



中等专业学校教材

仪器分析

● 徐州化工学校 梁述忠 主编

化学工业出版社

0657
L414:1

中等专业学校教材

仪 器 分 析

徐州化工学校
梁述忠 主编

化 学 工 业 出 版 社
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/徐州化工学校 梁述忠主编. —北京: 化学工业出版社, 1998. 8

ISBN 7-5025-2126-7

I. 仪… II. 梁… 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 (98) 第 19400 号

中等专业学校教材

仪 器 分 析

—徐州化工学校

梁述忠 主编

责任编辑: 梁 虹

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 田彦文

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 9 1/4 字数 255 千字

1998 年 10 月第 1 版 2004 年 2 月北京第 4 次印刷

ISBN 7-5025-2126-7/G·614

定 价: 17.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

本书根据 1996 年 7 月全国化工中专教学指导委员会制定的《仪器分析教学大纲》教学内容及要求编写而成。1998 年 3 月在徐州化工学校召开了审稿会,对本书进行了审定。

本书对教学大纲规定的主要教学内容,按照基本原理、仪器结构、方法应用及实验条件选择的框架进行阐述。根据教学大纲的要求,紫外可见分光光度法、原子吸收光谱法、电位法、气相色谱法四章为必讲内容,红外吸收光谱法、原子发射光谱法、库仑法、高效液相色谱法四章为选讲内容,各校可根据具体情况选用。

为了反映出仪器分析的发展状况,扩大学生的知识面,本书在相应章节中简要介绍了一些新的实验技术及新型仪器。由于计算机技术在仪器分析中已得到广泛应用,书中对有关内容也有阐述。书中有关名词、术语、符号采用了国家标准 GB/T 14666—93《分析化学术语》,并注意了与习惯用法的衔接。

本书由徐州化工学校梁述忠担任主编,并编写第一、二、三、四、六七、八章,江西化工学校陈志超编写第五、九章,由梁述忠负责统稿。本书由新疆化工学校高级讲师刘德生担任主审。

由于编者水平有限,书中难免有一些错误和不当之处,敬请读者批评指正。

编者 1998 年 3 月

目 录

第一章 绪论	1
一、仪器分析及其与化学分析的区别联系	1
二、仪器分析的分类及主要内容	3
三、仪器分析在生产科研中的作用	7
四、仪器分析的发展趋势	8
思考题	9
第二章 紫外可见分光光度法	10
第一节 基本原理	10
一、光的性质及电磁波谱	10
二、物质对光的选择性吸收及吸收光谱	12
三、紫外可见分光光度法及其特点	14
四、朗伯-比尔定律	15
五、紫外可见吸收光谱的产生	18
第二节 紫外可见分光光度计	25
一、仪器类型及其特点	25
二、仪器构造及原理	28
三、几种国产分光光度计	32
第三节 紫外可见分光光度法的应用	37
一、定性分析	37
二、定量分析	39
* 三、差示分光光度法	43
* 四、配合物的研究	45
* 五、导数吸收光谱法	48
* 六、光度滴定法	49
第四节 实验条件的选择	50
一、显色反应条件的选择	50
二、仪器测定条件的选择	60
思考题	63

习 题	64
第三章 红外吸收光谱法	67
第一节 基本原理	67
一、红外吸收光谱及红外吸收光谱法	67
二、红外吸收光谱产生条件及红外吸收峰类型	69
三、分子振动方程及分子振动形式	70
第二节 红外分光光度计	73
一、色散型红外分光光度计	74
二、傅里叶变换红外分光光度计	77
三、样品的制备	78
第三节 红外吸收光谱法的应用	80
一、定性分析	80
二、定量分析	85
思考题	87
习 题	87
第四章 原子吸收光谱法	89
第一节 基本原理	89
一、原子吸收光谱的产生及原子吸收光谱轮廓	89
二、原子吸收光谱法及其特点	93
三、火焰中基态原子数与温度的关系	94
四、原子吸收的测量	96
第二节 原子吸收光谱仪	98
一、仪器类型	98
二、仪器结构原理	101
三、微机化原子吸收分光光度计	108
第三节 定量分析及方法评价	109
一、定量分析方法	109
二、方法评价	112
第四节 实验条件的选择	115
一、仪器测定条件的选择	115
二、干扰来源及消除方法	118
思考题	124
习 题	124

