

第二章 紫外-可见吸收光谱分析

- 2.1 光谱分析导论
- 2.2 分子吸收光谱
- 2.3 紫外可见吸收光谱
- 2.4 有机化合物的紫外吸收光谱

2.5 无机化合物的紫外可见吸收光谱

2.6 影响紫外-可见吸收光谱的因素

2.7 紫外可见分光光度计

2.8 紫外可见吸收光谱法的应用

2.9 紫外-可见吸收光谱分析实验技术

下页



帮助

返回

2.1 光谱分析导论

光分析法

光分析法

基于物质的电磁辐射或物质与电磁辐射相互作用而建立起来的各种分析方法的统称。

非光谱分析法

光谱分析法

折射法

圆二色性法

X射线衍射法

干涉法

旋光法

原子光谱分析法

原子吸收光谱

原子发射光谱

原子荧光光谱

X射线荧光光谱

分子光谱分析法

紫外光谱法

红外光谱法

分子荧光光谱法

分子磷光光谱法

核磁共振波谱法

光学分析法

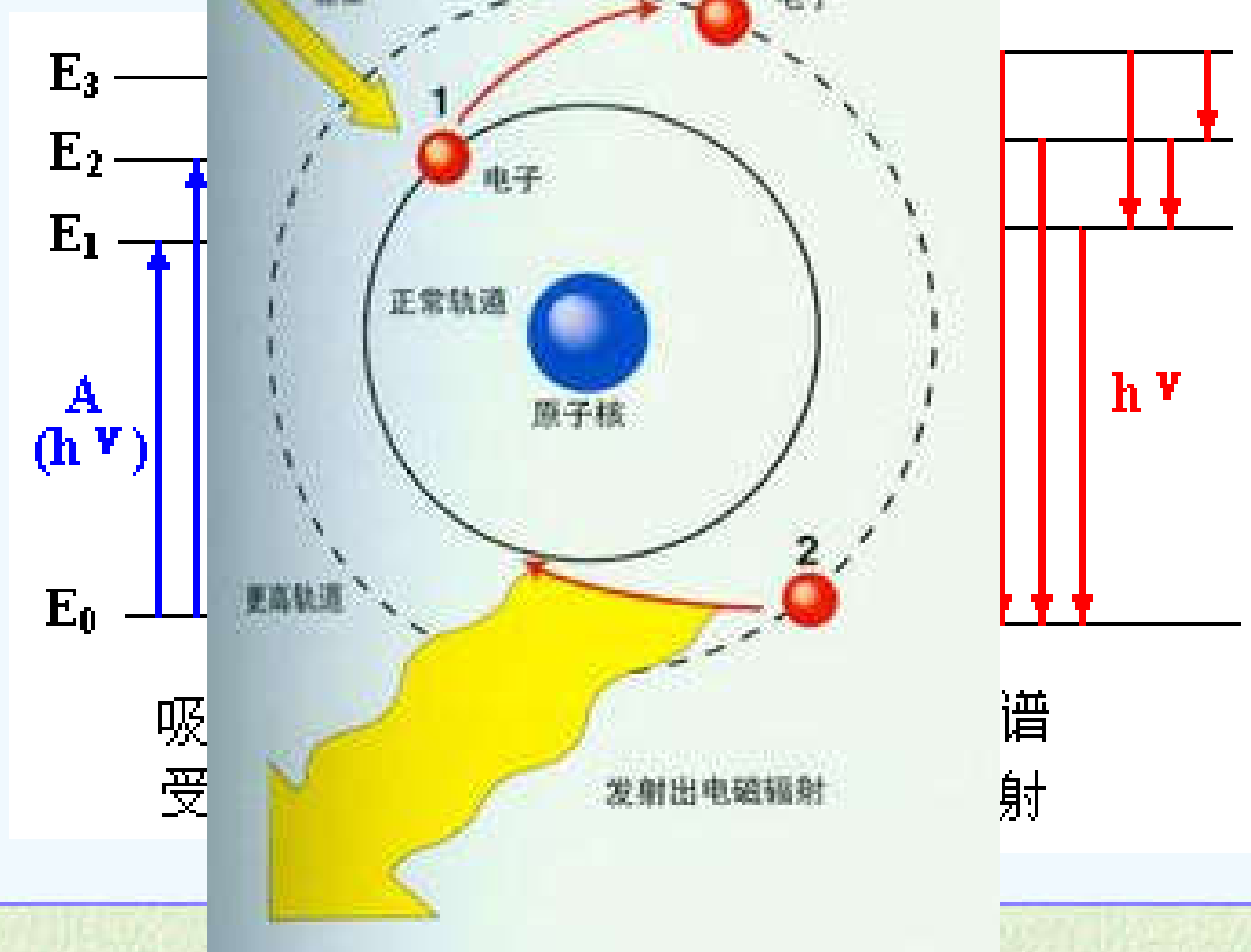
1. **光谱法**：利用物质与电磁辐射作用时，物质内部发生**量子化**能级跃迁而产生的吸收、发射或散射辐射等电磁辐射的**波长、强度**变化的**定性、定量**分析方法。

a. **定性分析**：根据**特征光谱（辐射）的波长**进行（如：**Zn**原子荧光光谱线为213.86 nm）

b. **定量分析**：根据**特征光谱（辐射）的强度**进行

- 按能量交换方向分 发射光谱与吸收光谱
- 按作用结果不同分 原子光谱和分子光谱

光谱法



光学分析法

2. **非光谱法**：利用物质与电磁辐射的相互作用测定电磁辐射的**反射、折射、干涉、衍射和偏振**等基本性质变化的分析方法。

光谱法与非光谱法的区别：

➤ **光谱法：内部能级发生变化**

原子吸收/发射光谱法：原子外层电子能级跃迁

分子吸收/发射光谱法：分子外层电子能级跃迁

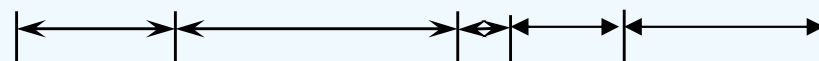
➤ **非光谱法：内部能级不发生变化**

✓ 仅测定电磁辐射性质改变

电磁波谱

波长

200 400 800nm 2.5 25 1000 μ m



γ -X-射线

紫外

可见

中
红
外

远红外

微波

无线
电

真空紫外

近红外

核磁共振

eV

← 波长越短，能量越高

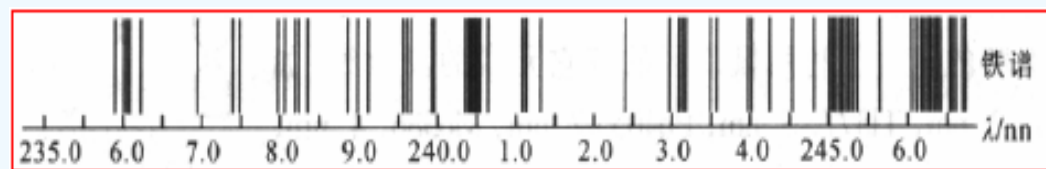
常用光谱分析法分类

光谱类型	光谱形状	光谱分类	主要分析方法
原子光谱	线状	原子发射光谱	原子发射光谱 (AES) 法、 原子荧光分析法
		原子吸收光谱	火焰原子吸收法, 石墨炉 原子吸收法
分子光谱	带状	分子发光光谱	分子荧光、磷光、化学发 光分析法
		分子吸收光谱	紫外-可见吸收光谱法 红外吸收光谱法

原子光谱与分子光谱

1、原子光谱：气态原子或离子外层电子在不同能级间跃迁而产生的光谱。包括：原子吸收、原子发射、原子荧光光谱等。

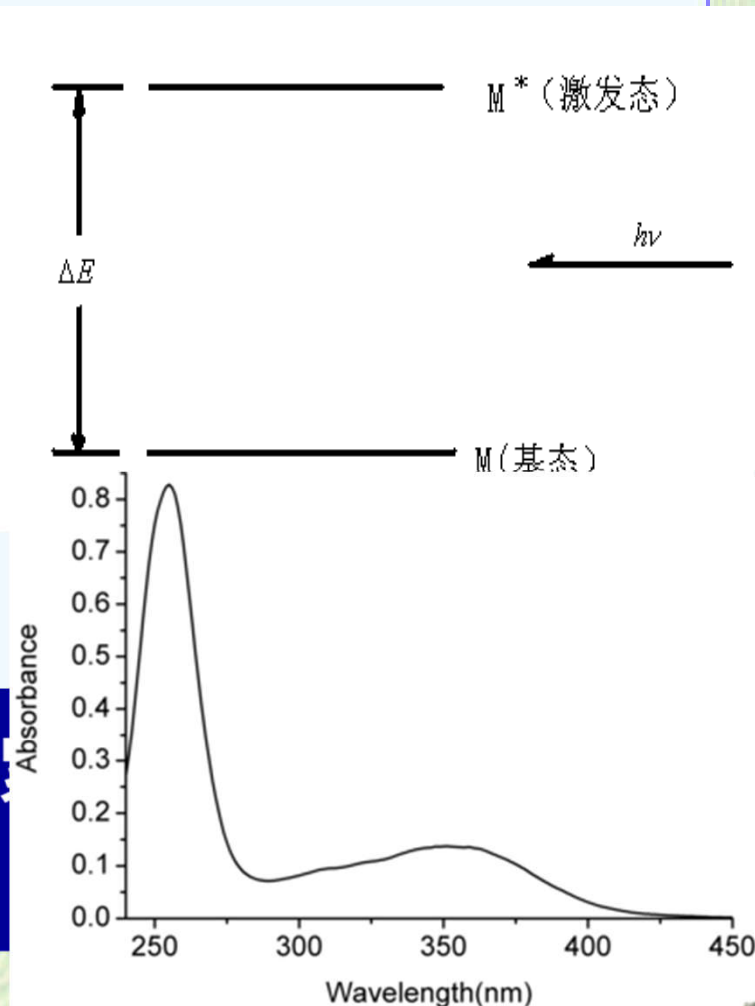
原子光谱为一条条彼此分立的线状光谱。



2、分子光谱：

在辐射能作用下，分子内能级间的跃迁产生的光谱。包括：分子吸收、分子荧光光谱等。

分子光谱由成千上万条彼此靠得很近来是一条连续的吸收带,是带状光谱。



2.2 分子吸收光谱

分子能级

分子每一种不同的运动状态都有一定量子化的能量值，称为能级。

$$E_{\text{总}} = E_{\text{内能}} + E_{\text{平动}} + E_e + E_v + E_r$$

$E_{\text{总}}$: 分子的总能量;

$E_{\text{内能}}$: 分子固有内能 (在分子跃迁过程中不变)

$E_{\text{平动}}$: 分子的平动能 (仅为温度的函数)

} 与光谱产生无关

E_e : 电子能级;

E_v : 振动能级;

E_r : 转动能级。

} 与光谱产生有关

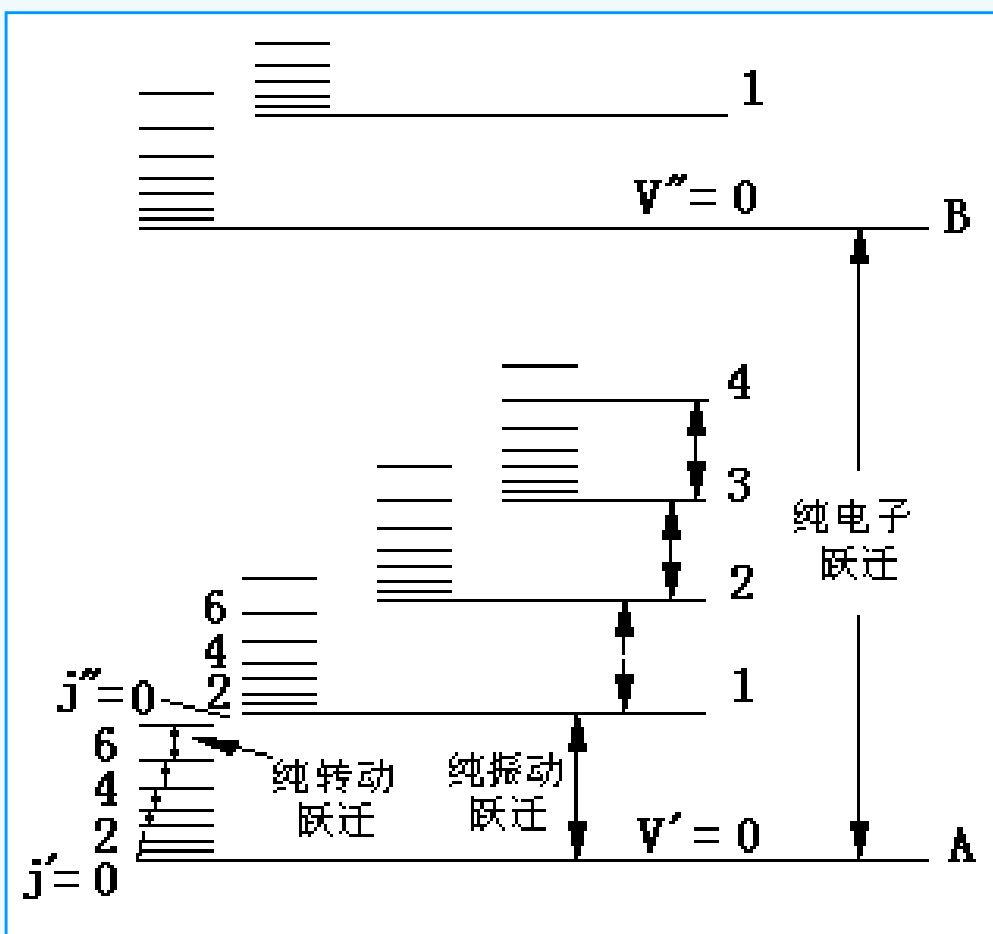
分子对跃迁产生光谱的过程涉及电磁辐射的改变是分子总能量变化的和。

$$\text{即: } \Delta E_{\text{总}} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r,$$

