

· 罗伯特·L·皮索克 L·唐纳德·希尔兹 著
[美] 托马斯·凯恩斯 伊恩·G·麦克威廉

现代化学分析法

上册

高等教育出版社

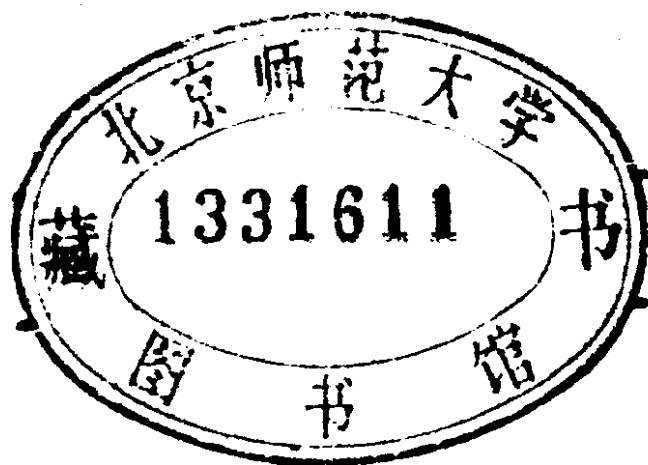
5711237/24

现代化学分析法

上 册

【美】 罗伯特·L·皮索克 L·唐纳德·希尔兹 著
托马斯·凯恩斯 伊恩·G·麦克威廉

林素梅 朱一钧 郑明祥 译
姚元恺 校



高等教育出版社

本书系根据原著 1976 年第二版译出。

全书内容包括相变和分离, 电磁辐射, 质谱法, 电分析化学, 酸、碱及其盐和络合物, 放射化学, 分析数据的计算和处理, 自动分析仪和程序分析仪等八部分, 共计二十八章。中译本分上、下两册出版。上册包括前两部分内容, 共十五章; 下册包括其余六部分内容, 共十三章。

本书可供高等学校化学类、化工类专业及其他有关专业师生参考, 也可供有关科技人员参考。

Modern Methods of Chemical Analysis

SECOND EDITION

Robert L. Peacock L. Donald Shields

Thomas Cairns Ian G. McWilliam

John Wiley & Sons, 1976

现代化学分析法

上 册

[美] 罗伯特·L·皮索克 L·唐纳德·希尔兹 著
托马斯·凯恩斯 伊恩·G·麦克威廉

林素梅 朱一钧 郑明祥 译

姚元恺 校

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 13 字数 314,000

1985 年 12 月第 1 版 1985 年 12 月第 1 次印刷

印数 00,001—10,000

书号 13010·0965 定价 2.95 元

译 序

随着科学技术的迅速发展,在化学分析的技术上也有了很大进展。为了介绍国外有关化学分析新技术的教材,我们翻译了罗伯特·L·皮索克, L·唐纳德·希尔兹, 托马斯·凯恩斯和伊恩·G·麦克威廉合著的《现代化学分析法》(1976年第二版)一书,供有关人员参考。

本书的特点是,内容丰富——涉及定量分析、有机定性分析和仪器分析方法,题材新颖——反映近代分析化学新技术、新仪器,特别是在第二版中新增加了数据处理方法和自动分析仪、过程监测和程序控制等两部分,搜集了大量参考文献,并在每章末附有习题。

本书可作为高等院校分析化学课程的教学参考书,也可供有关科技人员参考。

本书共分28章,中译本分上、下两册出版。第1~10章由朱一钧工程师译,第11~17章由郑明祥工程师译,序、第18~28章由林素梅工程师译。全书经姚元恺高级工程师校阅。在本书的翻译过程中还得到时正印同志的帮助和支持,在此表示谢意。

