

[美] 罗伯特·L·皮索克 L·唐纳德·希尔兹 著  
托马斯·凯恩斯 伊恩·G·麦克威廉

# 现代化学分析法

上册

高等教育出版社

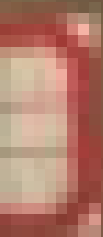
中国科学院、教育部、中国科学院—美国国家

自然科学基金委员会、中国科学院—中国科学院—中国科学院

第

# 现代化学分析技术

上册



# 现代化学分析法

上 册

【美】 罗伯特·L·皮索克 L·唐纳德·希尔兹 著  
托马斯·凯恩斯 伊恩·G·麦克威廉

林素梅 朱一钧 郑明祥 译  
姚元恺 校

高等教育出版社

# 现代化学分析法

下 册

[美] 罗伯特·L·皮索克 L·唐纳德·希尔兹 著  
托马斯·凯恩斯 伊恩·G·麦克威廉

林素梅 朱一钧 郑明祥 译  
姚元恺 陆 浩 校

高等教育出版社

本书系根据原著 1976 年第二版译出。

全书内容包括相变和分离, 电磁辐射, 质谱法, 电分析化学, 酸、碱及其盐和络合物, 放射化学, 分析数据的计算和处理, 自动分析仪和程序分析仪等八部分, 共计二十八章。中译本分上、下两册出版。上册包括前两部分内容, 共十五章; 下册包括其余六部分内容, 共十三章。

本书可供高等学校化学类、化工类专业及其他有关专业师生参考, 也可供有关科技人员参考。

## Modern Methods of Chemical Analysis

SECOND EDITION

Robert L. Peacock      L. Donald Shields

Thomas Cairns      Ian G. McWilliam

John Wiley & Sons, 1976

## 现代化学分析法

上      册

[美] 罗伯特·L·皮索克      L·唐纳德·希尔兹 著  
托马斯·凯恩斯      伊恩·G·麦克威廉 著

林素梅    朱一钧    郑明祥 译

姚元恺 校

\*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

\*

开本 850×1168 1/32    印张 13    字数 314,000

1985 年 12 月第 1 版    1985 年 12 月第 1 次印刷

印数 00,001—10,000

书号 13010·0965    定价 2.95 元

本书系根据原著 1976 年第二版译出。

全书内容包括相变和分离,电磁辐射,质谱法,电分析化学,酸、碱及其盐和络合物,放射化学,分析数据的计算和处理,自动分析仪和程序分析仪等八部分,共计二十八章。中译本分上、下两册出版。上册包括前两部分内容,共十五章;下册包括其余六部分内容,共十三章。

本书可供高等学校化学类、化工类专业及其他有关专业师生参考,也可供有关科技人员参考。

**Modern Methods of Chemical Analysis**  
**SECOND EDITION**

Robert L. Pecsok      L. Donald Shields  
Thomas Cairns        Ian G. McWilliam  
John Wiley & Sons, 1976

**现代化学分析法**

下 册

【美】 罗伯特·L·皮索克      L·唐纳德·希尔兹 著  
托马斯·凯恩斯        伊恩·G·麦克威廉  
林素梅 朱一钧 郑明祥 译  
姚元恺 陆 浩 校

\*

高等教育出版社出版  
新华书店北京发行所发行  
国防出版社印刷厂印刷

\*

开本 850×1168 1/32 印张 11.625 字数 290 000

1989 年10月第1版 1989 年10月第1次印刷

印数 00 001— 2 400

ISBN7-04-000215-9/O·264

定价 5.80 元

## 译 序

随着科学技术的迅速发展,在化学分析的技术上也有了很大进展。为了介绍国外有关化学分析新技术的教材,我们翻译了罗伯特·L·皮索克, L·唐纳德·希尔兹, 托马斯·凯恩斯和伊恩·G·麦克威廉合著的《现代化学分析法》(1976年第二版)一书,供有关人员参考。

本书的特点是,内容丰富——涉及定量分析、有机定性分析和仪器分析方法,题材新颖——反映近代分析化学新技术、新仪器,特别是在第二版中新增加了数据处理方法和自动分析仪、过程监测和程序控制等两部分,搜集了大量参考文献,并在每章末附有习题。

本书可作为高等院校分析化学课程的教学参考书,也可供有关科技人员参考。

本书共分28章,中译本分上、下两册出版。第1~10章由朱一钧工程师译,第11~17章由郑明祥工程师译,序、第18~28章由林素梅工程师译。全书经姚元恺高级工程师校阅。在本书的翻译过程中还得到时正印同志的帮助和支持,在此表示谢意。

由于译者水平所限,书中可能还存在错误和不妥之处,请读者批评指正。

译者

1983年8月于北京

## 序

本书第一版与通常的定量分析教科书有着重大差别。由于将容量分析和重量分析包括在普通化学课程中的趋势已成定局，本书转而对色谱法、分光光度法、核磁共振法和质谱法作了较为综合的叙述，并着重讲述它们在有机和生物化学领域中的应用，不再介绍大量的关于化学计算和平衡的标准的讨论了。

正如在第一版序言中所指明的：“科学的唯一恒定特征或许就是变化。”在近十年中攻读分析化学课程的学生人数不断增加，其中大多数并不是化学家，他们是为职业作准备的，而这些职业需要现代分析方法的实际知识。对于这些学生的大多数来讲，这是他们接受所有化学家普遍使用的技术宝库最后一门正规课。这些技术中的一部分主要用来测定样品的组成。另一些是用来分离复杂混合物或提纯组分的。还有一些是用来获取详细的特性资料，借以鉴定化合物的结构。我们的目录中还包括：以系统方式处理大量数据的方法，以及在实验室或化工厂内探索反应与控制反应的方法。

在本书的这一版，即第二版中，为了更加清晰，并给新课题留有篇幅，对若干主要方面重新作了编排。例如，在色谱法导论一章中，更概括、更完善地论述了分离原理。增添了火花源质谱、火焰发射、原子吸收和 X-射线方法等章节，而扩充了各种类型的吸收光谱的说明。酸碱平衡的讨论已予彻底改编和压缩，以便为络离子平衡的有关课题留出篇幅。新增加了两个部分：一个是数据处理方法，另一个是使用自动分析仪和程序分析仪方法，包括自动分析

仪、过程监测和程序控制。

本书编成各自独立的一些部分,从而有可能选择课题,以适应各种课程的时间和目的。我们的目标是达到一种介乎基础简介和高级的深入论述的中等水平。本书对于已具有大多数普通化学课程所涉及的化学原理的基础、至少初步学过有机化学的学生是十分有用的。本书对连续二个学期的课程——涉及定量分析、有机定性分析和仪器分析方法等一些较传统的课程的大部分课题提供了足够的内容。

我们的主要目的是编写一本为学生们所使用和所喜爱的书,而不是一本专题论文集或一本方法概要。我们希望读者们将发现我们对理论的解释是清晰易懂的——而对于合理理解和实际应用似乎没有必要之处,有时我们就不拘泥于形式和牺牲了严密性。为了尊重几乎是一致要求,我们对大多数章末扩充部分的计算题,提供了答案。

主动对我们提出许多有益的建议和关切的评论的学生和老师太多了,不能一一提名。特别要衷心感谢的是, Dr. Norman Juster, Dr. Quintus Fernando, Dr. Christopher Foote, Dr. David Lightner, Dr. Royce Murray, Dr. Ian Bowater 和 Dr. John Rowe 等所作的贡献。我们对 Dr. Thomas Isenhour 为本版初稿给以详细的批评和 Marcella Hughes 始终如一与极为卓越的誊写工作致以最大的谢意。

罗伯特·L·皮索克(Robert L. Pecsok)

L·唐纳德·希尔兹(L. Donald Shields)

托马斯·凯恩斯(Thomas Cairns)

伊恩·G·麦克威廉(Ian G. McWilliam)

# 上册目录

|            |   |
|------------|---|
| 1. 绪言..... | 1 |
|------------|---|

## 相变和分离

|                    |    |
|--------------------|----|
| 2. 相变的分析应用.....    | 6  |
| 2-1 引言.....        | 6  |
| 2-2 纯化合物的相变.....   | 6  |
| 2-3 混合物的相变.....    | 16 |
| 2-4 分馏.....        | 25 |
| 2-5 非理想溶液.....     | 31 |
| 3. 萃取.....         | 36 |
| 3-1 引言.....        | 36 |
| 3-2 分配定律.....      | 37 |
| 3-3 连续萃取.....      | 40 |
| 3-4 用萃取法分离混合物..... | 43 |
| 3-5 克雷格多次萃取法.....  | 44 |
| 3-6 连续逆流萃取.....    | 50 |
| 4. 色谱法.....        | 53 |
| 4-1 引言.....        | 53 |
| 4-2 色谱法的类型.....    | 55 |
| 4-3 色谱理论.....      | 58 |
| 5. 液相柱色谱法.....     | 73 |
| 5-1 引言.....        | 73 |
| 5-2 液-固吸附色谱法.....  | 74 |
| 5-3 液-液分配色谱法.....  | 80 |
| 5-4 高性能液相色谱法.....  | 81 |
| 5-5 离子交换法.....     | 83 |

|                      |            |
|----------------------|------------|
| 5-6 凝胶色谱法.....       | 94         |
| <b>6. 平面色谱法.....</b> | <b>104</b> |
| 6-1 引言.....          | 104        |
| 6-2 纸色谱.....         | 106        |
| 6-3 薄层色谱.....        | 111        |
| 6-4 区带电泳法.....       | 113        |
| <b>7. 气相色谱法.....</b> | <b>117</b> |
| 7-1 引言.....          | 117        |
| 7-2 基本的气液色谱仪器.....   | 117        |
| 7-3 载气.....          | 118        |
| 7-4 进样系统.....        | 119        |
| 7-5 柱.....           | 121        |
| 7-6 柱性能.....         | 121        |
| 7-7 载体.....          | 122        |
| 7-8 液相.....          | 124        |
| 7-9 检测器.....         | 127        |
| 7-10 定性分析: 保留参数..... | 134        |
| 7-11 定量分析.....       | 141        |
| 7-12 温度影响.....       | 144        |
| 7-13 气固色谱法.....      | 146        |
| 7-14 应用.....         | 149        |

## 电磁辐射

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| <b>8. 电磁辐射及其与物质的相互作用.....</b> | <b>158</b> |
| 8-1 引言.....                   | 158        |
| 8-2 电磁辐射的性质.....              | 158        |
| 8-3 辐射的吸收和发射.....             | 160        |
| 8-4 发光现象.....                 | 165        |
| 8-5 折射和折射率.....               | 167        |
| 8-6 干涉和衍射.....                | 171        |
| 8-7 光散射.....                  | 173        |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 8-8 偏振光的旋转             | 175 |
| <b>9. 电磁辐射吸收法的定量分析</b> | 181 |
| 9-1 引言                 | 181 |
| 9-2 定量定律               | 181 |
| 9-3 对比尔定律的偏差           | 188 |
| 9-4 光度法误差              | 193 |
| 9-5 发光强度               | 195 |
| <b>10. 光谱测定仪器</b>      | 200 |
| 10-1 引言                | 200 |
| 10-2 辐射能源              | 200 |
| 10-3 单色器               | 202 |
| 10-4 样品处理              | 208 |
| 10-5 检测设备              | 210 |
| 10-6 检测器信号的放大和数字显示     | 215 |
| 10-7 单光束与双光束操作比较       | 217 |
| 10-8 典型的仪器             | 219 |
| <b>11. 红外光谱</b>        | 224 |
| 11-1 引言                | 224 |
| 11-2 红外理论              | 226 |
| 11-3 样品准备              | 231 |
| 11-4 红外吸收光谱            | 232 |
| 11-5 相关图表              | 235 |
| 11-6 红外光谱的解释           | 235 |
| 11-7 有代表性的光谱           | 240 |
| 11-8 结构的阐明             | 250 |
| 11-9 吸收特征表             | 267 |
| <b>12. 紫外光谱</b>        | 293 |
| 12-1 引言                | 293 |
| 12-2 理论                | 293 |
| 12-3 发色团               | 297 |
| 12-4 溶剂化和取代            | 305 |