1. **转动能级**间的能量差 ΔE_r ： $0.004 \sim 0.025$ eV，跃迁产生吸收光谱位于**远红外区**。给出分子**大小、键长**等特性信息。

2. **振动能级**的能量差 ΔE_v ： $0.025 \sim 1$ eV，跃迁产生的吸收光谱位于**红外区**，给出分子**价键特性**等结构信息。

3. **电子能级**的能量差 ΔE_e 较大： $1 \sim 20$ eV。跃迁产生的吸收光谱在**紫外-可见光区**，给出物质**化学性质**等信息。



双原子分子的三种能级跃迁图

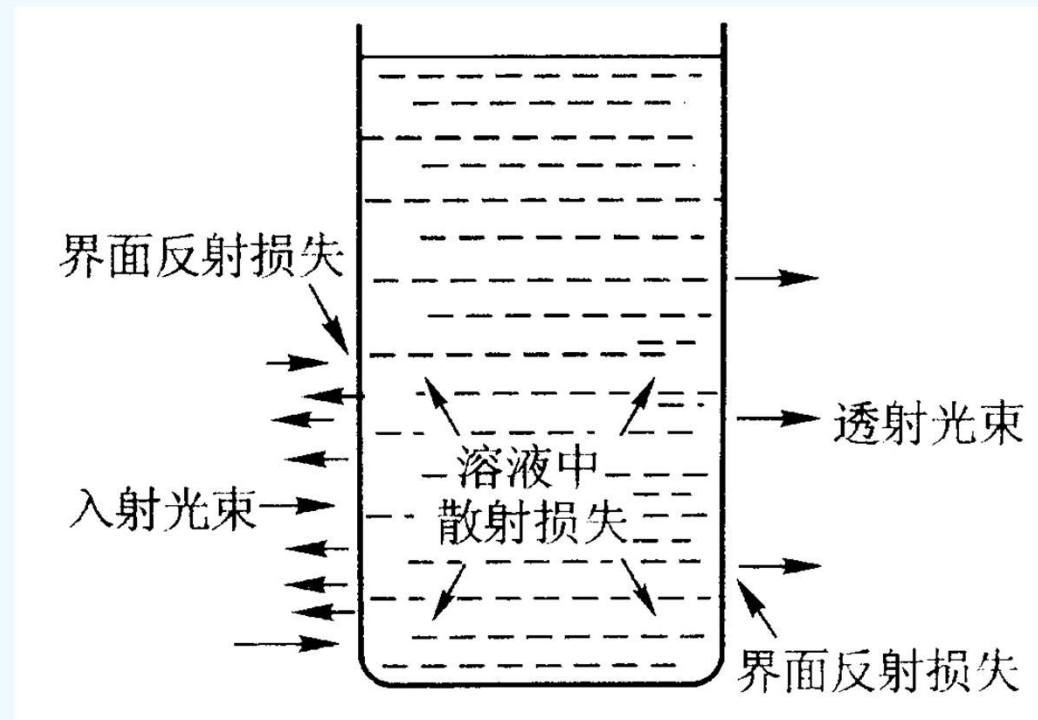
2.3 紫外—可见吸收光谱法



一、紫外-可见吸收光谱的产生

基于物质吸收紫外或可见光引起分子中价电子跃迁、产生分子吸收光谱与物质组分之间的关系建立起来的分析方法，称为紫外可见分光光度法（UV-vis）。

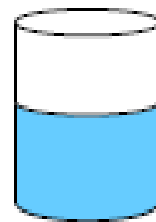
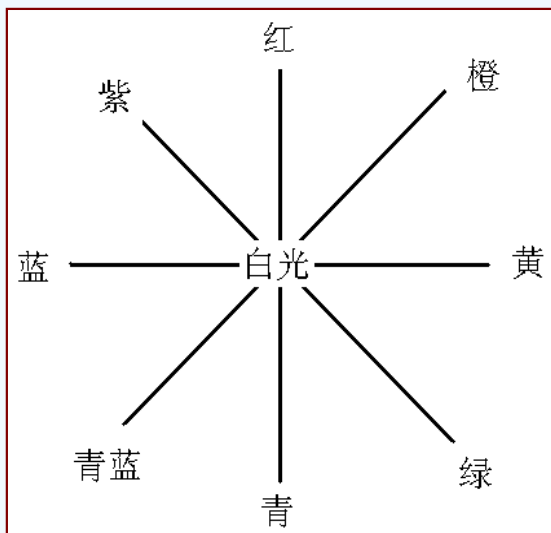
利用一定频率的紫外-可见光照射分析物，光将有选择地被吸收。吸收光谱可以反映出物质的特征。



溶液对光的选择性吸收

2. 物质对光的选择性吸收及吸收曲线

- **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：400~780nm。
- 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**。



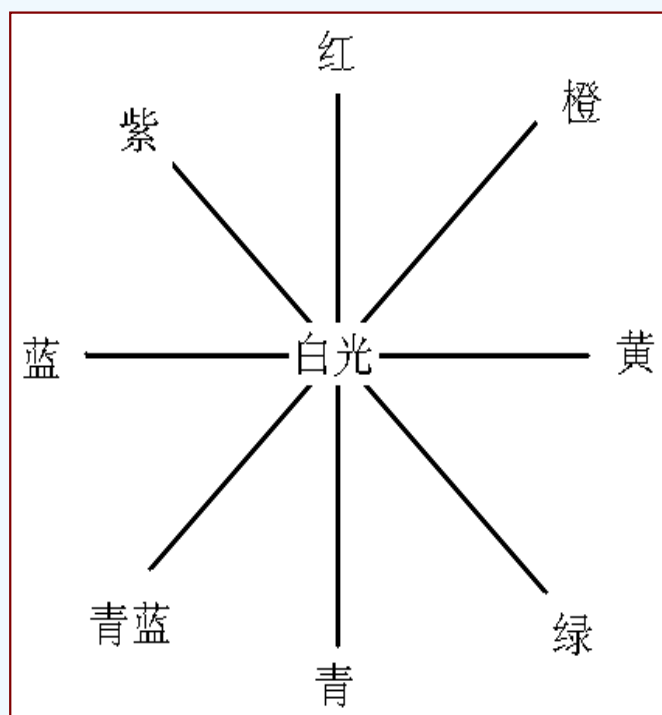
CuSO_4 (吸收黄色光)



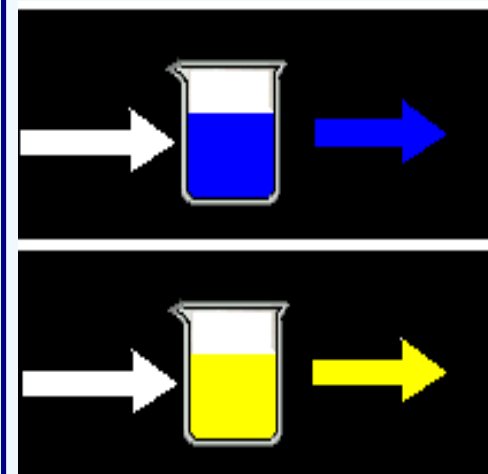
KMnO_4 (吸收绿青光)

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	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	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

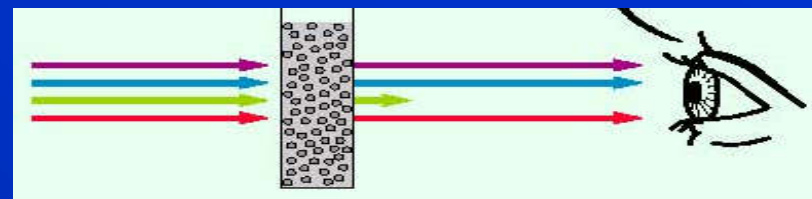
有色溶液：透过光的颜色

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

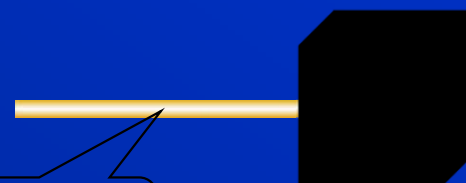
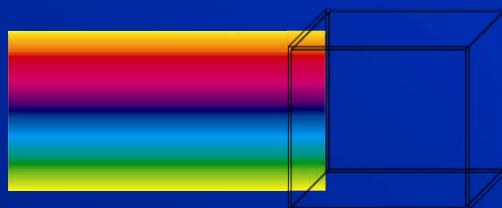


光谱示意

表观现象示意



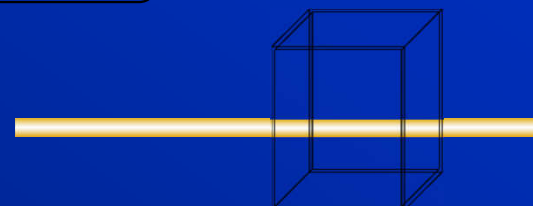
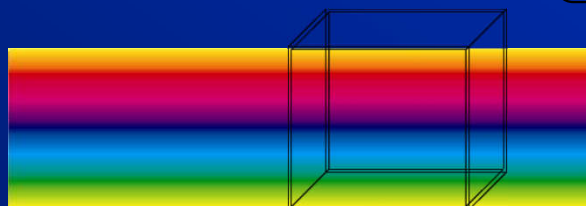
完全吸收



黑色

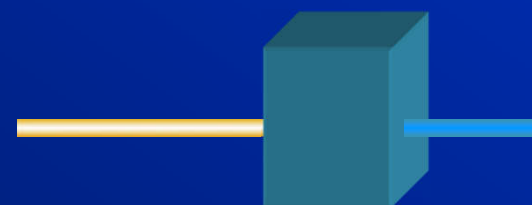
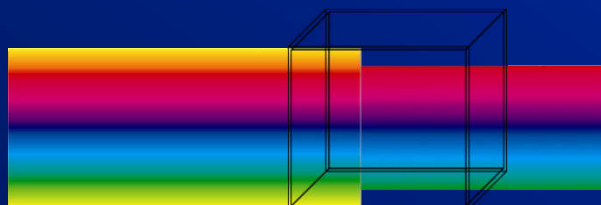
复合光

