

紫外可见分光光度法模块之 紫外分光光度法的应用

教学任务

- 紫外分光光度法对蒽醌的定性分析。
- 使用紫外分光光度计，运用工作曲线法测定粗品蒽醌的纯度。

教学方法

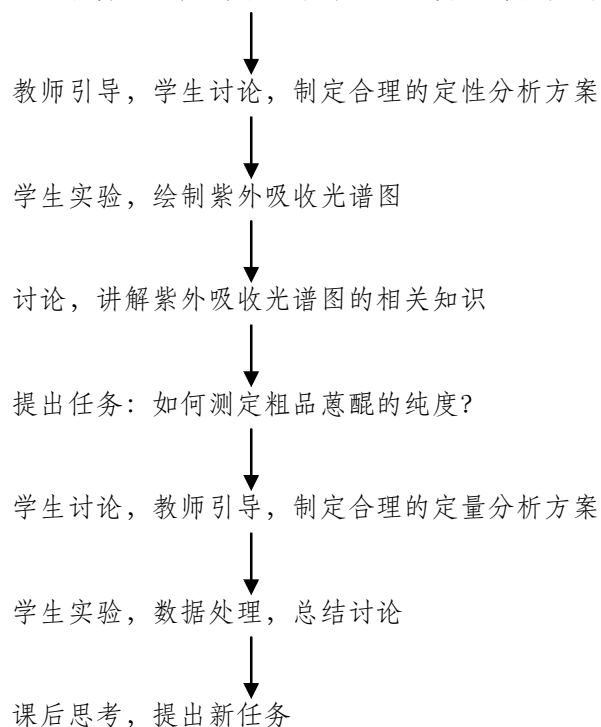
- 讲练结合法

学时

- 每 20 人一个学习组，一人一台紫外可见分光光度计，整个任务需 6 学时。

教学设计

提出任务——如何采用紫外分光光度法对物质进行定性分析？



课程引入

- 如何采用紫外分光光度法对物质进行定性分析？
- 不同的有机化合物具有不同的吸收光谱，因此根据化合物的紫外吸收光谱中特征吸收峰的波长和强度可以进行物质的鉴别和纯度的检查。

问题：如何实现对未知物是否为蒽醌进行初步定性分析？

学生设计方案，绘制未知样品的紫外吸收光谱。

- 学生将样品溶解在甲醇中，配溶液，以甲醇作参比，在 200nm-380nm 波段，每隔

10nm 测定一次吸光度, 在 251nm 和 323nm 附近每隔 2nm 测定一次, 绘制吸收曲线。

- 因为蒽醌能产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 在 $\lambda_{251\text{nm}}$ 处有强吸收, 其 $\epsilon = 45820$, 在 $\lambda_{323\text{nm}}$ 处还有一中强吸收, 其 $\epsilon = 4700$ 。将实验测得的谱图和标准谱图进行比较、分析。

- 未知试样的定性鉴定:

1 采用比较光谱法。(将经提纯后的样品和标准物用相同的溶剂配成溶液, 并在相同条件下, 绘制吸收光谱曲线, 比较其吸收光谱是否一致。主要从曲线形状、 λ_{max} 、 λ_{min} 、吸收峰数目、拐点及 ϵ_{max} 、判断)

2 如果没有标准物, 也可通过检索 Sadtler 紫外标准图谱来比较。

- 推测化合物的分子结构: 紫外吸收光谱在研究化合物结构中的主要作用是推测官能团、结构中的共扼关系和共扼关系中取代基位置、种类和数目。
- 推测化合物的共扼体系、部分骨架
- 区分化合物的构型
- 互变异构体的鉴别
- 化合物纯度的检测:
- 紫外吸收光谱能检查化合物中是否含有具有紫外吸收的杂质。(例如检查乙醇中的杂质苯, 由于苯在 256nm 处有吸收, 而乙醇在此波长下无吸收。)
- 请同学们比较可见分光光度法和紫外分光光度法的区别?

