

光谱的基础： 理论

构建

科学更加美好的明天

安捷伦与您一路同行

安捷伦致力于教育事业，愿意提供公司拥有的材料。

这组幻灯片由安捷伦制作，仅用于教学目的。

如果您希望将其中的图片、示意图或绘图用于其它任何目的，请事先与安捷伦取得联系。

前言

光谱学是研究物质与电磁辐射之间相互作用的科学。历史上，光谱学起源于可见光通过棱镜依照其波长而产生的散射的研究。后来，这一概念极大地扩展为辐射能由于其波长或频率而产生的任何相互作用。光谱数据通常以谱图形式表示，即目标物质响应与波长或频率之间的关系图。

- Spectrum（拉丁文）：幽灵
- Skopos（希腊文）：观察者
- 光谱学家 = 幽灵观察者



目录

历史背景

- [光谱学的早期历史](#)
- [1666 年观察到可见光谱](#)
- [1802 年发现 Fraunhofer 吸收线](#)
- [Kirchhoff 与 Bunsen 的发射实验](#)
- [Kirchhoff 与 Bunsen 的吸收实验](#)

定义

- [Milton 光谱](#)
- [光谱学与光谱仪](#)
- [电磁光谱](#)
- [光](#)

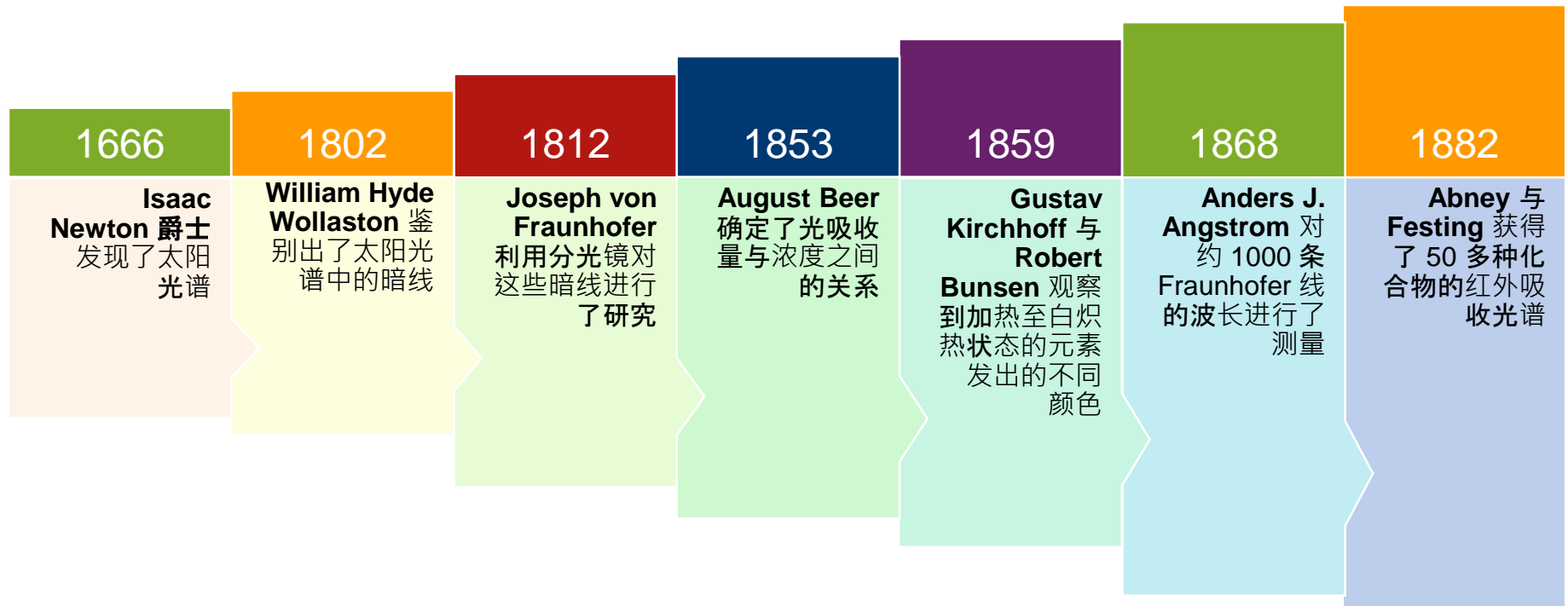
主要参数

- [波长与频率](#)
- [吸收与发射](#)
- [吸收的光与能级](#)
- [原子光谱特性](#)
- [吸光度与透光率](#)
- [吸光度：与浓度的关系](#)
- [比尔-布格-朗伯定律](#)



历史背景

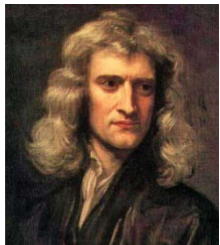
光学光谱早期历史



历史背景

1666 年观察到可见光谱

Isaac Newton 爵士的实验

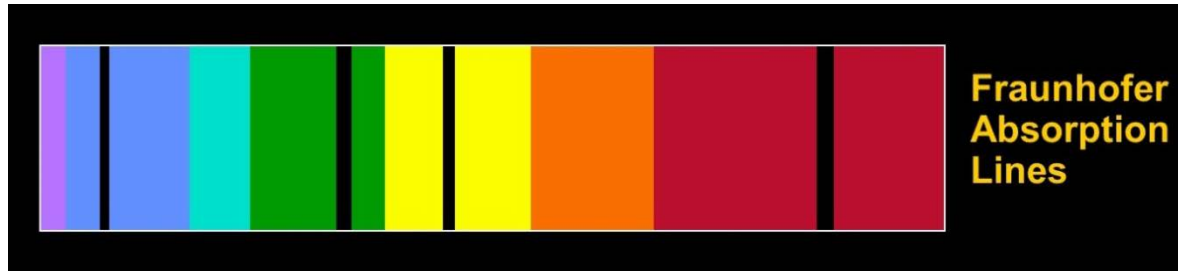


Isaac Newton 爵士, 1642-1726
英国物理学家和数学家
来源：[维基百科](#)

历史背景

1802 年发现 Fraunhofer 吸收线

Wollaston 和 Fraunhofer 独自开展研究工作，发现了太阳光谱中的暗线。



Fraunhofer 引入衍射光栅以得到更好的光谱分辨率。

Fraunhofer 提出了暗线是由太阳本身的大气层吸收光而形成的。



图片 1 : Joseph von Fraunhofer, 1787-1826, 德国光学家
来源 : [维基百科](#)

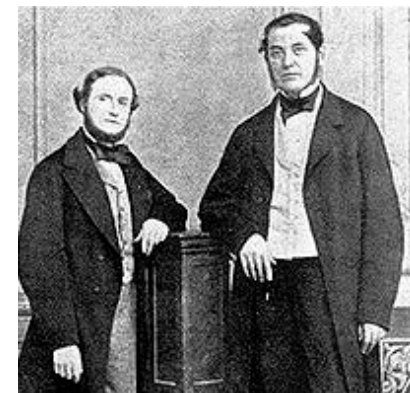
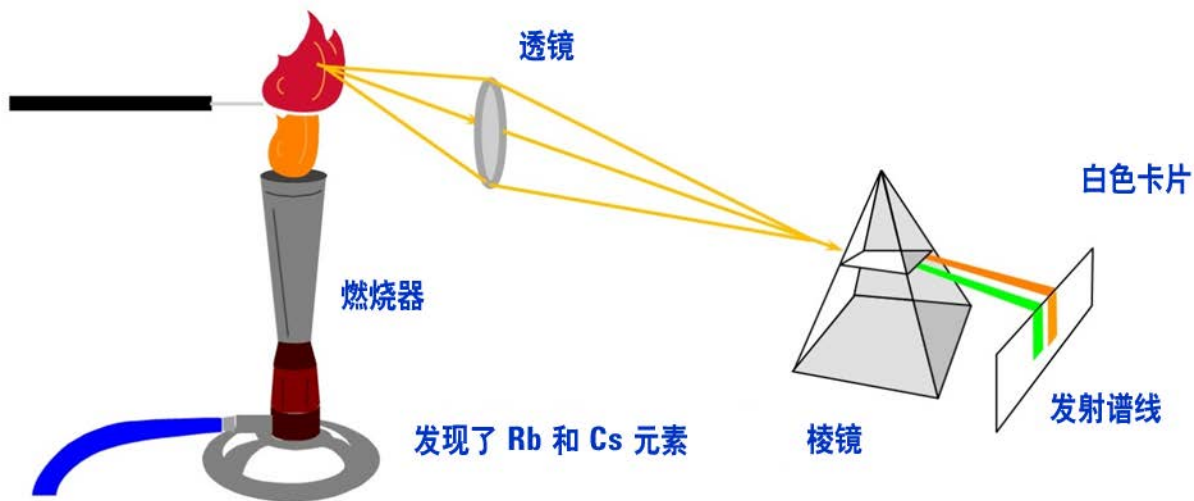
图片 2 : William Hyde Wollaston, 1766-1828, 英国化学家
来源 : [维基百科](#)

历史背景

Kirchhoff 与 Bunsen 的发射实验

Kirchhoff 与 Bunsen 的实验

将放有盐的钢丝圈置于火焰中



Robert Bunsen (1811-1899)