完全透过

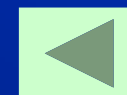


无色

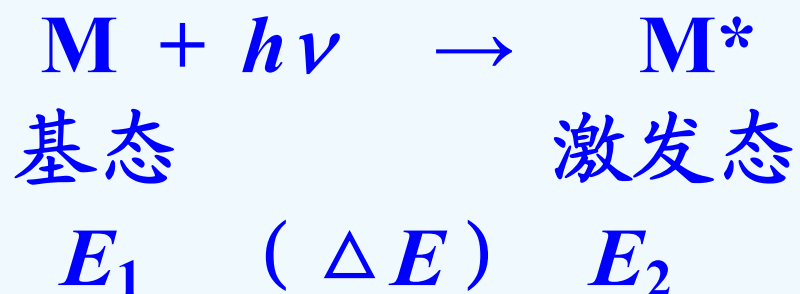
吸收黄光



蓝光

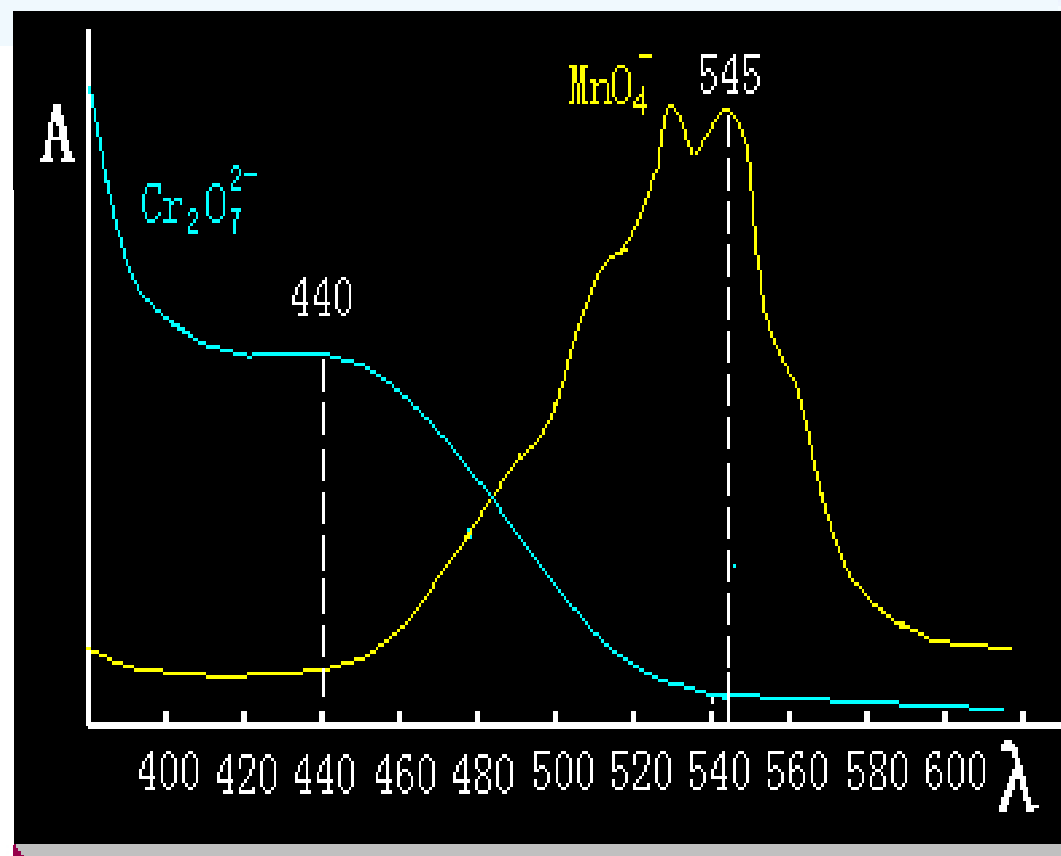


2. 物质对光的选择性吸收及吸收曲线

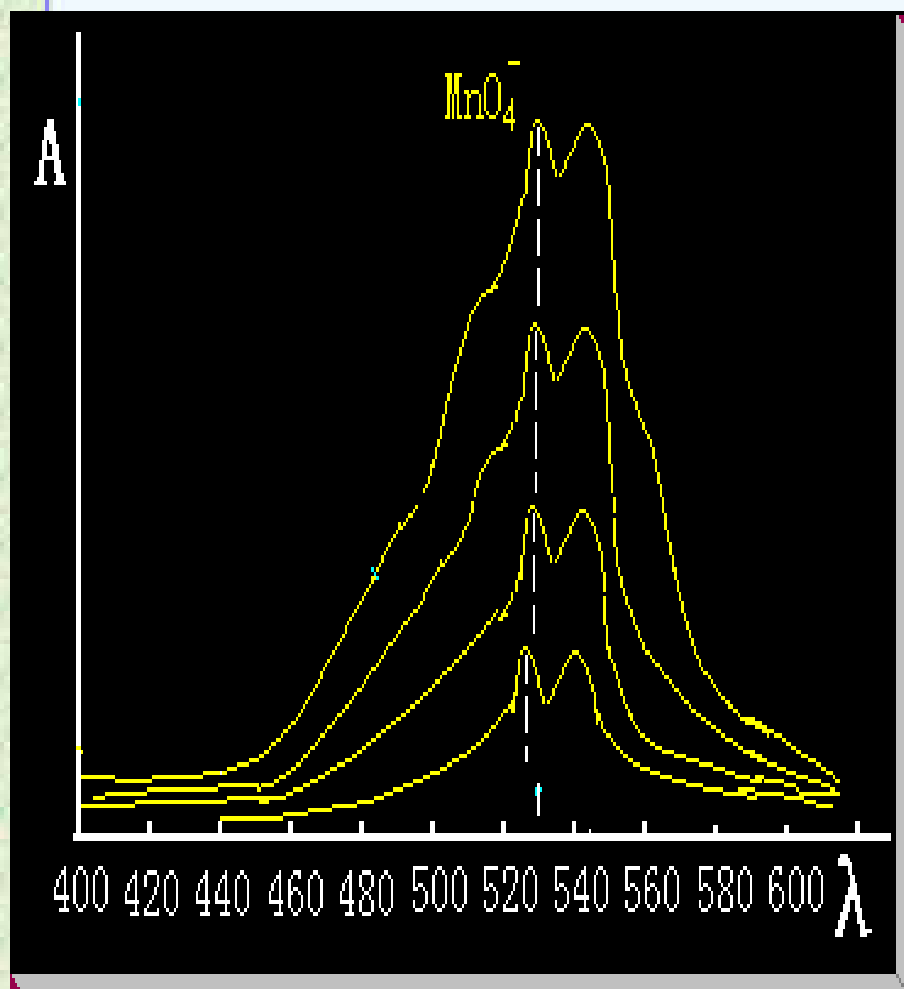


$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda$$

- 量子化；选择性吸收
- 用不同波长(λ)的单色光照射，测吸光度A



吸收曲线的讨论

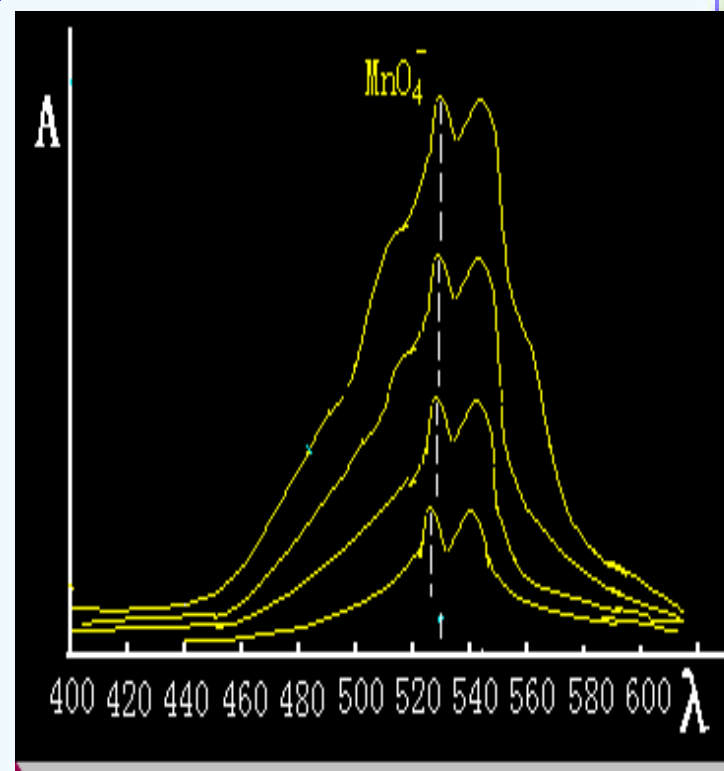


♥同一种物质对不同波长光的吸光度不同。吸光度最大处对应的波长称为最大吸收波长 λ_{max} 。摩尔吸光系数 ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 表示物质对某一特定波长光的吸收程度。

♥不同浓度的同一种物质，其吸收曲线形状相似， λ_{max} 不变。而不同物质的吸收曲线形状和 λ_{max} 则不同。

♥吸收曲线可提供物质的结构信息，
并作为物质定性分析依据之一。

♥不同浓度的同一种物质，在某一定波长下吸光度 A 有差异，在 λ_{\max} 处吸光度 A 的差异最大。此特性可作为物质定量分析的依据。



♥在 λ_{\max} 处 A 随浓度变化的幅度最大，测定最灵敏。

♥吸收曲线是定量分析中选择入射光波长的重要依据。

讨 论

1. 吸收光谱谱带的波长分布是由产生谱带的跃迁能级间的能量差决定，反映了分子内部能级分布状况，是物质定性的依据。
2. 吸收光谱谱带的强度与分子偶极矩变化、跃迁几率有关，也提供分子结构的信息。通常将在 λ_{\max} 处测得的最大摩尔吸光系数 ϵ_{\max} 也作为定性的依据。

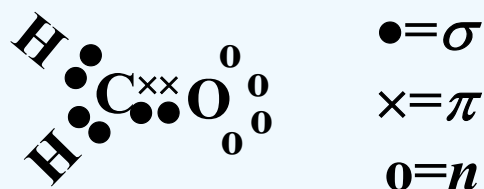
不同物质的 λ_{\max} 有时可能相同，但 ϵ_{\max} 不一定相同

3. 吸收谱带的强度与该物质分子吸收的光子数成正比，是物质定量的依据。

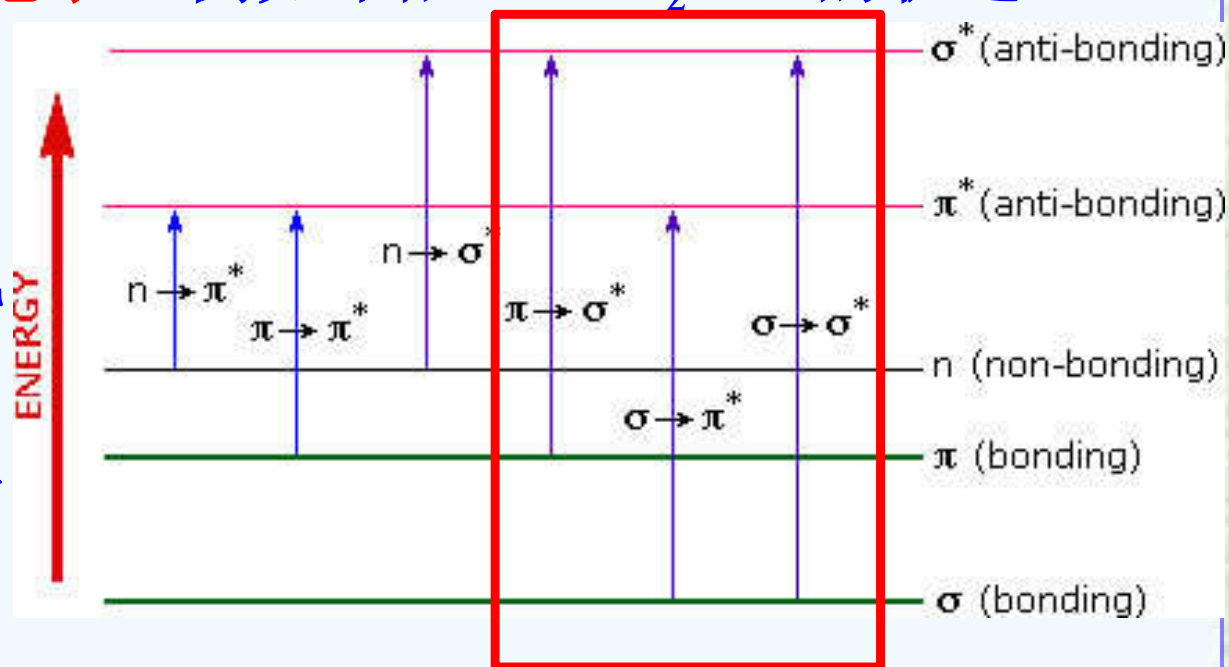
2.4 有机化合物的紫外 吸收光谱

1. 电子跃迁类型

有机化合物的紫外-可见吸收光谱是三种电子跃迁的结果： σ 电子、 π 电子、 $n(p)$ 电子。例如甲醛（ CH_2O ）的轨道：



➤ 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。

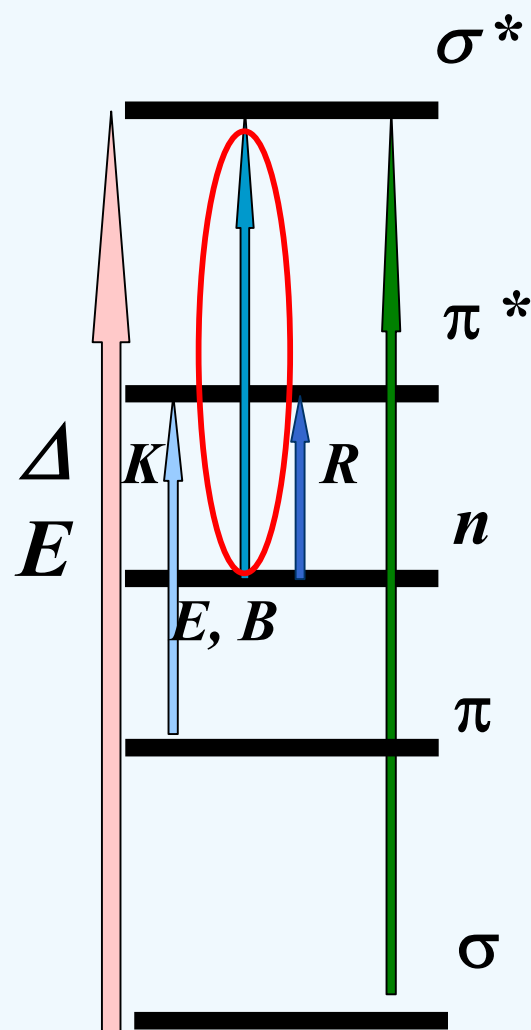


能量大，吸收波长 $< 200 \text{ nm}$ ，一般在真空紫外区

➤ 紫外-可见吸收光谱主要由三种跃迁产生：



2. $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁



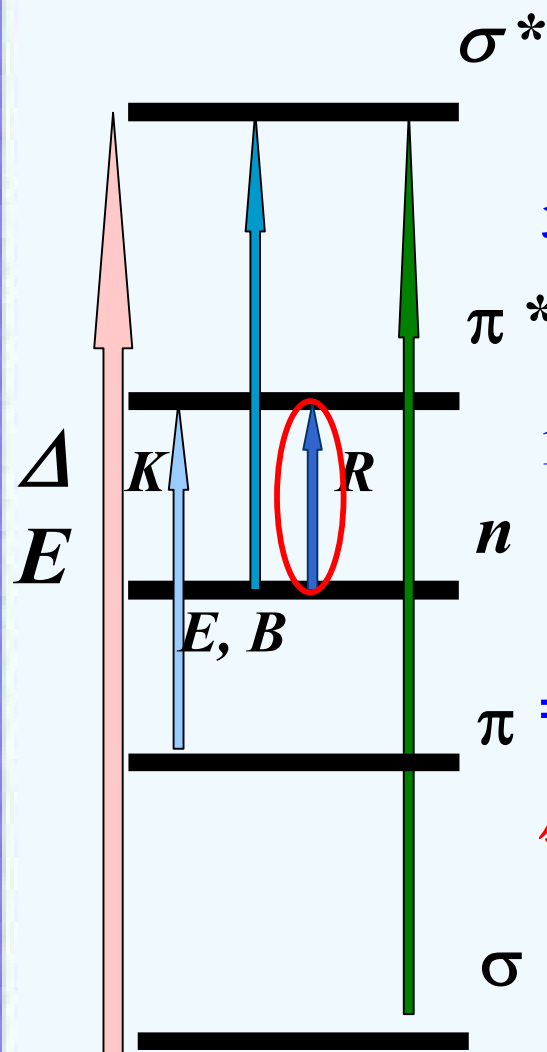
所需能量较大。

吸收波长为 **150 ~ 250 nm**，大部分在远紫外区，近紫外区仍不易观察到。

含非键电子的饱和烃衍生物（含N、O、S和卤素等杂原子）均呈现 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。

