

光学分析法导论



主要内容

1

电磁辐射及其与物质的相互作用

2

光学分析法分类

3

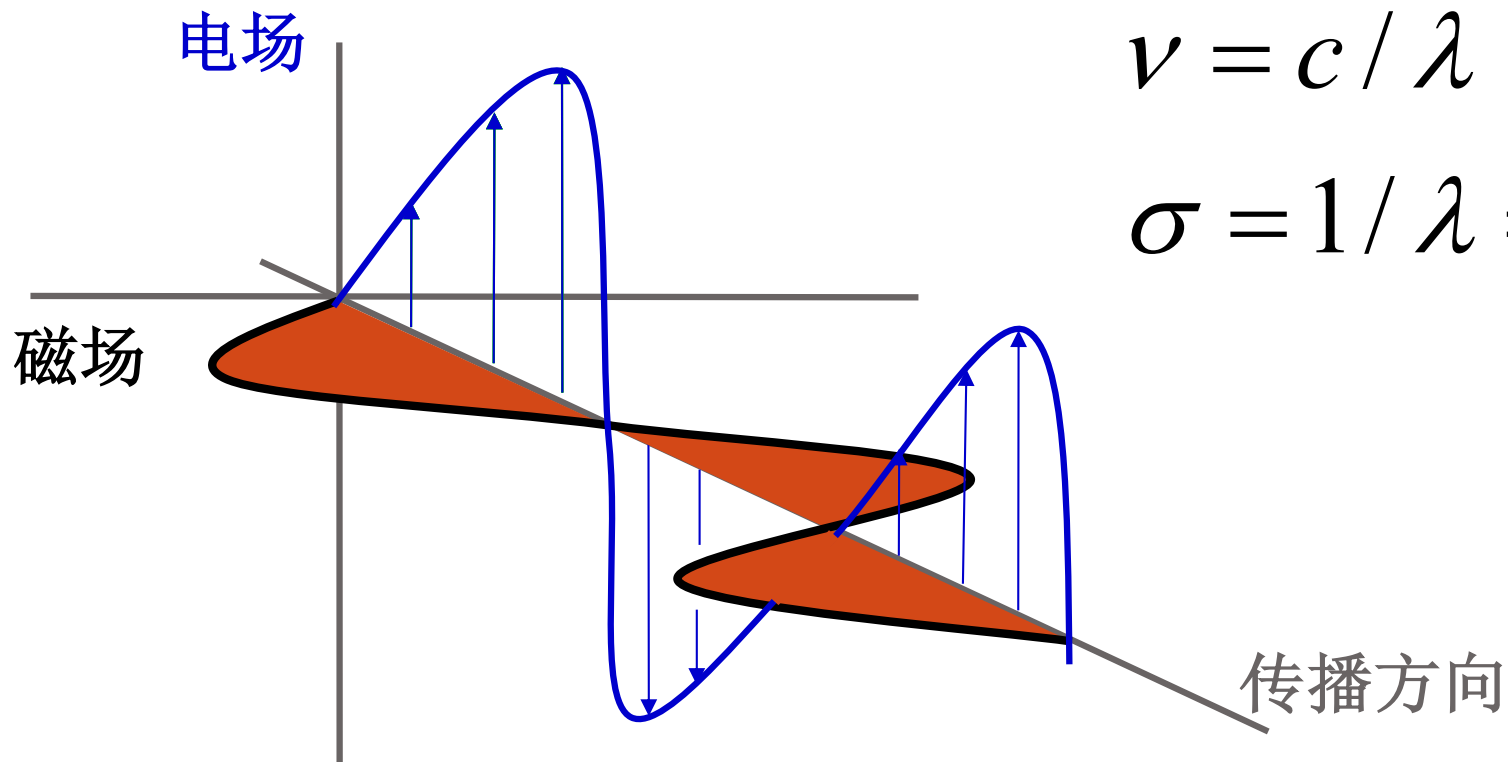
光谱分析仪器基本构造

光学分析法 (OPTICAL ANALYSIS)

- 基于物质发射的电磁辐射（光）或物质与辐射相互作用产生的辐射信号来测定物质的性质、含量和结构的仪器分析方法。
- 电磁辐射是一种以电磁波的形式在空间高速传播的粒子流，具有波动性和微粒性。

光学分析法 (OPTICAL ANALYSIS)

- 电磁辐射的波动性: 电磁辐射为正弦波，电磁波不需传播介质，可在真空中传输。



$$\nu = c / \lambda$$

$$\sigma = 1 / \lambda = \nu / c$$

光学分析法 (OPTICAL ANALYSIS)

- 电磁辐射的**微粒性**: 电磁辐射是由一颗颗不连续的光子构成的粒子流。当物质吸收或发射一定波长的电磁波时, 是以吸收或发射一颗颗量子化的光子形式进行的。
- 每个光子的能量为:

