

高等学校教材

仪器分析

天津大学分析化学教研组 编

高等教育出版社

高等学校教材

仪器分析

Yiqi Fenxi

天津大学分析化学教研组 编

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是在天津大学分析化学教研组多年教学工作积累的基础上,参考国内外有关教材编写而成的。全书共 17 章,涵盖光谱分析、电化学分析、色谱分析和质谱分析四大部分内容,主要介绍了常用仪器分析方法的基本原理,仪器的基本结构,定性分析、定量分析方法及其应用。本书采取了“新形态教材”的编写方式,通过扫描每章末的二维码,可下载相应章节的习题参考答案。

本书可作为高等工科学校仪器分析课程教材,也可供其他类型院校相关专业师生和分析测试工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/天津大学分析化学教研组编. —北京:
高等教育出版社, 2016. 7

ISBN 978-7-04-045413-0

I. ①仪… II. ①天… 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(2016)第 092163 号

策划编辑 翟 怡 责任编辑 鲍浩波 封面设计 王 鹏 版式设计 王艳红
插图绘制 杜晓丹 责任校对 刘娟娟 责任印制 朱学忠

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	网 址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印 刷	高教社(天津)印务有限公司	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
			http://www.hepmall.com
开 本	787mm×960mm 1/16		http://www.hepmall.cn
印 张	26	版 次	2016 年 7 月第 1 版
字 数	470 千字	印 次	2016 年 7 月第 1 次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	37.70 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 45413-00

前 言

随着科学技术的进步，仪器分析学科的发展十分迅速，仪器分析课程在各高校有关专业课程体系中的地位也日益突出，现已成为化学、化工、制药、环境、食品等专业的必修基础课。本书是在我们教研组多年教学工作积累的基础上，参考了国内外有关教材编写而成的。在内容安排上以介绍常用仪器分析方法的基本原理，仪器的基本结构，定性分析、定量分析方法及其应用为主线，使学生能较全面地掌握仪器分析的基本知识和基本内容，并能够选择合适的仪器分析方法去解决分析化学中的问题；加入了一些仪器分析方法和历史和新进展，以利于学生更全面地了解各种仪器分析方法。由于现代仪器分析方法的内容很广，在内容的取舍上，主要考虑到工科院校应用和知识结构的特点，结合综合大学化学专业《仪器分析教学大纲》的要求，选取较为成熟的仪器分析方法作重点介绍，尽量做到少而精。例如，在波谱分析部分，我们将重点放在了原理、仪器及联用技术上，只简单介绍了解谱，避免了与有机化学教学内容的重复。

本书在编写过程中参考了国内外有关教材和著作中的某些数据和图表，在此向相关作者表示感谢。由衷感谢浙江大学陈恒武教授对本书的细致审阅和提出的宝贵意见。

参加本书编写的有刘宇（第2、4、7、8章），孙菲菲（第3、5、6章），邢福保（第13、14、17章），闫敬（第1、9~12章）和王勇（第15、16章）。全书由刘宇、闫敬统稿。由于编者水平有限，书中难免有错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

天津大学分析化学教研组

2015年10月

目 录

第1章 绪论	1
第2章 光学分析法导论	7
第1节 电磁波谱	7
2.1.1 电磁辐射的性质	7
2.1.2 电磁波谱的产生	8
2.1.3 电磁波谱	8
第2节 原子光谱和分子光谱	10
2.2.1 原子光谱	10
2.2.2 分子光谱	11
第3节 光谱法的分类	12
2.3.1 发射光谱法	12
2.3.2 吸收光谱法	13
2.3.3 Raman 散射	13
第4节 光谱法所用仪器	14
2.4.1 光源	15
2.4.2 单色器	16
2.4.3 试样池	19
2.4.4 检测器	19
2.4.5 读出装置	19
第5节 光吸收的基本定律	20
2.5.1 透射比与吸光度	20
2.5.2 朗伯-比尔定律	20
2.5.3 偏离朗伯-比尔定律的因素	21
思考题	24
习题	25
第3章 紫外-可见吸收光谱法	26
第1节 概述	26
第2节 紫外-可见吸收光谱法基本原理	27

