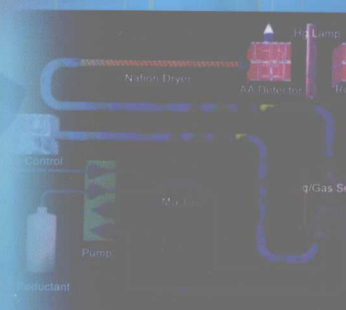
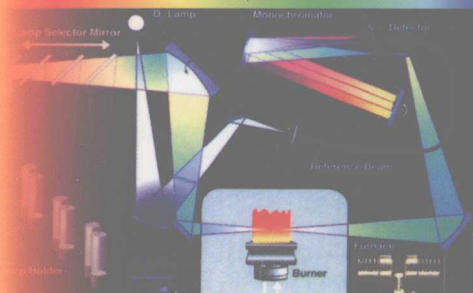


21世纪高职高专系列教材

仪器分析

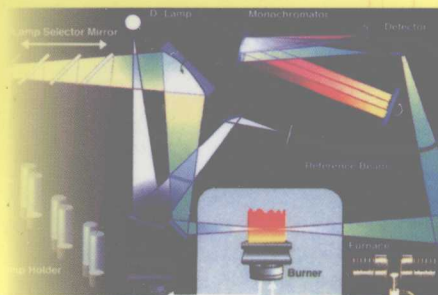
林新花 主编

(第二版)



华南理工大学出版社

仪器分析



责任编辑 吴兆强 封面设计 吴俊卿

ISBN 978-7-5623-2727-1



9 787562 327271 >

定价:25.00元

21 世纪高职高专系列教材

仪器分析

(第二版)

林新花 主编
蔡明招 主审

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析 / 林新花主编. — 2 版. — 广州 : 华南理工大学出版社, 2012.12
ISBN 978-7-5623-5527-1

华南理工大学出版社
· 广 州 ·

内 容 简 介

本书是根据高等职业教育轻化工类仪器分析教学的基本要求,并结合多年的教学实践编写的。全书主要包括光学分析法、电化学分析法、色谱分析法等三大类仪器分析法。本书详细介绍仪器分析所必须掌握的基础理论,同时侧重目前常用的仪器及其部件的介绍。并以较多的实例进行解题示范。

本书各章后面附有相关的实验,是仪器分析课的重要组成部分,与仪器分析理论配套使用。

本书可作为高等专科及高等职业教育化学、轻化工及其他相关专业的教材,也可供企事业单位从事分析工作的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/林新花主编. —2版. —广州:华南理工大学出版社,2008.7
(21世纪高职高专系列教材)
ISBN 978-7-5623-2727-1

I. 仪… II. 林… III. 仪器分析 IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 105127 号

总 发 行: 华南理工大学出版社(广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)
营销电话: 020-87113487 87111048 (传真)

E-mail: z2cb@scut.edu.cn http: //www. scutpress. com. cn

责任编辑: 吴兆强

印 刷 者: 佛山市浩文彩色印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 14.75 字数: 369 千

版 次: 2008 年 7 月第 2 版 2008 年 7 月第 7 次印刷

印 数: 15 001—18 000 册

定 价: 25.00 元

版权所有 盗版必究

第二版前言

“分析化学”是研究物质化学组成和结构的分析方法及有关理论的一门学科,包括化学分析和仪器分析两大部分。化学分析法发展至今,已相当成熟;仪器分析法则由于电子技术、电子与计算机技术的开发以及先进测试仪器的研制成功,仪器分析法的应用范围更为广泛。根据高等职业教育轻化工类仪器分析教学的基本要求,编者结合多年教学和实践的心得和体会,精心选择教材内容编成此书。

本书共分九章,主要内容包括光学分析法(紫外-可见光吸收光谱法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法),电化学分析法(电位分析法、伏安分析法),色谱分析法(气相色谱法、液相色谱法)三大类仪器分析法。本书详细介绍仪器分析所必须掌握的基础理论,同时侧重目前常用的仪器及其部件的介绍,并以较多的实例进行解题示范。本书在修订过程中增加了附录的大型实训,以满足不同学校对实训的要求。

