

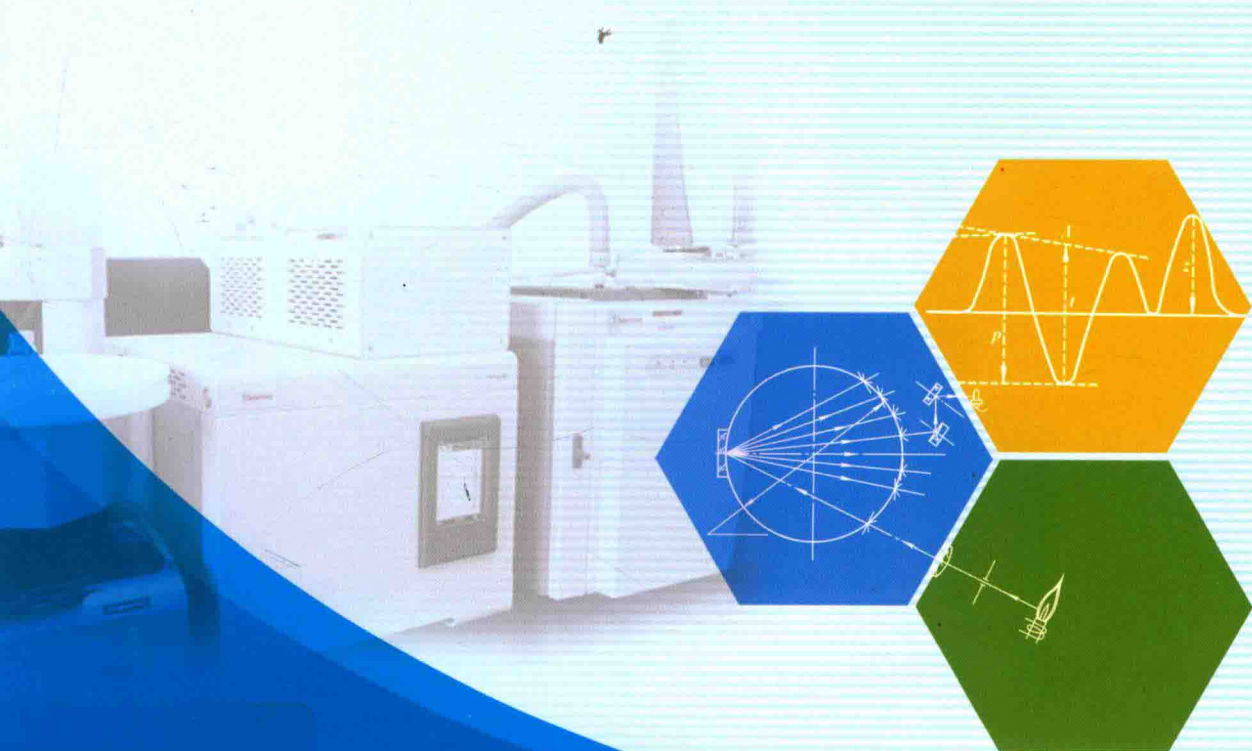


普通高等教育农业部“十二五”规划教材
全国高等农林院校“十二五”规划教材

仪器分析

第二版

张永忠 主编



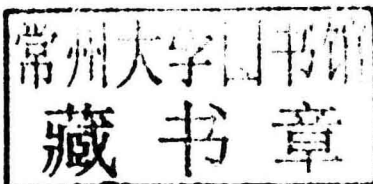
 中国农业出版社

普通高等教育农业部“十二五”规划教材
全国高等农林院校“十二五”规划教材

第二版

仪器分析

张永忠 主编



中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析 / 张永忠主编. —2 版. —北京: 中国农业出版社, 2014. 12

普通高等教育农业部“十二五”规划教材 全国高等农林院校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-109-19713-8

I. ①仪… II. ①张… III. ①仪器分析-高等学校-教材 IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 250652 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)

(邮政编码 100125)

责任编辑 曾丹霞

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2008 年 1 月第 1 版 2014 年 12 月第 2 版

2014 年 12 月第 2 版北京第 1 次印刷

开本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 16

字数: 380 千字

定价: 31.00 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

内 容 简 介

本书是普通高等教育农业部“十二五”规划教材、全国高等农林院校“十二五”规划教材，是通过吸收近年来国内外《仪器分析》教材的特点，结合科学研究、生产实践和我国高等农林院校的特色，在第一版基础上修订而成。全书共 15 章，重点阐述了紫外-可见分光光度法、红外光谱法、分子发光分析法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、核磁共振波谱法、电化学分析法、气相色谱法、高效液相色谱法和质谱法等。本书可作为农学、林学、水产养殖、食品科学与工程、食品质量与安全、动物医学、动物科学、生物工程、生物制药、资源与环境等专业的教材，也可供相关专业和科技人员参考。

第二版编者名单

主 编 张永忠 (东北农业大学)

副主编 张雪梅 (安徽科技学院)

高 爽 (东北农业大学)

参 编 (按姓名笔画排序)

王宇昕 (东北农业大学)

白 玲 (江西农业大学)

朱金坤 (安徽科技学院)

许 辉 (内蒙古农业大学)

阮长青 (黑龙江八一农垦大学)

段云青 (山西农业大学)

崔淑敏 (河南农业大学)

主 审 李东刚 (黑龙江省质量监督检测研究院)

第一版编者名单

主 编 张永忠 (东北农业大学)

副主编 陈安家 (山西医科大学)

参 编 (按姓名笔画排序)

王宇昕 (东北农业大学)

白 玲 (江西农业大学)

许 辉 (内蒙古农业大学)

阮长青 (黑龙江八一农垦大学)

张雪梅 (安徽科技学院)

陈庆榆 (安徽科技学院)

赵国虎 (甘肃农业大学)

段云青 (山西农业大学)

崔淑敏 (河南农业大学)

高 爽 (东北农业大学)

主 审 江连洲 (东北农业大学)

第二版前言

仪器分析课程在高等院校有关专业中对培养学生分析解决问题能力,掌握现代的研究手段与方法具有重要的作用。本书是普通高等教育农业部“十二五”规划教材、全国高等农林院校“十二五”规划教材,是通过吸收近年来国内外《仪器分析》教材的特点,结合科学研究、生产实践和我国高等农林院校的特色,在第一版基础上修订而成。

这次修订仍保持原编写本书时的指导思想。即考虑到高等农业院校的特点,重点介绍了在农副产品分析检测或其他科学研究和生产实践中最常用的紫外-可见分光光度法、红外光谱法、分子发光分析法、原子吸收光谱法、电化学分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱法等。对于那些生产实践中很少应用的方法或应用昂贵仪器的方法(如极谱分析法、核磁共振波谱法等),本书只做了简要介绍。

第二版除了对全书的一些文字、图表、习题及思考题等进行修订外,还适当删除和增加了部分内容。在第一版第4章红外光谱法中增加了近红外光谱分析内容;第11章极谱分析法改名为伏安分析法,删除了极谱与伏安分析电极的介绍,精简了极谱波的类型、极谱波方程及扩散电流方程的推导,增加了方波极谱法和生物传感器内容;第13章气相色谱法增加了火焰热离子检测器内容;第14章增加了超高效液相色谱法和蒸发光散射检测器内容。

本书是在中国农业出版社的指导下,由东北农业大学、山西农业大学、内蒙古农业大学、河南农业大学、江西农业大学、黑龙江八一农垦大学和安徽科技学院7所院校联合修订而成。参加本书修订的有东北农业大学的张永忠(第1章、第13章、第15章)、高爽(第4章、第8章)、王宇昕(第10章、第12章),安徽科技学院的朱金坤(第2章)、张雪梅(第14章),山西农业大学的段云青(第3章),内蒙古农业大学的许辉(第5章),江西农业大学的白玲(第6章),河南农业大学的崔淑敏(第7章),黑龙江八一农垦大学的阮长青(第9章、第11章)。黑龙江省质量监督检测研究院的研究员级高级工程师

>> 仪器分析

李东刚副院长仔细审校了全稿。全书最后由主编通读定稿。

书中名词术语遵照 1991 年全国自然科学名词审定委员会审定公布的《化学名词》。

限于编者的水平，书中缺点与欠妥之处在所难免。衷心欢迎读者给予批评指正，不胜感谢。

编 者

2014 年 8 月

化学是在分子、原子水平上研究物质世界的科学。仪器分析是研究过程中人们用来认识、剖析物质世界的重要手段之一。随着我国国民经济和科学技术的迅猛发展,分析仪器日益普及,仪器分析在科学研究、生产实践中的应用与日俱增,已经成为农业化学、生物化学、食品化学、环境保护、生命科学,以及农林水牧副产品检验等方面进行科学研究不可缺少的重要手段。学好仪器分析课程,可为将来从事生产实践、科学研究奠定坚实的基础。在 21 世纪的高等教育中,仪器分析在培养和提高学生科学文化素质方面起着不可忽视的作用。

本书是全国高等农林院校“十一五”规划教材。本教材结合作者多年的教学经验和高等农林院校的教育特色,同时吸取了近年来国内现代仪器分析教材的特点,在中国农业出版社的指导下,组织东北农业大学、山西农业大学、内蒙古农业大学、甘肃农业大学、江西农业大学、河南农业大学、黑龙江八一农垦大学、山西医科大学和安徽科技学院 9 所院校编著而成。仪器分析方法包括的范围很广,编者在取舍内容时,主要考虑到高等农林院校的特点,重点介绍了在科学研究和生产实践中最常用的紫外-可见分光光度法、红外光谱法、分子发光分析法、原子吸收光谱法、电化学分析法、气相色谱法和高效液相色谱法等。对于那些在生产实践中很少应用并应用昂贵仪器的方法(如质谱法、核磁共振波谱法),本教材只做简要介绍。本教材共 15 章,编写以适用、够用和实用为原则,以能力培养为特色,着重介绍仪器分析的基础理论和基本方法,注重理论与实践的结合。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和应用范围,选择适宜的分析方法的能力。

本教材执行我国计量法,采用国家法定计量单位。书中名词术语遵照 1991 年全国自然科学名词审定委员会审定公布的《化学名词》。

参加本教材编写的有东北农业大学张永忠(编写第 1 章、第 13 章、第 15 章)、王宇昕(编写第 8 章、第 10 章),安徽科技学院陈庆榆(编写第 2 章)、张

>> 仪器分析

雪梅 (编写第 14 章), 山西农业大学段云青 (编写第 3 章), 甘肃农业大学赵国虎 (编写第 4 章), 内蒙古农业大学许辉 (编写第 5 章), 江西农业大学白玲 (编写第 6 章), 河南农业大学崔淑敏 (编写第 7 章), 黑龙江八一农垦大学阮长青 (编写第 9 章、第 11 章), 山西医科大学陈安家 (编写第 12 章)。东北农业大学江连州教授仔细审阅全稿, 全书最后由主编通读定稿。

限于编者的水平, 欠妥之处在所难免, 恳请读者批评指正。

编 者

2007 年 9 月

第二版前言

第一版前言

1 绪论	1
1.1 分析化学与仪器分析	1
1.2 分析化学的发展和仪器分析的产生	1
1.3 仪器分析的分类	2
1.4 仪器分析的特点和发展趋势	3
2 光学分析法引论	5
2.1 光学分析法及其分类	5
2.2 电磁辐射的基本性质	6
2.3 原子光谱与分子光谱	9
思考题与习题	12
3 紫外-可见分光光度法	13
3.1 紫外-可见吸收光谱	13
3.2 Lambert - Beer 定律	17
3.3 分析条件的选择	20
3.4 紫外-可见分光光度计	27
3.5 紫外-可见分光光度法的应用	30
思考题与习题	36
4 红外光谱法	38
4.1 概述	38
4.2 基本原理	39
4.3 红外吸收光谱仪	47
4.4 红外吸收光谱的测试方法	49
4.5 红外光谱定性分析	51
4.6 红外光谱定量分析	53

>> 仪器分析

4.7 近红外光谱分析	54
思考题与习题	55
5 分子发光分析法	56
5.1 概述	56
5.2 分子荧光分析的基本原理	56
5.3 分子荧光的定量分析	62
5.4 荧光分析仪器	63
5.5 荧光分析法的应用及实例	65
5.6 分子磷光分析法	66
5.7 化学发光分析法	67
思考题与习题	70
6 原子吸收光谱法	72
6.1 概述	72
6.2 基本原理	72
6.3 原子吸收分光光度计	76
6.4 干扰及消除方法	81
6.5 原子吸收光谱法的定量分析方法	84
6.6 灵敏度与检出限	84
6.7 原子吸收光谱法的应用	85
6.8 原子荧光光谱法	87
思考题与习题	90
7 原子发射光谱法	91
7.1 概述	91
7.2 基本原理	92
7.3 原子发射光谱分析仪器	94
7.4 分析方法	99
7.5 原子发射光谱法的应用	104
思考题与习题	105
8 核磁共振波谱法	106
8.1 概述	106
8.2 基本原理	106
8.3 分析仪器	111
8.4 化学位移和核磁共振图谱	115
8.5 核磁共振谱的应用简介	122
8.6 ^{13}C 核磁共振波谱简介	125
8.7 多维核磁共振技术	127

思考题与习题	127
9 电化学分析引论	129
9.1 化学电池	129
9.2 电极电位	131
9.3 电动势的测定	134
9.4 电极的类型	134
9.5 液接电位与盐桥	137
9.6 电极的极化与超电位	138
9.7 电分析化学的分类与特点	139
思考题与习题	142
10 电位分析法	143
10.1 基本原理	143
10.2 电位法溶液 pH 的测定	143
10.3 离子选择性电极	145
10.4 离子活(浓)度的电位测定	156
10.5 电位滴定	158
10.6 电位分析法的应用	160
思考题与习题	161
11 伏安分析法	163
11.1 极谱分析基础	163
11.2 极谱分析中的影响因素与控制	167
11.3 极谱定量分析	169
11.4 极谱法的应用	170
11.5 极谱与伏安分析新方法	171
思考题与习题	179
12 色谱分析法导论	181
12.1 概述	181
12.2 色谱分析法基本概念	182
12.3 色谱分析法基本理论	186
12.4 色谱的定性、定量分析方法	190
思考题与习题	193
13 气相色谱法	195
13.1 概述	195
13.2 气相色谱仪	195
13.3 气相色谱的固定相	197

>> 仪器分析

13.4 气相色谱检测器	200
13.5 操作条件的选择	204
13.6 毛细管气相色谱法简介	205
13.7 气相色谱法应用	207
思考题与习题	207
14 高效液相色谱法	209
14.1 概述	209
14.2 高效液相色谱仪	210
14.3 高效液相色谱的固定相	215
14.4 高效液相色谱的流动相	217
14.5 定性和定量分析	218
14.6 高效液相色谱法的应用	220
14.7 超高效液相色谱法	222
14.8 制备液相色谱简介	226
14.9 毛细管电泳简介	227
思考题与习题	230
15 质谱法	231
15.1 概述	231
15.2 质谱仪器原理	231
15.3 质谱定性分析和定量分析	238
15.4 质谱联用技术	241
主要参考文献	243

1 绪 论

Introduction

1.1 分析化学与仪器分析

人类总是在认识自然和改造自然中发展前进。分析化学是人们用来认识、剖析自然的重要手段之一。在认识自然和改造自然的过程中,人们要进行产品质量检测和物质结构的分析,这些环节都和分析测试技术密切相关。

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,是化学中的信息科学。根据分析方法所用手段,分析化学可分为化学分析和仪器分析。化学分析是以物质的化学反应为基础,通过已知物与待测物的化学关系,测出未知物含量的一种分析方法。仪器分析是以物质的物理性质或物理化学性质为基础,通过精密仪器测定物质的物理性质或物理化学性质而分析出待测物质组成、含量的一类分析方法。测量常量组分常用化学分析方法,而测量微量组分(质量分数为 $10^{-3} \sim 10^{-6}$)、痕量组分(质量分数为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$)或超痕量组分(质量分数为 $10^{-9} \sim 10^{-12}$)时,则常用仪器分析方法。化学分析是仪器分析的基础,仪器分析离不开化学分析,其不少分析过程需应用到分析化学的理论。二者相辅相成,互为补充。在应用时应当根据具体情况,取长补短,互相配合。当然,随着科学技术的发展,必将出现更多可以替代化学分析方法的仪器分析方法。

仪器分析是高等农业院校生命科学、资源与环境科学、动物科学、动物医学、农业科学、食品科学与工程等专业重要的基础课程。通过本课程的学习,可使学生掌握常用仪器分析方法的基本原理以及仪器的简单结构;并使学生初步具有根据分析目的,结合所学的各种仪器分析方法的特点和应用范围,选择适宜的分析方法的能力。

1.2 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,使分析化学具有了科学的内涵。20 世纪初,建立了溶液中四大反应(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、配位平衡和氧化还原平衡)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。分析化学由单纯的操作技术变成了一门科学,这是第一次变革。20 世纪 40 年代前,化学分析占主导地位。

第二次世界大战前后,由于物理学和电子技术的发展与引入,分析化学从以化学分析为主的经典分析化学,发展到以仪器分析为主的现代分析化学。仪器分析的发展引发了分析化学的第二次变革。仪器分析使分析速度加快,促进了化学工业发展。在这一时期,化学分析与仪器分析并重。科学技术的进步,特别是一些重大的科学发现和发展,为新的仪器分析方

>> 仪器分析

法的建立和发展奠定了基础。例如 Bloch F. 和 Purcell E. M. 发明了核磁共振测定方法, 获得 1952 年诺贝尔物理奖; Martin A. J. P. 和 Synge R. L. M. 开创了气相色谱分析法, 获得 1952 年诺贝尔化学奖; Heyrovsky J. 建立了极谱分析法, 获得 1959 年诺贝尔化学奖。

20 世纪 70 年代末以来, 以计算机广泛应用为标志的信息时代的到来, 给科学技术的发展带来了巨大的推动力, 促使分析化学进入第三次变革。计算机处理数据的快速、准确, 使分析仪器自动化、智能化; 各种傅里叶变换仪器的相继问世, 使传统的仪器更具优越性和多功能化; 计算机促进统计处理进入分析化学, 出现了化学计量学, 它是利用统计学的方法设计或选择最优测量条件, 并从分析测量数据中获取最大程度的化学信息。分析化学已经成为一门信息科学。

1.3 仪器分析的分类

仪器分析的方法很多, 而且各种方法比较独立并可自成体系。常用的方法可分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱法和热分析法。

1.3.1 光学分析法

光学分析法是基于检测能量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和光谱法两类。

非光谱法是指不以光的波长为特征信号, 仅通过测量电磁辐射的某些基本性质(反射、折射、干涉、衍射和偏振等)的变化的分析方法。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。

光谱法则是以光的吸收、发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。这类方法有原子发射光谱法、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、核磁共振波谱法、X 荧光光谱法、分子荧光光度法、分子磷光光度法和激光拉曼光谱法等。从广义的辐射概念来说, 以光电子辐射为基础的各种光电子能谱法也属于光学分析法。

1.3.2 电化学分析法

电化学分析法是根据物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行分析的方法。根据所测的电信号的不同, 可以分为电导分析法、电位分析法、电解和库仑分析法以及伏安和极谱分析法。

1.3.3 色谱分析法

色谱法是一种分离分析方法, 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方法。色谱法主要有气相色谱法和液相色谱法等。

1.3.4 其他分析方法

(1) 质谱法 试样在离子源中被电离成带电的离子, 在质量分析器中按离子的质荷比

m/z 的大小进行分离, 记录其质谱图。质谱法是根据元素谱线的位置 (m/z 数) 和谱线的相对强度 [样品碎片离子的位置 (m/z 数)、碎片组成和相对强度] 来进行分析的方法。可用于定性分析、同位素分析以及有机化合物的测定。

(2) 热分析法 热分析法是通过测定物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的关系而建立起来的一种方法。它有热重量法、差热分析法等, 可用于成分分析, 但更多地用于热力学、动力学和化学反应机理等方面的研究。

1.4 仪器分析的特点和发展趋势

1.4.1 仪器分析的特点

仪器分析方法的灵敏度高, 检测限低, 比较适合于微量、痕量和超痕量组分的分析。该方法的选择性也好, 可以通过选择或调整分析测定的条件, 不经分离而同时测定混合物中的各个组分。该方法还具有操作简便、分析速度快、应用范围广等特点; 不但可以做组分及含量的分析, 在状态、结构分析上也有广泛的应用。仪器分析方法的缺点是相对误差比较大, 不适于做常量和高含量组分的测定。仪器分析所用的仪器价格较高, 有的很昂贵, 对仪器的工作条件要求也比较高。

1.4.2 仪器分析的发展趋势

生产的发展和科学技术的进步, 不断对分析化学提出新的课题。20 世纪 80 年代以来, 生命科学的发展促进了分析化学的巨大发展。仪器分析是分析化学的重要组成部分, 也随之不断地发展, 不断地更新自己, 为科学技术提供更准确、更灵敏、专一、快速、简便的分析方法。

生命科学研究需要对多肽、蛋白质、核酸等生物大分子进行分析; 需要对生物药物, 超痕量、超微量生物活性物质进行分析。质谱在扩大质量范围、提高灵敏度、软电离方面的发展, 使其越来越适用于对生物大分子及热不稳定化合物的测定。电化学微电极技术的出现, 产生了电化学探针, 可用来检测动物脑神经传递物质的扩散过程, 进行活体分析。高效液相色谱和毛细管电泳的发展为多肽、蛋白质及核酸等生物大分子的制备纯化和分离分析提供了有效的手段。

材料的强度、硬度等性质, 催化、抗老化等化学性能不仅与所含元素的种类和平均含量有关, 还取决于组成该材料的各类原子的微观层次的特定排列、空间分布。X 射线荧光分析和电子能谱是这种分析的重要手段。

红外遥测技术在环境监测 (大气污染、烟尘排放等)、流程控制、导弹、火箭飞行器尾气组分测定方面具有独特作用, 可以在白天及夜晚进行监测。在对河流质量进行周期性的监测控制中, 电化学的 pH 计、电导仪、溶解氧及氧化还原的在线传感器起着很大的作用。

信息时代的到来, 给仪器分析带来了新的发展。信息科学主要是信息的采集和处理。计算机与仪器分析的结合, 出现了仪器分析的智能化, 加快了数据处理的速度。它使许多以往难以完成的任务, 如实验室自动化、图谱的快速检索、复杂的数学统计可轻而易举得以完成。现在傅里叶变换技术已经广泛地应用到仪器分析方法中, 大大提高了测量的信噪比, 使