

高等学校教材

仪器分析

Instrumental Analysis

奚长生 余荣阵 编

广东高等教育出版社

616

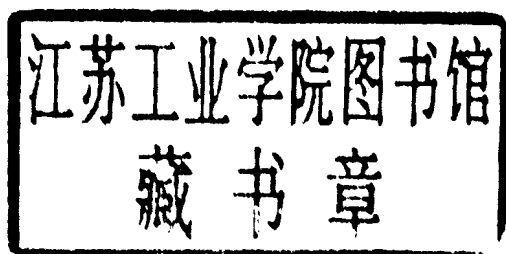
c657-43

X12

高等学校教材

仪 器 分 析

奚长生 余荣阵 编



广东高等教育出版社

·广州·

内 容 简 介

本书根据高等专科及普通本科层次化学、化工及其他相关专业学生的知识基础以及高校仪器分析教学的基本要求编写,主要内容包括电化学分析法、光学分析法、色谱分析法三类九种常用仪器分析法,同时对核磁共振谱分析法、质谱分析法等常用仪器分析方法作了简要的介绍。在材料选择上,详细介绍仪器分析所必须掌握的基础理论,略讲或删除复杂的理论推导或应用较少的公式,侧重目前常用的仪器及其部件的介绍。在内容组织上,力求系统、科学、严谨,表述简洁、明快,便于记忆,富于启发性;并以较多的实例进行解题示范,说明计算中应注意问题的关键,便于自学。

本书可作为高等专科及普通本科化学、化工及其他相关专业的教材,还可作为相关专业的高等职业教育的教材,也可供企事业单位中从事分析工作的技术人员参考。

本书由广东省教育厅立项资助并列为省级教材

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/奚长生,余荣阵编. —广州:广东高等教育出版社,1999.8

ISBN 7-5361-2377-9

I. 仪… II. ①奚… ②余… III. 仪器分析—高等学校—教材 IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 32466 号

广东高等教育出版社出版发行

地址:广州市广州大道北广州体育学院 20 栋

邮政编码:510075 电话:87552765

广东省乳源县印刷厂印装

787mm×1092mm 16 开本 13.5 印张 328 千字

1999 年 8 月第 1 版 2001 年 6 月第 2 次印刷

印数:3 001~6 000 册

定价:19.80 元

编写说明

本书初稿于1996年7月完成,并开始作为讲义在韶关大学试用,迄今已有三年。其间,根据学生使用过程中发现的问题以及同行专家提出的意见作了多次的修改。1998年6月本书获韶关大学立项资助,同年10月获广东省教育厅立项资助。

本书按照理论教学以“必需、够用”为度,加强教学内容的针对性,有利于提高学生的实验技能和实际操作能力的编写方针,参照原国家教委本科化学专业仪器分析教学基本要求和1998年10月教育部理科化学教学指导委员会制定的化学教学基本内容,结合编者多年教学和实践的心得和体会,精心选择教材内容编写而成。

在编写方式上,本书力求突出下列特色:

1. 本书在广泛征求高等院校、科研部门、企事业单位意见的基础上,精选教材内容,以满足高校教学和用人单位对仪器分析的基本要求,同时力求做到系统、科学、严谨。

2. 详细解释学习仪器分析所必须掌握的基本概念、基础理论,简化或删除了复杂的理论推导和应用较少的公式,侧重介绍目前常用的仪器及其部件,尽量反映当前仪器分析的实际水平和教学研究成果。

3. 在教材内容的阐释上尽可能通俗易懂,对学生容易误解的基本概念,除详细解释外,均配以插图和实例,在语言表述上力求简洁、明快、流畅、可读性强;对记忆量大的内容,尽可能总结出规律性,以帮助学生记忆。

4. 给出了较多的解题示范,并强调计算中应注意的关键,既有利于学生掌握有关基本概念和基本理论,也便于学生自学。

5. 全书涉及的量和单位等统一按有关国家标准规范。

本书难度低于现行化学专业本科教材,所需教学时数较少,符合高校教材改革的发展趋势,因此,本书可作为高等专科及普通本科化学、化工及其他相关专业的教材,还可作为相关专业的高等职业教育的教材,也可供企事业单位中从事分析工作的技术人员参考。

本书由韶关大学化学系奚长生主编。其中第一部分、第二部分、第三部分之一至四及第四部分之一和二由奚长生编写,第三部分之五、第四部分之三和第五部分由广东高等教育出版社余荣阵编写。全书由奚长生统一定稿。

本书承蒙华南师范大学莫胜钧教授审稿;南开大学史慧明教授、中山大学朱锡海教授、湖南大学郭灿城教授、江西南昌大学彭珊珊教授、东莞理工学院阮湘元教授、华南理工大学蔡铭招副教授通读全书并提出了宝贵的意见;广东省教育厅和韶关大学立项资助本书正式出版;广东、湖南部分高等院校化学系同仁、韶关大学化学系分析教研室全体教师在本书编写、试用、修改过程中提供了很好的建议和热情的帮助;此外,本书还参考了一些专家的有关著述。谨在此致以真诚的谢意!

对于本书中存在的错误或欠妥之处,恳请同行专家和读者批评指正,以便我们在修订再版时进一步完善。

编 者
1999年4月2日

目 录

第一部分 仪器分析导论

一、仪器分析的原理及分类	3
二、仪器分析的特点	5
三、仪器分析的发展趋势	6

第二部分 电化学分析法

一、电化学分析法概述	9
二、电位分析法	11
(一) 电位分析法概述	11
(二) 电位法测定溶液的 pH 值	14
(三) 离子选择性电极的类型和响应机理	17
(四) 定量分析方法	22
(五) 影响电位法测定的因素	25
(六) 电位滴定法	27
(七) 电位分析法的特点和应用	31
思考题与练习题	31
三、电解分析法和库仑分析法	34
(一) 电解分析的基本原理	34
(二) 电解分析法	37
(三) 法拉第电解定律及电流的效率	39
(四) 库仑分析法	40
(五) 电解分析法及库仑分析法的特点和应用	44
思考题与练习题	44
四、伏安分析法	46
(一) 极谱分析法的基本原理	46
(二) 极谱波的半波电位	50
(三) 极谱定量分析	53
(四) 干扰电流及其消除方法	56
(五) 新的极谱分析方法	60
思考题与练习题	64

第三部分 光学分析法

一、光学分析法概述	67
二、原子发射光谱分析	70
(一)原子发射光谱分析的基本原理	70
(二)光谱分析仪器	72
(三)光谱分析方法	78
(四)火焰发射光谱法	84
(五)原子发射光谱法的特点和应用	85
思考题与练习题	86
三、原子吸收光谱分析	88
(一)原子吸收光谱分析的基本原理	88
(二)原子吸收分光光度计	90
(三)定量分析方法	98
(四)干扰的消除及测量条件的选择	102
(五)原子吸收光谱法的特点及其应用	105
思考题与练习题	105
四、紫外吸收光谱分析	107
(一)分子吸收光谱	107
(二)化合物的紫外吸收光谱	108
(三)紫外-可见分光光度计	113
(四)紫外吸收光谱法的应用	115
思考题与练习题	118
五、红外吸收光谱分析	120
(一)红外吸收光谱分析概述	120
(二)分子的振动形式	122
(三)基团频率和特征吸收峰	125
(四)红外分光光度计	131
(五)红外光谱法的应用	134
思考题与练习题	137

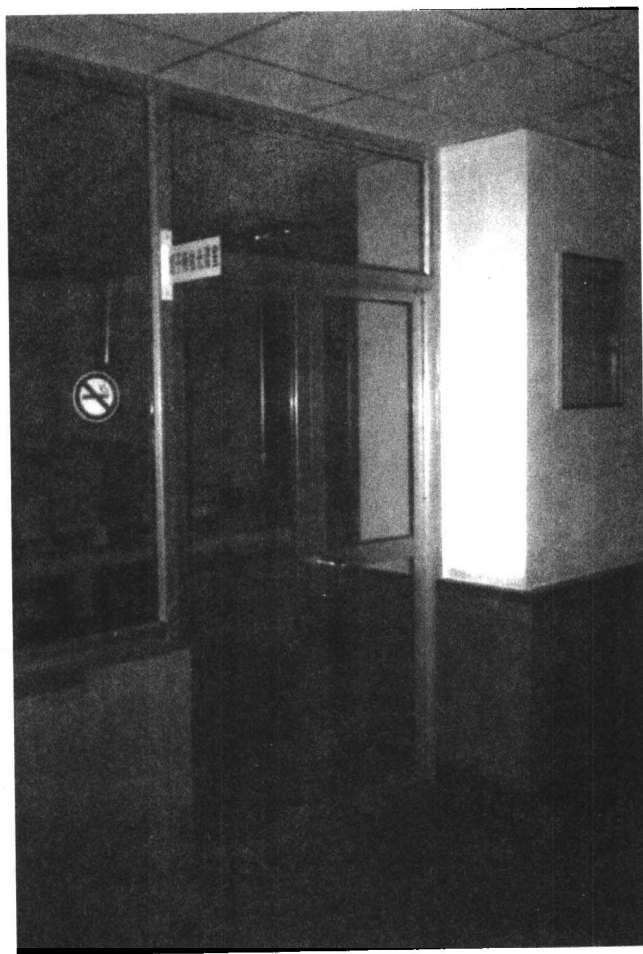
第四部分 色谱分析法

一、色谱分析法概述	143
二、气相色谱分析	145
(一)气相色谱法的特点	145
(二)气相色谱法的基本概念	146
(三)气相色谱法的基本理论	148
(四)色谱分离条件的选择	153