德国化学家

来源：[维基百科](#)

Gustav Robert Kirchhoff

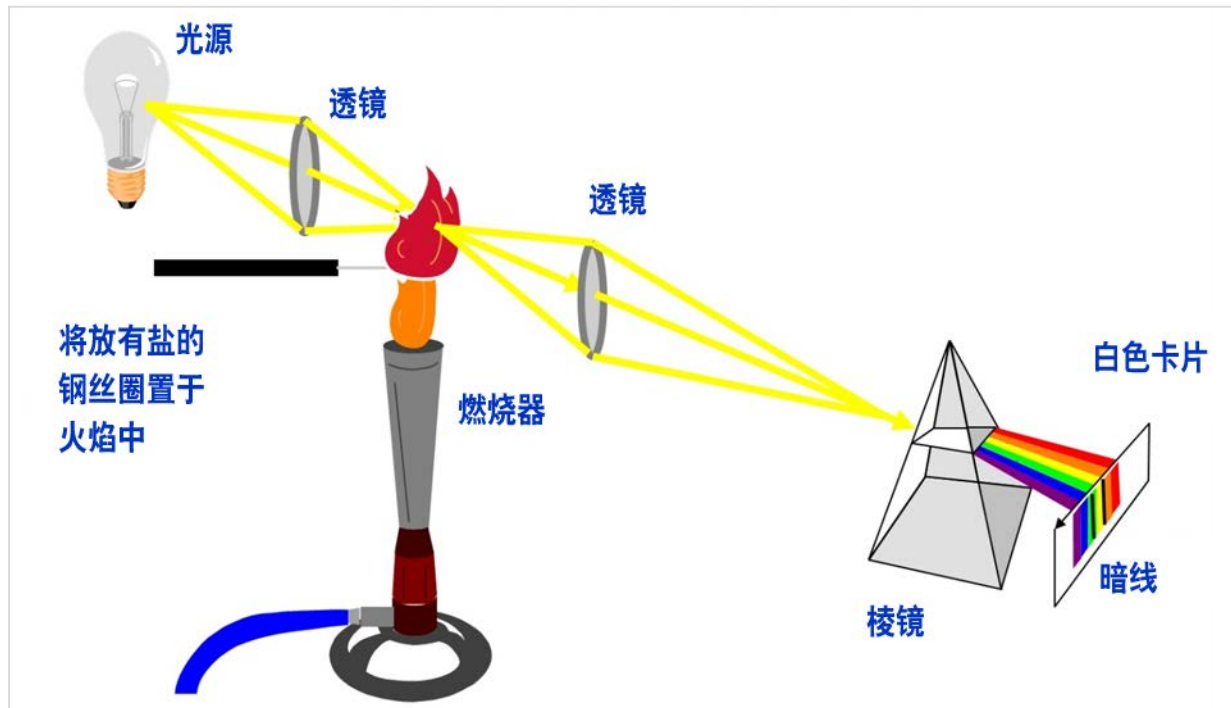
(1825-1887) 德国物理学家

来源：[维基百科](#)

Kirchhoff 和 Bunsen 观察到加热至白炽热状态的元素发出的不同颜色

历史背景

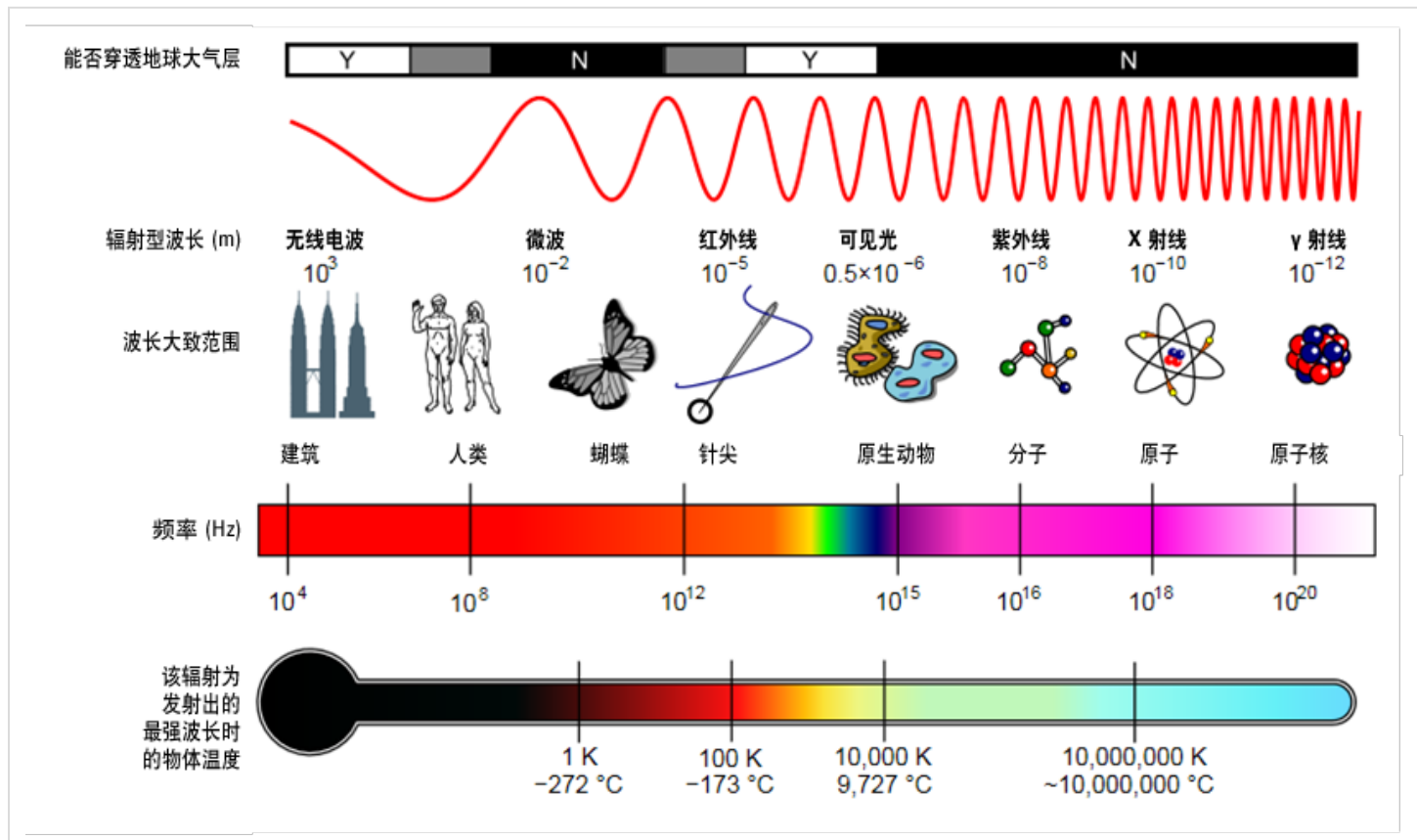
Kirchhoff 与 Bunsen 的吸收实验



Kirchhoff 和 Bunsen 使一束光通过加热的金属盐并获得了 Fraunhofer 吸收线

定义

Milton 光谱



这张 Milton 光谱图显示了光谱类型、波长 (附例子)、频率与黑体发射温度

来源：[维基百科](#)；摘自 [EM_Spectrum3-new.jpg](#)，该图片来自 NASA

定义

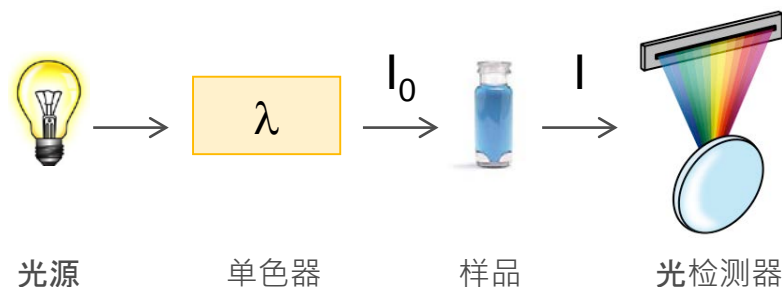
光谱学

测量样品与电磁光谱的不同区域、不同波长的光之间的相互作用。

根据波长对这类信号测量后产生光谱图，从而衍生出“光谱”一词。

光谱仪

利用色散元件产生的光，在光谱区域进行相对测量的仪器。

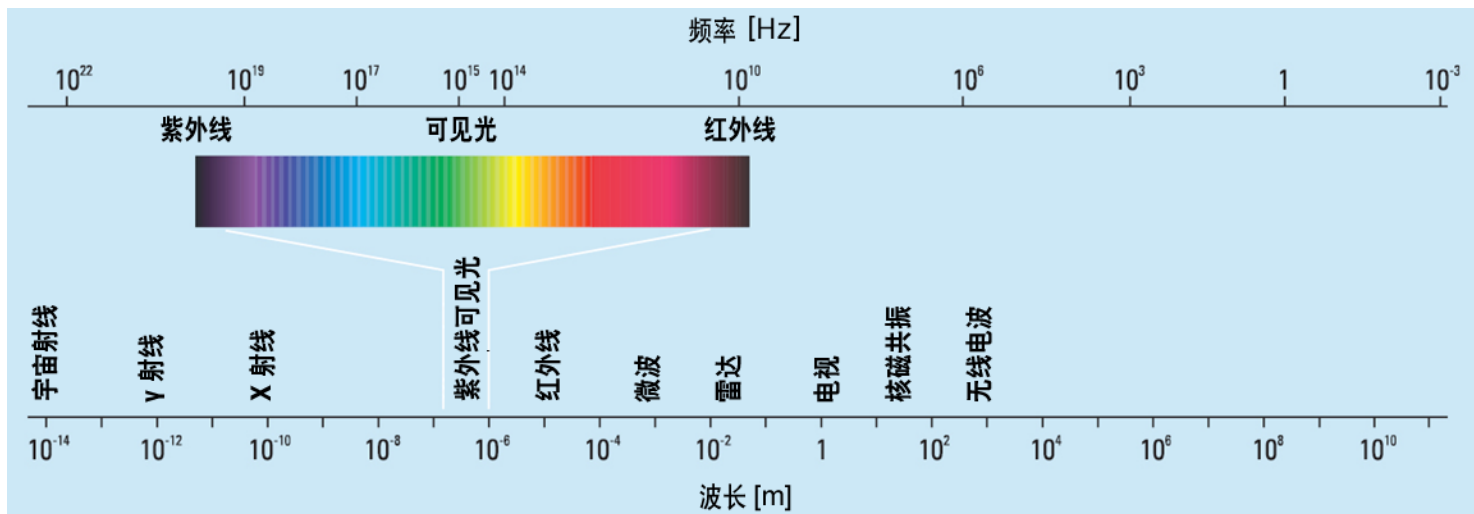


定义

电磁光谱

电磁光谱涵盖了多个数量级的频率和波长。

- 各个区域的命名完全是历史沿袭
- 各个区域之间无中断或根本改变
- 可见光仅代表电磁光谱中的一小部分



