

纺织化学分析

陈全伦主编 上海科学技术出版社

FANGZHIHUAXUEFENXI

纺织化学分析

陈全伦 主编

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书主要包括两部分:第一部分为近代仪器分析法(紫外、红外和原子吸收光谱法,气相色谱、高效液相色谱法和凝胶渗透色谱法,热分析法)及其在纺织工业中的应用;第二部分为纤维分析法(混纺纤维的定性和定量,纤维上整理剂的定性和定量,纤维上染料的定性和定量)。

本书可供化纤、染整工业生产和科研工作中的工程技术人员以及纺织化学专业院校的师生参考。

纺 织 化 学 分 析

陈全伦 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 31.5 字数 747,000

1986 年 8 月第 1 版 1986 年 8 月第 1 次印刷

印数 1—2,200

统一书号: 15119·2463 定价: 5.75 元

前 言

近年来,随着我国纺织工业生产和科学技术的不断发展以及对外贸易的需要,对纺织品的质量要求越来越高。特别是纺织材料和纺织化学品(整理剂和染料等等)的迅速发展,要求分析方法快速、准确和更现代化;同时由于近代仪器的生产和使用,日益需要纺织化学检验和分析方面的书籍。为了更好地为教学、科研和生产服务,我们参考国内外资料,编写了本书,以适应纺织化学分析工作的实际需要。

本书着重介绍分析方法,较详细地阐明近代仪器分析法的原理及其在纺织工业上的应用。全书内容分为两大部分:前九章是纺织化学分析中常用的、主要的近代仪器分析法及它们的实际应用(光谱、色谱和热分析);第十章至第十六章是纺织化学品和纤维分析法(混纺纤维的定性和定量,织物上整理剂的定性和定量,纤维上染料的定性和定量)。

本书由陈全伦主编。其中第二章(一部分)由张瑜编写;第六章由赵择卿编写;第九章由杨屏玉编写;其余均由陈全伦编写。由于纺织材料和纺织化学品种类繁多,分析内容复杂和分析技术的不断发展,加上我们的水平有限,因此书中错误之处在所难免,有些说法也不一定确切,敬希读者批评指正。

本书编写工作得到中国纺织大学及其纺织化学工程系领导的支持。书稿写成后,承蒙严灏景教授,史观一副研究员,姜炽昌高级工程师,程靖环、马志尔、胡中田、谈福华工程师和方忠报讲师审阅和修改,在此谨向他们表示深切的谢意。

编 者

一九八五年十月于上海

封面设计 顾伟龙

科技新书目: 122·206

统一书号: 15119·2463

定 价: 5.75元

目 录

第一章 紫外和可见分光光度法 (1)

第一节 电磁辐射及其与物质的相互作用 (1)

- 一、电磁辐射的性质 (1)
- 二、辐射能与分子的相互作用 (3)

第二节 光吸收的定量定律 (4)

- 一、比耳定律及其意义 (4)
- 二、吸收光谱曲线 (6)
- 三、比耳定律的限制 (7)
- 四、差示分光光度法 (9)

第三节 紫外吸收光谱与分子结构的关系 (11)

- 一、电子吸收光谱 (11)
- 二、电子跃迁的类型 (11)
- 三、有机化合物的吸收 (13)

第四节 紫外和可见分光光度计 (16)

- 一、分光光度计的基本结构 (16)
- 二、单光束分光光度计 (19)
- 三、双光束分光光度计 (20)

第五节 定性和定量分析 (22)

- 一、定性分析 (22)
- 二、定量分析 (23)

第六节 紫外和可见分光光度法在纺织工业上的应用 (25)

- 一、在化学纤维生产上的应用 (25)
- 二、在染整生产上的应用 (33)
- 三、反射率的测定及其应用 (38)

参考文献 (41)

第二章 红外分光光度法 (42)

第一节 红外吸收光谱的理论 (43)

- 一、振动光谱 (43)
- 二、几种吸收谱带 (47)
- 三、基团的特征频率 (47)

四、吸收谱带的强度 (54)

五、影响吸收谱带位置和形状的因素 (55)

第二节 主要有机化合物的红外吸收光谱 (59)

- 一、饱和烃 (59)
- 二、烯烃 (60)
- 三、炔烃 (61)
- 四、苯及其同系物 (61)
- 五、醇及酚 (63)
- 六、醚 (64)
- 七、醛 (65)
- 八、酮 (66)
- 九、羧酸 (67)
- 十、酯 (68)
- 十一、胺 (69)
- 十二、酰胺 (70)
- 十三、腈 (71)

第三节 红外分光光度计及其操作技术 (72)

- 一、仪器的组成和结构 (72)
- 二、国产 WFD-7G 型红外分光光度计 (73)
- 三、制样方法 (75)
- 四、红外分光光度计附件的应用 (76)

第四节 定性和定量分析 (77)

- 一、定性分析 (77)
- 二、定量分析 (81)

第五节 纺织纤维的红外吸收光谱 (83)

- 一、各种纤维的红外吸收光谱及其主要吸收谱带和特征波数 (83)
- 二、纺织纤维红外特征吸收光谱解析 (88)

第六节 红外分光光度法在纺织工业上的应用 (92)

- 一、纤维和助剂鉴定 (92)

二、浆料的鉴定	(92)	三、速率理论	(130)
三、共聚物组成的鉴定	(92)	第三节 固定相	(133)
四、高聚物端基的分析	(94)	一、固体固定相	(133)
五、丙烯腈共聚物的定量分析	(94)	二、担体(载体)	(134)
六、混纺纤维的定量分析	(96)	三、液体固定相——固定液	(136)
七、纤维的化学处理	(97)	四、新型合成固定相	(139)
八、高聚物的结构测定	(100)	五、色谱柱的制备	(139)
参考文献	(101)	第四节 色谱分离条件的选择	(140)
第三章 原子吸收分光光度法	(102)	一、分离度 R_s	(140)
第一节 基本原理	(102)	二、色谱分离条件的选择	(142)
一、原子吸收分光光度法简介	(102)	第五节 检测器	(144)
二、原子吸收分光光度法的物理基 础	(102)	一、检测器的性能指标	(144)
第二节 原子吸收分光光度计	(105)	二、热导检测器	(146)
一、光源	(105)	三、氢焰离子化检测器	(148)
二、原子化系统	(106)	第六节 定性和定量分析方法	(150)
三、光学系统	(107)	一、定性分析	(150)
四、检测系统	(109)	二、定量分析	(151)
五、灵敏度和检测极限	(109)	第七节 程序升温气相色谱法和 裂解色谱法	(155)
第三节 干扰及其抑制	(109)	一、程序升温气相色谱法	(155)
一、光谱干扰	(110)	二、裂解色谱法	(156)
二、物理干扰	(110)	第八节 气相色谱法在涤纶生产 上的应用	(157)
三、化学干扰	(110)	一、对苯二甲酸中对甲基苯甲酸 (PTA)的测定	(157)
四、电离干扰	(111)	二、对苯二甲酸中杂质的测定	(159)
第四节 原子吸收分光光度法的 应用	(112)	三、醋酸中甲酸的测定	(161)
一、分析方法的确立	(112)	四、三聚乙醛(PA)中乙醛(AA)、 水(H_2O)及其纯度的测定	(162)
二、定量分析方法	(113)	五、反应母液中乙醛、醋酸甲酯、三 聚甲醛和对二甲苯(PX)的测 定	(164)
三、在纺织工业上的应用	(114)	六、反应母液中对甲基苯甲酸(PTA) 的测定	(165)
参考文献	(120)	七、对苯二甲酸二甲酯(DMT)中 对甲醛苯甲酸甲酯(p -MTB) 的测定	(167)
第四章 气相色谱法	(121)	八、甲醇中乙醇含量的测定	(163)
第一节 概述	(121)	九、乙二醇中二甘醇的测定	(169)
一、什么叫色谱法	(121)	十、对苯二甲酸双 β -羟乙基酯纯度 及其杂质的测定	(170)
二、色谱法的分类	(121)	十一、聚对苯二甲酸乙二酯中二甘醇	
三、气相色谱法的一般流程	(122)		
四、气相色谱法的特点	(123)		
第二节 气相色谱法的理论基础	(123)		
一、基本术语解释	(124)		
二、塔板理论	(125)		

