

高等学校教材

分析化学

(仪器分析部分)

林树昌 曾泳淮 编



FENXI

HUAXUE

FENXI



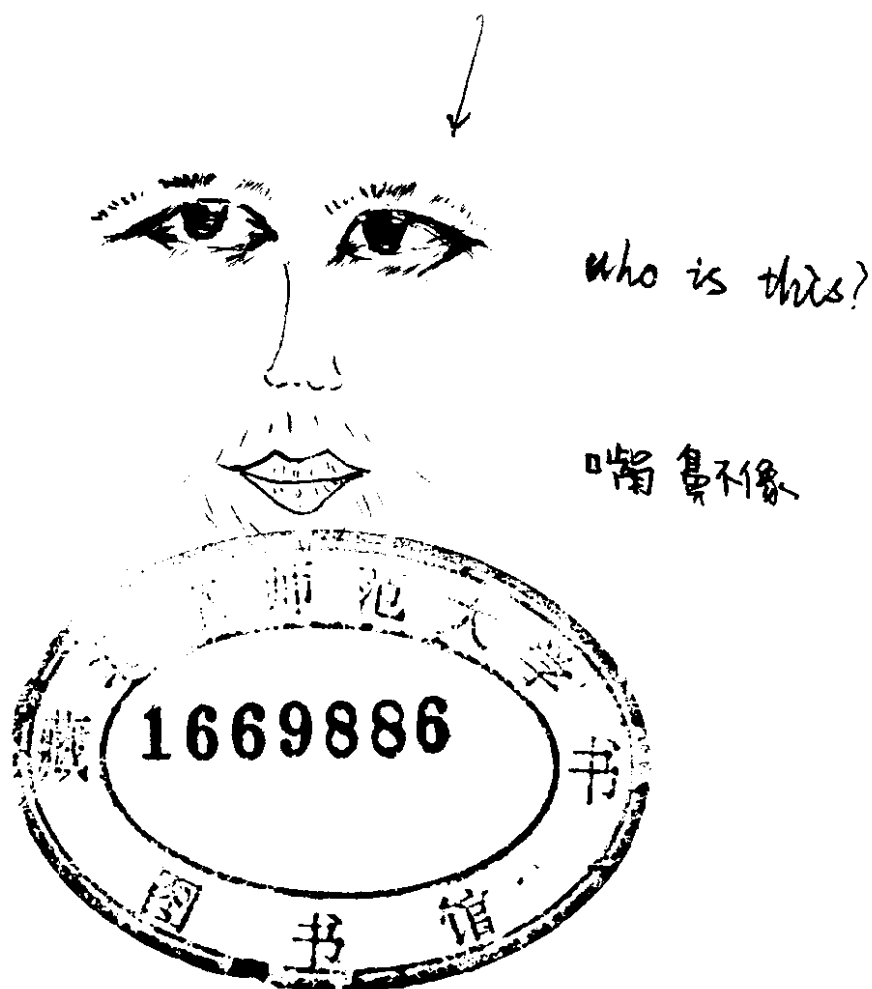
高等教育出版社

高等学校教材

分析化学

(仪器分析部分)

林树昌 曾泳淮 编



高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书是参照国家教委师范教育司组织制订的高等师范学校本科化学专业化学学科分析化学教学基本要求编写的。

全书分为两册。即化学分析部分和仪器分析部分。本册主要介绍光学分析法、电化学分析法和色谱分析法的原理和目前广泛应用的测试方法,根据本学科的发展,对某些现代仪器分析技术也作了简要介绍。

本书注重基本理论、基础知识和基本技能的培养,力求以条理清晰、简明扼要、概念准确为特点。

本书可用作高等师范学校化学系本科仪器分析教材,也可供综合性大学、高等师范专科学校以及其他高等学校在教学中参考。

高等学校教材

分 析 化 学

(仪器分析部分)

林树昌 曾泳淮 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张15.875 字数410 000

1994 年 4 月第 1 版 1994 年 4 月第 1 次印刷

印数0001—2 640

ISBN7-04-004600-8/O·1301

定价 7.30 元

前 言

本书是参照国家教育委员会师范教育司组织制订的高等师范学校本科化学专业化学学科分析化学教学基本要求编写的。全部教材包括定性分析、定量分析和仪器分析三方面的内容。为适应目前各类高等师范学校的实际设课情况，将定性分析、定量分析和可见光区分光分析合编为一册，名曰《分析化学（化学分析部分）》，仪器分析则自成一册，取名《分析化学（仪器分析部分）》。

