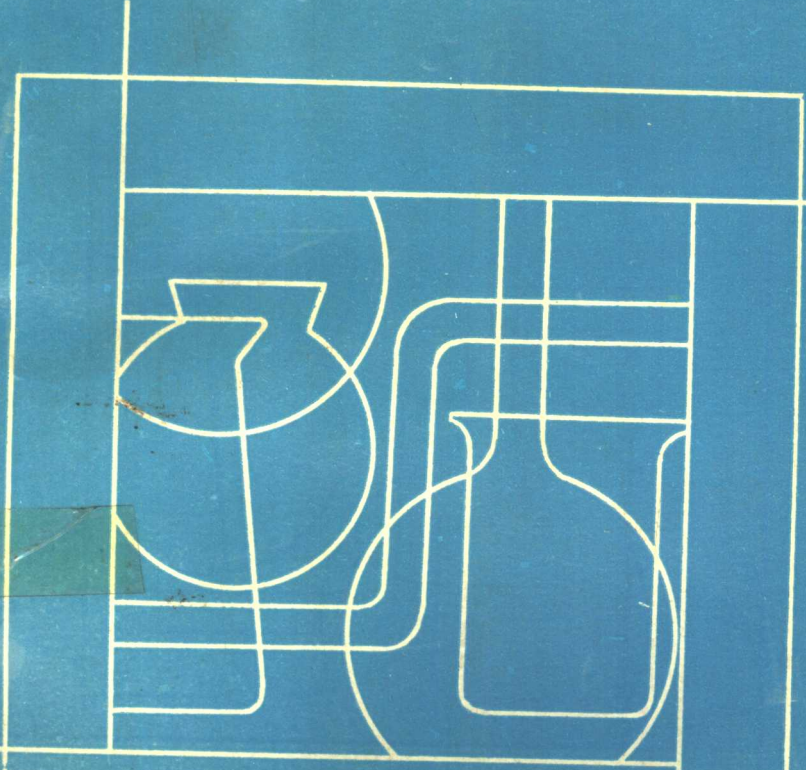


有色金属工业职工培训教材

分析化学

(下 册)

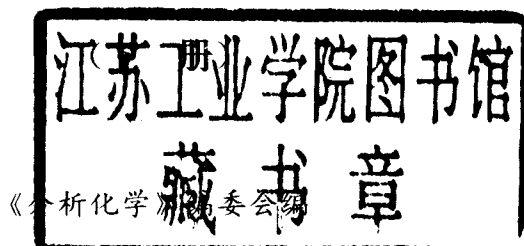
《分析化学》编委会编



地质出版社

有色金属工业职工培训教材

分 析 化 学



地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 简 介

本书系统地论述了分析化学各类方法的基本原理和基础知识,重点介绍了化学分析、分光光度分析、原子吸收光谱分析、发射光谱分析、荧光光谱分析、电化学分析、色谱分析以及其他现代分析新技术新方法;同时介绍了与分析有关的试样分解、溶液配制、分析数据处理、分析标准基本知识等,内容丰富,深入浅出。

全书分为上下两册共20章,上册为化学分析,下册为仪器分析,可作为职工技术培训教材,亦可供科研、厂矿分析技术人员和高等院校、中等专业学校有关专业师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 下册/《分析化学》编委会编.-北京:地质出版社,1996.2
有色金属工业职工培训教材
ISBN 7-116-01971-5

I. 分… II. 分… III. 分析化学-职工培训-教材 IV. 065
中国版本图书馆CIP数据核字(95)第16481号

地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路29号)

责任编辑:王永奉

*

唐山市胶印厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本:850×1168¹/₃₂ 印张:15.125 字数:418000

1996年2月北京第一版·1996年2月北京第一次印刷

印数:1—4000册 定价:21.00元

ISBN 7-116-01971-5

O·06

有色金属工业职工培训教材

《分析化学》编委会

主 任：肖今声

副主任：丁长兴 朱宜武 符 斌 蔡绍勤 周春山 姚建明
温兆方

委 员：王宁成 周在天 蔡学敏 王寿来 严纪良 王克俊
王希玲 梅恒星 宿广裕 严素荣 郝跻颢 邹家寅
董宁安 黄齐博

主 编：薛潮明

副主编：吴辛友 袁经纬 (上册)
郑永章 郑厚琳 (下册)

编写人员 (按姓氏笔划排列)：

丛阳滋 任凤莲 刘湘生 吴辛友 周春山 李习纯
范 健 郑永章 张 文 郑厚林 袁经纬 钱伯仁
曹诗侗 雷克润 靳新梯 满瑞林 谭爱民 熊兴安
蔡绍勤 薛潮明 藏慕文

