

高等学校教材

仪器分析教程

陈集 朱鹏飞 主编



化学工业出版社

高等学校教材

仪器分析教程

YIQI
FENXI
JIAOCHENG

陈集 朱鹏飞 主编

中文样本图书



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对可见吸光光度法、原子吸收光谱法、气相色谱法、电化学分析法等最常用的仪器分析方法作了较为详细的论述,同时还扼要介绍了发射光谱分析法、分子荧光法、流动注射分析法、液相色谱法、毛细管电泳法;并从实用出发,简明地讨论了紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱、质谱的基本原理、仪器结构和谱图解析。本书加强了样品的前处理技术、实验条件的优选、分析干扰的抑制、实验数据的处理等方面的内容,并介绍了一些较新的研究成果、应用技术和分析方法,适当拓宽了知识面。

本书可作为高等院校化学、应用化学、化工、环境、材料、地质、轻工、医药、冶金、农林等专业的仪器分析课程的教材,也可供相关专业的师生和分析工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析教程/陈集,朱鹏飞主编. —北京:化学工业出版社,2010.2
ISBN 978-7-122-07328-0

I. 仪… II. ①陈… ②朱… III. 仪器分析-教材 IV. 0657

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第228474号

责任编辑:宋林青 金杰
责任校对:徐贞珍

文字编辑:刘志茹
装帧设计:史利平

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15½ 字数403千字 2010年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 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: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

不断增长的社会需求,促使当代仪器分析异常迅猛地发展,新的理论、方法、技术、仪器不断涌现,并日趋完善,其应用也日益广泛,已经涉及社会的方方面面,从科学研究到工、农业生产,从衣食住行到社会治安,从医疗卫生到防灾减灾,从航空航天到国防安全等,到处都有仪器分析的身影,都离不开仪器分析所提供的数据和信息。对于高等工科院校的应化、化工、环境、材料、地质及其相关专业的学生来说,仪器分析课程的教学在分析问题、解决问题能力的培养,科学思维的训练,创新精神的激发,知识面的拓宽,探究手段的扩展,动手能力的提高等方面,都具有不可替代的重要作用,仪器分析已经成为一门极其重要的专业基础课。

仪器分析技术的飞速发展极大地丰富了仪器分析课程的内容,但同时也提高了对教学的要求,加剧了内容与课时的矛盾。面对丰富多彩的内容进行合理取舍,是解决这一矛盾、提高教学质量的需要。为此,我们结合我校多年的仪器分析教学、科研的经验,并参考了国内外的一些优秀教材、专著和文献,编写了这本计划40~60学时的仪器分析教程。在编写中我们力争做到精选内容、轻重适宜、详略得当、深入浅出、循序渐进、注重启发、举一反三,既符合工科仪器分析教学大纲的基本要求,具有一定的理论基础,又注重理论与实际应用密切结合,有较强的适用性,同时也能反映仪器分析的较新进展。我们收集和编写了较多的思考题、习题和例题,可以帮助学生加深对课程内容的理解,也便于学生自学。

本书对可见吸光光度法、原子吸收光谱法、气相色谱法、电化学分析法等最常用的仪器分析方法作了较为详细地论述,同时还扼要介绍了发射光谱分析法、分子荧光法、流动注射分析法、液相色谱法、毛细管电泳法。考虑到波谱分析知识日益突出的重要性,本书从实用出发,简明讨论了紫外光谱、红外光谱、核磁共振波谱、质谱的基本原理、仪器结构和谱图的解析。使用者可根据实际需要和学时的多少,灵活地选择适当章节作为教学内容,其余部分可供学生自学之用。

为了提高学生的应用能力,本教材着重讨论了样品的前处理技术、实验条件的优选、分析干扰的抑制、实验数据的处理等方面的知识,并介绍了一些较新的研究成果和应用技术,比如微波辅助技术、超声波辅助技术、超临界流体萃取、亚临界水萃取、液膜萃取、固相萃取、新型检测器、新型色谱固定相、气相色谱进样新技术、固相吸光光度法、催化吸光光度法、红外差谱法、元素分析法等,同时还对现代近红外光谱法、光声光谱法、激光拉曼光谱法、原子荧光法、电子顺磁共振波谱法做了简单的介绍。希望能有助于拓宽学生的视野和思路,激发他们的创新精神和学习热情。

本书的第1、2、3、4、7、8章(除8.4节之外)、第9章(除9.11节之外)由陈集编写;第5、11章由朱鹏飞、饶小桐、刘梅编写;第6、10、12由朱鹏飞、刘梅编写;第8.4节、9.11节分别由饶小桐、卿大咏编写;朱鹏飞、刘梅对本书的原稿做了文档转换工作;全书最后由陈集统稿。本书在出版过程中得到了西南石油大学教务处和化学工业出版社编辑的大力支持,我们在此表示衷心的感谢!同时也要真诚感谢本书参考文献的作者以及支持和关心本书出版的朋友们!

由于编者的水平和能力有限,难免会有不当之处,敬请读者批评指正,我们将万分感谢!

编者
2009年11月

目 录

第 1 章 绪论	1	2.6.4 试纸比色法	33
1.1 什么是仪器分析	1	2.7 紫外吸收光谱法	33
1.2 仪器分析的重要性	1	2.7.1 紫外光区的波长范围及分类	33
1.3 仪器分析的分类	2	2.7.2 分子的能级组成和紫外光谱	33
1.4 仪器分析的主要特点	2	2.7.3 分子中价电子跃迁的类型	34
第 2 章 可见和紫外吸光光度法	4	2.7.4 溶剂对紫外光谱的影响	35
2.1 可见吸光光度法概述	4	2.7.5 无机化合物的紫外吸收光谱	36
2.1.1 可见吸光光度法的特点	4	2.7.6 有机化合物的紫外吸收光谱	36
2.1.2 光的物理特性	4	2.7.7 紫外-可见分光光度计	40
2.1.3 物质的颜色	5	2.7.8 紫外光谱法的应用	41
2.1.4 吸收曲线(吸收光谱)	6	思考题及习题	42
2.2 光吸收的基本定律——朗伯-比耳定律	7	第 3 章 红外光谱法	45
2.2.1 朗伯定律	7	3.1 红外光谱的基本原理	45
2.2.2 比耳定律	7	3.1.1 红外吸收峰的位置	45
2.2.3 朗伯-比耳定律	7	3.1.2 分子的基本振动类型和红外吸收峰的数目	46
2.2.4 定量分析方法	8	3.1.3 红外吸收峰的强度	47
2.2.5 偏离比耳定律的原因	11	3.1.4 影响峰位的因素	47
2.3 可见吸光光度分析仪器	12	3.2 红外光谱仪	49
2.3.1 仪器的基本组成	12	3.2.1 色散型红外光谱仪	49
2.3.2 常用可见分光光度计简介	15	3.2.2 傅里叶变换红外光谱仪	50
2.4 分析方法的建立	17	3.3 化合物的红外光谱	51
2.4.1 显色反应的选择	17	3.3.1 有机化合物的红外光谱	51
2.4.2 显色条件的选择	18	3.3.2 无机化合物的红外光谱	54
2.4.3 显色剂	20	3.4 红外光谱分析与应用	55
2.4.4 共存组分干扰的消除	22	3.4.1 红外光谱定性分析的一般程序	55
2.4.5 光度测量条件的选择	22	3.4.2 红外光谱解析举例	56
2.5 可见吸光光度法的应用	24	3.4.3 红外光谱定量分析	57
2.5.1 高吸光度示差法	24	3.4.4 红外光谱的应用	57
2.5.2 溶液中多组分分析	26	3.5 红外光谱法的进展	58
2.5.3 酸碱离解常数的测定	26	3.5.1 近红外光谱法	58
2.5.4 络合物组成及稳定常数的测定	27	3.5.2 光声光谱法	59
2.5.5 催化吸光光度法	28	3.6 激光拉曼光谱法简介	59
2.5.6 双波长吸光光度法	29	思考题及习题	60
2.5.7 固相吸光光度法	30	第 4 章 原子吸收光谱法	63
2.5.8 三元络合物在吸光光度法中的应用	31	4.1 概述	63
2.6 简易快速比色法	31	4.1.1 原子吸收现象	63
2.6.1 目视比色法	31	4.1.2 原子吸收光谱法的特点	63
2.6.2 快速显色法	32	4.2 原子吸收光谱法的基本原理	63
2.6.3 检气管法	32	4.2.1 共振线、吸收线和特征谱线	64

4.2.2	原子吸收和原子蒸气厚度的关系	64	5.3	光谱半定量分析与定量分析	99
4.2.3	吸收线的轮廓与变宽	64	5.3.1	光谱半定量分析	99
4.2.4	高温中基态原子和激发态原子的分配	66	5.3.2	光谱定量分析	99
4.2.5	原子吸收测量方法	66	5.4	发射光谱分析仪器	102
4.3	原子吸收分光光度计	68	5.4.1	激发光源	102
4.3.1	光源	68	5.4.2	分光系统(光谱仪)	104
4.3.2	原子化系统	69	5.4.3	检测系统	105
4.3.3	单色器(分光系统)	74	5.5	发射光谱分析的特点和应用	106
4.3.4	检测系统	75	5.5.1	发射光谱分析的特点	106
4.4	定量分析方法	77	5.5.2	应用	107
4.4.1	单点校正法	77		思考题及习题	107
4.4.2	标准曲线法	77	第6章	分子荧光分析法	108
4.4.3	标准加入法	77	6.1	荧光分析法的基本原理	108
4.4.4	浓度直读法	79	6.1.1	荧光光谱的产生	108
4.5	干扰及其抑制方法	79	6.1.2	荧光效率与荧光强度	109
4.5.1	化学干扰	79	6.2	荧光分析法的基本装置	110
4.5.2	电离干扰	80	6.2.1	激发光源	110
4.5.3	光谱干扰	80	6.2.2	单色器	111
4.5.4	物理干扰	82	6.2.3	样品池	111
4.5.5	有机溶剂的影响	83	6.2.4	检测器	111
4.6	灵敏度和检出限	83	6.3	荧光分析法及其应用	111
4.6.1	灵敏度	83	6.3.1	定量分析方法	111
4.6.2	检出限	84	6.3.2	应用	112
4.7	样品的处理	85		思考题及习题	112
4.7.1	容器的选用	85	第7章	核磁共振波谱法	114
4.7.2	分析实验用水	85	7.1	核磁共振基本原理	114
4.7.3	试剂	86	7.1.1	原子核的自旋和磁矩	114
4.7.4	样品处理的常用方法	86	7.1.2	核在外磁场中的自旋取向	114
4.7.5	标准样品的配制	90	7.1.3	核磁共振	115
4.8	测定条件的选择和测定结果的评价	90	7.1.4	弛豫过程	115
4.8.1	测定条件的选择	90	7.2	实现核磁共振的方法和仪器	116
4.8.2	测定结果的评价	92	7.2.1	实现核磁共振的方法	116
4.9	原子荧光光谱法简介	93	7.2.2	核磁共振仪	116
	思考题及习题	94	7.3	氢核的化学位移	117
第5章	原子发射光谱分析	96	7.3.1	电子屏蔽效应	117
5.1	概述	96	7.3.2	化学位移及其表示方法	118
5.1.1	AES的基本原理	96	7.3.3	影响氢核化学位移的因素	119
5.1.2	AES的过程	96	7.3.4	各类氢核的化学位移	120
5.1.3	AES的基本方法	97	7.4	^1H NMR谱中的自旋耦合与自旋系统	122
5.2	光谱定性分析	97	7.4.1	自旋耦合产生的原因	122
5.2.1	光谱定性分析的原理	97	7.4.2	耦合常数	122
5.2.2	元素的灵敏线、共振线、分析线及特征线组	97	7.4.3	核的等价性和产生自旋干扰的条件	122
5.2.3	光谱定性分析方法	98	7.4.4	自旋耦合产生的裂分小峰数目和面积比	123
			7.4.5	自旋系统的分类	123

