



中等职业教育国家规划教材
全国中等职业教育教材审定委员会审定

仪器分析

第二版

● 黄一石 主编



化学工业出版社

中等职业教育国家规划教材
全国中等职业教育教材审定委员会审定

仪 器 分 析

第 二 版

主 编 黄一石
责任主审 戴猷元
审 稿 郁鑑源 戴猷元



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是中等职业教育国家规划教材，书中着重介绍了目前仪器分析工作中最常用的紫外-可见分光光度法、原子吸收光谱法、电位分析法和气相色谱分析法的方法原理、仪器基本构造和使用维护方法、定性和定量方法及实验技术等；简要介绍了高效液相色谱法、离子色谱法、红外吸收光谱法和毛细管电泳法等。书中还附有实验、技能训练、思考与练习、主要分析方法的技能考核表以及阅读园地，可以帮助读者更好地掌握知识要点和技能要点。

本书既可供中等职业学校工业分析与检验等专业的学生使用，也可作为分析检验人员的培训教材和参考资料。

全国中等职业教育国家规划教材

仪器分析

第二版

黄一石 主编
凌亚男 主审
凌亚男 副主审

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析/黄一石主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2009.1
中等职业教育国家规划教材
ISBN 978-7-122-04172-2

I. 仪… II. 黄… III. 仪器分析-专业学校-教材
IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 183610 号

责任编辑: 王文峡
责任校对: 凌亚男

文字编辑: 向东
装帧设计: 于兵

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 510 千字 2009 年 2 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 34.00 元

版权所有 违者必究

第二版 前言

《仪器分析》(第一版)自2002年发行以来,受到同类职业学校的关注和好评,作为化学化工类中等职业学校仪器分析课程的教材,在教学过程中发挥了一定的积极作用。

随着科学技术的不断进步,科技腾飞日进万里,各类分析仪器设备的更新十分迅速,所以教材第一版中的某些仪器设备已被生产、生活实践所淘汰,且随着仪器分析技术的快速发展,教材第一版中的某些知识已显陈旧。为此我们对本书第一版进行了适当修订。这次修订工作本着“立足实用、强化能力、注重实践”的职教特点,在原第一版的基础上进行,调整更新了如下内容:

一、基本保留了第一版中所阐述的基础知识,但做了简单调整。在原子吸收光谱法中增加了操作软件的使用;在气相色谱分析法中加强了“程序升温技术”和“毛细管柱气相色谱法”,同时删减了部分陈旧知识;液相色谱分析法中加强了液相色谱仪器使用和日常维护保养的介绍。

二、更新了部分仪器设备的介绍。对第一版中酸度计、紫外-可见分光光度计、原子吸收分光光度计、气相色谱仪、高效液相色谱仪等,删除了已不再生产的测试仪器的使用介绍,选择了目前广泛用于科研单位和生产部门的仪器型号,对仪器的结构、安装调试、操作规程等进行新的阐述,同时增加了部分仪器工作站的使用介绍。

三、更新了仪器设备的维护与保养知识,同时在每一章的仪器介绍部分增加了仪器常见故障及排除方法方面的知识。

四、调整了部分技能训练项目。本次修订增加了部分源于生产、生活实践的实验项目,删除了第一版中已不再合适的部分实验项目,并对每一个项目都做了相应调整,以利于培养学生的实际动手能力和创新能力,使学生能充分应用所学知识分析解决实际问题。

本次修订由黄一石、杨小林负责第1、2、3章内容的修订工作;吴朝华负责第4、5章的修订工作;最后由黄一石整理并统稿。陈炳和、丁敬敏、傅春霞、黄金海、徐科、徐瑾、俞建君、左银虎、贺群、黄一波等老师也给予了大力支持,并提出建设性意见,在此我们一并表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,本次修订工作中难免存在疏漏和不足之处,恳请专家和读者批评指正,不胜感谢。

编者

2008年11月

第一版前言

本教材是根据教育部 2000 年审定的中等职业教育工业分析与检验专业教学计划（三年制 CBE 模式）和 2001 年审定的仪器分析教学基本要求，在总结多年的教改和教学经验及当今仪器分析发展情况的基础上编写而成的。

本教材除绪论外共五章，重点介绍了目前仪器分析中最常用的紫外-可见分光光度法、原子吸收光谱法、电位分析法、气相色谱分析法，并扩展介绍了高效液相色谱法、离子色谱法、红外吸收光谱法和毛细管电泳法等（其中带 * 为选学和选做内容）。总教学时数 226 学时，其中安排理论授课 76 学时，实验 150 学时。

本教材紧扣中等职业教育工业分析与检验专业培养高素质的中初级质量检验人员的目标，体现了以能力培养为本位的 CBE 教育模式的职业教育特色，“立足实用，强化能力，注重实践”，尽可能做到选材面广，内容新颖、实用。所介绍的各类仪器分析方法主要包括方法原理、仪器使用维护方法和实验技术等知识点。为培养学生的实际动手能力，教材编写有 34 个典型实用的实验，涵盖了 52 个专项能力的知识和技能要点模块。为拓宽学生的知识面，激发学生的求知欲，培养学生的创新能力，教材编写了具有科学性、趣味性和前瞻性的阅读材料；为帮助引导学生自学，在每章的开篇编写有学习指南，以明确各章的学习目的和学习方法；为便于学习者自我测试学习效果，在每节后附有题型多样且具有启发性的思考与练习题，在每章后列有主要分析方法的技能考核表，以帮助学生掌握知识要点和技能要点。

