

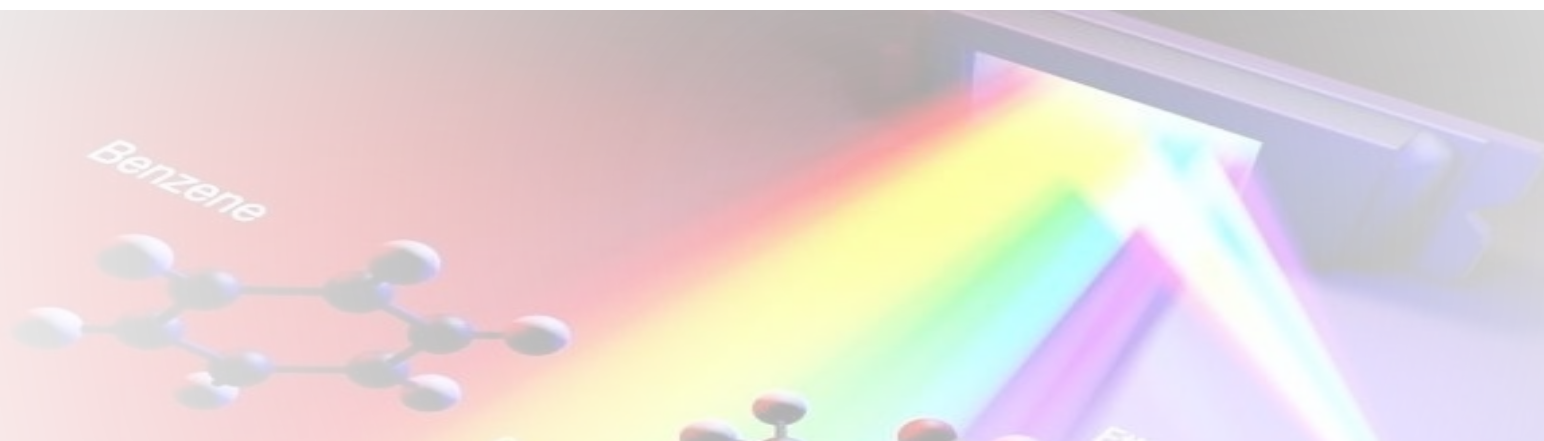
## 第二章 光谱分析导论

李哲 博士、副教授

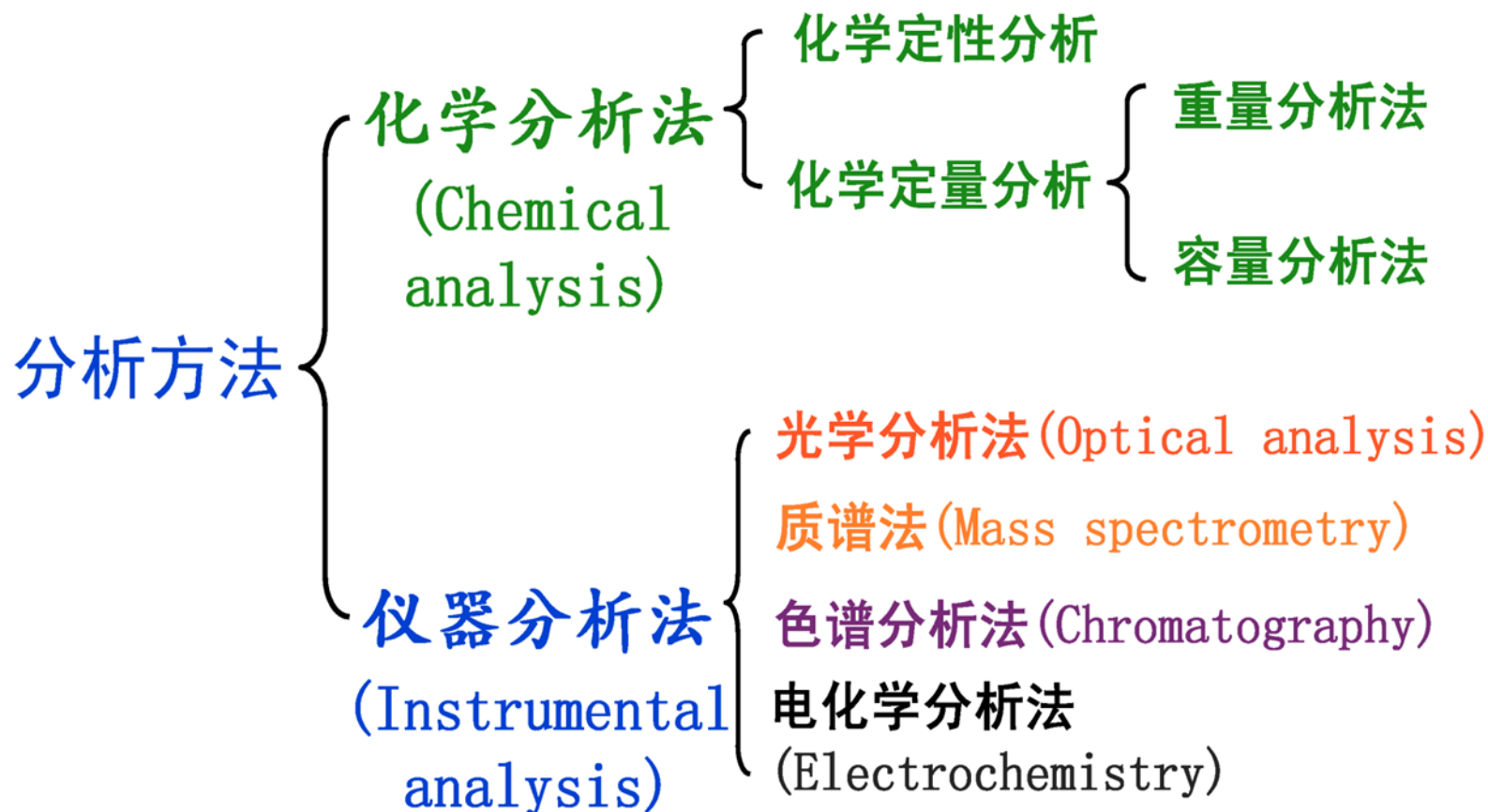
药学院332

[lizhe5@mail.sysu.edu.cn](mailto:lizhe5@mail.sysu.edu.cn)

