

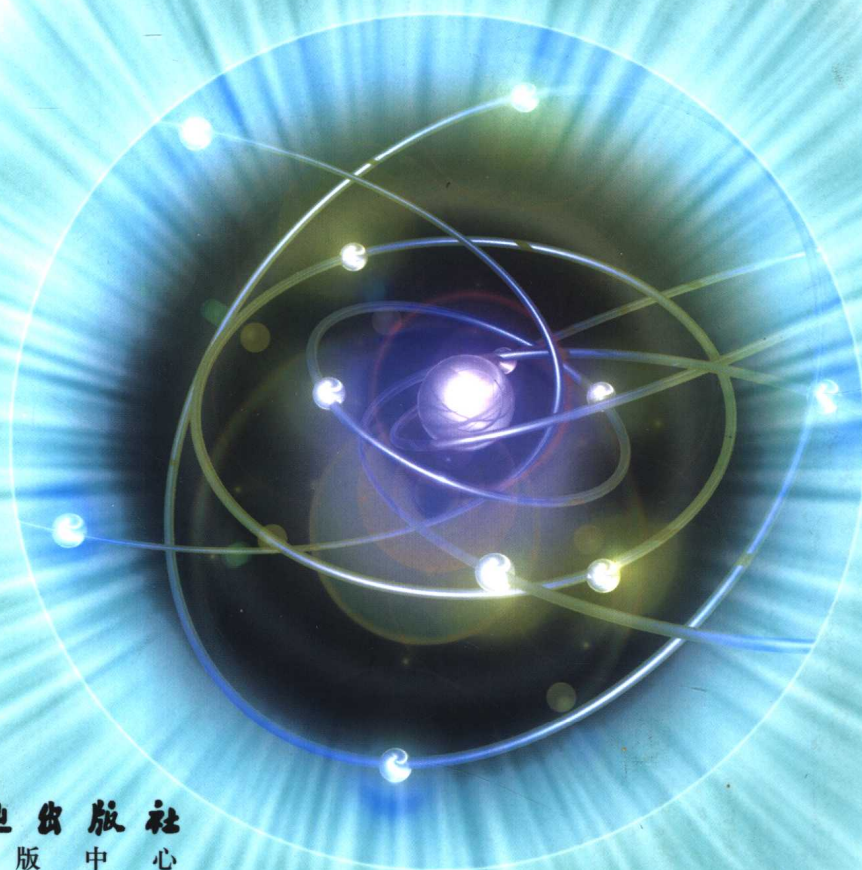
山东省高校化学实验新体系 **立体化系列教材**

仪器分析实验

● 山东大学、山东师范大学等高校合编

主 编 张晓丽

副主编 江崇球 吴 波



化学工业出版社
教材出版中心

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材

仪器分析实验

山东大学、山东师范大学、曲阜师范大学、聊城大学、烟台大学、莱阳农学院、
山东理工大学、中国海洋大学、济南大学、中国石油大学(华东)、山东科技大学、
青岛大学、潍坊学院、临沂师范学院、山东教育学院合编

主 编 张晓丽

副主编 江崇球 吴 波



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

本教材分为两篇,包括56个实验。第一篇概论介绍了有关仪器分析的基本理论,并对各类仪器分析方法进行了归纳总结。第二篇的实验内容包含了14个方法类别的62个具体实验项目。最后的附录是常用仪器分析实验数据和参数。考虑到各院校仪器设备的多样性,也为了使本书具有普适性,本书尽可能地对每种仪器分析方法多对应几个实验;同时在每一类别方法上编写了设计试验,目的是让学有余力的学生用自己所学的知识做研究性的实验。

本教材为高等院校化学、化工、材料等专业的实验教材,也可供从事化学实验工作或从事化学研究的工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/张晓丽主编. —北京:化学工业出版社,
2006.4

(山东省高校化学实验新体系立体化系列教材)

ISBN 7-5025-8013-1

I. 仪… II. 张… III. 仪器分析-实验-高等学校-教材
IV. O657-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第033425号

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材

仪器分析实验

主 编 张晓丽

副主编 江崇球 吴 波

责任编辑:宋林青 何曙霓

责任校对:郑 捷

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
教 材 出 版 中 心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 11 字数 267千字

2006年8月第1版 2006年8月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8013-1

定 价:18.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材

编写说明

化学是一门以实验为基础的学科，在化学教学中，实验教学占有相当重要的地位。但多年来在我国大学化学教学中，实验教学大都是依附于课堂教学而开设的。由于传统的大学化学课堂教学是按无机化学、分析化学、有机化学和物理化学的条块分割进行的，所以实验教学的系统性和连贯性在一定程度上受到了破坏。这对学生综合素质和能力的培养以及实验教学课程的实施带来许多不利影响。随着教育改革的深入，“高等教育需要从以单纯的知识传授为中心，转向以创新能力培养为中心”，因此，在进行化学教育培养观念转变的同时，对实验课程体系、教学内容和教学模式的改革也势在必行。山东省高校化学实验新体系立体化系列教材（以下简称“系列教材”）就是这一改革的产物。

