

比色分析法

第一册

[美] F.D. 斯内尔 著
C.T. 斯内尔

化学工业出版社

39486

比色分析法

第一册

〔美〕 F.D. 斯內尔 著
C.T. 斯內尔
徐幼云 譯

化学工业出版社

在分析化学的领域中，用于测定少量物质的方法在目前以比色法最为简易，因此比色法在实际工作中被广泛地采用着。F.D.斯内尔和C.T.斯内尔所著的“比色分析法”是比色分析著作中的一部重要参考书，内容丰富，所列举的方法详细具体、切合实用，而且照顾到各个方面的应用，在一定程度上起着手册的作用。

这套书共分三部分：第一部分叙述比色法的理论、测定仪器及pH的概论和测定；第二部分为比色法在无机分析方面的应用；第三部分为比色法在有机分析方面的应用。

本书可供工业、农业、卫生、临床等方面的化学检验人员参考。

全书分四册出版，第一册由徐幼云译自1956年第3版，李俭之校订。

COLORIMETRIC
METHODS OF ANALYSIS

By
FOSTER DEE SNELL

and
CORNELLIA T. SNELL

VOLUME I

D. VAN NOSTRAND COMPANY, INC.
NEW YORK

比色分析法

第一册

徐幼云 译

化学工业出版社 出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168毫米1/32 1960年5月第1版

印张：7⁶/₃₂

1960年5月第1版第1次印刷

字数：170千字

印数：1—5,500

定价：(10)1.10元

书号：15063·0597

第三版序

由于第二版出版以后的十年当中，大量地刊出了比色法特别是光度法的材料，因此这一版的篇幅及范围都有必要增加。散射测浑法和浊度测定法的数量虽少，但不失其重要性，也都包括在本版之中了。

象第二版一样，目的已经明确，虽然如此，仍需要尽量压缩，因此已将第二版中所列出的比较陈旧的参考文献删去，而引用了許多新的参考文献。新式设备设计的叙述，仅限于商业上比较重要的型式，某些特殊的改良型式，则只概略提及。根据本书的扩展情况，有必要由两卷改为三卷，第一卷中包括理论、仪器、pH，第二卷为无机方面的应用，第三卷为有机方面的应用。

可变换应用的方法仍予列出，因为对于一种目的适合的方法，可能对于另一种目的并不相宜。由于准备各种类型的试样在测定中常常是最困难和最麻烦的部分，为此给予了很大的注意。

在这次修订中，除了研究了广大的期刊文献以外，并注意到了已经出版的各种有关书籍，特别是下列这些书籍：*Organic Reagents in Inorganic Analysis* by Ibert Mellan (1914)；*Kolorimetrische Analyse* by Bruno Lange (1941)；*Photolumetric Clinical Chemistry* by William S. Hoffman (1941)；*Optical Methods of Chemical Analysis* by T. R. P. Gibb, Jr. (1942)；*Colorimetric Determination of Traces of Metals* by E. B. Sandell (1944)；*Metallurgical Analysis by Means of the Spekker Absorptiometer* by F. W. Haywood and A. A. R. Wood (1944)；*Colorimetry for Chemists* by M. G. Mellon (1945)；*Colorimetric Analysis* by Noel L. Allport (1945)。

这次吸取了读者对以前各版提出的书评意见，同时也考虑了读者寄来的信件，其中提供了许多有关特殊方法的经验，对于这些人，我们在此表示感谢。

F. D. 斯内尔

O. T. 斯内尔

1947年9月

目 录

第三版序	IX
第一章 比色法	1
第二章 理論	11
第三章 用液体标准比較	19
第四章 用固体标准比較	25
第五章 稀释法与比色滴定法	33
第六章 平衡法	36
第七章 人工液体标准	48
第八章 分光光度测定法	55
第九章 目視滤光光度测定法	63
第十章 光电滤光光度测定法(1)	73
第十一章 光电滤光光度計	79
第十二章 滤光器	93
第十三章 散射測渾法	101
第十四章 浊度测定法	105
第十五章 螢光测定法	110
第十六章 准确度	115
第十七章 計算	132
第十八章 氢离子——概述	139
第十九章 氢离子緩冲液及指示剂	155
第二十章 氢离子——試样的制备	174
第二十一章 氢离子——测定方法	186
索引	210

