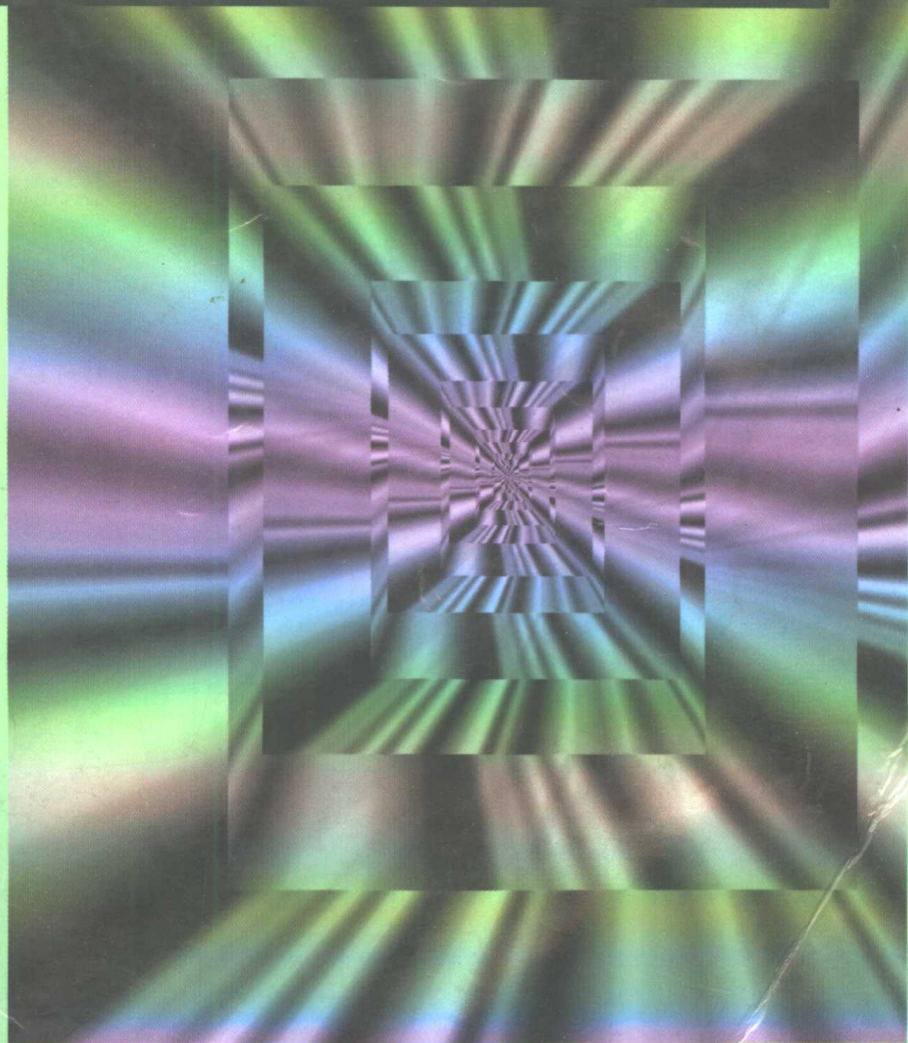


仪器分析解题指南与习题

施荫玉 冯亚非 编



高等教育出版社

仪器分析解题 指南与习题

施荫玉 冯亚非 编

高等教育出版社

(京)112 号

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析解题指南与习题/施荫玉,冯亚非编.—北京:

高等教育出版社,1998(1999 重印)

高等学校教学参考书

ISBN 7-04-006439-1

I. 仪… II. ①施…,②冯… III. ①仪器分析-解题-高等学校-教学参考资料②仪器分析-习题-高等学校-教学参考资料 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 24946 号

