

高等学校理工科化学化工类规划教材

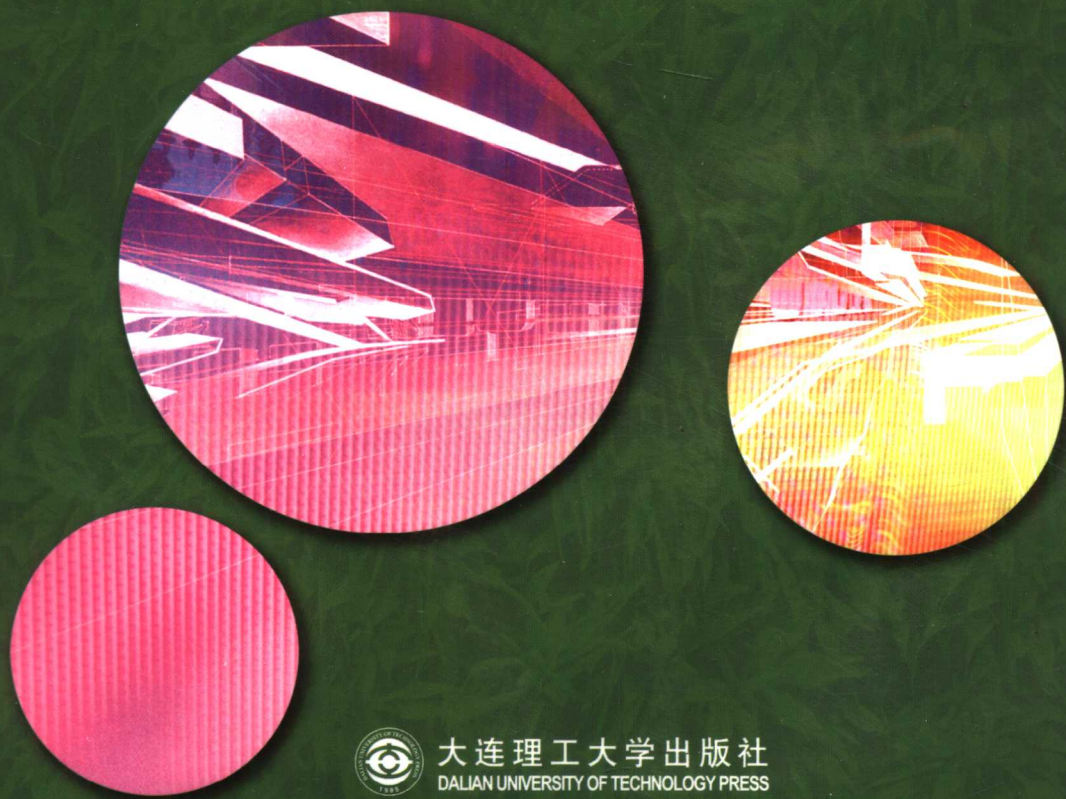
国家精品课程教材

国家工科基础化学课程教学基地规划教材

仪器分析简明教程

PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS

张 华 刘志广 编著



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

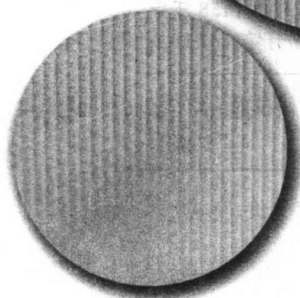
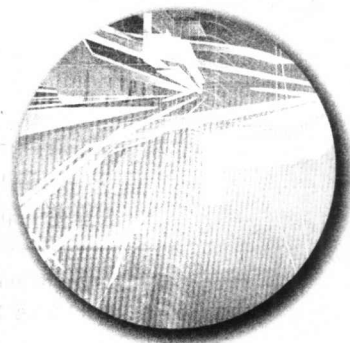
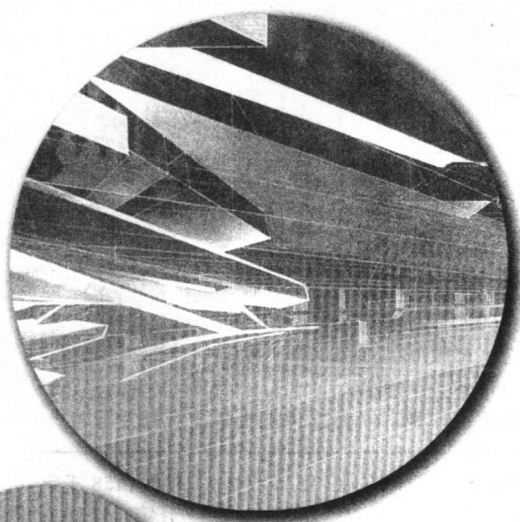
高等学校理工科化学化工类规划教材

国家工科基础化学课程教学基地规划教材

仪器分析简明教程

PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS

张 华 刘志广 编著



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析简明教程 / 张华, 刘志广编著. — 大连: 大连理工大学出版社, 2007. 11
ISBN 978-7-5611-3806-9

I. 仪… II. ①张… ②刘… III. 仪器分析—高等学校—教材 IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 167199 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 邮购: 0411-84703636 传真: 0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 185mm×260mm 印张: 19.5 字数: 458 千字
2007 年 11 月第 1 版 2007 年 11 月第 1 次印刷

