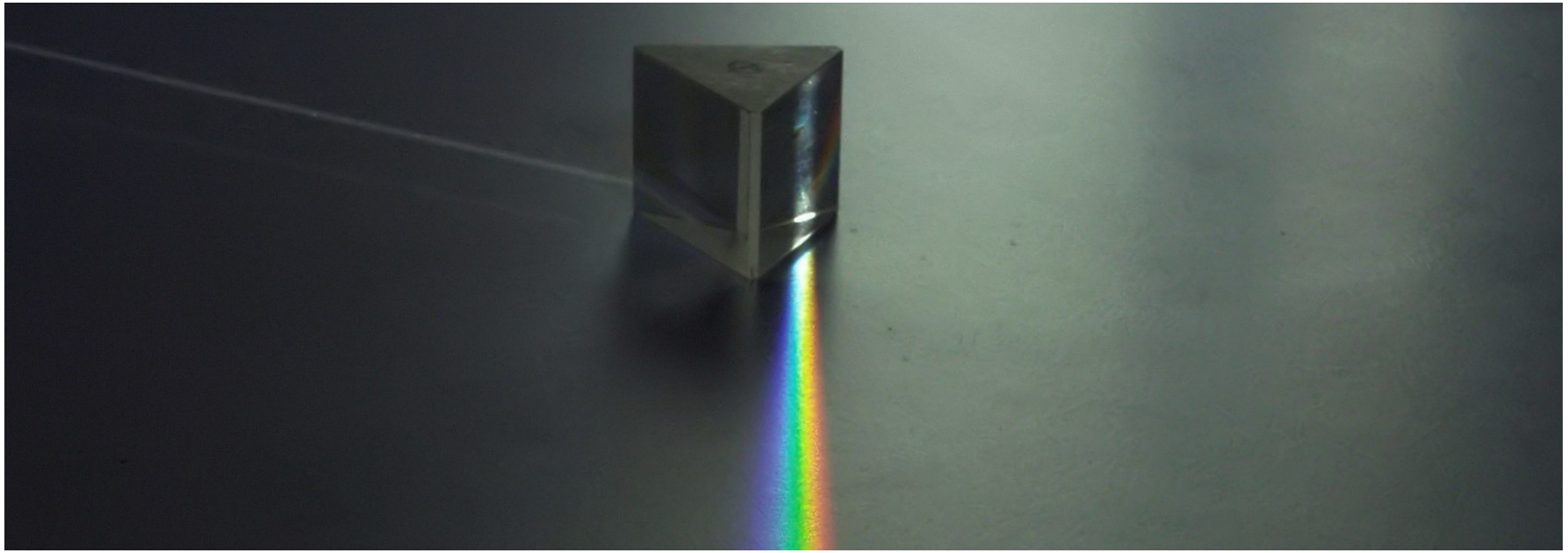
光谱与分析化学

MAY 25



现代分析化学主要通过仪器测量样品的物理性质，例如对不同波长的光的吸收程度。

分析化学

- 传统的分析化学基于容量分析：滴定
- 四大滴定：酸碱、沉淀、氧还、络合
- 主要考查化学平衡计算，例如分布系数的使用
- 传统的分析化学（容量分析）在近几年的考试中没有作为重点内容考查。即使考查了，也难度不大。例如 23 年 37 届初赛第 2 题：

在 NH_4Cl-$CuCl_2$-H_2O 体系中，结晶出一种淡蓝色的物质 **A**，其组成可表示为$\boldsymbol{x}NH_4Cl\cdot CuCl_2\cdot \boldsymbol{y}H_2O$。称取 1.4026 g 晶体 **A**，溶于水并在 250 mL 容量瓶中定容。Cl^-分析：移取 25.00 mL 溶液，加入 2 滴 0.5%荧光黄的乙醇溶液和一滴稀 NaOH 溶液，再加 2 mL 0.5%淀粉溶液，用 0.1036 mol L^{-1} $AgNO_3$ 溶液滴定（反应 1）至出现粉红色，消耗 19.52 mL；Cu^{2+}分析：移取 25.00 mL 溶液，加入 1 mol L^{-1} H_2SO_4 溶液 5 mL，再加

- 根据近几年试题风格的变化，要关注分析化学与其他二级学科之间的交叉，特别是仪器分析

分析化学

- 现代分析化学采用仪器测量样品的物理性质，根据物理性质可分为：
- 光谱分析、电分析等
- 根据光的波长，光谱分析包括：

1. γ 射线：穆斯堡尔谱
2. X光：XPS 、EDS
3. 紫外线：紫外光谱、紫外光电子能谱
4. 可见光：可见光谱、荧光光谱
5. 红外光：红外光谱、拉曼光谱
6. 无线电波：核磁共振谱

