

大学基础化学自学丛书

分析化学

下册

戚文彬 张孙玮 朱有瑜 汤福隆



大学基础化学自学丛书

分 析 化 学

下册

戚文彬 张孙玮 朱有瑜 汤福隆

上海科学技术出版社

大学基础化学自学丛书

分 析 化 学

(下 册)

戚文彬 张孙玮 朱有瑜 汤福隆

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 9 字数 194,000

1983 年 10 月第 1 版 1983 年 10 月第 1 次印刷

印数: 1—30,000

书号: 13119·1081 定价: (科三) 0.72 元

目 录

第九章 比色分析及分光光度法

§ 9-1 概述	1	三、分光光度法	23
§ 9-2 溶液的颜色和光吸收 的关系	2	§ 9-8 显色剂和显色条件	25
一、光色的互补关系	2	一、显色剂	26
二、物质对光的选择吸收	3	二、显色条件	31
三、吸收曲线	3	§ 9-9 比色测定条件的选择	39
§ 9-3 吸收光谱的产生	5	一、参比溶液的选择	39
§ 9-4 朗伯-比耳定律	7	二、吸光度的范围	41
一、朗伯定律	7	§ 9-10 吸光光度法的一些应 用	44
二、比耳定律	9	一、差示分光光度法	45
三、朗伯-比耳定律	9	二、溶液中几种组分的同 时分光光度测定	48
§ 9-5 几种常用的灵敏度表 示方法	12	三、络合物组成的测定	50
一、摩尔吸光系数(ϵ)	12	§ 9-11 应用示例	54
二、桑德尔灵敏度(S)	14	一、铁的测定——邻菲罗 啉法	54
§ 9-6 偏离朗伯-比耳定律 的原因	16	二、钢中磷的比色测定 ——磷钼蓝法	57
一、入射光不是单色光	16	三、废水中微量酚的测定 ——4-氨基安替匹林 法	59
二、介质的不均匀性	17	本章小结	64
三、发生其它化学变化	17	本章总习题	65
§ 9-7 比色分析方法	17		
一、目视比色法	17		
二、光电比色法	18		

第十章 分离与富集

§ 10-1 沉淀分离法	70	二、微量组分的共沉淀分 离和富集	82
一、常量组分的沉淀分离	70		

§ 10-2 溶剂萃取分离法.....88	五、离子交换法的应用138
一、萃取过程的基本原理.....88	六、离子交换法的操作及 示例141
二、萃取体系及萃取剂和 溶剂.....99	§ 10-4 色谱分离法(液相色 谱分离法).....146
三、萃取条件的选择105	一、吸附色谱分离法146
四、萃取方法和操作技术 ...112	二、纸上色谱分离法147
五、溶剂萃取分离方法应 用示例115	三、薄层色谱分离法(薄 层层析法).....150
§ 10-3 离子交换分离法122	§ 10-5 挥发和蒸馏分离法154
一、离子交换剂的分类123	本章小结156
二、离子交换树脂的特性 ...127	本章总习题160
三、离子交换亲和力129	
四、交换过程和洗脱过程 ...132	

第十一章 分析试样的制备和分解

§ 11-1 试样的采集和制备162	§ 11-2 试样的分解172
一、气体试样的采集163	一、分解试样的一般要求 ...172
二、液体试样的采集165	二、分解试样的方法173
三、固体试样的采集和制 备166	本章小结182
	本章总习题184

第十二章 几种仪器分析法简介

§ 12-1 发射光谱分析法185	三、原子吸收分光光度计 ...202
一、概述185	§ 12-3 电位分析法206
二、光谱分析法的基本原 理187	一、概述206
三、光谱分析的过程和主 要仪器设备189	二、电位法测定溶液的 pH 值208
四、光谱分析法192	三、离子选择性电极215
§ 12-2 原子吸收分光光度法 ...198	§ 12-4 极谱分析法221
一、原子吸收分光光度法 的优缺点198	一、概述221
二、原子吸收分光光度法 的基本原理和方法199	二、极谱定量分析的原理 和方法225
	三、新的极谱分析方法232
	§ 12-5 气相色谱法233

