

# §3.1 概述

定义:

紫外-可见分光光度法是基于分子内价电子（对200~800nm光谱区辐射）发生跃迁产生的吸收光谱进行分析的一种光学分析方法。

特点:

- (1) 灵敏度高;
- (2) 准确度高;
- (3) 仪器结构简单，操作简便快速。



## 发展简史:

1729年: 波格 (Bouguer) 发现物质对光的吸收与吸光物质的厚度有关;

1760年: 其学生朗伯 (Lambert) 发现当一束平行单色光通过吸光物质后, 光的吸收程度与溶液液层厚度成正比;

1852年: Beer发现当一束平行的单色光通过吸光物质后, 光的吸收程度与吸光物质微粒的数目 (溶液的浓度) 成正比, 提出了**朗伯-比尔定律**;

1870年: 法国人杜包斯克 (J Duboscq) 制造了“杜包斯克比色计”, 沿用了70多年;

20世纪以来: 多元络合物、高灵敏显色剂、计算机的应用, 使之得到蓬勃发展。

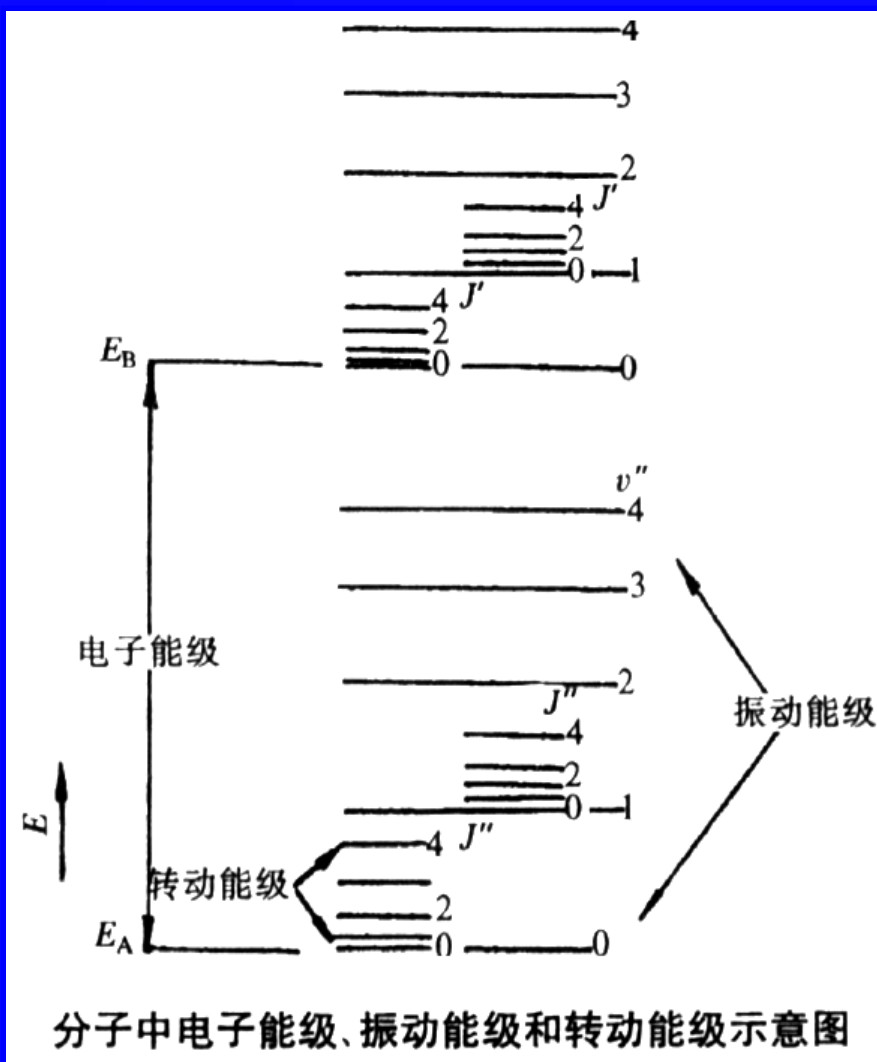
## 另一方面:

1833年希儒斯特 (Brewester) 观察并记录过吸收光谱, 后来密勒 (Miller) 又系统研究了紫外区的光谱, 并指出物质的吸收情况与基团、原子和分子的性质有关。以后哈脱莱 (Hartley) 改进了仪器。接着贝利 (Bailey) 又发现与吸收光谱相似的有机物, 它们的结构亦相类似, 认为由此可以鉴定分子结构。进入20 世纪以来, 紫外-可见分光光度法得到广泛的应用。

# § 3.2 紫外-可见吸收光谱

## (1) 分子吸收光谱的产生

分子外层电子—吸收外来外来辐射—产生电子能级跃迁—分子吸收光谱。



紫外可见分光光度法

在分子中，除了电子相对于原子核的运动外，还有核间相对位移引起的振动和转动。据量子力学理论，分子的振-转跃迁也是量子化的。因此，分子的能量变化 $\Delta E$ 为各种形式能量变化的总和：

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$$

其中 $\Delta E_e$ 最大：1-20 eV； $\Delta E_v$ 次之：0.05-1 eV； $\Delta E_r$ 最小：<0.05 eV

可见，电子能级间隔比振动能级和转动能级间隔大1~2个数量级，在发生电子能级跃迁时，同时伴有振-转能级的跃迁，形成所谓的**带状光谱**。



根据吸收电磁波范围的不同，可将分子吸收光谱分为：

- **远红外光谱**——分子的转动能级差一般为 $0.005 \sim 0.05\text{eV}$ 。吸收的波长约为 $250 \sim 25\mu\text{m}$ 。因此，称为转动光谱或远红外光谱。
- **红外光谱**——分子的振动能级差一般在 $0.05 \sim 1\text{eV}$ ，吸收的波长约为 $25 \sim 1.25\mu\text{m}$ 。因在分子振动的同时伴有分子的转动运动，故分子振动产生的吸收光谱中，包括转动光谱。因此，称为振-转光谱或红外光谱。
- **紫外、可见光谱**——电子的跃迁能差约为 $1 \sim 20\text{eV}$ ，所吸收光的波长约为 $12.5 \sim 0.06\mu\text{m}$ ，主要在真空紫外到可见光区，故称为电子光谱或紫外、可见吸收光谱。

# 为什么分子的紫外、可见光谱带状光谱？

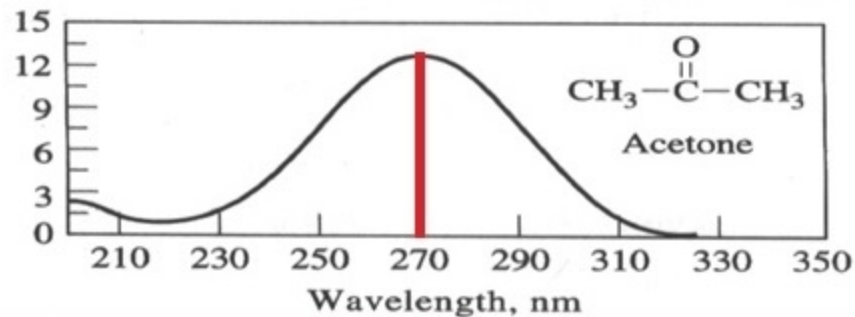
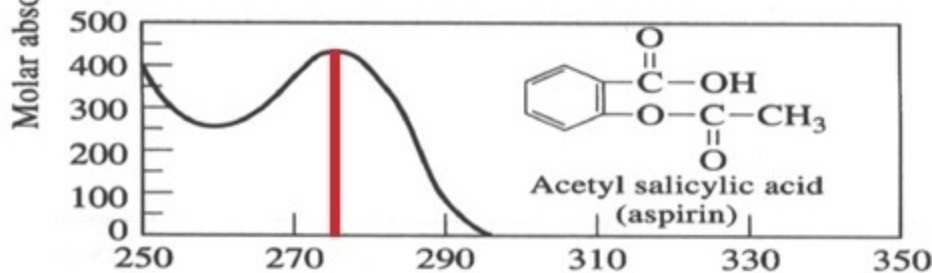
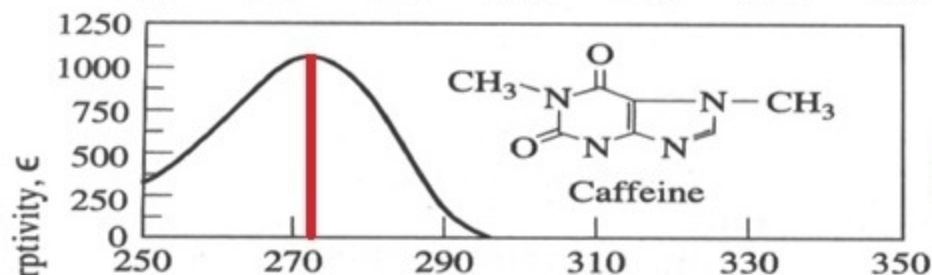
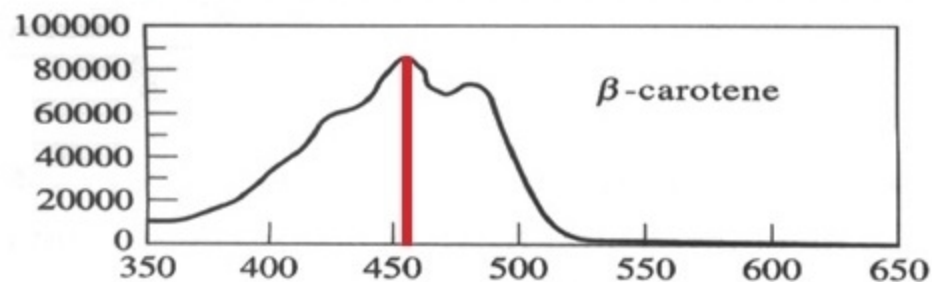
通常，分子是处在基态振动能级上。当用紫外、可见光照射分子时，电子可以从基态激发到激发态的任一振动（或不同的转动）能级上。因此，电子能级跃迁产生的吸收光谱，包括了大量谱线，并由于这些谱线的重叠而成为连续的吸收带，这就是为什么分子的紫外、可见光谱不是线状光谱，而是带状光谱的原因。又因为绝大多数的分子光谱分析，都是用液体样品，加之仪器的分辨率有限，因而使记录所得电子光谱的谱带变宽。

由于氧、氮、二氧化碳、水等在真空紫外区（60 ~ 200 nm）均有吸收，因此在测定这一范围的光谱时，必须将光学系统抽成真空，然后充以一些惰性气体，如氦、氖、氩等。鉴于真空紫外吸收光谱的研究需要昂贵的真空紫外分光光度计，故在实际应用中受到一定的限制。我们通常所说的紫外—可见分光光度法，实际上是指近紫外、可见分光光度法。

以一连续辐射的电磁波照射分子，将照射前后光强度的变化转变为电信号，并记录下来，然后以入射光波长为横坐标，以电信号（吸光度  $A$ ）为纵坐标，就可以得到一张  $A-\lambda$  曲线图——分子吸收光谱图。



紫外可见分光光度法

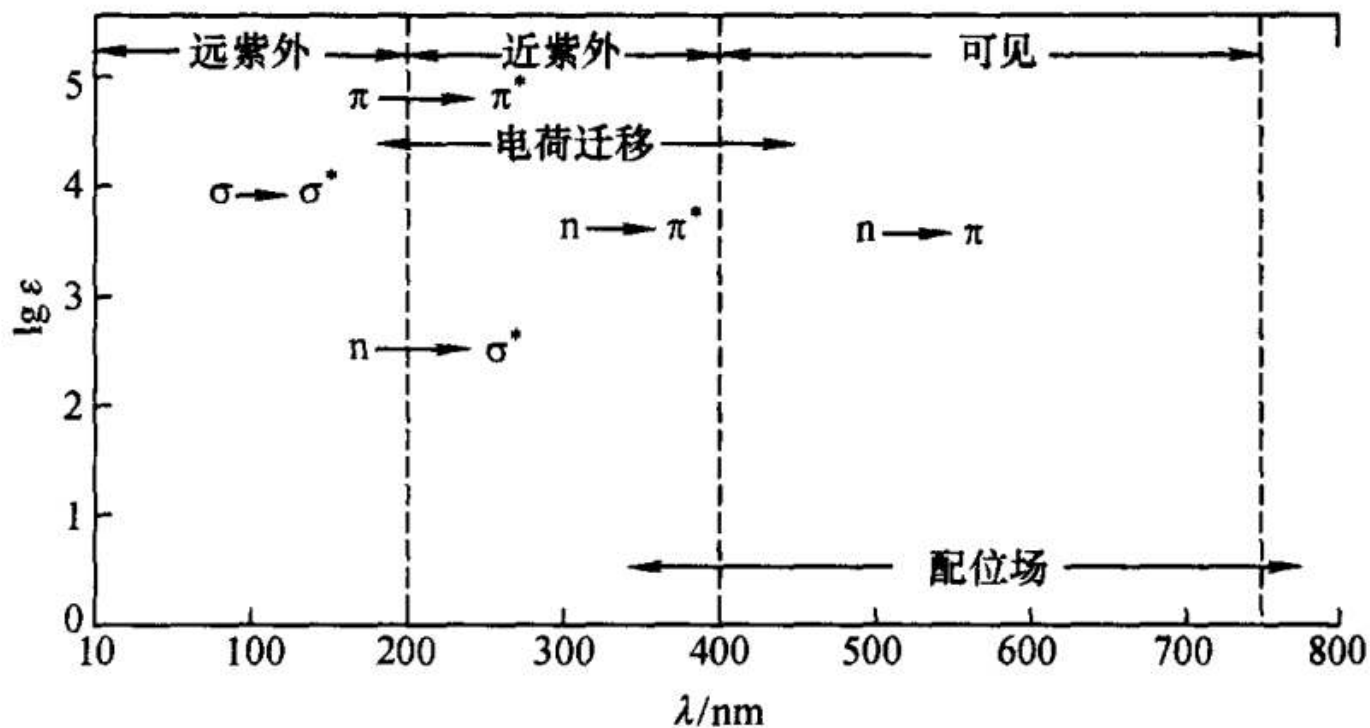


$\lambda_{max}$

有机化合物分子对紫外-可见光的特征吸收，可用最大吸收波长  $\lambda_{max}$  表示

## (2) 紫外-可见吸收光谱的主要类型

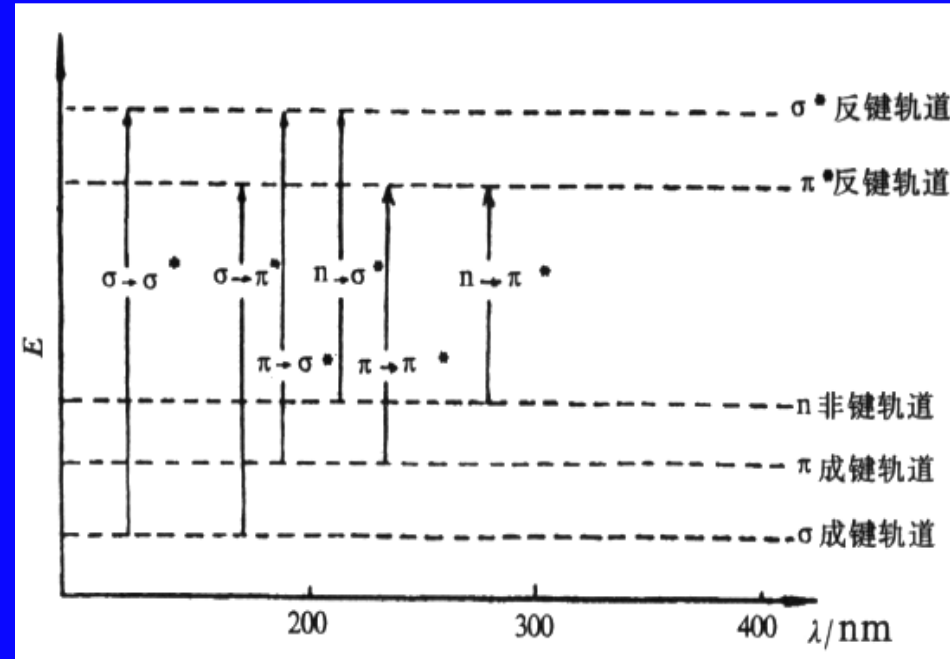
