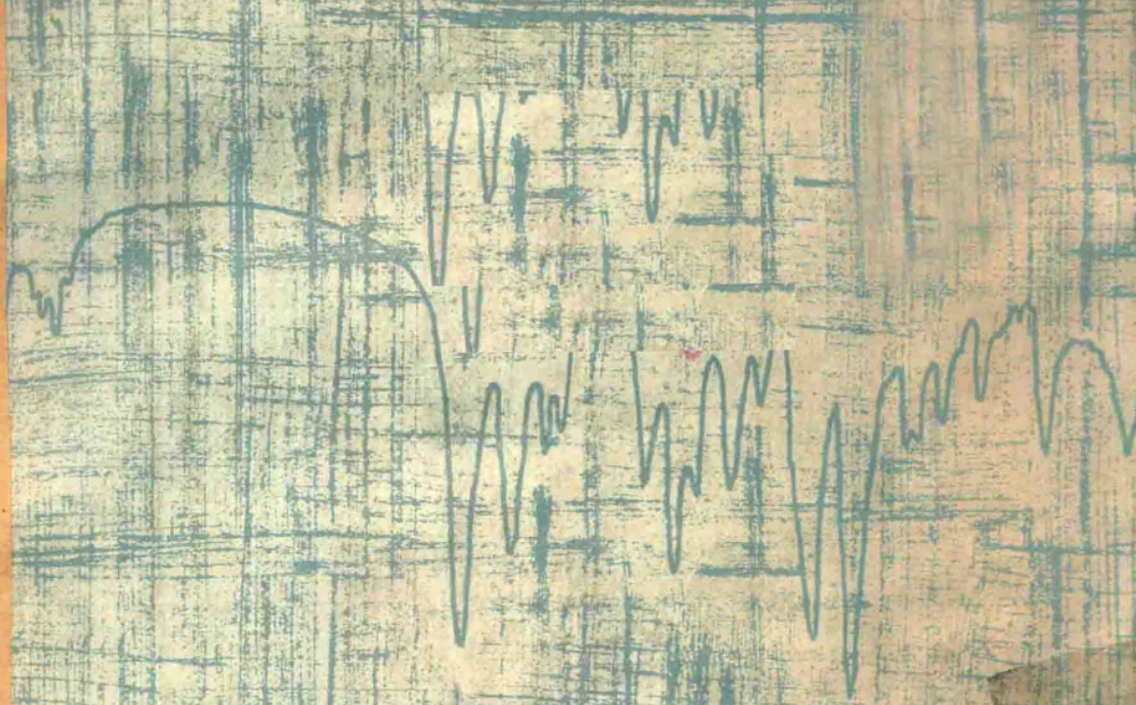


紫外与红外光谱及其在 中草药生产和研究中的应用

吕湘林 张叔良



中草药通讯 编辑部

紫外与红外光谱及其在 中草药生产和研究中的应用

吕湘林 张叔良

中草药通讯编辑部

1976年12月15日

前 言

伟大领袖毛主席关于：“中国医药学是一个伟大的宝库，应当努力发掘，加以提高”的光辉指示为中草药的研究、生产、发展指明了道路。近年来，深入发掘、推广与研究中草药已发展成广泛的群众性热潮，取得了前所未有的重大成果。

在中草药整理提高工作中重要环节之一是弄清有效成分及其化学性质，以便提取制备或合成生产，从而达到抛弃杂质，减少副作用与毒性，提高疗效，确保制剂质量，发展中草药现代化制剂生产的目地，把中草药的生产与研究推向更高水平。

五十年代后，化学成分的研究由于新的物理化学分析技术的发展，经历了巨大的变化，摆脱了完全依靠经典方法的迟缓局面。代之以效率高，准确性强，极为灵敏，迅速的新技术。中草药中一些含量极微（千万分之几），化学结构极为复杂，过去无法着手的有效成分研究，可以从分离到确定其分子构造，快则数周就完成了。

新发展的分离、分析技术主要有：色谱法、光谱法、质谱与核磁共振等等。光谱法中常见为红外光谱与紫外光谱。它们与质谱、核磁共振等四种方法在研究天然物分子结构中最常用的。

目前，国内已基本具备运用上述各种新技术的条件，尤以紫外光谱与红外光谱法，由于相应的仪器设备生产发展，应用已颇为广泛。

紫外光谱法的发展与应用较红外分光光度法早，且由于仪器设备也已成批生产，在中草药生产、研究的各个方面的应用占有重要地位，所以紫外分光光度法更为普及，应用也更广泛了。

紫外光谱法既可鉴定复杂的有机化合物，研究分子结构，又可灵敏准确地测定微量成分，所以，在中草药研究的各个方面，不同环节都广泛应用，尤其近年来已跳出“纯化合物为对象”的框框，成为中草药生产、研究及其制剂生产，质量检验所不可缺少的重要工具。

由于仪器装置及材料困难等原因，红外技术的发展比紫外稍缓，但现已日益完善，且因红外光谱的专属性高，对研究鉴定中草药的成分重要性更大，有关理论及应用研究还在迅速发展。我国1975年版国家药典（试行本）也已将红外分光光度法及紫外分光光度法收载为法定的鉴定方法。

紫外与红外光谱技术均以现代的光学与物质结构理论为基础，为了便于对紫外及红外光谱原理的认识，先将有关光学与物质结构的基本概念作简要介绍，然后分别扼要地讨论紫外吸收光谱与红外吸收光谱的理论及其在中草药生产、研究工作中的应用。

承中草药通讯编辑部所嘱，我们仅以手头的资料与接触到的工作，整理后编写本册子，希望能在以英明领袖华主席为首的党中央抓纲治国，早日实现四个现代化的号召下为中草药生产、研究的现代化起一点促进作用。

