

仪 器 分 析

繆 征 明 主 编

前 言

仪器分析是近代分析化学的重点发展方向，它具有灵敏、准确、快速、易实现自动化和连续测定等优点。随着我国四个现代化建设的发展，仪器分析在我国的科研、生产和国防等各部门已经得到日益广泛的应用。有些仪器分析方法已成为常规手段；有些方法正在逐步推广。为此，在总结教学与生产实践的基础上编写了此书。

本书共十三章，系统地介绍了紫外和可见吸收光度分析法，原子吸收光谱分析法，红外吸收光谱分析法，发射光谱分析法，电导分析法，电解和库仑分析法，电位分析和离子选择性电极法，极谱分析法和气相色谱法等的基本原理、仪器设备、分析方法以及应用示例。另外，还对核磁共振等十余种近代仪器分析方法作了简要介绍。

本书可供厂矿化验技术人员自学参考；可作为大专或中专分析化学专业教材；亦可供大专院校有关专业师生参考。

本书的第六章和第十二章由国防科学技术大学吴水生同志编写，其余各章由主编编写。全书由中国科学院研究生院袁倬斌同志审稿。责任编辑是机械工业部教材编辑室贡克勤同志。编者对为本书出版提供各种资料和帮助的同志表示衷心的感谢。

由于编者水平有限和时间仓促，书中不当和错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

缪证明

1982年12月

目 录

第一章 绪 论	1
§ 1-1 仪器分析的概念	1
§ 1-2 仪器分析的内容	2
一、光学分析法	2
二、电化学分析法	3
三、其他仪器分析方法	4
§ 1-3 仪器分析的特点	4
§ 1-4 仪器分析的发展趋势	7
§ 1-5 怎样学好仪器分析	8
第二章 光学分析法导论	10
§ 2-1 电磁辐射和光学光谱	10
§ 2-2 光的波粒二象性	13
§ 2-3 光与物质的相互作用	15
一、透射与散射	16
二、折射和色散	16
三、吸收	18
四、光的发射	22
§ 2-4 发射型光学分析法和吸收型光学分析法	23
第三章 紫外和可见吸收光度分析法	25
§ 3-1 概述	25
§ 3-2 吸收物质及其紫外和可见吸收光谱	29
一、吸收的一般性质	29
二、有机化合物对光的吸收	30
三、无机化合物对光的吸收	38
四、吸收光谱的应用	40
§ 3-3 吸收定律	41
一、溶液对光的行为及有关术语	42

二、朗伯定律——光的吸收与液层厚度的关系	43
三、比耳定律——光的吸收与溶液浓度的关系	46
四、吸收定律——朗伯-比耳定律	46
五、吸收定律的应用方式	49
六、吸收定律的局限性	52
§ 3-4 显色反应及显色剂	54
一、显色反应	54
二、显色剂的类型及对显色剂的要求	56
三、显色条件——影响显色反应的因素	58
§ 3-5 分析仪器的一般结构	63
一、光源	64
二、单色器和滤光片	65
三、比色皿	73
四、信号检测器	75
五、信号显（指）示器	80
§ 3-6 比色分析法	82
一、目视比色法简述	82
二、光电比色法	83
三、光电比色法的应用	87
§ 3-7 分光光度法	87
一、单光束分光光度计	88
二、双光束分光光度计	99
三、双波长分光光度计及分光光度计的进展	101
四、分光光度法的应用	102
§ 3-8 影响吸收光度法的准确度的因素及提高准确度的方法	109
一、仪器因素的误差及其减除措施	109
二、溶液（化学）因素的误差及其减除措施	115
§ 3-9 精确分光光度法（差示分光光度法）	117
一、高吸光度法	119
二、低吸光度法	122
三、极限精确法	122
实验	122
实验3-1 581-G型光电比色计的使用及水中微量铁的测定	

(邻菲罗啉显色法)	122
实验3-2 72型和721型分光光度计的使用及高锰酸钾溶液 的吸收光谱和摩尔吸收系数的测定	124
实验3-3 751型和WFD-8A型紫外和可见分光光度计的使用 及高锰酸钾-重铬酸钾混合液的分析	129
实验3-4 络合物的络合比的测定(连续变化法和摩尔 比率法)	134
实验3-5 用差示分光光度法(高吸光度法)测定不锈钢中的 镍	135
第四章 原子吸收光谱分析法	138
§ 4-1 概述	138
§ 4-2 原子吸收法的基本原理	140
一、基态原子的产生——金属盐溶液在火焰中的行为	141
二、基态原子数与激发态原子数之间的关系	142
三、原子吸收及其与原子浓度的关系	143
四、决定谱线变宽的因素	148
§ 4-3 原子吸收光谱分析法的仪器装置	151
一、光源装置	151
二、原子化装置	157
三、光学系统装置	164
四、检测和显示装置	166
五、原子吸收光谱仪	167
六、灵敏度和检出极限	171
§ 4-4 干扰及其消减措施	172
一、光谱干扰及其减除方法	172
二、化学干扰及其减除方法	175
三、物理干扰	178
§ 4-5 定量方法和测量条件的选择	178
一、定量方法的种类	179
二、测量条件的选择	182
§ 4-6 原子吸收光谱分析法的应用	186
实验	187
实验4-1 WYX-401型原子吸收分光光度计的使用及溶液中	

