



仪器分析

◎ 静宝元 主编



中央广播电视大学出版社

仪 器 分 析

静宝元 主编

中央广播电视大学出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析 / 静宝元主编. —北京: 中央广播电视大学出版社, 2014. 1

ISBN 978 - 7 - 304 - 06437 - 2

I. ①仪… II. ①静… III. ①仪器分析 IV. ①0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 012341 号

版权所有, 翻印必究。

仪 器 分 析

YIQI FENXI

静宝元 主编

出版·发行: 中央广播电视大学出版社
电话: 营销中心 010 - 58840200 总编室 010 - 68182524
网址: <http://www.crtvup.com.cn>
地址: 北京市海淀区西四环中路 45 号 邮编: 100039
经销: 新华书店北京发行所

策划编辑: 李永强 责任校对: 王 亚
责任编辑: 秦 莹 责任印制: 赵联生

印刷: 北京宏伟双华印刷有限公司 印数: 0001 ~ 2000
版本: 2014 年 1 月第 1 版 2014 年 1 月第 1 次印刷
开本: 787 × 1092 1/16 印张: 13.5 字数: 291 千字

书号: ISBN 978 - 7 - 304 - 06437 - 2
定价: 23.00 元

(如有缺页或倒装, 本社负责退换)

Preface

前言

本教材根据国家开放大学开放教育应用化工技术专业（专科）“仪器分析”课程的大纲及一体化设计方案的要求编写，是以生产过程中岗位对人才知识、技能、素质的要求为指导，突出实践技能的实用性教材。

本教材共分9章，重点介绍了紫外—可见分光光度法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、电化学分析法、库仑分析法等常用仪器分析方法，对方法的基本原理、主要特点、仪器结构、实验方法和应用技术等做了较为详细的论述，同时还简要介绍了原子发射光谱法、毛细管电泳法、质谱分析法、核磁共振波谱法以及气相色谱—质谱联用技术。书后附有实验。

本教材第1章至第3章、实验一、实验二、实验五由天津渤海职业技术学院静宝元副教授编写，第4章由天津渤海职业技术学院郑永丽副教授编写，第5章、第6章、实验三、实验四由天津渤海职业技术学院李炜副教授编写，第7章至第9章由天津渤海职业技术学院李悦讲师编写。全书由静宝元统稿。

本教材适于高职高专、成人教育、远程教育应用化工技术专业的学生和自考人员及相关化工技术人员学习使用。

由于编者水平有限，错误与不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2013年5月

Contents

目 录

1 绪 论	1
1.1 仪器分析的概念和特点	1
1.2 仪器分析的基本内容和分类	2
1.3 仪器分析的发展过程和发展趋势	4
本章小结	5
思考题	5
2 紫外—可见分光光度法	6
2.1 紫外—可见分光光度法基本原理	7
2.2 紫外—可见分光光度计	13
2.3 显色及显色条件的选择	19
2.4 测量条件的选择	24
2.5 紫外分光光度法	27
2.6 紫外—可见分光光度法的应用	29
本章小结	33
思考题	34
3 红外吸收光谱法	35
3.1 红外吸收光谱法的基本原理	35
3.2 各类有机物基团的特征吸收频率	41
3.3 红外光谱仪的基本组成	56
3.4 红外吸收光谱法的应用	60
本章小结	66
思考题	67



4 原子吸收光谱法	68
4.1 原子吸收光谱法基本原理	68
4.2 原子吸收分光光度计的组成	74
4.3 原子吸收干扰的类型与消除	78
4.4 操作条件选择	83
4.5 定量分析方法	86
4.6 灵敏度与检出限	89
本章小结	91
思考题	92
5 气相色谱法	93
5.1 色谱法概述	93
5.2 气相色谱法分离原理	95
5.3 气相色谱仪	98
5.4 气相色谱基本理论	107
5.5 气相色谱分离条件的选择	111
5.6 气相色谱法的应用	116
本章小结	122
思考题	123
6 高效液相色谱法	124
6.1 高效液相色谱法概述	124
6.2 高效液相色谱法的类型	126
6.3 高效液相色谱仪	131
6.4 高效液相色谱的速率理论	139
6.5 高效液相色谱法的应用	142
本章小结	143
思考题	143
7 电化学分析法	144
7.1 电化学分析法概述	144
7.2 电位分析法基本原理	147
7.3 离子选择性电极与膜电位	153