一、概述	233	方法	243
二、气相色谱法的基础知识	235	五、气相色谱的定量分析方法	244
三、气相色谱仪的组成	240	本章小结	250
四、气相色谱的定性分析			
习题答案	254		
附录	256		
一、某些常见元素的比色测定法	256	三、某些萃取体系的萃取条件	268
二、比色法测定pH值	266		

第九章

比色分析及分光光度法

§ 9-1 概 述

某些物质的溶液常呈现各种不同的颜色,例如,高锰酸钾的水溶液呈紫红色,铜氨络离子的溶液呈深蓝色。如果我们改变有色物质溶液的浓度,则溶液颜色深浅也随着改变,高锰酸钾溶液的浓度愈大,溶液的紫色就愈深;反之,则颜色愈浅。因此不难想象,可利用比较溶液颜色的深浅来测定溶液中该种有色物质的含量,这种测定方法就称为比色分析。现在,比色分析与分光光度法已成为测定物质含量和研究物质结构的重要方法,在生产和科学研究中得到了广泛的应用。

比色分析和分光光度法具有以下特点:

(1) 灵敏度比较高,并有一定的准确度。比色分析和分光光度法适用于测定微量物质。被测物质的浓度一般为 $10^{-5} \sim 10^{-6} M$,个别的还可以更低。相对误差通常为 $1 \sim 5\%$ 左右。这样低的浓度用重量法和容量法就很难测准,我们知道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 $0.01 N$ $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液来滴定,到达等当点时所消耗的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的体积 V 为:

$$0.01 \times V = \frac{0.01}{55.85}$$

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

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。

(2) 快速、简便。由于新的特效显色剂和掩蔽剂的不断发现, 比色分析的操作大为简化, 通常可不经复杂的分离手续, 显色后就可直接测定, 从而缩短分析时间, 加快测定的速度, 所用仪器比较简单, 操作方便容易掌握。

(3) 应用范围广。大多数无机离子和许多有机化合物均可直接或间接用比色法测定。尤其近年来有机显色剂的迅速发展, 更扩大了比色分析的应用范围。

§ 9-2. 溶液的颜色和光吸收的关系

既然比色分析是以比较溶液颜色的深浅来进行测定的, 因此, 我们要了解溶液为什么会有颜色?

在白光照射下, 高锰酸钾水溶液显紫红色, 铜氨络离子的溶液呈蓝色, 而氯化钠水溶液却无色透明, 这是什么原因呢?

一、光色的互补关系

我们日常所见的白光如日光, 当一束白光通过棱镜时, 就被色散为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种色光所组成的光带。由此可见, 白光实际是由各种色光按一定比例组成的混合光。各种色光的近似波长范围如图 9-1 所示。

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

* 1 nm (纳米) = 10^{-7} cm = 10^{-9} m。



图 9-1 各种色光的近似波长范围

可见光的范围内，若两种颜色的光按适当的强度比例混合后也可以成为白光，则这两种色光称为互补色，它们的关系可用图 9-2 表示。图中同一直线上的两种色光都是互补色，它们彼此混合即可成为白光。例如，红光与青光互补，蓝光和黄光互补，等等。

