

Pearson

分析化学 和定量分析

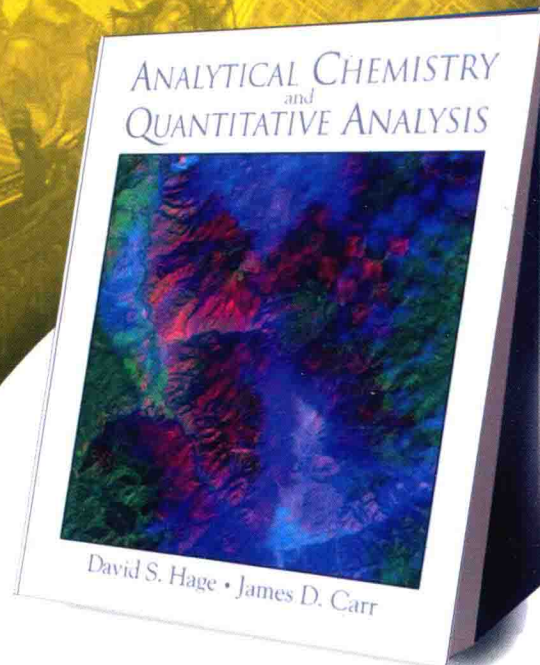
(中文改编版)

下册

**ANALYTICAL CHEMISTRY
and QUANTITATIVE ANALYSIS**

[美] 戴维 S.哈格 (David S.Hage) 著
詹姆斯 D.卡尔 (James D.Carr) 著
于湛 王莹 朱永春 刘丽艳 编译

机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



时代教育·国外高校优秀教材精选

分析化学和定量分析 下册

(中文改编版)

[美] 戴维 S. 哈格 (David S.Hage) 著
詹姆斯 D. 卡尔 (James D.Carr)
于 湛 王 莹 朱永春 刘丽艳 编译



机械工业出版社

本书是在《分析化学和定量分析》英文版基础上编译而成的。全书 11 章, 内容包括, 电化学分析简介, 库仑法、伏安法及相关方法, 光谱法简介, 分子光谱法, 原子光谱法, 化学分离导论, 气相色谱法, 液相色谱法, 电泳, 核磁共振波谱法和质谱分析法。每章末都附有习题, 最后还附有参考答案。

本书可作为高等理工院校和师范院校化学、应用化学等专业的分析化学教材, 也可供其他有关专业, 如化工、食品、生物、医药等专业的师生及分析测试工作者和自学者参考使用。

Authorized translation from the English language edition, entitled Analytical Chemistry and Quantitative Analysis, ISBN 9780321596949 by David S. Hage, James D. Carr, published by Pearson Education, Inc., publishing as Prentice Hall, Copyright © 2011 by Pearson Education.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system, without permission from Pearson Education, Inc.

CHINESE SIMPLIFIED language edition published by Pearson Education Asia Ltd, and China Machine Press. Copyright ©2015.

本书中文简体字版由培生教育出版公司授权机械工业出版社合作出版, 未经出版者书面许可, 不得以任何形式复制或抄袭本书的任何部分。

本书封面贴有 Pearson Education (培生教育集团) 激光防伪标签。无标签者不得销售。

北京市版权局著作权合同登记 图字: 01-2014-1602 号。

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学和定量分析: 中文改编版. 下册/(美)戴维·S.哈格(David S. Hage), (美)詹姆斯·D.卡尔(James D. Carr)著; 于湛等编译. —北京: 机械工业出版社, 2016.10

(时代教育·国外高校优秀教材精选)

书名原文: Analytical Chemistry and Quantitative Analysis

ISBN 978-7-111-54906-2

I. ①分… II. ①戴… ②詹… ③于… III. ①分析化学—高等学校—教材
②定量分析—高等学校—教材 IV. ①O65

中国版本图书馆CIP数据核字 (2016) 第227129号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 汤 嘉 责任编辑: 汤 嘉 程足芬 任正一

责任校对: 肖 琳 封面设计: 鞠 杨

责任印制: 李 洋

中教科(保定)印刷股份有限公司印刷

2017 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

214mm × 274mm · 17 印张 · 497 千字

标准书号: ISBN 978-7-111-54906-2

定价: 68.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010-88379833 机工官网: www.cmpbook.com

