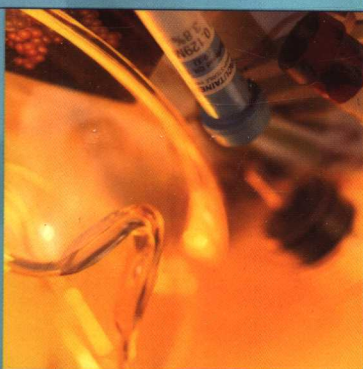




全国高职高专教育“十一五”规划教材



魏培海 曹国庆 主编

仪器分析



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

全国高职高专教育“十一五”规划教材

仪 器 分 析

魏培海 曹国庆 主编

高等教育出版社

内容简介

本书是根据最新高等职业教育化工技术类专业人才培养目标而编写的。全书内容包括紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱分析法、电位分析法、库仑分析法、色谱分析导论、气相色谱法、高效液相色谱法和质谱分析法,以及相关实验、思考和练习等。

本书适用于应用性、技能型人才培养的化工技术类、制药技术类、环保类、轻化类专业及相关专业,也可供相关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/魏培海,曹国庆主编. —北京:高等教育出版社,2007.1

ISBN 978-7-04-020572-5

I. 仪... II. ①魏...②曹... III. 仪器分析-高等学校:技术学校-教材 IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 147384 号

策划编辑 王 冰 责任编辑 朱 仁 孟祖贵 封面设计 于 涛 责任绘图 朱 静
版式设计 王艳红 责任校对 王效珍 责任印制 毛斯璐

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京机工印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 14
字 数 340 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landracom.com>
<http://www.landracom.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2007 年 1 月第 1 版
印 次 2007 年 1 月第 1 次印刷
定 价 17.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 20572-00

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》,其行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序,保护读者的合法权益,避免读者误用盗版书造成不良后果,我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话: (010) 58581897/58581896/58581879

传 真: (010) 82086060

E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址: 北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编: 100011

购书请拨打电话: (010)58581118

高等职业教育化学化工类专业系列教材编审委员会

主 任:曹克广 丁志平

副主任:李居参 张方明 杨宗伟 李奠础

委 员:(以姓氏笔画为序)

于乃臣	马秉骞	王宝仁	王桂芝	王建梅	王焕梅
王炳强	牛桂玲	邓素萍	田立忠	孙伟民	关荐伊
许 宁	刘爱民	刘登辉	刘振河	伍百奇	曲志涛
陆 英	冷士良	冷宝林	吴英绵	初玉霞	张荣成
张正兢	张淑新	陈 宏	陈长生	林 峰	周 波
赵连俊	胡伟光	胡久平	徐瑞云	索陇宁	高 琳
侯文顺	侯 侠	耿佃国	曹国庆	程忠玲	魏培海

前 言

“仪器分析”是指那些采用比较复杂或特殊的仪器,通过测量表征物质的某些物理的或物理化学的性质参数及其变化规律,确定物质的化学组成、状态及结构的方法。它具有灵敏度高,选择性好,操作简便,分析速度快,易于实现自动化和智能化等特点,已成为生产和科研中不可缺少的分析手段,在工业分析、食品分析、药物分析、油品分析以及环境监测等领域得到了广泛应用。仪器分析已经被列为化学、化工、轻工、石油、冶金、医药、卫生、环保和材料等专业的一门必修课程。

本书是依据教育部《关于加强高职高专教育教材建设的若干意见》的有关精神,本着“基础知识必需、够用”、“突出应用性”和“内容先进性”的原则,在吸收部分高等职业技术学院教学内容体系改革与建设成果的基础上,根据最新高等职业教育化工技术类专业人才培养目标而编写的。在构建内容体系上突出以下特色:

1. 突出实用性。目前,我国的仪器开发和应用水平还不平衡,整体水平还不高,一些先进的用于结构分析的仪器如核磁共振波谱仪、X射线能谱仪等在实际生产中应用较少。面对我国的仪器技术发展和实际应用范围,本书主要介绍吸收光谱法、电化学分析法、色谱法和质谱法等内容。