3.2.1 有机化合物的紫外-可见吸收光谱	27
3.2.2 无机化合物的紫外-可见吸收光谱	31
3.2.3 紫外-可见吸收光谱中常用术语	32
3.2.4 影响紫外-可见吸收光谱的因素	32
第3节 紫外-可见分光光度计	35
3.3.1 分光光度计的主要部件	35
3.3.2 分光光度计类型	38
第4节 紫外-可见吸收光谱法的应用	39
3.4.1 定性分析	39
3.4.2 定量分析	40
思考题	45
习题	45
第4章 分子发光分析法	47
第1节 分子荧光与磷光分析法	47
4.1.1 基本原理	47
4.1.2 荧光(磷光)光谱仪	57
4.1.3 荧光、磷光分析及应用	59
第2节 化学发光分析法	61
4.2.1 基本原理	61
4.2.2 化学发光反应的类型	62
4.2.3 化学发光的测量装置	63
4.2.4 化学发光分析法的特点及应用	63
思考题	64
第5章 红外吸收光谱法	65
第1节 概述	65
第2节 红外吸收光谱法的基本原理	66
5.2.1 红外光谱产生的条件	66
5.2.2 双原子分子振动模型	68
5.2.3 多原子分子的振动类型	69
5.2.4 谱带的吸收强度	70
第3节 典型红外谱带吸收范围及红外光谱解析	71
5.3.1 基团频率区	71
5.3.2 指纹区	73
5.3.3 红外光谱解析实例	74

第4节 红外光谱仪	76
5.4.1 色散型红外光谱仪	77
5.4.2 傅里叶变换红外光谱仪	80
第5节 红外光谱分析中的实验技术	83
5.5.1 实验条件对红外光谱的影响	83
5.5.2 试样处理	84
5.5.3 背景光谱	85
第6节 红外光谱法的应用	86
5.6.1 定性分析	86
5.6.2 定量分析	86
第7节 激光拉曼光谱法简介	87
5.7.1 基本原理	87
5.7.2 拉曼活性与红外活性的比较	89
5.7.3 激光拉曼光谱仪	91
5.7.4 拉曼光谱的应用	92
思考题	93
习题	93
第6章 核磁共振波谱法	95
第1节 概述	95
第2节 核磁共振的基本原理	96
6.2.1 原子核的自旋	96
6.2.2 核磁共振现象	97
6.2.3 核的能级分布	101
第3节 化学位移	102
6.3.1 化学位移的产生	102
6.3.2 化学位移的表示方法	103
6.3.3 影响化学位移的因素	104
第4节 自旋偶合与自旋裂分	108
6.4.1 自旋偶合和自旋裂分现象	108
6.4.2 裂分规律和偶合常数	108
6.4.3 核磁共振氢谱的特点	110
第5节 核磁共振谱图的解析示例	111
第6节 核磁共振波谱仪	113
6.6.1 核磁共振波谱仪的发展	113

6.6.2	脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪	114
6.6.3	试样的处理和实验技术	117
	思考题	118
	习题	118
第7章	原子吸收光谱法	120
第1节	概述	120
第2节	原子吸收光谱法的基本原理	121
7.2.1	吸收定律与谱线轮廓	121
7.2.2	积分吸收与峰值吸收	123
7.2.3	基态原子与激发态原子的分配	125
7.2.4	原子吸收光谱法的定量关系式	125
第3节	仪器装置	126
7.3.1	光源	126
7.3.2	原子化器	127
7.3.3	分光系统	132
7.3.4	检测与显示系统	132
7.3.5	原子吸收光谱仪	133
第4节	定量分析方法	134
7.4.1	标准曲线法	134
7.4.2	标准加入法	134
第5节	干扰及其抑制方法	136
7.5.1	光谱干扰	136
7.5.2	化学干扰	137
7.5.3	电离干扰	137
7.5.4	物理干扰	138
	思考题	138
	习题	138
第8章	原子发射光谱法	140
第1节	概述	140
第2节	原子发射光谱法的基本原理	141
第3节	原子发射光谱法的仪器	142
8.3.1	激发光源	142
8.3.2	光谱仪	149
第4节	原子发射光谱分析方法	153

8.4.1 光谱定性分析	153
8.4.2 光谱半定量分析	155
8.4.3 光谱定量分析	155
思考题	158
第9章 电化学分析法导论	159
第1节 概述	159
9.1.1 电化学分析法的定义及电化学发展简介	159
9.1.2 电化学分析法的分类	160
9.1.3 电化学分析法的特点	160
第2节 电化学分析中的基本概念	161
9.2.1 电极与电解质	161
9.2.2 化学电池	162
9.2.3 电极电位	169
9.2.4 电极的极化和超电位	172
思考题	173
习题	174
第10章 电位分析法	175
第1节 概述	175
第2节 电位分析法的基本原理	175
第3节 电化学分析中的电极类型	176
10.3.1 按电极的作用分类	177
10.3.2 按照电极响应机理分类	181
第4节 电位分析法的基本方法	191
10.4.1 直接电位法	191
10.4.2 电位滴定法	196
思考题	199
习题	200
第11章 电解和库仑分析法	202
第1节 概述	202
第2节 电解和库仑分析法的基本原理	202
11.2.1 分解电压与析出电位	202
11.2.2 法拉第电解定律	204
11.2.3 电流效率	205
第3节 电解和库仑分析法的基本分析方法	206

11.3.1 电解分析法	206
11.3.2 库仑分析法	209
思考题	213
习题	214
第 12 章 伏安分析法	216
第 1 节 概述	216
第 2 节 经典极谱法	217
12.2.1 经典极谱法的基本概念及特点	217
12.2.2 经典极谱法的定量分析	221
12.2.3 极谱波方程及半波电位	228
12.2.4 干扰电流及其消除方法	232
第 3 节 现代极谱法和伏安分析法	237
12.3.1 单扫描示波极谱法和循环伏安法	237
12.3.2 交流极谱法、方波极谱法和脉冲极谱法	245
12.3.3 溶出伏安法	250
思考题	251
习题	252
第 13 章 色谱分析法导论	254
第 1 节 概述	254
13.1.1 色谱法及其发展简史	254
13.1.2 色谱法的分类	255
13.1.3 色谱法的特点	257
第 2 节 色谱流出曲线及有关术语	258
第 3 节 色谱法基本理论	261
13.3.1 分配系数和分配比	261
13.3.2 塔板理论	263
13.3.3 速率理论	265
第 4 节 色谱分离基本方程	268
第 5 节 色谱定性分析	272
第 6 节 色谱定量分析	274
思考题	278
习题	279
第 14 章 气相色谱法	281
第 1 节 气相色谱仪	281

第2节 气相色谱固定相	285
第3节 气相色谱检测器	294
第4节 气相色谱分析条件的选择	302
第5节 毛细管柱气相色谱法	308
第6节 气相色谱分析新技术简介	312
思考题	317
习题	318
第15章 高效液相色谱法	320
第1节 概述	320
15.1.1 高效液相色谱法的特点	320
15.1.2 高效液相色谱法与气相色谱法的区别	322
第2节 高效液相色谱速率方程	323
15.2.1 影响柱效的因素	323
15.2.2 柱外效应	325
第3节 高效液相色谱法分类	325
15.3.1 吸附色谱法	326
15.3.2 分配色谱法	329
15.3.3 离子交换色谱法	333
15.3.4 体积排阻色谱法	336
15.3.5 亲和色谱法	338
第4节 高效液相色谱仪	339
15.4.1 高压输液系统	340
15.4.2 进样系统	341
15.4.3 分离系统	341
15.4.4 检测系统	342
15.4.5 附属装置	346
第5节 高效液相色谱分离类型的选择	346
第6节 超高效液相色谱	348
15.6.1 超高效液相色谱技术特点	348
15.6.2 超高效液相色谱与高效液相色谱比较	349
思考题	350
习题	350
第16章 毛细管电泳及电色谱法	352
第1节 概述	352

第2节 毛细管电泳分离的基本理论和原理	353
16.2.1 毛细管电泳基本理论	353
16.2.2 毛细管电泳的分离原理	355
第3节 毛细管电泳仪	355
第4节 毛细管电泳的分离模式	357
思考题	360
第17章 质谱法	361
第1节 概述	361
第2节 质谱法基本原理与质谱仪	363
17.2.1 质谱法基本原理	363
17.2.2 质谱仪的主要性能指标	364
17.2.3 质谱仪的基本结构	365
17.2.4 质量分析器	372
17.2.5 检测器及数据处理系统	378
第3节 质谱图及其应用	379
17.3.1 质谱的常用表示法	379
17.3.2 主要离子峰的类型和特点	380
17.3.3 质谱定性分析	386
17.3.4 质谱定量分析	387
第4节 联用技术	388
17.4.1 色谱-质谱联用	388
17.4.2 质谱-质谱联用	395
第5节 质谱解析	398
思考题	401
习题	401

第 1 章 绪 论

分析化学是一门旨在发展和应用各种理论、方法、仪器、技术和策略,以获取有关物质化学成分和化学结构信息的科学。它是化学科学领域中一个重要的分支,也是人们认识物质、了解自然不可缺少的工具。分析化学中的方法大致可以分为化学分析法和仪器分析法两大类。

化学分析法(简称化学分析)是利用物质的化学反应及其计量关系来进行分析的方法。测定时一般只需用化学试剂、天平和一些玻璃器皿。其内容包括定性分析、滴定分析和重量分析等方法,主要应用于物质成分的定性分析和定量分析,它是分析化学的基础。仪器分析法(简称仪器分析)是在化学分析法的基础上发展起来的,是以物质的物理或物理化学性质为基础而建立起来的分析方法。测定时常需要用一些特殊或复杂的仪器设备。它不仅用于物质的定性和定量分析,还可用于结构分析、状态分析、表面分析、微区分析和化学反应有关参数的测定等,它代表了分析化学的发展方向。

一、仪器分析方法的内容和分类

仪器分析的方法很多,而且各自都有其相对独立的原理和体系。表 1-1 列出了各种仪器分析方法的大致分类及其测量被分析物质时所依据的化学或物理性质。

表 1-1 仪器分析方法分类与物质性质的关系

分类	性质特征	分析方法
光学分析法	辐射的发射	原子发射光谱分析法、原子荧光光谱分析法、X 射线荧光光谱分析法、分子发光(荧光、磷光等)光谱分析法、电子能谱
	辐射的吸收	原子吸收光谱分析法、X 射线吸收光谱分析法、紫外-可见吸收光谱分析法、红外吸收光谱分析法、核磁共振波谱分析法
	辐射的衍射	X 射线衍射分析法、电子衍射分析法
	辐射的散射	拉曼光谱分析法
	辐射的转动	旋光色散分析法、偏振分析法、圆二色分析法
	辐射的折射	折射分析法

续表

分类	性质特征	分析方法
电化学分析法	电位	电位分析法、电位滴定分析法、计时电位法
	电流	计时电流法
	电导	电导分析法
	电量	库仑分析法
	电流-电位特性	伏安分析法
色谱分析法	两相间的分配	气相色谱分析法、液相色谱分析法、毛细管电泳、薄层色谱、超临界流体色谱、离子色谱
其他分析法	质荷比	质谱分析法
	热性质	差热分析法、差示扫描量热法、热重分析法

1. 光学分析法

这类方法是根据物质对特定波长辐射能的吸收和发射,以及光的偏振辐射,来进行官能团的鉴定、分子结构的确定、晶体结构的分析及物质含量的测定。可利用的电磁辐射波长范围非常宽广,从 X 射线到无线电波,即从 X 射线光谱到核磁共振波谱等。这类方法包括原子吸收光谱分析法、紫外-可见吸收光谱分析法、红外吸收光谱分析法、核磁共振波谱分析法、X 射线衍射分析法、X 射线荧光光谱分析法、原子发射光谱分析法等。

2. 电化学分析法

电化学分析法是根据物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行分析的方法。通常将试液作为化学电池的一个组成部分,通过测量该电池的某种电化学参量(如电导率、电位、电流、电量等)进行检出和测定的方法。根据所测量的电化学参量可将电化学分析法分为电位分析法、伏安分析法、电解和库仑分析法,以及电导分析法等。电化学分析法是仪器分析中应用较普遍的一类方法,常用于常规分析,特别适宜于现场监测、流程在线分析等,可作为生产自动化中分析的有力工具。

3. 色谱分析法

色谱分析法是根据混合物的各组分在互不相溶的两相(固定相和流动相)中吸附、分配或其他亲和作用的差异而建立的分离分析方法。这类分析最大的特点是集分离和测定于一体,是对多组分物质高效、快速、灵敏的分析方法,它的应用很广泛,发展很迅速。色谱分析法可分为气相色谱分析法、高效液相色谱分析法和超临界流体色谱法等。

4. 其他仪器分析方法

(1) 质谱法

试样在离子源中被电离成带电的离子,在质量分析器中按质荷比(m/z)的大小顺序进行收集和记录,得到质谱图,根据谱线的位置进行定性和结构分析,根据谱线的相对强度来进行定量分析。

(2) 热分析法

热分析法是通过测定物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的关系进行定性和定量分析的方法。它包括差热分析法、差示扫描量热法、热重分析法等。

二、仪器分析方法的特点和局限性

1. 仪器分析方法的特点

与化学分析法相比,仪器分析法具有以下几个主要特点:

① 灵敏度高,试样用量少。其绝对灵敏度可达 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ g,比化学分析法要高得多;试样用量由化学分析的 mL、mg 级降低到仪器分析的 μL 、 μg 级,甚至更低。适合于微量、痕量和超痕量成分的测定。

② 选择性高。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。

③ 用途广泛。能适应多种分析的要求,除了能进行定性、定量分析外,还能进行结构分析、物相分析、微区分析、价态分析等,还可进行相对分子质量和各种物理化学常数的测定等。

④ 操作简便,分析速度快。许多仪器配有自动进样装置和微型计算机控制,使仪器能在较短时间内分析多个试样,并且大多数的仪器分析方法都可以在一次分析中进行多组分的同时测定。

⑤ 仪器设备复杂,对工作环境要求较高,价格昂贵。

⑥ 相对误差大,因此许多仪器分析方法不适合于常量和高含量组分的分析。

2. 仪器分析方法的局限性

应该指出,尽管仪器分析法与化学分析法相比具有很多的优点,但它也不能完全替代化学分析法。这是因为:

① 仪器分析方法的一个共同缺点是分析的准确度不够高,相对误差一般为 $2\% \sim 5\%$,甚至更大。这样的准确度对于低含量组分的分析已能完全满足要求,但对常量组分的分析,其准确度就远低于化学分析法。

② 在进行仪器分析前,经常要用到化学分析法对试样进行预处理,如试样的溶解、共存组分的掩蔽、分离或化学富集等。

③ 仪器分析是一种相对的分析方法,一般需要用标准物质做比较,而所用标准物质的含量通常需要用化学分析方法来确定。

因此仪器分析法与化学分析法是相辅相成的,只有熟练掌握化学分析部分所学的有关知识和实验技能,才能全面掌握仪器分析法。

三、分析仪器的基本组成

从广义上讲,分析仪器的作用是把通常不能被人们直接检测和理解的信号转变成可以被人们检测和理解的形式。因此可以认为分析仪器是被研究体系和科学工作者之间的通信器件。不同的分析方法对应不同的分析仪器。分析仪器自动化程度越高,仪器往往越复杂。但不管它们的复杂程度如何,分析仪器一般含有四个基本组件,即信号发生器、检测器、信号处理器和读出装置。如图 1-1 所示。

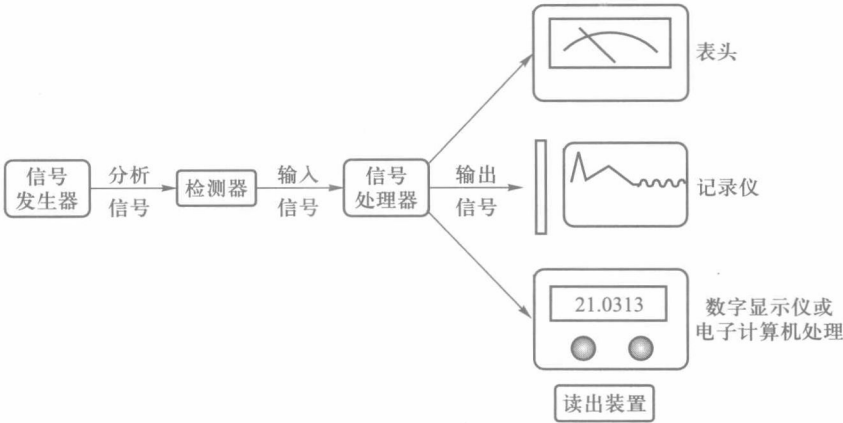


图 1-1 分析仪器的基本组件

信号发生器的作用是从试样组分产生分析信号。在许多仪器中,信号发生器都比较复杂。如表 1-2 中所示。

表 1-2 常见分析仪器的基本组成

仪器	信号发生器	分析信号	检测器	输入信号	信号处理器	读出装置
pH 计	从试样产生信号	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、试样	电流	电极	电流	放大器	数字显示
气相色谱仪	从试样产生信号	电阻或电流 (热导或氢焰等)	检测器 (热导池或氢焰等)	电阻	放大器	记录仪或打印机
紫外-可见分光光度计	钨灯或氘灯	衰减光束	光电倍增管	电流	放大器	表头、记录仪或打印机等

检测器是将某种类型的信号变换成可测定的电信号的器件,如在紫外-可见分光光度计中的光电倍增管是将光信号变换成电流的器件。

信号处理器是将从检测器出来的信号进行加工的器件,如对电信号进行放大、衰减、积分、微分、相加、差减等;也可通过整流使其变为直流信号,或将其转变成交流信号。

读出装置将从处理器输出的信号转变成一种可以被人读出的信号,它的形式有表头、记录仪、打印机、示波器、指针或标尺和数字器件等。

四、仪器分析的发展

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,物理化学溶液理论的发展为分析化学提供了理论基础,从而使分析化学由一门操作技术发展为一门科学,实现了其第一次伟大的变革。第二次变革发生在 20 世纪 40~60 年代,由于物理学和电子技术的飞速发展并与分析化学相结合,建立和发展了许多新的仪器分析方法,分析化学从以化学分析为主的经典的分析化学发展为仪器分析为主的现代分析化学,实现了其第二次伟大的变革。20 世纪 70 年代末开始,以电子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变革,分析化学开始了第三次变革的新时代。电子计算机的应用可使分析仪器更加快速、灵敏、准确与智能化。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。电子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。

21 世纪,生命科学、环境科学、材料科学、能源科学和信息科学等核心科学的发展,对分析化学提出了新的课题和更高的要求,因而也促进了分析化学的发展。现代分析化学已不再只限于测定物质的组成和含量,还要对物质的形态(如价态、配位态、晶形等)、结构(空间分布)进行分析,分析研究体系由简单转向复杂,分析研究层次已进入单细胞、单分子水平和立体构象,分析研究区间已由主体延伸至表面和微区。分析化学已成为最富发展活力的一门学科,必将继续为科技发展和人类进步做出卓越贡献。

五、本课程的任务和要求

本课程是高等学校化学、化工、材料、制药、环境、食品等专业的一门化学基础课。课程的基本任务是要求是:

- ① 掌握常用仪器分析方法的基本原理和熟悉仪器的基本结构。
- ② 知晓各种仪器分析方法的特点及其应用范围,并能根据分析的目的,选