



普通高等教育“十二五”规划教材

仪器分析实验技术

史永刚 主 编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十二五”规划教材

仪器分析实验技术

史永刚 主编



中国石化出版社

内 容 摘 要

本书是为仪器分析及仪器分析实验课程而编写的。编写遵循实用、适宜和先进的原则,一方面注重为专业课的学习奠定基础,另一方面注重学生实践经验的积累。全书分为9章,内容包括实验技术基础知识、电化学分析、原子发射光谱、原子吸收光谱、紫外光谱、红外光谱、拉曼光谱、气相色谱和液相色谱,重点介绍分析方法的基本原理、仪器结构、实验操作技能、仪器的维护保养以及分析方法的应用和发展等相关知识。各章附有实验,对实验原理、方法等内容做了介绍,以便使读者对分析仪器的主要功能和应用有较全面的了解,并通过实验,培养严谨细致的科学作风。另外,各章还附有习题。

本书适用于化学化工类专业以及相关专业的本科生和研究生,也可作为各高等院校其他相关专业教师和各相关领域技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验技术 / 史永刚主编. —北京: 中国石化出版社, 2011. 12

ISBN 978-7-5114-1243-0

I. ①仪… II. ①史… III. ①仪器分析-实验-高等学校-教材
IV. ①O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 238009 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭,
或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京宏伟双华印刷有限公司

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 19.75 印张 486 千字

2012 年 2 月第 1 版 2012 年 2 月第 1 次印刷

定价: 48.00 元

《仪器分析实验技术》

编写人员名单

主 编 史永刚

参 编 李华峰 龚海峰 赵立涛 宋世远

梅 林 化 岩 何 燕

前 言

仪器分析课程在高等学校专业教学中占有十分重要的地位，被列为化学类专业必修的基础课程，一些非化学类专业也逐渐将仪器分析列为必修或选修课。为充分体现仪器分析的实践性，根据新仪器分析课程标准，作者编写了本教材。

现代科学研究和社会发展对仪器分析提出了很高的要求。在某种程度上，仪器分析方法已经成为促进科学技术进步与社会和谐关键技术之一。为此，在编写过程中，力图通过相关的实验训练，加深学习者对多种仪器分析方法基本原理的理解，了解各类典型分析仪器的基本结构，基本掌握各种分析仪器的校正方法，掌握常用仪器分析实验技术，达到培养科学素质和基本技能的目标。

在内容的选择上，本书遵循三个基本原则：①实用原则。紧密结合社会发展需要，选择教学、科研和实践中常用的仪器分析方法，以达到实训效果，再结合验证性实验，巩固所学知识；②适宜原则。根据现有条件，结合国内各院校的设备配置情况，重点放在通用仪器分析方法，并选择便于进行准备的实验，配以较为复杂或烦琐的实验，难易结合，有利于开发出尽可能多的实验，增加实际操作机会，培养学生的钻研精神和科学素养；③先进原则。适当安排一些需要使用大型设备的实验，让实验者体验现代大型分析仪器带来的喜悦，加深仪器分析方法对科学研究的重要性理解，开阔眼界，激发兴趣。

本书由史永刚教授主编，李华峰、龚海峰、赵立涛、宋世远、梅林、化岩和何燕等参加了教材的组稿和编写工作。在编写过程中，得到了各位同事的大力支持和帮助，在此表示衷心的感谢。本书编写参考了大量的文献、资料和图书，在此表示衷心的感谢和敬意。

由于编者水平有限，错误和不妥之处在所难免，恳请不吝指教。

目 录

第1章 实验基础知识	(1)
1.1 仪器分析的分类与历史	(1)
1.1.1 分类	(1)
1.1.2 历史	(1)
1.2 仪器分析实验	(2)
1.2.1 基本要求	(2)
1.2.2 分析仪器管理规定	(2)
1.3 分析仪器主要技术指标	(3)
1.3.1 精密度	(3)
1.3.2 灵敏度	(3)
1.3.3 检出限	(3)
1.3.4 线性范围	(4)
1.3.5 选择性	(4)
习题	(4)
第2章 电化学分析法	(5)
2.1 概述	(5)
2.1.1 电化学分析法的分类与特点	(5)
2.1.2 化学电池	(5)
2.1.3 电极电位及电极的类型	(7)
2.2 电位分析法	(11)
2.2.1 电位分析法的分类和特点	(11)
2.2.2 离子选择性电极	(12)
2.2.3 离子选择性电极的特性参数	(21)
2.2.4 测量仪器与参比电极	(23)
2.2.5 实验技术	(24)
2.2.6 仪器维护与使用	(26)
2.2.7 实验	(28)
2.3 电解与库仑分析	(32)
2.3.1 电解分析法	(32)
2.3.2 库仑分析法	(37)
2.3.3 微库仑分析法	(41)
2.3.4 库仑分析实验技术及仪器维护	(41)
2.3.5 微库仑法测定石油蜡和石油脂中的硫含量	(42)
2.4 伏安分析法	(44)
2.4.1 直流极谱法	(44)

2.4.2	单扫描极谱法	(48)
2.4.3	交流极谱	(50)
2.4.4	方波极谱与脉冲极谱	(51)
2.4.5	溶出伏安分析法	(53)
2.4.6	循环伏安法	(55)
2.4.7	定量分析	(57)
2.4.8	实验	(58)
习题		(62)
第3章 原子发射光谱分析法		(65)
3.1	光学分析法概述	(65)
3.1.1	电磁辐射的性质	(65)
3.1.2	电磁波谱	(65)
3.1.3	电磁波与物质的相互作用	(66)
3.1.4	光学分析法的分类	(67)
3.1.5	光谱分析仪器	(70)
3.2	原子发射光谱基本原理	(71)
3.2.1	原子发射光谱的产生	(71)
3.2.2	原子结构与光谱项	(72)
3.2.3	原子能级与原子光谱	(74)
3.2.4	谱线强度	(75)
3.2.5	谱线的自吸与自蚀	(76)
3.3	原子发射光谱分析仪器	(77)
3.3.1	激发光源	(77)
3.3.2	激发光源电极和试样引入激发光源的方式	(80)
3.3.3	光谱仪的基本部件	(80)
3.4	实验技术	(84)
3.4.1	试样处理	(84)
3.4.2	标准试样的制备	(84)
3.4.3	感光板暗室处理	(85)
3.4.4	光谱定性分析	(85)
3.4.5	光谱定量分析	(86)
3.4.6	背景的扣除	(89)
3.5	仪器使用维护	(90)
3.5.1	激发光源的维护	(90)
3.5.2	摄谱仪的维护	(90)
3.5.3	观测设备的维护	(91)
3.5.4	ICP - AES 的维护保养	(91)
3.6	实验	(93)
3.6.1	等离子体原子发射光谱法测定水样中镉、铬等重金属离子含量	(93)
3.6.2	润滑油中金属元素含量的电感耦合等离子体原子发射光谱测定	(94)

习题	(99)
第4章 原子吸收光谱分析法	(101)
4.1 引言	(101)
4.1.1 原子吸收分析法的发展概况	(101)
4.1.2 原子吸收光谱法的特点	(101)
4.2 基本原理	(102)
4.2.1 原子吸收光谱的产生及吸收定律的适应性	(102)
4.2.2 谱线的轮廓	(104)
4.2.3 积分吸收	(106)
4.2.4 峰值吸收	(107)
4.2.5 基态原子数与原子化温度	(108)
4.3 原子吸收分光光度计	(108)
4.3.1 光源	(109)
4.3.2 原子化器	(110)
4.3.3 单色器	(114)
4.3.4 检测器和读出装置	(115)
4.4 实验技术	(115)
4.4.1 样品制备	(115)
4.4.2 标准样品的配制	(115)
4.4.3 分析条件的选择	(116)
4.4.4 分析方法	(118)
4.4.5 原子吸收光谱分析的灵敏度和检出限	(118)
4.4.6 干扰及其消除方法	(120)
4.5 仪器的维护	(125)
4.5.1 空心阴极灯的维护	(125)
4.5.2 氙灯的维护	(125)
4.5.3 透镜的维护	(125)
4.5.4 雾化燃烧系统的维护	(125)
4.5.5 石墨炉的维护	(126)
4.5.6 其他	(126)
4.6 实验	(126)
4.6.1 原子吸收测定的最佳实验条件选择	(126)
4.6.2 原子吸收光谱法测定自来水中的镁	(128)
4.6.3 原子吸收光谱法测定汽油中的铁	(129)
习题	(130)
第5章 紫外光谱分析法	(133)
5.1 概述	(133)
5.2 电子跃迁及影响紫外光谱的因素	(134)
5.2.1 电子光谱跃迁类型	(134)
5.2.2 吸收曲线及最大吸收波长	(139)

5.2.3	吸收带	(140)
5.2.4	影响紫外吸收光谱的因素	(140)
5.3	分子结构与紫外吸收光谱	(142)
5.3.1	饱和烃化合物	(142)
5.3.2	简单的不饱和化合物	(143)
5.3.3	共轭双烯	(143)
5.3.4	羰基化合物	(143)
5.3.5	芳香族化合物	(144)
5.3.6	稠环芳烃及杂环化合物	(146)
5.4	紫外分光光度计	(146)
5.4.1	基本结构	(146)
5.4.2	紫外分光光度计类型	(148)
5.5	紫外光谱实验技术	(149)
5.5.1	定性分析技术	(149)
5.5.2	定量分析技术	(151)
5.6	仪器的使用与维护	(153)
5.7	实验	(153)
5.7.1	紫外吸收光谱的绘制及有机化合物的鉴定	(153)
5.7.2	有机化合物的紫外吸收光谱及溶剂效应	(155)
5.7.3	紫外吸收法测定润滑油中的酚含量	(156)
	习题	(156)
第6章	红外光谱分析法	(161)
6.1	概述	(161)
6.2	红外光谱基本原理	(162)
6.2.1	双原子分子的振动	(162)
6.2.2	多原子分子的振动	(166)
6.2.3	影响吸收谱带位置和强度的因素	(169)
6.3	红外吸收光谱与分子结构的关系	(173)
6.3.1	红外吸收光谱重要信息区	(176)
6.3.2	特征频率区和指纹区	(176)
6.4	各类有机化合物基团的特征频率	(179)
6.4.1	几个术语	(179)
6.4.2	有机化合物的特征吸收	(180)
6.5	傅里叶变换红外光谱仪	(194)
6.6	红外光谱实验技术	(195)
6.6.1	样品的制备	(195)
6.6.2	红外光谱仪的维护	(199)
6.6.3	红外光谱应用技术	(200)
6.7	实验	(206)
6.7.1	有机化合物红外光谱的测定和分析	(206)

6.7.2	醛和酮的红外光谱	(208)
6.7.3	变压器油和汽轮机油中 2, 6 - 二叔丁基对甲酚含量的测定	(209)
6.7.4	润滑油族组成的红外光谱法测定	(210)
习题		(211)
第 7 章 拉曼光谱分析法		(215)
7.1	拉曼散射的发展历史	(215)
7.2	基本原理	(215)
7.2.1	瑞利散射和拉曼散射	(215)
7.2.2	分子能级	(216)
7.2.3	Raman 散射的量子解释	(217)
7.2.4	拉曼光谱	(218)
7.2.5	Raman 光谱与红外光谱的关系	(218)
7.3	拉曼光谱仪	(218)
7.3.1	色散型拉曼光谱仪	(219)
7.3.2	傅里叶变换拉曼光谱仪	(220)
7.4	实验技术	(220)
7.4.1	样品制备	(220)
7.4.2	特征结构分析	(221)
7.4.3	显微 Raman 光谱技术	(221)
7.4.4	共振 Raman 光谱技术	(221)
7.4.5	利用去偏振度测定分子结构的对称性	(221)
7.4.6	定性与定量分析	(221)
7.5	实验	(222)
7.5.1	有机酸的拉曼光谱测定	(222)
7.5.2	无机化合物拉曼光谱测定	(223)
习题		(225)
第 8 章 气相色谱分析法		(226)
8.1	色谱法概述	(226)
8.1.1	起源与历史	(226)
8.1.2	分类	(226)
8.2	色谱基本理论	(228)
8.2.1	色谱流出曲线	(228)
8.2.2	色谱分配过程	(230)
8.2.3	色谱基本保留方程	(231)
8.2.4	塔板理论	(232)
8.2.5	速率理论	(233)
8.2.6	影响谱带展宽的其他因素	(237)
8.2.7	分离度	(237)
8.2.8	色谱基本分离方程	(238)
8.3	气相色谱法	(241)

8.3.1	气相色谱仪	(241)
8.3.2	气相色谱固定相	(243)
8.3.3	气相色谱检测器	(247)
8.3.4	开管柱气相色谱法	(253)
8.3.5	气相色谱法的应用	(255)
8.4	气相色谱实验技术	(255)
8.4.1	气相色谱仪的维护	(255)
8.4.2	微量注射器的校准	(259)
8.4.3	载气流速的校正	(259)
8.4.4	气相色谱分离操作条件的选择	(260)
8.4.5	定性和定量分析	(260)
8.5	实验	(263)
8.5.1	气相色谱性能测定及条件选择方法	(263)
8.5.2	气相色谱内标法分析白酒中的杂质	(265)
8.5.3	气相色谱定性定量分析	(266)
	习题	(267)
第9章	高效液相色谱法	(271)
9.1	概述	(271)
9.1.1	高效液相色谱法与气相色谱法	(271)
9.1.2	高效液相色谱法的特点	(272)
9.2	基本理论	(272)
9.3	液相色谱的类型	(273)
9.3.1	液固色谱法	(274)
9.3.2	化学键合相色谱法	(275)
9.3.3	离子交换色谱法	(278)
9.3.4	尺寸排阻色谱法	(280)
9.3.5	其他色谱法	(281)
9.4	高效液相色谱仪	(283)
9.4.1	仪器组成	(283)
9.4.2	储液器	(283)
9.4.3	输液泵	(283)
9.4.4	脱气装置	(285)
9.4.5	梯度洗脱装置	(286)
9.4.6	进样器	(286)
9.4.7	分离系统	(287)
9.4.8	检测器	(287)
9.4.9	数据处理系统与自动控制单元	(291)
9.5	实验技术	(291)
9.5.1	分离方式的选择及应用	(291)
9.5.2	高效液相色谱的固定相和流动相选择	(292)

9.5.3 样品的预处理 (294)

9.5.4 色谱柱的正确使用及操作 (294)

9.5.5 柱效测定 (295)

9.5.6 其他 (295)

9.6 高效液相色谱的应用 (296)

9.7 实验 (296)

9.7.1 高效液相色谱柱效能的测定 (296)

9.7.2 流动相对分离的影响 (298)

9.7.3 喷气燃料中抗氧剂的液相色谱分析 (298)

习题 (299)

参考文献 (301)

第1章 实验基础知识

1.1 仪器分析的分类与历史

仪器分析是以物质的物理性质或物理化学性质及其在分析过程中所产生的分析信号与物质的内在关系为基础,借助于比较复杂或特殊的分析仪器,对待测物质进行定性、定量及结构分析和动态分析的一类分析方法。仪器分析准确、灵敏、快速、自动化程度高,主要用来测定微/痕量组分,是分析化学的发展方向。

1.1.1 分类

根据原理,仪器分析方法可分为以下几大类。

(1) 光分析法

光分析法是利用待测组分的光学性质(如光的发射、吸收、散射、折射、衍射、偏振等)进行分析测定的一种仪器分析方法。光分析法的理论基础是物理光学、几何光学和量子力学。光分析法通常包括吸收光谱法、发射光谱法以及旋光(偏振光)分析法、折射(光)分析法、比浊分析法、光导纤维传感分析法、X射线及电子衍射分析法。

(2) 电化学分析法

电化学分析法是利用待测组分在溶液中的电化学性质进行分析测定的一种仪器分析方法。电化学分析法的理论基础是电化学与化学热力学。根据所测量的电信号的不同,可分为电导分析法、电位分析法、电解及库仑分析法、伏安分析法。

(3) 分离分析法

分离分析法是利用物质中各组分间的溶解能力、亲和能力、吸附和解吸能力、渗透能力、迁移速率等性能方面的差异,先分离后分析测定的一类仪器分析方法,其主要理论基础是化学热力学和化学动力学。

分离分析法主要包括气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、薄层色谱法(TLC)、离子色谱法(IC)、超临界流体色谱法(SFC)、高效毛细管电泳法(HPCE)、毛细管电动色谱法(CEC)以及色谱-光谱、色谱-质谱、毛细管电泳-质谱联用方法等。

(4) 其他分析法

除了以上三类分析方法外,还有利用热学、力学、声学、动力学性质进行测定的仪器分析法,其中最主要的有质谱法(MS),它是利用带电粒子质荷比的不同进行分离、测定的分析方法。另外,还有热分析法、动力学分析法、中子活化法、光声光谱分析法和电子能谱分析法等。

1.1.2 历史

仪器分析学科的发展源于人们迫切需要了解所处的物质世界。第二次世界大战前后,新兴科学对分析化学提出了更高的要求,促进了分析化学的进步。物理学和电子学的进步,促进了分析仪器的发展,新分析仪器和仪器分析方法的涌现引发了分析化学的第二次大变革,使分析化学由以化学分析为主的经典分析化学发展为以仪器分析为主的现代分析化学。20

世纪初发生的基于四大溶液平衡分析化学第一次大变革,使分析化学从单纯的分析技术发展成为一门独立的科学经典化学分析。20 世纪 60 年代和 70 年代环境科学以及 80 年代后生命科学的发展,对分析化学提出了越来越高的要求,分析技术与联用技术等得到了快速的发展,使人们获得和解析多维分析数据的能力大大增强。化学计量学的出现,使分析化学步入一个崭新的境界,从此分析化学工作者不再是单纯的数据提供者,而变为问题解决者。

目前,分析化学正处在第三次大变革时期,其最显著的特点是分析化学突破了原来的范畴,发展成为一门多学科交叉渗透的综合性化学信息科学,广泛应用于研究和解决各种科学理论和实践问题。

1.2 仪器分析实验

仪器分析是一门实验技术性很强的课程。没有严格的实验训练,不可能有效地利用这种手段来获得所需要的信息。实验教学可以加深学生对仪器分析方法的理 解,使学生在实验方案设计、实验操作和技能、分析仪器校准、实验数据的处理和图谱解析及实验结果的表述等方面得到训练,巩固课堂教学效果。更为重要的是,培养学生严格的实事求是的科学作风和独立从事科学实验、提出并解决问题的能力。

1.2.1 基本要求

仪器分析实验是一种特殊形式的科学实践活动,目的是让学生以分析仪器为工具去获得需要的信息。学生进行教学实验不只是按教材所说的操作步骤测定实验数据,完成实验报告,而是要通过认真、严格和严密的实验逐步养成和获得良好的科学作风和独立从事科学实践的能力。

一要认真预习。做好预习工作是做好实验的基础,要仔细阅读实验教材,弄清楚方法原理、实验操作程序和应注意的事项,特别是安全事项。

二要仔细观察与记录实验现象与数据。要细心观察和详细记录实验过程中发生的各种现象,认真记录实验条件和分析测试的原始数据。发现原始数据有问题,须加注说明,并保留该数据,不允许删改原始数据。

三要认真写好实验报告。撰写实验报告是实验的延续和提高。例行分析实验报告应包括实验名称、日期、方法和原理、仪器型号、试剂的规格和浓度、实验条件、操作步骤、实验数据(图谱)、实验中出现的现象、分析处理结果、问题讨论以及思考题的回答等。科学实践的经验告诉人们,实验中的“异常”现象,往往是发现新的科学现象的先导。对实验中异常现象的深入分析和解释,可能启发人们从中发现新的实验事实,获得意想不到的试验结果。因此,在实验过程中积极开动脑筋思考问题,在实验后深入分析和总结,是提高实验质量的重要环节。

四要养成良好的科学作风。要有条理地进行实验,所用的实验仪器、试剂、工具等应摆放整齐。实验结束后,应清洗好所用过的需要清洗的仪器,整理好实验室,主动为他人进行实验创造良好的实验条件。严格遵守实验室的规章制度,要特别注意人身、仪器和财产的安全。

1.2.2 分析仪器管理规定

大型精密仪器设备的管理、使用、维护保养和修理,都必须配备保持相对稳定、专业和年龄结构合理的技术人员。

每台设备都应有简明的安全操作规程，并挂在机旁或贴在墙壁上，必要时还要画出设备结构原理图，操作人员凭证上机。

每台设备都必须有维护保养细则。操作人员须按规定的保养周期、部位、标准以及注意事项进行认真的维护保养，不断提高保养质量。

操作及管理人员须定期对大型精密贵重仪器设备的运行情况、精密程度进行全面检查与测试，发现问题，及时采取必要的措施。

经验收合格交付使用后的贵重仪器设备的技术资料，应将其原本交档案馆，将副本交使用单位存用。

实验室应经常对贵重仪器设备使用运行做好记录。

1.3 分析仪器主要技术指标

分析前，不仅要了解试样的基本情况及对分析的要求，更重要的是要了解分析方法的基本性能指标，如精密度、灵敏度、检出限和线性范围等。

1.3.1 精密度

分析数据的精密度是指用同样的方法所测得的数据间相互一致性的程度。它是表征随机误差大小的一个量。按照国际纯粹与应用化学联合会的规定，精密度通常用相对标准偏差（记作 $RSD\%$ ）来量度：

$$RSD\% = s/\bar{x} \times 100$$

式中， s 为标准偏差， $\bar{x}$ 为 n 次测量的均值。相对标准偏差与测量值的大小有关。测量值小时，相对标准偏差大；测量值大时，相对标准偏差小。

1.3.2 灵敏度

仪器或方法的灵敏度是指它区分微小浓度差异分析物的能力。灵敏度受校正曲线的斜率和测量设备的重现性或精密度限制。精密度相同的两个方法中，校正曲线的斜率较大，则该方法的灵敏度较大。斜率相等校正曲线的两种方法中，精密度好的有较高灵敏度。

根据国际纯粹与应用化学联合会的规定，灵敏度是指在测定浓度范围中校正曲线的斜率。常见的校正曲线是线性的，可通过测量一系列标准溶液来求得，可用下式表示：

$$y = S \times c + y_b$$

其中， y 为测定信号， c 为分析物浓度， y_b 为仪器的空白信号， S 为校正曲线的斜率。当校正曲线存在时，校正灵敏度等于校正曲线的斜率，与分析物浓度无关，是分析仪器的一种性能指标。

1.3.3 检出限

检出限是指能以适当的置信概率被检出的组分的最小量或最小浓度。估计仪器或分析过程的检测限不是件容易的事。

检出限的标准制定尚未统一。1969 年国际光谱会议规定以 $\mu_B + 2\sigma_B$ （ μ_B 为空白信号的数学期望值， σ_B 为标准偏差）作为标准，而 1975 年 IUPAC 则建议以 $\mu_B + 3\sigma_B$ 作为标准。保证检出限则定义为 $\mu_B + 6\sigma_B$ 。

在采用校正曲线法进行测定时，可以直接从校正曲线获得 μ_B 和 σ_B 。在非加权最小二乘法中，直线上的每一点包括空白和背景点在信号轴方向的变异为正态分布，其标准偏差的估

计值为 $s_{y/x}$ ，可用 $s_{y/x}$ 代替 σ_B ，也可以通过多次空白测定来确定 σ_B 。一般情况下，这两者之间应该没有明显的差别，而且多次空白测定在许多情况下是比较费时的。选用 $s_{y/x}$ 在实际操作中非常实用，校正曲线的截距可作为 μ_B 的估计值，即空白信号。

检出限与灵敏度是密切相关的两个量，灵敏度越高，检出限值越低。但两者的含义是不同的，灵敏度指的是分析信号随组分含量变化的大小，它同检测器的放大倍数有直接的依赖关系；而检出限是指定量分析方法可能检测的最低量或最低浓度，是与测定噪声直接相联系的，具有明确的统计意义。从检出限的定义可以知道，提高测定精密度、降低噪声，对改善检出限有利。

1.3.4 线性范围

线性范围是指从定量测定的最低浓度扩展到校正曲线偏离线性浓度的范围。一般取定量测定的下限等于重复测定空白标准偏差的 10 倍。在这点上，相对标准偏差大约为 30%，并且随着浓度的变大迅速下降。在检出限上，相对标准偏差是 100%。实际应用中，分析方法的线性范围至少应有两个数量级。

1.3.5 选择性

分析方法的选择性是指该方法不受试样基体中所含其他类物质干扰的程度。没有一种分析方法能完全不受其他物质的干扰，常常需要好几步来减少这些干扰效应。通常用选择性系数来表征分析方法的选择性，特别是对于离子选择电极。

习 题

1. 化学分析与仪器分析之间是一种什么关系？
2. 仪器分析在 20 世纪中期获得迅速发展的基础是什么？
3. 分析化学第三次变革的主要特征是什么？分析化学的主要发展方向是什么？
4. 计算机促进哪些新分析仪器的产生？
5. 举例说明与仪器分析关系密切的相关方面。
6. 试论述检测限的概念？

第2章 电化学分析法

2.1 概 述

电化学分析法是利用物质在溶液中的电化学性质及其变化规律进行分析的一类方法。电化学性质是指溶液的电导、电量、电流、电位等电化学性质与溶液的组成、浓度、形态及某些化学变化等化学性质之间的关系。

2.1.1 电化学分析法的分类与特点

2.1.1.1 分类

电化学分析方法分为三类。第一类是既不涉及双电层，也不涉及电极反应的方法，如电导分析和高频滴定；第二类是只涉及双电层，但不涉及电极反应的方法，如表面张力法和非法拉第阻抗测量法；第三类则是涉及电极反应的方法，如电位分析法、电解分析法、库仑分析法、极谱和伏安分析法。这里主要介绍第三类方法。

2.1.1.2 特点

仪器较简单、价格较便宜；电信号传递方便，易实现自动化和连续化；快速、简便；灵敏度高，适合痕量或超痕量分析，选择性较好；既可做组分含量分析，也可进行形态分析，还可作为其他领域科学研究的重要工具。

2.1.2 化学电池

2.1.2.1 化学电池的组成

化学电池是化学能与电能相互转化的装置。简单的化学电池由两组金属-电解质溶液体系组成。这种金属-溶液体系称为电极（也称半电池），两电极的金属部分通过导线与外电路联结，两电极的溶液部分必须相互联通，以组成一个回路。如果两支组成电极的金属浸入同一个电解质溶液，构成的电池称为无液体接界电极，如图2-1(a)所示。

如果两金属分别浸入不同电解质，而两溶液用半透膜或烧结玻璃隔开或用盐桥连接，构成的电池称为有液体接界电池，如图2-1(b)所示。

当电池工作时，电流通过电池的内外电路，构成回路。外部电路是金属导体，移动的是荷

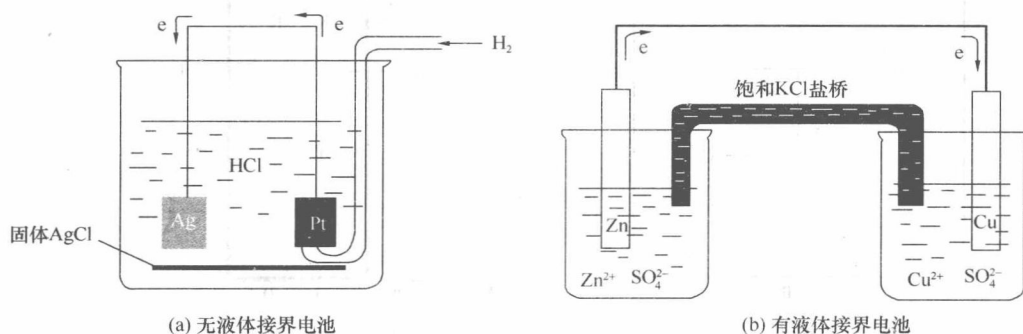


图2-1 化学电池的组成