

YIQIFENXI

仪器分析

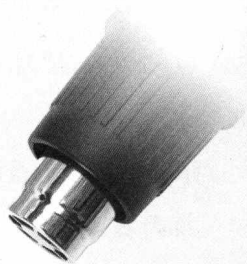
邹红海 伊冬梅 / 主编



宁夏人民出版社

仪器分析

邹红海 伊冬梅 / 主编



宁夏人民出版社

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析 / 邹红海, 伊冬梅主编. — 银川: 宁夏人民出版社, 2007.10

ISBN 978-7-227-03599-2

I. 仪… II. ①邹…②伊… III. 仪器分析 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 154445 号

仪器分析

邹红海 伊冬梅 主编

责任编辑 李秀琴 何克俭

装帧设计 万明华

责任印制 来学军

宁夏人民出版社 出版发行

出版人 高 伟

地 址 银川市北京东路 139 号出版大厦(750001)

网 址 www.nxcbn.com

电子信箱 nxcbmail@126.com

邮购电话 0951-5044614

经 销 全国新华书店

印刷装订 银川市飞马印刷厂

开 本 880×1230mm 1/32

印 张 18.8125

字 数 540 千

印 数 1000 册

版 次 2007 年 10 月第 1 版

印 次 2007 年 10 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-227-03599-2/O·5

定 价 48.00 元

版权所有 翻印必究

前 言

仪器分析近年来发展非常迅速,特别是仪器分析中各种方法和技术与现代科学技术的发展互相渗透、互相促进,而微电子与计算机技术在仪器分析中的广泛使用,使现代仪器分析中的新方法、新技术、新仪器的不断出现,已成为分析化学的主要组成部分。

仪器分析包括两大部分,即对被测分析物质的定性和定量分析及复杂混合物分析前的高效分离技术。由于现代分析仪器日新月异,本书主要介绍目前分析中广泛应用的各类仪器。通过对本书的学习,能基本掌握常用仪器的分析方法及原理,具有初步使用这些仪器及解决一般实际问题的能力。

本书在总体上力求简明实用。在编写方法上对原理的介绍尽量简洁,减少各种数学及物理学的推导,重点介绍分析方法的理论依据及实践应用。同时考虑到不同学科的需要,在编写过程中我们又保持了各理论体系的完整性,使每一位阅者都能较全面掌握仪器分析领域的基础知识、基本内容和全新分析仪器进展。

全书共分光谱分析、电化学分析、色谱分析,其它仪器分析四篇,包括绪论共二十章约五十万字,它可供高等院校化

学、分析及检验专业教学使用,也可供其他各类监测、检验及分析人员在学习及实验操作中参考应用。

为便于集思广益,本书会集了各领域或在实验分析中的骨干分子,以便充分发挥第一线仪器使用者的聪明才智,把本书编得更好。全书各章编写分工如下:绪论、第6章、第7章、第19章,邹红海、赵培山、仲崇懿等;第2章、第3章、第18章,伊冬梅、韩珍等;第4章、第10章、第11章,乔敏、孔燕等;第5章、第12章、第17章,张淑伟、徐玉林等;第8章、第9章、第20章,钟兴远、黄光乾等;第13章、第14章,渠宏毅、唐涛等;第15章、第16章,赵凤英、王根柱等。全书由邹红海统稿,并聘请了山东师范大学博士生导师耿越教授担任主审。

本书编著过程中得到了众多领导及专家的支持和鼓励,并参阅了国内外有关仪器分析的各类书籍、教材、文献、资料等,同时注意结合目前国内外分析仪器的最新发展趋势。虽然我们在编写时尽了最大努力,办求将书编得更好,但由于编者水平有限,错误及不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2007年6月

编委会

主 编 邹红海 伊冬梅 乔 敏 张淑伟
 钟兴远 渠宏毅 赵培山 黄光乾
 唐 涛 赵凤英 仲崇懿 徐玉林
 韩 珍 孔 燕 王根柱

副主编 刘 钧 郑文柱 董长波 李桂峰
 宋淑启 贾少辉 王道桥 于安玲
 褚 楠 刘广真 林相森 尹淑霞
 付 燕 苗芝香 李兆爱 方艳敏
 裴洪刚 万军华

编 委 马振苓 王玉宁 孔凡苓 方艳玲
 王纪娟 尹承丽 冯广丽 乔 伟
 仲昭玲 刘 峰 刘玉玲 刘少典
 刘智勇 李 辉 李克东 李瑞杰
 宋 峰 白树安 杨晓梅 吴继峰
 苟艳丽 苏 冬 张 波 张 丽
 张 锋 张贻庆 赵福河 常 茜
 秦佑岱 颜丙霞

主 审 耿 越

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 仪器分析法的分类	1
1.2 仪器分析的特点	4
1.3 仪器分析的发展及趋势	5
1.4 分析仪器的主要工作原理	7
1.5 分析仪器的主要性能指标	8
1.6 仪器分析方法的校正	11

第1篇 光谱分析

第2章 光谱分析基础	15
2.1 电磁辐射的性质与电磁波谱	15
2.2 辐射与物质的相互作用	18
2.3 光谱及光谱分析的类型	24
2.4 光学分析仪器及其应用	25
第3章 紫外-可见分光光度法	38
3.1 概 述	38
3.2 基本原理	39
3.3 分析条件的选择	46
3.4 测定方法	60
3.5 紫外-可见分光光度计	68
第4章 红外吸收光谱法	82
4.1 概 述	82
4.2 基本原理	83

4.3 红外光谱仪	95
4.4 实验技术及应用	103
第5章 荧光光谱分析法	115
5.1 分子荧光光谱分析	115
5.2 分子荧光基本原理	116
5.3 分子荧光定量分析方法	124
5.4 荧光分析仪	126
5.5 原子荧光光谱分析	129
5.6 原子荧光基本原理	130
5.7 原子荧光分光光度计	135
5.8 磷光分析	142
5.9 其他发光分析	144
第6章 原子吸收分光光度法	152
6.1 概 述	152
6.2 基本原理	154
6.3 原子吸收分光光度计	159
6.4 原子吸收光谱分析实验技术	180
第7章 原子发射光谱法	201
7.1 概 述	201
7.2 基本原理	202
7.3 原子发射光谱仪激发光源	204
7.4 光谱仪及检测器	210
7.5 原子发射光谱实验技术	215
7.6 光电光谱法	222
7.7 火焰光谱分析	225

第2篇 电化学分析

第8章 电化分析基础	227
8.1 基本术语和概念	227

8.2 电化学分析分类及特点	239
第9章 电位分析法	243
9.1 概 述	243
9.2 金属基指示电极	244
9.3 膜电位与离子选择电极	246
9.4 离子选择电极的类型及响应机理	249
9.5 离子选择电极的性能参数	263
9.6 定量分析方法	266
9.7 电位滴定	271
第10章 极谱分析法	274
10.1 概 述	274
10.2 极谱法的基本原理	277
10.3 极谱波的类型及其方程式	287
10.4 极谱分析法的类型	291
第11章 伏安分析法	302
11.1 溶出伏安法	302
11.2 直流循环伏安法	316
第12章 电解和库仑分析法	321
12.1 电解分析及基本原理	321
12.2 电解分析方法及其应用	325
12.3 库仑分析法	327
12.4 滴定终点的确定	333

第3篇 色谱分析

第13章 色谱分析基础	337
13.1 概 述	337
13.2 色谱有关术语	340
13.3 色谱的基本理论	347
13.4 分离度	354

13.5 定性和定量分析	357
第 14 章 气相色谱法	364
14.1 概 述	364
14.2 气相色谱仪	365
14.3 检测器	370
14.4 气相色谱固定相及其选择	380
14.5 气相色谱分离条件的选择	391
14.6 气相色谱分析方法及应用	395
第 15 章 高效液相色谱法	403
15.1 概 述	403
15.2 液相色谱的柱效	405
15.3 高效液相色谱仪	407
15.4 分配色谱	413
15.5 吸附色谱	419
15.6 离子交换色谱和离子色谱	423
15.7 尺寸排阻色谱	430
15.8 其他色谱	432
第 16 章 色谱分析中的新技术	439
16.1 毛细管气相色谱	439
16.2 裂解气相色谱	446
16.3 顶空气相色谱	453
16.4 超临界流体色谱	460
16.5 高效毛细管电泳	469
16.6 毛细管电色谱	483

第 4 篇 其他仪器分析

第 17 章 核磁共振波谱法	488
17.1 基本原理	489
17.2 核磁共振波谱仪和试样的制备	493

17.3	化学位移	497
17.4	自旋耦合和自旋分裂	502
17.5	复杂图谱的简化方法	505
17.6	核磁共振谱及其应用	507
17.7	其他核磁共振谱	511
第 18 章	质谱分析法	515
18.1	基本原理	515
18.2	质谱仪	516
18.3	质谱图和质谱表	534
18.4	质谱法的应用	540
18.5	电感耦合等离子体质谱法	547
第 19 章	流动注射分析	554
19.1	基本原理	554
19.2	流动注射分析仪	561
19.3	流动注射分析进展及应用	566
19.4	其他自动分析仪	573
第 20 章	热分析	581
20.1	热重法	581
20.2	差热分析	585
20.3	差示扫描量热法	589

第1章 绪 论

1.1 仪器分析法的分类

仪器分析法是用精密仪器测量表征物质的某些物理或物理化学性质的参数以确定其化学组成、含量及化学结构的一类分析方法,又称之为物理和物理化学分析法。它与化学分析并称为两大实验的分析手段。由于该方法通常使用各类不同的仪器,因而又称为“仪器分析”。

仪器分析是近几十年来发展起来的一门新兴学科,从发展过程来看,由于学科间的相互渗透,特别是一些重大的科学发现,为许多新的仪器分析方法的建立和发展提供了良好的基础,特别是随着微电子及计算机技术的广泛应用以及物理学、数学、生物学和材料科学等学科的新成就的不断引入,仪器分析的内容不仅局限于成分分析,还包括了物质的结构分析、状态分析、表面分析、微区分析、化学反应有关参数的测定以及为其他学科提供各种有用的化学信息等等。

物质的物理或物理化学性质很多,如光学性质、电化学性质等等,它们均可用于仪器分析,从而建立了相应的仪器分析方法。一般仪器分析通常根据用以测量的物质性质来分类(见表 1-1)。

表 1-1 仪器分析方法分类

方法分类	主要分析方法	被测物理性质
光谱分析	原子发射光谱分析,火焰光度分析	辐射的发射
	分子发光分析法,放射分析法	
	紫外可见分光光度法,原子吸收分光光度法	辐射的吸收
	红外光谱法,核磁共振波谱法	
	比浊法,拉曼光谱法	辐射的散射

(续表)

方法分类	主要分析方法	被测物理性质
	折射法,干涉法 X射线衍射法,电子衍射法 偏振法	辐射的折射 辐射的衍射 辐射的旋转
电化学分析	电位法 电导法 极谱法,溶出伏安法 库仑法	电极电位 电导 电流、电位 电量
色谱分析	气相色谱法,液相色谱法,薄层色谱法	两相间的分配
其他仪器	质谱法	质—荷比
分析方法	动力学法 差热分析法,差法扫描量热法、热重量法、测温滴定法 同位素稀释法	反应速率 热性质 放射活性

从表中可以看出,仪器分析的方法不仅很多,而且各种方法都有其相对独立的原理及工作体系。现分述如下。

1.1.1 光谱分析法

凡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的分析方法均可称为光学光谱分析法。根据测量的信号是否与能级的跃迁有关,将光谱分析法分为光谱法和非光谱法。根据能量作用的对象又将光谱分析法分为原子光谱和分子光谱。

在光谱法中,测量的信号是物质内部能级跃迁所产生的发射、吸收和散射光谱的波长和强度。在表 1-1 中前两行所列出的方法以及第三行的拉曼光谱属于光谱法,而其他的光谱分析方法均属于非光谱法。非光谱法测量的信号不包括能级的跃迁,它是通过测量电磁辐射某些基本性质(反射、折射、干涉和偏振等)变化的方法。

从广义的光谱概念来说,质谱法(根据离子或分子离子的质量与

电荷比来进行分析的方法)以及与表面分析有关的各种光谱法都属于光谱分析的范畴。

1.1.2 电化学分析法

电化学分析是以电化学理论和被测定物质在溶液中的各种电化学性质(电极电位、电流、电量、电导或电阻等)及其变化为基础建立起来的分析方法。

1.1.3 色谱分析法

色谱法是根据混合物各组分在互不相溶的两相(固定相与流动相)中吸附、分配或其他亲和作用等性能的差异作为分离依据的分析方法。根据色谱法使用洗脱剂的物态不同,可以将其分为气相色谱法、液相色谱法和超临界流体色谱法三大类。

电泳也是一种分离和分析方法。其中应用较广的是毛细管电泳和毛细管电色谱。

1.1.4 其他仪器分析方法

1.1.4.1 热分析法

热分析法是测定某些性质,如质量、体积、热导或反应热与温度之间的动态关系,可用于成分分析,但更多的用于热力学和化学反应机理等方面的研究。

1.1.4.2 放射化学分析法

放射化学是利用核衰变过程中所产生的放射性辐射来进行的方法。如借助于核反应产生放射性同位素的分析方法称为放射化学分析法。如在试样中加入放射性同位素进行测定的方法则称为同位素稀释法。放射性同位素作为示踪原子应用于生物和化学的研究。

各类仪器所分析的有时候仅仅是被分析物质的某一方面或其某一性质,如需完整、全面、准确地进行物质的分析,常常需利用多种仪器,采用多种方法进行分析。因此,将各类不同性质又不同类型的现代化仪器方法进行联用,是解决复杂物质的分离和分析问题的最有效的

手段,也是仪器分析的一个重要发展方向。

1.2 仪器分析的特点

仪器分析和其他分析方法一样都是从生产实践和科学研究中发展起来的,不同的分析方法各有所长,各有特点。仪器分析的主要特点如下:

(1)灵敏度高。仪器分析方法的灵敏度远高于其他分析方法。它可以测定含量 10^{-6} 、 10^{-9} ,甚至 10^{-12} 级的各种物质组分,也可以测定微量试样中的组分。因此仪器分析应用广泛,适用于各类超纯物质中杂质含量的测定、各类样品监测中痕量物质的测定和许多生命物质等的测定。

(2)选择性好,适于复杂组分试样的分析。仪器分析除了具有良好的选择性外,还可以进行多组分的同时测定。在进行单组分测定时,只要将仪器调整到适宜条件,并进行样品可行的处理,通常可以避免其他组分的干扰。

(3)分析迅速,适于批量试样分析。用分析仪器测量时速度很快,加上计算机技术的应用,分析操作的自动化,结果的自动记录、数据的自动处理、数字的显示,使分析更为迅速。试样经预处理后直接上机测定,仅需数秒至数分钟即可得出分析结果,且可以同时分析批量样品及同批样品的不同成分的分析。

(4)适于痕量组分的测定。仪器分析虽相对误差较大,但由于是测定痕量组分,因此,绝对误差较小,因此仪器分析非常适于测定痕量组分。

(5)适应性强,应用广泛。仪器分析方法种类较多,方法功能各异,因而仪器分析的适应性很强,不仅可定性和定量,还可进行结构状态、空间分布、微观分布等有关特征分析。由于仪器分析灵敏度极高,所需试样量很少,有时只需数微克,甚至可以在不损坏试样的情况下进行无损分析,这对活组织分析、考古分析、产品仿制等具有重要意义。此外,仪器分析还可用于化学基础理论研究和物理化学参数的测定。

(6)易于自动化。仪器分析使用精密仪器测量,被测组分的理化性

质经检测器可转化为电信号而记录下来。微机在分析仪器中的使用,使很多操作过程实现自动化,例如:分析条件控制、工作曲线较准、分析程序控制,数据处理、结果运算分析等,大大提高了实验分析速度。

1.3 仪器分析的发展及趋势

仪器分析的发展经历了一个漫长的过程。自 20 世纪 40 年代开始,由于生产和科研需要,加之物理学和电子学的发展和渗透,仪器分析开始发展起来。随着实验要求对试样中痕量组分进行测定,食品中农残测定、蛋白质分子中氨基酸的测定及其排序的推断等一系列科学实验的开展,各种仪器分析方法便迅速发展起来,它和化学分析一道奠定了现代实验分析的基础。

近几十年来,电子计算机、激光等新成就的介入,结合生物学和数学建立了许多仪器分析的新方法、新技术,仪器分析已成为近代实验分析中的主要组成部分,现代仪器分析正展现出极大的活力。

1.3.1 光谱分析

光谱分析建立于 19 世纪 60 年代,20 世纪 30 年代得到迅速发展,其中原子发射光谱分析(AES)已有 160 年的历史;40 年代中期光电倍增管的出现,促进了原子发射光谱分析、红外光谱法、紫外可见分光光度法、X 射线荧光光谱法的发展;50 年代原子物理学的发展促进了原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度的兴起;70 年代出现了等离子体-原子发射光谱分析、傅里叶变换红外光谱法、激光光谱法等一系列分析技术,特别是激光共振电离光谱技术达到可以检测单个原子。

1.3.2 电化学分析

电化学分析具有悠久的发展历史,在 19 世纪末就有了电解分析,也称电重法。20 世纪初发展了电位滴定法,20 年代制成了玻璃电极,可简捷地测 pH,也为电位分析中的酸碱滴定创造了条件。电导滴定始

于20世纪初,40年代出现了高频电导滴定。1922年海洛夫斯基(J. Heyrovsk'y)首创了极谱分析。60年代离子选择电极和固定化制作的酶电极相继问世。70年代的化学修饰电极,使多种生物传感器和微电极伏安法,适应了生物分析和生命科学研究的需要。80年代在研究开发化学修饰电极、超微电极、纳米电极、光学纤维化学传感器等方面,在技术上和应用上都得到了很大进展。

1.3.3 色谱分析

色谱法为应用广泛的分离分析技术,也是分离提纯的重要手段。20世纪40年代首创了液-液分配色谱法,继之又推出气相色谱法和纸色谱法,50年代出现了薄层色谱法。由于色谱法的分离性能优越,而质谱法对单一化合物能有效地进行结构鉴定,因此60年代出现了气相色谱-质谱联用、液相色谱-质谱联用、色谱和核磁共振联用等联用技术。70年代输液高压泵和柱填料性能的提高,克服了经典液相色谱法的缺陷,为生物分析和生命科学研究提供了有效手段,使其应用范围超过气相色谱法。70年代中期建立的离子色谱法可进行各种阴、阳离子的分析,也可用于生物分析。80年代发展了超临界流体色谱法,弥补了气相色谱法和液相色谱法的不足。90年代以后,毛细管区域电泳法具有进样体积小、分离效率高和速度快、灵敏度高等特点,很具活力,适用于各类生物分析。

1.3.4 其他仪器分析

20世纪40年代质谱法用于同位素丰度比及有机物定量分析。50年代高分辨质谱,多用于有机物结构分析。60年代由于微机的发展,促进了许多联用技术开发,首先出现了气相色谱-质谱联用。70年代又出现了质谱-质谱串联及软离子化技术,使质谱应用范围进一步扩大。80年代开发的等离子体质谱,由于灵敏度高、精密度好、线性范围宽,已成为无机痕量元素分析的重要手段。

综观当代仪器分析的发展趋势,可归纳为以下几个方面:

(1)方法创新。进一步提高仪器分析方法的灵敏度、选择性和准确