---



# 分析方法



# 第一节 光的本质

## ※ 电磁辐射的性质

### 1. 波动性

用波长 $\lambda(\text{nm})$ 、波数 $\sigma(\text{cm}^{-1})$ 和频率 $\nu(\text{Hz})$ 表示

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad c = 2.997925 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

真空中光的速度

### 2. 微粒性

用每个光子具有的能量 $E$ 作为表征

$$E = h \times \nu = h \times \frac{c}{\lambda} = h \times c \times \sigma \quad h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

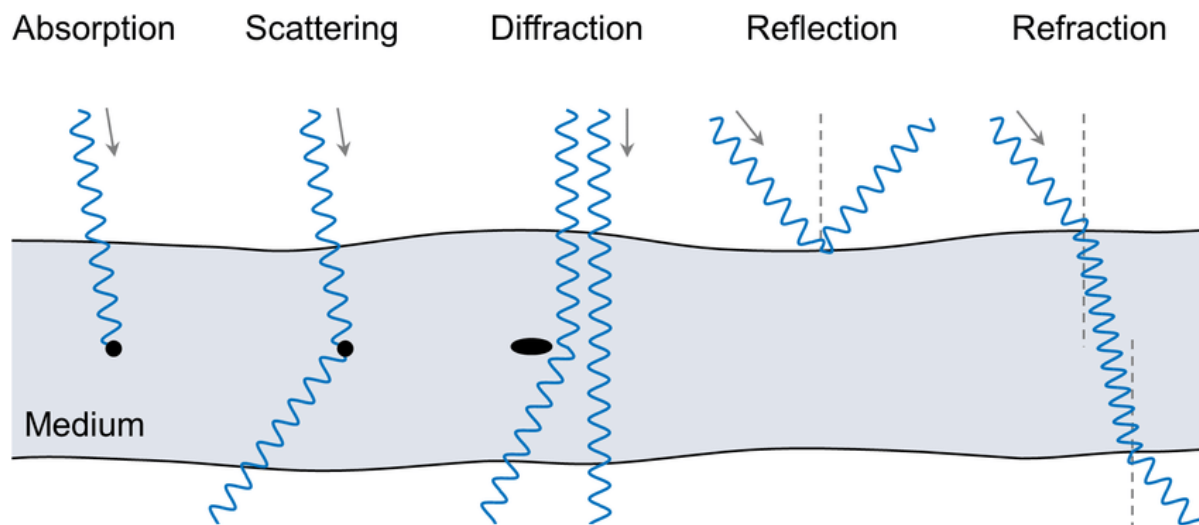
普朗克常数

---

电磁辐射具有波动性和微粒性：光的**波粒二象性**。

## 第二节 光与物质的相互作用

- 1.光子被物质**吸收**;
- 2.光子被吸收后再**发射**;
- 3.光子与物质发生弹性或非弹性**碰撞**。



# 光与物质的相互作用

---

**吸收**：光子的能量**等于**两个能级之间的差值

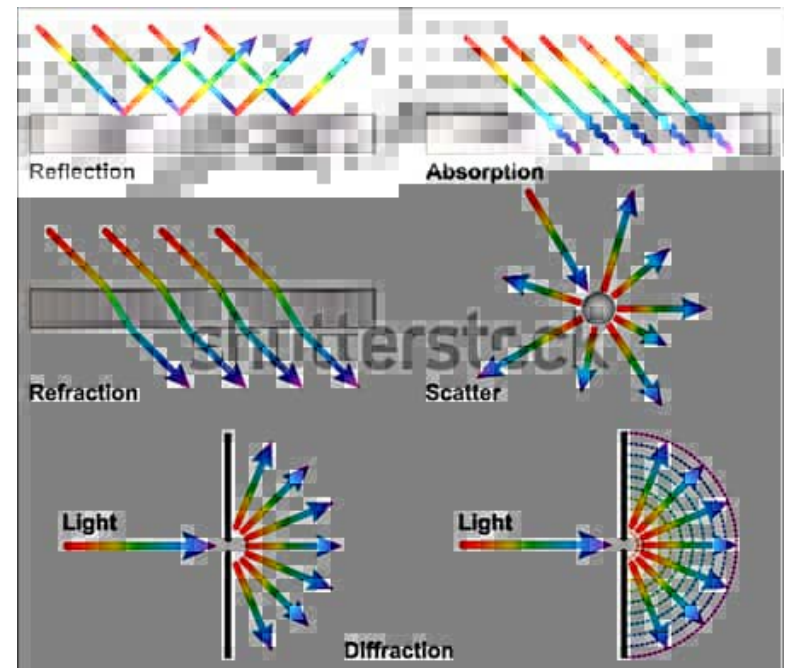