化合物	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}
H ₂ O	167	1480
CH ₃ OH	184	150
CH ₃ Cl	173	200
CH ₃ I	258	365
CH ₃ NH ₂	215	600

3. $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁



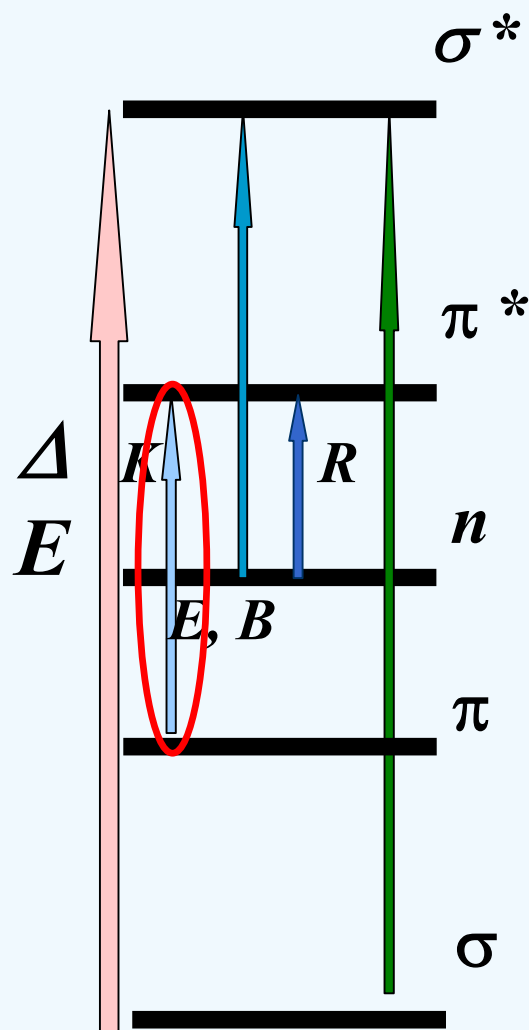
需能量最低，吸收波长 $\lambda > 200\text{nm}$ 。

这类跃迁在跃迁选律上属于禁阻跃迁，摩尔吸光系数一般为 $10 \sim 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，吸收谱带强度较弱。

含有杂原子不饱和基团如 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{-N}=\text{N-}$ 等，分子中孤对电子和 π 键同时存在时发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

丙酮 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 λ 为 275nm ， ϵ_{max} 为 $22 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ （溶剂环己烷）。

4. $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁



所需能量比 $n \rightarrow \sigma^*$ 略小。

吸收波长在 200 nm 左右, ϵ_{\max} 一般在 10^4 以上, 属于强吸收。

不饱和有机化合物, 如 $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量与共轭程度密切相关, 共轭程度越大, 所需能量越低, λ_{\max} 越大。

共轭分子：按经典理论描述，是含有**双键和单键交替排列结构**的有机分子。例如：



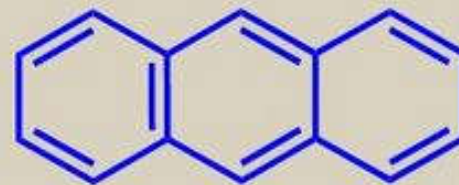
1, 3-丁二烯（简称丁二烯）



苯



萘



蒽

不饱和的化合物中,有三个或三个以上互相平行的p轨道形成大 π 键,这种体系称为**共轭体系**.共轭体系中, π 电子云扩展到整个体系的现象称为电子离域或离域键.

共轭效应:电子离域,能量降低,分子趋于稳定,键长平均化等现象称为共轭效应,也叫做C效应。

生色团与助色团

生色团:

最有用的紫外—可见光谱是由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的。这两种跃迁均要求有机物分子中含有不饱和基团。

这类含有 π 键的不饱和基团称为生色团。

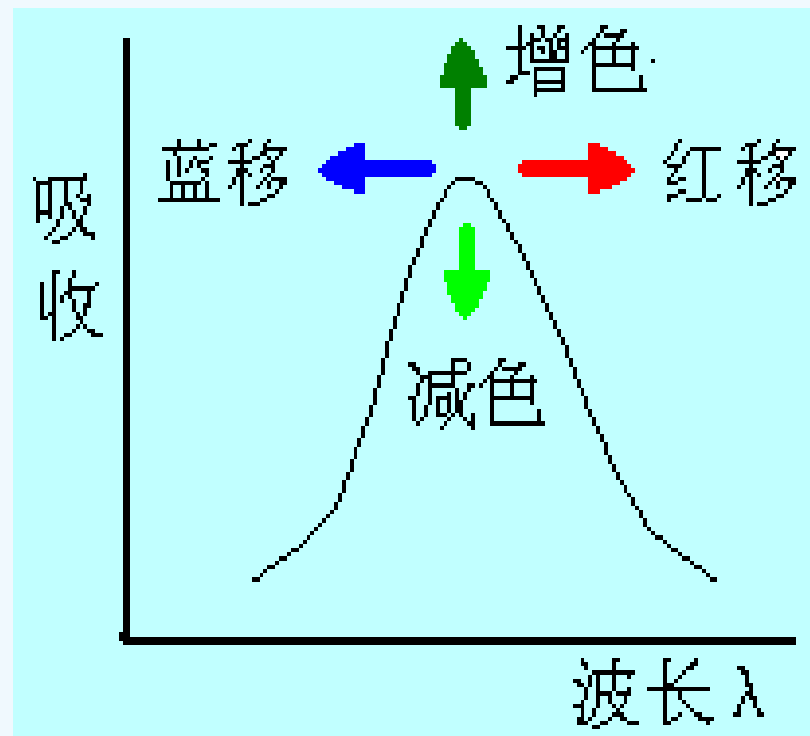
简单的生色团由双键或叁键体系组成，如乙烯基、羰基、亚硝基、偶氮基 $-\text{N}=\text{N}-$ 、乙炔基、腈基 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 等。

助色团:

有一些含有 n 电子的基团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{X}$ 等)，它们本身没有生色功能(不能吸收 $\lambda > 200\text{nm}$ 的光)，但当它们与生色团相连时，就会发生 $n \rightarrow \pi$ 共轭作用，增强生色团的生色能力(吸收波长向长波方向移动，且吸收强度增加)，这样的基团称为助色团。

红移与蓝移

有机化合物的吸收谱带常常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，向短波方向移动称为蓝移。

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。

吸收带

是指吸收峰在紫外-可见光谱中的波带位置。

1. **R带** 从德文Radikal(**基团**)得名

为 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收带。如羰基 $-\text{CO}-$ ， $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 等，其特点为**吸收强度弱**， $\epsilon < 100$ ，吸收峰波长一般在**200~400nm**；

2. **K带** 从德文Konjugation(**共轭作用**)得名

为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的，如共轭双键。该吸收带的特点为**吸收峰很强**， $\epsilon > 10^4$ ，最大吸收峰位置一般在**217~280nm**。共轭双键增加， λ_{max} 向长波方向移动， ϵ_{max} 也随之增加；

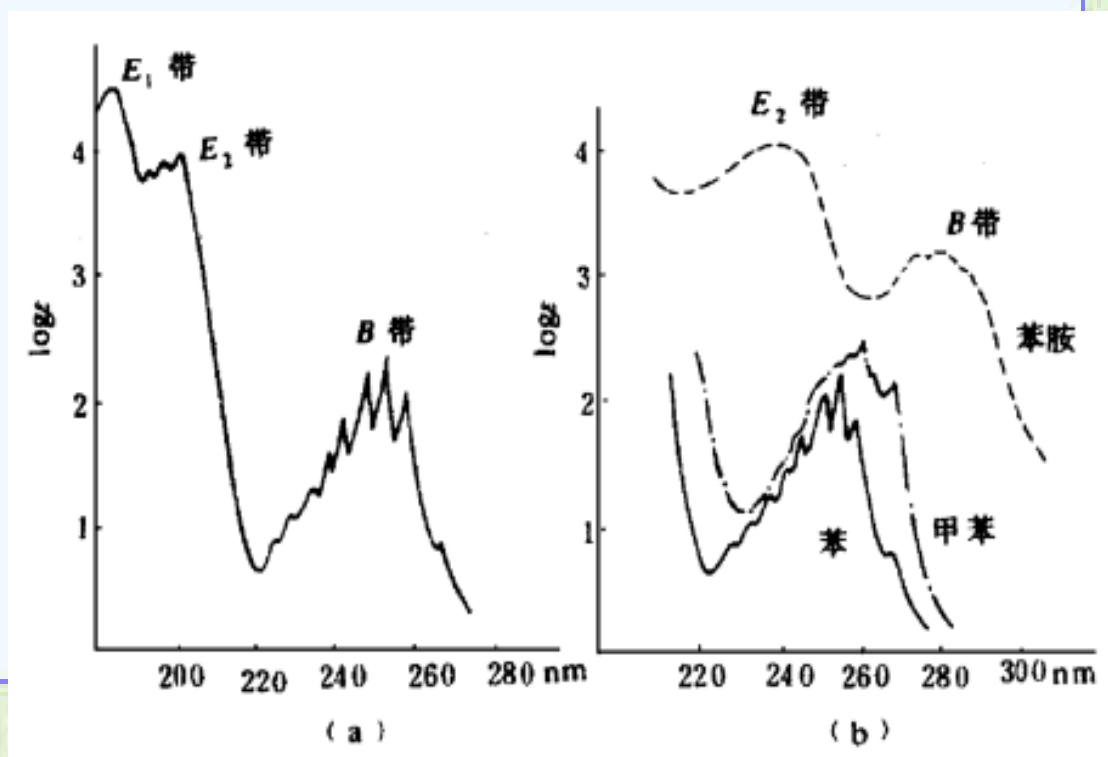
教材 P263 图9-3 乙酰苯的紫外吸收光谱

3. B带 从德文Benzenoid(苯的)得名

为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和苯环的振动重叠引起。是芳香化合物(包括杂环芳香化合物)的特征吸收带。苯蒸气在230~270nm处出现精细结构的吸收光谱,称为苯的多重吸收带或精细结构吸收带。在极性溶剂中或苯环上有取代基时,复杂的B吸收带简化,精细结构消失,出现一宽峰,中心在254nm, $\epsilon = 10^2$ 。

4. E带

为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起,是由苯环结构中三个乙烯的环状共轭系统的跃迁所产生的。分为E₁和E₂吸收带,其中E₁在185nm附近, $\epsilon > 10^4$, E₂在204nm, $\epsilon > 10^3$,均为强吸收。



2.5 无机化合物的紫外 及可见吸收光谱

电荷迁移跃迁

• 某些有机或无机化合物分子本身具有电子给予体特性部分(称为给体,donor)和电子受体特性的部分(称为受体, acceptor), 当接受外来辐射照射时, 电子从供给体的外层轨道跃迁到受体的外层轨道上, 这种电子迁移产生的吸收谱带, 称为电荷迁移吸收带。

• 电荷迁移过程可表示如下:



D与A分别代表电子给体与受体。



Fe^{2+} 是电子给体 配位体是电子受体

电荷迁移过程常位于紫外光区吸收强度大, $\epsilon_{\max} = 10^3 \sim 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 因此可以产生这类跃迁的分子测定灵敏度高。

配位场跃迁

过渡金属元素：3d和4d 轨道

镧系、锕系：4f和5f轨道

在配体存在情况下，这些元素的离子可能产生d-d和f-f跃迁，称之为配位场跃迁。

配位场跃迁通常位于可见光区，摩尔吸收较小， $\epsilon_{\max} < 10^2$ ，较少用于定量分析，可用于研究无机配合物的结构和价键理论。

2.6 影响紫外-可见吸收光谱的因素

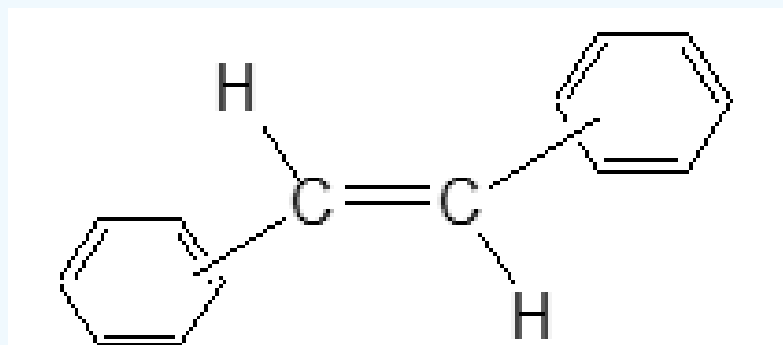
1.共轭效应的影响

- ✓ π 电子共轭体系增大, λ_{\max} 红移, ϵ_{\max} 增大。
- ✓ 由于共轭效应, 电子离域到多个原子之间, 导致 $\pi-\pi^*$ 能量降低。同时跃迁几率增大, ϵ_{\max} 增大。

2.空间阻碍的影响

- ✓ 空间阻碍使共轭体系破坏, λ_{\max} 蓝移, ϵ_{\max} 减小。
- ✓ 取代基越大, 分子共平面性越差, 因此最大吸收波长蓝移, 摩尔吸光系数降低。

