

★国家理科基础科学研究与教学人才培养基地名牌课程建设教材

Instrumental Analysis

仪器分析

(第二版)

● 主 编 石 杰

INSTRUMENTAL
ANALYSIS

郑州大学出版社

Instrumental

Analysis

选题策划 李喜婷

责任编辑 李喜婷

责任校对 张军建

封面设计 吴 昕

版式设计 刘晓丹

ISBN 7-81048-695-0



9 787810 486958 >



ISBN 7-81048-695-0/O · 15

定价:38.00 元

国家理科基础科学研究与教学人才培养基地名牌课程建设教材

仪 器 分 析

(第二版)

主编 石 杰

郑州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/石杰主编. —第2版—郑州:郑州大学出版社,
2003.1

ISBN 7-81048-695-0

I. 仪… II. 石… III. 仪器分析 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 098400 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:谷振清

全国新华书店经销

郑州文华印刷厂印制

开本:787 mm × 1 092 mm

印张:25.75

字数:550 千字

版次:2003 年 1 月第 2 版

邮政编码:450052

发行部电话:0371-6966070

1/18

印次:2003 年 1 月第 1 次印刷

书号:ISBN 7-81048-695-0/O·15

定价:38.00 元

本书如有印装质量问题,由承印厂负责调换

内 容 简 介

本书最初按照国家教委 1986 年修订的“综合大学化学专业仪器分析教学大纲修改稿”和 1992 年“高等学校化学专业基本培养规格和教学基本要求”成书,最后依据 1998 年“综合大学化学专业仪器分析教学大纲”修改、修订编写而成。

全书共十三章,内容包括光学分析法、电化学分析法和分离分析法。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,以及原子荧光光谱法和分子荧光光谱法。电化学分析法主要介绍电位分析法、电解和库仑分析法、极谱和伏安分析法,以及电导分析法。分离分析法主要包括气相色谱法、高效液相色谱法和毛细管电泳。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和应用化学专业仪器分析基础课教材,也可供师范院校和工科院校相关专业及有关的科技和分析工作者参考使用。

第二版前言

本书是河南省“面向 21 世纪教学改革计划”和教育部“国家理科基地创建名牌课程项目”的研究成果。

仪器分析是我国 20 世纪 80 年代初在高等学校化学专业新设的一门重要基础课。郑州大学化学系自 1982 年开始设立仪器分析课程,根据多年的教学实践,以仪器分析授课讲义为基础,通过反复修改,由河南省高校教材委员会审定批准,1993 年《仪器分析》第一版由河南大学出版社出版。1994 年该书被列入全国高等院校理工类教学用书汇编,1995 年获郑州大学优秀教材奖,1999 年获河南省科技进步(教材)奖。

随着教学改革的深入发展,我校在化学(基地班)和应用化学专业分别开设仪器分析基础课,对建立适合国情的理科化学专业和应用化学专业面向 21 世纪课程体系的改革进行探索。1998 年仪器分析课程及教材建设获准河南省教学改革立项。1999 年郑州大学化学系仪器分析课程被教育部批准列入国家理科基地创建名牌课程项目,并延续至今。按照新的专业课程建设方案,实施课程结构和教学内容的整体优化,其中编写出高质量、高水平的教材,是重点课题之一。

本书在第一版的基础上,在保持原书的特点的同时,根据教学反馈,结合本校的实际情况,对内容作了较大幅度的充实和调整,进行了全面修改。突出基本概念、理论的阐述,注意理论联系实际。考虑学科发展的需要,在内容的深度和广度上也有所提高。

对量和单位及其符号再次进行了修订,使之符合法定计量单位的规定。对章末的习题进行了扩充,增加了思考题,以利于学生复习和巩固所学的知识。对本书的附录及参考资料作了较大修订,并给出了汉英对经常用术语。

参加本书编写的有李建军副教授(第 1、3、4 章),高建华教授(第 2、5、6 章),石杰教授(第 7、8、9、10、11 章),屈凌波教授(第 12、13 章)。

