

仪器分析

仪器分析

11

高等学校教学参考书

仪 器 分 析

朱明华 编



高等教育出版社

本书是为适应高等工业院校开设的《仪器分析》课程(包括实验共约90学时)编写的教学用书。书中对常见的各种仪器分析法的基本原理、特点和适用范围等作了简明扼要的阐述。本书可供高等工业院校化学专业、化工类专业用作为教学参考书,也可供其他有关专业师生参考。

本书由高华寿初审,经高等工业学校化学教材编审委员会分析化学编审小组于1982年7月在大连主持召开的全体会议复审,同意作为高等学校教学参考书出版。

高等学校教学参考书

仪 器 分 析

朱明华 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 13.625 字数 320,000

1983年5月第1版 1983年10月第1次印刷

印数 00,001—13,500

书号 13010·0874 定价 2.10 元

序

随着科学技术的发展, 仪器分析的应用日益普遍。为了适应我院化学专业开设仪器分析课程的需要, 曾于 1976 年编写了《仪器分析》讲义。经过三届本科生的试用, 并采纳了兄弟院校提出的宝贵意见, 对原讲义进行了修改、补充, 现予以出版, 希望能在教学、科研和生产上起一点作用。

现代仪器分析方法包括的范围很广。编者在取舍内容时, 主要考虑到工科院校设置化学专业所具有的一些特点, 没有完全参照 1980 年 5 月审订的综合大学化学专业《仪器分析教学大纲》的要求。显然, 这样的考虑, 还有待于实践的考验, 希望读者不吝提出指正意见。

作为基础课教材, 编者的主观愿望是试图从分析化学的角度出发, 讲清楚所介绍的各种仪器分析方法的基本原理、特点和适用范围, 并注意做到精简内容, 深入浅出, 使之适合于基础仪器分析教学, 学时数(包括实验)约为 90 学时。由于本课程通常是在修物理、物理化学等课程后开设的, 因此在讨论时所涉及的有关物理化学的基础知识(如光学、电磁学、电化学等), 本书将不再述, 读者若有需要, 可查阅有关教科书或教学参考书。

本书由成都科技大学高华寿教授初审。华东化工学院汪葆浚教授, 成都科技大学高华寿教授, 华南工学院宋清教授, 华东纺织工学院韩葆玄教授及浙江大学宣国芳副教授复审。华东化工学院邵令娴副教授通读了全部书稿并提出宝贵意见。本书第十一章核磁共振波谱法系根据邵令娴副教授编写的讲义修改而得。华东化工学院分析测试中心张文洁助理工程师为本书绘制了部分插图底

稿, 谨在此致以深切的谢意。

限于编者的水平及教学经验, 书中错误欠妥之处在所难免, 希
读者批评指正。

编者

于华东化工学院, 上海

1982年10月

目 录

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 第一章 引言 | 1 |
| 第二章 气相色谱分析 | 4 |
| § 2-1 气相色谱法概述..... | 4 |
| § 2-2 气相色谱分析理论基础..... | 6 |
| § 2-3 色谱分离条件的选择..... | 19 |
| § 2-4 固定相及其选择..... | 27 |
| § 2-5 毛细管色谱柱..... | 39 |
| § 2-6 气相色谱检测器..... | 40 |
| § 2-7 气相色谱定性方法..... | 56 |
| § 2-8 气相色谱定量方法..... | 60 |
| § 2-9 气相色谱分析的特点及其应用范围..... | 69 |
| 思考题与习题..... | 70 |
| 参考书..... | 73 |
| 第三章 高效液相色谱分析 | 74 |
| § 3-1 高效液相色谱法的特点..... | 74 |
| § 3-2 高效液相色谱仪..... | 75 |
| § 3-3 高效液相色谱法的分类及其分离原理..... | 82 |
| § 3-4 影响色谱峰扩展及色谱分离的因素..... | 85 |
| § 3-5 液相色谱法固定相..... | 89 |
| § 3-6 液相色谱法流动相..... | 93 |
| § 3-7 高效液相色谱分离类型的选择..... | 95 |
| § 3-8 高效液相色谱法应用实例..... | 97 |
| 思考题..... | 102 |
| 参考书..... | 102 |
| 第四章 电位分析法与离子选择性电极分析法 | 103 |
| § 4-1 电化学分析法概要..... | 103 |
| § 4-2 电位分析法概述..... | 104 |

| | | |
|--------|------------------|-----|
| § 4-3 | 电位法测定溶液的 pH 值 | 105 |
| § 4-4 | 离子选择性电极与膜电位 | 116 |
| § 4-5 | 离子选择性电极的选择性 | 117 |
| § 4-6 | 离子选择性电极的种类和性能 | 114 |
| § 4-7 | 测定离子活(浓)度的方法 | 125 |
| § 4-8 | 影响测定的因素 | 132 |
| § 4-9 | 测试仪器 | 136 |
| § 4-10 | 离子选择性电极的应用 | 136 |
| § 4-11 | 电位滴定法 | 138 |
| § 4-12 | 线性法 | 142 |
| § 4-13 | 自动电位滴定 | 146 |
| § 4-14 | 电位滴定法的应用和指示电极的选择 | 147 |
| | 思考题与习题 | 151 |
| | 参考书 | 153 |

第五章 极谱分析与伏安滴定法 154

| | | |
|--------|-------------------|-----|
| § 5-1 | 极谱分析的基本原理 | 154 |
| § 5-2 | 扩散电流方程式——极谱定量分析基础 | 159 |
| § 5-3 | 半波电位——极谱定性分析原理 | 163 |
| § 5-4 | 干扰电流及其消除方法 | 169 |
| § 5-5 | 极谱分析的特点及其存在的问题 | 173 |
| § 5-6 | 极谱催化波 | 174 |
| § 5-7 | 方波极谱 | 178 |
| § 5-8 | 脉冲极谱 | 183 |
| § 5-9 | 溶出伏安法 | 186 |
| § 5-10 | 单指示电极安培滴定(极谱滴定) | 187 |
| § 5-11 | 双指示电极安培滴定(永停滴定法) | 190 |
| § 5-12 | 双指示电极电位滴定 | 194 |
| | 思考题与习题 | 195 |
| | 参考书 | 196 |

第六章 库仑分析法 198

| | | |
|-------|-----------------|-----|
| § 6-1 | 法拉第电解定律及库仑分析法概述 | 198 |
| § 6-2 | 控制电位电解法 | 199 |

| | | |
|------------|--------------------|------------|
| § 6-3 | 控制电位库仑分析法 | 201 |
| § 6-4 | 恒电流库仑滴定(库仑滴定) | 205 |
| § 6-5 | 库仑滴定的应用及特点 | 208 |
| § 6-t | 自动库仑分析 | 210 |
| | 思考题与习题 | 213 |
| | 参考书 | 214 |
| 第七章 | 发射光谱分析 | 215 |
| § 7-1 | 光学分析法概要 | 215 |
| § 7-2 | 发射光谱分析的基本原理 | 216 |
| § 7-3 | 光谱分析仪器 | 218 |
| § 7-4 | 光谱定性分析 | 230 |
| § 7-5 | 光谱定量分析 | 239 |
| § 7-6 | 光谱半定量分析 | 245 |
| § 7-7 | 发射光谱分析的特点和应用 | 246 |
| § 7-8 | 火焰光度分析 | 247 |
| | 思考题与习题 | 249 |
| | 参考书 | 250 |
| 第八章 | 原子吸收分光光度分析 | 251 |
| § 8-1 | 原子吸收分光光度分析概述 | 251 |
| § 8-2 | 原子吸收分光光度分析基本原理 | 252 |
| § 8-3 | 原子吸收分光光度计 | 261 |
| § 8-4 | 定量分析方法 | 278 |
| § 8-5 | 干扰及其抑制 | 281 |
| § 8-6 | 测定条件的选择 | 291 |
| § 8-7 | 灵敏度及检测极限 | 293 |
| § 8-8 | 原子吸收分光光度分析法的特点及其应用 | 294 |
| § 8-9 | 原子荧光分光光度分析简介 | 296 |
| | 思考题与习题 | 298 |
| | 参考书 | 299 |
| 第九章 | 紫外吸收光谱分析 | 300 |
| § 9-1 | 分子吸收光谱 | 300 |

| | | |
|-------------|--------------------|------------|
| § 9-2 | 紫外吸收光谱的产生 | 303 |
| § 9-3 | 有机化合物的紫外吸收光谱 | 305 |
| § 9-4 | 溶剂对紫外吸收光谱的影响(溶剂效应) | 311 |
| § 9-5 | 紫外及可见光分光光度计 | 312 |
| § 9-6 | 紫外吸收光谱的应用 | 314 |
| | 思考题 | 321 |
| | 参考书 | 321 |
| 第十章 | 红外吸收光谱分析 | 322 |
| § 10-1 | 红外吸收光谱分析概述 | 322 |
| § 10-2 | 红外吸收光谱的产生条件 | 323 |
| § 10-3 | 分子振动方程式 | 325 |
| § 10-4 | 分子振动的形式 | 328 |
| § 10-5 | 红外光谱的吸收强度 | 332 |
| § 10-6 | 红外光谱的特征性, 基团频率 | 333 |
| § 10-7 | 影响基团频率位移的因素 | 344 |
| § 10-8 | 红外光谱定性分析 | 349 |
| § 10-9 | 红外光谱定量分析 | 352 |
| § 10-10 | 红外分光光度计 | 353 |
| § 10-11 | 试样的制备 | 357 |
| | 思考题与习题 | 359 |
| | 参考书 | 361 |
| 第十一章 | 核磁共振波谱分析 | 362 |
| § 11-1 | 核磁共振原理 | 362 |
| § 11-2 | 核磁共振仪 | 370 |
| § 11-3 | 化学位移和核磁共振图谱 | 372 |
| § 11-4 | 自旋偶合及自旋裂分 | 381 |
| § 11-5 | 图谱解释 | 384 |
| § 11-6 | 简化图谱的方法 | 388 |
| | 思考题 | 391 |
| | 参考书 | 391 |
| 第十二章 | 质谱分析 | 393 |
| § 12-1 | 质谱分析概述 | 394 |

| | | |
|--------|---------------|-----|
| § 12-2 | 质谱仪器原理 | 394 |
| § 12-3 | 双聚焦质谱仪 | 400 |
| § 12-4 | 飞行时间质谱计及四极质谱计 | 402 |
| § 12-5 | 离子的类型 | 405 |
| § 12-6 | 质谱定性分析及图谱解析 | 411 |
| § 12-7 | 质谱定量分析 | 418 |
| § 12-8 | 气相色谱-质谱联用 | 419 |
| § 12-9 | 质谱分析应用 | 423 |
| | 思考题 | 426 |
| | 参考书 | 426 |

第一章 引言

仪器分析法是以测量物质的物理性质为基础的分析方法。由于这类方法通常需要使用较特殊的仪器，故得名“仪器分析”。随着科学技术的发展，分析化学在方法和实验技术方面都发生了深刻的变化，特别是新的仪器分析方法不断出现，且其应用日益广泛，从而使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的重要支柱。因此仪器分析的一些基本原理和实验技术，已成为化学工作者所必需掌握的基础知识和基本技能。

物质的几乎所有的物理性质，都可应用于分析化学上。表 1-1 列举了一些可用于分析目的的物理性质及分析方法的分类。显然，此表是不完全的，但由此可对仪器分析方法的依据及分类有一概括性的初步认识。

仪器分析用于分析试样组分(成分分析)，其优点是操作简便而快速，对于含量很低(如 ppm 或 ppb^① 级)的组分，则更有其独特之处。另一方面，绝大多数仪器是将被测组分的浓度变化或物理性质变化转变成某种电性能(如电阻、电导、电位、电容、电流等)，这样就易于实现自动化和联接电子计算机。因此仪器分析具有简便、快速、灵敏、易于实现自动操作等特点。对于结构分析(研究物质的分子结构或晶体结构)，仪器分析法(如红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、质谱法、X-射线衍射法、电子能谱等等)也是极为重要和必不可少的工具。

① ppm(part(s) per million), 百万分之几;
ppb(part(s) per billion), 十亿分之几。

表 1-1 可用于分析目的的物理性质

| 方法的分类 | 被测物理性质 | 相应的分析方法 |
|---------|----------------|---|
| 光学分析法 | 辐射的发射 | 发射光谱法(X-射线, 紫外, 可见光区等), 火焰光度法, 放射化学法 |
| | 辐射的吸收 | 分光光度法(X-射线, 紫外, 可见光, 红外), 原子吸收法, 核磁共振波谱法, 电子自旋共振波谱法 |
| | 辐射的散射 | 浊度法, 拉曼光谱法 |
| | 辐射的折射 | 折射法, 干涉法 |
| | 辐射的衍射 | X-射线衍射法, 电子衍射法 |
| | 辐射的旋转 | 偏振法, 旋光色散, 圆两向色性 |
| | 电化学分析法 | 半电池电位 |
| 电 导 | | 电导法 |
| 电流-电压特性 | | 极谱法, 伏安滴定, 溶出伏安法 |
| 电 量 | | 库仑法(恒电位, 恒电流) |
| 色谱分析法 | 两相间的分配 | 气相色谱法, 液相色谱法 |
| 热分析法 | 热 性 质 | 热导法, 热焓法 |
| | 质 荷 比 核 性 质 | 质谱法 中子截面, 同位素质量 |

生产的发展和科学的进步, 不仅对分析化学在提高准确度、灵敏度和分析速度等方面提出更高的要求, 而且还不断提出很多新课题。一个重要的方面是要求分析化学能提供更多、更复杂的信息。例如在半导体、冶金、催化剂等基础理论研究及应用上, 除了要分析试样中的痕量甚至超微量杂质外, 还要求得到元素在微区样品中的空间分布状态。前者可以采用发射光谱分析、原子吸收分光光度分析等解决, 后者则促进了微区、薄层分析技术(电子探针, 离子探针等)的研究。又如血浆中钙的测定, 除用经典的方法将试样破坏后测定其总钙量外, 临床化学更感兴趣的是直接在血浆中测定钙离子的活度, 钙离子选择性电极的设计就是应此需要而进行的。可见近代分析化学的任务已不仅仅是解决物质的成分问题, 而还要

提供有关组分的价态、络合状态、元素与元素间的联系、结构上的细节、元素在微区中的空间分布等更多的信息。而这些信息大部分是需要用物理方法才能取得的，因而仪器方法的重要性是显而易见的。

但是还应该指出，仪器分析方法用于成分分析，仍具有一定的局限性，除了由于各种方法本身所固有的一些原因外，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，有的甚至更差。这样的准确度对低含量组分的分析已能完全满足要求，但对常量组分的分析，就不能达到象容量法和重量法所具有的那样高的准确度。因而在方法的选择上，必须考虑到这一点。此外，在进行仪器分析之前，时常要用化学方法对试样进行预处理（如富集、除去干扰杂质等）；同时，仪器分析一般都需要以标准物进行校准，而很多标准物需要用化学分析方法来标定。而且在进行复杂物质的分析时，往往不是用一种而是综合应用几种方法。因此化学方法和仪器方法是相辅相成的。在使用时应根据具体情况，取长补短，互相配合。当然，随着科学技术的发展，必将出现更多的可以替代化学分析方法的仪器方法。

现代仪器分析方法的种类繁多，根据我国目前的实际情况，本书将讨论其中最为常用的一些方法：

- (1) 色谱分析法：气相色谱法，高效液相色谱法；
- (2) 电化学分析法：电位分析法，离子选择性电极分析法，极谱分析，伏安滴定法，库仑分析法；
- (3) 光学分析法：原子发射光谱法，原子吸收分光光度法，紫外吸收光谱法，红外吸收光谱法，核磁共振波谱法；
- (4) 质谱分析法。

第二章 气相色谱分析

§2-1 气相色谱法概述

色谱法是一种分离技术,这种分离技术应用于分析化学中,就是色谱分析。它的分离原理是,使混合物中各组分在两相间进行分配,其中一相是不动的,称为固定相,另一相是携带混合物流过此固定相的流体,称为流动相。当流动相中所含混合物经过固定相时,就会与固定相发生作用。由于各组分在性质和结构上的差异,与固定相发生作用的大小、强弱也有差异,因此在同一推动力作用下,不同组分在固定相中的滞留时间有长有短,从而按先后不同的次序从固定相中流出。这种借在两相间分配原理而使混合物中各组分分离的技术,称为色谱分离技术或色谱法(又称色层法、层析法)。

色谱法有多种类型,从不同角度出發,有各种色谱分类法:

(1) 按流动相的物态,色谱法可分为气相色谱法(流动相为气体)和液相色谱法(流动相为液体);再按固定相的物态,又可分为气固色谱法(固定相为固体吸附剂)、气液色谱法(固定相为涂在固体担体上或毛细管壁上的液体)、液固色谱法和液液色谱法等。

(2) 按固定相使用的形式,可分为柱色谱法(固定相装在色谱柱中)、纸色谱法(滤纸为固定相)和薄层色谱法(将吸附剂粉末制成薄层作固定相)等。

(3) 按分离过程的机制,可分为吸附色谱法(利用吸附剂表面对不同组分的物理吸附性能的差异进行分离)、分配色谱法(利用不同组分在两相中有不同的分配系数来进行分离)、离子交换色谱

法(利用离子交换原理)和排阻色谱法(利用多孔性物质对不同大小分子的排阻作用)等。

本章讨论气相色谱分析。

由前述可见,气相色谱法是采用气体作为流动相的一种色谱法。在此法中,载气(是不与被测物作用,用来载送试样的惰性气体,如氢、氮等)载着欲分离的试样通过色谱柱中的固定相,使试样中各组分分离,然后分别检测。其简单流程如图2-1所示。载气由高压钢瓶1供给,经减压阀2减压后,进入载气净化干燥管3以除去载气中的水分。由针形阀4控制载气的压力和流量。流量计5和压力表6用以指示载气的柱前流量和压力。再经过进样器(包括气化室)7,试样就在进样器注入(如为液体试样,经气化室瞬间气化为气体)。由载气携带进入色谱柱8,将各组分分离后依次进入检测器9后放空。检测器信号由记录仪10记录,就可得到如

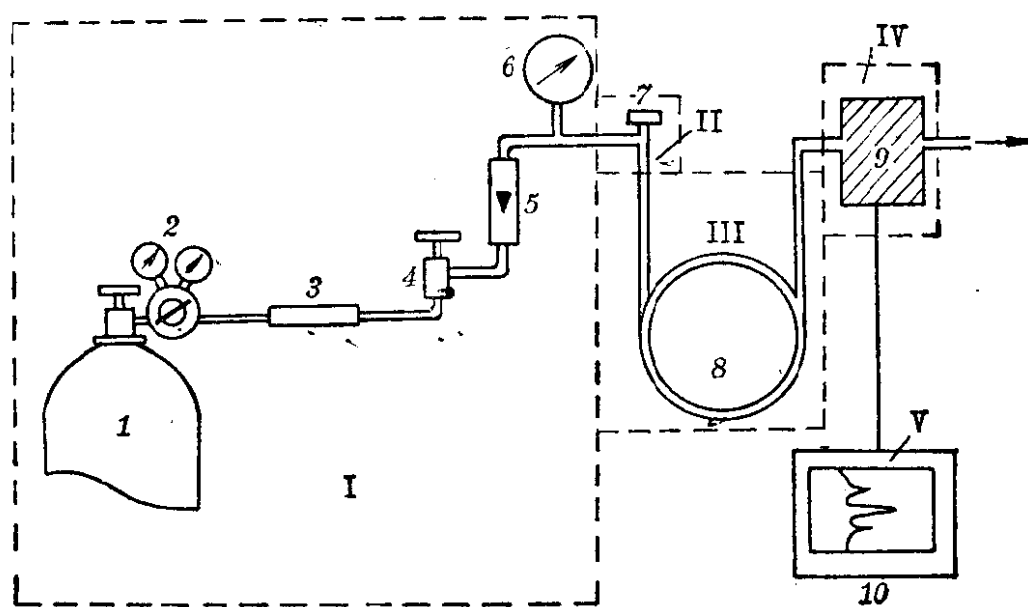


图 2-1 气相色谱流程图

1—高压钢瓶 2—减压阀 3—载气净化干燥管 4—针形阀 5—
流量计 6—压力表 7—进样器 8—色谱柱 9—检测器 10—记
录仪

图 2-2 所示的色谱图。图中编号的 4 个峰代表混合物中 4 个组分。

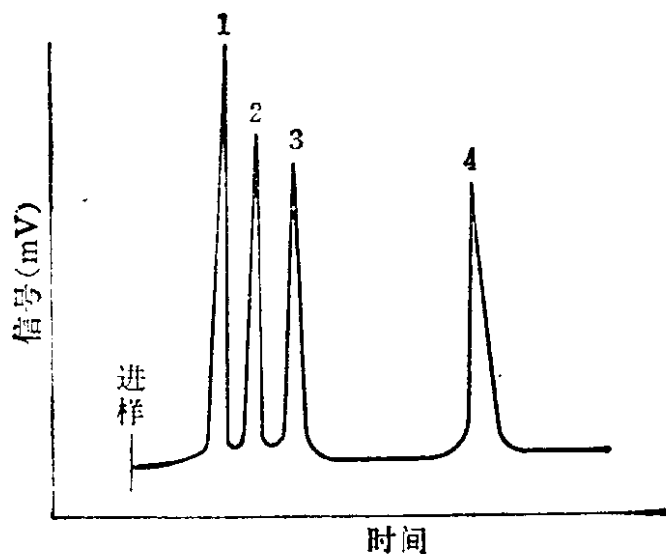


图 2-2 色谱图

由图 2-1 可见,气相色谱仪一般由五部分组成:

- I. 载气系统,包括气源、气体净化、气体流速控制和测量;
- II. 进样系统,包括进样器、气化室;
- III. 色谱柱和柱箱,包括恒温控制装置;
- VI. 检测系统,包括检测器、控温装置;
- V. 记录系统,包括放大器、记录仪,有的仪器还有数据处理装置。

§2-2 气相色谱分析理论基础

气-固色谱和气-液色谱的基本原理

在气相色谱的流程中,多组分的试样是通过色谱柱而得到分离的,那么这是怎样实现的呢?

色谱柱有两种,一种是内装固定相的,称为填充柱,通常为用金属(铜或不锈钢)或玻璃制成的内径 2~6mm、长 0.5~10m 的 U 形或螺旋形的管子。另一种是将固定液均匀地涂敷在毛细管的内

壁的,称为空心毛细管柱,通常为不锈钢或玻璃制成的内径 0.1~0.5mm、长 50~300m 的毛细管柱。我们主要讨论填充柱。在填充柱内填充的固定相有两种,即气-固色谱中的固定相和气-液色谱中的固定相。

气-固色谱中的固定相是一种具有多孔性及较大面积的吸附剂,经研磨成一定大小的颗粒。试样由载气携带进入柱子时,立即被吸附剂所吸附。载气不断流过吸附剂时,吸附着的被测组分又被洗脱下来。这种洗脱下来的现象称为脱附。脱附的组分随着载气继续前进时,又可被前面的吸附剂所吸附。随着载气的流动,被测组分在吸附剂表面进行反复的物理吸附、脱附过程。由于被测物质中各个组分的性质不同,它们在吸附剂上的吸附能力就不一样,较难被吸附的组分就容易被脱附,较快地移向前面。容易被吸附的组分就不易被脱附,向前移动得慢些。经过一定时间,即通过一定量的载气后,试样中的各个组分就彼此分离而先后流出色谱柱。

气-液色谱中的固定相是在化学惰性的固体微粒(此固体是用来支持固定液的,称为担体)表面,涂上一层高沸点有机化合物的液膜。这种高沸点有机化合物称为固定液。在气-液色谱柱内,被测物质中各组分的分离是基于各组分在固定液中溶解度的不同。当载气携带被测物质进入色谱柱,和固定液接触时,气相中的被测组分就溶解到固定液中去。载气连续流经色谱柱,溶解在固定液中的被测组分会从固定液中挥发到气相中去。随着载气的流动,挥发到气相中的被测组分分子又会溶解在前面的固定液中。这样反复多次溶解、挥发、再溶解、再挥发。由于各组分在固定液中溶解能力不同,溶解度大的组分就较难挥发,停留在柱中的时间就长些,往前移动得就慢些。而溶解度小的组分,往前移得快些,停留在柱中的时间就短些。经过一定时间后,各组分就彼此分离。