

中等职业学校规划教材

仪器分析

第三版

谭湘成 主编



化学工业出版社

仪器分析

—— 第三版 ——

ISBN 978-7-122-01877-9



9 787122 018779 >

定价：26.00元

中等职业学校规划教材

仪器分析

第三版

谭湘成 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是在 2001 年出版的《仪器分析》第二版基础上修订而成的。全书共十一章，内容包括紫外可见分光光度法、红外光谱法、原子吸收分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法、电位分析、库仑分析、电位溶出分析与极谱分析、原子发射光谱分析、质谱分析、核磁共振波谱分析、X 射线荧光分析。为便于教学，编排了适量例题、习题或思考题，部分章节还附有教学建议。

本书为中等职业学校工业分析专业教材。书中有较多应用知识，亦可作厂矿分析技术人员的参考书。

仪器分析

第三版

主编 谭湘成

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析/谭湘成主编. —3 版. —北京: 化学工业出版社, 2008.1

中等职业学校规划教材

ISBN 978-7-122-01877-9

I. 仪… II. 谭… III. 仪器分析-专业学校-教材
IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 008588 号

责任编辑: 王文峡

文字编辑: 林 丹

责任校对: 吴 静

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市白帆印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 17 字数 413 千字 2008 年 2 月北京第 3 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

第一版 前 言

本书是在使用多年的《仪器分析》讲义基础上，根据1987年2月化工部化工中专工业分析专业教材编委会在广州会议修订的“仪器分析教学大纲”所规定的教学内容修改编写而成的。

仪器分析方法包括的内容很广，本书根据教学大纲的要求，重点阐述比色及可见紫外分光光度分析、原子吸收光谱分析、气相色谱分析、电位分析；对红外光谱分析、液相色谱分析、库仑滴定分析、极谱分析、原子发射光谱分析作精简论述；对于教学大纲不要求的质谱分析、核磁共振波谱分析、X射线荧光分析也作了极简单介绍，作为选修内容。本节各章的重点是仪器分析方法原理，仪器结构原理，定性定量方法，操作条件的选择。本书注重实践经验和指导实践的基本理论、基本知识，也注意到了内容精简适用，通俗易懂。

本书1983年编写成讲义试用多年，后经化工部化工中专工业分析专业教材编委会征稿，评审择优，1988年11月编委会又讨论并通过了编写大纲，重新编写。由湖南化工学校谭湘成担任主编，并编写了第一、二、五、六、七、八、十一章，北京化工学校秦世瑞编写第三、四、九、十章，由谭湘成负责统稿。1989年12月教材编委会在湖南株洲召开了审稿会，由新疆化工学校高级讲师刘德生担任主审。

限于水平，缺点和错误难免，敬请各位同仁、读者批评指正。

编者

1990年6月

第二版 前 言

本书第一版自1991年出版以来已有10年,得到同仁的支持和认可,在此深表谢意。由于现代仪器分析技术的高速发展,本书有必要对一部分内容进行去旧更新,并同时兼顾高等职业教育的需要。建议“中职”学好第二章紫外-可见分光光度法、第四章原子吸收光谱法、第五章气相色谱法、第六章高效液相色谱法、第七章电位分析法,其他作自学或选学内容。“高职”则要求知识面、技术面宽一点,除第十一章为选修内容外,其他基本上都应作必修内容。但是就业方向不同,侧重点应有区别,例如去地质、冶金系统就业者,色谱分析的学习课时可减少,而原子发射光谱分析,特别ICP光谱应该学习和了解。如果从事环境监测则溶出伏安法必须学习。

本书注重理论的应用性和通俗性,注重知识应用和技能的介绍。例如火焰原子吸收法应用表,列举了十多个常见元素的实测方法,按表中的操作条件,就可完成常见元素的测定。又例如色谱数据处理机的应用,其具体操作也作了介绍。高效液相色谱在农药、医药获得较广的应用和发展,故本书充实了一些内容。ICP多通道自动光谱,是测定各种元素的快速准确的先进方法,本书增补了这方面的知识。

李继睿参加了第三章红外分光光度的编写。张桂文对少数实验资料提供了帮助。本书初稿完成后,李继睿对全稿进行阅读核查,然后由主编再详细检查修改,最后又由张桂文阅览。虽然工作比较细致,但限于水平,不妥之处仍然难免,敬请同仁、读者批评指正。

编者

2001年6月

第三版 前 言

1991年本书第一版问世，满足了当时教学的需要，在此基础上，2001年做了一些去旧更新工作出版了第二版，在过去的17年中，本书得到了同仁的认可和支持，在此深表感谢。

