

第五章 紫外吸收光谱法 6 学时

一、目的要求

1. 掌握分子吸收光谱产生的机理
2. 掌握电子跃迁的主要类型及其应用举例
3. 掌握紫外吸收光谱法的应用
4. 掌握溶剂对紫外吸收光谱的影响
5. 掌握双波长分光光度法的原理
6. 熟悉各类有机化合物的紫外吸收光谱
7. 熟悉紫外吸收光谱法的各种仪器及工作原理
8. 了解发色团、助色团及吸收带的概念
9. 了解紫外吸收光谱与分子结构的关系
10. 了解分子吸收光谱的分类
11. 了解吸收光谱纵坐标的表示方法及各物理量之间的换算关系
12. 了解光度滴定法的应用

二、主要内容

- 5.1 分子吸收光谱
 - 5.1.1 分子吸收光谱的产生
 - 5.1.2 分子吸收光谱的分类
 - 5.1.3 分子吸收光谱的特征及其表示方法
- 5.2 紫外吸收光谱法基本原理
 - 5.2.1 电子跃迁类型
 - 5.2.2 发色团、助色团
 - 5.2.3 吸收带
- 5.3 紫外吸收光谱与分子结构的关系
 - 5.3.1 各类有机化合物的紫外吸收光谱
 - 5.3.2 溶剂对紫外吸收光谱的影响
- 5.4 紫外分光光度计
 - 5.4.1 紫外分光光度计的基本构造
 - 5.4.2 仪器类型
- 5.5 紫外吸收光谱的应用
 - 5.5.1 定性分析
 - 5.5.2 有机化合物的构型、构象的测定
 - 5.5.3 化合物中杂质的检查
 - 5.5.4 定量分析

重点：电子跃迁的主要类型、吸收带、各类有机化合物的紫外吸收光谱、紫外吸收光谱的应用、紫外双波长法的原理

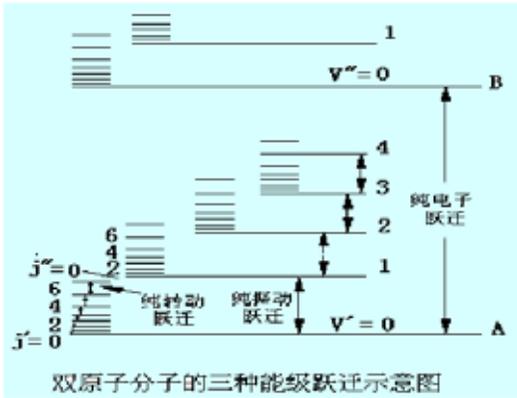
难点：各类有机化合物的紫外吸收光谱、双波长法的原理

第五章 紫外吸收光谱法

紫外吸收光谱法 (ultraviolet absorption Spectroscopy, UV)

是研究物质在远紫外区 (10-200nm) 和近紫外区 (200-400nm) 的分子吸收光谱法。

§ 5-1 分子吸收光谱



一、分子吸收光谱的产生

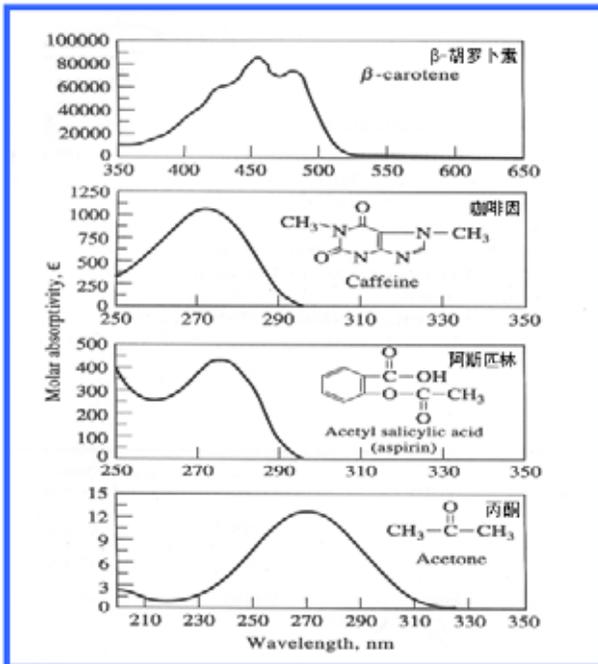
各种能级差之间的关系: $\Delta E_{\text{电子}} > \Delta E_{\text{振动}} > \Delta E_{\text{转动}}$

$E_{\text{分子}} = E_{\text{电}} + E_{\text{振}} + E_{\text{转}}$

转

$$E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

分子吸收光谱图:



二、分子吸收光谱的分类

1、分类：远红外光谱、红外光谱和紫外—可见光谱

(1) 远红外光谱（分子的转动光谱）

$$\Delta E_{\text{转}} = 0.005 - 0.05 \text{ eV}$$

当 $\Delta E = 0.005 \text{ eV}$ 时

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.997 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \times 0.005 \text{ eV}}$$

$$= 2.48 \times 10^{-2} \text{ cm} = 248 \mu\text{m} \dots \dots \dots 250 - 25 \mu\text{m}$$

同理，当 $\Delta E = 0.05 \text{ eV}$ 时 $\lambda = 24.8 \mu\text{m}$

可见，产生转动能级跃迁 *transition*，需吸收波长为 $250 - 25 \mu\text{m}$ 的远红外光，由此形成的光谱称转动光谱 or 远红外光谱

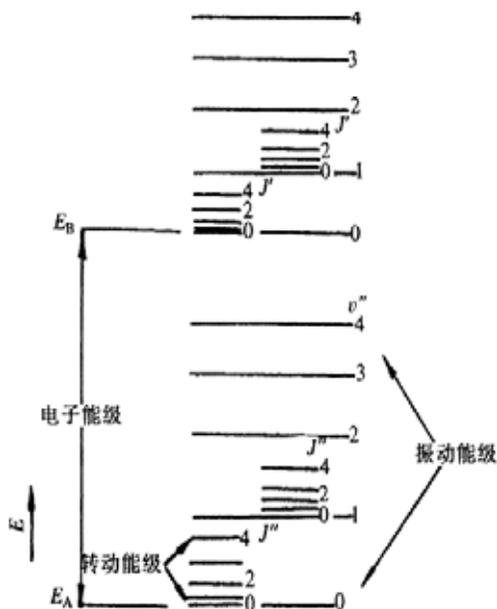
(2) 红外光谱（振转光谱）

$$\Delta E_{\text{振}} = 0.05 - 1 \text{ eV} \quad \lambda = 25 - 1.25 \mu\text{m}$$

