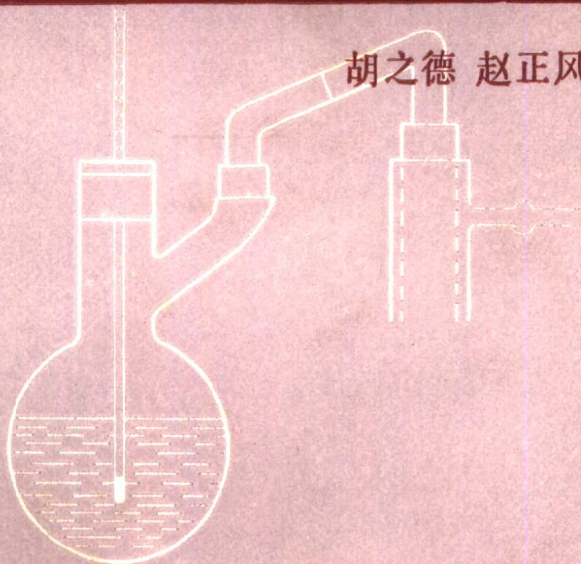


GUANG
GUANGDU
ENXIFA

分光光度分析法

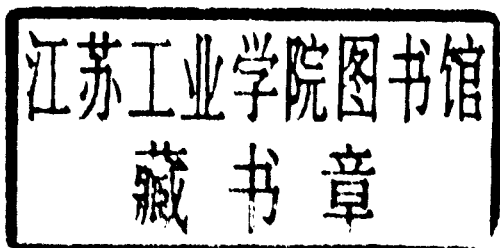
胡之德 赵正风 编著



宁夏人民出版社

分光光度分析法

胡之德 赵正风 编著



宁夏人民出版社

分光光度分析法

胡之德 赵正风 编著

宁夏人民出版社出版发行

(银川市解放西街105号)

新华书店经销

宁夏新华印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 20.375 字数: 435千字

1987年4月第1版第1次印刷 印数: 1—1,000册

ISBN -227-00061-3/O·3

书号: 13157·14

定价: 4.30元

内 容 提 要

这本普及性的书籍分为基本理论知识和应用两部分。在基本理论知识部分,比较系统地介绍了分光光度分析法中影响显色反应的各种因素,有机试剂及其与金属离子的显色反应,光度分析中常用的研究方法,多元络合物,常用的光度分析方法等。在应用部分,介绍了四十四种常见金属元素或阴离子的光度分析法,并有近年来国内外发表的这些金属元素或阴离子的分析方法提要。另外,书末还附有常用有机显色剂、掩蔽剂和国产光度分析仪器的故障检查及排除方法等。

本书可供从事实际工作的分析化验人员、中等专业学校和高等院校有关专业的学生参考。

前 言

分光光度分析法是我国目前广泛应用的分析方法之一。这是因为该方法具有灵敏度高、选择性好、速度快、仪器设备简单及易于掌握等优点。特别是近年来有机试剂的研究和应用不断开展，高灵敏度、高选择性的有机显色剂不断出现，从而促进了分光光度分析的应用进一步发展。鉴于广大分析化验人员迫切希望提高理论水平，增加应用知识，有必要编写有关书籍以满足读者需要。为此，我们在自编有关讲义的基础上写成此书，以供从事实际工作的分析化验人员及大中专院校分析化学专业的学生参考。

本书仅对无机分析中广泛应用的可见光区分光光度法进行了讨论，而对紫外和红外分光光度法、激光光度法等未予涉及。由于编著者水平有限，书中错误疏漏之处一定不少，敬请读者批评指正。

编 著 者

一九八一年秋

目 录

第一部分 分光光度分析法的基础理论知识	(1)
一、光吸收的基本定律	(1)
(一) 概述	(1)
(二) 朗伯定律	(2)
(三) 比耳定律	(4)
(四) 朗伯-比耳定律	(5)
(五) 偏离朗伯-比耳定律的原因	(6)
(六) 分光光度分析中的显色反应及影响显色反应的 因素	(13)
二、分光光度分析中有机试剂的基本知识	(41)
(一) 有机试剂的分析功能团	(41)
(二) 取代基对有机试剂性能的影响	(50)
(三) 吸收光谱的产生和有机化合物的光学性能	(60)
三、分光光度分析中显色反应灵敏度的表示方法	(79)
(一) 摩尔吸光系数	(79)
(二) 摩尔吸光系数的测定方法	(82)
(三) 桑德尔灵敏度	(87)
(四) 比吸光度	(89)
四、分光光度分析的测量误差和测量条件的选择	(91)
(一) 测量误差	(91)
(二) 测量条件的选择	(98)
五、分光光度分析的方法	(100)
(一) 定性分析的方法	(100)
(二) 定量分析的方法	(100)

(三) 差示分光光度法	(102)
(四) 二元混合组分的测定	(108)
(五) 双波长分光光度法的基本原理及应用简介	(111)
六、动力学催化分光光度分析法	(121)
(一) 催化显色或退色反应的原理	(122)
(二) 催化分光光度分析的极限灵敏度	(125)
(三) 催化分光光度分析的常用方法	(126)
七、分光光度分析的研究方法	(135)
(一) 测定溶液中有色络合物组成的方法	(135)
(二) 用光度法测定络合物的不稳定常数	(151)
(三) 分光光度分析的其它研究方法	(158)
(四) 萃取光度法中溶剂分子数的测定	(164)
八、分光光度分析中的多元络合物	(167)
(一) 三元混配络合物	(167)
(二) 阳离子表面活性剂存在下的分光光度法	(174)
(三) 中性表面活性剂对络合物的增溶萃取作用	(181)
(四) 碱性染料与金属络阴离子所形成的缔合物	(186)
九、若干有机试剂和金属离子反应的机理	(194)
(一) 二硫脲的性质及其与金属离子反应的机理	(194)
(二) 1—(2—吡啶偶氮)—2—萘酚 (PAN) 的 性质及其与金属离子反应的机理	(197)
(三) 4—(2—吡啶偶氮)—间苯二酚 (PAR) 的 性质及其与金属离子反应的机理	(199)
(四) 4—(2—噻唑偶氮)—间苯二酚 (TAR) 的 性质及其与金属离子反应的机理	(201)
(五) 偶氮氯膦Ⅲ的性质及其与金属离子反应的机理	(204)
(六) 二甲酚橙的性质及其与金属离子反应的机理	(207)

十、软硬酸碱和金属离子与有机试剂反应的关系	(211)
(一) 软硬酸碱的基本知识	(211)
(二) 软硬酸碱的原则在分光光度分析中的应用	(217)
十一、比色和分光光度分析中常见仪器简介	(223)
(一) 目视比色的仪器	(223)
(二) 光电比色的仪器	(225)
(三) 分光光度法的仪器	(231)
第二部分 分光光度分析法的应用	(239)
铜的测定	(239)
银的测定	(248)
金的测定	(253)
铍的测定	(259)
镁的测定	(265)
钙的测定	(273)
锌的测定	(279)
镉的测定	(289)
汞的测定	(297)
硼的测定	(304)
铝的测定	(310)
镓和铟的测定	(318)
铊的测定	(330)
铋的测定	(335)
稀土元素的测定	(339)
硅的测定	(349)
锗的测定	(357)
锡的测定	(361)

铅的测定	(370)
钛的测定	(378)
锆和钍的测定	(388)
磷的测定	(396)
砷的测定	(404)
锑的测定	(413)
铋的测定	(417)
钒的测定	(426)
铌和钽的测定	(437)
铬的测定	(451)
钼和钨的测定	(460)
锰的测定	(476)
铁的测定	(481)
钴的测定	(497)
镍的测定	(509)
钨、铈和钡的测定	(516)
钨、铈和铂的测定	(532)
氧化物的测定	(552)
氟化物的测定	(560)
附录一 光度分析中常用的有机显色剂	(568)
附录二 光度分析中常用的掩蔽剂	(622)
附录三 一般光度计常见故障及其排除方法	(633)

第一部分

分光光度分析法的基础理论知识

分光光度分析法是以物质对光的选择性吸收为基础的分析方法。根据物质所吸收光的波长范围不同，分光光度分析法又有紫外可见及红外分光光度分析法。鉴于大多数无机物的测定是在可见光区进行的，因此这里所讨论的是可见分光光度分析法。

一、光吸收的基本定律^[1]

(一) 概述

当一束平行单色光照射到一个非散射的均匀介质，例如溶液时，入射光便有一部分被吸收，一部分透过，另一部分被容器表面所反射。设入射光的强度为 I_0 ，吸收光的强度为 I_a ，透过光的强度为 I_t ，反射光的强度为 I_r ，则

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

由于在分光光度法（以下简称光度法）中，测量时采用了厚度相同，质料相同的吸收池，它们的反射光强度基本上

保持恒定，在实际测量中其影响可以相互抵消。因此(1—1)式可简化成

$$I_0 = I_a + I_t \quad (1-2)$$

透过光强度 I_t 和入射光强度 I_0 之比被称为透光度，或称透透率，常用符号 T 来表示：

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1-3)$$

(1—3)式表明，溶液透光度越大，其对光的吸收就越小，溶液透光度越小，其对光的吸收就越大。

广泛的实践证明，溶液对光的吸收程度与溶液的浓度、液层的厚度以及入射光的波长等因素有关。当入射光波长一定时，溶液对光的吸收程度与溶液浓度和液层厚度有关。

(二) 朗伯 (Lambert) 定律

当一定波长的单色光通过光吸收层（即液层）厚度为 b 的均匀溶液时，若将该液层分成无限小的相等薄层，这些薄层厚度为 db （见图1—1）。又设照射在薄层上的入射光强度为 I ，当通过薄层后，光的强度减弱 $-dI$ ，则 dI 应与 db 及 I 成正比：

