

多能可见光度法

袁秉鉴 著

兵器工业出版社

741/204/13

多能可见光度法

袁秉鉴 著

兵器工业出版社

(京)新登字 049 号

图书在版编目(CIP)数据

多能可见光度法/袁秉鉴著. —北京:兵器工业出版社,
1994.8

ISBN 7-80038-804-2

I. 多… II. 袁… III. 比色法-概论 IV. 0657.32

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 05507 号

多能可见光度法

袁秉鉴 著

*

兵器工业出版社 出版发行

(北京市海淀区车道沟 10 号)

各地新华书店经销

北方工业大学印刷厂印装

*

开本:787×1092 1/32 印张:5 字数: 105.3 千字

1994 年 8 月第 1 版 1994 年 8 月第 1 次印刷

印数:1~2200 定价:6.50 元

内 容 简 介

全书共分三章及一个附录。第一章,溶液的光度特性与新型光度法。主要介绍“溶液的光度特性”“等当点光度法”“氧化还原光度法”、“溶胶光度法”、“增量光度法”、“剩余光度法”、“等滴光度法”等新型光度法的基本原理;第二章,“简化数据处理方法”与光度分析。详细介绍作者提出的一套简化的标准偏差、精密度、准确度、测定次数的计算方法及其在光度分析中的应用;第三章,“日常化学分析”的可见光度化。列举了 30 多种常见化学分析项目的可见光度分析实例,具有一定的代表性和实用性。

本书对于进一步拓宽可见光度分析应用范围及促进化学分析的仪器化、自动化具有一定意义。可供广大分析工作者参考。

序 言

本人 1962 年毕业于南开大学化学系现代分析专业,30 多年来又一直在工厂实验室从事分析化学工作。长期的工作实践,使作者产生了一种把准确(结果)、快速(周期)、简便(操作)、经济(成本)、安全(人身、设备)作为评价分析方法的五项指标的观点。从这种观点出发,作者认为溶液的可见光度法是一种综合指数比较高的分析方法。为了使这一方法有更广泛的应用,作者从 1985 年起,就致力于这一方法的应用研究。1991 年首先实现了本厂理化室化学分析的光度化,1992 年以《关于光度法取代滴定法的研究》报告,参加了第四届全国高速分析学术讨论会。会后又增加了“增量光度法”、“等滴光度法”、“简化数据处理方法与光度分析”等内容。为了叙述上的方便,当时把这一系列新方法合称《轩辕光度法》在山西省兵工系统理化协作网内征求意见。1993 年 7 月山西省国防科技工业办公室科技处为此召开了专题讨论会。高级工程师元以栋、崔令义等同志对原稿进行了认真评审,提了许多宝贵意见;会后,又将原稿送上海材料研究所,特请吴诚教授审阅。吴教授章章斧正句句指点,使笔者受益匪浅。在此,谨向吴诚老师及各赐教同行表示由衷的感谢!

现在,根据吴教授的建议将书名改为“多能可见光度法”。所谓“多能”主要表现在:

①用于化学分析的重量法及“四大滴定”方面的“多能性”。

②测试不同浓度溶液方面的“多能性”。由于新方法采用了“增量法”、“剩余法”、“等滴法”等三项调整测试溶液浓度的

新方法,从而使可见光度法具备了测试不同浓度溶液的“多能性”。

③适用不同精密度、准确度要求的“多能性”。新方法不仅以“溶液的光度特性曲线”为指导合理调整方法的灵敏度,还以“简化数据处理方法”指导光度分析以满足不同精密度、准确度的要求,使以往的“固定精度”成为“可变精度”以满足测试任务要求。因而具备了适用不同精密度、准确度要求的“多能性”。

本书向人们提供了用一台现有的可见光分光光度计承担当前许多分析试验室的绝大部分化学分析任务的可能性。这对于当前许多新办的中小企业,无疑是一种适时的合理的建议。它将使许多中小企业在建立分析试验室时能更科学更有效地使用资金,减少不必要的开支。这正是当前出版本书的现实意义。至于它的不足也会像其它的各种分析方法一样,在它的应用推广中日臻完善,希望广大同行多多指教。

本书共分三章。第一章,溶液的光度特性与新型光度法。主要介绍“溶液的光度特性”及“增量光度法”、“剩余光度法”、“等滴光度法”、“等当点光度法”、“氧化还原光度法”、“溶胶光度法”的基本原理;第二章,“简化数据处理方法”与光度分析。主要介绍新的“简化数据处理方法”以及它对提高光度分析精密度、准确度的指导作用;第三章,“日常化学分析”的可见光度化。该章列举了一些有代表性的“日常化学分析”项目的可见光度分析实例。尽管由于作者耳闻目睹的局限性,使它不一定能反映“日常化学分析”的全貌,但它们毕竟对“四大滴定”有一定的代表性。读者可以从中受到一定的启迪,举一反三地去思考处理自己所面临的实际问题;最后附录部分,选了 24 种作者在日常分析中常用的“参考资料”。它主要是为了实用,

方便,所以它的数据并不绝对正确,但对日常分析是可行的,可避免一定的盲目性。这些资料对日常光度分析工作是有用的,但对于其他工作的应用就不一定可靠,希读者予以注意和谅解。

本书的出版,得到了中国兵器工业总公司科技与质量监督局技术基础处领导及山西省国际科技工业办公室科技处领导的关怀和支持,本人在此谨表示由衷的感谢。

作者

1994 年 4 月

目 录

序 言

第一章 溶液的光度特性与新型光度法	(1)
第一节 溶液的光度特性.....	(2)
第二节 调整试液浓度的三种方法.....	(4)
第三节 等当点光度法	(13)
第四节 氧化还原光度法	(16)
第五节 溶胶光度法	(19)
第六节 光度法的灵敏度	(22)
第七节 影响光度反应的主要因素	(25)
第八节 光度法的工作曲线	(31)
第二章 “简化数据处理方法”与光度分析	(34)
第一节 标准偏差的“简估法”	(35)
第二节 异常数据的“简判法”	(47)
第三节 精密度的大小	(56)
第四节 准确度的大小	(60)
第五节 测定次数的计算	(65)
第六节 “简化法”对光度法工作曲线的检验	(73)
第七节 “简化法”对试样测定的定量指导	(76)
第三章 “日常化学分析”的可见光度化	(79)
第一节 钢中锰铬的氧化还原光度法	(81)
第二节 钢中锰铬钒的连续光度测定	(83)
第三节 钢中铌的光度测定	(85)
第四节 耐热钢、不锈钢中硅、镍、钛的联合测定.....	(87)
第五节 硅铁中硅的光度测定	(89)

第六节	钢铁中硅、磷的联合测定	(92)
第七节	紫铜中铜的光度测定	(94)
第八节	青铜中铜的光度测定	(96)
第九节	黄铜中铜的光度测定	(98)
第十节	锡青铜中锡、铅、锌的光度测定	(99)
第十一节	锡青铜中铋、硅、铝、铁的光度测定	(102)
第十二节	锡基轴承合金中铜、铋的光度测定	(104)
第十三节	锡基轴承合金中铅、铁的光度测定	(107)
第十四节	纯铝中铝的光度测定	(109)
第十五节	水中钙、镁的光度测定	(111)
第十六节	芒硝中硫酸钠的光度测定	(112)
第十七节	镀铬液中硫酸的光度测定	(114)
第十八节	重晶石中硫酸钡的光度测定	(116)
第十九节	工业盐氯化钠的光度测定	(118)
附 录		(119)
一、我国钢中对元素成分的分类原则(不含 C、S、P、N)		(119)
二、钢铁分析允许误差要求	(120)	
三、有色金属允许分析误差要求(供参考)	(128)	
四、一般工业分析误差要求	(129)	
五、天平的等级	(130)	
六、样筛号与筛孔径	(130)	
七、电磁波谱及其跃迁形式	(130)	
八、溶液的颜色及吸收光色	(130)	
九、标准铬酸钾溶液的透光值	(131)	
十、氢氧化钠、氨水(铵盐存在)与金属离子的作用		(132)