分析化学

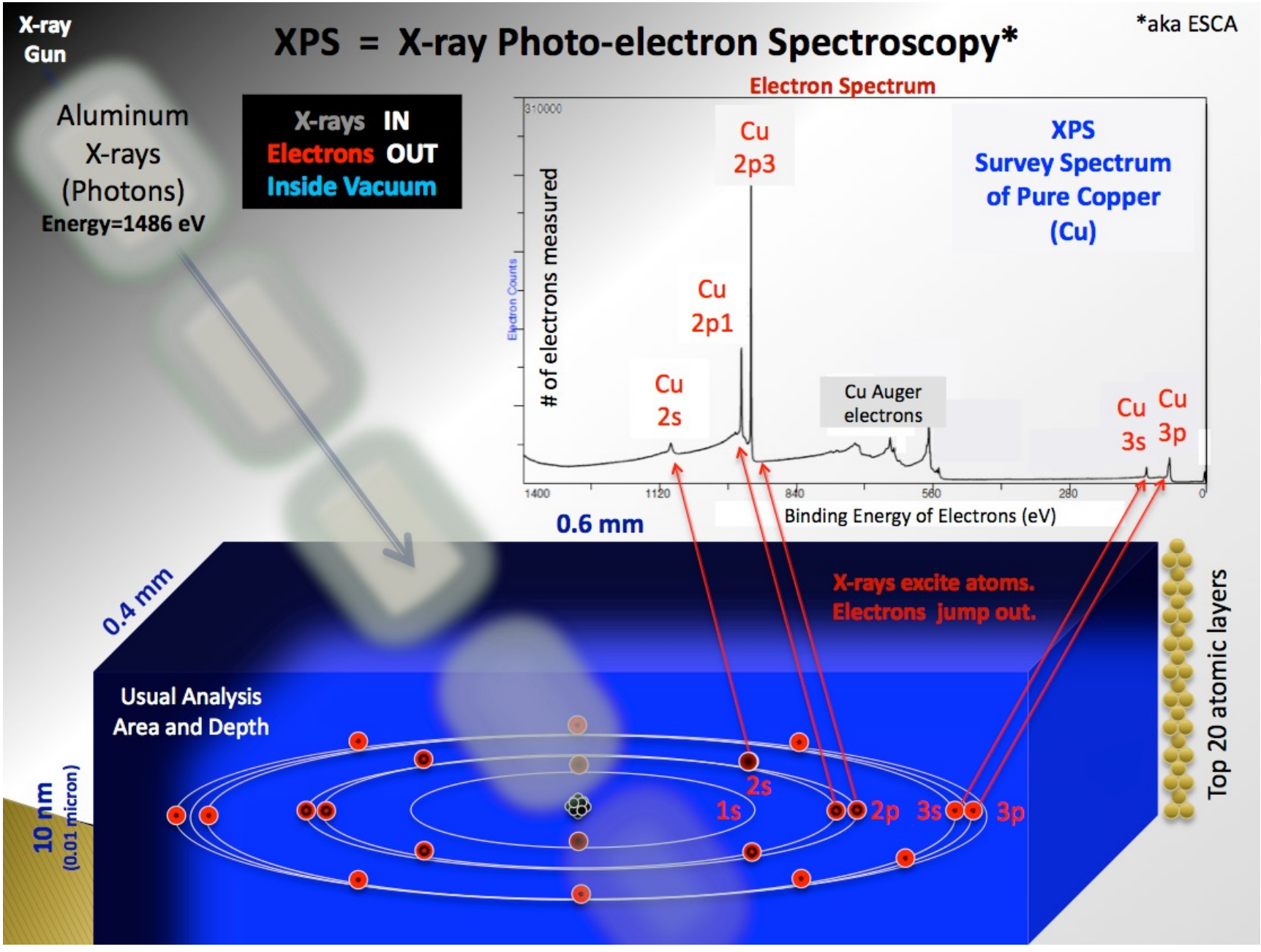
- 电分析主要包括
- 电化学分析：氧化还原反应电位，如循环伏安法
- 电泳：研究蛋白质等带电微粒

分析化学

- 涉及 X 光的分析手段：
- XPS （X-ray Photoelectron Spectroscopy，X射线光电子能谱）

- 使用特定波长的 X 射线照射样品，X 射线会激发原子的内层电子，导致光电效应——电子以一定的动能逃逸

- 公式：$E_b = E_p - (E_k + \phi)$，其中 E_b 是电子的结合能，即特定电子的电离能。 E_p 是 X 射线的能量。 E_k 是光电子的动能，而 ϕ 是类似功函数的校正因素，为一个较小的值


X-ray Gun
XPS = X-ray Photo-electron Spectroscopy*
*aka ESCA
Aluminum X-rays (Photons) Energy=1486 eV
X-rays IN
Electrons OUT
Inside Vacuum
Electron Spectrum
XPS Survey Spectrum of Pure Copper (Cu)
# of electrons measured
Electron Counts
Cu 2p3
Cu 2p1
Cu 2s
Cu Auger electrons
Cu 3s
Cu 3p
1400
1120
840
560
280
0
Binding Energy of Electrons (eV)
0.6 mm
0.4 mm
X-rays excite atoms.
Electrons jump out.
Usual Analysis Area and Depth
10 nm (0.01 micron)
2s
1s
2p
3s
3p
Top 20 atomic layers