紫外可见分光光度法



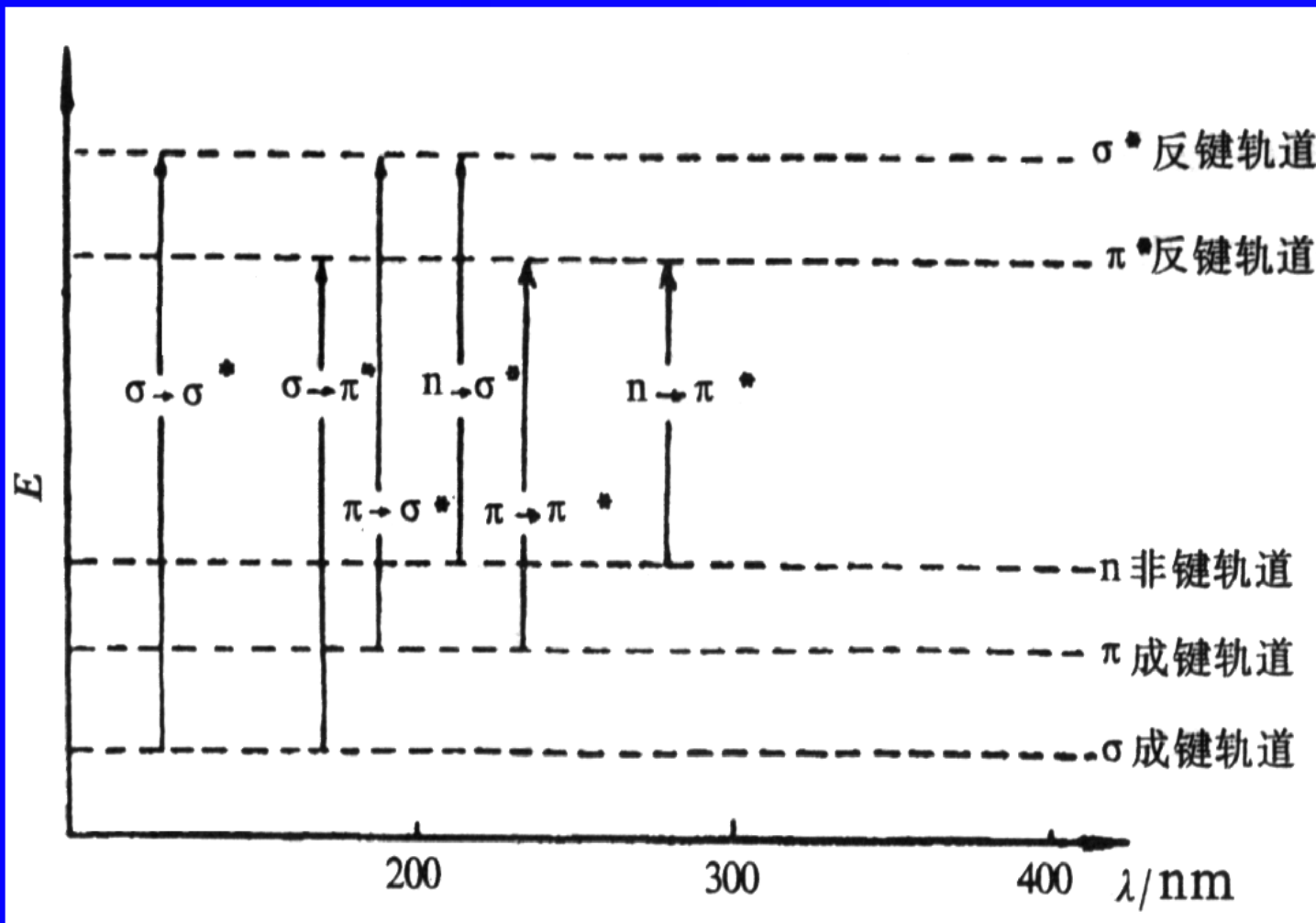
紫外-可见光谱区产生的吸收带类型

## 紫外-可见吸收光谱主要类型有：

- $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁：
- $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁：
- $n \rightarrow \pi^*$  跃迁：
- 电荷转移：
- 配位场跃迁：



### (3) 有机化合物的紫外-可见吸收光谱



紫外可见分光光度法

( $\sigma-\sigma^*$ : C-H共价键, 如 $CH_4$  (125nm); C-C键, 如 $C_2H_6$  (135nm), 处于真空紫外区;

$\sigma-\pi^*$  和  $\pi-\sigma^*$ : 尽管所需能量比上述 $\sigma-\sigma^*$ 跃迁能量小, 但波长仍处于真空紫外区; )

$n-\sigma^*$ : 含有氧、氮、硫、卤素等杂原子的基团, 如 $H_2O$  (167nm);  $CH_3OH$  (184nm);  $CH_3Cl$  (173nm);  $CH_3I$  (258nm);  $(CH_3)_2S$  (229nm);  $(CH_3)_2O$  (184nm);  $CH_3NH_2$  (215nm);  $(CH_3)_3N$  (227nm), 可见, 大多数波长仍小于200nm, 处于近紫外区。

以上四种跃迁都与 $\sigma$ 成键和反键轨道有关 ( $\sigma-\sigma^*$ ,  $\sigma-\pi^*$ ,  $\pi-\sigma^*$ 和 $n-\sigma^*$ ), 跃迁能量较高, 这些跃迁所产生的吸收谱多位于真空紫外区。

**$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁:** 它需要的能量低于 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 吸收峰一般处于近紫外光区, 在200 nm左右, 其特征是摩尔吸光系数大, 一般 $\epsilon_{\max} \geq 10^4$ , 为强吸收带。如乙烯(蒸气)的最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 为162 nm。

**$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁:** 这类跃迁发生在近紫外光区。它是简单的生色团如羰基、硝基等中的孤对电子向反键轨道跃迁。其特点是谱带强度弱, 摩尔吸光系数小, 通常小于100, 属于禁阻跃迁。

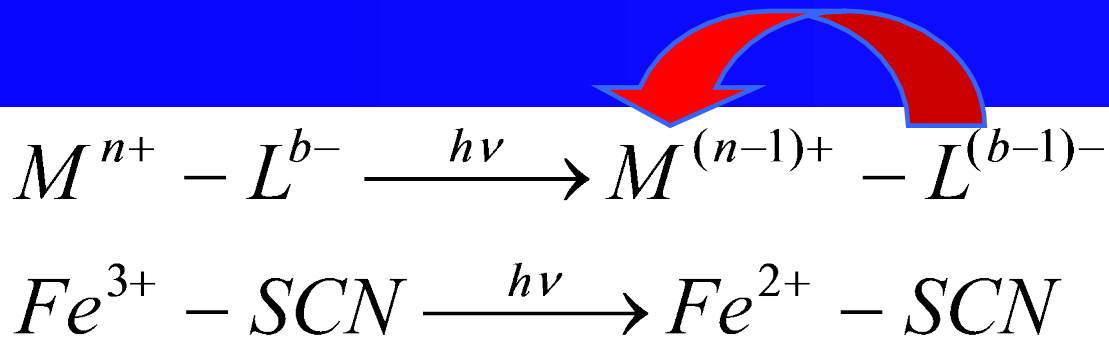
**电荷转移跃迁:** 所谓电荷迁移跃迁是指用电磁辐射照射化合物时, 电子从给予体向与接受体相联系的轨道上跃迁。因此, 电荷迁移跃迁实质是一个内氧化—还原的过程, 而相应的吸收光谱称为电荷迁移吸收光谱。例如某些取代芳烃可产生这种分子内电荷迁移跃迁吸收带。电荷迁移吸收带的谱带较宽, 吸收强度较大, 最大波长处的摩尔吸光系数 $\epsilon_{\max}$ 可大于 $10^4$ 。

# (4) 无机化合物的紫外-可见吸收光谱

一些无机物也产生紫外-可见吸收光谱，其跃迁类型包括  $p-d$  跃迁或称电荷转移跃迁以及  $d-d$ ,  $f-f$  跃迁或称配场跃迁。

- 电荷转移跃迁 (*Charge transfer transition*)

一些同时具有电子给予体(配位体)和接受体(金属离子)的无机分子，在吸收外来辐射时，电子从给予体跃迁至接受体所产生的光谱。



$\epsilon_{max}$  较大 ( $10^4$ 以上)，可用于定量分析。

## □ 配场跃迁 (*Ligand field transition*)

过渡元素的  $d$  或  $f$  轨道为简并轨道 (*Degeneration orbit*), 当与配位体配合时, 轨道简并解除,  $d$  或  $f$  轨道发生能级分裂, 如果轨道未充满, 则低能量轨道上的电子吸收外来能量时, 将会跃迁到高能量的  $d$  或  $f$  轨道, 从而产生吸收光谱。

吸收系数  $\varepsilon_{max}$  较小 ( $10^2$ ), 很少用于定量分析; 多用于研究配合物结构及其键合理论。



## (5) 常用术语

- **生色团** (*Chromogenesis group*) ——从广义来说，生色团是指分子中可以吸收光子而产生电子跃迁的原子基团。但这里通常是指**能吸收紫外、可见光的原子团**。

生色团实际上是一些具有不饱和键和含有孤对电子的基团。

如： $C=C$ ； $C=O$ ； $-N=N-$ 。

表6-1某些常见生色团的吸收光谱

生色团	溶剂	$\lambda / \text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}$	跃迁类型
烯	正庚烷	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
炔	正庚烷	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
羰基	乙醇	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
酰胺基	水	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
羰基	正己烷	186	1000	$n \rightarrow \pi^*$ , $n \rightarrow \sigma^*$
偶氮基	乙醇	339, 665	150000	$n \rightarrow \pi^*$ ,
硝基	异辛酯	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
亚硝基	乙醚	300, 665	100	$n \rightarrow \pi^*$
硝酸酯	二氧杂环己烷	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/676043205144011004>