

## Study on the measurement of the thermodynamic molar absorption coefficient

Zhu Huaishan

Chengdu Polytechnic, Chengdu

**Abstract:** The relationship between the molar absorptivity and the ionic strength of the supporting electrolyte is studied. Through the verification and application of the equivalent empirical equation of Васильев formula, it is confirmed that this study can be used to determine the molar absorptivity of thermodynamics.

**Key words:** Molar absorptivity; Theoretical study; Ionic strength; Color reaction

Received: 2019-07-01; Accepted: 2019-07-29; Published: 2019-08-21

---

## 热力学摩尔吸光系数的测定研究

祝怀山

成都职业技术学院, 成都

邮箱: hszhu0913@qq.com

**摘要:** 研究了摩尔吸光系数和支持电解质离子强度之间的关系, 通过对 В а с и л ь е в 公式的等量经验方程的验证和应用, 证实该研究可用于测定热力学摩尔吸光系数。

**关键词:** 摩尔吸光系数; 理论研究; 离子强度; 显色反应

收稿日期: 2019-07-01; 录用日期: 2019-07-29; 发表日期: 2019-08-21

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



## 1 概述

摩尔吸光系数在 Lambert — Beer 定律中是个实验参数, 它反映物质对光的吸收能力, 表示光度分析法测定物质的灵敏度, 也可以用来比较显色反应进行的程度和反应本质。摩尔吸光系数与实验条件有关, 它不仅与形成带色质点的反应条件(例如反应酸度、试剂用量等)有关, 不少情况下也受一些惰性电解质(例如碱金属, 镁、铝的硝酸盐, 钠、镁的高氯酸盐等)的浓度影响。本文尝试 FeSCN<sup>2+</sup> 显色反应中研究 NaClO<sub>4</sub>、NaNO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的离子强度效应与摩尔吸光系数的规律。实验表明, 这种规律类似于 В а с и л ь е в 公式的等量经验方程 [1], 即

$$\log \varepsilon - \frac{\Delta z^2 A I^{1/2}}{1 + B'_a I^{1/2}} = \log \varepsilon_0 + bI \quad (1)$$

式中:  $\varepsilon$  — 摩尔吸光系数;

$\Delta z^2$  — 显色反应中产物和反应物的电荷平方和之差;

$I$  — 溶液中的离子强度;

$\epsilon_0$ —离子强度等于零时的摩尔吸光系数；

$A$ 、 $B$ —与溶剂介质和温度有关的常数，查表可以得到 [3]；

$b$ —调解参数；

$a$ —适合实验曲线的常数。

## 2 公式验证

为了验证式 (1) 是否成立，我们用实验考察式 (1) 等号左边两项之和与等号右边离子强度  $I$  的线性关系。

实验所用铁 (III) 的标准溶液，系纯铁按文献配制，铁的浓度为  $2.095 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；硫氰酸铵的贮备溶液用银量法进行标定，然后稀释所需浓度为  $4.190 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用移液管吸取 20 mL 铁 (III) 标准溶液于 50 mL 容量瓶中，加入一定量的硝酸和 10 mL 硫氰酸铵溶液，定容，溶液酸度  $\text{pH}=1.3$ 。显色 15 min，在 1 cm 比色皿中，于波长 480 nm 处，用国 721 型分光光度计测定溶液的吸光度，结果综合表如表 1 所示。

表 1 硝酸铵对  $\text{FeSCN}^{2+}$  显色反应摩尔吸光系统的影响 (22° ~ 23°C)

离子强度 $I$	吸光度 $A$	$\epsilon \times 10^{-2}$	$\log \epsilon \times 10^{-2}$	$\log \epsilon + \frac{3.055I^{1/2}}{1+1.6I^{1/2}}$
0.30	0.370	4.415	2.6450	3.5367
0.40	0.341	4.069	2.6095	3.5668
0.50	0.324	3.866	2.5873	3.5975
0.60	0.304	3.628	2.5595	3.6127
0.70	0.294	3.508	2.5451	3.6314
0.80	0.285	3.401	2.5316	3.6515
0.90	0.277	3.305	2.5192	3.6660
1.00	0.275	3.282	2.5161	3.6866
1.10	0.260	3.103	2.4917	3.6835
1.20	0.255	3.043	2.4833	3.6492
1.40	0.245	2.924	2.4695	3.7102
1.60	0.246	2.936	2.4677	3.7403
1.80	2.240	2.864	2.4570	3.7540
2.00	0.240	2.864	2.4570	3.7754
2.20	0.238	2.840	2.4533	3.7908
2.40	0.225	3.043	2.4833	3.8378
2.60	0.257	3.067	2.4867	3.8565
2.80	0.260	3.103	2.4918	3.8756
3.00	0.264	3.150	2.4984	3.8950
3.40	0.272	3.246	2.5113	3.9307
3.80	0.282	3.365	2.5270	3.9660
4.20	0.300	3.580	2.5539	4.0101
4.70	0.316	3.771	2.5764	4.0514
5.20	0.321	3.831	2.5833	4.0746

注： $A=0.5092$ ， $B=0.3286^{(1)}$ ， $\dot{a}=4.9 \dot{A}^{(1)}$ ， $\sum Z_j^2 - \sum Z_j^2 = -6$ ，故  $(\sum Z_j^2 - \sum Z_j^2) A = -3.055$ ； $B\dot{a}=1.60$ 。

将表 1 中的数据  $\log \varepsilon + \frac{3.055I^{1/2}}{1+1.6I^{1/2}}$  为纵坐标, 离子强度  $I$  为横坐标进行回归分析得到相关系数  $r=0.9923$ , 直线截距  $\log \varepsilon_0=3.56$ , 斜率  $b=0.108$ 。

我们把文献 [1] 数据按式 (1) 处理, 将得到的结果一并列入表 2 中。

表 2  $r$ 、 $\log \varepsilon_0$  和  $b$  的不同实验室数据比较

惰性电解质 化合物形式	本文			文献 [2]		
	$r$	$\log \varepsilon_0$	$b$	$r$	$\log \varepsilon_0$	$b$
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.9923	3.56	0.108	-	-	-
NaNO <sub>3</sub>	-	-	-	0.9922	3.56	0.116
NaClO <sub>4</sub>	-	-	-	0.9978	3.56	0.168

从表 2 看出: 本文所得的相关系  $r$  为 0.9923, 与文献 [2] 数据处理的相关系数  $r$  为 0.9923 和 0.9978 的结果一致, 反映  $\text{FeSCN}^{2+}$  显色反应的离子强度效应与摩尔吸光系数, 按式 (1) 有良好的线性关系。

### 3 应用

从表 2 可以看出: 几种 1: 1 价惰性电解质 (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、NaClO<sub>4</sub>) 对硫氰酸铁显色反应的离子强度效应, 只能改变调解参数  $b$  的数值, 而直线的截距  $\log \varepsilon_0$ 。并不随着惰性电解质的不同而有变化。因此, 我们可以提出一个当离子强度等于零时的摩尔吸光系数的测定方法:  $I=0$  时,  $\varepsilon_0$  似可定义为热力学摩尔吸光系数,  $\varepsilon_0$  只是温度的函数。引入这个概念, 可以更普遍地应用摩尔吸光系数反映物质对光的吸收能力, 比较显色反应进行的程序和反应本质。

### 参考文献

- [1] 张连山, 何钟林, 赵国良, 等. 表观摩尔吸光系数与惰性电解质离子强度效应的一个经验公式 [J]. 化学通报, 1995, (4): 56.
- [2] 朱宏峰, 郑旭明. 碘-烯炔复合物摩尔吸光系数的测定 [J]. 浙江理工大学学报 (自然科学版), 2004, 21 (2): 93-97.
- [3] 张修景. 摩尔吸光系数与表观摩尔吸光系数的关系 [J]. 菏泽学院学报, 2003, 25 (4): 66-67.