

仪器分析



主编 ● 熊维巧

仪 器 分 析

主 编 熊维巧

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

图书在版编目 (C I P) 数据

仪器分析 / 熊维巧主编. —成都: 西南交通大学出版社, 2019.9
ISBN 978-7-5643-7164-7

I. ①仪… II. ①熊… III. ①仪器分析—高等学校—教材 IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 210334 号

Yiqi Fenxi

仪器分析

主编 熊维巧

责任编辑 牛 君

封面设计 何东琳设计工作室

出版发行 西南交通大学出版社
(四川省成都市金牛区二环路北一段 111 号
西南交通大学创新大厦 21 楼)

邮政编码 610031

发行部电话 028-87600564 028-87600533

网址 <http://www.xnjdcbs.com>

印刷 四川煤田地质制图印刷厂

成品尺寸 210 mm × 285 mm

印张 20.25

字数 596 千

版次 2019 年 9 月第 1 版

印次 2019 年 9 月第 1 次

书号 ISBN 978-7-5643-7164-7

定价 48.00 元

课件咨询电话: 028-81435775

图书如有印装质量问题 本社负责退换

版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

本书是在编者已使用多年的仪器分析教学讲义的基础上，充分吸收国内同类教材的精华编写而成的。编写过程历时五年多，四易其稿，特别是光谱分析中的各种图表的绘制与编写耗费颇多精力与时日。

仪器分析作为一门日新月异的分析学科，是解决化学问题的最重要工具，所以工具性是仪器分析的显著特点。分析仪器就是工具的硬件部分，本书在介绍每一种仪器的结构部件时，尽量做到清晰明了。每一种仪器分析方法的基础理论，又相当于工具的软件部分，对基础理论的阐述，本书采用理解性的叙述方式予以呈现，力争做到深入浅出，以便于读者理解和自学。光谱分析部分比一般同类教材录入了更多原始光谱图及数据，这些都是本书的特点。

本书分为三个部分，第 1~6 章为光谱分析部分，第 7~10 章为色谱分析部分，第 11 章（属于光谱分析）和第 12 章（属于电化学分析）归为第三部分，因为这两种方法的分析对象主要是无机物，而前两部分的分析对象是有机物，与此相对应而编排各章顺序，并没有硬性分开成上述各部分。

本书可作为制药工程、生物工程、中药学等专业的教材，亦可作为化学、化工、医学、农学、环境等专业的教学参考书，还可作为相关专业从事分析测试工作的理论参考书。

本书的编写得到西南交通大学 2016 年度教材建设校级一般项目的资助。

由于编者水平所限，书中的不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

2019 年 4 月

目 录

1 光学分析方法导论	1
1.1 电磁辐射的性质	1
1.2 电磁辐射与物质的作用	2
1.3 光学分析仪器	3
习 题	5
2 紫外-可见分光光度法	6
2.1 基本原理	6
2.2 基本定律	13
2.3 紫外-可见分光光度计	16
2.4 定量分析	20
2.5 定性和结构分析	24
习 题	27
3 分子发光分析法	30
3.1 分子荧光分析法	30
3.2 化学发光分析法	48
3.3 有机物发光分析新技术简介	52
习 题	54
4 红外吸收光谱法	57
4.1 概 述	57
4.2 基本原理	58
4.3 典型光谱	71
4.4 红外光谱仪及制样	81
4.5 红外光谱解析	86
习 题	90
5 核磁共振波谱法	95
5.1 概 述	95
5.2 基本原理	96

5.3	核磁共振谱仪简介	100
5.4	化学位移	104
5.5	自旋偶合和自旋系统	113
5.6	核磁共振氢谱解析方法	119
5.7	核磁共振碳谱简介	121
	习 题	128
6	质谱法	132
6.1	概 述	132
6.2	质谱仪及其工作原理	132
6.3	质谱离子类型及其裂解过程	141
6.4	典型有机化合物的质谱特征	145
6.5	质谱法测定分子结构原理	151
6.6	质谱法的应用简介	155
	习 题	157
7	色谱分析法基础理论	163
7.1	色谱法的概念与分类	163
7.2	色谱过程和流出曲线	164
7.3	色谱分析基本原理	166
7.4	色谱条件的选择和优化	179
7.5	色谱分析法进展简介	183
	习 题	185
8	经典液相色谱法	187
8.1	基本原理过程	187
8.2	固定相	189
8.3	分离机理	193
8.4	平面色谱法	199
	习 题	207
9	气相色谱法	209
9.1	概 述	209
9.2	固体固定相	210
9.3	固定液与载体	211
9.4	气相色谱仪	217
9.5	定性与定量分析	222
9.6	气相色谱法的应用	226

习 题	228
10 高效液相色谱法	230
10.1 概 述	230
10.2 基本原理	232
10.3 HPLC 分离模式	235
10.4 HPLC 的固定相	242
10.5 HPLC 的流动相	246
10.6 高效液相色谱仪	250
10.7 分析方法	257
10.8 HPLC 的应用	257
习 题	259
11 原子吸收分光光度法	261
11.1 概 述	261
11.2 基本原理	261
11.3 原子吸收分光光度计	265
11.4 定量分析方法	267
11.5 实验方法及应用	267
习 题	270
12 电位分析法及永停滴定法	272
12.1 概 述	272
12.2 电位分析法的基本原理	272
12.3 直接电位法	276
12.4 电位滴定法	286
12.5 永停滴定法	289
习 题	292
参考文献	294
附 录	295
附录 A 主要基团的红外特征吸收	295
附录 B 化学位移的经验计算有关影响值及化学位移简表	301
附录 C 质谱中常见的中性碎片与碎片离子	304
附录 D 标准及条件电极电位 (V)	307
部分习题参考答案	310