责任编辑: 于建辉 责任校对: 欣 宇
封面设计: 宋 蕾

ISBN 978-7-5611-3806-9

定 价: 28.00 元

前 言

分析化学是发展和应用各种理论、方法、仪器、技术和策略以表征有关物质在空间和时间方面组成、性质与结构的化学信息学科。随着科学技术的飞速发展,分析化学突破了以经典化学分析为主的局面,开创了仪器分析的新时代。仪器分析是指采用比较复杂或特殊的仪器设备,通过测量物质的某些物理或物理化学性质的参数及其变化来获取物质的化学组成、成分含量及化学结构等信息的一类方法。多位诺贝尔奖获得者为仪器分析内容的丰富与快速发展作出了杰出贡献,而仪器分析发展过程中始终贯穿着的创新性思维方式和探索精神对学生创新能力和科学素养的培养也十分重要。

《仪器分析简明教程》是针对工科院校开设的少学时仪器分析课程而编写的。现代仪器分析方法的范围相当广泛。编者在取舍编写内容时,其一要保证仪器分析课程体系的完整性;其二要突出仪器分析的重点内容,并作到精简内容,深入浅出;其三要反映仪器分析前沿领域的新技术和新方法。

全书共分 12 章,按照电化学分析、色谱分析、光分析与波谱分析的顺序编写。在编写中将所有电化学分析法合并为一章,重点讲述电位、伏安分析法和电化学分析法新技术。考虑到高效毛细管电泳分析法和离子色谱分析法的突出特点和快速发展,在高效液相色谱分析法一章中均作为一节重点介绍。光分析法中,将原子发射光谱分析和原子吸收光谱分析合在原子光谱分析一章中。波谱分析部分重点放在新仪器原理、联用技术与谱图识别能力的提高。全书重点突出方法的原理和应用,理顺各分析法中的内在联系、特点与共性,避免繁杂,力求反映学科最新进展和热点领域,保持仪器分析课程的系统性和新颖性。

本书可作为高等院校化学化工及相关专业的仪器分析课程教材,同时也可作为化学工作者和相关科学工作者的参考用书。

目前,多媒体教学方式已经逐渐被各高校普遍采用,对仪器分析教学和学习起到了积极作用。作者近年来在高等教育出版社出版了仪器分析电子教案、仪器分析多媒体虚拟

实验室等多部教学软件。在本教材出版之际,与教材配套的仪器分析多媒体课件也进行了全面改版。新版课件版面新颖、时代气息浓郁、特色突出且内容更加丰富,教材与多媒体课件配套使用将会相得益彰,获得更好的教学效果。

本书在编写过程中,参考了国内外出版的一些优秀教材和专著,引用了其中某些数据和图表,在此向有关作者表示衷心的感谢。

参加本书编写的有张华(第9~12章)、刘志广(第1~8章),全书由张华统稿并最后定稿。

限于作者的学识和水平,书中错漏不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。请通过以下方式与作者及出版社联系:

邮箱 huazhang@chem.dlut.edu.cn jcyj@dutp.cn

电话 0411-84708947 0411-84707962

编著者
2007年10月

目 录

第1章 绪论 /1

- 1.1 概 述 /1
- 1.2 仪器分析分类与发展 /2
 - 1.2.1 仪器分析方法的分类 /2
 - 1.2.2 仪器分析的发展过程 /3
- 1.3 分析仪器的性能指标 /4
 - 1.3.1 信号与噪声 /4
 - 1.3.2 灵敏度与检出限 /5
 - 1.3.3 分辨率 /5
 - 1.3.4 精密度和准确度 /6

习 题 /6

第2章 电化学分析法 /7

- 2.1 电化学分析法的特点和分类 /7
 - 2.1.1 电化学分析法的特点 /7
 - 2.1.2 电化学分析法的分类 /8
 - 2.1.3 各种电化学分析法简介 /8
 - 2.1.4 电化学分析的主要应用领域 /9
- 2.2 电化学分析法的基础知识 /9
 - 2.2.1 化学电池 /9
 - 2.2.2 电极电位 /11
 - 2.2.3 液体接界电位与盐桥 /13
 - 2.2.4 电极与电极类别 /14
 - 2.2.5 电极-溶液界面的传质过程与极化 /19
- 2.3 电位分析法 /20
 - 2.3.1 电位分析法的基本原理 /21
 - 2.3.2 离子选择性电极的特性 /27
 - 2.3.3 电位分析法的应用 /29
- 2.4 伏安分析法 /32
 - 2.4.1 经典极谱分析法 /32
 - 2.4.2 现代极谱分析法 /41
 - 2.4.3 溶出伏安分析法 /45
 - 2.4.4 循环伏安法 /48

2.5 电化学分析法新技术 /49

- 2.5.1 化学修饰电极 /49
- 2.5.2 生物电化学分析法 /50
- 2.5.3 光谱电化学分析法 /51

习 题 /52

第3章 色谱分析理论基础 /54

- 3.1 色谱分析法概述 /54
 - 3.1.1 色谱分析法的特点、分类和作用 /54
 - 3.1.2 色谱基本参数与色谱流出曲线的表征 /55
 - 3.1.3 色谱一般分离过程与分配系数 /57
- 3.2 色谱理论基础 /60
 - 3.2.1 塔板理论 /60
 - 3.2.2 速率理论 /61
 - 3.2.3 分离度 /63
- 3.3 色谱定性与定量分析方法 /64
 - 3.3.1 色谱定性鉴定方法 /64
 - 3.3.2 色谱定量分析方法 /65

习 题 /67

第4章 气相色谱分析法 /69

- 4.1 气相色谱仪 /69
 - 4.1.1 气相色谱仪结构流程 /69
 - 4.1.2 气相色谱仪主要组成部分 /70
- 4.2 气相色谱固定相 /71
 - 4.2.1 气固色谱固定相 /71
 - 4.2.2 气液色谱固定相 /72
- 4.3 气相色谱检测器 /73
 - 4.3.1 检测器类型及性能评价指标 /74
 - 4.3.2 热导检测器 /75
 - 4.3.3 氢火焰离子化检测器 /76
 - 4.3.4 电子捕获检测器 /78
 - 4.3.5 其他检测器 /78
- 4.4 气相色谱分离操作条件的选择 /79

- 4.4.1 色谱柱及使用条件的选择 /79
 - 4.4.2 载气种类和流速的选择 /81
 - 4.5 毛细管气相色谱 /82
 - 4.5.1 特点 /82
 - 4.5.2 毛细管与毛细管色谱结构流程 /82
- 习题 /83

第5章 高效液相色谱分析法 /84

- 5.1 高效液相色谱仪 /84
 - 5.1.1 高效液相色谱仪结构流程 /84
 - 5.1.2 高压输液泵与高效分离柱 /85
 - 5.1.3 梯度淋洗装置 /85
 - 5.1.4 液相色谱检测器 /86
 - 5.2 主要分离类型 /88
 - 5.2.1 液-固吸附色谱 /88
 - 5.2.2 液-液分配与化学键合相色谱 /89
 - 5.2.3 离子交换色谱 /89
 - 5.2.4 离子对色谱 /90
 - 5.2.5 空间排阻色谱 /90
 - 5.2.6 亲和色谱 /91
 - 5.3 液相色谱的固定相与流动相 /91
 - 5.3.1 固定相 /91
 - 5.3.2 流动相 /93
 - 5.3.3 流动相的选择 /93
 - 5.4 影响分离的因素与分离类型的选择 /93
 - 5.4.1 影响分离的因素 /93
 - 5.4.2 分离类型的选择 /94
 - 5.5 离子色谱分析法 /94
 - 5.5.1 离子色谱分析法概述 /94
 - 5.5.2 离子色谱的结构流程与装置类型 /95
 - 5.5.3 离子色谱分析法的应用 /96
 - 5.6 毛细管电泳分析法 /98
 - 5.6.1 毛细管电泳的仪器装置 /98
 - 5.6.2 毛细管电泳的基本原理 /101
 - 5.6.3 毛细管电泳的分离模式 /106
 - 5.6.4 毛细管电泳的应用 /107
- 习题 /110

第6章 光分析法导论 /112

- 6.1 光分析法概述 /112
 - 6.1.1 光分析法及其基本特征 /112
 - 6.1.2 电磁辐射的基本性质 /113

- 6.1.3 光分析法分类 /114
 - 6.1.4 各种光分析法简介 /115
 - 6.2 原子光谱与分子光谱 /117
 - 6.2.1 原子光谱 /117
 - 6.2.2 分子光谱 /119
 - 6.3 光分析仪器与光学器件 /120
 - 6.3.1 光分析仪器的基本流程 /120
 - 6.3.2 光分析仪器的基本单元与器件 /121
 - 6.4 光分析法进展简介 /125
- 习题 /126

第7章 原子光谱分析法 /127

- 7.1 原子发射光谱分析法 /127
 - 7.1.1 原子发射光谱分析法的基本原理 /127
 - 7.1.2 原子发射光谱仪器类型与结构流程 /130
 - 7.1.3 原子发射光谱分析法的应用 /136
 - 7.2 原子吸收光谱分析法 /138
 - 7.2.1 原子吸收光谱分析法的基本原理 /138
 - 7.2.2 原子吸收光谱仪器类型与结构流程 /141
 - 7.2.3 干扰及其抑制 /145
 - 7.2.4 原子吸收光谱分析法的应用 /147
 - 7.3 原子荧光光谱分析法 /149
 - 7.3.1 原子荧光光谱分析法的基本原理 /149
 - 7.3.2 原子荧光光谱仪器类型与结构流程 /151
 - 7.3.3 原子荧光光谱分析法的应用 /152
- 习题 /152

第8章 分子发光分析法 /153

- 8.1 分子荧光与磷光分析法的基本原理 /153
 - 8.1.1 荧光与磷光的产生过程 /153
 - 8.1.2 荧光光谱的类型与基本特征 /155
 - 8.1.3 荧光的产率与分子结构的关系 /158
- 8.2 分子荧光分析法 /159
 - 8.2.1 分子荧光仪器的结构流程 /159

8.2.2 分子荧光分析法的应用 /159	10.1.1 红外光谱概述 /188
8.3 分子磷光分析法 /161	10.1.2 红外光谱基本知识 /189
8.3.1 磷光的测量装置 /161	10.1.3 分子振动和特征振动频率 /190
8.3.2 分子磷光分析法的应用 /161	10.2 红外光谱仪 /197
8.4 化学发光分析法 /162	10.2.1 色散型红外光谱仪 /197
8.4.1 化学发光分析法的基本原理 /162	10.2.2 傅立叶变换红外光谱仪 /198
8.4.2 化学发光分析测量装置与 技术 /163	10.2.3 试样的处理和制样方法 /200
8.4.3 化学发光分析法的特点及 应用 /164	10.2.4 其他测定方法和联机技术 /201
习 题 /165	10.3 影响频率位移的因素 /202
第9章 紫外-可见吸收光谱分析法 /166	10.3.1 外部因素 /202
9.1 紫外-可见吸收光谱分析法基础 /166	10.3.2 内部因素 /202
9.1.1 紫外-可见吸收光谱概述 /166	10.4 常见有机化合物的红外光谱 /205
9.1.2 紫外-可见吸收光谱的产生 /166	10.4.1 饱和烃及其衍生物 /205
9.1.3 光吸收定律 /167	10.4.2 烯烃和炔烃 /208
9.2 紫外-可见分光光度计 /168	10.4.3 芳 烃 /209
9.2.1 结构类型 /168	10.4.4 羰基化合物 /212
9.2.2 主要部件 /169	10.4.5 氰基(C≡N)化合物 /214
9.3 吸收带类型与溶剂效应 /169	10.4.6 硝基(-NO ₂)化合物 /215
9.3.1 电子跃迁和吸收带类型 /169	10.5 红外光谱的应用 /215
9.3.2 溶剂对紫外-可见吸收光谱的 影响 /172	10.5.1 红外光谱图解析步骤 /215
9.4 重要有机化合物的紫外-可见吸收 光谱 /174	10.5.2 红外光谱的定性分析 /216
9.4.1 饱和烃 /174	10.5.3 红外光谱的定量分析 /218
9.4.2 饱和烃衍生物 /174	10.6 激光拉曼光谱分析法 /220
9.4.3 不饱和脂肪烃 /174	10.6.1 概 述 /220
9.4.4 羰基化合物 /176	10.6.2 拉曼光谱产生的基本原理 /220
9.4.5 芳 烃 /178	10.6.3 拉曼光谱仪 /222
9.5 紫外-可见吸收光谱的应用 /182	10.6.4 拉曼光谱的应用 /223
9.5.1 紫外-可见吸收光谱提供的 结构信息 /182	习 题 /225
9.5.2 紫外-可见吸收光谱在结构 分析中的应用 /182	第11章 核磁共振波谱分析法 /228
9.5.3 紫外-可见吸收光谱的定量 分析 /184	11.1 概 述 /228
9.5.4 导数分光光度法 /185	11.2 核磁共振原理 /229
习 题 /186	11.2.1 原子核的自旋 /229
第10章 红外吸收光谱与激光拉曼光谱分析法 /188	11.2.2 核磁共振现象 /229
10.1 红外吸收光谱分析法基础 /188	11.2.3 饱和与弛豫 /231
	11.3 核磁共振波谱仪 /232
	11.3.1 核磁共振波谱仪的结构类型 /232
	11.3.2 核磁共振波谱常用溶剂 /233
	11.3.3 试样准备和测定 /233
	11.4 质子核磁共振波谱(¹ H NMR) /234
	11.4.1 化学位移及其影响因素 /234
	11.4.2 自旋-自旋偶合和偶合常数 /239

- 11.4.3 质子核磁共振波谱的应用 /243
- 11.5 ^{13}C 核磁共振波谱 /246
 - 11.5.1 ^{13}C NMR谱的特点 /246
 - 11.5.2 脉冲傅立叶变换技术 /247
 - 11.5.3 ^{13}C NMR谱的标识技术 /247
 - 11.5.4 ^{13}C 核的化学位移 /249
 - 11.5.5 ^{13}C NMR的应用 /252
- 11.6 二维核磁共振波谱(2D-NMR) /254
 - 11.6.1 1D-NMR与2D-NMR /254
 - 11.6.2 二维化学位移相关NMR谱 /256
- 习题 /259

第12章 质谱分析法 /262

- 12.1 质谱仪的类型及构成 /262
 - 12.1.1 进样系统 /263
 - 12.1.2 真空系统 /263
 - 12.1.3 离子源 /263
 - 12.1.4 质量分析器 /267
 - 12.1.5 检测器 /270
- 12.2 质谱联用仪器 /270
 - 12.2.1 气相色谱-质谱联用仪 /270
 - 12.2.2 液相色谱-质谱联用仪 /271
- 12.3 质谱仪性能指标 /272
 - 12.3.1 灵敏度 /272

- 12.3.2 分辨率 /272
- 12.3.3 质量范围 /273
- 12.3.4 质量稳定性和质量精度 /274
- 12.4 质谱中的离子 /274
 - 12.4.1 离子类型 /274
 - 12.4.2 分子离子 /275
 - 12.4.3 碎片离子 /276
 - 12.4.4 同位素离子 /280
- 12.5 典型有机化合物的电子轰击质谱(EI-MS) /280
 - 12.5.1 烃类 /280
 - 12.5.2 饱和烃类衍生物 /283
 - 12.5.3 羰基化合物 /286
 - 12.5.4 芳香化合物 /288
- 12.6 电子轰击质谱(EI-MS)的解析 /290
 - 12.6.1 谱图解析的一般步骤 /291
 - 12.6.2 谱图解析实例 /292
- 12.7 软电离质谱的解析 /295
 - 12.7.1 化学电离质谱(CIMS)的解析 /295
 - 12.7.2 大气压电离质谱(API-MS)的解析 /296
- 习题 /297
- 参考文献 /301

绪 论

1.1 概 述

一般将分析化学定义为研究获取物质的组成、形态、结构等各种化学信息及其相关理论的科学。但是,现代分析化学正在不断发展,并应用各种新的方法、仪器、理论和策略获取物质在空间和时间方面的组成和性质,有关物质的表层分析及微区分析也逐渐成为分析化学的重要内容。另外,现代分析化学与计算机技术的密切结合,更使得现代分析化学成为化学中的信息科学。因此,可将分析化学在广义上定义为各种化学信息的产生、获取、评价、挖掘和处理等的科学。

由于有些分析方法以化学反应为基础,而有些分析方法则以特定仪器测定某些物理性质为基础,因此,通常将分析化学分为化学分析和仪器分析两大组成部分,但两者的区分并不是绝对的,而是相互包容、相互融合的。如,在比色分析基础上发展起来的分光光度分析法中涉及大量有机试剂和配合物,因而许多教材将其列入化学分析部分;同样仪器分析中也包含了试样的许多化学处理方法,如原子吸收光谱分析法中化学干扰的消除等。仪器分析方法与化学分析方法相比具有重现性好,灵敏度高,分析速度快及试样用量少等优点,近几十年来发展十分迅速,已在分析化学中占据了主导地位。虽然化学分析在常量分析方面还起着难以取代的作用,但从发展的观点来看,化学分析将仅作为一种分析方法而存在,仪器分析将成为分析化学的主体。

仪器分析发展至今,形成了以电化学分析、光分析、色谱分析及质谱分析为支柱的现代仪器分析,其内涵和外延非常丰富,已成为研究各种化学理论和解决实际问题的重要手段。仪器分析对基础化学、环境化学、生物化学及材料化学等学科的发展所起到的促进作用已毋庸置疑,并已从分析化学的专业课程转变为化学、药学、生物、环境及材料等各专业的基础课,因而仪器分析教材和教学内容也需要适应这种变化。

仪器分析的学习不单纯是对各种分析仪器和方法的了解和掌握。仪器分析中的每种方法都可能涉及化学、生物学、数学、物理学、电子学、自动化及计算机等方面的知识,学习过程将是一个知识综合运用能力和分析解决问题能力的提高过程。仪器分析中,各种方法的产生与发展过程无不体现出科学研究中的原创性与创新性,是创新思想的完美体现,这在培养学习者的创新能力和创新意识方面有着重要意义。

仪器分析内容多,各方法相对独立性较强。本书采取方法原理—仪器结构—应用特点为主体的处理模式,突出方法原理,淡化仪器结构,强化应用的特色。

1.2 仪器分析分类与发展

仪器分析的内容之丰富,发展之迅速,所体现出的“与时俱进”特征比其他化学基础课程所少见的,特别是20世纪中后期,更是各种新理论、新方法、新仪器不断出现的快速发展时期。原则上,凡能表征物质的某些物理和化学性质的方法,都可以划归仪器分析的范畴,这在客观上导致仪器分析方法众多,且各种方法具有比较独立的原理而自成体系。因此,熟悉仪器分析的分类方法与发展进程对于学习仪器分析是十分必要的。

1.2.1 仪器分析方法的分类

根据分析方法的主要特征和作用,仪器分析可分为以下几大类别。

1. 电化学分析法

电化学分析(也称电分析化学)法是依据物质在溶液中的电化学性质及其变化进行分析的方法。根据所测定的电参数的不同可分为:电位分析、电导分析、库仑分析、极谱分析及伏安分析等。新型电极与微电极、原位及活体分析都是电化学分析十分活跃的研究领域。循环伏安法已成为研究电极反应、吸附过程、电化学与化学偶联反应的重要手段。

2. 光分析法

光分析法是基于光作用于物质后所产生的辐射信号或所引起的变化来进行分析的方法,可分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法是基于物质对光的吸收、发射和拉曼散射等作用,通过检测相互作用后光谱的波长和强度变化而建立的光分析方法。光谱法又可分为原子光谱法和分子光谱法两大类,主要包括:原子发射光谱法、原子吸收光谱法、X-射线光谱法、分子荧光和磷光法、化学发光法、紫外-可见光谱法、红外光谱法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法等。其中,红外光谱法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法常用于化合物的结构分析,其他多用于定量分析。

非光谱法是指通过测量光的反射、折射、干涉、衍射和偏振等变化所建立的分析方法,包括:折射法、干涉法、旋光法、X-射线衍射法等。

新型高强度、短脉冲、可调谐光源的研制及复杂光谱解析,多物质同时测定等都是光分析法的前沿领域。

3. 色谱分析法

色谱分析法是依据不同物质在固定相和流动相中分配系数的差异实现混合物分离的分析方法,特别适合于复杂有机混合物的快速高效分析。色谱分析包括气相色谱、液相色谱、离子色谱、超临界流体色谱、薄层色谱等。考虑到毛细管电泳等的混合物分离特性,故将其划分在这一类别中。

生物大分子与手性化合物的分析是色谱分析法研究的活跃领域。色谱与其他分析仪器联用技术的发展也十分迅速。

4. 其他分析法

质谱法是试样在离子源中被电离和裂分成各种大小的带电荷的离子束后,经质量分离器按质荷比 m/z 的大小分离记录获得质谱图,进而获得化合物结构信息的分析方法。质谱

分析与紫外、红外、核磁一起组成了化合物结构分析中最常用的四种光波谱分析方法。

热分析法是依据物质的质量、体积、热导率或反应热与温度之间的变化关系而建立起来的分析方法,常见的有热重分析法、差热分析法、流动注射分析法等。

1.2.2 仪器分析的发展过程

20世纪是仪器分析快速发展的主要时期,这得益于两个方面:一是电子工业、计算机、精密机械加工工业及科学中的重大发现为其快速发展奠定了良好的基础;二是社会的需要为其快速发展提供了机遇和动力。无论是大规模化学工业的兴起和化学学科本身的发展,还是40~50年代兴起的材料科学、60~70年代发展起来的环境科学、80年代以来快速发展的生命科学和纳米材料都对分析化学提出了新的课题和挑战,也极大地促进了仪器分析的发展。

通常将分析化学的发展历程分为三个阶段或三次变革,其中两次涉及了仪器分析。

20世纪初,溶液中四大反应平衡理论的确定,奠定了分析化学的理论基础,使分析化学由一门操作技术变成一门科学,形成了分析化学的第一次变革。但一直到20世纪40年代以前,化学分析在分析化学中占据着主导地位,仪器分析方法很少且精度较低。

20世纪40年代以后,由于物理学、电子学的发展,半导体材料工业和原子能工业生产的需要,使仪器分析处于大发展时期。这一时期的一系列重大科学发现,也为仪器分析的建立和发展奠定了理论基础(表1-1)。1944年Rabi等的获奖工作为核磁共振波谱分析法的创立奠定了基础;1952年Martin等的获奖工作极大地推动了色谱分析法的迅速发展。仪器分析的快速发展引发了分析化学的第二次变革。在这一时期,仪器分析的自动化程度较低,仪器操作多为手工操作,谱图解析多靠经验。

表 1-1 与仪器分析发展相关的诺贝尔奖获奖者与获奖项目

编号	年份	获奖者	获奖项目
1	1901年	Rontgen, Wilhelm Conrad	首次发现了X射线的存在
2	1902年	Arrhenius, Svante August	对电解理论的贡献
3	1906年	Thomson, Sir Joseph John	对气体电导率的理论研究及实验工作
4	1914年	Von Laue, Max	发现结晶体X射线的衍射
5	1915年	Bragg, Sir William Henry 和 Bragg, Sir William Lawrence	共同采用X射线技术对晶体结构的分析
6	1917年	Barkla, Charles Glover	发现了各种元素X射线辐射的不同
7	1922年	Aston, Francis William	发明了质谱技术可以用来测定同位素
8	1923年	Pregl, Fritz	发明了有机物质的微量分析
9	1924年	Siegbahn, Karl Manne Georg	在X射线的仪器方面的发现及研究
10	1930年	Raman, Sir Chandrasekhara Venkata	发现了拉曼效应
11	1944年	Rabi, Isidor Isaac	用共振方法记录了原子核的磁性
12	1948年	Tiselius, Arne Wilhelm Kaurin	采用电泳及吸附分析法发现了 血浆蛋白质的性质
13	1952年	Bloch, Felix 和 Purcell, Edward Mills	发展了核磁共振的精确测量方法
14	1952年	Martin, Archer John Porter 和 Synge, Richard Laurence Millington	发明了分配色谱法
15	1959年	Heyrovsky, Jaroslav	发明了极谱法
16	1981年	Siegbahn, Kai M.	发展了高分辨电子光谱法
17	1981年	Bloembergen, Nicolaas 和 Schawlow, Arthur L.	发展了激光光谱学
18	1991年	Ernst, Richard R.	发展了高分辨核磁共振方法

20世纪80年代初,出现了以计算机应用为标志的分析化学的第三次变革,实现了计算机控制下的分析数据采集与处理、信息挖掘及三维图像显示。分析过程转向了连续、快速、实时和智能化,同时以计算机为基础的新仪器不断出现,如傅里叶变换红外光谱仪,色谱-质谱联用仪等,使计算机成为现代分析仪器不可分割的一部分。目前,仪器分析呈现出向高灵敏度、高选择性、自动化、智能化、信息化和微型化方向发展的趋势,建立了原位、活体、实时、在线的动态分析及多元多参数检测的分析方法。表1-2和表1-3展示了仪器分析的一些未来发展途径,及未来对仪器分析的需求。

表 1-2 仪器分析的一些未来发展途径

自动化和机器人	真正智能仪器	在线传感器和微型化系统
仪器网络	更复杂的数据压缩	高级遥感

表 1-3 未来对仪器分析的需求

更高的灵敏度或选择性	在更苛刻的原位条件下进行分析的能力
更具创新性的分析方法联用	直接探测分子、过渡态和反应动力学的能量分析
高级三维微量、纳米和亚表面分析	对测量科学更深入的理解
对测量科学更深入的理解	用专家系统解释原始分析数据

1.3 分析仪器的性能指标

分析仪器种类繁多,各自的原理差异较大,很难有完全统一的性能指标体系。本节只是进行一般性描述。

1.3.1 信号与噪声

在仪器分析中,信号定义为分析仪器对物质的响应,理想的情况是仪器仅对待测组分有响应。但由于仪器本身的不足及干扰的存在,分析过程往往会产生信号的波动,即随机噪声。这种随机噪声叠加在响应信号上而增加了信号的不确定性。通常将没有试样时仪器产生的信号称为本底信号。本底信号主要由随机噪声产生。当试样中无待测组分时仪器所产生的信号称为空白信号。空白信号与本底信号不同,前者是由于试样中除待测组分外的其他组分的干扰所引起的。定量分析前一般需要对试样进行预处理,使空白信号接近本底信号。由统计学可知,由于随机噪声呈正态分布,实验中可通过增加平行测定次数降低随机噪声。

在仪器的设计时,为提高仪器性能,不但要提高仪器的灵敏度,还要设法降低噪声,即仪器应具有较高的信/噪比(S/N),因为在仪器灵敏度增加的同时,噪声也随之增加。如在气相色谱中,增大热导检测器的桥电流,可使灵敏度提高,但噪声也同时放大,仪器的稳定性变差。提高分析仪器的信/噪比十分重要,一般可通过三条途径来实现:①改进信号的测量技术;②信号经过适当处理;③实验条件的优化。

通过改进信号的测量技术来提高仪器的信/噪比是在仪器设计时进行的,主要采取信号的平均及信号滤波和调制的方式实现。由信号处理来改善信/噪比的方法主要有曲线拟合、曲线平滑等数字与计算机技术。

1.3.2 灵敏度与检出限

待测组分能被仪器检出的最低量称为检出限。灵敏度则是指待测组分浓度(或量)改变一个单位时所引起的信号的变化($\partial y/\partial c$, IUPAC 给出的定义)。两者具有不同的含义。仪器分析通常测定的是痕量组分,故要求仪器具有很高的灵敏度。但单纯灵敏度高并不能保证有低的检出限。这是因为高灵敏度仅使仪器能够分辨待测组分浓度的很小变化,但噪声的存在,可能使小信号淹没在噪声之中。待测组分能被检出的最小信号要大于噪声信号。1969年国际光谱会议规定以 $y_B + 2\sigma_B$ (y_B 为空白信号的数学期望值, σ_B 为标准偏差)作为原子吸收光谱分析的标准,而1975年 IUPAC 则建议以 $y_B + 3\sigma_B$ 作为标准。目前尚未制定出各种分析仪器检出限的统一标准。产生不同标准的原因是对发生误判的概率大小存在争论。为了区分组分信号和空白信号以判断试样中待测组分是否存在,检出限应大于空白信号是肯定的,但是不能以大于空白信号的数学期望值作为检出限,因为这样误判概率将会提高。发生误判的错误有两种,一是组分存在而被判不存在(即统计学中的第一类错误);二是组分不存在而被判存在(即统计学中的第二类错误)。由于空白信号呈正态分布,故误判是不可避免的,但设定合适的检出限,则可以使误判的概率降低到可以接受的程度。若以 $y_B + 3\sigma_B$ 作为标准,组分存在而被误判不存在的概率为 0.001 3 ($y_B + 3\sigma_B$ 覆盖了正态分布曲线面积的 99.74%);而以 $y_B + 2\sigma_B$ 作为标准时,误判概率为 0.023,似乎以 $y_B + 3\sigma_B$ 作为标准较为合理。但这仅是发生第一类错误概率的比较。以 $y_B + 3\sigma_B$ 作为标准发生第二类错误的概率较大。因为如果有一样品中待测组分含量恰好等于检出限,即它能产生平均强度为 $y_B + 3\sigma_B$ 的信号,由于分析信号也是呈正态分布的,故一次测量所得的值小于 $y_B + 3\sigma_B$ 的概率可达 50%,这时由于测得值小于检出限,将被误判为待测组分不存在。同时考虑发生这两种错误的概率,定义了一个保证检出限: $y_B + 6\sigma_B$ 。

1.3.3 分辨率

分辨率是衡量仪器分辨干扰信号与组分信号或难分离两组分信号的能力指标。不同类型仪器分辨率的定义不同。

光谱类分析仪器的分辨率是指分辨波长相邻的两条谱线的能力,定义为

$$R = \lambda / \Delta\lambda \quad (1-1)$$

式中, λ 为刚能分辨的两谱线的平均波长, $\Delta\lambda$ 为两波长差。

质谱法中把区分两个可分辨质量的能力定义为分辨率,即

$$R = m / \Delta m \quad (1-2)$$

色谱法是一种高效分离技术,色谱法中将相邻两组分色谱峰保留时间的差与两峰峰底宽之和的一半的比值定义为分离度:

$$R = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{[W_{(2)} + W_{(1)}] / 2} \quad (1-3)$$

1.3.4 精密度和准确度

精密度系指在相同条件下,对被测量进行多次反复测量,测得值之间的一致(符合)程度。从测量误差的角度来说,精密度所反映的是测得值的随机误差。IUPAC 规定用相对标准偏差(RSD%)表示。

$$RSD\% = \frac{\text{标准偏差}}{\text{平均值}} \times 100\% = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

相对标准偏差与浓度有关,浓度高时相对标准偏差小,浓度低时相对标准偏差大。

准确度(精确度)系指被测量的测得值之间的一致程度以及与其“真值”的接近程度,即精密度和正确度的综合。从测量误差的角度来说,准确度是测得值的随机误差和系统误差的综合反映。精密度不等于准确度高,而准确度高必须精密度高。通常习惯于用“精度”来表示“精确度(准确度)”。

判断准确度高低的三种实验:

(1) 标样对照实验;

(2) 方法对照实验;

(3) 标准回收实验:在样品处理前,先在试样中加入已知量的标准分析元素(其状态也应与试样中待分析的元素相近)。在进行完整分析过程后,复核回收百分数。根据回收率接近 100% 的程度,检验方法的可靠性。

习 题

- 1-1 化学分析与仪器分析之间是一种什么关系?
- 1-2 仪器分析在 20 世纪中期获得迅速发展的基础是什么?
- 1-3 分析化学第三次变革的主要特征是什么? 分析化学的主要发展方向是什么?
- 1-4 计算机促进哪些新分析仪器的产生?
- 1-5 举例说明与仪器分析关系密切的相关方面。
- 1-6 某试样中有一组分的含量范围在 0.001~0.01,测定的标准偏差为 0.000 2,仪器的信息量是多少?
- 1-7 仪器的效率如何来衡量? 有什么作用?

电化学分析法

电化学分析是仪器分析的重要组成部分之一,与光分析、色谱分析一起构成了现代仪器分析的三大重要支柱。电化学分析所包含的内容丰富,发展迅速。该领域中各种新方法、新技术不断出现,电化学分析法已经建立起比较完善的理论体系,在现代化学工业、生物与药物分析、环境分析等领域有着广泛的应用,特别是在生命科学领域更是发挥着其他分析方法难以取代的作用。

2.1 电化学分析法的特点和分类

电化学分析法是应用电化学的基本原理和实验技术,依据物质的电化学性质来测定物质组成及含量的分析方法。电化学分析法直接通过测定溶液中的电流、电位、电导、电量等各种物理量,在溶液中有电流或无电流的情况下,来研究、确定参与化学反应的物质的量。

2.1.1 电化学分析法的特点

电化学分析法通常具有以下特点:

(1)灵敏度和准确度高,选择性好

在某些方法中,被测物质的最低检测量可以达到 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 数量级。

(2)电化学仪器装置较为简单,操作方便

可直接获取电信号,易于传递,尤其适合于化工生产中的自动控制和在线分析及生物学中的活体分析。

(3)应用广泛

传统电化学分析法多应用于无机离子的测定。目前,采用电化学分析法来测定有机化合物、药物和生物活性成分的应用日益广泛。采用微电极进行活体分析也是电化学分析中十分活跃的领域。以电化学分析法为基础的各种检测器在其他分析方法中也被广泛采用。电化学分析法不仅可作为成分分析方法,也可用于化合物的价态和存在形态的分析,用于研究电极反应过程(动力学、催化、吸附、氧化还原)及参数测量。电化学分析法与其他分析方法结合形成了各种新分析技术,如电致发光分析、光谱电化学分析等,均是目前十分活跃的研究领域。

2.1.2 电化学分析法的分类

电化学分析法的种类较多,习惯上按分析过程中所测量的电参数的类型进行分类,如以溶液电导作为被测量参数的电导分析法,通过测量电极电位来确定溶液中被测物质浓度的电位分析法等。IUPAC 也给出了按电极表面和过程特性进行分类的方法。

习惯上,将电化学分析法分成以下几类:

- (1)电导分析法 测量参数为溶液的电导;
- (2)电位分析法 测量参数为电极电位或体系的电池电动势;
- (3)电重量(电解)分析法 测量电解过程中电极上析出的物质质量;
- (4)库仑分析法 测量电解过程中消耗的电量;
- (5)伏安分析法 测量电流与电位变化曲线;
- (6)极谱分析法 使用滴汞电极时的伏安分析法。

按 IUPAC 的推荐分类方法,可将电化学分析法分为三类:

- (1)不涉及双电层,也不涉及电极反应的电化学分析法,如电导分析法。
- (2)虽涉及双电层,但不涉及电极反应的电化学分析法,如表面张力和非法拉第阻抗的测量。
- (3)涉及电极反应的电化学分析法,这一类又分为两类:涉及电极反应,但测量体系无电流流过($i=0$),如电位分析法;涉及电极反应,同时测量体系有电流流过($i \neq 0$),如电解、库仑、极谱、伏安分析法等。

2.1.3 各种电化学分析法简介

1. 电位分析法

电位分析法是属于涉及电极反应的电化学分析法,测量的是两支电极间的电池电动势,但电极间并没有电流流过,即 $i=0$ 。电位测量前后,溶液中被测物质的浓度不发生改变。按应用方式不同,电位分析法又可为两类。

直接电位法:即电极电位与溶液中电活性物质的活度有关,通过测量溶液的电动势,根据能斯特方程计算被测物质的含量。

电位滴定:即采用电位测量装置指示滴定分析过程中被测组分的浓度变化,通过记录或绘制滴定曲线来确定滴定终点的分析方法。

研制各种高灵敏度、高选择性电极是电位分析法研究领域中最活跃的研究课题之一。

2. 电解与库仑分析法

电解与库仑分析法中,在电极上发生了电极反应,测量结果与测量过程中体系通过的电流有关,而且测量前后溶液中被测物质的浓度发生改变。电解与库仑分析法包括以下分析方法。

电解分析法:在恒电流或控制电位条件下,使被测物质在电极上析出,实现定量分离测定的目的。电解分析法更重要的是一种分离方法。

库仑分析法:由电解过程中电极上通过的电量,确定电极上析出物质的质量的分析