

高等学校教学参考书

仪器分析

上册

南开大学化学系《仪器分析》编写组编

人民教育出版社

高等学校教学参考书

仪 器 分 析

上 册

南开大学化学系《仪器分析》编写组编

人 民 教 育 出 版 社

1978·北京

仪 器 分 析

上 册

南开大学化学系《仪器分析》编写组编

*

人 民 教 育 出 版 社 出 版

新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行

人 民 教 育 出 版 社 印 刷 厂 印 装

*

1978年3月第1版 1978年10月第1次印刷

书号 13012·0177 定价 1.25 元

前 言

近些年来,仪器分析在我国国民经济和国防、科技各部门的应用突飞猛进,无论在理论和应用的研究上,还是在精密成品分析仪器的制造等方面都取得了十分可喜的成果。我们在校、系党组织的领导下,在总结几年来教学革命实践经验的基础上,曾为我校化学系分析化学专业编写了《仪器分析》讲义,又经吸取了兄弟院校提出的宝贵意见,对原讲义进行了修改、补充,现予以出版,希望能在教学、科研和生产上起一点作用。

在编写过程中,我们试图运用辩证唯物主义观点统帅教材,力求理论联系实际,反映我国科技新成就,适当介绍国外情况,并注意做到深入浅出,便于自学。取舍内容时,我们着重考虑了国内应用的普遍性,并适当考虑到某些正在发展中的新技术和新方法,因此,发射光谱分析、极谱分析、气相色谱分析等章的篇幅较大,对原子吸收分光光度法、X射线荧光分析以及离子选择性电极等较新方法做了适当的或较为详细的介绍。为了适应加强基础理论教学 and 实际工作的需要,增写了电化学分析引论和仪器技术。书中所讨论的各类仪器都以国产的典型仪器为主。

本书可供化学系分析化学专业用作为教学参考书,也可供化工、冶金类专业师生以及有关厂矿技术人员参考。

本书编写工作由戴树桂同志总负责,李谦初同志写第五、九章,冯建兴同志写第六、十一章和§8—3四部分,翁永和同志写第一章,陈恒升、于贵英同志写第十章,王祖陶、汪根时同志写第四章,戴树桂同志写第二、三、七、八各章。

在本书编写过程中,沈阳冶炼厂各级领导和有关工人、科技人

员给予我们大力支持和帮助；各有关科研单位和仪器生产厂热情提供技术资料和图片；陈新坤、张春煦、马锦秋、余素清、何锡文等同志提过建议或给予协助，在此一并致以衷心的感谢。

由于我们的政治思想水平和业务水平有限，本书内容恐不能满足实际需要，缺点、错误也在所难免，恳切希望读者批评指正。

南开大学化学系《仪器分析》编写组

1978年1月

目 录

前言	1
----------	---

第一章 发射光谱分析

§ 1-1 光谱分析的一般介绍	1
一、光谱的种类与光谱分析的内容	1
二、光谱分析的特点及应用范围	3
§ 1-2 光谱分析的主要仪器设备	5
一、光源	5
(一) 直流电弧发生器	5
(二) 交流电弧发生器	7
(三) 高压火花发生器	9
(四) 光源的选择	14
二、摄谱仪	16
(一) 棱镜摄谱仪	16
(二) 光栅摄谱仪	21
三、感光板	27
(一) 感光板的构造及照相过程	27
(二) 乳剂特性曲线	29
四、映谱仪	33
五、测微光度计	35
六、光电直读光谱仪	38
§ 1-3 光谱定性、半定量分析	40
一、原子结构和原子光谱	41
二、光谱定性分析的基本原理	48
三、元素的灵敏线、共振线、最后线及分析线	49
四、光谱定性分析	51
五、光谱半定量分析	54
六、元素的光谱化学性质与元素周期表	56

§ 1-4	光谱定量分析	58
	一、谱线强度与试样浓度的关系	58
	二、内标法和分析线对	59
	三、光谱背景的影响及消除	60
	四、光谱定量分析的方法	63
	(一) 工作曲线法	63
	(二) 增量法	64
	(三) 快速计算法	66
	五、光谱标样的制备及要求	66
§ 1-5	光源中发生的过程及其对谱线强度的影响	69
	一、光源中发生的过程	69
	(一) 试样的蒸发过程	69
	(二) 试样的激发过程	72
	二、谱线强度与光源中发生的过程的关系	80
	三、影响谱线强度的主要因素	83
	四、影响分析线对相对强度的因素	88
	五、试样组成及第三元素的影响	91
	六、光谱缓冲剂及光谱载体的作用	94
§ 1-6	光谱分析的灵敏度和准确度	97
	一、有关误差的几个概念	97
	二、光谱分析的灵敏度	100
	三、光谱分析的准确度	102
§ 1-7	几种提高光谱分析灵敏度、准确度的途径 及有关光谱分析的发展趋向	106
	一、新型光源的使用	107
	(一) 空心阴极光源	107
	(二) 激光显微光源	109
	(三) 电感耦合高频等离子炬光源	112
	二、控制气氛的应用	115
	三、载体效应及热化学反应的应用	116
	四、化学光谱法	118
	五、光谱分析的发展趋向	121