1 光学分析方法导论

人们在认识宏观世界的过程中，是通过肉眼来获得客观物质世界信息的，这是一个非常典型的光学活动过程，可见光学活动的重要性。在认识微观世界的过程中，近代原子结构的研究也是从光学角度入手来进行的，如氢原子光谱的研究，从此打开了奇妙无比的微观世界的大门，特别是光的波粒二象性的发现，具有里程碑的意义。

光学分析方法是基于电磁辐射与物质相互作用后发生的变化或产生辐射信号来测定物质的组成、含量和结构的一类分析方法。电磁辐射与物质相互作用后发生的变化有：电磁辐射被物质吸收，如各种吸收光谱法；电磁辐射方向改变，如折射、旋光、衍射和干涉等；电磁辐射与物质相互作用后再产生辐射信号，如各种发射光谱法。

1.1 电磁辐射的性质

电磁辐射是一种以极大速度通过空间传播能量的电磁波。电磁波包括无线电波、微波、红外光、可见光、紫外光，以及 X 射线和 γ 射线等。

1.1.1 波粒二象性

光的本质就是电磁波，电磁波既具有波动性，又具有微粒性，即电磁波具有波粒二象性。

电磁波的波动性是指电磁波可以用互相垂直的正弦波振荡电场和磁场表示。电磁波具有速度、方向、波长、振幅和偏振面等。电磁波的波动性可用如下参数来表征。

速度： $c = \nu\lambda$ ，光在真空中的传播速度为 $c = 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

频率： $\nu = c/\lambda$ ，这是光在真空中的振荡频率，频率单位是赫兹（Hz）。

波长： $\lambda = c/\nu$ ，电磁波相邻波峰间的距离为波长，单位有 m、 μm 、nm 等。

波数： $\sigma = 1/\lambda$ ，波长的倒数，即每厘米内波的数目，单位 cm^{-1} 。

电磁波的微粒性是指电磁波是由一系列量子化的光子（能量子）组成。光子能量为

$$E = h\nu = hc\sigma = hc/\lambda \quad (1-1)$$

式中， h 为 Plank 常数， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

1.1.2 电磁波谱

将各种电磁波按波长或频率的大小顺序排列所得的图表称为电磁波谱，通过电磁波谱可以了解各电磁波区间的界线关系，电磁波的波长、频率和能量的大小，与能级跃迁类型和分析方法的关系，见图 1-1 和表 1-1。

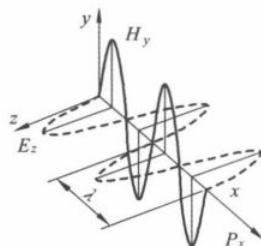


图 1-1 电磁波谱图

表 1-1 电磁波谱表

能量/eV	频率/Hz	波长 λ	电磁波区间	跃迁类型
$>2.5 \times 10^5$	$>6.0 \times 10^{19}$	$<0.005 \text{ nm}$	γ 射线区	核能级
$2.5 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^2$	$6.0 \times 10^{19} \sim 3.0 \times 10^{16}$	$0.005 \sim 10 \text{ nm}$	X 射线区	K、L 层电子能级
$1.2 \times 10^2 \sim 6.2$	$3.0 \times 10^{16} \sim 1.5 \times 10^{15}$	$10 \sim 200 \text{ nm}$	真空紫外光区	
$6.2 \sim 3.1$	$1.5 \times 10^{15} \sim 7.5 \times 10^{14}$	$200 \sim 400 \text{ nm}$	近紫外光区	外层电子能级
$3.1 \sim 1.6$	$7.5 \times 10^{14} \sim 3.8 \times 10^{14}$	$400 \sim 800 \text{ nm}$	可见光区	
$1.6 \sim 0.50$	$3.8 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{14}$	$0.8 \sim 2.5 \text{ }\mu\text{m}$	近红外光区	分子振动能级
$0.50 \sim 2.5 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{14} \sim 6.0 \times 10^{12}$	$2.5 \sim 50 \text{ }\mu\text{m}$	中红外光区	
$2.5 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{12} \sim 3.0 \times 10^{11}$	$50 \sim 1000 \text{ }\mu\text{m}$	远红外光区	分子转动能级
$1.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{11} \sim 1.0 \times 10^9$	$1 \sim 300 \text{ mm}$	微波区	
$<4.1 \times 10^{-6}$	$<1.0 \times 10^9$	$>300 \text{ mm}$	无线电波区	磁核自旋能级

1.2 电磁辐射与物质的作用

1.2.1 电磁辐射的能量

根据光的量子学说，光子的能量与频率成正比，与波长成反比，波长越短，能量越大，反之越小。1 mol 光量子的能量与其波长 λ (nm) 的关系见式 (1-2)，其图示见图 1-2。

$$E_{1\text{mol}} = N_0 h \frac{c}{\lambda} \approx \frac{1.2 \times 10^{-6}}{\lambda} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1-2)$$

从图 1-2 可以直观地看出，200 nm 以下的远紫外光能量很大，200~400 nm 的近紫外光能量还比较大，400 nm 以上的可见光和红外光的能量就很小了。