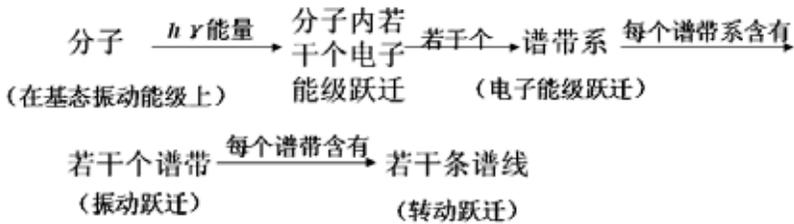
(3) 紫外—可见光谱（电子光谱）

$$\Delta E_{\text{电}} = 20 - 1 \text{ eV} \quad \lambda = 1.25 - 0.06 \mu\text{m} \quad (1250 - 60 \text{ nm})$$

2、分子的电子光谱是带光谱



分子中电子能级、振动能级和转动能级示意图

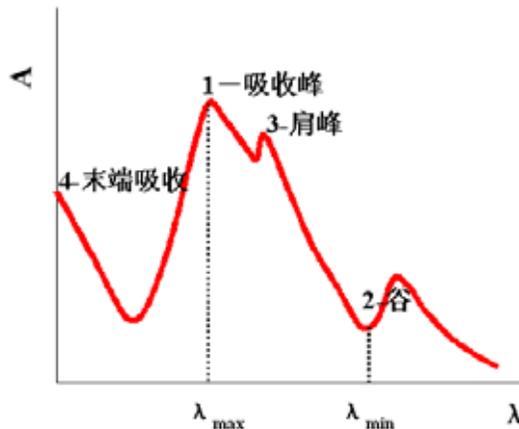


通常，分子是处在基态振动(Vibration)能级上。当用紫外、可见光照射分子时，电子可以从基态激发到激发态的任一振动(或不同的转动(Rotation))能级上。因此，电子能级跃迁产生的吸收光谱，包括了大量谱线，并由于这些谱线的重叠而成为连续的吸收带，这就是为什么分子的紫外、可见光谱不是线状光谱，而是带状光谱的原因。又因为绝大多数的分子光谱分析，都是用液体样品，加之仪器的分辨率有限，因而使记录所得电子光谱的谱带变宽。

双原子分子紫外吸收谱带形成机理(P107)

三、吸收光谱的特征及其表示方法

1、吸收光谱(吸收曲线)



2、吸收曲线的横坐标，一般用波长表示。

有时也用频率表示 ($\nu = c/\lambda$, $\Delta E = h\nu$ $\nu = c/\sigma$)

3、吸收曲线的纵坐标

①透光率 T(%), (透射比) $T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100\%$

②吸光度 A

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = -\lg T$$

③吸收率 A(%) $A(\%) = 1 - T(\%)$

④吸光系数 $A = abc$

摩尔吸光系数 ϵ

$$\epsilon = \frac{A}{bc} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

若 c 为质量浓度 (g/100mL) $a = E_{1\text{cm}}^{1\%}$

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{10\epsilon}{M} \quad M - \text{化合物的摩尔质量}$$

⑤对数吸光系数 ($\lg \epsilon \cdot \text{or} \cdot \lg E_{1\text{cm}}^{1\%}$)

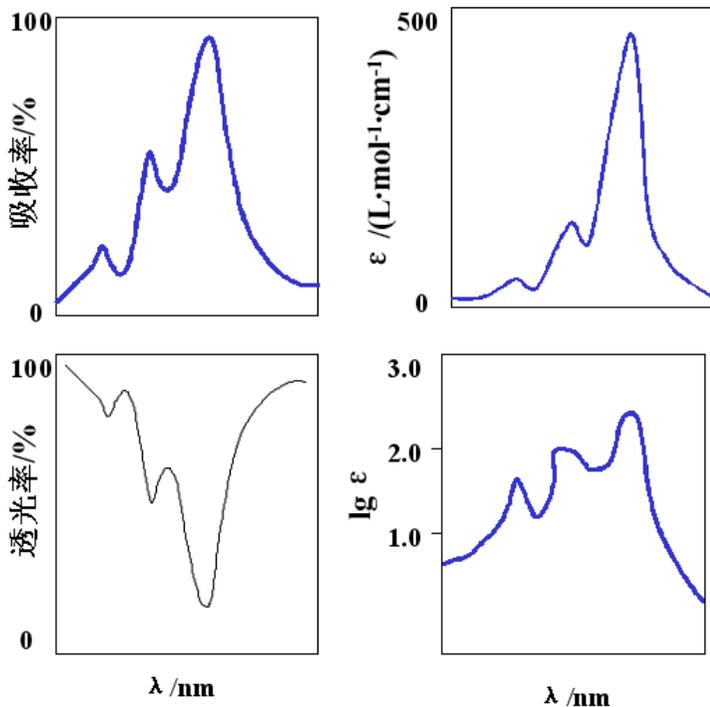
ϵ 值范围: $10 - 10^5 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 也有 $\epsilon > 10^{5 \sim 6}$

一般认为: $\epsilon > 10^4$ 为强吸收, $\epsilon \cdot 10^3 \sim 10^4$ 为较强吸收 $\epsilon \cdot 10^2 \sim 10^3$ 为较弱吸收,

$\epsilon < 10^2$ 为弱吸收

纵坐标用上述不同单位表示的吸收光谱图 (P110)

