

分光光度学

杨茹 邱法林 刘翊 编

机械工业出版社

分 光 光 度 学

杨茹 邱法林 刘翊 编



机 械 工 业 出 版 社

本书系统地阐述了电子跃迁类型与分子光谱的产生，分子吸光后遵循的规律及其影响因素，分光光度法的灵敏度、选择性、对比度及其提高、改善的途径以及超高灵敏度体系，光度法各种影响因素及其准确度以及双波长分光光度法、示差分光光度法、导数分光光度法、催化分光光度法、分光光度滴定法等测定方法；介绍了络合物组成的研究及不稳定常数的测定，显色剂与显色体系及显色剂的离解常数、质子化常数的测定，对光度法所用仪器亦作了介绍。

图书在版编目 (CIP) 数据

分光光度学/杨茹 邱法林 刘翊 编. —北京: 机械工业出版社, 1998.6
ISBN 7-111-06134-9

I. 分… II. 杨… III. 分光光度法 IV. 0657.32

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 01056 号

出版人: 马九荣 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑: 张一萍 版式设计: 张世琴 责任校对: 罗凤书

韩雪清

封面设计: 文心 责任印制: 路琳

北京市密云县印刷厂印刷 · 新华书店北京发行所发行

1998 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

787mm×1092mm¹/₁₆ · 6.75 印张 · 162 千字

0 001—1 000 册

定价: 12.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

前 言

分光光度分析法是分析化学中普遍应用的一种方法，这类方法具有快速、灵敏、准确的特点，所用仪器结构简单、造价低廉、使用方便，适宜作为常规分析的工具，国内外从事光度分析工作的人数很多，在科学研究、环境监测以及通常的例行分析中被广泛应用。近年来光度法又有了很大的发展，各种各样新的分光光度分析方法相继出现。

本书系统地阐述了电子跃迁类型与分子光谱的产生，分子吸光后遵循的规律及其影响因素，分光光度法的灵敏度、选择性、对比度及其提高、改善的途径以及超高灵敏度体系，光度法的各种影响因素及其准确度，以及双波长分光光度法、示差分光光度法、导数分光光度法、催化分光光度法、分光光度滴定法等测定方法，介绍了络合物组成的研究及不稳定常数的测定，显色剂与显色体系及显色剂的离解常数、质子化常数的测定，以及光度法所用仪器。

本书是在教学及查阅了近 20 年来大量有关光度分析方面文献的基础上选取的例证，量大且新，适于大专院校学生使用，对从事分光光度分析的工作者、化验员均有一定参考价值和实用意义。

目 录

前言	
第一章 绪论	1
第一节 分光光度分析法发展简史	1
第二节 分光光度分析的特点	1
第三节 分光光度法的应用	2
第二章 紫外-可见分光光度法概述	4
第一节 分子吸收光谱	4
第二节 分子光谱中电子跃迁类型	6
第三节 光的吸收定律	11
第四节 影响 Lambert-Beer 定律可靠性的因素	13
第三章 分光光度法的灵敏度、选择性、对比度	15
第一节 分光光度法的灵敏度	15
第二节 分光光度法的选择性	19
第三节 分光光度法的对比度	27
第四章 影响光度分析的各种因素及其准确度	30
第一节 光度分析的影响因素	30
第二节 光度分析的准确度	34
第五章 分光光度计	37
第一节 分光光度计组件	37
第二节 分光光度计类型	39
第三节 紫外-可见分光光度计的发展趋势	46
第六章 络合物组成的研究	48
第一节 摩尔比法	48
第二节 连续浓度变更法	49
第三节 斜率比法	51
第四节 平衡移动法	52
第七章 分光光度测定方法	55
第一节 单组分的定量测定	55
第二节 多组分混合物的同时测定	56
第三节 示差分光光度法	57
第四节 双波长分光光度法	61
第五节 导数分光光度法	65
第六节 分光光度滴定法	67
第七节 催化分光光度法	70
第八章 显色剂与显色体系	76
第一节 三元络合物体系	76
第二节 重要的有机显色剂及其测定体系	80
附录 A 酸碱离解常数的测定	88
附录 B 酸碱质子化常数的测定	92
附录 C 部分元素的分光光度分析方法	94
附录 D 常用缓冲溶液的配制	96
附录 E 常用酸碱的密度和浓度	97
附录 F 相对原子质量表	98
附录 G 山东高密分析仪器厂可供产品及价目表	99
主要参考文献	99

第一章 绪 论

第一节 分光光度分析法发展简史

1729年, Bouguer 首先发现溶液对光的吸收与液层厚度之间的关系。此后, Lambert 就此基本定律进行了数学运算, 并于 1760 年确定了相应的关系式。1833 年, Brewster 在提取叶绿素及胡萝卜素的研究中, 注意到有机化合物的吸收光谱, 发现物质的颜色实际上是被吸收光的补色, 根据物质颜色的深浅, 可判别物质的品种和数量。然而某些作者认为比色法起始于 1852 年, 因为在这一年, Beer 参考了 Bouguer 和 Lambert 的早期著作, 提出了比色法的基本定律。如用硫氰酸盐法和亚铁氰化物法测定铁, Nessler 法测氨, 硫氰酸盐法测钼, 都是 19 世纪中叶就已提出来的至今仍在应用的方法。随着对光度分析方法的不断研究和深入, 人们对分析方法的灵敏度和选择性也提出了更高的要求。在经典光度法的基础上, 又发展了双波长分光光度法、动力学分光光度法、分光光度滴定法和导数分光光度法, 使光度分析的内容和应用范围进一步扩大。

