

儀器分析講義

第三回

503430-3



社團法 人 考友社 出版發行

儀器分析講義 第三回



第三回 (1/2)

第三講 紫外光光譜法、紅外光光譜法及核磁共振光譜法之介紹…	1
命題大綱	1
重點整理	2
一、紫外光光譜法	2
二、紅外線光譜法	16
三、核磁共振光譜法	31
精選試題	47

第三回 (2/2)

第四講 螢光分析法、拉曼光譜分析法、X 射線分析法之介紹…	1
命題大綱	1
重點整理	2
一、螢光分析法	2
二、拉曼光譜分析法	10
三、X 射線分析法	20
精選試題	41

第三講 紫外光光譜法、紅外光光譜法 及核磁共振光譜法之介紹



一、紫外光光譜法

- (一)紫外光可見光吸收光譜的基本原理
- (二)紫外光—可見光分光光度計的組件和結構原理
- (三)紫外線吸收光譜和分子光譜
- (四)紫外線吸收光譜的分析應用

二、紅外線光譜法

- (一)紅外線吸收光譜的基本原理
- (二)紅外光譜儀
- (三)製樣技術和紅外附件
- (四)有機官能基之特徵頻率
- (五)紅外吸收光譜與有機物之結構
- (六)紅外光譜在定量分析中的應用

三、核磁共振光譜法

- (一)核磁共振的基本原理
- (二)核磁共振譜儀
- (三)核磁共振光譜和有機分子結構
- (四)質子 NMR 的應用
- (五)解析復雜圖譜的一些輔助方法

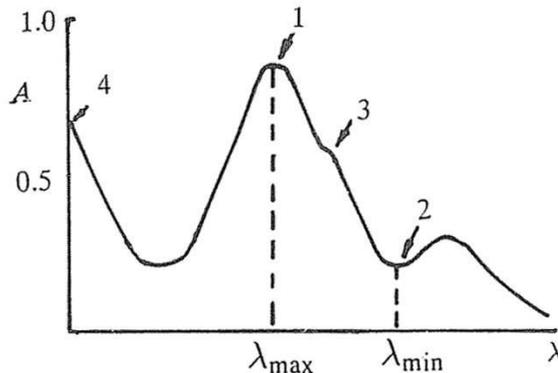
重點整理

一、紫外光光譜法

(一)紫外光可見光吸收光譜的基本原理：

1. 紫外光可見光吸收光譜的產生：

- (1) 紫外光可見光吸收光譜屬於電子光譜，是由電子能階的躍遷而產生。電子能階的躍遷主要是指價電子的躍遷，因為內部電子的能階很低，一般條件下不易激勵。
- (2) 紫外光可見光吸收光譜常用吸收曲線（Absorption curve）來描述，即應用單色光依次照射一定濃度的樣品溶液，分別測量其吸收度，以吸收度對波長作圖，如圖(-)所示。吸收曲線呈現一些峰和穀，每個峰巒相當於譜帶。曲線的峰稱為吸收峰，它對應的波長用 λ_{\max} 表示；曲線的對應的波長用 λ_{\min} 表示；在峰旁的小曲折稱肩峰；在吸收曲線的波長最短的一端，吸收較大但不成峰形的部分，稱為末端吸收（end absorption）。



1—吸收峰； 2—谷； 3—肩峰； 4—末端吸收。

圖(-) 吸收光譜示意圖

吸收光譜的縱座標常以百分穿透率 $T\%$ 或吸收度 A 表示，在測定化合物結構時可採用莫耳吸收係數 ϵ 或 $\log \epsilon$ 作縱座標，以便於比較。橫座標通常以波長 λ 或波數 cm^{-1} 表示。

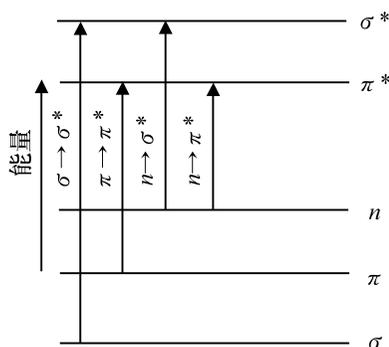
2. 電子躍遷類型：

- (1) 有機化合物的紫外可見吸收光譜是由於分子吸收光能後價電子的躍

遷而產生的。價電子主要包括三種電子：形成單鍵的 σ 電子、形成雙鍵的 π 電子和分子中未共用的電子或稱非鍵結電子對，以 n 電子表示。根據分子軌域理論計算結果，分子中這三種電子能階的高低次序大致是：

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

電子分別發生 $n \rightarrow \pi^*$ ， $n \rightarrow \sigma^*$ ， $\pi \rightarrow \pi^*$ ， $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 等四種電子躍遷類型，如圖(二)所示：



圖(二) σ 、 π 、 n 軌域及電子躍遷

- (2) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 躍遷：引起 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 躍遷所需的能量大約為 $780 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，這類躍遷對應的吸收波長都在低於 200 nm 的遠紫外區。
- (3) $n \rightarrow \sigma^*$ 躍遷：如果有機化合物分子中含有氧、氮、硫、鹵素等雜原子，則能產生 $n \rightarrow \sigma^*$ ，一般來說 $n \rightarrow \sigma^*$ 躍遷需要的能量 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 躍遷要小得多，其相應的吸收波長在 $150 \text{ nm} - 250 \text{ nm}$ ，但一般仍低於 200 nm ，僅見其末端吸收。 $n \rightarrow \sigma^*$ 躍遷所需能量取決於帶未共用電子對的原子性質，當分子中含有硫、碘等電離能較低的原子時，其吸收波長才高於 200 nm 。
- (4) $\pi \rightarrow \pi^*$ 躍遷：含有雙鍵、三鍵和芳香環的不飽和化合物均能產生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 躍遷。在非共軛體系中， $\pi \rightarrow \pi^*$ 躍遷產生的吸收波長在 $165 \sim 200 \text{ nm}$ 範圍內，例如乙烯的 $\lambda_{\text{max}} = 165 \text{ nm}$ ， $\epsilon = 10000$ ，但是在共軛體系中由於形成共振降低了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 躍遷所需能量，使吸收波長落在近紫外區。例如丁二烯 $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$ ， $\epsilon = 21000$ 。隨著共軛雙鍵數的增加，吸收峰愈向長波移動。
- (5) $n \rightarrow \pi^*$ 躍遷：在非鍵結軌域和 π 分子軌域中同時含有電子的化合物就能產生 $n \rightarrow \pi^*$ 躍遷。這類化合物它含有未鍵結電子對和 π 軌域原子的含雜原子雙鍵和包含與其它具有 π 軌域的原子共軛的帶有

未鍵結電子對的原子。 $n \rightarrow \pi^*$ 躍遷需要的能量最小，它所產生的吸收在近紫外區。 $n \rightarrow \pi^*$ 躍遷產生的吸收帶的莫耳吸收係數一般低於 100。

3. 帶色團和助色團，吸收帶及其它有關術語：

(1) 帶色團 (Chromophore) 和助色團 (Auxochrome)：

早在 1876 年懷特 (Witt) 就引入了帶色團的概念，認為有機化合物的顏色是與化合物中存在某種官能基有關，如 $-\text{NO}_2$ ， $-\text{N}=\text{N}-$ 等，這些官能基使物質具有顏色故稱為帶色團，而助色團它本身不能使物質具有顏色，但引入分子中曾使物質的顏色加深，例如 $-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ 等。

(2) 吸收帶的分類：

① R 吸收帶：R 吸收帶是由德文官能基 (Radikal) 一詞得名，它是由 $n \rightarrow \pi^*$ 產生的，其特點是處在較長的譜帶範圍， $\epsilon_{\text{max}} < 100$ 隨溶劑極性增加時，R 帶向短波方向移動。

② K 吸收帶：K 吸收帶是由德文共軛 (Konjugation) 一詞得名。它是由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 產生的，K 帶的 ϵ_{max} 一般大於 10000，隨溶劑極性的增加，K 帶向長波方向移動。

③ B 吸收帶：它是由苯 (環) 型 (Benzenoid) 一詞得名，是芳香族化合物的特徵吸收帶。苯的此吸收帶在 230~270nm，成為精細結構 (又名多重吸收帶)，當芳香環和帶色團相連時同有 B 帶和 K 帶，前者波長較長，B 帶的精細結構在取代芳香族化合物的光譜中一般不出現。