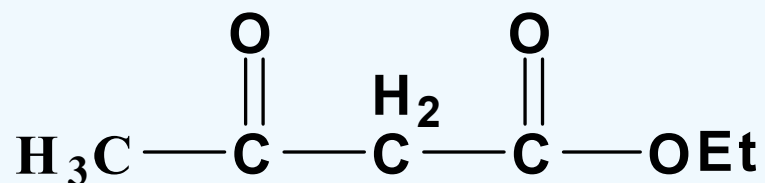
3. 立体结构和互变结构的影响



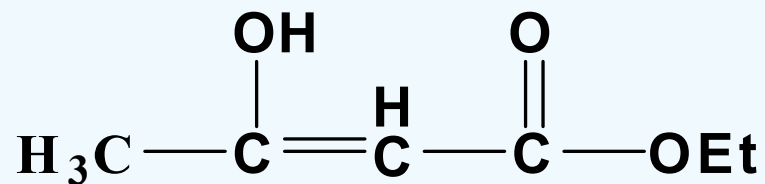
顺反异构：（二苯乙烯）

顺式： $\lambda_{\max}=280\text{ nm}$; $\epsilon_{\max}=10500$

反式： $\lambda_{\max}=295.5\text{ nm}$; $\epsilon_{\max}=29000$



互变异构：（乙酰乙酸乙酯）



酮式： $\lambda_{\max}=204\text{ nm}$

烯醇式： $\lambda_{\max}=243\text{ nm}$

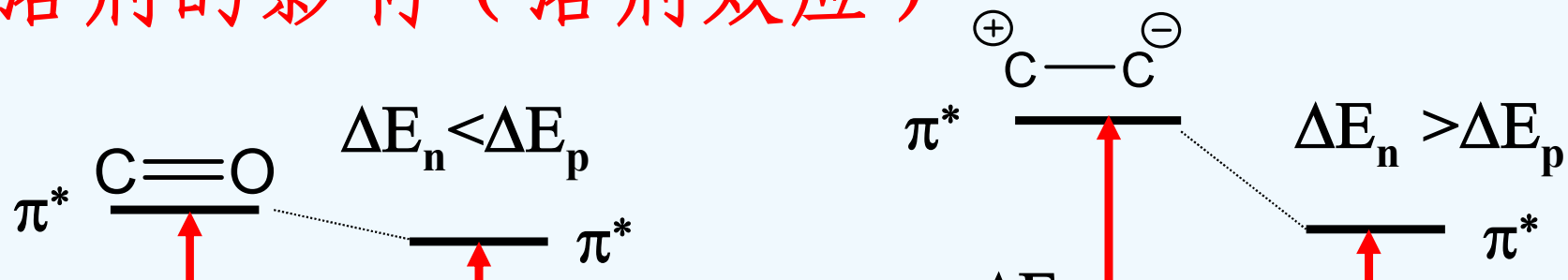
4.取代基的影响

✓给电子基（如 -NH_2 , -OH 等），能够和共轭体系中的 π 电子形成 $\text{p-}\pi$ 共轭，降低能量， λ_{max} 红移。

✓共轭体系中引入吸电子基，也产生 π 电子的永久性转移， λ_{max} 红移。 π 电子流动性增加，吸收光子的吸收分数增加，吸收强度增加。

✓给电子基与吸电子基同时存在时，产生分子内电荷转移吸收， λ_{max} 红移， ϵ_{max} 增加。

5. 溶剂的影响（溶剂效应）



一般来说, 随着溶剂极性增大, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰红移, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰蓝移。

非极性

极性

非极性

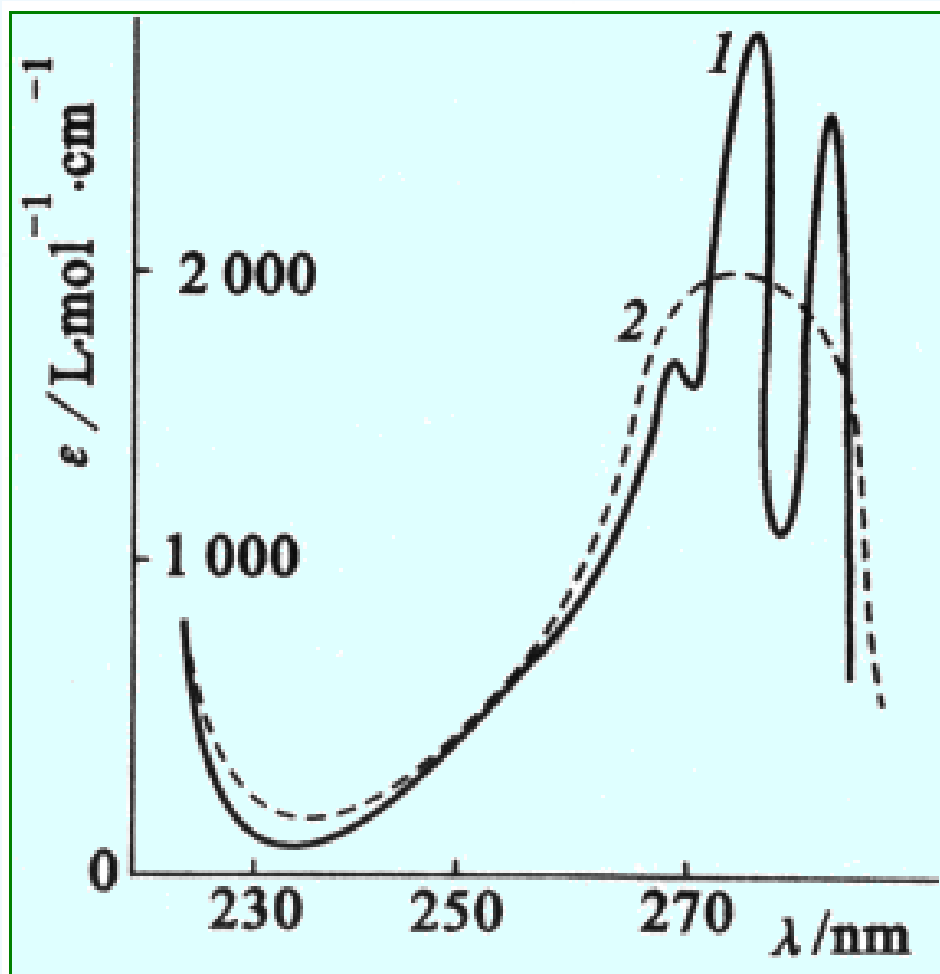
极性

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁: 蓝移; $\lambda \downarrow$

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁: 红移; $\lambda \uparrow$

亚异丙基丙酮的溶剂效应

	λ_{\max} (正己烷)	λ_{\max} (氯仿)	λ_{\max} (甲醇)	λ_{\max} (水)
$\pi \rightarrow \pi^*$	230	238	237	243
$n \rightarrow \pi^*$	329	315	309	305



苯酚的 B 吸收带
1. 庚烷溶液 2. 乙醇溶液

极性溶剂使精细结构消失

溶剂极性的增大, 分子振动受到限制, 精细结构会逐渐消失, 合并为一条宽而低的吸收带。

溶剂的选择

由于溶剂对电子光谱图影响很大，因此，在吸收光谱图上或数据表中必须**注明**所用的**溶剂**。与**已知**化合物紫外光谱作**对照**时也应注明所用的溶剂**是否相同**。在进行紫外光谱法分析时，必须正确选择溶剂。选择溶剂时注意下列几点：

- (1) 溶剂应能很**好**地**溶解**被测试样，溶剂对溶质应该是**惰性**的。即所成溶液应具有良好的化学和光学**稳定性**。
- (2) 在溶解度允许的范围内，尽量选择**极性较小**的溶剂。
- (3) 溶剂在样品的吸收光谱区应**无明显吸收**。

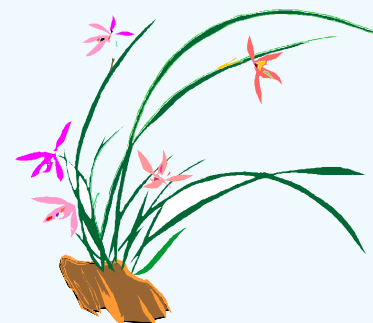
2.7 紫外- 可见分光光 度计

岛津紫外可见分光光度计

UV-2501PC



双光束紫外可见分光光度计

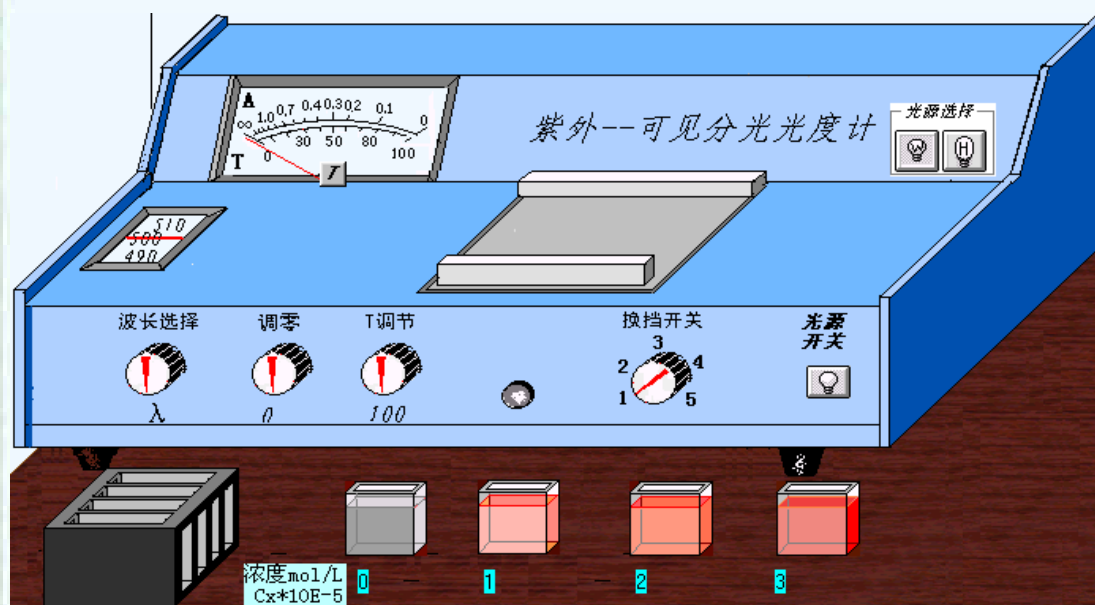


一、基本组成



1. 光源

在整个紫外光区或可见光谱区可以发射连续光谱，具有足够的辐射强度、较好的稳定性、较长的使用寿命。



可见光区：**钨灯**作为光源，其辐射波长范围在350 ~ 1000 nm。

紫外区：**氢、氘灯**。发射160 ~ 375 nm的连续光谱。

一、仪器基本组成



紫外光源——氢、氘灯
(160 ~ 375 nmnm)



可见光源——钨灯
(350-1000nm)

一、仪器基本组成

2. 单色器

将光源发射的复合光分解成单色光并可从中选出一任波长单色光的光学系统。在UV-Vis光度计中，单色器通常置于吸收池的前面！（可防止强光照射引起吸收池中一些物质的分解）

- ①入射狭缝：光源的光由此进入单色器
- ②准光装置：透镜或返射镜使入射光成为平行光束
- ③色散元件：将复合光分解成单色光；棱镜或光栅
- ④聚焦装置：透镜或凹面反射镜，将分光后所得单色光聚焦至出射狭缝
- ⑤出射狭缝：只让特定波长的光射出单色器。

单色器的性能直接影响入射光的单色性，从而也影响测定的灵敏度、选择性及校准曲线的线性关系等。

一、仪器基本组成

3. 样品室

- 样品室放置各种类型的吸收池和相应的池架附件。
- 吸收池：又叫比色皿，用于盛放待测溶液和决定透光液厚度的器件。
- 主要有石英池和玻璃池两种。
玻璃——由于吸收紫外UV光，仅适用于可见光区；
石英——适用于紫外和可见光区。
- 注意事项：手持两侧毛面，盛放液体高度四分之三。



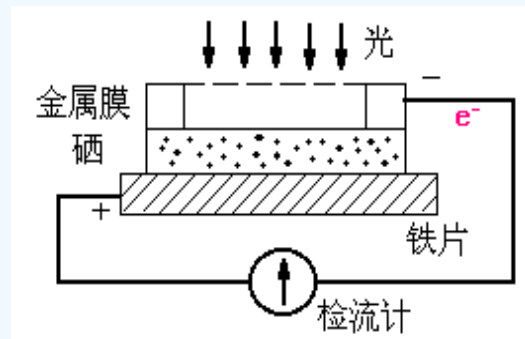
主要规格：0.5、1.0、
2.0、3.0、5.0cm。

一、仪器基本组成

4. 检测器

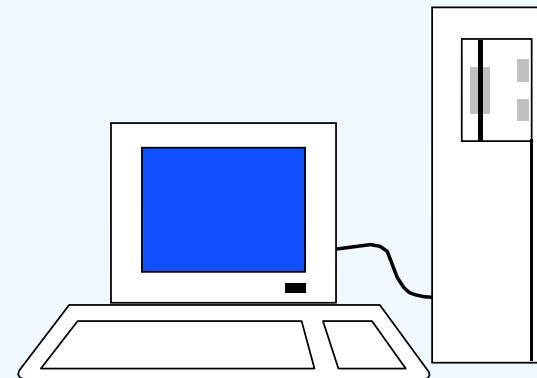
利用光电效应将透过吸收池的光信号变成可测的电信号。

- 光电管
- 光电倍增管
- 二极管阵列检测器



5. 结果显示记录系统

数字显示、微机进行仪器自动控制和结果处理



二、紫外可见与可见分光光度计的区别

主要是测定波长范围不同。紫外一般用氢灯或氘，测定波长范围180~350nm。可见一般用钨灯，测定波长范围320~1000nm。至于能不能用可见分光光度计，取决于待测物测定的波长。

具体来说分为以下三点：

1、光源不同：可见分光光度计的光源一般只用钨灯，而紫外可见分光光度计是用钨灯+氘灯两个光源。

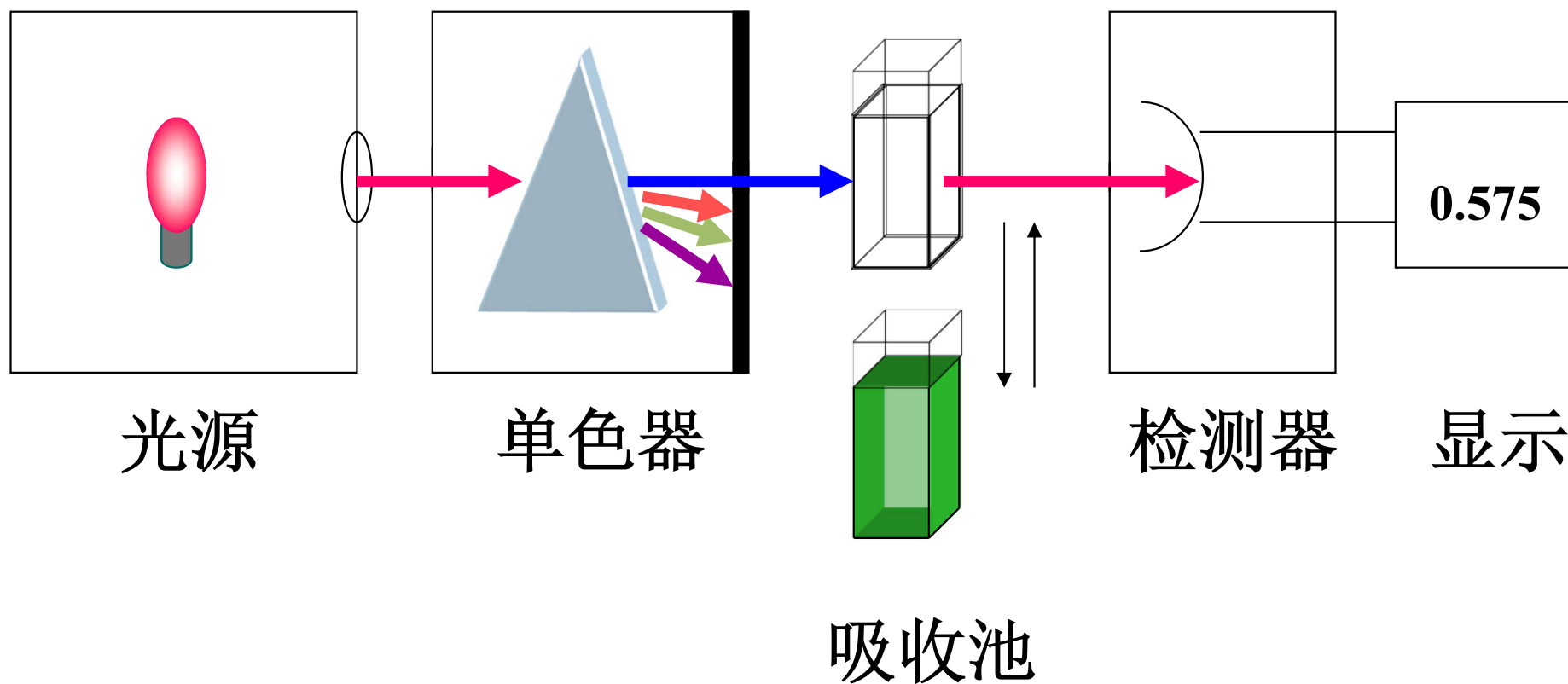
2、光学器件的不同：可见分光光度计的一些光学部件可以使用玻璃，而紫外可见分光光度计使用石英光学部件。

3、接收器的不同：紫外可见分光光度计的接收器多了对紫外波的灵敏响应功能，价格就比可见分光光度计的接收器贵很多。

三、分光光度计的类型

1. 单波长单光束型

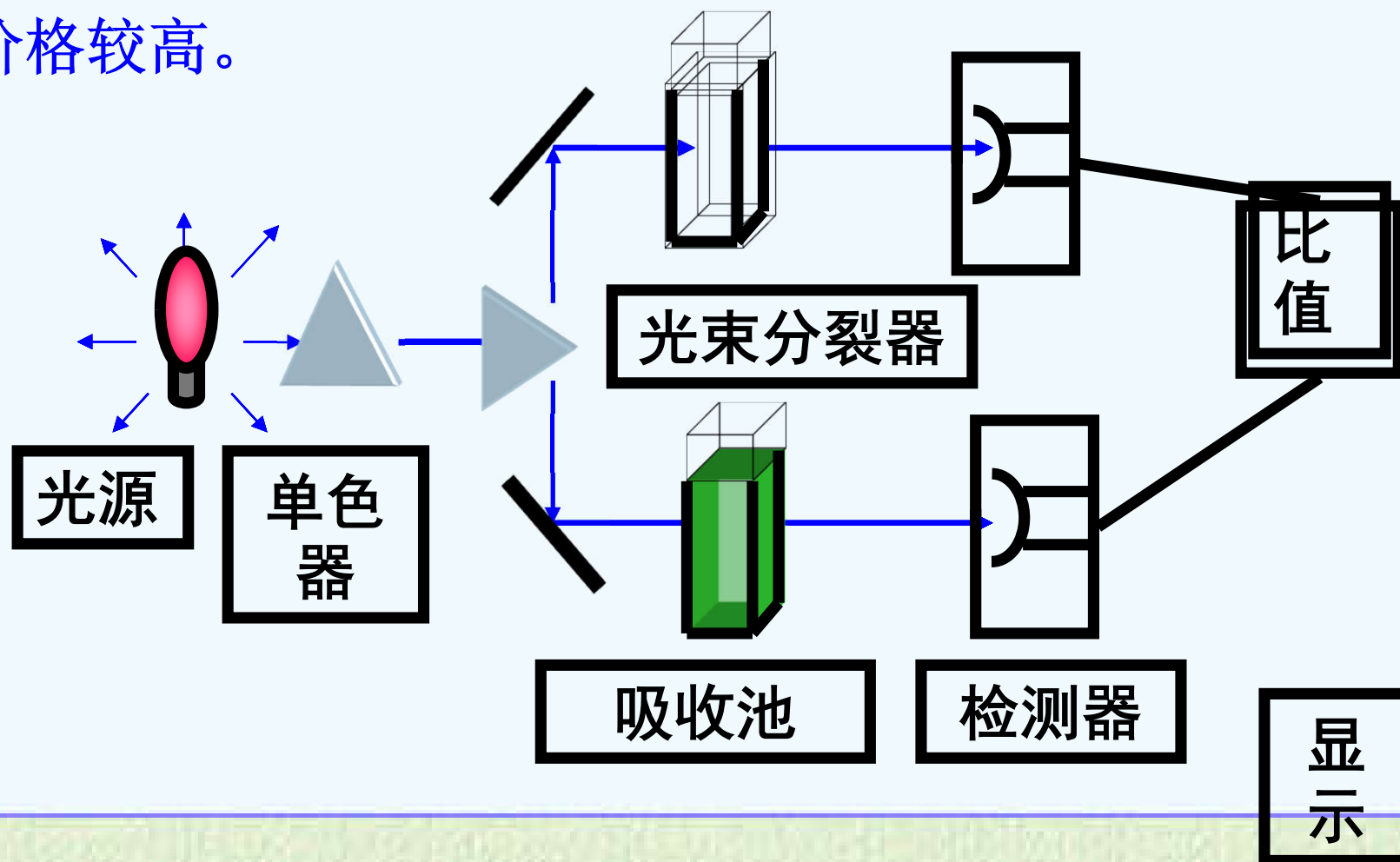
简单，价廉，适于在给定波长处测量吸光度或透光度，一般不能作全波段光谱扫描，要求光源和检测器具有很高的稳定性。



三、分光光度计的类型

2. 单波长双光束型

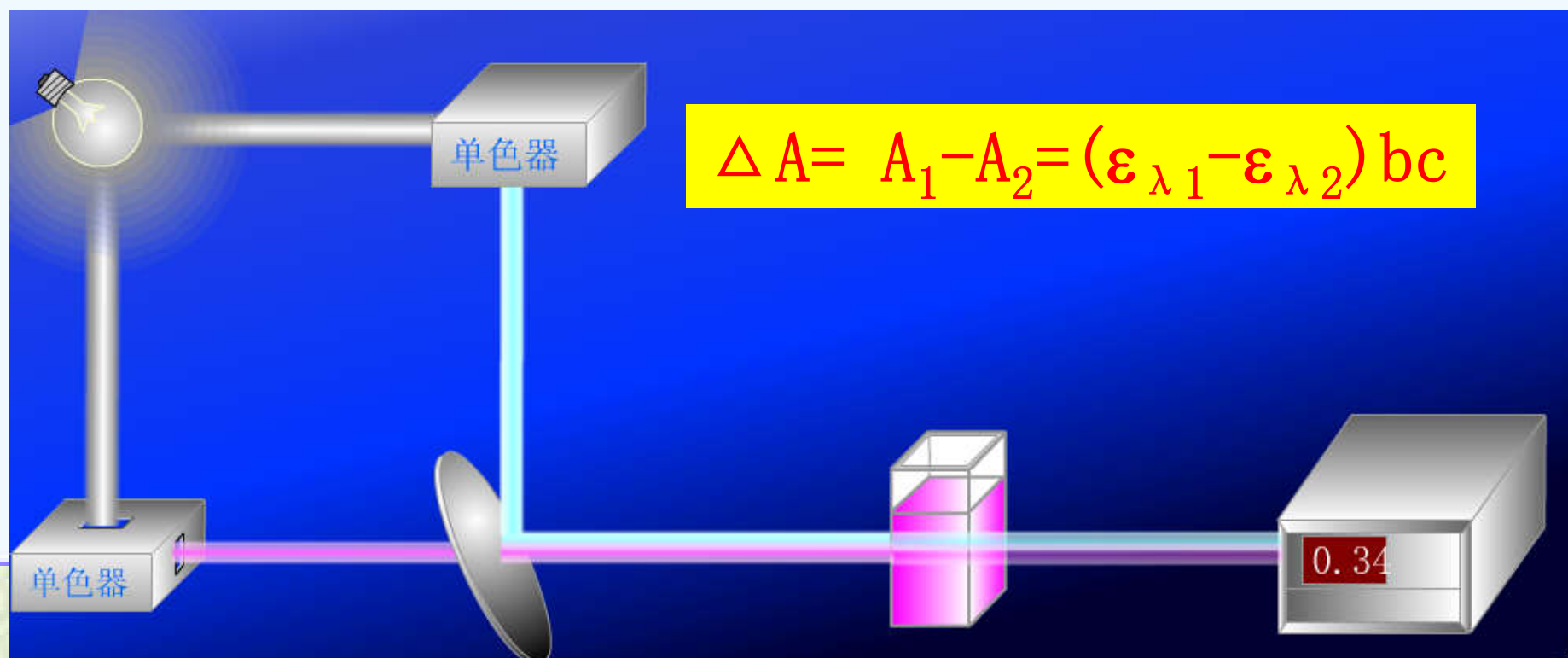
自动记录，快速全波段扫描。可消除光源不稳定、检测器灵敏度变化等因素的影响，特别适合于结构分析。仪器复杂，价格较高。



