

化学分析的仪器方法

〔美〕 G. W. 尤因著

华东化工学院分析化学教研组译

朱 明 华 校

高等教育出版社

本书系根据 G. W. 尤因著“化学分析的仪器方法”一书第四版译出。全书共分二十七章,对近代仪器分析法的理论及实践作了概括性的讨论。书中所用单位,除少数例外,都转换为国际单位制单位。

本书可作为高等院校化学系、化工系师生的仪器分析教学参考书,也可供有关科技人员参考。

本书由华东化工学院分析化学教研组翻译,经朱明华总校。

GALEN W. EWING
**INSTRUMENTAL METHODS
OF CHEMICAL ANALYSIS**

McGraw-Hill Book Company, 1975

化学分析的仪器方法

〔美〕 G. W. 尤因著

华东化工学院分析化学教研组译

朱明华 校

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 19.25 字数 460,000

1986年7月第1版 1986年7月第1次印刷

印数 00,001—8,050

书号 13010·01079 定价 4.35 元

目 录

序

第一章	绪言	1
第二章	光学方法引言	8
第三章	辐射的吸收: 紫外及可见光	39
第四章	分子发光: 荧光测定法及磷光测定法	97
第五章	辐射的吸收: 红外	116
第六章	辐射的散射	155
第七章	原子吸收	169
第八章	发射光谱学: 电激发及火焰激发	186
第九章	偏振测定法、旋光色散及圆二向色性	201
第十章	X射线分析法	213
第十一章	电子及离子能谱学	245
第十二章	核磁共振波谱分析	269
第十三章	电化学方法引言	294
第十四章	电位分析法	308
第十五章	伏安法、极谱法及其它有关方法	326
第十六章	电沉积法及库仑分析法	365
第十七章	电导分析法	379
第十八章	界面分离引言	388
第十九章	气相色谱法	405
第二十章	液相色谱法	432
第二十一章	质谱分析法	360

第二十二章	测温法.....	488
第二十三章	作为分析工具的放射现象.....	506
第二十四章	自动分析器.....	538
第二十五章	分析中的一般考虑.....	549
第二十六章	分析仪器的电子线路.....	563
第二十七章	仪器—计算机联用.....	601
附录		608

第一章 绪 言

分析化学可定义为测定物质的组成——物质所含元素或化合物——的科学和技术。历史上，分析方法的发展同新的测量仪器的采用密切相关。最早的定量分析是重量法，它是由于精密天平的发明才成为可能的。不久发现，用仔细校正的玻璃器皿，通过重量法标定的溶液来进行容量法测定可大大节约时间。

十九世纪末的十年内，光谱仪的发明产生了一种经证明为极有成效的分析方法。起先它只应用于定性分析；多年来重量法和容量法仍然是几乎所有分析中可使用的唯一定量分析方法。以后逐渐引入了一些比色法和比浊法。然后，还发现应用电测量方法有利于检测滴定终点。约自 1930 年以来，电子学的迅速发展导致了分析仪器的重大革命。今天，一个化学家，无论他是否把自己称作分析专家，都必须具备三十年前实际上是人所不知的十二种左右的仪器方法的业务知识。

一种特定元素或化合物的几乎任何物理特性都可用作它的分析方法的依据。因此，光的吸收、溶液的电导或气体的电离均能用作分析手段。整个一系列有关的技术取决于不同元素的不同电性质，例如它们的氧化还原电位。由人工放射性现象产生了一些意义重大的分析方法。研究这许多现代仪器分析方法的可能性就是本书的目的。

在分析中有用的物理性质

下面是已发现能适用于化学分析的物理性质一览表。虽然这个表

• 1 •

8710378

并非详尽无遗,但它肯定包括了所有那些已作了广泛研究的性质,也包括了一些尚未充分探讨的性质。

广延性质

1. 质量
2. 容积(液体或气体的)

机械性质

1. 比重(或密度)
2. 表面张力
3. 粘度
4. 声速

涉及与辐射能相互作用的性质

1. 辐射的吸收
2. 辐射的散射
3. 拉曼效应
4. 辐射的发射
5. 折射率和折射色散
6. 平面偏振光的旋光性和旋光色散
7. 圆振二向色性
8. 荧光及磷光
9. 衍射现象
10. 核磁共振及电子磁共振

