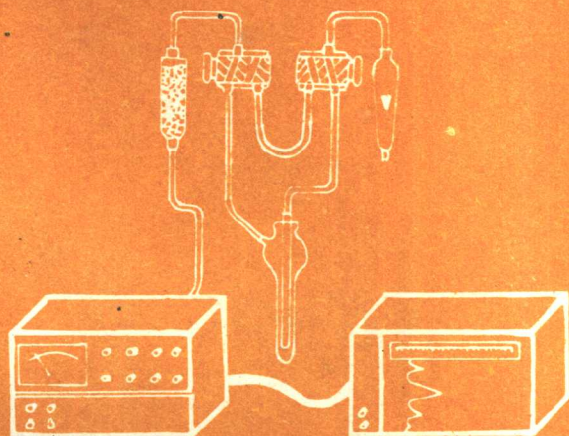


商业部粮食部教材委员会推荐教材

仪器分析

主编 石 相



海洋出版社

商业部粮食中专教材委员会推荐教材

仪 器 分 析

主编 石 相

主审 王肇慈

海 洋 出 版 社

(京)新登字 087 号

仪 器 分 析

主 编 石 相

✱

海洋出版社出版(北京市复兴门外大街1号)

新华书店北京科技发行所发行

中国人民解放军蚌埠坦克学院印刷厂印刷

开本:787×1092 1/32 印张:9.75 字数:200千字

1993年12月第1版 1993年12月第1次印刷

印数:1—2000

✱

ISBN 7-5027-2840-6/TH·3 定价:5.60元

编审说明

本书是商业部粮食中专教材委员会组织全国部分粮食学校储检专业教师,根据商业部1990年颁发中等粮食学校教学计划和1991年颁发的“粮油储藏与检验”专业《仪器分析》教学大纲编写的。主要讲授比色及分光光度法,原子吸收分光光度法,荧光分析法,电位分析法,薄层色谱法,气相色谱法,高效液相色谱法等。经商业部粮食中专教材委员会审定,可作为中专粮食学校试用教材,也可供作短训班和在岗的有关人员学习用书。

参加本书编写的有:黑龙江省粮食学校讲师乐也国(绪论、第一章)、山东省烟台粮食学校讲师邵玉英(第二、三章)、安徽省合肥粮校讲师郭劲盘(第四、五章)、湖南省粮食学校高级讲师石相和助理讲师范立云(编写其它章节)。由石相担任主编,南京粮食经济学院王肇慈副教授担任主审。

本书在编写过程中,湖南省粮校和参编人员所在学校给予了大力支持,陕西省粮食局易淑绒同志提供了宝贵意见,并引用了有关粮油科研所等单位的资料,特此一并致谢。书中不妥之处,敬请读者批评指正。

《仪器分析》编审组

一九九二年七月

AAH59/02

目 录

绪 论	(1)
第一章 比色及分光光度法	(5)
第一节 比色分析	(5)
第二节 比色分析方法及分光光度计	(16)
第三节 测量误差和测量条件选择	(35)
第四节 实验	(39)
思考练习题	(43)
第二章 荧光分析法	(45)
第一节 荧光分析	(45)
第二节 荧光分光光度计	(51)
第三节 日立 MPF-4 型荧光分光光度计 的调试、操作程序	(57)
思考练习题	(64)
第三章 原子吸收分光光度法	(65)
第一节 原子吸收光谱分析	(65)
第二节 原子吸收分光光度计	(72)
第三节 定量分析方法	(87)
第四节 测定条件的选择	(92)
第五节 测汞仪	(97)
第六节 实验	(101)