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

ν 频率
 λ 波长

电磁辐射与物质相互作用

电磁辐射照射物质时，
其传播方向、速度等物
理性质发生改变。

非光谱法

折射法、干涉法
旋光法、圆二色光谱法
散射浊度法
X射线衍射法

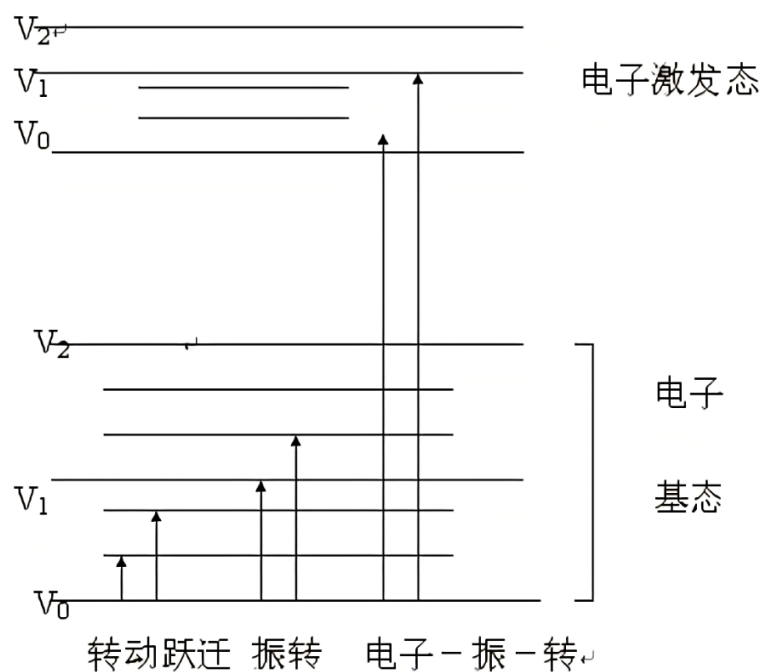
电磁辐射照射物质时，发
生能量转移，使物质内部
有相应的能级跃迁。

光谱法

吸收(absorption)光谱法
发射(emission)光谱法
散射(scattering)光谱法
(非弹性)

知识回顾

- 分子光谱基于分子电子能级、振动能级和转动能级的跃迁。



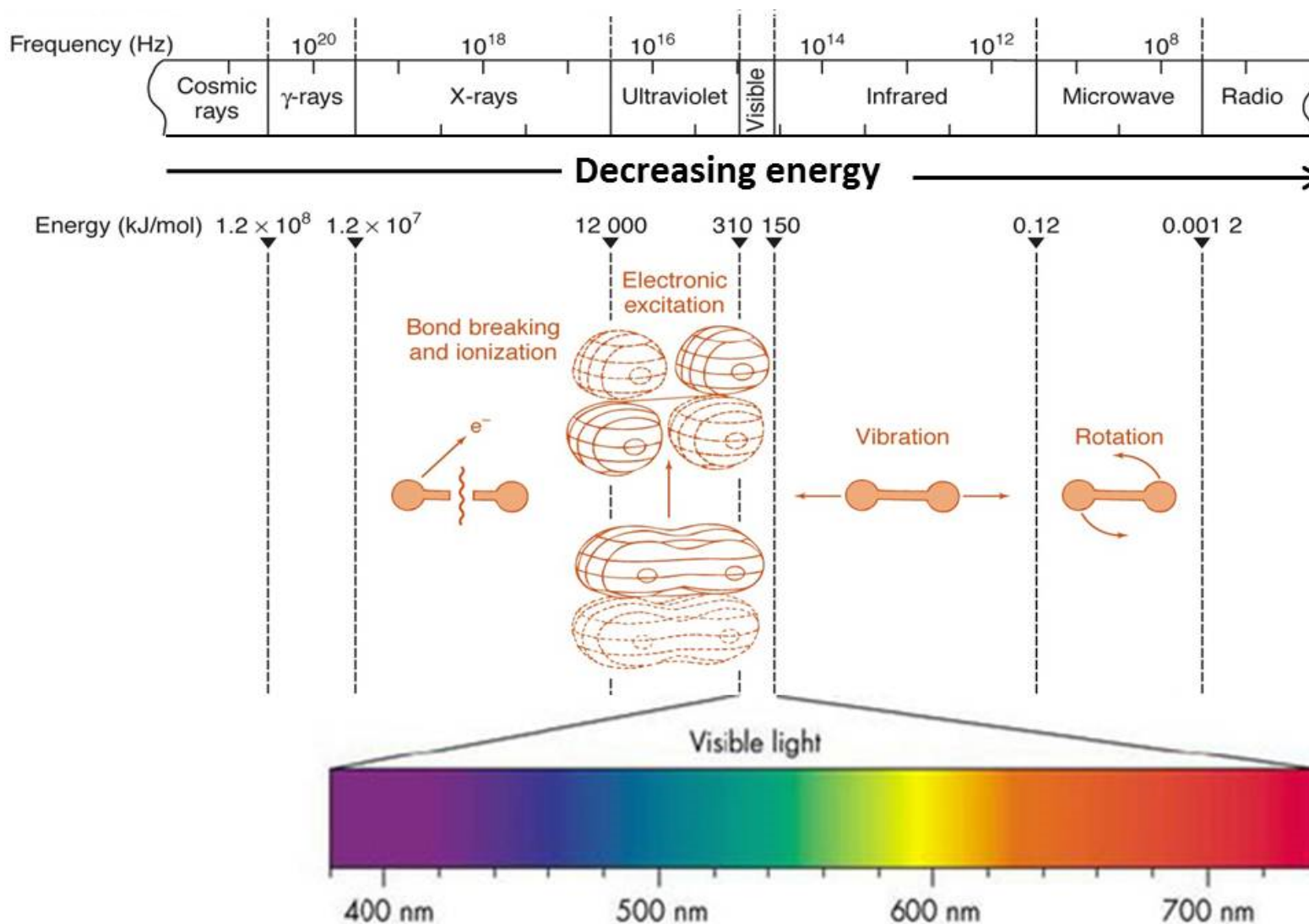
$$E_M = E_e + E_v + E_r$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda$$

