

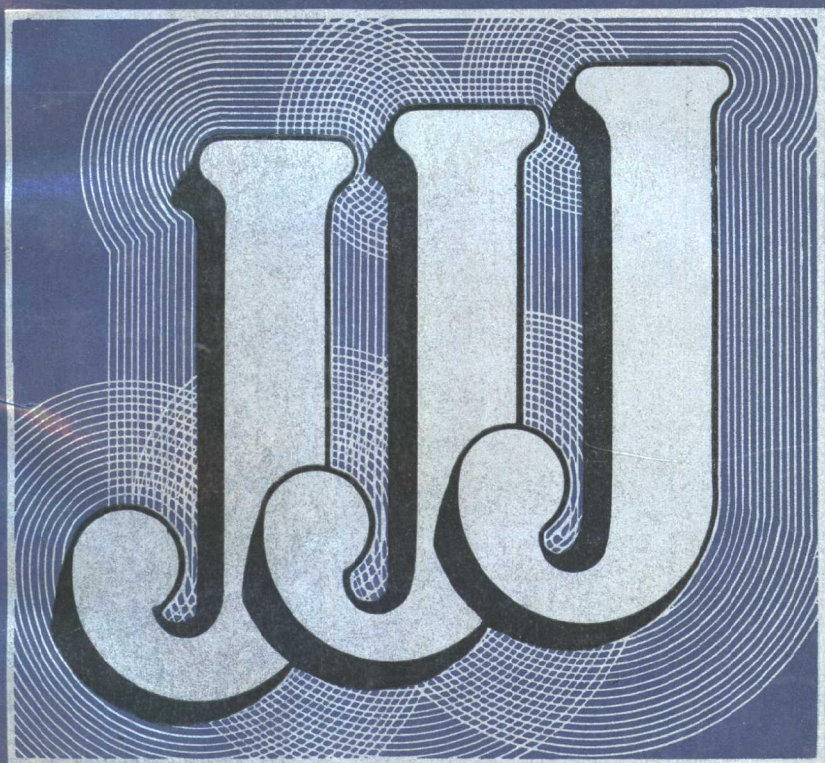
国家机械工业委员会统编

光度分析

(高级工业化学分析工适用)

机械工人技术理论培训教材

JIXIE GONGREN JISHULILUN PEIXUN JIAOCAI



机械工业出版社

T-0

8.10(29)

机械工人技术理论培训教材

光 度 分 析

(高级工业化学分析工适用)

国家机械工业委员会统编

机械工业出版社

本书主要包括：光度分析原理，显色反应和显色剂，光度分析的方法，光度分析仪器及其应用。光度分析法中扼要介绍了高浓度示差光度分析、催化动力学分光光度法、双波长分光光度法和导数分光光度法。

本书由福州大学陈玉绶编写，由国家机械工业委员会上海材料研究所周南审稿。

光 度 分 析

(高级工业化学分析工适用)

国家机械工业委员会统编

责任编辑：齐福江·U·EHP 责任校对：熊天荣
封面设计：林胜利 方 芬 版式设计：乔 玲

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南里一号）

（北京市书刊出版业编辑、印刷业出字第117号）

机械工业出版社印刷厂印刷

机械工业出版社发行·新华书店经销

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $3 \frac{1}{4}$ · 字数 68 千字

1988 年 12 月北京第一版·1988 年 12 月北京第一次印刷

印数 00,001—12,400 · 定价：1.60 元

*

ISBN 7-111-01189-9/O · 34

前 言

1981年,原第一机械工业部为贯彻、落实《中共中央、国务院关于加强职工教育工作的决定》,确定对机械工业系统的技术工人按照初、中、高三个阶段进行技术培训。为此,组织制定了30个通用技术工种的《工人初、中级技术理论教学计划、教学大纲(试行)》,编写了相应的教材,有力地推动了“六五”期间机械行业的工人培训工作,初步改变了十年动乱造成的工人队伍文化技术水平低下的状况,取得了比较显著的成绩。

