

(第2版)

魏福祥 编著

HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM

现代仪器分析技术及应用

(第2版)

魏福祥 编著

中國石化出版社

内 容 提 要

本书重点介绍了7种仪器分析方法,即紫外-可见吸收光谱分析、红外吸收光谱分析、原子发射光谱分析、原子吸收光谱分析、气相色谱分析、高效液相色谱分析、质谱及联用技术。书中结合市场上最新仪器,简要介绍了仪器分析方法的原理、仪器结构,对仪器的硬件、软件进行了较详细的描述。主要阐述了每类分析方法的最新技术及最新进展。每种新技术在各个领域的应用都有最新的应用实例可供广大读者参考。

本书可作为高等院校化工、医药、环保、生物、食品、纺织等相关专业的仪器分析参考用书。还可供相关公司、科研单位从事理化检验或质量控制的相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析技术及应用/魏福祥编著. —2版.
—北京:中国石化出版社,2014.10
ISBN 978-7-5114-2957-5

I. ①现… II. ①魏… III. ①仪器分析 IV. ①0657

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第205384号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092毫米16开本32印张1043千字

2015年1月第2版 2015年1月第1次印刷

定价:98.00元

前 言

随着现代科学技术蓬勃发展,对于分析仪器的准确度和灵敏度要求越来越高,现代仪器分析正是适应这种要求而发展起来的。仪器分析是依据各学科基本原理,综合利用电学、光学、计算机等先进技术,探知物质物理、化学特性的分析方法。随着科技发展和进步,现代分析仪器不断更新换代,新方法、新技术不断出现,仪器分析发展极为迅速。因此,为适应现代研究需要,适应科学技术发展,使相关工作者能够从容迎接和面对 21 世纪科学技术的挑战,作者结合多年来工作实践,2011 年与岛津公司合作出版了《现代仪器分析技术及应用》一书,该书出版后,读者反映良好。此次再版,对书中内容稍作了修改,删除了部分章节,增加了部分新技术。

本书各章均包括概述、仪器技术及进展、相关技术在各个领域中的应用和使用注意事项。在内容上对基本理论仅作了简要阐述,尽量言简意明;重点介绍了现代分析仪器基本原理、仪器结构、数据控制及软件技术、实验技术、特点及在各个领域中的应用。在描述手法上,采用图文并茂的形式,将理论、方法、仪器和应用技术有机结合,力图反映仪器分析的最新发展。在应用方面,所选实例基本都是利用最新技术研究的新案例,并对仪器分析的最新动态和进展作了介绍。

参加本书第 1 版撰稿的有魏福祥(第 1 章、第 2 章)、王改珍(第 3 章)、李彤(第 4 章)、韩菊(第 5 章)、刘宝友(第 6 章),第 2 版全书由魏福祥教授通读修订。

由于作者水平有限,书中难免存在错误和不足,敬请读者批评指正。

作 者

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 仪器分析分类	(1)
1.2 仪器分析发展史	(2)
1.3 仪器分析发展趋势	(3)
参考文献	(4)
第2章 分子光谱分析	(5)
2.1 紫外-可见吸收光谱分析	(5)
2.1.1 概述	(5)
2.1.2 紫外吸收光谱分析的基本原理	(5)
2.1.3 紫外-可见吸收光谱技术	(8)
2.1.4 紫外-可见光谱技术在各个领域中的应用	(41)
2.2 红外吸收光谱分析	(59)
2.2.1 概述	(59)
2.2.2 红外吸收光谱分析基本原理	(60)
2.2.3 红外吸收光谱技术及进展	(65)
2.2.4 红外吸收光谱分析在各个领域中的应用	(129)
参考文献	(147)
第3章 原子光谱分析	(148)
3.1 原子发射光谱分析	(148)
3.1.1 概述	(148)
3.1.2 原子发射光谱分析发展历程	(148)
3.1.3 等离子体光谱简介	(149)
3.1.4 ICP发射光谱分析的基本原理	(152)
3.1.5 ICP-AES分光光度计的工作原理及结构	(154)
3.1.6 ICP发射光谱分析实验技术	(174)
3.1.7 原子发射光谱仪控制及数据处理	(183)
3.1.8 原子发射光谱技术研究进展	(188)
3.1.9 原子发射光谱分析在各个领域中的应用	(193)
3.2 原子吸收光谱分析	(199)
3.2.1 概述	(199)
3.2.2 原子吸收光谱分析的基本原理	(199)
3.2.3 原子吸收光谱分析技术及进展	(202)
3.2.4 原子吸收光谱实验技术	(214)
3.2.5 原子吸收光谱仪控制及数据处理	(224)
3.2.6 原子吸收光谱技术研究进展	(229)
3.2.7 原子吸收光谱分析在各个领域中的应用	(234)
参考文献	(250)

第4章 气相色谱分析	(251)
4.1 概述	(251)
4.1.1 气相色谱法的分离原理及特点	(251)
4.1.2 气相色谱法的理论基础	(251)
4.1.3 气相色谱分析发展概况	(256)
4.2 气相色谱分析技术及进展	(256)
4.2.1 气相色谱仪的结构及工作原理	(256)
4.2.2 气相色谱实验技术	(281)
4.2.3 气相色谱仪的控制及数据处理	(284)
4.2.4 气相色谱分析新技术	(289)
4.3 气相色谱技术各个领域中的应用	(305)
4.3.1 在石油分析中的应用	(305)
4.3.2 在化学工业中的应用	(308)
4.3.3 在农业中的应用	(311)
4.3.4 在医药分析中的应用	(315)
4.3.5 在环境科学中的应用	(319)
4.3.6 在食品及其安全方面的应用	(320)
参考文献	(322)
第5章 高效液相色谱分析	(323)
5.1 概述	(323)
5.1.1 高效液相色谱发展概况	(323)
5.1.2 高效液相色谱法基本原理	(323)
5.1.3 高效液相色谱基本类型	(326)
5.1.4 高效液相色谱方法选择及条件优化	(329)
5.2 高效液相色谱技术及进展	(330)
5.2.1 仪器结构及原理	(330)
5.2.2 仪器控制及数据处理	(360)
5.2.3 高效液相色谱新技术	(367)
5.2.4 高效液相色谱技术研究进展	(382)
5.3 高效液相色谱分析各个领域的应用	(391)
5.3.1 在化学工业领域的应用	(392)
5.3.2 在医药科学领域的应用	(394)
5.3.3 在食品科学领域的应用	(397)
5.3.4 在生命科学领域的应用	(400)
5.3.5 在环境科学领域的应用	(402)
参考文献	(405)
第6章 质谱及联用技术	(406)
6.1 概述	(406)
6.1.1 质谱技术的产生和发展历程	(406)
6.1.2 质谱分析法的特点	(406)
6.1.3 质谱仪的分类	(407)
6.2 质谱技术及进展	(407)

