



12.1 概述

- ▶ 12.1.1 物质对光的选择性吸收
- ▶ 12.1.2 光吸收的基本定律
- ▶ 12.1.3 偏离朗伯比耳定律的主要因素

2

12.1.1 物质对光的选择性吸收

1. photic character:

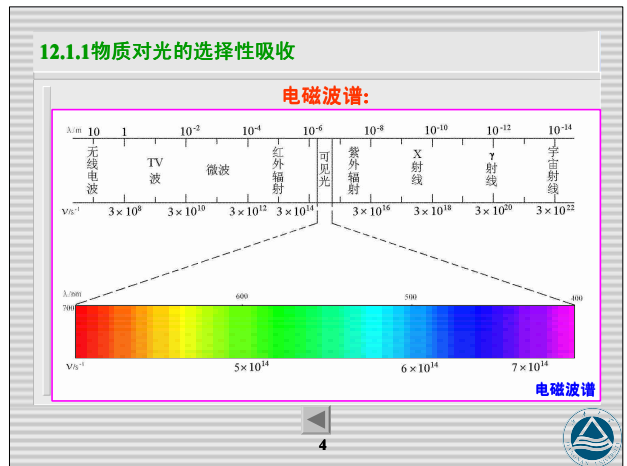
可见光(visible light),
在电磁波谱中大约处于400~750nm.

单色光(homogeneous light):
单波长的光(具相同能量的光子组成).

复合光(polychrome light):
由各种单色光组成的光.
如白光(太阳光).

2. 物质的颜色与颜色的互补关系:

3

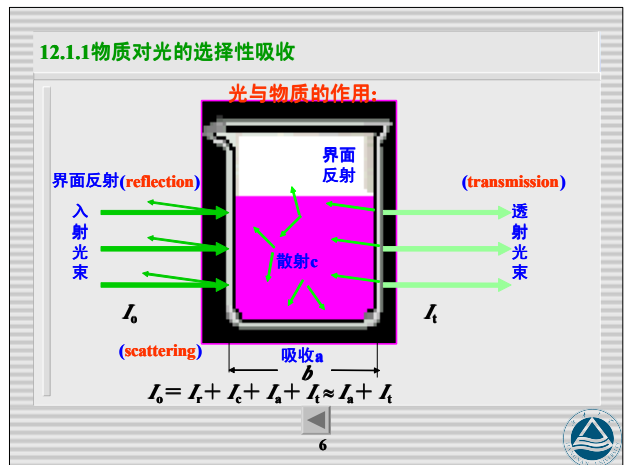


12.1.1 物质对光的选择性吸收

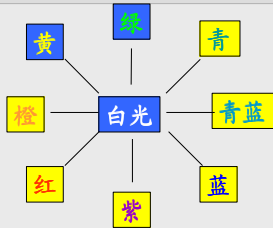
(1) color of substance:
光与物质的相互作用。
溶液的颜色是溶液中物质对光选择性吸收引起的,由透过光波长所决定。
如, Cu^{2+} 溶液以及 Fe^{3+} 溶液.

(2) tinctorial complementary relation:
互补色光:
按一定的强度比例能组成白光的两种色光.

5



12.1.1 物质对光的选择性吸收



3. selective absorption and its essence:

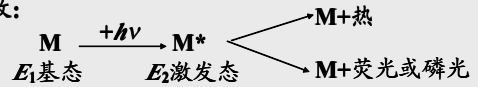
选择性吸收:同一物质对不同波长光表现出不同吸收能力的性质。



7

12.1.1 物质对光的选择性吸收

吸收:



吸收的实质: 价电子的能级跃迁。

产生吸收的条件: $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$.

选择性吸收的本质:不同的物质微粒因结构不同而具不同的量子化能级,能量差也不同。

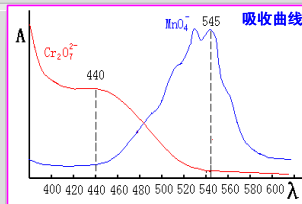
4.token of selective absorption:

$A-\lambda$ 曲线,(A 为吸光度,absorbency),即吸收曲线(或吸收光谱)。



8

12.1.1 物质对光的选择性吸收



分子光谱:
电子光谱:
最大吸收波长 λ_{max} :
吸收光谱中吸光度最大处对应的波长 (wavelength).

absorption spectrum (or absorption curve)描述物质对不同波长光的吸收能力。

分子光谱的特征:
带状。

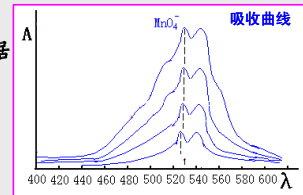


9

12.1.1 物质对光的选择性吸收

5.action of absorption curve :

- ① 定量分析的依据;
- ② 选择测量波长的依据
- ③ 定性和结构分析的依据。



10

12.1.2 光吸收的基本定律

1.Lambert-Beer Law:

$$I_0 \approx I_a + I_t$$

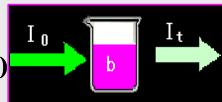
$I_t/I_0 = T$ 透射比 (transmittance)
透光度

溶液对某一波长单色光的光吸收程度:

$$A = \lg(I_0/I_t) = Kbc$$

即吸光度
(以前称E:消光度,或D:光密度)

与吸光物质性质、 λ 、溶剂以及温度等有关的常数。



11

12.1.2 光吸收的基本定律

2.质量吸光系数与摩尔吸光系数:

$c: g \cdot L^{-1}, b: cm$ 时, K 以 a 表示,称为**质量吸光系数 (mass absorptivity)**,单位: $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$;

$c: mol \cdot L^{-1}, b: cm$ 时, K 以 ϵ 表示,称为**摩尔吸光系数**,单位: $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

$$a = \epsilon / M \text{ (摩尔质量)}$$

ϵ 在数值上等于浓度为 $1 mol \cdot L^{-1}$ 的吸光组分在光程为 $1 cm$ 时的吸光度。

表观摩尔吸光系数:

实验测定,以吸光物质总浓度为基础求得的 ϵ 。



12

12.1.2 光吸收的基本定律

例:每升含铁3.00mg的标准溶液,处理后以邻菲罗啉显色,以2.0cm的比色皿在510 nm波长下测得吸光度为1.20.求其摩尔吸光系数.

解:已知: $M_{Fe} = 55.85$;

$$c(Fe^{3+}) = 3.00 \times 10^{-3} / 55.85 = 5.37 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\epsilon = A/bc = 1.20 / (2.0 \times 5.37 \times 10^{-5}) = 1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

3.meaning of molar absorption coefficient:



13



12.1.2 光吸收的基本定律

①定性分析与结构分析的参数;

同一吸光组分,不同 λ 或不同溶剂, ϵ 不同;

不同吸光组分,一定 λ 和确定的溶剂, ϵ 也不相同.

②估量定量方法的灵敏度.

ϵ_{max} :

$\epsilon_{max} > 10^5$:超高灵敏度;

$\epsilon_{max} = (6 \sim 10) \times 10^4$:高灵敏度;

$\epsilon_{max} = 10^4 \sim 5 \times 10^4$:中等灵敏度;

$\epsilon_{max} < 2 \times 10^4$:低灵敏度.



14



12.1.2 光吸收的基本定律

4.meaning of Lambert-Beer Law:

$$A = \epsilon bc$$

当一束平行的单色光通过均匀的、非散射的吸光溶液时,溶液对光的吸收程度与吸光组分的浓度以及液程厚度的乘积成正比.

几种表示形式: $A = \epsilon bc$;

$$A = \lg(1/T);$$

$$I_0 = I_t 10^{\epsilon bc};$$

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon bc};$$

$$A = \epsilon bc;$$

$$A = -\lg T;$$

$$I_0 = I_t 10^{\epsilon bc};$$

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon bc}.$$



15



12.1.2 光吸收的基本定律

Lambert-Beer Law 不仅适用于溶液,也适用于其它均匀的、非散射性的吸光物质(固、液、气).

对多组分系统,若组分间无相互作用,则:

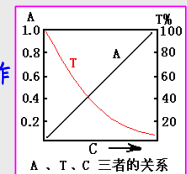
$$A_{\text{总}} = A_1 + A_2 + \dots = \epsilon_1 b c_1 + \epsilon_2 b c_2 + \dots$$

吸光度具加和性.

据: $A = \lg(1/T) = \epsilon bc$,若 b 固定,

$$A = K'c$$

$A \sim c$ 曲线称为标准曲线或工作曲线 (standard curve).



16



12.1.3 偏离朗伯比耳定律的主要因素

偏离朗伯-比耳定律:

1.non-homogeneous light:

实际所用单色光不纯.



$$A_{\text{总}} = \lg(I_{01} + I_{02}) / (I_{t1} + I_{t2})$$

$$\text{据: } I_0 = I_t 10^{\epsilon bc}$$

$$A_{\text{总}} = \lg \frac{I_{t1} 10^{\epsilon_1 bc} + I_{t2} 10^{\epsilon_2 bc}}{I_{t1} + I_{t2}} = \lg \frac{10^{\epsilon_1 bc} [I_{t1} + I_{t2} 10^{(\epsilon_2 - \epsilon_1) bc}]}{I_{t1} + I_{t2}}$$



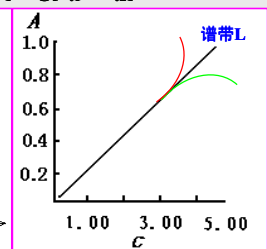
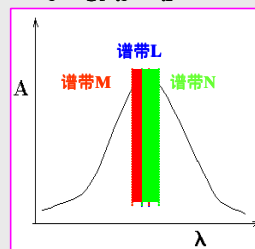
17



12.1.3 偏离朗伯比耳定律的主要因素

$$= \epsilon_1 bc + \lg [I_{t1} + I_{t2} 10^{(\epsilon_2 - \epsilon_1) bc}] - \lg [I_{t1} + I_{t2}]$$

$$= A_1 + \lg [I_{t1} + I_{t2} 10^{(\epsilon_2 - \epsilon_1) bc}] - \lg [I_{t1} + I_{t2}]$$



18



12.1.3 偏离朗伯比耳定律的主要因素

偏离随 c 增大而加剧,故朗伯-比耳定律只适用于稀溶液。

2. chemical factors of solution:

吸光组分间因缔合、解离、及其它相互作用。

如 CrO_4^{2-} 在水溶液中的缩聚平衡:



黄色

橙色

一般来说,当溶液浓度 $c > 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸光质点间就可能发生缔合、解离等相互作用。

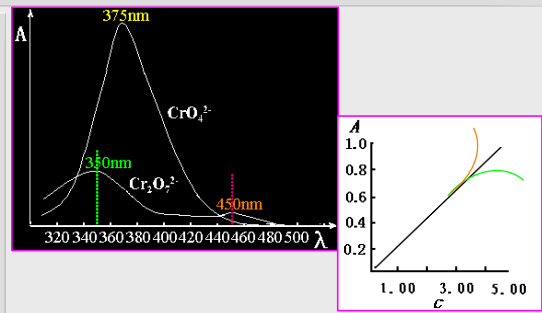
Lambert-Beer Law只适用于稀溶液。

休息 调节 音量

19



12.1.3 偏离朗伯比耳定律的主要因素



20