跃迁类别	$\Delta E(\text{eV})$	波长(μm)	光谱
ΔE_e	1-20	1.25-0.06	紫外可见
ΔE_v	0.05-1	25-1.25	中红外
ΔE_r	0.005-0.05	250-25	远红外

知识回顾

- 分子光谱基于分子电子能级、振动能级和转动能级的跃迁。

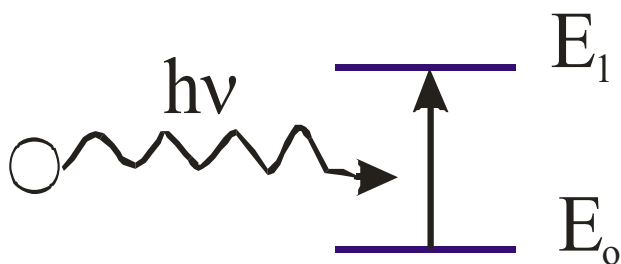


电磁波谱分区表

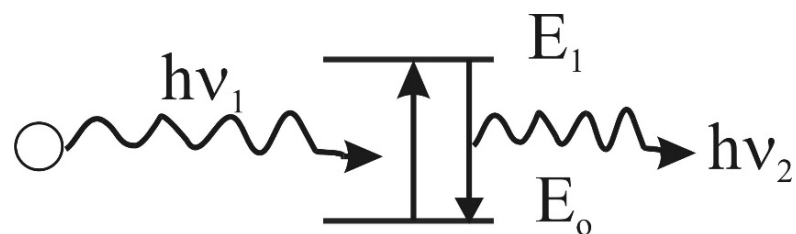
辐射区段	波长范围	辐射区段	波长范围
γ射线	$10^{-4}\sim 10^{-2}$ nm	近红外辐射	$0.76\sim 2.5$ μm
X射线	$10^{-2}\sim 10$ nm	中红外辐射	$2.5\sim 50$ μm
远紫外辐射	$10\sim 200$ nm	远红外辐射	$50\sim 300$ μm
紫外辐射	$200\sim 400$ nm	微波	0.3 mm~ 1 m
可见光	$400\sim 760$ nm	无线电波	$1\sim 1000$ m