电性质

1. 半电池电位

2. 电流-电压特性
3. 电导
4. 介电常数

热性质

1. 转变温度
2. 反应热
3. 热传导(气体的)

核性质

1. 放射性
2. 中子截面
3. 同位素质量

分析前的分离方法

人们总希望找到对每种元素或基团或对于各类化合物是特效的分析方法。使人遗憾的是,只有少数方法是完全特效的,因而经常需要进行定量分离,以使所需组分以可测量的形式分离出来或除去干扰物质。一些分离方法为:

1. 沉淀
2. 电解沉积
3. 蒸馏
4. 溶剂萃取或反萃取
5. 分配色谱
6. 吸附色谱
7. 离子交换

8. 电泳

9. 渗析

电 子 学

仪器所执行的基本任务是将化学信息转变力能为操作者直接观测到的形式。这可借助于传感器来进行,它是一种能够将能量从一种范畴(化学的)转换成另一种范畴的(通常是电的)元件。然后由仪器的电子设备部分来处理电信号(即将它分离、放大、与一标准比较,就其功能进行修正),最后用仪表或自动记录仪读出。

大部分实验室仪器包含电子器件。分析仪器的特征在于它们都设计得尽可能灵敏,因此,它们必须能精确地测量由主要待测元素所产生的最小信号。几乎总是需要放大,实现这种放大的最通用方法是借助电子设备。

在许多方法中,需要对化学体系施加某种激励(例如一束辐射),这些激励常用附加的电子器件来产生或至少用这些器件来测量及调节。

由于电子器件与化学仪器具有这些密切关系,电子学基础就成为任何仪器论述的一个组成部分。幸而现代电子设备在积木化方向上已取得了进展。作为低价插件的各种放大器和逻辑元件是可以买到的,它们可用作积木式元件以构成本书所介绍的大部分电子设备。商品设备常不把这种积木式元件作为分立的结构整体来使用,但其涉及的原理是相同的。

与我们主题有关的电子学方面的简短论述,在本书最后的章节中介绍。如有需要,对这些内容可单独进行学习,或把这些内容用作为资料,以帮助我们更好地理解所使用的仪器。

滴 定

滴定可定义为借确定某标准试剂的精确当量数来测定一未知组分。物理测量包括两个方面：等当点的检测和所消耗的试剂量的测定。除非另作说明，通常试剂的量是用滴定管作容量测定的。主要的例外是库仑滴定，在库仑滴定中试剂是于需要时当场以电解产生的，它的量用电测量来测定。

本书所叙述的许多分析方法，常常在简化所用仪器的情况下，都可用于探索滴定过程。这些应用均在各章的结尾处予以讨论。

关于单位的注释

单位及其符号的世界性统一对科学的未来是头等重要的。在这方面，一系列国际会议在美国国家标准局及其他国家的相应机构的合作下作了坚决的努力。这一努力就产生了国际单位制(Système International d'Unités, 缩写为SI)。此系统已于美国国家标准局出版的小册子*中予以叙述。

本书中全部采用SI单位。对广为采用的其它单位将予以指出。到目前为止，本书中的主要不同是抛弃了那些熟知的单位，如埃、微米(micron)、高斯和托。另一个与美国习惯不合的是 metre (米)的拼法。宁可用这种拼写方式，以避免单位(例如 micrometre 微米， 10^{-6}m)和仪器(micrometer, 测微计, 测量工具)之间的混

* C. H. Page and P. Vigoureux(eds.), *The International System of Units (SI)*, 1972. 由 Superintendent of Documents, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C. 20402 供应; SD 目录号 C 13.10:330/2; 价格 30 美分。

译者注：我国于1984年2月已发布了“中华人民共和国法定计量单位”。

同。

用于构成十进倍数和分数单位的标准词头是:

