

科学版学习指导系列

仪器分析

学习指导

方惠群 余晓冬 史 坚 编



科学出版社

www.sciencep.com

科学版学习指导系列

仪器分析学习指导

方惠群 余晓冬 史坚 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是根据1999年教育部理科化学教学指导委员会公布的《理科化学专业化学教学基本内容(Ⅱ)》编写的。

全书共17章,包括电化学分析法、色谱分析法、光学分析法以及复杂体系的综合分析等。每一章内容由教学基本要求、重点内容提示、常用公式、基本概念和术语、疑难问题解析以及综合练习几个部分组成,其中综合练习又包括一定数量的例题和自检题。

本书可供高等院校的化学、化工、环境以及相关专业的教师和学生作为“仪器分析”课程的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析学习指导/方惠群,余晓冬,史坚编. —北京:科学出版社,2004
(科学版学习指导系列)

ISBN 7-03-012435-9

I. 仪… II. ①方…②余…③史… III. 仪器分析-高等学校-教学参考资料 IV. O657

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第113259号

责任编辑:刘俊来 王志欣 吴伶俐 / 责任校对:包志虹

责任印制:安春生 / 封面设计:韩寿明

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年7月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2004年7月第一次印刷 印张: 20 1/2

印数: 1—3 500 字数: 388 000

定价: 28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

“仪器分析”已成为综合性大学化学系的基础课程之一。为了使學生更好地理解 and 掌握“仪器分析”课程中各方法的基本原理、应用以及分析仪器的基本部件的功能,我们按照 1999 年教育部理科化学教学指导委员会公布的《理科化学专业化学教学基本内容(Ⅱ)》编写了《仪器分析学习指导》一书。本书共 17 章。每一章内容包括教学基本要求、重点内容提示、常用公式、基本概念和术语、疑难问题解析以及综合练习等,并通过问答题、选择题和计算题的解答及解题思路的阐述,使學生加深理解和巩固所学的“仪器分析”课程的基本内容。

在本书编写过程中,参考了国内外一些教材和专著,在此向有关作者表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中可能存在错误和不妥之处,恳切希望广大读者批评指正。

编 者

2003 年 4 月于南京大学

目 录

前言

第一章 绪论	(1)
一、教学基本要求	(1)
二、重点内容提示	(1)
三、仪器分析课程的学习目的	(3)
四、仪器分析课程的学习方法	(3)
第二章 电化学分析概论	(6)
一、教学基本要求	(6)
二、重点内容提示	(6)
三、常用公式	(10)
四、基本概念和术语	(11)
五、疑难问题解析	(14)
六、综合练习	(16)
第三章 电位分析法	(24)
一、教学基本要求	(24)
二、重点内容提示	(24)
三、常用公式	(27)
四、基本概念和术语	(33)
五、疑难问题解析	(34)
六、综合练习	(37)
第四章 电重量分析和库仑分析法	(48)
一、教学基本要求	(48)
二、重点内容提示	(48)
三、常用公式	(50)
四、基本概念和术语	(55)
五、疑难问题解析	(56)
六、综合练习	(58)
第五章 伏安法和极谱分析法	(66)
一、教学基本要求	(66)

二、重点内容提示	(66)
三、常用公式	(70)
四、基本概念和术语	(74)
五、疑难问题解析	(75)
六、综合练习	(77)
第六章 色谱分析概论	(85)
一、教学基本要求	(85)
二、重点内容提示	(85)
三、常用公式	(88)
四、基本概念和术语	(90)
五、疑难问题解析	(91)
六、综合练习	(95)
第七章 气相色谱法	(101)
一、教学基本要求	(101)
二、重点内容提示	(101)
三、常用公式	(106)
四、基本概念和术语	(107)
五、疑难问题解析	(109)
六、综合练习	(111)
第八章 高效液相色谱法和毛细管电泳法	(122)
一、教学基本要求	(122)
二、重点内容提示	(122)
三、常用公式	(125)
四、疑难问题解析	(125)
五、综合练习	(128)
第九章 光学分析概论	(137)
一、教学基本要求	(137)
二、重点内容提示	(137)
三、常用公式	(139)
四、基本概念和术语	(141)
五、综合练习	(143)
第十章 原子发射光谱法	(147)
一、教学基本要求	(147)
二、重点内容提示	(147)

