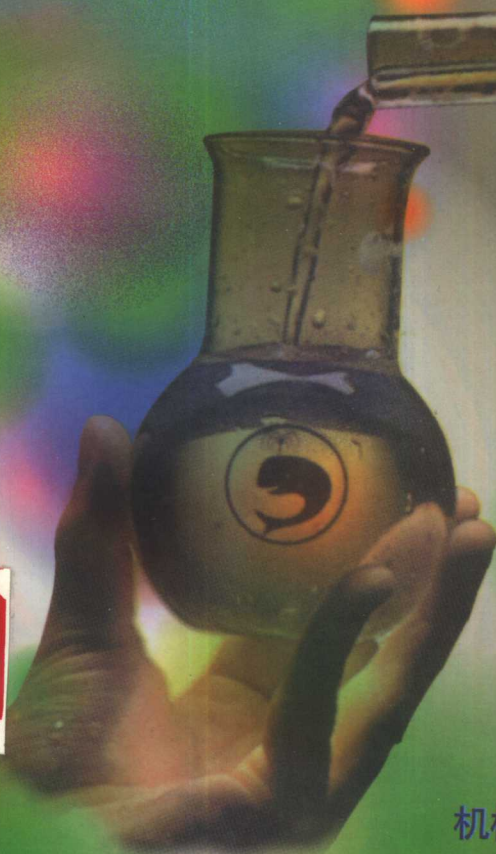


杨志斌  
杨昌明 编著

# 近代化学分析



机械工业出版社

# 近代化学分析

杨志斌 编著  
杨昌明



机械工业出版社

本书共设七章,内容包括:有机试剂基础、络合物在分析化学中的应用、催化动力学分析法、酶法分析及其应用、化学发光分析及其应用、高效毛细管电泳、掩蔽和解蔽在分析化学中的应用。书中系统地阐述了有关理论,并列举了大量应用实例,各章之后附有近期的主要参考文献,并附有习题。

本书可作为大、专院校从事分析化学及相关专业的师生教学用书和成人教育用书,亦可供生产及科研部门从事分析化学工作的专业人员参考使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

近代化学分析/杨志斌,杨昌明编著. —北京:机械工业出版社, 1997.9

ISBN 7-111-05762-7

I. 近… II. ①杨… ②杨… III. 分析化学 IV. 065

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第12318号

出版人: 马凤楼 北京市百万庄南街1号 邮政编码100037

责任编辑: 徐彤 版式设计: 张世琴 责任校对: 张力

封面设计: 姚学峰 责任印制: 王国光

北京市房山区印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

1997年10月第1版第1次印刷

787mm × 1092mm 1/32 · 9.25印张 · 200千字

0 001—1 500册

定价: 16.00元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

## 前 言

近代化学分析技术,在冶金、地质、环保、医药卫生、化工、轻工、机械、食品等行业的质检部门,应用日益增多。因此,大专院校中有化学专业的系,常需开设有关课程,但国内尚无公开出版的教材。

我们在广泛查阅国内外近期文献的基础上,结合自身的科研实践,编写了《近代化学分析》讲义,自77级分析化学专业班开始,作为专业必修课教材,已使用了十七届。在多年的教学实践中,我们不断采纳各方面所提供的宝贵意见,对其内容作了多次修改。

本书对化学分析领域的新理论作了较系统的介绍,对近代化学分析技术在材料科学、生命科学及药物分析中的应用,列举了大量实例。

本书共设七章,内容包括:有机试剂基础、络合物在分析化学中的应用、催化动力学分析法、酶法分析及其应用、化学发光分析及其应用、高效毛细管电泳、掩蔽和解蔽在分析化学中的应用。其中的第一、二、三、四、五、七章由杨志斌执笔,第六章由杨昌明执笔。

在本书编写过程中,武汉大学曾云鹗教授、杭州大学戚文彬教授、南开大学史慧明教授、南昌大学黄坚锋教授,提出了宝贵的指导意见,在此一并致谢!

由于编著者水平有限,错误和缺点在所难免,敬请同行专家和广大读者不吝赐教,以便在本书再版时修改。

编著者 1997年2月于南昌大学

# 目 录

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 第 1 章 有机试剂基础 .....           | 1  |
| 1.1 专用有机试剂的反应性 .....         | 2  |
| 1.1.1 以电价键相结合的成盐反应 .....     | 2  |
| 1.1.2 以配位键相结合的成络反应 .....     | 3  |
| 1.1.3 形成内络盐的反应 .....         | 4  |
| 1.1.4 形成多元络合物的反应 .....       | 5  |
| 1.1.5 氧化还原反应 .....           | 5  |
| 1.2 有机试剂的显色理论 .....          | 6  |
| 1.2.1 光的选择吸收 .....           | 6  |
| 1.2.2 有机试剂分子结构与颜色的关系 .....   | 7  |
| 1.2.3 络合物的形成对颜色的影响 .....     | 14 |
| 1.2.4 有机试剂分子结构的互变异构现象 .....  | 15 |
| 1.3 有机试剂及其络合物的荧光 .....       | 18 |
| 1.3.1 影响荧光强度的因素 .....        | 19 |
| 1.3.2 有机荧光光度试剂的研究进展 .....    | 20 |
| 1.3.3 有机物及药物的荧光 .....        | 25 |
| 1.4 如何提高反应的灵敏度 .....         | 27 |
| 1.4.1 显色反应的灵敏度 .....         | 27 |
| 1.4.2 荧光分析的灵敏度 .....         | 32 |
| 1.5 如何提高有机试剂的分析选择性 .....     | 33 |
| 1.5.1 有机试剂分子组成与分析选择性关系 ..... | 34 |
| 1.5.2 控制反应条件以提高分析选择性 .....   | 39 |
| 1.5.3 利用取代反应以提高选择性 .....     | 40 |

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| 1.5.4 形成三元混配络合物以提高选择性 .....   | 40         |
| 1.5.5 利用掩蔽反应以提高选择性 .....      | 41         |
| 习题 .....                      | 41         |
| 参考文献 .....                    | 41         |
| <b>第2章 络合物在分析化学中的应用</b> ..... | <b>43</b>  |
| 2.1 多元络合物在分析化学中的应用 .....      | 43         |
| 2.1.1 概述 .....                | 43         |
| 2.1.2 三元混配络合物 .....           | 44         |
| 2.1.3 三元离子缔合物 .....           | 59         |
| 2.1.4 胶束络合物 .....             | 84         |
| 2.1.5 杂多酸络合物 .....            | 108        |
| 2.1.6 多核络合物 .....             | 115        |
| 2.1.7 三元络合物组成比的测定方法 .....     | 125        |
| 2.2 荷移络合物在分析化学中的应用 .....      | 134        |
| 2.2.1 概述 .....                | 134        |
| 2.2.2 荷移络合物在药物分析中的应用 .....    | 135        |
| 习题 .....                      | 146        |
| 参考文献 .....                    | 147        |
| <b>第3章 催化动力学分析法</b> .....     | <b>152</b> |
| 3.1 概述 .....                  | 152        |
| 3.2 反应速度和反应级数 .....           | 154        |
| 3.2.1 反应速度 .....              | 154        |
| 3.2.2 反应级数 .....              | 155        |
| 3.3 催化动力学分析法的基本原理 .....       | 157        |
| 3.4 催化动力学测定的方法 .....          | 159        |
| 3.4.1 正切法 .....               | 159        |
| 3.4.2 固定时间法 .....             | 161        |
| 3.4.3 固定浓度法 .....             | 162        |
| 3.4.4 标准加入法 .....             | 163        |

