



高职高专“十一五”规划教材

CHEMICAL INDUSTRY PRESS

仪器分析

● 李继睿 杨 迅 静宝元 主编

● 李赞忠 主审



化学工业出版社

本书共分 12 章,重点介绍了可见和紫外分光光度法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、电化学分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、离子色谱法等常用仪器分析方法,对方法的基本原理、主要特点、仪器结构、实验方法和应用技术等作了较为详细的论述,同时还扼要介绍了荧光分析法、流动注射分析法、核磁共振波谱法、质谱法以及仪器联用技术。

本书可作为高等职业院校的工业分析与检验、应用化学、化工、环保、制药、轻工等专业的仪器分析课程的教材,也可供地质、冶金、农林、食品等相关专业的师生和分析工作者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析/李继睿,杨迅,静宝元主编. —北京:化学工业出版社,2010.6
高职高专“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-08399-9

I. 仪… II. ①李…②杨…③静… III. 仪器分析
IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 075631 号

责任编辑:陈有华 旷英姿
责任校对:陈 静

文字编辑:刘志茹
装帧设计:于 兵

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 23 字数 601 千字 2010 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本教材是以生产过程中岗位对人才知识、技能、素质要求为指导，并有企业专家共同参加编审而成的，是一本突出实践技能的实用性教材。本书加强了数据处理、样品前处理、干扰的抑制和消除、实验条件的优选等方面的内容，引入了一些新的研究成果和应用技术，适当拓宽了知识面。

本书共分12章，重点介绍了可见和紫外分光光度法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、电化学分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、离子色谱法等常用仪器分析方法，对方法的基本原理、主要特点、仪器结构、实验方法和应用技术等作了较为详细的论述，同时还扼要介绍了荧光分析法、流动注射分析法、核磁共振波谱法、质谱法以及仪器联用技术。

本书第1、2、3、4、10章由湖南化工职业技术学院李继睿编写，第5章由株洲冶炼集团公司高级工程师向德磊编写，第6、7、12章由四川化工职业技术学院杨迅编写，第8、9章由天津渤海职业技术学院静宝元编写，第11章由长沙航空职业技术学院禹耀萍编写，全书由李继睿负责统稿。内蒙古化工职业学院李赞忠担任主审，参加审稿的人员有中盐株洲化工集团公司高级工程师侯定军、高级工程师郭扬武，湖南化工职业技术学院王织云、王潇蓁、陈杰山、张桂文等，他们对教材的编写提出了非常宝贵的意见，编者深表感谢。

本书可作为高等职业院校的工业分析与检验、应用化学、化工、环保、制药、轻工等专业的仪器分析课程的教材，也可供地质、冶金、农林、食品等相关专业的师生和分析工作者参考。

由于编者水平有限，不足之处在所难免，恳请读者批评、指正。

编 者
2010年3月

目 录

第 1 章 仪器分析概述	1
1.1 仪器分析的内容与方法	1
1.1.1 仪器分析的内容	1
1.1.2 仪器分析的方法	1
1.2 仪器分析的特点及局限性	2
1.2.1 仪器分析的特点	2
1.2.2 仪器分析的局限性	2
1.3 仪器分析的发展及趋势	2
1.3.1 仪器分析的发展过程	2
1.3.2 仪器分析的发展趋势	3
第 2 章 可见 (Vis) 和紫外 (UV)	
分光光度法	6
2.1 光的性质	6
2.2 物质的颜色与其对光的选择性吸收	7
2.3 吸收 (光谱) 曲线	7
2.4 光的吸收定律	8
2.4.1 朗伯-比耳定律	8
2.4.2 偏离朗伯-比耳定律的原因	11
2.4.3 目视比色法	12
2.5 分光光度计	12
2.5.1 分光光度计的组成	12
2.5.2 可见分光光度计的分类	15
2.6 显色与显色条件的选择	17
2.6.1 显色反应及显色剂	17
2.6.2 显色反应条件的选择	19
2.7 测量条件的选择	21
2.7.1 入射光波长的选择	21
2.7.2 参比溶液的选择	21
2.7.3 吸光度范围选择与控制	22
2.7.4 比色皿的使用	23
2.8 分光光度法的应用	25
2.8.1 定量分析	25
2.8.2 酸碱离解常数的测定	28
2.8.3 配合物组成及稳定常数的测定	28
2.9 紫外分光光度法	29
2.9.1 紫外吸收光谱的产生	29
2.9.2 紫外吸收光谱法的影响因素	31
2.9.3 紫外吸收光谱法的应用	33
技能训练 2-1 锅炉给水中铁含量的测定	34
技能训练 2-2 丁二酮肟法测定镍的含量	36
技能训练 2-3 尿素中缩二脲含量的测定	37
技能训练 2-4 水中磷酸盐含量的测定	38
技能训练 2-5 水中挥发酚的测定	40
技能训练 2-6 混合液中钴和铬双组分含量测定	42
技能训练 2-7 邻二氮菲法测铁条件探讨 (开放性实训)	43
技能训练 2-8 快速测定水果蔬菜中维生素 C 含量	45
技能训练 2-9 锅炉水及冷却水硝酸盐的含量测定	46
技能训练 2-10 双波长法测定三氯苯酚存在时的苯酚含量	47
技能训练 2-11 紫外吸收光谱法测定 APC 片剂中乙酰水杨酸的含量	49
思考题	51
习题	51
第 3 章 红外光谱法 (IR)	53
3.1 概述	53
3.2 红外光谱法的基本原理	54
3.2.1 红外光及红外光谱	54
3.2.2 分子的振动能级与振动频率	54
3.2.3 红外吸收光谱产生的必要条件	56
3.2.4 分子的基本振动形式	57
3.2.5 影响吸收谱带位置和强度的因素	59
3.3 各类有机物基团的特征吸收频率	62
3.3.1 分子结构与吸收带之间的关系	62
3.3.2 各种官能团的吸收频率范围	62
3.3.3 各种有机物的特征吸收	63
3.4 红外光谱仪	75
3.4.1 色散型红外光谱仪	75
3.4.2 傅里叶变换红外光谱仪	77
3.5 红外光谱在有机物结构分析中的应用	78
3.5.1 试样的制备	78
3.5.2 红外光谱的应用	79
3.5.3 光谱解析的一般程序	80
技能训练 3-1 苯甲酸的红外光谱测定	83

技能训练 3-2 红外光谱对未知样品的 定性分析	84	发中汞的含量	119
技能训练 3-3 醛和酮的红外光谱	85	技能训练 4-6 氢化物发生原子吸收法 测定食品和饮用水中的 微量铅	120
习题	86	技能训练 4-7 食品中铅、镉、铬的测定 (开放性实训)	122
第 4 章 原子吸收光谱法 (AAS)	88	思考题	125
4.1 概述	88	习题	125
4.2 原子吸收光谱法的基本原理	89	第 5 章 原子发射光谱法 (AES)	128
4.2.1 原子吸收光谱的产生	89	5.1 等离子体、电弧和火花光源	128
4.2.2 原子吸收光谱与原子结构	89	5.1.1 电感耦合等离子体光源	129
4.2.3 原子吸收光谱轮廓	89	5.1.2 电弧和火花光源	130
4.3 原子吸收光谱的测量	90	5.2 摄谱法	131
4.3.1 积分吸收	90	5.2.1 摄谱仪	131
4.3.2 峰值吸收	90	5.2.2 光谱干板	132
4.3.3 实际测量	91	5.2.3 定性分析	133
4.4 原子吸收分光光度计	92	5.2.4 半定量分析	133
4.4.1 光源	92	5.2.5 定量分析	134
4.4.2 原子化技术	93	5.3 光电直读光谱法	136
4.4.3 光学系统	99	5.3.1 光电光谱仪	136
4.4.4 检测器	99	5.3.2 全谱直读等离子体光谱仪	137
4.4.5 数据处理系统	99	5.4 定量分析	137
4.4.6 仪器验收方法及指标	99	技能训练 5-1 矿泉水中微量元素的 测定	138
4.4.7 原子吸收分光光度计的类型	100	技能训练 5-2 微波等离子炬原子发射 法测定水中的镁和锌	139
4.5 定量分析方法	100	技能训练 5-3 原子发射光谱法—— 摄谱法	140
4.5.1 标准曲线法	100	习题	143
4.5.2 标准加入法	101	第 6 章 电化学分析法 (EM)	144
4.5.3 测定结果的评价	101	6.1 电化学分析法概述	144
4.6 原子吸收光谱分析应用技术	102	6.1.1 基本概念和术语	144
4.6.1 样品的处理	102	6.1.2 电化学分析法的分类	147
4.6.2 标准样品溶液	104	6.1.3 电化学分析法的特点和应用	147
4.6.3 干扰及其抑制方法	104	6.2 电位分析法基本原理	148
4.6.4 最佳测定条件的选择	108	6.2.1 电位分析法概述	148
4.6.5 火焰原子吸收法最佳条件选择	110	6.2.2 电位分析法理论依据	149
4.6.6 石墨炉分析最佳条件选择	111	6.2.3 参比电极	150
4.7 原子荧光光谱法简介	112	6.2.4 金属基指示电极	152
4.7.1 基本原理	112	6.3 离子选择性电极与膜电位	153
4.7.2 原子荧光光谱的产生及类型	112	6.3.1 离子选择性电极的基本构造	153
4.7.3 原子荧光光谱仪构造	113	6.3.2 离子选择性电极的膜电位	154
技能训练 4-1 火焰原子吸收光谱法灵 敏度和自来水中钙、镁 的测定	114	6.3.3 离子选择性电极的主要性能 指标	155
技能训练 4-2 标准加入法测定水样中 铜的含量	115	6.3.4 离子选择性电极的类型和应用	157
技能训练 4-3 土壤中镉的测定	116	6.4 直接电位法	162
技能训练 4-4 原子吸收法测人发中锌 含量	118		
技能训练 4-5 冷原子吸收光度法测定头			

6.4.1	pA (pH) 值的实用定义	162	7.3.1	关于色谱峰的常用术语	205
6.4.2	离子浓度的测定条件	163	7.3.2	关于保留值的常用术语	206
6.4.3	定量分析方法	164	7.3.3	关于分配平衡的常用术语	207
6.4.4	常用酸度计和离子计的使用	167	7.3.4	色谱流出曲线的意义	207
6.4.5	影响直接电位法准确度的因素	169	7.4	气相色谱仪及其使用	208
6.5	电位滴定法	170	7.4.1	气路系统	208
6.5.1	电位滴定法的基本原理、特点和应用	170	7.4.2	进样系统	212
6.5.2	电位滴定法实验装置及电极的选择	171	7.4.3	分离系统	215
6.5.3	电位滴定实验方法及滴定终点的确定	171	7.4.4	检测系统	217
6.5.4	自动电位滴定法	173	7.4.5	温控系统	224
6.6	库仑分析法简介	176	7.4.6	记录系统	225
6.6.1	法拉第电解定律	176	7.4.7	常用气相色谱仪的使用	225
6.6.2	电解时的副反应及其消除方法	177	7.5	气相色谱理论基础	229
6.6.3	控制电流库仑分析法	177	7.5.1	塔板理论	229
6.6.4	控制电位库仑分析法	180	7.5.2	速率理论	230
6.6.5	微库仑分析法	181	7.5.3	分离度	233
技能训练 6-1	电位法测定工业循环冷却水的 pH	182	7.6	气相色谱固定相及其选择	234
技能训练 6-2	氟离子选择性电极法测定生活饮用水中氟的含量	184	7.6.1	液体固定相	234
技能训练 6-3	重铬酸钾电位滴定法测定水溶液中亚铁离子的含量	186	7.6.2	固体吸附剂	238
技能训练 6-4	乙酸电离常数的测定	188	7.6.3	合成固定相	239
技能训练 6-5	库仑滴定法测定硫代硫酸钠的浓度	189	7.6.4	色谱柱的制备	239
技能训练 6-6	自动电位滴定法测定碘离子和氯离子含量及溶度积(开放性实训)	191	7.7	气相色谱分离操作条件的选择	242
电化学分析法技能考核标准示例		194	7.7.1	载气流速及其种类的选择	242
思考题及习题		196	7.7.2	柱温的选择	243
第7章 气相色谱法 (GC)		200	7.7.3	汽化室温度的选择	244
7.1	色谱法概述	200	7.7.4	进样量的选择	244
7.1.1	色谱法的由来	200	7.8	气相色谱分析方法及应用	245
7.1.2	色谱法的分类	201	7.8.1	定性分析	245
7.1.3	色谱法的发展历程	202	7.8.2	定量分析	247
7.2	气相色谱法分析过程与分离原理	203	7.8.3	气相色谱法的应用及实例	251
7.2.1	气相色谱法的分析过程	203	技能训练 7-1	气相色谱仪基本操作 (I)	253
7.2.2	气相色谱法的特点和应用范围	203	技能训练 7-2	气相色谱仪基本操作 (II)	255
7.2.3	气相色谱法的分离原理	204	技能训练 7-3	载气流速及柱温变化对分离度的影响	256
7.3	色谱流出曲线及常用术语	205	技能训练 7-4	苯系物的分析——归一化法	258
			技能训练 7-5	甲苯试剂纯度的测定——内标法	260
			技能训练 7-6	白酒中甲醇含量的测定——外标法	261
			技能训练 7-7	丙酮试剂中微量水分的测定——标准加入法	263
			技能训练 7-8	气固色谱法分析 O ₂ 、N ₂ 、CO 及 CH ₄ 混合气体	264

技能训练 7-9 程序升温毛细管色谱法 分析白酒中微量成分的 含量	266
技能训练 7-10 玫瑰花中玫瑰精油的 提取及分析 (课外开 放性实验)	268
气相色谱法技能考核标准示例	271
思考题与习题	272
第 8 章 高效液相色谱法 (HPLC) ..	276
8.1 概述	276
8.1.1 高效液相色谱法	276
8.1.2 高效液相色谱法的特点	277
8.1.3 高效液相色谱法与气相色谱法的 比较	277
8.2 高效液相色谱仪	277
8.2.1 高压输液泵	278
8.2.2 进样器	279
8.2.3 色谱柱	279
8.2.4 检测器	280
8.2.5 工作站	282
8.3 液相色谱固定相和流动相	282
8.3.1 基质 (载体)	282
8.3.2 化学键合固定相	283
8.3.3 流动相	284
8.4 高效液相色谱法的分类	286
8.4.1 液-固色谱法 (液-固吸附 色谱法)	286
8.4.2 液-液色谱法 (液-液分配 色谱法)	287
8.4.3 离子交换色谱法	288
8.4.4 凝胶色谱法 (空间排阻 色谱法)	289
8.4.5 离子对色谱法	289
8.5 高效液相色谱法分离方式的选择	290
8.6 毛细管电泳 (CE)	290
8.7 固相萃取 (SPE)	292
8.8 高效液相色谱法的应用	293
技能训练 8-1 果汁中维生素 C 含量的 测定	294
技能训练 8-2 饮料中苯甲酸钠、糖精钠 含量的测定	295
技能训练 8-3 用反相液相色谱法分离芳 香烃	296
技能训练 8-4 阿莫西林胶囊含量的测定 ..	297
液相色谱法技能考核标准示例	298
思考题与习题	299

第 9 章 离子色谱 (IC)	301
9.1 基本原理	301
9.1.1 分离原理	301
9.1.2 离子色谱的特点	302
9.1.3 离子色谱的新进展	302
9.2 离子色谱仪	303
9.2.1 输液系统	303
9.2.2 进样器	304
9.2.3 分离柱	304
9.2.4 检测器	305
9.3 实验技术	307
9.3.1 分离方式和检测方式的选择	307
9.3.2 分离度的改善	308
9.4 离子色谱法应用	310
思考题与习题	310
第 10 章 流动注射分析法 (FIA) 和荧光分析法 (MFA)	311
10.1 流动注射分析	311
10.1.1 概述	311
10.1.2 分析过程	311
10.1.3 试样带的分散和分散系数	312
10.1.4 化学反应动力学过程	313
10.1.5 流动注射分析仪器	314
10.1.6 流动注射技术	315
10.1.7 应用实例	317
10.2 荧光分析法	318
10.2.1 基本原理	318
10.2.2 荧光分析	321
10.2.3 荧光光度计	323
10.2.4 应用与示例	325
第 11 章 核磁共振波谱法 (NMR) 和质谱法 (MS)	326
11.1 核磁共振波谱法 (NMR)	326
11.1.1 基本原理	326
11.1.2 核磁共振波谱仪	332
11.1.3 核磁共振波谱实验方法和 技术	333
11.1.4 其他核磁共振波谱法	336
11.2 质谱法 (MS)	337
11.2.1 质谱法概述	337
11.2.2 质谱仪	337
11.2.3 质谱图解析的基础知识	343
11.2.4 质谱解析的一般规律	345
思考题	347
第 12 章 仪器联用技术简介	348
12.1 气相色谱-质谱联用 (GC-MS)	348

12.1.1 GC-MS 联用系统	348	12.3.3 LC-MS 的应用	352
12.1.2 GC-MS 的接口	349	附录	353
12.1.3 GC-MS 的质量色谱图	349	附表 1 相对原子质量表	353
12.1.4 GC-MS 的应用	350	附表 2 压力换算	354
12.2 气相色谱-傅里叶变换红外光谱 联用 (GC-FTIR)	350	附表 3 不同温度下一些液体的 密度	354
12.2.1 GC-FTIR 联用系统	350	附表 4 几种常用物质的蒸气压	355
12.2.2 GC-FTIR 的红外光谱图	351	附表 5 不同温度下水的饱和蒸气压	355
12.2.3 GC-FTIR 的应用	351	附表 6 常用酸碱溶液的浓度 (25℃)	356
12.3 液相色谱-质谱联用 (LC-MS)	351	附表 7 弱电解质的电离常数 (25℃)	357
12.3.1 LC-MS 的难点与解决方法	351	参考文献	358
12.3.2 LC-MS 的接口	351		

第 1 章 仪器分析概述

1.1 仪器分析的内容与方法

1.1.1 仪器分析的内容

分析化学是人们用来认识、解剖自然的重要手段之一；分析化学是研究获取物质的组成、形态、结构等信息及其相关理论的科学；分析化学是化学中的信息科学；分析化学的发展促进了分析科学的建立；分析化学的发展过程是人们从化学的角度认识世界、解释世界的过程。

仪器分析是以测量物质的物理性质或物理化学性质为基础来确定物质的化学组成、含量以及化学结构的一类分析方法，由于这类分析方法需要比较复杂且特殊的仪器设备，故称之为仪器分析。仪器分析是从 20 世纪初发展起来的，相对于化学分析法而言，它又有近代分析法之称。

近年来，随着电子技术、计算机技术和激光技术等迅猛发展，仪器分析发生了深刻的变化，古老的仪器分析法出现了新面貌，新的仪器分析方法不断涌现，即使是经典的化学分析法也在不断地仪器化。在化学学科本身的发展上以及和化学有关的各科学领域中，仪器分析正起着越来越重要的作用。因此，了解仪器分析方法的基本原理，掌握仪器分析的实验技术已成为一切化学化工工作者必须掌握的基础知识和基本技能。

1.1.2 仪器分析的方法

仪器分析所包含的方法很多，目前已有数十种，按照测量过程中所观测的性质进行分类，可分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法、热分析法、放射化学分析法和电镜分析法等，其中以光学分析法、电化学分析法及色谱分析法的应用最为广泛。常用仪器分析方法见表 1-1。

表 1-1 常用仪器分析方法

方法类型	测量参数或有关性质	相应的分析方法
光学分析法	辐射的发射	原子发射光谱法，火焰光度法等
	辐射的吸收	原子吸收光谱法，分光光度法(紫外、可见、红外)，核磁共振波谱法，荧光光谱法
	辐射的散射	比浊法，拉曼光谱法，散射浊度法
	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
	辐射的转动	偏振法，旋光色散法，圆二向色性法
电化学分析法	电导	电导分析法
	电位	电位分析法，计时电位法
	电流	电流滴定法
	电流-电压	伏安法，极谱分析法
	电量	库仑分析法
色谱分析法	两相间分配	气相色谱法，液相色谱法
热分析法	热性质	热重法，差热分析法，示差扫描量热分析
电镜分析法	高能电子束与试样作用，成像	透射电子显微术，扫描电子显微术

1.2 仪器分析的特点及局限性

1.2.1 仪器分析的特点

(1) 分析速度快 适于批量试样的分析,许多仪器配有连续自动进样装置,采用数字显示和电子计算机技术,可在短时间内分析几十个样品,适于批量分析。有的仪器可同时测定多种组分。

(2) 灵敏度高 适于微量成分的测定,灵敏度由 $1 \times 10^{-6} \%$ 发展到 $1 \times 10^{-12} \%$;可进行微量分析和痕量分析。

(3) 容易实现在线分析和遥控监测 在线分析以其独特的技术和显著的经济效益引起人们的关注与重视,现已研制出适用于不同生产过程的各种不同类型的在线分析仪器。例如中子水分计就是一种较先进的在线测水仪器,可在不破坏物料结构和不影响物料正常运行状态下准确测量,并用于钢铁、水泥和造纸等工业流程的在线分析。又如,高聚物的高熔点和高黏度,使聚合物生产过程的本身及聚合物改性直至形成产品的一系列过程都要在高温、高压条件下进行,这使对聚合物的采样分析十分困难。利用光纤探头式分光光度计可监测聚合过程中聚醚的羟基浓度,反射式探头直接插入反应罐内,仪器离探测点 50m。

(4) 用途广泛,能适应各种分析要求 除能进行定性分析及定量分析外,还能进行结构分析、物相分析、微区分析、价态分析和剥层分析等。

(5) 样品用量少 可进行不破坏样品的无损分析,并适于复杂组成样品的分析。

1.2.2 仪器分析的局限性

① 仪器设备复杂,价格及维护费用比较昂贵,对维护及环境要求较高;

② 仪器分析是一种相对分析方法,一般需用已知组成的标准物质来对照,而标准物质的获得常常是限制仪器分析广泛应用的问题之一;

③ 相对误差较大,通常在百分之几至百分之几十,不适用于常量和高含量分析。

由此可见,仪器分析法和化学分析法是相辅相成的,在使用时应根据具体情况,取长补短,互相配合,充分发挥各种方法的特长,才能更好地解决分析化学中的各种实际问题。

1.3 仪器分析的发展及趋势

1.3.1 仪器分析的发展过程

化学的三个发展阶段,三次变革。

阶段一:16世纪,天平的出现,分析化学具有了科学的内涵。20世纪初,依据溶液中四大反应平衡理论,形成分析化学的理论基础,分析化学由一门操作技术变成一门科学。分析化学的第一次变革,20世纪40年代前,化学分析占主导地位,仪器分析种类少和精度低。

阶段二:20世纪40年代后,仪器分析的大发展时期。仪器分析使分析速度加快,促进化学工业发展;化学分析与仪器分析并重,仪器分析自动化程度低。

这一时期一系列重大科学发现,为仪器分析的建立和发展奠定基础。仪器分析的发展引发了分析化学的第二次变革。与分析化学有关的诺贝尔奖见表1-2。

阶段三:80年代初,以计算机应用为标志的分析化学第三次的变革。

表 1-2 与分析化学有关的诺贝尔奖

编号	获奖年份	获奖者	获奖项目
1	1901 年	Rontgen, Wilhelm Conrad	首次发现了 X 射线的存在
2	1901 年	Van't Hoff, Jacobus Henricus	发现了化学动力学的法则及溶液势头压
3	1902 年	Arrhenius, Svante August	对电解理论的贡献
4	1906 年	Thomson, Sir Josep john	对气体电导率的理论研究和实验工作
5	1907 年	Michelson, Albert Abraham	首先制造了光学精密仪器及对天体所作的光谱研究
6	1914 年	Von Laue, Max	发现结晶体 X 射线的衍射
7	1915 年	Bragg, Sir William Henry 及 Bragg, William Lawrence	共同采用 X 射线技术对晶体结构的分析
8	1917 年	Barkla, Charles Glover	发现了各种元素 X 射线的不同
9	1922 年	Aston, Francis William	发明了质谱技术可以用来测定同位素
10	1923 年	Pregl, Fritz	发明了有机物质的微量分析
11	1924 年	Einthoven, Willen	发现了心电图机制
12	1924 年	Siegbahn, Karl Manne Georg	在 X 射线的仪器方面的发现及研究
13	1926 年	Svedberg, Theodor	采用超离心机研究分散体系
14	1930 年	Raman, Sir Chandrasekhara Venkata	发现了拉曼效应
15	1939 年	Lawrence, Ernest Orlando	发明并发展了回旋加速器
16	1944 年	Rabi, Isidor Isaac	用共振方法记录了原子核的磁性
17	1948 年	Tiselius, Arne Wilhelm Kaurin	采用电泳及吸附分析发现了血浆蛋白质的性质
18	1952 年	Bloch, Felix 及 Purcell, Edward Mills	发展了核磁共振的精细测量方法
19	1952 年	Martin, Archer John Porter 及 Synge, Richard Laurence Millington	发明了分配色谱法
20	1953 年	Zernike, Frits (Frederik)	发明了相差显微镜
21	1959 年	Heyrovsky, Jaroslav	首先发展了极谱法
22	1979 年	Cormack, Allan M. 及 Hounsfield, Sir Godfrey N.	发明计算机控制扫描层析诊断法(CT)
23	1981 年	Siegbahn, Kai M.	发展了高分辨电子光谱法
24	1981 年	Bloembergen, Nicolaas 及 Schawlow, Arthur L.	发展了激光光谱学
25	1982 年	Klug, Sir Aaron	对晶体电子显微镜的发展
26	1986 年	E. Ruska	研制成功第一台电子显微镜
27	1986 年	Binnig, Gerd 及 Rohrer, Heinrich	扫描隧道显微镜的创始者
28	1991 年	Ernst, Richard R.	对高分辨核磁共振方法的发展

① 计算机控制的分析数据采集与处理：实现分析过程的连续、快速、实时、智能；促进化学计量学的建立。

② 化学计量学：利用数学、统计学的方法设计选择最佳分析条件，获得最大程度的化学信息。化学信息学：化学信息处理、查询、挖掘、优化等。

③ 以计算机为基础的新仪器的出现：傅里叶变换红外光谱仪；色谱-质谱联用仪。

1.3.2 仪器分析的发展趋势

仪器分析正向智能化、数字化方向发展。发展趋势主要表现是：基于微电子技术和计算机技术的应用实现分析仪器的自动化，通过计算机控制器和数字模型进行数据采集、运算、统计、分析、处理，提高分析仪器数据处理能力，数字图像处理系统实现了分析仪器数字图

像处理功能的发展;分析仪器的联用技术向测试速度超高速化、分析试样超微量化、分析仪器超小型化的方向发展。

重点研究方向包括:①高通量分析,即在单位时间内可分析测试大量的样品。②极端条件分析,其中单分子单细胞分析与操纵为目前热门的课题。③在线、实时、现场或原位分析,即从样品采集到数据输出,实现快速的或一条龙的分析。④联用技术,即将两种(或两种以上)分析技术联接,互相补充,从而完成更复杂的分析任务。联用技术及联用仪器的组合方式,特别是三联甚至四联系统的出现,已成为现代分析仪器发展的重要方向。⑤阵列技术,如果把联用分析技术看成计算机中的串行方法,那么阵列技术就等同于计算机中的并行运算方法。和计算机一样,阵列方法是大幅度提高分析速度或样品批处理量的最佳方案。一旦将并行阵列思路与集成和芯片制作技术完美结合,分析化学就将向新的领域进发。

(1) 提高灵敏度 这是各种分析方法长期以来所追求的目标。当代许多新的技术引入分析化学,都与提高分析方法的灵敏度有关,如激光技术的引入,促进了激光共振电离光谱、激光拉曼光谱、激光诱导荧光光谱、激光光热光谱、激光光声光谱和激光质谱的发展,大大提高了分析方法的灵敏度,使得检测单个原子或单个分子成为可能。多元配合物、有机显色剂和各种增效试剂的研究与应用,使吸收光谱、荧光光谱、发光光谱、电化学及色谱等分析方法的灵敏度和分析性能得到大幅度的提高。

(2) 解决复杂体系的分离问题及提高分析方法的选择性 迄今,人们所认识的化合物已超过 1000 万种,而且新的化合物仍在快速增长。复杂体系的分离和测定已成为分析化学家所面临的艰巨任务。由液相色谱、气相色谱、超临界流体色谱和毛细管电泳等所组成的色谱学是现代分离、分析的主要组成部分并获得了很快的发展。以色谱、光谱和质谱技术为基础所开展的各种联用、接口及样品引入技术已成为当今分析化学发展中的热点之一。在提高方法选择性方面,各种选择性试剂、萃取剂、离子交换剂、吸附剂、表面活性剂、各种传感器的接着剂、各种选择检测技术和化学计量学方法等是当前研究工作的重要课题。

(3) 扩展时空多维信息 现代分析化学的发展已不再局限于将待测组分分离出来进行表征和测量,而是成为一门为物质提供尽可能多的化学信息的科学。随着人们对客观物质的认识的深入,某些过去所不甚熟悉的领域,如多维、不稳态和边界条件等也逐渐提到分析化学家的日程上来。例如现代核磁共振波谱、红外光谱、质谱等的发展,可提供有机物分子的精细结构、空间排列构型及瞬态等变化的信息,为人们对化学反应历程及生命过程的认识展现了光辉的前景。化学计量学的发展,更为处理和解析各种化学信息提供了重要基础。

(4) 微型化及微环境的表征与测定 微型化及微环境分析是现代分析化学认识自然从宏观到微观的延伸。电子学、光学和工程学向微型化发展,人们对生物功能的了解,促进了分析化学深入微观世界的进程。电子显微技术、电子探针 X 射线微量分析、激光微探针质谱等微束技术已成为进行微区分析的重要手段。在表面分析方面,电子能谱、次级离子质谱、脉冲激光原子探针等的发展,可检测和表征一个单原子层,因而在材料科学、催化剂、生物学、物理学和理论化学研究中占据重要的位置。此外,对于电极表面修饰行为和表征过程的研究,各种分离科学理论、联用技术、超微电极和光谱电化学等的应用,为揭示反应机理,开发新体系,进行分子设计等开辟了新的途径。

(5) 形态、状态分析及表征 在环境科学中,同一元素的不同价态和所生成的不同的有机化合物分子的不同形态都可能存在毒性上的极大差异。在材料科学中物质的晶态、结合态更是影响材料性能的重要因素。目前已报道利用诸如阳极溶出伏安法、X 射线光电子能谱、X 射线荧光光谱、X 射线衍射、热分析、各种吸收光谱方法和各种联用技术来解决物质存在的形态和状态问题。

(6) 生物大分子及生物活性物质的表征与测定 20 世纪 70 年代以来, 世界各发达国家都将生命科学及其有关的生物工程列为科学研究中最优先发展的领域, 在欧、美、日等国家和地区具有战略意义的宏大研究规划“尤利卡计划”, “人类基因组”及“人体研究新前沿”中, 生物大分子的结构分析研究都占据重要的位置。我国在 2000 年前发展高技术战略的规划中, 也把生物技术列为七个重点领域之一。一方面生命科学及生物工程的发展向分析化学提出了新的挑战。另一方面仿生过程的模拟, 又成为现代分析化学取之不尽的源泉。当前采用以色谱、质谱、核磁共振、荧光、磷光、化学发光和免疫分析以及化学传感器、生物传感器、化学修饰电极和生物电分析化学等为主体的各种分析手段, 不但在生命体和有机组织的整体水平上, 而且在分子和细胞水平上来认识和研究生命过程中某些大分子及生物活性物质的化学和生物本质方面, 已日益显示出十分重要的作用。

(7) 非破坏性检测及遥测 它是分析方法的又一重要外延。当今的许多物理和物理化学分析方法都已发展为非破坏性检测。这对于生产流程控制, 自动分析及难以取样的诸如生命过程等的分析是极端重要的。遥测技术应用较多的是激光雷达、激光散射和共振荧光、傅里叶变换红外光谱等, 已成功地用于测定几十千米距离内的气体、某些金属的原子和分子、飞机尾气组成、炼油厂周围大气组成等, 并为红外制导和反制导系统的设计提供理论和实验根据。

(8) 自动化及智能化 微电子工业、大规模集成电路、微处理器和微型计算机的发展, 使分析化学和其他科学与技术一样进入了自动化和智能化的阶段。机器人是实现基本化学操作自动化的重要工具。专家系统是人工智能的最前沿。在分析化学中, 专家系统主要用作设计实验和开发分析方法, 进行谱图说明和结构解释。20 世纪 80 年代兴起的过程分析已使分析化学家摆脱传统的实验室操作, 进入到生产过程, 甚至生态过程控制的行列。分析化学机器人和现代分析仪器作为“硬件”, 化学计量学和各种计算机程序作为“软件”, 其对分析化学所带来的影响将会是十分深远的。

总之, 仪器分析正在向快速、准确、自动、灵敏及适应特殊分析的方向迅速发展。仪器分析还将不断地吸取数学、物理、计算机科学以及生物学中的新思想、新概念、新方法和新技术, 改进和完善现有的仪器分析方法, 并建立起一批新的仪器分析方法, 这就是当今仪器分析发展的总趋势。

第2章 可见 (Vis) 和紫外 (UV) 分光光度法

【学习指南】 本章应重点掌握光吸收基本定律、显色条件和测量条件的选择、仪器基本构造和使用方法、定量方法和紫外定性应用等知识要点。通过技能训练应能熟练地对紫外-可见分光光度计进行校验并能使用它对样品进行分析检验；能对实验数据进行正确分析和处理，准确表述分析结果；能对仪器进行日常维护保养工作，学会排除简单的故障。

许多物质是有颜色的，例如高锰酸钾在水溶液中呈深紫色，铜离子在水溶液中呈蓝色。这些有色溶液颜色的深浅与这些物质的浓度有关。溶液愈浓，颜色愈深。因此，可以用比较颜色的深浅来测定物质的浓度，这种测定方法就称为比色分析法。

基于物质对光的选择性吸收，并根据物质对一定波长光的吸收程度来确定物质的含量的分析方法，称为分光光度法。分光光度法包括紫外分光光度法、可见光分光光度法、红外分光光度法。本章讨论可见-紫外光分光光度法。分光光度法具有如下特点：

(1) 灵敏度高 分光光度法适用于微量和痕量组分的分析，可以测定组分的浓度下限（最低浓度）可达 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，相当于含量为 $0.001\% \sim 0.0001\%$ 的微量组分。

(2) 准确度较高 分光光度法的相对误差为 $2\% \sim 5\%$ ，其准确度虽不如滴定分析法及称量分析法，但对微量组分的分析而言，基本满足准确度的要求。如一滴 0.02 mol/L 的 KMnO_4 溶液以水稀释至 100 mL 时，仍可得到明显的适于比色分析的颜色。但这滴溶液所含的 KMnO_4 的量只相当于约 0.06 mg 金属锰。显然，该含量用化学分析法如滴定分析法及称量分析法是很难得到准确结果的。

(3) 选择性好 近年来由于新显色剂和掩蔽剂的不断出现，提高了选择性，通过选择适当的测定条件，可不分离干扰物质，直接测定混合体系中各组分的含量。

(4) 操作简便、快速 比色法及分光光度法的仪器设备简单，操作简便。进行分析时，试样处理成溶液后，一般只经过显色和比色两个步骤，即可得到分析结果。

(5) 应用广泛 几乎所有的无机离子和有机化合物都可直接或间接地用分光光度法进行测定。在化工、医学、生物学等领域中常用来剖析天然产物的组成和结构、测定化合物的含量及进行生化过程的研究等。不仅用于组分定性、定量分析，还可用于化学平衡及配合物组成的研究。

2.1 光的性质

光是一种电磁波，具有波粒二象性。光的偏振、干涉、衍射、折射等现象就是其波动性的反映，波长 λ 与频率 ν 之间的关系式： $\lambda\nu = c$ (c 为光速， $3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$) 亦反映光的波动性。光又是由大量具有能量的粒子流所组成的，这些粒子称为光子。光子的能量则反映微粒性，光子的能量 E 与波长 λ 的关系： $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ (h 为普朗克常量， $6.626 \times 10^{-34} \text{ J/s}$) 亦

可用来表示光的微粒性。由上述关系可知,光子的能量与光的波长(或频率)有关,波长越短,光能越大,反之亦然。

单色光是仅具有单一波长的光,而复合光是由不同波长的光(不同能量的光子)所组成的。人们肉眼所见的白光(如阳光等)和各种有色光实际上都是包含一定波长范围的复合光。

电磁波的能量范围很广,在波长或频率上相差大约 20 个数量级。电磁波按照波长的长短顺序排列,可得到电磁波谱表,如表 2-1 所示。

表 2-1 电磁波谱表

光谱名称	波长范围	跃迁类型	分析方法
X 射线	$10^{-1} \sim 10\text{nm}$	K 和 L 层电子	X 射线光谱法
远紫外光	$10 \sim 200\text{nm}$	中层电子	真空紫外分光光度法
近紫外光	$200 \sim 400\text{nm}$	价电子	紫外分光光度法
可见光	$400 \sim 760\text{nm}$	价电子	比色及可见分光光度法
近红外光	$0.76 \sim 2.5\mu\text{m}$	分子振动	近红外光谱法
中红外光	$2.5 \sim 50\mu\text{m}$	分子振动	中红外光谱法
远红外光	$50 \sim 1000\mu\text{m}$	分子振动和低位振动	远红外光谱法
微波	$0.1 \sim 100\text{cm}$	分子转动	微波光谱法
无线电波	$1 \sim 1000\text{m}$		核自旋共振光谱

2.2 物质的颜色与其对光的选择性吸收

物质呈现的颜色与光有着密切关系。一种物质呈现什么颜色,与光的组成和物质本身的结构有关。当一束白光(日光、白炽灯灯光等)通过棱镜后,就可分解为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种颜色的光,这种现象称光的色散。相反,不同颜色的光按照一定的强度比例混合后又可成为白光。如果两种适当的色光按一定的强度比例混合后形成白光,这两种光称为互补色光。图 2-1 中处于直线关系的两种单色光,如绿光和紫光、蓝光和橙光、黄光和蓝光、红和青为互补色的光。

当用不同波长的混合光照射物质分子时,分子只选择性地吸收一定波长的光,其他波长的光(吸收光的互补色光)会透过,这就是分子对光的选择性吸收特征。物质所呈现的颜色是未被吸收的透过光的颜色。如有一束白光照射 KMnO_4 溶液时, KMnO_4 溶液会选择性地吸收白光中的绿青色光,而透过紫红色,即呈现紫红色。如果物质能把白色光完全吸收,则呈现黑色,如果对白色光完全不吸收,则呈现无色。物质颜色(透过光)与吸收光颜色的互补关系见表 2-2。

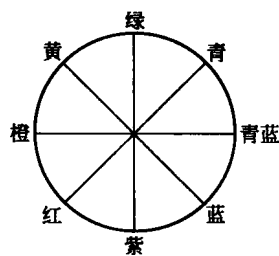


图 2-1 光的互补色

表 2-2 物质颜色(透过光)与吸收光颜色的互补关系

物质颜色	黄绿	黄	橙	红	紫红	紫	蓝	绿蓝	蓝绿
吸收光颜色	紫	蓝	绿蓝	蓝绿	绿	黄绿	黄	橙	红
波长/nm	400~450	450~480	480~490	490~500	500~560	560~580	580~610	610~650	650~760

2.3 吸收(光谱)曲线

任何一种物质溶液,对于不同波长光的吸收程度是不同的。如果将各种波长的单色光依

次通过一定浓度的某一物质溶液，测量该溶液对各种单色光的吸收程度，即吸光度 A (absorbance)，然后以波长 λ (单位 nm) 为横坐标，以吸光度 A 为纵坐标，作图可得如图 2-2 所示的曲线，该曲线描述了物质对不同波长的光的吸收能力，称为吸收 (光谱) 曲线。

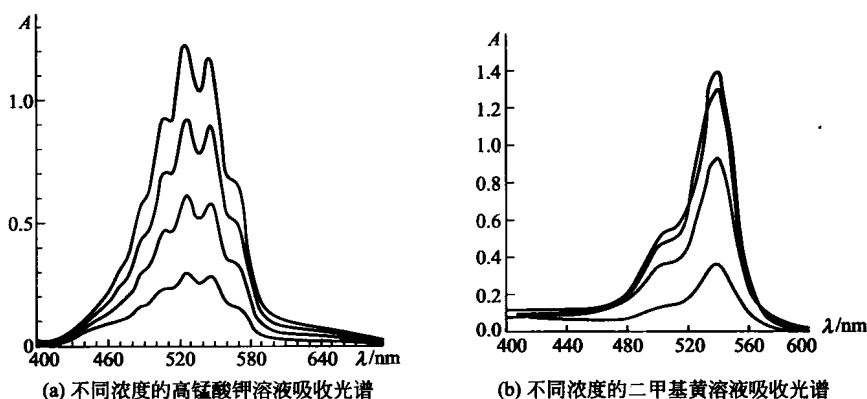


图 2-2 不同物质溶液吸收光谱曲线

图 2-2 中曲线分别是不同浓度高锰酸钾溶液、不同浓度的二甲基黄溶液吸收光谱的吸收曲线。可见，同一物质对不同波长光的吸收程度是不同的，图 2-2 中高锰酸钾溶液在 $\lambda = 525\text{nm}$ 处，吸光度 A 最大，所对应的波长称最大吸收波长，用 $\lambda_{\max}$ 表示。不同物质吸收曲线的形状和最大吸收波长不同，说明光的吸收与溶液中物质的结构有关，根据这一特性可进行物质的初步定性分析。浓度不同的同种物质，最大吸收波长不变，但吸光度随浓度的增加而增大，尤其在最大吸收峰附近吸光度随浓度的变化更加明显。一般在最大吸收波长处测定吸光度，则灵敏度最高。因此，吸收曲线是分光光度法中选择测定波长的重要依据。从吸收 (光谱) 曲线图中可知：

① 同一种物质对不同波长光的吸光度不同。吸光度最大处对应的波长称为最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 。

② 不同浓度的同一种物质，在某一特定波长下吸光度 A 有差异，在 $\lambda_{\max}$ 处吸光度 A 的差异最大。

③ 不同浓度的同一种物质，其吸收曲线形状相似， $\lambda_{\max}$ 相同。不同物质的吸收曲线形状及 $\lambda_{\max}$ 不同。吸收曲线可以提供物质的结构信息，并作为物质定性分析的依据之一。

2.4 光的吸收定律

2.4.1 朗伯-比耳定律

2.4.1.1 吸光度与透射比

如图 2-3 所示，当一束平行单色光 (光强度 I_0) 通过厚度为 b 的均匀、非散射的溶液时，溶液吸收了光能，光的强度就要减弱。溶液的浓度越大，液层越厚，则光被吸收得越多，透过溶液的光强度越小，以光通量表示光的强度。则溶液的吸光度 A 与光通量的关系如下：

$$A = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_t} \quad (2-1)$$

在吸光度的测量中，也用透射比 τ (亦称透射率、透光度) 表示有色物质对光的吸收程度。透射比描述入射光透过溶液的程度，即透过光通量 Φ_t 与入射光通量 Φ_0 之比：

$$\tau = \frac{\Phi_t}{\Phi_0} \quad (2-2)$$

当溶液对光不吸收时, $\Phi_t = \Phi_0$, $A = 0$, $\tau = 100\%$; 当溶液对光全吸收时, $\Phi_t = 0$, $A = \infty$, $\tau = 0$ 。由式(2-1)和式(2-2)可知, 透射比与吸光度的关系为:

$$A = -\lg \tau \quad (2-3)$$

2.4.1.2 光吸收的基本定律——朗伯-比耳定律

朗伯 (Lambert) 和比耳 (Beer) 分别于 1760 年和 1852 年研究了光的吸收与有色溶液液层的厚度及溶液浓度的定量关系, 奠定了分光光度分析法的理论基础。

朗伯-比耳定律是由实验观察得到的。当一束平行的单色光通过均匀的、非散射的有色物质的稀溶液时, 溶质吸收了光能, 光的强度就要减弱, 如图 2-3 所示。

溶液的浓度愈大, 通过的液层厚度愈大, 则光被吸收得愈多。即物质对光的吸收程度与液层厚度和溶液的浓度成正比, 这是定量分析的依据, 即朗伯-比耳定律。其表达式为:

$$A = Kbc \quad (2-4)$$

式中, A 为吸光度; b 为光程长度 (比色皿内光透过溶液的厚度); c 为溶液中吸光物质的浓度; K 为吸光系数。其物理意义是: 单位浓度的溶液, 当液层厚度为 1cm 时, 在一定波长下测得的吸光度。 K 值的大小取决于吸光物质的性质、入射光波长、溶液温度和溶剂性质等, 与溶液浓度大小和液层厚度无关。但 K 值大小因溶液浓度所采用的单位的不同而异。

(1) 质量吸光系数 当溶液浓度采用质量浓度 (g/L) 时, 吸收定律表达为:

$$A = ab\rho$$

式中, a 为质量吸光系数, 单位为 $L/(g \cdot cm)$ 。

(2) 摩尔吸光系数 当溶液的浓度以物质的量浓度 (mol/L) 表示时, 吸收定律表达为:

$$A = \epsilon bc$$

相应的比例常数 ϵ 称为摩尔吸光系数。其单位为 $L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。摩尔吸光系数的物理意义是: 浓度为 1mol/L 的溶液, 在厚度为 1cm 的比色皿中, 在一定波长下测得的吸光度。

摩尔吸光系数是吸光物质的重要参数之一, 它表示物质对某一特定波长光的吸收能力。 ϵ 愈大, 表示该物质对某波长光的吸收能力愈强, 测定的灵敏度也就愈高。因此, 测定时, 为了提高分析的灵敏度, 通常选择摩尔吸光系数大的有色化合物进行测定, 选择具有最大 ϵ 值的波长作入射光。一般认为, $\epsilon < 1 \times 10^4 L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 灵敏度较低; ϵ 在 $1 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4 L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 属中等灵敏度; $\epsilon > 6 \times 10^4 L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 属高灵敏度。

摩尔吸光系数由实验测得。在实际测量中, 不能直接取 1mol/L 这样高浓度的溶液去测量摩尔吸光系数, 只能在稀溶液中测量后, 换算成摩尔吸光系数。

(3) 比吸光系数 有时在化合物的组成不明的情况下, 物质的摩尔质量不知道, 因而物质的量浓度无法确定, 就不能用摩尔吸光系数, 而是采用比吸光系数 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$, 其意义是指质量分数为 1% 的溶液, 用 1cm 比色皿时的吸光度, 这时吸收定律表达为:

$$A = A_{1\text{cm}}^{1\%} bw \quad (w \text{ 为质量分数})$$

ϵ 、 a 、 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ 三者的换算关系为:

$$a = \frac{\epsilon}{M}, A_{1\text{cm}}^{1\%} = 10 \frac{\epsilon}{M} \quad (M \text{ 为吸光物质的摩尔质量})$$

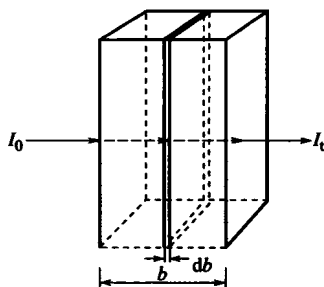


图 2-3 光吸收示意图