三、常用公式	(150)
四、基本概念和术语	(151)
五、综合练习	(153)
第十一章 原子吸收光谱法	(155)
一、教学基本要求	(155)
二、重点内容提示	(155)
三、常用公式	(159)
四、基本概念和术语	(160)
五、疑难问题解析	(161)
六、综合练习	(163)
第十二章 紫外-可见吸收光谱法	(167)
一、教学基本要求	(167)
二、重点内容提示	(167)
三、常用公式	(172)
四、基本概念和术语	(172)
五、疑难问题解析	(173)
六、综合练习	(177)
第十三章 分子荧光光谱法	(185)
一、教学基本要求	(185)
二、重点内容提示	(185)
三、常用公式	(189)
四、基本概念和术语	(190)
五、综合练习	(191)
第十四章 红外吸收光谱法和激光拉曼光谱法	(192)
一、教学基本要求	(192)
二、重点内容提示	(192)
三、常用公式	(198)
四、基本概念和术语	(199)
五、疑难问题解析	(202)
六、综合练习	(207)
第十五章 核磁共振波谱法	(216)
一、教学基本要求	(216)
二、重点内容提示	(216)
三、常用公式	(227)

四、基本概念和术语	(228)
五、疑难问题解析	(229)
六、综合练习	(230)
第十六章 质谱法	(241)
一、教学基本要求	(241)
二、重点内容提示	(241)
三、常用公式	(249)
四、基本概念和术语	(252)
五、疑难问题解析	(253)
六、综合练习	(254)
第十七章 复杂体系的综合分析	(278)
一、教学基本要求	(278)
二、重点内容提示	(278)
三、常用公式	(289)
四、基本概念和术语	(289)
五、疑难问题解析	(291)
六、综合练习	(293)
部分自检题参考答案	(307)
参考文献	(311)
附录	(312)
附录 I 一些基本常数表	(312)
附录 II 相对原子质量表	(313)
附录 III 298K 时标准电极电位和条件电位	(314)
附录 IV 298K 时一些与生物有关的标准电极电位和条件电位	(317)

第一章 绪 论

一、教学基本要求

- (1) 了解分析化学的发展。
- (2) 了解仪器分析的分类。
- (3) 掌握组成分析仪器的四个基本部件的功能。

二、重点内容提示

(一) 分析化学

分析化学是表征与测量的科学。分析化学是由各学科之间的相互渗透、相互促进而发展起来的。科学的发展已进入生命时代、信息时代、核能时代和太空时代。21 世纪是生命科学和信息科学的世纪,是建立可持续发展的世纪。因此,分析化学又面临一次新的挑战 and 自身发展的新机遇。

(二) 仪器分析

分析化学包括化学分析和仪器分析两大部分。

化学分析是指利用化学反应以及化学计量关系来确定被测物质含量的一类分析方法。这在大学一年级时已系统学习过。

仪器分析是根据物质的物理和化学等性质来获得物质的组成、含量、结构以及相关信息的一类分析方法。它主要可分为电化学分析法、色谱分析法和光学分析法三大类,每类还包括若干种分析方法。

(三) 分析仪器

仪器分析测定时需要使用各种类型的分析仪器。自动化程度越高,仪器的内部组成越复杂。然而,分析仪器一般由信号发生器、检测器(传感器)、信号处理器和读出装置等四个基本部件组成,如图 1.1 所示。

在学习时应根据各类分析仪器的组成方框图,了解每个组成部件的功能,特别是信号发生器和传感器。这样,即使仪器很复杂或更新了型号,操作者也能很快熟悉仪器,并将分析仪器用出水平。