7.4 直接电位分析法	162
7.5 电位滴定法	172
本章小结	176
思考题	176
8 库伦分析法	177
8.1 库伦分析法工作原理	177
8.2 恒电位库伦分析法	178
8.3 恒电流库伦分析法	179
8.4 影响电解电流效率的因素及消除方法	182
本章小结	183
思考题	183
9 其他分析法简介	184
9.1 原子发射光谱法	184
9.2 毛细管电泳法	186
9.3 质谱分析法	188
9.4 核磁共振波谱法	192
9.5 气相色谱—质谱联用技术	194
本章小结	196
思考题	196
实 验	197
实验一 邻二氮菲分光光度法测定微量铁	197
实验二 原子吸收法测定水样中的铜	200
实验三 气相色谱归一化法测定苯系混合物	201
实验四 高效液相色谱实验——果汁中有机酸的分析	204
实验五 直接电位工作曲线法测定水样中的氟含量	205
参考文献	208

1 绪 论



学习目标

通过本章的学习，学生应了解仪器分析的分类、特点及发展趋势；正确理解本课程的基本内容；重点掌握仪器分析的分类。

分析化学是研究获取物质的组成、形态、结构等信息及其相关理论的科学，是人们用来认识、解剖自然的重要手段之一。分析化学的发展过程是人们从化学的角度认识世界、解释世界的过程。分析化学的发展促进了分析科学的建立。

分析化学包括化学分析和仪器分析两大部分。化学分析是利用化学反应及其计量关系来确定被测物质的组成与含量的一类分析方法。化学分析适合常量组分的测定，它是分析化学的基础。仪器分析是采用比较复杂或特殊的仪器设备，通过测量物质的某些物理性质或物理化学性质的参数及其变化来确定物质的化学组成、结构及含量的一类分析方法，它是分析化学发展的方向。

近年来，随着电子技术、计算机技术和激光技术等迅猛发展，仪器分析发生了深刻的变化。古老的仪器分析法呈现出新面貌，新的仪器分析法不断涌现，经典的化学分析法也在不断仪器化。在化学学科本身的发展上以及和化学有关的各科学领域中，仪器分析正起着越来越重要的作用。因此，了解仪器分析方法的基本原理、掌握仪器分析的实验技术，已成为一切化学化工工作者必须掌握的基础知识和基本技能。

1.1 仪器分析的概念和特点

仪器分析是指以测量物质的物理性质或物理化学性质为基础，确定物质的化学组成、含量以及化学结构的一类分析方法，由于这类分析方法需要比较复杂且特殊的仪器设备，故称为仪器分析。仪器分析是从 20 世纪初发展起来的，相对于经典的化学分析，它又可称为现



代分析化学法。

仪器分析的特点是：

(1) 分析速度快，可在短时间内分析几十个样品，适于批量分析。有的仪器可同时测定多种组分。

(2) 灵敏度高。仪器灵敏度可以达到 $1 \times 10^{-12}\%$ ，可进行微量分析和痕量分析。

(3) 容易实现在线分析和遥控监测。仪器分析适用于钢铁、水泥和造纸等工业流程的在线分析，还可在高温、高压条件下对分析过程进行遥控监测。

(4) 用途广泛，能适应各种分析要求。如能进行结构分析、定性分析、定量分析、物相分析、微区分析、价态分析和剥层分析等。

(5) 样品用量少，可进行不破坏样品的无损分析，并适于复杂组成样品的分析。

当然，目前仪器分析也有它的局限性：

(1) 仪器设备复杂，价格及维护费用比较昂贵，对维护及环境要求较高。

(2) 仪器分析需用已知组成的标准物质来对照，而标准物质的获得常常是限制仪器分析广泛应用的问题之一。

(3) 相对误差较大，通常在百分之几至百分之几十，不适用于常量和高含量分析。

由此可见，仪器分析和化学分析是相辅相成的，在使用时应根据具体情况，取长补短，互相配合，充分发挥各种方法的特长，以更好地解决分析化学中的各种实际问题。

1.2 仪器分析的基本内容和分类

仪器分析的方法很多，而且各自形成了比较独立的方法原理和理论基础，可以自成体系。按所依据的物理性质或物理化学性质的不同，常用的仪器分析方法可分为四大类：光学分析法、色谱分析法、电化学分析法和其他分析法。

