

全国高等中医药院校配套教材

供中药学专业用

仪器分析 学习指导与习题集

主编 尹 华 王新宏



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

全国高等中医药院校配套教材

供中药学专业用

仪器分析 学习指导与习题集

主 编 尹 华 王新宏

副主编 苏明武 王淑美 吴
张 玮 夏林波

编 者 (以姓氏笔画为序)

王淑美(广东药学院)	苏明武(湖北中医药大学)
王新宏(上海中医药大学)	吴 萍(湖南中医药大学)
韦国兵(江西中医学院)	邹 莉(浙江中医药大学)
尹 华(浙江中医药大学)	张 玮(天津中医药大学)
冯 旭(广西中医药大学)	夏林波(辽宁中医药大学)
冯素香(河南中医学院)	崔 波(上海中医药大学)
朱培芳(云南中医学院)	彭金咏(大连医科大学)
许佳明(长春中医药大学)	

人民卫生出版社

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析学习指导与习题集/尹华,王新宏主编.—北京:人民卫生出版社,2013

ISBN 978-7-117-17588-3

I. ①仪… II. ①尹… ②王… III. ①仪器分析-医学院校-教学参考资料 IV. ①0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 158574 号

人卫社官网	www.pmph.com	出版物查询, 在线购书
人卫医学网	www.ipmph.com	医学考试辅导, 医学数据库服务, 医学教育资源, 大众健康资讯

版权所有, 侵权必究!

仪器分析学习指导与习题集

主 编: 尹 华 王新宏

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 010-59780011)

地 址: 北京市朝阳区潘家园南里 19 号

邮 编: 100021

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-59787592 010-59787584 010-65264830

印 刷: 北京机工印刷厂

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 24

字 数: 569 千字

版 次: 2013 年 8 月第 1 版 2013 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-17588-3/R9·17589

定 价: 36.00 元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: WQ@pmph.com

(凡属印装质量问题请与本社市场营销中心联系退换)

前 言

《仪器分析学习指导与习题集》是全国高等院校中医药类专业卫生部“十二五”规划教材、全国高等医药教材建设研究会规划教材《仪器分析》的配套教材。本书供全国高等院校中药学专业使用,也可供药学、药物制剂、制药工程、食品科学、生物科学、生物技术等其他相关专业使用,可用作药学类专业的自学考试用书和研究生入学考试参考书。

本书的编写以《仪器分析》教材和教学大纲为依据,围绕重点内容,着重训练学生对基本理论、基本知识的掌握,培养其应用基本理论和方法解决实际分析问题的能力,体现中药、药学应用学科的特色。为了便于学生课后自学及考研复习等,本书保持一定的系统性和独立性,题型与专业技术资格考试、职业技能考试等题型一致,并根据近年来中医药院校本科生仪器分析考试、硕士研究生入学考试及自学考试等的要求和难度,采用目前通用的标准化试题方式进行命题,以满足学生复习、自学及参加考试的需要。在内容的组织、题型的设计、难度的把握上,力求能充分反映仪器分析考核的特点和要求,体现学习和考核并重的特色。

全书共分十五章,第一至十四章分别对应光学分析法、色谱分析法和联用技术的各分析方法,每章分为内容提要、重点难点解析、例题解析、习题、参考答案五部分;第十五章为模拟试卷,包括 10 套仪器分析模拟试卷和 10 套硕士研究生入学考试模拟试卷;参考文献附于全书后。

本教材由十多所高校的教师合作编写,参编教师均具有丰富的仪器分析教学经验,由邹莉担任本版教材的编写秘书。参加本书编写的院校有浙江中医药大学、上海中医药大学、湖北中医药大学、广东药学院、湖南中医药大学、天津中医药大学、辽宁中医药大学、大连医科大学、长春中医药大学、江西中医学院、广西中医药大学、河南中医学院、云南中医学院。

本书的编写得到了各编委所在院校的大力支持,本书得以顺利出版人民卫生出版社和编辑倾注了大量的心血,在此一并致谢。

本书在使用中,如发现存有某些错误和不足之处,恳请各位专家和读者批评指正,以便不断提高和完善。

编 者

2013 年 4 月

题型说明

本书所涉题型包括单项选择题、多项选择题、填空题、名词解释、简答题、计算题和谱图解析题。各题型简介与解题说明如下。

(一) 单项选择题

由 1 个题干和 4 个备选答案组成,答题时从备选答案中选择其中 1 个最符合题意要求的答案。

(二) 多项选择题

由 1 个题干和 5 个备选答案组成,答题时从备选答案中选择 2~5 项符合题意要求的答案。

(三) 填空题

根据题意在每小题空格中填上正确内容,主要考核对知识点的记忆、理解和简单应用。

(四) 名词解释

简要解释某名词或术语的基本概念。答题应简明、正确,对概念或范畴的解释应能概括其基本特征。

(五) 简答题

要求围绕问题的中心作简要阐述;或按题目要求,理论结合实际作出简要的分析、归纳和总结。

(六) 计算题

计算题需详细解答,解题必须包括计算公式、数据代入、计算结果三个步骤;最好能写出解题思路,并注意有效数字及单位的规范性。

(七) 谱图解析题

根据给出的谱图及相关条件推测化合物的结构,并解析各峰的归属。解析题需给解析思路与过程,不能只给出化合物结构式。

目 录

第一章 光谱分析法概论	1
一、内容提要	1
二、重点难点解析	2
三、例题解析	2
四、习题	3
五、参考答案	6
第二章 紫外-可见分光光度法	9
一、内容提要	9
二、重点难点解析	10
三、例题解析	10
四、习题	12
五、参考答案	19
第三章 荧光分析法	26
一、内容提要	26
二、重点难点解析	27
三、例题解析	27
四、习题	28
五、参考答案	31
第四章 红外分光光度法	34
一、内容提要	34
二、重点难点解析	36
三、例题解析	37
四、习题	40
五、参考答案	50
第五章 原子吸收分光光度法	57
一、内容提要	57
二、重点难点解析	58
三、例题解析	58

四、习题	60
五、参考答案	64
第六章 核磁共振波谱法	67
一、内容提要	67
二、重点难点解析	71
三、例题解析	71
四、习题	74
五、参考答案	92
第七章 质谱法	103
一、内容提要	103
二、重点难点解析	105
三、例题解析	106
四、习题	111
五、参考答案	121
第八章 波谱综合解析	128
一、内容提要	128
二、重点难点解析	128
三、例题解析	128
四、习题	133
五、参考答案	142
第九章 色谱分析法基本理论	149
一、内容提要	149
二、重点难点解析	152
三、例题解析	152
四、习题	155
五、参考答案	165
第十章 经典液相色谱法	176
一、内容提要	176
二、重点难点解析	179
三、例题解析	180
四、习题	181
五、参考答案	189

第十一章 气相色谱法	197
一、内容提要	197
二、重点难点解析	199
三、例题解析	199
四、习题	200
五、参考答案	208
第十二章 高效液相色谱法	215
一、内容提要	215
二、重点难点解析	217
三、例题解析	217
四、习题	218
五、参考答案	225
第十三章 高效毛细管电泳	231
一、内容提要	231
二、重点难点解析	233
三、例题解析	233
四、习题	233
五、参考答案	238
第十四章 色谱联用技术	243
一、内容提要	243
二、重点难点解析	244
三、例题解析	244
四、习题	245
五、参考答案	249
第十五章 模拟试卷	252
一、仪器分析模拟试卷	252
二、仪器分析模拟试卷参考答案	295
三、硕士研究生入学考试模拟试卷	311
四、硕士研究生入学考试模拟试卷参考答案	349
参考文献	369

第一章 光谱分析法概论

一、内容提要

(一) 电磁辐射及其与物质的相互作用

1. 电磁辐射的性质 电磁辐射具有波粒二象性。

(1) 描述波动性的参数: 波长 λ 、波数 σ 、频率 ν 等。其关系为:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

(2) 光子的能量 E 与频率 ν 之间的关系:

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

2. 电磁波谱 波长由短到长依次为 γ 射线、X 射线、紫外-可见光、红外光、微波、无线电波。

3. 电磁辐射与物质的相互作用 吸收、发射、散射。

(二) 光学分析法类型

1. 光谱法与非光谱法 根据电磁辐射与物质相互间发生作用时是否引起物质内部的能级跃迁而分类。光谱法最基本的三种类型是吸收光谱法、发射光谱法和散射光谱法; 常见的非光谱法有折射法、旋光法、浊度法、X 射线衍射法和圆二色性法等。

2. 原子光谱法与分子光谱法 根据产生光谱粒子的不同而分类。

3. 吸收光谱法与发射光谱法 根据电磁辐射与物质之间涉及内能变化的相互作用的不同而分类。属于吸收光谱法的有原子吸收光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法及核磁共振波谱法; 属于发射光谱法的有原子发射光谱法、荧光光谱法及 X 射线荧光光谱法等。

(三) 光谱分析仪器

1. 辐射源 分为连续光源和线光源。常见的连续光源有氢灯和氘灯(紫外光区); 钨灯和钨灯(可见光区); 硅碳棒及 Nernst 灯(红外光区); 常见的线光源有金属蒸气灯和空心阴极灯等。

2. 分光系统 由狭缝、准直镜、色散元件及聚焦透镜构成。

3. 样品容器 由光透明的材料制成。紫外光区通常用石英材料; 可见光区则用硅酸盐玻璃。

4. 辐射的检测装置 光检测器, 包括光电池、光电管、光电倍增管、硅二极管等。热检测器, 如热电耦、辐射热测量计和热电检测器。

5. 数据记录与处理系统。

二、重点难点解析

重点掌握光谱分析法的类型。

三、例题解析

例 1-1 对于以下四个电磁波谱区

A. X 射线 B. 紫外-可见光区 C. 红外光区 D. 微波

其中(1)波长最长者()

(2)波数最大者()

(3)频率最大者()

(4)能量最小者()

答:根据 $E=h\nu=h\frac{c}{\lambda}$ 可知,电磁波的波长 λ 与频率 ν 、能量 E 成反比。在上述四个电磁波谱区中,微波 λ 最长, E 最小;而 X 射线 λ 最短, ν 最大。

根据 $\sigma=\frac{1}{\lambda}=\frac{\nu}{c}$ 可知,电磁波的波长 λ 与波数 σ 成反比。X 射线在四个电磁波谱区中 λ 最短, σ 最大。

因此,(1)、(4)选 D,(2)、(3)选 A。

例 1-2 下列波数的电磁辐射属于红外光区的是()

A. 0.5cm^{-1} B. 50cm^{-1} C. 800cm^{-1}

D. 3000cm^{-1} E. $5\times 10^5\text{cm}^{-1}$

答:红外光区的波长范围为 $0.76\sim 1000\mu\text{m}$,根据 $\sigma=\frac{1}{\lambda}$ 可知,红外光区的波数范围为 $1.3\times 10^5\sim 10\text{cm}^{-1}$ 。因此,属于红外光区的有 B、C、D。

例 1-3 指出下列电磁辐射所处的光区(光速 $c=2.998\times 10^8\text{m/s}$)

(1)波长 254nm : _____ (2)波数 1800cm^{-1} : _____

(3)频率 99MHz : _____

答:根据电磁波谱的排列顺序:

(1) 254nm 处在紫外-可见光区(波长范围为 $200\sim 800\text{nm}$)。

(2)由 $\sigma=\frac{1}{\lambda}$ 可得, 1800cm^{-1} 对应波长为 $5.6\mu\text{m}$,处在红外光区(波长范围为 $0.76\sim 1000\mu\text{m}$)。

(3)由 $\nu=\frac{c}{\lambda}$ 可得, 99MHz 对应波长为 3m ,处在无线电波区域(波长范围为 $1\sim 10\ 000\text{m}$)。

例 1-4 简述电磁辐射的基本性质及表征参数。

答:电磁辐射即电磁波,具有波粒二象性,即波动性和微粒性。例如,光的折射、衍射、偏振和干涉等现象,表明它具有波动性。而光的微粒性则表现在光电效应中。

光是由光子(或称为光量子)所组成。光子的能量与波长的关系为:

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

表征辐射能的参数有：

频率 ν ：每秒钟内振动的次数，单位为赫兹。

波长 λ ：相邻两个波峰或波谷间的距离，单位为 nm。

波数 σ ：每厘米内波的振动次数，单位为 cm^{-1} 。

电子伏特 eV：一个电子通过 1V 电压降时具有的能量。

例 1-5 在真空中波长为 5890\AA 的钠 D 线的能量为多少电子伏特(eV)? ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$; $c = 2.998 \times 10^8 \text{m/s}$; $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{J}$)

解：根据 $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$

式中 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$; $c = 2.998 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$;
 $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{J}$; $1\text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$

代入上式 $E = 6.626 \times 10^{-34} \times \frac{2.998 \times 10^8}{5890 \times 10^{-10}} \div (1.602 \times 10^{-19}) = 2.105 \text{eV}$

四、习 题

(一) 单项选择题

- 下列表达式表述关系正确的是()
 - $\nu = \frac{c}{\lambda}$
 - $\sigma = \frac{c}{\lambda}$
 - $\sigma = \frac{1}{\nu}$
 - $\nu = c\lambda$
- 下述哪种性质可以说明电磁辐射的微粒性()
 - 波长
 - 频率
 - 波数
 - 能量
- 当辐射从空气传播到水中时，下述参数不变的是()
 - 波长
 - 频率
 - 速度
 - 方向
- 下面四个电磁波谱区中波长最短的是()
 - X 射线
 - 红外光区
 - 紫外和可见光区
 - 无线电波
- 下列四种电磁辐射中能量最小的是()
 - 微波
 - X 射线
 - 无线电波
 - 射线
- 光量子的能量正比于辐射的()
 - 频率和波长
 - 波长和波数
 - 频率和波数
 - 频率、波长和波数
- 下述分析方法不涉及物质内部能级跃迁的是()
 - 分光光度法
 - 荧光光度法
 - 核磁共振波谱法
 - X 射线衍射法
- 下述分析方法中属于发射光谱的是()
 - 红外光谱法
 - 荧光光度法
 - 核磁共振波谱法
 - 分光光度法

D. 金属蒸气灯

E. 空心阴极灯

(三) 填空题

1. 光学分析法是基于检测_____的变化而建立的分析方法。
2. 在真空中测得电磁辐射的传播速度为_____ m/s。
3. 所谓真空紫外区所指的波长范围为_____。
4. 可见光的能量范围应为_____。
5. 原子内层电子跃迁的能量相当于_____光,原子外层电子跃迁的能量相当于_____光和_____光。
6. 分子振动能级跃迁所需的能量相当于_____光,分子中电子能级跃迁的能量相当于_____光和_____光。
7. 电子能级间隔越小,跃迁时吸收的光子波长_____,频率_____。
8. _____、_____和_____三种光分析法是利用线光谱测定的。
9. 三种原子光谱(发射、吸收与荧光)分析法在应用方面的主要共同点是_____。
10. 紫外-可见光谱法在紫外光区采用的光源是_____,在可见光区采用的光源是_____。

(四) 简答题

1. 简述下列术语的含义:
 - (1)电磁波谱;
 - (2)发射光谱;
 - (3)吸收光谱;
 - (4)荧光光谱。
2. 请按照波长和能量递减的顺序排列下列常见的电磁辐射区:紫外光、红外光、可见光、X射线、无线电波。
3. 常见的光学分析法有哪些类型?
4. 吸收光谱法和发射光谱法的本质区别是什么?
5. 光谱分析仪器有哪些基本组成?各自的作用是什么?
6. 常用的辐射源分为哪些类型?简述典型光源的应用范围。
7. 简述三种原子光谱(发射、吸收与荧光)分析法的本质区别。
8. 分子光谱通常表现为带光谱的原因是什么?

(五) 计算题

1. 0.50cm 的微波束其波数(σ)为多少?
2. 271.9nm 铁的发射线的频率(ν)为多少?
3. 频率为 96MHz 的无线电波的波长(以 cm 为单位)为多少?
4. 频率为 1.0×10^{14} Hz 的电磁辐射的波长(以 Å 为单位)为多少?
5. 波数为 3000cm^{-1} ,其波长为多少 μm ?
6. 波数为 10cm^{-1} 的电磁辐射的频率(ν)为多少?
7. 铜的共振线激发电位为 3.824eV,其波长(以 nm 为单位)为多少?
8. 钠的激发波长为 589.6nm,计算其激发电位(以 eV 为单位)。

五、参考答案

(一) 单项选择题

1. A 2. D 3. B 4. A 5. C 6. C 7. D 8. B 9. D 10. B
11. D 12. B 13. B 14. A 15. D

(二) 多项选择题

1. ABC 2. CDE 3. BD 4. CDE 5. DE

(三) 填空题

1. 能量作用于物质后产生的电磁辐射 2. $c=2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$ 3. 10~200nm
4. 8.0~4.2eV 5. X射线;紫外;可见 6. 红外;紫外;可见 7. 越长;越低 8. 原子吸收;原子发射;原子荧光 9. 多元素同时测定 10. 氢灯和氘灯;钨灯和氙灯

(四) 简答题

1. 答:

(1)电磁波谱:电磁波按其波长或频率的顺序排列成谱,称为电磁波谱。

(2)发射光谱:发射光谱是指构成物质的原子、离子或分子受到辐射能、热能、电能或化学能的激发,跃迁到激发态,由激发态回到基态或较低能态时以辐射的方式释放能量,而产生的光谱。

(3)吸收光谱:吸收光谱是指物质吸收相应的辐射能而产生的光谱。

(4)荧光光谱:气态金属原子和物质分子受电磁辐射(一次辐射)激发后,能以发射辐射的形式(二次辐射)释放能量返回基态,这种二次辐射称为荧光或磷光,以荧光或磷光强度对波长作图即得荧光光谱。

2. 答:波长递减的顺序:无线电波、红外光、可见光、紫外光、X射线。能量递减的顺序:X射线、紫外光、可见光、红外光、无线电波

3. 答:常见的光学分析法有:以辐射的吸收为基础的原子吸收光谱法、吸收光谱法(紫外-可见、红外、X射线)、核磁共振波谱法、电子自旋共振波谱法;以辐射的发射为基础的发射光谱法、荧光光谱法、火焰光度法、放射化学法;以辐射的散射为基础的拉曼光谱法、散射浊度法;以辐射的折射为基础的折射法、干涉法;以辐射的衍射为基础的X射线衍射法、电子衍射法;以辐射的转动为基础的偏振法、旋光色散法、圆二色性法。

4. 答:吸收光谱是指物质吸收相应的辐射能而产生的光谱。根据物质的吸收光谱进行定性、定量及结构分析的方法称为吸收光谱法。吸收光谱产生的必要条件是所提供的辐射能量恰好等于该物质两能级间跃迁所需的能量,即 $\Delta E = h\nu$,物质吸收能量后即从基态跃迁到激发态。发射光谱是指构成物质的原子、离子或分子受到辐射能、热能、电能或化学能的激发,跃迁到激发态,由激发态回到基态或较低能态时以辐射的方式释放能量,而产生的光谱。发射光谱法是通过测量物质发射光谱的波长和强度来进行定性和定量分析的方法。

5. 答:光谱分析仪器一般包括五个基本单元:辐射源、分光系统、样品容器、辐射的检测装置以及数据记录与处理系统。辐射源提供能量;分光系统将复合光分解为单色光;样品容器盛放样品;检测器检测与物质发生作用后的辐射;数据记录与处理系统负责收集测

量信息。

6. 答:常用的辐射源光源一般分为连续光源和线光源两类。常见的连续光源有氢(氘)灯、和钨灯主要用于紫外-可见吸收光谱;硅碳棒及 Nernst 灯主要用于红外吸收光谱;氙灯主要用于荧光光谱法。常见的线光源有金属蒸气灯和空心阴极灯,主要用于原子吸收光谱法。

7. 答:原子发射光谱是价电子受到激发跃迁到激发态,再由高能态回到各较低的能态或基态时,以辐射形式放出其激发能而产生的光谱。原子吸收光谱是基态原子吸收共振辐射跃迁到激发态而产生的吸收光谱。原子荧光光谱是原子吸收辐射之后提高到激发态,再由激发态回到基态或邻近基态的另一能态,将吸收的能量以辐射形式沿各个方向放出而产生的发射光谱。

8. 答:由于分子内部的运动所涉及的能级变化较为复杂。在分子内部除了有电子运动外,还有组成分子的原子间的相对振动和分子作为整体的转动。与这三种运动状态相对应,分子具有电子、振动和转动三种能级。每一电子能级包含有许多间隔较小的振动能级,每一振动能级又包含着间隔更小的转动能级。当振动能级发生跃迁时,一般伴随有转动能级的跃迁,因此振动能级跃迁产生的光谱不是单一的谱线,而是包含着许多靠得很近的谱线。同样的,电子能级发生跃迁时同时伴随有许多不同振动能级的跃迁和转动能级的跃迁,因此电子能级跃迁产生的是一个光谱带系,是复杂的带状光谱。

(五) 计算题

1. 答:根据 $\sigma = \frac{1}{\lambda}$

得 $\sigma = 1/0.50 = 2.0 \text{ cm}^{-1}$

2. 答:根据 $\nu = \frac{c}{\lambda}$, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$, $\lambda = 271.9 \text{ nm} = 2.719 \times 10^{-7} \text{ m}$

