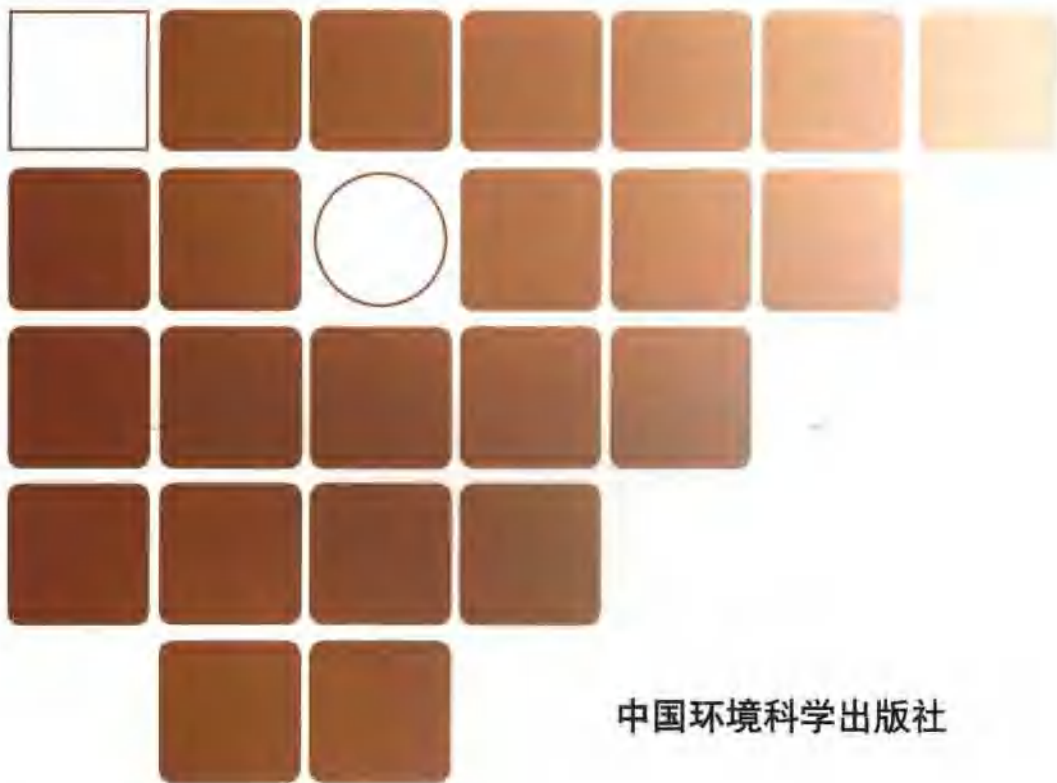


仪器分析

苏少林 主编

教育部高等学校高职高专环保与
气象类专业教学指导委员会

推荐教材



中国环境科学出版社

高等专科学校高等职业技术学院环境类系列教材

仪 器 分 析

主 编 苏少林

副主编 姚进一

主 审 王永华

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析/苏少林主编. —北京: 中国环境科学出版社, 2007.8

(高职高专环境类系列教材)

ISBN 978-7-80209-556-4

I. 仪… II. 苏… III. 仪器分析—高等学校: 技术学校—教材 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 055528 号

责任编辑 黄晓燕 李卫民
责任校对 扣志红
封面设计 中通世奥

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.cn>
联系电话: 010-67112765 (总编室)
发行热线: 010-67125803

印 刷 北京东海印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2007 年 8 月第一版
印 次 2007 年 8 月第一次印刷
印 数 1—3 000
开 本 787×960 1/16
印 张 21.75
字 数 390 千字
定 价 29.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载, 侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

编 审 人 员

主 编 苏少林
杨凌职业技术学院

副主编 姚进一
南通农业职业技术学院

主 审 王永华
北京大学环境学院

参 编 宋 霞
洛阳理工学院

魏家红
黄河水利职业技术学院

赵军锋
郑州经济管理干部学院

鞠 荣
广东省环境保护职业技术学校

张 珩
扬州环境资源职业技术学院

丛 书 编 委 会

主 任 林振山

副 主 任 李 元 王京浩 王国祥

委 员 (以姓氏拼音字母排序)

