

# 紫外—可见光 分光光度法

上册

陈国珍 黄贤智 刘文远 郑朱梓 王尊本 编著

原子能出版社

## 内 容 简 介

紫外—可见分光光度法分上下两册出版。

上册包括紫外—可见分光光度法的原理、仪器、方法、应用等四个部分。原理部分阐述了紫外与可见光吸收光谱的形成,吸收定律及其适应性与可靠性。仪器部分描述了紫外—可见分光光度计的各种组件,包括光导摄像管、自扫描光敏二极管阵列、数据处理台等,并对紫外—可见分光光度计的设计、类型、发展趋势及电子计算机在紫外—可见分光光度分析中的应用作了简单的介绍。方法部分介绍了各种不同的测定方法,诸如单组分测定法、多组分测定法、差示分光光度法、双波长分光光度法、导数吸收光谱法、光声光谱法等,并对方法的灵敏度和选择性及其提高途径进行了阐述。应用部分上册对紫外—可见分光光度法在有机物的鉴定与分析、有机异构物的判别、有机化合物分子量的测定以及化学反应研究等方面的应用作了简单的介绍。下册将介绍七十余种金属与非金属元素的分光光度测定及分离浓集方法。

本书可作为高等院校分析化学专业师生的参考书,亦可供工业、农业、商业、医药卫生、环境保护等部门的分析化学工作者参考。

### 紫外—可见光 分光光度法

(上册)

陈国珍 黄贤智 刘文远  
郑朱梓 王尊本 编 著

原子能出版社出版  
(北京2108信箱)

河西务印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/16·印张221/2·字数531千字  
1983年5月第一版·1987年12月第二次印刷

印数 6001—9400

统一书号: 15175.461 定价: 3.70元

ISBN 7-5022-0099-1 10·15

# 目 录

第一章 绪论 .....	1
§1.1 电磁辐射的基本性质 .....	1
一、辐射的波-粒二象性 .....	1
二、介质对单色光的作用 .....	1
§1.2 电磁光谱的能量范围和各种波谱法 .....	2
§1.3 各种吸收光谱法 .....	3
一、原子核对 $\gamma$ 射线的共振吸收 .....	3
二、原子吸收 .....	3
三、分子吸收 .....	4
四、具有永久电偶极矩的气体分子的吸收 .....	4
五、由外磁场感应的吸收 .....	5
参考文献 .....	6
第二章 紫外与可见光吸收光谱 .....	7
§2.1 概述 .....	7
一、紫外与可见光吸收光谱的形成 .....	7
二、紫外与可见光吸收光谱的主要类型及其有关的一些基本概念 .....	9
§2.2 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收谱带 .....	12
一、脂肪族有机化合物 .....	13
二、芳香族有机化合物 .....	24
三、杂环化合物 .....	29
四、溶剂效应对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收谱带的影响 .....	31
§2.3 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁引起的吸收谱带 .....	33
§2.4 电荷转移引起的吸收谱带 .....	34
§2.5 配位体场吸收谱带 .....	37
一、配位体对分裂能的影响 .....	40
二、过渡金属离子对分裂能的影响 .....	40
参考文献 .....	41
第三章 吸收定律 .....	42
§3.1 光的吸收定律 .....	42
§3.2 吸收光谱与吸收定律 .....	44
§3.3 吸光度的测量及有关术语的意义 .....	44
一、吸光度的测量 .....	44
二、吸收定律中各物理量在分析化学上的意义 .....	45
三、术语和符号 .....	46
§3.4 吸收定律的适应性与可靠性 .....	46
一、吸收定律基本性质的限制 .....	47
二、实际条件与假设条件的偏离 .....	47
三、测定过程中产生误差的原因 .....	58

参考文献 .....	70
<b>第四章 紫外—可见光分光光度计组件 .....</b>	<b>72</b>
§4.1 光源 .....	73
一、热光源 .....	73
二、气体放电灯 .....	74
三、激光光源 .....	76
§4.2 单色器 .....	80
一、棱镜 .....	81
二、光栅 .....	85
三、滤光片 .....	90
四、狭缝 .....	92
§4.3 检测器 .....	94
一、光电池 .....	95
二、光电管 .....	95
三、光电倍增管 .....	97
四、光导摄像管 .....	99
五、析象管 .....	105
六、自扫描光敏二极管阵列 .....	105
七、光声光谱仪的检测器 .....	106
§4.4 显示装置 .....	107
一、检流计 .....	107
二、微安表 .....	108
三、电位计 .....	108
四、数字电压表 .....	109
五、记录仪 .....	109
六、示波器 .....	110
七、数据处理台 .....	110
§4.5 吸收池及其他附件 .....	111
一、吸收池 .....	111
二、反射检测附件 .....	112
三、电子微分光谱装置 .....	113
§4.6 电子计算机 .....	113
一、概述 .....	113
二、电子计算机简介 .....	114
三、计算机在分光光度法中的应用 .....	117
参考文献 .....	123
<b>第五章 紫外—可见光分光光度计 .....</b>	<b>124</b>
§5.1 概述 .....	124
一、紫外—可见光分光光度计的分类 .....	124
二、紫外—可见光分光光度计的发展趋势 .....	124
§5.2 紫外—可见光分光光度计设计原理 .....	126
一、单波长分光光度计的设计原理 .....	126