知识回顾

- 按照能量转化方式可分为吸收光谱和发射光谱。

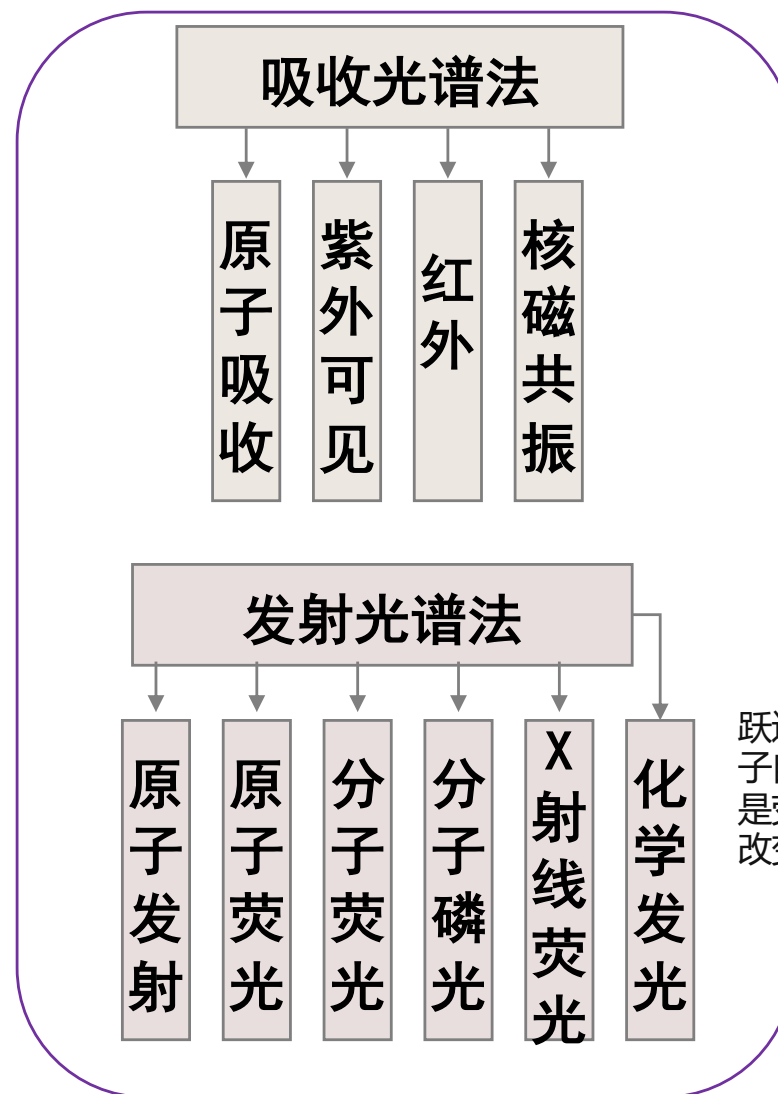
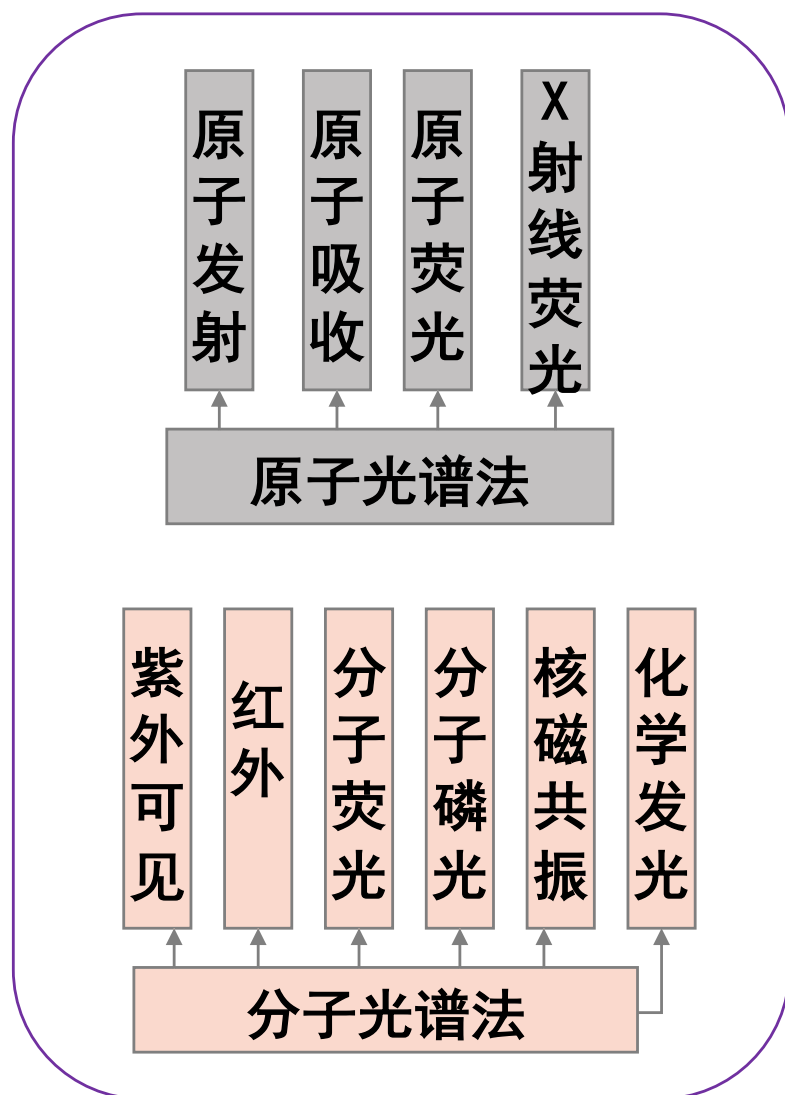


Absorbance (UV、 IR)



Emission (FL , Raman)

