

关于紫外—可见分 光光度法

第一节 概述

一、分子吸收光谱分析的发展概况

- 可见-紫外-红外

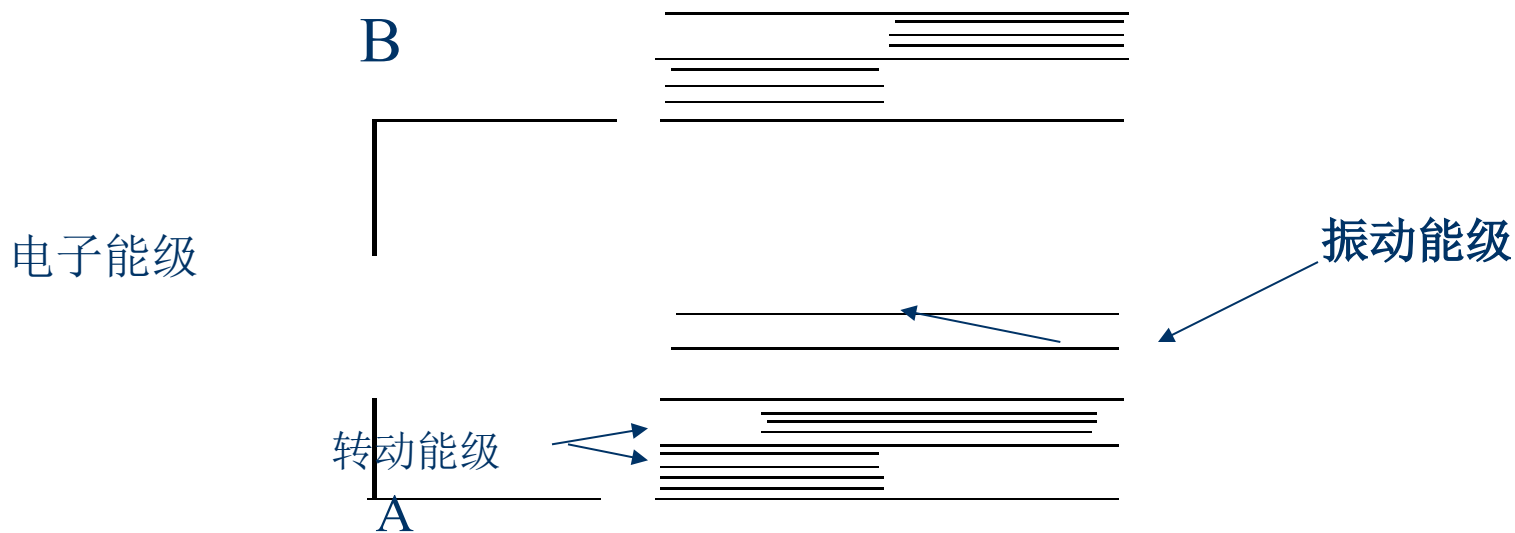
- 目视比色-光电比色-分光光度

- 光声光谱-长光程吸收光谱-传感器

二、分子吸收光谱的分类和特征

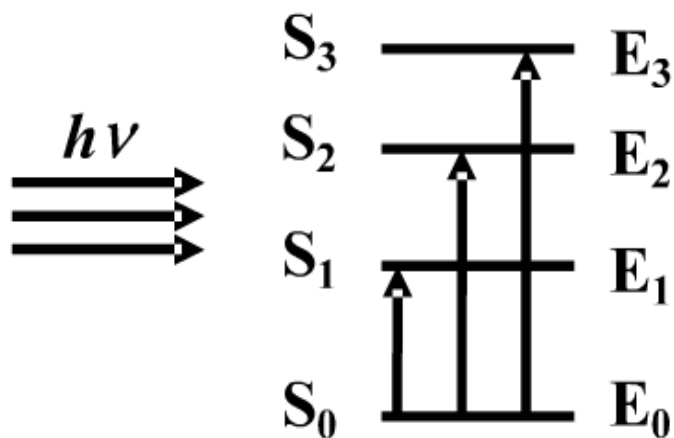
- 紫外-可见 电子光谱 $\Delta E_e = 1 - 20 \text{ eV}$
- 红外 振动光谱 0.05-1
- 远红外 转动光谱 0.005-0.05