1. 光学分析法

光学分析法是基于电磁波作用于待测物质后产生辐射信号的变化而建立的一种分析方法。

光是一种电磁辐射波，它具有一定的能量。不同波长光的能量与分子或原子内电子的某个量子化能级差相对应。当电磁辐射作用于待测物质时，会引起发射、吸收和散射等现象，从而产生辐射信号的变化，以此为基础建立起来的通过检测光谱波长和强度进行分析的方法称为光学分析法或光谱法，如紫外—可见分光光度法、红外吸收光谱法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、分子荧光光度法、分光磷光光度法、化学发光法、拉曼光谱法、X 射线荧光光谱法、核磁共振波谱法等。

本书将重点介绍紫外—可见分光光度法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法。

2. 色谱分析法

借助物质在两相间的分配比不同，使混合物的各组分达到分离，然后进行定性、定量测

定的分离分析方法，总称为色谱分析法，也叫层析法。

色谱分析法有许多种类，从不同角度发出可有不同的分类方法。

(1) 按两相状态不同，色谱分析法可分为气相色谱法和液相色谱法。用气体作为流动相的色谱分析法称气相色谱法；用液体作为流动相的色谱分析法称液相色谱法。在气相色谱法中，又因固定相的不同分为气液色谱法和气固色谱法。同理，液相色谱法也因固定相的不同分为液液色谱法和液固色谱法。

(2) 按固定相使用的形式不同，色谱分析法可分为柱色谱法、纸色谱法、薄层色谱法等。

(3) 按分离过程的机理不同，色谱分析法可分为吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法和排阻色谱法等。

3. 电化学分析法

通过测量试样溶液所构成化学电池（电解池或原电池）的电化学性质（电位、电导、电量、电流等）而确定物质组成、含量的分析方法，总称为电化学分析法。

电化学分析法按照所测定的电化学性质不同，又分为电位分析法、库仑分析法、电解分析法、电导分析法和伏安分析（极谱分析）法等。

本书将重点介绍电位分析法和库仑分析法。

4. 其他分析法

除上述三大类广泛应用的仪器分析方法外，还有热分析法、质谱分析法、放射化学分析法和电镜分析法等。

常用的仪器分析方法见表 1-1。

表 1-1 常用的仪器分析方法

方法类型	测量参数或有关性质	相应的分析方法
光学分析法	辐射的发射	原子发射光谱法、火焰光度法等
	辐射的吸收	原子吸收光谱法、分光光度法（紫外、可见、红外）、核磁共振波谱法、原子荧光光谱法
	辐射的散射	比浊法、拉曼光谱法、散射浊度法
	辐射的折射	折射法、干涉法
	辐射的衍射	X 射线衍射法、电子衍射法
	辐射的转动	偏振法、旋光色散法、圆二向色性法
电化学分析法	电导	电导分析法
	电位	电位分析法
	电流	电流滴定法
	电流—电位	伏安分析法
	电量	库仑分析法

续表

方法类型	测量参数或有关性质	相应的分析方法
色谱分析法	两相间分配	气相色谱法、液相色谱法
其他分析法	其他	热分析法、质谱分析法、放射化学分析法和电镜分析法等

1.3 仪器分析的发展过程和发展趋势

1.3.1 仪器分析的发展过程

仪器分析伴随分析化学的发展而发展。分析化学的三个发展阶段和三次变革如下：

阶段一：16 世纪天平的出现，使分析化学具有了科学的内涵；20 世纪初，依据溶液中四大反应平衡理论，形成分析化学的理论基础，分析化学由一门操作技术变成一门科学。

分析化学的第一次变革是在 20 世纪 40 年代前，此时化学分析占主导地位，仪器分析种类较少而且精度低。

阶段二：20 世纪 40 年代后，是仪器分析的大发展时期，仪器分析使分析速度加快，从而促进了化学工业的发展；此时化学分析与仪器分析并重，但仪器分析的自动化程度较低。