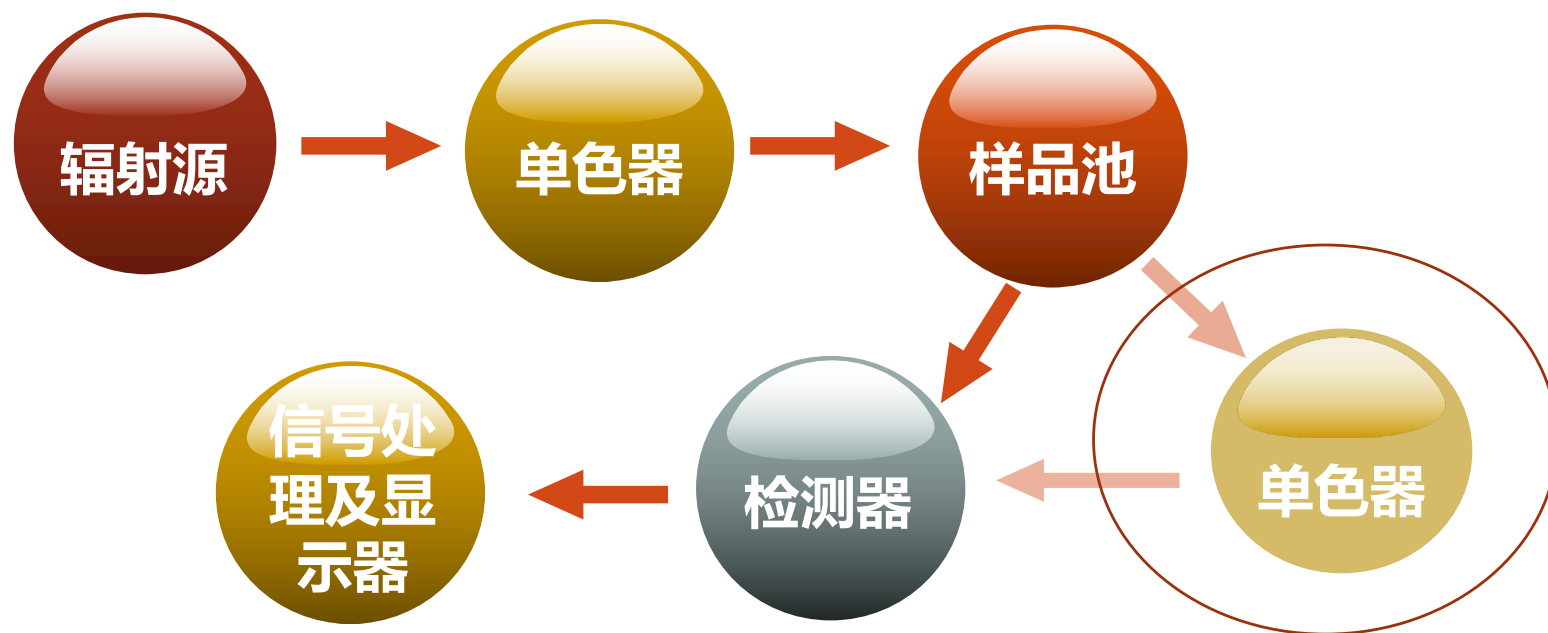
光谱分析法分类



跃迁前后不发生电子自旋状态改变的是荧光，发生自旋改变的是磷光

分光光度计基本组成 SPECTROPHOTOMETER

- 分光光度计是将成分复杂的光，分解为光谱线的科学仪器。测量范围一般包括波长范围为380~780 nm的可见光区和200 ~ 380 nm的紫外光区。



分光光度计基本组成

辐射源

- 不同的光源都有其特有的发射光谱，因此可采用不同的发光体作为仪器的光源。

连续光源	紫外光源	H ₂ 灯	160-375nm
		D ₂ 灯	
	可见光源	W 灯	320-2500nm
		氘灯	250-700nm
	红外光源	Nernst 灯	6000-5000cm ⁻¹ 之间 有最大强度
		硅碳棒	

- 钨灯的发射光谱**：钨灯光源所发出的380 ~ 780nm波长的光谱光通过三棱镜折射后，可得到由红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫组成的连续色谱。

分光光度计基本组成

辐射源

线光源	金属蒸汽灯	Hg 灯	254-734nm
		Na 灯	589.0nm, 589.6nm
	空心阴极灯	空心阴极灯	也称元素灯
		高强度空心阴极灯	
	激光*	红宝石激光器	693.4nm
		He-Ne 激光器	632.8nm
		Ar 离子激光器	515.4nm, 488.0nm
	发射光谱光源	直流电弧	电能
		交流电弧	
		火花	
		ICP	

分光光度计基本组成

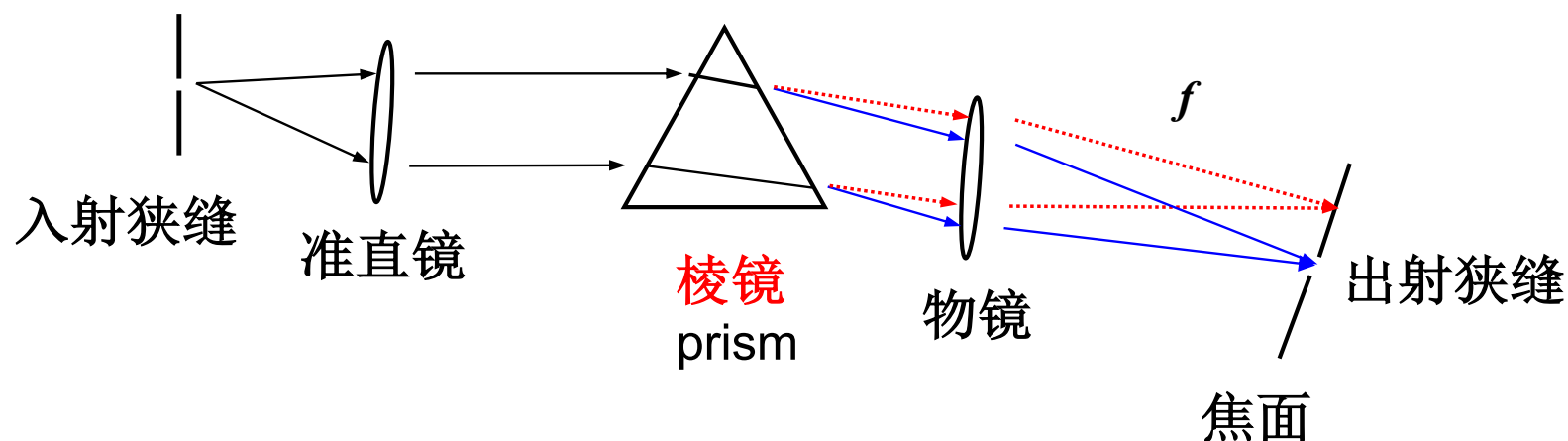
单色器

- 将连续波长的“复合光”分开为一系列“单一”波长的“单色光”的器件。
- 理想的100%的单色光是不可能达到的，实际上只能获得的是具有一定“纯度”的单色光，即该“单色光具有一定的宽度（有效带宽）”。有效带宽越小，分析的灵敏度越高、选择性越好、分析物浓度与光学响应信号的线性相关性也越好。