7.5 ^1H NMR 谱中的偶合常数与分子结构的关系	124	9.4.4 塔板理论	160
7.5.1 偕偶、邻偶和芳氢偶合	124	9.4.5 速率理论	161
7.5.2 远程偶合	124	9.4.6 色谱分离效能指标——分离度	163
7.6 ^1H NMR 谱的应用	125	9.5 分离操作条件的选择	165
7.6.1 有机化合物的结构鉴定	125	9.5.1 载气流速的选择	165
7.6.2 NMR 定量分析	126	9.5.2 载气种类的选择	165
7.6.3 ^1H NMR 谱的其他应用	126	9.5.3 载体表面性质和粒度的选择	166
7.7 核磁共振碳谱与顺磁共振波谱法	126	9.5.4 固定液及其用量的选择	166
7.7.1 核磁共振碳谱法简介	126	9.5.5 柱温的选择	166
7.7.2 顺磁共振波谱法简介	128	9.5.6 柱长、柱内径、柱型的选择	167
思考题及习题	128	9.5.7 进样量和进样时间的选择	167
第 8 章 质谱法	129	9.5.8 气化室温度的选择	167
8.1 质谱仪及质谱表示方法	129	9.6 气相色谱检测器	167
8.1.1 单聚焦质谱仪	129	9.6.1 气相色谱检测器的分类	167
8.1.2 质谱仪的主要性能指标	131	9.6.2 检测器的主要性能指标	168
8.1.3 质谱的表示方法	131	9.6.3 热导池检测器	170
8.2 质谱中的各种离子峰	132	9.6.4 氢焰离子化检测器	173
8.2.1 分子离子峰	132	9.6.5 电子捕获检测器	175
8.2.2 碎片离子峰	132	9.6.6 火焰光度检测器	176
8.2.3 亚稳离子峰和多电荷离子峰	136	9.7 气相色谱定性分析方法	177
8.2.4 同位素离子峰	137	9.7.1 纯物质对照法	177
8.3 有机质谱解析	138	9.7.2 文献保留数据定性法	177
8.3.1 分子量的测定	138	9.7.3 与其他仪器连用定性	178
8.3.2 分子式的确定	138	9.7.4 结合化学反应定性	178
8.3.3 分子结构的推断	139	9.7.5 利用检测器的选择性帮助定性	178
8.4 其他质谱法简介	142	9.8 气相色谱定量方法	178
思考题及习题	142	9.8.1 峰面积的测量	178
第 9 章 气相色谱法	144	9.8.2 定量校正因子	179
9.1 色谱法概述	144	9.8.3 常用定量方法	180
9.1.1 茨维特实验	144	9.9 毛细管气相色谱法	183
9.1.2 色谱法的分类	144	9.9.1 毛细管气相色谱法的发展过程	184
9.1.3 色谱法的发展过程	145	9.9.2 毛细管色谱柱的类型	184
9.1.4 色谱法的特点	145	9.9.3 毛细柱速率理论方程	184
9.2 气相色谱分析过程与原理	146	9.9.4 毛细管气相色谱的主要特点	185
9.2.1 气相色谱分析流程	146	9.9.5 毛细管柱色谱仪的基本系统	185
9.2.2 气相色谱仪的基本系统简介	146	9.10 气相色谱常用的进样方法简介	186
9.2.3 气相色谱分析的基本原理	148	9.10.1 直接进样法	187
9.3 气相色谱固定相	149	9.10.2 分流/不分流进样	187
9.3.1 固体固定相	149	9.10.3 顶空进样法	187
9.3.2 液体固定相	150	9.10.4 裂解进样法	188
9.3.3 特殊固定相	155	9.10.5 固相微萃取	188
9.4 气相色谱理论基础	157	9.11 有机元素分析法简介	189
9.4.1 气相色谱保留值	157	9.11.1 有机元素分析仪的基本组成	190
9.4.2 色谱峰宽度	159	9.11.2 有机元素分析仪的工作原理	190
9.4.3 分配比与相比	159	9.11.3 样品的制备	191
		思考题及习题	191

第 10 章 高效液相色谱法	194	11.1.3 电化学分析法的应用	215
10.1 概述	194	11.1.4 电位分析法的基本原理	215
10.1.1 HPLC 的特点	194	11.2 参比电极与指示电极	216
10.1.2 HPLC 与 GC 的比较	194	11.2.1 参比电极	216
10.2 高效液相色谱仪	195	11.2.2 指示电极	217
10.2.1 高压输液系统	195	11.3 电位分析方法	221
10.2.2 进样系统	196	11.3.1 直接电位法	221
10.2.3 分离系统	197	11.3.2 间接电位法 (电位滴定法)	223
10.2.4 检测系统	197	11.3.3 影响电位分析法的因素	225
10.3 液相色谱速率理论	198	11.4 极谱分析法	225
10.4 高效液相色谱法的分类	199	11.4.1 概述	225
10.4.1 液-液分配色谱法	199	11.4.2 极谱法的装置	226
10.4.2 液-固色谱法	201	11.4.3 极谱法的基本原理	226
10.4.3 离子交换色谱法	201	11.4.4 极谱定量分析	227
10.4.4 空间排阻色谱法	202	11.4.5 极谱分析法的应用	228
10.5 高效液相色谱分析方法的建立及色 谱定性定量方法	204	11.5 库仑分析法	229
10.5.1 高效液相色谱分析方法 的建立	204	11.5.1 概述	229
10.5.2 HPLC 定性定量方法	205	11.5.2 法拉第定律	229
10.6 高效毛细管电泳	207	11.5.3 控制电位库仑分析法	229
10.6.1 HPCE 的装置	207	11.5.4 控制电流库仑分析法 (库仑滴 定法)	231
10.6.2 分离原理	208	思考题及习题	232
10.6.3 毛细管电泳的特点	209	第 12 章 流动注射分析法	234
10.6.4 毛细管电泳的分离模式	209	12.1 概述	234
10.7 固相萃取	211	12.2 FIA 的基本原理	234
10.7.1 SPE 的原理	211	12.2.1 FIA 理论基础	235
10.7.2 SPE 的装置	211	12.2.2 试样检测	236
10.7.3 SPE 的操作步骤	212	12.3 FIA 仪器的基本组成及应用	237
10.7.4 SPE 的应用	212	12.3.1 载流驱动系统	237
思考题及习题	212	12.3.2 进样系统	237
第 11 章 电化学分析法	214	12.3.3 混合反应系统	237
11.1 电化学分析法概述	214	12.3.4 检测记录系统	238
11.1.1 电化学分析法的分类	214	12.3.5 FIA 的应用	238
11.1.2 电化学分析法的特点	214	思考题及习题	238
		参考文献	239

