

光譜分析法之簡介

曾文斗

輻射能：凡以波之形態而傳播之能量稱之為輻射能。其所包括之範圍極廣：聲波、電磁波、紅外線、可視光、紫外線、X線、 γ 線及宇宙線皆屬之。

已往認為輻射能純以波之形態存在之觀念，已被修正，現在公認輻射能具有顆粒之性質，此顆粒稱為量子。每一量子所具有之能量 ϵ （單位為爾格）與輻射能之頻率 ν 之關係為： $\epsilon = h\nu$ 。
 h 為一常數，其數值等於 6.6×10^{-27} 爾格一秒。

此式上說明了輻射能乃由不連續的，具有一定能量的量子所組成。各量子能量的大小由輻射能之頻率來決定。

光譜分析之原理：光譜分析乃以測定原子或分子所吸收或釋放之輻射能為基礎。被吸收或釋放之輻射能，其頻率由下式決定之。即 $\Delta E = h\nu$ 。
此處 ΔE 為每一原子或分子中能量的增減量。這表示被吸收或釋放之輻射能，是不連續的，一定量的能。

原子或分子可以加入任何形態的能量而加以激發，使其變成含較高能量之狀態，如較高能量狀態不穩定，加進去的能量便會以輻射能的形態釋放出來。所放出的各種不同頻率之輻射能，即為此物質之放射光譜。

如果加入的能量是輻射能，而較高能量狀態是穩定的，加入的輻射能使被吸收。被吸收的各種不同頻率之輻射能，便是此物質的吸收光譜。

光譜與能量的變化：某物質中含有的能量起了變化時，我們可假定此物質內部有不同的能階。由一能階轉變至另一能階時，便有一相當的能量的變化，而吸收或釋放出一定頻率的光譜線。

存在於分子中的能階可分為三類，即：電子的、振動的及轉動的三種能階。這三類能階的變化，表現出不同的能值及不同的光譜區域。

電子能階的變化是由於原子核外電子引起的。核外電子可以從正常的能階被激發至較高的能階，如果較高的能階不穩定，電子便回到較低能階，而釋放出輻射能。每一個分子乃由各原子間之吸引力連結在一起，但原子間並非靜止不動的，它可依不同形式起振動。振動的能階狀態不同，振動方式改變後，乃起振動能量的變化。

分子一般可以繞其重心或其他的軸心而轉動。

轉動的形式不同，因而變動時產生一定頻率的光譜。

三種能階的能量變化有大小之分。電子能階的變化量最大，產生的光譜約在X線、紫外線及可視光的區域。振動能階的變化量居中，產生的光譜在近紅外線區域。轉動能階的變化量最小，產生的光譜在遠紅外線區域。

連續的、線狀的及帶狀的光譜：如一塊固體加熱至白熱，便產生一連續的光譜，即所產生的光包含了所有可視光。利用其他方法尚可產生別區域的連續光譜。

相反的，利用電弧激發置於兩電極間的蒸汽，而產生的放射光譜却非連續的，即所得的輻射線是隔開來的，一種頻率與另一種頻率中留着很大的空隙。這些特殊頻率在光譜儀中能照得成線狀的線條。

分子化合物中，另有振動及轉動的能階變化，常附加於原子中之電子能階變化上，因此得到更複雜的放射光譜。在照相底片上可以得到數條鄰近的線條，一般稱為纖細構造。

我們可以想像到要激發一電子放射光譜，而不擾及分子構造及使物質汽化誠非易事。因此放射光譜用來做為分析目的的，通常都利用氣態之原子或離子。

分子化合物不受強烈的激發，沒有足夠的能量時，僅產生振動光譜。因為能量變化小，輻射線僅限於紅內線的範圍。轉動的能階變化，可能附加於振動能階變化之上，而得數條相鄰的纖細構造的光譜線。如激發的力量更小時，僅有轉動能量的變化，轉動光譜線出現在遠紅外線區域內。

雖然以上僅談到放射光譜，但類似的考慮可以應用在輻射能的吸收上。無論能量的類別上，或光譜吸收的區域，吸收光譜與放射光譜都是一樣的，惟一不同的就是吸收光譜之產生必須較高能態且必須穩定。

在純液體或溶液及固體中，由於分子之重疊或離子間之吸引力，致使光譜線加寬。此等寬闊的帶狀光譜之位置仍然在基本的能量變化的位置上。

分子結合及吸收光譜：離子化合物藉荷電粒子的靜電吸引而結合，其中沒有某一離子永遠隸屬於另一離子之現象。只是每一離子皆處於一種電場中

，此電場是由此系中所有離子之電荷及位置造成的。故離子化合物沒有分子構造及分子光譜。帶異性電離子間之吸引力，僅加寬了電子光譜線的寬度。

吸收光譜發生的區域，由能量變化量來決定。有色離子（吸收光譜發生在可視光區）是轉移元素及稀土族元素的特徵，因它們的原子中電子的排列允許它們有中等程度的能量變化。要注意的是稀土離子的吸收光譜線，比較狹窄，這是由於此等元素僅內層的電子能階起變化。外面離子間的引力不致影響到內層的電子。

分子化合物由合價結合。最簡單的情形是由兩個原子結合的分子。兩原子間有一平衡的距離，除非分子破裂，這兩個原子永遠為一體。分子化合物，不同於離子化合物，分子化合物具有振動或轉動能量的變化。

分子結合的方式有共用二、四或六個電子等，即單價結合，雙重結合及三重結合等。單價結合的兩個原子如果相同（如C-C，及少數不同的如C-OH，C-O-C等），吸收區發生在紅內線區。另外的一些單價結合化合物（如C-Cl，C-Br，C-NH₂）及雙重結合、三重結合的原子團，則於可視光或紫外及紅內線區域發生吸收。這表示分子內有電子轉移的現象發生，而此轉移仍由共振現象造成的。

如果分子中連結原子的電子有多種形式，且互相間能起快速的變換或共振，致引起能量之變化時，則發生吸收輻射能之現象，能量變化較小時，在近紫外或可視光區發生吸收。能表現共振的不飽和原子團的（如C=C，C≡C，C=O，C=N及N=O），被命名為產色基。雖然它在近紫外線區域吸收，但另外的原子團代入分子以後，可以將吸收區域改變到可視光區域。兩個或更多的產色基在同一分子中，特別是共振的情形時，可以發生可視光的吸收。

定性與定量：上面談到有關光譜理論時，曾涉及某一元素受到激發而放射出來之光譜線皆具特徵，它們的波長或頻率可由儀器測得。因此欲行定性分析，僅需激發此物質，記錄所產生之波長，與參考的圖表對照，即可辨別。金屬元素及類金屬元素可以很容易地由放射光譜來定性。其他元素用較複雜的手續也可以定性。

用一光源照射某物質，光源中某些特定波長的光可能被吸收，其他波長則通過或反射。吸收的區域可在可視光區、紫外線區或紅內線區。由於物

質具選擇吸收之特性，乃給予我們以辨別物質的機會。許多物質，尤其是數量龐大，構造複雜的有機物，難以其他方法分析，惟有求助於光譜分析了。

有機分子中，如有共振情形時，可以在可視光區及紫外區吸收。但所有有機物都有分子構造，皆不乏振動及轉動能階之變化，故於紅內線區，都能發生吸收。故有關紅內線光譜分析發展之快速，遠非其他分析方法所能望其項背。

放射或吸收光譜固然因物質而具特徵，然放射或吸收之量則與該物質之密度相關。放射出來之光譜強度可用照相的方法或光電管而測得。

吸收光譜的吸收量與物質的濃度有一普遍的公式，即 $P = P_0 10^{-abc}$

此處 P_0 為照射光源之強度； P 為穿過吸收物質後，被吸收後剩下之強度； a 為常數，與物質之本性有關； b 為光源所通過之距離（即吸收物質之厚度）； c 為物質之濃度。

取上式之對數得： $\log_e (P_0/P) = abc$

若 P_0 ， a ， b 三數固定，則濃度 c 與透過之光之強度成一定之關係，物質濃度乃得以定量。

(上接P. 47)

A Confirmation of this hypothesis would require the experiments to be held on a wider scale. But for the moment it seems that for diseases of the respiratory tracts bacteriophages is represent a very useful weapon and are certainly as effective and rapid as antibiotics.

Bibliography

1. d'Herelle F The Bacteriophage and its Behaviour-paris 1926
2. Steinmann J The Bacteriophage, its Nature and its Therapeutic Use S Karger Basle 1945
3. Bertschinger J. P The Bacteriophage, Special reprint from Medicine and pharmazie No. 3
4. Cevey M. The Bacteriophage in the Treatment of Pleural Empyemas due to germs, Resistant to Antibiotic 1958

——本寫筆錄後呈業師李昆山教授指導修正，特誌謝意——