

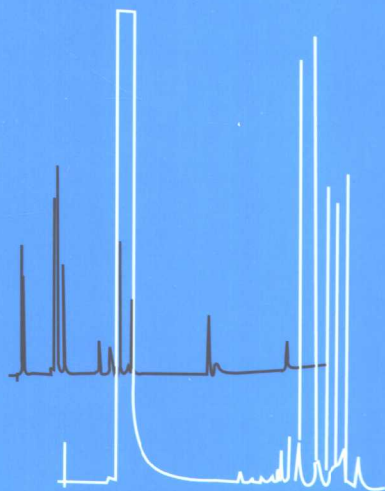
SPT 21世纪高等院校教材

化学类

仪器分析

南京大学

方惠群 于俊生 史 坚 编著



科学出版社

21 世纪高等院校教材

仪 器 分 析

方惠群 于俊生 史 坚 编著

科 学 出 版 社

2 0 0 2

内 容 简 介

本书是在总结长期教学实践的基础上,根据 1999 年教育部理科化学教学指导委员会公布的理科化学专业化学教学基本内容(Ⅱ)编写而成的.从加强基础理论出发,重点阐述常用仪器分析诸方法的基本原理、仪器结构及其应用.

全书共分 22 章,内容包括:电化学分析法,色谱分析法,光学分析法及复杂体系的综合分析等.

本书可作为高等学校化学系仪器分析基础课程的教材,也可供相关专业的教师、学生及分析工作者参考.

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/方惠群,于俊生,史 坚编著. —北京:科学出版社,2002.2
(21 世纪高等院校教材)

ISBN 7-03-009902-8

I. 仪… II. ①方…②于…③史… III. 仪器分析-高等学校-教材
IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 077305 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源 海 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002 年 2 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2002 年 2 月第一次印刷 印张:34 1/4

印数:1—4 000 字数:655 000

定价: 40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

分析化学是表征与测量的科学.随着科学技术的发展,分析化学已由过去的经典分析方法为主转向以仪器分析方法为主,而且仪器分析对科学技术的发展和促进国民经济的繁荣显得越来越重要.

目前,仪器分析已成为综合性大学化学系的基础课程之一.本书基本内容是按照 1999 年教育部理科化学教学指导委员会公布的理科化学专业化学教学基本内容(Ⅱ)编写的.从加强基础理论出发,重点阐述常用仪器分析各方法的基本原理、仪器基本结构及其主要应用.为适应知识更新、学科发展及当前实际分析工作的需要,适当拓宽了部分章节的内容,增加了复杂体系的综合分析一章,使仪器分析成为一门内容更充实、体系更完整的基础课程.

参加本书编写工作的有方惠群、于俊生、史坚,全书由方惠群统读定稿.

在本书编写过程中,参考了国内外出版的一些教材和著作.还引用了其中某些数据和图表.在此向有关作者表示衷心感谢.

由于编者水平有限,缺点和错误在所难免,恳切希望读者批评指正.

编 者

2001 年 2 月于南京大学

目 录

前 言

第一章 绪论	(1)
1.1 分析化学的发展	(1)
1.2 仪器分析的分类	(2)
1.3 分析仪器的组成	(3)
第二章 电化学分析概论	(5)
2.1 原电池和电解池	(5)
2.2 能斯特方程	(8)
2.3 标准电极电位和条件电位	(10)
2.4 电极	(16)
2.5 电极-溶液界面的传质过程	(21)
2.6 法拉第定律	(22)
习题	(23)
第三章 电位分析法	(24)
3.1 离子选择电极及其分类	(25)
3.2 离子选择电极的特性参数	(32)
3.3 分析方法	(35)
3.4 离子计和自动电位滴定计	(42)
3.5 应用	(44)
习题	(46)
第四章 电重量分析和库仑分析法	(48)
4.1 电解的原理	(48)
4.2 电重量分析法	(54)
4.3 库仑分析法	(56)
习题	(63)
第五章 伏安法和极谱分析法	(66)
5.1 直流极谱法	(66)
5.2 单扫描极谱法	(84)
5.3 脉冲极谱法	(88)