由于译者水平所限,书中可能还存在错误和不妥之处,请读者批评指正。

译者

1983年8月于北京

序

本书第一版与通常的定量分析教科书有着重大差别。由于将容量分析和重量分析包括在普通化学课程中的趋势已成定局，本书转而对色谱法、分光光度法、核磁共振法和质谱法作了较为综合的叙述，并着重讲述它们在有机和生物化学领域中的应用，不再介绍大量的关于化学计算和平衡的标准的讨论了。

正如在第一版序言中所指明的：“科学的唯一恒定特征或许就是变化。”在近十年中攻读分析化学课程的学生人数不断增加，其中大多数并不是化学家，他们是为职业作准备的，而这些职业需要现代分析方法的实际知识。对于这些学生的大多数来讲，这是他们接受所有化学家普遍使用的技术宝库最后一门正规课。这些技术中的一部分主要用来测定样品的组成。另一些是用来分离复杂混合物或提纯组分的。还有一些是用来获取详细的特性资料，借以鉴定化合物的结构。我们的目录中还包括：以系统方式处理大量数据的方法，以及在实验室或化工厂内探索反应与控制反应的方法。

在本书的这一版，即第二版中，为了更加清晰，并给新课题留有篇幅，对若干主要方面重新作了编排。例如，在色谱法导论一章中，更概括、更完善地论述了分离原理。增添了火花源质谱、火焰发射、原子吸收和 X-射线方法等章节，而扩充了各种类型的吸收光谱的说明。酸碱平衡的讨论已予彻底改编和压缩，以便为络离子平衡的有关课题留出篇幅。新增加了两个部分：一个是数据处理方法，另一个是使用自动分析仪和程序分析仪方法，包括自动分析

仪、过程监测和程序控制。

本书编成各自独立的一些部分,从而有可能选择课题,以适应各种课程的时间和目的。我们的目标是达到一种介乎基础简介和高級的深入论述的中等水平。本书对于已具有大多数普通化学课程所涉及的化学原理的基础、至少初步学过有机化学的学生是十分有用的。本书对连续二个学期的课程——涉及定量分析、有机定性分析和仪器分析方法等一些较传统的课程的大部分课题提供了足够的内容。

我们的主要目的是编写一本为学生们所使用 and 所喜爱的书,而不是一本专题论文集或一本方法概要。我们希望读者们将发现我们对理论的解释是清晰易懂的——而对于合理理解和实际应用似乎没有必要之处,有时我们就不拘泥于形式和牺牲了严密性。为了尊重几乎是一致的要求,我们对大多数章末扩充部分的计算题,提供了答案。

主动对我们提出许多有益的建议和关切的评论的学生和老师太多了,不能一一提名。特别要衷心感谢的是, Dr. Norman Juster, Dr. Quintus Fernando, Dr. Christopher Foote, Dr. David Lightner, Dr. Royce Murray, Dr Ian Bowater 和 Dr. John Rowe 等所作的贡献。我们对 Dr. Thomas Isenhour 为本版初稿给以详细的批评和 Marcella Hughes 始终如一与极为卓越的誊写工作致以最大的谢意。

罗伯特·L·皮索克(Robert L. Pecsok)

L·唐纳德·希尔兹(L. Donald Shields)

托马斯·凯恩斯(Thomas Cairns)

伊恩·G·麦克威廉(Ian G. McWilliam)

上册目录

1. 绪言	1
-------	---

相变和分离

2. 相变的分析应用	6
2-1 引言	6
2-2 纯化合物的相变	6
2-3 混合物的相变	16
2-4 分馏	25
2-5 非理想溶液	31
3. 萃取	36
3-1 引言	36
3-2 分配定律	37
3-3 连续萃取	40
3-4 用萃取法分离混合物	43
3-5 克雷格多次萃取法	44
3-6 连续逆流萃取	50
4. 色谱法	53
4-1 引言	53
4-2 色谱法的类型	55
4-3 色谱理论	58
5. 液相柱色谱法	73
5-1 引言	73
5-2 液-固吸附色谱法	74
5-3 液-液分配色谱法	80
5-4 高性能液相色谱法	81
5-5 离子交换法	83

5-6 凝胶色谱法.....	94
6. 平面色谱法.....	104
6-1 引言.....	104
6-2 纸色谱.....	106
6-3 薄层色谱.....	111
6-4 区带电泳法.....	113
7. 气相色谱法.....	117
7-1 引言.....	117
7-2 基本的气液色谱仪器.....	117
7-3 载气.....	118
7-4 进样系统.....	119
7-5 柱.....	121
7-6 柱性能.....	121
7-7 载体.....	122
7-8 液相.....	124
7-9 检测器.....	127
7-10 定性分析: 保留参数.....	134
7-11 定量分析.....	141
7-12 温度影响.....	144
7-13 气固色谱法.....	146
7-14 应用.....	149

电磁辐射

8. 电磁辐射及其与物质的相互作用.....	158
8-1 引言.....	158
8-2 电磁辐射的性质.....	158
8-3 辐射的吸收和发射.....	160
8-4 发光现象.....	165
8-5 折射和折射率.....	167
8-6 干涉和衍射.....	171
8-7 光散射.....	173

8-8 偏振光的旋转	175
9. 电磁辐射吸收法的定量分析	181
9-1 引言	181
9-2 定量定律	181
9-3 对比尔定律的偏差	188
9-4 光度法误差	193
9-5 发光强度	195
10. 光谱测定仪器	200
10-1 引言	200
10-2 辐射能源	200
10-3 单色器	202
10-4 样品处理	208
10-5 检测设备	210
10-6 检测器信号的放大和数字显示	215
10-7 单光束与双光束操作比较	217
10-8 典型的仪器	219
11. 红外光谱	224
11-1 引言	224
11-2 红外理论	226
11-3 样品准备	231
11-4 红外吸收光谱	232
11-5 相关图表	235
11-6 红外光谱的解释	235
11-7 有代表性的光谱	240
11-8 结构的阐明	250
11-9 吸收特征表	267
12. 紫外光谱	293
12-1 引言	293
12-2 理论	293
12-3 发色团	297
12-4 溶剂化和取代	305

12-5 紫外光谱的说明和使用	307
12-6 紫外光谱的应用	309
13. 火焰发射光谱和原子吸收光谱	313
13-1 引言	313
13-2 火焰的发射和吸收	313
13-3 原子化和离子化	315
13-4 火焰	317
13-5 燃烧器和雾化器	320
13-6 无火焰原子化	324
13-7 辐射源和光学系统	326
13-8 火焰光谱和干扰	330
13-9 定量分析	335
13-10 典型的应用	338
14. X射线法	345
14-1 引言	345
14-2 X射线的发射、色散和探测	345
14-3 X射线的吸收	352
14-4 X射线的衍射	356
14-5 电子显微探针分析	358
15. 核磁共振波谱学	360
15-1 引言	360
15-2 原子核的磁性	360
15-3 核共振	362
15-4 核弛豫	364
15-5 核磁共振仪器和技术	365
15-6 化学位移	368
15-7 自旋-自旋分裂	377
15-8 核磁共振谱图的解释	386
15-9 附加题	394

1. 绪 言

假如说“化学家干的”就是化学，是恰当的，那末就一定能说“分析化学家干的就是分析化学”。但是准确指出分析化学的主题并不比说一说整个化学是什么更为容易。生物学家、地球物理学家、工程师——全都要在某种程度上从事化学，而且，几乎所有化学家都要干分析化学；其原因之一是，化学是研究自然界的组成与特性的。任何人要想更详细了解有关物质的组成，必须使用分析方法来测定所给样品中存在的化合物、元素、原子和亚原子微粒的种类和数量，以及研究各物类的详尽结构。而为了研究物料的性能，在某些反应或“变化”发生之前，进行过程中与进行之后，都必须使用分析方法。

