



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

分析化学

(第五版) 下册

武汉大学 主编



高等教育出版社
Higher Education Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

分析化学

(第五版)下册

武汉大学
厦门大学
中山大学
南开大学
浙江大学

武汉大学 主编

高等教育出版社

内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是根据教育部化学化工教学指导委员会制定的关于化学、应用化学、材料化学及医药学、环境科学等专业化学教学基本内容和仪器分析教学基本要求,参考国内外近年出版的仪器分析教材,以及从互联网搜索到的仪器分析教学大纲、教学内容、电子教案等编写而成。重点放在仪器分析方法、技术的基本原理及应用,包括分析仪器设计、结构的基本物理原理。全书共 26 章,包括光谱分析、电化学分析、色谱与毛细管电泳法、质谱、核磁共振波谱、表面分析、热分析、各种联用技术、流动注射分析及微流控技术、分析仪器电子线路、分析信号处理和计算机应用基础等。每章附有思考、练习题和参考资料。

本书可作为高等院校化学、应用化学等专业的仪器分析教材,也可供相关专业师生及分析测试工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学·下册/武汉大学主编. —5 版. —北京:
高等教育出版社, 2007. 12

ISBN 978-7-04-020204-5

I. 分… II. 武… III. 分析化学—高等学校—教材 IV. O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第171748号

策划编辑 郭新华 责任编辑 刘佳 封面设计 张楠 责任绘图 朱静
版式设计 张岚 责任校对 张颖 责任印制 宋克学

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 高等教育出版社印刷厂

开 本 787×960 1/16
印 张 51.75
字 数 980 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
<http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 1978 年 8 月第 1 版
2007 年 12 月第 5 版
印 次 2007 年 12 月第 1 次印刷
定 价 53.00 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 20204-00

第五版(下册)前言

1990 年高等教育出版社曾出版武汉大学化学系编写的《仪器分析》，当时国内主要是综合大学、理工院校化学类专业开设仪器分析课程。近 20 年来，仪器分析发展极其迅速，已成为高等院校化学、生命科学及其相关应用专业的重要基础课程。本教材根据教育部化学化工教学指导委员会制定的关于化学、应用化学、材料化学及医药学、环境科学等专业化学教学基本内容和仪器分析教学基本要求编写，是高等教育出版社百门精品课程教材之一。考虑到化学分析与仪器分析在教学内容和安排上的相互联系，我们此次统一组织分析化学教材编写，化学分析为上册，仪器分析为下册。

本书参考了国内外近些年出版的仪器分析教材以及从互联网上搜索到的仪器分析教学大纲、教学内容、电子教案。作为仪器分析基础课教材，本书以光谱分析、电化学分析、色谱法与毛细管电泳法及质谱、核磁共振波谱法为主；其他仪器分析方法，包括表面分析、热分析、各种联用技术、流动注射分析及微流控技术、分析仪器电子线路、分析信号处理和计算机应用作适当介绍等；限于篇幅，应用较少的仪器方法没有涉及。重点放在仪器分析方法、技术的基本原理及应用，包括分析仪器设计、结构的基本物理原理。全书共 26 章，各章顺序安排依次按谱学、电化学分析、分离分析方法；谱学方法依据主要研究对象，顺序安排为先原子、后分子；从实际应用、发展趋势及方法之间密切关联考虑，将分子质谱安排在色谱等分离分析方法之后。每章附有思考、练习题和参考资料，部分练习题附参考答案。

本教材由多所高校合作编写，武汉大学主编，参编学校有厦门大学、中山大学、南开大学、浙江大学。参编教师均具有丰富的仪器分析教学实践经验和科学研究成果、大多具有指导博士研究生资历。仪器分析内容涉及学科较多，知识面较广，编写中力求精选基本教学内容，理论联系实际，强化仪器分析在化学教学中的基础作用；注意拓宽知识范畴，充分反映学科发展与交叉渗透的新成果，对学生今后适应工作需要和各领域仪器分析工作者具有一定的参考价值。文字上力求深入浅出、通俗易懂，可读性好、便于自学，避免内容上过深、过细和求全。

参加本教材编写的有武汉大学达世禄（第 1、18、20、22 章），厦门大学赵一兵（第 2 章），武汉大学胡斌（第 3、5、6 章），厦门大学林竹光（第 4 章），武汉大学何治柯（第 7 章），厦门大学许金钩（第 8 章），南开大学李文友（第 9 章），武汉大学

王红(第10、11章),厦门大学陈忠(第12章),武汉大学胡胜水(第13、15、17章),王长发(第14、16章),曾昭睿(第19章),中山大学胡玉玲(第21章),武汉大学冯钰锜、施治国、达世禄(第23章),厦门大学董炎明(第24章),中山大学邹世春(第25章第1、2节),浙江大学陈恒武(第25章第3节),中山大学甘峰(第26章)。

本书编写过程中,胡胜水教授、何治柯教授做了各种组织工作。北京大学叶宪曾教授对本书进行了审阅,给予积极评价,提出许多宝贵的意见和修改建议。全书由达世禄教授负责总体结构安排、初稿校核、最后整理、修改定稿。

限于编者的水平,教材编写中可能存在某些缺点、不足,乃至错误,请读者批评指正。

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录

第1章 绪论	赵宗衡	2.2.5	1
1.1 分析化学发展和仪器分析的地位	赵宗衡	2.2.5	1
1.1.1 经典分析化学	赵宗衡	2.2.5	1
1.1.2 仪器分析的产生	赵宗衡	2.2.5	2
1.1.3 仪器分析的特点	赵宗衡	2.2.5	3
1.1.4 分析化学向分析科学发展	赵宗衡	2.2.5	3
1.1.5 仪器分析的发展趋势	赵宗衡	2.2.5	4
1.1.6 分析化学发展中的创新成就	赵宗衡	2.2.5	5
1.2 仪器分析方法的类型	赵宗衡	2.2.5	6
1.2.1 光学分析法	赵宗衡	2.2.5	6
1.2.2 电分析化学法	赵宗衡	2.2.5	7
1.2.3 分离分析法	赵宗衡	2.2.5	7
1.2.4 其他仪器分析方法	赵宗衡	2.2.5	7
1.3 分析仪器	赵宗衡	2.2.5	8
1.3.1 分析仪器的类型	赵宗衡	2.2.5	8
1.3.2 分析仪器的基本结构单元	赵宗衡	2.2.5	9
1.3.3 分析仪器的性能指标	赵宗衡	2.2.5	11
1.3.4 分析仪器和方法校正	赵宗衡	2.2.5	15
思考、练习题	赵宗衡	2.2.5	16
参考资料	赵宗衡	2.2.5	17
第2章 光谱分析法导论	赵宗衡	2.2.5	18
2.1 电磁辐射的性质	赵宗衡	2.2.5	18
2.1.1 电磁辐射的波动性	赵宗衡	2.2.5	18
2.1.2 电磁辐射的微粒性	赵宗衡	2.2.5	20
2.1.3 电磁波谱	赵宗衡	2.2.5	20
2.1.4 电磁辐射与物质的相互作用	赵宗衡	2.2.5	21
2.2 光学分析法	赵宗衡	2.2.5	29
2.2.1 非光谱法	赵宗衡	2.2.5	29
2.2.2 光谱法	赵宗衡	2.2.5	30
2.3 光谱分析仪器	赵宗衡	2.2.5	37

2.3.1 光谱分析仪器原理和基本结构	37
2.3.2 光源系统	40
2.3.3 波长选择系统	42
2.3.4 试样引入系统	50
2.3.5 检测系统	51
2.3.6 信号处理和读出系统	59
思考、练习题	59
参考资料	60
第3章 原子发射光谱法	61
3.1 概论	61
3.2 基本原理	61
3.2.1 原子发射光谱的产生	61
3.2.2 原子能级与能级图	62
3.2.3 谱线强度	65
3.2.4 谱线的自吸与自蚀	66
3.3 原子发射光谱仪器	66
3.3.1 光源	67
3.3.2 试样引入激发光源方式	72
3.3.3 试样的蒸发与光谱的激发	74
3.3.4 分光仪	75
3.3.5 检测器	75
3.3.6 光谱仪类型	80
3.4 干扰及消除方法	83
3.4.1 光谱干扰	84
3.4.2 非光谱干扰	84
3.5 光谱分析方法	85
3.5.1 光谱定性分析	85
3.5.2 光谱半定量分析	86
3.5.3 光谱定量分析	86
3.6 分析性能	91
3.7 分析应用	92
思考、练习题	92
参考资料	92
第4章 原子吸收光谱法与原子荧光光谱法	94
4.1 原子吸收光谱法	94

4.1.1	原子吸收光谱的产生	94
4.1.2	原子吸收谱线的轮廓	96
4.1.3	积分吸收与峰值吸收	97
4.1.4	原子吸收光谱法的特点	98
4.2	原子吸收分光光度计	99
4.2.1	仪器结构与工作原理	99
4.2.2	原子化系统	102
4.2.3	原子吸收分光光度计的性能指标	109
4.3	干扰及其消除	110
4.3.1	物理干扰及其消除方法	110
4.3.2	化学干扰及其消除方法	110
4.3.3	电离干扰及其消除方法	111
4.3.4	光谱干扰及其消除方法	111
4.3.5	背景的吸收与校正	112
4.4	原子吸收光谱法分析	115
4.4.1	仪器操作条件的选择	115
4.4.2	火焰原子化法最佳条件选择	116
4.4.3	石墨炉原子化法最佳条件选择	117
4.4.4	原子吸收光谱定量分析方法	118
4.5	原子荧光光谱法	119
4.5.1	原子荧光光谱法基本原理	119
4.5.2	原子荧光分光光度计	121
4.5.3	原子荧光光谱定量分析	124
思考、练习题		124
参考资料		126
第5章 X射线光谱法		127
5.1	基本原理	127
5.1.1	X射线的发射	127
5.1.2	X射线的吸收	132
5.1.3	X射线的散射和衍射	134
5.1.4	内层激发电子的弛豫过程	135
5.2	仪器基本结构	136
5.2.1	X射线辐射源	136
5.2.2	入射波长限定装置	138
5.2.3	X射线检测器	140

5.2.4 信号处理器	143
5.3 X 射线荧光法	144
5.3.1 仪器装置	144
5.3.2 X 射线荧光法及其应用	147
5.4 X 射线吸收法	150
5.5 X 射线衍射法	150
5.5.1 多晶粉末法	152
5.5.2 单晶衍射法	154
思考、练习题	155
参考资料	155
第 6 章 原子质谱法	156
6.1 概论	156
6.1.1 质谱法发展简史	156
6.1.2 质谱法分类	156
6.2 基本原理	157
6.2.1 原子质谱法基本过程	157
6.2.2 质谱法中的相对原子质量和质荷比	157
6.3 质谱仪器	159
6.3.1 质谱仪器的基本组成	159
6.3.2 分析系统	159
6.3.3 质谱仪器的主要性能指标	169
6.4 电感耦合等离子体质谱法	170
6.4.1 基本装置	171
6.4.2 干扰及消除方法	172
6.4.3 ICPMS 的应用	175
思考、练习题	177
参考资料	177
第 7 章 表面分析方法	178
7.1 概论	178
7.2 光电子能谱法	179
7.2.1 光电子能谱法基本原理	179
7.2.2 X 射线光电子能谱法	180
7.2.3 紫外光电子能谱法	183
7.2.4 Auger 电子能谱法	185
7.2.5 电子能谱仪	190

7.2.6 电子能谱法的应用	193
7.3 二次离子质谱法	197
7.3.1 二次离子质谱法原理	197
7.3.2 二次离子质谱仪	198
7.3.3 二次离子质谱的应用	198
7.4 扫描隧道显微镜和原子力显微镜	199
7.4.1 扫描隧道显微镜的基本原理	199
7.4.2 仪器装置	200
7.4.3 应用	201
7.4.4 原子力显微镜	201
7.5 近场光学显微镜	202
7.5.1 近场光学显微镜的基本原理	202
7.5.2 近场光学显微镜的应用	203
7.6 激光共焦扫描显微镜	203
7.6.1 基本光路及成像原理	204
7.6.2 应用	205
7.7 双光子 NSOM 及双光子 LCSM 简介	205
思考、练习题	205
参考资料	206
第8章 分子发光分析法	207
8.1 概论	207
8.1.1 分子发光的类型	207
8.1.2 分子发光分析法的特点	207
8.2 分子荧光与磷光光谱分析法	208
8.2.1 基本原理	208
8.2.2 荧光、磷光分析仪器	219
8.2.3 荧光的常规测定方法	223
8.2.4 磷光的测定方法	224
8.2.5 荧光、磷光分析法的应用	226
8.3 化学发光分析法	227
8.3.1 概论	227
8.3.2 基本原理	227
8.3.3 化学发光的类型	228
8.3.4 化学发光的测量仪器	231
思考、练习题	232

参考资料	232
第9章 紫外-可见吸收光谱法	233
9.1 紫外-可见吸收光谱	233
9.1.1 有机化合物的紫外-可见吸收光谱	234
9.1.2 无机化合物的紫外-可见吸收光谱	236
9.1.3 常用术语	237
9.1.4 影响紫外-可见吸收光谱的因素	239
9.2 紫外-可见分光光度计	243
9.2.1 仪器的基本构造	243
9.2.2 仪器类型	243
9.3 紫外-可见吸收光谱法的应用	246
9.3.1 定性分析	246
9.3.2 结构分析	253
9.3.3 定量分析	254
9.3.4 纯度检查	256
9.3.5 氢键强度的测定	257
思考、练习题	258
参考资料	259
第10章 红外吸收光谱法	261
10.1 概论	261
10.1.1 红外光区的划分及应用	261
10.1.2 红外吸收光谱的特点	263
10.1.3 红外吸收光谱图的表示方法	263
10.2 基本原理	264
10.2.1 产生红外吸收的条件	264
10.2.2 双原子分子的振动	265
10.2.3 多原子分子的振动	266
10.2.4 基团频率和特征吸收峰	269
10.2.5 吸收谱带的强度	272
10.2.6 影响基团频率的因素	272
10.3 红外光谱仪	276
10.3.1 色散型红外分光光度计	276
10.3.2 傅里叶变换红外光谱仪	279
10.4 红外光谱法中的试样制备	280
10.4.1 对试样的要求	280

10.4.2 制样的方法	281
10.5 红外光谱法的应用	282
10.5.1 定性分析	282
10.5.2 定量分析	284
10.5.3 与色谱的联用	286
思考、练习题	288
参考资料	290
第 11 章 激光 Raman 光谱法	291
11.1 概论	291
11.2 基本原理	292
11.2.1 Raman 散射与 Raman 位移	292
11.2.2 Raman 光谱图与 Raman 光强度	293
11.2.3 退偏比	294
11.2.4 Raman 光谱与红外吸收光谱的比较	295
11.3 激光 Raman 光谱仪	297
11.3.1 色散型 Raman 光谱仪	297
11.3.2 傅里叶变换 Raman 光谱仪	298
11.4 激光 Raman 光谱法的应用	299
11.4.1 定性分析	299
11.4.2 定量分析	300
11.4.3 其他 Raman 光谱法	300
思考、练习题	301
参考资料	302
第 12 章 核磁共振波谱法	303
12.1 核磁共振基本原理	303
12.1.1 原子核的自旋和磁矩	303
12.1.2 核磁矩的空间量子化	305
12.1.3 核磁共振的条件	305
12.2 化学位移	306
12.2.1 屏蔽常数	306
12.2.2 化学位移的定义	307
12.3 自旋-自旋偶合	309
12.3.1 自旋-自旋偶合和偶合常数 J	309
12.3.2 自旋-自旋偶合分裂的规律	311
12.3.3 偶合常数与分子结构的关系	312

12.4	核磁共振谱仪	314
12.4.1	谱仪的基本组件	314
12.4.2	连续波 NMR 谱仪	315
12.4.3	脉冲傅里叶变换 NMR 谱仪	316
12.4.4	波谱仪的三大技术指标	317
12.4.5	NMR 谱仪的近期进展	318
12.5	一维核磁共振氢谱	320
12.5.1	核磁共振氢谱的特点	320
12.5.2	氢谱中影响化学位移的主要因素	320
12.5.3	氢谱中偶合常数的特点	323
12.5.4	氢谱的解析	325
12.6	一维核磁共振碳谱(^{13}C NMR)	326
12.6.1	^{13}C NMR 的特点	327
12.6.2	碳谱中影响化学位移的主要因素	327
12.6.3	碳谱中的偶合现象	331
12.6.4	碳谱的解析	331
12.7	二维核磁共振波谱简介	333
12.7.1	二维 NMR 波谱概况	333
12.7.2	二维核磁共振波谱的分类	335
12.8	核磁共振应用简介	337
12.8.1	核磁共振在有机化学中的应用	337
12.8.2	核磁共振在聚合物研究中的应用	337
12.8.3	核磁共振在石油化学中的应用	337
12.8.4	核磁共振在生命化学中的应用	337
思考、练习题		338
参考资料		339
第 13 章 电分析化学导论		340
13.1	电化学池	340
13.1.1	电化学池的类型	340
13.1.2	Faraday 过程与非 Faraday 过程	341
13.2	电极/溶液界面双电层	342
13.2.1	双电层的结构及性质	343
13.2.2	充电电流	343
13.3	电极过程的基本历程	344
13.4	电化学池的图解表达式	345

13.4.1 电位符号	345
13.4.2 电池的图解表达式	345
13.5 电极电位	346
13.5.1 电极电位的测定	346
13.5.2 标准电极电位与条件电位	347
13.5.3 电极电位与电极反应的关系	347
13.6 电极的极化	348
13.7 电化学电池中的电极系统	349
13.7.1 工作电极、参比电极、辅助电极与对电极	349
13.7.2 二电极与三电极系统	350
13.8 电流的性质和符号	350
13.9 电分析化学方法概述	351
13.9.1 静态和动态测试方法	351
13.9.2 电分析化学方法的分类	351
13.9.3 电分析化学方法的特点	353
思考、练习题	354
参考资料	356
第14章 电位分析法	357
14.1 概论	357
14.2 电位分析法指示电极的分类	358
14.2.1 第一类电极	358
14.2.2 第二类电极	358
14.2.3 第三类电极	359
14.2.4 零类电极	359
14.2.5 膜电极	360
14.3 参比电极与盐桥	360
14.3.1 参比电极	360
14.3.2 盐桥	362
14.4 离子选择电极	362
14.4.1 膜电位及其产生	363
14.4.2 离子选择电极电位及其电池电动势的测量	364
14.4.3 离子选择电极的类型及其响应机理	364
14.5 离子选择电极的性能参数	373
14.5.1 Nernst 响应斜率、线性范围与检出限	373
14.5.2 电位选择性系数	374

14.5.3	响应时间	375
14.6	定量分析方法	375
14.6.1	pH 的实用定义及其测量	375
14.6.2	分析方法	380
14.6.3	电位法的方法误差	383
14.7	电位滴定法	384
14.7.1	滴定终点的确定	384
14.7.2	滴定反应类型及指示电极的选择	386
14.8	电位分析仪器及软件工具	386
14.8.1	电位计(酸度计)的类型	386
14.8.2	电位计的读数精度和输入阻抗	386
14.8.3	自动电位滴定仪	387
14.8.4	Excel 工具软件应用介绍	388
思考、练习题		391
参考资料		393
第 15 章	伏安法与极谱法	394
15.1	液相传质过程	394
15.1.1	液相传质方式	394
15.1.2	线性扩散传质	395
15.2	扩散电流理论	396
15.2.1	电位阶跃法	396
15.2.2	伏安曲线	397
15.2.3	极限扩散电流	398
15.2.4	扩散层厚度	400
15.3	直流极谱法	400
15.3.1	直流极谱的装置	401
15.3.2	极谱波的形成	402
15.3.3	扩散电流方程	404
15.3.4	极谱定量分析	405
15.4	极谱波的类型与极谱波方程	407
15.4.1	极谱波的类型	407
15.4.2	极谱波方程	409
15.4.3	偶联化学反应的极谱波	410
15.5	脉冲极谱	412
15.5.1	方波极谱法	412

15.5.2 常规脉冲极谱法	413
15.5.3 示差脉冲极谱法	414
15.6 伏安法	414
15.6.1 线性扫描伏安法	415
15.6.2 循环伏安法	417
15.6.3 溶出伏安法	420
15.6.4 伏安法常用的工作电极	422
15.7 强制对流技术	423
思考、练习题	425
参考资料	428
第 16 章 电解和库仑法	429
16.1 概论	429
16.2 电解分析的基本原理	429
16.2.1 电解	429
16.2.2 分解电压和析出电位	430
16.2.3 过电压和过电位	431
16.2.4 电解析出离子的次序及完全程度	433
16.3 电解分析方法及其应用	434
16.3.1 控制电流电解法	434
16.3.2 控制电位电解法	435
16.4 库仑法	437
16.4.1 Faraday 电解定律	437
16.4.2 电流效率	438
16.4.3 控制电位库仑法	438
16.4.4 控制电流库仑分析法	440
16.4.5 微库仑分析法	444
16.4.6 其他库仑分析方法	445
思考、练习题	447
参考资料	449
第 17 章 电分析化学新方法	450
17.1 化学修饰电极	450
17.1.1 化学修饰电极的类型	450
17.1.2 化学修饰电极的功能	451
17.1.3 化学修饰电极表面的传质与电子传递过程	452
17.1.4 化学修饰电极的应用	454