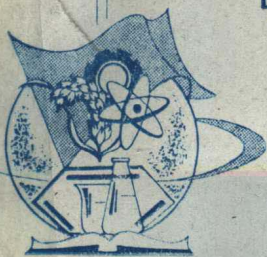


中等专业学校试用教材



仪器分析

天津市化工学校等合编
樊文涛 贾定本 主编

化学工业出版社

中等专业学校试用教材

仪 器 分 析

天津市化工学校等合编

樊文涛 贾定本 主编

化 学 工 业 出 版 社

本书共分八章，包括比色分析法、紫外及可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、原子吸收分光光度法、电位分析法、库仑分析法及气相色谱法。其中以比色分析法、可见分光光度法、电位分析法及气相色谱法为重点。各章均包括有理论叙述及习题，重点章节还配有实验。

本书可作为化工类中等专业学校分析专业的试用教材。也可供其它类中等专业学校有关专业师生、从事仪器分析方面的技术人员、科学研究人员参考。

中等专业学校试用教材

仪 器 分 析

天津市化工学校等合编

樊文涛 贾定本 主编

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $12^{1/4}$ 字数279千字 印数1-13,750

1980年6月北京第1版 1980年6月北京第1次印刷

书号15063·3198(K-213) 定价0.97元

前 言

本书是根据1978年3月化工部在四川泸州召开的全国化工中专教材会议及5月在广西南宁召开的分析专业教材会议提出的要求,为化工中等专业学校分析专业编写的试用教材。

《仪器分析》是化工中等专业学校分析专业的专业 课 之一,本书分为吸收光谱分析、电化学分析及气相色谱分析三大部分共八章,包括绪论、比色分析法、紫外和可见吸收光谱法、原子吸收光谱法、红外吸收光谱法、电位分析法、库仑分析法及气相色谱法。以比色分析法、可见吸收光谱法、电位分析法及气相色谱法为重点;并以相当大的篇幅论述了紫外吸收光谱法、原子吸收光谱法、红外吸收光谱法等一些较新的方法。各重点章都由理论叙述、实验及习题三部分内容组成。对仪器的讲解以当前使用最广的为主,并尽量选用国产仪器做典型介绍;实验也尽量采用与生产相结合的一些典型项目;习题基本上做到了与理论内容相呼应。

本书由天津市化工学校樊文涛(第一章、第八章)、贾定本(第二章),广州市化工学校曾焕庭(第三章、第四章、第五章),陕西省石油化工学校杨衍绪(第六章、第七章)四位同志编写。

在编写过程中,得到了一些厂矿企业、研究部门的有关同志以及编者所在学校党委及各兄弟教研组的老师们的热情支持与帮助,在此表示衷心感谢。

限于编者的水平,书中缺点和错误在所难免,希望各校师生在使用过程中,不断提出宝贵意见,以便在今后再版时修正。

编者 1979.3.

目 录

第一章 绪论	1
第二章 比色分析法	5
第一节 比色分析的基本原理	7
一、概述	7
二、有色化合物溶液显色原理	8
三、显色剂的选择及显色条件	12
四、朗伯-比尔定律及其应用	19
第二节 比色方法	26
一、目视比色法	26
二、光电比色法	27
第三节 测量中不符合朗伯-比尔定律的因素	34
一、光学因素	34
二、化学因素	35
第四节 比色分析示例	37
一、铜的比色测定	37
二、铁的比色测定	38
三、气体的光电比色简介	39
第五节 实验	40
一、一般操作	40
二、实验内容	42
I. 水中铁含量的比色测定	42
II. 片剂四环素含量的比色测定	44
习题	45

第三章 紫外和可见吸收光谱法	47
第一节 概述	47
一、光的本性	47
二、辐射能与分子的相互作用	50
三、紫外和可见吸收光谱	51
第二节 紫外和可见吸收光谱与电子能级跃迁的关系	54
一、有机化合物的吸收	54
二、无机化合物的吸收	62
第三节 仪器和实验技术	65
一、仪器的组成	65
二、单光束分光光度计	66
三、双光束分光光度计	68
四、波长校正	69
五、吸收池、溶剂和溶液的浓度	69
第四节 紫外和可见吸收光谱的应用	72
一、定性分析	72
二、定量分析	72
三、差示分光光度测定法	74
四、结构测定	75
五、络合物的分光光度研究	79
六、分子量的测定	81
第五节 实验	82
一、仪器及操作方法	82
二、混合液中重铬酸钾和高锰酸钾含量的测定	84
习题	86
第四章 原子吸收光谱法	89
第一节 基本原理	89
第二节 原子吸收分光光度计	93
一、仪器简介	93
二、空心阴极灯	95

IV

三、产生原子蒸气的设备	96
四、单色器	98
五、检测器	99
第三节 原子吸收光谱技术和应用	100
一、干扰现象及消除方法	100
二、吸收线的选择	101
三、吸光度的测量	101
四、影响分析的各种因素	101
五、常用分析方法	105
六、原子吸收光谱的应用及其优缺点	108
习题	109
第五章 红外吸收光谱法	111
第一节 红外吸收光谱的应用及原理	111
一、红外吸收光谱的应用	111
二、红外吸收光谱的基本原理	112
第二节 红外分光光度计	114
一、红外分光光度计的结构及原理	114
二、波长校正	118
第三节 样品操作技术	119
一、常用的溶剂	119
二、液体样品池	119
三、固体样品处理技术	122
四、气体样品池	124
第四节 定性分析	125
一、定性分析的程序	125
二、红外吸收光谱的标准谱图	126
三、各种特征基团频率	127
第五节 定量分析	130
一、吸收强度的测量方法	130
二、消光系数的测定	133

三、单组分和多组分的定量分析	134
四、其它测定方法	137
第六节 其它应用	138
一、结构测定	138
二、互变异构的测定	140
三、顺、反异构的测定	140
四、高聚物的结构测定	141
习题	145
第六章 电位分析法	148
第一节 电极电位及各类指示电极	149
一、电极电位方程式	149
二、各类电极的电位表达式	152
第二节 膜电极(离子选择性电极)	156
一、膜电位的产生和膜电极的结构	157
二、测定氢离子浓度的玻璃膜电极	160
三、测定其它阳离子的玻璃膜电极	164
四、固态膜电极	165
五、液态膜电极	169
第三节 测定电极电位的方法和仪器	171
一、电子管电位差计的基本原理	171
二、pH计的基本线路和工作原理	173
第四节 直接电位测量法的应用	176
一、实用测量系统	176
二、影响测定工作的几个因素	180
三、测定的方法	182
四、电位法测溶液pH值	186
五、直接电位测量法的优缺点	190
第五节 电位滴定	191
一、装置、操作及确定终点的方法	191
二、中和滴定	196

VI

三、沉淀滴定	196
四、氧化还原滴定	201
五、络合滴定	204
六、经典电位法的简化	206
七、自动滴定	213
第六节 实验	213
I. 电位法测溶液pH值	213
II. 电位滴定	215
习题	217
第七章 库仑分析法	218
第一节 库仑分析法的基本原理	218
第二节 恒压库仑分析法	220
一、简介	220
二、两个主要问题	222
三、恒压库仑分析法的优缺点	224
第三节 恒流库仑分析法	225
一、库仑滴定的方法和装置	225
二、终点的指示	230
三、恒流库仑分析法的优缺点	231
第四节 实验 以电解产生的 I_2 滴定 As^{3+}	233
习题	235
第八章 气相色谱法	236
第一节 概述	236
一、色谱法及其分类	236
二、气相色谱的流程	238
三、气相色谱分离组分的原理	239
四、色谱图及若干术语	240
五、气相色谱法的优点	242
六、气相色谱法的应用	244
第二节 色谱系统简介	245

一、载气	245
二、进样	246
三、色谱柱	246
四、担体	247
五、固定液	247
六、温度	247
七、检测器	248
八、记录器	249
第三节 气相色谱法的一般理论	250
一、柱效率	252
二、溶剂效率	258
三、分辨率	263
第四节 色谱柱的理论和技術	266
一、固定液	266
二、担体	284
三、固定液的用量	293
四、柱温	293
五、柱的制备	295
第五节 检测器	298
一、检测器的特性	302
二、热导池检测器	305
三、离子化检测器	311
四、几种通用的气相色谱检测器的特性摘要	318
第六节 定性分析	318
一、色谱鉴定法	318
二、非色谱鉴定法	323
第七节 定量分析	325
一、误差的可能来源	325
二、计算方法	326
三、色谱图的测量	339

四、数据的统计处理与测量	342
第八节 程序升温简介	347
第九节 色谱图解说	348
第十节 实验	358
一、气相色谱分析的一般操作技术	358
二、国产气相色谱仪使用说明举例	365
三、实验内容	374
I. 理论塔板高度的测定	374
II. 定性和定量分析	375
III. 同系物的保留时间	377
IV. 注射技术和统计学入门	377
V. 用内标法测定水中的乙醇	379
习题	380

第一章 绪 论

化学分析的目的在于提供样品组成的资料。有时只要知道有关样品中一种或多种组分存在与否就够了；有时则需求得定量数据。但是无论如何，所需要的资料最终都是用测量与分析组分有特殊关系的某种物理性质而获得的。

1. 经典分析法与仪器分析法

分析方法通常是最终根据最终测量过程中所观察的性质来分类的。表1-1列出了这样一些较重要的性质以及基于这些性质的

表 1-1 分析所使用的物理性质

所测量的物理性质	对应的分析方法
重 量	重量法
容 量	容量法
光的吸收	分光光度测定法 (X-射线、紫外线、可见光、红外线)， 比色法；原子吸收法等
光的发射	发射光谱法，火焰光谱法等
光的散射	比浊法等
光的折射	折射法，干涉法
光的衍射	X-射线，电子衍射法
光的旋转	旋光测定法等
电 位	电位法
电 导	电导法
电 流	极谱法，电流滴定法
电 量	库仑法
质荷比	质谱法
热性质	热导率法和热函数法

方法名称。值得注意的是差不多到1920年以前几乎所有的分析都是基于表中的前两种性质——即重量与容量。所以重量法和容量法被称为经典分析方法,表1-1中所列的其余的一些方法则称为仪器分析方法。

除了发展年代不同之外,仪器分析方法与经典分析方法几乎没有什么明显的区别。某些仪器分析方法的灵敏度比经典分析方法的灵敏度更高,而另一些则否。某些元素或化合物用仪器分析方法分析可能是较特效的;而另一些元素或化合物用重量法或容量法分析则可能更少受到干扰。从准确度、方便和所消耗的时间等来看也是难分上下的。仪器分析需要使用各种精密仪器,但在经典分析方法中的重量法,所使用的现代自动天平,比表1-1所列的各种仪器分析方法所需的仪器却更为复杂更为精密。

2. 与仪器分析有关的分离方法

通常,一种样品的分析,在最后的物理测量以前都需进行下列预先步骤:(1)取一代表性的样品;(2)制备和溶解样品;(3)分离干扰组分。这些预先步骤常常是比最后测量步骤为更麻烦和更易引起误差。

上述分离干扰组分的手续是必需的,因为在测定的浓度范围内测定的物理性质和化学性质常常为几种元素或化合物所共有。在分析中使用的预先分离方法有:沉淀法、电沉积法、蒸馏法、溶剂萃取法、分配色谱法、吸附色谱法、离子交换法、电泳法和渗析法。

3. 分析方法的选择

一项分析工作所花费时间的长短以及分析结果的可靠程度,都与分析方法的选择紧密相关,表1-1所列资料虽然可以作为分析工作者选择分析方法的一种极初步的启示,但是,要

使分析方法选择得合适，分析工作者必须考虑到被分析物的复杂性，所要分析的各组分的浓度，以及样品的数量和所要求的准确度等。除此以外，选择的合适与否，还与分析工作者对各种分析方法基本原理了解的程度有密切关系。

4. 分析仪器

就广泛的意义上讲，一种化学分析的仪器不但是产生定量数据的工具，而且是简单地将化学讯息转换为一种更易于观察的形式工具。因此，仪器也可以视为一种通讯设备，通过下列步骤来完成上述目的：（1）产生一种信号；（2）把信号转化为另一种性质的信号；（3）放大转换的信号；（4）把信号表示为按记录器标尺所表示的一种位移。

使用于一种仪器中的信号可以由样品本身产生。如加热钠原子发射的黄光就构成了火焰光度计的信号源，测定组分（或其化合物）所产生的重力就是重量法的信号。然而，大多数仪器的原始信号的形成与样品无关，只是样品浓度的改变使信号发生变化，例如，旋光计中的信号是一束平行的偏振光，样品改变平行光束的方向从而提供了欲求的数据。

许多仪器使用一种转换器，把原始的分析信号转换为更便于测量的一种信号。例如，光电池、热电偶和光电倍增管都是将辐射能转换为电信号的转换器。

许多仪器的灵敏度都是随着其原始信号的增大或转换形式的放大而增大的。在分析中机械放大虽然也可以碰到（例如分析天平的指针），但是最常见的还是电子学上的放大。

一种仪器的转换和放大信号通常表现为沿一种标尺成直线或角度的位移。信号的显示通常是由伏特计指针的偏转，检流计反射镜所反射出来的光束偏转，或滴定管弯月面的位移所构成。

仪器分析的发展是与电子学的进展紧密相关的，因为用电子电路能够快速方便地完成信号的产生、转换、放大和显示。目前使信号转换为电形式的大批转换器已经发展起来了，而且可以使电信号充分放大。电信号还易于表现在仪表和记录器上，或者以数字的形式表现出来。

由于在实验室中有这样多的电子电路的出现，就使得现代的分析化学工作者感到，只有懂得许多电子学的知识，才能最有效地使用自己的分析仪器。但是，对于一个分析化学工作者来说，是把精力集中于仪器本身的原理呢，还是专心致力于测量的原理及测量的能力和限度呢？我们认为应该着重后者，本书虽然也讨论仪器本身的若干问题，但其主要目的还是在于如何才能取得正确的测量结果。

第二章 比色分析法

光照到物质表面时，就和物质的原子或分子作用。然而，由于物质本质不同，所以，这种作用也就不同了。结果光不是被透过、就是被吸收、反射或者是散射。

本书要介绍的几种光化学分析法，都是以光的吸收为基础的，所以，我们首先来谈谈光的吸收问题。

当光通过一种固、液或气体透明层时，其中某些频率的光选择性地被吸收。在这里光能传给了样品的原子或分子；因此，物质吸收光所得到的激发能，必须与该物质的一种激发态和基态间的能量差相当。由于每一种物质的分子或原子有其独特的一些能级差，所以，对吸收光频率的研究，就提供了一种确定物质组成的方法。为测定物质组成而从实验中得出的吸光度随波长（或频率）变化的曲线，称为吸收光谱。并且，吸收光谱的形状随吸收物质的复杂性、物态和环境而变化。

1. 原子吸收

当多（复）色的紫外和可见光（指辐射）通过某种含单个原子质点（如气态的汞或钠）的介质时，仅有相当少的而且很一定的几个频率的光被吸收，这是因为这些质点只有少数这样的可能的能级。

紫外和可见光仅对最外层电子或价电子的跃迁具有充分的能量。

不管所涉及的波长范围如何，典型的原子吸收光谱总是由一定的有限数的很窄的峰所组成。

2. 分子吸收

多原子的分子的吸收,是一种比原子吸收更为复杂的过程,因为其能级数增多了。一个分子的总能量为:

$$E = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}}$$

式中 $E_{\text{电子}}$ 是分子的电子能量; $E_{\text{振动}}$ 是分子中各种能量的原子间的振动能量; $E_{\text{转动}}$ 是分子围绕其重力中心转动的能量。对于分子的每个电子能级来说,正常的都存在着几个可能的振动能级和转动能级。结果,一个分子的可能的能级就比一个原子质点的可能的能级多得多。所以,分子吸收光谱与原子吸收光谱大不相同,分子吸收光谱由各种不同波长的吸收谱带所组成。

利用光与物质间的相互作用,来鉴别或测定物质的方法称为光量分析法。光量分析是分析化学中的一个重要的部分,它可以分为发射光谱分析和吸收光谱分析两个主要类型。发射光谱法对于无机物的分析非常重要,但不能应用于有机物的测定;吸收光谱法既能应用于无机物的分析,也能测定有机物,所以,本书着重后者,而不讨论前者。

可见光、紫外线及红外线照射某些物质以后,引起物质内部分子、电子或原子核间的运动,消耗一部分能量,然后透射出来,再通过棱镜(或光栅)色散后,可得到吸收光谱。依据此种原理建立起来的分析方法有比色分析法及分光光度法。分光光度法又分为紫外可见和红外分光光度法两种类型。

虽然原子吸收光谱法与紫外可见吸收光谱法在基本原理上相同,但是样品的处理技术,仪器及光谱的外貌等都大不相同,故原子吸收光谱法各书都单独列章讲述。

本章仅讨论比色分析法。