同一化合物紫外吸收曲线的各种表示方法

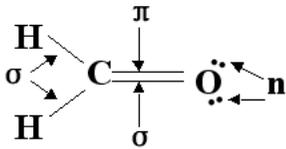


§ 5-2 紫外吸收光谱法的基本原理

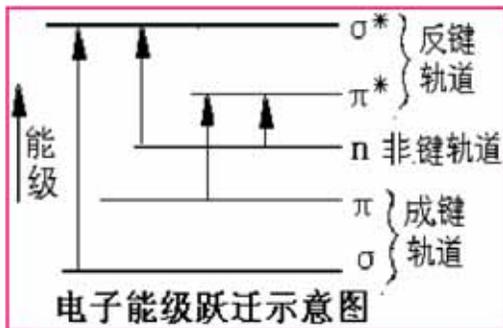
一、电子跃迁类型

有机化合物中有三种不同性质的价电子

- (1) 形成单键的电子称 σ 电子
- (2) 形成双键的电子称 π 电子
- (3) 未成键的孤对电子称 n 电子 (or p 电子也称非键电子)



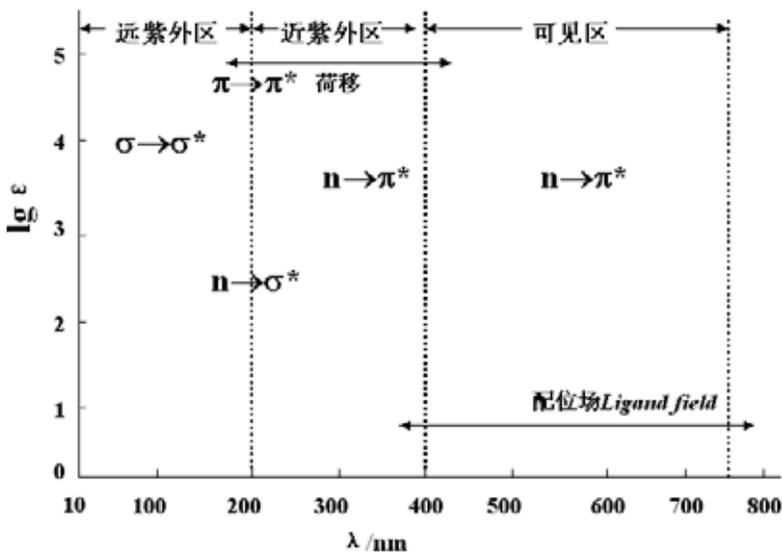
有机物分子中各种电子能级高低次序： $\sigma^* > \pi^* > n > \pi > \sigma$



在紫外和可见光谱区范围内，有机化合物的吸收带主要由 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 及电荷迁移跃迁产生。无机化合物的吸收带主要由电荷迁移和配位场跃迁（即 d—d 跃迁和 f—f 跃迁）产生。

各种跃迁所需要能量顺序： $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$

图 5-6 常见电子跃迁所处的波长范围及强度



1、 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

饱和碳氢化合物中的 σ 电子在 σ 轨道间的跃迁，一般发生在真空紫外区，近紫外区

无吸收。

例如，乙烷的最大吸收波长 $\lambda_{\max}=135\text{nm}$

2、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

例如 $-\text{NH}_2$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{S}$ ， $-\text{X}$ 等基团在分子上时，杂原子的 n 电子向反键轨道的跃迁

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收波长为 $150-250\text{nm}$ 的光子，吸收光谱大部分在真空紫外区，一部分在紫外区 $\lg \epsilon < 3$

例如甲醇 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 $\lambda_{\max}=183$ $\epsilon = 150$ ；甲基氯 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 $\lambda_{\max}=173$ ；三

甲胺 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 $\lambda_{\max}=227$

3、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量较小，吸收峰大都位于紫外区（其中孤立双键的最大吸收波长小于 200nm ）

一般 $\epsilon_{\max} \geq 10^4$

例如乙烯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁， $\lambda_{\max}=162\text{nm}$ ， $\epsilon_{\max}=10^4$

4、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁

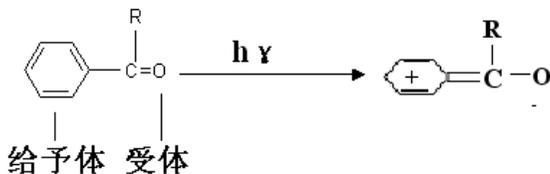
$-\text{C}=\text{O}$ ， $-\text{C}=\text{N}$

吸收波长 $\geq 200\text{nm}$ $\epsilon \cdot 10-100$

例如丙酮的吸收峰，除强吸收的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁（ $\lambda_{\max}=194\text{nm}$ ， $\epsilon = 9 \times 10^3$ ）外，

还有 280nm 左右的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 $\epsilon = 10-30$

5、电荷迁移跃迁



电荷跃迁的吸收带谱带较宽，吸收强度大， $\epsilon_{\max} > 10^4$ 。

结论：电子跃迁的类型与分子结构及其存在的基团有密切的关系，可根据分子结构来推测可能产生的电子跃迁

例如：饱和烃，只有 $s \rightarrow s^*$ 跃迁

烯烃，有 $s \rightarrow s^*$ 、 $p \rightarrow p^*$ 跃迁

脂肪族醚，有 $s \rightarrow s^*$ 、 $ns \rightarrow \pi^*$ 跃迁

醛、酮，则同时有 $s \rightarrow s^*$ 、 $ns \rightarrow s^*$ 、 $p \rightarrow p^*$ 、 $np \rightarrow p^*$ 四种类型跃迁

$s \rightarrow s^*$ 跃迁， $\lambda_{\max} < 150\text{nm}$

反之，可根据紫外吸收带的波长，来推测电子跃迁类型，判断化合物分子中可能存在的吸收基团

二、发色团、助色团

1、发色团 (生色团 *Chromogenesis group*)

定义：凡是导致化合物在紫外区及可见区产生吸收的基团，不论是否显出颜色都称为发色团

例如：乙烯基，乙炔基 $-\text{C} \equiv \text{C}-$ 羰基，亚硝基 $-\text{N}=\text{O}$ 腈基 $-\text{C} \equiv \text{N}$

由于这些基团产生 $p \rightarrow p^*$ 、 $np \rightarrow p^*$ 及 $ns \rightarrow s^*$ 跃迁吸收能量较低，吸收峰出现在紫外、可见光区

化合物中几个发色团共轭的情况：

表 5-1 某些常见发色团的吸收特性

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	$n \rightarrow \pi^*$

2、助色团 *Auxochromous group*

助色团是指带有非键电子对 (孤对电子) 的基团，如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等，它们本身不能吸收大于 200nm 的光，但是当它们与生色团相连时，会使生色团的吸收峰向长波方向移动，并且增加其吸光度。

如饱和烷烃只有 $s \rightarrow s^*$ 跃迁，若与助色团相连，则产生 $ns \rightarrow s^*$ 跃迁 (P116 表 5-2 助色团在饱和化合物中的吸收峰)

若助色团与发色团相连，发生 $np \rightarrow p^*$ 共轭，形成多电子大 p 键，使 p^* 轨道 *orbit* 能量降低， $p \rightarrow p^*$ 跃迁所需能量降低

例如，苯的 B 吸收带，其 λ_{\max} . 254nm, ϵ . 204, 当它被一个 -OH 取代后 λ_{\max} . 270nm, ϵ . 1450。

不同助色团对苯吸收特征的影响(见 P122 表 5-6 苯及其衍生物的吸收光谱)

3、红移、蓝移、增色效应和减色效应

(1) 红移、蓝移 *Redshift or blueshift*

某些有机化合物经取代反应引入取代基或溶剂的改变而使最大吸收波长发生移动。波长将向长波方向移动称为红移，这种基团称为向红基团(-OH、-OR、-NH₂、-SH、-Cl、-Br、-SR、-NR₂)。向短波方向移动称为蓝移(or 紫移)这种基团称为向蓝(紫)基团(如-CH₂、-CH₂CH₃、-OCOCH₃)。

(2) 增色效应和减色效应

有机化合物中常因分子结构中引入取代基或受溶剂的变更而有的影响，使吸收带的强度即摩尔吸光系数增大或减小的现象

三、吸收带

指吸收峰在紫外-可见光谱中的波带位置

1、R 吸收带

R 吸收带是由化合物的 $np \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带。它具有杂原子和双键的共轭基团，例如：

羰基 -NO -NO₂ -N=N- -C=S 等

特点是：

① $np \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量最小，处于长波方向， λ_{\max} 在 270nm 以上

② 跃迁几率小，吸收强度弱， $\epsilon < 100$

例如：丙酮 λ_{\max} 280nm ϵ_{\max} 16 R 带

CH₃NO₂ λ_{\max} 280nm ϵ_{\max} 22 R 带

CH₃(CH₂)₇ONO λ_{\max} 370nm ϵ_{\max} 55 R 带

2、K 吸收带

K 带是由共轭体系中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带

特点：① 吸收带的波长比 R 带短，一般 $\lambda_{\max} > 200$ nm

② 跃迁几率大，吸收强度大，一般 $\epsilon > 10^4$

③ 随着共轭体系的生长， π 电子云束缚更小，引起 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量更小，K

带吸收向长波方向移动

④K 带吸收是共轭分子的特征吸收带，是紫外光谱中应用最多的吸收带

例如： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{p} \rightarrow \text{p}^*$ $\lambda_{\text{max}}=217\text{nm}$ $\epsilon_{\text{max}}=10^4$

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ (巴豆醛) $\text{p} \rightarrow \text{p}^*$

$\lambda_{\text{max}}=217.5\text{nm}$ $\epsilon_{\text{max}}=1.5 \times 10^4$

苯乙烯： $\lambda_{\text{max}}=248\text{nm}$ $\epsilon_{\text{max}}=1.4 \times 10^4$

3、B 吸收带

由苯环本身振动及闭合环状共轭双键 $\text{p} \rightarrow \text{p}^*$ 跃迁而产生的吸收带，是芳香族（包括杂环芳香族）的主要特征吸收带

特点：①在 230—270nm 呈现一宽峰，且具有精细结构

② $\lambda_{\text{max}}=255\text{nm}$ ， $\epsilon_{\text{max}}=200$ ，属弱吸收③常用来识别芳香族化合物

4、E 吸收带

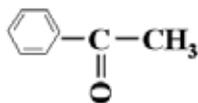
由苯环内三个乙烯基共轭发生的 $\text{p} \rightarrow \text{p}^*$ 跃迁产生，也是芳香族化合物的特征吸收带

E_1 $\lambda_{\text{max}1}=180\text{nm}$ ， $\epsilon_{\text{max}} > 10^4$ E_2 观察不到 E_2 $\lambda_{\text{max}1}=200\text{nm}$ ， $\epsilon_{\text{max}} > 7000$

都属强吸收当苯环上有发色团取代且与苯环共轭时， E_2 带与 K 带合并，吸收峰向

长波移动

例如，苯乙酮

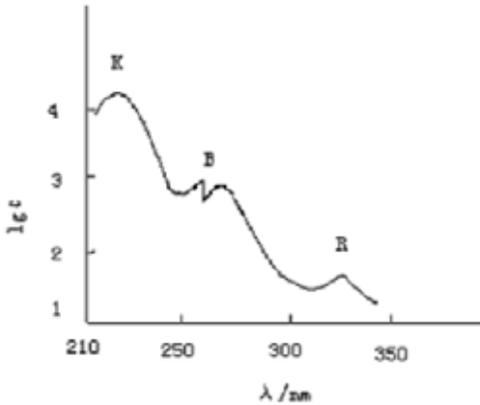


三个吸收峰：

K 带： $\lambda_{\text{max}}240\text{nm}$ $\epsilon = 13000$

B 带： $\lambda_{\text{max}}278\text{nm}$ $\epsilon = 1100$

R 带： $\lambda_{\text{max}}319\text{nm}$ $\epsilon = 50$



§ 5-3 紫外吸收光谱与分子结构的关系

一、各类有机化合物的紫外吸收光谱

1、饱和烃及其取代衍生物

$s \rightarrow s^*$ $\lambda_{max} < 150nm$

饱和有机化合物在紫外光谱分析中常用作溶剂，如己烷、环己烷、庚烷、异辛烷、乙醇、甲醇等

若有助色团和饱和烃相连，除 $s \rightarrow s^*$ 跃迁外，还产生 $ns \rightarrow \pi^*$ 跃迁， λ_{max} 产生红移

