

周名成 俞汝勤 编

紫外与可见分光 光度分析法

化学工业出版社

紫外与可见分光 光度分析法

周名成 俞汝勤 编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书由浅入深、较为系统地重点介绍了紫外与可见分光光度分析法的基本原理及其在定性分析、定量分析、研究络合物平衡等方面的应用,最后还介绍了光声光谱和光声分光光度法。

本书可供大专院校分析化学专业师生以及科研、厂矿分析人员参考,亦可作为化验工及其他人员自学提高之用。

紫外与可见分光光度分析法

周名成 俞汝勤 编

责任编辑:张文虎

封面设计:许立

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $12^{3/4}$ 字数293千字印数1—3,970

1986年8月北京第1版1986年8月北京第1次印刷

统一书号15063·3791定价2.60元

前 言

每一种分析方法均有其兴衰的历史。美国分析化学杂志前主编H. A. Laitinen, 曾以莎翁描述人的七个时期〔莎士比亚全集(三), “皆大欢喜” 139~140页, 朱生豪译, 人民文学出版社, 1978〕比喻每种分析方法由发现到衰亡的七个阶段。F. D. Snell在1978年出版的两大卷新著“金属的光度和荧光分析法”序言中认为: 光度分析法目前还处于发展的第五阶段, 即广泛应用时期。

紫外与可见分光光度法是各类分析方法中应用较广且易于普及的一种分析方法。其内容大多数散见于大专院校有关教材的部分章节和其他书刊资料中。国内系统论述此法的专著甚罕为适应当前教学及科研、工矿部门分析人员的工作和自学提高等需要, 我们在教学、科研工作之余编写了这本书。由于编者水平所限而且实际成书时间仓促, 书中疏漏和错误之处在所难免, 敬请广大读者批评指正。

本书前四章由周名成执笔, 后三章由俞汝勤执笔。最后由俞汝勤对全书进行了修改和定稿。

本书全部插图均由刘潭玉同志描绘。在编写过程中, 化学工业出版社有关领导及编辑同志, 湖南大学刘久成等同志曾给予热情鼓励和支持。在此, 谨表示深切谢意。

编者

目 录

第一章 结论	1
第一节 电磁波谱及各谱区相应分析方法	1
第二节 分子的能级和吸收光谱	6
一、分子的能级	6
二、吸收光谱	8
三、电子光谱的振动-转动精细结构	10
第三节 光吸收定律	13
一、朗伯定律	13
二、比耳定律	16
三、朗伯-比耳定律	18
四、吸光度的加合性	21
五、光吸收定律有关名称和符号的小结	21
六、吸收曲线	25
第四节 紫外与可见分光光度法定义、特点及其发展趋势	27
一、紫外与可见分光光度法的定义	27
二、紫外与可见分光光度法的特点及发展趋势	28
参考文献	31
第二章 有机及无机化合物的电子光谱	32
第一节 引言	32
一、分子各种能级的描述	32
二、分子中电子能级及其跃迁选律	34
三、弗兰克-康登 (Franck-Condon) 原理	36
第二节 有机及无机化合物电子光谱吸收带类型的一般概述	39
第三节 有机化合物的电子光谱	40

一、基本概念	40
二、有机化合物电子光谱中常用的名词术语	47
三、有机化合物电子光谱吸收带类型	50
四、各种有机化合物的电子光谱	59
第四节 无机化合物的电子光谱	100
一、电荷迁移跃迁	100
二、配位场跃迁	105
第五节 温度和溶剂对电子光谱的影响	119
一、温度的影响	119
二、溶剂的影响	119
参考文献	123
第三章 定性分析	124
第一节 概述	124
第二节 有机化合物定性鉴定的一般规律和方法	125
一、一般规律	126
二、对比法	127
第三节 计算有机化合物吸收波长的经验规则	130
一、共轭二烯和多烯	131
二、烯酮	137
三、羧酸和酯	140
四、苯的取代衍生物	144
第四节 异构体的确定	147
一、构造异构体	147
二、顺反异构体	147
三、互变异构体	149
第五节 位阻作用的测定	150
第六节 氢键强度的测定	152
第七节 纯度的控制和检验	156
第八节 分子量的测定	157

