

講義

仪器分析

作者：崔洪光

组织：大连大学

时间：December 31, 2020

版本：0.3

Email: hongguang.cui@gmail.com



A chemist thinks in open.

特别声明

首先感谢本书ElegantL^AT_EX模板，可在如下地址获得：[GitHub](#)、[CTAN](#)、[Overleaf](#) 以及 [Gitee](#) 上。

本讲义图片，均来自网络，在此表示对原作者的感谢！如有不妥之处，请联系我。

书籍，本没有好与坏的分别。只要用心去做，相信会有所期望。专业书籍更是如此，如张祖德先生的《无机化学》、邢其毅先生的《基础有机化学》。“前人之述备矣”，本人也已过了“把创作的冲动误以为创作的才能”的年龄，但，每每准备《仪器分析》课程的时候，总是感觉那么的不顺手。市面上绝大多数的资料，总给我一种意犹未尽，或是如鲠在喉的感觉。尤其其中数据处理的部分，其表现坐实了“化学就是动手实验的学科”，或是“没什么理论基础”。对应于时下流传的“环化生材四大天坑专业”，尴尬之处在于，这四个专业所必须的分析验证手段（即仪器分析），都不是本专业开发出来的。念及，这种冲动又开始砰砰然。那就从一份认真的讲义开始吧！

Hongguang Cui
December 20, 2020

目录

1 光分析导论	1
1.1 电磁辐射与物质的相互作用	1
1.2 原子和原子光谱	9
1.3 分子和分子光谱	10
1.4 吸收定律	12
1.5 数据处理方法	16
1.6 光学系统	24
1.7 光谱技术和仪器命名	24
第 1 章 习题	24

第1章 光分析导论

重点

❑ Beer-Lambert 定律

❑ 光学系统

❑ 数据处理方法

难点

❑ 标准曲线法

❑ 内标法

❑ 标准加入法

1.1 电磁辐射与物质的相互作用

从对彩虹的观察中我们知道，可见光（白光）由从紫色到红色的连续颜色组成。如果一束白光通过水烧杯，保持白色。如果将高锰酸钾添加到水中，白光穿过溶液后会变成紫色。高锰酸盐溶液允许白光的红色和蓝色成分通过，但会吸收原始光束中的其他颜色。这是电磁辐射或光与物质相互作用的一个例子。在这种情况下，电磁辐射是可见光，我们可以用眼睛看到吸收某些光的效果。但是，电磁辐射与物质之间的相互作用以多种方式发生，并且辐射能范围很广。这些相互作用中的大多数不是人眼可见的，而是可以用合适的仪器测量的。

电磁辐射与物质的相互作用不是偶然的，而是关于吸收或发射的光的波长，以及吸收或吸收的程度遵循有据可查的规则。光谱学的主题是电磁辐射与物质相互作用的研究。

1.1.1 电磁辐射

多年以来，电磁辐射的性质使科学家感到困惑。有时，光看起来像波；在其他时候，它的行为好像是由小颗粒组成的。尽管我们现在已经了解包括电磁辐射在内的所有物质的“波粒二象性”，但从量子力学的角度来看，在许多情况下将电磁辐射视为具有波的属性仍然很方便。可以表示光波为振荡垂直的电场和磁场。场彼此成直角，并且与光的传播方向成直角。

如图1.1所示，振荡为正弦曲线。我们可以轻松、准确地测量波长 λ ，定义为两个连续最大值之间的波峰到波峰的距离。波长的标准单位是长度的 SI 单位，米（ m ），但是通常使用较小的单位，例如厘米（ cm ），微米（ μm ）和纳米（ nm ）。波的振幅定义为从原点到振荡的点位移的矢量的最大值。仅沿一个轴传播的光波电场部分的示例如图1.1所示。仅限于一个平面的这种波称为平面偏振光。所示的波仅代表单个波长 λ 。仅一种波长的光称为单色光。包含多个波长的光称为多色光。白光是多色光的一个示例。波的频率 ν 是每秒通过固定点的波峰数。波的波峰间振荡称为周期。频率的通用单位是赫兹（ Hz ）或倒数秒（ s^{-1} ）；频率的较旧术语是每秒的

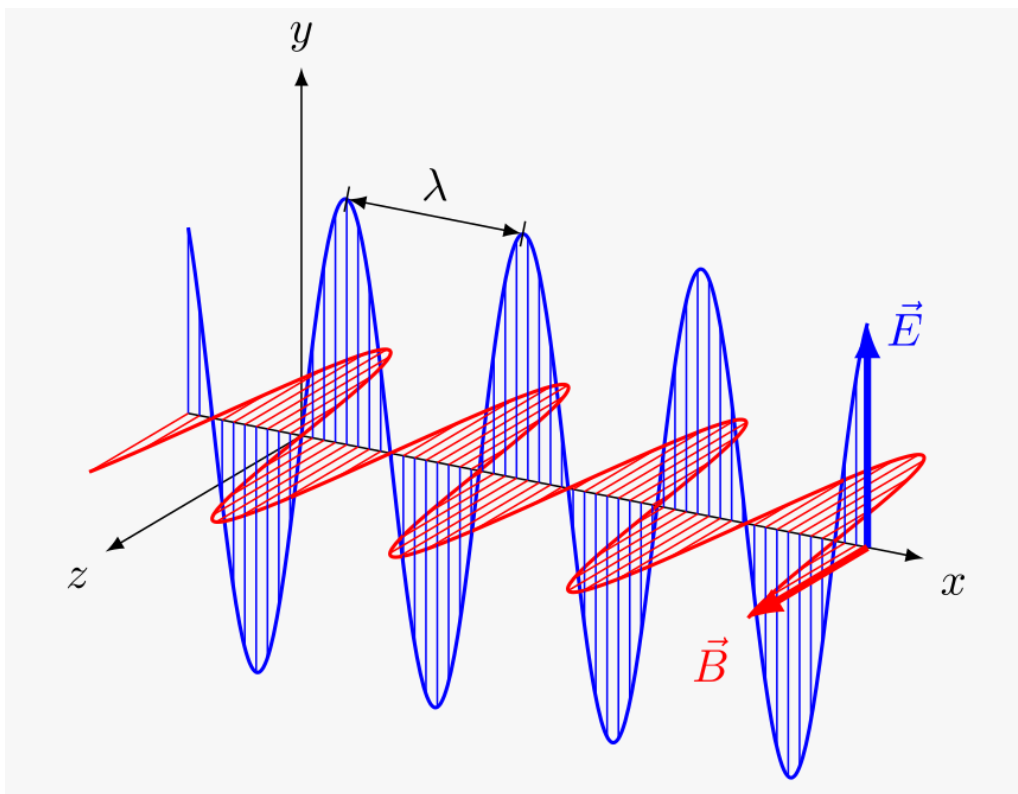


图 1.1: 光沿着 x 方向传播, y 方向为电场, z 方向为磁场, λ 为波长

周期数 (cps)。一赫兹等于每秒一个周期。光的波长 λ 和频率 ν 满足下式

$$c = \lambda \nu \quad (1.1)$$

其中, c 为真空中光速, $2.997 \times 10^8 m/s$; ν 频率, 单位为 Hz ; λ 波长, 单位为 m 。

真空中, 光速最大, 且与波长无关。频率由光源决定, 并且不会变化。当光通过非真空的材质, 其速度会降低。因为频率不能改变, 波长减小。空气中的光速, 它与真空中的光速相差很小。通常, 我们将 $3.00 \times 10^8 m/s$ (三位有效数字) 用于空气或真空中的光速。在某些情况下, 将光视为粒子流会更方便。光的粒子成为光子。光子的特征在于能量 E 与频率有关, 关系式如下:

$$E = h\nu \quad (1.2)$$

其中, E 为能量, 单位是 J , h 是普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} Js$, ν 是频率, 单位是 Hz 。联立式 (1.1) 和 (1.2), 可得

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

从式 (1.2) 和 (1.3) 的关系可以看出, 电磁辐射的能量与频率成正比, 与波长成反比。电磁辐射的范围从极低能量 (长波, 低频) 的辐射 (如无线电波和微波) 到极高能量 (短波, 高频) 的辐射 (如 X 射线)。作为分析化学家, 我们感兴趣的电磁谱的主要区域如图 (1.2) 所示。从该图清

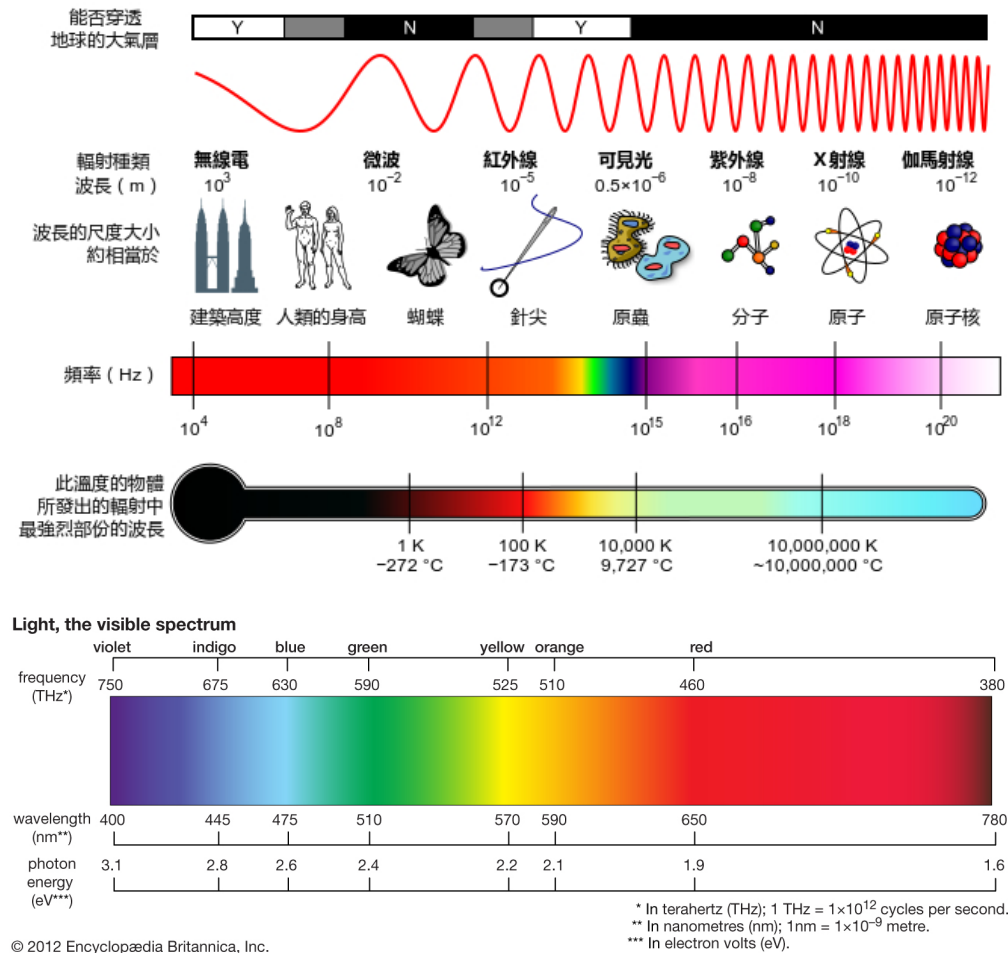


图 1.2: 电磁波谱

楚可见，可见光，即人眼所响应的电磁频谱的一部分，仅占有所有辐射能的很小一部分。表 (1.1) 列出了各种类型电磁辐射的一些常用单位和符号。

表 1.1: 电磁辐射波长符号和单位

Unit	Symbol	Length (<i>m</i>)	Type of Radiation
Angstrom	Å	10^{-10}	x-ray
Nanometer	<i>nm</i>	10^{-9}	UV/Vis
Micrometer	μm	10^{-6}	Infrared (IR)
Millimeter	<i>mm</i>	10^{-3}	IR
Centimeter	<i>cm</i>	10^{-2}	Microwave
Meter	<i>m</i>	1	Radio

1.1.2 电磁辐射与物质的相互作用

光谱学是研究辐射能（光）与物质相互作用的方法。从量子力学中我们知道，能量实际上只是物质的一种形式，所有物质都具有波和粒子的特性。但是，由以固体，液体或气体形式存在的分子，原子或离子组成的物质主要表现出粒子的特性。光谱学研究光与物质的相互作用，物质定义为由分子或原子或离子组成的材料。

在气体中，原子或分子彼此广泛分离；在液体和固体中，原子或分子紧密相连。在固体中，原子或分子可以像许多矿物中那样排列成高度有序的阵列（称为晶体），也可以像许多塑料中一样无规排列或无定形。无论原子，分子和离子的物理状态或排列如何，它们都在不断运动。对于分子，涉及许多类型的运动。分子可以转动，振动和平移（在空间中到处移动）。与辐射能的相互作用会影响这些分子运动。吸收红外辐射的分子振动幅度更大；与 UV/VIS 光的相互作用可将键合电子移动到分子中更高的能级。任何形式的运动或电子能级的变化都涉及分子能量的变化。能量的这种变化称为跃迁。分子有可能发生振动跃迁，转动跃迁和电子跃迁。原子和离子也有一些相同类型的运动。原子可以在空间中移动，其电子可以在能级之间移动，但是原子和单原子离子不能转动或振动。物质的化学性质（其组成），其物理状态以及处于物理状态的原子或分子彼此之间的排列会影响任何给定材料与电磁辐射相互作用的方式。表 1.2 列出了通过光谱学研究的一些重要的跃迁类型。我们将在后面的章节中详细介绍这些技术。实际上，有数百种用于研究物质的跃迁类型和光谱学类型，我们介绍最常见的分析光谱类型。

表 1.2: 光谱研究的几种典型转换

转换类型	光谱方法	波长范围
磁场中核子自旋	核磁共振	0.5 – 10 <i>m</i>
分子转动与振动	拉曼和红外	0.8 – 300 μm
成键电子和价电子能级	UV/VIS	180 – 800 <i>nm</i>
核心电子能级	X-ray	0.1 – 100Å

当光照射到物质样品上时，光可能会被样品吸收，透射穿过样品，从样品表面反射或被样

品散射。样品在吸收入射光后也可以发光。这样的过程称为发光。根据发生的特定过程，有不同类型的发光，称为荧光或磷光。发光也可能是由吸收光以外的过程引起的。有基于所有这些相互作用的光谱方法。表1.3总结了光与物质相互作用的主要类型，并给出了基于这些相互作用的常见光谱技术的示例。目前，我们将专注于物质对光的吸收、透射和发射。

表 1.3: 几种光与物质的作用

相互作用	测量的辐射	光谱方法
吸收 (Absorption)	入射光 (Incident light) I_0	原子吸收 (Atomic absorption)
传输 (Transmission)	透射光 (Transmitted light) I	分子吸收 (Molecular absorption)
吸收后发射 (Absorption then emission)	发射光 (Emitted light) I'	原子荧光 (Atomic fluorescence) 分子荧光 (Molecular fluorescence) 分子磷光 (Molecular phosphorescence)
散射 (Scattering)	散射光 (Scattered light) I_S	测浑法 (Turbidimetry) 浊度法 (Nephelometry) 拉曼 (Raman)
反射 (Reflection)	反射光 I_R	全反射衰减 (Attenuated total reflection) 漫反射 (Diffuse reflection)
发射 (Emission)	发射光 (Emitted light) I_e	原子发射 (Atomic emission) 分子发射 (Molecular emission) 化学发光 (Chemiluminescence)

如果我们将白光（即可见光）穿过蓝色玻璃，则发出的光就是蓝色。玻璃吸收了其他颜色，例如红色和黄色。我们可以通过蓝色玻璃发出红色光来确认这种吸收。如果吸收足够强，则所有的红光都会被吸收；玻璃上没有光发出，而是黑色。如何解释呢？

电磁辐射与物质的相互作用符合量子力学定律。原子、离子和分子，以具有特定能量的某些离散状态存在。依据量子力学定律，状态的改变需要吸收或发射能量 ΔE ，该能量等于始态和终态之间的能量差。能量状态是量子化的，状态变化（能量变化）可表示：

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = h\nu \quad (1.4)$$

将 $c = \lambda\nu$ 带入式 (1.4)，得

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.5)$$

从式 (1.5) 可知，物质在两种状态跃迁时，吸收或发射辐射。物质仅仅能吸收或发射特定频率（或波长）的辐射，对应于物质存在的两种状态的能量差。吸收辐射 $E_{\text{final}} > E_{\text{initial}}$ ，发射辐射 $E_{\text{final}} < E_{\text{initial}}$ 。 ΔE 有正有负，在求解转换的波长和频率时，使用绝对值。波长、频率和光速，总是正值。

特定的分子，如正己烷，或是特定的原子，如汞，能吸收或发射特定频率的辐射。所有正己烷吸收和发射的频率是相同，这些频率不同于其它分子，例如苯。所有汞原子吸收相同频率的入射光，这一频率与其它原子（如铅、铜）不同。不但频率是独特的，吸收或发射的度也是独特的。给定强度的光的吸收或发射的度。化合物频率的独特性和每一个频率下的吸收和发射

的总量，是表征化合物的光谱学基础。我们称频率和强度为吸收或发射光谱。

分子或原子最低能量状态称为基态。比基态高的，称为激发态。通常，室温下，分子和原子都处于基态。

前例中蓝色玻璃能吸收红光和黄光，我们粗略的推测能量状态图。假设任何一种或几种光穿过玻璃前，玻璃是基态，能量为 E_1 。玻璃吸收红光后，到达激发态，激发态与基态的能量差为红光波长所具有的能量。从图1.2中，在可见光区域，选择一个红光的波长，如 $653nm$ 。玻璃吸收 $\lambda = 653nm$ 的光，计算频率为

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.997 \times 10^8 m/s}{(653nm) \times (10^{-9}m/nm)} = 4.59 \times 10^{14} s^{-1}$$

通过频率，我们可以计算激发态 E_2 和基态的能量差

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

$$\Delta E = (6.626 \times 10^{-34} Js)(4.59 \times 10^{14} s^{-1})$$

$$\Delta E = 3.05 \times 10^{-19} J$$

同理，我们假定玻璃吸收 $575nm$ 的黄光（对应 $5.21 \times 10^{14} Hz$ 频率），到激发态能量为 E_3 ，与基态能量差为

$$\Delta E = E_3 - E_1 = h\nu$$

$$\Delta E = (6.626 \times 10^{-34} Js)(5.21 \times 10^{14} s^{-1})$$

$$\Delta E = 3.45 \times 10^{-19} J$$

根据以上两组数据，可以构建一个简单的蓝玻璃能级图，如图1.3。

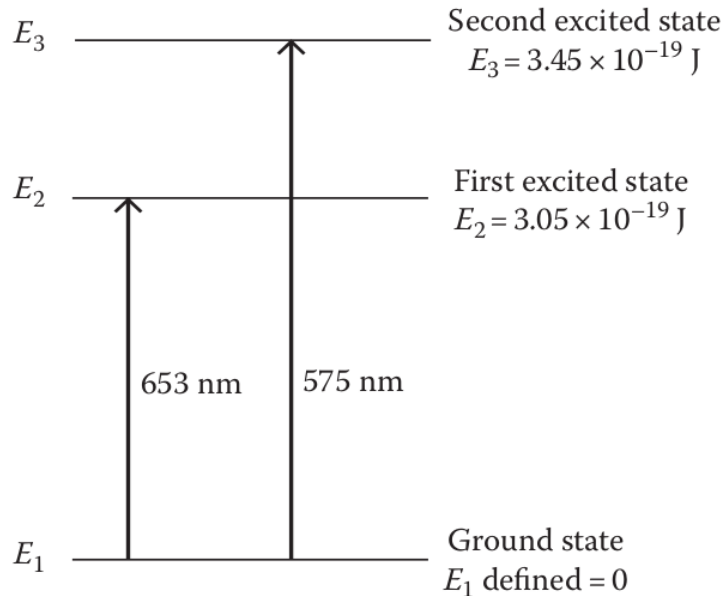


图 1.3: 简单能级图

图中显示两个激发态：一个对应蓝色玻璃吸收 $653nm$ 波长的光，另一个对应吸收 $575nm$ 。

玻璃不吸收蓝光，图中没有任何涉及到蓝光的能量状态。红光的吸收发生在 620 到 750nm，黄光的吸收发生在 550 到 590nm，如此类推。实验中，为什么分子吸收光谱是宽频的呢？玻璃吸收可见光，归因于分子中价电子的激发，或者说电子跃迁。电子跃迁比转动和振动需要更多的能量，转动 < 振动 < 电子。图 1.4 更接近实际的能级图。对于每一个电子态 E_n 都有许多转动和

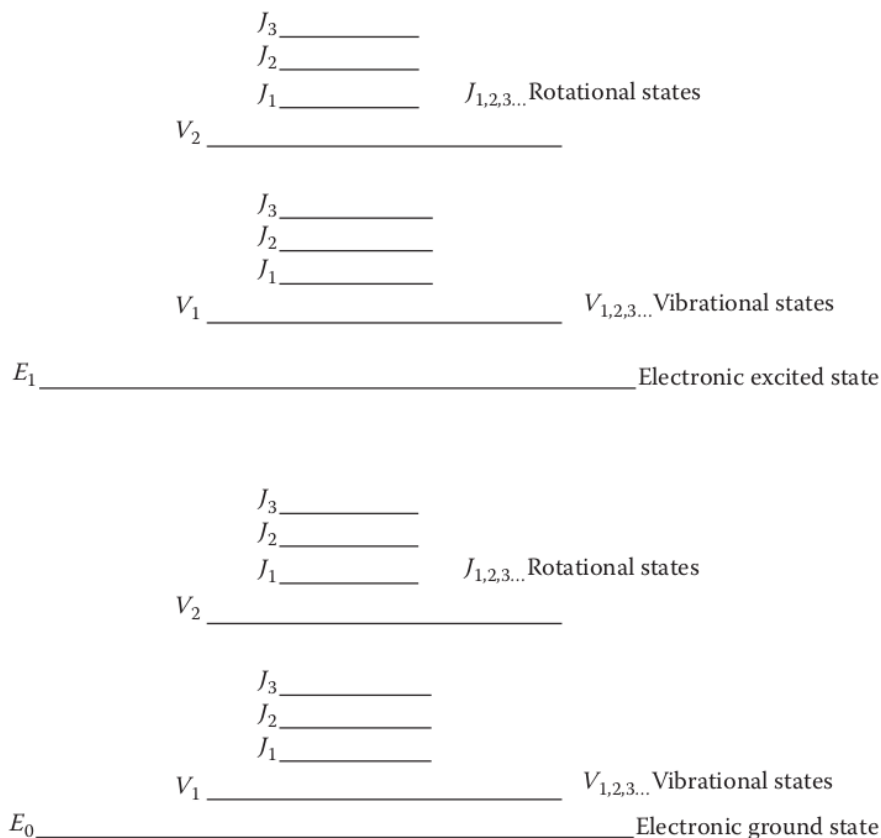


图 1.4: 分子能级图， $E_{0,1,2,...}$ 表示各电子能级， $V_{1,2,3,...}$ 振动物子能级， $J_{1,2,3,...}$ 为转动子能级

振动物子能级。每一个子能级之间由很小的能量差异，从一个能级 E_n 跃迁至另一个较高的能级，不是单一的能量，电子可以停留在任意子能级上，从而导致是一个能量范围。所以，分子对红光的吸收，在一定的波长范围内，而不是单一的、离散的波长。

激发态能量不稳定，分子或原子需要回到最低能量状态，并释放出能量，通常是以发光的形式。激发态很短暂，在 10^{-9} 到 $10^{-6}s$ 的范围内。

分子或原子吸收符合 $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ 的辐射能时，便可绘制吸收光谱。物质的吸收光谱展示了吸收的光的能量（频率或波长），以及在每个频率或波长下吸收多少光。分子或原子的性质，决定在给定条能量下吸收光的量。物质的完整光谱包括吸收的能量和吸收光的相应强度。纵轴表示强度变化，横轴表示频率或波长的变化。强度与能量的关系图，就是我们通常说的光谱。聚苯乙烯的红外吸收光谱和苯的紫外吸收光谱显示在图 1.5。

当处于激发态的原子或分子通过发射辐射能返回基态时，可获得发射光谱。发射光谱可由

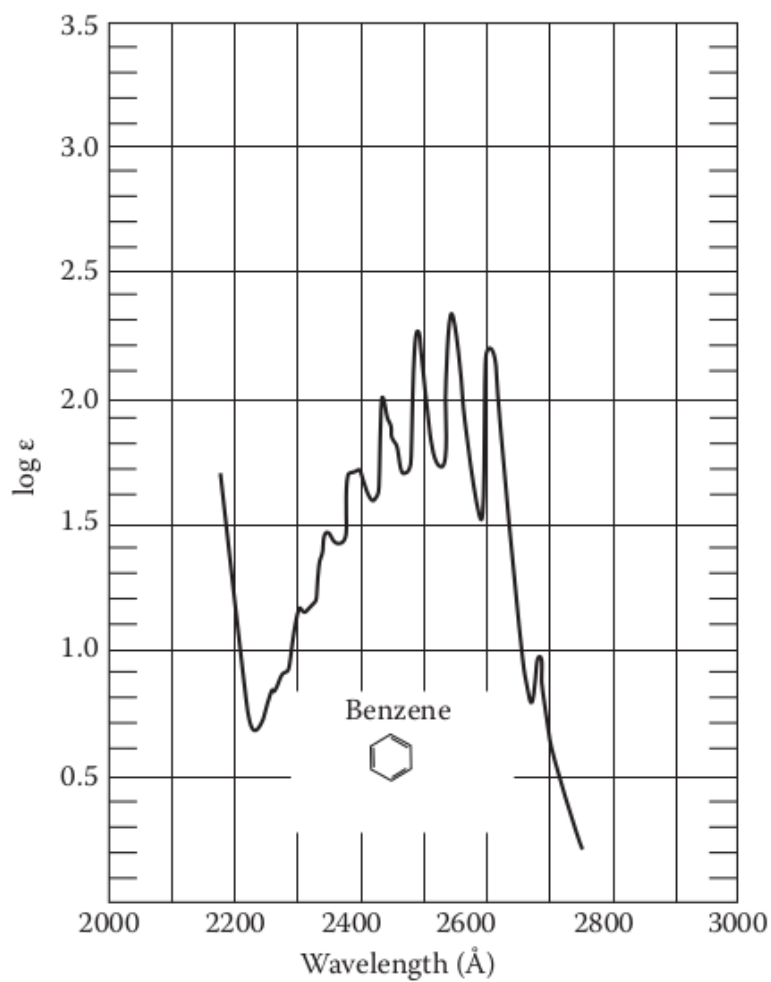
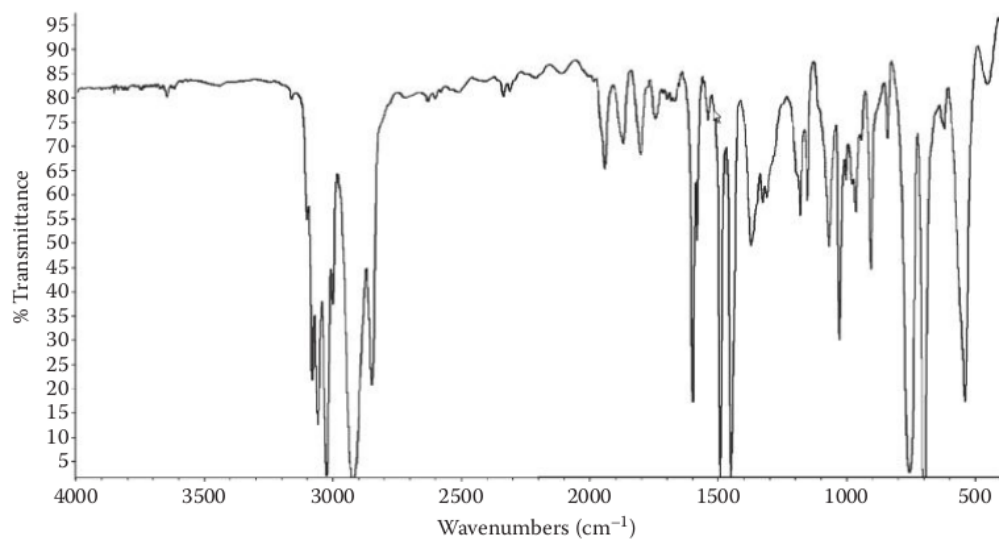


图 1.5: 吸收光谱示例

形成激发态的许多不同方式产生。原子和分子不仅可以通过吸收电磁辐射来激发，而且还可以通过原子和分子之间的碰撞而引起的能量转移，通过添加热能以及通过添加来自放电的能量来激发。几种类型的发射光谱中使用了不同的激发方法，将在后面的章节中详细讨论。在吸收电磁辐射激发后，原子或分子发射电磁辐射是一个特殊的术语。这种发射称为发光。换句话说，如果将光用作激发的源，则将光的发射称为发光 (luminescence)；如果使用其他激发源，则光的发射称为简单发射 (emission)。

1.2 原子和原子光谱

核与绕核运动的电子构成原子。每一种元素都有特定的核电荷数，即电子数和质子数。电子在不同的原子轨道运动，具有不同的能量，电子的能量态是量子化的。最低能量，元素最稳定的电子构型称为基态。在无机化学中，我们已经学习基态原子电子构型，遵循能量最低原理、保里不相容原理和洪特规则。例如，基态钠原子电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ；基态钾原子电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ；基态钒原子电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ ，诸如此类。原子吸收光的能量，外层（价）电子从基态跃迁至较高能量轨道，即能量高、不稳定的激发态。电子要从激发态返回基态，电子放出能量。这个能量，在量上等于激发态和基态两个能级的差值。该过程如图1.6所示。如果释放能量是以电磁辐射的形式，电子跃迁就满足式 (1.4) 和 (1.5)

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.6)$$

每种元素因其独特的电子构型，都有独特的所允许的电子能级。吸收或发射的光的波长，是该元素特征属性。原子对辐射能的吸收，称为原子吸收光谱，将在后续章节学习。

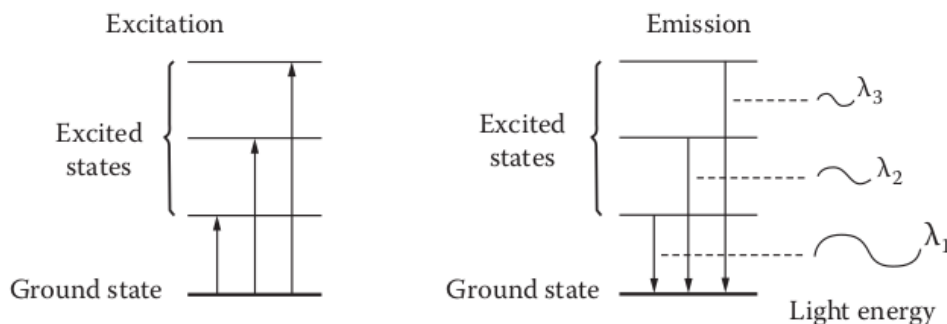


图 1.6: 原子内能量跃迁

实际上，原子精确的能级图，是激发态原子的发射光谱。图1.7显示汞原子的能级图。需要注意的是，原子没有转动和振动能级。电子被激发到较高的激发态，能量的变化非常明确，吸收（或发射时弛豫到基态）的波长可以认为是单色光。原子的价电子跃迁所涉及的波长落在光谱的可见区和紫外区，该区域通常简称为 UV/VIS。确定所有元素的能级图，并提供原子吸收和发射的波长表，附录列出用于原子吸收光谱测量的吸收波长。