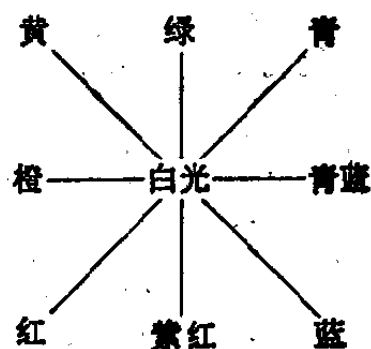


图 9-2 互补色示意图

二、物质对光的选择吸收

明白了光色互补的道理，各种溶液呈现不同的颜色就不难解释，这是由于溶液中的质点(分子或离子)选择性地吸收某种颜色的光所引起的。在白光照射下，如果溶液几乎不吸收可见光，则白光全部透过，这种溶液就是无色透明的；如果可见光几乎全被吸收，则溶液不透光，呈现黑色；如果只让一部分波长的光透过，其他波长的光被吸收，则溶液就呈现出透过光的颜色，也就是说，溶液呈现的是与它吸收的光成互补色的颜色。例如高锰酸钾溶液因吸收了白光中的绿色光而呈现紫色；铜氨络离子溶液因吸收了白光中的黄色光而呈现蓝色。

三、吸收曲线

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。为了正确地进行各种物质的比色分析，必须

更精确地了解各种物质对不同波长光的吸收特性。为此，必需用实验方法测出各种物质的吸收曲线，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）。现以高锰酸钾溶液的吸收曲线（图 9-3）说明之。

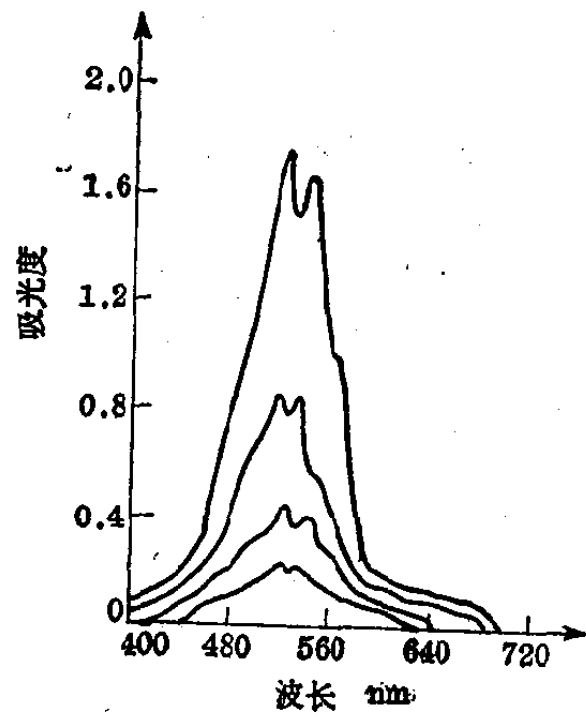


图 9-3 高锰酸钾溶液的光吸收曲线

图 9-3 为不同浓度的高锰酸钾溶液的吸收曲线。从图可以看出，在可见光范围内，高锰酸钾溶液对波长 525 nm 附近的绿色光的吸收最大，而对紫色和红色光吸收很弱。光吸收程度最大处的波长叫做最大吸收波长，常用 $\lambda_{\text{极大}}$ 表示。如高锰酸钾溶液的 $\lambda_{\text{极大}} = 525 \text{ nm}$ 。浓度不同时，吸收曲线形状相同，其最大吸收波长不变，

仍为 525 nm，只是吸光度随着溶液浓度降低而相应地减小。

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（ $\lambda_{\text{极大}}$ ）的单色光来进行比色分析，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。例如根据高锰酸钾溶液的吸收曲线应选用波长为 525 nm 的单色光进行比色以测定 MnO_4^- 离子浓度。

§ 9-3 吸收光谱的产生

为什么物质对光的吸收具有选择性？一定的物质只能吸收一定波长的光呢？这是因为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。物质的分子和原子一样，具有一系列不连续的特征能级。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的能级（基态能级的能量最低）跃迁到新的能级即受激态的能级（受激态能级的能量较高）而产生吸收谱线。分子吸收光能（电磁波）具有量子化的特征，即分子只能吸收等于二个能级之差的能量 ΔE 。当电子跃迁时所需的能量 ΔE 与电磁波中某一光子的能量或波长相一致，可用下式表示，

