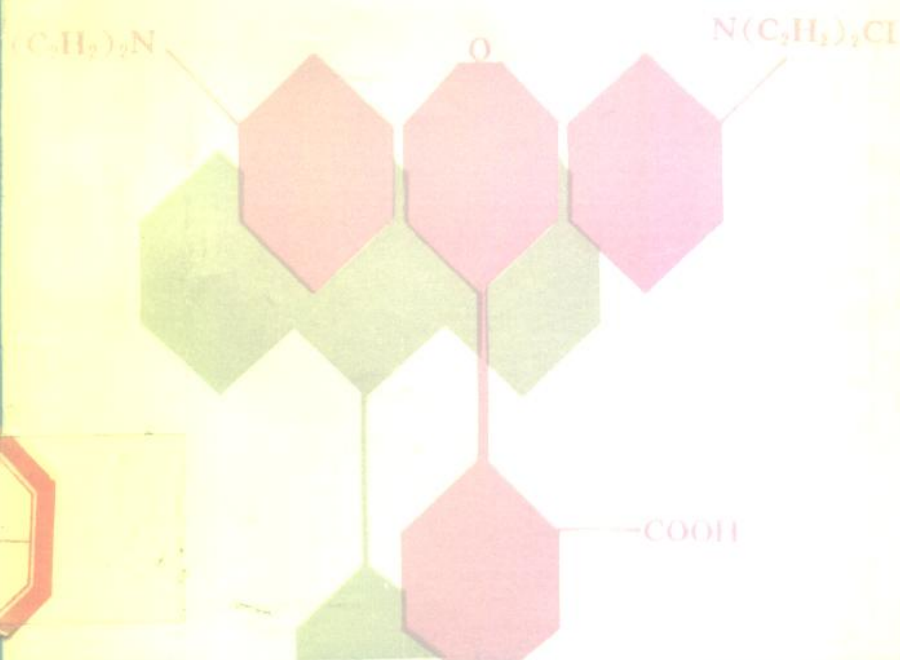


● 夏锦尧 编著

实用荧光 分析法



● 中国人民公安大学出版社

0657.31

X 28

357545

实用荧光分析法

夏锦尧 编著



中国人民公安大学出版社

一九九一年·北京

(京)新登字第165号

DV48/14



中国人民公安大学出版社出版发行

新华书店北京发行所经销

安华印刷厂印刷

850×1168毫米 1/32 16.375印张 403千字

1992年3月第1版 1992年3月第1次印刷

ISBN 7-81011-309-7/O·8 定价：10.50元

印数0001-3000册

编著者说明

近年来，荧光分析作为一种先进的分析方法得到了迅速的发展。为使荧光分析更好地为科研生产服务，人们需要实用的荧光分析方法。为此目的编写本书，愿借此推动我国的荧光分析得到更广泛的应用与提高。

本书根据国内外报导的荧光分析有关著作、大量的荧光分析文献及编者的一些实践编著而成。它系统地介绍了无机化合物和有机化合物的各种荧光分析方法，包括方法原理、操作、检测灵敏度和注意事项等，其中许多方法可靠、先进。在以往的分析方法研究中，经常以此作为重要的分析方法而加以应用。

本书不仅适合化学、医药、地质、冶金及环保部门从事化学分析及药物分析人员的需要，而且可作大专院校分析化学专业、化学分析及药物分析教学的参考书。还适合公安、司法部门从事化验及药物分析人员的需要，对公安院校从事刑事物证检验、毒物化验、法医教学和有关研究机构的教学、科研也有参考价值。

本书分四部分。第一部分，荧光和荧光分析，简要介绍荧光分析法的基础理论。主要参阅厦门大学陈国珍教授主编的《荧光分析法》和S·G·Schulman所著《荧光和磷光光谱：物理化学原理和

应用》、G·G·Guilbault 所著《实用荧光》的理论部分；第二部分，详细介绍了无机化合物的各种实用的荧光分析方法，包括常见金属离子的荧光分析法和几种非金属离子的荧光分析法。其中常用的方法均有详细介绍，有些以前用过且不太灵敏的方法，只作简要说明。主要参阅《分光光度法和荧光分析法：金属和非金属》(英文版)中的荧光分析部分和大量文献资料；第三部分，详细介绍了有机化合物的荧光分析法，这些分析方法，基本上按官能团分类。许多方法取自编著者1989年编译出版的《有机化合物及药物的比色法和荧光分析法》中的资料和有关文献；第四部分，附录。主要列出了三元络合物在荧光分析中的应用及有机化合物的磷光测量数据。本书力求简明、实用。由于编著者水平有限，定有许多不到之处，敬请批评指正。

