

廈門大學



仪器分析 (下)

主讲：张博

bozhang@xmu.edu.cn

0592-2188691, 15960817368

旧化学楼554房间

仪器分析的重要性

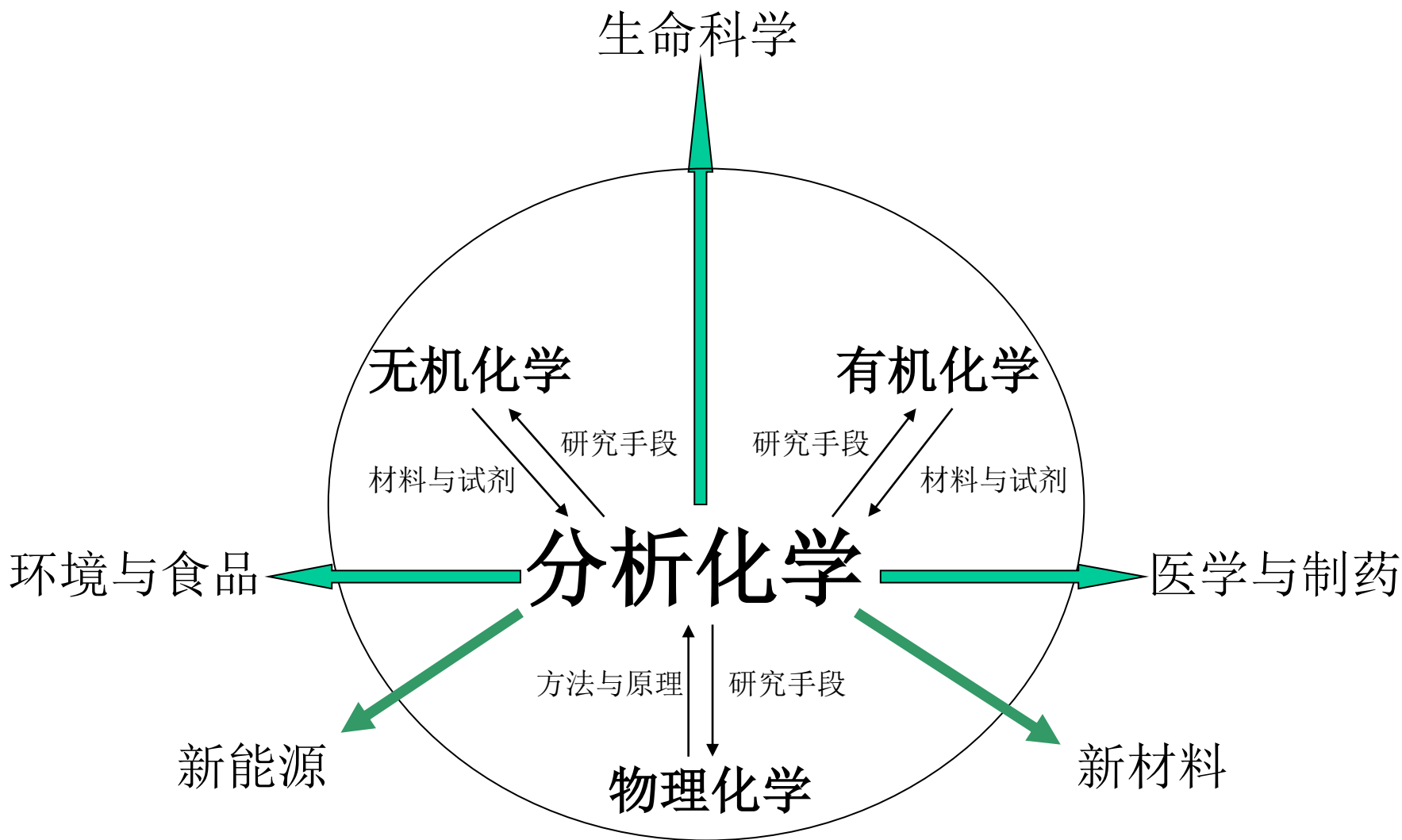
- *Nothing tends so much to the advancement of knowledge as the application of a new instrument.*

- — Sir Humphry Davy
Elements of Chemical Philosophy (1812), in J. Davy (ed.),
The Collected Works of Sir Humphry Davy(1839-40), Vol. 4, 37.



- 重要性：科学研究重要的支撑技术
- 普遍性：无处不在
- 仪器分析是现代分析化学的具体表现形式

分析化学的位置

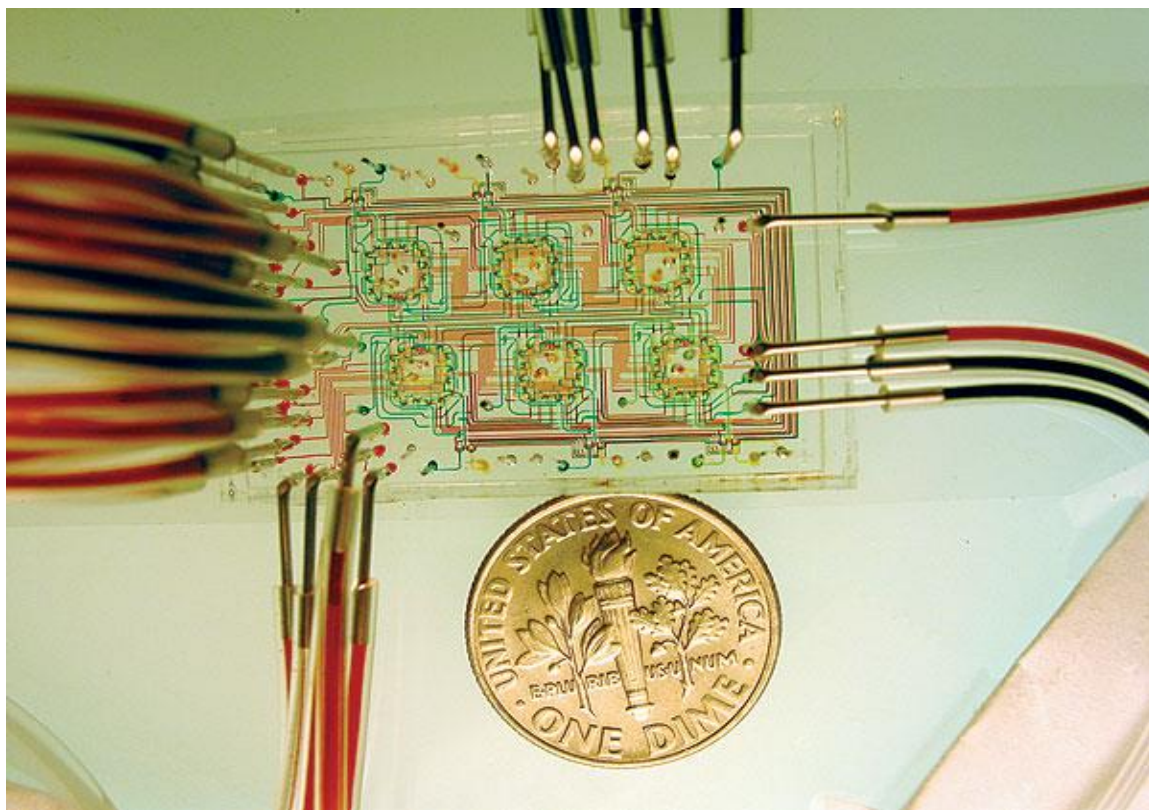


与多学科互动，并为多领域服务，推动科学发展和社会进步

现代分析化学的特点和趋势：微型化



Lab-on-a-chip
微流控芯片技术
微全分析系统

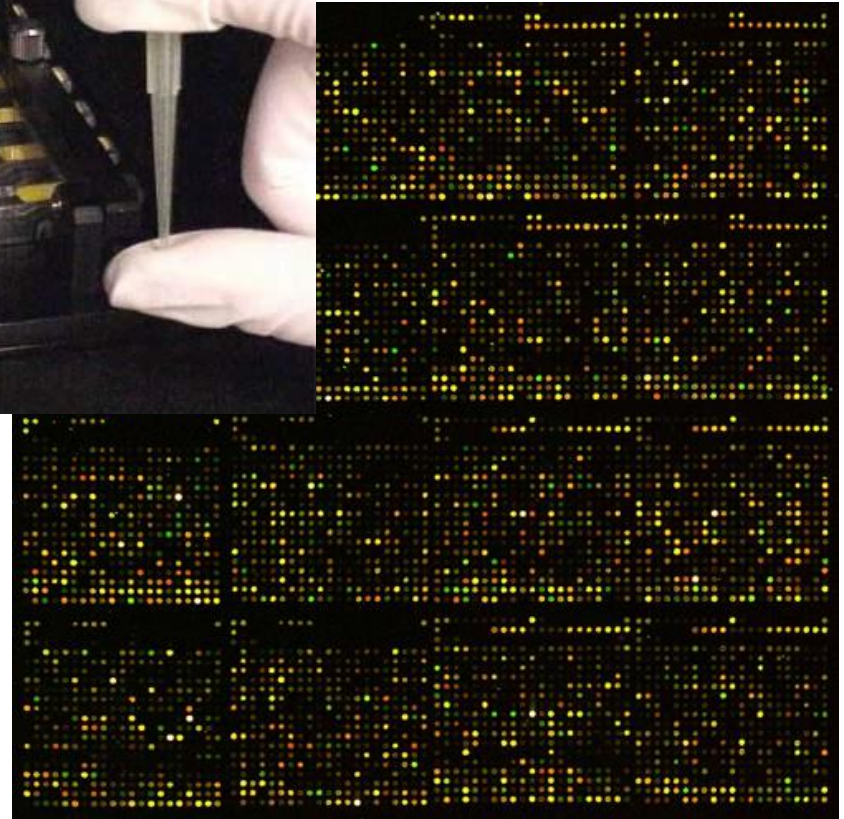
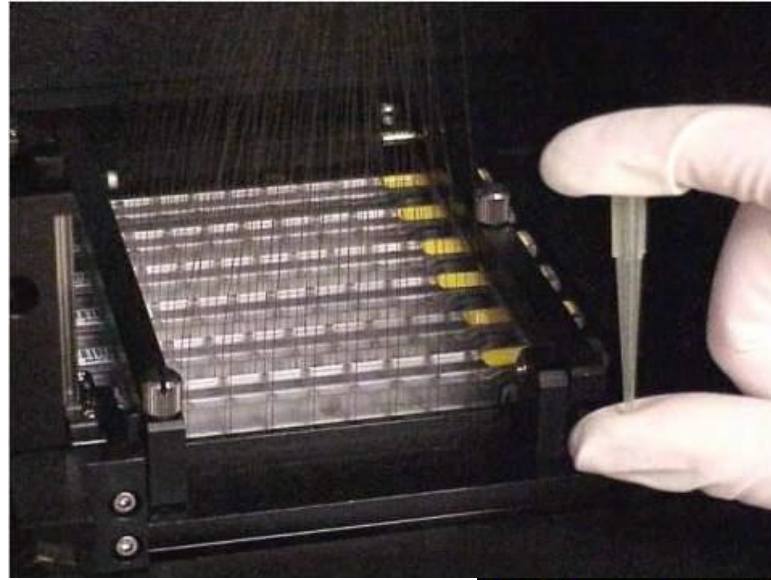


现代分析化学的特点和趋势：高通量

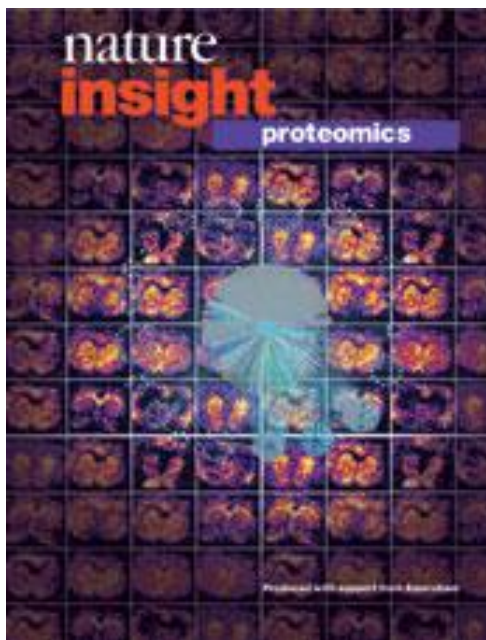


Human Genome Project

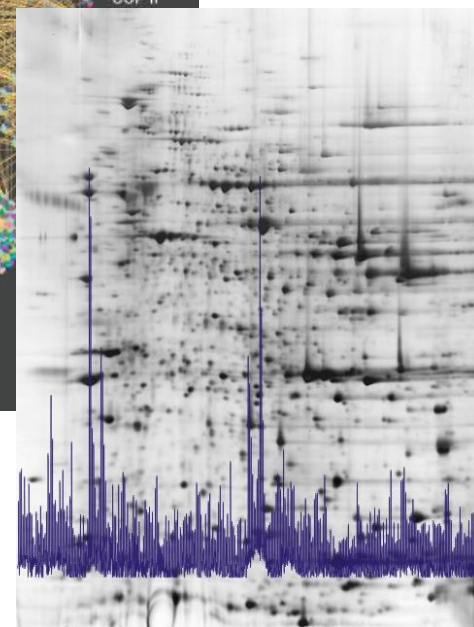
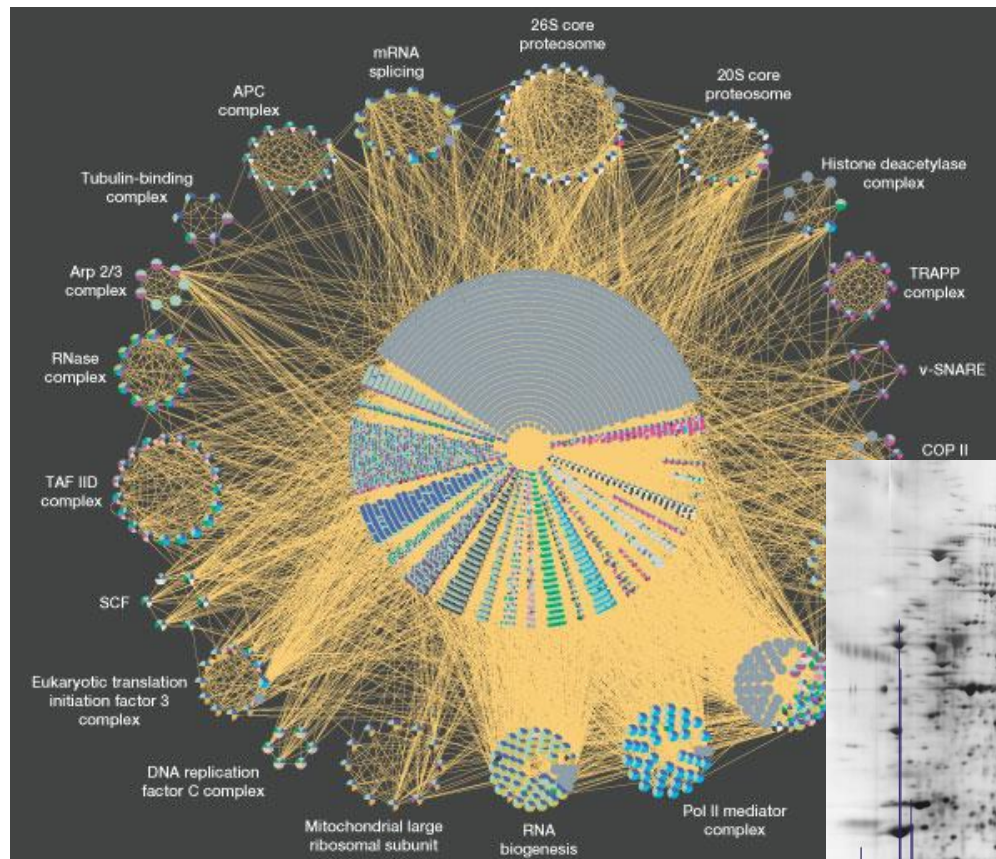
基因组计划



现代分析化学的特点和趋势： 全息化



Proteomics
蛋白质组学



仪器分析课程的目的

- 了解各种仪器分析方法的工作原理
- 了解每种仪器分析方法的用途

仪器分析下半学期内容

- 原子光谱
 - 原子吸收光谱
 - 原子发射光谱
 - 原子荧光光谱
- 分子光谱
 - 紫外可见光谱
 - 红外吸收光谱
 - 分子荧光光谱
- 核磁共振波谱

第八章

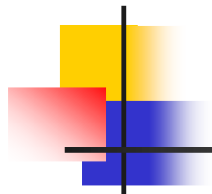
光谱分析导论

光分析与光谱法

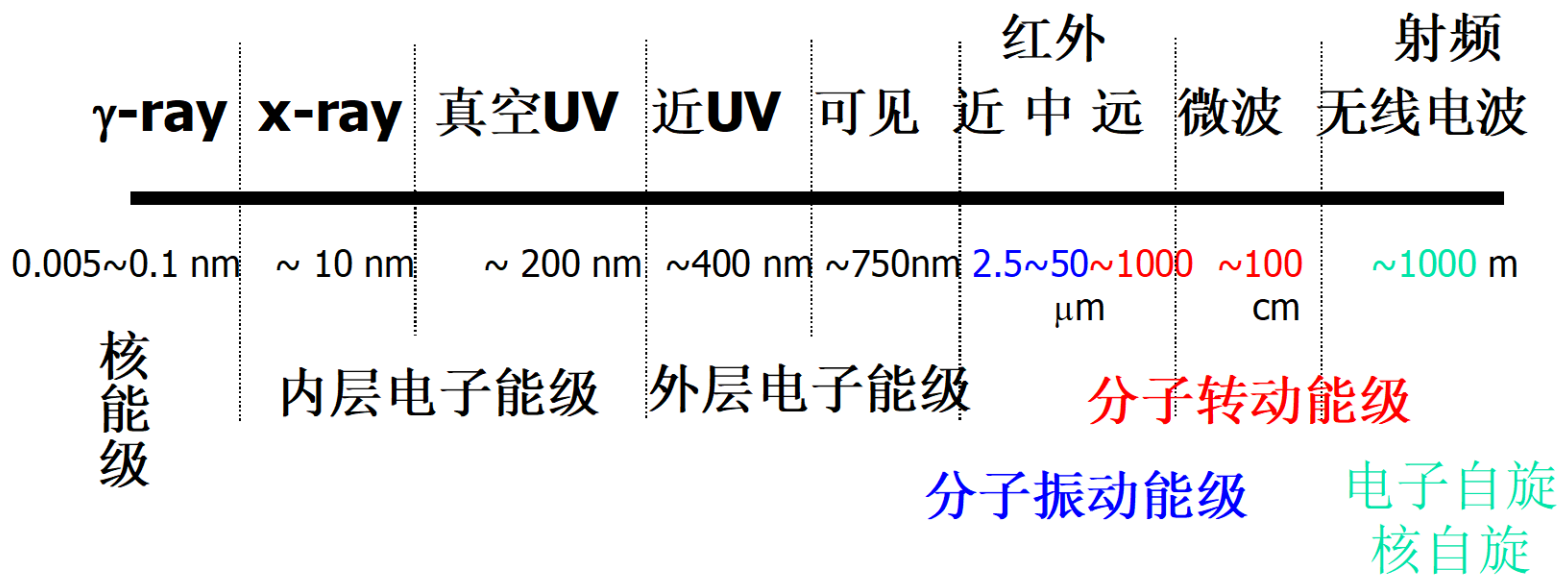
- 光分析
 - 能量作用于物质产生光辐射
 - 光辐射作用于物质后发生变化
- 光谱法
 - 与待测物物理化学性质相关-能级跃迁
 - 光辐射为波长/频率的函数
- 非光谱法
 - 与待测物物理性质相关-无能级跃迁
 - 与光波长/频率无关

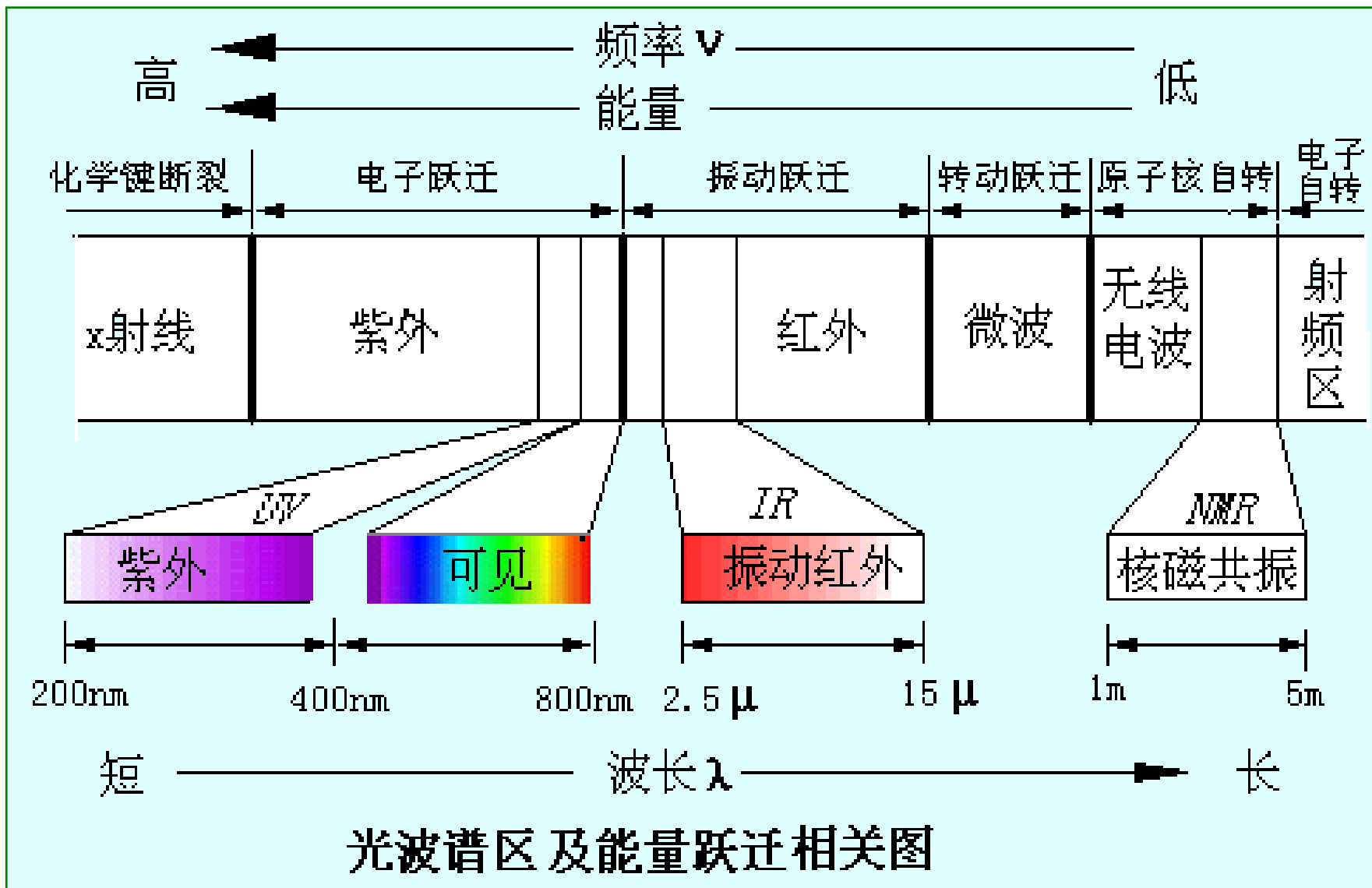
8.1 电磁辐射和电磁波谱

- 光是一种电磁辐射（电磁波）
- 电磁波包括：无线电波、微波、红外光、可见光、紫外光、X-射线、 γ -射线等
- 电磁波谱：以波长、频率或能量大小排列成谱



电磁波谱





一. 电磁辐射的波粒二象性

1. 电磁辐射的波动性

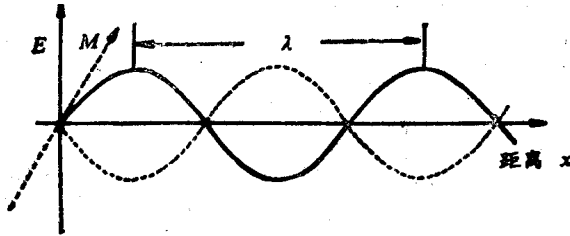


图 9-1 电磁波的电场矢量 E 和磁场矢量 M

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

波	长— λ	cm、 μm 、nm、 Å
频	率— ν	Hz sec ⁻¹
波	数— σ	cm ⁻¹
传播速度— ν		cm/sec

散射 折射与反射 衍射 干涉 偏振

2. 电磁辐射的粒子性

吸收 发射 光电效应 黑体辐射

3. 普朗克 (Plank) 方程-能量与频率/波长的关系

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

E ---光子的能量 J, 焦耳

ν ---光子的频率 Hz, 赫兹

λ ---光子的波长 cm

C ---光速 2.9979×10^{10} cm.s⁻¹

h ---Plank常数 6.6256×10^{-34} J.s 焦耳. 秒

二.电磁辐射与物质的相互作用及其光谱

1. 物质的能态 原子、离子 分子

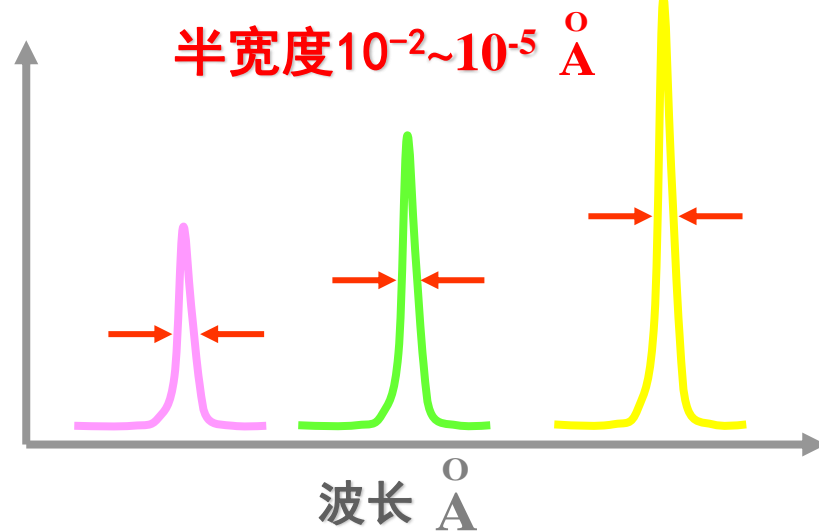
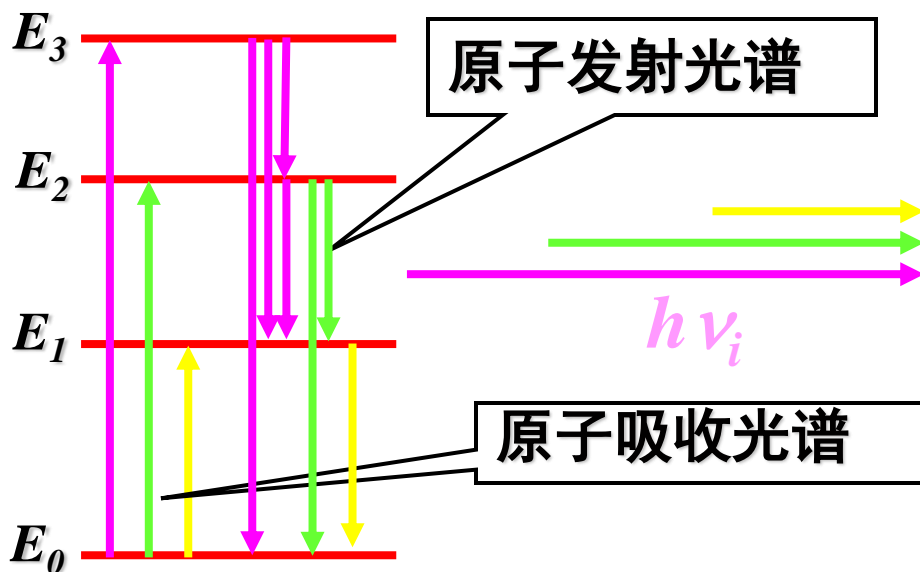
$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

2. 电磁辐射的吸收与发射

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{hc}{E_1 - E_0}$$

A. 原子光谱 线光谱

Na 5890、5896 \AA

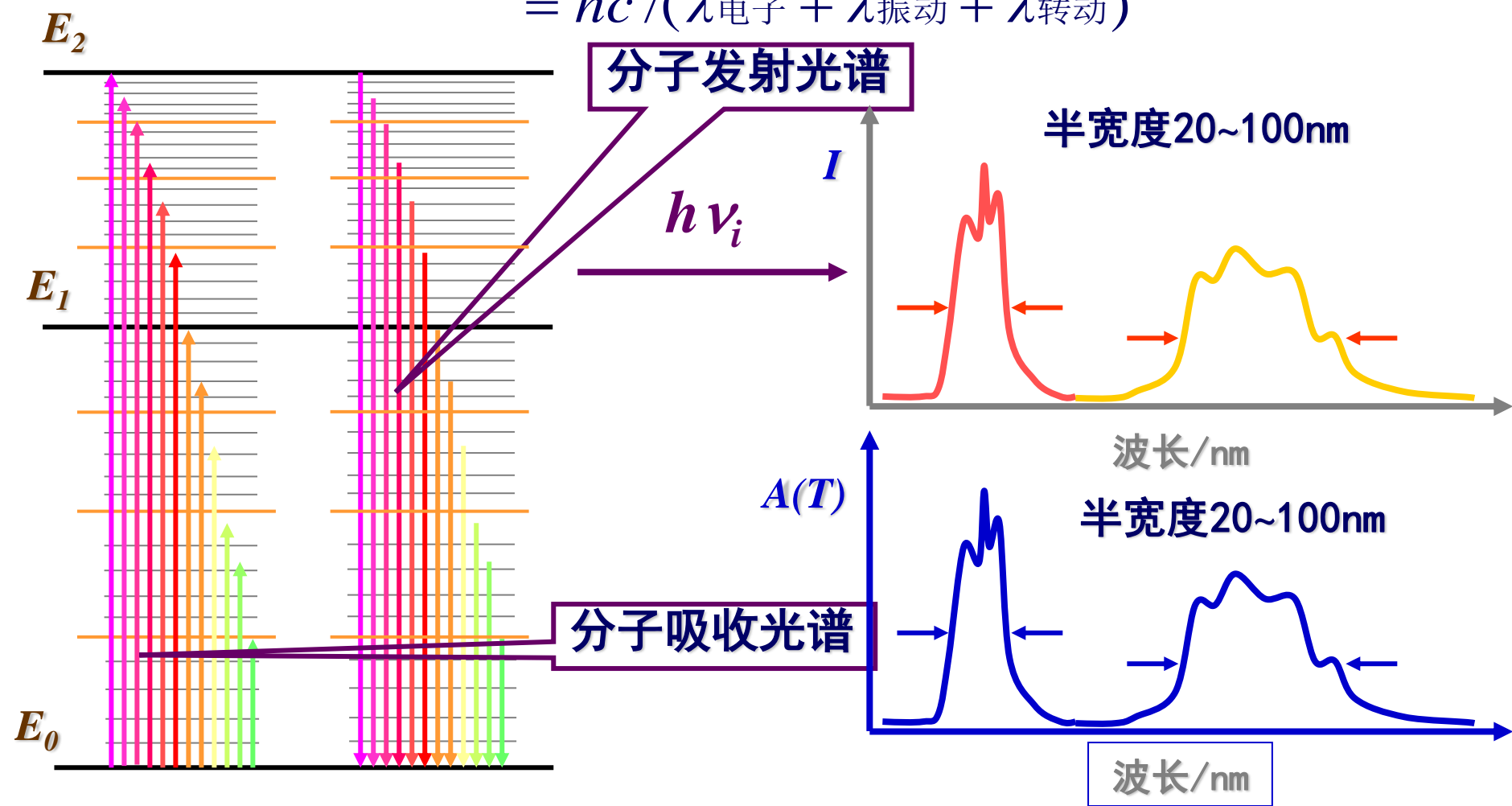


B. 分子光谱 带光谱 有机、无机分子

$$\Delta E_{\text{分子}} = \Delta E_{\text{电子}} + \Delta E_{\text{振动}} + \Delta E_{\text{转动}}$$

$$= h(\nu_{\text{电子}} + \nu_{\text{振动}} + \nu_{\text{转动}})$$

$$= hc / (\lambda_{\text{电子}} + \lambda_{\text{振动}} + \lambda_{\text{转动}})$$

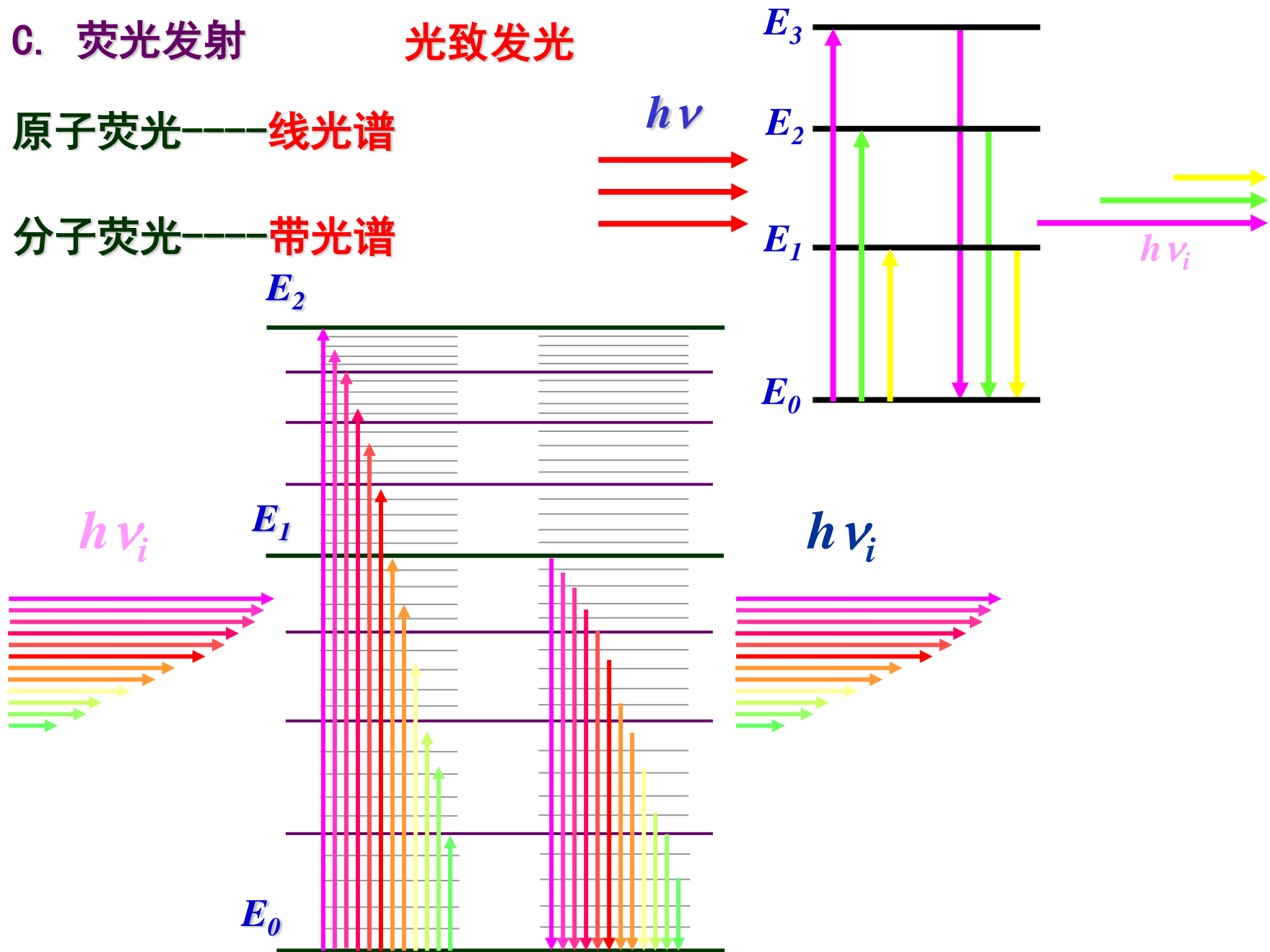


C. 荧光发射

光致发光

原子荧光——线光谱

分子荧光——带光谱



三.光学分析法波谱

1. 电磁波谱与现代仪器分析方法

波谱区	γ -射线	X-射线	远紫外光	近紫外光	可见光
波长	5~140 pm	10^{-3} ~10nm	10~200nm	200~400nm	400~750nm
跃迁类型	核能级	原子内层电子		原子外层电子/分子成键电子	

莫斯鲍尔光谱法: γ -射线 \rightarrow 原子核 \rightarrow γ -射线吸收

远紫外光----真空紫外区。此部分光谱会被空气吸收

X-射线吸收光谱法: X-射线/放射源 \rightarrow 原子内层电子 \rightarrow X-射线吸收

X-射线荧光光谱法: X-射线 \rightarrow 原子内层电子 \rightarrow 特征X-射线发射

原子光谱: 原子发射光谱、原子吸收光谱、原子荧光光谱

分子光谱: 紫外-可见吸收光谱、分子荧光/磷光光谱、化学发光

波谱区	近红外光	中红外光	远红外光	微波	射频
波长	0.75~2.5 μm	2.5~50 μm	50~1990 μm	0.1~100cm	1~100 m
跃迁类型	分子振动		分子转动		电子、核自旋

近红外光谱区:配位化学的研究对象

红外吸收光谱法:红外光→分子→吸收

远红外光谱区

电子自旋共振波谱法:微波→分子未成对电子→吸收

核磁共振波谱法:射频→原子核自旋→吸收

2. 光学分析法的分类

光谱法: 以光的波长与强度为特征信号的仪器分析方法

吸收光谱法、发射光谱法、散射光谱法

非光谱法: 以光辐射的某些性质变化特征信号的仪器分析方法

折射法、旋光法、圆二色法、比浊法、衍射法

光分析法

非光谱分析法

折射法

圆二色谱法

X射线衍射法

干涉法

旋光法

光谱分析法

原子光谱分析法

原子吸收光谱

原子发射光谱

原子荧光光谱

X射线荧光光谱

分子光谱分析法

紫外光谱法

红外光谱法

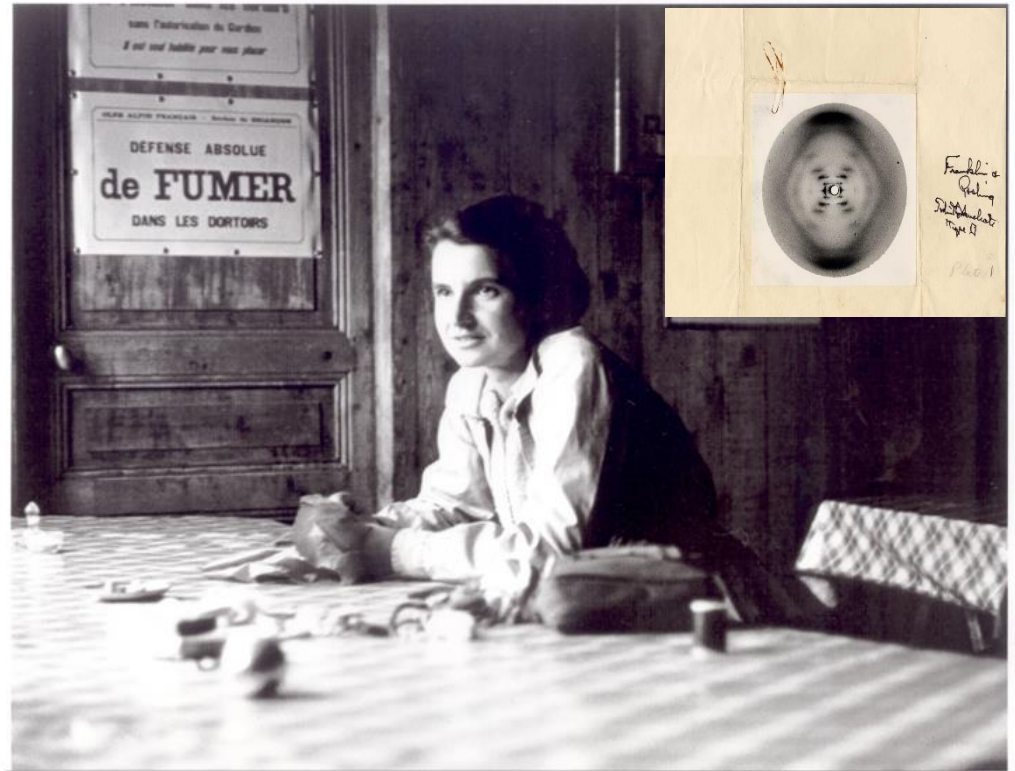
分子荧光光谱法

分子磷光光谱法

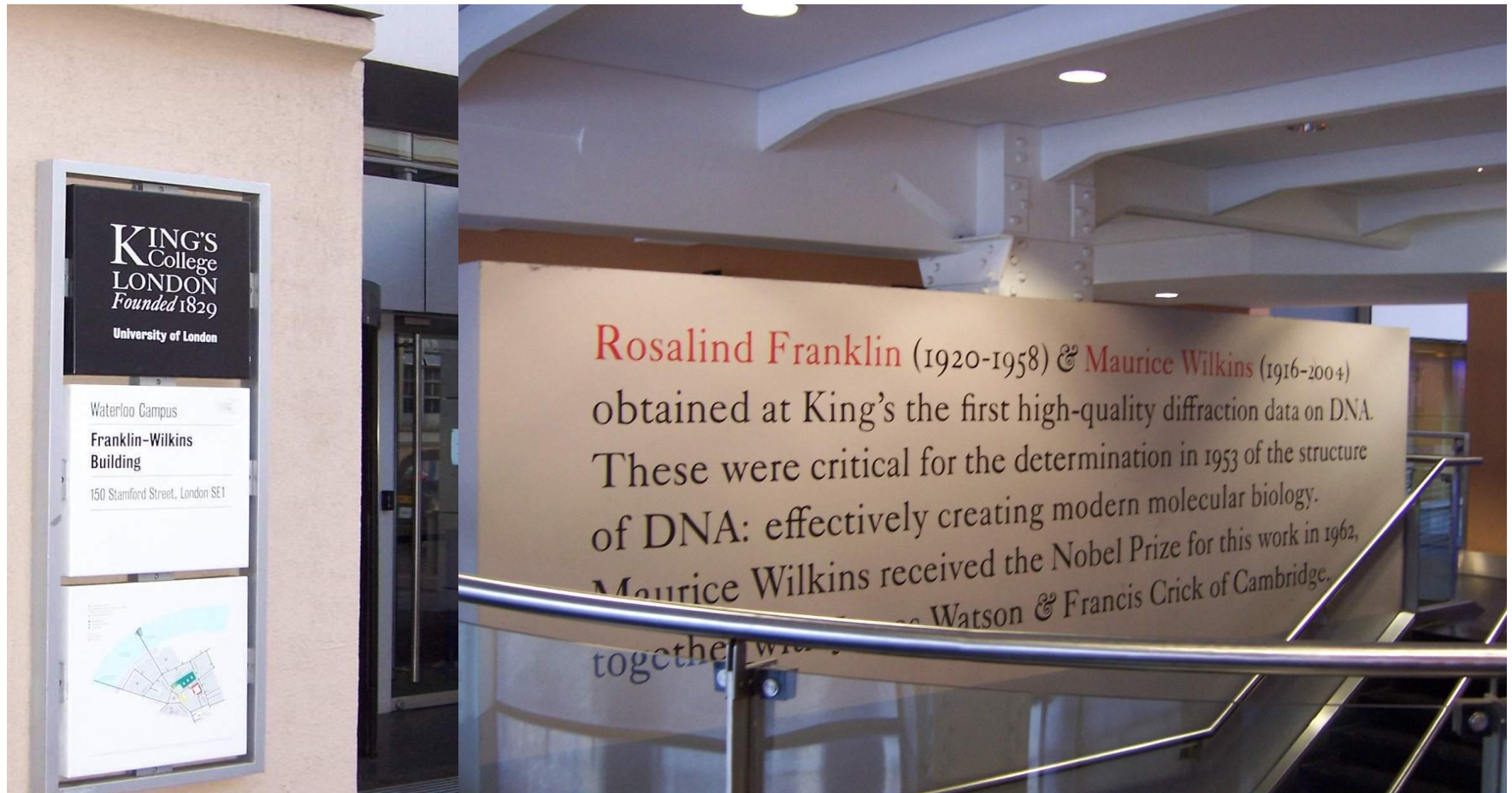
核磁共振波谱法

分子生物学的基石-DNA双螺旋结构的发现

1953年Watson和Crick首次发现了DNA双螺旋结构，并继而揭示了基因的分子结构。Rosalind Franklin的X射线衍射技术对此也有贡献，但她英年早逝并没有获诺贝尔奖。后来Crick创立了现代生物学的核心理论，即遗传信息由DNA传到RNA并指导合成蛋白质。

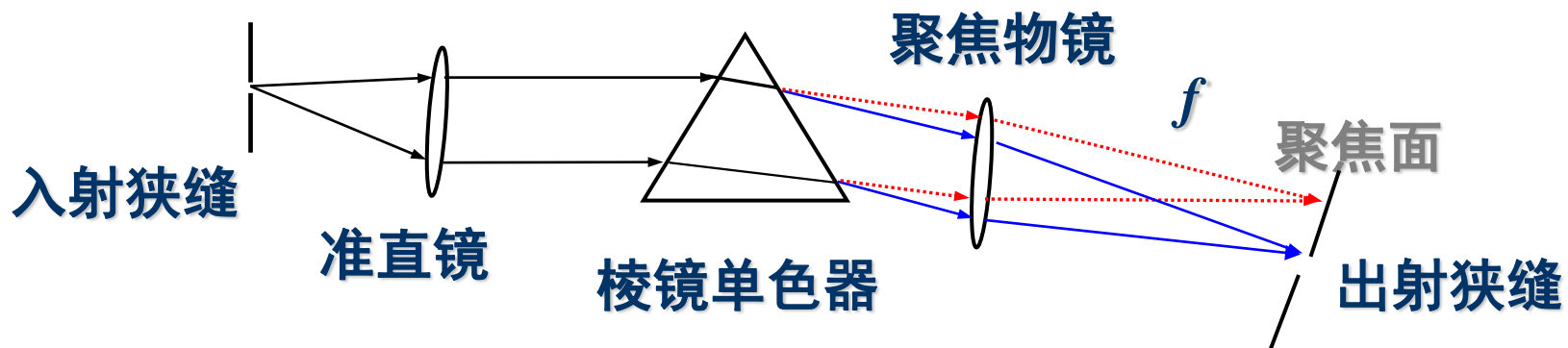


2005 King's College London Franklin-Wilkins Building

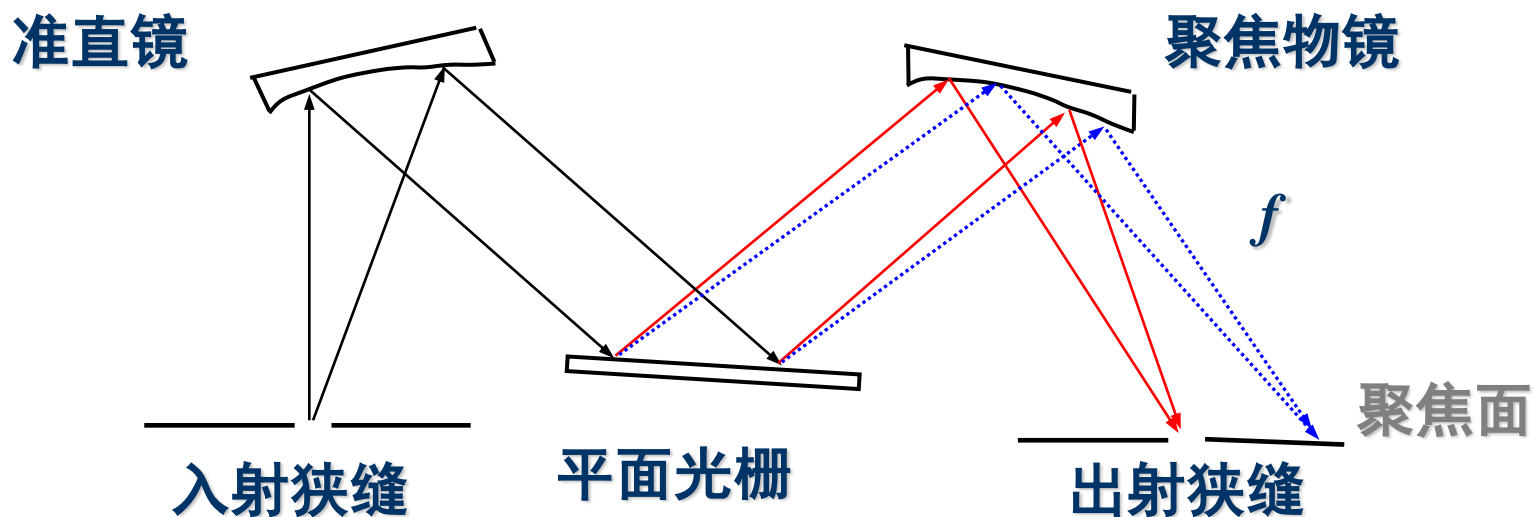


§ 8.2 光学分析法中的光栅单色器

一. 棱镜单色器基本组成



二. 光栅单色器基本组成



三. 平面衍射光栅 300~2000条/mm

光栅的分光作用：狭缝的衍射作用形成的

平面光栅衍射的色散方程

$$n\lambda = d(\sin\varphi \pm \sin\varphi')$$

n —(级数) $0, \pm 1, \pm 2, \dots$

d --为光栅常数

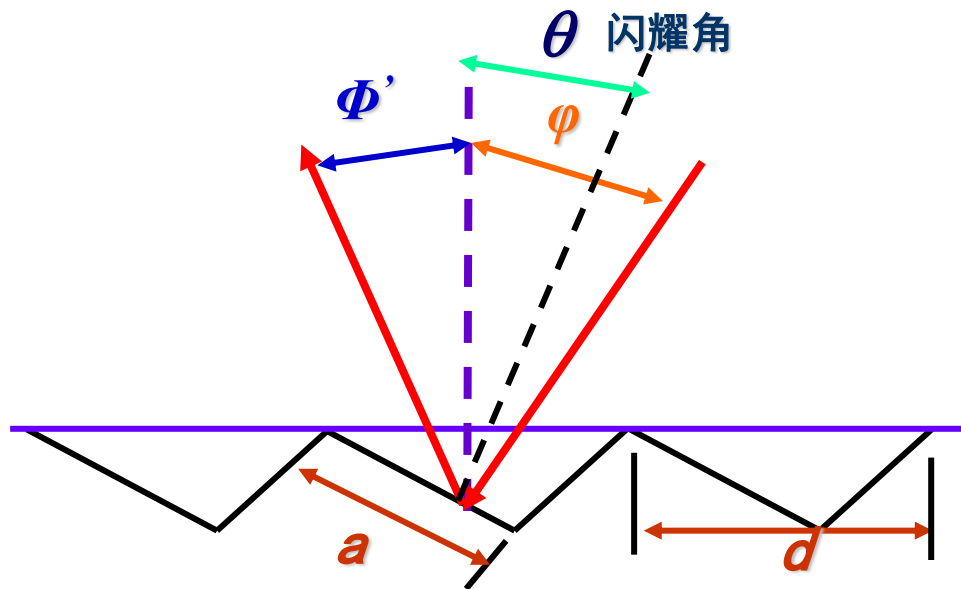
φ --为入射角

φ' --为衍射角

平面光栅中零级光谱（占80%）起不到色散作用！

闪耀光栅：

通过改变 a 、 d 、 θ ，
使衍射的辐射强度集中在
所需的波长范围内。



2. 平面光栅衍射的性能指标 **色散率** **分辨率**

A **色散率** 色散方程: $n\lambda = d(\sin\varphi \pm \sin\varphi')$

角色散率: $d\varphi'/d\lambda = n/d \cos\varphi'$

当 $\varphi' = 0^\circ \sim 8^\circ$ 时,

$$d\varphi'/d\lambda \approx n/d$$

$\cos\varphi' = 1 \sim 0.99$:

小波长范围内, 光栅色散几乎为线性

线色散率:

$$D = \frac{dl}{d\lambda} = \frac{d\varphi'}{d\lambda} f \qquad \frac{dl}{d\lambda} = \frac{nf}{d \cos\varphi'} \approx \frac{nf}{d}$$

倒线色散率: $D^{-1} = \frac{d\lambda}{dl} = \frac{d}{nf}$

结论: 当 φ' 小于 20° 时, $\cos\varphi' \approx 1$; 平面光栅衍射的线色散率与波长无关; 与 d 、 n 、 f 有关。

B. 分辨率 R

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = n \cdot N$$

N 为光栅的总刻线数，与面积有关。

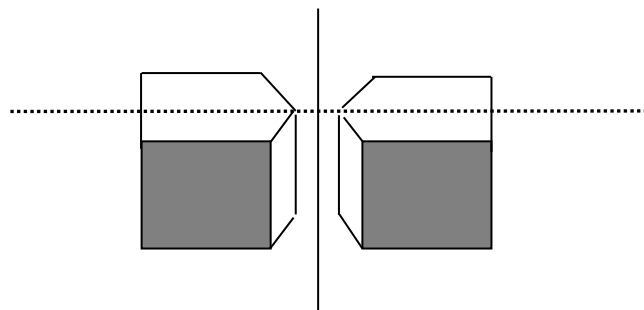
例：对一块宽度为 50.0 mm，刻线数为 1200 条/mm 的光栅，它的一级光栅的分辨能力为多少？在 6000 埃附近能分辨的两条谱线的波长差为多少？

解：分辨率为： $R = 1 \times 50 \times 1200 = 6 \times 10^4$

波长差为： $\Delta\lambda = \lambda/R = 6000/60000 = 0.1$ 埃

四. 光栅单色器光谱通带

1. 狭缝 (Slit)



构成：狭缝是两片经过精密加工、具有锐利边缘的金属组成。两片金属处于相同平面上且相互平行。

2. 光谱通带

有效带宽：整个单色器的分辨能力除与分光元件的色散率有关外，还与狭缝宽度有关。

$$W(\text{\AA}) = D^{-1}(\text{\AA}/\text{mm}) \times S(\mu\text{m})$$

D^{-1} : 倒线色散率;

W : 光谱通带;

S : 狭缝宽度。

当单色仪的色散率固定时，光谱通带将随狭缝宽度变化。

3. 狭缝宽度的选择原则

- ❖ 定性分析：选择较窄的狭缝宽度—提高分辨率，减少其它谱线的干扰，提高选择性；
- ❖ 定量分析：选择较宽的狭缝宽度—增加照亮狭缝的亮度，提高分析的灵敏度；
- ❖ 应根据样品性质和分析要求确定狭缝宽度。并通过条件优化确定最佳狭缝宽度。
- ❖ 与发射光谱分析相比，原子吸收光谱因谱线数少，可采用较宽的狭缝。但当背景大时，可适当减小缝宽。

§ 8.3 光学分析法中的检测器

一. 光电转换器 (Transducer)

1. 定义：光电转换器是将光辐射转化为可以测量的电信号的器件。

$$S = KP + K_D$$

S: 以电压或电流为单位的电响应；

K: 校正灵敏度； **P**: 辐射功率；

K_D: 暗电流(可通过线路补偿, 使为0)

2. 理想的光电转换器要求

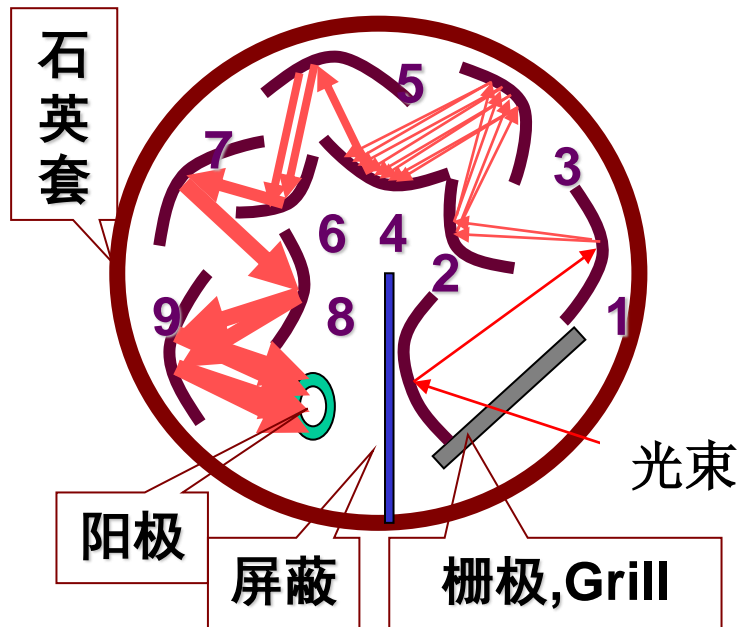
- ❖ 灵敏度高；
- ❖ S/N大；
- ❖ 暗电流小；
- ❖ 响应快且在宽的波段内响应恒定。

二. 光电转换器种类及其应用波段

检测器种类	检测器	应用波段
早期检测器	人眼 (Vis), 相板及照像胶片(UVVis)	UV-Vis
光电转换器 (photo transducer)	晒光电池 (Photovoltaic cell, 光伏管)	350-(500) _{max} -750nm
	真空光电管 (Vacuum phototube)	据光敏材料而定
	光电倍增管 (Photomultiplier tube)	
	硅二极管 (Silicon diode)	190-1100nm
多通道转换器 (Multichannel transducer)	光二极管阵列 (Photodiode array, PDA)	UV-Vis
	电荷转移器件 Charge-transfer device, CTD; 电荷注入器件 (Charge-injection device, CID) 电荷耦合器件 (Charge-coupled device, CCD)	
电导检测器	电导检测器 (Photoconductivity);	
热检测器 (Thermal transducer)	热电偶 (Thermocouple)	IR
	辐射热计 (Bolometer)	
	热释电 (Pyroelectric transducer)	

三、光电倍增管 (photomultiplier tube, PMT)

光电倍增管示意图



共有9个打拿极(dynatron)
所加直流电压共为 $10 \times 90V$

放大倍数: $2^n \sim 5^n; n=10, 10^3 \sim 10^7$

最大 $10^8 \sim 10^9$

光电流: $10^{-8} \sim 10^{-3} A$ 响应时间: $10^{-9} s$

1个光子产生 $10^6 \sim 10^7$ 个电子

优点: 高灵敏度; 响应快; 适于弱光测定, 甚至对单一光子均可响应。

缺点: 热发射强, 因此暗电流大。不得置于强光(如日光)下, 否则可永久损坏 PMT!