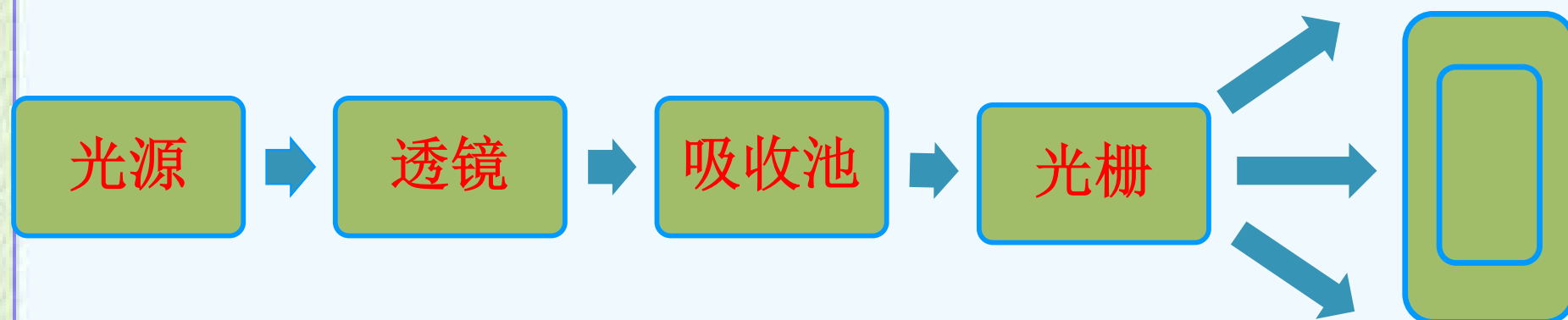
三、分光光度计的类型

3. 双波长型

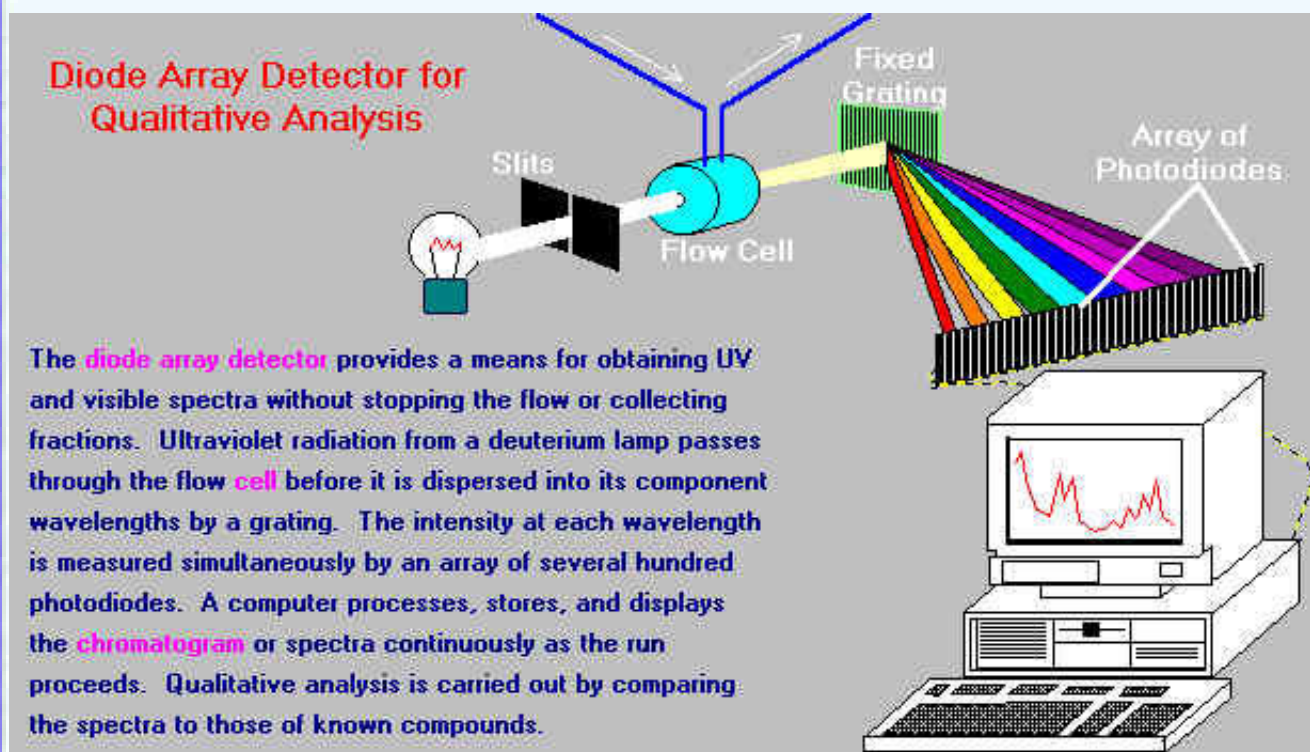
将不同波长的两束单色光(λ_1 、 λ_2) 光束交替通过同一吸收池而后到达检测器。产生交流信号。无需参比池。要求 $\Delta\lambda=1\sim 2\text{nm}$, ϵ_{λ_1} 、 ϵ_{λ_2} 相差较大, 以保证高准确度和高灵敏度。



4. 多通道分光光度计



光电二极管阵列
检测器



2.8 紫外-可见吸收光谱法的应用

- 一、定性分析
- 二、定量分析
- 三、纯度检查或反应过程跟踪（自学）

一、定性分析

有机化合物紫外吸收光谱：反映结构中生色团和助色团的特性，但不完全反映分子特性，为结构确定的辅助工具。

λ_{\max} ， ϵ_{\max} ：化合物特性参数，可作为定性依据；还可计算吸收峰波长；确定共轭体系等。

ϵ_{\max} ， λ_{\max} 都相同，可能是一个化合物；

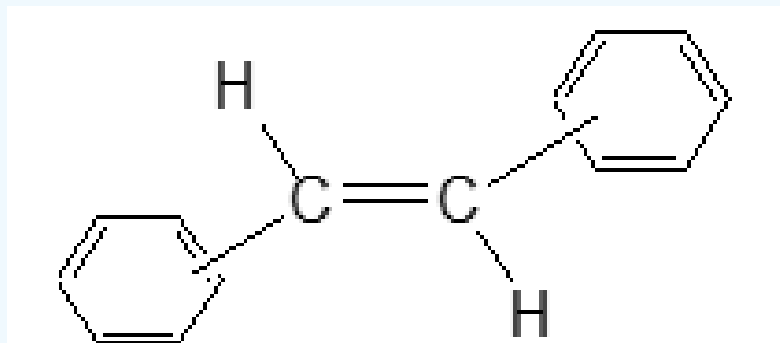
标准谱图库：46000种化合物紫外光谱的标准谱图

有机化合物结构辅助解析

1、推测化合物所含官能团

- (1) **200 ~ 800 nm**无吸收峰。饱和化合物或者单烯。
- (2) **210 ~ 250 nm**有强吸收峰 ($\epsilon \geq 10^4$)，表明含有一个共轭体系 (**K**) 带。可能为共轭二烯：**K带** (**~230 nm**)
- (3) **210 ~ 300 nm**有强吸收峰，3~5个双键的共轭体系。
- (4) **270 ~ 350 nm**有弱吸收峰 ($\epsilon = 10 \sim 100$)，且**200 ~ 270 nm**无吸收。醛酮 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的**R带**。
- (5) **260 nm**中强吸收 ($\epsilon = 200 \sim 2000$)，芳环的特征吸收 (具有精细解构的**B带**)。
- (6) 多个吸收峰，长链共轭体系或稠环芳烃。

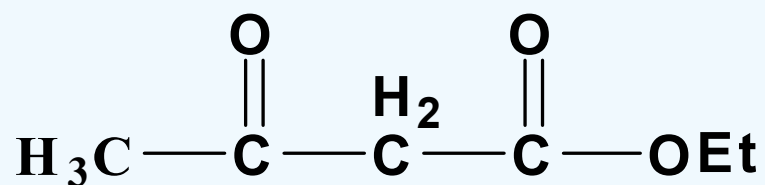
2、对同分异构体进行鉴别



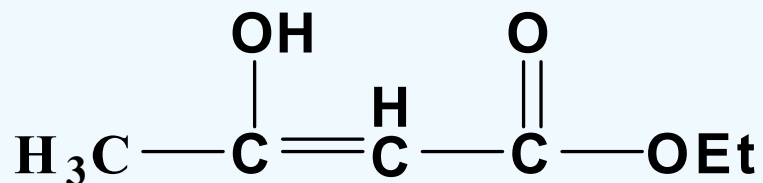
顺反异构：（二苯乙烯）

顺式： $\lambda_{\max}=280\text{ nm}$; $\epsilon_{\max}=10500$

反式： $\lambda_{\max}=295\text{ nm}$; $\epsilon_{\max}=27000$



互变异构：（乙酰乙酸乙酯）

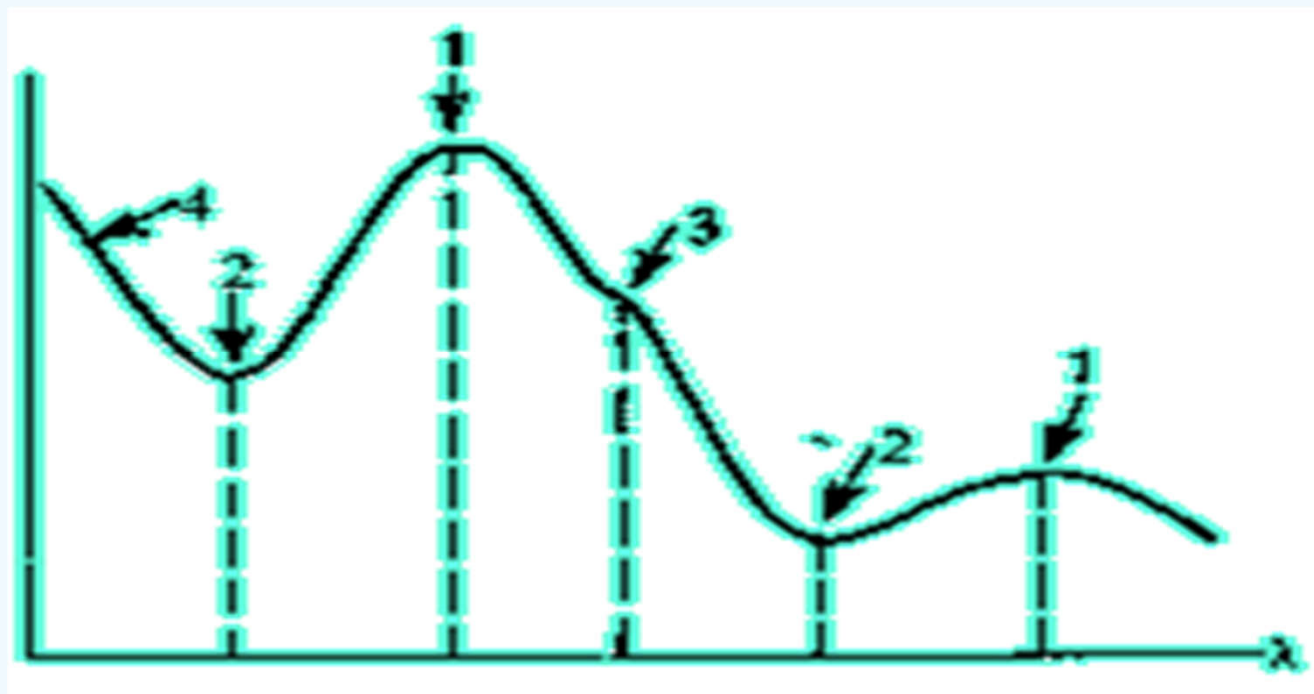


酮式： $\lambda_{\max}=204\text{ nm}$; 弱吸收

烯醇式： $\lambda_{\max}=245\text{ nm}$; $\epsilon_{\max}=18000$

比较法

(1) 对比吸收光谱特征数据



1.吸收峰 2.谷 3.肩峰 4.末端吸收

(2) 对比吸收光谱的一致性

将试样与已知标准品配制成相同浓度的溶液，在同一条件下分别描绘吸收光谱，核对其一致性。两个化合物若是相同的，其吸收光谱应完全一致。也可利用文献所载的标准图谱进行核对。

定性原则：

对比结果相同，可能是同一物质。

对比结果不同，肯定不是同一物质。

二. 定量分析

依据：朗伯-比耳定律

吸光度： $A = \varepsilon b c$

式中 A —吸光度； ε —摩尔吸光系数； b —液槽厚度，单位：cm； c —摩尔浓度，单位：mol/L

透光度： $-\lg T = \varepsilon b c$

灵敏度高：

ε_{\max} ： $10^4 \sim 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；（比红外大）

测量误差与吸光度读数有关：

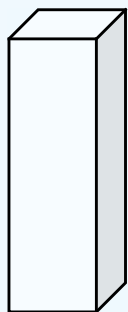
$A=0.434$ ，读数相对误差最小；

浓度大于 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时偏离朗伯-比耳定律

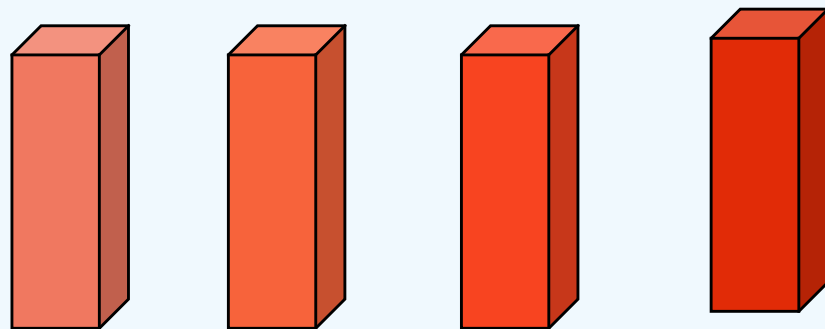
单组分的定量

标准曲线法

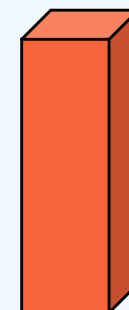
其方法是先配制一系列浓度不同的标准溶液，在一定波长下分别测定它们的吸光度 A 。以 A 为纵坐标，浓度 c 为横坐标，绘制 A - c 曲线，若符合朗伯—比尔定律，则得到一条通过原点的直线，称为标准曲线。然后用完全相同的方法和步骤测定被测溶液的吸光度，便可从标准曲线上找出对应的被测溶液浓度或含量，这就是标准曲线法。



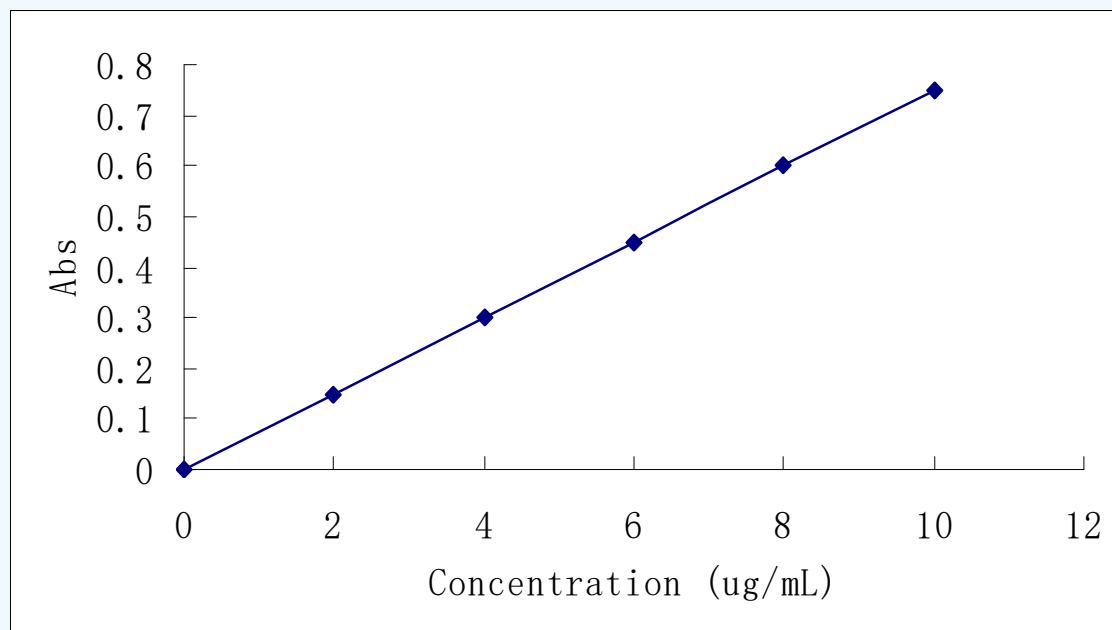
Blank



Standard Sample



Sample



标准对照法(直接比较法)

