



中等职业学校教材

仪器分析

第二版

谭湘成 主编



化学工业出版社
教材出版中心

中等职业学校教材

仪 器 分 析

第 二 版

谭湘成 主编

李健

化学工业出版社

教材出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析/谭湘成主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2001.8
职业学校教材
ISBN 7-5025-3412-1

I. 仪… II. 谭… III. 仪器分析—专业学校—教材 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 057324 号

中等职业学校教材

仪 器 分 析

第 二 版

谭湘成 主编

责任编辑: 王文峡

责任校对: 洪雅妹

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 15 $\frac{3}{4}$ 字数 384 千字

1991 年 4 月第 1 版 2000 年 11 月第 8 次印刷

2001 年 8 月第 2 版 2001 年 8 月北京第 9 次印刷

印 数: 75221—80220

ISBN 7-5025-3412-1 / G·918

定 价: 22.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第二版前言

本书第一版自 1991 年出版以来已有 10 年，得到同仁的支持和认可，在此深表谢意。

由于现代仪器分析技术的高速发展，本书有必要对一部分内容进行去旧更新，并同时兼顾高等职业教育的需要。建议“中职”学好第二章紫外可见分光光度法、第四章原子吸收光谱法、第五章气相色谱法、第六章高效液相色谱法、第七章电位分析法，其他作自学或选学内容。“高职”则要求知识面、技术面宽一点，除第十一章为选修内容外，其他基本上都应作必修内容。但是就业方向不同，侧重点应有区别，例如去地质、冶金系统就业者，色谱分析的学习课时可减少，而原子发射光谱分析，特别 ICP 光谱应该学习和了解。如果从事环境监测则溶出伏安法必须学习。

本书注重理论的应用性和通俗性，注重知识应用和技能的介绍。例如火焰原子吸收法应用表，列举了十多个常见元素的实测方法，按表中的操作条件，就可完成常见元素的测定。又例如色谱数据处理机的应用，其具体操作也作了介绍。高效液相色谱在农药、医药获得较广的应用和发展，故本书充实了一些内容。ICP 多通道自动光谱，是测定各种元素的快速准确的先进方法，本书增补了这方面的知识。

李继睿参加了第三章红外分光光度的编写。张桂文对少数实验资料提供了帮助。本书初稿完成后，李继睿对全稿进行阅读核查，然后由主编再详细检查修改，最后又由张桂文阅览。虽然工作比较细致，但限于水平，缺点错误仍然难免，敬请同仁、读者批评指正。

编者

2001 年 6 月

第一版前言

本书是在使用多年的《仪器分析》讲义基础上,根据1987年2月化工部化工中专工业分析专业教材编委会在广州会议修订的“仪器分析教学大纲”所规定的教学内容修改编写而成的。

仪器分析方法包括的内容很广,本书根据教学大纲的要求,重点阐述比色及可见紫外分光光度分析、原子吸收光谱分析、气相色谱分析、电位分析;对红外光谱分析、液相色谱分析、库仑滴定分析、极谱分析、原子发射光谱分析作精简论述;对于教学大纲不要求的质谱分析、核磁共振波谱分析、X射线荧光分析也作了极简单介绍,作为选修内容。本节各章的重点是仪器分析方法原理,仪器结构原理,定性定量方法,操作条件的选择。本书注重实践经验和指导实践的基本理论、基本知识,也注意到了内容精简适用,通俗易懂。

本书1983年编写成讲义试用多年,后经化工部化工中专工业分析专业教材编委会征稿,评审择优,1988年11月编委会又讨论并通过了编写大纲,重新编写。由湖南化工学校谭湘成担任主编,并编写了第一、二、五、六、七、八、十一章,北京化工学校秦世瑞编写第三、四、九、十章,由谭湘成负责统稿。1989年12月教材编委会在湖南株洲召开了审稿会,由新疆化工学校高级讲师刘德生担任主审。

限于水平,缺点和错误难免,敬请各位同仁、读者批评指正。

编者

1990年6月

内 容 提 要

全书共十一章,内容包括紫外可见分光光度法、红外光谱法、原子吸收分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法、电位分析、库仑分析、电位溶出分析与极谱分析、原子发射光谱分析、质谱分析、核磁共振波谱分析、X-射线荧光分析。