本书各章后面设置了配套的实验内容,以培养学生的实验操作技能,使任课教师能教学与实践互相兼顾,相互配合。本书所提供的实验大都是经过多年实践、比较成熟的分析方法及国标规定的定量方法,注意了新试剂和新分析方法的应用。

本书考虑了近年来仪器分析的发展趋势,我国国民经济发展对高等专科、高职院校的要求及学生知识基础的情况,并力求反映出轻化工类专业仪器分析的特点。

本书可作为高等专科及高等职业教育化学、轻化工及其他相关专业的教材,也可供企事业单位从事分析工作的技术人员参考。

参加本书编写的有广东轻工职业技术学院林新花(第八、九章和附录)、顾宗珠(第二章和实验一)、陈维新(第三、六章和实验四、实验七)、张少兰(第四、五章)、杨伟柱(第一、七章和实验十一、实验十二),其他实验由朱美娟编写。本书由林新花主编并负责统稿,由华南理工大学蔡明招教授主审。

本书在编写和出版过程中得到蔡明招教授和王玫瑰老师的大力帮助和支持,在此表示衷心的感谢。

限于编者水平,书中如有缺点和错误,敬请批评、指正。

编 者

2008年6月

目 录

第一章 导言	(1)
第一节 概述	(1)
第二节 仪器分析的基本内容和分类	(1)
一、电化学分析法	(1)
二、光学分析法	(1)
三、色谱分析法	(2)
第三节 仪器分析法的特点	(2)
第四节 仪器分析法的发展趋势	(3)
第二章 紫外-可见光分光光度法	(5)
第一节 概述	(5)
第二节 吸光光度法基本原理	(6)
一、物质对光的选择性吸收	(6)
二、光的吸收基本定律——朗伯-比耳定律	(8)
三、偏离比耳定律的原因	(10)
第三节 可见光光度分析法	(10)
一、显色反应和显色剂	(11)
二、显色条件的选择	(13)
三、可见光分光光度法干扰的消除	(14)
四、吸光度读数范围的选择	(15)
第四节 紫外吸收光谱分析法	(16)
一、紫外吸收光谱的产生	(17)
二、紫外吸收光谱中常用的术语	(18)
第五节 紫外-可见光分光光度法的应用	(20)
一、定性分析	(20)
二、络合物组成的测定	(22)
三、光度法的应用	(22)
四、定量分析	(23)
五、差示分光光度法	(27)
第六节 分光光度计介绍	(28)
一、分光光度计的主要部件	(29)
二、单光束可见分光光度计	(34)

三、单光束紫外-可见分光光度计	(35)
四、双光束紫外-可见(近红外)分光光度计	(37)
五、双波长分光光度计	(38)
六、动力学分光光度计	(39)
七、分光光度计的进展	(40)
思考题	(42)
习题	(42)
实验一 邻二氮菲分光光度法测定微量铁	(44)
实验二 混合液中 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 双组分的光度法测定	(46)
实验三 紫外分光光度法测定水中总酚浓度	(48)
第三章 红外吸收光谱法	(50)
第一节 红外吸收光谱分析法概述	(50)
第二节 基本原理	(51)
一、红外光谱产生的条件	(51)
二、分子的振动形式与红外吸收光谱	(52)
第三节 基团频率和特征吸收峰	(54)
一、基团频率和特征吸收峰	(54)
二、影响基团频率的因素	(56)
第四节 红外光谱仪	(57)
一、红外分光光度计主要部件	(57)
二、色散型红外分光光度计	(59)
三、傅立叶变换红外分光光度计	(59)
第五节 红外光谱法的应用	(60)
一、定性分析	(60)
二、定量分析	(63)
思考题	(64)
习题	(64)
实验四 用红外光谱推测化合物结构	(66)
第四章 原子吸收光谱法	(68)
第一节 概述	(68)
第二节 原子吸收光谱法的基础理论	(68)
一、原子的结构	(68)
二、原子的激发和原子光谱的产生	(68)
三、原子吸收谱线及其轮廓	(70)
四、试样原子化	(71)
五、原子吸收光谱法的定量关系	(72)
第三节 原子吸收分光光度计	(73)