读者购书热线: 010-88379649 机工官博: weibo.com/cmp1952

教育服务网: www.cmpedu.com

封面无防伪标均为盗版

金书网: www.golden-book.com

国外高校优秀教材审定委员会

主任委员：

杨叔子

委员（按姓氏笔画为序）：

丁丽娟 王先逵 王大康 白峰衫 石德珂

史荣昌 孙洪祥 朱孝禄 陆启韶 张润琦

张 策 张三慧 张福润 张延华 吴宗泽

吴 麒 宋心琦 李俊峰 余远斌 陈文楷

陈立周 单辉祖 杨芑原 俞正光 赵汝嘉

郭可谦 翁海珊 龚光鲁 章栋恩 黄永畅

黄培强 谭泽光 郭鸿志

中译本序言

进入 21 世纪以来,分析化学尤其是仪器分析的进步促进了化学学科的整体发展,加强了化学作为中心科学的地位以及同材料科学、生命科学、环境科学、医学、物理学等学科的交融与联系,促进了一大批“朝阳学科”的兴起与发展。现在的分析仪器种类繁多,基于不同的工作原理,并无一例外地在某些方面功能强大。但从分析化学的角度来看,人们使用这些仪器的目的都是为了解决分析化学的四个主要过程(即样品处理、试样分析、信号检测以及数据采集与处理)中出现的问题,而这四个主要过程自分析化学出现至今,一直贯穿着分析化学的研究与发展。对于化学及相关专业学生、从业者以及爱好者来说,学习分析化学的基本原理、掌握现代仪器分析技术发展现状是专业基础的最核心的内容之一。

近年来,国内外相继出版了多部关于分析化学与仪器分析的教材与学习指南,但是真正的力作却凤毛麟角。机械工业出版社于 2012 年引进并出版了影印版《分析化学和定量分析》(英文版)一书。这是一部内容丰富、编排格式新颖、文笔流畅的教材,以图文并茂的形式,通过一些生动的实例循循善诱地将分析化学与仪器分析的绝大部分知识要点展现在读者面前,内容深浅适中,读后让人不忍释卷。书中既有对传统分析化学内容的讲解,又有对分析化学新方法、新发展的介绍,还涉及了分析化学在材料科学、生命科学等学科的应用与进展,无论在内容还是体例上都可谓是代表学科的国际潮流,在分析化学教材方面为国内读者带来一缕清新的“国际风”。但是由于语言的原因,许多人不愿意去读英文原著而与这部佳作失之交臂,不免让人感到遗憾。

为了更好地将这部书介绍给国内的读者,以王莹教授为首的译者团队勇敢承担了本书的翻译工作,并且进行了适量的改编,使之更适应国内读者的阅读习惯和分析化学与仪器分析学科对内容的最新要求。译者们在分析化学与仪器分析方面有多年的教学经验,他们在很短时间就完成了本书的翻译与改编工作,使之可以尽早与读者见面。他山之石,可以攻玉!热切希望本书的顺利出版发行可以助力我国正在隆隆兴起的教材国际化大潮。

赵震

2015 年 12 月 28 日

作者简介



戴维 S. 哈格 (David S. Hage) 是内布拉斯加大学林肯分校 (University of Nebraska, Lincoln) 化学系分析化学和生物分析化学教授。他在拉克罗斯的威斯康辛大学获化学和生物学学士学位；在艾奥瓦州立大学 (Iowa State University) 获分析化学博士学位；在梅奥诊所 (Mayo Clinic) 做过临床化学博士后。哈格博士是内布拉斯加大学林肯分校的全职教授。

哈格博士发表科研论文、综述和图书章节 145 余篇。他最近编写了《亲和层析法手册》(《Handbook of Affinity Chromatography》, Taylor Francis) 一书，作为合著人编写了教科书《化学：工业化学简介》(《Chemistry: An Industry-Based Introduction》, CRC Press)。哈格博士于 1995 年获得了美国临床化学协会青年研究员奖，于 2005 年获得了内布拉斯加大学林肯分校的研究生教育卓越奖。2006 年，被授予内布拉斯加大学化学贝西教授 (Bessey Professor of Chemistry) 的荣誉。



詹姆斯 D. 卡尔 (James D. Carr) 是内布拉斯加大学林肯分校化学系分析化学教授。他在艾奥瓦州立大学获化学学士学位，在普渡大学 (Purdue University) 获化学博士学位。之后，在教堂山的北卡罗来纳大学 (University of North Carolina) 做博士后。卡尔博士是内布拉斯加大学林肯分校的全职教授。

卡尔博士发表科学文章和综述 50 余篇，合著了文科普通化学教科书《化学：一个选择的世界》(《Chemistry: A World of Choices》, McGraw-Hill)。他也是关于化学和定量分析实验室手册和学习指南 (仅医药中间体) 的作者或合著者。1981 年，他获得了内布拉斯加大学的卓越教学奖；1992、1993、1994、1995 和 2000 年，获得了内布拉斯加大学的学生贡献奖；1996 年，获得了内布拉斯加大学的优秀教学和教学创意奖。卡尔博士是内布拉斯加大学林肯分校杰出的教师。2001 年，他获得了内布拉斯加州教师委员会授予的杰出教师奖。

译者的话

美国内布拉斯加大学的 David S. Hage 与 James D. Carr 是著名的分析化学家，他们合著的《Analytical Chemistry and Quantitative Analysis》一书（本书英文版）是他们在分析化学与仪器分析上多年教学经验全面而系统的总结。目前，国外很多大学的分析化学与仪器分析课程均采用这本教材，国内也有部分大学采用此书作为教材或教学参考书。