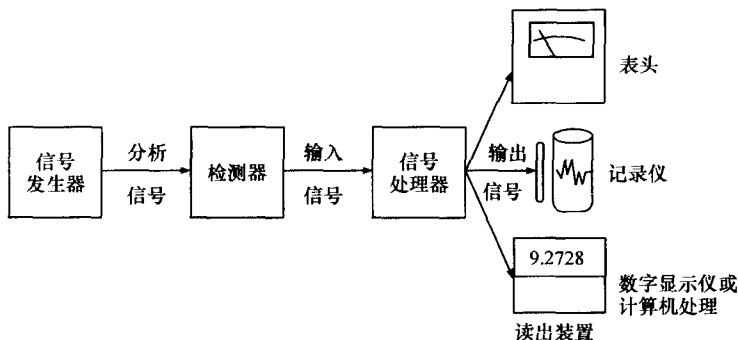


图 1.1 分析仪器的组成方框图

(1) 信号发生器。信号发生器的功能是使样品产生分析信号,它可以是样品本身,如 pH 计的信号发生器应视作溶液中的氢离子活度。紫外-可见分光光度计的信号发生器除样品溶液外,还有钨灯或氢灯。由此可见,样品溶液的制备极其重要。

(2) 传感器或检测器。它是将某种类型的信号变换成可检测的电信号的器件。传感器分为电压源、电流源和可变阻抗三种。在电化学分析法的仪器中,传感器是各种类型的电极。色谱分析法的传感器是色谱仪中各种检测器,如热导检测器等。光学分析法的传感器是分光光度计中的光电管或光电倍增管等。传感器性能的优劣和使用正确与否,将直接影响测定结果,尤其是电化学分析中的电极,有的可在市场上购买;有的必须自己制备,特别是在科学研究中。因此,必须十分重视。

(3) 信号处理器。它将微弱的电信号加以放大,以便读出装置指示或记录。

(4) 读出装置。它将信号处理器输出的信号显示出来,读出装置有表头、记录仪和计算机显示屏等。

在后续的学习过程中,应对照电化学分析法、色谱分析法和光学分析法等各种分析仪器,掌握它们各自采用的传感器及其功能,了解传感器将何种信号变换成可检测的何种电信号,以实现非电量的检测。

例 1-1 用 pH 计测定溶液的 pH 时,采用何种传感器? 它的作用是什么?

答 传感器为 pH 玻璃电极。它将试液浓度变换为电位。

例 1-2 用紫外-可见分光光度计测定试液吸光度值时,仪器中采用何种传感器? 使用仪器时应注意什么?

答 传感器为光电倍增管(或光电管),它将浓度变换为电流。在仪器使用过程中应注意:暂不测定时应及时关闭光路闸门,以防止长时间连续光照引起光电倍增管“疲劳”。

三、仪器分析课程的学习目的

仪器分析课程的学习目的,在我们编写的教材^①第4页最后一段的表述做了充分的回答:“一个化学工作者必须掌握仪器分析的原理和应用,只有这样才能懂得仪器分析各方法的适用性、灵敏度和准确度,才能在解决某个具体问题的许多途径中做出合理的选择,提高分析问题和解决问题的能力”。这就是说,对于化学工作者来说,应掌握或至少了解仪器分析诸方法的原理、测定条件和检测限等。这样,才能准确地掌握用各种仪器分析方法去解决化学的表征与测量问题,以获得创新性的成果。一句话,学是为了用、为了解决实际问题。

思考题 1-1 某新合成的有机试样的结构如何确证?

当然,在有机化学课程的学习中,你可能已掌握。然而,在你修完本课程的时候,一定会更全面地掌握如何用紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法和质谱法等“四谱”来确证(表征)其结构。

思考题 1-2 测定茶叶中的微量 Cu^{2+} (试样已处理成溶液),有哪几种仪器分析方法可供选择? 其中哪几种测定方法更为合适?