④ E 吸收帶：E 帶也是芳香族化合物的特徵吸收帶，苯的 E 帶分為 E_1 帶及 E_2 帶，分別在 184nm ($\epsilon, 60000$) 和 204nm ($\epsilon, 7900$)，芳香環上有助色團取代時， E_2 帶向長波移動，但一般不超過 210nm。當有帶色團與苯環共軛時， E_2 帶常與 K 帶合併，吸收峰更向長波移動。

(3) 紅移、藍移、增色效應和減色效應：

① 紅移 (Red shift)：當有機化合物的結構發生變化，使其吸收帶的最大吸收峰波長 (λ_{max}) 向長波方向移動，這種現象稱為紅移。紅移往往是分子中引入了助色基團或帶色團，或溶劑的影響而發生的。

② 藍移 (Blue shift)：當有機化合物的結構發生變化，使其吸收帶的最大吸收峰波長 (λ_{max}) 向短波方向移動，這種現象稱為藍移。

，取代基或溶劑的影響亦是引起藍移的原因。

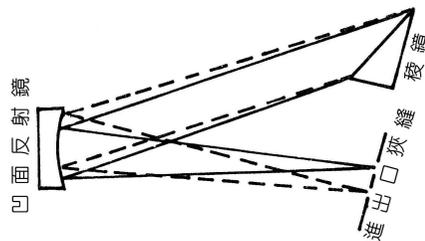
③增色效應 (Hyperchromic effect)：當有機化合物的結構發生變化時，其吸收帶的莫耳吸光係數 ϵ_{\max} 增加，這種現象稱為增色效應。

④減色效應 (Hypochromic effect)：當有機化合物的結構發生變化時，其吸收帶的莫耳吸光係數 ϵ 減小，這種現象稱為減色效應。

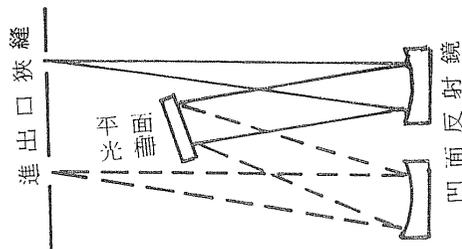
(二)紫外光—可見光分光光度計的組件和結構原理：

1.儀器組件：

- (1)紫外光—可見光分光光度計由五個主要組件組成：光源、單色器、吸收池、偵檢器和紀錄儀。
- (2)光源：吸收測定中廣泛使用連續光源，理想的連續光源應在整個需要的波長範圍內具有均勻的強度，而實際光源強度是隨波長而改變的。可見光區，常使用的光源是鎢絲燈。紫外光的連續光源是由氫燈、氘燈、氙放電燈和汞燈提供，常用的是氫燈和氘燈。
- (3)單色器：單色器的功能就是把來自光源進入進口狹縫的複色光分成單色光，而光的波長可以在一個很寬的範圍內任意改變。單色器的主要部件有：進口狹縫、準直透鏡、色散元件即稜鏡或光柵、聚焦組件、出口狹縫。圖(三)和圖(四)為紫外光—可見光分光光度計普遍使用的兩種單色器系統。



圖(三) 利特羅裝置圖

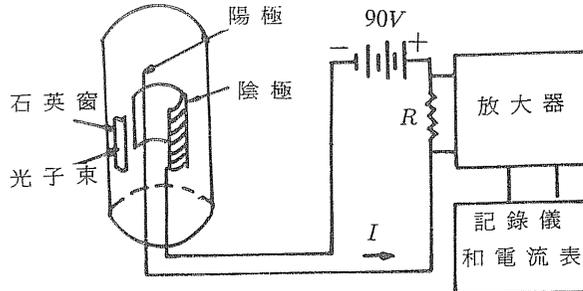


圖(四) 策尼—特納裝置

(4)吸收池：吸收池是放置試液的杯子，有石英和玻璃兩種。玻璃的應用於可見光區，紫外光區使用石英的，吸收池的光路長度一般為一厘米，也有 0.1~10 厘米的以適應各種濃度溶液的測定。玻璃和石英對光都不是完全透明的，吸收池厚度也存在一定的誤差，因此在定量分析時，對吸收池要作配對試驗，有些吸收池透光性能與放置的方向有關，使用時應注意。

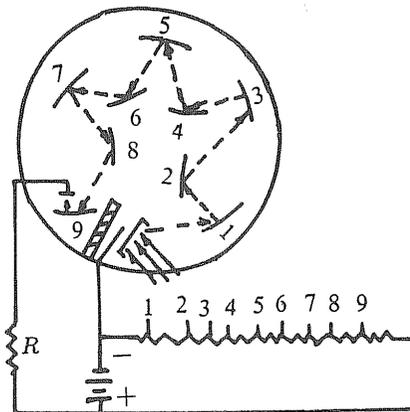
(5)偵檢器：偵檢器是將光能轉變成電能的裝置，在紫外光可見光分光光度計上，大都採用光電管或光電倍增管。

①光電管：光電管的構造是在石英玻璃管內封入一半圓形金屬筒，內表面鍍以銻，鉍等金屬作為陰極，另外封入一金屬棒（或環）作陽極，管內抽至真空或充少量惰性氣體，陽極接電源正極，陰極接負極，如圖(五)所示。當光照至陰極表面時，激發出自由電子，電子被陽極吸收，由管外電路回至陰極，因此在電路上產生電流。當在恆定的電壓工作時，流經電路的電流正比於入射輻射的強度。由於陰極表面材料不同，光電管對各個波長的靈敏度也不一樣。



圖(五) 光電管示意圖

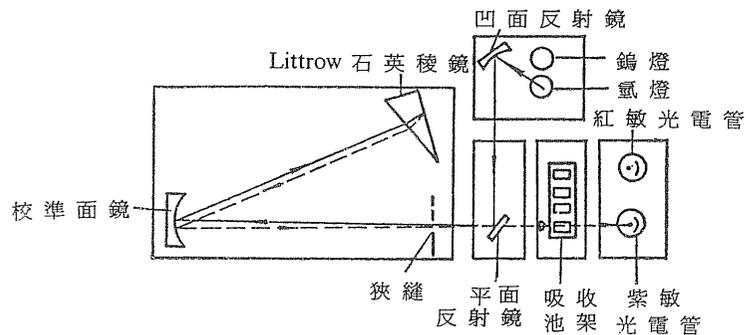
②光電倍增管：光電倍增管是具有放大作用的光電管，光電倍增管示意圖如圖(六)所示。當光照射陰極時，發射出的電子不直接到達陽極，而是到達倍增電極又稱代納（dynode）電極，倍增電極具有稍高的正電壓，當具有較高能量的電子撞擊倍增電極時，從倍增電極表面發射出許多二次電子，這個過程稱為二次發射，每一個高能電子能釋放出二到五個二次電子，這些二次電子射向第三個倍增電極產生更多的電子，如此類推直至到達陽極，若每一極的放大倍數為三倍。因此光電倍增管具有很高的靈敏度。光電倍增管的總增益對外加電壓的變化極為靈敏，故對電源的穩定性要求很高。



圖(六) 光電倍增管示意圖

2. 儀器分類和基本結構：

- (1) 紫外光可見光分光光度計可分為單光束與雙光束兩種型式，單光束又有直讀式和調零式（電位補償式）兩種，雙光束又有光學零位平衡自動紀錄式和電學比例自動紀錄式。
- (2) 紫外光—可見光的單光束儀器：這些儀器的波長範圍低限由 190 至 210nm，高限由 800 至 1000nm，都配備可更換的鎢絲燈和氫燈或氙燈，以光電管為偵檢器，用石英稜鏡或光柵為分散裝置，圖(七)所示的是這一類單光束儀器的典型光學系統：



圖(七) 單光束紫外—可見分光光度計光學系統（751型等）

為同時適於紫外光及可見光區工作，有兩種光電管—紅敏光電管和紫敏光電管，吸收度讀數係通過指零電路由電位計讀出。

- (3) 雙光束紫外光—可見光分光光度計：雙光束分光光度計就是使用兩個完全相同的光束，同時交替地通過參比溶液和樣品溶液，測量它們的透過輻射強度之差。一種典型的雙光束分光光度計的光路如圖(八)所示。來自單色器出口狹縫的單色光到達調制器，它是一個帶有小孔的圓盤，使不變化的單色光轉變為一定頻率的交變光，再經半

♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥
♥
精選試題
♥
♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥

一、下列數據，乃是在含有物質 X 及 Y 的溶液所得（使用 1.2cm 容槽）：

	C, M	A, 在波長 320nm	A, 在 460nm
X	4.60×10^{-3}	0.965	0.106
Y	5.11×10^{-3}	0.094	1.213

(一)請計算 X 及 Y 在各波長下的莫耳吸收係數。

(二)某溶液中含有 X 及 Y，使用 0.500cm 容槽時，在波長 320nm 的吸收率為 0.431，在波長 460nm 的吸收率為 0.686。請計算溶液中這兩種物質的莫耳濃度，假設二者均符合比爾定律。

答：由比爾定律： $A = \varepsilon bc$

$$\text{且 } A = \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2 = b(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2)$$

(一)在波長 320nm 之下：

$$X : 0.965 = \varepsilon_{1x} \times 1.20 \times (4.6 \times 10^{-3})$$

$$\varepsilon_{1x} = 1.75 \times 10^2$$

$$Y : 0.094 = \varepsilon_{1y} \times 1.20 \times (5.11 \times 10^{-3})$$

$$\varepsilon_{1y} = 15.33$$

在波長 460nm 之下：

$$X : 0.106 = \varepsilon_{2x} \times 1.20 \times (4.6 \times 10^{-3})$$

$$\varepsilon_{2x} = 19.20$$

$$Y : 1.213 = \varepsilon_{2y} \times 1.20 \times (5.11 \times 10^{-3})$$

$$\varepsilon_{2y} = 1.98 \times 10^2$$

$$(二) \text{由公式} = \begin{cases} A_{320} = b(\varepsilon_{1x} \times C_x + \varepsilon_{1y} \times C_y) \\ A_{460} = b(\varepsilon_{2x} \times C_x + \varepsilon_{2y} \times C_y) \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0.431 = 0.5 \times (1.75 \times 10^2 \times C_x + 15.33 \times C_y) \\ 0.686 = 0.5 \times (19.20 \times C_x + 1.98 \times 10^2) \end{cases}$$

$$\text{解得：} C_x = 4.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_y = 6.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

二、鈷與鎳與一雙硫苯駢派嗪錯合物的吸收係數及吸收峰的數據如下：

	波長	
	510nm	656nm
ϵ_{Co}	36,400	1,240
ϵ_{Ni}	5,520	17,500

某 0.367 克重的試樣，經溶解後，再稀釋到 50.0 毫升。自其中取 25.0ml 部分出來處理，除去雜質干擾；加入 2, 3 一雙硫苯駢派嗪，再將體積調至 50ml。將此溶液裝入 1.00cm 容槽中，在 510nm 及 656nm 處之吸收率分別為 0.467 及 0.347。請計算原來固體中鈷與鎳的相對百分率。

答：由公式： $A = b(\epsilon_{Co} C_{Co} + \epsilon_{Ni} C_{Ni})$

$$510\text{nm 波長} : 0.467 = 1.00 \times (36400C_{Co} + 550C_{Ni}) \dots\dots\dots ①$$

$$656\text{nm 波長} : 0.347 = 1.00 \times (1240C_{Co} + 17500C_{Ni}) \dots\dots\dots ②$$

$$\text{由 } ① : C_{Ni} = (0.467 - 36400C_{Co}) / 550 \dots\dots\dots ③$$

$$③ \text{ 代入 } ② : 0.347 = 1240C_{Co} + 17500 \times \frac{0.467 - 36400C_{Co}}{550}$$

$$C_{Co} = 9.93 \times 10^{-6} \text{M} \dots\dots\dots ④$$

$$④ \text{ 代入 } ③ : C_{Ni} = (0.476 - 36400 \times 1.25 \times 10^{-5}) / 550$$

$$= 1.89 \times 10^{-5} \text{M}$$

mol wt : $C_o = 58.93$; $N_i = 58.70$

$$C_o \% = \frac{C_{Co} \times 50 \times (50/25) \times 10^{-3} \times M_{Co}}{W_{\text{sample}}} \times 100\%$$

$$= \frac{9.93 \times 10^{-6} \times 50 \times 2 \times 10^{-3} \times 58.93}{0.376} \times 100\%$$

$$= 1.56\%$$

$$N_i \% = \frac{C_{Ni} \times 50 \times (50/25) \times 10^{-3} \times M_{Ni}}{W_{\text{sample}}} \times 100\%$$

$$= \frac{1.89 \times 10^{-5} \times 50 \times 2 \times 10^{-3} \times 58.70}{0.376} \times 100\%$$

$$= 2.95\%$$

三、下列是一些乙烯 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 的正常振動模式。請指出在紅外線光譜上何者具有活性，何者無活性？