1.2.2 量子化能级与分析方法

依据量子化学理论，物质的分子或者原子都存在于相应的能级状态中。在没有外界干扰的情况下，物质都处于能量最低、最稳定的状态——基态，量子化能级为 E_0 ；当受到外界能量的作用时，物质会处于某一较高能量、不稳定的状态——激发态，量子化能级为 E_i 。两个状态的量子化能级之差为

$$\Delta E = E_i - E_0 \quad (1-3)$$

ΔE 也就是发生量子化能级跃迁所需的能量。如果外界的能量是以某一电磁辐射（也就是光波，频率 ν 、波长 λ ）的形式提供的，其能量大小刚好满足上述两个状态的量子化能级之差的要求时，就会发生能级跃迁，即

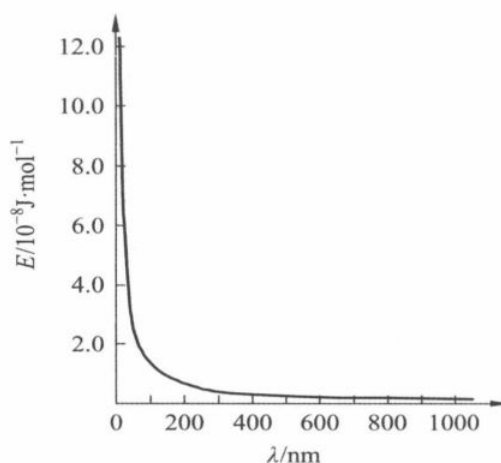


图 1-2 1 mol 光量子的能量与波长的关系曲线

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

这就建立起了 ΔE 与 λ (或 ν) 简单关系式。对于某一特定物质微粒来说, 它的基态与激发态的两个量子化能级之差是确定的, 是其内部结构的特征性反映; 不同的物质微粒的 ΔE 是有差别的, 这个差别我们可以通过符合上述关系式的波长 λ 来区别。这就是通过光谱来对物质进行定性、定量分析的理论依据。

在这里, ΔE 与检测的电磁波信号有两种情况。一种是检测外部提供的电磁波能量被物质吸收后的变化, 因此引起物质微粒从基态跃迁到某一激发态, 即 $E_0 \rightarrow E_i$, 这种外部提供电磁波能量的变化就是吸收光谱; 另一种是物质微粒在外部能量作用下, 其量子化能级已经跃迁到激发态, 检测的是从激发态释放能量回到基态, 即 $E_i \rightarrow E_0$, 如果释放的能量形式是光子, 那么检测到的光量子的变化情况就是发射光谱。通过光谱分析知道, 不同的物质微粒的 ΔE , 与一定波长的电磁波能量相适应, 因此产生了各种分析方法。

(1) 吸收光谱法。对于分子而言, 与紫外-可见光提供的能量相适应的是分子的外层电子 (也称价电子) 能级跃迁, 是紫外-可见分光光度法; 与红外光提供的能量相适应的是分子的振动-转动能量跃迁, 是红外分光光度法; 与射频波提供的能量相适应的是磁核的核磁矩能级跃迁, 是核磁共振波谱法。对于原子微粒而言, 与紫外-可见光 (锐线光源) 提供能量相适应的是基态原子的价电子能级跃迁, 是原子吸收分光光度法。

(2) 发射光谱法。检测的是由分子的激发态跃迁到基态而发射的光量子能量的变化情况, 与紫外-可见光波段能量相当, 称为荧光、磷光、化学发光分析法; 检测的是由原子外层电子从激发态跃迁到基态而发射的光量子能量的变化情况, 与紫外-可见光波段能量相当, 称为原子荧光分析法; 检测的是由原子的外层电子跃迁到内层空隙而发射的光子能量的变化情况, 与 X 射线能量相当, 称为 X 射线荧光光谱法。

总之, 光学分析方法一般包括三个过程: 一是提供激发能量; 二是能量与物质相互作用; 三是产生被测的信号。

1.3 光学分析仪器

1.3.1 光学分析仪器原理

光学分析仪器是实现光学分析的重要工具, 各种光学分析仪器一般包括四个基本组成部分: 信号发生器、信号检测系统、信号处理系统和数据显示读出系统。在现代高度集成化、智能化的仪器中, 还配有计算机控制系统。

信号发生器是辐射光源与吸收池的组合系统, 它将被测物的某一物理或化学性质转变为分析信号。如原子吸收辐射产生原子吸收光谱, 分子吸收辐射产生分子光谱; 物质受电、热激发产生原子发射光谱等, 都是分析信号。

检测器是对产生的分析信号进行采集并转化为易于测量的信号, 一般转化为电信号。常用的辐射检测器有两类, 一类对光子响应, 另一类对热响应。所有光子检测器都是以电磁辐射与反应表面的相互作用产生电子 (光发射) 或使电子跃迁到能导电的状态 (光导) 为基础的, 也称光敏传感器; 热检测器是非量子化的热敏传感器。

信号处理系统是将信号放大、平滑、滤波、变换、调频、调幅等的装置。信号读出系统是将信号处理结果输出和显示出来的部件。计算机控制系统进行数据处理及对仪器实施控制, 高级的仪器可按照预定的程序使测量条件最优化。