第九节 离子和游离基的检测	158
参考文献	158
第四章 定量分析	159
第一节 概述	159
第二节 定量分析的基本方法	159
一、单一组分的测定	159
二、多组分同时测定	162
三、示差分光光度法	167
四、分光光度滴定	172
五、双波长分光光度法	180
第三节 定量分析的实验技术、条件和测量误差	188
一、定量分析的实验技术和条件	188
二、光度测量的读数误差	200
第四节 无机化合物的光度测定	203
一、无机化合物的光度测定方法	203
二、改善无机物光度测定灵敏度的途径和方法	225
第五节 有机化合物的光度测定	240
一、有机光度反应的特点	240
二、直接法测定	246
三、间接法测定	249
参考文献	266
第五章 分光光度法研究溶液中的络合平衡	271
第一节 连续变化法	272
一、基本原理与方法	272
二、中心离子与配位体有较强吸收的情况——阿斯姆斯 (Asmus) 等吸收点法	277
三、 m 与 n 相等时形成多核络合物的判别法	280
四、 m 与 n 绝对值的计算——非等摩尔连续变化法	282
五、连续变化曲线极值不易确定时组成比的计算	284

六、比例吸光度法	287
七、络合物稳定度高时 m 与 n 绝对值的计算	293
八、多元络合物的研究	294
第二节 固定一组分浓度改变另一组分浓度的方法	297
一、摩尔比法	297
二、试剂不纯时络合物组成的研究——直线法	302
三、平衡移动法 (对数作图法)	306
四、斜率比法	309
第三节 简单络合物与混合配位络合物的其他研究方法	312
第四节 分步络合反应的分光光度研究法	315
一、比隆函数及对应溶液法	316
二、雅茨米斯基 (Яцмирский) 外推法	324
第五节 酸离解常数的分光光度法测定	326
第六节 电子数字计算机在分光光度法研究络合平衡中的 应用	335
参考文献	344
第六章 动力学分光光度分析法	346
第一节 动力学分光光度分析方法的特点	346
第二节 动力学分光光度分析方法中应用的基本反应类型	348
第三节 动力学分光光度测定的基本方法	352
一、正切法	352
二、固定时间法	355
三、固定浓度法	359
第四节 动力学分光光度方法的应用	361
参考文献	363
第七章 分光光度计	365
第一节 分光光度计的基本组件	365
一、光源	365
二、色散系统	368

三、吸收池	371
四、检测读数系统	374
第二节 分光光度计的类型及微处理机的应用	379
第三节 分光光度计的校正	387
一、波长标尺校正	387
二、吸光度标尺校正	389
三、杂散光校正	391
第四节 光声光谱与光声分光光度计	392
参考文献	401

第一章 绪 论

第一节 电磁波谱及各谱区相应分析方法

光波是电磁波的一种。而X射线、 γ 射线和无线电波也是电磁波。所有这些电磁波在本质上完全相同，只是波长或频率有所差别。如果把自然界存在的各种不同波长的电磁波按波长顺序排列成一谱，即称为电磁波谱（表1-1）。

无论何种电磁波均具有波-粒二象性，即既有波动性，又具有微粒性。对不同波长的电磁波而言，波长较长的电磁波如可见光、红外线、无线电波等的波动性较为突出，波长较短的电磁波如X射线、 γ 射线等的微粒性就比较突出。对同一种波长的电磁波而言，则在传播运动过程中波动性较突出（例如光的偏振、干涉、衍射等现象就是波动性的体现）；与物质相互作用时微粒性较突出（例如光电效应、光的吸收和散射等就是微粒性的体现）。对于电磁波的波动性和粒子性的特征，通常用某些物理量诸如波长（ λ ）、频率（ ν ）、速度（ v ）、波数（ $\bar{\nu}$ ）、能量（ E ）等来描述。

波长（ λ ）、频率（ ν ）及速度（ v ）之间的相互关系为：

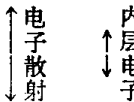
$$\lambda = \frac{v}{\nu} \quad (1-1)$$

v 为电磁波的传播速度。各种电磁波在真空中传播的速度相同，以 c 表示，它等于 $2.9979 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ 。所以 (1-1) 式可改写成：

表 1-1 电磁波谱及各

电磁波		波 长 λ cm	$\text{\AA}$	频 率 ν Hz	波 数 $\bar{\nu}$ cm ⁻¹
γ 射线		10^{-10}	0.01 $\text{\AA}$	3×10^{20}	10^{10}
X 光		10^{-9}	0.1 $\text{\AA}$	3×10^{19}	10^9
		10^{-8}	1 $\text{\AA}$	3×10^{18}	10^8
		10^{-7}	10 $\text{\AA}$	3×10^{17}	10^7
		10^{-6}	100 $\text{\AA}$	3×10^{16}	10^6
紫外光	真空紫外	1×10^{-5}	1000 $\text{\AA}$	5×10^{15}	10^5
		2×10^{-5}	2000 $\text{\AA}$	1.5×10^{16}	50000
可见光	近紫外	4×10^{-5}	4000 $\text{\AA}$	7.5×10^{14}	25000
	紫		4200 $\text{\AA}$	7.1×10^{14}	23800
	青		4900 $\text{\AA}$	6.1×10^{14}	20400
	绿		5300 $\text{\AA}$	5.7×10^{14}	18900
	黄		5900 $\text{\AA}$	5.1×10^{14}	17000
	橙		6500 $\text{\AA}$	4.6×10^{14}	15400
	红		7500 $\text{\AA}$	4.0×10^{14}	13300
		7.5×10^{-5}			
红外光	近红外	10^{-4}	1 μ	3×10^{14}	10000
	中红外	10^{-3}	10 μ	3×10^{13}	1000
	远红外	10^{-2}	100 μ	3×10^{12}	100
		10^{-1}	1 mm	3×10^{11}	10
微波			10 mm	3×10^{10}	1
无线电波(射频波)			100 mm	3×10^9	0.1
	超短波		1 m	3×10^8	0.01
			10 m	3×10^7	0.001
	中波		100 m	3×10^6	0.0001

谱区相应分析方法

能 量 E eV	物 理 现 象 (或来源)	分 析 方 法
—— 1.2×10^6	 核跃迁 (核反应)	γ -射线光谱法 莫斯鲍尔光谱法
—— 1.2×10^5 1.2×10^4 1.2×10^3		
—— 124 12.4 6.2 3.1 3.0 2.5 2.3 2.1 1.9	 	

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1-2)$$

频率的单位是赫兹（周/秒），波长的单位则因波谱区的不同而采用不同的单位。例如在 x 射线区常用埃（ $\text{\AA}$ ）^①作单位，紫外及可见光区常用纳米（nm）作单位，红外光区常用微米 μm 作单位，微波区常用厘米（cm）作单位，无线电谱区常用米（m）作单位。

波数（ $\bar{\nu}$ ）定义为波长（ λ ）的倒数，即：

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1-3)$$

波数的单位常用 cm^{-1} 。为研究方便，此单位在红外吸收光谱中使用较多。

上述物理量的单位、符号及换算关系列于表1-2。

表 1-2 波长、频率、波数的单位、符号及换算

物 理 量	单 位	符 号	换 算
波长 λ	微米	μ 或 μm	$1\mu\text{m} = 10^{-4}\text{cm}$
	纳米（毫微米）	nm	$1\text{nm} = 10^{-3}\mu\text{m} = 10^{-7}\text{cm}$
	埃	$\text{\AA}$	$1\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$
频率 ν	周/秒	cps	$1\text{cps} = 1\text{Hz}$
	赫兹	Hz	$1\text{Hz} = 1\text{cps}$
	兆赫兹	MHz	$1\text{MHz} = 10^6\text{cps}$
波数 $\bar{\nu}$	厘米的倒数	cm^{-1} 或 $\bar{\nu}$	$\text{cm}^{-1} = 1/\lambda$