**反射**：界面上**改变方向**返回

**发射**：高能态回到低能态而**发射光子**

**折射**：**改变角度**

**衍射**：绕过障碍物，**向外辐射**

**干涉**：光波**叠加**



# 光与物质的相互作用

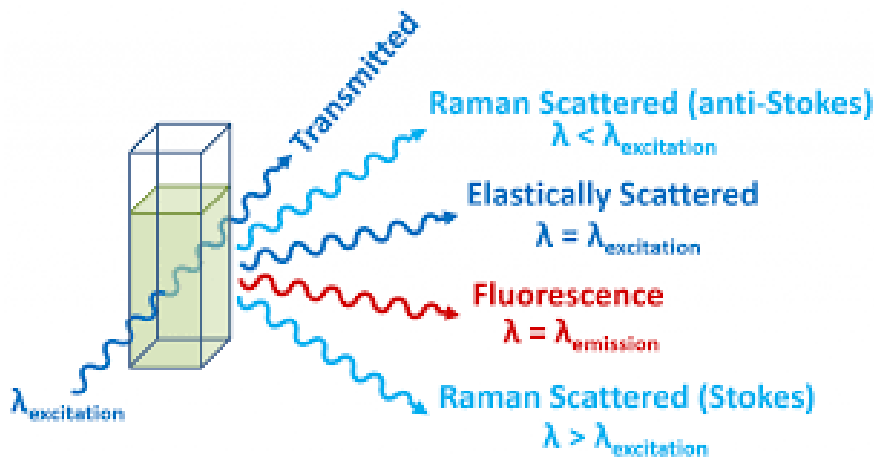
---

**散射**：光子四周**散开**

丁铎尔散射：弹性碰撞

瑞利散射：弹性碰撞

拉曼散射：非弹性碰撞



# 光学分析法

光分析法



基于物质与  
辐射能作用

光谱分析法



测量由物质内部发生能级之间的跃迁而产生的发射、  
吸收或散射辐射的波长和强度

吸收光谱法  
发射光谱法  
散射光谱法

非光谱分析法



测量辐射的  
某些性质变化

折射法  
旋光法  
浊度法  
X射线衍射法

# 分子内部运动



决定了光与物质的相互作用

电子运动

分子振动

分子转动

电子**绕原子核**的  
相对运动

原子或原子团再其  
**平衡位置**上做**相对**  
**振动**

分子本身**绕其**  
**重心**的**转动**

电子能级

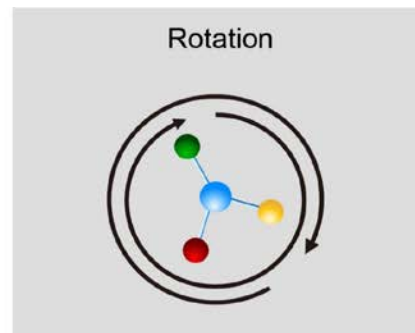
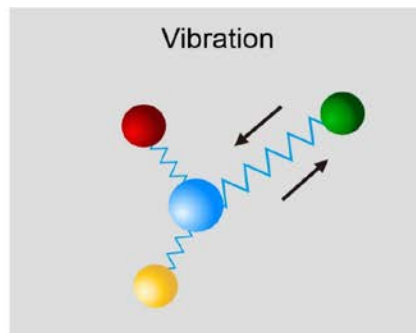
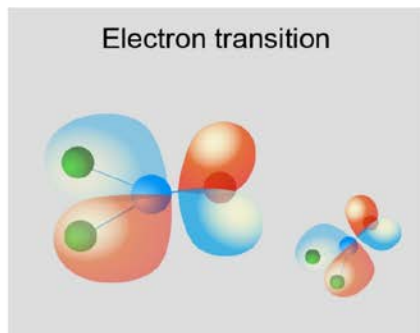
振动能级

