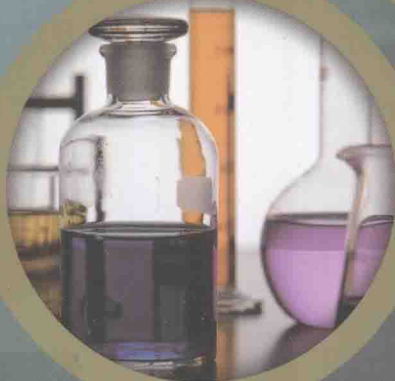


HUAXUE FENXI FANGSHI
JI YIQI YANJIU

化学分析方式 及仪器研究

韩爱鸿 李艳霞 张建夫 编著

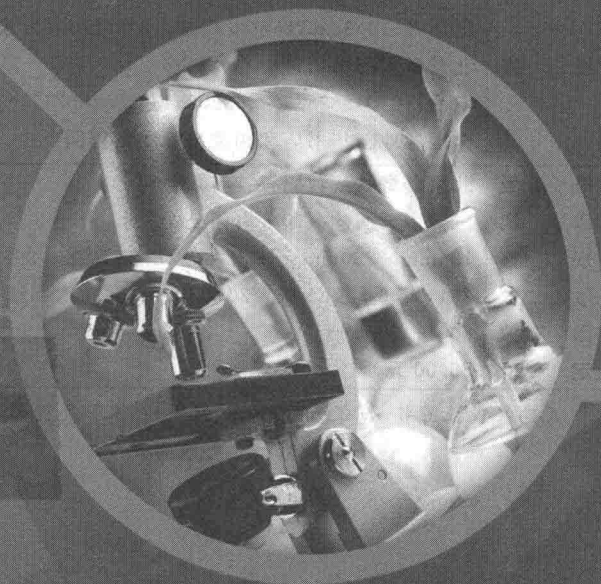
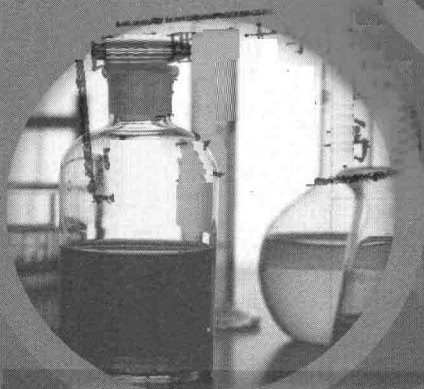


中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

HUAXUE FENXI FANGSHI
JI YIQI YANJIU

化学分析方式 及仪器研究

韩爱鸿 李艳霞 张建夫★编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书主要介绍重要的化学分析方式和相应的仪器,包括紫外可见分光光度分析、红外吸收光谱分析、原子光谱分析、核磁共振波谱分析、毛细管电泳分析、气相色谱分析、高效液相色谱分析和库仑分析。另外,还简要阐述旋光分析法、X射线粉末衍射法、柱色谱法、电子能谱法和热分析法的原理与应用。本书可供化学、药学、环境等相关研究人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

化学分析方式及仪器研究/韩爱鸿,李艳霞,张建夫编著. --北京:中国水利水电出版社,2014.3

ISBN 978-7-5170-1772-1

I. ①化… II. ①韩… ②李… ③张… III. ①化学分析②仪器分析 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 038518 号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:杨元泓 封面设计:崔 蕾

书 名	化学分析方式及仪器研究
作 者	韩爱鸿 李艳霞 张建夫 编著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038) 网址:www. waterpub. com. cn E-mail:mchannel@263. net(万水) sales@waterpub. com. cn 电话:(010)68367658(发行部)、82562819(万水)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京鑫海胜蓝数码科技有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	184mm×260mm 16 开本 16.25 印张 395 千字
版 次	2014 年 6 月第 1 版 2014 年 6 月第 1 次印刷
印 数	0001—3000 册
定 价	56.00 元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