6.2.1 仪器结构及工作原理	(407)
6.2.2 仪器主要性能指标	(416)
6.2.3 质谱技术进展	(417)
6.3 质谱联用技术及进展	(418)
6.3.1 GCMS 联用技术	(418)
6.3.2 LCMS 联用技术及进展	(438)
6.3.3 MALDI-TOF 联用技术及进展	(448)
6.3.4 MS-MS 联用技术及进展	(455)
6.4 质谱联用分析技术各个领域中的应用	(461)
6.4.1 在药物分析方面的应用	(461)
6.4.2 在农业与食品方面的应用	(467)
6.4.3 在生命科学方面的应用	(478)
6.4.4 在环境科学方面的应用	(484)
6.4.5 在石油化工方面的应用	(490)
6.4.6 在法庭科学方面的应用	(496)
参考文献	(502)

第1章 绪 论

1.1 仪器分析分类

分析化学是人们获得物质组成、形态和结构等相关化学信息的科学。进入 21 世纪后,分析化学从定义、基础、原理、方法、仪器及技术上都发生了根本性的变化,突破了经典分析化学为主的局面,进入了以仪器分析为主的现代分析化学新时代。现代分析化学已远远超出化学学科领域,它正把化学、数学、物理学、计算机科学、生物科学等结合起来,已经发展成一门多学科为基础的综合性的科学,现代分析化学已进入分析科学阶段。仪器分析是现代分析化学的重要组成部分,其应用已渗透到工业、农业、国防等各个领域,是生命科学、环境科学、材料科学、食品科学等学科领域的重要研究手段。

仪器分析是以物质的物理或物理化学性质为基础,探求这些性质在分析过程中所产生的分析信号与被分析物质组成的内在关系和规律,进而对其进行定性、定量、形态和结构分析的一类测定方法。由于这类方法通常需要使用较特殊的分析仪器,故习惯上称为“仪器分析”。与化学分析相比,仪器分析具有样品用量少、测定快速、灵敏度高、准确性高和自动化程度高的显著特点,常用来测定微量、痕量组分,是分析化学的主要发展方向。特别是新的仪器分析方法不断出现,其应用也日益广泛,从而使仪器分析在分析化学中所占比重不断增大,并成为现代分析化学的重要支柱。

仪器分析现已发展成为一门多学科汇集的综合性应用科学,分类的方法很多,若根据分析的基本原理分类,主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、其他分析法等。

(1) 光学分析法

光学分析是建立在物质与电磁辐射互相作用基础上的一类分析方法,包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外-可见光谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法和荧光光谱法。

(2) 电化学分析法

电化学分析是建立在溶液电化学基础上的一类分析方法,包括电位分析法、电解和库仑分析法、伏安分析法以及电导分析法等。

(3) 色谱分析法

色谱分析是利用混合物中各组分在互不相溶的两相(固定相和流动相)中吸附能力、分配系数或其他亲合作用的差异而建立的分离、测定方法。包括:气相色谱、高效液相色谱、超临界流体色谱、高效毛细管电泳等。

(4) 其他分析法

包括质谱分析、元素分析、表面分析、热分析等。

质谱法是将待测物质置于离子源中被电离而形成带电离子,让离子加速并通过磁场后,离子将按质荷比(m/z)大小而被分离,形成质谱图。依据质谱线的位置和质谱线的相对强度建立的分析方法称为质谱法。质谱法可以单独使用,也可以和其他分析技术联合使用,如和气相色谱法或液相色谱法联用。质谱法从原理上和以上三类分析方法不同,但在应用上一般和紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱一起组成波谱分析法,所以仪器分析分类把它放在了光学分析中。

表 1.1 列出了仪器分析的类型、测量参数(或有关性质)以及相应的仪器分析方法。

表 1.1 仪器分析分类

方法类型	测量参数或有关性质	相应的分析方法
光学分析法	辐射的吸收	原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、核磁共振波谱法、荧光光谱法
	辐射的发射	原子发射光谱法、火焰光度法等
	辐射的散射	比浊法、拉曼光谱法、散射浊度法
	辐射的折射	折射法、干涉法
	辐射的衍射	X 射线衍射法、电子衍射法
	辐射的转动	偏振法、旋光色散法、圆二向色性法
	质荷比	质谱法

续表

方法类型	测量参数或有关性质	相应的分析方法
电化学分析法	电导	电导分析法
	电位	电位分析法、计时电位法、电位滴定法
	电流	极谱法、溶出伏安法、电流滴定法
	电量	库仑法(恒电位、恒电流)
色谱分析法	两相间分配	气相色谱法、液相色谱法、超临界流体色谱法
	电场中的迁移速率	高效毛细管电泳