镁含量的测定 (标准曲线法)	187
实验4-2 溶液中铜含量的测定 (加入标准法)	192
第五章 红外吸收光谱分析法	194
§ 5-1 概述	194
§ 5-2 红外吸收光谱分析法的基本原理	195
一、转动跃迁	196
二、振动跃迁	196
三、振动模式及振动的偶合	198
四、定性分析和定量分析的基本原理	200
§ 5-3 红外吸收光谱仪	203
一、光源	204
二、单色器	204
三、检测器	205
四、显示器	205
五、红外吸收光谱仪	205
§ 5-4 样品池及样品处理技术	206
一、气态样品及其吸收池	206
二、样品溶液及其吸收池	207
三、液态样品及其吸收池	208
四、固态样品的处理技术	208
§ 5-5 红外吸收光谱分析法的方法	209
一、定性分析和结构分析	209
二、定量分析	209
第六章 发射光谱分析法	212
§ 6-1 概述	212
一、发射光谱分析的概念和基本过程	212
二、发射光谱分析的各种方法及其特点	212
§ 6-2 发射光谱分析的基本原理	214
一、发射光谱的产生	214
二、谱线的强度	216
三、谱线的轮廓	220
四、原子发射光谱与元素周期表的联系	221
§ 6-3 光源	222

一、光源的作用和种类	222
二、直流电弧光源	224
三、交流电弧光源	226
四、高压火花光源	229
五、低压火花光源	231
六、其他光源	233
§ 6-4 看谱分析法	238
一、看谱仪	239
二、光源发生器	244
三、看谱分析方法	247
四、元素的看谱分析应用示例	253
§ 6-5 摄谱分析法	256
一、棱镜摄谱仪	256
二、光栅摄谱仪	261
三、摄谱分析的光源装置	265
四、感光板的性能及暗室处理	270
五、测量仪器设备	275
六、摄谱分析方法	278
§ 6-6 光电直读光谱分析法	284
一、光电直读光谱仪	285
二、光电直读光谱分析的方法	287
§ 6-7 火焰发射光谱分析法	289
一、火焰光度计	289
二、火焰光度分析的方法	292
三、火焰光度法的检出限与准确度	294
四、消除干扰元素的干扰的方法	295
实验	296
实验6-1 钢铁的看谱分析	296
实验6-2 应用映谱仪和比长仪作指定元素的光谱定性分析	299
实验6-3 摄谱法定量分析	301
实验6-4 火焰光度法测定河水中的钾和钠	305
第七章 电化学分析法导论	307
§ 7-1 概述	307

§ 7-2 电解质溶液的几种重要性质	310
一、活度和活度系数	310
二、离子缔合及其对活度的影响	315
三、离子的淌度和迁移数	315
四、电解质溶液和离子的电导度	318
§ 7-3 化学电池	319
一、原电池	319
二、电解池	325
三、可逆电池和不可逆电池	326
§ 7-4 电极电位和液体接界电位	327
一、电极和电极电位的形成	227
二、电极的类型	329
三、电极电位的表示方式	335
四、能斯特 (Nernst) 方程式及其应用	336
五、标准电极电位和克式量电位	341
六、液体接界电位	342
§ 7-5 电解和极化	348
一、电解现象	348
二、分解电压与析出电位	349
三、过(超)电位和极化现象	352
第八章 电导分析法	357
§ 8-1 概述	357
§ 8-2 电解质溶液的电导	357
一、比电导	358
二、当量电导和无限稀释的当量电导	360
三、交流电导	365
§ 8-3 电导的测量方法和设备	366
一、测量电解质溶液的电导的原理	366
二、电源	368
三、电导池	369
四、电桥装置	371
五、电导仪	373
§ 8-4 电导法的应用	375

一、水质纯度的鉴定和监测	375
二、水中溶解氧 (DO) 的测定	376
三、钢铁中碳和硫的快速分析	376
四、大气中二氧化硫的监测	377
五、微量一氧化碳和二氧化碳的连续分析	378
六、其他应用	378
§ 8-5 电导滴定及其应用	379
一、电导滴定曲线	379
二、稀释效应及体积变化的校正	382
三、电导滴定的应用	383
实验	384
实验8-1 电导池常数的测定及水的纯度测定 (雷磁27型电导 仪)	384
实验8-2 钢铁中碳、硫的电导法测定——应用DFY-12型高速定 碳定硫分析仪	386
实验8-3 HCl和HAc混合溶液的电导滴定	389
第九章 电解分析法和库仑分析法	390
§ 9-1 概述	390
§ 9-2 电解过程中的电压、电流及电极电位的变化规律	391
一、电解方程式	391
二、恒定外加电压的电解	395
三、恒定电流的电解	397
四、控制阴极电位的电解	398
五、电解过程中金属的析出顺序、完全程度及定量分离的 条件	399
§ 9-3 电解分析法中有关的实际问题	403
一、析出金属的物理性质及其影响因素	403
二、阳极干扰反应及其消除方法	406
§ 9-4 电解分析法及其应用	409
一、恒电流电解分析法及其应用	409
二、控制阴极电位电解分析法及其应用	412
三、汞阴极电解分离法及其应用	416
四、内电解分析法及其应用	418

§ 9-5 库仑分析法	419
一、库仑分析法的理论基础——法拉第定律	420
二、控制电位库仑分析法及其应用	421
三、恒电流库仑分析法及其应用	425
实验	436
实验9-1 铜或铜合金中铜的测定及铜合金中铜与铅的同时测定——恒电流电解分析法	436
实验9-2 控制电位电解仪的使用及铜合金中Cu、Pb的测定	439
实验9-3 亚砷酸盐溶液浓度的测定——库仑滴定法示例	443
第十章 电位分析法及离子选择性电极法	445
§ 10-1 概述	445
§ 10-2 金属基指示电极	446
一、活性金属电极(第一类电极)	447
二、金属-难溶盐电极(第二类电极)	448
三、 Hg-HgY_2^- 电极(汞滴电极)	452
四、惰性金属电极(零类电极)	453
§ 10-3 离子选择性电极——膜电极	454
一、离子选择性电极的概念和分类	454
二、离子选择性电极的性能指标	455
三、玻璃电极	467
四、晶体电极	475
五、液膜电极	481
六、敏化电极	483
七、离子选择性电极小结	488
§ 10-4 参比电极	489
一、对参比电极的性能的要求	489
二、甘汞参比电极	491
三、银-氯化银参比电极	493
四、其他参比电极	494
§ 10-5 电极电位的测量原理和分析仪器	495
一、电极电位的表示方式和测量原理	495
二、原电池的电动势的测量原理和方法	496
三、电位分析法的分析仪器的类型和一般性能指标	400

四、酸度计	506
五、电极电位仪	509
六、离子活度计	510
§ 10-6 离子选择性电极法的定量分析方法	513
一、用浓度代替活度的条件及离子强度调节剂	513
二、标准溶液	515
三、定量分析方法概述	518
四、单标准比较法	520
五、标准曲线法	521
六、校准电极法(离子计法)	522
七、一次标准增量法	522
八、多次标准增量法和格兰(Gran)作图法	524
§ 10-7 直接电位法的应用	528
§ 10-8 电位滴定法及其应用	529
一、电位滴定曲线和确定滴定终点的方法	529
二、电位滴定的仪器设备	539
三、电位滴定的类型	541
四、电位滴定法的特点和应用	545
实验	546
实验10-1 PH-25型酸度计的使用及溶液的pH值的测量	546
实验10-2 PHS-2型酸度计的使用及溶液的pH值的测量	552
实验10-3 饮用水中含氟量的测定——标准曲线法(DD-2B 型电极电位仪)	556
实验10-4 水样中钾的含量的测定——离子计法(PXD-2型 离子计)	561
实验10-5 井水中碘的含量的测定——格兰作图法(PXJ-1 型数字式离子计)	567
实验10-6 用 AgNO_3 标准溶液自动电位滴定法测定溶液中氯 化物的含量——使用ZD-2型自动电位滴定计	572
第十一章 极谱分析法	578
§ 11-1 概述	578
一、极谱法和伏安法的概念	578
二、极谱法的类型	579

三、极谱法的特点	580
§ 11-2 极谱法的基本原理	581
一、极谱法的一般过程	581
二、极谱图的形状及有关术语	582
三、滴汞电极及其特性	583
四、极谱法中电位的表示方式	585
五、残余电流	586
六、迁移电流及支持电解质的作用	588
七、扩散电流和尤可维茨方程式	590
八、半波电位及其影响因素	593
§ 11-3 极谱法中的干扰电流及其消除方法	597
一、极谱极大及极大抑制剂	597
二、氧波及其消除方法	602
三、氢波及其消除方法	603
四、叠波及其消除方法	603
五、前波及其消除方法	604
六、底液及其作用	604
§ 11-4 极谱法定量分析的方法	605
一、波高的测量方法	605
二、定量分析的方法	608
§ 11-5 极谱仪和实验技术	610
一、极谱仪的基本结构和类型	610
二、笔录式极谱仪	617
三、光录式极谱仪	620
四、毛细管的制备和保养	621
五、汞的提纯和使用安全规程	622
§ 11-6 近代极谱方法	624
一、近代极谱法概述	624
二、线性扫描示波极谱法	625
三、交流极谱、方波极谱及脉冲极谱	633
四、示差极谱法	638
五、催化波极谱法	639
§ 11-7 溶出伏安法	641

一、溶出伏安法的一般过程和方法分类	641
二、阳极溶出伏安法的基本原理	642
三、工作电极	645
四、分析仪器和定量分析方法	647
§ 11-8 极谱分析的应用	649
实验	650
实验11-1 极谱法原理的基础实验——残余电流及其补偿、 迁移电流及其消除、极大及其抑制、氧波及其消 除 (883型笔录式极谱仪)	650
实验11-2 水样中锌的定性和定量 (标准曲线法) 测定	655
实验11-3 示波极谱法测定水样中的镉 (加入标准法, JP-1A型示波极谱仪)	656
实验11-4 阳极溶出伏安法测定污水中的铜、铅、镉、锌 (AD-1型极谱仪, 加入标准法)	661
第十二章 气相色谱法	668
§ 12-1 概述	668
一、色谱法的分类	668
二、气相色谱法的工作过程	670
三、气相色谱法的特点	671
四、色谱图及有关术语	672
§ 12-2 气相色谱仪	674
一、气路系统	674
二、进样系统	676
三、分离系统	677
四、控温系统	677
五、检测、放大与记录系统	678
§ 12-3 色谱柱和检测器	679
一、固定液	680
二、载体	682
三、合成固定相	684
四、色谱柱的制备	685
五、检测器	686
§ 12-4 气相色谱法的分离理论	689

一、塔板理论	689
二、速率理论	693
三、衡量分离效果的指标	696
§ 12-5 定性和定量分析	697
一、定性分析	697
二、定量分析	701
§ 12-6 气相色谱分析的应用	708
一、石油、化工方面的有机化合物的分析	708
二、大气污染物的分析	709
三、水质污染物的分析	709
四、无机化合物的分析	710
实验	710
实验12-1 理论塔板高度的测定 (100型气相色谱仪)	710
实验12-2 混合醇的定性和定量分析	713
第十三章 近代仪器分析方法概述	714
§ 13-1 近代仪器分析方法发展的背景	714
§ 13-2 质谱法简介	715
§ 13-3 核磁共振波谱法简介	719
§ 13-4 电子顺磁共振波谱法简介	721
§ 13-5 荧光分析法和原子荧光光谱法简介	722
一、荧光分析法	722
二、原子荧光光谱法	724
§ 13-6 X射线分析法简介	725
一、X射线分析法的基本原理和方法类型	725
二、X射线吸收光谱法简介	726
三、X射线荧光光谱法简介	727
四、俄歇电子能谱法简介	728
§ 13-7 激光拉曼光谱法简介	728
§ 13-8 光声光谱法简介	729
§ 13-9 高速 (压) 液相色谱法简介	730
§ 13-10 中子活化分析法简介	730
参考书目	732

第一章 绪 论

§ 1-1 仪器分析的概念

分析化学包括“化学分析”和“仪器分析”两类方法。

化学分析是最早使用的和长期以来广泛应用的分析方法，故又有“经典分析法”之称。化学分析是以化学原理和化学反应为基础建立起来的分析方法，用于成分的定性和定量分析，它是分析化学的基础。

仪器分析是本世纪初发展起来的一类分析方法，又有“近代分析法”之称；与化学分析相比较，也可叫做“物理分析法”或“物理化学分析法”。因为，它是基于物理或物理化学原理和物质的物理或物理化学性质而建立起来的分析方法。这类方法通常是以测量光、电、热、声、磁等物理量而求得分析结果的，而测量这些物理量，一般必须使用组装成套的仪器设备，因此称为“仪器分析”。仪器分析除了用于成分的定性和定量分析外，还可以用于物质的结构、价态、状态分析，微区和薄层分析，微量和超微量分析等。仪器分析是分析化学的发展方向。

仪器分析与化学分析之间并不是相互孤立和对立的，例如，运用仪器分析时，在进行分析测量以前，试样往往必须经过一系列的预处理工作，这就必须采用化学方法，同时仪器的校准也常常必须借助化学分析来核对；另一方面，随着近代科学技术的发展，化学分析也逐渐实现仪器化和自动化以及使用较复杂的成套仪器。

在实际分析工作中，应该根据具体情况和要求，综合考虑仪器分析和化学分析的特点，扬长避短，选用适当的分析方法。这样，也就要求分析化学工作者必须同时学好这两类分析方法。

§ 1-2 仪器分析的内容

仪器分析所包括的具体分析方法很多，目前主要的已有数十种。这些分析方法所依据的原理不同，它们所测量的物理量、所用的仪器、操作过程，以及应用情况也各不相同。但是，其中有许多方法具有某些共性，因此也常把仪器分析分为“光学分析法”、“电化学分析法”及其他仪器分析方法等类型。

一、光学分析法

光学分析法是以物质的光学光谱(指波长为 $100\text{\AA}\sim 1000\mu\text{m}$ 的电磁辐射，详见§ 2-1)性质为基础的分析方法。其中主要的有：

(一) 原子发射光谱分析法

原子发射光谱分析法简称为“发射光谱分析法”，习惯称为“光谱分析法”。它的根据是：基态原子被激发成为激发态原子后，由激发态原子回复到基态原子的过程中，以光的形式释放出能量，不同元素的原子所发射的谱线不同。根据发射谱线的特征(波长或频率)，可作定性分析；根据发射谱线的强度，可作定量分析。由于对谱线的检测手段和使用的仪器不同，发射光谱分析法可分为：看谱分析法、摄谱分析法和光电直读光谱法。此外，火焰分光光度分析法在原理上也属于发射光谱分析法，但它是用火焰作激发源，只适用于那些易于激发、发射光谱很简单的元素(如碱金属和碱土金属等元素)的测定，所用仪器较简单，故常单独讲述。

(二) 原子吸收光谱分析法

原子吸收光谱分析法又称“原子吸收分光光度法”。它的根据是：基态原子能够选择性地吸收特定波长的光波，其吸光程度与基态原子的浓度有函数关系，通过测定吸光度可进行定量分析。

(三) 分子吸收光谱分析法

分子吸收光谱分析法又称“分子吸收分光光度分析法”或“吸收光度分析法”。它是根据物质的分子或离子对不同波长光波的吸收特性而建立起来的分析方法，可用于测定物质的定性组

成、定量组成以及进行结构分析。依所用光源的波长的区域的不同,可分为紫外光吸收光度分析法、可见光吸收光度分析法和红外吸收光谱分析法。

光学分析法的内容很丰富,具体的分析方法还有很多,诸如荧光光度分析法(包括原子荧光光度分析法和分子荧光光度分析法)、比浊分析法、拉曼(Raman)光谱分析法等。

二、电化学分析法

电化学分析法是以电化学理论和物质的电化学性质为基础建立起来的分析方法的统称。这类分析方法通常是将试样溶液作为化学电池的一个组成部分,研究和测量电物理量如电极电位、电流、电阻、电容和电量等从而测定物质的组成。重要的电化学分析法有:

(一) 电位分析法

电位分析法是基于溶液中某种离子的活度(浓度)和适当的指示电极的电极电位有一定的函数关系,它是通过测量电极电位而进行定量测定的分析方法。电位分析法最早和最著名的应用是以pH玻璃电极测定溶液的pH值。近十多年来由于新的指示电极的发展,已经可以测定复杂物料中的为数众多的成分,形成了“离子选择性电极分析法”。此外,电位法还可以用于指示化学分析中滴定法的终点,称为“电位滴定法”。近年来发展起来的一种“电位溶出法”,也属于电位分析法。

(二) 电导分析法

电导分析法是基于测量溶液中的电导率(或电阻)而进行定量测定的分析方法。电导法也可用于指示化学分析中滴定法的终点,称为“电导滴定法”。

(三) 电解分析法

电解分析法是基于对试样溶液进行电解,使被测成分析出并称量它的重量的分析方法,故也称为“电重量法”。电解分析法又可分为恒电流电解分析法、控制电位电解分析法及汞阴极电解分离法等。