2. 以技术应用能力的培养为主。本书重点介绍常用分析仪器的基本结构、操作方法、应用范围和实验技术。同时将实验内容融入到每章,形成理论与实验两个模块,以加强理论与实践的结合,培养学生的技术应用和实践能力。

3. 基础理论适度。根据高等职业教育技能型人才的培养目标和职业素质构成的要求,在满足“必需”的基础上,删除了各种仪器分析方法的历史背景及沿革,精简了基础理论的推导,以讲清基本概念和基本结论,强化应用为重点。

4. 跟踪仪器技术的发展趋势。色谱是分离混合物的有效方法,但难以得到结构信息,质谱法提供了丰富的结构信息、用样量又是最少的,因此色谱-质谱的结合,成为分离和鉴定未知混合物的理想手段。本书将质谱及色谱联用技术纳入教学体系,作为提高和选修内容。

全书共分九章,内容包括紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱分析法、电位分析法、库仑分析法、色谱分析导论、气相色谱法、高效液相色谱法和质谱分析法,以及相关实验、思考和练习等。本书由山东教育学院魏培海、南京化工职业技术学院曹国庆担任主编,山东科技大学王春暖担任副主编。魏培海编写前言、第一章、第二章和第五章;曹国庆编写第六章至第九章;王春暖编写第三章、第四章;全书由魏培海、曹国庆统稿。

本书承蒙承德石油高等专科学校曹克广教授主审,在编写过程中,参考了公开出版的相关书刊和部分教材,在此一并表示衷心的感谢!

由于编者的学识水平所限,书中难免存在缺点和错误,敬请各位专家和读者批评指正。

编者

2006年9月

目 录

第一章 紫外-可见分光光度法	1	微量铁	29
第一节 基本原理	1	实验三 有机化合物的紫外吸收光谱及 溶剂的影响	31
一、光的基本特性	1	实验四 分光光度法测定铬和钴的 混合物	32
二、光与物质的作用	3		
三、光谱吸收曲线	4		
四、光吸收定律	5		
第二节 化合物的紫外-可见吸收 光谱	7	第二章 红外吸收光谱法	35
一、有机化合物的紫外-可见光谱	7	第一节 红外吸收光谱法的基本 原理	35
二、无机化合物的紫外-可见光谱	11	一、双原子分子的振动	35
第三节 紫外-可见分光光度计的 结构与原理	12	二、多原子分子的振动	37
一、主要组成元件	12	三、红外光谱产生的条件	38
二、紫外-可见分光光度计的类型	14	四、红外光谱的表示方法	39
第四节 紫外-可见分光光度法的 应用	16	第二节 基团频率和特征吸收峰	40
一、定性分析	16	一、基团频率	40
二、定量分析	17	二、红外光谱区域的划分	40
第五节 实验技术	20	三、常见官能团的特征吸收频率	41
一、样品的制备	20	四、基团频率的影响因素	43
二、仪器测量条件的选择	20	第三节 红外光谱仪	45
三、显色反应条件的选择	20	一、色散型红外光谱仪	45
四、参比溶液的选择	22	二、傅立叶变换红外光谱仪	47
五、干扰及消除方法	23	第四节 红外光谱法的应用	49
阅读材料 计算不饱和有机化合物最大 吸收波长的经验规则	24	一、定性分析	49
本章小结	25	二、定量分析	53
思考与练习	26	第五节 实验技术	55
第六节 实验	27	一、红外光谱法对样品的要求	55
实验一 邻二氮菲分光光度法测定微量 铁的条件实验	27	二、制样的方法	55
实验二 邻二氮菲分光光度法测定		阅读材料 红外吸收光谱法的发展 概况	57

