

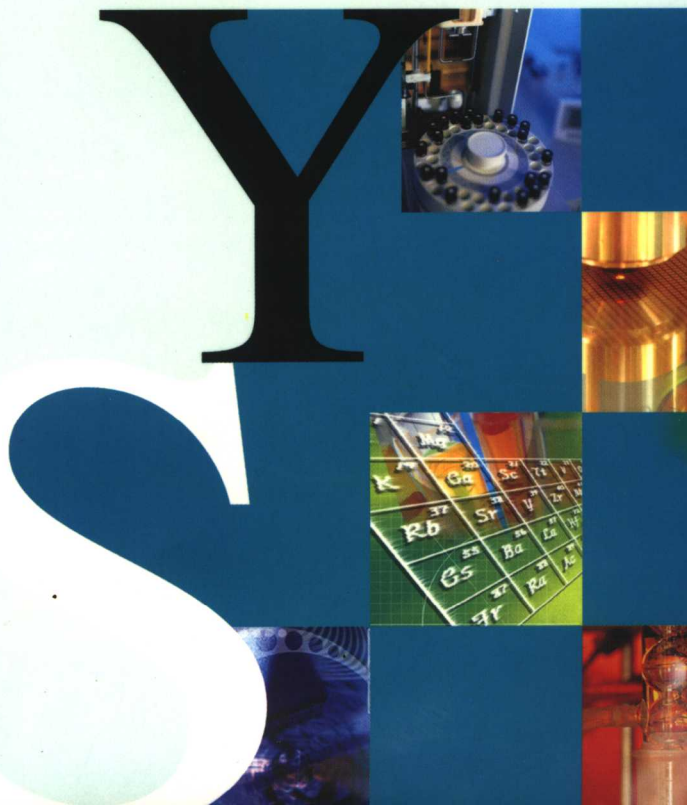



21 世纪农业部高职高专规划教材  
全国农业职业院校教学工作指导委员会审定

# 现代仪器分析

■ 司文会 主编

环保 生物 食品 卫检 制药等 专业用



 中国农业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

现代仪器分析 / 司文会主编. —北京: 中国农业出版社, 2005.12

21 世纪农业部高职高专规划教材

ISBN 7-109-10457-5

I. 现... II. 司... III. 仪器分析-高等学校: 技术学校-教材 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 130532 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100026)

出版人: 傅玉祥

责任编辑 曾丹霞

---

北京智力达印刷有限公司印刷 新华书店北京发行所发行

2005 年 12 月第 1 版 2005 年 12 月北京第 1 次印刷

---

开本: 787mm×960mm 1/16 印张: 20.75

字数: 368 千字

定价: 25.40 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

## 内 容 提 要

本教材是结合近年来国内外现代仪器分析教材的特点及高职教育的特色编著而成的。全书共 20 章, 主要包括光谱、色谱、电化学、核磁共振波谱和质谱等主要内容。系统地介绍了现代仪器分析所必须掌握的基础理论和基本技能, 使学生理解高职院校现代仪器分析教育的基本构架, 能自觉地运用现代仪器分析的理论、观点、方法去审视、解决公众关注的环  
境、能源、材料、生命、质量与安全、品质监控等热点论题。把现代仪器分析的理论方法与热点论题研究结合起来, 有利于全面提高学生素质, 解决一线实际问题。每章后附有复习思考题和习题, 书后附有 11 个实用性较强的实验实训。

本教材可作为普通高等学校和高职高专学院教学教材, 亦可供其他相近专业参考使用。

## 编写人员名单

- 主 编 司文会（苏州农业职业技术学院）
- 副主编 余德润（江西生物科技职业学院）  
郭 峰（河南农业职业学院）
- 编 者 （按姓氏笔画排序）  
司文会（苏州农业职业技术学院）  
余德润（江西生物科技职业学院）  
张小华（江苏畜牧兽医职业技术学院）  
郭 峰（河南农业职业学院）  
曹梦竺（扬州环境资源职业技术学院）
- 主 审 訾言勤（淮北煤炭师范学院）

# 前 言

本教材是结合作者多年的教学经验和高职教育的特色，同时汲取了近年来国内外现代仪器分析教材的特点，在中国农业出版社指导下，组织五所院校编著而成的，是“21世纪农业部高职高专规划教材”。可作为普通高等学校和高职高专学院教学教材，亦可供其他相近专业参考使用。

本教材分理论和实验两部分，共20章。教材以适度、够用和实用为原则，重点介绍了现代仪器分析中最常用的原子吸收与原子荧光光谱法、原子发射光谱法、原子质谱法、X射线光谱法、紫外-可见分子吸收光谱法、红外吸收光谱法、分子发光——荧光、磷光和化学发光、激光拉曼光谱法、核磁共振波谱法、质谱法、电分析化学导论、电位分析法、伏安法和极谱分析法、电解和库仑分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、高效毛细管电泳、仪器联用技术等。体现了以能力培养为本位的高职教育特色，“立足实用，强化能力，注重实践”，尽力做到选材面广，内容新颖，始终渗透着“以人为本”的教学思想，突出对学生分析化学素质和掌握现代仪器测试手段能力的培养。着重介绍现代仪器分析的基础理论和基本方法，同时注意反映现代仪器分析中的新理论和新方法，尤其注重理论与实践结合，收集了现代仪器分析在各有关专业的应用实例，便于学生了解本门课程在实际工作中的具体价值，丰富了教材内容。全书涉及的现代仪器分析内容丰富、覆盖面广，教师可从不同院校教学计划的整体优化出发，结合实验实训条件，根据需要进行相应的选择，挑选出最需要的部分组织教学，其余内容可作为学生拓宽知识的阅读材料。

本教材由司文会主编。编写的具体分工为：司文会编写绪论，

第 1、2、3 章，实验 1、2 和附录 1、4，余德润编写第 13、14、15、16 章，实验 7、8、9 和附录 3，郭峰编写第 4、5、11、12、20 章，张小华编写第 9、10、17、18、19 章，实验 6、10、11 和附录 5、6、7，曹梦竺编写第 6、7、8 章，实验 3、4、5 和附录 2。全书承蒙淮北煤炭师范学院訾言勤教授审阅，并提出许多宝贵的建设性意见，特致谢忱。本教材所引用的资料和图表的原著均已一一列入参考文献，在此向原著作者致谢。

书中如存在缺点、疏漏和错误，谨请专家和读者批评指正。

编 者

2005 年 8 月

# 目 录

前言

<b>0 绪论</b> .....	1
0.1 现代仪器分析的任务、作用和特点 .....	1
0.2 现代仪器分析的内容和分类 .....	2
0.3 分析仪器 .....	4
0.4 分析仪器的主要性能参数 .....	5
0.5 定量分析方法的校正 .....	6
0.6 现代仪器分析的发展现状及其在环境科学、生命科学中的应用 .....	7
复习思考题 .....	8
<b>1 光谱分析法导论</b> .....	9
1.1 概述 .....	9
1.2 电磁辐射 .....	10
1.3 原子光谱与分子光谱 .....	13
1.4 光学光谱法分析仪器 .....	17
复习思考题 .....	19
习题 .....	19
<b>2 光学原子光谱法基础</b> .....	20
2.1 概述 .....	20
2.2 元素光谱化学性质的规律性 .....	20
2.3 原子化方法及试样的引入 .....	21
复习思考题 .....	23
<b>3 原子吸收与原子荧光光谱法</b> .....	24
3.1 原子吸收光谱法原理 .....	24
3.2 原子吸收光谱仪 .....	28
3.3 原子吸收光谱法的分析方法 .....	37

3.4 干扰及抑制 .....	38
3.5 原子吸收光谱法的应用 .....	41
3.6 原子荧光光谱法 .....	42
3.7 原子荧光定量分析方法及应用 .....	43
复习思考题 .....	44
习题 .....	45
<b>4 原子发射光谱法 .....</b>	<b>46</b>
4.1 原子发射光谱 .....	46
4.2 仪器装置 .....	49
4.3 常见发射光谱仪简介 .....	57
4.4 光谱定性及定量分析 .....	59
4.5 原子发射光谱法的应用 .....	61
复习思考题 .....	62
<b>5 X射线光谱法和电子能谱法 .....</b>	<b>63</b>
5.1 X射线的产生及分析方法概述 .....	63
5.2 X射线荧光光谱分析 .....	66
5.3 电子能谱法 .....	69
复习思考题 .....	70
<b>6 光学分子光谱法基础 .....</b>	<b>72</b>
6.1 分子光谱概述 .....	72
6.2 分子光谱法分类 .....	74
复习思考题 .....	75
<b>7 紫外-可见分子吸收光谱法 .....</b>	<b>76</b>
7.1 光吸收定律 .....	76
7.2 偏离朗伯-比尔定律的因素 .....	79
7.3 可见分光光度法 .....	80
7.4 紫外吸收光谱分析法 .....	83
7.5 紫外可见分光光度法的应用 .....	86
7.6 紫外及可见分光光度计介绍 .....	90
复习思考题 .....	92



习题 .....	93
<b>8 分子发光——荧光、磷光和化学发光 .....</b>	<b>95</b>
8.1 荧光和磷光光谱法 .....	95
8.2 化学发光分析法 .....	103
复习思考题 .....	105
习题 .....	105
<b>9 红外吸收光谱法 .....</b>	<b>106</b>
9.1 概述 .....	106
9.2 红外分光光度法基本原理 .....	108
9.3 红外吸收光谱与分子结构的关系 .....	114
9.4 红外光谱仪 .....	123
9.5 试样的制备技术 .....	126
9.6 红外光谱法的应用 .....	128
复习思考题 .....	129
习题 .....	130
<b>10 激光拉曼光谱法 .....</b>	<b>132</b>
10.1 基本原理 .....	132
10.2 激光拉曼光谱仪 .....	135
10.3 激光拉曼光谱法的应用 .....	136
复习思考题 .....	137
习题 .....	137
<b>11 核磁共振波谱法简介 .....</b>	<b>138</b>
11.1 基本原理 .....	138
11.2 核磁共振波谱仪 .....	147
11.3 核磁共振波谱实验方法和技术 .....	149
11.4 其他核磁共振波谱法 .....	151
复习思考题 .....	152
<b>12 质谱法简介 .....</b>	<b>154</b>
12.1 质谱法概述 .....	154

12.2	质谱仪 .....	155
12.3	质谱图解析的基础知识 .....	162
	复习思考题 .....	167
<b>13</b>	<b>电分析化学导论</b> .....	<b>168</b>
13.1	基本术语和概念 .....	168
13.2	电分析化学的分类及特点 .....	173
	复习思考题 .....	175
	习题 .....	175
<b>14</b>	<b>电位分析法</b> .....	<b>176</b>
14.1	电位分析法概述 .....	176
14.2	膜电位与离子选择性电极 .....	179
14.3	离子选择性电极性能参数 .....	183
14.4	直接电位法测定 pH .....	184
14.5	电位滴定法 .....	184
	复习思考题 .....	185
	习题 .....	186
<b>15</b>	<b>伏安法与极谱法</b> .....	<b>187</b>
15.1	概述 .....	187
15.2	极谱分析的基本原理 .....	188
15.3	极谱定量分析基础 .....	190
15.4	极谱与伏安分析新方法 .....	194
	复习思考题 .....	200
	习题 .....	200
<b>16</b>	<b>电解和库仑分析法</b> .....	<b>201</b>
16.1	电解分析法 .....	201
16.2	库仑分析法 .....	202
16.3	永停滴定法 .....	203
	复习思考题 .....	205
	习题 .....	205

<b>17 色谱法导论</b> .....	206
17.1 色谱法概述 .....	206
17.2 色谱流出曲线及有关术语 .....	209
17.3 色谱法的基本理论 .....	215
复习思考题 .....	223
习题 .....	223
<b>18 气相色谱法</b> .....	225
18.1 气相色谱仪 .....	225
18.2 气相色谱固定相及其选择 .....	231
18.3 气相色谱分离操作条件的选择 .....	236
18.4 气相色谱分析方法 .....	237
18.5 气相色谱法的应用 .....	241
复习思考题 .....	244
习题 .....	244
<b>19 高效液相色谱法</b> .....	246
19.1 高效液相色谱仪 .....	246
19.2 高效液相色谱法类型及原理 .....	250
19.3 高效液相色谱分析方法的建立和应用 .....	254
复习思考题 .....	258
习题 .....	258
<b>20 其他仪器分析方法选介</b> .....	260
20.1 毛细管电泳 .....	260
20.2 仪器联用技术 .....	265
<b>实验部分</b> .....	268
实验 1 原子吸收光谱法测定污泥中铜 .....	268
实验 2 原子吸收分光光度法测定水中镁 .....	270
实验 3 邻二氮菲分光光度法测定微量铁 .....	272
实验 4 紫外分光光度法同时测定双组分体系 ——维生素 C 和维生素 E .....	274

## 现代仪器分析

实验 5	荧光光度分析法测定维生素 B <sub>2</sub> .....	276
实验 6	有机化合物的红外吸收光谱测定及结构分析 .....	277
实验 7	水样 pH 的测定 .....	280
实验 8	示波极谱法测定水样中的镉 .....	283
实验 9	磺胺嘧啶的含量测定 (外指示剂法和永停滴定法) .....	285
实验 10	气相色谱内标法分析白酒中的杂质 .....	286
实验 11	反相高效液相色谱法分离芳烃类化合物 .....	288
附录	.....	290
附录 1	习题参考答案 .....	290
附录 2	仪器分析常用术语汉英对照 .....	292
附录 3	标准电极电位表 (298.15 K) .....	294
附录 4	原子吸收光谱法中常用的元素分析线 (nm) .....	302
附录 5	主要基团的红外特征吸收峰表 .....	303
附录 6	部分有机化合物在 TCD 上的校正因子 .....	311
附录 7	部分有机化合物在 FID 上的校正因子 .....	315
主要参考文献	.....	317



# 绪 论

## 0.1 现代仪器分析的任务、作用和特点

分析化学 (analytical chemistry) 是化学测量和表征的科学。所谓化学测量,是指获取指定体系中有关物质的质、量和结构等各种信息,而表征则是精确地描述其成分、含量、价态、状态、结构和分布等特征。获取信息和进行表征的方法多种多样,可以分为仪器分析 (instrumental analysis) 和化学分析 (chemistry analysis) 两类。

现代仪器分析是在化学分析的基础上逐步发展起来的一类分析方法。通常,化学分析是利用化学反应及其计量关系进行分析的一类分析方法,而现代仪器分析则是以物质的物理性质或物理化学性质及其在分析过程中所产生的分析信号与物质的内在关系为基础,并借助于比较复杂或特殊的现代仪器,对待测物质进行定性、定量及结构分析和动态分析的一类分析方法。

现代仪器分析和化学分析是分析化学相辅相成的两个重要组成部分。化学分析历史悠久,设备简单,应用广泛,主要用于测定含量大于 1% 的常量组分,是比较经典的基本分析方法,它是分析化学的基础。有了这个坚实的基础,才能进一步学习和掌握现代仪器分析的各种分析方法和操作技术。现代仪器分析具有取样量少、测定快速、灵敏、准确和自动化程度高的显著特点,常用来测定相对含量低于 1% 的微、痕量组分,是分析化学的主要发展方向。

本课程着重介绍环境科学、食品科学、生物技术、生物工程、食品质量与安全、工业产品质量监控等领域中常用的主要现代仪器分析方法,学习并掌握这些方法的基本原理、基本概念、基本计算、基本实验技术以及如何利用这些方法和技术圆满完成交叉学科等领域既定的定性、定量等分析任务,可为今后更好地开展科学研究和指导生产实际奠定坚实的基础。因此,要求每位学习者“好学多思,勤于实践”,从中不断汲取营养,提高分析问题、解决问题的能力。在实验、实习中要有的放矢、团结互助、细心操作、认真观察、如实记录、爱护仪器、珍惜试剂、注意环境整洁、实事求是地处理数据和撰写报告。

## 0.2 现代仪器分析的内容和分类

现代仪器分析方法内容丰富，种类繁多，每种方法都有相对独立的物理及物理化学原理，现已有三四十种，新的方法还在不断地出现。为了便于学习和掌握，根据测量原理和信号特点，大致分为光学分析法、电化学分析法、色谱法和其他仪器分析法四大类，见表 0-1。

表 0-1 现代仪器分析方法及其运用的化学和物理性质

分 类	特征性质	仪器方法
光分析方法	辐射的发射	原子发射光谱法、原子荧光光谱法、X 荧光光谱法、分子荧光光谱法、分子磷光光谱法、化学发光法、电子能谱、俄歇电子能谱
	辐射的吸收	原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法、红外光谱法、X 射线吸收光谱法、核磁共振波谱法、电子自旋共振波谱法、光声光谱
	辐射的散射	拉曼光谱法、比浊法、散射浊度法
	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
电化学分析方法	辐射的转动	旋光色散法、圆二向色性法、偏振法
	电 位	电位法、计时电位法
	电 荷	库仑法
	电 流	安培法、极谱法
其他方法	电 阻	电导法
	质-荷比	质谱法
	反应速率	动力学法
	热性质	差热分析法、差示扫描量热法、热重量法、测温滴定法
	放射活性	同位素稀释法

### 0.2.1 光学分析法

凡是以电磁辐射为测量信号的分析方法均为光学分析法 (optical analysis)。光学分析法又分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法是依据物质对电磁辐射的吸收、发射或拉曼散射等作用建立的光学分析法。属于这类方法的有原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、X 射线荧光法、紫外和可见吸收光谱法、红外光谱法、荧光法、磷光法、化学发光法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法和电子能谱法等。

非光谱法是依据电磁辐射作用于物质之后,其反射、折射、衍射、干涉或偏振等基本性质的变化建立的光学分析法。属于这类方法的有折射法、干涉法、浊度法、旋光法、X射线衍射法及电子衍射法等。

### 0.2.2 电化学分析法

电化学分析法 (electrochemical analysis) 是根据物质在溶液中的电化学性质建立的一类分析方法,其理论基础是电化学与化学热力学,是仪器分析的一个重要分支。电化学分析法的特点是灵敏度、选择性和准确度都很高,适用面广。由于测定过程中得到的是电信号,因而易于实现自动化、连续化和遥控测定,尤其适用于生产过程的在线分析。

根据测量的信号参数不同,属于电化学分析法的有电导法、电位法、电解法、库仑法、伏安法和极谱法等,它们都是建立在电化学电池上进行测量的。

### 0.2.3 色谱法

色谱法 (chromatography) 是各种分离技术中效率最高和应用最广的一种方法,是利用样品中共存组分在两相 (流动相和固定相) 中溶解能力、亲和能力、渗透能力、吸附和解吸能力、迁移速率等分配比的差异而进行分离和分析的方法,最早创立色谱法的是俄国植物学家茨维特 (Tswett)。

色谱法与各种现代仪器分析方法联用,是解决复杂物质中各组分分离测定的有效途径。主要包括:气相色谱 (gas chromatography, GC)、薄层色谱 (thin layer chromatography, TLC)、纸色谱 (paper chromatography, PC)、高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC)、离子色谱 (ion chromatography, IC)、超临界流体色谱 (supercritical fluid chromatography, SFC) 和高效毛细管电泳 (high performance capillary electrophoresis, HPCE) 等分析方法。

### 0.2.4 其他仪器分析方法和技术

除上述方法外,还有利用生物学、动力学、热学、声学、力学等性质进行测定的仪器分析方法和技术,如免疫分析、催化动力学分析、热分析、中子活化分析、光声分析、质谱法和超速离心法等。

(1) 质谱法 质谱法 (MS) 是根据物质带电粒子的质荷比 (质量与电荷的比值) 在电磁场作用下进行定性、定量和结构分析的方法,它是研究有机化合物结构的有力工具。

(2) 热分析法 热分析法是依据物质的质量、体积、热导、反应热等性质

与温度之间的动态关系来进行分析的方法。热分析法可用于成分分析，但更多地用于热力学、动力学和化学反应机理等方面的研究。热重法、差热分析法以及示差扫描量热法等是主要的热分析方法。

(3) 放射分析法 放射分析法是依据物质的放射性辐射来进行分析的方法。它包括同位素稀释法、中子活化分析法等。

以上各种方法都有一定的适用范围、测定对象和局限性，只有掌握它们的分析原理和特点，才有可能结合具体情况选择合适的分析方法，设计最佳的测定程序，获得满意的分析结果。

### 0.3 分析仪器

分析仪器 (analytical instrument) 的作用是把通常不能被人直接检测和理解的信号转变成可以被人检测和理解的形式，是被研究体系向分析工作者提供准确、可靠信息的一种装置或设备。不同的分析仪器，不管它们的复杂程度如何，一般都含有四个基本组件：信号发生器、输入换能器或检测器、信号处理器和输出换能器或读出装置，如图 0-1 所示。

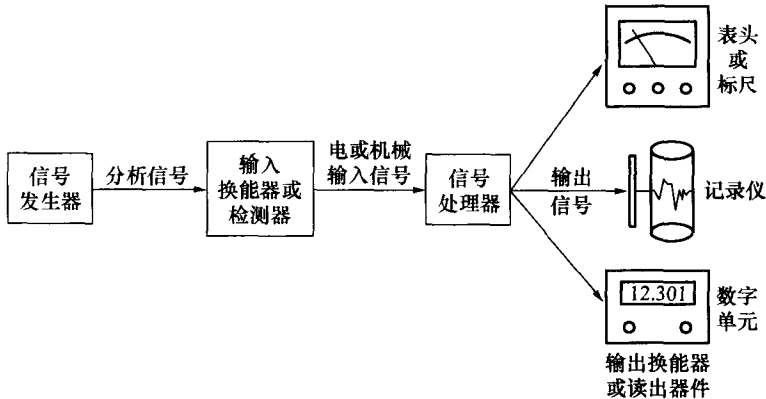


图 0-1 分析仪器的基本组件

信号发生器 (signal generator) 使样品产生分析信号，它可以是样品本身，如分析天平的信号为样品的质量，酸度计的信号就是溶液中的氢离子活度，而分光光度计的信号发生器包括样品、入射光源和单色器等。

检测器 (detector) 是将某种类型的信号转变为可测定信号的装置，如光电倍增管 (photomultiplier, PMT) 将光信号变换成便于测定的电流信号，热电偶可以把辐射热信号转变为电压，离子选择性膜电极则将离子的活度转换为



电位信号等。

信号处理器 (signal handler) 通常是微弱电信号通过电子线路加以放大、微分、积分或指数增加,使之便于读出或记录。

读出器件 (readout device) 将信号处理器放大的信号显示出来,它可以是表针、记录仪、打印机、数显、示波器或计算机显示器。较高档的仪器通常装备有功能较齐全的全程工作站,通过多媒体软件,对整个分析过程进行程序控制操作和信号处理,自动化程度较高。

## 0.4 分析仪器的主要性能参数

仪器分析包括的方法很多,在着手进行分析前不仅要了解试样的基本情况及对分析的要求,更重要的是要了解选用分析方法的基本性能指标,如精密度、灵敏度、检出限、线性范围等。

(1) 精密度 精密度 (precision) 是指平行测定数据间相互吻合的程度,它是表征随机误差大小的物理量。按照国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的有关规定,精密度通常用相对标准偏差 (RSD) 来量度:

$$d_r = s/\bar{x}$$

式中,  $s$  为绝对标准偏差;  $\bar{x}$  为测量的平均值,即

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

相对标准偏差与浓度有关,浓度低时相对标准偏差大,浓度高时相对标准偏差小。

(2) 灵敏度 仪器或方法的灵敏度 (sensitivity) 是指被测组分在低浓度区,当浓度改变一个单位时所引起测定信号的改变量。灵敏度受两个因素限制:校正曲线的斜率和测量设备的重现性或精密度。在相同精密度的两个方法中,校正曲线斜率较大的方法较灵敏,两种方法校正曲线的斜率相等时,精密度好的灵敏度高。

根据 IUPAC 的规定,灵敏度的定量定义是校正灵敏度,它是指在测定浓度范围中校正曲线的斜率。各种方法的灵敏度可以通过测量一系列的标准溶液来求得,用下式表示: