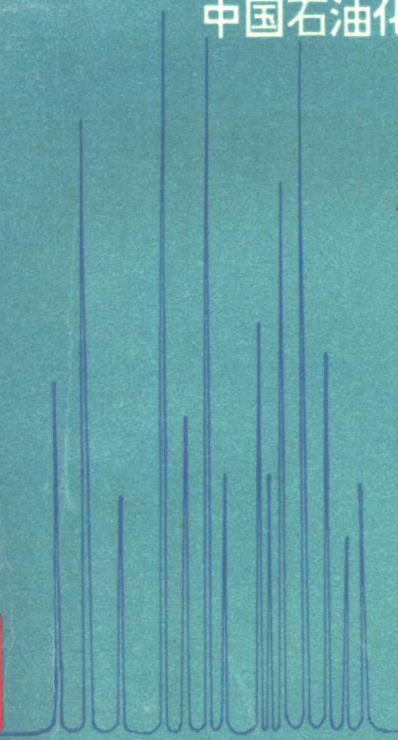


化验工必读 ——仪器分析基础

上册

中国石油化工总公司生产部质量处



中国石化出版社

化 验 工 必 读 仪 器 分 析 基 础

上 册

中国石油化工总公司生产部
质量处

中 国 石 化 出 版 社

(京)新登字048号

内 容 提 要

此书分上、下两册,本书为上册,分六章,包括:概论、电
化学分析、气相和高压液相色谱、可见及紫外分光光度、原子吸收
光谱。为了加强分析人员的专业训练,普及仪器分析的基础知识,
书中对基础理论的叙述及推导采用深入浅出,图文并茂的方法,并
突出介绍仪器在使用中易发生的故障及排除方法,列举了一些产品
分析实例。每章末附有复习思考题。

本书可作为培养分析化验高级技工的教材,也可作为从事石
化、石油、化工、油品应用、研究和销售服务等技术和管理人员了
解产品质量检测技术的参考书。

化验工必读——仪器分析基础
上 册
中国石油化工总公司生产部
质量处

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

北京北方印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092 毫米 32 开本 13 3/4 印张 306 千字 印1—11000

1993年10月北京第1版 1993年10月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-234-3/O·011 定价:7.50元

前 言

随着石油化学工业的迅速发展,产品质量分析检测技术以及分析仪器新品种、新方法在不断进步和更新。为了加强分析人员的专业训练,普及仪器分析的专业知识,开拓仪器分析的新领域,提高分析仪器的使用率,并在使用中不断提高分析员技术素质及业务水平。中国石油化工总公司生产部质量处根据石油化工企业特点和发展需要,组织部分长期从事分析工作、有较丰富经验的技术人员编写了本书。

本书以仪器分析的基础知识为主,在基础理论叙述及推导上力求深入浅出,图文并茂,便于读者接受和理解。并侧重实用性,突出介绍仪器在分析使用中易发生的故障及排除方法,在应用部分还列举了石化产品分析中的实例,有一定深度和广度。

本书分上、下两册,共十二章。上册包括概论、电化学分析、气相和高压液相色谱、可见及紫外分光光度、原子吸收光谱;下册包括红外吸收光谱、X射线荧光和X射线衍射分析等。离子发射光谱分析、质谱分析以及微机在分析中的应用等。各章内容是独立的,但又相互联系,全书编写力求结构完整。本书可作为培养分析化验高级技工的教材,也可作为从事石油化工生产、应用、研究和销售服务等技术和管理人员了解产品质量检测技术的参考资料。

本书由中国石油化工总公司生产部王经涛,质量处蒋路、李静宇同志组织编写、审定。第一章由陆婉珍、薛惠堂;

第二章由沈友琴、赵格尔；第三章由邓淑明、吴建华、潘义焕；第四章由沈友琴；第五章由窦志清、马秋宁；第六章由刘彦、赵乃凤；第七章由马雪芳、潘焕玲、李勋成、张宝润；第八章由李景春；第九章由赵述修；第十章由朱小帆、徐国华；第十一章由陈素梅；第十二章由仇大丽、赵格尔、于兵、张泽熊等同志执笔。主编为汪誉侠、薛惠堂同志，最后由中国科学院学部委员陆婉珍和石化科学研究院张金锐、李国英、刘凤仁、裘乙琦、彭扑等同志审定。参加校审工作还有吕懿芬等同志。编写和出版中得到中国石油化工总公司生产部有关领导和抚顺、高桥、燕山、大连、扬子、金陵、巴陵石油化工有限公司炼油厂及大庆石油化工总厂、兰州及锦西炼油化工总厂积极支持、帮助和指导，在此表示感谢。

由于现代仪器分析是一门综合性较强的新技术，涉及的知识领域较广，发展又十分迅速，编写同志水平有限，时间仓促，错误和不妥之处请批评指教。

目 录

第一章 概论	17
第一节 常用仪器分析方法的分类.....	1
第二节 仪器分析的特点与局限性.....	14
第三节 仪器分析实验室的管理.....	15
第四节 样品的采集与处理.....	16
一、固体物料.....	17
二、液体物料.....	18
三、气态物料.....	18
四、样品处理.....	19
五、样品的保存.....	20
第五节 关于分析结果的表示.....	20
第六节 仪器分析方法的评价及选择.....	24
第七节 仪器分析的发展趋势.....	26
复习思考题.....	27
参考文献.....	27
第二章 电化学分析	29
第一节 电化学基础知识.....	29
一、化学电池.....	29
二、电极电位.....	32
第二节 电位分析法.....	34
一、参比电极.....	34
二、指示电极.....	38
三、电位法测定溶液的pH值.....	40
四、离子选择性电极.....	43

五、电位滴定法.....	45
第三节 电导分析法.....	50
一、电解质溶液的导电性质.....	51
二、电导测量方法和影响溶液电导 测量的因素.....	53
三、电导分析法及其应用.....	54
第四节 电解分析法.....	55
一、电解.....	55
二、法拉第定律.....	57
三、电解分析法的分类.....	59
第五节 微库仑分析法.....	61
一、微库仑仪.....	61
二、几种典型微库仑仪简介.....	70
三、微库仑仪的安装、调试、使用 及维护.....	73
四、微库仑分析法及其应用.....	87
第六节 电化学分析在石化工业上的 应用.....	106
复习思考题.....	109
参考文献.....	111
第三章 气相色谱法.....	112
第一节 概述.....	112
一、色谱法分类.....	113
二、气相色谱基本原理.....	114
三、气相色谱的有关术语和基础理论.....	116
四、气相色谱法的特点.....	120
五、速率理论.....	121

第二节 气相色谱仪	124
一、载气流速控制及测量装置	125
二、进样系统	130
三、放大与记录系统	132
第三节 色谱柱	132
一、色谱柱分类	134
二、填充柱	134
三、开管柱	158
四、柱子的制备与使用	161
第四节 检测器	163
一、检测器的性能指标	164
二、热导池检测器 (TCD)	167
三、氢火焰离子化检测器 (FID)	171
四、电子捕获检测器 (ECD)	172
第五节 定性分析	174
一、保留值定性	174
二、利用检测器的选择性定性	178
三、利用化学反应分类定性	179
四、与其它仪器结合定性	180
第六节 定量分析	180
一、色谱峰的测量方法	181
二、定量校正因子	184
三、定量计算方法	193
四、微型计算机在定量分析中的应用	196
第七节 气相色谱一般故障的检查 和排除	197
第八节 气相色谱在石油化工中的应用	210

一、气体分析	210
二、液体分析	210
三、固体分析	217
复习思考题	218
参考文献	218
第四章 高效液相色谱法	220
第一节 概述	220
一、液相色谱法发展简史	220
二、高效液相色谱法的定义	221
三、高效液相色谱法的分类	221
四、高效液相色谱法的特点	223
五、高效液相色谱法与气相色谱法的比较	224
六、高效液相色谱仪的一些最新进展	226
第二节 高效液相色谱的基本理论	228
一、液相色谱过程和塔板理论	228
二、色谱峰的扩展和影响柱效的因素	229
三、色谱柱的容量因子和选择性	235
四、色谱总分离效能指标——分离度	238
五、高效液相色谱中分离度、分离速度	241
第三节 高效液相色谱仪	241
一、高效液相色谱仪的结构	241
二、高效液相色谱仪输液泵	249
三、色谱柱	255
四、检测器	255
第四节 高效液相色谱固定相和流动相	268

一、高效液相色谱分离类型的选择	268
二、高效液相色谱固定相	270
三、高效液相色谱流动相	282
第五节 高效液相色谱仪日常维护及故障排除	292
一、溶剂的净化	292
二、溶剂脱气	293
三、高效液相色谱仪使用注意事项	294
四、故障排除	296
第六节 高效液相色谱法在石油化工中的应用	298
一、石油和石油产品的族分析	299
二、石油和石油化工产品组成分析	302
三、石油工业中无机离子的分析	305
四、聚合物分子量及分子量分布的测定	307
复习思考题	308
参考文献	312
第五章 可见及紫外分光光度法	313
第一节 概述	313
第二节 分光光度法的基本原理	314
一、光吸收基本定律	314
二、物质对光的选择吸收	319
第三节 分光光度计	326
一、光源	326
二、单色器	327
三、吸收池与试样室	330

四、光检测器.....	332
五、典型仪器介绍.....	335
六、仪器安装及维护.....	338
第四节 分光光度法应用.....	339
一、定性分析.....	339
二、定量分析.....	341
三、差示分光光度法.....	343
四、比色法与分光光度法的比较.....	345
五、分析误差的来源及测定条件的选择.....	346
复习思考题.....	355
参考文献.....	356
第六章 原子吸收光谱	357
第一节 概述.....	357
一、原子吸收光谱法的产生与发展.....	357
二、基本原理与定量关系.....	358
第二节 仪器.....	360
一、光源.....	361
二、原子化装置.....	363
三、分光系统.....	367
四、检测系统.....	367
第三节 干扰与抑制.....	368
一、电离干扰.....	368
二、化学干扰.....	368
三、背景干扰.....	371
四、光谱干扰.....	373

第四节 原子吸收光谱法的分析技术	373
一、标准溶液的配制	373
二、待测样品的处理	374
三、分析方法	378
四、灵敏度	382
第五节 仪器的使用与维护	384
一、安装	384
二、调试	385
三、使用和维护	388
第六节 原子吸收光谱法在石油化 工中的应用	412
一、标准曲线法测定催化剂中的锌	412
二、标准加入法测定催化剂中的铁	413
三、氧化亚氮-乙炔火焰测定 分子筛中的铝	415
四、紧密内插法测定催化剂中高含 量的锌	417
五、原子吸收法测定重油、蜡油中铁、镍、 铜含量	419
六、原子吸收法测定添加剂和含添加剂润 滑 油 中 钙、钡、锌含量	420
七、石墨炉法测定汽油中的铅	423
复习思考题	424
参考文献	425

第一章 概 论

常用的化学分析法大都是利用化学反应，并通过化学试剂的消耗来计量的方法。随着科学技术的不断发展分析化学与光、电、声、磁等多种学科相结合，出现了种类繁多的分析仪器。借助这些仪器通过对物质的物理性质来确定其化学组成或结构的分析方法称为仪器分析。近20年来，电子技术、计算机技术等迅速应用于上述各类分析仪器，使其应用范围越来越广泛，在分析或化验室中已是不可缺少的组成部分。每一位分析工作者都将接触到这类仪器分析方法。我们组织部分长期在石化领域内从事仪器分析的工程技术人员，按不同类型的仪器分别对其基础理论、分析技术及应用范围等进行了阐述，本书可供从事分析的专业人员参考。本章主要阐述一些各种仪器分析都会遇见的普遍问题。

第一节 常用仪器分析方法的分类

仪器分析通常是按照测量过程中采用的基本原理进行分类的。表1-1为常用仪器分析方法的分类及特点。

1. 色谱法

实质上是一种利用物质在二相不同分配系数而建立的高效分离技术。物质经分离后在特定的检测器上定量或定性。常按所用流动相及固定相的不同，又可分为气相色谱、液相色谱、薄层色谱等。

表 1-1 常用分析仪器的分类及特点

类 别		色 谱 法		
方 法	原 理	气体色谱分析	液体色谱分析	凝胶渗透色谱分析
		利用不同组分在两相之间的分配系数不同，其中的流动相为气体，用检测器检出讯号	利用不同组分在二相中的分配系数不同，其中流动相为液体，用检测器检出讯号	不同大小的分子(主要是高分子)在凝胶固定相上用溶剂冲洗时，用差式折光仪检测
定 性	定 性 基 础	不同的保留时间	不同的保留时间	不同的保留时间
	检 出 极 限	~ ppm	0.5 ~ 1 %	1 ~ 5 %
	利 用 范 围	< 400 °C 能汽化的有机物	沸点较高的有机物	高聚物
定 量	定量操作基础	峰面积 ∝ 浓度	峰面积 ∝ 浓度	峰面积 ∝ 浓度
	定 量 范 围	ppm ~ 高浓度	ppm ~ 高浓度	分子量在 100 ~ 10 ⁷
	精度(相对误差), %	0.5 ~ 5	0.5 ~ 5	1 ~ 5
装 备	名 称	气体色谱仪	高压液体色谱仪	凝胶渗透色谱仪
				薄层板及定量测定仪
				不同物质移动的位置
				0.1 ~ 15 %
				沸点较高的物质
				谱图上的颜色及斑点大小
				ppm ~ 高浓度
				1 ~ 10

测定时间		几秒~几十分	几分~几十分	十几分~几小时	十几分钟~几小时
样品	形态	气、液	溶 液	高分子溶液	溶液, 或液体
	需要量	mg	mg	mg	0.1mg
应用	用途的特点	多成分的混合物	多组分高沸点有机物	高分子化合物分子 量分级	多组分高沸点物质
	不适合的对象	不挥发物、高沸点物质	不能溶解的固体物质	分子量十分相近的组分	挥发物
	有机定性定量	⊙ ⊙	⊙ ⊙	⊙ ⊙	⊙ ⊙
	无机定性定量	⊙ ⊙	{⊙ ⊙}	× ×	⊙ ⊙
破坏与非破坏		破坏及非破坏	非破坏	非破坏	非破坏
仪器大约价格		2~10万元	3~15万元	3~10万元	几百~5万元

续表

类别		波 光 谱 法		
方 法	理 论	原子吸收分析	发射光谱分析	X 光荧光分析
原 理	在火焰中解离形成基态原子受到同种元素发射出的激发能量, 测定所吸收的能量	用电子或火花及电弧等原子使原子、离子或分子返回基态时所放出的能量进行测定	X 射线照射样品, 引起原子内层电子的跃迁时测定其数量, 分析晶体分解成的光谱	紫外可见吸收光谱分析
定 性	定性基础	不同元素有不同波长位置的特征吸收	不同元素在不同波长位置有特征谱线	样品受紫外光照射, 引起分子中电子状态的变化而在紫外及可见区吸收能量
	检出极限	ng ~ 几十个纳克	几十个纳克	到 0.1ppm
	利用范围	波长 0.2 ~ 0.9 μm	波长 0.2 ~ 0.9 μm	波长 0.1 ~ 2 μm
定 量	定量操作基础	$-\log(\text{透过程}) \propto$ 原子浓度	谱线强度 $\propto$ 原子浓度	$-\log(\text{透过程}) \propto$ 浓度
	定量范围	ppb ~ ppm	0.1ppm ~ 高浓度	几个 ppm ~ 高浓度
	精度(相对误差), %	1 ~ 5	1 ~ 10	1 ~ 5
装 备	名称	原子吸收分光光度计	发射光谱仪(摄图、光电直读)	X 光荧光光谱仪
				紫外分光光度计

测定时间		几~十几分钟	振荡5~60min 直接1min	5~60min	几 分 钟
样 品	形 态	溶液 (固体)	固体、液体	固体、液体	溶 液
	需 要 量	几毫升以上	mg	g	几毫升
应 用	用途的特点	金属元素的极微量 到半微量分析	金属元素的极微量 到半微量分析	金属元素常量分析	有 π 电子对的共轭 系统芳烃,多环芳烃, 杂环化合物的分析
	不合适的对象	有机物	有机物	原子序数11以下的 元素、有机物	紫外区没有发色团 的物质
	有 机	× ×	× ×	× ×	⊙ ⊙
	无 机	(⊙) ⊙	⊙ ⊙	⊙ ⊙	⊙ ⊙
	破坏与非破坏	破 坏	破 坏	非破坏	非破坏
仪器大约价格		7~20万元	7~50万元	30~100万元	2~7万元左右