

分析化学手册

〔美〕 J.A.迪安 主编



科学出版社

www.sciencep.com

第 9 章 折 射 法

9.1 概述	9.2
9.1.1 折射率	9.2
表 9.1 原子和基团的折射度	9.3
9.1.2 折射计	9.3
表 9.2 折射计对溶液和有机混合物的灵敏度	9.4
参考文献	9.5

9.1 概 述

当光线从一个介质射入另一个介质时,它的速率将发生变化.光线通过真空时与通过某介质时的速率比,称为该介质的折射率.折射率随光的波长、温度和压力(对气体)的变化而变化.

有多种类型的折射计可用来测量气体、液体和固体的折射率.折射法是根据测量物质的折射率来进行分析的一种光学分析法,它既可分析比较纯的物质,又可分析复杂混合物.

一些称为各向同性材料的物质,在各不同的方向对光的传播具有相同的速率,因此仅有一个折射率.气体、液体、玻璃制品和大多数立方晶系的固体属于各向同性类材料.在不同的方向对光的传播具有不同速率的其他固体,称为各向异性材料.

9.1.1 折射率

液体的折射率是光线在真空中和在液体中传播速率之比.折射角随入射光的波长而改变.通常使用黄色钠双线,它们具有加权平均值 589.26nm,以符号 D 表示.典型的折射率(n_D^{589})表示为

$$n_D^{589} = 1.4567$$

右上角的数字表示温度,右下角表示光源的波长.在文献[1]中列出了数千种化合物的折射率.

如果只能得到单个的折射率,可以用每度的平均值 dn/dT 为 0.00045 来计算在一个小的温度范围内的近似值,要注意的是 n 随温度升高而减小.如果转变点正好处在该温度区间,外推法就不可靠了.

潮湿空气的折射率可以通过式(9.1)来计算:

$$(n - 1) \times 10^6 = \frac{103.49}{T} p_1 + \frac{177.4}{T} p_2 + \frac{86.26}{T} \left(1 + \frac{5748}{T} \right) p_3 \quad (9.1)$$

式中: p_1 是干燥空气的分压 mmHg (1mmHg = 133.322Pa, 下同); p_2 是二氧化碳的分压 (133.322Pa); p_3 是水蒸气的分压 (133.322Pa); T 是温度(K).

9.1.1.1 折射度

折射度 r_D 与温度和压力无关,可以用洛伦兹和洛伦茨公式计算:

$$r_D = \frac{n_D^2 - 1}{\rho(n_D^2 + 2)} \quad (9.2)$$

1) 根据中华人民共和国国家标准(GB3102.6-93),折射率的符号应是 n ,而此书原文为 η .——译者注

式中, ρ 是与测定折射率相同温度下的密度.

Eykman 经验公式提供了更准确的方法来检验实验的密度和折射率的准确性, 并对两者进行互算.

$$\left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D + 0.4} \right) \frac{1}{\rho} = \text{常数} \quad (9.3)$$

摩尔折射度等于折射度乘以相对分子质量. 它近似等于组成化合物的基团或元素的折射度的加和. 表 9.1 中列出了一些原子的折射度, 更详尽的论述请参阅文献[2].

表 9.1 原子和基团的折射度

基 团	Mr_D	基 团	Mr_D
H	1.100	N(伯脂肪胺)	2.322
C	2.418	N(仲脂肪胺)	2.499
双键(C=C)	1.733	N(叔脂肪胺)	2.840
叁键(C≡C)	2.398	N(伯芳香胺)	3.21
苯基(C ₆ H ₅)	25.463	N(仲芳香胺)	3.59
萘基(C ₁₀ H ₇)	43.0	N(叔芳香胺)	4.36
O(羰基)(C=O)	2.211	N(伯酰胺)	2.65
O(羟基)(O—H)	1.525	N(仲酰胺)	2.27
O(醚、酯)(C—O—)	1.643	N(叔酰胺)	2.71
F(单氟化物)	0.95	N(聚苯并咪唑)	3.776
F(多氟化物)	1.1	N(脲基)	3.901
Cl	5.967	N(碳酰亚胺)	4.10
Br	8.865	N(脲)	3.46
I	13.900	N(羟胺)	2.48
S(硫代羰基)(C—O)	7.97	N(胂)	2.47
S(硫代)(S—H)	7.69	N(脂肪氰化物)(C≡N)	3.05
S(联硫基)(—S—S—)	8.11	N(芳香氰化物)	3.79
Se(烷基硒)	11.17	N(脂肪胂)	3.93
三元环	0.71	NO(亚硝基)	5.011
四元环	0.48	NO(亚硝胺)	4.37
		NO ₃ (硝酸烷基酯)	7.59
		NO ₂ (亚硝酸烷基酯)	7.44
		NO ₂ (脂肪硝基)	6.72
		NO ₂ (芳香硝基)	7.30
		NO ₂ (硝胺)	7.51

9.1.2 折射计

差示折射计和临界角测定折射计是两类可采用的折射计. 在差示折射计中, 光束穿过过一个分隔成两部分的液池, 其中分别盛有试液和标液, 并以某个角度发生折射, 折射

角的大小取决于试液和标液的折射率之差。在临界角测定折射计中,入射光照射到溶液表面上,在临界角时反射光将明显地转变为透射光。折射计的不同在于它们的适用范围、可达到的准确度、所用光源的类型以及是否需要补色棱镜。一般来说,当用白色光照射时就要配备补色棱镜。

9.1.2.1 阿贝折射计

阿贝(Abbé)折射计可作为临界角测定折射计的实例,将来自点光源通过试液的角度和进入已知折射率的棱镜的角度做比较。试样液滴放在上、下两个棱镜之间,按厂商提供的使用说明,在刻度盘上读取试样的折射率。

临界角是入射光束与液面垂直面之间的夹角。在临界角时,将使射入液体的光束转变为液体表面的全反射光。当小于临界角时光线将透射进入液体。临界角不仅取决于溶液的组成,还取决于棱镜的材料。

临界角测定折射计的显著优点是在溶液表面测量折射率。因为表面反射不需要光束穿透到溶液内部,因此这类折射计有可能用于极不透明的试样、深色溶液和悬浮液。Abbé折射计通常测量的范围是 1.3000~1.7000,精确度最高可达到 0.0001。这类折射计可直接读取折射率,并且仅需 1 滴试样。

临界角测定折射计的工作模式使它无与伦比的适用于许多类型的二元混合物。有关它的应用以及可达到的灵敏度指标列于表 9.2。

表 9.2 折射计对溶液和有机混合物的灵敏度

体 系	达满刻度量程的最小量/ $w_1^{1)}$
水	
在乙酸中	0~0.40
在乙醇中	0~1.07
在甲醇中	0~0.79
乙醇	
在水中	0~0.59
在苯中	0~0.26
甲醇在水中	0~1.78
1,2 亚乙基二醇在水中	0~0.42
丙二醇在水中	0~0.37
丙三醇在水中	0~0.33
丙酮在水中	0~0.58
苯	
在乙醇中	0~0.31
在环己烷中	0~0.75
环己烷在苯中	0~0.40
三氯氟甲烷在二氯二氟甲烷中	0~0.36
氯化钠在水中	0~0.41
硫酸铵在水中	0~0.28

1) w_1 为质量分数,以前称为质量百分浓度,即 wt%,现已不用。——译者注

9.1.2.2 差示折射计

差示折射计主要是用于分析液体混合物,只要混合物的折射率是组分的单值函数都能用它来测定.因此它特别适用于做高效液相色谱仪的检测器,检测流动相中参比物与柱流出物的折射率之差.差示折射计的灵敏度可达0.000 001.液体样品必须透明和洁净.下面简要讨论一下不同类型折射计的工作原理.

9.1.2.2.1 偏转型

偏转型差示折射计测量的是一束单色光被一对棱镜产生的偏转.试样(或柱流出物)放在(或流经)半个棱镜,参比液(或纯流动相)充入另半个棱镜.参比池和试样池用斜玻璃隔板分开.如果试样和参比液的折射率不同,或色谱柱的流出物与纯流动相的折射率不一样,经由试样池的光束将发生轻微的偏转.池体积是1.5~25 μ L.

偏转型折射计检测器的优点是较宽的线性范围,只需一个检测池就能适用于全部折射率范围.

9.1.2.2.2 反射型

在反射型折射计的光路中,从带有遮栏和透镜的光源发出的两束平行光照射到参比池(仅有流动相)和试样池(流出物).检测池的容量(3 μ L)是由夹在棱镜和反光底板(精细研磨以产生漫射光)之间的聚四氟乙烯垫片的凹陷处形成的.漫反射光通过流动的液膜并聚焦到双光敏检测器上.由于在玻璃和液体界面反射光的百分比是随液体折射率而变化的,当有样品进入检测池时便会产生信号.而当两个检测池中都是纯流动相时,检测器信号调节到零.

这类折射计可测的折射率范围相对有限,要配置不同规格的棱镜以适合常用的折射率范围.

参考文献

- [1] J. A. Dean, ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., McGraw-Hill, New York, 1992.
- [2] N. Bauer, K. Fajans and S. Lewin, in A. Weissberger, ed., *Physical Methods of Organic Chemistry*, 3d ed., Wiley-Interscience, New York, 1960, Vol. 1, Part II, Chap. 28.

(叶宪曾 译)

(O-1616.1101)

责任编辑: 胡华强 操时杰

封面设计: 王 浩

第一本分析化学实用技术的综合指南

分析化学手册

Analytical Chemistry Handbook

原书内容简介

选择最适宜于解决某专门问题的分析方法是分析化学中最棘手的问题之一。J. A. 迪安教授为帮助分析化学、生物化学、环境化学及化学工程专业人员评价和选择特定情况下最恰当的分析技术而编撰的《分析化学手册》, 是第一部单卷本式的实验室指南, 书中提供了下述内容的权威性最新资料:

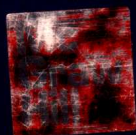
- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 1 分析的初级操作和预分离技术 | 11 质谱法 |
| 2 重量和容量分析 | 12 电分析和热分析 |
| 3 色谱法 | 13 磁化率 |
| 4 电子吸收、发光、红外、拉曼和原子光谱法 | 14 有机元素分析 |
| 5 光学活性和旋光色散 | 15 有机化合物中功能团的检测和定量 |
| 6 折射法 | 16 气、液、固态水的测定方法 |
| 7 X射线法 | 17 统计学 |
| 8 放射化学方法 | 18 地质和无机材料 |
| 9 核磁共振波谱法 | 19 水分析 |
| 10 电子顺磁共振 | |

经历过的事例、解决故障的技巧和众多的图表让化学家们可以方便地获得日常工作所需要的资料和数据。

ISBN 7-03-010391-2



9 787030 103918 >



ISBN 7-03-010391-2

定价: 129.00 元