一、光源	(73)
二、原子化系统	(74)
三、光学系统	(77)
四、检测系统	(78)
第四节 定量分析	(79)
一、标准曲线法	(79)
二、标准加入法	(80)
第五节 原子吸收光谱法的实验技术	(81)
一、测定条件的选择	(81)
二、干扰效应及其消除方法	(83)
思考题与习题	(85)
实验五 原子吸收光谱法测水样中铜	(86)
实验六 原子吸收法测蛋制品中铅的含量	(88)
第五章 原子发射光谱法	(91)
第一节 概述	(91)
一、原子放射光谱法的分类	(91)
二、原子发射光谱法的特点	(92)
第二节 基本原理	(92)
一、原子发射光谱的产生	(92)
二、原子发射光谱法的定性与定量基础	(93)
第三节 仪器及其主要部件	(93)
一、激发光源	(93)
二、光谱仪	(96)
思考题	(98)
第六章 电位分析法	(99)
第一节 概述	(99)
第二节 电位分析法的基本原理	(99)
第三节 指示电极与参比电极	(100)
一、指示电极	(100)
二、参比电极	(101)
第四节 离子选择性电极	(102)
一、离子选择性电极的分类	(102)
二、原电极	(102)
三、敏化电极	(108)
四、离子选择性电极的性能	(109)
第五节 直接电位法	(110)
一、溶液 pH 值的测定	(110)

二、离子活度的测定	(111)
三、影响电位法测定的因素	(113)
第六节 电位滴定法	(114)
一、电位滴定法的基本原理及装置	(115)
二、电位滴定法的类型	(115)
三、自动电位滴定法	(116)
四、电位滴定终点的确定	(116)
思考题	(118)
习题	(118)
实验七 水样和皮蛋 pH 值的测定	(120)
实验八 离子选择电极测牙膏中氟含量	(123)
实验九 混合液中 I^- 和 Cl^- 的连续电位滴定	(125)
实验十 重铬酸钾电位滴定硫酸亚铁铵溶液	(127)
附录 I 离子选择电极一般使用注意事项	(129)
附录 II PXD—2 型通用离子计的使用	(129)
第七章 伏安分析法	(133)
第一节 概述	(133)
一、经典极谱分析法的优点	(133)
二、经典极谱分析法的缺点	(134)
第二节 极谱分析法的基本原理	(134)
一、基本概念	(134)
二、极谱法的装置	(136)
三、极谱波的形成	(136)
第三节 极谱分析法的定性定量分析	(138)
一、极谱法定性分析基础—半波电位	(138)
二、极谱法定量分析	(139)
第四节 干扰电流及其消除方法	(141)
一、残余电流	(141)
二、迁移电流	(142)
三、极大(或畸峰)现象	(142)
四、氧波	(143)
五、氢波	(143)
第五节 近代极谱法简介	(144)
一、线性扫描极谱法	(144)
二、脉冲极谱法	(146)
三、溶出伏安法	(147)
思考题	(150)
习题	(150)

实验十一 阳极溶出伏安法——水中微量 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的连续测定	(151)
实验十二 单扫描极谱法——废水中镉的测定	(154)
第八章 气相色谱法	(157)
第一节 色谱分析法概述	(157)
一、按流动相和固定相的物理状态分类	(157)
二、按分离所依据的物理化学原理分类	(157)
三、按固定相的形状分类	(158)
第二节 气相色谱分析	(158)
一、气相色谱法的特点	(158)
二、气相色谱法在分析方面应用的领域	(159)
第三节 气相色谱分析流程及分离过程	(159)
一、气相色谱分析流程	(159)
二、气相色谱分离过程	(161)
第四节 气相色谱法术语	(162)
第五节 气相色谱法的基本理论	(164)
一、塔板理论	(164)
二、速率理论	(165)
三、分离度	(166)
四、柱效能、相对保留值和分离度之间的关系	(166)
第六节 气相色谱固定相及其选择	(168)
一、气-固色谱固定相	(168)
二、气-液色谱固定相	(168)
第七节 气相色谱操作条件的选择	(171)
一、载气种类和流速的选择	(171)
二、柱温的选择	(172)
三、气化温度的选择	(172)
四、进样时间和进样量	(173)
第八节 气相色谱检测器	(173)
一、热导池检测器	(173)
二、氢火焰离子化检测器	(174)
三、检测器的性能指标	(175)
四、检测限	(176)
第九节 气相色谱定性定量分析	(178)
一、气相色谱定性分析	(178)
二、气相色谱定量分析	(179)
思考题	(183)
习题	(184)
实验十三 醇系物的气相色谱分析	(185)