1.2 仪器分析发展史

分析化学的发展,从16世纪算起已有500年的历史。其间经历了从化学分析到仪器分析的重大飞跃,现正向芯片分析过渡。在20世纪,分析化学的发展经历了三次巨大的变革。第一次变革发生在20世纪初,由于物理学的发展,建立了溶液中四大平衡理论,即酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位反应平衡,为分析化学提供了理论基础,使分析化学从一门分析技术发展成为一门学科,这是分析化学与物理化学结合的阶段,这个阶段分析化学以化学分析为主导,这时分析化学=化学分析。第二次变革发生在20世纪40年代到60年代,物理学、电子学、半导体材料及原子能工业的发展,使得仪器分析方法迅速发展,这是分析化学与物理学、电子学结合的阶段,这时分析化学=化学分析+仪器分析。从20世纪70年代末至今,分析化学经历第三次变革。随着信息时代的到来和计算机应用技术的飞速发展,新仪器、新方法层出不穷,仪器分析成为分析化学的主体,仪器分析正向着高灵敏度、高选择性、高准确度、自动化、智能化和快速分析的方向发展。分析化学已发展成为一门建立在化学、物理学、数学、计算机科学、精密仪器制造学等学科基础上的综合性学科,分析化学发展到了分析科学阶段。

仪器分析形成和发展的过程大致概括为20世纪50年代仪器化,60年代电子化,70年代计算机化,80年代智能化,90年代信息化。21世纪必将是仪器分析的仿生化和进一步的信息智能化。表1.2列出部分与仪器分析发展相关的诺贝尔获奖情况。

表 1.2 与仪器分析相关的诺贝尔奖获奖项目

获奖年份	获奖者	获奖内容
1901	Roentgen W. C. (德国)	发现了X射线(物理学奖)
1907	Michelson A. A. (美国)	制造了光学精密仪器及对天体所做的光谱研究(物理学奖)
1915	Bragg W. H. (英国)	应用X射线研究晶体结构(物理学奖)
1922	Aston F. W. (英国)	用质谱法发现同位素并用于定量分析(化学奖)
1923	Pregl F. (奥地利)	发明有机物的微量分析法(化学奖)
1924	Sieghahn M (瑞典)	在X射线仪器方面的发现及研究((物理学奖)
1931	Raman C. V. (印度)	发现Raman(拉曼)效应(物理学奖)
1944	Rabi I. I. (美国)	用共振的方法记录了原子核的共振(物理学奖)
1948	Tiselius A. W. K. (瑞典)	采用电泳及吸附分离人血清蛋白中的蛋白质组分(化学奖)
1952	Bloch F. (美国)	发明核磁共振的精细测定方法
	Purcell E. N. (美国)	
1952	Martin A. J. P. (英)	开创气相色谱分配分析法(化学奖)
	Synge R. L. M. (英国)	
1959	Heyrovsky J. (捷克)	开创极谱分析法(化学奖)
1977	Yalow R. (美国)	开创放射免疫分析法(生理医学奖)
1979	Cormack A. M. H. S.	发明了计算机控制扫描层析诊断法(CT)
1981	Siegbahn K. M. (瑞典)	发明高分辨电子能谱学、仪器并用于化学分析(物理学奖)

续表

获奖年份	获奖者	获奖内容
1986	Binnig G. (德国) Rohrer H. (瑞士)	发明隧道扫描显微镜(物理学奖)
1991	Ernst R. R. (瑞士) Wüthrich K. (瑞士)	对高分辨核磁共振分析的发展(化学奖)
1996	Harold K. R. E. S. R. F. C	用质谱仪观测到激光轰击产生的 C_{60}
2002	Fenn J. B. (美国) Tanaka K. (日本)	发明了对生物大分子进行确认和结构分析的方法—质谱分析法和核磁共振测定溶液中生物大分子三维结构(化学奖)
2003	Lauterbur P. C. (美国) Mansfield P. (英国)	核磁共振成像(生理学和医学奖)
2006	Roger D. K.	真实转录的分子基础研究

1.3 仪器分析发展趋势

现代科学技术的发展,各学科的相互渗透、相互促进、相互结合,新兴领域不断出现,使得仪器分析的适用领域也越来越广泛。仪器分析正进入一个在新领域中广泛应用的时期。它不但在工业、农业、轻工业等领域的应用越来越广泛,现代生命科学、环境科学等飞速发展的学科也越来越离不开仪器分析。仪器分析不但为它们提供了物质的组成,而且还提供了精细结构与功能之间的关系,探索了现象的本质。如在遗传研究中,只有用仪器分析确定了 DAN 双螺旋结构后,才能对其本质有更透彻的了解。仪器分析正越来越受到重视,并向微观状态分析、痕量无损分析、活体动态分析、微区分子水平分析、远程遥测分析、综合技术联用分析、自动化高速分析的方向发展。由图 1.1 分析化学的发展趋势就可看到仪器分析的发展。

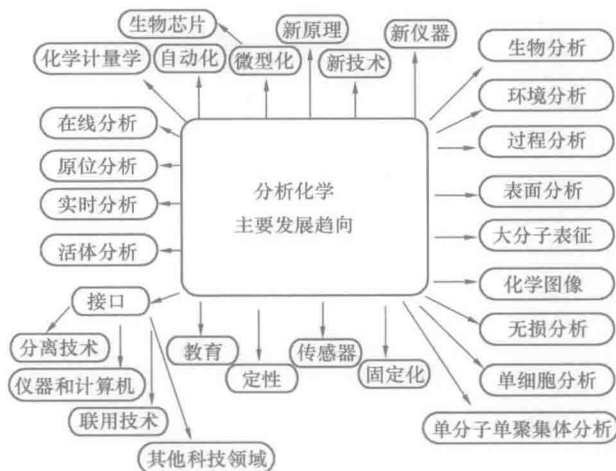


图 1.1 分析化学的发展趋势

生命科学研究的发 展,需要对多肽、核酸等大分子进行分析,对微量的生物活性物质如单个细胞内神经传递物质的分析,对生物活体进行分析等。而质谱在扩展质量范围、提高灵敏度、软电离技术方面的发展,更加适用于生物分子及热不稳定化合物的测定。电化学微型电极的出现,产生了电化学探针,可用来检测细胞内的物质,如动物神经传递物质的扩散过程,进行活体分析。高效液相色谱和毛细管电泳的发展,为多肽、蛋白质、核酸等生物大分子的分离、制备、提纯提供了可能。

红外遥感技术在大气污染、烟尘排放的测定方面有独到之处。

仪器联用技术的发展已成为当今仪器分析的重要发展方向。多种现代分析技术的联用、优化组合,使各种仪器的优点得到充分发挥,缺点得到克服,展现了仪器分析在各自领域的巨大生命力。目前,已经实

现了电感耦合高频等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)、傅里叶变换-红外光谱(FT-IR)、等离子体-质谱(ICP-MS)、气相色谱-质谱(GC-MS)、液相色谱-质谱(LC-MS)、高效毛细管电泳-质谱(HPCE-MS)、气相色谱-傅里叶变换红外光谱-质谱(GC-FTIR-MS)、流动注射-高效毛细管电泳-化学发光(FI-HPCE-CL)等联用技术。尤其是现代计算机智能化技术与上述体系的有机融合,实现了人机对话,使仪器联用技术得到飞速发展,开拓了一个又一个研究的新领域,解决了一个又一个技术上的难题,带来了一个又一个令人振奋的喜悦。

21 世纪是生命科学和信息科学的世纪,建立可持续发展的世纪,对于仪器分析科学也是自身发展的新机遇,可以预见,随着计算机技术的飞速发展,在 21 世纪新型分析仪器会不断出现,各类分析仪器工作站的功能也将趋于更加完善,作用更加强大,一些自动化程度更高的智能型分析仪器也将不断更新,并逐步取代现有的分析仪器。仪器分析技术和现代化的仪器分析必将得到更加快速的发展。

参 考 文 献

- 1 汪尔康. 21 世纪的分析化学. 北京: 科学出版社, 1999
- 2 方惠群, 于俊生, 史坚. 仪器分析. 北京: 科学出版社, 2002
- 3 吴某成, 仪器分析. 北京: 科学出版社, 2003
- 4 高向阳, 新编仪器分析. 北京: 科学出版社, 2004

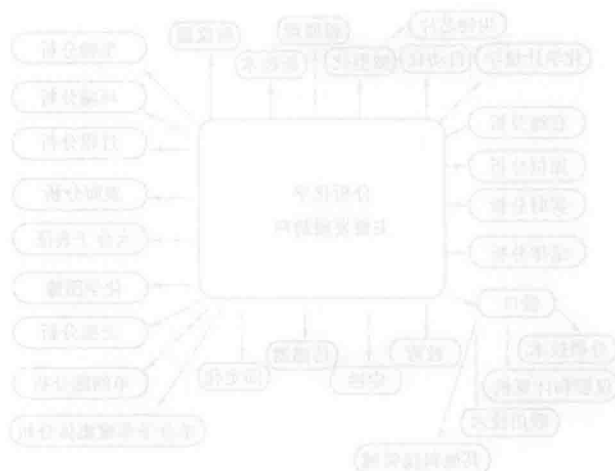


图 1-1-1 分析化学的分类

第2章 分子光谱分析

2.1 紫外-可见吸收光谱分析

2.1.1 概述

紫外-可见吸收光谱(Ultraviolet and Visible Spectroscopy, UV-VIS)属于电子光谱。

紫外-可见吸收光谱法是利用某些物质的分子吸收 200~800nm 光谱区的辐射来进行分析测定的方法。这种分子吸收光谱产生于价电子和分子轨道上的电子在电子能级间的跃迁,广泛用于有机和无机物质的定性和定量测定。

紫外-可见吸收光谱的波长范围为 10~800nm,该区域又可分为:可见光区(400~800nm),有色物质在这个区域有吸收;近紫外光区(200~400nm),芳香族化合物或具有共轭体系的物质在此区域有吸收,这是紫外光谱研究的对象;远紫外光区(10~200nm),由于空气中的 O_2 、 N_2 、 CO_2 和水蒸气在这个区域有吸收,对测定有干扰,远紫外光谱的操作必须在真空条件下进行,因此这个区域又称为真空紫外区。通常所说的紫外光谱是指 200~400nm 的近紫外光谱。

(1) 紫外光谱法的特点

① 紫外吸收光谱所对应的电磁波长较短,能量大,它反映了分子中价电子能级跃迁情况。主要应用于共轭体系(共轭烯烃和不饱和羰基化合物)及芳香族化合物的分析。

② 由于电子能级改变的同时,往往伴随有振动能级的跃迁,所以电子光谱图比较简单,但峰形较宽。一般来说,利用紫外吸收光谱进行定性分析信号较少。

③ 紫外吸收光谱常用于共轭体系的定量分析,灵敏度高,检出限低。

(2) 紫外吸收曲线

紫外吸收光谱以波长 λ (nm) 为横坐标,以吸光度 A 或吸收系数 ε 为纵坐标。见图 2.1。光谱曲线中最大吸收峰,所对应的波长,相当于跃迁时所吸收光线的波长,称为 $\lambda_{\max}$ 。与 $\lambda_{\max}$ 相应的摩尔吸收系数为 $\varepsilon_{\max}$ 。 $\varepsilon_{\max} > 10^4$ 为强吸收, $\varepsilon_{\max} < 10^3$ 为弱吸收。曲线中的谷,称为吸收谷或最小吸收($\lambda_{\min}$)。有时在曲线中还可看到肩峰(sh)。