最初, 比色测定是在比色管中进行的。到上世纪末, 开始使用带滤光片的目视比色计。到本世纪 30 年代, 光电比色计和分光光度计才被引入实验室。自那以后, 基于光电效应的仪器才持续不断地得到改进和发展。初期的分光光度计多为单光束手控型, 如英国产 SP500 型及国产 751 型。进入 60 年代, 双光束自动记录光度计问世, 如英国 SP700 型和国产 730 型。70 年代开始, 微处理机控制的分光光度计不断出现, 如日立 340 型紫外-可见-近红外记录式分光光度计和 Beckman DU-8 型紫外-可见计算机控制分光光度计。与此同时, 双波长分光光度计迅速发展和商品化, 如日立 557 型和岛津 UV-3000 型分光光度计。

最近 40 年来, 随着有机试剂的迅猛发展, 使大量的有机试剂应用到分析测试领域。由于这些试剂的应用, 使许多经典的分析方法得到改进, 新的分析、分离技术不断发展完善, 灵敏度选择性不断提高, 为以普通仪器进行微量超微量分析提供了可能性。

第二节 分光光度分析的特点

分光光度法是基于物质对光的选择性吸收而建立起来的一种分析方法, 也是目前广泛采用的仪器分析方法之一。它具有以下特点。

一、灵敏度

分光光度法具有较高的灵敏度, 其检测下限一般为 10^{-5} mol/L, 有些体系也可能达到 10^{-6} mol/L。近年来, 人们对分光光度法灵敏度的提高作了大量的研究。如寻找高灵敏度的显色剂, 利用萃取、色谱、离子交换等富集手段及对仪器的改进, 使灵敏度大为提高。引入表面活性剂的三元络合物常使摩尔吸光系数提高到 10^5 以上。因此, 它在微量元素分析、高纯物质测试和环境监测等方面发挥了重要作用。

二、精密度

分光光度分析的精密度是指多次重复分析结果的弥散程度。精密度一般用相对偏差来表示，相对偏差小，则精密度高。在系统误差可以忽略的情况下，精密度是衡量分析方法好坏的客观标准。光度分析中，一般分析的标准偏差在 2% ~ 5% 范围内。由于近代分光光度仪器的改进，其相对标准偏差可控制在 $n\%$ 甚至更小。因此，精密度高是分光光度法的一个突出特点。

三、分析范围

随着有机试剂的迅速发展，多数元素的离子可通过适当显色剂显色而进行比色测定。有报道说，除了惰性气体元素以外，光度法几乎可以测定周期表中所有的元素。同时，对许多有机化合物来说，光度法亦不失为一个好的测定方法。

四、分析速度

光度法测定的主要过程为溶样、显色、测定。所用仪器简单，操作方便。易于推广和普及。一般分析中，干扰离子可通过掩蔽和控制实验条件加以消除，不必分离，因而具有较快的分析速度。

随着高速分析基础理论研究的发展，高速分析以其快、准、简、廉的特点，很快引起人们的重视和兴趣，使分析速度实现了由“小时”、“分钟”到“秒”的飞跃。基于光度分析理论基础的钢铁中 Mn、P、Si 三元素分析仪及水泥建材中 Fe、Si、Ca 及 Mg、Al 高速分析仪，都可在 2min 内得到结果。

虽然光度分析法不如某些其他仪器分析方法的灵敏度高，但由于它具有精密度高、仪器简单、操作方便、方法快速可靠、测定元素众多、应用范围广泛的特点，仍使它在分析化学领域中占据了重要的地位。

第三节 分光光度法的应用

紫外-可见光度法诞生 100 多年来，由于方法本身的不断发展，大量新试剂的涌现及各种光度计的普及应用，使分光光度这一方法在各部门各领域都得到了广泛的应用，这里只简单介绍一些主要方面。

一、样品成分的测定

对样品中某些成分的测定是分光光度法的基本应用之一，所测样品十分广泛，涉及冶金、地质、医药、能源、建材、化工、食品等工业生产的各个方面以及农业、国防、科技等各个领域，成为从事生产和科研的重要工具。特别是近年来，在我国，光度分析对冶金工业和稀土研究作出了巨大贡献。如钢铁中 Mn、P、Si 及稀土中 Mg 的测定多为光度法。我国科学工作者通过对稀土试剂的潜心研究，使得稀土总量、分组测定乃至单一稀土的测定成为可能，为我国稀土资源的开发和利用奠定了基础。

二、有机化合物结构测定

紫外可见光谱鉴定化合物，是以其光谱特征如吸收峰的数目、位置（最大吸收波长）强度（吸光度）以及峰的形状与纯化合物的标准图谱作比较，推测未知物的骨架。但由于有机化合物在紫外-可见光区的吸收光谱比较简单，特征性不强，并且大多数简单官能团在近紫外光区只有微弱吸收或无吸收，因此单靠紫外光谱数据一般不可能鉴定未知物。在配合红

外、核磁、质谱进行结构研究时，则是一种有用的手段。此外，紫外-可见光谱广泛地应用于有机化合物的各种异构体的判别及有机化合物分子量的测定。

三、化学反应机理的研究

紫外-可见光度法可以有效地应用于溶液中络合物的组成测定及不稳定常数和酸碱离解常数、质子化常数的测定。随着分光光度计的改进和与计算机的结合，使得屏幕显示、自动扫描并记录测试结果的分光光度计出现，从而可以方便地进行动力学研究，确定反应级数和活化能。

