



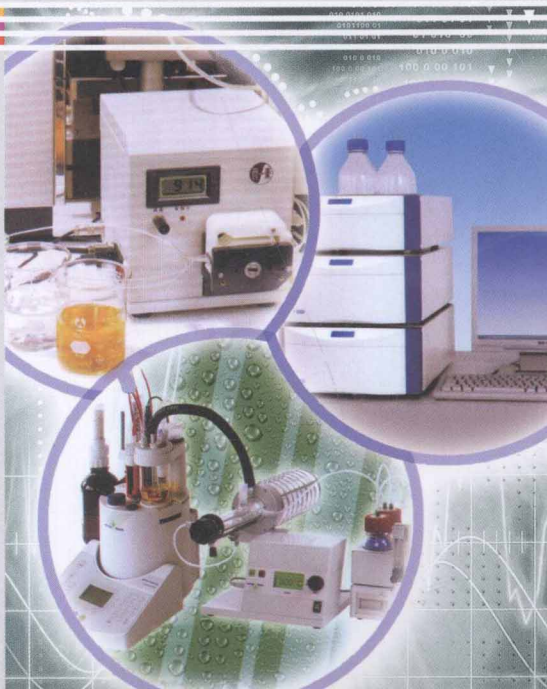
应用型本科院校“十二五”规划教材/化学类

主编 金惠玉

# 现代仪器分析

Modern Instrumental Analysis

- 适用面广
- 应用性强
- 促进教学
- 面向就业



哈尔滨工业大学出版社

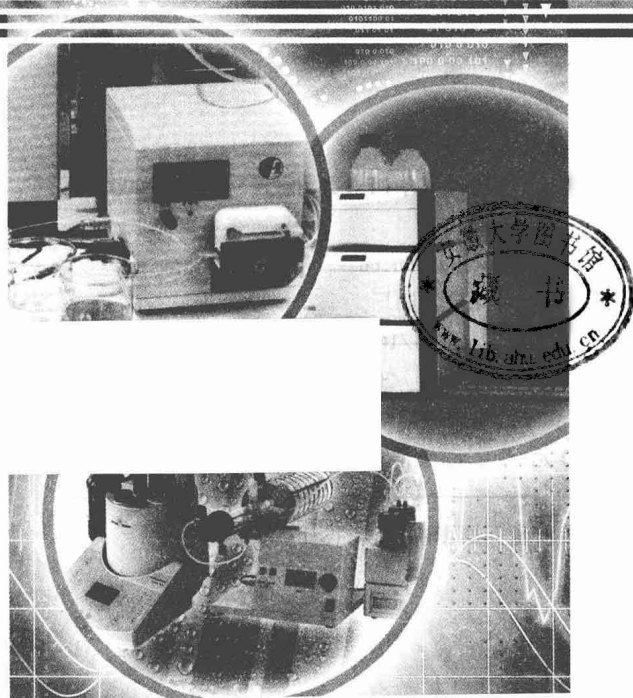
应用型本科院校“十二五”规划教材/化学类

主 编 金惠玉

副主编 任德财

# 现代仪器分析

Modern Instrumental Analysis



哈尔滨工业大学出版社

## 内 容 简 介

本书是依据教育部《关于“十二五”普通高等院校本科教材建设的若干意见》以及实用性原则,为应用型本科院校编写的仪器分析教材。

全书分为上篇和下篇,上篇为仪器分析理论基础,共13章,内容包括色谱分析、发射光谱分析、吸收光谱分析、质谱分析、核磁共振分析、电化学分析等。下篇为仪器分析实验,包含了21个与理论部分相配合的实验。本书注重了理论与实践的结合,注重了实验技术和仪器维护,关注了仪器分析方法的发展,知识点阐述精炼,好学易懂。

本书适合应用型本科非化学类相关专业现代仪器分析课程的基础教学,也可作为各相关领域技术人员的参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析/金惠玉主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2012.8

应用型本科院校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5603-3686-2

I. ①仪… II. ①金… III. ①仪器分析-高等学校-教材 IV. ①0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 163263 号

策划编辑 赵文斌 杜 燕

责任编辑 范业婷 夏 晔

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江省委党校印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 15.75 字数 355千字

版 次 2012年8月第1版 2012年8月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-3686-2

定 价 28.80元

---

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

## 《应用型本科院校“十二五”规划教材》编委会

主 任 修朋月 竺培国

副主任 王玉文 吕其诚 线恒录 李敬来

委 员 (按姓氏笔画排序)

丁福庆 于长福 马志民 王庄严 王建华

王德章 刘金祺 刘宝华 刘通学 刘福荣

关晓冬 李云波 杨玉顺 吴知丰 张幸刚

陈江波 林 艳 林文华 周方圆 姜思政

庾 莉 韩毓洁 臧玉英

# 序

哈尔滨工业大学出版社策划的《应用型本科院校“十二五”规划教材》即将付梓,诚可贺也。

该系列教材卷帙浩繁,凡百余种,涉及众多学科门类,定位准确,内容新颖,体系完整,实用性强,突出实践能力培养。不仅便于教师教学和学生学

习,而且满足就业市场对应用型人才的迫切需求。

应用型本科院校的人才培养目标是面对现代社会生产、建设、管理、服务等一线岗位,培养能直接从事实际工作、解决具体问题、维持工作有效运行的高等应用型人才。应用型本科与研究型本科和高职高专院校在人才培养上有着明显的区别,其培养的人才特征是:①就业导向与社会需求高度吻合;②扎实的理论基础和过硬的实践能力紧密结合;③具备良好的人文素质和科学技术素质;④富于面对职业应用的创新精神。因此,应用型本科院校只有着力培养“进入角色快、业务水平高、动手能力强、综合素质好”的人才,才能在激烈的就业市场竞争中站稳脚跟。

目前国内应用型本科院校所采用的教材往往只是对理论性较强的本科院校教材的简单删减,针对性、应用性不够突出,因材施教的目的难以达到。因此亟须既有一定的理论深度又注重实践能力培养的系列教材,以满足应用型本科院校教学目标、培养方向和办学特色的需要。

哈尔滨工业大学出版社出版的《应用型本科院校“十二五”规划教材》,在选题设计思路上认真贯彻教育部关于培养适应地方、区域经济社会发展需要的“本科应用型高级专门人才”精神,根据黑龙江省委书记吉炳轩同志提出的关于加强应用型本科院校建设的意见,在应用型本科试点院校成功经验总结的基础上,特邀请黑龙江省9所知名的应用型本科院校的专家、学者联合编写。

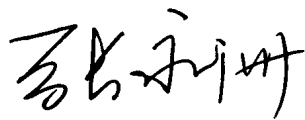
本系列教材突出与办学定位、教学目标的一致性和适应性,既严格遵照学科体系的知识构成和教材编写的一般规律,又针对应用型本科人才培养目标

及与之相适应的教学特点,精心设计写作体例,科学安排知识内容,围绕应用讲授理论,做到“基础知识够用、实践技能实用、专业理论管用”。同时注意适当融入新理论、新技术、新工艺、新成果,并且制作了与本书配套的PPT多媒体教学课件,形成立体化教材,供教师参考使用。

《应用型本科院校“十二五”规划教材》的编辑出版,是适应“科教兴国”战略对复合型、应用型人才的需求,是推动相对滞后的应用型本科院校教材建设的一种有益尝试,在应用型创新人才培养方面是一件具有开创意义的工作,为应用型人才的培养提供了及时、可靠、坚实的保证。

希望本系列教材在使用过程中,通过编者、作者和读者的共同努力,厚积薄发、推陈出新、细上加细、精益求精,不断丰富、不断完善、不断创新,力争成为同类教材中的精品。

黑龙江省教育厅厅长



# 前 言

随着科研和生产的发展,仪器分析在分析检测工作中的作用越来越大,已成为分析化学的主要组成部分。仪器分析课程在高等院校是化学专业学生必修课程,而且食品、环境、生物、制药等专业也逐渐将仪器分析列为必修或选修课。为配合和适应应用型本科院校人才培养目标,编写了本书。

本书的主要特点是,以实用性为主,努力体现“应用为目的、必需够用为原则”的教学理念;以介绍仪器构造、理解基本原理为编写原则,减少了数学公式推导,加大了实用技术分量;重视先进性、前沿性,为开阔学生的视野,对各类仪器进行了前景展望和趋势介绍。

本书分为上下两篇,上篇为仪器分析理论基础,下篇为仪器分析实验。基本理论与基本实验相匹配,方便了理论与实践的同步教学。并考虑到各类仪器分析方法中样品前处理技术的快速发展,对每种分析方法的前处理方法也进行了较详细的介绍。下篇所选择的基本实验,在注重典型实验的基础上,增加了具有实际需求的应用性实验,既可满足学生掌握现代仪器需求,也可使学生接受到职业训练,有利于提高学生的学习兴趣以及对学生实际工作能力的培养。

本书由金惠玉任主编,任德财任副主编,其中上篇由金惠玉编写,下篇由任德财、金惠玉、杜宇虹编写,张煜参与仪器设备图的绘制和整理。在本书编写过程中,得到了黑龙江东方学院和食品与环境工程学部蔡柏岩主任的全力支持。在本书编写中参考了大量国内外教材、著作,还引用了某些图表和数据,在此谨向原作者表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,不足之处在所难免,恳请广大专家和各位读者给予指正。

编 者  
2012 年 3 月

# 目 录

## 上篇 仪器分析理论基础

|                    |    |
|--------------------|----|
| 第1章 绪论             | 3  |
| 1.1 仪器分析的特点和方法分类   | 3  |
| 1.2 仪器分析方法的应用及发展趋势 | 4  |
| 第2章 色谱分析导论         | 6  |
| 2.1 概述             | 6  |
| 2.2 色谱分析法的基本原理     | 7  |
| 2.3 定性和定量分析        | 12 |
| 习题                 | 15 |
| 第3章 气相色谱分析法        | 16 |
| 3.1 气相色谱仪          | 16 |
| 3.2 常用气相色谱检测器      | 18 |
| 3.3 气相色谱固定相        | 22 |
| 3.4 实验技术           | 25 |
| 习题                 | 29 |
| 第4章 液相色谱分析法        | 30 |
| 4.1 概述             | 30 |
| 4.2 液相色谱法的主要类型     | 31 |
| 4.3 高效液相色谱仪        | 33 |
| 4.4 实验技术           | 38 |
| 习题                 | 43 |
| 第5章 光谱分析导论         | 44 |
| 5.1 概述             | 44 |
| 5.2 光的基本性质         | 45 |
| 5.3 原子光谱与分子光谱      | 48 |
| 5.4 光谱仪            | 51 |
| 5.5 光学分析法          | 53 |
| 习题                 | 54 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| <b>第6章 原子发射光谱法</b>       | 55  |
| 6.1 概述                   | 55  |
| 6.2 原子发射光谱法的基本原理         | 56  |
| 6.3 原子发射光谱仪              | 57  |
| 6.4 实验技术                 | 63  |
| 习题                       | 65  |
| <b>第7章 原子吸收光谱法</b>       | 66  |
| 7.1 概述                   | 66  |
| 7.2 原子吸收光谱法的基本原理         | 67  |
| 7.3 原子吸收光谱仪              | 70  |
| 7.4 各种干扰及其抑制             | 76  |
| 7.5 实验技术                 | 79  |
| 习题                       | 82  |
| <b>第8章 氢化物发生-原子荧光光谱法</b> | 83  |
| 8.1 概述                   | 83  |
| 8.2 原子荧光光谱法的基本原理         | 84  |
| 8.3 氢化物发生-原子荧光光谱仪        | 85  |
| 8.4 实验技术                 | 87  |
| 习题                       | 88  |
| <b>第9章 紫外-可见吸收光谱法</b>    | 89  |
| 9.1 概述                   | 89  |
| 9.2 紫外-可见吸收光谱法的基本原理      | 89  |
| 9.3 紫外-可见分光光度计           | 95  |
| 9.4 实验技术                 | 97  |
| 习题                       | 102 |
| <b>第10章 红外吸收光谱法</b>      | 104 |
| 10.1 概述                  | 104 |
| 10.2 红外吸收光谱法的基本原理        | 104 |
| 10.3 红外吸收光谱仪             | 110 |
| 10.4 实验技术                | 112 |
| 习题                       | 115 |
| <b>第11章 核磁共振波谱法</b>      | 117 |
| 11.1 概述                  | 117 |
| 11.2 核磁共振波谱法的基本原理        | 117 |
| 11.3 核磁共振波谱仪             | 123 |
| 11.4 实验技术                | 126 |

|                      |            |
|----------------------|------------|
| 习题                   | 126        |
| <b>第 12 章 质谱法</b>    | <b>128</b> |
| 12.1 概述              | 128        |
| 12.2 质谱仪的构造及其工作原理    | 129        |
| 12.3 质谱联用技术          | 136        |
| 12.4 实验技术            | 137        |
| 习题                   | 139        |
| <b>第 13 章 电化学分析法</b> | <b>141</b> |
| 13.1 概述              | 141        |
| 13.2 电化学分析法的基础知识     | 141        |
| 13.3 电位分析法           | 145        |
| 13.4 伏安分析法           | 154        |
| 13.5 电化学分析法新技术       | 164        |
| 习题                   | 165        |

## 下篇 仪器分析实验

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| 仪器分析实验的基本要求                                        | 169 |
| 仪器分析实验预习的基本要求                                      | 170 |
| 实验 1 气相色谱法测定苯系物                                    | 171 |
| 实验 2 乙醇中微量水分的测定                                    | 173 |
| 实验 3 气相色谱法测定葡萄酒中的乙醇含量                              | 176 |
| 实验 4 室内环境空气中甲醛含量的测定                                | 178 |
| 实验 5 高效液相色谱柱效能的评定                                  | 181 |
| 实验 6 可乐、茶叶中咖啡因的高效液相色谱分析                            | 183 |
| 实验 7 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测                                | 186 |
| 实验 8 婴幼儿食品和乳品中烟酸和烟酰胺的测定                            | 188 |
| 实验 9 婴幼儿食品和乳品中维生素 A、D、E 的测定                        | 191 |
| 实验 10 火焰原子吸收光谱法测定水中的铜                              | 195 |
| 实验 11 原子吸收光谱法测定奶粉中的钙、镁含量                           | 197 |
| 实验 12 微波消解原子荧光法测定食品中的砷                             | 199 |
| 实验 13 有机化合物紫外吸收光谱的绘制和应用                            | 201 |
| 实验 14 紫外分光光度法测定水杨酸含量                               | 203 |
| 实验 15 红外吸收光谱的测定及结构分析                               | 205 |
| 实验 16 红外吸收光谱测定聚乙烯膜和聚苯乙烯膜                           | 207 |
| 实验 17 氟离子选择电极测定水中的氟                                | 210 |
| 实验 18 自动电位滴定法测定水中 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{I}^-$ 的含量 | 213 |
| 实验 19 有机混合物气-质联用分离与鉴定                              | 215 |

|       |                            |     |
|-------|----------------------------|-----|
| 实验 20 | 综合定性分析简单有机未知物 .....        | 217 |
| 实验 21 | 设计实验 .....                 | 219 |
| 附 录   | .....                      | 224 |
| 附录 1  | 紫外-可见分光光度计的常见故障和排除方法 ..... | 224 |
| 附录 2  | 比色皿的使用 .....               | 225 |
| 附录 3  | 红外光谱仪的常见故障和排除方法 .....      | 226 |
| 附录 4  | 原子吸收光谱仪的常见故障和排除方法 .....    | 227 |
| 附录 5  | 气相色谱仪的常见故障和排除方法 .....      | 228 |
| 附录 6  | 高效液相色谱仪的常见故障和排除方法 .....    | 231 |
| 附录 7  | 固定萃取操作 .....               | 234 |
| 参考文献  | .....                      | 237 |

仪器分析理论基础

上篇



### 1.1 仪器分析的特点和方法分类

#### 1.1.1 仪器分析的基本内容和特点

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,由于这类方法需要比较复杂或特殊的仪器设备,故称为仪器分析。仪器分析是从分析化学中发展起来的一门学科,通常人们把分析化学中的方法分为化学分析和仪器分析两大类。近代化学分析起源于 17 世纪,而仪器分析则在 19 世纪后期才开始出现。前者是利用化学反应及其计量关系进行分析的方法,后者是用精密仪器测量表征物质的某些物理性质或物理化学性质的参数来确定其化学组成、含量及化学结构的。

化学分析和仪器分析都是随着科学研究和技术的进步而发展起来的,它们各有所长、各有特点。仪器分析的主要特点如下。

##### 1. 灵敏度高

仪器分析方法的灵敏度远高于化学分析,故可以测定样品中微量或痕量的组分。

##### 2. 分析速度快

试样经预处理后直接上机,一般只需数分钟即可得出分析结果。而且随着计算机和仪器联用技术的发展,仪器分析更加迅速。

##### 3. 样品用量少

仪器分析方法的高灵敏度,使得样品用量极少,有时只需数微克,甚至可以在不损坏试样的情况下进行无损分析。

##### 4. 自动化程度高,重现性好

绝大多数仪器的自动化程度较高,人为的干扰因素少,分析结果的重现性较好。

##### 5. 应用广泛

仪器分析方法众多,功能各不相同,不但可以定性、定量,还可以进行结构分析、形态分析、表面分析、微区分析、化学反应有关参数测定等。这使仪器分析不仅是重要的分析

测试方法,而且是强有力的科学研究手段。

### 1.1.2 仪器分析方法的分类

原则上,凡能表征物质的物理性质和物理化学性质的参数都可被用做仪器分析依据,所以仪器分析的方法很多,并各自具有比较独立的方法原理。根据物质所产生的可测量信号的不同,仪器分析方法一般可分为表 1.1 所示的几类。

表 1.1 仪器分析方法分类

| 分类    | 测量信号         | 分析方法                                |                           |
|-------|--------------|-------------------------------------|---------------------------|
|       |              | 原子光谱法                               | 分子光谱法                     |
| 光学分析法 | 辐射的发射        | 原子发射光谱法、原子荧光光谱法、X 射线荧光光谱法           | 分子发光(荧光,磷光,化学发光)光谱法、电子能谱等 |
|       | 辐射的吸收        | 原子吸收光谱法、X 射线吸收光谱法、 $\gamma$ 射线吸收光谱法 | 紫外可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法 |
|       | 衍射           | X 射线衍射法                             | 电子衍射法                     |
|       | 散射           |                                     | 拉曼光谱法、浊度分析法               |
|       | 转动           |                                     | 旋光色散分析法、偏振分析法、圆二色性分析法     |
|       | 折射           | 折射分析法、干涉分析法                         |                           |
| 电化学法  | 电位           | 电位分析法、电位滴定分析法                       |                           |
|       | 电流-电压        | 伏安分析法、极谱分析法                         |                           |
|       | 电阻           | 电导分析法                               |                           |
|       | 电量           | 库仑分析法                               |                           |
| 色谱法   | 两相间的分配;分离-分析 | 气相色谱法、液相色谱法、毛细管电泳、薄层色谱、超临界流体色谱、离子色谱 |                           |
| 其他    | 质荷比          | 质谱分析法                               |                           |
|       | 热性质          | 热重分析法、差热分析法                         |                           |
|       | 核性质          | 中子活化分析                              |                           |

## 1.2 仪器分析方法的应用及发展趋势

随着现代科学技术的发展,各学科相互渗透、相互促进、相互结合,一些新兴的领域不断开拓,使仪器分析的适用领域越来越广泛。21 世纪是生命科学和信息科学的时代,它的四大领域(生命、信息、环境、资源)、五大危机(人口、粮食、能源、健康与环境)以及与国家安全相关的高技术都离不开分析化学的发展,仪器分析方法渗透在人们的衣食住行及健康中。因此,仪器分析不仅对化学本身的发展起着重大的推动作用,而且在国民经济建

设、科学技术发展、食品安全、生命科学、环境保护等方面起着重要的作用,与环境科学、生命科学、新材料科学、食品安全检测有关的仪器分析法已经成为分析科学中最为热门的课题。

社会对仪器分析方法的新的需求正在日益增长,现在的检测目的已不再是获得已知分析物组成的定性、定量数据,而是要求用较少的时间、人力、物力和财力来获得有关研究体系的更深入的定性、定量和结构方面的信息,使之成为生产和科研问题的解决者。现代仪器分析正处于飞跃发展的新时期,并向着微观状态分析、痕量无损分析、活体动态分析、在线实时分析、微区分子水平分析、远程遥测分析、多技术综合联用分析、自动化高速分析的方向发展。目前主要的扩展方向有以下几方面。

### 1. 提高分析方法的灵敏度

例如引入激光技术用于光谱分析,促进激光共振电离光谱、激光拉曼光谱、激光诱导荧光光谱、激光质谱等 10 多种方法的发展,大幅度提高仪器灵敏度。

### 2. 提高分析方法的选择性

随着新化合物数量的快速增长,复杂体系的分离和测定已成为分析化学所面临的艰巨任务。开发以色谱、光谱和质谱为基础的各种联用技术,提高分析方法的选择性成为当前仪器分析方法研究的热点。

### 3. 扩展时空多维信息

现代仪器分析已不再局限于将待测组分分离和测量,而是成为一门为待测组分提供尽可能多的化学信息的科学。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、空间排列构型及寿命短至  $1.0 \times 10^{-12}$  s 的组分瞬态分析。

### 4. 微型化及微环境的表征与测定

电子学、光学和工程学的微型化发展,促进了现代分析化学深入到微观世界的进程。如电子探针技术可测定  $1.0 \times 10^{-15}$  g 的元素,所需试液只有  $1.0 \times 10^{-12}$  mL。电子光谱法的绝对灵敏度达到  $1.0 \times 10^{-18}$  g,可检测一个原子,到了定性分析的极限。微区分析法能在相当于一个原子直径(零点几纳米)的区域内测定。

### 5. 生物大分子及生物活性物质的表征与测定

采用超微型光学、电化学、生物选择性传感器和探针等手段,不但能在生命体和有机组织的整体水平上,而且能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。

### 6. 无损检测及遥测

傅里叶变换红外光谱、显微红外光谱等实现了非破坏性检测,如对稀有珍贵样品、文物、案件证物,可进行保全原物不受任何损坏的无损分析。应用激光雷达、激光散射等的遥测技术,还可为国防防御系统的设计提供理论和实验依据。

### 7. 自动化及智能化

目前,化学机器人已进入到生产过程,甚至生态过程控制的行列。专家系统作为人工智能可设计和开发实验方法,进行谱图分析和结构解释,使仪器分析真正向着快速、准确、自动、灵敏及适应特殊需求的方向迅速发展。

### 2.1 概 述

色谱分析法是用来分离和分析多组分混合物的一种极有效的分析方法。它利用混合物中各组分在两相间分配系数的差异,在两相相对运动过程中,使各组分在两相间经多次反复分配而获得分离。色谱法已在化学化工、食品安全检测、环境监测、制药、生命科学研究、材料科学研究等各领域广泛应用,它是近代分析化学中发展最快、应用最广的分离分析技术。

#### 2.1.1 色谱分析法的发展

色谱分析法是将色谱法(分析技术)应用于分析化学中而发展起来的一门集分离和分析为一体的分析技术。

色谱法是由俄国植物学家茨维特(M. Tswett)于1906年首先提出来的。他把树叶的石油醚萃取液倒入一根预先填充好碳酸钙粉末的玻璃管中,然后不断地用纯净石油醚淋洗,随着提取液在淋洗液推动下缓慢移动,植物色素的各组分在柱内得到分离而形成了不同色层。茨维特把这种分离方法称为色谱法(Chromatography)。虽然后来的色谱法已不局限于有色物质的分离,但仍然沿用了色谱这个名称。茨维特实验中将相对于石油醚固定不动的碳酸钙称为固定相,装碳酸钙的玻璃管称为色谱柱,石油醚淋洗过程称为洗脱,洗脱液称为流动相,得到的色层图称为色谱图。

随着分离技术和色谱理论的研究和发展,色谱法不仅具有很高的分离能力,同时增加了检测能力,成为现代色谱分析法。在最近50多年中,先后出现了薄层色谱、气相色谱、高效液相色谱、离子色谱、凝胶色谱、毛细管色谱、超临界流体色谱、智能色谱等,使得色谱分析法应用范围迅速扩大。

#### 2.1.2 现代色谱分析法的特点及分类

##### 1. 现代色谱分析法的特点

(1) 高分离效能:可分离多组分复杂混合物。例如,一根长30 m的SE-30色谱柱,可