限于水平低，实践经验少，难免内容贫乏、陈旧，甚至谬误。希请广大的中草药生产、研究与检验工作同志指正。

在编写过程中，中国科学院上海药物研究所及上海市卫生局药品检验所王仲山等同志提供了宝贵意见，并此致谢。

1976年12月于上海

目 录

前言	(1)
第一章 光学的有关概念	(1)
1. 有关定义、公式及表示单位	(1)
2. 光谱区域的划分	(2)
3. 光的有关物理特征, 物质对光的吸收	(3)
第二章 物质结构的基本概念	(4)
1. 原子结构	(4)
2. 分子结构与化学键	(5)
3. 电子分布——电子结构式	(6)
4. 物质的运动与吸收光谱的关系	(7)
第三章 紫外吸收光谱的基本原理	(8)
1. 紫外吸收光谱的形成	(8)
2. 电子吸收光谱	(8)
3. 紫外分光光度法的定性与定量分析理论基础	(9)
4. 紫外吸收光谱的表示方法	(11)
第四章 紫外吸收光谱与分子结构的关系	(15)
1. 电子跃迁的类型	(15)
2. 各类有机化合物的电子吸收光谱	(17)
3. 紫外吸收波长的推算	(26)
4. 影响紫外吸收光谱的因素	(29)
第五章 紫外分光光度计的构造与使用	(33)
1. 紫外分光光度计的构造与分类	(33)
2. 紫外分光光度计的使用	(35)
第六章 紫外分光光度法在中草药生产与研究中的应用	(37)
1. 中草药及其制剂的鉴别	(37)
2. 中草药的加工炮制研究	(41)
3. 中草药药理研究	(41)
4. 中草药制剂工艺研究	(42)
5. 中草药种植采收条件的观察	(44)
6. 中草药化学成分的研究	(44)
7. 有效成分的定量分析	(55)
第七章 红外吸收光谱的基本原理	(61)
1. 红外吸收光谱的形成	(61)
2. 红外吸收光谱与分子振动能级的关系	(64)
3. 红外吸收光谱的表示方法	(65)

4. 红外吸收光谱的特征谱带与指纹区	(67)
第八章 红外光谱与分子结构的关系	(76)
1. 分子的振动与吸收谱带	(76)
2. 各类有机化合物的红外光谱特征	(79)
3. 影响吸收谱带位置与强度的因素	(93)
第九章 红外分光光度计的构造与使用	(100)
1. 仪器的基本构造	(103)
2. 仪器的测试与使用技术	(104)
第十章 红外光谱法在中草药生产研究中的应用	(105)
1. 红外图谱的解析	(105)
2. 定性鉴别	(107)
3. 化学结构研究	(108)
4. 中草药生产过程的分析	(122)
5. 定量分析	(124)
附录: 紫外、红外标准图谱及光谱索引资料	(129)
主要参考资料	(132)

第一章 光学的有关概念

1. 有关定义、公式及表示单位

人们日日夜夜都接触光，离不开光，如白天的日光晚上的灯光。从远古时代，人类对于光的现象就已积累了许多知识，使光成为物理学中发展较早的一个部门。

光的反射、折射、成像现象与光的本性和传播等问题也很早就引起人们的注意，并从实践活动中认识到物质辐射光时失去能量，吸收光时得到能量。提出了太阳和其它一切发光与发热的物体都发出微小的粒子，人们接触到它就引起光和热的感觉。

十七世纪，有关光的本性问题就形成二种学说：一种叫光的微粒说，认为光是从发光体发出来的而且以一定速度向空间传播的微粒；另一派叫光的波动说，认为光是某种振动，通过介质以波动形式向周围传播的。

十九世纪，人们发现光有干涉、绕射和偏振等现象，这些现象是波动的特征，和微粒说是不相容的。在新事实影响下又放弃了粒子说，但是，机械的且与微粒说绝然对立的波动说也因走上了形而上学道路而破产。代之以电磁学说从本质上证明了光和电磁现象的统一性，并对辩证唯物主义的普遍原理，即一切自然现象都是互相联系着的，提供了新的依据。

二十世纪关于光的微粒概念又完全以新的形式出现，确立了光的量子学说，把光的微粒特性和波动特性结合起来统一了这二个概念。确定了光和电子理论的共同性，认识了光和电子、原子都是客观物质，它们在不同情况下都具有粒子和波动二方面性质。建立了光是一种电磁波，是一种电磁辐射能的完整的电磁理论。于是就开始了近代光学时代，把重点放在辐射和物质之间的相互作用上。

现将与紫外、红外光谱有关的名词，公式与表示单位介绍如下：

可见光——光既是电磁波，所以就可以理解有可见光与不可见光之分。人眼对光线的敏感范围是以一定波长为界限的，波长太短了，人眼看不见，如紫外线或更短的X射线等；波长太长了，人眼也无法看见，如红外线或更长的微波、无线电波等等，均属于不可见光。紫外线与红外线之间的波长(380~780nm)才是人眼所敏感的，能看见的称为可见光。

单色光——指某一波长或某段波长范围的光线。如波长650nm的光线为黄色光、450nm左右为蓝紫色的光。

波长——表示符号 λ ，即电磁波二相邻波峰（或谷）间距离的长度，见图（1—1—1）。

波长的单位：厘米 (cm) = 10^7 nm = 10^8 Å；微米 (μ) = 1000(nm) = 10000(Å)；毫微米 (nm) = 10 (Å) = 10^{-3} (μ) = 10^{-6} (mm)；埃 (Å) = 10^{-1} (nm)；波数(ν)表示单位：cm⁻¹(厘米⁻¹)，波数是每1厘米长度中波的数目，即波长的倒数。可以写成：波数 = $1/\lambda$ 或波数——

千周/厘米 = $\frac{10}{\text{波长(微米)}} = \frac{10,000}{\text{波长(毫微米)}}$ ；1千周/厘米 = 1000厘米⁻¹，例如波长为500毫

微米(nm)的光，其波数千周/厘米 = $\frac{10,000}{500} = 20$ 或20,000厘米⁻¹。

光速——表示符号C，即光线传播的速度，各种光线在真空里的传播速度是个常数：

$C \approx 3 \times 10^{10}$ 厘米/秒。

频率——表示符号 f (或 ν)，即单位时间内通过的波数或每秒钟内的波周数。它们的关系可以公式表示如下：

$$f \cdot \lambda = C \dots\dots\dots (1-1-1)$$

光能量——表示符号 E ，即电磁辐射的能量，随波长或频率而变化，在电子迁移时被吸收的能量和紫外光波长之间的关系可以下式表示：

$$\Delta E = h \cdot f = h \cdot C / \lambda \dots\dots\dots (1-1-2)$$

h 为普朗克常数 ($h = 6.625 \times 10^{-27}$ 尔格·秒)，由式 (1-1-2) 可见：光能量与频率或波数成正比，与波长成反比。波长愈长频率愈低，波数愈低能量愈低；波长愈短频率愈高，波数愈大，能量愈高。由此可见，紫外线能量较高，可见光居中，红外线能量较低。

光谱——按电磁波长顺序排列的光带，又有原子光谱，分子光谱，发射光谱与吸收光谱等区分。发射光谱——由炽热发光物体所辐射的光谱，根据光谱组成又可分为：连续光谱、线状光谱（明线光谱）与带状光谱等。吸收光谱——当用连续的发射光照射物质后，发射光谱中某段波长被选择性地吸收了，使连续光谱出现了暗线或暗带部份，则形成了吸收光谱。红外与紫外光谱都属于吸收光谱。分光光度法——又称吸收光度法，则根据吸收光谱形成的原理，测定照射被测物质后的出射光强度或出射光强度与入射光强度的比值，用以观察物质对照射光的吸收特征或强度的方法，为此而设计的仪器即分光光度计。UV——紫外或紫外吸收光谱的英语缩写。IR——红外或红外吸收光谱的英语缩写。

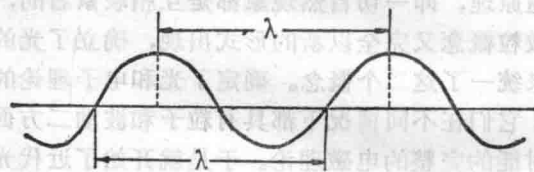


图1-1-1 波长的示意图

2. 光谱区域的划分

电磁波谱包括无线电波、微波、红外光、可见光、紫外光、X(伦琴)射线、 γ 辐射和宇宙辐射(见图1-2-1)。



图1-2-1 光谱区域划分示意图

图1—2—1中，紫外、可见和红外波长区，组成广义的“光谱”，把它们统称为光谱，不仅由于它们的发射过程密切相关，还由于它们有共同的实验技术。其波长范围从大约0.1厘米到 10^{-9} 厘米。

波谱区域是按照产生或观测波长的方法来划分的。波谱区域的界限则按照习惯而并非按照有关物理现象的明显突变来确定。

紫外区，波长：10~400nm，通常又进一步划分为：远紫外——波长10~200nm；近紫外——波长：200~400nm。

可见光区，波长：380~780nm。

红外光区，波长：0.75~1000 μ ，通常又划分为：近红外，波长：0.75~3 μ 。中红外，波长：2.5~25 μ 又称基本红外区，即通常所指的红外区。远红外，波长：25~1000 μ 。

3. 光的有关物理特征，物质对光的吸收

光的反射和折射——日常的经验证明光线是直线，在二个不同介质的交界处，光线会反射和折射（见图1—3—1）。

反射光线，折射光线都和入射线在同一平面内，入射角等于反射角。如紫外、红外分光光度计的光路系统，都根据反射原理。采用若干型式的反射镜。

入射角（ $\sin i$ ）与折射角（ $\sin r$ ）的比值等于光在此二介质中的速度的比值，又称折射率（或折射系数）。公式写成：

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{C_1}{C_2} = n \dots\dots\dots$$

.....(1—3—1)

$\sin i$ —入射角正弦， $\sin r$ —折射角正弦， C_1 —光在介质1内的速度， C_2 —光在介质2中的速度， n —折射率。

由式（1—3—1）可见，折射率与光速有关。参照光速与波长的关系（见式1—1—1）就可理解，不同波长的光线有不同的折射角，或不同的折射率。红色光线的折射率比紫色折射率小。

光的色散——由于同一介质中不同波长的光波有不同的传播速度（只有在真空中各种波长的速度相等），所以在同一棱镜内不同波长的光线将有角度不同的偏向（折射）。使复色光线（混合波长光线如日光）通过折射后分散成为一条条按波长顺序排列的光谱，称为光的色散。如阳光经棱镜色散后分成：红、橙、黄、绿、蓝、青、紫等七色（见图1—3—2）。

紫外或红外分光光度计中的棱镜色散系统即根据这一原理将光源发射的光线色散，从而获得单色光。

光的衍射（绕射）——当光线通过障碍物的小孔或狭缝时，可以绕过小孔（狭缝）的边缘，不按照原来射线方向，而弯曲地向障碍物后面传播（见图1—3—3）。

光能够绕过障碍物而弯曲地向后面传播的现象称为波的绕射（或衍射）现象。每种波长的光都有它自己的绕射光带，所以混合波长的光线通过狭缝就可得到一系列不同波长的光带，

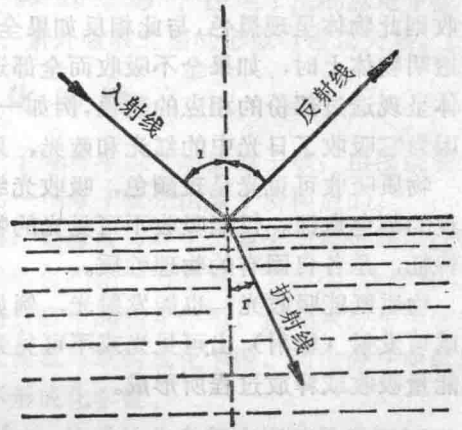


图1—3—1 光的反射和折射

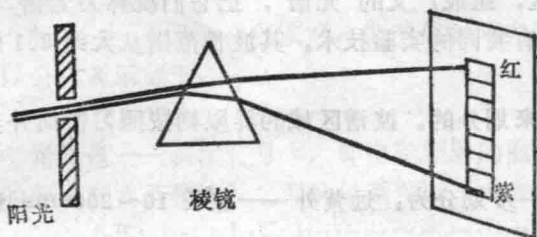


图1—3—2 光的色散

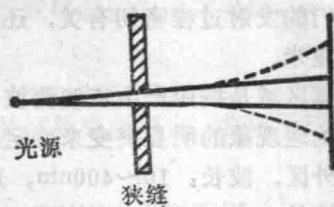


图1—3—3 光的衍射

即所谓绕射（衍射）光谱。根据这一原理刻制而成极为细微密集的狭缝，称为光栅。通过光栅可得满意的衍射谱带，是近代紫外、红外分光光度计所广泛采用的重要色散元件。

辐射和物质之间的相互作用是近代光学研究的重要课题。物质大都能吸收光，包括可见或不可见的光。如物体之所以能呈现颜色，就是由于光（可见）的一部份被物体所吸收，一部份则被反射，从而使物体呈现被反射出来的光的颜色。例如有一物体能将全部的光（可见）吸收则此物体呈现黑色，与此相反如果全不吸收而全部被反射，则物体呈现白色。当白光投射在透明物体上时，如果全不吸收而全部透过则呈现无色，如果一部份被吸收一部份透过，则此物体呈现透过部份的相应的颜色，例如一个绿色透明的溶液或一块绿色的玻璃之所以为绿色，是因为它吸收了日光中的红光和蓝光，只有绿光透过，刺激我们的眼睛，所以呈现绿色。

