

金属材料 的 光度定量法

后藤秀弘 柿田八千代 鈴木进 共著

冶金工业出版社

金屬材料的光度定量法

后藤秀弘

柿田八千代 共著

鈴木進

宋克复 譯

冶金工业出版社

內 容 提 要

書中介紹的光度定量法是用以分析金屬材料微量雜質的一種新方法，對於少量雜質的分析，也因此法操作簡便、快速，而為人們所樂用。本書敘述此法的理論基礎，所用儀器及使用方法。對於鋼鐵和有色金屬及其合金的分析，都辟有專門章節論述。

本書可供金屬材料分析人員參考。

金屬材料的光度定量法

宋 克 復 譯

— * —

冶金工業出版社出版（北京市燈市口甲45號）

北京市書刊出版業營業許可証出字第093號

冶金工業出版社印刷廠印

新華書店發行

— * —

1959年8月第一版

1959年8月北京第一次印刷

印數5,010冊

開本 850×1168·1/32·160,000字·印張3 $\frac{16}{32}$

— * —

統一書號 15062·1719 定價 0.83 元

凡 例

一、本書中採用下列度量衡符號：

克 g；毫克 mg；微克 (mg/1000) μ ；

升 l；毫升 ml；

厘米 cm；毫米 mm。

二、只寫水的地方都指的是蒸餾水。

三、只寫溶液而並未標出溶劑的都指的是水溶液。

四、只寫鹽酸、硫酸、硝酸、醋酸和氨水的地方，都是指下列濃度而言的：

鹽酸 約 35%（比重約 1.18）； 醋酸 約 99%（比重約 1.06）；

硫酸 約 98%（比重約 1.84）； 磷酸 約 85%（比重約 1.70）；

硝酸 約 60%（比重約 1.38）； 氨水 約 23%（比重約 1.06）。

五、濃度符號：

鹽酸（1+2）是表示鹽酸（約 35%，比重約 1.18）1ml 加水 2ml 的比例稀釋的鹽酸。固體試劑溶液的 % 是指溶液 100ml 中的 g 數。

六、體積的測量法：例如寫“溶液體積約 300ml”的地方是指目測而言的；如只寫“鹽酸 50ml”而不寫“約”或“左右”的是指用量筒測量的；帶“正確”或“精確”字樣的都是指用移液管或滴管量取的。

目 录

I 装 置

1. 吸光光度法的理論基础	1
1—1 輻射能与吸收光谱	1
1—2 影响吸收光谱的各项因素	8
1—3 兰伯特——比尔定律	9
1—4 吸光度测定中应注意的事项	10
1—5 比色定量法与光度定量法	11
2. 肉眼测定法及其装置	12
2—1 浦氏光度计	12
2—2 偏光光度计	14
3. 光电光度测定法及其装置	17
3—1 堰层光电池	17
3—2 光电管	20
3—3 光电倍加管	24
3—4 光源	26
3—5 滤光器	30
3—6 窗用材料及其消光系数	35
3—7 使用堰层光电池时的放大器与测定线路	36
3—8 采用光电管时的放大器与测定线路	42
3—9 装置与操作法	49
3—10 误差	54
4. 分光光度法及其装置	55
4—1 单色器	55
4—2 装置及操作法	59

I 鋼 鉄

5. 钢铁分析法	67
----------------	----

5-1 硅	67
5-2 錳	70
5-3 磷	70
5-4 銅	72
5-5 鎳	74
5-6 鉬	76
5-7 鈮	77
5-8 鈷	79
5-9 鋁	83
5-10 鉻	85
5-11 鎢	87
5-12 鈦	89
5-13 砷	91
5-14 錫	93
5-15 銻	95
5-16 硼	97
5-17 氮	100
5-18 磷	102
5-19 鈳	104
5-20 鉍	107
5-21 鎂	108
5-22 鉛	110
5-23 鋅	112

Ⅱ 有色金屬

6. 鋼材与鋼制品分析法	114
6-1 砷	114
6-2 銻	116
6-3 鉍	118
6-4 鎳	119
6-5 磷	120
6-6 鉄	121
6-7 銀	122

6—8 鉛	123
7. 鉛材分析法	126
7—1 鉍	126
7—2 砷	127
7—3 銻	129
7—4 銅	129
7—5 鉄	131
7—6 錫	132
8. 鋅材分析法	134
8—1 鉄	134
8—2 錫	136
8—3 鎘	136
8—4 鉛	138
9. 錫材分析法	139
9—1 銅	139
9—2 鉄	141
9—3 鉍	142
9—4 砷	143
9—5 銻	144
10. 鎳材分析法	145
10—1 鈷	145
10—2 鉄	147
10—3 錳	149
10—4 鉛	150
10—5 銅	152
10—6 鎂	154
11. 鋁材分析法	155
11—1 硅	155
11—2 錳	156
11—3 鉄	157
11—4 鈦	153
11—5 銅	159

11—6 鎳	160
--------------	-----

IV 有色金屬合金

12. 黃銅	162
12—1 錫	162
12—2 砷	163
12—3 銻	165
12—4 鉄	166
12—5 鉛	163
13. 特殊黃銅、青銅和磷青銅分析法	170
13—1 鉄	170
13—2 錳	171
13—3 鉻	172
13—4 砷	173
13—5 銻	173
13—6 鉛	175
13—7 磷	175
13—8 鋁	176
14. 德銀分析法	178
14—1 錳	178
14—2 鉄	179
14—3 鉛	179
15. 白色合金分析法	180
15—1 鉛	180
15—2 鋅	181
15—3 鉄	182
15—4 鋁	183
15—5 砷	184
16. 焊錫分析法	185
16—1 銻	185
16—2 銅	186
16—3 錒	187

16—4 鋅	188
16—5 鉄	189
16—6 鋁	189
16—7 砷	190
文献	191

I 装 置

1. 吸光光度法的理論基礎

1-1 輻射能与吸收光譜

光綫或輻射綫通过某种溶液，它們的一部分能量被构成溶液的分子吸收，而显现出該溶液分子特有的吸收光譜。当然，通过溶液射出的光綫，能量比入射光綫的小些。

光能被分子吸收后，变成該分子的分子內能。这种分子內能 E (尔格) 是由分子內旋能 E_r 、原子核間的振动能 E_v ，以及电子激发能 E_e 三部分构成的。这种关系可用 $E = E_r + E_v + E_e$ 来表示。今設与此能量相应的被吸收光的頻率 为 ν (周/秒)，則 $\nu = \nu_r + \nu_v + \nu_e$ 。

各种光的能量大小不同，它在光譜上出现的位置也不同。由分子的純旋轉和旋轉振動所产生的光譜出现于紅外部，由电子的跳跃而产生的能量变化出现于可见部与紫外部。原子核的振動产生譜帶。由于量子力学的发展，气体分子所引起的吸收光譜的理論說明虽已成功，但是談到溶液，由于邻近分子的影响很大，所产生的吸收光譜也更为复杂，因而它的理論說明，目前还是困难的。

今設能量为 E_1 的分子吸收光綫后，它的能量上升为 E_2 ，則被吸收的光綫的頻率 ν 应为： $\nu = (E_2 - E_1/h)$ (h 为普朗克常数，其值为 6.624×10^{-27} 尔格·秒)。如果 ν 很小，則 $E_2 - E_1$ 也很小；因而被吸收的光綫的頻率越低，則較小的能量就可以使分子达到高能量状态，即激发态。这样，某种頻率的光綫被一种分子所吸收，而另一种頻率的光綫被另一种分子所吸收，从而不同类型的分子就各自显现其特有的吸收光譜。

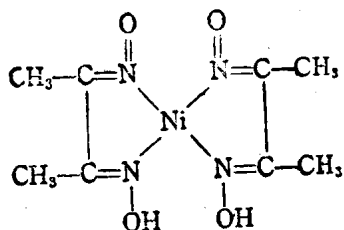


图 1 二甲基乙二醛肟镍盐的结构

在吸光光度定量法上最重要的化合物就是螯合物。例如，由二甲基乙二醛肟的镍盐的结构图（图 1）可知，在它的分子中由 $\text{Ni} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{N}$ 5 个元素形成了一个 5 环，这个环就叫做螯环，具有这样环形结构的化合物就叫螯合物。现在，这个定义又有所扩大，把水杨醛一类的虽不与金属造盐，但能在分子内部由于氢键的结合而形成环形结构的物质，也都包含在内了（图 2）。

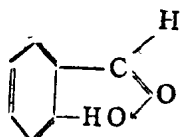


图 2 水杨醛的结构

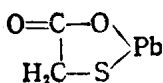


图 3 乙硫醇酸铅

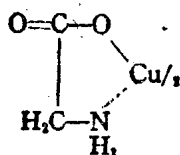


图 4 乙胺酸铜

这种螯合物可大别为 4 类：

(1) 由于形成螯环的结果，配价键与共价键变成了同种键的物质。其中包括有机、无机的二元酸，磺酸、羧酸，羧化物等等；这些物质一般是比较容易电离的。今以乙硫醇酸铅为例，示于图 3。

(2) 以乙胺酸铜为例示于图 4，它是环形结构中含有一个明显的配价键，其他都是共价键的物质，分析化学中所用的有机试剂，多属此类。

(3) 为环形结构中含有 2 个配价键的物质，乙二胺（图 5）， α, α' 二吡啶，邻位菲囉啉等属于此类。

(4) 是 1 个分子中有 2 个以上配位中心的或具有 2 个以上螯环的物质，这是被称为高次螯合物的一种特殊物质， α, α' ，

α'' ——三吡啶的Fe (图 6)、Pt、Rh、Re 络盐属于此类。

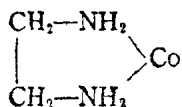


图 5 乙二胺·钴

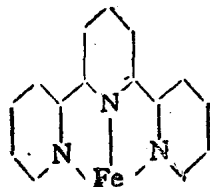


图 6 三吡啶铁的结构

如上所述，金属螯合物在吸光光度定量法上之所以重要，是由于它具有下列特性，即：

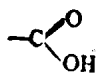
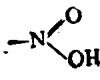
- (1) 大部分显现强烈的颜色，或在近红、近紫外部产生吸收；
- (2) 极其稳定，反应定量地进行；
- (3) 具有特效反应，选择性强；
- (4) 大部分难溶于水，可溶于有机溶剂；
- (5) 显色分子中，金属所占的比率很低，因此灵敏度很高。

由于对形成这种螯合物的原子团的研究结果，判明其中具有基本造盐能力的基为 $-OH$ 形式的酸基。由表 1 可知，各种酸类，酚类以及烯醇式 OH 基等，都可以看成是具有 $-OH$ 基的物质。此外，这里还包括由 S 或 N 代替 O 而形成的 $-SH$ 和 $=NH$ 基。这些有机试剂都可以看成是广义的酸，从而就容易想到它与金属反应而形成盐的时候，溶液的 pH 是起重要作用的因素。

自从韦特〔1〕氏发表了显色官能团的学说以来，关于有机化合物的颜色与它的结构间的关系，进行了种种研究。从目前的学说来看，含不饱和配价键的基团的存在，是显色的必要条件，这种构成吸收光能的原因的部分称为显色官能团。显色官能团普通是几个集合在一起的，如令其再与某种基团结合，有时可使显色作用显著加强，这种后加上去的基团，叫做助色基团。虽然有时即

表 1

具有造盐能力的主要基团

基 团	结 构
$-\text{COOH}$	
$-\text{SO}_2\text{H}$	
$-\text{SO}_2\text{H}$	$-\text{SO}_2-\text{OH}$
$-\text{OH}$	
$=\text{NOH}$	
$-\text{NO}_2\text{H}$	
$-\text{As}(\text{OH})_2$	
$-\text{AsO}(\text{OH})_2$	
$-\text{SH}$	
$=\text{NH}$	

使不是助色基团，也可能使显色官能团的吸收发生变化，但一般说来，导入助色基团就会产生新的吸收。近年来，有人采用量子力学的共振学说来说明显色基团与助色基团相结合而产生的强烈吸收的现象。被认为是显色基团的有表 2 中所列举的一些基团：

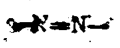
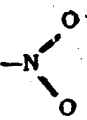
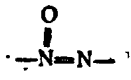
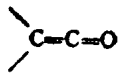
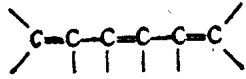
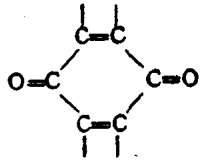
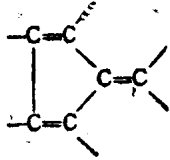
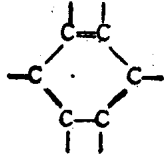
有机化合物中的单键一般只在远紫外部产生吸收，在实际应用上，意义不大。重要的是双键。在饱和化合物中，环式结构也表现弱显色基团的性质。茚甲基与醌基可以视为单一显色基团的复合，二者都是橙黄色。苯本身是无色的，但它在紫外部有吸收带。

$\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{O}$ 等也包括在显色基团之内。

由于与显色基团的结合形式不同，助色团〔2〕可分为作用不同的两种，即阳性助色基团与阴性助色基团。因此，如果孤立

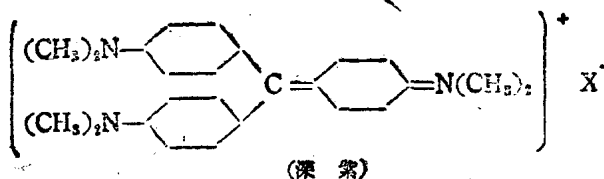
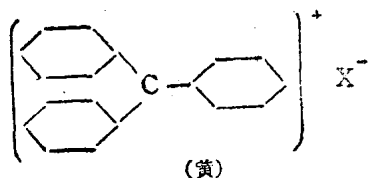
表 2

主要显色基团

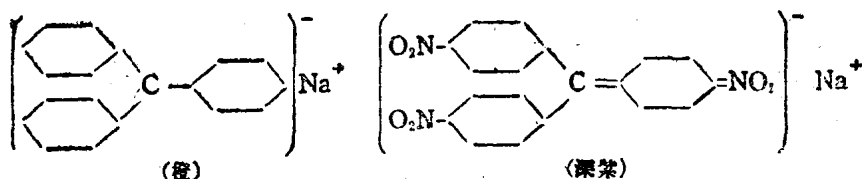
	次乙基		硫代羰基
	羰基		氧硫基
	偶氮基		硝基
	亚硝基		
	偶氮氧基		烯酮基
	二乙烯基乙撑		
	酮基		茂甲基
	苯基		

地看待助色基团，一般是不可能判断它对吸收到底有什么影响的。阳性助色基团的碱性基团，以 NR_2 等为其代表；阴性助色基团也可称为酸性助色基团，可举 NO_2 为例。

阳性助色基团結合的实例



阴性助色基团的实例



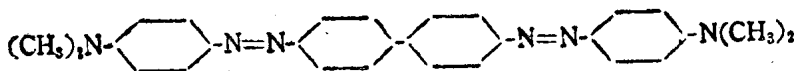
不被看做是助色基团的物质，有时也对吸收带有很大影响。这是由于它对电子的振动起了妨碍或助长作用之故，这种吸收的詳細情况尚屬不明。为了产生强烈的吸收，无论显色基团或助色基团都必须具有共轭双键。共轭体系产生新的吸收，这种吸收与二者孤立存在时的情况是不同的。双键与单键交互結合的结构称为共轭双键；但也有連續双键（如 $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ， $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ）和带分枝的双键（如 $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$ ， $\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ）等类型。将简单的



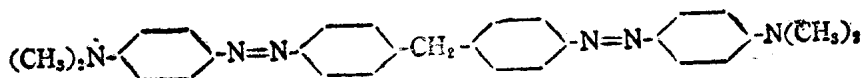
丁二烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)、环戊烯 $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{CH}_2$ 等与

乙烯比較，就可以看到由于共軛体系所产生的新的吸收。如果共軛結構中斷，例如 $C=C-C-C=C$ 的結構中間加入了两个单鍵，就只分別显现双鍵的吸收。此外，在两个共軛双鍵中間存在的一 CH_2 — 形的結構，就和絕緣体与导体的关系一样，把共軛体系分割成了孤立的两部分。

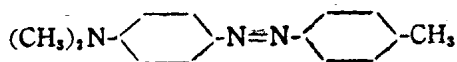
例 如



的結構呈现完全的共軛体系，因此它显现由分子全体的振动而产生的特殊吸收。与此相反，



的結構的中央被一 CH_2 — 所截斷，因而此化合物所显现的吸收与被一 CH_2 — 所截斷的两个部分，即



独立存在时的吸收相同。在共軛体系之中，已經判明大致成直鏈結構的碳原子間的共軛双鍵所显现的吸收与其結構之間，有一定关系。以上仅就有机化合物进行了說明，至于无机金屬化合物的色彩与其化学結構之間的关系，还有絡基显色說^[3]。这个学說認為，无机盐类之所以在紫外部和可见部表现显著的光綫吸收，是由于生成絡基或絡离子之故。而且各种金屬的絡合物之所以吸收光綫，其原因在于絡基中的金屬原子和与此金屬原子直接結合着的配位原子或配位原子团中的非金属原子間的相互关系。普通这样的有色絡合物的吸收光譜中有两个吸收帶。位于长波长方面的称为第一吸收帶，另一个称为第二吸收帶。由于絡合物生

成的原因接近絡合物的中心，因而前者被認為是显色的主要原因。而且，前者不易蒙受由邻近离子和溶剂来的 stark 效应和热搅乱等外界影响，所以容易产生吸收带的分裂现象。这样就可以說明稀土化合物之所以显现大量的纖細的吸收带的原因。这就是說，一般过渡元素的价电子如在 n 軌道，則过渡壳在 $n-1$ 軌道，但稀土却向 $n-2$ 軌道过渡，因而露出率較小，可以不受上述影响。

1—2 影响吸收光譜的各项因素

影响吸收光譜的因素很多，今就其中主要的几种，略加說明。

溶剂的影响 溶剂对吸收光譜有显著影响，这是人所共知的。

一般說来，溶剂的偶极矩越大，則使吸收曲綫的纖細結構消失的傾向就越大。像水这样的溶剂，有时与溶质結合而产生新的吸收，这种现象一般被認為是产生氢鍵的結果。至于像苯这样的芳族化合物溶剂，特别是含硝基的溶剂，有时和溶质构成分子化合物，其中有的还具有显色作用。

结构的影响 例如色素不純，或者即或已經提純但其組成如有变化，也呈现复杂的吸收光譜。pH 指示剂等物質，其中的氢离子容易进行結合和解离，因此也呈现色彩的变化。在这种变化中，由于各种吸收作用重迭的結果，也显现复杂的吸收光譜。溶质如有互变異构或几何異构的轉变，同样也对吸收光譜影响很大。

浓度的影响 关于这个問題的比尔定律，下文再詳細介紹。但还有些时候，吸收虽然也隨浓度而变，但有时并不服从比尔定律。这种现象可能和在色素中常见的那样，是由于聚合作用或分子状态的变化緣故。

温度的影响 聚合反应最容易受温度的影响。因此，在上述随伴聚合现象的情况下，吸收也就要受温度的影响。此外，在常溫下的一条宽吸收带，在非常低的溫度下呈现振动結構的例子也是很多的。