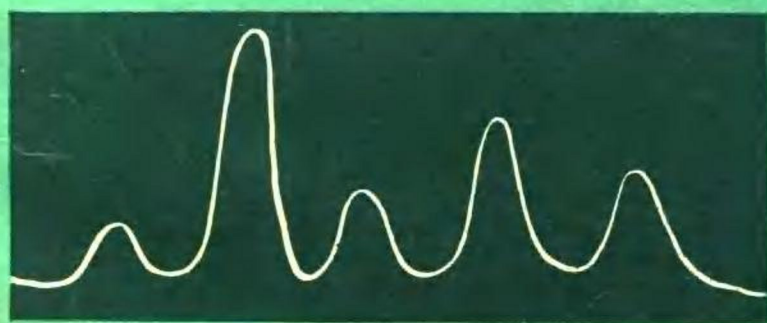


仪器分析

奚治文 曾永昌 向立人 周在德 编著

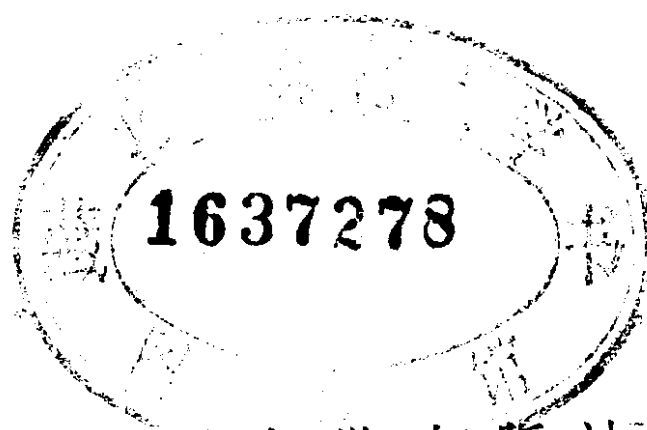


四川大学出版社

仪 器 分 析

奚治文 曾永昌 编著
向立人 周在德

79.11.17/23



四川 大 学 出 版 社

1992 年 · 成 都

(川)新登字 014 号

责任编辑:项其祥

封面设计:冯先洁

技术设计:石大明

内 容 提 要

本书根据国家教委 1986 年审定的综合大学化学专业仪器分析教学大纲编写而成。

全书共分十一章:绪论、原子发射光谱分析法、原子吸收光谱分析法、紫外可见分光光度法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、电位分析法、电解和库仑分析法、极谱法和伏安法、气相色谱法、质谱法。书中对每种方法的基本原理、仪器光路电路及定性定量技术作了简明扼要的论述。

本书可作为综合性大学化学、环境化学、放射化学、生物化学、应用化学等专业仪器分析基础课教材,也可供工、农、师范院校有关专业师生及厂矿企业有关科技人员参考。

仪 器 分 析

姜治文 曾永昌 编著
向立人 周在德

四川大学出版社出版发行 (成都市望江路 29 号)

四川省新华书店经销 成都宏明印刷厂印刷

850×1168mm 32 开本 13.75 印张 320 千字

1992 年 12 月第一版 1992 年 12 月第一次印刷

印数:0001—4000 册

ISBN 7-5614-0472-7/O·60

定价:6.80 元

前 言

随着科学技术的发展,仪器分析的应用日趋普遍,其在分析化学中的地位日益重要。掌握仪器分析原理和实验技术已成为化学工作者必不可少的基础知识和基本技能。为此 1979 年教育部修定的综合大学化学专业教学计划中已把仪器分析增设为一门必修基础课。1980 年高等学校理科化学教材编审委员会制定了第一份供综合大学化学专业用的仪器分析教学大纲。考虑到仪器分析方法的现状及培养当代化学专业人才的需要,1986 年大纲又重新作了修订。

为适应新教学大纲的要求,满足教学工作的需要,我们将教学中使用多年的仪器分析讲义经增删修改后写成本书。全书章节按新大纲所列为基准。每章内容以方法的基本原理、仪器光路电路及定性定量技术为重点。表述上注意做到深入浅出,通俗易懂。

本书第一、七、八、九章由奚治文编写;第二、三、四章由向立人编写;第五、六、十一章由曾永昌编写;第十章由周在德编写;插图由何林、杨维东绘制。全书由奚治文汇总编定。虽编者在四川大学化学系分析化学专业及仪器分析基础课教学中都曾担任过课堂讲授及实验指导工作,终因水平及时间所限,书中缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

1991·11·于成都

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1-1 仪器分析法的内容和分类	(1)
一、光学分析法	(1)
二、电化学分析法	(3)
三、色谱分析法	(5)
四、质谱分析法	(5)
§ 1-2 仪器分析法的特点及其在化学研究中的作用	(6)
一、仪器分析法的特点	(6)
二、仪器分析法在化学研究中的作用	(8)
§ 1-3 仪器分析法的发展趋势	(8)
一、创建新方法	(8)
二、仪器微机化	(9)
三、多种方法联合使用	(9)
四、开拓新的应用范围和研究领域	(10)
仪器分析主要参考书	(10)
第二章 原子发射光谱分析法	(11)
§ 2-1 概述	(11)
一、光谱的分类	(11)
二、发射光谱分析的过程	(12)
三、发射光谱分析的特点和应用	(13)
§ 2-2 发射光谱分析的基本原理	(13)
一、电磁辐射的基本性质	(13)

二、原子光谱的产生和原子结构的关系	(15)
三、谱线强度及其影响因素	(17)
§ 2-3 发射光谱分析的主要仪器	(21)
一、激发光源	(21)
二、光谱仪	(27)
三、感光板	(32)
§ 2-4 发射光谱分析方法	(35)
一、光谱定性分析	(35)
二、光谱半定量分析	(38)
三、光谱定量分析	(39)
习题	(44)
第三章 原子吸收光谱分析法	(47)
§ 3-1 原子吸收分析法的基本原理	(47)
一、原子吸收光谱的产生	(47)
二、光吸收定律	(49)
三、吸收系数与波长的关系	(49)
四、基态原子数与原子化温度的关系	(51)
五、原子吸收和原子浓度的关系	(53)
§ 3-2 原子吸收分光光度计	(56)
一、光源	(56)
二、原子化系统	(58)
三、分光系统	(63)
四、检测系统	(63)
五、原子吸收仪器的类型和主要性能	(65)
§ 3-3 原子吸收定量分析	(67)
一、干扰及其消除	(67)
二、定量分析方法	(71)
§ 3-4 原子荧光光谱分析	(72)
一、原子荧光分析的基本原理	(73)

二、原子荧光仪器装置	(75)
三、原子荧光分析方法	(76)
习题	(77)
第四章 紫外可见分光光度法	(78)
§ 4-1 紫外可见分光光度法基本原理	(78)
一、光吸收的基本定律	(78)
二、紫外可见吸收光谱	(80)
三、有机化合物的紫外可见吸收光谱	(82)
四、无机化合物的紫外可见吸收光谱	(88)
§ 4-2 紫外可见分光光度计	(90)
一、分光光度计的主要组成部分	(90)
二、分光光度计的类型	(93)
§ 4-3 紫外可见吸收光谱定量分析	(95)
一、单组分的定量测定	(96)
二、多组分的定量测定	(96)
三、双波长分光光度法	(97)
四、差示分光光度法	(98)
五、光度滴定	(101)
§ 4-4 紫外吸收光谱在有机化学研究中的应用	(102)
一、有机化合物的定性鉴定	(102)
二、有机化合物的结构分析	(103)
§ 4-5 紫外可见吸收光谱在化学研究中的其它应用 ...	(109)
一、络合物组成和稳定常数的测定	(109)
二、有机酸碱离解常数的测定	(112)
§ 4-6 分子荧光光谱分析	(113)
一、分子荧光法的基本原理	(113)
二、荧光分光光度计	(116)
三、分子荧光法的特点和应用	(117)
习题	(117)

