



普通高等教育“十三五”规划教材

仪器分析

魏福祥 韩 菊 刘宝友 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

十三五”规划教材

仪器分析

魏福祥 韩 菊 刘宝友 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了目前常用的一些仪器分析方法,即红外光谱法、紫外光谱法、分子荧光光谱法、化学发光法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱法、核磁共振波谱法、电位分析法、电解分析法与库仑分析法、伏安分析法以及色谱联用技术的基本知识、方法原理、仪器组成和方法应用等方面的内容。书中介绍了每类仪器分析方法的最新进展供广大读者参考。

本书是高等院校环境科学与工业分析专业仪器分析课程的教材,也可作为化学、化工、制药、食品等相关专业仪器分析课程的教学用书,还可供厂矿企业、科研单位、从事理化检验和品质控制或品质管理工作的有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析 / 魏福祥, 韩菊, 刘宝友编著. —北京:
中国石化出版社, 2018. 10

ISBN 978-7-5114-5070-8

I. ①仪… II. ①魏… ②韩… ③刘… III. ①仪器分
析 IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 233873 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号

邮编: 100020 电话: (010) 59964500

发行部电话: (010) 59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京富泰印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 19.5 印张 480 千字

2018 年 10 月第 1 版 2018 年 10 月第 1 次印刷

定价: 58.00 元

前 言

随着科学技术的发展,仪器分析的应用越来越广泛,在许多领域发挥着重要作用。仪器分析已成为现代实验化学的重要支柱,该课程在相关学科中已普遍为本科生、研究生开设。为适应环境科学专业开设仪器分析课程的需要,根据我们二十多年来开设本课程的实践和经验,编写了《仪器分析及应用》一书。本书经过几年的试用,读者反映良好。此次再版,考虑到各专业的特点,对书中内容稍作修改,删除了各章中环境科学方面的应用内容,增加了各种技术的最新进展介绍,书名更改为《仪器分析》。

仪器分析方法包括的范围很广,编者在内容取舍时主要考虑到各专业的特点,对于涉及的仪器分析方法进行了论述。全书共分四个部分(共14章):①光学分析;②电化学分析;③色谱分析;④仪器联用技术。有关质谱分析内容,考虑到有利于介绍波谱分析,把它安排在光学分析部分,并加强了波谱分析内容。

本书在内容上系统介绍了常用仪器分析方法的基本原理、仪器结构、测试技术、特点,尽量将理论、方法、仪器和应用技术有机结合,并力图反映仪器分析的最新发展。

参加本书编写的有魏福祥(第1~10章)、韩菊(第11~13章)、刘宝友(第14章),全书由魏福祥教授通读定稿。

本书在编写过程中,得到了河北科技大学环境科学与工程学院领导的大力支持,在此表示诚挚的感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在错误和不足,敬请读者批评指正。

编 者
于河北科技大学

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 仪器分析的起源	(1)
1.2 仪器分析的分类	(1)
1.3 仪器分析的特点	(2)
1.4 仪器分析的发展趋势	(3)
参考文献	(3)

一、光学分析法(波谱分析)

第2章 分子吸收光谱分析	(7)
2.1 光谱分析导论	(7)
2.1.1 光的性质	(7)
2.1.2 电磁波谱	(8)
2.1.3 分子能级与分子光谱的形成	(8)
2.2 红外吸收光谱分析(IR)	(9)
2.2.1 概述	(9)
2.2.2 红外吸收光谱分析基本原理	(10)
2.2.3 红外吸收光谱与分子结构的关系	(16)
2.2.4 影响基团频率位移的因素	(20)
2.2.5 红外分光光度计及样品制备技术	(22)
2.2.6 红外吸收光谱法的应用	(26)
2.2.7 红外光谱技术的进展	(29)
思考题与习题	(31)
2.3 紫外吸收光谱分析(UV)	(32)
2.3.1 概述	(32)
2.3.2 紫外吸收光谱分析的基本原理	(33)
2.3.3 分子结构与紫外吸收光谱	(36)
2.3.4 影响紫外吸收光谱的因素	(42)
2.3.5 紫外-可见分光光度计	(44)
2.3.6 紫外吸收光谱的应用	(46)
思考题与习题	(49)
第3章 分子发光分析	(51)
3.1 概述	(51)
3.2 分子荧光分析法	(51)
3.2.1 分子荧光的产生	(51)

3.2.2	激发光谱和发射光谱	(53)
3.2.3	荧光发射及影响因素	(53)
3.2.4	荧光分光光度计	(57)
3.2.5	荧光定量分析方法	(58)
3.2.6	荧光测定技术进展	(59)
3.3	化学发光法	(59)
3.3.1	化学发光分析的基本原理	(59)
3.3.2	化学发光反应及应用	(60)
	思考题与习题	(62)
第4章	原子光谱分析	(64)
4.1	原子发射光谱分析(AES)	(64)
4.1.1	概述	(64)
4.1.2	原子发射光谱分析基本原理	(65)
4.1.3	光谱分析仪器	(69)
4.1.4	分析方法	(77)
	思考题与习题	(80)
4.2	原子吸收光谱分析(AAS)	(80)
4.2.1	概述	(80)
4.2.2	原子吸收光谱分析的基本原理	(82)
4.2.3	原子吸收分光光度计	(85)
4.2.4	干扰及其消除方法	(88)
4.2.5	原子吸收光谱分析的实验技术	(91)
4.2.6	原子吸收光谱分析的应用和进展	(95)
	思考题与习题	(96)
第5章	核磁共振波谱分析(NMR)	(97)
5.1	概述	(97)
5.2	核磁共振基本原理	(97)
5.2.1	原子核的磁矩	(97)
5.2.2	自旋核在外加磁场中的取向数和能级	(98)
5.2.3	核的回旋	(99)
5.2.4	核跃迁与电磁辐射(核磁共振)	(99)
5.2.5	核的自旋弛豫	(100)
5.3	核磁共振波谱仪与实验方法	(101)
5.3.1	仪器原理及组成	(101)
5.3.2	样品处理	(102)
5.4	化学位移与核磁共振波谱图	(102)
5.4.1	化学位移的产生	(102)
5.4.2	化学位移表示方法	(103)
5.4.3	标准氢核	(103)
5.4.4	影响化学位移的因素	(104)
5.4.5	核磁共振图谱	(106)

5.5 各类质子的化学位移	(106)
5.6 自旋-自旋裂分与自旋-自旋耦合	(107)
5.6.1 吸收峰裂分的原因	(107)
5.6.2 偶合常数	(108)
5.6.3 低级偶合与高级偶合	(110)
5.7 图谱解析	(110)
5.8 ^{13}C 核磁共振谱	(111)
5.8.1 ^{13}C 的化学位移	(111)
5.8.2 偶合常数	(112)
5.8.3 ^{13}C 纵向弛豫时间 T_1 的应用	(112)
5.9 核磁共振技术进展	(113)
5.9.1 固体高分辨核磁共振谱	(113)
5.9.2 核磁成像	(113)
思考题与习题	(113)
第6章 质谱分析(MS)	(115)
6.1 概述	(115)
6.2 质谱仪及基本原理	(115)
6.2.1 质谱仪	(115)
6.2.2 质谱仪工作过程及基本原理	(119)
6.2.3 双聚焦质谱仪	(119)
6.2.4 质谱仪主要性能指标	(120)
6.2.5 质谱图	(121)
6.3 离子主要类型	(121)
6.3.1 分子离子	(121)
6.3.2 碎片离子	(122)
6.3.3 亚稳离子	(123)
6.3.4 同位素离子	(123)
6.3.5 重排离子	(124)
6.4 质谱解析及在环境科学中的应用	(124)
6.4.1 分子式的确定	(124)
6.4.2 质谱解析	(125)
6.4.3 质谱在环境科学中的应用	(127)
6.5 质谱最新进展	(129)
思考题与习题	(129)
参考文献	(130)

二、电化学分析法

第7章 电化学分析引言	(135)
7.1 电化学分析的分类及应用	(135)

7.2 电化学电池	(135)
7.3 电极电位	(137)
7.3.1 电极电位的产生	(137)
7.3.2 能斯特公式	(137)
7.3.3 电极电位的测量	(138)
7.3.4 电极的极化与超电位	(139)
思考题与习题	(140)
第8章 电位分析法与离子选择性电极	(141)
8.1 概述	(141)
8.2 电位分析装置及测量仪器	(141)
8.3 电位法测定溶液的 pH 值	(142)
8.3.1 玻璃电极的构造及原理	(142)
8.3.2 溶液 pH 值的测定	(144)
8.3.3 pH 标准溶液	(144)
8.4 离子选择性电极	(144)
8.4.1 离子选择性电极分类	(144)
8.4.2 离子选择性电极简介	(145)
8.4.3 生物传感器	(147)
8.4.4 离子敏感场效应晶体管	(151)
8.4.5 离子选择性电极的性能参数	(152)
8.5 测定离子活(浓)度的方法	(153)
8.5.1 直接电位法	(153)
8.5.2 标准曲线法	(154)
8.5.3 标准加入法	(154)
8.6 电位滴定法	(155)
思考题与习题	(157)
第9章 电解分析法与库仑分析法	(158)
9.1 电解分析法	(158)
9.1.1 电解分析法的基本原理	(158)
9.1.2 控制电位电解分析法	(159)
9.1.3 控制电流电解分析法	(160)
9.2 库仑分析法	(161)
9.2.1 库仑分析法的基本原理	(161)
9.2.2 恒电位库仑分析法	(161)
9.2.3 恒电流库仑分析法(库仑滴定)	(162)
9.2.4 库仑滴定法的特点及应用	(163)
9.2.5 自动库仑分析法	(164)
思考题与习题	(166)
第10章 伏安分析法	(167)
10.1 极谱分析法	(167)

10.1.1	极谱分析的基本原理	(167)
10.1.2	极谱定量分析	(169)
10.1.3	干扰电流及消除方法	(171)
10.2	现代极谱方法	(172)
10.2.1	单扫描极谱法	(172)
10.2.2	方波极谱法	(173)
10.2.3	脉冲极谱	(174)
10.2.4	溶出伏安法	(175)
10.2.5	循环伏安分析法	(176)
10.3	伏安法电极研究进展	(178)
10.3.1	超微电极	(178)
10.3.2	化学修饰电极	(178)
	思考题与习题	(179)
	参考文献	(180)

三、色谱分析

第11章	色谱分析导论	(183)
11.1	概述	(183)
11.1.1	色谱的历史	(183)
11.1.2	色谱法分类	(183)
11.1.3	色谱法发展概况	(184)
11.1.4	色谱法特点	(185)
11.2	色谱流出曲线和术语	(186)
11.2.1	色谱分离过程	(186)
11.2.2	色谱流出曲线	(186)
11.2.3	基本术语	(186)
11.3	色谱法基本理论	(187)
11.3.1	分配平衡	(187)
11.3.2	色谱分离原理	(188)
11.3.3	保留值及其热力学性质	(189)
11.3.4	塔板理论	(191)
11.3.5	速率理论	(193)
11.3.6	色谱分离方程	(197)
	思考题与习题	(199)
第12章	气相色谱法	(201)
12.1	概述	(201)
12.2	填充柱气相色谱仪	(201)
12.2.1	气路系统	(202)
12.2.2	进样系统	(202)

12.2.3	分离系统	(202)
12.2.4	检测系统	(202)
12.2.5	温控系统	(202)
12.2.6	记录及数据处理系统	(203)
12.3	气相色谱固定相	(203)
12.3.1	液体固定相	(203)
12.3.2	固体固定相	(208)
12.3.3	合成固定相	(208)
12.3.4	填充柱的制备	(209)
12.4	检测器	(209)
12.4.1	检测器的性能指标	(209)
12.4.2	热导池检测器	(211)
12.4.3	氢火焰离子化检测器	(212)
12.4.4	电子捕获检测器	(213)
12.4.5	火焰光度检测器	(214)
12.5	填充柱气相色谱操作条件的选择	(215)
12.5.1	固定相的选择	(215)
12.5.2	担体的选择	(215)
12.5.3	柱管的选择	(215)
12.5.4	载气及其流速的选择	(215)
12.5.5	柱温的选择	(216)
12.5.6	进样条件的选择	(216)
12.6	定性与定量分析	(216)
12.6.1	定性分析	(216)
12.6.2	定量分析	(217)
12.7	开管柱气相色谱法简介	(219)
12.7.1	开管柱的类型	(219)
12.7.2	开管柱的特点	(220)
12.8	开管柱速率理论方程	(221)
12.9	开管柱气相色谱操作条件的选择	(222)
12.9.1	柱效能	(222)
12.9.2	载气线速度	(222)
12.9.3	液膜厚度	(222)
12.9.4	柱温	(222)
12.9.5	进样量	(222)
	思考题与习题	(223)
第13章	高效液相色谱法	(225)
13.1	概述	(225)
13.2	高效液相色谱基本原理	(225)
13.3	高效液相色谱仪	(227)

13.3.1	输液系统	(227)
13.3.2	进样系统	(230)
13.3.3	分离系统	(230)
13.3.4	检测系统	(231)
13.4	高效液相色谱法的类型	(235)
13.4.1	液-固吸附色谱法	(235)
13.4.2	化学键合相色谱法	(237)
13.4.3	离子对色谱法	(240)
13.4.4	离子交换色谱法	(242)
13.4.5	空间排阻色谱法	(243)
13.5	高效液相色谱方法的选择	(244)
13.5.1	色谱分离类型的选择	(244)
13.5.2	色谱分离条件的选择	(245)
13.6	高效毛细管电泳	(246)
13.6.1	毛细管电泳发展概况	(246)
13.6.2	毛细管电泳基本原理	(247)
13.6.3	毛细管电泳主要分离模式	(250)
13.6.4	毛细管电泳仪	(252)
思考题与习题		(254)
参考文献		(254)

四、仪器联用技术

第14章	色谱联用技术	(259)
14.1	色谱联用技术概述	(259)
14.1.1	色谱联用的接口技术	(259)
14.1.2	环境分析中常用色谱联用技术简介	(260)
14.2	气相色谱-质谱联用(GC-MS)	(261)
14.2.1	气相色谱-质谱联用概述	(261)
14.2.2	气相色谱-质谱联用仪器系统	(262)
14.2.3	气相色谱-质谱联用的接口技术	(263)
14.2.4	气相色谱-质谱联用中的衍生化技术	(266)
14.2.5	气相色谱-质谱联用质谱谱库和计算机检索	(267)
14.2.6	气相色谱-质谱联用技术在环境科学中的应用	(269)
14.3	液相色谱-质谱联用(LC-MS)	(269)
14.3.1	LC-MS 概述	(269)
14.3.2	LC-MS 联用的系统组成及工作原理	(270)
14.3.3	LC-MS 联用的接口技术	(270)
14.3.4	LC-MS 分析条件的选择和优化	(273)
14.3.5	样品制备	(276)

14.3.6 LC-MS 技术在环境科学中的应用 (278)

14.3.7 毛细管电泳-质谱联用技术简介(CE-MS) (278)

14.4 色谱-傅里叶变换红外光谱 (280)

14.4.1 气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用(GC-FTIR) (280)

14.4.2 液相色谱-傅里叶变换红外光谱联用(LC-FTIR) (286)

14.5 其他色谱联用技术 (290)

14.5.1 色谱-原子光谱联用技术 (290)

14.5.2 ICP-MS 及色谱-ICP-MS 联用技术 (293)

14.5.3 色谱-色谱联用技术 (294)

思考题与习题 (297)

参考文献 (298)

第一章 绪 论

1.1 仪器分析的起源

仪器分析是以物质的物理或物理化学性质为基础,探求这些性质在分析过程中所产生的分析信号与被分析物质组成的内在关系和规律,进而对其进行定性、定量、形态和结构分析的一类测定方法。由于这类方法通常需要使用较特殊的分析仪器,故习惯上称为“仪器分析”。

20 世纪 40 年代后,由于物理学、电子学、半导体材料及原子能工业的发展,使得仪器分析进入大发展时期,此时期化学分析与仪器分析并重,共同组成了分析化学。从 70 年代末至今,随着信息时代的到来和计算机应用技术的飞速发展,新仪器、新方法层出不穷,仪器分析逐渐成为分析化学的主体并逐步发展成为一门综合性学科。

1.2 仪器分析的分类

随着科学技术的飞速发展,新的仪器分析方法不断地产生、发展和完善,仪器分析方法种类也随之增多。根据基本原理,可分为以下四大类。

(1) 光学分析法

光学分析是建立在物质与电磁辐射相互作用基础上的一类分析方法,包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法和荧光光谱法。

质谱法是将待测物质置于离子源中使其被电离而形成带电离子,让离子加速并通过磁场后,离子将按质荷比(m/z)大小而被分离,形成质谱图。依据质谱线的位置和质谱线的相对强度建立的分析方法称为质谱法。质谱法可以单独使用,也可以和其他分析技术联合使用,例如它常和气相色谱法或液相色谱法联用。质谱法从原理上和以上三类分析方法各不相同,但在应用上一般和紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱一起组成波谱分析,所以仪器分析分类把它放在了光学分析中。

(2) 电化学分析法

电化学分析是建立在溶液电化学基础上的一类分析方法,包括电位分析法、伏安法以及电导分析法等。

(3) 色谱分析法

色谱分析是利用混合物中各组分在互不相容的两相(固定相和流动相)中的吸附能力、分配系数或其他亲合作用的差异而建立的分离,测定方法。其中包括:气相色谱、高效液相色谱、高效毛细管电泳等。

(4) 其他仪器分析方法

除上述三大类外,还有一些利用某种特殊的物理或化学性质来进行分析的方法,比如

利用物体的热性质进行分析的差热和热量分析法，利用放射性同位素的性质进行分析的放射化学分析方法等。

表 1-1 列出了仪器分析的类型、测量参数(或有关性质)以及相应的仪器分析方法。

表 1-1 仪器分析分类

方法类型	测量参数或有关性质	相应的分析方法
光学分析	辐射的吸收	原子吸收光谱法，紫外-可见分光光度法，红外分光光度法，核磁共振波谱法，荧光光谱法
	辐射的发射	原子发射光谱法，火焰光度法等
	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
	质荷比	质谱法
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，电位滴定
	电流	极谱法，溶出伏安法，电流滴定
	电量	库仑法(恒电位、恒电流)
色谱分析	两相间分配	气相色谱法，液相色谱法，超临界流体色谱法
	电场中的迁移速率	高效毛细管电泳
其他仪器分析	热性质	热重量分析法，差热分析法
	放射性同位素性质	同位素稀释法、放射性滴定法和活化分析法

1.3 仪器分析的特点

虽然仪器分析方法种类繁多，但是它们也有一定的共性：

- ① 灵敏度高：大多数仪器分析法适用于微量、痕量分析。例如，原子吸收分光光度法测定某些元素的绝对灵敏度可达 10^{-14} g。
- ② 取样量少：相比于化学分析法需用 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ g，仪器分析试样常需 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ g。
- ③ 相对误差小：含量在 $10^{-9}\% \sim 10^{-5}\%$ 的杂质测定，相对误差低达 1%~10%。
- ④ 分析速度快：不少仪器分析方法可一次同时测定多种组分。例如，发射光谱分析法在 1min 内可同时测定水中 48 个元素。
- ⑤ 用途广：某些特殊的分析方法可同时作定性、定量分析或可同时测定材料的组分比和原子的价态。例如，放射性分析法还可作痕量杂质分析。
- ⑥ 选择性好：许多仪器分析方法可通过调整到适当的条件，使一些共存的其他组分不干扰。例如，用离子选择性电极可测指定离子的浓度。
- ⑦ 操作简便：绝大多数仪器是将被测组分的浓度变化或物理性质变化转变为某种电性能，易于实现自动化和计算机化。随着自动化、程序化程度的提高操作将更趋于简化。

1.4 仪器分析的发展趋势

现代科学技术不断发展,各学科相互渗透、结合,使得仪器分析已在食品安全检测、医药研究、生命科学、环境科学等方面得到了广泛的应用。仪器分析正越来越受到重视,并向痕量无损分析、综合技术联用分析、自动化高速分析、高通量分析、实时在线分析、活体动态分析的方向发展。

综合联用分析技术,即将两种(或两种以上)分析技术联接,互相补充,从而完成很复杂的分析任务。随着联用技术及联用仪器组合方式的多样化,逐步实现了三联甚至四联系统。目前,已经实现了气相色谱-质谱(GC-MS)、液相色谱-质谱(LC-MS)、高效毛细管电泳-质谱(HPCE-MS)、气相色谱-傅里叶变换红外光谱-质谱(GC-FTIR-MS)、流动注射-高效毛细管电泳-化学发光(FI-HPCE-CL)等联用技术。

自动化及智能化技术,即通过微机对存储的分析方法和标准数据进行运算分析并控制仪器的全部操作使得分析操作更为简便。例如,流动注射分析法,分析速度可达每小时 200 多个试样。一旦将智能化分析手段与芯片制作技术完美结合,仪器分析技术将向更为快速的方向进发。

实时、在线技术,即可以在现场做到从样品采样到数据输出的快速分析。如环境实时在线检测系统,它可通过物联网以及云计算技术,实现实时、远程、自动监控颗粒物浓度以及现场视频、图像的采集并且数据通过网络传输,并且可以在电脑、手机、IPAD 等多个终端访问查询。

参 考 文 献

- 1 方惠群,于俊生,史坚. 仪器分析. 北京:科学出版社,2002
- 2 朱明华. 仪器分析(第三版). 北京:高等教育出版社,2002
- 3 何金兰,杨克让,李小戈. 仪器分析原理. 北京:科学出版社,2001
- 4 高向阳. 新编仪器分析. 北京:科学出版社,2004
- 5 吴某成. 仪器分析. 北京:科学出版社,2003

一、光学分析法 (波谱分析)