这一时期的一系列重大科学发现，为仪器分析的建立和发展奠定了基础，仪器分析的发展引发了分析化学的第二次变革。

阶段三：20 世纪 80 年代初，以计算机应用为标志的分析化学发生了第三次变革。

(1) 计算机控制的分析数据采集与处理：实现了分析过程的连续、快速、实时、智能，促进了化学计量学的建立。

(2) 化学计量学：利用数学、统计学的方法设计、选择最佳分析条件，获得最大程度的化学信息。

(3) 以计算机为基础的新仪器的出现：傅里叶变换红外光谱仪；色谱—质谱联用仪。

1.3.2 仪器分析的发展趋势

随着电子科学技术的迅速发展，新的分析仪器不断涌现，使得分析检测技术也朝着越来越灵敏、准确、快速、简便、自动化、多功能化的方向发展，主要体现在以下几方面：

(1) 分析灵敏、快速。随着电子工业和真空技术的发展，许多新技术渗透到仪器分析中，出现了许多新的测试方法和分析仪器。例如，通过使用电子探针进行测试，可使试样体积缩小至 10 mL，电子光谱的绝对灵敏度达到 10 g。

(2) 多功能、自动化和智能化。这是现代仪器分析最突出的特点。特别是随着计算机、数码技术的广泛应用和各种专业软件的开发，形成了人机对话的工作界面，大大提高了分析



速度，保证了测试结果的重要性和可靠性。从自动进样器开始，整个分析过程中对各种测试参数的设定，对样品分流向的控制，对测试信息自动收集、反馈、监控等提出了一系列的要求。

(3) 专用型、小型化。许多大型笨重的分析仪器随着科技的发展逐渐被淘汰，取而代之的是专用化的小型分析仪器。例如，大气环境监测中使用的各种分析仪器，均采用便于携带的小型仪器，这些小型仪器使随时随地的监测成为可能。

本章小结

仪器分析是指以测量物质的物理性质或物理化学性质为基础，确定物质的化学组成、含量以及化学结构的一类分析方法，由于这类分析方法需要比较复杂且特殊的仪器设备，故称为仪器分析。

仪器分析具有分析速度快、灵敏度高、容易实现在线分析和遥控监测、用途广泛及样品用量少等特点。

按照所测定物质的物理性质或物理化学性质的不同，常用的仪器分析方法可分为四大类：光学分析法、色谱分析法、电化学分析法和和其他分析法。

随着电子科学技术的迅速发展，新的分析仪器不断涌现，使得分析检测技术也朝着越来越灵敏、准确、快速、简便、自动化、多功能化的方向发展。

思考题

1. 什么是仪器分析？仪器分析分为哪些分析方法？
2. 仪器分析的主要特点有哪些？
3. 简述仪器分析的发展趋势。

2 紫外—可见分光光度法

► 学习目标

通过本章的学习，学生应重点掌握光吸收基本定律、显色条件和测量条件的选择、仪器的基本构造和使用方法、定量分析方法和紫外定性应用等知识要点。通过技能训练，学生应能熟练地对紫外—可见分光光度计进行校验并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。

在仪器分析中，紫外—可见分光光度法是历史悠久、应用最为广泛的一种光学分析法。它是利用物质的分子或离子对某一波长范围的光的吸收作用，对物质进行定性分析、定量分析及结构分析。所依据的光谱是分子或离子吸收入射光中特定波长的光而产生的吸收光谱。按所吸收光的波长区域不同，分为紫外分光光度法和可见分光光度法，合称为紫外—可见分光光度法。

分光光度法是在比色法的基础上发展起来的，两者所依据的原理基本上相同。由于分光光度法采用了更为先进的单色系统和光检测系统，在灵敏度、准确度、精密度及应用范围上都大大地优于比色法。