鉴于原机械工业部1985年对《工人技术等级标准(通用部分)》进行了全面修订,原教学计划、教学大纲已不适应新《标准》的要求,而且缺少高级部分;编写的教材,由于时间仓促、经验不足,在内容上存在着偏深、偏多、偏难等脱离实际的问题。为此,原机械工业部根据新《标准》,重新制定了33个通用技术工种的《机械工人技术理论培训计划、培训大纲》(初、中、高级),于1987年3月由国家机械工业委员会颁发,并根据培训计划、大纲的要求,编写了配套教材148种。

这套新教材的编写,体现了《国家教育委员会关于改革和发展成人教育的决定》中对“技术工人要按岗位要求开展技术等级培训”的有关精神,坚持了文化课为技术基础课服务,技术基础课为专业课服务,专业课为提高操作技能和分解解决生产实际问题的能力服务的原则。在内容上,力求以基本概念和原理为主,突出针对性和实用性,着重讲授基本

知识，注重能力培养，并从当前机械行业工人队伍素质的实际情况出发，努力做到理论联系实际，通俗易懂，具有工人培训教材的特色，同时注意了初、中、高三级之间合理的衔接，便于在职技术工人学习运用。

这套教材是国家机械工业委员会委托上海、江苏、四川、沈阳等地机械工业管理部门和上海材料研究所、湘潭电机厂、长春第一汽车制造厂、济南第二机床厂等单位，组织了200多个企业、院校和科研单位的近千名从事职工教育的同志、工程技术人员、教师、科技工作者及富有生产经验的老工人，在调查研究和认真汲取“六五”期间工人教材建设工作经验教训的基础上编写的。在新教材行将出版之际，谨向为此付出艰辛劳动的全体编、审人员，各地的组织领导者，以及积极支持教材编审出版并予以通力合作的各有关单位和机械工业出版社致以深切的谢意！

编好、出好这套教材不容易，教好、学好这些课程更需要广大职教工作者和技术工人的奋发努力。新教材仍难免存在某些缺点和错误，我们恳切地希望同志们在教和学的过程中发现问题，及时提出批评和指正，以便再版时修订，使其更完善，更好地发挥为振兴机械工业服务的作用。

国家机械工业委员会
技工培训教材编审组

1987年11月

本教材适用于高级工业 化 学 分 析 工

本工种需学习下列课程

初级：无机化学、电工常识、分析化学（初级工业化学分析工适用）

中级：光学基础、分析化学（中级工业化学分析工适用）

高级：金属材料常识*、化学分析（高级工业化学分析工适用）、光度分析（高级工业化学分析工适用）、仪器分析（高级工业化学分析工适用）、工业分析（高级工业化学分析工适用）、工厂试验室建设和管理（高级工业化学分析工适用）

注：带*音未编写

010862

目 录

前言

第一章 光度分析原理	1
第一节 概述	
第二节 物质对光的选择吸收——吸收光谱	2
第三节 光吸收定律	7
第四节 测量条件的选择	16
复习题	20
第二章 显色反应和显色剂	22
第一节 显色反应	22
第二节 影响显色反应的因素	26
第三节 物质的颜色与其结构的关系	36
第四节 常见主要显色剂的类型及其应用	39
第五节 三元络合物及其在光度分析中的应用	48
复习题	54
第三章 光度分析的方法	55
第一节 高浓度示差光度法	55
第二节 催化动力学分光光度法	58
第三节 双波长分光光度法	63
第四节 导数分光光度法	65
复习题	68
第四章 光度分析仪器及其应用	69
第一节 分光光度计的组成	69
第二节 几种常见的国产分光光度计	80
第三节 光度分析法的应用	88
复习题	96

第一章 光度分析原理

第一节 概 述

无论物质有无颜色，当光线通过其溶液时，它总是有选择地吸收一定波长的光，且溶液对特定波长的光的吸收程度与该溶液的浓度有关。溶液的浓度越浓，对光的吸收程度就越大，根据溶液吸收光的程度便可确定溶液的浓度，进而确定被测组分的含量。这种基于溶液对光吸收的大小来确定被测组分含量的分析方法，称为吸光光度法（或分光光度法）。由于测量仪器所提供光波所处的光谱区域不同，吸光光度法又可分为可见吸光光度法，紫外吸光光度法和红外吸光光度法。本书仅对可见吸光光度法加以介绍。

