



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

本书第一版获第六届石油和化学工业优秀教材奖一等奖

仪器分析

第二版

YIQI
FENXI

董慧茹 主编 柯以侃 主审



化学工业出版社



普通高等教育“十一·五”国家级规划教材

本书第一版获第六届石油和化学工业优秀教材奖一等奖

仪器分析

第二版

董慧茹 主编 柯以侃 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是本科院校化学化工类各专业的基础课教材，全书共分十章，内容包括电化学分析法（电位、电导、电解、极谱、库仑），色谱分析法（气相色谱、高效液相色谱、高效毛细管电泳），光谱分析法（原子发射、原子吸收及原子荧光、紫外与可见光谱、红外吸收光谱、核磁共振）和质谱法等，介绍了这些常用分析方法的基本原理，仪器结构、方法特点及应用范围等。

本书可作为高等院校化学、石油化工类专业及相关专业的教材或教学参考书，也可供有关的科技及分析工作者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析/董慧茹主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2010.6

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-122-08400-2

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 075628 号

责任编辑: 赵玉清

文字编辑: 张春娥

责任校对: 陶燕华

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 23¼ 字数 608 千字 2010 年 7 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

第二版前言

《仪器分析》第一版自 2000 年 3 月问世以来已历经 9 年，重印了 5 次。该书曾于 2002 年获第六届石油和化学工业优秀教材二等奖；本书第二版在 2006 年被教育部评为“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”立项出版。该书除被北京化工大学用作化学化工类专业本科生基础课教材及应用化学专业的专业基础课教材外，还被许多兄弟院校用作教材或教学参考书。结合使用本教材进行教学的一些体会，并吸收兄弟院校对本书提出的宝贵意见和建议，我们对第一版作了修订。根据原作者的意见及授权，这次修订工作主要由杨屹（第五章、第六章）、王志华（第七章、第八章）和董慧茹（第一章、第二章、第三章、第四章、第九章、第十章）完成，全书仍由董慧茹主编，柯以侃主审。

这次修订主要进行了下述两方面工作。

① 对原书的内容做了必要的扩充。如增加了离子对色谱、高效毛细管电泳、原子质谱、导数分光光度法、漫反射紫外可见光谱法、二维相关红外光谱法和二维核磁共振谱等新内容；在质谱一章对一些新型离子源（如快原子轰击源、电喷雾电离源、大气压化学电离源、大气压光致电离源、基质辅助激光解吸电离源）和新的联用技术（毛细管电泳-质谱联用）进行了介绍。为了保持本书简明这一特点，增加的内容也力求精练。

② 对原书的一些不当之处做了删减、修订和适当的调整。如对色谱分析法、原子发射光谱法、原子吸收及原子荧光光谱法等章节中的部分内容进行了调整和改编；对紫外与可见分光光度法一章中的一些陈旧内容（如光电比色法等）进行了删除，使之更趋合理。另外，对例题和习题做了重新审定，增删了部分例题和习题。

本书的第一版与第二版均由赵玉清担任责任编辑，对她为此所付出的辛勤劳动，在此表示衷心的感谢。由于我们的水平有限，这次修订仍难免有不能令人满意的地方，不当之处，恳请读者批评指正。

编 者
2009 年 12 月

第一版前言

物理学和电子学的发展，促进了分析仪器及其分析方法的迅速发展和完善。根据高等学校工科分析化学课程教学指导小组工作会议对《分析化学课程教学基本要求》的精神及近年来仪器分析的新进展，针对现有的仪器分析类教材对一些现代仪器分析方法介绍不多的情况，为适应当前工科教学改革的需要，我们编写了适合工艺类专业（化学工程、化工工艺、高分子化工、精细化工、电化学工程、生物化学工程、高分子材料等）及应用化学专业使用的《仪器分析》教材。

本书共分 10 章，选材紧密结合石油化学工业实际，既有必要的理论，又重视实际应用，主要内容包括电化学分析法、色谱分析法、光谱分析法和质谱法，除对石油化工系统常用的仪器分析方法的基本原理、仪器结构、实验技术、方法特点及应用范围作了比较系统的阐述外，还有针对性的对一些新技术、新方法作了介绍，语言通俗易懂、深入浅出，注意保持一定的深度和广度。

全书由董慧茹主编，参与本书编写的有李宝瑛（第三章）、杨屹（第五章）、李增和（第六章）、罗云敬（第七章、第二章第五节）、王志华（第八章）、董慧茹（第一章、第二章、第四章、第九章、第十章）。

本书承柯以侃教授在百忙中审阅，并提出许多宝贵意见，编写过程中还得到北京化工大学化新教材建设基金的资助，在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限和时间仓促，书中错误和疏漏之处，恳请读者批评指正。

编 者
1999 年 9 月

目

录

第一章 绪论	1	四、塔板理论	48
第一节 仪器分析的内容及方法	1	五、速率理论	49
一、电化学分析法	1	六、分离度	52
二、色谱分析法	1	第三节 定性定量分析	53
三、光学分析法	1	一、定性分析	53
四、质谱法	3	二、定量分析	54
第二节 仪器分析的特点及局限性	4	第四节 气相色谱法	57
第三节 仪器分析的发展趋势	4	一、气相色谱仪	57
第二章 电化学分析法	6	二、气相色谱固定相	64
第一节 电位分析法	6	三、气相色谱操作条件的选择	70
一、电位分析法的基本原理	6	四、毛细管气相色谱简介	71
二、参比电极和指示电极	7	第五节 高效液相色谱法	73
三、直接电位法	15	一、概述	73
四、电位滴定法	19	二、高效液相色谱法的主要类型	73
五、电位分析法的应用	20	三、高效液相色谱固定相及流动相	76
第二节 电导分析法	21	四、高效液相色谱仪	82
一、电导分析的基本原理	21	第六节 高效毛细管电泳	86
二、电导的测量方法	22	一、概述	86
三、电导分析方法及应用	23	二、毛细管电泳基本原理	87
第三节 电解分析法	25	三、毛细管电泳的分离模式	88
一、电解分析的基本原理	25	四、毛细管电泳仪	90
二、常用的电解分析方法	26	五、高效毛细管电泳的应用	92
第四节 极谱分析法	28	思考题与习题	95
一、极谱分析的基本原理	28	第四章 光谱分析法导论	96
二、影响扩散电流和半波电位的因素	31	第一节 电磁波的性质	96
三、定量分析方法	32	一、电磁波的波动性	96
四、极谱分析法的应用	34	二、电磁波的微粒性	97
第五节 库仑分析法	35	三、电磁波谱	97
一、基本原理	35	第二节 原子光谱和分子光谱	98
二、恒电位库仑分析法	35	一、原子光谱	98
三、恒电流库仑分析法	38	二、分子光谱	98
思考题与习题	41	第三节 发射光谱和吸收光谱	99
第三章 色谱分析法	44	一、发射光谱	99
第一节 概述	44	二、吸收光谱	100
一、色谱法的进展	44	第四节 光谱分析法分类及特点	100
二、色谱法的分类	45	思考题与习题	101
三、色谱法的特点	45	第五章 原子发射光谱法	103
第二节 色谱法基本理论	46	第一节 概述	103
一、色谱图及有关术语	46	一、发射光谱的分类及分析过程	103
二、色谱基本参数	46	二、原子发射光谱法发展概况	103
三、色谱保留值和容量因子的关系	48	三、原子发射光谱法的特点	104

第二节 原子发射光谱法的基本理论	104	思考题与习题	153
一、原子发射光谱的产生	104	第七章 紫外与可见分光光度法	155
二、谱线强度及其影响因素	106	第一节 概述	155
第三节 发射光谱分析仪器	107	一、紫外与可见分光光度法分类	155
一、激发光源	108	二、光辐射的选择吸收	155
二、分光系统	112	三、紫外与可见分光光度法的特点	156
三、光谱记录及检测系统	115	第二节 紫外吸收光谱	156
四、光谱仪类型	118	一、紫外吸收光谱的产生	156
第四节 发射光谱定性、半定量及定量		二、无机化合物的紫外吸收光谱	156
分析	119	三、有机化合物的紫外吸收光谱	158
一、光谱定性分析	119	第三节 光的吸收定律	165
二、光谱半定量分析	121	一、朗伯定律	165
三、光谱定量分析	122	二、比尔定律	166
第五节 原子发射光谱法的应用及进展	124	三、吸收定律	166
一、原子发射光谱法的应用	124	四、吸光度的加合性	167
二、原子发射光谱法的进展	126	五、偏离比尔定律的原因	167
思考题与习题	126	第四节 紫外-可见分光光度计	169
第六章 原子吸收及原子荧光光谱法	127	一、仪器的分类	169
第一节 概述	127	二、紫外-可见分光光度计的组成部件及	
第二节 原子吸收光谱法的基本理论	128	其结构原理	169
一、共振线和吸收线	128	三、分光光度计简介	172
二、谱线轮廓和变宽因素	128	第五节 显色反应及显色条件的选择	173
三、基态原子和激发态原子的波尔兹曼		一、显色反应的类型	173
分布	129	二、显色条件的选择	174
四、原子吸收与原子浓度的关系	130	三、显色剂	175
第三节 原子吸收分光光度计	131	四、三元配合物在分光光度分析中的应用	
一、仪器的主要部件及结构原理	131	特性	176
二、原子吸收分光光度计简介	137	第六节 吸光度测量条件的选择	176
第四节 干扰及其消除方法	138	一、吸光度测量范围的选择	176
一、物理干扰	139	二、入射光波长的选择	177
二、化学干扰	139	三、参比溶液的选择	178
三、光谱干扰	140	第七节 分光光度法的应用	178
四、电离干扰	141	一、高含量组分的测定	178
第五节 定量分析方法及应用	141	二、多组分分析	179
一、原子吸收分析的灵敏度和检出限	141	三、光度滴定法	180
二、测量条件的选择	142	四、配合物组成及稳定常数的测定	180
三、分析方法	145	五、双波长分光光度法	181
四、应用	146	第八节 导数分光光度法简介	182
第六节 原子荧光光谱法简介	148	一、导数分光光度法的基本原理	182
一、原子荧光光谱分析的基本原理	148	二、导数光谱的测量方法及应用	183
二、原子荧光光谱分析仪器	150	第九节 漫反射紫外可见光谱法简介	184
三、原子荧光光谱法的应用	150	一、漫反射紫外可见光谱法的基本	
第七节 原子质谱法简介	150	原理	185
一、基本原理	150	二、积分球的构造及基本原理	185
二、质谱仪	151	三、测试方法	186
三、电感耦合等离子体质谱法	151	四、漫反射紫外可见光谱法的应用	186

思考题与习题	187	第二节 化学位移	242
第八章 红外吸收光谱法	190	一、化学位移的产生	242
第一节 概述	190	二、化学位移的表示方法	242
第二节 红外光谱法的基本原理	191	三、影响化学位移的因素	244
一、红外光谱的形成及产生条件	191	四、不同类型氢的化学位移	247
二、分子振动频率的计算公式	191	第三节 自旋偶合与自旋裂分	252
三、简正振动和振动类型	192	一、自旋偶合及自旋裂分的基本原理	252
第三节 红外谱图的峰数、峰位与峰强	193	二、偶合常数与分子结构的关系	253
一、振动自由度与峰数	193	三、自旋体系的分类	255
二、红外光谱的吸收强度及影响因素	193	第四节 核磁共振光谱法的应用	263
三、特征基团吸收频率的分区及影响基团频率的因素	194	一、定性分析	263
第四节 各类化合物的特征基团频率	197	二、定量分析	266
一、烃类化合物	197	第五节 解析复杂图谱的一些辅助方法	267
二、酚和醇	200	一、使用强磁场的核磁共振仪	267
三、醚	200	二、位移试剂	267
四、羰基化合物	200	三、双共振技术	268
五、含氮化合物	204	第六节 核磁共振仪简介	270
六、有机卤化物	207	一、连续波核磁共振仪	270
七、含 P、S、Si 和 B 的化合物	207	二、脉冲傅里叶变换核磁共振仪	272
八、高分子化合物	209	第七节 ^{13}C 核磁共振光谱简介	272
九、无机化合物	209	一、 ^{13}C 核磁共振光谱	272
第五节 红外光谱与分子结构	210	二、 ^{13}C 的化学位移	273
一、谱图解析步骤	210	三、影响 ^{13}C 化学位移的主要因素	274
二、萨特勒红外标准图谱集	211	四、 ^{13}C -NMR 的测定方法	275
三、谱图解析实例	212	五、 ^{13}C -NMR 谱解析实例	278
第六节 红外光谱仪	217	第八节 二维核磁共振谱简介	279
一、色散型红外光谱仪	217	一、概述	279
二、傅里叶变换红外光谱仪	218	二、几种常用的二维核磁共振谱	281
第七节 试样的处理与制备	219	思考题与习题	287
一、红外光谱法对试样的要求	219	第十章 质谱分析法	290
二、制样方法	219	第一节 基本原理	290
第八节 红外光谱法的应用	220	一、质谱的基本原理	290
一、定性分析	220	二、质谱的表示方法	291
二、定量分析	221	第二节 仪器	292
第九节 二维相关红外光谱法简介	223	一、质谱仪的基本结构	292
一、二维相关红外光谱法的基本原理	223	二、质谱仪的主要性能指标	300
二、二维相关红外光谱的实验方法	227	第三节 离子的类型	300
三、二维相关红外光谱法的应用	227	一、分子离子	301
思考题与习题	231	二、同位素离子	301
第九章 核磁共振光谱法	236	三、碎片离子	303
第一节 核磁共振的基本原理	236	四、亚稳离子	304
一、原子核的磁性质	236	五、多电荷离子	304
二、自旋核在磁场中的行为	237	六、负离子	305
三、核磁共振条件	239	第四节 离子的开裂规律	305
四、弛豫过程	240	一、开裂的表示方法	305
		二、影响离子开裂的因素	305

三、离子的开裂类型	306	十五、卤化物	325
第五节 常见有机化合物的质谱	312	十六、含硫化合物	326
一、烷烃	313	第六节 质谱的解析	327
二、烯烃	313	一、质谱解析的一般程序	327
三、芳烃	314	二、质谱解析实例	331
四、醇类	315	第七节 质谱法的应用	333
五、酚和芳醇	317	一、质谱在有机结构分析中的应用	333
六、醚类	318	二、质谱在定量分析中的应用	335
七、醛类	319	三、色谱-质谱联用技术及应用	337
八、酮类	320	第八节 波谱综合解析	339
九、羧酸	321	一、波谱综合解析步骤	340
十、酯类	322	二、波谱综合解析实例	340
十一、胺类	323	思考题与习题	348
十二、酰胺	324	总附录	356
十三、腈类	325	参考文献	362
十四、硝基化合物	325		

第一章 绪 论

第一节 仪器分析的内容及方法

仪器分析 (instrumental analysis) 是以测量物质的物理性质或物理化学性质为基础来确定物质的化学组成、含量以及化学结构的一类分析方法, 由于这类分析方法需要比较复杂且特殊的仪器设备, 故称之为仪器分析。仪器分析于 20 世纪初发展起来, 相对于化学分析法而言, 它又有近代分析法之称。

