

实验室理论与操作实务

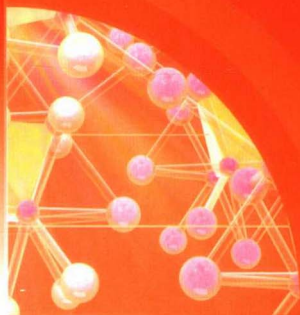
SHIYANSHI LILUN YU CAOZUO SHIWU

化学实验员简明手册

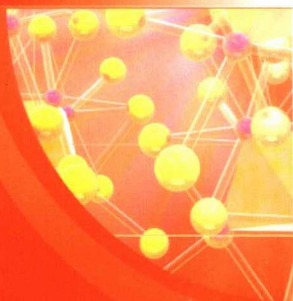
• 仪器分析篇

韩华云 主编

HUAXUE
SHIYANYUAN
JIANMINGSHOUCE



YIQI
FENXIPIAN



 中国纺织出版社

实验室理论与操作实务

化学实验员简明手册

· 仪器分析篇

韩华云 主编



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书包括紫外—可见光谱分析、荧光分析、红外光谱、原子吸收光谱、原子发射光谱、电分析化学、气相色谱、高效液相色谱和其他仪器分析方法简介共九章内容,主要围绕不同仪器分析方法的应用进行讲述,同时对方法原理、仪器的结构、安装和故障排除做了简单介绍,对有内在联系的方法做了归纳。

本书语言流畅、叙述简洁易懂,并配有例题和思考题,可作为高等院校化工、纺织、环境、生物、地质等专业的教材,也可作为化学实验室工作者自学和培训的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学实验员简明手册·仪器分析篇/韩华云主编. —北京:中国纺织出版社,2007.6

(实验室理论与操作实务)

ISBN 978-7-5064-4363-0

I. 化… II. 韩… III. ①化学实验—手册②仪器分析—手册
IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 049120 号

策划编辑:秦丹红	责任编辑:阮慧宁	特约编辑:李浩南 安茂华
责任校对:余静雯	责任设计:李 然	责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027

邮购电话:010—64168110 传真:010—64168231

http://www.c-textilep.com

E-mail: faxing@c-textilep.com

中国纺织出版社印刷厂印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2007 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

开本:880×1230 1/32 印张:12.75

字数:329 千字 印数:1—4000 定价:30.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

序

化学是生命科学、材料科学、环境科学、能源科学、信息科学等领域的重要基础。在解决人类社会 development 过程中的问题、提高人类生活质量等方面,化学研究一直发挥着重要作用。

化学是一门实验科学。为了帮助广大化学化工工作者迅速掌握化学中一般的实验技术,指导其胜任实验室的基本工作,郑州大学分析测试中心和中国纺织出版社组织多位长期从事化学实验研究的专家编写了这套《化学实验员简明手册》。这套书的特征在于注重理论与实际操作的结合以及基本技能的介绍。以实际操作为主体,辅以必要的理论知识。对从事化学实验室工作的科研人员来说,是一套不可多得的案头书。

丛书共分为三册:《化学实验员简明手册·实验室基础篇》、《化学实验员简明手册·化学分析篇》和《化学实验员简明手册·仪器分析篇》。《化学实验员简明手册·实验室基础篇》对化学实验室中常用的基础知识,包括实验室设计、实验室中常用仪器和器皿操作、实验室常用测试方法发展等加以介绍。《化学实验员简明手册·化学分析篇》介绍了实验室中常用的化学分析方法及基础理论,并对滴定分析法、重量分析法等作了较为详细的介绍,可以对具体的实验操作进行有益的指导。《化学实验员简明手册·仪器分析篇》概括了包括红外光谱、紫外光谱、色谱、核磁共振等实验室仪器的基本特征和实验技术。每本书后附以的附录内容,可以方便读者查阅使用。

丛书内容系统全面,篇幅适中。既可以作为实验室初级人员的入门书,也可以用于科研人员针对具体实验方案的设计与论证。可以相信,这套丛书的出版,必将使广大的实验室研究人员受益,对其基本技能的提高起到积极的作用。

A stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to Zhang Ben, the author of the preface.