白建国 陈 文 湛永红 崔树军 傅 刚

高红武 高 翔 顾卫兵 关荐伊 郭 正

姜成春 蒋云霞 李党生 李树山 廉有轩

刘海春 刘建秋 刘晓冰 卢 莎 马 英

倪才英 苏少林 孙 成 孙即霖 王 强

汪 葵 相会强 谢炜平 薛巧英 姚运先

张宝军 张 弛 赵联朝 周长丽 周 清

丛书统筹 黄晓燕



本教材是为适应高职高专教学改革,按照教育部高等学校高职高专环保与气象专业教学指导委员会确定的《仪器分析》课程的基本要求和课程标准,组织资深教师在总结多年的教改和教学经验以及当今仪器分析发展情况的基础之上编写而成的。

本教材共分10章,重点介绍了当今仪器分析中最常用的紫外-可见分光光度法、原子吸收光谱法、气相色谱分析法、高效液相色谱分析法、离子色谱分析法、电位及电导分析法以及电解及库仑分析法,并扩展介绍了X射线光谱分析法、核磁共振波谱分析法、质谱分析法以及仪器联用方法等。内容全面,可供使用者根据需要进行相应的选择。

本教材紧密结合高等职业教育环境监测与治理技术等相关专业的培养目标以及仪器分析的应用现状及发展趋势,立足实用,强化实践,注重能力,体现了培养技能型人才的高职教育特色。书中所介绍的仪器分析方法均按照“基本理论——仪器组成及结构——仪器的使用及维护——实验分析技术”这一思路进行编写,配有大量的插图,内容精简实用,通俗易懂。为提高学生的实际动手能力,本教材所介绍的各类仪器分析方法均编写有多个以掌握基本操作、提高学生动手能力为目的的共型实用实验。为了便于引导学生自学,每章前面均列有知识目标和能力目标,并配有专门的思考题以方便学生自我测试学习效展。

本教材可供高等职业技术学院环保类专业教学使用;对从事分析检

测工作的技术人员也可作为参考书使用。

本教材由杨凌职业技术学院苏少林编写了第一、第三章；黄河水利职业技术学院的魏家红编写了第二章；郑州经济管理干部学院赵军锋编写了第四、第九章；南通农业职业技术学院姚进一编写了第五章；广东省环境保护职业技术学校鞠荣编写了第六、第七章；扬州环境资源职业技术学院张珩编写了第八章；洛阳理工学院宋霞编写了第十章。全书由苏少林担任主编并统稿，北京大学环境学院王永华老师担任主审，并提出了许多宝贵的建设性意见，编者在此深表谢意。本教材所引用的文献和图表的原著均已一一列入参考文献，在此向原著作者致谢。

限于编者的水平及教学经验，书中欠妥之处在所难免，恳请读者批评指正，不胜感谢。

编 者

2007 年 5 月

目 录

第一章 仪器分析的基本知识	1
第一节 仪器分析及其与其他学科的关系	1
第二节 仪器分析方法的分类	2
第三节 仪器分析方法的特点	3
第四节 仪器分析的发展趋势	3
第二章 紫外-可见分光光度法	5
第一节 紫外-可见分光光度法的原理	5
第二节 紫外-可见分光光度计	14
第三节 紫外-可见分光光度法分析技术	23
【实验实训】	33
实验一 可见分光光度计的校准与吸收曲线的测定	33
实验二 邻菲罗啉分光光度法测定水样中微量铁	35
实验三 混合液中 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 双组分的分光光度法测定	37
实验四 紫外分光光度法测定水中硝酸根离子浓度	39
实验五 紫外分光光度法同时测定维生素 C 和维生素 A	41
第三章 原子吸收光谱法	47
第一节 原子吸收光谱法的基本原理	47
第二节 原子吸收分光光度计	54
第三节 原子吸收光谱法分析技术	69
第四节 定量分析方法	84
第五节 原子荧光光谱分析法简介	86
【实验实训】	94
实验一 火焰原子吸收法测定条件的选择和灵敏度的测定	94
实验二 原子吸收法测定水中铜的含量	96
实验三 原子吸收法测定有机垃圾中锌含量	98
实验四 火焰原子吸收法测定钙时磷酸根的干扰及消除	100
实验五 石墨炉原子吸收光谱法测定血清中的铬	102

