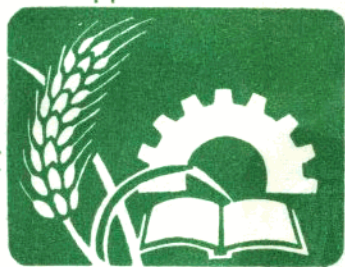


中等专业学校试用教科书

仪器分析

(增订本)

烏溪江化工学院 北京化学工业学校 北京工业学校 选编



中国工业出版社

序 言

目 录

序 言

第一篇 光化学分析法

第一章 比色分析	1
第一节 概论	1
第二节 基本理论	1
第三节 影响比色分析的因素	5
第四节 比色分析方法的分类	8
第五节 实验部分	18
第二章 分光光度分析法	28
第一节 概论	28
第二节 定量分析原理	28
第三节 分光光度计	29
第四节 分光光度分析在有机物质分析上的应用*	31
第五节 仪器的使用和维护*	34
第三章 荧光分析法	35
第一节 基本原理	35
第二节 荧光计的构造	36
第三节 荧光分析法的应用及注意事项	37
第四节 实验部分	37
第四章 浊度分析法	38
第一节 基本理论	38
第二节 影响浊度分析的因素	40
第三节 实验部分	41
第五章 光谱分析	42
第一节 概论	42
第二节 光谱的产生	43
第三节 光谱分析用光源	46
第四节 摄谱仪	49
第五节 光谱分析用的其他仪器	51
第六节 感光板	52
第七节 光谱的定性分析	58
第八节 光谱的定量分析	59
第九节 暗室处理*	65
第十节 实验部分	69
习题	76
第六章 火焰光度法	77
第一节 概论	77
第二节 方法原理	78

第三节 仪器装置	78
第四节 分析方法	79
第五节 影响因素及抑制方法	80
第六节 实验部分	81
习题	85

第二篇 电化学分析法

第七章 电位分析法	86
第一节 概述	86
第二节 电位滴定	86
第三节 简单的电位滴定法	93
第四节 pH值的电位测定	95
第五节 电位分析法的应用	101
第六节 实验部分	101
习题	104
第八章 电导分析法	104
第一节 基本原理	104
第二节 电导分析用仪器	110
第三节 电导分析的应用	115
第四节 实验部分	115
习题	117
第九章 电解分析法	117
第一节 概论	117
第二节 基本原理	118
第三节 影响金属沉淀性质的因素	123
第四节 电解分析方法的分类及仪器装置	124
第五节 实验部分	128
习题	133
第十章 极谱分析法	134
第一节 概论	134
第二节 原理	136
第三节 仪器设备	146
第四节 极谱分析的定性和定量方法	154
第五节 实验部分	159
习题	166

第三篇 色层分析法

第十一章 色层分离法	167
第一节 概论	167
第二节 液体色层法	167
第三节 气体色层法*	178

* 凡标有星号者作为参考内容

第一篇 光化学分析法

第一章 比色分析

第一节 概 論

许多物质的溶液具有颜色，例如 KMnO_4 在水溶液中呈深紫色， $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 的水溶液具有血红色等。当这种有色物质溶液的浓度改变时，溶液颜色的深浅也就随着改变。溶液愈浓，颜色愈深。因此，可以用比较溶液颜色深浅的方法来测定溶液中有色物质的含量。这种基于比较颜色深度的分析方法称为比色分析。

在进行比色分析时，一般将欲测组分借某些试剂的作用转变成有色化合物，然后测定其颜色的深度。将欲测组分转变成有色化合物的方法主要有以下几种：

1. 形成有色络合物。例如借硫酸盐有色络合物的形成测定铁、钴、铜等元素；以过氧化氢络合物形态测定钛、钒等元素。
2. 利用氧化-还原反应生成有色化合物。例如借高硫酸盐氧化低价锰为高锰酸的方法测定锰。
3. 利用有机化合物的合成反应生成有色化合物。例如应用 1-萘胺及对氨基苯磺酸测定亚硝酸根；以 8-羟基喹啉-偶氮对苯磺酸形态间接测定锌。

由于许多有色物质溶液的颜色很深，例如 $0.1N$ 的 KMnO_4 溶液的紫色深得几乎不透光，当这种溶液稀释到 $0.00001N$ 时，还有很明显的紫色。因此，比色分析非常适用于微量成分的测定。同时，又由于比色分析的测定手续简便，所用仪器构造并不复杂，因而在目前，比色分析已经发展成为一种应用十分广泛的分析方法。

第二节 基本理論

一、朗伯-比尔定律

当一束单色光通过有色溶液时，光的一部分被器皿的表面反射出来，一部分被溶液吸收，一部分则透过溶液。这些数值之间有下列关系：

$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

式中： I_0 ——入射光强度；
 I_a ——被吸收光强度；
 I_r ——反射光强度；
 I_t ——透过光强度。

实际上，在进行比色分析时，都采用同一液槽（或采用同种质料制成的液槽）。被反射光的强度是不变的。因此，由于反射引起的误差可以互相抵消，故上式可简化如下：

$$I_0 = I_a + I_t$$

亦即单色光通过溶液时，如果不考虑反射的影响，则光线强度的减弱仅与吸收有关。

总的来说，被测物浓度愈大，溶液的液层愈厚，入射光愈强，则光线被吸收得愈多，

光线强度的减弱也愈显著。下面我们来研究一下光线被溶液吸收的情况。

一束单色光通过某一有色溶液后，由于溶液吸收了一部分光能，光的强度就要减弱。若溶液的浓度保持不变，则溶液液层的厚度愈大(或者说光在溶液中所经过的路程愈长)，则光线强度的减弱也愈显著。

为了说明这个问题，我们将液层分成无数个相等的薄层(如图 1-1 所示)，各薄层的厚度为 dl ，投射在该液层上的光线强度为 I (入射光)。当光线通过该薄层时，光线强度的减弱 $-dI$ 应与 dl 及 I 成正比，即

$$\begin{aligned} -dI &\propto Idl \\ -dI &= KIdl \end{aligned}$$

$$\frac{dI}{I} = -Kdl$$

设入射光强度为 I_0 ，透过溶液后光线的强度为 I_t ，液层厚度为 l ，则将上式积分，得：

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -K \int_0^l dl$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -Kl$$

