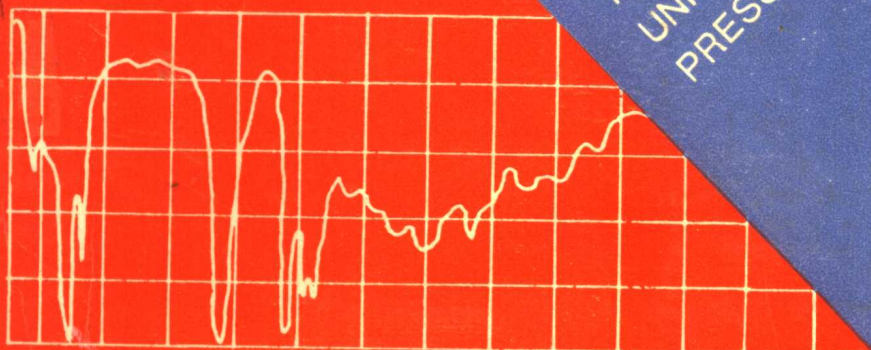


仪器分析

石 杰 叶英植 秦化敏 编著

河南大学出版社
HENAN
UNIVERSITY
PRESS



(豫)新登字 09 号

仪 器 分 析

石 杰 叶英植 秦化敏 编著

责任编辑 马尚文

河南大学出版社出版

(开封市明伦街 85 号)

河南省新华书店发行

中国科学院开封印刷厂印刷

开本: 850×1168 毫米 1/32 印张: 14.25 字数: 358 千字

1993 年 9 月第 1 版

1993 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1—2000

定价: 8.00 元

ISBN7-81018-853-4/O·51

内 容 简 介

本书基本上按照国家教委1986年修订的综合大学化学专业仪器分析教学大纲的要求,根据郑州大学化学系开设的仪器分析基础课教材修改编写而成。

全书共十二章,内容包括光学分析法、电化学分析法和色谱法。其中光学分析法主要介绍紫外及可见吸收光谱法、红外分光光度法、原子发射光谱法和原子吸收分光光度法,并简介了原子荧光光谱法及分子荧光光谱法;电化学分析法主要介绍电位分析法、电解和库仑分析法、极谱分析法;色谱法主要介绍气相色谱法,并简介了高效液相色谱法;最后还介绍了核磁共振波谱法、质谱法和化学发光分析法。

本书可作为综合大学化学专业仪器分析基础课教材,也可供师范院校和高等学校工科有关专业作为教学参考书及从事分析化学的工作者参阅。

前 言

仪器分析是综合大学化学专业增设的一门必修基础课。在高等学校中，由于仪器分析课对培养学生掌握现代的研究手段和方法、提高分析和解决问题的能力有着重要的作用，所以仪器分析在有关专业的地位也日渐突出。

80年代初，我校将仪器分析列入教学计划。根据数年来的教学内容，按照《综合大学化学专业仪器分析教学大纲》(1980年)和大纲修改稿(1986年)，我们在原编讲义的基础上，经修改、补充，重新编写了这本教材。

鉴于现代仪器分析的内容非常广泛，尤其是随着科学技术的飞速发展，新仪器、新技术和新方法不断出现，因此，针对化学专业的共同需要，并结合我校的实际情况，选择了较为常用、较为重要的方法作为本书的内容。全书共分十二章，以成分分析为主，并兼顾了结构分析。章末附有一定数量的习题，以助于复习和巩固所讲知识。

书中采用了法定计量单位，并相应对有关地方的某些术语等作了尝试性的表述。

参加本书编写工作的有秦化敏(第一、二、三、五章和第十二章第3节)，叶英植(第四、六、十一章和第十二章第1、2节)，石杰(第七、八、九、十章)等同志。

在本书编写过程中，得到了化学系分析教研室许多同志的支

DA674/08

持和帮助，谨致谢忱。

由于编者学识水平有限，缺点和错误在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

1991年5月于郑州大学

目 录

第一章	绪 论	(1)
第二章	光学分析法导论	(4)
2-1	电磁辐射的性质	(4)
一、	电磁辐射的波动性	(4)
二、	电磁辐射的微粒性	(6)
2-2	电磁波谱	(6)
2-3	辐射的吸收和发射	(8)
一、	能级的相对分布	(10)
二、	自发发射、受激发射和受激吸收	(11)
三、	物质的激发	(12)
2-4	原子光谱和分子光谱	(13)
2-5	发射光谱、吸收光谱和荧光光谱	(15)
2-6	各个光谱区的光学分析法	(17)
	习题	(17)
第三章	紫外及可见吸收光谱法	(19)
3-1	电磁辐射的选择吸收	(19)
3-2	光的吸收定律	(21)
一、	朗伯-比尔定律	(21)
二、	吸收系数、摩尔吸光系数	(22)
3-3	吸收的测量	(24)
3-4	应用比尔定律的局限性	(25)
一、	比尔定律的基本限制	(26)
二、	非单色光引起的偏离	(27)
三、	溶液中化学反应引起的偏离	(29)

3-5 紫外及可见吸收测量用仪器	(32)
一、仪器部件	(32)
二、滤光光度计和分光光度计	(44)
3-6 光度测量误差	(50)
一、仪器测量误差	(50)
二、测量条件的选择	(53)
3-7 紫外与可见吸收测量的应用	(54)
一、定量分析方面的应用	(54)
二、络合物组成及不稳定常数的测定	(60)
三、有机物的定性分析	(68)
3-8 分子荧光光谱法	(80)
一、荧光光谱的产生	(80)
二、荧光强度与浓度的关系	(82)
三、荧光计和荧光分光光度计	(83)
四、荧光定性和定量分析	(84)
习题	(85)
第四章 红外分光光度法	(88)
4-1 红外吸收的基本原理	(88)
一、红外光谱图及分子的振动、转动能级跃迁	(88)
二、分子的振动	(91)
4-2 红外光谱仪器装置	(100)
一、红外光谱仪的主要部件	(100)
二、双光束红外分光光度计	(105)
4-3 样品处理技术	(107)
一、气体样品	(107)
二、液体样品	(108)
三、固体样品	(109)
4-4 红外光谱的应用	(111)
一、定性分析	(111)
二、定量分析	(120)

习题	(124)
第五章 原子发射光谱分析法	(128)
5-1 原子结构和原子光谱	(128)
一、量子数	(129)
二、光谱项	(131)
三、一些选择定则	(135)
四、原子线和离子线	(136)
五、元素的光谱化学性质和元素周期表	(137)
5-2 谱线强度与分析物浓度的关系	(138)
一、光谱产生的过程	(138)
二、谱线强度与等离子体中分析物浓度的关系	(142)
三、谱线强度与试样中分析物浓度的关系	(143)
四、内标法原理	(145)
5-3 光谱分析的仪器设备	(147)
一、光源	(147)
二、摄谱仪	(154)
5-4 光谱感光板	(159)
一、感光乳剂的组成	(159)
二、乳剂特性曲线	(160)
三、黑度换值	(165)
5-5 光谱定性分析	(166)
一、元素的灵敏线、最后线和分析线	(166)
二、辨认谱线的方法	(167)
5-6 光谱半定量分析方法	(169)
一、光谱比较法	(169)
二、显线法	(169)
5-7 光谱定量分析	(170)
一、光谱定量分析方法	(170)
二、光谱背景的影响及其扣除	(173)

5-8	光电直读光谱仪	(174)
5-9	火焰发射光谱法	(176)
	习题	(178)
第六章	原子吸收分光光度法	(180)
6-1	原子吸收光谱的理论基础	(180)
	一、基态原子数与火焰温度的关系	(180)
	二、原子吸收谱线的形状	(183)
	三、吸光度与分析物浓度的关系	(185)
6-2	仪器装置	(187)
	一、光源	(187)
	二、原子化器	(189)
	三、分光系统	(192)
	四、检测系统	(193)
	五、原子吸收分光光度计类型	(194)
6-3	原子吸收定量分析方法	(195)
	一、标准曲线法	(195)
	二、标准加入法	(196)
6-4	原子吸收法的干扰及其消除	(197)
	一、光谱干扰	(197)
	二、背景干扰及其校正	(198)
	三、电离干扰	(201)
	四、化学干扰	(202)
	五、盐效应与溶剂效应	(203)
6-5	原子荧光光谱法简介	(204)
	一、原子荧光光谱	(204)
	二、原子荧光强度与分析物浓度的关系	(204)
	三、原子荧光分光光度计	(205)
	习题	(207)
第七章	电化学分析法导论	(209)

7-1	电化学电池	(210)
一、	电池的组成	(210)
二、	阴阳极、正负极	(212)
三、	电池的符号和表示方式	(213)
7-2	电极电位和电池电动势	(213)
7-3	电池电动势的测定	(215)
7-4	电极的类型	(216)
一、	按电极的可逆性质分类	(216)
二、	按电极电位的形成机理分类	(217)
三、	按电极的用途分类	(219)
7-5	液体接界电位	(222)
一、	液接电位的产生	(222)
二、	液接电位的消除	(223)
7-6	欧姆电位降	(224)
7-7	极化作用	(226)
一、	浓差极化	(226)
二、	电化学极化	(227)
	习题	(227)
第八章	电位分析法	(230)
8-1	基本原理	(230)
8-2	玻璃电极和 pH 值的测定	(232)
一、	玻璃膜电极	(232)
二、	玻璃膜电位基本概念	(232)
三、	玻璃电极的电位	(236)
四、	溶液 pH 值的测定	(236)
五、	玻璃电极的特征	(237)
8-3	离子选择性电极	(241)
一、	离子选择性电极的概念和分类	(241)
二、	离子选择性电极的性能指标	(249)

8-4 影响测定的因素	(253)
一、溶液的离子强度	(254)
二、溶液的酸度	(256)
三、温度	(257)
四、测量误差	(257)
五、测量仪器	(258)
8-5 定量方法	(260)
一、标准曲线法	(260)
二、标准加入法	(260)
三、格氏作图法	(262)
8-6 电位滴定法	(264)
一、电位滴定终点的确定	(264)
二、电位滴定的反应类型及指示电极的选择	(266)
习题	(267)
第九章 电解分析法和库仑分析法	(269)
9-1 电解分析的基本原理	(269)
一、电解现象	(269)
二、分解电压与超电压	(271)
三、电解方程式	(274)
四、两种电解过程	(275)
9-2 电解分析法	(277)
一、控制电流电解分析法	(277)
二、控制阴极电位电解分析法	(280)
三、汞阴极电解分离法	(283)
9-3 电重量分析的实验条件	(285)
一、影响金属析出物性质的因素	(285)
二、阳极干扰反应及其消除方法	(287)
9-4 库仑分析法基础	(289)
一、法拉第定律	(289)
二、电流效率	(290)

9-5	控制电位库仑分析	(291)
一、	原理和装置	(291)
二、	控制电位库仑法的应用	(294)
9-6	控制电流库仑分析法	(294)
一、	基本原理和装置	(294)
二、	指示终点的方法	(297)
三、	库仑滴定的应用及特点	(299)
	习题	(301)
第十章	极谱分析法	(303)
10-1	极谱分析概述	(303)
一、	极谱分析的基本装置	(303)
二、	极谱波	(304)
三、	极谱过程的特殊性	(306)
10-2	极谱定量分析	(308)
一、	尤考维奇方程式	(308)
二、	影响扩散电流的因素	(313)
三、	定量分析方法	(315)
10-3	干扰电流及其消除方法	(317)
一、	残余电流	(317)
二、	迁移电流	(320)
三、	极谱极大	(321)
四、	氧波	(323)
五、	氢波、叠波和前波	(324)
六、	底液及其选择	(325)
10-4	极谱波的半波电位及其影响因素	(326)
一、	可逆波与不可逆波	(326)
二、	极谱波方程式	(328)
三、	半波电位的测定和极谱波的对数分析	(331)
四、	半波电位的特性及其影响因素	(332)
10-5	极谱分析法的应用	(335)

习题	(336)
第十一章 色谱分析法	(339)
11-1 色谱法分类	(339)
11-2 色谱分离过程及气相色谱常用术语	(341)
一、色谱分离过程	(341)
二、气相色谱常用术语	(341)
11-3 气相色谱仪	(345)
一、气路系统	(345)
二、进样系统	(346)
三、色谱柱	(347)
四、检测器	(348)
11-4 气相色谱固定相	(354)
一、固体固定相	(354)
二、液体固定相——固定液	(355)
三、新型合成固定相	(357)
11-5 气相色谱的基础理论	(358)
一、塔板理论	(358)
二、速率理论	(359)
11-6 分辨率及操作条件的选择	(361)
一、分辨率	(361)
二、操作条件的选择	(363)
11-7 色谱定性分析	(365)
一、保留值定性法	(365)
二、化学反应定性法	(367)
三、利用检测器选择性定性法	(367)
四、色谱与其它仪器分析结合定性法	(368)
11-8 色谱定量分析	(368)
一、峰面积的测量方法	(368)
二、校正因子	(369)
三、定量计算方法	(370)

11-9 高效液相色谱法简介	(372)
一、高效液相色谱的类型	(373)
二、高效液相色谱仪	(375)
习题	(377)
第十二章 其它仪器分析法介绍	(379)
12-1 核磁共振波谱法	(379)
一、核磁共振基本原理	(379)
二、核磁共振波谱仪	(386)
三、核磁共振波谱法的应用	(388)
12-2 质谱分析法	(391)
一、质谱分析的某些术语	(392)
二、质谱仪	(393)
三、质谱法的应用	(399)
12-3 化学发光分析法	(407)
一、化学发光反应的条件	(408)
二、化学发光分析的基本原理	(410)
三、鲁米诺化学发光反应的机理	(412)
四、液相化学发光的测量仪器	(415)
五、影响液相化学发光的主要因素	(417)
六、新技术在化学发光分析中的应用	(419)
习题	(419)
参考文献	(422)
附录1 国际单位制的基本单位	(423)
附录2 用于构成十进倍数和分数单位的词头	(423)
附录3 国际单位制中具有专门名称的部分有关导出单位 和国家选定的部分非国际单位制单位	(424)
附录4 基本物理常数	(425)
附录5 标准电极电位	(425)
附录6 本书符号一览表	(428)
索引	(431)

第一章 绪 论

分析化学是化学学科的一个重要的分支，是研究物质的化学组成的分析方法及有关理论的一门学科，其任务是鉴定物质的化学结构，化学成分及测定各成分的含量。近二十多年来，电子技术、计算技术和激光技术等新技术的发展，正在推动分析化学发生深刻的变化。新的仪器分析方法不断出现，应用日益广泛。仪器分析已成为整个实验化学的重要支柱。因此，化学工作者应对仪器分析方法的原理，实验技术的适用范围和局限性有一个概括的了解。

将被测组分与试样中的其他组分分离后，转化成一定的称量形式，然后用称量的方法测定它的含量，是最早被采用的定量分析方法，称为重量法。如果将一种已知准确浓度的标准溶液，滴加到被测物质的溶液中，直到所加的试剂与被测组分按化学计量定量反应为止，然后根据标准溶液的浓度和体积计算被测物质的含量，要比重量法方便得多，这是至今仍被广泛应用的滴定法。

可以看到，重量法和滴定法主要是利用化学反应和其计量关系来进行的分析方法，称为经典的化学分析法。其实物质的很多物理和物理化学性质与它们的化学组成、含量和结构之间也有着内在的联系，测定这些物理和物理化学性质，也可获得所需要的定性和定量分析信息。这类方法称之为物理和物理化学分析法。由于这类方法一般需要应用比较复杂或特殊的仪器设备，所以也称为仪器分析法。表 1-1 列出最重要的物理性质和测量这些性质为基础的仪器分析方法的名称。

表 1-1 可用于分析目的的物理性质

被测的物理性质	测量相应性质为基础的分析方法
质 量	重量法
容 积	滴定法
辐射的吸收	分光光度法(X射线、紫外、可见、红外); 比色法; 原子吸收法; 核磁共振波谱法和电子自旋共振波谱法
辐射的发射	发射光谱法(X射线、紫外、可见); 火焰光度法, 荧光法(X射线、紫外、可见); 放射化学法; 化学发光法
辐射的散射	浊度法、散射浊度法、赖曼光谱法
辐射的折射	折射法、干涉法
辐射的衍射	X射线衍射法和电子衍射法
辐射的旋转	偏振法, 旋光色散和圆两向色性法
电 位	电位法、电位滴定、计时电位法
电 导	电导法
电 流	极谱法、溶出伏安法、电流滴定法
电 量	库仑法(恒电位、恒电流)
质 荷 比	质谱法
热 性 质	热导法、热焓法

一般来说,经典的化学分析法适用于常量样品中含量较高组分的分析,而仪器分析法适用于低含量组分和微量试样的分析。仪器分析的相对灵敏度可达 10^{-6} 级, 10^{-9} 级和 10^{-12} 级;绝对灵敏度可达 10^{-6} 克(g)、 10^{-9} 克(g)和 10^{-12} 克(g)。有些仪器分析方法如核磁共振波谱法,X射线衍射法等主要用于物质的结构分析。

各种分析方法都有它的应用范围和优越性,但也有其使用的局限性,仪器分析是一种相对的分析方法,一般需用化学纯品作标准来对照,而这些化学纯品的成分多半需要化学分析方法来确定。

实际上,在进行复杂物质的分析时,往往不是只用一种分析方法,而是需要化学分析法和仪器分析法的配合,需要各种仪器分析法的配合使用。分析方法的选择对于化学工作者来说是一个十分重要的问题,在选择方法时,应该考虑试样的复杂性、样品的量、

被测组分含量以及所需要的精度。能否正确选择分析方法，主要决定于化学工作者对于有关分析方法的基本原理、适用范围和局限性等方面的广泛了解。

现代仪器分析法的种类十分繁杂，作为仪器分析基础课，只能选择其中最重要和最常用的方法作为本课程内容。这些方法大体分三类，第一类为光学分析法，它们是建立在物质发射的辐射能或辐射能与物质相互作用的基础上，这类方法有：紫外和可见分光光度法、红外分光光度法、发射光谱法、原子吸收分光光度法、原子荧光光谱法、分子荧光光谱法等。第二类为电化学分析法，它们以电化学原理为基础，包括电位法、电解法、库仑法和极谱法等。第三类是色谱法，主要介绍气相色谱法，简单介绍高效液相色谱法。另外，对核磁共振波谱法、质谱法和化学发光光谱法也作了扼要介绍。