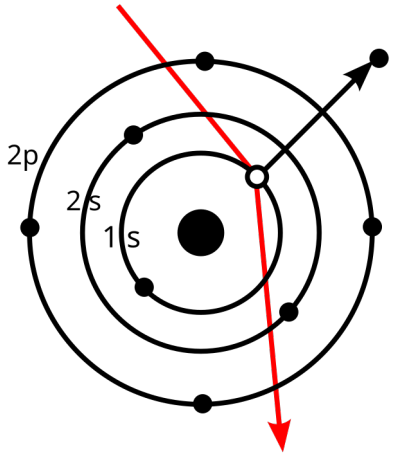
分析化学

- 在上图中，科学家用电子轰击金属 Al，产生能量为 1486 eV 的 X 射线
- 该能量的 X 射线可以把铜原子中 2s、2p、3s 等电子发射出去，但无法激发 1s 电子
- 问题：要激发铜的 1s 电子，需要多少 eV 的能量？你能不查阅资料，给出估计值吗？

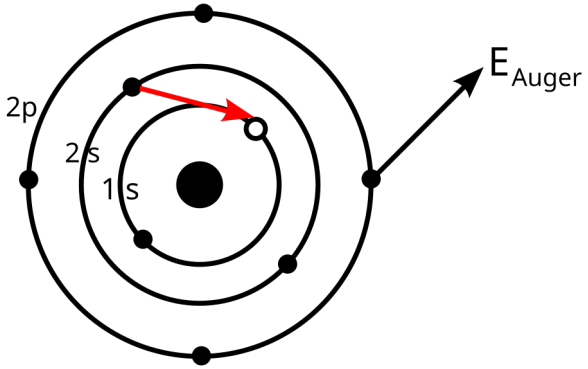
- 莫塞莱方程：$\nu = A(Z-b)^2$，Al 的原子序数为 13，Cu 为 29
- 所以 Cu 激发 1s 电子所需的能量约为 Al 的 $28^2/12^2$ 倍，为 8090 eV
- 查阅资料，Cu 产生的 X 射线能量是 8.04 KeV (Cu Kα)

分析化学

- 上图中在 560-720 eV 处有一些峰，这些是俄歇电子
- Auger（俄歇）电子：外层电子填充内层空位，会导致能量的释放（例如外层电子填充 1s 轨道会导致 X 射线）。如果该能量是通过外层电子的射出释放的，射出的电子称为俄歇电子



Electron collision



Auger electron emission

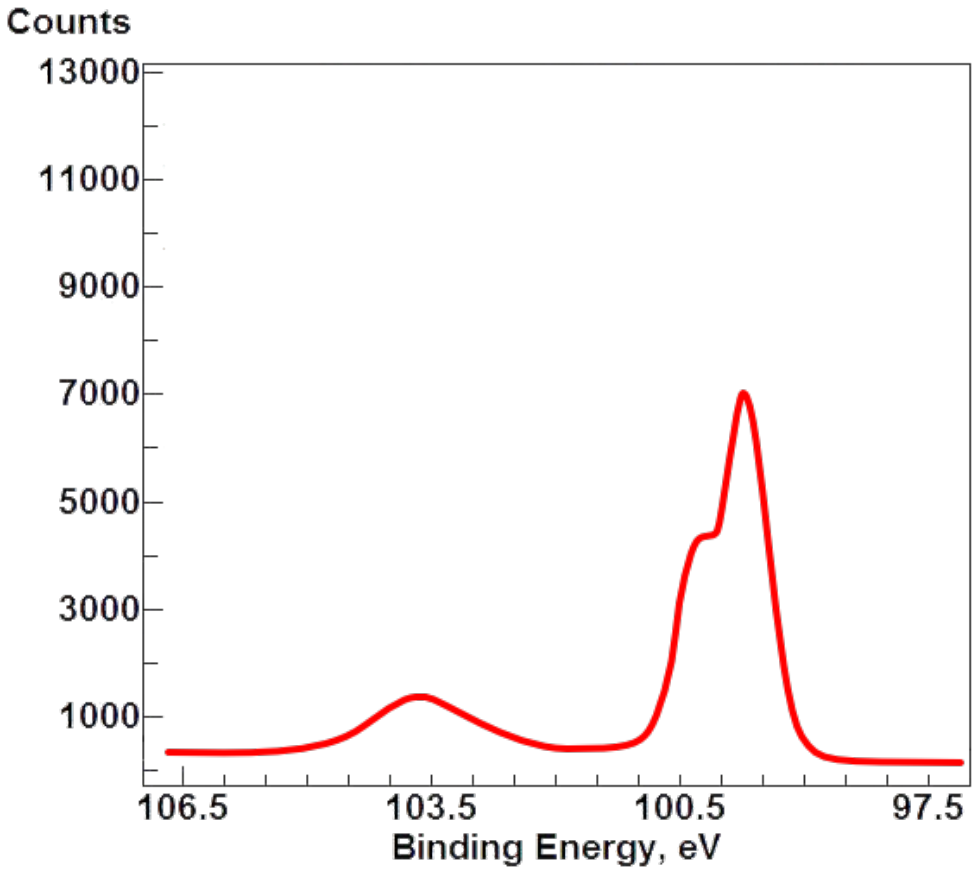
分析化学

- XPS 只能检测样品表面 20 个原子以内的区域（10 nm 左右），为什么?
- 因为内层的原子被激发后，电子难以逃逸出来
- 一个元素可以产生的峰从 1 到 20 多个不等，现代仪器会从数据库中识别出各种元素

