

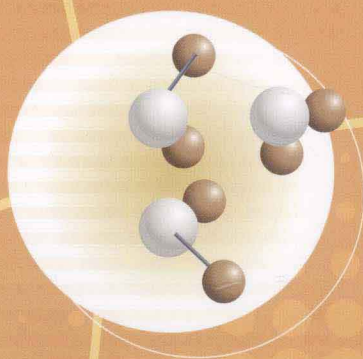
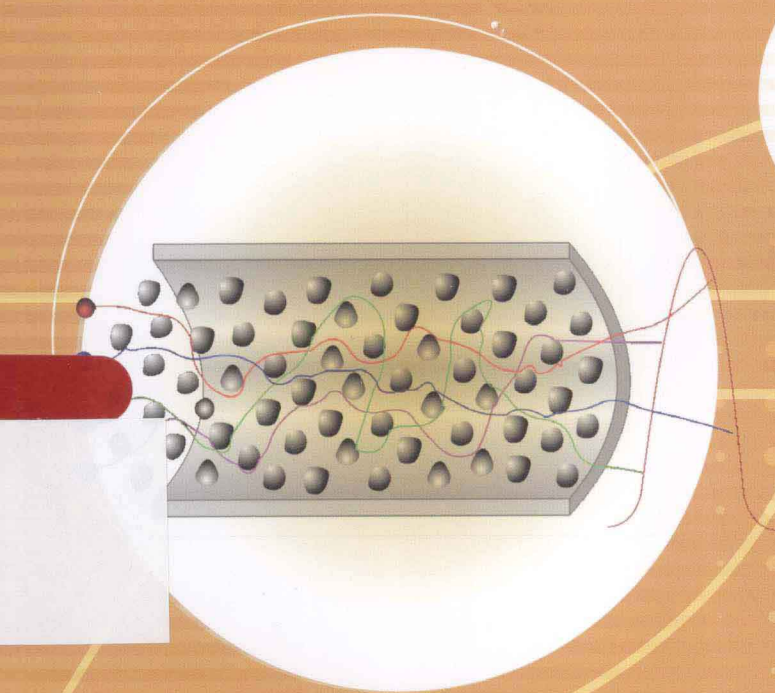


高等学校“十二五”规划教材

仪器分析

YIQI FENXI

白玲 郭会时 刘文杰 主编



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

仪 器 分 析

白 玲 郭会时 刘文杰 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是高等学校“十二五”规划教材，根据高等院校化学类及近化学类专业本科生的教学要求以及近年来仪器分析的新发展编写而成。全书共 18 章，内容包括紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、分子发光分析法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、电位分析法、电解和库仑分析法、伏安法和极谱法、电导分析法和电分析化学的新进展、气相色谱法、高效液相色谱法、核磁共振波谱法、质谱法等。分别介绍了上述各类分析方法的基本原理、仪器结构、方法特点及应用范围。此外，还介绍了计算机在分析仪器中的应用。本书系统性强，内容全面、新颖、简洁明了，便于阅读。

本书可作为高等院校化学、应用化学等化学专业本科生及农学、动物科学、生物工程、环境工程、食品工程等非化学专业本科生开设仪器分析课程的教材，同时也可作为其他分析测试人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析/白玲, 郭会时, 刘文杰主编. —北京: 化学工业出版社, 2013.7

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-17376-8

I. ①仪… II. ①白…②郭…③刘… 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 (2013) 第 100585 号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 战河红

装帧设计: 史利平

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 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 21 $\frac{1}{4}$ 字数 551 千字 2013 年 9 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: 38.00 元

版权所有 违者必究

《仪器分析》编委会

主 编 白 玲 郭会时 刘文杰

副主编 任健敏 汪河滨 李铭芳

编 委 (以姓名汉语拼音排序)

白 玲 陈慧琴 郭会时 焦琳娟 李 宾

李铭芳 廖晓宁 刘文杰 卢丽敏 卢亚玲

任健敏 汪小强 汪河滨 吴东平 赵俭波

前 言

本书为高等学校“十二五”规划教材，是根据仪器分析教学大纲的要求，并吸取了近年来国内外仪器分析教材的许多优点编写而成。为适应 21 世纪高等院校化学类和非化学类本科专业实验教学改革的需要，我们增加了电分析化学的新进展、计算机在分析仪器中的应用等内容，以适应国内外仪器分析学科的飞速发展。本书可作为高等院校化学、应用化学等化学专业本科生及农学、动物科学、生物工程、环境工程、食品工程等非化学专业本科生开设仪器分析课程的教材，同时也可作为其他分析测试人员的参考书。

仪器分析涉及学科较多，知识面较广，我们在编写中力求精选基本教学内容，理论联系实际，强化仪器分析在各专业教学中的基础作用；注意拓宽知识范畴，反映仪器分析方法的新成果，充分体现教材的科学性、先进性与实用性。本教材符合仪器分析教学要求，系统性强，内容全面、新颖、简洁明了，便于阅读和使用，避免内容上过深、过细和求全。

全书共 18 章，内容包括紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、分子发光分析法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、电位分析法、电解和库仑分析法、伏安法和极谱法、电导分析法和电分析化学的新进展、气相色谱法、高效液相色谱法、核磁共振波谱法、质谱法等。介绍了上述各类分析方法的基本原理、仪器结构、方法特点及应用范围。此外，还介绍了计算机在分析仪器中的应用。为提高学生的专业英语水平，本书用英文标注了章标题和关键词汇，每章附有思考题与习题，书后附有参考文献。