	可见分光光度法	紫外分光光度法
定义	基于物质对可见光的吸收而对物质进行定性和定量分析的一类方法	基于物质对紫外光的吸收而对物质进行定性和定量分析的一类方法
产生	价电子能级的跃迁	价电子能级的跃迁
光源	钨灯或卤钨灯	氘灯
吸收池	玻璃吸收池	石英吸收池
条件	绘制吸收曲线, 选择工作波长; 显色条件, 参比溶液。	绘制吸收曲线, 选择工作波长; 参比溶液
应用	一般作定量分析	定性和定量分析

- 紫外分光光度法
- 定义: 基于物质对紫外光的选择性吸收来进行分析测试的方法。产生原因: 分子中价电子能级的跃迁产生的
- 紫外吸收光谱曲线
- 即用一束具有连续波长的紫外光照射一定浓度的样品溶液, 分别测量不同波长下溶液的吸光度, 以吸光度对波长作图得到该化合物的紫外吸收光谱。
- 紫外吸收光谱可以用曲线上吸收峰所对应的最大吸收波长 λ_{max} 和该波长下的摩尔吸光系数 ϵ_{max} 来表示物质的紫外吸收特征。

(上面的内容, 教师应当引导学生回忆可见分光光度法并与之比较;)

- 有机化合物紫外吸收光谱的产生原因
- 紫外吸收光谱是由化合物分子中三种不同类型的价电子，在各种不同能级上跃迁产生的。这三种不同类型的价电子是：形成单键的 σ 电子、形成双键的 π 电子和氧或氮、硫、卤素等含未成键的 n 电子。
- 各种能级的跃迁形式及能级的高低。 $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi$ 。各种跃迁形式对应的化合物。

(对于分子轨道的知识，只要求学生掌握到面上的知识要点即可。)

- 紫外吸收光谱的常用术语 (由于这部分内容概念性强，讲解过程一定要有耐心，给学生一定的时间去理解，消化和吸收。)
- 生色团和助色团

(生色团是指在 200 ~ 1000nm 波长范围内产生特征吸收带的具有一个或多个不饱和键和未共用电子对的基团。)

(助色团是一些含有未共用电子对的氧原子、氮原子或卤素原子的基团。)

- 红移和蓝移

由于取代基或溶剂的影响造成有机化合物结构的变化，使吸收峰向长波方向移动的现象称为吸收峰“红移”。

由于取代基或溶液的影响造成有机化合物结构的变化，使吸收峰向短波方向移动的现象称为吸收峰“蓝移”。

- 增色效应和减色效应

由于有机化合物的结构变化使吸收峰摩尔吸光系数增加的现象称为增色效应。

由于有机化合物的结构变化使吸收峰的摩尔吸光系数减小的现象称为减色效应。

- 溶剂效应:

由于溶剂的极性不同引起某些化合物的吸收峰的波长、强度及形状产生变化。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，非极性溶剂到极性溶剂，红移。 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，非极性溶剂到极性溶剂，蓝移。

- R 吸收带

- K 吸收带

- B 吸收带

- E 吸收带

- 提出问题：如何测定粗品蒽醌试样纯度？

- 学生讨论，设计实验方案。

1、配制蒽醌标准溶液 (由于蒽醌难溶于水，可溶解在甲醇中，注意器皿干燥)

2、绘制吸收曲线 (考虑工业品蒽醌中含有邻苯二甲酸酐的杂质，对测定有干扰，必须选择次吸收峰所对应的波长作为工作波长)

3、绘制蒽醌工作曲线

4、测定蒽醌试样中蒽醌含量 (保证样品的吸光度落在工作曲线的线性范围以内。)

- 学生练习，教师指导
- 数据处理，得出结论
- 总结
- 下次新任务：如何实现对饮用水原水中的六价铬和挥发酚的含量进行测定？