为提高教学质量，因材施教显得十分重要。此次对教材部分内容进行了完善，例如增补应用实例的计算示范，解决部分同学计算难的问题。此次还对本书的必学内容提出了教学建议，如可见分光光度法、原子吸收光谱法、电位分析法、气相色谱及高效液相色谱法。

本书注重理论的应用性和通俗性，注重技能的介绍，许多应用实例以列表形式作了介绍，有些经验的分析工作者即可根据表中的实验条件，制订出操作规程，进行样品分析。此次增补的应用实例计算示范、教学建议及评述，力求使学生在有限的学时里熟练掌握重点内容和专业技能。

笔者虽有40余年工作经历，但限于水平，书中难免存在不妥之处，欢迎各位同仁、读者批评指正。

编者

2008年1月

高教

第 3 版

目 录

第一章 绪论	1
一、仪器分析方法分类	1
二、仪器分析的作用	2
三、仪器分析的发展概况	4
思考题	4
教学建议	5
拓展知识	5
第二章 紫外-可见分光光度法	8
第一节 概述	8
第二节 物质对光的选择性吸收	9
一、光的特性	9
二、溶液颜色与物质对光的选择性吸收	10
三、吸收光谱曲线	10
四、吸收光谱曲线产生机理	11
第三节 光的吸收定律	11
一、朗伯 (Lambert) 定律	11
二、比耳 (Beer) 定律	12
三、朗伯-比耳定律	13
第四节 目视比色法与比浊法	14
一、基本原理	14
二、测定方法	14
第五节 紫外-可见分光光度计	15
一、紫外-可见分光光度计的主要部件	15
二、可见分光光度计	18
三、紫外分光光度计	19
四、双波长分光光度计	20
五、仪器波长的校正	21
第六节 紫外吸收光谱	22

00	一、紫外吸收光谱的产生	22
05	二、紫外吸收光谱中几个常用术语	23
05	三、有机化合物的特征吸收	23
05	第七节 紫外-可见分光光度法的应用	26
35	一、定性分析	26
67	二、定量分析	28
45	三、差示光度法	33
35	四、导数分光光度法简介	34
05	第八节 显色与操作条件的选择	34
00	一、显色反应与显色剂	34
18	二、影响显色反应的因素	37
52	三、参比溶液的选择	39
52	四、分光光度分析中的最佳浓度范围	40
78	思考题	41
18	习题	41
28	填空练习题	42
78	选择练习题	43
62	教学建议	44
02		
	第三章 红外分光光度法	45
78	第一节 概述	45
78	一、红外线与红外分光光度法	45
72	二、红外光谱图的表示方法	45
78	三、红外吸收光谱的应用	46
88	第二节 基本原理	47
00	一、红外吸收光谱的产生	47
00	二、振动的形式	47
10	三、吸收峰	49
10	四、吸收峰的位置	51
50	五、特征基团频率和特征吸收峰	52
80	第三节 红外分光光度计	57
10	一、色散型红外光谱仪	57
20	二、傅里叶变换红外光谱仪	59
70	三、波长的校正	60
80	第四节 定性定量分析	61
80	一、制样	61
	二、定性分析	62
70	三、定量分析	65
70	思考题	68
	第四章 原子吸收光谱法	69

第一节 概述	69
第二节 基本原理	70
一、基态原子的产生	70
二、共振线与吸收线	70
三、积分吸收与峰值吸收	72
四、火焰中基态原子浓度与定量公式	73
第三节 原子吸收分光光度计	74
一、光源	75
二、原子化系统	76
三、分光系统	80
四、检测系统	81
第四节 定量分析方法	82
一、工作曲线法	82
二、标准加入法	83
三、间接分析法	84
第五节 测量条件的选择	85
一、分析线的选择	85
二、光谱通带的选择	86
三、空心阴极灯工作电流的选择	86
四、燃烧器高度的选择	87
五、火焰的选择	87
六、样品的制备方法及试样量	87
七、光电倍增管负高压的选择	87
第六节 干扰因素及消除方法	87
一、化学干扰及消除	88
二、物理干扰及消除	90
三、光谱干扰及消除	90
第七节 灵敏度及检出极限	91
一、灵敏度(S)	91
二、检出极限(DL)	92
第八节 原子荧光光度分析简介	93
思考题	94
习题	95
填空练习题	95
选择练习题	95
教学建议	96
第五章 气相色谱法	97
第一节 概述	97
一、色谱法简介	97

二、色谱法的分类	97
三、气相色谱法的特点	98
第二节 气相色谱仪	99
一、色谱图及有关名词	99
二、气相色谱仪	101
第三节 气相色谱检测器	104
一、检测器的分类	105
二、检测器的性能指标	105
三、热导池检测器	107
四、氢火焰离子化检测器	110
五、电子捕获检测器	112
六、火焰光度检测器 (FPD)	114
第四节 气相色谱固定相	115
一、固体固定相	115
二、液体固定相	116
三、合成固定相	122
四、色谱柱的制备	123
五、应用实例	124
第五节 气相色谱定性方法	127
一、用纯物质对照定性	127
二、保留指数定性	127
三、经验规律定性	128
四、与其他方法结合定性	129
第六节 气相色谱定量分析	129
一、峰面积的测量方法	129
二、定量校正因子	130
三、定量方法	133
四、色谱数据处理机在气相色谱定量分析中的应用	136
第七节 基本理论及操作条件的选择	139
一、气相色谱的分离过程	139
二、塔板理论与柱效率	141
三、速率理论与影响柱效率的因素	142
四、分离度	144
五、气相色谱操作条件的选择	144
思考题	148
习题	148
填空练习题	149
选择练习题	150
教学建议	150
第六章 高效液相色谱法	152

50	第一节 概述	152
60	第二节 高效液相色谱仪	153
60	一、高压输液泵	153
60	二、梯度洗提装置	154
101	三、进样装置	154
101	四、色谱柱	155
201	五、检测器	156
30	第三节 高效液相色谱的类型	158
301	一、液-固吸附色谱	158
601	二、液-液分配色谱	160
801	三、离子交换色谱	162
111	四、空间排斥色谱(凝胶色谱)	163
30	第四节 基本理论	164
301	一、色谱柱性能参数	164
601	二、速率理论	165
801	三、高效液相色谱操作条件的优化	166
101	四、分离方法的选择	167
101	思考题	167
101	教学建议	168
70		
70	第七章 电位分析	169
80	第一节 概述	169
801	一、电化学分析方法	169
801	二、电极电位与溶液浓度的关系	169
801	三、指示电极与参比电极	170
90	第二节 直接电位法	172
901	一、电位法测溶液 pH 值	173
901	二、离子选择性电极的类型	179
901	三、离子选择性电极的选择性	182
901	四、定量方法	182
111	五、影响测定的因素	187
90	第三节 电位滴定法	188
901	一、电位滴定的仪器装置	188
901	二、确定终点的方法	188
901	三、电位滴定的类型	191
901	四、自动电位滴定简介	193
901	五、死停终点法	194
901	思考题	195
901	习题	195
901	填空练习题	196

教学建议	197
第八章 库仑分析法	199
第一节 概述	199
第二节 基本原理	200
一、法拉第电解定律	200
二、影响库仑分析的因素	200
第三节 库仑滴定	201
一、库仑滴定装置	201
二、滴定方法	202
三、库仑滴定终点的指示方法	204
四、滴定剂的外部产生法	204
思考题	205
习题	205
第九章 极谱分析与溶出伏安法	206
第一节 概述	206
一、极谱分析的基本装置及分析过程	206
二、极谱分析特点	207
第二节 半波电位与极谱定性	207
一、定性依据	207
二、半波电位的测量和定性方法	208
第三节 极谱定量分析	208
一、扩散电流	208
二、干扰电流及其消除	209
三、极谱定量分析	210
第四节 示波极谱法	212
一、基本原理	212
二、与经典极谱法的区别及特点	213
三、定性与定量分析	214
四、影响峰电流的因素	214
第五节 溶出伏安法	215
一、阳极溶出伏安法	215
二、阴极溶出伏安法	218
三、电位溶出分析法	219
思考题	221
习题	222
第十章 原子发射光谱	223
第一节 概述	223

701	一、光谱分析的基本原理	223
	二、光谱分析的特点	224
80	第二节 光谱分析的仪器	225
901	一、光源	225
003	二、摄谱仪	226
005	三、观测系统	227
00	第三节 光谱定性定量分析	228
105	一、光谱定性分析	228
105	二、光谱定量分析	230
305	三、光谱半定量分析	232
40	第四节 ICP 光谱法	233
105	一、方法特点	233
505	二、基本原理	234
305	三、ICP 光谱的仪器设备	234
	四、干扰与检出限	236
605	思考题	238
805		
	第十一章 三种仪器分析方法简介	239
70	第一节 质谱分析法	239
705	一、质谱分析概述	239
705	二、质谱仪	241
805	三、质谱分析的应用	243
805	四、色谱-质谱联用	245
80	第二节 核磁共振波谱法	246
005	一、基本原理	246
015	二、核磁共振波谱仪	247
915	三、核磁波谱与分子结构的关系	248
91	第三节 X 射线荧光分析	250
815	一、概述	250
115	二、基本原理	251
115	三、X 射线荧光光谱仪	252
315	四、定性定量方法	255
115	五、应用	256
415	思考题	256
015		
	附录 国际相对原子质量表	258