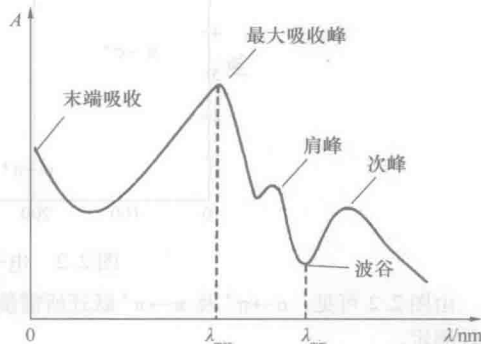


图 2.1 紫外-可见吸收曲线

2.1.2 紫外吸收光谱分析的基本原理

(1) 电子跃迁类型

紫外-可见吸收光谱是由于分子中价电子跃迁而产生的,因此这种吸收光谱决定于分子中价电子的分布和结合情况。按分子轨道理论,在有机化合物分子中有几种不同性质的价电子:形成单键的电子称为 σ 键电子;形成双键的电子称为 π 键电子;氧、氮、硫、卤素等含有未成键的孤对电子,称为 n 电子(或称 p 电子)。当它们吸收一定能量 ΔE 后,这些价电子将跃迁到较高的能级(激发态),此时电子所占的轨道称为反键轨道,而这种特定的跃迁是同分子内部结构有着密切关系的,一般将电子跃迁分成如下类型。

1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

指处于成键轨道上的 σ 电子吸收光子后被激发跃迁到 σ^* 反键轨道。由于 σ 键键能高,要使 σ 电子跃迁需要很高能量,因此,其吸收位于远紫外区。如乙烷的最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 为 135nm。因饱和碳氢化合物在近紫外光区是透明的,可作紫外测量的溶剂。

2) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

指分子中处于非键轨道上的 n 电子吸收能量后向 σ^* 反键轨道的跃迁。当分子中含有下列基团,如: $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-S$ 、 $-X$ 等时,杂原子上的 n 电子可以向反键轨道跃迁。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃

迁的小，波长较 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 长，由于取代基团的不同，吸收峰可能位于近紫外光区和远紫外光区。如甲胺的紫外吸收波长 $\lambda_{\max}$ 为 213nm ($\varepsilon = 600$)。

3) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

指不饱和键中的 π 电子吸收光波能量后跃迁到 π^* 反键轨道。由于 π 键的键能较低，跃迁的能级差较小，对于孤立双键来说，吸收峰大都位于远紫外区末端或 200nm 附近， ε 值很大，一般大于 10^4 ，属于强吸收峰。当分子中两个或两个以上双键共轭时， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低，吸收波长红移，并且吸收强度增加。

4) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

指分子中处于非键轨道上的 n 电子吸收能量后向 π^* 反键轨道的跃迁。如含有杂原子的不饱和化合物 (如 $C=O$) 中杂原子上的 n 电子跃迁到 π^* 轨道。这种跃迁在光谱学上称为 R 带 (取自德文: 基团型, radikalartig)，跃迁所需能量比 $n \rightarrow \sigma^*$ 的小，一般在近紫外或可见光区有吸收，其特点是在 270 ~ 350nm 之间， ε 值较小， ε 值通常在 100 以内，为弱带，该跃迁为禁阻跃迁。随着溶剂极性的增加，吸收波长向短波方向移动 (蓝移)。例如，甲基乙烯基丙酮的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁紫外吸收为 $\lambda_{\max} = 324\text{nm}$ ($\varepsilon = 20$)。

综上所述，电子跃迁类型不同，实际跃迁需要的能量不同：

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ~ 150nm
- $n \rightarrow \sigma^*$ ~ 200nm
- $\pi \rightarrow \pi^*$ ~ 200nm
- $n \rightarrow \pi^*$ ~ 300nm

吸收能量的次序为：

$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* \geq \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$ 。

电子跃迁所处的波长范围见图 2.2。

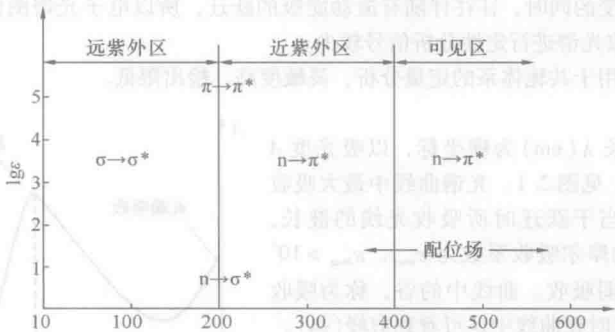


图 2.2 电子跃迁所处的波长范围

由图 2.2 可见， $n \rightarrow \pi^*$ 及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量在可见及紫外光区，吸收的波长可用紫外 - 可见分光光度计测定。

$n \rightarrow \sigma^*$ 及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量大小相差不多，都在 200nm 左右，它们都在吸收光谱上产生末端吸收。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收系数比 $n \rightarrow \sigma^*$ 大得多，故 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的吸收峰比 $n \rightarrow \sigma^*$ 高。另外，化合物的分子有共轭存在，其 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的吸收就向长波长方向位移。

(2) 一些基本概念

1) 发色团

分子中能吸收紫外光或可见光的基团叫做发色团或发色基。比如 $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C \equiv C$ 等都是发色团。发色团的结构不同，电子跃迁类型也不同。一些典型的发色团及引起的跃迁类型见表 2.1。

表 2.1 发色团及电子跃迁类型

发色团	电子跃迁类型	发色团	电子跃迁类型
$C=C, C \equiv C$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$C=C-O-$	$\pi \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \sigma^*$
$C=O, =C=N$	$\pi \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \pi^*$		

紫外光谱分析中,只有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁才有实际意义。即紫外光谱分析,只适用于研究分子中具有不饱和结构的化合物。

2) 助色团

有些原子或基团,本身不能吸收波长大于 200nm 的光波,但它与一定的发色团相连时,可使发色团所产生的吸收峰向长波长方向移动,并使吸收强度增加,这样的原子或基团叫做助色团。例如,纯苯的吸收峰约在 254nm 处,但当苯环上连有助色团($-\text{OH}$)时,则吸收峰向长波长位移。苯酚的吸收峰移至 270nm,强度也有所增加。

常见的助色团有: $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等。

同一分子中,连接的助色团不同,吸收峰的波长也不同,例如:

CH_3Cl	172nm
CH_3Br	204nm
CH_3I	258nm

3) 长移和短移

某些有机化合物因反应引入含有未共享电子对的基团使吸收峰向长波长移动的现象,称为长移或红移(red shift),这些基团称为向红基团;相反,使吸收峰向短波长移动的现象称为短移或蓝移(blue shift),引起蓝移效应的基团,称为向蓝基团。另外,使吸收强度增加的现象称为浓色效应或增色效应(hyperchromic effect);使吸收强度降低的现象称为淡色效应(hypochromic effect)。表 2.2 列举了部分向红基团和向蓝基团。

表 2.2 向红基团和向蓝基团

向红基团	$-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$
向蓝基团	$-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}-\text{COCH}_3$

(3) 吸收带分类

吸收带 就是吸收峰在紫外-可见光谱中的谱带位置。根据电子跃迁类型,可以把吸收带分为四种类型。解析光谱时可以从这些吸收带推测化合物分子结构情况。

1) R 带

它是由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带。该带的特点是吸收强度很弱, $\epsilon_{\text{max}} < 100$, 吸收波长一般在 270nm 以上。溶剂极性增加时会产生浅色移动(吸收强度减小),其他吸收带出现时有时会会出现深色移动(吸收强度增强),有时被强吸收带掩盖掉,测定这种吸收带需要浓溶液。

2) K 带

K 带(取自德文: konjugierte 共轭谱带)是由共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的。它的特点是跃迁所需要的能量较 R 吸收带大, $\epsilon_{\text{max}} > 10^4$ 。K 吸收带是共轭分子的特征吸收带,因此用于判断化合物的共轭结构,是紫外-可见吸收光谱中应用最多的吸收带。

3) B 带

B 带(取自德文: benzenoid band, 苯型谱带)是芳香族化合物的特征吸收带。是苯环振动及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 重叠引起的。在 230 ~ 270nm 之间出现精细结构吸收,又称苯的多重吸收,如图 2.3。在非极性溶剂中, B 带常出现一宽峰,其重心在 254nm 附近, ϵ_{max} 为 220。B 带的精细结构常用来识别芳香族化合物。但苯环上的 H 被其他基团取代后,这些小峰即消失。

4) E 带

E 带(取自德文: ethylenic band, 乙烯型谱带)也是芳香族化合物的特征吸收之一,如图 2.3。E 带可分为 E_1 及 E_2 两个吸收带,二者可以分别看成是苯环中的乙烯键和共轭乙烯键所引起的,也属 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

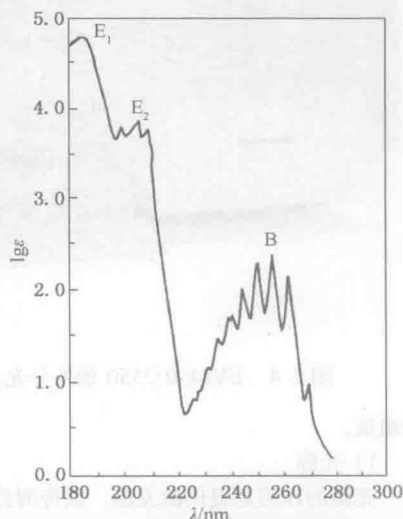


图 2.3 苯的紫外吸收光谱(异辛烷)

E_1 带的吸收峰在 184nm 左右, 吸收特别强, $\varepsilon_{\max} > 10^4$, 是由苯环内乙烯键上的 π 电子被激发所致, 此带在远紫外区, 不常用。

E_2 带在 203.5nm 处, 中等强度吸收($\varepsilon_{\max} = 7400$)是由苯环的共轭二烯所引起。当苯环上有发色基团取代并和苯环共轭时, E 带和 B 带均发生红移, 此时的 E_2 带又称为 K 带。

有机化合物的结构不同, 所产生的吸收带不同, 因而其紫外吸收峰的数目和强度也不同。如前所述, 苯可产生 E_1 、 E_2 及 B 带, 因此有三个主要吸收峰(图 2.3)。同样, 当一个化合物中有两种以上的发色团时, 其跃迁类型以及由此产生的吸收峰数目也可能在两种以上。这样在紫外光谱中也会出现多峰图式。例如: 苯乙酮可产生 R 带($n \rightarrow \pi^*$)、 K 带及 B 带($\pi \rightarrow \pi^*$), 因而有三个吸收峰, 分别为:

$$\lambda_{\max} 319\text{nm} (\varepsilon = 50)$$

$$\lambda_{\max} 278\text{nm} (\varepsilon = 1100)$$

$$\lambda_{\max} 240\text{nm} (\varepsilon = 13000)$$

2.1.3 紫外-可见吸收光谱技术

2.1.3.1 紫外分光光度计的发展历程

1852 年, 比尔(Beer)参考了布给尔(Bouguer)1729 年和朗伯(Lambert)在 1760 年所发表的文章, 提出了分光光度的基本定律, 即液层厚度相等时, 颜色的强度与呈色溶液的浓度成比例, 从而奠定了分光光度法的理论基础, 这就是著名的朗伯-比尔定律。1854 年, 杜包斯克(Duboscq)和奈斯勒(Nessler)等人将此理论应用于定量分析化学领域, 并且设计了第一台比色计。到 1918 年, 美国国家标准局制成了第一台紫外可见分光光度计。1945 年美国 Beckman 公司推出的世界上第一台成熟的紫外分光光度计商品仪器, 就是单光束紫外分光光度计。1952 年日本岛津公司推出第一台光电倍增管紫外分光光度计。1981 年日本岛津公司又推出了世界上第一台扫描型紫外分光光度计。此后, 紫外可见分光光度计经不断改进, 又出现了自动记录、自动打印、数字显示、微机控制等各种类型的仪器, 使光度法的灵敏度和准确度也不断提高, 其应用范围也不断扩大。

