

高职高专系列教材

光谱分析

GUANG PU FEN XI

邢梅霞 主编 夏德强 副主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高职高专系列教材

光谱分析

邢梅霞 主 编
夏德强 副主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书根据高等职业教育工业分析与检验专业对《光谱分析》的课程标准编写。全书分为四章,内容包括:紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收光谱法和原子发射光谱法。主要介绍了这些常用分析方法的基本原理、仪器结构、方法特点、应用范围和实验技术。涉及的仪器主要为生产实际中的最普及型仪器,还介绍了一些技术较先进的新型仪器,内容充实、新颖、实用。

本书可作为高等职业院校工业分析与检验专业及相关专业的教材,也可作为分析化验及相关企业培训用书及参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

光谱分析 / 邢梅霞,夏德强编. —北京:中国石化出版社,2012.8
ISBN 978-7-5114-1633-9

I. ①光… II. ①邢… ②夏… III. ①光谱分析
IV. ①0433.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 147134 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 10.25 印张 253 千字

2012 年 8 月第 1 版 2012 年 8 月第 1 次印刷

定价:25.00 元

前 言

本书是根据高职高专人才培养方案《光谱分析》课程的基本要求和课程标准，在总结多年的教改和教学经验及当今仪器分析发展的基础上编写而成的。

《光谱分析》主要章节由紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱、原子吸收光谱、原子发射光谱等组成。全书涉及的光谱分析方法内容比较新颖全面，可供使用者根据需要进行选择。

本书紧扣高等职业教育工业分析与检验专业培养高素质的产品质量检验人才的目标，体现了以能力培养为本位的职业教育特色，“立足实用，强化能力，注重实践”，努力做到选材面广，内容新颖、实用。所介绍的各类光谱分析仪器主要包括方法原理、仪器类型和结构、仪器使用维护及实验技术等知识点和技能点。在编写过程中，自始至终渗透着以学生为主体的教学思想，例如，为拓宽学生的知识面，激发学生的求知欲，培养学生的创新能力，本书编写了具有科学性、趣味性和前瞻性的阅读材料；为帮助引导学生自学，在每章后列有本章要点，以帮助学生掌握知识要点和技能要点；为便于学生自我测试学习效果，在每节后附有题型多样且具有启发性的思考与练习题。在内容体系上主要有以下特色：

(1) 基础理论适度。在满足初学者认识规律的基础上，本着“必需、够用”原则，精简基础理论推导，讲清基本原理、基本知识、基本操作。

(2) 突出实用性。根据我国仪器开发和应用水平的不均衡性，主要介绍应用性、普及性较高的紫外-可见吸收光谱法、原子吸收光谱法，拓展了红外吸收光谱法和原子发射光谱法。

(3) 以应用能力的培养为主。本书重点介绍光化学常用分析仪器的基本结构、操作方法和实验技术。实现理论与实践一体化方案，培养学生的技术应用和实践能力。

(4) 所举案例均为工业分析与检验工作岗位真实操作内容，紧扣实际，工学结合。

(5) 在介绍经典内容的同时，注意渗透最新光谱分析仪器的观点、方法，为现代仪器分析提供了内容展示的窗口和延伸发展的接口。

全书由兰州石化职业技术学院邢梅霞担任主编，夏德强担任副主编。邢梅霞编写前言、第一章、第三章，夏德强编写第二章、第四章，全书由邢梅霞统稿。

本书在编写过程中参考了公开出版的相关书刊和部分教材，得到了本院冷宝林、甘黎明等同志的大力帮助，在此一并表示衷心感谢。由于编者的学识水平所限，错误和不妥处在所难免，敬请各位专家和读者批评指正。

编者

2012年7月

目 录

第1章 紫外-可见分光光度法	(1)
1.1 概述	(1)
1.1.1 紫外-可见分光光度法分类	(1)
1.1.2 紫外-可见分光光度法的特点	(1)
1.2 基本原理	(2)
1.2.1 光的基本特性	(2)
1.2.2 物质对光的选择性吸收	(3)
1.2.3 光吸收定律	(5)
1.3 化合物的紫外-可见吸收光谱	(7)
1.3.1 有机化合物的紫外-可见吸收光谱	(7)
1.3.2 常见有机化合物的紫外-可见吸收光谱	(9)
1.3.3 无机化合物的紫外-可见吸收光谱	(10)
1.4 紫外-可见分光光度计	(10)
1.4.1 仪器的基本结构	(10)
1.4.2 紫外-可见分光光度计的类型及特点	(13)
1.4.3 常用紫外-可见分光光度计的使用	(15)
1.4.4 紫外-可见分光光度计的检验	(19)
1.4.5 分光光度计的保养和维护	(21)
1.5 紫外-可见分光光度法的应用	(25)
1.5.1 定性分析	(25)
1.5.2 定量分析	(27)
1.6 实验技术	(30)
1.6.1 样品的制备	(30)
1.6.2 显色反应及条件的选择	(30)
1.6.3 测量条件的选择	(33)
阅读材料	(35)
思考与练习	(36)
参考文献	(40)
第2章 红外吸收光谱法	(42)
2.1 概述	(42)
2.1.1 红外光谱的发展	(42)
2.1.2 红外光区的划分及应用	(43)
2.1.3 红外光谱的特点	(43)

2.1.4	红外吸收光谱的表示	(43)
2.2	红外吸收光谱法的基本原理	(44)
2.2.1	分子振动与红外吸收峰	(44)
2.2.2	多原子分子的振动	(45)
2.2.3	红外光谱产生的条件	(47)
2.3	红外吸收光谱与分子结构的关系	(47)
2.3.1	基团频率区与指纹区	(48)
2.3.2	主要官能团的特征吸收频率	(50)
2.3.3	基团频率的影响因素	(53)
2.4	红外光谱仪	(55)
2.4.1	色散型红外光谱仪	(56)
2.4.2	傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)	(58)
2.4.3	常用红外光谱仪的使用及日常维护	(60)
2.4.4	红外光谱仪常见故障的处理	(63)
2.5	红外吸收光谱法实验技术	(64)
2.5.1	固体样品的制备	(65)
2.5.2	液体样品的制备技术	(67)
2.5.3	气体样品的制备技术	(69)
2.5.4	聚合物样品的制备	(70)
2.6	红外吸收光谱的应用	(70)
2.6.1	定性分析	(70)
2.6.2	定量分析	(75)
	阅读材料	(77)
	思考与练习	(79)
	参考文献	(85)
第3章	原子吸收光谱分析法	(86)
3.1	概述	(86)
3.2	原子吸收光谱分析法基本原理	(87)
3.2.1	共振线和吸收线	(87)
3.2.2	谱线轮廓与谱线变宽	(87)
3.2.3	积分吸收与峰值吸收	(88)
3.2.4	基态原子数与原子总数	(89)
3.3	原子吸收分光光度计	(90)
3.4	原子吸收光谱法的定量分析	(95)
3.4.1	定量方法	(95)
3.4.2	灵敏度、检测限和回收率	(97)
3.5	原子吸收光谱分析实验技术	(98)
3.5.1	分析试样的制备	(98)
3.5.2	测定条件的选择	(99)
3.5.3	干扰及消除方法	(102)

3.5.4	原子吸收光谱仪的使用和维护	(106)
3.6	原子荧光光谱法	(110)
3.6.1	方法原理	(110)
3.6.2	原子荧光光谱仪	(113)
3.6.3	原子荧光定量方法	(114)
3.6.4	原子荧光光谱法的应用	(114)
	阅读材料	(115)
	思考与练习	(116)
	参考文献	(121)
第4章	原子发射光谱法	(122)
4.1	概述	(122)
4.1.1	原子发射光谱的发现	(122)
4.1.2	原子发射光谱的分析过程	(123)
4.1.3	原子发射光谱的分类	(123)
4.1.4	原子发射光谱的特点	(123)
4.2	原子发射光谱分析的基本原理	(124)
4.2.1	原子发射光谱的产生	(124)
4.2.2	发射光谱常用术语	(126)
4.2.3	谱线强度及其影响因素	(126)
4.2.4	谱线的自吸和自蚀	(127)
4.3	原子发射光谱仪	(128)
4.3.1	激发光源	(129)
4.3.2	分光系统	(134)
4.3.3	光谱记录和检测系统	(136)
4.3.4	仪器类型	(139)
4.4	原子发射光谱的分析方法	(142)
4.4.1	光谱定性分析	(142)
4.4.2	光谱半定量分析	(144)
4.4.3	光谱定量分析	(145)
4.5	原子发射光谱的背景产生及其扣除	(148)
4.5.1	光谱背景的来源	(148)
4.5.2	背景的扣除	(149)
4.5.3	基体效应及光谱添加剂	(149)
4.6	原子发射光谱仪的应用及发展趋势	(150)
4.6.1	原子发射光谱仪的应用	(150)
4.6.2	原子发射光谱法的发展趋势	(152)
	阅读材料	(153)
	思考与练习	(154)
	参考文献	(156)

第1章 紫外-可见分光光度法

☞ 知识目标:

- 掌握本章的主要名词和术语;
- 掌握光的基本特性、分子吸收光谱和光吸收定律;
- 掌握有机化合物的紫外吸收光谱的特性;
- 熟悉紫外-可见光谱仪的基本组成和作用;
- 掌握紫外-可见分光光度法的定量分析和应用及测量条件的选择。

☞ 能力目标:

- 能够用紫外-可见分光光度法进行物质的定量分析;
- 能操作常用的紫外-可见分光光度计,能对仪器进行日常维护保养;
- 能正确使用光源、吸收池、移液管、吸量管、容量瓶,正确配制溶液。

1.1 概 述

紫外-可见分光光度法(UV-Vis)是分子吸收光谱法,是基于物质分子对200~780nm区域内光辐射的吸收特性建立起来的分析方法。涉及的是分子的价电子在不同分子轨道间能级的跃迁,所以紫外-可见分光光度法又称电子光谱法。紫外-可见分光光度法主要用于分子的定量分析,是鉴定许多化合物,尤其是有机化合物的重要定性工具之一。