习题	122
----	-----

第二章 原子吸收分光光度法

§ 2-1 概述	124
§ 2-2 理论基础	127
一、基态原子数与火焰温度的关系	127
二、原子吸收与原子浓度的关系	130
三、原子吸收的测量方法	132
(一) 吸收线的轮廓及其影响	132
(二) 测量原子吸收的实际方法	135
§ 2-3 仪器装置	137
一、仪器的主要构件	137
(一) 光源	137
(二) 原子化器	140
(三) 分光系统	147
(四) 检测系统	147
二、原子吸收分光光度计的类型	148
(一) 单光束直流式	148
(二) 单光束交流式	149
(三) 双光束交流式	149
(四) 双波道或多波道式	149
(五) 利用塞曼效应的原子吸收分光光度计	150
§ 2-4 干扰及其抑制	155
一、光谱干扰	156
二、物理干扰	158
三、化学干扰	160
§ 2-5 原子吸收分光光度法的应用	163
§ 2-6 原子荧光分光光度分析简介	173
一、基本原理	174
二、仪器装置	175
三、干扰及检出限	179
习题	179

第三章 可见和紫外分光光度法

§ 3-1	吸收分光光度法的基础	180
§ 3-2	可见及紫外分光光度计	183
	一、可见及紫外分光光度计	183
	二、双波长分光光度计	188
§ 3-3	可见和紫外分光光度法的应用	193
	一、混合物的分析	194
	二、在建立新分析方法和基础理论研究工作上的作用 (络合物组成的确定)	197
§ 3-4	示差分光光度法	205
	一、光吸收法的测量误差	206
	二、示差分光光度法	207
	习题	210

第四章 X 射线荧光分析

§ 4-1	概述	212
§ 4-2	X射线的基本知识	213
	一、X射线的产生与X射线谱	213
	(一) 连续X射线谱	214
	(二) 特征X射线谱	216
	二、X射线的散射、衍射与吸收	225
	(一) X射线的散射	225
	(二) X射线的衍射	226
	(三) X射线的吸收	228
§ 4-3	X射线荧光分析的基本原理	231
	一、X射线荧光的概念	231
	二、X射线波长与元素原子序数的关系	233
	三、X射线荧光的分光	235
§ 4-4	X射线荧光光谱仪	238
	一、谱仪类型	238
	二、波长色散X射线荧光光谱仪方块图	240

三、X射线发生器	241
四、分光系统	243
(一)测角仪	243
(二)分析晶体	246
五、探测系统	248
(一)正比计数管	248
(二)闪烁计数管	256
(三)半导体探测器	257
(四)联合计数管	259
(五)各种探测器主要性能的比较	260
六、记录系统	260
七、能量色散X射线荧光光谱仪	264
§ 4-5 脉冲高度分析、计数统计学与强度测量	264
一、脉冲高度分析	265
(一)脉冲高度分布曲线	265
(二)脉冲高度分布的移动	267
(三)数学展开法	268
二、计数统计学	269
(一)高斯分布	270
(二)标准偏差、可几误差、置信度	270
(三)计数误差的计算	272
(四)计数策略	274
三、强度测量	277
§ 4-6 定性分析和定量分析	278
一、定性分析	278
二、半定量分析	278
三、定量分析	279
(一)定量分析中的影响因素	279
(二)外标法	281
(三)内标法	281
(四)增量法	282
(五)散乱线补正法	283
(六)数学方法	283

四、定量分析应用举例	289
(一) 铜矿选矿流程控制分析	289
(二) 稀土元素分析	293
(三) 水中污染元素分析	295
(四) 催化剂分析	297
习题	298

第五章 电化学分析法引论

§ 5-1 电化学分析法	299
§ 5-2 化学电池	300
一、原电池、电解池、阳极、阴极	300
二、电池的表示法	303
三、可逆电池与不可逆电池	303
§ 5-3 相间电势、电池电动势与电极电势	304
一、相间电势	304
二、金属与含有该金属离子的电解质溶液 之间的相间电势	305
三、氧化-还原体系在惰性电极上的相间电势	306
四、液体接界电势(液接电势)	307
五、相间电势的正负号	309
六、电极电势	310
§ 5-4 电极电势的计算	312
一、奈恩斯特(Nernst)电极电势方程式	312
二、电极电势的计算	313
三、应用标准电势时的局限性	316
§ 5-5 电解和极化	318
一、电解	318
二、可逆电极与不可逆电极(可逆电对与不可逆电对)、 平衡电极电势的稳定性	319
三、极化	321
习题	326

第六章 电导分析法

§ 6-1	基本原理	328
§ 6-2	测量溶液电导的实验方法	332
§ 6-3	电导法在分析化学中的应用	337
	一、连续监测	337
	二、电导滴定	339
	三、高频滴定	343
	习题	346

第七章 电势分析法和离子选择性电极

§ 7-1	溶液 pH 值的电势测定法	348
	一、基本原理	348
	二、玻璃电极电势的理论——膜电势的基本概念	351
	三、pH 玻璃电极的选择性和优缺点	353
§ 7-2	离子选择性电极	356
	一、基本理论与实验技术	357
	(一) 离子选择性电极的一般膜电势公式和选择性	357
	(二) 重要的实验条件	361
	(三) 测定方法	364
	二、离子选择性电极的类型	366
	(一) 固体膜电极	367
	(二) 液膜电极	371
	(三) 气敏电极	374
	三、离子选择性电极的应用	379
§ 7-3	电势滴定	383
	一、电势滴定曲线和滴定终点的确定	383
	二、电势滴定指示电极的选择	386
§ 7-4	电势法的仪器和测量技术	390
	一、电势差计以补偿法测量电动势	390
	二、酸度计 (pH 计)	392
	三、自动电势滴定计	393

四、pH 和 pM 标准	394
习题	395

第八章 电解分析和库仑分析

§ 8-1 电解分析的基本原理	397
一、电解现象和电解分析法	397
二、在电解分析中与超电势有关的一些因素	401
三、获得良好金属析出物的条件	402
§ 8-2 常用的电解分析法	405
一、普通电解分析法	405
二、控制阴极电势电解分析法	405
三、汞阴极电解分析法	409
§ 8-3 库仑分析法	410
一、电解定律(法拉第定律)	410
二、控制电势库仑分析	412
三、恒电流库仑分析(库仑滴定)	415
四、自动滴定微库仑计	423
习题	428

第一章 发射光谱分析

§ 1-1 光谱分析的一般介绍

一、光谱的种类与光谱分析的内容

在日常生活中,可以见到各种不同的光,如红光、绿光、白光等等。另外,太阳光经过三棱镜之后,会产生一组按红、橙、黄、绿、青、蓝、紫排列的色带。除了这些可见光之外,还有很多人眼所看不见的如紫外线、红外线、X射线、 γ 射线等等。

物质中的原子、分子永远处于运动状态,这种物质内部的运动,在外部可以以辐射或吸收能量的形式表现出来,这种形式就是电磁辐射,而光谱也就是按照波长顺序排列的电磁辐射。由于原子、分子的运动是多种多样的,因此,光谱的表现也是多种多样的。

从广义讲,各种电磁辐射都属于光谱,一般依其波长及其测定的方法可以分为:

γ 射线	0.005—1.4 埃
X射线	0.1—100 埃
光学光谱	100 埃—300 微米
微波波谱	0.3 毫米—1 米 ^①

而光学光谱区又可分为:

真空紫外光谱	100—2000 埃
近紫外光谱	2000—3800 埃
可见光谱	3800—7800 埃
近红外光谱	7800 埃—3 微米

^① 1 米(m) = 10³ 毫米(mm) = 10⁶ 微米(μ m) = 10¹⁰ 埃(\AA)

通常所说的光谱，一般仅指光学光谱而言。依其外形可以分为线光谱、带光谱及连续光谱。线光谱是由气体状态下的原子或离子经激发后所产生的，如果是原子所产生的，称原子光谱，如果是离子所产生的，便称为离子光谱。带光谱来源于被激发的气体分子，如在光谱分析中采用碳电极，在高温时，碳与空气中的氮化合，生成氰(CN)分子，当氰分子在电弧中被激发后就产生带光谱，称氰带。当物质为液态或固态时，如果将它们在高温激发，就会发射出具有各种波长的光，这种光谱称为连续光谱，例如常见的白炽灯(钨丝灯)，烧红的铁电极等，它们发射的都是连续光谱。

根据电磁辐射的本质，光谱可以分为原子光谱及分子光谱。原子光谱(包括离子光谱)主要是由于原子外层电子能级发生变化而产生的辐射或吸收，它的表现形式为线光谱；而分子光谱则是由于分子中电子能级及分子振动、分子转动能级的变化所产生的光谱。不论原子光谱或分子光谱，都具有一定的特征性，可以通过其特征谱线来判断物质的内部结构。

根据辐射能传递的情况，光谱又可分为发射光谱、吸收光谱、发光光谱(荧光光谱)和莱曼光谱等。

习惯上所讲的“光谱分析”，一般是指“原子发射光谱分析”，它主要是根据试样物质中不同原子的能级跃迁所产生的不同的光谱，研究物质的化学组成，故常又称为光谱化学分析。

光谱分析的过程，是将欲分析的试样引入光源中，给以外界的能量，首先使其蒸发成气态原子，并使气态原子的外层电子激发至高能态。处于激发态的原子不稳定，要跃迁至基态或低能态，便产生辐射。由于欲分析试样中含有不同的原子，就会产生不同波长的电磁辐射。对所产生的辐射经过摄谱仪进行分光，按波长顺序记录在感光板上，就可呈现出有规则的线条，即光谱图。从光谱图

中观察辨认各特征波长谱线存在的情况，就可以对分析试样进行光谱定性分析，进一步测量各特征谱线的强度，就可进行光谱定量分析。

二、光谱分析的特点及应用范围

目前，光谱分析法在我国获得了广泛应用，已成为分析化学中重要的一类仪器分析方法，它主要具有以下四方面的特点：

1. 操作简单，分析速度快：对于岩石、矿物试样，可以不经任何处理，就能同时对几百个样品中几十种金属元素进行全分析，并可以给出半定量的结果，因此，这种方法在我国地质普查中得到相当广泛的应用，成为必不可少的工具之一。在冶金部门，利用光电直读光谱仪(光量计)在1—2分钟之内可同时对钢中20多个合金元素给出分析结果，有利于对炼钢过程进行自动中间控制，加速炼钢。此外，在原子能工业、国防工业、半导体材料及高纯材料分析中，进行适当处理，可以用来同时测定样品中几十种痕量杂质，准确度较高，因此它也是目前高纯物分析中主要工具之一。

2. 选择性好：光谱分析是根据各种元素激发后所产生的特征光谱线及其强度来进行定性和定量分析的。不同元素，产生不同波长的光谱线。所以，只要选择合适的工作条件，减少光谱线的重叠干扰，就能同时测定几十种元素，而不需进行化学分离。对于一些化学性质相近的元素，如铈和钽、锆和钪、铷和铯，特别是稀土元素之间，用一般化学分析是难以分别测定它们的，只能测定其总量，而光谱分析却能比较容易地进行各元素的单独测定。

3. 灵敏度高：光谱分析的灵敏度与仪器设备条件、试样处理的方法、试样的组成及被测元素的性质有关。一般进行直接法光谱测定时，相对灵敏度可以达到0.1—10ppm(百万分率)，绝对灵敏度可达 1×10^{-8} — 1×10^{-9} 克。如果预先进行化学富集及物理浓缩，绝对灵敏度可达 1×10^{-11} 克，相对灵敏度可达ppb级(十亿分

率)。当采用激光显微光源,对试样进行微区分析时,绝对灵敏度可达 1×10^{-12} 克。

4. 准确度较高:光谱分析的相对误差一般为5—20%。当含量大于1%时,光谱法准确度较差;当含量在0.1—1%时,其准确度近似于化学分析法;当含量在0.001—0.1%或更低时,其准确度优于化学分析法。因此,光谱分析主要适用于微量及痕量元素的分析。

另外,在测定时消耗试样少,只需几毫克至数十毫克的试样,就可进行光谱全分析,并且尚可在基本上不损坏试样的情况下进行分析。

由于光谱分析具有上述优点,所以,在原子能等国防工业、电子工业、冶金工业、机械部门、地质部门,以及农业、医疗临床、石油和环境监测对痕量元素的测定中获得了广泛的应用。

毛主席教导我们:“事物都是一分为二的。”光谱分析虽然具有一系列优点,但也有其不足之处,它在使用上还有一定的局限性:

1. 光谱分析法是一种相对的分析方法,一般需要用一套标准样品来对照,而标准样品却需用化学分析作基础。往往由于试样组成的变化,以及标准样品的不易配制,给光谱定量分析造成一定的困难。

2. 光谱仪器目前还比较昂贵,虽然国内已有少量生产,但较小的工厂化验室还很难普遍采用。

3. 对于一些非金属元素,如硫、硒、碲、卤素等,光谱分析的灵敏度还很低;对于高含量元素测定的准确度还较差。而对这些,化学分析法却有其独特之优点。

光谱分析和化学分析,以及其他仪器分析方法,均是分析化学中不可缺少的方法,各有其不同的特点。对于每一个分析工作者,必须掌握各种方法,取长补短,灵活应用,充分发挥各种方法的特