吸光光度法的特点：

1) 灵敏度高。吸光光度法测定物质的浓度下限可达 $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ mol/L}$ ，相当于含量为 $0.001 \sim 0.0001\%$ 的微量组分，甚至更低。

2) 准确度较高。吸光光度法测定的相对误差约为 $2 \sim 5\%$ ，看起来它们的准确度比滴定分析法和重量分析法低得多，但对微量组分来说，这样大的误差完全可以满足准确度的要求，而用滴定分析法或重量分析法是难于测定或无法测定的。

3) 操作比较简便，测定速度快，仪器设备也不复杂。如果采用灵敏度高，选择性好的显色剂，再采用掩蔽剂消除干扰，可以不经分离直接测定。如我国分析工作者研究成功

的钢铁中硅、锰、磷三元素的快速测定，几十秒钟内就可以得出结果。

4) 应用广泛，可用于测定无机物和有机物。此外尚可用于测定有色物质的溶液，无色物质的溶液，以及测定被测试组分的含量和研究络合物的组成，测定其稳定常数。

由于有以上特点，所以吸光光度法的发展和应用是极快和广泛的，它已成为分析工作和科学研究的重要手段之一。

第二节 物质对光的选择吸收——吸收光谱

许多物质是有颜色的，例如高锰酸钾水溶液呈紫红色，重铬酸钾水溶液呈橙色，硫酸铜水溶液呈蓝色等。但是，如果把硫酸铜水溶液放在钠光灯（黄光）下却是黑色的，若将上述各溶液放在暗处，就什么颜色也看不到了。可见，物质呈现的颜色不仅与物质本质有关，也与有无光照和光的组成有关。因此，为了深入了解物质对光的选择吸收，对光的基本性质必须有所了解。

一、光的基本性质

光是一种电磁波，具有波动性和粒子性。光既是一种波，具有波长，也是一种粒子，这种粒子称为光子。光子具有能量，单个光子的能量（ E ）取决于光的频率或波长，它们的关系是：

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

式中 E ——光子能量（J）；

h ——普朗克常数， $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ；

ν ——光的频率（Hz）；

λ ——光的波长（m）；

c ——光在真空中的速度，约等于 $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。

由上式可知：不同波长的光，其能量是不同的，波长越短，光子的能量越大。具有同一种波长的光，称为单色光。单色光很难获得，激光的单色性虽然很好，但也只接近于单色光。含有多种波长的光称为复合光，我们日常所熟悉的白光如日光、白炽灯光都是复合光。

人的眼睛对不同波长的光的感受是不一样的。凡能被肉眼感觉到的光称为可见光，其波长范围约为 $400\sim 760\text{nm}$ 。凡波长小于 400nm 的紫外光，或波长大于 760nm 的红外光均不能被人的眼睛感觉出来，所以这些波长范围的光是看不到的。在可见光范围内，不同波长的光刺激眼睛后会产生不同颜色的感觉，但由于受到人视觉分辨能力的限制，实际上是一个波段的光给人引起一种颜色的感觉。各波段的光给人以不同颜色的感觉，其大致关系如表 1-1 所示。

表 1-1 可见光的波长与颜色的关系

波段 (nm)	400~ 450	450~ 480	480~490	490~500	500~560	560~600	600~650	650~760
颜色	紫	蓝	青蓝	青	绿	黄	橙	红

人们日常见到的日光、白炽灯光等白光就是由这些波长不同的有色光混合而成的。这可用一束白光通过棱镜后色散为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等七色光来证实。如果把适当颜色的两种光按一定强度比混合，也可以成为白光，这两种颜色的光称为互补色光。图 1-1 为互补色光示意图，图中

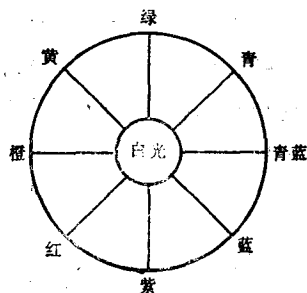


图 1-1 互补色光示意图

处于直线关系的两种颜色的光即为互补色光，如绿色光与紫色光互补，蓝色光与黄色光互补等，它们按一定强度比混合都可以得到白光。所以日光等白光实际上是一对对互补色光按适当强度比混合而成的。