转动能级

$E_e$

$E_v$

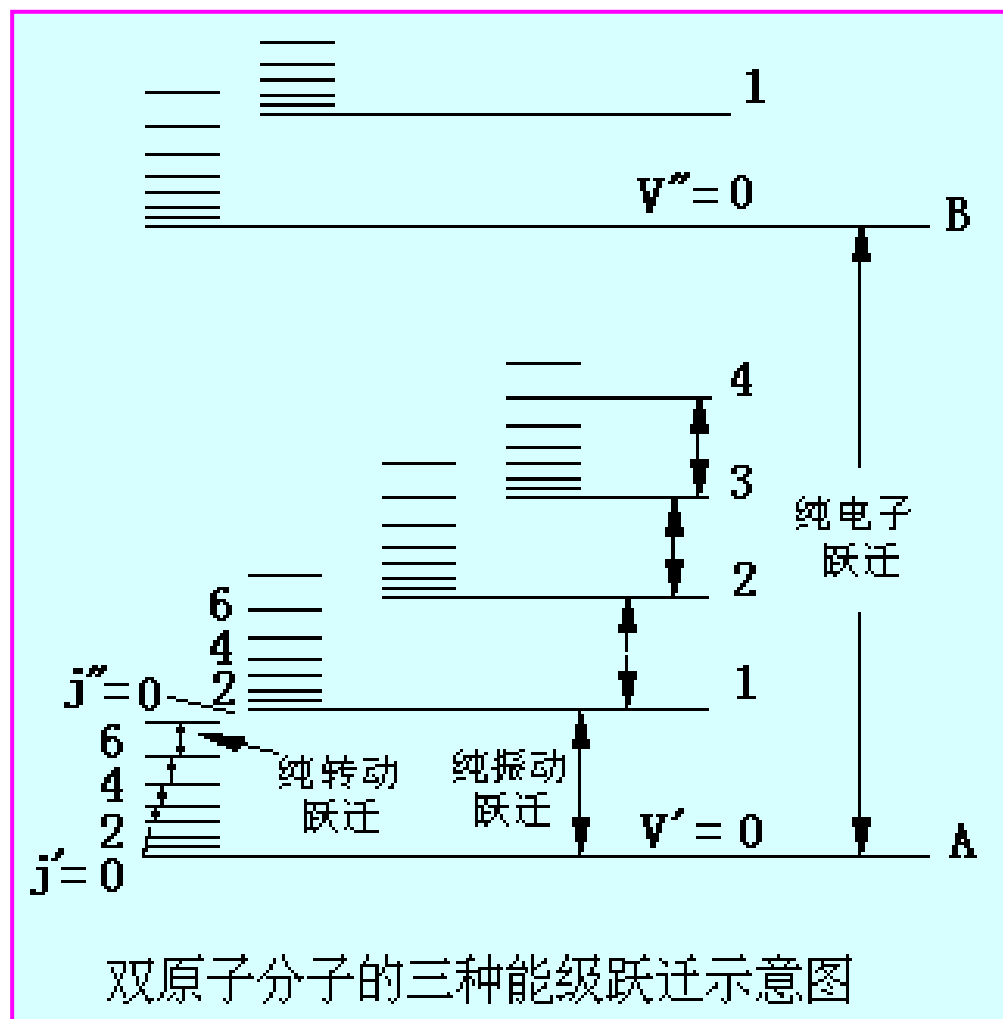
$E_r$



$$E = E_e + E_v + E_r$$



# 能级跃迁



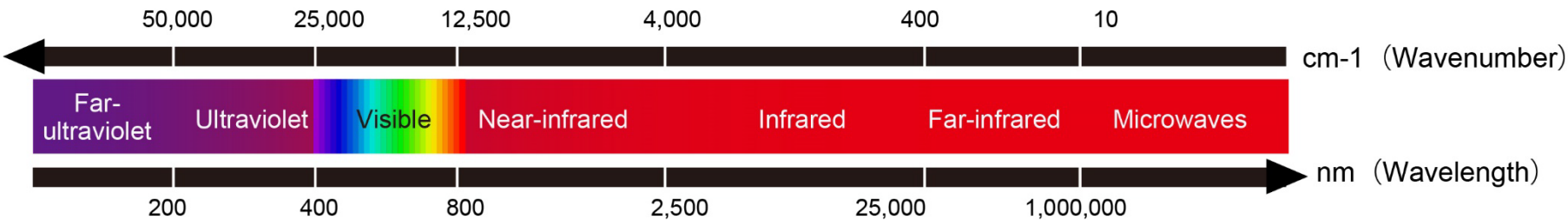
$$\Delta E = E_2(\text{激发态}) - E_1(\text{基态})$$

光子的能量等于两个能级之间的差值时，  
光子被吸收，发生能级跃迁。

$$\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$$

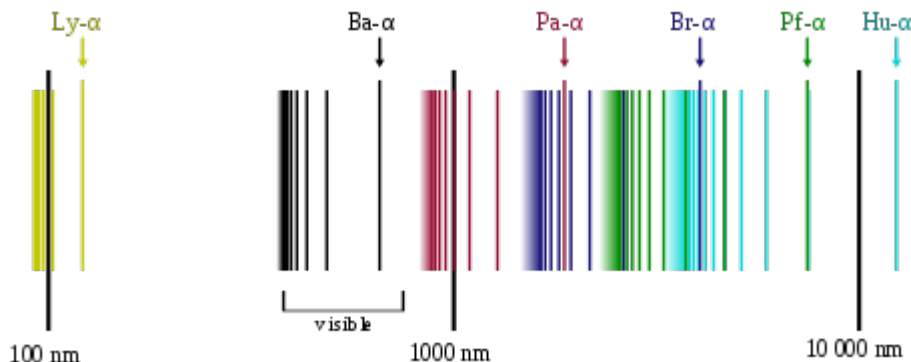
# 光谱与能级跃迁

电子能级跃迁	振动和转动 能级跃迁	转动能级跃迁	原子核自旋 能级跃迁
$\Delta E_e$ 1 ~ 20eV	$\Delta E_v$ 0.05 ~ 1 eV	$\Delta E_r$ 0.005 ~ 0.050eV	
紫外可见光区 1.25-0.06 $\mu\text{m}$	红外线 25-1.25 $\mu\text{m}$	远红外光 250-25 $\mu\text{m}$	无线电波 1-100 m
紫外-可见吸收 光谱	红外吸收光谱	远红外光谱 (转动光谱)	核磁共振