第 1 章 绪 论

1.1 什么是仪器分析

仪器分析属于分析化学，分析化学是化学的一部分，化学是研究物质的组成、结构、性质、反应变化的规律及其应用的科学。在世间万物中，化学无处不在、无孔不入，它与每个人的生活紧密相联，和社会的发展进步息息相关，它是一门非常重要的、实用的、创造性的科学。

分析化学是发展和运用各种方法来获取物质的化学组成和结构的信息，测定有关成分的含量，并探讨相应理论的一门学科。分析化学要利用化学、物理、数学、信息科学、生物学等领域的知识，去破解所研究的样品中隐含的信息，从而告诉人们有关物质世界组成的真理。分析化学是化学最重要的分支之一，没有它的支撑，化学的发展将寸步难行。

分析化学包括化学分析和仪器分析两大部分。以化学反应为基础的分析方法叫做化学分析；以测量物质的物理性质或物理化学性质为基础，使用特殊仪器的分析方法，叫做仪器分析。

出现于第二次世界大战前后的仪器分析，打破了仅仅由滴定分析与重量分析组成的经典分析化学的格局，使分析化学发生了巨大的变化。之后，借助于科学技术领域中不断涌现出的新成果，仪器分析得以迅速成长。20 世纪 70 年代后，电子计算机的应用，信息时代的到来，为仪器分析的发展带来了新的契机；人们在对生命科学、环境科学、材料科学、能源科学等领域的探索和研究中，在社会生产的高速发展中，对分析化学提出了越来越高的要求，同时也为仪器分析的发展提供了巨大的动力和空间。今天，人们已经认识到只有采用先进的仪器分析方法，才能够直接迅速地获得研究对象的更加广泛、更加全面、更加详尽、更加细微、更加可靠的组成、结构与含量等方面的信息。

1.2 仪器分析的重要性

仪器分析的重要性在于它的实用性。当人们的餐桌受到甲醇酒、注水肉、孔雀绿鱼、苏丹红调料、三聚氰胺奶等的威胁时，当人们呼吸的空气和饮用的水会引起各种疾病时，当环境污染导致作物减产、动植物灭绝时，当生态环境越来越差、生态灾难越来越多时，当产品质量引发事故时，人们总是首先求助于仪器分析。全世界每天进行的数以亿计的分析测定，决定了各种工农业产品的质量，影响着人们的衣食住行、国家的安危与社会的和谐。从常量分析到微量、痕量及超痕量分析，从总体分析到状态、价态、结构、微区、薄层、表面等纵深分析，从静态分析到动态分析，从破坏试样分析到无损分析、活体分析，从离线分析到在线分析，从采样分析到遥感遥测分析，从人工分析到自动连续分析等，都有仪器分析的用武之地。

当前，人类正面临着生存和发展中的许多严峻问题，比如宇宙和地球的演变规律、臭氧层空洞的扩大、温室效应的增强、酸雨范围的扩大、频繁的天灾人祸、土地荒漠化、环境污

染、食品和药物的短缺、生命现象的探索、疾病的防治、新材料的研制、新技术的开发、能源和资源危机、绿色环境和生态平衡的建立、可持续发展的保持、社会的协调与和谐等，这些问题的探究、决策和解决都离不开仪器分析所提供的基础数据和信息。

由于新的仪器、技术、方法、理论正不断出现和完善，分析化学已经发展成为一门集化学、物理学、数学、电子学、生物学和计算机科学为一体的综合性科学。而仪器分析在分析化学中所占的比重越来越大，它的应用日益广泛、重要性日益突出，已经成为衡量一个国家科技水平和国力强弱的重要标志之一。

今天，对于化学、化工及其相关领域中的科技工作者来说，常用的仪器分析方法的基本原理和实验技术已经成为一种必不可少的基础知识和基本能力。

1.3 仪器分析的分类

尽管仪器分析法种类繁多，而且新的方法还在不断地产生、发展和完善，但是根据其基本原理，可分为以下四个大类。

(1) 光学分析法 建立在物质对光的发射、吸收、散射、衍射、偏振等性质的基础上的分析方法，称为光学分析法。比如可见-紫外吸光光度法、红外光谱法、拉曼光谱法、发射光谱法、原子吸收光谱法、分子发光分析法、核磁共振波谱法、电子顺磁共振法、旋光法、X射线衍射法、光电子能谱法、电子显微镜法等。

(2) 电化学分析法 建立在物质的电阻、电导、电位、电流、电量等电化学性质基础上的分析方法，称为电化学分析法。比如电导分析法、电位分析法、电解和库仑分析法、伏安法等。

(3) 色谱分析法 这是一类基于混合物在做相对运动的互不相溶的两相间反复分配而分离的分析方法。按照其流动相和固定相状态的不同，色谱法又可分为气相色谱法、液相色谱法、超临界流体色谱法和薄层色谱法等。色谱法是现代仪器分析中重要的分离分析方法。

(4) 其他仪器分析法 除了上述三大类以外，还有一些利用某种特殊的物理或化学性质来进行分析的方法，譬如利用物体的热性质进行分析的差热和热重分析法；利用放射性同位素的性质进行分析的放射化学分析法；根据在磁场中入射正离子按其质荷比的大小而分离的性质进行分析的质谱法；建立在流体中的物理和化学的非平衡的动态条件下进行测定的流动注射分析法等。

此外，也可以按照分析对象的特点，将仪器分析分为原子或离子分析方法、分子分析方法、表面和界面分析方法、分离分析方法等。

1.4 仪器分析的主要特点

尽管仪器分析方法种类繁多，每一方法又往往自成体系，具有各自的基本理论、工作原理、仪器及操作方法，但是它们也有一定的共性。比如都要涉及分析对象、分析仪器和分析方法这三个基本问题；其分析过程通常都包括样品的采集、样品的预处理、仪器的校正、样品的测量或表征、分析数据的处理等五个基本环节。

采集的样品必须具有代表性，并且不能被污染，也不应造成组分的损失。在许多情况下，试样必须进行预处理，以便消除干扰、富集待测组分，而常用的预处理方法与化学分析法相类似，比如消解、掩蔽、萃取、分馏、离子交换、沉淀等。所以仪器分析离不开化学知识，化学分析是仪器分析的基础。

仪器分析是相对测量的方法，需要用标准物质来对仪器进行校正，用标准样品与待测样品进行比较，从而获得测定的结果。而标准物质又通常要用化学分析方法来进行标定。

要测量物质的物理性质或物理化学性质往往需要专门的仪器，操作者必须搞懂仪器的工作原理，了解仪器的基本结构、操作方法、测试条件等。在初次使用前必须充分熟悉仪器的说明书，严格按照规定操作，以免损坏仪器。仪器分析测量的一般过程通常是：产生一个与试样相关的物理信号（比如光、电、声、热、磁等信号）；通过适当的传感器，将信号转换为易于传输、放大、显示或记录的电信号；用放大器对微弱的信号进行放大，然后显示、记录；最后对记录的数据进行分析处理，得到测定结果。

本书将介绍一些最常用的仪器分析方法。这些方法的共同优点是灵敏度高、选择性好、分析速度快、试样用量小。但是它们的相对误差一般在1%以上，对于含量大于1%的常量组分分析，不如化学分析法准确，而对于含量在1%~0.01%的微量组分和含量小于0.01%的痕量分析，则比化学分析法准确得多。

在学习仪器分析的时候，应该弄懂每一种方法的基本原理，掌握有关的基本概念和基本方法，了解仪器的基本结构、操作方法和测试条件；同时，还要注意了解和比较每一种方法的适用范围、优缺点、局限性以及产生测定误差的原因；此外，各种仪器分析数据处理方法也是必须重点掌握的内容。

仪器分析是实验性很强的一门课程。应该珍惜实验机会，认真预习，理解实验原理，清楚实验步骤；在实验中细心观察，勤于思考，结合理论，手脑并用，努力提高自己的分析问题和解决问题的能力。

总之，仪器分析所涉及的知识面较广，这就决定了学习仪器分析课程的困难性；仪器的种类繁多，这就决定了它的复杂性；很多仪器都比较先进、复杂、昂贵，这就决定了它的神秘性；它的应用非常广泛，是生产、生活和科研等许多领域中不可或缺的有力武器，这就决定了它的重要性和实用性。在学习中，我们应该考虑到这些特点。

第 2 章 可见和紫外吸光光度法

2.1 可见吸光光度法概述

在日常生产和生活中,人们早就发现不同的物质具有不同的颜色和形态,可以通过直接的观察而将它们区分开来,也可以通过比较颜色的深浅来确定它们的含量,这就是目视比色法。1860年,本生(B. Bunsen)和克希霍夫(G. Kirchhoff)开创了现代分子光谱技术。1918年,美国国家标准局研制出了世界上第一台简单的紫外可见分光光度计;1941年,第二次世界大战期间对维生素检测的需求促使了第一台商品化紫外可见分光光度计 Beckman DU 在美国的诞生;之后又陆续出现了各式各样的光电比色计和分光光度计,并发展了以物质对光的选择性吸收为基础的吸光光度法。今天,吸光光度法已成为测定物质含量,确定物质组成和结构的重要分析方法,其光源也从可见光区扩展到紫外、红外光区和其他更广泛的电磁波谱区。下面首先对比较简单、但非常重要的可见吸光光度法进行讨论。

2.1.1 可见吸光光度法的特点

可见吸光光度法(visible absorption spectroscopy)是应用最广泛的微量分析方法之一,它具有以下特点。

- ① 灵敏度较高。直接测定时,待测组分的浓度下限可达 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;若采用萃取可见吸光光度法,则浓度下限可达 $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- ② 准确度高。对于微量组分的测定,其相对误差为 $1\% \sim 5\%$ 。
- ③ 操作简便,分析快速。
- ④ 应用范围广。可以分析测定大多数无机元素和能显色的有机化合物,加之仪器价格便宜,性能稳定,性价比高,因此该方法在工农业生产的许多领域中、在大量的科学研究中都得到了广泛的应用。
- ⑤ 局限性。对常量组分的分析误差略大于化学分析法,对痕量或超痕量组分的分析则显得灵敏度太低,对碱金属和某些碱土金属因缺乏适当的显色剂而造成分析的困难等。

吸光光度法是基于光与物质之间的相互作用的分析方法。因此,应该首先了解光的基本性质。

2.1.2 光的物理特性

光是一种电磁辐射,它具有波动性和微粒性。光的衍射、干涉、偏振、反射、折射、散射等性质,体现了它的波动性;而光与物质的相互作用,比如光的吸收、光电效应等则体现了它的微粒性。

光速(c)与光的波长(λ)和频率(ν)之间的关系为:

$$c = \lambda \nu \quad (2.1)$$

式中,光速为 $2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$;光的波长的常用单位为 m、cm、 μm 、nm 等;光波的周期的倒数为频率,其单位为 Hz (或 s^{-1})。