2、不饱和烃及共轭烯烃

(1) 简单的碳-碳双键

产生 $s \rightarrow s^*$ 、 $p \rightarrow p^*$ 两种跃迁， $p \rightarrow p^*$ 跃迁所需的能量较 $s \rightarrow s^*$ 跃迁小

例如：乙烯 $\lambda_{max} = 165nm$ $\epsilon = 10^4$



例：丙烯醛 $CH_2=C-CHO$

除在 280nm 产生的 $p \rightarrow p^*$ 跃迁 ($\epsilon = 1000$) 吸收外，在 328nm 附近还有一个 $np \rightarrow \pi^*$ 吸收 ($\epsilon = 13$)

(2) 共轭双键

当有两个以上的双键共轭时，随着共轭系统的延长， $p \rightarrow p^*$ 跃迁的吸收带 将明显向长波方向移动，吸收强度也随之增强。

(P120 表 5-3 某些共轭多烯的吸收特性)

化合物	溶剂	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}
1,3-丁二烯	己烷	217	21, 000
1,3,5-己二烯	异辛烷	268	43, 000
1,3,5,7-辛四烯	四 环己烷	304	—
1,3,5,7,9-癸四烯	异辛烷	334	121, 000
1,3,5,7,9,11-十二烷基六烯	异辛烷	364	138, 000

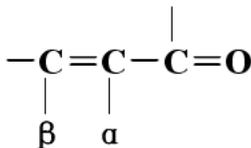
3、醛和酮

醛和酮中均含有羰基 ($>C=O$)。能实现 $np \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (λ_{\max} . 270-300nm 附近, $\epsilon = 10-20$); $ns \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (λ_{\max} . 180nm 左右); $p \rightarrow p^*$ 跃迁 (λ_{\max} . 150nm 左右)。

一般紫外光度计只能检测 $np \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的 R 吸收带。

R 带是醛酮的特征吸收带, 是判断醛酮的重要依据 (P120 表 5-4 某些醛、酮的紫外光谱数据)

当羰基双键与乙烯双键共轭时, 形成了 α 、 β 不饱和醛、酮



由于共轭效应, 使乙烯基 $p \rightarrow p^*$ 跃迁吸收带红移至 220-260nm, 成为 K 吸收带, 强吸收。羰基双键 R 带红移至 310-330nm, $\epsilon < 100$, 弱吸收。(P121 表 5-5 某些 α 、 β 不饱和醛酮的吸收光谱特性)

由此看出: K 带吸收强度高 $\epsilon_{\max} \cdot 10^4$ R 带吸收强度低 $\epsilon_{\max} < 10^2$

这一特征, 可识别 α 、 β 不饱和醛、酮

4、芳香族化合物 (1) 苯

E₁: 180-184nm 处 ($\epsilon = 4700$) 强吸收带

E₂: 204nm 处 ($\epsilon = 7900$) 中强吸收带 (末端)

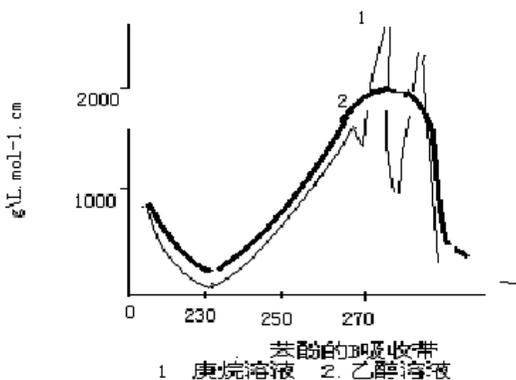
B: 230-270nm ($\epsilon = 204$) 弱吸收带是苯环的精细吸收带或称苯带

(P118 图 5-8 苯蒸气的吸收曲线)

(2) 取代苯

(P122 表 5-6 列出了某些取代基对苯环谱带的影响)

苯酚在庚烷和乙醇中的紫外图谱



3) 稠环芳香族化合物

P123 表 5-7 几种稠环芳烃的吸收光谱

二、溶剂对紫外吸收光谱的影响

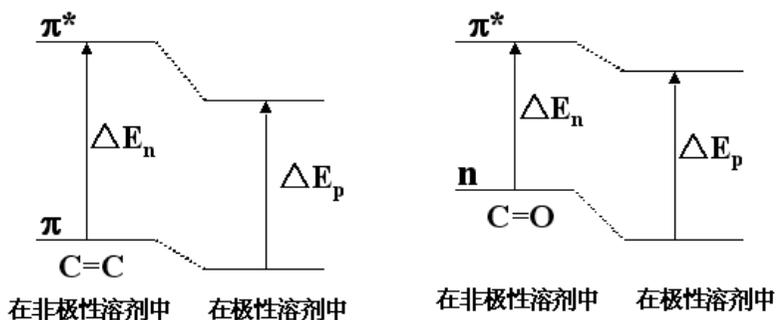
溶剂的极性对溶质吸收峰的波长、强度和形状都有影响

1、溶剂极性对 λ_{\max} 的影响

P124 表 5-8 溶剂对亚异丙酮吸收带的影响

吸收带	正己烷	乙腈	氯仿	甲醇	水	波长位移
$\pi \rightarrow \pi^*$ λ_{\max}/nm	230	234	238	237	243	长移
$n \rightarrow \pi^*$ λ_{\max}/nm	320	314	315	309	305	短移

原因：轨道极性： $n \rightarrow \pi^*$

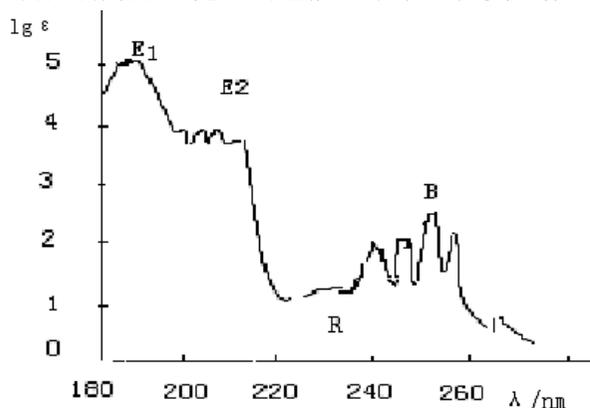


$\Delta E_n > \Delta E_p$ 红移

$\Delta E_n < \Delta E_p$ 蓝移

2、溶剂极性对吸收光谱精细结构的影响

(P125 图 5-12 对称四嗪在蒸气态、环己烷和水中的吸收光谱)



苯的紫外吸收光谱(乙醇中)

3、正确地选用溶剂

正确地选用溶剂的原则:

- (1) 溶剂能溶解试样, 溶剂对溶质是惰性的
- (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

(P126 表 5-9 常用于紫外-可见区测定的溶剂)

(表中给出了各种溶剂使用的最低波长极限, 所选溶剂必须在大于最低波长极限的范围内使用)

§ 5-4 紫外分光光度计 (自学)

一、紫外分光光度计的基本构造

紫外分光光度计仪器由辐射光源、单色器、吸收池和检测器信号处理及读数装置等五部分组成。

1、光源

对光源基本要求: 足够光强、稳定、连续辐射且强度随波长变化小
氢灯和氘灯: 160—375nm, 多用在紫外区 (钨及碘钨灯: 340—2500 nm, 多用在可见光区)。

2、单色器 (*Mnochromator*)

与原子吸收光度仪不同, 在 UV 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)

3、吸收池 (*Cell, Container*):

用于盛放样品。可用石英材料制作 (可见光区可用玻璃)。

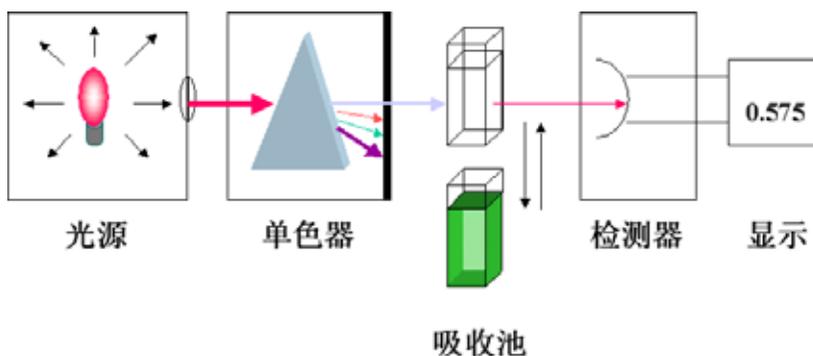
4、检测器: 硒光电池、PMT

5、信号处理及读数系统

二、仪器类型

1、单波长分光光度计 752S/752SPC（上海）

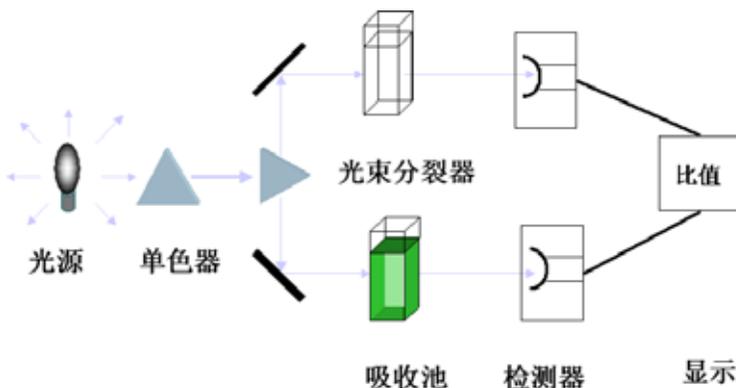
单波长单光束 *Incident beam* 分光光度计



单波长双光束分光光度计

Jasco-UV/VIS, UV-2450/2550

单波长双光束分光光度计



2、双波长分光光度计 岛津 UV-3150

§ 5-5 紫外吸收光谱的应用

一、定性分析

紫外光谱对于判断有机化合物中的发色团和助色团的种类、位置、数目以及区别饱和和不饱和化合物、测定分子共轭程度，进而确定未知物的结构骨架等方面有独到的优点

1、紫外吸收光谱法定性鉴定的步骤

- ①将试样尽可能提纯，以除去可能存在的杂质
- ②绘制已提纯样品的吸收光谱曲线，由其光谱特征，依据一般规律，作初步判断
- ③利用对比法对该化合物进一步定性鉴定
- ④应用化学、物理、物理化学等分析方法进行对照验证，最后作出正确结论

2、根据光谱作初步判断

(1) 若化合物的紫外光谱在 200—400nm 范围内没有吸收带
化合物可能是饱和的直链烃、脂环烃或其他饱和脂肪族化合物或只含有一个双键的烯烃等

(2) 若化合物只在 270—350nm 范围有弱的吸收带 ($\epsilon = 10-100$)

(3) 若化合物在 210—250nm 范围内有强的吸收带 ($\epsilon \geq 10^4$)

是 K 吸收带的特征

若在 260—300nm 范围有强的吸收带

若吸收带进入可见光

(4) 若化合物在 250—300nm 范围内有中等强度的吸收带 ($\epsilon: 10^3-10^4$)

化合物往往含有苯环

3、对比法

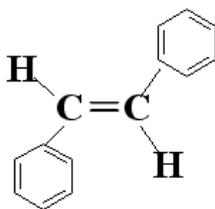
(1) 同标准试样光谱比较

(2) 同化合物的标准光谱图进行比较

常见光谱图集 “The Sadtler Standard Spectra, Ultraviolet” 收集了 46000 种化合物的紫外光谱

二、有机化合物的构型、构象的测定

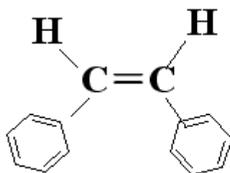
例如：1,2-二苯乙烯具有顺、反两种异构体



反式

$\lambda_{\max}: 295.5\text{nm}$

$\epsilon_{\max}: 29000$



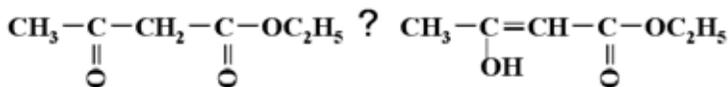
顺式

$\lambda_{\max}: 280\text{nm}$

$\epsilon_{\max}: 10500$

2、互变异构体的测定

例如：



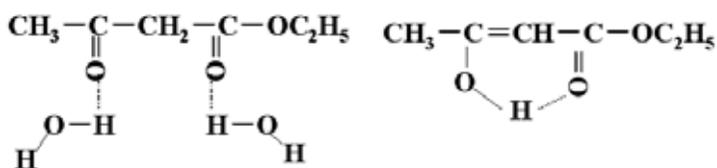
酮式

烯醇式

$\lambda_{\max}: 204\text{nm}$

$\lambda_{\max}: 243\text{nm} \quad \epsilon_{\max}: 1.8 \times 10^4$

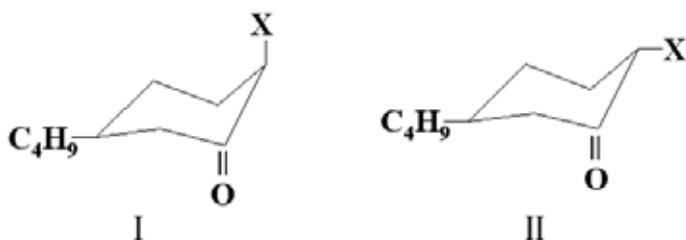
在极性溶剂中，酮式占优势. 在非极性溶剂中，烯醇式占优势



P135 图 5-17 乙酰乙酯在不同溶剂中的紫外吸收光谱图

3、构象的判别

例如：叔丁基环己酮 α 位氢原子被卤素取代后



三、化合物中杂质的检查

例如，乙醇中含有杂质苯，苯 $\lambda_{\max} = 256\text{nm}$ ，而乙醇在此波长处无吸收
 菲的氯仿溶液在 $\lambda_{\max} = 296\text{nm}$ 处有强吸收， $\lg \epsilon = 4.10$ ，用某种方法精制的菲，测得其 $\lg \epsilon$ 值比标准菲低 10%，这说明精制菲的含量只有 90%，其余很可能是葱等杂质

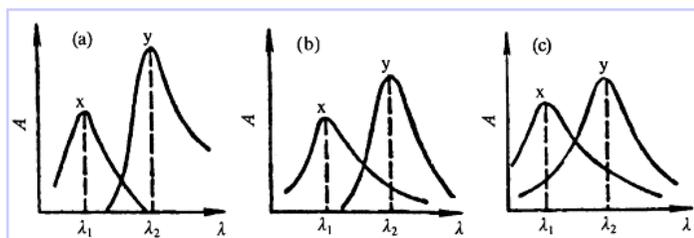
四、定量分析

1、单一组分测定

2、多组分测定

(1) 各组分的吸收曲线互相不重叠

(2) 各组分的吸收曲线互相重叠



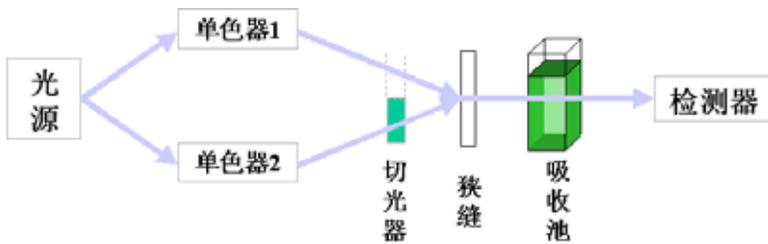
$$A_{\lambda_1}^{x+y} = \epsilon_{\lambda_1}^x Lc_x + \epsilon_{\lambda_1}^y Lc_y$$

$$A_{\lambda_2}^{x+y} = \epsilon_{\lambda_2}^x Lc_x + \epsilon_{\lambda_2}^y Lc_y$$

3、双波长分光光度法

1951 年 B. chance 提出

(1) 基本原理



$$A = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2}$$

设波长为 λ_1 和 λ_2 的两束单色光强度相等，则：

$$A_{\lambda_1} = \lg \frac{I_0}{I_1} = \varepsilon_{\lambda_1} cL + A_s \dots A_{\lambda_2} = \lg \frac{I_0}{I_2} = \varepsilon_{\lambda_2} cL + A_s$$

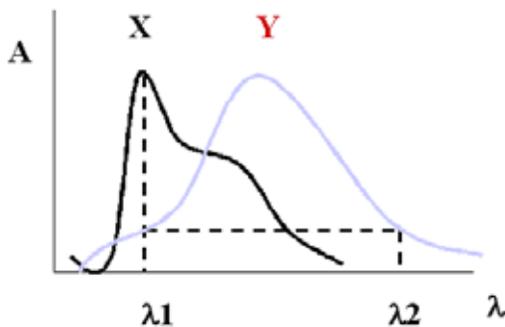
$$A = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2} = \lg \frac{I_1}{I_2} = (\varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda_2}) cL$$

$\therefore \Delta A \propto c$ 定量分析的依据

举例：Y 的存在下测定 X

$$\Delta A = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2} = (A_{\lambda_1}^x + A_{\lambda_1}^y) - (A_{\lambda_2}^x + A_{\lambda_2}^y)$$

$$\therefore A_{\lambda_1}^y = A_{\lambda_2}^y \therefore \Delta A = A_{\lambda_1}^x - A_{\lambda_2}^x \Delta A = (\varepsilon_{\lambda_1}^x - \varepsilon_{\lambda_2}^x) b C_x$$



Y 的存在不干扰 X 的测定

(2) 优点

因只用一个吸收池，不用参比液，故消除了背景吸收、光散射及两个吸收池不匹配引起的测量误差，提高了测量的选择性和准确度

(3) λ_1 和 λ_2 的选择

是方法的关键

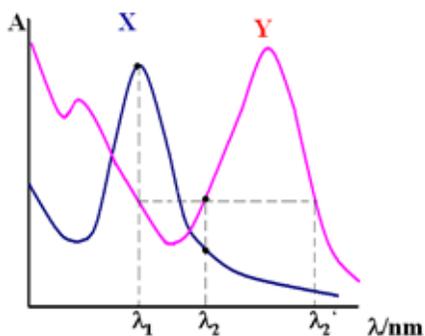
要求： ΔA 足够大，且 $\Delta \lambda$ 尽量小（提高测量精密度）

