



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

仪器分析教程

(第 2 版)

叶宪曾 张新祥 等 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

仪器分析教程 (第2版)

- ◎本书是北京大学化学学院仪器分析基础课教材
- ◎本书第2版为普通高等教育“十一五”国家级规划教材



0857

42

2007



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

仪器分析教程

(第2版)

叶宪曾 张新祥 等 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析教程(第2版)/叶宪曾,张新祥等编著. —北京:北京大学出版社,2007.1
ISBN 978-7-301-03374-6

I. 仪… II. ①叶…②张… III. 仪器分析—高等学校—教材 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 140354 号

书 名: 仪器分析教程(第2版)

著作责任者: 叶宪曾 张新祥 等 编著

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 978-7-301-03374-6/O · 0393

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> 电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021 出版部 62754962

印 刷 者: 北京大学印刷厂

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 30.25 印张 750 千字

1997 年 5 月第 1 版

2007 年 1 月第 2 版 2007 年 1 月第 1 次印刷(总第 8 次印刷)

印 数: 24001~27000 册

定 价: 42.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: (010)62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

内 容 简 介

本书是参照国家教育部化学类专业教学指导分委员会制定的普通高等学校本科化学专业规范(草案)以及近年来仪器分析的新进展而编写的。全书共 22 章,分为光谱分析、电分析化学、分离分析与其他分析方法等 4 篇。介绍了上述各类方法的基本原理、仪器结构、方法的特点及其应用范围。此外,还介绍了与仪器分析有关的电子学线路基础和计算机应用,书后附有习题参考答案。

本书可作为综合大学、高等师范院校化学专业与相关专业的教材或教学参考书,也可供有关的科技及分析工作者参考使用。

第 1 版前言

分析化学是测定物质组成、结构和研究一些物理、化学问题的重要手段,对科学技术和国民经济的发展都有重要的作用。20 世纪 40~50 年代以来,由于物理学和电子学的发展,促进了分析化学中仪器分析方法的快速发展,使分析化学从以化学分析为主的经典分析化学转变为以仪器分析为主的现代分析化学。因此,从 80 年代初以来,“仪器分析”已成为综合大学化学专业的共同基础课。

北京大学化学系从 1983 年春季开始面向全系各专业开设“仪器分析”课程,先后由李瑞樑、江子伟、叶宪曾、齐大荃等人主持讲授。北京大学技术物理系方锡义、李赛君为应用化学专业主持讲授。按照 1986 年国家教委修订的综合大学化学专业“仪器分析教学大纲”的要求,并考虑到仪器分析近年来的发展,在多年教学工作积累的基础上编写了这本“仪器分析教程”。本教材比较全面地反映了各类仪器分析方法的现状,通过学习并配合相应的实验教学,使学生能基本掌握有关仪器分析方法的基本原理、特点及应用范围。

本书除绪论外共有 20 章,参与执笔编写的有江子伟(绪论、第 10~14 章和第 19 章)、叶宪曾(第 1~4 章和第 7~8 章)、齐大荃(第 5~6 章)、李赛君(第 15~17 章,其中万新民参加了这几章的部分编写工作)、张新祥(第 9、18 和 20 章)。全书最后由叶宪曾、江子伟通读定稿。

参加本书审阅工作的有清华大学的邓勃、胡鑫尧、李隆弟、秦建侯、陶家洵、朱永法和本专业的孙亦梁、李南强、陈月华等。上述同志对本书有关章节内容提出了不少宝贵的意见和修改建议。李南强同志为本书的编写和审阅做了大量的组织工作。北京大学出版社的孙德中同志对本书编写给予关注,并提出了有价值的建议;责任编辑赵学范同志对本书的手稿进行了极为细致和全面的加工,并对一些内容的修改提出了看法。此外,还得到了北京大学化学与分子工程学院有关领导和本专业全体同志的大力支持和校教材出版基金的资助。有了这些支持才使本书得以顺利出版,对此谨表谢意。

限于编者的水平,缺点与错误在所难免,恳请读者给予批评指正。

编 者

1996 年 5 月于北京大学

第2版前言

本书第1版问世已有9年了,在此期间先后印刷了7次,累计发行2万余册,已被许多兄弟院校用作教材或教学参考书。为了进一步提高教材质量,参照国家教育部化学类专业教学指导分委员会制定的普通高等学校本科化学专业规范(草案),根据分析化学学科近年来的进展以及在教学过程中所积累的经验 and 体会,对本书进行了全面修订。

我们在编写过程中继续贯彻“精、新、全”的原则,全书分为光谱分析,电分析化学、分离分析与其他分析方法等4篇。在第1版的基础上,增加了毛细管电泳法和流动注射分析两章;将原子吸收光谱、原子发射光谱、原子荧光光谱和原子质谱合写为原子光谱法;将电子能谱法改写为表面分析法;并增加了紫外-可见光谱、红外光谱、核磁共振波谱和质谱的综合解析示例。对其他章节删除了一些陈旧内容,适当增加新技术、新方法,更新有关数据,改正不恰当的表述,以期使本书更好地满足教学的需要。通过学习,既让学生了解各类仪器分析方法的基本原理、仪器的基本结构、方法的特点及其应用,又能了解它们的新进展和发展趋势,并能初步具有应用这些方法解决相应问题的能力。

本书共22章,参加执笔编写的有江子伟(绪论,第21章),叶宪曾(第2~5章和第7~8章),齐大荃(第6章),张新祥(第9、19和22章),李美仙和江子伟(第10~14章),李赛君(第15~18章),赵凤林(第20章)。李美仙验算了附录中的习题答案。全书由叶宪曾通读修改,最后由李南强审阅定稿。

我们感谢广大读者多年来对本书的支持和关爱。感谢北京大学化学学院有关领导,分析化学研究所各位老师以及北京大学教材建设委员会的关心和支持。特别感谢北京大学出版社赵学范编审认真细致的编辑加工,精心的设计,使本书得以顺利出版。

限于编者的水平,缺点与错误在所难免,谨请读者批评指正。

编 者

2006年4月于北京大学

目 录

第1章 绪论	1
1.1 分析化学的发展和仪器分析的产生	1
1.2 仪器分析的分类	2
1.3 发展中的仪器分析	3
参考资料	4

光谱分析篇

第2章 光谱分析法引论	6
2.1 光学分析法及其分类	6
2.1.1 发射光谱法 2.1.2 吸收光谱法 2.1.3 散射光谱法	
2.2 电磁辐射的性质	7
2.2.1 电磁辐射的波动性 2.2.2 电磁辐射的微粒性 2.2.3 电磁波谱	
2.3 光谱法仪器	9
2.3.1 光源 2.3.2 单色器 2.3.3 吸收池 2.3.4 检测器 2.3.5 读出装置	
参考资料	19
思考题与习题	19
第3章 紫外-可见分光光度法	21
3.1 紫外-可见吸收光谱	21
3.1.1 分子吸收光谱的形成 3.1.2 有机化合物的紫外-可见光谱 3.1.3 无机化合物的紫外-可见光谱 3.1.4 紫外-可见光谱中的一些常用术语 3.1.5 影响紫外-可见光谱的因素	
3.2 Lambert-Beer 定律	27
3.2.1 透射比和吸光度 3.2.2 Lambert-Beer 定律 3.2.3 吸光系数 3.2.4 偏离 Lambert-Beer 定律的因素	
3.3 紫外-可见分光光度计	30
3.3.1 主要组成部件 3.3.2 紫外-可见分光光度计的类型 3.3.3 分光光度计的校正	
3.4 分析条件的选择	33
3.4.1 仪器测量条件 3.4.2 反应条件的选择 3.4.3 参比溶液的选择 3.4.4 干扰及消除方法	
3.5 紫外-可见分光光度法的应用	38
3.5.1 定性分析 3.5.2 结构分析 3.5.3 定量分析 3.5.4 配合物组成及其稳定常数的测定 3.5.5 酸碱离解常数的测定	
参考资料	49
思考题与习题	50

第4章 红外光谱与 Raman 光谱法	53
4.1 概述	53
4.1.1 红外光区的划分 4.1.2 红外光谱法的特点	
4.2 基本原理	54
4.2.1 产生红外吸收的条件 4.2.2 双原子分子的振动 4.2.3 多原子分子的振动	
4.2.4 吸收谱带的强度 4.2.5 基团频率	
4.3 红外光谱仪	66
4.3.1 色散型红外光谱仪 4.3.2 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR)	
4.4 试样的处理和制备	70
4.4.1 红外光谱法对试样的要求 4.4.2 制样方法	
4.5 红外光谱法的应用	71
4.5.1 定性分析 4.5.2 定量分析	
4.6 红外光谱技术的进展	76
4.6.1 近红外光谱 4.6.2 远红外光谱 4.6.3 衰减全反射技术	
4.7 激光 Raman 光谱法简介	77
4.7.1 Raman 光谱的基本原理 4.7.2 激光 Raman 光谱仪 4.7.3 Raman 光谱的应用	
4.7.4 其他类型的 Raman 光谱法	
参考资料	84
思考题与习题	85
第5章 分子发光分析法	88
5.1 分子荧光和磷光分析	88
5.1.1 原理 5.1.2 荧光(磷光)光谱仪 5.1.3 分子荧光分析法及其应用	
5.1.4 荧光分析新技术简介 5.1.5 室温磷光法	
5.2 化学发光分析	101
5.2.1 化学发光分析的基本原理 5.2.2 化学发光反应的类型 5.2.3 生物发光体系	
5.2.4 电化学发光 5.2.5 液相化学发光的测量装置 5.2.6 化学发光分析的应用	
参考资料	108
思考题与习题	108
第6章 原子光谱法	110
6.1 原子发射光谱法	110
6.1.1 概述 6.1.2 基本原理 6.1.3 仪器 6.1.4 分析方法 6.1.5 背景的扣除	
6.2 原子吸收光谱法	130
6.2.1 概述 6.2.2 基本原理 6.2.3 仪器 6.2.4 干扰及其消除 6.2.5 分析方法	
6.2.6 灵敏度与检出限	
6.3 原子荧光光谱法	145
6.3.1 概述 6.3.2 基本原理 6.3.3 仪器	
6.4 原子质谱法	149
6.4.1 概述 6.4.2 电感耦合等离子体质谱法(ICPMS) 6.4.3 分析方法	
6.4.4 干扰及其消除 6.4.5 ICPMS 的特点 6.4.6 其他原子质谱法	
6.5 元素的形态分析	153
参考资料	154

思考题与习题	154
第7章 X射线荧光光谱法	156
7.1 X射线和X射线光谱	156
7.1.1 初级X射线的产生 7.1.2 X射线光谱 7.1.3 X射线的吸收、散射和衍射	
7.2 X射线荧光分析	163
7.2.1 X射线荧光的产生 7.2.2 Auger效应和荧光产额 7.2.3 定性和定量分析	
7.3 X射线荧光光谱仪	166
7.3.1 波长色散型X射线荧光光谱仪 7.3.2 能量色散型X射线荧光光谱仪	
7.4 X射线荧光光谱法的应用	170
参考资料	171
思考题与习题	171
第8章 表面分析法	172
8.1 概述	172
8.2 光电子能谱法的基本原理	172
8.3 X射线光电子能谱法	174
8.3.1 电子结合能 8.3.2 X射线光电子能谱图 8.3.3 化学位移	
8.4 紫外光电子能谱法	178
8.4.1 电离能的测定 8.4.2 分子振动精细结构的测定 8.4.3 非键或弱键电子峰的化学位移	
8.5 Auger电子能谱法	181
8.5.1 Auger过程 8.5.2 Auger电子的能量 8.5.3 Auger电子产额 8.5.4 Auger电子能谱	
8.6 电子能谱仪	185
8.6.1 激发源 8.6.2 单色器——电子能量分析器 8.6.3 检测器 8.6.4 真空系统	
8.7 电子能谱法的应用	188
8.7.1 电子能谱法的特点 8.7.2 X射线光电子能谱法的应用 8.7.3 紫外光电子能谱法的应用 8.7.4 Auger电子能谱法的应用	
8.8 二次离子质谱法	191
8.9 扫描隧道显微镜	192
8.10 扫描电子显微镜和电子探针微分析	193
参考资料	194
思考题与习题	194
第9章 核磁共振波谱法	195
9.1 核磁共振的基本原理	195
9.1.1 自旋核在磁场中的行为 9.1.2 核磁共振中环境因素的影响	
9.2 核磁共振波谱仪	205
9.2.1 仪器基本构成 9.2.2 Fourier变换NMR谱仪	
9.3 核磁共振波谱法的应用	208
9.3.1 化合物鉴定 9.3.2 定量分析	
9.4 其他核的核磁共振波谱	210
9.4.1 ^{13}C 的核磁共振波谱(^{13}C NMR) 9.4.2 ^{31}P 的核磁共振波谱(^{31}P NMR)	

9.4.3 ^{19}F 的核磁共振波谱(^{19}F NMR)	
9.5 电子自旋共振波谱法	212
参考资料	213
思考题与习题	214
 电分析化学篇	
第 10 章 电分析化学引论	218
10.1 化学电池	218
10.2 液接电位与盐桥	219
10.3 电极电位	220
10.3.1 平衡电极电位 10.3.2 电位的测量 10.3.3 Nernst 方程式	
10.4 电极表面的传质过程及扩散电流	223
10.5 电极反应速率	225
10.6 电极的极化与超电位	225
10.6.1 电极的极化 10.6.2 超电位	
10.7 电化学分析方法的分类和特点	227
参考资料	228
思考题与习题	228
第 11 章 电位分析法	230
11.1 金属基电极	230
11.1.1 第一类电极(活性金属电极) 11.1.2 第二类电极(金属 难溶盐电极)	
11.1.3 第三类电极 11.1.4 零类电极(惰性金属电极)	
11.2 离子选择电极和膜电位	232
11.2.1 膜电位 11.2.2 玻璃膜电极 11.2.3 晶体膜电极 11.2.4 流动载体电极 (液膜电极) 11.2.5 气敏电极 11.2.6 生物膜电极 11.2.7 离子选择电极的分类	
11.3 离子选择电极的性能参数	240
11.3.1 Nernst 响应,线性范围,检测下限 11.3.2 选择性系数 11.3.3 响应时间	
11.3.4 内阻	
11.4 直接电位法	242
11.4.1 校准曲线法 11.4.2 标准加入法 11.4.3 直接电位法的准确度	
11.4.4 用 pH 计测定溶液的 pH	
11.5 电位滴定法	244
11.6 应用	245
参考资料	246
思考题与习题	247
第 12 章 电解和库仑分析法	248
12.1 电解分析的基本原理	248
12.2 控制电位电解分析	249
12.3 恒电流电解法	251

12.4 汞阴极电解法	251
12.5 库仑分析基本原理和 Faraday 电解定律	251
12.6 恒电位库仑分析	251
12.7 恒电流库仑分析(库仑滴定)	252
12.8 微库仑分析法	256
参考资料	256
思考题与习题	256
第 13 章 伏安法	258
13.1 测量装置及电极系统	258
13.1.1 测量装置 13.1.2 工作电极 13.1.3 溶液除氧	
13.2 一般电极反应过程	260
13.3 极谱法	261
13.3.1 扩散电流及 Ilkovič 方程 13.3.2 残余电流与极谱极大 13.3.3 简单金属离子的可逆极谱波方程 13.3.4 配合物离子的可逆极谱波方程 13.3.5 有机物的极谱波方程 13.3.6 不可逆极谱波 13.3.7 应用	
13.4 极谱和伏安分析技术的发展	267
13.4.1 单扫描极谱法和循环伏安法 13.4.2 交流、方波和脉冲伏安法 13.4.3 极谱催化波 13.4.4 配合物吸附波 13.4.5 溶出伏安法	
参考资料	275
思考题与习题	275
第 14 章 其他电分析方法和电分析化学的新进展	277
14.1 电导分析法	277
14.1.1 电导的基本概念及其测量方法 14.1.2 电导分析法的应用	
14.2 计时分析法	280
14.2.1 计时电位法 14.2.2 计时电流法和计时电量法	
14.3 化学修饰电极	283
14.3.1 化学修饰电极的分类 14.3.2 化学修饰电极在电分析化学中的应用	
14.4 超微电极	287
14.4.1 超微电极的基本特征 14.4.2 超微电极的应用	
14.5 光谱电化学	288
14.5.1 光谱电化学的实验 14.5.2 光谱电化学的应用	
14.6 生物电分析化学	290
14.6.1 活体伏安法 14.6.2 伏安免疫法 14.6.3 生物电化学传感器	
14.7 扫描隧道电化学显微技术	293
14.8 电化学石英晶体振荡微天平	294
14.9 色谱电化学法	294
参考资料	296
思考题与习题	296

分离分析篇

第 15 章 色谱法引论	300
15.1 概述	300
15.1.1 色谱法的发展 15.1.2 色谱法的分类	
15.2 色谱流出曲线及有关术语	301
15.2.1 色谱流出曲线和色谱峰 15.2.2 基线 15.2.3 峰高 15.2.4 保留值	
15.2.5 区域宽度	
15.3 色谱法基本原理	304
15.3.1 分配系数 K 和分配比 k 15.3.2 塔板理论 15.3.3 速率理论	
15.4 分离度	312
15.5 基本色谱分离方程式	313
参考资料	315
思考题与习题	316
第 16 章 气相色谱法	318
16.1 气相色谱仪	318
16.1.1 气相色谱流程 16.1.2 气相色谱仪的结构	
16.2 气相色谱固定相	320
16.2.1 气液色谱固定相 16.2.2 气固色谱固定相	
16.3 气相色谱检测器	328
16.3.1 热导检测器 16.3.2 火焰离子化检测器 16.3.3 电子捕获检测器	
16.3.4 火焰光度检测器 16.3.5 原子发射检测器 16.3.6 检测器的性能指标	
16.4 色谱分离操作条件的选择	334
16.5 定性分析	336
16.6 定量分析	338
16.7 毛细管气相色谱法简介	341
16.7.1 毛细管气相色谱仪 16.7.2 毛细管色谱柱 16.7.3 毛细管气相色谱法的基本理论	
参考资料	345
思考题与习题	346
第 17 章 高效液相色谱法	348
17.1 概述	348
17.1.1 高效液相色谱法与经典液相色谱法 17.1.2 高效液相色谱法与气相色谱法	
17.2 高效液相色谱仪	349
17.2.1 高压输液系统 17.2.2 进样系统 17.2.3 分离系统——色谱柱	
17.2.4 检测系统 17.2.5 附属系统	
17.3 高效液相色谱的固定相和流动相	355
17.3.1 固定相 17.3.2 流动相	
17.4 高效液相色谱法的主要类型	359
17.4.1 液-液分配色谱法 17.4.2 化学键合相色谱法 17.4.3 液-固吸附色谱法	

17.4.4 离子交换色谱法 17.4.5 离子色谱法 17.4.6 离子对色谱法 17.4.7 尺寸排阻色谱法 17.4.8 亲和色谱法简介 17.4.9 分离类型的选择	
17.5 超临界流体色谱法简介	371
17.5.1 超临界流体的特性 17.5.2 超临界流体色谱仪 17.5.3 压力效应	
17.5.4 固定相和流动相 17.5.5 检测器 17.5.6 超临界流体色谱法与其他色谱法比较	
参考资料	375
思考题与习题	375
第 18 章 毛细管电泳法	377
18.1 概述	377
18.1.1 毛细管电泳的发展 18.1.2 毛细管电泳的特点	
18.2 毛细管电泳的基本理论	378
18.2.1 电双层 18.2.2 电泳与电泳淌度 18.2.3 电渗流与电渗流淌度	
18.2.4 表观淌度与电淌度	
18.3 毛细管电泳的分离原理及影响因素	382
18.3.1 毛细管电泳的分离原理 18.3.2 毛细管电泳分离的基本参数 18.3.3 影响毛细管电泳分离的因素	
18.4 毛细管电泳的仪器与操作	387
18.4.1 高压电源 18.4.2 进样系统 18.4.3 毛细管柱 18.4.4 电极槽	
18.4.5 检测器	
18.5 毛细管电泳的分离模式	390
18.5.1 毛细管区带电泳 18.5.2 胶束电动毛细管色谱 18.5.3 毛细管凝胶电泳	
18.5.4 毛细管电色谱 18.5.5 其他毛细管电泳模式	
参考资料	398
思考题与习题	398

其他分析方法篇

第 19 章 质谱法	400
19.1 质谱仪	400
19.1.1 质谱仪的工作原理 19.1.2 质谱仪的主要性能指标 19.1.3 质谱仪的基本结构	
19.2 质谱图及其应用	412
19.2.1 质谱图与质谱表 19.2.2 分子离子峰、碎片离子峰、亚稳离子峰及其应用	
19.2.3 同位素离子峰及其应用 19.2.4 质谱定性分析 19.2.5 质谱定量分析	
19.3 色谱-质谱联用技术	419
19.3.1 气相色谱-质谱联用 19.3.2 液相色谱-质谱联用	
19.4 质谱表面分析	421
19.5 串联质谱法	422
19.6 多谱综合解析	424
参考资料	430
思考题与习题	430

第 20 章 流动注射分析	432
20.1 流动注射分析的基本原理	432
20.1.1 受控扩散和定时重现 20.1.2 分散系数	
20.2 流动注射分析仪的基本组成	434
20.2.1 流体驱动单元 20.2.2 进样阀 20.2.3 反应管道 20.2.4 检测器	
20.3 FIA 技术及应用	436
20.3.1 用于重复的和精确的样品传送 20.3.2 FIA 转换技术 20.3.3 多相转换技术	
20.3.4 流动注射滴定 20.3.5 在线预富集 20.3.6 停-流技术	
参考资料	439
思考题与习题	439
第 21 章 电路和测量技术基础	440
21.1 简单电路在测量中的应用	440
21.1.1 电流表测量电流和电压 21.1.2 比较测量法 21.1.3 电阻测量——Wheatstone	
电桥 21.1.4 记录仪	
21.2 运算放大器与测量	442
21.2.1 运算放大器 21.2.2 应用举例	
参考资料	448
思考题与习题	448
第 22 章 微型计算机在仪器分析中的应用简介	449
22.1 微型计算机简介	449
22.1.1 微机的硬件 22.1.2 微机的软件	
22.2 微机与分析仪器	450
22.2.1 微机与分析仪器连接方式 22.2.2 模-数与数-模转换	
22.3 微机与分析数据	453
22.3.1 多次平均 22.3.2 局部平滑 22.3.3 Fourier 变换 22.3.4 应用举例	
22.4 实验室自动化	459
22.4.1 专家系统 22.4.2 自动化	
参考资料	460
附录 部分习题参考答案	461

第 1 章 绪 论

人类生活在自然界里,他们总是在认识自然和创建未来中发展前进。分析化学是人们用来解剖、认识自然的重要手段之一。古代的炼金术就是人类依靠其感官和双手进行分析和判断的一个范例。在创建未来的过程中,人们要生产各种工具,要进行产品质量的检测,这些环节都离不开分析测试技术的应用。当今,分析化学已经渗透到工业、农业、国防及科学技术的各个领域。

分析化学是研究物质的组成、含量、状态和结构的科学,也是研究分析方法的科学,它包括化学分析和仪器分析(instrumental analysis)两大部分。化学分析是指利用化学反应和它的计量关系来确定被测物质的组成和含量的一类分析方法,测定时需使用化学试剂、天平和一些玻璃器皿,它是分析化学的基础。仪器分析是以物质的物理和物理化学性质为基础建立起来的一种分析方法,测定时常常需要使用比较复杂的仪器,它是分析化学的发展方向。

仪器分析是化学类专业必修的基础课程之一。通过本课程的学习,要求学生掌握常用仪器分析方法的原理和仪器的简单结构;要求学生初步具有根据分析的目的,结合学到的各种仪器分析方法的特点、应用范围,选择适宜的分析方法的能力。

1.1 分析化学的发展和仪器分析的产生

分析化学的发展经历了三次巨大的变革。16 世纪天平的出现,使分析化学有了科学的内涵。20 世纪初,物理化学溶液理论的发展,建立了溶液中四大反应(酸碱、配合、氧化还原和沉淀)平衡理论。分析化学引入了物理化学的概念,形成了自己的理论基础。分析化学从此由一门操作技术变成成为一门科学。这是第一次。

第二次变革发生在 20 世纪 40 年代,第二次世界大战前后。由于物理学和电子技术的发展并被引入到分析化学中,出现了由经典的化学分析发展为仪器分析的新时期。在这一时期中,由于科学技术的进步,特别是一些重大的科学发现,为新的仪器分析方法的建立和发展奠定了基础。例如: Bloch F 和 Purcell E M 发明了核磁共振的测定方法,获得 1952 年的诺贝尔物理学奖。Heyrovsky J 发现了在滴汞电极上的浓差极化,开创了极谱分析法,获 1959 年的诺贝尔化学奖。Martin A 和 Synge R 对分配色谱理论的贡献,获 1952 年诺贝尔化学奖。

仪器分析的产生为分析化学带来了革命性的变化。仪器分析与化学分析不同,具有如下特点:

(1) 灵敏度高,检测下限可降低。如样品用量由化学分析的 mL、mg 级降低到仪器分析的 μL 、 μg 级,甚至更低。它比较适用于微量、痕量和超痕量成分的测定。

(2) 选择性好。很多仪器分析方法可以通过选择或调整测定的条件,使共存的组分测定时,相互间不产生干扰。

(3) 操作简便,分析速度快,易于实现自动化。

(4) 相对误差较大。化学分析一般可用于常量和高含量成分的分析,准确度较高,相对误

差小于千分之几。相比之下,多数仪器分析相对误差较大,不适于常量和高含量成分的测定。

(5) 需要价格比较昂贵的专用仪器。

20 世纪 70 年代末开始,以计算机应用为主要标志的信息时代的来临,给科学技术的发展带来了巨大的冲击,分析化学进入了第三次变革的时代。计算机的应用可使操作和数据处理快速、准确与简便化,出现了分析仪器的智能化。各种 Fourier(傅里叶)变换仪器相继问世,比传统的仪器具有更多的功能和优越性,如提高灵敏度、快速扫描、便于与其他仪器联用等。计算机又促进了数理统计理论渗入分析化学,出现了化学计量学。它是利用数学和统计学的方法设计或选择最佳的测量条件,并从分析测量数据中获得最大程度的化学信息。

1.2 仪器分析的分类

仪器分析是通过测量表征物质的某些物理或物理化学性质的参数来确定其化学组成、含量或结构的分析方法。仪器分析的方法是很多的,而且相互比较独立,可以自成体系。常用的仪器分析方法可以分为光学分析法、电化学分析法、色谱法、质谱法、流动注射分析法、热分析法和放射化学分析法等。

1. 光学分析法

光学分析法(optical analysis)是基于电磁波作用于待测物质后产生的辐射信号或所引起的变化而建立的分析方法。光学分析法又可以分为非光谱法与光谱法两类。

非光谱法不是以光的波长为特征信号,而是通过测量光的某些其他性质,如反射、折射、干涉、衍射和偏振等变化建立起来的方法。这类方法有折射法、干涉法、散射浊度法、旋光法、X 射线衍射法和电子衍射法等。

光谱法则是以光的发射、吸收、散射和荧光为基础建立起来的方法。通过检测光谱的波长和强度来进行分析。

光是一种电磁辐射,它具有一定的能量。不同波长光的能量与分子和原子内不同能级的跃迁能量相对应。由此而建立了一系列光谱分析方法。它们有原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、分子荧光光谱法、分子磷光光谱法、化学发光法、Raman(拉曼)光谱法、X 射线荧光光谱法、核磁共振和顺磁共振波谱法等。

电子能谱法是以光电子的辐射为基础建立的方法。从广义辐射概念出发也将它归属光谱分析法。

2. 电化学分析法

电化学分析法(electroanalysis)是根据物质在溶液中和电极上的电化学性质为基础建立起来的一种分析方法。测量时要将试液构成化学电池的组成部分。通过测量该电池的某些电参数,如电阻(电导)、电位、电流、电量的变化来对物质进行分析。根据测量参数的不同,可分为电导分析法、电位分析法、电解和库仑分析法以及伏安和极谱分析法等。

3. 色谱分析法

色谱分析法(chromatography)是根据混合物的各组分在互不相溶的两相(称为固定相和流动相)中吸附能力、分配系数或其他亲和作用的差异而建立的分离分析方法。

用气体作流动相的为气相色谱,用液体作流动相的为液相色谱,用超临界流体作流动相的为超临界流体色谱。

毛细管电泳法是在石英毛细管柱中,带电组分在电场力的驱动下差速迁移实现分离的方