



教育部高职高专规划教材

仪器分析

黄一石 主编



化学工业出版社
教材出版中心

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析/黄一石主编. —北京: 化学工业出版社,
2002.6

教育部高职高专规划教材

ISBN 7-5025-3656-6

I. 仪… II. 黄… III. 仪器分析-高等学校: 技
术学校-教材 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 023372 号

教育部高职高专规划教材

仪 器 分 析

黄一石 主编

责任编辑: 王文峡

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 28½ 字数 709 千字

2002 年 6 月第 1 版 2004 年 7 月北京第 3 次印刷

ISBN 7-5025-3656-6/G·997

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前言

本教材是根据高等职业教育《仪器分析》课程的基本要求和课程标准,在总结多年的教学改革和教学经验及当今仪器分析发展情况的基础上编写而成的。

本教材除绪论外共分10章,重点介绍了当今仪器分析中最常用的电位分析法、库仑分析法、紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法、气相色谱分析法、高效液相色谱分析法、离子色谱法,并扩展介绍了发射光谱法、质谱法、核磁共振波谱法、毛细管电泳法以及仪器联用方法等。全书涉及的仪器分析方法内容比较全面,可供使用者根据需要进行相应的选择。

本教材紧扣高等职业教育工业分析与检验专业培养高素质的产品质量检验人才的目标,体现了以能力培养为本位的职教特色,“立足实用,强化能力,注重实践”,努力做到选材面广,内容新颖、实用。所介绍的各类仪器分析方法主要包括方法原理、仪器的使用维护方法和实验技术等知识点。为培养学生的实际动手能力,每种方法均编写有多个以掌握基本操作为目的的典型实用的实验。在编写过程中,自始至终渗透着以学生为主体的教学思想,例如:为拓宽学生的知识面,激发学生的求知欲,培养学生的创新能力,教材编写了具有科学性、趣味性和前瞻性的阅读材料;为帮助引导学生自学,在每章后列有本章要点,以帮助学生掌握知识要点和技能要点;为便于学习者自我测试学习效果,在每节后附有题型多样且具有启发性的思考与练习题。

本教材由黄一石主编。其中第1、2、3、5章由黄一石编写,第4、6、7、8、9、10章由吴朝华编写,第4、6、7、8、9、10章的阅读材料由杨小林编写。全书由北京化工大学于世林教授审阅,并提出许多宝贵的建设性意见,编者在此深表谢意。编写过程中得到了邹毓良、邬宪伟、袁红兰、刘德生、顾明华、谭湘成、李继睿、沈吕星、傅春霞、陈炳和、徐科、孙丽亚、丁敬敏、李弘、陈兴利、黄余海、穆华荣等的帮助或支持,一并表示感谢。本教材所引用的资料和图表的原著均已一一列入参考文献,在此向原著作者致谢。

限于编者对职教教改的理解和教学经验,书中难免存在疏漏和错误,恳请专家和读者批评指正,不胜感谢。

编者

2002年2月

内 容 提 要

本书根据高等职业教育工业分析与检验专业对《仪器分析》的基本要求和课程标准编写。

全书共分10章,内容包括电位分析法、库仑分析法、紫外-可见分光光度法、红外光谱分析法、原子吸收分光光度法、气相色谱分析法、高效液相色谱分析法、离子色谱法,其他仪器分析法简介(发射光谱法、质谱法、核磁共振波谱法、毛细管电泳法)以及仪器联用方法等。介绍了这些常用分析方法的基本原理、仪器结构、方法特点、应用范围和实验技术。书中涉及的仪器既有生产实际中的常用仪器,也有具有较大应用潜力的新型仪器,内容新颖、实用。每种方法均安排有多个典型实用的实验,范围涉及化工、冶金、医药、生物、环境监测等方面。书末附录和汉英索引为学习者提供了相关的资料。

本书可作为高职工业分析与检验专业及相关专业的教材,也可作分析化验人员业务培训用书及参考资料。

目 录

绪论	1	本章要点	44
0.1 仪器分析法及其特点	1	理论知识部分	44
0.2 仪器分析的基本内容和分类	1	操作技能部分	45
0.3 仪器分析的发展趋势	2	参考文献	45
1. 电位分析法	3	2. 库仑分析法	47
1.1 基本原理	3	2.1 基本原理	47
1.1.1 概述	3	2.1.1 法拉第电解定律	47
1.1.2 电位分析法的理论依据	4	2.1.2 影响电流效率的因素及消除 方法	48
1.1.3 参比电极	5	思考与练习 2.1	49
1.1.4 指示电极	7	阅读材料 科学家法拉第	49
思考与练习 1.1	16	2.2 恒电流库仑分析法	50
阅读材料 超微电极和纳米电极	17	2.2.1 方法原理	50
1.2 直接电位法	17	2.2.2 库仑滴定装置	50
1.2.1 直接电位法测定 pH	17	2.2.3 电生滴定剂的产生方式	51
1.2.2 离子活(浓)度的电位法 测定	21	2.2.4 终点指示方法	51
思考与练习 1.2	26	2.2.5 库仑滴定的误差来源	53
阅读材料 “pH” 的来历和世界上第一台 pH 计	27	2.2.6 库仑滴定法的特点和应用	54
1.3 电位滴定法	27	思考与练习 2.2	55
1.3.1 基本原理	27	阅读材料 氢氧燃料电池	55
1.3.2 电位滴定装置	28	2.3 恒电位库仑分析法	56
1.3.3 滴定终点的确定方法	29	2.3.1 方法原理和装置	56
1.3.4 自动电位滴定法	31	2.3.2 电量的测量	56
1.3.5 电位滴定法的特点和应用	33	2.3.3 分析操作	57
思考与练习 1.3	33	2.3.4 恒电位库仑分析法的特点和 应用	57
阅读材料 科学家能斯特	34	阅读材料 超微修饰电极	57
1.4 实验	35	2.4 动态库仑分析法	58
1.4.1 电位法测量水溶液的 pH	35	2.4.1 方法原理	58
1.4.2 氟离子选择性电极测定饮用水中 的氟	37	2.4.2 微库仑仪的基本组成部件	59
1.4.3 铜离子选择性电极法测定还原糖的 含量	39	2.4.3 应用	60
1.4.4 重铬酸钾法电位滴定硫酸亚铁铵 溶液	41	思考与练习 2.4	60
1.4.5 自动电位滴定法测定 I^- 和 Cl^- 的 含量	42	阅读材料 海洋电池	60
本章主要符号的意义及单位	44	2.5 实验	60
		2.5.1 库仑滴定法测定硫代硫酸钠的 浓度	60
		2.5.2 库仑滴定测定 8-羟基喹啉的 浓度	62