本书由江西农业大学、韶关学院、塔里木大学、华东理工大学等四所高等院校共同编写。参加本教材编写学校的教师均是长期从事仪器分析教学和科研工作的人员，具有丰富的教学经验和较高的学术水平。参加本书编写工作的有：江西农业大学白玲（第 1 章、第 7 章）、李铭芳（第 2 章、第 3 章）、汪小强（第 4 章、第 5 章）、吴东平（第 6 章、第 18 章）、卢丽敏（第 16 章）、廖晓宁（第 17 章），韶关学院郭会时（第 8 章、第 12 章）、任健敏（第 9 章）、焦琳娟（第 10 章）、陈慧琴（第 11 章），塔里木大学刘文杰（第 13 章）、卢亚玲（第 14 章）、汪河滨（第 15 章）、赵俭波（第 15 章），华东理工大学李宾（第 7 章）。全书由主编审稿、修改，最后由主编通读、定稿。由于编者水平有限，难免有疏漏欠妥之处，恳请同行专家和使用本书的同学批评指正，以期再版时订正。

本书在编写过程中，得到了参编各学校和相关院系的大力支持和帮助，参阅了一些兄弟院校的教材，并吸收了一些内容，在此表示感谢。同时化学工业出版社的编辑自始至终给予了高度重视与关心，在此全体编写人员一并表示诚挚的谢意。

编 者
2013 年 1 月

目 录

第 1 章 绪论	1	3.2.3 吸光系数	29
1.1 仪器分析法及其特点	1	3.2.4 偏离朗伯-比耳定律的因素	29
1.1.1 分析化学的发展和仪器分析的 产生	1	3.3 紫外-可见分光光度计	30
1.1.2 仪器分析法的特点	2	3.3.1 主要组成部件	30
1.1.3 仪器分析与化学分析的关系	2	3.3.2 紫外-可见分光光度计的类型	31
1.1.4 仪器分析的作用和应用领域	3	3.3.3 分光光度计的校正	32
1.1.5 仪器分析的发展趋势	3	3.4 分析条件的选择	33
1.2 仪器分析方法的分类	4	3.4.1 仪器测量条件	33
1.3 分析仪器	5	3.4.2 反应条件的选择	33
1.3.1 分析仪器的组成	5	3.4.3 参比溶液的选择	36
1.3.2 分析仪器的性能指标	6	3.4.4 干扰及消除方法	37
1.4 分析方法的选择	7	3.5 紫外-可见分光光度法的应用	37
思考题与习题	8	3.5.1 定性分析	37
第 2 章 光谱分析法引论	9	3.5.2 结构分析	41
2.1 光学分析法及其分类	9	3.5.3 定量分析	42
2.1.1 发射光谱法	9	3.5.4 络合物组成及其稳定常数的 测定	45
2.1.2 吸收光谱法	9	3.5.5 酸碱离解常数的测定	46
2.1.3 散射光谱法	10	3.5.6 应用实例	47
2.2 电磁辐射及电磁波谱	10	思考题与习题	48
2.2.1 电磁辐射的波动性	10	第 4 章 红外吸收光谱法	50
2.2.2 电磁辐射的微粒性	11	4.1 概述	50
2.2.3 电磁波谱	11	4.1.1 红外区的划分及主要应用	50
2.3 光谱法仪器	12	4.1.2 红外吸收光谱法的特点	51
2.3.1 光源	12	4.1.3 红外吸收光谱图的表示方法	52
2.3.2 单色器	14	4.2 基本原理	52
2.3.3 吸收池	18	4.2.1 红外吸收光谱产生的条件	52
2.3.4 检测器	18	4.2.2 分子的振动	53
2.3.5 读出装置	20	4.3 基团频率和特征吸收峰	57
思考题与习题	21	4.3.1 基团频率区和指纹区	58
第 3 章 紫外-可见分光光度法	23	4.3.2 影响基团频率的因素	65
3.1 紫外-可见吸收光谱	23	4.4 红外光谱仪器	67
3.1.1 分子吸收光谱的形成	23	4.4.1 色散型红外分光光度计	68
3.1.2 有机化合物的紫外-可见光谱	24	4.4.2 傅里叶变换红外光谱仪	70
3.1.3 无机化合物的紫外-可见光谱	26	4.4.3 非色散型红外分光光度计	71
3.1.4 紫外-可见光谱中的一些常用 术语	27	4.5 试样的处理和制备	71
3.1.5 影响紫外-可见光谱的因素	27	4.5.1 红外光谱法对试样的要求	71
3.2 吸收光谱的测量——朗伯-比耳定律	28	4.5.2 制样的方法	72
3.2.1 透射比和吸光度	28	4.6 红外光谱法的应用	72
3.2.2 朗伯-比耳定律	28	4.6.1 定性分析	73
		4.6.2 定量分析	75