二、物质对光的吸收现象——物质显色原理

由上述可知，日光、白炽灯光等白光是由各种不同波长的有色光按适当强度比混合而成的。它照射在物体或溶液上时，若能很好地让这些有色光都通过，则称这种物质或溶液是透明无色的。如果物体或溶液完全吸收了构成白光的所有可见光，则称这种物体或溶液是黑色的。当这种吸收作用发生得不完全，但接近于相等的程度时，物体或溶液会呈现出或深或浅的灰色。除以上情况外，当白光投射于某一溶液时，如该溶液只吸收其中某一波段的光，而让其余波段的光通过，这时便可感觉到色的存在。例如，当白光通过高锰酸钾溶液时，由于高锰酸钾溶液只吸收其中绿色的光，其余的光都透过溶液，从图 1-1 互补色光示意图可以看出，在透过的光中，除了紫色光因部分绿色光被溶液吸收而未被“补”掉外，其它颜色的光仍都双双“互补”，即仍混合成白光透过，因此，高锰酸钾溶液呈紫色。又如硫酸铜溶液所以会呈蓝色，是由于它只吸收黄色光的结果。这些例子说明：溶液所以会呈现特征颜色，是由于均匀分布在溶液中的离子或化合物等吸光质点选择性地吸收了某种颜色的光所造成的，且其所呈现的颜色必然是被吸收光色的互补色。

上面所述的溶液呈现的颜色和吸光的关系可用图 1-2 表示。

蓝色的硫酸铜溶液在钠光灯下变成黑色，是因为钠光灯所发出的光只有黄光，而硫酸铜溶液又能吸收黄光，所以钠

光灯所发出的光通过硫酸铜溶液时全部被吸收，因此，硫酸铜溶液就成了黑色。有色物质之所以能够选择性地吸收某种波长的光，是由组成该物质的原子、离子或分子的电子层结构所决定的。

对于不同的物质，由于其电子层的结构和能量各不相同，基态和激发态的能量差也不一样，因而外层电子为了实现从基态到激发态的跃迁就必须吸收不同的能

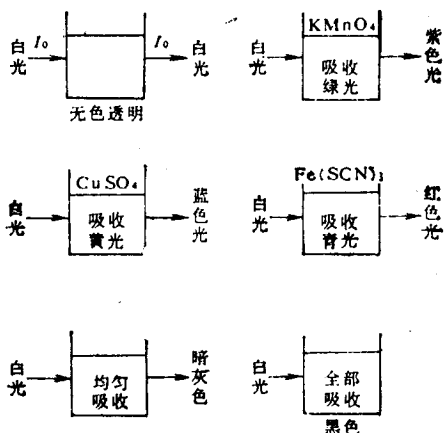


图1-2 溶液呈现的颜色和

吸收光的关系

量，亦即吸收不同波长的光。所以当白光通过某物质的溶液时，该溶液便选择性地吸收能量与其基态和激发态能量差相当的那种波长的光，并呈现出特征的颜色。

三、吸收光谱及其在光度分析中的意义

以溶液对各种颜色的光的选择性吸收来说明溶液的颜色，这种说法比较粗略，严格地说，一种有色物质选择性地吸收哪些波长的光，可以用溶液的吸收光谱曲线（简称吸收光谱或吸收曲线）来描述。所谓吸收光谱曲线即逐渐地改变通过某一溶液的入射光的波长，并记下该溶液对每一种波长的光的吸收程度（即吸光度 A ），然后以波长为横坐标，吸光度为纵坐标作图，便可得到一条曲线，即称为吸收光谱曲线。从吸收光谱可以清楚地看到该有色溶液对不同波长的光

