

高等学校试用教材

分析化学

下册

上海化工学院分析化学教研组 编
成都工学院分析化学教研组

人民教育出版社

高等学校试用教材

分析化学

下册

上海化工学院分析化学教研组

成都工学院分析化学教研组

编

人民教育出版社

高等学校试用教材
分 析 化 学
下 册

上海化工学院分析化学教研组
成都工学院分析化学教研组 编

*

人民教育出版社出版
新华书店上海发行所发行
上海中华印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 字数 243,000 印张 10 2/16

1978年8月第1版 1979年2月第1次印刷

印数 1—250,000

书号 13012·0224 定价 0.74元

目 录

第八章 可见光及紫外光分光光度法	1
§ 8-1 比色分析及分光光度法概述.....	1
§ 8-2 光的吸收定律.....	3
§ 8-3 物质对光的选择吸收——吸收光谱.....	6
光的选择吸收 比色时波长的选择 吸收光谱的产生 紫外	
吸收光谱的产生 有机化合物的紫外吸收光谱	
§ 8-4 比色分析方法.....	16
目视比色法 光电比色法 72 型分光光度计 可见及紫外分	
光光度计	
§ 8-5 比色分析误差的来源及比色测定条件的选择.....	21
显色剂的选择 显色条件的选择 共存离子的干扰 比色测	
定条件的选择	
§ 8-6 提高比色分析灵敏度及准确度的方法.....	31
三元络合物及胶束增溶作用的应用 溶剂萃取 差示分光光	
度法	
§ 8-7 紫外吸收光谱的应用.....	40
§ 8-8 应用实例.....	44
铁的测定——邻菲罗啉法 废水中微量酚的测定——4-氨基	
安替比林法 水中氟化物的测定——氟试剂法	
复习思考题 习题 参考资料	
第九章 电位分析法	54
§ 9-1 pH 的电位测定法	55
pH 的定义和测定的基本原理 参比电极和指示电极 玻璃电极的	
膜电位 测定 pH 的工作电池 pH 标度 测定 pH 的仪器——酸度计	

§ 9-2	离子选择性电极.....	67
	离子选择性电极的种类 膜电位 离子选择性电极的选择性 及其估量 测定离子活(浓)度的方法 离子选择性电极的应用	
§ 9-3	电位滴定法.....	79
	基本原理 应用	
§ 9-4	电位分析法应用实例.....	87
	水的 pH 测定 氟离子选择电极测定水中氟含量 氯化钠与 碘化钠混合物的同时电位滴定	
	复习思考题 习题 参考资料	
第十章	气相色谱分析.....	96
§ 10-1	色谱分析概述.....	96
	色谱分析的分类 气相色谱分析流程 气相色谱分析的特点	
§ 10-2	气相色谱分析理论基础.....	99
	气-固色谱法和气-液色谱法的基本原理 气相色谱流出曲线 和有关术语 色谱柱效能	
§ 10-3	分离操作条件的选择.....	108
§ 10-4	固定相及其选择.....	112
	气-固色谱固定相 气-液色谱固定相(担体, 固定液)	
§ 10-5	毛细管色谱.....	123
	空心毛细管色谱柱 填充毛细管色谱柱 多孔层毛细管色谱柱	
§ 10-6	气相色谱检测器.....	124
	检测器的分类及要求 热导检测器 氢火焰电离检测器 其他检测器	
§ 10-7	气相色谱定性方法.....	139
	利用纯物质对照的定性分析法 利用文献保留数据的定性分 析法 与其他方法结合的定性分析法	
§ 10-8	气相色谱定量方法.....	143
	峰面积测量法 相对响应值及其测定 几种常用的定量方法	
§ 10-9	气相色谱分析操作.....	149
	色谱柱的制备 色谱仪使用步骤	

§ 10-10 气相色谱分析应用实例.....	153
-------------------------	-----

石油裂解气 $C_1 \sim C_3$ 分析 苯、甲苯、乙苯、二甲苯混合物分析

氯苯中杂质含量的测定 苯乙烯中杂质含量的测定 乙醇中

少量水分的测定

复习思考题 习题 参考资料

第十一章 原子吸收分光光度分析.....	166
----------------------	-----

§ 11-1 原子吸收分光光度分析基本原理.....	167
----------------------------	-----

共振线和吸收线 火焰中基态原子的浓度与定量分析公式

§ 11-2 原子吸收分光光度计.....	174
-----------------------	-----

光源——空心阴极灯 原子化系统 分光系统 检测系统

§ 11-3 定量分析方法.....	190
--------------------	-----

标准曲线法 标准加入法 内标法

§ 11-4 原子吸收分光光度法的特点、灵敏度及干扰	194
----------------------------------	-----

原子吸收分光光度法的特点 灵敏度和检出极限 干扰及其抑制

§ 11-5 原子吸收分光光度法的应用.....	198
--------------------------	-----

分析方法的选定 测定条件的选择 原子荧光分析简介

§ 11-6 原子吸收分光光度法应用实例.....	202
---------------------------	-----

水中痕量铅、锌和镉的测定 矿石中钙和镁的测定 钢铁中钒的测定

参考资料

第十二章 几种仪器分析法的简介.....	212
----------------------	-----

电化学分析法

§ 12-1 极谱分析.....	212
------------------	-----

简单极谱仪的结构 伏安图谱 极谱分析的特点 极谱分析的进展 极谱分析的缺点及其改进

§ 12-2 安培滴定.....	222
------------------	-----

单指示电极安培滴定法 双指示电极安培滴定法(永停滴定法)

§ 12-3 库仑滴定法.....	229
-------------------	-----

基本原理 库仑滴定装置 库仑滴定终点的指示 应用及实例

§ 12-4	电导分析·····	236
--------	-----------	-----

电导 电导率 当量电导 测量电导的方法和仪器 应用

光度分析法

§ 12-5	发射光谱分析·····	244
--------	-------------	-----

基本原理 摄谱仪的基本构造 光谱定性分析 光谱定量分析 光谱半定量分析 光谱分析的特点

§ 12-6	火焰光度分析·····	252
--------	-------------	-----

基本原理 测定方法

§ 12-7	红外吸收光谱分析·····	255
--------	---------------	-----

基本原理 光谱解释 应用及实例

§ 12-8	荧光分析·····	270
--------	-----------	-----

荧光产生的理论 荧光分析的原理 仪器及操作步骤 应用
荧光分析的优点及缺点

其他分析法

§ 12-9	高压液相色谱分析·····	275
--------	---------------	-----

概述 高压液相色谱仪 高压液相色谱的分类 应用实例

§ 12-10	核磁共振波谱·····	294
---------	-------------	-----

概述 核磁共振理论浅说 图谱的说明 应用

§ 12-11	质谱分析·····	305
---------	-----------	-----

基本原理 质谱仪器 应用

第八章 可见光及紫外光分光光度法

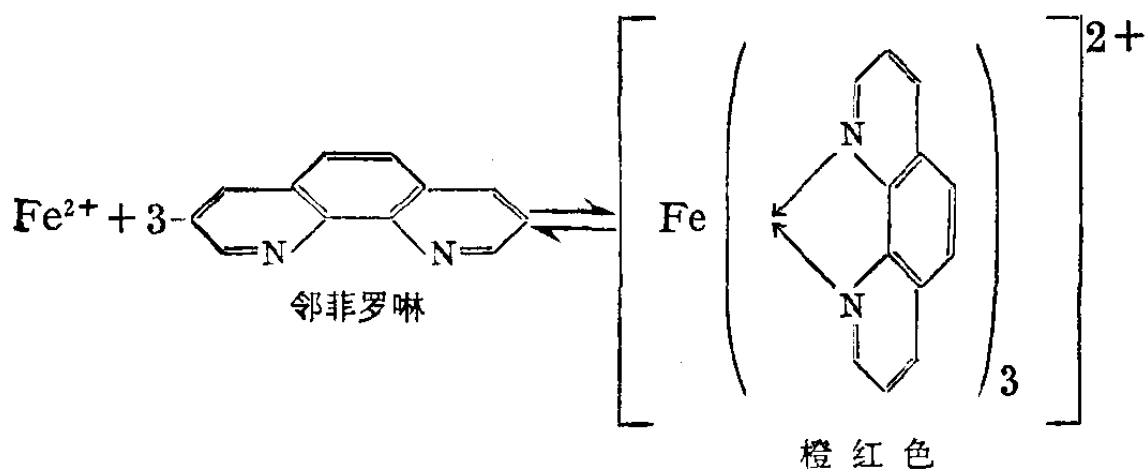
§ 8-1 比色分析及分光光度法概述

许多物质是有颜色的，例如高锰酸钾在水溶液中呈深紫色， Cu^{2+} 离子溶液呈蓝色。这些有色溶液颜色的深浅与浓度有关，溶液越浓，颜色越深。因此不难想象，可以用比较溶液颜色的深浅来测定溶液中该种有色物质的浓度，这种测定方法就称为比色分析。

重量分析和容量分析一般应用于常量组分的测定，而对于微量组分的测定就比较困难。例如，对于含铁量为 0.001% 的试样，如果称取试样 1 克，仅含铁 0.01 毫克。若用 0.01N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液来滴定，到达等当点时所消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的体积 V 为：

$$V = \frac{0.01}{55.85 \times 0.01} \approx 0.02 \text{ 毫升}$$

已知滴定管的读数误差为 0.02 毫升，这样，当然不能用容量分析来测定上述试样中的微量铁，同样也不能用重量分析进行测定。但是，如果将 0.01 毫克的铁，放在 50 毫升容量瓶中，在适当的反应条件下加入邻菲罗啉试剂（称为显色剂），使之与亚铁离子发生下述显色反应：



此时生成橙红色的邻菲罗啉铁络合物，颜色相当明显。因而可以用比色分析来测定微量铁。比色分析具有较高的灵敏度，测定时溶液浓度下限一般为 $10^{-5} \sim 10^{-6} M$ ，个别的还可更低，因此比色分析特别适用于微量组分的测定。另一方面，比色分析测定手续简便快速，所用仪器也不复杂。而且，近年来由于新的特效有机显色剂和络合掩蔽剂的使用，常可不经分离而直接进行比色测定。因此比色分析已成为工业生产和科学实验上测定微量组分的常用分析方法。

比色分析的误差通常为 $1 \sim 5\%$ 左右。因此，测定大量组分时，比色分析就不可能达到容量分析和重量分析那样高的准确度。但对测定微量组分，这样的准确度已能满足要求了。

比色分析的基本依据是物质对光的吸收作用。前述所谓溶液越浓，颜色越深，实质上应理解为溶液对光的吸收作用是与其浓度有关的。另一方面，物质对光的吸收还与该物质的组成及结构有关。因此根据物质对不同波长光的吸收情况（称为吸收光谱），特别是物质对红外光及紫外光的吸收光谱，可以进行定性分析。

随着近代仪器的发展，目前已较为普遍地使用分光光度计进行比色分析。应用分光光度计的方法称为分光光度法。这样不仅提高了测定的灵敏度、选择性及准确度，还将测定范围由可见光扩展到紫外和红外吸收光谱部分。本章着重讨论可见光及紫外光分

光光度法,关于红外光分光光度法将在 § 12-7 中予以介绍。

§ 8-2 光的吸收定律

当一束平行的单色光通过溶液时,由于溶质吸收光能,光的强度就要降低,这种现象称为溶液对光的吸收作用。溶液的浓度越大,光透过的液层厚度越大,射入溶液的光(入射光)越强,则光被吸收得越多,光强度的减弱也越显著。

如果溶液的浓度一定,那么,光的吸收与液层的厚度及入射光的强度成正比。假使把溶液分成许多薄层,如图 8-1 所示,各薄层的厚度为 dl , 照射在该薄层上的光强度为 I , 则当光线通过该薄层时,光的减弱 $-dI$ 与 dl 及 I 成正比,即

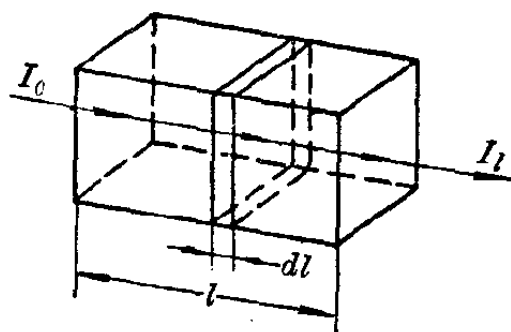


图 8-1 光的吸收示意图

$$-dI \propto I dl$$

$$-dI = \mu I dl$$

$$\frac{dI}{I} = -\mu dl \quad (8-1)$$

式中, μ 为比例常数。

若入射光强度为 I_0 , 透过溶液后光的强度为 I_l , 液层总厚度为 l , 则对式(8-1)定积分可得;

$$\int_{I_0}^{I_l} \frac{dI}{I} = -\mu \int_0^l dl$$

$$\ln \frac{I_l}{I_0} = -\mu l$$

把自然对数化成常用对数,则得:

$$\lg \frac{I_l}{I_0} = -\mu' l$$

或

$$\lg \frac{I_0}{I_l} = \mu' l \quad (8-2)$$

对于液层厚度一定,而浓度不同的溶液来说,光的吸收与溶液的浓度 c 及入射光的强度成正比,即

$$-dI = \mu'' I dc$$

同样可得:

$$\lg \frac{I_0}{I_l} = \mu''' c \quad (8-3)$$

把式(8-2)与式(8-3)合并,则得

$$\lg \frac{I_0}{I_l} = kcl \quad (8-4)$$

上式即为光的吸收定律的数学表示式,亦称朗伯-比耳定律,有时就称它为比耳定律。

现进一步讨论此式的物理意义。如果光线通过溶液时,完全不被吸收,则 $I_l = I_0$, $\lg \frac{I_0}{I_l} = 0$; 溶液浓度越大对光线的吸收程度越大,则 I_l 越小, $\lg \frac{I_0}{I_l}$ 也就越大。因此式中 $\lg \frac{I_0}{I_l}$ 一项表示了单色光通过有色溶液时被吸收的程度,通常将这一项称为吸光度,用 A 表示之(也有将这一项用消光度 E 表示的),即

$$A = \lg \frac{I_0}{I_l} = kcl \quad (8-5)$$

式中 k 为一常数,称为吸光系数。如果溶液的浓度 c 以摩尔浓度表示,液层厚度 l 以厘米表示,则此常数称为摩尔吸光系数,并用 ε 来表示。它的物理意义是:浓度为1摩尔的溶液,在厚度为1厘米的比色皿中,在一定波长下测得的吸光度。它是各种有色物质在一定波长下的特征常数,可衡量显色反应的灵敏度。 ε 值

越大,表示该显色反应越灵敏。

根据上述讨论,光的吸收定律(朗伯-比耳定律)可叙述为:溶液的吸光度与溶液的浓度及液层厚度的乘积成正比。

式(8-5)亦可改写为:

$$\frac{I_l}{I_0} = 10^{-kcl} \quad (8-6)$$

由上式可见,如果光线通过溶液时完全不被吸收,则 $I_0 = I_l$, 此时 $I_l/I_0 = 1$; I_l 比 I_0 越小,则 I_l/I_0 的数值越小,亦即表示透过液层的光线越少;因此将 I_l/I_0 称为透光度(亦称透射率),以 T 表示之,即

$$T = \frac{I_l}{I_0} = 10^{-kcl} \quad (8-7)$$

根据式(8-5)及式(8-7)得:

$$-\lg T = A = kcl \quad (8-8)$$

由此可见,吸光度与溶液的浓度成正比;而透光度的负对数才与溶液的浓度成正比。

在比色分析中,当入射光强度一定时,朗伯-比耳定律是定量测定的依据。如果将液层的厚度保持不变,则测得的吸光度 A 与溶液的浓度 c 成直线关系。在实际工作中,首先准备好一系列不同浓度的标准溶液,在一定条件下进行显色,然后选择一定波长的单色光,分别测定它们的吸光度,将测得的吸光度与浓度的关系作图,得到一直线,称为标准曲线或工作曲线,如图 8-2 所示。在测定试样浓度时,在和绘制工作曲线相同的条件下进行

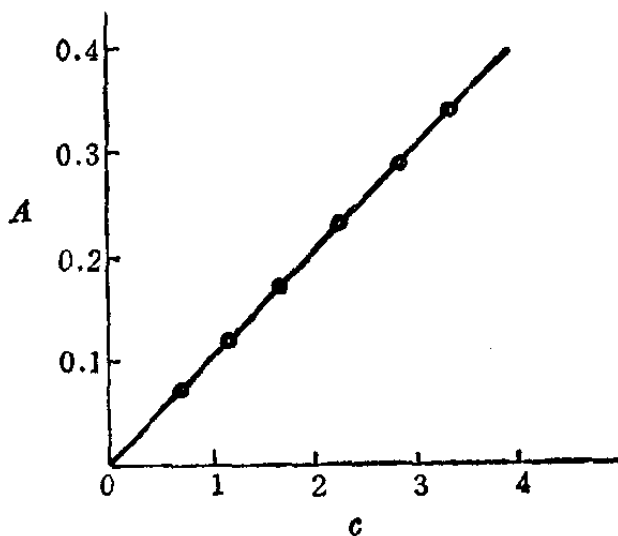


图 8-2 比色分析的工作曲线

显色, 然后测定其吸光度, 这样就可以从工作曲线上查得试样的浓度。

§ 8-3 物质对光的选择吸收——吸收光谱

光的选择吸收 比色时波长的选择

我们日常所见的白光如日光, 是波长范围为 400~760 纳米^① 的电磁波, 它是由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等色光按一定的比例混合而成的。各种颜色的近似波长范围如图 8-3 所示。

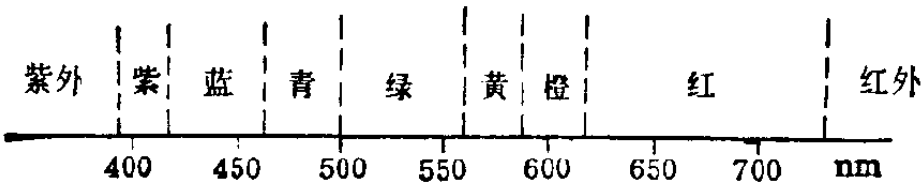


图 8-3 各种色光的近似波长范围

可见光波长范围从紫色的 400 纳米到红色的 760 纳米, 在此范围以外的紫外光和红外光部分, 人眼都不能看见。

溶液呈现不同的颜色是由于该溶液对光具有选择吸收的缘故。在白光(复合光)的照射下, 如果几乎全部可见光都被吸收, 则溶液呈黑色; 如对可见光吸收很少, 则溶液透明无色; 如对各种不同波长的可见光具有选择性的吸收, 例如当白光通过邻菲罗啉铁溶液时, 它选择性地吸收了白光中的蓝青色的光, 其他色光不被吸收而透过溶液, 因此邻菲罗啉铁溶液就呈现透过光线的颜色(橙红色)。同样, 磺基水杨酸铁溶液因吸收了白光中的蓝紫色光而呈

① 可见光与紫外光的常用波长单位为纳米(nm)。
 $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}(\text{米})$

黄色。

以上只是粗略地用溶液对各种颜色的光的选择吸收来说明溶液的颜色。为了更精确地了解物质具有选择吸收不同波长范围的光的性质，可以做这样的实验：使不同波长的光透过某一固定浓度的有色溶液，然后测量每一波长下相应的光的吸收程度（即吸光度）。以波长为横坐标，吸光度为纵坐标作图，可得一曲线。这种曲线描述了物质对不同波长光的吸收能力，称为吸收曲线（吸收光谱）。现以邻菲罗啉铁的吸收曲线（图 8-4）说明之。

以邻菲罗啉为显色剂，在一定条件下与二价铁盐反应，生成橙红色的 Fe^{2+} 离子的络合物。例如用铁含量分别为 0.0002 毫克/毫升，0.0004 毫克/毫升，0.0006 毫克/毫升的试液，在同样条件下，分别加入显色剂邻菲罗啉，制成三种不同浓度的 Fe^{2+} 邻菲罗啉溶液，然后在分光光度计上，用不同波长的入射光，测量它们相应的吸光度 A 值，以 A 值对入射光波长 (nm) 作图，得到 Fe^{2+} -邻菲罗啉溶液的吸收曲线，如图 8-4 所示。

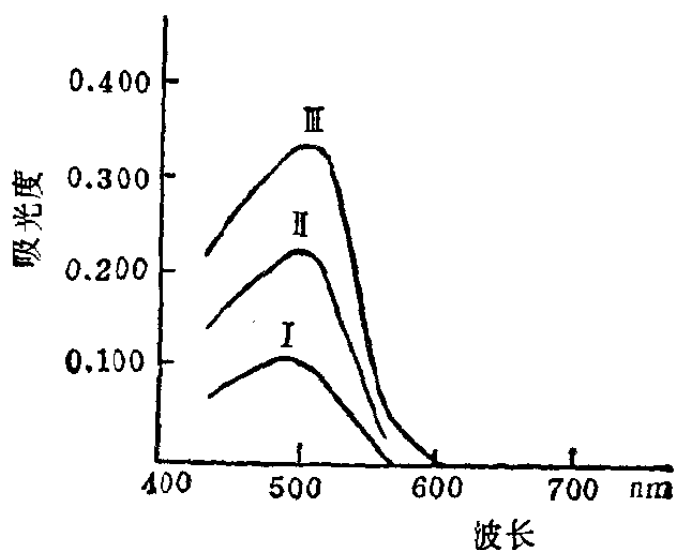


图 8-4 邻菲罗啉铁溶液的吸收曲线

I—0.0002 毫克 Fe^{2+} /毫升 II—0.0004 毫克 Fe^{2+} /毫升
III—0.0006 毫克 Fe^{2+} /毫升

从吸收曲线上可以看出 Fe^{2+} -邻菲罗啉溶液对不同波长的光吸收情况不同，对波长 510 nm 的青色的光吸收最多，有一吸收高

峰;对波长 630 nm 左右的橙红色的光几乎不吸收而全部通过,所以溶液呈现橙红色。各种物质的吸收峰的波长不同,吸收曲线反映了溶液对光吸收的选择性,它也清楚地说明了溶液呈现颜色的原理。

从吸收曲线上又可看出,对于波长较长的橙红色的光,不论 Fe^{2+} -邻菲罗啉溶液浓度如何,几乎都是不吸收的,这一波长范围的光与溶液浓度没有直接的关系,所以不能应用于比色测定。对于波长为 510 nm 附近的青色的光,吸收很强烈,而且吸收程度随溶液浓度增加而增加,成正比关系,因此可以根据这一部分波长的光被吸收的程度来测定溶液的浓度。

由于物质具有选择吸收光的性质,因此比色测定只能应用被溶液吸收最多的那部分波长的单色光,而其余不被有色溶液吸收或吸收很少的波长范围的光应设法在通过溶液之前除去。

吸收曲线是比色分析中选择波长的重要依据,通常都是选用吸收最大(吸收峰)时相应波长($\lambda_{\text{最大}}$)的单色光来进行比色分析的,这样能因溶液浓度的微小改变而引起吸光度的较大变化,以提高比色分析的灵敏度。例如根据邻菲罗啉铁溶液的吸收曲线应选用波长为 510 nm 的单色光进行比色以测定 Fe^{2+} 离子。

但是,有时为了消除试剂、干扰离子以及介质酸度的影响,在保证一定灵敏度的情况下,往往适当改变测定的波长。例如氯代磺酚 S 同铈的络合物在 620 nm 处具有最大吸收,但此处试剂吸收也较大,因此在测定时往往选用试剂吸收较小的波长为 650 nm 的单色光(见图 8-5)。又如丁二酮肟比色法测定镍时,镍和丁二酮肟形成的络合物的最大吸收在 460 nm 处,由于采用酒石酸钾钠(或柠檬酸)掩蔽 Fe^{3+} 离子,考虑到酒石酸铁的络合物在 460 nm 处也有吸收(图 8-6)而干扰测定,因此常选用波长为 500 nm 的单色光来作镍的比色测定。尽管此时测定镍的灵敏度要低一些,却消除