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| 3.4.5 根据诱导期长短测定物质的浓度法 .....  | 165        |
| 3.5 催化作用机理 .....             | 166        |
| 3.5.1 中间化合物的形成 .....         | 166        |
| 3.5.2 高氧化态质点的形成 .....        | 168        |
| 3.5.3 强氧化剂的产生 .....          | 169        |
| 3.5.4 Landolt 反应 .....       | 169        |
| 3.5.5 配位基交换反应 .....          | 170        |
| 3.5.6 水解反应 .....             | 170        |
| 3.6 活化剂及其测定 .....            | 171        |
| 3.6.1 活化剂与活化作用 .....         | 171        |
| 3.6.2 活化剂的测定 .....           | 173        |
| 3.7 抑制剂及其测定 .....            | 174        |
| 3.7.1 抑制剂与阻抑作用 .....         | 174        |
| 3.7.2 抑制剂的测定 .....           | 174        |
| 3.8 提高催化动力学分析法选择性的途径 .....   | 176        |
| 3.8.1 寻找选择性高的指示反应 .....      | 176        |
| 3.8.2 提高催化动力学分析法选择性的方法 ..... | 178        |
| 3.8.3 减少或消除非催化反应的背景影响 .....  | 180        |
| 3.8.4 改进测量技术 .....           | 180        |
| 习题 .....                     | 181        |
| 参考文献 .....                   | 181        |
| <b>第4章 酶法分析及其应用 .....</b>    | <b>183</b> |
| 4.1 酶的化学本性 .....             | 183        |
| 4.2 酶作为催化剂的一些特性 .....        | 183        |
| 4.2.1 酶对底物的专一性 .....         | 183        |
| 4.2.2 pH 值对酶活性的影响 .....      | 184        |
| 4.2.3 温度对酶活性的影响 .....        | 184        |
| 4.2.4 激活剂对酶反应速度的影响 .....     | 184        |
| 4.2.5 抑制剂对酶活性的影响 .....       | 185        |

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| 4.2.6 酶的单位及酶的催化效率 .....          | 185        |
| 4.3 酶促反应动力学 .....                | 185        |
| 4.3.1 米氏方程的导出 .....              | 185        |
| 4.3.2 米氏常数的测定法 .....             | 188        |
| 4.4 酶促反应在分析化学中的应用 .....          | 189        |
| 4.4.1 酶促反应在底物测定中的应用 .....        | 189        |
| 4.4.2 酶促反应在酶含量测定中的应用 .....       | 191        |
| 4.5 酶法分析技术的改进 .....              | 197        |
| 4.5.1 酶的固定化 .....                | 197        |
| 4.5.2 酶反应器与流注分析仪系统相结合的测量技术 ..... | 199        |
| 4.5.3 提高被测组分产生分析信号的灵敏度 .....     | 199        |
| 习题 .....                         | 201        |
| 参考文献 .....                       | 202        |
| <b>第5章 化学发光分析法及其应用 .....</b>     | <b>204</b> |
| 5.1 概述 .....                     | 204        |
| 5.1.1 化学发光反应的条件 .....            | 205        |
| 5.1.2 化学发光分析的特点 .....            | 205        |
| 5.2 化学发光分析的基本原理 .....            | 206        |
| 5.3 仪器设备 .....                   | 207        |
| 5.4 影响测量准确度的因素 .....             | 208        |
| 5.5 化学发光反应体系及其应用 .....           | 209        |
| 5.5.1 酰肼类化合物 .....               | 209        |
| 5.5.2 吖啶类化合物 .....               | 220        |
| 5.5.3 咪唑类化合物 .....               | 224        |
| 5.5.4 以 N-溴化琥珀酰亚胺作氧化剂的发光体系 ..... | 225        |
| 5.5.5 铈(IV)-亚硫酸盐发光反应体系 .....     | 227        |
| 5.5.6 以高锰酸钾作氧化剂的发光体系 .....       | 229        |
| 5.5.7 电生化学发光体系 .....             | 231        |
| 习题 .....                         | 235        |