分析化学是化学的一个重要分支,是建立在化学、物理和生物等科学技术之上的一门边缘性交叉学科,是一门关于物质的信息科学。分析化学在化工、农业、环境、医药等领域都具有重要作用,推动着整个社会的发展。

分析化学借助特殊仪器来确定物质的组成、含量和结构,即仪器分析,它是分析化学发展的主要趋势。随着电子技术和计算机的飞速发展,分析方式和实验技术都得到了很大的进步,先进的分析测试仪器为科学研究和生产实际提供迅速、精确、全面的信息。但是,生命、材料和环境的发展变化,逐渐造成分析对象的多样性、不确定性和复杂性的急剧增加,从而使分析化学的研究面临严峻挑战。

本书对几种常用的仪器分析方式进行重点介绍,突出其原理、作用和应用,并对部分仪器的构成和作用原理进行详细阐述,以突出理论的实用性。另外,根据近代科学技术的发展,本书适当地增加了部分新方法,以拓宽读者的知识领域,适应社会和科研的发展形势。

全书共分为10章:第1章为绪论,简要阐述分析化学的发展、分析方式的分类和分析的过程;第2~9章主要介绍几种分析方式和相应的仪器,包括紫外-可见分光光度分析、红外吸收光谱分析、原子光谱分析、核磁共振波谱分析、毛细管电泳分析、气相色谱分析、高效液相色谱分析和库仑分析;第10章简要介绍了旋光分析法、X射线粉末衍射法、柱色谱法、电子能谱法和热分析法的原理和应用,以及相应的仪器。本书内容力求深入浅出、结构清晰、理论鲜明,不刻意追求化学理论知识的完整性和系统性。

全书由韩爱鸿、李艳霞、张建夫撰写,具体分工如下:

第1章、第4章、第7章、第8章:韩爱鸿(沈阳师范大学);

第5章、第6章第3节~第6节、第9章、第10章:李艳霞(周口师范学院);

第2章、第3章、第6章第1节~第2节:张建夫(周口师范学院)。

本书在编撰的过程中参考了大量书籍,并咨询了资深研究人员的修改意见,得到了多位同行的大力支持,在此对相关作者和支持者表示衷心的感谢!由于作者能力有限,书中难免存在疏漏和错误,望广大读者批评指正。

作者

2014年3月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的发展	1
1.2 化学分析方法的分类	2
1.3 分析的一般过程	3
第 2 章 紫外-可见分光光度分析	6
2.1 概述	6
2.2 光吸收定律	9
2.3 紫外-可见分光光度计	19
2.4 显色反应与显色剂	29
2.5 分析条件的选择	33
2.6 快速比色法	35
第 3 章 红外吸收光谱分析	38
3.1 概述	38
3.2 红外吸收光谱分析原理	40
3.3 基团频率和特征吸收峰	44
3.4 红外吸收光谱仪	54
3.5 红外吸收光谱实验技术	58
3.6 红外吸收光谱法的应用	60
第 4 章 原子光谱分析	66
4.1 概述	66
4.2 原子光谱分析原理	69
4.3 原子光谱仪	80
4.4 原子光谱分析方法	97
4.5 灵敏度与检测限	99
4.6 原子光谱的应用	100
4.7 原子荧光分析法	104

第 5 章 核磁共振波谱分析	109
5.1 概述	109
5.2 核磁共振原理	111
5.3 氢核的化学位移	116
5.4 自旋耦合与自旋系统	122
5.5 核磁共振波谱仪	125
第 6 章 毛细管电泳分析	128
6.1 概述	128
6.2 毛细管电泳的原理	131
6.3 分离模式	136
6.4 毛细管电泳仪	143
6.5 毛细管的选择和温度控制	146
6.6 毛细管实验技术	147
第 7 章 气相色谱分析	149
7.1 概述	149
7.2 色谱分离理论	151
7.3 气相色谱仪及其检测器	167
7.4 气相色谱实验技术	176
7.5 气相色谱法的应用	179
第 8 章 高效液相色谱分析	182
8.1 概述	182
8.2 高效液相色谱法的分类	184
8.3 高效液相色谱的分析方式	190
8.4 高效液相色谱的固定相和流动相	191
8.5 高效液相色谱仪	193
8.6 高效液相色谱实验技术	197
8.7 超临界流体色谱法	200
第 9 章 库伦分析	203
9.1 概述	203

9.2 电解理论与电解分析	203
9.3 控制电位库仑分析法	209
9.4 控制电流库仑分析法	212
第 10 章 其他分析方式	217
10.1 旋光分析法.....	217
10.2 X 射线粉末衍射法	220
10.3 柱色谱法	225
10.4 电子能谱法.....	227
10.5 热分析法	239
参考文献	251

第 1 章 绪 论

1.1 分析化学的发展

分析化学是通过建立、改进和应用分析方法,对物质的化学组成、结构及现象进行定性鉴别和定量检测的科学。分析化学与物质的理化性质有关,从分析技术与方法的建立,到物质化学特征与相关信息的获取、解析和确定,均依赖于物质所特有的物理性质或化学性质。

现代科学技术的发展促进了分析化学迅速发展,同时,分析化学的发展也为现代科学提供了更多的关于物质组成和结构的信息。

分析化学应该起始于人们对物质组成奥秘的探索,在其过程中必然涉及一些技术和方法的使用,如通过简单的分离或提纯手段,逐步加深对组成物质中不同组分特性的了解与认识。反之,又依据物质组分特性,改进和发展使用的技术和方法。所以,分析化学作为人们认识物质世界运动规律的有效手段与工具,在不断的实践与认识的往复过程中逐步形成和发展。就近代分析化学而言,一般认为分析化学经历了三次巨大的变革。

1. 第一次变革(20 世纪初)

随着物理化学的溶液平衡理论(酸碱平衡、氧化还原平衡、配位平衡、沉淀平衡)的建立,并且被引入到分析化学,从而使分析化学由一种检测技术发展成为一门具有系统理论的科学,确立了作为化学分支学科的地位。

2. 第二次变革(20 世纪 40 年代以后)

由于物理学和电子学、半导体以及原子能技术的发展,促进了分析化学中物理方法的发展,出现了以光谱分析和极谱分析为代表的仪器分析方法,改变了以化学分析为主的局面,使经典分析化学发展成为现代分析化学。

3. 第三次变革(20 世纪 70 年代末至今)

由于生命科学、环境科学和新材料科学等发展的要求,生物学、信息科学和计算机技术的引入,使得分析化学的内容和任务不断地扩大和复杂;再者,由于学科之间的相互交叉与促进,特别是与生物学、信息学、计算机技术等学科的交叉与渗透,使得分析化学的新理论、新技术、新方法、新仪器不断产生和发展,已经成为人们获取物质全面信息,进一步认识自然、改造自然的重要科学工具,标志着分析化学已经发展到具有综合性和交叉性特征的分析科学阶段。

分析化学在许多涉及人类健康和生命安全的领域得到了充分的发挥,如食品安全、环境保护、突发事件的处理等。化学分析是建立在高灵敏度、高选择性、自动化和智能化的新方法基础上的,这必然要求分析化学的分析手段越来越灵敏、准确、快速、简便和自动化。由此可以看

出,诸多学科的理论 and 实际问题的解决越来越需要分析化学的参与。

1.2 化学分析方法的分类

分析化学所面对的物质是多种多样和复杂的,不可能有一种分析方法或一台分析仪器能够解决所有的分析问题。因此,分析化学中包含大量分析方法,通常按照分析任务、测定原理、分析对象的不同进行分类。