因数	词 头	符号
10^{12}	tera 太	T
10^9	giga 吉	G
10^6	mega 兆	M
10^3	kilo 千	k
10^2	hecto 百	h
10^1	deka 十	da
10^{-1}	deci 分	d
10^{-2}	centi 厘	c
10^{-3}	milli 毫	m
10^{-6}	micro 微	μ
10^{-9}	nano 纳	n
10^{-12}	pico 皮	p
10^{-15}	femto 飞	f
10^{-18}	atto 阿	a

书 刊 介 绍

学生如欲对本书所叙述的任何题目作更深入研究,可以通过多种途径查阅有关资料。当然有一般的原始资料,诸如化学文摘(*Chemical Abstracts*),这一类资料能应用于化学的所有分科。

在分析化学领域内的重要期刊已有激增。分析化学(*Analytical Chemistry*)、分析化学学报(*Analytica Chimica Acta*)、塔兰塔(*Talanta*)、化验师(*The Analyst*) (包括分析文摘 *Analytical Abstracts*)、分析化学杂志(*Zeitschrift für analytische Chemie*)及分析通讯(*Analytical Letters*),试图进行一般性分析报导。在专门领域方面,则有电分析化学杂志

(*Journal of Electroanalytical Chemistry*)、色谱学杂志 (*Journal of Chromatography*)、气相色谱杂志 (*Journal of Gas Chromatography*)、光谱化学学报 (*Spectrochimica Acta*)、分析生物化学 (*Analytical Biochemistry*) 等等。着重于仪器本身,则可查阅科学仪器评论 (*Review of Scientific Instruments*)、科学仪器杂志 (*Journal of Scientific Instruments*) 和化学仪器 (*Chemical Instrumentation*)。化学教育杂志 (*Journal of Chemical Education*) 每月刊出化学仪器专栏并附加有关分析方面的文章。

在理论方面,由 I. M. 科尔索夫及 P. J. 伊文编辑的“分析化学专论” (*Treatise on Analytical Chemistry*, Wiley-Interscience, New York) 是很有价值的,尤其是第一部分。由韦斯伯格 (A. Weissberger) 和罗西特 (B. W. Rossiter) 编辑的“化学的物理方法” (*Physical Methods of Chemistry*, Wiley-Interscience) 丛书的许多卷提供丰富的分析仪器资料。同样不可忽视的是“分析化学和仪器进展” (*Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*) 丛书,这也是由 Wiley-Interscience 所出版的。

分析化学(杂志) (*Analytical Chemistry*) 发行的年度评论 (*Annual Reviews*) 每年四月份出版,有全部分析领域方面的评论综述;双年度时评论按涉及的分析原理来分类,单年度则按应用范围来分类。科学研究协作委员会分析化学评述 (*CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*) 是选题的详尽论述的又一来源。

大量有价值的资料并具有理论原理的简明评论,已收集在由麦蒂斯 (L. Meites) 主编的“分析化学手册” (*Handbook of Analytical Chemistry*) 中,由 McGraw-Hill 于 1963 年出版。

(殷龙彪译)

第二章 光学方法引言

分析方法中主要的一类方法是以辐射能与物质的相互作用为基础的。本章将复习一下辐射和物质的一些有关性质，然后讨论应用于全部或几个光谱区的光学仪器的那些特征。在以后的章节中 will 分别对每个主要光谱区(可见, 紫外, 红外, X 射线, 微波)就理论、仪器和化学应用等方面进行讨论。

辐射能的本质

对辐射电磁能的性质的研究，揭示了在对其本质理解上最重要的二象性。在一些方面，它呈现波动性，而在另一些方面，显然辐射是由一系列离散的能量包(光子)所构成。虽然当涉及大量光子时，用波的图象可得到大致正确的结果，然而当严格地处理物质和辐射的相互作用时，则几乎总是要用到光子这个概念的。

辐射能可用一些性质或参数来描述。频率 ν 是用电磁波来描述的每秒内振荡的次数，通常的频率单位是赫兹(1 赫 = 1 周/秒)。辐射通过真空的传播速度 c 非常接近于 $2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，通过透明介质则稍微小一些。