等吸收点法（常用）

选择 $\lambda_1 - \lambda_2$ 组合的条件:

在所选的 λ_1, λ_2 处①待测组分的 ΔA 应足够大②干扰组分有相同的吸收 (在 λ_1, λ_2 处)

测苯酚: 测量波长— λ_1 , 参比波长 λ_2 or λ_2' (三氯苯酚和 λ_1 有相同吸收的点有两个: λ_2 和 λ_2' , 但 λ_2 更接近 $\lambda_1 \rightarrow$ 精密度好), 所以, 以 λ_2 作参比波长, 消除了 y 对 x 的干扰。



4、光度滴定

通过测量滴定过程中吸光度的变化来确定滴定分析终点的方法, 称为光度滴定法

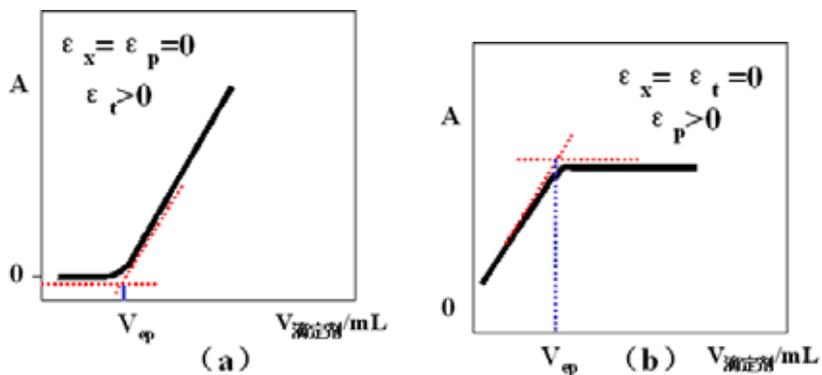
A—V 滴定剂

设 $\epsilon_x, \epsilon_p, \epsilon_t$ 为被滴定物质、反应物和滴定剂的摩尔吸光系数 $X + t \rightarrow p$

(1) 当被滴定物质和产物在指定波长下无吸收, 而滴定剂有吸收。即, $\epsilon_x = \epsilon_p$

$= 0 \quad \epsilon_t > 0$

如, 550nm, KMnO_4 滴定 Fe^{2+} 滴定曲线 (a)



(2) 当滴定产物有吸收，而被滴定物质和滴定剂无吸收。即，

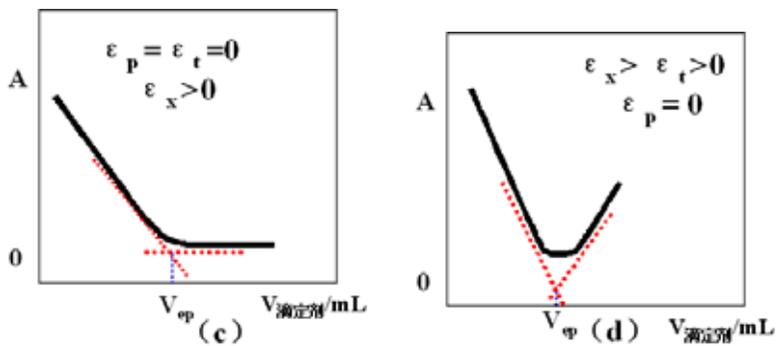
$$\epsilon_x = \epsilon_t = 0 \quad \epsilon_p > 0$$

如，260nm, EDTA 滴定 Cu^{2+} 滴定曲线 (b)

(3) 当被滴定物质有吸收，其余不吸收。即，

$$\epsilon_p = \epsilon_t = 0 \quad \epsilon_x > 0$$

如，350nm, Fe(II) or As(III) 滴定重铬酸盐
滴定曲线 (c)



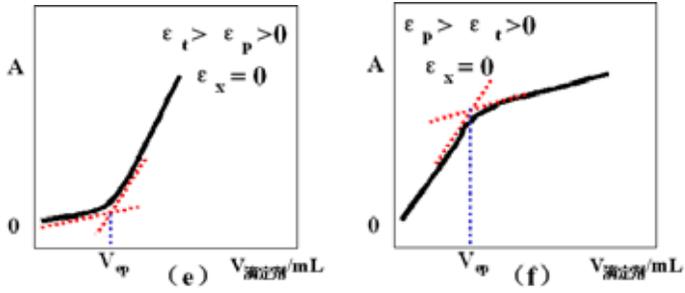
(4) 当滴定产物不吸收，其余有吸收。即，

$$\epsilon_p = 0 \quad \epsilon_x > \epsilon_t > 0$$

滴定曲线 (d)

(5) 当被滴物不吸收，其余有吸收。即， $\epsilon_x = 0$ $\epsilon_t > \epsilon_p > 0$ 滴定曲线

(e)

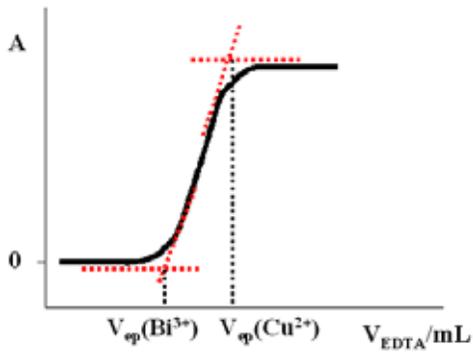


(6) 当被滴物不吸收，其余有吸收。即， $\epsilon_x = 0$ $\epsilon_p > \epsilon_t > 0$ 滴定曲线

(f)

光度滴定法亦可用于连续滴定

例：用 EDTA 滴定 Bi^{3+} 和 Cu^{2+} ，在 745nm 处， Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、EDTA 均不吸收， Bi-EDTA 络合物无吸收，但 Cu-EDTA 有吸收



光度滴定法的特点 (P142 3 条) 自看