

廈門大學



儀器分析 (下)

第十一章

紫外-可見吸收光譜法

Ultraviolet and Visible Spectrophotometry

UV-VIS

第十一章

紫外-可见吸收光谱法

§ 11.1 分子光谱概述

§ 11.2 光吸收定律

§ 11.3 紫外-可见分光光度计

§ 11.4 化合物的电子光谱

§ 11.5 紫外-可见分光光度法的应用

§ 11.1 分子光谱概述

一. 分子光谱的产生

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{分子}} &= \Delta E_{\text{电子}} + \Delta E_{\text{振动}} + \Delta E_{\text{转动}} \\ &= h(\nu_{\text{电子}} + \nu_{\text{振动}} + \nu_{\text{转动}}) \\ &= hc / (\lambda_{\text{电子}} + \lambda_{\text{振动}} + \lambda_{\text{转动}}) \end{aligned}$$

紫外-可见光谱 $\Delta E_{\text{电子}} \approx 1 \sim 20\text{eV}$

$\lambda_{\text{电子}} \approx 1.25 \sim 0.06 \mu\text{m}$

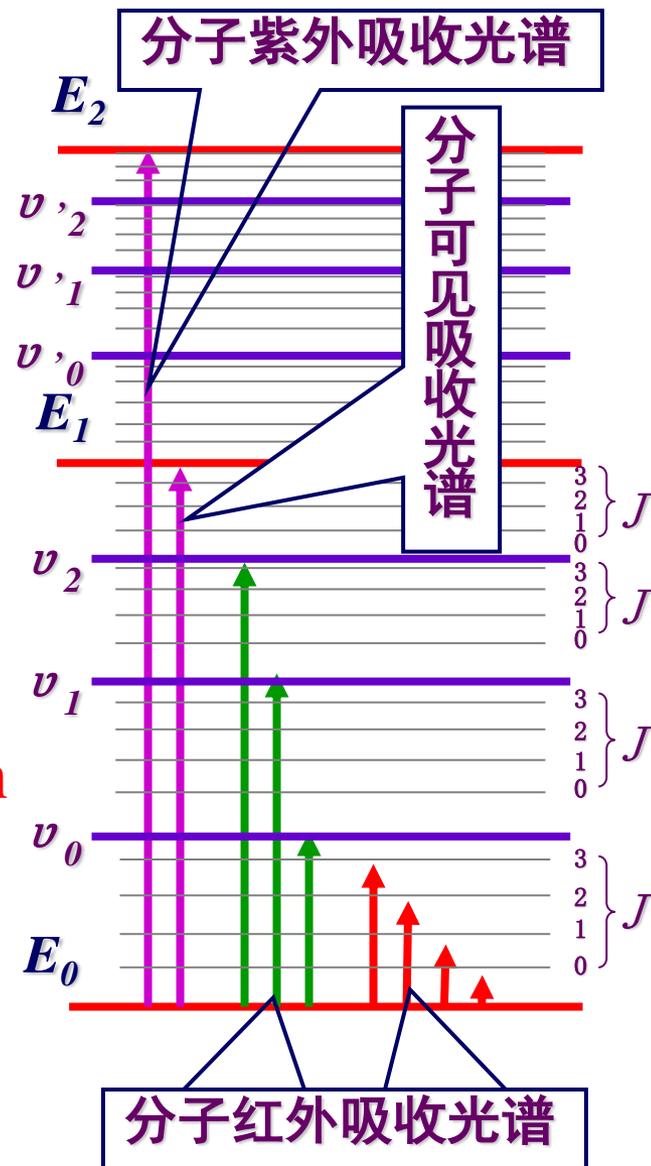
中红外光谱 $\Delta E_{\text{振动}} \approx 0.05 \sim 1\text{eV}$

$\lambda_{\text{振动}} \approx 25 \sim 1.25 \mu\text{m}$

远红外光谱

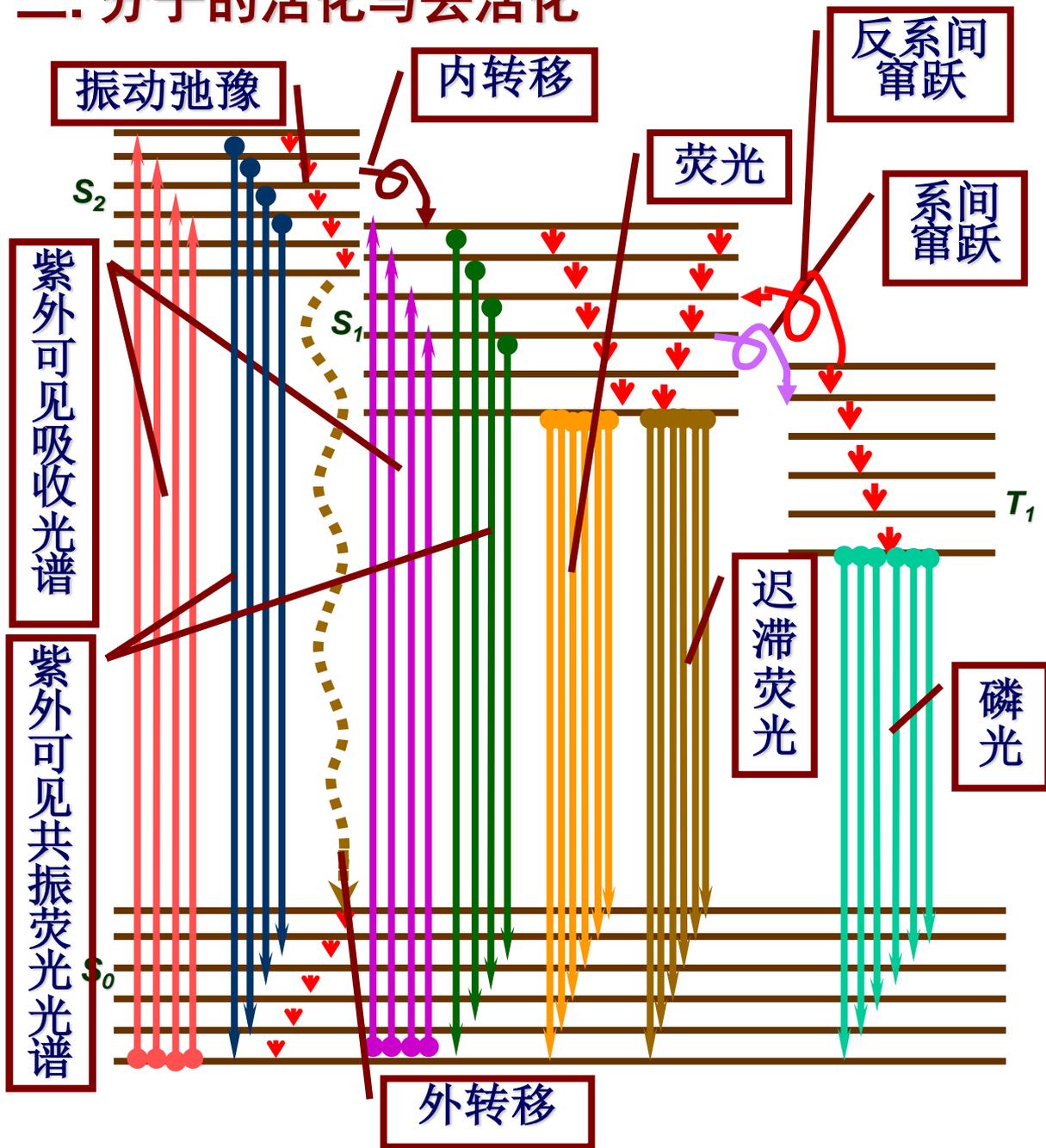
$\Delta E_{\text{转动}} \approx 0.005 \sim 0.05\text{eV}$

$\lambda_{\text{转动}} \approx 250 \sim 25 \mu\text{m}$



分子光谱：
连续光谱 带光谱

二. 分子的活化与去活化



1. 辐射跃迁的类型

共振荧光: 10^{-12} sec
 荧光: 10^{-8} sec
 磷光: $1 \sim 10^{-4}$ sec
 迟滞荧光: $10^2 \sim 10^{-4}$ sec

2. 无辐射跃迁的类型

振动弛豫: 10^{-12} sec
 外转移: 无辐射跃迁回到基态
 内转移: $S_2 \sim S_1$ 能级之间有重叠
 系间窜跃: $S_2 \sim T_1$ 能级之间有重叠
 反系间窜跃: 由外部获取能量后 $T_1 \sim S_2$

§ 11.2 光吸收定律

一. Lambert – Beer 定律

1. 光吸收定律的表达式及其含义

布格(Bouguer)和朗伯(Lambert)先后于1729年和1760年阐明了光的吸收程度和吸收层厚度的关系:

$$A \propto b$$

1852年比耳(Beer)又提出了光的吸收程度和吸收物浓度之间也具有类似的关系:

$$A \propto c$$

二者的结合称为朗伯-比耳定律, 其数学表达式为:

$$A = -\lg T = -\lg (I_t / I_0) = \varepsilon b c$$

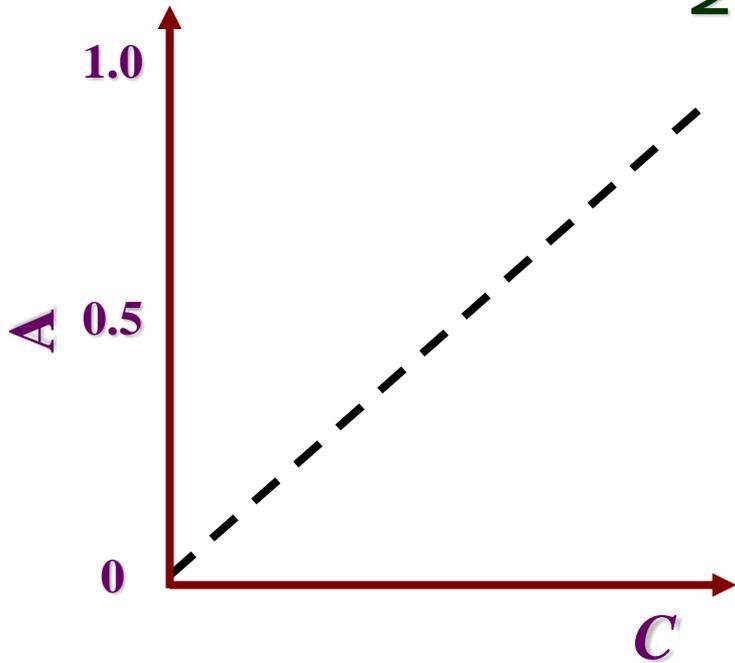
式中: **A**: 吸光度; **T**: 透射率;

b: 液层厚度(光程长度), 通常以cm为单位;

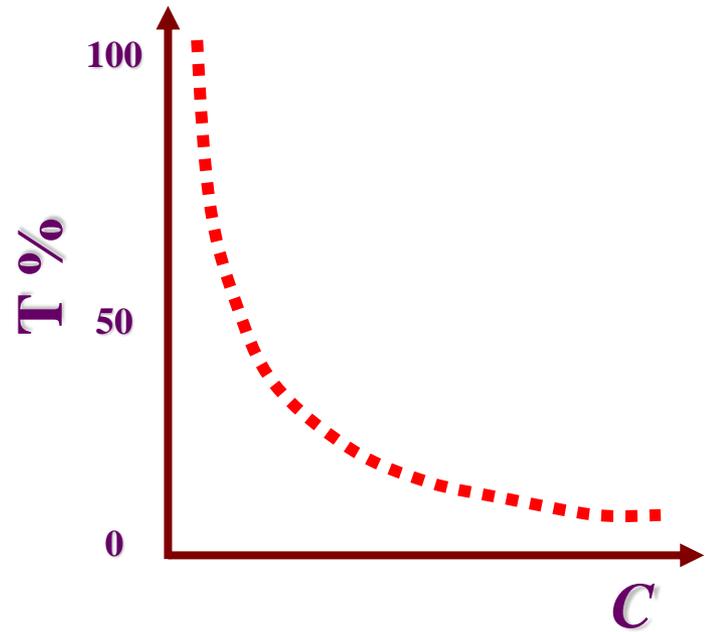
c: 溶液的摩尔浓度, 单位 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

ε : 摩尔吸光系数, 单位 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$;

2.吸光度与透射率



$$A = -\lg T = -\lg(I_t/I_0) = \varepsilon b c$$



$$T = 10^{-A} = 10^{-\varepsilon b c}$$

3.吸光度的加合性

多组分混合体系中，如果各组分分子之间不存在离解、聚合、化学反应等化学平衡时，其吸光度具有加合性，即：

$$A = \sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i b c_i = b \sum_{i=1}^n \varepsilon_i c_i$$

3. 摩尔吸光系数 ϵ

Uv-vis 吸收曲线

$$A = -\lg T = \epsilon b c$$

- ❖ 吸光物质的特征常数 $\epsilon(\lambda)$ ；在最大吸收波长 λ_{\max} 处，常以 ϵ_{\max} 表示。
- ❖ 在温度和介质条件一定时， ϵ 仅与吸光物质的结构与性质有关，可作为定性鉴定的参数；
- ❖ 不随浓度 c 和光程长度 b 的改变而改变： $\epsilon = A / b c$
- ❖ 吸光能力与测定灵敏度的度量； ϵ_{\max} 越大表明该物质的吸光能力越强，测定的灵敏度越高。

$\epsilon > 10^5$: 超高灵敏； $C = A / \epsilon b = 0.01 / 10^5 = 10^{-7} \text{ mol/L}$

$\epsilon = (6 \sim 10) \times 10^4$: 高灵敏； $C = A / \epsilon b = 0.01 / 5 \times 10^4 = 2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

$\epsilon < 10^4$: 不灵敏。 $C = A / \epsilon b = 0.01 / 10^4 = 10^{-6} \text{ mol/L}$

ϵ 在数值上等于浓度为 1 mol/L 、液层厚度为 1 cm 时该溶液在某一波长下的吸光度。

4. 吸光系数的几种表示方法

$$A = \varepsilon b C$$

$$C \text{ --- mol / L}$$

ε --- 摩尔吸光系数

$$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$A = a b C$$

$$C \text{ --- g / L}$$

a --- 吸光系数

$$\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$A = E_{1\text{cm}}^{1\%} b C$$

$$C \text{ --- g / 100 mL}$$

$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ --- 比吸光系数

$$100\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

ε 、 a 、 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 之间的相互换算：
$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = 0.1 a = 0.1 \frac{\varepsilon}{M}$$

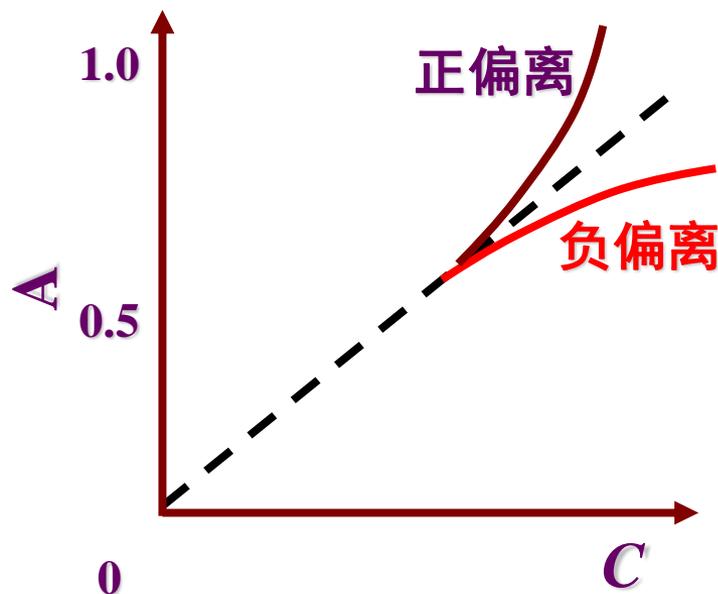
二. Beer 定律的局限性

1. 仪器偏离

单色光

Lambert – Beer 定律的前提条件之一是入射光为单色光。

但实际上难以获得真正意义上的纯单色光。分光光度计只能获得近乎单色的狭窄光谱通带。复合光可导致对朗伯-比耳定律的正或负偏离。



2.浓度的限制

稀溶液

Beer定律的假定：所有的吸光质点之间不发生相互作用；假定只有在稀溶液($C < 10^{-2} \text{mol/L}$)时才基本符合。当溶液浓度 $C > 10^{-2} \text{mol/L}$ 时，吸光质点间可能发生缔合等相互作用，直接影响了对光的吸收。