同时，由于量子化学的引入，通过某些定量、半定量的估算，利用某些经验参数方法及有关实验手段，可以得到试剂及其络合物键长、键角、键型等特征参数，从而确定其空间几何构型，以预言试剂的特性，为设计和合成新试剂提供了依据，也在分子设计水平上揭示了试剂结构及反应性能的关系。

第二章 紫外-可见分光光度法概述

紫外-可见分光光度法 (Ultraviolet-Visible Spectrophotometry) 是研究物质在紫外-可见区分子吸收光谱的分析方法

第一节 分子吸收光谱

一、光的性质

在 19 世纪中叶, 人们开始对电磁现象进行研究, 从理论和实验上都证明光是一种电磁波, 在真空以 $c = 2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度传播。光的波动性以波长、速度、频率、周期等参数描述。光的波长和频率有如下关系

$$\begin{aligned} \nu \lambda &= c \\ \nu &= \frac{1}{\tau} \end{aligned} \quad (2-1)$$

式中 λ —— 波长, 光波移动一周的距离;

ν —— 频率, 每秒内光波振动的周数;

τ —— 周期, 光波传播一周所需的时间。

1905 年, 爱因斯坦在光电效应的基础上提出了光的粒子性, 指出光是由光子所组成, 每一个光子具有的能量 E 为

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2-2)$$

式中 h —— 普朗克常量, 其值为 $6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

式 (2-2) 表明, 光子能量的大小与光的频率有关而与光强无关。频率愈高, 光子的能量愈高。

二、吸收光谱的产生

与原子吸收光谱形成一样, 分子吸收光谱的形成也是由于电子在能级之间的跃迁所引起的。然而分子光谱要比原子光谱复杂, 而这种分子光谱的复杂性正是分子内部运动复杂性的反映。如, 双原子分子, 原子间由价键连接, 核外电子不再单独属于某一原子核, 而是形成共用电子对 (或形成空间杂化轨道), 使分子的空间构型为非球型。当分子运动时, 这两个核除了作平移运动外, 还可绕它们的质心作转动运动, 也可相对作振动运动。从紫外-可见吸收光谱的角度看, 可认为分子的总能量

$$E_{\text{总}} = E_e + E_v + E_r \quad (2-3)$$

式中, E_e 、 E_v 、 E_r 分别为电子 (electron)、振动 (vibration) 转动 (rotation) 的量子化能量。双原子分子的能级图可以用图 2-1 表示。

A、B 表示不同能量的电子能级。由图 2-1 可知, 每一电子能级上有许多间距较小的振动能级, 在每一振动能级上, 又有许多间距更小的转动能级。当光作用于分子时, 是以激发分子中价电子为对象, 由于价电子受到价键束缚, 故被激发时, 势必引起分子内价电子能级

的变化及振动、转动能级的变化。用 ΔE_e 、 ΔE_v 、 ΔE_r 分别表示电子能级、振动能级、转动能级的差。所以，分子吸收了外来辐射之后，它的能量变化为

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r = h\nu \quad (2-4)$$

式 (2-4) 中， ΔE_e 最大，约为 $1 \sim 20\text{eV}$ ，波长介于 $62.5 \sim 1250\text{nm}$ 之间。大部分位于紫外-可见光区，称为紫外-可见光谱或电子光谱。

分子的振动能级差 ΔE_v 一般为 $0.05 \sim 1\text{eV}$ ，相应的波长范围是 $1.24 \sim 24.8\mu\text{m}$ ，相当于红外光谱波段。故分子的振动光谱往往称为红外光谱。

转动能级跃迁需要的能量 ΔE_r 更小，为 $0.005 \sim 0.05\text{eV}$ ，相应的波长为 $25 \sim 250\mu\text{m}$ ，属于电磁波的远红外区，所以又称分子的转动光谱为远红外光谱。

由上述可知： $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$ ，即电子能级之间包含许多振动能级，而振动能级之间又包含许多转动能级，这就是分子光谱呈现带状的原因。

三、紫外-可见光谱区域范围

在紫外-可见光区， $4 \sim 400\text{nm}$ 称为紫外区。其中 $4 \sim 200\text{nm}$ 称为远紫外区， $200 \sim 400\text{nm}$ 称为近紫外区。我们知道玻璃器皿及有关光学元件不适合作紫外分析之用，是由于玻璃对波长小于 300nm 的电磁波产生强烈吸收的缘故。所以，作紫外分析时，一般采用石英制件。

波长在 $400 \sim 800\text{nm}$ 范围内的电磁波能被肉眼感觉，因此称该光区为可见光区。是由红橙黄绿青蓝紫等单色光组成的连续光谱区。表 2-1 列出了紫外可见光区的近似波长范围。

表 2-1 紫外、可见光区电子波谱范围

颜色	波长/nm	颜色	波长/nm
红外光区	≥ 800	青	480~500
红	620~800	蓝	430~480
橙	590~620	紫	400~430
黄	560~590	近紫外区	200~400
绿	500~560	远紫外区	10~200

四、物质的颜色

物质的颜色是由于物质对不同波长的光具有选择吸收作用而产生的。主要取决于物质对各种色光的吸收、透射、反射的程度。由于物质本身的特性，使得它对各种色光的吸收、透射、反射的程度不同，因而使物质呈现不同的颜色。

我们知道，日光是白光，是 $400 \sim 800\text{nm}$ 波长范围的电磁波。当它被棱镜色散分光后，可以得到红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种色光。因此我们可以说，白光是由各种不同波长的单色光混合而成的复合光。把两种适当颜色的光按一定强度比例混合即可以得到白光，而

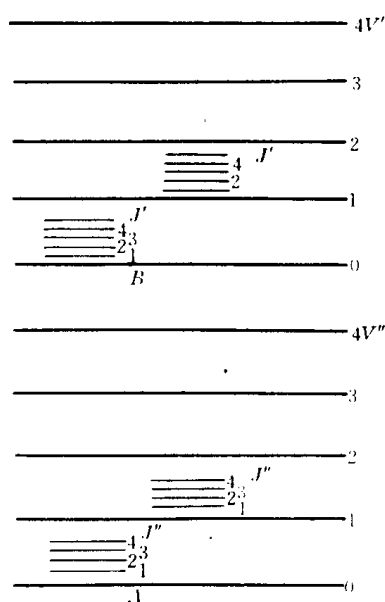


图 2-1 双原子分子电子(A, B), 振动(V' , V'')及转动(J' , J'')能级示意图

这两种色光称为互补色，以图 2-2 表示。图中呈直线关系的两种色光，其颜色互补。

对非透明物质来说，物质的颜色取决于该物质对光的吸收和反射的程度。当一束白光作用于非透明物质表面时，如果全部被吸收，该物质则呈现黑色，如果全部被反射，物质则呈现白色。如果物质对某部分的光进行吸收，物质的颜色则由其反射光来决定。

对透明物质而言，物质的颜色决定于它对光的吸收和透射的程度。如果物质对各种色光的透射程度相同，该物质则是无色的，比如水和空气。如果物质对某一部分光进行吸收，而使其他部分的光透过，这种物质的颜色则取决于它的透射光。如高锰酸钾溶液，由于吸收了绿光，而使其他波长的光透过，因而呈现紫色。高锰酸钾溶液的吸收曲线见图 2-3。

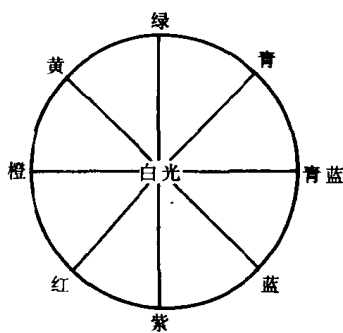


图 2-2 互补色光图

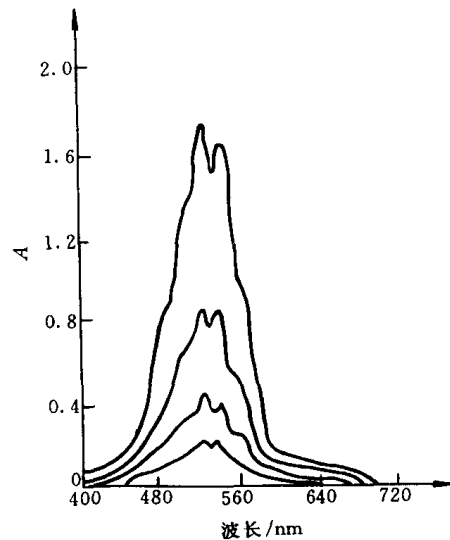


图 2-3 KMnO_4 溶液的吸收曲线

第二节 分子光谱中电子跃迁类型

一、无机化合物电子跃迁

1. 过渡元素的 d-d 跃迁

过渡元素在原子结构上的共同特点是价电子依次填充在次外层的 d 轨道中。d 轨道的空间取向如图 2-4。自由的过渡金属离子 5 个 d 轨道能级本来是相同的，但在配位体静电场的作用下，由于 d 轨道的空间取向不同，因而受到不同程度的影响而产生能级分裂。

自由金属离子在配位场中所受的作用，可分为球对称性和场对称性，球对称性使所有的 d 轨道有相同的作用，产生的能级为 E_s ，而场对称性作用使 d 轨道发生分裂。

当过渡金属离子处于配位体的正八面体场中， d_z^2 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的电子云受到较大排斥而使轨道能量升高，而 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 轨道的电子云正插在配位体之间，受到排斥作用较小，

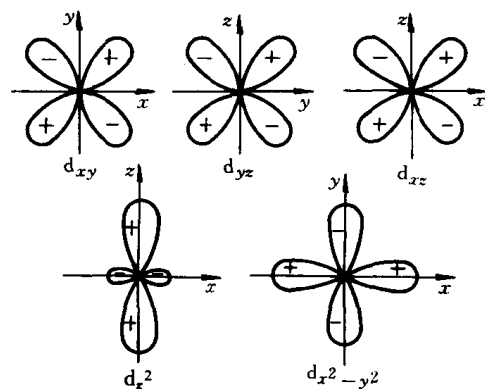


图 2-4 d 轨道的空间取向

使轨道能级升高较小。总之，在正八面体场中，过渡金属离子的 d 轨道分裂成两组，一组由能量较高的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 两个轨道组成，另一组由能量较低的 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 三个轨道组成，轨道的分裂情况如图 2-5 所示。

当过渡金属离子处于正四面体场中， d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 轨道的电子将受到较大的排斥，能量上升较多，高于 E_s ，而 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 轨道中的电子受到的排斥较小，能量上升较小，低于 E_s 。所以，过渡金属离子在配位体的正四面体场作用下，5 个简并的 d 轨道亦分裂成两组，一组是能量较高的 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 轨道，另一组是能量较低的 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。正四面体场中的轨道能级分裂图如图 2-6 所示。