396843

的吸收情况。

图 1-3 是四种不同浓度的高锰酸钾溶液的吸收光谱。从图中可以看出：

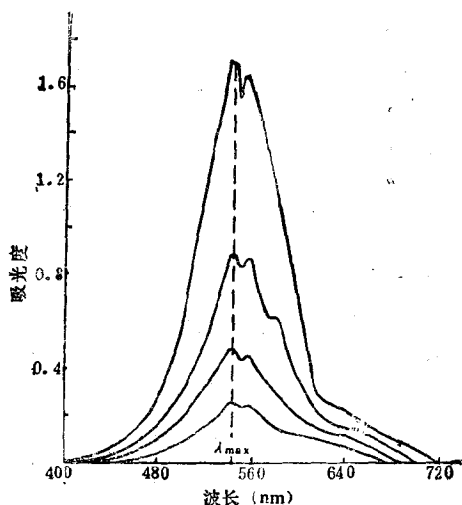


图1-3 KMnO_4 溶液的吸收光谱

1) 高锰酸钾溶液对不同波长的光的吸收程度是不同的。对波长为525nm的绿色光吸收最多，在吸收光谱上有一高峰（称为吸收峰），而对红色光和紫色光吸收很少，几乎能完全透过，因此高锰酸钾溶液呈紫红色。光吸收程度最大处的波长称为最大吸收波长（常以 $\lambda_{\max}$ 表示）。在进行光度测定时，通常都是选取在 $\lambda_{\max}$ 的波长处来测量，一般可得到最大的灵敏度和准确度。

2) 不同浓度的高锰酸钾溶液，其吸收光谱的形状相似，最大吸收波长也一样。但不同物质的吸收光谱，其形状和最大吸收波长都各不相同。因此，可利用吸收光谱来作为

物质定性分析的依据。

3) 不同浓度的同一种物质的溶液, 若在相同的波长处测量, 其所测得的吸光度随浓度的增加而增大。这便是物质定量分析的依据。

第三节 光吸收定律

一、光吸收定律

首先做如下三个实验:

1) 在厚度相同的玻璃液槽中, 放入不同浓度的高锰酸钾溶液, 可以看到浓度越高, 吸光度越大。

2) 把浓度相同的高锰酸钾溶液放在厚度不同的玻璃液槽中, 可以看到厚度越厚, 吸光度越大。

3) 把某一液槽中的溶液用水稀释一倍, 然后装入厚度增加一倍的玻璃液槽中, 两个溶液的颜色深浅相同; 若稀释三倍, 液槽厚度也增加三倍, 其吸光度仍然相同。

由以上三个实验可得出: 溶液的颜色深度与溶液中有色物质的浓度和液槽的厚度成正比, 称为朗伯-比耳定律 (或简称比耳定律)。

当一束平行的单色光通过均匀而透明的溶液时, 一部分光被溶液所吸收, 一部分光透过溶液, 还有少部分光从容器壁反射。假定射入溶液的光 (入射光) 强度为 I_0 , 被吸收的光强度为 I_a , 透过溶液的光 (透射光) 强度为 I_t , 反射光强度为 I_r , 则它们之间的关系为:

$$I_0 = I_a + I_t + I_r$$

在光度法测定中, 由于盛溶液的液槽是采用质料相同的光学玻璃制成的, 反射光的强度基本上相同, 它的影响可以互相抵消, 因此上式可简化为:

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

纯水对可见光的吸收极微，所以有色溶液对光的吸收可以认为完全是由溶液中的有色质点所造成的。当入射光的强度 I_0 一定，则 I_a 越大， I_t 就越小。有色溶液对光的吸收程度与该溶液的浓度、液层的厚度和入射光的强度有关。下面分别加以讨论。

1. 朗伯定律 当一束波长为 λ 的单色光通过一定浓度的均匀溶液时，则被吸收的光的强度是与液层厚度和入射光强度成正比。假定把溶液分成许多薄层，如图 1-4 所示，