研究吸收或发射的电磁辐射强度和波长的关系的仪器称为分光光度计。它一般有三个最基本的组成部分：辐射源（光源）、单色器（将光源辐射分解为“单色光”）、辐射检测和显示装置。至于样品的位置，则视方法而定，或置于光源中，或置于光源和单色器之间，或置于单色器和检测器之间。

1.3.2 光学分析仪器基本组成

1. 辐射源

辐射源是光学分析仪器的能源产生部件，要求有稳定而足够的输出功率。由仪器的稳压装置保证输出功率的稳定性。因为光源辐射功率（简称光功率）的波动与电源功率的变化成指数关系，必须有稳定的电源才能保证光功率有足够的稳定性。在光学分析中，既采用连续光源，也采用线光源。一般来说，分子吸收光谱采用连续光源，而荧光光谱和原子吸收光谱采用线光源，发射光谱采用电弧、火花、等离子体光源。

2. 分光系统

分光系统的作用是将复合光分解为单色光或有一定宽度的波长带，是光学分析仪器几乎必须具备的装置。最简单的分光系统是滤光片，它只能分离出一个波长带（通带滤光片）或只能保证消除给定波长以上或以下的所有辐射（截止滤光片）。当需要较高纯度的辐射光时，必须使用单色器。单色器是包括入射狭缝、准直镜、色散元件、聚焦透镜和出口狭缝的一组部件。它不仅可以产生谱带宽度很窄的单色光，还可以在一个很宽范围内任意改变输出的单色光波长，即进行波长扫描。

3. 检测系统

光学分析仪器的检测系统，其功能就是实现光电转换，即它将纯光信号和带有样品信息的光信号转换为电信号。光电转换器一般分为两类：一类是对光子产生响应的光检测器，如早期的硅光电池、光电管，现代的光电倍增管和二极管阵列；另一类是对热产生响应的热检测器，如红外检测器。由于红外区辐射能量比较低，很难引起光电子反射，采用热检测器可根据辐射吸收引起的热效应来测量入射辐射的功率。

还有一类检测器，并不采用光电转换方式，而是采用电磁感应的方式进行检测。如核磁共振光谱仪的检测器，因为核磁共振的射频波功率太小，无法检测到射频波被磁核吸收后的变化情况，但可以检测磁核发生能级跃迁时，因核磁矩方向的改变而使感应线圈产生感应电流的情况。傅里叶核磁共振仪的检测器则是脉冲信号检测器。

各种光学仪器的主要部件，参见表 1-2。

对于分光光度计而言，“分光”就是光学系统，是将辐射光源的复合光分离获得需要的单色光的部件；“光度计”就是检测系统，是将光信号能量转化为电信号能量，获得检测信号的部件。所以，分光光度计就是上述分光系统与检测系统的综合装置，是仪器的核心。

表 1-2 各种光学仪器的主要部件

波段	辐射源	单色器	检测器
γ 射线	原子反应堆粒子加速器	脉冲高度鉴别器	闪烁、半导体计数管
X 射线	X 射线管	晶体光栅	闪烁、半导体计数管
紫外光	氢（氘）灯、氙灯	石英棱镜、光栅	光电管、光电倍增管
可见光	钨灯、氙灯	玻璃棱镜、光栅	光电池、光电管
红外光	改进型硅碳棒、陶瓷光源	盐棱镜、光栅、干涉仪	温差热电偶、热辐射检测器
微波	速调管	单色辐射源	晶体二极管
射频波	电子振荡器	单色辐射源	晶体二极管、晶体三极管

习 题

一、思考题

1. 光学分析方法主要有哪些分类？
2. 电磁辐射有哪些特征？分别用哪些参数描述？各参数之间有什么关系？
3. 名词组解释：电磁波谱和光的波粒二象性、吸收光谱和发射光谱、光谱法和非光谱法。
4. 试通过光的波粒二象性说明电磁辐射的基本性质。
5. 什么是分光光度计？

二、计算题

1. 计算下列射线的频率 (Hz)、波数 (cm^{-1}) 和能量 (分别以 eV 和 erg 表示):
(1) 微波束, 波长 0.25 cm; (2) 钙的共振线, 波长 422.7 nm。
2. 计算下列电磁波的波长 (分别以 μm 和 nm 表示):
(1) 频率为 4.47×10^{14} Hz 的可见光; (2) 频率为 1.21×10^8 Hz 的无线电波。
3. 计算波长为 300 nm 的紫外光和 500 nm 的可见光的频率 (Hz)、波数 (cm^{-1}) 和能量 (J/mol)。

2 紫外-可见分光光度法

2.1 基本原理

紫外-可见光可分为三个区域：10~200 nm 为远紫外区，200~400 nm 为近紫外区，400~760 nm 为可见光区。分子吸收紫外-可见光能量而产生的吸收光谱，称为紫外-可见吸收光谱（UV-vis），以此建立的光度分析法，称为紫外-可见分光光度法。一般研究分子在近紫外至可见光区的吸收光谱情况。

2.1.1 能级跃迁与吸收光谱的关系

紫外-可见吸收光谱与分子电子能级跃迁有关。因分子轨道的基态能级 E_0 与激发态能级 E_1 是确定的，成键电子由基态跃迁到激发态能级差 ΔE 也是确定的。若对分子进行紫外-可见光连续扫描，总有一个波长的光子能量因符合跃迁能级差而被吸收，即 $\Delta E = E_L = h\nu$ ，不符合这一能量关系的光子能量则不被吸收，这就是选择性吸收。