第一章 比色法

化学分析上所应用的比色法，基本上在于以某种试剂处理某种物质的溶液，以形成一种强度与溶液中的该种物质含量成比例的颜色。呈线性关系的比例是所期望的，但这并不是必需的。在消去干扰的离子或根以后，比色法常可应用于许多金属、根和有机化合物的测定。在一般叙述中，未知物系指被测物质而言。在颜色既经形成以后，按照五种测定方法中的一种，将含有未知量的被测物质的溶液与标准溶液进行比较，并借目视法或光电法读取结果。比较原始的方法是将试样与标准作简单的比较，而现代化的技术则倾向于测定试样颜色的绝对值，并与预先测定出吸收值的吸收标准作比较。不论应用那种比色法，都是以颜色作比较，而与物理上的颜色分析不同。

测量 试样的颜色强度可借目力、光电池、温差电堆或采用记录于照相底片上的办法来读取，后两种方法是很少采用的。所谓“比色计”并不意味着该仪器能用于颜色的计量，因为只有在分光光度计中才能对颜色的强度作定量的测量。分光光度计应用于比色法时，系记录光带的吸收，而光带的波长是给定的。

比色法应用于铁和钴的测定至少在一个世纪以上，近年来由于利用水溶液测量光线吸收的仪器迅速改进，已经大大地提高了比色法的重要地位⁽¹⁾。在光电法中，改进十分巨大，这些改进又复使优越的试验方法得到发展，这可用美国材料试验学会几次会议将一些试验方法改为光电比色法的倾向加以说明⁽²⁾。目视测定法的准确度在5%以下，很少超过2%。光电比色法的复现性常常达到0.2%，但并不意味着必然能取得这样的精密度，这种情况决定于测定中的其他因素，首先是仪器的读数。

化学分析的比色法并不包括物理上的颜色分析，因而化学家和物理学家所采用的“比色分析”具有不同的意义。化学法只能应用于数量有限的物料；物理法则可以分析任何透明或不透明的着色物质的波长分配。化学分析的比色法系从被测溶液和标准溶液求出相配适的透射比，透射比有时是借助于一条比较曲线间接求出来的；物

理上的比色分析則定量地报告透射比或反射率。将化学上所应用的有关光学方法加以汇集，光度分析一般是用于测量全部光谱的透射比强度；分光光度分析是应用一定波长的光带测量透射比强度，光带通常是很窄的；簡略分光光度测定法与分光光度分析的区别，仅在于光带的限制不太严格。在比色分析中，簡略分光光度测定法和分光光度分析都是用于测量吸收或其倒数透射比。

标准系列法 将試样稀释到一定体积以后，与体积相同的标准系列进行比较，在标准系列中被測物質的量是已知的。試样中的被測物质量，或采取和它最接近的标准溶液的数值，或根据标准溶液进行估計。在这种方法中，被測物質的量毋需經過計算即能求出，因为試样溶液和标准溶液的体积和顏色如果是彼此一样的，它們所含的被測物质量就必然相等。标准系列法不是必須适应比尔定律的，并且二色性是可以允許的。

吸收法 吸收法与标准系列法有非常密切的关系。首先利用一种限制的光带，測出显色的标准系列的透射比，并描繪在校正图表上；然后以同样的方法測出显色試样的透射比，并从图表上讀出分析数值。通常图表的讀数或采用透射比，这是一条对数曲綫；或采用透射比的 $-\log_{10}$ ，称为消光，这是一条綫性曲綫。吸收法不是必須适应比尔定律的；假如适应，透射比的曲綫将是一条平滑的曲綫，对数曲綫将是一条直綫。

稀释法 将标准溶液和試样分別置于直径相同的刻度管中，用試剂(浓度与試样和标准中所存在的相同)稀释較深的一管，混勻以后，以水平方向通过管子进行观察，当顏色与另一管的顏色相同时即达到終点。假如所有必需遵守的条件都已遵守，在达到終点时溶液中每单位体积所含的被測物质量，必定与另一溶液中每单位体积所含的被測物质量相同，并且未知物中的量与已知物中的量，直接与它們的体积相对应。此种方法并不是必須遵守比尔定律的。

平衡法 将試样溶液盛放于平底刻度管中，而将标准溶液注入于另一支同样的管子中，直至沿液柱的长度观察时顏色的强度相同为止。此时每支管子中的被測物质量應該相同，而且由于每单位体积的标准溶液中的被測物质量是已知的，因而可以計算出标准中的

被測物質总量，此量即与試样中的被測物質量相等。如果管子的截面不同，而每單位截面所含的被測物質量又是相同的，則兩者之間的浓度与溶液的深度相反，更簡單地講，它們的浓度与它們的深度呈反比。許多商品儀器都是利用平衡法的原理制成的。此種方法必須遵守比尔定律。

比色滴定法 將試样稀釋至一定体积，而以使試样溶液显色的相同試剂，去处理盛放在相同容器中的且其体积接近于試样溶液体积的水。將标准溶液从滴定管中加入于空白內，接近終点时需逐滴加入，然后加水以增加空白溶液的体积，直至两种溶液的顏色和体积彼此相等时为止。制作复品时所使用的标准物質量即为試样中的被測物質量。由于这种方法类似于普通的滴定法，所以也称为比色滴定法。此種方法无需遵守比尔定律，但显色反应必須是即时的。

使用范围 化学比色分析法的重要意义，可借比色計的使用數量加以說明，根据保守的估計，1939年一年中大約使用了25,000件比色計〔3〕，此后显然这个数字必須乘上一个大的整数。这个估計中并不包括許多實驗室所經常使用的成套納氏比色管（Nessler tube）或試管在內。

比色法常常能在开始測定后的5分鐘至一小時內得出結果，在許多情況下，这段時間只相当于采用其他方法作同样測定所費時間的一小部分。一般講，比色法可以說是相当快速和准确的。

比色法的广泛使用范围，是測定易溶于水、碱和酸的物質中的杂质。这种方法非常灵敏，通常能測定 0.5~10 毫克/升，偶然可以檢出0.001毫克/升。在它的許多应用中，化学比色法是微量分析的一部分〔4〕。假如可以应用时，这种方法通常是比較簡單和便利的，并且至少象其他方法一样准确。涉及到各种方法之間的关系时，所提及的数量最好用毫克的分数来表示而不采用 μ （微克），在微量化学中常常采用 0.001 毫克作单位。平常表示出重量时，常引用較多的有效数字。

这种方法很少用来測定含量超过1%的物質。在准确度要求不高的控制工作中，它們能够比較广泛地应用于組份含量較大的測定。例如，在測定矿石中含量达到22%的銅时，准确度可达0.1%〔5〕。利

用单色光能在同一溶液中测出四种物质〔6〕，而且依靠适当的计算，可以测出重叠的光带〔7〕。比色法的重要性更进一步为新式仪器及其应用的评论期刊所证明〔8〕。

比色法的发展 通常在一种新的比色操作手续的发展中，只能假定标准系列法是可以应用的，标准中所含有的试剂与被测溶液中所含有的试剂同质同量，并且是在同一时间配制的。吸收可以按照记录标准系列的强度的方法加以测量，并如前面所示指出该试验是否符合比尔定律。纵然发现比尔定律不能用于该种反应，通常在限度以内稀释法仍然可以应用。假如遵守比尔定律，平衡法可以在符合比尔定律的范围以内应用。如果颜色是永久性的，并且几乎是立即显色的，则可以应用比色滴定法。

如果显示的颜色横跨在一个宽范围的光带上，那末对于该范围具有适当准确度的目力，将会比读取限制光带的仪器具有更为准确的强度感应。反之，假如由试剂所引起的颜色差不多全部处于限制光带以内，则应当采用滤光的方法。第一种情况相当于暗色和不特殊的颜色，在极端情况下或相当于灰色；后者相当于亮色。

通常，从被测物质得到的产物超过了一定浓度时即发生沉淀，此时应加以限制。较低的限制是恰巧可以观察到明显的颜色，但接近于这种较低的限制时，绝对准确度便会降低。在许多情况下，达到沉淀以前，物质变为胶体而不溶解，而且有时（但并不是经常）比色法变成了散射测浑法。加入一种保护胶体例如水分散胶，有时可以防止利于散射测浑法的足够大的粒子生成。

比色法的条件〔9〕 对于象下面所述的理想的比色法，虽然有許多要点能够引用，但实际上差不多只有一点是要遵照的，即颜色必须显著。有时在紫外綫中会造成吸收，由于肉眼不能看见，因此不符合于颜色的经典定义。

(1) 期望从少量的被测物质即能显示出强烈的颜色。这可以在光綫透射最适宜的情况下或接近于最适宜的情况下，借助于稀释、浓缩、变更溶剂、加入过量试剂或其他方法进行操作。最适宜的条件能给出最大的灵敏度。

(2) 显示的颜色应当稳定，使测定不必急于完成，而且天然

标准能相当长期地不变。不稳定的原因常常是由于空气的氧化或测量时光电效应的影响所致。

(3) 所得到的颜色很少受 pH 变动的影响。如有影响, 应加入简单缓冲液或一定数量的酸或碱来控制 pH, 或用玻璃电极或比色指示剂调节至所需的水准。

(4) 对于目测读数, 透射光的波长最好在 475 毫微米和 625 毫微米之间。对于光电测定, 可允许较宽的范围, 这决定于光电池的灵敏度。

(5) 颜色能在室温下形成, 以及温度的变动只会引起微弱的影响, 都是极有利的。因为温度变动的影响将使操作手续变得比较复杂。

(6) 如方法符合比尔定律, 则标准和校准曲线可以简化很多。

(7) 如颜色能够很快出现, 则可避免因等待反应达到平衡所化的时间。

(8) 当能够采用本身没有颜色的试剂时, 过量试剂的复杂性虽可减轻, 但没有方法避免。如试剂是有颜色的, 总的视感效应将等于被测物质加上过量试剂所生成的颜色。测量透射比时, 属于过量试剂的颜色常常是可以隔离掉的。

(9) 在理想情况下, 试剂应当只与被测物质作用, 而不与任何干扰物质产生颜色, 但实际情况只能接近于这种要求而不能完全满足。所谓特性反应, 由于选择性很高, 这种要求是可以实现的。

(10) 颜色的显示最好不依靠过量的试剂, 否则, 大量的过量试剂应当真正能够产生不变的效应。

(11) 应知道反应的性质, 以便更好地控制条件。显色反应通常是借助于氧化、还原、生成络离子或与巨大的分子偶联。

(12) 被测物质和试剂需处于同一溶剂中, 这样过量试剂既不会沉淀, 也不会引起其他物质的沉淀。

(13) 为了简便, 有色溶液应当不需要特殊处理, 例如用有机溶剂提取。

(14) 混合的顺序应当不是严格的。

術語的定義 美国光学学会的比色法組^[10]曾給物理比色法的術語下过定义，这些術語应用于化学比色法或光度測定中时，它們的定义如下，并且曾經加以采用。

顏色 是由眼睛网膜的活力及其連属的神經机械作用而产生的所有感觉的通称。对于每个正常的人，这种活力是对波长和强度一定的輻射能的特殊感应。它是以心理学为基础的，不能与波长同义，它可以用三种基本的属性来确定，即光亮、色彩和彰度。

光亮 是顏色的属性之一，这种属性把光亮分为与灰色系列（介于黑色和白色之間）中的某种深度相当的各种亮度。其同义字为发光度、亮度、色調、光亮值和可见亮度。

色彩 为某些顏色的属性，这些顏色的性質与光亮相同的灰色有区别，允許將它們分成为淡紅色、淡黃色、淡綠色或淡蓝色。

彰度 为具有色彩的顏色的属性，可根据同样光亮的灰色測定它們的差別程度。同义字为純度和色度。在化学比色法或光度測定中，系假定色彩和彰度之間具有固定的比例，而光亮是測量出来的。假如遇到这些情况，采用混合的顏色会变得更为复杂。

分光光度測定法 是測量波长的函数的相对輻射能^[11]。

灵敏度 顏色反应的灵敏度，其定义是产生确能辨别出顏色变化的被测物質（以毫克（Δ）計量）的重量的倒数^[12]。

在研究过的例子中，
$$\frac{\text{存在的毫克数}}{\text{存在的毫克数} + \Delta} = 0.89 - 0.96。$$

严格地講，韦伯定律的应用只能在一定的限度才是准确的。
$$\frac{\Delta R}{R}$$

$= K$ 說明所增加的刺激需能在感觉上产生最低可以察觉的差別，这种刺激与原有刺激具有一种常数关系。

照明 采用人工光源是最理想的。在习用比色法中，大都利用北方的日光或利用一些合适的相似間接照明光源，这可以是装設于仪器内部的或另設的比色計灯，或者是一种普通光綫，如图1中所示。城市和郊外或各季节之間的日光性質的变更，是某些誤差的根源。当紅色光綫与蓝色光綫的比例不同时（例如晴天和阴天之間就有这种差异），在不同的水平面上比較两种溶液极易发生差誤。当比色計

采用了滤光器时，自然光线的分配就无需极准确地相似；只要用滤光器固定通过的光带即可。这是目测比色计倾向于采用滤光器的一个原因。分光光度测定法几乎经常采用人工光源。这个题目将在第十六章中作比较详细的叙述。

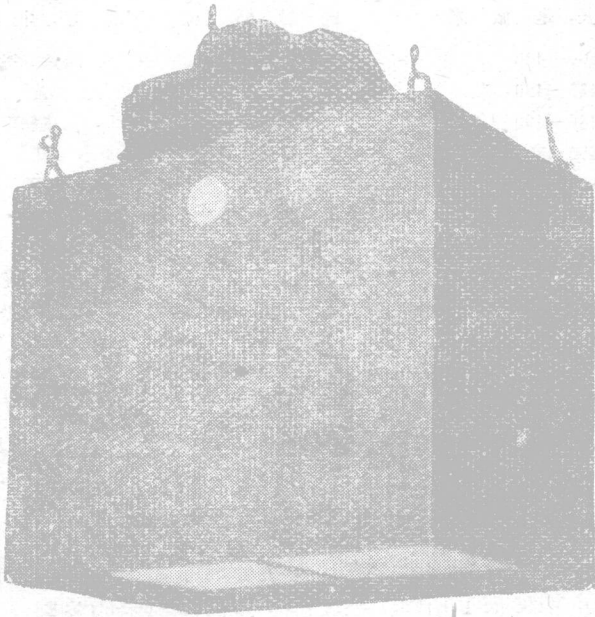


图 1 人工天窗

颜色与波长 利用特殊方法，遵守下列各项对策，通常能使颜色性质保持在波长分配的规定标准上。

- (1) 保证标准和试样中的所有试剂的浓度相同。
- (2) 避免过度地变更标准和试样之间的被测物质的浓度。
- (3) 除被测物质以外，保证所有本身具有颜色或能与所用试剂产生颜色的物质均不存在。

在完善的分光光度测定法或简略的分光光度测定法中，只采用波长经过选择的光带，而且光带的范围必须一致。为了便于参考，表 1 中的数据不仅指出了在已知波长时所透射的颜色，而且指出了互补色^[13]。关于利用商品滤光器时的波长分配数据，将在第十二章

中列出。相应地，人們眼睛对光波的灵敏范围为400~700毫微米，普通照相軟片为250~500毫微米，深色軟片为250~700毫微米，各种不同的光電池为200~850毫微米。

可見顏色、波长和互補色的关系

表 1

波 长, 毫 微 米	透 射 顏 色	互 補 色
400—435	青紫	淡黃—綠
435—480	藍	黃
480—490	淡綠—藍	橙
490—500	淡藍—綠	紅
500—560	綠	紫
560—580	淡黃—綠	青紫
580—595	黃	藍
595—610	橙	淡綠—藍
610—750	紅	淡藍—綠

顏色强度 通常，在比色分析中只測量表观效应。例如蒲公英根和鈉焰具有相同的表观顏色，蒲公英根除蓝色外能反射所有的顏色，因此使得对于黃色的感觉提高；鈉焰只发出波长一定的鮮明黃色。在分光光度測定中，两者的分析有根本的差別；而在比較比色法中，它們是相同的。为了使試样和标准中的波长分配相同，比色分析中的許多条件必須加以控制。利用人工标准时，主要的例外情况是：两种顏色虽然外观上相同，而实际上可能有根本的差別。

方法的起源 比色法是从實驗室分析師凭目力所作的判断而合理地逐渐发展起来的。人們在观察錳的鉍酸盐測定法中所生成的高錳酸盐溶液时，几乎可以估計出試样中的錳量。在顏色相当稳定的场合下，測量这种顏色的方法之所以能够得到发展是可以料想得到的。从为此目的而发展起来的許多仪器，明确地說明了在这方面曾受到注意。

从定性分析的趋向来看，其时不仅需要知道存在的元素，还要測定它們是大量存在还是少量存在，因此比色法的这种发展也是合乎邏輯的。在它們个别应用的范围中，比較法通常准确至5%以上。分光光度測定法的准确度由2%至千分之几。这样一来，除极小的数量外，細心操作时比色法即能达到重量法或容量法的相同准确程度。

所以，除光譜分析和極譜分析外，比色法常常比任何方法都要準確得多。

定性試驗的新試劑，特別是它所产生的顏色反應與存在的被測物質成比例時，應當促使其從定性試驗發展成定量測定的方法。確實已經發表了數百種產生顏色反應的定性試驗，這些已在私人實驗室中用於定量比色測定，但沒有詳述。如欲測定無水酒精中的水量，能否以少許高錳酸鹽晶体加入試樣，塞緊振蕩，然後將粉紅色的強度迅速與適當的永久性標準進行比較以測出水量。這種方法或者可以使用，但尚未公布。除少數情況外，運用適當的技術，定性的顏色反應有成為比色分析法的可能。

用提取法濃縮 在某些情況下，有色物質在有機溶劑中可能會比在水中溶解得多，硫氰酸鐵絡合物就是一個古老的例子。在提取濃縮的情況下，能將顏色濃縮到很大程度。這樣，假如用10毫升有機溶劑從100毫升有色溶液中提取，顏色將會濃縮十倍。但這是有一定限度的，例如用1毫升有機溶劑就很難從100毫升有色溶液中將顏色充分地提出，然而技術容許將幾種方法擴大到以前所不能達到的準確範圍。一種辦法是無限地延長液柱以增加靈敏度，但這種靈敏度也具有一定的限度。

一般儀器 各種類型的比色測定均有其特殊的儀器（簡單的或複雜的），這些將在以後的各章中詳述，其中有許多是特殊設計的，只能作為參考。由於幾乎在各種類型的儀器中，人們的眼睛都已經為光電池所代替，所以這些敘述還是比較需要的。

參 考 文 獻

- ¹ G. E. F. Lundell, *Proc. Am. Soc. for Testing Materials*, 44, 709 (1944).
- ² J. J. Stumm, *Ibid.*, 44, 749-53 (1944); V. A. Stenger, *Ibid.*, 754-61; C. Zischkau, *Ibid.*, 762-8; Arba Thomas, *Ibid.*, 769-78.
- ³ Ralph H. Müller, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11, 1-17 (1939).
- ⁴ Albert E. Sobel, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, 242-5 (1945).
- ⁵ J. P. Mehlig, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7, 887-9 (1935).
- ⁶ Fritz Weigert, *Ber.* 49, 1496-1532 (1916).
- ⁷ Harold W. Knudson, Villiers W. Meloche, and Chancey Juday, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12, 715-19 (1940).