全书由石杰教授修改定稿。

本书承蒙高等学校化学教育研究中心主任、中国化学会分析化学委员会副主任、北京大学常文保教授主审,提出了许多宝贵的修改意见和中肯的建议。

张宗培实验师为本书的图表、附录、汉英术语对照等的订正做了大量工作。在成书过程中,得到了郑州大学教务处、化学系的全力支持,谨致深切的谢意。

限于编者的水平,书中错漏疏忽之处敬请读者批评指正。

编 者

2002 年 10 月于郑州大学

第一版前言

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

本书符号一览表

a	吸光系数(紫外及可见). 加速度
A	吸光度, 峰面积, 与试样蒸发、激发过程和试样组成有关的参数
A_r	相对原子质量
b	液层厚度, 自吸系数
B	[光]亮度
c	物质的量浓度, 质量浓度, 元素的百分含量, 光速(真空)
C	电容
d	直径, 膜厚, 光栅常数
D	扩散系数
e	电子
eV	电子伏特
E	能量, 电极电位, 电动势, [光]照度, 曝光量(质谱)
$E^\ominus$	标准电极电位
$E_{1/2}$	半波电位
f	活度系数
F	法拉第常数, 力
g	统计权重
h	普朗克常数, 峰高
H	理论塔板高度, 磁场强度, 焓, 曝光量(原子发射光谱)
H_i	感光板的惰延量
H_z	赫[兹]
i	电流
i_a	氧化电流
i_{cat}	催化电流
i_d	扩散电流
i_c	电容电流, 还原电流
i_f	法拉第电流
i_l	极限电流
i_N	毛细管噪声电流
i_r	残余电流
I	光强度, 离子强度, 扩散电流常数, 自旋量子数(质谱)
ISA	离子强度调节剂
I_{CL}	化学发光强度
I_f	荧光强度
j	电流密度
J	耦合常数, 内量子数
K	平衡常数
K'	条件平衡常数
K_{sp}	溶度积常数

l	角量子数
L	摄谱仪的集光本领,总角量子数,光程长(原子吸收、红外)
m	质量,汞流速度,谱线级次,磁量子数
m/e	质荷比
M	质量数
M_r	相对分子质量
M_B	摩尔质量
n	主量子数,理论塔板数,反应中的电子转移数,未成键轨道
n_B	物质的量
N	核子数,光栅总刻线数
NCE	标准甘汞电极
NHE	标准氢电极
p	压力
Q	电量
r_{21}	相对保留值
R	摩尔气体常数,电阻,分辨率,分析线对强度比
s	自旋量子数
S	总自旋量子数,能斯特斜率,黑度,灵敏度
SCE	饱和甘汞电极
t	时间
T	热力学温度,透光率,周期
u	载气线速度
v	速度
V	体积,电压
W	峰宽度
$W_{1/2}$	半波宽度,半峰宽度
z	离子电荷数
a	活度
γ	感光板的反衬度
δ	化学位移
ε	摩尔吸光系数
θ	衍射角
$d\theta/d\lambda$	角色散率
$dI/d\lambda$	线色散率
$dn/d\lambda$	棱镜材料的色散率
λ	波长
$d\lambda/dI$	倒线色散率
μ	约化质量,核磁矩
ν	频率
σ	波数
τ	滴汞周期,过渡时间
ϕ	量子效率
η	超电压,粘度
$\Lambda_{\infty, m}$	极限摩尔电导率

目 录

第1章 绪 论	(1)
第2章 光学分析法导论	(3)
2.1 电磁辐射的性质	(3)
2.1.1 电磁辐射的波动性	(3)
2.1.2 电磁辐射的微粒性	(4)
2.2 电磁波谱	(5)
2.3 辐射的吸收和发射	(7)
2.3.1 能级的相对分布	(7)
2.3.2 自发发射、受激发射和受激吸收	(8)
2.3.3 物质的激发	(9)
2.4 原子光谱和分子光谱	(10)
2.5 发射光谱、吸收光谱和荧光光谱	(11)
2.6 各个光谱区的光学分析方法	(13)
习 题	(14)
第3章 紫外及可见吸收光谱法	(15)
3.1 电磁辐射的选择吸收	(15)
3.2 光的吸收定律	(16)
3.2.1 朗伯-比尔定律	(16)
3.2.2 吸光系数、摩尔吸光系数	(17)
3.3 吸收的测量	(19)
3.4 应用比尔定律的局限性	(20)
3.4.1 比尔定律的基本限制	(20)
3.4.2 非单色光引起的偏离	(21)
3.4.3 溶液中化学反应引起的偏离	(23)
3.5 紫外及可见吸收测量用仪器	(25)
3.5.1 仪器部件	(25)