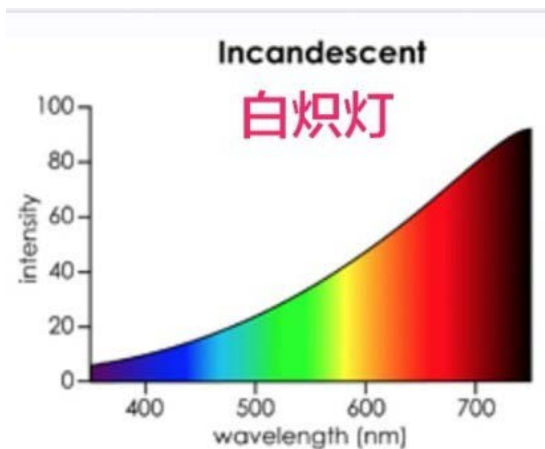
# 带状光谱和线状光谱

## 线状光谱



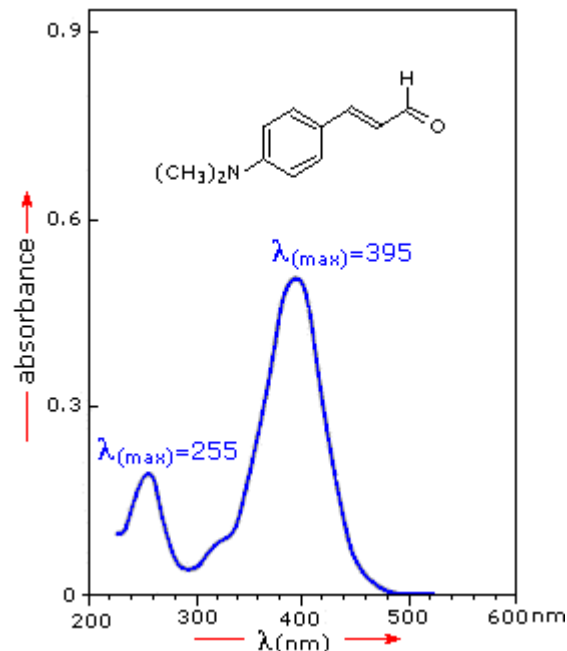
气态**原子**（或**离子**）核外电子发生能级跃迁

## 连续光谱



由**炽热**的固体或液体所发射

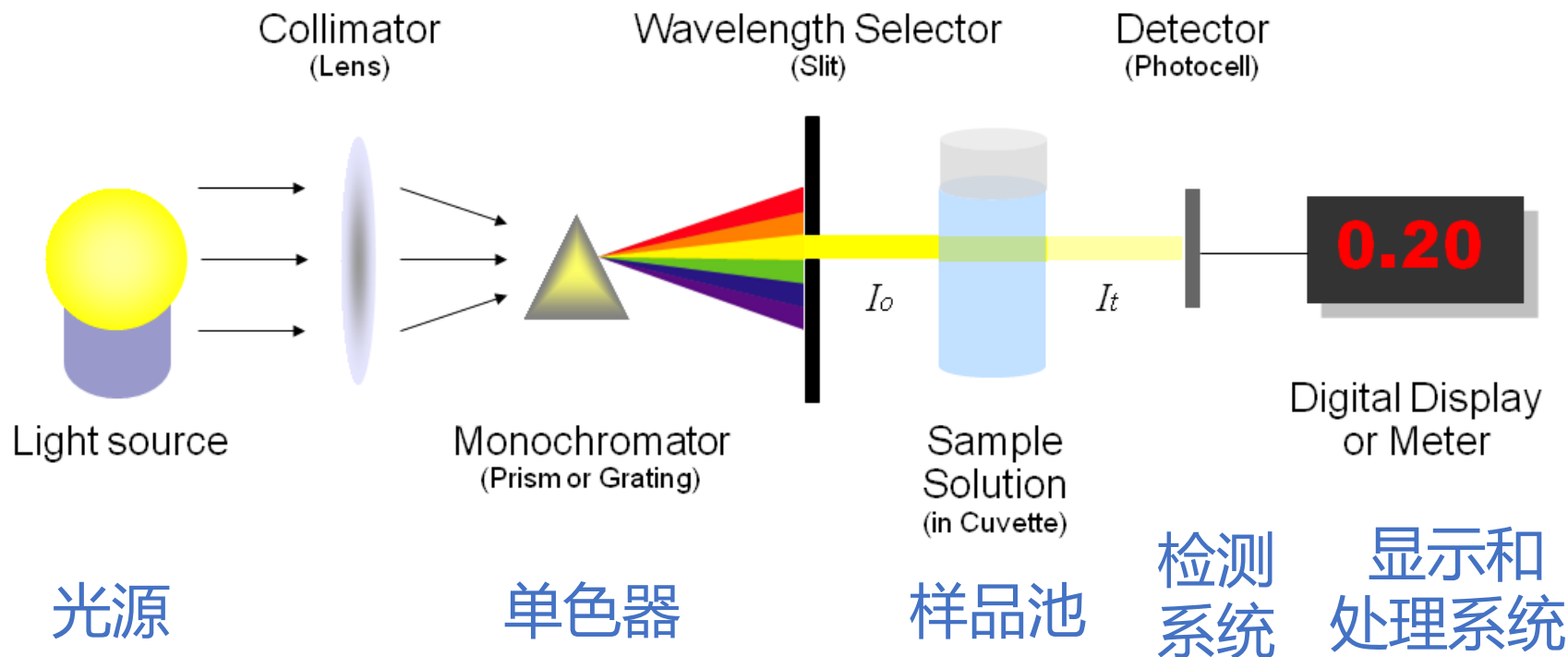
## 带状光谱



**分子**外层电子发生能级跃迁

分子吸收和发射光谱中，电子光谱中总包含有振动能级和转动能级间跃迁产生的若干谱线而呈现宽**谱带**。

## 第四节 光谱分析仪器



紫外-可见分光光度计



红外光谱仪

# 1. 光源

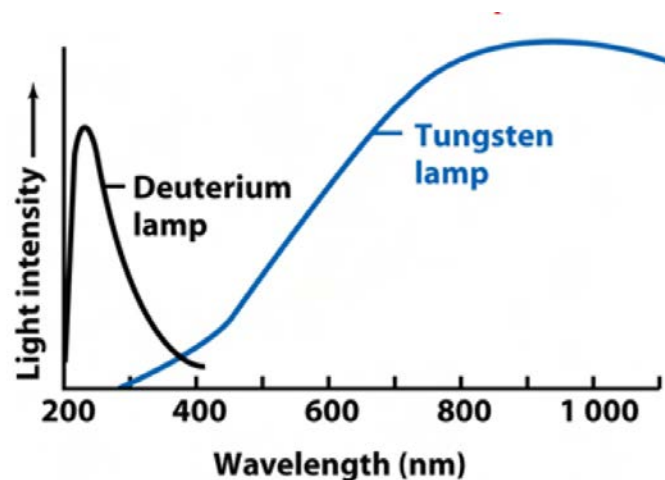