含量的测定	(171)	一、凝胶渗透色谱法概要	(215)
十二、邻-氯苯酚纯度的测定	(174)	二、凝胶渗透色谱法的作用和意义	(216)
十三、聚酯中水分的测定	(175)	第二节 分离机理和色谱峰加宽	
十四、废水及厂房空气的分析	(176)	机理	(217)
第九节 气相色谱法在腈纶生产		一、分离机理	(217)
上的应用	(177)	二、色谱峰的加宽机理	(223)
一、腈纶生产混合液中丙烯腈		三、色谱柱的分辨能力——分离度	(226)
(AN)、丙烯酸甲酯(MA)、异丙		第三节 数据处理	(226)
醇(IPA)及浆液中残余单体		一、谱图基线的确定和归一化	(228)
(AN)的测定	(177)	二、标定	(228)
二、腈纶中残余二甲基亚砷的测定	(178)	三、平均分子量和分子量分布的计	
参考文献	(179)	算	(231)
第五章 高效液相色谱法	(181)	四、峰加宽的修正	(234)
第一节 概述	(181)	第四节 凝胶渗透色谱仪的结构	
第二节 理论基础	(182)	和操作条件的选择	(235)
一、保留值	(182)	一、仪器的基本结构和要求	(235)
二、理论塔板数及塔板高度	(182)	二、操作条件的选择	(236)
三、分离度	(183)	第五节 凝胶渗透色谱法在化学	
第三节 固定相	(185)	纤维工业中的应用	(239)
一、液-固色谱固定相	(185)	一、对纤维素纤维的应用	(239)
二、液-液色谱固定相	(186)	二、对聚酯纤维的应用	(241)
三、离子交换色谱固定相	(188)	三、对聚酰胺纤维的应用	(244)
第四节 流动相	(190)	四、对聚丙烯腈纤维的应用	(246)
一、流动相的实用要求	(190)	五、对聚乙烯醇纤维的应用	(247)
二、流动相的主要特性	(190)	参考文献	(250)
三、流动相的分类	(191)	第七章 纸色谱法	(253)
四、各种分离类型的流动相的选择	(192)	第一节 基本原理	(253)
五、HPLC 分离类型的选择	(193)	一、比移值(R_f 值)	(253)
第五节 高效液相色谱仪	(194)	二、 R_f 值与染料分子结构的关系	(254)
一、高压输液泵	(194)	第二节 操作技术	(254)
二、梯度洗脱装置	(195)	一、滤纸	(254)
三、色谱柱及进样装置	(196)	二、点样方法	(256)
四、检测器	(197)	三、展开	(256)
第六节 高效液相色谱法在纺织		四、检出方法	(259)
工业上的应用	(200)	五、定性分析	(260)
一、表面活性剂的分析	(200)	六、定量分析	(260)
二、染料和中间体的分析	(210)	第三节 纸色谱法在染料分析上	
三、聚酯中齐聚物的测定	(212)	的应用	(261)
参考文献	(214)	一、水溶性染料	(261)
第六章 凝胶渗透色谱法	(215)		
第一节 绪言	(215)		

二、不溶于水的染料	(265)
三、合成纤维和天然纤维混纺产品 用染料	(266)
四、染料在织物上应用性能的评定	(267)
五、染料的鉴定	(268)
六、染料结构分析	(269)
第四节 在其他方面的应用	(269)
一、织物上树脂整理剂的鉴定	(269)
二、在纤维鉴定方面的应用	(269)
参考文献	(270)

第八章 薄层色谱法

第一节 基本原理	(271)
一、基本原理	(271)
二、吸附剂	(272)
三、展开剂	(273)
第二节 薄层板的制备	(274)
一、玻璃板和薄层厚度	(274)
二、铺层	(274)
三、薄层活化和吸附剂活度的测定	(275)
四、变性薄层	(276)
第三节 实验方法	(277)
一、点样	(277)
二、展开	(277)
三、显色	(278)
四、定性分析	(278)
五、定量分析	(278)

第四节 染料的薄层色谱法

一、试样准备	(279)
二、酸性染料	(280)
三、直接染料	(281)
四、活性染料	(282)
五、金属络合染料	(282)
六、碱性染料	(284)
七、分散染料	(284)
八、油溶性染料	(284)
九、有机颜料	(285)
十、还原染料	(286)
十一、氧化染料	(286)
十二、荧光增白剂	(287)

第五节 在其他方面的应用

一、织物上树脂整理剂的鉴定	(287)
二、其他物质的分析	(287)
参考文献	(289)

第九章 热分析法

第一节 差示热分析方法

一、差热分析(DTA)	(291)
二、差示扫描量热法(DSC)	(293)
三、差示热分析法中的实验因素	(295)
四、DTA 和 DSC 的应用	(300)

第二节 热重法

一、仪器	(312)
二、实验因素	(312)
三、应用	(314)

第三节 热机械分析法

一、仪器	(322)
二、应用	(324)

参考文献	(329)
------------	-------

第十章 点滴定性试验

第一节 试样制备

一、干法	(332)
二、湿法	(332)
三、熔融法	(333)

第二节 阳离子的检验

一、铝	(333)
二、铵	(334)
三、钡	(334)
四、钙	(335)
五、铬	(336)
六、钴	(337)
七、铜	(337)
八、铁	(338)
九、镁	(339)
十、锰	(340)
十一、镍	(340)
十二、钠	(341)
十三、锡	(341)
十四、钛	(342)
十五、锌	(342)
十六、锆	(342)

第三节 阴离子的检验 (343)

- 一、醋酸盐 (343)
- 二、硼酸盐 (343)
- 三、碳酸盐 (344)
- 四、氯化物 (344)
- 五、次氯酸盐 (345)
- 六、硝酸盐 (345)
- 七、磷酸盐 (346)
- 八、硅酸盐 (346)
- 九、硫酸盐 (347)
- 十、硫化物 (347)
- 十一、亚硫酸盐 (348)

第四节 其他方面的检验 (348)

