

当代检测技术序言

- 环境化学一般面临的问题：
 - 1.环境中有什么潜在的有毒物质？
 - 2.它们的起源是哪里？
 - 3.进入环境后有什么变化？
 - 4.可能造成什么危害？
 - 5.应该采用什么措施？
 - 6.新化学品进入环境前应采用什么防范措施？

处理这些问题的手段就是样品检测。

- 经过检测技术能够阐明物质的构成、构造、状态及含量。科学地回答“What is this?”、“How much?”、“Why so?”
- 当代检测技术，实际上就是仪器分析。它利用特殊仪器测量物质的物理或物理化学参数及其变化来对物质进行表征和测量的分析措施。
- 仪器分析并不是一门独立的学科，而是一门综合学科。近代的仪器分析是涉及到物理学、数学和生物科学以及微电子和计算机技术等诸多领域的一门学科。是多种仪器措施的组合。其中的多种措施一般都有独立的措施原理及理论基础。

- 据统计，二十一世纪授予的诺贝尔奖项目中，物理学学科项目的68.4%，化学学科项目的74.6%，生物医学学科项目的90%，都是借助多种先进仪器完毕的。1992年诺贝尔化学奖获得者RR. Ernst说“当代科学的进步越来越依托尖端仪器的发展！”所以说科学仪器技术和产业的发展、创新是人类科学发展、社会发展的基础。

- 近年来分析仪器向小型化、专用化、简化(甚至“傻瓜化”)的另一极端方向发展也已经成为潮流、满足当代社会和经济发展的多样化要求。分析仪器已经由老式的落地式——台式——移动式——便携式——袋装式——芯片式变化;分析仪器的应用也已由条件可控的试验室,经过专门培训的分析人员向现场、野外、家庭和非专业人员转移,出现了种种单键(start)操作,即插即用(plug and play)、无需控制(nocontrol)、无维护甚至“用过即弃”的简便、专用分析仪器。

第一章 紫外—可见分光光度法

(*Ultraviolet and Visible Spectrophotometry, UV-Vis*)

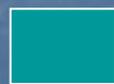
▲ § 1-1 紫外—可见吸收光谱法概述

▲ 一. 何谓紫外—可见分光光度分析法

利用液体分子（离子）对入射光的选择性吸收而建立起来的措施。

自然界中有许多有颜色的物质，它们的浓度越大，颜色越深。而不同的物质有不同的颜色。所以能够利用它们的颜色差别和深浅进行定性、定量分析。而分析仪器的进一步发展表白，即便是没有颜色的物质，如具有紫外吸收的，仍可采用分光光度法进行定性及定量分析。

光源 分光器 样品池 光电转换器



12/31/2023 I_0

I_{0v}

I_v

■ ▲二. 紫外—可见分光光度分析法的特点

- 主要用于日常定量分析，尤其是基层单位广泛使用。

- *敏捷度高 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{mol/L}$, 甚至ppb

- *精密度高(相对原则偏差, 变异系数) 2~5%

- $$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\%$$
- $$\bar{x}$$

- *合用范围广 可对几乎全部有机、无机物进行定性及定量分析, 可监控降解等反应动力学过程。

- *选择性很好 较老式化学分析法选择性好, 干扰少。不同化合物有不同的光谱, 当化学性质相近时, 化学分析难以完毕。

- *仪器简朴、易操作
- *不足
- a. 可见光部分前期操作较繁，如常需显色、掩蔽，消耗试剂多。
- b. 紫外部分不用显色，但许多有机化合物无吸收或吸收光谱重叠，选择性差。
- c. 高浓度分析误差大，吸收信号与浓度成非线性关系。
- d. 超纯物质的分析误差大。

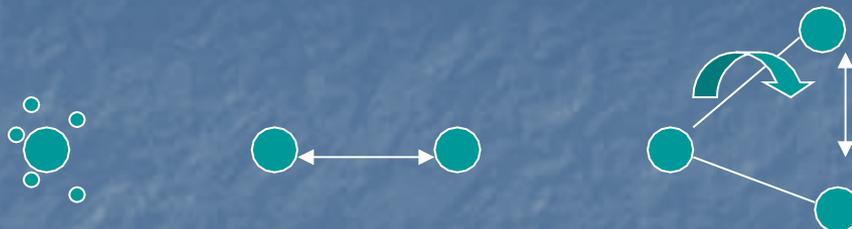
▲三、分子吸收光谱的形成

1. 过程：运动的分子外层电子-----吸收外来外来辐射-----产生电子能级跃迁-----分子吸收谱。



2. 能级构成：除了电子能级 (*Electron energy level*)外，分子吸收能量将伴随分子的振动和转动，即同步将发生振动 (*Vibration*)能级和转动 (*Rotation*)能级的跃迁！据量子力学理论，分子的振-转跃迁也是量子化的或者说将产生非连续谱。所以，分子的能量变化 ΔE 为多种形式能量变化的

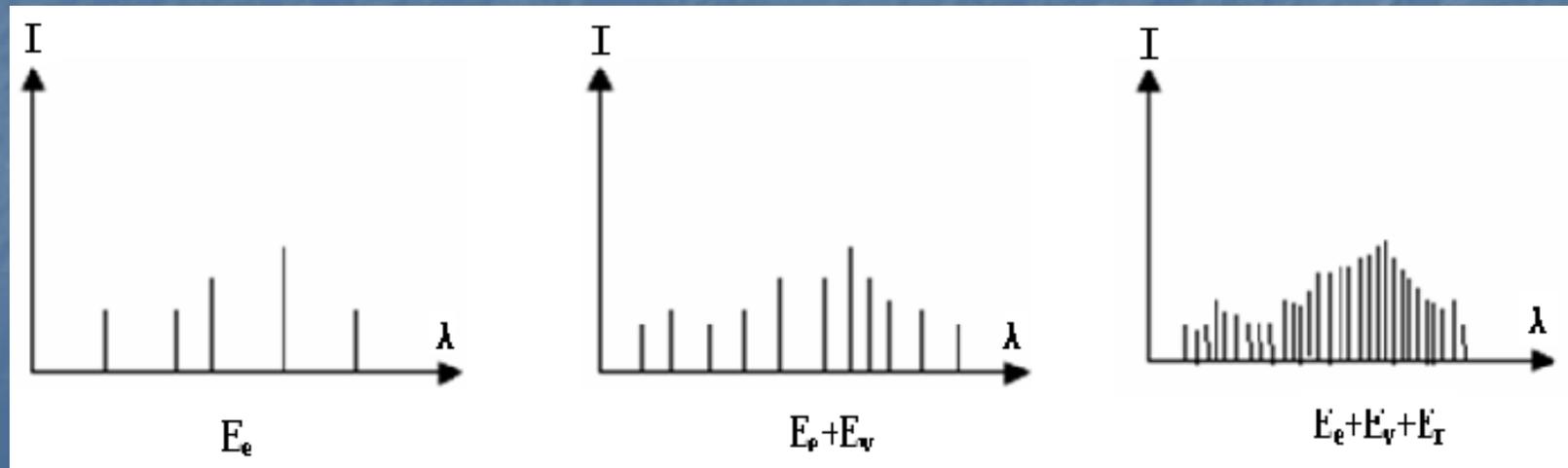
$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$$

