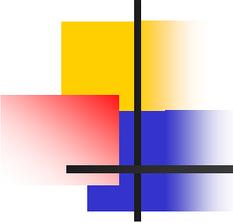


第四章 紫外-可见分光光度法

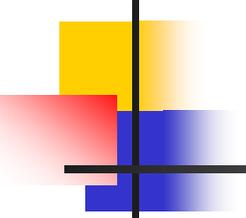
紫外-可见分光光度法 (ultraviolet-visible spectrophotometry) 是利用物质在紫外、可见光区的分子吸收光谱, 对物质进行定性分析、定量分析及结构分析的方法。按所吸收光的波长区域不同, 分为**紫外分光光度法 (60-400nm)**和**可见分光光度法 (400-750nm)**, 合称为紫外-可见分光光度法。



4.1 原理

4.1.1 紫外可见吸收光谱的产生

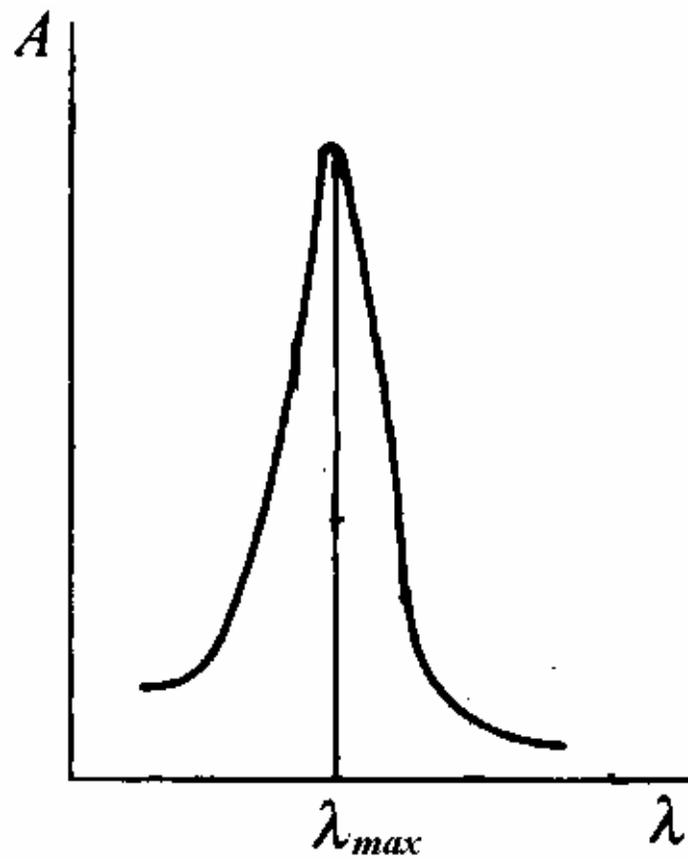
- $E_{\text{分子}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}}$
- 分子中的电子发生跃迁需要的能量约在1~20eV之间，其对应的吸收光的波长范围大部分处于紫外和可见光区域，通常将分子在这一区域的吸收光谱称为电子光谱或紫外—可见吸收光谱。

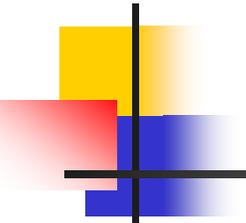


吸收光谱

- 用不同波长的光依次透过待测物质，并测量物质对不同波长的光的吸收程度（吸光度），以波长为横坐标，吸光度为纵坐标作图，就可以得到该物质在测量波长范围内的吸收曲线。这种曲线体现了物质对不同波长的光的吸收能力，也称为吸收光谱。

吸收曲线（吸收光谱）

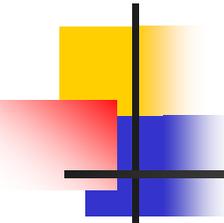




4.1.2 朗伯—比尔定律

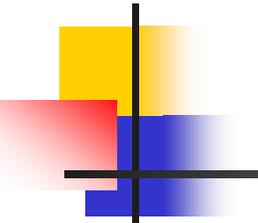
- 朗伯—比尔定律是光吸收的基本定律，它可表述为：当一束单色光穿过透明介质时，光强度的降低同入射光的强度、吸收介质的厚度、溶液的浓度成正比。用数学表达为：

- $$A = \lg I_0/I = k c l$$



k值及单位与c和l采用的单位有关

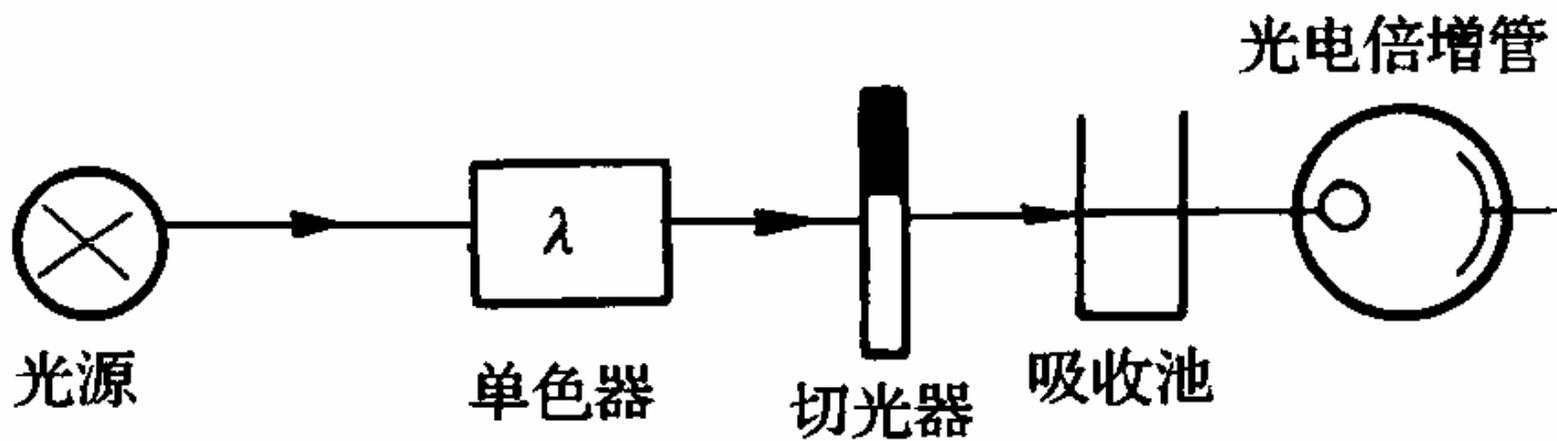
- 当l以cm，c以g/L为单位时，k称为吸光系数，用a表示，即： $A = a c l$
- 当l以cm，c以mol/L为单位时，k称为摩尔吸光系数，用 ϵ 表示，它比a更为常用， ϵ 的单位为 $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，即： $A = \epsilon c l$
- 当l以cm，c以百分浓度g/100mL为单位时，k称为比吸光系数，用 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ 表示
$$\epsilon = 0.1 \text{ M } A_{1\text{cm}}^{1\%}$$
- 用比吸光系数的表示方法特别适用于摩尔质量未知的化合物。

