

高 鸿 等 编 著

仪器分析

江苏科学技术出版社

仪 器 分 析

高 鸿 等 编著

江苏科学技术出版社

1986·南京

内 容 提 要

本书根据教育部制定的综合性大学化学系化学专业《仪器分析教学大纲》编写而成。

全书共分四篇十五章。第一篇为电化学分析法,包括电位分析法,电解分析与库仑分析和极谱分析法。第二篇为光学分析法,包括光学分析法基础,原子发射光谱分析法,原子吸收光谱法和紫外-可见分子吸收光谱法。第三篇为色谱分析法,包括色谱法概论,气相色谱法和高效液相色谱法。第四篇为其它仪器分析方法简介,包括红外分子吸收光谱法和拉曼光谱法,核磁共振吸收法,荧光分析,电子能谱法及质谱分析法。

本书可作为综合性大学化学专业仪器分析基础课教材,也可供高等院校其它有关专业师生和科技工作者参考。

特约编辑:操时杰

仪 器 分 析

高 鸿 等 编 著

出版:江苏科学技术出版社

发行:江苏省新华书店

印刷:江苏新华印刷厂

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 15 字数 366,000

1987年2月第1版 1987年2月第1次印刷

印数 1—4,000 册

书号:13196·232 定价:3.60 元

责任编辑 赵所生

序 言

分析化学是化学表征与测量的科学。生产和科学研究的需要是分析化学发展的动力，各学科之间的相互渗透是分析化学发展的基本规律。一个时期内分析化学发展的水平，取决于这个时期对分析化学提出的要求，以及为分析化学的发展所提供的条件。

分析化学的发展经历了三次巨大的变革：第一次是在本世纪初，把物理化学的概念引入分析化学，使分析化学从一门操作技术转变成一门科学；第二次是从四十年代开始到第二次世界大战后的一个阶段，物理学及电子技术向分析化学渗透，分析仪器大发展，物理方法大发展，使分析化学由经典的分析方法转变为仪器分析方法；第三次就是现在，我们正处在科学技术另一个大变革的时期，电子计算机及数理统计的应用使分析化学正在走向一个新的境界。

由于上述的原因，仪器分析课程已由分析专门化的专业课变为化学专业学生的共同必修课，成为分析化学的重要组成部分。

本书基本上是按照教育部《综合大学化学专业仪器分析教学大纲(四年制)》(1980年)编写的。

参加本书编写工作的有高鸿(电化学分析理论部分)，田笠卿(光学分析理论部分)，章秀猷(色谱分析理论部分)，方惠群(电化学分析实验)，陈德芳(光学分析实验)，史坚(色谱分析实验)等同志。最后由史坚同志对全书进行文字加工。

由于编者水平有限，书中缺点在所难免，希望读者批评指正。

编 者

1984年3月于南京大学

目 录

第一篇 电化学分析法

第一章 电位分析法.....	2
§ 1-1 电位分析法的理论基础	2
§ 1-1-1 能斯特方程式	2
§ 1-1-2 活度与活度系数	5
§ 1-1-3 标准电位与式量电位	7
§ 1-1-4 指示电极与参比电极	8
§ 1-2 离子选择电极	9
§ 1-2-1 离子选择电极的分类	9
§ 1-2-2 玻璃电极	10
§ 1-2-3 其它类型的离子选择电极	18
§ 1-2-4 离子选择电极的基本特性	23
§ 1-2-5 离子选择电极的分析技术	26
§ 1-2-6 pH 计.....	28
§ 1-2-7 离子选择电极的应用	32
§ 1-3 电位滴定法	33
§ 1-3-1 滴定曲线和确定终点的方法	33
§ 1-3-2 ZD-2型自动电位滴定 计的原理.....	33
§ 1-3-3 电位滴定法的应用	37

参考文献

习 题

第二章 电解分析与库仑分析.....44

§ 2-1 电解分析的理论基础44

§ 2-1-1 电解44

§ 2-1-2 三条基本规律46

§ 2-1-3 两种电解过程49

§ 2-1-4 电极的名称59

§ 2-2 电解分析法62

§ 2-2-1 恒电流电解分析法62

§ 2-2-2 控制电位电解分析法63

§ 2-3 库仑分析法64

§ 2-3-1 恒电流库仑滴定法64

§ 2-3-2 控制电位库仑分析法70

参考文献

参 考 书

习 题

第三章 极谱分析法.....76

§ 3-1 直流极谱法76

§ 3-1-1 直流极谱法概况76

§ 3-1-2 极谱过程的特点79

§ 3-1-3 受扩散控制的电解电流84

§ 3-1-4 滴汞电极90

§ 3-1-5 扩散电流理论——尤考维奇方程式95

§ 3-1-6 极谱波的方程式100

§ 3-1-7 极谱电流不都是受扩散控制的107

§ 3-2 近代极谱方法	118
§ 3-2-1 单扫描极谱法	118
§ 3-2-2 方波极谱和脉冲极谱	122
§ 3-2-3 控制电流极谱法	127
§ 3-3 阳极溶出伏安法	133
§ 3-3-1 基本原理	133
§ 3-3-2 工作电极	138
§ 3-3-3 实验技术	143
§ 3-3-4 应用	144

参考文献

参 考 书

习 题

实 验

- 实验一 用氟离子选择电极测定自来水中的氟含量
- 实验二 铜电解液中 Cl^- 浓度的测定(电位滴定法)
- 实验三 硫代硫酸钠浓度的测定(恒电流库仑滴定法)
- 实验四 极谱分析的基本原理
- 实验五 矿石中铜的示波极谱测定
- 实验六 阳极溶出伏安法测定废水中痕量镉

第二篇 光学分析法

第四章 光学分析法基础..... 179

§ 4-1 电磁波和光学分析法	179
§ 4-1-1 电磁波的种类	179
§ 4-1-2 电磁波和物质的相互作用	181

§ 4-1-3 应用电磁波的光学分析法分类	183
§ 4-2 光谱种类	186
§ 4-2-1 线光谱	186
§ 4-2-2 带光谱	187
§ 4-2-3 连续光谱	187
§ 4-3 原子结构和光谱	188
4-3-1 氢原子光谱	188
4-3-2 多电子原子的结构和光谱	189
§ 4-4 光学分析法的仪器组成和分类	197
§ 4-4-1 发射光谱的仪器结构	197
§ 4-4-2 吸收光谱的仪器结构	198
§ 4-4-3 荧光分析仪器	198

习 题

第五章 原子发射光谱分析法	200
§ 5-1 原子发射光谱分析过程和仪器装置	200
§ 5-1-1 原子发射光谱分析过程	200
§ 5-1-2 发射光谱分析仪器	200
§ 5-2 发射光谱分析的几个基本问题	214
§ 5-2-1 原子和离子的发射	214
§ 5-2-2 光谱背景	215
§ 5-2-3 元素谱线的分布特征	215
§ 5-3 光谱分析方法	217
§ 5-3-1 光谱定性分析	217
§ 5-3-2 光谱定量分析	220

§ 5-4 发射光谱分析的特点和应用	227
--------------------------	-----

习 题

第六章 原子吸收光谱分析法	231
----------------------------	------------

§ 6-1 基本原理	231
------------------	-----

§ 6-1-1 原子吸收光谱分析过程	231
--------------------------	-----

§ 6-1-2 原子吸收与原子浓度的关系	231
----------------------------	-----

§ 6-1-3 原子吸收的测量	233
-----------------------	-----

§ 6-2 原子吸收的测定装置	236
-----------------------	-----

§ 6-2-1 原子吸收测定装置的主要部件	236
-----------------------------	-----

§ 6-2-2 原子吸收分光光度计	244
-------------------------	-----

§ 6-3 分析方法	247
------------------	-----

§ 6-3-1 分析条件的选择	247
-----------------------	-----

§ 6-3-2 分析方法	248
--------------------	-----

§ 6-4 原子吸收光谱法的特点和应用	249
---------------------------	-----

§ 6-4-1 原子吸收光谱分析特点	249
--------------------------	-----

§ 6-4-2 原子吸收光谱分析的应用	251
---------------------------	-----

习 题

第七章 紫外—可见分子吸收光谱法	254
-------------------------------	------------

§ 7-1 基本原理	254
------------------	-----

§ 7-1-1 概述	254
------------------	-----

§ 7-1-2 紫外-可见吸收光谱	256
-------------------------	-----

§ 7-2 紫外-可见分光光度计	267
------------------------	-----

§ 7-2-1 单光束型	267
§ 7-2-2 双光束型	269
§ 7-2-3 双波长分光光度计	271
§ 7-3 紫外-可见分光光度法的应用	272
§ 7-3-1 定性分析	272
§ 7-3-2 定量分析	274
§ 7-3-3 结构测定	277
§ 7-3-4 电离常数的测定	282

习 题

实 验

实验一 发射光谱定性及半定量分析	284
实验二 原子吸收分光光度法测定水中镁	287
实验三 紫外分光光度法测定水中的硝酸盐	288
实验四 红外吸收光谱定性分析	291

第三篇 色谱分析法

第八章 概 论	295
---------------	-----

§ 8-1 色谱法及其分类	295
§ 8-2 色谱流出曲线和有关术语	297
§ 8-3 色谱分离原理	300
§ 8-3-1 分配系数和分配比	300
§ 8-3-2 基本保留方程	301

第九章 气相色谱法	303
-----------------	-----

§ 9-1 气相色谱法的特点	303
§ 9-2 气相色谱仪	304

§ 9-2-1 气路系统	304
§ 9-2-2 进样系统	306
§ 9-2-3 色谱柱	308
§ 9-2-4 温度控制系统	309
§ 9-2-5 检测器、放大器和记录器	310
§ 9-3 气相色谱常用检测器	311
§ 9-3-1 检测器的分类	311
§ 9-3-2 检测器的性能指标	312
§ 9-3-3 热导池检测器	318
§ 9-3-4 氢焰离子化检测器	320
§ 9-3-5 电子捕获检测器	323
§ 9-3-6 火焰光度检测器	324
§ 9-4 气相色谱用固定相	326
§ 9-4-1 固体吸附剂	326
§ 9-4-2 固定液	331
§ 9-4-3 载体	338
§ 9-5 气相色谱理论和分离条件的选择	341
§ 9-5-1 塔板理论和柱效能指标	341
§ 9-5-2 速率理论	343
§ 9-6 定性和定量方法	351
§ 9-6-1 定性方法	351
§ 9-6-2 定量方法	356
第十章 高效液相色谱法	366
§ 10-1 高效液相色谱的特点	366
§ 10-2 高效液相色谱仪	368

§ 10-3 固定相	373
§ 10-3-1 液固吸附色谱固定相	374
§ 10-3-2 液液分配色谱固定相	376
§ 10-3-3 离子交换色谱固定相	377
§ 10-3-4 空间排斥色谱固定相	378

§ 10-4 流动相	379
------------------	-----

§ 10-5 分离方式的选择	382
----------------------	-----

参考文献

习 题

实 验

实验一 气液色谱柱的制备	389
实验二 煤气中常量氢的测定	390
实验三 混二甲苯分析	392

第四篇 其它仪器分析方法简介

第十一章 红外分子吸收光谱法和拉曼光谱法

§ 11-1 红外分子吸收光谱法的基本原理	395
§ 11-1-1 红外分子吸收光谱法概论	395
§ 11-1-2 红外光谱法的基本理论	395
§ 11-2 红外分光光度计	400
§ 11-2-1 红外分光光度计的结构	400
§ 11-2-2 红外分光光度计的特点	402
§ 11-3 红外分子吸收光谱法的应用	403

§ 11-3-1 红外光谱的样品制备	403
§ 11-3-2 红外分子吸收光谱法的应用	404
§ 11-4 拉曼光谱法	406
§ 11-4-1 拉曼光谱的产生	406
§ 11-4-2 拉曼光谱的测量方法	407
§ 11-4-3 拉曼光谱的特点	408
第十二章 核磁共振吸收法	410
§ 12-1 基本原理	410
§ 12-1-1 核磁共振吸收法概述	410
§ 12-1-2 质子自旋与磁场的关系	410
§ 12-1-3 质子的吸收频率	412
§ 12-1-4 共振吸收强度与自旋偶合	415
§ 12-2 核磁共振的测量装置	416
§ 12-3 核磁共振吸收的应用	417
§ 12-3-1 试样制备和内标准物质	417
§ 12-3-2 实际应用	417
第十三章 荧光分析	424
§ 13-1 分子荧光分析	424
§ 13-1-1 基本原理	424
§ 13-1-2 荧光和磷光强度的测量	428
§ 13-1-3 影响荧光强度的因素	430
§ 13-1-4 应用	433
§ 13-2 原子荧光分析	434
§ 13-2-1 基本原理	434
§ 13-2-2 原子荧光的测量装置	435
§ 13-2-3 原子荧光法的特点和应用	436

§ 13-3 X射线荧光分析	436
§ 13-3-1 基本原理	436
§ 13-3-2 X射线荧光的测量	439
§ 13-3-3 定性和定量分析	443
§ 13-3-4 应用	445
第十四章 电子能谱法	446
§ 14-1 基本原理	446
§ 14-1-1 电子能谱法的实质	446
§ 14-1-2 电子能谱的产生	447
§ 14-2 电子能谱仪	447
§ 14-2-1 电子能谱仪的种类	447
§ 14-2-2 电子能谱仪的结构	448
§ 14-3 电子能谱法的应用	450
第十五章 质谱分析法	454
§ 15-1 基本原理	454
§ 15-1-1 质谱分析概述	454
§ 15-1-2 质谱峰的形式	454
§ 15-1-3 质谱和分子结构的关系	457
§ 15-2 质谱的测量	457
§ 15-2-1 仪器装置	457
§ 15-2-2 质谱仪的主要部件	458
§ 15-2-3 质谱仪的类型	460
§ 15-3 质谱解析和应用	460
§ 15-3-1 质谱图的解析	460
§ 15-3-2 质谱的应用	461

第一篇 电 化 学 分 析 法

建立在溶液电化学性质上的分析方法称为电化学分析法。

溶液的电化学现象一般发生于化学电池中。化学电池主要包括放置在电解质溶液中的两个电极及与这两个电极相连接的外部电路。溶液的电化学性质就是电池的电学性质(如电极电位、电流、电量、电导等)和化学性质(电解质的化学组成、浓度、氧化态与还原态的比率等)之间的关系。电化学分析法就是利用这些关系把被测定物质的浓度转化成一种电学参量而加以测量的。

根据 IUPAC 的最新倡议^[1], 电化学分析方法应粗分为三大类:

第一类电化学分析方法不涉及电双层和电极反应, 例如电导法和高频滴定法。

第二类电化学分析方法涉及电双层但不涉及任何电极反应。例如那些通过测量表面张力、非法拉第阻抗而测量浓度的分析方法。

第三类电化学分析方法涉及电极反应。属于这一类方法的有电位分析法、电解分析法、库仑分析法、极谱法和伏安法等。

本书介绍的电化学分析法主要是第三类方法。

参 考 文 献

- [1] IUPAC(International Union of Pure and Applid Chemistry), *Pure and Applid Chem.*, 45, 83(1976).

第一章 电位分析法

利用电极电位与浓度的关系来测定物质浓度的电化学分析方法称为电位分析法。

电位分析法包括两大类：直接电位法与电位滴定法。

直接电位法，或称离子选择电极法，它利用薄膜电极把被测离子的活度转化为电极电位而加以测定。这是近年来迅速发展的一种快速分析方法。

电位滴定法是利用电极电位的变化来指示滴定终点的容量分析方法，是电位法在容量分析中的应用。

在测定离子浓度时，电位滴定法测定的是被测离子的总浓度，包括已电离出来的和尚未电离出来的离子。直接电位法只测定溶液中存在的自由离子，它不破坏溶液中的平衡关系。

例如，用电位法测定醋酸溶液的 H^+ 浓度时，电位滴定法测出的是溶液中 H^+ 的总量，包括已电离的和未电离的 H^+ ；直接电位法只测定溶液中已经存在的自由 H^+ ，不影响电离平衡。

§ 1-1 电位分析法的理论基础

§ 1-1-1 能斯特方程式

能斯特方程式表示电极电位和电极表面溶液的化学组成之间的关系，是电位分析法的理论基础。

但是，在化学文献中，能斯特方程式同时也被用来表示半反应的电动势和电极表面溶液的化学组成间的关系。电极电位和半反应的电动势是两个不同的概念。用同样的符号表示两个不同的概念，很容易造成混乱。

半反应电动势的符号决定于电极反应的方向，即电极反应的写法。象图 1-1 所绘的化学电池，在热力学上有两种写法：

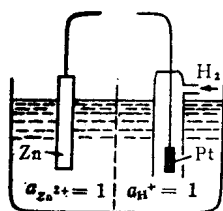
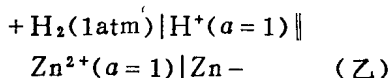
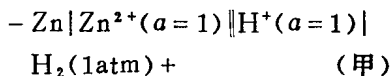
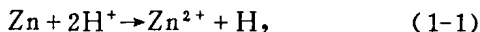
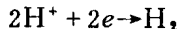
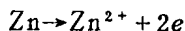


图1-1 锌电极与氢电极组成的化学电池

这两种写法表示两种不同的意义。(甲)的写法代表下列反应：

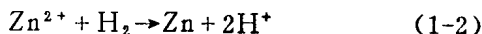


这个反应可以写成两个半反应：



反应(1-1)可以自发地进行。只要将图 1-1 的两个电极短路，反应(1-1)就可立即发生。如果在两个电极间接一伏特计，在 25℃ 时，伏特计指示的瞬时电压为 0.762V。在这种情况下，人们说半反应 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ 的标准电动势为 +0.762V。因此，当半反应 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ 的标准电动势 E° 为 +0.762V 时，实质上是指反应(1-1)是自发进行的，它所提供的电动势是 +0.762V。

(乙)的写法代表下列反应：



这个反应可以写成两个半反应：

