



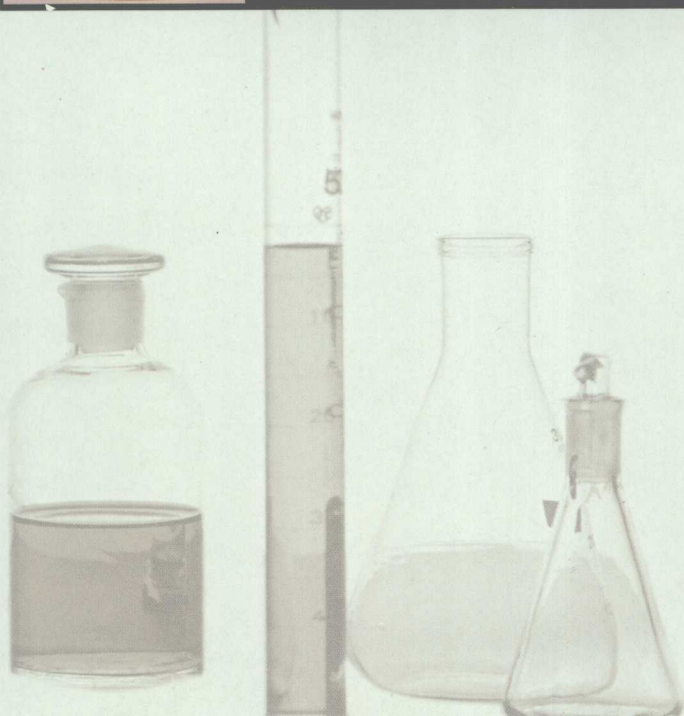
全国高等农林院校“十一五”规划教材



仪器分析

Y I Q I F E N X I

张永忠 主编



 中国农业出版社

全国高等农林院校“十一五”规划教材

仪 器 分 析

张永忠 主编

中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析/张永忠主编. —北京: 中国农业出版社,
2008. 1

全国高等农林院校“十一五”规划教材

ISBN 978-7-109-11980-2

I. 仪… II. 张… III. 仪器分析-高等学校-教材
IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 190384 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100026)

责任编辑 曾丹霞

北京通州皇家印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月北京第 1 次印刷

开本: 720mm×960mm 1/16 印张: 20.25

字数: 358 千字

定价: 28.00 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

主 编 张永忠 (东北农业大学)

副主编 陈安家 (山西医科大学)

参 编 (按姓氏笔画排序)

王宇昕 (东北农业大学)

白 玲 (江西农业大学)

许 辉 (内蒙古农业大学)

阮长青 (黑龙江八一农垦大学)

张雪梅 (安徽科技学院)

陈庆榆 (安徽科技学院)

赵国虎 (甘肃农业大学)

段云青 (山西农业大学)

崔淑敏 (河南农业大学)

主 审 江连州 (东北农业大学)

前 言

化学是在分子、原子水平上研究物质世界的科学。仪器分析是研究过程中人们用来认识、剖析物质世界的重要手段之一。随着我国国民经济和科学技术的迅猛发展,分析仪器日益普及,仪器分析在科学研究、生产实践中的应用与日俱增,已经成为农业化学、生物化学、食品化学、环境保护、生命科学,以及农林水牧副产品检验等方面进行科学研究不可缺少的重要手段。学好仪器分析课程,可为将来从事生产实践、科学研究奠定坚实的基础。在 21 世纪的高等教育中,仪器分析在培养和提高学生科学文化素质方面起着不可忽视的作用。

本书是全国高等农林院校“十一五”规划教材。本教材结合作者多年的教学经验和高等农林院校的教育特色,同时吸取了近年来国内现代仪器分析教材的特点,在中国农业出版社的指导下,组织东北农业大学、山西农业大学、内蒙古农业大学、甘肃农业大学、江西农业大学、河南农业大学、黑龙江八一农垦大学、山西医科大学和安徽科技学院 9 所院校编著而成。仪器分析方法包括的范围很广,编者在取舍内容时,主要考虑到高等农林院校的特点,重点介绍了在科学研究和生产实践中最常用的紫外与可见分光光度法、红外吸收光谱法、分子荧光分析法、原子吸收分光光度法、电化学分析法、气相色谱法和高效液相色谱法等。对于那些在生产实践中很少应用并应用昂贵仪器的方法(如质谱法、核磁共振法),本教材只做简要介绍。本教材共 15 章,编写以适用、够用和实用为原则,以能力培养为特色,着重介绍仪器分析的基础理论和基本方法,注重