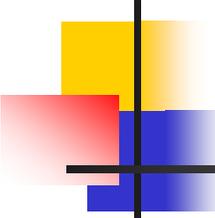
- 
- 在实际测量中，采用在另一等价的吸收池中放入溶剂与被分析溶液的透射强度进行比较，即：

$$A = \lg(I_{\text{溶剂}} / I_{\text{溶液}}) \approx \lg(I_0 / I)$$

- 吸光度具有加和性： $A_{\text{总}}^{\lambda} = A_1^{\lambda} + A_2^{\lambda} + \dots + A_n^{\lambda}$
- 比尔定律应用的局限性：只适用于稀溶液、化学偏离、仪器偏离

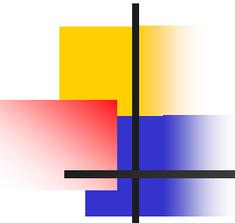
4.2 紫外-可见分光光度计





1. 光源

- 功能：提供能量激发被测物质分子，使之产生电子光谱谱带（提供宽带辐射）。
- 连续光源：广泛应用于吸收和荧光光谱中
(气体放电光源) 氙灯、氢灯 紫外可见
氙灯 真空紫外
氙灯 真空紫外、紫外、
可见
(热辐射光源) 钨丝灯、卤钨灯 可见光
区

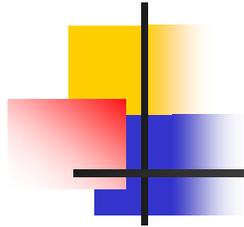


2. 单色器

- 功能：从光源辐射的复合光中分出单色光。

3. 吸收池

- 功能：盛放分析试样（一般是液体）



4. 检测器

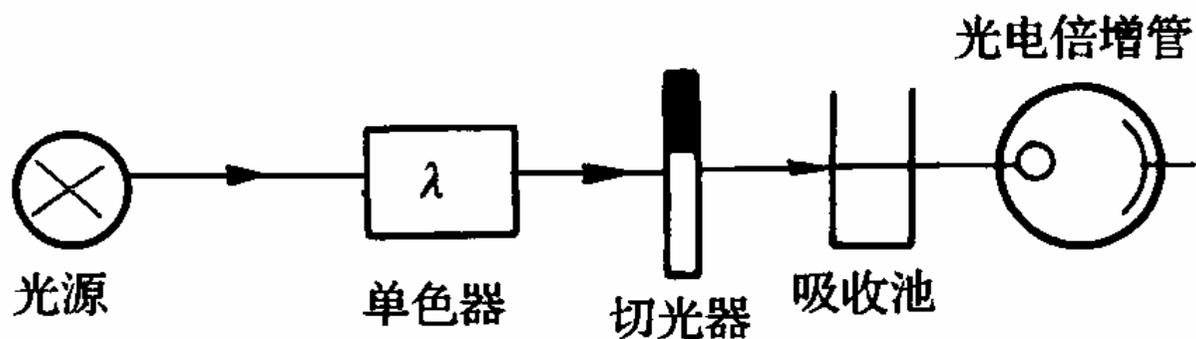
- 功能：检测光信号，测量单色光透过溶液后光强度变化的一种装置。

5. 信号显示系统

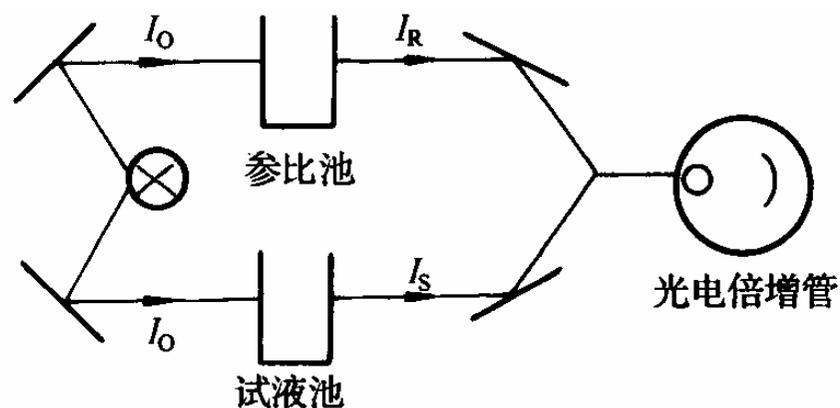
6. 紫外-可见分光光度计的类型

(1) 单波长单光束分光光度计

- 缺点：测量结果受电源波动的影响较大，误差较大。

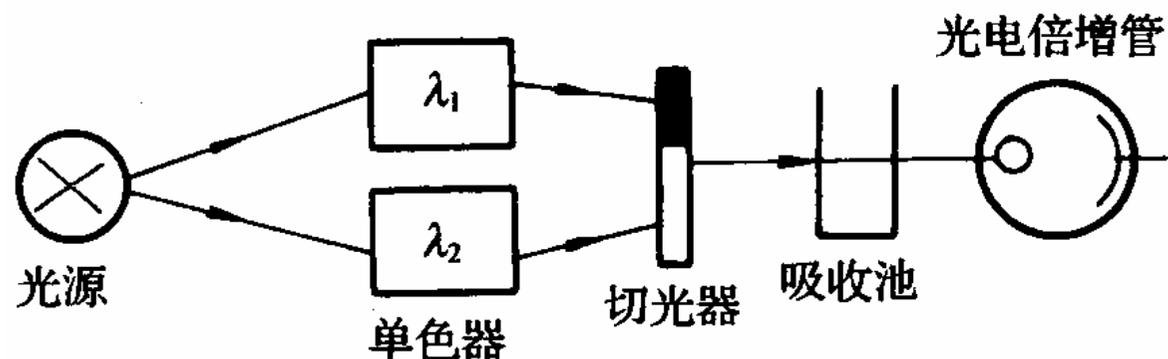


(2) 单波长双光束分光光度计

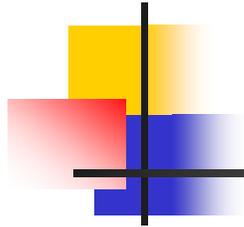


- 优点：除了能自动扫描吸收光谱外，还可自动消除电源电压波动的影响，减小放大器增益的漂移。

(3) 双波长分光光度计

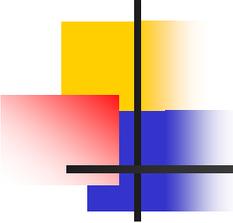


- 优点：在有背景干扰或共存组分的吸收干扰的情况下，可以对某组分进行定量测定。还可以获得微分光谱和进行系数倍率法测定。



(4) 多道分光光度计

- 具有快速扫描的特点

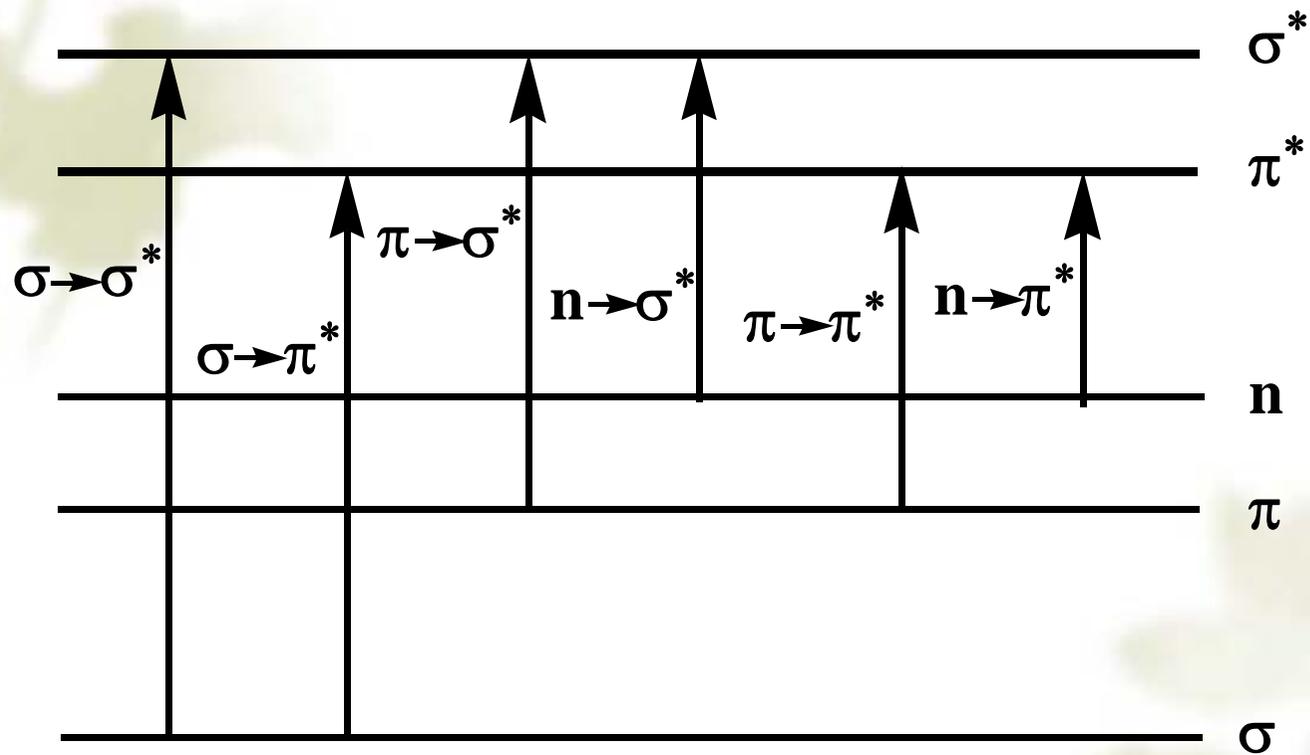


4.3 化合物电子光谱的产生

4.3.1 有机化合物的紫外-可见吸收光谱

(一) 跃迁类型

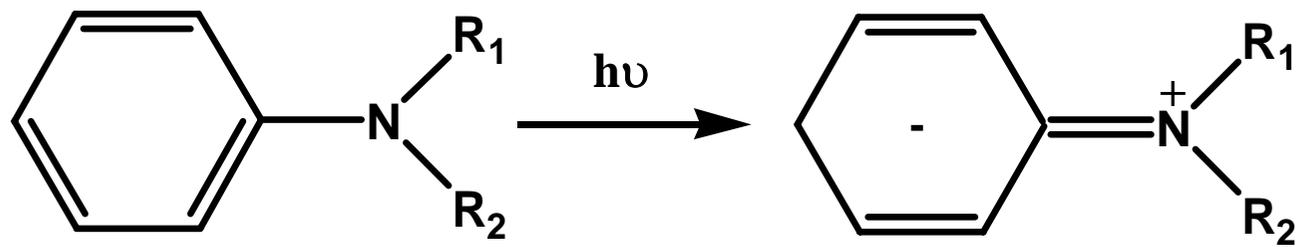
- 在紫外可见光区范围内，有机化合物的吸收带主要由 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生，其相对能量大小次序为： $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$ 。