本章主要符号的意义及单位	63	3.6.3 常见有机化合物紫外吸收光谱	106
本章要点	63	3.6.4 紫外吸收光谱的应用	107
理论知识部分	63	思考与练习 3.6	109
操作技能部分	63	阅读材料 伍德沃德与“伍氏规则”	110
参考文献	64	3.7 实验	111
3. 紫外-可见分光光度法	65	3.7.1 721 型分光光度计的调校	111
3.1 概述	65	3.7.2 邻二氮菲分光光度法测定微量铁	112
3.1.1 紫外-可见分光光度法分类	65	3.7.3 分光光度法测定铬和钴的混合物	115
3.1.2 紫外-可见分光光度法的特点	65	3.7.4 目视比色法测定水中的铬	117
思考与练习 3.1	66	3.7.5 邻苯二甲酸二丁酯色度的测定	118
3.2 基本原理	66	3.7.6 有机化合物紫外吸收曲线的测绘和应用	119
3.2.1 光的基本特性	66	3.7.7 紫外分光光度法测定蒽醌含量	120
3.2.2 物质对光的选择性吸收	67	3.7.8 分光光度法同时测定维生素 C 和维生素 E	122
3.2.3 吸收定律	69	本章主要符号的意义及单位	123
思考与练习 3.2	72	本章要点	123
阅读材料 为科学家擦亮双眼的光谱仪发明者——本生和基尔霍夫	73	理论知识部分	123
3.3 紫外-可见分光光度计	73	操作技能部分	124
3.3.1 仪器的基本组成部件	73	参考文献	124
3.3.2 紫外-可见分光光度计的类型及特点	76	4. 红外吸收光谱法	125
3.3.3 常用紫外-可见分光光度计的使用	78	4.1 基本原理	125
3.3.4 分光光度计的检验与维护保养	80	4.1.1 概述	125
思考与练习 3.3	82	4.1.2 产生红外吸收光谱的原因	127
阅读材料 光度分析装置和仪器的新技术	83	4.1.3 红外吸收光谱与分子结构关系的基本概念	129
3.4 可见分光光度法	83	4.1.4 常见官能团的特征吸收频率	135
3.4.1 显色反应和显色剂	83	思考与练习 4.1	137
3.4.2 显色条件的选择	86	阅读材料 一种检查肉质的新方法——红外光谱法	138
3.4.3 测量条件的选择	89	4.2 红外光谱仪	138
3.4.4 定量方法	91	4.2.1 色散型红外光谱仪	138
3.4.5 分析误差	95	4.2.2 傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR)	141
3.4.6 应用	96	4.2.3 常见红外光谱仪的使用及日常维护	143
思考与练习 3.4	98	思考与练习 4.2	145
阅读材料 光度分析中的导数技术	100	阅读材料 现代近红外光谱分析技术简介	145
3.5 目视比色法	100	4.3 实验技术	146
3.5.1 方法原理	100	4.3.1 红外试样的制备	146
3.5.2 测定方法	100	4.3.2 载体材料的选择	149
3.5.3 目视比色法的特点	101		
思考与练习 3.5	101		
阅读材料 目视比色分析法的发展	101		
3.6 紫外分光光度法	102		
3.6.1 概述	102		
3.6.2 方法原理	102		

4.3.3 红外光谱分析技术	149	思考与练习 5.2	175
思考与练习 4.3	150	阅读材料 化学家的通式“ C_4H_4 ”	175
阅读材料 生物反应过程培养液成分在线检测 技术之一——红外光谱法	151	5.3 原子吸收分光光度计	176
4.4 红外光谱法的应用	151	5.3.1 原子吸收分光光度计的主要 部件	176
4.4.1 定性分析	151	5.3.2 原子吸收分光光度计的类型 和主要性能	182
4.4.2 定量分析	155	5.3.3 原子吸收分光光度计的使用和维 护保养	184
思考与练习 4.4	157	思考与练习 5.3	188
阅读材料 近红外光谱——一种生物学 研究的有效方法	158	阅读材料 石墨原子化新技术	189
4.5 拉曼光谱简介	158	5.4 原子吸收光谱分析实验技术	189
4.5.1 方法原理	158	5.4.1 试样的制备	189
4.5.2 测量仪器	161	5.4.2 标准样品溶液的配制	191
4.5.3 应用概况	162	5.4.3 测定条件的选择	191
思考与练习 4.5	162	5.4.4 干扰及其消除技术	194
阅读材料 黄昆和他的拉曼光谱学	163	5.4.5 定量方法	198
4.6 实验	163	5.4.6 灵敏度、检出限和回收率	200
4.6.1 苯甲酸的红外吸收光谱测定 (压片法)	163	思考与练习 5.4	202
4.6.2 二甲苯的红外吸收光谱谱图 比较	164	阅读材料 色谱-原子吸收联用技术	204
4.6.3 高反射粉末样品漫反射光谱的 测定	166	5.5 原子荧光光谱简介	204
4.6.4 正丁醇-环己烷溶液中正丁醇含 量的测定	167	5.5.1 基本原理	204
本章主要符号的意义及单位	168	5.5.2 原子荧光分析的仪器装置	207
本章要点	168	5.5.3 原子荧光定量方法	210
理论知识部分	168	5.5.4 原子荧光光谱法的应用	210
操作技能部分	169	思考与练习 5.5	211
参考文献	169	阅读材料 以 ICP 作为原子化器的原子荧 光光谱仪	211
5. 原子吸收光谱法	170	5.6 实验	211
5.1 概 述	170	5.6.1 火焰原子吸收法最佳实验条件的 选择	211
5.1.1 原子吸收光谱的发现与发展	170	5.6.2 工作曲线法测定自来水中镁	214
5.1.2 原子吸收光谱分析过程	170	5.6.3 火焰原子吸收法测定钙时磷酸根 的干扰及其消除	216
5.1.3 原子吸收光谱法的特点和应用 范围	170	5.6.4 原子吸收法测水中铜	217
思考与练习 5.1	171	5.6.5 原子吸收法测定人发中锌含量	218
5.2 基本原理	171	5.6.6 石墨炉原子吸收光谱法测定血 清中的铬	220
5.2.1 共振线和吸收线	171	5.6.7 冷原子荧光法测定废水中痕 量汞	221
5.2.2 谱线轮廓与谱线变宽	172	本章主要符号的意义及单位	222
5.2.3 原子蒸气中基态与激发态原子的 分配	173	本章要点	223
5.2.4 原子吸收值与待测元素浓度的 定量关系	173	理论知识部分	223
		操作技能部分	223

参考文献	223	6.6.3 载气流速及柱温变化对分离度的影响	288
6. 气相色谱分析法	225	6.6.4 丁醇异构体混合物的 GC 分析——归一化法定量	289
6.1 方法原理	225	6.6.5 利用气-固色谱法分析 O ₂ 、N ₂ 、CO 及 CH ₄ 混合气体	290
6.1.1 色谱法概述	225	6.6.6 甲苯的气相色谱分析——内标法定量	292
6.1.2 色谱流出曲线常用术语	227	6.6.7 乙醇中水分的测定——外标法定量	294
6.1.3 色谱分离原理	230	6.6.8 丙酮中微量水分的测定——标准加入法定量	295
思考与练习 6.1	231	6.6.9 程序升温毛细管柱色谱法分析白酒主要成分	296
阅读材料 气相色谱——马丁与辛格 (Martin & Synage)	232	本章主要符号的意义及单位	299
6.2 气相色谱仪	232	本章要点	299
6.2.1 概述	232	理论知识部分	299
6.2.2 气路系统	233	操作技能部分	300
6.2.3 进样系统	237	参考文献	300
6.2.4 分离系统	239	7. 高效液相色谱法	302
6.2.5 检测系统	241	7.1 高效液相色谱的主要类型及选择	303
6.2.6 数据处理系统和温度控制系统	252	7.1.1 液-固吸附色谱	303
6.2.7 常见气相色谱仪的使用	254	7.1.2 液-液分配色谱	305
思考与练习 6.2	256	7.1.3 键合相色谱法	306
阅读材料 微型气相色谱的特点及应用	257	7.1.4 凝胶色谱法	310
6.3 气相色谱基本理论	258	思考与练习 7.1	311
6.3.1 塔板理论	258	阅读材料 农药残留物的检验	311
6.3.2 速率理论	259	7.2 高效液相色谱仪	311
思考与练习 6.3	261	7.2.1 仪器工作流程	312
阅读材料 水中的重金属元素	261	7.2.2 仪器基本结构	312
6.4 实验技术	262	7.2.3 常用高效液相色谱仪的使用及日常维护	322
6.4.1 色谱柱的总分离效能指标——分离度	262	思考与练习 7.2	325
6.4.2 分离操作条件的选择	262	阅读材料 药物分析技术简介	325
6.4.3 气相色谱定性分析	271	7.3 高效液相色谱基本理论与实验技术	326
6.4.4 气相色谱定量分析	273	7.3.1 速率理论	326
思考与练习 6.4	279	7.3.2 实验技术	327
阅读材料 气相色谱专家系统	280	7.3.3 高效液相色谱分析方法建立的一般步骤	331
6.5 气相色谱法的应用实例	281	7.3.4 定性与定量方法	334
6.5.1 石油化工产品的 GC 分析	281	思考与练习 7.3	335
6.5.2 高分子材料的 GC 分析	282	阅读材料 高效液相色谱专家系统	336
6.5.3 药物的 GC 分析	282	7.4 实验	337
6.5.4 食品的 GC 分析	282	7.4.1 混合维生素 E 的正相 HPLC 分	
6.5.5 香料与精油的 GC 分析	283		
6.5.6 农药的 GC 分析	283		
6.5.7 GC 在环境监测中的应用	283		
6.6 实验	284		
6.6.1 气相色谱气路连接、安装和检漏	284		
6.6.2 气相色谱填充柱的制备	286		