- 问题：通过 XPS 可以判断碳原子的存在形式吗？碳原子 1s 电子的标准结合能为 284.6 eV。
- 问题：现在有三个样品，分别为聚硅酮、聚乙烯、碳酸钠，它们 1s 电子结合能的大小顺序如何?
- 碳酸钠结合能最大，聚硅酮结合能最小。正价的碳，内层电子越难电离

分析化学

- 问题：下图是硅晶片样本的 XPS 谱图。已知单质硅的结合能约为100.0 eV，这一谱图能说明什么信息？



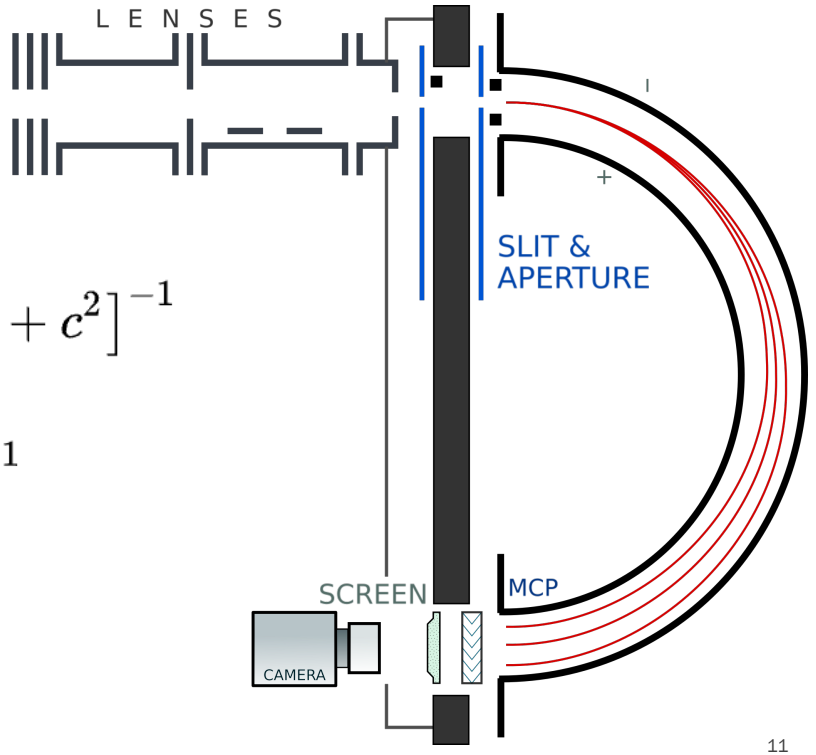
分析化学

- XPS 中，检测不同速率的电子一般使用半球电子能量分析仪
- 半球之间的电场强度可通过拉普拉斯方程计算（电通量相等）
- 出口处电子的位置与电子速度基本是线性相关的

$$r(\varphi) = r_0 \left[(1 - c^2) \cos\varphi - \tan\alpha \sin\varphi + c^2 \right]^{-1}$$

where

$$c^2 = R_\mathrm{P} \left[\frac{E_\mathrm{k}}{E_\mathrm{P}} r_0 \cos^2\alpha - 2\,(r_0 - R_\mathrm{P}) \right]^{-1}$$



分析化学

- X 光的来源可以是 Al 或 Mg 的 Kα 射线，也可以来自**同步辐射**
- 在环状加速器中，带电粒子受到垂直于其速度的加速度，会发射电磁辐射
- 通过同步辐射可以获得能量可连续变化的光源，且光源强度远高于撞击金属靶获得的 X 射线
- 核糖体的结构就是利用同步辐射光源 X 射线衍射技术获得的，并获得了 2009 年的诺贝尔化学奖（从论文发表到获奖仅用了 9 年）

- 如果使用重元素产生的 X 射线照射样品（例如 Cu 的 Kα），会发生什么?
- 如果使用更重的元素（如 W，Rh）的 X 射线甚至 γ 射线照射样品，会发生什么?

分析化学

- X 射线荧光 (XRF)：通过高能射线（一般是 X 射线）将内层电子打走，随后检测产生的二次 X 射线
- 或者使用放射性元素产生的 γ 射线，这样的设备可以手持，用于野外对矿石的元素分析，或者商店中对黄金纯度的判断
- XRF 是无损的，可用于分析油画作品底部的图案，或者因为保存不当已经褪色的画面