编著者在编写本书过程中，中国人民公安大学黄建同同志帮助翻译了大量的文献资料，并参与编写了非金属离子的荧光分析，有机化合物的荧光等有关章节。公安部科技司、公安部科技情报所及公安部第一研究所傅逸舟、魏晓慧，中国人民公安大学牛海宏等同志给予了大力支持与帮助，在此表示衷心的感谢。

编 者

一九九一年三月

目 录

荧光和荧光分析法

第一章 荧光和荧光分析法	(3)
第一节 光的吸收.....	(4)
第二节 荧光.....	(7)
第三节 荧光的测量.....	(13)

无机化合物的荧光分析法

第二章 无机化合物的荧光分析法概述	(19)
第一节 无机化合物的直接荧光测定.....	(19)
第二节 无机化合物的荧光分析法类型.....	(23)
第三节 重要的有机荧光试剂.....	(28)
第三章 金属离子的荧光分析法	(38)
第一节 锂、钠、钾、铷、铯的荧光分析.....	(38)
第二节 铜、银、金的荧光分析.....	(45)
第三节 铍、镁、钙、锶、钡的荧光分析.....	(64)
第四节 锌、镉、汞的荧光分析.....	(95)
第五节 铝的荧光分析.....	(116)
第六节 镓的荧光分析.....	(138)
第七节 铟、铊的荧光分析.....	(158)
第八节 铊、铋的荧光分析.....	(171)

第九节	锗、锡、铅的荧光分析	(181)
第十节	钛、锆、铪的荧光分析	(194)
第十一节	铋、铟的荧光分析	(204)
第十二节	钒、铌、钽的荧光分析	(211)
第十三节	铬、钼、钨的荧光分析	(215)
第十四节	锰、锝、铼的荧光分析	(220)
第十五节	铁、钴、镍的荧光分析	(226)
第十六节	钨、钨、钨的荧光分析	(236)
第四章	稀土及铀、钍的荧光分析法	(240)
第一节	稀土及铀、钍的荧光分析法概述	(240)
第二节	稀土元素的荧光分析	(243)
第三节	铀的荧光分析	(254)
第四节	钍的荧光分析	(258)
第五章	常见非金属离子的荧光分析法	(262)
第一节	硼的荧光分析	(262)
第二节	硅的荧光分析	(276)
第三节	硝酸盐及亚硝酸盐的荧光分析	(277)
第四节	氟化物、氯和砷的荧光分析	(282)
第五节	磷的荧光分析	(287)
第六节	砷的荧光分析	(292)
第七节	氧的荧光分析	(294)
第八节	硫的荧光分析	(301)
第九节	硒的荧光分析	(310)
第十节	卤离子的荧光分析	(324)

有机化合物的荧光分析法

第六章 有机化合物的荧光分析法概述	(331)
第一节 有机化合物的荧光.....	(331)
第二节 有机化合物的荧光及其与结构的关系.....	(348)
第三节 有机化合物的荧光分析法.....	(358)
第七章 醇、酚的荧光分析	(366)
第一节 醇的荧光分析.....	(366)
第二节 酚的荧光分析.....	(382)
第八章 胺及含氮化合物的荧光分析	(395)
第一节 脂族胺的荧光分析.....	(395)
第二节 芳族胺的荧光分析.....	(410)
第三节 胍和脲的荧光分析.....	(414)
第四节 各种含氮衍生物的荧光分析.....	(423)
第五节 含氮杂环化合物的荧光分析.....	(428)
第九章 羧酸、羰基化合物的荧光分析	(433)
第一节 羧酸的荧光分析.....	(433)
第二节 氨基酸的荧光分析.....	(441)
第三节 羰基化合物的荧光分析.....	(446)
第十章 其它有机化合物的荧光分析	(454)
第一节 不饱和化合物的荧光分析.....	(454)
第二节 偕一聚卤化合物和巯基化合物的荧光 分析.....	(455)
第三节 糖和衍生物的荧光分析.....	(459)
第四节 甾族化合物的荧光分析.....	(467)

附 录

- 一、三元络合物在荧光分析中的应用.....(475)*
- 二、一些有机物和药物的磷光数据.....(502)*

荧光和荧光分析法

第一章 荧光和荧光分析法

当紫外光照射到某些物质的时候，这些物质会发射出各种颜色和不同强度的可见光，而当紫外光停止照射时，这种光线也随之很快地消失，这种光线称为荧光。

利用某些物质被紫外光照射后所产生的、能够反映出该物质特性的荧光，以进行该物质的定性分析和定量分析，称为荧光分析。

荧光分析从一建立起，就引起人们普遍的重视，并很快在实际分析研究中推广使用。荧光分析发展至今，已被广泛应用在工业、农业、医药、卫生、司法鉴定和科学研究各个领域。可以用荧光分析鉴定和测定的无机物、有机物、生物物质、药物等的数量与日俱增。荧光分析法越来越成为分析化学工作者所必须掌握的一种重要分析方法。

荧光分析是由试样溶液所发生的荧光的强度来测定试样溶液中荧光物质的含量。荧光分析的灵敏度不仅与溶液的浓度有关，而且与紫外光照射强度及荧光分光光度计的灵敏度有关。对于光敏物质所允许的照明强度虽有所限制，但光度计的灵敏度却可以大大增加。因此，荧光分析的灵敏度一般都高过应用最广泛的比色法和分光光度法。比色法及分光光度法的灵敏度通常在千万分之几；而荧光分析法的灵敏度常达亿分之几，甚至有千亿分之几的。如果荧光分析法与纸层析或薄层层析等方法结合进行，还可能达到更高的灵敏度。

荧光分析法的另一优点是选择性高。这主要是指对有机化合

物的分析而言。因为凡是会发生荧光的物质，首先必须会吸收一定频率的光，但会吸收光的物质却不一定会产生荧光，而且对于某一给定波长的激发光，会产生荧光的一些物质发出的荧光波长也不尽相同，因而只要控制荧光分光光度计中激发光和荧光单色器的波长，便可能得到选择性良好的方法。

荧光分析法还有方法快捷，重现性好，取样容易，试样需要量少等优点。

荧光分析法也有它的不足之处。主要是指它比起其它方法来说，应用范围还不够广泛。因为有许多物质本身不会产生荧光，而要加入某种试剂才能达到荧光分析的目的，还需要广泛地研究。此外，对于荧光的产生和化合物结构的关系，尚需人们更加深入地研究。

关于荧光及荧光产生的机理，荧光的测量，荧光分光光度计及其应用，荧光分析法的种类和影响荧光与荧光分析的各种因素，《荧光分析法》中已有比较系统的论述。这里只简要重复提示一下，本书着重介绍实用的荧光分析方法，即各种无机物和有机化合物的实用分析方法，使我们掌握更多更好的荧光分析方法，更好地为生产和科研服务。

第一节 光的吸收

一般所谈的荧光现象，是指物质吸收紫外光后产生的可见荧光，以及吸收波长较短的可见光后发出波长较长的可见荧光。因此，要了解荧光，先得简单回顾一下光的吸收。

一、光的吸收

光具有波和光子二重性质。作为电磁波，光传播时上下振动。光的速度、波长及频率的关系由下式表示：

$$C = \nu \lambda$$

式中C为光在真空中的速度，约为 3×10^8 米/秒； ν 为光波的频率； λ 为波长。

电磁波的整个范围如下图所示：

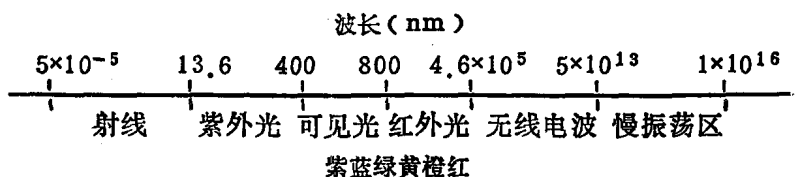


图 1—1 电磁波范围

可见光在整个电磁波范围内仅占极小部分，紫外光及红外光所占的部分也有限。

各种物质的分子具有不同的结构，因而具有它们特殊的频率。当所照射的光线和被照射的物质分子具有相同频率时，则发生共振现象，即光被该物质吸收。

物质分子在吸收光的过程中发生了能量的转移。根据量子说，分子从光线中吸收了细小单位的能量，这些细小单位称为量子。所吸收的能量可由下式表示：

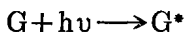
$$E = h\nu = hC/\lambda$$

式中E为所吸收的能量，h为普朗克常数，C为光的速度， λ 为光的波长。

分子的能量由以下几种组成，原子中的电子产生的电子能，分子围绕它的重心旋转产生的转动能，以及由原子沿着它们的核间轴做彼此间相对的弹性振动而产生的振动能。当一个分子吸收可见光辐射时，经过一个量子跃迁，它的电子能从基态升至较高的能级，但也发生转动能和振动能级的变化，因为这三种能量是互相依存的。由此，代替相应于许可量子化电子跃迁的离散谱线，是在可见光波段内存在的宽而非特征最大值的吸收曲线。

二、伯格—朗伯—比尔定律

在基态G的一个分子，吸收一个光子 $h\nu$ 可用下式表示：



G^* 表示在较高能级的分子，它能迅速地回到基态（一般在 10^{-8} 秒之内），而且其吸收的辐射能通常转换成热能。

这种反应能被看作是在G和 $h\nu$ 间的一个不可逆的二分子反应，所以它的反应速率可这样表示：

$$V = \frac{d[h\nu]}{dt} = K_1 [G] [h\nu] \quad (1)$$

$[h\nu]$ 与光的强度成正比： $[h\nu] = K_2 I$ 。 $[G]$ 是有色物的浓度C， dt 与在这段时间中光子所走的距离 dl 成正比： $dt = K_3 dl$ 。这样式子(1)可改写成下式：

$$-\frac{dI}{dl} = K' CI$$

或：

$$-\frac{dI}{I} = K' C dl \quad (2)$$

假如有 I_0 代表入射光的强度，而用 I 代表透过厚度为 l 的样品池后光的强度，即透光强度，将式(2)积分，得：

$$\frac{I}{I_0} = e^{-k'cl} \quad (3)$$

或换算成下式($K = 0.4343K'$)，

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kcl} \quad (4)$$

T 是溶液的透射比，即透过溶液的辐射能与入射能之比。

吸收系数A代表透射比的负对数：

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = kcl \quad (5)$$

从等式(5)中可以看出,吸收系数正比于溶液的厚度(伯格—朗伯定律)和吸收物的浓度(比尔定律)。

只有在一定的条件下,这个论证才有效。公认的条件是:

1. 所有的基态分子G并不同时被带到激发态上。
2. 所有的光子都是同一的,即光是单色光。
3. 所有的光子以相同的光程通过溶液,即入射光是平行光束,而吸收样品池有扁而平的入口和垂直于入射光束的出口。

等式 $T = 10^{-kcl}$ 和 $A = KCL$ 表明,倘若满足条件1的话,透射比和吸收系数与入射光的强度无关。

第二节 荧 光

荧光是分子从激发态的最低振动能级回到它原来的基态时发射的光,激发的完成是由于光的吸收。吸收与荧光密切相关,因为吸收必须先于荧光发射。由于碰撞和热的耗散常使一部分吸收能丧失,剩余荧光的能量比吸收的能量小,因此荧光在更长的波长发射。

一、荧光的定量关系

在光的吸收中已经指出,在适宜的条件下,假如 I_0 代表入射光的强度, l 代表样品池的厚度,而 C 代表所研究产物的浓度,则发射光的强度可用下式表示:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-kcl} \quad \text{或} \quad I = I_0 \cdot e^{-kcl}$$

于是吸收光量为:

$$I_0 - I = I_0 (1 - e^{-kcl})$$

假如化合物是荧光物质，则吸收光的一部分转换成荧光。吸收光的量子与发射光的量子之比为 Φ ，称为荧光效率。许多物质的 Φ 近乎独立于激发波长和稀溶液的浓度。因此，荧光强度 F 可以这样表示：

$$F = \Phi (I_0 - I) = \Phi I_0 (1 - e^{-kcl}) \quad (6)$$

将指数项展开，我们得到：

$$e^{-kcl} = 1 - KCL - \frac{K^2 C^2 L^2}{2!} - \frac{K^3 C^3 L^3}{3!} \dots \quad (7)$$

如果所用溶液是稀溶液，则后面各项可以忽略。等式(6)能改写成下式：

$$F = \Phi I_0 KCL \quad (8)$$

假如 C 以每升的克分子数表示， $K = \epsilon$ ，则等式(8)成为：

$$F = \Phi I_0 \epsilon CL \quad (9)$$

当然， ϵ 的值与激发波长相对应。

由等式(9)可以得出几个结论。

1. 荧光强度与克分子吸收系数成正比。因此激发光谱将是吸收光谱的复制品，而且用相当于最大吸收的激发波长激发将得到最高的荧光强度。

2. 荧光强度与荧光产物的浓度成正比。因此，在适宜的条件下，校准曲线将是直线。

3. 吸光度值与入射光的强度有关，荧光强度与激发光的强度成正比。因此可以认为荧光分光光度计比吸收分光光度计更灵敏。极低强度的光能用现代的光电管测量，而很强的激发光由氙弧灯源产生。

二、荧光的产生

(一) 荧光光谱与吸收光谱的“镜像对称”现象及荧光的产生。