十一、氢氧化物沉淀和溶解的 pH 值	(132)
十二、金属 EDTA 络合物的稳定常数($\lg$)($I=0.1$, $T=20\sim 25^{\circ}\text{C}$)	(133)
十三、EDTA 络合反应中常用掩蔽剂	(134)
十四、金属在酸中的溶解	(136)
十五、常见标准电极电位	(137)
十六、元素的电负性	(140)
十七、常用酸碱指示剂	(141)
十八、市售酸碱试剂的浓度及密度	(142)
十九、市售化学试剂的等级	(142)
二十、常用试剂饱和溶液	(143)
二十一、光度法常用缓冲溶液的配制	(144)
二十二、实验室常用洗涤方法	(145)
二十三、“简化数据处理方法”常用系数及公式	(145)
二十四、元素周期表	(146)

第一章 溶液的光度特性 与新型光度法

本世纪 60 年代,比色分析已逐步被分光光度法所代替。虽然分光光度法与比色法原理基本相同,但它提供了不分离而同时测定几个组分的可能。更重要的是它提供了用紫外光和红外光进行分析的可能,使光度法在有机物的分析和研究上发挥了巨大的作用。然而,它们的分析范围却没有超出“低浓度”界限,这就严重限制了光度法在“日常分析”中的应用。为了使可见光度分析准确、简便、快速、经济、安全的特点在“日常分析”中发挥更大的作用,我们从 1985 年起,便致力于扩大可见光度法实用范围的研究。1991 年首先提出了“等当点的光度确定法”、“钢铁中锰、铬、钒氧化还原光度法”、“溶胶光度法”以及测试高浓度的“剩余光度法”,1992 年又增加了测试低浓度的“增量光度法”和测试高浓度的“等滴光度法”为拓宽可见光度法的应用范围找到了比较切实可行的新技术新方法。本章将详细介绍这些新方法的原理和操作技术。为了叙述上的条理性,本章将分为“溶液的光度特性”、“调整试液浓度的三种方法”、“等当点光度法”、“氧化还原光度法”、“溶胶光度法”、“光度法的灵敏度”、“影响光度反应的主要因素”、“光度法的工作曲线”等八节来介绍。

第一节 溶液的光度特性

大家公认朗伯——比耳定律是现代比色分析和光度分析的理论基础。这个定律指出,单色光经过任何均匀非散射介质后,其吸光度 A 与介质的厚度 b 和介质的浓度 c 之积成正比:

$$A = kbc \quad (1-1)$$

A 叫吸光度,它是透光率 T 的负对数:

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I_t}$$

I_0 是入射单色光的强度, I_t 是透过单色光的强度⁽¹⁾。

这个公式的推导中液层厚度的积分用的是从 0 到 b , 溶液浓度的积分是从 0 到 c 。如果从实际出发,将厚度从 b_z 到 b_s 积分,将溶液浓度从 c_z 到 c_s 积分,则公式(1-1)将变为

$$A = k(b_z - b_s)(c_z - c_s) \quad (1-2)$$

我们的实验证明,对于均匀的溶胶体系上式也是成立的。不过这时的 A 并不是溶胶的吸光度,而主要是由于它对入射单色光的散射作用所产生的透光强度的减弱。所以,对于溶胶,我们可以把公式(1-2)表述为:均匀溶胶的“透光度(透光率的负对数)”与溶胶的厚度和浓度之积成正比。它和溶胶散射光强度不是一回事,我们将在本章第五节做详细说明。

倘若我们对溶液、溶胶的透光性做更广泛地探讨,就会发现溶液、溶胶的“吸光度”(对于溶胶而言是“透光度”)与浓度之间的一般关系曲线多呈图 1-1 那样的“S”型,所以我们把图 1-1 的“S 曲线”称做“溶液光度特性曲线”。图中的 A 、 C 都未标明具体数值,这是因为它们的具体数值是随被测物质及测定方法、条件而改变的。另外,该图也仅是一种示意图,它并

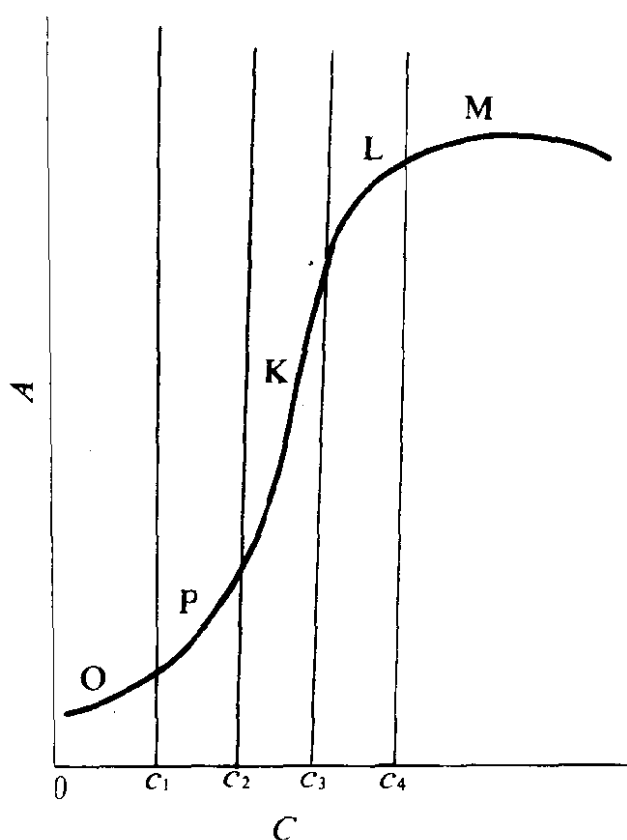


图 1-1 溶液光度特性曲线

不表明各浓度之间的真正比例关系。实际 $c_1 \sim c_4$ 所占的浓度范围都是很窄的，一般都不超过百分浓度的 30%。

溶液光度特性曲线，对于光度分析极为重要，它表明：

①溶液、溶胶的“吸光度”（溶胶的“透光度”）与浓度成正比的情况仅是其相互关系的一小部分。在浓度极低的 O 段和浓度高的 M 段 A 与 C 并无正比关系，这可能是由于在这两种

情况下光子与溶液中粒子碰撞几率并不与粒子浓度成正比，也可能是由于浓度对于粒子光学性质的改变。不管其原因如何，这一现象对于光度分析是极重要的。

②即使对于 A 与 C 成正比的 P、K、L 段，其比例系数 k 也并不非常数，而是随浓度改变的。只在较窄的浓度范围 k 才可看做是个常数，且每种溶液，溶胶都有自己的最佳光度区间，在此区间工作曲线的斜率 k 值最大。了解这一点对于光度分析也极为重要，因为它可以解释，处理工作曲线上 A 、 C 偏离工作曲线的现象，且可以启迪我们如何使溶液、溶胶达到理想的光度测定效果。新型光度法中的“增量光度法”、“剩余光度法”、“等滴光度法”都是在此基础上设想出来的，这将在下

一节做详细介绍。

第二节 调整试液浓度的三种方法

从溶液的光度特性曲线得知,光度分析试液的最佳浓度范围是与特性曲线K段相对应的 $c_2 \sim c_3$ 。所以,为了使不适宜于光度测定的小于 c_2 和大于 c_3 的试液浓度变为光度测定的最佳浓度,我们对于小于 c_2 的试液采用“增量法”使之进入 $c_2 \sim c_3$ 的浓度范围,而对于大于 c_3 的试液则采用“定量掩蔽”或“仅取余量”的办法使之进入 $c_2 \sim c_3$ 的浓度范围,这就是“增量光度法”、“剩余光度法”和“等滴光度法”。

“增量光度法”

一般光度分析都是采用固定的比色皿(即 b 为恒值),这时公式(1-2)就变为:

$$A = k'(c_x - c_s) \quad (1-3)$$

对于浓度处于小于 c_2 的试液,不仅工作曲线斜率 k 值小,而且还可能不存在 $A = kc$ 的关系。为了使其变得可测并有较理想的 k 值,我们可以向试液及其标准系列中都加入相同量的被测物 D ,使未知量 c_x 变为 $(C_x + D)$,使标准系列 $C_1 \sim c_2$ 变为 $(C_1 + D) \sim (C_2 + D)$,并使 $(C_1 + D)$ 、 $(C_x + D)$ 、 $(c_2 + D)$ 都在与特性曲线 k 段相对应的 $C_2 \sim C_3$ 范围。这样,其光度值 A 与浓度 c 之间便有最佳的比值 k 。我们以其实测 A 值与标准系列 $c_1 \sim c_2$ 绘制工作曲线,然后以试液的光度值 A_x 在其上找对应的浓度(或含量) c_x 。对于加入量 D 可以根本不予考虑。因为这时的公式(1-3)变为:

$$A' = k'[(c_x + D) - (C_s + D)]$$

$$=k'(c_x - c_s) \quad (1-4)$$

D 只在其中起增大 k 为 k' , 变 A 为 A' 的作用。下面我们通过偶氮胂Ⅲ法测定锡基轴承合金中的杂质铅来介绍这一方法的操作和效果。

锡基轴承合金中铅, 做为杂质其含量不得高于 0.35%。对于这样低的含量, 一般认为用偶氮胂Ⅲ这一普通试剂是难以测定的, 但若采用“增量光度法”, 这一测定可以圆满实现。

1. 主要仪器和试剂

- ① 721-100 分光光度计或其他可见光度计。
- ② 盐酸: 分析纯, 市售原装。
- ③ 过氧化氢: 分析纯, 市售原装。
- ④ 乳酸: 分析纯, 乳酸+水=1+1。
- ⑤ 硫脲抗坏血酸掩蔽剂: 分析纯硫脲 4g 抗坏血酸 2g 溶于 100mL 水。
- ⑥ 六次甲基四胺: 分析纯六次甲基四胺 300g 溶于 1000mL 水中。
- ⑦ 偶氮胂Ⅲ: 分析纯偶氮胂Ⅲ 1g 溶于 1000mL 水中。
- ⑧ 铅加入液: 工业纯铅 0.1g 于锥型瓶中, 用 1+3 硝酸 20mL 低温溶解, 加水 80mL。此溶液每 mL 含铅约 1mg (没有必要用高纯铅, 也没有必要知道其准确含量。)

2. 试验方法

称样 1.000g 于锥型瓶中, 加盐酸 10mL, 过氧化氢 5mL, 低温溶解后加水 10mL (不可多加以防锡, 锑沉淀!), 蒸至无小气泡 (赶去过量的过氧化氢)。取下, 补盐酸 15mL, 冷却至室温, 转入 100mL 容量瓶, 稀释至刻度, 摇匀。

吸取上述试液 10mL 于锥型瓶中, 用 1mL 吸量管向其内吸铅加入液 0.20mL (标准系列及各试液中的加入量要严格

相同!)做为“增量”,再加乳酸 10mL,硫脲抗坏血酸掩蔽剂 10mL 六次甲基四胺 10mL,偶氮胂 III 10mL(每加一试剂都应摇匀后再加下一试剂!)室温下放置 10min 后比色测定:

波长:660nm。

比色皿:3cm。

参比溶液:铅含量最低的标样吸光度 $A_0=0.100$ (为了防止不同比色皿及不同比色通道所产生的误差,应当以同一参比溶液 $A_0=0.100$ 为参比测定所有的标准系列和试液。)