例如，异亚丙基丙酮的紫外吸收光谱（图 2-1）有两个吸收峰，A 峰是由 $C=C$ 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的，B 峰是由 $C=O$ 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的。这种以吸收波长 λ 为横坐标，以检测信号（透光率 $T/\%$ 、吸光度 A 或吸光系数 ϵ ）为纵坐标所描绘的曲线，称为吸收曲线。

分子轨道的基态和激发态还有更精细的振动能级差异，如图 2-2（a）所示。从图中可见，无论基态还是激发态，都有若干振动能级，基态和激发态都有一个最低振动能级（粗线）。

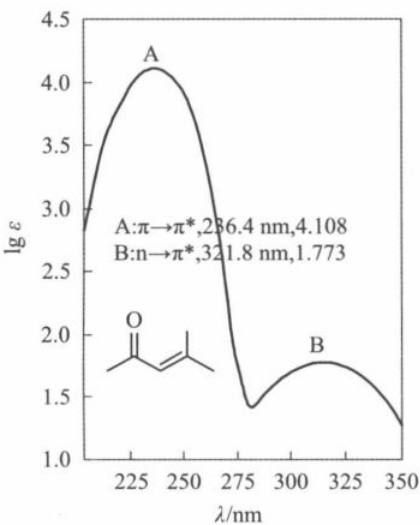
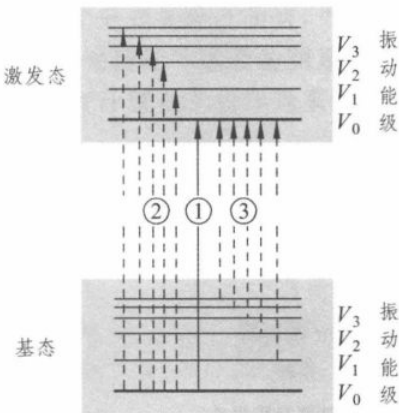
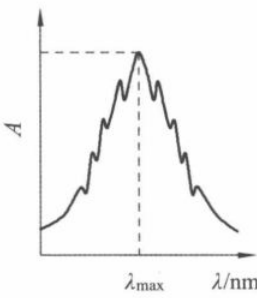


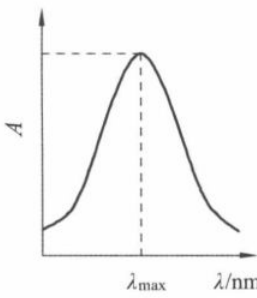
图 2-1 异亚丙基丙酮的紫外吸收光谱



(a)



(b)



(c)

图 2-2 产生紫外连续光谱带原理示意图

位置①的跃迁是电子能级基态的最低振动能级与激发态最低振动能级间的跃迁，跃迁概率最大，称为最大吸收，形成峰的顶点；位置②的跃迁能量比①高，吸收波长短，形成吸收峰的左翼；位置③的跃迁能量比①低，吸收波长长，形成峰的右翼。其峰形应是如图 2-2 (b) 所示的锯齿状。

此外，还有从基态的不同振动能级跃迁到激发态的不同振动能级，跃迁概率较小，也形成峰的左翼与右翼（与②③叠加）。

吸收光谱的锯齿精细结构只有在低温、真空状态下的气态分子才能观察到，如图 2-3 所示为两个化合物的锯齿状光谱。而在常温溶液体系中，因被测分子与溶剂分子之间的热运动，使振动能级间的台阶式变化被轻微抹平，从而使吸收曲线变成平滑的峰形[图 2-2 (c)]。

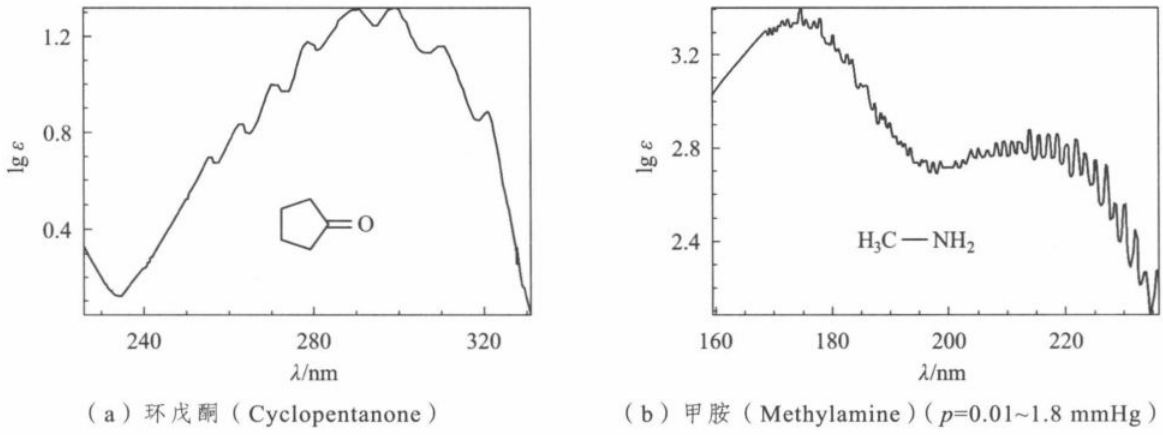


图 2-3 两个化合物的紫外吸收光谱精细结构

2.1.2 紫外吸收光谱与分子结构的关系

化学键的电子构型（ σ 键、 π 键、孤对电子）决定了化合物的结构和性质，分子吸收光能后由基态跃迁到激发态，反映了光能与化学键的内在联系，这是通过检测物质的紫外-可见吸收光谱来分析物质结构和含量的根本原因。下面介绍紫外吸收光谱与分子结构的关系。