本书为中等职业教育教材,亦可作为工业分析专业各类大专、高职教材,本书有较多应用知识,亦可作厂矿分析技术人员的参考书。

目 录

第一章 绪论	1	第三章 红外分光光度法	38
一、仪器分析方法分类	1	第一节 概述	38
二、仪器分析的作用	2	一、红外线与红外分光光度法	38
三、仪器分析的发展概况	3	二、红外光谱图的表示方法	38
思考题	4	三、红外吸收光谱的应用	39
第二章 紫外可见分光光度法	5	第二节 基本原理	40
第一节 概述	5	一、红外吸收光谱的产生	40
第二节 物质对光的选择性吸收	6	二、振动的形式	40
一、光的特性	6	三、吸收峰	41
二、溶液颜色与物质对光的选择性吸收	7	四、吸收峰的位置	44
三、吸收光谱曲线	7	五、特征基团频率和特征吸收峰	45
四、吸收光谱曲线产生机理	7	第三节 红外分光光度计	49
第三节 光的吸收定律	8	一、色散型红外光谱仪	50
一、朗伯 (Lambert) 定律	8	二、傅里叶变换红外光谱仪	52
二、比耳 (Beer) 定律	9	三、波长的校正	53
三、朗伯-比耳定律	9	第四节 定性定量分析	54
第四节 目视比色法与比浊法	10	一、制样	54
一、基本原理	11	二、定性分析	55
二、测定方法	11	三、定量分析	57
第五节 紫外可见分光光度计	12	思考题	61
一、紫外可见分光光度计的主要部件	12	第四章 原子吸收光谱法	62
二、可见分光光度计	14	第一节 概述	62
三、紫外分光光度计	15	第二节 基本原理	63
四、双波长分光光度计	16	一、基态原子的产生	63
五、仪器波长的校正	17	二、共振线与吸收线	63
第六节 紫外吸收光谱	18	三、积分吸收与峰值吸收	64
一、紫外吸收光谱的产生	18	四、火焰中基态原子浓度与定量公式	65
二、紫外吸收光谱中几个常用术语	18	第三节 原子吸收分光光度计	66
三、有机化合物的特征吸收	19	一、光源	67
第七节 紫外可见分光光度法的应用	21	二、原子化系统	68
一、定性分析	21	三、分光系统	73
二、定量分析	24	四、检测系统	73
三、差示光度法	27	第四节 定量分析方法	74
四、导数分光光度法简介	29	一、工作曲线法	74
第八节 显色与操作条件的选择	29	二、标准加入法	75
一、显色反应与显色剂	29	三、间接分析法	76
二、影响显色反应的因素	31	第五节 测量条件的选择	76
三、参比溶液的选择	34	一、分析线的选择	76
四、分光光度分析中的最佳浓度范围	34	二、光谱通带的选择	77
思考题	35	三、空心阴极灯工作电流的选择	78
习题	36	四、燃烧器高度的选择	78

五、火焰的选择	78	一、气相色谱的分离过程	128
六、样品的制备方法及试样量	78	二、塔板理论与柱效率	129
七、光电倍增管负高压的选择	79	三、速率理论与影响柱效率的因素	130
第六节 干扰因素及消除方法	79	四、分离度	133
一、化学干扰及消除	79	五、气相色谱操作条件的选择	133
二、物理干扰及消除	81	思考题	136
三、光谱干扰及消除	81	习题	137
第七节 灵敏度及检出极限	82	第六章 高效液相色谱法	139
一、灵敏度 (S)	82	第一节 概述	139
二、检出极限 (DL)	83	第二节 高效液相色谱仪	139
第八节 原子荧光光度分析简介	84	一、高压输液泵	139
思考题	86	二、梯度洗提装置	141
习题	86	三、进样装置	141
第五章 气相色谱法	87	四、色谱柱	142
第一节 概述	87	五、检测器	143
一、色谱法简介	87	第三节 高效液相色谱的类型	144
二、色谱法的分类	87	一、液-固吸附色谱	145
三、气相色谱法的特点	88	二、液-液分配色谱	146
第二节 气相色谱仪	88	三、离子交换色谱	148
一、色谱图及有关名词	89	四、空间排斥色谱 (凝胶色谱)	150
二、气相色谱仪	90	第四节 基本理论	151
第三节 气相色谱检测器	94	一、色谱柱性能参数	151
一、检测器的分类	94	二、速率理论	151
二、检测器的性能指标	95	三、高效液相色谱操作条件的优化	153
三、热导池检测器	97	四、分离方法的选择	153
四、氢火焰离子化检测器	100	思考题	154
五、电子捕获检测器	101	第七章 电位分析	155
六、火焰光度检测器 (FPD)	103	第一节 概述	155
第四节 气相色谱固定相	104	一、电化学分析方法	155
一、固体固定相	104	二、电极电位与溶液浓度的关系	155
二、液体固定相	105	三、指示电极与参比电极	156
三、合成固定相	111	第二节 直接电位法	158
四、色谱柱的制备	112	一、电位法测溶液 pH 值	159
五、应用实例	113	二、离子选择性电极的类型	164
第五节 气相色谱定性方法	116	三、离子选择性电极的选择性	167
一、用纯物质对照定性	116	四、定量方法	168
二、保留指数定性	116	五、影响测定的因素	172
三、经验规律定性	117	第三节 电位滴定法	173
四、与其他方法结合定性	117	一、电位滴定的仪器装置	173
第六节 气相色谱定量分析	118	二、确定终点的方法	173
一、峰面积的测量方法	118	三、电位滴定的类型	176
二、定量校正因子	119	四、自动电位滴定简介	178
三、定量方法	121	五、死停终点法	179
四、色谱数据处理机在气相色谱定量		思考题	180
分析中的应用	125	习题	180
第七节 基本理论及操作条件的选择	128	第八章 库仑分析法	182

第一节 概述	182	一、光谱分析的基本原理	205
第二节 基本原理	182	二、光谱分析的特点	206
一、法拉第电解定律	182	第二节 光谱分析的仪器	206
二、影响库仑分析的因素	183	一、光源	206
第三节 库仑滴定	184	二、摄谱仪	207
一、库仑滴定装置	184	三、观测系统	208
二、滴定方法	184	第三节 光谱定性定量分析	210
三、库仑滴定终点的指示方法	187	一、光谱定性分析	210
四、滴定剂的外部产生法	187	二、光谱定量分析	212
思考题	187	三、光谱半定量分析	214
习题	187	第四节 ICP 光谱法	215
第九章 极谱分析与溶出伏安法	189	一、方法特点	215
第一节 概述	189	二、基本原理	215
一、极谱分析的基本装置及分析过程	189	三、ICP 光谱的仪器设备	216
二、极谱分析特点	190	四、干扰与检出限	218
第二节 半波电位与极谱定性	190	思考题	220
一、定性依据	190	第十一章 三种仪器分析方法简介	221
二、半波电位的测量和定性方法	190	第一节 质谱分析法	221
第三节 极谱定量分析	191	一、质谱分析概述	221
一、扩散电流	191	二、质谱仪	223
二、干扰电流及其消除	191	三、质谱分析的应用	225
三、极谱定量分析	193	四、色谱-质谱联用	227
第四节 示波极谱法	194	第二节 核磁共振波谱法	227
一、基本原理	194	一、基本原理	228
二、与经典极谱法的区别及特点	195	二、核磁共振波谱仪	229
三、定性定量分析	196	三、核磁波谱与分子结构的关系	230
四、影响峰电流的因素	197	第三节 X 射线荧光分析	232
第五节 溶出伏安法	197	一、概述	232
一、阳极溶出伏安法	197	二、基本原理	233
二、阴极溶出伏安法	200	三、X 射线荧光光谱仪	234
三、电位溶出分析法	201	四、定性定量方法	236
思考题	203	五、应用	238
习题	204	思考题	238
第十章 原子发射光谱	205	附录 国际相对原子质量表	239
第一节 概述	205		

第一章 绪 论

分析化学是研究物质组成的科学，它包括化学分析、仪器分析两部分。化学分析包括滴定分析和称量分析，它是根据物质的化学性质来测定物质的组成及相对含量。仪器分析的方法很多，它是根据物质的物理性质或物质的物理化学性质来测定物质的组成及相对含量。仪器分析需要精密仪器来完成最后的测定，它具有快速、灵敏、准确的特点。化学分析是基础，仪器分析是目前的发展方向。

仪器分析自 20 世纪 60 年代以来发展速度极快，新的仪器、新的方法不断涌现，使分析化学进入黄金时代。仪器分析在我国的石油、化工、冶金、地质、国防、环境保护、生命科学等领域的应用突飞猛进。在精密仪器分析制造方面也发展迅速，自动化和半自动化仪器不断出现，目前分析仪器开始进入微机化，能自动扫描、自动处理实验数据，自动、准确打印分析结果。仪器分析应用日趋广泛，前途宽广。

一、仪器分析方法分类

根据测定的方法原理不同，可分为光化学分析法、电化学分析法、色谱法、其他分析法等四类。

(一) 光化学分析法

光化学分析包括吸收光谱、发射光谱两类，它是基于物质对光的选择性吸收或被测物质能激发产生一定波长的光谱线来进行定性、定量分析。它包括下列方法。

(1) 比色法 比较溶液颜色深浅来确定物质含量的分析方法。它包括目视比色法、光电比色法。

(2) 分光光度法 又称吸光光度法，是基于物质的分子或原子对光产生选择性吸收，根据对光的吸收程度来确定物质含量。它包括紫外可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收分光光度法。

