

028141

仪器分析

YIQIFENXI

刘永和 主编

北京师范大学出版社

仪 器 分 析

刘 永 和 主 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

北 京 师 范 大 学 出 版 社

前 言

随着科学技术的发展，仪器分析的应用日益普遍，仪器分析课程在大专院校有关专业中的地位也日益突出。为此，我们在总结教学和生产实践的基础上编写了此书。

全书共十章，重点介绍紫外可见分光光度法，红外吸收光谱法，原子吸收分光光度法、原子发射光谱法、电位分析法、极谱分析法、气相色谱法等常用仪器分析的基本原理、仪器基本结构、操作技术和分析方法。同时，为开阔学生眼界，对质谱、核磁共振等现代仪器分析方法作简要的介绍。

本书我们从教学、生产和科研的实际需要出发，力求实用，理论深入浅出。可作为大专院校有关专业的教学参考书，也可供有关专业技术人员参考。

全书由刘永和主编，梁保安、胡湘副主编，易佑华主审。参加本书各章编写的同志是：第一章李钟芬、郑卫方；第二章梁保安、李立波、纪树森；第三章侯继峰、梁保安、邓秀清；第四章胡湘、吴锦明、徐红英、王光清；第五章刘雪静、刘旭辉、姜言权、张严恂；第六章陈永华、庄孙枏、李丽清；第七、八、十章刘永和；第九章侯继峰、周方敏、孙世俊、刘勤云。在编写初稿的基础上由刘永和对全书进行统编、修改和定稿。

本书承北京师范大学化学系李启隆副教授、迟锡增副教授、李惠琳老师仔细审阅，并提出许多宝贵的意见，在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，缺点和错误在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

一九九二年一月于邵阳

言 前

本器以... 普益日用... 器以... 泉... 本... 学... 林... 着...
... 出... 益... 日... 出... 映... 中... 业... 寺... 关... 育... 缺... 制... 吉... 大... 益... 益...
... 升... 出... 巨... 融... 土... 融... 基... 的... 题... 实... 气... 主... 咏... 子... 海... 碧... 志... 高...

参编人员名单

... 基... 器... 以... 泉... 本... 学... 林... 着...
... 出... 益... 日... 出... 映... 中... 业... 寺... 关... 育... 缺... 制... 吉... 大... 益... 益...
... 升... 出... 巨... 融... 土... 融... 基... 的... 题... 实... 气... 主... 咏... 子... 海... 碧... 志... 高...
... 基... 器... 以... 泉... 本... 学... 林... 着...
... 出... 益... 日... 出... 映... 中... 业... 寺... 关... 育... 缺... 制... 吉... 大... 益... 益...
... 升... 出... 巨... 融... 土... 融... 基... 的... 题... 实... 气... 主... 咏... 子... 海... 碧... 志... 高...

主 编：刘永和

副主编：梁保安 胡 湘

主 审：申 易 信 华

参 编：陈永华 李立波 李钟芬 李丽清 纪树森

候继峰 周方钦 庄孙栩 刘雪静 刘旭辉

刘勤云 郑卫方 吴锦明 姜言权 张严恂

邓秀清 孙世俊 王光清 徐红英

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...
... 章... 二... 第...

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1—1 仪器分析及其作用	(1)
§ 1—2 仪器分析的分类	(2)
一 光学分析法	(2)
二 电化学分析法	(4)
三 色谱分析法	(6)
四 其它仪器分析法	(6)
§ 1—3 仪器分析的特点	(7)
§ 1—4 仪器分析的发展概况	(8)
习题	(8)
参考书	(9)
第二章 比色分析和可见分光光度法	(10)
§ 2—1 概述	(10)
一 比色分析和可见分光光度法的特点	(10)
二 物质的颜色和光的选择性吸收	(11)
§ 2—2 比色分析和分光光度法的基本原理	(14)
一 光的吸收定律	(14)
二 摩尔吸光系数	(18)
三 偏离朗伯—比尔定律的原因	(19)
§ 2—3 比色分析和分光光度法及其仪器	(23)
一 目视比色法	(23)

二 光电比色法	(24)
三 分光光度法	(25)
四 比色分析和分光光度法分析仪器的一般结构	(26)
§ 2—4 显色反应及显色条件的选择	(33)
一 显色反应的选择	(33)
二 显色条件的选择	(34)
三 显色剂、三元配合物在可见分光光度分析中的应用	(39)
§ 2—5 光度测量误差和测量条件的选择	(45)
一 光度测量误差	(45)
二 测量条件选择	(48)
§ 2—6 比色法及分光光度法的应用	(50)
一 示差法—高含量组分的测定	(50)
二 酸碱离解常数的测定	(52)
三 配合物组成的测定	(53)
习 题	(54)
参考书	(57)
第三章 紫外吸收光谱分析	(58)
§ 3—1 分子吸收光谱	(58)
§ 3—2 紫外吸收光谱分析基本原理	(60)
一 紫外吸收光谱的产生	(60)
二 朗伯—比耳定律	(61)
三 紫外吸收光谱曲线	(63)
§ 3—3 有机化合物的紫外吸收光谱	(64)
§ 3—4 影响紫外吸收光谱的因素	(70)
§ 3—5 紫外吸收光谱分析仪器	(73)

§ 3—6 紫外吸收光谱的应用.....	(75)
习 题	(80)
参考书	(80)
第四章 红外吸收光谱分析法	(82)
§ 4—1 概述.....	(82)
§ 4—2 红外吸收光谱分析法基本原理.....	(82)
一 红外吸收光谱的产生.....	(83)
二 振动模式和振动偶合.....	(84)
§ 4—3 红外吸收光谱仪器.....	(94)
一 红外光源.....	(94)
二 单色器.....	(95)
三 检测器.....	(96)
四 放大器和记录器.....	(97)
五 红外吸收光谱仪.....	(97)
§ 4—4 红外吸收光谱分析实验技术.....	(97)
一 样品的制备.....	(98)
二 某些特殊的红外测定技术.....	(100)
§ 4—5 红外吸收光谱分析法的应用.....	(100)
一 定性分析.....	(100)
二 定性分析实例.....	(101)
三 定量分析.....	(119)
四 红外吸收光谱法在其它方面的应用.....	(121)
习 题	(121)
参考书	(127)
第五章 原子吸收光谱法	(128)
§ 5—1 概述.....	(128)

§ 5—2 原子吸收光谱法的基本原理	(129)
一 基态原子的产生	(131)
二 谱线轮廓与谱线变宽	(132)
三 热激发时基态原子和激发态原子的分配	(134)
四 原子吸收及其原子浓度的关系	(136)
§ 5—3 原子吸收光谱分析仪器装置	(138)
一 仪器的主要构件	(139)
二 原子吸收分光光度计类型	(152)
三 仪器的灵敏度、精密度和准确度	(154)
§ 5—4 原子吸收光谱法技术	(159)
一 试样制备	(159)
二 测定条件的选择	(160)
三 定量分析方法	(162)
四 干扰及其消除	(165)
§ 5—5 原子吸收光谱法的应用	(173)
一 应用范围	(173)
二 分析方法的拟定	(174)
三 测定条件的试验	(175)
§ 5—6 原子荧光分光光度分析简介	(176)
一 原子荧光分光光度分析的基本原理	(176)
二 仪器装置	(178)
三 干扰及检出限	(179)
习 题	(181)
第六章 发射光谱分析	(184)
§ 6—1 概述	(184)

一	原子发射光谱分析过程	(184)
二	原子发射光谱分析的特点及应用	(185)
§ 6—2	原子发射光谱分析的基本原理	(186)
一	原子发射光谱的产生	(186)
二	谱线的强度及形状	(187)
三	原子发射光谱与元素周期表	(191)
§ 6—3	原子发射光谱分析的仪器设备	(192)
一	光源	(192)
二	摄谱仪	(196)
三	映谱仪	(200)
四	测微光度计	(201)
五	光谱感光板	(202)
§ 6—4	原子发射光谱分析方法	(204)
一	定性分析	(204)
二	半定量分析	(208)
三	定量分析	(210)
四	原子发射光谱分析的灵敏度和准确度	(215)
§ 6—5	原子发射光谱分析的应用	(218)
一	金属的光谱分析	(218)
二	矿石的光谱分析	(219)
三	溶液的光谱分析	(220)
(习) 题		(220)
参考书		(222)
第七章	电位分析法	(223)
§ 7—1	概述	(223)
§ 7—2	指示电极和参比电极	(224)

一	金属基指示电极	(224)
二	离子选择性电极—膜电极	(231)
三	参比电极	(253)
§ 7—3	电极电位的测量原理及分析仪器	(257)
一	电极电位的表示方式及测量原理	(258)
二	原电池的电动势的测量	(259)
三	电位分析法的分析仪器的类型和一般性能指标	(262)
四	酸度计	(264)
五	电极电位仪	(265)
六	离子活度计	(266)
§ 7—4	离子选择性电极定量分析方法	(266)
一	直接电位法	(266)
二	直接电位法的应用	(277)
§ 7—5	电位滴定法及其应用	(278)
一	电位滴定曲线和滴定终点的确定	(278)
二	电位滴定指示电极的选择	(284)
三	实用的电位滴定法	(288)
四	电位滴定的仪器设备	(291)
五	电位滴定法应用	(295)
习 题		(296)
参考书		(297)
第八章	极谱分析法	(298)
§ 8—1	概述	(298)
一	极谱法和伏安法概念	(298)
二	极谱分析法的分类	(298)
三	极谱法的特点	(299)

§ 8—2	极谱法的基本原理	(301)
一	极谱法的基本装置和工作过程	(301)
二	极谱图形状及有关术语	(302)
三	滴汞电极的基本特点	(304)
四	极谱法中电位的表示方式	(306)
五	扩散电流和尤可维茨方程式	(306)
六	半波电位、定性原理	(309)
§ 8—3	极谱法中的干扰电流及其消除方法	(310)
一	残余电流	(310)
二	迁移电流	(313)
三	极大现象	(314)
四	氧波	(315)
五	叠波、前波、氢波	(316)
六	极谱分析中底液的选择	(317)
§ 8—4	极谱定量分析方法	(318)
一	波高的测量方法	(319)
二	极谱定量方法	(321)
§ 8—5	极谱仪器和实验技术	(323)
一	极谱仪的基本结构	(323)
二	极谱仪的类型	(326)
三	汞的提纯及安全操作	(326)
§ 8—6	现代极谱方法简介	(328)
一	示波极谱	(329)
二	极谱催化波	(331)
三	交流极谱和方波极谱	(336)
四	脉冲极谱	(344)

(五) 阳极溶出伏安法.....	(345)
习 题	(348)
参考书	(349)
第九章 气相色谱法	(351)
§ 9—1 概述.....	(351)
(一) 色谱法的分类.....	(351)
(二) 气相色谱法的特点.....	(353)
§ 9—2 气相色谱流程与主要仪器设备.....	(354)
(一) 气相色谱分析流程.....	(354)
(二) 气相色谱的主要设备.....	(355)
§ 9—3 气相色谱法的基本理论.....	(360)
(一) 基本概念.....	(361)
(二) 塔板理论.....	(365)
(三) 速率理论.....	(370)
(四) 分离度和气相色谱条件选择.....	(373)
§ 9—4 气相色谱固定相.....	(377)
(一) 液体固定相—固定液.....	(377)
(二) 担体.....	(382)
(三) 固体固定相.....	(385)
(四) 多孔聚合物类固定相.....	(385)
§ 9—5 气相色谱检测器.....	(389)
(一) 检测器性能指标.....	(390)
(二) 常用检测器简介.....	(395)
§ 9—6 气相色谱的定性和定量分析.....	(398)
(一) 定性分析.....	(398)
(二) 定量分析.....	(400)

§ 9—7 气相色谱法的应用	(405)
习 题	(406)
参考书	(408)
第十章 近代仪器分析方法简介	(409)
§ 10—1 概述	(409)
§ 10—2 质谱分析	(410)
一 质谱分析法的基本原理及特点	(410)
二 质谱仪器	(412)
三 色谱—质谱联用仪器的连接装置	(413)
§ 10—3 核磁共振波谱法	(416)
一 核磁共振的基本原理	(417)
二 核磁共振波谱仪	(418)
§ 10—4 电子顺磁共振波谱法	(423)
§ 10—5 X 射线荧光分析	(424)
一 X 射线荧光分析基本原理	(425)
二 X 射线荧光谱仪	(427)
§ 10—6 电子能谱分析	(430)
一 光电子能谱	(430)
二 俄歇电子能谱	(430)
三 电子能谱仪	(431)
§ 10—7 高压液相色谱	(431)
一 高压液相色谱法的分类及其分离原理	(432)
二 高压液相色谱仪	(434)
参考书	(435)

第一章 绪 论

§ 1—1 仪器分析及其作用

仪器分析是以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法，也称物理或物理化学分析方法。仪器分析将试样的光、电、热、声、磁等物理或物理化学量最终转换成电信号，再与已知的标准物质在相同条件下得到的电信号作比较，即可测定出试样的化学组成、含量和结构。由于测定这些物理或物理化学量都需要较特殊的仪器设备，故称为仪器分析。

仪器分析和化学分析有密切的联系，同属分析化学范畴。分析化学中，“量”的概念和分析化学基本操作技能，是以化学分析为基础建立和发展的。同时试样的预处理、仪器定量分析的校准等都必须用到化学分析方法。但是，随着科学技术的发展，仪器分析正在逐渐成为分析化学的发展方向，它越来越广泛地被运用到各学科领域的研究中去。例如：在化学工业、环境科学、材料科学、医药学、农业科学、地质学、矿物学、海洋学等学科，无一不需要仪器分析作为它们的研究手段。在国民经济建设中，仪器分析的实用意义就更加明显了。例如在化学工业和冶金工业等部门中，仪器分析起着工业生产上“眼睛”的作用。原料、材料、中间产品和出厂成品的质量检验，生产过程的控制和管理，都要用到仪器分析。近年来，其它学科技术的发展，也促进了仪器分析的发展。现在，仪器分析不仅用于物质中元素或化合物的定性、定量分析，还可以用于物

质的结构、价态、形态分析、微区和表面分析等。因此，仪器分析已成为工厂实验室、科研部门重要的检测手段，是实验化学的重要支柱。

§ 1—2 仪器分析的分类

仪器分析发展很快，所包含的各种具体分析方法很多。根据基本原理和实际分析时所测量试样的不同的物理或物理化学性质，可概括分类如下：

仪器分析的分类	{	光学分析法
		电化学分析法
		色谱分析法
		其它仪器分析法

本节先简单介绍常用仪器分析方法的基本原理，让读者从整体上对仪器分析有一个总的印象，具体分析方法将在以后章节中分别作较深入的讨论。

一、光学分析法

光学分析法是以物质的光学、光谱性质或光与物质的相互作用为基础建立起来的仪器分析方法。常用的光学分析方法主要有：

1、紫外、可见分光光度法

该法是基于试液对紫外或可见光的选择性吸收而建立起来的分析方法。原子或分子中的电子总是处在某种运动状态之中，每一种状态都必须具有一定的能量，属于一定的能级，这些电子由于各种原因（例如受到光、热、电等的激发，则发出光或热）而从一个能级转移到另一个能级，称为跃迁。由于电

子在不同能级的能量不同，存在着一个能量差，因此，在跃迁过程中，就要吸收能量或释放能量，多以光或热的形式表现出来。紫外与可见光吸收光谱就是由于分子中电子从低能级跃迁到高能级吸收能量（光）而产生的分子光谱，主要由分子中电子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ ； $n \rightarrow \pi^*$ ； $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ； $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁而引起的吸收谱带。这种方法测定迅速，仪器价格便宜，操作简便，广泛用于生产和科研工作中微量组分含量的测定。

2、红外吸收光谱法

红外吸收光谱也是分子吸收光谱的一种。利用物质分子对红外光区特征波长光的选择性吸收而建立起来的分析方法。红外光谱主要是由分子中原子或原子团的振动和转动等原因而产生的。它常用于有机化合物的定性和定量分析，特别是用于有机化合物的结构分析。

3、原子吸收光谱分析法

原子吸收光谱分析法是通过测量试样被转变为原子蒸气后，待测元素原子中的电子由基态跃迁到激发态时对特定波长谱线的吸收而进行的仪器分析方法。紫外、可见光、红外吸收光谱法测量的都是分子吸收光谱，而原子吸收光谱法测量的是原子吸收光谱。利用不同元素原子吸收光的特征波长不同，我们可以进行定性分析；试样中待测组分的浓度越大，对特征波长谱线的吸收越强，反之亦然。因此，我们可以以相同于待测元素的某一元素，发射特征波长的光谱线通过待测试样的原子蒸气，测出对光的吸收强度进行定量分析。原子吸收光谱分析法常用于金属元素和一部分非金属元素的定量分析。

4、原子发射光谱分析法

原子发射光谱分析法是一种通过测量物质的发射光谱的波

长和强度来进行定性和定量分析的方法。在热能或电能作用下，试样转变成气态原子时，其中有一些原子的外层电子被激发到高能态成为激发态电子。当它们从高能态跃迁回低能态时，发射出特征波长的光谱线。各种元素的原子结构不同，所发射的光谱线也各不相同，根据特征谱线的波长及其强度即可对试样的组成进行定性和定量分析。原子发射光谱分析亦常用于微量金属元素的定性和定量分析。

其它常用的光学分析方法还有：分子荧光光谱法和原子荧光光谱法。分子荧光光谱法是测量溶液中待测物分子在一定波长强光照射激发后，发射出不同波长的荧光和其强度进行定性和定量分析的方法，原子荧光光谱法是测量试样元素的原子蒸气在光照射后，产生的荧光的波长和强度而进行定性、定量分析的方法。

二、电化学分析法

这是一类利用物质的电学及电学性质进行分析的方法。这类分析方法的共同特点是将待测溶液与电极构成一个化学电池（包括电解池和原电池），然后测量所组成的电池的电动势、电流、电量等电学量或其变化值来进行的定性和定量分析。常用的电化学分析法有：

1、电位分析法

是通过测定电池电动势以求得物质含量的方法。通常在待测试样中插入两支性质不同的电极，即指示电极和参比电极，组成电池，在测定过程中，指示电极（又称工作电极）的电极电位随待测离子浓度的不同而改变，参比电极的电极电位已知，并且相对固定不变。测出电池电动势即可测定出指示电极的电极电位，再利用指示电极的电极电位与试液中待测离子浓