1.1.1 紫外-可见分光光度法分类

众所周知,许多物质都具有颜色,例如,高锰酸钾溶液呈紫色,硫酸铜溶液呈蓝色。当含有这些物质的溶液浓度改变时,溶液颜色的深浅度也会随之改变,一般溶液愈浓,颜色愈深。因此通过比较待测溶液本身的颜色,或加入试剂后呈现的颜色深浅,来测定溶液中待测物质的浓度的方法称为比色分析法。这种方法仅在可见光区适用。以人的眼睛来检测颜色深浅的方法为目视比色法;以光电转换器件(如光电池)为检测器来检测颜色深浅的方法称光电比色法。随着近代测试仪器的发展,目前已普遍使用分光光度计进行。应用分光光度计,根据物质对不同波长的单色光的吸收程度不同,对物质进行定性和定量分析的方法称分光光度法。分光光度法中,按所用光的波谱区域不同又可分为可见分光光度法(400~780nm),紫外分光光度法(200~400nm),红外分光光度法($3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ nm)。其中,紫外分光光度法和可见分光光度法合称紫外-可见分光光度法。

1.1.2 紫外-可见分光光度法的特点

紫外-可见分光光度法是仪器分析中应用最广泛的分析方法之一。具有以下特点:

(1) 灵敏度高。它所测的溶液的浓度下限可达 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mol/L(达 μg 量级),适用于

微量组分的测定。

(2) 准确度较好。该法的相对误差为 2% ~ 5%，若采用精密分光光度计进行测量，相对误差可达 1% ~ 2%。对常量组分的测定，准确度不及化学法，对微量组分的测定，可以完全满足要求。如采用差示法，则可提高准确度，用于高含量组分的测定。

此方法的优点是分析速度快，操作简便，仪器价格低廉，应用广泛。大部分无机离子和许多有机物质的微量成分都可用这种方法进行测定。

1.2 基本原理

1.2.1 光的基本特性

1. 电磁辐射的波粒二象性

光是一种电磁波，具有波动性和微粒性。波动性主要用于解释折射、衍射、干涉和散射等波动现象，可用波长 λ (m、cm、 μm 、nm 等)、频率 ν (Hz)、光速 c (cm/s)、波数 σ (cm^{-1}) 等参数来描述。其关系式为：

$$c = \lambda\nu \quad (1-1)$$

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

频率表示单位时间内电磁场振动的次数。波数为波长的倒数，其定义为每厘米长度内通过波长的数目。电磁波不需要传播介质，在真空中的传播速度为 $2.979 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ 。

电磁辐射的微粒性表明电磁辐射是由大量以光速运动的粒子流组成，这种粒子称为光子。光子是有能量的，每个光子的能量为：

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

式中 E ——辐射能，单位为 eV (电子伏特，常用于表示高能量光子的能量单位，即一个电子通过电位差为 1V 的电场时所获得的能量)。辐射能还可以用每摩尔光子所具有的能量 (焦耳) 表示，以 J/mol 为单位 ($1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$)；

h ——普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。其他参数意义同式 (1-1)。

式 (1-3) 表明，不同波长的光能量不同，波长愈长，能量愈小。若将各种电磁波按其波长或频率大小顺序排列成图表，则称该图为电磁波谱图。表 1-1 列出了电磁波谱与光学分析方法。

表 1-1 电磁波谱与光学分析方法

波谱名称	波长范围	光子能量/eV	跃迁能级类型	分析方法
γ 射线	$5 \times 10^{-3} \sim 0.14 \text{ nm}$	$2.5 \times 10^6 \sim 8.3 \times 10^3$	核能级	
X 射线	$10^{-2} \sim 10 \text{ nm}$	$1.2 \times 10^6 \sim 1.2 \times 10^2$	内层电子能级	X 射线光谱法
远紫外光	$10 \sim 200 \text{ nm}$	125 ~ 6	内层电子能级	真空紫外光度法
近紫外光	$200 \sim 380 \text{ nm}$	6 ~ 3.1	价电子能级	紫外光度法
可见光	$380 \sim 780 \text{ nm}$	3.1 ~ 1.7	价电子能级	比色及可见光度法
近红外光	$0.75 \sim 2.5 \mu\text{m}$	1.7 ~ 0.5	分子振动能级	近红外光度法
中红外光	$2.5 \sim 50 \mu\text{m}$	0.5 ~ 0.02	分子振动能级	中红外光度法
远红外光	$50 \sim 1000 \mu\text{m}$	$2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-4}$	分子振动能级	远红外光度法
微波	$0.1 \sim 100 \text{ cm}$	$4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-7}$	分子振动能级	微波光谱法
无线电波	$1 \sim 1000 \text{ m}$	$4 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-10}$	电子和核自旋	核磁共振波谱法

此外，在光学分析法中常用电磁辐射强度 I 的概念，其定义为电磁辐射在单位时间内穿过垂直于辐射方向上单位面积的能量，单位为 $J/(s \cdot cm)$ 。

2. 单色光和互补光

具有同一波长的光，称为单色光。纯单色光很难获得，激光的单色性虽然很好，但也只接近于单色光。含有多种波长的光称为复合光，如日光、白炽灯光等均为复合光。

人的眼睛对不同波长的光的感受不一样。凡是能被肉眼感觉到的光称为可见光，其波长范围为 $400 \sim 780nm$ 。凡波长小于 $400nm$ 的紫外光或波长大于 $780nm$ 的红外光均不能被人眼感觉，所以这些波长范围的光是看不到的。在可见光范围内，不同波长的光会让人感觉出不同的颜色。但由于受到人的视觉分辨能力的限制，实际上是一个波段的光给人引起一种颜色的感觉。如日光属于可见光，它是由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等各种颜色混合而成的白光。当通过棱镜后，白光中各种波长的光彼此分离开来，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，这两种颜色的光称为互补色光，见图 1-1 所示。