分析化学

- 伦勃朗的作品《布商行会的理事们》的 X 光照片展示了铅元素的分布

分析化学

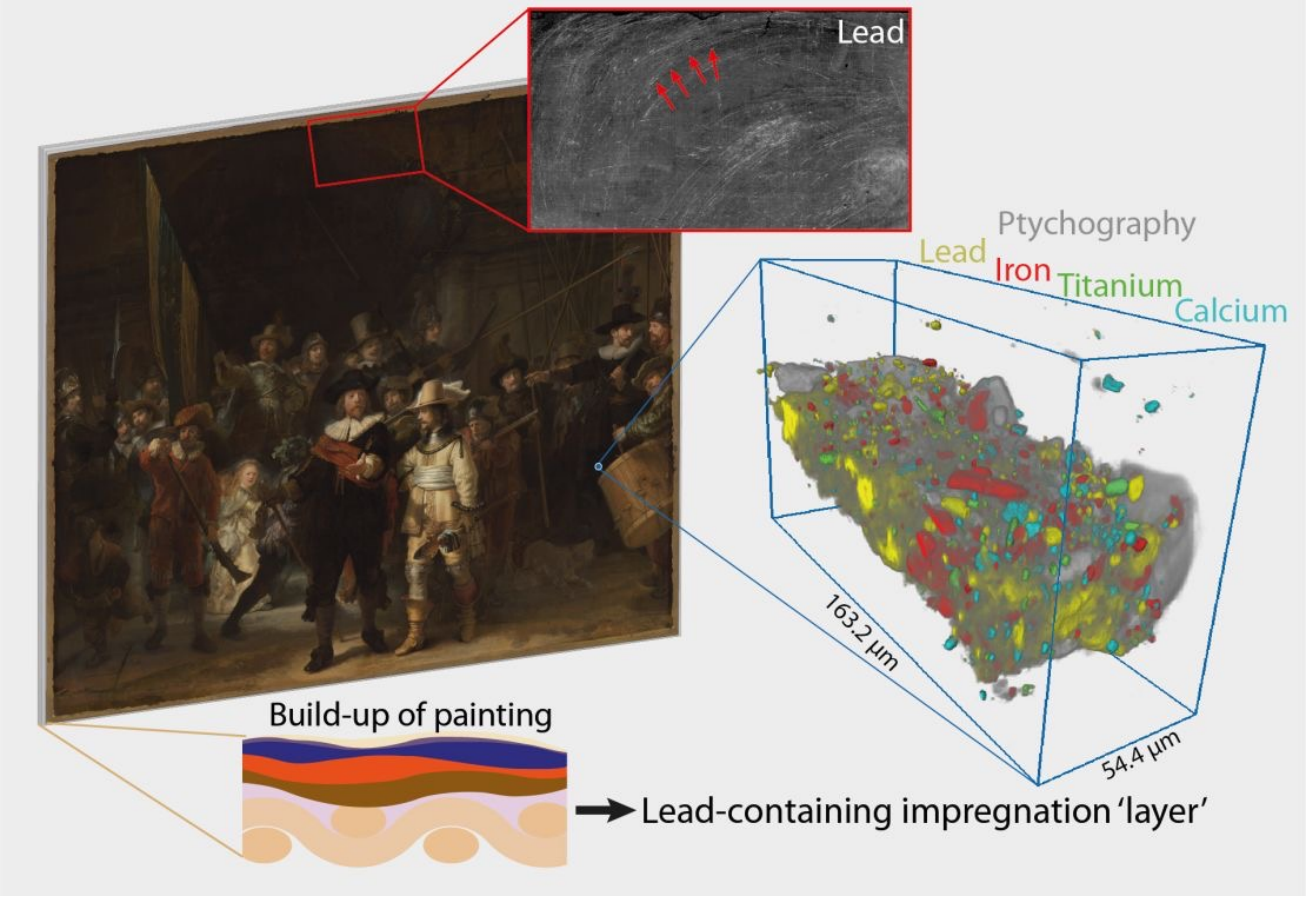
- 伦勃朗的作品《布商行会的理事们》

分析化学

- 伦勃朗的作品《布商行会的理事们》

分析化学

- 伦勃朗的另一个著名作品《夜巡》，在过去使用清漆保存，时间长了导致衍射发黄发暗

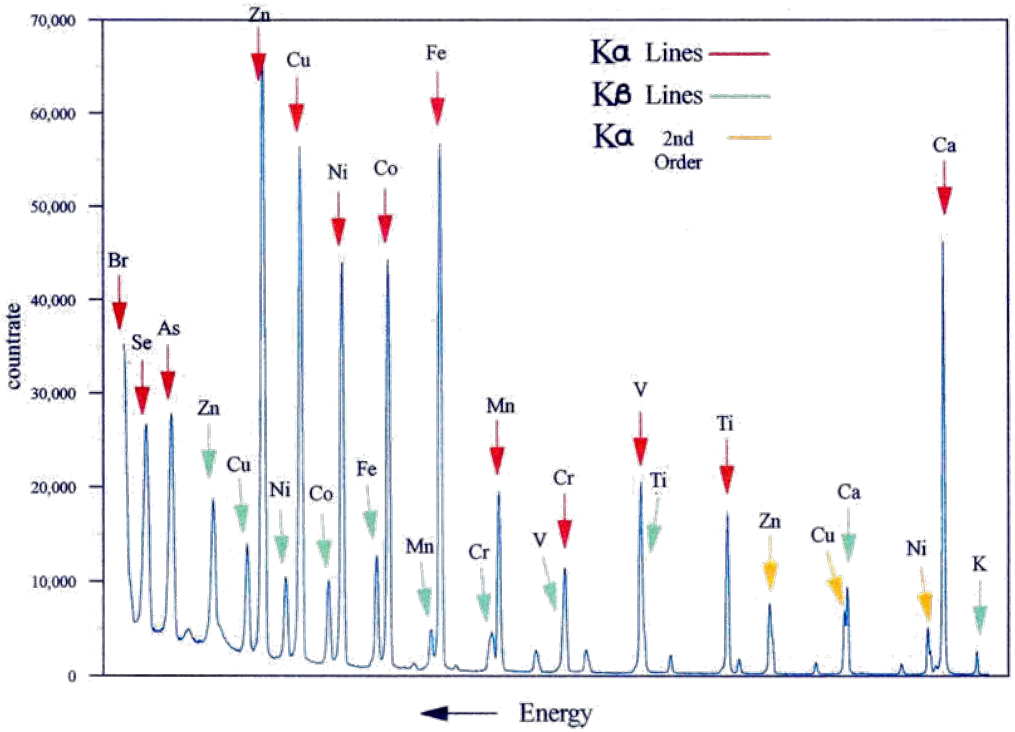


分析化学

- 实际上该作品描绘的是白天的场景

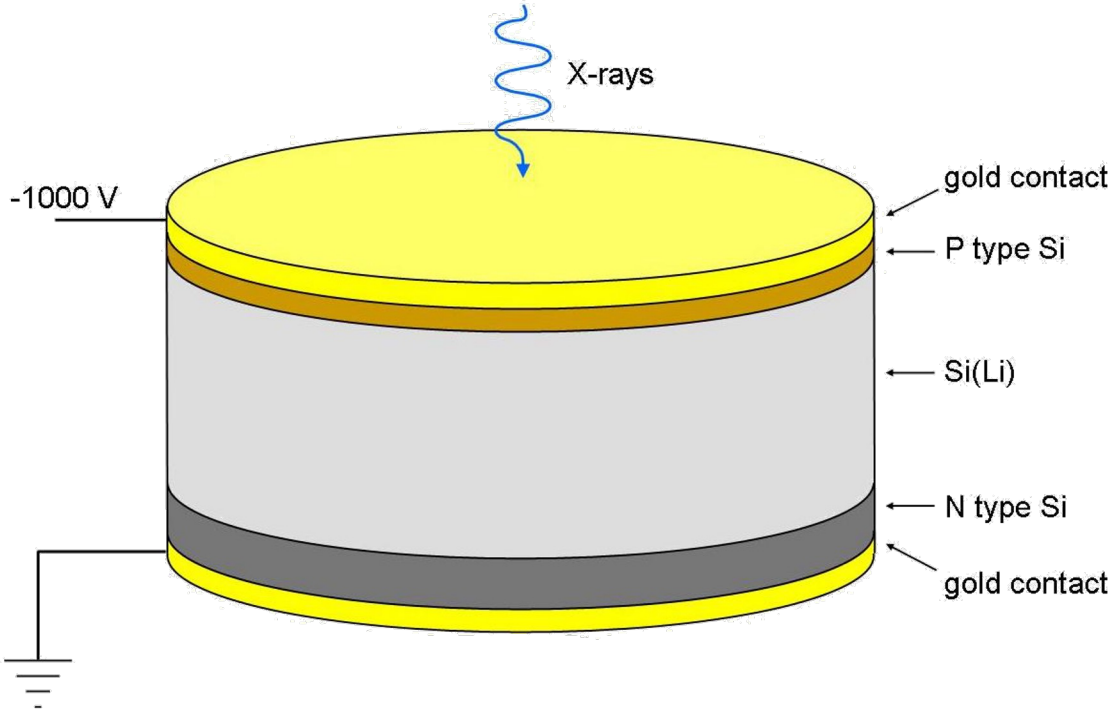
分析化学

- EDS：能量色散 X 射线光谱
- 使用电子束激发样品内层电子，检测产生的 X 射线光谱
- 原理和 XRF 基本一致，只不过激发内层电子所用的方法不同（一个用电子束激发，一个用电磁波激发）



分析化学

- 该如何检测 X 射线?
- 低温下的 p-i-n 结元件：i 是绝缘层，X 射线透过导致 i 层出现电子空穴对，从而产生电信号
- 问题：为什么要低温下检测?



分析化学

- 如何检测特定元素（波长）的信号呢?

- 利用晶体的 Bragg 衍射，将 X 射线分散到不同方向上
- Bragg 方程：$2d \sin\theta = n\lambda$，在已知晶面距和角度的情况下，可以算出 λ 的大小

- 所以可以通过晶体学考查 Bragg 方程，测定晶胞参数（进而计算密度）
- 也可以通过 Bragg 方程测定光子能量

分析化学

- 本节（与 X 射线有关的光谱）总结：
- 这些分析方法都与内层电子的电离过程相关，根据激发方式、检测的内容不同而区分
- XPS：用 X 射线激发较为内层的电子，检测射出电子的动能
- XRF：用 X 射线或 γ 射线激发内层电子，检测产生的 X 射线荧光
- EDS：用电子束照射材料，打走内层电子，检测产生的 X 射线
- 可能考查的内容：