本教材由常州化工学校黄一石主编，湖南化校李继睿主审。第 1、2、3 章由黄一石编写，第 4、5 章由吴朝华编写，第 4、5 章的阅读园地由杨小林编写。本书通过了中等职业教育教材审定委员会的审核。清华大学戴猷元教授、郁鑑源教授审阅了全书，并提出了宝贵意见和建议。常州化工学校庄玉兰、傅春霞对书稿进行了仔细校对。化学工业出版社对本书的出版提供了许多方便的工作条件，编者在此一并致以深切的谢意。本教材所引用的资料和图表的原著均已列入参考文献，在此向原著作者致谢！

限于编者对职教教改的理解和教学经验，书中难免存在疏漏和错误，恳请专家和读者批评指正。

编者

2002 年 4 月

目 录

绪论	1	1.5.1 紫外吸收光谱的产生	44
0.1 仪器分析法及其特点	1	1.5.2 吸收带的类型	46
0.2 仪器分析基本内容和分类	1	1.5.3 重要有机化合物的紫外吸收 光谱	47
0.3 发展中的仪器分析	2	1.5.4 紫外吸收光谱的应用	48
1 紫外-可见分光光度法	3	1.5.5 技能训练	50
学习指南	3	思考与练习 1.5	55
1.1 基本原理	4	阅读园地 伍德沃德与“伍氏规则”	56
1.1.1 光的基本特性	4	参考文献	56
1.1.2 物质对光的选择性吸收	5	紫外-可见分光光度分析技能考核表	57
1.1.3 光吸收定律	6	2 原子吸收光谱法	58
思考与练习 1.1	8	学习指南	58
阅读园地 为科学家擦亮双眼的光谱仪 发明者——本生和基尔霍夫	9	2.1 概述	58
1.2 紫外-可见分光光度计	10	2.1.1 原子吸收光谱的发现与发展	58
1.2.1 仪器的基本组成部件	10	2.1.2 原子吸收光谱分析过程	58
1.2.2 紫外-可见分光光度计的类型	12	2.1.3 原子吸收光谱法的特点和应用 范围	59
1.2.3 常用紫外-可见分光光度计的 使用	14	2.2 基本原理	59
1.2.4 分光光度计的检验与维护保养	16	2.2.1 共振线和吸收线	59
1.2.5 技能训练	19	2.2.2 谱线轮廓与谱线变宽	60
思考与练习 1.2	20	2.2.3 原子蒸气中基态与激发态原子数的 比值	61
阅读园地 光度分析装置和仪器的新技术	20	2.2.4 原子吸收值与待测元素浓度的 定量关系	61
1.3 可见分光光度法实验技术	21	思考与练习 2.2	62
1.3.1 样品的制备	21	阅读园地 化学家的通式“C ₄ H ₄ ”	63
1.3.2 显色条件的选择	21	2.3 原子吸收分光光度计	63
1.3.3 测量条件的选择	25	2.3.1 原子吸收分光光度计的主要 部件	63
1.3.4 共存离子的干扰和消除方法	26	2.3.2 原子吸收分光光度计的类型和主要 性能	69
1.3.5 定量方法	27	2.3.3 原子吸收分光光度计的使用和维护 保养	71
1.3.6 标准溶液的配制	31	2.3.4 技能训练	82
1.3.7 可见分光光度法应用示例	31	思考与练习 2.3	84
1.3.8 技能训练	32	阅读园地 石墨炉原子化新技术	84
思考与练习 1.3	36	2.4 原子吸收光谱分析实验技术	84
阅读园地 光度分析中的导数技术	36	2.4.1 试样的制备和预处理	84
1.4 目视比色(浊)法	37	2.4.2 标准样品溶液的配制	86
1.4.1 目视比色法	37	2.4.3 测定条件的选择	86
* 1.4.2 比浊法	38		
1.4.3 技能训练	39		
思考与练习 1.4	42		
阅读园地 目视比色分析法的发展	43		
1.5 紫外分光光度法	43		

2.4.4 干扰及其消除技术	89	参考文献	149
2.4.5 定量方法	93	直接电位法技能考核表	150
2.4.6 灵敏度和检出限	94	电位滴定分析法技能考核表	151
2.4.7 技能训练	95	4 气相色谱分析法	152
思考与练习 2.4	102	学习指南	152
阅读园地 色谱-原子吸收联用技术	103	4.1 方法原理	152
参考文献	104	4.1.1 色谱法概述	152
原子吸收光谱分析技能考核表	104	4.1.2 色谱图及色谱常用术语	154
3 电位分析法	106	4.1.3 色谱分离原理	157
学习指南	106	思考与练习 4.1	158
3.1 基本原理	106	阅读园地 气相色谱——马丁与辛格	159
3.1.1 概述	106	4.2 气相色谱仪	159
3.1.2 电极电位与溶液中离子浓度的 关系	107	4.2.1 概述	159
3.1.3 参比电极和指示电极	108	4.2.2 气路系统	160
思考与练习 3.1	115	4.2.3 进样系统	164
阅读园地 超微电极和纳米电极	116	4.2.4 分离系统	166
3.2 直接电位法测定溶液的 pH	116	4.2.5 检测系统	168
3.2.1 方法原理	116	4.2.6 数据处理系统和温度控制系统	180
3.2.2 pH 标准缓冲溶液	117	4.2.7 技能训练	181
3.2.3 测量仪器及使用方法	118	思考与练习 4.2	189
3.2.4 技能训练	120	阅读园地 微型气相色谱的特点及应用	190
思考与练习 3.2	122	* 4.3 气相色谱基本理论	191
阅读园地 “pH” 的来历和世界上第一台 pH 计	122	4.3.1 塔板理论	191
3.3 直接电位法测定溶液离子活(浓)度	123	4.3.2 速率理论	192
3.3.1 测定原理	123	思考与练习 4.3	194
3.3.2 定量分析方法	123	阅读园地 水中的重金属元素	195
3.3.3 测量仪器及使用方法	126	4.4 气相色谱分离操作条件的选择	195
3.3.4 影响离子活(浓)度测定准确度的 因素	127	4.4.1 色谱柱的总分离效能指标—— 分离度	195
3.3.5 直接电位法的应用	127	4.4.2 分离操作条件的选择	196
3.3.6 技能训练	127	4.4.3 技能训练	204
思考与练习 3.3	131	思考与练习 4.4	211
阅读园地 超微修饰电极	132	阅读园地 气相色谱专家系统	212
3.4 电位滴定法	132	4.5 气相色谱定性定量分析	212
3.4.1 基本原理	132	4.5.1 气相色谱定性分析	212
3.4.2 电位滴定装置	133	4.5.2 气相色谱定量分析	215
3.4.3 电位滴定终点的确定方法	133	4.5.3 技能训练	222
3.4.4 自动电位滴定法	136	思考与练习 4.5	236
3.4.5 永停终点法	140	阅读园地 水体的“富营养化”	239
3.4.6 电位滴定法应用	141	4.6 气相色谱的应用实例	239
3.4.7 技能训练	142	4.6.1 石油化工	239
思考与练习 3.4	148	4.6.2 高分子材料	239
阅读园地 科学家能斯特	149	4.6.3 药物	240
		4.6.4 食品	241
		4.6.5 香料与精油	241

4.6.6 农药	242	5.3.3 红外吸收光谱分析试样的制备 ...	287
4.6.7 环境保护	242	5.3.4 红外定性分析	287
参考文献	243	5.3.5 技能训练	288
气相色谱分析技能考核表	244	思考与练习 5.3	290
* 5 其他仪器分析法简介	245	阅读园地 近红外光谱分析技术简介	291
学习指南	245	5.4 毛细管电泳法简介	291
5.1 高效液相色谱法	245	5.4.1 基础知识	291
5.1.1 方法原理	245	5.4.2 毛细管电泳仪基本结构	293
5.1.2 高效液相色谱仪	248	5.4.3 实验技术	294
5.1.3 实验技术	259	思考与练习 5.4	294
5.1.4 定量方法	261	阅读园地 毛细管电泳在生命科学中的	
5.1.5 技能训练	261	应用	295
思考与练习 5.1	268	参考文献	295
阅读园地 液相色谱法的发展史	268	附录	296
5.2 离子色谱法	269	附录 1 标准电极电位表	296
5.2.1 离子色谱法方法原理	269	附录 2 某些氧化还原电对的条件电位	297
5.2.2 离子色谱仪	271	附录 3 部分有机化合物在 TCD 上的校正	
5.2.3 实验技术	273	因子	298
5.2.4 定量方法	275	附录 4 部分有机化合物在 FID 上的校正	
5.2.5 技能训练	275	因子	301
思考与练习 5.2	277	附录 5 一些重要的物理常数	302
阅读园地 单柱离子排斥——阳离子交换		附录 6 SI 词头	302
色谱法测定酸雨组分	278	附录 7 分析化学中常用的量和单位	303
5.3 红外吸收光谱法	278	附录 8 国际相对原子质量表	303
5.3.1 基础知识	278	附录 9 常见分析化学术语汉英对照	304
5.3.2 红外吸收光谱仪	284		

绪 论

0.1 仪器分析法及其特点

仪器分析法是以测量物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法。由于这类方法通常要使用比较特殊的仪器，因而称之为“仪器分析”。

随着科学技术的发展，分析化学在方法和实验技术上都发生着日新月异的变化，特别是仪器分析法吸收了当代科学技术最新成就，不仅强化和改善了原有仪器的性能，而且推出了很多新的分析测试仪器，为科学研究和生产实际提供更多、更新和更全面的信息，成为现代实验化学的重要支柱。因此，常用仪器分析方法的一些基本原理和实验技术是每位分析人员必须要掌握的基础知识和基本技能。因为一旦掌握了这些知识和技能，将会迅速而精确地获得物质系统的各种信息，并能充分利用这些信息做出科学的结论。

仪器分析用于试样组分的分析具有操作简便、快速的特点，特别是对于低含量（如质量分数为 10^{-8} 或 10^{-9} 数量级）组分的测定，更具有令人惊叹的独特之处，而这样的样品若采用化学方法来解决是徒劳的。另外，绝大多数分析仪器都是将被测组分的浓度变化或物理性质变化转变成某种电性能（如电阻、电导、电位、电容、电流等），因此仪器分析法容易实现自动化和智能化，使人们摆脱繁琐的实验室手工操作。仪器分析除了能完成定性定量分析任务外，还能提供化学分析法难以提供的信息如物质的结构、组分价态、元素在微区的空间分布等。应该指出，仪器分析用于成分分析仍有一定局限性。除了由于方法本身所固有的一些原因之外，还有一个共同点，就是准确度不够高，通常相对误差在百分之几左右，有的甚至更大。这样的准确度对低含量组分的分析已能完全满足要求，但对常量组分分析就不能达到像化学分析法所具有的那样高的准确度。因此，在选择方法时，必须考虑这一点。此外，进行仪器分析之前，通常需要用化学法对试样进行预处理（如富集、除去干扰物质等）。同时，进行仪器分析一般都要用标准物质进行定量工作曲线校准，而很多标准物质却需要用化学分析法进行准确含量的测定。因此，正如著名分析化学家梁树权先生所说“化学分析和仪器分析同是分析化学两大支柱，两者唇齿相依，相辅相成，彼此相得益彰”。