1.2.1 按分析任务分类

由于分析化学任务的不同,它可以分成定性分析、定量分析和结构分析。

(1)定性分析的任务是鉴定物质由哪些成分组成,这些成分可以是元素、离子、基团或化合物等多种信息。

(2)定量分析的任务是测定物质组成中各成分的相对含量。

(3)结构分析的任务则主要是确定某物质的结构。

1.2.2 按分析物的物质属性分类

按分析对象可将化学分析方式分为有机分析和无机分析。

(1)有机分析的对象为有机物,虽然组成有机物的元素种类并不多,主要为碳、氢、氧、氮、硫和卤等,但是有机化学结构却十分复杂,化合物的种类有数百万之多,所以有机分析不仅仅需要元素分析,更重要的是进行基团分析和结构分析。

(2)无机分析的对象为无机物,因为组成无机物的元素多种多样,所以在无机分析中要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或者化合物组成,以及各组分的相对含量。

1.2.3 按分析试样的用量及操作规模分类

按分析试样的用量及操作规模可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。化学定量分析一般为常量分析;无机定性分析一般为半微量分析;进行微量分析和超微量分析时,往往采用一起分析法。

1.2.4 按测量原理及方法分类

根据分析方法的特性和原理不同,可分为常规化学分析和仪器分析。

(1)以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。经典化学分析的测定结果可靠,准确度高,所用仪器设备简单,应用范围比较广泛,是例行测量的主要手段之一。化学定量分析主要包括滴定分析(或称容量分析)和重量分析。

(2)随着分析化学的发展,仪器分析已成为分析化学的主体内容,且不断丰富和发展。主要的仪器分析方法包括光学分析法、电化学分析法、色谱分析法和其他分析法等,见表 1-1 所示。

表 1-1 主要仪器分析的分类

类 别		基本原理	具体方法
光学分析法		基于被测物质与电磁辐射的相互作用产生辐射信号变化,而建立的分析方法	紫外-可见分光光度分析、红外吸收光谱分析、原子光谱分析等
电化学分析法		根据物质在溶液中的电化学性质及其变化规律,而建立的分析方法	电位分析法、库仑分析法、伏安分析法、极谱分析法等
色谱分析法		基于物质的物理化学性质及相互作用特性,而建立的分离分析方法	气相色谱法、高效液相色谱法等
其他分析法	质谱分析法	物质被电离形成带电离子,在质量分析器中按离子质荷比进行测定的分析方法	有机质谱法、生物质谱法
	热分析法	基于物质的质量、体积、热导或反应热等与温度之间关系,建立的分析方法	差热分析、热重法、差示扫描量热法

各种分析方法都有其各自的特长和局限性,且有其特定的应用范围。近年来,仪器分析法应用越来越广泛,所占的比重也越来越大,然而化学分析法仍旧有着其重要的作用,始终为整个分析化学的基础。如仪器分析法通常要与样品处理、富集、分离和掩蔽等化学手段相结合,并且依靠化学方法给出“标准物质”作相对分析。其实化学分析法和仪器分析法是相互补充、相辅相成的。

1.3 分析的一般过程

1.3.1 取样

根据分析对象是气体、液体或固体,采用不同的取样方法。送到分析实验室的试样量通常是很少的,但它却应该能代表整批物料的平均化学成分。

这里以矿石为例,简要说明取样的基本方法。

(1)根据矿石的堆放情况和颗粒的大小选取合理的取样点和采集量。

(2)将采集到的试样经过多次破碎、过筛、混匀、缩分后才能得到符合分析要求的试样。破碎应由粗到细的进行。破碎后过筛时,应将未通过筛孔的粗粒进一步破碎,直至全部通过筛孔。

(3)将试样量进行缩分,使粉碎后的试样量逐渐减少。缩分一般采用四分法,即将过筛后的试样堆为圆饼状,通过中心分为四等份,弃去对角的两份,剩下的两份继续缩分至所需的采样量。

药品的抽样检验中要遵循一定的取样方案。中药分析时,除应注意品种正确外,还要注意产地和采收期等因素对化学成分与中药质量的影响。

1.3.2 试样的制备

制备的试样应适用于所选用的分析方法,一般分析工作中,通常先将试样制成溶液再进行分析。试样的制备包括干燥、粉碎、研磨、分解、提取、分离和富集等步骤。在制备过程中应尽量少引入杂质,不能丢失待测组分。