在分子中，除了电子相对于原子核的运动外，还有振动和转动。这三种运动能量都是量子化的，并对应有一定能级。下图为分子的能级示意图。

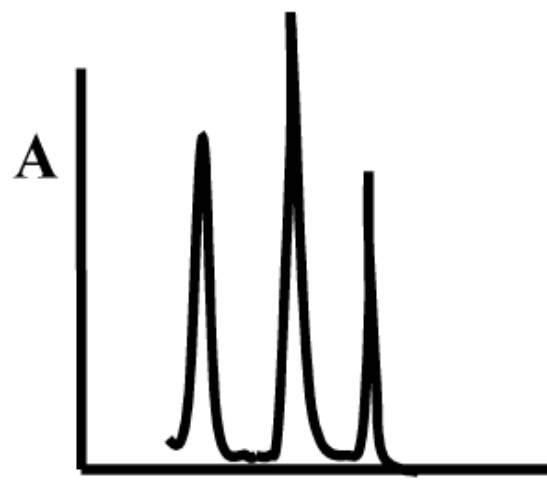


分子中电子能级、振动能级和转动能级示意图

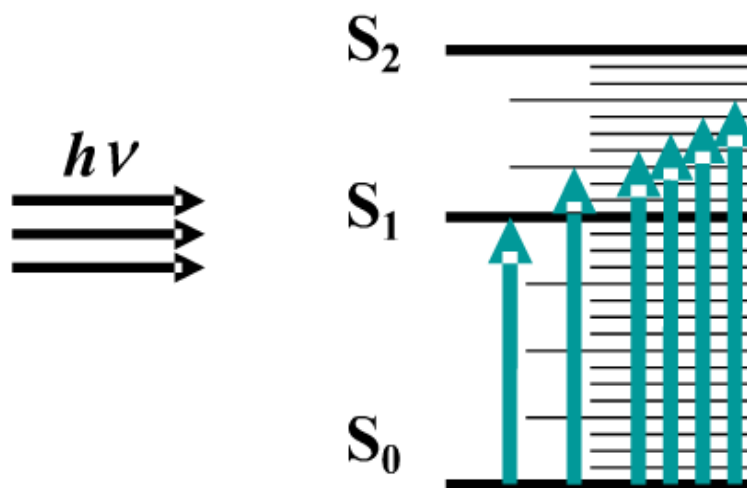
吸收光谱 Absorption Spectrum



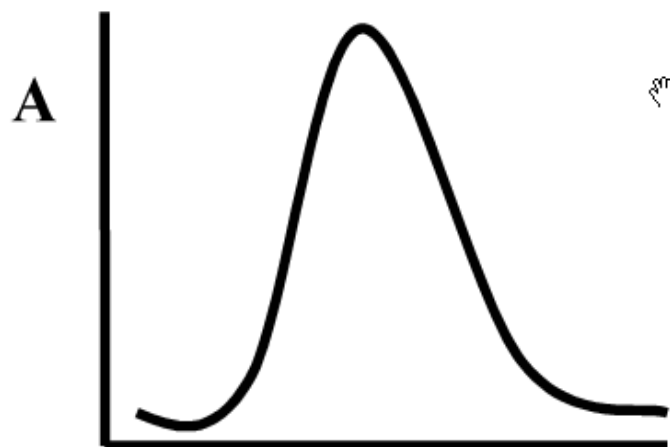
纯电子能态间跃迁



锐线光谱 λ



分子内电子跃迁



带状光谱 λ

三、分子的电子光谱的特点：

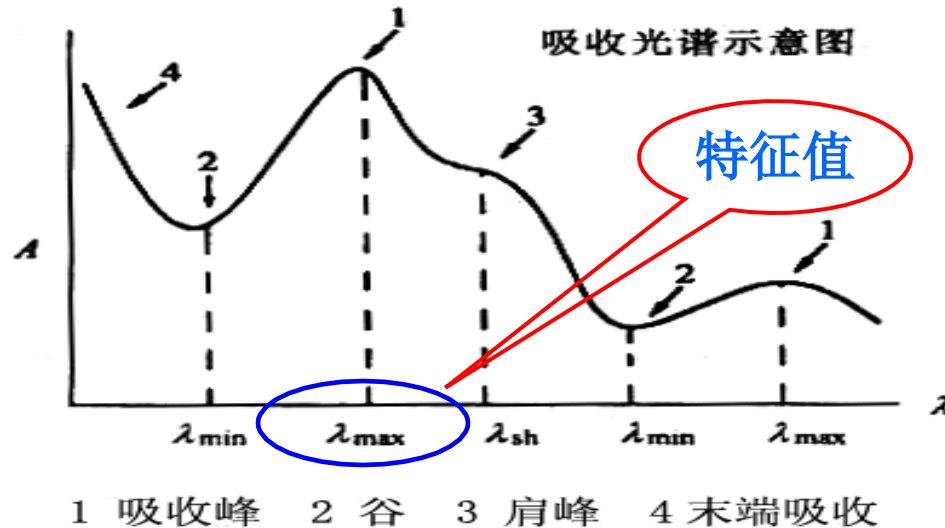
- 在波长范围内按一定强度分布的谱带——带光谱
- 波长位于紫外-可见区

四、分子吸收光谱的特点

- 可进行分子的定性和定量分析
- 可用于一些物理化学常数的测定（如平衡常数等）
- 仪器结构简单、价格便宜
- 应用范围广泛（无机离子、有机化合物、生物大分子分析等）

吸收光谱（吸收曲线）

