

新世纪高等师范院校专业系列教材



仪器分析

主编 许金生



南京大学出版社

XINSHIJI

DENGSHIFANYUANXIAOZHUANYEXILIEJIAOCAI

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析 / 许金生主编. —南京: 南京大学出版社, 2002. 7

新世纪高等师范院校专业系列教材

ISBN 7 - 305 - 03945 - 4

I. 仪... II. 许... III. 仪器分析—师范大学—教材 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 056426 号

丛 书 名 新世纪高等师范院校专业系列教材
书 名 仪器分析
主 编 许金生
出版发行 南京大学出版社
社 址 南京市汉口路 22 号 邮编 210093
电 话 025 - 3596923 025 - 3592317 传真 025 - 3303347
网 址 www. njupress. com
电子函件 nupress1@public1. ptt. js. cn
经 销 全国新华书店
印 刷 南京曼德印刷有限公司
开 本 880×1230 1/32 印张 11 字数 292 千
版 次 2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月第 1 次印刷
印 数 1—2000
ISBN 7 - 305 - 03945 - 4/TH · 10
定 价 16.00 元

* 版权所有,侵权必究

* 凡购买南大版图书,如有印装质量问题,请在所购图书销售部门联系调换



随着我国科教兴国战略的进一步实施,教师教育改革与发展“十五”规划的全面展开,全国教师教育结构稳步调整,教师教育资源逐步重组,以现有师范院校为主体的教师教育体系不断完善。就师范学院层次而言,我国 2002 年已有师范学院 70 所;另有 28 所师范专科学校通过合并升格为综合学院,仍然保留教师教育的职能与任务。随着办学规模的迅速拓展,一般师范院校普教在校生数均在五千至万人左右。无论是有四十年办学历史的老校,还是刚刚由师专、教院等为基础升格的新校,都面临诸多的困惑与挑战:一、原有的办学模式制约因素。传统的师范院校满足于培养“灌输”型的教师,师范院校的课程设置与教材基本上立足于“够用”这一标准,在前瞻性、系统性等方面比较欠缺。二、区域空间制约因素。传统师范院校往往

满足于为本地区范围培养人才,缺乏交流与流动,与当前涌现的跨地区,甚至是国际性的人才培养方式和培养需求严重不适应。三、规模与质量等矛盾性制约因素。在高等教育规模发展的同时,迫切要求办学水平和办学质量的提高,而课程和教材往往是决定质量的关键性因素。传统的师范院校在课程建设、课程开发以及教材建设方面投入不足、重视不够。四、新技术、新时代发展的挑战。网络技术的发展,校园网的普及,网上学校和网络课程的出现,这些对传统师范教育模式无疑会带来冲击。显然,传统师范教育中教材内容陈旧和滞后,已经不能适应日新月异的形势发展需要,也不适应教师和学生的教与学的要求。因此,必须研究和解决高等师范院校课程与教材面临的这些共同性问题。

高等师范院校的课程与教材关系到人才培养的规格与质量,也是高等师范院校教学建设和教学改革的突破口。教师、学生、课程这三个要素中,教师主导和学生主体必然以课程作为中介性载体。“课程”内容不是凝固不变的,而是随时代、社会、教师、学生等因素的变化而不断改变。课程开发的核心不在于创造出更多的课程,而是充分挖掘课程内涵,拓展课程边际,不断更新课程内容,更加贴近学生。而所有这些都必须通过教材体现出来。由此可见,教材在高等师范院校教育教学中具有极其重要的地位和作用。

2001年3月,国家教育部在《关于“十五”期间普通高等教育教材建设与改革的意见》的文件中,要求各高校“以邓小平理论为指导,全面贯彻国家的教育方针和科教兴国战略,面向现代化、面向世界、面向未来,认真贯彻全国第三次教育工作会议精神,深化教材改革,全面推进素质教育。加强组织领导,加大资金投入;实施精品战略,抓好重点规划,注重专业配套,促进推广选用”。

为了贯彻教育部《关于“十五”期间普通高等教育教材建设与改革的意见》、《基础教育课程改革纲要(试行)》、《义务教育课程设置实验方案》,加强教师培养、培训工作的针对性与主动性,推进高等师范院校课程设置与开发,推进课程建设与教材建设,立足“师范学院”这

一特殊而庞大的办学层次,围绕师范院校责无旁贷的服务属性,全国十二个省(自治区)二十余所师范院校与南京大学出版社联合攻关,组成“新世纪高等师范院校课程开发与教材建设研究”课题组和《新世纪高等师范院校专业系列教材》编委会,致力于课程设置、课程结构、课程内容与教材特色的研究,探索并建立适应本层次院校办学实际的人才培养课程结构、课程内容和教材建设体系。通过校际合作,学科互补,明确高等师范学院课程的基本结构和主要标准,推出真正适合本科层次、又不同于综合性师范大学的系列教材。本课题已获得江苏省政府教育科学“十五”规划课题立项、全国教育科学“十五”规划课题立项,同时也得到了教育部领导、教育部师范司领导的高度重视和大力支持。

在课题研究的基础上,我们提出了《新世纪高等师范院校专业系列教材》的编写宗旨和编写原则。首先,要本着“守正出新”的精神,坚持学术规范,坚持实事求是的科研态度,系统介绍本学科的基本知识,广泛吸收目前已有的优秀研究成果,在“守正”的基础上力求挖掘新资料,提出新问题,发现新视角,彻底转变传统教材只考虑教师“教”,不研究学生“学”,不注意培养学生探索精神、自学能力和创新能力的倾向,体现基础性、学术性、前沿性和探索性的统一。其次,要具有针对性。要面向高等师范院校(主要是刚升格的高等师范学院)这一个特殊的教学层面,根据这一层面的师资和学生的实际情况开展教材编写工作,处理好难易程度的关系、“守正”与“出新”的关系、基础课与专业课的关系、中等教育与高等教育如何衔接的关系、师范性与非师范性的关系。针对本层次院校学生的不同需求,在平实、实用的基础上,引导学生进入学术研究领域;同时,重视基础教育课程改革的进展,关注中小学教材的变革和不同版本,并做出呼应和对策。第三,“精品战略”与“人才战略”互动发展。每种教材的主编一般由在学术上有较高造诣的教授或博士担任,参编者一般为副教授或硕士。通过课题研究,推动高质量教材的编写;通过教材的编写,进一步培养、选拔本层次院校的学科带头人,使得教材建设和人才建

设两方面都取得丰硕的成果。

最后,我们热忱地欢迎全国师范院校的专家学者参加本课题的共同研究,对《新世纪高等师范院校专业系列教材》提出宝贵意见,让我们一起开创我国高等师范教育美好的明天!

新世纪高等师范院校专业系列教材编委会

2002年6月

新世纪高等师范院校专业系列教材

编 委 会

学 术 顾 问 王德滋 孙义燧 袁振国

朱小蔓 谢安邦

编 委 会 主 任 周建忠 任天石

编委会副主任 左 健

编委会成员 (按姓氏笔画为序)

王兴林 左 健 任天石

许金生 刘 建 刘海涛

刘焕彬 吴孝成 陈江风

余三定 金鑫荣 周建忠

赵大宇 赵立兴 郭 永

熊术新 黎大志 薛家宝

戴修法

目 录

绪 论	1
第一章 光学分析法导论	6
第一节 光学分析法的依据及分类	6
第二节 电磁辐射	6
第三节 原子光谱和分子光谱	11
思考题与习题	13
第二章 紫外-可见分光光度法	14
第一节 概述	14
第二节 光的吸收定律——Lambert - Beer 定律	19
第三节 紫外-可见分光光度计	24
第四节 紫外-可见分光光度法分析条件的选择	30
第五节 测定方法及其应用	36
思考题与习题	42
第三章 红外分光光度法	44
第一节 概述	44
第二节 红外分光光度法的基本原理	46
第三节 红外分光光度计	62
第四节 红外吸收光谱分析技术及其应用	67
思考题与习题	77
第四章 原子发射光谱法	79

第一节	概述	79
第二节	原子发射光谱分析的理论基础	82
第三节	原子发射光谱分析仪	87
第四节	原子发射光谱分析方法	102
	思考题与习题	107
第五章	原子吸收光谱法	110
第一节	概述	110
第二节	基本原理	111
第三节	原子吸收光谱仪	116
第四节	原子吸收光谱分析方法	125
第五节	原子吸收光谱法的特点、应用及发展	133
	思考题与习题	134
第六章	电分析化学法导论	137
第一节	电分析化学法的种类和特点	137
第二节	化学电池	138
第三节	电极电位和条件电位	142
第四节	电极的种类	144
	思考题与习题	146
第七章	电位分析法	148
第一节	电位法测定溶液 pH 值	148
第二节	离子选择性电极	154
第三节	直接电位分析法	165
第四节	电位滴定法	172
	思考题与习题	177
第八章	电解和库仑分析法	180
第一节	电解分析的基本原理	181
第二节	电解分析方法及其应用	189
第三节	库仑分析法	192

思考题与习题·····	201
第九章 极谱及溶出伏安分析法·····	203
第一节 概述·····	203
第二节 极谱分析的基本原理·····	204
第三节 极谱定量分析方法·····	208
第四节 极谱波的类型及其方程式·····	217
第五节 几种新型极谱和伏安分析法·····	225
思考题与习题·····	235
第十章 色谱法导论·····	238
第一节 色谱法分类·····	238
第二节 色谱分离过程及常用术语·····	241
第三节 色谱法基本理论·····	245
思考题与习题·····	247
第十一章 气相色谱法·····	248
第一节 概述·····	248
第二节 气相色谱分析的基本原理·····	249
第三节 气相色谱仪·····	254
第四节 气相色谱分离条件的选择·····	269
第五节 气相色谱定性和定量分析·····	273
思考题与习题·····	279
第十二章 高效液相色谱法·····	282
第一节 概述·····	282
第二节 固定相与流动相·····	283
第三节 高效液相色谱仪·····	287
第四节 高效液相色谱法的应用·····	297
思考题与习题·····	301
第十三章 其它仪器分析方法简介·····	303
第一节 核磁共振波谱法·····	303

第二节 质谱分析法.....	310
第三节 分子发光分析法.....	317
第四节 X射线荧光分析法.....	324
思考题与习题.....	331
部分习题参考答案.....	332
主要参考书目.....	334
后 记.....	336

绪 论

一、仪器分析的基础和分类

仪器分析(instrumental analysis)是以测定物质的物理性质或物理化学性质及其变化为基础而建立起来的一类分析方法。这类方法通常需要利用电子或光学等比较复杂和特殊的仪器。

物质能够用于仪器分析的物理性质和物理化学性质很多。归纳起来,不外乎四大类型:其一为光学性质,其二为电化学性质,其三为在两相中被分配或被吸附的性质,其四为其它性质。根据这一分类方式,可对应地将现代仪器分析方法分为光学分析法、电分析化学法、色谱分析法和其它分析方法四大类。表 1 分类列出了现代仪器分析中常用物质的物理性质和物化性质及其对应的仪器分析方法。

表 1 常用仪器分析方法及分类

被测物性质	相应的仪器分析方法	方法类别
发射光	原子发射光谱法、原子荧光光谱法、分子磷光法、化学发光法、X 射线荧光法等	光学分析法 (光谱法)
吸收光	紫外-可见分光光度法、原子吸收光谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法等	

续 表

被测物性质	相应的仪器分析方法	方法类别
对光散射	浊度分析法、拉曼散射法	} 光学分析法 (非光谱法)
对光折射	折射法、干涉法	
对光衍射	X射线衍射法、电子衍射法	
对光旋转	偏振法	
电位	电位分析法、电位滴定法	} 电分析化学法
电导	电导分析法	
电流-电压特性	溶出伏安法、极谱分析法、	
电量	库仑法	
两相中的分配	气相色谱法、液相色谱法	色谱法
热性质	热导法、差热法	} 其它方法
质荷比	质谱法	

二、仪器分析的特点

与化学分析(chemical analysis)相比,仪器分析具有以下特点:

(一) 灵敏度高,样品用量少

仪器分析一般都具有较高的灵敏度,方法的绝对检出限都在微克(10^{-6} g)数量级以下,有的方法可以达到 10^{-15} g;相对检出限一般均可达到微克每毫升($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$),有些方法甚至可达到皮克每毫升($\text{pg} \cdot \text{ml}^{-1}$),可以方便地用于痕量($<0.01\%$)组分的测定。许多仪器分析方法对固体样品的用量只需要数毫克乃至数微克;对液体样品的用量只需数微升乃至数纳升。因此可以有效地用于微量(0.1~10mg 或 0.01~1ml)分析和超微量($<0.1\text{mg}$ 或 $<0.01\text{ml}$)分析。

(二) 选择性好

大多数仪器分析方法可以通过选择或调整实验条件而测定待测组分,共存组分不会产生干扰。在某些情况下,通过选择适当的

测定条件还可以实现对多种共存组分的同时测定,为组成复杂的样品分析提供了有力手段。

(三) 分析效率高

很多试样经预处理后可直接用仪器进行测定,仅需数分钟乃至数十秒钟便可获得分析结果。大多数仪器分析方法分析效率高,例如流动注射火焰原子吸收光谱法 1h 内可完成 120 多个试样的测定。这一特点,十分适用于批量样品的迅速分析。

(四) 应用广泛

化学分析一般只能用于离线的成分分析。而仪器分析因其方法较多,功能各不相同,既可以用于定性(qualitative),又可以用于定量(quantitation);不但可以用于成分分析,而且可以用于价态、形态和结构分析,还可以用于表面微区分析、遥测分析、无损分析、在线及活体分析等。故在对生物活体组织、考古、产品仿制等实际分析工作中可充分发挥其优越性。

(五) 相对误差较大

仪器分析较化学分析确有许多优点,但其方法的准确度一般不如化学分析法。化学分析的相对误差小于 0.2%,而仪器分析的相对误差大都在 1%以上,有的甚至高达 10%。所以仪器分析一般不宜用作常量和高含量组分的分析测定。

此外,仪器分析所需仪器设备一般都比较复杂,价格昂贵,因此它远不如化学分析法那样易于普及和推广。

三、仪器分析的发展

第二次世界大战之后,物理学和电子学的应用与发展,使仪器分析迅速崛起,彻底改变了经典分析化学的格局并使之产生了一个质的飞跃。数十年来,仪器分析为世界的科技进步和经济发展起到了难以估量的推动作用。同时,仪器分析方法本身也随着现

代科学技术的进步和社会经济的发展而日趋进步和完善。科学技术的日新月异,材料科学、生命科学、信息科学和计算机等科学技术的迅速发展,为仪器分析不断发展提出了新的机遇和挑战。现代仪器分析方法必须不断变革、创新,才能适应科学技术进步的需要,满足人类未来对分析方法所提出的更高的要求。从总的趋势来看,仪器分析的发展应是全方位和多样性的,主要应在以下几个方面要有新的突破:

(一) 提高分析方法的灵敏度

现代仪器分析方法涉及的大多数分析试样中待测组分的含量很低,要使分析结果准确可靠,就必须设法提高分析方法的灵敏度。提高灵敏度的途径除了改善仪器的结构和性能以外,还可以通过许多新方法、新技术的应用来达到目的。例如,在光谱和质谱分析中采用激光(laser)技术;将多元配合物和增效试剂应用于光化学分析、电分析化学和色谱分析;在荧光分析中引入表面活性剂(surfactant)等方法,均可以达到提高灵敏度之目的。

(二) 提高检测方法的选择性

现代仪器分析所用的样品复杂,共存组分多,且待测物含量甚微,故要求仪器分析的检测方法应有较强的选择性。提高选择性的途径很多。例如,分析测定前对待测组分的分离与富集(separation and concentration);选择性试剂的筛选;色谱分析中具有特殊功能的固定相;高效分离柱及高灵敏、高选择性的检测器等新技术的应用;色谱、质谱和光谱等手段的结合等,都可以提高对复杂样品中待测组分分析的选择性。

(三) 各种联用技术的应用

各类分析方法的联用是仪器分析发展的一大热点,尤其是分离与检测方法的联用。联用技术(coupling technique)集多种方法于一体,能够充分发挥各种方法的协同作用,顺利完成复杂样品的分离与分析。自从有机质谱和有机色谱仪联用率先推出以后,各

种联用技术应运而生。气相、液相或超临界液相色谱等色谱技术和质谱及核磁、傅立叶红外、原子吸收等光谱技术相结合,充分发挥出色谱的分离效能和质谱与光谱识别可靠的互补优势,实现了对待测组分高效、准确的分离与分析。

(四) 测试的自动化和智能化

计算机在仪器分析中的广泛应用,实现了仪器操作和数据处理的自动化,既简化了繁琐的手工操作,又扩展了分析方法的应用范围,提高了分析结果的准确度。计算机模拟人的智能处理分析中的复杂问题,对现代仪器分析进行条件优选和图谱解析,大大提高了仪器分析效率和实用性。

(五) 在线与实时分析

现有的仪器大多只能进行离线(off line)分析检测,其分析结果不能反映测试样品的瞬时实情。而现代科学技术迫切要求人们了解生产、生态和生命等动态过程的实情,以便随时采取措施保证产品质量,提高生产效率,保护生态环境,提高人们的健康水平甚至及时挽救生命。故建立实时(real time)、在线(on line)、原位(in situ)、在体(in vivo)等仪器分析方法,是仪器分析变革的主要内容之一,也是本世纪分析化学发展的主流。

(六) 分析范围不断拓宽,层次加深

仪器分析虽然只有几十年的历史,但它已涉及到自然界和人类社会的各个领域。尤其在物质结构的表征和测定、表面与微区分析、形态分析和表征等方面完成了许多卓有成效的工作。但随着材料科学、生命科学、环境科学的进一步发展,对仪器分析的研究与表征方法提出了新的要求,因而仪器分析从广度和深度都面临更严峻的挑战。

可以深信,随着社会的进步,科学技术的发展,仪器分析必将不断得到相适应的发展,并为人类征服自然、改造自然、推动社会进步和经济发展发挥更大的作用。

第一章 光学分析法导论

第一节 光学分析法的依据及分类

光学分析法(optical analysis)是根据物质发射或吸收的电磁辐射以及电磁辐射与物质相互作用为基础而建立起来的分析方法,它被分为光谱分析法和非光谱分析法。

光谱分析法以电磁辐射的波长和强度作为测定的特征信号。根据电磁辐射的本质,可将光谱法分为原子光谱法和分子光谱法;根据电磁辐射能量的传递方式,可将光谱法分为吸收光谱法、发射光谱法和 Raman(散射)光谱法。

非光谱法不涉及对电磁辐射波长和强度的测定,而是基于物质与电磁辐射相互作用引起电磁辐射在传播方向或物质某些物理性质的改变来进行分析的方法。可见,无论是光谱分析法还是非光谱分析法都与电磁辐射密不可分。

第二节 电磁辐射

一、电磁辐射的性质

电磁辐射(electromagnetic radiation)是一种不需要任何物质作传播媒介的能量。它在空间的传播速度极快(在真空中传播速