1. 电子跃迁类型

在化合物中，处于 σ 轨道上的称为 σ 电子，处于 π 轨道上的电子称为 π 电子，处于原子轨道的电子称为 n 电子，都处于基态；还有 σ^* 、 π^* 两个反键轨道是空置的。当紫外-可见光照射化合物时，可发生如下电子跃迁类型（图 2-4）。

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

分子中的 σ 轨道的能级最低最稳定，因此 σ 电子需要较大的能量才能被激发，只有远紫外区短波长（ $\lambda < 150$ nm）的辐射能才满足要求，所以 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的吸收带在真空紫外区，一般观察不到。饱和型化合物的吸收带就是 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁吸收带，一般无峰形，如图 2-5 所示。四甲基硅烷有两种 σ 键的吸收带，Si—C 键的吸收峰为 164.09 nm，C—H 键的吸收带为强末端吸收，无峰形。

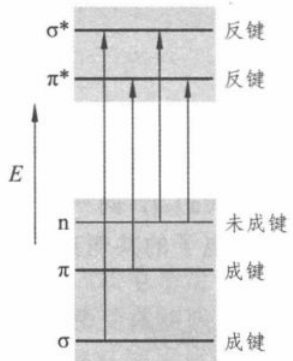
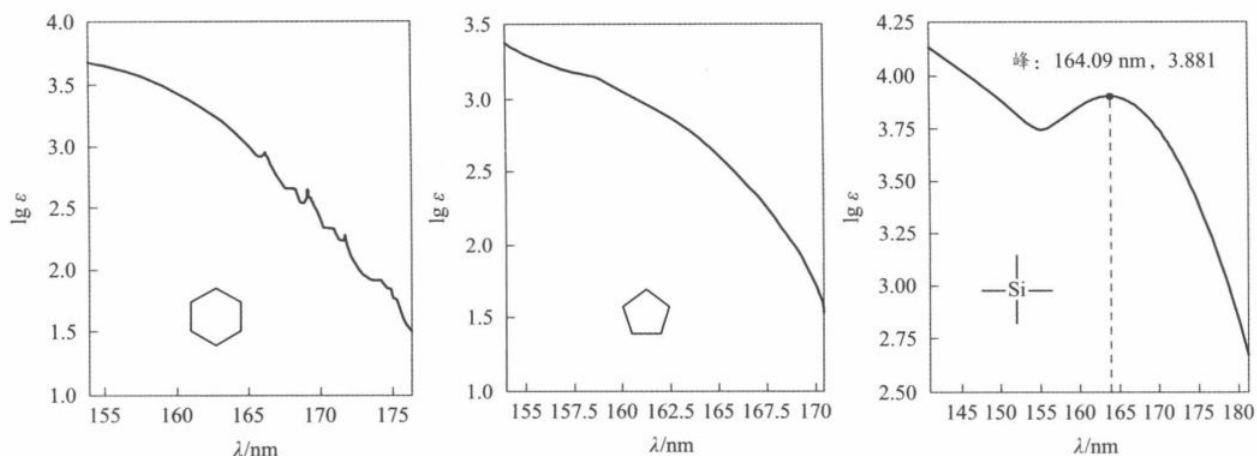


图 2-4 分子中电子能级跃迁示意图

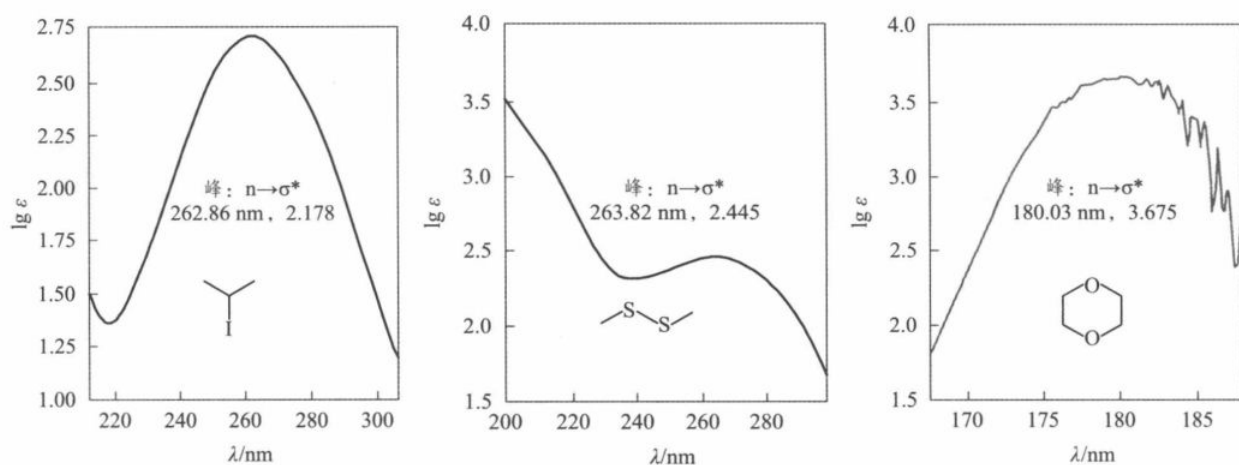


(a) 环己烷 (Cyclohexane) (b) 环戊烷 (Cyclopentane) (c) 四甲基硅烷 (Tetramethylsilane)