析条件的选择	337	9.1.2 发射光谱分析仪器	380
7.4.2 维生素 E 胶丸中 α -V _E 的定量测定	339	9.1.3 实验技术	382
7.4.3 果汁(苹果汁)中有机酸的分析	341	思考与练习 9.1	383
本章主要符号的意义及单位	343	9.2 毛细管电泳法	383
本章要点	343	9.2.1 基础知识	383
理论知识部分	343	9.2.2 毛细管电泳仪基本结构	385
操作技能部分	344	9.2.3 实验技术	386
参考文献	344	思考与练习 9.2	387
8. 离子色谱法	345	阅读材料 毛细管电泳在生命科学中的应用	387
8.1 基本原理	345	9.3 质谱法	388
8.1.1 离子交换剂及分离原理	345	9.3.1 基本原理	388
8.1.2 离子色谱法的分类及应用	348	9.3.2 质谱计	390
思考与练习 8.1	356	9.3.3 离子的主要类型	392
阅读材料 单柱离子排斥——阳离子交换色谱法测定酸雨组分	357	9.3.4 谱图解析	394
8.2 离子色谱仪	357	思考与练习 9.3	395
8.2.1 基本构造	357	阅读材料 质谱之祖——阿斯顿	395
8.2.2 常见离子色谱仪的使用及日常维护	362	9.4 核磁共振波谱法	396
思考与练习 8.2	364	9.4.1 基本原理	396
阅读材料 离子色谱法在食品无机离子分析中的最新应用	364	9.4.2 核磁共振波谱仪	403
8.3 实验技术	365	9.4.3 实验技术	405
8.3.1 溶剂和样品的预处理技术	365	思考与练习 9.4	406
8.3.2 分离方式和检测方式的选择	365	阅读材料 核磁共振技术的创立与发展	406
8.3.3 色谱参数的优化	367	9.5 实验	407
8.3.4 离子色谱定性, 定量方法	368	9.5.1 ICP 发射光谱法测定饮用水中总硅	407
思考与练习 8.3	368	9.5.2 单纯化合物 ¹ H-NMR 的结构鉴定	408
阅读材料 离子色谱固定相的发展	368	本章主要符号的意义及单位	409
8.4 实验	369	本章要点	410
8.4.1 自来水中阴离子的分析(非抑制型电导检测)	369	理论知识部分	410
8.4.2 啤酒中一价阳离子的定量分析	372	操作技能部分	410
本章主要符号的意义及单位	374	参考文献	410
本章要点	374	10. 仪器联用技术简介	412
理论知识部分	374	10.1 气相色谱-质谱联用	412
操作技能部分	374	10.1.1 气相色谱-质谱联用系统	412
参考文献	374	10.1.2 气相色谱-质谱联用的接口	413
9. 其他仪器分析法简介	376	10.1.3 实验技术	414
9.1 原子发射光谱法	376	10.1.4 气相色谱-质谱联用技术的应用	415
9.1.1 基本原理	376	思考与练习 10.1	415
		阅读材料 兴奋剂	416
		10.2 液相色谱-质谱联用	416
		10.2.1 液相色谱-质谱联用(LC-MS)要	

解决的重要问题	416	阅读材料 中药质量控制技术	420
10.2.2 液相色谱-质谱联用的接口	417	本章要点	420
10.2.3 液相色谱-质谱联用技术的 应用	418	参考文献	421
思考与练习 10.2	418	附录	422
阅读材料 探索生命的奥秘	418	附录 1 标准电极电位表 (18~25 ℃)	422
10.3 气相色谱-傅立叶变换红外光谱 联用	418	附录 2 某些氧化-还原电对的条件电位	424
10.3.1 气相色谱-傅立叶变换红外光 谱联用系统	419	附录 3 常见有机化合物的特征红外吸收	425
10.3.2 气相色谱-傅立叶变换红外光 谱联用的接口	419	附录 4 有机化合物中基团的拉曼光谱特 征频率和强度	433
10.3.3 气相色谱-傅立叶变换红外光 谱联用的应用	420	附录 5 部分有机化合物在 TCD 上的校正 因子	434
思考与练习 10.3	420	附录 6 部分有机化合物在 FID 上的校正 因子	437
		附录 7 一些重要的物理常数	438
		附录 8 常见仪器分析术语汉英对照	438

绪 论

0.1 仪器分析法及其特点

仪器分析法是以测量物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法。由于这类方法通常要使用较特殊的仪器,因而称之为“仪器分析”。

随着科学技术发展,分析化学在方法和实验技术上都在发生着日新月异的变化,特别是仪器分析法吸收了当代科学技术最新成就,不仅强化和改善原有仪器的性能,而且推出很多新的分析测试仪器,为科学研究和生产实际提供更多、更新和更全面的信息,成为现代实验化学的重要支柱。因此,常用仪器分析的一些基本原理和实验技术是必须要掌握的基础知识和基本技能。一旦掌握了这些知识和技能,将会迅速而精确地获得物质系统的各种信息,并能充分利用这些信息做出科学的结论。

仪器分析用于试样组分的分析具有操作简便而快速的特点,特别是对于含量低(如质量分数为 10^{-8} 或 10^{-9} 数量级)的组分的测定,更是有令人惊叹的独特之处,而这样的样品若采用化学方法来测定是徒劳的。另外,绝大多数分析仪器都是将被测组分的浓度变化或物理性质变化转变成某种电性能(如电阻、电导、电位、电容、电流等),因此仪器分析法容易实现自动化和智能化,使人们摆脱传统的实验室手工操作。仪器分析除了能完成定性定量分析任务外,还能提供化学分析法难以胜任的,如物质的结构、组分价态、元素在微区的空间分布等等诸多信息的测定。当然应该指出,仪器分析用于成分分析仍存在一定局限性。除了由于方法本身所固有的一些原因之外,还有一个共同点,这就是准确度不够高,通常相对误差在百分之几左右,有的甚至更大。这样的准确度对低含量组分的分析已能完全满足要求,但对常量组分就不能达到像化学分析法所具有的高的准确度。因此,在选择方法时,必须考虑这一点。此外,进行仪器分析之前,时常需要用化学方法对试样进行预处理(如富集、除去干扰物质等)。同时,进行仪器分析一般都要用标准物质进行定量工作曲线校准,而很多标准物质却需要用化学分析法进行准确含量的测定。因此,正如著名分析化学家梁树权先生所说“化学分析和仪器分析同是分析化学两大支柱,两者唇齿相依,相辅相成,彼此相得益彰”。

0.2 仪器分析的基本内容和分类

仪器分析法内容丰富,种类繁多,为了便于学习和掌握,将部分常用的仪器分析法按其最后测量过程中所观测的性质进行分类并列表如下。

本教材重点介绍紫外-可见分光光度法、红外光谱法、原子吸收分光光度法、电位分析法、库仑分析法、气相色谱法、高效液相色谱法。简要介绍原子发射光谱法、原子荧光光谱法、离子色谱法、毛细管电泳法、质谱、核磁共振光谱法和多机联用技术等。

方法的分类	被测物理性质	相应的分析方法(部分)
光学分析法	辐射的发射	原子发射光谱法(AES)
	辐射的吸收	原子吸收光谱法(AAS), 红外吸收光谱法(IR), 紫外及可见吸收光谱法(UV-VIS), 核磁共振波谱法(NMR), 荧光光谱法(AFS)
	辐射的散射	浊度法, 拉曼光谱法
	辐射的衍射	X 射线衍射法, 电子衍射法
电化学分析法	电导	电导法
	电流	电流滴定法
	电位	电位分析法
	电量	库仑分析法
	电流-电压特性	极谱分析法, 伏安法
色谱分析法	两相间的分配	气相色谱法(GC), 高效液相色谱法(HPLC), 离子色谱法
其他分析法	质荷比	质谱法

0.3 仪器分析的发展趋势

现代科学技术的发展、生产的需要和人民生活水平的提高对分析化学提出了新的要求,特别是近几年来,环境科学、资源调查、医药卫生、生命科学和材料科学的进展和深入研究对分析化学提出更为苛刻的要求。为了适应科学发展,仪器分析随之也将出现以下发展趋势。

(1) 方法创新。进一步提高仪器分析方法的灵敏度、选择性和准确度。各种选择性检测技术和多组分同时分析技术等是当前仪器分析研究的重要课题。

(2) 分析仪器智能化。微机在仪器分析法中不仅只运算分析结果,而且可以贮存分析方法和标准数据,控制仪器的全部操作,实现分析操作自动化和智能化。

(3) 新型动态分析检测和非破坏性检测。离线的分析检测不能瞬时、直接、准确地反映生产实际和生命环境的情景实况,不能及时控制生产、生态和生物过程。运用先进的技术和分析原理,研究并建立有效而实用的实时、在线和高灵敏度、高选择性的新型动态分析检测和非破坏性检测,将是 21 世纪仪器分析发展的主流。目前,生物传感器如酶传感器、免疫传感器、DNA 传感器、细胞传感器等不断涌现;纳米传感器的出现也为活体分析带来了机遇。

(4) 多种方法的联合使用。仪器分析多种方法的联合使用可以使每种方法的优点得以发挥,每种方法的缺点得以补救。联用分析技术已成为当前仪器分析的重要方向。

(5) 扩展时空多维信息。随着环境科学、宇宙科学、能源科学、生命科学、临床化学、生物医学等学科的兴起,现代仪器分析的发展已不局限于将待测组分分离出来进行表征和测量,而且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)也逐渐提到日程上来。采用现代核磁共振光谱、质谱、红外光谱等分析方法,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。

1. 电位分析法

1.1 基本原理

1.1.1 概述

电位分析法是电化学分析法的一个重要组成部分。

电化学分析是利用物质的电学及电化学性质进行分析的一类分析方法,是仪器分析的一个重要分支。

电化学分析法的特点是灵敏度、选择性和准确度都很高,适用面广。由于测定过程中得到的是电信号,因而易于实现自动化、连续化和遥控测定,尤其适用于生产过程的在线分析。随着科学技术的飞速发展,近年来电分析化学在方法、技术和应用上也得到了长足进展,并呈蓬勃发展的趋势。

根据测量的参数不同,电化学分析法主要分为电位分析法、库仑分析法、极谱分析法、电导分析法及电解分析法等(本教材只介绍电位分析法和库仑分析法)。这些电化学分析尽管在测量原理、测量对象及测量方式上都有很大差别,但它们都是在一种电化学反应装置上进行的,这种反应装置就是电化学电池。