(3) 原子发射光谱法 基于物质中的原子能被激发产生特征光谱，根据光谱的波长及强度进行定性定量分析。

(二) 电化学分析法

基于物质的电化学性质，产生的物理量与浓度的关系来测定被测物质的含量。它包括下列方法。

(1) 电位分析法 直接电位法，电位滴定法。

(2) 电导分析法 直接电导法，电导滴定法。

(3) 库仑分析法 库仑滴定法，控制电位库仑法。

(4) 极谱分析法 经典极谱法，示波极谱法，溶出伏安法。

(三) 色谱分析法

基于物质在两相中分配系数不同而将混合物分离，然后用各种检测器测定各组分含量的分析方法。目前应用最广的有如下四种方法。

(1) 气相色谱分析 流动相为气体，固定相为固体或液体者。

(2) 高效液相色谱法 流动相为液体，固定相为固体或液体者。

(3) 薄层层析法 将载体均匀铺在一块玻璃板上形成薄层，被测组分在此板上进行色谱分离，用双波长薄层扫描仪自动扫描测定其含量。载体上被分离的被测物亦可刮下，用其他

方法测定之(如滴定法、分光光度法)。

(4) 纸色谱 以层析纸作载体,以水或有机溶剂浸析点在纸上的被测样品,达到被测组分与其他组分彼此分离。

(四) 其他分析法

以上三种方法是目前最常见的分析方法,由于仪器分析发展迅速,其他仪器分析方法甚多,如差热分析法、质谱分析法、放射分析法、核磁共振波谱法、X-射线荧光分析等。

二、仪器分析的作用

仪器分析在各个领域中的应用日趋广泛,进展迅速,由于科学技术的发展,对现代分析化学提出许多新课题,仪器分析与化学分析取长补短,在各个战线上发挥重要作用。

(一) 石油工业和化学工业方面

建国 50 年来,我国石油工业和化学工业取得了巨大的成就,分析化学在此领域中也取得了很大的进展,先进的分析技术广泛应用于化工生产,例如高效毛细管色谱,红外和紫外光谱、核磁共振、色谱-质谱-计算机联用,已在石油、化工的生产和科研中广泛应用。对原油中的气体、汽油、柴油至润滑油的组成都作了系统分析,从而对我国石油有了一定的了解。对原油中 60~165℃ 的馏分,用 80m 长、内径 0.3mm、以角鲨烷涂渍的毛细管柱进行色谱分析,得到了 130 个色谱峰。还用毛细管色谱-质谱-计算机联用鉴定未知峰,共鉴定出 123 个组分,解决了复杂组分的测定。对石油中的无机元素,采用了原子发射光谱、原子吸收光谱、X-荧光光谱、微库仑、极谱、离子选择性电极等先进分析手段,解决了微量元素的分析。

对于有机化工厂的控制分析,大型氮肥厂的气体分析,石油工业的天然气、油田气、裂解气,大都采用先进的气相色谱技术,配有微机的气相色谱仪,能自动画出色谱图、自动打印保留时间,自动打印出分析结果,大大提高了分析速度和准确度。

(二) 环境保护

近年来环境保护及其研究已在世界各地受到普遍重视。通过环境监测还揭示了一些奥妙,例如饮软水区域的居民,心血管病死亡率比饮硬水(含 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$)区域的高约 50%;缺锂、钒区域冠心病死亡率显著增高;食道癌高发地,土质中钼、镁元素缺乏并发现亚硝酸和二级胺有致癌作用;高血脂引起心血管与缺锌、铜有关,动物实验也证明了这一点;癌组织分析,其中含镍、铍、镉、硒较多。法国一液相色谱工作者通过分析发现,香烟烟雾中含致癌物质苯并芘。水中、空气中的有害物质,农作物中的农药残毒,其含量都是微量,都需靠仪器分析手段来完成,故仪器分析是环境监测的顶梁柱,几乎所有现代分析手段,如气相色谱、液相色谱、原子吸收光谱、中子活化、火花质谱、电子探针、离子探针、电子光谱都得到应用。多种现代分析方法与计算机联用的大型监测站、监测车、监测船也在环境监测中得到应用和发展。

(三) 冶金分析

黑色冶金与有色冶金方面,化学分析在仲裁分析及湿法快速分析中仍继续起重要作用。由于仪器分析的发展,使分析速度、灵敏度和自动化程度有很大提高。成绩显著的是 ICP 原子发射光谱、原子吸收光谱、X-射线荧光光谱等。