第一章

绪 论

分析化学是研究物质组成的科学，它包括化学分析、仪器分析两部分。化学分析包括滴定分析和称量分析，它是根据物质的化学性质来测定物质的组成及相对含量。仪器分析的方法很多，它是根据物质的物理性质或物质的物理化学性质来测定物质的组成及相对含量。仪器分析需要精密仪器来完成最后的测定，它具有快速、灵敏、准确的特点。化学分析是基础，仪器分析是目前的发展方向。

仪器分析自 20 世纪 60 年代以来发展速度极快，新的仪器、新的方法不断涌现，使分析化学进入黄金时代。仪器分析在我国的石油、化工、冶金、地质、国防、环境保护、生命科学等领域的应用突飞猛进。在精密仪器分析制造方面也发展迅速，自动化和半自动化仪器不断出现，目前分析仪器开始进入微机化，能自动扫描、自动处理实验数据，自动、准确打印分析结果。仪器分析应用日趋广泛，前途宽广。

一、仪器分析方法分类

根据测定的方法原理不同，可分为光化学分析法、电化学分析法、色谱法、其他分析法等四类。

(一) 光化学分析法

光化学分析包括吸收光谱、发射光谱两类，它是基于物质对光的选择性吸收或被测物质能激发产生一定波长的光谱线来进行定性、定量分析。它包括下列方法。

(1) 比色法 比较溶液颜色深浅来确定物质含量的分析方法。它包括目视比色法、光电比色法。

(2) 分光光度法 又称吸光光度法，是基于物质的分子或原子对光产生选择性吸收，根据对光的吸收程度来确定物质含量。它包括紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收分光光度法。

(3) 原子发射光谱法 基于物质中的原子能被激发产生特征光谱，根据光谱的波长及强度进行定性定量分析。

(二) 电化学分析法

基于物质的电化学性质，产生的物理量与浓度的关系来测定被测物质的含量。它包括下

列方法。

- (1) 电位分析法 直接电位法, 电位滴定法。
- (2) 电导分析法 直接电导法, 电导滴定法。
- (3) 库仑分析法 库仑滴定法, 控制电位库仑法。
- (4) 极谱分析法 经典极谱法, 示波极谱法, 溶出伏安法。

(三) 色谱分析法

基于物质在两相中分配系数不同而将混合物分离, 然后用各种检测器测定各组分含量的分析方法。目前应用最广的有如下四种方法。

- (1) 气相色谱分析 流动相为气体, 固定相为固体或液体者。
- (2) 高效液相色谱法 流动相为液体, 固定相为固体或液体者。
- (3) 薄层层析法 将载体均匀铺在一块玻璃板上形成薄层, 被测组分在此板上进行色谱分离, 用双波长薄层扫描仪自动扫描测定其含量。载体上被分离的被测物亦可刮下, 用其他方法测定之(如滴定法、分光光度法)。
- (4) 纸色谱 以层析纸作载体, 以水或有机溶剂浸析点在纸上的被测样品, 达到被测组分与其他组分彼此分离。

(四) 其他分析法

以上三种方法是目前最常见的分析方法, 由于仪器分析发展迅速, 其他仪器分析方法甚多, 如差热分析法、质谱分析法、放射分析法、核磁共振波谱法、X 射线荧光分析等。

二、仪器分析的作用

仪器分析在各个领域中的应用日趋广泛, 进展迅速, 由于科学技术的发展, 对现代分析化学提出许多新课题, 仪器分析与化学分析取长补短, 在各个战线上发挥重要作用。

(一) 石油工业和化学工业方面

建国 50 余年来, 我国石油工业和化学工业取得了巨大的成就, 分析化学在此领域中也取得了很大的进展, 先进的分析技术广泛应用于化工生产, 例如高效毛细管色谱, 红外和紫外光谱、核磁共振、色谱-质谱-计算机联用, 已在石油、化工的生产和科研中广泛应用。对原油中的气体、汽油、柴油至润滑油的组成都作了系统分析, 从而对我国石油有了一定的了解。对原油中 60~165℃ 的馏分, 用 80m 长、内径 0.3mm、以角鲨烷涂渍的毛细管柱进行色谱分析, 得到了 130 个色谱峰。还用毛细管色谱-质谱-计算机联用鉴定未知峰, 共鉴定出 123 个组分, 解决了复杂组分的测定。对石油中的无机元素, 采用了原子发射光谱、原子吸收光谱、X 射线荧光光谱、微库仑、极谱、离子选择性电极等先进分析手段, 解决了微量元素的分析。

对于有机化工厂的控制分析, 大型氮肥厂的气体分析, 石油工业的天然气、油田气、裂解气, 大都采用先进的气相色谱技术, 配有微机的色谱仪, 能自动画出色谱图、自动打印保留时间, 自动打印出分析结果, 大大提高了分析速度和准确度。

(二) 环境保护

近年来环境保护及其研究已在世界各地受到普遍重视。通过环境监测还揭示了一些奥妙, 例如饮软水区域的居民, 心血管病死亡率比饮硬水[含 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$]区域的高约 50%;

缺锂、钒区域冠心病死亡率显著增高；食道癌高发地，土质中钼、镁元素缺乏并发现亚硝酸和二级胺有致癌作用；高血脂引起心血管与缺锌、铜有关，动物实验也证明了这一点；癌组织分析，其中含镍、铍、镉、硒较多。法国一液相色谱工作者通过分析发现，香烟烟雾中含致癌物质苯并芘。水中、空气中的有害物质，农作物中的农药残毒，其含量都是微量，都需靠仪器分析手段来完成，故仪器分析是环境监测的顶梁柱，几乎所有现代分析手段，如气相色谱、液相色谱、原子吸收光谱、中子活化、火花质谱、电子探针、离子探针、电子光谱都得到应用。多种现代分析方法与计算机联用的大型监测站、监测车、监测船也在环境监测中得到应用和发展。

(三) 冶金分析

黑色冶金与有色冶金方面，化学分析在仲裁分析及湿法快速分析中仍继续起重要作用。由于仪器分析的发展，使分析速度、灵敏度和自动化程度有很大提高。成绩显著的是 ICP 原子发射光谱、原子吸收光谱、X 射线荧光光谱等。

由于炼钢速度加快，新钢种的研制及计算机对生产的自动控制，对分析提出新的要求。如氧气顶吹转炉炼钢只需二十多分钟，而炉前分析是关键。采用 ICP 光谱，X 射线荧光光谱，几分钟可测 20 多个元素，可电传在车间显示分析结果，满足了快速炼钢的要求。对钢铁及合金物相（成分、分布、形态、晶体结构等）及表面分析已采用电子探针、离子探针、电子光谱等。

(四) 药物分析

仪器分析在药物的结构分析、成分分析、中草药分析中得到了广泛应用。例如混合物分离方面，广泛采用气相色谱、液相色谱。药物的结构分析，近年来主要依靠红外光谱、紫外光谱、核磁共振、质谱分析等先进手段。

(五) 食品工业

食品是人类生存、社会发展的物质基础。人们膳食结构的好坏，不仅影响当代人的健康和寿命，还关系到子孙后代的生长发育和智力的发展。所以现代食品工业都要对食品中的有益成分和有害成分进行检测。

目前食品分析中除采用化学法外，已广泛应用紫外-可见分光光度分析法、原子吸收光谱法、气相色谱法。例如用原子吸收光谱法测定食品中的微量元素，用气相色谱仪测定农作物中的农药残毒及其他有机物，用氨基酸仪对食品中的氨基酸进行定性、定量测定。酿酒工业目前已广泛采用气相色谱进行控制分析。现代分析手段引入食品工业，大大促进了食品工业的发展，保证了食品的质量。

(六) 科学研究方面

各个科学领域，其研究工作必须有现代分析手段相配合，它是科学实验的眼睛，而现代分析的不断改进又促进科学技术的发展。例如 1953 年在生物学上出现了一次引人注目的重大突破，揭示了遗传之谜，发现了遗传密码——核糖核酸，从而使生物学进入了第三阶段的发展，即分子生物学阶段。生物学之所以发展到这一阶段，主要引入了大量的高精密实验观测手段和检测手段，如核磁共振波谱仪，激光发射光谱仪、色谱仪等，而高效液相色谱仪可以分析和制备核糖核酸。核糖核酸的提取和制备，对动植物品种改良带来可喜前景，科学家幻想将豆科植物根部有固氮作用的遗传密码注入稻种中，如果稻种的根部也有固氮作用，则稻田中就出现了千千万万个微型氮肥厂。