紫外—可见分光光度法有如下特点：

(1) 相对其他光谱分析方法来说，其仪器设备和操作都比较简单，费用少，分析速度较快。

(2) 灵敏度较高。如在紫外光区直接检测抗坏血酸时，其最低检出浓度可达到 $6 \sim 10 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

(3) 有较好的选择性。通过适当地选择测量条件，一般可在多种组分共存的体系中，对某一种物质进行测定。

(4) 精密度和准确度较高。在仪器设备和其他测量条件较好的情况下，其相对误差可减小到 $1\% \sim 2\%$ 。虽然紫外—可见分光光度法的相对误差比滴定法和重量法要大，但对于微量组分的测定，已能满足要求。



(5) 用途广泛。在医药、化工、冶金、环境保护、地质等诸多领域,紫外—可见分光光度法已成为必不可少的测试手段之一。在医学检验的测试项目中,紫外—可见分光光度法也占有较大比重。

紫外—可见分光光度法不但可以进行定量分析,还可以对被测物质进行定性分析和结构分析,进行官能团鉴定、相对分子质量测定、配合物的组成及稳定常数的测定等。

2.1 紫外—可见分光光度法基本原理

紫外—可见吸收光谱和红外吸收光谱等均属于分子光谱,它具有特征的分子能级。分子的总能量由以下几部分组成:

$$E_{\text{总}} = E_{\text{内能}} + E_{\text{平动能}} + E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}} \quad (2-1)$$

式中: $E_{\text{内能}}$ ——分子固有的内能,它不随运动而改变;

$E_{\text{平动能}}$ ——分子在空间做自由运动所需要的能量,是连续变化的,它仅是温度的函数;

$E_{\text{电子}}$ ——分子中电子相对于原子核运动所具有的能量;

$E_{\text{振动}}$ ——分子内原子在平衡位置附近振动的能量;

$E_{\text{转动}}$ ——分子绕着重心转动的能量。

对于分子中电子相对于原子核运动的能量、各原子在平衡位置附近振动的能量和分子绕着重心转动的能量,其变化是不连续的,它们只能是量子化的。当分子吸收外界辐射能后,总能量变化是电子运动能量变化 $\Delta E_{\text{电子}}$ 、振动能量变化 $\Delta E_{\text{振动}}$ 和转动能量变化 $\Delta E_{\text{转动}}$ 的总和:

$$\Delta E_{\text{总}} = \Delta E_{\text{电子}} + \Delta E_{\text{振动}} + \Delta E_{\text{转动}} \quad (2-2)$$

三种能量的关系是:

$$\Delta E_{\text{电子}} > \Delta E_{\text{振动}} > \Delta E_{\text{转动}} \quad (2-3)$$

由于发生三种能级跃迁需要的能量 $\Delta E_{\text{电子}}$ 、 $\Delta E_{\text{振动}}$ 和 $\Delta E_{\text{转动}}$ 不同,所以分别在紫外—可见光区、红外光区和远红外光区产生吸收。

2.1.1 光的性质

光是一种电磁波,具有波粒二象性,即光的波动性和粒子性。光的偏振、干涉、衍射、折射等现象就是其波动性的反映,波长 λ 与频率 ν 之间的关系式 $\lambda\nu = c$ (c 为光速, $3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) 也反映了光的波动性。光又是由大量具有能量的粒子流所组成的,这些粒子称为光子。光子的能量则反映了光的粒子性,光子的能量 E 与波长 λ 的关系式如下:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

式中: h ——普朗克常量, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ 。上面公式亦可用来表示光的微粒性。