(五)固定相及其选择	157
(六)气相色谱仪	161
(七)气相色谱分析	168
思考题与练习题	174
三、高效液相色谱分析	176
(一)高效液相色谱仪	176
(二)高效液相色谱法的分类及其分离原理	180
(三)高效液相色谱分离方法的选择	185
思考题与练习题	186
 第五部分 其他常用仪器分析方法	
一、其他仪器分析方法概述	189
二、核磁共振波谱分析	191
(一)核磁共振的基本原理	191
(二)核磁共振谱与分子结构的关系	192
(三)核磁共振仪	196
(四)核磁共振波谱法的应用	197
思考题与练习题	198
三、质谱分析法	199
(一)质谱仪	199
(二)质谱图与离子峰	201
(三)质谱分析法的应用和特点	203
思考题与练习题	206
 参考文献	 207

第一部分

仪器分析导论



仪器分析室

一、仪器分析的原理及分类

1. 仪器分析及其原理

通常,人们将分析化学分为仪器分析(instrumental analysis)和化学分析(chemical analysis)。仪器分析是以测量物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法,由于这类方法在测试过程中需要用到比较复杂或比较特殊的仪器,所以称为仪器分析方法。

物质的物理性质和物理化学性质很多,如电学性质、光学性质、热学性质等等。原则上凡能表征物质特征的性质,都可以用来作为分析该物质的依据。以物质的光学性质为例,依据光的辐射,有发射光谱法、荧光光度法、放射性化学法;依据物质对光的吸收,有分光光度法(X射线、紫外、可见光、红外)、核磁共振波谱法、电子自旋共振波谱法;依据物质对光的散射,有浊度法、拉曼光谱法;依据物质对光的折射,有折射法、干涉法;依据光的衍射,有X射线衍射法、电子衍射法;依据光的旋转,有偏振法、旋光色散法、圆二色法,等等。而各种方法,又以各自独立的方法原理而自成体系。例如紫外分光光度法、红外分光光度法基于测量物质对光的吸收,根据朗伯-比耳定律,物质对单色光的吸收与物质的浓度成正比,因此可以进行定量分析;由于不同物质的结构不同,对紫外光或红外光的吸收峰出现的位置和强度不同,因此,利用紫外光谱、红外光谱可以进行定性分析和结构分析。

现代仪器分析的任务包括定性分析、定量分析、结构分析、表面状态分析、微区分析以及化学反应参数的测定等等。因此,仪器分析不仅是分析测试的重要手段,而且是进行科学研究的重要工具。

2. 仪器分析的分类

仪器分析方法的种类很多,习惯上根据仪器分析所应用的原理和测量信号的不同,将仪器分析方法分为电化学分析法、光学分析法、色谱分析法以及其他仪器分析法。

① 电化学分析法

电化学分析法是根据物质的电化学性质来进行测定的,通常将试液作为化学电池的一个组成部分,通过测量该化学电池的各种参数,如电位、电流、电量、电导或电阻以及电流-电压曲线等,来进行定性、定量分析。

