

427
19.6
中等专业学校试用教科书



仪 器 分 析

烏溪江化工学院
北京化学工业学校 选編
北 京 工 业 学 校

3K 601 / 11

中 国 工 业 出 版 社

本书分光化学分析、电化学分析及色层分析三篇，共十一章，包括比色、分光光度、光谱、火焰光度、荧光、浊度、电位、电导、电解、极谱及色层分析等内容。本书以比色分析、光谱分析和极谱分析为重点，其它各章中的理论与应用仅作一般扼要介绍。仪器构造的举例尽量选用国产仪器作为典型介绍，实验也尽量采用结合生产的项目，以便于理论联系实际。

本书的讲授和实验时数约需150学时，可作为化工中等专业学校分析专业仪器分析的数学用书，也可供一般分析工作者参考。

本书由乌溪江化工学院、北京化学工业学校与北京工业学校选编而成，最后经北京化学工业学校分析教研组整理。

仪 器 分 析

烏溪江化工学院

北京化学工业学校 选编

北 京 工 业 学 校

*

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

化 工 印 刷 厂 印 刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

*

开本787×1092¹/₁₆·印张15·字数350,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数0001—6,033·定价(9—4)1.40元

统一书号, 15165·531 (化工-41)

序 言

近年来，由于仪器分析能够适应于快速、准确和微量分析的要求，所以它的发展极为迅速，并且在分析化学課程中，也大大地加强了仪器分析的内容，并开始单独設課。在教学过程中，所遇到的最大困难是缺乏一本适用于中等专业学校的教材。为了进一步提高教学质量，化工部組織了有关学校的部分教师选編了本书。本书是在学习党的教育方針的基础上，总结了各校几年来的教学經驗选編而成的。书中大部分內容选自有关参考书和各校原有的讲义。

全书包括以比色和光谱分析为重点的光化学分析和以极譜分析为重点的电化学分析两大篇，另外把色层分析单独列作一篇。本书对各种方法的理論部分的講述适合于中专水平；对仪器的講解以当前使用最广的为主，并尽量选用国产仪器做典型介紹。书中除基本內容外，添入一些参考內容用小号字編排，供教师根据各校的教学情况和設備条件选择講授或参考。但限于編者的水平和時間仓促，本书錯誤及粗糙之处在所难免，希讀者多提意見，以便再版时修正和补充。

参加本书选編工作的单位有：烏溪江化工学院、北京化学工业学校和北京工业学校，最后全书經北京化学工业学校分析教研組整理。

編 者

1961年6月

05317

目 录

序 言

第一篇 光化学分析法

第一章 比色分析

第一节 概 論

第二节 基本理論

一、兰伯-比尔定律

二、公式的运用

第三节 影响比色分析的因素

第四节 比色分析方法的分类

一、目視比色法

标准系列法 比色滴定法 稀释法

浸入比色計

二、光电比色法

1. 光电比色計的主要部分

光源和聚光鏡 光栏 比色槽 滤光片

光电池和光电管 檢流計

2. 光电比色計的构造原理

单光电池比色計 双光电池比色計

第五节 实验部分

一、常用比色計一般使用說明

1. 93型单光电池光电比色計

2. 龙格光电比色計

3. 71型双光电池光电比色計

4. 杜包氏克比色計

二、实验

实验 1. 工业盐酸中微量铁的測定

实验 2. 鋼鉄中硅的比色

实验 3. 鋼鉄中磷的比色

实验 4. 阿斯匹林中水楊酸的比色測定

实验 5. 苯胺重氮盐的快速比色測定

第二章 分光光度分析法

第一节 概 論

第二节 定量分析原理

第三节 分光光度計

第四节 分光光度分析在有机物质分析上

的应用*

第五节 仪器的使用和维护*

第三章 濁度分析法

第一节 基本理論

第二节 影响濁度分析的因素

第三节 濁度分析的方法

第四节 实验部分

一、濁度分析的仪器和使用

二、实验

无水碳酸鈉中 SO_4^{2-} 的測定

习题

第四章 熒光分析法

第一节 基 本 原 理

第二节 熒光計的构造

第三节 熒光分析法的应用及注意事項

第四节 实验部分

一、仪器和方法的一般說明

二、实验

微量鋅的測定

第五章 光譜分析

第一节 概 論

一、光譜的分类

二、光譜分析

三、光譜分析的特点和应用

第二节 光譜的产生

一、原子结构与光譜产生的关系

二、影响譜綫强度的因素

第三节 光譜分析用光源

一、直流弧光光源

二、交流电弧光源

三、火花光源

简单高电容火花 拉伊斯基輔助閘隙控制火

花光源 費氏納同步断續器控制火花

第四节 摄譜仪

一、摄譜仪的分类和应用

二、ИСП-28型水晶摄譜仪

棱鏡 透鏡 凹面反射鏡 狹縫 阶梯減光器

哈特曼光栏

三、Q-24型水晶摄譜仪*

第五节 光譜分析用的其他仪器

一、HC-18型放大仪

二、MФ-2型測微光度計

第六节 感光板

一、感光板的构造及感光原理

二、輻射强度与黑度的关系

三、乳剂特性曲綫的制作方法

阶梯減光器法 譜綫組法

第七节 光譜的定性分析

一、基本原理	75
二、定性分析方法	75
1. 检查指定元素的方法	75
光谱比较法 波长测定法	75~76
2. 鉴定试样中某些微量成分的方法	76
3. 定性全分析法	77
第八节 光谱的定量分析	77
一、基本原理	77
二、定量分析方法	80
1. 三标准试样法	80
2. 持久曲线法	80
3. 控制试样法	82
4. 测光内插法	83
5. 增量法(加入法)*	85
第九节 暗室处理	87
第十节 看谱镜	91
第十一节 实验部分	92
一、仪器使用 and 操作方法的一般说明	92
1. ИСП-28型摄谱仪的操作方法	92
2. МФ-2型测微光度计的操作方法	93
3. ИС-18型放大仪的操作方法	97
4. МИР-12型测量显微镜	98
二、实验	99
实验1. 制作乳剂特性曲线	99
实验2. 炭电极中杂质的定性	99
实验3. 铜样中硅的定量	100
习题	101
第六章 火焰光度法	103
第一节 概论	103
第二节 方法原理	103
第三节 仪器装置	104
一、雾化系统和喷嘴	105
二、单色器-滤光镜	105
三、光度计(光电池和检流计)	106
第四节 测定方法	107
一、工作曲线法	107
二、比较法	107
第五节 影响测定结果准确度的因素	108
第六节 消除和抑制误差的几种方法	108
第七节 国产沪江火焰光度计的构造及 使用	111
第八节 实验部分	113
一、利用沪江火焰光度计进行分析的一般步骤	113
二、实验	114
实验1. 用火焰光度计测定水中的钾、	

钠、钙	114
实验2. 测定长石中的钾和钠	114
习题	115
第二篇 电化学分析法	
第七章 电位分析法	116
第一节 概述	116
第二节 电位滴定	116
一、电极电位、指示电极、参考电极	116
二、电极电位的测定	118
三、古典电位滴定法的基本原理及滴定终点的 确定法	119
第三节 简单的电位滴定法	123
一、古典电位滴定法的简化	123
二、液差滴定法	123
三、在不补偿的情况下测定电位的方法	124
四、滴定至等当点的电位法	125
五、“死停”终点法	125
第四节 pH值的电位测定	126
一、测定原理	126
二、测定仪器	129
三、有关使用测定仪的一般问题	131
四、测定仪的使用与维护	132
第五节 电位分析法的应用	132
第六节 实验部分	133
实验1. 钢铁中铬和钒的测定(双金属电 极电位滴定法)	133
实验2. 中和盐水中NaCl含量的测定	135
习题	135
第八章 电导分析法	136
第一节 基本原理	136
一、中和反应	138
二、取代滴定	140
三、沉淀反应	141
四、体积校正	142
第二节 电导分析用仪器	142
电源 示零装置 滴定用容器	142~147
第三节 电导分析的应用	148
第四节 实验部分	148
实验1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或其他硫酸盐的电 导滴定	148
实验2. 标准NaOH溶液滴定盐酸与醋 酸的混合溶液	150
习题	150

第九章 電解分析法	150
第一节 概論	150
第二节 基本原理	151
一、电解池和原电池	151
二、分解电压和超电压	152
三、电解分离	153
第三节 影响金属沉淀性质的因素	156
第四节 电解分析方法的分类及仪器装置	157
一、控制电位电解法	157
二、恒电流电解法	159
三、汞阴极电解分离法	160
四、内电解法	160
五、库仑分析法	161
第五节 实验部分	163
实验1. 铜合金(青铜、黄铜)中铜和铅 的测定(恒电流电解法)	163
实验2. 青铜中铜与锡的分离及铜的测 定(控制阴极电位电解法)	166
习题	168
第十章 極譜分析法	168
第一节 概論	168
第二节 原理	171
一、几个基本問題	171
浓差极化 滴汞电极上的电解作用 不极 化电极 滴汞电极的特点 迁移电流与支 持电解質 残余电流 极大与极大抑制剂 氧波及其消除方法	171~176
二、半波电位和定性分析的原理	176
1. 简单金属离子的极谱波方程式	176
2. 半波电位的特性	178
三、扩散电流方程式和定量分析的原理	178
1. 尤考维奇方程式	178
2. 影响极限扩散电流的因素	181
第三节 仪器設備	183

一、視式极譜仪	183
二、海洛夫斯基 V-301 型极譜仪	188
三、自动笔泉式极譜仪*	192
第四节 极譜分析的定性和定量方法	193
一、定性分析方法	193
二、定量分析方法	194
波高的测量 各种定量分析方法	194~195
第五节 示波极譜*	197
第六节 实验部分	201
一、仪器使用的一般說明	201
极譜分析实验的准备工作 海洛夫斯基 V-301 型极譜仪的使用方法	201~203
二、实验	207
实验1. 氧的极譜图、极大抑制和残余 电流	207
实验2. 迁移电流	207
实验3. 黄铜中铜与鋅的极譜測定	207
实验4. 敌百虫的极譜測定	208
实验5. 六六六-γ体的測定	209
第七节 电流滴定法	210
一、电流滴定的基本原理	210
二、仪器设备及操作方法	212
三、实验 青扇中铁和鋁的极譜滴定法	214
习题	216

第三篇 色层分析法

第十一章 色層分離法	217
第一节 概論	217
第二节 液体色层法	217
一、吸附层析法	217
二、紙型层析法	223
三、离子交换法	236
第三节 气体色层法*	228
附 錄	232~240

427
19.6
中等专业学校试用教科书



仪 器 分 析

烏溪江化工学院
北京化学工业学校 选編
北 京 工 业 学 校

3K 601 / 11

中国工业出版社

本书分光化学分析、电化学分析及色层分析三篇，共十一章，包括比色、分光光度、光谱、火焰光度、荧光、浊度、电位、电导、电解、极谱及色层分析等内容。本书以比色分析、光谱分析和极谱分析为重点，其它各章中的理论与应用仅作一般扼要介绍。仪器构造的举例尽量选用国产仪器作为典型介绍，实验也尽量采用结合生产的项目，以便于理论联系实际。

本书的讲授和实验时数约需150学时，可作为化工中等专业学校分析专业仪器分析的数学用书，也可供一般分析工作者参考。

本书由乌溪江化工学院、北京化学工业学校与北京工业学校选编而成，最后经北京化学工业学校分析教研组整理。

仪 器 分 析

烏溪江化工学院

北京化学工业学校 选编

北 京 工 业 学 校

*

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

化 工 印 刷 厂 印 刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

*

开本787×1092¹/₁₆·印张15·字数350,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数0001—6,033·定价(9—4)1.40元

统一书号, 15165·531 (化工-41)

序 言

近年来，由于仪器分析能够适应于快速、准确和微量分析的要求，所以它的发展极为迅速，并且在分析化学課程中，也大大地加强了仪器分析的内容，并开始单独設課。在教学过程中，所遇到的最大困难是缺乏一本适用于中等专业学校的教材。为了进一步提高教学质量，化工部組織了有关学校的部分教师选編了本书。本书是在学习党的教育方針的基础上，总结了各校几年来的教学經驗选編而成的。书中大部分內容选自有关参考书和各校原有的讲义。

全书包括以比色和光谱分析为重点的光化学分析和以极譜分析为重点的电化学分析两大篇，另外把色层分析单独列作一篇。本书对各种方法的理論部分的講述适合于中专水平；对仪器的講解以当前使用最广的为主，并尽量选用国产仪器做典型介紹。书中除基本內容外，添入一些参考內容用小号字編排，供教师根据各校的教学情况和設備条件选择講授或参考。但限于編者的水平和時間仓促，本书錯誤及粗糙之处在所难免，希讀者多提意見，以便再版时修正和补充。

参加本书选編工作的单位有：烏溪江化工学院、北京化学工业学校和北京工业学校，最后全书經北京化学工业学校分析教研組整理。

編 者

1961年6月

05317

目 录

序 言

第一篇 光化学分析法

第一章 比色分析

第一节 概 論

第二节 基本理論

一、兰伯-比尔定律

二、公式的运用

第三节 影响比色分析的因素

第四节 比色分析方法的分类

一、目視比色法

标准系列法 比色滴定法 稀释法

浸入比色計

二、光电比色法

1. 光电比色計的主要部分

光源和聚光鏡 光栏 比色槽 滤光片

光电池和光电管 檢流計

2. 光电比色計的构造原理

单光电池比色計 双光电池比色計

第五节 实验部分

一、常用比色計一般使用說明

1. 93型单光电池光电比色計

2. 龙格光电比色計

3. 71型双光电池光电比色計

4. 杜包氏克比色計

二、实验

实验 1. 工业盐酸中微量铁的測定

实验 2. 鋼鉄中硅的比色

实验 3. 鋼鉄中磷的比色

实验 4. 阿斯匹林中水楊酸的比色測定

实验 5. 苯胺重氮盐的快速比色測定

第二章 分光光度分析法

第一节 概 論

第二节 定量分析原理

第三节 分光光度計

第四节 分光光度分析在有机物质分析上

的应用*

第五节 仪器的使用和维护*

第三章 浊度分析法

第一节 基本理論

第二节 影响浊度分析的因素

第三节 浊度分析的方法

第四节 实验部分

一、浊度分析的仪器和使用

二、实验

无水碳酸鈉中 SO_4^{2-} 的測定

习题

第四章 荧光分析法

第一节 基 本 原 理

第二节 荧光計的构造

第三节 荧光分析法的应用及注意事項

第四节 实验部分

一、仪器和方法的一般說明

二、实验

微量锌的測定

第五章 光谱分析

第一节 概 論

一、光谱的分类

二、光谱分析

三、光谱分析的特点和应用

第二节 光谱的产生

一、原子结构与光谱产生的关系

二、影响谱綫强度的因素

第三节 光谱分析用光源

一、直流弧光源

二、交流电弧光源

三、火花光源

简单高电容火花 拉伊斯基輔助閘隙控制火

花光源 費氏納同步断續器控制火花

第四节 摄譜仪

一、摄譜仪的分类和应用

二、ИСП-28型水晶摄譜仪

棱鏡 透鏡 凹面反射鏡 狹縫 阶梯減光器

哈特曼光栏

三、Q-24型水晶摄譜仪*

第五节 光谱分析用的其他仪器

一、HC-18型放大仪

二、MФ-2型測微光度計

第六节 感光板

一、感光板的构造及感光原理

二、照射强度与黑度的关系

三、乳剂特性曲綫的制作方法

阶梯減光器法 譜綫綴法

第七节 光谱的定性分析

一、基本原理	75
二、定性分析方法	75
1. 检查指定元素的方法	75
光谱比较法 波长测定法	75~76
2. 鉴定试样中某些微量成分的方法	76
3. 定性全分析法	77
第八节 光谱的定量分析	77
一、基本原理	77
二、定量分析方法	80
1. 三标准试样法	80
2. 持久曲线法	80
3. 控制试样法	82
4. 测光内插法	83
5. 增量法(加入法)*	85
第九节 暗室处理	87
第十节 看谱镜	91
第十一节 实验部分	92
一、仪器使用 and 操作方法的一般说明	92
1. ИСП-28型摄谱仪的操作方法	92
2. МФ-2型测微光度计的操作方法	93
3. ИС-18型放大仪的操作方法	97
4. МИР-12型测量显微镜	98
二、实验	99
实验1. 制作乳剂特性曲线	99
实验2. 炭电极中杂质的定性	99
实验3. 铜样中硅的定量	100
习题	101
第六章 火焰光度法	103
第一节 概论	103
第二节 方法原理	103
第三节 仪器装置	104
一、雾化系统和喷嘴	105
二、单色器-滤光镜	105
三、光度计(光电池和检流计)	106
第四节 测定方法	107
一、工作曲线法	107
二、比较法	107
第五节 影响测定结果准确度的因素	108
第六节 消除和抑制误差的几种方法	108
第七节 国产沪江火焰光度计的构造及 使用	111
第八节 实验部分	113
一、利用沪江火焰光度计进行分析的一般步骤	113
二、实验	114
实验1. 用火焰光度计测定水中的钾、	

钠、钙	114
实验2. 测定长石中的钾和钠	114
习题	115
第二篇 电化学分析法	
第七章 电位分析法	116
第一节 概述	116
第二节 电位滴定	116
一、电极电位、指示电极、参考电极	116
二、电极电位的测定	118
三、古典电位滴定法的基本原理及滴定终点的 确定法	119
第三节 简单的电位滴定法	123
一、古典电位滴定法的简化	123
二、液差滴定法	123
三、在不补偿的情况下测定电位的方法	124
四、滴定至等当点的电位法	125
五、“死停”终点法	125
第四节 pH值的电位测定	126
一、测定原理	126
二、测定仪器	129
三、有关使用测定仪的一般问题	131
四、测定仪的使用与维护	132
第五节 电位分析法的应用	132
第六节 实验部分	133
实验1. 钢铁中铬和钼的测定(双金属电 极电位滴定法)	133
实验2. 中和盐水中NaCl含量的测定	135
习题	135
第八章 电导分析法	136
第一节 基本原理	136
一、中和反应	138
二、取代滴定	140
三、沉淀反应	141
四、体积校正	142
第二节 电导分析用仪器	142
电源 示零装置 滴定用容器	142~147
第三节 电导分析的应用	148
第四节 实验部分	148
实验1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或其他硫酸盐的电 导滴定	148
实验2. 标准NaOH溶液滴定盐酸与醋 酸的混合溶液	150
习题	150

第九章 電解分析法	150
第一节 概論	150
第二节 基本原理	151
一、电解池和原电池	151
二、分解电压和超电压	152
三、电解分离	153
第三节 影响金属沉淀性质的因素	156
第四节 电解分析方法的分类及仪器装置	157
一、控制电位电解法	157
二、恒电流电解法	159
三、汞阴极电解分离法	160
四、内电解法	160
五、库仑分析法	161
第五节 实验部分	163
实验1. 铜合金(青铜、黄铜)中铜和铅 的测定(恒电流电解法)	163
实验2. 青铜中铜与锡的分离及铜的测 定(控制阴极电位电解法)	166
习题	168
第十章 極譜分析法	168
第一节 概論	168
第二节 原理	171
一、几个基本問題	171
浓差极化 滴汞电极上的电解作用 不极 化电极 滴汞电极的特点 迁移电流与支 持电解質 残余电流 极大与极大抑制剂 氧波及其消除方法	171~176
二、半波电位和定性分析的原理	176
1. 简单金属离子的极谱波方程式	176
2. 半波电位的特性	178
三、扩散电流方程式和定量分析的原理	178
1. 尤考维奇方程式	178
2. 影响极限扩散电流的因素	181
第三节 仪器設備	183

一、視式极譜仪	183
二、海洛夫斯基 V-301 型极譜仪	188
三、自动笔泉式极譜仪*	192
第四节 极譜分析的定性和定量方法	193
一、定性分析方法	193
二、定量分析方法	194
波高的测量 各种定量分析方法	194~195
第五节 示波极譜*	197
第六节 实验部分	201
一、仪器使用的一般說明	201
极譜分析实验的准备工作 海洛夫斯基 V-301 型极譜仪的使用方法	201~203
二、实验	207
实验1. 氧的极譜图、极大抑制和残余 电流	207
实验2. 迁移电流	207
实验3. 黄铜中铜与鋅的极譜測定	207
实验4. 敌百虫的极譜測定	208
实验5. 六六六-γ体的測定	209
第七节 电流滴定法	210
一、电流滴定的基本原理	210
二、仪器设备及操作方法	212
三、实验 青扇中铁和鋁的极譜滴定法	214
习题	216

第三篇 色层分析法

第十一章 色層分離法	217
第一节 概論	217
第二节 液体色层法	217
一、吸附层析法	217
二、紙型层析法	223
三、离子交换法	236
第三节 气体色层法*	228
附 錄	232~240

第一篇 光化学分析法

第一章 比色分析

第一节 概 論

許多物質的溶液具有顏色，例如 KMnO_4 在水溶液中呈深紫色， $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 的水溶液具有血紅色等。当这种有色物質溶液的浓度改变时，溶液顏色的深浅也就随着改变。溶液愈浓，顏色愈深。因此，可以用比較溶液顏色深浅的方法来测定溶液中有色物質的含量。这种基于比較顏色深度的分析方法称为比色分析。

在进行比色分析时，一般将欲測組分借某些試剂的作用轉变成有色化合物，然后测定其顏色的深度。将欲測組分轉变成有色化合物的方法主要有下列几种：

1. 形成有色絡合物。例如借硫氰酸盐有色絡合物的形成测定鉄、鉻、鉬等元素；以过氧化氢絡合物形态测定鈦、鈮等元素。

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錳为高錳酸的方法测定錳。

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-偶氮对苯磺酸形态間接测定鋅。

由于許多有色物質溶液的顏色很深，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續簡便，所用仪器构造并不复杂，因而在目前，比色分析已經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、兰伯-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，一部分則透过溶液。这些数值之間有下列关系：

$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

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（或采用同种質料作成的液槽）。被反射光的强度是不变的。因此，由于反射引起的誤差可以互相抵消，故上式可簡化如下：

$$I_0 = I_a + I_t$$

亦即单色光通过溶液时，如果不考虑反射的影响，則光綫强度的减弱仅与吸收有关。

总的来說，被測物浓度愈大，溶液的液层愈厚，入射光愈强，則光綫被吸收得愈多。

光綫强度的减弱也愈显著。下面我們来研究一下光綫被溶液吸收的情况。

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，光的强度就要减低。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)，则光綫强度的减弱也愈显著。

为了說明这个问题，我們將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 ，投射在該液层上的光綫强度为 I (入射光)。当光綫通过該薄层时，光綫强度的减弱 $-dI$ 应与 dl 及 I 成正比，即

$$-dI \propto I dl$$

$$-dI = K I dl$$

$$\frac{dI}{I} = -K dl$$

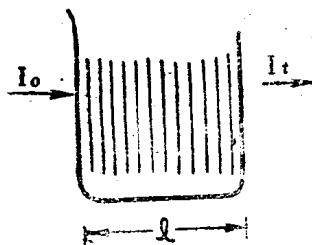


图 1—1 光的吸收

設入射光强度为 I_0 ，透过溶液后光綫的强度为 I_t ，液层厚度为 l ，則將上式积分，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，則得：

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

或

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

这个关系式就称为兰伯特定律，它适用于一切溶液。式(1)中 K' 的值决定于物質的本質及光綫的波长。

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，則光綫强度的减弱也愈显著。

假定溶液浓度改变很小，設为 dc ，則光綫强度的减弱 $-dI$ 应与 dc 及 I 成正比，即

$$-dI = K_1 I dc$$

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

上式积分后得：

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

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

將自然对数改为常用对数得：

$$\log \frac{I_t}{I_0} = -K'_1 c$$

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兰伯定律，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 决定于物质的本性及其光的波长。

将以上两定律合并，则得：

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

(3)式称为兰伯-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 $T\%$ 、 $A\%$ 分别称为百分透过率和百分吸收率。

综上所述，兰伯特-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，即使透过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

$$\alpha_1 = \alpha_2, \quad \Sigma_1 = \Sigma_2$$
$$\therefore c_1 l_1 = c_2 l_2 \dots\dots\dots (6)$$

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

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

，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)

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

2. 等厚法 从式(3)可得

在标准样溶液中,

$$\alpha_1 = \Sigma_1 c_1 l_1 \dots\dots\dots (7)$$

在试样溶液中,

$$\alpha_2 = \Sigma_2 c_2 l_2 \dots\dots\dots (8)$$

将式(7)与式(8)相除, 得,

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\Sigma_1 c_1 l_1}{\Sigma_2 c_2 l_2} \dots\dots\dots (9)$$

已知

$$l_1 = l_2, \Sigma_1 = \Sigma_2$$

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

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。

兰伯特-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。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

$$K' = \Sigma c$$

代入上式, 得

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

这个关系式就是兰伯特-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来说, 都有一个不稳定常数^①, 即存在下面的平衡过程,

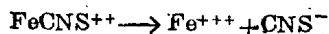


大量水稀释的结果, 络合物的离解度加大, 有色质点 MeR 变成无色离子 R^- 和 Me^+ , 因

① 有色络合物的稳定度在比色分析法中, 多半利用形成有色络合物来进行测定。通常将欲测离子转变为络合物(如 Fe^{+++} 变为硫氰化物), 其稳定度可用离解常数(即络合物的不稳定常数)表示, 数值愈小, 稳定度愈大。根据热力学公式

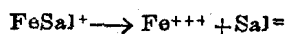
$$F = -RT \ln K$$

F 数值是化学亲和势之大小, K 的负对数可作为络合物是否稳定的衡量标准, 例如



$$K_{\text{FeCNS}^{++}} = \frac{[\text{Fe}^{+++}][\text{CNS}^-]}{[\text{FeCNS}^{++}]} = 5 \times 10^{-3}$$

Fe^{+++} 与水杨酸阴离子 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O}^- \\ | \\ \text{COO}^- \end{matrix}$ (简称为 Sal^-) 在 $\text{pH} = 4$ 时生成红色络合物



$$K_{\text{FeSal}^+} = \frac{[\text{Fe}^{+++}][\text{Sal}^-]}{[\text{FeSal}^+]} = 4 \times 10^{-17}$$

比较以上二式的电离常数, 可知水杨酸铁络合物比硫氰化铁络合物稳定, 所以可使被测离子反应(形成络合物)更完全, 灵敏度高, 干扰离子影响小。