近年来, 随着电子技术、计算机技术和激光技术等迅猛发展, 仪器分析发生了深刻的变化: 古老的仪器分析法出现了新面貌, 新的仪器分析方法不断涌现, 即使是经典的化学分析法也在不断地仪器化。在化学学科本身的发展上以及和化学有关的各科学领域中, 仪器分析正起着越来越重要的作用。因此了解仪器分析方法的基本原理, 掌握仪器分析的实验技术已成为一切化学化工工作者必须具备的条件。

仪器分析包含的方法很多, 目前已有数十种, 见表 1-1。按照测量过程中所观测的性质进行分类, 可分为电化学分析法、色谱分析法、光学分析法、质谱分析法、热分析法和放射化学分析法等, 其中以电化学分析法、色谱分析法及光谱分析法的应用最为广泛。

一、电化学分析法

根据物质的电学及电化学性质建立起来的分析方法统称为电化学分析法。它通常是将电极与待测试样溶液构成一个化学电池, 通过研究或测量化学电池的电学性质 (如电极电位、电流、电导及电量等) 或电学性质的突变等来确定试样的含量。根据所测量的电学性质, 可将电化学分析法分为电导法、电位分析法、库仑分析法和极谱法等。常用电化学分析法的分类及特点见表 1-2。

二、色谱分析法

色谱分析是一种极有效的分离分析技术, 它是利用待测混合物中各组分随着流动相流经色谱柱时, 在流动相与固定相之间进行反复多次的分配, 使得吸附能力、溶解能力或其他亲和作用性能不同的各组分, 在移动速度上产生了差异, 从而达到分离作用。

色谱法有各种分类方法, 若按两相所处状态分类, 则用气体作为流动相的称为气相色谱或气体色谱; 用液体作为流动相的称为液相色谱或液体色谱; 用超临界流体为流动相的称为超临界流体色谱。若按分离过程的作用原理分类可分为: 吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱、离子对色谱以及体积排阻色谱等。若按固定相的外形分类, 可分为柱色谱、薄层色谱和纸色谱等。

表 1-3 为常用色谱分析法的特点及应用范围。

三、光学分析法

光学分析法是以物质发射的电磁波或电磁波与物质相互作用为基础, 进行定性、定量和结构测定的分析方法。

光学分析法可以分为两大类, 即光谱法和非光谱法。在光谱法中, 测量的信号是物质内部能级跃迁所产生的发射、吸收或散射光谱的波长和强度; 而非光谱法是基于物质和电磁波

表 1-1 常见仪器分析法的分类

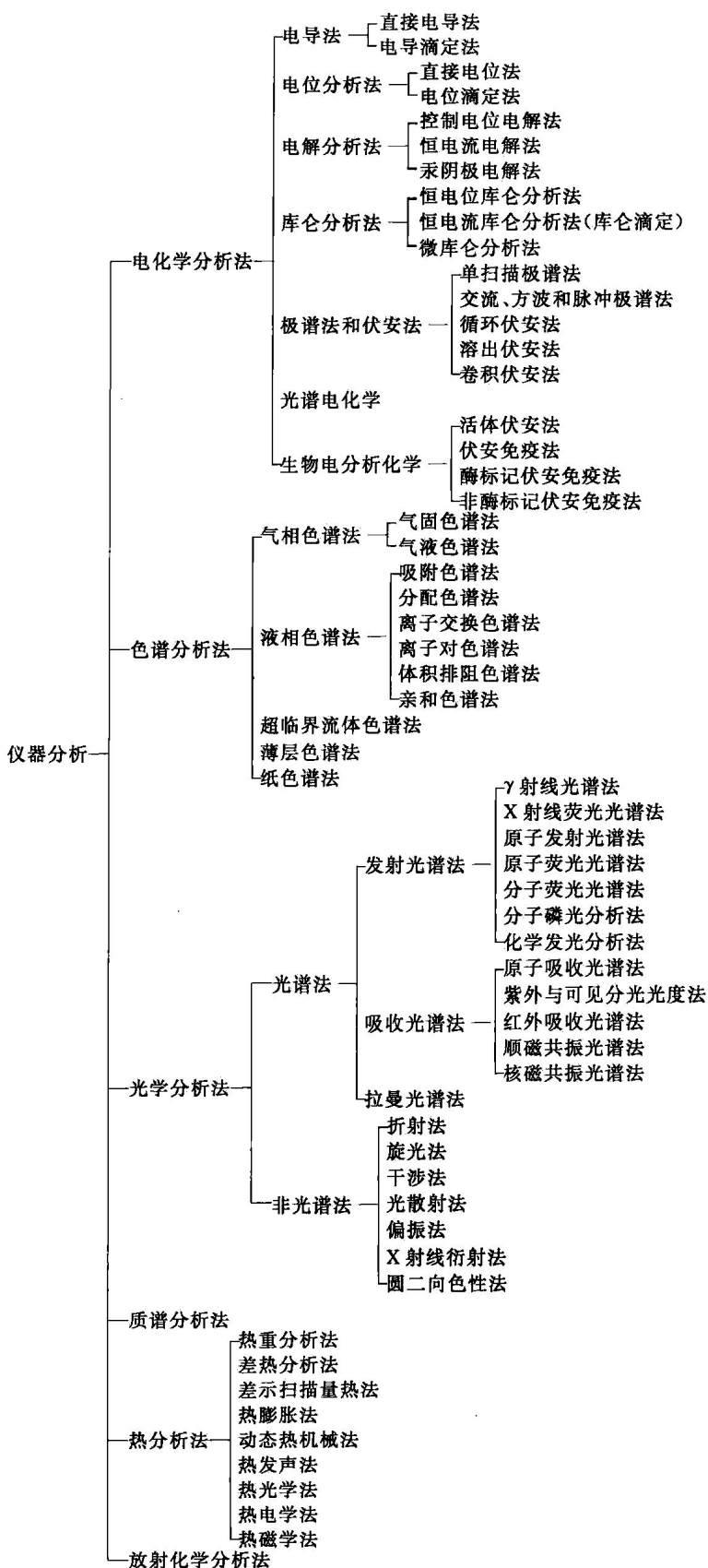


表 1-2 常用电化学分析法的分类及特点

方法类别			电导法	电位分析法	库仑分析法	极谱法
被测物理性质			电导	电极电位	电量	电流-电压
样品形态			溶液	溶液	液体、气体	溶液
应用范围	有机	定性	不适用	不适用	不适用	可以用
		定量	可以用	可以用	可以用	可以用
	无机	定性	不适用	可以用	不适用	可以用
		定量	很适用	很适用	很适用	很适用
仪器名称			电导仪	电位计	库仑分析仪	极谱仪
测定时间			2~5min	1~2min	2~5min	10min
相对误差			1%~5%	0.1%~0.5%	0.2%~5%	0.5%

表 1-3 常用色谱分析法及特点

常用色谱法		气相色谱	高效液相色谱	体积排阻色谱	薄层色谱	
定性基础		不同的保留时间	不同的保留时间	不同的保留时间	不同的移动位置 或斑点的颜色	
定量基础		峰面积 $\propto$ 浓度	峰面积 $\propto$ 浓度	峰面积 $\propto$ 浓度	斑点的大小和 颜色的深浅	
相对误差		0.5%~5%	0.5%~5%	1%~5%	1%~10%	
样品	形态	气、液	溶液	溶液	溶液	
	需要量	液体 μL 气体 mL	μL	$\leq 2\text{mL}$	0.1mg	
应用范围	适用对象		多组分混合物	多组分高沸点物质	高分子化合物 相对分子质量分级	多组分高沸点物质
	不适用对象		不挥发物、高沸点物质	不能溶解的固体物质	相对分子质量 十分相近的组分	挥发物
	有机	定性	很适用	可以用	可以用	很适用
		定量	很适用	很适用	很适用	可以用
	无机	定性	可以用	可以用	不适用	很适用
		定量	可以用	可以用	不适用	可以用
仪器名称		气相色谱仪	高效液相色谱仪	凝胶渗透色谱仪	薄层板及定量测定仪	
测定时间		几秒~几十分钟	几分钟~几十分钟	十几分钟~几小时	十几分钟~几小时	

相互作用时，电磁波物理性质和方向的改变来进行测量的，它包括折射法、旋光法和 X 射线衍射法等。其中以光谱法最为重要，应用也最为广泛，其详细介绍见第四章光谱分析法导论。

四、质谱法

质谱分析是一种物理分析方法。当试样在离子源中电离后，产生各种带正电荷的离子，其在加速电场作用下，形成离子束射入质量分析器。在质量分析器中，各种离子将按其质荷比的大小分离开，然后记录质谱图。根据谱线的位置及相应离子的电荷数，可进行定性分析；根据谱线的黑度或相应离子流的相对强度，可进行定量分析，质谱分析的特点见表 1-4。

表 1-4 质谱分析的特点

定性基础		形成特征的分子离子和碎片离子	应用范围	有机	定性	很适用
定量基础		峰的强度 $\propto$ 浓度			定量	可以用
相对误差		0.1%~5%		无机	定性	适用
样品	形态	气体、液体、固体			定量	适用
	需要量	ng~ μ g	仪器名称		质谱仪	
应用范围	适用对象	有机物、无机物、高聚物	测定时间		几秒~几分钟	

第二节 仪器分析的特点及局限性

仪器分析之所以近年来能获得迅速发展，得到广泛应用，是因为它具有以下特点。

(1) 分析速度快，适于批量试样的分析 许多仪器配有连续自动进样装置，采用数字显示和电子计算机技术，可在短时间内分析几十个样品，适于批量分析。有的仪器可同时测定多种组分，如 Leeman Labs 公司的 PS 3000 扫描/直读联合 ICP 发射光谱仪，直读部分采用阵列式光电倍增管设计，扫描分析和直读分析共享同一光学系统，可同时测定 45 个元素。

(2) 灵敏度高，适于微量成分的测定 相对灵敏度由 $10^{-4}\%$ 发展到 $10^{-7}\%$ ，甚至到 $10^{-10}\%$ ，绝对灵敏度由 $1\times 10^{-4}\text{g}$ 发展到 $1\times 10^{-10}\text{g}$ ，甚至到 $1\times 10^{-14}\text{g}$ ，可进行微量分析和痕量分析。

(3) 容易实现在线分析和遥控监测 在线分析以其独特的技术和显著的经济效果引起人们的关注与重视，现已研制出适用于不同生产过程的各种不同类型的在线分析仪器。例如中子水分计就是一种较先进的在线测水仪器，可在不破坏物料结构和不影响物料正常运行状态的基础上准确测量，并用于钢铁、水泥和造纸等工业流程的在线分析。又如，高聚物的高熔点和 high 黏度，使聚合物生产过程本身以及聚合物改性直至形成产品的一系列过程都要在高温、高压条件下进行，这使得对聚合物的采样分析十分困难。而利用光纤探头式分光光度计可监测聚合过程中聚醚的羟基浓度，反射式探头直接插入反应罐内，仪器距离探测点 50m。

(4) 用途广泛，能适应各种分析要求 除能进行定性分析及定量分析外，还能进行结构分析、物相分析、微区分析、价态分析和剥层分析等。

(5) 其他特点 样品用量少且常可进行不破坏样品的分析，并适用于复杂组成样品的分析。

各类仪器分析方法都有其优越性及应用范围，但也有其不足之处，仪器分析的局限性在于：

- ① 仪器设备复杂，价格较昂贵，对维护及环境要求较高；
- ② 仪器分析是一种相对分析方法，一般需用已知组成的标准物质来作对照，而标准物质的获得常常是限制仪器分析广泛应用的问题之一；
- ③ 相对误差较大，一般不适于常量和 high 含量分析。

由此可见，仪器分析法和化学分析法是相辅相成的，在使用时应根据具体情况，取长补短，互相配合，充分发挥各种方法的特长，只有这样，才能更好地解决分析化学中的各种实际问题。

第三节 仪器分析的发展趋势

目前，仪器分析正处在一个变革时期，生命科学、环境科学以及新材料科学的发展，生

物理学、信息科学和计算机技术的引入,使仪器分析进入了一个崭新阶段,同时也对仪器分析提出了更新更高的要求。

现代仪器分析的任务已不只限于测定物质的组成及含量,而是要对物质的形态(氧化-还原态、络合态、结晶态)、结构(空间分布)、微区、薄层及化学和生物活性等作出瞬时追踪,进行无损和在线监测及过程控制等。

仪器分析已成为现代分析化学的主要组成部分,其发展趋势可归纳为下述五个方面。

(1) 提高灵敏度 这是各种仪器分析方法长期以来所追求的目标之一。如:激光技术的引入,促进了诸如激光拉曼光谱、激光诱导荧光光谱、激光质谱等的开展,使得检测单个原子或单个分子成为可能;多元配合物、有机显色剂和各种增效试剂的研究与应用,使吸收光谱、荧光光谱、发光光谱、电化学及色谱等分析方法的灵敏度得到大幅度提高。

(2) 解决复杂体系的分离问题及提高分析方法的选择性 复杂体系的分离和测定已成为分析化学家所面临的艰巨任务。由液相色谱、气相色谱、超临界流体色谱和毛细管电泳等组成的色谱学是现代分离方法的主要组成部分并获得了迅速发展。应用色谱、光谱和质谱技术发展的各种联用、接口及样品引入技术已成为当今研究的热点之一。关于提高方法选择性方面,各种选择性试剂、选择性检测技术以及化学计量学方法是当前研究工作的重要课题。

(3) 非破坏性检测及遥测 现今的许多物理和物理化学分析方法都已发展为非破坏性检测,这对于生产流程控制、自动分析及难于取样的(如生命过程等)分析都是极其重要的。遥测技术应用较多的是激光雷达、激光散射、共振荧光以及傅里叶变换红外光谱等。

(4) 自动化及智能化 微电子工业、大规模集成电路、微处理器和微型计算机的发展,使得仪器分析进入了自动化和智能化阶段。机器人是实现基本化学操作自动化的重要工具,专家系统是人工智能的最前沿。在仪器分析中,专家系统主要用作设计实验、进行谱图说明和结构解释等。现代分析仪器和机器人作为“硬件”,化学计量学和各种计算机程序作为“软件”,它们对仪器分析所带来的影响将是十分深远的。

(5) 扩展时空多维信息 现代仪器分析的发展已不只局限于将待测组分分离出来进行表征和测量,而是成为一门为物质提供尽可能多的化学信息的科学。随着人们对客观物质认识的深入,某些过去所不甚熟悉的领域,如多维、不稳态和边界条件等也被逐渐提到分析化学家的日程上来。例如现代核磁共振光谱、红外光谱、质谱等的发展,可提供有机物分子的精细结构、空间排列构型及瞬态变化等信息,为人们对化学反应历程及生命过程的认识提供了重要基础。

总之,仪器分析正在向快速、准确、自动、灵敏及适应特殊分析的方向迅速发展。仪器分析还将不断地汲取数学、物理、计算机科学以及生物学中的新思想、新概念、新方法和新技术,改进和完善现有的仪器分析方法,并建立起一批新的仪器分析方法,这就是当今仪器分析发展的总趋势。

第二章 电化学分析法

利用物质的电学及电化学性质进行分析的方法称为电化学分析法 (electrochemical analysis)，它是仪器分析的一个重要分支。电化学分析法是将待测试液与适当的电极组成一个化学电池，通过测量电池的某些物理量，如电位差（或电动势）、电流、电导或电量等电学参数，或这些参数的变化来确定试样的化学组成或浓度。

电化学分析法的灵敏度和准确度都很高，适用面较广；由于在测定过程中得到的是电信号，因而易于实现自动化、连续化和在线分析。

随着科学技术的飞速发展，近年来电化学分析法也取得了很多新进展。

超微电极体积小、响应速度快，近十年来获得迅速发展。由微电极发展起来的扫描电化学显微法，可现场研究界面性质的瞬时变化及活性点的分布；可观察寿命仅 $1\mu\text{s}$ 的物种。光谱电化学是电化学与光谱研究方法的结合，目前已发展了多种光谱电化学方法。光谱电化学的出现，将电分析化学的研究从宏观深入到微观，进入分子水平的新时代，为揭示各种反应机理、开发新体系、研究自由基、设计预定功能的化学修饰电极等开辟了新的研究前景。

生物电分析化学是电化学分析的一个新领域，近年来取得了许多可喜的成果，出现了活体伏安法、伏安免疫法等，研制出了各种类型的生物电化学传感器。例如，目前已在开展以气敏生物传感器监视动物呼吸机能，用酶联免疫传感器作传染病的诊断，以及用 DNA 探针技术作 DNA 指纹鉴定等。如今，生物电分析化学已成为电化学分析中最活跃的领域之一。

本章将着重讨论几种最常用的电化学分析方法，即电位分析法、电导分析法、电解分析法、极谱分析法和库仑分析法。

第一节 电位分析法

电位分析法简称电位法 (potentiometry)，它是利用化学电池内电极电位与溶液中某种离子的活度或浓度的对应关系，实现定量测定的一种电化学分析法。电位分析法分为直接电位法和电位滴定法两类。直接电位法是通过测量电池电动势来确定待测物质浓度的方法；电位滴定法则是通过测量滴定过程中电池电动势的变化来确定滴定终点的滴定分析法。

一、电位分析法的基本原理

在直接电位法中，电极电位是在零电流条件下（即通过指示电极的电流为零）测得的平衡电位，此时，电极上的电极过程处于平衡状态。在此状态下，电极电位与溶液中参与电极过程物质的活度之间的关系服从能斯特方程，这是电位分析法的理论基础。

例如，将某金属 M 插入该金属离子的溶液中所构成的电极，根据能斯特方程，其电极电位为

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (2-1)$$

式中， φ 为平衡时的电极电位，V； $\varphi^{\ominus}$ 为标准电极电位，V；R 为气体常数， $8.3144\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；T 为热力学温度，K；n 为电极反应中转移的电子数；F 为法拉第常数，

$96487\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $a_{\text{M}^{n+}}$ 为金属离子 M^{n+} 的活度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 溶液浓度很小时, 可用 M^{n+} 的浓度代替活度。

不同类型的电极, 其对应的能斯特方程的具体形式不同, 但是函数关系相同。

由式(2-1)可见, 金属-金属离子电极的电位随金属离子活度不同而异。将电极电位随被测离子活度变化而变化的电极称为指示电极。原则上讲, 测量出电极电位就可以根据能斯特方程求出离子活度, 但事实上, 单支指示电极的电位是无法测量的, 必须与另一支电位恒定的所谓参比电极一同插入待测试液中组成化学电池, 通过测量电池的电动势来间接测量指示电极的电位, 从而求得被测离子活度。

为使电池的描述简化, 通常可按规定以图解表示, 如上述电池可表示为



一条竖线表示不同的相界面; 二条竖线表示盐桥; 习惯上把正极写在右边, 负极写在左边。

电池电动势为

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} + \varphi_L \quad (2-2)$$

式中, $\varphi_{(+)}$ 为电位较高的正极的电极电位; $\varphi_{(-)}$ 为电位较低的负极的电极电位; φ_L 为液体接界电位, 其值很小, 通常可以忽略。

$$\text{故} \quad E = \varphi_{\text{参}} - \varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = \varphi_{\text{参}} - \varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{n+}} \quad (2-3)$$

式中, $\varphi_{\text{参}}$ 为参比电极的电极电位, 其值为已知。

因 $\varphi_{\text{参}}$ 和 $\varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^{\ominus}$ 在温度一定时都是常数, 故式(2-3)可写为

$$E = K - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{n+}} \quad (2-4)$$

若参比电极为负极, 则式(2-4)的 K 项后用正号。

由式(2-4)可知, 被测离子活度 $a_{\text{M}^{n+}}$ 可通过测量电池电动势而求得。这就是直接电位法定量分析的基本关系式。

若 M^{n+} 是被滴定的离子, 在滴定过程中, 指示电极的电极电位 $\varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$ 将随 $a_{\text{M}^{n+}}$ 变化而变化, 电池电动势 E 也随之不断变化。在化学计量点附近, $a_{\text{M}^{n+}}$ 将发生突变, 相应的 E 也有较大变化。通过测量 E 的变化就可以确定滴定终点, 根据所需滴定试剂的量可计算出被测物的含量, 这就是电位滴定法的基本理论依据。

二、参比电极和指示电极

参比电极 (reference electrode) 是测量电池电动势、计算电极电位的基准, 对参比电极的主要要求是:

- ① 电位已知且恒定, 受外界影响小, 并能很快建立起平衡;
- ② 重现性好, 对温度、浓度或其他因素的变化没有滞后现象;
- ③ 与不同测试溶液间的液体接界电位差异小, 可以忽略不计;
- ④ 装置简单, 使用寿命长。

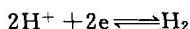
常用的参比电极有氢电极、甘汞电极、银-氯化银电极等, 现介绍如下。

(一) 参比电极

1. 氢电极

将镀上一层铂黑的铂片, 插入氢离子活度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液里, 不断通入氢气, 使其压力为 $1.0133 \times 10^5 \text{Pa}$, 铂黑吸附氢气形成氢电极 (NHE)。在上述条件下, 规定它的电位为零, 作为标准电位。

电极反应为



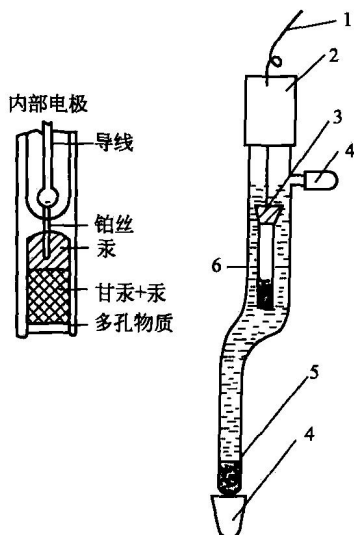


图 2-1 甘汞电极

- 1—导线；2—绝缘体；3—内部电极；4—橡皮帽；5—多孔物质；6—饱和 KCl 溶液

氢离子浓度及氢气压力变化时，电极电位的计算公式为（用常用对数代替自然对数，设温度为 25℃）

$$\varphi = \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} \quad (2-5)$$

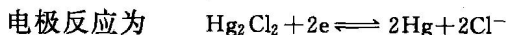
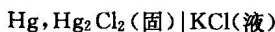
氢电极装配麻烦，使用不便，一般不常应用，只是作为校核的标准。

2. 甘汞电极

甘汞电极属于金属-金属难溶盐电极，其构造如图 2-1 所示。

甘汞电极用两个玻璃套管，内套管封接一根铂丝，铂丝插入厚度为 0.5~1.0cm 的纯汞中，汞下装有甘汞 (Hg_2Cl_2) 和汞的糊状物；外套管装入 KCl 溶液。电极下端与待测溶液接触处熔接玻璃砂芯或陶瓷芯等多孔物质。

甘汞电极半电池可以写成



25℃ 时的电极电位为

$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus - \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (2-6)$$

由式(2-6)可见，当温度一定时，甘汞电极的电极电位与 KCl 溶液的浓度有关，当 KCl 溶液浓度一定时，其电极电位是个定值（见表 2-1）。表 2-1 所列电极中，饱和甘汞电极是最常用的一种参比电极。

表 2-1 25℃ 时甘汞电极的电极电位（对 NHE）

名 称	KCl 溶液的浓度 /mol·L ⁻¹	电极电位 φ/V	名 称	KCl 溶液的浓度 /mol·L ⁻¹	电极电位 φ/V
0.1mol·L ⁻¹ 甘汞电极	0.1	+0.3337	饱和甘汞电极(SCE)	饱和溶液	+0.2438
标准甘汞电极(NCE)	1.0	+0.2801			

在使用饱和甘汞电极时需要注意的几个问题：KCl 溶液必须是饱和的，在甘汞电极的下部一定要有固体 KCl 存在，否则要补加 KCl；内部电极必须浸泡在 KCl 饱和溶液中，且无气泡；使用时将橡皮帽去掉，不用时戴上。

另外需指出的是饱和甘汞电极在温度改变时常显示出滞后效应，当温度在 80℃ 以上时变得不稳定，此时可以使用 Ag-AgCl 电极。

3. 银-氯化银电极

银-氯化银电极属于金属-金属难溶盐电极。将表面镀有氯化银层的金属银丝，浸入一定浓度的 KCl 溶液中，即构成银-氯化银电极，如图 2-2 所示。

银-氯化银电极可以写成

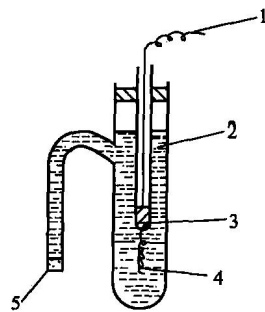


图 2-2 银-氯化银电极

- 1—导线；2—KCl 溶液；3—Hg；4—镀 AgCl 的 Ag 丝；5—多孔物质