实验十四 酒中杂醇油含量的测定	(186)
附录Ⅲ 1490 型气相色谱仪的操作方法	(188)
第九章 高效液相色谱法	(189)
第一节 高效液相色谱法的特点	(189)
第二节 高效液相色谱仪	(189)
一、高压输液系统	(190)
二、进样系统	(192)
三、分离系统	(192)
四、检测系统	(192)
五、记录仪	(194)
第三节 高效液相色谱法的分类及其分离原理	(194)
一、液-液色谱法	(195)
二、液-固色谱法	(196)
三、凝胶渗透色谱法	(197)
四、离子交换色谱法	(198)
第四节 高效液相色谱法的应用实例	(199)
第五节 高效液相色谱分离方法的选择	(201)
思考题	(202)
实验十五 植物油中抗氧化剂的测定	(203)
实验十六 西瓜中多糖的测定	(204)
实验十七 高效液相色谱法测定维生素 B ₁ 和维生素 B ₂	(205)
实验十八 高效液相色谱法测定咖啡因	(208)
实验十九 高效液相色谱法测定氯霉素残留量	(209)
附录 大型实训	(211)
参考文献	(225)

第一章 导 言

第一节 概 述

“分析化学”是研究物质组成和结构以及有关理论的一门学科，可分为化学分析和仪器分析两大类。化学分析法是以被测物质的化学反应为基础的分析方法，如重量分析法和滴定分析法等，一般用于常量或半微量分析；仪器分析法是以被测物质的物理或物理化学性质为基础，一般用于微量或痕量组分的分析。

近 20 年来，科学技术的迅猛发展推动了仪器分析方法的不断创新和进步。不但许多经典的仪器分析方法呈现出新的生机和活力，而且许多新的仪器分析方法不断涌现，并逐步得到推广和应用。仪器分析法的发展，代表了分析化学的发展方向。但这并不意味着仪器分析和化学分析之间的关系是相互排斥和取代，而是相互补充和配合。因为不少仪器分析方法的原理涉及有关化学分析的基本原理；许多仪器分析方法在进行分析之前，还需与试样的处理、分离、掩蔽及富集等化学分析的手段相结合；一些仪器分析方法给出的分析结果常要与已知的标准物作对比，而该标准物则常需要以化学方法进行标定。

随着电子技术、计算机技术、激光和等离子体等新技术的发展，仪器分析方法的应用领域不断扩大，几乎遍及工农业生产和科学技术研究的各个领域。因此，有关仪器分析方法的基本原理和实验技术，已成为现代化学工作者所必须掌握的基础知识和基本技能。

第二节 仪器分析的基本内容和分类

由于物质的物理或物理化学性质很多，因此相应的仪器分析方法也很多。习惯上，将仪器分析分成三大类，即电化学分析法、光学分析法和色谱分析法。

一、电化学分析法

电化学分析法是根据物质的电学或电化学性质作为分析依据来测量物质含量的一类分析方法。它通常是将分析试样溶液构成一化学电池（电解池或原电池），然后根据所组成电池的某些物理量（如两电极间的电位差、电位、电量、电阻等）与其化学量之间的内在联系进行定性或定量分析。

二、光学分析法

光学分析法基于物质吸收外界能量时，物质的原子或分子内部发生能级之间的跃迁，产生光的发射或吸收现象，根据发射光或吸收光的波长与强度，进行定性分析、定量分析、结构分析和各种数据的测定。

三、色谱分析法

色谱分析法是利用混合物中各组分与互不相溶的两相（流动相与固定相）作用力不同、相对于固定相移动的速度不同来达到分离、分析的目的。

表 1-1 列举了一些常用于分析物质的物理化学性质的仪器分析方法。根据目前仪器分析方法在我国的实际应用情况，本书仅对上述方法中最为常用和实用的一些方法加以讨论：

- (1) 电化学分析法：电位分析法、极谱分析法。
- (2) 光学分析法：原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外-可见光吸收光谱法、红外吸收光谱法。
- (3) 色谱分析法：气相色谱法、高效液相色谱法。

表 1-1 仪器分析方法的分类

方法分类	主要分析方法	被测物理参数
电化学分析法	电位分析法（直接电位法，电位滴定法）	电动势或电极电位
	电导分析法（直接电导法，电导滴定法）	电导或电导率
	库仑分析法（恒电位库仑分析法，恒电流库仑分析法）	电量（库仑量）
	极谱分析法（溶出伏安法，循环伏安法，脉冲极谱法，方波极谱法等）	电流-电压
光学分析法	吸收光谱分析法（紫外-可见分光光度法，原子吸收分光光度法，红外分光光度法，核磁共振波谱法，电子自旋共振波谱法，X 射线吸收化学分析法等）	辐射的吸收
	发射光谱分析法（火焰发射光度分析，原子发射光度分析，荧光分析法，磷光分析法，化学发光和电致发光分析法，放射化学法，X 射线发射化学分析法，电子能谱分析法等）	辐射的发射
色谱分析法	色谱分析法（气相色谱法，液相色谱法，薄层色谱法）	两相间的分配（分配系数）
	电泳分析法	相对迁移率
	质谱法	质荷比

第三节 仪器分析法的特点

仪器分析法是近代迅速发展起来的一种分析方法，它具有下列特点：

- (1) 灵敏度高，可以分析含量很低（如质量分数为 10^{-8} 或 10^{-9} 的数量级）的组分。
- (2) 操作简便而快速。试样经预处理后，仪器分析法的分析速度是很快的，例如光电直读光谱仪可在 1~2min 内同时完成钢样中 20 多种元素的分析。

(3) 需要试样量少,或试样可以反复利用,甚至可以在不损伤样品的情况下进行分析。例如,无火焰原子吸收分光光度法、气相色谱法分析只需要几微升试样;极谱分析法基本上不消耗试样,可以在同一溶液中反复测定或同时测定多种组分。

(4) 自动化程度高。绝大多数仪器是将被测组分的浓度变化或物理性质转化成某种电信号(如电阻、电导、电量、电位、电容、电流等),这样就易于实现自动化和连接电子计算机,使部分操作可按一定程序自动完成。

(5) 用途广泛。现代仪器分析不仅用来进行定性分析、定量分析,对于结构分析(研究物质的分子结构或晶体结构)、仪器分析法(如红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、质谱法、X射线衍射法、电子能谱法等)也是极为重要和必不可少的工具。因此被广泛应用于工农业生产和科学研究,特别是在化学、物理、生物、医学、环保、冶金、石油化工等领域。

但是还应该指出,仪器分析方法用于成分分析仍具有一定的局限性,如仪器比较复杂,价格昂贵;某些仪器对工作环境要求较高等。由于各种方法本身所固有的一些原因外,还有一个共同点,就是它们的准确度不够高,相对误差通常在百分之几左右。这样的准确度对低含量组分的分析已能完全满足要求,但对常量组分的分析,就不能达到像滴定分析法和重量法所具有的那样高的准确度,因而在方法的选择上必须考虑到这一点。此外,用仪器对试样进行分析测定之前,一般都要用化学方法对试样进行预处理(如富集、除去干扰杂质等);同时,仪器分析法一般都需要以标准物进行校准,而很多标准物需要用化学分析方法来标定。在进行复杂物质的分析时,往往不是用一种而是综合应用几种方法,因此化学方法和仪器方法是相辅相成的。在实际的分析测试工作中应根据具体情况,取长补短,互相配合。