此外，各种不同波长光子的能量用 E 表示。光子的能量与波长或频率有关，这一关系由著名的普朗克公式给出：

① 此单位为Cd的红色谱线波长的 $1/6438.4698$ ，一般应用时可认作 10^{-8}cm 。

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (1-4)$$

(1-4) 式中 h 为普朗克常数, 它等于 $6.6262 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$ (或等于 $6.6262 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$)。由上式可以看出, 电磁波的频率愈高或波长愈小, 则光子的能量就愈高。所以, 电磁波的频率、波长或波数也是其能量高低的量度标尺。表 1-1 的数据已清楚地说明了此点。能量 E 的常用单位是电子伏特 (eV)、尔格 (erg)、焦耳 (J) 或卡 (cal)。其相互关系是:

$$\begin{aligned} 1\text{eV} &= 1.60210 \times 10^{-12} \text{erg} \\ &= 1.60210 \times 10^{-19} \text{J} \\ &= 3.827 \times 10^{-20} \text{cal} \end{aligned}$$

通过 (1-4) 式, 可方便地计算各种不同波长或频率电磁波辐射光子的能量, 现举例说明。

例 试计算波长为 7500Å 的可见光辐射的光子能量是多少 eV?

$$\text{解} \quad E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$$= 6.626 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s} \cdot \frac{3.0 \times 10^{10} \text{cm/s}}{7500 \times 10^{-8} \text{cm}}$$

$$= 2.5 \times 10^{-12} \text{erg}$$

$$= \frac{2.5 \times 10^{-12}}{1.60 \times 10^{-12}} \text{eV}$$

$$= 1.56 \text{eV}$$

表 1-1 中所列的各种电磁波中, 以 γ 射线能量最高, 其次是 X 射线, 能量最低的是无线电波 (射频波)。当这些电磁波与物质相互作用时, 由于其能量不同, 产生的物理现象亦不同, 由

此就建立了各种不同的光谱分析方法。诚然，这些方法亦可根据光谱呈现的类型而分类。一般说来，光谱可以分成吸收、发射和喇曼光谱三种基本类型。表 1-3 列举了按这种分类的各种光谱分析方法。

由表可见，本书所讨论的紫外与可见分光光度法属于吸收光谱的范畴。

表 1-3 按光谱类型分类的各种光谱分析法

吸收光谱	发射光谱	喇曼光谱（综合散射光谱）
紫外与可见分光光度法 红外分光光度法 原子吸收光谱法 微波波谱分析法 圆二色性光谱法 X-射线吸收光谱法 核磁自旋共振法 电子自旋共振法 莫斯鲍尔光谱法	火焰光度法 发射光谱分析法 荧光分析法 磷光分析法 X-射线发射光谱法 γ -射线光谱法	喇曼光谱分析法

第二节 分子的能级和吸收光谱

一、分子的能级

由于大多数分子是由双原子或多原子构成的，分子结构也就比单一的原子结构要复杂得多。分子内部的运动主要包括分子内价电子运动、分子内原子在其平衡位置附近的振动以及分子本身绕其重心的转动运动。这三种运动形式可用图 1-1 简单表示之。因此，分子具有三种不同的能级，即电子（价电子）能级，分子的振动能级和分子的转动能级。分子总体所具有的

能量可看作是电子能量、振动能量和转动能量三者之和，即：

$$E_{\text{总}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}} \quad (1-5)$$

要实现分子中价电子能级的改变（即电子由一个能级被激发到另一能级，称为电子跃迁）所需的能量约为20~200kcal/mol，这一能量恰落于紫外与可见光区，相当于波长为8000~2000 Å 的电磁波所具有的能量。实现分子的振动能级跃迁所需的能量小一些，约为5 kcal/mol，正好落于近红外及中红外光区，相当于波长为1~15 μ 的电磁波所具有的能量。实现分子的转动能级跃迁所需的能量更小一些，约为0.1~0.01kcal/mol，相当于波长为10~10000 μ 的电磁波所具有的能量。



图 1-1 分子的电子及振动和转动运动形式

图 1-2 为双原子能级图。它同时表明了电子能级，振动能级和转动能级之间的跃迁。从图中我们看到分子中包含有若干条电子能级（图中仅画了二条即 s_0 和 s_1 ），在同一电子能级中又包含了若干条振动能级。例如在 s_0 中包含了振动能级 v_0 、 v_1 、 v_2 、 v_3 、 v_4 ，在 s_1 中又包含了振动能级 v_0 、 v_1 、 v_2 、 v_3 、 v_4 。而每一振动能级又包含了若干条转动能级，例如在振动能级 v_0 中就包含了转动能级 r_1 、 r_2 、 r_3 、 r_4 。从图中亦可看出，电子能级之间的能量差值最大，振动能级之间的能量差值小一些，而转动能级之间的差值最小。这也就说明了为什么电子跃迁需要能量较高的紫外与可见光，振动跃迁需要能量居中的近红外和中红

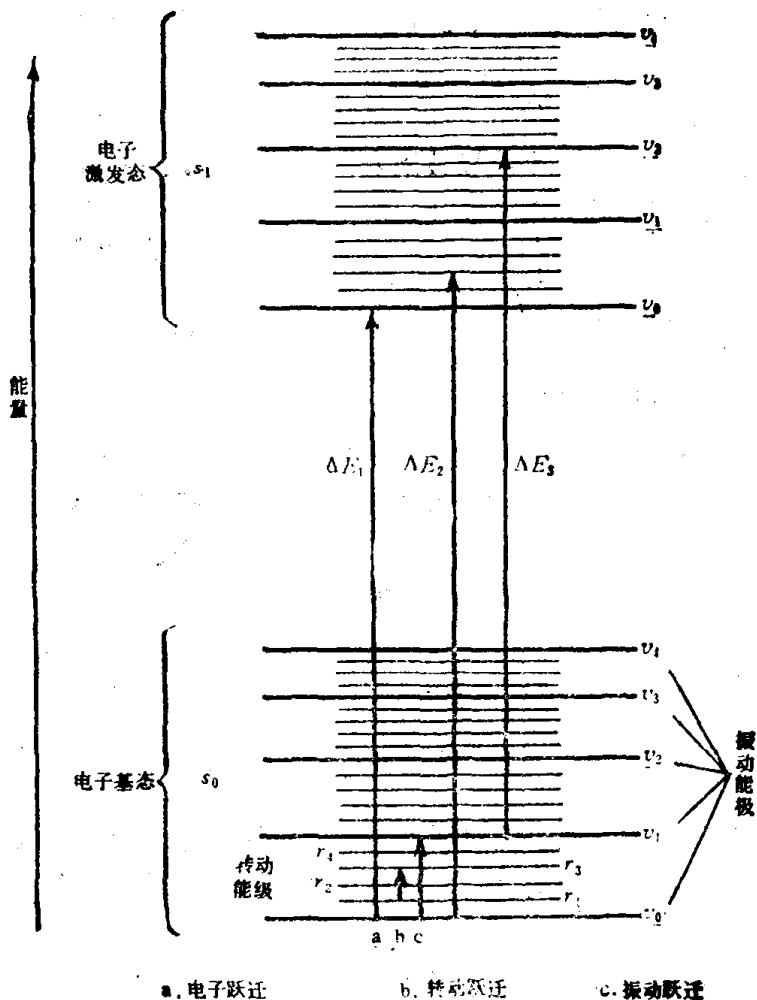


图 1-2 分子的能级

外光，转动跃迁需要能量较小的远红外光和微波。

二、吸收光谱

电磁波可以多种方式与物质相互作用。如果这种作用导致能量（一部分或全部）从电磁波转移至物质，我们就称为吸收。