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| 12-5 紫外光谱的说明和使用          | 307        |
| 12-6 紫外光谱的应用             | 309        |
| <b>13. 火焰发射光谱和原子吸收光谱</b> | <b>313</b> |
| 13-1 引言                  | 313        |
| 13-2 火焰的发射和吸收            | 313        |
| 13-3 原子化和离子化             | 315        |
| 13-4 火焰                  | 317        |
| 13-5 燃烧器和雾化器             | 320        |
| 13-6 无火焰原子化              | 324        |
| 13-7 辐射源和光学系统            | 326        |
| 13-8 火焰光谱和干扰             | 330        |
| 13-9 定量分析                | 335        |
| 13-10 典型的应用              | 338        |
| <b>14. X 射线法</b>         | <b>345</b> |
| 14-1 引言                  | 345        |
| 14-2 X 射线的发射、色散和探测       | 345        |
| 14-3 X 射线的吸收             | 352        |
| 14-4 X 射线的衍射             | 356        |
| 14-5 电子显微探针分析            | 358        |
| <b>15. 核磁共振波谱学</b>       | <b>360</b> |
| 15-1 引言                  | 360        |
| 15-2 原子核的磁性              | 360        |
| 15-3 核共振                 | 362        |
| 15-4 核弛豫                 | 364        |
| 15-5 核磁共振仪器和技术           | 365        |
| 15-6 化学位移                | 368        |
| 15-7 自旋-自旋分裂             | 377        |
| 15-8 核磁共振谱图的解释           | 386        |
| 15-9 附加题                 | 394        |

## 下 册 目 录

### 质 谱 法

|               |     |
|---------------|-----|
| 16. 有机化合物的质谱法 | 407 |
| 16-1 引言       | 407 |
| 16-2 产生离子的方法  | 408 |
| 16-3 离子分离器    | 412 |
| 16-4 离子的收集和记录 | 418 |
| 16-5 样品的处理技术  | 418 |
| 16-6 分辨力      | 421 |
| 16-7 质谱图      | 422 |
| 16-8 质谱的解释    | 425 |
| 16-9 化合物分类特性  | 430 |
| 16-10 未知物的鉴定  | 442 |
| 16-11 混合物的分析  | 446 |
| 16-12 某些附加应用  | 447 |
| 17. 火花源质谱法    | 455 |
| 17-1 引言       | 455 |
| 17-2 仪器       | 455 |
| 17-3 样品处理     | 458 |
| 17-4 谱图解释     | 458 |
| 17-5 元素的定性鉴定  | 460 |
| 17-6 定量分析     | 460 |

### 电分析化学

|               |     |
|---------------|-----|
| 18. 电化学电池和电位法 | 465 |
| 18-1 引言       | 465 |

|            |                  |            |
|------------|------------------|------------|
| 18-2       | 电化学电池            | 466        |
| 18-3       | 电极电位             | 471        |
| 18-4       | 电极的类型            | 488        |
| 18-5       | 电池电压测量法          | 496        |
| 18-6       | pH 的定义及 pH 计     | 497        |
| 18-7       | 平衡常数             | 500        |
| 18-8       | 电位滴定法            | 504        |
| 18-9       | 偶联反应体系           | 512        |
| <b>19.</b> | <b>某些其他电化学方法</b> | <b>520</b> |
| 19-1       | 电极沉积             | 520        |
| 19-2       | 控制电流的电解法         | 522        |
| 19-3       | 控制阴极(或阳极)电位的电解法  | 523        |
| 19-4       | 次级库仑滴定法          | 524        |
| 19-5       | 极谱法              | 528        |

## 酸、碱及其盐和络合物

|            |             |            |
|------------|-------------|------------|
| <b>20.</b> | <b>一元体系</b> | <b>537</b> |
| 20-1       | 引言          | 537        |
| 20-2       | 酸碱概念        | 537        |
| 20-3       | 溶剂的作用       | 538        |
| 20-4       | 酸和碱的相对强度    | 541        |
| 20-5       | 一元体系的平衡     | 545        |
| 20-6       | 水溶液中的酸碱滴定   | 556        |
| 20-7       | 非水溶剂中的酸碱滴定  | 561        |
| <b>21.</b> | <b>多元体系</b> | <b>571</b> |
| 21-1       | 引言          | 571        |
| 21-2       | 磷酸体系        | 572        |
| 21-3       | 物类分配图       | 272        |
| 21-4       | 多元体系的计算     | 576        |
| 21-5       | 多元体系滴定      | 581        |
| 21-6       | 多元胺和氨基酸体系   | 583        |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 21-7 氨基酸滴定 .....         | 588 |
| <b>22. 金属离子络合物</b> ..... | 593 |
| 22-1 引言 .....            | 593 |
| 22-2 单齿配位体 .....         | 593 |
| 22-3 金属螯合物 .....         | 596 |
| 22-4 条件形成常数 .....        | 599 |
| 22-5 滴定平衡 .....          | 602 |
| 22-6 络合滴定指示剂 .....       | 604 |
| 22-7 EDTA 应用的范围 .....    | 605 |

## 放 射 化 学

|                        |     |
|------------------------|-----|
| <b>23. 放射化学法</b> ..... | 611 |
| 23-1 引言 .....          | 611 |
| 23-2 放射性衰变 .....       | 611 |
| 23-3 辐射同物质的相互作用 .....  | 615 |
| 23-4 放射性的探测与测量 .....   | 618 |
| 23-5 计数统计学、误差和校正 ..... | 624 |
| 23-6 放射性同位素的若干应用 ..... | 630 |
| 23-7 辐射安全措施 .....      | 634 |

## 分析数据的评价和处理

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| <b>24. 数据的统计处理</b> ..... | 637 |
| 24-1 引言 .....            | 637 |
| 24-2 有效数字 .....          | 638 |
| 24-3 误差的类型 .....         | 639 |
| 24-4 偶然误差的正态分布 .....     | 640 |
| 24-5 小量数据组的统计处理 .....    | 644 |
| 24-6 控制图 .....           | 646 |
| <b>25. 数据处理</b> .....    | 650 |
| 25-1 引言 .....            | 650 |

|       |              |     |
|-------|--------------|-----|
| 25-2  | 指示设备和记录设备    | 650 |
| 25-3  | 积分器          | 654 |
| 25-4  | 数字计算机        | 659 |
| 25-5  | 计算机化的气相色谱法   | 662 |
| 25-6  | 计算机化的质谱法     | 666 |
| 25-7  | 计算机化的核磁共振波谱学 | 671 |
| 25-8  | 数字计算机的其他分析应用 | 675 |
| 25-9  | 运算放大器        | 676 |
| 25-10 | 模拟-数字混合式计算机  | 679 |

## 自动分析仪和工序分析仪

|       |                    |     |
|-------|--------------------|-----|
| 26.   | 自动分析仪              | 685 |
| 26-1  | 引言                 | 685 |
| 26-2  | 基本自动分析仪            | 686 |
| 26-3  | Beckman“DSA 560”   | 687 |
| 26-4  | Ljungberg“AUTOLAB” | 689 |
| 26-5  | DuPont“ACA”        | 690 |
| 26-6  | Technicon“自动分析仪”   | 692 |
| 26-7  | 电子-核子“GeMSAEC”系统   | 697 |
| 27.   | 工序分析仪              | 701 |
| 27-1  | 引言                 | 701 |
| 27-2  | 专用的或非专用的分析仪        | 701 |
| 27-3  | 典型工序分析仪            | 703 |
| 27-4  | 试样处理系统             | 704 |
| 27-5  | 分析仪校准              | 705 |
| 27-6  | 工序气相色谱仪            | 707 |
| 27-7  | 氧分析仪               | 710 |
| 27-8  | 红外分析仪              | 714 |
| 27-9  | 湿度分析仪              | 717 |
| 27-10 | 比色分析仪              | 719 |