前 言

分析化学,作为化学学科的一个重要分支,已广泛应用于工业、农业、国防及科学技术的各个领域,分析化学的发展水平,已经成为衡量一个国家科学技术水平的重要标志之一。因此,努力提高分析化学工作者的技术理论水平和业务素质,是摆在我们面前的一项紧迫任务。由于有色金属工业涉及的领域广泛,分析化学则更为重要。它不仅关系到企业的产品质量、经济效益,而且将影响整个行业迎接世纪之交的技术挑战。因此,中国有色金属工业总公司委托中国有色金属分析情报网负责组织、编写了本套有色金属工业职工培训教材——《分析化学》。

全书分上、下册。上册为化学分析分册,下册为仪器分析分册。教材以分析技工读者为主要对象,内容全面、系统,融实用性和先进性为一体,既能满足初、中、高级分析技工的培训需要,也可供分析技术人员参考。在教学中,可视对象情况选择培训内容。

本书的编写人员是中南工业大学、北京有色金属研究总院、北京矿冶研究总院、北京矿产地质研究所和冶金部长沙矿冶研究院的专家、教授。在编写过程中,作者重视理论与实践的有机结合,力求做到简明扼要,深入浅出。

本书的编写和出版,得到了有关企业、科研单位和高等院校的大力协助,谨致诚挚的谢意。衷心希望本书的出版,能为我国企业职工分析人员的培养,为我国有色金属工业的发展作出有益的贡献。

由于我们水平有限,书中难免有缺点和疏漏,恳请读者予以指正。

有色金属工业职工培训教材
——《分析化学》编委会

目 录

1 原子吸收光谱分析	(1)
1.1 概述	(1)
1.1.1 光的波粒二象性	(2)
1.1.2 原子光谱与分子光谱	(4)
1.1.3 发射光谱、吸收光谱和荧光光谱	(5)
1.2 原子吸收光谱分析的基本原理	(6)
1.2.1 基态原子和激发态原子	(6)
1.2.2 吸收线	(8)
1.2.3 谱线变宽	(9)
1.2.4 积分吸收	(11)
1.2.5 锐线光源、峰值吸收与朗伯-比耳定律	(12)
1.3 原子吸收分光光度计	(13)
1.3.1 光源	(13)
1.3.2 原子化系统	(18)
1.3.3 光学系统	(20)
1.3.4 电学系统	(23)
1.3.5 原子吸收分光光度计的类型	(26)
1.3.6 原子吸收分光光度计的使用与维护	(26)
1.4 火焰原子吸收光谱	(30)
1.4.1 火焰原子化过程	(30)
1.4.2 火焰的性质和种类	(33)
1.4.3 最佳测定条件的选择	(35)
1.4.4 火焰光度分析	(38)
1.5 石墨炉原子吸收光谱	(39)
1.5.1 石墨炉原子化	(39)
1.5.2 石墨炉	(41)
1.5.3 石墨炉最佳测定条件的选择	(43)

1.6	发生氢化物原子吸收光谱	(46)
1.6.1	氢化物的发生	(46)
1.6.2	氢化物的原子化	(48)
1.6.3	发生氢化物原子吸收分析的干扰	(49)
1.6.4	汞的冷蒸气原子吸收法	(50)
1.7	干扰及其消除	(49)
1.7.1	物理干扰	(51)
1.7.2	化学干扰	(51)
1.7.3	消除化学干扰的方法	(53)
1.7.4	电离干扰	(55)
1.7.5	光谱干扰	(56)
1.7.6	背景吸收	(58)
1.7.7	背景校正方法	(59)
1.7.8	基体干扰	(65)
1.7.9	基体改进技术	(66)
1.8	定量方法	(67)
1.8.1	标准曲线法	(68)
1.8.2	标准加入法	(70)
1.8.3	灵敏度、检出限和分析误差	(72)
1.9	原子吸收光谱分析的最新进展	(74)
	习题 1	(78)
	参考文献	(79)
2.	原子发射光谱分析	(80)
2.1	原子光谱的产生及发射光谱分析的特点	(80)
2.2	光谱仪	(82)
2.2.1	棱镜摄谱仪	(83)
2.2.2	平面光栅摄谱仪	(85)
2.2.3	照明系统	(91)
2.2.4	摄谱仪的安装、调试和维护	(93)
2.2.5	测微光度计	(94)
2.2.6	光谱投影仪	(96)
2.3	光源	(97)

2.3.1	直流电弧	(97)
2.3.2	交流电弧	(98)
2.3.3	高压火花	(100)
2.3.4	辉光放电光源	(103)
2.3.5	等离子体光源	(104)
2.3.6	光源的选择和维护	(107)
2.4	感光板	(109)
2.4.1	感光板的构造和感光原理	(109)
2.4.2	乳剂特性曲线和感光板的性能、种类及选用	(110)
2.4.3	乳剂特性曲线的制作	(112)
2.4.4	暗室处理	(114)
2.5	光电直读光谱仪	(116)
2.5.1	光电光谱分析的特点	(116)
2.5.2	光源	(117)
2.5.3	分光仪系统	(117)
2.5.4	计算机控制系统	(118)
2.6	光谱定性分析	(118)
2.6.1	基本原理	(118)
2.6.2	目的和要求	(120)
2.6.3	光谱表与光谱图	(120)
2.6.4	光谱定性分析条件	(121)
2.6.5	干扰的排除方法	(122)
2.6.6	定性分析中量的估计	(123)
2.7	发射光谱定量分析	(124)
2.7.1	基本原理	(124)
2.7.2	目的和要求	(125)
2.7.3	三标准试样法	(125)
2.7.4	内标法和分析线对	(126)
2.7.5	谱线强度黑度转换	(126)
2.7.6	标尺换算	(127)
2.7.7	背景扣除	(128)
2.7.8	增量方法	(129)

2.8 光谱分析中的干扰及消除	(130)
2.8.1 光谱分析全过程	(130)
2.8.2 元素的光谱特性	(131)
2.8.3 主体的影响	(132)
2.8.4 第三元素影响	(132)
2.8.5 电极中的化学反应	(133)
2.8.6 化学反应速率的影响	(133)
2.9 发射光谱分析应用	(134)
2.9.1 发射光谱分析的历史贡献	(134)
2.9.2 发射光谱分析技术应用分类	(135)
2.9.3 粉末电弧摄谱法	(136)
2.9.4 光电直读光谱法	(143)
2.9.5 ICP 溶液光谱分析	(147)
习题 2	(149)
参考文献	(150)
3 X 射线荧光光谱、原子荧光光谱及分子荧光光谱分析	(151)
3.1 X 射线荧光光谱分析	(151)
3.1.1 X 射线荧光分析法基础	(151)
3.1.2 X 射线荧光分析仪	(158)
3.1.3 定性分析	(170)
3.1.4 定量分析	(172)
3.1.5 其它 X 射线荧光光谱分析方法和技术简介	(184)
3.2 原子荧光光谱分析	(186)
3.2.1 基本原理	(187)
3.2.2 仪器装置	(189)
3.2.3 氢化物发生—原子荧光光谱分析技术	(196)
3.3 分子荧光光谱与磷光	(198)
3.3.1 光致发光	(198)
3.3.2 分子的激发、去激发、荧光和磷光	(198)
3.3.3 分子荧光(分光)光度分析	(200)
3.3.4 荧光光度计	(203)

3.3.5 荧光(分光)光度分析的应用和优缺点	(204)
3.3.6 磷光和磷光分析	(205)
习题 3	(206)
参考文献	(207)
4 电化学分析	(208)
4.1 电化学分析基础	(208)
4.1.1 化学电池	(208)
4.1.2 电极电位	(211)
4.1.3 电极类型	(214)
4.1.4 电化学分析法的分类、特点	(216)
4.2 电导分析法	(217)
4.2.1 电导和电导率	(217)
4.2.2 摩尔电导率	(218)
4.2.3 溶液电导的测定	(219)
4.2.4 电导仪	(219)
4.2.5 电导分析法的应用	(220)
4.3 电位分析法	(221)
4.3.1 电极电位的测量条件	(222)
4.3.2 离子选择电极(ISE)	(223)
4.3.3 直接电位法	(228)
4.3.4 电位滴定法	(234)
4.3.5 电位分析法的测量仪器	(237)
4.4 电解分析法和库仑分析法	(238)
4.4.1 电解分析法基本原理	(238)
4.4.2 常用的电解分析法	(243)
4.4.3 汞阴极电解分离法	(244)
4.4.4 库仑分析法	(245)
4.5 极谱分析法	(249)
4.5.1 概述	(249)
4.5.2 极谱定量分析的基本理论	(252)
4.5.3 仪器的维护及安全注意事项	(258)
4.5.4 单扫描示波极谱法	(258)

4.5.5 极谱分析新技术	(262)
习题 4	(267)
参考文献	(269)
5 色谱分析	(270)
5.1 概述	(270)
5.1.1 色谱法的分类	(270)
5.1.2 色谱图及有关名词术语	(271)
5.2 气相色谱分析	(274)
5.2.1 气相色谱法基本原理	(275)
5.2.2 气相色谱仪	(276)
5.2.3 气相色谱柱和固定相	(284)
5.2.4 气相色谱定性和定量分析方法	(290)
5.2.5 气相色谱法的应用	(294)
5.3 高效液相色谱分析	(296)
5.3.1 高效液相色谱法的分类及其分离原理	(297)
5.3.2 高效液相色谱仪	(299)
5.3.3 液相色谱固定相	(305)
5.3.4 液相色谱流动相	(308)
5.3.5 分离方式的选择	(310)
5.3.6 高效液相色谱法的应用	(311)
习题 5	(314)
参考文献	(315)
6 过程分析化学与化学计量学	(316)
6.1 过程分析化学	(316)
6.1.1 过程分析化学概述	(316)
6.1.2 过程分析仪器	(318)
6.1.3 化学传感器	(323)
6.2 化学计量学	(330)
6.2.1 一元和多元回归	(333)
6.2.2 因子分析	(334)
6.2.3 模式识别	(336)
6.2.4 数据库与专家系统	(339)

习题 6	(339)
参考文献	(339)
7 流动注射分析	(341)
7.1 流动注射分析的基本原理	(342)
7.1.1 最简单的流动注射分析系统	(342)
7.1.2 试样带的分散和流动注射分析体系的设计	(344)
7.1.3 试样带在试剂中的分散	(348)
7.1.4 化学反应动力学过程	(350)
7.2 流动注射分析仪的组成	(351)
7.2.1 流体驱动单元	(352)
7.2.2 进样阀	(352)
7.2.3 反应器和连接器	(353)
7.2.4 检测器	(354)
7.2.5 记录仪和微处理机	(355)
7.3 流动注射分析技术简介	(356)
7.3.1 采样注入技术	(356)
7.3.2 分离富集技术	(357)
7.3.3 填充反应器	(358)
7.3.4 流动注射梯度技术	(360)
7.3.5 集成微管道化	(363)
7.4 流动注射分析实验	(364)
7.4.1 实验注意事项	(364)
7.4.2 流动注射分析系统的启动与关闭	(365)
7.4.3 流动注射分析故障诊断	(365)
7.5 流动注射分析的应用与发展	(366)
习题 7	(368)
参考文献	(368)
8 其它仪器分析法	(369)
8.1 质谱分析	(369)
8.1.1 质谱分析法简介	(369)
8.1.2 质谱分析仪的简单结构	(369)
8.1.3 火花源质谱法	(370)

8.1.4 质谱分析的特点及应用	(372)
8.2 活化分析	(373)
8.2.1 活化分析的基本原理	(373)
8.2.2 活化分析的仪器装置	(374)
8.2.3 活化分析的工作步骤	(375)
8.3 红外吸收光谱法	(377)
8.3.1 基本原理	(378)
8.3.2 红外光谱仪简介	(380)
8.3.3 红外光谱法的应用	(382)
8.4 激光拉曼光谱法	(382)
8.4.1 激光拉曼光谱法的原理	(382)
8.4.2 激光拉曼光谱仪基本构造	(385)
8.4.3 激光拉曼光谱的应用	(385)
8.5 电子能谱法	(387)
8.5.1 基本原理	(387)
8.5.2 电子能谱仪的结构	(389)
8.5.3 电子能谱法的应用	(389)
8.6 核磁共振波谱法	(391)
8.6.1 核磁共振谱的基本原理	(391)
8.6.2 核磁共振波谱仪	(393)
8.7 扫描电镜显微分析	(395)
8.8 气体分析法	(397)
8.9 热分析法	(397)
8.10 光谱电化学分析法	(398)
8.11 光声光谱法	(398)
习题 8	(399)
参考文献	(399)
9 标准物质和标准分析方法	(400)
9.1 标准物质	(400)
9.1.1 标准物质的命名、定义和特征	(400)
9.1.2 标准物质的分类	(403)

9.1.3	标准物质的作用与使用	(406)
9.1.4	选择标准物质的原则	(410)
9.1.5	标准物质的研制	(411)
9.1.6	标准物质的现状	(425)
9.2	标准分析方法	(426)
9.2.1	标准分析方法的作用和分级	(426)
9.2.2	各国分析方法标准概况	(426)
9.2.3	标准分析方法制订程序	(429)
习题 9		(432)
参考文献		(432)
10 分析化学文献及其检索		(434)
10.1	概述	(434)
10.1.1	文献检索的意义和作用	(434)
10.1.2	文献的类型	(435)
10.1.3	现代科技文献的特点	(436)
10.2	分析化学文献	(437)
10.2.1	图书	(437)
10.2.2	期刊	(439)
10.2.3	特种文献	(446)
10.3	分析化学文献检索工具	(448)
10.3.1	检索工具的种类	(448)
10.3.2	分析化学文献主要检索工具	(449)
10.4	文献的检索方法与步骤	(453)
10.4.1	文献的检索方法	(453)
10.4.2	文献的检索步骤	(454)
10.5	计算机情报检索	(455)
10.5.1	计算机情报检索概述	(455)
10.5.2	计算机情报检索的特点	(457)
10.5.3	计算机情报检索系统类型	(458)
10.5.4	国际联机检索系统	(459)
10.5.5	国内计算机检索系统	(460)
10.5.6	国际联机情报检索的基本步骤	(461)

习题 10	(464)
参考文献	(464)
习题答案	(465)
编后语	(466)

1 原子吸收光谱分析

1.1 概述

在化学分析的仪器分析方法中,应用最为普遍的一类方法是利用物质的发光或吸光特性确定其结构和数量,如发射光谱法、分光光度法、原子吸收光谱法、X射线荧光光谱法等。

人们对光吸收现象的研究始于18世纪初,对原子吸光现象的研究可以追溯到19世纪初对太阳光谱暗线的观测。经过多年的研究,取得了原子蒸气吸收特定波长光的认识。1900年,普朗克建立了光的吸收和发射的量子理论,从理论上对原子吸光现象做出了解释。然而,直到本世纪中叶,原子吸光的理论仍主要是被天文学家用来测定星球大气中金属的浓度。

1955年,澳大利亚物理学家沃尔什(Walsh)发表论文,讨论了将原子吸收光谱法作为一种分析技术的可能性。他的研究工作不仅解决了吸光度与原子蒸气浓度的关系等理论问题,在仪器装置的研究和分析方法的应用方面也做出了不可磨灭的贡献。

原子吸收光谱法具有灵敏度高、选择性好、适用的元素多、分析速度快等优点。这种方法一经问世就显示了极其旺盛的生命力。在同一时期,原子吸收分析技术的发展比其它分析技术的发展快得多。1963年,我国开始介绍原子分析技术;1965年,首次组装了原子吸收分光光度计,并投入使用。到70年代,国内已有数家仪器厂以每年数百台的规模生产原子吸收分光光度计。目前,原子吸收光谱法已在地质、冶金、环保、农业、医药、食品等领域普遍应用,成为分析微量金属元素成分的常规手段。

在学习原子吸收光谱分析之前,有必要对光的基本知识、原子光谱的产生、发射光谱与吸收光谱等概念有一个初步的了解。

1.1.1 光的波粒二象性

理论和实践都证明,光辐射具有波动性,又具有微粒性,可以从波动性和粒子性两方面描述光的特性。

光的波动性是指光以波的方式传播,光的反射、折射、衍射现象都表明了光的波动性质。光是伴随有电磁效应的交变电流。如图 1.1 所示,一束沿 x 轴方向传播的光, xoy 平面的正弦波表示一个交变电流, xoz 平面的正弦波表示与交变电流相伴随的磁场。电磁波与周围环境相互作用可按照电场和磁场的规律处理。在一般情况下,只考虑电场强度即可描述光的传播方式。

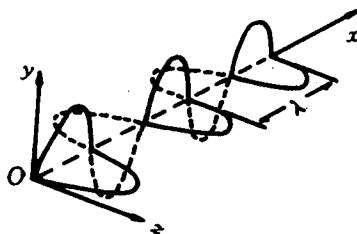


图 1.1 光波的传播方向与电磁场

一束以正弦波方式传播的光,其电场强度从一个最大值到一个最大值的区间称为光波的一个周期。单位长度内的周期数称为波数,用 $\tilde{\nu}$ 表示,单位是 cm^{-1} 。单位时间内的波数称之为频率,用 ν 表示。频率的单位是周期数每秒,单位名称是赫兹,用 Hz 表示。波的一个周期的长度叫波长,用 λ 表示,随波谱区的不同,波长的单位可为 nm、 μm 、cm 等。波长与频率之间有如下关系:

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

式中, v 为光的传播速度 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)。波长与波数互为倒数:

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

对于特定的波,频率是其不变的特征量,而波长和传播速度则随波所在的传播介质而定。光在真空中的传播速度为 $2.998 \times$