这本仪器分析教材在编写中，着重注意了以下一些问题。

一、注重基本理论、基础知识和基本技能的培养和训练，以确保本书具有大学基础仪器分析课程教材的特点。

二、主要内容是讲述目前广泛应用的光学分析法、电化学分析法和色谱分析法的原理、仪器和测试方法。考虑到本学科的发展，对某些已广为应用的现代仪器分析技术，也作了简要介绍。

三、各大类型方法均编写了导论，讲述了必要的准备知识，以便本教材能适应低年级设课时选用。

四、对各种分析方法重点介绍一种仪器，剖析各种组件的功能，以求对方法原理深入理解，也有助于掌握测试要领。

五、力求条理清晰、重点突出、概念准确；对问题阐述简明、文字通顺，并注意归纳对比，以利于阅读和理解。

本册是由林树昌（第一、七～十一章）和曾泳淮（第二～六、十二～十五章）编写的。书稿经作者反复修改，最后由林树昌通读定稿。

于1990年12月在北京召开了审稿会，会议由陕西师范大学张渔夫教授主持，参加审稿会的还有高等教育出版社文方编审、华东师范大学陶德祥副教授、东北师范大学王富权副教授、华中师范大学杜运清副教授，以及本书责任编辑高等教育出版社耿承延

同志。审稿会后，与会的各位老师和华东师范大学王筱敏副教授对书稿又分章进行了细致审阅，都对书稿的修改和完善提出了宝贵意见。本书的编写和出版还得到了许多朋友和同志的鼓励和支持。在此一并致以衷心的感谢！

限于编者水平，书中会有缺点和错误，欢迎读者批评指正。

林树昌 曾泳淮

一九九三年五月

于北京师范大学化学系

目 录

第一章 仪器分析概论	1
§ 1-1 仪器分析在分析化学中的地位.....	1
§ 1-2 仪器分析的特点及在学习应注意的问题.....	1
§ 1-3 仪器分析方法的内容和分类.....	3
§ 1-4 仪器分析的发展趋势.....	5
第二章 光学分析法导论	6
§ 2-1 电磁辐射的基本性质.....	6
§ 2-2 光学分析法的分类.....	10
§ 2-3 光学光谱法所用仪器.....	13
习题	16
第三章 原子发射光谱法	17
§ 3-1 概述.....	16
§ 3-2 基本原理.....	18
§ 3-3 光谱分析的仪器.....	25
§ 3-4 发射光谱分析方法.....	50
习题	58
第四章 原子吸收及原子荧光光谱法	61
§ 4-1 原子吸收光谱法概述.....	61
§ 4-2 原子吸收光谱法基本原理.....	64
§ 4-3 原子吸收光谱法的仪器.....	74
§ 4-4 实验技术和分析方法.....	84
§ 4-5 干扰效应及其消除方法.....	92
§ 4-6 原子荧光光谱法.....	96
习题	101
第五章 紫外吸收及荧光光谱法	104
§ 5-1 分子吸收光谱.....	104
§ 5-2 紫外吸收光谱法基本原理.....	111

§ 5-3	紫外吸收光谱与分子结构的关系	118
§ 5-4	紫外分光光度计	127
§ 5-5	紫外吸收光谱的应用	131
§ 5-6	分子荧光光谱法简介	143
习题		147
第六章	红外吸收光谱法	152
§ 6-1	概述	152
§ 6-2	红外吸收光谱法基本原理	155
§ 6-3	基团频率和特征吸收峰	168
§ 6-4	红外分光光度计	177
§ 6-5	样品的制备	183
§ 6-6	红外吸收光谱法的应用	185
习题		194
第七章	电化学分析法导论	196
§ 7-1	电化学分析法的种类和特点	196
§ 7-2	化学电池	197
§ 7-3	相间电位	201
§ 7-4	电池电动势和电极电位	205
§ 7-5	电极的极化和超电位	207
§ 7-6	经典电极	209
习题		213
第八章	电导分析法	215
§ 8-1	基本原理	215
§ 8-2	测量溶液电导的方法和仪器	218
§ 8-3	电导滴定法	223
§ 8-4	直接电导法	226
习题		228
第九章	电位分析法	229
§ 9-1	基本原理	229
§ 9-2	离子选择性电极与膜电位	231
§ 9-3	直接电位分析方法和仪器	251