4.6.3 红外光谱法的应用	76	6.6.1 应用领域	119
4.6.4 红外光谱硬件技术的发展和 应用	78	6.6.2 应用实例	119
4.6.5 漫反射傅里叶变换红外光谱 技术	78	思考题与习题	119
4.6.6 衰减全反射傅里叶变换红外光谱 ..	79	第7章 原子吸收光谱法	121
4.6.7 FTIR 与其他技术联用	79	7.1 概述	121
思考题与习题	80	7.2 基本原理	121
第5章 分子发光分析法	82	7.2.1 原子吸收光谱的产生	121
5.1 分子荧光和磷光分析法	82	7.2.2 基态原子与待测元素含量的 关系	122
5.1.1 基本原理	82	7.2.3 原子吸收谱线的轮廓与变宽	122
5.1.2 荧光和磷光分析仪器	88	7.2.4 原子吸收线的测量	123
5.1.3 分子荧光定量分析方法	90	7.3 原子吸收分光光度计	125
5.1.4 分子荧光分析法的灵敏度	91	7.3.1 光源	125
5.1.5 分子荧光分析法的应用	92	7.3.2 原子化器	126
5.1.6 磷光分析法的应用	93	7.3.3 分光系统	128
5.2 化学发光分析法	94	7.3.4 检测系统	128
5.2.1 基本原理	94	7.3.5 测定条件的选择	129
5.2.2 化学发光反应的类型	95	7.4 干扰及消除方法	129
5.2.3 测量仪器	96	7.4.1 物理干扰及消除	129
5.2.4 化学发光分析法的应用	96	7.4.2 化学干扰及消除	130
思考题与习题	97	7.4.3 电离干扰及消除	130
第6章 原子发射光谱法	99	7.4.4 光谱干扰及消除	130
6.1 概述	99	7.5 原子吸收光谱法的分析方法	131
6.2 基本原理	99	7.5.1 标准曲线法	131
6.2.1 原子发射光谱的产生	99	7.5.2 标准加入法	132
6.2.2 原子能级与能级图	100	7.6 灵敏度与检出限	132
6.2.3 谱线强度	102	7.6.1 灵敏度	132
6.2.4 谱线的自吸与自蚀	103	7.6.2 检出限	132
6.3 仪器	103	7.7 原子吸收光谱法的应用	133
6.3.1 光源	103	7.7.1 直接原子吸收分析	133
6.3.2 试样引入激发光源的方法	107	7.7.2 间接原子吸收分析	133
6.3.3 试样的蒸发与光谱的激发	108	7.7.3 原子吸收光谱法的应用实例	133
6.3.4 光谱添加剂	109	7.8 原子荧光光谱法	134
6.3.5 分光仪	109	7.8.1 基本原理	134
6.3.6 检测器	109	7.8.2 仪器	136
6.3.7 光谱仪	110	7.8.3 定量分析方法	136
6.4 背景的扣除和基体效应的影响	115	7.8.4 干扰及消除	136
6.4.1 背景的来源	115	7.8.5 氢化法在原子荧光中的应用	137
6.4.2 背景的扣除	115	7.8.6 原子荧光光谱法的特点	137
6.4.3 基体效应的影响	115	思考题与习题	137
6.5 分析方法	115	第8章 电分析化学引论	139
6.5.1 光谱定性分析	115	8.1 电分析化学概述	139
6.5.2 光谱半定量分析	117	8.1.1 电分析化学方法的分类	139
6.5.3 光谱定量分析	117	8.1.2 电分析化学方法的特点	139
6.6 原子发射光谱法的应用	119	8.2 化学电池	140
		8.2.1 原电池和电解池	140

8.2.2 电池的表示方法	141	10.1.2 电解分析方法和应用	170
8.3 基本概念与重要术语	141	10.2 库仑分析法	173
8.3.1 电极电位	141	10.2.1 库仑分析的基本原理和法拉第 电解定律	173
8.3.2 液体接界电位与盐桥	143	10.2.2 控制电位库仑分析法	174
8.3.3 极化和过电位	144	10.2.3 库仑滴定法	176
8.4 电极的分类	145	思考题与习题	178
8.4.1 根据电极反应的机理分类	145	第 11 章 伏安和极谱分析法	180
8.4.2 根据电极所起的作用分类	146	11.1 极谱分析法的基本原理	180
思考题与习题	147	11.1.1 极谱法的装置	180
第 9 章 电位分析法与离子选择性 电极	148	11.1.2 极谱波的形成	180
9.1 电位分析法概述	148	11.1.3 极谱过程的特殊性	181
9.2 离子选择性电极的构造与分类	149	11.1.4 滴汞电极	182
9.2.1 离子选择性电极的基本构造	149	11.1.5 极谱波类型	182
9.2.2 离子选择性电极的分类	149	11.2 极谱法的干扰电流及消除方法	183
9.3 离子选择性电极的膜电位和电极 电位	149	11.2.1 残余电流	183
9.3.1 离子选择性电极的膜电位	149	11.2.2 迁移电流	184
9.3.2 离子选择性电极的电极电位	150	11.2.3 氧波	184
9.4 离子选择性电极的性能参数	151	11.2.4 极谱极大	185
9.4.1 电位选择性系数	151	11.2.5 叠波、前波和氢波	185
9.4.2 线性范围和检测下限	151	11.3 极谱定量定性方法	186
9.4.3 响应时间	152	11.3.1 扩散电流方程式	186
9.4.4 有效 pH 值范围	152	11.3.2 影响扩散电流的因素	187
9.4.5 电极寿命	152	11.3.3 极谱定性分析依据——半波 电位	187
9.4.6 电极内阻	152	11.3.4 极谱定量分析	189
9.5 几种常用的离子选择性电极	152	11.3.5 普通极谱分析法的特点及存在 问题	189
9.5.1 pH 玻璃电极	152	11.4 单扫描极谱法	190
9.5.2 氟离子选择性电极	155	11.4.1 单扫描极谱波的基本电路和 装置	190
9.5.3 气敏电极	156	11.4.2 定量分析原理	191
9.5.4 酶电极	156	11.4.3 单扫描极谱法的特点及应用	191
9.6 直接电位法	157	11.5 循环伏安法	191
9.6.1 测量原理	157	11.5.1 基本原理	191
9.6.2 测量仪器	157	11.5.2 应用	192
9.6.3 直接电位法的定量方法	158	11.6 脉冲极谱法	193
9.6.4 直接电位法的应用	159	11.6.1 基本原理	193
9.7 电位滴定法	162	11.6.2 特点和应用	195
9.7.1 电位滴定方法的基本原理及 装置	162	11.7 溶出伏安法	195
9.7.2 电位滴定终点的确定方法	162	11.7.1 阳极溶出伏安法	195
9.7.3 自动电位滴定仪	164	11.7.2 阴极溶出伏安法	196
9.7.4 电位滴定法的应用	165	11.7.3 溶出伏安法中的工作电极	196
思考题与习题	166	11.8 极谱催化波和络合物吸附波	196
第 10 章 电解与库仑分析法	168	11.8.1 平行催化波	197
10.1 电解分析法	168	11.8.2 氢催化波	197
10.1.1 电解分析的基本原理	168		

