



**12.3.1 含量的测定**

**1. determination of monocomponent:**

(1) **标准曲线法:**  
固定  $b$  时:  $A = K \cdot c$

(2) **回归法:**  
由回归方程 (regression equation) 求未知液的含量.

(3) **示差法 (differential spectrophotometry):**  
适用于待测组分含量较高.

▶ 休息 ▶▶▶

**12.3.1 含量的测定**

示差法与一般方法的主要不同点:

- ① 浓度稍低于待测溶液浓度的标准溶液为参比;
- ② 需较大的入射光强度.

设待测溶液浓度为  $c_x$ , 标准溶液浓度为  $c_s$  ( $c_s < c_x$ ),  
则:  $A_x = \epsilon b c_x$   
 $A_s = \epsilon b c_s$   
 $\Delta A = A_x - A_s = \epsilon b (c_x - c_s) = \epsilon b \Delta c$   
 $c_x = c_s + \Delta c.$

示差法能用于高含量组分测定的原因:  
透光度标尺相当于被扩展.

▶ 休息 ▶▶▶

**12.3.1 含量的测定**

**普通法:**

示差法:  $c_s$  做参比.

**2. determination of multicomponent:**  
若各组分的吸收曲线互不重叠;

▶ 休息 ▶▶▶

**12.3.1 含量的测定**

若各组分的吸收曲线互有重叠: 依据吸光度加和性进行测定.  
常用方法: 解联立方程法.

$$\begin{cases} A_{\lambda_1} = A_{a\lambda_1} + A_{b\lambda_1} \\ \quad = \epsilon_{a\lambda_1} b c_a + \epsilon_{b\lambda_1} b c_b \\ A_{\lambda_2} = \epsilon_{a\lambda_2} b c_a + \epsilon_{b\lambda_2} b c_b \end{cases}$$

▶ 休息 ▶▶▶ 回康

### 12.3.2 化学平衡的研究

#### 1. determination of dissociation constant:

测定原理:酸碱平衡以及吸光度加和性.

HL(浓度为 $c$ );HL与L具不同颜色.

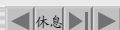
$$K_a^\ominus = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]}$$

$$A = A_{\text{HL}} + A_{\text{L}}$$

$$b = 1\text{cm时: } A = \varepsilon_{\text{HL}}[\text{HL}] + \varepsilon_{\text{L}}[\text{L}^-]$$

$$[\text{HL}] = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a^\ominus} c; \quad [\text{L}^-] = \frac{K_a^\ominus}{[\text{H}^+] + K_a^\ominus} c.$$

$$\text{高酸度时: } A \approx A_{\text{HL}} = \varepsilon_{\text{HL}} c \quad \text{低酸度时: } A_{\text{L}} = \varepsilon_{\text{L}} c$$



7



### 12.3.2 化学平衡的研究

$$pK_a^\ominus = \text{pH} + \lg \frac{A - A_{\text{L}}}{A_{\text{HL}} - A}$$

例:某一元弱酸HL与其共轭碱L具不同的颜色.现使用1cm比色皿,在波长为650nm处测定.pH = 0.0时,吸光度为0.00; pH = 7.0时,吸光度为0.588; pH = 11.0时,吸光度为0.840.求此一元弱酸的解离常数.

解:

$$pK_a^\ominus = \text{pH} + \lg \frac{A - A_{\text{L}}}{A_{\text{HL}} - A}$$

$$pK_a^\ominus = 7.00 + \lg \frac{0.588 - 0.840}{0.00 - 0.588} = 6.63$$



8



### 12.3.2 化学平衡的研究

#### 2. determination of complex's composition & stability constant:

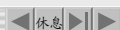
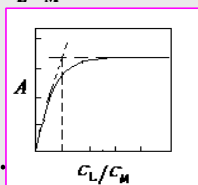
##### (1) 摩尔法测定组成原理:

配位未达到完全时,  $A$  随  $c_{\text{L}}$ , 或  $c_{\text{L}}/c_{\text{M}}$  改变而改变.

先配制标准系列, 一般固定  $c_{\text{M}}$ , 改变  $c_{\text{L}}$ , 并测出每一溶液的  $A$ , 作  $A \sim c_{\text{L}}/c_{\text{M}}$  曲线.

$c_{\text{L}}/c_{\text{M}} < n$ ,  $c_{\text{L}}$  增大,  $A$  也增大;

$c_{\text{L}}/c_{\text{M}} > n$ ,  $c_{\text{L}}$  增大,  $A$  几乎不变.



9



### 12.3.2 化学平衡的研究

摩尔法适用范围:

##### (2) 摩尔法测定稳定常数:

对配合物 ML:  $K_{\text{稳}}^\ominus = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$

由 MBE,  $c_{\text{M}} = [\text{M}] + [\text{ML}]$ ;

$$c_{\text{L}} = [\text{L}] + [\text{ML}].$$

在 ML 最大吸收波长处进行测定:

$$b = 1\text{cm时: } A = \varepsilon_{\text{ML}}[\text{ML}].$$

$\varepsilon_{\text{ML}}$  从  $c_{\text{L}}/c_{\text{M}}$  比值较高时恒定的  $A_0$  求得.

$$A_0 = \varepsilon_{\text{ML}}[\text{ML}] \approx \varepsilon_{\text{ML}}c_{\text{M}}$$



10