电磁光谱

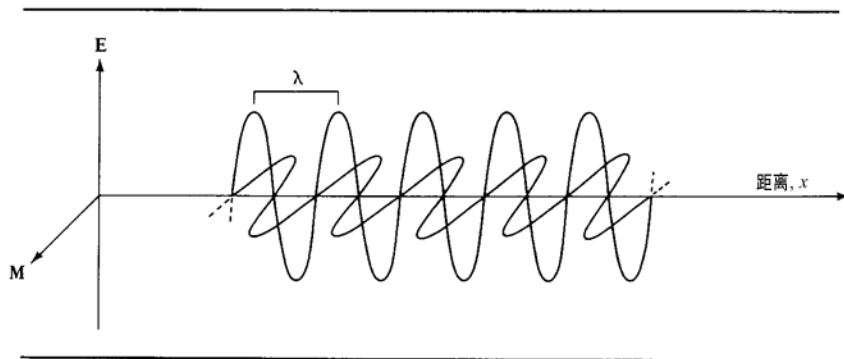
定义 光

可采用以下两种方式对光进行描述：

- 波动性通常采用波长和频率等术语
- 粒子性表现为光子这一能量形式

这些术语适用于整个电磁光谱，而不局限于通常所说的“光”（可见光、紫外光与红外光）。

光由振荡电场 (E) 和磁场 (M) 组成，其本质具有波动性。这两种场相互垂直，在给定介质中以匀速传播。真空中这一速率为 $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 。



主要参数

波长与频率

电磁辐射的能量定义如下：

$$E = h \cdot \nu$$

频率与波长的关系可表示为：

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

注释：在光谱学中，波长通常以微米、纳米或波数（ $1/\lambda$ ；表示为厘米的倒数）表示。

- E 能量 (J)
- h 普朗克常数 (6.62×10^{-34} J s)
- ν 频率 (s^{-1})
- c 光速 (3×10^8 m s^{-1})
- λ 波长 (m)



主要参数

吸收与发射

电磁辐射与物质之间的相互作用大致可分为：

- **吸收过程：**

电磁辐射被样品吸收，使到达检测器的辐射能量**减小**

- **发射过程：**

样品发出电磁辐射，使到达检测器的辐射能量**增大**



主要参数

吸收与发射

吸收和发射过程涉及不同能级或状态之间的跃迁。

产生跃迁的条件为，入射光子的能量必须**等于两种状态之间的能量差**。如果满足这一条件，则能量可被物质**吸收并跃迁至激发态**。

下列能量的改变会引起跃迁：

- 电子能
- 振动能
- 转动能

$$\Delta E_{\text{电子}} > \Delta E_{\text{振动}} > \Delta E_{\text{转动}}$$

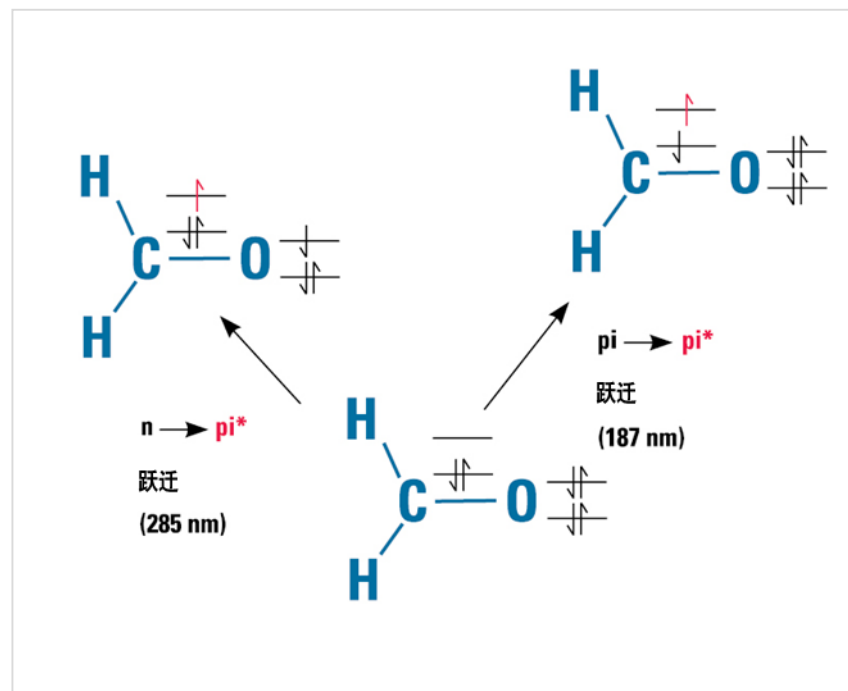
原子核能级和原子核自旋状态的变化可分别在极高能量（ γ 射线）和极低能量（微波与无线电波）下观察到。

主要参数

吸收与发射

图中展示了甲醛的电子跃迁，以及引起跃迁的光的波长。

这些跃迁可在吸收物质能级差异极其显著的波长下生成极窄的吸收带。



甲醛的电子跃迁

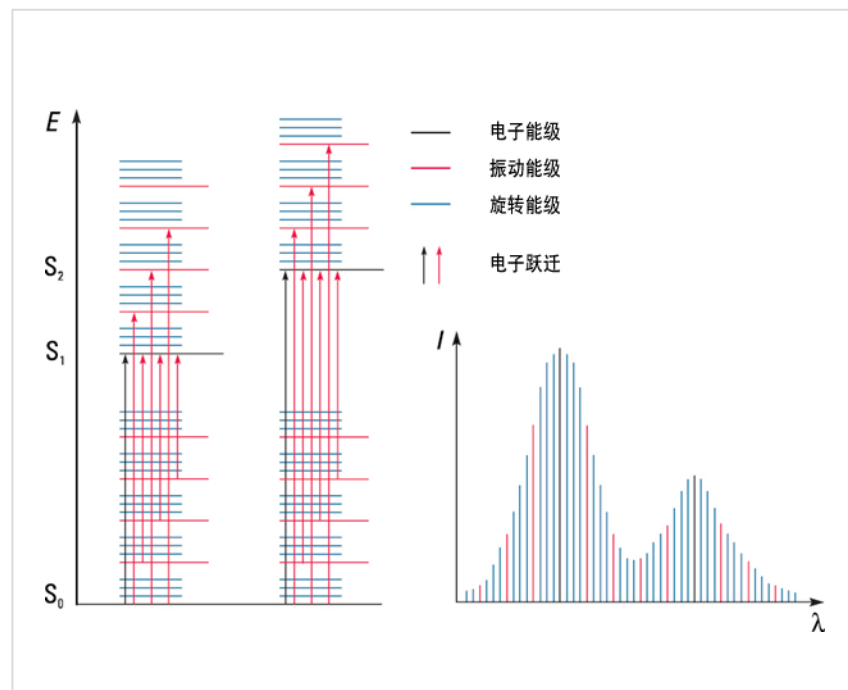
主要参数

吸收与发射

通过此图可以看出电子能级中附加的振动和转动能级。

由于不同能量产生多种跃迁，因此谱带会变宽。

在溶液中，由于溶剂-溶质的相互作用，谱带展宽更为显著。



分子中的电子跃迁与紫外-可见光谱

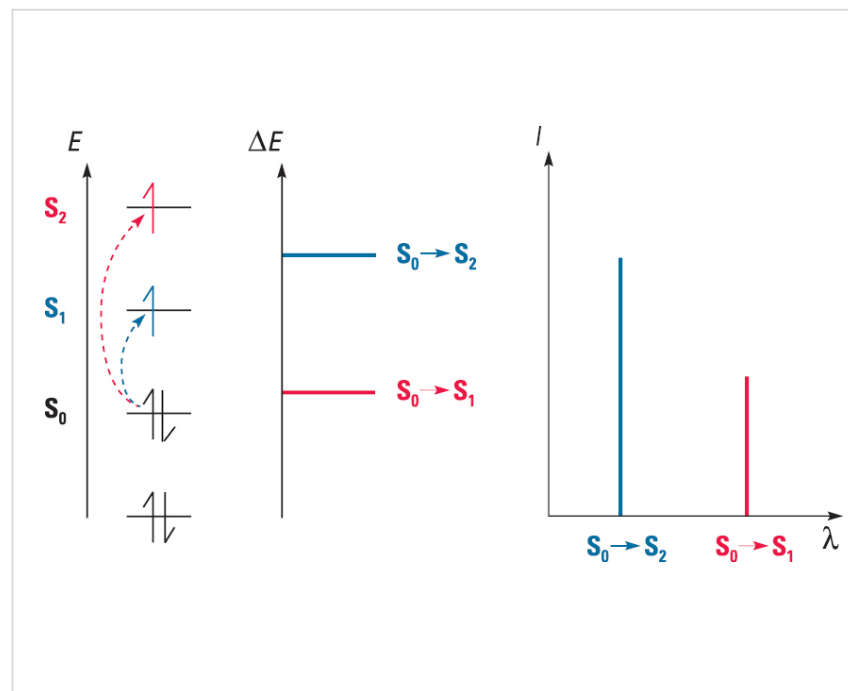
主要参数

吸收与发射

图中展示了原子中的电子跃迁。

这些跃迁可在吸收物质能级差异极其显著的波长下生成极窄的吸收带。

原子吸收/发射的能量均会形成独特的波长。



原子的电子跃迁与光谱

主要参数

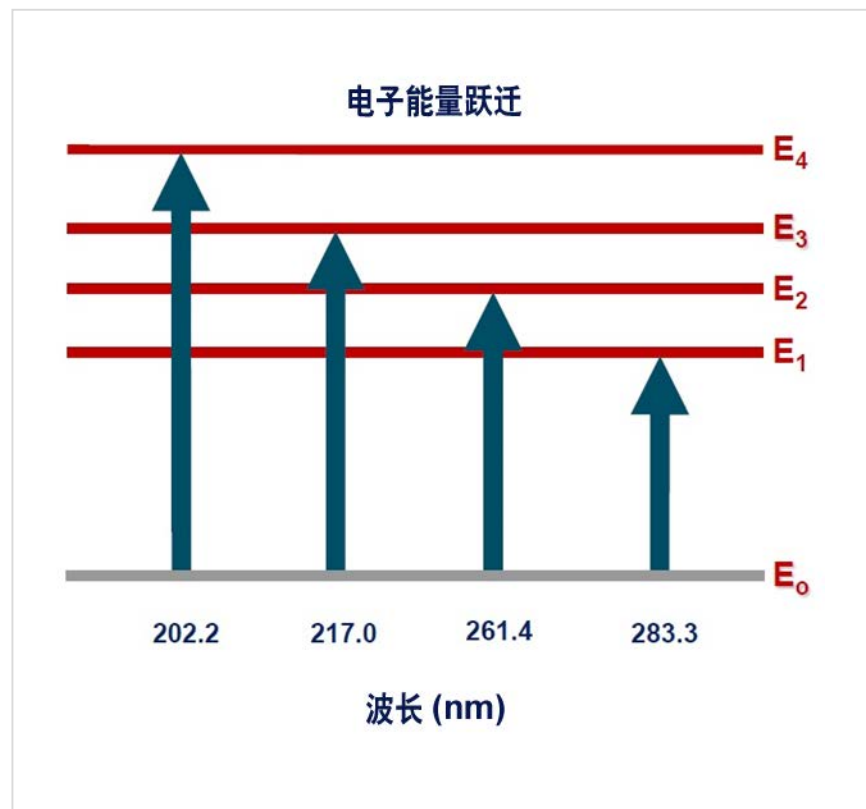
吸收与发射

原子可吸收不连续的能量：

- 热能
- 不连续波长的光能

下列情况电子可改变能级：

- 改变能级所需的能量 = 吸收的光能
- 原子被“激发”
- 电子跃迁到更高能级：
 E_1 、 E_2 、...、 E_n



铅 (Pb) 的能级图

主要参数

吸收的光与能级

光的波长 (λ) 与能级之间的差值成反比：

$$\lambda = \frac{c}{\Delta \cdot E} \quad (\text{能级之差更大，则波长更短})$$

每次跃迁的能级之差和能量不同，因此波长也不同。

原子也会产生发射谱线。激发态原子回到基态时以发射光的形式释放能量。

- 能量与吸收过程相同
- 波长与吸收过程相同



主要参数

原子光谱的特征

峰尖锐（相比于紫外-可见光的宽峰）

源自基态的谱线最为显著

- 共振谱线：
 - 谱线强度最大
 - 主要存在于原子吸收中

可以从一种激发态到另一种激发态的过程中产生

- 非共振谱线：
 - 谱线强度较小
 - 通常不适用于原子吸收



主要参数

吸光度与透光率

当辐射与物质相互作用时，将发生一系列过程：

- 吸收
- 反射
- 散射
- 荧光/磷光
- 光化学反应

当光通过样品或被样品反射时，被吸收的光的量等于透射辐射 (I) 与入射辐射 (I_0) 的比值。

$$T = \frac{I}{I_0} \quad T = \left(\frac{I}{I_0} \right) \cdot 100$$

(透光率)

$$A = -\log_{10} T$$

(吸光度)

主要参数

吸光度/浓度的关系

朗伯定律

- 透明介质对光的吸收量与入射光强度无关
- 每个连续的厚度单位的介质对透过光的吸收量相同

比尔定律