② 光学分析法

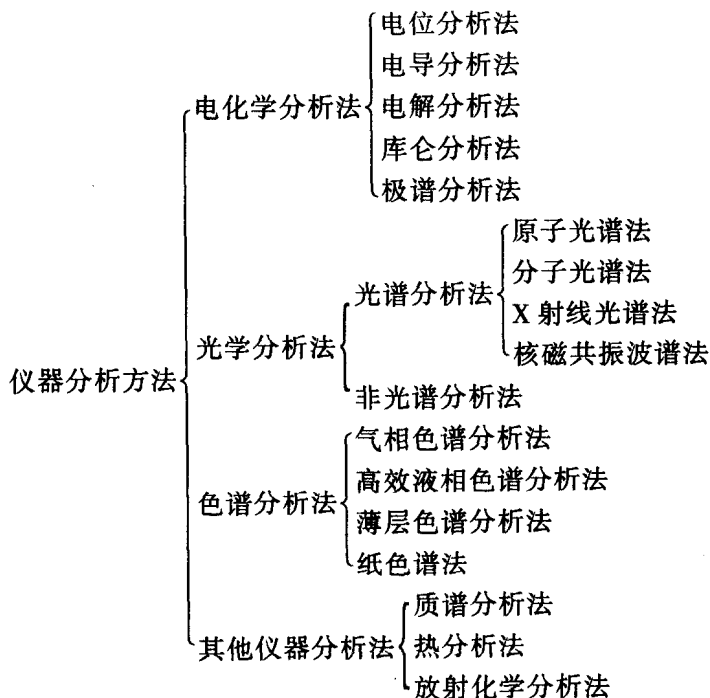
光学分析法包括光谱分析法与非光谱分析法。光谱分析法基于物质吸收外界能量时,物质的原子或分子内部发生能级之间的跃迁,产生光的发射、吸收,根据发射光或吸收光的波长与强度,进行定性分析、定量分析、结构分析和各种数据的测定。非光谱分析法

测量的信号不涉及物质结构内部的能级跃迁,如光的折射、衍射、旋转等。

③ 色谱分析法

色谱分析法是一种分离和分析方法,它根据混合物中各组分与互不相溶的两相——流动相与固相的作用力不同,相对于固定相移动的速度不同,达到分离、分析的目的。

常用仪器分析方法的分类可列示如下:



二、仪器分析的特点

1. 仪器分析的特点

仪器分析是近代迅速发展起来的一种分析方法,它具有下列特点:

(1)操作简便,分析速度快。试样经预处理后,仪器分析法的分析速度是很快的,例如光电直读光谱仪可在 1 min ~ 2 min 内同时完成钢样中 20 多种元素的分析。

(2)灵敏度高,可以分析含量很低的组分(可达质量分数为 10^{-8} 或 10^{-9})。

(3)准确度高,相对标准偏差一般较小(许多仪器分析方法为 2% 左右)。

(4)需要试样量少,或试样可以反复利用,甚至可以在不损伤样品的情况下进行分析。例如,无火焰原子吸收分光光度法、气相色谱法分析只需要几微升试样;极谱分析基本上不消耗试样,可以在同一溶液中反复测定或同时测定多种元素。

(5)自动化程度高,特别是计算机在仪器上的普遍使用,使部分操作可按一定程序自动完成。

(6)用途非常广泛。现代仪器分析不仅用来进行定性分析、定量分析、结构分析,还用于研究价态、微区域特征以及测定化学反应参数等,因此广泛应用于工农业生产和科学研究,特别是在化学、物理、生物、医学、环保、冶金、石油等各领域的应用日趋广泛。

仪器分析的主要缺点是仪器比较复杂,价格昂贵;某些仪器对工作环境要求较高。

2. 仪器分析与化学分析的相互关系

化学分析是以化学反应为基础的分析方法,使用的仪器设备比较简单;仪器分析是基于对物质的物理性质或物理化学性质的测量的分析方法,使用的仪器设备比较复杂。但是,两者之间没有绝对的界限。一方面,化学分析中也需要应用到各种精密的仪器,现代液晶电子天平比仪器分析中所使用的某些分析仪器更为复杂、更为精密。另一方面,仪器分析中需要应用化学方法处理试样或将试样转化成可以测试的形式,例如紫外-可见分光光度法中,常应用到显色剂、掩蔽剂;原子吸收光谱法所用的试液中常加入配位剂,以使原子化更为完全;极谱分析中使用极大消除剂,等等。

化学分析与仪器分析都是分析化学的重要组成部分,各有一定的局限性:进行常量分析时,化学分析的相对误差较小,一般可达 0.1%,但分析速度慢,灵敏度不高,测定低含量组分时误差较大;仪器分析能满足各种分析任务的要求,操作简便快速,需样量少,低含量组分测试准确度高,但进行常量分析的准确度不如化学分析。

仪器分析方法是一种相对分析方法,需要用标准物进行对照,而标准物的组成又大多数需用化学分析方法来确定,两者的作用不可能完全相互替代。对于比较复杂的物质,需同时采用仪器分析方法和化学分析方法,发挥它们各自的特长,才能达到分析目的。

三、仪器分析的发展趋势

随着科学技术的迅速发展,现代仪器分析的任务不断扩展,除了解决定性、定量分析的问题外,还包括价态、微区或薄层分析,以及分子结构分析和生物活体组织或组织液分析等;其应用范围也从宏观发展到微观,从总体到微区,从表面薄层到内部结构,从静态分析到动态分析。已有的仪器分析方法不断完善,新的仪器分析方法也不断出现。