0.2 仪器分析基本内容和分类

仪器分析法内容丰富，种类繁多，为了便于学习和掌握，将部分常用的仪器分析法按其最后测量过程中所观测的性质进行分类并列表如下。

方法的分类	被测物理性质	相应的分析方法(部分)
光学分析法	辐射的发射	原子发射光谱法(AES)
	辐射的吸收	原子吸收光谱法(AAS), 红外吸收光谱法(IR), 紫外-可见吸收光谱法(UV-Vis), 核磁共振波谱法(NMR), 荧光光谱法(AFS)
	辐射的散射	浊度法, 拉曼光谱法
	辐射的衍射	X射线衍射法, 电子衍射法

方法的分类	被测物理性质	相应的分析方法(部分)
电化学分析法	电导 电流 电位 电量 电流-电压特性	电导法 电流滴定法 电位分析法 库仑分析法 极谱分析法,伏安法
色谱分析法	两相间的分配	气相色谱法(GC),高效液相色谱法(HPLC),离子色谱法(IC)
其他分析法	质荷比	质谱法

本教材重点介绍目前最常用的紫外-可见分光光度法、原子吸收分光光度法、电位分析法、气相色谱法,简要介绍红外光谱法、高效液相色谱法、离子色谱法、毛细管电泳法等。

0.3 发展中的仪器分析

随着现代科学技术的发展,生产的需要和人民生活水平的提高对分析化学提出了新的要求。特别是近年来,随着环境科学、资源调查、医药卫生、生命科学和材料科学的进展和深入研究,对分析化学提出了更为苛刻的要求。为了适应科学发展,仪器分析随之也出现了以下的发展趋势。

① 方法的创新。进一步提高仪器分析方法的灵敏度、选择性和准确度。各种选择性检测技术和多组分同时分析技术等是当前仪器分析研究的重要课题。

② 分析仪器智能化。微机在仪器分析法中不仅只运算分析结果,而且还可以贮存分析方法和标准数据,控制仪器的全部操作,实现分析操作自动化和智能化。

③ 新型动态分析检测和非破坏性检测。离线的分析检测不能瞬时、直接、准确地反映生产实际和生命环境的情景实况,不能及时控制生产、生态和生物过程。运用先进的技术和分析原理,研究建立有效而实用的实时、在线和高灵敏度、高选择性的新型动态分析检测和非破坏性检测将是21世纪仪器分析发展的主流。目前生物传感器如酶传感器、免疫传感器、DNA传感器、细胞传感器等不断涌现;纳米传感器的出现也为活体分析带来了机遇。

④ 多种方法的联合使用。仪器分析多种方法的联合使用可以使每种方法的优点得以发挥,每种方法的缺点得以补救。联合使用分析技术已成为当前仪器分析的重要方向。

⑤ 扩展时空多维信息。随着环境科学、宇宙科学、能源科学、生命科学、临床医学、生物医学等学科的兴起,现代仪器分析的发展已不再局限于将待测组分分离出来进行表征和测量,而是成为一门为物质提供尽可能多的化学信息的科学。随着人们对客观物质认识的深入,某些过去所不甚熟悉的领域(如多维、不稳态和边界条件等)也逐渐提到日程上来。采用现代核磁共振光谱、质谱、红外光谱等分析方法,可提供有机物分子的精细结构、空间排列构型及瞬态变化等信息,为人们对化学反应历程及生命的认识提供了重要基础。

总之,仪器分析正在向快速、准确、自动、灵敏及适应特殊分析的方向迅速发展。

1 紫外-可见分光光度法

(Ultraviolet and Visible [UV-Vis] Spectrophotometry)



学习指南

紫外-可见分光光度法 (UV-Vis) 是目前应用最为广泛的一种分子吸收光谱法, 主要用于试样中微量组分的测定。本章主要介绍该方法的基本原理、常用仪器基本构造、使用方法和实验技术。通过学习应重点掌握光吸收基本定律、显色条件和测量条件的选择、仪器基本构造和使用方法、定量方法和紫外定性应用等知识要点。通过技能训练应能熟练地使用紫外-可见分光光度计对样品进行分析检验; 能对实验数据进行正确分析和处理, 准确表述分析结果; 能对仪器进行日常维护保养工作, 学会排除简单的故障。学习过程中, 复习已经学习过的知识, 如物理学中的光学基本常识、无机化学中的化学平衡和溶液中离子平衡、有机化合物官能团分类和重要有机化合物的构造等, 对理解和掌握本章的知识要点很有帮助。认真规范地完成每一个技能训练是帮助您掌握操作技能, 加强动手能力的重要途径。此外还可以通过所提供的参考文献、阅读材料和网络信息了解一些新技术, 以拓宽自己的知识面。

许多物质都具有颜色, 例如高锰酸钾水溶液呈紫红色, 重铬酸钾水溶液呈橙色。当含有这些物质的溶液的浓度改变时, 溶液颜色的深浅度也会随之变化。溶液愈浓, 颜色愈深。因此利用比较待测溶液本身的颜色或加入试剂后呈现的颜色的深浅来测定溶液中待测物质的浓度的方法就称为比色分析法。以人的眼睛来检测颜色深浅的方法称目视比色法; 以光电转换器件 (如光电池) 为检测器来区别颜色深浅的方法称光电比色法。随着近代测试仪器的的发展, 目前已普遍使用分光光度计进行测试。应用分光光度计, 根据物质对不同波长的单色光的吸收程度不同而对物质进行定性和定量分析的方法称分光光度法 (又称吸光光度法)。分光光度法中, 按所用光的波谱区域不同, 又可分为可见分光光度法 ($400 \sim 780\text{nm}$)、紫外分光光度法 ($200 \sim 400\text{nm}$) 和红外分光光度法 ($3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4\text{nm}$)。其中紫外分光光度法和可见分光光度法合称紫外-可见分光光度法。因此, 紫外-可见分光光度法是基于物质对光的选择性吸收而建立起来的一种光学分析方法。紫外-可见分光光度法具有如下特点。

