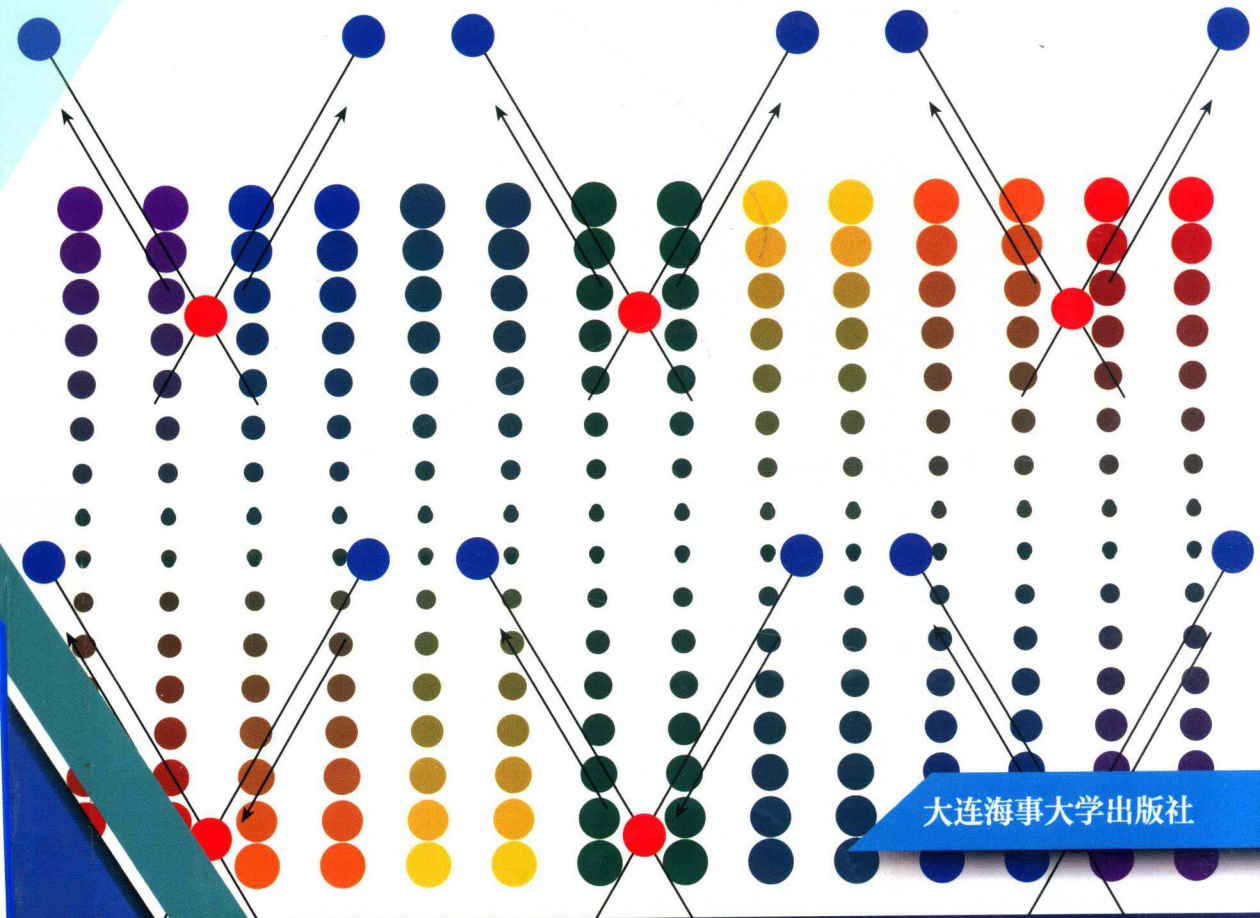


现代仪器分析

刘晓星 编著

(第2版)



大连海事大学出版社

现代仪器分析

(第2版)

刘晓星 编著

大连海事大学出版社

© 刘晓星 2018

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析 / 刘晓星编著. —2 版. —大连 :
大连海事大学出版社, 2018.5
ISBN 978-7-5632-3651-0

I. ①现… II. ①刘… III. ①仪器分析 IV.
①O657
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 106054 号

大连海事大学出版社出版

地址:大连市凌海路1号 邮编:116026 电话:0411-84728394 传真:0411-84727996
<http://www.dmupress.com> E-mail:cbs@dmupress.com

大连住友彩色印刷有限公司印装 大连海事大学出版社发行

2009 年 10 月第 1 版 2018 年 5 月第 2 版 2018 年 5 月第 1 次印刷
幅面尺寸:185 mm × 260 mm 印张:9.25
字数:223 千 印数:1 ~ 800 册

出版人:徐华东

责任编辑:杨 淼
封面设计:解瑶瑶

责任校对:王 琴
版式设计:解瑶瑶

ISBN 978-7-5632-3651-0 定价:24.00 元

第2版前言

随着现代科技水平的快速发展,已成为分析化学主体的仪器分析出现了长足的进步。作为高等学校理工科专业基础课程,仪器分析必须适应新形势的变化,满足专业人才培养的需求。为此,编者结合本书第1版在教学中使用的反馈情况,并根据教学改革的要求,对第1版进行修订。

修订的指导思想是,删去不必要的重复部分,修改叙述不当之处,在正文编选上,注重实用性,拓宽学生视野,以期更加适合工科教育的特点。

在第1版的基础上,本次主要做了如下修订:绪论中增加了线性回归相关系数的图解;删去原有的第2章内容,凸显章节的合理性;在“分光光度测定方法”中增加了多组分吸收光谱重叠的图解;在“化学发光简介”中增加了化学发光的实例介绍;在“核磁共振现象”中增加了拉莫进动示意图,细化了“氢谱解析”裂分峰数的计算方法;简化了“微库仑法”“极谱分析法”的内容。

为了便于学生对基本知识的掌握程度和综合运用能力进行自测,引导学生勤于思考,习题内容也做了部分调整。

本教材在编写过程中,参考了一些国内外的优秀教材,引用了某些数据和图表,在此向有关作者表示由衷的谢意。

限于编者的业务水平与教学经验,修订版还有欠妥之处,欢迎专家与读者提出批评和建议,编者对此表示感谢。

编者

2018年5月

第1版前言

仪器分析原本是分析化学的一个组成部分,但随着近几十年科技水平的飞速发展,分析化学的体系已经发生了变化。从化学物质的成分、含量到结构分析,从总体到表面、微区分析,从总量到形态分析,都涉及非常多的仪器分析方法。因而,仪器分析正在成为分析化学的主体,并在实际应用中发挥着重要的作用。例如,仪器分析所提供的环境中化学物质的信息为评价环境质量、防治污染、制定环保政策等提供了科学依据。随着相邻学科之间的交叉,仪器分析的新方法、新技术会不断出现,它们作为现代科学研究中不可缺少的分析手段,已成为综合性大学化学、环境、生物等专业的基础课程。

本教材主要由光学分析法、电化学分析法、分离分析法等部分组成。光学分析法包括紫外-可见吸收光谱法、分子发光法、原子光谱法、红外吸收光谱法;电化学分析法包括电位法、电重量法、库仑法、伏安法;分离分析法包括气相色谱法、液相色谱法,其中在液相色谱法的章节中汇集了离子色谱法、高效毛细管电泳法。另外,还介绍了核磁共振波谱法和质谱分析法。

本教材结合本科教学,重点突出仪器分析方法的原理和应用,尽量体现新的仪器和新的分析方法。

本教材在编写过程中,参考了一些国内外的优秀教材,引用了某些数据和图表,在此向有关作者表示由衷的谢意。

限于编者的水平与经验,书中难免存在缺点或错误,恳请各位专家与读者提出批评并指正。

编者

2009年8月

目 录

第 1 章 绪言	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 仪器分析的发展与分类	(1)
1.3 分析仪器的性能指标	(3)
1.4 标准曲线与回归分析	(4)
习题	(7)
第 2 章 紫外 - 可见吸收光谱法	(8)
2.1 紫外 - 可见吸收光谱的产生	(8)
2.2 光吸收定律	(14)
2.3 紫外 - 可见分光光度计	(16)
2.4 分光光度测定方法	(18)
2.5 紫外 - 可见分光光度法的应用	(21)
习题	(22)
第 3 章 红外吸收光谱法	(23)
3.1 红外吸收的基本原理	(23)
3.2 红外光谱仪	(28)
3.3 试样的制备及测定	(31)
3.4 红外光谱与分子结构的关系	(33)
3.5 红外光谱的应用	(35)
习题	(38)
第 4 章 分子发光分析法	(39)
4.1 荧光与磷光的产生	(39)
4.2 荧光光谱的特征	(40)
4.3 影响荧光强度的环境因素	(42)
4.4 荧光定量关系式	(43)
4.5 荧光和磷光的检测仪	(43)
4.6 荧光和磷光的应用	(44)
4.7 化学发光简介	(44)
习题	(45)
第 5 章 原子光谱分析法	(46)
5.1 原子发射光谱分析法	(46)
5.2 原子吸收光谱分析法	(52)
5.3 原子荧光光谱分析法	(59)

