



北京市高等教育精品教材立项项目

清华大学化学类教材

仪器分析 (第2版)

刘密新 罗国安 张新荣 童爱军 编著



清华大学出版社

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

清华大学化学类教材

仪器分析

(第2版)

刘密新 罗国安 张新荣 童爱军 编著



清华大学出版社

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

本书是在清华大学出版社 1991 年出版的《仪器分析》的基础上,重新审定编写而成的。全书共分 10 章,包括电化学分析法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外光谱法、核磁共振波谱分析、气相色谱法、液相色谱法、质谱分析法和其他仪器分析方法。作为其他分析方法介绍的有 X 荧光光谱法、电子能谱法、感应耦合等离子体质谱法和激光拉曼光谱法。本书对以上各种仪器分析方法的基本原理、仪器结构、实验方法和技术以及实际应用都作了比较详细的介绍。

经专家审查后,本书已列为北京市精品教材。

本书可供大专院校有关专业作为教学用书和参考书,也可供有关专业技术人员和分析工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/刘密新等编著. —2 版. —北京:清华大学出版社,2002
ISBN 7-302-05421-5

I. 仪… II. 刘… III. 仪器分析 IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 025567 号

出 版 者: 清华大学出版社(北京清华大学学研大厦,邮编 100084)

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

责任编辑: 刘明华

印 刷 者: 北京市清华园胶印厂

发 行 者: 新华书店总店北京发行所

开 本: 787×960 1/16 印张: 24.75 字数: 508 千字

版 次: 2002 年 8 月第 2 版 2002 年 8 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-302-05421-5/O·278

印 数: 0001~4000

定 价: 30.00 元

第2版前言

1983年我们曾编写过《现代仪器分析》教材,由清华大学出版社出版,该书发行之后,受到广大读者的欢迎与好评。1986年,国家教委发布了理科化学专业仪器分析教学大纲,根据教学大纲规定的内容,1991年我们又编写了《仪器分析》一书。10年过去了,在这10年中,仪器分析学科发生了很大的变化,很多仪器已经相当普及;出现了很多新的仪器;仪器的应用领域大大扩展。为了体现这些变化,我们对1991年版的《仪器分析》进行了改写。编写《仪器分析》第2版的主要思路是减少常用的中小型仪器的篇幅,增加大中型仪器的内容,以适应目前分析仪器的发展状况。新版内容主要变化如下:将原有电化学部分合并为一章,压缩了部分内容,增加了生物电化学内容;液相色谱法独立成为一章,并包括有毛细管电泳的内容;在其他仪器分析方法一章中,增加了ICP-MS一节,删去了光声光谱法和顺磁共振,并且把拉曼光谱法调整到该章中;在各章中尽量体现新的仪器和新的分析方法。全书共分10章,涉及17种分析仪器。

1991年版的《仪器分析》的作者是邓勃、宁永成、刘密新。邓勃教授已经退休,根据本人意愿,不再参加第2版的编写工作,第2版由刘密新(1章的1.1~1.3节,9章和10章的10.1~10.3节),罗国安(7章、8章),张新荣(2章、3章),童爱军(4章、5章、10章的10.4节),宁永成(6章),冯军(1章的1.2,1.4节)共同完成,并由刘密新负责统编。参加本书审阅工作的有邓勃教授(1,2,3章)、宁永成教授(5章)、陈培榕教授(7,8章)、李隆弟教授(4章)。清华大学出版社对本书的出版给予了大力的支持,在此一并表示感谢。

限于编者的水平与经验,书中难免存在缺点或错误,恳请各位专家与读者提出批评与指正。

作 者

2001年12月于清华大学



1 电化学分析法 1

 1.1 电化学分析法的基础知识 1

 1.1.1 化学电池 1

 1.1.2 电极电位 2

 1.1.3 电极的极化 6

 1.2 电位分析法 7

 1.2.1 参比电极 7

 1.2.2 指示电极 8

 1.2.3 电位法测量仪器 14

 1.2.4 电位分析法 15

 1.3 电质量分析法和库仑分析法 18

 1.3.1 电质量分析法 18

 1.3.2 库仑分析法 21

 1.4 伏安分析法 24

 1.4.1 极谱分析法 25

 1.4.2 循环伏安分析法 35

 1.4.3 电流型生物传感器 37

 习题 39

 参考文献 40

2 原子发射光谱法 41

 2.1 概述 41

 2.2 理论 42

 2.2.1 原子光谱的产生 42

 2.2.2 原子谱线的强度 45

2.3	仪器	47
2.3.1	主要部件的性能与作用	47
2.3.2	原子发射光谱仪的类型	63
2.4	分析方法	66
2.4.1	定性分析	66
2.4.2	半定量分析	67
2.4.3	定量分析	68
2.5	原子发射光谱的干扰与校正	69
2.5.1	光谱干扰	69
2.5.2	非光谱干扰	70
	习题	72
	参考文献	73
3	原子吸收光谱法	74
3.1	概述	74
3.2	理论	75
3.2.1	原子吸收光谱的产生	75
3.2.2	原子吸收光谱的谱线轮廓	75
3.2.3	积分吸收与峰值吸收	77
3.2.4	原子吸收测量的基本关系式	77
3.3	原子吸收光谱仪	79
3.3.1	光源	79
3.3.2	原子化器	81
3.3.3	分光器	83
3.3.4	检测系统	84
3.4	干扰效应及其消除方法	84
3.4.1	干扰效应	84
3.4.2	背景校正方法	85
3.5	原子吸收光谱分析的实验技术	89
3.5.1	测定条件的选择	89
3.5.2	分析方法	91
3.6	原子荧光光谱分析法	91
3.6.1	原子荧光光谱的产生及其类型	92
3.6.2	原子荧光测量的基本关系式	93

3.6.3	原子荧光分析仪器	93
3.6.4	原子荧光光谱分析的应用	94
习题		94
参考文献		95
4	紫外-可见吸收光谱法	96
4.1	概述	96
4.2	紫外-可见吸收光谱的产生	97
4.2.1	分子结构与紫外-可见吸收光谱	97
4.2.2	影响紫外-可见吸收光谱的因素	101
4.3	吸收定律	104
4.3.1	吸收定律	104
4.3.2	吸收定律的适用性	106
4.4	紫外-可见分光光度计	109
4.4.1	紫外-可见分光光度计的基本结构	109
4.4.2	紫外-可见分光光度计的工作原理	111
4.4.3	分光光度计的校正	113
4.5	分光光度测定方法	114
4.5.1	单组分定量测定	114
4.5.2	多组分混合物中各组分的同时测定	116
4.5.3	分光光度滴定	116
4.5.4	差示分光光度法	117
4.5.5	导数分光光度法	118
4.5.6	双波长分光光度法	119
4.6	紫外-可见分光光度法的应用	120
4.6.1	定性分析	120
4.6.2	定量分析	121
4.6.3	平衡常数的测定	121
4.6.4	配合物结合比的测定	123
4.7	分子荧光、磷光和化学发光	125
4.7.1	荧光和磷光的产生	126
4.7.2	发光参数	128
4.7.3	影响物质发光的因素	130
4.7.4	荧光定量关系式	133

4.7.5	荧光和磷光分析仪器	133
4.7.6	荧光和磷光分析的应用	134
4.7.7	化学发光简介	135
	习题	136
	参考文献	137
5	红外光谱法	138
5.1	概述	138
5.1.1	红外光谱法概述	138
5.1.2	红外光谱区域及其应用	138
5.2	红外吸收的基本原理	139
5.2.1	双原子分子振动的机械模型——谐振子振动	140
5.2.2	振动的量子力学处理	141
5.2.3	分子振动方式与振动数	143
5.2.4	振动耦合	145
5.3	红外光谱仪	146
5.3.1	红外光谱仪的组成	146
5.3.2	色散型红外光谱仪	147
5.3.3	傅里叶变换红外光谱仪	148
5.3.4	红外光谱测定中的样品处理技术	151
5.4	红外光谱与分子结构的关系	156
5.4.1	官能团的特征吸收频率	157
5.4.2	影响官能团吸收频率的因素	164
5.5	红外光谱的应用	165
5.5.1	红外谱图解析	165
5.5.2	定量分析应用	167
	习题	168
	参考文献	169
6	核磁共振	170
6.1	核磁共振的基本原理	170
6.1.1	核磁共振的产生	170
6.1.2	弛豫过程	172
6.1.3	核磁共振参数	173

6.2	核磁共振波谱仪	177
6.2.1	脉冲-傅里叶变换核磁共振波谱仪	177
6.3	实验方法和技术	182
6.3.1	样品的制备	182
6.3.2	记录常规氢谱的操作	183
6.3.3	记录常规碳谱的操作	183
6.3.4	记录二维核磁共振谱	184
6.3.5	多重共振	185
6.3.6	动态核磁共振实验	186
6.4	核磁共振氢谱与有机化合物结构的关系	188
6.4.1	化学位移	188
6.4.2	耦合常数	192
6.4.3	谱图解析	192
6.5	核磁共振碳谱与有机化合物结构的关系	195
6.5.1	化学位移	196
6.5.2	耦合常数	197
6.6	二维核磁共振谱	198
6.6.1	同核位移相关谱	198
6.6.2	异核位移相关谱	200
6.6.3	总相关谱	201
6.6.4	2D INADEQUATE	201
6.7	核磁共振的应用	202
6.7.1	核磁共振用于鉴定有机化合物结构	202
6.7.2	核磁共振用于有机化合物定量分析	209
6.7.3	固体高分辨核磁共振谱	210
6.7.4	核磁成像	211
	习题	212
	参考文献	215
7	气相色谱法	217
7.1	概述	217
7.2	气相色谱的基本理论	218
7.2.1	气相色谱常用术语	218
7.2.2	塔板理论	221

7.2.3	速率理论	222
7.2.4	分离条件的选择	224
7.3	气相色谱仪	228
7.3.1	载气系统	228
7.3.2	进样系统	228
7.3.3	检测系统	228
7.3.4	记录和数据处理系统	234
7.4	气相色谱柱	234
7.4.1	气固色谱填充柱	234
7.4.2	气液色谱填充柱	236
7.4.3	毛细管柱	238
7.5	定性与定量分析	241
7.5.1	样品制备	241
7.5.2	定性分析	241
7.5.3	定量分析	244
7.6	毛细管气相色谱	249
7.6.1	毛细管气相色谱的特点	249
7.6.2	毛细管气相色谱进样系统	251
7.6.3	毛细管气相色谱的一些特殊检测器	252
7.7	气相色谱应用及进展	253
7.7.1	衍生化技术	253
7.7.2	裂解色谱技术	254
7.7.3	顶空进样技术	254
7.7.4	二维气相色谱	254
	习题	255
	参考文献	256
8	液相色谱法	257
8.1	概述	257
8.2	高效液相色谱的理论基础	258
8.2.1	液相色谱的速率方程	258
8.2.2	峰展宽的柱外效应	260
8.3	高效液相色谱法的主要类型及分离原理	261
8.3.1	液液分配色谱法	261

8.3.2	液固吸附色谱法	263
8.3.3	离子交换色谱法	263
8.3.4	离子对色谱法	264
8.3.5	离子色谱法	265
8.3.6	空间排阻色谱法	266
8.3.7	高效液相色谱分离类型的选择	267
8.4	高效液相色谱仪	268
8.4.1	高压泵	269
8.4.2	梯度洗脱装置	269
8.4.3	进样装置	270
8.4.4	色谱柱	270
8.4.5	检测器	271
8.5	高效液相色谱固定相	276
8.5.1	液液分配色谱法及离子对色谱法固定相	276
8.5.2	液固吸附色谱法固定相	278
8.5.3	离子交换色谱法固定相	279
8.5.4	排阻色谱法固定相	279
8.5.5	手性固定相	280
8.6	高效液相色谱流动相	281
8.6.1	流动相选择的一般方法	281
8.6.2	液液分配色谱流动相	282
8.6.3	液固吸附色谱流动相	285
8.6.4	离子交换色谱流动相	285
8.6.5	空间排阻色谱流动相	286
8.7	制备液相色谱	287
8.7.1	制备液相色谱和分析型液相色谱的差异	287
8.7.2	液相色谱制备方法	288
8.8	毛细管电泳	289
8.8.1	毛细管电泳的基本原理	290
8.8.2	毛细管电泳的特点	291
8.8.3	毛细管电泳的分离模式	291
8.8.4	毛细管柱技术	294
8.8.5	毛细管电泳检测器	294
8.9	液相色谱的应用及进展	295

8.9.1	高效液相色谱分离条件的优化	295
8.9.2	二维色谱及联用技术	296
8.9.3	毛细管电泳和微流控芯片的最新进展	297
	习题	297
	参考文献	298
9	质谱分析法	299
9.1	概述	299
9.2	有机质谱仪	300
9.2.1	有机质谱仪的结构与工作原理	300
9.2.2	气相色谱-质谱联用仪	313
9.2.3	液相色谱-质谱联用仪	316
9.2.4	其他类型的质谱仪	322
9.2.5	质谱仪的性能指标	323
9.3	质谱解析的基础知识	325
9.3.1	EI 质谱中的各种离子	325
9.3.2	常见有机化合物的质谱	330
9.3.3	EI 质谱的解释	334
9.3.4	软电离源质谱的解释	339
9.4	质谱分析方法	340
9.4.1	GC-MS 分析方法	340
9.4.2	LC-MS 分析方法	343
9.5	质谱技术的应用	345
	习题	345
	参考文献	347
10	其他仪器分析方法	348
10.1	X 射线荧光光谱分析	348
10.1.1	X 射线荧光光谱分析的基本原理	348
10.1.2	X 射线荧光光谱仪	350
10.1.3	定性定量分析方法	355
10.2	电子能谱分析	357
10.2.1	电子能谱分析的基本原理	357
10.2.2	电子能谱仪	359

10.2.3 电子能谱分析的应用.....	361
10.3 无机质谱分析.....	365
10.3.1 感应耦合等离子体质谱仪的组成及工作原理.....	365
10.3.2 ICP-MS 的分析方法及应用	367
10.4 拉曼光谱法.....	369
10.4.1 拉曼光谱法简介.....	370
10.4.2 拉曼及瑞利散射机理.....	371
10.4.3 拉曼光谱参数.....	372
10.4.4 拉曼光谱仪.....	375
10.4.5 拉曼光谱的应用.....	376
习题.....	377
参考文献.....	378
缩略语.....	379

1 电化学分析法

电化学分析法(electroanalytical chemistry)是仪器分析的一个分支。它是使待测对象组成一个化学电池,通过测量电池的电位、电流、电导等物理量,实现对待测物质的分析。根据测定物理量的不同,电化学分析法又分为电位分析法、库仑分析法、伏安分析法等。

1.1 电化学分析法的基础知识

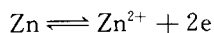
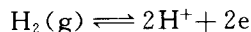
1.1.1 化学电池

简单的化学电池(electrochemical cell)是由两组金属-溶液体系组成的。每一个化学电池有两个电极。分别浸入适当的电解质溶液中,用金属导线从外部将两个电极连接起来,同时,使两个电解质溶液接触,构成电流通路。电子通过外电路导线从一个电极流到另一个电极,在溶液中带正、负电荷的离子从一个区域移动到另一个区域以输送电荷,最后在金属-溶液界面处发生电极反应,即离子从电极上取得电子或将电子交给电极,发生氧化还原反应。

如果两个电极浸在同一个电解质溶液中,这样构成的电池称为无液体接界电池(图 1.1(a));如果两个电极分别浸在用半透膜或烧结玻璃隔开的或用盐桥连接的两种不同的电解质溶液中,这样构成的电池称为有液体接界电池(图 1.1(b))。用半透膜或烧结玻璃隔开或用盐桥连接两个电解质溶液,是为了避免两种电解质溶液的机械混合,同时又能让离子通过。

在化学电池内,发生氧化反应的电极称为阳极,发生还原反应的电极称为阴极。在图 1.1 所示的化学电池中,阳极和阴极上所发生的氧化还原反应如下:

在阳极上



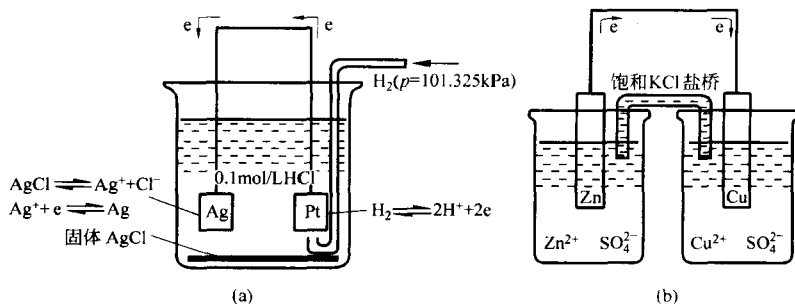
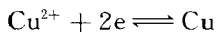
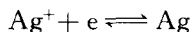


图 1.1 电化学电池

(a) 无液体接界电池 (b) 有液体接界电池

在阴极上



在上述化学电池内,单个电极上的反应称为半电池反应。若两个电极没有用导线连接起来,半电池反应达到平衡状态,没有电子输出;当用导线将两个电极连通构成通路时,有电流通过,构成原电池。为了简化起见,常用符号来表示化学电池。图 1.1 所示的化学电池可用符号表示如下:



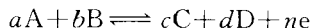
用符号表示化学电池,习惯将阳极写在左边,阴极写在右边。两边的垂线表示金属与溶液的相界。此界面上存在的电位差,称为电极电位。中间的垂线表示不同电解质溶液的界面。该界面上的电位差,称为液体接界电位。它是由于不同离子扩散经过两个溶液界面时的速度不同导致界面两侧阳离子和阴离子分布不均衡而引起的。若两电解质溶液用盐桥连接,则用两条垂线表示。用这样两条线表示液体接界电位已完全消除。

1.1.2 电极电位

金属可以看成是由离子和自由电子组成的。

金属离子以点阵排列,电子在其间运动。如果我们把金属,例如锌片,浸入合适的电解质溶液(如 ZnSO_4)中,由于金属中 Zn^{2+} 的化学势大于溶液中 Zn^{2+} 的化学势,锌就不断溶解下来进入溶液中。 Zn^{2+} 进入溶液中,电子被留在金属片上,其结果是在金属与溶液的界面上金属带负电,溶液带正电,两相间形成了双电层,建立了电位差,这种双电层将排斥 Zn^{2+} 继续进入溶液,金属表面的负电荷对溶液中的 Zn^{2+} 又有吸引,形成了相间平衡电

极电位(electrode potential)。对于给定的电极而言,电极电位是一个确定的常量,对于下述电极反应:



电极电位可表示为

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (1.1)$$

式中, E 为电极电位(V); $E^{\ominus}$ 为标准电极电位(V); R 为气体常数, $R = 8.31441 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度(K); n 为参与电极反应的电子数; F 为法拉第常数, $F = 96486.7 \text{ C}/\text{mol}$; α 为参与化学反应各物质的活度。

式(1.1)是电极电位的基本关系式。如果以常用对数表示,并将有关常数值代入,式(1.1)可写为

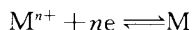
$$E = E^{\ominus} - \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_C^c \alpha_D^d}{\alpha_A^a \alpha_B^b} \quad (25^{\circ}\text{C}) \quad (1.2)$$

式(1.2)即著名的能斯特(W. H. Nernst)方程。

当溶液很稀时,活度可近似用浓度代替,上式可定为

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.059}{n} \lg \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.3)$$

如果电极反应为



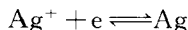
根据式(1.2),在 25°C 时有

$$E = E_{M, M^{n+}}^{\ominus} - \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_M}{\alpha_{M^{n+}}} \quad (1.4)$$

金属离子活度 $\alpha_M = 1$, 则上式可定为

$$E = E_{M, M^{n+}}^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \alpha_{M^{n+}} \quad (1.5)$$

若是 Ag 丝插入 AgNO_3 中,则电极反应为



那么,在 25°C 时的电极电位为

$$E = E_{\text{Ag}, \text{Ag}^+}^{\ominus} + 0.059 \lg \alpha_{\text{Ag}^+} \quad (1.6)$$

如果电极体系是由金属、该金属的难溶盐和该难溶盐的阴离子组成,如 $\text{Ag}-\text{AgCl}-\text{KCl}$ 电极体系,电极反应为



当存在 AgCl 时,银离子活度 α_{Ag^+} 将由溶液中氯离子活度 α_{Cl^-} 和氯化银的溶度积 K_{AgCl} 来决定。

$$K_{\text{AgCl}} = \alpha_{\text{Ag}^+} \alpha_{\text{Cl}^-} \quad (1.7)$$

代入(1.6)式可得

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0591 \lg K_{\text{AgCl}} - 0.0591 \lg \alpha_{\text{Cl}^-} \\ E &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus - 0.0591 \lg \alpha_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (1.8)$$

当 α_{Cl^-} 一定时,其电极电位是稳定的,可以代替标准氢电极作为参比电极(见 1.2.1 节)

单个的电极电位是无法测量的,因为当用导线连接溶液时,又产生了新的溶液与电极的界面,形成了新的电极,这时测得的电极电位实际上已不再是单个电极的电位,而是两个电极的电位差了。同时,只有将欲研究的电极与另一个作为电位参比标准的电极组成原电池,通过测量该原电池的电动势,才能确定所研究的电极的电位。原电池的电动势为

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{阴}} - E_{\text{阳}} + E_j - IR \quad (1.9)$$

式中, $E_{\text{阴}}$ 是阴极电极电位, $E_{\text{阳}}$ 是阳极电极电位, E_j 是液体接界电位, IR 是溶液的电阻引起的电压降。可以设法使 E_j 和 IR 降至忽略不计,这样,上式可简化为 $E_{\text{电池}} = E_{\text{阴}} - E_{\text{阳}}$ 。如果 $E_{\text{阴}}$ 或 $E_{\text{阳}}$ 是一个已知的电极电位,那么,由测得的电池电动势减去已知的电极电位,即可求得另一个电极的电位。已知电极电位的电极,可以采用标准氢电极,也可以采用作为二级标准电极的银-氯化银电极和甘汞电极。表 1.1 列出了若干电极的标准电极电位。

表 1.1 25℃ 时的标准电极电位

电 极	电极反应	$E^\ominus / \text{V}$
$\text{Li}^+ \text{Li}$	$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	-3.045
$\text{Rb}^+ \text{Rb}$	$\text{Rb}^+ + \text{e} = \text{Rb}$	-2.925
$\text{Cs}^+ \text{Cs}$	$\text{Cs}^+ + \text{e} = \text{Cs}$	-2.923
$\text{K}^+ \text{K}$	$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	-2.925
$\text{Ra}^{2+} \text{Ra}$	$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ra}$	-2.916
$\text{Ba}^{2+} \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ba}$	-2.906
$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	-2.866
$\text{Na}^+ \text{Na}$	$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	-2.714
$\text{La}^{3+} \text{La}$	$\text{La}^{3+} + 3\text{e} = \text{La}$	-2.522
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2.363
$\text{Be}^{2+} \text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e} = \text{Be}$	-1.847
$\text{HfO}_2, \text{H}^+ \text{Hf}$	$\text{HfO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Hf} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.7
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	-1.662
$\text{Ti}^{2+} \text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ti}$	-1.628
$\text{Zr}^{4+} \text{Zr}$	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e} = \text{Zr}$	-1.529
$\text{V}^{2+} \text{V}$	$\text{V}^{2+} + 2\text{e} = \text{V}$	-1.186