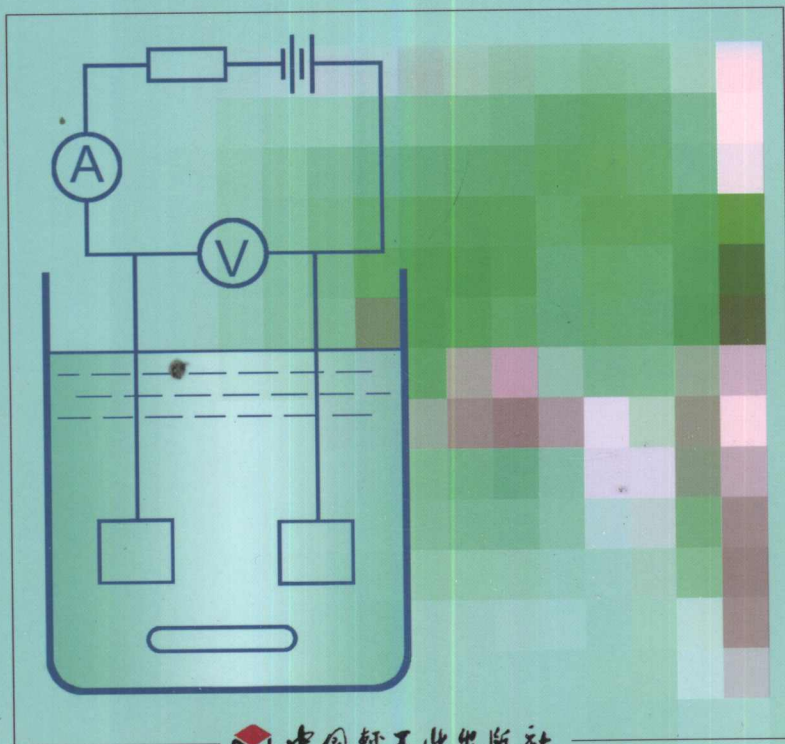


职·业·技·术·教·育·教·材  
ZHIYE JISHU JIAOYU JIAOCAI

# 仪器分析

◆ 陈立春 主编 ◆



中国轻工业出版社

ZHONGGUO QINGGONGYE CHUBANSHE

职业技术教育教材

# 仪 器 分 析

陈立春 主 编



中国轻工业出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/陈立春主编. —北京: 中国轻工业出版社,  
2002.3

职业技术教育教材

ISBN 7-5019-3569-6

I. 仪… II. 陈… III. 食品分析—专业学校—教材 IV. TS207.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 002985 号

责任编辑: 李 颖 责任终审: 滕炎福 封面设计: 赵小云  
版式设计: 刘 静 责任校对: 方 敏 责任监印: 吴京一

\*

出版发行: 中国轻工业出版社(北京东长安街6号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010-65241695

印 刷: 三河市宏达印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2002年3月第1版 2002年3月第1次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 11.625

字 数: 316千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-3569-6/TQ·263

定 价: 20.00元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

## 前 言

本书是为适应教学改革和轻工职业技术教育开设仪器分析课程而编写的教学用书。根据 2000 年 8 月全国轻工分析专业建设指导委员会贵阳会议的决定,组织有丰富教学经验的教师,根据教学大纲的要求、学生的基础情况、仪器分析的应用现状,历时一年编写而成。

书中对常见的各种仪器分析法的基本原理,仪器结构,定性、定量方法,操作条件的选择和适用范围等作了简明扼要的阐述,尤其注重基本理论与实践经验相结合。内容精简实用,通俗易懂。

本书可供高等职业技术学院和中等职业学校分析类专业教学使用;对从事分析检测工作的技术人员,也可作为参考书使用。

本书由河南省轻工业学校陈立春担任主编,并与该校马丰仓共同编写了第一、四、九章,武汉市第一轻工业学校熊秀芳编写了第六、十一章,河北省轻工业学校孙景章编写了第三、八章,福建省集美轻工业学校李宏扬编写了第二、五章,江苏省食品学校曹原编写了第七、十章,第十二章由各位老师共同编写。编写组于 2001 年 7 月在河南省郑州市召开了审稿会,由四川工商职业技术学院(原四川省轻工业学校)邹良明担任主审。

限于编者的水平及教学经验,书中欠妥之处在所难免,敬请各位同仁、读者批评指正。

编 者

# 目 录

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 第一章 绪论 .....               | 1  |
| 第二章 比色分析和紫外可见分光光度法 .....   | 7  |
| 第一节 比色分析和分光光度法的定义及特点 ..... | 7  |
| 第二节 物质对光的选择性吸收 .....       | 9  |
| 第三节 朗伯-比耳定律 .....          | 12 |
| 第四节 分析仪器 .....             | 19 |
| 第五节 紫外吸收光谱 .....           | 26 |
| 第六节 影响分光光度法分析的因素 .....     | 32 |
| 第七节 紫外可见分光光度法的应用 .....     | 40 |
| 第八节 对分光光度分析方法的评价 .....     | 45 |
| 思考题与习题 .....               | 46 |
| 第三章 原子吸收分光光度法 .....        | 48 |
| 第一节 概述 .....               | 48 |
| 第二节 原子吸收分析的基本原理 .....      | 49 |
| 第三节 原子吸收分光光度计 .....        | 53 |
| 第四节 定量分析方法 .....           | 66 |
| 第五节 干扰因素与抑制方法 .....        | 69 |
| 第六节 测量条件的选择 .....          | 73 |
| 第七节 灵敏度与检测极限 .....         | 76 |
| 第八节 原子荧光分光光度分析简介 .....     | 77 |
| 思考题与习题 .....               | 79 |
| 第四章 发射光谱分析法 .....          | 81 |
| 第一节 方法原理 .....             | 81 |
| 第二节 光谱分析的仪器 .....          | 83 |
| 第三节 光谱定性定量分析 .....         | 90 |

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| 第四节 光电直读光谱仪 .....          | 98         |
| 思考题与习题 .....               | 99         |
| <b>第五章 火焰光度法 .....</b>     | <b>100</b> |
| 第一节 概述 .....               | 100        |
| 第二节 火焰光度计 .....            | 101        |
| 第三节 火焰光度分析的方法 .....        | 103        |
| 思考题与习题 .....               | 107        |
| <b>第六章 气相色谱分析 .....</b>    | <b>108</b> |
| 第一节 概述 .....               | 108        |
| 第二节 气相色谱仪 .....            | 114        |
| 第三节 气相色谱检测器 .....          | 123        |
| 第四节 气相色谱固定相 .....          | 135        |
| 第五节 气相色谱基本理论与操作条件选择 .....  | 144        |
| 第六节 气相色谱定性分析方法 .....       | 159        |
| 第七节 气相色谱定量分析方法 .....       | 163        |
| 第八节 气相色谱法的应用 .....         | 172        |
| 思考题与习题 .....               | 174        |
| <b>第七章 高效液相色谱法 .....</b>   | <b>177</b> |
| 第一节 概述 .....               | 177        |
| 第二节 高效液相色谱仪 .....          | 178        |
| 第三节 高效液相色谱法的分类及其分离原理 ..... | 187        |
| 第四节 液相色谱固定相 .....          | 191        |
| 第五节 液相色谱流动相 .....          | 194        |
| 第六节 高效液相色谱分离类型的选择 .....    | 196        |
| 思考题与习题 .....               | 197        |
| <b>第八章 电位分析法 .....</b>     | <b>198</b> |
| 第一节 概述 .....               | 198        |
| 第二节 电位法测定溶液的 pH 值 .....    | 202        |
| 第三节 离子选择性电极 .....          | 205        |
| 第四节 电位滴定法 .....            | 225        |

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| 思考题与习题 .....             | 232        |
| <b>第九章 电导分析法 .....</b>   | <b>234</b> |
| 思考题与习题 .....             | 240        |
| <b>第十章 电解分析法 .....</b>   | <b>241</b> |
| 第一节 概述 .....             | 241        |
| 第二节 常用的电解分析法 .....       | 247        |
| 思考题与习题 .....             | 251        |
| <b>第十一章 电泳分析法 .....</b>  | <b>253</b> |
| 第一节 概述 .....             | 253        |
| 第二节 电泳法的基本原理 .....       | 256        |
| 第三节 聚丙烯酰胺凝胶电泳 .....      | 257        |
| 第四节 琼脂糖凝胶电泳 .....        | 269        |
| 第五节 毛细管电泳简介 .....        | 272        |
| 思考题与习题 .....             | 276        |
| <b>第十二章 仪器分析实验 .....</b> | <b>277</b> |
| 第一节 光度分析法实验 .....        | 277        |
| 第二节 原子吸收法实验 .....        | 301        |
| 第三节 光谱分析实验 .....         | 310        |
| 第四节 火焰光度法实验 .....        | 313        |
| 第五节 气相色谱法实验 .....        | 315        |
| 第六节 液液色谱法实验 .....        | 336        |
| 第七节 电位分析法实验 .....        | 339        |
| 第八节 电导分析法实验 .....        | 360        |
| <b>主要参考文献 .....</b>      | <b>363</b> |

# 第一章 绪 论

仪器分析通常是借助精密的分析仪器,根据物质的物理性质或物理化学性质来确定物质的组成及含量的分析方法,对于低含量组分的测定,具有灵敏、快速、准确等特点。化学分析则是利用化学反应及其计量关系来进行分析,对于常量组分的测定,具有经典、成熟、准确等特点。化学分析是基础,仪器分析是发展方向。近年来,电子技术、计算机技术、激光技术的发展,正在推动分析技术发生深刻变化,许多新技术、新方法、新仪器不断涌现,经典的化学分析也正在不断地仪器化。目前,仪器分析在石油、化工、冶金、医药、食品、地质、环保、国防等领域的应用突飞猛进。因此,了解仪器分析的原理、掌握仪器分析的方法已成为分析工作者必须具备的条件。

## 一、仪器分析方法及分类

根据测定的方法原理不同,可分为光学分析法、电化学分析法、色谱法及其他分析法。

### 1. 光学分析法

光学分析包括吸收光谱和发射光谱两类,它是基于物质对光的吸收或被测物质能被激发产生特征光谱的原理而进行定性、定量分析的,它包括下列方法。

(1) 比色法: 比较溶液颜色深浅来确定物质含量的分析方法,它包括目视比色法、光电比色法。

(2) 分光光度法: 基于物质的分子或原子对光产生选择性吸收,根据对光的吸收程度来确定物质含量,它包括紫外可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收光谱分析法。

(3) 原子发射光谱法: 基于物质中的原子被激发而产生特征光谱,根据光谱的波长及强度进行定性定量分析。

## 2. 电化学分析法

基于物质的电化学性质与浓度的关系来测定被测物含量,它包括下列方法。

- (1) 电位分析法: 直接电位法, 电位滴定法。
- (2) 电导分析法: 直接电导法, 电导滴定法。
- (3) 库仑分析法: 库仑滴定法, 控制电位库仑法。
- (4) 极谱分析法: 经典极谱法, 示波极谱法等。
- (5) 电泳分析法。

## 3. 色谱分析法

基于物质在两相中分配系数不同而将混合物分离, 然后用各种检测器测定各组分含量的分析方法, 它包括以下方法。

- (1) 气相色谱分析法: 流动相为气体, 固定相为固体或液体。
- (2) 高效液相色谱分析法: 流动相为液体, 固定相为固体或液体。
- (3) 薄层层析法: 把载体均匀铺在一块玻璃板上形成薄层, 被测组分在此薄层上进行色谱分离, 用双波长薄层扫描仪自动扫描测定其含量。
- (4) 纸色谱: 以纸作载体, 以纤维吸附的水分为固定相, 样品点在滤纸条的一端, 用流动相展开以达到分离, 然后进行定性与定量分析。

## 4. 其他分析方法

以上三种是目前应用最广的分析方法, 由于仪器分析发展迅速, 其他仪器分析方法甚多, 如差热分析法、质谱分析法、放射分析法、核磁共振波谱法、X 射线荧光分析法等。

# 二、仪器分析的作用

由于科学技术的发展, 对现代分析技术提出许多新课题, 使仪器分析方法的研究也得到飞速发展。仪器分析在各个领域中的应用日趋广泛, 仪器分析与化学分析相互取长补短, 在许多领域中发挥着重要作用。

## 1. 石油工业和化学工业

建国以来,我国的石油工业和化学工业取得了巨大的成就,先进的分析技术广泛应用于石油、化工生产。例如气相色谱、液相色谱、高效毛细管色谱、红外和紫外光谱、核磁共振、色谱-质谱-计算机联用,已在石油、化工的生产和科研中得到应用;对原油中气体、汽油、柴油和润滑油的组成都作了系统分析,解决了复杂组分的测定;对石油中的无机元素,采用了原子发射光谱、原子吸收光谱、X射线荧光光谱、极谱和选择性离子电极等先进分析手段,解决了微量元素的分析。

对于有机化工厂的控制分析,大型氮肥厂的气体分析,石油工业的天然气、油田气和裂解气,大都采用先进的气相色谱分析技术,配有微机的气相色谱仪,能自动画出色谱图、自动打印保留时间,自动打印出分析结果,大大提高了分析速度和准确度。

## 2. 环境保护

水中、空气中的有毒物质,农作物中的农药残毒,其含量都是微量的,必须借助仪器分析的方法来测定,所以仪器分析是环保分析不可或缺的分析手段,几乎所有的现代分析技术,如气相色谱、液相色谱、原子吸收光谱、中子活化、火花质谱、电子探针、离子探针都得到应用。多种现代分析方法与计算机联用的大型监测站、监测车及监测船也在环境保护分析中得到发展,并发挥重要作用。

## 3. 冶金工业

在冶金工业中,化学分析法在仲裁分析及湿法快速分析中仍起重要作用。随着仪器分析的发展,分析的速度、灵敏度和自动化程度都有很大提高,因此,特别是原子发射光谱法、原子吸收光谱法,X射线荧光光谱法等冶金工业中的应用日益广泛。

由于炼钢速度加快,新钢种的研制及计算机对生产的自动控制,对分析提出了新的要求。如氧气预吹转炉炼钢只需二十多分钟,而炉前分析是关键。采用ICP光电直读光谱仪,X射线荧光光谱,几分钟内,可测20多种元素,还可电传到车间显示,满足了快速炼钢的要求。对钢铁及合金物相(成分、分布、形态、晶体结构等)分析、表面分

析已采用电子探针、离子探针、电子光谱等。

#### 4. 药物分析

在药物的结构分析、成分分析中,仪器分析得到了很大进展,例如在混合物的分离方面,广泛采用气相色谱、液相色谱。药物的结构分析,近年来主要依靠红外光谱、紫外光谱、核磁共振及质谱分析等先进手段。

#### 5. 食品工业

食品是人类生存、社会发展的物质基础。人们膳食结构的好坏,不仅影响当代人的健康和寿命,还关系到子孙后代的生长发育和智力发展。所以现代食品工业都要对食品中的有益成分和有害成分进行检测。

目前食品分析中除了采用化学法外,已广泛应用紫外可见分光光度分析法,原子吸收光谱法,气相色谱法,薄层层析法等现代分析手段。例如用原子吸收光谱仪测定食品中微量金属元素;用气相色谱仪、薄层层析扫描仪测定农产品中的农药残毒及其他有机化合物;用氨基酸测定仪对氨基酸进行定性定量分析;酿酒工业已广泛应用气相色谱进行控制分析。现代分析手段引入食品工业,大大促进了食品工业的发展,保证了食品的质量。

#### 6. 科学研究

在许多科研领域,要求有现代化分析手段相配合,而现代分析手段的不断改进又促进科学技术的发展。例如 1953 年在生物学上出现了一次引人注目的重大突破,揭示了遗传之谜,发现了核糖核酸是遗传的物质基础,从而使生物学进入了分子生物学阶段。生物学之所以发展到这一阶段,主要是引入了大量的高精密实验仪器和检测仪器,如核磁共振波谱仪、色谱仪、激光发射光谱仪等,而高效液相色谱仪可以分析和制备核糖核酸。核糖核酸的提取和制备,对动植物品种改良带来了可喜的前景,科学家还幻想将豆科植物根部有固氮作用的遗传密码注入稻种中,如果稻种的根部也有固氮作用,则稻田中就出现了千千万万个小氮肥厂。

### 三、仪器分析的发展趋势

由于科学技术的发展,对分析技术又提出许多新的研究课题。从常量到痕量分析,从总体到微区分析,从整体到表面分析,从定性定量到微观结构分析,从静态到追踪分析,要求快速、灵敏、准确、高效、自动化地检测物质的含量、状态、价态及结构。科学技术的发展鞭策着仪器分析不断向前发展,目前仪器分析的发展趋势具有如下五个特点。

(1) 新的仪器、新的分析方法不断涌现。现代的最新科学技术,如激光、等离子体、计算机等先进的电子技术都引入仪器分析中,使这门科学得到飞速发展,新的分析仪器,新的分析方法将会不断涌现。

(2) 自动化程度越来越高。目前世界各地展出的分析仪器,一个共同特点是微机化和自动化。例如等离子体光电直读光谱仪,能将样品中几十种元素的百分含量自动打出来;原子吸收光谱仪,气相色谱仪等都在逐渐实现微机化和完全自动化。这不但使分析操作和数据处理整个过程都自动化,而且还可以对科学实验条件或生产工艺进行自动调节和控制。

(3) 多种分析方法相互渗透,多种分析仪器联合使用。例如气相色谱仪、液相色谱仪具有高分离效能,而红外光谱仪、质谱仪有高的定性及确定结构的效能,两者相结合的仪器目前有气相色谱-质谱联用仪、液相色谱-质谱联用仪、气相色谱-红外光谱联用仪等。新的联用仪器陆续问世。

(4) 分析的灵敏度越来越高,痕量( $10^{-9} \sim 10^{-6} \text{g}$ )和超痕量( $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{g}$ )分析日益发展,高灵敏度的分析方法不断出现,如活化分析和质谱分析的绝对灵敏度为  $10^{-14} \text{g}$ ,电子光谱的绝对灵敏度达  $10^{-18} \text{g}$ 。

(5) 分析的速度越来越快。为了及时地报出分析结果,有效地控制生产,要求分析快速。据报道,在临床分析中,一次取血样 4mL,可在 0.5h 内报出 31 种临床分析项目的结果。应用了傅里叶

变换技术,使红外光谱分析、核磁共振波谱分析等面貌焕然一新,不但分析速度大为增加,灵敏度也大为提高。

总之,现代科学技术的发展日新月异,分析技术也在突飞猛进,这就要求我们不断学习新知识,掌握新技术,为我国的四个现代化作出新的贡献。

## 第二章 比色分析和紫外可见分光光度法

### 第一节 比色分析和分光光度法的定义及特点

#### 一、比色分析法的定义及特点

许多物质的水溶液本身具有明显的颜色,如高锰酸钾溶液呈紫色、重铬酸钾溶液呈橙色,有些物质本身没有颜色或颜色不明显,但这些物质与某些化学试剂反应后,可以生成具有明显颜色的物质,如浅蓝色的铜离子溶液与氨水反应生成深蓝色的铜氨络合物溶液、二价铁离子溶液与邻菲罗啉生成血红色溶液。溶液颜色的深浅与有色化合物的量有关,可通过比较溶液颜色的深浅来测定有色物质的含量。这种基于比较溶液颜色深浅而达到定量分析目的的分析方法称为比色分析法。

进行比色分析时,通常需要加入适当的试剂,使待测物质与试剂反应生成便于比色测定的有色物质,此反应称为显色反应,所加入的试剂称显色剂。显色后的溶液在所选择的测量条件下进行比色分析,以确定有色物质的含量。比色分析法与容量分析法、称量分析法相比,其特点有:

(1) 灵敏度高。比色分析测定物质的浓度下限一般可达 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{mol/L}$ ,如果预先将被测组分加以富集,其灵敏度还可提高 $1 \sim 2$ 个数量级。

(2) 具有一定的准确度。一般比色分析的相对误差在 $5\% \sim 20\%$ 。在常量分析中,其准确度不如容量法与称量法,但对微量分析,则可得到相对满意的结果。

(3) 操作简便,测定速度快。由于新的特效显色剂和掩蔽剂的不断发现,比色分析测定手续相对简化,通常可以不经复杂的分离操作,经显色可直接进行测定,缩短了分析时间,加快了测定

速度。

(4) 使用范围广。相当一部分的无机离子和有机物都可以用比色法测定,尤其是近年来有机显色剂的迅速发展,更扩大了其应用范围。

对于高含量组分的测定,分光光度法的准确度不如滴定分析法。对于超纯物质中痕量成分的分析,其灵敏度还达不到要求。

## 二、紫外可见分光光度法的定义及特点

紫外可见分光光度法包括紫外分光光度法和可见分光光度法。利用物质分子对紫外光的选择性吸收,用紫外分光光度计测定物质对紫外光的吸收程度来进行定性、定量分析的方法,称为紫外分光光度法。其波长是在近紫外区的  $200 \sim 400\text{nm}$  范围内。

利用物质分子对可见光的选择性吸收特性,用可见光分光光度计测量有色溶液对可见光的吸收程度以确定组分含量的方法,则称为可见分光光度法。有色溶液对可见光的吸收程度,反映了溶液颜色的深浅,故也反映了其浓度的大小。可见分光光度法波长测量范围是  $400 \sim 800\text{nm}$ 。由此可见,紫外分光光度法和可见分光光度法的区别在于测定波长范围不同,通常把紫外分光光度法和可见分光光度法合称为紫外可见分光光度法。由于此方法所采用的仪器在波长的单色性能上比一般的比色分析要好得多,并在整个测量波长范围内连续可调。因此,紫外可见分光光度分析可以测绘出待测溶液精细的吸收光谱曲线,利用吸收光谱选择测量波长,其灵敏度、准确度和选择性都较比色分析高得多。

紫外可见分光光度法除了具有比色分析的特点外,其准确度更高,相对误差一般为  $2\% \sim 5\%$ ,若使用高档精密仪器,则可达到  $1\% \sim 3\%$ ;其选择性也得到明显提高;通过选择适当的实验条件,可以在其他干扰组分存在的情况下,进行单组分或多组分的测定,而不需要进行化学分离。

## 第二节 物质对光的选择性吸收

### 一、光的基本性质

光具有波、粒二象性。从光的波动性来说,光是一种电磁波,不同的电磁波具有不同的波长和频率。波长( $\lambda$ )、频率( $\nu$ )和光速( $c$ )之间的关系为:

$$\lambda = c/\nu$$

式中  $c$ ——光的真空速度(约  $3 \times 10^{10}$  cm/s)。

各种电磁波按波长长短依次排列后,就组成了电磁波谱,如表 2-1 所示。

表 2-1 电磁波谱及分类

| 波 谱 区 | 波 长                  | 波 谱 区 | 波 长               |
|-------|----------------------|-------|-------------------|
| X 射线  | $10^{-2} \sim 10$ nm | 中红外   | 2500 ~ 50000 nm   |
| 远紫外   | 10 ~ 200 nm          | 远红外   | 50 ~ 1000 $\mu$ m |
| 近紫外   | 200 ~ 400 nm         | 微 波   | 0.1 ~ 100 cm      |
| 可见光   | 400 ~ 800 nm         | 无线电   | 1 ~ 1000 m        |
| 近红外   | 800 ~ 2500 nm        |       |                   |

本章内容所涉及到的光谱区域为近紫外和可见光。

光还具有粒子性,是指光是一粒一粒不连续的、具有一定能量的粒子即光子构成。光子的能量( $E$ )与光的频率( $\nu$ )成正比,而与波长成反比,即:

$$E = h\nu = h(c/\lambda) \quad (2-1)$$

式中  $h$ ——普朗克(Planck)常数,数值为  $6.6262 \times 10^{-34}$  J·s;

$\lambda$ ——波长(cm);

$c$ ——光的真空速度(cm/s)。

### 二、物质对光的选择性吸收

光谱中 400 ~ 800 nm 范围内的光作用于人的眼睛,能引起颜色

的感觉,故称可见光。不同波长的可见光引起不同的视觉效果,从而产生不同的颜色。实验证明,白光(如太阳光)是由不同颜色的光按一定的强度比例混合而成的;如果将一束平行的白光通过棱镜,则白光分解为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种色光,各种颜色的色光其波长范围如表 2-2 所示。

表 2-2 各种色光大致波长范围

| 颜 色 | 波长范围/nm | 颜 色 | 波长范围/nm |
|-----|---------|-----|---------|
| 红   | 620~800 | 青   | 480~500 |
| 橙   | 590~620 | 蓝   | 430~480 |
| 黄   | 560~590 | 紫   | 400~430 |
| 绿   | 500~560 |     |         |

在可见光中,紫色光的波长最短,红色光的波长最长,中间各种色光的波长由紫到红递变。两种相邻的颜色之间,界限并不严格。这七种色光之中的任何一种色光,都不能再分解成其他颜色的光了,所以这种不能再分解的光称为单色光。由两种以上颜色的光所组成的光,则称复合光,如白光,是一种复合光。

若两种颜色的单色光,按一定的比例混合可以得到白光,则这两种色光的颜色称为互补色光。各种色光的互补关系如图 2-1 所示。

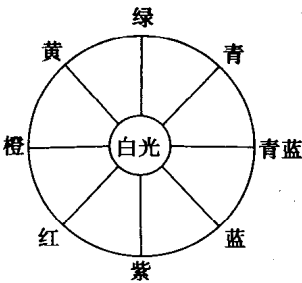


图 2-1 色光的互补关系

图中处于直线关系的两种单色光互为补色。例如,紫光与绿光、红光与青光为互补色等等。

严格地说,只有唯一波长的光才能叫单色光。绝对的单色光难以获得,在实际应用时,以指定波长为中心,波长范围足够窄,用于分析时不致引起明显误差的光即可认为是单色光。用于光学分析,其波长范围越窄,

单色光越纯,由入射光所带来的误差也就越小。