

第2章 光学分析法导论

教学时数：2 学时

教学目的与要求：

1. 牢固掌握电磁辐射和电磁波谱的概念及性质
2. 熟练掌握电磁辐射各种物理量之间的换算
3. 清楚理解物质与电磁辐射相互作用所产生的各种光谱
4. 清晰光学分析法分类的线索
5. 了解光谱法的基本仪器部件

教学重点与难点：

1. 电磁辐射的性质和电磁波谱；
2. 各物理量的相互换算；
3. 光谱分析法的内容和分类；
4. 掌握光学分析仪器的基本构成单元及其作用。

光学分析法是基于能量作用于物质后产生电磁辐射信号或电磁辐射与物质相互作用后产生辐射信号的变化而建立起来的一类分析方法。它是仪器分析的重要分支。

2-1 电磁辐射的基本性质

电磁辐射是一种以极大的速度（在真空中为 $2.99792 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ）通过空间，而不需要以任何物质作为传播媒介的能量形式（注意！是一个能量形式）。

1. 电磁辐射的波动性

电磁辐射是一种电磁波，可以用以下的波参数来描述。

周期 T：相邻两个波峰或波谷通过空间某一固定点所需要的时间间隔称为波的周期，单位为 s（秒）。

频率 ν : 单位时间内通过传播方向上某一点的波峰或波谷的数目, 即单位时间内电场振动的次数称为频率, 单位为Hz, 即 s^{-1} (1/秒)。频率为周期的倒数, 即 $\nu = \frac{1}{T}$ 。

波长 λ : 相邻两个波峰或波谷间的直线距离称为波长。若电磁波的传播速度为 C , 则 $\lambda = \frac{c}{\nu}$ 。

不同的电磁波谱区可采用不同的波长单位, 分别为m (米)、cm (厘米, 等于 10^{-2} m)、 μm (微米, 等于 10^{-6} m)、nm (纳米, 等于 10^{-9} m)。

波数 $\tilde{\nu}$ (或 σ): 每厘米长度内含有波长的数目称为波数, 单位为 cm^{-1} 。波数是波长的倒数, 可表示为: $\sigma = 1/\lambda = \nu/c$

2. 电磁辐射的粒子性

光可以看作具有一定能量的粒子流。一个光子的能量 E_p 与辐射频率 ν 的关系为:

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

式中, h 为普朗克常数, 等于 $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$, c 为光速。该式表明, 光子能量与它的频率成正比, 或与波长成反比, 而与光的强度无关。它统一了属于粒子概念的光子能量 E_p 与属于波动概念的光频率 ν 两者之间的关系。

光子的能量可以用 J (焦耳) 或 eV (电子伏—表示一个电子通过电位差为 1 伏特的电场所获得的能量) 表示。

3. 电磁波谱

将各种电磁辐射按照波长或频率的大小顺序排列所成的图或表称为电磁波谱。

γ 射线: $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ nm}$

X射线: $10^{-3} \sim 10 \text{ nm}$

光学区：10~1000 μm 。其中：远紫外区 10~200 nm；近紫外区 200~380 nm；可见区 380~780 nm；近红外区 0.78~2.5 μm ；中红外区 2.5~50 μm ；远红外区 50~1000 μm

微波：0.1mm~1m

无线电波 >1m

2-2 光学分析法的分类

光学分析法可分为光谱法和非光谱法两大类。

非光谱法是基于辐射与物质相互作用时，测量辐射的某些性质，如折射、散射、干涉、衍射和偏振等变化的分析方法。非光谱法不涉及物质内部能量的跃迁，不测定光谱，电磁辐射只改变了传播方向、速度或某些物理性质。属于这类分析方法的有折射法、偏振法、光散射法（比浊法）、干涉法、衍射法、旋光法和圆二色性法等。

光谱分析方法是基于测量辐射的波长及强度。这些光谱是由于物质的原子或分子的特定能级的跃迁所产生的，根据其特征光谱的波长可进行定性分析；而光谱的强度与物质的含量有关，可进行定量分析。

光谱法依据物质与辐射相互作用的性质，一般分为发射光谱、吸收光谱和散射光谱三种类型。

发射光谱法是测量原子或分子的特征发射光谱研究物质的结构和测定其化学组成的分析方法。

吸收光谱法是通过测量物质对辐射吸收的波长和强度进行分析的方法。

2-3 光谱法仪器

一般由五部分组成：光源、单色器、样品容器、检测器和读出器件。

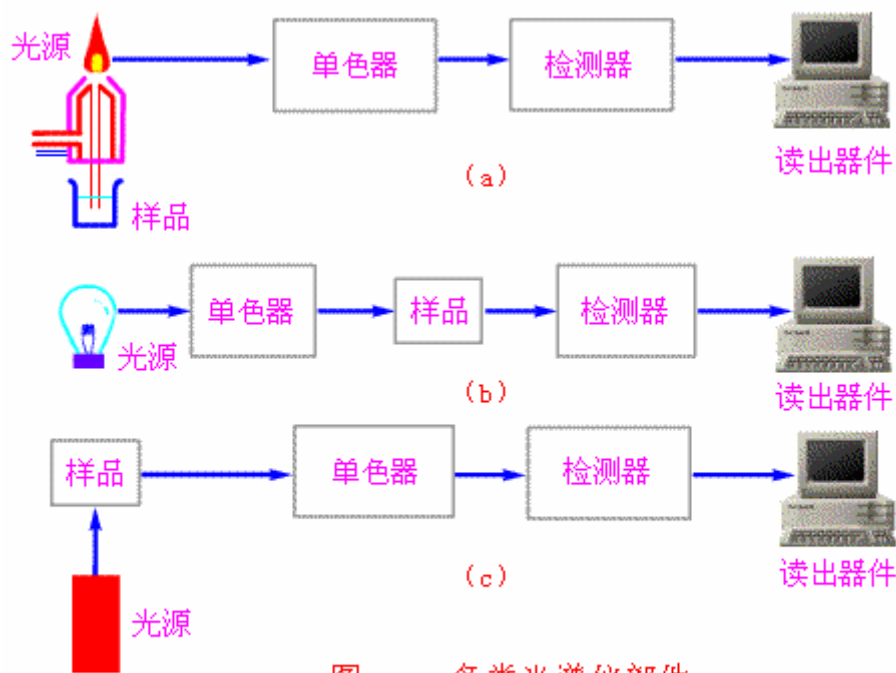


图 各类光谱仪部件
 (a) 发射光谱仪 (b) 吸收光谱仪
 (c) 荧光和散射光谱仪

本章小结

1. 光的本质：光是电磁辐射，具有波动性和粒子性。波动性可以用周期 T 、频率 ν 、波长 λ 和波数 $\tilde{\nu}$ （或 σ ）等参数来描述。粒子性可以用能量 E 进行描述。波动性和粒子性通过普朗克常数联系起来： $E=h\nu=hc/\lambda=hc\sigma$ 。
2. 电磁波谱是将各种电磁辐射按照波长或频率的大小顺序排列所成的图或表。
3. 电磁辐射与物质可产生吸收、透射、反射、散射、折射等作用。光谱法依据物质与辐射相互作用的性质，一般分为发射光谱、吸收光谱和散射光谱三种类型。而依据物质的组成‘水平’可分为分子光谱和原子光谱分析方法。
4. 原子光谱产生于原子外层电子能级的跃迁，物质的原子光谱依其获得方式的不同分为原子发射光谱、原子吸收光谱和原子荧光光谱。
5. 分子光谱产生于分子能级的跃迁，分子能级比较复杂，因而分子光谱也比较复杂。根据光谱产生的机理不同，分子光谱可分为分子吸收光谱和分子发光光谱。
6. 光谱法仪器一般包括五个基本单元：光源、单色器、样品容器、检测器和读出器件。