1.1.1.1 电化学电池

电化学电池是化学能和电能进行相互转换的电化学反应器,它分为原电池和电解池两类。原电池能自发地将本身的化学能转变为电能,而电解池则需要外部电源供给电能,然后将电能转变为化学能。电位分析法是在原电池内进行的,而库仑分析法、极谱分析法和电解分析法是在电解池内进行的。电化学电池均由两支电极、容器和适当的电解质溶液组成。图 1-1 是 Cu-Zn 原电池示意图;图 1-2 是 Cu-Zn 电解池示意图。

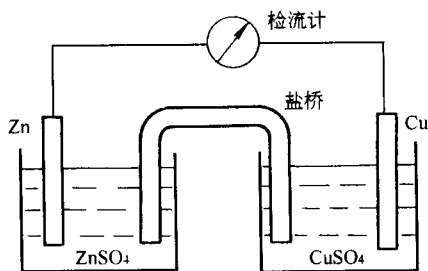


图 1-1 Cu-Zn 原电池示意图

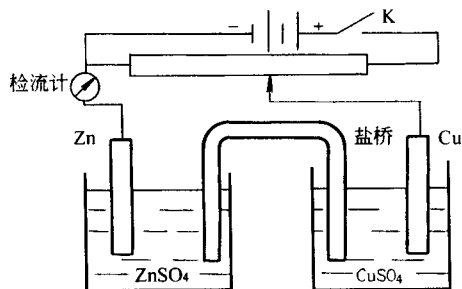
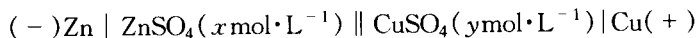


图 1-2 Cu-Zn 电解池示意图

为了简化对电池的描述,通常可以用电池表达式表示。如上述原电池可以表示为:



单竖线“|”表示不同相界面;双竖线“||”表示盐桥,说明有两个接界面。双竖线两侧为两个半电池,习惯上把正极写在右边,负极写在左边。

1.1.1.2 电位分析法的分类和特点

电位分析法是将一支电极电位与被测物质的活(浓)度^①有关的电极(称指示电极)和另一支电位已知且保持恒定的电极(称参比电极)插入待测溶液中组成一个化学电池,在零电流的条件下,通过测定电池电动势,进而求得溶液中待测组分含量的方法。它包括直接电位法和电位滴定法。

直接电位法是通过测量上述化学电池的电动势(见图 1-3),从而得知指示电极的电极电位,再通过指示电极的电极电位与溶液中被测离子活(浓)度的关系,求得被测组分含量的方法。直接电位法具有简便、快速、灵敏、应用广泛的特点,常用于溶液 pH 和一些离子浓度的测定,在工业连续自动分析和环境监测方面有独到之处。近年来,随着各种新型电化学传感器的出现,直接电位法的应用更加广泛。

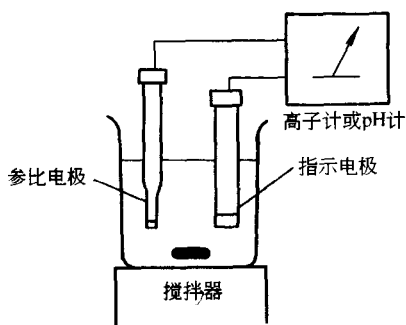


图 1-3 直接电位法示意图

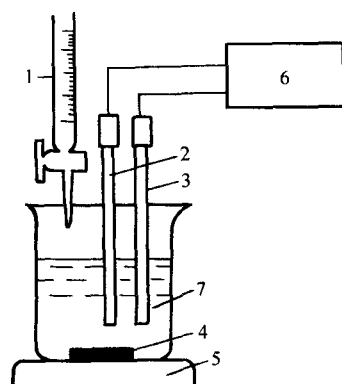
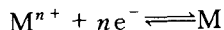


图 1-4 电位滴定示意图
1—滴定管;2—指示电极;3—参比电极;
4—铁芯搅拌棒;5—电磁搅拌器;
6—高阻抗毫伏计;7—试液

电位滴定法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分析方法(见图 1-4)。与化学分析法中滴定分析不同的是电位滴定的滴定终点是由测量电位突跃来确定,而不是由观察指示剂颜色变化来确定。因此,电位滴定法分析结果准确度高,容易实现自动化控制,能进行连续和自动滴定,广泛用于酸碱、氧化还原、沉淀、配位等各类滴定反应终点的确定,特别是那些滴定突跃小,溶液有色或浑浊的滴定,使用电位滴定可以获得理想的结果。此外,电位滴定还可以用来测定酸碱的离解常数、配合物的稳定常数等。

1.1.2 电位分析法的理论依据

将金属片 M 插入含有该金属离子 M^{n+} 的溶液中,此时金属与溶液的界面上将发生电子的转移,形成双电层,产生电极电位,其电极半反应为:



电极电位 $\varphi_{M^{n+}/M}$ 与 M^{n+} 离子活度的关系,可用能斯特(Nernst)方程式表示

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

式中, $\varphi_{M^{n+}/M}^{\ominus}$ 是标准电极电位, V; R 为气体常数, $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 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(Faraday)常数, 96486.7

① 当溶液的浓度很小时,可以将活度近似地看做浓度。

$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\alpha_{\text{M}^{n+}}$ 为金属离子 M^{n+} 的活度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 当离子浓度很小时, 可用 M^{n+} 的浓度代替活度。为了便于使用, 用常用对数代替自然对数。因此在温度为 25°C 时, 能斯特方程式可近似地简化成下式:

$$\varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\ominus + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg \alpha_{\text{M}^{n+}} \quad (1-2)$$

由式 (1-2) 可以得知, 如果测量出 $\varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$, 那么就可以确定 M^{n+} 的活度。但实际上, 单支电极的电位是无法测量的, 它必须用一支电极电位随待测离子活度变化而变化的指示电极和一支电极电位已知且恒定的参比电极与待测溶液组成工作电池, 通过测量工作电池的电动势来获得 $\varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$ 的电位。设电池为:



则电动势 (用 E 表示) 为:

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} + \varphi_{(\text{L})}$$

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; $\varphi_{(\text{L})}$ 为液体接界电位, 其值很小, 可以忽略^②。

所以
$$E = \varphi_{\text{参比}} - \varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = \varphi_{\text{参比}} - \varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\ominus - \frac{0.0592}{n} \cdot \lg \alpha_{\text{M}^{n+}} \quad (1-3)$$

式 (1-3) 中 $\varphi_{\text{参比}}$ 在一定温度下都是常数, 因此, 只要测量出电池电动势, 就可以求出待测离子 M^{n+} 的活度, 这是直接电位法的定量依据。

若 M^{n+} 是被滴定的离子, 在滴定过程中, 电极电位 $\varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\ominus$ 将随着被滴定溶液中的 M^{n+} 的活度即 $\alpha_{\text{M}^{n+}}$ 的变化而变化, 因此电动势 E 也随之不断变化。当滴定进行至化学计量点附近时, 由于 $\alpha_{\text{M}^{n+}}$ 发生突变, 因而电池电动势 E 也相应发生突变。因此通过测量 E 的变化就可以确定滴定的终点, 根据标准滴定溶液消耗的体积可以计算出被测物的含量, 这是电位滴定法的基本理论依据。

1.1.3 参比电极

参比电极是用来提供电位标准的电极。对参比电极的主要要求是: 电极的电位值已知且恒定, 受外界影响小, 对温度或浓度没有滞后现象, 具备良好的重现性和稳定性。电位分析法中最常用的参比电极是甘汞电极和银-氯化银电极, 尤其是饱和甘汞电极 (SCE)。

1.1.3.1 甘汞电极

(1) 电极组成和结构 甘汞电极由纯汞、 Hg_2Cl_2 -Hg 混合物和 KCl 溶液组成。其结构如图 1-5。

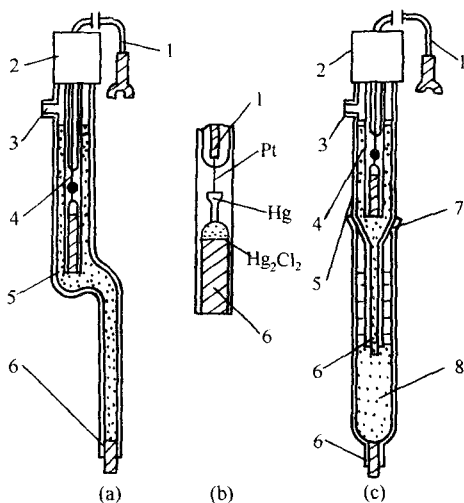


图 1-5 甘汞电极

(a) 单盐桥型; (b) 电极内部结构; (c) 双盐桥型
1—导线; 2—绝缘帽; 3—加液口; 4—内电极;
5—饱和 KCl 溶液; 6—多孔性物质;
7—可卸盐桥磨口套管; 8—盐桥内充液

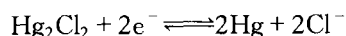
① 参比电极可作正极, 也可作负极, 由两电极电位的高低而定。

② 在两种组成不同或浓度不同的溶液接触界面上, 由于溶液中正负离子扩散通过界面的迁移率不相等, 破坏界面上电荷平衡, 形成双电层, 产生一个电位差。这电位差称为液体接界电位。在实际测试中, 由于使用了盐桥, 使液体接界电位减到很小, 在电动势计算中可忽略不计。

甘汞电极有两个玻璃套管，内套管封接一根铂丝，铂丝插入纯汞中，汞下装有甘汞和汞 ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}$) 的糊状物；外套管装入 KCl 溶液，电极下端与待测溶液接触处是熔接陶瓷芯或玻璃砂芯等多孔物质。

(2) 甘汞电极的电极反应和电极电位 甘汞电极的半电池为： $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{固})|\text{KCl}(\text{液})$

电极反应为：



25℃时电极电位为：

$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus - \frac{0.0592}{2} \lg \alpha_{\text{Cl}^-}^2 = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus - 0.0592 \cdot \lg \alpha_{\text{Cl}^-} \quad (1-4)$$

可见，在一定温度下，甘汞电极的电位取决于 KCl 溶液的浓度，当 Cl^- 活度一定时，其电位值是一定的。表 1-1 给出了不同浓度 KCl 溶液制得的甘汞电极的电位值。

表 1-1 25℃时甘汞电极的电极电位

名 称	KCl 溶液浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	电极电位/V
饱和甘汞电极(SCE)	饱和溶液	0.243 8
标准甘汞电极(NCE)	1.0	0.282 8
0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘汞电极	0.10	0.336 5