- 一、元素分析 (348)
- 二、丝光度 (349)
- 三、聚醋酸乙烯 (349)
- 四、聚乙烯醇 (349)
- 五、聚氯乙烯 (350)
- 六、蛋白质 (350)
- 七、脂肪和油类的酸败 (350)
- 八、羧甲基纤维素钠 (351)
- 九、淀粉 (351)
- 十、尿素 (351)

参考文献 (352)

第十一章 纺织纤维分析法 (353)

第一节 纺织纤维鉴别法 (353)

- 一、试样的预处理 (353)
- 二、显微镜法 (354)
- 三、燃烧法 (354)
- 四、溶解法 (358)
- 五、显色试验法 (358)
- 六、熔点法 (362)
- 七、手感摸测法 (363)
- 八、红外光谱法 (363)
- 九、纤维的系统鉴别法 (364)

第二节 混纺产品纤维含量分析

法 (367)

- 一、二组分纤维混纺产品的定量分析法 (367)
- 二、三组分纤维混纺产品的定量分析法 (383)

参考文献 (388)

第十二章 织物上纺织整理剂的鉴定

..... (389)

第一节 一般纤维整理剂的系统

鉴定法 (389)

第二节 水溶性整理剂的鉴定 ... (392)

- 一、红外光谱法 (392)
- 二、化学鉴定法 (392)

第三节 酸碱水解产物的鉴定 ... (393)

- 一、红外光谱法 (393)
- 二、纸色谱法 (395)
- 三、薄层色谱法 (397)
- 四、点滴试验法 (406)
- 五、其他方法 (407)

第四节 四氯化碳溶解物的鉴定

..... (408)

- 一、红外光谱法 (408)
- 二、化学鉴定法 (409)

第五节 乙醇溶解物的鉴定 (409)

- 一、红外光谱法 (409)
- 二、化学鉴定法 (409)

第六节 二氧六圆溶解物的鉴定

..... (410)

- 一、红外光谱法 (410)
- 二、化学鉴定法 (410)

第七节 特种整理剂的鉴定 (411)

- 一、防火整理剂的鉴定 (411)
- 二、防水、防污整理剂的鉴定 (412)
- 三、防菌、杀菌、卫生整理剂的鉴定 (412)

参考文献 (414)

第十三章 纺织化学品的定量分析 ... (415)

第一节 酸性物料 (415)

- 一、盐酸 (415)
- 二、硫酸 (415)
- 三、硝酸 (415)
- 四、醋酸 (416)

第二节 碱性物料 (416)

- 一、氢氧化钠 (416)
- 二、碳酸钠 (417)

三、氢氧化铁	(418)	一、织物上释放甲醛的测定	(438)
四、硅酸钠	(418)	二、织物上游离甲醛的测定	(444)
第三节 氧化性物料	(418)	三、总甲醛的测定	(445)
一、过氧化氢	(418)	第五节 淀粉、油脂和蜡质	(446)
二、硼酸钠	(419)	一、淀粉	(446)
三、次氯酸钠	(419)	二、油脂和蜡质	(447)
四、亚氯酸钠	(420)	第六节 皂和表面活性剂	(447)
五、氯酸钠	(420)	一、皂	(447)
第四节 还原性物料	(420)	二、表面活性剂	(448)
一、连二亚硫酸钠	(420)	第七节 杀菌剂	(449)
二、亚硫酸氢钠	(421)	一、8-羟基喹啉铜的测定	(449)
第五节 常用树脂整理剂	(421)	二、水杨酰替苯胺的测定	(449)
一、游离甲醛	(421)	第八节 防蛀剂	(450)
二、游离乙二醛	(422)	一、气相色谱法	(450)
三、羟甲基型结合甲醛	(423)	二、分光光度法	(450)
四、总甲醛	(424)	三、高效液相色谱法	(451)
五、其他形式的结合甲醛	(425)	第九节 非金属元素	(452)
六、树脂中甲醇的分析	(425)	一、氯	(452)
七、含氮量(克氏法)	(427)	二、氟	(454)
第六节 其他	(428)	三、氩	(455)
一、甲醛	(428)	四、磷	(456)
二、乙二醛	(429)	五、硅	(458)
三、乙二胺	(429)	参考文献	(459)
四、硫氰酸钠	(430)		
五、二氧化钛	(431)	第十五章 纤维上染料的鉴定	(460)
六、硫酸锌	(432)		
参考文献	(433)	第一节 一般试验	(460)
第十四章 织物上整理剂的测定	(434)	一、染色纤维中金属离子的鉴定	(460)
第一节 酸度、碱度和 pH 值及		二、显微镜法	(461)
树脂总量	(434)	三、有机助剂的鉴定	(462)
一、酸度和碱度	(434)	四、溶剂脱色	(462)
二、织物的 pH 值	(434)	第二节 纤维素纤维上的染料	(463)
三、树脂总量	(435)	一、第一组——直接染料、酸性染料和碱性染料	(463)
第二节 脲	(435)	二、第二组——硫化染料、还原染料、苯胺和联苯胺黑	(463)
一、分光光度法	(435)	三、第三组——金属盐后处理的直接染料、甲醛后处理的直接染料、萘酚染料、不溶性偶氮染料和重氮显色染料	(464)
二、苯胺重量法	(436)	四、第四组——颜料和活性染料	(465)
三、咕吨氢醇法	(437)	第三节 动物纤维上的染料	(467)
第三节 密胺	(437)	一、第一组——碱性染料、直接染料	
一、分光光度法	(437)		
二、重量法	(438)		
第四节 甲醛	(438)		