§ 9-4 电位滴定法	258
习题	266
第十章 电解与库仑分析法	269
§ 10-1 电解分析的基本原理	269
§ 10-2 电解分析方法及其应用	277
§ 10-3 库仑分析法	280
习题	288
第十一章 极谱及伏安分析法	290
§ 11-1 直流极谱法概述	290
§ 11-2 极谱法的基本原理	294
§ 11-3 扩散电流的理论探讨——尤考维奇方程式	298
§ 11-4 干扰电流及其消除方法	304
§ 11-5 极谱定量分析方法	310
§ 11-6 极谱波的类型及其特征	313
§ 11-7 几种新的极谱和伏安分析法	318
习题	335
第十二章 色谱法导论	338
§ 12-1 概述	338
§ 12-2 色谱分离原理	341
§ 12-3 色谱图及常用术语	344
§ 12-4 色谱法基本理论	349
§ 12-5 分离度	359
§ 12-6 色谱法重要关系式小结	365
§ 12-7 色谱定性和定量分析	366
习题	377
第十三章 气相色谱法	381
§ 13-1 气相色谱仪	381
§ 13-2 气相色谱固定相	394
§ 13-3 气相色谱条件的选择	403
习题	412
第十四章 高效液相色谱法	414

§ 14-1 概述	414
§ 14-2 高效液相色谱仪	417
§ 14-3 液固色谱法	420
§ 14-4 液液色谱法	426
§ 14-5 化学键合相色谱法	430
§ 14-6 离子交换色谱法	435
§ 14-7 排阻色谱法	439
§ 14-8 色谱分离方法的选择	444
习题	446
第十五章 其它仪器分析方法	449
§ 15-1 核磁共振波谱法	449
§ 15-2 X射线荧光法	468
§ 15-3 X射线光电子能谱法	477
§ 15-4 质谱分析法	483
习题	495
主要参考书	498

第一章 仪器分析概论

§ 1-1 仪器分析在分析化学中的地位

分析化学是研究表征和测量物质的化学组成和特性的一门学科。分析化学不仅应用的领域非常广，它所采用的方法也是多种多样的。普遍地是通过物质的各种物理性质、物理化学性质、化学性质以及某些生物化学性质和生物性质，获得所需的信息，而达到分析的目的。在分析化学中，对以被测物质的物理或物理化学性质为分析的主要依据，并采用某些特定仪器进行测试的分析方法，统称为仪器分析法。

由于生产和科学研究的发展，需要测定微量和痕量组分的含量，以及要求了解物质的结构、状态、微区和表面的特征。为适应这些要求，现代分析化学广泛地吸取了化学及其他学科的各种新成就，而形成了仪器分析这个新领域，它是分析化学中一个新兴的重要分支。

仪器分析的出现，使分析化学与其他各门学科的发展也联系得更加密切了。仪器分析法已成为化学领域内的研究工作不可缺少的重要手段。例如，有机物或无机物化学结构和晶体结构的测定；各种化学反应的平衡常数和焓、熵、自由能变化等热力学函数的测定；以及对各种化学反应机理的研究，都离不开仪器分析方法。

§ 1-2 仪器分析的特点及在学习

中应注意的问题

仪器分析是分析化学的一个分支。因此，有关分析化学的基

基本原理、基础知识和基本技能，都是仪器分析的重要基础。此外，仪器分析方法本身也有一些新的特点，可大致分为以下几个方面。

其一，仪器分析方法的灵敏度高，所以一般都适于进行对微量和痕量组分的测定。通常其检测范围为该组分在样品中的含量约 $0.1\% \sim 10^{-6}\%$ ，甚至达 $10^{-10}\%$ 。由于被测组分含量低，干扰物质所引入的系统误差难以取得校正值，通常是利用标准加入法来消除这种影响。由于仪器分析法的相对误差较滴定分析和重量分析大，所以通常不适于测定常量组分。