实验一 聚乙烯和聚苯乙烯膜的红外吸收 光谱测绘	60	一、电位分析的理论依据	91
实验二 苯甲酸红外吸收光谱的测绘	62	二、参比电极和指示电极	91
实验三 未知样品的定性分析	63	三、电位分析的分类及特点	94
第三章 原子吸收光谱分析法	65	第二节 离子选择性电极	94
第一节 原子吸收光谱法基本原理	65	一、离子选择性电极的基本结构	94
一、原子吸收光谱的产生	65	二、离子选择性电极的电极电位	95
二、原子吸收光谱的特征	66	三、离子选择性电极的性能	95
三、原子吸收值与元素浓度的关系	67	四、几种常见的离子选择性电极	96
第二节 原子吸收分光光度计的结构 和原理	68	第三节 直接电位法	100
一、光源	69	一、直接比较法	100
二、原子化器	70	二、标准曲线法	102
三、单色器	74	三、标准加入法	102
四、检测器	74	第四节 电位滴定法	104
第三节 原子吸收光谱分析的定量 方法	74	一、基本原理	104
一、标准曲线法	75	二、滴定终点的确定方法	104
二、标准加入法	75	三、滴定类型及指示电极的选择	106
第四节 实验技术	76	第五节 仪器结构与原理	107
一、样品处理技术	76	一、直接电位法常用仪器	107
二、测定条件的选择	76	二、电位滴定法常用仪器	107
三、干扰及其消除	78	阅读材料 电化学生物传感器	108
阅读材料 人体中的微量元素及检测 方法	80	本章小结	110
本章小结	82	思考与练习	110
思考与练习	82	第六节 实验	111
第五节 实验	84	实验一 直接电位法测定水溶液的 pH	111
实验一 原子吸收光谱法测定自来水中钙、 镁的含量——标准曲线法	84	实验二 离子选择性电极法测定天然水 中的 F^-	113
实验二 原子吸收光谱法测定黄酒中铜、 镉的含量——标准加入法	86	实验三 乙酸的电位滴定分析及其解离 常数的测定	115
实验三 石墨炉原子吸收光谱法测定菜叶 中铅的含量	88	第五章 库仑分析法	118
第四章 电位分析法	91	第一节 库仑分析法的基本原理	118
第一节 电位分析基本原理	91	一、电解现象和电解电荷量	118
		二、法拉第电解定律(库仑定律)	119
		三、电流效率的影响因素	120
		第二节 控制电位库仑分析法	121
		一、方法原理及装置	121
		二、电荷量的测定	122

三、特点及应用	123	一、气相色谱仪的工作过程	153
第三节 控制电流库仑分析法	124	二、气相色谱仪	153
一、方法原理及装置	124	第二节 气相色谱的固定相	157
二、库仑滴定剂的产生方法	125	一、固体固定相	157
三、滴定终点的指示方法	125	二、液体固定相	157
四、特点及应用	127	三、合成固定相	160
阅读材料 微库仑分析法	128	第三节 气相色谱的检测器	160
本章小结	129	一、热导池检测器	160
思考与练习	129	二、氢火焰离子化检测器	161
第四节 实验	130	三、电子捕获检测器	162
实验一 库仑滴定法标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的 浓度	130	四、火焰光度检测器	162
实验二 库仑滴定法测定微量肼	132	五、检测器性能指标	163
第六章 色谱分析法导论	134	第四节 分离操作条件的选择	164
第一节 色谱及其分类	134	一、载气及其线速的选择	164
一、色谱法	134	二、柱温的选择	164
二、分类	135	三、进样量和进样时间	165
第二节 色谱流出曲线和术语	136	第五节 气相色谱法应用	165
一、色谱流出曲线	136	一、气相色谱在石油化工中的应用	166
二、术语	136	二、气相色谱在食品分析中的应用	166
第三节 色谱分析基本原理	138	三、气相色谱在环境分析中的应用	167
一、塔板理论	138	四、气相色谱在药物分析中的应用	168
二、速率理论	139	五、气相色谱在农药分析中的 应用	169
三、分离度	141	阅读材料 气相色谱仪的发展 趋势	169
四、基本色谱分离方程	141	本章小结	170
五、基本色谱分离方程的应用	142	思考与练习	170
第四节 定性和定量分析	143	第六节 实验	172
一、定性分析	143	实验一 乙醇中少量水分的测定	172
二、定量分析	143	实验二 苯系混合物分析	173
阅读材料 色谱法的应用领域	147	实验三 程序升温毛细管色谱法分析白酒 中微量成分的含量	175
本章小结	148	第八章 高效液相色谱法	177
思考与练习	148	第一节 高效液相色谱仪	177
第五节 实验	150	一、高压输液系统	178
实验一 填充色谱柱的制备	150	二、进样系统	179
第七章 气相色谱法	153	三、分离系统——色谱柱	181
第一节 气相色谱仪	153		

四、检测系统	181	第九章 质谱分析法	199
第二节 液相色谱中的固定相和 流动相	185	第一节 质谱法原理	199
一、固定相	185	第二节 质谱仪	200
二、流动相	186	一、真空系统	200
第三节 液相色谱法的主要类型	186	二、进样系统	201
一、液液分配色谱	186	三、离子源	202
二、液固吸附色谱	187	四、质量分析器	204
三、键合相色谱法	189	五、检测器	206
阅读材料 超高效液相色谱在复杂 中药成分分离分析中的 应用	192	第三节 质谱分析的应用	207
本章小结	193	一、相对分子质量测定	207
思考与练习	193	二、分子式的确定	208
第四节 实验	195	三、结构鉴定	208
实验一 可口可乐、咖啡中咖啡因的高效 液相色谱分析	195	第四节 色质联用技术	208
实验二 果汁(苹果汁)中有机酸的 分析	196	一、气相色谱-质谱联用	208
		二、液相色谱-质谱的联用	209
		本章小结	210
		思考与练习	210
		参考文献	212

第一章 紫外-可见分光光度法



知识目标:

- 了解紫外-可见吸收光谱的产生。
- 理解化合物电子能级跃迁的类型和特点。
- 熟悉紫外-可见分光光度计的工作原理。
- 掌握光吸收定律的应用及测量条件的选择。
- 掌握紫外-可见分光光度法在定量分析中的应用。

能力目标:

- 能解释物质产生的颜色。
- 能操作常见的紫外-可见分光光度计。
- 能应用紫外-可见分光光度法进行物质的定量分析。

紫外-可见分光光度法是利用物质对紫外-可见光的吸收特征和吸收强度,对物质进行定性和定量分析的一种仪器分析方法。该法具有较高的灵敏度和准确度,仪器设备简单,操作方便,在化工、医药、冶金、环境监测等领域广泛应用。

第一节 基本原理

自然界的中物质产生的颜色与光有着直接的关系,如果没有光就没有五彩斑斓的世界。物质对紫外可见光的吸收与光的性质以及光与物质的作用有关。

一、光的基本特性

1. 光的波动性

光具有波动性,光的折射、衍射和干涉等现象可说明这一点。光是一种电磁波(电磁辐射),与其他波如声波不同,电磁波不需要传播介质,可以在真空中传播,传播速度 $c = 2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。电磁波可以用周期 T (秒,s)、频率 ν (赫兹,Hz)、波长 λ (m,cm, μm ,nm等)和波数 σ (cm^{-1})等参数描述。它们之间的关系可用下列公式表示:

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{c}{\lambda} \quad (1-1)$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1-2)$$

电磁波按频率(或波长)可分为 γ 射线、X 射线、紫外光、可见光、红外光、微波和无线电波等

波谱区域,其中紫外光(包括远紫外和近紫外)、可见光和红外光(包括近、中、和远红外)波谱区合称光学光谱区。表 1-1 描述了波谱区域的划分情况。

表 1-1 电磁波谱区域与光学分析方法

波谱名称	波长范围	跃迁类型	辐射源	分析方法
γ 射线区	5~140 pm	核能级	核聚变、钴 60	
X 射线区	10^{-3} ~10 nm	内层电子能级	X 射线管	X 射线光谱法
真空紫外光区	10~200 nm	内层电子能级	氢、氘、氟灯	真空紫外光度法
近紫外光区	200~400 nm	价电子能级	氢、氘、氟灯	紫外光度法
可见光区	400~750 nm	价电子能级	钨灯	比色及可见光度法
近红外光区	0.75~2.5 μ m	分子振动能级	碳化硅热棒	近红外光光度法
中红外光区	2.5~50 μ m	分子振动能级	碳化硅热棒	中红外光光度法
远红外光区	15~1 000 μ m	分子转动能级	碳化硅热棒	远红外光光度法
微波区	0.1~100 cm	分子转动能级	电磁波发生器	微波光谱法
无线电波区	1~1 000 m	电子和核自旋		核磁共振光谱法

2. 光的粒子性

光具有粒子性,光电效应可以证实这一点。光是由光子(或称为光量子)组成的,光子具有能量,其能量与光的频率或波长有关,它们之间的关系为:

$$E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1-3)$$

式中: E 为能量,单位为焦耳(J); h 为普朗克常量($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。

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。光子的能量还可用 eV(电子伏特)表示,电子伏特表示一个电子通过电位差为 1 V 的电场所获得的能量,常用来表示高能光子的能量单位, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。

【例 1-1】 试计算波长为 400 nm 的电磁辐射的能量。分别用焦耳和电子伏特表示。

【解】

$$\lambda = 400 \text{ nm} = 4.0 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$E_{\text{J}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{4.0 \times 10^{-7} \text{ m}} = 5.0 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{\text{eV}} = \frac{5.0 \times 10^{-19} \text{ J}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{eV}^{-1}} = 3.1 \text{ eV}$$

依据能量与波长(频率)的关系, γ 射线的波长最短(频率最高),能量最大;其后依次是 X 射线区,紫外-可见和红外光区;无线电波区波长最长(频率最低),能量最小。

3. 单色光、复合光和互补色光

具有同一波长(或频率)的光称为单色光,而由不同波长的光组合而成的光称为复合光。单色光很难直接从光源获得,多数光源如太阳、白炽灯和氢灯等发出的光都是复合光,通过适当的手段可以从复合光中获得单色光。

人的眼睛对不同光的感受不一样。凡是能被肉眼感受到的光称为可见光,可见光的波长范围为 400~780 nm。凡是超出此范围的光,人的眼睛感觉不到。可见光范围内,不同波长的光会让人感觉出不同的颜色。如日光属于可见光,它是由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等各种颜色光按一

定比例混合而成的白光。当通过棱镜后,白光中各种波长的光被彼此分离开来,从而得到了各种不同颜色的单色光。

如果把适当颜色的两种光按一定强度比例混合也可得到白光,这两种颜色的光称为互补色光。如绿色与紫色为互补色,黄色与蓝色为互补色。通过表 1-2 可以了解各种颜色对应的互补色。

表 1-2 不同颜色可见光的波长及其互补色

波长/nm	400~450	450~480	480~490	490~500	500~560	560~580	580~610	610~650	650~780
颜色	紫	蓝	绿蓝	蓝绿	绿	黄绿	黄	橙	红
互补色	黄绿	黄	橙	红	红紫	紫	蓝	绿蓝	蓝绿

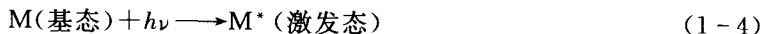
二、光与物质的作用

1. 光的吸收

光与物质的相互作用方式很多,包括发射、吸收、反射、折射、散射、干涉、衍射等。在产生反射、折射、干涉、衍射等现象的过程中,光的传播方向发生改变,但光与物质之间没有能量的传递。而在光的吸收、发射等过程中,光与物质之间会产生能量的传递。

物质粒子如原子、分子、离子等总是处于特定的不连续的能量状态,各状态对应的能量称为能级,用 E 表示。其中能量最低的状态称为基态,对应能级用 E_0 表示,其他能量状态称为激发态,对应能级用 E_i 表示,不同能量状态粒子之间能级差用 ΔE 表示。

当一束光照射到某物质或某溶液时,组成该物质的分子、原子或离子等粒子与光子发生作用,由低能量状态转化为高能量状态,即发生跃迁现象。通过这种跃迁现象,光子的能量发生转移,可用下列式子表示:



这个过程即是物质对光的吸收过程。由于分子、原子或离子的能级是不连续的,只有光子的能量 E_L 满足下列条件:

$$E_L = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \Delta E \quad (1-5)$$

$$\text{或} \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (1-6)$$

物质才能吸收该辐射能。不同物质的结构是不同的,其分子能级分布也是不同的,所吸收的光子的波长也不同。因此,物质对光的吸收具有选择性。

【例 1-2】 某分子中两个电子能级之间的能级差为 1 eV,若要电子在两个能级之间发生跃迁,需要吸收光的波长为多少纳米? 如果能级差为 20 eV,波长应为多大?

【解】 根据公式 1-5,对应能量的波长分别为:

$$\lambda_1 = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3.0 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{1.0 \text{ eV} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{eV}^{-1}} \times 10^7 \text{ nm} \cdot \text{cm}^{-1} = 1241 \text{ nm}$$

$$\lambda_2 = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3.0 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{20 \text{ eV} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{eV}^{-1}} \times 10^7 \text{ nm} \cdot \text{cm}^{-1} = 62 \text{ nm}$$

2. 物质颜色的产生

当一束白光照射到固体物质时,物质对于不同波长光的吸收、透过、反射、折射程度不同,从

而使物质产生不同的颜色。如果对各种波长的光都完全吸收,则呈黑色;如果完全反射即没有光的吸收,则呈白色;如果物质选择性吸收了某些波长的光,则呈现的颜色与其反射或透过的光的颜色有关。

溶液呈现的颜色是由于溶液中的粒子(分子或离子)选择性吸收白光中的某种颜色的光产生的。如果各种颜色的光透过的程度相同,则溶液无色透明;如果吸收了某种波长的光,则溶液呈现的是它吸收的光的互补色。例如,硫酸铜溶液因为吸收了白光中的黄色而呈现蓝色;高锰酸钾溶液因吸收了白光中的绿色而呈现紫色。物质呈现的颜色与吸收光的对应关系可通过图 1-1 简单描述。



图 1-1 有色光的互补色

如果物质分子吸收的是其他波段的光(非可见光)时,则不能用颜色来判断物质微粒是否吸收光子。

三、光谱吸收曲线

1. 紫外-可见吸收光谱产生的机理

构成物质的分子一直处于运动状态,包括电子运动、原子核之间的相对振动以及分子本身绕其重心的转动。不同的运动状态具有不同的能级,其中电子能级间的能量差 ΔE_e 一般为 $1 \sim 20 \text{ eV}$ 。

光子作用于物质分子时,如果光子的能量与物质分子的电子能级间的能级差满足式(1-5)的条件,光子将能量传递给物质分子,分子获得能量后可发生电子能级的跃迁(见图 1-2)。由于电子能级跃迁的能量变化最大,因此,只有用紫外-可见光谱区域的光照射分子,才会发生跃迁。在光吸收过程中,基于分子中电子能级的跃迁而产生的光谱称为紫外可见吸收光谱(或电子光谱)。

