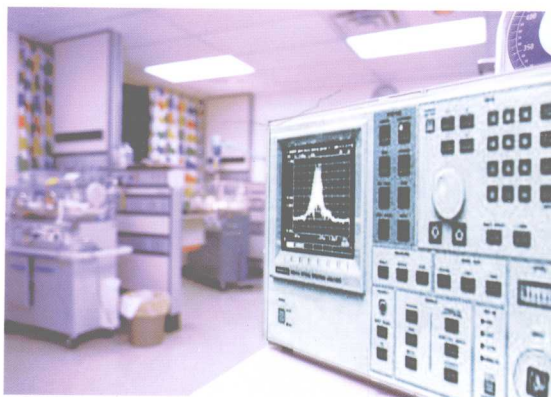


石油化工中等职业教育教材

仪器分析

温铁坚 编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

石油化工中等职业教育教材

仪器分析

温铁坚 编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书共分六章。重点介绍电化学分析法、比色及分光光度法、原子吸收光谱法和气相色谱法。对每种分析法都分别介绍了基本原理、仪器结构、影响测定结果的因素、分析条件的选择和测定的方法等。同时对折光分析法、微库仑分析法、高效液相色谱分析法和红外吸收光谱法等也作了简要的介绍。对各种分析方法都列举了应用实例,每章末都附有复习思考题、习题与答案。

本书内容实用、例题较多、易于理解。它不仅是石油化工中等职业教育的教材,而且可作为分析工人的培训教材,同时也是其他技校、职校有关专业师生和从事分析工作人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析 / 温铁坚编.

—北京:中国石化出版社,1995.7(2009.2重印)

石油化工技工学校统编教材

ISBN 978-7-80043-577-5

I. 仪… II. 温… III. 仪器分析—技工学校—教材 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 09138 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

中国石化出版社图文中心排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 32 开本 8.625 印张 193 千字

2009 年 2 月第 2 版第 4 次印刷

定价:18.00 元

前 言

本教材是受原中国石油化工总公司培训处的委托而编写的。书稿曾在原上海石油化工技校使用多年的基础上，后根据石油化工技校分析专业《仪器分析》教学大纲的要求修改而成。它适用于石油化工中等职业教育教学用书。

本教材针对学生水平和生产实际，内容力求实用，语言力求通俗易懂，专业用语力求统一。对教材中较难理解的问题和计算，均举例说明。为便于学生系统复习和重点掌握，各章末都配有一定数量和难易程度不同的复习思考题和习题，并附有答案，以便于自学者学习时参考。对各章的分析方法都配有联系生产实际的实验内容。为此，单独编写了《仪器分析实验》教材，以配套使用，使理论与实践紧密结合。

《仪器分析》内容丰富，各校可根据实际需要对教材内容作适当选择。如电化学分析法、原子吸收光谱法和其他仪器分析法简介等三章内容可根据实际需要，酌情缩减或删除。对书中的小号字内容，仅供参考或选用。

参加本书审稿者有刘友卿、姜荣森、金德平、巴陵石油化工技校刘苏华、王承德等同志，他们对本书都提出了宝贵意见。本书在编写过程中，得到原上海石油化工总厂各单位的大力支持，在此一并致谢。

限于编者水平，对书中的缺点、错误，欢迎广大教师和读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 仪器分析法及其分类	(1)
第二节 仪器分析的特点	(3)
第三节 仪器分析的发展趋势	(4)
第四节 仪器分析在石油化工生产中的应用	(5)
第五节 怎样学习仪器分析	(7)
复习思考题	(8)
第二章 电化学分析法	(9)
第一节 电化学基础知识	(9)
第二节 直接电位法	(19)
第三节 离子选择性电极分析法	(31)
第四节 电位滴定法	(50)
第五节 死停终点法	(58)
第六节 电导分析法	(61)
复习思考题	(69)
习题与答案	(70)
第三章 比色及分光光度法	(73)
第一节 概述	(73)
第二节 光学分析的基本知识	(74)
第三节 基本原理	(79)
第四节 显色反应及其影响因素	(88)
第五节 分光光度计	(97)

第六节	测量误差及测量条件的选择	(110)
第七节	定量分析的方法	(115)
第八节	紫外分光光度法	(124)
	复习思考题	(126)
	习题与答案	(127)
第四章	原子吸收光谱法	(131)
第一节	概述	(131)
第二节	基本原理	(132)
第三节	原子吸收分光光度计	(134)
第四节	干扰因素及其抑制方法	(143)
第五节	测量条件的选择	(148)
第六节	灵敏度与检出限	(151)
第七节	定量分析的方法	(153)
	复习思考题	(157)
	习题与答案	(158)
第五章	气相色谱法	(160)
第一节	概述	(160)
第二节	气相色谱固定相	(167)
第三节	气相色谱检测器	(191)
第四节	气相色谱理论基础	(201)
第五节	气相色谱操作条件的选择	(205)
第六节	气相色谱定性和定量分析的方法	(211)
第七节	气相色谱分析实例	(225)
	复习思考题	(227)
	习题与答案	(228)
第六章	其他仪器分析法简介	(231)
第一节	折光分析法	(231)

第二节	微库仑分析法·····	(238)
第三节	高效液相色谱分析法·····	(245)
第四节	红外吸收光谱分析法·····	(257)
	复习思考题·····	(263)
	习题与答案·····	(263)
附录		
表一	部分化合物的分子量·····	(265)
表二	国际原子量表(1985 年) ·····	(266)
主要参考书·····		(268)

第一章 绪 论

分析化学包括化学分析和仪器分析两部分。化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法；仪器分析是以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法。所谓物理化学性质是指物质的某些物理性质，需要通过化学反应之后才表现出来的性质。仪器分析法通常要将被测组分的某一物理或物理化学性质转换成可被检测的电信号，然后用专门的仪器加以测量，所以“仪器分析”一词由此而得名。

第一节 仪器分析法及其分类

根据测定原理的不同，可把仪器分析法分为很多种类，本教材将介绍目前石油化工生产中常用的几种分析方法。

一、电化学分析法

电化学分析法是以被测溶液的电学或电化学性质为基础的一种分析方法。这种分析方法通常是将被测溶液组成一个化学电池，然后研究和测量这个电池的电动势、电流和电量等电物理量或其改变量，从而求得被测物质的组成及含量。常用的电化学分析法有以下几种：

1. 电位分析法

此法是根据测量电池的电动势以求得被测组分含量的一种分析方法。它可分为直接电位法和电位滴定法两种。直接电位法是测量电池的电动势以直接求得被测组分含量的分析方法。电位滴定法是测量滴定过程中电池电动势的变化来确

定滴定终点的方法。

2. 电导分析法

此法是以测量溶液的电导或电阻为基础的分析方法。它可分为直接电导法和电导滴定法两种。直接电导法是测量溶液的电导或电阻以直接求得被测物质含量的分析方法。电导滴定法是测量滴定过程中溶液电导或电阻的变化来确定滴定终点的分析方法。

此外，电化学分析法还有电重量分析法、库仑分析法和极谱分析法等。

二、光学分析法

光学分析法是以物质的光学性质为基础的一种分析方法。其中常用的有：

1. 比色分析法

此法是基于比较溶液颜色的深浅程度来进行定量分析的一种方法。

2. 分光光度法

此法是根据物质对不同波长单色光吸收程度的不同而进行定性、定量分析的一种方法。它包括可见分光光度法、紫外分光光度法、红外分光光度法和原子吸收分光光度法等。

此外，光学分析法还有折光分析法、原子发射光谱分析法、火焰光度法、x 射线荧光分析法、激光拉曼光谱法和核磁共振波谱法等。

三、色谱分析法

此法是根据混合物中各组分在互不相溶的两相^①（流动相与固定相）中分配系数或吸附能力的不同而进行的物理分

^①相是指一个体系中某一均匀的部分。例如在一个容器中盛有互不相溶的油和水，这就是一个体系。其中油是一个相；水又是一个相。

离分析方法。根据两相状态的不同，色谱分析法常可分为气相色谱分析法和液相色谱分析法。

此外，仪器分析法中还有质谱分析法、热分析法和放射分析法等。

第二节 仪器分析的特点

在近代的分析方法中，仪器分析的应用日益广泛，这是分析化学的发展方向。仪器分析具有以下几个特点：

一、分析速度快

在化学分析中有些试样的测定需几小时，甚至几天才能完成。而在仪器分析中少则几分钟甚至几秒钟就可得出分析结果，有些分析仪器还可一次测定多种组分。例如，用光电直读光谱仪，在 1 ~ 2min 内可同时报出钢中 20 多个元素的分析结果；用气相色谱仪一次可分析轻油中 100 多个组分。

二、灵敏度高

随着电子技术的发展，高灵敏度的分析仪器不断出现，使仪器分析的灵敏度得到不断的提高。例如，原子吸收分光光度法的检出限量可达到 $10^{-4} \sim 10^{-14} \text{g}$ ，用离子选择性电极法可测最低浓度为 $10^{-7} \sim 10^{-18} \text{mol/L}$ 。因此，仪器分析适用于微量 ($< 1\%$) 和超微量 ($< 0.01\%$) 组分的分析。

三、试样用量少

仪器分析所需的试样用量很少，有时只需几微克或几微升的试样，甚至可做到不损坏试样的“无损分析”。这对考古及特殊领域中的分析是很有用的。

四、应用范围广

仪器分析不仅可用于定性分析、定量分析、结构分析、微区分析、价态分析，还可用于络合物的络合比、稳定常数

和解离常数等有关物理化学数据的测定。当然，这不是说任何一种仪器分析方法都能完成上述各项分析任务，而只能是完成其中的一项或几项任务。

应该指出，仪器分析虽有许多优点，但也有它的局限性，这主要有以下几点：

第一，仪器设备一般较复杂，价格较昂贵，不易普及。

第二，在常量和高含量组分的测定中，其相对误差较大，通常在百分之几，甚至更大。

第三，在进行仪器分析时，常需要用已知标准物作比较，否则测定工作难以进行。

总之，仪器分析中的有些问题，通常还要通过化学分析的方法来解决。例如，分析试样的定量溶解或分离，已知标准物成分多半还需用化学分析的方法来确定。因此，仪器分析与化学分析法是相辅相成的，在实际分析工作中应互相配合，取长补短，才能圆满地解决各项分析任务。

第三节 仪器分析的发展趋势

随着科学技术和生产的发展，对分析化学提出了越来越高的要求。它包括从常量分析到微量、超微量分析；从整体分析到微区、薄层或表面分析；从组分含量的测定到结构、价态分析；从静态分析到动态分析等。同时，对分析方法的灵敏度、准确度、分析速度等各方面都提出新的要求，这些对仪器分析来说具有很大的潜力。所以仪器分析是近代分析化学发展的方向。从目前来看，仪器分析的发展趋势主要有以下几方面：

一、计算机化

为了实现分析自动化，与计算机联用的分析仪器越来越

多，这是仪器分析的一个重要发展趋势。因为计算机不仅能存贮实验数据、计算分析结果，还能进行操作、数据处理、显示、记录、打印出分析结果，从而实现分析工作自动化。

二、多机联用

为了发挥各种分析方法的优点，可以将不同分析方法的仪器联合起来使用，这就称为“多机联用”。例如，具有分离效率很高的气相色谱法与鉴定能力很强的质谱法、光谱法联合起来，组成“色谱 - 质谱”联用机或“色谱 - 光谱”联用机等。这样就可大大提高仪器分析的功能，为分析多组分的复杂样品提供了有力的工具。

三、利用科技成果、研制新仪器、建立新方法

随着科技的发展和各学科基础理论的研究成果，不断地向仪器分析进行渗透。一些新仪器，新方法不断涌现。例如，由于电子技术的发展和应用，出现了许多带有人工智能的多用途的分析仪器；由于激光技术的出现，建立了激光拉曼光谱法，产生了激光拉曼分光光度计；由于全息技术的研究，应用了全息光栅，降低了仪器的杂散光，提高了信噪比，获得了高色散率和更宽的光谱范围。可见，科技新成果的出现，都会促进仪器分析的发展。

第四节 仪器分析在石油化工生产中的应用

仪器分析在石油化工生产中的应用极为广泛，从石油原料开始，到加工过程的条件控制，各种石油产品质量的检验、三废处理以及环境检测等各方面无不涉及仪器分析，以下仅举几例加以说明。

一、电化学分析在石油化工生产中的应用

电化学分析法的内容很多。用于石油化工生产中的有

电位法、电导法和微库仑分析法等。例如用电位滴定法可测定液态烃(如汽油、石脑油)中硫化氢、废水中氰化物的含量；用电导法可测定石油化工生产用水中无机盐的含量；用微库仑法可以测定轻质石油产品中微量硫、氮、氯及水分等。

二、光学分析在石油化工生产中的应用

目前常用于石油化工生产中的光学分析有比色法、分光光度法等。例如用比色法可测定原油、重质馏分油、石油工业污水中微量砷和催化裂化原料油、催化剂中微量铁、镍的含量；用紫外分光光度法可以测定喷气燃料中萘系烃的含量；用红外分光光度法测定碳氟化合物中氢的含量；用折光法可测定矿物油的折光率等。此外还可用原子吸收分光光度法测定原油和重油中微量的钠、钾、钙、镁、锌、铁、铜和铅；也可用发射光谱法测定石油及催化裂化催化剂中微量的钒、镍、铅、铜和铁等元素。

三、色谱分析在石油化工生产中的应用

在石油化工生产中常用的是气相色谱分析法。例如用气相色谱法可以测定液化石油气的组成、石油馏分中异构烷烃的含量、大气中有毒有害气体(如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯和二甲苯等)以及石油化工污水中的酚、芳烃、丙烯腈等有毒物质。此外，用高效液相色谱法可以测定石油化工厂大气中强致癌物质苯并(α)芘等。

总之，仪器分析的内容极为丰富，它在石油化工生产中的应用是多方面的。而且，随着电子计算机的广泛应用，为仪器分析实现自动化、连续化和数字化提供有力的手段。此外，由于各种分析方法的互相渗透，不同分析方法的联用，都进一步扩大了仪器分析的应用领域。

第五节 怎样学习仪器分析

仪器分析在生产、科研中的应用日益广泛，其内容的涉及面很广，包括光、电、热和磁等各种物理或物理化学的性质和原理。所以要学好这一类分析方法，首先应努力学好相关的数学、物理、化学、电子和仪表等学科的基础知识和理论，然后才能更好地理解和掌握仪器分析中各种方法的原理、仪器的结构及其正确的操作方法。

在仪器分析中，各种分析方法的建立，都有不同的理论依据。例如光学分析法、电化学分析法，它们分别是以物质的光学和电化学性质为依据而建立起来的分析方法。所以首先要学好光学、电化学的基本知识和理论，这对理解和掌握这两种分析方法的原理是极为重要的。各种分析方法的原理虽有不同，但都是根据物质在物理或物理化学变化过程中，由某些物理量的变化而进行测定的。所以在学习各种分析方法原理时，首先应弄清楚被测物质在发生各种变化过程中某些性质与物理量之间的定性和定量关系，以及这一分析方法的合适条件和适用范围。

分析仪器是根据分析原理而进行设计的。并通过光、电、热、磁和机械的各种零部件装配而成，以达到测量各种物理量变化的目的。因此了解所用仪器的基本结构、部件的作用、仪器的性能、用途和维护知识，也是学好仪器分析的重要内容之一。

分析仪器的操作，虽不是一个十分复杂的问题，但要真正用好，管好分析仪器，并得出准确可靠的分析结果也并非易事。对一位分析者来说，在使用任何仪器之前，应本着严肃认真的科学态度，将仪器使用说明书看清楚之后，才可进

行操作，严防急于动手操作，造成意外事故的发生。对复杂的仪器要反复实践，详细记录，发现问题，及时总结，使理论知识与实践紧密结合起来，这是学好仪器分析的有效方法。

复习思考题

1. 何谓仪器分析法？其分析的一般原理是什么？
2. 仪器分析主要分为哪几类？
3. 仪器分析的特点有哪些？
4. 仪器分析的发展趋势如何？
5. 仪器分析在石油化工生产中有何应用？
6. 如何学习仪器分析？

第二章 电化学分析法

第一节 电化学基础知识

电化学是研究物质化学能与电能之间互相转化关系的一门学科。电化学分析法是以被测溶液的电学和电化学性质为基础的一类分析方法。溶液中的电化学现象是多种多样的，但有一个共同点，就是将被测溶液构成一个化学电池，然后测量这个电池的某一电物理量或其改变量来进行物质含量的测定。为此，需要对化学电池等一些电化学基础知识作一简单介绍，以便为进一步学习其分析原理打下基础。

一、化学电池

化学电池是化学能与电能互相转换的一种装置。它可分为原电池和电解(电)池两种。

1. 原电池

它是把化学能转换为电能的一种装置。现以铜锌原电池为例，说明原电池产生电能的机理。这种电池如图 2-1 所示。

在盛有 ZnSO_4 溶液的容器中，插入一锌片作电极组成一个半电池；在另一个盛有 CuSO_4 溶液的容器中，插入一铜片作电极组成另一个半电池，在两个半电池之间用一支倒置的 U 形玻璃管连接起来，管中装满饱和 KCl 的琼脂凝胶液作“盐桥”^①。这时，若将两电极用导线连接起来，且在导线中

^①盐桥的制备：在烧杯中放入 3g 琼脂和 97mL 蒸馏水，在水浴中加热溶解后，加入 KCl 30g，搅匀使其溶解，趁热将此溶液装入预先弯好的 U 形玻璃管中，冷却凝结后即可使用。

串联一个安培计，则安培计的指针就会发生偏转，这说明导线上有了电流通过。同时还可观察到锌电极上有锌溶解；铜电极上有铜析出。

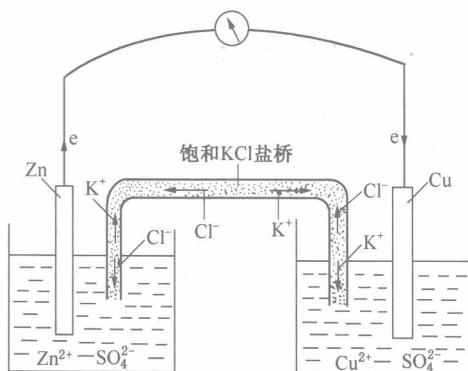
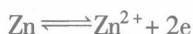


图 2-1 铜锌原电池示意图

为什么会出现上述实验现象呢？根据金属活动顺序可知，锌比铜活泼，锌容易失去两个电子本身被氧化成 Zn^{2+} 离子而进入溶液：



而电子留在锌极上，使锌极带负电荷成为负极。电子从负极通过导线流向铜电极，这时 CuSO_4 溶液中的 Cu^{2+} 离子，就从铜电极上获得电子而被还原为金属铜在铜电极上析出：



这时铜电极就称为正极。为了保持两个容器溶液中的离子电荷平衡，盐桥中的 Cl^- 离子就扩散到 ZnSO_4 溶液中去，与锌电极溶解下来的多余 Zn^{2+} 正电荷相平衡；而盐桥中的 K^+ 离子就扩散到 CuSO_4 溶液中去，与由于 Cu^{2+} 的析出而留下多余的 SO_4^{2-} 负电荷相平衡。这样，就可使锌的溶解和铜的析