

仪器分析

(内部资料)

中华人民共和国商业部科技局
中华人民共和国粮食部科技局 编

仪 器 分 析

(内部资料)

中华人民共和国商业部科技局
中华人民共和国粮食部科技局 编

仪 器 分 析

(内部资料)

编 辑：商业部科技局
粮食部科技局

印 刷：山西省七二五厂

出版日期：一九八〇年七月

印数：10,000册

工本费：3.00元

邮购请向 山西省商业厅科研所 购买
山西省粮食厅科研所

邮 政 编 码 030001

邮费每本平寄0.30元 挂号另加0.12元

前 言

为了适应各类食品卫生方面的检测和研究的需要,1977年我们在北京举办原子吸收、荧光分光光度、气相色谱等大型精密仪器学习班,邀请了中国科学院环境化学所、生物物理所、化学所、中国科学技术大学、冶金部有色研究院、矿冶研究院、北京第二光学仪器厂、北京分析仪器厂、上海分析仪器厂等单位的研究人员、教师和技术人员协助进行讲授。本书是以学习班讲义为基础加以修改,补充编写而成的。中国仪器进出口总公司为本书提供了大量国外仪器资料。本书所收集的资料截至1977年为止。

七十年代开始,食品试样中痕量物质的分析方法发展迅速,在灵敏度、选择性和准确性以及检测时间等方面的要求愈来愈高。因此,应用各种仪器分析手段来补充常规化学法的不足已成为迫切的要求。晚近国外商品仪器名目繁多,兼之型号更迭频繁,本书不可能一一予以赘述。只能抓住要点,阐明仪器基本结构,及其分析方法所依据的原理和实验操作技术,以便使读者掌握基本概念,充分了解现代各种仪器分析法的特点。

本书分成上中下三篇。上篇由中国科学技术大学尹方编写;中篇由中国科学院生物物理所郭尧君、环境化学所倪哲明编写;下篇由中国科学技术大学研究生院袁倬斌编写。此外,冶金部有色金属研究院吴廷照、矿冶研究院于家翘、中国科技大学研究生院高英奇、北京第二光学仪器厂倪国栋、仇锦章、杜春根、中国科学院环境化学所马怡载、钟攸兰、谭妙柔、韩恒斌等参加了本书中篇原子吸收分光光度计实验技术有关章节的编写工作;书后还列有附录六种。本书可供食品卫生、环境保护以及其它有关方面科技人员、大学教师或学生在从事实际分析工作中做参考。

由于我们水平有限,本书肯定会存在不少缺点和不足之处,请同志们批评和指正。

目 录

上篇 基础部份

第一章 绪论	1
第二章 发射光谱法	2
§ 1 发射光谱分析及其优缺点	2
§ 2 常用光源线路	3
§ 3 光谱仪类型及外照明系统	6
§ 4 基本原理	13
§ 5 发射光谱定性分析	16
§ 6 发射光谱定量分析	19
§ 7 发射光谱定量法的准确度	23
第三章 火焰光度法	25
§ 1 原理和仪器基本结构	25
§ 2 火焰光源	26
§ 3 单色器和滤光片	29
§ 4 定量分析方法	30
§ 5 准确度、检出限和应用举例	32
第四章 原子吸收光谱法	36
§ 1 基本装置与试样原子化	36
§ 2 火焰结构与本身光谱以及焰温对基态原子数的关系	38
§ 3 试液到火焰中经历的全过程	43
§ 4 吸收定律、吸收曲线、积分吸收与峰值吸收	51
§ 5 灯源调制与仪器类型	56
§ 6 晚近引入新型号摘要	57
附：进口原子灯和无极放电管	67
§ 7 测定方法和元素归类	71
第五章 分子吸收光谱法	76
§ 1 概述	76
§ 2 光强吸收与电子跃迁	77
§ 3 吸收定律及其偏离原因与最适测定的浓度	78
§ 4 紫外-可见分光光度法应用示例	80
§ 5 红外吸收光谱的起源及其光带的意义	87
§ 6 红外光谱定性分析	90
§ 7 红外光谱定量分析	91
§ 8 关于吸收池和试样	92

§ 9 仪器基本部件及晚近几种新型号	94
第六章 分子荧光法与磷光	102
§ 1 分子荧光与磷光的由来	102
§ 2 荧光与分子结构的关系	103
§ 3 荧光强度与溶液浓度的关系	106
§ 4 检出限和灵敏度	106
§ 5 荧光分析法应用示例	108
§ 6 荧光分光光度计几种新型号	112
§ 7 磷光光谱仪的基本装置	118
§ 8 磷光分析的应用	120
第七章 气相色谱法	122
§ 1 概述	122
§ 2 色谱分离示意图和有关名词	123
§ 3 基本装置和常用检测器	124
§ 4 关于鉴定器的灵敏度	127
§ 5 晚近几种型号摘要	129
§ 6 气相色谱的应用	134
§ 7 顶上分析法	138
§ 8 色谱分离的基本理论	140
第八章 色质联用及其它	145
§ 1 概述	145
§ 2 质谱仪	145
§ 3 联用方式和问题	147
§ 4 分裂器与分离器	148
§ 5 联用系统的灵敏度	148
§ 6 色质联用示例	149
§ 7 红外与紫外和色谱联用	152
第九章 高压液相色谱法	154
§ 1 普通液相色谱	154
§ 2 高压液相色谱	155
§ 3 仪器基本装置与部件	156
§ 4 填充柱	160
§ 5 晚近新型号摘要	164
第十章 氨基酸和氨基酸分析仪	170
§ 1 关于氨基酸	170
§ 2 氨基酸的分离和测定	171
§ 3 氨基酸分析仪	172
§ 4 晚近仪器型号叙要	173
第十一章 纸上层析与薄层法	180

§ 1	概述	180
§ 2	名词术语含义	180
§ 3	设备与溶剂	181
§ 4	TLC操作程序	183
§ 5	应用示要	188
§ 6	萤光光密度计法	190
第十二章	核磁共振法	192
§ 1	概述	192
§ 2	核磁共振频率	194
§ 3	化学位移	194
§ 4	自旋偶合	197
§ 5	仪器基本组成与型号示例	198
§ 6	定量分析须知	199
第十三章	X-射线萤光法	201
§ 1	X-射线管及其幅射	201
§ 2	X-射线的吸收和荧光	202
§ 3	X-射线荧光光谱仪	203
§ 4	晚近 X-射线荧光分析技术的进展	205
第十四章	中子活化法	206

中篇 实验技术部份

紫外—可见分光光度法实验技术

第一章	分光光度法基础	211
§ 1	基本原理	211
§ 2	电磁波的分区和表示	212
§ 3	测定依据	214
§ 4	分光光度法的术语	216
第二章	分光光度计的结构与性能	218
§ 1	一般分光光度计的结构	218
§ 2	操作和维护仪器时应注意之点	219
§ 3	几种典型的光路设计	220
第三章	分光光度计的调试及其附件的使用	224
§ 1	分光光度计的调试	224
§ 2	常见附件及其使用	224
第四章	分光光度分析方法	227
§ 1	常用分光光度分析方法	227

§ 2 影响光度分析的一些因素	231
第五章 双波长法及分光光度计的进展	232
§ 1 双波长/双光束紫外—可见分光光度计	232
§ 2 分光光度计的进展	236

荧光分光光度法实验技术

第一章 荧光分析的基本知识	239
§ 1 荧光的产生	239
§ 2 荧光和分子结构的关系	240
§ 3 几个荧光参数	241
第二章 荧光分析的特点及其方法	244
§ 1 荧光分析的特点	244
§ 2 荧光分析的方法	245
第三章 制样技术	246
§ 1 溶剂和化学试剂	246
§ 2 荧光污染	247
§ 3 在稀溶液分析中的干扰	247
§ 4 内滤光效应和自吸收现象	249
§ 5 温度对荧光的影响	250
§ 6 溶液 pH 的影响	251
§ 7 荧光淬灭	251
§ 8 光散射	252
第四章 仪器技术	253
§ 1 几种类型的荧光测定装置	253
§ 2 校正	254
§ 3 如何选择最佳测定条件	256
§ 4 在使用荧光仪器中应注意的一些问题	258

原子吸收分光光度法实验技术

第一章 基本原理	261
§ 1 原子吸收分析法的原理和特点	261
§ 2 原子吸收法发展简史	262
§ 3 基本理论	262
§ 4 仪器的简介	267
第二章 光源	269
§ 1 空心阴极灯	270
§ 2 高强度空心阴极灯	273

§ 3	蒸气放电灯	273
§ 4	无极放电灯	273
第三章	火焰原子化系统	274
§ 1	火焰种类和选择	274
§ 2	雾化器	274
§ 3	雾化室	277
§ 4	燃烧器	277
§ 5	控制指示元件	277
§ 6	气路	277
§ 7	气源	279
§ 8	试样在火焰中的行为	279
§ 9	原子在火焰中的分配和对外光路的要求	279
§ 10	火焰原子化条件的选定	280
§ 11	使用燃气的安全问题	281
第四章	光学系统	283
§ 1	WFD—Y ₂ 型的光学系统	283
§ 2	光的折射	284
§ 3	光的反射	284
§ 4	薄透镜的成象公式	285
§ 5	光栅	286
§ 6	单色器	289
第五章	电学系统	290
§ 1	元素灯 400 周方波供电系统	290
§ 2	光电倍增管及其电源	290
§ 3	放大指示系统	292
第六章	原子吸收中的干扰及其消除	293
§ 1	化学干扰	293
§ 2	干扰的物理原因	295
第七章	分析技术	297
§ 1	精密度、灵敏度与检出极限	297
§ 2	分析方法	299
第八章	有机溶剂萃取法	300
第九章	灵敏度和检出极限的维护和调整	304
§ 1	影响灵敏度的主要因素及维护和调整	304
§ 2	检出极限的影响因素及维护和调整	309
§ 3	用空气—乙炔测得的灵敏度和检出极限	311
第十章	实 验	312

下篇 电分析部分

极谱分析法

第一章 普通极谱分析法	330
§ 1 极谱分析的基本原理	330
(1) 电流—电压曲线的获得和说明	330
(2) 滴汞电极的特点	330
(3) 浓差极化	331
(4) 浓差极化对电极的要求	332
(5) 外加电压正负号的来源	333
§ 2 极谱定量分析的原理	334
(1) 残余电流	334
1 法拉第电流	334
2 充电电流	334
(2) 迁移电流	336
(3) 扩散电流	338
1 扩散电流的理论—尤可维奇方程式	338
2 影响扩散电流的因素	339
(4) 动力电流	342
(5) 催化电流(极谱催化波)	344
(6) 吸附电流	347
(7) 极谱“极大”(畸峰)	349
1 极大的种类	349
2 第一极大类产生的原因	350
3 第二极大产生的原因	352
4 极大的抑制	352
§ 3 极谱定性分析的原理	352
(1) 分解电压能否作为定性的依据	352
(2) 几种类型电极反应的极谱波之半波电位	353
(3) 影响半波电位的因素	354
(4) 半波电位与标准电位的关系	356
§ 4 极谱分析的实验技术	356
(1) 极谱仪的简单介绍	356
(2) 滴汞电极的制备和保养	357
(3) 饱和甘汞电极的制备	358
(4) 氧波的干扰和除氧方法	358
(5) 波高的测量和各种定量分析的方法	359

(6) 其他电极简介	362
1 铂微电极 2 悬汞电极 3 汞金属电极和汞膜电极 4 石墨电极等	
(7) 阳极溶出极谱法(反向极谱)	364
(8) 极谱实验室、汞的纯化和汞中毒的预防	364
§ 5 普通极谱分析法的特点及其应用	366
参考文献	368
第二章 交流电示波极谱法	371
§ 1 基本原理	372
(1) 线路	372
(2) 曲线的性质	373
(3) 直流电成份	373
(4) P 576 型示波极谱仪	374
(5) 示波器简介	375
§ 2 切口的测量(定性和定量分析)	378
(1) 切口电位的测量	378
(2) 切口大小的测量	378
§ 3 交流示波极谱法的实验技术	379
(1) 敲击器的使用	379
(2) 溶液电位降的补偿	379
(3) 可极化电极	380
(4) 参比电极	380
(5) 仪器的维护与检修	380
(6) 简便快速测定的恒温装置	381
§ 4 交流电示波极谱法的应用	381
(1) 快速检出法	381
(2) 对比滴定法	381
(3) 其他滴定法	382
(4) 微量分析	382
参考文献	383
第三章 单扫描示波极谱法	383
§ 1 基本原理	383
(1) 线路	383
(2) 电流—电位曲线	384
(3) 电流方程式与峰值电位	385
(4) 影响峰电流大小的因素	385
§ 2 单扫描示波极谱仪	387
§ 3 单扫描示波极谱法的特点及应用	390
参考文献	392
第四章 方波极谱和脉冲极谱	392

§ 1	导数极谱	393
§ 2	交流(电)极谱	395
§ 3	方波极谱的基本原理	396
	(1) 什么叫方波极谱	396
	(2) 方波极谱中充电电流的消除	397
	1 其他极谱法对充电电流的克服情况简介	397
	① 断续极谱法	397
	② 单扫描示波极谱法	397
	2 方波极谱中充电电流的消除	397
	① 注意电解池系统电阻的原因	397
	② 选择适当的方波频率	399
	③ 消除充电电流的进一步说明	399
§ 4	电流——电压曲线及定性定量分析	399
	(1) 电流——电压曲线	399
	(2) 峰电流方程式	400
	(3) 影响峰电流(波高)的因素	401
§ 5	方波极谱仪简介	402
§ 6	方波极谱的特点及应用	403
§ 7	脉冲极谱简介	404
	参考文献	405

电位法及离子选择性电极

第一章	电位法	407
§ 1	电位滴定的基本知识	407
	(1) 关于电极电位及名词含义	407
	(2) 指示电极与参比电极	408
	(3) 电位滴定的基本原理	410
§ 2	经典的电位滴定法——补偿法	410
	(1) 补偿法的基本原理	410
	(2) 几种类型的电位滴定方法	411
	1 酸——碱滴定法(中和法)	411
	2 沉淀法	412
	3 络合物形成法	413
	4 氧化还原法	413
§ 3	快速电位滴定法——不补偿法	414
	(1) 滴定到零点法	414
	(2) 滴定到等当点电位法	414
	(3) 双金属体系(一)	415

(4) 双金属体系(二).....	415
(5) 示差系法.....	417
§ 4 pH 值的电位测定	417
(1) 电位法测定 pH 值的基本原理.....	417
(2) 关于参比电极和指示电极.....	418
玻璃电极.....	418
(3) 酸度计简介.....	420
第二章 离子选择性电极	421
§ 1 基本原理.....	421
(1) 膜电位.....	421
(2) 活度与浓度的关系.....	424
§ 2 离子选择性电极的选择性.....	424
(1) 功能电位.....	424
(2) 选择性.....	425
§ 3 离子选择性电极的一般实验技术.....	426
(1) 基本的实验装置.....	426
1 离子选择性电极的基本要求.....	427
2 测量仪器介绍.....	427
(2) 分析实验技术.....	427
1 工作曲线法.....	428
2 已知增量法.....	428
3 直接比较法.....	429
§ 4 离子选择性电极的类型.....	429
(1) 玻璃电极.....	429
(2) 固态膜电极.....	431
1 均相离子交换膜.....	431
① 氟电极.....	431
② 卤化银电极.....	432
2 非均相固态膜电极.....	432
① 离子交换树脂型.....	433
② 沉淀型.....	433
③ 其它材料型.....	433
(3) 液态离子交换膜电极.....	433
(4) 气敏电极.....	434
(5) 酶电极.....	434
§ 5 离子选择性电极的特点.....	434
§ 6 离子选择性电极的应用.....	435
参考资料	437

附 录

附录一、原子吸收线表	438
表一 按元素波长排列	439
表二 按元素符号排列	454
附录二、元素标准溶液配制表	472
附录三、酸碱指示剂	477
(一) 变色间隔表 (按 pH 值 排 列)	478
(二) 理论叙要	482
(三) 酸碱指示剂分类:	484
I. 硝基类	484
II. 偶氮类	487
III. 酚酞类	492
IV. 磺酞类	494
V. 苯胺磺酞类	501
VI. 苯晶类(Benzeins)	503
VII. 三苯甲烷类	505
VIII. 其它	507
(四) 混合酸碱指示剂	513
(五) 非水滴定指示剂	516
附录四、氧化还原指示剂	521
附录五、吸附指示剂	530
附录六、金属指示剂 (即络合指示剂)	536
(一) 理论叙要	536
(二) 使用附表示例	537
附表一 金属指示剂阴离子酸度系数 α_H 数值表	539
附表二 按待测元素排列的金属指示剂pM (变色) 数值表	543
附表三 EDTA金属络合物形成常数表	551
(三) 分类目录	552
A. 偶氮类	553
T. 三苯甲烷类	588
O. 其它类	601

上 篇

基 础 部 分

尹 方

第一章 绪 论

分析化学是一门测定物质成分的科学技术。这种成份通常是由化学元素来表达,或者是由成份化合物的离子或分子来表达。所用待测物样,就叫做“试样”或“样品”(Sample)。如果只要求检出试样是什么成份,就叫做“定性分析”。如果需要测定试样所含有的各个成份(或其中某一种或二种)对于试样重量而言所占的%比例或‰比例(甚至是更小的比例),则叫做“定量分析”。

在定量分析中,所用试样在10毫克(mg)以下者,叫“微量分析”(Micro analysis)。欲测成份的浓度小于5微克/毫升($\mu\text{g/ml}$ 或 γ/ml)者,叫做“痕量分析”(Trace analysis)。由此可见痕量分析不必是指微量分析。因为使用较大量的试样,来寻找其中所含微量成份时,严格地说虽然不是微量分析,但仍属于痕量分析。

在食品检验或环境污染监测工作中常需进行痕量分析,例如在粮食检验中,需要测定农药残留量,而这种残留量又是微乎其微的。这就需要掌握痕量分析技巧。在表达测出的成份,对于试样(往往是经过一定筛选手续,而取得具有代表性的平均试样)重量而言的比例时,是用百万分率(ppm)或十亿分率(ppb)来表达。至于这些残留量或污染体,在试样中究竟是吸附分散状态,抑或早已转化成某种化合物,对于农副产品来说,有些是属于仍待深入研究的课题。而我们分析工作者所给出的测定结果,只表示试样中所测污染成份的元素(即原子)或可能存在的化合物(即分子)所占的含量。

从应用的分析手段来说,大体上可分成两大类:化学法和物理法。

什么是化学法?简要地说,就是以化学反应为基础的成份分离和成份测定的方法。它是分析化学的基础。但这本书的任务只限于一些物理法和化学物理法,例如以吸附或分配为基础的色谱法等等。什么是物理法?概括地说,就是以试样成份的物理性质,作为分析和测定的依据。所谓物理性质,就是指光、电、磁、热或声这些性质。由于欲测定这些性质,常需使用组装成套的商品仪器来快速地完成。于是常叫做“仪器分析”(Instrumental analysis)。仪器分析这个名称,容易误解成对于仪器本身进行分析或组装(Instrumentation),所以必须正确理解这个名称的实质是以成套的物理仪器为手段,来从事完成试样的化学成份之检出或其含量之测定。因此最好是用它的完全称呼,即“化学分析的仪器法”

(Instrumental Methods of Chemical Analysis)。此外,也须明确在各种仪器法中,常常不能完全免除对于待测试样所进行的化学预处理,以及标准参比样的配制与标定等等化学手续。

以下各章将以光和电化学方法为重点来讲仪器分析。为了色谱与质谱联用,也涉及到磁学。至于热学仪器,以及在成份分析中尚属罕见的声学之应用,则从略。

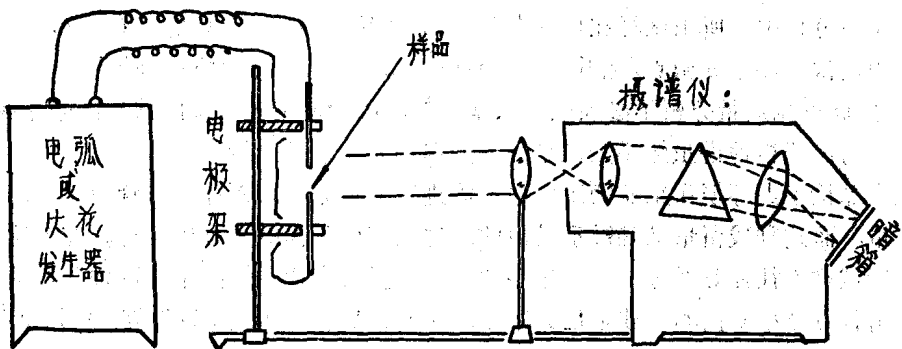
第二章 发射光谱法

§1 发射光谱分析及其优缺点

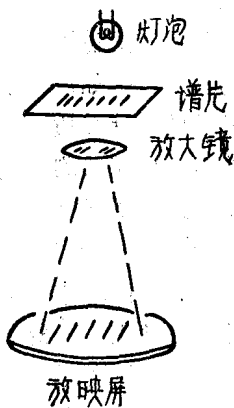
自然界存在着许多的运动形式，机械运动、发声、发光、发热、电流、分解、化合等等都是。所有这些物质的运动形式，都是互相依存的，又是本质上互相区别的。

发射光谱法乃依据物质被激发而发光这一运动形式，来分析该物质的化学成份。也就是在提供外来能源的条件下，激发试样物质的成份原子使之发光，并根据这些原子发射出来的光谱，分析该试样所具有的化学元素及其含量，这就是发射光谱分析法。

欲实现这种发射光谱法，需要使用的基本仪器和设备，其示意图如下：



映谱仪：
(放映谱线用)



测微光度计：
(测另谱线黑度用)

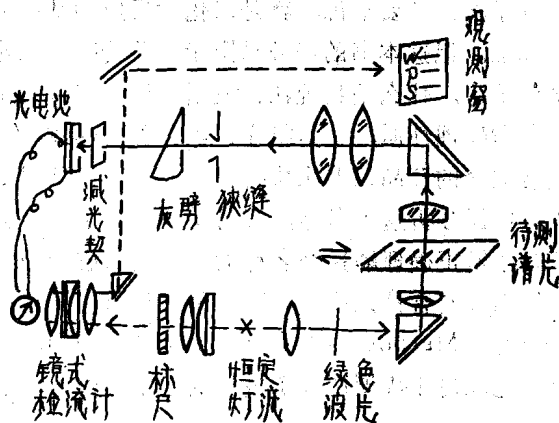


图 2-1

待测样品被电弧或电火花激发后, 由于各元素的原子构造为一定, 而核电荷以及外层电子所占有的能级, 又与各元素本身的电子数目有关, 亦即由各元素的原子序数所限定。当各元素受激原子的外层电子从较高能级跃回到较低能级时, 所释放出的光能并非任意的, 而是符合于一定的选择规律。于是, 各元素的原子受激后所辐射出来的谱线波长, 也不是任意的。因而能显示该元素的特征。这就是发射光谱定性分析的依据。由于谱线强弱是取决于释放光量子的原子数目之多少, 也就是与各元素受激的原子数目有关, 因而与待测元素的浓度有关。于是, 测定谱线的强弱, 就成为发射光谱定量分析的依据。

这种发射光谱分析法, 其优缺点如下:

(a) 取样量很少, 适于微量分析

一般只需取样几毫克, 就能在拍摄的谱片上同时检知试样中所有的金属元素, 或进行其中某一或某几个元素的定量测定。但一般不适于做非金属成份, 如F、Cl或N的测定。

若用激光为光源, 可将激光束聚焦于物样(导体或绝缘材料皆可)表面的待测部位, 使之受热蒸发。并用一对火花辅助电极来激发蒸气中的原子, 而获得光谱。于是, 这一表面部位, 可以微小到直径为50微米, 叫做“微区”。这种微区发射光谱分析, 虽非真正的“无损分析”, 然而其耗用试样物料之少, 可达微克数量级。

(b) 灵敏度颇高, 可供微量分析测定

用电弧或火花光源(详后)激发试样时, 其相对检出限一般能达到 $10^1 \sim 10^3 (\mu\text{g/g})$, 但在电弧中采用低沸点和低电离电位的化合物, 如碱金属盐类作为试样重金属的载体或缓冲剂, 尤其是采用真空蒸发法时, 则其测定可提高到每克试样含量低于1微克。

若用电容或电感耦合型的“等离子光源”(Plasma), 或借高频感应线圈, 加热试样的喷雾溶液(高达 $10,000^\circ\text{K}$), 对于一些有毒元素, 诸如As、Be、Cd、Hg、Pb等, 据说其测定灵敏度可达 $0.03 \sim 0.00001 \text{ ppm}$, 亦即较原子吸收法或荧光分析法的灵敏度还高。

尽管发射光谱法不能做有机分析, 但对于有机化合物中所含痕量金属杂质, 则可在试样灰化后进行测定。

§2 常用光源线路

在发射光谱法中, 首先应使待测元素稳定地被激发, 才能进行分析。于是, 凡能提供一定的能量而使试样物质受激发光的设置, 就叫做“光源”, 如火焰、电弧、电火花、激光或等离子火炬都可做为光源来使用。下面只把几种常用光源及其基本电学线路分述如下:

(一) 直流电弧

试样位于电弧间隙G的下电极。只要这种间隙G一经点燃, 则直流电弧即可持续打弧, 而且不易遭受试样物质结晶组织构造的影响。给出的谱线亮度强, 绝对灵敏度高。然而试料烧耗太快。适于做岩石矿物定性和定量分析。其基本线路见图2—2。

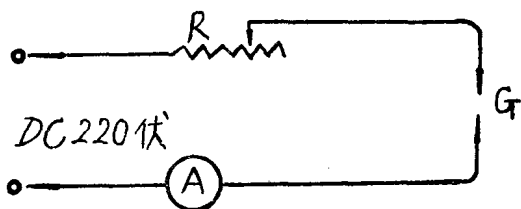


图 2—2

(二) 交流电弧

高压交流电弧(2,000—4,000伏)无显著优点, 且设备太贵, 操作危险, 很少采用。常用者乃低压交流电弧(110—220伏), 但它依靠本身电压不能持续打弧, 故须叠加引火线路: