

中华人民共和国机械工业部统编
机械工人技术培训教材

仪 器 分 析

前 言

为了更好地落实中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》，对工人特别是青壮年工人进行系统的技术理论培训，以适应四化建设的需要，现确定按初级、中级、高级三个培训阶段，逐步地建立工人培训体系，使工人培训走向制度化、正规化的轨道，以期进一步改善和提高机械工人队伍的素质。我们组织了四川省、江苏省、上海市机械厅（局）和第一汽车厂、太原重型机器厂、沈阳鼓风机厂、湘潭电机厂，编写了三十个通用工种的初级、中级的工人技术培训教学计划、教学大纲及其教材，作为这些工种工人技术理论培训的统一教学内容。

编写教学计划、教学大纲及其教材的依据，是原一机部颁发的《工人技术等级标准》和当前机械工人队伍的构成、文化状况及培训的重点。初级技术理论以二、三级工“应知”部分为依据，是建立在初中文化基础上的。它的任务是为在职的初级工人提供必备的基础技术知识，指导他们正确地使用设备、工夹具、量具，按图纸和工艺要求进行正常生产。中级以四、五、六级工“应知”部分为依据，并开设相应的高中文化课，在学完了初级技术理论并具有一定实践经验的工人中进行。它的任务是加强基础理论教学，使学员在设备、工夹具、量具、结构原理、工艺理论、解决实际问题 and 从事技术革新的能力上有所提高（高级以七、八级工“应知”部分为依据，这次未编）。编写的教材计有：车工、铣工、刨工、磨工、齿轮工、镗工、钳工、工具钳工、修理钳工、造型工、铸造工、热处理工、锻工、模锻工、木模工、内外线电工、维修电工、电机修理工、电焊工、气焊工、起重工、煤气工、工业化学分析工、热工仪表工、锅炉工、电镀工、油漆工、冲压工、天车工、铆工等工艺学教材和热加工的六门基础理论教材：数学、化学、金属材料及其加工工艺、机械制图、机械基础、电工基础。

在编写过程中，注意了工人培训的特点，坚持了“少而精”的原则。既要理论联系生产实际，学以致用，又要有理论的高度和深度；既要少而精，又要注意知识的科学性、系统性、完整性；既要短期速成，又要循序渐进。在教学计划中对每个工种的培养目标，各门课程的授课目的，都提出了明确的要求，贯彻了以技术培训为主的原则。文化课和技术基础课的安排，从专业需要出发，适当地考虑到今后发展和提高的要求，相近工种的基础课尽量统一。

这套教材的出版，得到了有关省、市机械厅（局）、企业、学校、研究单位和科学普及出版社的大力支持，在此特致以衷心的感谢。

编写在职工人培训的统一教材，是建国三十年来第一次。由于时间仓促，加上编写经验不足，教材中还难免存在不少缺点和错误，我们恳切地希望同志们试行中提出批评和指正，以便进一步修改、完善。

机械工业部工人技术培训教材编审领导小组

一九八二年五月

本书是机械工业部统编的机械工人技术培训教材之一。它是根据原一机部《工人技术等级标准》和工人技术培训教学大纲编写的。内容包括：分光光度法，发射光谱分析法，原子吸收分光光度法，电位、电导、电解、库仑、极谱等电化学分析法，气相色谱法和金属中气体分析等。主要介绍各种分析方法的基本原理和特点，仪器的结构、使用与维护，以及常见故障的排除。

工业化学分析工的培训教材包括《化学分析》和《仪器分析》两册，为初、中级合编教材。本册的教学方法可参照《化学分析》一书。

本书也可供有关技术人员和工人参考使用。

本书由迟锡增、张继良、张永鸾、曾泳淮、张秋垣编写，经林树昌、康德仁、陈维杰审查。

中华人民共和国机械工业部统编

机械工人技术培训教材

仪 器 分 析

责任编辑：张静韵

科学普及出版社出版（北京海淀区白石桥路32号）

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印刷

开本：787×1092毫米 $1/16$ 印张：21 字数：485千字

1985年2月第1版 1985年2月第1次印刷

印数：1—42,000册 定价：3.05元

统一书号：15031 1132 本社书号：0356

8210162

目 录

第一章 分光光度法	1
第一节 概述	1
第二节 基本原理	1
第三节 分光光度计的构造和类型	10
第四节 影响分光光度测定的因素	25
第五节 显色剂	29
第六节 应用实例及实验技术	36
复习题	40
第二章 发射光谱分析法	41
第一节 概述	41
第二节 光源	44
第三节 摄谱仪	50
第四节 光谱感光板	60
第五节 观测设备	67
第六节 光谱定性分析	72
第七节 光谱定量分析	77
第八节 看谱镜	84
第九节 光电直读光谱仪	87
复习题	94
第三章 原子吸收分光光度法	96
第一节 概述	96
第二节 基本原理	98
第三节 原子吸收分光光度计的构造及类型	108
第四节 干扰及其消除	127
第五节 测量技术	139
第六节 应用实例	145
复习题	149
第四章 电位分析法	150
第一节 概述	150
第二节 电位分析法的基础知识	150
第三节 溶液 pH 值的电位测定法	158
第四节 离子选择电极法	163
第五节 电位滴定	169
第六节 电位分析法的仪器	174
第七节 常见故障的检查及其排除	178
复习题	181
第五章 电导、电解和库仑分析法	182

第一节 电导分析法	182
第二节 电解分析法	191
第三节 库仑分析法	201
复习题	209
第六章 极谱分析法	211
第一节 概述	210
第二节 极谱法基本原理	211
第三节 半波电位与极谱定性分析原理	218
第四节 极谱定量分析方法	220
第五节 极谱分析实验技术	222
第六节 现代极谱法简介	227
第七节 常见故障的检查及排除	231
复习题	232
第七章 气相色谱法	234
第一节 概述	234
第二节 气相色谱仪	235
第三节 气相色谱分离原理	238
第四节 载气	249
第五节 气相色谱固定相	252
第六节 气相色谱条件的选择	261
第七节 检测器	271
第八节 定性、定量分析及应用实例	280
第九节 故障排除和日常维护	287
复习题	289
第八章 钢中气体分析	290
第一节 概述	290
第二节 钢中气体对钢性能的影响	291
第三节 气体在钢铁中的存在状态、溶解度及提取方法	293
第四节 真空熔融法提取钢中气体的理论基础	298
第五节 钢中气体的检测方法	303
复习题	326

3326168

第一章 分光光度法

第一节 概 述

利用物质对光的吸收作用而建立起来的分析方法，在分析工作中应用较广。早期是利用物质本身所具有的颜色，或某待测元素和无机显色剂生成的有色物质，以目视比色法或光电比色法测定其含量。后来，在仪器结构上，用棱镜或光栅代替滤光片，进行分光。这样，比色法便发展成为更加完善和精密的分光光度法。

分光光度法可以在待测物质的吸收光谱曲线上选择最适宜的波长，提高分析灵敏度和消除干扰影响。还可在同一试样中，进行多组分的同时测定。特别是有机显色剂的发展，多数阳离子和阴离子都可用分光光度法进行定量分析。因此，该法已成为一种重要的分析手段。对于矿物、钢铁、合金、有色金属和工业原材料中微量杂质的测定，也是必不可少的方法之一。分光光度法具有灵敏度高、准确度和稳定性较好、简便快速和操作方便的特点。例如，钢铁分析中磷、硅、锰的测定，在几分钟内即可报出分析结果。

分光光度法与常量法比较，准确度不高，相对误差一般在1~5%。当待测物质的含量低于千万分之一时，则相对误差可达10%。这对于微量组分的测定是可行的，但不适于常量组分的测定。例如，纯锌含杂质铜量为0.020%，如采用容量法或重量法就测不出来。而用分光光度法测定的相对误差为10%时，分析结果是0.018~0.022%，还算是很准确的。但是，若用分光光度法测定含铜量为20%的铜精矿，相对误差按10%计，则测得铜的含量为18~22%，这就难以确定铜精矿的品位了。

其次，由于很多有机显色剂的选择性不高，特效性差，往往能与多种元素生色，从而使分光光度法经常遇到共存元素的干扰。近年来，虽不断出现新的特效有机显色剂和络合掩蔽剂，试图不经分离而直接进行分光测定，但其选择性和掩蔽能力往往还不能满足要求，故需采用分离方法去除干扰物质，这样就影响了分析速度。

分光光度法的改进，在于使用灵敏和选择性高的显色剂，及高选择性、高效率的掩蔽剂。此外，在生成有色络合物时，如酸度有影响，可用缓冲溶液控制酸度，减少共存离子的干扰作用。

第二节 基本原理

一、光吸收基本定律

当一束平行单色光照射到任何均匀、非散射的介质（固体、液体或气体），例如溶液时，光的一部分被溶液吸收，一部分透过溶液，另一部分则被器皿的表面反射。如果入射光的强度为 I_0 ，吸收光的强度为 I_a ，透过光的强度为 I_t ，反射光的强度为 I_r ，则它们之间的关系为

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad (1-1)$$

用比色及分光光度法测量时，溶液的吸光池都是采用相同质量的光学玻璃制成的，反射光的强度基本上相同，其影响可以互相抵消，于是式(1-1)可以简化为

$$I_0 = I_a + I_t \quad (1-2)$$

纯水对于可见光的吸收极微，故有色溶液对光的吸收完全是由溶液中的有色质点造成的。

当入射光的强度 I_0 一定时，如果 I_a 越大， I_t 就越小。即透过光的强度越小，表明有色溶液对光的吸收程度就越大。

透过光强度 I_t 与入射光强度 I_0 之比称为透光度或透光率，用 T 表示。

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1-3)$$

溶液的透光度越大，说明对光的吸收越小；相反，透光度越小，则溶液对光的吸收越大。有色溶液对光吸收的程度与哪些因素有关，可用下列实验加以说明。

在甲、乙、丙三支直径相同的 100 毫升刻度比色管中，甲、乙两管各取 0.001 M KMnO_4 溶液 1 毫升，丙管取 2 毫升。甲、丙两管分别加入蒸馏水至 100 毫升刻度；乙管用蒸馏水稀至 50 毫升刻度。显然，乙、丙两管浓度相同，且均为甲管浓度的 2 倍。

将一定强度的光源放在三支比色管的下方，从上向下观察。丙管颜色比乙管深，乙管与甲管颜色相同。可见，当有色溶液的浓度相同时，颜色深浅与液层厚度有关，液层厚，则颜色深。

再将光源放在三支比色管的一侧，从另一侧观察。乙与丙管颜色相同，都比甲管深。可见，当有色溶液的液层厚度相同时，颜色深浅与有色物质的浓度有关，浓度大，则颜色深。

由上述实验表明：有色溶液对光的吸收程度，与该溶液的液层厚度、浓度以及入射光的强度等因素有关。如果保持入射光的强度不变，则光吸收程度仅与液层厚度及溶液的浓度有关。在比色和分光光度法中，一般是用固定厚度的吸收池，因此，吸收光的程度（吸光度 A ）仅与待测物质的浓度有关，其定量关系式如下

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = Kcl \quad (1-4)$$

式中 I_0 ——单色光通过待测溶液前的强度；

I ——即 I_t ，单色光通过待测溶液后的强度；

K ——吸光系数，为一常数，其数值与溶液的性质及波长有关；

c ——溶液中待测物质的浓度(微克/毫升)；

l ——待测溶液的厚度(厘米)。

式(1-4)称作朗伯-比尔定律这就是光吸收的基本定律。这个关系式仅适用于单色光及均匀非散射的稀溶液。这个关系式是比色法和分光光度法的理论基础。它不仅适用于可见光，也适用于红外光和紫外光，也是原子吸收分光光度法的定量依据。此外，该定量关系式除适用于均匀非散射的液体外，还可用于固体和气体。

光吸收定律通常有两种数学表达式

对数关系式，即(1-4)式；

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

指数关系式:

$$I = I_0 \cdot 10^{-Kcl} \quad (1-5)$$

朗伯-比尔定律的来源

(一) 液层厚度和光吸收的关系 (朗伯定律)

当一束平行单色光通过溶液后, 由于溶液吸收了一部分光能, 光的强度就要减弱。光的吸收见图1-1。

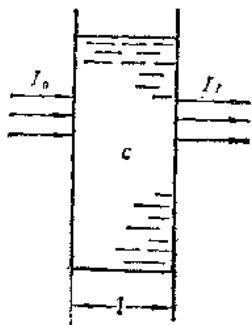


图1-1 光的吸收

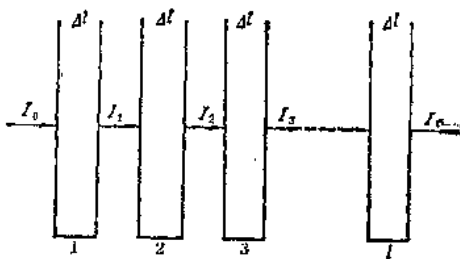


图1-2 液层厚度和光吸收的关系

设入射光的强度为 I_0 , 通过浓度为 c 、液层厚度为 l 的溶液后, 透过光的强度为 I_t , 由于一部分光被溶液吸收, 故 $I_t < I_0$ 。

如果溶液的浓度保持不变, 当液层越厚时, 光在溶液中通过的路程越长, 则被溶液吸收的程度也越大, 透过光的强度越小, 这时 $I_t < I_0$, 因此光线强度减弱的程度也就越大。

液层厚度和光吸收的定量关系如下: 将厚度为 l 的液层分为许多个厚度相等的薄层 Δl , 液层厚度和光吸收的关系见图 1-2。设光线每通过一个薄层 Δl 后, 光的强度减弱为原来的 $\frac{1}{2}$, 则,

光线通过第一薄层后, 光的强度 I_1 是 I_0 的 $\frac{1}{2}$, 即

$$I_1 = \frac{1}{2} I_0$$

光线通过第二薄层后, 光的强度 I_2 是 I_1 的 $\frac{1}{2}$, 即

$$I_2 = \frac{1}{2} I_1 = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} I_0 = \left(\frac{1}{2}\right)^2 I_0$$

此时, I_2 是 I_0 的 $\frac{1}{4}$ 。

光线通过第三薄层后, 光的强度 I_3 是 I_2 的 $\frac{1}{2}$, 即

$$I_3 = \frac{1}{2} I_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}\right)^2 I_0 = \left(\frac{1}{2}\right)^3 I_0$$

此时, I_3 是 I_0 的 $\frac{1}{8}$ 。

依此类推, 光线通过 l 个薄层后, 透过光的强度 I_t 是

$$I_t = \left(\frac{1}{2}\right)^l I_0$$

此时, I_t 是 I_0 的 $\frac{1}{n^l}$ 。

如果光线通过每一薄层时, 强度减弱为原来的 $\frac{1}{n}$, 则在通过 l 层后, 通过光的强度是

$$I_t = \left(\frac{1}{n}\right)^l I_0 = \frac{I_0}{n^l}$$

所以

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

两边取对数得

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

对于某种有色溶液, 当单色光的波长一定时, n 为常数, $\lg n$ 也是常数, 可用 K_1 表示, 则

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = K_1 l$$

$\frac{I_0}{I_t}$ 是透光率的倒数, 当 I_0 一定时, I_t 越小, 光被吸收的程度越大, 则 $\frac{I_0}{I_t}$ 越大, $\lg \frac{I_0}{I_t}$ 也越大, 因此 $\lg \frac{I_0}{I_t}$ 表示溶液吸收光的程度, 称为吸光度或吸光值, 用 A 表示, 则

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = K_1 l \quad (1-6)$$

吸光度又称光密度 (用 D 或 OD 表示), 也叫消光度或消光值 (用 E 表示)。

式 (1-6) 就是液层厚度与光吸收的关系式, 通常叫做朗伯定律。式中 K_1 是比例常数, 它与入射光波长以及溶液的性质、浓度和温度有关。朗伯定律表明: 当入射光的强度和溶液的浓度一定时, 溶液的吸光度与液层的厚度成正比。式 (1-6) 对于任何有色的均匀溶液以及气体和固体都是适用的。

(二) 溶液浓度和光吸收的关系 (比尔定律)

当一束平行单色光通过液层厚度一定的有色溶液时, 如入射光的强度 I_0 不变, 则溶液的浓度越大, 光被吸收的程度也越大。

同理, 设想浓度为 c 的溶液, 可以分为许多浓度梯度相等的 Δc , 即 $c = \Delta c + \Delta c + \Delta c + \dots$ 。设溶液浓度每增加一个 Δc 单位以后, 光的强度也减弱为原来的 $\frac{1}{2}$, 则光线通过浓度为 Δc 的有色溶液后, 光的强度 I_1 是 I_0 的 $\frac{1}{2}$; 光线通过浓度为二倍 Δc 的有色溶液后, 光的强度 I_2 是 I_0 的 $\frac{1}{4}$, 即 $\left(\frac{1}{2}\right)^2 I_0$, 依此类推, 同理可得

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = K_2 c \quad (1-7)$$

式 (1-7) 就是溶液浓度和光吸收的关系式, 通常叫做比尔定律。式中 K_2 为比例常数, 它与入射光波长以及溶液的性质、液层厚度和温度有关。比尔定律表明: 当入射光的强度和液层厚度一定时, 溶液的吸光度与溶液的浓度成正比。

(三) 光的吸收定律 (朗伯-比尔定律)

如果溶液浓度和液层厚度都是可变的, 就要同时考虑溶液浓度 c 和液层厚度 l 对光吸收的影响。为此, 可将朗伯和比尔两定律合并为朗伯-比尔定律。即将式 (1-6) 和式 (1-7) 合并为

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = Kcl \quad (1-8)$$

式 (1-8) 表明当一束单色光通过均匀溶液时, 其吸光度与溶液的浓度和厚度的乘积成正比, K 是比例常数, 它与入射光的波长以及溶液的性质和温度有关。

二、摩尔吸光系数

式(1-4)中的吸光系数 K ,以摩尔吸光系数 ϵ 代替,可改写为

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad (1-5)$$

式中 I_0 、 I 、 c 、 l 的含义与式(1-4)相同。

$\frac{I}{I_0}$ ——透光度,常用 T 表示,即 $T = \frac{I}{I_0}$;

$K = \frac{1}{cl} \lg \frac{I_0}{I}$ ——吸光系数或消光系数;

$\epsilon = MK = \frac{1}{cl} \lg \frac{I_0}{I}$ ——摩尔吸光系数,即克分子吸光系数。

当浓度的单位为克/升,液层厚度的单位为厘米时,吸光系数的单位为升/克·厘米,用 K 表示。

如果浓度的单位为摩尔/升,液层厚度的单位为厘米时,则用摩尔吸光系数 ϵ 表示,其单位为升/摩尔·厘米。

在实际分析工作中,我们不可能直接取1摩尔/升这样高浓度的有色溶液来测定摩尔吸光系数 ϵ 值,而是在适宜的低浓度时测定吸光度,然后通过计算求出 ϵ 值。

例 已知含 Fe^{2+} 浓度为500微克/升的溶液,用邻二氮菲比色测定铁,吸收池厚度为2厘米,在波长508nm[●]处测得的吸光度 $A=0.19$,计算摩尔吸光系数。

解 Fe 的原子量为55.85,

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{500 \times 10^{-6}}{55.85} = 9.00 \times 10^{-6} M$$

$$A = \epsilon c l = \epsilon \times 9.00 \times 10^{-6} \times 2 = 0.19$$

$$\epsilon = \frac{0.19}{2 \times 9.00 \times 10^{-6}} = 1.1 \times 10^4 (\text{升/摩尔} \cdot \text{厘米})$$

应该指出,上面所测出的摩尔吸光系数是表观摩尔吸光系数 ϵ' 。因为在实验中是把被测组分看作是完全转变成有色化合物而计算的。实际上,溶液中的有色物质的浓度常因离解等化学反应而有所改变,故在计算其 ϵ 时,必须知道有色物质的真实浓度。但通常不考虑这种情况,因此测得的只是表观摩尔吸光系数。

摩尔吸光系数是有色化合物的重要特性,它与入射光的波长、溶液的性质和温度等因素有关,也与仪器的质量有关,而与溶液的浓度和液层的厚度无关。在一定条件下,它是一个常数。通过实验测得的 ϵ 值,可表明有色溶液对某一特定波长光的吸收能力。同一种物质,与不同的显色剂反应,生成不同的有色化合物时,具有不同的 ϵ 值。例如, Ti^{4+} 与二安替比林甲烷(用 R 表示)反应时生成 TiR_3 ,在400nm波长下测得的 $\epsilon_1 = 1.8 \times 10^4$;而与过氧化氢反应时生成的 $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ 在同一波长下测得的 $\epsilon_2 = 7.2 \times$

● nm——纳米, 1 纳米 = 10^{-9} 米。

10^3 。后者仅为前者的 $1/25$ 。 ϵ 值越大,表示该物质对光的吸收能力越大,有色物质的颜色越深,分光光度法测定的灵敏度也就越高。因此,在分光光度分析中,为了提高分析的灵敏度,在无干扰的情况下,必须选择 ϵ 值大的有色化合物,并以具有最大吸收波长的光作为入射光。

三、吸收定律的使用范围

朗伯-比尔定律只有在一定条件下才能成立。因此,在用此定律进行分光光度测定时,应注意其适用范围。

在入射光波长一定,溶液浓度不变时,溶液的吸光度与液层厚度成正比,这就是朗伯定律。只要应用的是单色光,对于各种有色的均匀溶液或气体及固体都能适用,不发生偏离的现象。

当入射光波长一定,液层厚度不变时,溶液的吸光度与其浓度成正比,即比尔定律。但只有在一定的浓度范围内,也就是说,在低浓度时,吸光度 A 和浓度 c 才成直线关系;而当有色溶液浓度比较高时,并不遵守比尔定律。这是因为比尔定律的基本前提除了入射光是单色光之外,还要求吸光质点彼此之间,以及吸光质点与溶剂之间,在浓度加大时没有相互作用,即吸光质点是独立的,达不到这个基本前提便产生偏离现象。

有色溶液是否遵守光的吸收定律,通常用图线法来检查。其方法是:配制一系列已知浓度的标准溶液,在一定条件下进行显色,使用同样厚度的吸收池,在一定波长时测定各溶液的吸光度。然后,以吸光度为纵坐标,以浓度为横坐标作图,得到一条标准曲线,也称做工作曲线,如果该线是一条通过原点的直线,说明该有色溶液是遵守朗伯-比尔定律的。如果是一条弯曲的线,说明该有色溶液不遵守定律,即吸光度与浓度不成直线关系。

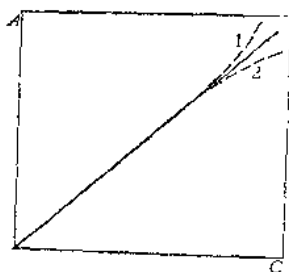


图 1-3 标准曲线
1—正偏离; 2—负偏离

在分析工作中,经常遇到标准曲线发生弯曲的情况,见图 1-3。这是由于有色溶液对不同波长的光吸收率不同。因此,该定律仅在入射光是单色光时才是准确的。其次,当溶液浓度改变时有色化合物会发生离解、缔合或形成新的络合物等变化,引起溶液中能吸收某单色光的质点浓度改变,使溶液的吸光度不与被测物质浓度成正比。故只有在一定的浓度范围内,吸光度才与被测组分的浓度成直线关系,也简称为线性关系。

人们把标准曲线弯曲的情况称为偏离朗伯-比尔定律。在一般情况下,如果偏离该定律的程度不严重,仍可用于定量分析。

偏离朗伯-比尔定律的原因很多,但基本上可分为物理的和化学的两方面。属于物理原因主要是入射光的单色性不纯所造成的;化学方面主要是由于溶液本身的化学变化造成的。现在分别讨论如下。

(一) 单色光不纯所引起的偏离

严格地说,朗伯-比尔定律只适用于单色光。但由于仪器的单色器色散能力所限,以及出口狭缝又不能太窄,故吸收池的入射光为一很窄波段的谱带,即或多或少含有波长

在工作波长附近的杂色光。因此，所得到的入射光并非纯的单色光。这些杂色光将导致朗伯-比尔定律不同程度的偏离，如图1-4所示为入射光带宽对 KMnO_4 溶液 $A-\lambda$ 和 $A-c$ 曲线的影响。

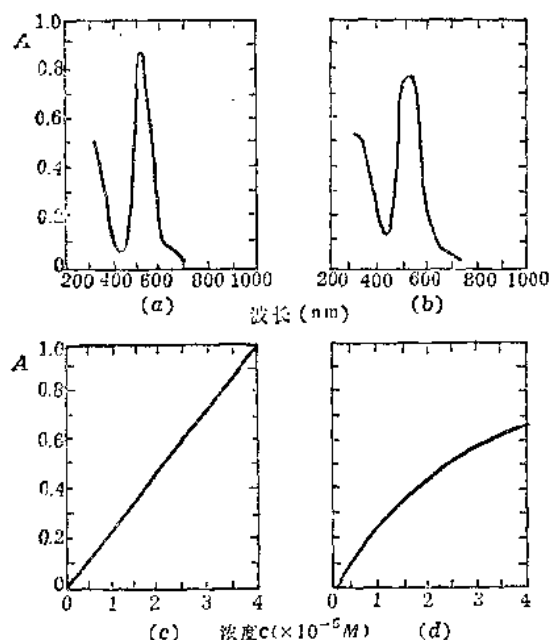


图 1-4 入射光带宽对 KMnO_4 溶液 $A-\lambda$ 和 $A-c$ 曲线的影响

(a)、(c) 带宽为 2~3 nm, (b)、(d) 带宽为 30~35 nm

一般来说，采用复合光进行测定时，测定值总是偏低，引起对朗伯-比尔定律的负偏离。单色光的纯度越差，吸光物质的浓度越大，或吸收层厚度越大，负偏差就越大。这样就使标准曲线在浓度增大时向浓度轴方向弯曲。

单色光不纯引起负偏离的原因

设在总强度为 I_0 的入射光束中包含有两种波长的光 λ_1 和 λ_2 同时通过试液（图1-5），根据朗伯-比尔定律：

对波长 λ_1 光的吸收为

$$A_1 = \lg \frac{I_{01}}{I_1} = \epsilon_1 c l$$

对波长 λ_2 光的吸收为

$$A_2 = \lg \frac{I_{02}}{I_2} = \epsilon_2 c l$$

假定 λ_1 和 λ_2 的入射光强度一样，即 $I_0 = I_{01} = I_{02}$ ，又假定测量仪器（光电池或光电管）对它们的灵敏度也一样，则它们的吸光度平均值为

$$A_{\text{平}} = \frac{1}{2} (A_1 + A_2) = \frac{1}{2} (\epsilon_1 + \epsilon_2) c l$$

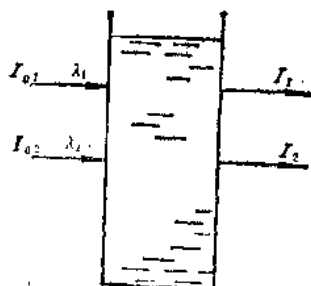


图 1-5 两种波长的光同时通过试液

如果这样, 平均吸光度仍然与物质的浓度和液层的厚度成正比, 即仍然符合朗伯-比尔定律, 只不过常数 ϵ 有所不同而已。

但实际上测得的吸光度并不是 A_{π} 而是 $A_{\text{测}}$, $A_{\text{测}}$ 与入射光的总强度 $(I_0 = I_1 + I_2)$ 和透射光的总强度 $(I_1 + I_2)$ 应有如下关系

$$A_{\text{测}} = \lg \frac{I_0}{I_1 + I_2}$$

$A_{\text{测}}$ 与 A_{π} 并不相等, 而是 $A_{\text{测}} < A_{\pi}$, 这可用下述方法证明。

假定吸光物对波长为 λ_2 的入射光的吸收率较大, 则入射光透过吸收池后, I_2 必小于 I_1 , 即

$$I_1 > I_2$$

$$I_1 - I_2 > 0$$

将上式平方, 得到

$$I_1^2 - 2I_1I_2 + I_2^2 > 0$$

$$I_1^2 + I_2^2 > 2I_1I_2$$

$$I_1^2 + 2I_1I_2 + I_2^2 > 4I_1I_2$$

$$(I_1 + I_2)^2 > 4I_1I_2$$

将 I_2^2 乘以上述不等式, 于是分母数值大的那项变小, 分母数值小的那项变大, 得到

$$\frac{I_0^2}{(I_1 + I_2)^2} < \frac{I_0^2}{4I_1I_2}$$

$$\frac{4I_0^2}{(I_1 + I_2)^2} < \frac{I_0^2}{I_1I_2}$$

$$\left(\frac{2I_0}{I_1 + I_2}\right)^2 < \frac{I_0^2}{I_1I_2}$$

取对数, 得到

$$2 \lg \frac{2I_0}{I_1 + I_2} < \lg \frac{I_0^2}{I_1I_2}$$

$$\lg \frac{2I_0}{I_1 + I_2} < \frac{1}{2} \lg \frac{I_0^2}{I_1I_2}$$

$$\lg \frac{I_0}{I_1 + I_2} < \frac{1}{2} \left(\lg \frac{I_0}{I_1} + \lg \frac{I_0}{I_2} \right)$$

$$A_{\text{测}} < \frac{1}{2} (A_1 + A_2)$$

$$A_{\text{测}} < A_{\pi}$$

(二) 由于溶液本身的原因所引起的偏离

溶液的浓度 (c) 包含着许多物理、化学因素, 其中包括溶质和溶剂的性质, 介质的均匀程度及有色物质的缔合、离解、溶剂化、互变异构、形成络合物等现象, 都会导致对朗伯-比尔定律的偏离。

1. 溶质和溶剂的性质 它直接决定着对朗伯-比尔定律的使用是否有影响和影响的大小。最明显的例子是碘溶液, 它随着溶剂的不同而呈现出不同的颜色。例如, 碘在四氯化碳中呈紫色, 在乙醇中呈棕色。在四氯化碳溶液中含有 1% 的乙醇时, 碘的吸收曲线形状将发生改变。不同的溶剂和不同浓度的溶液, 由于它们的折光指数不同而对吸光度有影响。有一个经验公式可以对朗伯-比尔定律进行折光指数 (n) 的校正, 校正系数为 $\frac{n}{(n^2 + 2)^2}$, 则

$$A = K \frac{n}{(n^2 + 2)^2} cl \quad (1-9)$$

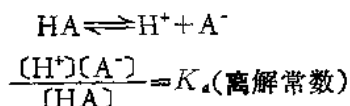
当 $0 < n < 1$ 时, $\frac{n}{(n^2 + 2)^2} < 1$, 所以, 导致负偏离。

如果溶剂固定, 溶液的折光指数还会随溶液的浓度的改变而变化。但在实践中, 当溶液浓度低于 $0.01 M$ 时, n 基本上是一个常数。这也说明, 朗伯-比尔定律只有在低浓度物质的测定中, 才是准确的。不过, 溶液的折光指数一般来说变化很小, 所以它的影响可以忽略不计。

2. 介质不均匀性引起的偏离 朗伯-比尔定律是建立在均匀、非散射的溶液基础上的一般规律, 如果被测试液是胶体溶液、乳浊液或悬浊液时, 则入射光通过溶液后, 除了一部分被试液吸收外, 还会有反射、散射作用使光损失一部分。因而, 导致透光率减小。在这种情况下, 所测的吸光度比实际的吸光度大得多, 因此对朗伯-比尔定律引起偏离。

3. 溶质的高解、缔合、互变异构及化学变化所引起的偏离 离解是偏离朗伯-比尔定律的主要化学因素。当待测化合物的浓度改变时, 离解的程度也发生变化。溶液的浓度随稀释倍数的增大, 离解的程度也加大, 有色质点的数目减小, 吸光度与浓度的比例关系便发生变化, 导致对朗伯-比尔定律的偏离。

现以一弱离解的化合物HA为例加以说明, 其离解平衡为



假如, HA 的 $K_a = 1.0 \times 10^{-5}$; 在波长为 $280 nm$ 时, HA 的摩尔吸光系数 $\epsilon = 975$ 。在此波长下, 离解生成的 A^- 对光无吸收。如果待测溶液的HA起始浓度 $c_0 = 2.0 \times 10^{-3} M$ 。

今将该溶液逐步稀释一倍, 计算其吸光度 $A_{\#}$ 及摩尔吸光系数 $\epsilon_{\#}$ (应用1厘米吸收池)。

因为

$$[H^+] = [A^-]$$

$$[HA] = c_0 - [A^-] = c_0 - [H^+]$$

$$= 2.0 \times 10^{-3} - [H^+]$$

则

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{2.0 \times 10^{-3} - [H^+]} = K_a = 1.0 \times 10^{-5}$$

所以

$$[H^+] = 1.4 \times 10^{-4} M$$

$$[HA] = 2.0 \times 10^{-3} M - 1.4 \times 10^{-4} M = 1.9 \times 10^{-3} M$$

因此

$$A_{\#} = \epsilon cl = 975 \times 1.9 \times 10^{-3} \times 1 = 1.8$$

$$\epsilon_{\#} = \frac{A_{\#}}{cl} = \frac{1.8}{2.0 \times 10^{-3} \times 1} = 9.0 \times 10^2$$

同样计算, HA在不同浓度下的吸光度见表1-1。

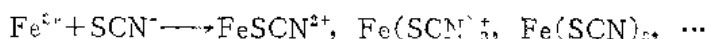
从上例可以看出, 随着溶液的稀释, HA的离解程度逐步加大, 而溶液的吸光度逐渐减小。因此, 偏离朗伯-比尔定律, 不成直线关系。使用缓冲溶液, 可以得到较好的结果。

HA在不同浓度下的吸光度

表1-1

逐步稀释一倍 后的浓度 (<i>c</i>)	溶液中含HA的 计算浓度 (<i>c</i> _计) (<i>M</i>)	稀释后溶液的 酸度 (pH)	吸光度 (<i>A</i> _计)	摩尔吸光系数 (<i>ε</i> _计)
$2.0 \times 10^{-3} M$	1.9×10^{-3}	3.86	1.8	9.0×10^4
$1.0 \times 10^{-3} M$	9.0×10^{-4}	4.00	0.88	8.8×10^4
$5.0 \times 10^{-4} M$	4.3×10^{-4}	4.18	0.42	8.4×10^4
$2.5 \times 10^{-4} M$	2.0×10^{-4}	4.34	0.20	8.0×10^4

分光光度法的显色反应，大多数情况是由于生成有色络合物。但所形成的络合物并非一种形式。例如， Fe^{3+} 与KSCN反应，可生成一系列的有色络合物



它们的最大吸收峰波长彼此相近，而且，摩尔吸光系数 ϵ 不同。在过量KSCN存在下， Fe^{3+} 与KSCN所生成的络合物仍有几种不同的形式存在，而产生对朗伯-比尔定律的偏离。但在过量试剂存在下，使 $[SCN^{-}]$ 保持一定，所得结果较好。

此外，溶液中的有色质点的聚合与缔合，形成新的化合物或互变异构等化学变化，以及某些有色物质在光照射下的化学分解、自身的氧化-还原等，都对朗伯-比尔定律有明显的影晌。

第三节 分光光度计的构造和类型

一、一般原理及主要部件

由于目视比色法容易引起主观误差。改用光电元件（光电池或光电管）和检流计测量有色溶液的透过光强度，这样就可以大大提高测量的准确度。所用的仪器有两种：光电比色计及分光光度计。在本套教材《化学分析》一书中我们已经介绍了581-G型光电比色计及72型分光光度计。

光电比色计及分光光度计的工作原理为：白光经聚光及单色器分光以后，得到一束平行的，波长范围很窄的单色光，该光束通过一定厚度的有色溶液以后，照射到光电元件上。光电元件受光照射释放出光电子，产生光电流。该电流与照射到光电元件上的光强度成正比关系。然后，在检流计的读数标尺上可以读出相应的透光率或吸光度。根据吸收定律，在入射光波长一定和溶液厚度不变的条件下，溶液的吸光度与有色物质的浓度成正比，由此可用工作曲线法测定被测物质的含量。

分光光度法与目视比色法比较，具有以下优点。

(1) 采用单色器将不被溶液吸收的光滤去，而通过溶液的是被它吸收最多的光，因而提高了灵敏度。

(2) 用光电元件代替目视比色法进行测量，消除了人眼的主观误差，因而提高了准确度。

(3) 在有其它有色物质共存时，可以选用适当的波长和空白溶液来消除干扰，因

而提高了选择性。

光电法需要使用光电比色计或分光光度计,无论哪种型号的仪器,它们的基本构造是相似的。一般来说,包括电源供给、光源、光学系统、试样室及检测系统五个部分。下面就一般常用的可见-紫外分光光度计的构造加以简单介绍。

(一) 光源

理想的光源应该是在很广的光谱区域内为连续的。而且具有较高的强度,稳定性好,及强度不随波长而改变。但是,实际上大多数光源仅在一定波长范围内有较高的强度,而且其强度随波长变化,不同光源的强度与波长的关系见图 1-6。

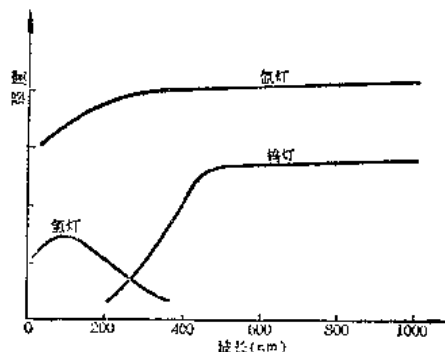


图 1-6 不同光源的强度与波长的关系

1. 可见光源 通常用 6~12 伏钨丝灯作光源,有 6 伏 36 瓦,10 伏 7.5 安及 12 伏 25 瓦等。钨丝灯波长范围在 320~1000nm,其中 320~400nm 需加蓝色滤光片。可见光部分也可加橙色滤光片以消除杂散光对测量结果的影响。钨丝灯在 400~1100nm 之间,强度变化较小,见图 1-6。可见光源还有碘蒸气灯、卤钨灯等,它们的特点是强度大,稳定性好,可提高分析灵敏度。

2. 紫外光源 早期的仪器用氢灯。它是石英外壳充满低压氢气的二极管。氢灯需要稳定性较高的稳压和稳流电源。接通电源时,阴极先预热数分钟,然后辐射出 190~350nm 的连续光谱。氢灯的起弧电压为 300 伏,工作电压为 70 伏。最大工作电流 500 毫安,使用工作电流为 300 毫安。紫外光源也可用氘灯,它的强度大,稳定性好。近年来紫外光源多以氘灯代替氢灯。

此外,还有汞灯及氙灯。氙灯的光谱区域广,强度高,是较理想的光源。氢灯和汞灯还可用来调整仪器的波长;汞灯还可以用来作荧光附件的光源。

为了得到准确的测量结果,光源应该稳定,这就必须保持电源电压的稳定,一般需要采用电源稳压器或用蓄电池供电。电压不稳定对光电流强度影响很大,两者存在如下关系

$$I = kV^n \quad (1-10)$$

式中 I ——光电流强度;

V ——光源电压;

k 、 n ——常数。

(二) 光学系统

包括聚光镜(凸、凹面镜及反射镜)、狭缝机构及单色器。

1. 单色器 是其中的主要部件,它的种类很多,简述如下。

(1) 棱镜。它是早期分光光度计的色散元件,是根据光的折射原理而制成的单色元件。一般分为玻璃棱镜及石英棱镜两种,前者用于可见分光光度计,后者用于紫外-可见分光光度计。棱镜的带宽一般在 5~10nm。对棱镜来说,一般要求能在较宽的波长范围内透过光线,色散率高,耐潮及耐化学烟雾的腐蚀。

光学玻璃棱镜的透明范围在 350~2000nm,色散率在 400~700nm 范围内较好,它

对紫外光几乎能全部吸收,因此适用于可见光而不适用于紫外光波段。在 370~700nm 时分辨率比石英棱镜好,当形状大小相同时,它比石英棱镜色散力大三倍,故可见分光光度计均用光学玻璃棱镜,如 72 型及 721 型分光光度计。

石英棱镜的透明范围在 180~400nm。在 180~320nm 范围内色散率好,而在可见光区色散率低。它适用于紫外波段的色散。所以,早期的紫外-可见分光光度计均用石英棱镜作为色散元件。

棱镜的缺点在于色散不是线性的,即不同波段的色散程度不一样。因此,波长刻度的读数是均匀的,有疏有密。在绘制吸收曲线时不便于波长自动扫描。其次,光经过棱镜进行色散时光强度的损失较大,降低了灵敏度。此外,石英棱镜的制造工艺难度大,造价高。

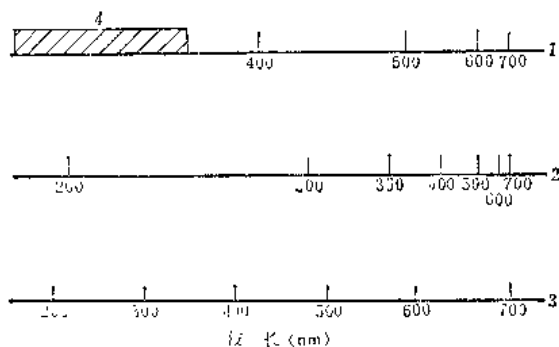


图 1-7 玻璃、石英棱镜及光栅的色散特性
1—玻璃棱镜; 2—石英棱镜; 3—光栅; 4—不透紫外光部分

(2) 光栅。近年来,随着光栅刻划及复制技术的发展,一般仪器均不用原光栅而改用复制光栅作为色散元件。光栅的色散原理是光的衍射。常用的衍射光栅是在金属平面或凹面镜上(或镀铝的石英玻璃上)刻制许多条严格平行而且相互间隔均等的条纹而制成。它的每个边长在 50~80 毫米左右,大小不等。刻线条数在 600~2880 条/毫米,每毫米

米中条纹数越多,色散率越大。光栅的主要特点在于色散均匀,各波段色散率相同,便于波长自动扫描。此外,它的工作波段广,色散率大,造价低。

玻璃棱镜、石英棱镜及光栅单色元件的色散特性见图 1-7。

2. 狭缝机构 狭缝由两片经精密加工而有锐利边缘的金属片做成。必须小心保证狭缝两边准确地互相平行,并让它们处于同一平面上。简单的仪器狭缝是固定的;但多数是连续可调的,两个金属夹片间的距离可通过一个测微机械装置加以调节。使狭缝有 0~2 毫米的连续变化,刻度在 0.01~1 毫米范围内可占整个狭缝刻度盘的三分之二,以达到精密调节的要求。

3. 聚光镜 其作用是使从光源发出的光成为平行光束通过吸收池。

4. 自准式单色系统 这种结构多数是以棱镜为单色器,但也有以光栅为单色器的。

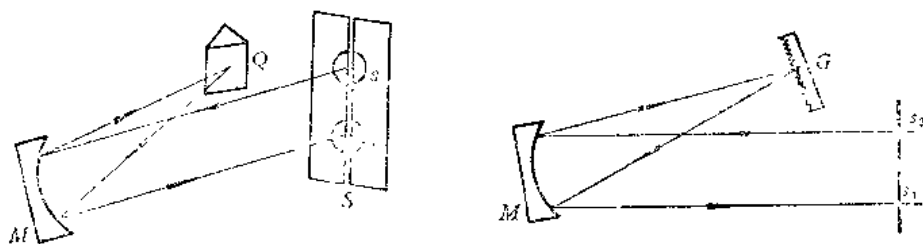


图 1-8 自准式单色系统
M—球面镜; S—光源(S_1 为入射光, S_2 为反射光); Q—石英棱镜; G—光栅