物质吸收可见光呈现颜色，吸收光线的波长愈短，呈现的颜色愈浅；吸收光的波长愈长，呈现的颜色愈深。仅能吸收不可见光的物质，则不呈现颜色。不同物质对光的吸收各有不同的特征，是各自固有的物理性质。

物质既能吸收光，也能发射光，例如将物质加热，或用电弧放电等方法将物质激发时，物质可发射（辐射）出可见光或不可见光。光的吸收或发射是由于物质分子（或原子）内部的能量吸收或释过程所形成。

第二章 物质结构的基本概念

1. 原子结构

近代物理学确定了物质是由分子所组成，分子是由原子所组成，原子虽不可能由化学方法再分割，但可用物理方法再分成更小的组成部份。

二十世纪初，在实验基础上提出了原子的核模型，即原子是由位于中央部份的一个带正电荷的，由质子和中子结合而成的原子核、以及若干围绕这个核而旋转的电子所组成。核的半径比原子半径要小得多。原子核外电子的排列或分布——电子构型——决定该元素的特性。原子核外电子数是该元素在周期表上的原子序数。

核外的电子只能在某些符合于一定条件，即从量子论导出的条件的轨道上旋转，这些轨道称为稳定轨道、或量子轨道。电子轨道离核愈远，原子所含的能量越大。原子在正常或稳定状态时，各电子都位于离核最近的轨道上，这时原子所含的能量最低。当原子获得能量时，

电子可以过渡到一条较远的轨道上去，也就是该电子已被激发（如接受光能量辐射）到一个较高的能量级上，而处于激发态。电子从离核较远的轨道跳到另一离核较近的轨道时原子放出能量。吸收或放出的能量为二轨道能量之差。

惰性气体是由于原子的电子层中电子数已满足，则电子处于最稳定状态。

电子运动所遵循的定律与波在传播时所遵循的定律颇相似，因此近代量子力学又称波动力学。电子围绕核运动也可以想象成笼罩在核外的带阴电荷的“云”。电子云的概念表明电子轨道并非是一固定的路线。量子理论也把轨道看成是能级，用 n 表示决定能级大小的主要量子数（ n 又称主量子数）， n 决定电子云在原子核附近沿着半径分布的情况（即电子层）。通常用 K, L, M, N, O 及 P 作为标记。主量子数 $n=1$ 的电子为 K 层电子， $n=2$ 的电子为 L 层电子， $n=3$ 的电子为 M 层电子，如此类推。

每一电子层上的电子，据其量子轨道又分别以 s, p, d, f 等符号来表示。如 $n=1$ 的 K 层 ($1s$)； $n=2$ 的 L 层 ($2s, 2p$)； $n=3$ 的 M 层 ($3s, 3p, 3d$)，及 $n=4$ 的 N 层 ($4s, 4p, 4d, 4f$) 等等。例如碳 (C 原子序数 6) 核外 6 个电子的量子轨道写成： $C, 1s^2, 2s^2 2p^2$ ；氮 (N 原子序数 7) 写成： $N, 1s^2, 2s^2, 2p^3$ ；氧 (O 原子序数 8) 写成： $O, 1s^2, 2s^2 2p^4$ 。核外各电子层的总电子数 = $2n^2$ 个。原子的质量及其核外的电子分布特征与红外、紫外吸收光谱的形成有密切关系。

2. 分子结构与化学键

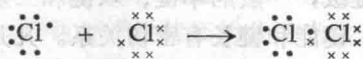
前节已谈到，在物质的微观世界中，由质子、中子等基本粒子组成原子核，由围绕着核旋转的电子与原子核构成原子。组成物质的基本单元——分子就是由原子所构成的。

物质的原子间由于它们的电子、原子核相互作用，结合成为分子。原子与原子间的这种作用又称为“化合”。化合而生成化合物时，必有互相结合的化学力存在，常称为“化学键”。所谓化学键，指的就是在相邻的二个或多个原子间强烈吸引的相互作用。例如水分子中邻近的氢与氧原子间存在着强烈吸引的相互作用，我们就说氢与氧构成化学键，而水分子中氢原子与氢原子相互作用是排斥的，所以氢与氢原子间不形成化学键。

一个原子能与另一个、或多个其它原子化合（键合），原子的化合能力因其性质不同而变化，均用原子价表示。“原子价”就是一元素的原子和其它元素的原子相化合的容量。所以元素的原子价也称化合价。如氢原子最多只能容纳其它元素的一个原子、并和它化合，所以氢原子价为一。在水分子中氧的原子价就等于二，但大多数元素可有一种以上的原子价，例如在 CO_2 中碳的原子价等于四，但在 CO 里碳的原子价为二。

一价原子和一价原子结合时形成一个单键。例如一价原子 Cl, Br ，借一个单键和氢结合成 HCl, HBr 。一价原子和二价原子结合时，形成二个单键，例如 H_2O 。二价原子和二价原子结合时形成一个双键。三价原子和三价原子结合时形成一个叁键，键数增加，键能也增加。

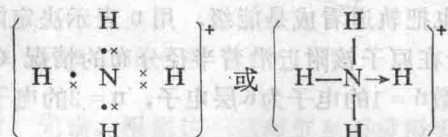
化学键又称价键，所谓价键即由价电子所形成键合之意。如果二个原子本身结构中有着未成对电子，那么当它们充分靠近时，假如它们的单独电子自转方向相反，这二个原子就发生相互吸引作用，使二个原子靠得更近而键合。如氯原子的外层 ($n=3, M$ 层电子) 有一个不成对的电子，它结合成氯分子时，可以下式表示：