其二，仪器分析方法多数选择性比较好。由于许多电子仪器对某些物理或物理化学性能的测试，有较高的分辨能力，可较精确选择最佳的测试条件，同时还可配合使用各种化学掩蔽和分离处理技术，这些都能大大提高仪器分析方法的选择性。有时还可通过逐步改变测试条件，进行多组分的连续测定。

其三，仪器分析方法比较快速，在数秒或几分钟内就可完成一项测试工作。有些仪器设备还配有自动记录装置，以及应用微型电子计算机采集和处理数据，这都会使分析工作大大缩短时间，及时报告分析结果。

其四、便于在线分析或使分析工作自动化。

仪器分析所具有的上述特点都是由于使用了近代电子仪器带来的好处。因此，在学习仪器分析时必须注意掌握有关仪器的工作原理，及其安装、调试、维护和保养等知识。有些仪器设备是比较昂贵的，如使用时操作不当也会使仪器的性能受到损害，或者造成更严重的事故。因此，在操作中必须认真了解仪器的结构、特性和各种部件的功能，这也是学习仪器分析时所应掌握的内容。

在仪器分析工作中，使用仪器进行测试，只是整个分析工作的一个重要环节。在进行测试之前还要对试样进行一系列化学处理；同时也还要作各种标准物质的准备和配制工作。所以在学习

仪器分析中，应继续巩固和进一步熟练掌握在化学分析部分中所学习的有关知识和实验技能，这样才能全面掌握仪器分析法。

严格地说，仪器分析和化学分析之间并无截然区分界限。仪器分析是在化学分析基础上逐渐发展起来的一种仪器测试方法。分析化学的整体应包括化学分析和仪器分析，故本书取名为《分析化学（仪器分析部分）》。

§ 1-3 仪器分析方法的内容和分类

物质的物理或物理化学性质是多种多样的，所以仪器分析法所包括的内容也十分丰富。根据物质的物理和物理化学性质所产生的可测量信号的不同，而将仪器分析法分为若干类。各类方法也往往有各自独立的方法和原理，并自成体系。通常可以归结为以下几类。

一、光学分析法

以能量作用于被测物质后，检测其产生的辐射信号或辐射性质所引起的变化的分析方法，统称为光学分析法。在光学分析法中，基于光的吸收、发射和拉曼散射等作用，通过检测光谱的波长和强度来进行计量的分析方法，叫作光谱法。属于这一类的方法有：原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、X荧光光谱法、分子荧光光谱法、分子磷光光度法、化学发光法和激光拉曼光谱法等。另外，在光学分析法中仅通过测量电磁辐射的某些基本性质（如反射、折射、干涉、衍射和偏振等）的变化的分析方法，则叫作非光谱法。属于这类的方法有：折射法、干涉法、旋光法、X射线衍射法和电子衍射法等。

二、电化学分析法

根据被测物质所制备的试液的电化学性质及其变化来进行分析的方法，称为电化学分析法。在电化学分析法中，又根据所测

量的电物理量的不同而分为：电导分析法、电位分析法、电解和库仑分析法以及极谱和伏安分析法等。

三、色谱分析法

根据混合物的各组分在互不相溶的两相中，吸附能力或其他亲合作用性能的差异，当混合物中各组分随着流动相移动时，在流动相和固定相之间反复进行多次的分配，使各组分在移动速度上产生了差异，从而达到进行分离的目的，再依据保留峰的位置和面积进行定性和定量分析，这就是色谱分析法。色谱分析法又可根据流动相的形态分为气相色谱法和液相色谱法。

四、其他仪器分析法

除上述各类方法外，常见的还有：根据物质的质量和所带电荷比的关系来进行分析的质谱法；利用同位素性质的放射分析法；利用物质的热性质的热分析法等。

根据本课程的目的和要求，本书主要讨论光学分析法、电化学分析法和色谱分析法中的一些能反映基本原理而又广泛应用的方法，其他各种方法则仅作简要介绍。

本教材的“化学分析部分”已经介绍了许多定性、定量分析方法；在“仪器分析部分”中，又将学习很多可用于定性、定量和结构分析的方法；而且随着时代的前进，还将有更多的新方法问世。在许多情况下，不止一种方法可用于某种物质某一组分的分析测定。因此，在实际工作中常会遇到选择分析方法的问题。在处理这一问题时，一般应考虑以下一些因素：