用已学过的化学分析中的滴定分析方法来测定微量成分显然有困难。在你修完仪器分析课程的时候,一定懂得有多种测定方法可以选择。此时,你可很自信地根据分析要求及设备条件,选择一种最佳的分析方法,以取得茶叶中微量铜的满意结果。

(思考题 1-1 和思考题 1-2 的解题思路可参阅第十七章“复杂体系的综合分析”中 17.5 节综合练习的例题 8 和例题 11)

在你顺利地修完大学本科仪器分析基础课程时,再回味一下“分析化学是表征与测量的科学”这科学论断时,一定对其内涵领会更深刻、更全面,并以此为起点,锲而不舍,为分析化学学科在国民经济、国家安全和科学研究领域中做出卓越的贡献。

四、仪器分析课程的学习方法

在教授仪器分析这门基础课程时,以往有同学反映这门课程很重要,但涉及的分析方法多,不容易学,难掌握等。任何事物都具有两重性。研究的对象有无机物质和有机物质以及要解决的各种实际问题不计其数。因此,对其中许多实际问题

^① 方惠群,于俊生,史坚. 2002. 仪器分析. 北京:科学出版社.

用一种仪器分析方法去解决其“表征和测量”问题显然是不现实的,必须掌握现有的各种分析方法,并不断研究开发新的方法,才能达到真正解决实际问题的目的,才能获得创新性的成果。

学习方法很多,因人而异,提出以下几点仅供参考。

(一) 在比较中学习,培养分析问题和总结问题的能力

仪器分析中的电化学分析法、色谱分析法、光学分析法和表面分析法等方法,它们都是在某些基本理论或定律的基础上建立起来的。电化学分析法的电位分析法、库仑分析法和极谱分析法中的能斯特方程、法拉第定律和 Cottrell 方程等基本理论和定律;色谱分析法的气相色谱法、液相色谱法中的分配定律、塔板理论和速率理论;光学分析法的原子吸收光谱法、紫外-可见吸收光谱法和红外吸收光谱法中的比尔定律等。在学习过程中应抓住各方法的基本理论、仪器基本部件的功能及各方法的主要应用,并加以比较,找出他们的共同点和不同点,就较容易将这门基础课学扎实。例如,原子吸收光谱法和紫外-可见吸收光谱法的定量分析都是建立在比尔定律的基础上,这是它们的共同点;在应用该定律时又有区别,即只有当以空心阴极灯的锐线光源为激发光源,用测量峰值吸收系数的方法代替吸收系数积分值时,原子吸收光谱法才能使用比尔定律;紫外-可见吸收光谱法是以钨灯或氘灯的连续光源发出的,经单色器获得的单色光为激发光源,这是不同点之一。抓住这些最基础的内容,再结合两种方法本身的具体要求和特点,就容易达到学习的目的,也容易记忆。

同学们在学习过程中要善于发现问题,善于分析和总结问题。

(二) 反复学习和实践,加深对各方法原理和基本概念的理解

在学习本课程选用的仪器分析教材基础上进行实践。独立地适当选做每章末的习题,若不能解答,不要急于请教同学或老师,更忌不经思考模仿同学的作业。此时,应再复习理解有关章节的内容,然后再做习题直至自己能解答。

认真仔细地做好教学上安排的仪器分析实验,这样肯定有助于加深各方法原理和基本概念的理解。

(三) 理解和记忆相结合

在理解和掌握基本原理以及公式的物理意义基础上,记忆某些重点内容和常用公式,可以达到熟能生巧和事半功倍的效果。

(四) 查阅文献资料,参加科学讲座,培养创新精神

通常,在课堂上获得的仪器分析知识是最基础的,这是必要的。基础打扎实了,在今后工作中才能进一步深入研究,有所创新,有所发明。正如打结实了的地基才能建高楼大厦一样。另外,为了扩大知识面,了解当前国内外分析化学研究的前沿课题,拓宽思路,培养创新精神,可以适当地读一点仪器分析的中外文参考书;有条件的同学可进图书馆查阅文献,如《分析化学》、《大学化学》以及外文期刊等;参加相关学科的前沿讲座等。

第二章 电化学分析概论

一、教学基本要求

- (1) 掌握原电池和电解池的构成。
- (2) 掌握用能斯特方程表示电极电位(或电池电动势)与电极表面溶液活度间的关系。
- (3) 了解电极的类型及能斯特表达式。
- (4) 掌握三种传质过程及其 Cottrell 方程。
- (5) 掌握法拉第定律。

二、重点内容提示

电化学分析与溶液的电化学性质有关。溶液的电化学性质是指构成电池的电极性质(电极电位、电流、电量和电导等)和化学性质(溶液的化学组成和浓度等)。电化学分析法利用这些性质,通过电极这个传感器将被测物质的浓度转换成电学参数而加以测定的方法。

(一) 原电池和电解池

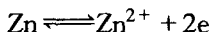
电池是化学能与电能互相转变的装置。

每个电池由两个半电池构成,每个半电池由一支电极与它所接触的电解液组成。

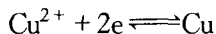
电池分为原电池和电解池,它们在电化学分析法中都被采用。

原电池将化学能转变为电能,在外电路接通的条件下,反应可以自发地进行并向外电路供给电能。锌铜原电池,锌片放入 ZnSO_4 溶液中,铜片放入 CuSO_4 溶液中,两电解液之间用烧结玻璃或半渗透膜隔开。当两电极接通后锌铜电极上的半反应分别为

锌电极上的反应



铜电极上的反应

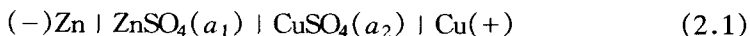


电池的总反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

按规定,把电池的负极写在左边,它发生氧化反应;正极写在右边,发生还原反应。

锌电极带负电,铜电极带正电,锌电极是原电池的负极,铜电极是正极。电流的方向与电子流动的方向相反,电流从电势高的正极流向低的负极。电池的电动势在电流为零的条件下用电位计测量。

锌铜原电池可书写为



式中, a_1, a_2 分别表示两电解液的活度。两边的单竖“|”表示金属和溶液的两相界面,中间的单竖“|”表示两种浓度或组成不同的电解质界面处存在的电位差,这种电位差称为液接电位。

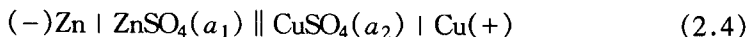
该电池的电动势 E 等于两电极的电极电位差与液接电位的代数和

$$E = (\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}) + \varphi_{\text{液接}} \quad (2.2)$$

电动势的通式为

$$E = (\varphi_{\text{右, 还原}} - \varphi_{\text{左, 还原}}) + \varphi_{\text{液接}} \quad (2.3)$$

为了减小液接电位,可以在两种电解液之间插入盐桥,代替原来的烧结玻璃。用盐桥组成的电池书写为



中间的双竖“||”表示盐桥。在使用盐桥的条件下,液接电位 $\varphi_{\text{液接}}$ 忽略不计,电池电动势的通式(2.3)改写为

$$E = \varphi_{\text{右, 还原}} - \varphi_{\text{左, 还原}} \quad (2.5)$$

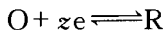
根据式(2.5)计算所得的电池电动势 E 为正值,是原电池。若 E 为负值,则是电解池,反应不能自发地进行,要使该反应能够进行,必须加一个大于该电池电动势的外加电压。

不管是原电池还是电解池,发生氧化反应的电极都称为阳极;发生还原反应的电极都称为阴极。

(二) 能斯特方程

能斯特方程可以表示电极的电极电位与电极表面溶液活度间的关系,也可以表示电池的电动势与电极表面溶液活度间的关系。

对于任意给定的电极,若电极反应为



则电极电位的能斯特方程的通式为

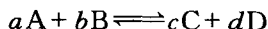
$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_R}{a_O} \quad (2.6)$$

式中: a 为活度; 下标 O 和 R 分别表示氧化态和还原态; R 为摩尔气体常量; F 为法拉第常量; T 为热力学温度; Z 为电极反应中电子的计量系数; $\varphi^{\ominus}$ 为氧化态和还原态活度等于 1 时的标准电极电位。当 $T = 298.15\text{K}$ 时, 有

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{0.0592}{Z} \lg \frac{a_R}{a_O} \quad (2.7)$$

式(2.7)为电极电位 φ 与电极表面溶液活度 a 间关系的能斯特方程。

电池的总反应为两个半反应之和, 若电池的总反应的通式为



则该电池的电动势为

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.0592}{Z} \lg \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (2.8)$$

式(2.8)为电动势 E 与电极表面溶液活度 a 间关系的能斯特方程。

当电池反应达到平衡时, 两电极电位相等, E 等于零, 则式(2.8)为

$$E^{\ominus} = \frac{0.0592}{Z} \lg \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} = \frac{0.0592}{Z} \lg K_a^{\ominus} \quad (2.9)$$

式中, $K_a^{\ominus}$ 为反应的平衡常数。

利用式(2.9)可以求得反应的平衡常数。

式(2.8)中的标准电动势 $E^{\ominus}$ 为两标准电极电位之差, 即

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{右, 还原}}^{\ominus} - \varphi_{\text{左, 还原}}^{\ominus} \quad (2.10)$$

(三) 电极-溶液界面的传质过程

电化学分析中, 溶液中物质的传质过程有对流、电迁移和扩散三种, 相应产生的电流分别为对流电流、迁移电流和扩散电流。

1. 对流传质

对流传质是在机械搅拌或温度差等因素的影响下, 物质随流动的液体而移动产生的。

在库仑分析法中采用电磁搅拌溶液来促进对流传质。在直流极谱法、单扫描极谱法和脉冲极谱法中让溶液静止的目的是为了消除对流传质对电流的贡献。

2. 电迁移传质

电迁移传质是由电场引起的。在外加电压的作用下,带正电荷的离子向负电极移动;带负电荷的则向正电极移动。电荷通过溶液中离子的迁移而传送。溶液中加入大量的电解质如 KCl 等,此时电荷主要由高浓度的 K^+ 和 Cl^- 传送,从而消除了迁移电流。溶液中加入的电解质称为支持电解质。极谱分析中加入大量支持电解质的目的是为了消除迁移电流的影响。

3. 扩散传质

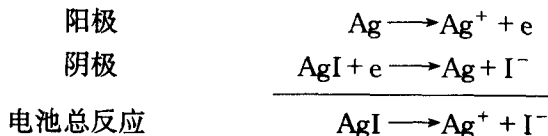
扩散传质是由溶液中不同区域的物质浓度不同,即浓度梯度引起的。溶液中存在浓度梯度时,物质将从高浓度区域向低浓度区域传送。此时,物质在电极上反应而产生的电流称为扩散电流。在极谱分析中扩散电流与被测物质的浓度成正比,这是定量分析的基础。

(四) Cottrell 方程和法拉第定律

Cottrell 方程和法拉第定律见下节“三、常用公式”。

例 2-1 电池(298K): $Ag|Ag^+(0.10mol \cdot L^{-1}) || I^-(0.010mol \cdot L^{-1}), AgI|Ag$ 的电动势为 0.771V。试仅从这些数据计算 AgI 的溶度积 K_{sp} ?

解 首先写出半电池反应和电池总反应



由电池总反应和式(2.8)得电动势

$$E = E^\ominus - \frac{0.0592}{1} \lg [Ag^+][I^-]$$

将数据代入算出标准电动势 $E^\ominus$

$$\begin{aligned} 0.771 &= E^\ominus - 0.0592 \lg(0.10)(0.010) \\ E^\ominus &= -0.949V \end{aligned}$$

根据式(2.9)得

$$\begin{aligned} E^\ominus &= 0.0592 \lg K_{sp, AgI} \\ \lg K_{sp, AgI} &= \frac{-0.949}{0.0592} = -16.03 \end{aligned}$$

所以 AgI 的溶度积 K_{sp} 为 9.3×10^{-17} 。