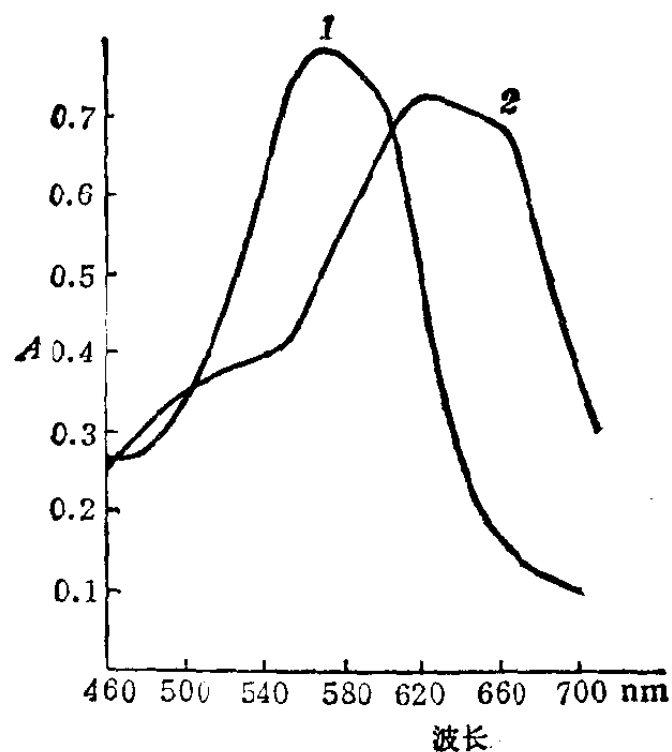


图 8-5 氯代磺酚 S 和氯代磺酚 S-镍络合物吸收曲线

1—氯代磺酚 S 2—氯代磺酚 S-镍络合物

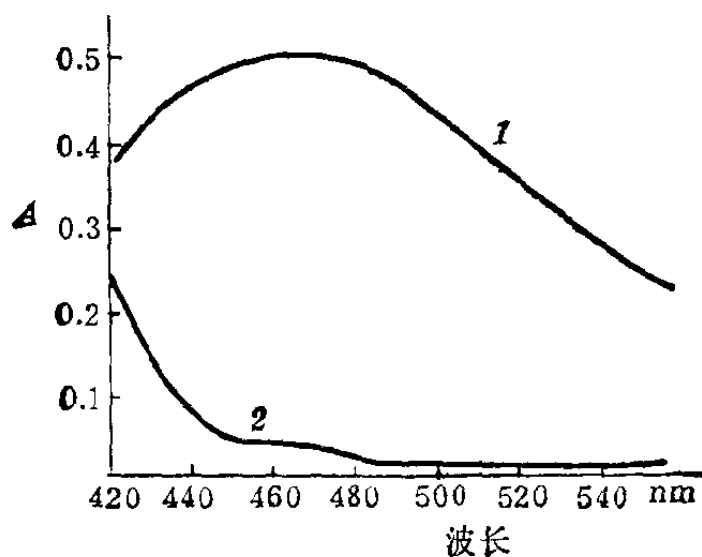


图 8-6 丁二酮肟-镍和酒石酸-铁络合物吸收曲线

1—丁二酮肟-镍络合物 2—酒石酸-铁络合物

了 Fe^{3+} 的干扰。再如用茜素紫测定 Sn^{4+} 时，络合物最大吸收在 500 nm 处，但此处络合物的吸光度受溶液酸度影响较大，所以测定时常选用 575 nm 波长，虽此时灵敏度将降低 1/3，但受溶液酸度的影响较小。

因此,在选择波长时,除考虑灵敏度外,还常考虑试剂、溶液酸度、干扰离子的存在等因素的影响,最后根据不同的具体情况来决定所选用的波长。

对普通的比色计,为了获得合适的单色光,最简单的办法是利用滤光片,它是一种有色玻璃片,它允许一定波长范围的光通过,而把其余波长的光吸收掉。例如蓝色玻璃片能透过蓝光而把其他颜色的光滤去。不同颜色的滤光片,可以获得不同颜色的近似单色光。橙红色的邻菲罗啉铁溶液对青色的光吸收最大,所以要用青色滤光片。选择滤光片的原则是:滤光片最易透过的光应是有色溶液最易吸收的光。

滤光片所透过的光还包括一定的波长范围的光。欲得波长范围更狭的单色光,可利用棱镜分光。在分光光度计中用三棱镜代替滤光片,棱镜色散而得的光比滤光片的波长范围更狭,更接近于单色光(见下节 72 型分光光度计和可见及紫外分光光度计)。

吸收光谱的产生

以上讨论了物质对光的选择吸收,但吸收的本质又是什么呢?可通过吸收光谱的产生原因简要说明之。

物质是在不断地运动着的,因而构成物质的分子及原子具有一定的运动状态,每个状态属于一定的能级。当原子核外电子由某一能级跃迁到另一能级时,就要吸收或发射电磁辐射,而产生特征的原子光谱或称发射光谱。(这将在 § 12-5 发射光谱分析一节中讨论)

分子和原子一样也有它的特征分子能级。分子内部的运动可以分为价电子运动、分子内原子在其平衡位置附近的振动和分子本身绕其重心的转动。因此分子具有电子能级、振动能级和转动能级。当分子吸收能量之后受到激发,就要从原来的能级即基态