3. 工作曲线绘制

①标准系列配制

有三个含铅不同的标样时,可分别称 1.000g 如上述方法显色(加入与试样相同增量的铅)测定,以其吸光度 A 与原来铅含量绘工作曲线。

无合适的三个标准试样时,可选一含铅最低的试样(应知其准确含量)1.000g 制成 100mL 溶液(方法同上)。

取上述试液 10mL,分放于四个锥型瓶中,各加标准铅(制法如铅加入液) 0.1000mg、0.2000mg、0.300mg、0.4000mg,再加铅加入液 0.20mL,再同上法显色测光。以其吸光度与铅含量绘工作曲线(图 2. II)。(铅含量应为试样铅的总含量)。

(2)“增量”效果

图 1-2 中的 I、II、III 分别为不加“增量”铅的工作曲线和铅“增量” $D=0.20\text{ml}$ 约、 $D=0.30\text{ml}$ 的工作曲线。三条工作曲线已明确显示了“增量”的效果:

①使工作曲线由弯曲状 I 变为直线 II、III,使本来不能用光度法测定的 o_1, o_2, o_3, o_4, o_5 变为可测定的 $a_1, a_2, a_3 \cdots \cdots$ 和 $b_1, b_2, b_3 \cdots \cdots$

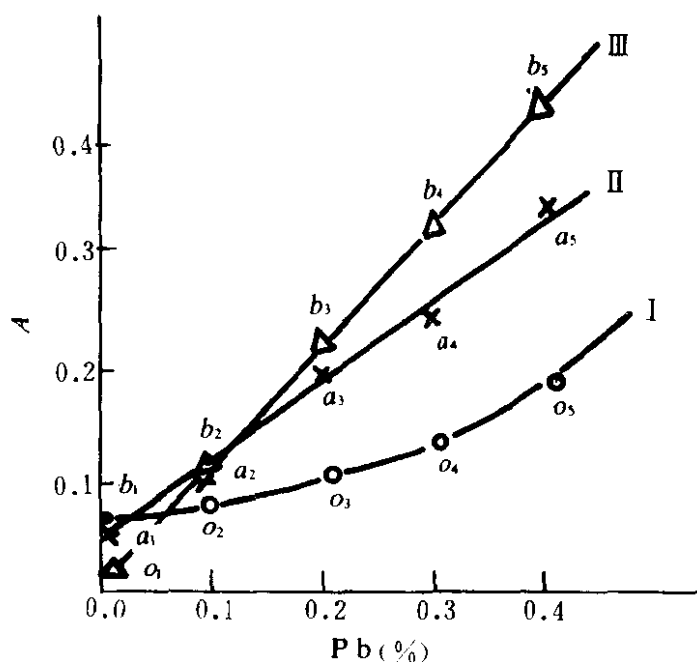


图 1-2 锡基轴承合金中铅的测定工作曲线

I. 不加增量,

II. 增量 $D=0.20\text{mL}$, III. 增量 $D=0.30\text{mL}$

“剩余光度法”

对浓度处于与

特性曲线 L、M 段相对应的试液 ($c > c_3$), 我们用加入一定量掩蔽剂 (络合剂、氧化还原剂等) 的办法, 使不可测浓度 ($> c_3$) 变为可测浓度 ($C_2 \sim c_3$)。由于标准系列和试样溶液都被掩蔽了相同的量 D , 所以在绘制和使用工作曲线时都可不考虑掩蔽量 D , 因为:

$$\begin{aligned} A' &= k' [(c_2 - D) - (c_s - D)] \\ &= k' (c_x - c_s) \end{aligned}$$

下面我们以紫铜的 BCO 测定为例来介绍这一方法的具体操作和效果。

紫铜中铜的含量在 99% 以上, 且分析精度要求很高 ($\leq 0.03\%$), 如按照常规法比色, 不仅这样高的精度难以达

②使工作曲线斜率增大, 提高了方法的灵敏度。

因为铅的“增量” $D=0.20\text{mL}$ 时已能顺利完成铅的测定 (精度为 $\pm 0.02\%$)。为了减少铅的公害我们就将铅的“增量”定为 0.20mL (约为 0.20mg)。