由于炼钢速度加快,新钢种的研制及计算机对生产的自动控制,对分析提出新的要求。如氧气顶吹转炉炼钢只需二十多分钟,而炉前分析是关键。采用 ICP 光谱, X-射线荧光光谱,几分钟可测 20 多个元素,可电传在车间显示分析结果,满足了快速炼钢的要求。对钢铁及合金物相(成分、分布、形态、晶体结构等)及表面分析已采用电子探针、离子探针、电子光谱等。

(四) 药物分析

药物的结构分析、成分分析、中草药分析, 仪器分析得到了广泛应用, 例如混合物分离方面, 广泛采用气相色谱、液相色谱。药物的结构分析, 近年来主要依靠红外光谱、紫外光谱、核磁共振、质谱分析等先进手段。

(五) 食品工业

食品是人类生存、社会发展的物质基础。人们膳食结构的好坏, 不仅影响当代人的健康和寿命, 还关系到子孙后代的生长发育和智力的发展。所以现代食品工业都要对食品中的有益成分和有害成分进行检测。

目前食品分析中除采用化学法外, 已广泛应用紫外可见分光光度分析法、原子吸收光谱法、气相色谱法、薄层层析法。例如用原子吸收光谱法测定食品中的微量元素, 用气相色谱仪、薄层层析扫描仪测定农作物中的农药残毒及其他有机物, 用氨基酸仪对食品中的氨基酸进行定性、定量测定。酿酒工业目前已广泛采用气相色谱进行控制分析。现代分析手段引入食品工业, 大大促进了食品工业的发展, 保证了食品的质量。

(六) 科学研究方面

各个科学领域, 其研究工作必须有现代分析手段相配合, 它是科学实验的眼睛, 而现代分析的不断改进又促进科学技术的发展。例如 1953 年在生物学上出现了一次引人注目的重大突破, 揭示了遗传之谜, 发现了遗传密码——核糖核酸, 从而使生物学进入了第三阶段的发展, 即分子生物学阶段。生物学之所以发展到这一阶段, 主要引入了大量的高精密实验观测手段和检测手段, 如核磁共振波谱仪, 激光发射光谱仪、色谱仪等, 而高效液相色谱仪可以分析和制备核糖核酸。核糖核酸的提取和制备, 对动植物品种改良带来可喜前景, 科学家幻想将豆科植物根部有固氮作用的遗传密码注入稻种中, 如果稻种的根部也有固氮作用, 则稻田中就出现了千千万万个微型氮肥厂。

三、仪器分析的发展概况

科学技术的发展, 对分析检测技术不断提出新的研究课题: 从常量到痕量分析; 从总体到微区分析; 从整体到表面分析; 从定性定量到微观结构分析; 从静态到追踪分析。要求快速、灵敏、准确、多效、自动化地检测物质的组成、含量、状态、价态及结构。它鞭策着仪器分析技术不断向前发展。目前仪器分析的发展趋势仍具如下三大特点。

(一) 新的仪器、新的仪器分析方法不断涌现

现代最新科学技术成就, 如等离子体、激光、计算机都引入了分析仪器中, 使这一门科学技术得到飞速发展。使新的分析仪器不断推出, 如 ICP 发射光谱仪、薄层层析自动扫描仪、激光光谱仪等。由于科学技术的发展, 新的仪器分析方法也不断涌现, 如电子能谱法、溶出伏安法等。

(二) 分析仪器微机化和自动化

目前世界各地展出的分析仪器, 一个共同的特点是微机化和自动化, 例如 ICP 直读光谱仪、X-荧光光谱仪, 都微机化和自动化了, 几分钟之内能自动报出几十个分析结果。又例如我国生产的色谱数据处理机, 能自动打印出色谱图、保留时间、归一化法报出各组分的含量。国产的 7530 紫外分光光度计能自动扫描绘制吸收光谱曲线, 能同时打印九个曲线, 能自动校正波长, 自动打印工作曲线。

(三) 多机联用

为解决一些复杂课题, 根据各仪器的特长, 两种以上的仪器组合在一起, 取长补短, 例如气相色谱仪、液相色谱仪分离效能最佳, 而红外光谱仪、质谱仪定性、确定分子结构的能力最佳, 故目前有气相色谱-质谱联用仪, 液相色谱-质谱联用仪, 气相色谱-红外光谱联用