- (1) 待测组分的含量与分析方法可测定的有效浓度范围是否相符；
- (2) 分析结果所要求的精密度和准确度；
- (3) 要求给出分析结果的速度；
- (4) 实验室已有的设备条件；
- (5) 分析工作人员对该方法的掌握程度和工作经验；
- (6) 完成分析工作所需要的成本。

§ 1-4 仪器分析的发展趋势

仪器分析法随着高新科学技术的发展，在分析化学的第三次变革中不断革新，主要表现在以下几个方面。

其一，不断改善仪器的结构和性能使其灵敏、快速的特点更加突出。例如，红外光谱仪由于采用了红外激光光源及其他新技术的应用，使可测样品量由原来的毫克级提高到纳克级。同时，也出现了一批能连续测定大量样品的新仪器。如已有能连续测定35个样品的X射线荧光光谱分析器，能连续测定36个和40个样品的极谱仪和伏安分析器。使分析速度大为提高。

其二，计算机化的程度不断提高。在仪器的改进上和测试数据的记录和处理，以及仪器的调控和操作，都大量地通过计算机来完成，使分析仪器的自动化程度大为提高。计算机的使用技术已成为仪器分析法不可分割的部分。

其三，各种仪器方法互相渗透和联用，进一步扩大了适用的领域，并简化了分析程序。例如，将具有分离能力的气相色谱与具有定性鉴定能力的质谱、光谱、核磁等联用，能快速剖析复杂样品，因而出现了气相色谱-质谱联用仪，气相色谱-红外光谱联用仪等。又如，与高效液相色谱联用的检测器，除紫外吸收和折射率测定仪外，还有等离子体、吸收热、荧光、和库仑、电导、放射法、安培法、极谱法，使仪器分析法的分离和检测能力都得到了提高，扩展了各类方法的适用范围。

总之，随着科学技术的不断发展，新的仪器分析方法也在不断地涌现，仪器分析在分析化学中所占的比重将不断增长，并成为现代实验化学的重要支柱。

第二章 光学分析法导论

光学分析法是建立在物质发射的电磁辐射或电磁辐射与物质相互作用基础之上的各种分析方法的统称。它是仪器分析方法的重要组成部分。为了更好地认识光学分析法的本质,下面将对电磁辐射的基本性质、光学分析法的分类及常用仪器的组成加以介绍。

§ 2-1 电磁辐射的基本性质

电磁辐射是以巨大速度通过空间、不需要以任何物质作为传播媒介的一种能量。近代研究和实验结果表明,电磁辐射既具有波的性质,也具有粒子的性质,该二重性可以被波动力学统一起来。

一、电磁辐射的波动性

根据经典物理的观点,电磁波是具有相同位相的两个互相垂直的振动矢量,一个是沿 Y 轴方向变化的电场矢量 E ,一个是沿 Z 轴方向变化的磁场矢量 H , E 和 H 都与电磁波的传播方向垂直,如图2-1所示。

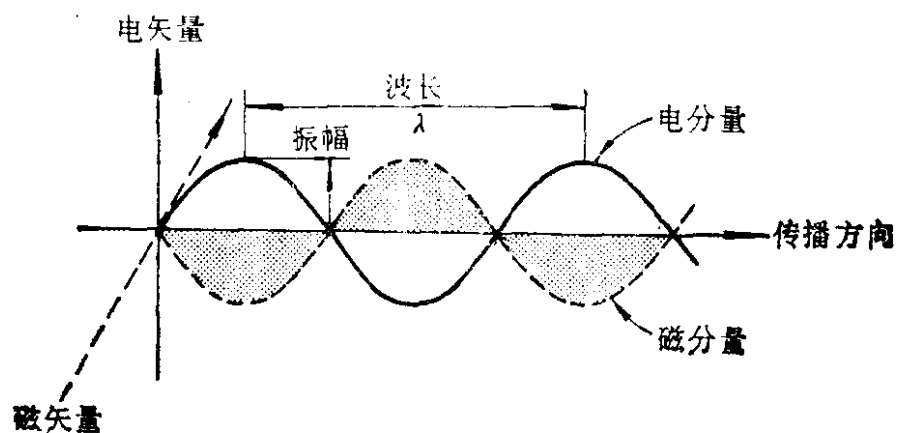


图 2-1 电磁波

因为辐射的透射、反射、折射和吸收等现象，都是由于电磁辐射的电场同物质中电子相互作用的结果，因此一般情况下仅用电场矢量 E 表示辐射就可以了。但在少数情况下，特别是在讨论磁共振时，以磁矢量处理则更为方便。

电磁波可用下列波参数来描述。

(1) 周期 T ——两个相邻矢量极大（或极小）通过空间某固定点所需的时间间隔叫做辐射的周期，单位为秒(s)。

(2) 频率 ν ——为空间某点的电场每秒钟到达正极大值的次数，即每秒内辐射振荡的次数， $\nu=1/T$ ，单位为 s^{-1} 或赫兹。1 Hz 即为 $1s^{-1}$ 。

(3) 波长 λ ——相邻两极大或极小值之间的距离，所用单位随着不同的电磁波谱区而不同。常用的单位有厘米(cm)，微米(μm , $10^{-6}m$)，纳米(nm, $10^{-9}m$)。

(4) 波数 σ ——每厘米内波的数目，即单位距离中极大值的数目。它等于以厘米为单位的真空中波长的倒数， $\sigma=1/\lambda$ ，单位为 cm^{-1} 。

(5) 传播速度 v ——波在一秒钟内通过的距离。由于波每秒有 ν 次振动，而每次振动通过的距离为 λ ，所以

$$v = \lambda \nu \quad (2-1)$$

辐射的频率只决定于辐射源，而与介质无关。无论辐射通过什么介质，其频率保持不变。与此相反，传播速度 v 和波长 λ 则与介质有关，随着辐射通过不同的介质而不同。从式(2-1)可知，辐射通过介质时，它的波长与其传播度成正比，即

$$\frac{v_1}{\lambda_1} = \frac{v_2}{\lambda_2} = \dots = \frac{c}{\lambda} = \nu \quad (2-2)$$

式中 c 和 λ 分别为辐射在真空中传播的速度和波长。所有的电磁辐射在真空中传播的速度相同，其数值为 $2.998 \times 10^{10} cm \cdot s^{-1}$ 。

二、电磁辐射的粒子性

电磁辐射的传播以及反射、衍射、干涉等现象可以用波动性

来解释。但是，电磁辐射的吸收和发射等同物质相互作用的现象则不能用波的模型来解释。这时必须将其看作是不连续的能量微粒，即光子或光量子。光子具有能量 $h\nu$ ，具有动量 $h\nu/c$ 。每个光子的能量 ε 与相应的频率及波长有如下关系：

$$\varepsilon = h\nu = hc/\lambda = hc\sigma \quad (2-3)$$

光子的动量 p 与波长的关系为：

$$p = h\nu/c = h/\lambda \quad (2-4)$$

从式(2-3)可以看出：(1)普朗克公式把属于粒子概念的光量子能量 ε 同属于波动概念的辐射频率或波长联系起来了。波长越长（频率越低），光量子能量越小；波长越短（频率越高），光量子能量越大。(2)光量子的能量是和波数成正比的。因此，可用 cm^{-1} 为单位来表示能量的高低。当光子的能量为 1eV 时，其波数

$$\sigma = \varepsilon/hc = \frac{1 \times 1.602 \times 10^{-19}}{6.626 \times 10^{-34} \times 2.997 \times 10^{10}} = 8.067 \times 10^3 \text{cm}^{-1}。电子$$

伏特(eV)常用作高能量光量子的能量单位，其定义为：一个电子在真空中通过1V电压降所获得的能量。

表2-1中列出了光学分析中一些常用的常数值。

表 2-1 物 理 常 数

名 称	符号	数 值
普朗克常数	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$
电子的静止质量	m_e	$9.109 \times 10^{-28} \text{g}$
电子电荷	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{C}$
玻兹曼常数	k	$1.380 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
对应于 1eV 的波长	λ_0	$1.240 \times 10^{-4} \text{cm}$
对应于 1eV 的频率	ν_0	$2.419 \times 10^{14} \text{s}^{-1} (\text{Hz})$
对应于 1eV 的能量	E_0	$1.602 \times 10^{-19} \text{J}$
光在真空中的速度	c	$2.998 \times 10^{10} \text{cm}$
原子质量单位	u	^{12}C 同位素质量的 $1/12$ $1u = 1.6605 \times 10^{-27} \text{kg}$