1.3.2.1 试样的分解

试样的分解同样是样品预处理步骤中极为重要的一环。

1. 试样分解原则

一般试样的分解应遵循以下要求和原则。

(1) 分解完全。

这是分析测试工作的首要条件,应根据试样的性质,选择适当的溶(熔)剂、合理的溶(熔)解方法和操作条件,并力求在较短时间内将试样分解完全。

(2) 避免待测成分损失。

分解试样往往需要加热,有些甚至蒸至近干。这些操作往往会发生暴沸或溅跳现象,使待测组分损失。此外,加入不恰当的溶熔剂也会引起组分的损失。

(3) 不能额外引入待测组分。

在分解试样过程中,必须注意不能选用含有被测组分的试剂和器皿。

(4) 不能引入干扰物质。

防止引入对待测组分测定引起干扰的物质。这主要是要注意所使用的试剂、器皿可能产生的化学反应而干扰待测组分的测定。

(5) 适当的方法。

选择的试样分解方法应与组分的测定方法相适应。

(6) 与溶(熔)剂匹配的器皿。

根据溶(熔)剂的性质,选用合适的器皿。因为,有些溶(熔)剂会腐蚀某些材质制造的器皿,所以必须注意溶(熔)剂与器皿间的匹配。

2. 分解试样方法

(1) 湿法分析。大多数分析方法为湿法分析,需要分解试样并将待测组分转入溶液方能进行测定。常用的分解试样的方法为酸溶法,少数试样可采用碱溶法,一些不易溶解的试样可采用熔融法。

(2) 酸溶法。酸溶法是利用酸的酸性、氧化性、还原性和配位性将试样中的被测组分转入溶液中的一种方法。这是一种最常用的分解试样方法,所采用的酸有盐酸、硝酸、磷酸、氢氟酸和高氯酸等。为了提高酸分解的效果,除了采用单一酸作为溶剂外,也常用两种或两种以上的混合酸对某些较难分解的试样进行处理。

(3) 碱熔法。常用的碱性熔剂有碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钾、氢氧化钠、过氧化钠或它们的混合物。碱熔法常用于酸性氧化物、酸不溶残渣等酸性试样的分解。近年来,由于采用聚四氟乙烯坩埚在微波炉中熔融试样,简化了操作程序,加快了熔融速度。

1.3.2.2 试样的分离处理

为了避免分析测定过程中其他组分对待测组分的干扰,在试样分解后有时还应进行分离处理,以便得到足够纯度的物质供下一步分析测定。常用的分离方法有沉淀分离法、萃取分离法、色谱分离法等。此外,还可利用蒸馏、挥发、电泳与电渗、区域熔融、泡沫分离等手段进行分离。有些情况下可利用掩蔽剂掩蔽干扰成分消除干扰,以简化操作程序。

1.3.3 分析测定

每个分析试样的分析结果都需要进行测定。进行实际试样测定前必须对所用仪器进行校正。实际上,实验室使用的计量器具和仪器都必须定时经过权威机构的校验。所使用的具体分析方法必须经过认证以确保分析结果符合要求。定量方法认证包括准确度、精密度、检出限、定量限和线性范围等的确定。

1.3.4 分析结果的计算

根据分析过程中有关反应的计量关系及分析测量所得数据,计算试样中待测定组分的含量。对测定结构及其误差分布情况,应用统计学方法进行评价,例如平均值、标准差、相对标准差、测量次数和置信度等。

第 2 章 紫外-可见分光光度分析

2.1 概述

2.1.1 紫外-可见吸收光谱分析法的分类

紫外-可见吸收光谱是由成键原子的分子轨道中电子跃迁产生的,分子的紫外线吸收和可见光吸收的光谱区域依赖于分子的电子结构。紫外-可见吸收光谱分析法按测量光的单色程度分为分光光度法和比色法。

应用波长范围很窄的光与被测物质作用而建立的分析方法即为分光光度法。按照所用光的波长范围不同,又可分为紫外分光光度法和可见分光光度法两种,合称为紫外-可见分光光度法。紫外-可见光区又可分为 100~200 nm 的远紫外光区、200~400 nm 的近紫外光区、400~800 nm 的可见光区。其中,远紫外光区的光能被大气吸收,所以在远紫外光区的测量必须在真空条件下操作,因此也称为真空紫外区,不易利用。近紫外光区对结构研究很重要,它又称为石英区。可见光区则是指其电磁辐射能被人的眼睛所感觉到的区域。

比色法是指应用单色性较差的光与被测物质作用而建立的分析方法,适用于可见光区。光的波长范围可借用所呈现的颜色来表征,光的相对强度可由颜色的深浅来区别,所以称为比色法,其中以人的眼睛作为检测器的可见光吸收方法称为目视比色法,以光电转换器件作为检测器的方法称为光电比色法。

2.1.2 光辐射的选择吸收

物质对光的吸收是物质与辐射能相互作用的一种形式,只有当入射光子的能量同吸光体的基态和激发态能量差相等时才会被吸收。由于吸光物质的分子(或离子)只有有限数量的、量子化的能级,所以物质对光的吸收是有选择性的。在日常生活中,看到各溶液呈现不同的颜色正是由于它们对可见光的选择性吸收。当一束白光(复合光)通过某一溶液时,某些波长的光被溶液选择性地吸收,另一些波长的光则透过,人们看到的是溶液透射光的颜色,也就是物质所吸收的光的互补色,例如, MnO_4^- 溶液呈紫红色,就是因为它吸收 500~550 nm 的绿色光,而透过绿色的互补色即紫红色。

物质的颜色和被吸收光的颜色之间的关系,见表 2-1。

表 2-1 物质颜色和吸收光颜色的关系

物质外观颜色	吸收光	
	吸收光的颜色	波长范围/nm
黄绿色	紫色	400~450
黄色	蓝色	450~480
橙色	绿蓝色	480~490
红色	蓝绿色	490~500
红紫色	绿色	500~560
紫色	黄绿色	560~580
蓝色	黄色	580~610
绿蓝色	橙色	610~650
蓝绿色	红色	650~780

2.1.3 紫外-可见分光光度法的特点与应用

2.1.3.1 紫外-可见分光光度法的特点

紫外-可见分光光度法是一种很好的、在仪器分析中应用最广泛的分析方法,具有以下优点。

1. 准确度较好

一般情况下,相对误差约为 2%。因此,它适用于微量成分的测定,而不适用于中、高含量的组分。但采取适当技术措施,如示差分析法,可提高准确度,可测定高含量组分。

2. 选择性较好

一般可在多种组分共存的溶液中,不经分离而测定某种欲测定的组分。

3. 灵敏度高

一般可测定 μg 量级或浓度为 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的物质。在某些条件下,甚至可测定 ng 量级或浓度为 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的物质。因此,它特别适用于测定低含量和微量组分。

4. 通用性强,应用广泛

不但可以进行定量分析,还可用于定性分析和有机化合物中官能团的鉴定。同时也可用于测定有关的物理化学常数。

另外,此法所用设备简单,价格低廉,操作方便,分析速度快。

紫外分光光度法和可见分光光度法在基本原理和仪器构造方面基本相似。由于工作波段的不同导致所用仪器部件和分析对象的差异。紫外分光光度法不仅可以用于无机化合物的分析,更重要的是许多有机化合物在紫外区具有特征的吸收光谱,从而可以用来进行有机物的鉴

定及结构分析。紫外分光光度法主要用于分析具有芳香结构及含有共轭体系的化合物。

2.1.3.2 紫外-可见分光光度法的应用

紫外-可见分光光度分析法从问世以来,在应用方面有了很大的发展,尤其是在相关学科发展的基础上,促使分光光度计仪器的不断创新,功能更加齐全,使得光度法的应用拓宽了范围。目前,紫外-可见分光光度分析法可用来进行在紫外区范围有吸收峰的物质鉴定及结构分析,其中主要是有机化合物的分析和鉴定、同分异构体的鉴别和物质结构的测定等。

但是,如果有机化合物在紫外区中有些没有吸收带或有的仅有较简单而宽阔的吸收光谱,就会影响鉴定的结果。另外,如果物质组成的变化不影响生色团及助色团,就不会显著地影响其吸收光谱。因此,物质的紫外吸收光谱基本上是其分子中生色团及助色团的特征,而不是整个分子的特征。所以,单根据紫外光谱不能完全决定物质的分子结构,还必须与红外吸收光谱、核磁共振波谱、质谱以及其他化学的和物理的方法共同配合,才能得到可靠的结论。当然,紫外-可见分光光度分析法在推测化合物结构时,也能提供一些重要的信息。其次,紫外-可见分光光度分析法所用的仪器比较简单,操作方便,准确度也较高,因此它的应用是广泛的。

1. 化合物分子式的推测

根据吸收光谱图上的一些特征吸收,特别是最大吸收波长和摩尔吸收系数是鉴定物质的常用物理参数。在国内外的药典中,已将众多的药物紫外吸收光谱的最大吸收波长和吸收系数载入其中,为药物分析提供了很好的手段。

2. 纯度的检测

如果样品和杂质的紫外吸收带位置和强度不同,就可以比较它们的紫外光谱来判断样品是否被杂质污染。

3. 成分的分析

紫外光谱在有机化合物的成分分析方面的应用比其在化合物定性鉴定方面具有更大的优越性,灵敏度高,准确性强,重现性好,应用广泛。只要对近紫外光有吸收或可能有吸收的化合物,均可用紫外分光光度法进行测定。

4. 异构体的确定

(1)顺反异构的确定。由于空间位阻的影响,含烯共轭有机化合物的顺式异构体的取代基在烯键的同一侧,相互靠近,产生的空间位阻大,影响了共轭双键的共平面性,降低了共轭程度。因此,最大吸收波长及吸光系数都小于反式异构体。

(2)互变异构体的判别。有机化合物在溶液中可能有两种以上的互变异构体处于动态平衡中,这种异构体的互变过程常伴随双键的移动及共轭体系的变化,因此也产生吸收光谱的变化。

5. 位阻作用的测定

由于位阻作用会影响共轭体系的共平面性质,当组成共轭体系的发色团近似处于同一平

面,两个发色团具有较大的共振作用时,最大吸收波长不变,摩尔吸收系数略有降低,空间位阻作用较小。

2.2 光吸收定律

2.2.1 朗伯-比耳定律

2.2.1.1 朗伯-比耳定律的形成

朗伯总结了物质浓度不变时的吸光实验的规律后指出,当一束单色光通过某溶液时,溶液对光的吸收程度与溶液厚度呈正比。这便是朗伯定律,其数学表达式为

$$A = \frac{I_0}{I} = k_1 b$$

式中: A 为吸光度,表示光被吸收的程度; I_0 为入射光强度; I 为透过光强度; b 为溶液厚度, cm; k_1 为比例常数。

比耳总结了多种无机盐水溶液对红光的吸收实验的规律后指出:当一束单色光通过厚度一定的有色溶液时,溶液的吸光度与溶液的浓度呈正比。这便是比耳定律,其数学表达式为

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k_2 c$$

式中: c 为溶液中吸光物质的浓度; k_2 为比例常数。

光吸收的基本定律是指定量描述物质对光的吸收程度与吸收光程之间关系的朗伯定律,光的吸收程度与溶液浓度之间关系的比耳定律,把朗伯定律和比耳定律合并起来便得到朗伯-比耳定律。它可表述为:当一束平行单色光通过单一均匀的、非散射的吸光物质溶液时,溶液的吸光度与溶液浓度和厚度的乘积呈正比。这是一条非常重要的、支配物质对各种电磁辐射吸收的基本定律,它不仅适用于溶液对光的吸收,也适用于气体或固体对光的吸收。它是光度分析法定量的基本依据,它的数学表达式为