第五章 原子发射光谱法	125
第一节 基本原理	125
一、原子发射光谱的产生	125
二、原子发射光谱法及其特点	127
第二节 原子发射光谱仪	128
一、激发光源	128
二、分光系统	130
三、检测系统	132
第三节 原子发射光谱法的应用	136
一、定性分析	136
二、半定量分析	140
三、定量分析	141
思考题	144
习 题	144
第六章 电位分析法	145
第一节 基本原理	145
一、电位分析法及其特点	145
二、金属基电极	147
三、离子选择性电极	152
第二节 直接电位法	165
一、pH 的直接电位法测定	165
二、pX 的直接电位法测定	169
三、定量分析方法	171
四、影响直接电位法测定的因素	175
第三节 电位滴定法	177
一、电位滴定原理、装置及方法	177
二、电位滴定终点确定方法	179
三、电位滴定类型及电极选择	182
四、自动电位滴定	183
思考题	186
习 题	186
第七章 库仑分析法	188
第一节 基本原理	188

一、法拉第电解定律	188
二、库仑分析法及其类型	189
三、库仑分析中的 100% 电流效率	190
第二节 库仑滴定法	191
一、库仑滴定装置及滴定方法	191
二、库仑滴定终点指示方法	193
三、库仑滴定法的特点及应用	196
思考题	197
习 题	197
第八章 气相色谱法	198
第一节 基本原理	198
一、色谱法及其分类	198
二、气相色谱法分析流程及特点	200
三、气相色谱常用术语	202
第二节 气相色谱分离理论	207
一、气-固及气-液色谱分离原理	207
二、塔板理论及柱效能指标	208
三、速率理论	210
四、色谱柱的总分离效能指标——分离度	214
第三节 气相色谱固定相	215
一、固体固定相	215
二、液体固定相	216
三、聚合物固定相	225
四、气-液色谱柱的制备	227
第四节 检测器	228
一、检测器的作用及类型	228
二、检测器的性能指标	229
三、热导池检测器(TCD)	231
四、氢火焰离子化检测器(FID)	235
* 五、电子捕获检测器(ECD)	238
* 六、火焰光度检测器	239
第五节 气相色谱定性分析	240
一、色谱定性分析依据及局限性	240

二、色谱定性分析方法	241
第六节 气相色谱定量分析	244
一、峰面积测量方法	244
二、定量校正因子	246
三、定量分析方法	249
四、微处理机在色谱定量分析中的应用	252
第七节 气相色谱操作条件的选择	255
一、载气及其流速的选择	255
二、载体的选择	258
三、固定液配比的选择	258
四、柱长及柱内径的选择	259
五、柱温的选择	260
六、气化室温度的选择	261
七、检测器温度的选择	261
八、进样时间及进样量	261
思考题	262
习 题	262
第九章 高效液相色谱法	266
第一节 基本原理	266
一、液-固吸附色谱法	266
二、液-液分配色谱法	268
三、离子交换色谱法	270
四、体积排除色谱法	272
第二节 高效液相色谱仪	273
一、高压泵	274
二、梯度洗提装置	274
三、进样装置	274
四、色谱柱	275
五、检测器	275
第三节 高效液相色谱法的特点及应用	278
一、高效液相色谱法的特点	278
二、高效液相色谱法的应用	279
思考题	283

第一章 绪 论

随着现代工农业生产和科学技术的迅速发展,人们对于分析检测技术提出了愈来愈高的要求,这主要表现在以下几方面:一是要求分析方法应简便、快速、灵敏、准确,并能自动报告出测定结果;二是要求浓度测定范围更宽,除常量分析外,还要求对微量及痕量组分进行测定;三是分析检测项目已不再局限于一般的定性定量分析,还要求对物质的结构、状态、价态等进行检测。若仅仅依靠经典的化学分析方法是满足不了上述要求,完成不了相应检测任务的,这就需要运用现代化分析手段——仪器分析方法来解决这些问题,于是促进了仪器分析方法的建立和发展。

仪器分析方法最早出现在19世纪后期,近几十年来,电子技术、计算机技术、激光技术以及精密仪表工业的迅速发展为仪器分析方法的建立和发展提供了坚实的物质和理论基础,各种先进的仪器分析方法不断出现,仪器分析已经成为分析化学领域中的一个重要分支。在我国工农业生产、科学研究、国防建设等各部门中,仪器分析方法已得到了广泛应用,并发挥着愈来愈重要的作用。因此,学习并掌握一些常用的仪器分析方法是对每一个分析检验工作者的基本要求。

一、仪器分析及其与化学分析的区别联系

一般说来,仪器分析是指利用精密或特殊的电子或光学仪器,通过测量物质的某些物理性质或物理化学性质及其变化,来确定物质的组成、结构及含量的一类分析方法。因此,仪器分析也称为物理及物理化学分析方法。仪器分析将数学、化学、物理学、电工与电子学、仪表及计算机等学科中的知识与技术应用于分析化学,是各种近代知识与技术在分析化学学科方面的综合运用。用于分析的物理或物化性质包括物质发射及吸收光的性质、物质对光的散射、折射、衍射等性质,这些都是物质的光学性质;物质的电化学性质如电位、电流、电量、电导率等;物

质在不同两相中的分配能力等。物质的这些物理或物理化学性质与物质的组成、结构及含量都有着密切的内在联系,因此测量这些性质就可获得所需要的定性或定量分析信息。

仪器分析课程的主要任务是向学生讲授各种常用仪器分析的基本知识、基本理论和基本方法,讲授各种常用分析仪器的结构、原理及操作方法,训练学生正确地调试、校正、维护及保养各种常用分析仪器,培养学生能够正确地选择合适的仪器分析方法和实验条件,使学生具有较强的仪器分析实验操作能力,为将来从事仪器分析工作打下基础。

仪器分析与化学分析构成分析化学的两大分支,二者在测量原理、测量工具及方法特点等方面存在着差异。

从测量原理上来看,仪器分析利用的是物质的物理或物理化学性质,如物质的光学性质、电化学性质等,化学分析则是利用物质的化学性质,如物质的酸碱性、氧化还原性、沉淀及配合物的生成等性质,它是以物质间的化学反应及其相应的计量关系为基础的。

从最后测量过程中所使用的测量工具来讲,仪器分析采用的基本都是精密复杂的电子或电子光学仪器,价格昂贵。如常用的紫外可见分光光度计、红外分光光度计、原子吸收光谱仪、气相色谱仪等。而化学分析基本上使用的都是玻璃量具如滴定管、移液管等(称量法中使用光电天平除外)。

从方法特点来看,仪器分析方法通常具有简便快速,灵敏度高,选择性好,准确度适宜,试样用量少,应用广泛等特点,它适于微量组分的测定。化学分析的主要特点是准确度高,而灵敏度、选择性等方面往往不如仪器分析,它适于常量分析。

应当指出,仪器分析与化学分析之间的区别不是绝对的,在有些情况下,二者之间实际上没有严格的分界线,不能截然分开。例如称量法中最后测量过程中利用的也是物质的物理性质——质量,采用的测量仪器也是精密的光电天平或电子天平,按理应归属仪器分析,但习惯上人们仍把称量法归类于化学分析。

仪器分析与化学分析二者之间即有明显区别又有着密切联系。许多仪器分析方法都涉及到化学分析的基本理论,例如在用分析仪器进

行某种物理或物理化学参量测量之前的样品处理、校正仪器所用的标准样品的制备等过程都是化学分析方法,有时为了提高仪器分析的灵敏度还要采用化学富集等化学分析方法,因此化学分析与仪器分析联系密切,化学分析是仪器分析的基础,二者相辅相成,互为补充。

二、仪器分析的分类及主要内容

仪器分析是各种近代物理及物理化学分析方法的总称。因其内容丰富,种类繁多,为了便于学习和掌握,常将仪器分析按照最后测量过程中所观测的性质进行分类,即光学分析法、电化学分析法、色谱分析法及其他仪器分析法。

(一) 光学分析法

光学分析法是利用物质对光的发射、吸收、散射、折射、衍射及偏振等性质而建立起来的一类分析方法。

光学分析法分为光谱法和非光谱法两大类。

1. 光谱法

以光谱测量为基础的分析方法,即通过检测物质分子或原子特征光谱的波长及强度进行定性定量分析的方法。由于特征光谱是由物质分子或原子内相应能级跃迁而产生的,故光谱法涉及能级跃迁过程。光谱法又分为发射光谱法、吸收光谱法和拉曼散射光谱法三种基本类型。

(1) 发射光谱法 通过测量原子或分子的特征发射光谱来研究确定物质的结构、组成及含量的方法称为发射光谱法。发射光谱法包括以下几种方法:

① X 射线荧光光谱法 该法是利用物质在 X 射线照射下,能够发射出二级 X 射线即 X 射线荧光的性质进行分析的。X 射线荧光的波长决定于元素的原子序数,原子序数愈大,其发射出来的 X 射线荧光的波长愈短。根据 X 射线荧光的波长可以进行定性分析,根据其强度可以进行定量分析。

② 原子发射光谱法 该法是基于物质的原子受热或电激发后发射出待测元素的特征光谱进行分析的。根据不同元素的原子能够发射出不同波长的特征谱线可以进行定性分析,根据特征谱线的强度可以进行定量分析。

③原子荧光光谱法 该法是基于测量物质的原子蒸气在辐射能激发下所产生的荧光发射强度而进行分析的方法,主要用于元素的定量分析。

④分子荧光光谱法 该法是基于测量物质的分子被电磁辐射所激发而再发射出波长相同或不同的特征光谱即荧光的强度进行分析的。主要用于有机物及无机物的定量分析。

(2)吸收光谱法 通过测量物质的特征吸收光谱进行分析的方法称为吸收光谱法。根据吸收光的基本粒子的不同以及吸收光谱波长范围的不同,吸收光谱法又可分为:莫斯鲍尔光谱法、X射线吸收光谱法、原子吸收光谱法、紫外可见分光光度法、红外吸收光谱法及核磁共振波谱法等。

①莫斯鲍尔光谱法 该法是以 γ 射线照射物质原子核,通过测量被原子核吸收后的 γ 射线强度而进行定量分析。

②X射线吸收光谱法 该法是基于物质原子对X射线的吸收进行分析,即以X射线照射物质,通过测量被物质原子吸收后的X射线强度进行分析。

③原子吸收光谱法 该法是基于物质的基态原子蒸气对特征电磁辐射的吸收进行分析,主要用于元素的定量分析。

④紫外可见分光光度法 该法是基于物质分子对紫外可见光的选择性吸收作用进行分析。广泛用于无机物及有机物的定性定量分析及配合物的研究等。

⑤红外吸收光谱法 该法是基于物质分子对红外辐射线的选择性吸收作用进行分析,即以红外辐射线照射样品分子,通过对红外吸收光谱的解析和测量进行定性定量分析,主要用于有机化合物的组成及结构分析。

⑥核磁共振波谱法 该法是基于某些磁性原子核在强磁场作用下,可以分裂成两个或两个以上量子化的能级,此时若以一个其能量恰好等于分裂后相邻两能级差的电磁波照射之,则原子核将可能吸收该电磁波,发生能级跃迁,同时产生核磁共振波谱,利用核磁共振波谱进行结构鉴定和定量分析。

