



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

仪器分析 (第五版)



华东理工大学 胡坪 王氢 编

高等教育出版社

内容提要

本书为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。

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,对仪器分析(第四版)进行了修订;同时增加了文本、图片、视频等丰富的数字化资源,使传统的纸质教材向数字化、信息化、可视化教材转变。

本书可作为高等院校工科院校各专业仪器分析课程的教材,也可供理科化学、应用化学等专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析 / 胡坪,王氢编. -- 5 版. -- 北京:高等教育出版社,2019.3

ISBN 978-7-04-051528-2

I. ①仪… II. ①胡… ②王… III. ①仪器分析-高等学校-教材 IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 041935 号

策划编辑 付春江
插图绘制 于博

责任编辑 付春江
责任校对 高歌

封面设计 于文燕
责任印制 陈伟光

版式设计 徐艳妮

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
印 刷 北京明月印务有限责任公司
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 27.75
字 数 600 千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 1983 年 3 月第 1 版
2019 年 3 月第 5 版
印 次 2019 年 3 月第 1 次印刷
定 价 49.60 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 51528-00

第五版修订说明

本书是在朱明华、胡坪编写的《仪器分析》(第四版)的基础上修订而成的。

本书第四版自2008年修订出版至今,仪器分析相关技术、方法及装置等方面又有极大的进展,因而有必要对本书进行修订,使之能更新内容、反映新进展。另一方面,与时俱进,改革教学内容、体系和手段,以满足当下对人才培养不断提高的要求,拓展学生的视野,培养创新意识,这次修订不仅非常必要,而且十分紧迫。

作为首批入选的“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,本次修订借助了先进的互联网技术,在教材内容的表现形式上做了一些变革,借此弥补以往教材先进性和直观性略显不足的缺憾。将二维码引入教材中,通过手机扫码,将其中部分内容以动画、视频、彩色图片及文档等多样化形式呈现,不仅在有限的篇幅内拓展了教材内容,供有兴趣者深入学习,而且使教材兼具先进性、实用性和灵活性。书中的二维码主要用于仪器结构和流程的形象展示、相关知识点拓展及仪器分析领域新进展介绍。希望通过这种二维码的表现形式,拓宽读者的科技视野和思维空间,激发学习热情,提高创新意识。

而在教材的实体部分,依旧保持了原教材注重基础、精选内容、简明实用等特点及风格。并参照兄弟院校的反馈及意见,结合教学改革和实践经验,在第四版的基础上,对全书各章节进行了全面修订,并适当增、删了一些内容:高效液相色谱分析一章中,调整了编写思路和内容,以液相色谱的类型为主线介绍其分离原理、固定相、流动相及应用,固定相和流动相不再单列;在电位分析法一章中的电位滴定法,删去了格氏作图法;伏安分析法一章,由于极谱分析的理论在伏安分析中依然适用,故予以保留并适当缩写,并删去了双指示电极电位滴定;原子发射光谱中,删除了摄谱仪的相关内容,加强了光电型光谱仪的介绍;红外光谱法中删去了色散型仪器,增加了全反射附件、近红外光谱分析简介;拉曼光谱分析中增加了增强拉曼光谱技术;荧光分析法的特点与应用中,增加了共焦荧光显微镜简介;核磁共振波谱分析一章中,删除了连续波核磁共振波谱仪及其采用的简化图谱峰方法,增加了二维核磁共振简介;质谱分析一章调整了编写思路和内容,删去了一些旧的离子源,增加了基质辅助激光解吸电离源和傅里叶变换离子回旋共振质量分析器,对串联质谱和色谱-质谱联用进行了较多的修改,并增加了电感耦合等离子体质谱介绍。另外,还对全书思考题进行了修订。

本次修订工作由胡坪、王氢进行。其中王氢修订原子发射光谱分析和原子

吸收光谱分析,其余各章由胡坪修订并对全书进行统稿。

本教材内的二维码制作得到了安捷伦科技(中国)有限公司、赛默飞世尔科技(中国)有限公司、岛津企业管理(中国)有限公司的大力支持;此外,华东理工大学分析教研组的苏克曼老师,实验中心的王月荣老师等也为教材的修订和二维码的制作提供了无私帮助,在此一并致谢。

衷心欢迎读者对修订版教材中存在的不妥之处提出批评指正。

编 者

于华东理工大学,上海,200237

2018年9月

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^①,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做了补充;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。编者根据所提供的意见做了修改,特此致以衷心的感谢。

编 者

于华东理工大学,上海,200237

2007年10月

^① 本书2012年入选首批“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。

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做了一些更换;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-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。

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,编者根据所提供的意见对全稿做了进一步的修改,特此致以衷心的感谢。

编 者

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书中提出的意见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,使之跟上学科的发展,有利于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

目 录

第 1 章 引言	1
第 2 章 气相色谱分析	5
§ 2-1 气相色谱法概述	5
§ 2-2 气相色谱分析理论基础	9
§ 2-3 色谱分离条件的选择	18
§ 2-4 固定相及其选择	25
§ 2-5 气相色谱检测器	34
§ 2-6 气相色谱定性方法	44
§ 2-7 气相色谱定量方法	47
§ 2-8 毛细管柱气相色谱法	54
§ 2-9 气相色谱分析的特点及其应用范围	58
思考题与习题	59
参考文献	63
第 3 章 高效液相色谱分析	64
§ 3-1 高效液相色谱法的特点	64
§ 3-2 影响色谱峰扩展及色谱分离的因素	65
§ 3-3 高效液相色谱仪	68
§ 3-4 高效液相色谱法的主要类型及其分离原理	78
§ 3-5 高效液相色谱分离类型的选择	91
§ 3-6 高效液相色谱法应用实例	92
§ 3-7 制备液相色谱	98
§ 3-8 毛细管电泳	102
思考题与习题	107
参考文献	107
第 4 章 电位分析法	109
§ 4-1 电分析化学法概要	109
§ 4-2 电位分析法原理	110
§ 4-3 电位法测定溶液的 pH	111
§ 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	116

§ 4-6	离子选择性电极的种类和性能	118
§ 4-7	测定离子活(浓)度的方法	129
§ 4-8	影响测定的因素	133
§ 4-9	测试仪器	136
§ 4-10	离子选择性电极分析的应用	137
§ 4-11	电位滴定法	138
§ 4-12	电位滴定法的应用和指示电极的选择	141
思考题与习题		144
参考文献		146
第 5 章	伏安分析法	147
§ 5-1	极谱及伏安分析的基本原理	147
§ 5-2	扩散电流方程式——极谱定量分析基础	151
§ 5-3	半波电位——极谱定性分析原理	153
§ 5-4	干扰电流及其消除方法	158
§ 5-5	极谱分析的特点及其存在的问题	160
§ 5-6	极谱催化波	161
§ 5-7	单扫描极谱法和线性扫描伏安法	163
§ 5-8	方波极谱	166
§ 5-9	脉冲极谱	170
§ 5-10	溶出伏安法	172
§ 5-11	安培滴定	174
思考题与习题		176
参考文献		177
第 6 章	库仑分析法	179
§ 6-1	法拉第电解定律及库仑分析法概述	179
§ 6-2	控制电位电解法	180
§ 6-3	控制电位库仑分析法	182
§ 6-4	恒电流库仑滴定(库仑滴定)	184
§ 6-5	库仑滴定的特点及应用	186
§ 6-6	自动库仑分析	188
思考题与习题		191
参考文献		192
第 7 章	原子发射光谱分析	193
§ 7-1	光学分析法概要	193
§ 7-2	原子发射光谱分析的基本原理	194

§ 7-3 光谱分析仪器	195
§ 7-4 光谱定性分析	206
§ 7-5 光谱定量分析	209
§ 7-6 光谱半定量分析	212
§ 7-7 原子发射光谱分析的特点和应用	213
思考题与习题	213
参考文献	214
第 8 章 原子吸收光谱分析	216
§ 8-1 原子吸收光谱分析概述	216
§ 8-2 原子吸收光谱分析基本原理	217
§ 8-3 原子吸收分光光度计	225
§ 8-4 定量分析方法	236
§ 8-5 干扰及其抑制	238
§ 8-6 原子吸收光谱分析法的评价指标及测定条件的选择	247
§ 8-7 原子吸收光谱分析法的特点及其应用	250
§ 8-8 原子荧光光谱法	252
思考题与习题	255
参考文献	256
第 9 章 紫外吸收光谱分析	258
§ 9-1 分子吸收光谱	258
§ 9-2 有机化合物的紫外吸收光谱	260
§ 9-3 无机化合物的紫外及可见光吸收光谱	266
§ 9-4 溶剂对紫外吸收光谱的影响(溶剂效应)	267
§ 9-5 紫外及可见光分光光度计	268
§ 9-6 紫外吸收光谱的应用	269
思考题与习题	273
参考文献	274
第 10 章 红外吸收光谱分析	276
§ 10-1 红外吸收光谱分析概述	276
§ 10-2 红外吸收光谱的产生条件	277
§ 10-3 分子振动方程	279
§ 10-4 分子振动的形式	281
§ 10-5 红外光谱的吸收强度	284
§ 10-6 红外光谱的特征性,基团频率	285
§ 10-7 影响基团频率位移的因素	293

§ 10-8 红外光谱定性分析	296
§ 10-9 红外光谱定量分析	299
§ 10-10 红外光谱仪	299
§ 10-11 试样的制备与测定技术	303
§ 10-12 近红外光谱分析简介	306
思考题与习题	310
参考文献	312
第 11 章 激光拉曼光谱分析	313
§ 11-1 拉曼光谱原理	313
§ 11-2 拉曼光谱与红外光谱的关系	315
§ 11-3 激光拉曼光谱仪	319
§ 11-4 增强拉曼光谱技术	324
§ 11-5 激光拉曼光谱的应用	327
思考题与习题	329
参考文献	330
第 12 章 分子发光分析	331
§ 12-1 分子发光分析概述	331
§ 12-2 荧光和磷光分析基本原理	332
§ 12-3 荧光和磷光分析仪	339
§ 12-4 荧光定量分析和定性分析	340
§ 12-5 荧光分析法和磷光分析法的特点与应用	343
§ 12-6 化学发光分析	344
思考题与习题	345
参考文献	346
第 13 章 核磁共振波谱分析	347
§ 13-1 核磁共振原理	347
§ 13-2 核磁共振波谱仪	353
§ 13-3 化学位移和核磁共振图谱	356
§ 13-4 自旋偶合及自旋裂分	363
§ 13-5 一级谱图的解析	367
§ 13-6 ^{13}C 核磁共振谱	370
§ 13-7 二维核磁共振简介	376
思考题与习题	383
参考文献	383

第 14 章 质谱分析	385
§ 14-1 质谱分析概述	385
§ 14-2 质谱仪器原理	386
§ 14-3 离子的类型	401
§ 14-4 质谱定性分析及谱图解析	406
§ 14-5 质谱定量分析	410
§ 14-6 质谱-质谱联用(MS-MS)	411
§ 14-7 气相色谱-质谱联用(GC-MS)	413
§ 14-8 液相色谱-质谱联用(LC-MS)	415
§ 14-9 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)	417
思考题与习题	418
参考文献	419
索引	420

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。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 辐射的衍射 辐射的衍射 辐射的衍射	X 射线衍射法,电子衍射法 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	伏安分析法
色谱分析法	电荷量	库仑法(恒电位、恒电流)
	两相间的分配	气相色谱法,液相色谱法

续表

方法的分类	被测物理性质	相应的分析方法
热分析法	热性质	热导法, 热焓法, 热重法, 差热分析
其他	质荷比 核性质 电子的发射	质谱法 中子活化分析 电子能谱分析

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方法解决,后者则促进了微区、表面分析技术(电子探针、离子探针、电子能谱等)及各种显微成像技术的研究。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、配合状态、元素与元素间的联系、结构上的细节、元素及组分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