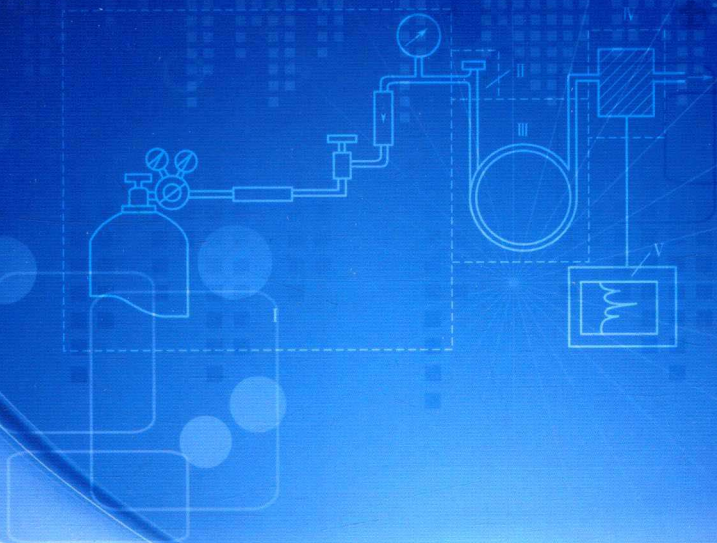


XIANDAI FENXI CESHI JISHU JI SHIYAN

现代分析测试技术及实验

● 孟哲 主编 ● 李红英 戴小军 李媛媛 副主编



化学工业出版社

XIANDAI FENXI CESHU JISHU JI SHIYAN

现代分析测试技术及实验

◎ 孟哲 主编 ◎ 李红英 戴小军 李媛媛 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《现代分析测试技术及实验》共4个部分19章,光学分析部分包括:紫外-可见吸收光谱、红外光谱、分子荧光和磷光光谱、激光拉曼光谱、核磁共振波谱、X射线分析;色谱分析部分包括:气相色谱、高效液相色谱、离子色谱、毛细管电泳、质谱;电子显微分析部分包括:扫描电镜和透射电镜;综合热分析部分包括热重法和差热分析。每种分析仪器分别安排2~3个实验,每个实验反映了该类仪器某一重要功能或某一重要应用,通过实验使学生对该类仪器的主要功能和应用有一个比较全面的了解。通过该课程的理论学习和实验练习,使学生能够熟悉一些大型精密仪器测试流程和方法,既锻炼了学生的动手能力,又培养了学生发现问题、分析问题和解决问题的能力,为学生今后的生产实践和科学研究打下良好的基础。

本教材适合高等院校化学类专业理论教学及实验教学使用。

图书在版编目(CIP)数据

现代分析测试技术及实验/孟哲主编. —北京:

化学工业出版社, 2019.1

ISBN 978-7-122-33490-9

I. ①现… II. ①孟… III. ①仪器分析-实验 IV.

①O657-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第282265号

责任编辑:王海燕 旷英姿

装帧设计:韩飞

责任校对:杜杏然

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张14½ 字数349千字 2019年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究



前言

“现代分析测试技术及实验”是高等院校结合大型分析测试仪器平台，为化学专业和非化学专业（材料、地矿、环境、生物、食品、制药等）的本科生及研究生开设的一门专业必修课程。本课程主要学习成分分析、结构分析、表面形态分析、谱学分析、形貌表征以及物化性质测定等常用的现代分析测试技术。通过该课程，使学生系统地了解现代分析测试技术的基本原理、仪器设备、样品制备及应用；学会解释常见现代分析测试技术获得的信息，并做出正确的判断。通过该课程的实验，使学生熟悉大型精密仪器测试流程和方法，锻炼学生的动手能力，培养学生发现问题、分析问题和解决问题的能力，为今后的生产实践和科学研究打下良好的基础。

以大型精密仪器为基础的现代分析测试技术，近年来获得迅猛的发展。大型精密仪器设备是高校开展科学研究和教学工作及学科建设的基本手段和必备物质基础，因此大型仪器设备的数量和结构不仅是高校实验教学条件的重要体现，同时在一定程度上能够衡量高校的综合实力。随着双一流学科建设的推进，本着充分利用这些大型精密仪器，使其服务于本科教学和研究生教学，提升学生素质的原则，本书作者基于学校大型精密仪器及多年的教学经验，编写了《现代分析测试技术及实验》教材。本教材的出版对学生系统地了解 and 掌握现代分析方法，培养学生分析、解决实际问题的能力，具有重要的意义。

全书共 4 个部分 19 章，第一部分光学分析包括紫外-可见吸收光谱、红外光谱、分子荧光和磷光光谱、激光拉曼光谱、核磁共振波谱、X 射线分析；第二部分色谱分析包括气相色谱、高效液相色谱、离子色谱、毛细管电泳分离分析以及质谱分析；第三部分显微分析包括扫描电子显微镜和透射电子显微镜；第四部分综合热分析包括热重法和差热分析。

本书由孟哲统筹并主编。参加各章编写的教师有李红英（第 4 章），戴小军（第 10 章），李媛媛（第 6 章），李海波（第 16 章）。每一章分别安排 2~3 个实验，通过实验使学生对现代分析仪器的主要功能和应用有一个比较全面的了解。在实验的选择编写中，一些是很成熟的经典实验，也有不少是从参加编写本教材的各位教师的教学实践或科研成果中总结出来的，具有较好的实用性。校稿工作由孟哲、李红英、戴小军、李媛媛等老师承担。本书在编写过程中，晋晓勇、王淑华、全晓塞、张霞、林克英、彭亚鸽、纳鹏军等同事都给予了无私的帮助和支持，在此一并表示衷心的感谢。

本书出版得到了宁夏高等学校一流学科建设项目（宁夏大学化学工程与技术学科，编号：NXYLXK2017A04）的资助，同时获得了省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室、化学国家基础实验教学示范中心（宁夏大学）、化学化工学院和化学工业出版社等单位的大力支持。在此，致以诚挚的谢意。

由于作者学识所限，书中内容难免有欠缺和不妥之处，恳请专家、读者批评指正。

编者

2019 年 1 月



目 录

第一部分

光学分析

第 1 章 光学分析概述

2

- 1.1 电磁辐射的性质 2
 - 1.1.1 电磁波的波动性和微粒性 2
 - 1.1.2 电磁波谱 4
- 1.2 光学分析法的分类 4

第 2 章 紫外-可见吸收光谱法

6

- 2.1 引言 6
- 2.2 紫外-可见吸收光谱的原理 6
 - 2.2.1 朗伯-比尔定律 6
 - 2.2.2 有机化合物的紫外-可见吸收光谱 8
 - 2.2.3 无机化合物的紫外-可见吸收光谱 10
- 2.3 仪器结构与原理 11
 - 2.3.1 单波长分光光度计 11
 - 2.3.2 双波长分光光度计 12
 - 2.3.3 多通道分光光度计 12
- 2.4 实验技术 12
 - 2.4.1 样品的制备 12
 - 2.4.2 测定条件的选择 12
 - 2.4.3 参比溶液的选择 13
- 2.5 实验内容 13
 - 2.5.1 差值吸收光度法测定废水中的微量苯酚 13

2.5.2 加和法多组分混合物的同时测定	15
2.5.3 双波长紫外分光光度法测定复方新诺明的主要成分	16

第 3 章 红外光谱分析法

19

3.1 引言	19
3.2 红外吸收的原理	19
3.2.1 产生红外吸收的条件	20
3.2.2 分子的振动类型	20
3.2.3 红外光谱及其表示方法	22
3.2.4 红外光谱与分子结构的关系	23
3.3 傅里叶变换红外光谱仪	25
3.3.1 仪器的工作原理	26
3.3.2 仪器的主要部件	27
3.4 实验技术	29
3.4.1 固体样品制样	29
3.4.2 液体样品制样	29
3.4.3 气体样品制样	29
3.4.4 红外光谱图的解析	29
3.5 实验内容	30
3.5.1 液体、固体样品红外光谱的测定及有机化合物中官能团的确认	30
3.5.2 苯甲酸及其未知物的红外光谱测定	32
3.5.3 红外光谱法定量测定苯酚类羟基	35

第 4 章 分子荧光和磷光光谱法

37

4.1 引言	37
4.2 分子荧光和磷光的原理	38
4.2.1 分子荧光和磷光的产生	38
4.2.2 荧光量子产率	39
4.2.3 激发光谱和发射光谱	39
4.2.4 荧光与分子结构的关系	40
4.3 仪器结构与原理	41
4.4 实验技术	42
4.4.1 同步扫描技术	42
4.4.2 三维光谱	43

4.5 实验内容	43
4.5.1 荧光分析法测定水杨酸含量	43
4.5.2 荧光法测定复合维生素中维生素 B ₂ 的含量	44
4.5.3 荧光法测定硫酸奎宁的含量	46

第 5 章 激光拉曼光谱法

49

5.1 引言	49
5.2 拉曼光谱的基本原理	49
5.2.1 光的瑞利散射	49
5.2.2 拉曼散射	50
5.2.3 产生拉曼光谱线的条件	51
5.2.4 拉曼光谱图	51
5.2.5 拉曼光谱和红外光谱的关系	52
5.3 拉曼光谱仪的结构与原理	52
5.3.1 激光器	53
5.3.2 样品室	53
5.3.3 双单色仪	53
5.3.4 光电检测器	54
5.4 实验内容	54
5.4.1 有机酸的拉曼光谱测定	54
5.4.2 无机化合物的拉曼光谱测定	57

第 6 章 核磁共振波谱法

59

6.1 引言	59
6.2 核磁共振吸收原理及应用	60
6.2.1 原子核的自旋及回旋	60
6.2.2 核磁共振与核磁弛豫	61
6.2.3 化学位移的测量	63
6.2.4 影响化学位移的因素	65
6.2.5 化学位移与结构的关系	67
6.2.6 自旋裂分与耦合常数	68
6.3 仪器结构与原理	70
6.3.1 磁铁和磁场扫描发生器	70
6.3.2 探头	71
6.3.3 扫描发生器	71

6.3.4	射频振荡器	71
6.3.5	射频接收器	71
6.3.6	记录处理系统	71
6.4	实验技术	71
6.4.1	样品制备	71
6.4.2	标准参考样品	72
6.4.3	图谱解析	72
6.5	实验内容	73
6.5.1	纯化合物 ¹ H NMR核磁共振谱及结构鉴定	73
6.5.2	¹³ C NMR的常规核磁共振谱与定量谱的测定	76
6.5.3	薄荷醇核磁共振 ¹ H ₁ NMR的结构鉴定	77

第7章 X射线分析法

80

7.1	引言	80
7.2	X射线的产生	81
7.2.1	X射线光谱	82
7.2.2	X射线的性质及其与物质的相互作用	84
7.3	多晶X射线衍射的原理	86
7.3.1	单晶体对X射线的衍射	87
7.3.2	晶体产生X射线衍射的条件	87
7.3.3	多晶体和粉末材料衍射方法	89
7.4	X射线衍射仪	90
7.4.1	X射线发生器	91
7.4.2	测角仪的光路系统	92
7.4.3	X射线强度测量记录系统	93
7.4.4	衍射仪控制及数据采集分析系统	93
7.5	实验技术	94
7.5.1	样品制备	94
7.5.2	实验参数选择	95
7.5.3	原始数据的初步处理	95
7.5.4	衍射强度的测量	95
7.5.5	检索与匹配	95
7.6	实验内容	96
7.6.1	YAG粉末的物相分析	96
7.6.2	Fe ₃ O ₄ 纳米粒子的制备及物相表征	98
	参考文献	100

第二部分

色谱分析

第 8 章 色谱法概述

104

8.1 色谱分离分析法的发展	104
8.2 色谱分析法的分类	105
8.2.1 按两相的状态分类	105
8.2.2 按色谱分离机理分类	105
8.2.3 按固定相的性质分类	105
8.3 色谱分离分析基本理论	106
8.3.1 基本术语	106
8.3.2 塔板理论及柱效	107
8.3.3 理论塔板数与分离度的关系	108
8.3.4 速率理论及色谱峰展宽	108

第 9 章 气相色谱法

112

9.1 引言	112
9.2 气相色谱法基本原理	113
9.2.1 气相色谱的塔板理论	113
9.2.2 气相色谱的速率理论	114
9.3 仪器的结构及原理	115
9.3.1 气路及进样系统	116
9.3.2 分离系统	116
9.3.3 检测系统	116
9.3.4 记录和温控系统	119
9.4 实验技术	119
9.4.1 气相色谱柱的材料、类型	119
9.4.2 载气种类和流速	120
9.4.3 汽化室温度的选择	121
9.4.4 程序升温	121
9.4.5 检测器的选择	121
9.5 实验内容	121
9.5.1 酒精饮料中醇醛类成分的测定	121

9.5.2	甲基化衍生化气相色谱法测定硝基苯酚	123
9.5.3	毛细管气相色谱分析测定白酒中酯类	124

第 10 章 高效液相色谱法

126

10.1	引言	126
10.2	高效液相色谱法基本原理	126
10.2.1	高效液相色谱的速率理论	127
10.2.2	高效液相色谱分析法的类型	129
10.3	仪器结构与原理	130
10.3.1	高压输液系统	130
10.3.2	进样系统	131
10.3.3	分离系统	131
10.3.4	检测系统	131
10.4	实验技术	132
10.4.1	溶剂处理技术	132
10.4.2	分离方式的选择	132
10.5	实验内容	133
10.5.1	果汁中有机酸的分离及定性、定量分析	133
10.5.2	高效液相色谱法检测食品中苏丹红染料 (GB/T 19681—2005)	135
10.5.3	饮料中添加剂苯甲酸钠、山梨酸钾、糖精钠的 测定	138

第 11 章 离子色谱法

140

11.1	引言	140
11.2	离子色谱法原理	141
11.2.1	离子交换色谱	141
11.2.2	离子排斥色谱	142
11.2.3	离子对色谱	143
11.3	仪器结构与原理	144
11.3.1	离子交换剂	145
11.3.2	电导检测器	147
11.4	实验技术	148
11.4.1	溶液的配制	148
11.4.2	流动相的选择	149

11.4.3	定性分析方法	149
11.4.4	定量分析方法	149
11.5	实验内容	149
11.5.1	天然矿泉水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的测定	149
11.5.2	啤酒中一价阳离子的定量分析	151
11.5.3	离子排斥色谱分离/抑制型电导检测分析葡萄酒中有机酸	152

第 12 章 毛细管电泳分离分析法

155

12.1	引言	155
12.2	毛细管电泳分离的基本原理	156
12.2.1	电泳	156
12.2.2	电渗流	156
12.2.3	电渗流的速度和流型	157
12.2.4	影响电渗流的因素	158
12.3	毛细管电泳法的分离模式	158
12.3.1	毛细管区带电泳	158
12.3.2	毛细管胶束电动色谱	159
12.3.3	毛细管凝胶电泳	160
12.3.4	毛细管等电聚焦	160
12.3.5	毛细管等速电泳	160
12.3.6	毛细管电色谱	160
12.4	仪器的结构	160
12.4.1	高压电源	161
12.4.2	毛细管及其温度控制	161
12.4.3	进样系统	161
12.4.4	检测器	162
12.5	实验技术	163
12.5.1	毛细管电泳的基本操作	163
12.5.2	毛细管内壁涂层	163
12.6	实验内容	164
12.6.1	有机化合物的毛细管区带电泳分析	164
12.6.2	药物有效成分的毛细管胶束电动色谱分离和定量	165
12.6.3	芳香族化合物的毛细管电色谱分离分析	166

13.1 引言	168
13.2 质谱分析法原理	168
13.3 质谱仪的结构与工作原理	170
13.3.1 高真空系统	170
13.3.2 进样系统	171
13.3.3 离子化室	171
13.3.4 质量分析器	172
13.3.5 检测记录系统	172
13.4 气相色谱-质谱法 (GC-MS) 联用技术	172
13.5 实验技术	173
13.5.1 GC-MS 分析条件的选择	173
13.5.2 选择离子扫描技术	174
13.5.3 总离子流色谱图	174
13.5.4 NIST 谱库检索	174
13.6 实验内容	175
13.6.1 GC-MS 定性分析苯类混合物	175
13.6.2 可乐中咖啡因的 GC-MS 定量测定	175
13.6.3 GC-MS 法测定环境激素邻苯二甲酸酯	177
参考文献	179

第三部分

• 电子显微分析 •

14.1 电子波	182
14.2 电子透镜	183

15.1 引言	184
15.2 扫描电子显微镜的原理及结构	184

15.2.1	扫描电子显微镜的原理	184
15.2.2	扫描电子显微镜的结构	185
15.3	实验技术	186
15.3.1	扫描电镜的样品制备	186
15.3.2	样品镀膜方法	187
15.4	实验内容	187
15.4.1	样品的断口观察	187
15.4.2	复合材料的形貌分析	189

第 16 章 透射电子显微镜

191

16.1	引言	191
16.2	透射电子显微镜的成像原理	191
16.3	透射电子显微镜的结构	192
16.3.1	照明系统	192
16.3.2	成像系统	194
16.3.3	真空系统	194
16.3.4	供电系统	195
16.4	实验技术	195
16.4.1	透射电子显微镜的样品制备	195
16.4.2	透射电镜在纳米材料中的应用	196
16.5	实验内容	197
16.5.1	材料的微观结构分析	197
16.5.2	复合材料壳层结构的分析	198
	参考文献	199

第四部分

综合热分析

第 17 章 热分析法概述

202

17.1	热分析的发展	202
17.2	热分析技术的分类	203
17.3	热分析的应用	203

18.1	引言	204
18.2	热重分析的原理	204
18.3	仪器结构及原理	204
18.3.1	热重数据的表示法	205
18.3.2	热重曲线的影响因素	206
18.4	实验技术	206
18.4.1	样品制备	207
18.4.2	仪器检验与校正	207
18.4.3	实验参数的选择	207
18.5	实验内容	207
18.5.1	五水硫酸铜的脱水过程研究	207
18.5.2	热重法分析白云石的纯度	209

19.1	引言	211
19.2	差热分析的原理	211
19.3	差热分析仪及原理	212
19.3.1	加热炉	213
19.3.2	温度程序控制系统	213
19.3.3	信号放大系统	214
19.3.4	试样支撑-测量系统	214
19.3.5	参比物的选择	214
19.4	实验技术	214
19.4.1	样品制备	214
19.4.2	仪器检验及标定	215
19.4.3	实验方法的设计和实验条件的选择	215
19.4.4	数据解释	215
19.5	实验内容	216
19.5.1	差热分析在确定水泥水化产物中的应用	216
19.5.2	差热分析法测定小麦中淀粉的含量	217
	参考文献	218

第一部分

光学分析

≡ 第1章 ≡

光学分析概述

光学分析 (optical analysis) 是基于电磁辐射与物质相互作用后产生的辐射信号的变化来测定物质的性质、含量和结构的一类分析方法。光学分析是仪器分析的重要分支, 应用范围很广。在经典的光学分析方法中, 强调的是电磁辐射与物质间的相互作用, 而现代的光学分析已经扩展到各种形式的辐射与物质间的相互作用, 如声波、粒子束 (离子和电子) 等与物质的作用, 采用光电转换或其他电子器件测定光辐射与物质相互作用之后的辐射强度等光学特性。如原子发射光谱法或原子吸收光谱法常用于痕量金属的测定。紫外-可见吸收光谱法和荧光光谱法用于金属、非金属和有机物质的测定。红外吸收光谱法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法和 X 射线衍射光谱法用于测定纯化合物的性质和结构。旋光和圆二色谱法为研究分子的立体结构提供了重要的信息。因此, 光学分析方法在定性分析、定量分析和化学结构的研究方面有着极其重要的作用。随着科学技术的发展, 光学分析法也日新月异, 许多新技术、新方法将会不断涌现。

1.1 电磁辐射的性质

电磁辐射是一种以极大的速度 (在真空中为 2.9979×10^{10} cm/s) 通过空间, 而不需要以任何物质作为传播介质的能量形式。电磁波包括无线电波、微波、红外光、紫外-可见光、X 射线和 γ 射线等。

1.1.1 电磁波的波动性和微粒性

电磁辐射 (也称为电磁波) 具有波粒二象性。

电磁波的波动性可以用电场矢量 E 和磁场矢量 H 来描述。如图 1-1 是最简单的单个频率的平面偏振电磁波。

平面偏振就是电场矢量 E 在一个平面内振动, 磁场矢量 H 在另一个与电场矢量相垂直的平面内振动。电场和磁场矢量都是正弦波形, 并且垂直于波的传播方向。与物质的电子相互作用的是电磁波的电场矢量, 所以磁场矢量可以忽略, 仅用电场矢量代表电磁波。波的传播以及反射、衍射、干涉、折射和散射等现象表现了电磁波具有波的性质, 可以用速度、频率、波长和振幅等参数来描述。

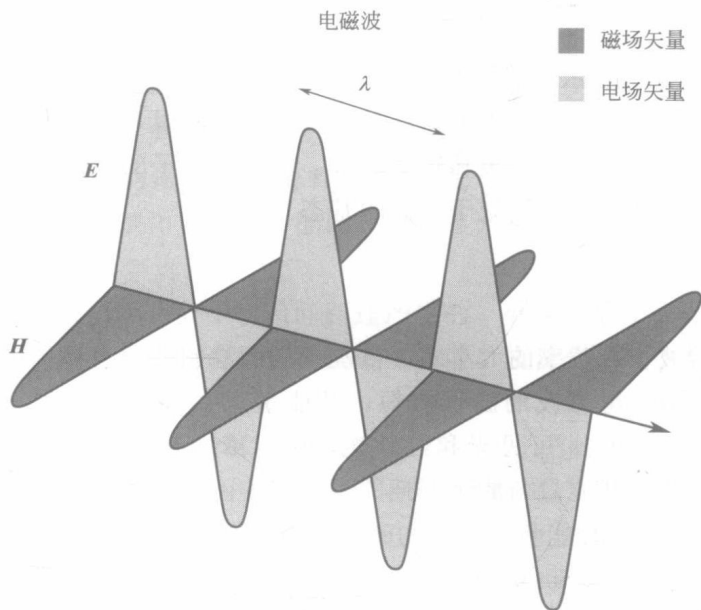


图 1-1 平面偏振电磁波

(1) 周期 T 相邻两个波峰或波谷通过空间某一固定点所需要的时间间隔称为周期，单位为 s (秒)。

(2) 频率 ν 单位时间内完成周期性变化的次数，是表示周期运动频繁程度的量，常用符号 ν 表示，它等于周期的倒数即 $\nu = 1/T$ ，单位为 $1/s$ (1/秒)，称为赫兹，以 Hz 表示。电磁波的频率与通过的介质无关，只取决于辐射源。

(3) 波长 λ 相邻两个波峰或波谷间的直线距离。若电磁波传播速度为 c ，频率为 ν ，则波长 λ 为：

$$\lambda = c \frac{1}{\nu} \quad (1-1)$$

(4) 波数 σ 每厘米长度内含有的波长数目，即波长的倒数：

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1-2)$$

波数的单位为 cm^{-1} (厘米⁻¹)，将波长换算为波数的关系式为：

$$\sigma (cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda (cm)} = \frac{10^4}{\lambda (\mu m)} \quad (1-3)$$

光速 c 与波长 λ 、频率 ν 、波数 σ 及能量 E 之间的关系如下：

$$c = \lambda \nu = \frac{\nu}{\sigma} \quad (1-4)$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-5)$$

式中， h 为普朗克常数。可见光的波长 λ 越大，光量子的能量 E 就越小。

电磁辐射是以接近光速 (真空中光速为 c) 传播的能量。

根据量子理论，原子、分子或离子都有确定的能量，它们仅仅能存在于一定的不连续能级上。当物质改变其能级时，它吸收或发射的能量 (即辐射) 应完全等于两能级间的能量差。即相应辐射的波长与两能级间的能量差应符合下式：