2 仪器分析

3.5.2 紫外可见分光光度计的类型	(36)
3.6 光度测量误差	(40)
3.6.1 仪器测量误差	(40)
3.6.2 测量条件的选择	(42)
3.7 紫外及可见吸收测量的应用	(43)
3.7.1 定量分析方面的应用	(43)
3.7.2 配合物组成及不稳定常数的测定	(50)
3.7.3 有机物的定性分析	(51)
3.8 分子荧光光谱法	(63)
3.8.1 荧光光谱的产生	(64)
3.8.2 荧光强度与浓度的关系	(66)
3.8.3 荧光计和荧光分光光度计	(67)
3.8.4 荧光定性和定量分析	(69)
习 题	(70)
第4章 红外分光光度法	(73)
4.1 红外吸收的基本原理	(73)
4.1.1 红外光谱图及分子的振动和转动能级跃迁	(73)
4.1.2 分子的振动	(76)
4.1.3 化合物基团频率及特征吸收峰	(82)
4.2 红外光谱仪器装置	(86)
4.2.1 红外光谱仪的主要部件	(86)
4.2.2 双光束红外分光光度计	(90)
4.2.3 傅立叶变换红外光谱仪	(91)
4.3 样品处理技术	(92)
4.3.1 气体样品	(93)
4.3.2 液体样品	(93)
4.3.3 固体样品	(95)
4.4 红外光谱的应用	(96)
4.4.1 定性分析	(96)
4.4.2 定量分析	(101)
4.5 激光拉曼光谱法简介	(104)
4.5.1 拉曼光谱的基本原理	(105)
4.5.2 激光拉曼光谱仪	(108)
习 题	(109)
第5章 原子发射光谱分析法	(113)

5.1 原子发射光谱分析法的原理、特点和应用范围	(113)
5.1.1 原理	(113)
5.1.2 光谱分析法的特点和应用范围	(114)
5.1.3 光谱分析法的局限性	(114)
5.2 光谱分析的仪器设备	(115)
5.2.1 光源	(115)
5.2.2 摄谱仪	(120)
5.2.3 光谱感光板	(125)
5.2.4 映谱仪	(129)
5.2.5 测微光度计及黑度换值	(129)
5.3 光谱定性分析	(131)
5.3.1 原子结构和原子光谱	(131)
5.3.2 光谱定性分析的基本原理	(137)
5.3.3 元素的灵敏线、最后线和分析线	(137)
5.3.4 辨认谱线的方法	(138)
5.4 原子发射光谱半定量分析方法	(139)
5.4.1 比较光谱法	(139)
5.4.2 显线法	(139)
5.4.3 元素光谱学性质和元素周期表	(140)
5.5 原子发射光谱定量分析	(141)
5.5.1 谱线强度与分析物浓度的关系	(141)
5.5.2 内标法原理	(147)
5.5.3 原子发射光谱定量分析方法	(148)
5.5.4 光谱背景的影响及其扣除	(151)
5.5.5 光谱标样制备要求	(152)
5.5.6 光谱分析的灵敏度和准确度	(152)
5.6 光谱分析的发展方向	(153)
5.6.1 新型光源的应用	(153)
5.6.2 电子计算机技术应用	(154)
5.6.3 微区、痕量 and 无损分析	(154)
5.7 光电直读光谱仪和火焰发射光谱法	(154)
5.7.1 光电直读光谱仪	(154)
5.7.2 火焰发射光谱法	(156)
习 题	(157)
第6章 原子吸收分光光度法	(160)

6.1 原子吸收光谱的理论基础	(160)
6.1.1 基态原子数与火焰温度的关系	(160)
6.1.2 原子吸收谱线的形状	(162)
6.1.3 吸光度与分析物浓度的关系	(164)
6.2 仪器装置	(166)
6.2.1 光源	(166)
6.2.2 原子化器	(168)
6.2.3 分光系统	(170)
6.2.4 检测系统	(170)
6.2.5 原子吸收分光光度计类型	(171)
6.3 原子吸收定量分析方法	(172)
6.3.1 标准曲线法	(172)
6.3.2 标准加入法	(173)
6.4 原子吸收法的干扰及其消除	(174)
6.4.1 光谱干扰	(174)
6.4.2 背景干扰及其校正	(175)
6.4.3 电离干扰	(178)
6.4.4 化学干扰	(179)
6.4.5 盐效应与溶剂效应	(180)
6.5 原子荧光光谱法	(180)
6.5.1 原子荧光光谱	(180)
6.5.2 原子荧光强度与分析物浓度的关系	(180)
6.5.3 原子荧光分光光度计	(181)
习 题	(183)
第7章 电化学分析法导论	(184)
7.1 电化学电池	(185)
7.1.1 电池的组成	(186)
7.1.2 阴阳极、正负极	(187)
7.1.3 电池的符号和表示方式	(187)
7.2 电极电位和电池电动势	(188)
7.3 电池电动势的测定	(189)
7.4 电极的类型	(190)
7.4.1 按电极的可逆性质分类	(190)
7.4.2 按电极电位的形成机理分类	(191)
7.4.3 按电极的用途分类	(192)

7.5 液体接界电位	(195)
7.5.1 液接电位的产生	(195)
7.5.2 液接电位的消除	(196)
7.6 欧姆电位降	(196)
7.7 极化作用	(197)
7.7.1 浓差极化	(198)
7.7.2 电化学极化	(198)
习 题	(199)
第8章 电位分析法	(201)
8.1 基本原理	(201)
8.2 玻璃电极和 pH 值的测定	(202)
8.2.1 玻璃膜电极	(202)
8.2.2 玻璃膜电位基本概念	(203)
8.2.3 玻璃电极的电位	(205)
8.2.4 溶液 pH 值的测定	(205)
8.2.5 玻璃电极的特征	(207)
8.3 离子选择性电极	(209)
8.3.1 离子选择性电极的概念和分类	(210)
8.3.2 离子选择性电极的性能指标	(216)
8.4 影响测定的因素	(225)
8.4.1 溶液的离子强度	(226)
8.4.2 溶液的酸度	(227)
8.4.3 温度	(228)
8.4.4 测量误差	(228)
8.4.5 测量仪器	(229)
8.5 定量方法	(230)
8.5.1 标准曲线法	(230)
8.5.2 标准加入法	(230)
8.5.3 格氏作图法	(232)
8.6 电位滴定法	(233)
8.6.1 电位滴定终点的确定	(234)
8.6.2 电位滴定的反应类型及指示电极的选择	(234)
习 题	(235)
第9章 电解分析法和库仑分析法	(238)
9.1 电解分析的基本原理	(238)

9.1.1 电解现象	(238)
9.1.2 分解电压与超电压	(239)
9.1.3 电解方程式	(242)
9.1.4 两种电解过程	(243)
9.2 电解分析法	(244)
9.2.1 控制电流电解分析法	(244)
9.2.2 控制阴极电位电解分析法	(246)
9.2.3 汞阴极电解分离法	(250)
9.3 电重量分析的实验条件	(251)
9.3.1 影响金属析出物性质的因素	(251)
9.3.2 阳极干扰反应及其消除方法	(252)
9.4 库仑分析法基础	(253)
9.4.1 法拉第定律	(254)
9.4.2 电流效率	(255)
9.5 控制电位库仑分析	(255)
9.5.1 原理和装置	(255)
9.5.2 控制电位库仑法的应用	(258)
9.6 控制电流库仑分析	(260)
9.6.1 基本原理和装置	(260)
9.6.2 指示终点的方法	(262)
9.6.3 库仑滴定的应用及特点	(263)
习 题	(264)
第10章 伏安法和极谱分析法	(266)
10.1 极谱分析概述	(266)
10.1.1 极谱分析的基本装置	(266)
10.1.2 极谱波	(267)
10.1.3 极谱过程的特殊性	(268)
10.2 极谱定量分析	(270)
10.2.1 尤考维奇方程式	(270)
10.2.2 影响扩散电流的因素	(274)
10.2.3 定量分析方法	(275)
10.3 干扰电流及其消除方法	(277)
10.3.1 残余电流	(278)
10.3.2 迁移电流	(279)
10.3.3 极谱极大	(280)

10.3.4	氧波	(281)
10.3.5	氢波、叠波和前波	(282)
10.3.6	底液及其选择	(283)
10.4	极谱波的半波电位及其影响因素	(284)
10.4.1	极谱波的分类	(284)
10.4.2	极谱波方程式	(286)
10.4.3	半波电位的测定及极谱波的对数分析	(290)
10.4.4	半波电位的特性及其影响因素	(291)
10.5	单扫描极谱法和循环伏安法	(294)
10.5.1	单扫描极谱法	(294)
10.5.2	循环伏安法	(297)
10.6	交流极谱、方波极谱和脉冲极谱法	(301)
10.6.1	交流极谱法	(301)
10.6.2	方波极谱法	(303)
10.6.3	脉冲极谱法	(307)
10.7	极谱催化波	(313)
10.7.1	平行催化波	(314)
10.7.2	氢催化波	(315)
10.8	溶出伏安法	(316)
10.8.1	阳极溶出伏安法	(317)
10.8.2	阴极溶出伏安法	(319)
10.8.3	溶出伏安法的实验条件的选择	(320)
10.9	控制电流极谱法	(321)
10.9.1	交流示波极谱法	(321)
10.9.2	计时电位法	(322)
	习 题	(324)
第 11 章	电导分析法	(327)
11.1	基本原理	(327)
11.1.1	电导和电导率	(327)
11.1.2	摩尔电导率和极限摩尔电导率	(328)
11.1.3	离子独立运动定律	(329)
11.1.4	离子淌度	(331)
11.1.5	电解质溶液的电导与其浓度关系的理论解释	(331)
11.2	溶液电导的测量	(332)
11.3	电导分析及其应用	(334)