料、酸性染料	(468)	五、用溶解法测定纤维中的染料 ...	(476)
二、第二组——可溶性金属络合染料、铬媒染料、分散金属络合染料	(468)	六、用萃取法测定纤维中的染料 ...	(477)
三、第三组——还原染料、可溶性还原染料、萘酚染料	(468)	第二节 纤维中染料的专用分析方法	(479)
第四节 化学纤维上的染料	(469)	一、聚丙烯腈纤维中染料的测定 ...	(479)
一、酯酯纤维上的染料	(469)	二、聚酯纤维中染料的测定	(481)
二、聚酯纤维上的染料	(470)	三、聚酰胺纤维中染料的测定	(483)
三、聚丙烯腈纤维上的染料	(470)	四、醋酯纤维中染料的测定	(484)
四、聚酰胺纤维上的染料	(471)	五、纤维素纤维中染料的测定	(484)
参考文献	(474)	六、羊毛中染料的测定	(485)
		七、混纺织物中染料的测定	(486)
		参考文献	(486)
第十六章 纤维上染料的定量分析 ...	(475)	附录	(487)
第一节 染料的定量分析方法 ...	(475)	一、元素原子量表	(487)
一、固体和液体染料	(475)	二、主要试剂分子量和当量表	(488)
二、染浴和浸轧浴的染料含量	(475)	三、常用6N酸碱溶液的配制	(490)
三、纤维表面上的染料	(475)	四、常用指示剂的配制	(490)
四、用反射光测定纤维中的染料 ...	(476)		

第一章 紫外和可见分光光度法

分光光度法是基于物质对电磁辐射的选择性吸收的特性而建立起来的分析方法。根据形成吸收光谱的波长范围,它可分为紫外和可见分光光度法(紫外-可见吸收光谱法)和红外分光光度法(红外吸收光谱法)。分光光度法可用于测定物质的含量,鉴定和研究物质的组成,推测有机化合物的分子结构,测定化合物的某些物理化学常数等。分光光度法具有显著的优越性,广泛应用于各工业部门和科学研究中,已成为相当普及的一种分析方法。

第一节 电磁辐射及其与物质的相互作用

电磁辐射是显示波动性和粒子性的辐射能的一种形式。折射、衍射、偏振和干涉等现象是波动性的例子。在解释光电效应时提出电磁辐射是由一定能量的不连续的粒子叫做光子所组成,并以光的速度传播通过空间,这就是电磁辐射的粒子性。虽然波动性和粒子性是不相容的,但我们必须利用此两象性来解释电磁辐射的行为和性质。

一、电磁辐射的性质

1. 波动性

如图 1-1 所示,顾名思义,电磁波有电的和磁的成分。这两种成分在互相垂直的平面内波动,并垂直于辐射的传播方向。在与物质相互作用的能量转移中只有电的成分起作用。图 1-1 中的波长是指相邻两波峰之间的距离。波的振幅是波强度的一种度量。

电磁波的重要性质之一是它的频率 ν , 即单位时间内通过一固定点的完全波单位的数目。频率的单位是每秒钟内波周数或赫兹(Hz)。波长同频率及光速的关系为

$$\lambda\nu = \frac{c}{n} \quad (1-1)$$

式中: c 表示光在真空中的速度(2.9976×10^{10} cm/s); n 表示折光指数(光在真空中的速度和它在所论及的介质中的速度之比); λ 表示波长。在所有介质中一定辐射的频率都是相同的。但是,从一种介质到另一种介质时,辐射的速度和波长会发生变化。频率也可以称为在一个很大数目 2.9976×10^{10} cm 中波长单位的数目。为方便起见,通常使用 1 cm 上波长单位的数目。此数目叫做波数,用 $\tilde{\nu}$ 表示。

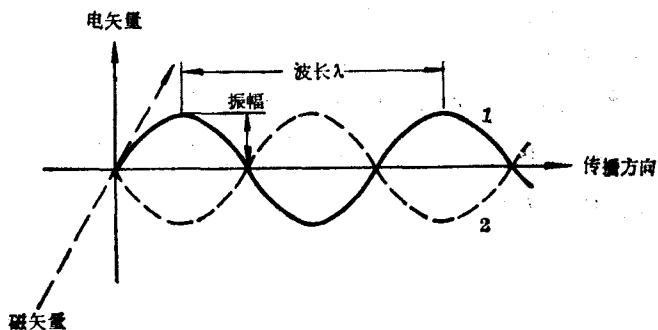


图 1-1 电磁波示意图

1—电成分; 2—磁成分

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu n}{c} \text{ cm}^{-1} \quad (1-2)$$

