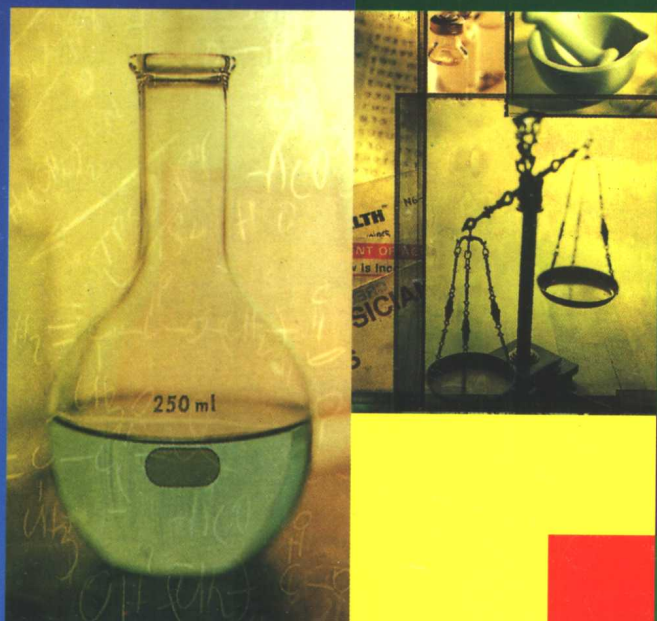


高 等 师 范 院 校 教 材

仪 器 分 析 与 实 验

王 彤 主 编
刘雪静 副主编



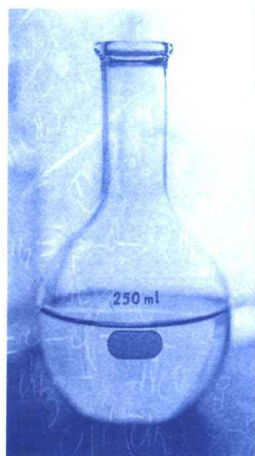
青 岛 出 版 社

0357
11
高等师范院校教材

仪器分析 与实验

王彤 主编

刘雪静 副主编



青 岛 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析与实验/王彤著. —青岛:青岛出版社, 2000. 9
ISBN 7-5436-2310-2

I. 仪… II. 王… III. ①仪器分析-分析方法 ②仪器
分析-实验 IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 46549 号

书 名	仪器分析与实验
编 著 者	王 彤 主编
出版发行	青岛出版社
社 址	青岛市徐州路 77 号(266071)
邮购电话	(0532)5840228
责任编辑	曹永毅
装帧设计	刘 媛
印 刷	胶南市印刷厂
出版日期	2000 年 9 月第 1 版, 2000 年 9 月第 1 次印刷
开 本	大 32 开(850×1168 毫米)
印 张	15.375
字 数	376 千字
ISBN	7-5436-2310-2/G · 878
定 价	19.80 元

前言

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。随着科学技术的发展,分析化学正在发生巨大的变革。物理学、电子技术、生物学、信息科学、计算机技术的引入和不同学科之间的相互渗透使分析化学的发展日新月异,所涉及的领域越来越广。分析仪器迅速更新换代,新方法、新技术不断涌现。分析化学正在从以化学分析为主的经典分析化学向以仪器分析为主的现代分析化学转化。它在生命科学、材料科学、环境科学等领域的研究中,在工农业生产及国防建设中发挥着极为重要的作用。因此高等教育的改革和教学内容体系的更新势在必行。就分析化学课程而言,仪器分析在分析化学中的地位越来越重要。目前大多数师范院校已将仪器分析列入专业基础课的行列,但尚无与之相适宜的教材。1997年4月山东省教育委员会批准编写这套《仪器分析与实验》教材,并委派赵清泉教授负责,组建了有七所师范院校参加的《仪器分析与实验》教材编写委员会。参加本书编写工作的都是长期从事分析化学教学、积累了丰富的教学经验的教师。编写委员会于1999年5月在青岛召开了《仪器分析与实验》教材编写研讨会,讨论并修订了教材大纲。

本书在总体结构上力求突出简明实用的特点。为了方便教学加入了实验内容。在编写方式上对分析方法原理的介绍尽量简洁,深入浅出,减少数学、物理方面的推导,重点介绍分析方法的理论

依据及在分析实践中的应用。对分析仪器主要介绍其结构、性能、特点和使用方法,减少仪器原理和具体线路的描述。对于在物理和物理化学课程中讲述过的相关内容,本书将不再重复。在内容安排上重点放在目前研究和比较广泛的分析方法,同时也充分反映仪器分析的新发展和新领域。常用分析方法配有相应实验。通过本课程的学习,并配合相应的实验教学,学生能基本掌握有关仪器分析方法的基本原理、特点及应用范围。