仪，还可以与计算机联用。

总之，现代分析化学已成为科学技术的先进领域，并且不断向前发展，需要我们不断学习新知识，掌握先进技术，为祖国效力。

思 考 题

1. 简述仪器分析与化学分析的异同。
2. 仪器分析在各个领域中的作用是什么？
3. 仪器分析的发展概况如何？
4. 仪器分析有哪些分析方法？

第二章 紫外可见分光光度法

第一节 概 述

许多物质是有颜色的,如 KMnO_4 呈紫红色, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 呈橙色, NiNO_3 呈绿色, 含水 CoCl_2 呈红色, 无水 CoCl_2 呈蓝色。无色物质也可通过化学反应生成有色化合物,例如四价钛离子在水溶液中与过氧化氢生成黄色配合物,铋和铅离子能与二甲酚橙生成红色螯合物,铜、铜、镉、汞等金属离子与二硫脲(打萨脲)生成红色配合物,二价铜离子与氨生成深蓝色配合物,三价铁离子与硫氰离子生成血红色配合物,二价铁离子与邻二氮菲(又名邻菲罗啉)生成橙红色配合物。这些溶液的颜色深浅与浓度有关,浓度愈大,溶液颜色愈深。因此,用比较溶液颜色深浅来确定物质含量的方法叫比色分析法。

用目视比色法测定物质浓度的方法,已不广泛使用,而是用可见分光光度计来测定有色物质对某波长光的吸收程度来确定物质含量的方法,叫可见分光光度法。实验证明,不少无色物质也能吸收紫外光和红外光,所以用紫外分光光度计来测定物质含量的方法称紫外分光光度法;用红外分光光度计来测定物质的分子结构或含量的方法,称红外光谱法。本章仅讨论紫外、可见分光光度法。紫外、可见分光光度法具有如下特点。

(一) 灵敏度高

滴定分析和称量分析一般只适用于常量组分的测定,不能测定微量组分,而紫外、可见分光光度法可测 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{mol/L}$, 相当于含量为 $0.001\% \sim 0.0001\%$ 的物质。

【例 2-1】某纯碱含铁 0.0015% , 若称样 4.000g , 用 0.05mol/L ($\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 的标准溶液去滴定此样品, 需消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液多少毫升? 按等物质的量反应公式可以计算。

$$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times c\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} \times 1000$$

$$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0.0015\% \times 4.000}{55.85} \times 1000 \approx 0.02(\text{ml})$$

这样微量的物质当然不能用滴定分析方法来完成。但是, 如果将 4g 上述纯碱试样溶于 50ml 容量瓶中, 在微酸性溶液中, 加入还原剂盐酸羟胺或抗坏血酸, 再加入邻二氮菲显色剂, 可得到明显的橙红色邻二氮菲亚铁配合物溶液, 用分光光度计可准确测定其含量。

(二) 准确度较高

一般比色分析的相对误差为 $5\% \sim 20\%$, 分光光度法相对误差为 $2\% \sim 5\%$, 其准确度虽不如滴定分析和称量分析, 但对微量分析是符合要求的。例如某物质的真实含量为 $10 \mu\text{g/ml}$, 如果测定结果为 $9 \mu\text{g/ml}$ 或 $11 \mu\text{g/ml}$, 其相对误差为 $\pm 10\%$, 这样的分析结果还是令人满意的, 这样低的含量, 化学分析法是无法完成的。

(三) 操作简便、分析速度快

分光光度法的操作比较简便, 容易掌握, 试样处理成溶液后, 一般只要显色和测定两个步骤即可得到分析结果。近年来不断研制出灵敏度高、选择性好的显色剂, 而掩蔽剂也不断增加, 所以测定过程中一般不需要经过分离手续就可进行测定。在控制分析中, 几分钟即可

得到分析结果,例如炼钢中硅、锰、磷三元素炉前快速光电比色测定,数十秒钟即可报出分析结果。

(四) 应用广泛

大部分无机离子和有机物,都可以直接或间接用紫外、可见分光光度法进行测定。凡有分析任务的工厂、矿山、科研单位都获得广泛应用。例如尿素中微量铁及缩二脲的测定。

第二节 物质对光的选择性吸收

一、光的特性

光是一种电磁辐射,具有波和粒子的二象性。光的最小单位为光子,光子具有一定的能量(E),它与光波频率(ν)或波长(λ)的关系为

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda \times 10^{-7}}$$

式中 E ——能量, eV (电子伏特);

h ——普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ (焦耳·秒);

ν ——频率, Hz (赫兹);

c ——光速,真空中约为 $3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ (厘米/秒);

λ ——波长, nm (纳米)①。

表 2-1 为各种电磁波谱的波长范围。

表 2-1 各种电磁波谱的波长范围

区 域	波 长 单 位		区 域	波 长 单 位	
	m	常用单位		m	常用单位
γ -射线	$10^{-12} \sim 10^{-10}$	$10^{-3} \sim 0.1 \text{nm}$	红 外	$7.6 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5}$	$0.76 \sim 50 \mu\text{m}$
X-射线	$10^{-10} \sim 10^{-8}$	$0.1 \sim 10 \text{nm}$	远红外	$5 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}$	$50 \sim 1000 \mu\text{m}$
远紫外	$10^{-8} \sim 2 \times 10^{-7}$	$10 \sim 200 \text{nm}$	微 波	$10^{-3} \sim 1$	$0.1 \sim 100 \text{cm}$
紫 外	$2 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-7}$	$200 \sim 400 \text{nm}$	无线电波	$1 \sim 10^3$	$1 \sim 1000 \text{m}$
可 见	$4 \times 10^{-7} \sim 7.6 \times 10^{-7}$	$400 \sim 760 \text{nm}$			

从上式可知,能量 E 与频率 ν 成正比,与波长 λ 成反比,即波长愈长能量愈小,波长愈短能量愈大。故不同的波长具有不同的能量,可通过上式进行计算。

可见光的波长范围为 $400 \sim 760 \text{nm}$,它是由红橙黄绿青蓝紫七色按一定比例混合而成白光。各种颜色的近似波长如下。

紫色 $400 \sim 450 \text{nm}$

蓝色 $450 \sim 480 \text{nm}$

青色 $480 \sim 500 \text{nm}$

绿色 $500 \sim 560 \text{nm}$

黄色 $560 \sim 590 \text{nm}$

橙色 $590 \sim 620 \text{nm}$

红色 $620 \sim 760 \text{nm}$

各种有色光之间并无严格的界限,例如绿色和黄色之间有各种不同色调的黄绿色。

① $1 \text{m (米)} = 10^2 \text{cm (厘米)} = 10^3 \text{mm (毫米)} = 10^6 \mu\text{m (微米)} = 10^9 \text{nm (纳米)} = 10^{10} \text{\AA (埃)}$ 。

二、溶液颜色与物质对光的选择性吸收

溶液颜色是基于物质对光有选择性吸收的结果。例如透明溶液，是可见光都能透过，故无色；如果溶液只透过一部分光波，则溶液产生透射波长光的颜色，例如绿色溶液是基于溶液吸收了紫色光而透过绿色光；蓝色溶液是溶液吸收了黄色光而透过蓝色光。实验证明这样两种单色光也能按一定比例混合为白光，我们称这两种光互为补色。图 2-1 中直线关系者互为补色。

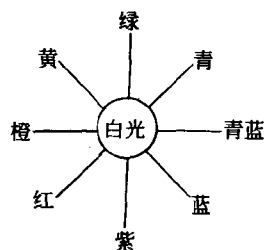


图 2-1 各种光的互补

三、吸收光谱曲线

已知溶液呈现不同颜色，是基于物质对光选择性吸收的结果，而溶液对各种不同波长光的吸收情况，通常用光谱曲线来描述，吸收光谱曲线是通过实验求得：将不同波长的光依次通过固定浓度的被测溶液，用分光光度计测量每一波长下相应对光的吸收程度（吸光度），以波长（ λ ）为横坐标，以吸光度（ A ）为纵坐标作图，可得一曲线，这曲线称吸收光谱曲线，它描述了物质对不同波长光的吸收程度。

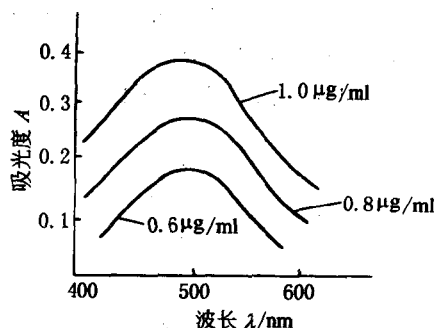


图 2-2 邻菲罗啹吸收光谱曲线

现以邻菲罗啹亚铁吸收曲线说明之。二价铁离子在 pH 值 5~6 的溶液中与邻菲罗啹生成橙红色配合物，当铁浓度分别为 $0.6\mu\text{g/ml}$ 、 $0.8\mu\text{g/ml}$ 、 $1.0\mu\text{g/ml}$ 时，在分光光度计用不同波长依次通过三个不同浓度的溶液，可测得它们相应吸光度，可以测绘出三条吸收光谱曲线，如图 2-2。

从吸收曲线可以看出，邻菲罗啹亚铁溶液对不同波长的光吸收情况不同，对青色光吸收最多，而对 630nm 以后的光波几乎不吸收，而 510nm 的光吸收最大，通常称 510nm 为最大吸收波长，以 $\lambda_{\text{最大}}$ （或 λ_{max} ）表示，吸收光谱曲线反映了物质对光的选择性吸收。三条吸收曲线说明了溶液浓度不同，对光的选择性吸收相同， λ_{max} 相同，只是浓度大，对光的吸收也成比例增大。