吸收光谱法中除上述几种方法外,还有电子自旋共振波谱法、激光吸收光谱法等。

(3)拉曼散射光谱法 根据物质分子的特征拉曼散射光谱来研究物质的结构、组成及含量的分析方法,称为拉曼散射光谱法,根据拉曼散射光谱的波长进行定性分析,根据拉曼散射光谱的强度进行定量分析,该方法目前已经成为化学研究的重要手段。

在用单色光照射透明样品时,大部分光将按照原来的方向透射,而一小部分光则按不同的角度散射开来,这种现象称为光的散射。散射是光子与样品分子相互作用的结果。

如果在相互作用过程中,光子与分子之间没有能量交换,则光子的动能保持不变,散射光的频率与入射光频率相同,仅光子的运动方向改变,这种散射称为瑞利散射;如果在相互作用过程中,光子与分子之间发生能量交换,光子的能量就会增加或减少,于是在瑞利散射线两侧可以观察到一系列高于或低于入射光频率的散射线,这种现象称为拉曼散射,所得光谱称为拉曼散射光谱。

2. 非光谱法

该类方法中不涉及试样光谱的测定,没有能级跃迁,而是利用电磁辐射与物质相互作用时电磁辐射在方向上或物理性质上的变化进行分析的。这些物理性质的变化包括电磁辐射的反射、折射、干涉、衍射、偏振等。常用的非光谱法有折射法、比浊法、旋光法等。

(1)折射法 该法是通过测量物质的折射率进行分析,可用于化合物鉴定、验证及纯度测定,也可用于二元混合物的定量分析。

(2)比浊法 该法是根据测量光线通过胶体溶液或悬浮液后的散射光强度测定待测物质含量的方法。主要用于 BaSO_4 、 AgCl 及其他胶体沉淀溶液浓度的测定,也可用于确定一些沉淀滴定的终点。

(3)旋光法 该法是通过测量物质的旋光度来研究分子非对称性结构的方法。用于鉴定有机化合物结构,研究天然产物及配合物的立体化学等。

此外,基于光的衍射现象而建立起来的各种方法,如 X 射线衍射法和电子衍射法等也都属于非光谱法。

(二) 电化学分析法

电化学分析法是利用物质在溶液中的电化学性质而建立起来的一类分析方法。根据物质在电化学电池中所发生电化学现象的不同以及测量的电参量及测量方式的不同,又可将电化学分析法分为如下几种:

1. 电位法

该法是基于电极电位与待测离子活度之间的定量关系进行测定,它以能斯特方程为理论依据。电位法又分为直接电位法和电位滴定两种类型。

2. 电解法

该法是基于在电解过程中电极上析出的物质的质量与通过电解池的电量之间的定量关系进行分析。它以法拉第电解定律为理论依据。因其测量的是物质的质量,故也称为电称量法。它与一般称量法的区别就在于沉淀剂不同,一般称量法以化学试剂为沉淀剂,而电称量法则以电子作沉淀剂。

3. 库仑分析法

该法也是基于在电解过程中,直接或间接参加电极反应的物质的质量与通过电解池的电量之间的定量关系进行分析,其理论依据也是法拉第电解定律。但本方法测量的是电量 Q ,由法拉第电解定律求出组分含量。库仑分析法分为控制电位库仑法、库仑滴定和微库仑法。

4. 伏安和极谱法

该法是基于测量在特殊条件下电解所获得的电流-电压曲线而进行分析的方法。如果所用的工作电极是液态电极如滴汞电极,其电极表面作周期性的连续更新,就称为极谱法。如果工作电极是固体或表面静止的电极如铂电极、悬汞电极等,则称为伏安法。除普通极谱法外,还有一系列近代极谱法。

5. 电导分析法

该法是基于电解质溶液的电导率与其浓度之间的定量关系进行分析的,它分为直接电导分析法和电导滴定法。

(三) 色谱分析法

色谱法是利用不同组分在互不相溶的两相即流动相和固定相之间

具有不同的分配系数、吸附能力或其他亲和力方面的差异,并采用适当的检测技术进行分离和测定。

根据流动相与固定相物态的不同,可将色谱法分为以下两种:

1. 气相色谱法

该法是以气体作流动相,以固体或液体作固定相,分别称为气-固色谱法和气-液色谱法。

2. 液相色谱法

该法以液体作流动相,以固体或液体作固定相,分别称为液-固色谱法和液-液色谱法。

若按照分离过程中作用原理即分离机理的不同,则可将色谱法分为吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法和体积排除色谱法。

(四)其他仪器分析方法

除前面所述三类仪器分析方法之外,还有其他一些仪器分析法。如质谱法是根据离子的质量与电荷比(质荷比)的关系进行分析,热分析法是根据物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的关系进行分析,放射化学分析法则根据核衰变过程中所产生的放射性辐射进行分析的方法。

三、仪器分析在生产科研中的作用

随着我国四化建设的迅猛发展,仪器分析在各行业生产及科研部门得到广泛的应用,并发挥着不可替代的作用。

在石油工业及化学工业的生产、科研部门,各种现代化的气相色谱仪、高效液相色谱仪已经成为石油产品、天然气、油田气、各种有机原料及产品的常规分析工具,高效快速地解决了组成极为复杂的原油分析问题。配有色谱数据处理机或色谱数据工作站的气相及液相色谱仪能自动画出各组分色谱图,自动打印出各组分保留时间、峰面积及各组分的百分含量,极大地提高了分析速度和准确度。

在冶金、机械、地质、煤矿等生产和科研部门,原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外可见分光光度法、电位法等一些仪器分析方法都已成为必不可少的重要分析手段,解决了用化学分析方法检测比较困难的各种矿样、合金、高纯金属材料中微量元素的定性定量分析问题。

在农业、水文、气象、医药卫生、食品、环境保护等与人类生活和健康密切相关的科研部门,各种先进的仪器分析方法都已得到普及,如采用紫外可见分光光度法或原子吸收光谱法测定土壤、植物、水源、大气、头发、血液、食品、饮料等样品中微量有害元素;用气相色谱或液相色谱法分析大气中有害气体、农作物中残存的农药、尿液中的兴奋剂等。在药品的结构、组成及含量分析中,红外吸收光谱法、紫外分光光度法、核磁共振及质谱法已经成为有力的分析手段。

在化学各学科如无机化学、有机化学、物理化学的科学研究工作中,仪器分析也发挥了重要作用。例如利用“四大谱”即红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱和质谱可以研究无机物和有机物的化学结构及晶体结构;利用电位法可以测定弱酸弱碱的电离常数和配合物的稳定常数;利用极谱法可以测定配合物的离解速率常数和反应活化能,研究配位反应和电极反应机理,可以测定配合物的稳定常数及焓、熵、自由能变化等热力学函数。

此外,仪器分析在国防、公安、考古等部门也都有广泛应用。

四、仪器分析的发展趋势

随着高新科学技术的迅速发展,仪器分析将出现以下发展趋势:

计算机技术及其他先进科学技术在仪器分析中的应用将更加普及和深入。分析仪器将向着高灵敏度、高分辨率、高稳定性、高精度、多功能、全自动的智能型方向发展。

新的仪器分析方法将不断出现,并将在更大程度上应用于物质的结构分析、状态和价态分析、表面分析及微量分析。

各种仪器分析方法相互渗透和联用,进一步发挥各种分析方法的效能。例如将具有高分离能力的气相色谱与具有定性鉴定能力的光谱、质谱等方法联用,出现了气相色谱-红外光谱联用仪、气相色谱-质谱联用仪、液相色谱-质谱联用仪等。总之,各种先进科学技术的发展必将促进仪器分析技术的发展,仪器分析在分析化学领域中所占的比重将不断增加,并成为现代实验化学的重要支柱,起到科学技术现代化先行军的作用。