把自然对数改为常用对数，则得：

$$\log \frac{I_t}{I_0} = -K'l$$

或

$$\log \frac{I_0}{I_t} = K'l \dots\dots\dots(1)$$

这个关系式就称为朗伯定律，它适用于一切溶液。式(1)中 K' 的值决定于物质的本质及光线的波长。

当液层厚度一定(即光在溶液中所经过的路程不变)时，溶液浓度愈大，则光线强度的减弱也愈显著。

假定溶液浓度改变很小，设为 dc ，则光线强度的减弱 $-dI$ 应与 dc 及 I 成正比，即

$$-dI = K_1 Idc$$

$$\frac{dI}{I} = -K_1 dc$$

上式积分后得：

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -K_1 \int_0^c dc$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -K_1 c$$

将自然对数改为常用对数得：

$$\log \frac{I_t}{I_0} = -K_1' c$$

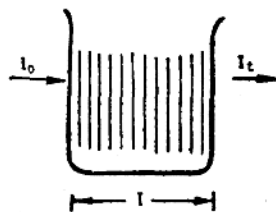


图 1-1 光的吸收

或

$$\log \frac{I_0}{I_t} = K'_1 c \dots \dots \dots (2)$$

这个关系式称为比尔定律。虽然所有的溶液均符合朗伯定律，但并非所有的溶液都能符合比尔定律。因为有些溶液在浓度改变时，有色物质的电离、聚合的程度也随着改变。式(2)中的 K'_1 决定于物质的本性 & 光线的波长。

将以上两定律合并，则得：

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \Sigma cl \dots \dots \dots (3)$$

(3)式称为朗伯-比尔定律。

现在进一步研究这一公式的物理意义。如果光线通过溶液后完全不被吸收，即 $I_t = I_0$ ，则 $\log \frac{I_0}{I_t} = 0$ 。光线被吸收的程度愈大，即 I_t 比 I_0 愈小，则 $\log \frac{I_0}{I_t}$ 的数值愈大，溶液颜色也就愈深。因此， $\log \frac{I_0}{I_t}$ 表示光线通过溶液时被吸收的程度，一般把它称为“消光度”或“光密度”，以符号 α 、 E 、或 DE 或 D 表示。于是，上式可改为：

$$\alpha = \Sigma cl$$

式中 Σ 为一常数，对于某一有色物质来说，一定波长的入射光， Σ 的数值一定。 Σ 一般称为“消光系数”。在比色分析中，常把 $\frac{I_t}{I_0}$ 称为透光率，而把 $1 - \frac{I_t}{I_0}$ 称为吸收率，分别以 T 、 A 表示，又把 $T\%$ 、 $A\%$ 分别称为百分透光率和百分吸收率。

综上所述，朗伯-比尔定律可以叙述如下：

溶液的消光度或光密度(即溶液对单色光线的吸收程度)与溶液中有色物质的浓度及液层厚度的乘积成正比。

二、公式的运用

1. 等色法 调节厚度，使颜色相等，即使透光率相等或光密度数值相等，则从式(3)可得：

在标准样溶液中，

$$\alpha_1 = \log \frac{I_0}{I_1} = \Sigma_1 c_1 l_1 \dots \dots \dots (4)$$

在试样溶液中，

$$\alpha_2 = \log \frac{I_0}{I_2} = \Sigma_2 c_2 l_2 \dots \dots \dots (5)$$

因为

$$\alpha_1 = \alpha_2, \quad \Sigma_1 = \Sigma_2$$

$$\therefore c_1 l_1 = c_2 l_2 \dots \dots \dots (6)$$

即溶液浓度与液层厚度成反比。式(6)是比色分析计算的基本公式，亦是目视比色计的设计依据。

若浓度 c_1 为已知， l_1 、 l_2 可测量出来，则 c_2 即可求出。

例：已知硅酸盐 1 号样品含 $Fe = 0.5\%$ ，测得 $l_1 = 2.5$ 厘米，并测得 $l_2 = 1.25$ 厘米，求 $c_2 = ?$

利用式(6)

$$c_1 = \frac{c_1 l_1}{l_2} = \frac{0.5\% \times 2.5}{1.25} = 1\%$$

2. 等厚法 从式(3)可得
在标准样溶液中,

$$\alpha_1 = \sum_1 c_1 l_1 \dots \dots \dots (7)$$

在试样溶液中,

$$\alpha_2 = \sum_2 c_2 l_2 \dots \dots \dots (8)$$

将式(7)与式(8)相除, 得:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\sum_1 c_1 l_1}{\sum_2 c_2 l_2} \dots \dots \dots (9)$$

已知

$$l_1 = l_2, \quad \sum_1 = \sum_2$$

$$\therefore \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{c_1}{c_2} \dots \dots \dots (10)$$

即溶液的光密度与溶液的浓度成正比。如浓度 c_1 为已知, α_1 、 α_2 可以测量出来, 则 c_2 即可求出。此公式是一切光电比色计的设计依据。

朗伯-比尔定律也可用下述方法推导。

有色溶液的液层厚度以 l 表示, 而照射溶液的光束强度以 I_0 表示(见图1—2)。如果将液槽中被溶液占有的长度分成 l 个单位, 当光线通过有色溶液第一单层的时候, 光线的强度减弱到原来的 $\frac{1}{n}$ 。在第一单层末端, 光线强度

$$I_1 = \frac{I_0}{n}$$

式中 n 是大于1的数值。

第一单层的末端同时又是第二单层的开始。因此, 在第二单层末端, 光束的强度

$$I_2 = \frac{I_1}{n}$$

代入上式,

$$I_2 = \frac{I_1}{n} = \frac{I_0}{n^2}$$

同样, 当光线通过第三单层之后, 光线的强度

$$I_3 = \frac{I_2}{n} = \frac{I_0}{n^3}$$

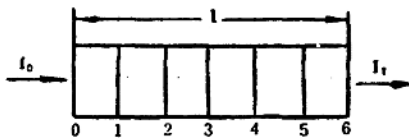


图 1—2 通过有色溶液时光束强度的变化

因此, 当光束通过全部厚度 l (即通过 l 个单层后), 射出的光束强度

$$I_t = \frac{I_0}{n^l}$$

或

$$\frac{I_0}{I_t} = n^l$$

两边取对数, 得

$$\log \frac{I_0}{I_t} = l \log n$$

式中 n 值与有色化合物溶液的性质有关, 对于每一溶液来说, 它为一常数。今以 K' 表示 $\log n$, 则上式可改写成:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = K' l$$