四、吸收光谱曲线产生机理

物质总是在不断地运动着，而构成物质的分子及原子具有一定的运动方式，各种方式属于一定的能级，分子内部的运动方式有三种，即电子相对原子核心的运动，原子在平衡位置附近的振动，分子本身绕其重心的转动。因此相应于这三种不同运动形式，分子具有电子能级、振动能级、转动能级。

当分子从外界吸收能量之后，产生电子跃迁，即分子的外层电子或价电子由基态跃迁至激发态。分子吸收能量（如光能）具有量子化特征，即分子只吸收相当两能级差的能量。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

其中 E_2 为跃迁后（激发态）的能量， E_1 为跃迁前（基态）的能量，基于 E_2 与 E_1 都是定值，故 ΔE 对一定分子来说也是定值，即只能吸收相当于 ΔE 的光能，所以物质的分子对光有选择性吸收。图 2-3 为能阶跃迁示意图。

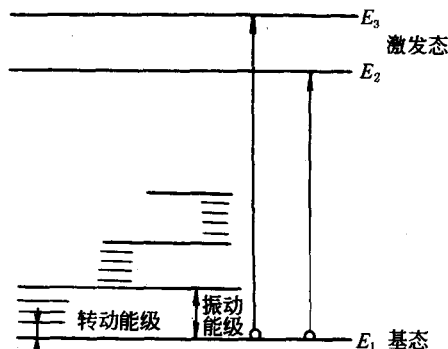


图 2-3 能阶跃迁示意图

电子能级间的能量差 $20 \sim 1 \text{ eV}$, 相当于波长 $60 \sim 1250 \text{ nm}$ 所具有的量, 主要在紫外光区和可见光区, 所以分子吸收紫外光和可见光后, 产生电子跃迁。

振动和转动能级的能量较小, 相当于 $50 \mu\text{m} \sim 1.25 \text{ cm}$ 波长, 属于红外区和远红外区。

$$E_{\text{电子}} > E_{\text{振动}} > E_{\text{转动}}$$

第三节 光的吸收定律

物质对光有一定吸收, 朗伯与比耳分别进行了研究。1730 年朗伯提出了光强度和吸收厚度之间的关系。1852 年比耳又提出了光强度与吸收介质中吸光质点浓度之间的关系。朗伯-比耳定律是吸光光度分析的理论依据。

一、朗伯 (Lambert) 定律

当一束平行的单色光通过液层厚度为 L 的均匀、非散射的溶液后, 由于溶液吸收了一部分光能, 光的强度就要减弱。若将吸收层分成无限小的相等薄层, 每一薄层的厚度为 dl , 如图 2-4 所示。

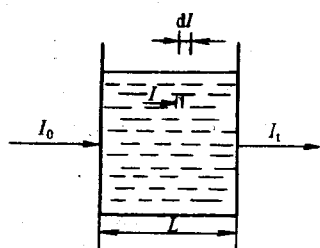


图 2-4 光吸收示意图

设照在每一薄层上的光强度为 I , 入射光经过每一薄层时, 其强度就要减弱 dI , 用负号表示减弱, 则 $-dI$ 与照在每一薄层上的光强度 I 及其厚度增加的变化值 dl 成正比, 即

$$-dI \propto I dl$$

$$-dI = K_1 I dl$$

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

设入射光强度为 I_0 , 透射光强度为 I_t , 将上式积分

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{-dI}{I} = K_1 \int_0^L dl$$

$$-(\ln I_t - \ln I_0) = K_1 L$$

$$\ln I_0 - \ln I_t = K_1 L$$

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = K_1 L$$

将自然对数变为常用对数, 则

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = \frac{K_1}{2.303} L = K_2 L$$

即

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = K_2 L \quad (2-1)$$

透射光强度 I_t 与入射光强度 I_0 之比, 称透光度, 用 T 表示。

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

透光度表明透光的程度, T 愈大说明透过光愈多, 而 $\frac{I_0}{I_t}$ 是透光度的倒数, 它表示入射光 I_0 一定时, 透射光 I_t 愈小, 即 $\lg \frac{I_0}{I_t}$ 愈大, 光被吸收也愈多, 所以 $\lg \frac{I_0}{I_t}$ 一项表示了单色光通过有吸收质点的溶液时被吸收的程度, 通常将这一项称为吸光度, 用 A 表示 (或称光密度 D , 消光度 E)。即