由于 KCl 的溶解度随温度而变化，电极电位与温度有关。因此，只要内充 KCl 溶液、温度一定，其电位值就保持恒定。

电位分析法最常用的甘汞电极的 KCl 溶液为饱和溶液，因此称为饱和甘汞电极 (SCE)。

(3) 饱和甘汞电极的使用 在使用饱和甘汞电极时，需要注意下面几个问题。

① 使用前应先取下电极下端口和上侧加液口的小胶帽，不用时戴上。

② 电极内饱和 KCl 溶液的液位应保持有足够的高度（以浸没内电极为度），不足时要补加。为了保证内参比溶液是饱和溶液，电极下端要保持有少量 KCl 晶体存在，否则必须由上加液口补加少量 KCl 晶体。

③ 使用前应检查玻璃弯管处是否有气泡，若有气泡应及时排除掉，否则将引起电路断路或仪器读数不稳定。

④ 使用前要检查，电极下端陶瓷芯毛细管是否畅通。检查方法是：先将电极外部擦干，然后用滤纸紧贴瓷芯下端片刻，若滤纸上出现湿印，则证明毛细管未堵塞。

⑤ 安装电极时，电极应垂直置于溶液中，内参比溶液的液面应较待测溶液的液面高，以防止待测溶液向电极内渗透。

⑥ 饱和甘汞电极在温度改变时常显示出滞后效应（如温度改变 8℃ 时，3 h 后电极电位仍偏离平衡电位 0.2~0.3 mV），因此不宜在温度变化太大的环境中使用。但若使用双盐桥型电极[见图 1-5(c)]，加置盐桥可减小温度滞后效应所引起的电位漂移。饱和甘汞电极在 80℃ 以上时电位值不稳定，此时应改用银-氯化银电极。

⑦ 当待测溶液中含有 Ag^+ 、 S^{2-} 、 Cl^- 及高氯酸等物质时，应加置 KNO_3 盐桥。

1.1.3.2 银-氯化银电极

(1) 电极的组成和结构 将表面镀有 AgCl 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, 其结构如图 1-6。

(2) 银-氯化银电极的电极反应和电极电位 银-氯化银电极的半电池为:

$\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{固}) | \text{KCl}(\text{液})$ 电极反应为:



25 °C 时电极电位为:

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\ominus} - 0.0592 \cdot \lg \alpha_{\text{Cl}^-} \quad (1-5)$$

可见, 在一定温度下银-氯化银电极的电极电位同样也取决于 KCl 溶液中 Cl^- 的活度。25 °C 时, 不同浓度 KCl 溶液的银-氯化银电极的电位如表 1-2 所示。

(3) 银-氯化银电极的使用 银-氯化银电极常在 pH 玻璃电极和其他各种离子选择性电极中用做内参比电极。银-氯化银电极不像甘汞电极那样有较大的温度滞后效应, 在高达 275 °C 左右的温度下仍能使用, 而且有足够稳定性, 因此可在高温下替代甘汞电极。

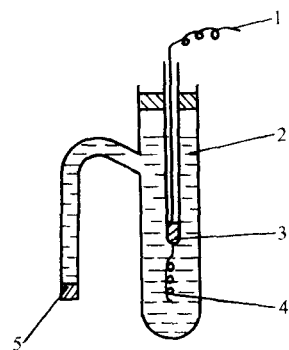


图 1-6 银-氯化银电极
1—导线; 2—KCl 溶液; 3—Hg;
4—镀 AgCl 的 Ag 丝; 5—多孔物质

表 1-2 25 °C 时银-氯化银电极的电极电位

名 称	KCl 溶液的浓度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	电极电位 / V
饱和银-氯化银电极	饱和溶液	0.200 0
标准银-氯化银电极	1.0	0.222 3
0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 银-氯化银电极	0.10	0.288 0

银-氯化银电极用做外参比电极使用时, 使用前必须除去电极内的气泡。内参比溶液应有足够高度, 否则应添加 KCl 溶液。应该指出, 银-氯化银电极所用的 KCl 溶液必须事先用 AgCl 饱和, 否则会使电极上的 AgCl 溶解。因为 AgCl 在 KCl 溶液中有一定溶解度。

1.1.4 指示电极

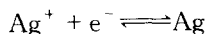
电位分析法中, 电极电位随溶液中待测离子活(浓)度的变化而变化, 并指示出待测离子活(浓)度的电极称为指示电极。

常用的指示电极有金属基电极和离子选择性电极两大类。

1.1.4.1 金属基电极

金属基电极是以金属为基体的电极, 其特点是: 它们的电极电位主要来源于电极表面的氧化还原反应, 所以在电极反应过程中都发生电子交换。常用的金属基电极有以下几种。

(1) 金属-金属离子电极 这类电极又称活性金属电极或第一类电极。它是由能发生可逆氧化反应的金属插入含有该金属离子的溶液中构成。例如将金属银丝浸在 AgNO_3 溶液中构成的电极, 其电极反应为:



25 °C 时的电极电位为:

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + 0.0592 \lg \alpha_{\text{Ag}^+} \quad (1-6)$$

可见, 电极反应与 Ag^+ 的活度有关, 因此这种电极不但可用于测定 Ag^+ 的活度, 而且可用于滴定过程中, 由于沉淀或配位等反应而引起 Ag^+ 活度变化的电位滴定。

组成这类电极的金属有银、铜、镉、锌、汞等。铁、钴、镍等金属不能构成这种电极。金属电极使用前应彻底清洗金属表面。清洗方法是先用细砂纸(金相砂纸)打磨金属表面,