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

式中 E_1 为分子在跃迁前（基态）的能量； E_2 为分子在跃迁后（受激态）的能量； h 为普朗克常数， ν 为光的频率， c 为光速（等于 3×10^{10} 米/秒）， λ 为波长。因此，分子中各种能级跃迁所吸收的能量都可用相应于某频率 ν 或波长 λ 的光子作能源。连续光谱中某些光子的能量被物质吸收以后，就形成吸收光谱。分子的吸收光谱的形状取决于分子的内部结构。不同物质由于结构上的差异，分子的各种运动方式所吸收光子的能量也不同。于是呈现不同的特征吸收光谱。分子具有电子能级、振动能级和转动能级，由于这三种不同能级的跃迁，

因而可产生三种不同的吸收光谱,即电子光谱、振动光谱和转动光谱。

分子的转动能级跃迁需要的能量较小。由上式可知光的辐射能量与其频率成正比,而与波长成反比。因此对于分子的转动光谱,由于吸收辐射能很小,波长较长,约为 $50\sim 1000\mu\text{m}^*$,所以产生的吸收光谱位于远红外区,称为远红外吸收光谱,在分析化学上应用不普遍。

分子内原子的振动能级跃迁所需要能量较大些,约比分子转动所需能量大 100 倍,吸收的辐射能较大,波长较短,约为 $2\sim 50\mu\text{m}$ (同时伴随有分子的转动),位于红外区,称为分子振动-转动光谱或红外吸收光谱。

电子跃迁所需的能量大,吸收的辐射能量更大,波长就更短,位于可见与紫外光区(这时也伴随有分子的转动和原子的振动),称为电子光谱或可见与紫外吸收光谱。

吸收光谱按其吸收光辐射的波长可分为几个光谱区,列于表 9-1 中。

表 9-1 光谱区和波长范围及对应的分子运动

光谱区	波长范围	分子运动形式
X-射线	$0.1\sim 10\text{nm}$	原子内层电子的跃迁
远紫外或真空紫外	$10\sim 200\text{nm}$	分子中原子外层电子的跃迁
紫外光区	$200\sim 400\text{nm}$	分子中原子外层电子的跃迁
可见光区	$400\sim 750\text{nm}$	分子中原子外层电子的跃迁
近红外光区	$0.75\sim 2.5\mu\text{m}$	分子中涉及氢原子的振动
红外光区	$2.5\sim 50\mu\text{m}$	分子中原子的振动及分子转动
远红外光区	$50\sim 1000\mu\text{m}$	分子的转动
微波区	$1000\sim 3\times 10^6\mu\text{m}$	分子的转动

* $1\mu\text{m}$ (微米) = 10^{-6}m (米)。

一般说来,有色溶液能吸收可见光,故可在可见光区进行分析测定;对于无色化合物,如果其分子中有不饱和双键,能吸收紫外光,可在紫外光区进行分析测定。大多数有机化合物均能吸收红外光,产生特征的红外吸收光谱,故红外分光光度法是分析有机物和研究有机物分子结构的重要方法。

§ 9-1~9-3 习题

1. 什么是比色分析法?它有哪些特点?
2. 在白光照射下,有些溶液为什么会有颜色?例如高锰酸钾溶液为什么呈现紫红色?
3. 什么叫吸收曲线?它有何实际意义?
4. 可见-紫外吸收光谱是怎样产生的?它与红外光谱有何区别?

§ 9-4 朗伯-比耳(Lambert-Beer)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。朗伯-比耳定律,就是讨论物质对单色光吸收的强弱与溶液的浓度和液层厚度之间的定量关系的定律,它是由朗伯定律和比耳定律合并而成。