2007年3月

前 言

本分册主要内容为仪器分析,仪器分析作为分析化学的重要组成部分,广泛应用于工农业生产和科学研究中。借助于紫外、红外、质谱和核磁共振四大谱,可以对有机化合物进行定性分析;利用色谱分析法可以对复杂体系进行高效分离,同时实现目标物的定性定量分析;利用原子吸收、原子发射光谱可以实现金属元素快速定性、定量分析。

本书是作者多年来教学研究和实践的系统总结,主要围绕不同仪器分析方法的应用进行阐述,同时对分析原理、仪器结构、安装和故障排除做了系统介绍,对有内在联系的方法做了归纳。力求语言流畅、叙述简明易懂,并配有例题和思考题,具有较广泛的适用性,使更多的化学工作者特别是化学实验员了解各种仪器分析法的原理和应用。

该分册主编韩华云博士编写了第一、第二、第四章,副主编刘红霞编写第五、第八章,副主编高琳编写第九章,刘虹编写第三、第七章,平林编写第六章,由张书胜和韩华云统稿。

在编写过程中,郑州大学化学系分析组的老师给予了热情的鼓励和帮助,并付出了辛勤的劳动。在本书出版之际,对他们表示衷心的感谢。

限于编者的学识和水平,对于该分册存在的缺点和错误,恳请读者批评指正。

编 者

2007年1月于郑州大学

目 录

第一章 紫外—可见光谱分析法	001
第一节 紫外—可见光谱分析法的基本原理	001
一、电磁辐射的性质	001
二、电磁波谱	003
三、电子跃迁的类型及基团分类	007
四、紫外—可见吸收光谱图	009
五、常见有机化合物的紫外吸收光谱	012
六、紫外—可见光谱分析法定量分析的依据	014
第二节 紫外—可见分光光谱仪	017
一、紫外—可见分光光谱仪的结构	017
二、常见紫外—可见分光光谱仪的类型	022
三、紫外—可见分光光谱仪的安装要求	024
第三节 紫外—可见分光光谱分析测试技术	025
一、紫外—可见分光光谱仪的校正	025
二、分析样品的制备	026
三、紫外—可见光谱分析法的应用	029
思考与练习	042
第二章 荧光光谱分析法	044
第一节 荧光光谱分析法的基本原理	044
一、荧光的产生	044
二、物质的激发光谱和荧光光谱	048
三、荧光光谱与荧光物质结构的关系	049

四、荧光强度与荧光物质浓度的关系	052
第二节 荧光光谱仪	053
一、荧光光谱仪的结构	053
二、荧光光谱仪的校正	056
第三节 荧光光谱分析测试技术	060
一、荧光定量分析方法	060
二、影响荧光光谱的因素	063
三、无机物的荧光分析	070
四、有机物的荧光分析	073
思考与练习	075
 第三章 红外光谱分析法	076
第一节 红外光谱分析法的基本原理	076
一、红外光谱法的特点	076
二、红外光谱与分子结构的关系	076
第二节 红外光谱仪	082
一、红外光谱仪的发展	082
二、红外光谱仪的结构	082
三、红外光谱仪的安装要求及使用注意事项	086
第三节 红外光谱分析测试技术	090
一、固体样品的制备	091
二、液体样品的制备	093
三、气体样品的制备	094
四、聚合物样品的制备	095
五、红外光谱分析	097
六、特殊的红外测试技术	099
思考与练习	104
 第四章 原子吸收光谱分析法	106

第一节 原子吸收光谱分析法的基本原理	106
一、原子吸收光谱简介	106
二、原子吸收光谱法的定量分析基础	109
三、原子吸收光谱分析法的特点	111
第二节 原子吸收分光光谱仪	112
一、原子吸收分光光谱仪的结构	112
二、常见原子吸收光谱仪的类型	120
三、原子吸收光谱仪的安装使用和故障排除	121
第三节 原子吸收光谱分析测试技术	123
一、定量分析方法	123
二、实验条件的选择及干扰消除方法	127
三、样品预处理	135
四、原子吸收分析法的灵敏度和检出限	141
五、测定实例	147
第四节 原子荧光光谱法	149
一、原子荧光光谱分析的基本原理	149
二、原子荧光光谱仪简介	151
三、原子荧光光谱分析法的特点和应用	153
思考与练习	154
 第五章 原子发射光谱分析法	 156
第一节 原子发射光谱分析法的基本原理	157
一、原子发射光谱简介	157
二、原子发射光谱的特性	159
第二节 原子发射光谱仪	159
一、原子发射光谱分析仪的结构及工作原理	159
二、常见原子发射光谱仪的类型	171
三、原子发射光谱仪的安装与维护	173
第三节 原子发射光谱的定性与半定量分析法	174