同样，平面正方形、三角形等几何构型的配位体静电场作用于过渡金属离子时，也会引起 d 轨道的能级分裂。这里不再赘述。

过渡金属离子在配位场作用下，本来 5 个能级相同的简并 d 轨道发生了能级分裂。

低能 d 轨道上的电子可以跃迁到高能空的 d 轨道上，即发生了 d-d 跃迁。发生 d-d 跃迁所吸收能量对应的频率，正是分子光谱中吸收峰对应的频率。

实验结果表明，一个电子由低能 d 轨道进入高能 d 轨道发生 d-d 跃迁时所需的分裂能 Δ 值的大小是在 $10000 \sim 30000 \text{ cm}^{-1}$ 波数之间，相当于 $330 \sim 1000 \text{ nm}$ 波长范围，恰好其中大部分在紫外-可见光区。对于大多数过渡金属络离子来说，当白光通过时，络离子中的电子由于发生 d-d 跃迁而吸收一部分可见光，因而使得络离子常常呈现颜色。如 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 离子，发生 d-d 跃迁的分裂能值相当于光谱中的黄绿色光，因此，当白光通过这个络离子溶液时，呈现蓝紫色。

分裂能 Δ 的大小主要决定于中心离子的电荷、半径及配位体的性质。一般来说，中心离子的电荷愈高，分裂能 Δ 愈大；随周期数增加，分裂能也会随之增大。当金属离子固定时，分裂能 Δ 值随配位体的不同而改变。其大致次序为 $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SCN}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- \sim \text{硝基} \sim \text{HCOO}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{EDTA} < \text{吡啶} \sim \text{NH}_3 < \text{乙二胺} < \text{SO}_3^{2-} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$ 。同时， Δ 值亦随电子给予体的原子半径减小而增大，如 $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{S} < \text{O} < \text{N} < \text{C}$ 。

2. 镧系元素及锕系元素的 f 电子跃迁

对于镧系元素和锕系元素来说，随着原子序数的增加，其电子大都填充在 f 轨道上。f 轨道的角度分布见图 2-7。当有配位体的静电场作用时，镧系元素及锕系元素的原来 7 个简

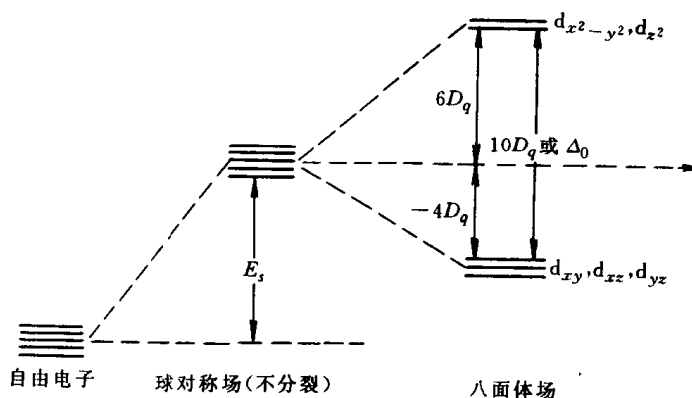


图 2-5 正八面体场中的 d 轨道能级分裂图

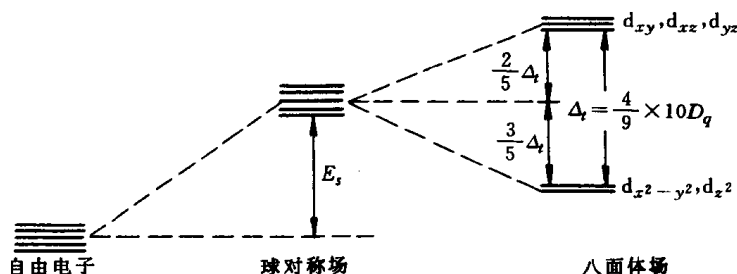


图 2-6 正四面体场中的 d 轨道能级分裂

并的 f 轨道便会产生分裂。离子吸收光时，电子就会从低能的 f 轨道跃迁到高能 f 轨道，发生 f-f 跃迁，而吸收相当于高、低能态 f 轨道的那部分能量差。高、低能态间能量差愈小，呈现的颜色愈深；能量差愈大，呈现的颜色愈浅。