- ① 灵敏度高。一般可测定浓度下限为 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (达 μg 量级) 的物质, 在某些条件下甚至可测定 $10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的物质, 最适用于微量组分的测定。
 - ② 具有相当的准确度。相对误差一般为 $2\% \sim 5\%$ 。准确度虽不及化学法, 但对于微量组分的测定, 已完全满足要求。
 - ③ 设备价格低廉, 操作简单, 分析速度快。
 - ④ 应用广泛。大部分无机离子和许多有机物质的微量成分都可以用这种方法进行测定。紫外吸收光谱法还可用于芳香化合物及含共轭体系化合物的鉴定及结构分析。
- 随着现代分析仪器制造技术和计算机技术的迅猛发展, 各种输出方式 (如导数、多波长等) 和多维数据 (如反应浓度、酸度、时间、速度、温度等与吸光度的关系) 与计算机技术相结合, 使人们获得更多、更准确的物质的信息和知识。

1.1 基本原理

物质的颜色与光有密切关系，例如蓝色硫酸铜溶液放在钠光灯（黄光）下就呈黑色；如果将它放在暗处，则什么颜色也看不到了。可见，物质的颜色不仅与物质本质有关，也与有无光照和光的组成有关，因此为了深入了解物质对光的选择性吸收，首先对光的基本性质应有所了解。

1.1.1 光的基本特性

1.1.1.1 电磁波谱

光是一种电磁波，具有波动性和粒子性。光既是一种波，因而它具有波长（λ）和频率（ν）；光也是一种粒子，它具有能量（E）。它们之间的关系为

E=hν=h⋅c/λ (1-1)

式中，E为能量，eV（电子伏特）；h为普朗克常数（6.626×10⁻³⁴J⋅s）；ν为频率，Hz（赫兹）；c为光速，真空中约为3×10¹⁰cm⋅s⁻¹；λ为波长，nm（纳米^①）。

从式(1-1)可知，不同波长的光，能量不同，波长愈长，能量愈小，波长愈短，能量愈大。若将各种电磁波（光）按其波长或频率大小顺序排列画成图表，则称该图表为电磁波谱。表1-1列出电磁波谱的有关参数。

表 1-1 电磁波谱的有关参数

波谱区名称	波长范围	波数/cm ⁻¹	频率/MHz	光子能量/eV	跃迁能级类型
γ射线	5×10 ⁻³ ~0.14nm	2×10 ¹⁰ ~7×10 ⁷	6×10 ¹⁴ ~2×10 ¹²	2.5×10 ⁶ ~8.3×10 ³	核能级
X射线	10 ⁻² ~10nm	10 ¹⁰ ~10 ⁶	3×10 ¹⁴ ~3×10 ¹⁰	1.2×10 ⁶ ~1.2×10 ²	内层电子能级
远紫外线	10~200nm	10 ⁶ ~5×10 ⁴	3×10 ¹⁰ ~1.5×10 ⁹	125~6	原子及分子的价电子或成键电子能级
近紫外线	200~400nm	5×10 ⁴ ~2.5×10 ⁴	1.5×10 ⁹ ~7.5×10 ⁸	6~3.1	
可见光	400~780nm	2.5×10 ⁴ ~1.3×10 ⁴	7.5×10 ⁸ ~4.0×10 ⁸	3.1~1.7	
近红外线	0.75~2.5μm	1.3×10 ⁴ ~4×10 ³	4.0×10 ⁸ ~1.2×10 ⁸	1.7~0.5	分子振动能级
中红外线	2.5~50μm	4000~200	1.2×10 ⁸ ~6.0×10 ⁶	0.5~0.02	
远红外线	50~1000μm	200~10	6.0×10 ⁶ ~10 ⁵	2×10 ⁻² ~4×10 ⁻⁴	分子转动能级
微波	0.1~100cm	10~0.01	10 ⁵ ~10 ²	4×10 ⁻⁴ ~4×10 ⁻⁷	
射频	1~1000m	10 ⁻² ~10 ⁻⁵	10 ² ~0.1	4×10 ⁻⁷ ~4×10 ⁻¹⁰	核自旋能级

1.1.1.2 单色光、复合光和互补光

具有同一种波长的光，称为单色光。纯单色光很难获得，激光的单色性虽然很好，但也只接近于单色光。含有多种波长的光称为复合光，白光就是复合光，例如日光、白炽灯光等白光都是复合光。人的眼睛对不同波长的光的感受是不一样的。凡是被肉眼感觉到的光称为可见光，其波长范围为400~780nm。凡波长小于400nm的紫外线或波长大于780nm的红外线均不能被人的眼睛感觉出，所以这些波长范围的光是看不到的。在可见光的范围内，不同波长的光刺激眼睛后会产生不同颜色的感觉，但由于受到人的视觉分辨能力的限制，实际上是一个波段的光给人引起一种颜色的感觉。图1-1列出了各种色光的近似波长范围。日常见到的日光、白炽灯光等白光就是由这些波长不同的有色光混合而成的。这可以用一束白

① 1m=10²cm=10³mm=10⁶μm=10⁹nm=10¹⁰Å（埃）

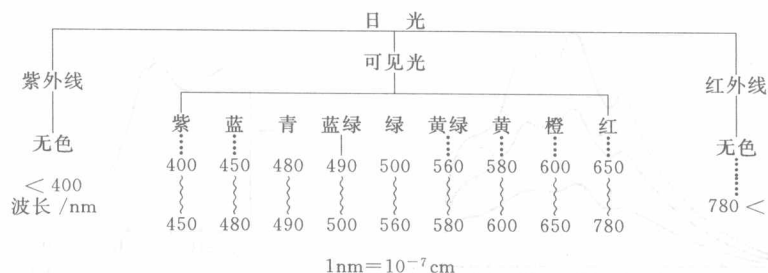


图 1-1 各种色光的波长

光通过棱镜后色散为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七色光来证实。实验证明，如果把适当颜色的两种光按一定强度比例混合，也可成为白光，这两种颜色的光称为互补色光。

图 1-2 为互补色光示意图。图中处于直线关系的两种颜色的光即为互补色光，如绿色光与紫色光互补，蓝色光与黄色光互补等，它们按一定强度比混合都可以得到白光，所以日光等白光实际上是由一对对互补色光按适当强度比混合而成。



图 1-2 互补色光示意图

1.1.2 物质对光的选择性吸收

1.1.2.1 物质颜色的产生

当一束白光通过某透明溶液时，如果该溶液对可见光区各波长的光都不吸收，即入射光全部通过溶液，这时看到的这溶液是透明无色的。当该溶液对可见光区各种波长的光全部吸收时，此时看到的溶液呈黑色。若某溶液选择性地吸收了可见光区某波长的光，则该溶液即呈现出被吸收光的互补色光的颜色。例如，当一束白光通过 KMnO_4 溶液时，该溶液中的离子或分子选择性地吸收了 $500 \sim 560\text{nm}$ 的绿色光，而将其他的色光两两互补成白光而通过，只剩下紫红色光未被互补，所以 KMnO_4 溶液呈现紫红色。同样道理， K_2CrO_4 溶液对可见光中的蓝色光有最大吸收，所以溶液呈蓝色的互补色光——黄色。可见物质的颜色是基于物质对光有选择性吸收的结果，而物质呈现的颜色则是被物质吸收光的互补色。

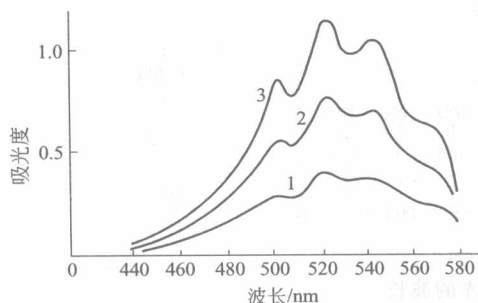
以上是用溶液对色光的选择性吸收说明溶液的颜色。若要更精确地说明物质具有选择吸收不同波长范围光的性质，则必须用该物质的吸收光谱曲线来描述。

1.1.2.2 物质的吸收光谱曲线

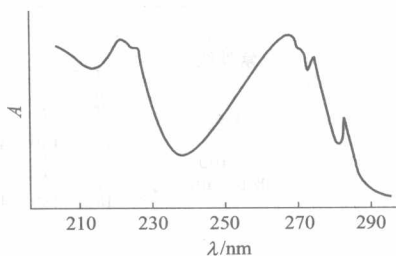
物质的吸收光谱曲线是通过实验获得的，具体方法是：将不同波长的光依次通过某一固定浓度和厚度的有色溶液，分别测出它们对各种波长光的吸收程度（用吸光度 A 表示），以波长为横坐标，以吸光度为纵坐标作图，画出曲线，此曲线即称为该物质的吸收光谱曲线（或光吸收曲线），它描述了物质对不同波长光的吸收程度。图 1-3(a) 所示的是三种不同浓度的 KMnO_4 溶液的三条吸收光谱曲线；图 1-3(b) 是茴香醛的紫外吸收光谱曲线。由图 1-3 可以看出：

① 高锰酸钾溶液对不同波长的光的吸收程度是不同的，对波长为 525nm 的绿色光吸收最多，在吸收曲线上有一高峰（称为吸收峰）。光吸收程度最大处所对应的波长称为最大吸收波长（常以 λ_{max} 表示）。在进行光度测定时，通常都是选取在 λ_{max} 的波长处来测量，因为这时可得到最大的测量灵敏度。

② 不同浓度的高锰酸钾溶液，其吸收曲线的形状相似，最大吸收波长也一样，所不同的是吸收峰峰高随浓度的增加而增高。



(a) KMnO_4 溶液的吸收曲线



(b) 茴香醛吸收曲线

图 1-3 高锰酸钾和茴香醛的吸收曲线

1— $c(\text{KMnO}_4) = 1.56 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 2— $c(\text{KMnO}_4) = 3.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

3— $c(\text{KMnO}_4) = 4.68 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

③ 不同物质的吸收曲线，其形状和最大吸收波长都各不相同。因此，可利用吸收曲线作为物质初步定性的依据。

1.1.3 光吸收定律

光吸收定律是紫外-可见分光光度法的理论依据，它是由朗伯 (S. H. Lambert) 和比耳 (Beer) 两定律相联合而成，因此又称朗伯-比耳定律。

1.1.3.1 朗伯-比耳定律

当一束平行的单色光垂直照射到含有吸光物质的均匀透明溶液时 (见图 1-4)，由于一部分光被溶液所吸收^①，因此透过溶液的光通量减小。设入射光通量为 Φ_0 ，通过溶液后透射光通量为 Φ_{tr} ；则比值 Φ_{tr}/Φ_0 表示溶液对光的透射程度，称为透射比，用符号 τ 表示。其值可以用小数表示，也可用百分数表示。用百分数表示时，称为百分透射比。

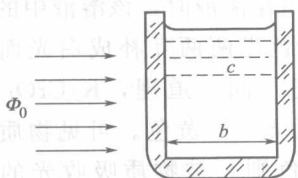


图 1-4 单色光通过盛

有溶液的吸收池

$$\tau = \Phi_{tr} / \Phi_0 \quad (1-2)$$

式(1-2)表明，当入射光通量 Φ_0 一定时，溶液的透射比愈大，说明溶液对光的吸收愈小。与此相反，透射比愈小，则溶液对光的吸收愈大。 Φ_0/Φ_{tr} 是透射比的倒数，它表示入射光 Φ_0 一定时，透过光通量愈小，即 $\lg \frac{\Phi_0}{\Phi_{tr}}$ 愈大，光吸收愈多。所以 $\lg \frac{\Phi_0}{\Phi_{tr}}$ 表示了单色光通过溶液时被吸收的程度，通常称为吸光度，用 A 表示，即

$$A = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_{tr}} = \lg \frac{1}{\tau} = -\lg \tau \quad (1-3)$$

当一束平行的单色光垂直照射到一定浓度的均匀透明溶液时，吸光度与液层厚度的关系为

^① 当光照射溶液时，除一部分光被吸收，一部分光透过溶液外，还有一部分被器皿的表面反射。由于在紫外-可见分光光度测定中，盛溶液的吸收池是采用具有两面互相平行、透光的光学玻璃制成，反射光的强度基本相同，其影响可互相抵消，因此不必考虑反射光的影响。

$$A = kb \quad (1-4)$$

式中, A 为吸光度; b 为溶液液层厚度 (或称光程长度); k 为比例常数, 它与入射光波长、溶液性质、浓度和温度有关。这就是朗伯 (S. H. Lambert) 定律。

当一束平行单色光垂直照射到同种物质、不同浓度、相同液层厚度的均匀透明溶液时, 吸光度与溶液浓度的关系为

$$A = k'c \quad (1-5)$$

式中, k' 为另一比例常数, 它与入射光波长、液层厚度、溶液性质和温度有关; c 为溶液浓度。这就是比耳 (Beer) 定律。

当溶液厚度和浓度都可改变时, 这时就要考虑两者同时对光吸收的影响, 则有

$$A = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_{tr}} = \lg \frac{1}{\tau} = Kbc \quad (1-6)$$

式中, K 为比例常数, 与入射光的波长、物质的性质和溶液的温度等因素有关。这就是朗伯-比耳定律, 即光吸收定律。它是紫外-可见分光光度法进行定量分析的理论基础。

光吸收定律表明: 当一束平行单色光垂直入射通过均匀、透明的吸光物质的稀溶液时, 溶液对光的吸收程度与溶液的浓度及液层厚度的乘积成正比。

应用朗伯-比耳定律的条件: 一是必须使用单色光; 二是吸收发生在均匀的介质中; 三是吸收过程中, 吸光物质互相不发生作用。

1.1.3.2 吸光系数

式(1-6)中比例常数 K 称为吸光系数, 其物理意义是: 单位浓度的溶液液层厚度为 1cm 时, 在一定波长下测得的吸光度。

K 值的大小取决于吸光物质的性质、入射光波长、溶液温度和溶剂性质等, 与溶液浓度大小和液层厚度无关。但 K 值大小因溶液浓度所采用的单位的不同而异。

(1) 摩尔吸光系数 ϵ 当溶液的浓度以物质的量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 表示, 液层厚度以厘米 (cm) 表示时, 相应的比例常数 K 称为摩尔吸光系数, 以 ϵ 表示, 其单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。因此, 式 (1-6) 可以改写成

$$A = \epsilon bc \quad (1-7)$$

摩尔吸光系数的物理意义是: 浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 于厚度为 1cm 的吸收池中, 在一定波长下测得的吸光度。

摩尔吸光系数是吸光物质的重要参数之一, 它表示物质对某一特定波长光的吸收能力。 ϵ 愈大, 表示该物质对某波长光的吸收能力愈强, 测定的灵敏度也就愈高。因此, 测定时, 为了提高分析的灵敏度, 通常选择摩尔吸光系数大的有色化合物进行测定, 选择具有最大 ϵ 值的波长作入射光。一般认为 $\epsilon < 1 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 灵敏度较低; ϵ 在 $1 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 属中等灵敏度; $\epsilon > 6 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 属高灵敏度。

摩尔吸光系数由实验测得。在实际测量中, 不能直接取 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 这样高浓度的溶液去测量摩尔吸光系数, 只能在稀溶液中测量后, 计算出摩尔吸光系数。

【例 1-1】 已知含 Fe^{3+} 浓度为 $500\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液用 KCNS 显色, 在波长 480nm 处用 2cm 吸收池测得 $A = 0.197$, 计算摩尔吸光系数。

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{500 \times 10^{-6}}{55.85} = 8.95 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\epsilon = \frac{A}{bc}$$

$$\epsilon = \frac{0.197}{8.95 \times 10^{-6} \times 2} = 1.1 \times 10^4 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$$

(2) 质量吸光系数 溶液浓度以质量浓度 ρ ^① ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 表示, 液层厚度以厘米 (cm) 表示的吸光系统称为质量吸光系数, 以 a 表示, 单位为 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这样式 (1-6) 可表示为

$$A = ab\rho \quad (1-8)$$

质量吸光系数适用于摩尔质量未知的化合物。

1.1.3.3 吸光度的加和性

在多组分的体系中, 在某一波长下, 如果各种对光有吸收的物质之间没有相互作用, 则体系在该波长的总吸光度等于各组分吸光度的和, 即吸光度具有加和性, 称为吸光度加和性原理。可表示如下:

$$A_{\text{总}} = A_1 + A_2 + \cdots + A_n = \sum_{i=1}^n A_i \quad (1-9)$$

式中, 各吸光度的下标表示组分 1, 2, $\cdots$, n 。

吸光度的加和性对多组分同时定量测定, 校正干扰等都极为有用。

1.1.3.4 偏离光吸收定律的主要因素

根据吸收定律, 在理论上, 吸光度对溶液浓度作图所得的直线的截距为零, 斜率为 ϵb 。实际上吸光度与浓度关系有时是非线性的, 或者不通过零点, 这种现象称为偏离光吸收定律。