溶液中存在着离解、聚合、互变异构、配合物的形成等化学平衡时。使吸光质点的浓度发生变化，影响吸光度。

3.化学偏离

恒定的化学环境

e.g. 铬酸盐或重铬酸盐溶液中存在下列平衡：



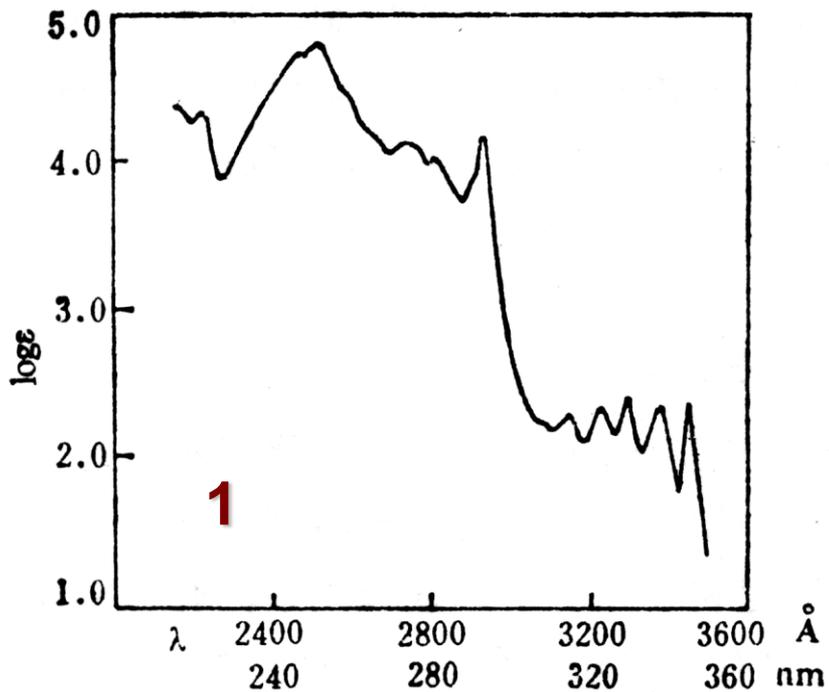
CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸光性质不同，即 $\epsilon(\lambda)$ 不同。此时溶液pH对测定有重要影响。

4.非均相体系偏离

真溶液

e.g. 光吸收定律的假定：溶液必须使均相体系。胶体、乳胶、悬浮物、沉淀等非均相体系产生的光散射会引起对朗伯-比耳定律的偏离。

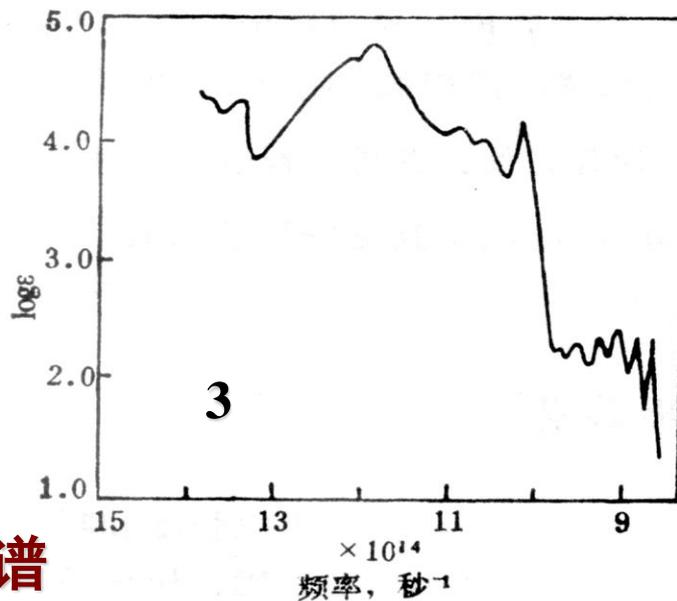
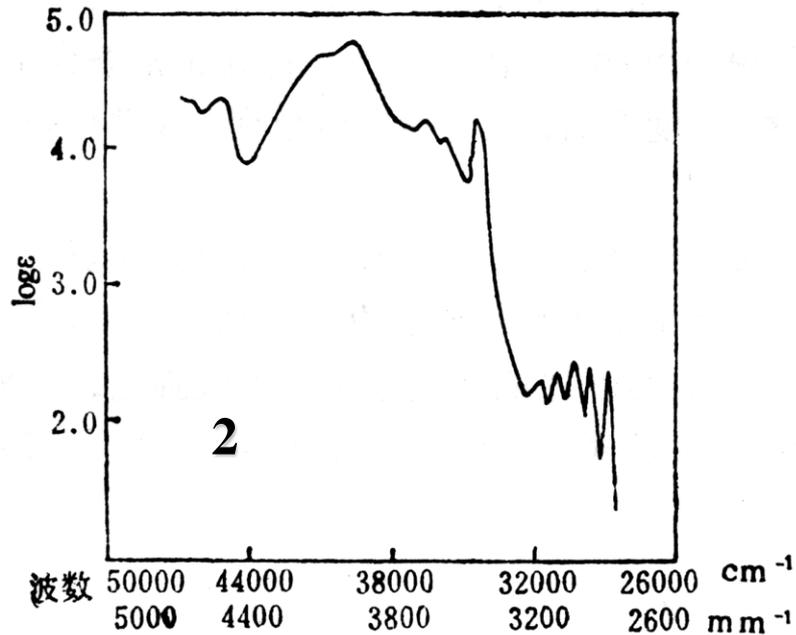
三. 吸收光谱的表示方法



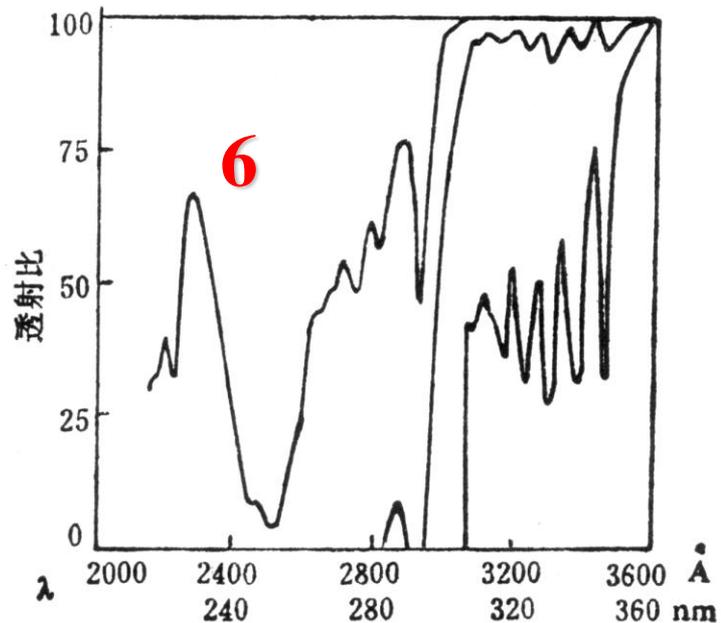
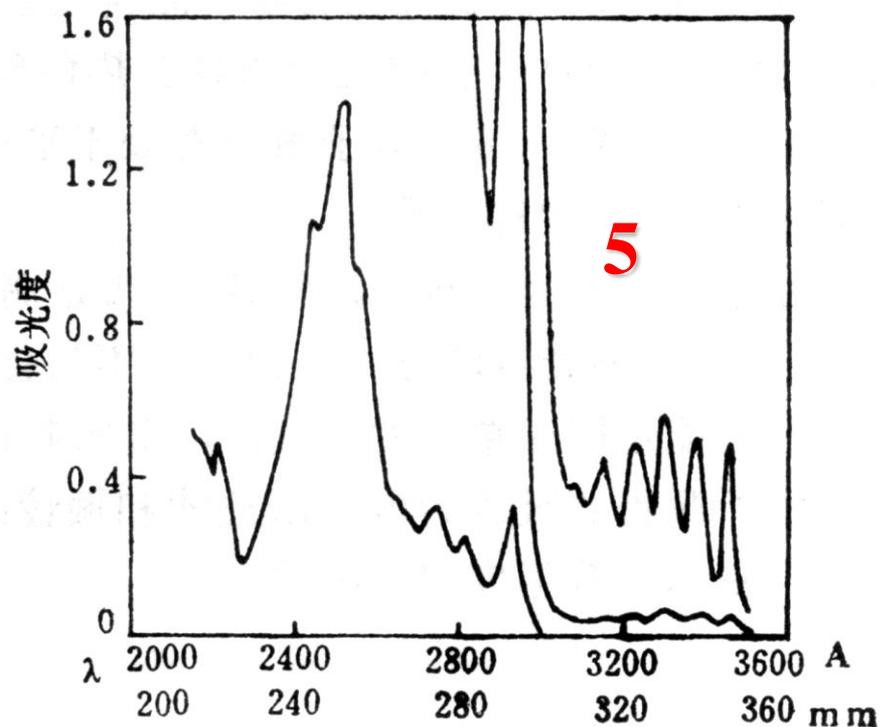
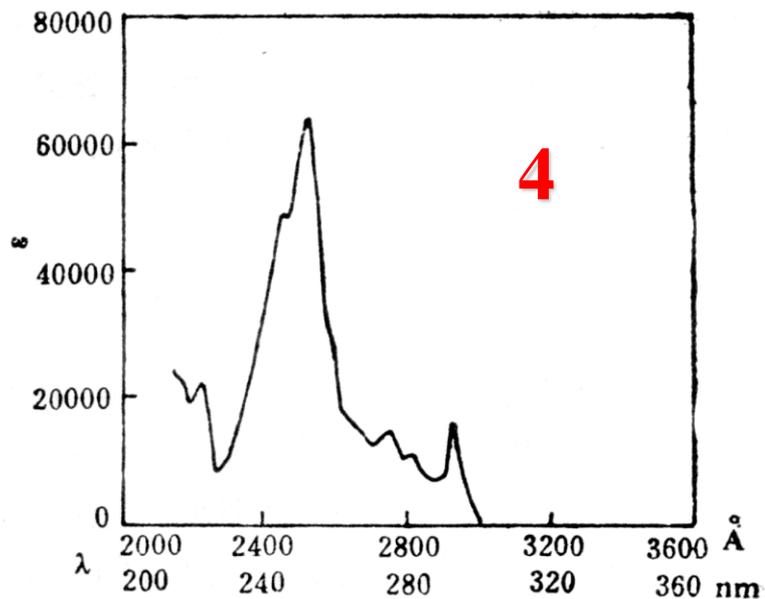
1. $\log \epsilon \sim \lambda \text{ nm}$ (或埃)

2. $\log \epsilon \sim \text{波数}/\text{cm}^{-1}$

3. $\log \epsilon \sim \text{频率}/\text{sec}^{-1}$



菲的吸收光谱



4. $\epsilon \sim \lambda \text{ nm}$ (或埃)

5. $A \sim \lambda \text{ nm}$ (或埃) 最常用的谱图

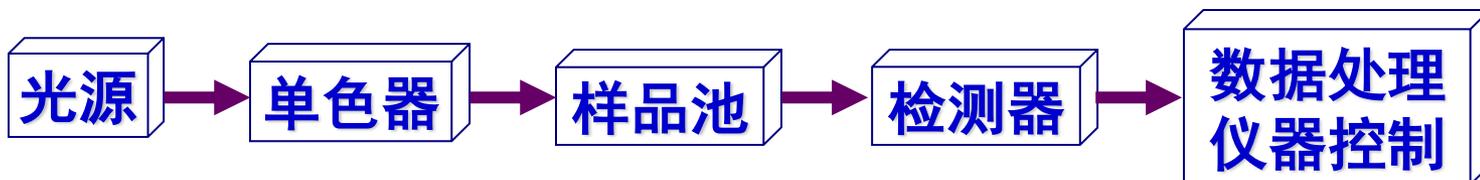
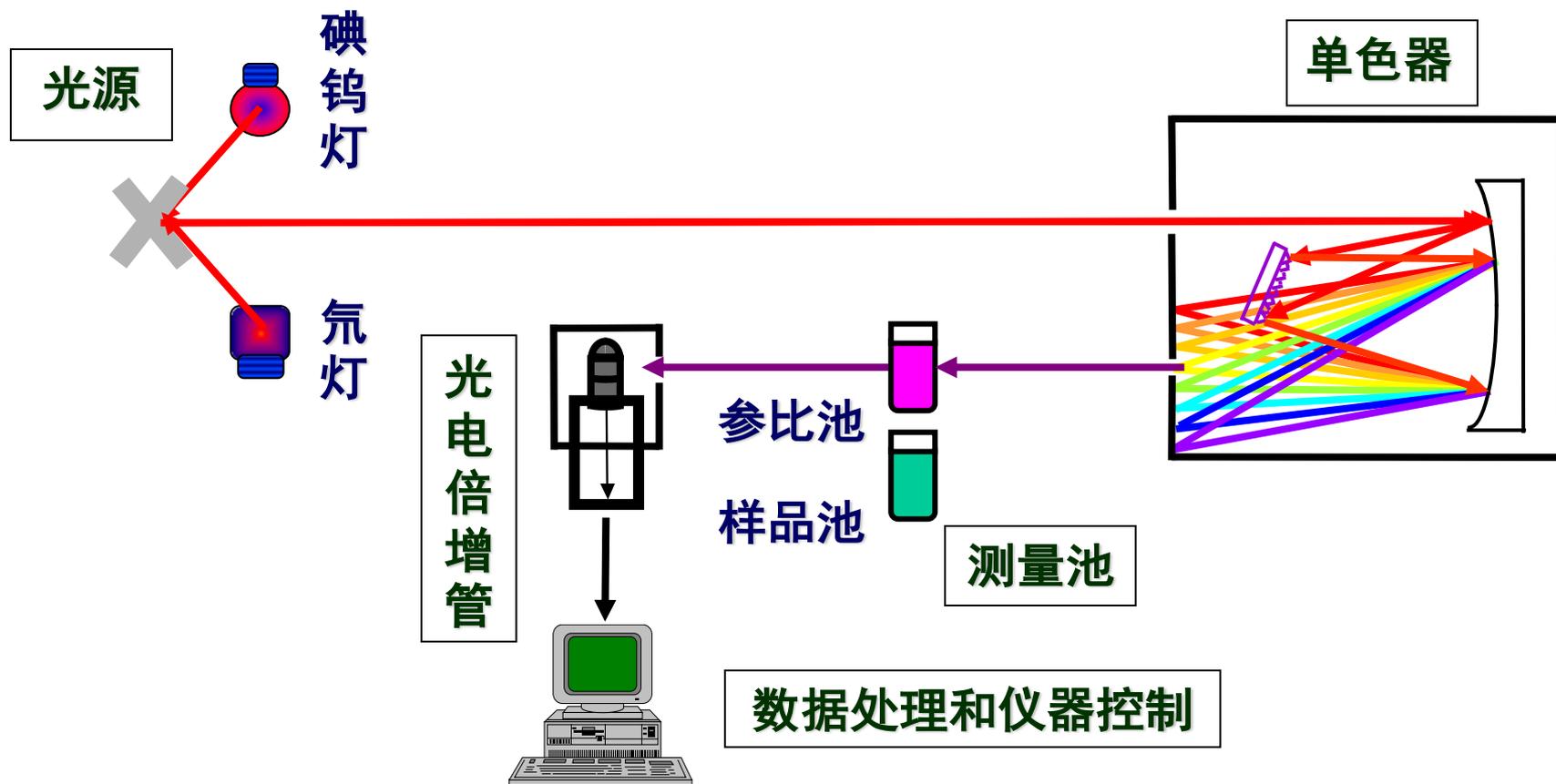
6. $T \sim \lambda \text{ nm}$ (或埃)

