



化工技工学校试用教材

仪 器 分 析

西安市化学工业技工学校

熊开元 编

57
8

化学工业出版社

化工技工学校试用教材

仪 器 分 析

西安市化学工业技工学校 熊开元 编

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/熊开元编. —北京:化学工业出版社,1987.12

化工技工学校分析专业试用教材

ISBN 7-5025-1467-8

I. 仪… II. 熊… III. 仪器分析-技术学校-教材 IV.
0.657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 01178 号

化工技工学校试用教材

仪 器 分 析

西安市化学工业技工学校 熊开元 编

责任编辑:潘小平

封面设计:许立

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/32 印张 7 $\frac{1}{4}$ 字数 177 千字

1987 年 12 月第 1 版 2003 年 6 月北京第 5 次印刷

ISBN 7-5025-1467-8/G·318

定 价:12.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

前 言

本书是根据化工部教育司颁发的化工技工学校分析专业《仪器分析》教学大纲编写的。

全书共七章，即绪论、电位分析、电导分析、气相色谱分析、比色分析与分光光度分析、原子吸收光谱分析及其他几种仪器分析（包括火焰光度分析、红外气体分析、恒电流库仑滴定法、高效液相色谱分析）。其中以电位分析、气相色谱分析、比色分析与分光光度分析三章为重点。理论授课100学时。

根据化工技工学校的特点和培养目标，本书内容偏重于实际知识的论述，对原理部分仅作一般性介绍。考虑到本教材兼作中级工培训之用，各章均用一定篇幅简述基础知识，为学习方法原理作“搭桥”之用。实验部分将另行编印。

为了便于分析人员阅读，在编写时我们力求深入浅出、通俗易懂，尽量减少繁杂的公式推导；同时在仪器应用方面尽量结合工厂实际，典型介绍国内常见仪器，使读者能学以致用。

本书由西安市化工技校熊开元编，天津市化工局职工大学副教授樊文涛、西北大学化学系讲师李汉杰主审，贵州省平坝化肥厂技校张智顺、无锡市化学工业职工大学唐培兴、江西省化工技校刘小珍共同审定。

在编写过程中，得到一些厂矿企业技术人员的支持和帮助，陕西兴平化肥厂蒋云芝为本书绘图，在此深表谢意。

由于编写水平所限，缺点和错误及不当之处希提出批评
指正。

编者

一九八六年七月

目 录

前言

第一章 绪论	1
一、仪器分析的特点和作用	1
二、仪器分析的方法和内容	3
三、仪器分析的发展趋势	5
第二章 电位分析	7
第一节 电位分析的基础知识	7
一、原电池	7
二、电极电位	8
三、液体接界电位	11
四、膜电位	12
第二节 参比电极与指示电极	12
一、参比电极	12
二、指示电极	16
第三节 溶液中pH值的电位测定法	20
一、电位法测定pH值的原理	20
二、标准缓冲溶液	22
三、pH计	23
第四节 离子选择电极测定法	26
一、离子选择电极的类型	26
二、离子选择电极的测定原理	29
三、测定离子活(浓)度的方法	31
第五节 电位滴定法	34
一、电位滴定原理与终点判断	34
二、电位滴定类型	37
三、自动电位滴定计	42
第六节 死停终点法	44
一、死停终点法的基本原理	44
二、死停终点法的仪器装置	47

习题	47
第三章 电导分析	50
第一节 电导分析的基本原理	50
一、电解质溶液的导电性能	50
二、电导与溶液浓度的关系	52
三、溶液电导的测量方法	54
四、影响溶液电导测量的因素	57
第二节 电导分析仪器	59
一、水质电导仪	59
二、硫酸浓度计	62
第三节 微量 CO 、 CO_2 电导分析	63
一、DD-1型电导仪的工作原理	64
二、自动电导分析仪	66
习题	71
第四章 气相色谱分析	72
第一节 概述	72
一、气相色谱法简介	72
二、气相色谱分析流程	73
三、色谱分析术语	74
第二节 气相色谱的基本理论	78
一、气相色谱分离原理	78
二、塔板理论简述	80
三、速率理论简述	83
四、分辨率	87
五、分离操作条件的选择	88
第三节 气相色谱仪器	90
一、气相色谱仪系统	90
二、国产气相色谱仪简介	95
第四节 气相色谱固定相	102
一、固体固定相	102
二、担体	106
三、固定液	108
四、填充色谱柱的制备	111

五、毛细管色谱柱	112
第五节 气相色谱检测器	113
一、热导池检测器	113
二、氢火焰离子化检测器 (简称氢焰检测器)	118
第六节 气相色谱的定性定量方法	120
一、定性分析方法	120
二、定量分析方法	123
习题	132
第五章 比色分析和分光光度分析	135
第一节 比色法和分光光度法的基本知识	135
一、光的特性	135
二、光的互补色	137
三、光的选择性吸收	138
第二节 比色和分光光度分析的原理	139
一、朗伯定律	140
二、比尔定律	142
三、朗伯-比尔定律	143
四、偏离朗伯-比尔定律的原因	144
第三节 显色反应的条件	145
一、显色反应和显色剂	145
二、显色反应的条件	148
三、共存离子的干扰与消除	150
第四节 比色分析仪器和方法	152
一、光电比色法	152
二、目视比色法	158
第五节 分光光度分析仪器和方法	160
一、72型光电分光光度计	160
二、721型分光光度计	161
三、751型分光光度计	165
四、定量分析方法	168
习题	171
第六章 原子吸收光谱分析	175
第一节 原子吸收光谱分析的基本原理	175

一、共振线与吸收分析线	175
二、基态原子数与火焰温度的关系	177
三、吸光度与原子浓度的关系	178
第二节 原子吸收分光光度计	179
一、光源	179
二、原子化器	181
三、单色器	183
四、检测放大系统	184
第三节 原子吸收光谱分析的测量技术	185
一、仪器工作条件的选择	185
二、干扰测定的因素和消除的方法	188
三、常用的定量方法	190
习题	192
第七章 其他几种仪器分析法简介	194
第一节 火焰光度分析	194
一、火焰光度分析基本原理	194
二、火焰光度计的主要结构	196
三、测定方法及影响测定的因素	199
第二节 红外线气体分析	202
一、红外线气体分析原理	202
二、红外线气体分析器的主要结构	205
三、QGS-04型红外线气体分析器简介	211
第三节 恒电流库仑滴定法	212
一、恒电流库仑滴定法基本原理	212
二、恒电流库仑滴定法与仪器装置	214
第四节 高效液相色谱分析	218
一、高效液相色谱分析原理	219
二、流动相与固定相	223
三、高效液相色谱仪	226
习题	230
附表1 标准电极电位和克式量电位	231
附表2 热导、氢焰重量校正因子	238

第一章 绪 论

一、仪器分析的特点和作用

化学分析是以测量物质的物理性质（如重量、容积、电流、光谱等）为内容而进行的。化学分析包括经典法与仪器分析法，经典法主要指容量法和重量法，而仪器分析法是指借助特殊仪器进行分析的方法。从本质上说，两者没有根本差别，只不过是发展年代的不同而已。

仪器分析法的主要任务是研究仪器分析的基本原理、使用范围及实验技术。

仪器分析法有以下几个特点：

第一，分析速度快。对某些试样的测定来说，经典法需几小时甚至几天才能完成操作过程的，仪器分析则在几分钟甚至十几秒钟内便可得出结果。例如，血浆中钙的测定，经典法需将血浆破坏后测定钙，分析颇费时间，用钙离子选择电极直接测定，几分钟即可取得结果。又如，石油组分的测定用气相色谱仪分析，几分钟或几十分钟内可测出十几个组分的含量。

第二，灵敏度高。经典法一般适于常量组分的测定，而对微量组分的测定就比较困难。因为容量法和重量法所使用的仪器本身的误差往往超过了微量组分的含量，而仪器分析由于采用了精密元件，可以测定痕量组分。例如，比色分析测定溶液浓度的下限可达 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 摩尔/升；气相色谱分析使用高灵敏度检测器可测出 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ 克的物质。

第三，能连续测定。由于大多数仪器应用电子技术，它能

将被测物质的浓度转换成电信号（如电流、电压、电导等）；同时，在采样、净化和数据处理等方面采用自动控制、信息控制、计算机控制，因而仪器分析可对试样进行连续测定。例如，电导分析用平衡电桥测量电导，电流计接收电信号，流量计控制流量，采用电导液再生装置等，可对某些气体或溶液组分进行连续测定；工业气相色谱仪用热导检测器检测，电子电位差计记录，十六通阀自动采样，也可对某些气体进行连续测定。

此外，仪器分析法还可对某些经典法难于分离的组分进行测定。如对同位素、同分异构体的测定等。

应该指出，尽管有着上述特点，仪器分析法用于成分分析仍有一定的局限性，它除了各种方法本身固有的一些原因外，还有一个共同点，就是它们的准确度不够高，通常在百分之几左右。这样的准确度对低含量组分的分析可满足要求，但对常量组分的分析就不能达到经典法的准确度，在分析方法选择时需要考虑这一点。另一方面，在仪器分析之前通常要用容量分析法或重量分析法对试样进行预处理（如富集、除去干扰杂质等）；而且仪器分析大都需要化学纯品作标准，而这些化学纯品的成分，多半需用经典方法来确定。在进行复杂物质的分析时，常需经典法和仪器分析法结合进行。因此，仪器分析法与经典法是相互补充、相互完善的。

仪器分析是近年来发展十分迅速的一门学科，它不仅在工业、农业、国防和科学研究领域起着重要作用，而且在医药、资源勘探、环境保护等领域也已成为不可缺少的测试手段。

在工业生产中，仪器分析法和经典法紧密配合起着“眼睛”的作用。原材料、半成品和成品的检验，生产过程的控制和管理，都离不开仪器分析，尤其在大规模现代化生产部门，容量分析和重量分析的许多方法都被仪器分析所代替。

在农业生产中，科学种田、土壤改良、优良品种的培育也有赖于仪器分析提供可靠的数据以揭示内在的规律。

在科学研究中，仪器分析是科学研究不可缺少的手段，人们借助于这个手段探索自然界的奥秘。

环境保护是人们日益重视的问题，在环境工作中，仪器分析也是环境监测、环境防治的重要工具。

随着科学技术的发展，作为测试手段的仪器分析将愈来愈多地被生产和科学研究部门所采用。可以相信，仪器分析将在国民经济各个领域中发挥重要的作用。

二、仪器分析的方法和内容

现代仪器分析法种类繁多，内容十分广泛。根据工作原理的不同，大致有如下几种方法。

仪器分析的方法

方 法 分 类	相 应 的 分 析 方 法
电化学分析法	电位分析法：直接电位法、电位滴定法 电导分析法：直接电导法、电导滴定法 库仑分析法：恒电流库仑法、控制电位库仑法 极谱分析法
光学分析法	比色法：目视比色法，光电比色法 分光光度法：可见分光光度法，紫外分光光度法，红外分光光度法 发射光谱法 原子吸收法，等等
色谱分析法	气相色谱法 液相色谱法：常压液相色谱法，高压液相色谱法
其他分析法	质谱分析法 核磁共振波谱法 热量分析法 放射分析法，等等

1. 电化学分析法 电化学分析法是建立在溶液的 electrochemical 性质上的一类分析方法。它利用溶液的化学性质与电池的 electrochemical 性质间的关系测定物质含量。常用的有电位分析法、电导分析法、库仑分析法、极谱分析法等。

(1) 电位法 以测定电极电位为基础的分析方法。

(2) 电导法 测量溶液的电导值以求得溶液中某物质含量的方法。

(3) 库仑法 将被测物质置于电解池中电解，测定所消耗电量以求得物质含量的方法。

(4) 极谱法 用滴汞电极作极化电极，根据所得的电流-电压曲线确定物质含量的方法。

2. 光学分析法 光学分析法是通过光源发射不同波长的光，其能量被样品吸收或使样品受激发射谱线，测定光线减弱的程度或谱线变化的程度求出被测物质含量的方法。常用有比色法、分光光度法、发射光谱法和原子吸收法等。

(1) 比色法 利用比较溶液颜色的深度测定物质组分含量的方法。

(2) 分光光度法 利用棱镜或光栅将光源分离为单色光，测定溶液对单色光的吸收程度，以求物质含量的方法。根据所选用单色光波长的不同可分为可见、红外、紫外分光光度法。

(3) 发射光谱法 物质受热能或电能激发后，原子核外电子即吸收能量跃迁到更高的能级，由于高能级电子不稳定，易回到原来能级而放出能量发射出特征谱线，根据发射谱线的波长、强度进行定性定量分析的方法。

(4) 原子吸收法 将被测物质溶解雾化后喷入高温火焰中产生原子蒸气，测量原子蒸气对特制光源谱线的吸收程度从

而求得物质含量的方法。

3. 色谱分析法 色谱分析法是一种物理的分离、分析方法,通常为柱色谱分析法。柱色谱法是用一根细长的柱管,内装填充剂(称固定相),将样品加入柱管中,用气体或液体(称流动相)在一定压力下进行淋洗。由于不同组分的吸附性与溶解性不同,在多次淋洗中产生差异,易吸附或易溶解的组分后流出柱管,使组分得以分离,再测定分离后各组分的含量。色谱分析法根据流动相的不同可分为气相色谱和液相色谱。前者流动相为气体,后者流动相为液体(即溶剂)。流动相用高压泵进行加压后送入分离系统的称高压液相色谱法。

此外,还有质谱分析法、核磁共振波谱法、热分析法、放射分析法等。

三、仪器分析的发展趋势

仪器分析是分析化学的重要组成部分,它的飞速发展和其他学科一样,是与生产实践和科学研究的需要分不开的。半个世纪以来,由于大工业的兴起和科学技术的发展,迫切要求分析化学迅速提高分析精度和分析速度,这就使人们考虑如何实现分析仪器化和自动化。自从电子技术诞生以来,仪器分析方法就得到迅速发展,尤其是六十年代半导体技术的出现,为仪器分析开辟了广阔的前景,新的仪器分析法不断涌现,应用也日益广泛。仪器分析在分析化学中所占的比重不断增长,并成为现代实验化学中不可缺少的重要支柱。七十年代环境保护科学和宇宙科学的发展,更促进了痕量分析和超痕量分析的建立,使仪器分析发展成遥控分析和微区分析。各种分析方法理论更加成熟,仪器的结构逐渐趋于通用化、专业化和自动化。各类仪器的联用也相当普遍,如色谱-质谱联用等。为提高数字处理效率,近年来许多仪器和电子计算机组合,不仅提高了分析精

度，而且使分析速度提高了几十倍。

我国在解放以来十分重视仪器分析的发展，尤其是近十几年来，各地分析仪器工业相继建立，生产出各种类型的仪器。国产仪器结构合理、性能良好，基本符合分析精度要求，在广大工人和技术人员的努力下，质量也在不断提高。今后，我国分析仪器发展的趋势主要是与计算机组合，实现自动分析和提高分析速度。在仪器结构的设计方面也采用标准组件式结构，即将仪器组装成若干标准部件，各部件插件插入相应位置就可完成所有电路的连接。

总之，仪器分析发展日新月异，为了更好地适应这一形势，分析工作者必须掌握仪器分析的基本原理和实验技术，使仪器分析在四个现代化建设中发挥更大的作用。

第二章 电 位 分 析

利用测定电极电位求得物质含量的方法称电位分析法。电位分析法包括直接电位法和电位滴定法。

所谓直接电位法是根据电极电位与离子浓度（正确地说是活度）之间的对数关系，直接测出离子浓度的分析方法。用酸度计测定溶液中的pH值就是该法的一例。近十几年来，由于离子选择性电极的迅速发展，直接电位法已被广泛应用。

电位滴定法是利用滴定过程中电位变化的突跃来确定终点的容量方法。此法确定终点比一般容量法更为准确、客观，在有色溶液和浑浊溶液中均可滴定。故电位滴定法可应用于中和滴定、沉淀滴定、络合滴定、氧化还原滴定等。

第一节 电位分析的基础知识

在尚未讨论电位分析之前，需对电化学的基本知识有一个概括的了解，下面简单介绍几个基本概念。

一、原电池

将一块锌片放入蓝色的硫酸铜溶液中，锌片会逐渐溶解，红色的铜将不断地在锌片上析出，蓝色溶液逐渐变浅。这是什么原因呢？原来，锌片和硫酸铜溶液之间发生了氧化还原反应。锌片失去电子而成锌离子，铜离子得到电子成为金属铜析出。锌电子直接转移给铜离子，反应时放出的化学能转变为热能，而不产生电位差。

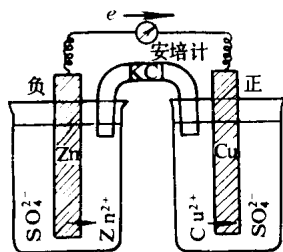


图 2-1 铜锌原电池

如果我们采用图2-1的装置，在两个烧杯中分别倒入 ZnSO_4 与 CuSO_4 溶液，盛有 ZnSO_4 溶液的容器插入锌片，盛有 CuSO_4 溶液的容器插入铜片，将锌片与铜片用导线联接，导线中串联一个电流表，同时将两容器的溶液用盐桥（常用含有琼胶的氯化钾饱和溶液的倒置U形管）联系起来。此时，锌失去的电子由导线传递到铜片上， Cu^{2+} 在铜片上得到电子析出金属铜。盐桥起通路作用，整个装置形成回路，电流表指针发生偏转，放出的化学能变为电能。这种借助于氧化还原反应得到电流的装置称原电池。上述原电池为铜锌原电池。

原电池由两个半电池组成。在铜锌原电池中锌和硫酸锌溶液、铜和硫酸铜溶液各组成半电池。锌极失去电子发生氧化反应（负极），铜极得到电子发生还原反应（正极）。

锌片和铜片同时插入稀硫酸溶液中，两金属片用导线连接也可构成伏打电池。 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的溶液放入一烧杯， Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 的溶液放入另一烧杯，分别插入铂片作电极，用盐桥和导线联接也可构成原电池。铂片仅起导体作用，而不参与氧化还原反应，这种电极称惰性电极。

二、电极电位

为什么原电池的两电极会产生电流呢？这是由于两电极间存在电位差的缘故。当金属片插入它的盐溶液时，金属表面的离子受到溶液中水分子的吸引，金属离子有进入溶液的趋势，这种趋势的大小取决于金属的活泼性和溶液的浓度。金属愈活泼，溶液愈稀，金属离子进入溶液中的趋势则愈大。另一方面，溶液中的金属离子也有从溶液沉积到金属表面