例如, 在真空中绿光的波长约为 530 nm。试计算绿光在水中的波长 λ 和波数 $\bar{\nu}$ 。已知 $n_{\text{真空}} = 1.0000$; $n_{\text{水}} = 1.332$ 。

[解] 在真空中绿光的频率

$$\nu = \frac{c}{n\lambda} = \frac{3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{1.000 \times 5.30 \times 10^{-5} \text{ cm}} = 5.66 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

因此, 绿光在水中的频率 $\nu = 5.66 \times 10^{14} \text{ Hz}$ 。当 $n_{\text{水}} = 1.332$ 时, 绿光在水中的波长

$$\lambda_{\text{水}} = \frac{c}{n\nu} = \frac{3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{1.332 \times 5.66 \times 10^{14} \text{ Hz}} = 3.98 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

所以
$$\bar{\nu}_{\text{水}} = \frac{1}{\lambda_{\text{水}}} = \frac{1}{3.98 \times 10^{-5} \text{ cm}} = 2.15 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

2. 粒子性

为了说明电磁辐射与物质的相互作用, 把光看做是一束具有能量的微粒流, 其最小单位称为“光子”。每个光子的能量正比于辐射的频率, 即

$$E = h\nu = \frac{hc}{n\lambda} \quad (1-3)$$

式中: E 是光子的能量(erg); ν 是电磁辐射的频率(Hz); h 是普朗克常数, 为 $6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}$ 。

由上式可见, 单色辐射(波长或频率一定的光)可以理解为具有一定能量的光子流。不同波长或频率的光, 显然是具有不同能量的光子流。单色辐射(光)的能量仅仅取决于它的频率或波长。波长愈短、频率愈高的光子, 其能量也愈大; 波长愈长、频率愈低的光子, 其能量也愈小。简言之, 短波能量大, 长波能量小。

根据上述公式, 一定波长的光就能以能量的单位来表示, 并能便于计算任意种类辐射能中光子的能量。

例如, 计算波长为 300 nm 的紫外光的能量。

[解] 因为
$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{3 \times 10^{-5} \text{ cm}} = 1 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

所以, 能量 E 为

$$\begin{aligned} E &= h\nu = 6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s} \times 1 \times 10^{15} / \text{s} \\ &= 6.62 \times 10^{-12} \text{ erg} = 6.62 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

又因为 1 电子伏特(eV) = $1.60 \times 10^{-12} \text{ erg}$, 所以

$$E = \frac{6.62 \times 10^{-12} \text{ erg}}{1.60 \times 10^{-12} \text{ erg/eV}} = 4.1 \text{ eV}$$

反之, 根据辐射能光子的能量也可计算其相当的波长。

3. 光谱区域的划分

电磁波谱包括无线电波、微波、红外光、可见光、紫外光、X 射线、 γ 辐射和宇宙辐射(见图 1-2)。图 1-2 中紫外、可见和红外光波区, 组成广义的“光谱”, 统称为光谱区域。

光谱区域是按照产生或观测波长的方法来划分的。光谱区域的界限则按照习惯而并非按照有关物理现象的明显突变来确定。

紫外区, 波长为 10~400 nm, 通常又进一步划分为远紫外(波长 10~200 nm)和近紫外

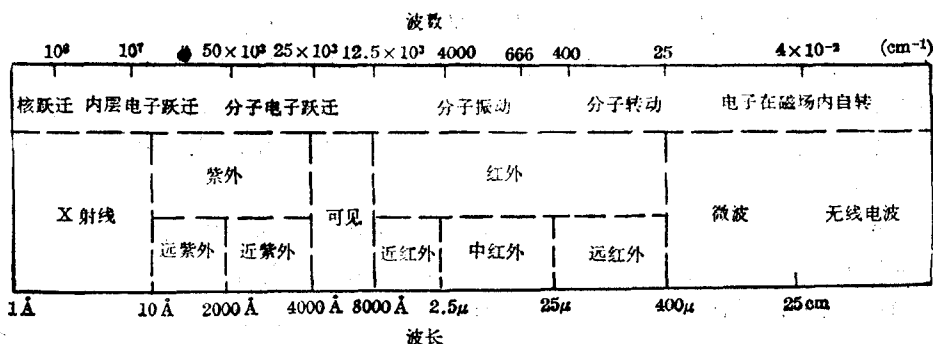


图 1-2 光谱区域划分示意图*

(波长 200~400 nm)。

可见光区, 波长为 380~780 nm。

红外光区, 波长为 0.76~1000 μm , 通常又划分为: 近红外(波长 0.76~3 μm); 中红外(波长 2.5~25 μm), 即通常所指的红外光区; 远红外(波长 25~1000 μm)。