一、定性分析	174
二、半定量分析	175
第四节 原子发射光谱的定量分析法	176
一、定量分析的基本关系式	176
二、乳剂特性曲线	178
三、定量分析方法	180
第五节 原子发射光谱分析测试技术	184
一、样品预处理	184
二、光谱背景干扰及其消除方法	188
三、定量分析工作条件的选择	190
四、定性分析实例	191
第六节 电感耦合等离子体发射光谱	193
一、ICP 光谱仪的主要结构	194
二、ICP 光谱仪的分析特点	198
三、ICP 炬管的维护和检修	198
思考与练习	199
 第六章 电化学分析法	 200
第一节 电化学基础知识	201
一、电化学电池	201
二、电极电位	202
三、电极的类型	204
第二节 电位分析法	206
一、电位分析法基本原理	206
二、离子选择性电极(膜电极)	208
三、电位分析法及其应用	217
第三节 电导分析法	222
一、电导分析法的基本原理	222
二、电导分析方法	227

第四节 电解分析法	228
一、电解分析法的基本原理	228
二、电解分析法的应用	233
第五节 库仑分析法	235
一、库仑分析法的基本原理	235
二、库仑分析法及其应用	236
第六节 极谱和伏安分析法	238
一、经典极谱法	239
二、近代极谱法简介	246
三、溶出伏安法	248
思考与练习	250
 第七章 气相色谱法	 252
第一节 色谱分析法的基本原理	252
一、色谱法简介	252
二、色谱分析法的原理	252
三、色谱的分类	253
第二节 气相色谱分析法的基本理论	256
一、色谱法的重要参数	256
二、平衡塔板理论	260
三、速率理论	261
第三节 气相色谱仪	263
一、气路系统	264
二、进样系统	264
三、分离系统	265
四、检测系统	265
五、记录系统	269
第四节 气相色谱固定相	269
一、固体固定相	269

二、液体固定相	270
三、多孔聚合物固定相	272
第五节 色谱柱的制备与分离条件的选择	273
一、色谱柱的制备	273
二、分离条件的选择	273
第六节 气相色谱定性分析	277
一、利用保留值定性	278
二、利用异构体保留值随分子结构或性质变化的 规律性定性	279
三、利用选择性检测器定性	280
四、利用官能团分类试剂定性	280
五、利用两谱联用定性	281
第七节 气相色谱定量分析	281
一、峰面积的测量	281
二、定量校正因子	283
三、色谱定量方法	284
第八节 气相色谱法的应用	287
一、石油、化工方面有机物的分析	288
二、在医药方面的分析	289
三、在食品方面的分析	290
四、在环境保护方面上的分析	291
思考与练习	292
第八章 高效液相色谱法	294
第一节 高效液相色谱法简介	294
一、高效液相色谱分类	294
二、高效液相色谱的特点及发展趋势	295
第二节 高效液相色谱仪	296
一、溶剂储存器及溶剂脱气	296

二、高压输液系统	297
三、进样系统	298
四、柱分离系统	299
五、检测系统	300
第三节 固定相和流动相	305
一、固定相	305
二、流动相	308
第四节 高效液相色谱分离方法的选择及应用	312
一、高效液相色谱分离方法的选择	312
二、高效液相色谱的定性、定量分析方法	315
三、液相色谱分析中常出现的问题及解决方法	318
四、液相色谱仪的日常维护及注意事项	326
五、样品预处理	328
思考与练习	332
 第九章 其他仪器分析方法简介	 334
第一节 X 射线荧光光谱分析法	334
一、X 射线荧光光谱分析法基本原理	335
二、X 射线荧光光谱仪	336
三、X 射线荧光分析法的应用	337
第二节 原子质谱分析法	339
一、原子质谱仪	340
二、电感耦合等离子体质谱分析法	346
第三节 分子质谱分析法	349
一、分子质谱仪	349
二、分子质谱的表示方法	352
三、分子质谱中主要离子峰	353
四、分子质谱分析法的应用	354
五、傅里叶变换质谱仪	355

第四节 核磁共振波谱分析法	356
一、核磁共振光谱法的基本原理	356
二、核磁共振波谱仪	357
三、化学位移和核磁共振谱	359
第五节 热分析	362
一、热重法	362
二、差热分析	364
三、差示扫描量热法	367
第六节 毛细管电泳	371
一、影响分离效率的因素	372
二、毛细管电泳仪器	373
三、毛细管电泳分离模式	374
思考与练习	375
部分习题答案	376
附录 I 原子吸收分析标准储备液的配制	381
附录 II 原子发射光谱法中元素的主要灵敏线	385
参考文献	387

