

陈体清 编著

# 仪器分析

上海科学技术文献出版社



# 仪 器 分 析

陈体清 编著

上海科学技术文献出版社

仪 器 分 析

陈体清 编著

\*

上海科学技术文献出版社出版发行  
(上海市武康路2号)

新华书店经销

上海市印刷十二厂印刷

\*

开本 787×1092 1/16 印张 24.25 字数 605,000

1990年3月第1版 1990年3月第1次印刷

印数: 1—4,700

ISBN 7-80513-518-5/O·44

定 价: 12.30 元

《科技新书目》: 211—308

## 前 言

本书共分十二章,包括:可见与紫外分光光度法;原子吸收分光光度分析法;发射光谱分析法;电位分析法;电解分析法;库仑分析法;电导分析法;极谱分析法;气相色谱分析法;高效液相色谱分析法;红外吸收光谱法;核磁共振法与质谱法。

本书可作为从事仪器分析的技术人员自学用书,也可供职工高校分析专业、环境保护或环境监测专业作教材。在编写过程中,考虑到读者的特点,力求理论联系实际,并注意做到深入浅出,便于自学。在取舍内容时,着重考虑到国内应用的普遍性,并适当考虑到国内目前正在发展中的某些新技术和新方法,因此对极谱分析、原子吸收分光光度法、气相色谱、高效液相色谱及红外吸收光谱等较新的分析方法作了较为详细的介绍。根据国情和我国目前大多数工矿企业实际的仪器分析情况,故本书所讨论的各类型仪器都以国产的典型仪器为主。

本书在编写过程中,得到许多兄弟院校和科研单位的大力协作,书稿由复旦大学祝大昌副教授审阅,在此表示衷心感谢。

由于编者的水平有限,本书内容恐怕不能满足实际需要,缺点、错误也在所难免,恳切希望读者批评指正。

编 者

一九八八年

# 目 录

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| 第一章 绪论 .....                  | ( 1 )  |
| 第一节 何谓仪器分析法 .....             | ( 1 )  |
| 第二节 仪器分析法的分类 .....            | ( 1 )  |
| 第三节 仪器分析法的特点 .....            | ( 4 )  |
| 第四节 仪器分析与化学分析的关系 .....        | ( 4 )  |
| 第二章 可见与紫外分光光度法 .....          | ( 5 )  |
| 第一节 分光光度法概述 .....             | ( 5 )  |
| 第二节 分子吸收光谱的产生 .....           | ( 6 )  |
| 第三节 光的吸收定律 .....              | ( 8 )  |
| 一、朗白定律、比尔定律及朗白-比尔定律 .....     | ( 8 )  |
| 二、影响朗白-比尔定律的因素 .....          | ( 11 ) |
| 第四节 光电比色计的构造与性能 .....         | ( 11 ) |
| 一、滤光器 .....                   | ( 11 ) |
| 二、光电比色计的构造 .....              | ( 13 ) |
| 第五节 分光光度计的构造与性能 .....         | ( 13 ) |
| 一、72 型分光光度计 .....             | ( 13 ) |
| 二、721 型分光光度计 .....            | ( 14 ) |
| 三、751 型分光光度计 .....            | ( 15 ) |
| 四、双光束分光光度计 .....              | ( 18 ) |
| 第六节 影响分光光度法准确度和灵敏度的各种因素 ..... | ( 18 ) |
| 一、影响溶液颜色的各种因素 .....           | ( 18 ) |
| 二、消除干扰的方法 .....               | ( 24 ) |
| 三、分光光度测定法的准确度 .....           | ( 25 ) |
| 第七节 可见与紫外分光光度法的应用 .....       | ( 27 ) |
| 一、定性分析 .....                  | ( 27 ) |
| 二、定量分析 .....                  | ( 35 ) |
| 三、分光光度法在其他方面的应用 .....         | ( 40 ) |
| 习题 .....                      | ( 42 ) |
| 第三章 原子吸收分光光度分析法 .....         | ( 44 ) |
| 第一节 概述 .....                  | ( 44 ) |
| 一、原子吸收分光光度法的发展概况 .....        | ( 44 ) |
| 二、原子吸收分光光度法的简介 .....          | ( 45 ) |
| 三、原子吸收法的特点 .....              | ( 46 ) |
| 四、原子吸收分光光度法中表示灵敏度的方法 .....    | ( 46 ) |
| 第二节 原子吸收分光光度法基本原理 .....       | ( 47 ) |

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| 一、共振线和吸收线 .....           | ( 47 ) |
| 二、原子吸收分光光度法定量分析的依据 .....  | ( 48 ) |
| 第三节 原子吸收分光光度计 .....       | ( 51 ) |
| 一、光源 .....                | ( 52 ) |
| 二、原子化器 .....              | ( 54 ) |
| 三、无火焰原子化器 .....           | ( 60 ) |
| 四、单色器 .....               | ( 61 ) |
| 五、常用的原子吸收分光光度计的光学系统 ..... | ( 69 ) |
| 六、检测器 .....               | ( 72 ) |
| 第四节 原子吸收分光光度法的操作 .....    | ( 74 ) |
| 一、仪器的安置 .....             | ( 74 ) |
| 二、燃气及助燃气的处理 .....         | ( 74 ) |
| 三、样品配制 .....              | ( 74 ) |
| 四、分析条件的选择 .....           | ( 76 ) |
| 五、定量方法的选择 .....           | ( 78 ) |
| 第五节 干扰及其抑制 .....          | ( 80 ) |
| 一、光谱干扰 .....              | ( 80 ) |
| 二、化学干扰 .....              | ( 87 ) |
| 三、物理干扰 .....              | ( 83 ) |
| 习题 .....                  | ( 84 ) |
| 第四章 发射光谱分析法 .....         | ( 85 ) |
| 第一节 光谱分析基础 .....          | ( 85 ) |
| 第二节 光谱的产生与原子结构的关系 .....   | ( 86 ) |
| 一、原子的辐射 .....             | ( 86 ) |
| 二、离子的辐射 .....             | ( 86 ) |
| 第三节 原子的激发和辐射强度 .....      | ( 88 ) |
| 一、原子的激发 .....             | ( 88 ) |
| 二、辐射强度 .....              | ( 88 ) |
| 第四节 光源 .....              | ( 89 ) |
| 一、直流电弧 .....              | ( 90 ) |
| 二、交流电弧 .....              | ( 91 ) |
| 三、电弧光源的比较 .....           | ( 91 ) |
| 四、火花光源 .....              | ( 92 ) |
| 五、光源的选择 .....             | ( 93 ) |
| 第五节 摄谱仪 .....             | ( 94 ) |
| 一、摄谱仪的分类及其特点 .....        | ( 94 ) |
| 二、棱镜摄谱仪的光学系统及其作用原理 .....  | ( 94 ) |
| 三、主要部件的构造和作用 .....        | ( 95 ) |
| 第六节 映谱仪 .....             | (100)  |

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| 第七节 测微光度计 .....                 | (100) |
| 第八节 光谱定性分析和半定量分析 .....          | (102) |
| 一、光谱定性分析的基本原理 .....             | (102) |
| 二、怎样选择激发条件 .....                | (102) |
| 三、怎样选择摄谱条件 .....                | (103) |
| 四、定性分析方法 .....                  | (103) |
| 五、光谱半定量方法 .....                 | (105) |
| 第九节 光谱定量分析 .....                | (107) |
| 一、谱线强度与试样中元素浓度的关系 .....         | (107) |
| 二、内标原理 .....                    | (107) |
| 三、谱线强度的测量及定量分析的计算问题 .....       | (109) |
| 四、光谱定量分析方法 .....                | (112) |
| 习题 .....                        | (115) |
| 第五章 电位分析法 .....                 | (117) |
| 第一节 电位分析中的一些基本名词解释 .....        | (117) |
| 一、电极电位 .....                    | (117) |
| 二、影响电极电位的因素——奈斯特方程式 .....       | (118) |
| 三、原电池的表示方法 .....                | (119) |
| 四、液体接界电位(扩散电位) .....            | (119) |
| 五、可逆电池与不可逆电池 .....              | (120) |
| 第二节 pH值的电位测定法 .....             | (122) |
| 一、参比电极 .....                    | (122) |
| 二、玻璃电极的作用及其原理 .....             | (123) |
| 三、pH计(酸度计)的构造及其测定原理 .....       | (125) |
| 第三节 离子选择电极 .....                | (128) |
| 一、离子选择电极的膜电位 .....              | (128) |
| 二、几种离子选择电极的介绍 .....             | (129) |
| 三、应用离子选择电极测定各种离子浓度(活度)的原理 ..... | (131) |
| 四、用离子选择电极测定离子浓度(活度)的具体方法 .....  | (132) |
| 五、影响测定误差的因素 .....               | (134) |
| 六、离子选择电极的应用 .....               | (134) |
| 第四节 电位滴定法 .....                 | (135) |
| 一、电位滴定的原理与方法 .....              | (135) |
| 二、仪器及操作方法 .....                 | (136) |
| 三、滴定终点的确定方法 .....               | (136) |
| 四、电位滴定的应用 .....                 | (138) |
| 五、滴定终点的自动控制——自动电位滴定仪 .....      | (142) |
| 习题 .....                        | (143) |
| 第六章 电解分析法、库仑分析法、电导分析法 .....     | (145) |

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 第一节 电解分析法 .....         | (145) |
| 一、电解现象 .....            | (145) |
| 二、分解电压与析出电位 .....       | (145) |
| 三、极化现象及过电位 .....        | (146) |
| 四、电解分离 .....            | (148) |
| 五、阳极干扰反应及其消除方法 .....    | (149) |
| 六、影响金属物质析出的因素 .....     | (150) |
| 七、电解分析法及其应用 .....       | (150) |
| 第二节 库仑分析法 .....         | (152) |
| 一、电解定律(法拉第定律) .....     | (152) |
| 二、恒电位库仑分析法 .....        | (152) |
| 三、恒电流库仑分析法(库仑滴定法) ..... | (154) |
| 四、库仑分析法的特点 .....        | (156) |
| 五、应用实例 .....            | (157) |
| 第三节 电导分析法 .....         | (158) |
| 一、电导及电导率(比电导) .....     | (158) |
| 二、当量电导 .....            | (160) |
| 三、测量电导的方法和仪器 .....      | (162) |
| 四、电导法在分析中的应用 .....      | (164) |
| 习题 .....                | (166) |
| 第七章 极谱分析 .....          | (167) |
| 第一节 极谱分析的基本原理 .....     | (167) |
| 一、极谱分析是特殊条件下的电解分析 ..... | (167) |
| 二、极谱分析的基本电路 .....       | (168) |
| 三、极谱分析的基本原理 .....       | (168) |
| 四、极谱的定性分析 .....         | (169) |
| 五、极谱分析法的特点及其应用 .....    | (169) |
| 第二节 极谱定量分析 .....        | (170) |
| 一、极谱定量原理 .....          | (170) |
| 二、影响扩散电流的因素 .....       | (171) |
| 三、干扰电流及其消除方法 .....      | (172) |
| 四、定量分析方法 .....          | (176) |
| 第三节 经典极谱分析的仪器 .....     | (177) |
| 第四节 极谱分析的发展 .....       | (178) |
| 一、极谱催化波 .....           | (179) |
| 二、交流极谱、方波极谱及脉冲极谱 .....  | (182) |
| 三、示波极谱 .....            | (188) |
| 四、阳极溶出法 .....           | (193) |
| 习题 .....                | (196) |



|                                                                         |       |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>第八章 气相色谱分析</b>                                                       | (197) |
| 第一节 气相色谱概述                                                              | (197) |
| 一、引言                                                                    | (197) |
| 二、色谱分析分类                                                                | (197) |
| 三、气相色谱法的一般流程                                                            | (198) |
| 四、气相色谱法的特点                                                              | (198) |
| 第二节 气相色谱分析理论基础                                                          | (199) |
| 一、气-固色谱法和气-液色谱法的基本原理                                                    | (199) |
| 二、色谱流出曲线和有关术语                                                           | (201) |
| 第三节 载气柱后流速、平均流速的测定和计算                                                   | (203) |
| 第四节 气相色谱检测器(或鉴定器)                                                       | (205) |
| 一、检测器的主要技术指标                                                            | (205) |
| 二、检测器灵敏度和检测度的计算                                                         | (207) |
| 三、热导池检测器                                                                | (210) |
| 四、氢火焰离子化检测器                                                             | (214) |
| 五、其它检测器                                                                 | (217) |
| 第五节 固定相及其选择                                                             | (219) |
| 一、气-固色谱固定相的选择                                                           | (220) |
| 二、气-液色谱固定相(担体、固定液)的选择                                                   | (220) |
| 第六节 气相色谱定性方法                                                            | (224) |
| 一、利用纯物质对照的定性分析法                                                         | (224) |
| 二、利用文献保留数据的定性分析法                                                        | (225) |
| 三、与其他方法结合的定性法                                                           | (226) |
| 第七节 气相色谱定量方法                                                            | (226) |
| 一、峰面积测量方法                                                               | (226) |
| 二、绝对校正因子及相对校正因子                                                         | (228) |
| 三、几种常用的定量方法                                                             | (229) |
| 第八节 操作条件的选择                                                             | (232) |
| 一、色谱柱效能                                                                 | (232) |
| 二、分离条件的选择                                                               | (236) |
| 习题                                                                      | (237) |
| 附录一 在不同温度下水蒸汽的压力(mmHg)                                                  | (239) |
| 附录二 气体和有机蒸气的热传导率( $10^5 \text{ cal/cm} \cdot \text{度} \cdot \text{s}$ ) | (240) |
| 附录三 热导池检测器的校正因子                                                         | (241) |
| 附录四 氢焰离子化检测器的校正因子                                                       | (246) |
| 附录五 气相色谱固定液                                                             | (249) |
| <b>第九章 高效液相色谱</b>                                                       | (254) |
| 第一节 概述                                                                  | (254) |
| 第二节 基本原理                                                                | (255) |

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| 一、四种类型液相色谱的保留值 .....          | (255) |
| 二、四种类型液相色谱的分配系数 .....         | (256) |
| 三、液相色谱柱效的简介 .....             | (260) |
| 第三节 固定相与流动相 .....             | (261) |
| 一、固定相 .....                   | (261) |
| 二、流动相 .....                   | (265) |
| 三、根据不同的分析对象对固定相与流动相选择原则 ..... | (267) |
| 第四节 仪器 .....                  | (268) |
| 一、高压泵 .....                   | (269) |
| 二、色谱柱及其填充方法 .....             | (269) |
| 三、检测器 .....                   | (271) |
| 第五节 定性、定量分析方法 .....           | (273) |
| 一、定性分析 .....                  | (273) |
| 二、定量分析 .....                  | (273) |
| 习题 .....                      | (275) |
| 第十章 红外分光光度法 .....             | (277) |
| 第一节 概述 .....                  | (277) |
| 一、红外光谱 .....                  | (278) |
| 二、红外光谱的特点与缺点 .....            | (278) |
| 第二节 基本原理 .....                | (278) |
| 一、分子的能级和分子光谱 .....            | (278) |
| 二、振动能级与振动光谱 .....             | (279) |
| 三、分子振动的形式 .....               | (280) |
| 四、振动自由度 .....                 | (282) |
| 五、基频峰及几个特殊峰 .....             | (284) |
| 六、特征峰和相关峰 .....               | (286) |
| 七、吸收峰的位置 .....                | (289) |
| 八、特征区和指纹区 .....               | (293) |
| 九、吸收峰的强度 .....                | (293) |
| 第三节 红外光谱与分子结构的关系 .....        | (294) |
| 一、饱和烃 .....                   | (295) |
| 二、烯烃 .....                    | (297) |
| 三、芳烃 .....                    | (299) |
| 四、醚及其有关基团 .....               | (301) |
| 五、羰基化合物 .....                 | (301) |
| 六、胺和亚胺 .....                  | (309) |
| 七、主要基团的红外特征吸收峰 .....          | (318) |
| 第四节 红外定性分析 .....              | (318) |
| 一、已知物的验证和纯度的定性鉴定 .....        | (318) |

|                        |       |
|------------------------|-------|
| 二、未知物的结构测定的方法 .....    | (322) |
| 三、未知物分析举例 .....        | (324) |
| 第五节 红外分光光度计 .....      | (326) |
| 一、光路及工作原理 .....        | (326) |
| 二、红外分光光度计的主要部件 .....   | (327) |
| 三、样品操作技术 .....         | (329) |
| 第十一章 核磁共振光谱法 .....     | (332) |
| 第一节 引言 .....           | (332) |
| 第二节 基本原理 .....         | (332) |
| 一、核磁共振现象的简述 .....      | (332) |
| 二、原子核的自旋与核的共振 .....    | (334) |
| 三、饱和及弛豫 .....          | (336) |
| 第三节 化学位移 .....         | (337) |
| 一、化学位移的基本概念 .....      | (337) |
| 二、影响化学位移的因素 .....      | (338) |
| 第四节 自旋与自旋偶合 .....      | (344) |
| 第五节 核磁共振仪简介 .....      | (347) |
| 第六节 核磁共振的实验技术 .....    | (348) |
| 一、样品的制备 .....          | (348) |
| 二、变温实验 .....           | (349) |
| 三、去偶实验 .....           | (349) |
| 四、位移试剂 .....           | (350) |
| 第七节 核磁共振谱 .....        | (350) |
| 第八节 应用与实例 .....        | (352) |
| 一、有机结构的推断和确定 .....     | (352) |
| 二、确定有机化合物基团中的氢核数 ..... | (353) |
| 三、确定取代基位置 .....        | (353) |
| 四、混合组分的分析 .....        | (354) |
| 五、分子内旋转的研究 .....       | (355) |
| 六、关于构象变化的研究 .....      | (355) |
| 七、核磁共振对化学交换的研究 .....   | (355) |
| 第十二章 质谱法简介 .....       | (357) |
| 第一节 概述 .....           | (357) |
| 一、离子的产生 .....          | (357) |
| 二、离子的分离和检测 .....       | (357) |
| 三、质谱仪的分辨率 .....        | (359) |
| 四、质谱图 .....            | (359) |
| 第二节 各种类型的质谱峰 .....     | (360) |
| 一、分子离子峰 .....          | (360) |

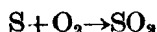
|                    |       |
|--------------------|-------|
| 三、碎片离子峰 .....      | (360) |
| 三、同位素峰 .....       | (364) |
| 四、亚稳峰 .....        | (366) |
| 五、多电子峰 .....       | (367) |
| 第三节 质谱分析简介 .....   | (367) |
| 一、分子离子峰的确定 .....   | (367) |
| 二、有机化合物的质谱实例 ..... | (368) |

# 第一章 绪 论

## 第一节 何谓仪器分析法

随着物理学和物理化学等现代科学技术大量渗入分析化学, 分析化学的方法发生了巨大的变化, 派生出两个平行的分支——化学分析法和仪器分析法。

化学分析法是根据物质在化学反应中所产生的一些特殊现象和反应物量之间的关系来进行定性和定量分析的方法。但是随着科学技术飞速的发展, 化学分析也逐渐仪器化。有些化学分析法也使用了比较复杂的仪器设备, 例如测定铜合金中的硫, 是将铜合金在高温下通入氧气, 使其中的硫全都氧化:



然后将  $\text{SO}_2$  溶于水,



生成的  $\text{H}_2\text{SO}_3$  以淀粉作为指示剂, 用碘的标准溶液滴定,



溶液中蓝色不消失即为终点。通过滴定过程中消耗碘标准溶液的量, 可求出硫的含量, 这是典型的化学分析法。然而近年来产生了碳、硫自动分析仪, 采取程序控制进样、滴定, 以光电技术指示终点, 通过复杂的集成电路, 将含量以数字形式显示或打印出来, 从外表看是一台很复杂的仪器, 但由于它仍是以物质的化学反应为基础的分析方法, 故仍属于化学分析法的范畴, 只不过是化学分析仪器化罢了。

凡是以物质的物理和物理化学性质为基础、采用较特殊的仪器分析方法, 称为仪器分析法。

## 第二节 仪器分析法的分类

仪器分析所依据的物理和物理化学性质有光、电、声、磁、热、色谱等, 根据上述性质的不同, 仪器分析可以分为光学分析法、电化学分析法、色谱法等, 本课程主要介绍这些方法中目前应用较广泛的部分内容。

### 一、光学分析法

光学分析法中有一类是根据物质发光强度进行测定的, 称为发射光谱分析法; 还有一类是根据物质对特定波长光的吸收进行测定的, 称为吸收光谱分析法。

发射或吸收光谱分析法, 按它们所用波长的不同, 又可分为如表 1-1 所示的若干种类。光实质上是一种电磁波。由表 1-1 可见: (1) 不同波长的电磁波其能量不一样, 其中每一个波段, 现在几乎都有相对应的仪器分析法; (2) 各种仪器分析法不仅仅是测定组份含量的方法, 它也可用来研究物质的结构; (3) 各种光学分析法从分析化验的角度来看, 似乎联系不大, 但从电磁波谱上看, 彼此之间有一定的内在联系。



表1-1 按波长不同光学分析分类方法

| 谱的起因  | 能量 (eV)   | 频率 (s <sup>-1</sup> ) | 波数 (cm <sup>-1</sup> ) | 波 长        |           |              | 范 围          | 相 应 的 方 法                                  | 检 测 器                     | 色 散 元 件                             | 应用的光源                                         |
|-------|-----------|-----------------------|------------------------|------------|-----------|--------------|--------------|--------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|
|       |           |                       |                        | cm         | $\mu$     | $\text{\AA}$ |              |                                            |                           |                                     |                                               |
| 内层电子  | $10^6$    | $10^{16}$             | $10^{10}$              | $10^{-10}$ | $10^{-6}$ | $10^{-2}$    | $\gamma$ -射线 | 中子活化法<br>光子活化法<br>电子活化法                    | 闪烁计数器<br>盖革计数器<br>正负电子探测器 | 晶体                                  | 宇宙射线                                          |
|       | $10^5$    | $10^{15}$             | $10^9$                 | $10^{-9}$  | $10^{-5}$ | $10^{-1}$    | 硬 X-射线       | X-射线衍射法<br>X-光荧光光谱法                        | 闪烁计数器<br>正负电子探测器          | 晶体                                  | 天然或人工放射性                                      |
|       | $10^4$    | $10^{14}$             | $10^8$                 | $10^{-8}$  | $10^{-4}$ | 1            | 软 X-射线       | 电子探针分析法质谱分析法                               | 闪烁计数器<br>正负电子探测器          | 晶体                                  | 天然或人工放射性                                      |
|       | $10^3$    | $10^{13}$             | $10^7$                 | $10^{-7}$  | $10^{-3}$ | $10$         |              |                                            |                           |                                     |                                               |
|       | $10^2$    | $10^{12}$             | $10^6$                 | $10^{-6}$  | $10^{-2}$ | $10^3$       | 紫外线可见光       | 离子探针分析法<br>电子光谱                            | 光电管(池)<br>内照              | 石英<br>玻璃                            | 电弧-火花-气体放电-激光-等离子体<br>火焰<br>高压火花<br>X光管放射性同位素 |
| 分子的振动 | 10        | $10^{15}$             | $10^5$                 | $10^{-5}$  | $10^{-1}$ | $10^3$       |              |                                            |                           | NaCl<br>干涉滤光片<br>光栅                 | 电磁发生器<br>热发射                                  |
|       | 1         | $10^{14}$             | $10^4$                 | $10^{-4}$  | 1         | $10^4$       |              |                                            |                           | CsBr, KCl<br>Cs <sub>2</sub> , CsBr |                                               |
|       | $10^{-1}$ | $10^{13}$             | $10^3$                 | $10^{-3}$  | 10        | $10^5$       | 红外线          | 原子发射光谱法<br>原子吸收光谱法<br>分子可见吸收光谱法<br>分子发射光谱法 | 照相乳胶<br>光电管(池)<br>热敏元件    |                                     |                                               |
|       | $10^{-2}$ | $10^{12}$             | $10^2$                 | $10^2$     | $10^3$    | $10^6$       | 毫米波          | 红外吸收光谱                                     | 电磁探测器                     |                                     |                                               |
|       | $10^{-3}$ | $10^{11}$             | $10^1$                 | $10^3$     | $10^4$    | $10^7$       | 厘米波          | 核磁共振<br>顺磁共振                               |                           |                                     |                                               |
|       | $10^{-4}$ | $10^{10}$             |                        | $10^4$     | $10^5$    | $10^9$       |              |                                            |                           |                                     |                                               |

光学分析法是目前应用最广泛的一种仪器分析法。

由表 1-1 可见, 光学分析法甚多, 但仪器的基本结构却大同小异, 都是由辐射源, 单色器, 和检测器三部分组成。由于所用的辐射能相差悬殊, 所以辐射源, 单色器和检测器就不一样。

## 二、电化学分析法

电化学分析法通常是将待测试样溶液构成化学电池的一个组成部分来进行定量分析的, 基本上可以分为三类:

### 1. 直接电量法

通过试液的浓度在某一特定的实验条件下与化学电池中某些电物理量(电极电位, 电流, 电阻, 电容, 电量等参数)的关系来进行定量计算的, 包括:

- 极谱法 { 经典极谱法  
交流极谱法  
示波极谱法  
催化极谱法  
溶出伏安法
- 电位法 { pH 电位测定法  
离子选择性电极法
- 电量法 { 恒电流库仑法  
恒电位库仑法

### 2. 电容量法

通过上述物理量的突变作为容量分析终点的指示, 包括:

电位滴定法

- 电导滴定法 { 电导滴定法  
高频滴定法

库仑滴定法

- 电流滴定法 { 极谱滴定法  
死停终点滴定法

### 3. 电重量分析法

将试液中某一待测组分通过电极反应转化为固相, 然后再进行重量或容量分析, 包括:

普通电解分析法

控制阴极电势电解分析法

汞阴极电解分析法

## 三、色谱法包括

- 气相色谱 { 气-固色谱  
气-液色谱

- 高压液相色谱 { 液-液分配色谱  
液-固吸附色谱  
离子交换色谱  
空间排阻色谱(凝胶色谱)

### 第三节 仪器分析法的特点

仪器分析法利用了物理学、物理化学等许多学科的基本原理,又采用了无线电电子技术、真空技术、光学及精密仪器制造等先进技术,发展异常迅速。每种仪器分析方法都有各自的特点,但一般说来都具有灵敏度高、分析速度快的特点。例如,非火焰原子吸收分光光度法分析某些元素的绝对灵敏度可达  $10^{-14}$  g; 电子光谱甚至可达  $10^{-18}$  g, 而应用电感耦合高频等离子体发射光谱分析法,同时测定水中 48 个元素仅需 1 分钟,其灵敏度可达 ppb 级。

有些仪器分析法除了灵敏度高,分析速度快的特点之外,还有许多化学分析法难以胜任的特殊功能。例如,电子能谱, X 射线光谱能测定半导体中原子的配比和价态; 用放射性分析能测定集成电路中的氧化硅膜表面的痕量杂质; 用电子探针,激光显微分析等微区分析技术,可测直径  $0.1\mu\text{m}$ 、厚度  $0.1\sim 0.25\mu\text{m}$  的试样,体积仅有  $10^{-15}\text{cm}^3$ 。

近年来,有的仪器将分析结果的信号转送给一定的装置,可以直接控制生产过程,促进了生产自动化。

仪器分析虽然有上述优点,但目前绝大多数仪器分析方法都是相对的方法,既离不开工作曲线,更依赖于标准样品,这就给某些仪器分析方法带来了障碍,同时,在测定之前往往须对试样进行处理,这影响了分析速度的提高; 而且大部分仪器分析方法在分析主成分或高含量时,尚有一定的困难,就使仪器分析普遍推广受到限制。仪器分析所用设备较为复杂,有的非常昂贵,这也影响了它的普及。

### 第四节 仪器分析与化学分析的关系

化学分析测定高含量时,准确度较高,但测定低含量时,特别是痕量、超痕量就不如仪器分析。目前大部分仪器分析测定高含量尚有困难,而且所需的标准样品,往往要经化学分析来标定,为此说这两种方法现在还是相辅相成的,互相补充的。

随着科学技术的飞速发展,化学分析逐渐仪器化,有的也使用了较复杂的仪器设备,就一般实验方法而言,两者之间也难于划出一条截然的界限。

概括起来,应该说化学分析法是基础,仪器分析法是方向,分析检验和科学研究大量使用仪器是一个必然的发展趋势。

表 1-2 几种分析方法的灵敏度比较

| 类 别   | 方 法   | 取样量(g)                | 直接灵敏度(g)   |
|-------|-------|-----------------------|------------|
| 化学分析法 | 常量分析  | $10^{-1}$             | $10^{-4}$  |
|       | 半微量分析 | $10^{-2}$             | $10^{-5}$  |
|       | 微量分析  | $10^{-3}$             | $10^{-6}$  |
|       | 超微量分析 | $10^{-4}$             | $10^{-7}$  |
| 仪器分析法 | 放射光谱  | $10^{-3}$             | $10^{-10}$ |
|       | 极谱分析  |                       | $10^{-10}$ |
|       | 原子吸收  | $10^{-6}\sim 10^{-9}$ | $10^{-10}$ |
|       | 离子探针  |                       | $10^{-10}$ |

## 第二章 可见与紫外分光光度法

### 第一节 分光光度法概述

物质对光的吸收是有选择性的,只能吸收某些特定波长的光,而对另一些波长的光吸收很少或者不吸收。比色分析的原理是根据某种有色溶液对其相对应的特定波长光的吸收多少来确定其浓度,吸收多者则其浓度高,吸收少者则其浓度低。在比色分析中,测定光波被溶液吸收的装置叫比色计,最常用的为光电比色计。其原理如图 2-1,其中(1)为光源(白炽灯);(2)为光栏,光源的光波从其间通过一束;(3)为透光镜组成的平行光管,使光线变成平行光的装置;(4)为滤光片(色玻璃)是使与滤光片相同颜色的光波通过,同时阻止其它颜色光波通过。故也叫滤光器;(5)为玻璃制的盛有色溶液的比色槽,经过的单色光波被它吸收了一部分,其余的透过去而照射在光电池(6)上,光电池受光照射后就产生光电流,透射光愈强则产生光电流就愈大,透射光愈弱则产生光电流就愈少,光电流的变化可由检流计(7)测量出来。用上述装置就可以测量出有色溶液对光的吸收多少,间接地求出其浓度。故比色分析是以研究物质对光的吸收为基础的。人们为提高比色分析的灵敏度和研究物质对各种不同波长光波吸收的多少就不能停留在同一个研究水平上。分光光度法就是在这样的前提下把比色分析又向前大大推进了一步。所谓分光光度法就采用棱镜和光栅等分光手段,把一束光源的光通过色散系统(也叫分光系统)使之分成一系列不同波长的单色光,可选择其中任意一波长的光波,研究物质对不同波长光波的吸收大小(吸收强度)。

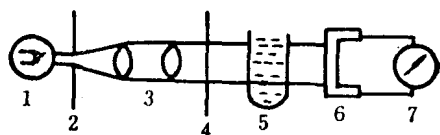


图 2-1 光电比色计原理图

物质对光波的吸收主要决定于其内因,即构成物质的分子结构。具有不同结构的分子对各种波长的光的吸收状况是不一样的,因此就可以反过来从物质对各种波长的光吸收情况,来揭示有关物质的分子结构。因此,分光光度法与比色分析法相比,应用就更广泛了。

分光光度法的原理见图 2-2。

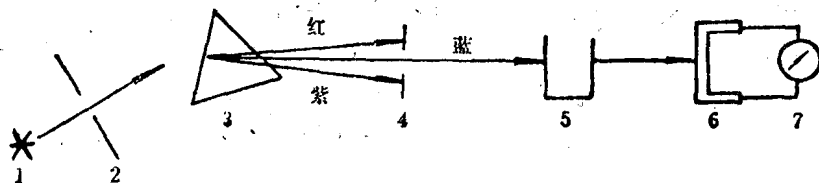


图 2-2 分光光度法原理图

1—光源; 2—入射狭缝; 3—棱镜; 4—出射狭缝; 5—比色池; 6—光电池; 7—检流计。

从光源发出的是混合光,通过棱镜,由于棱镜具有色散性能,而使各种可见光按红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等波长顺序分开,然后通过出射狭缝选用所需的一束光。这束光就近似为