比尔从许多研究中确定了 K' 与浓度 C 成正比例的关系。如果溶液浓度改变而有色化合物的结构不变时, 这个关系是正确的, 即

$$K' = \sum c$$

代入上式，得

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \Sigma cl$$

这个关系式就是朗伯-比尔定律。式中 Σ 为消光系数。如果溶液浓度 C 以克分子/升表示，液层厚度 l 以厘米表示，则 Σ 称为克分子消光系数，其数值随溶液的性质，入射光波长的不同而改变。

第三节 影响比色分析的因素

一、稀释的影响——比尔定律的偏离

如果在比色管中用水稀释浓度为 c 的有色溶液至 n 倍，则从 $\log \frac{I_0}{I_t} = \Sigma cl$ 式可知，浓度虽下降 n 倍而为 $\frac{c}{n}$ ，但液层厚度却增加 n 倍。如由上往下观察，吸光质点总数不变，则稀释前后颜色应一致，即光密度应维持不变。但实际上并不如此，往往由于稀释而使着色溶液不符合比尔定律，这是因为对于每一种有色络合物形成反应来说，存在下面的平衡过程：



大量水稀释的结果，络合物的离解度加大，有色质点 MeR 变成无色离子 R^- 和 Me^+ ，因而溶液的颜色变浅，使光密度不与浓度成正比，而与比尔定律发生偏差。由此可知，稀释时不能使用纯水。有色溶液稀释的结果是否产生对比尔定律的偏离，主要是与络合物的不稳定常数有关。

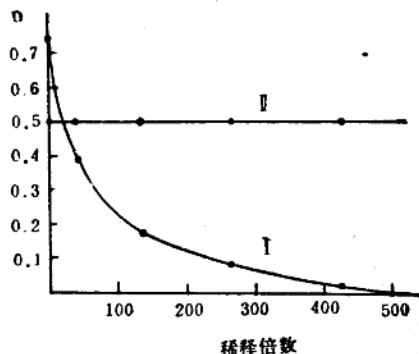


图 1-3 溶液的光密度与稀释的关系
I—硫氰化铁络合物；II—水杨酸铁络合物

由图 1-3 可看出：水杨酸铁络合物是稳定的，无论怎样稀释，它都遵守比尔定律，即光密度不变 ($K_{\text{FeSal}^+} = 4 \times 10^{-17}$)；而硫氰化铁就不然，稀释开始时尚能符合比尔定律，以后偏差就逐渐增大 ($K_{\text{FeCNS}^{++}} = 5 \times 10^{-3}$)。由以上事实可知，有色络合物的不稳定常数很小时，则稀释结果离解度的增加并不显著，比尔定律的偏离近于零（即光密度与溶液中吸光质点的总数成正比）。如络合物不稳定常数很大，即络合物在原来溶液中就显著解离，则稀释后离解度增加更大，显著地偏离比尔定律。所以，不稳定常数 K 大的络合物一般不适于比色。

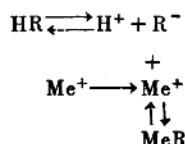
表 1—1 硫氰酸铁和镍氨络离子溶液的消光度与试剂浓度的关系

硫 氰 酸 铁 溶 液					镍 氨 络 离 子 溶 液			
浓 度 [Fe ⁺⁺⁺] _总	液 层 厚 度 (厘米)	消 光 度			浓 度 [Ni] _总	液 层 厚 度 (毫米)	消 光 度	
		过量 10 倍 NH ₄ CNS	过 量 100 倍 NH ₄ CNS	以 0.25 M NH ₄ CNS 溶液 稀 释			10 倍过量 NH ₄ OH	以 0.2 M NH ₄ OH 溶液 稀 释
20 × 10 ⁻³	0.05	0.85	1.10	0.45	0.2	4	0.35	0.26
10 × 10 ⁻³	0.10	0.77	1.03	0.49	0.1	8	0.32	0.26
5 × 10 ⁻³	0.20	0.66	0.93	0.49	0.05	16	0.29	0.26
2.5 × 10 ⁻³	0.40	0.56	0.85	0.49	0.025	32	0.25	0.26
1.25 × 10 ⁻³	0.80	0.45	0.77	0.49	0.0125	64	0.20	0.26
0.63 × 10 ⁻³	1.60	0.33	0.68	0.49				
0.31 × 10 ⁻³	3.20	0.23	0.56	0.49				
0.16 × 10 ⁻³	6.40	0.15	0.46	0.49				
0.08 × 10 ⁻³	12.80	(0.07)	0.36	0.49				

从表 1—1 可以看出, 硫氰酸铁溶液如以一定浓度的 NH₄CNS 试剂来稀释, 则其光密度与吸光质点总数成正比。因此, 在配制及稀释有色络合物溶液时, 试剂的绝对浓度应保持恒定, 换言之, 试液与标准溶液应含有恒定(绝对浓度)的过量试剂。

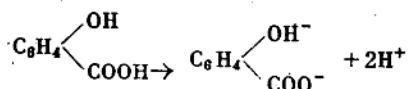
二、氢离子浓度的影响

1. 比色时, 一般是金属离子与弱酸阴离子结合而形成有色络合物的为多, 如以 HR 代表弱酸型的络合剂, 则在溶液中与金属离子发生如下的反应:



溶液中存在着两种平衡(即 HR 和 MeR 的离解平衡)。

如 H⁺ 浓度大时, 即 pH 小时, 由于 H⁺ 与 R⁻ 结合成难于解离的弱酸, 使 [R⁻] 降低, 平衡遭到破坏, 有色络合物不断解离成 Me⁺、R⁻ 而使颜色变浅。如 H⁺ 减小小时, 即溶液的 pH 增大, 则相应的增加了 [OH⁻], 因而有部分金属离子可能形成氢氧化物析出, 或水解形成碱式盐, 这对分析结果是不利的。如 pH 过大时, 则由于 [R⁻] 的大量增加, 对一些配位数不饱和的络合物, 可形成高配位数的络合物。例如:



碱性增强时, 此平衡显著地向右移动, 而造成溶液中 Sal⁻ (水杨酸根代号) 增加。当 pH < 4 时, 与 Fe⁺⁺⁺ 结合成紫色的 FeSal⁺。pH > 4 时, 则有部分 Fe⁺⁺⁺ 与之结合成红色的 FeSal₂⁻。pH = 13 时, 主要以黄色的 FeSal₃³⁻ 存在。由上述可以看出, pH 的不同会影响络合物的结构与成分。为了使 [R⁻] 达到一定值, 可以增大试剂浓度或降低 [H⁺]。例如, 当 pH = 1 时, 在饱和的水杨酸溶液中, 仅有 50% Fe⁺⁺⁺ 与之结合。但只要恰当地提高 pH 的数

值，即使是 $0.01M$ 的水杨酸，也可使被测离子几乎全部结合为有色络合物。

H^+ 浓度对与强酸阴离子结合的络合物的影响不大。如 CNS^- 、 I^- 、 Cl^- 等强酸的阴离子，由于 H^+ 不与它强烈结合，因此 $[H^+]$ 大时，对之几无影响。

三、干扰离子的影响

比色分析适于微量元素的测定，如溶液中除被测离子外，尚存在大量其他元素，则往往影响比色结果。干扰离子的干扰作用可以分成以下几种类型：

1. 与试剂生成有色络合物。测 Fe^{+++} 时， $FeSal^+$ 为紫色， Cu^{++} 则形成黄色的 $CuSal$ ，有干扰作用。

2. 干扰离子本身有色： Co^{++} 、 Cr^{+++} 、 Cu^{++} 等。

3. 与试剂结合成无色络合物，消耗大量试剂而使被测离子络合不完全。用水杨酸测 Fe^{+++} 时， Al^{+++} 、 Ca^{++} 等有影响就是一例。

4. 是一种干扰阴离子，它与被测离子结合成离解度小的另一化合物而影响测定。如由于 F^- 的存在，能与 Fe^{+++} 形成 $[FeF_6]^-$ ，以致影响 $Fe(CNS)_3$ 的生成，因而无法进行测定。

干扰离子影响的消除办法

1. 调节 pH 以控制试剂的过量程度 利用调节 pH 值以控制 $[R^-]$ 浓度，使 $[R^-]$ 足够与被测离子反应，而不能与干扰离子反应。这只能在我们所希望形成的有色络合物的 $K_{不稳}$ 值大大地小于干扰络合物的 $K_{不稳}$ 值时才能办到。

例：由于 $K_{FeSal^+} = 4 \times 10^{-17} \ll K_{CuSal} = 4 \times 10^{-11}$ ，所以测 Fe^{+++} 时，控制 $pH = 2.5$ ，则只有 $FeSal^+$ 紫色生成，而无黄色 $CuSal$ 生成。

2. 改变干扰物质的原子价，使干扰离子不发生反应 例如用二乙酰二脒定 Ni 时，由于 Fe^{++} 的存在，亦能形成红色络合物，故对测定有干扰。此时，可将 Fe^{++} 氧化为 Fe^{+++} ，再加入柠檬酸使形成柠檬酸铁而掩蔽之（防止在碱性液中形成氢氧化铁沉淀）。又如用 KCNS 定 Mo 时，形成橙红色的 $Mo(CNS)_5$ 。有 Fe^{+++} 存在时，由于生成红色的 $Fe(CNS)_3$ 而对测定有干扰。此时，可用 $SnCl_2$ 将 Fe^{+++} 还原成 Fe^{++} 而除去 Fe^{+++} 的干扰。

3. 掩蔽 加入掩蔽剂使与干扰离子形成更稳定的无色络合物以除去干扰影响。此时，要求掩蔽剂不与被测离子反应。例如测 Co^{++} 时，生成蓝色 $Co(CNS)_2$ ， Fe^{+++} 形成红色的 $Fe(CNS)_3$ 有干扰。此时如加入 NaF ，则由于 $[FeF_6]^-$ 的稳定度远远大于 $Fe(CNS)_3$ ，所以 $Fe(CNS)_3$ 即转化为 $[FeF_6]^-$ ，而氟与钴的络合物则并不稳定。

4. 使用有机溶剂提取有色络合物而与干扰离子分离 此法特别对消除本身有色的干扰离子具有重大意义。例如测定镍电解液中的 Fe^{+++} 时，用乙醚提取其中的硫氰化铁，能消除 Ni^{++} 的影响。本法最有实用价值，因其具有操作手续简便、能快速而彻底地与干扰离子分离，以及适用于微量元素的测定等等优点。所以，随着大规模合成有机溶剂工业的发展，此法必将得到更为广泛的使用。

5. 以沉淀法分离干扰离子 例如测 MnO_4^- 时， Cr^{+++} 有干扰。加入 ZnO ，使 Cr^{+++} 形成 $Cr(OH)_3$ 而与 Mn^{++} 分离。此法在不得已的情况下才予以采用。因它易造成共沉淀而影响结果。

四、温度的影响

温度影响光线的吸收及颜色的深浅,故操作时标准溶液和试样溶液的温度应保持一定。容许差别为 3°C 。温度对光电比色法的影响特别大,因为光电池对温度的改变和对光线强度的改变都是很灵敏的。

五、时间的影响

比色操作应尽快地进行,以免有色物质在空气中发生变化或者溶剂部分蒸发而改变比色溶液的浓度。有时由于生成有色化合物的反应需要一定时间(基于氧化-还原或合成反应而发色),要求试样与标样显色的时间应一致。

六、操作的影响

标准与试样的操作、条件和方法应尽量相同。例如试样溶液在比色之前经过滤手续,则标样溶液也必须进行过滤(因滤纸的纤维可以吸收进入溶液的光线而造成误差)。保持操作情况一致,是使结果正确的重要条件。

七、主观误差

进行目视比色时,操作者长久工作以后,眼睛就很容易疲劳,因而对光谱不同区域的灵敏度就会不同。一般说来,眼睛对蓝色和绿色的光最灵敏。但各人对颜色之感觉各不相同,故很易引起主观误差。在使用目视比色计和光电比色计时,仪器本身也常能带来一定的误差。

第四节 比色分析方法的分类

一、目视比色法

1. 标准系列法(或色阶法) 取10~15个直径相同、管壁厚度相同和颜色相同的试管,在其中逐一地加入浓度逐渐增加的标准溶液,并加入相同体积的试剂,然后稀释到同一刻度,即形成颜色逐渐变深的标准色阶。另取相同的试管,在其中加入被测定成分及相同体积的试剂,并稀释到同一刻度,然后与标准色阶比较。当后者与色阶中某一试管的颜色相同时(由管口沿比色管中线向下注视),二者浓度即相等。如样品溶液颜色深度介于两标准颜色深度之间,则被测物浓度为此两标准溶液浓度的平均值。

本法的特点为:(1)比色时背景不要太亮,因为眼睛易于疲劳,故不宜在很亮的窗口进行比色,应在散射光的房子中,以白纸作为背景进行比色;(2)标准系列中相邻二比色管中溶液的浓度相差数应大于15%,因为仅在二溶液浓度相差在7%以上时,人眼才能分辨出二溶液颜色的差别;(3)利用本法比色测定时,溶液可以不完全符合比尔定律;(4)本法所采用的比色管较长,故对颜色很淡的溶液也能测出其含量;(5)使用仪器简单、经济;(6)适用于大批样品的分析;(7)标准系列与样品溶液的操作条件应相等,如加入试剂的量、顺序等等;(8)比色时,当二溶液颜色很近时,可调换二比色管的位置,继续比较二色,直到完全相等为止。

本法的缺点为:(1)制备标准溶液太多,费时间,不适用于少量样品的分析;(2)有色

溶液不够稳定，标准系列不能久存，为此常用其他物质制备成稳定的标准颜色，以代替标准系列。稳定的标准颜色分为液体的（由两种以上的不同的有色稳定无机盐如 $K_2Cr_2O_7$ 、 $CuSO_4$ 、 $CoSO_4$ 等混合而成）和固体的（有色玻璃等）两种。标准颜色与它们所代替的标准系列仅颜色相同，而成分不同，故必须注意因成分不同而引起对不同波长光吸收性能的差异，因此需仔细校正后方能使用。

2. 比色滴定法 如图 1-4 所示，取两个有刻度的直径 2~2.5 厘米、高 25~30 厘米的比色管，其中分别装以搅拌棒。于其中之一加入未知溶液及适量试剂，将溶液稀释到近刻度。于另一比色管中加入同量试剂，稀释溶液，使其体积与前管相近。在搅拌溶液的情况下，逐渐加标准溶液，直到溶液颜色由管口向下注视与前管相同为止。然后把二管稀释到刻度。二比色管中溶液的最后体积应该相等或极相近。当二管中溶液颜色深度相等时，二管中所含被测成分的总量相等。因此，根据标准液的用量，即可算出被测成分的含量。

本法适用于测定显色反应很快的有色物质，同时试剂的加入次序应不影响显色反应。当溶液颜色深度适宜时，本法的平均误差一般不会大于 2~5%，故本法的准确度并不次于标准系列法，并适用于个别成分的测定。同时，有色化合物对时间的不稳定在比色滴定中没有关系。本法也适用于不完全遵守比尔定律的溶液的比色滴定。

3. 浸入比色计 杜包氏克比色计（图 1-5）即为此种比色计。在两个玻璃杯 3 内分别装入标准溶液与试液，旋转螺旋 4，可使杯上升或下降。每个杯的上面装有玻璃柱 2，后者固定在顶盖内。上部附有光学装置，光线自下面小镜 6 反射入杯底，穿过溶液、玻璃柱、接物镜而自目镜可以观察。当转动 4 而使小杯上升时，杯底与玻璃柱底的距离缩短，也就是通过光线的液层高度 l_1 减小；反之，如小杯下降，则通过光线的液层高度 l_1 增大，液层的高度可自标尺上读出。观察者自目镜 1 看到两个颜色深度不同的半圆，转动 4 使两半圆的颜色相同，自刻度上读出两液层的高度。在重复观测时，必须将液层的高度稍加改变，重新从目镜中观察，旋转螺旋使两个半圆的颜色相同。