11.8.3 络合物吸附波	198	思考题与习题	233
思考题与习题	198	第 14 章 气相色谱法	235
第 12 章 电导分析法和电分析化学的 新进展	199	14.1 气相色谱仪	235
12.1 电导分析法	199	14.1.1 气相色谱流程	235
12.1.1 基本原理	199	14.1.2 气相色谱仪的结构	235
12.1.2 电极及测量仪器	201	14.2 气相色谱固定相	237
12.1.3 直接电导法	202	14.2.1 气固色谱固定相	237
12.1.4 电导滴定法	203	14.2.2 气液色谱固定相	238
12.2 化学修饰电极	203	14.3 气相色谱检测器	241
12.2.1 概述	203	14.3.1 热导检测器	241
12.2.2 化学修饰电极的类型	204	14.3.2 氢火焰离子化检测器	242
12.2.3 化学修饰电极在电分析化学中的 应用	205	14.3.3 电子捕获检测器	243
12.3 超微电极	208	14.3.4 火焰光度检测器	244
12.3.1 概述	208	14.3.5 检测器的性能指标	244
12.3.2 超微电极的基本特征	208	14.4 色谱分离操作条件的选择	246
12.3.3 超微电极的应用	209	14.4.1 柱长	246
12.4 生物电化学传感器	209	14.4.2 载气及流速的选择	246
12.4.1 概述	209	14.4.3 柱温的选择	246
12.4.2 生物电化学传感器的类型	209	14.4.4 载体粒度及筛分范围	247
12.4.3 生物电化学传感器的发展	210	14.4.5 进样方式及进样量	247
12.4.4 生物电化学传感器的应用	211	14.5 毛细管气相色谱法简介	247
思考题与习题	213	14.5.1 毛细管气相色谱仪	247
第 13 章 色谱法引论	214	14.5.2 毛细管色谱柱	248
13.1 概述	214	14.5.3 毛细管气相色谱法的基本理论	249
13.1.1 色谱法的发展历史	214	14.6 气相色谱法的应用	250
13.1.2 色谱法的优点和缺点	215	思考题与习题	252
13.1.3 色谱法的定义与分类	215	第 15 章 高效液相色谱法	253
13.2 色谱流出曲线及有关术语	217	15.1 概述	253
13.2.1 色谱流出曲线	217	15.1.1 与经典液相色谱法比较	253
13.2.2 色谱峰的描述参数	217	15.1.2 与气相色谱法比较	254
13.2.3 保留值	218	15.1.3 高效液相色谱法的特点	254
13.2.4 分配平衡	219	15.2 高效液相色谱仪	255
13.3 色谱法基本原理	220	15.2.1 贮液器	256
13.3.1 塔板理论	220	15.2.2 高压输液泵	256
13.3.2 速率理论	222	15.2.3 进样装置	261
13.4 分离度	224	15.2.4 色谱柱	262
13.4.1 分离度的定义	224	15.2.5 检测器	263
13.4.2 分离度的计算	226	15.2.6 馏分收集器	267
13.5 基本色谱分离方程式	226	15.2.7 色谱数据处理装置	267
13.5.1 基本色谱分离方程式	226	15.3 高效液相色谱的固定相和流动相	268
13.5.2 分离度的优化	227	15.3.1 固定相	268
13.6 色谱定性和定量分析	229	15.3.2 流动相	268
13.6.1 色谱定性分析	229	15.4 液-固吸附色谱法	269
13.6.2 色谱定量分析	231	15.4.1 原理	269
		15.4.2 固定相	270
		15.4.3 流动相	271

15.5	液-液分配色谱法	272	思考题与习题	296
15.5.1	原理	272	第 17 章 质谱法	297
15.5.2	分类	272	17.1 质谱仪	297
15.5.3	固定相	272	17.1.1 质谱仪的工作原理	297
15.5.4	流动相	272	17.1.2 质谱仪的主要性能指标	298
15.6	化学键合相色谱	273	17.1.3 质谱仪的基本结构	299
15.6.1	分离原理	273	17.2 质谱图及其应用	307
15.6.2	固定相	274	17.2.1 质谱的表示方法——质谱图与质谱表	307
15.6.3	流动相	275	17.2.2 质谱图中主要离子峰的类型及其应用	307
15.6.4	应用	275	17.2.3 同位素离子峰及其应用	309
15.7	离子交换色谱法	275	17.2.4 质谱定性分析	311
15.7.1	原理	275	17.2.5 质谱定量分析	312
15.7.2	离子交换剂	276	17.3 色谱-质谱联用技术	313
15.7.3	流动相	276	17.3.1 气相色谱-质谱联用	313
15.7.4	应用	277	17.3.2 液相色谱-质谱联用	314
15.8	尺寸排阻色谱法	277	思考题与习题	315
15.8.1	原理	277	第 18 章 计算机在分析仪器中的应用	316
15.8.2	固定相	278	18.1 计算机与分析仪器	316
15.8.3	流动相	278	18.1.1 微型电子计算机简介	316
15.8.4	应用	279	18.1.2 计算机与分析仪器的连接方式	316
15.9	色谱分离方法的选择	279	18.1.3 模-数与数-模转换	317
15.10	高效液相色谱法的应用实例	279	18.2 计算机与分析数据	320
	思考题与习题	282	18.2.1 多次平均	320
第 16 章 核磁共振波谱法		283	18.2.2 局部平滑	320
16.1	核磁共振基本原理	283	18.2.3 Fourier 变换	321
16.1.1	核的自旋运动	283	18.3 人工智能与实验仿真模拟技术	323
16.1.2	自旋核在磁场中的行为	284	18.3.1 专家系统	323
16.1.3	核磁共振	284	18.3.2 分析仪器自动化	324
16.1.4	弛豫过程	285	18.3.3 仿真系统	324
16.2	核磁共振波谱的主要参数	286	18.4 计算机在仪器分析中的应用举例	325
16.2.1	化学位移及影响因素	286	18.4.1 激光诱导时间分辨荧光	325
16.2.2	自旋偶合及自旋分裂	289	18.4.2 伏安仪	326
16.3	核磁共振波谱仪	290	思考题与习题	327
16.3.1	连续波核磁共振谱仪	290	参考文献	328
16.3.2	脉冲-傅里叶核磁共振谱仪 (PFT-NMR)	291		
16.3.3	试样的制备	292		
16.4	核磁共振波谱法的应用	292		
16.4.1	核磁共振谱图及图谱解析	292		
16.4.2	化合物结构鉴定及定量分析	294		

第 1 章 绪 论

Introduction

分析化学是化学表征与测量的科学，也是研究分析方法的科学。它可向人们提供物质的结构信息和物质的化学组成、含量等信息。一般可把分析化学方法分为化学分析（经典分析方法）和仪器分析方法两大类。化学分析法有着悠久的历史，测定时使用化学试剂、天平以及玻璃器皿，如滴定管、吸量管、烧杯、漏斗、坩埚等，是经典的非仪器分析方法；仪器分析测量时使用各种类型的、价格较贵的特殊分析仪器。仪器分析的应用范围比化学分析广泛，它已成为分析化学的重要组成部分和发展方向。从化学分析到仪器分析是一个逐步发展、演变的过程，两者之间不存在清晰的界限，化学分析需要使用简单仪器，仪器分析中亦包含某些化学分析技术。

通过本课程的学习，要求学生掌握仪器分析的基本原理和仪器的简单结构及其各种仪器分析方法的实际应用；要求学生初步具有根据分析目的，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。同时开拓学生的创新思维，培养和提高学生的科学素质、创新意识、创新精神和获取知识的能力，以适应 21 世纪我国经济和科学技术发展对人才的需要和要求。

1.1 仪器分析法及其特点

1.1.1 分析化学的发展和仪器分析的产生

分析化学是一门古老的科学，它的起源可以追溯到古代炼金术，当时依靠人们的感官与双手进行分析与判断。至 16 世纪出现了第一个使用天平的试金实验室，才使分析化学开始赋有科学的内涵。到 19 世纪末，虽然分析化学由鉴定物质组成的化学定性手段与定量技术所组成，但还只能算是一门技术。20 世纪以来，由于现代科学技术的发展，相邻学科间的相互渗透，使分析化学的发展经历了三次巨大变革。

第一次变革：在 20 世纪初，由于物理化学溶液理论的发展，为分析化学提供了理论基础，建立了溶液四大平衡理论（酸碱平衡、氧化还原平衡、配位平衡及溶解平衡），才使分析化学由一门技术发展成为一门科学。

第二次变革：在第二次世界大战后至 20 世纪 60 年代，物理学与电子学的发展，促进了分析化学中物理方法的发展；同时一系列重大科学发现，如：Bloch F 和 Purcell E M 建立了核磁共振测定方法，1952 年获诺贝尔物理学奖；Martin A J P 和 Synge R L M 建立了气相色谱分析法，1952 年获诺贝尔化学奖；Heyrovsky J 建立了极谱分析法，1959 年获诺贝尔化学奖等，为仪器分析的建立和发展奠定了基础。仪器分析的发展引发了分析化学的第二次变革。一些简便、快速的仪器分析方法，取代了繁琐费事的经典分析方法。分析化学从以化学分析法为主的经典分析化学，发展到以仪器分析法为主的现代分析化学。此阶段是仪器分析的大发展时期，仪器分析使分析速度加快，促进了化学工业的发展，但化学分析与仪器分析并重，仪器分析自动化程度较低。

第三次变革：是 20 世纪 70 年代末至 20 世纪末，以计算机应用为标志的分析化学第三

次变革, 仪器分析的分析速度、自动化和智能化程度明显提高。主要表现在以下三个方面。

① 计算机控制的分析数据采集与处理, 可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; 通过对化学信息的处理、查询、挖掘、优化等出现了先进的化学信息学。

③ 以计算机为基础的新仪器的出现, 如傅里叶变换红外光谱仪、色-质联用仪等。

总之, 仪器分析法吸收了当代科学技术的最新成就, 不仅强化和改善原有仪器的性能, 而且推出很多新的分析测试仪器, 为科学研究和生产实际提供更多、更新和更全面的信息, 成为现代实验化学的重要支柱。

1.1.2 仪器分析法的特点

仪器分析法是以测量物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法。由于这类方法通常要使用较特殊的仪器, 因而称之为“仪器分析”。与化学分析相比, 仪器分析具有如下特点。

(1) 灵敏度高, 检出限低 对于低含量(如质量分数为 10^{-8} 或 10^{-9} 量级)组分的测定, 更是具有令人惊叹的独特之处, 而这样的样品若采用化学方法来解决肯定是徒劳。

样品用量由化学分析的 mL、mg 级降低到仪器分析的 μg 、 μL 级, 甚至更低的 ng 级, 使仪器分析法更适合于微量、痕量和超痕量成分的测定。如发射光谱分析法检出限为 $10^{-8} \sim 10^{-12}$ g, 原子吸收光谱法检出限为 $10^{-4} \sim 10^{-15}$ g, 分光光度法检出限为 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ g, 离子选择性电极法检出限为 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ mol \cdot L $^{-1}$, 库仑分析法检出限为 10^{-9} g, 极谱法检出限为 $10^{-8} \sim 10^{-12}$ mol \cdot L $^{-1}$, 气相色谱法为 10^{-9} g 等。

(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。因此, 仪器分析法适用于复杂组分试样的分析。

(3) 操作简便, 分析速度快, 易于实现自动化和智能化 绝大多数分析仪器都是将被测组分的浓度变化或物理性质变化转变成某种电性能(如电阻、电导、电位、电容、电流等), 因此仪器分析法使分析速度加快, 容易实现自动化和智能化, 使人们摆脱了传统的实验室的手工操作。

(4) 用途广泛, 能适应各种分析的要求 仪器分析除了能完成定性定量分析任务外, 还能提供化学分析法难以胜任的物质的结构、组分价态、元素在微区的空间分布等诸多信息。同时能满足特殊要求的分析, 例如: ①结构分析; ②形态和价态分析, 如铝添加剂各种成分分析; ③表面与无损分析; ④文物的分析, 如 ^{13}C 中子活化分析; ⑤金首饰中含金量分析, 如X射线荧光分析; ⑥遥控和自动分析; ⑦火星探测器中带有多种分析装置等。

(5) 相对误差一般较大 化学分析一般可用于常量和高含量成分分析, 准确度较高, 误差小于千分之几。多数仪器分析的相对误差较大, 一般5%, 有的甚至更高, 这样的准确度对低含量组分的分析已能完全满足要求, 但不适合于常量和高含量成分分析。因此, 在选择方法时, 必须考虑这一点。

(6) 需要价格比较昂贵的专用仪器 一般都要使用特殊的、专用的和成套的仪器设备, 许多仪器结构复杂, 价格昂贵, 因此难以普及。

1.1.3 仪器分析与化学分析的关系

仪器分析和化学分析是分析化学相辅相成的两个重要组成部分。化学分析历史悠久, 设备简单, 应用广泛, 主要用于测定含量大于1%的常量组分, 是比较经典的基本分析方法。它是分析化学的基础。有了这个坚实的基础, 才能进一步学习和掌握现代仪器分析的各种分析方法和操作技术。仪器分析具有准确、灵敏、快速、自动化程度高的特点, 常用来测定含

量很低的微、痕量组分，是分析化学的发展方向。

仪器分析与化学分析的区别不是绝对的，仪器分析是在化学分析基础上的发展。其中很多仪器分析方法的原理，涉及有关化学分析的基本理论；很多仪器分析方法，还必须与试样处理、分离及掩蔽等化学分析手段相结合，才能完成分析的全过程。仪器分析有时还需要采用化学富集的方法提高灵敏度；有些仪器分析方法，如分光光度分析法，由于涉及大量的有机试剂和配合物化学等理论，所以在不少书籍中，把它列入化学分析；此外，进行仪器分析一般都要用标准物质进行定量工作曲线校准，而很多标准物质却需要用化学分析法进行准确含量的测定。

应该指出，仪器分析本身不是一门独立的学科，而是多种仪器方法的组合。可是这些仪器方法在化学学科中极其重要。它们已不单纯地应用于分析的目的，而是广泛地应用于研究和解决各种化学理论和实际问题。因此，将它们称为“化学分析中的仪器方法”更为确切，正如著名分析化学家梁树权先生所说“化学分析和仪器分析同是分析化学两大支柱，两者唇齿相依，相辅相成，彼此相得益彰”。

1.1.4 仪器分析的作用和应用领域

分析化学的水平是衡量国家科学技术水平的重要标志。分析化学是科学技术的眼睛，也是工农业生产的眼睛。当代科学领域的“四大理论”即天体、地球、生命以及人类的起源和演化；人类社会面临的“五大危机”即资源、能源、人口、粮食以及环境诸问题的解决，都与分析化学密切相关，它将起着极其重要的作用。仪器分析除了定性和定量分析之外，还可用于物质的结构、价态和状态分析，表面微区和薄层分析，化学反应有关参数的测定以及为其他学科尤其是生命科学提供有用的化学信息不仅是分析测试方法，而且是强有力的科研手段。

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，不断开拓新领域，使仪器分析得到了迅速的发展。从分析对象上看，与生命科学、环境科学、新材料科学有关的仪器分析法已成为分析科学中最为热门的课题。从分析手段上看，多种方法相互融合使测定趋向灵敏、快速、准确、简便和自动化。从分析方法和分析手段上看，计算机在仪器分析中的应用和化学计量学以及与各类仪器配套工作站的研制是最活跃的领域，以上课题和领域的研究、应用，推动了仪器分析的迅猛发展，老方法更趋于完善，新仪器不断涌现，新方法层出不穷。仪器分析的应用领域如表 1.1 所示。

表 1.1 仪器分析的应用领域

应用领域	分析内容
社会	体育(兴奋剂);生活产品质量(鱼新鲜度、食品添加剂、农药残留量); 环境质量(污染实时检测);法庭化学(DNA 技术,物证)
化学	新化合物的结构表征;分子层次上的分析方法
生命科学	DNA 测序;活体检测
环境科学	环境监测;污染物分析
材料科学	新材料结构与性能
药物	天然药物的有效成分与结构、构效关系研究
外层空间探索	微型、高效、自动、智能化仪器研制

1.1.5 仪器分析的发展趋势

现代科学技术的发展，生产的需要和人民生活水平的提高对分析化学提出了新的要求，特别是近几年来，环保科学、资源调查、医药卫生、生命科学和材料科学的进展和深入研究对分析化学提出更为苛刻的要求。为了适应科学发展，仪器分析随之也将出现以下发展

趋势。

(1) 创新方法, 进一步提高仪器分析方法的灵敏度、选择性和准确度。各种选择性检测技术和多组分同时分析技术等是当前仪器分析研究的重要课题。

(2) 分析仪器智能化。微机在仪器分析法中不仅只运算分析结果, 而且可以储存分析方法和标准数据, 控制仪器的全部操作, 实现分析操作自动化和智能化。

(3) 新型动态分析检测和非破坏性检测。离线的分析检测不能瞬时、直接、准确地反映生产实际和生命环境的情景实况, 不能及时控制生产、生态和生物过程。运用先进的技术和分析原理研究建立有效而实用的实时、在线和高灵敏度、高选择性的新型动态分析检测和非破坏性检测将是 21 世纪仪器分析发展的主流。目前生物传感器如酶传感器、免疫传感器、DNA 传感器、细胞传感器等不断涌现; 纳米传感器的出现也为活体分析带来了机遇。

(4) 多种方法的联合使用。仪器分析多种方法的联合使用可以使每种方法的优点得以发挥, 每种方法的缺点得以补救。联用分析技术已成为当前仪器分析的重要方向。

(5) 扩展时空多维信息。随着环境科学、宇宙科学、能源科学、生命科学、临床化学、生物医学等学科的兴起, 现代仪器分析的发展已不局限于将待测组分分离出来进行表征和测量, 而且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)也逐渐提到日程上来。采用现代核磁共振光谱、质谱、红外光谱等分析方法, 可提供有机物分子的精细结构、空间排列构型及瞬态变化等信息, 为人们对化学反应历程及生命的认识提供了重要基础。

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。

1.2 仪器分析方法的分类

随着新技术新分析方法的不断涌现, 仪器分析逐步演变为一门多学科汇集的综合性应用科学。不仅仪器分析的方法众多, 而且各自比较独立, 可以自成体系。常用的仪器分析方法根据分析的原理, 通常可以分为以下几大类(见表 1.2)。

表 1.2 仪器分析方法中使用的化学和物理性质及分类

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
色谱法	两相间分配	气相色谱法, 液相色谱法
其他分析法	质荷比	质谱法
	热性质	热重法, 差热分析法, 示差扫描量热法, 热导法
	反应速率	动力学方法
	放射性	放射化学分析法

(1) 光分析法 是利用待测组分的光学性质进行分析测定的一类仪器分析方法。其理论

基础是物理光学、几何光学和量子力学。光分析法通常包括吸收光谱法、发射光谱法、散射光谱法以及旋光(偏振光)分析法、折射(光)分析法、比浊分析法、光导纤维传感分析法、X射线及电子衍射分析法。

(2) 电化学分析法 是利用待测组分在溶液中的电化学性质进行分析测定的一类仪器分析方法,其理论基础是电化学与化学热力学。根据所测量的电信号不同,可分为电位分析法、极谱与伏安分析法、电导分析法与电解分析法(库仑分析法)。

(3) 分离分析法 是利用物质中各组分间的溶解能力、亲和能力、吸附和解吸能力、渗透能力、迁移速率等性能方面的差异,先分离后分析测定的一类仪器分析方法。其主要理论基础是化学热力学和化学动力学。分离分析法主要包括:气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、薄层色谱法(TLC)和离子色谱法(IC)、超临界流体色谱法(SFC)、高效毛细管电泳法(HPCE)、毛细管电动色谱法(CEC)以及色谱-光谱、色谱-质谱、毛细管电泳-质谱等联用方法。

(4) 其他分析法 除了以上三类分析方法外,还有利用热学、力学、声学、动力学性质进行测定的仪器分析法。其中最主要的有质谱法(MS),它是利用带电粒子质荷比的不同进行分离、测定的分析方法。另外,还有热分析法、动力学分析法、放射化学分析法、中子活化法、光声光谱分析法和电子能谱分析法等。

1.3 分析仪器

1.3.1 分析仪器的组成

基于分析物质或体系的物理或化学性质、结构在外场作用下产生可收集、处理、显示并能为人们解释的信号或信息的仪器称为分析仪器。分析仪器品种繁多、型号复杂、结构各异、计算机应用和智能化程度等差别很大,分析仪器自动化程度越高,仪器越复杂。然而不管分析仪器如何复杂,一般它们均由试样系统、信号发生器、检测器、信号处理器和信息显示器五个基本部分组成,如图1.1所示。实例见表1.3。

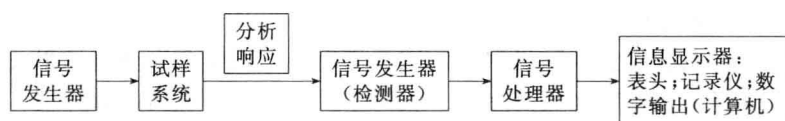


图 1.1 分析仪器的组成方框图

表 1.3 分析仪器的基本组成实例

仪 器	信号发生器	分析信号	检 测 器	输入信号	信号处理器	信息显示器(读出装置)
pH 计	样品	氢离子活度	pH 玻璃电极	电位	放大器	表头或数字显示
库仑计	直流电源,样品	电流	电极	电流	放大器	数字显示
气相色谱仪	样品	电阻或电流(热导率或离子流)	检测器(TCD 或 FID)	电阻	放大器	记录仪或打印机
比色计	钨灯,样品	衰减光束	光电池	电流		表头
紫外-可见分光光度计	钨灯或氘灯,样品	衰减光束	光电倍增管	电流	放大器	表头、记录仪或打印机

(1) 试样系统 其功能是分析试样的引进或放置,亦可能包括物理、化学状态的改变、成分分离等,以适应检测的要求,但试样性质不得改变。不同仪器类型的试样系统差别很大,有些与检测器处在同一位置;有些没有试样系统,如在线分析仪器。

(2) 信号发生器 它使样品产生信号,也可以是样品本身,对于 pH 计信号就是溶液中的氢离子活度,而对于紫外-可见分光光度计,信号发生器除样品外,还有钨灯或氘灯等。

(3) 检测器(传感器) 检测器是将某种类型的信号转换成可测定的电信号的器件,是实现非电量测量不可缺少的部分。检测器可分为电流源、电压源和可变阻抗检测器三种。紫外-可见分光光度计中的光电倍增管是将光信号转换成电流的器件。电位分析法中的离子选择性电极是将物质的浓度转换成电极电位的器件等。

(4) 信号处理器 信号处理器将微弱的电信号用电子元件组成的电路加以放大,便于读出装置指示或记录信号。

(5) 信息显示器 读出装置将信号处理器放大的信号显示出来,其形式有表头、数字显示器、记录仪、打印机、荧光屏或用计算机处理等。

一个化学工作者必须掌握仪器分析的原理和应用,只有这样才能懂得仪器分析各方法的适用性、灵敏度和准确度,才能在解决某个具体问题的许多途径中作出合理的选择,提高分析问题和解决问题的能力。

1.3.2 分析仪器的性能指标

为了评价分析仪器的性能,需要一定的性能参数与指标。各种不同类型的仪器,其性能指标大致相同,有些仪器会有些特殊的性能参数与指标。一般来说,常用的性能参数与指标如下。

1.3.2.1 精密度

精密度是指在相同条件下用同一方法对同一试样进行多次平行测定结果之间的符合程度。同一人员在相同条件下测定结果的精密度称作重复性,不同人员在不同实验室测定结果的精密度称作再现性。

精密度一般用测定结果的标准偏差 S 或相对标准偏差 S_r (或 RSD) 表示,精密度是测量中随机误差的量度, S 和 S_r 值越小,精密度越高。

1.3.2.2 准确度

准确度是指多次测定的平均值与真值(或标准值)相符合的程度。常用相对误差 E_r 来描述,其值越小,准确度越高。

准确度是测量中系统误差和随机误差的综合量度,准确度愈高分析结果才愈可靠,一个分析方法,具有较好的精密度而且消除了系统误差后,才会有较高的准确度。

1.3.2.3 选择性

选择性是指分析方法不受试样中基体共存物质干扰的程度。选择性越好,即干扰越少。

1.3.2.4 线性范围和标准曲线

(1) 线性范围 标准曲线的直线部分所对应的待测物质浓度(或含量)的范围称为该分析方法的线性范围。线性范围越宽,试样测定的浓度适应性越强。

各种仪器线性范围相差很大,实用分析方法的线性范围至少两个数量级,有些方法适用浓度范围为 5~6 个量级。

(2) 标准曲线 是待测物质的浓度(或含量)与仪器响应(测定)信号的关系曲线。由于是用标准溶液测定绘制的,所以称为标准曲线。标准曲线的绘制方法有手工绘制和计算机绘制两种,下面分别介绍。

① 手工绘制——一元线性回归法 由于存在随机误差,即使在线性范围内,浓度(或含量)分别为 c_1 、 c_2 、 c_3 、 c_4 、 c_5 …的标准系列,其相应的响应信号的测量值 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 …也不一定都在一条直线上。因此,用简单的方法很难绘制出比较准确反映 A 与 c

之间关系的标准曲线。常采用一元线性回归法，它给出 A 与 c 的关系式（一元线性回归方程）：

$$A = a + bc \quad (1.1)$$

式中， b 为回归系数即回归直线的斜率； a 为直线的截距。

A 与 c 之间线性关系的好坏程度的统计参数通常以相关系数 r 来表征。当 $r=0$ 时， A 与 c 之间不存在线性关系； $|r|=1$ 时， A 与 c 之间存在严格的线性关系，所有 A 值都在一条直线上； $0 < |r| < 1$ 时， A 与 c 之间存在一定的线性关系；因此 $|r|$ 愈接近于 1，则 A 与 c 之间线性关系愈好。

② 计算机绘制 在备有计算机数据处理系统的仪器上，将标准溶液浓度输入，分别测定其响应信号，计算机即可绘出一条回归直线（标准曲线），给出线性回归方程和相关系数。

1.3.2.5 灵敏度

仪器分析方法的灵敏度是指待测组分单位浓度或单位质量的变化所引起测定信号值的变化程度，以 S 表示。即

$$\text{灵敏度} = \frac{\text{信号变化量}}{\text{浓度(质量)变化量}} = \frac{dx}{dc(\text{或 } dm)} = S$$

按照国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）的规定，灵敏度是指在浓度线性范围内标准曲线的斜率。斜率越大，方法的灵敏度就越高。但方法的灵敏度通常随实验条件而变化，故现在一般不用灵敏度作为方法的评价指标。

1.3.2.6 检出限

检出限即检测下限，是指某一分析方法在给定的置信度下，可以检出待测物质的最小浓度或最小质量（或最小物质的量）。以浓度表示时称作相对检出限，以质量表示时称作绝对检出限。

检出限可参照本教材中各种仪器分析方法的具体计算和测定方法进行确定。检出限是分析方法的灵敏度和精密度的综合指标，方法的灵敏度和精密度越高，则检出限就越低。因此检出限是评价分析方法和仪器性能的主要技术指标。

1.3.2.7 响应速度

响应速度是指对检测信号的反应速度，定义为仪器达到信号总变化量一定百分数所需的时间。通常要求响应速度要足够快。

1.3.2.8 分辨率

分辨率指仪器鉴别两相近组分产生信号的能力。不同类型仪器分辨率指标各不相同。光谱仪器指波长相近两谱线（或谱峰）分开的能力；质谱仪器指分辨两相邻质量组分质谱峰的能力；色谱仪器指两色谱峰的分离度；核磁共振波谱有独特的分辨率指标，即以邻二氯甲苯中特定峰，在最大峰的半宽度（以 Hz 为单位）为分辨率的大小。

以上各种指标也可用来评价分析方法和分析结果，其中精密度、准确度及检出限是评价分析方法的最主要指标。

1.4 分析方法的选择

现代仪器分析方法迅速发展，应用互相交叉，要正确地选择一个分析方法需要对分析方法及分析对象有一个较好的了解，否则就是盲人骑瞎马，不知可否了。选择时应兼顾对样品的了解、对方法的要求和其他方法学的特性三个方面，如表 1.4 所示。