思考练习题·····	(106)
第四章 电位分析—直接电位法·····	(108)
第一节 概述·····	(108)
第二节 电位法的基本原理·····	(109)
第三节 电位法测定 pH 值·····	(112)
第四节 离子选择性电极·····	(123)
第五节 实验·····	(129)
思考练习题·····	(131)
第五章 气相色谱法·····	(132)
第一节 气相色谱的分离原理及有关 名词术语·····	(133)
第二节 气相色谱基本理论·····	(141)
第三节 分离条件的选择·····	(151)
第四节 气相色谱固定相·····	(166)
第五节 气相色谱检测器·····	(179)
第六节 气相色谱定性与定量分析方法·····	(199)
第七节 气相色谱法实验技术·····	(210)
第八节 实验·····	(220)
思考练习题·····	(234)
第六章 薄层色谱法·····	(237)
第一节 薄层色谱·····	(237)
第二节 吸附剂与展开剂·····	(239)
第三节 薄层色谱操作技术·····	(247)
第四节 薄层色谱的定性与定量·····	(258)
第五节 实验·····	(263)
思考练习题·····	(265)

第七章 液相色谱及其它仪器分析简介	(267)
第一节 高效液相色谱法	(267)
第二节 光声光谱法	(284)
第三节 质谱分析法	(291)

绪 论

《仪器分析》从分析化学课程分出来的,仍然是研究物质化学组成的分析方法及有关成套仪器设备的一门学科。在中等粮食学校储检专业的教学计划中,将《仪器分析》作为一门专业基础课,目的是加强仪器分析的教学内容,提高学生的基本操作技能,以适应专业工作的客观需要。

仪器分析方法是样品进行预处理和前处理后,借助光电仪器测定试样溶液的光学性质(如吸光度或谱线强度)、电学性质(如电流、电位、电导)等物理或物理化学性质,而求出待测组分含量的方法。

有的物质,其吸光度与浓度有关,如溶液浓度越大,其颜色越深,吸光度越大。利用这一性质可作比色分析或分光光度法测定。

用红外光或紫外光照射不同的有机物质,可得到不同的光谱图,根据图谱能测定有机物的结构及含量。这类方法称为红外吸收光谱分析和紫外吸收光谱分析。

不同的元素可以产生不同的光谱,是元素的特性,通过检查元素光谱中几根灵敏而且较强的谱线,可以进行定性分析,还可根据谱线的强度不同进行定量测定。这种方法称为发射光谱分析。

某些物质在紫外线照射下,可产生荧光。在一定条件下,

荧光强度与该物质浓度成正比。利用这一性质所建立的测定方法,称为荧光分析法。

由于检测技术的不断改进,近些年来,利用不同的元素可以吸收不同波长的光的性质,使得原子吸收分光光度法也有了很大发展。

上述的这些方法,都是利用物质的光学性质,可归纳为光学分析法。当前在粮油、食品、饲料检测方面,常用比色法、可见光分光光度法、紫外吸收光谱分析法、原子吸收分光光度法。

另外,还有一类利用物质的电学及电化学性质,来测定物质组分的含量,称为电化学分析法。实验室常用的酸度计,就是依据直接电位分析法原理,采用氢离子选择电极,测定溶液pH值。

色谱法是一种分离技术,这种技术应用于分析化学中就是色谱分析。色谱法的奠基人是俄国植物学家茨维特。1906年他在研究植物色素过程中,把植物色素的石油醚溶液倒入一根装有粉状碳酸钙吸附剂的玻璃管内,再加入纯的石油醚,任其自然流下,利用碳酸钙对不同色素吸附力的差异,使不同色素得到分离,管内形成了不同颜色的谱带。色谱法一词因此而得名。后来虽说这种方法逐渐地也应用无色物质的分离,但色谱法一词却仍在使用。

茨维特建立的色谱分析,称为液固吸附色谱法。1941年法国科学家马丁等人,用含有水惰性支持剂(如含水硅胶)代替液固吸附色谱中的固体吸附剂,将样品溶于有机溶剂中,并使其通过装有含水的惰性剂支持柱。由于各组分在有机溶液和水之间的溶解度不同,在两相间进行分配分离,这就产生了

液液分配色谱。1944年法国科学家康斯登等人,又用滤纸代替含水硅胶作惰性支持剂,逐步形成了纸色谱。以后的几年里,又有人把柱型固定相改为薄层固定相,产生了薄层色谱。马丁等人进一步将色谱分离系统中的流动相由液体改为气体,从而创建了气相色谱法。六十年代末,在气相色谱技术的推动下,为缩短液相色谱所用时间,提高分离效果,将液相色谱中的流动相改为高压输送,这就产生了高效液相色谱法。

随着电子工业和真空技术的发展,又有许多新的测试方法和测试仪器。近年来,激光技术已应用在可见光分光光度分析、原子吸收分光光度分析和液相色谱等方面。由于引入了傅利叶变换技术,使得红外光谱分析与核磁共振等分析技术的面目焕然一新,进一步提高了分析的灵敏度和速度。各种方法的联合使用,如色谱—质谱联用等,也解决了不少新课题。将电子计算机(或微处理机)与分析仪器联用,可以自动报出数字,还可以控制分析工作的程序和仪器的操作条件,使分析过程自动化,大大提高了分析工作水平。

仪器分析的优点是操作简便而又快速,以高度灵敏和快速为其特点,最适用于生产过程中的控制分析。尤其是在组分含量很低时,更加需要用仪器分析。但有的仪器价格较高,平时的维修比较困难,越是复杂精密的仪器,维护要求如恒温、恒湿、防震等方面也越严格。此外,在进行仪器分析之前,时常要用化学方法对试样预处理,如除去干扰杂质、富集等;在建立测试方法过程中,要把未知物的分析结果和已知标准作比较,而该标准则常需用化学方法测定,所以化学分析与仪器分析是互相补充的,而且前者又是后者的基础。

仪器分析方法作为分析手段,广泛运用到科学研究领域。

在国民经济建设中,仪器分析的实用意义就更加明显了。例如在石油化工方面,对原油中 60—165℃ 的馏分,用 80m 长、内径 0.33mm 的毛细管柱进行色谱分析,得到 130 个色谱峰,还用毛细管色谱、质谱仪、计算机联用,鉴定出 123 个组分,解决了复杂组分的测定。又如炼钢的炉前分析,采用 ICP 光电直读光谱,X—射线荧光光谱,几分钟可测 20 多个元素,满足炼钢炉前快速分析的要求。在药物、食品分析方面,除采用化学分析法外,已广泛采用光学分析法和色谱分析法。

粮食部门的科研机构和检化验室,依据实际需要,逐步增加了一些精密的检测仪器,特别是 1982 年国家颁发《卫生法》以来,在粮油食品卫生检验中,广泛采用仪器分析。例如用比色和分光光度法测定磷化物等熏蒸杀虫药剂的残留量;用原子吸收分光光度法测定粮食中汞、铅、镉等有害元素;采用气相色谱仪检测粮油中有机磷等农药、浸取油中溶剂残留量;还常用薄层色谱法检验黄曲霉毒素,用荧光分光光度计测定 3,4—苯并芘等有毒物质。

仪器分析方法包括的范围很广,依据中等粮食学校的特点,精选内容,突出重点,保证基础。对常用仪器分析法的基本原理、特点、仪器的基本结构、适用范围、使用操作及维护保养知识,需加深理解,才能切实掌握其分析技能;当前有些仪器尚未普及,如紫外分光光度计、原子吸收分光光度计、高效液相色谱仪、质谱—色谱仪等,可按学科的发展和教学的实际情况,选修有关内容。每章后所附的思考练习题,体现出教学的重点与难点,各校按实际需要酌情选用。有关实验的内容,侧重于仪器的调试与使用,通过理论学习和实验操作,有利于培养提高思维能力和动手解决问题的能力。

第一章 比色及分光光度法

比色及分光光度法是基于物质对光的选择性吸收而建立起来的分析方法。本章着重介绍比色及分光光度法的基本原理和影响比色分析的因素,并介绍国产分光光度计的构造原理和使用方法。