每一个光子所具有的能量 E 与波长、频率之间的关系为:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2.2)$$

式中, h 为普朗克常数, 其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 或 $4.135 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s}$ 。

由式(2.2)可知, 光子所具有的能量与光的频率呈正比, 与光的波长呈反比; 当辐射光的频率或波长一定时, 光子的能量也就确定了, 频率越高, 或波长越短, 光子的能量就越高。同时, 也应该知道, 光子的能量与光线的强弱无关, 光强度与光子的数量有关, 光子数越多, 则光强度越大。

各种电磁辐射依据其波长的不同, 可分为下列的光谱区域(见表2.1)。

表2.1 电磁波谱区

电磁波	γ 射线	X射线	紫外线	可见光	红外线	微波	射频
波长(λ)	0.001~0.01nm	0.01~10nm	10~400nm	400~800nm	0.80~1000 μm	0.1~30cm	>30cm

人眼所能感觉到的光叫可见光, 其波长范围在400~800nm。显然, 这仅仅是电磁波谱区中很狭小的一部分。

2.1.3 物质的颜色

(1) 单色光和复合光 颜色是人眼的基本视觉特征之一, 不同波长的可见光会使人眼产生不同颜色的感觉。因此在早期的光电比色法中, 人们将只有一种颜色的光, 如红光、蓝光、黄光等称为单色光, 而将两种以上颜色的混合光称为复合光。由于现代仪器分析中还常常使用人眼不能感知的各种无色的电磁波, 因此所谓单色光或复合光已经有了更广泛的含义: 单色光是指波长范围很窄的光; 而复合光是指波长范围较宽的光。光的波长范围越窄, 其单色性就越好。但是目前人们还无法获得理论上的具有同一波长的“单色光”。

(2) 光色互补关系 在日常生活中, 人们常能看见白色的光, 比如太阳光、闪电光、白炽灯光、电焊弧光等, 它们的波长是多少呢? 1665年, 科学家牛顿(Isaac Newton)让一束阳光通过玻璃三棱镜后投射到光屏上, 得到了按照红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的顺序排列的光谱, 证实了所谓白光实际上是由上述各种颜色的光组成的。如果将上述各种色光按照一定比例相混合, 就能获得白光。进一步研究表明, 两种适当颜色的光以一定比例混合后, 也能成为白光, 人们就把这两种色光叫做互补色光, 把这两种颜色称为互补色。比如黄色与蓝色互补、紫色和黄绿色互补、红色与蓝绿色互补等。

(3) 物质的颜色 不同的物质具有不同颜色, 这使得我们周围的世界充满了绚丽的色彩。在日光下, 纯水、乙醇、硫酸溶液都是无色透明的, 这说明它们几乎不吸收日光; 原油、墨汁是黑色的, 说明它们吸收了全部可见光, 没有光线进入我们的眼帘; 如果物质对日光中各种波长的光都产生一定程度的吸收, 则该物质呈现灰色; 硫氰酸铁溶液显橙红色, 说明它吸收了日光中绿蓝色的光, 而让其他色光通过; 硫酸铜溶液之所以显蓝色, 是因为它吸收了蓝色的互补色黄色光的缘故。由此可见, 物质呈现不同的颜色, 是由于它对不同波长的光选择性吸收的结果, 显示出的颜色与吸收光的颜色为互补色。

物质的颜色与其吸收光的颜色之间的互补关系见表2.2。

表2.2 物质颜色与吸收光颜色的互补关系

物质颜色	吸收光颜色及波长/nm	物质颜色	吸收光颜色及波长/nm
黄绿	紫 380~440	紫	黄绿 560~580
黄	蓝 440~480	蓝	黄 580~600
橙	绿蓝 480~490	绿蓝	橙 600~650
红	蓝绿 490~500	蓝绿	红 650~780
紫红	绿 500~560		

(4) “选择性吸收”的实质 为什么物质会对光产生选择性吸收呢？这是因为构成物质的分子、原子或离子具有确定的组成和结构，因此具有一系列不连续的量子化的特征能级，当它们受到光的照射时，如果某种光子的能量 ($h\nu$) 恰好等于某两个特征能级之差时，该光子的能量便可能转移到该物质上，即该物质会吸收该光子，并从能量较低的状态（通常为基态）跃迁至能量较高的状态——激发态。



激发态不稳定，通常会在 10^{-8}s 左右以光、热、荧光或磷光等形式释放出所吸收的能量而回到基态。

这说明，物质只能吸收能量等于其特征能级差的光，不同物质的组成、结构不同，它们所对应的量子化的特征能级差也不相同，因此所能吸收的光的颜色或波长也不相同，这就是物质对光的选择性吸收的实质。

在可见分光光度法中，研究的对象往往是结构较复杂的分子或水合离子，它们的能级比较复杂（包括电子能级、振动能级和转动能级等），当复合光照射时，它们往往不只产生一种能级跃迁，而是多种能级跃迁的叠加，因此它们产生的吸收光谱是波长范围较宽的“带状光谱”。

2.1.4 吸收曲线（吸收光谱）

由于用光色互补关系来描述物质对光的吸收特性是非常粗略的，所以在进行光度分析时，必须首先了解待测物对光的更精确的吸收特性，即应该测量出反映物质对不同波长的光的吸收特性的曲线——吸收曲线。

测量的方法是：配制一个浓度适当的待测组分溶液，改变分光光度计的人射光波长，测出在每一波长下溶液对光的吸收程度——吸光度，然后用波长为横坐标，吸光度为纵坐标作图，便能得到吸收曲线。档次较高的分光光度计能够对样品溶液进行自动波长扫描，从而迅速得到它的吸收曲线。

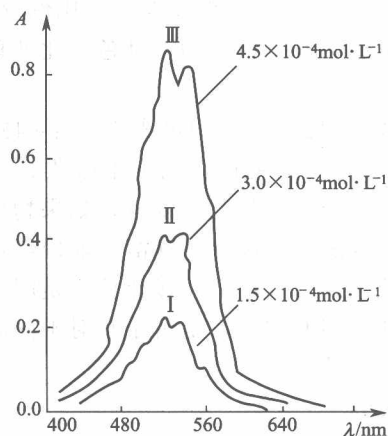


图 2.1 高锰酸钾溶液的吸收曲线

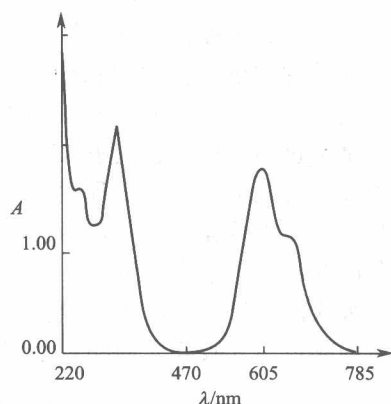


图 2.2 直接耐晒翠蓝溶液的吸收曲线

图 2.1 和图 2.2 分别是高锰酸钾溶液和直接耐晒翠蓝溶液的吸收曲线。可以看出：①物质对光的吸收能力随光的波长而改变，吸收最强处所对应的波长叫最大吸收波长 (λ_{\max})，在该波长处测定，分析灵敏度最高。②同一物质不同浓度的吸收曲线形状相似， λ_{\max} 相同，浓度越高，吸光度越大。③不同物质的吸收曲线的形状不同。吸收曲线提供了物质微观结构

的重要信息，是物质定性分析的依据。

2.2 光吸收的基本定律——朗伯-比耳定律

光吸收的基本定律是指定量描述物质对光的吸收程度与吸收光程之间关系的朗伯定律，光的吸收程度与溶液浓度之间关系的比耳定律，以及上述两个定律的结合——朗伯-比耳定律。这些定律都是实验规律的总结，也能由理论推导而证明。

2.2.1 朗伯定律

如图 2.3 所示，当用一束平行的单色光照射厚度为 $b\text{cm}$ 的有色溶液时，溶液对光的吸收程度与溶液厚度（即吸收光程）之间有什么关系呢？

1760 年，科学家朗伯（Lambert）总结了物质浓度不变时的吸光实验的规律后指出，当一束单色光通过浓度一定的溶液时，溶液对光的吸收程度与溶液厚度呈正比。这便是朗伯定律，其数学表达式如下：

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k_1 b \quad (2.3)$$

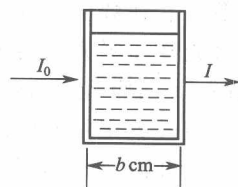


图 2.3 溶液对单色光的吸收
 I_0 —入射光强度；
 I —透过光强度

式中， A 为吸光度，表示光被吸收的程度； I_0 为入射光强度； I 为透过光强度； b 为溶液厚度， cm ； k_1 为比例常数。

2.2.2 比耳定律

如果让液层厚度 b 固定不变，而改变溶液浓度 c ，那么浓度和吸光度之间有什么关系呢？1852 年，科学家比耳（Beer）总结了多种无机盐溶液对红光的吸收实验的规律后指出：当一束单色光通过厚度一定的有色溶液时，溶液的吸光度与溶液的浓度呈正比。这便是比耳定律，其数学表达式为：

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k_2 c \quad (2.4)$$

式中， c 为溶液中吸光物质的浓度； k_2 为比例常数。

2.2.3 朗伯-比耳定律

(1) 表达形式 把朗伯定律和比耳定律合并起来，便得到朗伯-比耳定律。它可表述为：当一束平行单色光通过单一均匀的、非散射的吸光物质溶液时，溶液的吸光度与溶液浓度和厚度的乘积呈正比。

这是一条非常重要的、支配物质对各种电磁辐射吸收的基本定律，它不仅适用于溶液对光的吸收，也适用于气体或固体对光的吸收。它是光度分析法定量的基本依据，它的数学表达式为：

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = abc \quad (2.5)$$

式中， a 叫吸光系数，当浓度 c 的单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，液层厚度 b 的单位为 cm 时，其单位为 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，它在一定的实验条件下为一常数；吸光度 A 是量纲为 1 的量，有时也将其称为消光度 (E) 或光密度 (D)。

如果溶液浓度 c 的单位取 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则吸光系数改称为摩尔吸光系数，用 ϵ 表示，其单

位为 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。此时朗伯-比耳定律有另一种表达式：

$$A = \epsilon bc \quad (2.6)$$

在实际工作中，有时也用透光度 (T) 或百分透光度 ($\%T$) 来表示单色光进入溶液后的透过程度。透光度为透过光强度 (I) 与入射光强度 (I_0) 之比，因此也叫透射比，即：

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.7)$$

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.8)$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T \quad (2.9)$$

(2) 摩尔吸光系数的特点 ϵ 是吸光物质在特定的波长、溶剂和温度条件下的一个特征常数，它在数值上等于 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吸光物质在 1cm 长的吸收光程中的吸光度，因此可以作为吸光物质吸光能力强弱的量度； ϵ 越大，吸光物质的吸光能力越强，测定方法的灵敏度就越高。 ϵ 与吸光物质本身的特性有关，在相同条件下，同一种吸光物质的 ϵ 相同，因此， ϵ 也是定性鉴定物质的结构参数之一。

怎样测定摩尔吸光系数呢？一般先配制一个浓度适当的溶液，测量出其吸光度，然后用式(2.6)计算出 ϵ 。严格地讲，这是以吸光物质的总浓度来代替其平衡浓度，所以计算出的结果应称为“表观摩尔吸光系数”。

(3) ϵ 与吸光系数 a 的关系 根据 ϵ 与 a 的定义，可以直接推导出二者的关系为：

$$\epsilon = Ma \quad (2.10)$$

式中， M 为吸光物质的摩尔质量， $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

例 2-1 在可见吸光度法中，吸光物质理论上能达到的最大 ϵ 为 $2.6 \times 10^5 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，若 $b=1\text{cm}$ ，仪器上能读出的最低 $A=0.010$ ，用该方法能测出吸光物质的浓度下限是多少？

解：由朗伯-比耳定律得：

$$c_{\text{T}} = \frac{A}{\epsilon_{\text{max}} b} = \frac{0.010}{2.6 \times 10^5 \times 1} = 3.8 \times 10^{-8} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

答：用该方法能测出吸光物质的浓度下限是 $3.8 \times 10^{-8} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(4) 吸光度的加和性 在实际工作中，不少试样溶液中含有多种吸光物质，它们的吸光特性有什么规律性呢？实验表明，在多组分共存的溶液体系中，如果各种吸光组分的浓度都比较低，就可以忽略它们之间的相互作用，这时体系的总吸光度等于各组分单独存在时的吸光度之和，这叫做吸光度的加和性。即：

$$A_{\text{总}} = A_1 + A_2 + A_3 + \cdots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \epsilon_3 bc_3 + \cdots + \epsilon_n bc_n \quad (2.11)$$

2.2.4 定量分析方法

仪器分析通常采用相对测量的方法定量。即用待测组分的标准溶液与未知试样在相同条件下测定，然后比较其结果，从而得到未知试样中待测组分的含量。

(1) 单点校正法 只用一个标准溶液与未知试样进行比较的定量方法，叫做单点校正法。可选取待测组分的最大吸收波长为入射光波长，若比色皿厚度为 $b \text{cm}$ 、标准溶液的浓度为 c_s 时，测得其吸光度为 A_s ；在相同条件下，测得浓度为 c_x 的未知试样的吸光度为 A_x ，根据朗伯-比耳定律，可得：

$$A_s = \epsilon bc_s \quad A_x = \epsilon bc_x$$

二式相比得：

$$A_x/A_s = c_x/c_s \quad c_x = c_s A_x/A_s$$

单点校正法简单、快速，但要求标准溶液与未知试样的浓度尽可能接近，否则可能会产

生较大的误差。

(2) 标准曲线法 为了减少测定结果的误差,可采用多点校正的标准曲线法:首先根据未知试样的大致浓度范围和方法的线性范围,配制3个以上的浓度递增的待测组分的标准溶液,组成一个标准系列:

$$c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$$

分别在相同的条件下用仪器测量出其对应的吸光度:

$$A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$$

然后以 A 为纵坐标, c 为横坐标作图(包括描点、配线),因 $A=abc$,故可配得一条通过原点的直线;各坐标点应大致均匀地分布于直线及其紧邻的上、下方,这条直线就叫做标准曲线,如图 2.4(a) 所示。然后,在与标准系列完全相同的条件下测得未知试样的吸光度 A_x ,从标准曲线上查出与 A_x 对应的待测组分的浓度 c_x 。通常,该浓度还需进一步换算为原始样品的浓度。

由于标准曲线法采用了不同浓度的标准溶液进行多点校正,故能抵消测定中产生的系统误差;同时,测定中的偶然误差也能在描点、配线时被部分抵消。因此,标准曲线法比单点校正法的准确度更高。值得注意的是,一般应取观测值为纵坐标,而取其对应值为横坐标。

例 2-2 取 6 个 50mL 的容量瓶,分别按照下表所列的体积加入浓度为 $2.50\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 标准溶液,显色后用纯水稀释至刻度,用 2cm 比色皿在其最大吸收波长处测得标准系列的吸光度如下表:

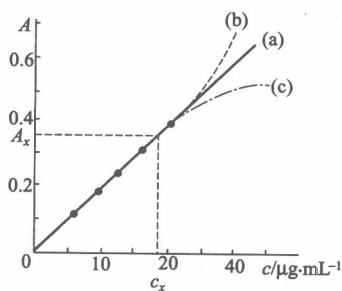


图 2.4 标准曲线

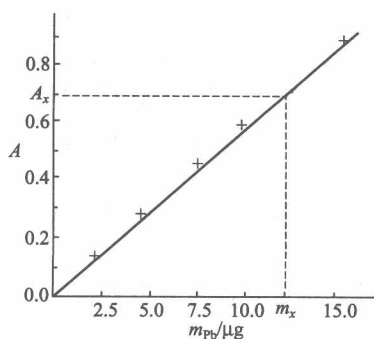
$V_{\text{标准}}/\text{mL}$	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	6.00
A	0.000	0.144	0.291	0.427	0.579	0.864

称取含 Pb 土样 0.507g,处理后制成 100mL 土样溶液,从中吸取 2.00mL 置于第 7 个 50mL 容量瓶中,显色定容后用同样的方法测得其吸光度 $A_x=0.685$,求土样中 Pb 的百分含量。

解: 根据标液浓度和体积,换算出每个容量瓶中 Pb 的质量,对应变量列表如下:

$m_{\text{Pb}}/\mu\text{g}$	0.00	2.50	5.00	7.50	10.00	15.00
A	0.000	0.144	0.291	0.427	0.579	0.864

由于所有的待测溶液都定容于相同体积,所以溶液浓度与组分质量成正比。根据朗伯-比耳定律,溶液吸光度也与待测组分质量成正比。用质量代替浓度作图,能使计算更为简便。作 $A-m_{\text{Pb}}$ 关系曲线如下:



在 A 轴上确定 $A_x=0.685$ 的位置,然后从标准曲线上查出 A_x 所对应的待测组分的质量: $m_x=12.1\mu\text{g}$

此即为 2.00mL 土样溶液中铅含量。
故 100mL 土样溶液含 Pb 为

$$12.1 \times 100 / 2.00 = 605 (\mu\text{g}) = 6.05 \times 10^{-4} \text{g}$$

土样中铅的百分含量为

$$\omega_{\text{Pb}} = (m_{\text{Pb}}/m_{\text{土}}) \times 100\% = \frac{6.05 \times 10^{-4}}{0.507} \times 100\% = 0.119\%$$