图 2-5 三个饱和型化合物的远紫外吸收光谱

(2) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

在饱和烃的含氧、氮、硫、磷、卤素的衍生物中，其杂原子上有未成键的孤对电子（简称 n 电子），在紫外光的照射下，除有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁外，还有 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所吸收的波长在 200 nm 左右（图 2-6）。



(a) 2-碘丙烷 (2-iodo-propane) (b) 二甲基二硫 (Dimethyl disulfide) (c) 1,4-二氧六环 (1,4-Dioxane)

图 2-6 三个化合物的紫外吸收光谱图

(3) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

处于 π 轨道电子跃迁到 π^* 上，所需能量低于 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。 $C=C$ 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收的波长在 170~200 nm [图 2-7 (a)]，同一分子有多个不共轭双键时，吸收波长与单个双键相同；分子有共轭 $C=C$ 键时，由于 π 电子的共轭离域，使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量降低，吸收波长长移，吸收强度也增大 [图 2-7 (b) (c)]。

(4) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

含有杂原子的不饱和化合物，其孤对电子吸收能量后，发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，吸收波长一般在 200~400 nm 近紫外区，吸收强度弱至中强都有（图 2-8）。当分子有 $p-\pi$ 超共轭时，使 π 电子离域，跃迁能量降低，使其 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰长移，吸收强度增加。

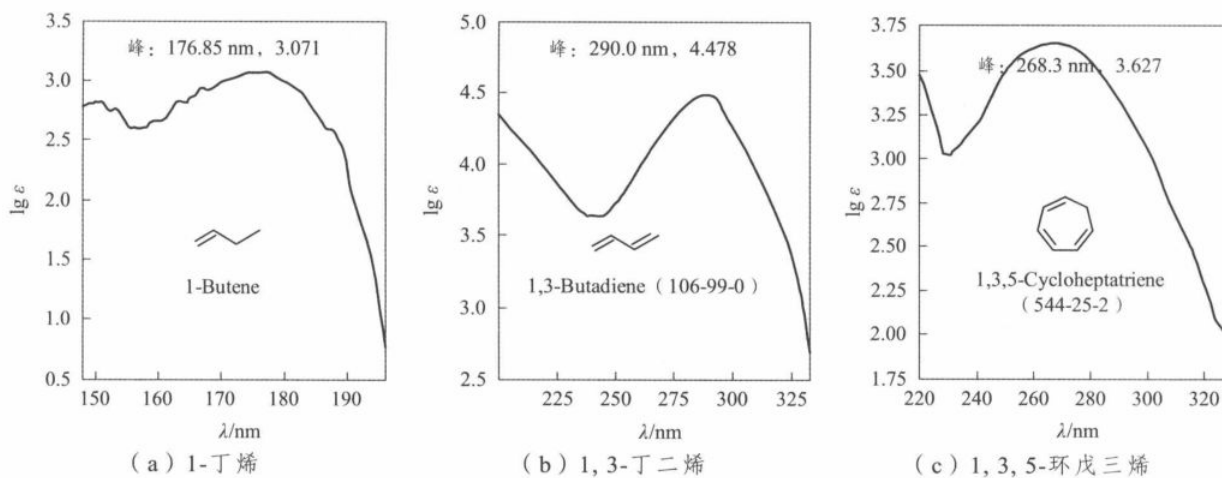


图 2-7 烯烃的紫外吸收光谱图

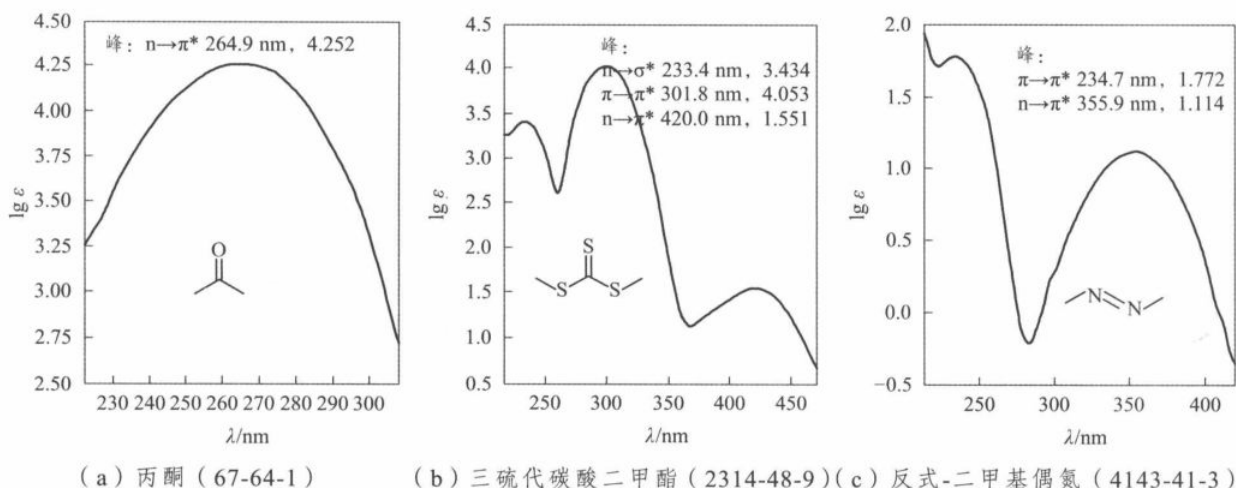
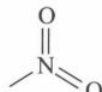