与同类著作相比，这本书所具有的最大特点就是可读性好，此外，本书还具有系统性强、结构清晰完整、内容新颖的特点。与国内一些分析化学及仪器分析教材相比，本书在讲解分析化学以及各种仪器方法的基本概念和基本理论上不遗余力，花费大量篇幅并通过具体实例与应用深入浅出地介绍包括实验操作、习惯养成在内的分析化学的许多内容，而这一点恰恰是一些国内教材的薄弱环节，这是值得我们借鉴和将其翻译成中文的主要原因。

本书英文版的仪器分析部分并不含核磁共振波谱分析与质谱分析内容，只是在某些章节中作为引申内容将其简介给读者。考虑到当前国际上核磁共振波谱法与质谱法的迅猛发展以及在生物大分子分析方面的广泛应用，我们在本书的翻译过程中加入了这两部分内容，力图给读者一个较为完整的仪器分析基本知识结构框架。

为了更加适应国内高校分析化学课程教学大纲的需要，我们将本书英文版编译后分成上、下册出版。上册为分析化学基础部分，共 14 章；下册为仪器分析部分，共 11 章。同时，根据内容对部分章节做了调整。具体如下：英文版的第 1 ~ 6 章为上册的第 1 ~ 6 章，第 8 章为上册的第 7 章，第 12 章为上册的第 8 章，第 9 章为上册的第 9 章，第 7 章为上册的第 10 章，第 13 章为上册的第 11 章，第 10 章为上册的第 12 章，第 15 章为上册的第 13 章，第 11 章为上册的第 14 章；英文版的第 14 章为下册的第 1 章，第 16 章 ~ 第 23 章依次为下册的第 2 章 ~ 第 9 章，下册的第 10、11 章为译者增加的内容。

作为一本能使读者在较短时间内全面了解、熟悉和掌握当代分析化学与仪器分析基本理论与主要应用的优秀教材和专业参考书，本书中译本的问世必将对我国分析化学与仪器分析教育工作带来新的思路和素材。感谢机械工业出版社对本书中译本出版的支持，感谢沈阳师范大学化学系许多同学在翻译和校对过程中所付出的辛勤努力。由于时间仓促、译者水平有限，文中定有不当或欠妥之处，还望读者批评指正。

原版前言

本书编写的目的是让学生了解化学分析的基本实验方法，并且适当地选择和使用这些方法，包括正确使用和维护天平、实验室玻璃器皿，熟练使用实验记录，以及评估和比较实验结果的数学工具。本书综述了化学平衡的基本主题、基本原理，以及对重量分析法和滴定分析法等传统分析方法的正确使用，介绍了常见的仪器分析方法，如光谱学、色谱法和电化学方法等。本书与其他教材的一个重要区别是试图更有序的组织 and 挑选材料，以使它们能够更好地反映这些方法在现今分析实验室中的相对重要性。

本书在章节安排上分成几组常见的主题，这个安排可以使学生以各种方式轻松地从一个主题过渡到另一个主题。例如，学生可以在第 6 ~ 10 章中，学习需要的化学平衡知识，并进行相关计算的训练，以便掌握重量分析法和滴定分析法等技术，这样可使学生在这个领域有一个坚实的基础来学习后面的章节。教师希望学生在学习讨论仪器方法之前，首先通过第一组各章学习一些传统的常用的化学分析方法，然后再讨论电化学、光谱或色谱法等仪器分析方法。我们相信在教材中使用这种格式会给教师的教学带来最大的灵活性。本书既可以作为介绍分析化学的一个学期用教材，也可以作为介绍常见的定量分析和仪器分析方法的两个学期用教材。这种方式使本书成为灵活且更实用的工具，可以作为分析化学基础课程的教材，符合美国化学学会（American Chemical Society, ACS）2008 年的报告：“化学本科专业教育：ACS 学士学位项目指南和评价过程”（Undergraduate Professional Education in Chemistry : ACS Guidelines and Evaluation Procedures for Bachelor's Degree Programs）。

本书编写的一个潜在目标就是让学生了解分析化学在科学发展中扮演的角色和在日常生活中的作用。为了做到这一点，我们在每一章节都使用真实的例子来说明所讨论的原理。这种方式也符合最近的指导方针——鼓励带着问题学习或研究性学习。本书的特殊部分包括用专栏来介绍化学分析的重要发展历史和常见的分析化学在实际问题中的应用。本书已经超越了许多常见的标准的无机分析和有机分析教材，包括环境科学、污染监测和药物科学的工业生产过程、食品检测和临床分析等领域。这样做是希望阅读本书的学生认识到分析化学是一门重要的、不断变化的学科，也使学生具有在科学探索过程中创建和使用分析化学方法的能力。

本书和其他教科书相比，一个关键的区别就是学生学习每个主题的方法不同。例如，许多章节以开放的场景开头，在该场景中，学生需要使用一个特定的分析方法来提出一个问题或一组问题，然后通过他们需要的和要使用的方法做一系列主题来介绍这个方法，从而指导学生。这种风格是将其他定量分析的文章进行总结和创新，采用比传统的话题方法更利于学生学习的风格。这种风格的另一个优点是帮助学生更容易地了解主题的价值和作用。学生可以通过分散在整个章节和每章末尾的相关问题进行强化训练，其中的大多数问题可以通过初等代数来解决；但在每章的结尾也有“挑战性问题”，其中部分涉及电子表格的使用和一些更深层次研究的材料。每章的结尾还有一个“讨论专题和报告”，为教师和学生提供了去探索本章中相关材料和方法的机会，而这通常不会在传统的定量分析课程中出现。“挑战性问题”和“讨论专题和报告”旨在提高学生在分析化学领域进行探究和开放式调查的能力。这些部分有很多论文写作，以及关于批判性思维和与化学分析相关专题的讨论。

致 谢

本书不仅仅是我们工作的结晶，还包括许多人的支持、建议和思考。首先要感谢我们的家人对这个项目的支持和帮助。Jill、Ben、Brian 和 Bethany 在许多方面的帮助，Rosalind 给予 J. D. Carr 的支持。整理本书花了很长一段时间。所有家庭成员对撰写书稿提供的时间和支持是至关重要的，他们在校对、绘制图表和获取照片方面也提供了很多帮助，在此表示感谢。特别感谢 Jill 在编辑和校对本书期间给予的帮助。

许多学生为本书的撰写提供了资料、评论和帮助。这些学生包括（按姓氏的字母顺序排列）：Jeanethe Anguizola、John Austin、Omar Barnaby、Sara Basiaga、Raychelle Burks、Jianzhong Chen、Sike Chen、Mandi Conrad、Abby Jackson、Jiang Jang、Krina Joseph、Liz Karle、Ankit Mathur、Annette Moser、Mary Anne Nelson、Corey Ohnmacht、Efthimia Papastavros、Erika Pfaunmiller、Shen Qin、John Schiel、Matt Sobansky、Sony Soman、Stacy Stoll、David Stoos、Zenghan Tong、Michelle Yoo 和 Hai Xuan。对这些现在和未来的教师和领导者们在分析化学的投入非常感谢，因为我们试图创作一本在课堂教学中能够有效利用的教材。

也有许多现在和以前的同事为本书的编写给予了不同方式的贡献。对 Carlos Castro-Acuna, Paul Kelter 和 Jody 在早期工作中的投入和努力表示感谢。我们也感谢 Richard Stratton 在这个项目早期阶段给予的鼓励和支持。感谢 Daniel Armstrong、Chad Briscoe、Ronald Cerny、Carrie Chapman、Barry Cheung、William Clarke、Patrick Dussault、Don Johnson、Rebecca Lai、Robert Powers、Peggy Ruhn、Ed Schmidt 和 John Stezowski 对特定专题的有价值的评论。

在此也感谢培生出版社专业人员帮助我们想法和手稿变成了作品。特别感谢出版商 Dan Kaveney、助理编辑 Laurie Hoffman 和生产项目经理 Maureen Pancza，以及 Micah Petillo 和 GEX 出版服务的工作人员。我们感谢 William C. Wetzel 博士（托马斯·莫尔学院，Thomas More College）在审查本书准确性时给予的宝贵投入和努力。我们也感谢 Bill McLaughlin 博士在这个项目中提供的优秀的自主开发的补充材料，我们相信，这将大大增加这本书对学生学习分析化学的影响。

最后，我们要感谢所有汇编部分的评论者。我们感谢以下审查全部或部分手稿的化学家：Lawrence A. Bottomley（佐治亚理工学院，Georgia Institute of Technology），Heather A. Bullen（北肯塔基大学，Northern Kentucky University），James Cizdziel（密西西比大学，University of Mississippi），Darlene Gandolfi（曼哈顿维尔学院，Manhattanville College），James G. Goll（埃奇伍德学院，Edgewood College），Harvey Hou [麻省大学（University of Massachusetts），达特茅斯]，Elizabeth Jensen（阿奎那斯学院，Aquinas College），Mark Jensen [康考迪亚大学（Concordia College），穆尔黑德]，Irene Kimaru（圣约翰菲社学院，St. John Fisher College），Abdul Malik（南佛罗里达大学，University of South Florida），Stephanie Myers（奥古斯塔州立大学，Augusta State University），Niina j. Ronkainen-Matsuno（班尼迪克大学，Benedictine University），Brian E. Rood（莫瑟尔大学，Mercer University），Clayton Spencer（伊利诺伊学院，Illinois College），Cynthia Strong（康奈尔大学，Cornell College），Matthew A. Tarr（新奥尔良大学，University of New Orleans），Jason R. Taylor（罗伯茨卫斯理学院，Roberts Wesleyan College），Lindell Ward（印第安纳波利斯大学，University of Indianapolis），William C. Wetzel（托马斯莫尔学院，Thomas More College）和 Xiaohong Nancy Xu（欧道明大学，Old Dominion University）。

戴维 S. 哈格
詹姆斯 D. 卡尔

目 录

中译本序言	
作者简介	
译者的话	
原版前言	
致谢	

第 1 章 电化学分析简介	1
1.1 引言：得到一个靓丽的微笑	1
1.1A 电学测量的单位	2
1.1B 电化学分析的方法	3
1.2 电位法的一般原理	4
1.2A 电池电势与能斯特方程	4
1.2B 电位法中电池的组成	4
1.2C 电位法的应用	8
1.3 离子选择性电极及其相关装置	9
1.3A 玻璃膜电极	9
1.3B 固态离子选择性电极	11
1.3C 复合电极	12
习题	13
参考文献	16
第 2 章 库仑法、伏安法及相关方法	17
2.1 引言：死区	17
2.2 电重量法	17
2.3 库仑法	19
2.3A 直接库仑法	19
2.3B 恒电流库仑法	20
2.3C 恒电位库仑法	21
2.4 伏安法与安培法	21
2.4A 直流伏安法	21
2.4B 安培法	23
2.4C 阳极溶出伏安法	25
习题	26
参考文献	28
第 3 章 光谱法简介	30
3.1 引言：俯瞰大地	30
3.1A 什么是光谱学	31
3.1B 光谱法如何应用于分析化学中	31

3.2 光的性质	33
3.2A 什么是光	33
3.2B 物质吸收及释放光	36
3.2C 光与物质间的物理作用	39
3.3 基于光谱学的定量分析	43
3.3A 发射光谱分析	43
3.3B 吸收光谱分析	44
习题	49
参考文献	55

第4章 分子光谱法 57

4.1 简介：好的、坏的和丑陋的	57
4.1A 什么是分子光谱法	58
4.1B 分子光谱法在化学分析中的应用	58
4.2 紫外-可见光谱法	59
4.2A 紫外-可见光谱法的原理	59
4.2B 紫外-可见光谱仪	60
4.2C 紫外-可见光谱法的应用	63
4.3 红外光谱法	68
4.3A 红外光谱法的原理	68
4.3B 红外光谱仪	69
4.3C 红外光谱法的应用	71
4.4 分子发光法	72
4.4A 分子发光的原理	72
4.4B 分子发光光谱仪	74
4.4C 分子发光法的应用	74
习题	75
参考文献	80

第5章 原子光谱法 81

5.1 引言：星光灿烂	81
5.1A 什么是原子光谱法	81
5.1B 如何在化学分析中应用原子光谱法	82
5.2 原子光谱法的原理	83
5.2A 样品原子化	83
5.2B 样品激发	83
5.2C 火焰性质	83
5.2D 检测被分析物	85
5.3 原子吸收光谱法	86
5.3A 火焰原子化器	86

5.3B 石墨炉原子化器	88
5.3C 优化原子吸收光谱法	88
5.4 原子发射光谱法	92
5.4A 火焰原子发射光谱仪	92
5.4B 等离子体原子发射光谱仪	92
习题	93
参考文献	97

第6章 化学分离导论 98

6.1 引言: 绿色革命	98
6.1A 什么是化学分离	98
6.1B 化学分离如何应用于分析化学中	99
6.2 基于萃取法的化学分离	100
6.2A 什么是萃取	100
6.2B 萃取法的基本内容	102
6.2C 深入了解萃取法	104
6.3 基于色谱法的化学分离	107
6.3A 什么是色谱法	107
6.3B 色谱法的应用	109
6.4 深入了解色谱法	110
6.4A 调整保留值	110
6.4B 色谱法中的谱带展宽现象	112
6.4C 色谱分离条件的选择	117
习题	120
参考文献	127

第7章 气相色谱法 129

7.1 引言: 空气中含有什么	129
7.1A 什么是气相色谱法	130
7.1B 如何使用气相色谱	130
7.2 气相色谱法的影响因素	132
7.2A 对于分析物的要求	132
7.2B 气相色谱法中决定保留时间的因素	134
7.2C 气相色谱法的柱效	137
7.3 气相色谱法、流动相和洗脱方法	138
7.3A 气相色谱中常见的流动相	138
7.3B 气相色谱法的洗脱方法	138
7.4 气相色谱的载体与固定相	141
7.4A 气相色谱载体的材料	141
7.4B 气相色谱固定相	142

7.5 气相色谱检测器和样品处理	144
7.5A 气相色谱检测器的类型	144
7.5B 进样方式与样品预处理	148
习题	152
参考文献	158
第8章 液相色谱法	160
8.1 引言：对抗现代传染病	160
8.1A 什么是液相色谱法	161
8.1B 液相色谱法的原理	161
8.2 影响液相色谱法的因素	163
8.2A 对分析物的要求	163
8.2B 液相色谱法中的柱效	163
8.2C 液相色谱法中流动相的作用	165
8.3 液相色谱法的类型	166
8.3A 吸附色谱法	166
8.3B 分配色谱法	169
8.3C 离子交换色谱法	172
8.3D 空间排阻色谱法	175
8.3E 亲和色谱法	176
8.4 液相色谱检测器与样品预处理方法	180
8.4A 液相色谱检测器的类型	180
8.4B 液相色谱仪与样品预处理方法	184
习题	186
参考文献	193
第9章 电泳	195
9.1 引言：人类基因组计划	195
9.1A 什么是电泳	195
9.1B 电泳是如何工作的	197
9.2 电泳的一般原理	198
9.2A 影响分析物迁移的因素	198
9.2B 影响谱带加宽的因素	200
9.3 凝胶电泳	202
9.3A 什么是凝胶电泳	202
9.3B 凝胶电泳是如何工作的	202
9.3C 凝胶电泳有哪些特殊的类型	204
9.4 毛细管电泳	207
9.4A 什么是毛细管电泳	207
9.4B 毛细管电泳是如何工作的	208
9.4C 毛细管电泳有哪些特殊的类型	211

习题	214
参考文献	220
第 10 章 核磁共振波谱法	222
10.1 引言: 核磁共振的基本原理	222
10.1A 原子核的自旋	223
10.1B 核磁共振现象	223
10.1C 弛豫过程	224
10.1D 化学位移	224
10.2 核磁共振波谱实验	227
10.2A 核磁共振波谱仪	227
10.2B 样品准备	228
10.3 核磁共振波谱法的应用	228
10.3A 定性分析	228
10.3B 定量分析	229
10.3C 其他核的核磁共振波谱法简介	230
习题	230
参考文献	233
第 11 章 质谱分析法	234
11.1 引言: 质谱分析与兴奋剂检测	234
11.1A 质谱的发展历史	234
11.1B 质谱仪的性能指标	237
11.1C 质谱仪的种类	237
11.1D 质谱法的特点	238
11.2 质谱仪	238
11.2A 进样系统	238
11.2B 离子源	239
11.2C 质量分析器	240
11.2D 检测器	241
11.3 质谱图的解析	242
11.3A 离子的类型	242
11.3B 质谱解析流程	244
11.4 质谱分析法的应用	245
习题	245
参考文献	247
部分习题答案	250

第1章

电化学分析简介

本章目录

- 1.1 引言：得到一个靓丽的微笑
 - 1.1A 电学测量的单位
 - 1.1B 电化学分析的方法
- 1.2 电位法的一般原理
 - 1.2A 电池电势与能斯特方程
 - 1.2B 电位法中电池的组成
 - 1.2C 电位法的应用
- 1.3 离子选择性电极及其相关装置
 - 1.3A 玻璃膜电极
 - 1.3B 固态离子选择性电极
 - 1.3C 复合电极

1.1 引言：得到一个靓丽的微笑

在20世纪40年代，研究人员发现世界上某些地区的儿童比其他地区儿童的蛀牙少，牙齿腐蚀轻微。这种差别实际上与饮用水中氟含量有关。目前，美国的许多公共饮水系统或者采用含氟的天然水或将氟加入到水中以防止蛀牙。这一行动已经被美国疾病控制中心列为20世纪关于公共健康10项最伟大的成果之一^[1,2]，如图1.1所示。

确保氟化物以正确的量加入到饮用水中（或加入到牙膏等产品中）是非常重要的。这意味着水处理设施必须对饮用水中氟离子的含量能够进行常规的检测。目前，这样的检测是利用选择性测定氟离子的电极来完成的^[3]。在这种电极发明之前，水中氟离子的测定是基于耗时的比色分析完成的。而现在，这种测量能够很容易地通过常规测定甚至以连续的方式测量氟离子选择性电极与饮用水或所需样品中的参考电极之间的电势完成。

在上册第12章中，我们学习了电化学反应以及它

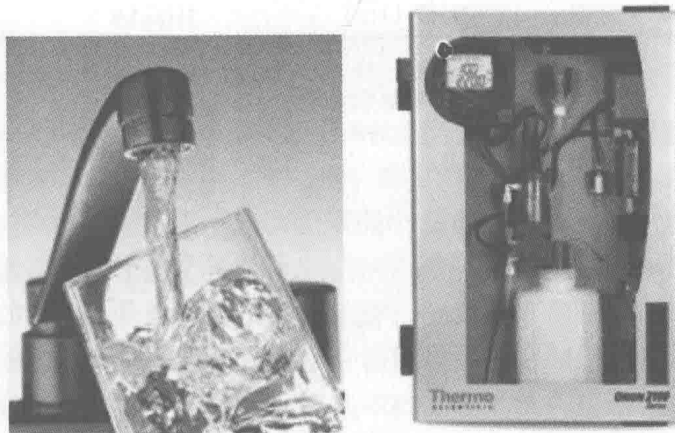


图 1.1 美国的公共饮水系统中用于监测和控制饮用水中氟化物的氟离子分析

注：右图设计的是利用氟离子选择性电极连续监测氟离子的分析设备。左图由美国疾控中心提供，右图由赛默飞世尔公司提供，并允许使用。

们在电化学领域中的应用。在本章中，我们将电化学应用于化学分析中，称为**电化学分析**。有许多类型的方法能够用于电化学分析中。例如，前面介绍的利用氟离子选择性电极的方法称为**电位法**。在本章中我们将学习电化学分析领域的一些基本概念和术语，之后

将更加详细地讨论电位法,包括该技术是否能够用于pH值、氟离子活度或浓度以及其他化合物浓度的测量等。在上册第13章和下册第2章中,我们将考察其他的电化学分析方法,如氧化还原滴定法、伏安法和库仑法。

1.1A 电学测量的单位

在我们开始探讨电位法以及其他电化学分析方法之前,我们首先需要考虑几个在这些技术中应用的重要物理量。表1.1中提供了用于电化学测量中的SI基本单位和导出单位^[4,5]。在电化学方法中通常使用的、测量的或控制的特性是**电荷**。术语“电荷”在这种应用中定义为电流对时间的积分。电荷带电量用符号“ Q ”表示,在SI单位中其单位用库仑(C)表示。

表 1.1 电化学测量中的 SI 单位和导出 SI 单位

测量量 (符号)	单位 (符号)	与其他 SI 单位的关系
电流 (I)	安培 (A)	基本 SI 单位 ^①
电荷 (Q)	库伦 (C)	$1\text{C}=1\text{A}\cdot\text{s}$
电势 (E)	伏特 (V)	$1\text{V}=1\text{W}/\text{A}=1\text{J}/(\text{A}\cdot\text{s})$
电阻 (R)	欧姆 (Ω)	$1\Omega=1\text{V}/\text{A}$
时间 (t)	秒 (s)	基本 SI 单位 ^②
频率	赫兹 (Hz)	$1\text{Hz}=1/\text{s}$

①安培定义为:在真空中,恒定电流作用下的两根相距1m的无限长平行导线之间产生 $2\times 10^{-7}\text{N}$ 的力时,每根导线中的电流为1A。

②秒定义为铯133原子基态间两个超精细能级间辐射跃迁9192631770个周期所需要的时间。

基本电荷中的最小的量为“+1”电荷(用符号 e 表示)或“-1”电荷,“+1”电荷与单个电子带电荷量一致,“-1”电荷为一个电子所带的电荷量^[6]。大量的电荷粒子的存在可以用库仑术语来描述,此处,1mol电子的电荷等于96485C。如上册第12章中特殊的值96485C/mol被称为法拉第常数(F),恰好等于1mol的电子,所以有时也称为1法拉第^[6]。法拉第常数值可以用于确定电子的物质的量(n_e),即需要提供的一定的电荷,由式(1.1)描述为

$$Q=n_e F \quad (1.1)$$

基于此式,一个电子的电荷可以写为 $Q=[1\text{mol}/(6.023\times 10^{23})]\cdot(96485\text{C}/\text{mol})=1.602\times 10^{-19}\text{C}$ 。

另一个在电化学方法中常用的或常测量的物理量是**电流**,用符号 I 表示,即测量在给定时间间隔内流经

一个导电介质的电荷的量。电流的SI基本单位为安培(A或“amp”)。在许多电化学测量中涉及的电流较小,所以相应的单位有毫安($\text{mA}=10^{-3}\text{A}$)和微安($\mu\text{A}=10^{-6}\text{A}$)^[5-7]。

当电荷通过一个系统时,电流与电荷及一定的时间(t)有关。对于一个恒电流体系来说,这一关系可表述为

$$I=Q/t \text{ 或 } Q=It \quad (1.2)$$

其中,右侧公式表示电荷实际上是电流对时间的积分^[6-8]。基于前面的方程,电化学测量中的电流有时以库仑每秒表示(C/s),即 $1\text{A}=1\text{C}/\text{s}$ 。另外,这也可以表达成式(1.2)的形式,即 $1\text{C}=1\text{A}\cdot\text{s}$ 。

练习 1.1 电流与电荷关系

一个具有 $250\mu\text{A}$ 恒定电流的电化学电池允许电流通过一段导线达220.0s,请问有多少电荷允许流过此导线(单位:C)?产生此电流需要流过多少摩尔的电荷?

解答:

首先,根据式(1.2)中的右边的公式,由已知的电流计算出通过此导线的电荷(注:为了计算电荷为多少库仑,有必要确认电流以安培表示,时间以秒表示)。

$$Q=It$$

$$=(250\times 10^{-6}\text{A})\times(220.0\text{s})=5.50\times 10^{-2}\text{C}$$

于是,利用式(1.1)根据法拉第常数可计算出产生这一变化所需要的电子的物质的量。

$$n_e=Q/F$$

$$=(5.50\times 10^{-2}\text{C})/(96485\text{C}/\text{mol})$$

$$=5.70\times 10^{-7}\text{mol 电子}$$

练习1.1和式(1.2)表明,在许多类型的电化学测量中,时间是另一个重要参数。本章中,我们以符号 t 表示时间,单位为SI基本单位中的秒(s)。与时间紧密相关的术语是频率(我们将在第3章中讨论这个术语),即每单位时间内一个事件发生的循环次数的度量。频率在SI基本单位中以赫兹(Hz)表示, $1\text{Hz}=1/\text{s}$ 。

在电化学测量中,另外一个需控制或测量的因素是**电势**(或势能)。电势是在上册第12章中定义的,是指从一点移动一个电荷到另一点所需的功。两点的

电势差 (E) 在 SI 基本单位中以伏特 (V) 表示。在上册第 12 章中我们已经讨论过使用电势差描述电化学电池。伏特与其他 SI 单位的关系见表 1.1, 1V 等于 1A 电流所需的 1 瓦特的能量。一个可以代替电化学电池中没有明显电流流过的电势的术语是**电动力**或“emf”。在所有这些情况下, 电势代表了使电子在导电介质中运动的驱动力^[4-8]。

无论如何电势引起电流流动, 必定存在一个阻碍电流流动的阻力, 称为电阻。电阻 (R) 以欧姆为单位, 并用大写的希腊字母欧米伽表示 (Ω , $1\Omega=1V/A$)。电阻的倒数称为电导, 是一个通常以姆欧表示的量 (Ω^{-1} , $1\Omega^{-1}=A/V$) 或西门子 (S) 表示。

电化学体系中的电势、电流和电阻间符合欧姆定律, 即:

$$E=IR \quad (1.3)$$

欧姆定律将电化学体系的电势与电流、电阻与电流相关联。如果式 (1.3) 中的两个参数已知, 则另一参数可以通过欧姆定律计算出来。这样的关系在电化学分析体系的设计和描述方面是很有价值的。

练习 1.2 欧姆定律的应用

如果导线的电阻为 1000Ω , 为获得一个 $250\mu A$ 的恒定电流, 需要施加多少伏的电势?

解答:

已知电流为 $250 \times 10^{-6} A$, 根据欧姆定律, 可以计算出电势为

$$E=I \cdot R=(250 \times 10^{-6} A) \times (1000 \Omega)=0.25 V$$

注: 如果电流单位为 A, 电阻单位为 Ω , 则计算值的单位为 V。我们也可以通过 I 和 R 的量纲分析确定此结果即, $(1 A) \times (1 \Omega)=(1 A) \times (1 V/A)=1 V$ 。

有两类电流可以用于电学和电化学分析方法的测量。如果电子的运动方向和电流的方向总是在同一方向进行, 则这种电流称为**直流 (DC)**。在本书中, 大多数电化学测量方法中的电流属于直流。但有些其他的方法的电流是用**交流 (AC)**^[9,10]。在一个具有交流电流的系统中, 电子的运动方向是以一定的规律性进行周期性的变化。电池是能产生 DC 电流的电源, 而大多数家庭的用电属于 AC 电流, 其电流方向是以 60Hz 的正弦波变化的, 即每秒重复变化 60 次。

1.1B 电化学分析的方法

有许多方法可用于电化学分析中。表 1.2 中总结了本书中讨论的几类主要的电化学分析技术并列出了分析方法。其中第一个就是电位法。**电位法**是在近乎零电流下测定电池电位并用于电化学分析中的一项技术^[7-10]。这样测定的电势与两个电极的化学组成以及两个电极所处的溶液有关。电位法是一种电化学分析方法, 并构成了利用氟离子电极和 pH 电极的基础。这也是本章后面要集中讨论的技术。

表 1.2 电化学分析方法的例子

方法	定义 ^①
电位法	在给定的零电流条件下测定电池电势并用于化学分析的方法
安培滴定法	在给定的恒定的电池电势下测定电流并用于化学分析的方法
伏安法	在改变电池电势的情况下测定电流并用于化学分析的方法
库仑滴定法	测定电荷并用于化学分析的方法

①这些定义来源于 J. Inczedy, T. Lengyel 和 A.M.Ure 的著作: International Union of Pure and Applied Chemistry—Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules, 1997, Blackwell Science, Malden, MA。

电位法的一个专门的分支是电位滴定法。电位滴定法是持续测量滴定过程中不同量的滴定剂与分析质结合的电位的分析方法^[7,8]。在上册第 8 章中我们已经看到了电位滴定的几个例子, 那里我们以 pH 计监测酸碱滴定过程。在上册第 13 章中, 给出了许多滴定过程中电池电势测定的例子, 包括氧化还原反应。

另外两个可用于电化学分析中的技术是安培法和伏安法。在**安培滴定法**中, 在恒定电势下测定流经电化学电池的电流。在**伏安法**中, 在电势随时间变化的情况下测定流经电化学电池的电流^[7-10]。电池电势可以有不同的变化方式, 由此构成了大量的伏安法的分支。这些分支的一些示例将在第 2 章中讨论, 包括 DC 伏安法、阳极溶出伏安法和循环伏安法。

电化学分析中的第三类方法是**库仑滴定法**。此技术将电荷测定用于化学分析^[7,10]。例如, 完全还原一种特定分析质需要的电流量可以在没有其他物质发生还原的一定条件下测定。需要产生这一电流的电子的物质的量可以计算出来, 并用于计算被还原分析质的物