第一章 紫外—可见光谱分析法

在仪器分析中,紫外—可见光谱分析法是历史悠久、应用最广的一种光学分析方法。它是利用被测物质的分子对光的特征吸收进行定性和定量分析的一种方法。按所吸收光的波长区域不同,分为紫外光谱法和可见光谱法,合称为紫外—可见光谱分析法,又称为紫外—可见分光光度法。由于它具有灵敏度高、精密度和准确度高、选择性好、应用范围广、操作方便、仪器便宜等优点,已成为医学、药学、食品检验、冶金化工、环境保护等方面不可缺少的分析手段。目前为止,元素周期表中的 103 种元素,能用紫外—可见光谱分析法测定的已达 65 种,美国药典用紫外—可见光谱分析法测定含量的药品有 399 种,在中国药典中用紫外—可见光谱分析法测定含量的有 131 种。在有机定量分析方面,紫外—可见光谱分析法仅次于色谱。

第一节 紫外—可见光谱分析法的基本原理

一、电磁辐射的性质

光是一种电磁辐射(电磁波),是一种以巨大速度通过空间传播的光量子流,它既具有波动性,也具有微粒性。电磁辐射的这种波粒二重性可以用波动力学统一起来。

1. 电磁辐射的波动性

电磁辐射在传播时表现出波的性质,如反射、折射、衍射、干涉和散射等就是电磁辐射的波动性。同其他的波不同,电磁辐射的传播,可以不需要任何物质作为媒介。电磁辐射的波动性,可以用频率、速度和波

长等参数来描述。频率 ν 是电磁波每秒内场振动的次数,单位是秒⁻¹ (s^{-1}),这一量纲称为赫兹,用 Hz 表示。波的传播速度 c_i 是通过某介质时波面的移动速度,单位是厘米/秒 (cm/s)。波长 λ_i 是相邻两个波峰或波谷间的直线距离,单位为厘米 (cm)。辐射的速度、频率和波长之间的关系为:

$$c_i = \lambda_i \nu \quad (1-1)$$

应该注意,辐射的频率只决定于辐射源,与介质无关。与此相反,传播速度和波长则与介质有关,辐射通过的介质不同,它们有不同的数值。因此,频率更能表征电磁辐射的特性。

真空中,电磁辐射的传播速度与频率无关,且有最大值,用符号 c 表示, c 的数值已准确测定, $c = 2.997924 \times 10^{10} cm/s \approx 3 \times 10^{10} cm/s$ 。

有时用波数来描述电磁辐射,波数 σ 的定义是每厘米内该波的振动次数。当在真空的波长用厘米表示时,波数就等于 $1/\lambda$,波数的单位是厘米⁻¹ (cm^{-1})。

2. 电磁辐射的微粒性

爱因斯坦发现,光电效应明显地表现出电磁辐射的微粒性,如果仅用电磁辐射的波动模型来解释辐射能的吸收和发射是完全不适用的,必须把电磁辐射看作是不连续的能量微粒,即光子。光子的能量取决于辐射的频率,可写成:

$$E = h\nu \quad (1-2)$$

式中: h ——普朗克(planck)常数,它的数值为 $6.62618 \times 10^{-34} J \cdot s$ 。

这个公式把属于微粒的光子能量与属于波动的辐射频率联系起来。光子的能量若用波长表示,则:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-3)$$

光子的能量常用与能量成正比的频率(Hz)、波数(cm^{-1})等单位来表示。电子伏特(eV)也是用来表示光子能量的单位。电子伏特是一个电子通过一伏特的电位差所获得的能量。辐射能还可以用每摩尔所具有的能量来表示。常用焦/摩尔(J/mol)为单位。

3. 电磁辐射的波粒二象性

通过下面两个公式,可以说明电磁辐射的波粒二象性。

(1) 普朗克公式。即物质吸收或发射的能量大小与辐射的频率成正比:

$$E = h\nu$$

(2) 爱因斯坦光子学说公式。即光子的波长 λ 与动量 p 之间的关系式:

$$p = mc = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1-4)$$

两式中,左边的 E 和 p 是表征粒子性的物理量,右边的 ν 和 λ 是表征波动性的物理量,这两种性质通过普朗克常数 h 定量地联系起来,从而揭示了光的二象性的本质。

4. 电子也具有波动性——德布罗意的物质波

对于电子这样的实物粒子,其粒子性早在电子发现时就已得到人们的公认,但电子的波动性就不容易被发现。1924 年法国年轻的物理学家德布罗意在光的波粒二象性的启发下,大胆地提出了实物粒子、电子、原子等也具有波粒二象性的假设。并预言了高速运动的电子的波长 λ 符合公式:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-5)$$

式中: m ——电子的质量;

h ——普朗克常数;

p ——电子的动量;

v ——电子的速度。

这种电子波被称为物质波,亦称德布罗意波。1927 年, Davisson 和 Germer 应用 Ni 晶体进行的电子衍射实验证实了电子的这种波动性。

二、电磁波谱

大多数分子是由两个或两个以上的原子构成,所以,分子结构比单一