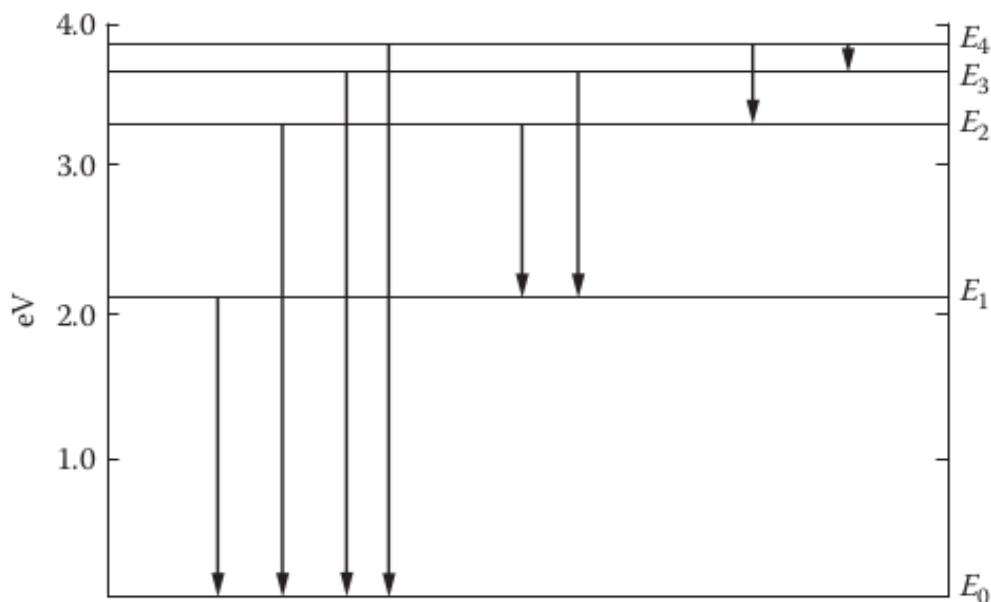


图 1.7: 汞原子能级图

已知样品吸收或发射光的波长，可以对样品中存在元素进行定性鉴定。测量在给定波长处吸收或发射的光的强度，可以给我们元素定量的信息。原子光谱法（吸收、发射和荧光）灵敏度非常高，检测极限为 10^{-12} 到 10^{-15} 克。

原子有可能在 X 射线区域吸收更高能量的辐射。这样的吸收可能导致内壳（核）电子被激发，随后发射 X 射线。此过程构成 X 射线荧光 (XRF) 光谱。

1.3 分子和分子光谱

与分子相关的能量状态，像原子一样，也被量子化。使用无线电波到紫外区域的辐射来研究分子中允许状态之间跃迁的光谱方法非常强大。这些方法提供有关分子定性和定量的信息，包括有关分子结构的详细信息。

1.3.1 转动跃迁

分子在空间中转动具有相关的转动能。分子可能仅以离散（量子化）的转动能态存在。吸收适当的能量会导致从较低能量的转动状态过渡到较高能量的转动状态，其中分子转动得更快。该过程引起转动吸收光谱。分子的转动能量取决于其角速度，该角速度是可变的。转动能量还取决于分子的形状和重量分布，它们随键角的变化而变化。尽管在 O_2 等双原子分子中形状的变化受到限制，但具有两个以上原子的分子（例如己烷， C_6H_{14} ）具有许多可能的形状，因此具有许多可能的转动能级。此外，分子中原子中不止一个自然同位素的存在会产生新的一组转动能级。碳就是这种情况，其中含碳分子中，小百分比原子的碳原子是 ^{13}C 而不是 ^{12}C 。因此，即使

是简单的分子也具有复杂的转动吸收光谱。转动变化涉及的能量非常小，每个分子约 $10^{-24} J$ 。因此，吸收的辐射位于频谱的射频（RF）和微波区域。由于所涉及的实验困难和所产生光谱的复杂性，在分析化学中尚未充分利用微波光谱法。该技术仅限于气相，并且被射电天文学家用来检测星际云中的化学物质。

1.3.2 振动跃迁

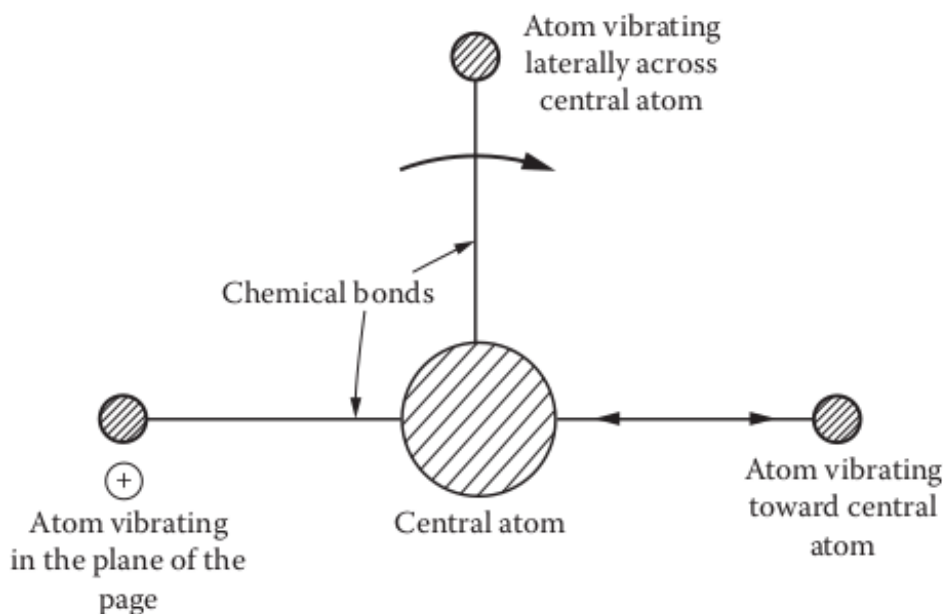


图 1.8: 分子中成键原子可能的振动

可以将分子视为通过弹簧（化学键）连接在一起的一组重物（原子）。原子可以朝着压缩和拉伸两个方向彼此振动，或者以各种角度彼此弯曲，如图1.8所示。每个这种振动都具有与之相关的特征能量。量子化与分子振动相关的振动能态。分子的振动能的变化与光谱的红外区域辐射能的吸收有关。虽然红外辐射的吸收会引起吸收分子的振动发生变化，但振动能的增加通常还伴随着分子转动的增加。转动能级是振动能级的子能级，如图1.4所示。因此，实际上，红外辐射的吸收对应于分子中转动能和振动能变化的组合。由于具有两个以上原子的分子具有许多可能的振动状态，因此红外吸收光谱很复杂，由多个吸收带组成。分子吸收红外辐射是光谱学中最重要技术之一。通过红外吸收光谱，可以推断出分子的结构，并且可以进行分子的定性鉴定和样品分子组成的定量分析。

1.3.3 电子跃迁

当原子结合形成分子时，各个原子轨道结合形成一组新的分子轨道。在结合核的平面内，沿着连接结合核的轴具有电子密度的分子轨道称为 sigma(σ) 轨道。具有在键合核平面之上和之下

的电子密度的那些分子轨道称为 π 轨道。 σ 和 π 轨道可能有两种类型：成键轨道或反键轨道。成键轨道的能量低于相应的反键轨道。当将分子中的电子分配给轨道时，最低能量的成键轨道首先被填充。有关分子轨道理论的综述，请参阅无机化学。

在温度和压力的正常条件下，分子中的电子处于基态构型，填充了可用的最低能量的分子轨道。吸收适当的辐射能会导致外部电子被提升为更高能量的激发态。与原子一样，引起分子电子跃迁所需的辐射能位于可见光和紫外线区域。与原子一样，分子的激发态没有基态稳定。分子将自发还原（弛豫）到发射 UV/VIS 辐射能的基态。与原子不同，分子中的能量状态具有转动和振动能级，因此当分子的电子被激发时，振动和转动能通常会同时发生变化。总的能量变化是电子的、转动的和振动的能量转变。分子具有许多可能的转动和振动状态，大量分子对 UV/VIS 辐射的吸收（每个分子的转动和振动状态略有不同）会导致在很宽的波长范围内吸收，这称为吸收带。分子的 UV/VIS 吸收光谱通常具有几个宽吸收带，与红外光谱相比非常简单。分子吸收和发射光谱可以用于化学物种的定性鉴定。这项技术曾经是用于确定有机分子结构的主要方法之一，但已被功能更强大且普遍使用的 NMR、IR 和 MS 替代。UV/VIS 吸收光谱常用于样品分子组成的定量分析。分子荧光光谱是一种灵敏度极高的方法，具有检测单个分子的能力。

1.4 吸收定律

光束的辐射功率 P 定义为单位面积内每秒的光束能量。相关的量是强度 I ，即每单位立体角的功率。功率与强度都与光波振幅的平方有关，并且吸收定律可以用功率或强度来表示。我们使用强度 I ，其它文献中，可能会看到用 P 的幂的形式。

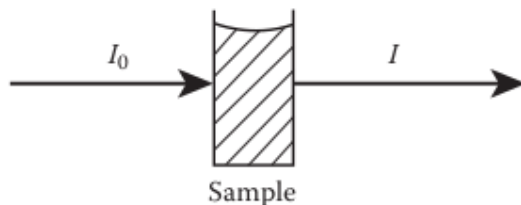


图 1.9: 吸收示例

光通过吸收样品时，透射光的强度会降低。假设单色器光束（单一波长）强度为 I_0 ，样品吸收这一波长的辐射，如图 1.9。透射光强度为 I ， $I_0 \geq I$ 。如果样品不吸收辐射， $I = I_0$ 。吸光度 T 为

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.7)$$

透射率是入射光通过样品后的一个分数，取值范围为 0 到 1。即使 I_0 发生变化， I/I_0 这一比例也会保持相对恒定。也就是说， T 是不依赖实际强度 I_0 。研究物质吸收的量，另一个物理量是吸光度 A

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) = -\log T \quad (1.8)$$

没有光吸收, $I = I_0$, $A = 0$ 。百分比透射率, $\%T$, 等于 $T \times 100$, 百分比吸光度, $\%A$, 等于 $100 - \%T$, 也常用于光谱中。

例题 1.1 假设有一水溶液吸收样品放置于底面边长为 1 cm 正方形的玻璃样品池中, 如图 1.10。光程 b , 入射光 I_0 强度为 100, 经过第一个样品池, 有 50% 的光被吸收, 有 50% 光透过。透射光 I_1 为 50 强度单位, 所以, $\%T = 50$

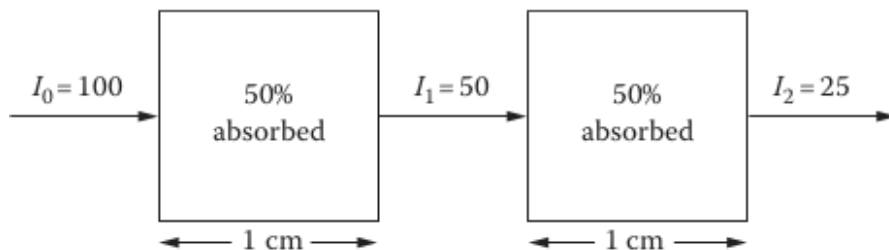


图 1.10: 双样品吸收

$$T = \frac{\%T}{100} = \frac{I_1}{I_0}$$

$$T = \frac{50}{100} = 0.50$$

通过 T 计算吸光度

$$A = -\log T = -\log (0.50) = 0.30$$

第二个样品池放置相同的溶液, 50% 的入射光被吸收, 新的透射光 I_2 , 25 个强度单位, 透过率

$$T = \frac{I_2}{I_1} = \frac{25}{50} = 0.50$$

吸光度 $A = -\log 0.50 = 0.30$

例题 1.2 现在我们将上例中, 两个样品池背靠背放在一起, 不考虑玻璃壁, 光程看成 2 cm。入射光 I_0 还是 100 个强度单位, 经过吸收后, 透射光 I 为 25 个强度单位。对于 2 cm 光程, $T = 25/100 = 0.25$, $A = -\log 0.25 = 0.60$ 。如果我们将三个样品池串联, 光程变为 3 cm, 透射光 $I = 12.5$, $T = 0.125$, $A = 0.90$; 四个样品池的情况为, $I = 6.25$, $T = 0.063$, $A = 1.20$ 。绘制 I 与样品池个数曲线, 见图 1.11(a) 所示, 强度 I 随着光程长度的增加, 显现指数下降。在吸光度相对于光程的图 1.11(b) 中, 吸光度随着光程长度的增加, 呈线性增加。对比 (a)(b) 两图, 线性方程比指数方程更容易分析和整理数据, 通过简单计算就能得到线性关系中的斜率, 进一步获得横纵轴物理量之间的关系。光程长度与吸光度成正比, 由 P. Bouguer (1729) 和 J. Lambert (1760) 发现。

保持光程长 (样品池) 不变, 改变试样浓度, I 、 A 与浓度之间的关系, 与上例相同。吸光度与浓度呈线性, 于是我们得到

$$A = \epsilon lc \quad (1.9)$$

l 是光程长度, 单位为 cm, c 是样品浓度, 单位为 mol/L。 ϵ 是摩尔吸光系数, 对于给定物质, 在

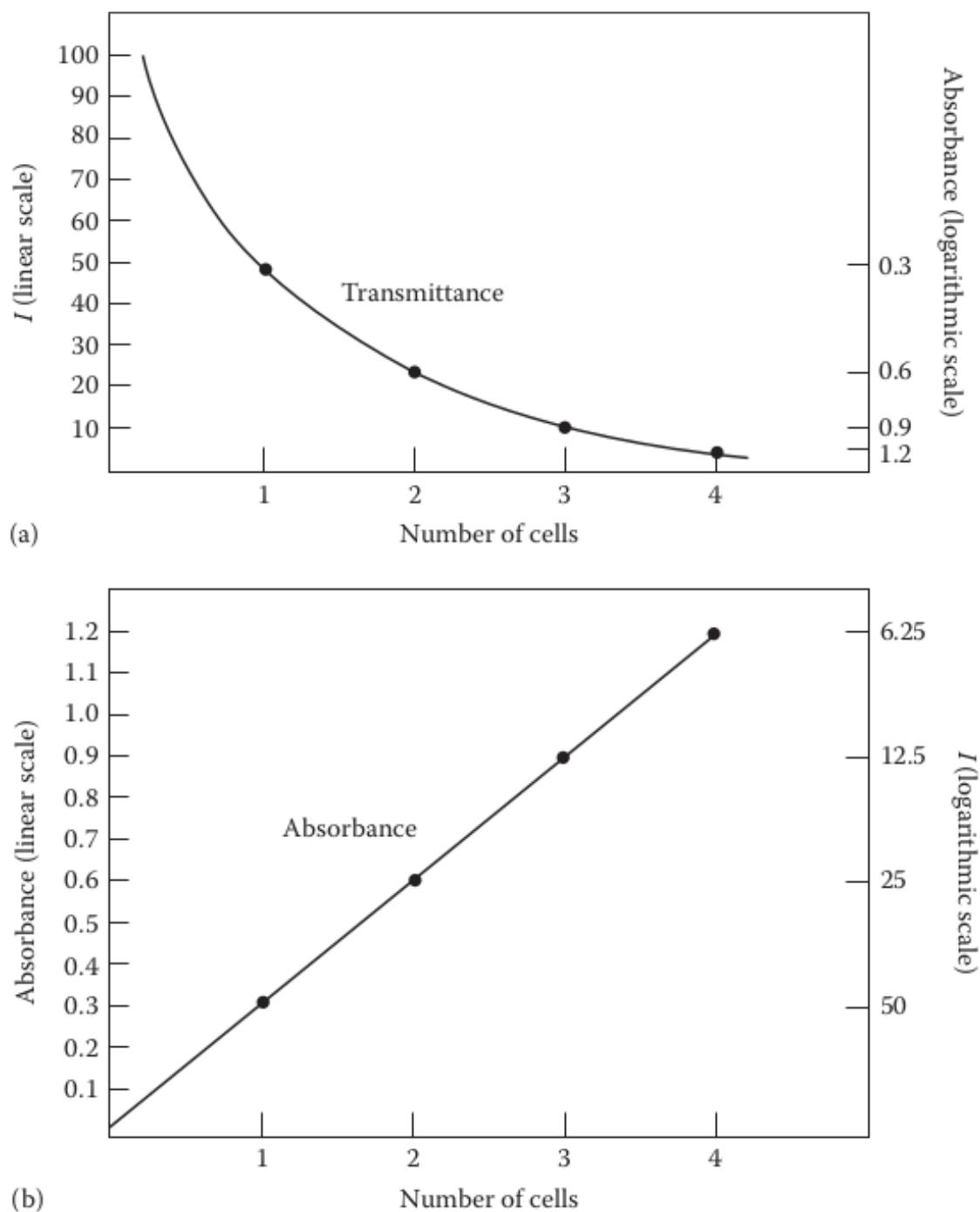


图 1.11: 光程长对吸收的影响

特定波长下，该值为一常数。Beer 在 1852 年发现浓度与吸光度之间成正比关系。

综合吸光度、样品浓度、光程长度和摩尔吸光系数之间的关系，**Beer-Lambert -Bouguer** 定律，简称为 **Beer** 定律，从 $A = -\log T$

$$\varepsilon lc = -\log T \quad (1.10)$$

$$-\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon lc \quad (1.11)$$

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon lc \quad (1.12)$$

$$\frac{I_0}{I} = 10^{\varepsilon lc} \quad (1.13)$$

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon lc} \quad (1.14)$$

根据观察到的实验事实，比尔定律从数学上表明，如果入射光的路径长度和波长保持恒定，则 A 与吸收物质的浓度之间存在线性关系。这在分析光谱学中是极其重要的关系。它通过定量测量吸收的辐射量，为定量分析样品中分析物的浓度奠定了基础。辐射强度的定量测量称为光谱法。所有定量光学吸收光谱法（红外吸收光谱法，AAS，UV/VIS 吸收光谱法等）均满足比尔定律。

1.4.1 Beer 定律的偏差

对于均质样品，通常在低分析物浓度下遵循 Beer 定律。当浓度小于约 0.01 M 时，大多数吸收物质的吸光度与浓度成正比。

高浓度的分析物通常会出现线性偏差。在高浓度下有几种偏离线性的可能原因。在溶液中浓度较低时，分析物将被视为溶质。随着溶质浓度的增加，分析物分子可能会通过分子间吸引力（例如氢键和其他范德华力）开始相互影响。这种相互作用可能会改变分析物的吸收率，从而随着浓度的增加而产生非线性响应。在极高的浓度下，溶质实际上可能成为溶剂，从而改变了溶液的性质。如果分析物与其他物质处于化学平衡状态，例如溶液中的弱酸或弱碱，则分析物浓度的变化可能会改变平衡（Le Chatelier 原理）。当溶液稀释或浓缩时，这可能反映在明显偏离比尔定律的地方。

如果样品散射入射辐射，则可能会出现另一种背离 Beer 定律的来源。溶液必须不含漂浮的固体颗粒，并且在测量前通常要过滤。高分析物浓度时发生非线性的最常见原因是光太少而无法吸收。在较低的分析物含量下，浓度加倍会使吸收的光量增加一倍，例如从 25% 增至 50%。如果已经吸收了 99% 的光，则将浓度增加一倍仍将使吸收的剩余光量增加一倍，但是变化仅从

99% 到 99.5%。这导致曲线在高吸收率时变得平坦。

从式1.8可以看出, $A = \log(I_0/I)$ 。如果 $I_0 = 100$ 且 $A = 1.0$, 则 $I = 10$ 。仅透射初始辐射强度的 10%。强度的其他 90% 被样品吸收。如果 $A = 2.0$, 则 $I = 1.0$, 表明 99% 的入射光被样品吸收。如果 $A = 3.0$, 则吸收 99.9% 的入射光强度。正如我们将看到的, 随着 A 的增加 (或 I 的减少), A 的测量误差也随之增加。实际上, 吸光度值小于或等于 1.0 符合 Beer 定律。

1.5 数据处理方法

建立我们测量的信号 (例如吸光度) 与已知分析物浓度之间关系。一旦建立了这种关系, 就可以通过测量未知信号来计算未知样品中分析物的浓度。随后讨论的方法不仅适用于光谱测量, 而且适用于大多数分析仪器方法。从历史上看, 数据是通过手动读取仪表或用直尺测量峰高, 并将所有数字转录到实验室笔记本中来手动收集的。信号和浓度之间的关系在坐标纸上手动绘制。现代仪器具有软件包, 这些软件包可以使数据点统计到最适合的直线或曲线, 并在计算机屏幕上显示结果并将其发送到打印机。计算机化的数据收集和处理功能大大减少了抄写错误, 将错误的图形复制到笔记本中。线性回归和其他曲线拟合方法的使用, 在拟合方程式和从方程式计算出的样品结果中提供了更高的准确性和精确度。

1.5.1 标准曲线法

为了使用比尔定律确定未知物中的分析物浓度, 必须确定给定波长下的吸光度与分析物浓度之间的关系。已知浓度分析物的溶液称为标准溶液。对于某些类型的分析, 标准液可以采用固体或气体形式。

必须使用高纯度材料准确地制备标准品, 以便尽可能准确地知道分析物的浓度。准备涵盖适当浓度范围的一系列标准溶液。标准溶液应包括一种不添加分析物的溶液; 该标准溶液中分析物的浓度为零。该溶液称为试剂空白, 用于解释由于溶剂和用于制备样品的其他试剂中的杂质而引起的吸光度, 它还说明了仪器基线。试剂空白和每种标准品的吸光度为测量。在执行任何计算之前, 将从其他标准溶液的吸光度中减去试剂空白的吸光度。从中减去空白吸光度的吸光度称为“校正吸光度”。在 y 轴上校正吸光度与 x 轴上标准品的已知浓度作图。这种图曾经在坐标纸上手动构建; 现在, 绘图是由计算机软件完成的。这种典型标准曲线如图1.12所示。该标准曲线显示了 IR 区域中在石油中发现的正十六烷, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ (在石油中发现的碳氢化合物) 在 $3.41\mu\text{m}$ 处的吸光度与正十六烷在四氯乙烯, C_2Cl_4 , 中的溶液浓度之间的关系。这种对正十六烷溶液在 $3.41\mu\text{m}$ 处的吸光度的测量是一种用于确定水, 土壤和其他环境样品中石油污染的方法, 因为大多数碳氢化合物都在该波长下吸收。依据 Beer 定律来测量未知样品中的石油烃。它用于测量漏油, 非法倒油和地下储油罐泄漏造成的环境污染。

表1.4给出每种标准品的浓度值以及测量和校正的吸光度。从图1.12 可以清楚地看出, 此测

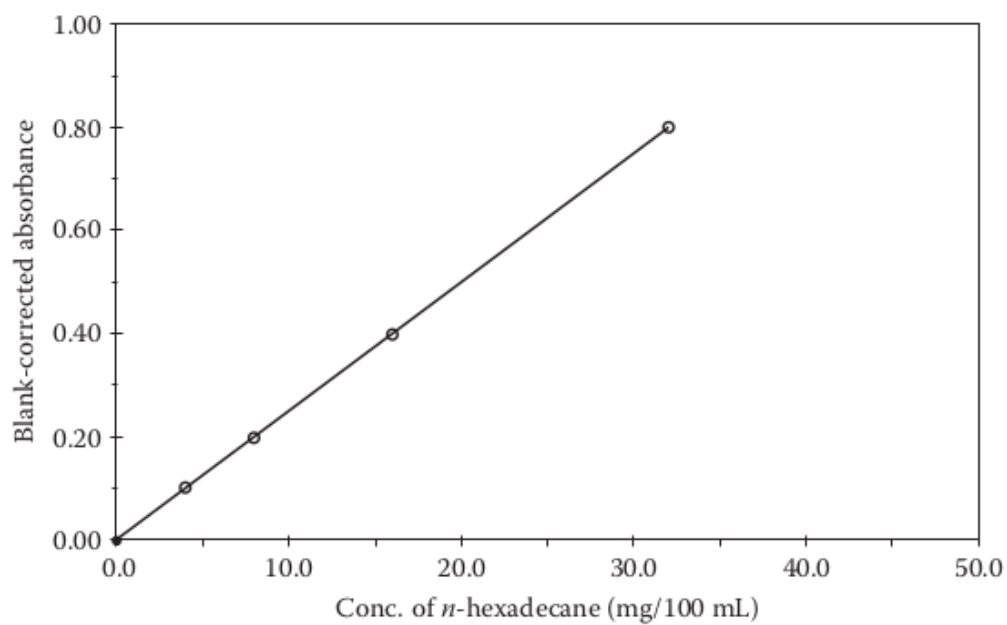


图 1.12: 标准曲线示例

表 1.4: 石油红外吸光度校正数据

正十六烷浓度	3.41 μ m 吸光度	修正吸光度
0.0	0.002	0.000
4.0	0.103	0.101
8.0	0.199	0.197
16.0	0.400	0.398
32.0	0.804	0.802

量的吸光度与浓度之间的关系遵循比尔定律，因为该图产生一条直线（ $y = mx + b$ ，其中 y 是吸光度， x 是浓度）。绘制点后，将通过数据点拟合最佳直线。最合适的直线拟合的方法是线性回归（线性最小二乘法）。当然，也可以从标准曲线上直观观察到，与给定吸光度相对应的浓度。但为了进行精确工作，必须确定最佳拟合直线方程式。

对表1.4中的数据进行拟合，可以得到确定的 Beer 定律关系式： $A = 0.0250c - 0.001$ ，这里 c 是正十六烷的浓度，单位为 mg/100 mL。根据标准曲线方程，可以确定任何测量的吸光度的浓度。例如，根据美国 EPA 方法 8440 制备了未知的受污染土壤样品，并测量样品溶液的吸光度为 0.302，因此，修正后的吸光度为 $0.302 - 0.002 = 0.300$ 。从标准曲线中，我们可以观察到，这相当于 12.0 mg 正十六烷/100 mL 的浓度。精确的浓度可以通过线性回归方程计算得出，11.96 mg/100 mL，或 12.0 mg/100 mL（四舍五入三位有效数字）。

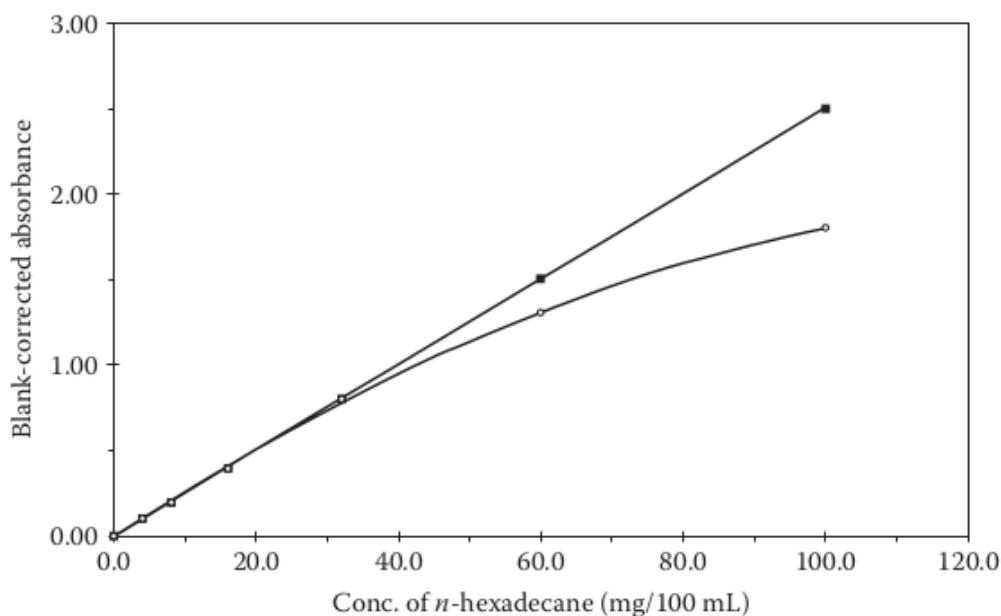


图 1.13: 校正曲线

表 1.5: 石油红外吸光度校正数据 (高浓度)

正十六烷浓度	3.41 μ m 吸光度	修正吸光度
0.0	0.002	0.000
4.0	0.103	0.101
8.0	0.199	0.197
16.0	0.400	0.398
32.0	0.804	0.802
60.0	1.302	1.300
100.0	1.802	1.800

假设除了表1.4列出的数据之外，我们还制备了正十六烷的标准溶液，其中包含 60.0 mg/100 mL 和 100.0 mg/100 mL 两种浓度，吸光度数据如表1.5所示。图1.13画出其它点，用空心圆表

示，并标出了原始浓度。显然，在高浓度下，偏离 Beer 定律，这些点不再是直线关系，测得的吸光度低于遵循 Beer 定律情况下的吸光度。这说明，为什么将标准曲线外推延展到测量标准物的范围之外，从来不是一个好主意。如果我们有一个吸光度为 1.30 的样品（60.0 mg/100 mL），并且使用我们原来的标准曲线外推到更高的吸光度，图 1.13 黑色方块所示，那么我们将计算出 51.9 mg/100 mL 的试样浓度，错误的降低了。如果吸光度高于最高线性标准吸光度（在此例中是 $A = 0.802$ ），最好的办法是将样品稀释。将 60.0 mg/100 mL 的样品进行稀释十倍。

1.5.2 标准加入法

这种方法将已知量的分析物直接添加到样品中，其中包含未知量的分析物。由于添加分析物而导致信号的增加（例如，吸光度，发射强度）使我们能够计算未知物中的分析物量。为了使这种方法有效，分析物浓度和信号之间必须存在线性关系。

如果未准备好合适的外部校准曲线，则通常使用标准加入法。可能没有时间准备校准标准品，例如，在医院紧急情况下，可能有必要快速测量患者血清中的钠。由于样品基质的复杂性或缺少有关样品的足够信息，可能无法准备一套有效的校准标准。当流程中出现问题时，行业通常需要分析“神秘”样本。当样品基质中存在某些类型的干扰时，非常有用。标准加入法允许我们通过存在干扰的情况下执行校准来获得准确的结果，而不会消除干扰。当仅需分析一个样品且外部标准品的制备效率低下时，通常会使用此方法。

标准加入法典型使用示例是通过原子发射光谱法测定未知成分的工业废水中的钠。提取植物物流的代表性样品，并分成四个等分试样，每个等分试样为 100 mL。第一份等分试样未经处理；这称为“不添加”或“零添加”样本。向第二等分试样中，以不明显改变体积的方式向 100 mL 样品中添加 100 μg Na。这可以通过向样品中添加 10 μL 体积的 10000 ppm Na 溶液来完成。10000 ppm Na 溶液包含 10000 μg Na/mL，因此下式所示，每 10 μL 部分包含 100 μg Na

$$\left(\frac{10000 \text{ } \mu\text{g Na}}{\text{mL solution}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{1000 \text{ } \mu\text{L}} \right) \times 10 \text{ } \mu\text{L} = 100 \text{ } \mu\text{g Na}$$

现在第二个样品等分试样包含额外的 1.0 ppm Na，因为 100 μg Na/100 mL 等于 1.0 ppm Na。向第三等分试样中，添加 0.020 mL 的 10000 ppm Na 溶液；现在，第三个包含额外的 2.0 ppm Na。在第四等分试样中，添加 0.030 mL 的 10000 ppm Na 溶液会在样品等分试样中产生额外的 3.0 ppm Na。由于添加了 Na 溶液而引起的最大体积变化仅为 0.03%，数量可忽略不计。重要的是不要更改等分试样的体积，因为体积的变化会引起浓度-信号关系的变化。所有未处理的等分试样和已添加的等分试样必须具有相同的成分，否则标准加入法将不会产生准确的结果。表 1.6 列出了添加的 Na 的浓度和样品的等分试样编号。使用火焰俄歇电子能谱（AES）或火焰光度计在 589.0 nm 的钠发射线上测量四个样品等分试样中每一个的发射强度。测得的强度也列在表 1.6 中。此外，在没有样品的情况下测量火焰的发射强度。这可测量“背景辐射”，即来自火焰的正信号，而不是样品引起的。必须从样品强度中减去背景发射信号，就像我们前面所讨论的那样减去试

剂空白，才能获得表1.6中所示的校正强度。

表 1.6: 标准加入法

样品份	发射强度	修正强度	Na 加入量 (ppm)
1	2.9	2.4	0.0
2	4.2	3.7	1.0
3	5.5	5.0	2.0
4	6.8	6.3	3.0
背景	0.5	0.0	

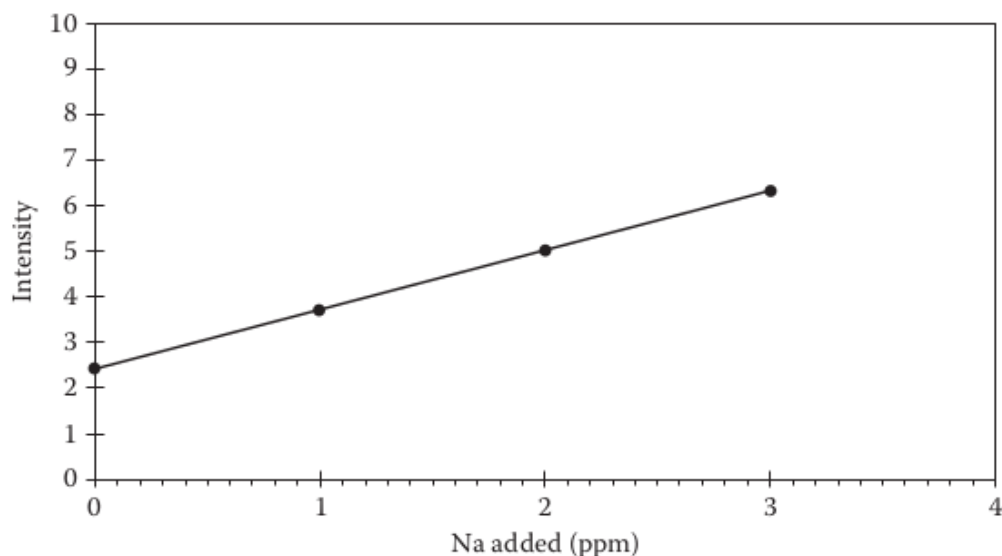


图 1.14: 典型标准加入法曲线

修正后的发射强度，相对于添加Na 浓度绘制曲线（图1.14）。从图中可以看出，所添加的浓度与信号之间的关系在所检测范围内，呈线性关系。 $\Delta I_{\text{emission}}/\Delta \text{ppm Na}$ 比值为斜率，通过线性回归计算得出的。每 1.0 ppm Na 加入，发射光强度增加 1.3 倍。未处理Na 样品浓度的计算式为

$$\text{ppm Na} = \frac{R}{\text{slope}} = R(\text{slope})^{-1}$$

此处， R 是第一份样品修正后的测量强度， slope 为斜率。我们例子中，Na 浓度为

$$\text{ppm Na} = 2.4 \text{ intensity units} \times \frac{1.0 \text{ ppm Na}}{1.3 \text{ intensity units}} = 1.85 \text{ ppm}$$

或者，可以使用确定的线性回归方程将标准加入曲线外推到 x 轴负方向上的截矩。样品中Na 的浓度等于 x 轴截矩的绝对值。对于表1.6中数据，外推如图 1.15所示。 x 负方向截矩为 -1.85 ；因此，样品中Na 的浓度为 $|-1.85 \text{ ppm}| = 1.85 \text{ ppm}$ 标准加入法是非常强大的工具，可在无法准备外部校准曲线时获得准确的分析结果。在某些情况下，即使存在干扰物质的情况下，也可以获得准确的结果。此方法无法校正背景发射或背景吸收或其他光谱干扰。

如果样品量有限（可能非常适合患者的血清），则可以使用单点标准添加技术。通过火焰原

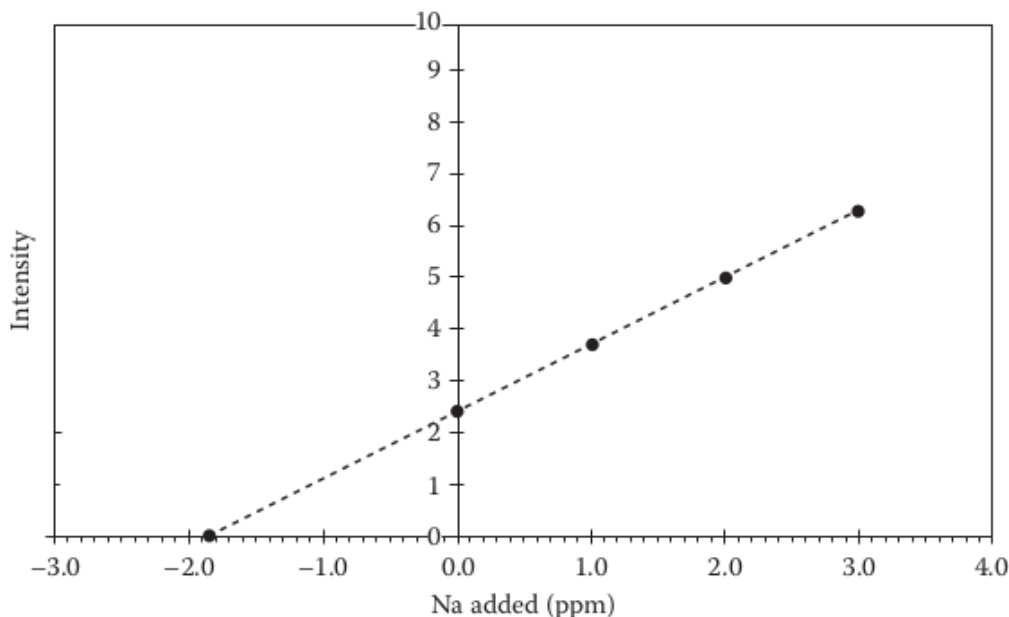


图 1.15: 标准加入法

子发射测定血清中钠的技术，测量样品的发射强度，然后添加已知浓度的Na，而又不会明显改变样品的体积。测量添加样品的发射强度，以及火焰背景。发射信号与浓度成正比，可以写成

$$\frac{I_{\text{unknown}}}{I_{\text{added}}} = \frac{\text{ppm Na}_{\text{unknown}}}{\text{ppm Na}_{\text{unknown}} + \text{ppm Na}_{\text{added}}}$$

I_{unknown} 是原始样品校正强度， I_{added} 是添加Na的样品校正强度， $\text{ppm Na}_{\text{added}}$ 加入Na的浓度。例如，血清样品的测量给出 2.4 强度单位的校正强度。将足够的钠添加到血清样品中，使浓度增加 3.0 ppm，校正强度为 6.3，设 $x = \text{ppm Na}_{\text{unknown}}$ ，

$$\frac{2.4}{6.3} = \frac{x}{(x + 3.0)}$$

解得

$$x = 4.3 \text{ ppm Na}$$

尽管样品有限，使用单点添加，可能的情况下至少两个添加，以确定分析方法的线性范围。

1.5.3 内标法

内标法是添加到所有样品，空白和标准溶液中的已知量的非分析元素或化合物。使用内标法进行校准是一种使用来自内部标准元素或化合物的信号来校正分析中干扰的技术。通过内标法可以补偿多种误差源，从而提高分析的准确性和精确度。为确定分析物 A，选择样品中不存在的内标 S。将相同浓度的 S 添加到所有样品，标准溶液和空白样品中。测量归因于 A 和 S 的信号。计算归因于分析物 A 的信号与归因于内标 S 的信号的比例。将信号比相对于标准液中的浓度比作图。通过线性回归可得到校准曲线的方程，该方程应为线性以获得最佳结果。该公式

允许通过测量样品中 A 和 S 的信号来计算任何未知样品中的浓度比 A/S，浓度与信号之间的关系可以表示如下：

$$\frac{\text{Concentration ratio(A/S) in sample}}{\text{Concentration ratio(A/S) in standard}} = \frac{\text{Signal ratio(A/S) in sample}}{\text{Signal ratio(A/S) in standard}}$$

内标法广泛适用于光谱、色谱、质谱和其它仪器分析方法中。可以校正样品制备过程中分析物的损失，分析过程中仪器中机械或电气的“漂移”，由于蒸发和其他类型的干扰引起的体积变化。通常必须谨慎选择内标，以使内标的化学和物理行为与分析物相似。内标不得与分析物发生化学和物理相互作用。任何影响分析物信号的因素，都应以相同的方式影响内标物的信号。即使绝对信号发生变化，两个信号的比率也将保持恒定。与不使用内标相比，这提供了更高的准确性和精确度。

通过电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）对饮用水中的铅进行测定，内标如何纠正诸如“仪器漂移”之类的问题，即一段时间内信号的变化。监视 Pb-208 同位素（ ^{208}Pb ）的信号以确定铅。制备两种铅校准标样，每种标样均含 10.0 ppb 铅。一种标准品还包含 20.0 ppb 的铋作为内标。Bi 信号与 Pb-208 信号一起在 Bi-209 同位素处测量。一天中对这两种标准品进行了多次测量，结果信号列于表 1.7。从表 1.7 可以看出，Pb 和 Bi 的信号在一天中波动；例如，这种波动可能是由于仪器的电线电压变化引起的。但是，如最后一栏所示，分析物信号与内标信号的比率在一天中保持恒定。如果在上午 8 点不使用内标对 ICP-MS 进行校准，则在下午 1 点运行的样品会给出错误的高 Pb 浓度，因为给定数量的铅的信号增加了 2.5 倍。在下午 3 点，样本将比真实值高大约 30%。如果已将 20.0 ppb Bi 添加到所有标准液和样品中，则 Pb 信号/Bi 信号之比将保持恒定，并确定准确的铅浓度。例如，ICP-MS 在 8 AM 校准为仅含 10.0 ppb Pb 的标准溶液。对于 10.0 ppb Pb，获得的信号为 12050 个计数。这是校准因子：12050 个计数/10.0 ppb 铅。测量含有 10.0 ppb Pb 和 20.0 ppb Bi 的第二溶液；如表 1.7 所示，铅的计数为 12050（与标准值相同），而铋的计数为 60000。全天测量添加了 20.0 ppb Bi 作为内标的饮用水样品。表 1.8 给出了获得的信号。上午八点，铅信号为 6028，没有内标物的情况下，使用校正因子计算水中铅浓度

表 1.7: 内标法校正

测量时间	信号 10 ppb Pb, m/e = 208	信号 20 ppb Bi, m/e = 209	比率 Pb/Bi
上午八点	12050	60000	0.2008
上午十点	12100	60080	0.2013
下午一点	30000	149200	0.2010
下午三点	15750	78400	0.2009

$$\begin{aligned} \text{ppb Pb in sample} &= (6028) \frac{10.0 \text{ ppb Pb}}{12050} \\ \text{ppb Pb in sample} &= 5.00 \text{ ppb Pb} \end{aligned}$$

这是样品中铅的真实值。使用相同方法，计算铅信号其余浓度，结果显示在表 1.8 的第三列。下午一点和三点数据明显出现错误，归因于仪器“漂移”。例如，下午一点的样品信号 15010。使

用铅校正因子计算浓度：

$$\begin{aligned}\text{ppb Pb in sample} &= (15010) \frac{10.0 \text{ ppb Pb}}{12050} \\ \text{ppb Pb in sample} &= 12.5 \text{ ppb Pb}\end{aligned}$$

仪器漂移的百分误差为：

$$\begin{aligned}\% \text{ Error} &= \frac{\text{Measured value} - \text{True value}}{\text{True value}} \times 100 \\ \% \text{ Error} &= \frac{12.5 - 5.00}{5.00} \times 100 \\ \% \text{ Error} &= +150\end{aligned}$$

如果使用内标Bi，内标校正因子，即 Pb/Bi 比率为：

$$10.0 \text{ ppb Pb} = \frac{12050 \text{ counts Pb}}{60000 \text{ counts Bi}} = 0.2008$$

上午八点的样品，包含Bi 内标物，数据显示在表1.8。Pb/Bi 比率为 $6028/60010 = 0.1004$ ，得到样品中铅浓度为：

$$\begin{aligned}\text{ppb Pb in sample} &= (0.1004) \frac{10.0 \text{ ppb Pb}}{2.008} \\ \text{ppb Pb in sample} &= 5.00 \text{ ppb Pb}\end{aligned}$$

这与没有内标的结果相同。如果全天的样品内标的比率相同，仪器漂移的结果被修正。例如，下

表 1.8: 有无内标水中铅的测定

测量时间	Pb 计数 m/e = 208	ppb Pb 无内标	Bi 计数 m/e = 209	Pb/Bi 比率	ppb Pb 有内标
上午八点	6028	5.00	60010	0.1004	5.00
上午十点	6063	5.03	60075	0.1009	5.02
下午一点	15010	12.5	149206	0.1006	5.01
下午三点	7789	6.46	78398	0.0994	4.95
平均值		7.25			4.99
标准差		3.57			0.33
相对标准差		49.2			0.60
真实值		5.00			5.00
误差		45.0			-0.2

午一点，Pb 为 15010，Bi 为 149206。这明显比上午八点高出很多，但 Pb/Bi 的比率 $15010/149206 = 0.1006$ ，铅的浓度为：

$$\begin{aligned}\text{ppb Pb in sample} &= (0.1006) \frac{10.0 \text{ ppb Pb}}{2.008} \\ \text{ppb Pb in sample} &= 5.01 \text{ ppb Pb}\end{aligned}$$

百分误差为：

$$\begin{aligned}\% \text{ Error} &= \frac{5.01 - 5.00}{5.00} \times 100 \\ \% \text{ Error} &= 0.2\end{aligned}$$

对于仪器分析来说，0.2% 的误差非常理想。

对比没有使用内标物的下午一点 12.5 ppb 的铅含量，尽可能的使用内标法是正确选择。

1.5.4 Beer 定律相关误差

所有的光谱测量都有随机误差，直接影响准确度和精确度。

1.6 光学系统

1.6.1 辐射源

1.6.2 波长调节

1.6.2.1 过滤器

1.6.2.2 单色器

1.6.2.3 单色器

1.6.3 狭缝

1.6.4 检测器

1.6.5 单光束和双光束

1.6.6 色散光学

1.6.7 傅立叶变换光谱仪

1.6.7.1 傅立叶系统的优点

1.7 光谱技术和仪器命名

第 1 章 习题

1. 分子吸收频率为 $3.00 \times 10^{14} \text{ Hz}$ 的辐射，两个能级差是多少？
2. 波长为 500.0 nm 的辐射，频率是多少？
3. 描述原子吸收 UV 辐射所发生的跃迁。
4. 按波长递增的顺序排列：IR, radiowaves, X-rays, UV, visible light。
5. 对于给定的跃迁，原子或分子的吸收程度是否取决于基态或激发态的数量？为什么？
6. 对于给定的跃迁，云子或分子的发射程度是否取决于基态或激发态的数量？为什么？
7. 简要描述大多数分子中发生的三种跃迁类型，和跃迁中所涉及的辐射类型。
8. 简述 Beer-Lambert-Bouguer 定律的数学公式，并解释等式每个符合的含义。

9. (a) 定义透射率和吸光度；(b) 浓度与 (1) 透射率 (2) 吸光度之间有什么关系？
10. 使用图 2.16，通过将线延长到覆盖浓度差异的 10 倍，来计算通过标记为 B 的较低点绘制切线的斜率。通过找到曲线上部分的斜率等于刚计算出的斜率，来确认相对误差为 1%(%RE) 的 B-B 所示范围是正确的。重复计算 C 点并确认 C-C 范围。
11. 通过在 510nm 和 1.00cm 光路下测量反应 Fe^{2+} 与 1,10-菲啰啉红色络合物溶液的透射率，在用于铁含量测定的外标校准中获得以下数据

铁浓度 (ppm)	透射率 (% T)	铁浓度 (ppm)	透射率 (% T)
0.20	90.0	3.00	26.3
0.40	82.5	4.00	17.0
0.60	76.0	5.00	10.9
0.80	69.5	6.00	7.0
2.00	41.0	7.00	4.5

(a) 计算每种溶液的吸光度 A ，并绘制吸光度-铁浓度曲线（你可以使用电子表格程序）。系统在整个浓度范围内是否符合 Beer 定律？(b) 计算平均摩尔吸光系数；(c) 绘制透射率 (100-% T) 相对于浓度对数曲线图 (Ringbom 法)，(1) 在此范围内最佳浓度范围和最大准确度是多少？（每 1% 透射率误差的 %RE）(2) 在什么浓度范围内，每 1% 透射率误差的相对分析误差不超过 5%？

12. 下表是标准曲线法测定铜 ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) 数据

铜浓度 (ppm)	透射率 (% T)	铜浓度 (ppm)	透射率 (% T)
0.020	96.0	0.800	27.8
0.050	90.6	1.00	23.2
0.080	84.7	1.40	17.2
0.100	81.4	2.00	12.9
0.200	66.7	3.00	9.7
0.400	47.3	4.00	8.1
0.600	35.8		

计算每一溶液的吸光度，绘制吸光度--铜浓度曲线。在这些条件下，进行测量的系统在整个浓度范围内是否符合 Beer 定律？是否有小量的或大量的定律偏离？提出任何可能的偏差产生原因。

13. 将 0.200g 铜溶于硝酸中，加入过量的氨生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ，定容至 1 L。分别取该溶液 10.0, 8.0, 5.0, 4.0, 3.0, 2.0 和 1.0 mL，并定容于 10.0 mL。对应的吸光度分别为 0.500, 0.400, 0.250, 0.200, 0.150, 0.100 和 0.050。通过形成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 络合物并测量吸光度来分析一系列样品的浓度。吸光度为 (a) 0.450 (b) 0.300 (c) 0.200 对应铜的浓度是多少？如果通过分别称量 (a) 1.000 g (b) 2.000 g 和 (c) 3.000 g 样品溶解并稀释至 10.0 mL 来获得三个样品，则每个样品铜的原始浓度是多少？
14. 描述用于测量未知浓度的标准添加法，这种方法优点是什么？

15. 描述内标法。一个物种必须具备什么特征才能作为内部标准？内标方法的优点是什么？
16. 说明对于吸光度低于最高校准标准品的吸光度的样品应采取的措施。
17. 百分比透射率的在什么范围内会导致由仪器限制的最小相对误差 (a) 红外光谱仪的热检测器的噪音？(b) 是否有噪音？
18. 如果吸收的光百分比是 (a)90%，(b)99%，(c)99.9% 和 (d)99.99%，吸光度 A 分别是多少？
19. 为什么要测试剂空白？
20. 将溶液放在光路中，光的原始强度为 100 个单位。通过溶液后，其强度为 80 单位。相同溶液的第二份溶液放置在第一个后面的光路中。计算从第二个池子发出的辐射强度。
21. 在 1.00 cm 样品池中浓度未知的溶液的透射率为 0.700。相同材料的标准溶液的透射率也为 0.700。标准溶液的浓度为 100.0 ppm；样品池长度为 4.00 cm。未知溶液的浓度是多少？
22. 溶液中 KMnO_4 浓度为 1.0 mg/L。在 525 nm 的 1.00 cm 样品池中进行测定时，透射率为 0.300。在 500 nm 下在类似条件下测量时，透射率为 0.350。(a) 计算每个波长的吸光度 A ；(b) 计算每个波长的摩尔消光系数；(c) 如果样品池的长度为 2.00 cm，那么 T 将是多少？
23. 制备一系列标准的氨铜溶液，并测量透射率，获得以下数据

铜浓度	透射率	样品	透射率
0.20	0.900	1	0.840
0.40	0.825	2	0.470
0.60	0.760	3	0.710
0.80	0.695	4	0.130
1.00	0.635		
2.00	0.410		
3.00	0.263		
4.00	0.170		
5.00	0.109		
6.00	0.070		

绘制吸光度--浓度关系图；根据未知浓度溶液的透射率，求溶液浓度；该实验缺少什么？列出一个好的分析化学家应该做的两件事，以确保结果准确。

24. 列出用于吸收光谱单光束光学系统的组件；列出发射光谱单光束的光学系统组件。
25. 描述光栅、单色器的组件，简要讨论各组件作用。
26. 陈述光栅分辨率的方程
27. (a) 定义机械狭缝宽度 (b) 定义光谱带通或带宽
28. 机械狭缝宽度对分辨率有什么影响？
29. 写出表示二阶效率最高的光栅分辨率的表达式。要解析给定的一堆波长，如果光栅是一阶的，需要更多或更少的凹槽吗？
30. 分离两条线 λ_1 和 λ_2 所需的分辨率是多少？
31. 在 589.0nm 和 289.5nm 处，解析一阶 Na 的 D 线，需要什么样的解析率？

32. 分离二阶Na的D线，需要什么样的光栅？
33. 简述全息光栅是如何产生的，这种方法相对于机械规则光栅的优势是什么？
34. 1000线的光栅，所有凹槽都被照亮，是否可以解析一阶的 $500.0nm$ 和 $499.8nm$ 两条光谱线？
35. 双光束系统的组成有什么？描述两种类型的分束器。
36. 双光束系统如何校正漂移？为吸收25%入射光的样品绘制从双光束系统输出的交变信号。
37. 给出一个吸收滤光的例子，吸收滤光片在什么波长范围内充当波长选择器？
38. 与光栅相比，吸收滤光片作为波长选择器有什么优势和缺点？
39. $300.0nm$ 的光垂直光栅入射进行一阶衍射。光栅为1180线，计算衍射角 θ 。
40. 如果镁的发射线以一阶形式出现在 $285.2nm$ 处，它将以二阶形式出现在哪里？它会以三阶出现在哪里？如果需要测量 $570nm$ 处的一阶铁发射谱线，样品中镁的存在是否有问题？如存在问题，你该怎么办？
41. 傅立叶变换和光谱色散之间主要区别是什么？
42. 定义吞吐量的优势，它是如何产生的？
43. 定义多重优势，它是如何产生的？
44. 绘制两个同相同振幅的余弦波。如果两个波合并，绘制生成的波。绘制两个相位相差 180° 的余弦波。合并这两个余弦波，并绘制曲线。
45. 分光光度计和光度计有什么区别？