一、朗伯定律

当一束单色光通过有色溶液后,由于溶液吸收了一部分光能,光的强度就要减弱。如图 9-4 所示。

设入射光的强度为 I_0 , 通过溶液的浓度为 C 、液层厚度为 b 的溶液后, 透过光的强度为 I , 由于一部分光被溶液吸收, $I < I_0$ 。

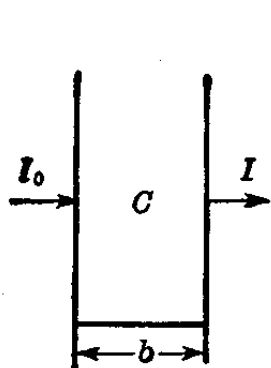


图 9-4 光的吸收

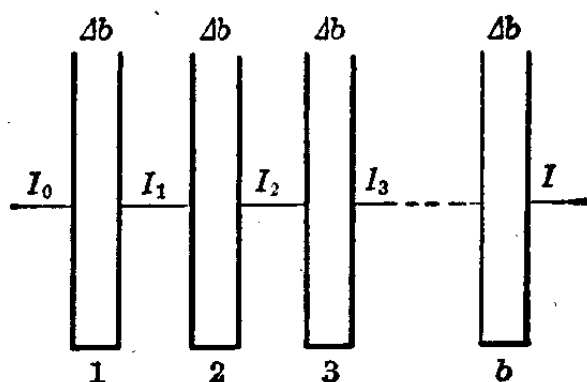


图 9-5 液层厚度和光吸收的关系

如果溶液的浓度保持不变,当液层越厚时,光在溶液中通过的路程越长,则被溶液吸收的程度越大,透过光的强度越小,这时 $I \ll I_0$, 因此,光线强度减弱的程度也就越大。

液层厚度和光吸收的定量关系可以推导如下: 将厚度为 b 的液层分为许多个厚度相等的薄层 Δb , 如图 9-5 所示, 设光线每通过一个薄层 Δb 后, 光的强度减弱为原来的 $1/2$, 则光线通过第 1 薄层后, 光的强度 I_1 是 I_0 的 $1/2$, 即

$$I_1 = \frac{1}{2} I_0$$

光线通过第 2 薄层后, 光的强度 I_2 是 I_1 的 $1/2$, 即

$$I_2 = \frac{1}{2} I_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} I_0 \right) = \left(\frac{1}{2} \right)^2 I_0$$

此时, I_2 是 I_0 的 $1/4$ 。

光线通过第 3 薄层后, 光的强度 I_3 是 I_2 的 $1/2$, 即

$$I_3 = \frac{1}{2} I_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right)^2 I_0 = \left(\frac{1}{2} \right)^3 I_0$$

此时, I_3 是 I_0 的 $1/8$ 。

依此类推, 光线通过 b 个薄层后, 透过光的强度 I 是

$$I = \left(\frac{1}{2} \right)^b I_0$$

此时, I 是 I_0 的 $(1/2)^b$ 。

如果光线通过每一薄层时, 强度减弱为原来的 $1/n$, 则在通过 b 层后, 透过光的强度是:

$$I = \left(\frac{1}{n}\right)^b I_0 = \frac{I_0}{n^b}$$

$$\frac{I_0}{I} = n^b$$

两边取对数

$$\lg \frac{I_0}{I} = \lg n^b = b \lg n$$

对于某种有色溶液, 当单色光的波长一定时, n 为常数, $\lg n$ 也是常数, 可用 k_1 表示, 则

$$\lg \frac{I_0}{I} = k_1 b \quad (9-1)$$

式(9-1)称为朗伯定律, 它说明当溶液的浓度一定时, 一定强度的单色光通过有色溶液, 入射光强度和透过光强度的比值的对数 $\left(\lg \frac{I_0}{I}\right)$ 与液层的厚度成正比。

二、比耳定律

实验证明: 如果液层厚度一定, 而溶液的浓度不同, 则溶液的浓度 C 与光线减弱程度的关系式为:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k_2 C \quad (9-2)$$

式(9-2)称为比耳定律, 它说明当液层厚度一定时, 一定强度的单色光通过有色溶液, 则入射光强度和透过光强度的比值的对数 $\left(\lg \frac{I_0}{I}\right)$ 与溶液的浓度成正比。