将试样溶液和一个标准溶液在相同条件进行显色、定容，分别测出它们的吸光度，按下式计算被测溶液的浓度。

$$\frac{A_{\text{测}}}{A_{\text{标}}} = \frac{k_{\text{测}} c_{\text{测}} b_{\text{测}}}{k_{\text{标}} c_{\text{标}} b_{\text{标}}}$$

$$k_{\text{标}} = k_{\text{测}} \quad b_{\text{标}} = b_{\text{测}}$$

所以

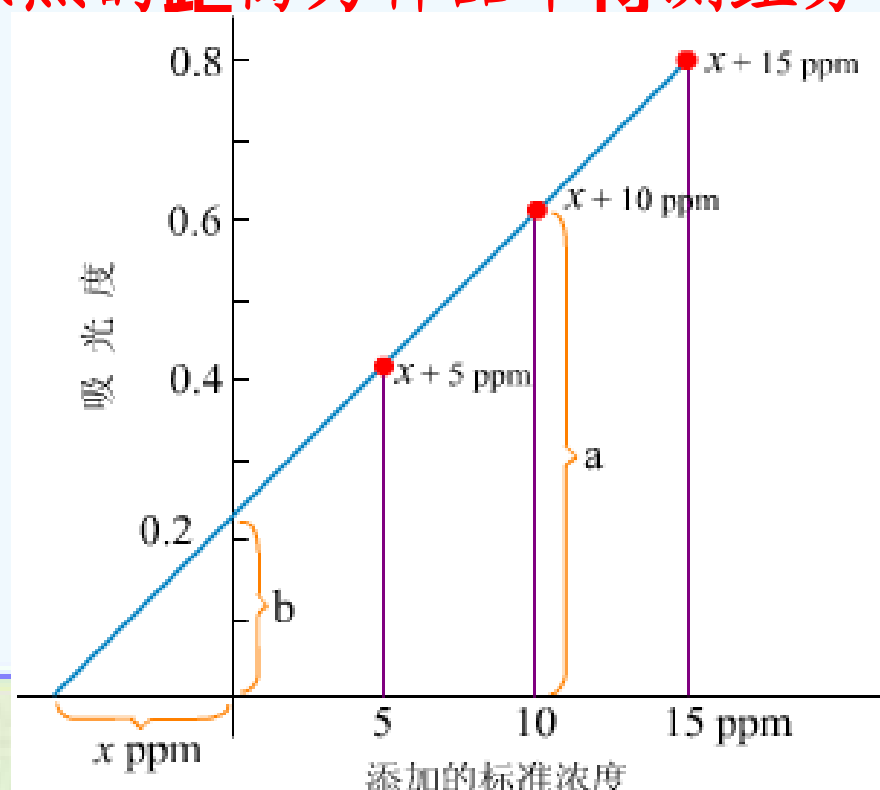
$$c_{\text{测}} = \frac{A_{\text{测}}}{A_{\text{标}}} c_{\text{标}}$$

要求A与c线性关系良好，被测样品溶液与标准溶液浓度接近，以减少测定误差。用一份标准溶液即可计算出被测溶液的含
量或浓度，方便，操作简单。

标准加入法

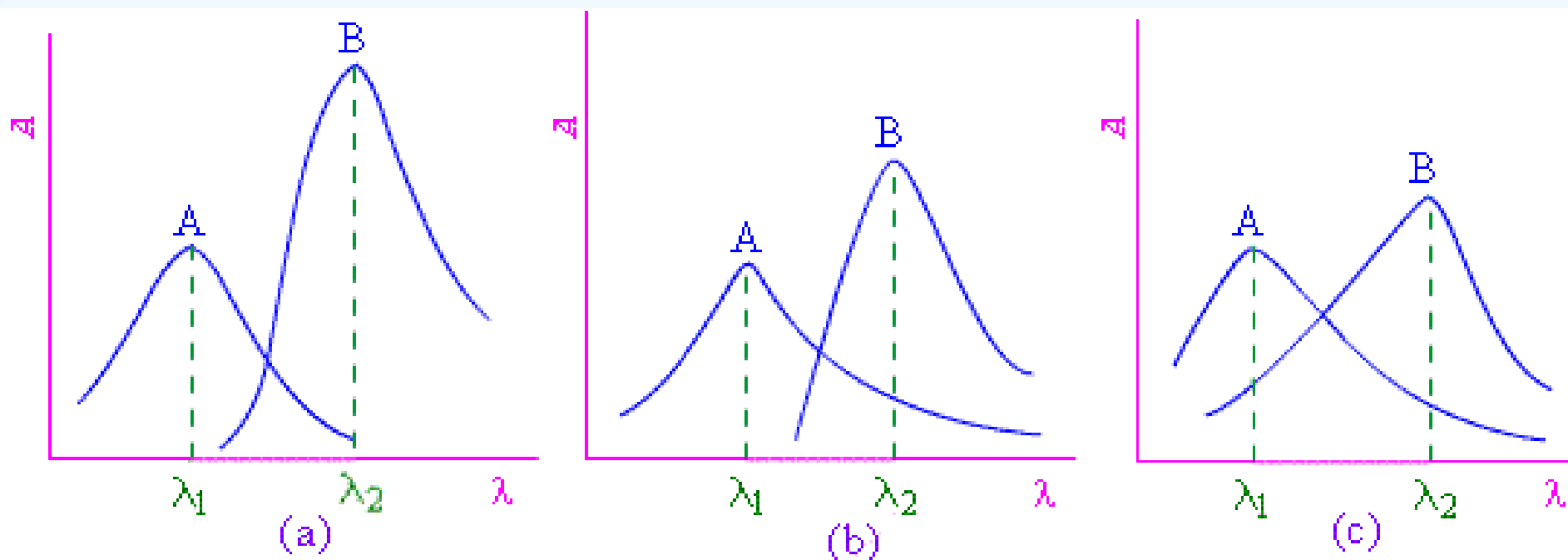
该法在样品组成较**复杂**，**难**于制备组成**匹**配的标样时使用。

将**待**测试样分成若干等份，分别加入不同已知量**0**, **C1**, **C2...**, **Cn**的**待**测组分配制溶液。由加入**待**测试样浓度由低至高依次测定上**述**溶液的吸收光谱，作一定波长下浓度与吸光度的关系曲线，得到一条直线。若直线**通过原点**，则样品中**不含待测组分**；若**不通过原点**，将直线在**纵轴上的截距延长与横轴相交**，交点**离开原点的距离**为样品中**待测组分的浓度**。



多组分的定量分析

根据吸光度具有**加和性**的特点，在同一试样中可以同时测定两个或两个以上组分。假设要测定试样中的两个组分A、B，如果分别绘制A、B两纯物质的吸收光谱，绘出三种情况，如图所示。



- (a) 情况表明两组分互不干扰，可以用测定单组分的方法分别在 λ_1 、 λ_2 测定A、B两组分；
- (b) 情况表明A组分对B组分的测定有干扰，而B组分对A组分的测定无干扰，则可以在 λ_1 处单独测量A组分，求得A组分的浓度 C_A 。然后在 λ_2 处测量溶液的吸光度 $A_{\lambda_2}^{A+B}$ A、B纯物质的 $\epsilon_{\lambda_2}^A$ 、 $\epsilon_{\lambda_2}^B$ 根据吸光度的加和性，即得

$$A_{\lambda_2}^{A+B} = A_{\lambda_2}^A + A_{\lambda_2}^B = \epsilon_{\lambda_2}^A b C_A + \epsilon_{\lambda_2}^B b C_B$$

则可以求出 C_B ；

(c) 情况表明两组分彼此互相干扰, 此时, 在 λ_1 、 λ_2 处分别测定溶液的吸光度 $A_{\lambda_1}^{A+B}$ 及 $A_{\lambda_2}^{A+B}$ 而且同时测定A、B纯物质的 $\varepsilon_{\lambda_1}^A$ 、 $\varepsilon_{\lambda_1}^B$ 及 $\varepsilon_{\lambda_2}^A$ 、 $\varepsilon_{\lambda_2}^B$ 。然后列出联立方程:

$$\begin{aligned} A_{\lambda_1}^{A+B} &= \varepsilon_{\lambda_1}^A b C_A + \varepsilon_{\lambda_1}^B b C_B \\ A_{\lambda_2}^{A+B} &= \varepsilon_{\lambda_2}^A b C_A + \varepsilon_{\lambda_2}^B b C_B \end{aligned}$$

解得 C_A 、 C_B 。

2.9 紫外-可见吸收光谱 分析实验技术

分析条件的选择

一、溶剂选择的原则：

- 1、不与被测组分发生化学反应
- 2、所选溶剂在测定波长范围内无明显吸收
- 3、对被测组分有较好的溶解能力
- 4、被测组分在所选的溶剂中有较好的峰形

二、测量条件的选择

1、入射波长的选择:

通常是根据被测组分的吸收光谱，选择最强吸收带的最大吸收波长为入射波长。当最强吸收峰的峰形比较尖锐时，往往选用吸收稍低，峰形稍平坦的次强峰进行测定,这样由波长不准确或非单色光引起偏离朗伯—比尔定律程度较小，测定结果较准确。

2、吸光度测量范围的选择:

由朗伯-比尔定律可知:

$$A = \lg 1/T = \epsilon cb$$

微分后得: $d\lg T = 0.4343 dT/T = -\epsilon b dc$

$$\text{或 } 0.4343 \Delta T/T = -\epsilon b \Delta c$$

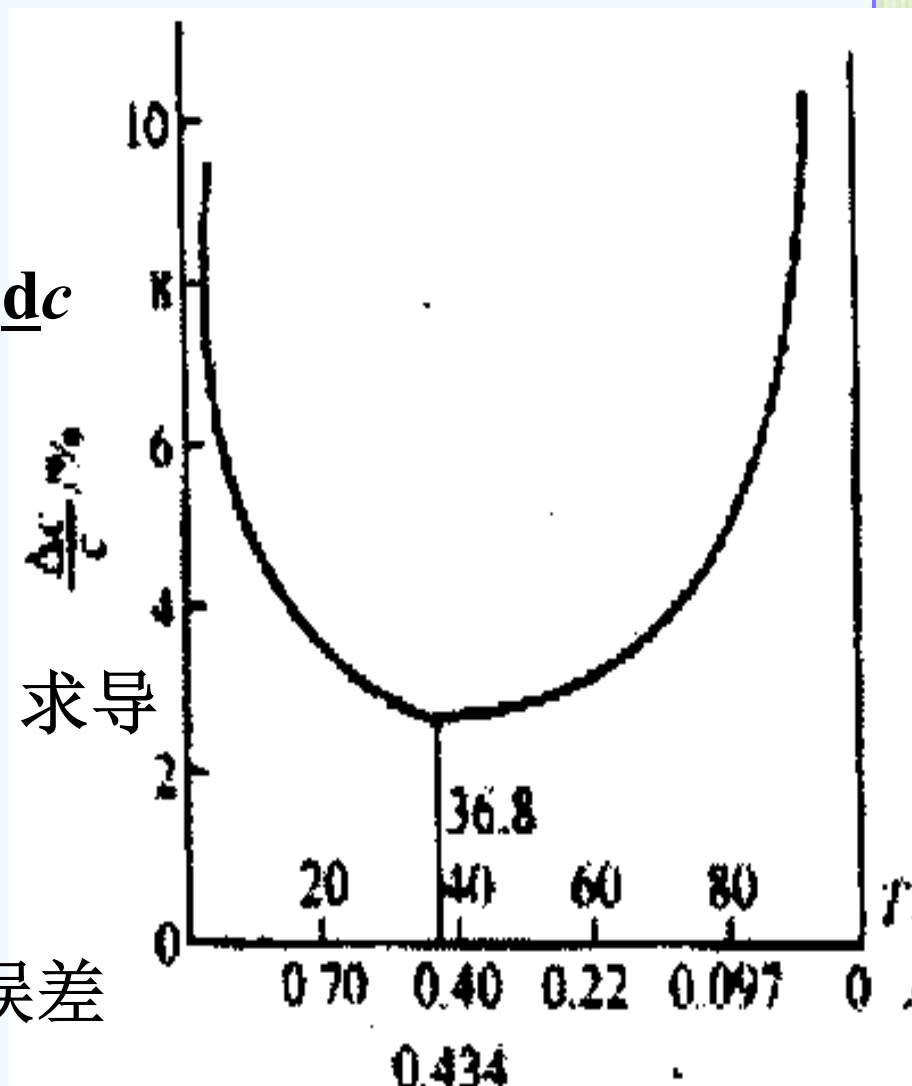
代入朗伯-比尔定律有:

$$\Delta c/c = 0.4343 \Delta T/T \lg T$$

要使测定的相对误差 $\Delta c/c$ 最小, 求导
取极小得出:

$$\lg T = -0.4343 = A$$

即当 $A = 0.4343$ 时, 吸光度测量误差
最小。



最适宜的测量范围为 A 在 0.2~0.8 之间。