“系列教材”由系列文本教材以及与之配套的教学课件、网络教程三大部分构成，由山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会组织山东大学、山东师范大学、中国海洋大学、石油大学（华东）、曲阜师范大学、烟台大学、聊城大学、济南大学、莱阳农学院、山东理工大学、青岛大学、临沂师范学院、潍坊学院等高校多年从事化学实验教学的教师，结合各高校多年积累的化学实验教学经验，参考国内外化学实验教材及相关论著共同编写的。

系列文本教材是根据教育部“高等学校基础课实验教学示范中心建设标准”和“厚基础、宽专业、大综合”教育理念的要求编写而成的。系列文本教材着眼于化学一级学科层面，以建立独立的化学实验教学新体系为宗旨，形成了基础化学实验、仪器分析实验和综合化学实验三个彼此联系、逐层递进的实验教学新平台。各平台既采用了原有大学化学实验教材中的经典和优秀实验项目，又吸收了当代教学、科研中成熟的代表性成果，从总体上反映了当代化学教育所必须的基础实验和先进的时代性教育内容。系列文本教材由《基础化学实验（Ⅰ）——无机及分析化学实验》、《基础化学实验（Ⅱ）——有机化学实验》、《基础化学实验（Ⅲ）——物理化学实验》、《仪器分析实验》和《综合化学实验》五部教材构成。其中，基础化学实验的教学目的是向学生传授化学实验基本知识，训练学生进行独立规范操作的基本技能，使学生初步掌握从事化学研究的方法和规律；仪器分析实验的教学目的是使学生熟悉现代分析仪器的操作和使用，掌握化学物质的现代分析手段，深刻理解物质组成、结构和性能的内在关系；综合化学实验属于开放型设计实验，其目的在于培养学生的创新意识及分析问题、解决问题的综合素质和能力。该套系列文本教材的实验内容安排由浅入深，由简单到综合，由理论到应用，由综合到设计，由设计到创新。使用该套教材进行实验教学，符合学生的认识规律和实际水平，兼顾到课堂教学与实验教学的协调一致，而且具有较强的可操作性。此外，在教材中引入了微型化学实验和绿色化学实验，旨在培养学生的环保意识，建立从事绿色化学研究的理念。

新教材是实验教学内容与时俱进的产物，它具有以下特点：

1. 独立性, 实验教学是化学教学中一门独立的课程, 课程设置与教学进度不依赖于理论课而独立进行, 同时各部实验教材也有其相对独立性;

2. 系统性和连贯性, 将化学实验分成基础化学实验 (I)、基础化学实验 (II)、基础化学实验 (III), 仪器分析实验和综合化学实验, 构成一个彼此相连、逐层提高的完整的实验课教学新体系;

3. 经典性和现代性, 教材精选了历年来化学教学中若干典型的实验内容, 并构成了教学内容的基础, 选取了一些成熟的、有代表性的现代教学科研成果, 使教材的知识既经典又新颖;

4. 适应性, 本教材既可作为化学及相关专业的教学用书, 又可以作为从事化学及其他相关专业工作者的参考书。

五部系列文本教材将从 2003 年 8 月至 2004 年底陆续出版, 与之配套的教学课件和网络教程也将接踵相继制作完成。

清华大学宋心琦教授欣然为本系列教材作序, 我们对宋先生的支持和帮助表示诚挚的谢意!

化学工业出版社为系列文本教材的出版做了大量细致的工作, 在此表示衷心的感谢!

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

2003 年 8 月

序 言

在人类历史上, 20 世纪是科学技术和社会发展最迅速的时期。近 50 年来, 新的科学发现和技术发明的出现, 更是令人眼花缭乱、目不暇接。与此同时, 科学技术和社会的发展, 对人才的基本素质提出了新的更高的要求, 因而高等教育和中等教育的改革, 也日益得到社会各界的重视。处于中心科学地位的化学, 其教育改革的迫切性在所有学科中最为明显。我们只要把 20 世纪 70~80 年代的化学教材(包括化学实验)的主要内容和思维方式与近 20 年来高等学校化学研究室或分析中心所承担的课题以及所用的手段做一番对比, 不难发现其中的差距竟然是如此之大, 化学教育的基本内容和人才培养模式的改革都已迫在眉睫!

我国的化学教育改革已经有了较长时间的实践, 在培养目标、培养计划和课程体系等方面都有过许多很有见地的设想, 先后进行过多种不同的试验。在此基础上, 最近出版了多种颇有新意的化学教材, 和经过挑选的国外教材一起进入了我国大学的课堂。这些措施为化学教育内容的现代化起了很好的作用。

但是应当看到, 对于像化学这样一门典型的实验科学的改革来说, 仅仅依靠教材的更新是远远不够的。必须着力于化学实验教学的改革。可是由于资源、传统观念、投入研究力量不足等原因, 化学实验改革的严重滞后是一个带有普遍性的问题。由于改革的成败直接影响到新世纪化学人才的基本素质, 而且改革过程中将要经受的阻力又是如此的繁复, 所以这是高等化学教育改革中最富有挑战性的任务之一。