波长 λ 是辐射束的相邻波峰之间的距离。它可用速度与频率之比表示。波长的单位是微米 ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$; 以前称为 *micron*, μ) 和纳米 ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$; 以前称为 *毫微米*, $\text{m}\mu$)。埃 ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 在光谱学中被广泛应用。另一较方便量是波数 $\tilde{\nu}$, 即每厘米内波

的数目*。它的单位是厘米的倒数(cm^{-1})，有时称为开瑟(kaiser)。

速度、波长、频率和波数的关系可用下式表示：

$$v = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu} \quad (2-1)$$

光子的能量 E 与频率成正比：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (2-2)$$

这里， h 为普朗克常数，非常接近于 $6.6256 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。因此，能量和波长成反比，而与频率或波数则成正比。为此，以频率或波数描述光谱图较之波长更受欢迎。

特别对于核辐射及 X 射线，用其光子的能量(以电子伏特 eV为单位)来表征辐射是方便的： $1\text{eV} = 1.6020 \times 10^{-19} \text{J}$ ，相当于频率 $\nu = 2.4186 \times 10^{14} \text{Hz}$ 或(在真空中)波长 $\lambda = 1.2395 \times 10^{-6} \text{m}$ 。倍数单位千电子伏特(k eV)和兆电子伏(M eV)是经常碰到的。

辐射束携带着由辐射源发射的能量，通过一种介质或一系列介质而到达接受器，并在那里被吸收。在由辐射源到最终接收器的路程中，此辐射束可能部分被其通过的介质所吸收，可能被反射、折射或衍射而改变其方向，也可能部分偏振化或全偏振化。

因为单位时间的能量是功率，因此人们常对辐射束的辐射功率感兴趣，这个量往往被不确切地称为强度。更确切地说，强度是指由辐射源于特定方向上单位立体角发射的功率。光电池产生的响应与入射到它的敏感表面上的总功率有关。另一方面，照相干板表示的为曝光时间内功率的总和。因此，它的响应(银沉积)是单位面积总的入射能量(而不是功率)的函数。光电池和照相干板，一如

* 遗憾的是选择了符号 $\tilde{\nu}$ 来表示波数，因为它可能与频率 ν 相混淆，确实，在某些物理学领域中习惯以正好相反的意义来使用这些符号。象“1600 波数的频率”这样的表示法，虽常在文献中出现，但却是不正确的。频率可与波数成正比例，但不能与它相等，因其量纲是不等的。而且，波数不是一个单位，因而“1600 波数”与将这页书的尺寸描述为“6 距离宽”一样不正确。

人的眼睛那样,其灵敏度与波长是一种多少有些复杂的函数关系。

光谱区域

辐射能的光谱可方便地分为几个区域,如表 2-1 所示。这些区的界限是由产生和检测辐射的适当实验方法的实际限度所决定的。表中的数值本身并非特别重要,而应看作仅仅是粗略的分界。

光谱区域的区分对化学家还有附加的意义,因为辐射与化学体系的相互作用遵循不同的机理,且可提供不同种类的信息。与逐个区域有关的最重要的原子跃迁或分子跃迁是:

X射线	K层及L层电子
远紫外	中层电子
近紫外	价电子
可见	
近红外及中红外	分子振动
远红外	分子转动及低能级振动
微波	分子转动

表 2-1 电磁光谱的区域*

名称	波长范围		频率范围	波数范围
	常用单位	m	Hz	cm ⁻¹
X射线	10 ⁻² —10 ² Å	10 ⁻¹² —10 ⁻⁸	10 ²⁰ —10 ¹⁵	
远紫外	10—200 nm	10 ⁻⁸ —2×10 ⁻⁷	10 ¹⁶ —10 ¹⁵	
近紫外	200—400 nm	2×10 ⁻⁷ —4.0×10 ⁻⁷	10 ¹⁵ —7.5×10 ¹⁴	
可见	400—750 nm	4.0×10 ⁻⁷ —7.5×10 ⁻⁷	7.5×10 ¹⁴ —4.0×10 ¹⁴	25000—13000
近红外 ⁺	0.75—2.5 μm	7.5×10 ⁻⁷ —2.5×10 ⁻⁶	4.0×10 ¹⁴ —1.2×10 ¹⁴	13000—4000
中红外 ⁺	2.5—50 μm	2.5×10 ⁻⁶ —5.0×10 ⁻⁵	1.2×10 ¹⁴ —6.0×10 ¹²	4000—200
远红外 ⁺	50—1000 μm	5.0×10 ⁻⁵ —1×10 ⁻³	6×10 ¹² —10 ¹¹	200—10
微波	0.1—100 cm	1×10 ⁻³ —1	10 ¹¹ —10 ⁸	10—10 ⁻²
无线电波	1—1000 cm	1—10 ³	10 ⁸ —10 ⁵	

* 这里省略数值因子,这是因为描述光谱区域的精度不证明有较多的有效数字。

⁺ 红外区域的细分系根据 Triple Commission for Spectroscopy; *J. Opt. Soc. Am.*, 52:476(1962)的推荐。

与物质的相互作用

电磁辐射是由于带电粒子的减速而引起的；它又可被其逆过程所吸收，此时提供其能量以加速粒子。因此，要理解物质与辐射之间的相互作用，仅能根据有关原子及分子的电子结构的知识。

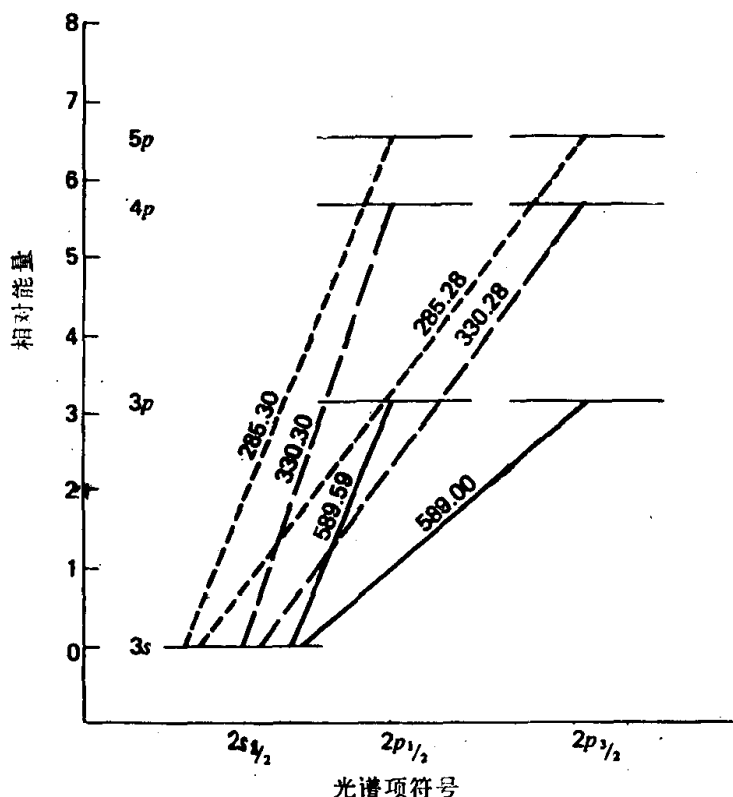


图 2-1 钠中价电子的部分能级图

图 2-1 所示为中性钠原子外层(价)电子的几个能级。在通常情况下，钠蒸气中的所有原子基本上都处于基态，即它们的价电子位于 $3s$ 能级。如果以含有波长为 589.00 和 589.59nm 的光照射之，许多原子的外层电子将吸收光子并跃迁到 $3p$ 能级。(这二个非常接近的 $3p$ 能级仅在它们的自旋特性上有所不同。)被激发的电子具

有返回到正常($3s$)态的强烈趋势,返回时,发射出一个光子。此发射的光子具有非常确定的能量,这个能量取决于能级的间隔。在所举的例子中,发射的辐射构成人们熟悉的钠焰或钠灯的黄光。在这个简单的实例中,外层电子被提高一个能级,然后返回,这称为共振吸收和辐射。原子吸收这个重要的分析技术就是以这种现象为基础的。