为使照明均匀，先在两杯中充满纯水，

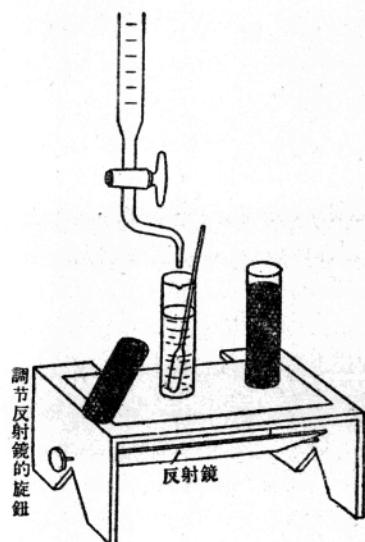


图 1-4 比色滴定装置

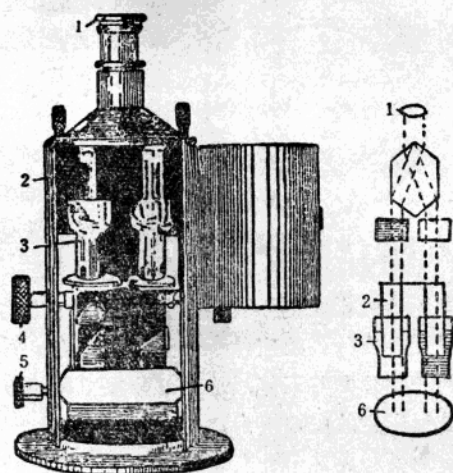


图 1-5 浸入式比色计

1—目鏡；2—玻璃柱；3—玻璃杯；4、5—螺旋；6—小鏡

使两玻璃柱在水中的浸入深度相同，关上比色计的小门，转动螺旋 5 使 6 至一定角度。如自目镜观察两半圆有足够的强度并颜色相同，即表示光源已经调节均匀。

此比色计的物镜系由棱镜组成，使光线路程交叉，接目镜的左半圆的颜色属于右边小杯，而右半圆属于左边小杯，但对于读数并无妨碍。

使用时，不可使溶液长久置于仪器中。每次测定后，应将小杯洗净擦干。

二、光电比色法

利用光电效应测量光线通过有色溶液后透过光的强度以求出被测物含量的方法，叫做光电比色法。同一强度二入射光通过不同浓度的有色溶液时，光强以不同程度减弱，光电池上便受到不同强度透过光的照射，产生不同强度的光电流。根据光电流强度以及标准比色液的浓度，即可计算出被测物的浓度，这就是光电比色法的基本原理。

1. 光电比色计的主要部分 光电比色计的形式是多样的，但任何光电比色计都包括下列五个部分：(1)光源和聚光镜；(2)滤光片；(3)比色杯；(4)光电池或光电管；(5)检流计。下面分别介绍光电比色计的各个部件。

(1) **光源和聚光镜** 最常用的光源是 6~12 伏特的汽车灯灯泡，用蓄电池或变压器作电源。要得到准确的结果，光源的强度必须保持不变，特别是在使用单光电池比色计的时候，要求更为严格。为此，必须保持电源的电压不变。因此，在一般比色计中，均附有电压稳定装置。

为了使通过溶液的光线变为平行光束，光电比色计都附有聚光透镜。

(2) **光栏** 为了调整射到光电池上的光的强度，可使用光栏或光学劈片。它们的种类很多，兹介绍虹膜光栏及常用金属光劈两种。

虹膜光栏 如图 1-6 所示，虹膜光栏与带有刻度的转鼓相联接，在转鼓（刻度盘）上可以读出光栏开启大小的数值。虹膜光栏由镰刀形的小片制成，圆环转动时，这些小片可以接近或移开，并使小孔直径改变，从而改变通过光量的大小。

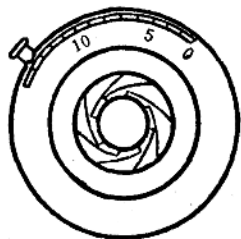


图 1-6 虹膜光栏

光学劈片 它与光栏的功用一样，也是用来调节通过光量的大小的。如图 1-7 所示，A、B 可以左右移动。当 A 向左移，B 向右移时，当中的空隙变大，通过的光量增多，反之则空隙小而通过光量少。



图 1-7 金属光劈

无论光栏或光学劈片，其所起的作用均是改变射到光电池上的光束的宽度。由于光电池表面各点的灵敏度并不一致，因此光束宽度的改变可能造成误差；又由于光电池只以表面的一部分参与工作，这一部分很容易因感光“疲劳”而降低光电流，也造成结果不准，这是使用光栏的主要缺点。

为了避免这个缺点，在有些光电比色计中，采用电补偿法，即把可变电阻接入光电池的电路中，利用可变电阻来调整光电流数值。这样，可以使光电池的全部表面参与工作。

(3) **比色杯** 有长方形、圆柱形等。比色溶液即装在其中。一般对于比色杯的要求是标准液和被测液厚度一致，便于计算。检验比色杯厚度是否相等的方法是装同一浓度某溶

液于各比色杯中，然后放在光电比色计中，在光源强度不变的情况下，观测检流计的读数是否一致，如不一致，即表示各比色杯厚度不等，这样的比色杯就不能使用。此外，比色杯应是无色的，并应对化学试剂具有高度的耐腐蚀性。

(4) 滤光片 在叙述滤光片的作用和进行选择时，必须先了解一下有色络合物的吸收光谱。

在可见光谱中，波长的分布如表 1-2 所示。如果物体为部分透明体，则白光照射其上时，它能使部分光透过而将其余的光吸收，例如红色溶液能透过红光而吸收绿光及蓝光，此因有色络合物对光的吸收是有选择性的。这样，就使溶液的光密度及克分子消光系数也因通过溶液的光线的波长的不同而异。

为了能很正确地进行有色络合物的测定，首先必须了解有色络合物的吸收光谱曲线。

图 1-8 是硫氰酸铁溶液的吸收曲线，它表示在光谱的不同区域内，硫氰酸铁溶液的光密度。

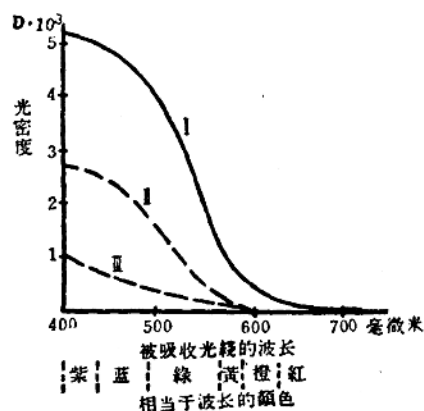


图 1-8 硫氰酸铁溶液的吸收曲线
I—1克分子/升；II—0.1克分子/升；
III—0.01克分子/升

表 1-2 可见光谱中波长的分布

光谱区域	波长(毫微米=10 ⁻⁶ 米)	光谱区域	波长(毫微米=10 ⁻⁶ 米)
红色光	760~640	青色光及蓝色光	495~440
橙色及黄色光	640~580	紫色光	440~400
绿色光	580~495		