分光光度计基本组成

单色器的构成

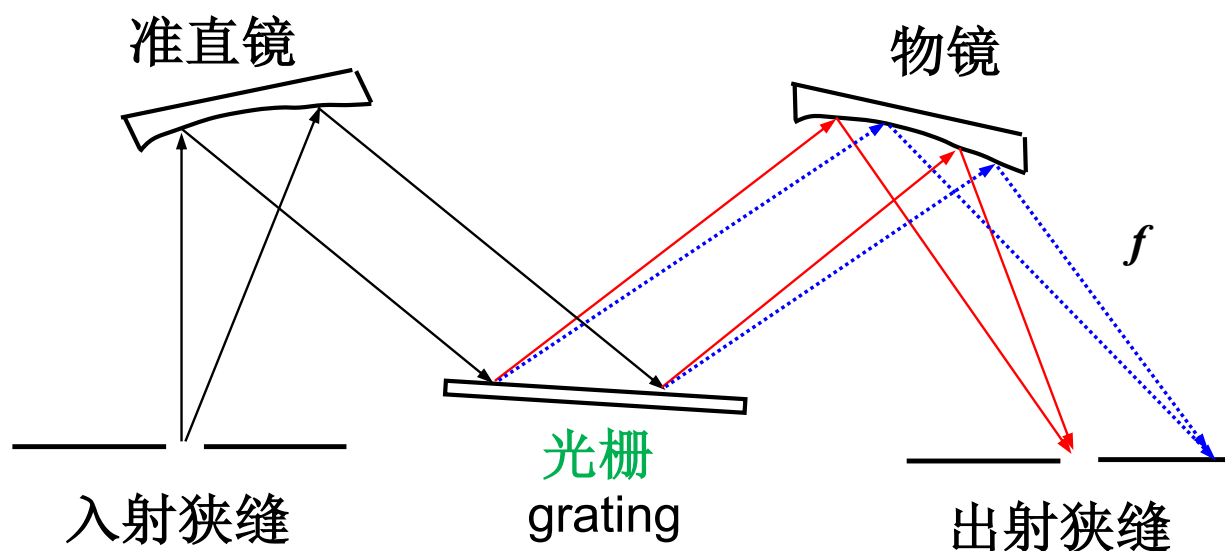
- 狭缝、准直镜、棱镜或光栅、物镜
- 其中最主要的分光元件为棱镜或光栅



分光光度计基本组成

单色器的构成

- 狭缝、准直镜、棱镜或光栅、会聚透
- 其中最主要的分光元件为棱镜和光栅

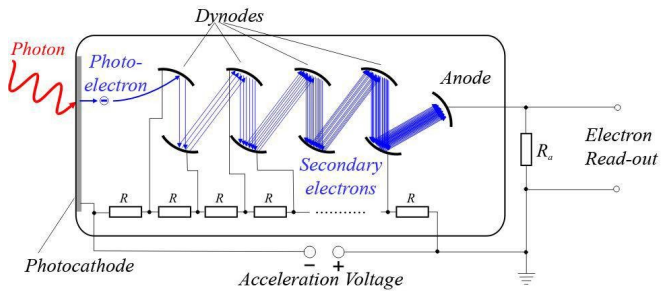


分光光度计基本组成

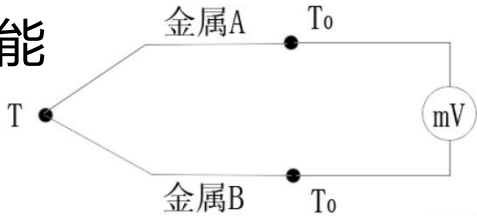
检测器 DETECTOR

