

大学化学函授教材

简明仪器分析

王宗孝 张维祥 高霭茹 编

东北师范大学出版社

大学化学函授教材

简 明 仪 器 分 析

王宗孝 张维祥 高靛茹 编

东北师范大学出版社

简 明 仪 器 分 析

JIANMING YIQI FENXI

王宗孝 张维祥 高霭茹 编

责任编辑: 关广庆 封面设计: 李冰彬 责任校对: 傅德玉

东北师范大学出版社出版
(长春市斯大林大街110号)

吉林省新华书店发行
吉林省工商联印刷厂印刷

开本: 850×1168 毫米 1/32

1989年6月第1版

印张: 12.75

1989年6月第1次印刷

字数: 320 千

印数: 0001—2 500 册

ISBN 7-5602-0271-3/O · 31

(压膜) 定价: 2.90 元

前 言

作为人们认识自然和改造自然的基本工具，仪器分析技术在许多科技领域中都发挥着重要作用。尤其在化学学科中，仪器分析方法占有重要地位。

为适应科技发展对人才培养所提出的要求，不断提高函授教学水平，编者于1986年开始为函授生开设“分析化学选论”课，重点讲授仪器分析的基本原理和方法。根据两年的教学实践，我们认为，将“分析化学选论”改为“仪器分析”会更有利于提高教学质量。另外，由于师范院校的特殊性，应该有一本适于自己需要的“仪器分析”教材。这本教材既要重视基本理论、基本概念 的阐述，又要较详细地介绍各种实验方法，同时还要指出现代仪器分析的发展现状。本书就是在这样的思想指导下，在“分析化学选论”讲义的基础上，经过增删和反复修改后完成的。

本书理论部分共14章，系统地论述了光学分析、电化学分析和色谱分析的理论和方法，以及核磁共振波谱、X射线荧光和质谱等方法。此外，为适应仪器分析中应用计算机的需要，介绍了回归分析方法。实验部分对有代表性的13个基础实验作了详尽的讲解。为便于自学，每章后附有问题与习题以及本章的简要总结，附录中备有习题答案，以便于查对。

本书由王宗孝主编，张维祥、高霭茹参加编写。在编写过程中，得到成人教育学院、化学系和出版社一些同志的大力支持和帮助。徐书绅教授审阅了全稿，刘思东为本书编写了计算机程序，梁兆军等同志提出许多宝贵意见。编者向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平所限，虽然几经修改和补充，仍难免有不妥或错误之处，恳请读者提出批评和指正。

编 者

1988年4月于东北师范大学

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 化学分析与仪器分析	(1)
1.2 仪器分析的内容	(2)
1.3 仪器分析的特点	(3)
1.4 仪器分析的发展趋势	(4)
第二章 光学分析法导论	(6)
2.1 电磁辐射与电磁波谱	(6)
2.2 原子光谱与分子光谱	(8)
2.3 发射光谱与吸收光谱	(14)
2.4 线光谱、带光谱和连续光谱	(15)
问题与习题	(16)
本章小结	(17)
第三章 原子发射光谱法	(18)
3.1 光谱分析的仪器	(18)
3.2 谱线强度	(34)
3.3 光谱定性分析	(38)
3.4 光谱定量分析	(41)
3.5 光谱半定量分析	(44)
3.6 干扰及其消除	(44)
问题与习题	(47)
本章小结	(48)
第四章 原子吸收光谱法	(50)
4.1 原子吸收分析的过程	(50)
4.2 原子吸收光谱分析的基本原理	(51)
4.3 仪器装置	(59)

4.4 定量分析方法	(69)
4.5 干扰	(71)
4.6 灵敏度和检出限	(75)
4.7 火焰光度法和原子荧光法简介	(77)
问题与习题	(79)
本章小结	(80)
第五章 紫外-可见分光光度法	(82)
5.1 概述	(82)
5.2 光的吸收定律	(83)
5.3 物质对光的选择吸收	(89)
5.4 测量辐射吸收的仪器	(98)
5.5 紫外-可见分光光度法的应用	(105)
5.6 光度测定的误差	(113)
5.7 分子荧光光谱法	(115)
问题与习题	(117)
本章小结	(120)
第六章 红外光谱法	(121)
6.1 红外光谱的基本原理	(121)
6.2 红外光谱与分子结构	(126)
6.3 红外分光光度计	(131)
6.4 红外定性分析	(137)
6.5 红外定量分析	(140)
问题与习题	(142)
本章小结	(144)
第七章 电化学分析导论	(145)
7.1 化学电池	(145)
7.2 电极电位	(149)
7.3 液体接界电位	(153)
7.4 极化与过电位	(154)
7.5 电化学分析的方法	(156)
问题与习题	(156)