从图中可以看出，对于光波较长的橙红色光(波长 600 μ m)，不论 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 溶液的浓度如何大，几乎都是不吸收的。因此，在进行比色测定时，这一部分波长的光线不能应用。对于波长为 400~500 μ m 的紫蓝色光，吸收很剧烈，而且吸收程度随着溶液浓度的增加而增强，即溶液对于紫蓝色光线的吸收和它的浓度有直接的关系，因此可根据这一部分光线通过有色溶液后的削弱程度来断定被测物的浓度。换句话说，可以利用紫蓝色光进行 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 的比色测定。因此，在进行比色测定时，要利用特别的滤光片阻挡光谱中不能被有色溶液吸收的那一部分光波通过，而让被有色溶液吸收部分的光波进入有色溶液。对于 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液，显然应该采用蓝色玻片作为滤光片。

一般来讲，选择滤光片的原则，是滤光片的颜色应该与溶液的颜色互为补色。表 1-3

表 1-3

波长, 毫微米	溶液的颜色	滤光片的颜色	波长, 毫微米	溶液的颜色	滤光片的颜色
400~435	青紫	绿色带黄	560~580	绿色带黄	青紫
435~480	蓝	黄	580~595	黄	蓝
480~490	蓝色带绿	桔红	595~610	桔红	蓝色带绿
490~500	绿色带蓝	红	610~750	红	绿色带蓝
500~560	绿	紫			

所示可供选择滤光片时参考。

滤光片必须保持清洁，不用汗手及沾有酸或碱的手指接触。如有脏物，可用乙醇洗濯，然后用麂皮轻轻擦净。

滤光片除用有色玻璃外，也可用有色溶液或有色(有机染料着色)明胶，但其中以有色玻璃最为适宜，因为它具有高度的机械强度和化学安定性，不会褪色。

观察者眼睛对溶液颜色色调的改变较对光束强度的改变感觉来得灵敏，因此，滤光片除了在光电比色分析中使用外，也能应用在目视比色分析中。例如在比较两个浓度不同、厚度相同的铬酸钾溶液时，如不使用滤光片，则仅能看到两个浓度不同的黄色，但若使用一块蓝色的滤光片，则可看到两个颜色不同的绿色，浓度高者呈蓝绿色，浓度低者呈黄绿色。这样，眼睛不仅容易区别，也不易疲劳。

为了达到上述目的，滤光片通常都放在光源与比色杯之间。

(5) 光电池

光电池的种类很多，有氧化亚铜光电池、硒光电池及硫化银光电池等。对比色分析而言，以硒光电池的应用较广也最为方便。下面仅叙述硒光电池的构造原理和性质。

硒光电池是由三层物质构成的圆形或长方形的薄片(图 1—9, 1—10)，装在塑料匣子里面，上面敞开，以便光能照射到它的表面。薄片上的第一层是用导电性良好的金属(金或铂)制成的半透明薄膜，中间一层为半导体硒，第三层是铁片。

当以一定强度的光束照射到光电池上时，在半导体的表面即有电子逸出，电子移动的方向与半导体的性质有关。在硒光电池(或氧化亚铜光电池)中，电子跑向半透明金属薄膜，使它带负电而成为光电池的负极，而硒层在失去电子后显正电，因此使铁片也带正电而成为光电池的正极。由于半导体的电阻很大，使电子只能向一个方向流动，不能向相反的方向流动。因此，在透明金属薄膜上的电子就不能穿过界面再跑回硒层，一定要经过外电路才能跑回硒层。所以，若用导线把铁片与半透明金属薄片相连时，即产生电流。因为电子只能向一个方向流动，好像在半导体与半透明金属薄膜间有一个“壁垒”区存在以阻止电子向相反方向流动，故这种电池也称为“壁垒”层电池(在硫化银光电池中，电流的方向恰好相反)。

如果光电池外面线路中的电阻较小时(小于 100 欧姆时)，则由其产生的光电流的大小与照明的强度成正比。可以根据光电流的大小测量透过有色溶液照射在光电池上光线的强度，即测量 I_t 的强度；由于 I_0 (光源强度) 是已知的，因此可以直接测定溶液的消光度。

一般光电池所产生的光电流是比较大的，可以直接用电流计来测量。光电池当受强光照射或长久连续使用时，光电流很快升至一较高数值后会逐渐下降，产生所谓“疲劳现象”。

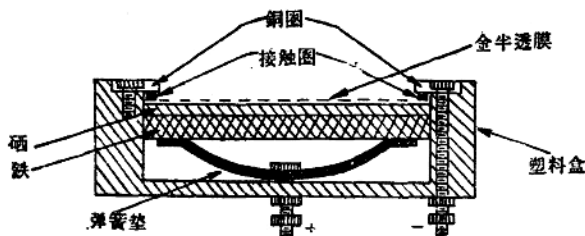


图 1—9 硒光电池

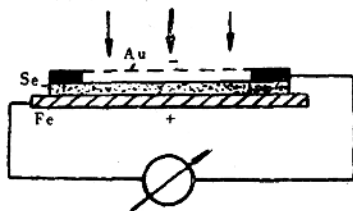


图 1—10 硒光电池

因此，在使用比色计时，应注意勿使强光照射光电池。例如当未放入滤光片时，不允许开亮灯泡。如果发现光电池显疲劳现象，可放置暗处，使之恢复原有灵敏度。硒光电池容易受潮，当半导体硒质量较差时，稍一受潮，就会使光电流的大小不正常。因此，要注意防潮。为了防潮，可以使用硅胶作为干燥剂。

硒光电池和眼睛相似，对于各种不同波长的光线，其灵敏度是不同的。它的灵敏度曲线如图 1-11 所示。由图可见，它对于波长约为 600 毫微米的光线特别灵敏，而对紫外线、红外线却不起作用。

(6) 检流计 在光电比色计中常采用指针式及悬镜式两种检流计。

① 指针式检流计 如图 1-12, 1-13 所示，在永久磁铁(A)的极掌 NS 和软铁心(B)间气隙(C)内，放置一个长方形线圈。这个线圈有两个支轴，其中有一个连着仪器的指针。当线圈转动时，指针随着它一起转动。在测量电流时，电流是由螺旋弹簧进入线圈中的。