现代紫外-可见分光光度计大都配有强大的仪器软件, 仪器的软件功能极大地提升了仪器的使用性能和价值。软件除了有仪器控制软件、通用数据分析处理软件外, 很多仪器针对不同行业应用开发了专用分析软件, 给仪器使用者带来了极大的便利。目前, 市场上的紫外可见分光光度计主要有两类: 扫描光栅型和固定光栅型。后者也常常被称为 CCD(PDA)光谱仪或多通道光度计。它们的主要构成包括光源、分光系统、探测器和软件系统。强大紫外附件的开发, 使得测定样品的类型不在仅仅局限在透明液体, 各种固体样品的测定也极为方便。UV3600、UV3700 已广泛用于玻璃、塑料、石英、金属片或金属片上薄膜的反射率测定等。

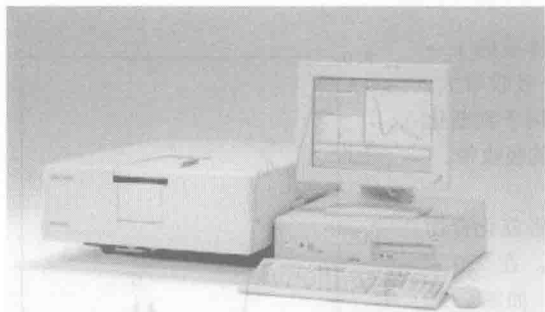


图 2.4 UV2450/2550 紫外分光光度计

2.1.3.2 紫外分光光度计的工作原理及结构

(1) 紫外-可见分光光度计的工作原理(图 2.4)

在双光束仪器中, 从光源发出的光经分光后再经扇形旋转镜分成两束, 交替通过参比池和样品池, 测得的是透过样品溶液和参比溶液的光信号强度之比。由于有两束光, 所以对光源波动、杂散光、噪声等影响都能部分抵消。双光束仪器克服了单光束仪器由于光源不稳引起的误差, 并且可以方便地对全波段进行扫描。图 2.5 和图 2.6 分别是双光束分光光度计的原理及光路图。

(2) 仪器结构

紫外-可见分光光度计由光源、单色器、吸收池、检测器以及数据处理记录系统(软件)等部

分组成。

1) 光源

光源的作用是提供激发能, 供待测分子吸收。要求光源能够提供足够强的连续光谱, 有良好的稳定性和较长的使用寿命, 且辐射能量随波长无明显变化。但由于光源本身的发射特性及各波长的光在分光器内

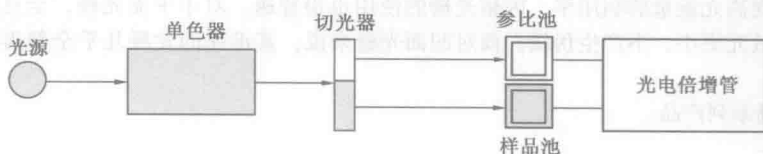


图 2.5 双光束紫外-可见分光光度计原理图

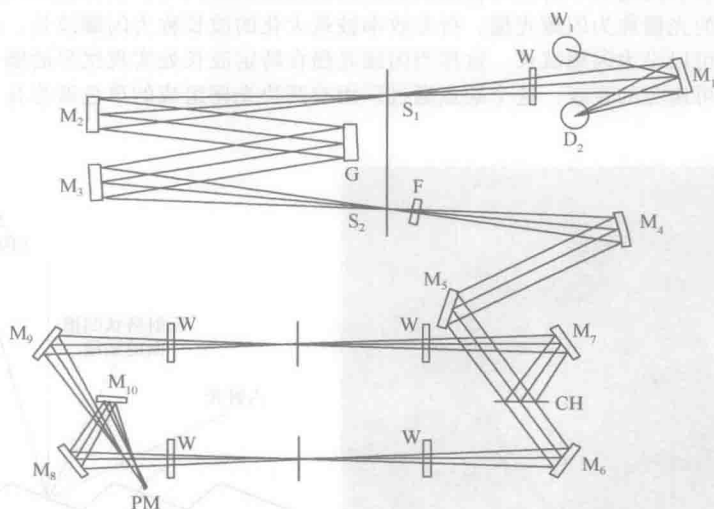


图 2.6 双光束紫外-可见分光光度计 (UV2450) 光路图

的损失不同，辐射能量是随波长变化的。通常采用能量补偿措施，使照射到吸收池上的辐射能量在各波长基本保持一致。

紫外-可见分光光度计常用的光源有热辐射光源和气体放电光源。利用固体灯丝材料高温放热产生的辐射作为光源的是热辐射光源，如钨灯、卤钨灯。两者均在可见光区使用，卤钨灯的使用寿命及发光效率高于钨灯。气体放电光源是指在低压直流电条件下，氢或氙放电所产生的连续辐射，一般为氢灯或氙灯，在紫外光区使用。这种光源虽然能提供低至 160nm 的辐射，但石英窗口材料使短波辐射的透过受到限制（石英约 200nm，熔融石英约 185nm），当大于 360nm 时，氢的发射谱线叠加于连续光谱之上，不宜使用。卤钨灯的工作波长范围为 300 ~ 3300nm，氙灯的工作波长范围为 160 ~ 400nm，两者组合使用。氙灯是新颖的光源，发光效率高，强度大，而且光谱范围宽，包括紫外、可见和近红外区。扫描光栅型大多能在扫描过程中自动地完成光源切换动作，并自动转换滤光片，以消除高级次谱的干扰。固定光栅型为了保持其高速测量的优点，要避免光源切换。

2) 单色器

单色器的作用是把从光源发出的光分离出所需要的单色光。通常由入射狭缝、准直镜、色散元件、物镜和出口狭缝构成，入射狭缝用于限制杂散光进入单色器，准直镜将入射光束变为平行光束后进入色散元件（光栅）。后者将复合光分解成单色光，然后通过物镜将出自色散元件的平行光聚焦于出口狭缝。出口狭缝用于限制通带宽度。

扫描光栅型单色器大多布置在样品室之前，固定光栅型则必须把分光系统置于样品室之后。在紫外可见分光光度计的发展历史上，扫描光栅型出现过多种光路设计，主要有单光束、准双光束和双光束。单光束光路的漂移是主要问题，但现在也可通过元器件性能的提高、制造工艺的进步和软件校正加以改进。准双光束和真正双光束设计都是利用参比光路的补偿来减少漂移的影响，结构更为复杂。为了进一步地提高分辨率或降低杂散光，还出现了双单色器分光光度计，其杂散光等性能的确是单单色器分光光度计无法企及的，但其结构的复杂性和制造工艺的高要求也是显然的。

光栅是分光系统的核心元件，有平面光栅和凹面光栅两种。在制造工艺上，全息光栅已全面取代了

刻划光栅。为了提高光能量的利用率,闪耀光栅的使用也很普遍。对于平面光栅,全息技术的长处在于成品率更高,杂散光更小,不产生伪线。而对凹面光栅来说,其迅速的发展几乎全部得益于全息技术的应用。

图 2.7 为光栅系列产品。

① 闪耀光栅:

为提高光栅在特定波长处的折光率,将格子凹槽的表面制作成锯齿结构(闪耀)见图 2.8。通过适当的凹槽面结构,实现光栅上入射光与特定波长上反射光的镜面关系,该波长处入射能量的大部分可被汇聚。这种类型的光栅称为闪耀光栅,折光效率被最大化的波长称为闪耀波长。根据光栅凹槽的结构,只有一个波长可以设为闪耀波长。这样当闪耀光栅在特定波长处实现优异的能量汇集时,在其他波长处能量会有不可避免的衰减。这个缺点通过采用有两块光栅组成的单色器弥补,这样可避免光的大量损失。

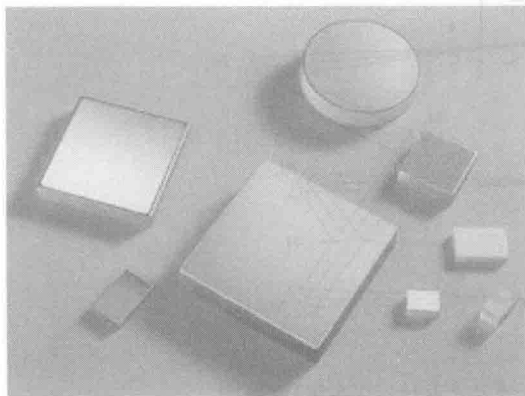


图 2.7 光栅产品

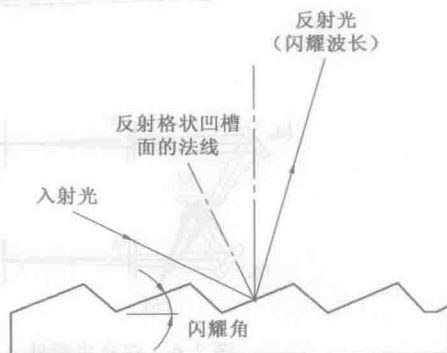


图 2.8 闪耀光栅

② DDM(双闪耀光栅、双单色器)光学系统:

DDM 光学系统(图 2.9)使用一块包含两种不同闪耀角的全息光栅,适用两个波长范围:紫外区与可见区。通过光栅离心转动,进行波长扫描,根据波长改变光栅上使用的区域。这种设计可以实现在任何波长范围内,均有适当的闪耀效率与高折射率。这样 DDM 光学系统消除了原有的闪耀光栅的缺点,这种新型的单色器,实现了低杂散光与高测定能量。

3) 吸收池

用于盛放试液。石英池用于紫外-可见光区的测量,玻璃池只用于可见光区。按其用途不同,可以制成不同形状和尺寸的吸收池,如矩形液体吸收池、流通吸收池、气体吸收池等。对于稀溶液,可用光程较长的吸收池,如 5cm 吸收池等。图 2.10 为适于微量样品测定的微量液体池,具有小光斑系光学系统。

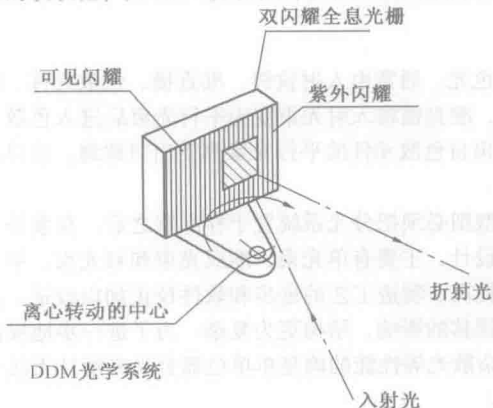


图 2.9 DDM 光学系统

图 2.11 是紫外液体池。

4) 检测器

检测器的功能是检测光信号,并将光信号转变成电信号。简易分光光度计上使用光电池或光电管作为检测器。目前最常见的检测器是光电倍增管(PMT),有的用二极管阵列作为检测器(PDA)。

光电倍增管的特点是在紫外-可见区的灵敏度高、响应快。但强光照射会引起不可逆损害,因此不宜检测高能量。

一般单色器都有出口狭缝。经光栅分光后的光是一组呈角度分布的、按不同波长排列的单色光 λ_1 、 λ_2 等,通过旋转光栅角度使某一波长的光经物镜聚焦到出口狭缝。二极管阵列检测器不使用出口狭缝,在其位置上放