$$-dI \propto I db$$

$$-dI = k_1 I db$$

$$\frac{-dI}{I} = k_1 db \quad (1-4)$$

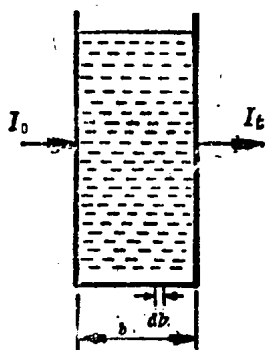


图1—1 光吸收示意图

光强度为 I_t ，将 (1—4) 式积分，得

$$\begin{aligned} - \int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} &= k_1 \int_0^b db \\ - (\ln I_t - \ln I_0) &= k_1 b \\ \ln \frac{I_0}{I_t} &= k_1 b \end{aligned}$$

将自然对数化为常用对数，上式就变为

$$\log \frac{I_0}{I_t} = k_2 b$$

在光度分析中，透过光强度常用 I 表示，所以上式又可改为

$$\log \frac{I_0}{I} = k_2 b \quad (1-5)$$

(1—5) 式表明，当溶液浓度一定时，入射光与透过光强度之比的对数 $\log \frac{I_0}{I}$ 也就是透光度倒数的对数 $\log \frac{1}{T}$ ，它与液层厚度成正比。这种关系称为朗伯定律。为简便起见，常用符号 A 表示 $\log \frac{I_0}{I}$ 或 $\log \frac{1}{T}$ ，则 (1—5) 式可写成

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = k_2 b \quad (1-6)$$

A 称为溶液的吸光度，又称光密度 D 或消光度 E 。式中 k_2 是比例常数，它与入射光波长及溶液的性质、浓度、温度等因素有关。朗伯定律表明，当入射光的波长、吸光物质的浓度和溶液的温度一定时，溶液的吸光度与液层厚度成正比。

(三) 比耳 (Beer) 定律

当一束单色光通过液层厚度一定的均匀溶液时，溶液中吸光物质的浓度每增加 dc ，则入射光透过溶液后其强度减弱 $-dI$ ，此时 dI 应与入射光强度 I 和溶液浓度的改变量 dc 成正比：

$$-dI \propto Idc$$

$$-dI = k_3 Idc$$

$$\frac{-dI}{I} = k_3 dc$$

$$-\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = k_3 \int_0^c dc$$

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = k_3 c$$

或

$$\log \frac{I_0}{I} = k_4 c$$

当用 A 表示吸光度时，上式又可写成

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k_4 c \quad (1-7)$$

(1-7) 式说明溶液吸光度与吸光物质的浓度成正比，这一关系式就是比耳定律表达式。式中 k_4 为比例常数，它与入射光波长、溶液性质、液层厚度及溶液温度有关。因此比耳定律的意义是：当入射光波长、液层厚度和溶液温度一定时，溶液的吸光度和溶液中吸光物质的浓度成正比。

(四) 朗伯-比耳 (Lambert-Beer) 定律

若要求同时考虑溶液中吸光物质的浓度和液层厚度对光吸收的影响时, 可将朗伯定律和比耳定律合并起来, 即将 (1-6) 式和 (1-7) 式结合, 得

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = Kcb \quad (1-8)$$

式中K为比例常数, 它与入射光波长、溶液中吸光物质的性质以及溶液温度有关。(1-8)式表明, 当温度及入射光波长一定时, 溶液的吸光度与溶液中吸光物质浓度和液层厚度的乘积成正比。这种关系就是朗伯-比耳定律。

(1-8)式中K的值随b、c所用单位的不同而不同。当b以厘米, c以克/升为单位时, 则将K称为吸光系数, 用符号a表示, 其单位是升/克·厘米。因此, (1-8)式可写成

$$A = abc \quad (1-9)$$

若b以厘米为单位, c以摩尔/升为单位时, 则将K称为摩尔吸光系数或克分子吸光系数, 以 ϵ 表示, 其单位为升/摩尔·厘米。 ϵ 的物理意义表达了当吸光物质的浓度为1摩尔/升, 液层厚度为1厘米时溶液的吸光度。在这种条件下, (1-8)式可改写成

$$A = \epsilon bc \quad (1-10)$$

或 $\log A = \log \epsilon + \log b + \log c$

(1-10)式是国内外最常见的朗伯-比耳定律表达式。必须强调指出, ϵ 的值, 我们不能直接取1摩尔/升这样高浓度的有色溶液来测量, 而只能通过计算求得。由于溶液中吸光物质的浓度常因离解、聚合等因素而改变, 因此, 计算 ϵ 时,

必须知道溶液中吸光物质的真正浓度。但通常在实际工作中，多以被测物质的总浓度计算，这样计算出的 ϵ 值称为表观摩尔吸光系数。在国内外文献中所列的 ϵ 值就是表观摩尔吸收系数值。

根据朗伯-比耳定律，吸光度A和透光度T是可以互相换算的。例如，已知透光度为65%，求吸光度。

$$\text{解：因为 } A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } A &= \log 100 - \log 65 \\ &= 2.000 - 1.813 \\ &= 0.187 \end{aligned}$$

又如，已知吸光度为0.200，求透光度。

$$\text{解：因为 } A = \log \frac{I_0}{I}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \log I &= \log I_0 - A \\ &= \log 100 - 0.200 \\ &= 2.000 - 0.200 \\ &= 1.80 \\ I &= 63.0 \\ T &= 63.0\% \end{aligned}$$

(五) 偏离朗伯-比耳定律的原因

在光度分析中，一般是固定液层厚度，然后在光度计上测量一系列已知浓度溶液（即标准溶液）的吸光度。由于有色物质的性质确定，液层厚度恒定，（由1—10）式可知，吸光度A与溶液浓度c成线性关系。若以吸光度A为纵坐标，

以浓度 c 为横坐标作图，应得到一条通过原点的直线。这条直线就是标准曲线，或叫工作曲线。然而在实际分析中，常常发现不成直线的情况。尤其是当溶液中吸光物质浓度较高时，曲线会明显地向横轴（即浓度轴）弯曲，少数情况下也可能向纵轴（即吸光度轴）弯曲，这些现象称为对朗伯-比耳定律的偏离。这些偏离会引起较大的分析误差，甚至会使测量完全不能进行。

对于偏离朗伯-比耳定律的物理和化学原因，可做如下讨论：

1. 工作曲线形状的分析

理想的工作曲线应该是通过原点的一条直线（图 1—2 中的 OA 线）。这种工作曲线表明：在实验条件下，待测物质浓度与吸光度的关系符合比耳定律，空白溶液选择适当，显色反应所形成的络合物稳定，仪器测量的重现性好等等。但在实际分析中，由于仪器、试剂、试样组成、操作方法等各种因素的影响，所得工作曲线可能不成直线或者不通过原点。其原因可能是如下几种：

（1）非单色光引起的偏离 朗伯-比耳定律仅适用于单色光。然而实际上一般光度计所提供的入射光却是复合光，这就导致对朗伯-比耳定律的偏离。这种偏离可用下述数学推导来说明。

设有两种波长 λ_1 和 λ_2 的单色光通过同一有色溶液。根据朗伯-比耳定律，溶液对 λ_1 波长光的吸收为

$$A_1 = \log \frac{I_{01}}{I_1} = \epsilon_1 bc \quad (1-11)$$

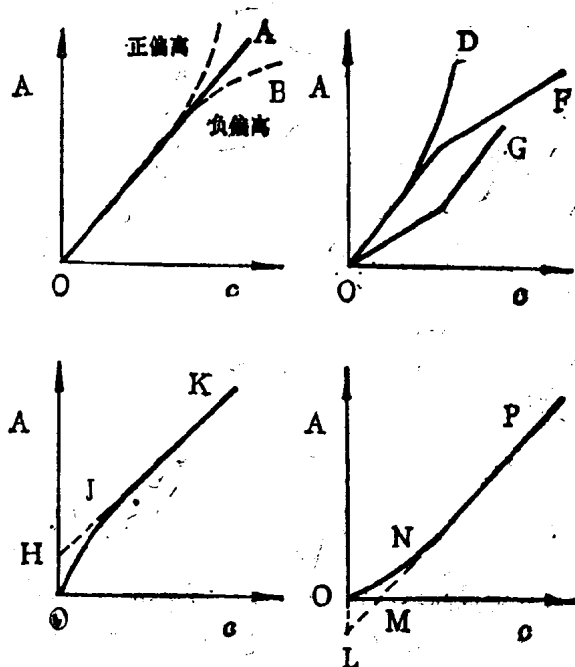


图 1—2 工作曲线的各种形状

对 λ_2 波长光的吸收为

$$A_2 = \log \frac{I_{02}}{I_2} = \epsilon_2 bc \quad (1-12)$$

设 λ_1 和 λ_2 两波长的入射光强度相同,即 $I_0 = I_{01} = I_{02}$,而测量仪器(光电池或光电管)对它们的灵敏度也相同,则所得吸光度的平均值为

$$\begin{aligned} A_{\text{平}} &= \frac{1}{2} (A_1 + A_2) \\ &= \frac{1}{2} (\epsilon_1 + \epsilon_2) bc \quad (1-13) \end{aligned}$$