得 $\nu = 1.103 \times 10^{15} \text{ Hz}$

3. 答:根据 $\nu = \frac{c}{\lambda}$, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$, $\nu = 96 \text{ MHz} = 9.6 \times 10^7 \text{ Hz}$

得 $\lambda = 312 \text{ cm}$

4. 答:根据 $\nu = \frac{c}{\lambda}$, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$, $\nu = 1.0 \times 10^{14} \text{ Hz}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

得 $\lambda = 3.0 \times 10^{-6} \text{ m} = 30\,000 \text{ \AA}$

5. 答:根据 $\sigma = \frac{1}{\lambda}$

得 $\lambda = 3.3 \mu\text{m}$

6. 答:根据 $\sigma = \frac{1}{\lambda}$, $\nu = \frac{c}{\lambda}$, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$, $\sigma = 10 \text{ cm}^{-1}$

得 $\nu = 3.0 \times 10^{11} \text{ Hz}$

7. 答:根据 $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,

$$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}, 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

得 $\lambda = 6.626 \times 10^{-34} \times 2.9979 \times 10^8 / (3.824 \times 1.602 \times 10^{-19})$

$$=3.243 \times 10^{-7} \text{ m} = 324.3 \text{ nm}$$

8. 答: 根据 $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,

$$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}, 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

得 $E = 6.626 \times 10^{-34} \times 2.9979 \times 10^8 / (589.6 \times 10^{-9}) / (1.602 \times 10^{-19}) = 2.103 \text{ eV}$

$$E = 6.626 \times 10^{-34} \times \frac{2.998 \times 10^8}{7665 \times 10^{-10}} \div (1.602 \times 10^{-19}) = 1.618 \text{ eV}$$

(邹 莉)

第二章 紫外-可见分光光度法

一、内容提要

(一) 紫外-可见分光光度法的性质和特点

紫外-可见分光光度法是基于分子中的价电子跃迁产生吸收光谱进行分析的方法。吸收波长范围一般为 200~760nm。具有灵敏度较高,准确度较好,仪器设备简单,操作方便,分析速度较快的特点。广泛用于无机物和有机物的定性和定量分析。

(二) 紫外-可见分光光度法的基本原理

1. 紫外-可见吸收光谱的产生 紫外-可见吸收光谱是由构成分子的原子外层价电子跃迁所产生的。电子跃迁类型有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 、电荷迁移跃迁及配位场跃迁。

2. 紫外-可见吸收光谱中的常用术语 吸收光谱的特征可用吸收峰、吸收谷、肩峰和末端吸收等术语加以描述;紫外-可见光范围内产生吸收的官能团,称为生色团,亦称发色团;能使生色团的吸收峰向长波方向位移并增强其吸收强度的官能团为助色团;用蓝移和红移来表示因化合物的结构改变或溶剂效应等引起的吸收峰移动;用增色效应和减色效应来表示由于化合物的结构发生某些变化或外界因素对吸收强度的影响。

3. 吸收带及其影响因素 有机物紫外吸收光谱中的吸收带常见有 R 带、K 带、B 带和 E 带。影响紫外吸收光谱的主要因素包括位阻效应、跨环效应、溶剂效应及体系 pH 的影响。

4. 紫外-可见吸收光谱与分子结构的关系 有机物的紫外吸收光谱特征主要取决于分子中生色团和助色团以及它们的共轭情况。具有共轭体系的不饱和化合物有紫外吸收,是紫外-可见吸收光谱的主要研究对象。

5. Lambert-Beer 定律 是光吸收的基本定律。

$$-\lg \frac{I}{I_0} = Elc \quad A = -\lg T = Elc \quad \text{或} \quad T = 10^{-A} = 10^{-Elc}$$

I/I_0 称为透光率(transmittance, T), $-\lg T$ 为吸光度 A 。 E 值随 c 所取单位不同而异,有摩尔吸光系数(ϵ)和百分吸光系数($E_{1cm}^{1\%}$)两种表示方法。两者关系为:

$$\epsilon = \frac{M}{10} \cdot E_{1cm}^{1\%}$$

6. 偏离朗伯-比尔定律的因素 主要是化学因素及光学因素。为减小误差,应使测量条件符合光吸收定律,并控制吸光度在 0.2~0.7 之间。

(三) 紫外-可见分光光度计

紫外-可见分光光度计由光源、单色器、吸收池、检测器及信号显示系统等五个基本部