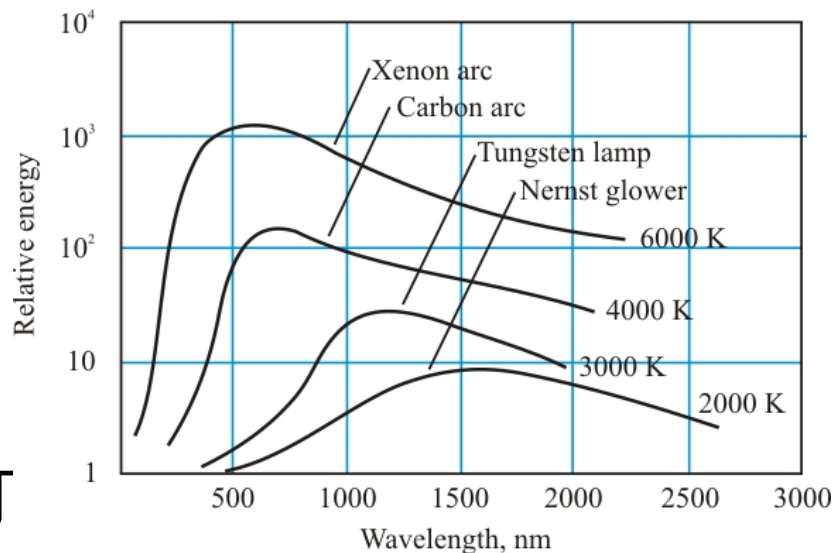
**紫外**分光光度计：氢灯、氘灯

**可见**分光光度计：钨灯、卤钨灯

**红外**分光光度计：硅碳棒、能斯特灯

**原子**吸收分光光度计：空心阴极灯

**光源要求：**输出功率大、稳定性好、发光面积小。



## 2. 单色系统

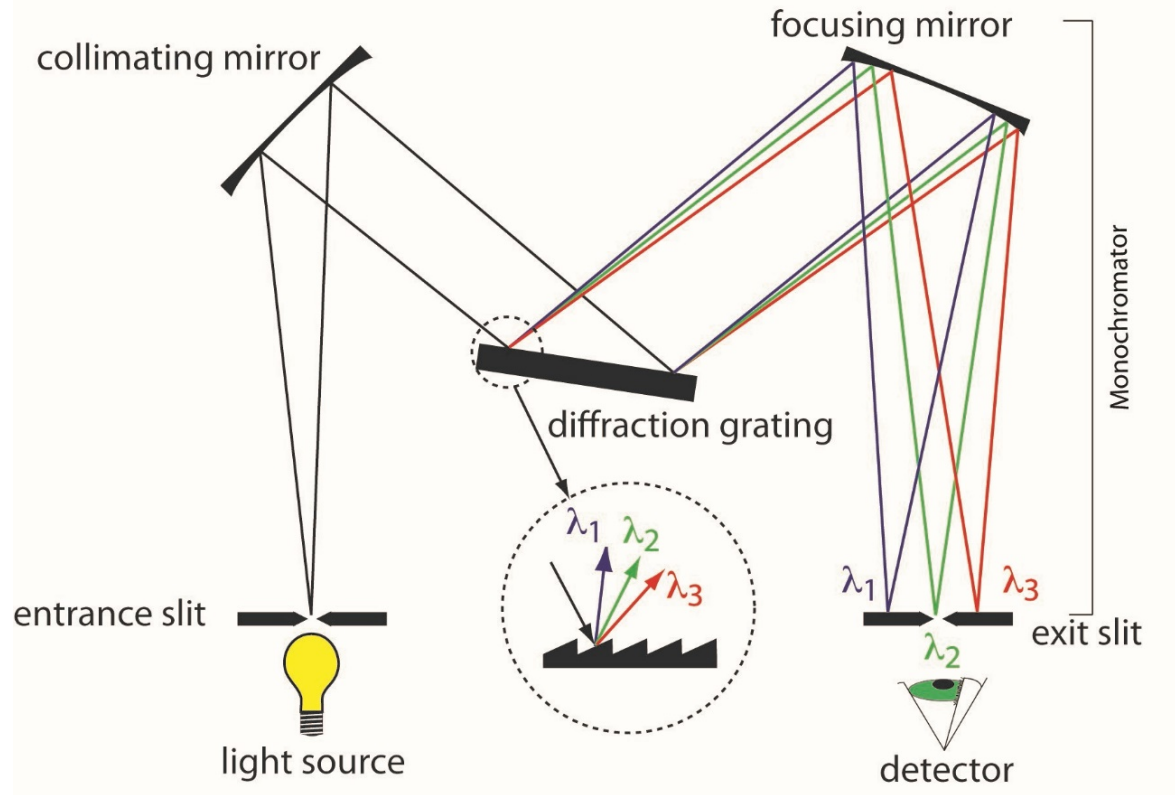
入射狭缝

准光器

色散原件

聚焦元件

出射狭缝



## 2. 色散元件

### 棱镜

玻璃

350-3200 nm

可见、近红外

- 色散率随波长变化
- 光谱非均匀排列
- 光传递效率低

石英

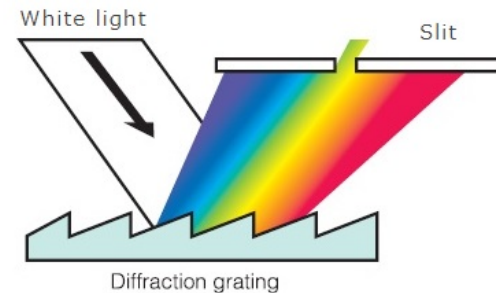
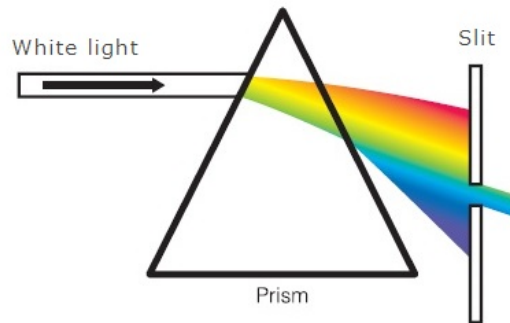
185-4000 nm