镧系元素和锕系元素的吸收光谱，是由一些很窄的特征吸收峰所组成，这些吸收峰几乎不受与该金属离子结合的配位体的影响。典型的吸收光谱如图 2-8 所示。

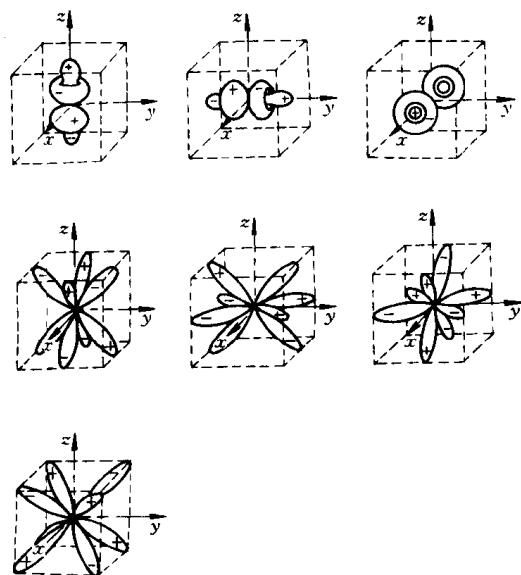


图 2-7 f 轨道的角度分布图

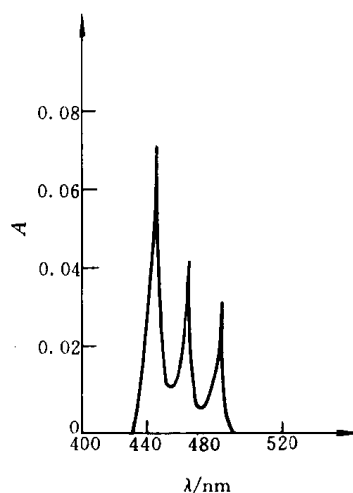


图 2-8 氯化镧溶液的吸收光谱

镧系元素和锕系元素离子吸收光谱的这种特性是由于它们的原子结构的特征决定的。由于镧系、锕系原子中的未充满的内层 f 轨道被完全充满的外层轨道所屏蔽，因而受环境干扰很少，所以，吸收光谱很窄，而且一般不受与外层电子键合的配体性质的影响。

镧系元素离子的颜色和锕系元素离子的颜色列于表 2-2 和表 2-3。

表 2-2 镧系元素三价离子在晶体或水溶液中的颜色

离子	成单电子	颜色	成单电子	离子
La ³⁺	0 (4f ⁰)	无色	0 (4f ¹⁴)	Lu ³⁺
Ce ³⁺	1 (4f ¹)	无色	1 (4f ¹³)	Yb ³⁺
Pr ³⁺	2 (4f ²)	绿	2 (4f ¹²)	Tm ³⁺
Nd ³⁺	3 (4f ³)	浅红	3 (4f ¹¹)	Er ³⁺
Pm ³⁺	4 (4f ⁴)	浅红黄	4 (4f ¹⁰)	Ho ³⁺
Sm ³⁺	5 (4f ⁵)	黄	5 (4f ⁹)	Dy ³⁺
Eu ³⁺	6 (4f ⁶)	无色	6 (4f ⁸)	Tb ³⁺
Gd ³⁺	7 (4f ⁷)	无色	7 (4f ⁷)	Gd ³⁺

表 2-3 锕系元素离子的颜色

离子	Ac ³⁺	Th ⁴⁺	Pa ⁴⁺	U ³⁺	U ⁴⁺	UO ₂ ²⁺	Np ³⁺	Np ⁴⁺
颜色	无色	无色	无色	浅红	绿	黄	紫	黄绿
离子	NpO ₂ ²⁺	Pu ³⁺	Pu ⁴⁺	PuO ₂ ²⁺	Am ³⁺	AmO ₂ ²⁺	AmO ₂ ²⁺	Cm ³⁺
颜色	粉红	深蓝	黄褐	黄橙	粉红	黄	浅棕	无色

这里指出一点，全空、半充满和全充满或接近全空、半充满和全充满的 f 电子是稳定和比较稳定的，这些 f 电子遇到白光时，很难被激发。如镧系元素中 La^{3+} ($4f^0$)、 Gd^{3+} ($4f^7$)、 Lu^{3+} ($4f^{14}$)、 Ce^{3+} ($4f^1$)、 Eu^{3+} ($4f^6$)、 Tb^{3+} ($4f^8$)、 Yb^{3+} ($4f^{13}$) 及铜系元素中的 Ac^{3+} ($5f^0$)、 Pa^{4+} ($5f^1$)、 Cm^{3+} ($5f^7$) 都是无色的。

3. 荷移跃迁

对许多无机络合物来说，当受光作用时，都存在着由于电荷迁移而引起的分子吸收光谱。电荷迁移就是指分子中，电子可以离开某原子而迁往附近的其他原子或离子。一般来讲，在发生荷移跃迁的过程中，金属离子为电子的接受体，配位体是电子的给予体，因此具有氧化性的阳离子和具有还原性的阴离子组成的络合物中，易发生荷移跃迁。荷移跃迁光谱发生在可见光区域内，一般有着较深的颜色。如 $[\text{FeCl}]^{2+}$ 、 $[\text{CuBr}]^+$ ，由于电子吸收光能而发生荷移跃迁，使它们分别呈现黄色和棕色，吸收光能后的氧化还原反应如下：



但是这里由于光能而引起的氧化还原反应，其产物立即相互反应恢复原体系，而所吸收的能量转变为热能放出。

发生荷移跃迁所要吸收光能的波长，由电子给予体和电子接受体相应轨道的能级差决定。能级差越小，发生荷移跃迁所需要的能量越小。由于这种荷移跃迁，偶极矩变化很大，因而摩尔吸收系数很大，一般在 10^4 左右。

二、有机化合物的电子跃迁

1. 基本跃迁形式

有机化合物分子的紫外-可见吸收光谱，是由于分子外层价电子跃迁而引起的，而分子中价电子所处的状态常用分子轨道的概念来描述。分子轨道主要有三种类型：成键轨道、反键轨道和非键轨道。把分子轨道的能量与构成它们的原子轨道的能量相比，高于原子轨道能量的分子轨道为反键轨道，如 σ^* 、 π^* ；低于原子轨道能量的分子轨道为成键轨道，如 σ 、 π ；接近原子轨道能量的分子轨道为非键轨道如 n 。轨道的能级次序为 $(\sigma) < (\pi) < (n) < (\pi^*) < (\sigma^*)$ 。

大多数有机化合物分子在基态时，其成键和非成键轨道上充满电子，只有反键轨道为空轨道。当分子吸收光能后，其成键轨道和非成键轨道上的电子就会被激发到空的反键轨道上，从而有下列六种跃迁形式： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 。其中 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 三种跃迁需要能量较大，吸收峰小于 200nm，位于真空紫外区。而 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 三种跃迁需要能量相对较小，吸收峰位于近紫外区甚至可见区，对于紫外可见分析具有实用意义。图 2-9 为价电子跃迁类型图。

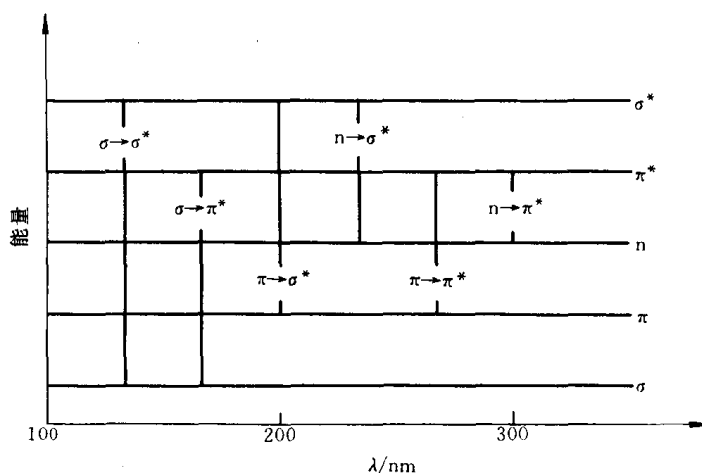


图 2-9 价电子跃迁类型图

2. 共轭 π 键体系中 π 电子的跃迁

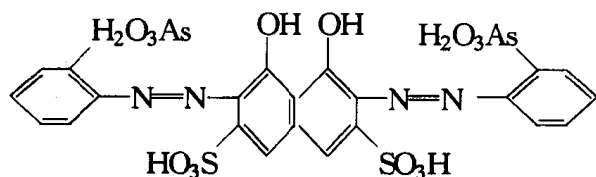
在平面形分子中，如果有多个 π 键相邻，就会形成多中心多重叠的离域大 π 键。

我们知道，不饱和键基团，如偶氮基 ($-\text{N}=\text{N}-$)、羰基 ($\text{C}=\text{O}$)、硝基

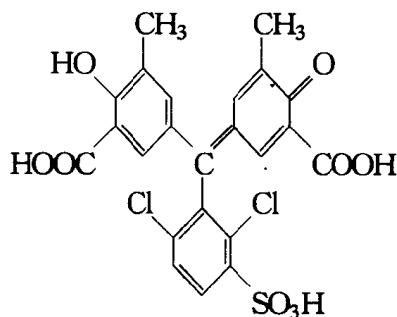
($-\text{N}(\text{O})_2$) 等，由于含有 π 键，所以比较容易被激发而发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，所产生的吸收峰

在近紫外区或接近紫外区，这些基团被称为生色团 (chromophore)。而对于那些含有孤对电子的基团，它们可与生色团上的不饱和键相互作用形成 $\text{P} \rightarrow \pi$ 共轭，缩小能级差，使吸收光谱的吸收峰发生红移 (redshift)。这类基团如 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等，被称为助色团 (auxochrome)。

用于光度分析的绝大多数有机试剂都含有共轭大 π 键，这种共轭效应和有机物的颜色密切相关。有机化合物分子中共轭 π 键的范围愈大，分子轨道数目愈多，分子轨道能级间隔就愈小， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰的波长增大，而且强度增加。共轭键愈长， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰波长增加愈多。有颜色的有机化合物大多有较大的离域 π 键体系。当共轭大 π 键与含杂原子的助色团相连时，物质颜色更深。如目前常用的有机试剂偶氮胂 III、铬天青 S 都是含有杂原子的共轭大 π 键体系。



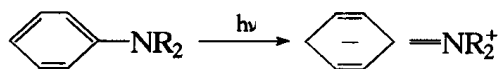
偶氮胂 III



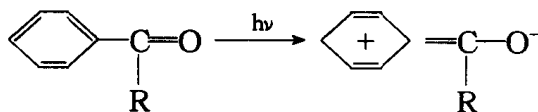
铬天青 S

3. 有机物和金属有机化合物的荷移跃迁

与一些无机离子络合物一样，有机物和金属有机化合物也会通过荷移跃迁，而在紫外-可见光区产生吸收光谱。对一些有机物分子来说在接受外来辐射时，就会发生分子内荷移跃迁。如



电子是从 $-\text{NR}_2$ 取代基转移到苯环上去的。又如



电子则是苯环转移到氧原子上的。

过渡金属离子和有机显色剂所形成的金属有机化合物之间的荷移跃迁则属于另一种情况。在这种跃迁体系中，一般都含有 $\text{d}-\pi$ 结构。跃迁电子可以是金属离子的 d 电子，接受光辐射后，跃迁到有机配体的 π 轨道中，记作 $\text{M} \rightarrow \text{R}$ 的跃迁；也可以是有机配体中的 π 电子

发生跃迁，而转移到金属离子的 d 轨道中，记作 $R \rightarrow Me$ 的跃迁。这两种荷移跃迁都产生较强的谱带，摩尔吸光率一般为 $10^2 \sim 10^4$ 。如： $Fe(8\text{-羟基喹啉})_3$ 由于发生 $Me \rightarrow R$ 的荷移跃迁，而产生吸收波长为 581nm 的吸收光谱， ϵ_{\max} 为 $5.0 \times 10^3 \text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ； $Co(PAN)_3$ 则由于发生 $R \rightarrow Me$ 的荷移跃迁，而产生吸收波长为 640nm 的吸收光谱， ϵ_{\max} 为 $1.70 \times 10^4 \text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。

第三节 光的吸收定律

当一束平行的单色光通过溶液时，如图 2-10 所示，这束光可以被吸收，可以被溶液中的粒子散射，可以在容器界面上反射，亦可通过溶液。因此入射光强度 I_0 可以看作是吸收光强度 I_a (absorption)，散射光强度 I_s (scattering)，反射光强度 I_r (reflection) 及透射光强度 I_t (transmission) 的总和。当溶液为均匀非散射性时， I_s 不复存在。而且在光度分析法，试液与空白溶液被置于同样质料及厚度的吸收池中，反射光强度基本保持不变，其影响可以相互抵消。因此，入射光强度 I_0 就可以被认为是吸收光强度 I_a 及透射光强度 I_t 两部分组成，即 $I_0 = I_a + I_t$ 。

透射光强度 I_t 与入射光强度 I_0 之比，称为透射比，用 τ 表示， $\tau = \frac{I_t}{I_0}$ 。

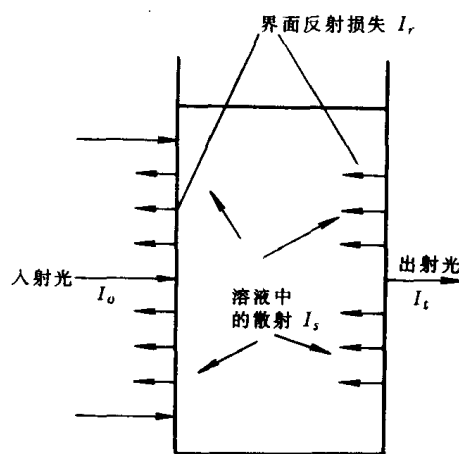


图 2-10 光辐射通过溶液时的情况

吸收光强度 I_a 与入射光强度 I_0 之比，称为吸收率，用 A_r 表示， $A_r = \frac{I_a}{I_0}$ 。

$$\tau + A_r = 1$$

一、Lambert 定律、Beer 定律及 Lambert-Beer 定律

1729 年，Bourguer 首先发现溶液对光的吸收与液层厚度之间的关系。1760 年，Lambert 就此基本定律进行了数学运算，确定了相应的关系式。1852 年，Beer 参考 Bourguer 和 Lambert 的著作，研究了溶液对光的吸收与溶液浓度的关系，确定了 Beer 定律。之后，发展为 Lambert-Beer 定律。

1. 光的吸收与液层厚度的关系——Lambert 定律

当溶液浓度 c 一定时，一束平行单色光通过有色溶液，光线被吸收的强度与液层厚度及入射光强度成正比。假设溶液被分成许多薄层，其厚度为 db ，照射在薄层上的光强度为 I ；则光线通过薄层时，光线的减弱 dI 与 db 及 I 成正比。

$$-dI \propto Idb \quad (\text{负号“} - \text{”表示光强的减弱})$$

引入比例系数 K_1' ，则 $-dI = K_1' Idb$

把上式改写并积分，则 $-\frac{dI}{I} = K_1' b$

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = - \int_0^b K_1' db$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = - K_1' b$$

换算为常用对数

$$2.303 \lg \frac{I_t}{I_0} = - K_1' b$$

$$\text{令 } K_1 = - \frac{K_1'}{2.303}$$

$$\text{则 } \lg \frac{I_0}{I_t} = K_1 b \quad (2-5)$$

式 (2-5) 表明光吸收与液层厚度的关系, 这一关系称为 Lambert 定律。

2. 光的吸收与溶液浓度的关系——Beer 定律

当溶液液层厚度一定, 浓度 c 变化, 光线被吸收的强度与溶液浓度及入射光强度成正比。假设溶液浓度变化 dc 而引起的光强度减弱为 dI , 则有

$$-dI \propto I dc$$

引入比例系数 K_2' , 则

$$-dI = K_2' I dc$$

改写成积分后, 得

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = - \int_0^c K_2' dc$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = - K_2' c$$

令

$$K_2 = - \frac{K_2'}{2.303}$$

则

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = K_2 c \quad (2-6)$$

式 (2-6) 表明光吸收与溶液浓度的关系, 这一关系称为 Beer 定律。

3. Lambert-Beer 定律

当溶液浓度 c 和液层厚度 b 均是可变的, 就要同时考虑 c 和 b 对光吸收的影响。因此, 把 Lambert 定律和 Beer 定律综合为光吸收定律, 即把式 (2-5) 和 (2-6) 合并, 有

$$\lg \frac{I_0}{I} = Kbc$$

通常把 $\lg \frac{I_0}{I}$ 称为吸光度 A (absorbance), 又称为消光值 (extinction) 或光密度 (optical density), 表示为

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = Kbc \quad (2-7)$$

由式 (2-7) 可以看出, 溶液的吸光度 (A) 与溶液中有色物质的浓度及液层的厚度的乘积成正比关系, 这种关系称为 Lambert-Beer 定律, 是定量分析的基础。比例常数 K 叫做吸光系数, 与物质性质、入射光波长及温度等因素有关, 其值随 b 、 c 所取单位不同而不同。如以 mol/L 表示溶液的浓度, 以 cm 表示液层厚度, 则比例常数以 ϵ 表示, 称为摩尔吸光系数 (Molarabsorptivity), 即

$$A = \epsilon bc \quad (2-8)$$