	实验六 城市生活垃圾汞的测定	104
仪		
器		
分		
析		
iv		
	第四章 红外光谱分析法	109
	第一节 红外光谱法的基本原理	109
	第二节 红外光谱仪	114
	第三节 红外光谱分析技术	119
	【实验实训】	127
	实验一 有机化合物红外光谱图解析	127
	实验二 苯甲酸的红外光谱测定	128
	实验三 红外吸收光谱法：正己胺的分析	129
	第五章 气相色谱分析	133
	第一节 气相色谱概述	133
	第二节 气相色谱仪	137
	第三节 气相色谱的基本理论与操作条件选择	154
	第四节 气相色谱分析方法	165
	【实验实训】	178
	实验一 气相色谱气路连接、安装和检漏	178
	实验二 载气流速及柱温变化对分离度的影响	180
	实验三 二甲苯异构体混合物的分析	182
	实验四 程序升温毛细管柱分析苯系物	184
	第六章 高效液相色谱法	193
	第一节 高效液相色谱法概述	193
	第二节 高效液相色谱的类型及选择	194
	第三节 高效液相色谱仪	198
	第四节 液相色谱固定相	204
	第五节 液相色谱流动相	207
	第六节 液相色谱分析方法	210
	【实验实训】	213
	实验一 高效液相色谱法测定柑橘中噻菌灵的残留量	213
	实验二 果汁（苹果汁）有机酸的分析	215
	第七章 离子色谱分析法	223
	第一节 基本原理	223

第二节 离子色谱仪	226
第三节 离子色谱分析技术	229
第四节 离子色谱在环境分析中的应用	231
【实验实训】	234
离子色谱法测定自来水中阴离子的含量	234
第八章 电位及电导分析法	240
第一节 电位分析概述	240
第二节 离子选择性电极	247
第三节 电位分析技术	261
第四节 电导分析法	267
【实验实训】	273
实验一 水样 pH 的测定	273
实验二 氟离子选择电极测定水中氟含量	276
实验三 重铬酸钾电位滴定硫酸亚铁铵溶液	278
实验四 水样电导率的测定	280
第九章 电解及库仑分析法	285
第一节 电解分析法的基本原理	286
第二节 电解分析法	288
第三节 库仑分析法	295
【实验实训】	303
库仑滴定测定硫代硫酸钠的浓度	303
第十章 其他仪器分析法	308
第一节 X 射线荧光光谱分析法	308
第二节 核磁共振波谱分析法	319
第三节 质谱分析法	327

第一章

仪器分析的基本知识

【知识目标】

掌握仪器分析的概念、分类，明确仪器分析在各个领域中应用的重要作用，了解仪器分析的发展趋势。

第一节 仪器分析及其与其他学科的关系

一、什么是仪器分析

近代化学分析起源于 17 世纪，而仪器分析则在 19 世纪后期才出现。通常人们把分析化学中的各种方法不严格地分为化学分析和仪器分析两大类。

仪器分析通常是指借助精密的分析仪器，根据物质的物理或物理化学性质来确定物质的组成及含量的分析方法，对于低含量组分的测定，具有灵敏、快速、准确等特点。主要包括两大部分内容，一是基于测定被分析物质的某些物理或物理化学参数及其变化对无机、有机和生物物质进行定性和定量分析的各种方法；二是对复杂的混合物质进行定性和定量分析前采用的高效分离技术。

二、仪器分析与化学分析的关系

仪器分析法自出现以来，发展迅速，已成为化学领域内的研究工作不可缺少的重要手段，但需要指出的是，它并不是一门独立的学科，现代仪器分析仍是分析化学的主要组成部分。这主要表现在以下方面：① 仪器分析是在化学分析的基础上逐步发展起来的，不少仪器分析方法的原理，涉及有关化学分析的基本理论；② 不少仪器分析方法，还必须与试样处理、分离富集及掩蔽等化学分析手段相结合，才能完成分析的全过程；③ 仪器分析有时还需要采用化学富集的方法来提高灵敏度；④ 有些仪器分析方法，如分光光度法，涉及大量有机试剂和络合物化学等许多理论。

三、仪器分析与其他学科的关系

仪器分析的出现，使分析化学与其他各门学科的联系更加密切了。现代仪器分析是涉及物理学、数学、生物科学以及电子学和计算机技术等诸多领域的一门交叉

学科,是多种仪器方法的组合。由于这些仪器方法在化学学科中非常重要,它们不仅适用于分析测试的目的,而且也广泛地应用于解决各种化学理论和实际问题。

第二节 仪器分析方法的分类

根据测定的方法原理不同,可以将仪器分析分为以下几大类:

一、光学分析法

基于物质对光的吸收或物质能被激发产生特征光谱的原理进行定性和定量分析的方法称为光学分析法。

光学分析法又可分为光谱法和非光谱法两类。非光谱法是通过测量电磁辐射光的某些基本性质(反射、折射、衍射和偏振等)的变化进行分析的方法,例如:折射法、干涉法、浊度法、X射线衍射法和旋光法等。