二、辐射能与分子的相互作用

物质的分子都处于不断的运动状态中, 因此每个分子都有一定的能量。分子的能量由通过空间自由运动的平动动能, 即平动能及分子的内能所组成。分子的内能又可细分为三类: 第一类, 分子可绕不同轴旋转, 具有一定量的转动能; 第二类, 分子内的原子或原子团可以振动, 即分子内的原子或原子团在它们的平衡位置上相互间作周期性运动, 把振动能给予分子; 第三类, 分子具有电子能, 这就是指与分布在带正电荷的原子核周围的负电荷(电子)相联系的位能。分子的平动能只是温度的函数, 在平动时不会发生分子偶极矩的变化, 所以不会因分子的平动而产生光谱。因此, 和光谱有关的能量是分子的转动能量、振动能量和分子的电子能量。

$$E_{\text{内能}} = E_{\text{转动能}} + E_{\text{振动能}} + E_{\text{电子能}}$$

根据量子理论, 分子不可能具有任意量的内能, 只能以一定的“允许的”能级状态存在。如果分子吸收了能量, 上升到较高能级, 则分子吸收的能量必须适合于其跃迁所需的能量, 而不能吸收由人们决定的任意能量。这种分子能量的量子化, 结合光子具有一定能量的概念, 规定了分子在吸收辐射能时的选择程度。当用不同波长的光照射分子时, 分子将从入射光中吸收适合于使分子能量跃迁的相应波长光子的能量, 而其他波长的光将被简单地通过。

分子吸收光子后, 根据光子能量的大小, 可以几种方式相互作用, 其中最重要的有下列三种:

(1) 分子吸收光子后, 增加分子的转动能。分子的转动能级十分接近, 如图 1-3 所示。因此, 纯属转动的跃迁需要比较小的能量, 可由极低频率(或长波长)的辐射所诱发。如用远红外光($\lambda = 25 \sim 350 \mu\text{m}$, 相当的能量大约是 0.05~0.0035 eV)照射分子就可导致转动能级的跃迁, 这样得到的吸收光谱称为转动光谱或远红外光谱。

* 书中 $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$; $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$, 下同。

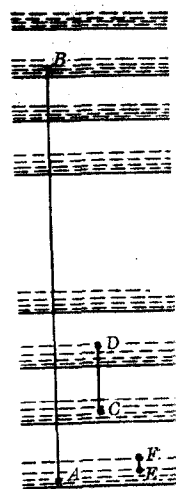


图 1-3 分子的电子、振动和转动能级示意图

A-B 表示纯电子跃迁;
C-D 表示纯振动跃迁;
C-F 表示纯转动跃迁

(2) 所吸收的光子的能量还有一部分用于增加分子的振动能。振动能级之间相距较远(见图 1-3), 纯属振动的跃迁就需要较大能量的光子。若用近红外光和中红外光($\lambda=1\sim 25\ \mu\text{m}$, 相当的能量大约是 $1\sim 0.05\ \text{eV}$)照射分子, 就能导致振动能级的跃迁。然而, 纯属振动的变化是无法观察的, 因为转动跃迁迭加在它们之上。这样得到的吸收光谱称为振动-转动光谱, 或称为红外吸收光谱。

(3) 可见和紫外辐射(相当于 1 至 $20\ \text{eV}$ 的能量)的吸收增加了分子的电子能量, 就是说由光子提供的能量使电子能克服原子核对它的某些束缚而跃迁至新的较高的能级轨道。因此, 电子能级之间的跃迁, 产生的光谱位于紫外和可见光区, 这种分子吸收光谱称为电子光谱或紫外-可见光谱。一般称紫外光谱。

综上所述, 不同波长的辐射能与分子相互作用后, 由于分子选择性地吸收了一部分能量, 所形成的分子光谱归纳如下:

分子光谱	{	转动光谱(远红外光谱), 在远红外区, 只有 $E_{\text{转动}}$ 改变
		振动-转动光谱(近红外光谱), 在近红外区, $E_{\text{振动}}$ 、 $E_{\text{转动}}$ 改变
		电子光谱(紫外光谱), 在紫外及可见区, $E_{\text{电子}}$ 、 $E_{\text{振动}}$ 、 $E_{\text{转动}}$ 都改变

第二节 光吸收的定量定律

一、比耳定律及其意义

研究一束单色光通过如图 1-4 所示的吸收池时光强度的变化。首先用空白溶液充满吸收池。空白溶液是由溶剂和除主要吸收组分之外的试样组分所组成。在吸收池中有空白溶液时, 透射光强度表示入射光强度减去由散射、反射的损耗及其他组分(正常情况下是极小的)的一些吸收。设入射光强度为 I_0 , 因为当空白被试样取代时, I_0 作为“校正”的入射光强度。这是一种比较好的近似法。