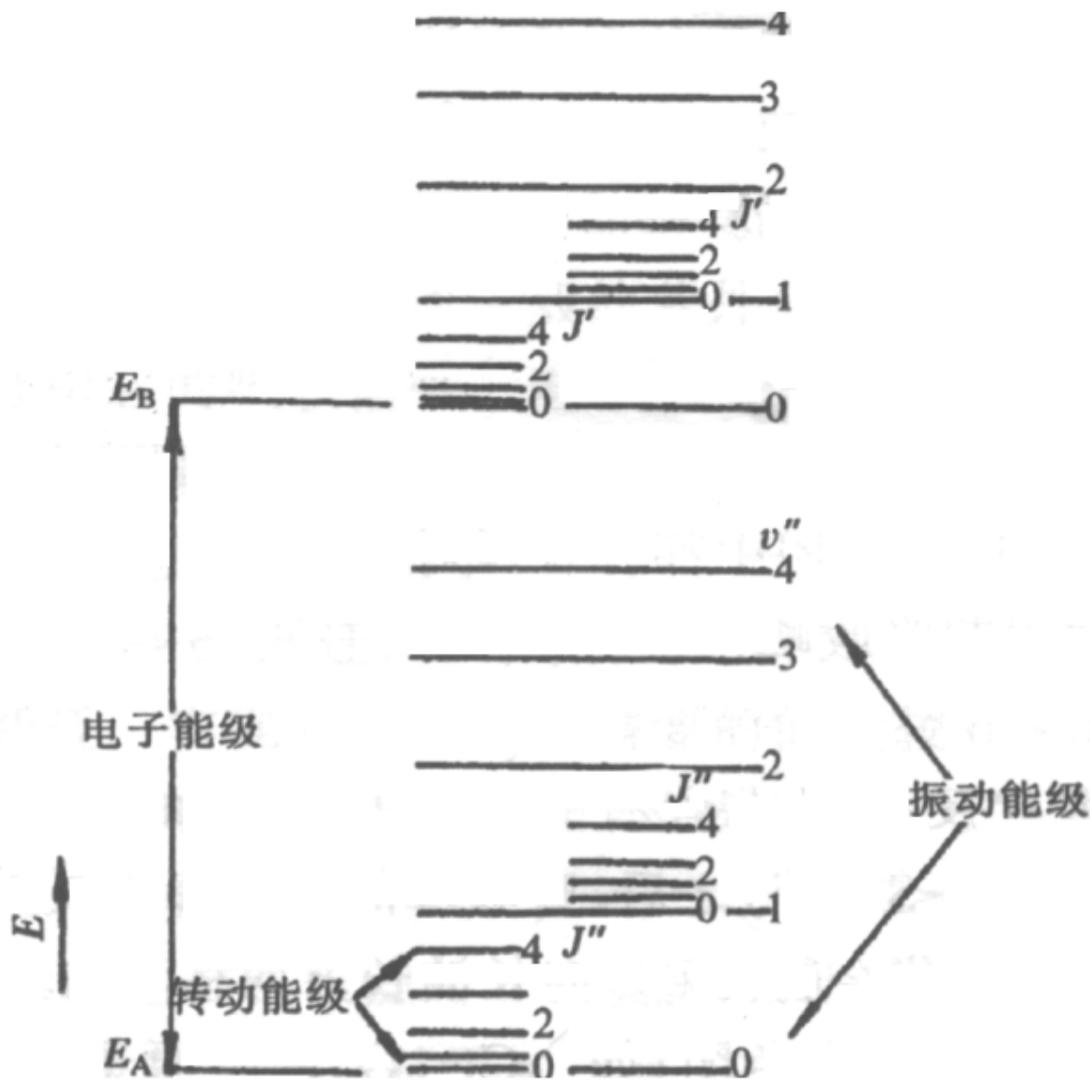


- 其中 ΔE_e 最大: **1-20 eV**
- ΔE_v 次之: **0.05-1 eV**
- ΔE_r 最小: **<0.05 eV**
- 可见, 电子能级间隔比振动能级和转动能级间隔大**1~2**个数量级, 在发生电子能级跃迁时, 伴有振-转能级的跃迁, 形成所谓的带状光谱。分子光谱由电子光谱、振动光谱和转动光谱构成。

$$\Delta E = h\nu = h\frac{C}{\lambda}$$

1~20eV的波长在100~1000nm，即紫外至红外。尽管电子光谱、振动光谱和转动光谱的能量变化都是量子化的，即非连续的，但从宏观上看，整个分子光谱可近似为连续光谱，称为带状光谱。





分子中电子能级、振动能级和转动能级示意图

不同物质构造不同或者说其分子能级的能量(多种能级能量总和)或能量间隔各异,所以不同物质将**选择性**地吸收不同波长或能量的外来辐射,这是UV-Vis定性分析的基础。

定性分析详细做法是让不同波长的光经过待测物,经待测物吸收后,测量其对不同波长光的吸收程度(吸光度 A),以吸光度 A 为纵坐标,辐射波长为横坐标作图,得到该物质的吸收光谱或吸收曲线,据吸收曲线的特征(峰强度、位置及数目等)研究分子构造。

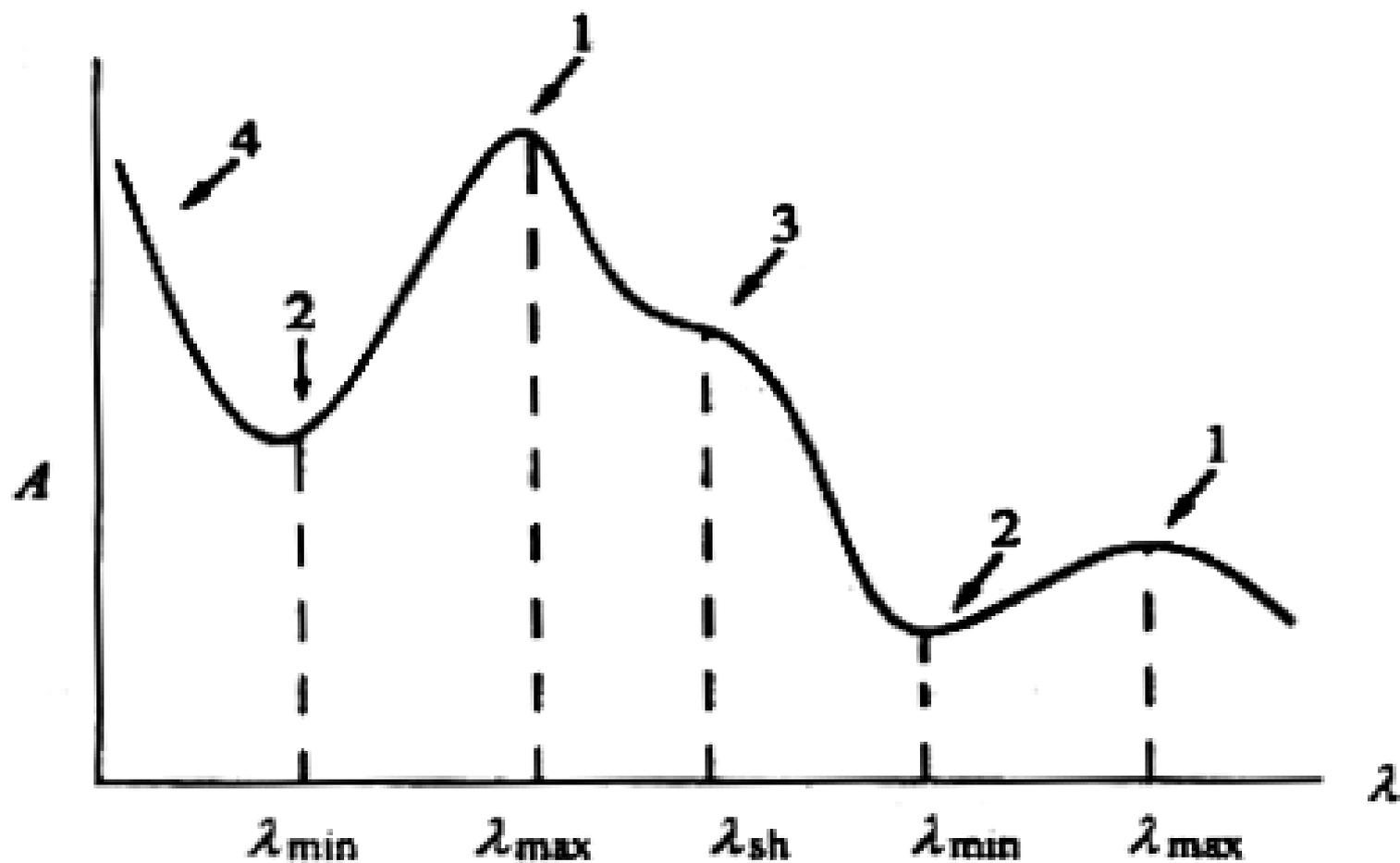
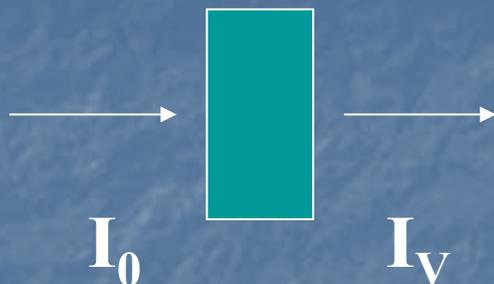


图 11-1 吸收光谱示意图

1. 吸收峰 2. 谷 3. 肩峰 4. 末端吸收

▲ 四 分光光度分析原理 (*Lambert-Beer* 定律)



$$I_v = I_0 e^{-\epsilon bc}$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I_v} = \lg \frac{I_0}{I_0 e^{-\epsilon bc}} = 0.434 \epsilon bc = Kc$$

吸光度A：入射光强度与透射光强度之比的对数。

- ▲ (一) **Lambert-Beer** 定律

- 当入射光波长一定时，待测溶液的吸光度**A**与其浓度**c**和液层厚度**b**成正比，即：

$$A = kbc$$

- **k** 为百分比系数，与溶液性质、温度和入射波长有关。

- ↘ 当浓度以 **g/L** 表达时，称 **k** 为吸光系数，以 **a** 表达，即

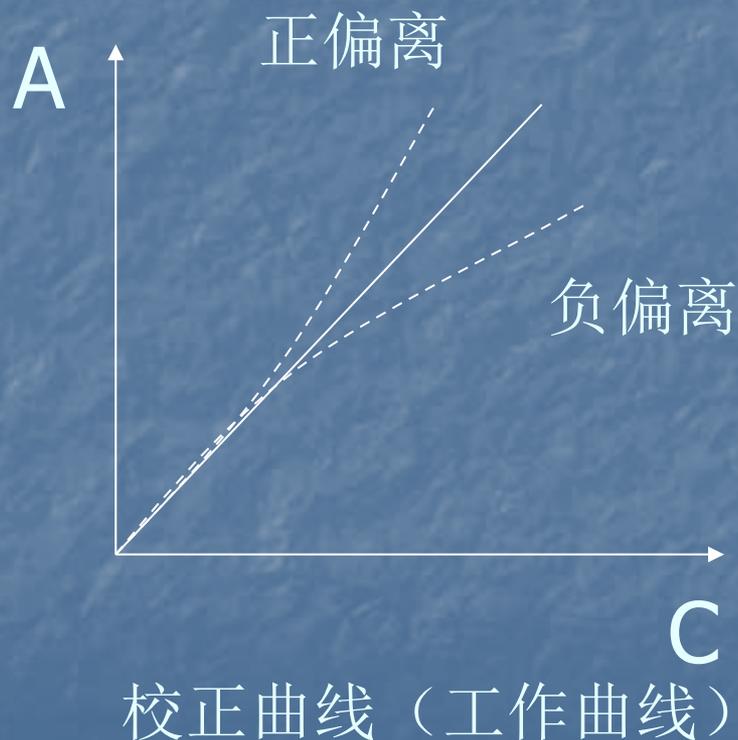
$$A = abc$$

- ↘ 当浓度以 **mol/L** 表达时，称 **k** 为摩尔吸光系数，以 ϵ 表达，即

$$A = \epsilon bc$$

- ϵ 比 **a** 更常用。 ϵ 越大，表达措施的敏捷度越高。 ϵ 与波长有关，所以， ϵ 常以 ϵ_{λ} 表达。

- 样品吸光度 A 与光程 b 总是成正比。但当 b 一定时， A 与 c 并不总是成正比，即偏离 $L-B$ 定律！这种偏离由样品性质和仪器决定。



▲ 1. 样品性质影响

- a) 待测物高浓度--吸收质点间隔变小—质点间相互作用—对特定辐射的吸收能力发生变化--- ϵ 变化;
- b) 试液中各组份的相互作用, 如缔合、离解、光化反应、异构化、配体数目变化等, 会引起待测组份吸收曲线的变化;
- c) 溶剂的影响: 看待测物生色团吸收峰强度及位置产生影响;
- d) 样品性状的影响: 胶体、乳状液或悬浮液对光的散射损失。

多数具有拉平效应, 产生负干扰, 但光散射产生

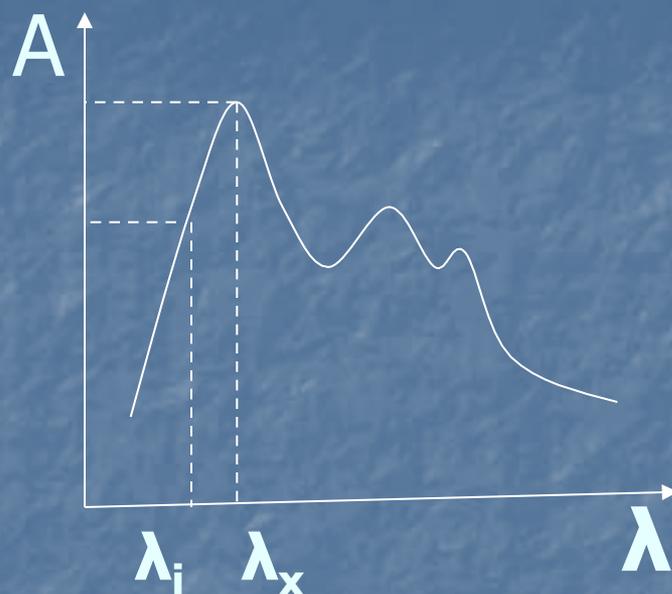
正干扰

■ ▲ 2. 仪器原因

- 仪器原因涉及光源稳定性以及入射光的单色性等。

- **a) 入射光的非单色性的影响**：不同光对所产生的吸收不同，可造成测定偏差。

- 假设入射光由测量波长 λ_x 和干扰 λ_i 波长构成，据*Beer*定律，溶液对在 λ_x 和 λ_i 的光的吸光度分别为：



$$A_x = \lg \frac{I_{0(x)}}{I_i} = \varepsilon_x bc \text{ 或 } \frac{I_{0(x)}}{I_i} = e^{\varepsilon_x bc} \quad A_i = \lg \frac{I_{0(i)}}{I_i} = \varepsilon_i bc \text{ 或 } \frac{I_{0(i)}}{I_i} = e^{\varepsilon_i bc}$$

仪器检测的信号是光强，综合前两式，则吸光度得

$$A = \lg \frac{I_{0(x)} + I_{0(i)}}{I_x + I_i} = \lg \frac{I_{0(x)} + I_{0(i)}}{I_{0(x)} 10^{-\varepsilon_x bc} + I_{0(i)} 10^{-\varepsilon_i bc}}$$

- ① 当 $\lambda_x = \lambda_i$ 时，或者说当 $\varepsilon_x = \varepsilon_i$ 时，有 $A = \varepsilon_x bc$ ，符合 $L-B$ 定律；
- ② 当 $\lambda_x \neq \lambda_i$ 时，或者说当 $\varepsilon_x \neq \varepsilon_i$ 时，则吸光度与浓度是非线性的。两者差别越大，则偏离 $L-B$ 越大；
- ③ 当 $\varepsilon_x > \varepsilon_i$ ，测得的吸光度比在“单色光” λ_x 处测得的低， $A < A_x$ ，产生负偏离；反之，当 $\varepsilon_x < \varepsilon_i$ ， $A > A_x$ ，则产生正偏

b) 非单色性产生原因（谱带宽度与狭缝宽度）：“单色光”仅是理想情况，经分光元件色散所得的“单色光”实际上是有一定波长范围的光谱带(即谱带宽度)。单色光的“纯度”与狭缝宽度有关，狭缝越窄，它所包括的波长范围越小，单色性越好。

▲ 五、 有机化合物的紫外吸收光谱

▲ 1. 分子中电子的跃迁类型

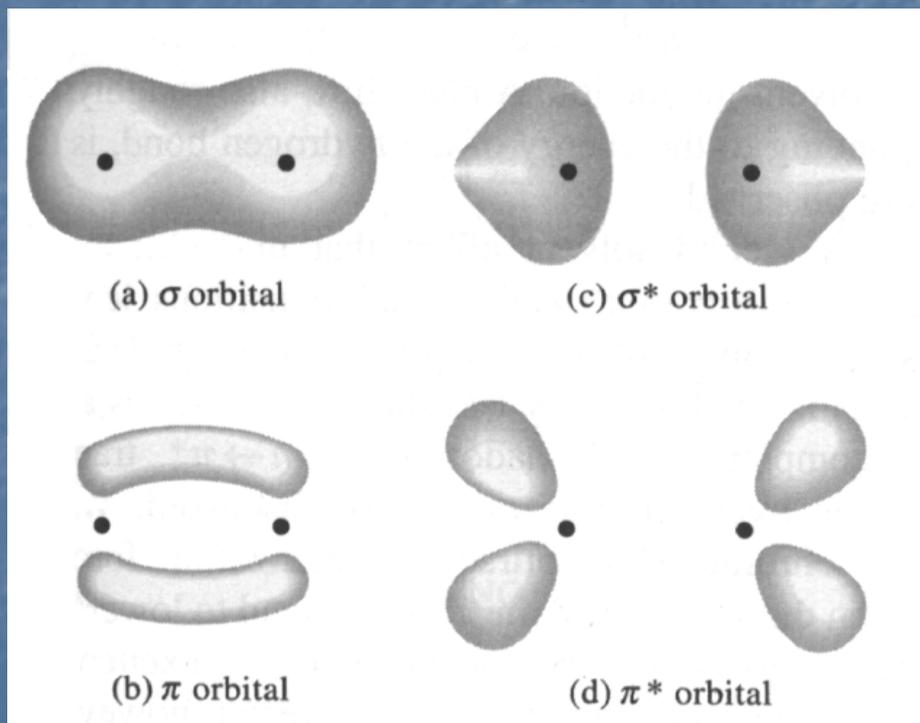
价电子: σ 电子 \rightarrow 饱和的 σ 键

π 电子 \rightarrow 不饱和的 π 键

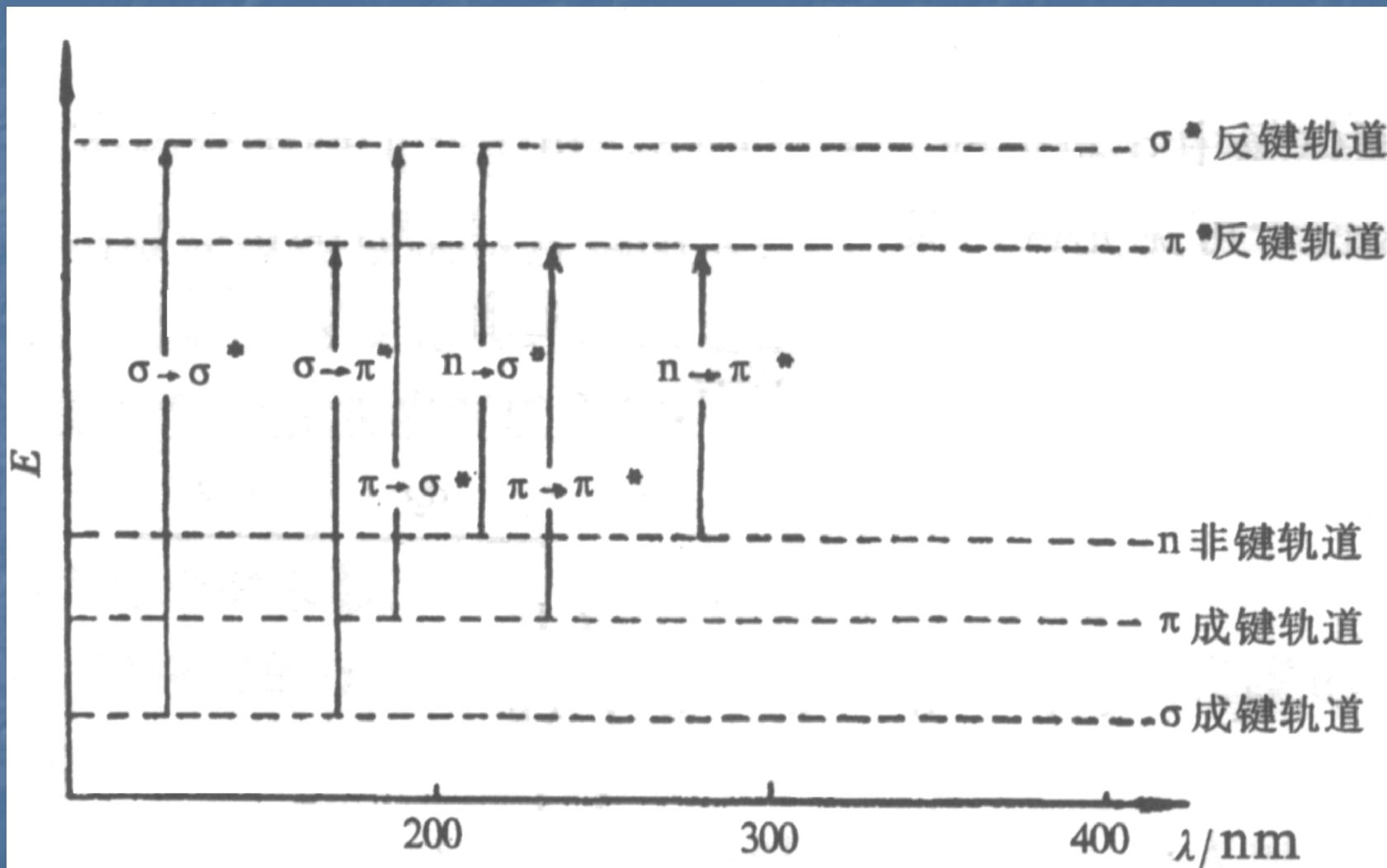
n 电子 \rightarrow 孤对电子

分子中分子轨道有成键轨道与反键轨道. 它们的能级高下为:

$$\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$$



▲ 1) 电子能级跃迁示意图



各种电子跃迁相应的吸收峰和能量示意图

▲ a. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁:

饱和烃 (甲烷, 乙烷)

能量很高, $\lambda < 150\text{nm}$ (远紫外区)

▲ b. $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 (中强吸收):

含杂原子饱和基团 ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$)

能量较大, $\lambda 150 \sim 250\text{nm}$ (真空紫外区)

▲ c. $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (强吸收):

不饱和基团 ($-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{O}$)

能量较小, $\lambda \sim 200\text{nm}$

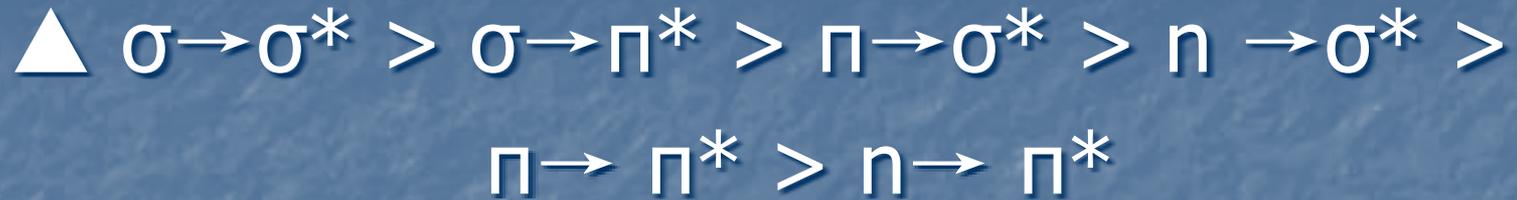
体系共轭, E 更小, λ 更大

▲ d. $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (弱吸收):

含杂原子不饱和基团 ($-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$)

能量最小, $\lambda 200 \sim 400\text{nm}$ (近紫外区)

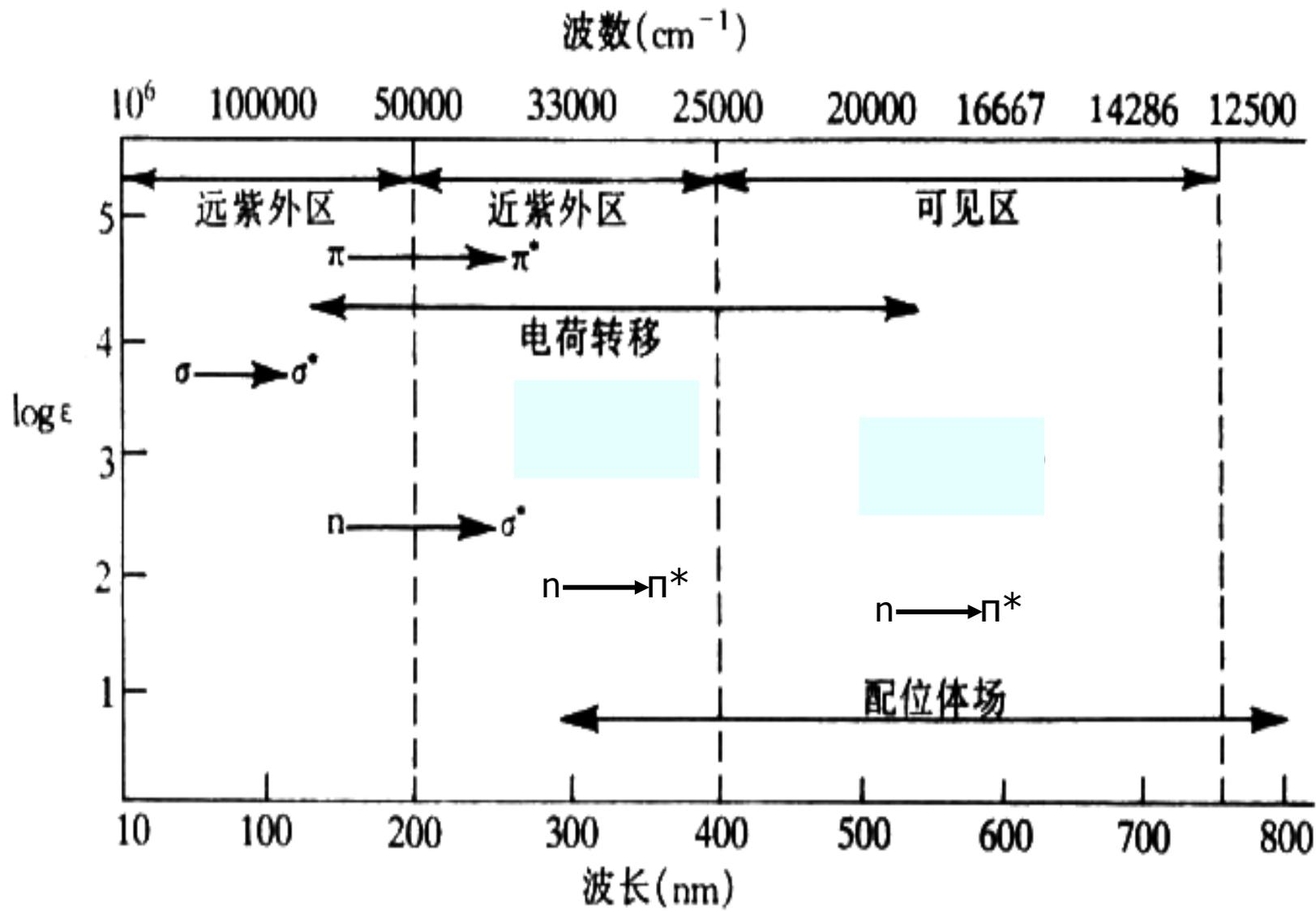
跃迁能量大小:



由此可以看到：紫外-可见吸收光谱中涉及有分子中存在的化学键信息。其吸收峰的位置与分子中特定的功能基团亲密相关，是有机化合物、无机配位化合物、生物分子的有效定性、定量分析手段。

- ▲ 以上跃迁有四种与 σ 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（真空紫外区指那些只能在真空传播光波，它们在非真空中被吸收）。
-
- 只有 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 两种跃迁的能量小，相应波长在目前近紫外区甚至可见光区，尤其是 $\pi-\pi^*$ 跃迁对光的吸收强烈。所以，它们是我们研究的要点。

▲ 2) 电子能级跃迁相应波长和强度



几种常见的紫外与可见吸收光谱

▲2、常用术语

▲ 1)生色团与助色团

生色团：能吸收紫外-可见光的基团叫生色团。

对有机化合物：

主要为具有不饱和 π 键和未成键的孤对电子的团。

例：—CHO； —COOH； C=C； C=O； C=N；
—N=N—

注：当出现几种发色团共轭，则几种发色团所产生的吸收带将消失，代之出现新的共轭吸收带，其波长将比单个发色团的吸收波长长，强度也增强。

助色团：本身不会使化合物产生颜色或无紫外吸收，但能够使生色团吸收峰加强同步使吸收峰长移的基团。

对有机化合物：主要为连有杂原子的饱和基团

例：—OH， —OR， —SH， —SR， —NH—， —NR₂—， —I

▲ 2) 红移和蓝移

因为化合物构造变化（共轭、引入助色团取代基）或采用不同溶剂后吸收峰位置向长波方向的移动，叫红移吸收峰位置向短波方向移动，叫蓝移。

▲ 3) 增色效应和减色效应

增色效应：吸收强度增强的效应

减色效应：吸收强度减小的效应

▲ 4) 强带和弱带：

$$\begin{array}{l} \epsilon_{\max} > 10^5 \quad \rightarrow \text{强带} \\ \epsilon_{\min} < 10^3 \quad \rightarrow \text{弱带} \end{array}$$

3. 促使分子发生红移或蓝移的原因

1) 共轭体系的存在---红移

如 $CH_2=CH_2$ 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, $\lambda_{max}=165\sim 200nm$; 而1,3-丁二烯, $\lambda_{max}=217nm$

2) 异构现象: 使异构物光谱出现差别。

如 CH_3CHO 含水化合物有两种可能的构造: CH_3CHO-H_2O 及 $CH_3CH(OH)_2$; 己烷中, $\lambda_{max}=290nm$, 表明有醛基存在, 构造为前者; 而在水溶液中, 此峰消失, 构造为后者。

3) 空间异构效应---红移

如 $CH_3I(258nm)$, $CH_2I_2(289nm)$, $CHI_3(349nm)$

4) 取代基: 红移或蓝移。

取代基为含孤对电子, 如 $-NH_2$, $-OH$, $-Cl$, 可使分子红移; 取代基为斥电子基, 如 $-R$, $-OCOR$, 则使分子蓝移。

苯环或烯烃上的H被多种取代基取代, 多产生红移。

5) pH 值：红移或蓝移

苯酚在酸性或中性水溶液中，有 $210.5nm$ 及 $270nm$ 两个吸收带；而在碱性溶液中，则分别红移到 $235nm$ 和 $287nm$ ($p-\pi$ 共轭)。

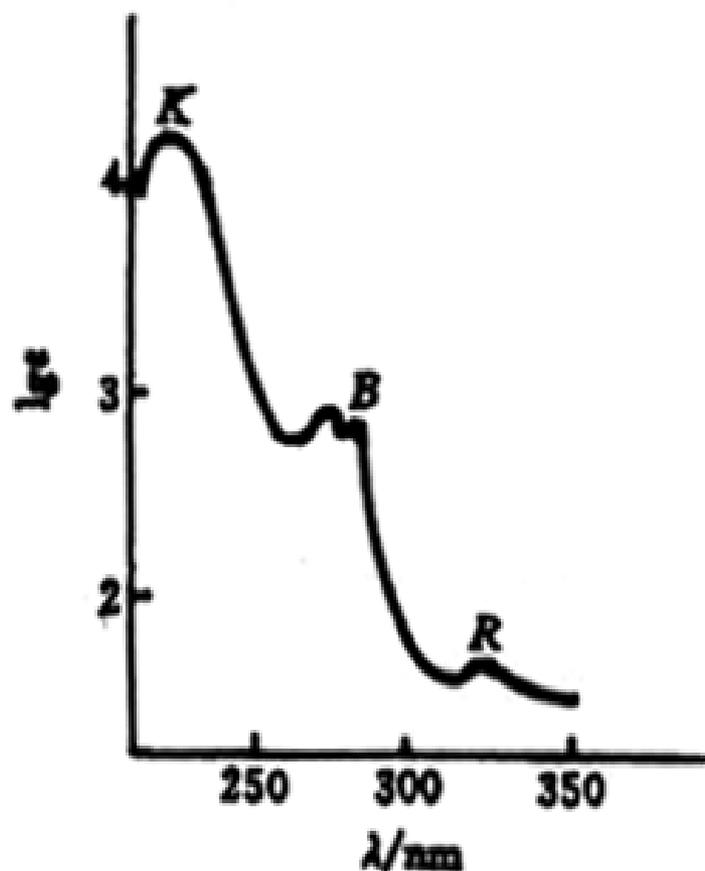
6) 溶剂效应：红移或蓝移

随溶剂极性增长

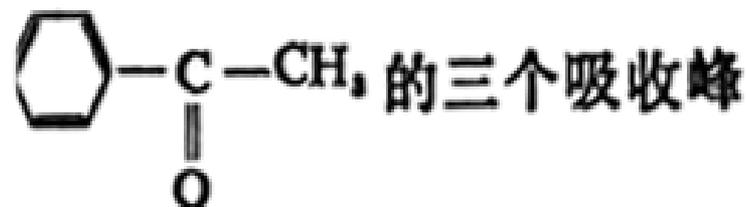
由 $n-\pi^*$ 跃迁产生的吸收峰，随溶剂极性增长，形成 H 键的能力增长，发生蓝移；

由 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的吸收峰，随溶剂极性增长，激发态比基态能量有更多的下降，发生红移。

随溶剂极性增长，吸收光谱变得平滑，精细构造消失。



苯乙酮的紫外吸收光谱
溶剂: 正庚烷



K带: λ_{max} 240nm ϵ 13000
 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

B带: λ_{max} 278nm ϵ 1100
 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

R带: λ_{max} 319nm ϵ 50
 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

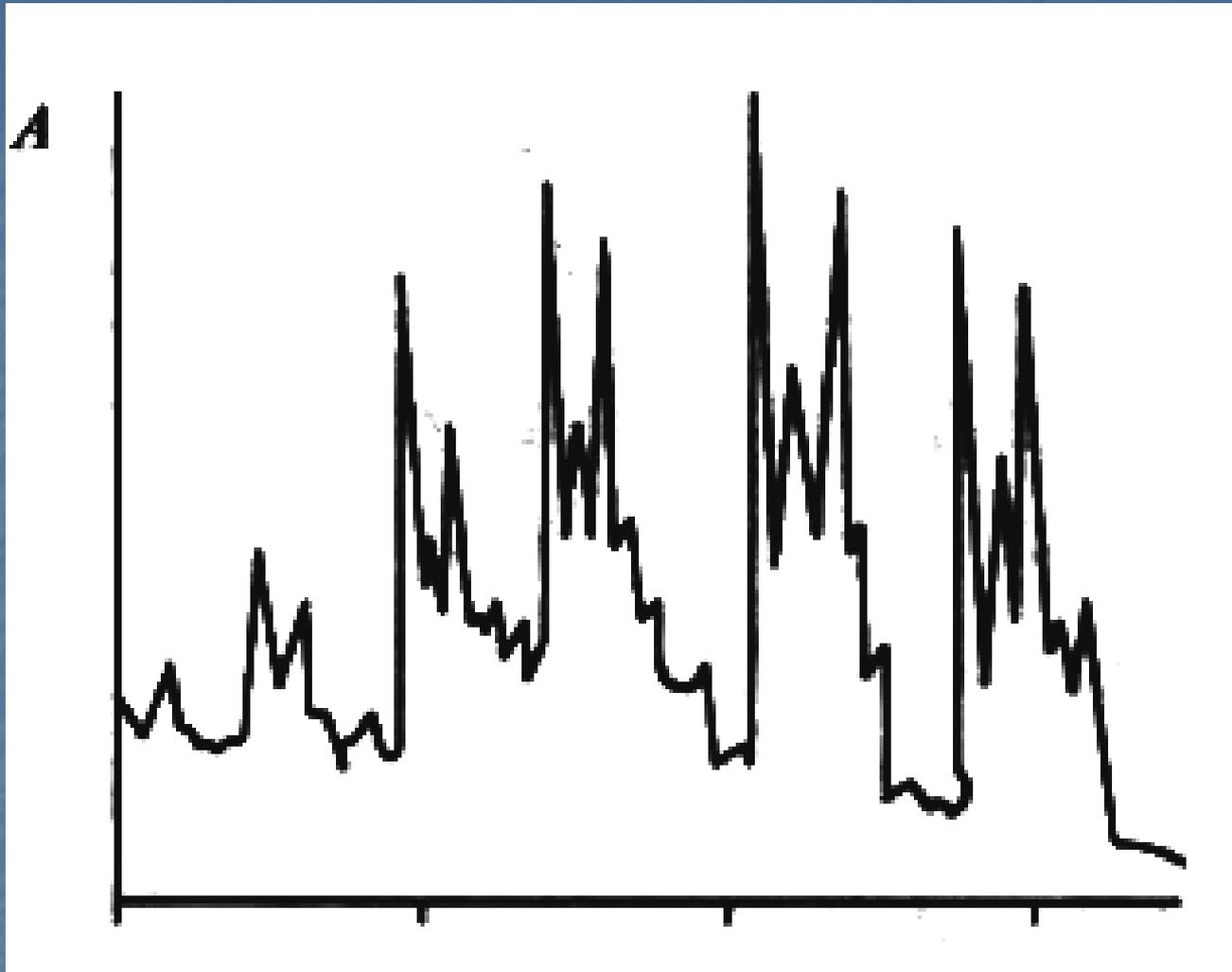


图 11-25 苯的 B 带吸收光谱

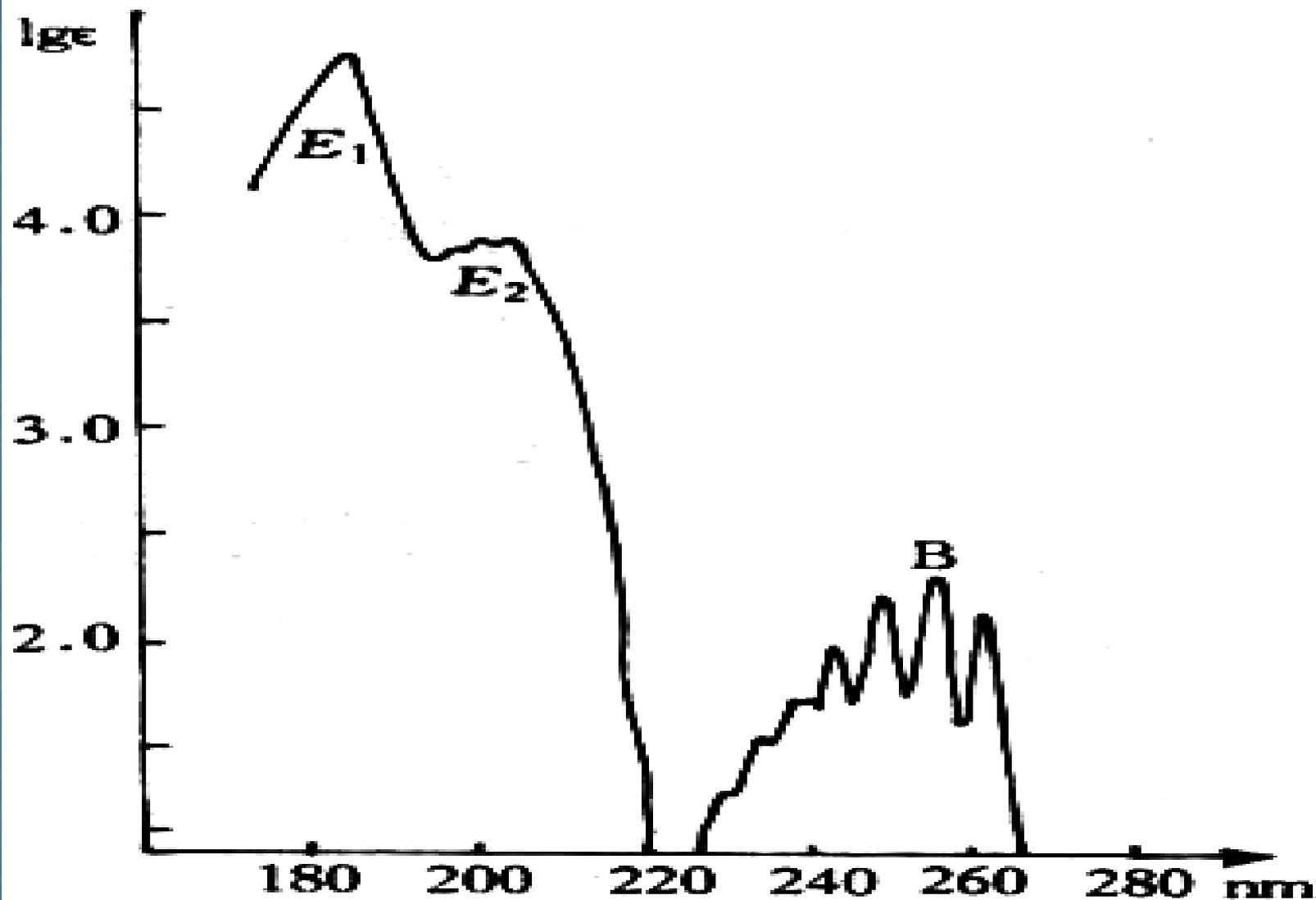


图 12-5 苯异丙烷溶液的紫外吸收光谱

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/948026000040006132>