|                                          |            |
|------------------------------------------|------------|
| 参考文献 .....                               | 235        |
| <b>第 6 章 高效毛细管电泳 .....</b>               | <b>239</b> |
| 6.1 概述 .....                             | 239        |
| 6.2 高效毛细管电泳的分离模式 .....                   | 240        |
| 6.3 高效毛细管电泳的基本原理 .....                   | 242        |
| 6.3.1 溶质在毛细管区带电泳过程中的传递 .....             | 242        |
| 6.3.2 在 CZE 分离中的迁移时间、效率及分辨率 .....        | 245        |
| 6.3.3 在 CZE 分离中控制分辨率的因素 .....            | 247        |
| 6.3.4 介质性质对分离选择性的影响 .....                | 247        |
| 6.4 仪器系统 .....                           | 250        |
| 6.4.1 HPCE 仪器的基本结构 .....                 | 250        |
| 6.4.2 毛细管结构 .....                        | 250        |
| 6.4.3 样品的注入方法 .....                      | 251        |
| 6.4.4 检测系统 .....                         | 254        |
| 6.5 应用示例 .....                           | 255        |
| 6.5.1 毛细管区带电泳分离荧光检测巯基化合物 .....           | 255        |
| 6.5.2 毛细管区带电泳分离和测定核糖核酸水解产物 .....         | 256        |
| 6.5.3 毛细管区带电泳和激光荧光法检测伯胺化合物 .....         | 257        |
| 6.5.4 氨基糖的测定 .....                       | 259        |
| 6.5.5 胶束电动毛细管色谱分离荧光法测定黄曲霉素 .....         | 260        |
| 6.5.6 胶束电动毛细管色谱分离荧光检测丹酰化的<br>伯胺化合物 ..... | 262        |
| 习题 .....                                 | 263        |
| 参考文献 .....                               | 263        |
| <b>第 7 章 掩蔽和解蔽在分析化学中的应用 .....</b>        | <b>266</b> |
| 7.1 掩蔽 .....                             | 266        |
| 7.1.1 掩蔽指数及其意义 .....                     | 266        |
| 7.1.2 如何控制溶液的 pH 值使 $MI$ 值增大 .....       | 268        |
| 7.1.3 如何选择掩蔽剂用量 .....                    | 269        |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 7.2 解蔽及其方法 .....              | 269 |
| 7.2.1 取代反应 .....              | 270 |
| 7.2.2 调节 pH 值 .....           | 271 |
| 7.2.3 驱除掩蔽剂或将其转变为非掩蔽化合物 ..... | 271 |
| 7.2.4 改变金属离子的氧化态 .....        | 272 |
| 7.3 应用 .....                  | 272 |
| 7.3.1 在络合滴定中常用的掩蔽剂 .....      | 272 |
| 7.3.2 氧化还原滴定中的掩蔽剂 .....       | 277 |
| 7.3.3 酸碱滴定中的掩蔽剂 .....         | 278 |
| 7.3.4 光度分析中的掩蔽剂 .....         | 278 |
| 7.3.5 溶剂萃取中的掩蔽剂 .....         | 281 |
| 习题 .....                      | 284 |
| 参考文献 .....                    | 284 |

## 第 1 章 有机试剂基础

有机试剂的应用, 起自 17 世纪, 最初是利用植物提取液来作某些化学检验, 比如用石蕊液作酸碱指示剂, 用五倍子提取液检验  $\text{Fe}^{3+}$  等。直到 19 世纪, 才逐步地将合成的有机试剂用于分析中, 比如用甘油测定硼, 用荧光素作滴定指示剂, 用乙基黄原酸钾检验  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ , 用  $\alpha$ -亚硝基- $\beta$ -萘酚测定钴, 用丁二酮肟测定镍等等, 其中的一些试剂, 如 8-羟基喹啉、双硫脲等, 仍在广泛使用。

随着生产的发展, 新材料、新工艺不断涌现, 要求人们不断地去研究灵敏度高、选择性好、操作技术快速简便的分析方法, 以适应生产的需要。因此, 除了改进测量仪器和测量技术之外, 不断合成和筛选有机试剂, 也是分析化学重要的研究课题。

EDTA 及其它氨羧络合剂的合成及应用, 促进了络合滴定理论和技术的发展; 新的离子交换剂、萃取剂的应用, 使性质相近的元素如稀土、镓-铟、铈-钽的分离提取成为可能; 各种显色剂、荧光试剂、表面活性剂的应用, 使分析方法的灵敏度和选择性显著提高, 解决了许多痕量分析的问题。总之, 有机试剂的研究和应用, 在分析化学领域占有重要地位。