波段	γ 射线	X射线	紫外-可见	红外	微波	射频
检测器	闪烁计数管 半导体计数管		光电倍增管	热电偶	晶体二极管	晶体三极管

光电倍增管
光转换为电

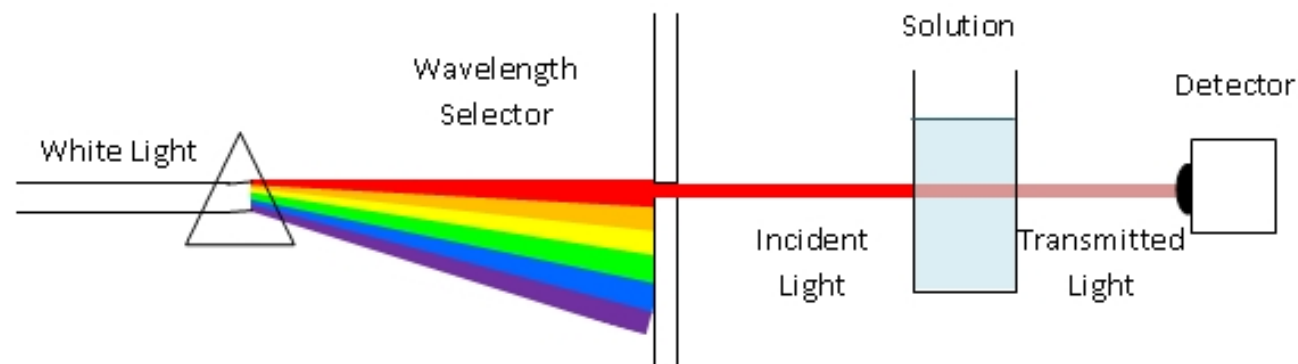


热电偶
热转换为电势能

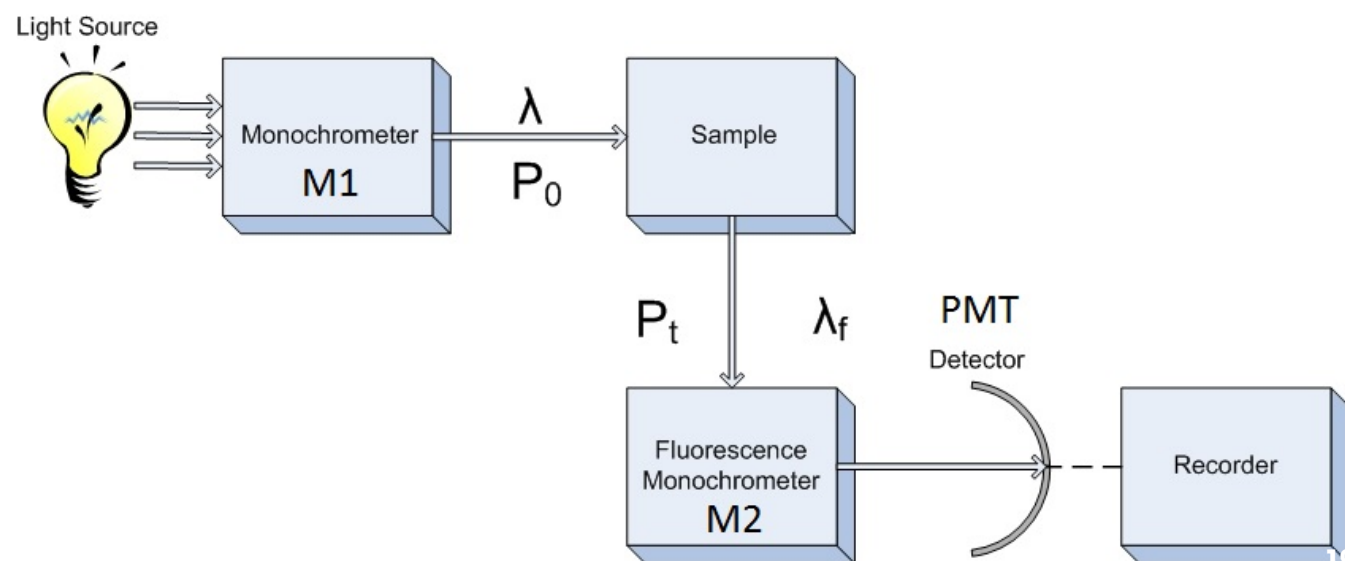


相应的仪器基本构造

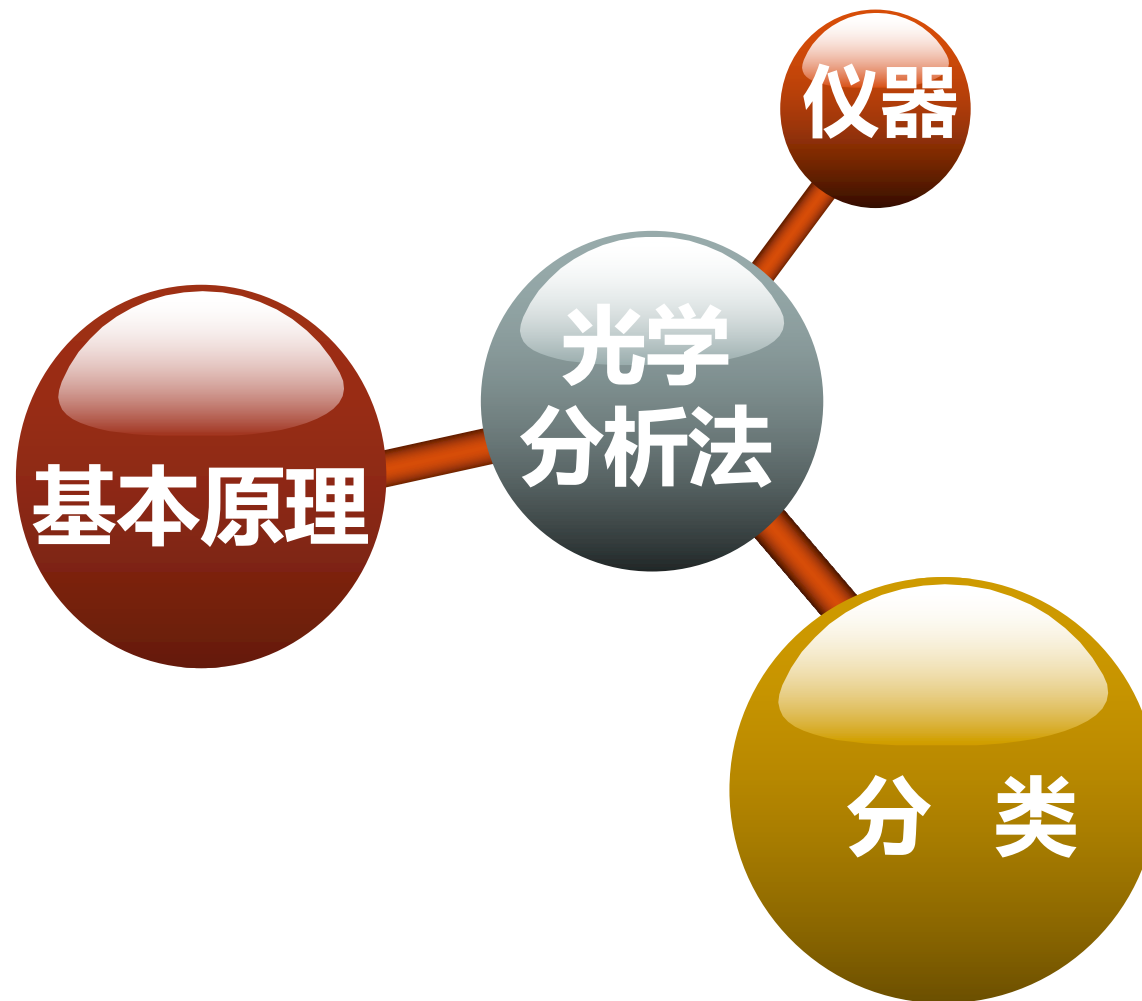
吸收光谱仪
(UV、IR)



发射光谱仪
(FL, Raman)



小 结



Thank You !