仪器分析的发展呈现如下特点:

(1)分析测试的准确度和灵敏度不断提高,分析速度进一步加快,并可以同时完成数个甚至数十个组分的测定。新的超痕量分析的仪器和分析方法,以及不需以标准试样校准的绝对分析方法,将进一步建立和完善。

(2)各学科相互渗透,化学、物理、数学、生物等学科的新成就被应用到仪器分析中,新领域、新方法不断出现,例如:建立了等离子体、激光拉曼光谱、激光光声光谱、塞曼原子吸收光谱、傅立叶变换红外光谱及傅立叶变换核磁共振谱等各种新技术;研制出适于自动监测、遥控检测及可在特殊环境(如生物活体组织)中使用的各种新型的传感器。

(3)联用分析技术已成为当前仪器分析发展的方向。由于现代科学技术的发展,对信息量及分析速度的要求都在提高,采用一种分析技术已无法满足分析任务的要求,于是将几种分析技术结合组成联用技术,相互取长补短,从而提高方法的灵敏度、准确度以及对复杂物质的分辨能力。例如色谱仪-质谱仪联机,色谱仪发挥了有效的分离作用,然后进行质谱分析;又如流动注射技术与其他方法的联用等。

(4)分析仪器与计算机联用,使仪器分析向智能化方向发展。目前生产的各种分析仪器,大多数带有内部微机,并可通过接口与其他仪器或计算机连接,使智能化的仪器分析方法逐渐成为常规分析的重要手段。计算机的应用可使操作和数据处理快速、准确和简便化、自动化,使分析仪器和分析方法大为改观。

(5)仪器分析的应用范围日益扩大。仪器分析由定性分析、定量分析、结构分析向多元化方向发展,如在生产及环保中进行自动监测及遥感、遥测、遥控;在生物医学中,仪器分析方法用于生命过程的研究,并成为临床诊断的有效方法。仪器分析广泛用于生物组织的活体测试,如生物体血液中各种游离元素及激素的测试,酶催化反应及免疫反应的分析等等。

现代仪器分析的发展使分析化学的内容发生了巨大的变化,并已成为科学技术的先进领域和现代实验化学的重要支柱。在我国,仪器分析正在迅速地发展,并在工农业生产、国防建设、科学研究等方面得到了日益广泛的应用,特别是在石油、化工、冶金、地质、国防、环境保护等领域中,仪器分析方法发挥着重要的作用。因此,仪器分析的一些基本原理和实验技术已成为化学工作者必须掌握的基本知识和基本技能,仪器分析已成为化学专业及相关专业的一门重要的课程。

第二部分

电化学分析法



极谱仪

一、电化学分析法概述

电化学分析(electrochemical analysis)是利用物质的电学及电化性质来测定物质含量的分析方法。电化学分析法通常以待测试样的溶液作为化学电池的一个组成部分,然后对化学电池进行测量,然后根据测得的电学量或电化量与待测组分的化学量之间的内在联系来进行定性、定量分析。

1. 电化学分析法的分类

① 根据分析方法分类

根据分析方法的不同,电化学分析法可以分为下列三种类型:

☆直接测量法

直接测量法是直接利用试液的浓度与化学电池的某些物理量(电位、电导、电阻、电量等)之间的关系来求得分析结果的分析方法。例如直接电位法、电导分析法、库仑分析法、伏安法。

☆电滴定分析法

在电滴定分析中,不使用化学指示剂,利用上述物理量的突变来指示滴定终点的到达。例如电位滴定法、电导滴定法、极谱滴定法等等。

☆电质量(重量)法

将试液电解,使被测组分通过电极反应转化成固相(金属或其氧化物)沉积在工作电极上,然后称量析出的金属或其氧化物的质量,来确定被测组分的含量。这实际上是一种以“电子”作为沉淀剂的质量(重量)分析方法。

② 根据测得信号分类

根据测定所得到的信号不同,电化学分析法可分类如下:

电 化 学 分 析 法	{	电导分析法:直接电导法、电导滴定法、高频电导滴定法
		电位分析法:直接电位法、电位滴定法、离子选择性电极分析法
		电解分析法:恒电流电质量(重量)分析法、恒电压电质量(重量)分析法、 控制阴极电位电质量(重量)分析法、汞阴极电解分析法
		库仑分析法:控制电流库仑分析法(库仑滴定法)、控制电位库仑分析法、 精密库仑分析法
		极谱分析法:经典极谱法、示波极谱法、极谱催化波法、方波极谱法、脉冲 极谱法、溶出伏安法