分析化学应用的有机试剂, 可分为两大类: 一类是普通试剂, 如有机溶剂、缓冲剂、絮凝剂及基准物质等; 另一类是专用有机试剂, 如络合剂、沉淀剂、萃取剂、螯合离子交换剂、显色剂、荧光试剂、表面活性剂等。

因为化学分析方法的灵敏度和选择性，主要取决于专用有机试剂的种类和性质，故本章只论述专用试剂。

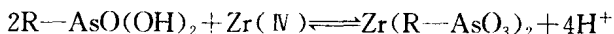
## 1.1 专用有机试剂的反应性

有机试剂与被测组分的反应产物有各种特性，如颜色变化、发生荧光、溶解度及挥发性改变等。现按反应类型分述如下：

### 1.1.1 以电价键相结合的成盐反应

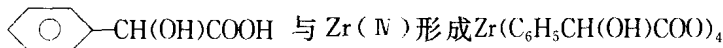
#### 1. 有机酸与金属离子的成盐反应

有机酸分子中的一COOH、酚羟基、 $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{SH}$  等与金属离子发生取代反应形成盐，如肿酸及其衍生物  $\text{R}-\text{AsO}(\text{OH})_2$  与  $\text{Zr}(\text{IV})$  的反应：



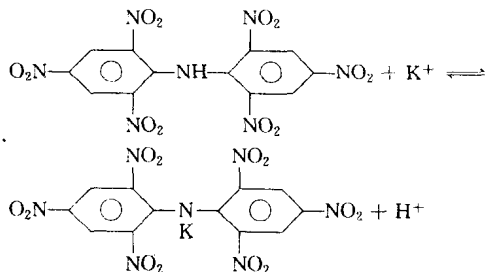
其中的 R，可以是苯基或正丙基等。

在酸性溶液中，苯乙醇酸（苦杏仁酸），



沉淀，可用此作为称量形式，重量法测定锆。

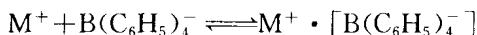
又如二苦基胺与  $\text{K}^+$  的成盐反应：



这些盐都难溶于水，且有一定的组成和稳定性，在以重量法测定或沉淀分离有关元素时，仍有一定的价值。

## 2. 大有机阴离子与阳离子的反应

如四苯基硼酸钠的阴离子，与离子半径较大的一价金属离子 ( $K^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$ 、 $Tl^+$ 、 $Ag^+$ ) 和包括胺及季铵离子在内的阳离子形成难溶盐：



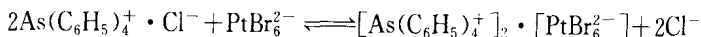
$M^+$  是  $K^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $Tl^+$  时，所成盐不溶于水而溶于丙酮， $M^+$  是  $Ag^+$  时，所成盐既不溶于水，也不溶于丙酮。

四(对氟苯基)硼酸钠，在  $K^+$ 、 $NH_4^+$  存在下，可用作  $Rb^+$ 、 $Cs^+$ 、 $Tl^+$ 、 $Ag^+$  的选择性沉淀剂。

## 3. 大有机阳离子与金属络阴离子的反应

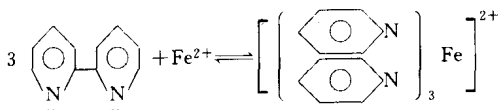
由于大离子的电荷分布，不同于简单的小离子，所成的盐不同于一般的盐类，而属于离子缔合物，它们具有许多分析化学特性，将在“多元络合物”一章中详细论述。