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号 邮政编码 100009

电 话 010—64054588 传 真 010—64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

排 版 高等教育出版社照排中心

印 刷 国防工业出版社印刷厂

开 本 850×1168 1/32 版 次 1998 年 5 月第 1 版

印 张 15.625 印 次 1999 年 6 月第 2 次印刷

字 数 400 000 定 价 14.90 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等

质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

内 容 提 要

本书是为配合仪器分析教学而编写的。全书涉及 10 种仪器分析方法,共 11 章:色谱分析法、电位分析法、伏安分析法、电解及库仑分析法、发射光谱分析法、原子吸收分光光度法、紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法、质谱法及紫外、红外、核磁与质谱的综合分析。各章将有关的计算式列出,并做简要说明,对有机化合物的图谱解析做了必要的介绍。在各章中列举了很多例题并进行解析,以帮助读者掌握解题方法。本书在内容上比一般仪器分析教材有所充实、拓宽和加深,各章都有大量习题,全书共有 1000 余习题,书后附有答案,以便自查。

本书可作为高等学校化学、化工类专业学生的参考书,也可供有关专业、企事业单位的分析人员参考。

编写说明

随着科学技术和工业生产的不断发展,仪器分析越来越被人们所重视,它的应用也日益普遍。仪器分析课程已由分析专门化的专业课变为化学专业的共同必修课,成为分析化学的重要组成部分。

本书是为配合仪器分析教学而编写的。为了避免与教材重复,书中只把有关计算式列出,并作简要说明。书中对大量例题进行了分析,以帮助读者掌握解题的方法。各章均有大量习题,并附有参考答案。

本书在内容上比现行的仪器分析教材有所充实、拓宽和加深。如色谱分析法增加了完成分离所需时间的计算和几种液相色谱分析方法的计算;在伏安分析法中增加了单扫描极谱法、差分脉冲极谱法,溶出伏安法及伏安滴定法等等的计算;在原子吸收分光光度法中增加了激发态原子数与基态原子数分配的计算和多普勒变宽的计算;在发射光谱分析中增加了哈德曼公式计算波长法;核磁共振中增加了 ^{13}C 核磁共振谱;并在最后增加了一章——紫外、红外、核磁与质谱的综合分析。

本书可作为化学专业仪器分析课程的教学参考书,也可供有关从事分析工作的人员参考。

参加本书编写的有施荫玉(第1~6章),冯亚非(第7~11章)。

本书由中国纺织大学周增桢教授主审,她提出了许多宝贵意见,对此我们谨致深切的谢意。

限于编者的水平及教学经验,书中难免有不妥和错误之处。恳切希望读者予以批评指正。

编 者

1996年6月

责任编辑	刘啸天
封面设计	李卫青
责任绘图	尹莉
版式设计	焦东立
责任校对	康晓燕
责任印制	杨明

目 录

第 1 章 色谱分析法	1
1.1 保留值和载气流量的计算	1
1.1.1 气相色谱的有关术语	1
1.1.2 区域宽度和保留值的有关公式	2
1.1.3 载气流量及其校正	3
1.2 有关气相色谱基本理论的计算	5
1.2.1 塔板理论	5
1.2.2 速率理论——范第姆特方程式	8
1.2.3 分离度	10
1.2.4 选择性、柱效能、分离度三者间的关系	11
1.2.5 完成分离所需的时间	12
1.3 检测器性能指标的计算	14
1.3.1 灵敏度	14
1.3.2 检出限	16
1.3.3 最小检测量	16
1.4 保留指数的计算	18
1.5 定量分析结果的计算	19
1.5.1 定量校正因子的计算	19
1.5.2 定量分析结果计算	20
1.6 液相色谱分析	24
1.6.1 离子对色谱法	24
1.6.2 空间排阻色谱法	26
1.6.3 离子交换色谱法	28
习题	29
一、有关保留值和载气流量校正的计算	29
二、有关分配比、分配系数的计算	31

三、有关理论塔板数和理论塔板高度的计算	32
四、有关分离度和柱长的计算	34
五、有关速率理论——范第姆特方程式——的计算	37
六、有关检测器性能指标的计算	39
七、有关保留指数的计算	40
八、有关定量分析结果的计算	42
九、液相色谱分析	48
第2章 电位分析法	51
2.1 电池电动势及有关常数的计算	51
2.2 直接电位法测定溶液 pH 值	54
2.2.1 测定溶液 pH 值的理论依据	54
2.2.2 电池电动势与溶液 pH 值的关系	54
2.2.3 pH 标度	54
2.3 离子选择性电极	56
2.3.1 膜电位	56
2.3.2 选择性	56
2.3.3 测定离子活(浓)度的依据	58
2.3.4 测定离子活度的方法	59
2.4 电位滴定	63
2.4.1 确定终点的方法	64
习题	67
一、有关电极电位及电动势的计算	67
二、有关平衡常数的计算	69
三、溶液 pH 值的计算	72
四、离子浓度的计算	74
五、选择性系数及相对误差的计算	77
六、电位滴定	80
第3章 伏安分析法	86
3.1 极谱分析法	86
3.2 尤考维奇方程式	87
3.3 极谱波方程式	88
3.3.1 简单金属离子还原为汞齐的极谱波方程式	88

3.3.2 金属配位离子还原为金属并生成汞齐的极谱波方程式	90
3.4 极谱定量分析结果计算	92
3.4.1 标准曲线法	92
3.4.2 直接比较法	92
3.4.3 标准加入法	92
3.4.4 内标法	94
3.5 单扫描极谱法	95
3.6 差分脉冲极谱法	96
3.7 循环伏安法	97
3.8 溶出伏安法	99
3.9 伏安滴定法	100
3.9.1 单指示电极安培滴定(极谱滴定)	100
3.9.2 双指示电极安培滴定(永停终点法)	101
习题	103
一、有关尤考维奇方程式的计算	103
二、极谱波方程式	107
三、极谱定量分析结果计算	111
四、其他伏安分析法	118
第4章 电解及库仑分析法	124
4.1 电解方程式	124
4.2 控制电位电解法	125
4.3 法拉第电解定律	128
4.4 控制电位库仑分析法	129
4.4.1 利用气体库仑计(氢氧库仑计)求电量	129
4.4.2 利用 $i-t$ 曲线求电量	130
4.5 恒电流库仑分析法(库仑滴定)	131
习题	132
一、电解分析	132
二、控制(恒)电位库仑分析	137
三、库仑滴定	141
第5章 发射光谱分析法	149
5.1 辐射能量与频率、波长、波数之间的关系	149

5.2 摄谱仪的色散率和分辨率	150
5.2.1 棱镜摄谱仪	150
5.2.2 光栅摄谱仪	150
5.3 光谱定性分析	153
5.3.1 线性内插法	153
5.3.2 哈德曼公式计算法	153
5.4 光谱定量分析	155
5.4.1 谱线强度与试样浓度的关系	155
5.4.2 内标法	155
5.4.3 内标法实际应用的关系式	156
5.4.4 乳剂特性曲线的绘制	157
5.4.5 定量分析结果计算	158
5.5 火焰光度分析	160
习题	161
一、有关激发电位、波长、频率等的计算	161
二、有关色散率和分辨率的计算	162
三、定性波长测定法	164
四、光谱定量分析结果的计算	165
五、火焰光度分析	171
第6章 原子吸收分光光度法	175
6.1 激发态和基态原子数的关系	175
6.2 多普勒变宽的计算	177
6.3 单色器的通带宽度	178
6.4 灵敏度、特征浓度和检出限	179
6.4.1 灵敏度和特征浓度	179
6.4.2 检出限	179
6.5 定量分析结果的计算	181
6.5.1 标准曲线法	181
6.5.2 标准加入法	182
6.5.3 内标法	184
习题	186
一、有关激发态原子与基态原子数分配的计算	186

二、有关多普勒变宽的计算	187
三、有关通带宽度的计算	188
四、有关灵敏度、特征浓度和检出限的计算	189
五、有关定量分析结果的计算	191
第 7 章 紫外光谱法	198
7.1 紫外光谱吸收定律的计算	198
7.2 共轭烯烃的 $\lambda_{\max}$ 计算	199
7.3 不饱和羰基化合物的 $\lambda_{\max}$ 计算	200
7.3.1 α, β - 不饱和醛、酮	200
7.3.2 α, β - 不饱和羧酸、酯	201
7.4 多烯, 多烯醛、酮、羧酸和酯的 $\lambda_{\max}$ 计算	202
7.5 芳香族化合物的 $\lambda_{\max}$ 计算	203
7.5.1 取代苯	203
7.5.2 芳香羰基化合物	204
7.6 定量分析	205
7.7 分子结构的测定	206
7.8 相对分子质量的测定	207
7.9 离解常数的测定	207
习题	208
一、吸光度、透光度及摩尔吸光系数的计算	208
二、共轭烯烃 $\lambda_{\max}$ 的计算	210
三、不饱和羰基化合物 K 带的 $\lambda_{\max}$ 计算	211
四、多烯、多烯醛和多烯酮等 K 带的 $\lambda_{\max}$ 计算	213
五、芳香族化合物 E_2 带 $\lambda_{\max}$ 的计算	215
六、定量分析	216
七、结构的测定	218
八、相对分子质量和离解常数的测定	219
第 8 章 红外光谱法	220
8.1 振动自由度、振动频率及不饱和度的计算	220
8.1.1 振动自由度	220
8.1.2 振动频率	220

8.1.3 不饱和度的计算	221
8.2 烃类化合物红外光谱的解析	222
8.2.1 烷烃	222
8.2.2 烯烃	223
8.2.3 炔烃	224
8.2.4 芳烃	225
8.3 醇、酚和醚化合物红外光谱的解析	227
8.3.1 醇和酚	227
8.3.2 醚	229
8.4 羰基化合物红外光谱的解析	230
8.4.1 醛	230
8.4.2 酮	231
8.4.3 羧酸	232
8.4.4 酯	233
8.5 含氮化合物红外光谱的解析	234
8.5.1 胺	234
8.5.2 酰胺	235
8.5.3 腈	236
8.5.4 硝基和亚硝基	237
习题	239
一、振动自由度、振动频率及分子的不饱和度计算	239
二、烃类化合物分子结构的确定	239
三、醇、酚和醚类化合物结构的确定	249
四、羰基化合物结构的确定	257
五、含氮类化合物结构的确定	264
第9章 核磁共振波谱法	274
9.1 基本原理	274
9.1.1 共振条件	274
9.1.2 化学位移	274
9.2 化学位移的计算	275
9.2.1 亚甲基、次甲基化学位移的计算	275
9.2.2 CH_3 , CH_2 , CH 化学位移的经验公式	276

9.2.3 烯氢化学位移的计算	277
9.2.4 取代苯质子化学位移的计算	279
9.2.5 二取代萘化学位移的计算	280
9.3 偶合常数的计算	283
9.3.1 $n+1$ 规则	283
9.3.2 1,2, - 二取代乙烯偶合常数的计算	283
9.3.3 取代苯偶合常数的计算	285
9.4 ^1H 核磁共振谱的解析	287
9.5 ^{13}C 核磁共振谱化学位移的计算	292
9.5.1 烷烃碳化学位移的计算	292
9.5.2 烯碳化学位移的计算	294
9.5.3 炔碳化学位移的计算	296
9.5.4 芳碳化学位移的计算	296
9.6 ^{13}C 核磁共振谱的解析	298
习题	301
一、基本原理	301
二、 ^1H 核磁共振谱化学位移的计算	301
三、偶合常数的计算	305
四、脂肪族化合物 ^1H 核磁共振谱的解析	306
五、芳香族化合物 ^1H 核磁共振谱的解析	314
六、 ^{13}C 核磁共振谱化学位移的计算	330
七、 ^{13}C 核磁共振谱的解析	331
第 10 章 质谱法	340
10.1 基本原理	340
10.1.1 阳离子的分离	340
10.1.2 仪器的分辨率	340
10.2 相对分子质量与分子式的确定	341
10.2.1 分子离子峰	341
10.2.2 同位素峰	341
10.2.3 分子式的确定	342
10.3 裂解规律	343
10.3.1 亚稳离子	343

10.3.2 碎片离子	344
10.3.3 重排离子	345
10.4 烃类化合物质谱的解析	346
10.4.1 烷烃	346
10.4.2 烯烃	347
10.4.3 芳烃	348
10.5 醇、酚和醚化合物质谱的解析	349
10.5.1 醇	349
10.5.2 酚和芳基取代醇	350
10.5.3 醚	351
10.6 羰基化合物质谱的解析	352
10.6.1 醛和酮	352
10.6.2 羧酸和酯	354
10.7 含氮类化合物质谱的解析	355
10.7.1 胺和酰胺	355
10.7.2 硝基和亚硝基	355
10.7.3 腈	356
10.8 硫化物、卤化物质谱的解析	357
10.8.1 硫化物	357
10.8.2 卤化物	358
习题	359
一、基本原理	359
二、相对分子质量与分子式的确定	360
三、裂解规律	362
四、烃类化合物结构的确定	363
五、含氧类化合物结构的确定	367
六、羰基化合物结构的确定	371
七、含氮类化合物结构的确定	378
八、硫化物、卤化物结构的确定	382
第 11 章 紫外、红外、核磁与质谱的综合分析	385
11.1 图谱解析的一般方法	385
11.2 解析实例	386

习题	393
参考文献	447
习题答案	450

第 1 章 色谱分析法

1.1 保留值和载气流量的计算

1.1.1 气相色谱的有关术语

一般的色谱流出曲线如下。

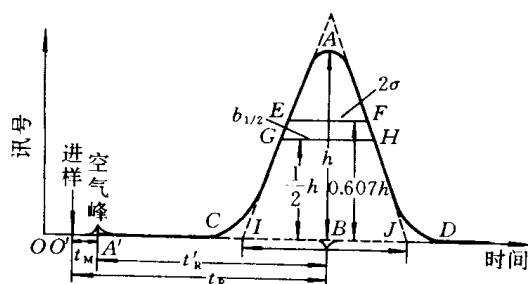


图 1-1 气相色谱流出曲线

名 称	图中线段	符 号
基线	OT	
峰底	CD	
峰高	AB	h
半峰宽	GH	$b_{1/2}$
峰宽	IJ	b
标准偏差	EF/2	σ
死时间	O'A'	t_M
保留时间	O'B	t_R
调整保留时间	A'B	t'_R

1.1.2 区域宽度和保留值的有关公式

1. 半峰宽与标准偏差之间的关系

$$b_{1/2} = 2\sigma \sqrt{2\ln 2} \quad (1-1)$$

2. 峰宽与标准偏差之间的关系

$$b = 4\sigma \quad (1-2)$$

半峰宽、峰宽与标准偏差是色谱峰区域宽度的三种表示方法。

3. 峰面积(A)的计算

$$A = 1.065hb_{1/2} \quad (1-3)$$

4. 死时间、保留时间与调整保留时间的关系

$$t'_R = t_R - t_M \quad (1-4)$$

用体积表示的保留值为

$$(1) \text{死体积}(V_M) = t_M \cdot q_V \quad (1-5)$$

式中 q_V 为在柱温及柱平均压力下的载气平均体积流量,单位为 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

$$(2) \text{保留体积}(V_R) = t_R \cdot q_V \quad (1-6)$$

$$(3) \text{调整保留体积}(V'_R) = V_R - V_M \quad (1-7)$$

或
$$V'_R = t'_R \cdot q_V \quad (1-8)$$

$$(4) \text{校正保留体积}(V^\circ_R) = J \cdot V_R \quad (1-9)$$

式中 J 为压力梯度校正因子。

$$(5) \text{净保留体积}(V_N) = J \cdot V'_R \quad (1-10)$$

$$(6) \text{比保留体积}(V_g) = \frac{273}{T_c} \cdot \frac{V_N}{m} \quad (1-11)$$

或
$$V_g = t'_R \cdot q_V \cdot J \cdot \frac{273}{T_c} \cdot \frac{1}{m} \quad (1-12)$$

式中 T_c 为色谱柱的柱温; m 为固定液质量。

$$\text{相对保留值}(r_{12}) = \frac{t'_{R_1}}{t'_{R_2}} = \frac{V'_{R_1}}{V'_{R_2}} \quad (1-13)$$