在物理领域内，我们的知识有了新而急速的进展，这就促使分析技术科学得到同样快速的发展。然而，在 1940 年以前已为绝大多数分析测量所用的天平与滴定管，并没有被淘汰——在任何化学实验室中，二者依旧是必不可少的，并且常常是校正较高档仪器的基本工具。天平和滴定管完全足以使诺贝尔奖金荣誉获得者 T·W·理查兹(Richards)能非常精确地测定不同来源的铅的原子量，从而证实同位素的存在。但是，现在采用质谱仪能够把原子量测得更为精确，而且不费力气，同样，美国石油研究院企图用冗长的分馏法分离石油和汽油中几百个组分，曾投入成千上万的工时。可是今天，一个人用气相色谱法在几小时内就可得到同样的结果。通过各种光谱学研究了电磁辐射与物质的相互作用，我们获得了大部分关于化合物和原子的详细结构的现代知识。

即使初学的学生也会很快就理解在各门科学中现代分析方法的重要性。这并不是说，化学上的重要突破都必须等待分析化学家发明新方法，尽管大多数新技术和新仪器都已由科学家随着分析问题的解决而发明。色谱法首先是由植物学家引进的。核磁共振波谱法和质谱分析法最先是由物理学家研究的。但是多半是并非分析化学家的科学家企图把分析方法看作业务上的工具。他们主要关心的是分析方法能够提供的结果。

另一方面，分析化学家所关心的都是方法本身。他必须熟悉所有方法的理论原理和仪器的使用。为此，他常常要致力于生物化学、有机化学、无机化学及物理化学。他设法改进方法，并探求新的应用领域和指出方法的局限性，以使此技术不致被错用。准确度、精密度、再现性和可靠性是分析化学家的日常用语。在实际意义上，分析化学家是化学的手段和技术的持有者。这不是小的课题，而在本书中，我们仅想对所有攻读化学的学生在化学的各种更专业化领域中将会用到的一些方法作一介绍。

熔点的测定很难说是一种现代分析技术，但是它说明了用非常简单的实验能鉴定物质和测定它的纯度。熔化过程涉及两相体系，并且根据“相图”分析最能弄清楚。同样的原理也适用于蒸馏，这是一种多少要复杂一点的分离技术，要涉及到柱流程的概念。在蒸馏时，物质在气相和液相之间有一个分配，而在萃取时，物质在两个互不相溶的液相之间有一个分配。此外，这两种方法有许多共同之处。在萃取方面提出了分配系数这个概念，分配系数描述了组分在两相之间是如何分配的。分配的概念(来自萃取)和流过蒸馏柱的概念(取自蒸馏)形成色谱法的基本系统，在色谱法中，当样品通过填充柱或特殊制备的纸的表面层被洗涤时，由于选择阻滞作用，复杂混合物就被分离成为各个组分。色谱法包含有已设计出来的若干功效最大和最有用的分离技术。

第二个大课题是有关电磁辐射与物质的相互作用的研究，这种研究是各种各样光谱方法的基础。在光谱的一端， γ 射线和X射线大致告诉我们关于原子核、原子和分子结构的细节。在光谱另一端，是处于无线电频率范围的较低能量的辐射。通常，这些低能级频率对通讯工程技术人员有意义，但是，当使用合适方法与强磁场结合时，此种能量可与某些原子核相互作用，使我们得到一种称为“核磁共振”的新技术。

紫外和红外辐射处于中等频率——从二者均可得到关于原子、离子和分子本性的许多知识。可见辐射位于紫外辐射和红外辐射之间，它是光谱中人们最熟悉的部分。无机化学家可以应用可见辐射来研究过渡金属络合物的结构和稳定性，而非专业人员可以用可见辐射单“凭眼力”来确定一杯茶的浓淡。

在大多数光谱法中，将样品置于某种辐射线下照射。在质谱法中，用一束电子轰击样品，将分子电离并“破裂”成许多碎片。然后质谱仪将带电荷的碎片按照它们的质荷比依次排列。

第三个大课题是对化学平衡的较为传统性的研究。化学计量和平衡是经典的重量分析法、滴定分析法和电量分析法的基础。本书将把这些基本概念扩展至更复杂的体系，包括在周密控制条件下的电极反应的研究和非水溶剂的应用。

再一个课题是随着更多能源探索而日益重要的某些放射化学技术。对许多分析问题，放射性同位素的应用做到了痕量元素分析。

最后一部分要介绍工厂或政府的大型分析实验室操作中所应用的一些概念。在很大程度上，自动化已经取代了日常分析的繁重劳动。按一下电钮，精致设备就能称量试样，溶解试样，加入试剂，混匀及过滤，加热或冷却溶液，滴定试液或者测定试液的吸光度，并在卡片上打印出结果。程序分析仪将立即并连续地监控化学

过程。进入反馈电路的这些信息能够控制整个工厂的操作。

我们所选用的方法决不会把现代化学家能用的诸法包罗无遗。不管怎样挑选项目,它会很快过时。我们的目的是介绍当前应用的大部分仪器和技术所依据的各种原理和概念,而不作全面介绍。

应当指出,化学家目前日常应用的大部分仪器在25年前是很难购到的,或只是少数几个研究实验室的珍贵物品。毫无疑问,在今后25年,我们将会看到,在日常应用的分析方法的类型及其能表明的各种情报方面都会有更为惊人的变化。

给学生授以扎实的基础知识,可更好地训练他们,而使他们易于跟上潮流。下列一般参考文献中的第一种是当有新发展时,了解新发展的最好情报来源之一。

一般参考文献

Annual Reviews——“分析化学”(Analytical Chemistry)杂志的一种专刊。在双年刊中评述了分析化学整个领域内有关基础技术方面的文献。在单年刊中,评述了经选择的应用技术领域方面的文献。参阅这些评述通常是查找文献的最容易和最快的途径。

I. M. Kolthoff and P. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1959 ff. (a continuing collection). 系统文集,有许多卷,专家们按方法和应用讨论分析化学整个领域。此著作是分析方法唯一最好原始资料。

C. N. Reilley and R. W. Murray, eds., *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, Wiley-Interscience, New York, 1960 ff. 连续出版的专门性评论丛书。

A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1959 ff. 另一种论述较深的多卷著作,该著作一部分已多次修订再版。

F. L. J. Sixma and H. Wynberg, *A Manual of Physical Methods in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1964. 这本教材所包含的

大部分方法的理论原理和实验步骤的简明版本。

H. H. Willard, L. L. Merritt, Jr., and J. A. Dean, *Instrumental Methods of Analysis*, 5th ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1974。理论、仪器和实验方法。

H. A. Laitinen and W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1975。非仪器方法的权威性的高级教科书。

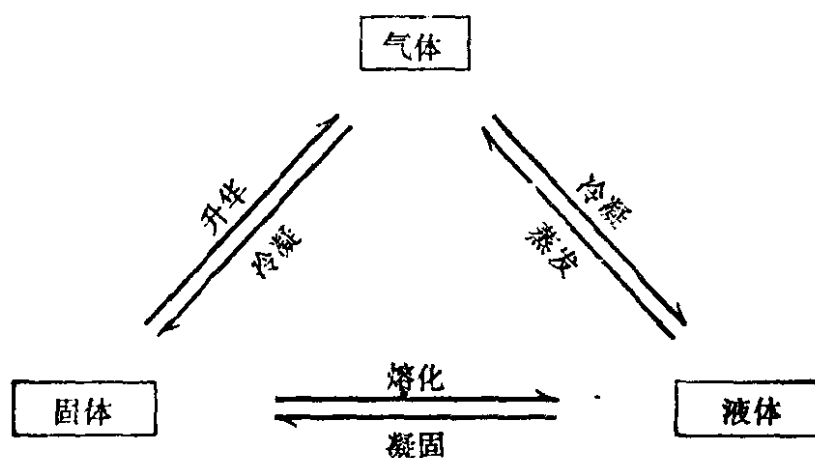
相变和分离

2. 相变的分析应用

2-1 引言

在探讨化学分析的开头, 我们要谈人们所做的一个最早的观测——物质在特定温度下熔化和沸腾, 以及这时从固态变至液态, 或者从液态变至气态, 或者是相反的形式改变。物质的这些状态, 或相之间的转变提供了有助于鉴定物质和测定其纯度的资料。此外, 因为两相的机械分离比较简单, 故对组分在两相间的分配的研究为所有分离技术提供了基础。

如下图所示的相变可发生于一个纯化合物或元素, 或者两个或两个以上物质的混合物。



2-2 纯化合物的相变

固-液平衡 将固体样品加热时, 其温度升高, 如图 2-1 所示。

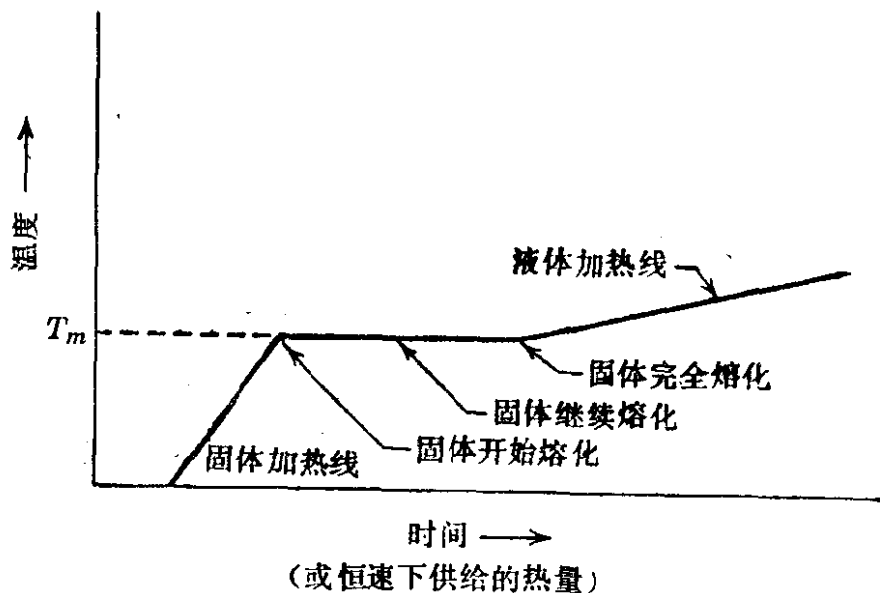
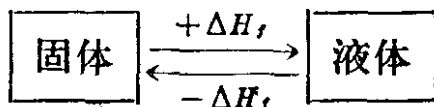


图 2-1 典型纯固体物质的加热曲线。

在某个特定温度, 固体开始熔化, 而在加热曲线上有一个转折。如继续加热, 则固体在恒定的温度(称之为熔点) T_m 下继续熔化。额外加入的热作为熔化潜热 ΔH_f 而被吸收, 该潜热就是破坏晶格所需的能量。当固体完全熔化时, 液体温度再次开始上升, 但是通常与固体温度上升的速率不相同, 因为液体的热容量不同于固体。我们假定, 在相转变过程中体系是很好混匀的, 因而保持平衡。



假如将刚才叙述的过程颠倒过来, 冷却纯液体, 则我们得到一条冷却曲线, 这条曲线不完全是加热曲线的镜象(图 2-2)。在最早的晶体出现之前, 温度可能降至平衡凝固点(熔点)以下, 此现象称之为过冷。过冷的程度随着物质的本性、冷却速率、机械作用如搅拌和振动, 以及在晶体形成过程中能作为晶核的杂质的存在而变化。

纯固体的熔点通常很清晰(液晶除外), 可用于纯固体的鉴定。假如物质不纯, 则它将在某一温度范围内熔化, 这点将于下节