本书分为基础理论和实验两大部分,可同时满足理论课和实验课教学的需要。基础理论部分共十章,包括电位分析法、电解与库仑分析法、极谱与伏安分析法、电导分析法、紫外可见分光光度法、红外吸收光谱法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、色谱分析法和其它仪器分析方法简介。实验部分的内容在兼顾全面的前提下,更突出基础性和实用性,包括光谱分析法、电化学分析法和色谱分析法,共计 19 个实验。常见分析仪器的使用说明主要介绍新型号仪器,以适应当前的实际需要。

本书为山东省教育委员会推荐使用的统编教材,既是高等师范院校化学专业的仪器分析教材,也可作为化工、冶金等有关专业的教学用书。

本书由王彤主编。各章编写分工如下:第一章、孙宝钦;绪论、第三章、第九章王彤;第二章、马远忠;第四章、第八章徐茂田;第五章陈继诚;第六章李丽清;第七章张存兰;第十章刘雪静;实验部分王彤、刘会恋、李丽清。全书由王彤修改审订。本书在编写过程中,得到青岛大学师范学院赵清泉教授、吕广达研究员的鼓励和指导,以及化学系老师们的支持和帮助,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,书中错误和不足之处敬请广大读者批评指正。

编 者

《仪器分析与实验》编委会

主 任 赵清泉

主 编 王 彤

副主编 刘雪静

编 委 (按姓氏笔划为序)

王 彤 王建兴 马远忠 李丽清

孙宝钦 刘会峦 刘雪静 陈继诚

张存兰 徐茂田

目 录

仪器分析与实验

绪 论	(1)
-----	-----

第一部分 基础理论部分

第一章 电位分析法	(11)
第一节 概述	(11)
第二节 pH 值的测定	(17)
第三节 离子选择性电极	(23)
第四节 直接电位分析法	(33)
第五节 离子选择性电极分析法的特点和应用	(39)
第六节 电位滴定法	(41)
第二章 电解与库仑分析法	(51)
第一节 电解分析法	(52)
第二节 库仑分析法	(66)
第三章 极谱与伏安分析法	(78)
第一节 概述	(78)
第二节 极谱扩散电流	(83)
第三节 干扰电流及其消除方法	(86)
第四节 半波电位及其应用	(91)

第五节	极谱与伏安分析新技术简介	(100)
第六节	定量分析方法	(111)
第四章	电导分析法	(117)
第一节	电导的基本概念及其测量方法	(117)
第二节	电导分析方法及应用	(125)
第五章	紫外、可见分子吸收光谱法	(131)
第一节	概述	(131)
第二节	光吸收定律	(134)
第三节	有机化合物的电子光谱	(141)
第四节	紫外及可见分光光度计	(150)
第五节	分析条件的选择	(153)
第六节	紫外、可见吸收光谱法的应用	(160)
第六章	红外吸收光谱法	(174)
第一节	概述	(174)
第二节	红外吸收光谱法的基本原理	(177)
第三节	特征吸收频率与分子结构的关系	(189)
第四节	红外吸收光谱仪	(195)
第五节	红外吸收光谱法的应用	(205)
第七章	原子发射光谱法	(218)
第一节	概述	(218)
第二节	发射光谱分析仪器	(221)
第三节	发射光谱分析方法	(237)
第八章	原子吸收光谱法	(250)
第一节	概述	(250)
第二节	原子吸收光谱法基本原理	(252)
第三节	原子吸收光谱仪器	(261)
第四节	原子吸收定量分析方法	(271)
第五节	原子吸收光谱分析的应用	(278)

第九章 色谱分析法	(282)
第一节 色谱分析概述.....	(282)
第二节 气相色谱法的理论基础.....	(283)
第三节 气相色谱仪.....	(296)
第四节 气相色谱分离条件的选择.....	(307)
第五节 气相色谱分析方法及应用.....	(318)
第六节 高效液相色谱分析简介.....	(324)
第十章 其它仪器分析方法简介	(333)
第一节 核磁共振波谱法.....	(333)
第二节 质谱分析法.....	(351)
第三节 电子能谱分析法.....	(370)
第四节 分子发光分析法.....	(380)

第二部分 仪器分析实验

第一章 电位分析	(401)
实验一 酸度计的使用和溶液 pH 值的测定	(401)
实验二 氟离子选择电极测定自来水中的微量氟.....	(405)
实验三 电位滴定法连续测定混合液中的氯和碘.....	(410)
实验四 电位滴定法测定醋酸的浓度及离解常数.....	(412)
第二章 库仑分析	(416)
实验五 库仑滴定法测定维生素 C	(416)
第三章 极谱与伏安分析	(420)
实验六 单扫描示波极谱法测定硝基苯.....	(420)
实验七 阳极溶出伏安法测定水中微量镉.....	(422)
第四章 电导分析	(426)
实验八 直接电导法测定水的纯度.....	(426)

第五章 紫外可见分光光度法	(430)
实验九 邻二氮菲分光光度法测定铁条件的研究及微量铁的测定	(430)
实验十 水中微量 Cr(VI) 和 Mn(VII) 的同时测定	(434)
实验十一 分光光度法测定甲基橙的离解常数	(437)
实验十二 苯及其衍生物的紫外吸收光谱的测绘及溶剂对紫外吸收光谱的影响	(441)
实验十三 紫外双波长光度法测定对氯苯酚存在时苯酚的含量	(443)
第六章 红外吸收光谱分析	(446)
实验十四 红外吸收光谱的测绘	(446)
第七章 原子发射光谱分析	(449)
实验十五 原子发射光谱半定量分析	(449)
第八章 原子吸收光谱分析	(451)
实验十六 火焰原子吸收法测定自来水中的镁	(451)
第九章 气相色谱分析	(455)
实验十七 气相色谱定量校正因子测定	(455)
实验十八 醇系物的气相色谱定量测定(归一化法)	(458)
实验十九 气相色谱法测定邻二甲苯中的杂质(内标法)	(461)
附录 常用分析仪器的使用方法	(465)
一 pH5-3B 型精密酸度计	(465)
二 ZD-2 型自动电位滴定仪	(468)
三 KLT-1 型通用库仑仪	(471)
四 DDS-11A 型电导率仪	(474)
五 JP-303 极谱仪	(475)
六 722 型光栅分光光度计	(478)
七 756MC 型紫外可见分光光度计	(480)
主要参考资料	(483)

绪论

一、仪器分析的内容及分类

分析化学是研究物质的组成、状态和结构的一门学科,它包括化学分析和仪器分析两大部分。化学分析是指利用化学反应及其计量关系来确定被测物质的组成和含量的一类分析方法。化学分析适合于常量组分的测定,它是分析化学的基础。仪器分析是采用比较复杂或特殊的仪器设备,通过测量物质的某些物理或物理化学性质的参数及其变化来确定物质的化学组成、含量及结构的一类分析方法。它是分析化学发展的方向。

仪器分析的方法很多,而且各自形成了比较独立的方法原理和理论基础,可以自成体系。按所依据的物理或物理化学性质的不同,常用的仪器分析方法可分为四大类:光学分析法、电化学分析法、色谱分析法和其它仪器分析方法。

(一) 光学分析法

光学分析法是基于电磁波作用于待测物质后产生辐射信号的变化而建立的分析方法。光学分析法分为光谱法和非光谱法两类。

光是一种电磁辐射波,它具有一定的能量。不同波长光的能量与分子或原子内电子的某个量子化能级差相对应。当电磁辐射作用于待测物质时会引起发射、吸收和散射等现象,从而产生辐射信号的变化,以此为基础建立起来的通过检测光谱波长和强度进行分析的方法称为光谱法,如原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、紫外可见分光光度法、红外吸收光谱法、分子荧光

光度法、分子磷光光度法、化学发光法、拉曼光谱法、X 射线荧光光谱法、核磁共振波谱法等。

通过测量光的反射、折射、干涉、衍射和偏振等性质的变化建立起来的方法称为非光谱法,如折射法、干涉法、散射浊度法、旋光法、X 射线衍射法和电子衍射法等。

本书将介绍光谱法中常用的原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外可见分光光度法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、分子荧光、磷光光度法和化学发光法等。

(二) 电化学分析法

电化学分析法是根据物质在溶液中和电极上的电化学性质及其变化进行分析的方法。在一定条件下设计一个含待测物质的电池,测量该电池的某些电参数(如电导、电位、电流、电量等)及其变化规律进行分析。根据测量的电参数不同,可分为电导分析法、电位分析法、极谱和伏安分析法、电解与库仑分析法等。

(三) 色谱分析法

色谱法可用于混合物的分离和分析。当待测物质随流动相通过色谱柱时,由于混合物中的各组分与色谱柱的固定相之间的吸附能力或其它亲合作用性能不同,使各组分在色谱柱中的移动速度产生差异,流经色谱柱所需时间不同,从而达到分离的目的,再根据各组分色谱峰的面积进行定量分析,根据各组分在色谱柱中的保留时间进行定性分析。用气体作流动相的叫气相色谱、用液体作流动相的叫液相色谱。色谱分析法是一种高效能的分离分析方法,主要用于有机化合物的分离和定性定量分析。

(四) 其它仪器分析方法

1. 质谱法

试样在离子源中被电离成带电的离子,在质量分析器中按离子的质荷比 m/e 的大小进行分离,记录其质谱图。根据谱线的位置(m/e 值)和谱线的相对强度来进行分析。

2. 热分析法

热分析法是测量物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的关系而建立起来的一种方法,有热重量法、差热分析法等。

(五) 仪器分析的特点

(1) 灵敏度高 仪器分析一般具有较高的灵敏度,适合于微量或痕量组分的分析。不同的仪器方法灵敏度也有差别,应根据分析的要求来选择适当的方法。

(2) 选择性好 大多数仪器分析方法具有高选择性,如原子发射光谱法、原子吸收光谱法、离子选择性电极法等均具有很高的选择性。在某些情况下,通过选择适当的测试条件还可以实现共存组分的同时测定。

(3) 操作简便 分析速度快、易于实现自动化。

(4) 准确度较低 仪器分析方法的相对误差较化学分析方法大,一般在百分之几左右,所以不适宜作常量和高含量组分的测定。

在仪器分析的过程中,仪器测试仪是其中的一个环节,同时还必须有许多相应的化学手段相配合,如试样的分解和预处理;标准物质的制备提纯及标准溶液的配制;为提高灵敏度和选择性而采用的掩蔽、分离或调节酸度等措施。所以说化学分析与仪器分析之间没有严格的界限,二者是相辅相成的。

二、分析化学的发展过程

分析化学的发展经历了三次巨大变革。第一次变革是在二十世纪初。在此之前分析化学基本上是以化学反应的外部特征为依据鉴定物质组成的手段和技术。物理化学的发展为分析化学提供了理论基础(如物理化学基本概念、溶液的平衡理论等),使分析化学从一种技艺发展成为一门学科。第二次变革发生在第二次世界大战前后。物理学和电子学的发展对分析化学产生了巨大的影响,促进了物理分析方法的研究,出现了由经典的化学分析发展为仪

器分析的新时期。在这一时期中,由于科学技术的进步,特别是一些重大的科学发展,促使各种仪器分析方法蓬勃发展。在建立这些新的仪器分析方法的过程中,不少科学家因此而获得了诺贝尔物理奖、化学奖或生理医学奖。例如:美国科学家 F. Bloch 和 E. M. Purcell 发明了核磁共振测定方法,获得 1952 年的诺贝尔物理奖。英国化学家 A. J. P. Martin 和 R. L. M. Synge 开创了气相分配色谱分析法,获 1952 年的诺贝尔化学奖。捷克物理化学家 J. Heyrovsky 发现了在滴汞电极上的浓差极化,创立了极谱分析法,获 1959 年的诺贝尔化学奖。美国科学家 R. Yalow 开创了放射免疫分析法,获 1977 年的诺贝尔生理医学奖。科学技术的发展为分析化学带来了革命性的变化,产生了仪器分析。反过来分析化学又继续更深入地对其它学科做出贡献,推动科学技术的前进。

目前分析化学正处于第三次变革时期。科学技术的飞速发展给分析化学提出了新的更高的要求,生物学、信息科学、计算机技术的引入使分析化学进入了一个新的飞跃时期。分析仪器迅速更新换代,各种新型仪器相继问世。采用集成电路、微处理器等使分析仪器自动化和智能化;计算机的应用促使各种傅立叶变换仪器(如傅立叶变换红外光谱仪、傅立叶变换核磁共振波谱仪等)产生。它们比传统的仪器具有显著的优越性能,如快速扫描、高灵敏度和高分辨率等。生命科学、材料科学、环境科学的发展有力地促进了分析化学的发展,新的分析方法和测试手段层出不穷,并逐步发展成熟。生命科学的研究,需要对生物大分子(如多肽、蛋白质、核酸等)、生化药物、微量或痕量生物活性物质乃至单个细胞进行分析。高效液相色谱和毛细管电泳是高效能的分离分析技术,可进行多肽、蛋白质及核酸等生物大分子的分离提纯和分析,也可用于细胞和病毒的分离,甚至可以分离出单个细胞或单个分子。仪器分析利用生物医学中的酶催化反应与免疫反应等技术和成果。开创了一类免疫分析技术,如酶电极、免疫传感器、免疫伏安法、免疫发光分

析等。各种专用材料的研制,如半导体材料、核反应堆材料、航空航天材料及催化剂等,除了要求分析其中的痕量或超痕量杂质外,还需要了解材料的微观层次的特定排列及空间分布,因此产生了表面和微区分析技术。

三、仪器分析的发展趋势

分析化学发展到今天,已有 100 多种分析手段,各种方法都有其自身发展的规律和工作对象。随着科学技术的发展、各学科之间的相互渗透及社会需求的上升,现代分析化学的任务已不仅限于测定物质的组成及含量,而是要对物质的形态(氧化还原态、配位形态、晶态)、结构、微区、薄层及活性等提供全面的信息。因此,现代分析化学是以光、电、热、磁、声等物理现象为基础,采用数学、计算机科学及生物学等新成就对物质作全面纵深分析的科学。今后仪器分析的发展也是全方位和多样性的。这里仅就几个方面提供些信息。

1. 提高灵敏度

提高测定灵敏度的途径有改善仪器的结构和性能,提高仪器的信噪比;提高分析技术和开辟新的分析方法。将激光技术应用于光谱及质谱分析,涌现出了许多高灵敏度、高选择性的新方法,如激光增强电离光谱、激光共振电离光谱、激光诱导荧光光谱、激光质谱等方法的灵敏度极高,激光共振电离光谱可测定单个分子和原子。

2. 联用技术及联用仪器的组合

通常是一种分离方法和一种有效的检测手段相结合组成的联用分析技术。它可以汇集各方法的优点,取长补短,起到方法间的相互协同作用,用于解决复杂样品的分析问题。各种色谱技术和质谱、光谱等检测手段的结合以及样品的引入技术等是当前研究的热点。色谱-质谱联用、色谱-红外光谱联用、毛细管电泳-红外光谱联用、流动注射-原子光谱联用已有报道。

3. 结构表征和测定

了解结构与性能的关系是生命科学、新材料科学等研究工作中必不可少的。核磁共振法、质谱法、红外吸收光谱法、激光拉曼光谱法在解决这类问题中起着重要作用。

4. 微区分析和表面分析

随着科学研究由宏观向微观世界的延伸,促使分析化学进入微观世界。例如,对人体功能的了解需要掌握到单个细胞或单个分子;微电子工业要求了解材料在纳区域内的结构,即对一个极小的空间进行表征和测定。电子探针 X 射线微量分析和激光微探针质谱是微区分析的重要技术,可在 $1\ \mu\text{m}^3$ 的区域内进行测定。表面分析通常是对固体表面 $1\sim 10$ 个原子层的元素组成和分布进行测定或表征。表面分析在半导体材料、金属防腐、催化剂的催化作用机理及吸附性能的研究等诸方面具有极重要的意义。电子能谱、离子质谱是常用的表面分析技术。

5. 形态分析及表征

在环境科学中,众所周知的 Cr(VI) 与 Cr(III) 、 As(V) 与 As(III) 、有机汞与无机汞、分子态 NH_3 与 NH_4^+ 的毒性具有显著差异; α -萘胺和苯并(a)芘是强致癌物,而 β -萘胺和苯并(e)芘为无毒性和弱致癌作用;物质的晶态对材料性能的影响等问题需要人们了解元素的存在形态。X 射线光电子能谱、X 射线荧光光谱、中子活化分析等方法已用于元素形态分析。

6. 自动化和智能化

分析化学的自动化和智能化包括两方面的内容:分析化学机器人和现代分析仪器作为硬件,化学计量学和各种计算机程序作为软件。机器人是实现基本化学操作自动化的工具。配有计算机的现代分析仪器应该具备数据处理、仪器最佳参数自动控制、谱图检索以及结构解析等人工智能。因此与分析化学有关的计算机软件的研究是目前研究的热点。

各学科之间的相互渗透使分析化学涉及的领域十分广泛,难以给出分析化学发展的全貌。从以溶液的四大平衡理论为基础,发展到利用光、电、热、磁、声等物理和物理化学原理的仪器分析,以至成为今天的涉及到数学和统计学、计算机科学、生物学、信息科学、系统科学、自动化和人工智能等学科的现代分析化学,已使分析化学成为一个庞大的学科体系。分析工作者所面临的不是一个单一的分支,而是综合性的学科研究领域,不再仅仅是数据的提供者,而应成为解决实际问题的主要参与者。