紫外、可见、近红外

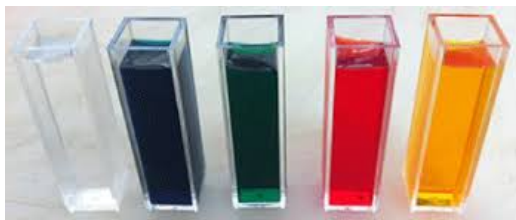
### 光栅

紫外、可见、红外

- 波长范围宽、分辨率高、成本低
- 各级光谱重叠而干扰



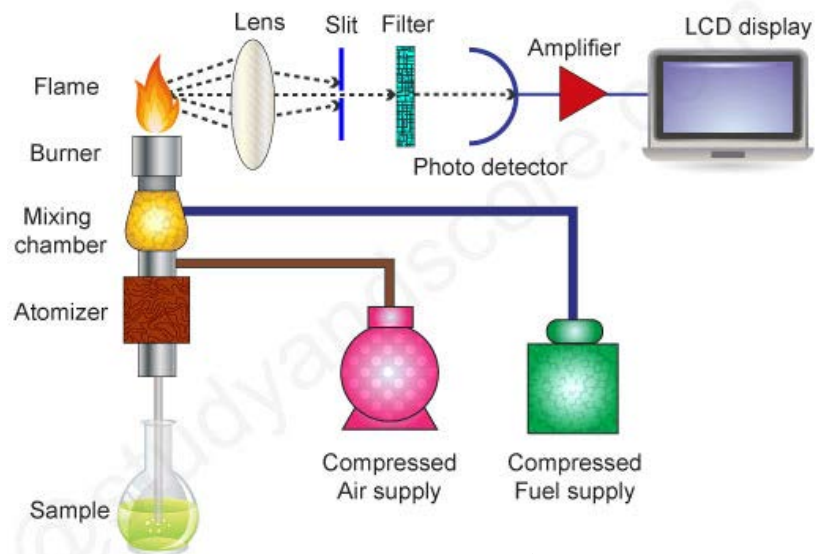
### 3. 样品室



紫外-可见分光光度计



红外分光光度计



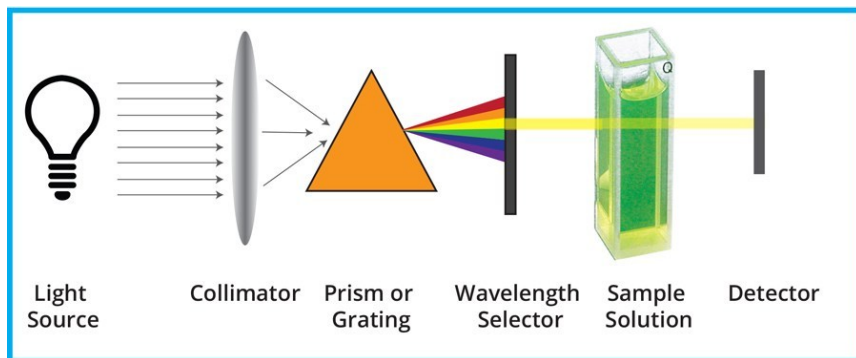
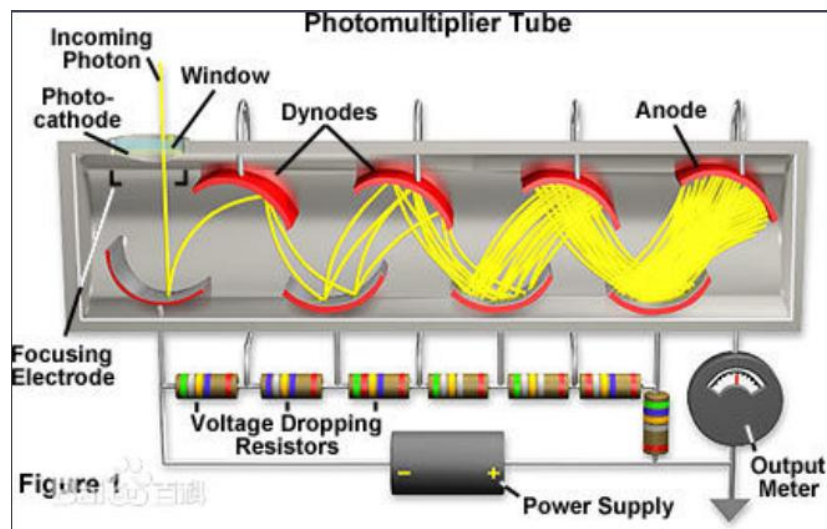
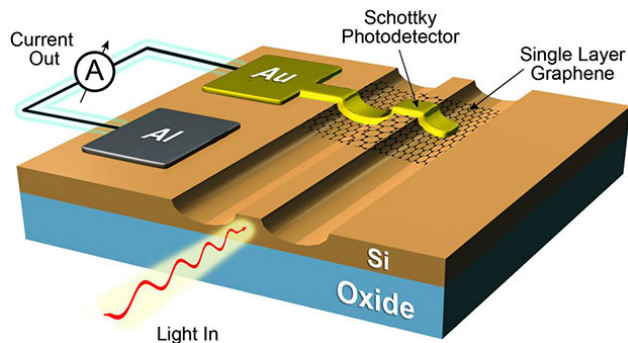
原子光谱



## 4. 检测系统

### (1) 光检测器 (紫外可见吸收)

硒光电池、光电二极管、光电倍增管、半导体检测器。

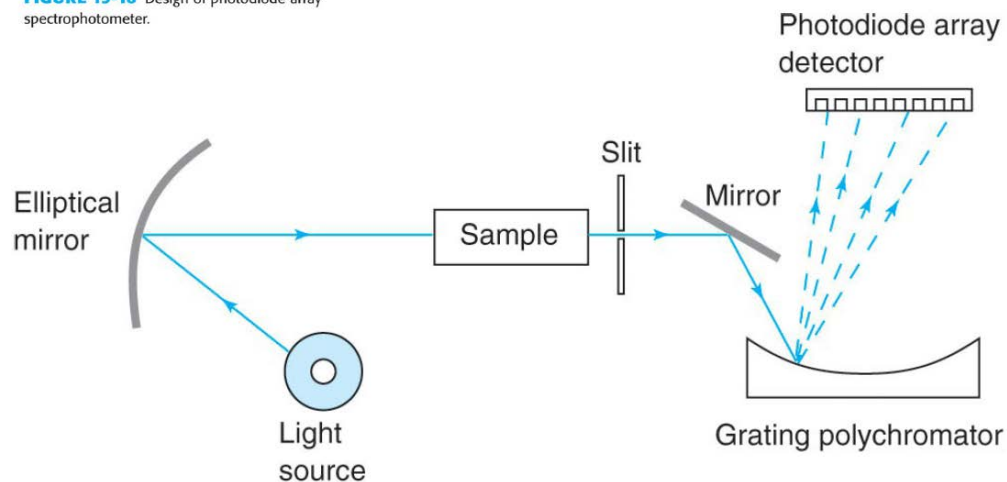


先**分光**再照射样品

## 4. 检测系统

### 二极管阵列检测器

FIGURE 19-16 Design of photodiode array spectrophotometer.



先**照射样品**再分光

### (2) 热检测器（红外吸收）

真空热电偶检测器、热释电检测器。

## 5. 数据处理和显示系统

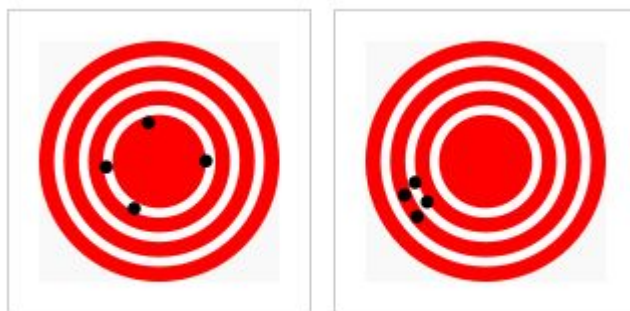
# 光谱分析法的属性

## 1. 准确度

分析方法的测量值与**真实值**接近的程度。（通常用误差来表示）

紫外可见吸收光谱法：0.5%

原子吸收光谱法：1%



准确度高，但精密度低

精密度高，但准确度低

**精密度**：多次测定结果互相**接近**的程度，

通常用偏差（算术平均偏差或标准偏差）来表示的

# 光谱分析法的属性

## 2. 灵敏度

被测组分浓度或含量改变一个单位时所引起的分析信号的变化。

## 3. 定量限与检测限

定量限：能被定量检测的最低量。

检测限：能合理检测出的最小分析信号的浓度或质量。

紫外-可见吸收光谱法： $10^{-4} \sim 10^{-6}$  g/mL

荧光光谱法： $10^{-10}$  g/mL

火焰原子吸收光谱法： $10^{-9}$  g/mL

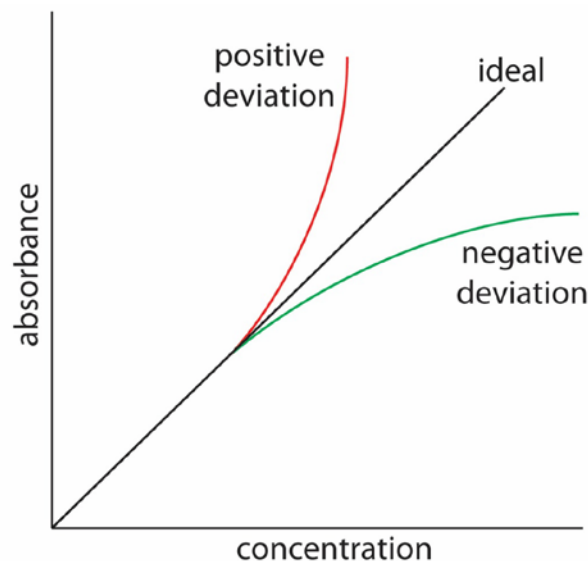
---

# 光谱分析法的属性

---

## 4. 线性和线性范围

线性范围：分析方法适用的高低限浓度或量的区间。



## 5. 专属性

再其他组分存在的情况下，分析方法能准确测出待测组分的特性。

---

# 学习重点

- 光与物质作用的几种形式
  - 分子内部三种运动的名称、运动方式、跃迁所对应的光谱
  - 光谱分析仪的五部分组成
-