二、双波长分光光度计的设计原理 .....	129
三、光声光谱仪的设计原理 .....	131
§5.3 几种常见的商品紫外—可见光分光光度计 .....	132
一、单波长分光光度计 .....	132
二、双波长分光光度计 .....	149
三、光声光谱仪 .....	151
参考文献 .....	154
第六章 分光光度测定的方法 .....	155
§6.1 概述 .....	155
§6.2 单组分的定量测定 .....	156
一、一般方法 .....	156
二、最小二乘方法 .....	157
三、差示分光光度法 .....	161
§6.3 多组分混合物的同时测定 .....	167
一、等吸收点作图法 .....	167
二、y-参比法 .....	169
三、解联立方程法 .....	170
四、多波长作图法 .....	174
§6.4 双波长分光光度法 .....	176
一、双波长分光光度法的基本原理 .....	176
二、单组分的测定方法 .....	177
三、混合物的测定方法 .....	178
四、双波长分光光度法的准确度与精密度 .....	182
§6.5 动力学分光光度法 .....	184
一、概述 .....	184
二、影响反应速率的主要因素 .....	184
三、动力学分光光度法的指示反应、灵敏度和影响因素 .....	187
四、动力学分光光度法的基本原理 .....	191
五、酶催化分光光度法 .....	194
六、混合物的动力学分光光度法同时测定 .....	197
§6.6 分光光度滴定法 .....	199
一、概述 .....	199
二、分光光度滴定的类型 .....	200
三、分光光度滴定曲线的形状 .....	200
四、分光光度滴定的误差来源 .....	204
五、分光光度滴定法应用举例 .....	205
§6.7 导数分光光度法 .....	207
一、概述 .....	207
二、导数分光光度法原理 .....	209
三、获得导数光谱的实验方法 .....	215
四、紫外—可见光导数分光光度法的应用 .....	216
五、展望 .....	224

§6.8 光声(吸收)光谱法 .....	225
一、概述 .....	225
二、光声光谱法原理 .....	225
三、光声光谱技术的应用 .....	232
参考文献 .....	241
<b>第七章 分光光度法的灵敏度和选择性</b> .....	<b>242</b>
§7.1 分光光度法的灵敏度 .....	242
一、灵敏度的定义及其表示方法 .....	242
二、提高分光光度法灵敏度的途径 .....	244
§7.2 分光光度法的选择性 .....	249
一、选择性反应、选择性试剂、特效反应、特效试剂 .....	249
二、提高选择性的途径 .....	250
参考文献 .....	257
<b>第八章 分离浓集方法</b> .....	<b>258</b>
§8.1 沉淀和共沉淀分离法 .....	258
一、共沉淀及后沉淀现象 .....	259
二、防止或减少沉淀的沾污 .....	262
三、利用共沉淀现象分离和浓集痕量物质 .....	264
§8.2 萃取分离法 .....	268
一、基本原理 .....	268
二、几个操作技术问题 .....	280
三、萃取分离法应用举例 .....	281
§8.3 色谱分离法 .....	283
一、色谱分离法及其一般原理 .....	283
二、吸附色谱法 .....	285
三、分配色谱法 .....	288
四、薄层色谱法 .....	291
五、反相分配色谱法 .....	292
六、高速液相色谱法 .....	294
§8.4 离子交换分离法 .....	298
一、离子交换树脂 .....	298
二、离子交换平衡 .....	300
三、离子交换动力学 .....	304
四、柱型离子交换分离操作 .....	304
五、离子交换法应用举例 .....	306
参考文献 .....	308
<b>第九章 紫外-可见光分光光度法在若干方面的应用</b> .....	<b>309</b>
§9.1 概述 .....	309
§9.2 有机化合物异构物的判别 .....	309
一、顺反异构体的判别 .....	310
二、互变异构体的判别 .....	311

三、旋光异构体的判别 .....	313
§9.3 有机化合物分子量的测定 .....	314
§9.4 溶液中络合物的组成和不稳定常数的测定 .....	315
一、溶液中络合物组成的测定 .....	315
二、溶液中络合物不稳定常数的测定 .....	325
§9.5 酸碱离解常数的测定 .....	328
§9.6 在电化学方面的应用 .....	331
§9.7 在其它方面的应用 .....	334
一、在合成化学模拟生物固氮酶模拟物中的应用 .....	334
二、用于氢键强度的测定 .....	335
三、用于位阻效应的测定 .....	336
四、用于离子基和自由基的检出 .....	339
<b>参考文献</b> .....	<b>339</b>
附录 I 换算因数 .....	340
附录 II 常数 .....	340
附录 III 阳离子的掩蔽剂 .....	341
附录 IV 阴离子和中性分子的掩蔽剂 .....	343
附录 V 一些掩蔽剂的 $pK_a$ 值 .....	344
附录 VI 各种金属离子与一些掩蔽剂的络合物的稳定常数 .....	345
附录 VII 各种金属螯合物的萃取常数 $K$ 和 $pH_{1/2}$ 值 .....	347
附录 VIII 紫外—可见分光光度计的性能参数 .....	349