当线圈中有电流通过时由于磁场作用产生力偶，这个力偶成为转矩而使线圈旋转一定的角度。这时，螺旋弹簧产生反抗转矩，与线圈的转矩互相平衡。线圈内电流愈大，作用于线圈的力偶也愈大，所以线圈的旋转角度也愈大。

从线圈旋转的角度可以决定电流的大小。在指针下面有固定的标度，并相应地用光密度、透光率或吸收率表示。

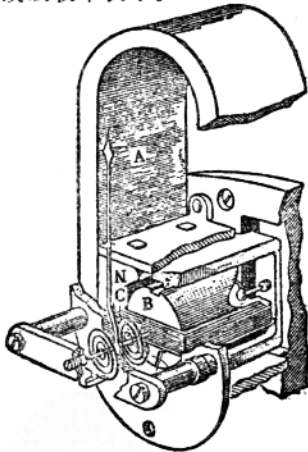


图 1-12 指针式检流计

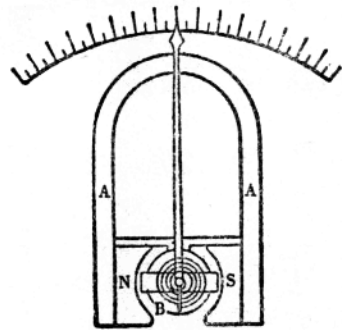


图 1-13 指针式检流计

② 悬镜式检流计

在悬镜式检流计中，线圈固定在拉紧的金属扁线中间(见图 1-14)。当线圈中没有电流时，金属扁线的扭力完全能把线圈转至原来的位置。此种检流计没有指针，而是在旋转体系上安装很轻的小镜子，当线圈转动时，引起了小镜子的转动。小镜子能将光束反射至透明的刻度标尺上(一般相距 1 米)。此种检流计的灵敏度可以达到 10^{-9} 安培/毫米。

2. 光电比色计的构造原理 依光电比色计中所使用的光电池是一个还是两个，光电比

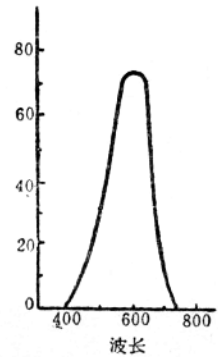


图 1-11 硒光电池的灵敏度曲线

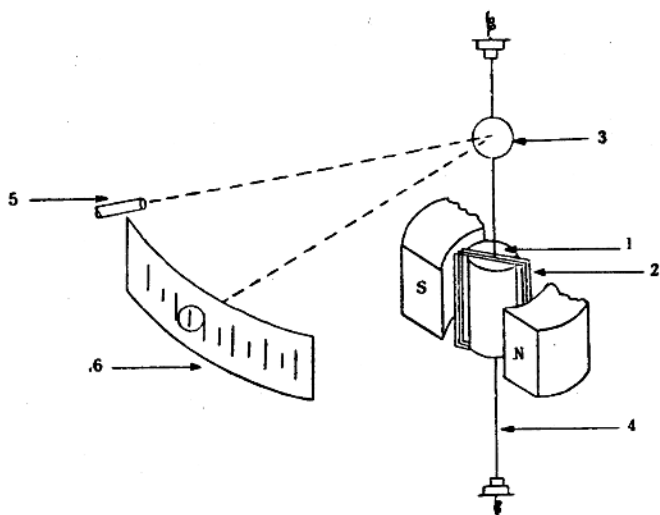


图 1-14 悬镜式检流计构造示意图

1—软铁心；2—线圈；3—反射镜(悬镜)；4—金属扁鞋；5—投射灯；
6—透明标尺

色计分为单光电池比色计和双光电池比色计两类。

(1) 单光电池比色计 单光电池比色计的装置简图如图 1-15 所示。先将装有蒸馏水或空白溶液的比色杯 ($C=0$) 放在光电池前。此时，透过溶液后的光强度为 I_0 ，它使检流计指针由零位偏转。调节可变电阻 R ，使指针转到指示 100% 透光度 (当光源的灯泡扭熄后，指针应回到零点，这表示 0% 的透过或 100% 的吸收)。然后将浓度为 C_n 的有色溶液放在光电池的前面，检流计的指针指示 C_n 的透光度 $\frac{I}{I_0}$ 。如 $\frac{I}{I_0} = 0.50$ 时，可进一步算出消光度，消光度为 $\log_{10} \frac{1}{0.5} = \log_{10} 2 = 0.301$ 。有的光电比色计上直接刻着消光和吸收度两种刻度。

国产 581 型光电比色计是一种单光电池比色计，它的内部线路如图 1-16 所示。与检

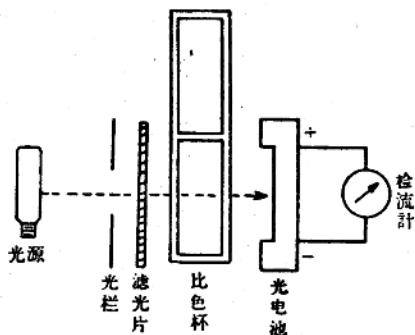


图 1-15 单光电池光电比色计简图

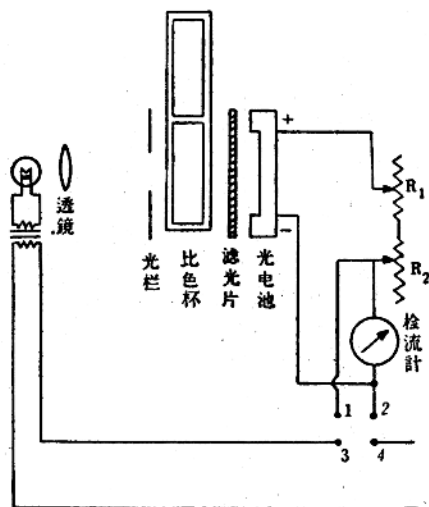


图 1-16 581 型光电比色计的内部线路