山东省集中山东大学等高校长期从事化学实验教学和改革的教师组成高校化学实验新体系立体化学系列教材编写指导委员会, 以便集中力量完成化学实验改革目标的做法, 应当认为是迎接这一挑战的有效方式之一。这些以百倍的热情投身于实验改革的所有教授和其他教辅人员, 都应当得到社会和学校领导的尊重和支持, 更应当得到整个化学界的支持和帮助。这也是我敢于以化学界普通一员的身份同意为该教材作序的重要原因。

这套教材是根据教育部“高等学校基础课实验教学示范中心建设标准”和“厚基础、宽专业、大综合”的教育理念进行组织编写的, 因而使得新的化学实验课既有相对的独立性, 又能够做到与化学课堂教学过程适当配合。在实验内容的组合上, 删除了一部分“过分经典”同时教育价值不大的传统实验, 增加了有利于培养学生综合能力的实验课题。应当认为, 这套教材的编写指导思想是符合时代要求的。

化学教育改革, 尤其是化学实验改革是一项十分艰巨的任务, 不可能要求一蹴而就, 为此对于新教材和新的教学方法, 应当允许有一个逐步成长、逐步完善的过程。

根据编写计划, 这套教材和与之配套的教学课件和网络教程, 将在 2003 年至 2004 年间陆续出版。它的问世将为兄弟院校的化学实验教学改革提供新的教学资源 and 经验, 进一步推动高等化学教育的发展。

由于人类已经进入信息社会, 互联网技术得到普及与应用, 相对于原来的查找化学信息的方式而言, 已有化学信息的获得与利用方式已经发生了革命性的变化, 这是我们在研究化学教育改革方案时必须认真考虑的一个方面。其次, 由于物理方法与技术已经成为现代化学

实验的基础，因此化学实验在体现学科交叉方面更有自己的特色，在考虑教育改革的方案时，如何强化这个特点，而不仅仅局限于使用现成的“先进仪器”，也是一个值得重视的问题。

和广大的化学系师生一样，我迫切地期望着山东省高校化学实验新体系立体化学系列教材的早日问世。

2003年6月于清华园

宋心琦

前 言

本教材是山东省高校化学实验新体系立体化系列教材的第四部,是根据当代化学学科发展的需要,为化学、化工类各专业实验教学编写的教材。

分析化学是人们获取物质化学组成和结构信息的科学。随着科学技术的发展,分析仪器迅速更新换代,新方法、新技术不断涌现。分析化学也正从以化学分析为主向以仪器分析为主的现代分析化学转变。目前综合性大学化学化工类各专业均开设包括化学分析和仪器分析在内的分析化学基础课。其中化学分析部分已有多种实验教材出版。但仪器分析部分因仪器种类的繁多、实验设备的限制,尚没有太多适合不同性质院校使用的较全面的实验教材。因此,我们编写了这本《仪器分析实验》。

本教材共分为两篇,包括 62 个实验。第一篇的概论介绍了有关仪器分析的基础理论,并对各类仪器分析方法进行了归纳总结。第二篇的实验内容包含了 14 个方法类别的 62 个具体实验项目。附录是常用仪器分析实验数据和参数。

编写本教材的目的在于希望它能为化学、化工类各专业学生提供一本普遍适用的实验教材,帮助他们掌握仪器分析的基本原理、基本实验技术;了解仪器分析在实际应用中的作用。本教材在各院校多年开设仪器分析实验所使用的讲义基础上编写而成。收集和扩充材料时,本着能说明仪器方法的基本原理及理论,并力图把仪器分析应用的实验包括进去,尽可能包括需要使用仪器测定物化数据的实验。对分析仪器重点介绍结构、性能、特点和使用方法,减少工作原理、具体线路的描述;内容上重点放在研究使用较为广泛的仪器分析及方法上,同时也反映仪器的新发展和新领域。本教材一方面尝试编写成基本实验——使学生通过本部分内容的实践,掌握分析方法的原理,了解仪器使用技术;同时在每一类别方法上编写了设计实验——目的是让愿意和感兴趣的学生自行设计,用自己所学的技术和知识做研究性的实验。

在编写本教材时,参考了各兄弟院校的相关教材,并征询了山东省内许多大专院校从事仪器分析教学工作的老师们的意见。编写组成员都是多年来一直从事仪器分析实验教学和科研工作的老师,大家共同为完成该书的编写付出了自己的精力和心血。

限于编者水平,不可避免地会存在疏漏和不足之处,希望各位读者批评指正。

编者

2006 年 2 月

目 录

第一篇 仪器分析概论

引言	1
第一节 光学分析法	6
第二节 电化学分析法	13
第三节 色谱分析法及联用技术	17
第四节 质谱与核磁共振波谱法	29
第五节 其他仪器分析方法	32

第二篇 实 验 内 容

第一部分 紫外、可见分光光度法	39
实验一 有机化合物的紫外吸收光谱及溶剂对其吸收光谱的影响	39
实验二 分光光度法测定溴百里酚蓝的 pK_a 值	40
实验三 分光光度法测定水中微量的氨氮和亚硝酸盐氮	42
实验四 钢中铬和锰的同时测定	44
实验五 导数分光光度法测定溶液中双组分的含量 (设计实验)	46
实验六 双峰双波长分光光度法测定钼	47
实验七 紫外差值光谱法测定废水中的微量酚	49
第二部分 分子荧光光度法	51
实验八 荧光光度法直接测定水中的痕量可溶性铝	51
实验九 萃取荧光光度法测定铝	52
实验十 稀土 4f 电子跃迁光谱的应用及荧光增强效应	53
实验十一 荧光分析法测定维生素 B_2	54
实验十二 荧光的产生与有机化合物结构的关系 (设计实验)	56
第三部分 红外吸收光谱法	58
实验十三 液体石蜡、乙基苯、苯甲酸钠红外吸收光谱的测定	58
实验十四 用红外光谱法鉴定化合物的结构	60
第四部分 原子发射光谱分析法	62
实验十五 碳酸镁中微量杂质的光谱定性分析	62
实验十六 植物及食物样品中无机盐类元素的光谱定性、半定量分析	64
实验十七 电感耦合等离子体发射光谱法测定污水中的磷	65
第五部分 原子吸收与原子荧光光谱法	67
实验十八 火焰原子吸收光谱法仪器条件的选择 (设计实验)	67

实验十九 火焰原子吸收光谱法测定天然水中的微量镁	69
实验二十 火焰原子吸收法测定人发中的锌	71
实验二十一 火焰原子吸收法测定废水中的铜、铅、镉和锌	72
实验二十二 原子吸收法测定的干扰及其消除	75
实验二十三 石墨炉原子吸收光谱法测定铜	76
(一) 无砷锌粒中铜的测定	76
(二) 牛奶中微量铜的测定	78
实验二十四 冷原子吸收法测定汞	79
实验二十五 间接原子吸收法测定痕量氰化物	81
实验二十六 氢化物-原子荧光光谱法测定扇贝中的砷	82
第六部分 核磁共振波谱法	85
实验二十七 巴豆酸乙酯核磁共振氢谱 (^1H NMR) 的测定	85
实验二十八 巴豆酸乙酯核磁共振碳谱 (^{13}C NMR) 的测定	87
第七部分 X 射线分析法	90
实验二十九 二氧化钛的 X 射线粉末衍射分析	90
第八部分 热分析法	93
实验三十 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与聚苯乙烯的热重和差示扫描量热测定	93
第九部分 电位分析法	95
实验三十一 电位法测定水溶液的 pH 值	95
实验三十二 离子选择性电极 (电位) 法测定氟离子的含量	97
(一) 饮用水中氟离子含量的测定	97
(二) 饲料级磷酸氢钙中微量氟的测定	99
实验三十三 乙酸的电位滴定分析及其离解常数的测定	100
实验三十四 硫酸铜电解液中氯的电位滴定	102
第十部分 库仑分析法	104
实验三十五 恒电流库仑滴定法测定铬 (VI)	104
实验三十六 库仑滴定法测定药片及果珍中的维生素 C 含量	106
(一) V_c 药片中 V_c 含量的测定	107
(二) 果珍中 V_c 含量的测定	107
(三) 果汁饮料中 V_c 含量的测定	107
第十一部分 极谱、伏安分析法	109
实验三十七 食用色素的单扫描极谱法测定	109
实验三十八 极谱催化波测定钼	111
(一) 二次导数极谱测定生物样品中的痕量钼	111
(二) 催化极谱法测定自来水中的微量钼	112
实验三十九 吸附伏安法同时测定水中的微量钴、镍	113
实验四十 阳极溶出伏安法测定水中的铅和镉	115
实验四十一 循环伏安法测定电极反应参数	116
实验四十二 钛在直流极谱上可逆波、不可逆波和催化波的性质及比较 (设计实验)	117
第十二部分 气相色谱法	119
实验四十三 填充柱柱效能评价	119

实验四十四	毛细管柱质量评价	120
实验四十五	填充柱气相色谱内标法分析正构醇混合物	122
实验四十六	大口径、厚液膜毛细管气相色谱柱的优越性	123
实验四十七	毛细管气相色谱法测定二甲苯异构体的含量	124
实验四十八	毛细管气相色谱法分析正构烷烃	125
实验四十九	毛细管气相色谱内标法与峰面积归一法定量方法的对比	126
实验五十	气相色谱标准曲线法定量测定乙醇中的微量水	128
实验五十一	涂料中苯、甲苯、二甲苯的测定	129
第十三部分 高效液相色谱法		131
实验五十二	饮料中山梨酸和苯甲酸的测定	131
实验五十三	果汁(苹果汁)中有机酸的 HPLC 分析	132
实验五十四	流动相强度对分离度的影响	134
实验五十五	峰面积归一化法测定芳香烃混合物的各组分含量	135
实验五十六	反相色谱测定饮料中咖啡因的含量	136
实验五十七	中药高效液相色谱(HPLC)指纹图谱测试及分析	138
实验五十八	芳香烃的分离和定性分析(设计实验)	139
第十四部分 其他色谱法及联用技术		141
实验五十九	离子色谱测定天然矿泉水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-}	141
实验六十	毛细管电泳分离测定饮料中的防腐剂	143
实验六十一	毛细管电泳-激光诱导荧光分离检测氨基酸	144
实验六十二	未知物的色-质联用分析	145

附 录

附录一	红外光谱中的常用符号	147
附录二	红外光谱的八个重要区段	147
附录三	主要基团的红外特征吸收峰	148
附录四	在红外光谱中可能出现的“鬼谱带”	153
附录五	部分元素的光谱线	154
附录六	感光板冲洗溶液的配方及程序	155
附录七	pH 标准缓冲溶液的组成和性质(美国国家标准局)	155
附录八	我国七种 pH 基准缓冲溶液的 pHs 值	156
附录九	极谱半波电位表(25℃)	156
附录十	不同温度下甘汞电极、Ag/AgCl 电极的电极电势	158
附录十一	理论纯水的电导率及其换算因数	158
附录十二	一元线性回归分析	158
附录十三	钢瓶的使用	160
附录十四	色谱柱的制备	160
附录十五	微量注射器的使用	161
参考文献		163

第一篇 仪器分析概论

引言

一、分析化学的发展与仪器分析的产生

分析化学的发展经历了三次大的变革。第一次是 16 世纪天平的出现和 20 世纪初物理化学溶液理论的发展,它们使分析化学有了科学的内涵,并建立了溶液中的四大反应(酸碱、配合、氧化还原、沉淀)平衡,形成了自己的理论基础。分析化学从一门操作技术变成一门科学。第二次是 20 世纪 40 年代,物理学和电子学技术的发展被引入到分析化学中,经典的化学分析发展为仪器分析。为新的仪器分析方法的建立和发展奠定了基础。70 年代末,以计算机应用为主要标志的信息时代来临,分析化学进入了第三次变革的时代。计算机的应用可使操作和数据处理更快速、准确和简便以及便于与其他仪器联用等,应当说计算机技术对仪器分析的发展影响极大,已成为现代分析仪器一个不可分割的部件。同时计算机又促进了数理统计理论对分析化学的渗入,出现了化学计量学。它利用数学和统计学的方法审计和选择最佳的测量条件,并从分析测量中获得最大程度的化学信息。信息时代的到来,给仪器分析带来了新的发展。信息科学主要是信息的采集和处理。计算机与分析仪器的结合,出现了分析仪器的智能化,加快了数据处理的速度。它使许多以往难以完成的任务,如实验室自动化、图谱的快速检索、复杂的数学统计可轻而易举地得以完成。信息的采集和变换主要依赖于各类传感器,这又带动了仪器分析中传感器的发展,出现了光导纤维的化学传感器和各种生物传感器。联用分析技术已成为当前仪器分析的重要发展方向。将几种方法结合起来,特别是分离方法(如色谱法)和检测方法(红外光谱、质谱、核磁共振波谱)的结合,汇集了各自的优点、弥补了各自的不足,可以更好地完成分析任务。仪器分析一直处于不断发展中,新方法、新技术的不断出现,为人类认识自然、改造自然做出了重大贡献。

仪器分析(Instrumental Analysis)作为一门特殊学科脱颖而出,它在经典的分析化学基础上,利用仪器的分析手段,探索新的分析理论,研究新的分析技术。因此,利用特殊仪器装置定性、定量地分析检测物质的组成、结构及其某些物理化学特性是分析化学最有利的工具。仪器分析是研究有关物质分析的理论与技术的一门科学,它与化学分析相辅相成并同属于分析化学的范畴。

仪器分析与化学分析相比,具有如下特点:

1. 灵敏度高,检出限低。如样品用量由化学分析的 mL/mg 级降到仪器分析的 $\mu\text{L}/\mu\text{g}$ 级,甚至更低。它较适用于微量、痕量和超痕量组分的测定。
2. 选择性好。很多仪器分析方法可以通过选择和调整测定条件,使其共存的组分在测定时相互间不干扰。
3. 操作简便,分析速度快,易于实现自动化。
4. 化学分析一般用于常量和高含量成分的分析,误差在千分之几。而大多数仪器分析相对误差约为 2%~5%。不适用于常量和高含量成分的测定。

5. 大多需要价格比较昂贵的专用仪器。

二、仪器分析方法的分类

仪器分析在化学分析的基础上吸收了物理学、光学、电子学等内容,根据光、电、磁、声、热的性质来进行分析,并依靠特定仪器装置来完成。由于计算机技术的引入,使仪器分析的快速、灵敏、准确等特点更加明显,多种技术的结合及联用使仪器分析的应用面更加广泛。

仪器分析是通过测量表征物质的某些物理或物理化学性质的参数来完成化学组成、含量和结构的分析任务。仪器分析的方法很多,而且相互比较独立,可以自成体系,根据测量参数的不同,通常把仪器分析方法分为光学分析法、电化学分析法、色谱法、质谱法、核磁与顺磁共振波谱法以及热分析法等。

1. 光学分析法

光学分析法是根据物质发射的电磁辐射或电磁辐射与物质间的相互作用而建立起来的一类分析方法。这些电磁辐射包括从 γ 射线到无线电波的所有电磁波谱范围,电磁辐射与物质相互作用的方式有发射、吸收、反射、折射、散射、干涉、衍射、偏振等。光学分析法又可以分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法是以光的吸收和发射等为基础建立起来的方法,通过检测光谱的特征波长和强度来进行定性定量分析。

非光谱法则是通过测量光的某些其他性质,如反射、折射、散射、干涉、衍射和偏振等变化建立起来的方法。这类方法有折射法、干涉法、散射浊度法、旋光法、圆二向色性法、X射线衍射法和电子衍射法等。

电磁辐射波具有一定的能量,不同波长电磁辐射波的能量与分子和原子内电子不同能级的跃迁能量相对应,由此建立了一系列光学分析法,如原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、分子荧光光度法、分子磷光光度法、化学发光法、拉曼光谱法、X射线荧光光谱法、核磁共振和顺磁共振波谱法等。

电子能谱是以光电子的辐射为基础建立的方法。从广义辐射的概念出发也将它归于光学分析法。

2. 电化学分析法

电化学分析法是以物质在溶液中和电极上的电化学性质为基础建立起来的一类分析方法,测量时要将试液构成化学电池的组成部分。通过测量该电池的某些电参数,如电阻(电导)、电位、电流、电量的变化来对物质进行分析。根据测量参数的不同,可分为电导分析法、电位分析法、电解和库仑分析法以及极谱和伏安分析法等。

3. 色谱分析法

色谱分析法是根据混合物的各组分在互不相溶的两相(固定相和流动相)中吸附能力、分配系数和其他亲和作用的差异而建立起来的分离、测定方法。用气体作流动相的为气相色谱,用液体作流动相的为液相色谱。

4. 其他分析法

质谱法 在离子源中被电子束所离子化的物质,电离成带电的离子,然后穿过电场和磁场,在质量分析器中按离子的质荷比值 m/z 的大小进行分离,收集和记录离子的图谱称为质谱图。根据谱线的位置(m/z 数)和谱线的相对强度来进行分析。

核磁共振及顺磁共振波谱法 核磁共振谱是电磁波作用到原子核后,原子核产生自旋跃迁所得的吸收谱。各原子核所处的化学环境不同,使各种有机化合物出现的核磁共振谱不

同。因此可利用核磁共振波谱来确证有机化合物的结构、研究化学键性质、测定化合物含量,以及进行分子的动态效应、互变异构反应等化学研究。顺磁共振亦称电子顺磁共振(EPR)和电子自旋共振(ESR)。具有未配对电子的化合物(亦称顺磁性物质),在磁场中以一定的频率旋转,当外界加入一个射频场(发射3cm的微波)与未配对电子的旋转频率相同时,则未配对电子从中吸收能量而得到顺磁共振谱。顺磁共振谱是主要用来研究具有未配对电子的化合物的一种工具,它的主要研究对象为自由基及过渡金属离子。

热分析法 热分析法是通过测定物质的质量、体积、热导、热量和反应热等与温度之间的关系而建立起来的一种方法。热分析法的主要用途可归纳为以下两方面:测量物质在受热或受冷过程中物理性质的参数(如质量、比热、膨胀系数等)随温度的变化,研究物质成分、状态、结构及其他物化性质;评定材料耐热性能,探索材料热稳定性与结构间的关系,寻找新材料、新工艺等。有热重量法、差热分析法、差示扫描量热法等。热分析研究在诸如相变(熔化、凝固)、吸附与脱附、裂解、热硬化、软化、结晶、液晶、比热容、玻璃化、耐热、催化、相图制作、能源、生物化学、地球化学、海洋资源等众多领域和范围有广泛应用。

X射线荧光光谱法 X射线荧光光谱法是一种非破坏分析,在激发过程中一般只发生物理变化而不发生化学变化。X射线的特征谱线来自原子内层电子的跃迁,谱线数目大为减少。物质的激发与吸收性质随元素的原子序数呈现均匀有规则的变化,一般与元素的化学状态无关。就这一点,X射线荧光光谱法比光学光谱法更为简单,其强度与分析物浓度关系的函数形式可粗略地表示为: $p_x = p_s w_x$ 。式中 p_x 是某一固定点所测的以计数数目表示的谱线强度, w_x 是样品中分析物的分数, p_s 是 $w_x = 1$ 时的谱线强度,它可用纯元素样品或已知待测元素的参比样品来确定。此外,不破坏样品、试样形式多样、分析浓度范围广、自动化程度高也是它的特点。目前存在的局限性主要是:分析轻元素困难较多、灵敏度比光学光谱分析要低、定量分析对样品要求高。

电子能谱分析法 是20世纪六七十年代才发展起来的一种研究表面的新型物理方法,建立在电子技术、弱信号检测技术和超真空技术的基础上。利用一定能量的电子、X射线或紫外光作用于样品,把样品表面原子中不同能级的电子激发成自由电子,这些电子带有样品表面的信息,且具有特征能量,收集并研究这些电子的能量分布,就是电子能谱分析。电子能谱通常包括两种类型:光电子能谱和俄歇电子能谱。这两类能谱分析在材料学、电子学、环境科学以及催化、物理、量化等理论与实际的应用中有其特有的作用。

显微分析法 包括电子探针显微分析、离子探针显微分析、扫描电子显微镜、扫描探针显微镜(原子力显微镜、扫描隧道显微镜、扫描电化学显微镜等)、场发射扫描电子显微镜、场离子显微镜等。显微分析是近年来研究表面与形貌的新方法。

掌握了分析仪器的原理及分析技术的应用后,才能在明确分析目的的前提下,正确选用某一种分析仪器进行分析。通常各种仪器主要是根据所涉及物质的物化性质,利用对特异光、电信号等的响应,通过数据和图谱等形式表达出来的。表1-1为不同分析信号的传递方式及方法分类。

表 1-1 分析信号的表达及分类

种 类	信号表达方式	分析方法分类
化学分析	质量 容量	重量分析法(离心、沉淀分离) 容量分析法

续表

种 类	信号表达方式	分析方法分类
仪器分析	电导 电位 电量 电流 热焓	电导法(电导滴定) 电位法(电位滴定) 库仑法(库仑滴定) 极谱、伏安法 热焓法、热导法
	光电子辐射吸收	吸收光谱法(紫外、可见、红外等)、核磁共振波谱法
	辐射发射	发射光谱法(X射线、紫外、可见、荧光、磷光)、放射性化学法
	辐射衍射	X射线衍射法、电子衍射法
	辐射散射	浊度法、拉曼光谱法
	辐射旋转	偏振法、旋光色散法
	电场中的质荷比	质谱法
	电场中的电荷迁移率	电泳分离法
	两相中的分配比	色谱法(气相、液相、薄层)

三、分析流程

当进行某项分析时,首先要明确分析目的,确立技术手段,制定出相应的分析流程。一个完整的分析过程应从取样开始,包括样品存储方式、前处理、测定、结果检验、数据统计,以及结果的表达解释等(如图1-1所示)。结果的准确度取决于分析的全过程,而仪器的操作、测量技术是保证整个分析过程获取数据的一个重要环节。

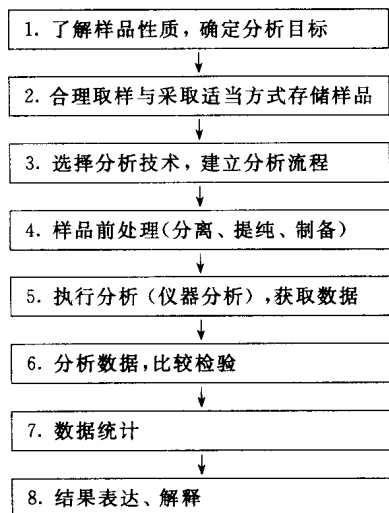


图 1-1 分析流程图

一个完整的分析过程应从取样开始,包括样品存储方式、前处理、测定、结果检验、数据统计,以及结果的表达解释等(如图1-1所示)。结果的准确度取决于分析的全过程,而仪器的操作、测量技术是保证整个分析过程获取数据的一个重要环节。

四、分析仪器的性能指标

分析仪器的主要性能指标包括灵敏度、精密度、重现性、噪声、检出限、线性范围、选择性以及响应时间等。

1. 灵敏度(Sensitivity)

仪器或者方法的灵敏度是指它区别具有微小差异浓度分析物能力的度量。灵敏度受两个因素的限制,即校正曲线的斜率和测量设备的重现性和精密度。在相同精密度的两个方法中,校正曲线的斜率

较大的,则方法较灵敏。同样,在校正曲线有相等斜率的两种方法中,精密度好的有高的灵敏度。

IUPAC规定:方法的灵敏度表示被测元素浓度或含量改变1个单位时所引起的测量信号的变化,即 $m = dx/dc$ 。也可以把灵敏度理解成是校正灵敏度,是指在测定的浓度范围内校正曲线的斜率。分析化学中使用的许多校正曲线是线性的,一般是通过测量一系列标准溶液来求得,可用下式表示:

$$S = mc + S_{bl}$$

式中, S 是测定的信号; c 是分析物浓度; S_{bl} 是空白时仪器的信号;而 m 是直线的斜率。 S_{bl} 是直线在 Y 轴上的截距。校正灵敏度是一种性能指标,并不能作为测定时的精密度。

我们说某一分析方法的灵敏度高,是指被测元素的单位浓度或含量的变化可以引起分析信号更显著的变化。实际上,灵敏度除上述定义外,尚有针对某一特定分析方法的含义。在仪器分析中,各种仪器方法通常有自己习惯上使用的灵敏度概念。如原子吸收光谱法中,常用特征浓度即1%净吸收灵敏度来表示;原子发射光谱法中,用相对灵敏度来表示不同元素的分析灵敏度,它是指检出某元素在试样中的最小浓度。

如上所述,第一个定义已被IUPAC所采用,具有普遍的意义。第二个定义仅适用于原子吸收的测量,但该值与分析曲线的线性无关,在原子吸收研究报告中,作者常把方法的检出限与灵敏度同时列出,以便进行比较。还有第三个定义,它包含了其他定义所不具备的优点,即考虑了分析曲线的斜率和精度两个因素,却没有得到任何实际的应用。第四个定义,在光度分析中得到了较普遍的应用。人们把摩尔吸光系数 ϵ_{λ} 的大小作为度量某一显色反应是否灵敏的尺度;同时又可根据其数值对反应灵敏度的客观估计,找出适于光度测定的浓度上限和下限。

灵敏度的定义及数学表示方法见表1-2。

表 1-2 灵敏度的定义及数学表示方法

名 称	符 号	定 义	数学表达式
工作曲线灵敏度	m	分析曲线的斜率	$m = dx/dc$
原子吸收灵敏度	m_A	产生1%吸收时的浓度($A=0.004343$)	$m_A = 0.004343(dx/dA)$
分析灵敏度	γ	分析曲线的斜率除以分析信号测量值标准偏差	$\gamma = (dx/dc)/\sigma$
显色反应灵敏度	ϵ_{λ}	有色溶液的摩尔吸光系数	$\epsilon_{\lambda} = \left(\lg \frac{I_0}{I} \right) / cb$

2. 精密度 (Precision)

分析数据的精密度是指用同样的方法所测定的数据间相互一致性的程度,是表征随机误差大小的一个量。精密度常用相对标准偏差(记为RSD%或CV%)来量度。

$$RSD\% = \frac{S}{\bar{x}}$$

式中, S 为标准偏差; $\bar{x}$ 为 n 次测量的平均值。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。

3. 检出限 (Detection Limit)

检出限又称检测下限,是指能以适当的置信概率被检出的组分的最小量或最小浓度。它是由最小检测信号值导出的。

设测定的空白值信号(噪声)的平均值为 $\bar{S}_{bl}$,在检出限时测定的信号值为 S_m ,相同条件下对空白试样进行多次测定的标准偏差为 S_N ,则检出限:

$$S_m - \bar{S}_{bl} = 3S_N$$

最小检出量和最小检出浓度分别表示为:

$$q_m = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m}$$

$$\bar{x}_{cm} = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m}$$

4. 噪声 (Noise)、信噪比 (Signal to Noise)

噪声是指在没有加入被测物质时,即输入为零时,仪器输出信号的波动或变化。仪器元

件材料、制作工艺、仪器灵敏度大小以及外来干扰等都是影响噪声的因素。

通常用仪器输出信号与仪器噪声的比值作为相对灵敏度指标来衡量仪器性能的好坏，称为信噪比。

5. 线性范围 (Linear Range)

线性范围是指输入与输出成比例的输入含量的范围，即从定量测定的最低浓度扩展到校正曲线偏离线性浓度的范围。

6. 响应时间 (Responding Time)

响应时间是指在样品含量发生变化以后输出信号随着发生变化的快慢程度。

7. 选择性 (Selectivity) 和分辨率 (Resolution)

选择性和分辨率是分析仪器特有的一项性能指标，它们都表示一种仪器区分特性相近组分的能力。也就是说，几种组分在某一方面的性能比较相近，而仪器所应用的原理又正是这种特性，因此，选择性和分辨率是指这台仪器能否将这些组分区分开来，并可进行定性、定量分析。

第一节 光学分析法

光学分析法分为光谱法和非光谱法两大类。光谱法是基于能量与物质作用时，测量物质内部发生量子化的能级跃迁而产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度进行分析的方法。光谱有原子光谱和分子光谱。原子光谱是由原子外层或内层电子能级的变化产生的，记录下来的谱图为线光谱 (line spectra)。属于这类分析方法的有原子发射光谱法 (AES)、原子吸收光谱法 (AAS)、原子荧光光谱法 (AFS) 以及 X 射线荧光光谱法 (XFS) 等；分子光谱是由分子中电子能级、振动和转动能级的变化产生的，其谱图为带状连续光谱 (continuous spectra)，属于这类分析方法的有紫外-可见吸收光谱法 (UV-Vis)、红外光谱法 (IR)、分子荧光光谱法 (MFS) 和分子磷光光谱法 (MPS) 等。非光谱法是当物质与辐射相互作用时，测量辐射的某些性质，如折射、散射、干涉、衍射和偏振等变化的分析方法。非光谱法不涉及物质内部能级的跃迁，电磁辐射只改变了传播方向、速度或某些物理性质。属于这类分析方法的有折射法、光散射法、干涉法、衍射法、偏振法、旋光法和圆二向色性法等。

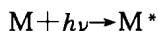
本书主要介绍光谱分析法。

一、光谱分析法的分类

按照电磁辐射和物质相互作用的结果，可以分为发射、吸收和联合散射三种类型的光谱。

1. 吸收光谱法 (Absorption Spectrometry)

当辐射能通过固体、液体或气体样品中的一个透明层时，组成样品的粒子（分子、原子或离子）会选择性吸收某种频率的辐射能，从低能态 M （基态）跃迁至高能态 M^* （激发态），这种现象称为辐射的吸收。通常表示为：



为了使吸收现象发生，电磁辐射的能量必须与吸收粒子的基态与激发态的能级差相当。由于各种粒子的结构不同，造成能级差不尽相同，根据普朗克关系式：

$$\Delta E = hc/\lambda$$

所以各种粒子吸收线的波长或频率不同。因此，对吸收线波长及强度的研究，可以得到样品的性质、结构及含量的信息。这种利用待测物质与电磁辐射相互作用时产生的特征吸收