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = abc$$

式中, a 称为吸光系数,当浓度 c 的单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,液层厚度 b 的单位为 cm 时,其单位为 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,它在一定的实验条件下为一常数;吸光度 A 是量纲为 1 的量,有时也将其称为消光度(E)或光密度(D)。

如果溶液浓度 c 的单位取 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则吸光系数改称为摩尔吸光系数,用 ϵ 表示,其单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。此时,朗伯-比耳定律有另一种表达式为

$$A = \epsilon bc$$

在实际工作中,有时也用透光度(T)或百分透光度($\%T$)来表示单色光进入溶液后的透过程度。透光度为透过光强度(I)与入射光强度(I_0)之比,因此也称为透射比,即

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T$$

2.2.1.2 摩尔吸光系数的特点

ϵ 是吸光物质在特定的波长、溶剂和温度条件下的一个特征常数,它在数值上等于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吸光物质在 1 cm 长的吸收光程中的吸光度,因此可以作为吸光物质吸光能力强弱的量度; ϵ 越大,吸光物质的吸光能力越强,测定方法的灵敏度就越高。 ϵ 与吸光物质本身的特性有关,在相同条件下,同一种吸光物质的 ϵ 相同,因此, ϵ 也是定性鉴定物质的结构参数之一。

测定摩尔吸光系数:一般先配制一个浓度适当的溶液,测量出吸光度,然后用 $A = \epsilon bc$ 计算出 ϵ 。严格地讲,这是以吸光物质的总浓度来代替其平衡浓度,所以计算出的结果应称为“表观摩尔吸光系数”。

根据 ϵ 与 α 的定义,可以直接推导出二者的关系为

$$\epsilon = M\alpha$$

式中: M 为吸光物质的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2.1.3 影响偏离光吸收定律的因素

定量分析时,通常液层厚度是相同的,按照比耳定律,浓度与吸光度之间的关系应该是一条通过直角坐标原点的直线。但在实际工作中,常常会偏离线性而发生弯曲。若在弯曲部分进行定量分析,将产生较大的测定误差。

1. 吸收定律本身的局限性

事实上,朗伯-比耳定律对适用对象有限制,只有在稀溶液中才能成立。由于在高浓度时(通常 $c > 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),吸收质点之间的平均距离缩小到一定程度,邻近质点彼此的电荷分布都会相互影响,此影响能改变它们对特定辐射的吸收能力,相互影响程度取决于 c ,因此,此现象可导致 A 与 c 的线性关系发生偏差。

此外, $\epsilon = \epsilon_{\text{真}} \frac{n}{(n^2 + 2)^2}$, n 为折射率,只有当 $c < 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (低浓度), n 基本不变时,才能用 ϵ 代替 $\epsilon_{\text{真}}$ 。

2. 化学因素的影响

溶质的酸效应、溶剂、离解作用等会引起朗伯-比耳定律的偏离。其中有色化合物的离解是偏离朗伯-比耳定律的主要化学因素。

(1)酸效应。如果待测组分包括在一种酸碱平衡体系中,溶液的酸度将会使得待测组分的存在形式发生变化,而导致对吸收定律的偏离。

(2)溶剂作用。溶剂对吸收光谱的影响是比较大的,溶剂不同时,物质的吸收光谱也不同。

(3)离解作用。在可见光区域的分析中常常是将待测组分同某种试剂反应生成有色配合物来进行测定的。有色配合物在水中不可避免的要发生离解,从而使得有色配合物的浓度要小于待测组分的浓度,导致对吸收定律的偏离。特别是对于稀溶液而言,更是如此。