习题	(62)
第6章 核磁共振波谱法	(63)
6.1 核磁共振原理	(63)
6.2 核磁共振波谱仪	(66)
6.3 核磁共振参数	(67)
6.4 氢谱与有机化合物结构的关系	(69)
6.5 碳谱与有机化合物结构的关系	(71)
6.6 核磁共振的应用	(72)
习题	(75)
第7章 电化学分析法	(76)
7.1 电位分析法	(76)
7.2 电重量分析法	(79)
7.3 库仑分析法	(80)
7.4 伏安分析法	(81)
习题	(83)
第8章 气相色谱分析法	(84)
8.1 气相色谱的基本理论	(84)
8.2 气相色谱仪	(89)
8.3 分离条件的选择	(95)
8.4 定性与定量分析	(98)
8.5 气相色谱分析在环境监测中的应用	(101)
8.6 气相色谱的进展	(101)
习题	(102)
第9章 高效液相色谱分析法	(104)
9.1 高效液相色谱的基本理论	(104)
9.2 高效液相色谱的类型	(105)
9.3 高效液相色谱固定相	(107)
9.4 高效液相色谱流动相	(107)
9.5 高效液相色谱仪	(108)
9.6 高效液相色谱的应用及进展	(111)
9.7 离子色谱分析法	(113)
9.8 毛细管电泳分析法	(115)
习题	(119)
第10章 质谱分析法	(120)
10.1 有机质谱仪	(120)
10.2 质谱的解析	(131)
10.3 质谱技术的应用	(135)
习题	(136)
参考文献	(137)

第 1 章 绪言

1.1 概述

环境污染、人口激增、能源短缺是现代社会面临的三大世界性问题。由于现代的环境问题都直接或间接地与化学物质有关,因此研究其中的化学问题,特别是环境中化学物质的来源、性质、存在形式及其含量就显得尤为重要。

一般来说,仪器分析属于分析化学,它是指采用比较复杂或特殊的仪器设备,通过测量物质的某些物理或理化性质的参数及其变化来获取物质的化学组成、成分含量及化学结构等信息的一类方法,这些方法都有独立的方法原理及理论基础。仪器分析以其检出限低、灵敏度高、选择性好、试样用量少、分析速度快及易于实现自动化等优点,现已在分析化学中占据了主导地位。从化学物质的成分、含量到结构分析,从总体到表面、微区分析,从总量到形态分析,均涉及相当多的仪器分析方法。虽然化学分析在常量分析方面仍起着无法取代的作用,但从发展来看,化学分析更多作为一种分析方法而存在,仪器分析将成为分析化学的主体。

现代仪器分析以光分析、电化学分析、色谱分析以及质谱分析为主体,应用范围非常广泛,已成为社会和科学领域中不可缺少的研究手段。在社会方面,如鉴定日常生活中的生活质量(检验食品添加剂、农药残留量、针织品化学染料等),法庭上出示证据(DNA 分析结果、指纹识别结果等),维护体育竞技的公正性(检测兴奋剂等);在科技方面,如破译人类的 DNA 序列,分析药物的有效成分,研制新材料(分析其结构与性能),探索外层空间(研制微型、高效、智能化仪器),保护环境质量(实时检测环境污染等)。

在环境分析和监测上,仪器分析是不可缺少的重要手段。在国家环境保护局颁布的大气、水质监测项目的 150 多种标准实验方法中,大多数是仪器分析方法。仪器分析所提供的环境中化学物质的信息为评价环境质量、污染控制和治理成效,制定环境保护政策以及解决环境问题等提供了科学依据。随着现代科学技术的发展,相邻学科之间的相互交叉,仪器分析的新方法、新技术不断出现,将有力地推动环境科学的发展。

1.2 仪器分析的发展与分类

20 世纪中后期,关于仪器分析的各种新理论、新方法、新仪器不断涌现,且各自具有比较

独立的方法原理并自成体系,因此熟悉仪器分析的发展历程和分类对于学习仪器分析是十分必要的。

1.2.1 仪器分析的发展历程

分析化学的发展历程分为三个阶段(或三次变革),其中两次涉及仪器分析。

20世纪初,依据溶液中酸碱、配位、氧化还原、沉淀溶解分类的四大反应平衡体系,奠定了分析化学的理论基础,使分析化学由一门操作技术变成了一门科学,从而形成了分析化学的第一次变革。这一时期仪器分析方法很少且精度低。

20世纪40年代以后,半导体材料工业和原子能工业生产的发展,使得仪器分析发展迅猛。这一时期一系列重大科学发现,为仪器分析的建立和发展奠定了基础,如 E. M. Purcell 和 F. Bloch 因建立了核磁共振测定方法,获得 1952 年诺贝尔物理学奖;A. J. P. Martin 和 R. L. M. Synge 因建立了分配色谱分析法,获得 1952 年诺贝尔化学奖;J. Heyrovsky 因建立了极谱分析法,获得 1959 年诺贝尔化学奖。这是分析化学的第二次变革,只是当时的仪器分析自动化程度仍然较低。