另有一类常用的大有机阳离子为氯化四苯砷类。如氯化四苯砷与溴化铂络阴离子的反应，可用于铂的分析，反应式如下：

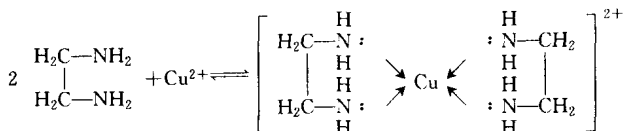


### 1.1.2 以配位键相结合的成络反应

配位键是一种特殊的共价键，即两个原子形成共价键所需的共用电子对，是由其中的一个成络原子单独供给的。有些试剂，只有成络基团，如含氮杂环及有机胺，其分子上的氮原子具有孤电子对，可与具有空  $d$ -轨道的过渡金属离子以配位键相结合，形成络阳离子，例如  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -联吡啶与  $Fe^{2+}$  的成络反应：



乙二胺与  $\text{Cu}^{2+}$  的成络反应：



在这些含配位原子的络合剂分子中，只有一个配位原子的，称为单齿配体，如  $\text{H}_3\text{CNH}_2$ ，含有两个以上配位原子的，相应地称为双齿（如乙二胺）、三齿（如二乙基三胺）、四齿（三乙基四胺）等等。

只有含双齿以上的配体，才能与金属离子形成螯环，并且由于键的张力关系，只有当两个配位原子相隔 2~3 个碳原子时，才能形成稳定的五元环和六元环。比如，乙二胺与  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等离子形成稳定的五元环、丙二胺只与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  形成六元环，而丁二胺则不和上述离子反应。

常见的成络原子组合有 N、O，N、N，O、O，O、S，N、S，S、S 等。常见的成络基团有： $-\text{N}=\text{N}-$ ， $-\text{NO}$ ， $\text{>C}=\text{O}$ ， $\text{>C}=\text{S}$ ， $-\text{CH}=\text{N}-$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NH}-\text{NH}$ ， $-\text{CH}_2\text{O}-$ 等。

### 1.1.3 形成内络盐的反应

有些试剂分子，既含有成盐基团，又含有成络基团，当它与金属离子反应时，前者释出  $\text{H}^+$ ，与金属离子形成电价键，后者以含孤电子对的原子与金属离子络合，形成配位键，如此所形成的络合物称为内络盐，也具有环状结构。成键原子越多，成环数也越多，内络盐也越稳定，有时反应产物的

颜色和溶解度有很大变化，在分析化学上得到广泛的应用。

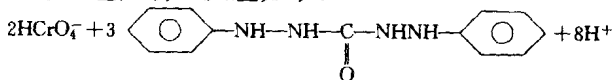
能形成内络盐的有机试剂很多，如氨羧络合剂、羟基偶氮类试剂，双偶氮变色酸衍生物，三苯甲烷系酸性染料，8-羟基喹啉衍生物，羟基蒽醌类试剂，席夫碱等等。

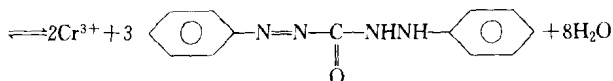
#### 1.1.4 形成多元络合物的反应

当金属离子与一种有机试剂形成的二元络合物，其中心离子的配位数尚未饱和，或者络合物的电价未中和，便有可能与第二种试剂进一步反应，形成三元络合物，这种络合物同二元络合物相比，具有更优良的分析化学特性，有关多元络合物的形成条件，性质及应用，将在第二章中详述。

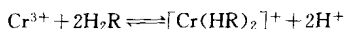
#### 1.1.5 氧化还原反应

在许多分析反应中，有机试剂分子结构及颜色的变化，是由于发生氧化还原反应的结果，如中性红、靛兰、次甲基兰、三苯甲烷系碱性染料的变色，噻吩嗪药物被高锰酸钾氧化而形成发荧光的化合物，鲁米诺被氧化而发光等。这类反应，在有机物及药物分析中被广泛应用，在金属分析中也有许多重要反应，比如，以双（1-苯基-3-甲基吡唑酮-5）作还原剂，在（1~6）mol/L 的硫酸中，该试剂被 Ce（IV）氧化，形成不溶于水和酸的兰色化合物，可溶于氯仿中，以萃取光度法测定 Ce（IV），灵敏度为  $6.9\mu\text{g/mL}$ ， $\lambda_{\text{max}}=580\text{nm}$ 。又如用联苯胺光度法测定钒，是基于 V（V）对联苯胺的氧化，形成蓝色产物  $\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}$ ；用二苯氨基脲分光光度法测定铬，是基于  $\text{CrO}_4^{2-}$  对二苯氨基脲的氧化反应，得到紫红色产物，反应如下：





(以  $\text{H}_2\text{R}$  表示)



橙色      紫色

在催化动力学分析中, 使用有机试剂参与氧化还原指示反应更为普遍。

## 1.2 有机试剂的显色理论

在分析化学中应用的有机试剂, 有许多是基于反应过程中颜色的变化, 如有些试剂与金属离子反应的产物具有特征吸收光谱, 因而常用于光度分析, 有些是由于溶液 pH 值变化或氧化还原电位变化, 使试剂颜色发生变化, 因而可用作指示剂等等。

### 1.2.1 光的选择吸收

在自然光照射下, 物质能呈现各种颜色, 是由于其分子结构中存在一定的发色体, 这种发色体选择吸收一部分波长的光而透射或反射其余波长光的结果, 所以被吸收光的颜色和透射或反射光的颜色是互补色, 其关系见表 1-1。

表 1-1 被吸收光波长与物质呈现的颜色

| 被吸收光波长/nm | 颜色 | 呈现互补光颜色 | 被吸收光波长/nm | 颜色 | 呈现互补光颜色 |
|-----------|----|---------|-----------|----|---------|
| 760~647   | 红  | 蓝绿      | 492~455   | 青  | 橙       |
| 647~585   | 橙  | 青       | 455~425   | 蓝  | 黄       |
| 585~565   | 黄  | 蓝       | 425~400   | 紫  | 黄       |
| 565~492   | 绿  | 紫红      |           |    |         |

光的波长与光子的能量  $E$  之间的关系是  $E = \frac{hc}{\lambda}$ , 如果以一摩尔分子计算, 则  $E = N \cdot \frac{hc}{\lambda}$ 。

其中:  $h$  为普朗克常数,  $1.504 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ;  $c$  为光速,  $3 \times 10^8 \text{m/s}$ ;  $\lambda$  为波长;  $N$  为阿伏加德罗常数,  $6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 。

将上列数值代入上式, 则

$$E = N \cdot \frac{hc}{\lambda} = 6.022 \times 10^{23} \times 1.054 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \\ \times \frac{1}{\lambda} \text{J} \cdot \text{m/mol} = \frac{0.019}{\lambda} \text{J} \cdot \text{m/mol}$$

当  $\lambda$  在可见光区, 即 (400~760) nm 时, 由上式得的  $E$  值为 (25~47.5) kJ/mol。由此可见, 若一摩尔物质, 吸收 (25~47.5) kJ 光能, 可以从基态跃迁到激发态, 则该物质能够选择吸收可见光; 当分子激发能超过 47.5 kJ/mol 时, 则吸收紫外光; 当分子激发能小于 25 kJ/mol 时, 则吸收红外光。

### 1.2.2 有机试剂分子结构与颜色的关系

在有机化合物中, 由  $\sigma$  键构成的分子, 激发能大于 47.5 kJ/mol, 可吸收紫外光, 而在可见光下无色。由  $\sigma$  键和  $\pi$  键所成的双键化合物则不同, 其中的  $\pi$  电子云在原子核连线的上下两侧出现的概率大, 受原子核的吸引要弱得多, 所以, 有些双键化合物, 吸收可见光就能被激发, 在可见光下多半是有色的,  $\pi$  键体系的电子激发能愈低, 所吸收光的波长愈向波方向移动。这种现象称为红移 (Bathochromic shift), 反之则为紫移 (Hypsochromic shift)。

引起试剂颜色变化的原因主要有如下几方面:

#### 1. 共轭体系增大对光吸收的影响

分子中含有共轭双键, 是化合物选择吸收光的原因之一, 共轭体系越大, 吸收峰波长越长, 见表 1-2。

对于芳香化合物, 情况也是一样, 在芳环上的  $\pi$  电子构成大  $\pi$  键, 芳环越稠,  $\pi$  电子流动性越大, 激发能越低, 吸