

632

0657-42

H31

21 世纪高等院校教材

仪器分析原理

何金兰 杨克让 李小戈 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书根据教育部“仪器分析教学大纲”及素质教育的要求,将仪器分析的内容分为四篇,22章:光学分析篇;电化学分析篇;分离分析篇;数据处理与分析应用篇。在编排方式上,打破了单个分析仪器逐一描述的格局,将分析仪器从方法原理到仪器结构,从数据处理到信息应用进行归类综述。在强调综合对比的同时,突出仪器方法之间的联系与区别。

在数据处理部分增加了模式识别基础,综合应用部分增加了剖析基础等方面的内容。

本书的特点是打破仪器分析教材的传统写法,按分析仪器的光、电、色三大物理属性,按方法原理、仪器结构、操作数据处理和综合应用的次序编写;融合共性、对比个性,删去重复、减少篇幅;结构合理、逻辑性强、信息量大、内涵丰富,有突破、有创新。

本书可作为综合大学、师范院校化学化工专业及相关专业的教材或教学参考书,也可供有关的科技及分析工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析原理/何金兰,杨克让,李小戈 编著. —北京:科学出版社,2002.8
(21世纪高等院校教材)

ISBN 7-03-010575-3

I. 仪… II. ①何… ②杨… ③李… 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(2002)第 051949 号

责任编辑:操时杰/责任校对:陈丽珠
责任印制:安春生/封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)
2002年8月第一次印刷 印张:33 1/2
印数:1—3 000 字数:640 000

定价:40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

20 世纪 80 年代初期,仪器分析已作为综合大学化学专业的基础课程.20 多年来,随着分析仪器的逐渐普及,仪器分析技术不断地发展更新,它在经济建设中的作用日见突出,在分析化学中的地位已与当年不可同日而语.与此同时,仪器分析教材的内容也在不断地丰富扩充.

作为本科学生基础课教材,仪器分析教材在内容上必须保证学生对主要的、常用的分析仪器的方法原理、性能特点、操作应用有基本的掌握,还必须让学生对仪器分析方法的总体有全面的认识,让学生对各类仪器分析方法之间的联系与区别有透彻地了解.作为本科基础课教材必须引导学生既见树木又见森林,既能牢固掌握细节,又能充分了解整体.

实际上,各种分析仪器在方法原理、仪器结构以及信号处理等方面有很多相同相似之处.如光学分析方法中的选频技术、光电转换技术、信号放大技术等等,几乎在现有的各种光谱技术中都是相似或相同的.只有让学生全面了解各分析仪器之间的共性与联系,才有助于学生从整体上认识仪器分析方法的本质,加深学生对分析仪器个体的掌握;提高学生综合运用分析仪器的能力.本书正是从这一点入手,打破单个分析仪器逐一描述的格局,将分析仪器从方法原理到仪器结构,从数据处理到信息应用等都进行了归类综述.同类分析技术,将方法原理归并在一起讨论,突出了方法原理上的联系与区别;仪器结构归类描述,可以删去各仪器结构相同部分的赘述;所有仪器方法的应用归并在一起讨论,便于培养学生综合运用分析仪器的能力,避免学生对分析仪器的应用只停留在“单打一”的水平上.这样做,在形式上好像使各种仪器分析方法的完整性受到损害;但实际上,却使学生在综合对比的教学过程中,在全面掌握仪器分析方法总体的同时,对分析仪器个体的掌握更为透彻.

另外,为了训练和培养学生的综合归纳能力,对青年学生的创新能力进行理性化引导,本书习题部分增加了少量总结归纳、设计想象类思考题.这类思考题多是引导学生对已学过的知识进行对比总结的基础上,充分发挥其科学的想象能力;其答案不是惟一的,但却有科学与否,合理与否之分.

由于编者水平有限,缺点错误在所难免,恳请读者批评指正!

编 者

2001 年 11 月

目 录

前言

第 0 章 绪论	1
§ 0.1 分析化学中的仪器分析方法	1
§ 0.2 仪器分析的类型	2
§ 0.3 仪器分析的一般过程与基本特点	3
§ 0.4 仪器分析的发展	4
参考文献	6

一、光学分析篇

第 1 章 光学分析引论	9
§ 1.1 电磁辐射的基本性质	9
§ 1.2 电磁波谱	11
§ 1.3 电磁辐射与物质的作用过程	12
参考文献	17
习题与思考题	17
第 2 章 原子光谱分析	19
§ 2.1 原子光谱基础	19
§ 2.2 原子发射光谱分析原理	22
§ 2.3 原子吸收光谱分析原理	25
参考文献	29
习题与思考题	30
第 3 章 原子荧光光谱与 X 射线荧光光谱分析	31
§ 3.1 原子荧光分析原理	31
§ 3.2 X 射线荧光光谱分析原理	34
参考文献	42
习题与思考题	42
第 4 章 分子电子光谱分析	43
§ 4.1 紫外-可见吸收光谱法	43

§ 4.2 分子发光分析法·····	53
参考文献·····	72
习题与思考题·····	72
第5章 分子振动-转动光谱 ·····	74
§ 5.1 红外光谱法·····	74
§ 5.2 激光拉曼光谱法·····	93
参考文献·····	97
习题与思考题·····	97
第6章 核磁共振波谱法 ·····	99
§ 6.1 核磁共振原理·····	99
§ 6.2 化学位移与核磁共振谱图·····	103
§ 6.3 自旋耦合与核磁共振精细结构·····	108
参考文献·····	111
习题与思考题·····	112
第7章 光电子能谱法 ·····	115
§ 7.1 X射线光电子能谱法·····	115
§ 7.2 紫外光电子能谱法·····	123
§ 7.3 俄歇电子能谱法·····	126
参考文献·····	129
习题与思考题·····	130
第8章 非光谱分析法 ·····	131
§ 8.1 X射线衍射法·····	131
§ 8.2 折光、旋光和圆二色性法·····	145
参考文献·····	150
习题与思考题·····	151
第9章 光学分析仪引论 ·····	152
§ 9.1 光学分析仪器分类·····	152
§ 9.2 光学分析仪器的主要部件·····	154
参考文献·····	166
习题与思考题·····	166
第10章 发射类光谱仪 ·····	168
§ 10.1 仪器结构·····	168
§ 10.2 仪器类型·····	176
§ 10.3 仪器操作与分析方法·····	179

参考文献	192
习题与思考题	192
第 11 章 吸收类光谱仪	193
§ 11.1 仪器结构	193
§ 11.2 仪器类型	202
§ 11.3 仪器操作	206
§ 11.4 干扰及其消除	214
§ 11.5 样品分析方法	221
参考文献	233
习题与思考题	233
第 12 章 X 射线类分析仪与电子能谱仪	237
§ 12.1 X 射线类分析仪	237
§ 12.2 电子能谱仪	252
参考文献	261
习题与思考题	261
第 13 章 核磁共振波谱仪	262
§ 13.1 仪器结构	262
§ 13.2 核磁共振波谱法的应用	265
参考文献	270
习题与思考题	271
第 14 章 非光谱光学分析仪	273
§ 14.1 折射仪	273
§ 14.2 旋光计和圆二色计	276
参考文献	279
习题与思考题	279

二、电化学分析篇

第 15 章 电化学分析引论	283
§ 15.1 电化学分析方法的分类	283
§ 15.2 化学电池	284
§ 15.3 电极电位	285
§ 15.4 电极的类型	288
§ 15.5 电极的极化与过电压	294
参考文献	296

习题与思考题	297
第 16 章 电化学分析各论	299
§ 16.1 电导分析法	299
§ 16.2 电位分析法	304
§ 16.3 电解和库仑分析法	318
§ 16.4 伏安法和极谱法	329
参考文献	353
习题与思考题	354

三、分离分析篇

第 17 章 色谱分析法	359
§ 17.1 概述	359
§ 17.2 色谱流出曲线及其术语	360
§ 17.3 塔板理论	365
§ 17.4 速率理论	369
§ 17.5 分离度与基本色谱分离方程	374
参考文献	377
习题与思考题	377
第 18 章 色谱类分析仪	380
§ 18.1 仪器结构	380
§ 18.2 色谱固定相	390
§ 18.3 色谱分离条件的选择	402
§ 18.4 仪器性能指标	407
§ 18.5 定性和定量分析	409
§ 18.6 色谱新技术介绍	414
参考文献	420
习题与思考题	420
第 19 章 质谱分析	422
§ 19.1 质谱分析法的原理及基本过程	422
§ 19.2 样品离子化方法	423
§ 19.3 离子峰的主要类型	427
参考文献	432
习题与思考题	433
第 20 章 质谱仪	434

§ 20.1 质谱仪的组成·····	434
§ 20.2 质谱仪的性能指标·····	440
§ 20.3 质谱分析与应用·····	442
参考文献·····	448
习题与思考题·····	448

四、数据处理与分析应用篇

第 21 章 信号与数据处理 ·····	453
§ 21.1 信号处理·····	453
§ 21.2 傅里叶变换·····	457
§ 21.3 基础校正理论·····	460
§ 21.4 化学模式识别初步·····	473
参考文献·····	499
习题与思考题·····	499
第 22 章 分析应用 ·····	501
§ 22.1 分离技术·····	501
§ 22.2 试样组成分析技术·····	511
§ 22.3 试样结构分析技术·····	514
参考文献·····	522
习题与思考题·····	522

第 0 章 绪 论^[1~9]

§ 0.1 分析化学中的仪器分析方法

分析化学是研究物质的组成、状态和结构的科学,是人们认识物质世界的重要手段之一,它包括化学分析和仪器分析两大部分.化学分析是根据物质的化学反应和物质的溶液理论的基础上建立和发展起来的,天平和玻璃器皿等是其主要的分析工具;仪器分析是在物质的物理和物理化学性质的基础上建立发展起来的,掌握、运用各种复杂的分析仪器是仪器分析的基础.但是,经典的化学分析技术,如称量、络合、萃取、显色等等在仪器分析中是不可缺少的基本操作.仪器分析是化学分析的发展,化学分析是仪器分析的基础.在现代分析化学中,两者相辅相成、缺一不可.所以,可以说仪器分析是化学分析中的一种分析方法.

但是,20 世纪 60 年代分析仪器的崛起,使分析化学对物质世界的“认知”产生了一个飞跃,解决了传统的化学分析不能解决的种种难题,如状态分析、结构分析、单细胞分析、表面分析、形貌分析甚至动态分析等等.使自然科学的其他领域如生命科学、环境科学、材料科学、电子科学等得到前所未有的发展.仪器分析在认知物质世界、为其他学科服务的同时,不仅完善更新了仪器分析自身,而且大大丰富完善了分析化学,为现代分析化学奠定了雄厚的学科理论基础——信息理论,使分析化学从“技艺”走向了“科学”,使分析工作者已不仅仅是分析数据的提供者,而是化学信息的提供者.

众所周知,物理学、光学、电子学、计算机科学的发展导致了仪器分析的发生与发展.可以说仪器分析水平在一定程度上能反映科学技术的发展水平.这句话包括了两层含义:其一是说分析仪器是化学、光学、电学、磁学、机械及计算机科学等现代科学综合发展的产物,仪器本身就是科技水平的标志;其二是说能充分利用现代仪器分析技术,全面、准确地认识物质世界,从而进一步促进科学技术的纵深发展.这种对物质世界的认知能力从另一方面反映了科学技术的发展水平.因此,仪器分析作为化学专业本科生必修的基础课程是十分必要的.

§ 0.2 仪器分析的类型

原则上讲,能精确测试的、能表征物质的物理或物理化学性质的参数,都能作为该物质仪器分析的测量依据.按照仪器分析方法的探测信号和接受信号的性质和类别,仪器分析可以分为下列几大类:光学分析法、电化学分析法、分离分析方法.

1. 光学分析法

光学分析法包括光谱法和非光谱法.光谱法是根据待测物质经电磁辐射激励后产生辐射波长和强度的变化而建立起来的分析方法;非光谱法测量的是波长特征以外的光子信息,如光的传播方向、光的偏振特性等等.

不同波长的光子具有不同的能量,与物质作用后,原子或分子内的电子将产生能级跃迁,跃迁能级与光子的能量一一对应,据此而建立的一系列重要的光谱分析方法有:原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法、分子荧光光度法、化学发光法,X射线荧光光谱法、核磁共振和顺磁共振光谱法等等.

波长特征以外的光子信息有光的反射、光的折射、光的干涉、光的衍射、光的偏振等等,据此建立的非光谱分析方法有:折射法、干涉法、散射浊度法,旋光法和X射线衍射法、电子衍射法等.

物质与光的作用产生光电子,测量光电子的特征而建立的分析方法是电子能谱法.由于探测源信号是光信号,广义地讲,它也属于光学分析法.

2. 电化学分析法

电化学分析方法是根据物质在溶液中的电化学性质及其变化建立的分析方法.测量时待测物质必须是化学电池的一部分,探测该电池的某些电化学参数,如电导(电阻)、电极电位、电流、电量等变化来对物质进行分析.根据检测信号不同,又可以细分为电导分析法、电位分析法、电解和库仑分析法以及伏安和极谱法等.

3. 分离分析方法

仪器分析的分离分析方法主要包括色谱学分析法、质谱法和电泳法.

(1)色谱分析法是根据混合物各组分在互不相溶的流动相和固定相中的吸附能力、分配系数或其他亲和力的差异而建立的分离、测定方法.流动相为气体则为气相色谱法,流动相是液体则为液相色谱法.

(2)质谱法是将待测物质置于离子源中被电离而形成带电离子,让离子加速并

通过磁场后,离子将按质荷比(m/z)大小而被分离,形成质谱图.依据质谱线的位置和质谱线的相对强度建立的分析方法称为质谱法.质谱法可以单独使用,也可以和其他分析技术联合使用,如常常和气相色谱法或液相色谱法联用.

(3)电泳法是利用荷电离子(或粒子)的淌度差异建立起来的分离分析技术.在外加电场下,在同一缓冲体系或同一电泳介质中,荷电物质淌度的差异将产生不同的泳动速率,收集并记录不同时间的组分,达到对待测物质分离分析的目的.显然,电泳检测技术可以根据待测物质的物理化学性质来选择,但目前应用最多的是光化学检测技术和电化学检测技术.

§ 0.3 仪器分析的一般过程与基本特点

仪器分析的基本任务是通过表征物质的某些物理和物理化学参数来确证其化学组成、含量或结构.尽管各种分析仪器在测量、表征物质的物理或物理化学参数的形式和方法上各不相同,但仪器分析在信号的获取、信号分析、信号处理等方面有很多相似或相同之处.如图 0.1 所示的分析测试的基本过程对所有的分析仪器都是适用的.

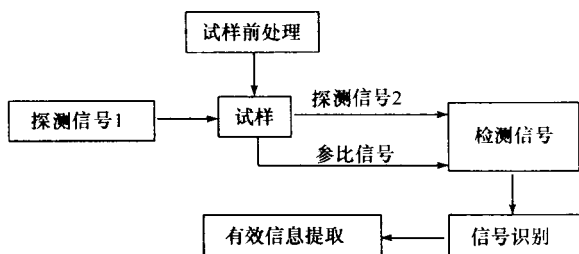


图 0.1 分析测试的一般过程

直接信号的获取仅仅只是分析测试的第一步,对信号的识别与处理,能正确地将检测信号转换为有效的分析信息则是仪器分析的关键,也是仪器分析的最终目的.仪器分析与化学分析除在方法原理上的差异外,最大的差异在于信息量的获取有着质的区别.传统的分析化学采集的数据是极有限的,而现代分析仪器在自动化与计算机控制的基础上,获得的数据是传统的化学分析方法所不能比拟的!但是,对大量的、不同类型的实验数据若不进行科学、系统的分析处理,将不可能获得准确可靠的有效信息!所以仪器分析的自动化与计算机化这两大特点,使分析化学在揭示物质世界的本质上有了质的飞跃.如生命科学中对多肽、蛋白质结构的识别,单细胞生物活体的分析,超导材料的微区分析等,用传统的化学手段是无法对

上述过程有着深刻的认识的. 所以, 现代仪器分析技术要求现代分析工作者在正确获取分析数据的同时, 还应具有正确地认识数据、分析数据、处理数据和利用数据的能力.

§ 0.4 仪器分析的发展

众所周知, 分析化学是在人们认识自然、改造自然的过程中发生与发展的. 同样, 仪器分析也是社会生产力发展的产物. 今后, 分析仪器的发展将仍与社会生产力的发展同步.

第二次世界大战后, 物理学和电子技术的发展逐渐渗透到分析化学中; 原子能工业, 半导体工业以及其他新兴产业的出现, 对分析化学提出了新的分析要求; 同时, 科学技术的进步, 特别是重大的科学发现, 为许多新的仪器分析方法的建立和发展提供了良好的基础. 在这一时期内, 有不少与现代仪器分析技术建立有关的科学家受到国际社会的尊敬, 他们中的代表人物因对科学发展作出重大贡献而荣膺诺贝尔奖(见表 0.1).

表 0.1 获诺贝尔奖的仪器分析项目

获 奖 人	项 目 内 容	获奖年份
W. H. Bragg[英] W. L. Bragg[英]	应用 X 射线研究晶体结构(物理奖)	1915
F. W. Aston[英]	用质谱法发现同位素并用于定量分析(化学奖)	1922
F. Pregl[奥地利]	开创有机物质的微量分析方法(化学奖)	1923
F. Bloch[美] E. M. Purcell[美]	发明核磁的测定方法(物理奖)	1952
A. J. P. Martin[英] R. L. M. Synge[英]	开创气相色谱分析法(化学奖)	1952
J. Heyrovský[捷克]	开创极谱分析法(化学奖)	1959
R. Yalow[美]	开创放射免疫分析法(生理医学奖)	1977
K. M. Siegbahn[瑞典]	发展高分辨率电子光谱学(物理奖)	1981

现代仪器分析已成为分析化学极其重要的组成部分. 20 世纪 80 年代以来, 材料科学、环境科学、生命科学和微电子技术、计算机技术的发展, 使作为化学分析的主体的仪器分析正在经历一次又一次飞跃发展. 自然科学的进步不仅对分析化学提出大量的新课题, 而且科技的飞速发展, 相邻学科之间的相互渗透, 为仪器分析

中的老方法的不断更新、新方法的不断建立提供了物质和技术基础。

生命科学的研究发展,需要对多肽、蛋白质、核酸等生物大分子进行分析,对生物制药进行分析,对微量生物活性物质,如单个细胞内神经传递物质的分析,对生物活体进行分析等。质谱在扩大质量范围、提高灵敏度、软电离技术方面的发展,越来越适用与生物分子及热不稳定化合物的测定。电化学微电极的出现,产生了电化学探针,可以用来检测细胞内的物质,如动物脑神经传递物质的扩散过程,进行活性分析等。高效液相色谱和毛细管电泳的发展为多肽、蛋白质、核酸等生物大分子的分离制备、提纯提供了可能。

材料科学的发展,需要对组成该材料的各类原子的微观、层次的特定排列,空间分布进行分析。表面分析和微量分析当今已日益显得重要。X射线荧光分析、电子能谱分析等是这种分析的重要手段。

红外遥感技术在环境检测(大气污染、烟尘排放),流量监控,导弹与火箭飞行的尾气的组分测定方面具有独特的作用。对河流水体质量进行周期性的监测控制中,电化学的pH计,电导仪,溶解氧及氧化还原的在线传感器起着重大的作用。

仪器的联用技术成为当今仪器分析的重要发展方向。将几种仪器方法结合起来,特别是分离技术(色谱法)和检测方法(红外光谱、质谱、核磁共振)的结合,汇集了各自的优点,弥补了各自的不足,可以更好地完成试样的分析任务。

信息科学的重要方面是信息的采集和处理。信息的采集转换主要依靠各类传感器。各类信息传感器的发展带动了仪器分析的(传感器)的发展,出现了光纤化学传感器和各种生物传感器。信息处理、计算机与分析仪器相结合,出现了分析仪器的智能化。计算机的超强度的记忆和再生性的运算能力,大大加快了分析信息采集和数据处理的速度,使过去许多人工难以完成的任务,如实验自动化、图谱的快速检索、复杂的数学运算与统计处理可以轻而易举地完成。如傅里叶变换技术已经在仪器分析中得到广泛的运用,大大地提高了测量的信号比,使分析测试方法更加灵敏、更加精确。

应当指出,计算机的超强度的记忆和再生性的运算能力,使复杂的计算数学和统计数学的运算成为可能。从而使分析化学的矛盾不完全局限在测试样品的组成、含量与结构上,还可以从分析数据中提取隐含在其中的重要的科学信息,直接参与生产和科研工作,解决实际问题,使仪器分析不再仅仅是一种分析测试方法,而成为相关领域研究工作的有力手段。分析仪器智能化可以让分析工作者摆脱复杂的、重复的、冗长而枯燥的数理运算劳动,能集中精力开展创造性的工作。仪器分析从它的出现到现在,一直处在不断发展的过程中,开始了它在分析化学中处于举足轻重地位。随着科学技术的发展和各学科领域的渗透,新的方法和新的分析技术将不断出现,将为人认识自然、利用自然,更好地与自然相处作出新的贡献。

参 考 文 献

- [1] 北京大学化学系 仪器分析教学组. 仪器分析教程. 北京:北京大学出版社,1997
- [2] 赵藻藩,周性尧,张悟铭,赵文宽. 仪器分析. 北京:高等教育出版社,1990
- [3] Robert D Braun 著,北京大学化学系,清华大学分析中心,南开大学测试中心译. 最新仪器分析技术全书. 北京:化学工业出版社,1990
- [4] 林守麟. 原子吸收光谱分析. 北京:地质出版社,1985
- [5] 寿曼立. 发射光谱分析. 北京:地质出版社,1985
- [6] 汪尔康主编. 21 世纪的分析化学. 北京:科学出版社,2000
- [7] 邓勃,宁永成,刘密斯. 仪器分析. 北京:清华大学出版社,1991
- [8] 高鸿主编. 分析化学前沿. 北京:科学出版社,1991
- [9] 朱明华,施文赵主编. 近代分析化学. 北京:高等教育出版社,1991

一、光学分析篇

第 1 章 光学分析引论^[1~4]

光学分析方法是建立在光与物质的相互作用的基础上的分析方法. 光与物质的作用过程展现了光的粒子性(光子)和波动性(光波). 光量子的波段从不足 $1\text{\AA}$ (X 射线区) 到大于 $100\mu\text{m}$ (或 $10^6\text{\AA}$, 远红外区). 由于其作用波段宽, 与物质作用后能提供物质的组成和结构信息. 因此, 在研究和描述物质的性质方面, 光分析方法是重要的、使用广泛的一种仪器分析方法.

自从赫兹应用电磁振荡的方法产生电磁波, 并证明光波的性质与电磁波的性质相同后, 光学和电磁学这两个彼此独立的领域, 从此联系在一起了. 为了更好地认识光分析的本质, 下面将讨论电磁辐射的基本性质以及电磁辐射与物质作用的主要过程.

§ 1.1 电磁辐射的基本性质

§ 1.1.1 电磁辐射的波动性

根据麦克斯韦(Maxwell)的观点, 电磁波是在空间传播的变化的电场和磁场. 可以用电场矢量 $\mathbf{E}$ 和磁场矢量 $\mathbf{H}$ 来描写, 如图 1.1 所示. 这是最简单的、单一频率的平面偏振电磁波. 平面偏振是指它的电场矢量在一个平面内振动, 而磁场矢量在另一个与电场矢量相垂直的平面内振动. 这两个矢量都是正弦波形, 并垂直于波的传播方向. 所以, 电磁波是一种横波. 当电磁波穿过物质时, 它可以和带有电荷和磁矩的任何质点相互作用, 并产生能量交换, 光谱分析就是建立在这种能量交换的基础之上的.

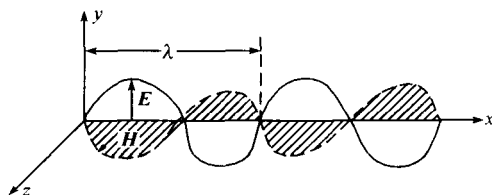


图 1.1 单一频率的平面偏振电磁波

$\mathbf{E}$ = 电场矢量; $\mathbf{H}$ = 磁场矢量.