光谱法则是以电磁辐射光的吸收、发射和拉曼散射及衍射等作用为基础而建立的光学分析方法,通过检测辐射光的波长和强度进行分析。属于这类方法的有:原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、X射线荧光光谱法、紫外-可见分光光度法、分子荧光光度法、化学发光法和激光拉曼光谱法等。

二、电分析化学法

电分析化学法是根据物质在溶液中的电化学性质及其与物质在溶液中的含量的关系来进行分析的方法,根据所测量的电信号的不同可以分为电导分析法、电位分析法、电解和库仑分析法、极谱分析法以及电泳分析法等。

三、色谱法

色谱法是根据物质在两相中分配系数不同而将混合物分离,然后用检测器测定各组分含量的一种分离分析方法。色谱法主要有气相色谱法、液相色谱法、纸色谱法等,将色谱法与各种现代仪器方法联用,是解决复杂物质的分离分析问题的最有效的手段。

四、其他仪器分析法

(1) 质谱法。质谱法是根据质量与电荷比(质荷比)的关系来进行分析的方法。它可用于定性和定量分析、同位素分析以及有机物的结构测定。

(2) 核磁共振波谱法。核磁共振波谱法是利用原子核的物理性质,采用电子学和计算机技术研究各种物质(尤其是有机化合物)的分子结构和反应过程的分析

方法。

(3) X 射线光谱分析法。X 射线光谱分析法是利用核衰变过程中所产生的放射性辐射来进行分析的方法。如借助核反应产生放射性同位素的分析方法称为放射化学分析法；在试样中加入放射性同位素进行测定的方法称为同位素稀释法。放射性同位素常作为示踪原子应用于生物和化学研究，如放射标记法、放射免疫分析法。

第三节 仪器分析方法的特点

(1) 灵敏度比较高，检出限低。适用于测定痕量和微量组分，检出限低至 10%~6%，甚至达 0.1%~1.0%。因为其相对误差较大，故对常量组分分析不适合。

(2) 分析速度快，自动化程度比较高。由于利用的是物质的物理或物理化学性质，所以在很短的时间内可以完成测试工作。同时由于电子计算机的引入，可以进行自动记录数据，自行处理数据，及时报告分析结果。

(3) 试样用量少，适合于微量和超微量分析。

(4) 选择性高，应用范围广泛。由于仪器本身有较高的分辨能力，容易方便地选择最佳条件进行测试，还可以利用其他辅助技术如掩蔽和分离等，大大提高其选择性。

(5) 设备昂贵，保养费事，对分析工作者要求高。

第四节 仪器分析的发展趋势

一、仪器分析的发展

从 19 世纪 30 年代开始的几十年间，由于原子能工业、半导体工业及其他新兴工业的发展需要，仪器分析得到了迅速的发展，并逐步成为分析化学的主要组成部分。另外，在这一时期中，科学技术的进步，特别是一些重大的科学发现，为许多新的仪器分析方法的建立和发展奠定了良好的基础，并提供了技术支持。在建立这些新的仪器分析方法的过程中，不少科学家因此而获得了诺贝尔物理奖、化学奖或生物医学奖。

现代仪器分析的发展为分析化学的内容带来了革命性的变化。在过去，分析化学长期以化学分析为主，而今天毫无疑问是以仪器分析方法为主；在过去，分析以单纯的分析方法研究为主，而今天则进一步要求对各种新技术及其相关理论进行研究；在过去，以无机分析为主，而今天更注重有机及生物物质的分析；在过去，是

以成分分析为主,而今天则更要兼顾物质的结构分析、状态和价态分析、表面分析及微区分析等;过去是数据的提供者,而今是问题的解决者。

二、仪器分析的发展趋势

纵观仪器分析发展的历史和现状,可以预计,随着许多相关学科和新技术的迅速发展,仪器分析必将得到更迅速的发展和应用,并在许多领域发挥愈来愈重要的作用。仪器分析的发展趋势主要有以下几个方面:

1. 智能化和小型化

随着计算机技术及微电子技术在仪器分析的应用更加广泛和深入,智能化和小型化的仪器分析方法将逐渐成为常规分析的重要手段。

2. 高灵敏度和高选择性

随着科学技术与经济的发展,许多高灵敏度、高选择性的分析方法将逐步建立。

3. 应用范围将日益扩大

仪器分析除了应用于成分分析外,将在更大程度上应用于物质的结构分析、状态和价态分析、表面分析及微区分析等,而且在许多学科诸如材料、能源科学等研究工作中将得到愈来愈广泛的应用。

4. 仪器分析中各种方法的联用技术

仪器分析中各种方法有其自身的一些特点,将仪器分析中各种方法联用,将进一步发挥各种方法的效能以解决复杂的分析问题。

5. 与生命科学相结合

生命科学是 21 世纪最为热门的研究领域之一。科学家将仪器分析中的各种新方法应用于生命过程的研究;而生物医学中的酶催化反应、免疫反应等技术和成果也将进一步应用于仪器分析,开拓出新的研究领域和方法。

6. 自动检测或遥控分析

仪器分析将在各种工业流程及特殊环境中的自动在线监控或遥控监测中发挥重大的作用。在这一领域中各种新型的化学及生物传感器及流动注射分析技术将发挥十分重要的作用。

参考文献

- [1] 何金兰,杨克让,李小戈. 仪器分析. 北京:科学出版社,2002.
- [2] 方惠群,于俊生,史坚. 仪器分析. 北京:科学出版社,2002.
- [3] 朱明华. 仪器分析. 3 版. 北京:高等教育出版社,2002.

第二章

紫外-可见分光光度法

【知识目标】

通过本章的学习,掌握紫外-可见分光光度法分析的基本原理(朗伯-比尔定律)、紫外可见分光光度分析仪器的的工作原理、调试操作规程以及影响分光光度法分析的因素,了解紫外-可见分光光度计的类型及发展现状。

【能力目标】

独立操作常见紫外-可见分光光度计、应用紫外-可见分光光度法分析物质成分的含量。

第一节 紫外-可见分光光度法的原理

根据仪器分析方法进行的分类,紫外-可见分光光度法(UV-Vis)属于光学分析法中的光谱法。光谱法是基于物质与辐射能作用时,测量由物质内部发生量子化能级之间的跃迁产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度进行分析的方法。与物质相互作用的电磁波包括从 γ 射线到无线电波的所有电磁波谱范围,作用方式有发射、吸收、反射、折射、散射、干涉、衍射、偏振等。下面介绍紫外-可见吸收光谱法。

一、分光光度法的定义及特点

1. 分光光度法

紫外-可见分光光度法也称紫外-可见吸收光谱法。它是利用物质对200~760 nm波长的光的选择性吸收而进行物质含量分析的方法。又因200~760 nm光辐射提供的能量刚好与物质中原子的价电子能级跃迁所需的能量相当,所以紫外-可见分光光度法又称电子光谱法。

我们周围的许多物质都有颜色,如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 、 CuSO_4 的水溶液分别为橙红色、紫红色和蓝色。当然也有一些物质没有颜色或其颜色不易被人们所觉察。但是在一定的条件下,可以通过和另外一种物质发生化学反应,生成颜色较明显的有色化合物。例如,硫酸亚铁溶液虽然没有颜色,但pH在3~9时, Fe^{2+} 与邻二氮菲反应能生成橙红色的络合物; Fe^{3+} 与 SCN^- 反应能生成血红色的物质等。并且溶

液颜色深浅与其浓度有关，颜色越深，浓度越大，反之亦然。

通过比较同种物质溶液颜色深浅来测定物质含量的方法称为比色分析法。比色分析时直接用眼睛观察并比较溶液颜色深浅以确定物质含量的方法称为目视比色法。用仪表代替人眼，采用被测溶液吸收的单色光作为入射光源，测量溶液吸光度的分析方法称为分光光度法，也称吸光光度法。用可见光源测定有色物质的方法称为可见分光光度法，所用仪器称为可见分光光度计。用紫外光源测定无色物质的方法称为紫外分光光度法，所用仪器称为紫外分光光度计。两种仪器结构原理相同，所以可以合并成一个仪器称为紫外-可见分光光度计。

2. 紫外-可见分光光度法的特点

(1) 灵敏度高。一般适用于微量组分的分析，可测至 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的痕量组分。

(2) 准确度高。相对误差为 $2\% \sim 5\%$ ，能够满足微量组分测定对准确度的要求。如采用精密分光光度计测量，相对误差还可减少至 $1\% \sim 2\%$ ，准确度会更高。

(3) 分析速度快。操作简便快速，仪器设备也不复杂，只要将样品处理成适于测定的溶液、上机测定即可得到结果。

(4) 应用范围广。几乎所有的无机离子和许多有机化合物都可直接或间接地用此法测定。

(5) 发展前景好。随着计算机的普及应用和科学技术的不断发展，分析仪器智能化程度更高，为人类提供的信息也将更加全面和准确。

二、光的基本性质

实验证明，不仅无线电波是电磁波，光、X射线、 γ 射线也都是电磁波。那么，光既然是电磁波，就具有波和粒子的二象性。光的最小单位是光子，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：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2-1)$$

式中： E ——能量，eV；

h ——普朗克常数， 6.626×10^{-34} ，J·s；

ν ——频率，Hz；

λ ——波长，nm；

c ——光速，m/s（真空中约为 3.0×10^8 m/s）。

从式 (2-1) 可知，光子的能量 E 与频率 ν 或波长 λ 相对应，波长越长能量越小，波长越短能量越大。

电磁辐射的覆盖范围很大，为了对各种电磁波有个全面的了解，人们按照波长或频率的顺序把这些电磁波排列起来，这就是电磁波谱（表 2-1）。

表 2-1 电磁波谱

电磁辐射名称	波长范围	频率/MHz	光子能量/eV
γ 射线	$5 \times 10^{-3} \sim 0.1 \text{ nm}$	$6 \times 10^{13} \sim 3 \times 10^{12}$	$2.5 \times 10^6 \sim 8.3 \times 10^3$
X 射线	$0.1 \sim 10 \text{ nm}$	$3 \times 10^{12} \sim 3 \times 10^{10}$	$1.2 \times 10^6 \sim 1.2 \times 10^2$
远紫外光	$10 \sim 200 \text{ nm}$	$3 \times 10^{10} \sim 1.5 \times 10^9$	$125 \sim 6$
紫外	$200 \sim 400 \text{ nm}$	$1.5 \times 10^9 \sim 7.6 \times 10^8$	$6 \sim 3.1$
可见光	$400 \sim 760 \text{ nm}$	$7.5 \times 10^8 \sim 4 \times 10^8$	$3.1 \sim 1.7$
红外光	$0.76 \sim 50 \mu\text{m}$	$4 \times 10^8 \sim 6 \times 10^6$	$1.7 \sim 0.02$
远红外光	$50 \sim 1\,000 \mu\text{m}$	$6 \times 10^6 \sim 3 \times 10^5$	$2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-4}$
微波	$0.1 \sim 100 \text{ cm}$	$3 \times 10^5 \sim 3 \times 10^3$	$4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-7}$
无线电波	$1 \sim 1\,000 \text{ m}$	$3 \times 10^2 \sim 0.3$	$4 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-10}$

可见光就是可以直接用肉眼观察到的光,其波长范围为 $400 \sim 760 \text{ nm}$ 。在该范围内,不同波长的可见光对人眼产生不同的刺激,人眼感觉到的效果就呈现不同的颜色,波长与颜色的关系如图 2-1 所示。我们将具有一个波长的光称为单色光。我们所看到的溶液的颜色不能称为单色光,因单色光只有一个波长。肉眼观察到的颜色最多只能称为近似的单色(相对于人眼的分辨率来说)。各种单色光之间并无严格的界限,如绿色光就包括 $500 \sim 560 \text{ nm}$ 的各种单色光。含有多种波长的光称为复合光。如人们日常所见的白光,就是单色光按一定比例混合而产生的一种综合效果。如果把图 2-2 中位置相对应的两种色光按一定强度比例混合,就可以得到白光,这两种色光通常称为互补色。如青光与红光互补,绿光与紫光互补等。

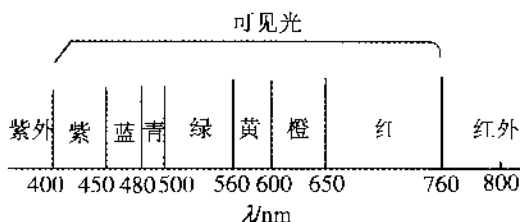


图 2-1 可见光的颜色与波长

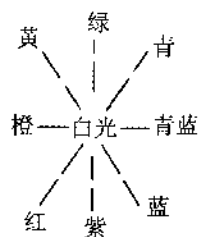


图 2-2 互补光示意图

三、物质对光的选择性吸收

1. 溶液的颜色及光吸收曲线

物质之所以会有颜色,是由于溶液对不同波长的光选择性吸收的结果。例如 KMnO_4 溶液呈紫色,原因是当白光通过 KMnO_4 溶液时,它选择性地吸收了白光中的绿色光 ($500 \sim 560 \text{ nm}$),其他色光则不被吸收而透过溶液。从互补规律可知,透