



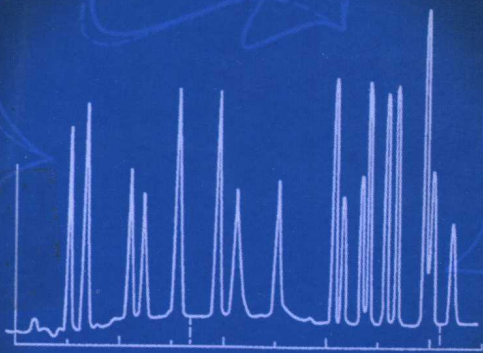
教育部师范教育司组织编写

中学教师进修高等师范本科(专科起点)教材

专升本

仪器分析

曾泳淮 主编



高等教育出版社

教育部师范教育司组织编写
中学教师进修高等师范本科(专科起点)教材

仪 器 分 析

曾泳淮 主编
闫吉昌 江崇球 宋丹丹 编

高等教育出版社

内容提要

本书是教育部师范教育司组织编写、中学教师进修高等师范本科(专科起点)的化学专业的仪器分析教材。

本书根据教育部中学教师进修高等师范本科(专科起点)教学计划编写,内容包括两大部分。第一部分为课堂讲授部分,共分16章,对光谱分析、电化学分析、色谱分析和质谱分析等常用的各种仪器分析方法的基本原理、仪器结构、方法特点及应用范围作了简明扼要的阐述。根据本学科的发展,还对某些仪器分析方法的最新进展作了简要的介绍。每章附有思考题、习题和本章小结。书末附有部分习题的参考答案。第二部分为实验,对15个基础仪器分析实验作了详尽的讲解。

本书除可作为化学专业专科起点进修本科的仪器分析课程的教材,也可供高等院校化学、应用化学专业和其他高等理工科院校的相关专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/曾泳淮主编. —北京:高等教育出版社, 2003.4

ISBN 7-04-011977-3

I. 仪... II. 曾... III. 仪器分析 IV. 0657

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第110777号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市东城区沙滩后街55号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100009	网 址	http://www.hep.edu.cn
传 真	010-64014048		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	北京中科印刷有限公司		
开 本	850×1168 1/32	版 次	2003年4月第1版
印 张	16.625	印 次	2003年4月第1次印刷
字 数	410 000	定 价	20.80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

前 言

本书是参照教育部师范教育司《中学教师进修师范本科(专科起点)教学计划》编写的。全书分为两个部分。第一部分为课堂讲授部分,共分16章。第二部分为实验部分,包括15个基础仪器分析实验。为了使本书能适应师范专升本教育教学的实际需要,体现在职、成人及“专升本”教育的特点,在编写时着重注意了以下一些问题。

1. 力求体现少而精、简而明、内容新的特点。以阐述各种仪器分析方法的基本理论、基本仪器和基本应用为重点,注重基本技能和解决实际问题能力的培养和训练,为今后从事教学和研究工作打下良好的基础。

2. 考虑到学科发展的需要和适应各校不同的教学要求,本书在传统的光分析、电分析、色谱分析等仪器分析方法的基础上,加强了有机化合物结构分析和分子特效分析的内容。分子发光分析法、核磁共振波谱法和质谱法等章的内容,在广度和深度上均较教学计划规定的内容有所扩充。此外,还适当反映了一些仪器分析发展的较新内容,如光电直读等离子体发射光谱仪;化学修饰电极、超微电极和光谱电化学;高效毛细管电泳、离子色谱及超临界流体色谱;色-质联用和快原子轰击离子源(FAB)等。

3. 对于数学公式,省去了繁杂的推导过程,着重于对其所得结论的物理意义、单位和使用条件及应用范围的阐明。

4. 力求条理清晰、重点突出、概念准确;各大类方法编写了导论,讲述了必要的准备知识;注意归纳对比,以利于阅读和理解。

5. 文字力求通俗易懂、深入浅出,便于自学。正文中引入一些计算实例,各章附有简明的小结,书末附有部分习题参考答案。

参加编写的有北京师范大学曾泳淮(第1章、第9~12章),山东师范大学江崇球(第2~4章、第8章),华中师范大学宋丹丹(第5~6章),东北师范大学闫吉昌(第7章、第13~16章)。最后由曾泳淮通读全书并修改、整理、定稿。

本书初稿由北京大学叶宪曾教授审阅,对书稿提出了许多宝贵的意见和修改建议。高等教育出版社耿承延同志为本书的出版付出了辛勤的劳动,责任编辑应丽贞同志对本书的手稿进行了极为细致的全面的加工,并对一些内容的修改提出了看法。在此一并致以衷心的感谢。

限于编者的学识和水平,谬误和疏漏在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2002年12月

本课程讲授总学时为 54 学时,实验总学时为 36 学时,建议作如下分配(表 1、表 2):

表 1 仪器分析课程学时分配

课程内容	学时分配					实验
	脱产	业余	函授			
			面授	自学	合计	
绪 论	1	1	1	2	3	
光学分析法导论	1	1	1	2	3	
原子发射光谱法	4	4	3	6	9	6
原子吸收光谱法	4	4	3	6	9	3
紫外－可见吸收光谱法	4	4	3	6	9	3
红外光谱法	4	4	3	6	9	3
核磁共振波谱法	5	5	3	6	9	3
分子发光分析法	3	3	2	4	6	3
电化学分析法导论	2	2	1	2	3	
电位分析法	5	5	3	6	9	3
电解与库仑分析法	2	2	1	2	3	3
伏安法和极谱法	6	6	4	8	12	3
色谱法导论	4	4	3	6	9	
气相色谱法	4	4	3	6	9	6
高效液相色谱法	1	1	1	2	3	
质谱法	4	4	3	6	9	
合 计	54	54	38	76	114	36

表 2 仪器分析所需主要仪器一览表

仪器名称	需要数量 台/100 人	仪器名称	需要数量 台/100 人
1. 摄谱仪	2	7. pH 计	2
2. 原子吸收分光光度计	2	8. 气相色谱仪	1
3. 紫外分光光度计	2	9. 红外吸收光谱仪	1
4. 单扫描示波极谱仪	2	10. 核磁共振波谱仪	1
5. 库仑计	2	11. 高效液相色谱仪	1
6. 离子活度计	2	注:仪器型号和规格由各校自行选购	

责任编辑	应丽贞
封面设计	张楠
责任绘图	朱静
版式设计	张岚
责任校对	胡晓琪
责任印制	宋克学

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》。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。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。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话:(010) 84043279 13801081108

传 真:(010) 64033424

E-mail:dd@hep.com.cn

地 址:北京市东城区沙滩后街 55 号

邮 编:100009

目 录

第 1 章 绪论	1
1-1 化学分析与仪器分析	1
1-2 仪器分析的分类	2
1-3 仪器分析的特点	4
1-4 21 世纪的仪器分析	5
第 2 章 光学分析法导论	7
2-1 电磁辐射的基本性质	7
2-2 光学分析法的分类	9
2-3 光谱法仪器	13
思考题与习题	23
本章小结	23
第 3 章 原子发射光谱法	25
3-1 原子发射光谱法概述	25
3-2 基本原理	27
3-3 仪器	32
3-4 分析方法	44
思考题与习题	53
本章小结	54
第 4 章 原子吸收及原子荧光光谱法	56
4-1 原子吸收光谱法概述	56
4-2 基本原理	59
4-3 仪器	66
4-4 分析方法	75
4-5 干扰及其抑制方法	81
4-6 灵敏度与检出限	86
4-7 原子荧光光谱法	89
思考题与习题	92
本章小结	94

第 5 章 紫外 - 可见吸收光谱法	96
5-1 紫外 - 可见吸收光谱法概述	96
5-2 朗伯 - 比尔定律	100
5-3 有机化合物的紫外 - 可见吸收光谱	106
5-4 紫外 - 可见分光光度计	114
5-5 紫外 - 可见吸收光谱法的应用	117
思考题与习题	123
本章小结	124
第 6 章 红外光谱法	126
6-1 红外光谱法概述	126
6-2 红外光谱法基本原理	129
6-3 基团频率与分子结构的关系	136
6-4 红外光谱仪	145
6-5 红外光谱样品的制备	148
6-6 红外光谱法的应用	150
思考题与习题	155
本章小结	157
第 7 章 核磁共振波谱法	159
7-1 核磁共振的基本原理	160
7-2 弛豫过程	165
7-3 化学位移	167
7-4 自旋耦合和自旋裂分	174
7-5 一级谱及高级谱	177
7-6 核磁共振波谱仪	184
7-7 核磁共振波谱法的应用	189
7-8 ^{13}C 核磁共振波谱简介	192
思考题与习题	193
本章小结	198
第 8 章 分子发光分析法	201
8-1 分子荧光和磷光分析法	201
8-2 化学发光分析法	216
思考题与习题	218
本章小结	220
第 9 章 电化学分析法导论	222

9-1 化学电池	222
9-2 电极电位	226
9-3 液体接界电位	233
9-4 电极的极化和超电位	235
9-5 电极类型	236
思考题与习题	241
本章小结	242
第 10 章 电位分析法	244
10-1 电位法测量溶液的 pH	245
10-2 离子选择性电极的响应机理	254
10-3 离子选择性电极的主要类型	256
10-4 离子选择性电极的性能参数	265
10-5 直接电位法	268
10-6 电位滴定法	275
思考题与习题	279
本章小结	281
第 11 章 电解与库仑分析法	283
11-1 电解分析的基本原理	284
11-2 电解分析方法及其应用	288
11-3 库仑分析的基本原理	291
11-4 库仑分析方法及其应用	293
思考题与习题	299
本章小结	300
第 12 章 伏安法和极谱法	302
12-1 经典极谱法的基本原理	302
12-2 极谱定量分析基础——尤考维奇方程式	309
12-3 干扰电流及其消除方法	311
12-4 极谱定量分析方法	317
12-5 极谱定性分析的依据——半波电位	320
12-6 单扫描极谱法	326
12-7 循环伏安法	331
12-8 脉冲极谱法	335
12-9 电分析化学的新进展	339
思考题与习题	351

本章小结	354
第 13 章 色谱法导论	356
13-1 色谱法基本概念	356
13-2 色谱法基本理论	362
思考题与习题	371
本章小结	373
第 14 章 气相色谱法	376
14-1 气相色谱仪	376
14-2 气相色谱固定相	378
14-3 气相色谱最佳实验条件的选择	383
14-4 气相色谱检测器	388
14-5 气相色谱法定性、定量分析及应用	398
思考题与习题	403
本章小结	406
第 15 章 高效液相色谱法	408
15-1 高效液相色谱法分类	409
15-2 高效液相色谱法流动相	417
15-3 高效液相色谱仪	418
15-4 高效毛细管电泳	422
15-5 超临界流体色谱法	424
思考题与习题	428
本章小结	429
第 16 章 质谱分析法	431
16-1 质谱法概述	431
16-2 质谱仪	432
16-3 离子的类型	442
16-4 质谱法的应用	446
16-5 色谱-质谱联用技术	453
思考题与习题	456
本章小结	458
仪器分析实验	460
实验 1 原子发射光谱定性分析	460
实验 2 火焰原子吸收光谱法测定自来水中的钙和镁	463
实验 3 荧光分析法测定维生素 B ₂	465

实验 4	紫外吸收光谱法间接测定食品添加剂乳酸亚铁中 Fe^{3+} 含量	469
实验 5	聚苯乙烯、苯甲酸和苯乙酮的红外光谱的测绘	471
实验 6	酸度计主要性能检验和溶液 pH 的测定	473
实验 7	电位滴定法测定碘离子浓度	478
实验 8	氟离子选择性电极测定饮用水中的氟	481
实验 9	库仑滴定法测定痕量砷	484
实验 10	直流极谱法测定混合金属离子溶液中的镉	488
实验 11	单扫描示波极谱法测定痕量铅	490
实验 12	色谱柱温对保留值的影响	493
实验 13	氢火焰离子化检测器性能的测试	495
实验 14	茶叶中咖啡因的高效液相色谱测定	497
实验 15	核磁共振波谱法鉴定典型的氢质子	500
主要参考文献		503
附录		507
附录 1	部分习题参考答案	507
附录 2	基本物理常数	513
附录 3	元素的相对原子质量(A_r)表(1997 年)	514
附录 4	国际单位制(SI)的基本单位	515
附录 5	SI 单位制的词头	515
附录 6	原子发射光谱法中各种元素的重要分析线	515
附录 7	原子吸收光谱法中元素的主要吸收线	518

第 1 章 绪 论

分析化学是人们获得物质组成、结构和其他信息的科学,即表征与测量的科学。分析化学在 20 世纪内经历了三次重大的变革。当今分析化学正在成长为一门建立在化学、物理学、数学、计算机科学、精密仪器制造科学等学科之上的综合性的边缘科学——分析科学。1991 年国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC)召开了国际分析科学会议(IUPAC ICAS'91)。会上,大会主席东京大学 E.Niki 教授明确指出:未来的 21 世纪是光明还是黑暗大大地取决于人类在各种信息、能源、资源(材料)、环境和健康领域中科学和技术上取得的进步,而解决这些领域中的问题的关键因素将是分析科学。21 世纪分析化学将面临巨大的挑战和机遇。

1-1 化学分析与仪器分析

分析化学包括化学分析和仪器分析两大部分。以物质的化学反应及其计量关系为基础的分析方法称为化学分析法。其内容包括定性分析、滴定分析和重量分析等方法。测定时一般只需用化学试剂、天平、玻璃器皿和其他普通实验室器具。这类方法发展较早,应用广泛,是分析化学的基础,所以又有经典分析化学之称,主要应用于物质成分的定性分析和定量分析。

仪器分析是以物质的物理和物理化学性质为基础而建立起来的分析方法。其内容十分广泛,测定时除需上述器具外,还需要用到一些较为精密、特殊或昂贵的仪器,故称之为仪器分析法。仪器分析是 20 世纪 40 年代发展起来的一类分析方法。它除用于成分的定性和定量分析之外,还可用于物质的结构、价态和状态分析,

表面、微区和薄层分析,化学反应有关参数的测定以及为其他学科提供各种有用化学信息等。因此,仪器分析不仅是重要的分析测试方法,而且是强有力的科学研究手段,是分析化学的发展方向。

仪器分析是化学专业必修的基础课程之一。通过本课程的学习,使学生能基本掌握常用仪器分析方法的基本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。

1-2 仪器分析的分类

物质的物理或物理化学性质是多种多样的,所以仪器分析内容非常丰富。根据所测量(或分析中所用)物质属性的不同;将常用仪器分析法分为光学分析法、电化学分析法、色谱法、质谱法和热分析法等。

一、光学分析法

光学分析法是根据物质发射的电磁辐射或电磁辐射与物质相互作用而建立起来的一类分析方法的统称。这些电磁辐射包括从 γ 射线到无线电波的所有电磁波谱范围,而不只局限于光学光谱区。因此,属于光学分析法范畴的方法有很多,一般可分为光谱法和非光谱法两大类。

光谱法是通过检测样品光谱的波长和强度来进行分析的。因为这些光谱是物质的原子或分子的特定能级的跃迁所产生的,它带有结构的信息,所以根据特征谱线的波长可以进行定性分析;而光谱强度与物质的含量有关,故可进行定量分析。属于这一类的方法有:原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法、X 荧光光谱法、分子荧光光谱法、分子磷光光谱法、化学发光法和激光拉曼光谱法等。

非光谱法不涉及光谱的测量,亦即不涉及能级的跃迁。它是通过测量电磁辐射与物质相互作用后,某些(如折射、反射、干涉、衍射和偏振等)基本性质的变化来进行分析的。属于这类的方法有:折射法、干涉法、旋光法、X射线衍射法和电子衍射法等。

二、电化学分析法

电化学分析法是根据电化学原理和溶液的电化学性质而建立的一类分析方法。溶液的电化学现象一般发生于化学电池中,所以测量时要将试液构成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、电量的变化等对被测物质进行分析。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法和极谱法等。

三、色谱法

色谱法是利用混合物各组分在互不相溶的两相(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分析方法。用气体作为流动相的称为气相色谱法,用液体作为流动相的称为液相色谱法。

四、其他仪器分析方法

(1) 质谱法。通过将样品转化为运动的气态离子,然后利用离子在电场或磁场中运动性质的差异,将其按质荷比(m/z)大小进行分离记录,即得质谱图。根据谱线的位置和谱线的相对强度来进行分析。

(2) 热分析法。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分析方法。包括热重量法、差热分析法等。

1-3 仪器分析的特点

仪器分析的内容十分广泛,而且各种方法相互比较独立,可以自成体系,每种方法都有自己的特点。然而若将仪器分析作为一个整体与化学分析相比较,则可看出它有如下几个主要特点。

(1) 仪器分析方法的灵敏度高,其绝对灵敏度可达 $1 \times 10^{-9} \text{g}$, 甚至 $1 \times 10^{-12} \text{g}$, 远高于化学分析法。样品用量由化学分析的 mL, mg 级降低到仪器分析的 μL , μg 级,甚至更低。因此,仪器分析比较适合于微量、痕量和超痕量组分的测定。

(2) 仪器分析方法多数选择性比较好。由于许多电子仪器对某些物理或物理化学性质的测试,有较高的分辨能力,可以通过选择或调整测试条件,使对共存组分的测定相互间不产生干扰。

(3) 操作简便,分析速度快,易于实现自动化。一般在数秒或几分钟内就可完成一项测试工作。有些仪器还配有自动记录装置,以及应用微型电子计算机采集和处理数据,这都会使分析工作大大缩短时间,及时报告分析结果,特别适合于控制生产过程的在线分析。

(4) 相对误差较大。多数仪器分析方法相对误差较大,一般为 5% 左右,有的甚至更大。这样的准确度对常量组分的分析显然是不适宜的;但对痕量组分的测定,因其含量极低,还是相当理想的(因为绝对误差较小)。

(5) 适应性强,应用广泛。仪器分析方法种类繁多,方法功能各不相同,所以仪器分析的适应性很强,不仅可以作定性定量分析;还可以用于结构状态、空间分布、微观分布等有关特征分析;还可以进行微区、纵深分析以及遥测、遥控分析等等。

(6) 需要价格比较昂贵的仪器。从仪器分析的特点看,它比化学分析有许多优点,但两者之间并无截然区分的界限。在仪器分析中使用仪器进行测试只是分析过程中的一个重要环节。在进