如果溶液的实际吸光度比理论值大, 则为正偏离光吸收定律; 吸光度比理论值小, 为负偏离光吸收定律, 如图 1-5 所示。引起偏离光吸收定律的原因主要有以下几方面。

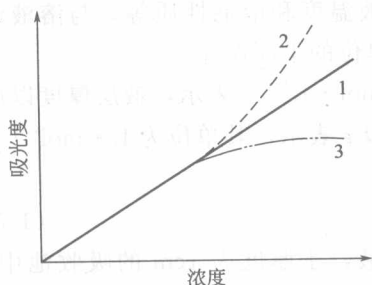


图 1-5 偏离光吸收定律

1—无偏离; 2—正偏离; 3—负偏离

(1) 入射光非单色性引起偏离 吸收定律成立的前提是入射光是单色光。但实际上, 一般单色器所提供的人射光并非纯单色光, 而是由波长范围较窄的光带组成的复合光。而物质对不同波长的吸收程度不同 (即吸光系数不同), 因而导致了对吸光定律的偏离。

(2) 溶液的化学因素引起偏离 溶液中的吸光物质因离解、缔合, 形成新的化合物而改变了吸光物质的浓度, 导致偏离吸收定律。因此, 测量前的化学预处理工作是十分重要的, 如控制好显色反应条件, 控制溶液的化学平衡等, 以防止产生偏离。

(3) 比耳定律的局限性引起偏离 比耳定律只适用于浓度小于 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀溶液。否则将导致偏离比耳定律。为此, 在实际工作中, 待测溶液的浓度应控制在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。

思考与练习 1.1

(1) 解释下列名词术语

比色分析法 分光光度法 目视比色法 单色光 复合光 互补光 吸收光谱曲线 透射比 吸光度 摩尔吸光系数 质量吸光系数 光程长度

(2) 朗伯定律是说在一定条件下, 光的吸收与 _____ 成正比; 比耳定律是说在一定条件

① 质量浓度是指每升溶液中所含溶质的克数, 单位是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 用符号 ρ 表示。

下,光的吸收与_____成正比,二者合为一体称为朗伯-比耳定律,其数学表达式为_____。

(3) 摩尔吸光系数的单位是_____,它表示物质的浓度_____,液层厚度为_____时,在一定波长下溶液的吸光度。常用符号_____表示。因此光吸收定律的表达式可写为_____。

(4) 吸光度和透射比的关系是:_____。

(5) 人眼能感觉到的光称为可见光,其波长范围是()。

A. 400~780nm B. 200~400nm C. 200~1000nm D. 400~100nm

(6) 物质的颜色是由于选择吸收了白光中的某些波长的光所致。 CuSO_4 溶液呈现蓝色是由于它吸收白光中的()。

A. 蓝色光 B. 绿色光 C. 黄色光 D. 青色光

(7) 吸光物质的摩尔吸光系数与下面因素中有关的是()。

A. 吸收池材料 B. 吸收池厚度 C. 吸光物质浓度 D. 入射光波长

(8) 符合光吸收定律的溶液适当稀释时,其最大吸收峰波长位置()。

A. 向长波移动 B. 向短波移动 C. 不移动 D. 不移动,吸收峰值降低

(9) 当吸光度 $A=0$ 时, τ (%) 为()。

A. 0 B. 10 C. 100 D. ∞

(10) 某试液显色后用 2.0cm 吸收池测量时, $\tau=50.0\%$ 。若用 1.0cm 或 5.0cm 吸收池测量, τ 及 A 各为多少?

(11) 某一溶液,每升含 47.0mg Fe。吸取此溶液 5.0mL 于 100mL 容量瓶中,以邻二氮菲光度法测定铁,用 1.0cm 吸收池于 508nm 处测得吸光度为 0.467。计算质量吸光系数 a 和摩尔吸光系数 ϵ 。已知 $M(\text{Fe})=55.85\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(12) 以分光光度法测定某电镀废水中的铬(VI)。取 500mL 水样,经浓缩和预处理后转入 100mL 容量瓶中定容。移取 20.00mL 试液,调整酸度,加入二苯碳酰二肼溶液显色,定容为 25mL。以 5.0cm 吸收池于 540nm 波长下测得吸光度为 0.540。求铬(VI)的质量浓度 $\rho(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 。已知 $\epsilon_{540}=4.2\times 10^4\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $M(\text{Cr})=51.996\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



阅读园地

为科学家擦亮双眼的光谱仪发明者 ——本生和基尔霍夫

本生 (Robert Wilhelm Bunsen, 1811~1899 年), 德国化学家和物理学家。他 17 岁大学毕业, 19 岁就获得博士学位。1830~1833 年期间在欧洲一些国家的著名实验室和工厂里工作, 1838~1851 年任马尔堡大学化学教授, 1852~1889 年任海德堡大学教授, 创建了一个著名的化学学派。

基尔霍夫 (Gustav Rober Kirehhoff, 1824~1887 年), 德国物理学家。早年就读于柯尼斯堡大学。1847 年毕业后至柏林大学任教。1854 年经本生推荐任海德堡大学教授。1875 年到柏林大学任物理学教授。

本生在科学上的杰出贡献是和基尔霍夫共同开辟出光谱分析领域。1859 年, 他和基尔霍夫合作设计了世界上第一台光谱仪, 并利用这台仪器系统地研究各物质产生的光谱, 创建了光谱分析法。1860 年他们用这种方法在狄克海姆矿泉水中发现了新元素铯, 1861 年又用此仪器分析萨克森地区的一种鳞状云彩母矿, 发现了新元素铷。从此光谱分析不仅成为化学家手中重要的检测手段, 同时也是物理学家、天文学家开展科学研究的重要武器。本生还研制出了本生灯、本生光度计、量热器以及本生电池等。