- ⁸ Ralph H. Müller, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **7**, 223-6 (1935); *Ibid.*, **12**, 571-630 (1940); *Ibid.*, **13**, 687-754 (1941); S. A. Thiel, *Ber.*, **66B**, 1015-23 (1935); K. S. Gibson, *Instruments*, **9**, 809, 835 (1936); *J. Soc. Motion Picture Engrs.*, **28**, 368 (1937); P. Krumholz, *Scientia Pharm.*, **7**, 103-6 (1938); M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 51-6 (1937); *Ibid.*, **11**, 80-5 (1939); N. Strafford, *Chem. Soc. Annual Repts.*, **33**, 456-65 (1936); G. Kortüm, *Angew. Chem.*, **50**, 193-204 (1937); Edwardo Cofari, *Chim. Industria, (Italy)*, **19**, 255-6 (1937); S. E. Q. Ashley, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 72-9 (1939); W. D. Wright, *Repts. Progress Physics*, **7**, 36-40 (1940); Manfred Richter, *Arch. tech. Messen.*, No. 111, T99-100, No. 113, T123-4 (1940); G. Kortüm and J. Grambow, *Angew. Chem.*, **53**, 183-7 (1940); O. H. Weber, *Ibid.*, **54**, 56-7 (1941); D. L. Tilleard, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **25**, 227-39 (1942); R. P. MacFate, *Am. J. Clin. Path., Tech. Soc.*, **7**, 55-65 (1943); W. Kluge et al, *Die Chemie*, **55**, 332-6 (1942); **56**, 33-4 (1943); Maria I. Ardao, *PA*, **1943**, No. 2, 11-14, No. 3-4, 28-30, No. 5, 3-6; A. L. Davydov, *Trudy Vsesoyuz. Konferentsii Anal. Khim.*, **2**, 233-51 (1943); J. S. Fawcett, *Proc. Phys. Soc., (London)*, **56**, 8-21 (1944); E. I. Stearns, *Am. Dyestuff Repts.*, **33**, 1-6 (1944); M. G. Mellon, *Proc. Am. Soc. for Testing Materials*, **44**, 735-9 (1945).
- ⁹ Largely taken from M. G. Mellon, *Proc. Am. Soc. for Testing Materials*, **44**, 733-9 (1944); *Colorimetry for Chemists*, pp. 8-10, G. Frederick Smith Chemical Co., Columbus, O. (1945).

¹⁰ L. T. Troland et al., *J. Optical Soc. Am.*, **6**, 527-96 (1922).

¹¹ Optical Soc. Am., Progress Committee, *J. Optical Soc. Am.*, **10**, 169 (1925).

¹² John H. Yoe and William L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2355-2407 (1927); John H. Yoe and Floyd H. Waring, *Ibid.*, **54**, 1266-76 (1932); John H. Yoe and Robert T. Hall, *Ibid.*, **59**, 872-9 (1937); John H. Yoe, *J. Chem. Education*, **14**, 170-2 (1937).

¹³ Thomas R. P. Gibb, Jr., *Optical Methods of Chemical Analysis*, p. 71, McGraw-Hill Book Co., New York, N. Y. (1942).

第二章 理 論

比色分析法的基本理論，系由物理上的光学定律組成，即相繼由波格定律、比尔定律及雷姆伯特定律組成。依照波格定律，厚度和成分相同的薄层，每层能吸收相等部分的透过它的光綫；因此当吸收介质的厚度呈算术地增加时，通过的光呈指数地减少。这一基本定律的另一解释为：吸收直接随厚度的对数而变化。透射比是吸收的倒数。这个关系已經合并为后面的定律。简单地講，比尔定律說明在恒定深度下顏色强度直接与浓度呈比例，雷姆伯特定律說明在恒定浓度下顏色强度直接与深度呈比例。为了方便，习惯上将比尔定律及雷姆伯特定律归并为比尔定律。

比尔定律^[1] 可见光綫或选定波长的光带，在通过任何介质时均有一部分被吸收，吸收程度随介质的不同而有很大的变化。通过水时，其吸收程度不大。由两个水柱（一个深30毫米，一个深45毫米）所造成的吸收偏差，在比色效果上是不易察觉的，只有极精确的測定才能指出这样的差别。对于比色測定而言，吸收的偏差通常假定完全是由溶解的被測物质引起的；因此，虽然常常提到比尔定律能够应用或不能应用于反应，实际上应用到它的系統，不仅包括被測物质生成的顏色，而且也包括試剂、溶剂以及試样中的杂质的顏色。当采用的空白溶液是不含被測物质和沒有顏色现出的溶剂和試剂时，用測量透射比的方法是一种例外情况。

透射过硫酸銅溶液的光綫，經分光鏡分析，蓝色的吸收應該少于其他顏色。眼睛也能認出这种溶液是蓝色，因为其他光波相对的不存在。根据溶液的成分，黃色光波可能会也可能不会大大地减弱。如果减少了对黃色范围内的波长的吸收，色彩即从純蓝变为綠色。

符号 为了方便起见，按照文中提到这些符号的大概順序將它們汇集起来，但对数学的导出不作解释。有些并不是在这一章中使用的符号也搜罗在一起。

I_1 (常記作 I_0) = 最初的强度

$I_R = I_1$ 的损失 (由于反射)

$I_A = I_1$ 或 $I_1 - I_R$ 的损失 (由于吸收)

I_2 (常記作 I) = 现出的强度

当不采用下碼时, I = 未释明的强度

T = 透射比 = I_2/I_1

l (有时以 d 表示) = 柱长或吸收介质的厚度

e = 自然对数的底 = 2.71828

k' = 吸收指数, 从 I_2 减少到 I_1/e 的吸收介质厚度的倒数

C = 吸收物质的浓度

k = 单位浓度的吸收指数 = k'/C

K' = 消光系数, 从 I_2 减少到 $I_1/10$ 的吸收介质厚度的倒数

K = 单位浓度的消光系数 = K'/C

T_s = 比透射比, 通过吸收介质单位厚度的入射光的分数

D = 光密度 = K/l

Σ = 分子消光系数, 当浓度用克分子/升表示时 $\Sigma = K$

比尔定律及雷姆伯特定律的导出 一束辐射能的光綫, 无论原来是不是单色光, 在通过均匀的介质时, 将有一部分因反射而损失, 可见光綫在空气-玻璃界面上因反射而造成的损失通常约为4%;另外的部分被介质所吸收;第三部分透过介质。它們的比例并不决定于入射光的强度。于是:

$$I_1 = I_R + I_A + I_2 \dots \dots \dots (1)$$

有了对反射的校正, 就不难测出剩余的因数——由于吸收所造成的强度损失或现出的强度。用入射强度的分数表示时, 这些分别称为“吸收度”和“透射比”。对于給定的吸收介质, 它們的吸收度和透射比可随波长而变更, 繪成图时即为透射比曲綫。因此根据定义, 吸收介质的透射比为:

$$T = I_2/I_1 \dots \dots \dots (2)$$

将此式应用于单色光綫, 比尔定律及雷姆伯特定律都能适用。通过溶液的单位层厚时, 給定波长的能量将减低其强度的一部分; 在进入下一单位层厚时, 剩余强度的相同部分又被吸收。因此, 溶液深度的每一增量所减少的强度, 与通过該层的能量强度成比例, 依