由上述关系可知,光子的能量与光的波长(或频率)有关,波长越短,光的能量越大,



波长越长，光的能量越小。

单色光是仅具有单一波长的光，而复合光是由不同波长的光所组成的。人们肉眼所见的白光（如阳光等）和各种有色光实际上都是包含一定波长范围的复合光。

电磁波的能量范围很广，在波长或频率上相差大约 20 个数量级。电磁波按照波长的长短顺序排列，可得到电磁波谱表，如表 2-1 所示。

表 2-1 电磁波谱表

光谱名称	波长范围	跃迁类型	分析方法
X 射线	$10^{-1} \sim 10 \text{ nm}$	K 和 L 层电子	X 射线光谱法
远紫外光	$10 \sim 200 \text{ nm}$	中层电子	真空紫外分光光度法
近紫外光	$200 \sim 400 \text{ nm}$	价电子	紫外分光光度法
可见光	$400 \sim 760 \text{ nm}$	价电子	比色及可见分光光度法
近红外光	$0.76 \sim 2.5 \mu\text{m}$	分子振动	近红外光谱法
中红外光	$2.5 \sim 50 \mu\text{m}$	分子振动	中红外光谱法
远红外光	$50 \sim 1\,000 \mu\text{m}$	分子振动和低位振动	远红外光谱法
微波	$0.1 \sim 100 \text{ cm}$	分子转动	微波光谱法
无线电波	$1 \sim 1\,000 \text{ m}$		核自旋共振光谱法

2.1.2 物质的颜色与其对光的选择性吸收

物质呈现的颜色与光有着密切关系。一种物质呈现什么颜色，与光的组成和物质本身的结构有关。当一束白光（日光、白炽电灯光等）通过棱镜后，就可分解为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种颜色的光，这种现象称为光的色散。相反，不同颜色的光按照一定的强度比例混合后又可成为白光。如果两种适当的单色光按一定的强度比例混合后形成白光，则这两种光称为互补色光。图 2-1 中处于直线关系的两种单色光，如



图 2-1 互补色光

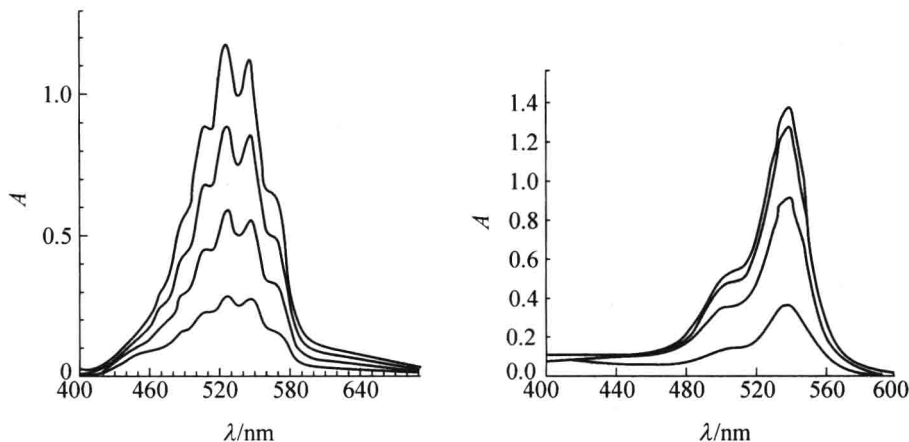
绿光和紫光、蓝光和紫光为互补色光。

当用不同波长的复合光照射物质分子时，分子只选择性地吸收一定波长的光，而其他波长的光（被吸收光的互补色光）会透过，这就是分子对光的选择性吸收。而物质所呈现的颜色是未被吸收的透过光的颜色。例如，有一束白光照射高锰酸钾溶液时，高锰酸钾溶液会选择性地吸收白光中的绿青色光，而透过紫红色光，即呈现紫红色，所以我们看到高锰酸钾溶液是紫红色的。



2.1.3 吸收曲线

由于物质对光是选择性吸收的, 因此物质溶液对于不同波长光的吸收程度是不同的。如果将各种波长的单色光依次通过一定浓度的某一物质溶液, 测量该溶液对各种单色光的吸收程度, 即吸光度 A , 然后以波长 λ 为横坐标, 以吸光度 A 为纵坐标作图, 可得如图 2-2 所示的曲线。该曲线描述了物质对不同波长的光的吸收能力, 称为吸收光谱曲线。