三、朗伯-比耳定律

如果同时考虑液层的厚度和溶液浓度对单色光吸收率的

影响, 则可将朗伯和比耳定律合并。即将式(9-1)和(9-2)合并, 则得

$$\lg \frac{I_0}{I} = KCb \quad (9-3)$$

式(9-3)即为朗伯-比耳定律的数学表达式。朗伯-比耳定律表明: 当一束平行的单色光通过均匀、非散射的溶液时, 溶液对光的吸收程度与溶液的浓度及液层厚度的乘积成正比。

朗伯-比耳定律不仅适用于可见光, 也适用红外光和紫外光; 不仅适用均匀非散射的液体, 也适用于固体和气体。

为了利用朗伯-比耳定律正确地指导分析实践, 需要进一步讨论公式中各项的物理意义。如果光线通过溶液时, 完全不被吸收, 则 $I = I_0$, $\lg \frac{I_0}{I} = 0$; 溶液浓度越大对光线的吸收程度越大, 则 I 越小, $\lg \frac{I_0}{I}$ 也就越大。因此式中 $\lg \frac{I_0}{I}$ 一项表示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(过去也有将这一项用光密度 D 或消光度 E 表示的), 即

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = KCb \quad (9-4)$$

式中 K 为一常数, 与入射光波长, 物质的性质和溶液的温度等因素有关。 K 称为吸光系数。

比色分析中还把 $\frac{I}{I_0}$ 称为透光度, 以 T 来表示; $\frac{I}{I_0} \times 100$ 称为百分透光度, 用 $T\%$ 表示。当 I_0 一定时, 透过光越弱, 则 $\frac{I}{I_0}$ (即透光度 T) 越小。反之, 透过光越强, 则透光度 T 越大。透光度与吸光度、溶液浓度以及液层的厚度的关系如下:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = KCb \quad (9-5)$$

从上式可知，溶液的浓度与液层厚度的乘积只与吸光度成正比，而不与透光度成正比。透光度的负对数才与溶液的浓度与液层厚度的乘积成正比。它们之间的关系可从图 9-6 中清楚地看出。

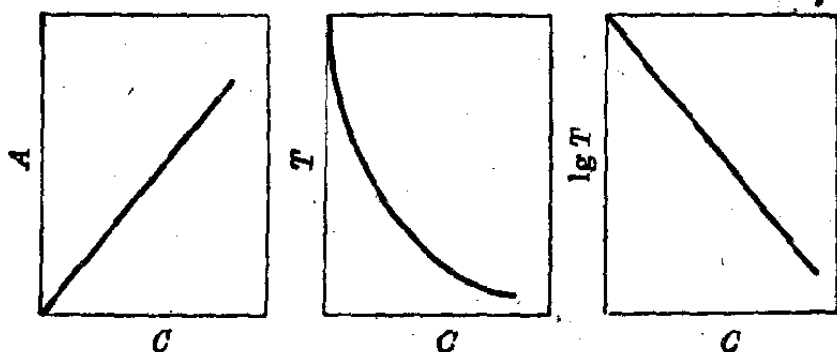


图 9-6 吸光度、透光度与浓度的关系

百分透光度与吸光度之间的换算，举例如下：

【例 1】 若百分透光度为 22.0，问相应的吸光度是多少？

解：已知

$$T = 22.0\%$$

$$\begin{aligned} A &= -\lg T = -\lg \frac{22.0}{100} \\ &= 2 - 1.342 = 0.658 \end{aligned}$$

【例 2】 计算相当于吸光度为 0.800 的透光度是多少？

解：

$$\begin{aligned} T &= 10^{-A} = 10^{-0.800} \\ &= 10^{1.900} = 0.1585 \end{aligned}$$

【例 3】 某试液用 2.0 厘米比色皿测量时， $T = 60\%$ ，若用 1.0 或 3.0 厘米的比色皿测量时， T 和 A 等于多少？

解：已知 $b = 2.0$ 厘米，

$$A = -\lg 0.6 = 0.222$$