- 光吸收量与样品中的吸收物质数量成正比



紫外-可见光谱

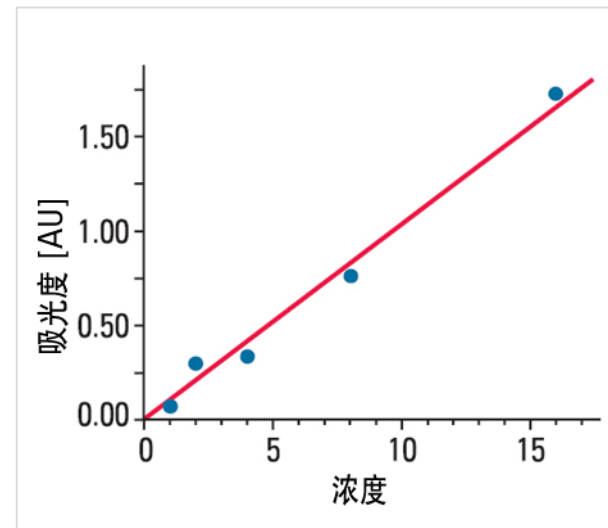
比尔-布格-朗伯定律

根据比尔-布格-朗伯定律，吸光度与浓度之间的关系：

$$A = -\log_{10} T = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

- ε 消光系数或摩尔吸收系数 ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
- b 光程 (cm)
- c 浓度

吸收来自光与样品之间的相互作用和/或反射和散射造成的损失。



校准曲线示例。
通过测量 A 随 c 的变化来进行校准。

来源：[紫外-可见分光光度法的原理](#)
详情请参考注释

缩写

缩写	定义
A	吸光度
AAS	原子吸收光谱
AES	原子发射光谱
b	光程 (cm)
c	光速 ($3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)
ϵ	消光系数或摩尔吸收系数 ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
E	振荡电场
E	能量
h	普朗克常数 ($6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}$)
I	透射辐射
I_0	入射辐射

缩写	定义
ICP-OES	电感耦合等离子体光学发射光谱
ICP-MS	电感耦合等离子体原子质谱
λ	波长
M	振荡磁场
MP-AES	微波等离子体原子发射光谱
T	透光率
ν	频率 (s^{-1})
XRF	X 射线荧光
XRD	X 射线衍射

了解更多信息

如需了解安捷伦产品的更多信息，请访问 www.agilent.com 或 www.agilent.com/chem/academia

对此幻灯片演示有问题或建议？
请联系 academia.team@agilent.com

出版物	标题	出版号
基础导论	合同环境实验室中的原子光谱应用	5991-5326EN
基础导论	紫外-可见分光光度法的原理	5980-1397EN
产品样本	原子光谱系列产品样本	5990-6443CHCN
网页	CHROMacademy — 学生和大学教职工可免费访问在线课程	
视频	www.agilent.com/chem/teachingresources	
图片	www.agilent.com/chem/teachingresources	



谢谢

< ToC

出版号 5991-6594CHCN

仅用于教学目的
2015年12月10日
28

 Agilent Technologies

学术机构
研究