第五章 红外吸收光谱法	(120)
§ 5-1 红外吸收光谱法原理	(120)
一、分子振动能级	(120)
二、振动形式	(124)
三、吸收峰强度	(128)
四、影响峰位变化的因素	(129)
§ 5-2 红外吸收光谱仪	(133)
一、光路结构	(133)
二、主要部件	(134)
§ 5-3 试样的制备	(135)
一、气体样品	(135)
二、液体样品	(135)
三、固体样品	(136)
§ 5-4 红外光谱法的应用	(137)
一、定性分析	(137)
二、定量分析	(146)
习题	(148)
第六章 核磁共振波谱法	(152)
§ 6-1 核磁共振的基本原理	(152)
一、原子核的自旋	(152)
二、原子核在磁场中的行为	(153)
三、核磁共振	(155)
四、弛豫	(156)
§ 6-2 核磁共振波谱仪	(157)
一、磁铁	(157)
二、探头	(158)
三、波谱仪	(158)
§ 6-3 核磁共振波谱与分子结构的关系	(159)

一、核磁共振波谱	(159)
二、化学位移	(160)
三、自旋偶合和自旋分裂	(167)
四、一级图谱	(173)
五、复杂光谱简介	(174)
§ 6-4 核磁共振谱的应用	(175)
一、样品的制备	(175)
二、结构鉴定	(176)
三、定量分析	(182)
四、在化学动力学方面的研究	(183)
习题	(183)
第七章 电位分析法	(187)
§ 7-1 电极电位及其测定	(187)
一、金属电极的电极电位	(187)
二、敏感膜电极的电极电位	(192)
三、电极电位的测定	(205)
§ 7-2 离子选择性电极法	(207)
一、离子选择性电极的特性参数	(207)
二、离子选择性电极定量方法	(212)
三、离子选择性电极法的特点和应用	(218)
§ 7-3 电位滴定法	(220)
一、方法的基本原理	(220)
二、滴定终点的确定方法	(221)
三、指示电极的选择	(222)
习题	(222)
第八章 电解和库仑分析	(224)
§ 8-1 电解的基本原理	(224)
一、电解和电解定律	(224)
二、分解电压和超电压	(226)

三、控制电位和恒电流电解过程	(230)
§ 8-2 电重量分析法	(233)
一、影响金属沉积的因素	(233)
二、电解装置和应用	(237)
§ 8-3 库仑分析法	(237)
一、控制电位库仑分析法	(237)
二、恒电流库仑滴定法	(239)
习题	(246)
第九章 极谱法和伏安法	(248)
§ 9-1 极谱法的基本原理	(248)
一、基本装置和操作	(248)
二、I-E 曲线	(250)
§ 9-2 干扰电流的产生及消除	(253)
一、残余电流	(253)
二、迁移电流	(255)
三、极大	(256)
四、氧波	(257)
五、叠波、前波及氢波	(258)
§ 9-3 尤可维奇(Ilkovic)方程式和极谱法定量	(259)
一、尤可维奇方程式	(259)
二、极谱法定量	(264)
§ 9-4 极谱波方程式和极谱法定性	(266)
一、极谱波方程式	(266)
二、极谱法定性	(271)
某些金属离子在几种基底溶液中的半波电位表	(273)
§ 9-5 普通极谱法的应用和限制	(274)
§ 9-6 单扫描极谱法	(275)
一、方法的基本原理	(275)
二、获得 I-E _{DME} 曲线的条件	(278)

三、方法的特点和应用	(282)
§ 9-7 溶出伏安法和循环伏安法	(283)
一、溶出伏安法	(283)
二、循环伏安法	(287)
§ 9-8 极谱催化波	(289)
一、平行催化波	(289)
二、氢催化波	(291)
§ 9-9 交流极谱法	(294)
一、交流极谱法	(294)
二、方波极谱法	(297)
§ 9-10 示差脉冲极谱法	(301)
一、方法的基本原理	(301)
二、方法的特点	(302)
习题	(302)
第十章 气相色谱法	(306)
§ 10-1 概述	(306)
一、色谱法简介	(306)
二、色谱法分类	(306)
三、气相色谱法	(307)
§ 10-2 气相色谱仪	(311)
一、气路系统	(312)
二、进样系统	(313)
三、分离系统	(314)
四、检测器	(324)
五、温控系统	(331)
§ 10-3 气相色谱理论与分离条件的选择	(331)
一、塔板理论	(332)
二、速率理论	(335)
三、分离条件的选择	(337)

§ 10-4 定性和定量方法	(343)
一、定性方法	(343)
二、定量方法	(346)
§ 10-5 高效液相色谱法	(350)
一、液相色谱的几种类型	(351)
二、高效液相色谱仪	(353)
习题	(356)
第十一章 质谱法	(359)
§ 11-1 质谱仪	(359)
一、仪器装置	(359)
二、主要部件	(360)
§ 11-2 质谱图中主要离子峰的类型	(363)
一、分子离子峰	(363)
二、碎片离子峰	(364)
三、同位素峰	(366)
四、亚稳离子峰	(368)
五、重排离子峰	(369)
§ 11-3 有机物结构测定	(369)
一、分子量的测定	(369)
二、确定化合物的化学式	(371)
三、质谱解析程序	(372)
四、质谱解析举例	(381)
§ 11-4 色谱-质谱联用技术(GC-MS)	(384)
§ 11-5 无机化合物的质谱分析	(385)
一、定性分析	(386)
二、定量分析	(388)
§ 11-6 紫外、红外、核磁、质谱在有机化合物结构剖 析中的应用示例	(390)

习题.....	(396)
附录 I 主要基团的红外特征吸收峰表.....	(400)
附录 II 标准电极电位和式量电极电位表.....	(420)
附录 III 原子量表.....	(425)

第一章 绪论

§ 1-1 仪器分析法的内容和分类

仪器分析法是研究确定物质组成、含量及结构的测试技术和有关原理的一门科学。是分析化学中一个重要组成部分。分析化学中利用化学性质为基础的分析方法,如重量法、容量法等称为化学分析法。利用物理或物理化学性质为基础的分析方法,由于需要用到一些较为精密、特殊或昂贵的仪器,故称之为仪器分析法。根据所利用物理或物理化学性质的不同,仪器分析法内容及分类可概述如下:

一、光学分析法

根据物质发射的辐射能或辐射能与物质间相互作用而建立起来的分析方法称为光学分析法。光学分析法又可分为许多种。

(一)原子光谱法:根据原子外层价电子跃迁所产生的光谱进行分析。

1. 发射光谱法:气态离子或原子受热或电激发时,产生紫外和可见光域内的特征谱线,根据特征谱线的出现定性,根据特征谱线的强度定量。

2. 原子吸收光谱法:从光源产生待测元素的特征谱线,通过样品原子蒸气时被待测元素的基态原子所吸收,根据入射特征谱线强度的减弱度定量。

3. 原子荧光光谱法:待测元素的原子蒸气受辐射能激发产生

比入射辐射能波长更长的辐射即荧光,根据发射的荧光强度定量。

(二)分子光谱法:根据分子的转动光谱、振动光谱、电子光谱、荧光光谱和拉曼光谱进行分析。

1. 红外吸收光谱法:物质分子吸收了红外区域的辐射后,引起分子振动能级和转动能级的跃迁而产生红外光谱,根据红外吸收光谱定性,根据对辐射强度的吸光度定量。这类方法主要应用于确定有机化合物的组成及结构。

2. 可见和紫外吸收光谱法:物质分子吸收了可见和紫外区域的辐射后,多原子分子的价电子发生跃迁而产生可见和紫外吸收光谱(也称之为分子电子光谱),根据这类的吸收曲线定性,根据对辐射强度的吸光度定量。这类方法广泛应用于测定无机和有机物的含量。

3. 荧光光谱法:物质分子被电磁辐射照射后发射出波长相同或不同的特征谱线即荧光,通过测量荧光强度进行定量。这类方法主要应用于有机、无机、生物体系中痕量组分的测定;

4. 拉曼光谱:物质分子被很强的单色光照射后能散射出特征波长的辐射,物质对光选择性散射所产生的光谱称为拉曼光谱。在与光源成直角方向测量散射光的强度进行定量,即为拉曼光谱分析法。这类方法主要用于某些有机和无机物的定量和结构研究中。

(三) x 射线光谱分析法:根据原子内层电子(主要是 K 、 L 层的)跃迁产生的光谱进行分析的方法。

1. x 射线荧光光谱分析法:元素被 x 射线照射后,使原子内层电子发生跃迁而发射出 x 射线荧光光谱。元素原子序数愈高。发射出来的 x 射线波长愈短。根据 x 射线的波长定性,根据荧光谱线强度定量。

2. 电子探针 x 射线显微分析法:利用很细的电子束(例如 $0.1 \sim 1\mu$ 即电子探针)对样品进行扫描,则一部分电子轰击样品表面激发出特征的 x 射线,一部份电子向试样穿过,一部份电子被试样

表面的原子所散射。因此根据所产生的 x 射线图象、电子吸收图象及散射电子图象的变化,可以直接显示出样品表面微区(例如 $1\mu^2$)内元素的分布状态。电子探针法可用于探测周期表中原子序数4~92号的元素,分析过程中不破坏样品,且制样简单。这类方法主要用于地质、冶金等部门对矿石、金属材料进行探测。

(四)核磁共振和顺磁共振波谱法:在可见紫外和红外光谱分析中,物质分子吸收了200~760nm及2~16 μ m的辐射后,分别引起了价电子的跃迁及原子团的振动和转动而产生相应的光谱。若使用3cm波长的微波或10~100m的无线电波作光源,这时不仅不会引起电子能级的跃迁,连使分子中原子团振动和转动能级的跃迁也不会发生。但是当物质处于强磁场中时,由于物质分子中原子核本身及未配对自旋电子具有磁性,在强磁场的作用下将分裂成两个或两个以上的诱导能级;在无线电波(也称射频)辐射的照射下可以使原子核的磁诱导能级发生跃迁,研究原子核在磁场中对无线电波辐射的吸收以确定物质结构的方法称为核磁共振光谱分析法。在微波辐射照射下可以使未配对自旋电子的磁诱导能级发生跃迁,研究未配对自旋电子在磁场中对微波辐射的吸收以测定物质结构的方法称为顺磁共振光谱分析法。

二、电化学分析法

根据物质溶液的电化学性质确定物质组成的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(电解池或原电池),化学电池主要包括被测溶液和放置在被测溶液中的两个电极。电化学分析中都要将样品制成试液作为化学电池溶液的一部份。根据化学电池中待测物的组成及其发生化学反应相应产生的一些电学性质确定物质含量,其中常用的电化学性质及相应方法如下:

(一)电导分析法:根据溶液的电导进行分析的方法。

1. 直接电导法:是将被测溶液放在固定面积、固定距离的两个铂电极构成的电导池中,通过测量溶液的电导来确定被测物质含量的分析方法。

2. 电导滴定法:是根据滴定过程中溶液电导的变化来确定滴定终点的分析方法。滴定过程中滴定剂与溶液中被测离子结合生成水、沉淀或其它难离解的化合物而使溶液的电导发生变化,根据滴定曲线的转折点确定滴定终点。

(二)电位分析法:用一个能指示待测物浓度变化的指示电极和一个电位保持恒定的参比电极与试液组成化学电池,根据化学电池的电动势(或指示电极电位)进行分析的方法。

1. 直接电位法:是直接根据电池电动势或指示电极电位来确定被测物质含量的分析方法。离子选择性电极的兴起,使直接电位法在电化学分析中占有重要的地位。

2. 电位滴定法:是根据滴定过程中指示电极电位的变化来确定滴定终点的分析方法。滴定过程中由于被测物质与滴定剂发生化学反应而浓度发生变化,使指示电极在滴定到等当点附近时发生电位突跃而指示终点到达。

(三)电解分析法:在化学电池的两个电极接上外电源,使试液中的被测成分直接或间接地在电极上发生电极反应,根据反应中电极上析出物质重量或所相当的电量确定物质的含量。

1. 电重量分析法:使被测物质在电极上因还原或氧化而析出,根据析出物重量确定被测物质的含量。

2. 库仑分析法:保持被测物质在 100% 电流效率下进行电解,根据电解过程结束时相应的电量确定被测物质的含量。

(四)极谱法和伏安法:使被测物质在微型工作电极上电解,记录电解过程中电流~电压曲线,根据电流~电压曲线进行定性和定量的分析方法。

1. 伏安法:使用悬汞、汞膜、碳素、金、铂等为固体微型工作电