定义：以A为纵坐标， λ 为横坐标，绘制的 $\lambda \sim A$ 曲线。



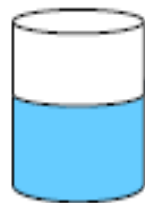
摩尔吸光系数 ϵ 或 E_m ：物质对某种波长的光的吸收能力的量度；在一定 λ 下， $c=1\text{mol/L}$ ， $L=1\text{cm}$ 时的吸光度。单位： $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$

$$A = k c L \longrightarrow k = A / c L$$

五、物质对光的选择性吸收

- 物质的颜色由物质与光的相互作用方式决定。
- 人眼能感觉到的光称可见光，波长范围是：400~760nm。
- 让白光通过棱镜，能色散出红、橙、黄、绿、蓝、紫等各色光。

- 单色光：单一波长的光
- 复合光：由不同波长的光组合而成的光，如白光。
- 光的互补：若两种不同颜色的单色光按一定比例混合得到白光，称这两种单色光为互补色光，这种现象称为光的互补。

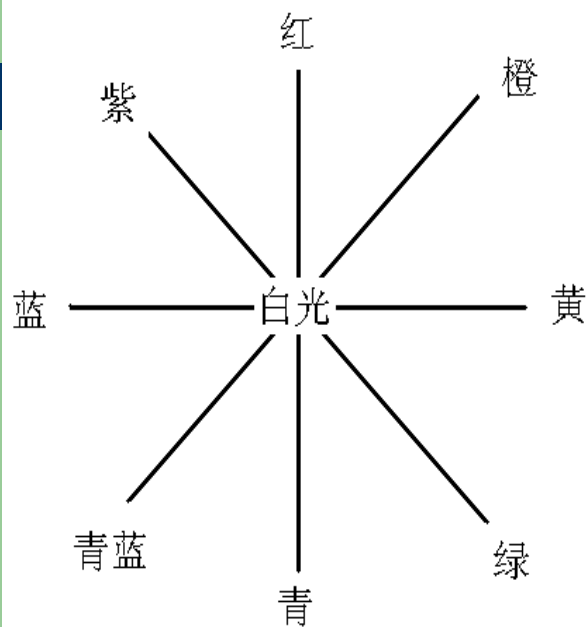


CuSO₄(吸收黄色光)

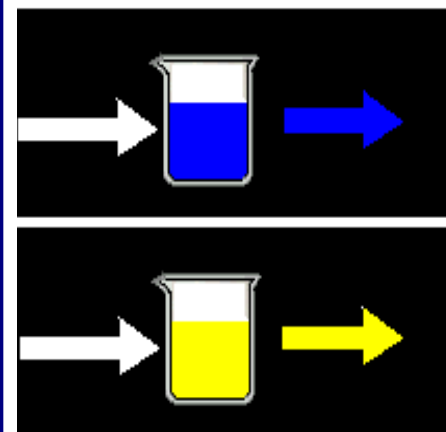


KMnO₄(吸收绿青光)

物质的颜色：是由于物质对不同波长的光具有选择性吸收而产生。
即物质的颜色是它所吸收光的互补色。



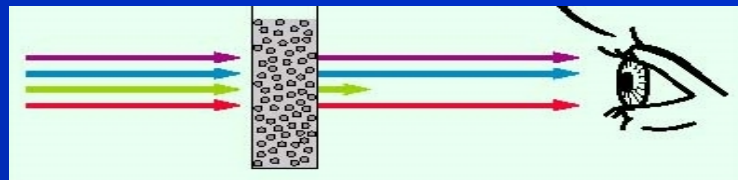
溶液颜色	吸收光	
	颜色	波长/nm
黄绿	紫	400-450
黄橙	蓝	450-480
橙	绿蓝	480-490
红	蓝绿	490-500
紫红	绿	500-560
紫	黄绿	560-580
蓝	黄橙	580-600
绿蓝	橙	600-650
蓝绿	红	650-750



物质的本色

- 无色溶液：透过所有颜色的光
- 有色溶液：透过光的颜色
- 黑色：吸收所有颜色的光
- 白色：反射所有颜色的光

物质的颜色与光的关系

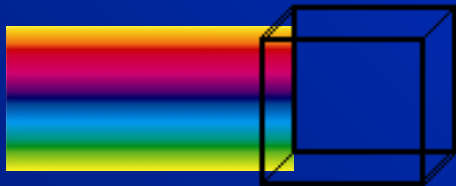


光谱示意

表观现象示意



完全吸收



黑色

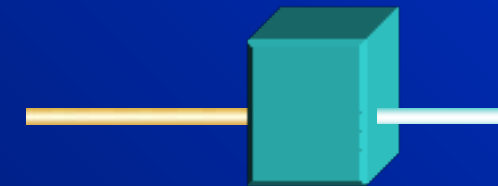
复合光

完全透过



无色

吸收黄光

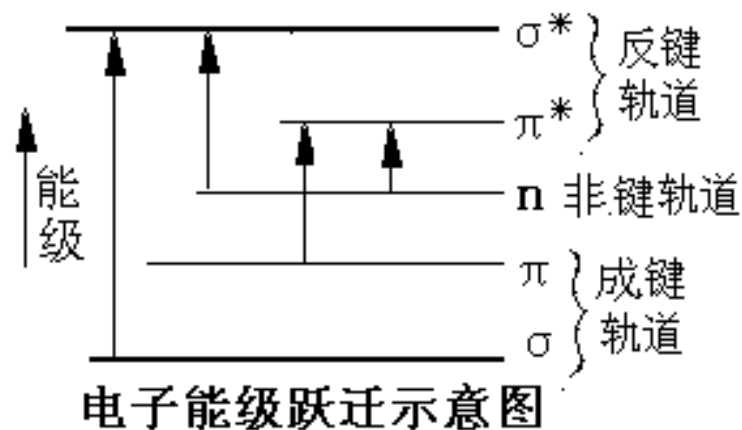


蓝光

第二节 化合物紫外—可见光谱的产生

有机化合物的紫外—可见吸收光谱，是其分子中外层价电子跃迁的结果（三种）： σ 电子、 π 电子、 n 电子(P 电子)。

分子轨道理论：一个成键轨道必定有一个相应的反键轨道。通常外层电子均处于分子轨道的基态，即成键轨道或非键轨道上。



外层电子吸收紫外或可见辐射后，就从基态向激发态(反键轨道)跃迁。

第二节 化合物紫外—可见光谱的产生

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 它需要的能量较高，一般发生在真空紫外光区。饱和烃中的—C—C—键属于这类跃迁，乙烷 λ_{\max} 为135nm。

2. $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 吸收光谱落于远紫外光区和近紫外光区，如 CH_3OH 和 CH_3NH_2 的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁光谱分别为183nm和213nm。

第二节 化合物紫外—可见光谱的产生

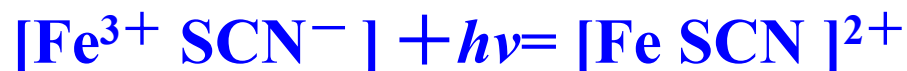
3. $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 它需要的能量低于 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，吸收峰近紫外光区，在200 nm左右， $\epsilon_{\max} \geq 10^4$ ，为强吸收带。如乙烯（蒸气）的最大吸收波长 λ_{\max} 为162 nm

4. $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 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。特点是谱带强度弱，摩尔吸光系数小。

5. 电荷迁移跃迁

所谓电荷迁移跃迁是指用电磁辐射照射化合物时，电子从给予体向与受体相联系的轨道上跃迁。摩尔吸光系数一般都较大(10^4 左右)，适宜于微量金属的检出和测定。

1 例：Fe³⁺与SCN⁻形成血红色配合物，在490nm处有强吸收峰。其实质是发生了如下反应：



第二节 化合物紫外—可见光谱的产生

(二)、常用术语

1. 生色团

从广义来说，所谓生色团，是指分子中可以吸收光子而产生电子跃迁的原子基团。但是，人们通常将能吸收紫外、可见光的原子团或结构系统定义为生色团。

下面为某些常见生色团的吸收光谱。

第二节 化合物紫外—可见光谱的产生

生色团	溶剂	λ/nm	ϵ_{max}	跃迁类型
烯	正庚烷	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
炔	正庚烷	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
羧基	乙醇	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
酰胺基	水	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
羰基	正己烷	186	1000	$n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$
偶氨基	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	$n \rightarrow \pi^*$

2, 助色团

助色团是指带有非键电子对的基团，如**-OH**、**-OR**、**-NHR**、**-SH**、**-X**等，它们本身不能吸收紫外光，与生色团相连时，会使生色团的吸收峰向长波方向移动，并且增加其吸光度。

红移与蓝移

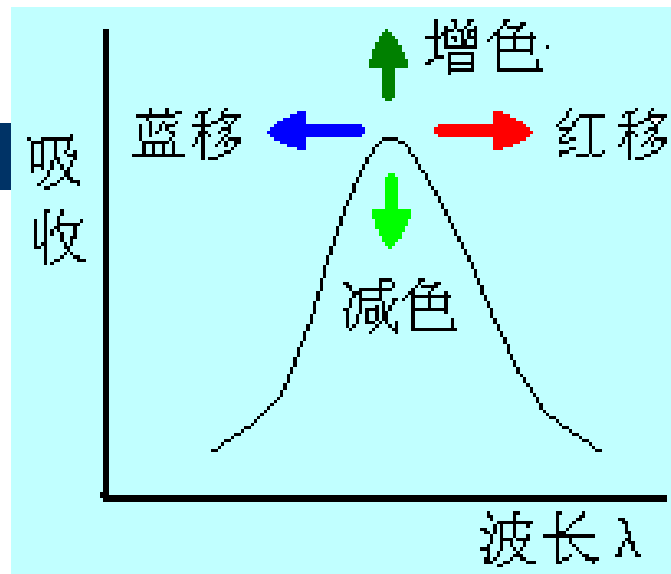
吸收谱带因引入取代基或改变溶剂使最大吸收波长 λ_{\max} 和吸收强度发生变化:

λ_{\max} 向长波方向移动称为红移, 或长移。向短波方向移动称为蓝移 (或紫移) 或短移。

吸收强度即摩尔吸光系数 ϵ 增大或减小的现象分别称为增色效应或减色效应, 如图所示。

强带 (strong band): $\epsilon_{\max} > 10^4$

弱带 (weak band): $\epsilon_{\max} < 10^3$



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/737133060003010004>