第四节 仪器分析法的发展趋势

现代科学技术发展的一个突出特点是学科之间的相互交叉、渗透,各种新技术的引入、应用等,这就促进了学科的发展,使之不断开拓新领域、新方法。例如,由于采用了等离子体、傅立叶变换、激光、微波等新技术,使各种光谱分析进入蓬勃发展时期,出现了电感耦合等离子体发射光谱、等离子体质谱、傅立叶变换红外光谱、傅立叶变换核磁共振波谱、激光拉曼光谱、激光光声光谱等。由于现代科学技术的发展,试样的复杂性、测量难度、要求信息量及响应速度在不断提出要求,这就给分析化学带来十分艰巨的任务。显然,仅采用一种分析技术,往往不能满足要求。将几种方法结合起来,其中特别是将分离技术(气相色谱法、高效液相色谱法)和鉴定方法(质谱分析、红外光谱分析等)结合组成的联用分析技术,不仅有可能将它们的优点汇集起来,取长补短,起到方法间的协同作用,从而提高方法的灵敏度、准确度以及对复杂混合物的分辨能力,同时还可获得两种手段各自单独使用时所不具备的某些功能,因而联用分析技术已成为当前仪器分析方法发展的主要方向之一。应该特别指出的是,计算机技术对仪器分析法的发展影响极大,微机已成为现代分析仪器一个不可分割的部件。在分析工作者指令控制下,仪器自动处于优化的操作条件完成整个分析过程,进行数据采集、处理、计算(平均值、噪声扣除、基线校正等),直至动态 CRT 显示和最终曲线报表。前述傅里叶变换技术的应用和联用分析技术

等，没有计算机是不可能实现的。现代分析化学，除了解定性、定量分析的问题外，还包括价态、微区或薄层分析，以及分子结构分析和生物活体组织或组织液分析等；其应用范围也从宏观发展到微观，从总体到微区，从表面薄层到内部结构，从静态分析到动态分析。随着硬件和软件的平行发展，分析仪器将更为智能化、高效率和多用途。

第二章 紫外-可见光分光光度法

第一节 概 述

基于物质对光的选择性吸收而建立起来的分析方法称为吸光光度法,包括比色法、可见分光光度法及紫外分光光度法等。本章重点讨论可见光区的吸光光度法及紫外光区的紫外分光光度法。

我们在日常分析工作中,可以看到许多物质都有一定的颜色,例如 KMnO_4 水溶液呈深紫色, K_2CrO_4 溶液呈黄色, CuSO_4 溶液呈蓝色……当这些有色物质溶液的浓度改变时,溶液颜色的深浅也随之改变,溶液越浓,颜色越深。因此,可以通过比较溶液颜色的深浅来测定物质的含量。这种基于比较溶液颜色的深浅进行定量分析的方法,称为目视比色法。采用分光光度计对物质吸光度进行测定,从而求出物质含量的方法,称之为分光光度法。

吸光光度法具有常量分析中的重量分析法和滴定分析法所没有的一些优点,因而在生产和科研上被广泛地应用。吸光光度法具有以下的特点:

1. 具有较高的灵敏度和一定的准确度,适用于微量组分的测定

【例 2-1】铁质量分数仅为 0.001% 的试样,如果用滴定分析法来测定铁的含量,称取试样 1 g,仅含铁 0.01 mg,在溶解、还原后,用 0.01 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液来滴定,达到等量点时消耗标准溶液的体积仅为:

$$V = \frac{0.01}{55.85 \times 0.01} \approx 0.02(\text{mL})$$

而一般滴定管的读数误差为 ± 0.02 mL,如用滴定法来测定上述试样中的微量铁,将产生较大的误差,故不适宜用常量法分析微量组分。如果采用分光光度法测定则很方便。测定时,先将试样分解,再经过预处理将所有的铁都还原为 Fe^{2+} 。将溶液转移入 50 mL 的容量瓶,在 pH=4~6 时加入邻菲罗啉试剂, Fe^{2+} 与之反应,生成橙红色稳定的配合物,定容,则可用分光光度法进行测定。

吸光光度法测定物质的最低浓度可达 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ mol/L。相对误差通常为 2%~5%,远高于重量法和滴定分析法,但对微量组分的测定,这样的误差已完全可以满足测定的准确度要求。

2. 适用范围广

近年来,由于分光光度法的选择性和灵敏度都有所提高,几乎所有的无机物质和许多有机物质的微量成分都能用此法进行测定。从而使这类方法已发展成工业生产、环境保护、科学研究工作中测定微量组分的常用方法之一。