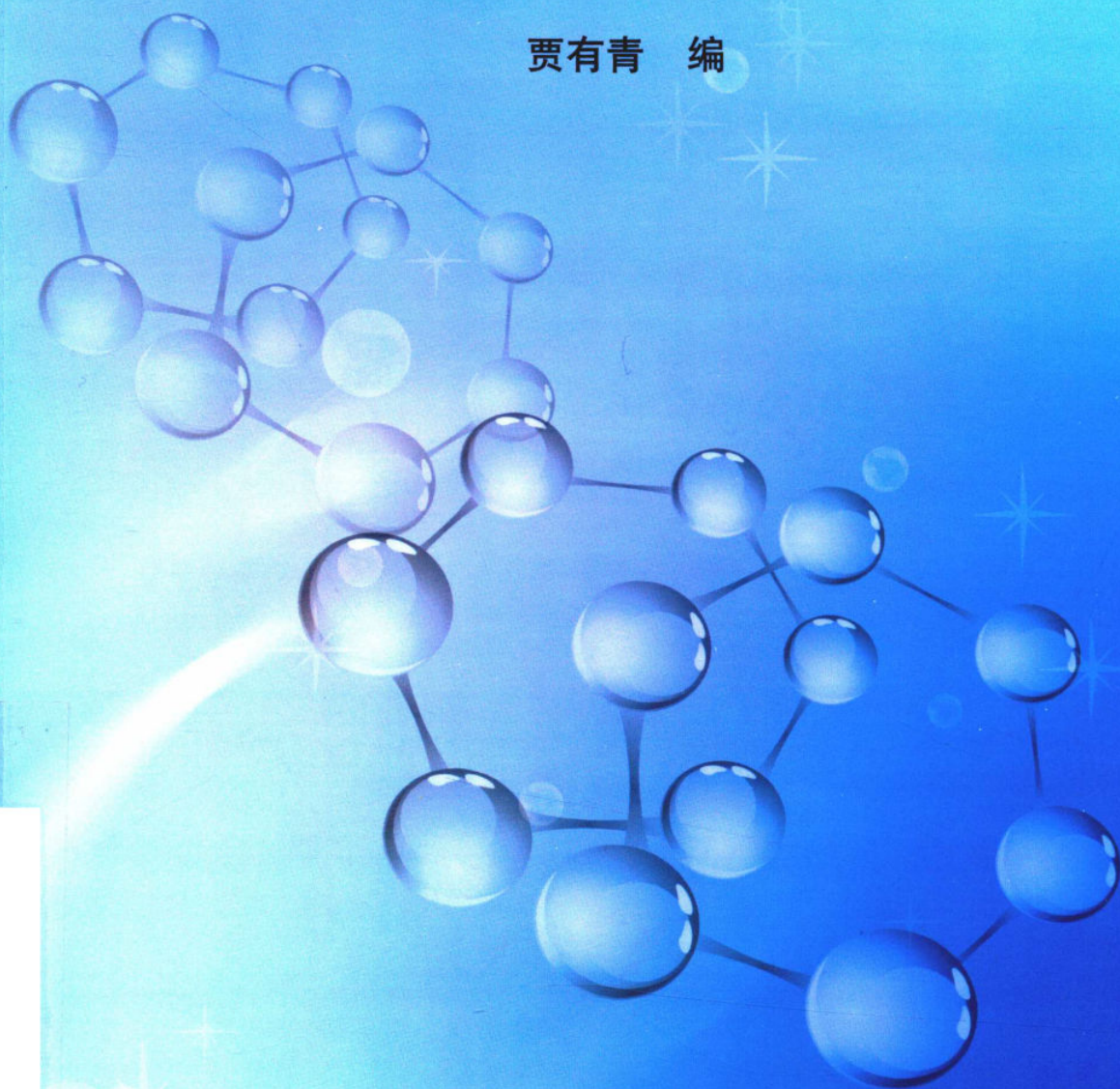


仪器分析

贾有青 编



 科学出版社

仪 器 分 析

贾有青 编

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书共9章,主要包括光学分析法、色谱法、电化学分析法等内容,本书在讲解仪器分析经典内容的同时,注重增加最新仪器分析的观点、概念和方法,补充了每类仪器分析方法的最新进展及应用,增添了高效液相色谱和液相色谱实例解析的内容。本书配有详细的图解,介绍了仪器分析的基础理论、结构及工作原理,采用实物影像资料或剖析图的形式,形象地反映了仪器的结构和性能。对于仪器的应用和实验技术,采用实例分析的方式做了详细的介绍。

本书可供高等院校食品加工技术、食品科学与工程、食品质量与安全、粮油储藏与检验、粮食工程、制药技术、生物技术等相关专业学生使用,也可作为以上各相关专业成人教育、职业培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/贾有青编. —北京:科学出版社,2012.8

ISBN 978-7-03-035449-5

I. ①仪… II. ①贾… III. ①仪器分析-高等学校-教材 IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 201841 号

责任编辑:陈雅娴 丛洪杰 / 责任校对:刘小梅

责任印制:徐晓晨 / 封面设计:华路天然工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年8月第 一 版 开本:787×1092 16

2014年8月第二次印刷 印张:11 1/2

字数:282 000

POD定价:48.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

仪器分析是分析化学的一个前沿发展分支,包括两部分:一部分是基于待测物质的物理或物理化学性质,对物质进行定性和定量分析的方法;另一部分是复杂物质分析前的分离技术。随着学科之间的交叉和渗透,仪器分析已经成为边缘学科中一个重要的支架,也是分析化学未来的发展方向。

编者坚持仪器分析的教学内容应吐故纳新,深入浅出,在讲解经典内容的同时,注意渗透最新仪器分析的观点、概念和方法,补充了每类仪器分析方法的最新进展及应用内容,为现代仪器分析提供了内容展示的窗口和延伸发展的接口。

全书共分9章,内容包括光学分析法概论、紫外可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收分光光度法、荧光分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法、电化学分析法、原子发射光谱法。每章末有习题,便于学生更好地理解和应用课程内容,从而结合学到的各种仪器分析方法的特点、应用范围,能够选择适宜的分析方法,以达到培养工程技术人才所必须具备的基本仪器分析素质。

本书由沈阳师范大学粮食学院贾有青编写。在编写过程中参阅了大量的相关书籍和资料,还引用了某些图表和数据,在此向有关作者表示衷心的感谢。

限于编者水平,书中缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2012年5月

目 录

前言

第 1 章 光学分析法概论	1
1.1 概述	1
1.1.1 光学分析法	1
1.1.2 物质对光的选择性吸收	1
1.2 光的吸收定律	3
1.2.1 朗伯定律	3
1.2.2 比尔定律	3
1.2.3 朗伯-比尔定律	4
习题	5
第 2 章 紫外可见分光光度法	6
2.1 概述	6
2.2 目视比色法与比浊法	6
2.2.1 基本原理	7
2.2.2 测定方法	7
2.3 紫外可见分光光度计	8
2.3.1 分光光度计主要部件的性能和应用	8
2.3.2 可见分光光度计	10
2.3.3 紫外分光光度计	12
2.3.4 双波长分光光度计	12
2.3.5 仪器波长的校正	12
2.4 紫外吸收光谱	13
2.4.1 紫外吸收光谱的产生	13
2.4.2 紫外吸收光谱中几个常用术语	14
2.4.3 有机化合物的特征吸收	14
2.5 紫外可见分光光度法的应用	16
2.5.1 定性分析	16
2.5.2 定量分析	17
2.5.3 示差光度法	20
2.5.4 导数分光光度法简介	21
2.6 显色和操作条件的选择	21
2.6.1 显色反应和显色剂	22
2.6.2 影响显色反应的因素	23
2.6.3 参比溶液的选择	24
2.6.4 分光光度法的最佳浓度范围	25

习题	25
第3章 红外分光光度法	27
3.1 概述	27
3.1.1 红外线与红外分光光度法	27
3.1.2 红外光谱图的表示方法	27
3.1.3 红外吸收光谱的应用	27
3.1.4 红外分光光度法的基本原理	28
3.2 红外分光光度计	34
3.2.1 红外分光光度计的发展	34
3.2.2 色散型红外光谱仪	35
3.2.3 傅里叶变换红外光谱仪	37
3.2.4 波长的校正	37
3.3 定性定量分析	38
3.3.1 制样	38
3.3.2 定性分析	39
3.3.3 定量分析	42
习题	44
第4章 原子吸收分光光度法	45
4.1 概述	45
4.1.1 原子吸收分光光度法简介	45
4.1.2 原子吸收法的特点	45
4.2 基本原理	46
4.2.1 基态与激发态	46
4.2.2 共振线与吸收线	46
4.2.3 原子吸收与原子浓度的关系	46
4.2.4 峰值吸收与锐线光源	47
4.3 仪器系统简介	47
4.3.1 光源	48
4.3.2 原子化系统	48
4.3.3 光学系统	52
4.3.4 检测系统	52
4.4 定量分析方法	53
4.4.1 标准曲线法	53
4.4.2 标准加入法	53
4.4.3 浓度直读法	54
4.5 测定条件的选择	54
4.5.1 分析线的选择	54
4.5.2 空心阴极灯电流的选择	55
4.5.3 火焰类型与燃助比的选择	55
4.5.4 燃烧器高度的选择	55

4.5.5 狭缝宽度的选择	56
4.6 干扰因素及消除方法	56
4.6.1 化学干扰及消除	56
4.6.2 物理干扰及消除	58
4.6.3 光谱干扰及消除	59
4.7 原子吸收法操作过程中应注意的一些问题	60
4.7.1 仪器的安置	60
4.7.2 燃气与助燃气	60
4.7.3 样品配制	60
习题	62
第5章 荧光分光光度法	63
5.1 概述	63
5.1.1 荧光的成因	63
5.1.2 荧光光谱	64
5.1.3 荧光光谱和分子结构的关系	65
5.2 溶液的荧光强度	67
5.2.1 荧光强度与溶液浓度的关系	67
5.2.2 影响荧光强度的因素	68
5.3 荧光分光光度计	69
5.3.1 荧光分光光度计的主要部件和作用	69
5.3.2 荧光分析法	70
习题	71
第6章 气相色谱法	72
6.1 概述	72
6.1.1 气相色谱法的产生	72
6.1.2 气相色谱法的分类	72
6.1.3 气相色谱法的一般流程	72
6.1.4 气相色谱法的特点	73
6.2 气相色谱的分离原理及术语	74
6.2.1 气相色谱分离原理	74
6.2.2 色谱图	75
6.2.3 气相色谱有关术语	76
6.3 气相色谱基本理论	77
6.3.1 塔板理论	77
6.3.2 速率理论	78
6.3.3 分离度	80
6.4 气相色谱仪简介	81
6.4.1 气路系统	81
6.4.2 进样系统	83
6.4.3 分离系统	83

6.4.4 检测系统	83
6.4.5 温度控制系统	84
6.4.6 放大和记录系统	84
6.5 气相色谱检测器	84
6.5.1 检测器的主要性能指标	85
6.5.2 热导池检测器	86
6.5.3 氢火焰离子化检测器	87
6.5.4 电子捕获检测器	88
6.5.5 火焰光度检测器	90
6.6 气相色谱固定相	91
6.6.1 担体	91
6.6.2 固定液	92
6.6.3 色谱柱的制备	93
6.7 定性方法	95
6.8 色谱条件的选择	97
6.9 气相色谱法的应用实例	98
习题	100
第7章 高效液相色谱法	102
7.1 概述	102
7.2 高效液相色谱的固定相和流动相	103
7.2.1 固定相	103
7.2.2 流动相	104
7.3 高效液相色谱的主要类型及选择	107
7.3.1 液-固吸附色谱法	107
7.3.2 液-液分配色谱法	108
7.3.3 离子色谱法	110
7.3.4 键合相色谱法	115
7.3.5 高效液相色谱法分离类型的选择	118
7.4 高效液相色谱仪	119
7.4.1 仪器的工作流程	119
7.4.2 仪器的基本结构	119
第8章 电化学分析法	127
8.1 概述	127
8.1.1 电化学分析方法和类型	127
8.1.2 电极电位与溶液浓度的关系	127
8.1.3 基本原理	130
8.1.4 恒电流库仑分析法	131
8.1.5 恒电位库仑分析法	134
8.1.6 动态库仑分析法	135
8.2 直接电位法	136

8.2.1 直接电位法简介	136
8.2.2 pH 玻璃电极	136
8.2.3 电位法测溶液的 pH	139
8.2.4 酸度计	140
8.2.5 离子选择性电极	141
8.2.6 定量分析方法	144
8.2.7 影响测定的因素	148
8.3 电位滴定法	149
8.3.1 电位滴定的仪器装置	149
8.3.2 确定终点的方法	149
8.3.3 电位滴定的类型	152
8.3.4 自动电位滴定计	153
习题	154
第9章 原子发射光谱法	155
9.1 概述	155
9.1.1 光谱分析的基本原理	155
9.1.2 光谱分析的特点	156
9.2 光谱分析的仪器	156
9.2.1 光源	156
9.2.2 摄谱仪	157
9.2.3 观测系统	159
9.3 光谱定性定量分析	160
9.3.1 光谱定性分析	160
9.3.2 光谱定量分析	162
9.3.3 光谱半定量分析	165
9.4 ICP 光谱法	165
9.4.1 方法特点	165
9.4.2 基本原理	166
9.4.3 ICP 光谱的仪器设备	167
9.4.4 干扰与检出限	169
阅读知识	170
习题	171
参考文献	172

第 1 章 光学分析法概论

1.1 概 述

1.1.1 光学分析法

光学分析法是主要根据物质发射、吸收电磁辐射(电磁波)或电磁辐射与物质的相互作用来测定物质性质、含量和结构的一类分析方法。光学分析法有多种,通常分为两大类:光谱方法和非光谱方法。光谱方法是基于测定电磁辐射的波长和强度而建立的光学分析法,在这类方法中通常需要测定试样的发射和吸收光谱(光谱可认为是按照波长顺序排列的电磁波),然后根据特征光谱的波长进行定性分析,根据光谱的强度进行定量分析。例如,可见分光光度法就是在可见光区测定物质对光的吸收强度来进行定量分析的方法。非光谱方法则是不以光的波长为特征信号,仅通过测量电磁辐射的某些性质(如反射、折射、干涉、衍射和偏振等)的变化而建立的光学分析法。例如,比浊法、旋光法、折射法等。

1.1.2 物质对光的选择性吸收

1. 光的特性

光是一种电磁辐射,本质上与 X 射线、 γ 线、微波和无线电波完全相同,区别只是在于波长和频率不同。光和其他电磁波一样,具有波粒二象性。光子学认为光的波动性(频率和波长)和粒子性(质量和动能)联系并统一起来,称之为光的波粒二象性。光的最小单位为光子或光量子。光子具有一定的能量,单个光子的能量 E 与波长 λ 的关系为

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \tag{1-1}$$

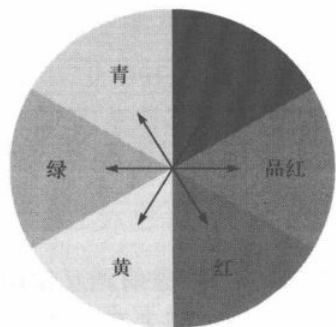
式中, E 为能量, eV; λ 为波长, nm; ν 为频率, Hz; c 为光速, 3×10^{10} cm/s; h 为普朗克常量, 6.626×10^{-34} J $\cdot$ s。

由式(1-1)可知,光子的能量与波长成反比,与频率成正比,即波长越长能量越小,波长越短能量越大,所以不同的波长具有不同的能量。表 1-1 为各种电磁波谱的波长范围。

表 1-1 各种电磁波谱的波长范围

波谱区	γ 射线	X 射线	远紫外光	近紫外光	可见光
波长	5~140pm	0.001~10nm	10~200nm	200~400nm	400~750nm
跃迁类型	核能级	原子内层电子		原子外层电子/分子成键电子	
波谱区	近红外光	中红外光	远红外光	微波	射频
波长	0.75~2.5 μ m	2.5~50 μ m	50~1990 μ m	0.1~100cm	1~100m
跃迁类型	分子振动		分子转动		电子、核自旋

可见光的波长为 400~760nm,它是由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等色光按一定比例混合而成的白光。各种互补色光关系如图 1-1 所示。



红色 620~760nm
 橙色 590~620nm
 黄色 560~590nm
 绿色 500~560nm
 青色 480~500nm
 蓝色 450~480nm
 紫色 400~450nm

每一种颜色的光都具有一定的波长范围,但各种色光之间并

图 1-1 各种互补色光关系 无严格的界限,如绿色和黄色之间有不同色调的黄绿色。

2. 溶液的颜色与物质对光的选择性吸收

各种溶液呈现不同的颜色,是由于对可见光具有选择性吸收的结果。若溶液对可见光区的光都不吸收,则溶液显黑色;若吸收,即全部透过,则溶液为无色透明。当可见光通入某溶液时,溶液选择性吸收了可见光中某一波段的光,则溶液呈现的颜色是透射光的颜色。例如,高锰酸钾溶液呈紫色是基于吸收了绿色光而透过紫色光;硫酸铜溶液呈蓝色是基于吸收了黄色光而透过蓝色光。实验证明了这些对角线的光像(图 1-1),各种光的互补两种单色光能按一定比例混合为白光,这两种颜色的光称为互补色光。图 1-1 中直线关系者为互补色光。

物质对光有选择性吸收的原因是:当一束光照射某溶液时,组成该物质的分子、原子或离子与光子发生“碰撞”,光子的能量就转移到分子、原子或离子上。这些粒子吸收能量之后,发生跃迁,从原来的最低能态(基态)到较高能态(激发态)而产生吸收光谱,这个作用称为物质对光的吸收。由于构成物质的分子、原子具有不连续的量子化能级,因此吸收不是随意的,而具有选择性,具有量子化特征。只有当照射光光子的能量 E 恰好等于被照射物质的粒子的某一跃迁能时,粒子才会吸收此光能。这种关系可用下式表示:

$$E = E(\text{激发态}) - E(\text{基态}) = h\nu \quad (1-2)$$

不同的物质微粒由于结构不同,所需要的跃迁能也不同,所以对光的吸收具有选择性。

3. 吸收光谱曲线

为了更准确地说明物质具有选择性吸收不同波长光的性能,常用吸收光谱曲线来描述。

吸收光谱曲线通过实验求得:将不同波长的光依次通过固定浓度的被测溶液,用分光光度计测量出溶液对各种波长光的吸收程度(吸光度),以波长为横坐标,吸光度为纵坐标作图,可得一曲线,该曲线称为吸收光谱曲线,简称吸收曲线。它描述了该物质对不同波长光的吸收程度。图 1-2 是两种不同浓度的 KMnO_4 溶液的吸收曲线。从吸收曲线可看出 KMnO_4 溶液对不同波长光的吸收情况,对紫外光和红外光的吸收很少;而在可见光区,对 525nm 左右的绿色光的吸收程度最

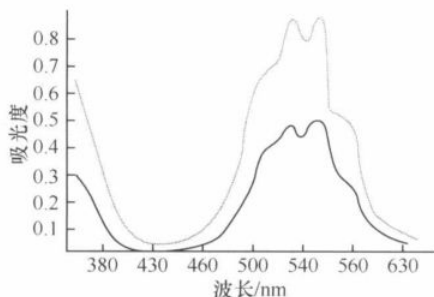


图 1-2 KMnO_4 溶液的吸收曲线

大。光吸收程度最大处的波长称为最大吸收波长,用 $\lambda_{\max}$ 表示。

KMnO_4 溶液的 $\lambda_{\max}=525\text{nm}$ 。同一物质,浓度不同时,最大吸收波长不变;浓度越大,光的吸收程度越大,吸收峰越高。物质的吸收光谱曲线和 $\lambda_{\max}$ 与物质的内部结构有关,具有特征性,可作为定性分析和结构分析的依据。

1.2 光的吸收定律

一束平行的单色光通过有色溶液时,溶液对光产生吸收作用:一部分光被吸收,一部分透过溶液,如图 1-3 所示。实验表明:溶液对光的吸收程度与溶液的浓度、液层厚度以及入射光的波长等因素有关。

1.2.1 朗伯定律

早在 1729 年,波尔首先发现物质对光的吸收与吸光物质的厚度有关,后来他的学生朗伯进一步研究并指出,如果溶液的浓度一定,则光的吸收程度与有色溶液的液层厚度成正比,这个关系称朗伯定律。如图 1-3 所示的情况,朗伯定律可表示为

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = K_1 L \quad (1-3)$$

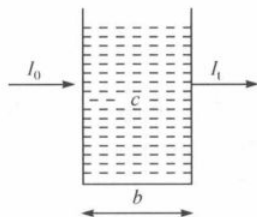


图 1-3 光的吸收示意图

式中, I_0 为入射光强度; I_t 为透射光强度; L 为液层厚度; K_1 为比例常数,它与入射光波长、溶液性质和温度有关。当溶液对光的吸收越多时, I_t 越弱, $\lg I_0/I_t$ 越大;如果光透过溶液时完全被吸收了,即黑色溶液 $I_t=0$,则 $\lg I_0/I_t=\infty$ 。因此 $\lg I_0/I_t$ 代表了有色溶液对光的吸收程度,通常称为吸光度,用 A 表示。朗伯定律适用于任何有吸收质点的均匀溶液、气体、能透光的固体。有色溶液对光的吸收程度还可以用透光度 T 表示:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1-4)$$

溶液对光的吸收程度越小,透射光强度越大,透光率 I_t/I_0 越大,吸光度越小。

1.2.2 比尔定律

1952 年比尔经研究后指出,当单色光通过液层厚度一定的有色溶液时,溶液的吸光度与溶液的浓度成正比,这个关系称为比尔定律,可用下式表示:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = K_2 c \quad (1-5)$$

式中, c 为有色溶液的浓度; K_2 为比例常数,它与入射光波长、溶液性质和温度有关。

比尔定律表明:当入射光的波长、液层厚度和温度一定时,溶液的吸光度与溶液的浓度成正比。

比尔定律并不适用于所有的有吸收质点的溶液,只对稀溶液($c < 0.01\text{mol/L}$)适用。因为当溶液浓度较高时,吸光物质的分子间平均距离缩小,分子间相互作用、相互影响较大,可能会发生电离或聚合,使吸收光的分子数目减少,影响对光的吸收。此时吸光度与浓度不成正比,因此比尔定律只适用于一定浓度范围的溶液。

1.2.3 朗伯-比尔定律

如果同时考虑溶液的浓度和液层厚度对光吸收的影响,则上述两定律可合并为朗伯-比尔定律,即将式(1-3)和式(1-5)合并得

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = KcL \quad (1-6)$$

式中, K 为比例常数,它与入射光波长、溶液的性质和溶液的温度等因素有关。

朗伯-比尔定律表明:当一束平行的单色光通过均匀、非散射的稀溶液时,溶液的吸光度与溶液的浓度及液层厚度成正比。该定律又称光的吸收定律,它不仅适用于可见光,也适用于紫外光和红外光;不仅适用于均匀非散射的液体,也适用于气体和能透光的固体。

在朗伯-比尔定律的数学表达式中,比例常数 K 值随 c 、 L 所用单位的不同而不同。

1. 吸光系数

当溶液浓度 c 以 mg/L 为单位、液层厚度 L 以 cm 为单位时,常数 K 以 a 表示,称为吸光系数,单位为 $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{cm})$,此时式(1-6)变为

$$A = acL \quad (1-7)$$

其物理意义是:当浓度 $c=1\text{mg/L}$ 、液层厚度 $L=1\text{cm}$ 时,在一定波长下测得的吸光度值。

2. 摩尔吸光系数

当溶液浓度 c 以 mol/L 为单位、液层厚度 L 以 cm 为单位时,则 K 用另一符号 ϵ 来表示,称为摩尔吸光系数,单位 $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,此时式(1-6)变为

$$A = \epsilon cL \quad (1-8)$$

其物理意义是:当浓度 $c=1\text{mol/L}$ 、液层厚度 $L=1\text{cm}$ 时,在一定波长下测得的吸光度值。在实际工作中不能直接用 1mol/L 的高浓度溶液去测量摩尔吸光系数,可通过计算求得。

【例 1-1】 用邻菲罗啉显色测定铁,已知试液中的 Fe^{2+} 含量为 $50\mu\text{g}/100\text{mL}$,吸收池厚度(液层厚度)为 1cm ,在波长 510nm 处,测 $A=0.099$,计算邻菲罗啉亚铁配合物的摩尔吸光系数。

解 已知铁的 $M=55.85\text{g/mol}$

$$\begin{aligned} [\text{邻菲罗啉亚铁}] &= [\text{Fe}^{2+}] = (50 \times 10^{-6} \times 1000/100)/55.85 \\ &= 8.9 \times 10^{-6} (\text{mol/L}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{A}{Lc} \\ &= 0.099/(8.9 \times 10^{-6}) \\ &= 1.1 \times 10^4 [\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})] \end{aligned}$$

摩尔吸光系数是吸光物质的重要参数之一。它反映了物质对一定波长光的吸收能力大小。在显色反应中可用来衡量显色反应灵敏度的高低, ϵ 越大,越灵敏。所以在测定时,应选择摩尔吸光系数大的化合物,以及选择具有最大 ϵ 的光作为入射光。

同一物质在同一波长下的 ϵ 和 a 之间的关系为

$$a = 1000\epsilon/M \quad (1-9)$$

式中, M 为吸光物质的摩尔质量。

3. 比吸光系数

当溶液浓度 c 以 100mL 溶液中所含物质的质量(g), 即质量体积百分浓度(m/V)为单位、液层厚度 L 以 cm 为单位时, 常数 K 称为比吸光系数, 以 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 来表示, 单位为 $\text{mL}/(\text{g} \cdot \text{cm})$ 。其物理意义是当含有 1%(m/V)浓度的溶液, 在液层厚度 $L=1\text{cm}$ 时测得的吸光度值。

【例 1-2】某药物纯制剂 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 的测定, 称取纯制剂 0.25g 定溶于 500mL 容量瓶中(质量体积百分浓度为 0.05%), 在 325nm 处用 1cm 厚的吸收池测得吸光度 $A=0.35$, 求 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 。

解 $E_{1\text{cm}}^{1\%} = A/(m\% \cdot L) = 0.35/(0.05\% \times 1) = 700\text{mL}/(\text{g} \cdot \text{cm})$

上述朗伯-比尔定律是从单组分情况推导而来的, 实际上朗伯-比尔定律也适合于混合组分。如果在同一均匀、非散射的稀溶液中, 同时含有几种不同的吸光组分, 只要各组分之间不发生化学反应, 当一束平行的单色光通过时, 则该混合溶液的总吸光度等于溶液中各组分在同一波长下的分吸光度之和。这就是吸光度加和性原理, 其数学表达式为

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \cdots + A_i = \sum A_i \quad (1-10)$$

习 题

1. 简述光的波粒二象性。
2. 物质为什么有选择性地吸收光波?
3. 什么是吸收光谱曲线?
4. 用数学式和文字表达朗伯-比尔定律。
5. 朗伯-比尔定律的使用条件是什么?
6. 摩尔吸光系数的物理意义是什么?
7. 简述吸光度加和性原理。
8. 0.088mg Fe^{3+} 与硫氰酸盐显色后形成 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 红色配合物, 用水稀释至 50mL, 在 480nm 波长处用 1cm 比色皿测得其吸光度为 0.740, 求 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 配合物的摩尔吸光系数和吸光系数。
9. 某溶液的 $\epsilon=1.1 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 浓度 $c=3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 液层厚度 $L=0.5\text{cm}$, 求 A 和 T 。
10. KMnO_4 溶液在 525nm 处用 1cm 比色皿测得其透光度为 0.60, 若将浓度增加一倍, 则其吸光度和透光度是多少?
11. 称取 0.500g 钢样溶解后, 使其中的 Mn 氧化为 MnO_4^- 。在 100mL 容量瓶中稀释至刻度, 将此溶液在 525nm 处用 2cm 比色皿测得吸光度为 0.620, 已知 MnO_4^- 在 525nm 处的 ϵ 为 $2.235 \times 10^3 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。计算钢样中 Mn 的含量。

第2章 紫外可见分光光度法

2.1 概 述

许多物质具有颜色,如 KMnO_4 水溶液呈紫色,而且颜色的深浅与浓度有关,浓度越高,颜色越深。因此,可以通过比较溶液颜色深浅来测定溶液中该种有色物质的浓度,这种测定方法称为比色分析法。本身无色的物质,在一定条件下与某些试剂作用能够生成有色反应产物的也可以用比色分析法测定。随着近代仪器的发展,目前使用分光光度计测定物质对某一波长光的吸收程度来确定物质含量,这种方法称为分光光度法。比色分析法应用的是可见光,分光光度法应用的不仅是可见光,还可扩展到紫外和红外光区,产生了相应的可见分光光度法、紫外分光光度法和红外光谱。利用物质分子对紫外光的选择性吸收特性,采用紫外分光光度计测定物质对紫外光的吸收程度而进行的定性定量分析的方法,称为紫外分光光度法。紫外分光光度法是在 $200\sim 380\text{nm}$ 近紫外光区进行测定的。

利用物质分子对可见光的选择性吸收特性,采用可见分光光度计测量有色溶液对可见光的吸收程度以确定组分含量的方法,则称为可见分光光度法。可见分光光度法的测定波长是 $380\sim 780\text{nm}$ 。可见分光光度法和紫外分光光度法的区别只在于测定波长范围的不同而已。通常将可见分光光度法和紫外分光光度法统称为紫外可见分光光度法。本章主要讨论紫外可见分光光度法。

紫外可见分光光度法具有如下特点:

- (1) 灵敏度高。本法是测定微量组分的常用方法,甚至可测定 $10^{-6}\sim 10^{-7}$ 的痕量组分。
- (2) 准确度高。分光光度法的相对误差为 $2\%\sim 5\%$,若在仪器设备和其他条件较好的情况下,其相对误差可减小到 $0.5\%\sim 2\%$ 。其准确度虽然不如容量分析和重量分析,但在微量分析中可以满足要求。
- (3) 操作简便、快速。所用仪器设备比较简单,操作简便,仪器成本低,易于推广,容易掌握。
- (4) 应用广泛。该法不仅可用于有色溶液的测定,而且可用于在紫外区有吸收的无色组分,几乎所有的无机离子和许多有机化合物都可直接或间接地进行测定,是一种普及程度最高的分析方法。

2.2 目视比色法与比浊法

用眼睛观察比较溶液颜色深浅来确定物质含量的方法称为目视比色法;比较溶液浑浊程度来确定物质含量的方法称目视比浊法。这两种方法不需要特殊的仪器,只需要比色管即可。该方法操作简便,但由于用肉眼观察,分辨力受到限制,准确度不高,通常相对误差为 $5\%\sim 20\%$,用于准确度要求不高的控制分析和界限分析(杂质含量的最高含量界限之下)。

2.2.1 基本原理

将标准溶液与被测溶液在同样条件下进行比较,当溶液液层厚度相同、颜色深浅一样时,两者的浓度相等。

2.2.2 测定方法

测定方法有标准色阶法和比色滴定法。

1. 标准色阶法

标准色阶法又称标准系列法,在一套规格相同的比色管(其体积大小有 25mL、50mL、100mL 等)中,依次加入不同量的标准溶液,如 0.001mg、0.002mg、0.003mg 等,分别加入相同数量的显色剂和其他试剂显色,并用蒸馏水稀释至刻度,摇匀后即配成了颜色由浅到深的一个标准色阶。然后将一定量的试液移入比色管,同样条件下显色后,与标准色阶比较,颜色相同者,含量相同。不少组分能形成沉淀,根据溶液的浑浊程度来比较确定其含量(低含量)。例如, SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Pb^{2+} 分别可生成 BaSO_4 、 AgCl 、 PbSO_4 沉淀,可用比浊法来测定试液中此类物质的含量。

【例 2-1】 NH_4Cl 中 SO_4^{2-} 杂质的测定。

解 移取浓度为 0.2mg/mL 的 SO_4^{2-} 标准溶液 1.0mL、2.0mL、3.0mL、4.0mL、5.0mL 分别于 5 只 25mL 比色管中,则比色管中 SO_4^{2-} 的质量分别为 0.2mg、0.4mg、0.6mg、0.8mg、1.0mg,在各比色管中加入 1:1HCl 1mL,乙醇 5mL,10% BaCl_2 溶液 5mL,分别用蒸馏水稀释至刻度,即为标准色阶。

称取 NH_4Cl 样品 1.000g 溶于少量水中,过滤水中不溶物,滤液加入 25mL 比色管中,并吹洗滤纸,加入 1:1 盐酸 1mL 消除 CO_3^{2-} 的干扰,加入 5mL 乙醇(有胶束增溶作用),10% BaCl_2 溶液 5mL,用蒸馏水稀释至 25mL 刻度,摇匀。与标准色阶比较,如果与第二个比色管的浑浊度相同,则 1g 试样中含 0.4mg SO_4^{2-} 。其质量分数 w 可以算出:

$$w = \frac{0.4 \times 10^{-3}}{1.000} = 0.0004 = 0.04\%$$

2. 比色滴定法

比色滴定法是用两只规格与质量相同的比色管,先将试液放入比色管显色,用蒸馏水稀释至刻度。然后在另一只比色管内加入显色剂等,再加入被测标准物质,直至两管的颜色相等,则 $c_x = c_{\text{标}}$ 。

【例 2-2】 行业标准规定工业二级氯化铵的 $w(\text{SO}_4^{2-}) \leq 0.02\%$,分析方法指定为 BaSO_4 比浊。

解 称取 1.000g NH_4Cl ,加少量水溶解后,滤入 50mL 比色管中,并吹洗滤纸,加 1:1 HCl 1mL,乙醇 5mL,5% BaCl_2 溶液 5mL,用水稀释至刻度,加塞摇匀。在另一只比色管中加入等量的 HCl、乙醇和 BaCl_2 溶液,然后加入 1mL 标准 SO_4^{2-} 溶液(0.2mg/mL),摇匀,加水稀释至刻度,再摇匀。用眼睛从上往下观察两只比色管中溶液的浊度,若样品的浊度比标准低,即 1g 氯化铵中 SO_4^{2-} 含量小于 0.2mg,即质量分数 $w \leq \frac{2 \times 10^{-4}}{1.00} = 0.0002 = 0.02\%$,故产品符合二级标准。

如果要测出准确含量,只要用微量滴定管或吸量管,滴至样品与标准溶液的颜色(或浊度)相等, $c_x = c_{\text{标}}$,故称比色滴定法。

2.3 紫外可见分光光度计

2.3.1 分光光度计主要部件的性能和应用

分光光度计仪器的种类和型号繁多,其主要部件包括光源、单色器、吸收池、检测器及测量显示系统,如图 2-1 所示。



图 2-1 分光光度计组成方框图

1. 光源

光源的作用就是发射一定强度的紫外可见光以入射到样品溶液。理想光源的发射强度应该足够强,而且各波段的强度分布均匀、稳定。可见光区测定时常用的光源是钨灯,它能发出波长为 360~1100nm 的连续光谱。氢灯和氘灯用于紫外光区,可使用的波长在 200~360nm。

2. 单色器

单色器的作用是将复杂的白光按照波长的长短顺序色散为单色光。紫外可见分光光度计中常用棱镜和光栅作为单色器。

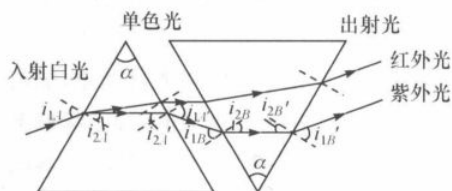


图 2-2 光在棱镜中的色散

1) 棱镜

棱镜一般是由玻璃和石英材料制成的,利用其对不同的波长的光有不同折射率的性质,将复合光按波长顺序分解为单色光,如图 2-2 所示。在可见光区使用玻璃棱镜,紫外光区必须使用石英棱镜。常用棱镜的形状有 30°直角棱镜和正三棱体棱镜。

2) 光栅

光栅是利用光的衍射与干涉作用制成的一种色散元件,可在整个紫外光区使用。光的色散是基于光的衍射,衍射角与波长呈线性关系,即波长越长,衍射角越大。所以光栅能将不同波长的光分开。光栅具有适用范围宽、色散均匀、分辨本领高、可以复制等特点,但杂色光的影响较大。

从单色器分出的单色光的波长数值由波长计数器指示。但由于各种原因,波长计数器的指示值与实际出射光的波长不一致,因此仪器使用一段时间后,应进行波长校正。

3. 吸收池

吸收池也称比色皿,是盛放试液的容器。吸收池分石英和玻璃两种,光径、形状、容量各不相同,可根据样品情况选择。紫外光区一定要用石英池,可见光区可用玻璃的,也可用石英的。同组实验使用的吸收池之间透光率之间误差应小于 0.5%。使用吸收池时注意保持其光洁,尤其注意透光面不受磨损和污染。洗涤吸收池一般用自来水、蒸馏水,洗涤干净后用镜头纸擦净即可。如果污物洗不掉可用盐酸-乙醇(1:2)溶液浸泡,然后用水洗净备用。使用时要用被测标准液或试液置换两次,盛满溶液,推入光路,测定吸光度。