由此可见，氯原子结合成氯分子时，亦有一对共有电子形成。这种二原子间共有电子对

形成的结合称为共价键。关于共价键形成的理论有电子配对法与分子轨道法等几种。由二个以上原子共有若干电子所构成的共价键叫多原子共价键。如苯分子中六个碳原子间的共价键。含有多原子共价键的分子叫共轭分子。由阳离子与阴离子互相吸引形成的结合称离子键又称极性键。

价键除了电子授受的离子键和二原子共有的电子对的共价键以外，还有兼有这二种键的性质的半极性键，亦称配位键。如氨：



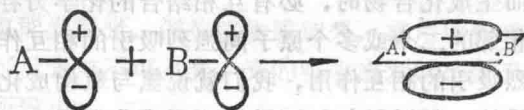
此外，尚有使金属原子相互结合的金属键。

3. 电子分布 —— 电子结构式

在研究辐射能与物质结构的关系或阐述吸收光谱形成的理论过程中常涉及电子的分布特征，现作扼要介绍。

在形成共价单键的结合中，二个相互结合的原子电子轨道沿着轴的方向相互重叠，这样形成的键称 σ 键，构成 σ 键的电子称 σ 电子。如碳与碳原子间 σ 电子 $\text{C} \div \text{C}$ 。

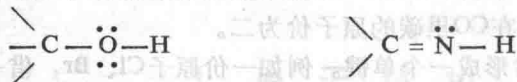
形成双键的又称 π 键，如碳原子间的双键 $\text{C} \equiv \text{C}$ ，所谓 π 轨道，即指电子的键轨道有一个通过键轴的对称结面的轨道，如图2—3—1在 π 轨道上的电子称为 π 电子，由成键 π 电子构



原子轨道 分子轨道

图2—3—1 原子与分子轨道示意图

成的共价键称为 π 键，由一对 π 电子构成的叫双电子 π 键，亦简称 π 键。除 σ 原子、 π 电子外分子中尚有未共用电子，或称非键电子，如：



未成键电子一般写成 n 电子(在周期表中第一、二周期的元素)。 σ 、 π 是成键轨道， n 为非键轨道。当 σ 电子由基态跃迁到较高能轨道(称反键轨道) σ^* 。当 π 电子由基态跃迁到较高能轨道，成为 π^* 反键的 π 轨道。成键电子使分子稳定；反键电子使分子有解离倾向。

根据分子轨道式(即电子结构式)观察分子，如共价键的电子云中心恰恰在二原子中间，则该分子的偶极矩等于零，若中心偏离(偏向负电性较大的原子)则其偶极矩不等于零。分子的偶极矩还将由于分子吸收能量，产生振动时发生大小与方向的变化。

成键的电子数减反键电子数的一半叫键级，一般的单键、双键和三重键的键级分别等于1、2和3；单电子键的键级等于1/2。键级、键能和键长有密切关系。凡是由同一周期和同一族元素组成的双原子分子中，键级愈高则键能愈大，而键长愈短。

分子中的电子又可分为内层电子和价电子两大类。例如氯化氢分子的电子结构式写成：

HCl [$KL(3s^2 3p_x^2 3p_y^2 \sigma 3p_z^2)$]。在上式中10个KL电子是内层电子，8个 ($3s^2 3p_x^2 3p_y^2 \sigma 3p_z^2$)是外层电子。前面已提到，价电子又可分为成键电子，反键电子和非键电子三类。在上式HCl中，($\sigma 3p_z^2$)是成键电子，($3s^2$ 、 $3p_x^2$ 、 $3p_y^2$)是非键电子，因为它们基本上在Cl的原子轨道上，在这里没有反键电子。

又如氧(O_2)的电子层结构是： $O_2[KK(\sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p^2, \pi 2p^4, \pi^* 2p^2)]$ ，此处四种电子可以列表如下：

内层电子KK.....	4个	
价电子	{	成键电子 ($\sigma 2s^2, \sigma 2p^2, \pi 2p^4$)	8个
		反键电子 ($\sigma^* 2s^2, \pi^* 2p^2$)	4个
		非键电子.....	没有
			} 16个

4. 物质的运动与吸收光谱的关系

物质的运动是永恒的，毛主席在矛盾论中教导我们：“人的认识物质，就是认识物质的运动形式，……。”恩格斯在《自然辩证法》一书中把自然界的物质运动形态分为四类：①机械运动，②物理运动，③化学运动，④生命过程或生物的运动状态等，它们既互相联系而又相互区别。其中物理运动是我们所要讨论的主要运动形式。

物质的物理运动种类又很多，主要有：①热运动，即大量分子的无规则运动或移动，它与分子光谱无多大关系。②分子以质量中心为骨架的旋转运动 ($E_{转动}$)。主要取决于分子的几何形状，与分子的转动惯量有关。如气态物质分子的自由转动受限制较小，可以充分表示出来。因此气态物质用分辨率高的仪器可以测得其复杂而精细的吸收光谱，对于液体或固体，则分子转动被分子间作用力所抑制或完全消失。③分子骨架中个别原子的振动 ($E_{振动}$)，其质量中心并不改变，骨架亦不旋转。④分子内电子发生跃迁及原子核转动 ($E_{电子}$)。所以分子运动的总能量 ($E_{分子}$)可写成下式：

$$E_{分子} = E_{电子} + E_{振动} + E_{转动} \dots \dots \dots (2-4-1)$$

在前几节讨论过，原子中的电子有一定运动状态，每个状态属于一定能级，当电子运动由某能级 E_1 跃迁到另一能级 E_2 时，就要吸收或放出电磁辐射，其波数 $\tilde{\nu}$ 可由式(1-1-2)导出：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{hc} (E_1 - E_2) \dots \dots \dots (2-4-2)$$

如果 $E_1 > E_2$ 则由 E_1 跳到 E_2 时放出辐射，由 E_2 跳到 E_1 时吸收辐射。

分子吸收辐射后发生能级变动，其波数亦可以上式表示。物质选择性地吸收的光(能级)正是该物质激发时所发出的光(能级)。换言之，吸收光谱中的暗条或带，即相当于它的发射光谱中的明亮线条(明线光谱)或带(带状光谱)。例如钠光灯橙黄色的火焰(明线光谱)有二条谱线：589.6nm，589.3nm，当用白光(连续光谱)照射钠焰后，出射的光谱中则出现589.6nm与589.3nm二条暗线，它们的位置正是钠蒸汽的发射光谱中颜色明线之所在位置。

每一原子都有特征能级图，因而可以产生特征的原子光谱。分子和原子一样，也有它的特征的分子能级图，因而可产生特征的分子光谱。

电子能级间的能量差一般在1至20电子伏特(ev)，如果是5ev的话，那末相当的波数和波长是

$$\tilde{\nu} = 5 \times 8067.5 \approx 40000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm} = 2500 \text{ \AA}$$

因此由于电子能级的跃迁而产生的光谱位于紫外(波长小于4000Å)及可见部分(波长4000至8000Å),这种分子光谱称为电子光谱或紫外—可见光谱。

如果用近红外线(λ 1至25 μ , 相当的能量大约是1至0.05电子伏特)照射分子,则辐射的能量不足以引起电子能级的跃迁,只能引起振动和转动能级的跳动,这样得到的吸收光谱称为“振动转动光谱”或称为“红外(吸收)光谱”。

如果用能量更低的远红外线($\lambda = 25$ 至350 μ 相当的能量大约从0.05~0.0035eV)照射分子,则只能引起转动能级的跳动,这样得到的光谱称为转动光谱或远红外光谱。

可将分子光谱归纳如下:

分子光谱	{	电子光谱(紫外光谱)在远紫外、紫外及可见区, $E_{\text{电子}}$ 、 $E_{\text{振动}}$ 、 $E_{\text{转动}}$ 都改变。
		振动光谱(近红外光谱)在近红外区, $E_{\text{振动}}$ 、 $E_{\text{转动}}$ 改变。
		转动光谱 { (远红外光谱)在远红外区, 只有 $E_{\text{转动}}$ 改变。 (微波谱)在微波区, 只有 $E_{\text{转动}}$ 改变。

第三章 紫外吸收光谱的基本原理

1. 紫外吸收光谱的形成

紫外线与红外线一样,都是属于肉眼所看不见的光线,即电磁辐射波。紫外线的波长比可见光的波长短,红外线则比可见光长。它们的划分,及其在电磁波谱中的位置,可参见(图1—2—1)。

紫外线的波长通常用毫微米(nm)来表示,波长范围处在10nm~400nm之间。它靠近可见光的一端,又称近紫外区(250~400nm);远离可见光一端又称远紫外区(10~250nm)。其中10~190nm波长范围在空气中被强烈吸收,只能在真空中传播,所以又称真空紫外区。

紫外分光光度法是吸收分光光度法的一种。它与红外分光光度法相似,也是先把发射光源按波长分光,使成光谱,并由此分出单色光,去照射物质。物质对光线产生吸收后,测定入射光与出射光的强度比,得到物质的吸收光谱。在一定波长单色光处所得到的吸收值即为吸收度。为此设计的仪器装置即为紫外分光光度计。

2. 电子吸收光谱

电子光谱谱线的产生原理和其它光谱一样。根据量子理论,当分子在入射光的作用下,电子从一个低能态的内层能级(E')跳跃到另一个高能态的较外层能级(E''),伴随这运动的变化,能量也发生变化,就要吸收光子能量。所吸收光的频率 ν 决定于二个能级间的能量差,即:

$$E'' - E' = h\nu$$

h 是普朗克常数($h = 6.624 \times 10^{-27}$ 尔格·秒),可见,产生跃迁的二个能级间隔愈小,吸收光的频率愈小,波长愈长。反之,二个能级间隔愈大,吸收光的频率愈大,波长愈短。一

般分子的转动能级间隔约在0.05电子伏以下,振动能级间隔约为0.05~1电子伏特。而电子能级间隔则在1~20电子伏特,可见上述情况中电子能级间隔最大。

实际上分子吸收能量是相当复杂的过程,当电子能级改变时,伴随这个变化的同时,转动能级和振动能级都要发生改变。这种改变也要吸收光子能量。电子激发时可以从许多可能的振动和转动能级基础上开始,从每种基态又可以激发到更高的电子能级中去,其中包含着许多可能的振动和转动能级。由于振动能级和转动能级的数目很多,因之,从一个电子能级转变到另一个电子能级时产生的吸收谱线,不止一条,而是无数条。由于各个转动能级间的能量差很小,所以这些谱线相距很近,因而实际上观察到的是波长范围较宽的一些谱带。

一般情况下,描述电子吸收光谱是把吸收带中吸收强度最大的波长(λ_{\max})表示出来。

使电子能级跃迁所需能量是振动能级的10~100倍。红外线的能量比紫外线低,不能引起电子跃迁,即不产生电子吸收光谱。

电子光谱的波段范围处在紫外和可见光区域,故又称为紫外——可见吸收光谱。紫外——可见光谱是电磁波谱中波长为1000~8000Å即100~800nm范围的波段。其中波长在380~780nm波段称为可见区,即人眼敏感的电磁辐射。

物质分子的化学性质主要决定于分子中价电子的特性。实际上,分子的其它性能,如光学性质,电磁性质等,也都与分子中的外层电子分布状态密切相联系着。但是,电子光谱是更直接地反映价电子的运动特性,而化合物的颜色也与光的吸收有直接的关系。所以电子光谱的研究对于阐述中草药化学成分,其化学性质与结构,以及它们与药理作用的关系,有重要意义。

一般地说,分子中含有某些基团,在光谱上会呈现出标志性的特征吸收。虽然化合物的电子光谱容易受基团的影响和实验环境的影响,电子光谱的标志性不如振动光谱,但通常电子光谱的强度较大,灵敏度高,而且测量电子光谱所用的仪器——紫外分光光度计,易于做到有相当高的灵敏度和准确性。所以,紫外光谱法虽然在结构分析中提供信息较少,但因具有定量准确性高等一系列优点,所以仍然具有重要的实际意义。