本章小结	(157)
第八章 电导分析法	(159)
8.1 电导分析的基本原理	(159)
8.2 电导的测量	(163)
8.3 电导法的应用	(165)
问题与习题	(167)
本章小结	(167)
第九章 电位分析法	(169)
9.1 金属基电极	(169)
9.2 离子选择性电极——膜电极	(173)
9.3 直接电位法	(183)
9.4 电位滴定法	(190)
问题与习题	(193)
本章小结	(194)
第十章 电解分析法和库仑分析法	(196)
10.1 分解电压与超电压	(196)
10.2 电解分析法	(199)
10.3 库仑分析法	(203)
问题与习题	(208)
本章小结	(209)
第十一章 极谱分析法	(210)
11.1 概述	(210)
11.2 扩散电流方程式	(214)
11.3 干扰电流及其消除方法	(216)
11.4 半波电位	(220)
11.5 极谱技术	(222)
11.6 近代极谱简介	(225)
问题与习题	(228)
本章小结	(229)
第十二章 气相色谱法	(231)
12.1 色谱法分类	(231)

12.2 气相色谱流程	(232)
12.3 气相色谱常用术语	(234)
12.4 气相色谱的分离理论	(237)
12.5 分离条件的选择	(241)
12.6 气相色谱固定相	(245)
12.7 检测器	(248)
12.8 定性分析	(253)
12.9 定量分析	(254)
12.10 气相色谱法的常用技术	(258)
12.11 高压液相色谱法	(261)
问题与习题	(265)
本章小结	(267)
第十三章 现代仪器分析方法简介	(269)
13.1 核磁共振波谱法	(269)
13.2 X射线荧光分析	(281)
13.3 质谱分析	(293)
问题与习题	(305)
本章小结	(306)
第十四章 回归分析	(308)
14.1 一元线性回归	(308)
14.2 多元线性回归	(320)
14.3 曲线回归	(327)
问题与习题	(329)
本章小结	(330)
实验部分	(331)
I 发射光谱法	(331)
实验 1 光谱定性分析	(343)
实验 2 光谱定量分析—38 CrMoAl 钢中锰的测定	(346)
II 原子吸收光谱法	(348)
实验 3 仪器工作条件的选择	(351)
实验 4 原子吸收光谱法测定水中铜	(355)

III	紫外和可见分光光度法	(356)
	实验 5 紫外分光光度法测定萘的含量	(359)
	实验 6 非那西汀和咖啡因紫外光度法的同时测定	(360)
IV	红外光谱法	(362)
	实验 7 红外光谱图的测绘与解析	(367)
V	电位分析法	(370)
	实验 8 离子选择性电极测定水中微量氯	(371)
VI	极谱分析法	(375)
	实验 9 极谱分析基本操作	(375)
	实验 10 钴盐中镍的定量测定——标准加入法	(380)
VII	气相色谱法	(382)
	实验 11 热导检测器灵敏度的测定	(383)
	实验 12 混合物的气相色谱定性分析	(386)
	实验 13 苯和乙苯的色谱定量分析	(388)

附录

表 1	标准电极电位	(390)
表 2	t 分布表 (双尾)	(393)
表 3	相关系数检验表	(394)
习题答案		(395)

第一章 绪 论

仪器分析是应用化学、物理学、电子学、数学、生物学等学科的原理、方法和技术成就而形成的一门分支学科。它是探索大自然的奥秘、认识自然和改造自然的基本工具，对于解决工农业生产的许多问题具有重要作用。在当今，仪器分析已经成为现代实验化学的重要内容。因此，化学工作者对仪器分析的基本原理和方法有一个概括的了解是十分必要的。

1.1 化学分析与仪器分析

人们常把分析化学按其所依据的原理笼统地分为化学分析和仪器分析两大类。化学分析是以化学反应为基础而建立起来的分析方法。在这类方法中，定量分析的最终结果是借助于测量物质的质量或体积而获得的。化学分析是最早应用和广泛使用的分析方法，因而也称之为经典分析法。化学分析是分析化学的基础。

仪器分析是本世纪初发展起来的一类分析方法，又称其为近代分析法。这是基于物质的物理或物理化学性质与其化学组成、含量和结构之间的内在联系而建立起来的分析方法。这类方法通过测量光、电、热、磁、声等物理量来获得分析信息。测量这些物理量必须使用一些特殊的仪器设备，因而称这类方法为仪器分析。对应于化学分析法，仪器分析可称为物理分析法或物理化学分析法。

仪器分析除用于成分的定性分析和定量分析之外，尚用于物

质的结构、价态和状态分析，以及微区和薄层分析等等。

现在的仪器分析发展十分迅速，应用范围十分广泛，然而却离不开化学分析的辅助。这是因为在运用仪器分析测定之前，通常均需对试样进行一系列预处理，为此必须采用化学方法。此外，许多仪器方法的标准也时常借助于化学分析方法。

近20多年，电子技术、计算机技术的发展，十分猛烈地冲击着分析化学。不但使许多已有的仪器分析方法出现了新的生机，而且新生的仪器分析方法也不断登上分析科学的舞台。就是经典的化学分析法也在逐渐实现仪器化和自动化。

1.2 仪器分析的内容

从最终测量过程的性质来看，现代仪器分析的内容十分丰富（表 1-1）。在这些方法之中，比较主要的可归纳为下列六类：光学分析法、电化学分析法、色谱法、质谱法、放射化学分析法和热量分析法等等。

本书将重点介绍仪器分析中应用广泛、普及率高的一些方法。它们分属于下述三大类别。

光学分析法：紫外-可见分光光度法、红外光谱法、荧光光度法、发射光谱法、原子吸收光谱法以及核磁共振波谱法等。

电化学分析法：电位分析法、极谱分析法、溶出伏安法、库仑分析法等。

色谱分析：气相色谱法、高压液相色谱法。

恰当地选择分析方法，对分析工作者来说是至关重要的。方法选择得当，就能事半功倍，获得满意的分析结果。反之，则可能花费很多时间和精力，仍不能得到可靠的数据。分析方法的选择主要取决于试样的组成，被测组分的数目与含量，试样量的多少，要求的可靠性等等。能否正确地选择分析方法，则取决于分析化学工作者对有关分析方法的原理、特点以及适用范围的了

解程度。这正是学习本课程的主要目的。

表1-1

物理性质与仪器分析方法

被 测 的 物 理 性 质	分 析 方 法
辐射的吸收	比色法、分光光度法、红外光谱法、原子吸收光谱法、核磁共振和电子磁共振波谱法
辐射的发射	火焰光度法、发射光谱法、荧光法
辐射的散射	浊度法、拉曼光谱法
辐射的衍射法	X 射线衍射法、电子衍射法
电位	电位法
电导	电导法
电流	极谱法、溶出伏安法、电流滴定法
电量	库仑法
放射性	放射化学法
质荷比	质谱法
热性质	热导法、热焓法
界面分离	色谱法、离子交换法

1.3 仪器分析的特点

仪器分析的内容十分广泛，每种仪器分析方法都有自己的特点。然而，如果将仪器分析作为一个整体与化学分析相比较，则可以看出它有如下几个主要特点：

1. 灵敏度高

仪器分析的灵敏度很高，其检出限可达 ppm 级，甚至 ppb 级。因此，仪器分析特别适用于微量组分和痕量组分分析。

2. 分析速度快, 自动化程度高

计算机的应用, 使仪器分析向快速、自动化方面发展。试样经处理后, 一般仪器的测量仅需几秒至几分钟就可报出结果。例如, 利用等离子体光谱法分析时, 在 2 ~ 3 分钟内可同时测定 20 ~ 30 种元素。

3. 应用广泛

仪器分析可用于定性分析、定量分析、结构分析、物相分析、微区分析、价态分析、状态分析, 以及无损分析、少量样品分析等等。

4. 相对误差大

一般说, 仪器分析的相对误差可达 5 %, 对于痕量分析的某些方法甚至高达 50 %。但对痕量分析来说, 其绝对量仍然很小, 可以忽略。在一般情况下, 仪器分析不适于高含量组分分析。

5. 仪器价格贵

1.4 仪器分析的发展趋势

现代分析化学是应用化学、物理学、电子学、数学、生物学等学科中的原理、方法、技术成就对物质进行化学表征和测量的科学, 因而仪器分析是现代分析化学的发展方向。吸取其他学科的新成就创新分析方法, 是仪器分析面临的主要任务。在当前, 仪器分析的发展趋势主要表现在以下几个方面:

1. 不断引入新技术

自本世纪 60 年代以来, 许多新兴技术引入仪器分析, 使仪器分析日益现代化, 提高了分析的灵敏度、准确度以及自动化程度, 大大提高了应用范围, 使仪器分析进入了一个崭新的发展阶段。

计算机的应用不但提高了分析仪器的自动化程度, 而且建立了专家系统, 实现了人工智能。激光技术的应用使拉曼光谱获得了新生。现代微信号检测技术应用物理学、信息论和电子学的方

法极大地提高了信噪比,提高了检测灵敏度和准确度。对于含量在 $10^{-5} \sim 10^{-9}\%$ 范围内的杂质测定的相对灵敏度已由 $10^{-4}\%$ 提高到 $10^{-10}\%$,绝对灵敏度由 10^{-4}g 提高到 10^{-12}g 。相对误差已经降低到 $1 \sim 10\%$ 左右。

2. 发展多机联用技术

现代仪器分析的一个重要发展方向是多机联用。多机联用可以实现扬长避短,充分发挥各种方法的优点,借以产生新的分析测试功能,解决以往难以解决的复杂物质的分析鉴定问题。在这方面,色谱-质谱联机、色谱-红外光谱联机、质谱-质谱联机都是极为成功的多机联用方式。此外,色谱-原子吸收光谱联机、色谱-等离子体光谱联机、色谱-紫外光谱联机都有许多实际应用。

3. 发展少量、无损伤及特征分析

发展少量样品分析,无损伤分析以及空间分布、微观分布、存在状态、化学结构等特征分析。例如电子探针X射线显微分析法可以显示样品表面一平方微米至几平方毫米范围内元素的分布状态,且不破坏样品。

在科学技术,特别是化学科学的发展过程中,仪器分析发挥了自己的重要作用。它是许多学科研究工作的前哨。在今天,一个化学家不论他是否把自己称为分析家,都必须具备若干种仪器方法的知识,而这些知识在30年前实际上还未被人们所认识。

第二章 光学分析法导论

光学分析法是仪器分析中应用最早、普及率最高的一种分析方法。本章将就光学分析中一些共同的问题作一讨论，为以后各章的学习打好基础。

2.1 电磁辐射与电磁波谱

仪器分析方法中，以电磁辐射作为探针来确定化学物质的特性、结构和数量的方法统称为光学分析法。这样称呼的道理是因为光与X射线、 γ 射线、微波和无线电波一样，都是电磁辐射。

电磁辐射以横波形式向空间传播，不同的电磁辐射，其频率(ν)和波长(λ)不同，但其乘积恒等于电磁辐射的传播速度

$$c = \lambda \nu \quad (2-1)$$

c 通称为光速，在真空中其值为 $2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。波长的单位取长度单位。常用长度单位及其换算关系为

$$1 \text{ m} = 10^2 \text{ cm} = 10^3 \text{ mm} = 10^6 \mu\text{m} = 10^9 \text{ nm} = 10^{10} \text{ \AA}$$

频率的单位为赫兹 (Hz)，即周每秒。

当某种给定的电磁辐射通过不同的介质时，其传播速度不同，然而频率保持不变。因而同一电磁辐射通过不同介质时的波长是不同的。由此可见，波长与频率相比较，频率是电磁辐射更为本质的性质。但是，紫外、可见和红外电磁辐射在空气中的传播速度与其在真空中的速度极为接近，所以在空气中式(2-1)也可以近似地使用。在这种情况下，波长和频率都可用来表征电磁辐

射的性质。

有时用波数 ($\tilde{\nu}$) 表示辐射的特征, 其含义为单位长度中波的数目。因此

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2-2)$$

波数的单位为 cm^{-1} 。将式 (2-1) 代入式 (2-2), 有

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2-3)$$

由式 (2-3) 可见, $\tilde{\nu}$ 与 ν 是通过常数 c 联系起来的, 所以 $\tilde{\nu}$ 也是表示频率的单位之一。

电磁辐射除具有波动性外, 尚有粒子性。其主要特征是每个光子都具有能量。光子的能量 E 与频率和波长的关系为

$$E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (2-4)$$

式中 h 为普朗克常数, 其值为 $6.6256 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。能量单位常用焦耳 (J) 和电子伏特 (eV), $1\text{eV} = 1.6020 \times 10^{-19} \text{J}$ 。由式 (2-4) 可见, 能量与波长成反比, 而与频率和波数成正比, 因而频率和波数可以作为能量的量度。

将电磁辐射按波长大小的次序排列起来称为电磁波谱。如表 2-1。电磁波谱包括一个相当广泛的能量和波长范围, 其中的紫

表 2-1 电 磁 波 谱 区

波长 nm	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8	10^9
波 段	γ 射线		X 射线		紫 外 光		可 见 光		红 外 光		微 波		射 频
谱 型	γ 射线谱 斯 鲍 尔 谱		X 射线谱		紫外, 可见 光 谱		红外吸收光谱		顺磁共振 微波波谱		核磁共振 波 谱		
跃 迁 类 型	核 反 应		内层电 子跃迁		外 层 电 子 跃 迁		分 子 振 动		分子转动 电子自旋 核自旋				