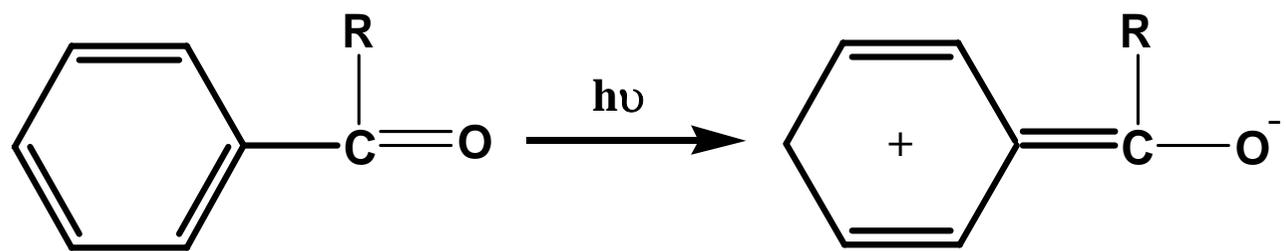
有机化合物分子中电子跃迁的能量

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁：分子中的成键 σ 电子跃迁到 σ^* 反键轨道上去，这是一切饱和有机化合物都可能产生的电子跃迁类型。
- $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁：分子中未成键的 n 电子激发到 σ^* 轨道上去，所有含有杂原子的饱和烃衍生物都可发生这种跃迁。
- 含有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的化合物，如：饱和烷烃、卤代烷烃、醇、醚等是紫外可见吸收光谱测定时的良好溶剂。

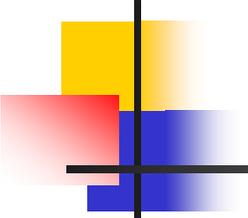
- **$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁**: 可以发生在任何具有不饱和键的有机化合物分子中, 其最大摩尔吸光系数 ϵ_{\max} 很大。
- **$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁**: 发生在含有杂原子的不饱和化合物中, 其最大摩尔吸光系数 ϵ_{\max} 比较小。
- **电荷迁移跃迁**: 当外来辐射照射某些化合物时, 电子从体系具有给予体特性的部分转移到该体系具有电子受体特性的部分所发生的跃迁。其谱带较宽, 吸收强度大, $\epsilon_{\max} > 10^4$ 。



电子接受体 电子给予体

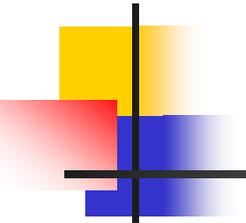


电子给予体 电子接受体



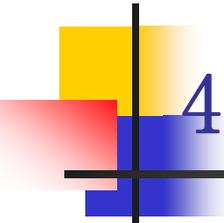
(二) 常用术语

1. **生色团**：分子中可以吸收光子而产生电子跃迁的原子基团。（含有 π 键的不饱和基团）
2. **助色团**：有些基团本身没有生色作用，但却能增强生色团的生色能力，即它们与生色团相连时，会使其吸收带是最大吸收波长发生红移，并且增加其强度。通常是带有非键电子对的基团。
3. **红移和紫移**：吸收带的最大吸收波长发生移动，向长波方向移动称为红移，向短波方向移动称为紫移。



(三) 有机化合物的紫外、可见光谱

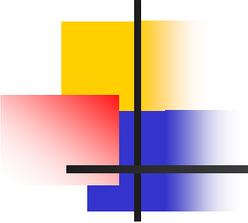
1. 饱和烃及其取代衍生物 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$
2. 不饱和烃及共轭烯烃 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$
3. 羰基化合物 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$
4. 苯及其衍生物 E_1 带、 E_2 带、B带
5. 稠环和杂环



4.3.2 无机化合物的紫外-可见吸收光谱

(一) 电荷迁移跃迁

某些分子同时具有电子给体特性的部分 and 电子受体特性的部分。当电子从给体外展轨道向受体跃迁时就会产生较强的吸收，这样产生的光谱称为电荷迁移光谱。如在金属络合物中配位体具有电子给体的性质，金属离子为电子受体。电子从配位体轨道跃迁到中心原子的外层轨道，就可以产生电荷迁移光谱。



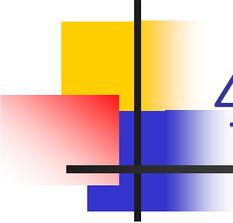
(二) 配位场跃迁

- 1. f-f跃迁

镧系和铜系元素的离子对紫外和可见光的吸收是基于内层f电子跃迁而产生的，其吸收光谱是由一些狭窄的特征吸收峰组成，且这些吸收峰不易受金属离子所处的配位环境的影响。

- 2. d-d跃迁

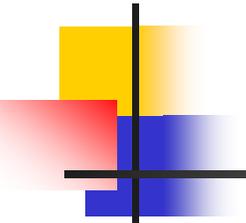
过渡金属离子的d轨道在受到配位体场的作用时产生分裂。d电子在能级不同的d轨道间跃迁，吸收紫外或可见光产生吸收光谱。这种光谱的吸收带比较宽，吸收峰强烈地受配位环境的影响。



4.3.3 影响吸收谱带的因素

1. 分子结构的变化:

- (1) 饱和化合物中引入生色团和助色团
- (2) 配位体场的改变: 八面体、四面体、正方平面等等



(3) 共轭效应和超共轭效应

由于共轭后的电子的运动范围增大，跃迁所需的能量变小，所以由共轭作用产生的吸收峰波长值较大，同时吸收强度增大。共轭的不饱和键越多，红移现象就越显著。

1, 3—丁二烯在己烷中的

$$\lambda_{\max} = 217\text{nm}, \quad \varepsilon_{\max} = 21,000;$$

1, 3, 5—己三烯在异辛烷中的

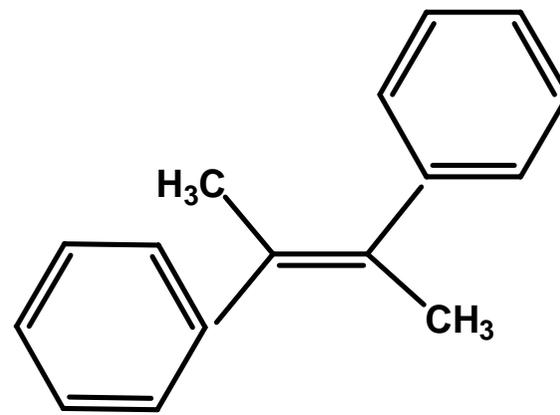
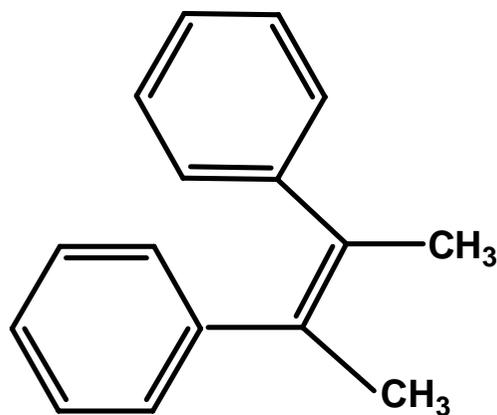
$$\lambda_{\max} = 268\text{nm}, \quad \varepsilon_{\max} = 43,000;$$

1, 3, 5, 7, 9—癸五烯在异辛烷中的

$$\lambda_{\max} = 334\text{nm}, \quad \varepsilon_{\max} = 121,000。$$

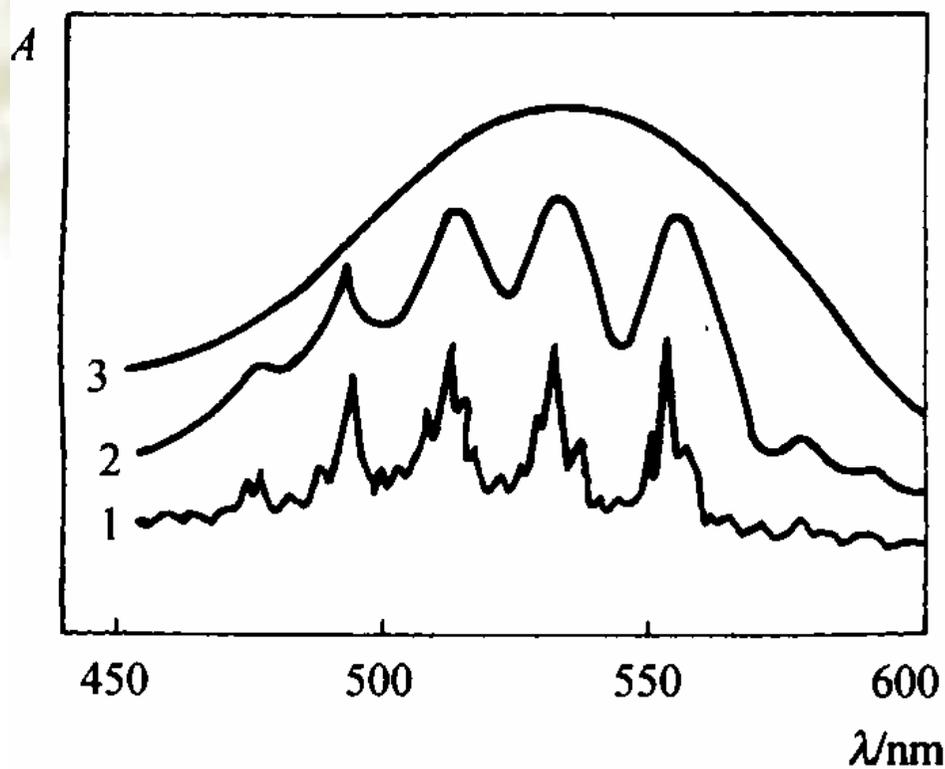
(4) 空间位阻

通常情况下，反式异构空间位阻小于顺式异构，其共轭体系共平面性比顺式结构好，跃迁能量较低， λ_{\max} 较大。



$$\lambda_{\max}(\text{b}) > \lambda_{\max}(\text{a})$$

2. 溶剂效应

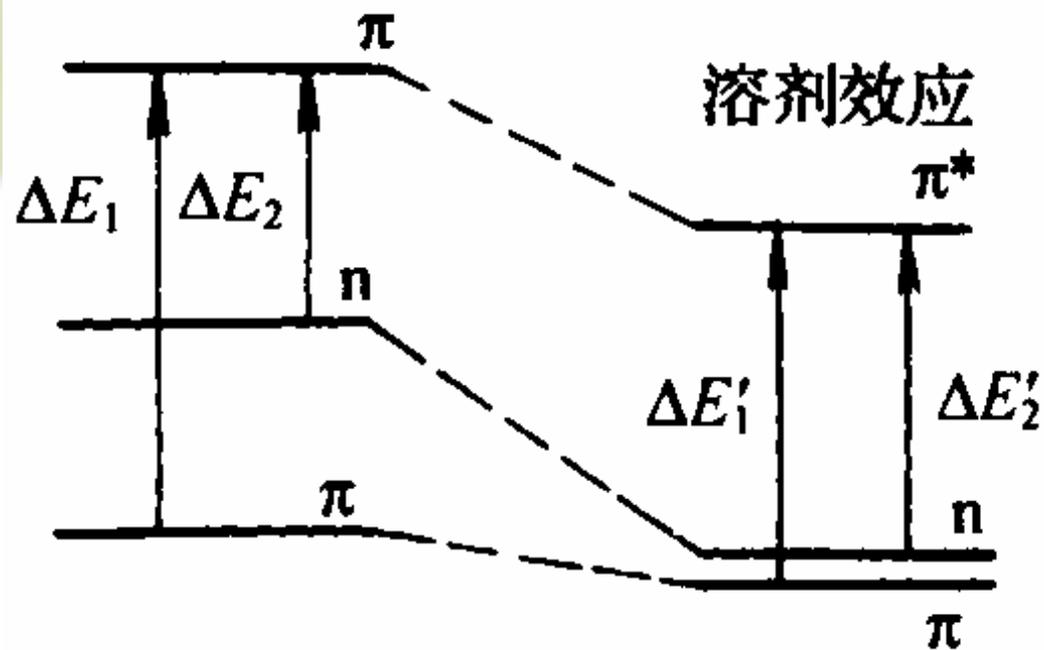


对称四嗪的吸收光谱图

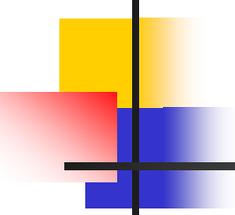
1. 蒸气状态; 2. 环己烷中; 3. 水中.

- ❖ 溶剂的极性由非极性改变到极性时，精细结构消失，吸收带变向平滑。

无溶剂效应

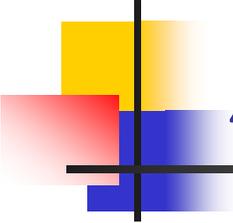


- ❖ 改变溶剂的极性还会使最大吸收波长发生变化：当溶剂极性增大时，由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带发生紫移，而由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带发生红移。



3. 温度

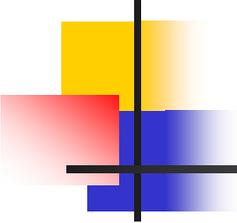
- 温度增高，分子碰撞频率增加，谱带变宽，谱带精细结构消失（热变色效应）。



4.4 分析方法及其应用

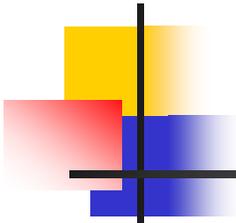
4.4.1 定性分析

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，所以应用有一定局限性。但可用于鉴定共轭生色团，以此推断未知物的结构骨架，在配合其它结构分析方法时，是有用的辅助方法。



(一) 定性方法

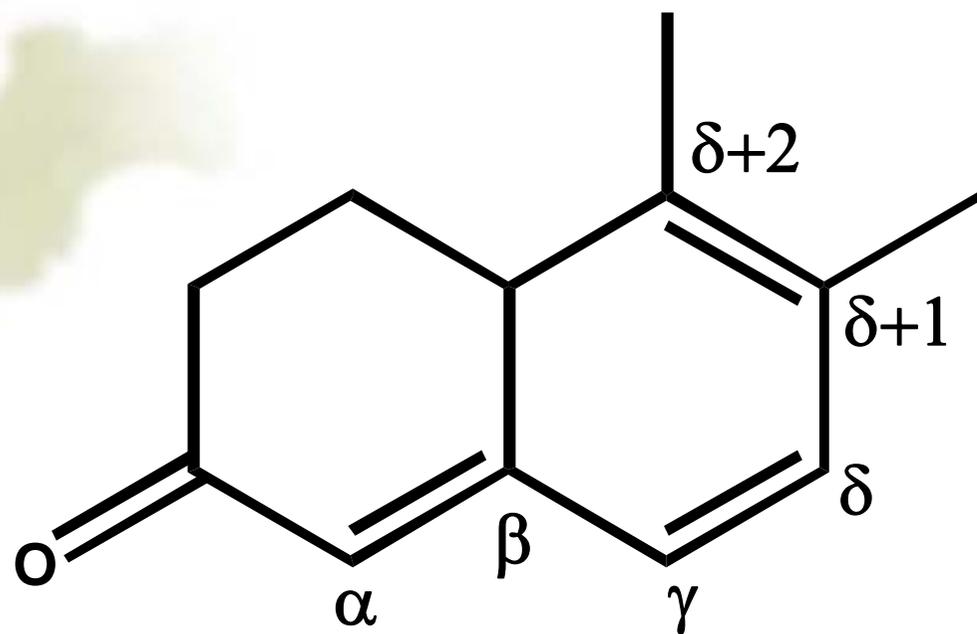
1. 比较吸收光谱曲线：形状、峰数、 λ_{\max} 位置与相应的 ϵ_{\max} 。
2. 用经验规则计算 λ_{\max} ，然后与实测值比较。



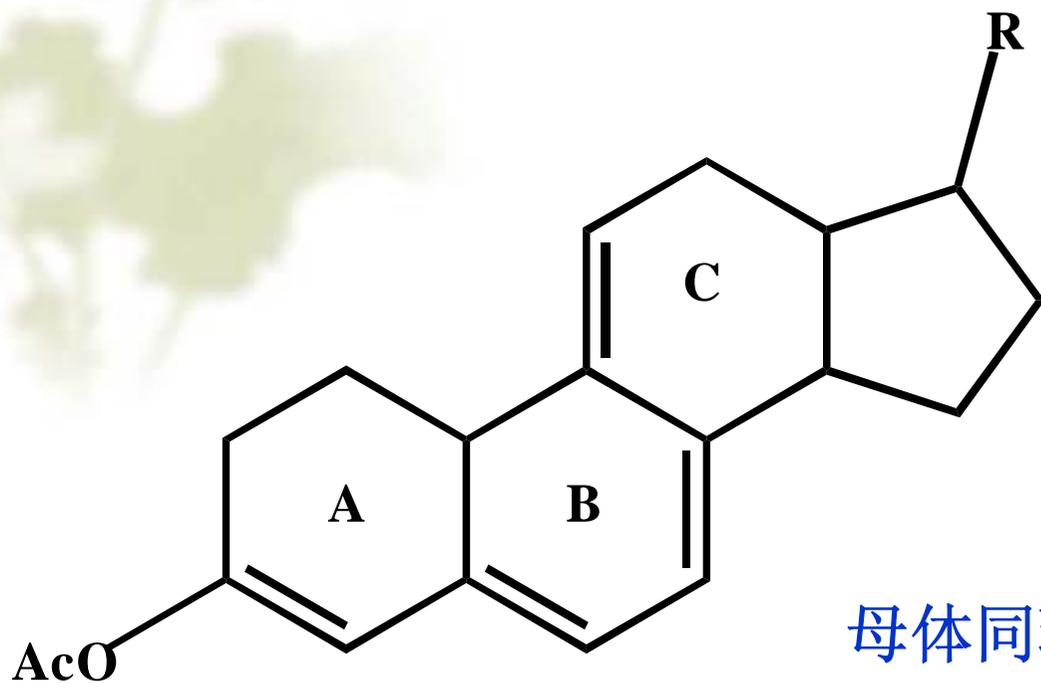
(二) 经验规则

Woodward规则:

计算共轭二烯、多烯烃、共轭烯酮类
化合物 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁最大波长。



母体环己酮	215nm	同环二烯	39nm
增加两个共轭双键	60nm	一个 β 烷基	12nm
一个环外双键	5nm	三个 γ^+ 烷基	54nm
		共计	385nm



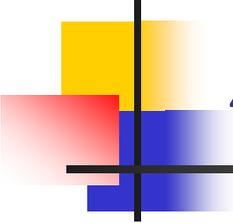
母体同环二烯 **253nm**

增加两个共轭双键 **60nm**

三个环外双键 **15nm**

五个取代烷基 **25nm**

共计 **353nm**



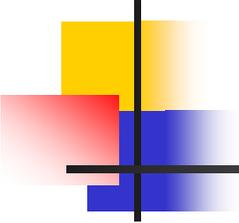
4.4.2 定量分析

(一) 单组分定量方法

- 1. 校正曲线法
- 2. 标准对比法

$$A_S = k C_S b \quad A_X = k C_X b$$

$$C_X = C_S A_X / A_S$$



(二) 多组分定量方法

$$A_1^{A+B} = \varepsilon_1^A b c_1^A + \varepsilon_1^B b c_2^B$$

$$A_2^{A+B} = \varepsilon_2^A b c_1^A + \varepsilon_2^B b c_2^B$$

【例】以分光光度法测定合金钢中的锰和铬。称取1.000g钢样，溶解后稀释至50.00mL，将其中的Cr氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，Mn氧化成 MnO_4^- ，然后在440nm和545nm用1.0cm吸收池测得吸光度值分别为0.204和0.860。已知 $\epsilon_{440}^{\text{Mn}} = 95.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ， $\epsilon_{440}^{\text{Cr}} = 369.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ， $\epsilon_{545}^{\text{Mn}} = 2.35 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ， $\epsilon_{545}^{\text{Cr}} = 11.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。求此合金钢中Mn，Cr的质量分数。（ $M_{\text{Mn}} = 54.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_{\text{Cr}} = 52.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）

【解】 根据吸光度的加合性列出联立方程：

$$A_{440} = A_{440}^{\text{Mn}} + A_{440}^{\text{Cr}} = \epsilon_{440}^{\text{Mn}} b c_{\text{Mn}} + \epsilon_{440}^{\text{Cr}} b c_{\text{Cr}}$$

$$A_{545} = A_{545}^{\text{Mn}} + A_{545}^{\text{Cr}} = \epsilon_{545}^{\text{Mn}} b c_{\text{Mn}} + \epsilon_{545}^{\text{Cr}} b c_{\text{Cr}}$$

即

$$0.204 = 95.0 \times 1 \times c_{\text{Mn}} + 369.0 \times 1 \times c_{\text{Cr}}$$

$$0.860 = 2.35 \times 10^3 \times 1 \times c_{\text{Mn}} + 11.0 \times 1 \times c_{\text{Cr}}$$

解得

$$c_{\text{Mn}} = 3.64 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{Cr}} = 4.59 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\omega(\text{Mn}) = \frac{3.64 \times 10^{-4} \times 50 \times 10^{-3} \times 54.94}{1.000} \times 100\% = 0.10\%$$

$$\omega(\text{Cr}) = \frac{4.59 \times 10^{-4} \times 50 \times 10^{-3} \times 52.00 \times 2}{1.000} \times 100\% = 0.24\%$$

(三) 双波长法

1. 等吸收波长法

$$A_1 = A_1^A + A_1^B$$

$$A_2 = A_2^A + A_2^B$$

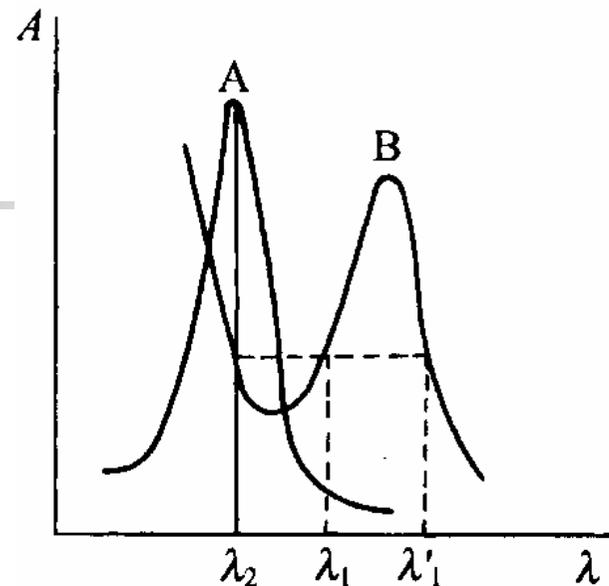
$$\Delta A = A_2 - A_1$$

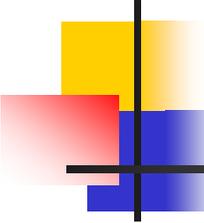
$$= (A_2^A - A_1^A) + (A_2^B -$$

$$A_1^B)$$

$$\text{由于 } A_2^B = A_1^B$$

$$\Delta A = A_2^A - A_1^A = (\epsilon_2^A - \epsilon_1^A) bc$$





2. 系数倍率法

用差分放大器可获得混和试样在波长 λ_2 和 λ_1 处的差示信号S

$$S = K_2 A_{\lambda_2} - K_1 A_{\lambda_1}$$

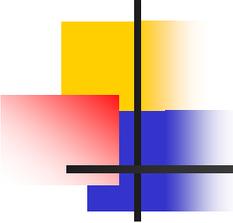
$$S = K_2 A_{\lambda_2}^A + K_2 A_{\lambda_2}^B - K_1 A_{\lambda_1}^A - K_1 A_{\lambda_1}^B$$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{A_{\lambda_2}^B}{A_{\lambda_1}^B}$$

$$K_2 A_{\lambda_2}^B - K_1 A_{\lambda_1}^B = 0$$

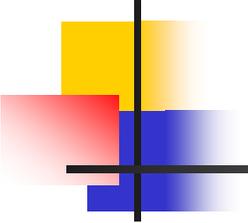
$$S = K_2 A_{\lambda_2}^A - K_1 A_{\lambda_1}^A$$

该式表明，信号S只与被测组分的吸光度值有关。



3. 测定浑浊试样

在双波长法测定中，若将 λ_2 设在试样的吸收峰上， λ_1 设在试样无特征吸收的波长上，此时， λ_1 和 λ_2 的背景吸收应相等。用双波长法测得两处吸光度的差值即可消除背景吸收，进行定量分析。

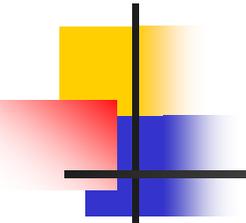


（四）导数分光光度法

对吸收光谱曲线进行一阶或高阶求导，即可得到各种导数光谱曲线。

优点：

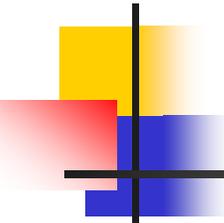
- 1. 能够分辨两个或两个以上完全重叠或以很小波长差重叠的吸收峰
- 2. 能够分辨吸光度随波长急剧上升时所掩盖的弱吸收峰
- 3. 能够确认宽阔吸收带的最大吸收波长，分辨率随导数阶数的增加而增加，信噪比随着导数阶数的增加而减小。

- 
- 定量分析：（可提高检测的灵敏度）

- $A_\lambda = \varepsilon_\lambda bc$ ，对波长 λ 进行 n 次求导，只有 A_λ 和 ε_λ 是波长 λ 的函数，于是有：

$$\frac{d^n A_\lambda}{d_\lambda^n} = \frac{d^n \varepsilon_\lambda}{d_\lambda^n} bc$$

- 可见 n 次求导后，吸光度值仍与吸收物的浓度成正比。

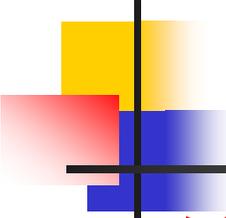


4.4.3 紫外-可见吸收光谱的应用

1. 相对分子质量的测定

$$M = \epsilon mb / A \quad m: \text{样品重量}$$

- 在紫外、可见吸收光谱法中，只要化合物具有相同生色骨架，其吸收峰的 λ_{\max} 和 ϵ_{\max} 几乎相同。因此，只要求出与待测物有相同生色骨架的已知化合物的 ϵ 值，就能求出欲测化合物的相对分子质量。

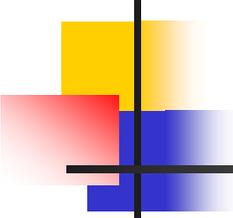


2. 测定平衡常数

例 用分光光度法测定以下反应的平衡常数



ZnL_2^{2-} 的 λ_{max} 为480nm, 该处的 $\epsilon_{\text{max}} = 3.00 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Zn^{2+} 和 L^{2-} 在480nm处无吸收。用1.00cm的吸收池测得含 $2.30 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ 和 $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ L}^{2-}$ 溶液的吸光度为0.540。试计算平衡常数。



解

$$[\text{ZnL}_2^{2-}] = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0.540}{3.00 \times 10^3 \times 1.00} = 1.80 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{Zn}^{2+}} - [\text{ZnL}_2^{2-}] = 2.30 \times 10^{-4} - 1.80 \times 10^{-4} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

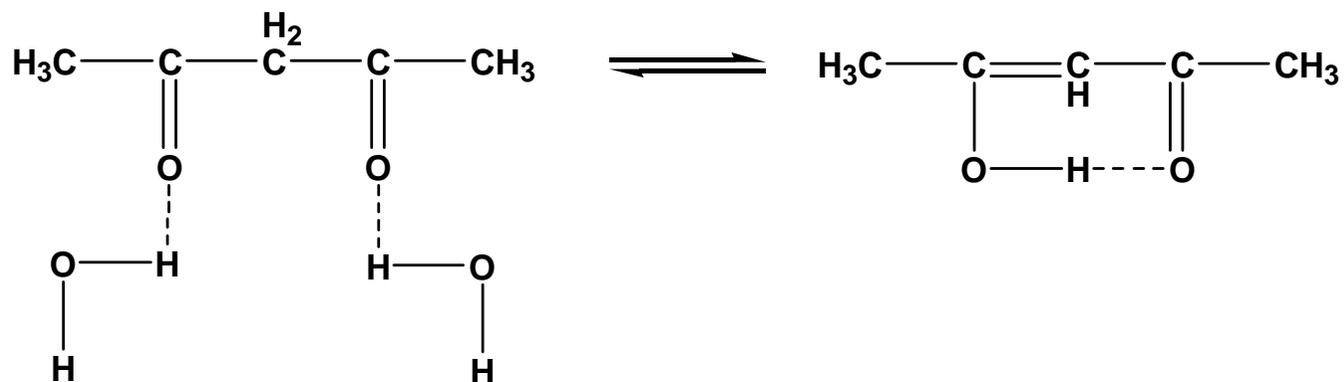
$$[\text{L}^{2-}] = C_{\text{L}^{2-}} + 2[\text{ZnL}_2^{2-}] = 5.00 \times 10^{-4} - 2 \times 1.80 \times 10^{-4} = 1.40 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

则平衡常数为

$$K = \frac{[\text{ZnL}_2^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{L}^{2-}]^2} = \frac{1.80 \times 10^{-4}}{5.00 \times 10^{-5} \times (1.40 \times 10^{-4})^2} = 1.84 \times 10^8$$

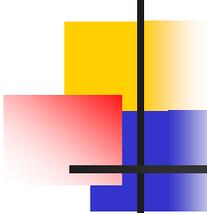
3. 结构分析

例如，乙酰丙酮存在酮式和烯醇式两种异构体



在极性溶剂水中，以酮式异构体为主，形成分子间氢键， λ_{max} 为277nm；

在非极性溶剂己烷中，以烯醇式异构体为主，形成分子内氢键， λ_{max} 为269nm。



4. 氢键强度的测定

[例] 丙酮 $n \rightarrow \pi^*$ 的吸收带

水（极性） 265.4 nm 即452.96 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

己烷（非极性） 279.0 nm 即429.40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

氢键强度 $452.96 - 429.40 = 23.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

思考题



1. 简述紫外可见吸收光谱的产生。
2. 朗伯-比尔定律及其数学表达。
3. 光源的主要作用是什么？
4. 各种类型紫外可见分光光度计的特点。
5. 有机化合物的吸收带主要由哪几类跃迁产生？
6. 影响吸收谱带的因素有哪些？
7. 用Woodward规则计算共轭二烯、多烯烃、共轭烯酮类化合物 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁最大波长。
8. 多组分定量方法以及双波长法，导数法的特点
9. 紫外可见吸收光谱法的应用



作业

吉祥如意

- 1, 8, 9, 10, 16, 17