3. 紫外分光光度法的定性与定量分析理论基础

有机化合物,凡是含有单个或二个以上结合起来的发色团,都能在紫外——可见光区产生特征吸收。不含发色团的有机化合物(包括饱和的有机化合物)则要在远紫外区,才有特征吸收。因此,我们可以利用它,研究具有不饱和键的化学成分之分子结构。不同的化合物,有不同的未饱和键,不同的发色基团,及其不同的排列取代特征。所以,不同的中草药化学成分有各自特异的最大吸收的波长位置,特异的紫外吸收光谱。

当一束单色光通过均匀而透明的有色溶液时,透过的光将被减弱。因为,有一部分光在溶液表面反射,或被溶液散射;部分为溶质所吸收;只有一部分可透过溶液。假定入射光强度为 I_0 ,反射的光强度为 I_R ,被吸收的光为 I_A ,透过的光强度为 I_T ,则:

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \dots \dots (3-3-1)$$

如果按一般化学分析方法,以一个“空白”去校正反射光,则反射光的损失可以抵消,即(1)式可以写成:

$$I_0 = I_A + I_T \dots \dots (3-3-2)$$

如溶液呈色愈深,透过的液层愈厚,则光线吸收愈多,透过的光线强度的减弱也愈显著。如果溶液的浓度一定,即溶液颜色的深浅一定,那么光线的吸收是与液层的厚度及入射光的强

度成正比。比如，把溶液分成许多薄层，如（图3—3—1）。

各薄层的厚度为 dl ，照射在该薄层上的光线强度为 I ，光线的减弱 $-dI$ 与 dl 及 I 成正比即：

$$-dI = K \cdot I \cdot dl \quad K \text{ 为比例常数}$$

所以：
$$\frac{dI}{I} = -K \cdot dl \dots\dots (3-3-3)$$

若入射光强度为 I_0 ，透过溶液后光线的强度为 I_T ，液层总厚度为 l ，由（3—3—3）式积分可得：

$$\log \frac{I_T}{I_0} = -K \cdot l \quad \text{或写成：}$$

$$\log \frac{I_0}{I_T} = K \cdot l \dots\dots (3-3-4)$$

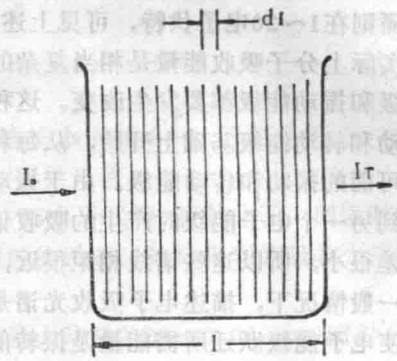


图3—3—1 光线照射溶液与光的透过

这就是所谓朗伯定律的数学式。它可以叙述如下：单色光辐射穿过被分析物质时，被物质吸收的量和介质长度（光路长度）成正比。朗伯定律中的比例常数 K 是随溶液性质、浓度和入射光的波长而不同。对于一切有色溶液，这个关系式都适用。

如果液层的厚度一定，而浓度 C 改变，则当单色光通过这些有色溶液时，溶液浓度愈大，入射光愈强，光线的吸收愈多，以 A 表示吸收度，即：

$$-dI = K \cdot I \cdot dC \quad \text{同样可得}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I_T} = K \cdot C \dots\dots (3-3-5)$$

这个关系式（式3—3—5）称为比耳定律。它可以叙述如下：单色光辐射穿过被分析物质时，被物质吸收的（或吸收度）与该物质的浓度成正比。比例常数 K 随溶液性质，透过光线介质长度和入射光的波长而不同。

把上述二式（式3—3—4与式3—3—5）合并，称为朗伯——比耳定律：当一束单色光通过被分析物质时，由于被物质吸收，能量减少，被物质吸收的量与波长、物质性质、浓度与光路的长度等有关，在一定波长时被吸收的量与浓度、介质层的长度（光路的长度）成正比：

$$A = \log \frac{I_0}{I_T} = -\log T = -\log \frac{I_T}{I_0} = \log \frac{I_0}{I_T} = \epsilon \cdot C \cdot l \dots\dots (3-3-6)$$

从朗伯——比耳定律可以看出，若测定溶液的浓度、厚度和溶剂固定时，物质的吸收系数，随单色光的波长而改变。这是因为，物质分子对各个波长的光，吸收程度不同。对某一个或某几个波长的吸收最强，而其它波长吸收较弱，这是分子的物理特征。因而，所得的光谱则具有明显的选择性吸收特征。当测定浓度改变时，物质的特征吸收光谱的形状，最大吸收和最小吸收的波长，位置不变。这是紫外分光光度法的定性分析依据。

在紫外分光光度法的实际测定中，被测样品通常置于长度1厘米的小池内进行，即光路（ l ）长度为1，式（3—3—6）在此情况下可写成：

$$A = \epsilon \cdot C \dots\dots (3-3-7)$$

在一定溶剂中，每种物质都有自己的特征吸收光谱曲线。如前所述，物质对光的选择，吸收的波长，以及相应的吸收系数 ϵ 是该物质的物理常数。由式（3—3—7）可见，在一定的测定条件下，该物质的吸收度（ A ）与其浓度成正比。当已知一纯物质在一定条件下的吸收

系数后，则可在同样条件下测定其吸收度，由上式计算出含量。此为紫外分光光度法的定量分析基础。

4. 紫外吸收光谱的表示方法

① 吸收曲线——光谱图

在紫外分光光度测定中，将连续光谱中的各种波长的单色光，分别依次地通过一定浓度的样品溶液，测定该溶液对每一个波长的吸收度，通常以波长为横座标，吸收度为纵座标，绘制出吸收度——波长曲线，即称为该物质的紫外吸收光谱。例如罗汉松素在乙醇溶液中所测定的吸收光谱（图3—4—1）。

根据不同的目的，纵座标的表示方式，尚有以百分透光率(T%)表示，如图（3—4—2）

（吐根碱的紫外光谱）；以吸收系数($E_{1\text{cm}}^{1\%}$)表示如图（3—4—3）（鼠李甙A的紫外光谱）；

以克分子吸收系数(ϵ)表示如图（3—4—4）（除虫菊酮紫外光谱）；或以克分子吸收系数的对数值($\log \epsilon$)来表示如图（3—4—5）（蛇根草碱紫外光谱）。横座标也可见有以波数或频率表示，如图（3—4—6）（麦角甾醇的紫外光谱），但较少见。

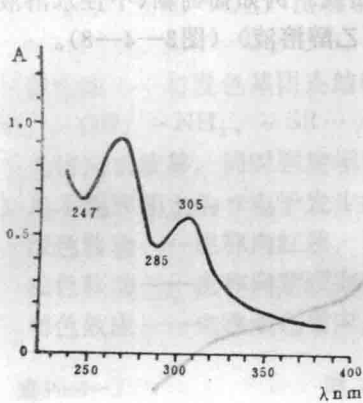


图3—4—1

罗汉松素紫外光谱（乙醇）

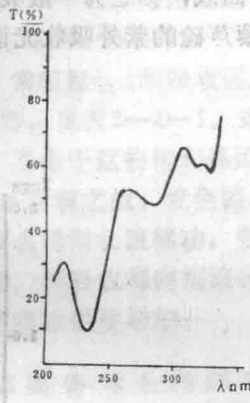


图3—4—2

吐根碱的紫外光谱（EtOH）

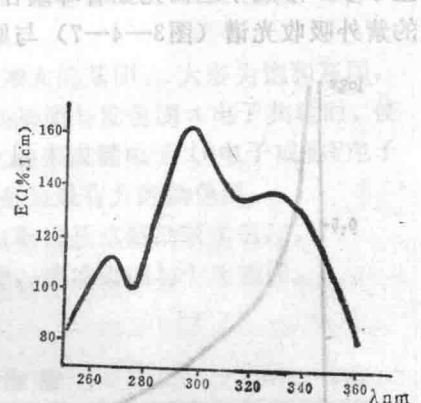


图3—4—3

鼠李甙A紫外光谱（EtOH）

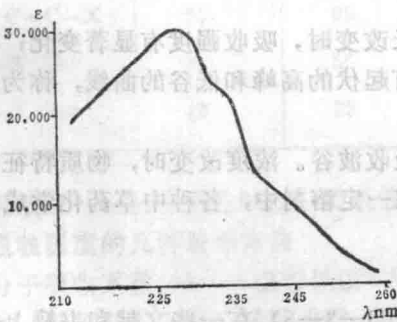


图3—4—4 除虫菊酮紫外光谱（EtOH）

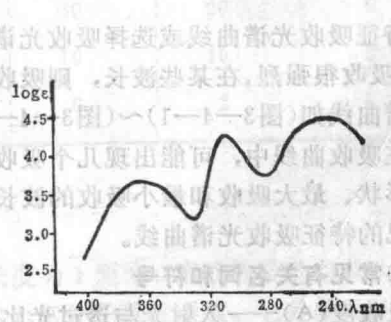


图3—4—5 蛇根草碱紫外光谱（EtOH）

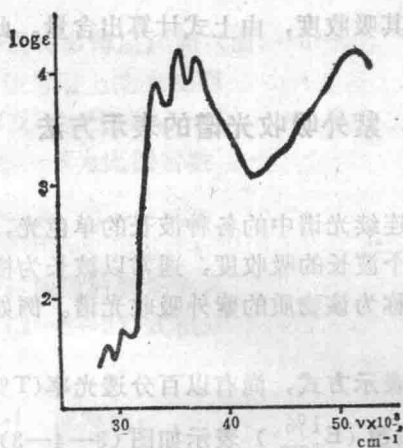


图3—4—6 麦角甾醇紫外光谱 (正己烷)

如前所述, 因物质的性质不同, 其吸收光谱曲线也不同, 通常分成二种类型, 即: 一般吸收曲线——波长改变时, 吸收光谱和吸收强度改变微小, 似对各种波长的光的吸收相差不多, 形成平坦而无显著峰或谷的曲线, 称之为一般吸收曲线。例如葡萄糖(中性水溶液)的紫外吸收光谱(图3—4—7)与原藜芦碱的紫外吸收光谱(乙醇溶液)(图3—4—8)。

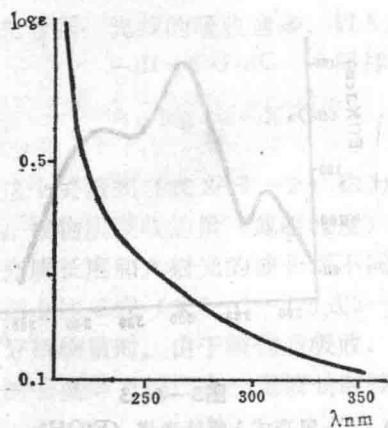


图3—4—7 葡萄糖的紫外光谱 (水溶液)

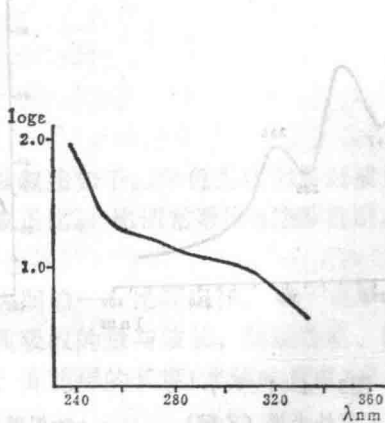


图3—4—8 原藜芦碱的紫外光谱 (EtOH)

特征吸收光谱曲线或选择吸收光谱曲线——波长改变时, 吸收强度有显著变化; 在某波长时, 吸收很强烈, 在某些波长, 则吸收很弱, 形成有起伏的高峰和低谷的曲线, 称为特征吸收光谱曲线如(图3—4—1)~(图3—4—6)。

在吸收曲线中, 可能出现几个吸收波峰和几个吸收波谷。浓度改变时, 物质特征吸收光谱的形状、最大吸收和最小吸收的波长位置不变。在一定溶剂中, 各种中草药化学成分大都有自己的特征吸收光谱曲线。

② 常见有关名词和符号

吸收度(A)——入射光与透过光比的对数值(见式3—3—5)。在一些文献和书籍上也称消光值(E)或光密度(D), 现经国家计量标准统一后, 均应以吸收度A表示。

透光率(T)——也称透过率、透光度或透射比, 为出射光(即透过光 I_T)强度与入射光强