pi$

在极性溶剂中， $n$ 轨道能量降低比 $\pi^*$ 更显著。因而溶剂极性增大， $n \rightarrow \pi^*$ 吸收峰蓝移， $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰红移。极性溶剂往往会使吸收光谱精细结构消失。

## 偏离Lambert-Beer定律的因素

---

1. 难以获得纯单色光。

解决方法：1.选择好的单色器；2.入射波长选在待测物质最大吸收波长且吸收曲线平坦处。

2. 吸光质点或试液各组分存在相互作用。（Lambert-Beer定律只能用于稀溶液）。
3. 存在荧光和光化学现象。
4. 胶体、乳状液或悬浮液对光的散射损失。

## 紫外分光光度计

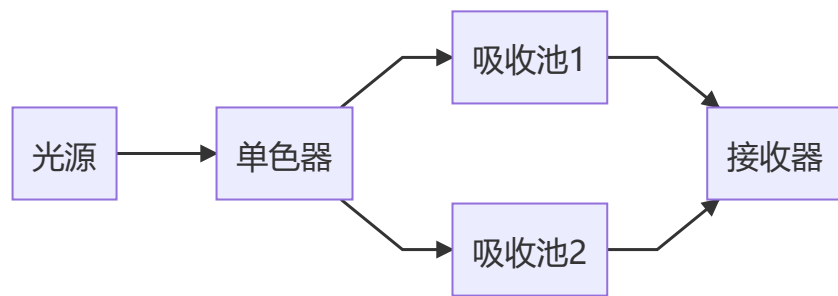
---

### 单光束



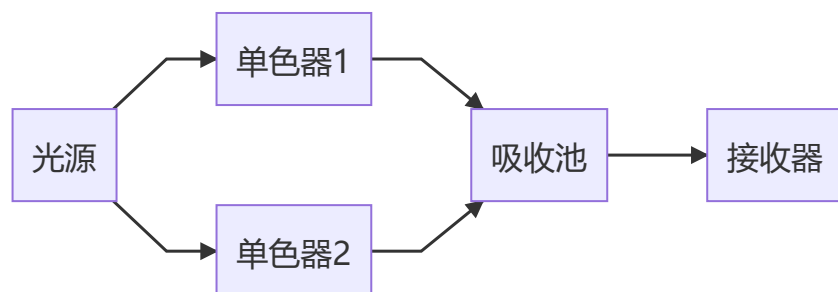
### 双光束





自动记录，快速全波段扫描。可消除光源不稳定、检测器灵敏度变化等因素的影响，特别适合于结构分析。

## 双波长



无需参比池。

# 分子发光分析

## 基本原理

**单重态 (S)**：分子全部电子自旋配对

**三重态 (T)**：分子存在两个自旋不配对的电子

非辐射跃迁：

1. 振动弛豫：激发态电子通过非辐射（热）跃迁衰变到同一电子能级最低振动能级。

2. 内转化：若较高电子能级的低振动能级与较低电子能级的高振动能级相重叠时，则电子可在重叠的能层之间通过振动耦合产生无辐射跃迁。
3. 外转化：受激分子与溶剂或其它溶质分子相互作用发生能量转换而使荧光或磷光强度减弱甚至消失的过程。
4. 系间窜越：电子在不同多重态的两个电子能级之间的非辐射跃迁。（单重态到多重态是跃迁禁阻的，即系间窜越是禁阻的，速率较小）

**荧光**：第一激发**单重态**的最低振动能级跃迁至基态，发射波长比吸收波长长。

**磷光**：第一激发**三重态**的最低振动能级跃迁至基态，寿命较长。

## 荧光（磷光）光谱

---

**激发光谱**：固定发射波长，扫描激发波长。

**发射光谱**：固定激发波长，扫描发射波长。发射光谱的形状与激发波长无关，因为无论用什么波长光激发，电子都从第一电子激发态最低振动能层返回基态各个振动能层。

激发光谱与紫外吸收光谱区别：荧光激发光谱记录荧光信号，而紫外吸收光谱记录物质对光的吸收情况。

激发光谱和发射光谱呈镜像对称关系。

## 荧光（磷光）强度

---

稀溶液， $\kappa bc < 0.05$ （磷光 $\kappa bc < 0.01$ ）时，荧光强度

$$I_f = 2.303I_0\varphi_f\kappa bc = Kc$$

磷光强度

$$I_p = 2.303I_0\varphi_{ST}\varphi_p\kappa bc = Kc$$

## 影响荧光的因素

---

强荧光化合物特征：

1. 具有大的共轭  $\pi$  键结构。
2. 具有刚性的平面结构：转动和振动自由度减小，增加发光效率。
3. 最低单电子激发特为  $\pi^* \rightarrow \pi$  型。
4. 取代基为给电子取代基。

**重原子效应**：重原子取代基或者重原子的溶剂会使得磷光分子**电子能级交错**，增强自旋-轨道耦合作用，增加系间窜越的概率，使**磷光增强、荧光减弱**。

溶剂影响：溶剂极性增大， $n \rightarrow \pi^*$ **吸收峰蓝移**， $\pi \rightarrow \pi^*$ **吸收峰红移**。

## 荧光猝灭

### 动态猝灭（碰撞猝灭）

激发态分子与猝灭剂分子碰撞，以能量转移或电荷转移丧失激发能返回基态。

与分子直径、粘度、温度等有关，温度升高，猝灭程度增大。

### 静态猝灭

猝灭剂和荧光基态分子形成稳定的无荧光的复合物。

静态猝灭过程中由于猝灭剂只对基态分子作用，**不改变荧光体的荧光寿命**。

### 氧的猝灭

氧分子是荧光、磷光的猝灭剂。

## 荧光分光光度计



荧光分光光度计与紫外-可见分光光度计差异：

	荧光分光光度计	紫外-可见分光光度计
光路	激发光与发射光相互垂直	入射光与透射光在同一直线上
单色器数目	2	1
光源	氙灯	氙灯和钨灯
样品池	四面透光	两面透光

## 磷光分光光度计



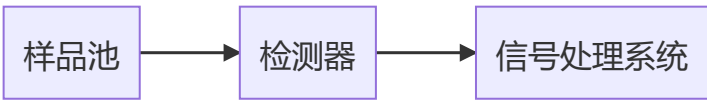
此处仍然激发光与发射光相互垂直。

在荧光仪样品池上增加磷光配件：杜瓦瓶和斩光片。

斩光片：根据受激产生的荧光和磷光寿命不同以获取磷光辐射。

## 化学发光分析

不需要激发光源，仪器结构为



反应引入系统：

- 1. 分立取样式仪器
- 2. 流动注射式仪器