(a) 不同浓度的高锰酸钾溶液吸收光谱曲线 (b) 不同浓度的二甲基黄溶液吸收光谱曲线

图 2-2 不同物质溶液吸收光谱曲线

图 2-2 中的曲线分别是不同浓度的高锰酸钾溶液、二甲基黄溶液吸收光谱曲线。可见, 同一物质对不同波长光的吸收程度是不同的, 图 2-2 (a) 中高锰酸钾溶液在 $\lambda = 525 \text{ nm}$ 处, 吸光度 A 最大, 而图 2-2 (b) 中二甲基黄溶液在 $\lambda = 540 \text{ nm}$ 处, 吸光度 A 最大, 这两个波长分别称为两物质的最大吸收波长, 用 $\lambda_{\max}$ 表示。

由图 2-2 还可以看到, 浓度不同的同种物质, 最大吸收波长不变, 但吸光度随浓度的增加而增大。一般在最大吸收波长处测定吸光度, 灵敏度最高。因此, 吸收光谱曲线是吸光光度法中选择测定波长的重要依据。从吸收光谱曲线中可知:

① 同一种物质对不同波长光的吸光度不同, 吸光度最大处对应的波长称为最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 。

② 不同浓度的同一种物质, 在某一定波长下吸光度 A 有差异, 在 $\lambda_{\max}$ 处吸光度 A 的差异最大。

③ 不同浓度的同一种物质, 其吸收光谱曲线形状相似, $\lambda_{\max}$ 相同。不同物质的吸收光谱曲线形状及 $\lambda_{\max}$ 不同。吸收光谱曲线可以提供物质的结构信息, 并作为物质定性分析的依据之一。

不同物质吸收光谱曲线的形状和最大吸收波长不同, 说明光的吸收与溶液中物质的结构有关, 根据这一特性可进行物质的初步定性分析。



2.1.4 光的吸收定律

1. 朗伯—比尔定律

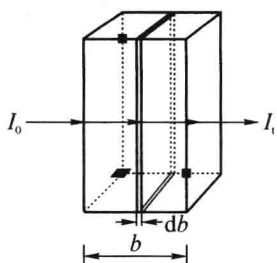


图 2-3 光吸收示意图

(1) 吸光度与透射比。如图 2-3 所示, 当一束平行单色光 (光强度 I_0) 通过厚度为 b 的均匀、非散射的溶液时, 溶液吸收了光能, 光的强度就要减弱。溶液的浓度越大, 液层越厚, 光被吸收得越多, 透过溶液的光强度越小。以光通量 Φ 表示光的强度, 则溶液的吸光度 A 与光通量的关系如下:

$$A = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_t} \quad (2-4)$$

在吸光度的测量中, 也用透射比 τ (亦称透射率、透光度) 表示有色物质对光的吸收程度。透射比描述入射光透过溶液的程度, 即透过光通量 Φ_t 与入射光通量 Φ_0 之比, 关系式如下:

$$\tau = \lg \frac{\Phi_t}{\Phi_0} \quad (2-5)$$

当溶液对光不吸收时, $\Phi_t = \Phi_0$, $A = 0$, $\tau = 100\%$;

当溶液对光全吸收时, $\Phi_t = 0$, $A = \infty$, $\tau = 0$ 。

由式 (2-4) 和式 (2-5) 可知, 透射比与吸光度的关系为

$$A = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_t} = \lg \frac{1}{\tau} = -\lg \tau \quad (2-6)$$

(2) 光吸收的基本定律。朗伯 (Lambert) 和比尔 (Beer) 分别于 1760 年和 1852 年研究了光的吸收与有色溶液液层的厚度及溶液浓度的定量关系, 奠定了分光光度法的理论基础。

溶液的浓度越大, 通过的液层越厚, 光被吸收得越多。

朗伯—比尔定律表明: 当一束平行的单色光, 通过某一均匀的、非散射性的、适当稀的有色物质溶液时, 溶液对光的吸收程度与液层厚度和溶液浓度的乘积成正比。朗伯—比尔定律的数学表达式为

$$A = Kbc \quad (2-7)$$

式中: A ——吸光度;

b ——光程长度 (吸收池内光透过溶液的厚度);

c ——溶液中吸光物质的浓度;

K ——吸光系数。其物理意义是: 单位浓度的溶液, 当液层厚度为 1 cm 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四个因素, 与溶液浓度和液层厚度无关。但吸光系数 K 因溶液浓度所采用的单位不同而有不同的表示方法。