第一节 比色分析

一、基本概念

许多物质是有颜色的,例如高锰酸钾的水溶液呈紫红色, Cu^{2+} 离子溶液呈蓝色,重铬酸钾溶液呈橙色等等。这些有色溶液的颜色深浅与浓度有关,有色物质溶液的浓度改变时,溶液颜色的深浅也随着改变,溶液越浓,颜色越深。因此可以通过比较和测定溶液颜色的深浅来测定溶液中该种有色物质的浓度,这种测定方法就称为比色分析。

比色分析的基本依据是物质对光的吸收作用。物质对光的吸收作用是与其在溶液中的浓度有关的,还与该物质的组成及结构有关。有一些被测物质是无色的,但可在一定条件下与特效有机显色剂和络合掩蔽剂作用,转变为有色物质,然后

再比较溶液颜色的深浅来测定被测物质的含量。

最初人们发现溶液的颜色是随着浓度的增加而加深,因此出现了“目视比色法”。以后人们又认识到溶液的颜色是由于对光的选择性吸收而产生的,可以利用滤光片和光电池客观的测量溶液的浓度,从而出现了“光电比色法”。随着近代仪器的发展,目前已较为普遍地使用分光光度计进行比色分析。应用分光光度计来测定物质对一定波长光线的吸收程度从而确定物质含量的分析方法称为分光光度法,分光光度法不仅提高了测定的灵敏度、选择性及准确度,还将测定范围由可见光扩展到紫外和红外吸收光谱部分。

比色分析已是广泛应用于测定微量组分的常用分析方法,它具有如下特点:

(一)灵敏度高

重量分析和容量分析一般应用于常量组分的测定,而对于微量组分的测定就比较困难。而比色分析可测定物质的最低浓度为 $10^{-5} \sim 10^{-6} M$,某些分析项目的灵敏度可以达到更高。例如,在 100 毫克试样中,含 Cu 0.001 毫克,用比色法可以测出。若用碘量法进行滴定,设 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度为 0.05N,消耗体积为 V 毫升,则:

$$V = \frac{0.001}{63.55 \times 0.05} = 0.0003 (\text{毫升})$$

试想所需标准溶液的量如此之小,所以不能用容量分析来测定上述试样中的微量铜。如果欲用重量法来测定,因为沉淀的重量太少,无法准确称量,所以也不能用重量分析进行测定。

(二)准确度较高

一般比色分析的相对误差为1—10%，其准确度虽不如重量分析和容量分析，但对微量分析是符合要求的。例如某物质的真实含量为10ppm，如果测定结果为9ppm或11ppm，其相对误差为±10%，这样的分析结果还是令人满意的。对于这样低的含量，重量分析和容量分析是无法测定的。

(三)操作简便，分析速度快

比色及分光光度法所用的仪器设备都不复杂，操作简便、容易掌握。近年来不断涌现灵敏度高、选择性好的显色剂，而掩蔽剂也不断增加，所以测定过程中一般不需经过分离手续就可进行测定。

(四)应用广泛

大部分无机离子和有机物，都可以直接或间接采用比色及分光光度法进行测定，此法已成为工农业和科研方面测定微量组分的常用分析方法。在粮油食品卫生检验中，如粮食中熏蒸药剂残留量、有害元素含量的测定等常使用此法。

二、光的特性

光是一种电磁辐射，具有波和微粒的二象性。光的最小单位为光子，光子具有一定的能量(E)，它与光波频率(ν)或波长(λ)的关系为：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

式中

E —能量, eV(电子伏特)

h —普朗克常数: $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{S}$ (焦耳·秒)

ν —频率, Hz(赫兹)

C —光速,真空中约为 $3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ (厘米/秒)

λ —波长, nm(纳米)

由上式可知,能量 E 与频率 ν 成正比,与波长 λ 成反比,即波长愈长能量愈小,波长愈短能量愈大。所以,不同的波长具有不同的能量。

各种电磁波谱的波长范围: γ —射线 $10^{-3} \sim 0.1 \text{nm}$, X—射线 $0.1 \sim 10 \text{nm}$, 远紫外 $10 \sim 200 \text{nm}$, 紫外 $200 \sim 400 \text{nm}$, 可见 $400 \sim 760 \text{nm}$, 红外 $0.76 \sim 50 \mu\text{m}$, 远红外 $50 \sim 100 \mu\text{m}$, 微波 $0.1 \sim 100 \text{cm}$, 无线电波 $1 \sim 100 \text{m}$ 。

可见光是由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七色按一定比例混合而成的白光。各种颜色的近似波长如下:

颜 色	波 长(nm)
红	620~760
橙	590~620
黄	560~590
绿	500~560
青	480~500
蓝	430~480
紫	400~430

各种有色光之间并无严格的界线,例如绿色与黄色之间有不同色调的黄绿色。实践证明,七种颜色的光能混合成白光。两种特定的单色光按一定强度比例亦可混合成为白光,我们称这两种光为互补色。如图 1-1 所示,图中处于直线关系

的两色光为互补色，如黄光与蓝光；绿光与紫光互为补色等等。

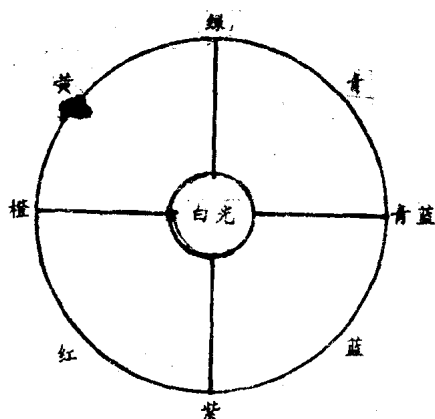


图 1-1 互补色光示意图

许多物质具有颜色是基于物质对光有选择性吸收的结果。例如对透明物质来说，若可见光波都能透过，则这种物质为无色；如果只透过某一部分光波，其它光波被吸收，则这种物质呈现透射波长光的颜色。例如绿色玻璃是基于吸收了紫色光而透过绿色光。

对于不透明的物质来说，主要是吸收与反射的问题。如果白光照到某物质上，若这种物质不吸收任何光波而全部反射回去，则这种物质为白色；如果某物质能吸收全部可见光谱，则这种物质呈黑色；如果某物质不吸收红光而将红光反射回去，则这种物质呈红色。

我们分析工作者,主要是研究各种溶液对光的选择性吸收来测定物质的含量。而溶液呈现的颜色是溶液选择性的吸收色光颜色的互补色。例如当一束白光通过 KMnO_4 溶液时,波长为 $500\sim 560\text{nm}$ 的绿色光被溶液选择吸收,其他颜色的色光均两两互补,透过的色光只剩下紫色,所以高锰酸钾溶液呈现紫色。同样,重铬酸钾溶液由于吸收了蓝色光,所以溶液呈黄色。

三、光的吸收定律

物质对光有一定吸收,朗伯与比耳进行了研究,1730 年朗伯提出光强度与吸收介质厚度之间的关系。1852 年比耳又提出光强度与吸收介质中吸光质点浓度之间的关系。朗伯一比耳定律是吸光光度分析的理论依据。

(一)朗伯(Lambert)定律

当一束平行单色光,通过一均匀的溶液时,由于溶质吸收光能,光的强度就要减弱,这种现象称为溶液对光的吸收作用。如图 1-2 所示。

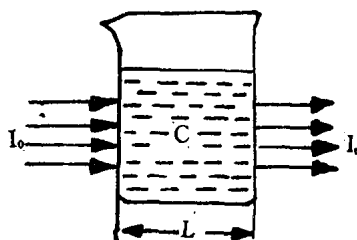


图 1-2 光的吸收示意图