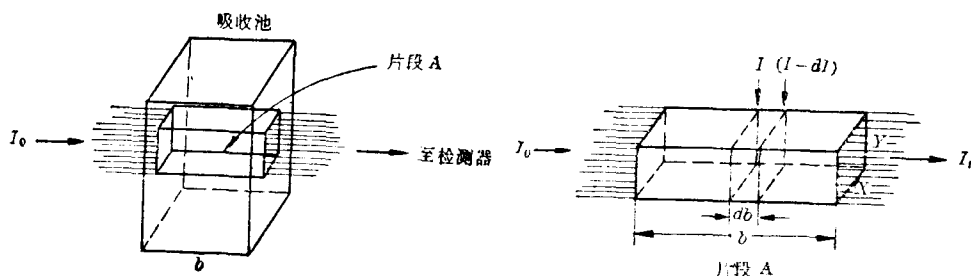


图 1-4 吸收过程

如图 1-4 所示, 当光通过试样片段时会发生什么情况呢? 设 dI 表示一无限小的薄层 db 中光强度的减少, 即在此层中光被吸收的数量。假定能量的吸收要求光子与吸收质点之间只有物理的相互作用, 则在无限小的薄层中可能发生的“碰撞”数目正比于薄层 db 中吸收质点的数目。假定吸收质点的数目加倍, 则碰撞数目也加倍; 同样, 光子数目加倍, 碰撞数目也加倍。于是, 光强度 dI 的减少, 直接正比于 N (吸收质点的数目) 和 I (每秒每单位横截面的光子数目)。

对于薄层 db , 吸收质点的数目为:

$$N = 6.02 \times 10^{23} \text{ 个/mmole} \times C \text{ mmole/ml} \times db \times X \times Y \text{ ml}$$

式中 db 、 X 和 Y 是薄层的尺寸(假定 $1\text{cm}^3=1\text{ml}$)。因为 X 和 Y 是常数, 于是

$$N = k' C db \quad (1-4)$$

式中 $k' = 6.02 \times 10^{23} \times X \times Y$ 个质点 $\cdot \text{cm}^2 / \text{mmol}$ 。

碰撞数目正比于 $N \times I$ 的积, 或

$$dI \propto NI = k' IC db$$

因此

$$dI = -kIC db \quad (1-5)$$

式中 k 为比例常数; 因为光强度随着 db 之增加而减少, 所以引入负号。积分(1-5)式, 可得由于被试样吸收的光强度的减少。将(1-5)式中的可变量分开得:

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

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -kbC$$

并把自然对数变换至以 10 为底的对数, 得:

$$2.303 \lg \frac{I_t}{I_0} = -kbC$$

或

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -\frac{k}{2.303} bC = -KbC$$

即

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

方程式(1-6)是分光光度法的基本定律; 它不仅可用于溶液, 也可用于气体和固体。它就是著名的 Lambert-Beer, Bouguen-Beer 定律或最常说的比耳(Beer)定律。(1-6)式左边的对数项称为吸光度, 以符号 A 表示。(1-6)式中的 K 值随 C 、 b 所用的单位不同而不同, 它与入射光波长及溶液的性质有关。当浓度 C 以 g/l , 光程长度(液层厚度) b 以 cm 表示时, 常数 K 以 a 表示, 称为吸光系数, 单位为 $1/\text{g} \cdot \text{cm}$ 。此时(1-6)式变为 $A = aCb$ 。如(1-6)式中的浓度 C 用 mol/l , 光程长度 b 用 cm 为单位表示, 则 K 用另一符号 ϵ 来表示。 ϵ 称为摩尔吸光系数(或克分子吸光系数), 单位为 $1/\text{mol} \cdot \text{cm}$ 。这时(1-6)式变为 $A = \epsilon Cb$ 。(1-6)式说明当光程长度固定时溶液的吸光度值正比于吸收物质的浓度, 而当浓度固定时则正比于光程长度; 以辐射吸收为基础的定量分析可以利用这两种关系中的任何一种。

只要各种组分之间不存在相互作用, 则比耳定律也可用于含有一种以上吸收物质的溶液。因此, 对于多组分体系, 可得,

$$A_{\Sigma} = A_1 + A_2 + \cdots + A_n = \epsilon_1 b C_1 + \epsilon_2 b C_2 + \cdots + \epsilon_n b C_n \quad (1-7)$$

式中脚注表示吸收组分 1, 2, $\cdots$, n 。

(1-6)式可改写为:

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

(1-6)式中 $\frac{I_t}{I_0}$ 项定义为透光率(符号为 T), 即

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1-9)$$

透光率是溶液所透过的入射辐射份数, 通常用百分数表示。于是(1-6)式可写为: