



弘教系列教材



YIQI FENXI SHIYAN

仪器分析实验

 复旦大学出版社

陈宗保 刘林海 叶青 洪利明 朱峰 编著

弘教系列教材

仪器分析实验

陈宗保 刘林海 叶青 洪利明 朱峰 编著

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/陈宗保等编著. —上海: 复旦大学出版社, 2018. 3

弘教系列教材

ISBN 978-7-309-13552-7

I. 仪… II. 陈… III. 仪器分析-实验-高等师范院校-教材 IV. O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 033088 号

仪器分析实验

陈宗保 刘林海 叶 青 洪利明 朱 峰 编著

责任编辑/梁 玲

复旦大学出版社有限公司出版发行

上海市国权路 579 号 邮编: 200433

网址: fupnet@fudanpress.com <http://www.fudanpress.com>

门市零售: 86-21-65642857 团体订购: 86-21-65118853

外埠邮购: 86-21-65109143 出版部电话: 86-21-65642845

上海春秋印刷厂

开本 787×960 1/16 印张 7.25 字数 120 千

2018 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

ISBN 978-7-309-13552-7/O · 655

定价: 25.00 元

如有印装质量问题, 请向复旦大学出版社有限公司出版部调换。

版权所有 侵权必究

“弘教系列教材”编委会

主 任 詹世友

副主任 郑大贵 徐惠平

委 员 (按姓氏笔画排列)

马江山 叶 青 吴红涛 吴 波

何丰妍 余龙生 张志荣 项建民

袁 平 贾凌昌 徐卫红 徐和清

盛世明 喻 晓 赖文斌 赖声利

顾 问 刘子馨

仪器分析是基于物质的物理和物理化学性质建立起来的一种分析方法,在实验过程中需要使用比较特殊或复杂的仪器。随着科学技术与仪器设备的不断发展,仪器分析技术日益广泛地应用于许多领域内的科研,并为生产提供大量的物质组成和结构等方面的信息。因此,“仪器分析实验”课程成为高等院校化学相关专业的重要课程之一。“仪器分析实验”是一门实验技术性很强的课程,需要严格的动手操作技能训练。通过“仪器分析实验”教学,使学生正确掌握基础仪器分析的基本操作和基本技能,掌握各类分析的测定方法和测定原理,了解并熟悉一些大型分析仪器的使用方法,培养学生严谨的科学态度,提高他们的动手能力及对实验数据的正确分析能力,使其初步具备分析问题、解决问题的能力。

本书根据地方性师范院校仪器分析课程设置及现有设备的基础编写,以应用性、实践性、灵活性、前沿性为编写原则,符合地方性师范院校化学与应用化学专业的学生特点,充分体现化学与应用化学相关人才的培养特点及地方高校实验仪器的特点。本书注重学生创新能力的培养,每个章节都有启发性、研究性的实验,这对学生所学知识的应用具有重要意义。

本书分为 14 章,共有 25 个实验,包括基础实验、研究性实验等,每个实验包括实验目的、实验原理、仪器与试剂、实验步骤、数据处理、注意事项、思考与分析。教材内容既有较广的适用性,又注重体现新技术和新方法,培养和提高学生的创新精神

和实践能力,使学生既能掌握经典的方法,又具备设计实验的能力。25 个实验可以根据需要选用,标注“*”的实验为研究性实验。

本书由陈宗保、刘林海负责全书的策划、编排、审订及最后的统稿、复核工作。参加本书编写的是上饶师范学院分析教研室的全体教师。本书在编写过程中得到南昌大学、江西师范大学分析化学教研室同仁的支持,在此谨向他们致以诚挚的谢意!

本书可作为地方性师范院校化学、应用化学、食品、资源与环境、材料、生物学等专业的教材或教学参考书,也可供相关专业科技人员参考使用。

限于编者水平,书中的错误与不妥之处恳请批评指正。

陈宗保 刘林海

2017 年 9 月

第1章 绪论	1
1.1 仪器分析的特点与分类	1
1.1.1 光学分析法	1
1.1.2 电分析法	2
1.1.3 分离分析法	2
1.1.4 其他仪器分析法	2
1.2 定量分析方法评价	2
1.2.1 标准曲线	2
1.2.2 灵敏度	3
1.2.3 精密度	3
1.2.4 准确度	3
1.2.5 检出限	4
第2章 紫外-可见分光光度法	5
2.1 基本原理	5
2.1.1 光谱的产生	5
2.1.2 吸收定律	6
2.2 仪器装置	6
2.2.1 光源	6
2.2.2 单色器	7
2.2.3 吸收池	7
2.2.4 检测系统	7
2.2.5 信号显示系统	7
2.3 实验部分	8
实验1 邻二氮菲分光光度法测定微量铁	8

实验 2	有机化合物的紫外吸收光谱和溶剂效应	10
* 实验 3	亮绿 SF-过氧化氢体系催化动力学光度法测定茶叶中痕量钒	12
第 3 章	分子荧光光谱法	14
3.1	基本原理	14
3.1.1	分子荧光的产生	14
3.1.2	荧光效率及其影响因素	14
3.1.3	荧光强度与溶液浓度的关系	16
3.2	仪器装置	16
3.2.1	光源	17
3.2.2	单色器	17
3.2.3	样品池	17
3.2.4	检测器	17
3.2.5	记录系统	18
3.3	实验部分	18
实验 4	荧光法测定奎宁含量	18
* 实验 5	基于双重增敏剂荧光法测定食品包装材料中痕量双酚 A	19
第 4 章	原子吸收光谱法	22
4.1	基本原理	22
4.1.1	朗伯-比尔定律	22
4.1.2	原子吸收光谱定量基本公式	23
4.2	仪器装置	23
4.2.1	光源	23
4.2.2	原子化系统	24
4.2.3	分光系统	25
4.2.4	检测与记录系统	25
4.3	实验部分	26
实验 6	火焰原子吸收光谱法测定土壤中的镉	26

实验 7 石墨炉原子吸收光谱法测定毛发中的镉

..... 28

第 5 章 原子发射光谱分析法 31

5.1 基本原理 31

5.2 仪器装置 32

5.2.1 光源 32

5.2.2 分光系统(光谱仪) 34

5.2.3 检测与记录系统 35

5.3 实验部分 36

实验 8 ICP-AES 法测定废水中镉、铬含量 36

* 实验 9 微波消解 ICP-AES 法测定废铜渣中
多种痕量金属元素 37

第 6 章 原子荧光光谱法 40

6.1 基本原理 40

6.2 仪器装置 40

6.2.1 激发光源 41

6.2.2 原子化器 41

6.2.3 分光系统 41

6.3 实验部分 41

实验 10 原子荧光光谱法测定化妆品中铅的
含量 41

第 7 章 电位分析法 44

7.1 基本原理 44

7.1.1 直接电位法 45

7.1.2 电位滴定法 45

7.2 仪器装置 45

7.2.1 指示电极 45

7.2.2 参比电极 46

7.2.3 辅助电极 46

7.2.4 测量仪器	46
7.3 实验部分	47
实验 11 离子选择性电极法测定水中氟离子	47
实验 12 硫酸铜电解液中氯离子的电位滴定	50
第 8 章 电解和库仑分析法	54
8.1 基本原理	54
8.1.1 电解分析法	54
8.1.2 库仑分析法	54
8.2 仪器装置	55
8.2.1 恒电流电解仪	55
8.2.2 控制电位电解仪	55
8.2.3 控制电位库仑分析法	56
8.2.4 恒电流库仑滴定法	56
8.3 实验部分	56
实验 13 恒电流电解分析法测定纯铜样品中铜 的含量	56
实验 14 恒电流库仑滴定法测定亚砷酸盐	59
第 9 章 极谱与伏安分析法	61
9.1 基本原理	61
9.1.1 极谱法基本原理	61
9.1.2 溶出伏安法基本原理	62
9.2 仪器装置	62
9.3 实验部分	63
实验 15 循环伏安法测定铁氰化钾	63
* 实验 16 石墨烯-离子液体修饰玻碳电极同时 测定矿石中的铅和镉	65
第 10 章 气相色谱法	69
10.1 基本原理	69
10.2 仪器装置	70

10.2.1	载气系统	71
10.2.2	进样系统	71
10.2.3	分离系统	71
10.2.4	温度控制系统	71
10.2.5	检测记录系统	71
10.3	实验部分	72
	实验 17 流动相速度对柱效的影响	72
*	实验 18 毛细管气相色谱法同时测定土壤中 多种有机氯及拟除虫菊酯类农药残 留量	74
第 11 章	高效液相色谱法	77
11.1	基本原理	77
11.2	仪器装置	77
	11.2.1 高压输液系统	78
	11.2.2 分离系统	78
	11.2.3 检测系统	79
11.3	实验部分	79
	实验 19 HPLC 法测定抗坏血酸的含量	79
*	实验 20 HPLC 法测定食品中植物激素的 含量	80
第 12 章	毛细管电泳法	83
12.1	基本原理	83
12.2	仪器装置	84
12.3	实验部分	84
	实验 21 CE 法分离检测饮料中植物激素	84
第 13 章	毛细管电色谱法	87
13.1	基本原理	87
	13.1.1 电渗流行为	87
	13.1.2 电泳行为	89

13.2	仪器装置	89
13.3	实验部分	90
	* 实验 22 毛细管电色谱分离黄酮类化合物的 研究	90
	* 实验 23 毛细管电色谱分离检测尿中核苷类 化合物	93
第 14 章	色谱-质谱联用技术	97
14.1	基本原理	97
14.2	仪器装置	97
14.3	实验部分	99
	* 实验 24 气相色谱-质谱法同时测定土壤中 有机磷及氨基甲酸酯类农药残留量	99
	* 实验 25 高效液相色谱-质谱法测定饲料中 三聚氰胺	102
	主要参考资料	105

第1章

绪论



1.1 仪器分析的特点与分类

仪器分析是基于测量某些物质的物理性质或物理化学性质、参数及其变化来确定被测物质组成和含量的一类分析方法,一般情况下需要使用特殊的仪器,因此得名“仪器分析”。

仪器分析方法种类繁多,现已有几十种,新的测试仪器还在不断涌现。各种分析测试仪器都有各自的测定原理与使用方法。根据原理与信号特点,仪器分析方法可分为光学分析法、电分析法、分离分析法和其他仪器分析法。

1.1.1 光学分析法

依据电磁辐射为测量信号的分析方法称为光学分析法,可分为光谱法与非光谱法。

光谱法是依据物质对电磁辐射的吸收、发射或拉曼散射等作用建立的光学分析法,这类方法包括原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光法、紫外-可见光谱法、红外光谱法、荧光光谱法、磷光法、化学发光法、电化学发光法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法等。

非光谱法是依据电磁辐射作用物质之后,基于电磁辐射的反射、折射、衍射、干涉或偏振等光学性质的变化所建立的光学分析法,常见的有折射法、干涉法、浊度法、旋光法、X射线衍射法等。

1.1.2 电分析法

根据测定物质电化学性质及其变化进行分析的一类分析方法称为电分析法,主要有电导法、电位法、电解法、库仑法、极谱法和伏安法等。

1.1.3 分离分析法

分离分析法是指将分离与测定集于一体化仪器的分析方法,主要包括色谱分离法、毛细管电泳法。

色谱法是以物质在两相(流动相与固定相)中分配比的差异而进行分离和分析的方法,包括气相色谱法和液相色谱法。

毛细管电泳法是基于在充满缓冲溶液的毛细管内待测物质在高压电场的作用下,按淌度或分配系数的差别而实现高效、快速的分离分析的技术,主要分为毛细管电泳法与毛细管电色谱法。

1.1.4 其他仪器分析法

质谱法是根据物质带电荷粒子的质荷比进行定性、定量和结构分析的方法。质谱法主要包括原子质谱法、分子质谱法和生物质谱法,它是研究有机化合物结构的有力工具。

热分析法是依据物质的质量、体积、热导、反应热等性质与温度之间的动态关系进行分析的方法。

放射分析法是依据物质放射性辐射进行分析的方法,包括同位素稀释法、中子活化分析等。

1.2 定量分析方法评价

定量分析是仪器分析的主要任务之一。对于一种定量分析方法,一般用精密度、准确度、检出限、灵敏度、标准曲线的线性范围等指标进行评价。

1.2.1 标准曲线

1. 标准曲线及其线性范围

标准曲线是被测物质的浓度或含量与仪器响应信号的关系曲线。线性范围为标准曲线的直线部分所对应的被测物质的浓度(或含量)的范围。

2. 标准曲线的绘制

标准曲线依据标准系列的浓度(或含量)与其相应的响应信号测量值来绘制。通常用“一元线性回归”的数据统计方法来绘出 y 与 x 的关系式:

$$y = a + bx \quad (1-1)$$

上式中, b 为回归系数(即回归直线的斜率), a 为截距。

3. 相关系数 r

在分析化学中相关系数是用来表征被测物质浓度(或含量) x 与其响应信号值 y 之间线性关系好坏程度的一个统计参数。

$0 < |r| < 1$ 。 $|r|$ 越接近 1, 则 y 与 x 之间的线性关系就越好。

1.2.2 灵敏度

物质单位浓度或单位质量的变化引起响应信号值变化的程度称为方法的灵敏度, 用 S 表示为

$$S = \frac{dx}{dc} \quad \text{或} \quad S = \frac{dx}{dm} \quad (1-2)$$

灵敏度 S 实际上就是标准曲线的斜率。 S 值越大, 方法的灵敏度越高。

1.2.3 精密度

使用同一方法在相同条件下对同一试样进行多次测定所得结果的一致程度称为精密度。精密度常用标准偏差(s)或相对标准偏差(s_r)表示:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (1-3)$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-4)$$

1.2.4 准确度

试样含量的测定值与真实值(或标准值)相符合的程度称为准确度。准确度常用相对误差量度,

$$E_r = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (1-5)$$

1.2.5 检出限

某一方法在给定的置信水平上可以检出被测物质的最小浓度或最小质量,称为这种方法对这种物质的检出限。

检出限表明被测的最小浓度或最小质量的响应信号可以与空白信号相区别。对于光学分析法,可以与空白信号区别的最小信号 X_L 由下式确定:

$$X_L = \bar{X}_b + ks_b \quad (1-6)$$

能产生净响应信号为 $X_L - \bar{X}_b$ 的被测物质的浓度或质量就是方法对该物质的检出限,用 D 表示为

$$D = \frac{X_L - \bar{X}_b}{s} = \frac{3s_b}{s} \quad (1-7)$$

上式中, s_b 为空白信号的标准偏差, s 为灵敏度。

检出限是方法的灵敏度和精密度的综合指标,是评价仪器性能及分析方法的主要技术指标。其他类型分析方法的检出限可参照光学分析法的规定进行确定,有些方法也有自己特殊的规定。方法的灵敏度越高、精密度越好,检出限就越低。

评价一种分析方法还有其他指标,如选择性、分析效率、多组分同时或连续测定的能力、操作的难易程度、设备及维护费用的高低等,但国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)建议将精密度、准确度和检出限 3 个指标共同作为分析方法的主要指标。

第 2 章

紫外-可见分光光度法



紫外-可见分光光度法 (ultraviolet-visible spectrophotometry, UV-Vis) 是基于物质分子与光子相互作用过程中所产生的吸收光谱来研究物质组成和结构的一种光学仪器分析方法。紫外-可见分光光度法仪器简单、灵敏度高、准确度高,是目前使用较为广泛的定量、定性、与结构分析方法之一。

2.1 基本原理

2.1.1 光谱的产生

在物质分子中电子一直处于某种运动状态,具有一定的能量,因此,具有一定的能级。当能量光子与物质分子相互作用时,处于基态的电子吸收光子能量,从低能级态跃迁至高能级态。跃迁前后产生的能量差(ΔE)与光子波长(λ)或频率(ν)之间的关系满足普朗克公式,即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda \quad (2-1)$$

紫外-可见吸收光谱是由于分子的价电子跃迁所致。每种电子能级的跃迁伴随着振动和转动能级的跃迁,从而使分子光谱呈现宽带吸收,有机化合物的吸收带主要有图 2-1 所示的 4 种跃迁方式, $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$ 。无机化合物则是由电荷转移和配位场跃迁($d-d^*$ 、 $f-f^*$ 跃迁)而产生。

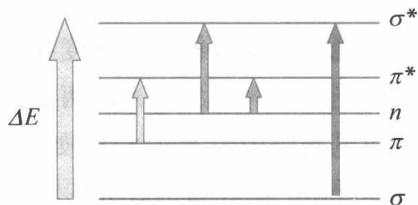


图 2-1 有机化合物的 4 种跃迁方式