20世纪80年代初,分析化学出现了以计算机应用为标志的第三次变革。其将仪器输出的电压或电流的模拟信号转换成数字信号,实现了计算机控制下的分析数据采集与处理、信息挖掘及三维图像显示,分析过程转向了连续、快速、实时和自动化,促进了化学计量学的建立。同时,以计算机为基础的新仪器不断出现,如傅立叶变换红外光谱,色谱-质谱联用仪等。现在,仪器分析向高灵敏度、高选择性、智能化、信息化和微型化方向发展已是大势所趋,并以此建立了在线(on line)、实时(real time)、原位(in situ)、活体(in vivo)的动态分析及多元多参数检测的分析方法。

1.2.2 仪器分析方法的分类

仪器分析方法根据主要特征和作用可分为以下几大类别。

(1) 光分析法

光分析法是基于光作用于物质后所产生的辐射信号或所引起的变化来进行检测的方法,可分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法是基于物质对光的吸收、发射和拉曼散射等作用,通过检测相互作用后的光谱波长和强度变化而建立的光分析方法。光谱法又可分为原子光谱法和分子光谱法两大类。原子光谱法主要包括:原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法;分子光谱法主要包括:分子荧光和磷光法、化学发光法、紫外-可见光谱法、红外光谱法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法等。

非光谱法是指通过测量光的反射、折射、干涉、衍射和偏振等变化所建立的分析方法,包括折射法、干涉法、旋光法、X射线衍射法等。

(2) 电化学分析法

电化学分析(又称电分析化学)法是依据物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行分析的方法。根据所测定的电参数的不同可分为:电位分析、电导分析、库仑分析、极谱分析及伏安分析等。

(3) 分离分析法

分离分析法是依据不同物质在不同相中分配系数的差异实现混合物分离的分析方法,特别适用于复杂有机混合物的快速高效分析,如气相色谱、液相色谱、离子色谱、超临界流体色谱、薄层色谱、毛细管电泳等分离方法等。

(4) 其他分析法

热分析法是通过测定物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的关系而建立起来的分析方法。

质谱法是按试样的质荷比(m/z)大小而获得化合物结构信息的分析方法。

联用技术是将气相色谱、液相色谱、红外光谱等与质谱联用,如 GC-MS、HPLC-MS、IR-MS、ICP-MS 等。

1.3 分析仪器的性能指标

1.3.1 信噪比

在仪器分析中,信号定义为分析仪器的响应。理想的情况是仪器仅对待测组分有响应,但由于仪器本身的缺欠及干扰的存在,分析过程往往会产生信号的波动,称为随机噪声。这种随机噪声叠加在响应信号上,增加了信号的不确定性。通常将没有试样时,仪器产生的信号称为本底信号,它主要由随机噪声产生。当试样中无待测组分时,仪器所产生的信号称为空白信号。空白信号与本底信号的不同主要是前者是由试样中除待测组分外的其他组分的干扰所引起的。因此,定量分析前需要对试样进行预处理,使空白信号接近本底信号。由统计学可知,本底信号即随机噪声呈正态分布,实验中可通过增加平行测定次数降低随机噪声。

在设计仪器时,为提高仪器性能,不但要提高仪器的灵敏度,还要设法降低噪声,即仪器应具有较高的信噪比(S/N)。仪器分析通常测定的是痕量组分,故要求仪器具有很高的灵敏度,然而在仪器灵敏度增加的同时,噪声也会随之增加。因此,提高分析仪器的信噪比十分重要。信噪比的提高是在仪器设计时进行的,通过信号处理来改善信噪比的方法主要有曲线拟合、曲线平滑等。

1.3.2 检出限与灵敏度

待测组分能被仪器检出的最低量称为检出限。灵敏度则是指待测组分浓度(或量)改变一个单位时所引起的信号变化。高灵敏度并不能保证低的检出限,因为高灵敏度只是能够分辨待测浓度很小的变化,但存在的噪声可能淹没小的信号,所以待测组分能够被检出的最小信号要大于噪声信号才行。1969年,国际光谱会议规定以 $y_B + 2\sigma_B$ (y_B 为空白信号的数学期望值, σ_B 为标准偏差) 为标准,然而对发生误判的概率大小一直存在着争议;1975年, IUPAC 则建议以 $y_B + 3\sigma_B$ 为标准。为了区分组分信号和空白信号以判断试样中待测组分是否存在,检出限应大于空白信号,但是不能以大于空白信号的数学期望值作为检出限,因为这样误判概率将