图 1-1 互补色光示意图

1.2.2 物质对光的选择性吸收

1. 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。如果对可见光区各波长的光都不吸收，即入射光全部通过溶液，则呈透明无色。当对可见光区各波长的光全部吸收时，则呈黑色。若物质选择性地吸收了可见光区某波长的光，则呈现的颜色为被吸收光的互补光的颜色。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。可见物质的颜色是基于物质对光有选择性吸收的结果。若物质吸收的是非可见光时，则不能用颜色来判断物质微粒是否吸收光子。

以上是用溶液对色光的选择性吸收说明物质颜色，若要更精确地说明物质具有选择性吸收不同范围光的性质，则必须用光吸收曲线来描述。

2. 光谱吸收谱曲线

光谱吸收曲线实验方法：将不同波长的光依次通过某一定浓度和厚度的有色溶液，分别

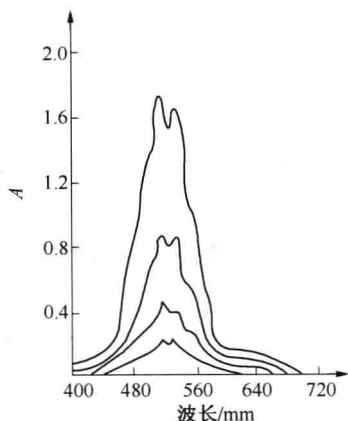


图 1-2 不同浓度的 $KMnO_4$ 水溶液的吸收曲线

测出其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，以吸光度为纵坐标作图，得到的曲线称为光谱吸收曲线。它揭示了物质对不同波长光的吸收程度。图 1-2 所示为不同浓度的 $KMnO_4$ 水溶液的吸收曲线。

溶液对不同波长光的吸收程度不同，其中在 $525nm$ 、 $545nm$ 处的吸收程度大，在吸收曲线中形成一个极值峰，称为吸收峰，位置靠上的曲线代表溶液的浓度愈大。对吸收曲线的讨论如下：

(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 λ_{max} 。

(2) 不同浓度的同一种物质，其吸收曲线形状相似 λ_{\max} 不变。而对于不同物质，它们的吸收曲线形状和 λ_{\max} 则不同。

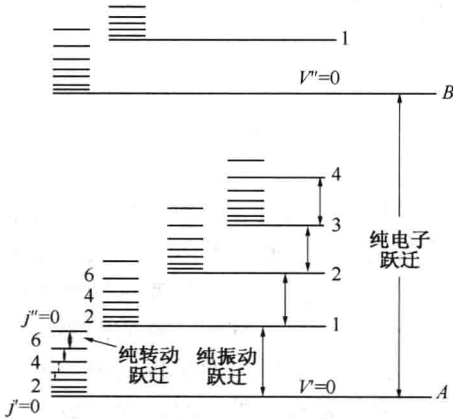
(3) 吸收曲线可以提供物质的结构信息，并作为物质定性分析的依据之一。

(4) 不同浓度的同一种物质，在某一定波长下吸光度 A 有差异，在 λ_{\max} 处吸光度 A 的差异最大，此特性可作为物质定量分析的依据。

(5) 在 λ_{\max} 处吸光度随浓度变化的幅度最大，所以测定最灵敏。吸收曲线是定量分析中选择入射光波长的重要依据。

3. 分子吸收光谱的形成

构成物质的分子一直处于运动状态，通常认为分子内部运动方式有三种，即分子内电子相对原子核的运动(称电子运动)，分子内原子在其平衡位置上的振动(称分子振动)以及分子本身绕其重心的转动(称分子转动)。分子以不同方式运动时所具有的能量也不相同，这样分子内就对应三种不同的能级，即电子能级、振动能级和转动能级。图 1-3 为双原子分子能级分布示意图。



双原子分子的三种能级跃迁示意图

图 1-3 能级跃迁示意图

由图 1-3 可知，在同一电子能级中因分子的振动能级能量不同，分为几个振动能级。而在同一振动能级中，也因为转动能量不同，又分为几个转动能级。因此每种分子的能量都是不连续的，即量子化的。也就是说，每种分子运动所吸收(或发射)的能量，必须等于其能级差的特定值，否则它就不吸收(或发射)能量。

通常物质的分子处于稳定的基态，但受光照时，则根据分子吸收光能的大小，引起分子转动、振动或电子跃迁，同时产生三种吸收光谱。分子由一个能级 E_1 跃迁到另一个能级 E_2 时的能量变化 ΔE 为二能级之差，即：

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-4)$$

分子的内能，包括电子能量 E_e 、振动能量 E_v 、转动能量 E_r 三者之间的关系：

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1-5)$$

$$\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r \quad (1-6)$$

分子跃迁的总能量变化为：

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r \quad (1-7)$$

由于三种能级跃迁所需能量不同，所以需要不同波长的电磁辐射使它们跃迁，即在不同的光谱区出现吸收谱带。

转动能级间的能量差 ΔE_r ：0.005 ~ 0.050 eV，跃迁产生吸收光谱位于远红外区。形成远红外光谱或分子转动光谱。

振动能级的能量差 ΔE_v 约为：0.05 ~ 1 eV，跃迁产生的吸收光谱位于红外区，形成红外光谱或分子振动光谱。

电子能级的能量差 ΔE_e 较大约为：1 ~ 20 eV，电子跃迁产生的吸收光谱在紫外 - 可见光区，形成紫外 - 可见光谱或分子的电子光谱。

【例 1-1】某分子中两个电子能级的能级差为 1eV，若要电子在两个能级间发生跃迁，需要吸收光的波长为多少 nm？若能级差为 20eV，波长为多少？

【解】

$$\lambda = hc/\Delta E$$

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{1.0 \text{ eV} \times 1.626 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} \times 10^7 \text{ nm/cm} = 1223 \text{ (nm)}$$

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{20 \text{ eV} \times 1.626 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} \times 10^7 \text{ nm/cm} = 61 \text{ (nm)}$$

由于 $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$ ，因此在振动能级跃迁时也伴有转动能级跃迁；在电子能级跃迁时，同时伴有振动能级和转动能级跃迁。所以分子光谱是由密集谱线组成的带状光谱，而不是线状光谱。

综上所述，由于分子运动所处的能级和产生能级跃迁时能量变化都是量子化的，因此分子在能级跃迁时，只能吸收特定波长的光能。而不同物质结构不同，能级差也互不相同，这就决定了它们对不同波长光的选择性吸收。

1.2.3 光吸收定律

1. 朗伯-比耳定律

内容：当一束平行的单色光垂直照射一定浓度的均匀透明溶液时，入射光被溶液吸收的程度与溶液的浓度及液层厚度的乘积成正比，见图 1-4 所示。

$$A = \lg(I_0/I_t) = \epsilon bc \quad (1-8)$$

式中 A ——吸光度，描述溶液对光的吸收程度；

b ——液层厚度(光程长度)，通常以 cm 为单位；

c ——溶液的摩尔浓度，mol/L；

ϵ ——摩尔吸光系数，L/(mol·cm)；

I_0 、 I_t ——入射光、透射光强度。

或

$$A = \lg(I_0/I_t) = abc \quad (1-9)$$

式中 c ——溶液的浓度，g/L；

a ——质量吸光系数，L/(g·cm)；

I_t/I_0 ——表示溶液对光的透射程度，称为透射比(或透光率)，用 T 表示。

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1-10)$$

T 的取值范围为 0.00% ~ 100%。 $T = 0.00\%$ 表示光全部被吸收， $T = 100\%$ 表示光全部透过。

吸光度 A 与透光度 T 的关系：

$$A = -\lg T \quad (1-11)$$

A 的取值范围为 0.00 ~ ∞ 。 $A = 0.00$ 表示光全部透过， $A \rightarrow \infty$ 表示光全部被吸收。

朗伯-比耳定律的应用条件：一是必须使用单色光；二是被测样品必须是均匀介质；三是吸收过程中，吸收物质互相不发生作用。

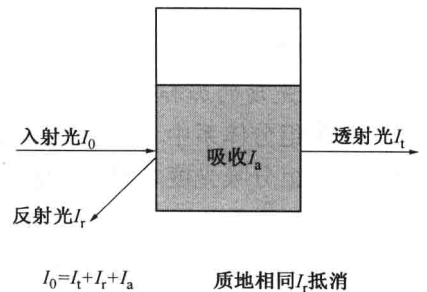


图 1-4 溶液吸收示意图

2. 吸光系数

上述式中 ε 及 a 均为比例常数, 其物理意义为: 单位浓度的溶液液层厚度为 1cm 时, 在一定波长下测得的吸光度。其值的大小取决于吸光物质的性质、入射光波长、溶液的温度和溶剂性质等, 与溶液浓度大小和液层厚度无关。其值大小因溶液浓度单位的不同而不同。

(1) 摩尔吸光系数 ε

摩尔吸光系数是吸光物质的重要参数之一, 它表示物质对某一特定波长光的吸收能力。

ε 愈大, 表示该物质对光的吸收能力愈强, 测定的灵敏度愈高。因此测定时, 为了提高测定的灵敏度, 通常选择 ε 大的有色溶液测定, 选择具有最大 ε 值的波长做入射光。一般认为, ε 大于 $10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 称为强吸收属高灵敏度, ε 小于 $10^2 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 称为弱吸收, 介于两者之间称为中强吸收。该值由实验测得, 但不能直接取 1 mol/L 这样高浓度的溶液测量 ε , 只能在稀溶液中测量。

比吸收系数 $E_{\text{cm}}^{1\%}$ 又称百分吸收系数, 用来表示吸收强度, 它的含义为在入射光波长一定时, 浓度用百分浓度为 1% (g/mL), 液层厚度为 1cm 的吸光度值。 $E_{\text{cm}}^{1\%}$ 与 ε 的关系为:

$$\varepsilon = \frac{M}{10} \times E_{\text{cm}}^{1\%} \quad (1-12)$$

(2) 质量吸光系数 a

质量吸光系数适用于摩尔质量未知的化合物。 a 与 ε 的关系为:

$$a = \varepsilon/M \quad (1-13)$$

M 为摩尔质量。

3. 吸光度的加和性

在多组分体系中, 在某一波长下, 若各种吸光物质之间没有相互作用, 则样品的总吸光度等于各组分吸光度之和, 即吸光度具有加和性。

$$A_{\text{总}} = A_1 + A_2 + \cdots + A_n = \sum A_n \quad (1-14)$$

4. 朗伯 - 比耳定律的偏离

标准曲线法测定未知溶液的浓度时, 发现标准曲线常发生弯曲(尤其当溶液浓度较高时), 这种现象称为对朗伯 - 比耳定律的偏离(图 1-5), 引起这种偏离的因素为两大类:

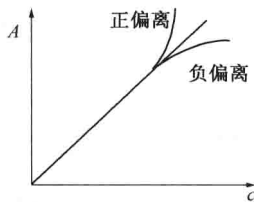


图 1-5 朗伯 - 比耳定律的偏离

(1) 入射光非单色光引起的偏离

朗伯 - 比耳定律的前提条件之一是入射光为单色光。分光光度计只能获得近乎单色的狭窄光带, 难以获得真正的纯单色光。复合光可导致对朗伯 - 比耳定律的正或负偏离, 为克服非单色光引起的偏离, 首先应选择比较好的单色器。实验证明, 只要所选的入射光, 其所含的波长范围在被测溶液的吸收曲线较平坦的部分, 偏离程度较小。

(2) 化学性因素

朗伯 - 比耳定律的假定: 所有的吸光质点之间不发生相互作用。该假定只有在稀溶液 ($c < 10^{-2} \text{ mol/L}$) 时才基本符合, 当溶液浓度 $c > 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 吸光质点间可能发生缔合、解离等相互作用, 形成新的化合物而改变了吸光物质的浓度, 导致偏离吸收定律。

故朗伯 - 比耳定律只适用于稀溶液。在实际工作中, 待测溶液的浓度应控制在浓度小于 0.01 mol/L 。

1.3 化合物的紫外-可见吸收光谱

紫外-可见吸收光谱统称为电子光谱,其波长范围为10~800nm,该区域又可分为:可见光区(400~800nm),有色物质在此区域有吸收;近紫外光区(200~400nm),芳香族化合物或具有共轭体系的物质在此区域有吸收;远紫外光区(10~200nm),由于空气中的O₂、N₂、CO₂和水蒸气在此区域有吸收,对测定有干扰,故操作必须在真空条件下进行,因此这个区域又称为真空紫外区。通常所说的紫外光谱指200~400nm的近紫外光谱。各种化合物由于组成和结构上的不同,都有各自特征的紫外-可见吸收光谱。因此可以从吸收光谱的形状、吸收峰的位置、强度及吸收峰的数目等进行定性、定量分析,为研究物质内部结构提供重要的信息。

1.3.1 有机化合物的紫外-可见吸收光谱

1. 电子跃迁类型

有机化合物的紫外-可见吸收光谱是由于分子中价电子跃迁而产生的,因此这种吸收光谱决定于价电子的分布和结合情况。有机化合物分子中常见的有三种价电子:形成单键的 σ 电子;形成不饱和键的 π 电子;氧、氮、硫、卤素等含未成键的孤对电子,称为 n 电子。当它们吸收一定能量 ΔE 后,这些价电子将跃迁到较高能级(激发态),此时电子所占的轨道称为反键轨道,而这种跃迁是同分子内部结构密切相关,一般将电子跃迁分为如下几种类型:

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

指处于成键轨道上的 σ 电子吸收光能跃迁到 σ^* 反键轨道。所需能量最大, σ 电子只有吸收远紫外光的能量才能发生跃迁,饱和烷烃的分子吸收光谱出现在远紫外区,吸收波长 $\lambda < 200\text{nm}$ 。例如,甲烷的 λ_{max} 为125nm、乙烷 λ_{max} 为135nm,只能被真空紫外分光光度计检测到,作为溶剂使用。

(2) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

指处于非键轨道上的 n 电子吸收光能跃迁到 σ^* 反键轨道。所需能量较大,吸收波长为150~250nm,大部分在远紫外区,近紫外区仍不易观察到。含非键电子的饱和烃衍生物(含N、O、S和卤素等杂原子)均呈现 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。

(3) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

指不饱和键中的 π 电子吸收光能跃迁到 π^* 反键轨道。所需能量较小,吸收波长处于远紫外区的末端或近紫外区, ϵ_{max} 一般在 $10^4\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以上,属于强吸收。

(4) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

指处于非键轨道上的 n 电子吸收光能跃迁到 π^* 反键轨道。这种跃迁能量最低,一般在近紫外或可见光区有吸收,但吸收强度弱, ϵ 一般低于 $100\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

四种跃迁所需能量 ΔE 大小顺序为: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$ 。图1-6为电子跃迁能级图。

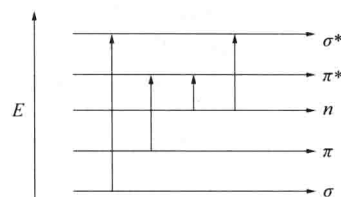


图1-6 电子跃迁能级图

2. 紫外-可见吸收光谱常用术语

(1) 生色团和助色团

所谓生色团是指在200~1000nm波长范围内产生特征吸收带的不饱和基团,如 >C=C 、

>C=O 、 -N=N- 、 -N=O- 、 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 、 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 等。生色团结构不同，电子跃迁类型不同。所谓助色团指一些含有 n 电子的基团(如 -OH 、 -OR 、 -NH_2 、 -NHR 、 -X 等)，它们本身没有生色功能(不能吸收 $\lambda > 200\text{nm}$ 的光)，但当它们与生色团相连时，就会发生 $n-\pi$ 共轭作用，增强生色团的生色能力(吸收波长向长波方向移动，且吸收强度增加)，这样的基团称为助色团。

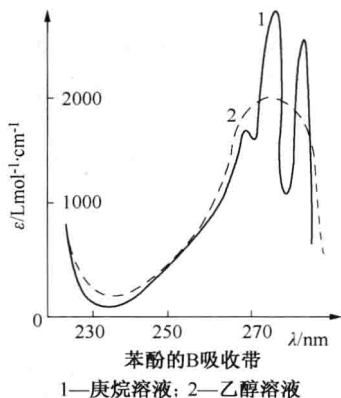


图 1-7 溶剂效应

(2) 红移与蓝移

有机化合物的吸收谱带常常因引入取代基，或改变溶剂使最大吸收波长 λ_{max} 和吸收强度 ϵ_{max} 发生变化： λ_{max} 向长波方向移动称为红移，向短波方向移动称为蓝移(或紫移)。吸收强度即摩尔吸光系数 ϵ_{max} 增大或减小的现象分别称为增色效应或减色效应。

(3) 溶剂效应

由于溶剂极性不同引起某些化合物的吸收峰波长、强度、形状及数目产生变化，这种现象称为溶剂效应。见图 1-7 所示。表 1-2 反映了溶剂对异丙叉丙酮紫外吸收光谱的影响。

表 1-2 溶剂对 4-甲基-3-戊烯-2-酮(异丙叉丙酮)紫外吸收光谱的影响

项 目	λ_{max} (正己烷)	λ_{max} (氯仿)	λ_{max} (甲醇)	λ_{max} (水)
$\pi \rightarrow \pi$	230	238	237	243
$n \rightarrow \pi$	329	315	309	305

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁：蓝移 $\lambda \downarrow$ ， $\epsilon \uparrow$ ； $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁：红移 $\lambda \uparrow$ ， $\epsilon \downarrow$ 。

在测定物质的紫外吸收光谱时，应注明所用溶剂。

(4) 吸收带类型

吸收带是指吸收峰在紫外吸收光谱中的谱带位置。根据电子跃迁类型，可将吸收带分为四种类型。解析光谱时，可从吸收带的位置、强度、形状及数目推测化合物的分子结构。

① R 吸收带。取自德文 Radikal(基团)一词，它是由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的。特点是强度弱($\epsilon_{\text{max}} < 100$)，吸收波长一般在 270nm 以上。 R 吸收带随溶剂极性增强而蓝移，但当附近有强吸收带时则产生红移，有时被强吸收带掩盖。

② K 吸收带。取自德文 Konjugation(共轭作用)一词，它是由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的。特点是强度高($\epsilon_{\text{max}} > 10^4$)，吸收波长比 R 吸收带短(217 ~ 280nm)，并且随共轭双键数的增加，产生红移和增色效应。共轭烯烃和取代的芳香烃化合物可以产生这类谱带。

③ B 吸收带。取自德文 Benzenoid(苯的)一词，它是由苯环振动和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁重叠引起的芳香烃化合物的特征吸收带。特点是：在 230 ~ 270nm($\epsilon = 200$)谱带上出现苯的精细结构吸收峰，可用于辨识芳香烃化合物。当在极性溶剂中测定时， B 吸收带会出现一宽峰，产生红移，当苯环上氢被取代后，苯的精细结构会消失，并发生红移和增色效应。

④ E 吸收带。取自德文 Ethylenicband(乙烯型)一词，它属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，也是芳香烃化合物的特征吸收带，分为 E_1 、 E_2 两个吸收带。 E_1 带 $\lambda_{\text{max}} = 184\text{nm}$ ， $\epsilon = 60000$ ； E_2 带 $\lambda_{\text{max}} = 204\text{nm}$ ， $\epsilon = 7900$ 。当苯环上氢被助色团取代并和苯环共轭时， E 带和 B 带均发生红移，此时的 E_2 带又称为 K 带。见图 1-8 所示。

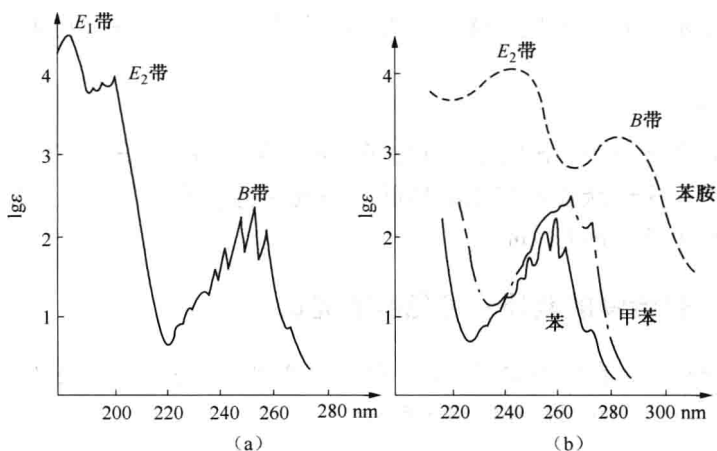


图 1-8 芳香烃化合物的紫外吸收光谱

1.3.2 常见有机化合物的紫外-可见吸收光谱

1. 饱和烃及其取代衍生物

饱和烃类化合物只含 σ 电子，只能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，吸收波长通常在 150nm 左右的真空紫外区。饱和烃引入具有未成键 n 电子的杂原子，可产生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，吸收波长变大。

例如，甲烷的 λ_{\max} 为 125nm，而氯仿的 λ_{\max} 为 173nm。

饱和烃及其取代衍生物的紫外吸收光谱在分析上没有什么实用价值，但由于在 200nm 以上没有吸收，因此可作为测定紫外-可见吸收光谱似的良好溶剂，如庚烷、环己烷等常作为溶剂测定其他物质的光谱。

2. 不饱和烃及共轭烯烃

① 含孤立不饱和键的烃类化合物。具有孤立双键或叁键的烯烃或炔烃，它们均产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，但多数在 200nm 以上没有吸收。若烯烃分子中氢被助色团取代时，吸收峰发生红移，吸收强度也有所增加。

对于含有 $>C=O$ 、 $>C=S$ 等生色团的不饱和烃类，会产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，它们的吸收带处于近紫外区和可见光区。

② 含共轭体系的不饱和烃。具有共轭双键的化合物，相间的 π 键相互作用生成大 π 键，由于大 π 键各能级之间的距离较近，电子易被激发，所以产生了 K 吸收带，一般在 217~280nm。 K 吸收带的波长及强度与共轭体系的长短、位置、取代基种类等有关，共轭双键越多，波长越长，甚至出现颜色，故可据此判断共轭体系的存在情况。

共轭分子除共轭烯烃外，还有 α 、 β 不饱和酮 $\left(\begin{array}{c} \beta & \alpha \\ & | \\ & C=C-C=O \\ & / \quad \backslash \\ \beta & \end{array} \right)$ ， α 、 β 不饱和酸，芳香

核与双键或羰基的共轭等。

3. 芳香烃化合物

苯的紫外吸收光谱是由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁组成的三个谱带，即 E_1 、 E_2 具有精细结构的 B 吸收带。当苯环上引入取代基时， E_2 和 B 一般产生红移且强度加强。

如果苯环上有两个取代基，则二取代基的吸收光谱与取代基的种类及位置有关。任何种

类的取代基都能使苯的 E_2 带发生红移, 当两个取代基在对位时, ϵ_{\max} 和 λ_{\max} 都较间位和邻位取代时大。

4. 羰基化合物

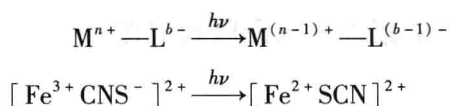
羰基化合物含有 σ 电子、 π 电子和 n 电子, 可发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 产生三个吸收带, 其中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量最低, 一般在近紫外或可见光区有吸收, 但吸收强度弱, ϵ 一般低于 $100\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

1.3.3 无机化合物的紫外 - 可见吸收光谱

与有机化合物相似, 在电磁辐射下, 一些无机物也产生紫外 - 可见吸收光谱, 但其主要能级跃迁类型包括电荷迁移跃迁和配位场跃迁。

1. 电荷迁移跃迁

许多无机配合物(如 FeSCN^{2+})的电荷迁移跃迁可表示为:



此处, M 为中心离子(例中为 Fe^{3+}), 是电子接受体; L 是配体(例中为 SCN^{-1}), 是电子给予体。受辐射能激发后, 使一个电子从给予体外层轨道向接受体跃迁产生电荷迁移吸收光谱。许多水合离子、过渡金属离子与含生色团的试剂作用时, 如 Fe^{2+} 、 Cu^{+} 与 1,10 - 邻二氮菲的配合物, 可产生电荷迁移吸收光谱。

2. 配位场跃迁

过渡金属离子及其化合物呈现两种不同形式的电子吸收光谱, 一种为前述的电荷迁移跃迁, 另一种为配位场跃迁。配位场跃迁有 $d-d$ 、 $f-f$ 两种跃迁。元素周期表中第四、第五周期的过渡金属分别具有 $3d$ 和 $4d$ 轨道, 镧系、锕系元素 7 个能量相等的 f 轨道分别裂分成几组能量不等的 d 轨道及 f 轨道上, 当它们的离子吸收光能后低能态的 d 电子或 f 电子可分别跃迁至高能态的 d 或 f 轨道上, 这两类跃迁分别称为 $d-d$ 跃迁和 $f-f$ 跃迁。由于这两类跃迁必须在配体的配位场作用下才可能产生, 因此也称配位场跃迁。

1.4 紫外 - 可见分光光度计

1.4.1 仪器的基本结构

在紫外及可见光区用于测定溶液吸光度的分析仪器称为紫外 - 可见分光光度计。型号较多, 但就其基本构造来说, 都是由光源、单色器、吸收池、检测器和数据处理及记录系统等部分组成。

1. 光源

光源的作用是在整个紫外光区或可见光谱区可以发射连续光谱, 具有足够的辐射强度、较好的稳定性、较长的使用寿命, 而且辐射能量随波长的变化应尽可能小。分光光度计中常用的光源有热辐射光源和气体放电光源两类, 热辐射光源用于可见光区, 如钨丝灯和卤钨灯; 气体放电光源用于紫外光区, 如氢灯和氘灯。