# 第一章 绪论<sup>[1-3]</sup>

## §1.1 电磁辐射的基本性质

### 一、辐射的波-粒二象性

近代的研究和实验结果表明,光具有波动和粒子两种相互并存的性质,此性质称为光的二象性。许多实验事实证明,光波是波长甚短的电磁波。电磁波是横波,具有相同位相的两个互相垂直的振动矢量,可用电场强度 $E$ 和磁场强度 $H$ 来表征,而 $E$ 和 $H$ 都与电磁波的传播方向相垂直,如图1.1所示。

在光波中,产生感光作用与生理作用的是电场强度 $E$ ,因此,我们常将 $E$ 称为光矢量,将 $E$ 的振动称为光振动。

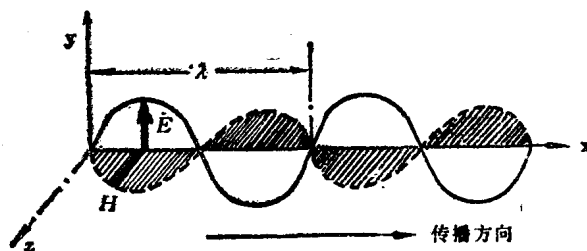


图1.1 波长为 $\lambda$ 的平面偏振电磁波  
 $E$ . 电矢量;  $H$ . 磁矢量。

既然光是一种电磁波,我们就可以用振动频率( $\nu$ )、波长( $\lambda$ )、速度

( $c$ )和周期( $T$ )等参量来描述。各种波之间的差别仅在于频率(或波长)的不同,光子的能量与频率成正比,即每一个光子的能量 $E=h\nu$ ,其中 $h$ 为普朗克常数。频率越高,光子的能量越大。频率与波长成反比,即 $\nu=c/\lambda$ , $c$ 为波在真空中的速度。

每个光子的能量 $E=h\nu$ ,按相对论的质量-能量关系式,每个光子的质量 $m$ 可以写作

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2}$$

既然光子具有一定的运动质量 $m$ 和速度 $c$ ,相应地,光子也有动量

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

有些场合采用波数表示波长,尤其在红外区使用较多。波数以 $\bar{\nu}$ 表示, $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ,波长越短(即波数越大),能量越高。因此,上述参量的关系就可以用式(1.1)表示

$$E = h\nu = h\bar{\nu}c = hc\bar{\nu} \quad (1.1)$$

### 二、介质对单色光的作用

单色光经过不同介质时,它的波长、波速等数值都会发生变化。根据实验和理论分析证



期：单色光在不同介质中的光速与折射率成反比，即

$$n_1 v_1 = n_2 v_2 = \dots = c \quad (1.2)$$

此式表明：光在密介质中（ $n$ 值较大），光速较小；在疏介质中（ $n$ 值较小），光速较大；在真空中（ $n=1$ 为最小值），光速最大  $c=3 \times 10^8$  米/秒。

实验证明：在介质与光源没有相对运动的情况下，单色光经过各种介质时，频率保持不变。因此，根据式（1.1）可知，单色光经过介质时，它的波长与光速成正比，即

$$\frac{c_1}{\lambda_1} = \frac{c_2}{\lambda_2} = \dots = \frac{c}{\lambda} = \nu \quad (1.3)$$

由式（1.2）与（1.3）得知：单色光经过各种介质时，它的波长与折射率成反比，即

$$n_1 \lambda_1 = n_2 \lambda_2 = \dots = \lambda \quad (1.4)$$

式中， $\lambda$ 表示单色光在真空中（ $n=1$ ）的波长，即我们通常所指的光波波长。

## §1.2 电磁光谱的能量范围和各种波谱法

上面已经指出，光是一种电磁波，它们之间的区别，仅仅在于频率（或波长）不同，如

表1.1 电磁波谱

波 长	毫米	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	10	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$	$10^9$
	微米	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	10	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$
	埃	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	10	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$	$10^9$	$10^{10}$
波段	γ射线		X射线		紫外光		可见光	红外光			微波		射频	
谱型	γ射线(光)谱 莫斯鲍尔(波)谱		X射线(光)谱		真空紫外	近紫外	比色 可见吸收 光谱	红外吸收光谱			顺磁共振; 微波波谱		核磁共振 波谱	
跃迁类型	核反应		内层电子跃迁		外层电子跃迁		分子振动			分子转动; 电子自旋; 核自旋				
辐射源	原子反应堆, 粒子加速器		X射线管		氩(或氦) 灯或氙灯	钨灯	碳化硅热棒; 涅恩 斯特辉光管			速调管		电子振荡器		
单色器	脉冲-高度 鉴别器		晶体光栅		石英棱镜; 光栅	玻璃 棱镜; 光栅; 光片	盐棱: LiF, NaCl, KBr, CaBr <sub>2</sub>			单色光源				
检测器	盖革-弥勒管, 闪烁计数器, 半导体探测器				光电管, 光电倍增管		光电 管; 光电 管; 肉眼	温差电堆; 测热辐射计; 气动检测器			晶体二极管		二极管; 三极管; 晶体三极管	
频率, Hz	$10^{20}$		$10^{19}$	$10^{18}$	$10^{17}$	$10^{16}$	$10^{15}$	$10^{14}$	$10^{13}$	$10^{12}$	$10^{11}$	$10^{10}$	$10^9$	
波数, cm <sup>-1</sup>	$10^{10}$	$10^9$	$10^8$	$10^7$	$10^6$	$10^5$	$10^4$	$10^3$	$10^2$	10	1	0.1		
能量, eV	$10^6$	$10^5$	$10^4$	$10^3$	$10^2$	10	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$		

果按频率（或波长）的大小次序，把电磁波排列成一个谱，此谱叫做电磁波谱，如表 1.1 所示。不同波段的电磁波，产生的方法和引起的作用各不相同，因此出现了各种波谱法。

### §1.3 各种吸收光谱法

光谱学是研究物质与电磁辐射相互作用的一门科学。当辐射通过各向同性的物质及其边界时将发生各种重要作用，如吸收，色散，反射以及折射等等。现仅就有关的吸收光谱扼要介绍如下。

#### 一、原子核对 $\gamma$ 射线的共振吸收

原子核与核外电子及核外场（如电磁场，引力场，温度和压力等）在一定条件下相互影响。莫斯鲍尔（Mössbauer）发现了 $\gamma$ 辐射的无反冲发射和吸收的效应，通称为莫斯鲍尔（波）谱，也称为核共振谱。与其他共振谱学类同，所得谱图与物质不同能量状态有关，从而也就从不同角度反映了物质内部结构的变化。莫斯鲍尔能谱所用 $\gamma$ 射线的能量范围从几十千电子伏到几百千电子伏。这种 $\gamma$ 射线共振现象涉及的是核内的能级，也就是核能级。物质的不同化学状态所涉及的是原子核外电荷状态的变化。由于核外电荷状态的变化，主要是原子外层电子的状态变化，与核能级的相互作用很少，在莫斯鲍尔效应发现之前，要从核能级变化探知此核所处的化学环境是困难的。莫斯鲍尔效应的发现，不但证实了对 $\gamma$ 射线也能在一定条件下实现无反冲共振，而且它在化学方面有意义的是这种共振线非常窄，接近能级的自然宽度。这就意味着可能利用这种很窄的共振线来检测由核外电子变化引起的核能级的微小变化。这样，通过莫氏能谱测量（提供同质异能位移、四极矩分裂、温度位移、磁分裂等参数）就可能探测该核所处的化学环境。这就构成了它在分析化学上的应用。

#### 二、原子吸收

基态原子（处于稳定的能量状态的原子）吸收适当的波长的辐射能，上升到高能态，即激发态。原子吸收光谱法就是根据基态原子对某些光量子的吸收这一性质的。紫外和可见光具有的能量只能导致最外层电子的跃迁，利用这一性质测量自由原子对辐射能的吸收程度，来推断样品中元素浓度的方法，称为原子吸收光谱分析法。然而，X射线却强得多，它能使最靠近原子核的电子激发，因此，X射线吸收光谱产生于最内层电子的跃迁，每一个元素对于一定波长的X射线都有特征的吸收限，由此进行吸收光谱分析，此法称为X射线吸收光谱分析法。但不管在那一个波长范围，这两类的原子吸收光谱都是由数目有限的很窄的锐峰所组成，谱线结构简单，是一种不连续的线光谱，这是因为它们的产生是由电子能级改变所引起的，而能级间能量差别较大的缘故。目前，原子吸收光谱分析法应用极为广泛，已成为日常分析工作的一种很重要的分析方法，而X射线吸收光谱分析法，它在各种X射线法中是最少用的，但在某种情况下对于元素分析和厚度测量还是有用的。

### 三、分子吸收

分子吸收光谱产生的机理和原子吸收光谱一样，也是由于能级的跃迁而引起的，但是分子

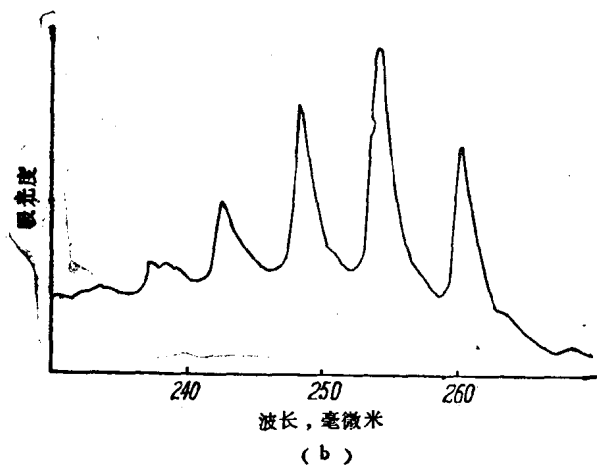
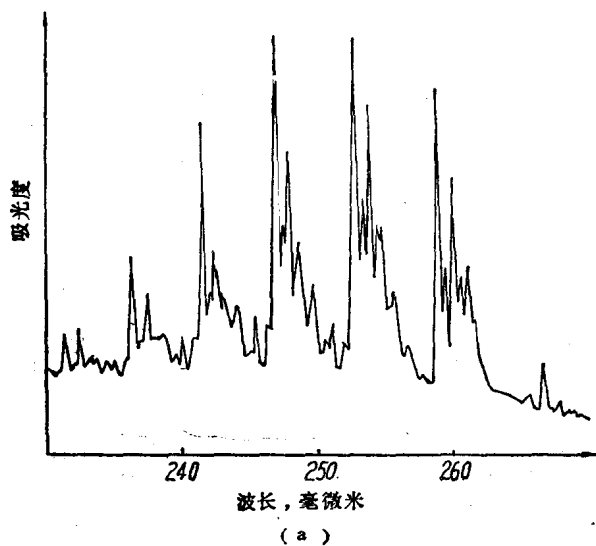


图 1.2 苯的紫外吸收光谱  
(a) 蒸气; (b) 溶液。

分子光谱较为复杂，这是由于分子内部运动状态的能级变化的复杂性所决定的。在分子内部除了电子运动状态外，还有核间的相对运动，即核的振动和分子绕着重心的转动。多原子分子的吸收过程更为复杂，因为能态的数目大大增加。而振动能和转动能，按量子力学计算，它们是不连续的，并且具有量子化性质。即分子吸收的能量除了改变分子的振动状态和转动状态，还能改变电子运动的状态。实验证明：相应于电子运动的能级变化所得到的吸收光谱是在可见光区或紫外光区，振动能级的变化所产生的光谱在红外区，转动能级的变化所产生的光谱则在远红外区甚至微波区。

原子吸收光谱是由若干尖锐的清晰的谱线所组成，而分子吸收光谱则以谱带为其特征，每一谱带内包含有许多波长差距很小的谱线。

因此，所得到的吸收光谱不是简单的谱线而是一系列的吸收带。如图 1.2(a) 苯蒸气的吸收光谱所表现的那样，除非使用高分辨率的仪器，不然个别的谱带不可能被检测出来，而是表现为平滑曲线。此外，在稠合态和溶剂分子存在下，各个谱带倾向于变宽，如图 1.2(b)。

### 四、具有永久电偶极矩的气体分子的吸收

上面已经提到关于分子转动跃迁，它在两个方面提供了红外吸收光谱：(1)在基础红外范围(2.5—50微米)转动跃迁伴随着振动跃迁，并提供了光谱的精细结构；(2)在远红外范

围 (50—1000微米), 如在微波范围一样, 提供了纯转动跃迁, 但是远红外范围, 由于能量较高, 只能适用于研究最轻的气体。为了研究较重的气体分子的转动, 需用微波辐射。

电磁光谱的微波范围处在远红外和射频范围之间, 相应波长大约在 1 毫米到 10 厘米, 或频率为 300 到 3GHz (1GHz =  $10^9$ Hz)。应用最广泛的微波范围是 10 到 50GHz。如同大多数的光谱范围一样, 这些界限是不固定的。对于长波端微波光谱和顺磁光谱之间的界限是任意的, 因为顺磁光谱仪器亦是用微波硬件 (波导管、调速管)。然而, 实际上, 微波光谱和顺磁光谱是有区别的, 因为微波光谱是由于自由转动分子吸收微波能, 而引起它们转动能的改变的, 而在顺磁光谱中, 微波辐射用于引起在外磁场中样品的电子自旋能层之间的跃迁。

对于微波范围的短波端, 微波范围和远红外范围之间的界限更是任意的。微波光谱主要是限于具有一个永久性偶极矩的气体。因此, 很对称的分子如  $N_2$ ,  $CO_2$  和  $CH_4$  没有微波光谱 (这个规则对  $O_2$  是个重要的例外, 它没有永久性偶极矩, 但它仍然吸收在约 60GHz 的微波, 其原因是与  $O_2$  的顺磁性质有关, 它有一个磁偶极矩)。此外, 因为一个微波吸收线的强度是与永久偶极矩的平方成正比, 一般地说, 高极性分子将具有强的微波光谱。

一般来说, 微波光谱是由在同一电子态和振动态内不同的转动能层之间的跃迁所产生的, 因此, 一个分子的转动性质可以用一个能够在空间自由转动的刚性体分子的图象来十分清楚地描述。因为一个刚性体的转动性质是决定于它的转动惯量, 同样也是几何和质量分布的函数。微波光谱主要是决定于分子的几何结构。对于具有永久偶极矩的气体样品, 微波光谱提供锐谱线和对分子结构的丰富的详细信息。大多数微波, 特别是那些线性分子, 它们的线间距的规律性是极好的, 众多的锐吸收谱线显然提供了一种吸收物的特征“指纹”, 同时分析谱线宽度、形状和间隔常常能准确估算诸如键角、键长、原子间距离、分子偶极矩、转动惯量和折合质量的数值。

## 五、由外磁场感应的吸收

在电磁波的作用下, 原子核在外磁场中的磁能级之间的共振跃迁现象, 称为核磁共振。因此, 根据发生共振时样品对射频场的能量的吸收现象, 来观察原子核在磁场中磁能级之间的跃迁的方法就称为核磁共振波谱法。核磁共振信号有很多特性, 例如, 谱线的宽度, 谱线的形状, 谱线的面积, 谱线在频率或磁场刻度上的准确位置, 谱线的精细结构以及弛豫时间  $T_1$ ,  $T_2$  等等。这些特性不仅取决于被测原子核的性质, 而且还决定于原子核所在的那个物质 (分子) 的性质。所以我们通过核磁共振谱线的特性来确定各种各样的分子的结构, 而且在分析时不破坏样品本身就能确定其结构。因此, 核磁共振是自然科学中许多学科的重要研究手段, 对于分析化学不仅是一种研究方法, 而且是常规分析不可缺少的手段。用它可以对样品进行定性和定量分析, 确定反应过程及反应机理。

与核磁共振方法很相似, 还有一种方法称为顺磁共振或电子自旋共振, 它是利用塞曼效应所产生的电子能级之间的共振跃迁现象。电子由于带有电荷和内在自旋角动量的存在, 产生磁矩。电子的磁矩与外加磁场之间产生相互作用, 对于自旋量子数  $S$  为  $\frac{1}{2}$  的电子, 有两个允许的自旋取向。在外加磁场中, 两种自旋取向具有不同能量。若置于恒磁场中的一个电子与垂直于恒磁场的微波场发生相互作用, 则当满足共振条件时, 便发生所谓共振吸收, 而处

于低能态的一个电子吸收一份量子 $h\nu$ ，跃迁到高能态。一般来说，改变外磁场强度或辐射源的频率都可以观察到共振跃迁。由于顺磁共振具有很高的灵敏度，因此，它在物理、化学和生物学等领域内得到广泛的应用。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] E. D. Olsen, *Modern Optical Methods of Analysis*, McGraw-Hill, New York, 1975.
- [ 2 ] C. K. Mann, T. J. Vickers, W. M. Gulick, *Instrumental Analysis*, Harper & Row, New York, 1974.
- [ 3 ] D. A. Skoog, D. M. West, *Principles of Instrumental Analysis*, Holt Rinehart & Winston, 1971.

## 第二章 紫外与可见光吸收光谱

### §2.1 概 述

#### 一、紫外与可见光吸收光谱的形成

吸收光谱学研究的课题是光与物质相互作用过程的有关问题。

原子或分子中的电子，总是处在某一种运动状态之中。每一种状态都具有一定的能量，属于一定的能级。这些电子由于各种原因(例如受到光、热、电等的激发，或者放出光或热)而从一个能级转移到另一个能级，称为跃迁。当这些电子吸收了外来辐射的能量，就从一个能量较低的能级跃迁到另一个能量较高的能级。因此，每一跃迁都对应着吸收一定的能量(即一定波长)的辐射。譬如，如果有连续频率的辐射照射于单原子元素的蒸气，就可以得到一系列吸收光谱，相应于该元素的原子从基态跃迁到其它较高能级的谱线。这种原子光谱是不连续的线状光谱。这是由于谱线的频率( $\nu$ )或波长( $\lambda$ )与跃迁前后两个能级的能量差( $\Delta E = E_2 - E_1$ )之间的关系服从普朗克(Planck)条件，即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

两个能级之间的能量差一般为1—10电子伏，因此各条谱线的频率或波长差别较大，呈线状分开。

分子吸收光谱形成的机理与原子光谱形成的机理是相似的，也是由于能级之间的跃迁所引起的。但是由于分子内部运动所牵涉到的能级变化比较复杂，分子吸收光谱也就比较复杂。一个分子的总能量 $E$ 可以写成内能 $E_0$ 、平动能 $E_{平}$ 、振动能 $E_{振}$ 、转动能 $E_{转}$ 以及电子运动能量 $E_{电子}$ 之总和，即

$$E = E_0 + E_{平} + E_{振} + E_{转} + E_{电子} \quad (2.2)$$

$E_0$ 是分子固有的内能，不随运动改变； $E_{平}$ 是连续变化的，不会量子化，因而它们的改变不会产生光谱。所以，一个分子吸收了外来辐射之后，它的能量变化 $\Delta E$ 为其振动能变化 $\Delta E_{振}$ 、转动能变化 $\Delta E_{转}$ 以及电子运动能量变化 $\Delta E_{电子}$ 之总和，即

$$\Delta E = \Delta E_{振} + \Delta E_{转} + \Delta E_{电子} \quad (2.3)$$

在式(2.3)右边的三项中， $\Delta E_{电子}$ 最大，一般在1—10电子伏之间。现假设 $\Delta E_{电子}$ 为5电子伏，则根据式(2.1)得到相应的波长应该是

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{hc}{\Delta E_{电子}} = \frac{6.62 \times 10^{-27} \text{尔格} \cdot \text{秒} \times 3 \times 10^{10} \text{厘米/秒}}{5 \times 1.6 \times 10^{-12} \text{尔格}} \\ &= 2.5 \times 10^{-5} \text{厘米} = 250 \text{毫微米} \end{aligned}$$

因此由于分子内部电子能级的变化而产生的光谱位于紫外区或可见区内。

分子的振动能级间隔 $\Delta E_{振}$ 大约比 $\Delta E_{电子}$ 小十倍，一般在0.05—1电子伏之间。现假设

$\Delta E_{振}$  为 0.1 电子伏，则为 5 电子伏的电子能级间隔的 2%。当发生电子能级之间的跃迁时，不可避免地也要发生振动能级之间的跃迁，因而得到的不只是一条波长为 250 毫微米的谱线，而是得到一系列的谱线，彼此间波长的间隔是  $250 \times 2\% = 5$  (毫微米)。