图 2-8 三个含杂原子不饱和基团化合物的紫外吸收光谱图

产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的基团如下:



比较上述 4 种跃迁类型跃迁所需能量与吸收波长的大小顺序分别为

$$\Delta E: \sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

$$\lambda_{\max}: \sigma \rightarrow \sigma^* < n \rightarrow \sigma^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \pi^*$$

对于某一具体化合物而言,上述四种跃迁并不是孤立存在的,应该综合考虑化合物元素组成和成键类型等,才能得出全面的判断。

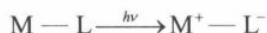
(5) 荷移跃迁

当电子给予基团与电子接受基团直接相连(紧邻)处于同一分子内时,或电子给予体分子与电子接受体分子处于同一个体系中,在紫外-可见光照射下,电子由给予体向受体相联系的轨道上跃迁,称为电荷迁移跃迁,简称荷移跃迁。由此而产生的吸收光谱法称为荷移跃迁光谱法。荷移跃迁可以理解在光能辐射下的分子内或分子间的氧化-还原过程。

例如,苯胺的苯环为电子接受基、胺基为电子给予基,能产生荷移跃迁吸收;苯乙酮的苯环为电子给予基、羰基为电子接受基,也能产生荷移跃迁吸收。



无机离子形成的配合物也能产生荷移跃迁吸收。例如，过渡金属离子（M，电子给予基）与含有生色团（L，电子接受基）的试剂反应生成的配合物（ML），可产生荷移跃迁吸收。



具有 d^{10} 电子结构的过渡金属元素形成的卤化物及硫化物有显著的颜色，就是因为它们吸收可见光中的部分光产生荷移跃迁，从而显示出颜色。例如，AgBr 淡黄色、PbI₂ 黄色、HgS 黑色等。

荷移跃迁吸收的波长取决于电子给予体与接受体相应电子轨道的能量差。中心离子的氧化能力强或配体的还原能力强，则发生荷移跃迁时吸收的辐射能量小、波长长。荷移跃迁的特点是跃迁概率大，吸收强度高，一般其摩尔吸光系数 $\epsilon_{\max} > 10^4$ ，用于定量分析灵敏度高。过渡金属元素有机配合物的光度分析就是荷移跃迁光谱法的具体应用。

2. 紫外光谱常用术语

生色团和助色团 分子中某一基团在一定波长范围内能产生吸收谱带，该基团就称为生色团。生色团的结构特征是含有 π 电子。孤立双键将在紫外区产生特征吸收带，在一般条件下显示的是没有峰形的“末端吸收”，但在真空远紫外波长下是有很强吸收峰的，一般其摩尔吸光系数 $\epsilon_{\max} > 10^4$ 。生色团是紫外吸收光谱法的主要研究对象。

在某些有机化合物中，由取代反应而引入的含孤对电子的杂原子基团后，例如： $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{X}$ 等，使生色团吸收峰波长向长波方向移动，吸收强度也增加，这种杂原子基团称为助色团。助色团的 n 电子易与生色团的 π 电子形成 $p-\pi$ 超共轭，导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低，使生色团的吸收波长向长波方向移动，吸收强度增加。

长移和短移（红移和蓝移） 由于化合物结构改变或溶剂改变，如果导致生色基的吸收波峰向长波（红光）方向移动的现象，称为长移，也称红移；如果导致生色基的吸收波峰向短波（蓝光）方向移动的现象，称为短移，也称蓝移。

增色效应和减色效应 由于化合物结构改变或其它外因条件改变，如果使吸收强度增强，则称为增色效应；如果使吸收强度减弱，则称为减色效应。

强带和弱带 在紫外-可见吸收光谱中，凡是摩尔吸光系数 $\epsilon_{\max} > 10^4$ 的吸收峰称为强带；凡是摩尔吸光系数 $\epsilon_{\max} < 10^3$ 的吸收峰称为弱带。

3. 吸收谱带与分子结构的关系

在紫外-可见吸收光谱中，吸收峰的位置与强弱，与化合物的组成和结构密切相关。根据电子跃迁类型，一般把吸收带分为以下四种类型。

R 带 含有杂原子的不饱和基团，由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收带，称为 R 带。它是基团型吸收带，吸收波长较长、吸收强度较弱（ $\lambda_{\max} \sim 300 \text{ nm}$ 、 $\epsilon_{\max} < 100$ ）是其显著特点。如果化合物在溶剂极性减小时吸收峰长移（红移）、溶剂极性增大时吸收峰短移（蓝移），该吸收带就是 R 带，说明该化合物含有杂原子的不饱和基团。

K 带 含有共轭双键的化合物，由共轭大 π 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收带，称为 K 带。它是共轭型吸收带，其特点是吸收强度较大，一般 $\epsilon_{\max} > 10^4$ ，为强带；吸收波长随着共轭情况的不同而在紫外和可见光区都有分布，共轭体系越大，吸收波长越长。

B 带 含有苯环（或杂芳环）的芳香族化合物，因环共轭 π 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收带，称为 B 带。因苯环吸收带在 $230 \sim 270 \text{ nm}$ 的精细结构而得名（图 2-9）。