



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

仪器分析



(第四版)

朱明华 胡 坪 编



高等教育出版社
Higher Education Press

(第四版)

朱明华 胡 坪 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。

本书在保持原教材注重基础、精选内容、简明实用等特点及风格的基础上,结合仪器分析学科发展的趋势及国内教学的实际情况,进行了修订。除增加化学发光法、激光拉曼光谱法,对全书其余章节进行了全面修订,增删一些内容,如在 HPLC 中增加蒸发光散射检测器,原子发射光谱中删去火焰光度法,着重介绍全谱直读等离子体光谱仪,删去多道型仪器,对原子荧光光谱法进行了补充,对核磁共振波谱法做了补充,并在 ^{13}C 核磁谱中增加解析示例,在质谱分析中增加质谱-质谱联用技术。

本书可作为高等院校工科各专业仪器分析课程的教材,也可供化学、应用化学及相关专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/朱明华,胡坪编. —4版. —北京:高等教育出版社,2008. 6

ISBN 978-7-04-023925-6

I. 仪… II. ①朱…②胡… 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(2008)第053044号

策划编辑 翟 怡 责任编辑 耿承延 封面设计 于文燕 责任绘图 吴文信
版式设计 余 杨 责任校对 金 辉 责任印制 朱学忠

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 100120
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京明月印务有限责任公司

开 本 787×960 1/16
印 张 28
字 数 510 000

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>
网上订购 <http://www.landracom.com>
<http://www.landracom.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>
版 次 1983年3月第1版
2008年6月第4版
印 次 2008年6月第1次印刷
定 价 32.20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 23925-00

第四版修订说明

本书第三版自2000年7月出版以来,分析化学学科,特别是仪器分析领域进展迅速。同时,我国高等教育事业也在迅速发展。作为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,必须适应形势,与时俱进,尽力满足新形势下对人才培养的要求。

本次修订仍注意保持原教材的特色,按前几版,特别是第三版的编写指导思想、体系和风格,并参照兄弟院校的反馈意见,结合教学改革和实践经验,除新增分子发光分析、激光拉曼光谱分析两章外,对全书各章节进行了全面修订,适当增、删了一些内容,如在气相色谱一章中增加利用色谱工作站输出信号来计算检测器灵敏度的公式及其推导过程,删去记录仪的相关内容;在高效液相色谱一章中增加蒸发光散射检测器;在电位分析法一章的电位滴定法中,增加格氏作图法;在原子发射光谱分析一章删去光谱投影仪、测微光度计、棱镜摄谱仪、火焰光度法,在光电直读光谱一节中删去多通道仪器,着重介绍全谱等离子体光谱仪;在原子吸收光谱法中对原子荧光光谱法作了补充;对核磁共振波谱分析一章做了较多的修改,并增加核磁谱图的解析示例;在质谱分析一章中增加质谱-质谱联用技术。

本次修订工作由朱明华、胡坪进行。其中胡坪修订气相色谱法及高效液相色谱法,并编写分子发光分析法。其余各章由朱明华修订,并对全书进行统稿。

浙江大学陈恒武教授审阅了本修订稿,提出了宝贵的意见和建议。本书根据所提供意见做了修改,特此致以衷心的感谢。

编者

于华东理工大学,上海,200237

2007年 月

第三版修订说明

仪器分析课程在高等学校有关专业中对培养学生分析、解决问题能力和创新精神、掌握现代的研究手段与方法有重要作用。鉴此,这门课程已日益受到重视及加强。另一方面,于世纪之交,对培养适应 21 世纪需要的基础扎实、知识面宽、能力强、素质高的人才,改革教学内容和体系,实现教学内容的现代化,不仅非常必要,而且十分紧迫。本书自 1993 年 3 月修订出版第二版迄今,有关分析方法、技术及仪器等方面都有极为迅速的发展,因而很有必要对本书进行修订,使之能更新内容、反映新进展。

本书修订时注意:(1)考虑到本书使用面较广,仍宜保持原教材的编写指导思想、体系及特点,即作为基础课教材,应保证基础、精选内容,讲清楚所介绍方法的基本原理、特点和应用。注意深入浅出、启发思考,使之适合于基础教学并有利于读者自学。(2)结合国情,研究处理好传统内容和现代内容的关系,努力用现代的观点来审视、选择和组织好传统的教学内容,使之能与现代内容较好地结合起来。

修订时在第二版的基础上,除对全书的一些细节、思考题、习题及参考书目等进行了全面修订外,还适当增、删了一些内容:气相色谱一章中增加罗氏常数及麦氏常数的基本概念及应用、改写了固定液的选择;在高效液相色谱一章中增加荧光检测器、液相制备色谱及毛细管电泳,并对高效液相色谱的应用实例作了一些更换;在电位分析一章中增加组织电极及离子敏场效应晶体管;在伏安分析法一章中增加三电极体系、循环伏安法及阳极溶出一微分脉冲极谱联用;在原子发射光谱分析一章中增加光电直读等离子体发射光谱仪;在原子吸收光谱分析一章中增加塞曼效应背景校正法;在紫外吸收光谱分析一章中增加无机化合物的紫外-可见光吸收光谱;在红外光谱分析一章中增加热释电检测器及汞镉碲检测器;在核磁共振波谱分析一章中增加脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪及 ^{13}C 核磁共振谱;在质谱分析一章中以有机质谱为主,对全章进行了改写,并增加离子阱质谱计以及液相色谱-质谱联用技术。

一如本书在编写前两版时的意图,讨论时所涉及的有关物理学、化学前期课程的基础知识(如光学,电磁学,原子、分子结构,电化学等),宜于通过查阅有关教科书或教学参考书进行思考,本书不再赘述。同时,为了便于阅读参考资料,书中对主要名词注上英文。上述修改处理及内容取舍是否妥当,尚有待实践考验,望读者不吝提出批评、指正意见。

II 第三版修订说明

本修订稿由清华大学郁鉴源、张新荣、邓勃、刘密新审阅。审阅者对书稿提出了宝贵的意见和建议,本书根据所提供的意见作了进一步的修改,改正了不妥之处,特此致以衷心的感谢。

编者

清华大学工程力学系 于华东理工大学,上海,200237

1999年8月

第二版修订说明

自本书 1983 年出版迄今,有关仪器分析方法、技术及仪器等方面都有极为迅速的发展,而学生的基础水平亦在提高。根据各兄弟院校在使用本教材中提出的意见以及编者在教学过程中发现的问题,深感有必要对本书进行修订,使之有利于跟上学科的发展,提高学生的基础水平及知识面。

这次修订仍保持原编写本书时的指导思想,即作为基础课教材,应保证基础、精选内容、深入浅出,使之适合于基础仪器分析教学。修订版除对全书的一些细节、思考题、习题及参考书目进行全面修订外,还适当增加了一些新内容:气相色谱一章中增加有关容量因子的概念、色谱分离基本方程式及毛细管柱气相色谱;在高效液相色谱分析一章中增加离子对色谱、离子色谱及二极管阵列检测器;电位分析法与离子选择性电极分析法改名为电位分析法并增加格氏作图纸的应用,删去线性法;极谱分析与伏安滴定法改名为伏安分析法并增加单扫描极谱法;在发射光谱分析一章中增加有关电感耦合等离子体焰炬的内容;在红外吸收光谱分析中则增加了傅里叶变换红外分光光度计的基本原理。本书采用了国家法定计量单位。

修订稿由高等学校工科分析化学课程教学指导小组成员施荫玉副教授审阅并对书稿提出了宝贵的意见和建议,特此致谢。

衷心欢迎读者对修订版中存在的不妥之处,提出批评指正,不胜感谢。

编 者

于华东化工学院,上海

1992 年 2 月

序

随着科学技术的发展,仪器分析的应用日益普遍。为了适应我院化学专业开设仪器分析课程的需要,曾于1976年编写了《仪器分析》讲义。经过三届本科生的试用,并采纳了兄弟院校提出的宝贵意见,对原讲义进行了修改、补充,现予以出版,希望能在教学、科研和生产上起一点作用。

现代仪器分析方法包括的范围很广。编者在取舍内容时,主要考虑到工科院校设置化学专业所具有的一些特点,没有完全参照1980年5月审订的综合大学化学专业《仪器分析教学大纲》的要求。显然,这样的考虑,还有待于实践的考验,希望读者不吝提出指正意见。

作为基础课教材,编者的主观愿望是试图从分析化学的角度出发,讲清楚所介绍的各种仪器分析方法的基本原理、特点和适用范围,并注意做到精简内容,深入浅出,使之适合于基础仪器分析教学,教学时数(包括实验)约为90学时。由于本课程通常是在修完物理、物理化学等课程后开设的,因此在讨论时所涉及的有关物理、物理化学的基础知识(如光学、电磁学、电化学等),本书将不再赘述,读者若有需要,可查阅有关教科书或教学参考书。

本书由成都科技大学高华寿教授初审。华东化工学院汪葆浚教授、成都科技大学高华寿教授、华南工学院宋清教授、华东纺织工学院韩葆玄教授及浙江大学宣国芳副教授复审。华东化工学院邵令娴副教授通读了全部书稿并提出宝贵意见。本书第十一章核磁共振波谱法系根据邵令娴副教授编写的讲义修改而得。华东化工学院分析测试中心张文洁为本书绘制了部分插图底稿,谨在此致以深切的谢意。限于编者的水平及教学经验,书中错误欠妥之处在所难免,希望读者批评指正。

编 者

于华东化工学院,上海

1982年10月

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：100120

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录	
第 1 章 引言	1
第 2 章 气相色谱分析	4
§ 2-1 气相色谱法概述	4
§ 2-2 气相色谱分析理论基础	8
§ 2-3 色谱分离条件的选择	17
§ 2-4 固定相及其选择	24
§ 2-5 气相色谱检测器	34
§ 2-6 气相色谱定性方法	46
§ 2-7 气相色谱定量方法	49
§ 2-8 毛细管柱气相色谱法	55
§ 2-9 气相色谱分析的特点及其应用范围	60
思考题与习题	61
参考文献	64
第 3 章 高效液相色谱分析	66
§ 3-1 高效液相色谱法的特点	66
§ 3-2 影响色谱峰扩展及色谱分离的因素	67
§ 3-3 高效液相色谱法的主要类型及其分离原理	70
§ 3-4 液相色谱法固定相	77
§ 3-5 液相色谱法流动相	80
§ 3-6 高效液相色谱仪	82
§ 3-7 高效液相色谱分离类型的选择	92
§ 3-8 高效液相色谱法应用实例	93
§ 3-9 液相制备色谱	99
§ 3-10 毛细管电泳	104
思考题与习题	109
参考文献	109
第 4 章 电位分析法	110
§ 4-1 电分析化学法概要	110
§ 4-2 电位分析法原理	111
§ 4-3 电位法测定溶液的 pH	112

§ 4-4	离子选择性电极与膜电位	114
§ 4-5	离子选择性电极的选择性	117
§ 4-6	离子选择性电极的种类和性能	119
§ 4-7	测定离子活(浓)度的方法	130
§ 4-8	影响测定的因素	135
§ 4-9	测试仪器	138
§ 4-10	离子选择性电极分析的应用	139
§ 4-11	电位滴定法	140
§ 4-12	电位滴定法的应用和指示电极的选择	143
	思考题与习题	147
	参考文献	148
第 5 章	伏安分析法	150
§ 5-1	极谱分析的基本原理	150
§ 5-2	扩散电流方程式——极谱定量分析基础	155
§ 5-3	半波电位——极谱定性分析原理	157
§ 5-4	干扰电流及其消除方法	162
§ 5-5	极谱分析的特点及其存在的问题	164
§ 5-6	极谱催化波	165
§ 5-7	单扫描极谱法	168
§ 5-8	方波极谱	172
§ 5-9	脉冲极谱	176
§ 5-10	溶出伏安法	177
§ 5-11	单指示电极安培滴定(极谱滴定)	179
§ 5-12	双指示电极安培滴定(永停滴定)	182
§ 5-13	双指示电极电位滴定	184
	思考题与习题	186
	参考文献	187
第 6 章	库仑分析法	188
§ 6-1	法拉第电解定律及库仑分析法概述	188
§ 6-2	控制电位电解法	189
§ 6-3	控制电位库仑分析法	191
§ 6-4	恒电流库仑滴定(库仑滴定)	193
§ 6-5	库仑滴定的特点及应用	195
§ 6-6	自动库仑分析	197
	思考题与习题	200

参考文献	200
第7章 原子发射光谱分析	201
§ 7-1 光学分析法概要	201
§ 7-2 原子发射光谱分析的基本原理	202
§ 7-3 光谱分析仪器	203
§ 7-4 光谱定性分析	210
§ 7-5 光谱定量分析	216
§ 7-6 光谱半定量分析	221
§ 7-7 光电直读等离子体发射光谱仪	222
§ 7-8 原子发射光谱分析的特点和应用	223
思考题与习题	224
参考文献	225
第8章 原子吸收光谱分析	227
§ 8-1 原子吸收光谱分析概述	227
§ 8-2 原子吸收光谱分析基本原理	228
§ 8-3 原子吸收分光光度计	236
§ 8-4 定量分析方法	248
§ 8-5 干扰及其抑制	250
§ 8-6 测定条件的选择	260
§ 8-7 灵敏度、特征浓度及检出限	262
§ 8-8 原子吸收光谱分析法的特点及其应用	263
§ 8-9 原子荧光光谱法	264
思考题与习题	267
参考文献	269
第9章 紫外吸收光谱分析	270
§ 9-1 分子吸收光谱	270
§ 9-2 有机化合物的紫外吸收光谱	272
§ 9-3 无机化合物的紫外及可见光吸收光谱	279
§ 9-4 溶剂对紫外吸收光谱的影响(溶剂效应)	280
§ 9-5 紫外及可见光分光光度计	281
§ 9-6 紫外吸收光谱的应用	282
思考题与习题	287
参考文献	288
第10章 红外吸收光谱分析	289
§ 10-1 红外吸收光谱分析概述	289

§ 10-2	红外吸收光谱的产生条件	290
§ 10-3	分子振动方程	292
§ 10-4	分子振动的形式	294
§ 10-5	红外光谱的吸收强度	297
§ 10-6	红外光谱的特征性,基团频率	298
§ 10-7	影响基团频率位移的因素	307
§ 10-8	红外光谱定性分析	311
§ 10-9	红外光谱定量分析	314
§ 10-10	红外光谱仪	314
§ 10-11	傅里叶变换红外光谱仪	317
§ 10-12	试样的制备	321
	思考题与习题	323
	参考文献	324
第 11 章	激光拉曼光谱分析	325
§ 11-1	拉曼光谱原理	325
§ 11-2	拉曼光谱与红外光谱的关系	328
§ 11-3	激光拉曼光谱仪	333
§ 11-4	激光拉曼光谱的应用	339
	思考题与习题	341
	参考文献	342
第 12 章	分子发光分析	343
§ 12-1	分子发光分析概述	343
§ 12-2	荧光和磷光分析基本原理	344
§ 12-3	荧光和磷光分析仪	352
§ 12-4	荧光分析法和磷光分析法的特点与应用	353
§ 12-5	化学发光分析	355
	思考题与习题	356
	参考文献	356
第 13 章	核磁共振波谱分析	358
§ 13-1	核磁共振原理	358
§ 13-2	核磁共振波谱仪	364
§ 13-3	化学位移和核磁共振图谱	367
§ 13-4	自旋偶合及自旋裂分	374
§ 13-5	一级谱图的解析	378
§ 13-6	高级谱图和简化谱图的方法	381

§ 13-7 ^{13}C 核磁共振谱	385
思考题与习题	391
参考文献	392
第 14 章 质谱分析	393
§ 14-1 质谱分析概述	393
§ 14-2 质谱仪器原理	394
§ 14-3 双聚焦质谱仪	401
§ 14-4 四极滤质器、离子阱质谱计及飞行时间质谱计	403
§ 14-5 离子的类型	406
§ 14-6 质谱定性分析及谱图解析	410
§ 14-7 质谱定量分析	416
§ 14-8 气相色谱-质谱联用(GC-MS)	416
§ 14-9 液相色谱-质谱联用(LC-MS)	419
§ 14-10 质谱-质谱联用(MS-MS)	424
思考题与习题	426
参考文献	426
索引	427

第1章

引言

Preface

仪器分析法是以测量物质的物理性质为基础的分析方法。由于这类方法通常需要使用较特殊的仪器,故得名“仪器分析”。随着科学技术的发展,分析化学在方法和实验技术方面都发生了深刻的变化,特别是新的仪器分析方法不断出现,且其应用日益广泛,从而使仪器分析在分析化学中所占的比重不断增长,并成为现代实验化学的重要支柱。因此,仪器分析的一些基本原理和实验技术,已成为化学工作者所必须掌握的基础知识和基本技能。

几乎物质的所有物理性质,都可应用于分析化学上。表1-1列举了一些可用于分析目的的物理性质及仪器分析方法的分类。显然,此表是不完全的,但由此可对仪器分析方法的依据及分类有一概括性的初步认识。

表1-1 可用于分析目的的物理性质及仪器分析方法的分类

方法的分类	被测物理性质	相应的分析方法
光学分析法	辐射的发射	发射光谱法(X射线、紫外、可见光等),火焰光度法,荧光光谱法(X射线、紫外、可见光),磷光光谱法,放射化学法
	辐射的吸收	分光光度法(X射线、紫外、可见光、红外),原子吸收法,核磁共振波谱法,电子自旋共振波谱法
	辐射的散射	浊度法,拉曼光谱法
	辐射的折射	折射法,干涉法
	辐射的衍射	X射线衍射法,电子衍射法
	辐射的旋转	偏振法,旋光色散法,圆二色性法
电化学分析法	半电池电位	电位分析法,电位滴定法
	电导	电导法
	电流-电压特性	极谱分析法
	电荷量	库仑法(恒电位、恒电流)
色谱分析法	两相间的分配	气相色谱法,液相色谱法
热分析法	热性质	热导法,热焓法
其他	质荷比	质谱法
	核性质	中子活化分析

仪器分析用于分析试样组分(成分分析),其优点是操作简便而快速,对于含量很低(如质量分数为 10^{-8} 或 10^{-9} 数量级)的组分,则更有其独特之处。另一方面,绝大多数仪器是将被测组分的浓度变化或物理性质变化转变成某种电性能(如电阻、电导、电位、电容、电流等),这样就易于实现自动化和连接电子计算机。因此仪器分析具有简便、快速、灵敏、易于实现自动化等特点。对于结构分析(研究物质的分子结构或晶体结构),仪器分析法(如红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、质谱法、X射线衍射法、电子能谱法等)也是极为重要和必不可少的工具。

生产的发展和科学的进步,特别是进入 21 世纪,生命科学、环境科学、材料科学等发展的势头强劲,对分析化学提出了新的要求和挑战,不仅在准确度、灵敏度和分析速度等方面提出更高的要求,而且还不断提出很多新课题。一个重要的方面是要求分析化学能提供更多、更复杂的信息。例如在新材料的基础理论研究及应用上,除了要分析试样中的痕量甚至超痕量杂质外,还要求得到元素在微区试样中的结合态及空间分布状态。前者可以采用发射光谱分析、原子吸收分光光度分析等解决,后者则促进了微区、表面分析技术(电子探针、离子探针等)的研究。又如血浆中钙的测定,除用经典的方法将试样破坏后测定其总钙量外,临床化学更感兴趣的是直接在血浆中测定钙离子的活度,钙离子选择性电极的设计就是应此需要而进行的。检测各种试样,特别是复杂体系中的化学物质和某些特定元素的不同化学形态的含量及其在生态环境中的分布和迁移规律,无疑是十分重要的。可见近代分析化学的任务已不仅仅是解决物质的成分问题,而且要提供有关组分的价态、络合状态、元素与元素间的联系、结构上的细节、元素在微区中的空间分布等更多的信息。而这些信息大部分是需要用物理方法才能取得的,所以仪器方法的重要性是显而易见的,因而其发展十分迅速。现代科学技术发展的特点是学科之间相互交叉、渗透和各种新技术的引入、应用等,这就促进了学科的发展,使之不断开拓新领域、新方法。例如由于采用了等离子体、傅里叶变换、激光、微波等新技术,使得各种光谱分析进入蓬勃发展时期,出现了电感耦合等离子体发射光谱、等离子体质谱、傅里叶变换红外光谱、傅里叶变换核磁共振波谱、激光拉曼光谱、激光光声光谱等。如前所述,由于现代科学技术的发展,试样的复杂性、测量难度、要求信息量及响应速度在不断提高,这就给分析化学带来十分艰巨的任务和挑战。显然,采用一种分析技术,常不能满足要求。将几种方法结合起来,其中特别是将分离技术(气相色谱法、高效液相色谱法)和鉴定方法(质谱分析、红外光谱分析等)结合组成的联用分析技术,不仅有可能将它们的优点汇集起来,取长补短,起到方法间的协同作用,从而提高方法的灵敏度、准确度以及对复杂混合物的分辨能力,而且还可获得两种手段各自单独使用时所不具备的某些功能,因而联用分析技术已成为当前仪器分析方法发展的主要方向之一。应该特别指出的是计算机技术对仪器分析的发展影

响极大。微机已成为现代分析仪器一个不可分割的部件。在分析工作者指令控制下,使仪器自动处于优化的操作条件完成整个分析过程,进行数据采集、处理、计算(平均值、噪声扣除、基线校正等),直至动态 CRT 显示和最终曲线报表。前述傅里叶变换技术的应用和联用分析技术等,没有计算机是不可能实现的。现在由于计算机性能价格比的大幅度提高,已采用功能完善的 PC 计算机,随着硬件和软件的平行发展,分析仪器将更为智能化、微型化、高效和多用途。

但是还应该指出,仪器分析方法用于成分分析,仍具有一定的局限性,除了由于各种方法本身所固有的一些原因外,还有一个共同点,就是它们的准确度不够高,相对误差通常在 10^{-2} 数量级,有的甚至更高。这样的准确度对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,就不能达到像滴定分析法和重量法所具有的那样高的准确度。因而在方法的选择上,必须考虑到这一点。此外,在进行仪器分析之前,时常要用化学方法对试样进行预处理(如富集和除去干扰杂质等);同时,仪器分析一般都需要以标准物进行校准,而很多标准物需要用化学分析方法来标定。而且在进行复杂物质的分析时,往往不是用一种方法,而是综合应用几种方法。因此化学方法和仪器方法是相辅相成的。在使用时应根据具体情况,取长补短,互相配合。当然,随着科学技术的发展,必将出现更多的可以替代化学分析方法的仪器方法。

现代仪器分析方法的种类繁多并在不断发展中,根据我国目前的实际情况,作为基础,本书将讨论其中最为常用的一些方法。

- (1) 色谱分析法 气相色谱法、高效液相色谱法;
- (2) 电化学分析法 电位分析法、伏安分析法、库仑分析法;
- (3) 光学分析法 原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法、激光拉曼光谱法、分子发光光谱法;
- (4) 核磁共振波谱法;
- (5) 质谱分析法。