如果给该电子的能量比足以产生共振的能量还大,那么它将被提高到比 $3p$ 更高的某一能级,例如 $4p$ 或 $5p$ 。这时它将不是以单一的过程落回到 $3s$,而将暂停于中间能级,象一个球逐级滚动降落一样。这些情况不再符合共振辐射的定义,而是更为复杂。举个例子来说,并非所有想象到的跃迁都是实际可能的——有的受量子力学选择规律所“禁止”。

用较高能源,任何元素中的许多电子(不仅最外层)都能被激发到不同的能级,导致的辐射可能包含多达几千条离散的和重现波长的谱线,多半在紫外和可见区域。这就是发射光谱分析方法的基础。

如果激发源提供更高的能量,一个内层电子能够完全脱离它的原子。于是来自某个较高能级的一个电子将下降以填补其空位。由于与这种内部轨道跃迁相对应的能量变化比激发外层电子时能量变化要大得多,辐射的光子将具有高得多的频率和相应地较短的波长。这就是原子受轰击,例如,受快速电子束轰击而发射 X 射线的情况。

分子光谱

在一个典型分子中,和一个原子相对比,第一能级的几个能级可显示如图 2-2 所示的关系。能应用这个简图的分子具有一个单线基

态, 以 S_0 表示, 它代表分子的正常的、非激发状态。有二个激发态系列: 单线态系列, $S_1, S_2, \dots$, 以及三重线态系列, $T_1, T_2, \dots$ 。这两个系列涉及到不同能级中原子的净电子自旋的差异。三重线

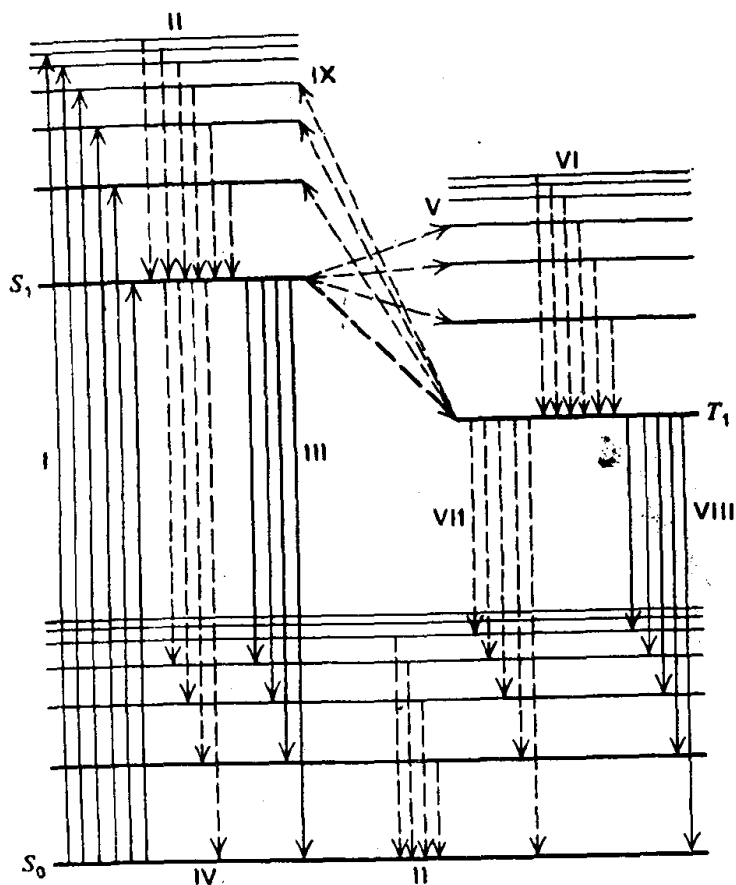


图 2-2 仅包含基态单线、第一激发单线态及其对应的三重线态的典型有机分子能级图。实线表示辐射跃迁, 虚线表示非辐射跃迁。过程 I: 吸收。过程 II: 振动去活。过程 III: 荧光。过程 IV: 激发单线态的猝灭。过程 V: 体系间交叉跃迁至三重线态。过程 VI: 三重线态的振动去活。VII: 三重线态的猝灭。过程 VIII: 磷光。过程 IX: 体系间交叉跃迁至激发单线态。[Academic(1).]