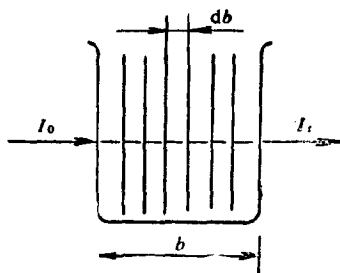


图1-4 光的吸收

各层的厚度为 db ，照射在该薄层上光的强度为 I 。当光通过该薄层时，则被吸收的光的强度 dI 是与 db 和 I 成正比，即

$$-dI \propto I db$$

$$-dI = k_1 I db$$

或

$$-\frac{dI}{I} = k_1 db \quad (1-2)$$

式中负号表示光强度减弱。设入射光的强度为 I_0 ，透射光的强度为 I_t ，将式 (1-2) 积分

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -k_1 \int_0^b db$$

$$\ln I_t - \ln I_0 = -k_1 b$$

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = k_1 b$$

将自然对数化为常用对数，得

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = \frac{k_1 b}{2.303} = k_2 b \quad (1-3)$$

式(1-3)表示当溶液的浓度一定时，光的吸收与液层厚度的关系，即为朗伯定律。式中 k_2 是比例常数，它与入射光的波长、有色物质的性质和溶液的温度有关。由朗伯定律可知，当入射光的波长、溶液的浓度和温度一定时，有色溶液对光吸收的程度与液层厚度成正比。

2. 比耳定律 当一束波长为 λ 的单色光通过液层厚度一定的均匀溶液时，溶液的浓度增加 dc ，通过溶液后光的强度减弱 $-dI$ ，则 $-dI$ 与入射光的强度 I 和 dc 成正比，即

$$-dI \propto Idc$$

经过与式(1-3)相同的数学处理，得

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = k_3 c \quad (1-4)$$

式(1-4)表示溶液的液层厚度一定时，光的吸收与溶液浓度的定量关系，称为比耳定律。式中 k_3 是比例常数，它与入射光的波长、有色物质的性质和溶液的温度有关。比耳定律表明，当入射光的波长，溶液的液层厚度和温度一定时，溶液对光的吸收程度与溶液的浓度成正比。

3. 朗伯-比耳定律(光吸收定律) 如果同时考虑浓度 c 和液层厚度 b 对光吸收的影响，可将朗伯定律和比耳定律合并，即将式(1-3)和式(1-4)合并，则得

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = kbc \quad (1-5)$$

式中 k 为比例常数，它与有色物质的性质、入射光的波长和溶液的温度等因素有关，且它的数值还随 b 、 c 所采用的单位不同而不同。

现在我们来讨论 $\lg I_0/I_t$ 这一项的物理意义。如果光通过溶液时完全不被吸收, 那么 $I_t = I_0$, 则 $\lg(I_0/I_t) = 0$; 光被吸收程度越大, I_t 与 I_0 之比就越小, 则 $\lg(I_0/I_t)$ 的数值就越大。故此项可表示光通过溶液时被吸收的程度即称为溶液的吸光度, 常用符号 A 表示。式 (1-5) 可写成

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{1}{T} \quad (1-6)$$

式中 $T = I_t/I_0$, 它表示透射光的强度 I_t 与入射光的强度 I_0 之比, 称为透光度。所以式 (1-6) 表示了溶液的吸光度与透光度之间的关系。于是式 (1-5) 可表示为

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

式 (1-7) 就是光吸收定律, 也称为朗伯-比耳定律或简称比耳定律。它是光度分析法的基本根据。它表明: 溶液的吸光度与溶液中吸光物质的浓度和液层厚度的乘积成正比。如果将液层厚度 b 固定 (即测定中用一定厚度的液槽), 则吸光度 A 仅与溶液中吸光物质的浓度成正比, 即

$$A = k'c \quad (1-8)$$

所以可以通过测量溶液的吸光度 A 来求出被测组分的含量。

从式 (1-8) 可知, 如以浓度 c 为横坐标, 吸光度 A 为纵坐标作图, 便可得到一条通过原点的直线 (如图1-5所示), 称为工

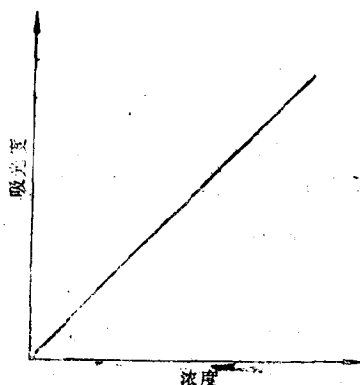


图1-5 工作曲线