5.4 溶出伏安法	(91)
5.5 循环伏安法	(95)
5.6 控制电流极谱法	(98)
习题	(101)
第六章 色谱分析导论	(104)
6.1 色谱法及其分类	(104)
6.2 色谱流出曲线和术语	(107)
6.3 色谱分析基本原理	(108)
习题	(122)
第七章 气相色谱法	(124)
7.1 气相色谱仪	(124)
7.2 检测器	(128)
7.3 填充柱气相色谱固定相	(135)
7.4 开管柱气相色谱法	(144)
7.5 定性和定量分析	(147)
7.6 气相色谱法的应用	(153)
习题	(154)
第八章 高效液相色谱法及超临界流体色谱法	(157)
8.1 固定相和流动相	(157)
8.2 高效液相色谱仪	(159)
8.3 液-固色谱法	(168)
8.4 化学键合相色谱法	(170)
8.5 离子交换色谱法	(176)
8.6 尺寸排阻色谱法	(180)
8.7 分离方式的选择及应用	(184)
8.8 超临界流体色谱法	(185)
习题	(188)
第九章 毛细管电泳	(190)
9.1 电泳基本原理	(190)
9.2 高效毛细管电泳装置	(191)
9.3 电渗流迁移率	(192)
9.4 影响分离的因素	(193)
9.5 胶束电动毛细管色谱	(195)
9.6 应用	(197)

习题	(198)
第十章 光学分析法导论	(199)
10.1 电磁辐射的性质	(199)
10.2 光与物质的作用	(202)
10.3 光学分析法的分类	(205)
10.4 光谱法仪器	(208)
习题	(223)
第十一章 原子发射光谱法	(224)
11.1 基本原理	(224)
11.2 仪器	(228)
11.3 分析方法	(237)
11.4 应用	(242)
习题	(242)
第十二章 原子吸收光谱法	(243)
12.1 基本原理	(243)
12.2 原子吸收分光光度计	(249)
12.3 干扰及其抑制方法	(255)
12.4 分析方法	(260)
12.5 原子荧光光谱法	(265)
习题	(269)
第十三章 紫外-可见吸收光谱法	(271)
13.1 紫外-可见吸收光谱的产生	(271)
13.2 吸收定律	(279)
13.3 紫外-可见分光光度计	(284)
13.4 紫外-可见吸收光谱法的应用	(288)
习题	(305)
第十四章 分子发光光谱法	(308)
14.1 荧光和磷光的基本原理	(308)
14.2 分子荧光光谱仪	(318)
14.3 分子荧光光谱法的应用	(319)
14.4 磷光光谱法	(322)
14.5 化学发光分析	(325)
习题	(328)

第十五章 红外吸收光谱法	(330)
15.1 红外吸收基本原理.....	(330)
15.2 红外吸收光谱与分子结构的关系.....	(335)
15.3 红外光谱仪.....	(347)
15.4 样品的处理.....	(354)
15.5 红外吸收光谱法的应用.....	(355)
习题.....	(359)
第十六章 激光拉曼光谱法	(362)
16.1 基本原理.....	(362)
16.2 激光拉曼光谱仪.....	(366)
16.3 激光拉曼光谱法的应用.....	(368)
习题.....	(369)
第十七章 核磁共振波谱法	(371)
17.1 核磁共振吸收基本原理.....	(371)
17.2 核磁共振波谱仪.....	(375)
17.3 样品的处理.....	(377)
17.4 有机化合物结构与质子核磁共振波谱.....	(377)
17.5 质子核磁共振波谱法的应用.....	(388)
17.6 ^{13}C 核磁共振波谱法	(393)
17.7 二维核磁共振谱.....	(398)
17.8 固体高分辨核磁共振谱.....	(401)
习题.....	(403)
第十八章 质谱法	(407)
18.1 质谱仪.....	(407)
18.2 离子的主要类型.....	(423)
18.3 有机化合物的裂解规律.....	(427)
18.4 质谱分析的应用.....	(434)
18.5 复杂有机化合物的结构剖析.....	(440)
习题.....	(443)
第十九章 X 射线光谱法	(449)
19.1 X 射线吸收分析法.....	(449)
19.2 X 射线荧光分析法.....	(453)
19.3 X 射线衍射分析法.....	(456)

习题	(458)
第二十章 表面分析法	(459)
20.1 表面分析概述	(459)
20.2 光子探针技术	(460)
20.3 电子探针技术	(466)
20.4 离子探针技术	(472)
20.5 扫描探针显微镜技术	(475)
习题	(480)
第二十一章 其他仪器分析方法	(481)
21.1 热分析法	(481)
21.2 流动注射分析法	(486)
习题	(489)
第二十二章 复杂体系的综合分析	(490)
22.1 综合分析的特点与分析过程	(490)
22.2 取样和样品的保存	(493)
22.3 样品预处理与分离的作用	(494)
22.4 样品的分解和溶解	(496)
22.5 分离方法	(499)
22.6 联用技术	(518)
22.7 复杂样品分析的思路	(522)
习题	(527)
习题参考答案	(530)
主要参考文献	(533)
附录	(534)
附录 I 一些基本常数表	(534)
附录 II 原子量表	(535)

第一章 绪 论

基本要求:

1. 了解分析化学的发展过程;
2. 了解仪器分析的分类、特点;
3. 了解分析仪器的组成部分.

分析化学是化学表征与测量的科学,也是研究分析方法的科学.它可向人们提供物质的结构信息和物质的化学组成、含量等信息.

通常,分析化学包括化学分析和仪器分析两大部分.化学分析是指利用化学反应以及化学计量关系来确定被测物质含量的一类分析方法,测定时使用化学试剂、天平以及玻璃器皿,如滴定管、吸量管、烧杯、漏斗、坩埚等等.化学分析是经典的非仪器分析方法,主要用于物质的常量测定.仪器分析是根据物质的物理和化学等性质来获得物质的组成、含量、结构以及相关的信息.仪器分析测量时使用各种类型价格较贵的特殊分析仪器,它具有灵敏、简便、快速而且易于实现自动化等特点.仪器分析的应用范围比化学分析广泛,它已成为分析化学的重要组成部分.

分析化学的水平是衡量国家科学技术水平的重要标志.分析化学是科学技术的眼睛,也是工农业生产的眼睛.当代科学领域的“四大理论”即天体、地球、生命以及人类的起源和演化;人类社会面临的“五大危机”即资源、能源、人口、粮食以及环境诸问题的解决,与分析化学密切相关,它将起着极其重要的作用.

1.1 分析化学的发展

学科之间的相互渗透、相互促进是分析化学发展的规律.分析化学的发展经历了三次重大变革.

第一次是 20 世纪初,物理化学的发展,分析化学中引入了物理化学的溶液理论等基本概念,使它由一门操作技术变为一门科学.

第二次是 20 世纪 40 年代,分析化学中采用了电子技术和物理学概念,促进了各类仪器分析方法的发展,使以经典的化学分析为主的分析化学发展为仪器分析的新时代.

第三次是当前,分析化学处在巨大的变革时期.计算机和数理统计向分析化学渗透,生命科学、环境科学和材料科学的发展对分析化学提出了新的课题和挑战,它们促进了分析化学的发展.分析化学发展的特点有三:其一,向高灵敏度、高选择性、自动化、智能化、息信化和微型化方向发展;其二,各类分析方法的联合应用;其三,建立原位、在体、实时、在线的动态分析检测方法,无损探测方法以及多元多参数的检测监视方法,并研制出相应的分析仪器.当代科学技术的发展和参与以及分析化学自身的发展,已使分析化学发展成为一门多学科为基础的综合性科学.

21 世纪是生命科学和信息科学的世纪,建立可持续发展的世纪,因此,对于分析科学学科又是一次自身发展的新机遇.

1.2 仪器分析的分类

仪器分析是以测量物质的某些物理或物理化学性质的参数来确定其化学组成、含量或结构的分析方法.在最终测量过程中,利用物质的这些性质获得定性、定量、结构以及解决实际问题的信息.

习惯上,仪器分析分为三类:电化学分析法、色谱法和光学分析法.

电化学分析法是建立在溶液电化学性质基础上的一类分析方法,包括电位分析法,电重量分析和库仑分析法,伏安法和极谱分析法以及电导分析法等.

色谱法是利用混合物中各组分不同的物理或化学性质来达到分离的目的.分离后的组分可以进行定性或定量分析,有时分离和测定同时进行,有时先分离后测定.色谱法包括气相色谱法和液相色谱法等.

光学分析法是建立在物质与电磁辐射互相作用基础上的一类分析方法,包括原子发射光谱法,原子吸收光谱法,紫外-可见吸收光谱法,红外吸收光谱法,核磁共振波谱法和荧光光谱法等.

表 1.1 列出了仪器分析的类型、测量的重要参数(或有关性质)以及相应的仪器分析方法.

表 1.1 仪器分析分类

方法类型	测量参数或有关性质	相应的分析方法
电化学分析法	电 导	电导分析法
	电 位	电位分析法,计时电位法
	电 流	电流滴定法
	电流-电压	伏安法,极谱分析法
	电 量	库仑分析法

续表

方法类型	测量参数或有关性质	相应的分析方法
色谱法	两相间分配	气相色谱法,液相色谱法
光学分析法	辐射的发射	原子发射光谱法,火焰光度法等
	辐射的吸收	原子吸收光谱法,分光光度法(紫外、可见、红外),核磁共振波谱法,荧光光谱法
	辐射的散射	比浊法,拉曼光谱法,散射浊度法
	辐射的折射	折射法,干涉法
	辐射的衍射	X射线衍射法,电子衍射法
	辐射的转动	偏振法,旋光色散法,圆二向色性法
热分析法	热性质	热重法,差热分析法

1.3 分析仪器的组成

仪器分析测定时使用各种类型的分析仪器. 分析仪器自动化程度越高,仪器越复杂. 然而不管分析仪器如何复杂,一般它们均由信号发生器、检测器、信号处理器和读出装置四个基本部分组成,如图 1.1 所示. 实例见表 1.2.

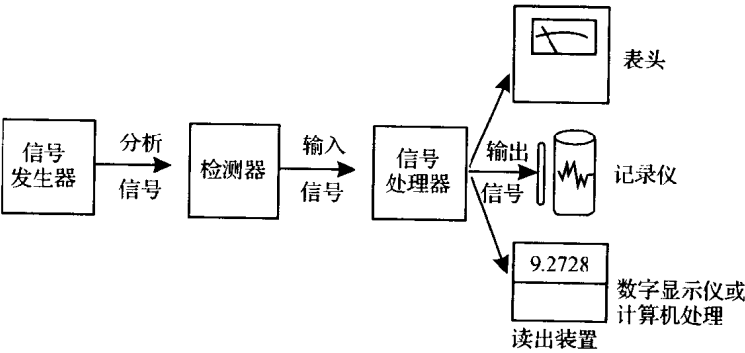


图 1.1 分析仪器的组成方框图

信号发生器使样品产生信号,它可以是样品本身,对于 pH 计信号就是溶液中的氢离子活度,而对于紫外-可见分光光度计,信号发生器除样品外,还有钨灯或氢灯等.

检测器(传感器)是将某种类型的信号变换成可测定的电信号的器件,是实现非电量电测不可缺少的部分. 检测器分为电流源、电压源和可变阻抗检测器三种.

紫外-可见分光光度计中的光电倍增管是将光信号转换成电流的器件. 电位分析法中的离子选择电极是将物质的浓度转换成电极电位的器件等.

表 1.2 分析仪器的基本组成

仪 器	信号发生器	分析信号	检 测 器	输入信号	信号处理器	读出装置
pH 计	样品	氢离子活度	pH 玻璃电极	电位	放大器	表头或数字显示
库仑计	直流电源, 样品	电流	电极	电流	放大器	数字显示
气相色谱仪	样品	电阻或电流 (热导或氢焰)	检测器(热导 或氢焰)	电阻	放大器	记录仪或打印机
比色计	钨灯, 样品	衰减光束	光电池	电流		表头
紫外-可见吸收 分光光度计	钨灯或氢 灯, 样品	衰减光束	光电倍增管	电流	放大器	表头、记录仪或 打印机

信号处理器将微弱的电信号用电子元件组成的电路加以放大, 便于读出装置指示或记录.

读出装置将信号处理器放大的信号显示出来, 其形式有表针、数字显示器、记录仪、打印机、荧光屏或用计算机处理等.

一个化学工作者必须掌握仪器分析的原理和应用, 只有这样才能懂得仪器分析各方法的适用性、灵敏度和准确度, 才能在解决某个具体问题的许多途径中作出合理的选择, 提高分析问题和解决问题的能力.

第二章 电化学分析概论

基本要求:

1. 掌握表示电极电位和电池电动势的能斯特方程;
2. 理解条件电位意义;
3. 了解电极的类型,能斯特表达式;
4. 掌握三种传质过程及其 Cottrell 方程;
5. 掌握法拉第定律.

电化学分析是仪器分析的重要组成部分. 电化学分析与溶液的电化学性质有关. 溶液的电化学性质是指构成的电池的电学性质(如电极电位、电流、电量和电导等)和化学性质(溶液的化学组成、浓度等). 电化学分析就是利用这些性质,通过传感器-电极将被测物质的浓度转换成电学参数而加以测量的方法.

习惯上,电化学分析法按照测量电学参数的类型分类. 以溶液电导作为被测量参数的方法,称为电导分析法. 通过测量电池电动势或电极电位来确定被测物质浓度的方法,称为电位分析法. 电解时,以电子为“沉淀剂”,使溶液中被测金属离子电积(析)在已称重的电极上,通过再称量,求出析出物质含量的方法,称为电重量分析法或电解分析法. 通过测量电解过程中消耗的电量求出被测物质含量的方法,称为库仑分析法. 利用电解过程中所得的电流-电位(电压)曲线进行测定的方法,称为伏安法或极谱分析法.

按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的推荐,电化学分析法分为以下三类:第一类,既不涉及双电层,也不涉及电极反应,如电导分析法. 第二类,涉及双电层现象但不考虑电极反应,如表面张力和非法拉第阻抗. 第三类,涉及电极反应. 这一类又可以分为:(1)涉及电极反应,施加恒定的激发信号:激发信号电流 $i=0$ 的有电位法和电位滴定法;激发信号电流 $i \neq 0$ 的有库仑滴定、电流滴定、计时电位法和电重量分析法等.(2)涉及电极反应,施加可变的大振幅或小振幅激发信号,如交流示波极谱、单扫描极谱、循环伏安法或方波极谱、脉冲极谱法等.

2.1 原电池和电解池

化学能与电能互相转变的装置称为电池,它是任何一类电化学分析法中必不

不可少的装置. 每个电池由两支电极和适当的电解质溶液组成, 一支电极与它所接触的电解质溶液组成一个半电池, 两个半电池构成一个电池, 如图 2.1 所示.

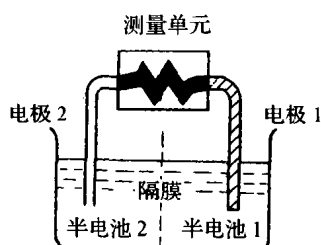


图 2.1 电池示意图

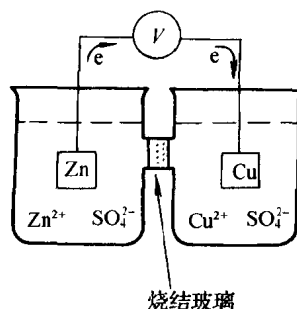


图 2.2 锌-铜原电池

电池分为原电池和电解池两类.

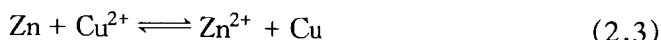
原电池将化学能转变为电能, 在外电路接通的情况下, 反应可以自发地进行并向外电路供给电能, 图 2.2 为锌-铜原电池. 锌片放入 ZnSO_4 溶液中, 铜片放入 CuSO_4 溶液中, 两电解质溶液之间用烧结玻璃或半渗透膜隔开. 当两电极接通后, 锌电极上发生氧化反应



铜电极上发生还原反应

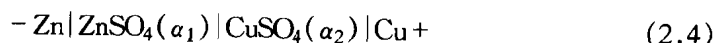


电池的总反应为



Zn 失去 2 个电子氧化成 Zn^{2+} 而进入溶液, 锌失去的电子留在锌电极上, 通过外电路流到铜电极被溶液中 Cu^{2+} 接受, 使 Cu^{2+} 还原为金属 Cu 而沉积在铜电极上. 锌电极带负电, 铜电极带正电, 锌电极是原电池的负极, 铜电极是正极. 电流的方向与电子流动的方向相反, 电流从电势高的正极流向电势低的负极. 电池的电动势用电位计测量.

图 2.2 的原电池可书写为



a_1, a_2 分别表示两电解质溶液的活度. 两边的单竖“|”表示金属和溶液的两相界面, 中间的单竖“|”表示两种浓度或组成不同的电解质界面处存在的电位差, 这种电位差称为液接电位. 按规定把电池的负极写在左边, 它发生氧化反应; 正极写在右边, 发生还原反应. 该电池的电动势 E 等于两电极的电极电位差与液接电位的代数和:

$$E = (\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}) + \varphi_{\text{液接}} \quad (2.5)$$

电动势的通式为

$$E = (\varphi_{\text{右, 还原}} - \varphi_{\text{左, 还原}}) + \varphi_{\text{液接}} \quad (2.6)$$

液接电位存在于两种不同离子(浓度相同或不同)或两种离子相同而浓度不同的溶液界面上,它是由离子的运动速度不同引起的,如图 2.3 所示.液接电位与离子的浓度、电荷数、迁移速度以及溶剂的性质有关.在图 2.3(a)中,在两种浓度相同的 HClO_4 与 NaClO_4 溶液的界面上,具有相同浓度的阴离子 ClO_4^- ,但由于 H^+ 的扩散速度比 Na^+ 大,引起界面上正负电荷数不等而产生电位差.电位差的产生使 H^+ 的扩散速度减慢,而 Na^+ 加快,最后达到平衡状态,使两溶液界面上有一稳定的电位差,该电位差就是液接电位.液接电位难以测定,它是电位法产生误差的主要原因之一.为了减小液接电位,可以在两种电解质溶液之间插入盐桥,代替原来的两种电解质溶液的直接接触,如图 2.4 所示.用盐桥组成的电池可书写为

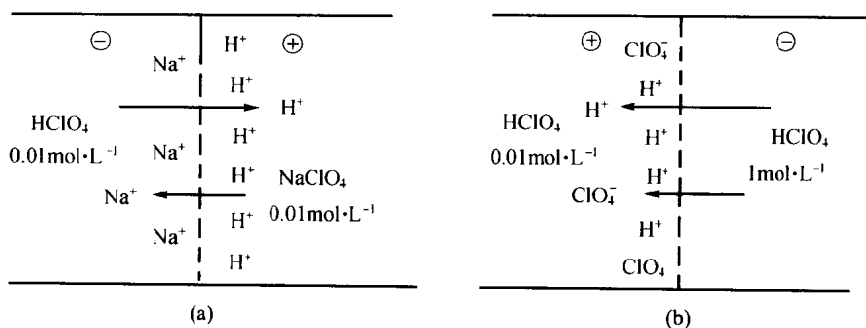
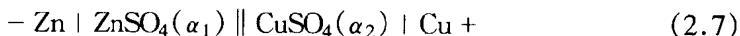


图 2.3 液接电位示意图

(a) 两种离子不同而浓度相同; (b) 两种离子相同而浓度不同.

中间的双竖“ $\parallel$ ”表示盐桥.图 2.4 的盐桥由 U 形玻璃管中充满饱和 KCl 溶液以及琼脂所组成.在使用盐桥的条件下,液接电位 $\varphi_{\text{液接}}$ 忽略不计,电池电动势的通式(2.6)改写为

$$E = \varphi_{\text{右, 还原}} - \varphi_{\text{左, 还原}} \quad (2.8)$$

根据式(2.8)计算所得的电池电动势 E 为正值,表示电池反应能自发地进行,是原电池.若 E 为负值,则是电解池,反应不能自发地进行,要使用该反应能够进行,必须加一个大于该电池电动势的外加电压.

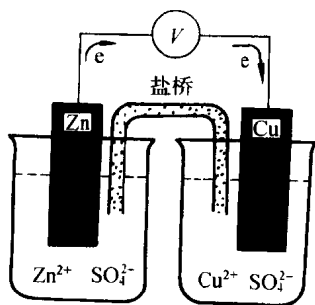


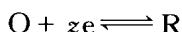
图 2.4 用盐桥构成的电池

不管是原电池还是电解池,发生氧化反应的电极都称为阳极;发生还原反应的电极都称为阴极。

2.2 能斯特方程

2.2.1 能斯特方程

能斯特方程可以表示电极的电极电位与电极表面溶液活度间的关系,也可以表示电池的电动势与电极表面溶液活度间的关系.对于任意给定的电极,若电极反应为



则电极电位的能斯特方程的通式为

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{R}}}{\alpha_{\text{O}}} \quad (2.9)$$

式中: α 为活度;下标 O 和 R 分别表示氧化态和还原态; R 为标准气体常数; F 为法拉第常量; T 为热力学温度; z 为电极反应中电子的计量系数; $\varphi^{\ominus}$ 为氧化态和还原态活度等于 1 时的标准电极电位.当 $T = 298.15\text{K}$ 时

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{0.0592}{z} \lg \frac{\alpha_{\text{R}}}{\alpha_{\text{O}}} \quad (2.10)$$

该式为电极的电极电位 φ 与电极表面溶液活度 α 间关系的能斯特方程.

对于式(2.1)反应的 Zn 电极,其电极电位可写为

$$\varphi = \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus} - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{Zn}}}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (2.11)$$

同样,式(2.2)反应 Cu 电极的电极电位可写为

$$\varphi = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus} - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{Cu}}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (2.12)$$

电池的电动势等于两电极电位之差,因此,电池总反应式(2.3)的铜锌电池的电动势由式(2.8)可写为

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{右,还原}} - \varphi_{\text{左,还原}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} \\ &= \left(\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus} - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{Cu}}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}} \right) - \left(\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus} - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{Zn}}}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}} \right) \\ &= E^{\ominus} - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}} \end{aligned} \quad (2.13)$$

式中: φ 的下标表示还原电位,也可略去不写; $E^{\ominus}$ 为电池标准电动势.

若电池的总反应通式为