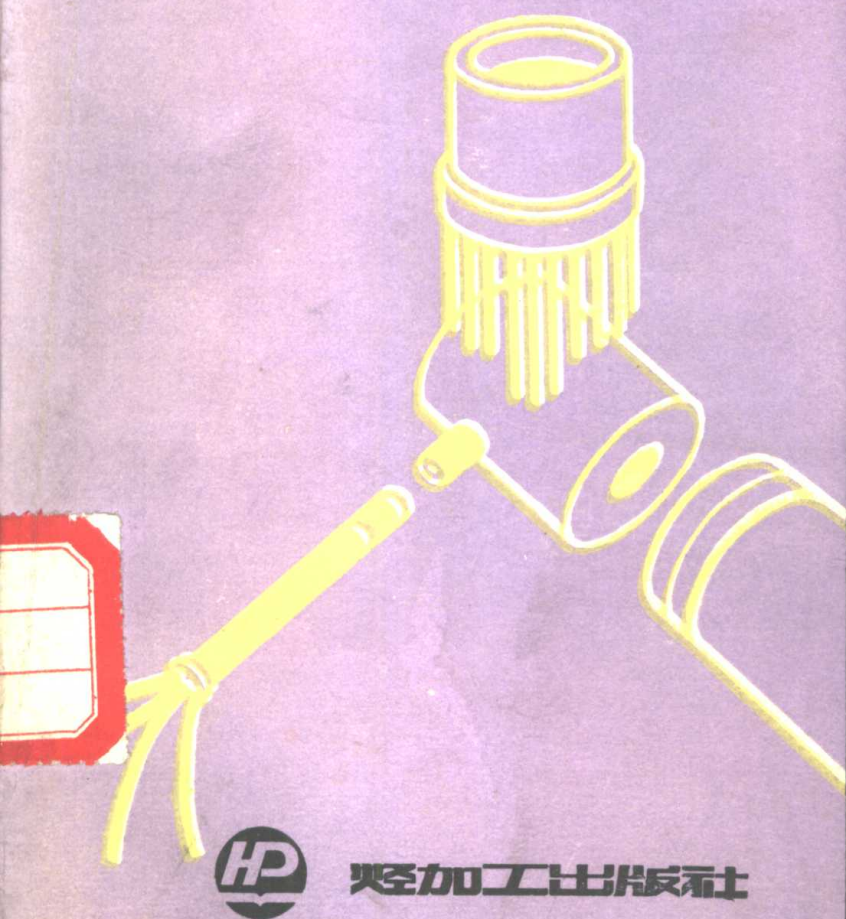


中国石油学会

现代仪器分析

基本知识



化学工业出版社

现代仪器分析基本知识

中国石油学会

内 容 提 要

本书简要地介绍了色谱、光谱、磁共振波谱、电子能谱、质谱、电化学、热谱等现代仪器分析方法的原理、特点和应用,同时还对这些方法之间相互渗透所派生出来的联用分析方法以及电子计算机、激光、微弱信号测量等项新技术在仪器分析中的应用也作了介绍。

本书内容新颖、通俗、适用,不仅可作为分析专业工人、干部学习入门之用,而且对各专业的科技人员和大专院校师生也都有参考价值。

现代仪器分析基本知识

中国石油学会

*

烃加工出版社出版

水利电力印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 9.5印张 210千字 印1--8000

1986年8月北京第1版 1986年8月北京第1次印刷

书号: 15391·43 定价: 1.50元

序

在我们科学研究、工农业生产以及日常生活中，经常遇到各式各样的分析化学问题需要研究解决。早期的分析化学方法是以物质的化学反应性能作为基础的，所以通常称为化学分析法。现代的分析化学方法在原来的基础上有了很大的发展和变革。它广泛地吸收了物理学、电子学、计算数学、生物学等方面的新成就，形成了一门主要是以物质的物理性质或物理化学性质为基础的学科分支——现代仪器分析。

“仪器分析”和“分析仪器”是两个不同的概念。前者主要是指仪器化的分析方法原理、所用仪器设备及其在各方面的应用；后者则侧重于分析仪器的结构原理、制造工艺、性能、操作与维护方法。当然二者既是密切相关而又不能混为一谈。

现代仪器分析方法与技术已经在越来越广泛的范围内得到应用，成为人们探索大自然的奥密，评价和控制产品质量，保证技术安全，监测环境污染状况等方面的基本手段。例如，在石油钻探中，可以通过泥浆中油气的连续检测，预示地下油气层的出现；在炼油厂和化工厂中，通过仪器分析，可以及时反映生产过程是否正常和产品质量是否符合指标要求等情况，随时对生产操作起监督和指导作用；还可以通过在线分析仪表的连续检测，给出反馈信号，促进生产的全盘自动化。人们以往习惯将分析化学比喻为工业生产上的“眼睛”，其实，一般肉眼只能观察宏观物质的表面现象，

而仪器分析则可由表及里，既可检测物质的化学组成，还可了解构成这些物质的分子、原子、电子的空间分布，这是现代仪器分析的重大发展和进步。特别值得指出的是，电子计算技术的应用，使仪器分析的效能大为提高，并且开始进入人工智能化的阶段；激光技术以及微弱信号检测技术的引入，使仪器分析产生一系列的变革；两种以上分析、分离技术的联用，可避免原有单一分析方法因馏分收集及随后定性分析所存在的某些困难，也是一种新的重要发展趋势。

随着我国经济建设的胜利进行，现代仪器分析技术需要普及和广泛应用，以加快我国四化的进程。《现代仪器分析基础知识》的编写和出版适应了新形势的需要。我相信这本书的出版，将会有助于更多的人了解和运用现代仪器分析新技术，从而在我国四化建设中起到应有的作用。

梁树权

前 言

在现代化的生产、科研和教学中，几乎都离不开先进的仪器分析，石油与天然气的勘探、开发、炼制与综合利用更是如此。因此，不但专业科技人员要熟练地掌握和运用各种现代仪器分析方法，各级领导干部、管理人员和有关工人也应具备这方面的基本知识，以利于提高工作的科学性和准确性。

为此，我会组织编写了这本书，内容主要包括色谱、光谱、质谱、核磁共振波谱、电子能谱、电化学、联用分析方法以及电子计算机、激光、微弱信号测量等新技术的应用。在选材上力求新颖，文字上力求通俗易懂、图文并茂，以便于读者学习或参考。

参加本书编写的有中国科学院大连化学物理研究所的宋化民、周良模、纪涛、周立辛、王祥珍、林从敬、仇天石，辽宁师范大学的谭忠印，大连工学院的李伯冀、王君仁等，最后由宋化民总编和整理。邀请参加审校的有中国科学院学部委员、全国分析化学专业委员会主任梁树权教授以及我国分析化学与仪器研制方面的专家曾云鶚、陆婉珍、俞惟乐、李玲颖、胡皆汉、关德俦、罗旭、徐哲尧等。此外，原我会科普委员马大谋同志也为促成这本书的编写做了不少努力。对于他们在百忙中给予的支持和帮助，在此表示衷心的感谢。

由于现代仪器分析是一门综合性较强的新技术、新方法，涉及的知识领域较广，这方面的发展又十分迅速，因此，难免有不妥之处，望广大读者及时指正，以便再版时修订。

中国石油学会

一九八三年十月

目 录

前言

第一章 色谱分析法	1
第一节 概述	1
第二节 气相色谱法	9
第三节 高压液相色谱法	16
第四节 薄层色谱法	22
第五节 色谱的定性、定量方法	29
第六节 色谱法的应用	32
第二章 光谱分析法	46
第一节 概述	46
第二节 原子发射光谱法	51
第三节 原子吸收光谱法	61
第四节 分子吸收光谱法	70
第五节 拉曼光谱法	84
第三章 X射线分析法	87
第一节 概述	87
第二节 X射线分析基本原理	90
第三节 X射线光谱仪的基本结构	97
第四节 X射线光谱法的应用	101
第四章 磁共振波谱法和磁氧分析器	107
第一节 核磁共振波谱法	107
第二节 顺磁共振波谱法	130

第三节 磁氧分析器	144
第五章 电子能谱法	152
第一节 电子能谱基本原理	153
第二节 电子能谱的应用	163
第六章 质谱分析法	180
第一节 概述	180
第二节 质谱分析原理及质谱仪结构	181
第三节 质谱图的解析	191
第七章 热分析	206
第一节 概述	206
第二节 热重分析	209
第三节 差热分析	217
第四节 热分析联用技术	227
第八章 电化学分析法	234
第一节 概述	234
第二节 离子选择性电极分析法	239
第三节 极谱分析法	248
第九章 联用分析技术	264
第一节 色谱-质谱联用	264
第二节 色谱-原子光谱联用	266
第三节 色谱-分子光谱联用	268
第四节 质谱-质谱联用	269
第十章 新技术在仪器分析中的应用	272
第一节 电子计算机的应用	272
第二节 激光技术的应用	278
第三节 微弱信号检测技术及其在仪器分析中的 应用	281

第一章 色 谱 分 析 法

第一节 概 述

一、色谱发展简史

1903年，俄国植物学家 茨 威 特 (Tswett) 用一根充填有碳酸钙的柱子，以石油醚做流动相，依靠碳酸钙对叶绿素中不同色素吸附能力的差别，在石油醚的流动方向把有关色素分离成一个个带有颜色的谱带，参见图1-1。茨 威 特把这个方法叫做色谱法，而色谱这一名词也就从此流传下来。尽管这一方法即使在当时也已经知道是完全适用于没有颜色的成分分离的。1940 ~ 1943 年 蒂 西 利 斯 (Tiselius) 发展了迎头法和顶替法吸附色谱方法，并由于他在吸附色谱等方面做出的重要贡献使他得到了1948年诺贝尔化学奖金。1941年英国科学家马廷 (Martin) 和辛吉 (Synge) 在研究乙酰氨基酸的分离时又发展了液液分配色谱法，开创了分配色谱的新阶段，马廷和辛吉因此

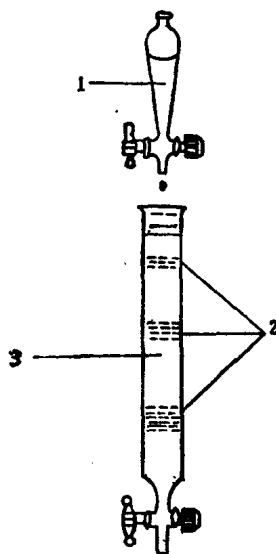


图 1-1 色谱法分离不同色素
1—石油醚，2—谱带，3—碳酸
钙

获得1952年的诺贝尔化学奖金。马廷在回顾他当年发展液液分配色谱工作时曾说：“用一根长仅一英尺的色谱柱，分离乙酰氨基酸所得到的结果比当时用任何其他分离手段所得到的结果都好。”1944年已经使用纸色谱；1950年发展出反相液相色谱；1951年开始用合成离子交换树脂分离氨基酸，发展出离子交换色谱法；1952年马廷和耶默斯(James)开创了用气体做流动相的气液色谱法，接着在五十年代和六十年代出现了气相色谱和其他色谱方法迅速发展的高潮。1959年发展出按分子大小进行分离的凝胶渗透色谱法，1967年又出现亲和色谱。六十年代末，采用高压($>100\text{kg/cm}^2$)、均匀微颗粒填料($5\sim 50\mu$)和新的检测技术发展出近代高压液相色谱法，使液相色谱在分析速度、分离效率、检测灵敏度和应用范围等方面得到很大的改善。与此同时，高效薄层色谱也很快发展起来。这样使得不论是气相色谱还是液相色谱，柱色谱或是板色谱，作为一种分离、检测手段日益完善，成为分析化学中发展最快、应用最广、选择性最好、效率最高的一种分析方法。

二、色谱法的特点和适用范围

色谱作为一种分析方法它的主要特点首先在于能把一个复杂的混合物分离为各个有关的组成，然后一个个检测出来。因此它是成分分析和结构测定的一个很重要的工具。那末究竟什么是色谱？它是一个什么过程？是什么原因使不同物质得以分离的呢？严格地说，色谱是一个分离过程，一个建立在吸附、分配、离子交换、亲和力和分子尺寸等基础上的分离过程；它利用不同组分在相对运动、相互不溶的两相中（其中静止的一相称固定相，如图1-1中的填充物碳酸钙，而另一个相对运动的相称流动相，如图1-1中的石油醚）。

吸附能力、分配系数、离子交换能力、亲和力、或分子大小等性质的微小差别，经过连续多次在两相的质量交换，从而使不同组分得到分离。不同组分性质上的微小差别是色谱分离的根本，即必要条件；而性质上微小差别的组分之所以能得到分离是因为它们在两相间进行了千次甚至几十万次的质量交换，这是色谱分离的充分条件。我们说色谱法是高效的，因为它在过程中进行了成千上万次的质量交换使性质上仅有微小差别的组分得到分离；它又是快速的，因为组分在两相的质量交换速度很快，通常仅千分之几秒，因此一个复杂样品的分析仅需几分钟到几十分钟；另外，色谱法还是很灵敏的，因为它采用了近代光学或电子学的检测手段，一般可直接检测含量在ppm级甚至更低含量的成分。色谱作为一种分离检测手段可用于测定分子量很低的常量或痕量气体，又可分离测定分子量上百万的天然或合成材料；可分离性质非常接近的同位素、同分异构体、空间异构体、自旋异构体或光学异构的对映体，也广泛用于大分子和一些生物活性物质如氨基酸、肽类、蛋白质、核酸、核苷、酶以及无机阴、阳离子的测定。它已经成为有机物和一些无机物分离测定的重要手段，是石油、化工、环保、医药、食品、生化等部门科研和生产中分离检测的一个不可缺少的工具。色谱，它的重要性首先在于它使性质非常接近的化合物的分离成为可能，而这一点正是近代化学和生物学研究和发展中一个十分重要的手段。

三、色谱法的分类

色谱都有那些种类呢？这就要了解一下色谱的分类方法。色谱分类主要依据色谱过程中两相（即流动相和固定相）的物理状态、作用原理和分离系统的物理特征，详见表1-1。

表 1-1

色 谱 法 的 分 类

按两相的物态分			按作用原理		按物理特征	
流动相	固定相	名称	原理	名称	特征	名称
液相	液相	液相色谱	按分配系数不同	液液分配色谱	固定相是板状	平板色谱
液相	液相	液液色谱	利用吸附能力的差别	液固吸附色谱	固定相是纸	纸色谱
液相	固相	液固色谱	利用分子大小不同	凝胶渗透色谱 或排阻色谱	固定相是一薄层	薄层色谱
			利用离子交换能力不同	离子交换色谱	固定相是根柱子	柱色谱(液相)
			同利用亲和力不同	亲和色谱	固定相是填充紧密的	填充柱色谱(液相)
气相	体相	气相色谱			固定相在空心管壁上	空心柱色谱(液相)
气相	液相	气液色谱	利用分配系数不同	气液分配色谱	流动相采用高压	高压液相色谱
气相	固相	气固色谱	利用吸附性能差别	气固吸附色谱	固定相是根柱子	柱色谱(气相)
					固定相是填充紧密的	填充柱色谱(气相)
					固定相在空心管壁上	空心柱色谱(气相)
					固定相温度按一定程序变化	程序升温色谱(气相)

另外，根据色谱展开即操作方式不同，又分迎头法色谱、顶替法色谱和冲洗法色谱。以样品气做流动相的色谱过程叫迎头法色谱；以含吸附能力（或其他作用能力）较所有被分析组分强的组分做流动相的叫顶替法色谱；而以吸附或其他作用力比所有被分离组分都弱的物质做流动相的叫冲洗法色谱，后一种方法容易得到单一的色谱峰，是目前使用最广泛的一种方法。还有按组分在两相的浓度关系是否呈线性又分线性或非线性色谱等。

四、色谱分离的基本参数

和色谱分离有关的一些最基本的参数是保留值参数、柱效率参数和分离度等三个方面。

1. 保留值参数

（一）保留时间 t_r 保留时间 t_r 是指样品从进入色谱柱起到它在色谱柱出口出现浓度极大点位置时的时间，即图1-2中的 OA' 所表示的时间，它表示样品在一定条件下被色谱柱所保留的时间，通常用秒或分为单位。

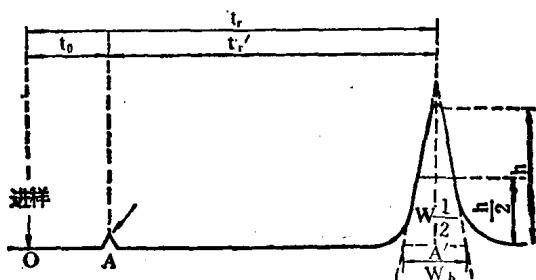


图 1-2 保留时间和色谱峰的宽度

（二）校正保留时间 t_r' 校正保留时间 t_r' 是组分的保留时间 t_r 和与色谱柱不发生吸附或分配作用的惰性组分的保留时间，俗称死时间 t_0 ，的差值，即图1-2中的 AA' ，图1-2中

OA为死时间，用式子表示为：

$$t'_r = t_r - t_0 \quad (1-1)$$

校正保留时间代表某组分在一定条件下被固定相所保留的时间。

(三) 相对校正保留时间 γ 相对校正保留时间 γ_i 为某组分 i 的校正保留时间和 j 组分的校正保留时间的比值，即两组分分配系数之比，即相对挥发度。用式子表示为：

$$\gamma_i = \frac{t'_{r,i}}{t'_{r,j}} = \frac{K_i}{K_j} \quad (1-2)$$

式中 K ——分配系数，它表示平衡时，一定温度下，组分在固定相和流动相的浓度比，是无因次量。

分配系数 K 定义为：

$$K = q/c \quad (1-3)$$

式中 q ——组分在固定相的浓度，通常用摩尔浓度表示；

c ——组分在流动相的浓度，通常也用摩尔浓度表示。

理论计算证明，组分在色谱柱里的保留时间 t_r 为：

$$t_r = \frac{L}{u}(1+k') \quad (1-4)$$

式中 L ——色谱柱的长度，cm；

u ——流动相的线速度，cm/s；

k' ——分配容量，它表示平衡时，一定温度下，组分在固定相的分子数和它在流动相的分子数之比。

分配容量 k' 和分配系数 K 的关系是：

$$k' = KV_s/V_m \quad (1-5)$$

式中 V_s ——固定相所占体积，ml；

V_m ——流动相所占体积，ml。

因为死时间 t_0 即色谱柱长度和流动相线速的比值, 由 (1-1) (1-4) 式可知, t'_r 为:

$$t'_r = \frac{L}{u} \cdot k' = \frac{L}{u} \cdot \frac{V_s}{V_m} \cdot K \quad (1-6)$$

由上面讨论可知, 保留时间或校正保留时间在一定操作条件下由组分的分配系数, 即组分在两相的平衡常数所决定; 因此要两组分在色谱柱出口得到分离, 即两组分在色谱柱出口在不同时间出现, 也仅当两组分的分配系数不同或 $\gamma > 1$ 时才有可能。

2. 柱效率参数

柱效率参数是用来衡量一个色谱柱效率高低的指标。最常用的参数是理论塔板数 N 和有效塔板数 $N_{\text{有效}}$, 其计算方法是:

$$N = 5.54 \left(\frac{t_r}{W_h} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_r}{W_b} \right)^2 \quad (1-7)$$

$$N_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t'_r}{W_h} \right)^2 = 16 \left(\frac{t'_r}{W_b} \right)^2 \quad (1-8)$$

式中 W_h ——半高峰宽, 即峰高度一半处的宽度, cm 或 s, 参见图 1-2;

W_b ——底峰宽, 即过色谱峰两拐点的切线在峰底的截距, 参见图 1-2, 单位同 W_h 。

N 或 $N_{\text{有效}}$ 的数值越大表示柱子的效率越高。 N 和 $N_{\text{有效}}$ 的关系是:

$$N_{\text{有效}} = N \left(\frac{k'}{1+k'} \right)^2 \quad (1-9)$$

N 和 $N_{\text{有效}}$ 都是无因次数值, 因此利用 (1-7) (1-8) 公式计算时, t_r 、 t'_r 、 W_h 、 W_b 都应取相同的单位。

3. 分离度 R

分离度 R 表示两色谱峰分离好坏程度的一个指标，定义为：

$$R = \frac{2(t_{r_2} - t_{r_1})}{W_{b_1} + W_{b_2}} \quad (1-10)$$

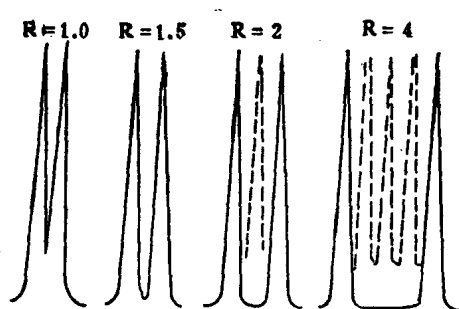


图 1-3 R 值和色谱峰分离情况

分离越好，详见图 1-3。

计算表明，分离度 R 和 r 、 N 、 $N_{\text{有效}}$ 和 k' 等有如下关系：

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \left(\frac{k'}{1 + k'} \right) = \frac{\sqrt{N_{\text{有效}}}}{4} \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \quad (1-11)$$

右边第一个等式第一项 $\frac{\sqrt{N}}{4}$ 称动力学因子；第二项 $(\gamma - 1) / \gamma$ 称热力学因子；第三项 $\frac{k'}{1 + k'}$ 称容量因子。(1-11)

式表明两色谱峰要分离好，必需：

(1) $\gamma > 1$ 时，两组分才有被分离的可能，这是必要条件，即从热力学上讲，两组分的分配系数必需要有差别；

(2) 当 $\gamma > 1$ 时，两组分要分离好则必需有足够的 N

或 $N_{\text{有效}}$ ，以使 R 值大于某一定值，这是充分条件。

另外由(1-11)式可知，适当增大容量因子值也有利于两组分的分离。

第二节 气相色谱法

气相色谱是以气体做流动相的色谱过程。它包括气固色谱，即气体吸附色谱，和气液色谱，即气液分配色谱，两者。用气体做流动相的主要优点是气体的粘度小，这样在色谱柱内流动的阻力小，同时因为气体的扩散系数大，因此组分在两相的传质快，有利于快速、高效的分离。目前，气相色谱已被广泛用于沸点在 500°C 以下、热稳定的各种组分的分离和测定。

一、气相色谱流程

气相色谱流程大体上分三个方面

1. 气流系统

气相色谱是以气体做流动相的色谱过程，这个气体叫载气。气流系统主要是载气和检测器用的助燃气和燃烧气等控制用的阀件、测量用的流量计、压力表以及净化用的干燥管如分子筛、硅胶等。

2. 分离系统

主要是分离用的色谱柱、进样器以及恒温箱和有关电气控制单元。

3. 检测、记录和数据处理系统

包括检测器、记录器、积分仪或微处理机等。

一般气相色谱流程如图1-4。

二、气相色谱的流动相和固定相

1. 流动相——载气