



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

仪 器 分 析

(第三版)

朱明华 编



高 等 教 育 出 版 社
HIGHER EDUCATION PRESS

面向 21 世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

仪器分析

(第三版)

朱明华 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的研究成果,是面向 21 世纪课程教材。

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》(第二版)进行了修订。改写了气相色谱固定液的选择;在高效液相色谱中增加了荧光检测器、液相制备色谱及毛细管电泳等;在电位分析中增加了组织电极及离子敏场效应晶体管等;在核磁共振波谱分析中增加了脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪及 ^{13}C 核磁共振谱;重新编写了质谱分析一章,增加了离子阱质谱计、高效液相色谱-质谱联用。

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、应用化学专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/朱明华编. —3 版. —北京:高等教育出版社,2000(2001 重印)

面向 21 世纪课程教材. 高等学校教材

ISBN 7-04-008761-8

I. 仪… II. 朱… III. 仪器分析-高等学校-教材
IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 21350 号

仪器分析 第三版

朱明华 编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

电 话 010-64054588

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

邮政编码 100009

传 真 010-64014048

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 国防工业出版社印刷厂

开 本 787×960 1/16

印 张 25

字 数 460 000

版 次 1983 年 3 月第 1 版

2000 年 7 月第 3 版

印 次 2001 年 9 月第 3 次印刷

定 价 21.10 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等

质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

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作了一些更换;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以及液相色谱-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,本书根据所提供的意见作了进一步的修改,改正了许多不妥之处,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教材中提出的意见以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,使之有利于跟上学科的发展,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助理工程师为本书绘制了部分插图底稿,谨在此致以深切的谢意。

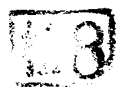
限于编者的水平及教学经验,书中错误欠妥之处在所难免,希读者批评指正。

编 者

于华东化工学院,上海

1982年10月

责任编辑	耿承延
封面设计	张楠
责任绘图	黄建英
版式设计	周顺银
责任校对	康晓燕
责任印制	杨明



目 录

第一章 引言	1
第二章 气相色谱分析	4
§ 2-1 气相色谱法概述	4
§ 2-2 气相色谱分析理论基础	8
§ 2-3 色谱分离条件的选择	16
§ 2-4 固定相及其选择	24
§ 2-5 气相色谱检测器	33
§ 2-6 气相色谱定性方法	46
§ 2-7 气相色谱定量方法	48
§ 2-8 毛细管柱气相色谱法	55
§ 2-9 气相色谱分析的特点及其应用范围	59
思考题与习题	60
参考书	63
第三章 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 高效液相色谱法的主要类型及其分离原理	68
§ 3-4 液相色谱法固定相	75
§ 3-5 液相色谱法流动相	79
§ 3-6 高效液相色谱仪	80
§ 3-7 高效液相色谱分离类型的选择	90
§ 3-8 高效液相色谱法应用实例	91
§ 3-9 液相制备色谱	97
§ 3-10 毛细管电泳	101
思考题	106
参考书及文献	106
第四章 电位分析法	107
§ 4-1 电分析化学法概要	107
§ 4-2 电位分析法原理	108
§ 4-3 电位法测定溶液的 pH	108
§ 4-4 离子选择性电极与膜电位	111
§ 4-5 离子选择性电极的选择性	114

§ 4-6 离子选择性电极的种类和性能	115
§ 4-7 测定离子活(浓)度的方法	127
§ 4-8 影响测定的因素	132
§ 4-9 测试仪器	134
§ 4-10 离子选择性电极分析的应用	135
§ 4-11 电位滴定法	136
§ 4-12 电位滴定法的应用和指示电极的选择	139
思考题与习题	142
参考书	144
第五章 伏安分析法	145
§ 5-1 极谱分析的基本原理	145
§ 5-2 扩散电流方程式——极谱定量分析基础	149
§ 5-3 半波电位——极谱定性分析原理	152
§ 5-4 干扰电流及其消除方法	156
§ 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	163
§ 5-8 方波极谱	167
§ 5-9 脉冲极谱	171
§ 5-10 溶出伏安法	173
§ 5-11 单指示电极安培滴定(极谱滴定)	175
§ 5-12 双指示电极安培滴定(永停滴定)	177
§ 5-13 双指示电极电位滴定	179
思考题与习题	180
参考书	182
第六章 库仑分析法	183
§ 6-1 法拉第电解定律及库仑分析法概述	183
§ 6-2 控制电位电解法	183
§ 6-3 控制电位库仑分析法	186
§ 6-4 恒电流库仑滴定(库仑滴定)	188
§ 6-5 库仑滴定的特点及应用	190
§ 6-6 自动库仑分析	192
思考题与习题	195
参考书	195
第七章 原子发射光谱分析	196
§ 7-1 光学分析法概要	196
§ 7-2 原子发射光谱分析的基本原理	197
§ 7-3 光谱分析仪器	198

§ 7-4 光谱定性分析	208
§ 7-5 光谱定量分析	214
§ 7-6 光谱半定量分析	218
§ 7-7 光电直读等离子体发射光谱仪	219
§ 7-8 原子发射光谱分析的特点和应用	221
§ 7-9 火焰光度法	222
思考题与习题	223
参考书	224
第八章 原子吸收光谱分析	225
§ 8-1 原子吸收光谱分析概述	225
§ 8-2 原子吸收光谱分析基本原理	226
§ 8-3 原子吸收分光光度计	234
§ 8-4 定量分析方法	247
§ 8-5 干扰及其抑制	249
§ 8-6 测定条件的选择	259
§ 8-7 灵敏度、特征浓度及检出限	260
§ 8-8 原子吸收光谱分析法的特点及其应用	263
§ 8-9 原子荧光光谱法	263
思考题与习题	265
参考书	266
第九章 紫外吸收光谱分析	267
§ 9-1 分子吸收光谱	267
§ 9-2 有机化合物的紫外吸收光谱	269
§ 9-3 无机化合物的紫外及可见光吸收光谱	276
§ 9-4 溶剂对紫外吸收光谱的影响(溶剂效应)	277
§ 9-5 紫外及可见光分光光度计	278
§ 9-6 紫外吸收光谱的应用	279
思考题	284
参考书	285
第十章 红外吸收光谱分析	286
§ 10-1 红外吸收光谱分析概述	286
§ 10-2 红外吸收光谱的产生条件	287
§ 10-3 分子振动方程式	289
§ 10-4 分子振动的形式	290
§ 10-5 红外光谱的吸收强度	293
§ 10-6 红外光谱的特征性,基团频率	294
§ 10-7 影响基团频率位移的因素	303
§ 10-8 红外光谱定性分析	307

§ 10-9 红外光谱定量分析·····	310
§ 10-10 红外光谱仪·····	310
§ 10-11 傅里叶变换红外光谱仪·····	313
§ 10-12 试样的制备·····	317
思考题与习题·····	319
参考书·····	320
第十一章 核磁共振波谱分析·····	321
§ 11-1 核磁共振原理·····	321
§ 11-2 核磁共振波谱仪·····	327
§ 11-3 化学位移和核磁共振图谱·····	329
§ 11-4 自旋偶合及自旋裂分·····	336
§ 11-5 图谱解释·····	338
§ 11-6 简化图谱的方法·····	342
§ 11-7 ^{13}C 核磁共振谱·····	344
思考题·····	349
参考书·····	349
第十二章 质谱分析·····	351
§ 12-1 质谱分析概述·····	351
§ 12-2 质谱仪器原理·····	352
§ 12-3 双聚焦质谱仪·····	359
§ 12-4 四极滤质器、离子阱质谱计及飞行时间质谱计·····	360
§ 12-5 离子的类型·····	363
§ 12-6 质谱定性分析及图谱解析·····	367
§ 12-7 气相色谱-质谱联用(GC-MS)·····	373
§ 12-8 质谱定量分析·····	375
§ 12-9 液相色谱-质谱联用(LC-MS)·····	376
思考题·····	381
参考书·····	381
索引·····	382

第一章 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需掌握的基础知识和基本技能。

物质的几乎所有的物理性质,都可应用于分析化学上。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	X 射线衍射法,电子衍射法
	辐射的旋转	偏振法,旋光色散法,圆二色性法
	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	极谱分析法
	电 量	库仑法(恒电位、恒电流)
色谱分析法	两相间的分配	气相色谱法,液相色谱法
热分析法	热 性 质	热导法,热焓法
	质 荷 比	质谱法
	核 性 质	中子活化分析

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联接电子计算机。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,不仅对分析化学在提高准确度、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解决,后者则促进了微区、表面分析技术(电子探针、离子探针等)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。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、络合状态、元素与元素间的联系、结构上的细节、元素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,因而其发展亦是十分迅速的。现代科学技术发展的特点是学科之间的相互交叉、渗透,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光谱、等离子体质谱、傅里叶变换红外光谱、傅里叶变换核磁共振波谱、激光拉曼光谱、激光光声光谱等。如前所述,由于现代科学技术的发展,试样的复杂性、测量难度、要求信息量及响应速度在不断提高,这就给分析化学带来十分艰巨的任务。显然,采用一种分析技术,常不能满足要求。将几种方法结合起来,其中特别是将分离技术(气相色谱法、高效液相色谱法)和鉴定方法(质谱分析、红外光谱分析等)结合组成的联用分析技术,不仅有可能将它们的优点汇集起来,取长补短,起到方法间的协同作用,从而提高方法的灵敏度、准确度以及对复杂混合物的分辨能力,同时还可获得两种手段各自单独使用时所不具备的某些功能,因而联用分析技术已成为当前仪器分析方法发展的主要方向之一。应该特别指出的是计算机技术对仪器分析的发展影响极大。微机已成为现代分析仪器一个不可分割的部件。在分析工作者指令控制下,使仪器自动处于优化的操作条件完成整个分析过程,进行数据采集、处理、计算(平均值、噪声扣除、基线校正等),直至动态 CRT 显示和最终曲线报表。前述

傅里叶变换技术的应用和联用分析技术等,没有计算机是不可能实现的。现在由于计算机性能价格比的大幅度提高,已开始采用功能完善的 pc 计算机,随着硬件和软件的平行发展,分析仪器将更为智能化、高效、多用途。

但是还应该指出,仪器分析方法用于成分分析,仍具有一定的局限性,除了由于各种方法本身所固有的一些原因外,还有一个共同点,就是它们的准确度不够高,相对误差通常在百分之几左右,有的甚至更差。这样的准确度对低含量组分的分析已能完全满足要求,但对常量组分的分析,就不能达到像滴定分析法和重量法所具有的那样高的准确度。因而在方法的选择上,必须考虑到这一点。此外,在进行仪器分析之前,时常要用化学方法对试样进行预处理(如富集、除去干扰杂质等);同时,仪器分析一般都需要以标准物进行校准,而很多标准物需要用化学分析方法来标定。而且在进行复杂物质的分析时,往往不是用一种而是综合应用几种方法。因此化学方法和仪器方法是相辅相成的。在使用时应根据具体情况,取长补短,互相配合。当然,随着科学技术的发展,必将出现更多的可以替代化学分析方法的仪器方法。

现代仪器分析方法的种类繁多,根据我国目前的实际情况,本书将讨论其中最为常用的一些方法。

- (1) 色谱分析法:气相色谱法、高效液相色谱法;
- (2) 电化学分析法:电位分析法、极谱分析法、库仑分析法;
- (3) 光学分析法:原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法;
- (4) 核磁共振波谱法;
- (5) 质谱分析法。

第二章 气相色谱分析

Gas Chromatography, GC

§ 2-1 气相色谱法概述

色谱法是一种分离技术,这种分离技术应用于分析化学中,就是色谱分析。它以其具有高分离效能、高检测性能、分析时间快速而成为现代仪器分析方法中应用最广泛的一种方法。它的分离原理是,使混合物中各组分在两相间进行分配,其中一相是不动的,称为固定相,另一相是携带混合物流过此固定相的流体,称为流动相。当流动相中所含混合物经过固定相时,就会与固定相发生作用。由于各组分在性质和结构上的差异,与固定相发生作用的大小、强弱也有差异,因此在同一推动力作用下,不同组分在固定相中的滞留时间有长有短,从而按先后不同的次序从固定相中流出。这种借在两相间分配原理而使混合物中各组分分离的技术,称为色谱分离技术或色谱法(又称色层法、层析法)。

色谱法有多种类型,从不同角度出发,有各种分类法。

(1) 按流动相的物态,色谱法可分为气相色谱法(流动相为气体)和液相色谱法(流动相为液体);再按固定相的物态,又可分为气固色谱法(固定相为固体吸附剂)、气液色谱法(固定相为涂在固体担体上或毛细管壁上的液体)、液固色谱法和液液色谱法等。

(2) 按固定相使用的形式,可分为柱色谱法(固定相装在色谱柱中)、纸色谱法(滤纸为固定相)和薄层色谱法(将吸附剂粉末制成薄层作固定相)等。

(3) 按分离过程的机制,可分为吸附色谱法(利用吸附剂表面对不同组分的物理吸附性能的差异进行分离)、分配色谱法(利用不同组分在两相中有不同的分配系数来进行分离)、离子交换色谱法(利用离子交换原理)和排阻色谱法(利用多孔性物质对不同大小分子的排阻作用)等。

本章讨论气相色谱分析。

由前述可见,气相色谱法是采用气体作为流动相的一种色谱法。在此法中,载气(是不与被测物作用,用来载送试样的惰性气体,如氢、氮等)载着欲分离的试样通过色谱柱中的固定相,使试样中各组分分离,然后分别检测。其简单流程如图 2-1 所示。载气由高压钢瓶 1 供给,经减压阀 2 减压后,进入载气净化干燥管 3 以除去载气中的水分。由针形阀 4 控制载气的压力和流量。流量计 5 和压力表 6 用以指示载气的柱前流量和压力。再经过进样器(包括气化室)7,

试样就在进样器注入(如为液体试样,经气化室瞬间气化)。由不断流动的载气携带试样进入色谱柱 8,将各组分分离,各组分依次进入检测器 9 后放空。检测器信号由记录仪 10 记录,就可得到如图 2-2 所示的色谱图。图中编号的 4 个峰代表混合物中 4 个组分。

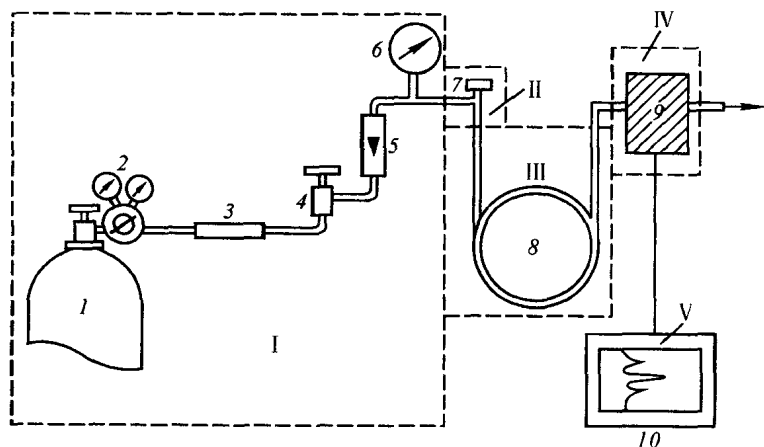


图 2-1 气相色谱流程图

1. 高压钢瓶 2. 减压阀 3. 载气净化干燥管
4. 针形阀 5. 流量计 6. 压力表 7. 进样器
8. 色谱柱 9. 检测器 10. 记录仪

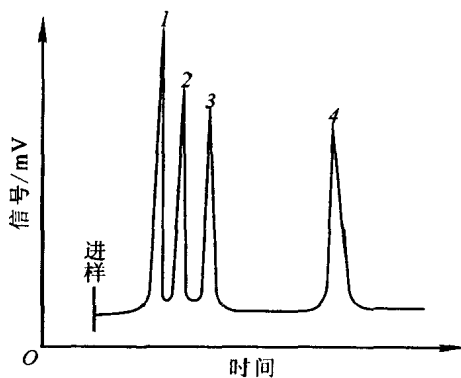


图 2-2 色谱图

由图 2-1 可见,气相色谱仪一般由五部分组成。

- I. 载气系统,包括气源、气体净化、气体流速控制和测量;
II. 进样系统,包括进样器、气化室;