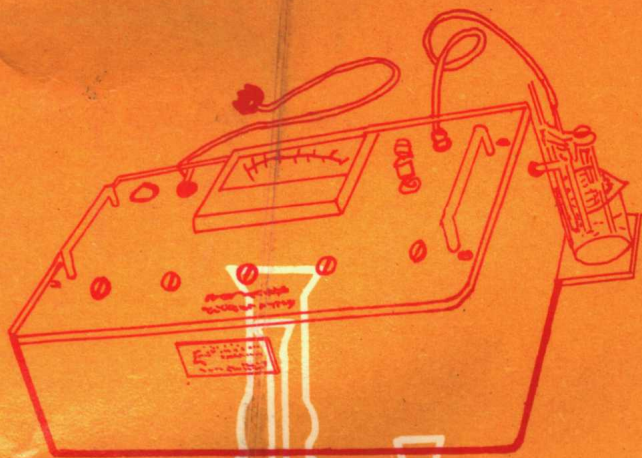


仪器分析

本书编写组 编



中国商业出版社

仪器分析

王立升 主编
石 相 主审

中国商业出版社

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/《仪器分析》编写组编. —北京:中国商业出版社,1995.2

ISBN 7-5044-2327-0

I. 仪… I. 仪… III. 仪器分析 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 13137 号

责任编辑:金 贤

特约编辑:张 辉

装帧设计:郭同桢

中国商业出版社出版发行

(100053 北京广安门内报国寺1号)

新华书店总店北京发行所经销

蚌埠中发书刊发行有限公司激光照排

安徽省蚌埠市红旗印刷厂印刷

787×1092 毫米 32K 印张:10 字数:216 千字

1995 年 2 月第 1 版 1996 年 2 月第 2 次印刷

印数:5001—10000 册 定价:9.80 元

* * * *

(如有印装质量问题可调换)

编 审 说 明

1 本书由全国部分大中专技校教师,根据国家教委及有关部委颁发的《仪器分析》教学大纲编写而成。主要讲授比色及分光光度法、原子吸收分光光度法、荧光分析法、电位分析法、薄层色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法等仪器分析的基础知识和基本原理。通过学习,旨在使学生掌握常规分析仪器的结构、原理和使用方法,为学习有关专业课程奠定基础。经审定,本书可广泛用作大中专、技校分析检测类专业仪器分析课程教材,亦可供作有关行业分析检测人员业务培训和自学用书。

本书由王立升主编,由石相主审,由徐王冠、王莉、陈秀莲担任副主编,参加编写的还有乐也国、邵玉英、郭劲盘、范立云、张巨凤、武丽平、张百生、陈正宏、陶维春、赵红、王云等同志,本书在编写过程中,得到许多学校领导和老师的大力支持,书中引用了不少大专院校和科研单位的资料和文献,特此一并致谢。

限于时间仓促和编者水平有限,书中错误、疏漏之处,敬请广大读者批评指正,以备不断修订完善。

《仪器分析》编写组

1996年2月

目 录

绪论	(1)
第一章 分光光度法	(4)
第一节 基本原理	(4)
第二节 定量分析方法	(9)
第三节 光吸收定律的应用范围	(11)
第四节 分光光度法及其仪器	(13)
第五节 显色反应及其影响因素	(27)
第六节 测量误差和测量条件的选择	(31)
思考与练习	(35)
第二章 荧光分析法	(37)
第一节 基本原理	(37)
第二节 荧光分析的仪器	(47)
第三节 荧光分析的定性与定量	(62)
思考与练习	(64)
第三章 原子吸收分光光度法	(65)
第一节 概述	(65)
第二节 基本原理	(66)
第三节 原子吸收分光光度计	(70)
第四节 定量分析方法	(84)
第五节 测定条件的选择	(87)
第六节 原子吸收法操作过程中应注意的 一些问题	(90)

第七节 测汞仪	(94)
思考与练习	(99)
第四章 电位分析法	(101)
第一节 电化学分析法概述	(101)
第二节 电化学基础知识	(102)
第三节 电位法测定溶液的 pH 值	(110)
第四节 离子选择性电极	(119)
第五节 电位滴定法	(124)
思考与练习	(132)
第五章 气相色谱法	(134)
第一节 气相色谱法概述	(134)
第二节 气相色谱的分离原理及术语	(139)
第三节 气相色谱基本理论	(144)
第四节 气相色谱仪系统简介	(152)
第五节 气相色谱检测器	(160)
第六节 气相色谱固定相	(175)
第七节 定性与定量方法	(191)
第八节 色谱分离条件的选择	(201)
思考与练习	(205)
第六章 薄层色谱法	(207)
第一节 薄层色谱法概述	(207)
第二节 基本原理	(208)
第三节 吸附剂与展开剂	(210)
第四节 薄层色谱操作技术	(218)
第五节 定性与定量分析的方法	(228)
思考与练习	(239)

第七章 其它几种分析法简介	(241)
第一节 高效液相色谱法.....	(241)
第二节 发射光谱分析.....	(256)
第三节 质谱分析法.....	(262)
第四节 红外分光光度法.....	(275)
思考与练习.....	(281)
实验部分	(282)
实验一 高锰酸钾溶液最大吸收波长的测定.....	(282)
实验二 水中微量磷的测定.....	(284)
实验三 食品中苯并(a)芘的荧光 分光光度测定法.....	(286)
实验四 原子吸收分光光度法测定 水中痕量铜、铅、镉的含量.....	(291)
实验五 测汞仪法测定废水中汞的含量.....	(294)
实验六 电位法测定饮用水的 pH 值.....	(296)
实验七 色谱柱的制备.....	(298)
实验八 色谱柱的老化和性能试验.....	(300)
实验九 $C_1 \sim C_3$ 混合气的分析.....	(305)
实验十 甜味剂(糖精或糖精钠)含量的测定.....	(307)
附一 本书中常用基本符号及其意义.....	(311)
附二 常用酸碱浓度表.....	(312)
附三 常用计量单位及其进位关系.....	(312)

绪 论

随着科学技术的发展以及检测实际工作的需要,分析化学产生了两个平行的分支——化学分析法和仪器分析法。

一、仪器分析法的概念

仪器分析法是一类借助于测量物质的物理或物理化学性质来求出待测组分含量的分析方法。由于这类分析方法常需要使用较为特殊的仪器,故称为“仪器分析”。

二、仪器分析法的分类

仪器分析法所依据的物理和物理化学性质,有光、电、声、磁、热、色谱等。根据这些物理或物理化学性质的不同,仪器分析法又可分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法、核磁共振波谱法等。如图 0—1 所示。

三、仪器分析法的特点

仪器分析法之所以能得到如此快速的发展,是由于其具有如下特点。

(一)操作简便快速

仪器分析法省去了化学分析法许多复杂的操作程序,一般手续较为简便。当仪器调试好以后,分析一个样品只需几十分钟或几分钟,甚至数十秒钟。

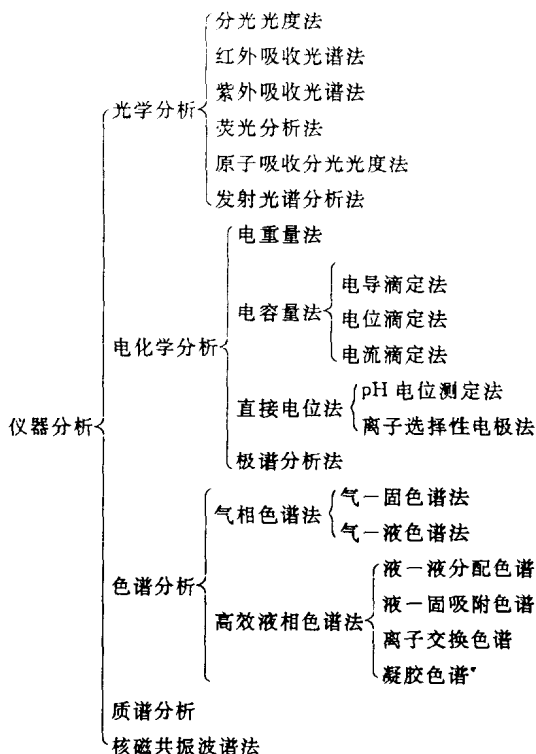


图 0—1 仪器分析法分类

(二) 灵敏度高

仪器分析法的灵敏度一般都较高,如气相色谱法的灵敏度可达 $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{g}$, 非火焰原子吸收分光光度法分析某些元素的灵敏度可达 10^{-14}g , 等等, 这对于测定微量组分和痕量组分是很有效的。且有些分析用化学分析法是难以实现的。

(三) 易于自动化

较为现代的气相色谱仪、荧光分光光度计、原子吸收分光

光度计等往往和电子计算机联用,用计算机直接将测定结果显示并打印出来,有些仪器还可利用计算机控制其操作程序,出现了分析仪器的智能化,实现了高度的自动化。

随着时代的发展,有时用一种分析技术已不能满足分析的要求,因此,又可将几种方法结合起来,如进行色谱—质谱—计算机联用、色谱—红外光谱—计算机联用等。联用技术已成为当前仪器分析发展的主要方向之一。

当然,仪器分析法也存在某些缺点,如仪器大多较为昂贵,平时维修较为困难,且需要精心的维护,这就影响了它的普及;准确度不够高,一般相对误差为百分之几,有的甚至更差;仪器分析通常需要以标准物质进行比较,而很多标准物质需用化学分析法来标定等等。所以,仪器分析法和化学分析法又是相辅相成的。

四、学习仪器分析的意义

目前国内一般的检化验室都有一些分析仪器,如酸度计、分光光度计、自动电位滴定仪等,有些还配有气相色谱仪、原子吸收分光光度计、荧光分光光度计等。因此,作为一个检化验工作者来说,掌握一定的仪器分析基本原理、常见仪器的操作和维护技能以及操作条件的选择等等,都是非常有必要的,否则将难以满足分析检测工作的需要。这也是本书所要重点介绍的内容。各校可根据本系统或本专业的实际需要,对本书的内容加以选学。

第一章 分光光度法

分光光度法又叫吸光光度法,是测定微量组分最常用的方法,它是在比色分析的基础上发展起来的。本章着重介绍分光光度法的基本原理、显色反应及其影响因素和分光光度法测定条件的选择,并介绍几种常见的国产分光光度计的结构原理和使用方法。

第一节 基本原理

一、光的特性

在日常生活中,我们可以见到各种不同的光,如红光、绿光、白光等。另外,太阳光经过三棱镜后,会产生一组按红、橙、黄、绿、青、蓝、紫排列的色带。除了这些可见光外,还有很多人眼所看不见的光,如紫外线、红外线、X射线、 γ 射线等。由物理光学可知,光是一种电磁波。表1—1为各种电磁波谱的波长范围。

表1—1 各种电磁波谱波长范围

波谱	γ 射线		X射线	远紫外	紫外
波长	0.001~0.1nm		0.1~10nm	10~200nm	200~400nm
波谱	可 见	红 外	远红外	微 波	无线电波
波长	400~760nm	0.76~50 μ m	50~100 μ m	0.1~100cm	1~100m

400~760nm 波长范围的光能被人们的视觉辨别,故称之为可见光。各种色光中,紫光的波长最短,红光的波长最长,

中间各色光的波长由紫到红递增。各色光之间并无严格的界限,比如,黄色和绿色之间,就有各种不同色调的黄绿色。七种颜色光的近似波长范围如表 1—2 所示。

表 1—2 各种颜色光的近似波长范围

颜 色	紫	蓝	青	绿	黄	橙	红
波 长 (nm)	400~430	430~470	470~500	500~560	560~590	590~630	630~760

白光是由上述七种色光按一定的比例混合而成的。将两种适当颜色的光按一定的强度比例混合也可成为白光,这两种色光就叫做互补色。如蓝光和黄光互补,绿光和紫光互补等。图 1—1 中处于对角关系的两种色光为互补色。

白光用棱镜可分解为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种波长的色光。只具有一种波长,用棱镜不能再分解的光叫单色光。混合光分解为单色光的现象叫做分光或色散。由色散而形成的色光依一定顺序排列而成的光带叫光谱。

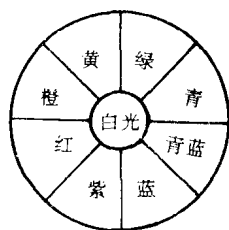


图 1—1 互补色示意图

二、溶液的颜色和光的选择吸收

物质呈现的颜色与光有着密切的关系。由于物质结构性质的不同,物质对光的吸收、透过、反射情况也就不同,因而会呈现出不同的颜色。

对于透明物质来说,若可见光波都能透过,则这种物质为无色;如果只能透过某一部分光波,其它光波被吸收,则这种物质呈现透射波长光的颜色;如果只吸收了某一部分光波,这

种物质则呈现它吸收光波的互补色。

对于不透明的物质来说,主要是吸收与反射的问题。如果白光照射到某物质上,这种物质不吸收任何光波而全部反射回去,则这种物质为白色;如果某物质能吸收全部可见光波,则这种物质呈黑色;如果某物质不吸收红光而将红光反射回去,则这种物质呈红色。

分光光度法主要是通过各种溶液对光的选择性吸收来测定物质的含量,而溶液呈现的颜色是溶液选择性吸收光颜色的互补色。例如当一束白光通过 KMnO_4 溶液时,绿色光被溶液选择吸收,其它颜色的色光均两两互补,透过的色光只剩下紫色,所以 KMnO_4 溶液呈现紫色。再如, CuSO_4 溶液因吸收白光中的黄光而呈蓝色。

以上只是粗略地用物质对各种色光的选择性吸收来说明溶液呈现的颜色。为了更精确地描述溶液对各种波长光的吸收能力,常用光的吸收曲线来描述。光吸收曲线的绘制方法是将不同波长

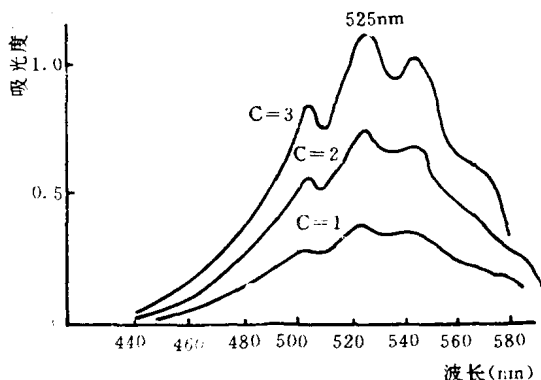


图 1—2 KMnO_4 溶液的光吸收曲线

的光依次通过某一固定浓度的有色溶液,然后测定不同波长下溶液对光的吸收程度(即吸光度),以波长为横坐标,吸光度

为纵坐标作图,可得到一条吸收曲线,称之为光吸收曲线。

图 1—2 是 KMnO_4 溶液的光吸收曲线。从图中可以看出,在可见光范围内, KMnO_4 溶液对波长 525nm 附近绿色光的吸收程度最大,而对紫色和红色光的吸收程度很弱。光吸收程度最大处的波长叫做最大吸收波长,用 $\lambda_{\text{最大}}$ 或 λ_{max} 表示。 KMnO_4 溶液的 $\lambda_{\text{max}}=525\text{nm}$ 。浓度不同时,光吸收曲线形状相同,最大吸收波长 λ_{max} 不变,只是相应的吸光度大小不同。

三、光吸收的基本定律

当一束平行单色光透过一透明溶液时,光的一部分被吸收,一部分透过溶液,一部分被器皿的表面反射。设入射光的强度为 I_0 ,吸收光的强度为 I_a ,透过光的强度为 I_t ,反射光的强度为 I_r ,则:

$$I_0 = I_a + I_t + I_r$$

在分光光度法中,通常将试液和空白溶液分别置于同样质料及厚度的吸收池,再测其透过光的强度。此时,反射光强度基本上一致,其影响可相互抵消,故上式可简化为:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (1-1)$$

透过光强度 I_t 与入射光强度 I_0 之比称为透光率,用 T 表示:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1-2)$$

溶液的透光率越大,说明它对光的吸收程度越小;反之,透光率越小,说明它对光的吸收程度愈大。

实践证明,当一束单色光通过含有吸光物质的溶液后,溶液的吸光度与溶液的浓度及液层的厚度成正比,这就是朗伯

一比耳定律(有时亦简称比耳定律),其数学表达式为:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = KCL \quad (1-3)$$

式中: A ——吸光度(亦称消光值 E , 光密度 D);

I_0 ——入射光强度;

I_t ——透射光强度;

C ——溶液浓度, 单位为 g/l ;

L ——液层厚度, 单位为 cm ;

K ——吸光系数, 与吸光物质的性质、入射光波长及温度等因素有关, 单位为 $l/(g \cdot cm)$ 。

若上式中 C 以 mol/l 表示, L 仍用 cm 表示, 则 K 用另一符号 ϵ 来表示。 ϵ 称为摩尔吸光系数, 其单位为 $l/(mol \cdot cm)$, 它表示物质的浓度为 $1mol/l$ 、液层厚度为 $1cm$ 时溶液的吸光度。这时式 1-3 变为:

$$A = \epsilon CL \quad (1-4)$$

显然, 我们不能直接取 $1mol/l$ 这样高浓度的溶液去测量其摩尔吸光系数, 而只能通过计算求得。

【例 1】 用 1,10-二氮菲分光光度法测定铁, 已知 Fe^{2+} 浓度为 $500\mu g/l$, 液层厚度为 $2cm$, 在波长 $508nm$ 处测得吸光度 $A=0.19$, 计算摩尔吸光系数。

【解】 Fe 原子量为 55.85

$$[Fe^{2+}] = \frac{500 \times 10^{-6}}{55.85} = 8.9 \times 10^{-6} \quad (mol/l)$$

$$\epsilon = \frac{A}{CL} = \frac{0.19}{8.9 \times 10^{-6} \times 2} = 1.1 \times 10^4 \quad l/(mol \cdot cm)$$

K 或 ϵ 反映吸光物质对光的吸收能力, 也反映用分光光度法测定该吸光物质的灵敏度。 ϵ 越大, 表示物质对光的吸收能力越强, 此法的灵敏度也越高。例如, 用二乙基胺二硫代甲

酸钠(铜试剂、DDTC)分光光度法测定铜, $\epsilon^{436} = 12800$; 而用双硫脲分光光度法测定铜, $\epsilon^{495} = 158000$, 灵敏度较前者高得多。

第二节 定量分析方法

一、比较法

在同等条件下, 配制标准物质的浓度 $C_{\text{标}}$ 和待测物质的浓度 $C_{\text{样}}$ 的溶液, 分别装入两只规格相同的比色皿, 测出二者的吸光度 $A_{\text{标}}$ 和 $A_{\text{样}}$, 然后比较其吸光度即可求出待测物质的含量或浓度。

$$\begin{aligned} \text{由 } A_{\text{标}} &= K_{\text{标}} C_{\text{标}} L_{\text{标}}, \quad A_{\text{样}} = K_{\text{样}} C_{\text{样}} L_{\text{样}}, \\ L_{\text{标}} &= L_{\text{样}}, \quad K_{\text{标}} = K_{\text{样}} (\text{条件相同}) \text{ 得:} \\ \frac{A_{\text{标}}}{A_{\text{样}}} &= \frac{K_{\text{标}} C_{\text{标}} L_{\text{标}}}{K_{\text{样}} C_{\text{样}} L_{\text{样}}} = \frac{C_{\text{标}}}{C_{\text{样}}} \end{aligned}$$

$$\text{即} \quad C_{\text{样}} = \frac{A_{\text{样}}}{A_{\text{标}}} C_{\text{标}} \quad (1-5)$$

这种方法的特点是快速、简便, 但只能在线性关系比较好时才能适用, 如遇误差较大的数据时, 则结果就不准。所以这种方法很少使用。

二、标准曲线法

根据朗伯—比耳定律 $A = KCL$, 令 $KL = K'$, 则 $A = K'C$ 。所以它应是一条过原点的直线。

标准曲线法是先配制一标准系列(色阶, 一般 5~6 个), 在某一波长(λ_{max})下分别测其吸光度 A , 然后以浓度 C 为横坐

标,吸光度 A 为纵坐标作图,得到一标准曲线(亦称工作曲线)。在相同条件下处理试样,用同一台仪器,相同比色皿测其吸光度 A ,然后根据 A 在标准曲线上的位置查找出相应的浓度,此浓度即为被测样液的浓度。

【例 2】 根据下列数据绘制硫氢酸铵分光光度法测定微量铁的工作曲线。

标样浓度(mg/l)	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
A	0.007	0.015	0.022	0.029	0.037	0.046

测定 1 克试样制成的 100ml 试液时,若试液与标液在相同条件显色后,测得 $A = 0.041$,求试样中铁的百分含量。

【解】 首先绘制标准曲线,如图 1—3。由 $A_{\text{试}} = 0.041$,在标准曲线上查得 $C_{\text{试}} = 0.28\text{mg/l}$ 。

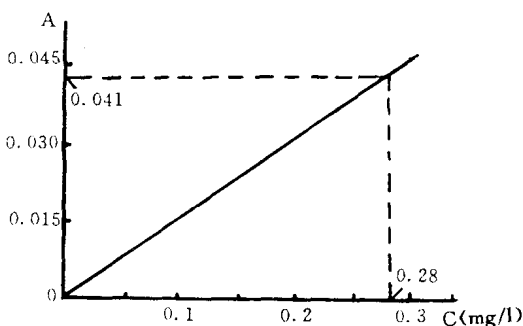


图 1—3 NH_4SCN 测 Fe 的标准曲线

$$\text{所以 } \text{Fe}\% = \frac{0.28\text{mg/l} \times 0.11}{1000\text{mg}} \times 100 = 0.0028\%$$