理论与实践的结合。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和应用范围,选择适宜的分析方法的能力。

本教材执行我国计量法,采用国家法定计量单位。书中名词术语遵照 1991 年全国自然科学名词审定委员会审定公布的《化学名词》。

参加本教材编写的有东北农业大学张永忠(编写第 1 章、第 13 章、第 15 章)、王宇昕(编写第 8 章、第 10 章),安徽科技学院陈庆榆(编写第 2 章)、张雪梅(编写第 14 章),山西农业大学段云青(编写第 3 章),甘肃农业大学赵国虎(编写第 4 章),内蒙古农业大学许辉(编写第 5 章),江西农业大学白玲(编写第 6 章),河南农业大学崔淑敏(编写第 7 章),黑龙江八一农垦大学阮长青(编写第 9 章、第 11 章),山西医科大学陈安家(编写第 12 章)。东北农业大学江连州教授仔细审阅全稿,全书最后由主编通读定稿。

限于编者的水平,欠妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2007 年 9 月

目 录

前言

1 绪论	1
1.1 分析化学与仪器分析	1
1.2 分析化学的发展和仪器分析的产生	1
1.3 仪器分析的分类	2
1.4 仪器分析的特点和发展趋势	3
2 光学分析法引论	6
2.1 光学分析法及其分类	6
2.2 电磁辐射的基本性质	8
2.3 原子光谱与分子光谱	11
思考题与习题	14
3 紫外-可见分光光度法	16
3.1 紫外-可见吸收光谱	16
3.2 Lambert - Beer 定律	21
3.3 分析条件的选择	25
3.4 紫外-可见分光光度计	32
3.5 紫外-可见分光光度法的应用	37
思考题与习题	44
4 红外光谱法	47
4.1 概述	47
4.2 基本原理	48
4.3 红外吸收光谱仪	58
4.4 红外吸收光谱的测试方法	60
4.5 红外光谱定性分析	63
4.6 红外光谱定量分析	66

思考题与习题	67
5 分子发光分析法	69
5.1 概述	69
5.2 分子荧光分析的基本原理	70
5.3 分子荧光的定量分析	77
5.4 荧光分析仪器	79
5.5 荧光分析法的应用及实例	80
5.6 分子磷光分析法	82
5.7 化学发光分析法	84
思考题与习题	87
6 原子吸收光谱法	90
6.1 概述	90
6.2 基本原理	90
6.3 原子吸收分光光度计	95
6.4 干扰及消除方法	102
6.5 原子吸收光谱法的定量分析方法	105
6.6 灵敏度与检出限	105
6.7 原子吸收光谱法的应用	106
6.8 原子荧光光谱法	108
思考题与习题	112
7 原子发射光谱法	114
7.1 概述	114
7.2 基本原理	115
7.3 原子发射光谱分析仪器	118
7.4 分析方法	125
7.5 原子发射光谱法的应用	131
思考题与习题	133
8 核磁共振波谱法	134
8.1 概述	134
8.2 基本原理	134

8.3	分析仪器	141
8.4	化学位移和核磁共振图谱	145
8.5	核磁共振谱的应用简介	154
8.6	^{13}C 核磁共振波谱简介	158
8.7	多维核磁共振技术	160
	思考题与习题	161
9	电分析化学引论	162
9.1	化学电池	162
9.2	电极电位	164
9.3	电动势的测定	168
9.4	电极的类型	169
9.5	液接电位与盐桥	172
9.6	电极的极化与超电位	173
9.7	电分析化学的分类与特点	175
	思考题与习题	178
10	电位分析法	180
10.1	基本原理	180
10.2	电位法溶液 pH 的测定	181
10.3	离子选择性电极	183
10.4	离子活(浓)度的电位测定	197
10.5	电位滴定	199
10.6	电位分析法的应用	202
	思考题与习题	204
11	极谱分析法	206
11.1	概述	206
11.2	极谱分析的基本原理	207
11.3	极谱定量分析	215
11.4	极谱与伏安分析新方法	223
	思考题与习题	231
12	色谱分析法导论	233
12.1	概述	233

12.2	色谱分析法基本概念	235
12.3	色谱分析法基本理论	239
12.4	色谱的定性、定量分析方法	245
	思考题与习题	249
13	气相色谱法	251
13.1	概述	251
13.2	气相色谱仪	252
13.3	气相色谱的固定相	254
13.4	气相色谱检测器	257
13.5	操作条件的选择	262
13.6	毛细管气相色谱法简介	264
13.7	气相色谱法应用	266
	思考题与习题	267
14	高效液相色谱法	269
14.1	概述	269
14.2	高效液相色谱仪	271
14.3	高效液相色谱的固定相	277
14.4	高效液相色谱的流动相	279
14.5	定性和定量分析	281
14.6	高效液相色谱法的应用	283
14.7	制备液相色谱简介	286
14.8	毛细管电泳简介	288
	思考题与习题	292
15	质谱法	293
15.1	概述	293
15.2	质谱仪器原理	293
15.3	质谱联用技术	302
15.4	质谱定性分析和定量分析	305
	主要参考文献	309

1 绪 论

Introduction

1.1 分析化学与仪器分析

人类总是在认识自然和改造自然中发展前进。分析化学是人们用来认识、剖析自然的重要手段之一。在认识自然和改造自然的过程中,人们要进行产品质量检测和物质结构的分析,这些环节都和分析测试技术密切相关。

分析化学是研究获取物质的组成、形态、结构等信息及其相关理论的科学,是化学中的信息科学。根据分析方法所用手段,分析化学可分为化学分析和仪器分析。化学分析是以物质的化学反应为基础,通过已知物与待测物的化学关系,测出未知物含量的一种分析方法。仪器分析是以物质的物理性质或物理化学性质为基础,通过精密仪器测定物质的物理性质或物理化学性质而分析出待测物质组成、含量的一类分析方法。测量常量组分常用化学分析方法,而测量微量组分(质量分数为 $10^{-3} \sim 10^{-6}$)、痕量组分(质量分数为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$)或超痕量组分(质量分数为 $10^{-9} \sim 10^{-12}$)时,则常用仪器分析方法。化学分析是仪器分析的基础,仪器分析离不开化学分析,其不少分析过程需应用到分析化学的理论。二者相辅相成,互为补充。在应用时应当根据具体情况,取长补短,互相配合。当然,随着科学技术的发展,必将出现更多可以替代化学分析方法的仪器分析方法。

仪器分析是高等农业院校生命科学、资源与环境科学、动物科学、动物医学、农学、食品科学等专业重要的基础课程。通过本课程的学习,可使学生掌握常用仪器分析方法的基本原理以及仪器的简单结构;并使学生初步具有根据分析目的,结合所学的各种仪器分析方法的特点和应用范围,选择适宜的分析方法的能力。

1.2 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

学具有了科学的内涵。20 世纪初,建立了溶液中四大反应(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、配位平衡和氧化还原平衡)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。分析化学由单纯的操作技术变成了一门科学,这是第一次变革。20 世纪 40 年代前,化学分析占主导地位。

第二次世界大战前后,由于物理学和电子技术的发展与引入,分析化学从以化学分析为主的经典分析化学,发展到以仪器分析为主的现代分析化学。仪器分析的发展引发了分析化学的第二次变革。仪器分析使分析速度加快,促进了化学工业发展。在这一时期,化学分析与仪器分析并重。由于科学技术的进步,特别是一些重大的科学发现和发展,为新的仪器分析方法的建立和发展奠定了基础。例如 Bloch F 和 Purcell E M 发明了核磁共振测定方法,获得 1952 年诺贝尔物理奖; Martin A J P 和 Synge R L M 开创了气相色谱分析法,获得 1952 年诺贝尔化学奖; Heyrovsky J 建立了极谱分析法,获得 1959 年诺贝尔化学奖。

20 世纪 70 年代末以来,以计算机广泛应用为标志的信息时代的到来,给科学技术发展带来巨大的推动力,促使分析化学进入第三次变革。计算机处理数据的快速、准确,使分析仪器自动化、智能化;各种傅里叶变换仪器的相继问世,使传统的仪器更具优越性和多功能化;计算机促进统计处理进入分析化学,出现了化学计量学,它是利用统计学的方法设计或选择最优测量条件,并从分析测量数据中获取最大程度的化学信息。分析化学已经成为一门信息科学。

1.3 仪器分析的分类

仪器分析的方法很多,而且各种方法比较独立并可自成体系。常用的方法可分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱法和热分析法。

1.3.1 光学分析法

光学分析法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而建立的分析方法。光分析法又可以分为非光谱法和光谱法两类。

非光谱法是指不以光的波长为特征信号,仅通过测量电磁辐射的某些基本性质(反射、折射、干涉、衍射和偏振等)的变化的分析方法。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。

光谱法则是以光的吸收、发射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。这类方法有原子发射光谱法、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、核磁共振波谱法、X 荧光光谱法、分子荧光光度法、分子磷光光度法和激光拉曼光谱法等。从广义的辐射概念来说,以光电子辐射为基础的各种光电子能谱法也属于光学分析。

1.3.2 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。根据所测的电信号的不同,可以分为电导分析法、电位分析法、电解和库仑分析法以及伏安和极谱分析法。

1.3.3 色谱分析法

色谱法是一种分离分析方法。根据混合物的各组分在互不相溶的两相(称为固定相和流动相)中吸附能力、分配系数或其他亲和作用的差异而建立的方法。色谱法主要有气相色谱法和液相色谱法等。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。

1.3.4 其他分析方法

(1) 质谱法 试样在离子源中被电离成带电的离子,在质量分析器中按离子的质荷比 m/z 的大小进行分离,记录其质谱图。质谱法就是根据元素谱线的位置(m/z 数)和谱线的相对强度来进行分析的方法。可用于定性分析、同位素分析以及有机化合物的测定。

(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而建立起来的一种方法。它有热重量法、差热分析法等,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。

1.4 仪器分析的特点和发展趋势

1.4.1 仪器分析的特点

仪器分析方法的灵敏度高,检测限低,比较适合于微量、痕量和超痕量组分的分析。该方法的选择性也好,可以通过选择或调整分析测定的条件,不经分离而同时测定混合物中的各个组分。该方法还具有操作简便、分析速度快、应用范围广等特点。不但可以作组分及含量的分析,在状态、结构分析上也有广泛的应用。仪器分析方法的缺点是相对误差比较大,不适于作常量和高含量

组分的测定。仪器分析所用的仪器价格较高，有的很昂贵，对仪器的工作条件要求也比较高。

1.4.2 仪器分析的发展趋势

生产的发展和科学技术的进步，不断对分析化学提出新的课题。20 世纪 80 年代以来，生命科学的发展促进了分析化学的巨大发展。仪器分析是分析化学的重要组成部分，也随之不断地发展，不断地更新自己，为科学技术提供更准确、更灵敏、专一、快速、简便的分析方法。

生命科学研究需要对多肽、蛋白质、核酸等生物大分子进行分析；需要对生物药物，超痕量、超微量生物活性物质进行分析。质谱在扩大质量范围、提高灵敏度、软电离方面的发展，使其越来越适用于对生物大分子及热不稳定化合物的测定。电化学微电极技术的出现，产生了电化学探针，可用来检测动物脑神经传递物质的扩散过程，进行活体分析。高效液相色谱和毛细管电泳的发展为多肽、蛋白质及核酸等生物大分子的制备纯化和分离分析提供了有效的手段。

材料的强度、硬度等性质，催化、抗老化等化学性能不仅与所含元素的种类和平均含量有关，还取决于组成该材料的各类原子的微观层次的特定排列、空间分布。X 射线荧光分析和电子能谱是这种分析的重要手段。

红外遥测技术在环境监测（大气污染、烟尘排放等）、流程控制、导弹、火箭飞行器尾气组分测定方面具有独特作用，可以在白天及夜晚进行监测。在对河流质量进行周期性的监测控制中，电化学的 pH 计、电导仪、溶解氧及氧化还原的在线传感器起着很大的作用。

信息时代的到来，给仪器分析带来了新的发展。信息科学主要是信息的采集和处理。计算机与仪器分析的结合，出现了仪器分析的智能化，加快了数据处理的速度。它使许多以往难以完成的任务，如实验室自动化、图谱的快速检索、复杂的数学统计可轻而易举得以完成。现在傅里叶变换技术已经广泛地应用到仪器分析方法中，大大提高了测量的信噪比，使这些方法更加灵敏。信息的采集和变换主要依赖于各类传感器，这又带动仪器分析中传感器的发展，出现了光导纤维的化学传感器和各种生物传感器。

联用分析技术已成为当前仪器分析的重要发展方向。将几种方法结合起来，特别是分离方法（如色谱法）和检测方法（红外光谱、质谱、核磁共振波谱法）的结合，汇集了各自的优点，弥补了各自的不足，可以更好地完成试样分析任务。

现代科学技术的发展，相邻学科之间相互渗透，使得仪器分析中新方法层

出不穷，老方法不断更新。光电二极管阵列检测器的商品化，使得光学分析方法的光谱范围加宽、量子效率提高、暗电流变小、噪音降低、灵敏度提高、线性范围加宽，可以同时获得多行数据，如得到波长-强度-时间的三维谱图。在痕量分析中，免疫法也得到广泛的应用，出现了各种仪器的免疫分析法。超临界技术的应用，出现了超临界流体色谱。它能在较低温度下分离热不稳定、挥发性差的大分子，又可采用灵敏的离子化检测器，弥补了气相色谱和液相色谱的不足。

总之，仪器分析一直处于不断发展的时期。新方法、新技术的出现，为人类不断认识自然、改造自然做出了重要贡献。

2 光学分析法引论

An Introduction to Optical Analysis

2.1 光学分析法及其分类

光学分析法是通过测量光与物质相互作用,引起原子、分子内部量子化能级之间的跃迁产生的发射、吸收、散射等波长与强度的变化关系为基础的分析方法。光学分析法可以分为光谱分析法和非光谱分析法。

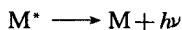
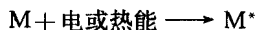
光谱分析法是通过测定待测物的某种光谱,分别由样品光谱特征谱线和特征强度进行定性定量分析的方法,可分为原子光谱和分子光谱。如果按照电磁辐射和物质相互作用的结果,可以产生发射、吸收和联合散射三种类型的光谱。非光谱分析法是指通过光的其他性质(反射、折射、衍射、干涉等)的变化作为分析信号的分析方法,如旋光分析法、折射率分析法等。本书主要介绍光谱分析法。

2.1.1 发射光谱法

发射光谱可分为两种类型:

(1) **光致发光** 被测粒子吸收辐射能后被激发,当跃迁至低能态或基态时,便产生发射光谱,以此建立的光谱分析方法有荧光(包括X荧光、原子荧光、分子荧光)、磷光等。分子荧光和磷光的主要区别是荧光寿命较磷光短,荧光在激发态停留的时间仅为 $10^{-8} \sim 10^{-4}$ s,而磷光的寿命可长达 $10^{-4} \sim 10$ s。

(2) **电致激发发光和热致激发发光** 主要用电弧、电火花及高压放电装置产生的电能或火焰等放出的热能激发粒子,产生发光。这一过程可用下式表示:



根据发射光谱所在的光谱区和激发方式不同,发射光谱类型见表2-1。

表 2-1 发射光谱法类型

方法名称	辐射能 (或能源)	作用物质	检测信号
原子发射光谱法	电能、火焰	气态原子外层电子	紫外、可见
X 射线荧光光谱法	X 射线	原子内层电子的逐出, 外层能级电子跃入空位 (电子跃迁)	特征 X 射线 (荧光)
原子荧光光谱法	高强度紫外、可见光	气态原子外层电子跃迁	原子荧光
荧光光度法	紫外、可见光	分子	荧光 (紫外、可见)
磷光光度法	紫外、可见光	分子	磷光 (紫外、可见)
化学发光法	化学能	分子	可见光

2.1.2 吸收光谱法

吸收光谱是物质吸收相应的辐射能而产生的光谱。产生吸收光谱的必要条件是: 所提供的辐射能量恰好与该吸收物质两能级间跃迁所需的能量相等。其中具有较大能量的 γ 射线可被原子核所吸收, X 射线可被原子内层电子吸收, 紫外和可见光可被原子和分子的外层电子吸收。红外光可产生分子的振动光谱; 微波和射频可产生转动光谱。根据物质对不同波长辐射的吸收情况所产生的各种常用吸收光谱法见表 2-2。

表 2-2 常见吸收光谱法类型

方法名称	辐射能	作用物质	检测信号
X 射线吸收光谱	X 射线	$Z > 10$ 的重元素	吸收后的 X 射线
原子吸收光谱法	放射性同位素	原子的内层电子	
原子吸收光谱法	紫外、可见光	气态原子外层的电子	吸收后的紫外、可见光
紫外-可见分光光度法	紫外、可见光	分子外层的电子	吸收后的紫外、可见光
红外吸收光谱法	2.5~15 μm 红外光	含共价键的分子	吸收后的红外光
核磁共振波谱法	10~100 nm (射频区)	原子核磁量子	射频频率

2.1.3 散射光谱法

散射光谱法主要是以拉曼 (Raman) 散射为基础的拉曼散射光谱法。一定频率的单色光照射到透明物质上, 物质分子会发生散射现象。如果这种散射是光子与物质分子发生能量交换而引起的, 不仅光子的运动方向发生改变, 它的能量也发生变化, 这种散射称为拉曼 (Raman) 散射。这种散射光的频率与入射光的频率的差值, 称为拉曼位移。拉曼位移的大小与分子的振动和转动的能级有关, 利用拉曼位移研究物质结构的方法称为拉曼光谱法, 它是与红外光谱互补的一种光谱技术。