1. 莫塞莱方程
2. 光的能量、电子动能的计算
3. X 射线衍射，Bragg 方程
4. 光电子能谱

分析化学

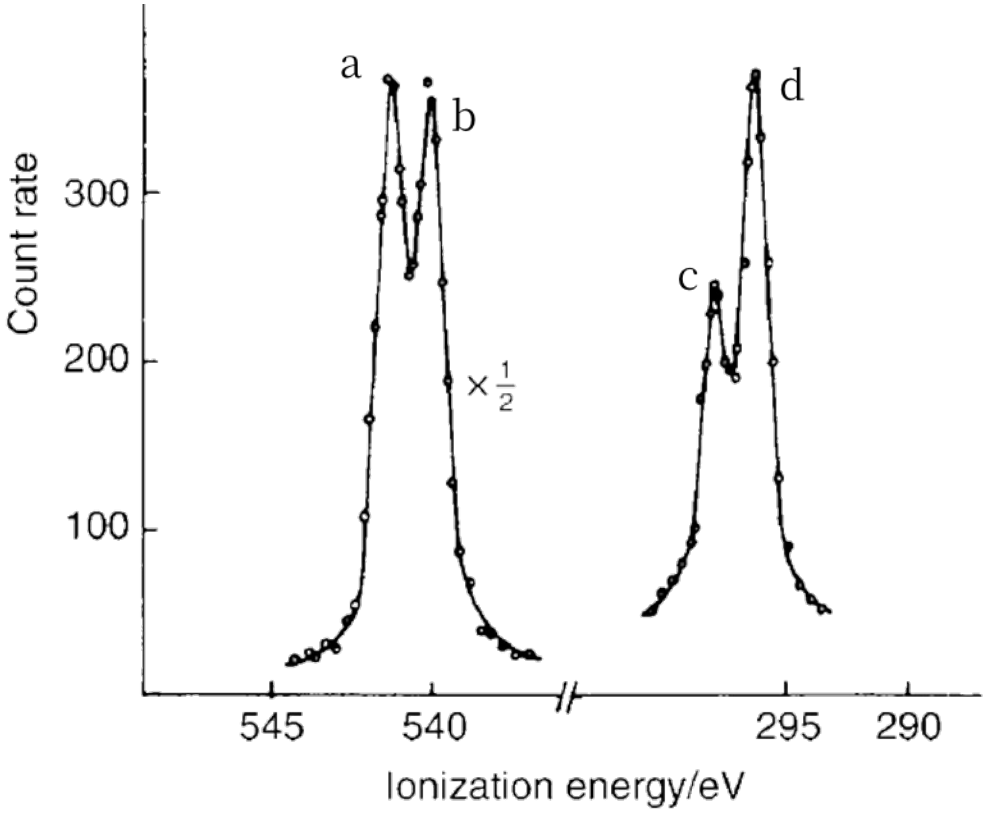
- 涉及紫外线的分析手段：
- 紫外光谱、紫外光电子能谱

- 紫外光电子能谱 (UPS) 最早使用 He 的原子光谱作为光源，能量为 21.2 eV
- 气态的有机分子吸收紫外光，导致价电子射出

- UPS 用于确定分子轨道的能量

分析化学

- 2018 年北大金秋营：
- 下图是 CO/CO_2 混合气体的 X 射线光电子能谱，请判断 CO、CO_2 中的 C 和 O 分别对应哪个吸收峰。



- O 原子的轨道能量更低（有效核电荷更大）
- 因此 ab 是 O、cd 是 C
- CO_2 中 C 的价电子能量更低，为 c，CO 的 C 为 d
- CO_2 中 O 的价电子能量更高，为 b，CO 的 O 为 a

分析化学

- 紫外光谱（或紫外-可见光谱）通常用于比色分析
- 紫外-可见区域的吸收涉及有机物的 π-π*、n-π*、n-σ* 、σ-σ*跃迁
- 以及无机络合物 d 轨道相关的跃迁（如 d-d 跃迁或电荷转移跃迁）

- Beer–Lambert 定律：$A = \varepsilon l c$

- 考查 Beer–Lambert 定律的几种方式

分析化学

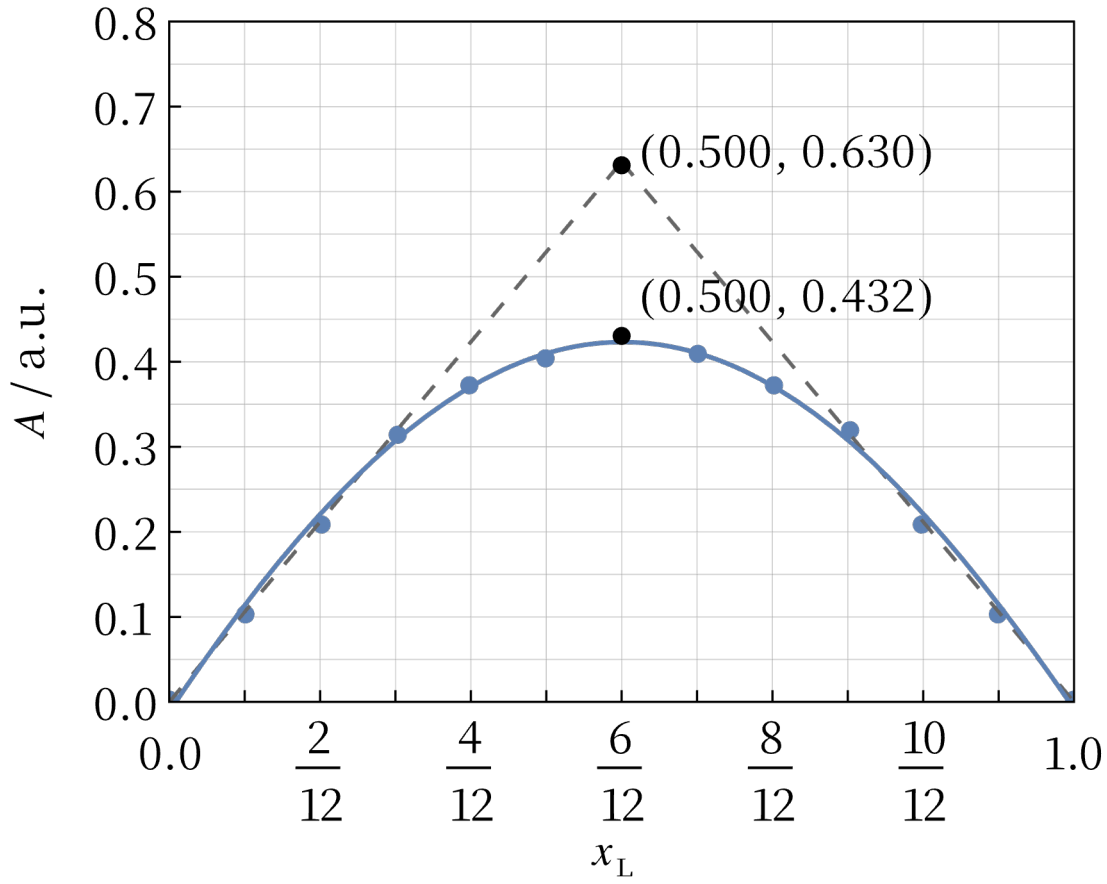
- 物质 A 在波长 λ_1 和 λ_2 处有吸收 ε_{A1}、ε_{A2}，物质 B 在波长 λ_1 和 λ_2 处有吸收 ε_{B1}、ε_{B2}
- 通过实验测定在两个波长下的吸光度，同时获得 A 和 B 的浓度

- 缺点：影响结果的因素多，精度差
- 怎么选取 λ_1 和 λ_2 的取值，有利于测定 A 的浓度?

1. 寻找某个波长，使得 A/B 在该波长下近似无吸收，可减少误差
2. 寻找某两个波长，使得两个波长下 B 的吸收相等，而 A 的吸收具有较大差异（等吸收法）

分析化学

- 要求计算络合物的稳定常量/络合比例：饱和法、连续变化/等摩尔法
- 24 年 38 届决赛考查了连续变化法测定络合物稳定常数的实践



分析化学

- 分光光度法与表面吸附（物理化学）的结合：

- 甲基橙 (MO) 可以被固体吸附剂 X 所吸收，科学家配制了 50 mL 浓度为 10、20、30、40、50、60 mg L^{-1} 的 MO 溶液，加入 20 mg 吸附剂 X，搅拌吸附完全后。分离吸附剂 X，测定溶液中 MO 的浓度

浓度/mg L^{-1}	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00
吸附后浓度	3.451	6.006	7.611	7.872	8.745	9.102

- 请根据 Langmuir 吸附方程，计算吸附剂的最大吸附量 mg/g

- 吸附方程：$\theta = \frac{\alpha c}{1+\alpha c}$，$c$ 是 MO 游离浓度，α 是吸附系数，θ 是吸附率

分析化学

- 50 mL MO 溶液中加入 20 mg 吸附剂 X，搅拌吸附完全后溶液中 MO 的浓度如下，计算吸附剂的最大吸附量 mg/g

浓度/mg L^{-1}	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00
吸附后浓度 c	3.451	6.006	7.611	7.872	8.745	9.102
浓度变化 Δc	6.549	13.994	22.389	32.128	41.255	50.898

- 吸附方程：$\theta = \frac{\alpha c}{1+\alpha c}$，前后 MO 的浓度变化 Δc 正比于 θ： $\Delta c = k\theta$

$$\Delta c = \frac{k\alpha c}{1 + \alpha c}$$

- 我们要把上述方程做个变换，转为线性形式：

$$\frac{1}{\Delta c} = \frac{1 + \alpha c}{k\alpha c} = \frac{1}{k\alpha c}\frac{1}{c} + \frac{1}{k}$$

分析化学

- 用 $\frac{1}{c}$ 对 $\frac{1}{\Delta c}$ 作图，斜率为 $\frac{1}{k\alpha}$，截距为 $\frac{1}{k}$

浓度/mg L^{-1}	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00
吸附后浓度 c	3.451	6.006	7.611	7.872	8.745	9.102
浓度变化 Δc	6.549	13.994	22.389	32.128	41.255	50.898

- 吸附

分析化学

- 本质上，分光光度法只是提供了溶液中某物种的平衡浓度数据
- 平衡可以是吸附平衡，也可以是：

1. 酸碱平衡：指示剂酸式碱式的颜色变化，计算指示剂的 K_a
2. 相之间的分配：有色物质在水相和油相之间的分配+结合其他反应，如在水相中的电离
3. 氧化还原：通过分光光度法计算 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的邻二氮菲络合物的比例，从而算出当前溶液的还原电位

- 类似的分析化学问题：把物理量与物质的浓度关联起来
- 如荧光强度与浓度近似成正比