会提高。发生误判的错误有两种,一是存在的组分被判不存在(即统计学中的第一类错误);二是不存在的组分被判存在(即统计学中的第二类错误)。由于空白信号是服从正态分布的,故误判是不可避免的,若能设定合适的检出限,则可以使误判的概率降低到可以接受的程度。以 $y_B + 3\sigma_B$ 为标准时,组分存在而被误判不存在的概率为 0.001 3($y_B + 3\sigma_B$ 覆盖了正态分布曲线面积的 99.7%);以 $y_B + 2\sigma_B$ 为标准时,误判概率为 0.023($y_B + 2\sigma_B$ 覆盖了正态分布曲线面积的 95.5%)。似乎以 $y_B + 3\sigma_B$ 为标准较为合理,但这仅是发生第一类错误概率的比较,而以 $y_B + 3\sigma_B$ 为标准发生第二类错误的概率较大。如果一个样品中待测组分含量恰好等于检出限,即它能产生平均强度为 $y_B + 3\sigma_B$ 的信号,由于分析信号也是服从正态分布的,故一次测量所得的值小于 $y_B + 3\sigma_B$ 的概率可达 50%,这时由于测得值小于检出限,将被误判为待测组分不存在。同时考虑发生这两种错误的概率,定义了一个保证检出限: $y_B + 6\sigma_B$ 。

1.3.3 分辨率

分辨率(R)是衡量仪器分辨干扰信号与组分信号或难分离两个组分信号的能力指标。不同类型仪器有不同的分辨率定义。

光谱类分析仪器的分辨率是指将波长相邻的两条谱线分开的能力,定义为:

$$R = \lambda / \Delta\lambda \quad (1-1)$$

式中: λ 为刚能分辨的两谱线平均波长, $\Delta\lambda$ 为两波长差。

质谱法中把区分两个可分辨质量的能力定义为分辨率:

$$R = m / \Delta m \quad (1-2)$$

1.4 标准曲线与回归分析

在仪器分析法中,常利用被测组分的浓度(或含量)和与其有定量关系的某一可测的物理量间的线性关系来测定组分的含量。

但由于测量仪器本身的精密度及测量条件的细微波动,即使同一浓度的溶液,两次测量结果也不会完全一致。因此,用测得的数据绘制曲线时,往往会发生偏离。如何才能得到数据点误差最小的直线和如何估计直线上各点的精密度以及数据间的相互关系,就需要用数理统计的方法对数据进行回归分析。

例如,用荧光法测定某物质时,配制该物质的系列浓度的标准溶液,并测定各浓度溶液的荧光强度,得到浓度与对应荧光强度的一系列数据。以浓度为横坐标,以荧光强度为纵坐标作图,可得一条曲线,称为标准曲线(见图 1-1)。在同一条件下对试样进行测定,得到荧光强度值后,可直接在曲线上查出对应的浓度值。

用 x 表示浓度(自变量), y 表示物理量测量值(因变量)。若两变量存在线性相关关系,则一元线性回归方程为: $y = a + bx$,其中 a 、 b 的确定是至关重要的。

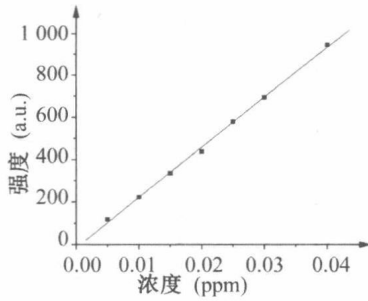


图 1-1 标准曲线

1.4.1 一元线性回归方程

在实验检测中,测量点 (x_i, y_i) 的波动主要来自测量值的偏差。由于个人用肉眼观察连成的直线不同,从而影响了分析结果的准确度。因此,可用最小二乘法求出直线方程(回归线)。回归线是 x, y 线性关系的最佳曲线, a, b 称为回归系数。依照最小二乘法原理以及求极值的方法,可得如下公式:

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{或} \quad b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (1-3)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad \text{其中, } \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}, \bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} \quad (1-4)$$

通过坐标为 (\bar{x}, \bar{y}) 的点,曲线的截距为 a ,斜率为 b ,这样在作图时就有严格的准则,同时注明曲线的具体回归方程式。在测定试样含量时采用此方程式,可由测得的物理响应值 y 来求得未知的 x 。

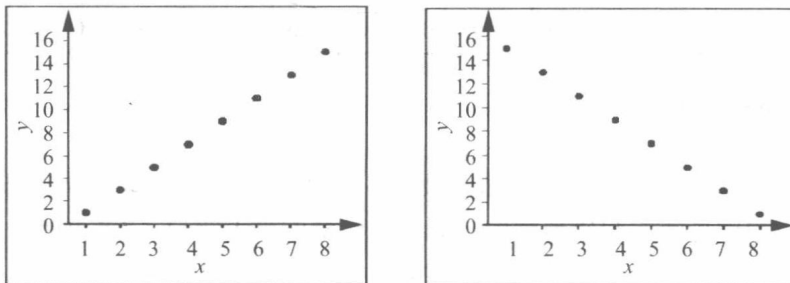
1.4.2 相关系数的意义

回归线是否有实际意义,即线性关系是否存在,可由相关系数 r 来检验:

$$r = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{(\sum x_i^2 - n \bar{x}^2)(\sum y_i^2 - n \bar{y}^2)}} \quad (1-5)$$

相关系数的性质:

(1) $r = \pm 1$ 时,表示测量点都在回归线上,变量 y 与 x 是完全线性关系(见图 1-2);

图 1-2 $r = \pm 1$ 时 y 与 x 的线性关系

(2) $r=0$ 时, 则 y 与 x 完全没有相关关系(见图 1-3);

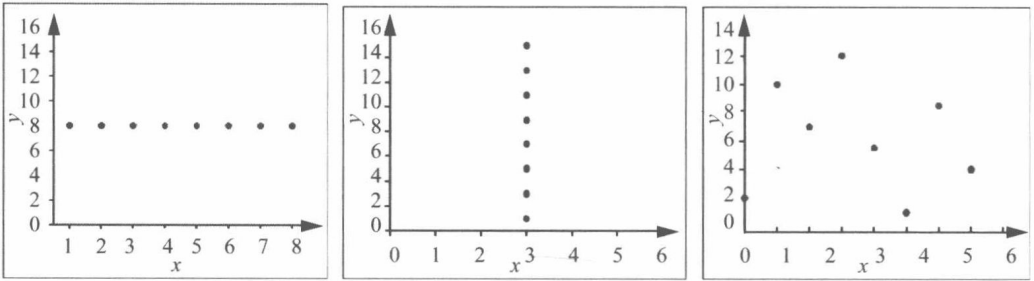


图 1-3 $r=0$ 时 y 与 x 的非线性关系

(3) $0 < |r| < 1$ 时, y 和 x 有一定的相关性, 只有 $|r|$ 大于某临界值时, 两者相关性才显著, 所求回归方程才有意义(见图 1-4)。

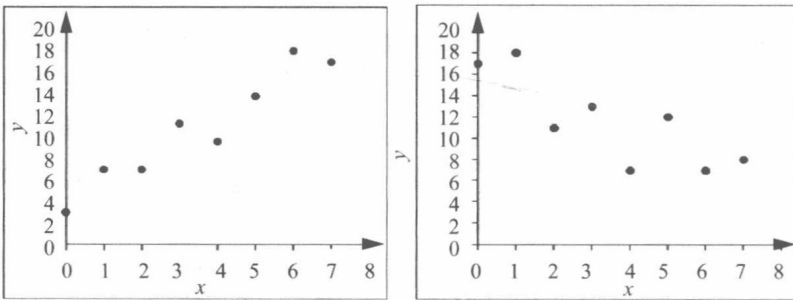


图 1-4 $0 < |r| < 1$ 时 y 与 x 的线性相关

相关系数与置信度、自由度的关系:

用 r 判断线性关系的好坏时, 还应考虑测定次数及置信水平, 由一定置信度和自由度的相关临界值与 r 比较来决定。当 $r_{\text{计}} > r_{\text{表}}$ 时, y 与 x 存在良好的线性关系; 当 $r_{\text{计}} < r_{\text{表}}$ 时, y 与 x 不存在良好的线性关系。在分析测定中, 置信度一般取 95%, 检验相关系数的临界值如表 1-1 所示。

表 1-1 检验相关系数的临界值表

自由度 $f = n - 2$		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
置信度	90%	0.988	0.900	0.805	0.729	0.622	0.582	0.549	0.521	0.497	0.669
	95%	0.997	0.950	0.878	0.811	0.707	0.666	0.632	0.602	0.576	0.755
	99%	0.999 8	0.990	0.959	0.917	0.834	0.798	0.765	0.735	0.708	0.875
	99.9%	0.999 99	0.999	0.991	0.974	0.925	0.898	0.872	0.847	0.823	0.951

1.4.3 回归线的精度

若 y 与 x 相关, 则同一 x_i 的 y_i 实测值有波动, 一般情况下这种波动服从正态分布, y_i 实测值与回归值的偏离程度反映回归线的精度。回归线的精度可由式(1-6)求出的标准偏差 s 估计:

$$s = \sqrt{\frac{(1 - r^2) [\sum y^2 - (\sum y)^2 / n]}{n - 2}} \quad (1-6)$$

对于某一 x_i 值, y_i 值的分布服从正态分布, 若以 y 为中心, 在 $y \pm 2s$ 范围内, 测量点落在此区间的概率达 95.4%, 对于实验范围内的任何值都适用。用两个直线方程: $y_1 = a - 2s + bx$ 和 $y_2 = a + 2s + bx$ 描出两条直线, 它们分置于回归线的两侧, 用以反映全部测量点落在其间的范围, 其概率是 95.4%, 这两条直线通常用虚线表示(见图 1-5)。

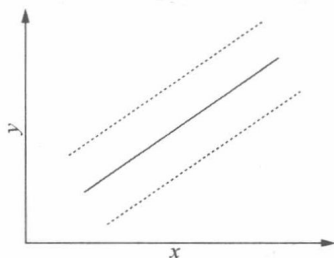


图 1-5 回归线精度的示意图

习题

1. 仪器分析是如何分类的?
2. 什么是信噪比、检出限、灵敏度、分辨率?
3. 如何作标准工作曲线?

第2章 紫外-可见吸收光谱法

紫外-可见光研究的对象大多在 200 ~ 380 nm 的近紫外光区或 380 ~ 780 nm 的可见光区有吸收,波长单位通常用纳米(nm)表示。吸收光谱的位置即吸收频率或波长,取决于谱带的跃迁能级的能量差,反映了分子内能级的分布情况。吸收谱带的强度即在指定波长下的摩尔吸光系数,是由分子两能级之间的跃迁概率决定的。紫外-可见吸收光谱可以作为有机化合物结构鉴定的一种辅助手段,尤其对含有生色团和共轭体系的分子鉴定很有帮助。

分子的紫外-可见吸收光谱法(Ultraviolet-Visible Absorption Spectrometry, UV-VIS)是基于分子内电子跃迁产生的吸收光谱进行分析的一种常见的光谱分析法。分子在紫外-可见区的吸收与其电子结构紧密相关,UV-VIS 研究的对象大多是具有共轭双键结构的分子。

UV-VIS 最重要的应用之一是定量分析,理论依据是朗伯-比尔定律,测定的灵敏度取决于产生光吸收分子的摩尔吸光系数。该法使用的仪器设备简单,应用十分广泛。

2.1 紫外-可见吸收光谱的产生

2.1.1 分子的能级及光谱

原子中的电子围绕着原子核运动,在不同运动状态下所具有的能量构成电子的能级。而分子中除了分子内电子的运动外,还有分子自身的转动、振动等运动。分子的总能量包括分子中电子能量(E_e)、分子围绕重心振动能量(E_v)和转动能量(E_r)、分子重心的平移量(E_t)以及分子中各基团的内旋转能量(E_i)等,其中 E_t 和 E_i 与其他几项相比要小得多。假定不考虑分子内各运动形式间的相互作用,分子的总能量 E 则由下式表示:

$$E = E_e + E_v + E_r$$

分子在不同运动状态下具有的能量构成分子的能级,如图 2-1 所示。

从分子的能级跃迁示意图可见,在分子的同电子能级,因振动能量不同分为若干支级,称为振动能级;在同一振动能级中,因转动能量不同又分为若干支级,称为转动能级,各能级之间的能量差 ΔE 大小为: $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$ 。

当用能量为 $h\nu$ 的入射光照射分子时,若其能量等于分子中两个能级之间的能量差 $\Delta E = h\nu$,则分子吸收该入射光,由较低的能级跃迁到较高的能级,从而产生分子吸收光谱。分子吸收光谱包括远红外吸收光谱、红外吸收光谱、紫外及可见吸收光谱。

分子转动能级之间的能量差 ΔE_r 一般为 0.003 5 ~ 0.05 eV,相当于远红外光的能量。分

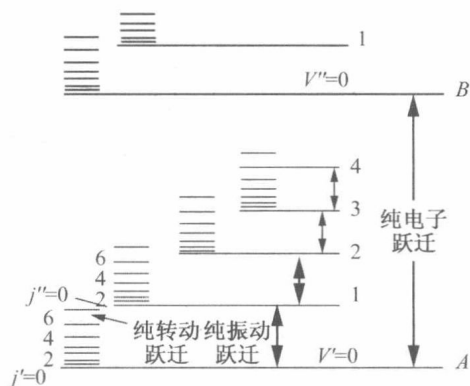


图 2-1 分子的三种能级跃迁示意图

子吸收远红外光,引起转动能级之间的跃迁,由此得到的吸收光谱称为远红外光谱或转动光谱。

红外吸收光谱是分子吸收红外光后由振动、转动能级之间的跃迁产生的。分子振动能级之间的能量差 ΔE_v 一般为 $0.05 \sim 1 \text{ eV}$, 相当于红外光的能量。因此,用红外光照射分子,可引起分子振动能级间的跃迁。由于分子的同一振动能级中还有间隔很小的转动能级,因而在发生振动能级之间的跃迁的同时,还伴随着转动能级之间的跃迁,得到的不是对应于振动能级差的一条谱线,而是一组由很密集的谱线组成的光谱带,即振动-转动光谱。对于液体分子的红外光谱,由于分子间的相互作用较强,转动能级一般分辨不清,一个谱带通常只显示一个振动峰。

紫外-可见吸收光谱也称为电子-振动-转动光谱。分子中电子的能量一般为 $1 \sim 20 \text{ eV}$, 相当于紫外及可见光的能量。当用紫外及可见光照射分子时,分子的能级的变化更加复杂,在电子能级之间跃迁的同时,不仅伴随着振动能级之间的跃迁,还伴随着转动能级之间的跃迁。因此,紫外-可见吸收光谱是由许多波长非常相近的一系列谱带组成的,有较宽的波长范围。当分子间作用力较弱(如气态)时,采用高分辨率的仪器才可检测出这些吸收带,在大多数情况下观察到的是平滑曲线。

由于各种物质分子内部结构不同,其各种能级之间的能量差也互不相同,故决定了分子对光的吸收是选择性吸收。

2.1.2 吸收曲线

物质分子的吸收光谱用吸收曲线描述,通常吸收曲线的横坐标表示波长 λ , 纵坐标表示透光度 T 或吸光度 A 。吸收曲线体现了某种物质对不同波长光的吸收能力的分布,曲线上的各个峰叫作吸收峰。峰值越高,表示物质对相应波长光的吸收程度越大。其中,最高峰叫作最大吸收峰,它的最高点所对应的波长叫作最大吸收波长,用 λ_{\max} 表示(见图 2-2)。利用吸收曲线上的吸收峰位置、形状、数目、强度等可进行物质的定性及结构分析,通过吸收曲线选定的波长测量吸收物质的吸光度可进行物质的定量分析。

吸收曲线具有以下几个特征:

(1) 不同物质的吸收曲线形状和 λ_{\max} 不同,而同一种物质对不同波长光的吸光度也不同。因此,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。

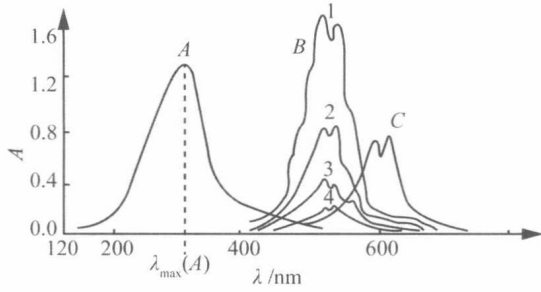


图 2-2 紫外 - 可见吸收光谱图

(2) 不同浓度的同一种物质,其吸收曲线形状相似, λ_{\max} 不变。在 λ_{\max} 处吸光度随浓度变化的变化幅度最大,因而测定最灵敏,此特性可作为物质定量分析的依据。

(3) 吸收曲线是定量分析中选择入射光波长的重要依据。

2.1.3 有机化合物的紫外 - 可见吸收光谱

从化学键性质考虑,与有机物分子的紫外 - 可见吸收光谱有关的电子是:形成单键的 σ 电子、形成双键的 π 电子、未共享的孤对 n 电子。有机物分子内各种电子的能级高低次序如图 2-3 所示, $\sigma^* > \pi^* > n > \pi > \sigma$ (* 为反键电子)。

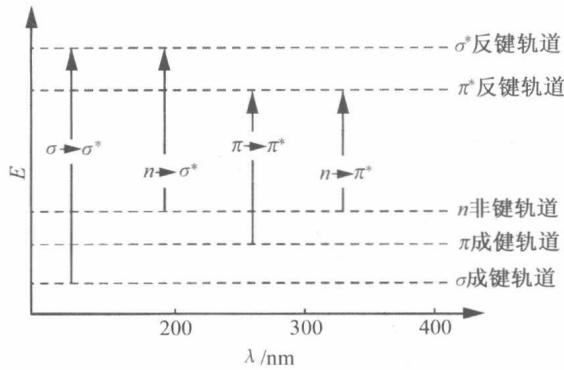


图 2-3 分子轨道能级与电子跃迁

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量最大, $\lambda_{\max} < 170 \text{ nm}$, 位于远紫外区或真空紫外区。一般紫外 - 可见分光光度计不能用来研究远紫外的吸收光谱,而饱和有机化合物的电子跃迁在远紫外区。

含有未共享电子对的取代基都可能发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,因此,含有 S、N、O、Cl、Br、I 等杂原子的饱和烃的衍生物都出现一个 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁产生的吸收谱带。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁也是高能量跃迁,一般 $\lambda_{\max} < 200 \text{ nm}$ 落在远紫外区。但跃迁所需能量与 n 电子所属原子的性质关系很大,杂原子的电负性越小,电子越易被激发,激发波长越长。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量较少,并且随双键共轭程度的增加,所需能量降低。单个双键的 λ_{\max} 一般为 $150 \sim 200 \text{ nm}$,如乙烯的 $\lambda_{\max} = 185 \text{ nm}$;而含共轭双键的分子,如丁二烯的 $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$,共轭作用使 λ_{\max} 增大和 ϵ_{\max} 提高,吸收峰由远紫外区向近紫外区移动。谱带位移包括蓝移和红移,蓝移指吸收峰向短波长移动,红移指吸收峰向长波长移动。吸收峰强度变化包括增色效应和减色效应,前者指吸收强度增强,后者指吸收强度减弱。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量最低,吸收峰在近紫外区,有时可能在可见区。