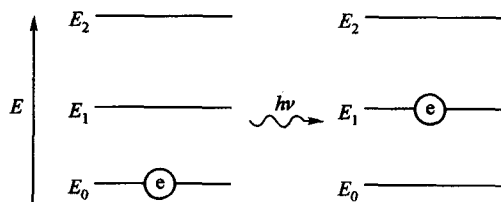


图 1-2 分子中电子能级跃迁示意图

由于振动能级差和转动能级差小于电子能级差,在电子能级间跃迁的同时,总伴随有振动和转动能级间的跃迁。即电子光谱中总包含有振动能级和转动能级间跃迁,因而产生的谱线呈现宽谱带。

2. 光谱吸收曲线

若用一连续波长的光以波长大小顺序分别照射分子,测定物质分子对各种波长光的吸收程度(用吸光度 A 表示),以波长为横坐标,吸光度为纵坐标作图,得到光吸收程度随波长变化的关系曲线,这就是光谱吸收曲线,通常称为吸收光谱。它揭示了物质对不同波长光的吸收程度。

图 1-3 是不同浓度 KMnO_4 水溶液的吸收曲

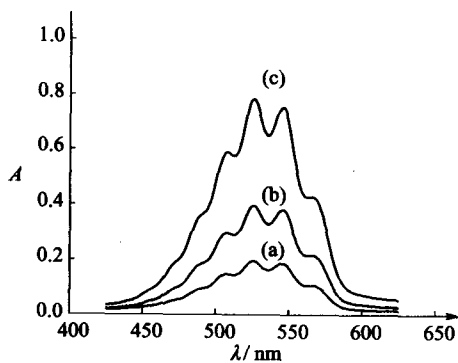


图 1-3 KMnO_4 水溶液的吸收曲线

其中(a)、(b)、(c)对应的浓度分别为： 1.4×10^{-2} 、 2.8×10^{-2} 、 $5.6 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

线。溶液对不同波长光的吸收程度不同,其中在 525 nm、545 nm 处的光吸收程度大,在光谱吸收曲线中形成一个极值峰,称为吸收峰。光谱曲线随着浓度的增加逐渐向吸光度增加的方向移动。分析该物质的吸收光谱,可得出:

(1) 同一种物质对不同波长光的吸光度不同。吸光度最大处对应的波长称为最大吸收波长,用 $\lambda_{\max}$ 表示。

(2) 同一物质不同浓度的溶液,光吸收曲线形状相似,其最大吸收波长不变。但在同一波长处的吸光度随溶液的浓度增加而增大,这个特性可作为物质定量分析的依据。在实际测定时,只有在 $\lambda_{\max}$ 处测定吸光度,其灵敏度才最高,因此,吸收曲线是分光光度法中选择测量波长的依据。

(3) 不同物质吸收曲线的特性不同。吸收曲线的特性包括曲线的形状、峰的数目、峰的位置 ($\lambda_{\max}$) 和峰的强度等,它们与物质特性有关。因此,吸收曲线可提供定性分析的信息。

四、光吸收定律

1. 光强度、透射率和吸光度

光的吸收程度与光通过物质前后的光的强度变化有关,光强度是指单位时间(1 s)内照射在单位面积(1 cm²)上的光的能量,用 I 表示。它与单位时间照射在单位面积上的光子的数目有关,与光的波长没有关系。

当一束强度为 I_0 的平行单色光通过一均匀、非散射和反射的吸收介质时(如图 1-4 所示),由于吸光物质与光子的作用,一部分光子被吸收,一部分光子透过介质。设透过的光强度为 I_t ,则 I_t 与入射光强度 I_0 之比定义为透射率,用 T 表示为:



图 1-4 溶液吸光示意图

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1-7)$$

T 的取值范围为 0.00%~100.0%。 T 愈大,物质对光的吸收愈少; T 愈小,物质对光的吸收愈多。 $T=0.00\%$ 表示光全部被吸收; $T=100.0\%$ 表示光全部透过。

物质对光的吸收程度可用吸光度 A 表示,吸光度与光强度、透射率之间的关系为:

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I_t} \quad (1-8)$$

A 的取值范围为 0.00~ ∞ 。 A 愈小,物质对光的吸收愈少; A 愈大,物质的光的吸收愈大。 $A=0.00$ 表示光全部透过; $A \rightarrow \infty$ 表示光全部被吸收。

2. 朗伯-比尔吸收定律

当一束平行光照射到一固定浓度的溶液时,其吸光度与光通过的液层厚度成正比。即

$$A = k_1 b \quad (1-9)$$

式中: b 为液层厚度, k_1 为比例系数。这是朗伯定律。

当入射光通过不同浓度的同一种溶液,若液层厚度一定,则吸光度与溶液浓度成正比。即

$$A = k_2 c \quad (1-10)$$

式中: c 为溶液浓度, k_2 为比例系数。这是比尔定律。

当溶液厚度和浓度都改变时,要考虑两者同时对透过光的影响。将式(1-9)和式(1-10)合并,则有

$$A = kbc \quad (1-11)$$

式中: k 为比例常数,与溶液性质、温度和入射光波长有关; b 的单位为 cm 。这就是在分光光度测定中常用的朗伯-比尔吸收定律。该定律表明,当一束平行单色光垂直通过溶液时,溶液对光的吸收程度与溶液浓度和液层厚度的乘积成正比。

k 的物理意义是:液层厚度为 1 cm 的单位浓度溶液,对一定波长光的吸光度。表示某物质对特定波长光的吸收能力。 k 愈大,表示该物质对光的吸收能力愈强,分光光度测定的灵敏度就愈高。另外, k 的单位及数值还与浓度采用的单位有关,一般有两种表达方式。具体见表1-3。

表 1-3 k 与浓度单位之间的变化关系

c 的单位	k 的单位	名 称	符 号	定 量 关 系
$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	摩尔吸光系数	ϵ	$\epsilon = aM$
$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	质量吸光系数	a	M 为物质的摩尔质量

【例 1-3】 已知某化合物的相对分子质量为 251,用乙醇作溶剂将此化合物配成浓度为 0.150 mmol/L 的溶液,在 480 nm 波长处用 2.00 cm 吸收池测得透射率为 39.8% ,求该化合物在上述条件下的摩尔吸光系数 ϵ 及质量吸光系数 a 。

【解】 已知 $c = 0.150 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $b = 2.00\text{ cm}$, $T = 0.398$

$$A = -\lg T = -\lg 0.398 = 0.400$$

由朗伯-比尔定律的数学表达式 $A = \epsilon bc$ 得出:

$$\text{摩尔吸光系数: } \epsilon = \frac{A}{cb} = \frac{0.400}{0.15 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2.00\text{ cm}} = 1.33 \times 10^3\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{质量吸光系数: } a = \frac{\epsilon}{M} = \frac{1.33 \times 10^3\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{251\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.30\text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

3. 朗伯-比尔吸收定律的应用条件

朗伯-比尔定律不仅适用于紫外光、可见光,也适用于红外光;不仅适用于均匀非散射的液态样品,也适用于微粒分散均匀的固态或气态样品。另外,由于吸光度具有加和性,即在某一波长下,如果样品中几种组分同时能够产生吸收,则样品的总吸光度等于各组分的吸光度之和,即

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \cdots + A_n = \sum_{i=1}^n A_n$$

因此,该定律即可用于单组分分析,也可用于多组分的同时测定。

应用光吸收定律时必须符合三个条件:一是入射光必须为单色光;二是被测样品必须是均匀介质;三是在吸收过程中,吸收物质之间不能发生相互作用。

4. 朗伯-比尔定律的偏离现象

根据朗伯-比尔定律,对于厚度一定的溶液,用吸光度对溶液浓度作图,得到的应该是一条通过原点的直线,即二者之间应呈线性关系。但在实际工作中,吸光度与浓度之间常常偏离线性关系,如图 1-5 所示。这种现象称为朗伯-比尔定律的偏离现象。产生偏离的重要因素有以下几种。