菲的吸收光谱

§ 11.4 紫外-可见分光光度计

一. 主要组成及部件的功能

1. 工作原理与仪器结构框图



二. 光源（辐射源）

1. 光源的要求：

- ❖ 发射强度足够且稳定的连续光谱；
- ❖ 光辐射强度随波长的变化小；
- ❖ 有足够的使用寿命。

黑体辐射-常用类型：白炽光源与气体放电光源。

2. 白炽光源

钨灯（钨的熔点为3680K）；

波长范围：320~2500nm；

工作温度：3000K；

卤钨灯：在钨灯中加入卤化物提高白炽灯的使用寿命。

3. 气体放电光源

氢弧灯（氢灯）：波长范围：165~350nm；

氢气压力：0.2~5mmHg。

氙灯：内充气为氙，辐射强度比起氢灯达3~5倍。

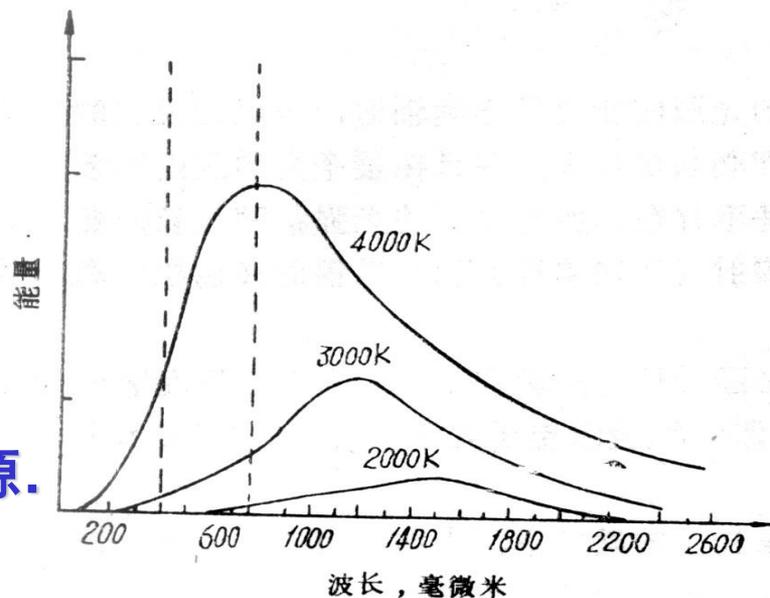


图4.4 钨灯在不同工作温度下的光谱分布

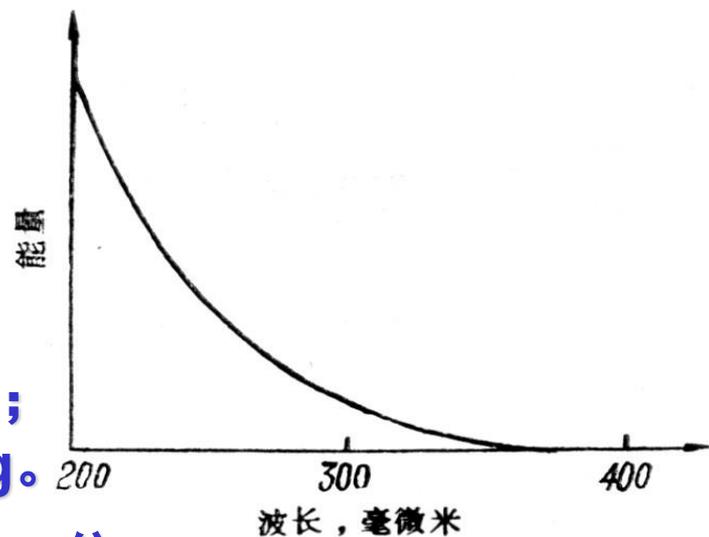
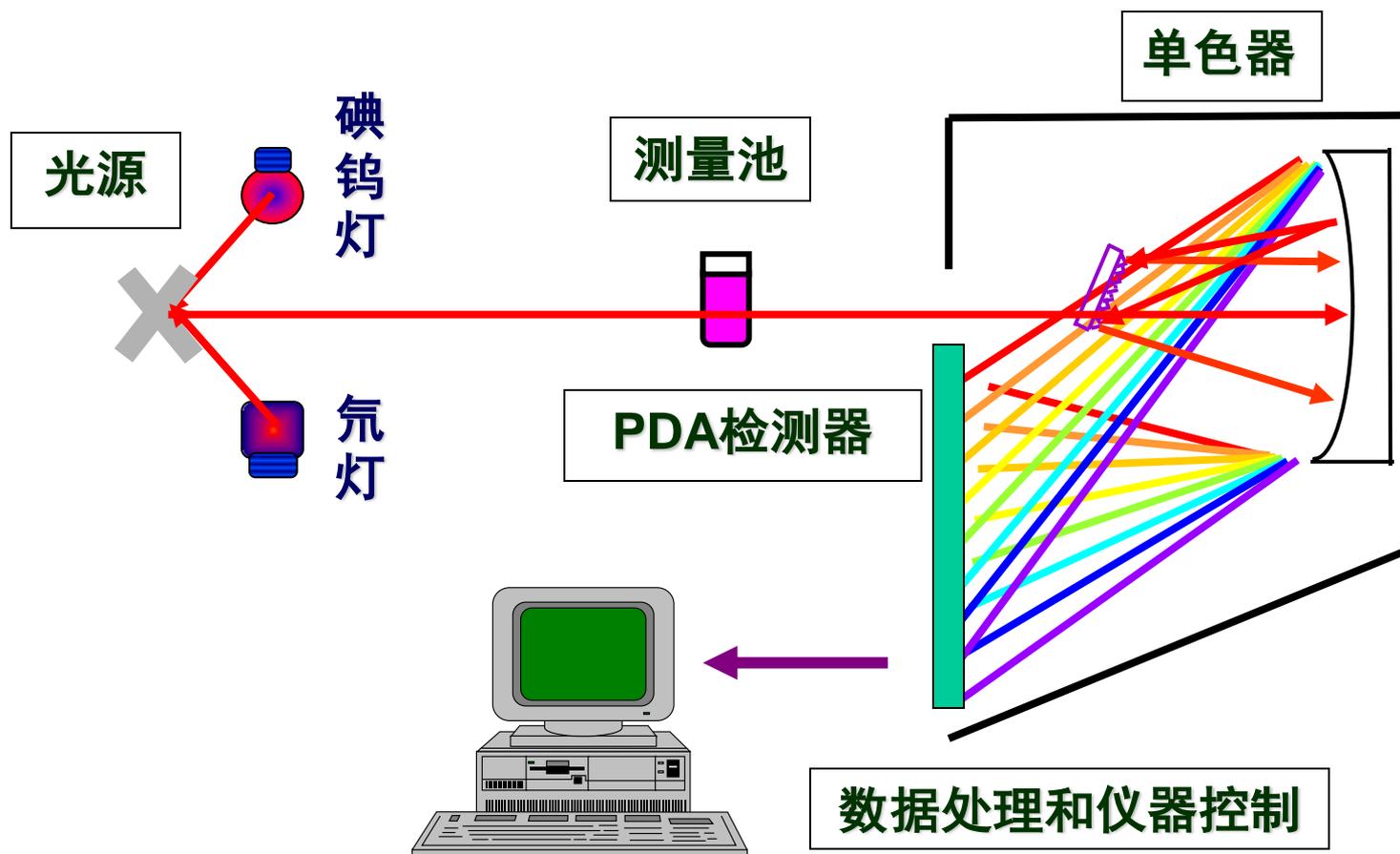


图4.5 氢灯光谱的能量分布

三. 单色器:平面衍射光栅

四. 检测器: PMT-前面已经介绍

PDA (photo diode array) 光二极管阵列检测器



五. 测量池：液池、样品池、比色皿。

1. 吸收池的材料

玻璃

360 nm

2.25 μm

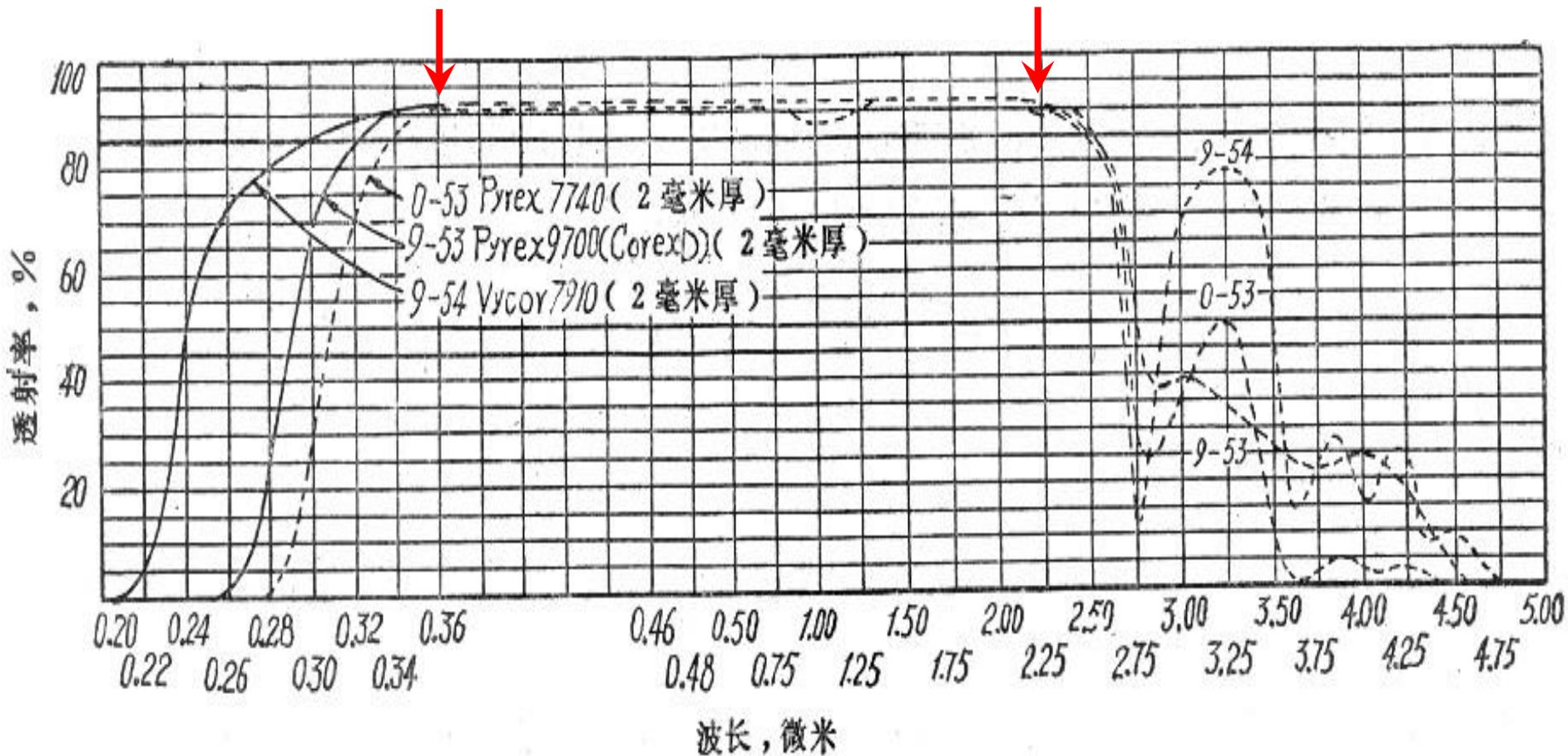


图4.20 玻璃的透射性质

石英

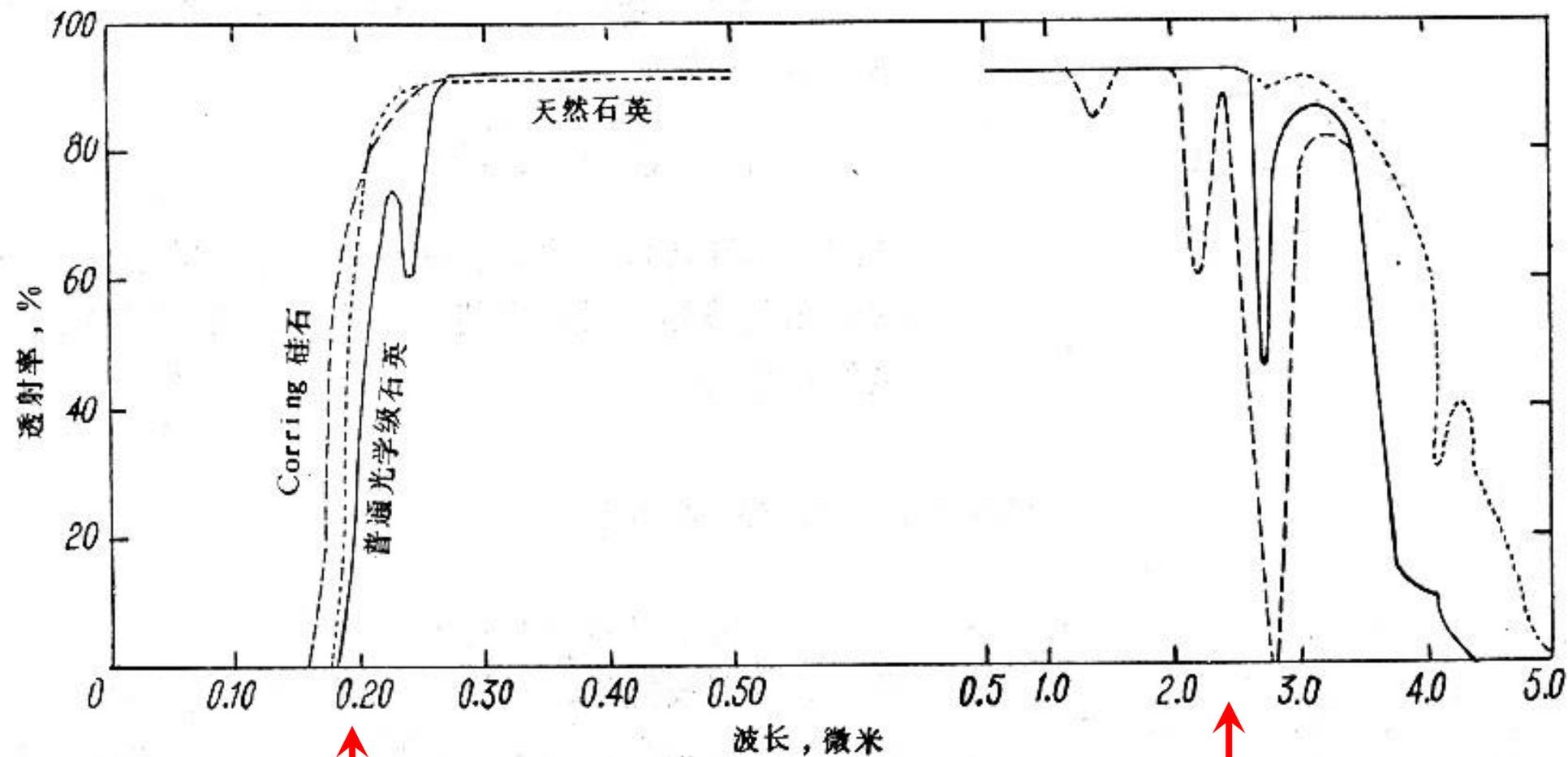
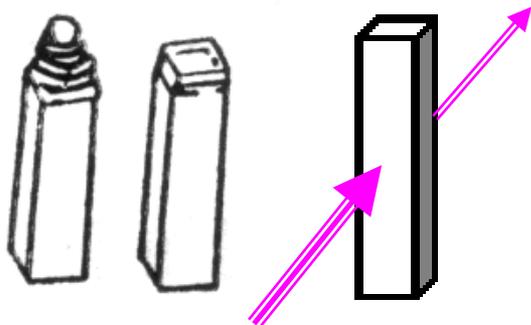


图4.21 石英的透射性质

200 nm

2.5 μm

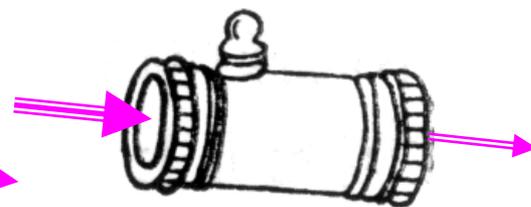
2. 吸收池的形状



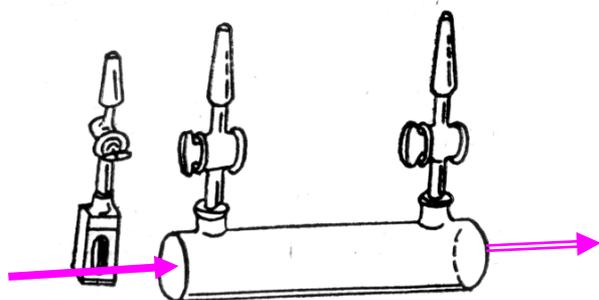
1cm 长方形测量池
两面透光



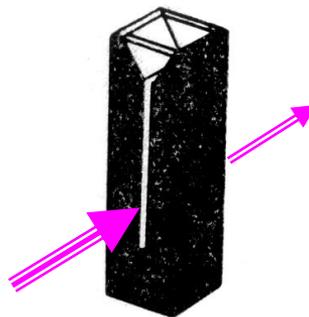
圆形测量池
两面透光



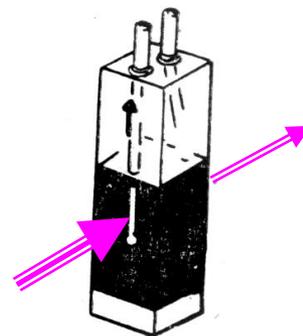
可拆卸圆形测量池
两面透光



气体测量池
两面透光



微量测量池
两面透光



流动测量池
两面透光

3. 使用注意事项

波长范围

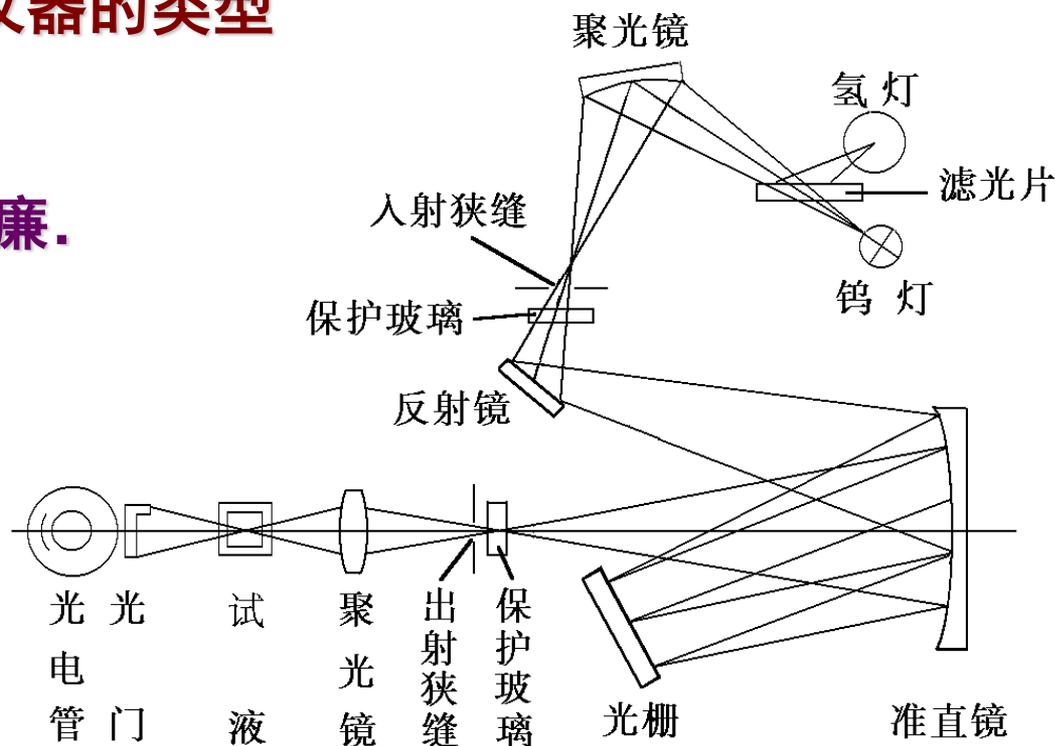
容易破碎

六. 紫外-可见分光光度计仪器的类型

1. 单光束分光光度计

优点：结构简单、价格低廉。

缺点：受光源、检测器的波动影响；不能自动记录吸收光谱。

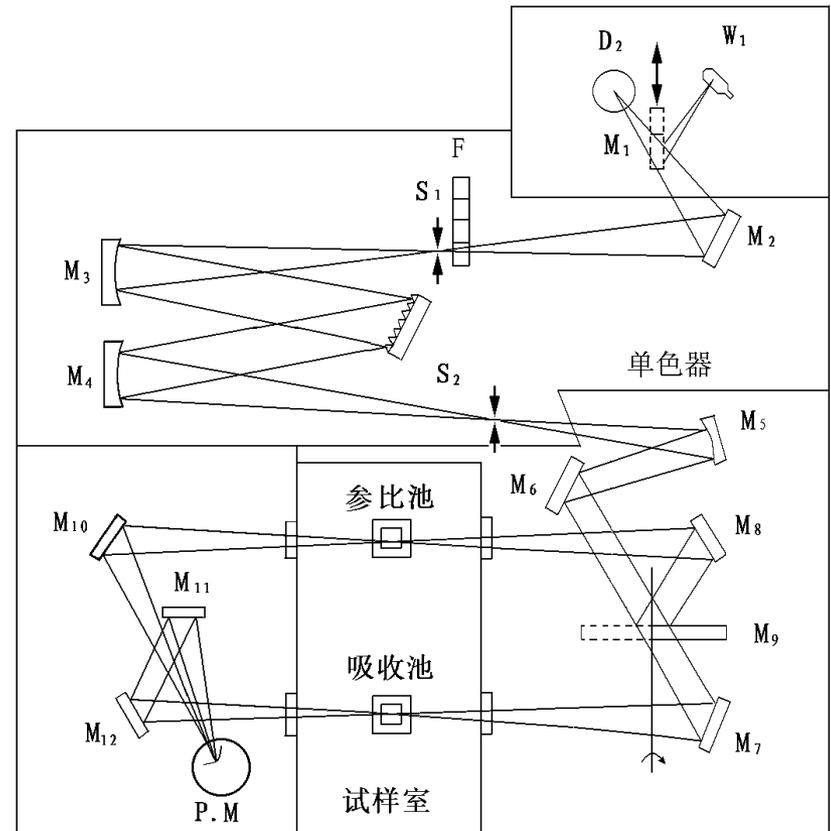


问题：请扼要叙述在非扫描型（单光束）的紫外-可见分光光度计上，人工绘制吸光物质的UV-VIS吸收光谱过程中需要注意的事项。

波长增量的选择；改变波长都要用参比溶液调节 $T=100\%$ ；固定光谱通带与仪器参数；选择合适的溶液浓度与参比。

2. 双光束分光光度计

优点：能自动记录吸收光谱（自动扫描）；不受检测器的波动影响；是目前用得最多的分光光度计。



3. 双波长分光光度计

优点：可以测定较高浓度的样品溶液；可以扣除背景吸收（样品池、浑浊等）；导数吸收光谱曲线。

4. 多通道分光光度计

优点：

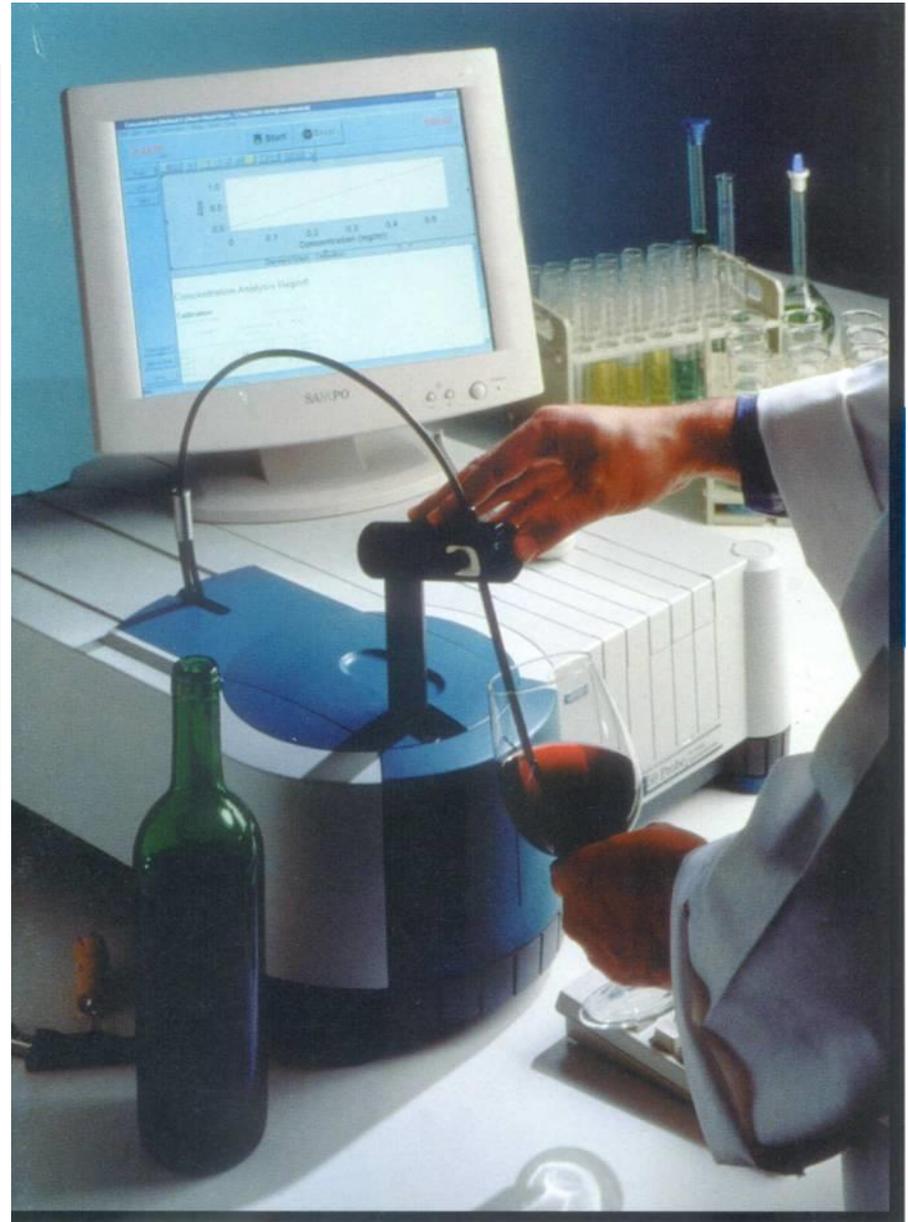
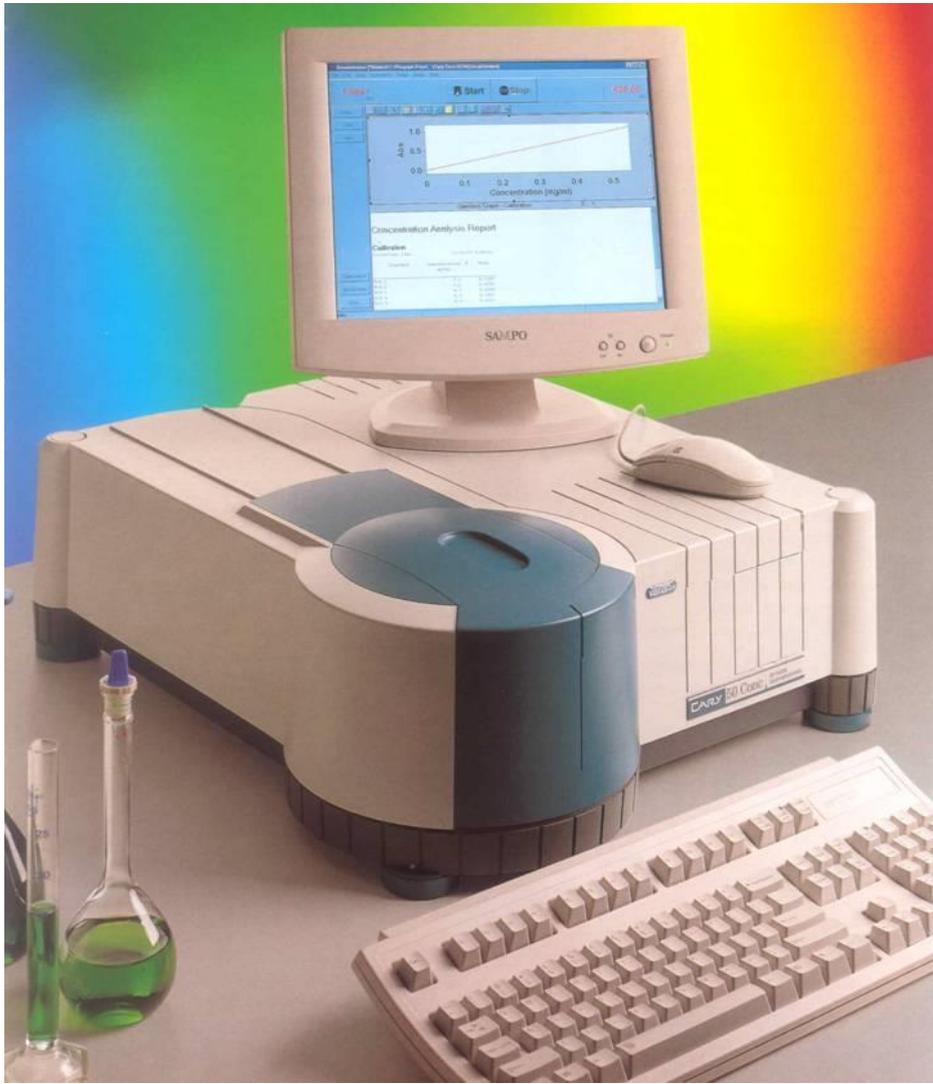
光电二极管阵列接受全波长信号

5. 光纤分光光度计

优点：

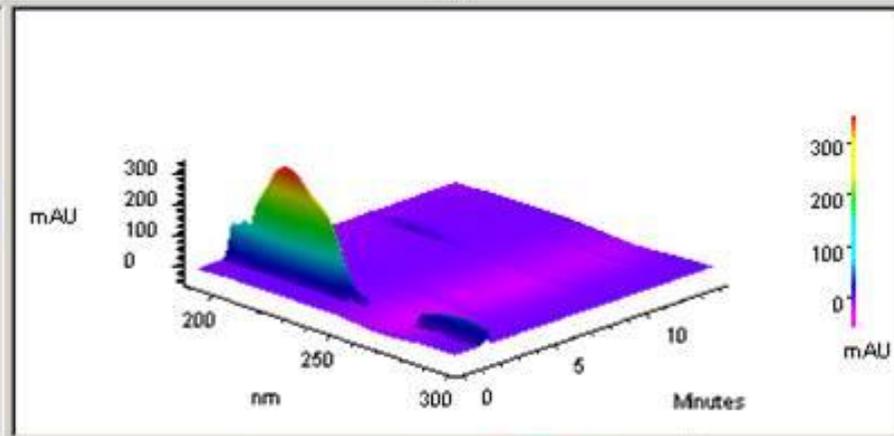
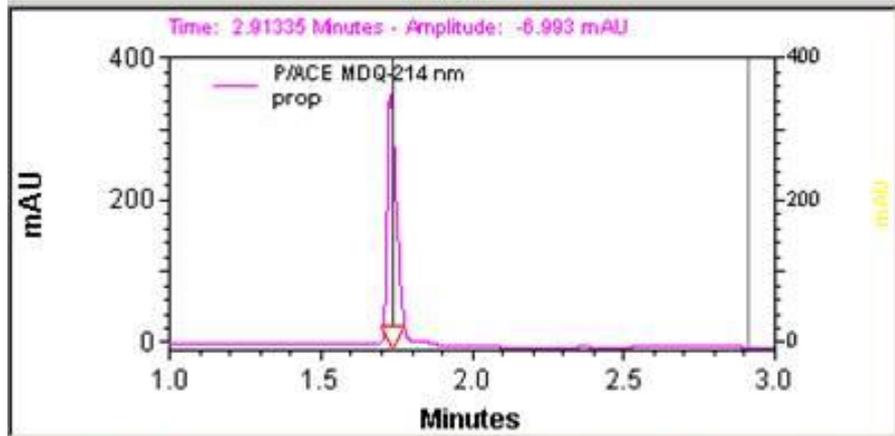
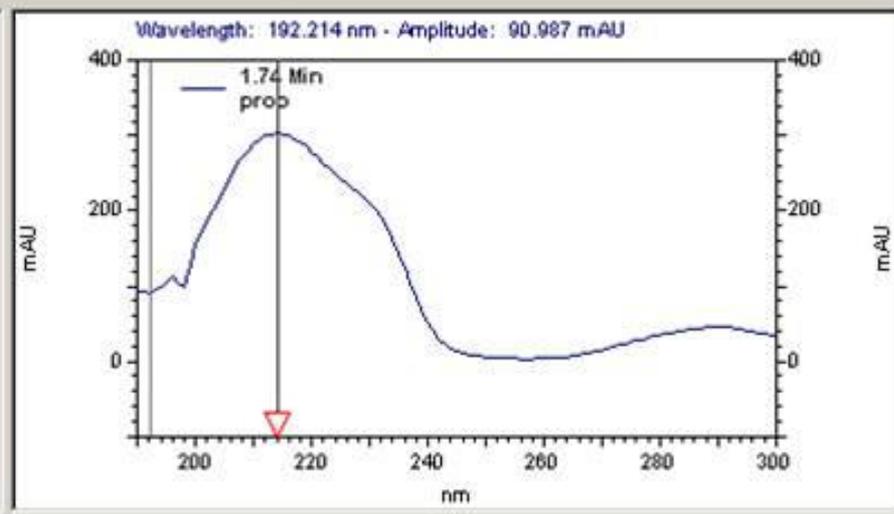
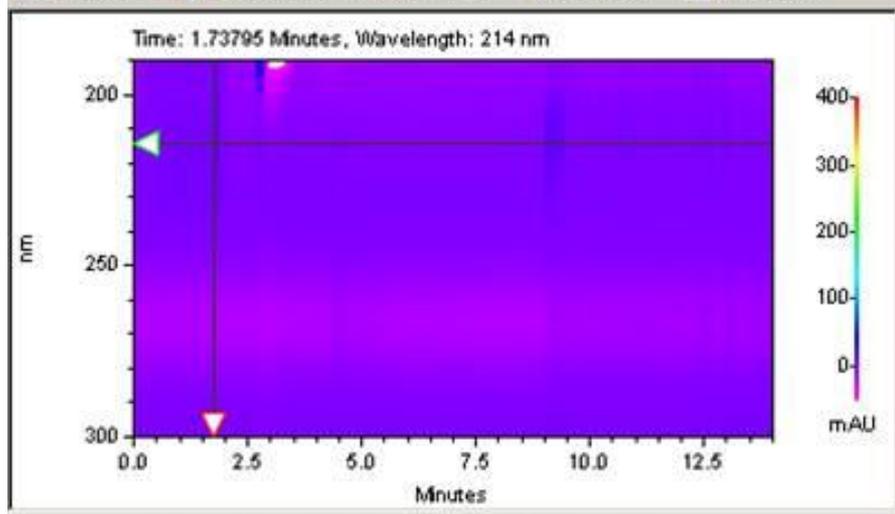
无需吸收池，灵活性好



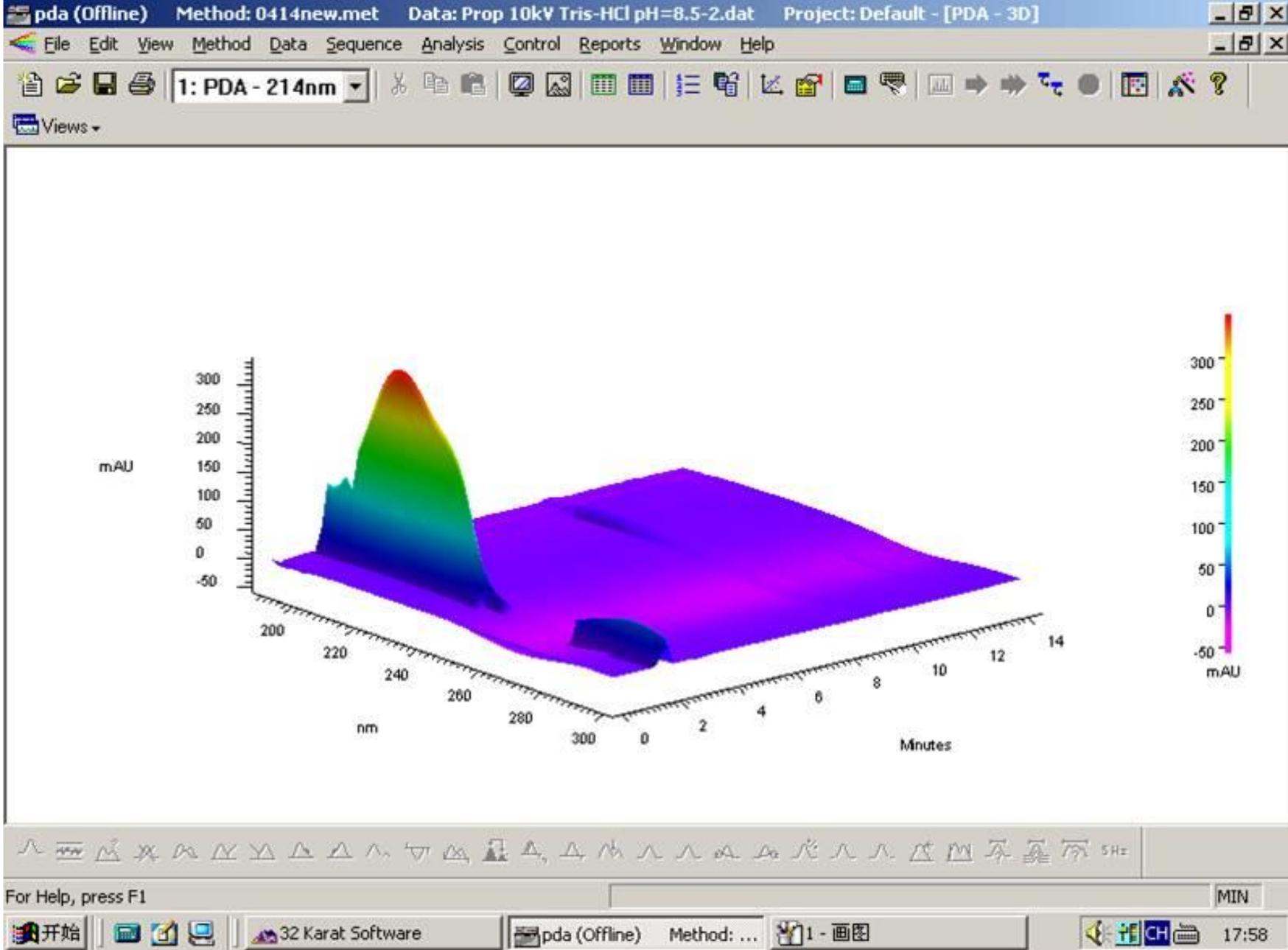




光二极管阵列紫外检测的光纤头



光二极管阵列紫外可见检测



光二极管阵列紫外可见（3D）光谱

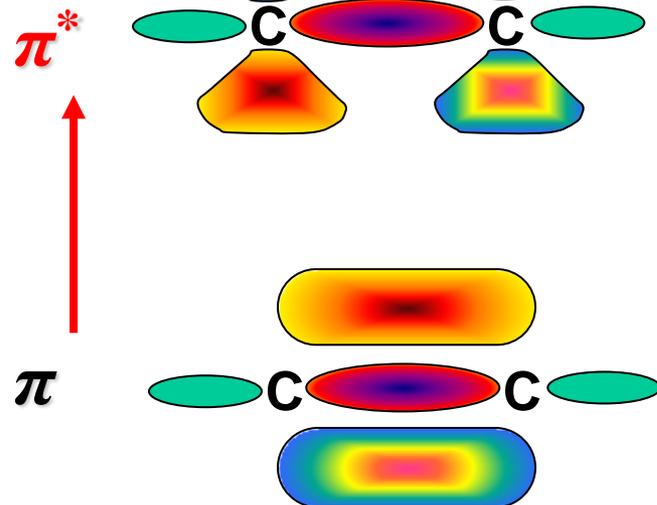
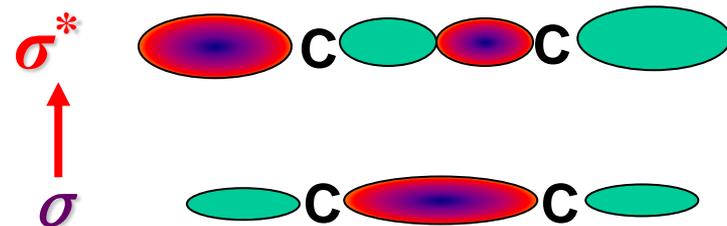
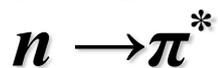
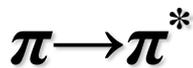
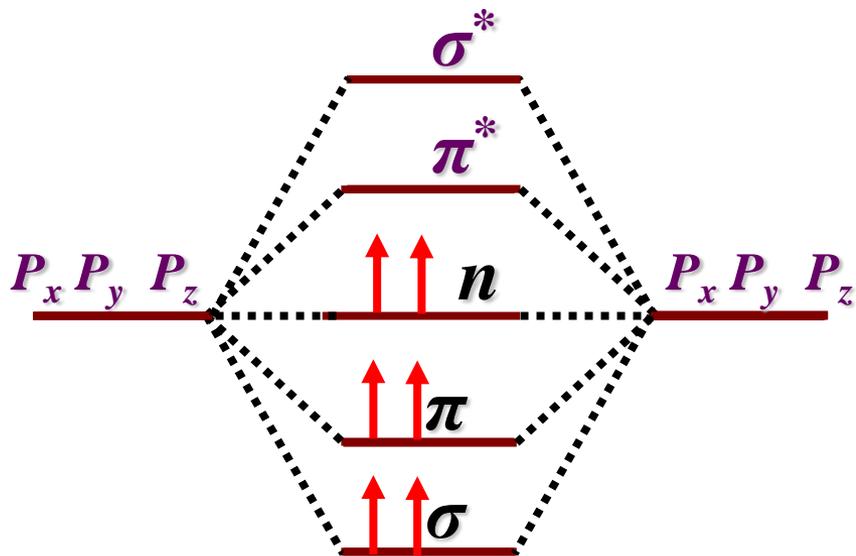


便携式光纤紫外分光光度计/检测器

§ 11.3 化合物的电子光谱

一. 有机化合物的电子光谱

1. 跃迁类型



A. $\sigma \rightarrow \sigma^*$: 一般发生在远紫外光区, 饱和烃类C-H、C-C键

甲烷: $\lambda_{\max}=125 \text{ nm}$ 乙烷: $\lambda_{\max}=135 \text{ nm}$

因此该类化合物的紫外-可见吸收光谱应用价值很小。

B. $\pi \rightarrow \pi^*$: 发生在近紫外线区 $\sim 200 \text{ nm}$

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$: $\lambda_{\max}=165 \text{ nm}$ 、 $\text{CH}\equiv\text{CH}$: $\lambda_{\max}=173 \text{ nm}$

但是随着共轭体系的增大或杂原子的取代, λ_{\max} 向长波移动; $\epsilon_{\max} \geq 10^4$, 是强吸收带。

C. $n \rightarrow \sigma^*$: 发生在远、近紫外线区之间 $150 \text{ nm} \sim 250 \text{ nm}$

C—X键, X—S、N、O、Cl、Br、I等杂原子

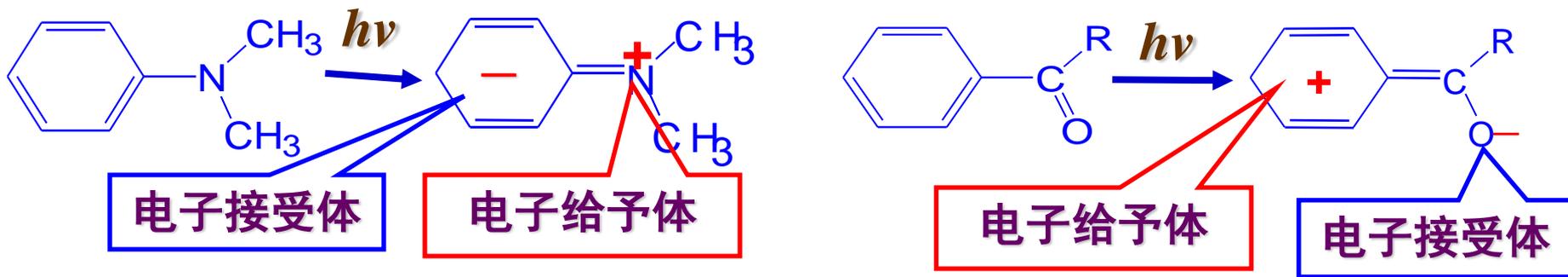
CH_3OH : $\lambda_{\max}=183 \text{ nm}$ 、 CH_3NH : $\lambda_{\max}=213 \text{ nm}$

但是大多数吸收峰 λ_{\max} 小于 200 nm 。

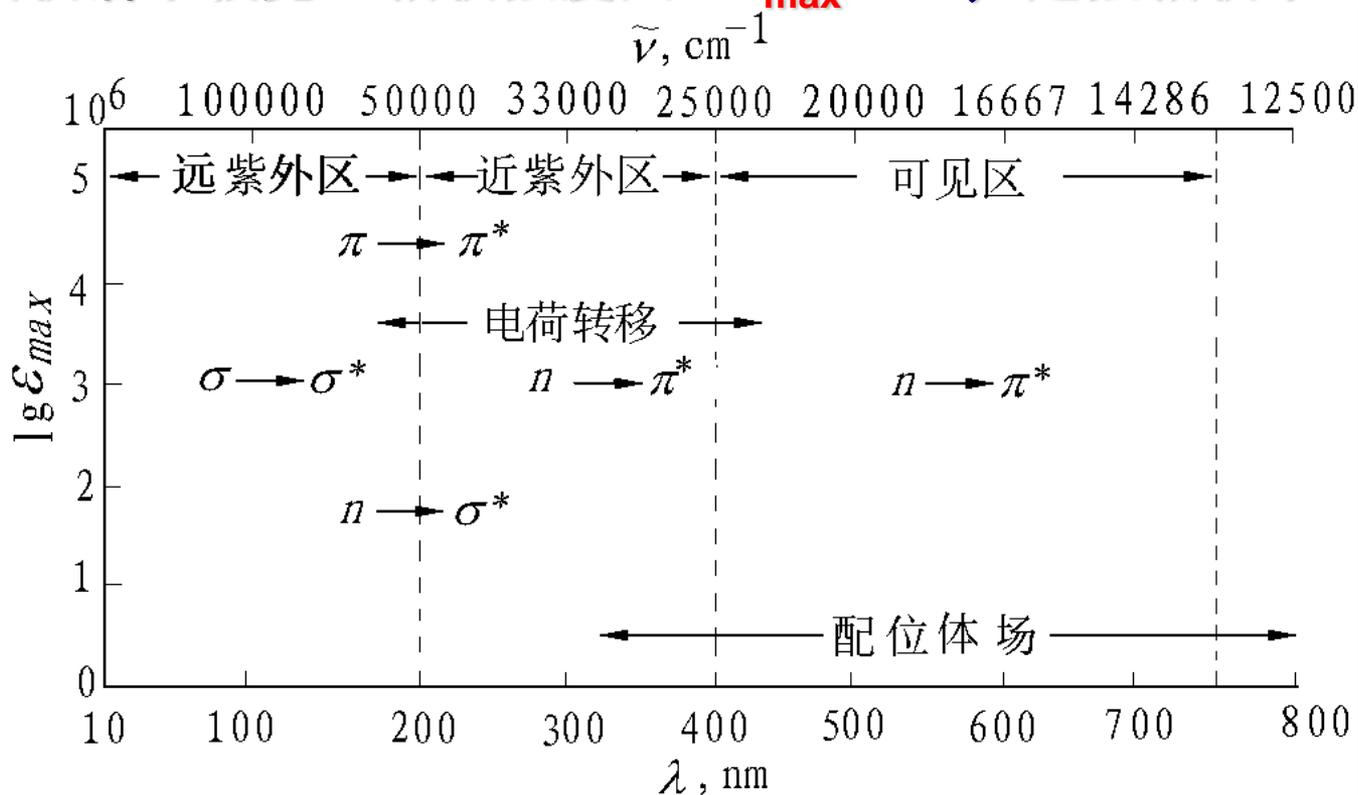
D. $n \rightarrow \pi^*$: 发生在近紫外线区与可见光区之间, 是生色团中的未成键孤对电子向 π^* 轨道跃迁。

$\epsilon_{\max} < 100$, 是弱吸收带。

E. 电荷迁移跃迁：电子从给予体向与接受体相联系的轨道上跃迁，发生在近紫外线区与可见光区之间。



吸收谱带较宽、吸收强度大、 $\epsilon_{\max} \geq 10^4$ ，是强吸收带。



2. 一些常用名词

A. 生色团

是指分子中产生吸收带的主要官能团；吸收带的 $\lambda_{\max} > 210\text{nm}$ ，属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 等跃迁类型。

生色团为不饱和基团： $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{N}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 等；生色团吸收带的位置受相邻取代基或溶剂效应的影响，吸收峰向长波或短波移动。

B. 助色团

是指分子中的一些带有非成键电子对的基团本身在紫外-可见光区不产生吸收，但是当它与生色团连接后，使生色团的吸收带向长波移动，且吸收强度增大。

$-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$

C. 红移

是指一些基团与生色团连接后，使生色团的吸收带向长波移动，这种效应成为红移，该基团称为红移基团：

$-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$

D. 蓝移

是指一些基团与某些生色团(C=O)连接后，使生色团的吸收带向短波移动，这种效应成为蓝移，该基团称为蓝移基团：

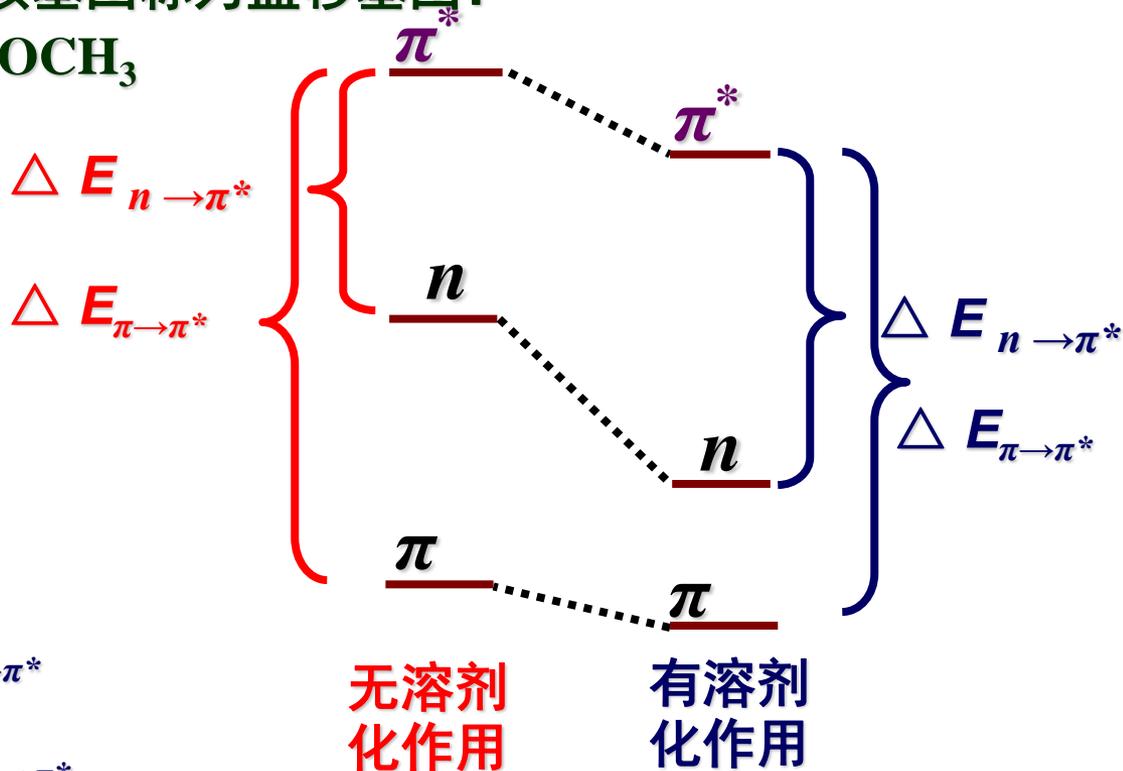


E. 溶剂的极性效应

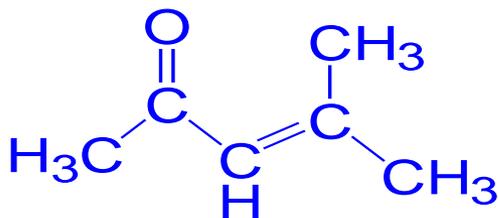
溶剂的极性不同也会引起某些化合物的吸收带红移或蓝移，这种作用称为溶剂效应。

红移: $\Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*} > \Delta E_{n \rightarrow \pi^*}$

蓝移: $\Delta E_{n \rightarrow \pi^*} < \Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*}$



亚异丙酮的溶剂效应



	正己烷	CHCl_3	CH_3OH	H_2O
$\pi \rightarrow \pi^* \lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	230	238	237	243
$n \rightarrow \pi^* \lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	329	315	309	305

3. 有机化合物的电子光谱

A. 饱和烃及其衍生物： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$

$$\sigma \rightarrow \sigma^*: \lambda_{\max} < 150 \text{ nm}$$

$$n \rightarrow \sigma^* \quad \text{CH}_3\text{Cl} \quad \text{CH}_3\text{Br} \quad \text{CH}_3\text{I}$$
$$\lambda_{\max} / \text{nm} : \quad 173 \quad \quad 204 \quad \quad 258$$



取代元素的极性

直接用烷烃或卤代烃的吸收光谱来分析这些化合物的实用价值不大，是极好的溶剂。

B. 不饱和烃及共轭烯烃： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ (K 吸收带)

化合物	1,3-丁二烯	1,3,5-己三烯	1,3,5,7-辛四烯	1,3,5,7,9-癸五烯	1,3,5,7,9,11-十六烷基六烯
$\lambda_{\max} / \text{nm}$	217	268	304	334	364
ϵ_{\max}	21,000	43,000		121,000	138,000

C. 羰基化合物: $n \rightarrow \pi^*$ (R 吸收带)、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$

醛、酮: $n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max} \sim 270 \sim 300 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} \sim 10 \sim 20$

α, β 不饱和醛酮: $n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max} \sim 310 \sim 330 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} \sim 10 \sim 20$
 $\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max} \sim 220 \sim 260 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} \sim 10000$

识别 α, β 不饱和醛酮

羧酸及其衍生物: $n \rightarrow \pi^*$

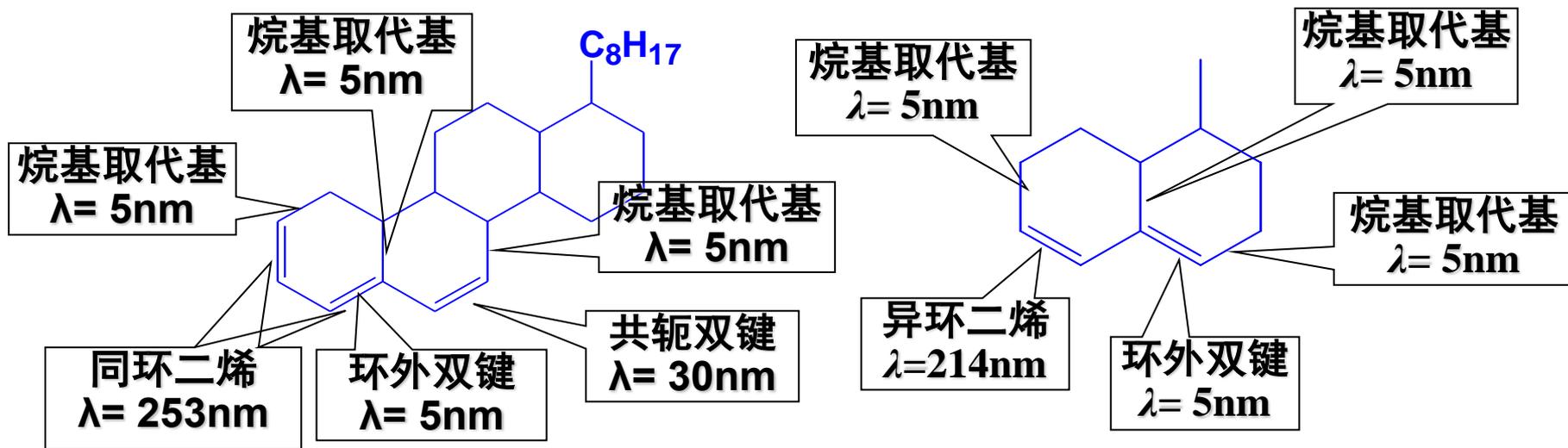
存在助色团: $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{Cl}$

形成 $n \rightarrow \pi$ 共轭, π 轨道降低, π^* 轨道能量升高

n 轨道能量不受影响, 因此 $n \rightarrow \pi^*$ 蓝移 $\lambda_{\max} \sim 210 \text{ nm}$

D. Woodward规则

计算共轭二烯、多烯烃、共轭烯酮类化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 最大吸收波长的Woodward经验规则。



胆甾-2,4,6-三烯

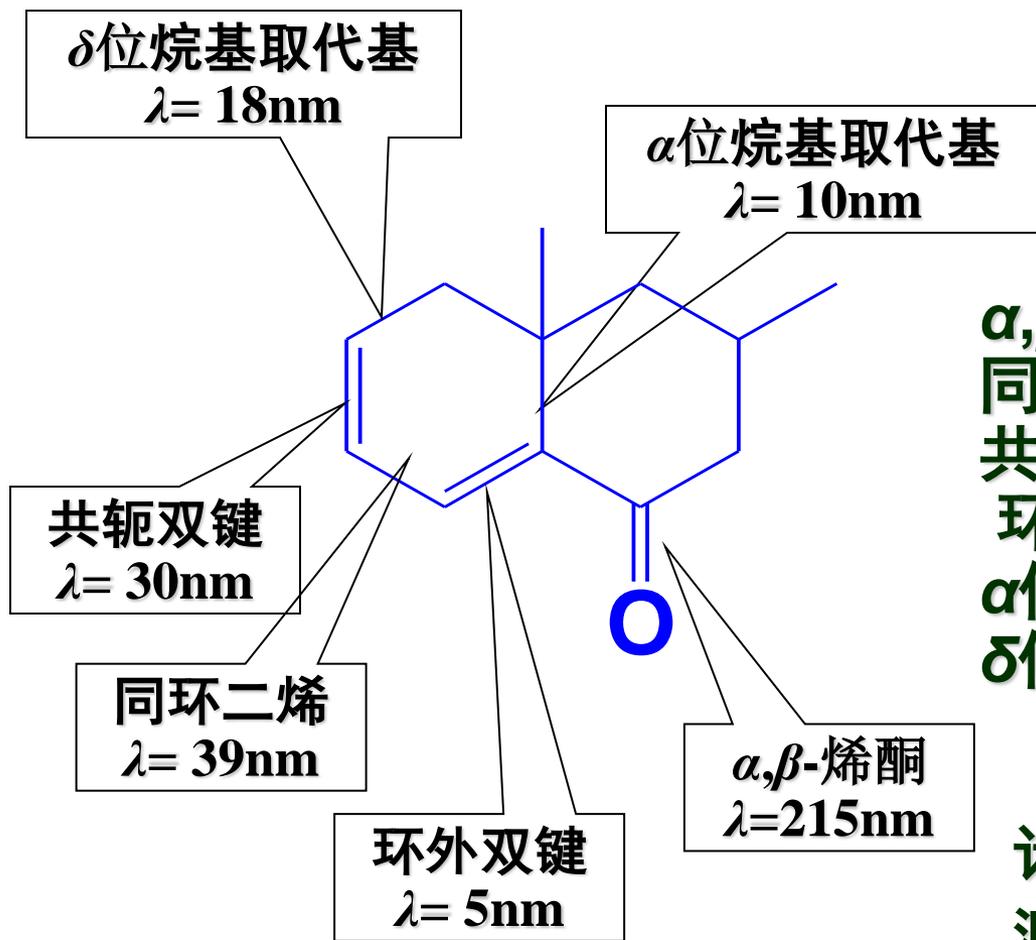
同环二烯 $\lambda = 253\text{nm}$
共轭双键 $\lambda = 30\text{nm}$
环外双键 $\lambda = 5\text{nm}$
烷基取代基 $\lambda = 3 \times 5\text{nm}$

计算值: $\lambda_{max} = 303\text{nm}$
测定值: $\lambda_{max} = 306\text{nm}$

异环二烯 $\lambda = 214\text{nm}$
环外双键 $\lambda = 5\text{nm}$
烷基取代基 $\lambda = 3 \times 5\text{nm}$

计算值: $\lambda_{max} = 234\text{nm}$
测定值: $\lambda_{max} = 234\text{nm}$

计算共轭烯酮的Woodward经验规则。



胆甾-2,4-二烯-6-酮

α,β -烯酮 $\lambda = 215\text{ nm}$
 同环二烯 $\lambda = 39\text{ nm}$
 共轭双键 $\lambda = 30\text{ nm}$
 环外双键 $\lambda = 5\text{ nm}$
 α 位烷基取代基 $\lambda = 10\text{ nm}$
 δ 位烷基取代基 $\lambda = 18\text{ nm}$

计算值: $\lambda_{max} = 317\text{ nm}$
 测定值: $\lambda_{max} = 314\text{ nm}$

E. 苯及其衍生物： $\pi \rightarrow \pi^*$

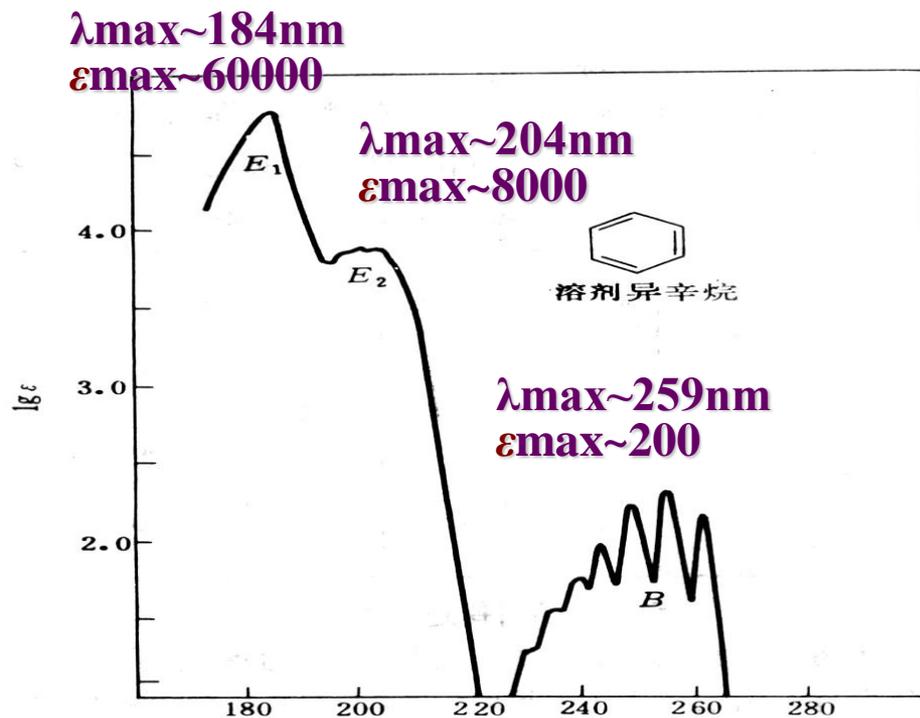
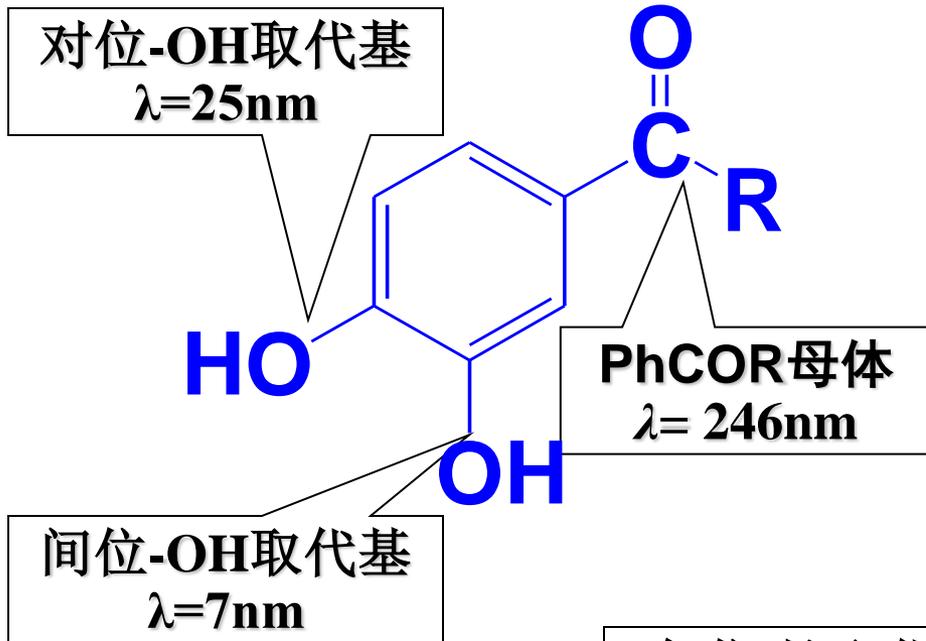


图 4-6 苯的紫外吸收光谱

化合物	λ_{\max} nm	ϵ_{\max} $\times 10^4$	λ_{\max} nm	ϵ_{\max} $\times 10^3$	λ_{\max} nm	ϵ_{\max}
苯	184	6.8	204	8.8	254	250
甲苯	189	5.5	208	7.9	262	260
苯甲酸			230	10	270	800
苯甲醛	330	55	242	14	280	1400
苯乙烯			248	15	282	740

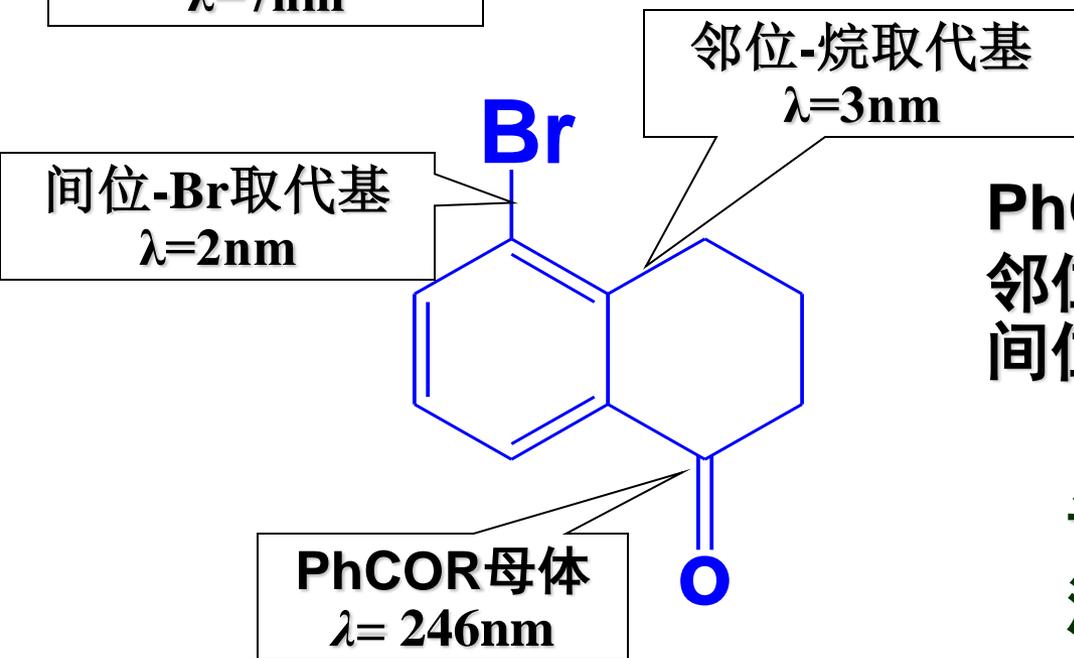
F. Scott规则

计算芳香族羰基衍生物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 最大吸收波长的经验规则。



PhCOR母体 $\lambda=246\text{ nm}$
 对位-OH取代基 $\lambda=25\text{ nm}$
 间位-OH取代基 $\lambda=7\text{ nm}$

计算值: $\lambda_{max} = 278\text{ nm}$
 测定值: $\lambda_{max} = 279\text{ nm}$

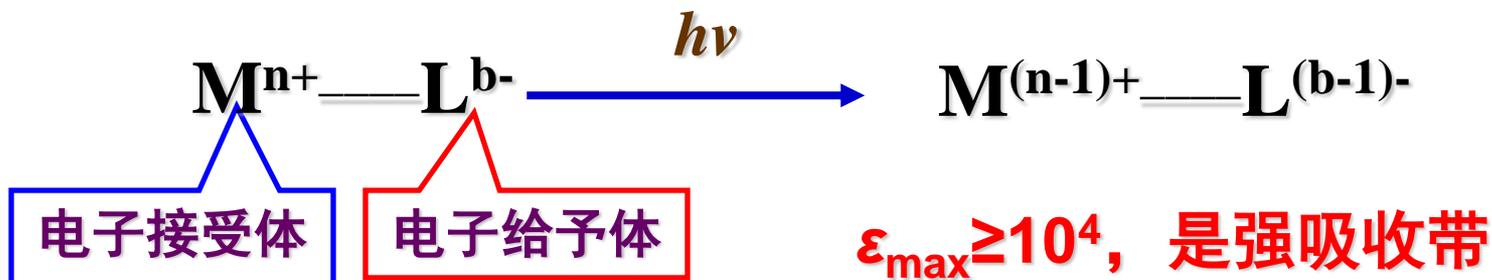


PhCOR母体 $\lambda=246\text{ nm}$
 邻位-烷取代基 $\lambda=3\text{ nm}$
 间位-Br取代基 $\lambda=2\text{ nm}$

计算值: $\lambda_{max} = 251\text{ nm}$
 测定值: $\lambda_{max} = 248\text{ nm}$

二.无机化合物的电子光谱

1. 电荷迁移跃迁：与有机物类似，电子从给予体向与接受体相联系的轨道上跃迁，发生在近紫外线区与可见光区之间。



2. 配位体场跃迁

A. $d \rightarrow d$ 跃迁

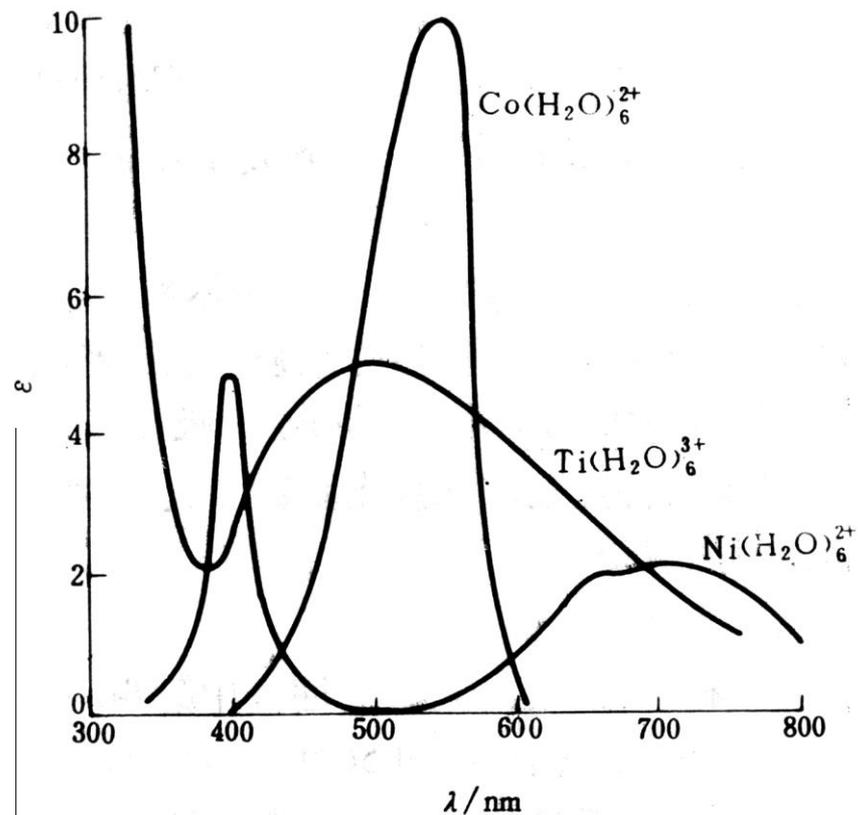
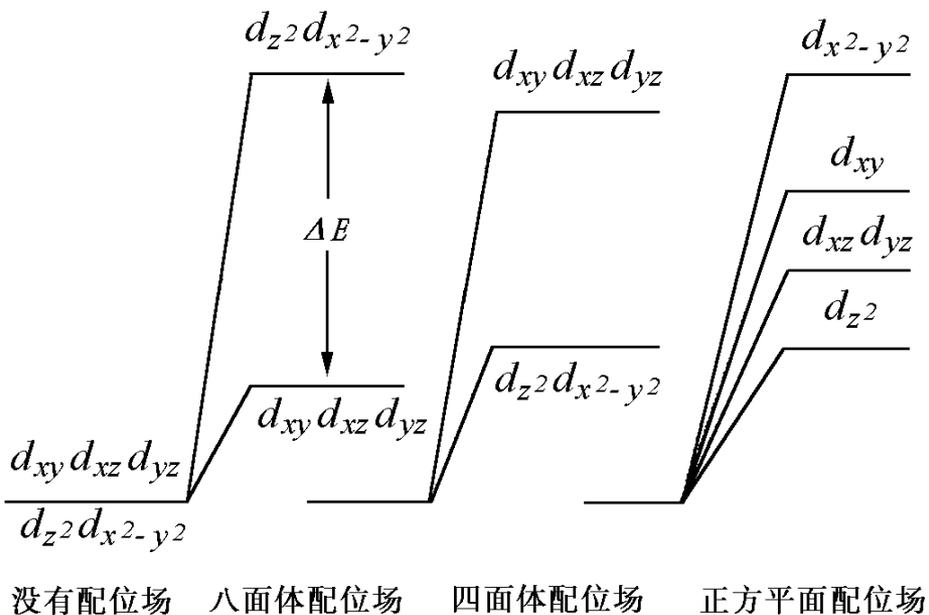


图 4-8 某些过渡金属离子的吸收光谱

B. $f \rightarrow f$ 跃迁

镧系----- $4f$

铀系----- $5f$

由于 f 轨道被具有高量子数的外层轨道所屏蔽，受外界影响较小，并且不易受外层电子有关的键合性质的影响。

因此，呈现窄带吸收

可见光区 $\epsilon_{\max} < 100$ ，是弱吸收带

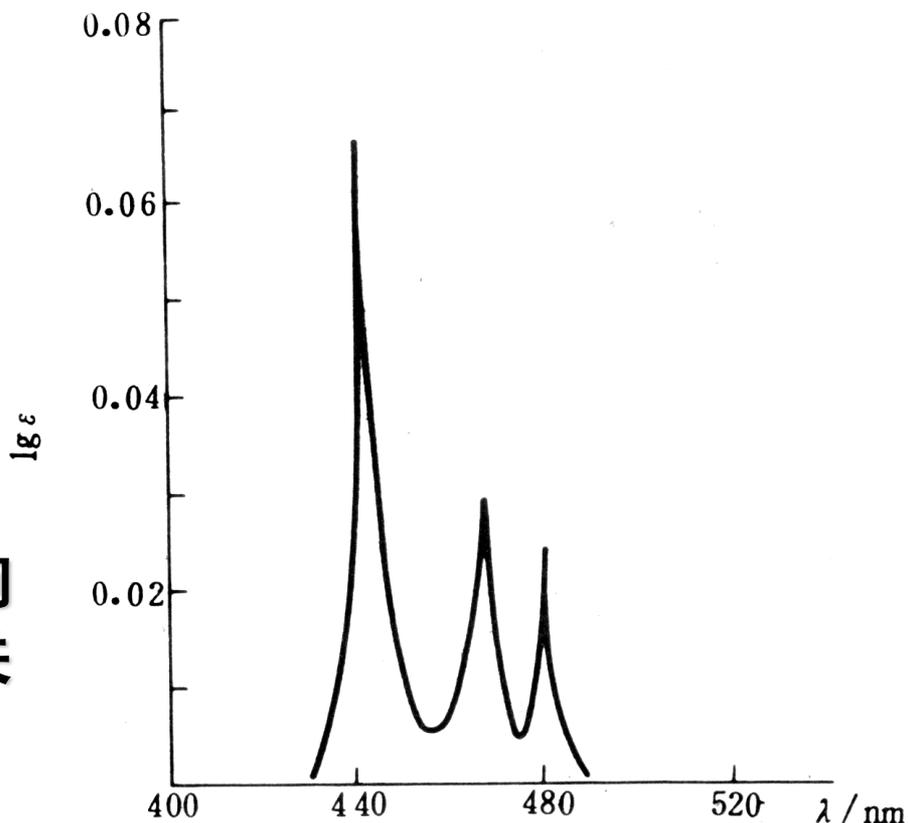


图 4-7 氯化镧溶液的吸收光谱

§ 11.5 紫外-可见分光光度法的应用

定性分析、结构分析、**定量分析**

物理化学参数的测定：分子量、配合物的配合比与稳定参数、
酸碱离解常数、化学反应动力学常数等。

一. 定性分析

1. 定性分析的依据

吸收光谱的形状 吸收峰的数目 $\epsilon_{max}(\lambda)$ λ_{max}

定性分析方法缺陷：只能定性分析化合物所具有的生色团与助色团；
光谱信息在紫外-可见光谱范围重叠现象严重。

2. 定性分析方法

A. 用经验规则计算 λ_{max} 与测定的 λ_{max} 比较

Woodward规则：计算共轭二烯、多烯烃、共轭烯酮类化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 最大吸收波长的经验规则。

Scott规则：计算芳香族羰基衍生物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 最大吸收波长的经验规则。

B.比较吸收光谱

与标准物质吸收光谱的比较：

比较未知物与标准物质在**相同化学环境与测量条件下**的紫外-可见吸收光谱，若**吸收光谱的形状、吸收峰的数目、 $\epsilon_{max}(\lambda)$ 、 λ_{max}** 完全相同，就可以确定未知物与标准物质**具有相同的生色团与助色团**。

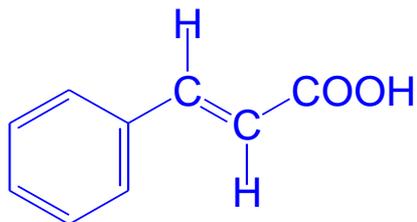
与标准吸收光谱谱图的比较：

- ✚ **Sadtler. Standard Spectra (Ultraviolet). Heyden, London, 1978.**
共收集了46000种化合物的紫外吸收光谱
- ✚ **R. A. Friedel and M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, Wiley, New York, 1951.**
共收集了579种芳香化合物的紫外吸收光谱
- ✚ **Kenzo. Hirayama, Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds, New York, Plenum, 1967.**
- ✚ **M. J. Kamlet, Organic Electronic Spectra Data, Vol. 1, 1946~1952, Interscience, 1960.**

与标准吸收光谱谱图的比较时注意：**相同化学环境与测量条件**

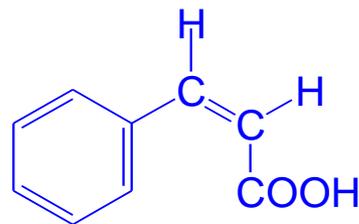
二. 有机化合物构象与构型的确定

反式肉桂酸与顺式肉桂酸UV-VIS的差异:



反式肉桂酸

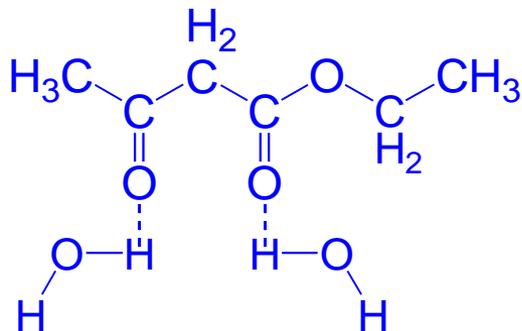
$$\lambda_{max}=295\text{nm} \quad \epsilon_{max}=27000$$



顺式肉桂酸

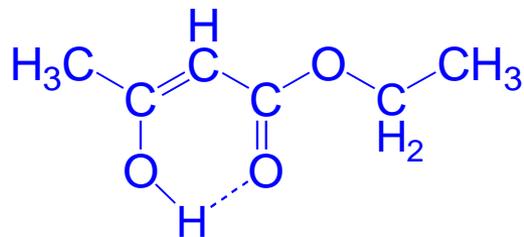
$$\lambda_{max}=280\text{nm} \quad \epsilon_{max}=13500$$

乙酰乙酸乙酯的酮式与烯醇式互变异构:



极性溶剂中形成氢键——酮式

$$\lambda_{max}=272\text{nm} \quad \epsilon_{max}=16 \quad n \rightarrow \pi^*$$



非极性溶剂中形成分子内氢键——烯醇式

$$\lambda_{max}=243\text{nm} \quad \epsilon_{max} \text{大} \quad \pi \rightarrow \pi^*$$

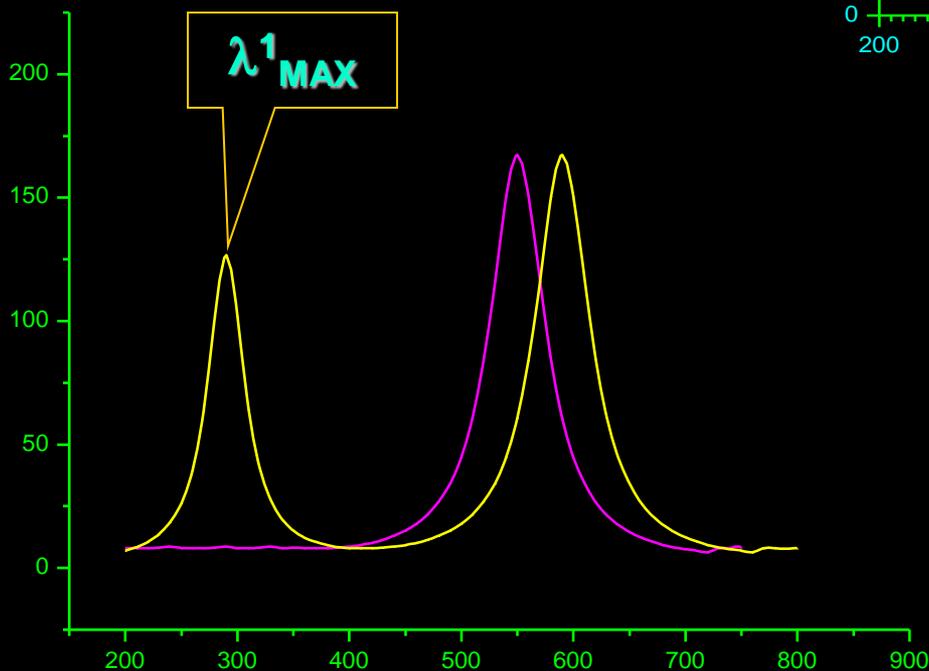
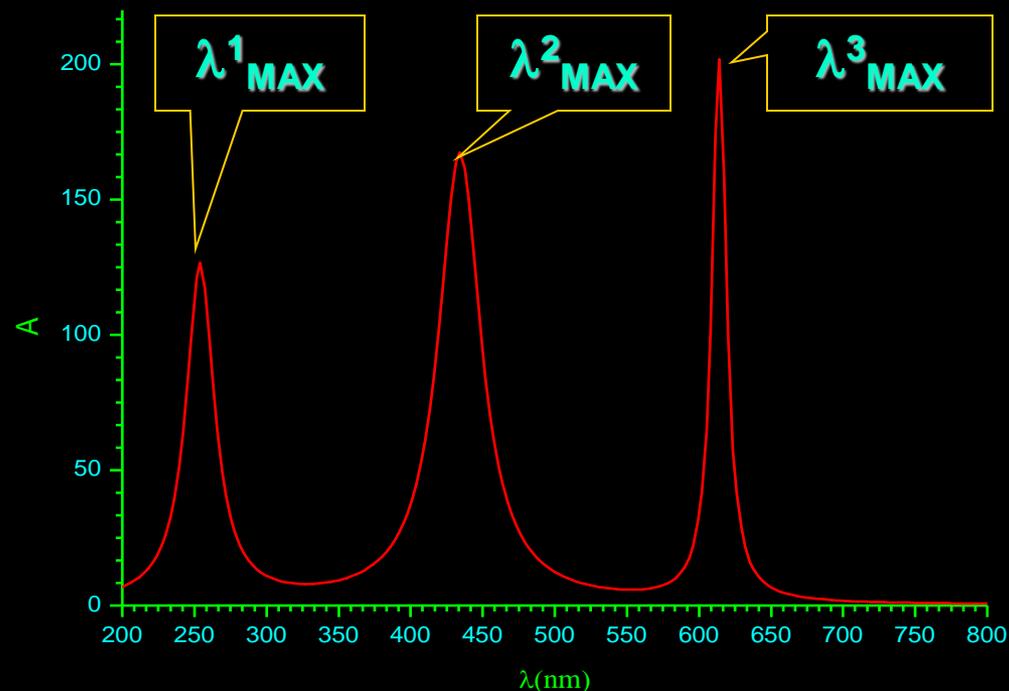
三. 定量分析

1. 定量分析的依据

Lambert – Beer 定律

$$A = -\lg T$$

$$= -\lg(I_t/I_0) = \varepsilon b c$$



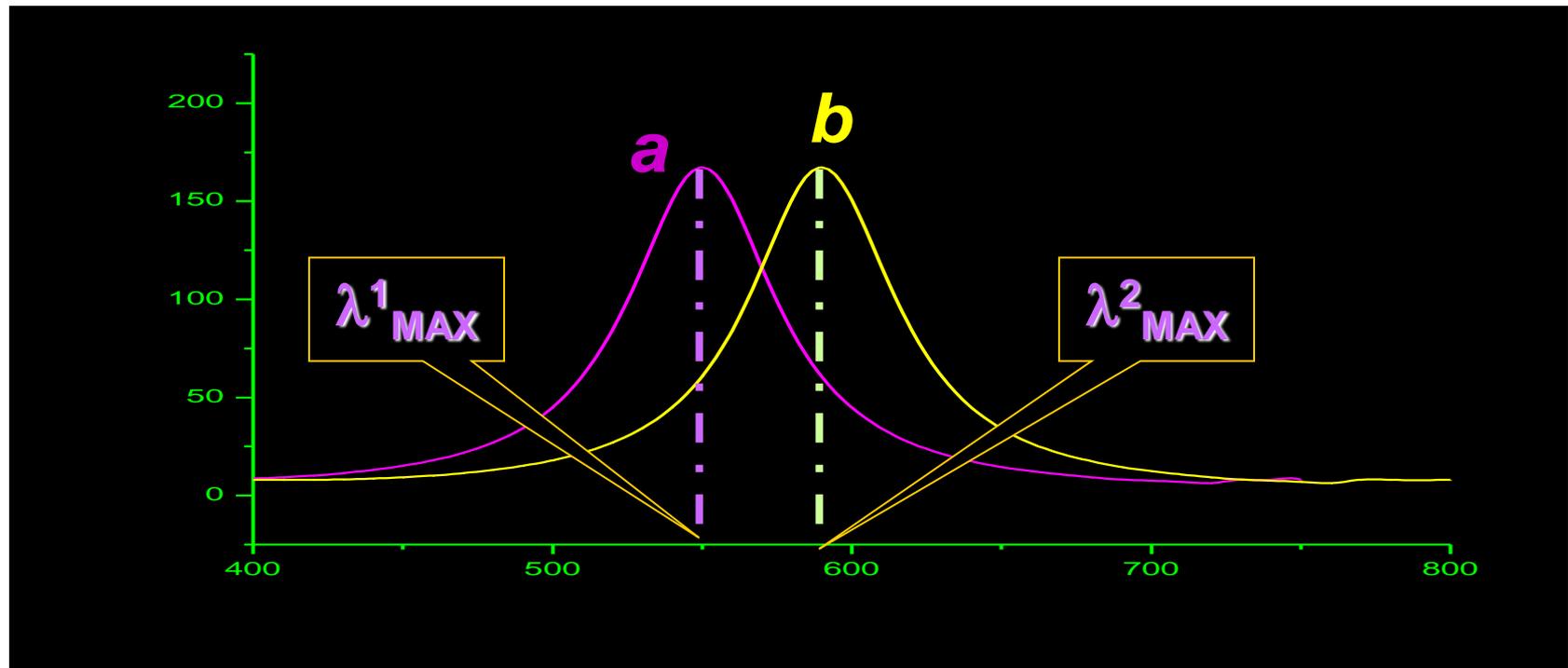
A. 光谱信息完全独立

B. 光谱信息部分独立

C. 光谱信息重叠

根据吸光度所具有的加和性：
$$A = \sum_{i=1}^n \epsilon_i b c_i$$

解联立方程式.
$$\begin{cases} A_{\lambda_1} = A_{\lambda_1}^a + A_{\lambda_1}^b = \epsilon_{\lambda_1}^a b c_a + \epsilon_{\lambda_1}^b b c_b \\ A_{\lambda_2} = A_{\lambda_2}^a + A_{\lambda_2}^b = \epsilon_{\lambda_2}^a b c_a + \epsilon_{\lambda_2}^b b c_b \end{cases}$$



等吸收波长法（双波长）：

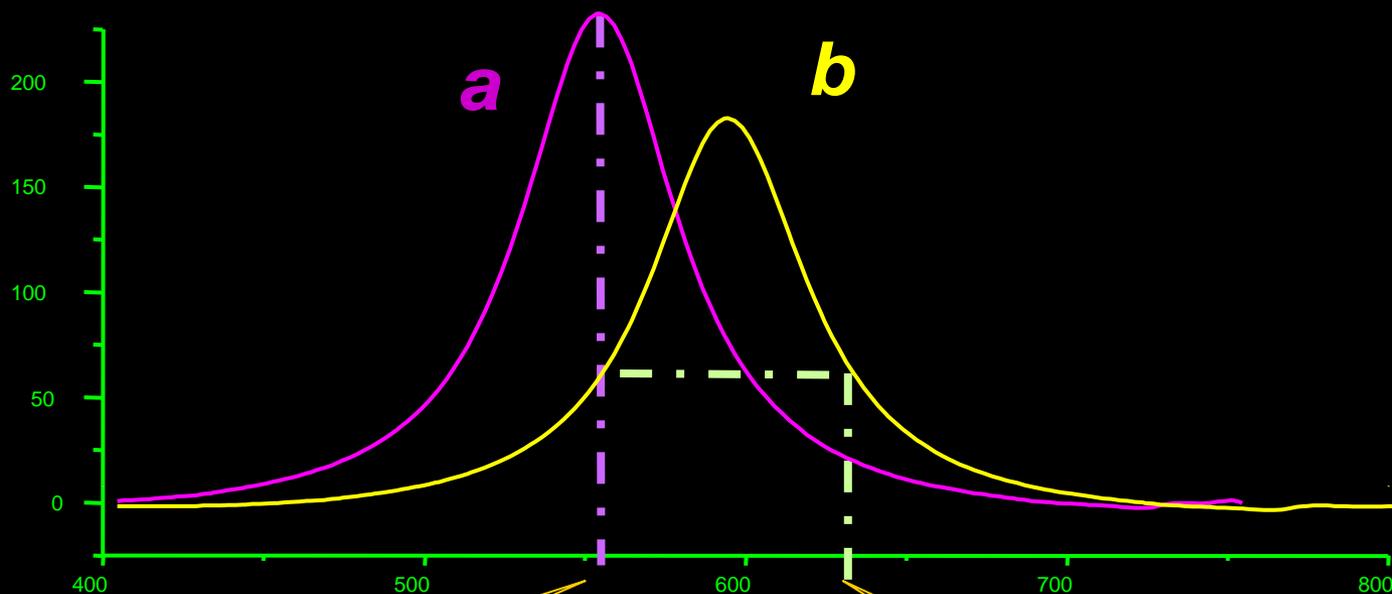
$$A_{\lambda_1} = A^a_{\lambda_1} + A^b_{\lambda_1}$$

$$A_{\lambda_2} = A^a_{\lambda_2} + A^b_{\lambda_2}$$

$$\Delta A = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2} = A^a_{\lambda_1} + A^b_{\lambda_1} - A^a_{\lambda_2} - A^b_{\lambda_2}$$

$$A^b_{\lambda_2} = A^b_{\lambda_1}$$

$$\Delta A = A^a_{\lambda_1} - A^a_{\lambda_2} = (\epsilon_1 - \epsilon_2) b c$$



λ^1_{MAX}

λ^2

2. 相对分子量的测定

$$A = abcC \quad C \text{--g/L} \quad a \text{---吸光系数, } L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$$

$$a = \frac{\varepsilon}{M} \quad M_r = \varepsilon b C/A$$

要求知道 ε ：可以用与待测物具有相同的生色团与助色团同类化合物的 ε 数值代替。

3. 氢键强度的测定

e.g. 在极性溶剂水中丙酮的 $n \rightarrow \pi^*$

$$\lambda_{MAX} = 264.5 \text{ nm} \quad \Delta E = 452.96 \text{ kJ/mol}$$

在非极性溶剂己烷中丙酮的 $n \rightarrow \pi^*$

$$\lambda_{MAX} = 279 \text{ nm} \quad \Delta E = 429.40 \text{ kJ/mol}$$

丙酮在水中的氢键强度为：

$$\Delta E = 452.96 - 429.40 = 23.56 \text{ kJ/mol}$$