

仪器分析

田京城 苏永祥 主编



哈尔滨地图出版社

仪 器 分 析

YIQI FENXI

主 编	田京城	苏永祥		
副主编	李存红	祝天林	付胜堂	刘东任
	杨 林	付克明	王拥军	职 音
	董春红	孙跃枝	原东林	

哈尔滨地图出版社

• 哈尔滨 •

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/田京城,苏永祥主编. —哈尔滨:哈尔滨地图出版社,2007.8

ISBN 978-7-80717-720-3

I. 仪... II. ①田... ②苏... 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 128475 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址:哈尔滨市南岗区测绘路2号 邮政编码:150086)

哈尔滨海天印刷设计有限公司印刷

开本:787 mm×1092 mm 1/16 印张:23.625 字数:605 千字

2007年8月第1版 2007年8月第1次印刷

ISBN 978-7-80717-720-3

印数:1~1 000 定价:36.00 元

前 言

分析化学是测定物质组成、结构和研究一些物质的物理、化学问题的重要手段,对科学技术和国民经济的发展有着重要的作用。随着科学技术的发展,分析化学中的仪器分析方法已成为现代分析化学中的重要途径。

本书本着实用、通俗、相关专业兼容的原则,以理论知识的“必需和够用”为度,重点加强学生综合能力的培养,突出实践技能训练,并结合编者长期的教学和工业生产实践,力求章节层次分明、条理清晰、重点突出、内涵丰富、覆盖面广,同时注重知识的新颖性、实用性,突出了新理论、新观念、学科发展的新动向,力争使高校相关专业学生通过本教材的学习,掌握各类分析仪器的基本原理、仪器结构、使用方法和应用范围。另外,本教材每章前提出了学习要求,章后增加实例分析和知识技能实训题,教材最后编写了实验指导,对学生技能培训有积极的指导作用。本教材除适用于高等院校与分析类相关专业,也可作为企事业单位工程技术人员的培训、自学用书。

本书共分十四章和实验部分及附录。其主要内容包括:光分析、电分析、色谱分析及仪器分析实验。

本书是由焦作大学、焦作高等师范专科学校和焦作市环保局环境监测站长期工作在教学、科研及工程一线,有着丰富理论和实践经验的教师和科研人员,根据专业对知识点的要求,结合高职高专培养目标,充分吸收同类教材的优点,经过编写组成员的反复论证、内容整合,共同编写完成的。本书由田京城、苏永祥主编。参加各章编写的有:绪论:田京城;第一章:苏永祥;第二、三、四章:苏永祥、祝天林、刘东任、杨林;第五、六章:付胜堂、杨林、职音;第七、八章:原东林、董春红;第九章:付胜堂、孙跃枝、李存红;第十、十一章:李存红、职音、祝天林;第十二、十三、十四章:王拥军、付克明、孙跃枝、董春红;实验部分及附录:苏永祥、付克明、王拥军。全书由田京城、苏永祥统稿。

符德学教授在本书编写过程中给予了悉心指导和帮助,并进行了最后的审稿工作,在此谨表示诚挚的感谢。

因编写人员学术水平和时间所限,书中不妥和错误之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

2007 年 8 月

目 录

绪论	(1)
1 光分析法导论	(5)
1.1 概述	(5)
1.2 光的性质及其与物质的相互作用	(5)
1.2.1 光—电磁辐射	(5)
1.2.2 光与物质的相互作用	(6)
1.3 光分析法的分类	(8)
1.3.1 光谱法	(8)
1.3.2 非光谱法	(10)
习题	(10)
2 原子发射光谱分析法	(11)
2.1 引言	(11)
2.2 原子发射光谱分析的方法原理	(12)
2.2.1 原子光谱的产生	(12)
2.2.2 谱线强度	(13)
2.3 原子发射光谱的仪器装置	(14)
2.3.1 光源	(14)
2.3.2 光谱仪	(17)
2.3.3 观测设备	(21)
2.4 光谱定性分析方法	(22)
2.4.1 元素的最后线及分析线	(22)
2.4.2 定性分析方法	(23)
2.5 原子发射光谱定量分析	(26)
2.5.1 光谱定量分析的基本关系	(26)
2.5.2 内标法原理	(27)
2.5.3 谱线强度的测量	(28)
2.5.4 光谱定量分析方法	(31)
2.5.5 光谱定量分析的精确度和准确度	(34)
2.5.6 光谱定量分析的灵敏度和检出限	(35)
2.5.7 光谱标样的要求	(36)
2.6 光谱半定量分析	(36)
2.6.1 谱线强度比较法	(36)
2.6.2 谱线呈现法	(37)
2.6.3 均称线对法	(37)
2.7 看谱分析	(37)

2.8	火焰光度分析法	(38)
2.9	测定实例	(39)
2.9.1	材料与方法	(39)
2.9.2	结果与讨论	(40)
2.9.3	结论	(42)
	习题	(42)
3	原子吸收光谱法	(44)
3.1	引言	(44)
3.2	原子吸收光谱法的基本原理	(45)
3.2.1	共振线与吸收线	(45)
3.2.2	火焰中基态原子数与原子总数的关系	(46)
3.2.3	吸收定律	(47)
3.2.4	谱线的轮廓与变宽因素	(47)
3.2.5	积分吸收与峰值吸收	(49)
3.3	原子吸收光谱仪	(51)
3.3.1	光源	(52)
3.3.2	原子化系统	(54)
3.3.3	分光系统	(58)
3.3.4	检测系统	(59)
3.4	原子吸收的定量分析方法	(59)
3.4.1	标准曲线法	(59)
3.4.2	标准加入法	(60)
3.4.3	内标法	(60)
3.5	干扰及其消除	(61)
3.5.1	光谱干扰	(61)
3.5.2	物理干扰	(63)
3.5.3	化学干扰	(63)
3.5.4	电离干扰	(64)
3.6	原子吸收测量条件的选择	(65)
3.6.1	灯电流的选择	(65)
3.6.2	火焰	(65)
3.6.3	燃烧器高度的选择	(65)
3.6.4	分析线的选择	(66)
3.6.5	狭缝宽度的选择	(66)
3.7	原子吸收光谱分析的灵敏度和检测极限	(66)
3.7.1	灵敏度	(66)
3.7.2	检测极限	(67)
3.8	原子荧光光谱简介	(67)
3.9	测定实例 络合萃取原子吸收光谱法测定水中镉	(68)
3.9.1	实验部分	(68)

3.9.2	结果	(69)
3.9.3	讨论	(70)
	习题	(70)
4	紫外—可见吸收光谱法	(72)
4.1	光吸收定律	(72)
4.1.1	朗伯—比尔定律	(72)
4.1.2	吸光度的加和性	(72)
4.1.3	朗伯—比耳定律应用的局限性	(73)
4.2	分子吸收光谱	(73)
4.3	有机化合物的紫外—可见吸收光谱	(75)
4.3.1	电子跃迁的类型	(75)
4.3.2	基本术语	(76)
4.3.3	有机化合物的紫外—可见吸收光谱	(77)
4.3.4	无机化合物的紫外—可见吸收光谱	(79)
4.4	紫外—可见分光光度计	(80)
4.4.1	主要组成部件	(80)
4.4.2	紫外—可见分光光度计的类型	(82)
4.5	分析条件的选择	(83)
4.5.1	仪器测量条件	(83)
4.5.2	反应条件的选择	(84)
4.5.3	参比溶液的选择	(86)
4.5.4	干扰及消除方法	(87)
4.6	紫外—可见分光光度法的应用	(87)
4.6.1	定性分析	(87)
4.6.2	有机化合物构型的确定	(90)
4.6.3	定量分析	(91)
4.7	分析实例 紫外分光光度法测定大豆中的总皂甙	(94)
4.7.1	材料与方法	(94)
4.7.2	结果与讨论	(96)
4.7.3	结论	(97)
	习题	(97)
5	红外吸收光谱法	(99)
5.1	引言	(99)
5.1.1	红外光区的划分及主要应用	(99)
5.1.2	红外吸收光谱法的特点	(99)
5.2	基本原理	(100)
5.2.1	红外吸收光谱产生的条件	(100)
5.2.2	双原子分子的振动	(100)
5.2.3	多原子分子的振动	(102)
5.2.4	红外吸收谱带的强度及影响因素	(105)

5.2.5	影响吸收峰位移的因素	(106)
5.3	基团频率和特征吸收峰	(108)
5.3.1	官能团区	(108)
5.3.2	指纹区	(109)
5.4	几类主要有机化合物的红外光谱	(110)
5.4.1	烷烃	(110)
5.4.2	烯烃	(111)
5.4.3	炔烃	(112)
5.4.4	芳香烃	(112)
5.4.5	醚	(113)
5.4.6	醇和酚	(114)
5.4.7	羰基化合物	(114)
5.4.8	胺和酰胺	(117)
5.4.9	腈	(117)
5.4.10	硝基化合物	(117)
5.4.11	卤素化合物	(117)
5.5	红外光谱仪	(118)
5.5.1	色散型红外分光光度计	(118)
5.5.2	傅里叶变换红外分光光度计	(119)
5.5.3	非色散型红外光度计	(120)
5.5.4	样品制备技术	(120)
5.6	红外吸收光谱法的定性分析	(121)
5.6.1	一般步骤	(121)
5.6.2	常用的标准图谱	(121)
5.6.3	可以采用“否定法”	(122)
5.6.4	“肯定法”解析	(123)
	习题	(126)
6	电分析化学导论	(129)
6.1	化学电池	(129)
6.2	电极电位	(130)
6.2.1	平衡电极电位	(130)
6.2.2	电位的测量	(130)
6.2.3	标准电极电位 $\varphi^\ominus$	(131)
6.2.4	电极电位的计算式——能斯特方程式	(131)
6.2.5	条件电极电位 $\varphi^\ominus'$	(132)
6.3	电极的极化与超电位	(133)
6.3.1	电极的极化	(134)
6.3.2	超电位	(134)
6.4	电极	(134)
6.4.1	金属电极、膜电极、微电极和化学修饰电极	(134)

6.4.2 指示电极、参比电极、极化和去极化电极	(136)
6.5 电化学分析方法的分类和特点	(138)
习题	(138)
7 电位分析法与离子选择性电极	(140)
7.1 离子选择性电极和膜电位	(140)
7.1.1 离子选择电极	(140)
7.1.2 离子选择电极的分类	(141)
7.1.3 膜电位	(141)
7.1.4 玻璃膜电极	(141)
7.1.5 晶体膜电极	(143)
7.1.6 流动载体电极(液膜电极)	(144)
7.1.7 气敏电极	(145)
7.1.8 生物电极	(145)
7.1.9 离子敏感场效应晶体管	(145)
7.2 离子选择性电极的性能参数	(145)
7.2.1 Nernst 响应、线性范围、检测下限	(145)
7.2.2 选择性系数	(146)
7.2.3 响应时间	(146)
7.2.4 内阻	(146)
7.2.5 稳定性	(147)
7.3 直接电位法	(147)
7.3.1 校准曲线法	(147)
7.3.2 标准加入法	(147)
7.3.3 直接电位法的准确度	(148)
7.3.4 pH 计直读法测量溶液的 pH 值	(148)
7.4 电位滴定法	(149)
7.4.1 作图法	(149)
7.4.2 微商计算法	(150)
7.4.3 电位滴定法的应用	(150)
7.5 离子计和自动电位滴定仪	(150)
7.5.1 离子计	(150)
7.5.2 自动电位滴定仪	(151)
7.6 电位分析法的应用与计算示例	(151)
7.6.1 应用	(151)
7.6.2 计算示例	(151)
7.7 分析实例 离子选择电极法测定水中氟化物	(153)
7.7.1 适用范围	(153)
7.7.2 原理	(153)
7.7.3 试剂	(154)
7.7.4 仪器和装置	(154)

7.7.5	采样与样品	(155)
7.7.6	步骤	(155)
7.7.7	结果的表示	(156)
	习题	(156)
8	电解和库仑分析法	(158)
8.1	电解分析的基本原理	(158)
8.1.1	分解电压	(158)
8.1.2	极化、超电位与析出电位	(159)
8.1.3	电解方式	(160)
8.1.4	法拉第定律	(162)
8.2	电重量分析法	(162)
8.2.1	控制电位电解分析法	(162)
8.2.2	恒电流电解分析法	(163)
8.2.3	应用	(163)
8.3	库仑分析法	(164)
8.3.1	库仑滴定法	(164)
8.3.2	控制电位库仑分析法	(166)
8.3.3	微库仑分析法	(166)
8.3.4	库仑分析法的应用	(166)
8.4	分析实例	(167)
8.4.1	适用范围	(167)
8.4.2	方法原理	(167)
8.4.3	仪器和装置	(167)
8.4.4	操作步骤	(167)
8.4.5	计算	(168)
	习题	(168)
9	伏安法和极谱法	(170)
9.1	直流极谱法的基本原理	(171)
9.1.1	极谱仪的结构	(171)
9.1.2	直流极谱法的原理	(172)
9.1.3	三电极系统和经典直流极谱法的缺陷	(174)
9.2	极谱电流	(175)
9.2.1	迁移电流和支持电解质	(176)
9.2.2	残余电流	(176)
9.2.3	极谱极大	(178)
9.2.4	氧波	(178)
9.2.5	氢波	(179)
9.2.6	叠波和前波	(179)
9.2.7	扩散电流	(180)
9.3	直流极谱波方程	(185)

9.3.1	极谱波的分类	(185)
9.3.2	可逆极谱波与不可逆极谱波	(185)
9.3.2	简单金属离子的可逆极谱波方程	(186)
9.3.3	配合物离子的可逆极谱波方程	(188)
9.3.4	有机物的极谱波方程	(190)
9.4	极谱分析与实验技术	(191)
9.4.1	定量分析	(191)
9.4.2	极谱分析实验技术	(194)
9.5	极谱和伏安分析技术的发展	(194)
9.5.1	单扫描极谱法(线性扫描示波极谱法)	(195)
9.5.2	循环伏安法	(198)
9.5.3	交流极谱法	(200)
9.5.4	方波极谱法和脉冲极谱法	(201)
9.5.5	溶出伏安法	(206)
9.5.6	极谱催化波	(209)
9.6	分析实例 示波极谱法测定水质中的铅	(211)
	习题	(212)
10	色谱分析法导论	(214)
10.1	色谱法基本概念	(214)
10.1.1	色谱法定义和发展简史	(214)
10.1.2	色谱法分类	(214)
10.1.3	色谱法的特点	(215)
10.1.4	色谱图及基本概念	(216)
10.2	色谱法基本理论	(218)
10.2.1	塔板理论	(218)
10.2.2	速率理论	(221)
10.2.3	操作条件的选择	(222)
10.3	仪器的安装要求和保养维护	(226)
10.3.1	对实验室的基本要求	(226)
10.3.2	仪器的保养和维护	(226)
	习题	(226)
11	气相色谱法	(228)
11.1	概述	(228)
11.1.1	气相色谱法的特点	(228)
11.1.2	气相色谱仪的主要部件	(229)
11.2	气相色谱柱	(232)
11.2.1	气固色谱柱	(232)
11.2.2	气液色谱柱	(233)
11.2.3	毛细管柱	(236)
11.3	气相色谱的分析程序 and 操作方法	(236)

11.3.1	色谱分离操作条件的选择	(236)
11.3.2	气相色谱的分析程序	(238)
11.3.3	气相色谱的操作方法与注意事项	(238)
11.4	气相色谱定性分析	(239)
11.4.1	用已知纯物质对照定性	(239)
11.4.2	用经验规律和文献值进行定性分析	(240)
11.4.3	根据相对保留值定性	(240)
11.4.4	根据保留指数定性	(241)
11.4.5	双柱、多柱定性	(242)
11.4.6	与其他方法结合定性	(242)
11.5	定量分析	(242)
11.5.1	峰面积测量方法	(242)
11.5.2	定量校正因子	(243)
11.5.3	定量计算方法	(245)
11.6	气相色谱的应用实例	(247)
11.6.1	毛细管气相色谱法测定工作场所空气中 33 种有机溶剂类化合物	(247)
11.6.2	填充柱气相色谱法测定土壤中的 6 种有机磷农药	(247)
11.6.3	快速气相色谱法分析石油中 15 种饱和烃	(248)
	习题	(249)
12	高效液相色谱法	(251)
12.1	概述	(251)
12.1.1	高效液相色谱法与气相色谱法	(251)
12.1.2	高效液相色谱法与经典液相色谱法	(252)
12.2	高效液相色谱仪	(252)
12.2.1	高压输液系统	(252)
12.2.2	进样系统	(253)
12.2.3	分离系统——色谱柱	(254)
12.2.4	检测系统	(254)
12.3	高效液相色谱的固定相和流动相	(255)
12.3.1	高效液相色谱的固定相	(255)
12.3.2	高效液相色谱的流动相	(256)
12.4	高效液相色谱法的主要类型	(257)
12.4.1	液—液分配色谱法	(257)
12.4.2	化学键合相色谱法	(258)
12.4.3	液—固吸附色谱法	(260)
12.4.4	离子交换色谱法	(260)
12.4.5	离子色谱法	(261)
12.4.6	离子对色谱法	(263)
12.4.7	尺寸排阻色谱法	(263)
12.4.8	亲和色谱法	(264)

12.5	分离方式的选择	(264)
12.6	超临界流体色谱法、高效毛细管电泳法和高速逆流色谱简介	(265)
12.6.1	超临界流体色谱法	(265)
12.6.2	高效毛细管电泳法	(265)
12.6.3	高速逆流色谱	(266)
12.7	高效液相色谱法的应用	(266)
12.8	高效液相色谱分析实例 食品中苏丹红染料的检测方法	(268)
12.8.1	范围	(268)
12.8.2	术语和定义	(268)
12.8.3	方法要点	(268)
12.8.4	试剂与标准品	(269)
12.8.6	样品制备	(269)
12.8.7	操作方法	(269)
	习题	(271)
13	其他分析方法简介	(273)
13.1	分子发光分析法	(273)
13.1.1	荧光分析法	(273)
13.1.2	磷光分析法	(276)
13.1.3	化学发光分析法	(278)
13.2	电子能谱分析	(280)
13.2.1	基本原理	(280)
13.2.2	电子能谱仪简介	(281)
13.2.3	应用	(282)
13.3	X射线荧光光谱分析法	(283)
13.3.1	X射线荧光光谱分析法概述	(283)
13.3.2	X射线荧光分析仪	(284)
13.3.3	应用	(286)
13.4	热分析法	(287)
13.4.1	热分析法概述	(287)
13.4.2	热分析仪的基本结构	(289)
13.4.3	应用	(291)
13.5	质谱法(MS)	(292)
13.5.1	质谱法的基本原理	(292)
13.5.2	质谱仪	(292)
13.5.3	质谱图中主要离子峰的类型	(293)
13.5.4	质谱法的应用	(294)
13.6	核磁共振波谱法(NMR)	(296)
13.6.1	核磁共振原理	(296)
13.6.2	核磁共振波谱仪	(299)
13.6.3	核磁共振谱与有机化合物结构的关系	(299)

习题	(304)
14 计算机在仪器分析中的应用	(305)
14.1 仪器分析中的计算机及应用简介	(305)
14.1.1 仪器分析中的计算机	(305)
14.1.2 计算机在仪器分析中的应用概况	(306)
14.2 分析仪器中的信息变换	(306)
14.2.1 分析的基本过程	(306)
14.2.2 分析仪器的构成和信息变换模式	(307)
14.3 计算机与分析方法	(308)
14.3.1 分析方法选择	(308)
14.3.2 试样的收集和制备	(308)
14.3.3 分析过程控制	(308)
14.3.4 分析结果的报告	(309)
14.4 计算机与分析数据	(309)
14.4.1 数据的类型、采集及传输	(310)
14.4.2 分析数据和信息的处理	(311)
14.5 计算机与实验室自动化	(314)
习题	(315)
实验部分	(316)
实验一 原子发射光谱定性和半定量分析	(316)
实验二 紫外吸收光谱法测定双组分混合物	(319)
实验三 紫外吸收光度法测定络合物的化学式和稳定常数	(321)
实验四 有机化合物红外光谱的测绘及结构分析	(323)
实验五 自来水中钾、钠、钙、镁等元素的定性定量原子吸收光谱测定	(325)
实验六 电位法测定水溶液的 pH 值	(328)
实验七 离子选择性电极法测定水中氟含量	(331)
实验八 电重量分析法测定铜	(334)
实验九 色谱柱的填充和柱性能考察	(336)
实验十 空气中苯、甲苯等毒物的测定	(340)
实验十一 酒中甲醇含量的测定	(342)
实验十二 高效液相色谱法测定饮料中咖啡因的含量	(344)
附录	(346)
附录一 国际原子量表	(346)
附录二 常用电对的标准电极电势	(348)
附录三 部分元素灵敏线表	(357)
参考文献	(362)

绪论

分析化学是研究物质的组成、状态和结构的科学。它包括化学分析和仪器分析两大部分。化学分析是指利用化学反应和它的计量关系来确定被测物质的组成和含量的一类分析方法。测定时需使用化学试剂、天平和一些玻璃器皿。它是分析化学的基础。仪器分析是以物质的物理和物理化学性质为基础建立起来的一种分析方法。测定时,常常需要使用比较复杂的仪器,它是分析化学的发展方向。

仪器分析是化学类专业必修的基础课程之一。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、应用范围,选择适宜的分析方法的能力。

(1)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,使分析化学有了科学的内涵。20 世纪初,随着物理化学溶液理论的发展,建立了溶液中四大反应(酸碱、配合、氧化还原和沉淀)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。分析化学从此由一门操作技术变成成为一门科学。

第二次变革发生在 20 世纪 40 年代。第二次世界大战前后,由于物理学和电子技术的发展被引入到分析化学中,进入了由经典的化学分析发展为仪器分析的新时期。在这一时期中,由于科学技术的进步,一些重大的科学发现为新的仪器分析方法的建立和发展奠定了基础。表 1 列出了与现代仪器分析方法有关的一些获得诺贝尔奖的科学家及其贡献。

表 1 获诺贝尔奖的仪器分析项目

获奖人	项目内容	获奖年份
Bragg W. H. (英)	应用 X 射线研究晶体结构(物理奖)	1915
Aston F. W. (英)	用质谱法发现同位素并用于定量分析(化学奖)	1922
Pregl F. (奥地利)	开创有机物质的微量分析法(化学奖)	1923
Tiselius A. (瑞典)	成功将人的血清中的蛋白质分为五个主要组分(化学奖)	1948
Bloch F. (美)	发明核磁的测定方法(物理奖)	1952
Pureell E. N. (美)		
Martin A. J. P. (英)	开创气相分配色谱分析法(化学奖)	1952
Synge R. L. M. (英)		
Heyrovsky J. (捷)	开创极谱分析法(化学奖)	1959
Yalow R. (美)	开创放射免疫分析法(生理医学奖)	1977
Siegbahn K. M. (瑞典)	发展高分辨率电子光谱学并用于化学分析(物理奖)	1981
Binnig G. (德)Roher H.	发明隧道扫描显微镜(物理奖)	1986

仪器分析的产生为分析化学带来了革命性的变化。仪器分析与化学分析不同,具有如下特点:

①灵敏度高,检出限量可降低。如样品用量由化学分析的 mL, mg 级降低到仪器分析 μL , μg 级,甚至更低。它比较适用于微量、痕量和超痕量成分的测定。

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,使共存的组分在测定时,相互间不产生干扰。

③操作简便,分析速度快,易于实现自动化。

④相对误差较大。化学分析一般可用于常量和高含量成分的分析,准确度较高,误差小于千分之几。而多数仪器分析相对误差较大,一般为 5%,不适于常量和高含量成分的测定。

20 世纪 70 年代末开始,以计算机应用为主要标志的信息时代的来临,给科学技术的发展带来了巨大的冲击,分析化学进入了第三次变革的时代。计算机的应用可使操作和数据处理快速、准确与简便化,出现了分析仪器的智能化。各种傅里叶变换仪器相继问世,比传统的仪器具有更多的功能和优越性,如提高灵敏度、快速扫描、便于与其他仪器联用等。计算机又促进了数理统计理论渗入分析化学,出现了化学计量学。它是利用数学和统计学的方法设计或选择最佳的测量条件,并从分析测量中获得最大限度的化学信息。

(2) 仪器分析方法

仪器分析是通过测量表征物质的某些物理或物理化学性质的参数来确定其化学组成、含量或结构的分析方法。仪器分析的方法很多,而且各种方法往往又有其各自相对独立的原理和体系。根据所测量的特征性质不同,仪器分析方法一般可分为以下几大类。

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,常简称光分析法,它是仪器分析法中的一大类。根据测量的信号是否与能级的跃迁有关,将光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分析法分为原子光谱和分子光谱。

非光谱法不是以光的波长为特征信号,而是通过测量光的某些其他性质,如反射、折射、干涉、衍射和偏振等变化建立起来的方法。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。

光谱法则是以光的发射、吸收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。光是一种电磁辐射波,它具有一定的能量,不同波长光的能量与分子和原子内电子不同能级的跃迁能量相对应。由此而建立了一系列重要的光学分析方法。包括原子发射光谱法、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、分子荧光光度法、分子磷光光度法、化学发光法、拉曼光谱法、X 射线荧光光谱法、核磁共振和顺磁共振波谱法等。

电子能谱是以光电子的辐射为基础建立的方法。从广义辐射概念出发也将它归属光学分析法。

② 电分析化学方法

电化学分析法是根据物质在溶液中和电极上的电化学性质为基础建立起来的一种分析方法。测量时要将试液作为化学电池的组成部分。通过测量该电池的某些电参数,如电阻(电导)、电位、电流、电量的变化来对物质进行分析。根据测量参数的不同,可分为电导分析法、电位分析法、电解和库仑分析法以及伏安和极谱分析法等。

③ 色谱分析法

根据混合物的各组分在互不相溶的两相(即固定相和流动相)中的吸附能力、分配系数或

其他亲和作用的差异而建立的分离、测定方法。

用气体作流动相的为气相色谱,用液体作流动相的为液相色谱。

④其他方法

A. 质谱法

质谱法是根据元素的质量与电荷比的关系来进行分析的方法。它可用于定性分析、同位素分析以及有机物的测定。

B. 热分析法

热分析法是测定物质的质量、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,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。属于这一类方法的有差热分析法、差示扫描量热法、热重量法和测温滴定法等。

C. 放射化学分析法

放射化学分析法是利用核衰变过程中所产生的放射性辐射来进行分析的方法。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。放射性同位素常作为示踪原子应用于生物和化学的研究。

(3) 仪器的主要性能指标

从前边的叙述中,我们可以看到仪器分析方法的种类繁多,这无疑为解决分析问题提供了多种途径,但是也为选择一种合适的分析方法带来一定的困难。为此,在着手进行分析前不仅要了解试样的基本情况及对分析的要求,更重要的是要了解选用分析方法的基本性能指标,如精密度、灵敏度、检出限、线性范围等。

①精密度

分析数据的精密度(precision)是指用同样的方法所测得的数据间相互一致性的程度。它是表征随机误差大小的一个量。按照国际纯粹与应用化学联合会(简称 IUPAC)的有关规定,精密度通常用相对标准偏差(也有记为 RSD%)来量度:

$$dr = s/\bar{x} \quad (1)$$

式中 s 为绝对标准偏差, $\bar{x}$ 为 n 次测量的平均值,即

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

相对标准偏差与浓度有关,浓度低时相对标准偏差大,浓度高时相对标准偏差小。

②灵敏度

一般认为,仪器或者方法的灵敏度(sensitivity)是指它区别具有微小差异的浓度分析物能力的度量。灵敏度受到两个因素的限制,即校正曲线的斜率和测量设备的重现性或精密度。在相同精密度的两个方法中,校正曲线的斜率较大,则方法比较灵敏。同样,在校正曲线有相等斜率的两种方法中,精密度好的有高的灵敏度。

根据 IUPAC 的规定,灵敏度的定量定义是校正灵敏度,它是指在测定浓度范围中校正曲线的斜率。在分析化学中使用的许多校正曲线都是线性的,一般是通过测量一系列标准溶液来求得,可用下式表示:

$$S = mc + S_{bl} \quad (3)$$

式中 S 是测定信号, c 是分析物的浓度, S_{bl} 是空白时仪器的信号, m 是直线的斜率。 S_{bl} 是