分子的转动能级间隔  $\Delta E_{转}$  大约比  $\Delta E_{振}$  小十倍或百倍，一般小于 0.05 电子伏，也可以小到  $10^{-4}$  电子伏以下。现假设  $\Delta E_{转}$  为 0.005 电子伏，则为 5 电子伏的电子能级间隔的 0.1%。当发生电子能级之间的跃迁和振动能级之间的跃迁时，也不可避免地要发生转动能级之间的跃迁，因而所得到的谱线彼此间的波长间隔只有  $250 \times 0.1\% = 0.25$  (毫微米)。由于彼此间波长间隔太小，因此它们连在一起，呈现带状，称为带状光谱。分子的能级示意图见图 2.1。图 2.1 中的 A 和 B 是两个电子能级，在同一电子能级中还因振动能量不同而分为若干  $V=0, 1, 2, 3, \dots$  等振动能级，在同一电子能级和同一振动能级中，还因转动能量不同而分为若干  $J=0, 1, 2, 3, \dots$  等转动能级。

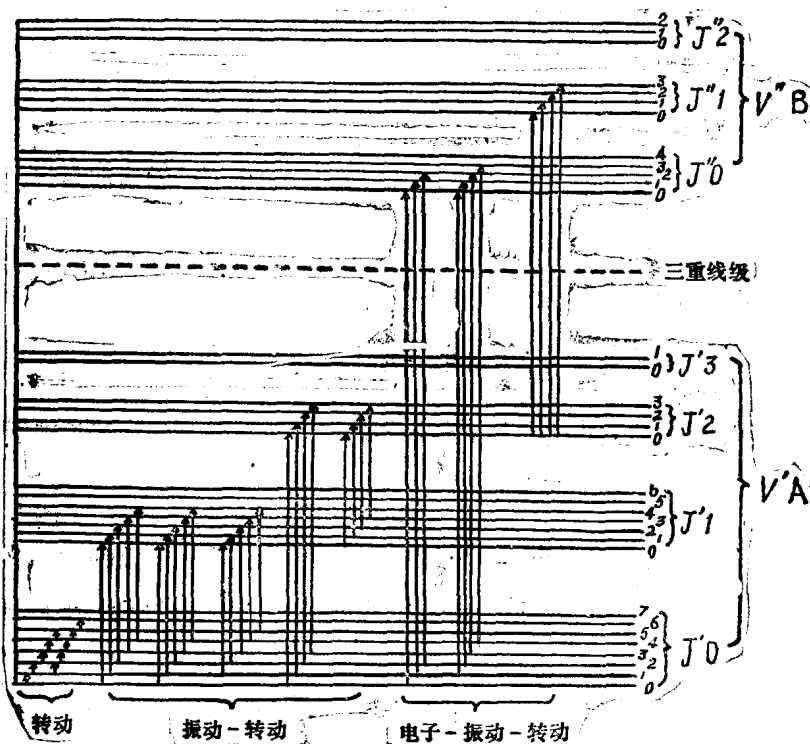


图 2.1 分子能级示意图

众所周知，一些物质会呈现特征的颜色，这是由于它们对可见光中某些特定波长的光线选择吸收的缘故。实际上，一切物质都会对可见光和不可见光中的某些波长的光线进行吸收。但是一切光线并不都是以相同的程度被物质吸收的。物质对不同波长的光线表现不同的吸收能力，这一性质称为选择吸收。根据前面的叙述我们可以知道，物质只能选择性地吸收那些能量相当于该分子振动能变化  $\Delta E_{振}$ 、转动能变化  $\Delta E_{转}$  以及电子运动能量变化  $\Delta E_{电子}$  之总和的辐射。各种物质分子的能级是千差万别的，它们内部各种能级之间的间隔也就各异。因此各种物质对光线的选择吸收这一性质，反映了它们分子内部结构的差异。换句话说，各种物质的内部结构决定了它们对不同光线的选择吸收。

既然物质对光的吸收具有选择性，我们可以缓慢地改变通过某一吸收物质的入射光的波长，并记录该物质在每一波长处的吸光度( $A$ )，然后以波长为横坐标，以吸光度为纵坐标作图，这样得到的谱图称为该物质的吸收光谱或吸收曲线。从某物质的吸收光谱可以看出它在不同的光谱区域内吸收能力的分布情况。显然，某物质吸收光谱的形状是与它的内部结构紧密相关的。因此，研究各种物质的吸收光谱，可以为研究它们的内部结构提供重要的信息。

## 二、紫外与可见光吸收光谱的主要类型 及其有关的一些基本概念

### (一)紫外与可见光吸收光谱的主要类型

被物质所吸收的光线处在紫外区或可见区内，获得的吸收光谱称为紫外或可见光吸收光谱。紫外与可见光吸收光谱主要可以划分为以下六种类型：

1.  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁引起的吸收谱带；
2.  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁引起的吸收谱带；
3.  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁引起的吸收谱带；
4.  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁引起的吸收谱带；
5. 电荷转移引起的吸收谱带；
6. 配位体场跃迁产生的吸收谱带。

### (二)与吸收光谱有关的一些基本概念

在分别讨论以上这些紫外与可见光吸收光谱之前，我们有必要先介绍一些基本概念。

#### 1. 发色团

早在上世纪就有人发现，许多有色物质的颜色，是由于在这些物质的分子内存在着一个或多个象  $C=C$ 、 $C=O$ 、 $N=N$  这些含有  $\pi$  电子的基团所引起的，因此人们把这些会使物质具有颜色的基团称为发色团。

如果一个化合物的分子含有数个发色团，但它们彼此并不紧靠着，也就是不发生共轭作用，那么该化合物的吸收光谱将包含有这些个别发色团原有的吸收带，这些吸收带的位置及强度相互影响不大。如果两个发色团彼此相邻，形成了一个共轭基，那么原来各自发色团的吸收带就消失了，而产生了新的吸收带。新吸收带的位置一般比原来的吸收带处在较长的波长处，而吸收带的强度也显著增大。这是由于共轭的  $\pi$  电子在整个共轭体系内流动，属于共轭基的链上全部原子所有，而不是专属于某一个原子所有，所以它们受到的束缚力小得多，只要受到能量较低的辐射即可被激发，因而使得吸收光谱的波长较长，也使吸光系数变大，颜色加深。

#### 2. 助色团

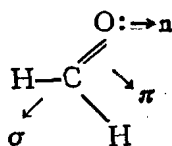
有些基团本身虽然不会使物质具有颜色，但它们却会增大某一发色团的发色能力，这样的基团称为助色团。助色团通常是一些含有未共享  $n$  电子对的氧原子、氮原子或卤素原子的基团，如  $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-Br$  等。



### 3. 有机化合物分子中的几种电子及其可能的跃迁形式

有机化合物的紫外与可见光吸收光谱是与它们的电子跃迁有关的，即决定于分子的结构（分子中电子的结合情况）。一般来说，某有机化合物分子中含有某种基团，在它的吸收光谱中就会呈现某种标志性的特征吸收带。

一个有机化合物分子对紫外光或可见光的特征吸收，可以用吸收最大处的波长（或称吸收峰的波长）来表示，记为  $\lambda_{\text{最大}}$ 。 $\lambda_{\text{最大}}$  决定于分子的激发态与基态之间的能量差。从化学键的性质来看，与吸收光谱有关的电子主要有三种：（1）形成单键的  $\sigma$  电子；（2）形成复键的  $\pi$  电子；（3）未共享的电子，或称非键  $n$  电子。对于位于周期表的第二、三周期的元素来说， $n$  电子是  $p$  电子。这三种类型的价电子可以用甲醛来说明：



根据分子轨道理论，分子中这三种电子的能级高低次序是：

$$(\sigma) < (\pi) < (n) < (\pi^*) < (\sigma^*)$$

$\sigma$ 、 $\pi$  表示成键分子轨道； $n$  表示非键分子轨道； $\sigma^*$ 、 $\pi^*$  表示反键分子轨道。 $\sigma$  轨道和  $\sigma^*$  轨道是由原来属于原子的  $s$  电子和  $p_z$  电子所构成的； $\pi$  轨道和  $\pi^*$  轨道是由原来属于原子的  $p_x$  和  $p_y$  电子所构成的； $n$  轨道是由原子中未参与成键的  $p$  电子所构成的。图 2.2 表示上述几种分子轨道能量的相对大小。在大多数有机化合物分子中，电子总是充填在  $n$  轨道以下的各个分子轨道中。当受到外来辐射的激发时，处在较低能级的电子就跃迁到较高的能级。由于各个分子轨道之间的能量差不同，因此要实现各种不同的跃迁所需要吸收的外来辐射的能量也是各不相同的。饱和烃无例外地都含有  $\sigma$  电子。电子从  $\sigma$  轨道跃迁到  $\sigma^*$  轨道称为  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁。实现  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁所需要吸收的能量最大，大约为 185 千卡/克分子，因而所吸收的辐射的波长最短，处在小于 200 毫微米的远紫外区（或称真空紫外区）。例如乙烷的吸收峰大约在 150 毫微米。由于氧和水的吸收带也在远紫外区，目前一般的紫外分光光度计还难以在远紫外区工作，因此一般不讨论由于  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁引起的吸收谱带。电子从  $\sigma$  轨道跃迁到  $\pi^*$  轨道，或者从  $\pi$  轨道跃迁到  $\sigma^*$  轨道，分别称为  $\sigma \rightarrow \pi^*$  跃迁和  $\pi \rightarrow \sigma^*$  跃迁。实现这两种跃迁所需要吸收的能量比实现  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁的小，但相应的波长还是小于 200 毫微米，仍属远紫外区，因此也很少讨论。电子从  $n$  轨道跃迁到  $\sigma^*$  轨道称为  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁。具有未共享电子对的一些取代基可能发生  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁。例如含有象 S、N、Br 或 I 等杂原子的饱和有机化合物，以及含有 O 和 Cl 原子的化合物，都会发生这种类型的跃迁。实现  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁需要吸收的能量更小一些，吸收峰的波长一般在 200 毫微米附近。电子从  $\pi$  轨道跃迁到  $\pi^*$  轨道，称为  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁。实现  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所需要吸收的能量也比较小，一般其吸收峰的波长也在 200 毫微米附近。不饱和的有机化合物，例如含有  $\text{>C=C<}$  或者  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  等发色团的有机化合物，都会发生  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁。最后一种情况就是电子从非键的  $n$  轨道跃迁到  $\pi^*$  轨道，称为  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁。实现这种跃迁所需要吸收的能量最小，因此其吸收峰的波长一般都处在近紫外光区，甚至在可见光区。综合以上六种情况，图 2.3 定性表示了各种不同类型的电子跃迁所需要吸收的能量大小以及相应的吸收峰的大致波长，此图表示的是发色团不发生共轭作用时的情况<sup>[1]</sup>。