



仪器分析原理

方惠群 史 坚 倪君蒂 编



南京大学出版社



1158293

0657 / (44) 54

仪器分析原理

方惠群 史 坚 倪君蒂 编

南京大学出版社

1994 • 南京

(苏)新登字第 011 号

内 容 提 要

本书根据原高等学校理科化学专业分析化学教材编审小组 1986 年修订的综合性大学化学专业《仪器分析教学大纲》编写。全书从加强基础理论出发,重点阐述常用仪器分析方法的基本原理、仪器结构及分析技术,并适当扩充了一些反映学科较新发展的有关内容。

全书共分十八章,包括电化学分析法、色谱法和光学分析法等,还包括复杂体系的综合分析以及误差和数据处理等内容。

本书可作为高等学校化学系各专业仪器分析课程的教材,也可供有关专业的科技人员及分析工作者参考。

仪 器 分 析 原 理

Yiqi Fenxi Yuanli

方惠群 史 坚 倪君蒂 编

责任编辑 丁 益

*

南京大学出版社出版

(南京大学校内 邮政编码: 210003)

江苏省新华书店发行 江苏丹阳新华印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 28 字数: 715 千
1994 年 1 月第 1 版 1994 年 1 月第 1 次印刷

印数: 1—4500

ISBN 7-305-02364-7/O·153

定价: 17.80 元

前 言

分析化学是表征与测量的科学,它对科学技术的发展和促进国民经济的繁荣起着极其重要的作用。随着科学技术的发展,分析化学由经典的分析方法逐步转向仪器分析方法,而且仪器分析的地位显得越来越重要。

目前,仪器分析已成为综合性大学化学系的基础课程之一。本书主要内容是根据原高等学校理科化学专业分析化学教材编审小组1986年修订的综合性大学化学专业《仪器分析教学大纲》编写的。从加强基础理论出发,重点阐述常用仪器分析方法的基本原理、仪器结构以及分析技术。但考虑到学科发展和知识更新的需要,在某些章节内容的广度和深度上有一定扩充。同时,编写时又考虑到实际的需要,在内容上增加了复杂体系的综合分析以及误差和数据处理等两章,使仪器分析成为一门内容更为充实、体系更为完整的基础课程。

参加本书编写的有方惠群(第一至五章,第九至十二章,第十八章)、倪君蒂(第六至八章)、史坚(第十三至十七章)。

由于编者水平有限,本书可能存在不少缺点和错误,恳切希望读者批评指正。

编 者

1993年4月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 分析化学的发展	1
第二节 仪器分析的分类	2
第三节 分析仪器的组成	2
第二章 电化学分析概论	4
第一节 原电池和电解池	4
第二节 能斯特方程	6
一、能斯特方程	6
二、活度和活度系数	7
第三节 标准电极电位和条件电位	8
第四节 电极	13
一、电极的类型	13
二、指示电极、参比电极、极化和去极化电极	14
第五节 法拉第定律	16
第六节 电极-溶液界面的传质过程	16
一、对流, 电迁移和扩散传质	16
二、Cottrell 方程	17
习题	17
第三章 电位分析法	20
第一节 离子选择电极	20
一、膜电位	20
二、离子选择电极的分类	22
第二节 离子选择电极的特性参数	28
一、能斯特响应, 线性范围和检测下限	28
二、电位选择系数	28
三、响应时间	30
四、内阻	30
五、稳定性	30
第三节 分析方法	30
一、电位法	30
二、电位滴定法	33
三、Gran 作图法	36
四、误差	37
第四节 离子计和自动电位滴定计	38
一、离子计	38

二、自动电位滴定计	38
第五节 应用	39
一、电位法	39
二、电位滴定法	39
习题	40
第四章 电重量分析和库仑分析法	44
第一节 电解的原理	44
一、分解电压与电解方程	44
二、控制电位电解和控制(恒)电流电解	46
第二节 电重量分析法	50
一、控制电位电解分析法	50
二、恒电流电解分析法	50
三、应用	51
第三节 库仑分析法	51
一、库仑滴定法	52
二、控制电位库仑分析法	54
三、微库仑分析法	56
四、应用	56
习题	58
第五章 伏安法和极谱分析法	60
第一节 直流极谱法	60
一、原理	60
二、受扩散控制的电解电流	63
三、极谱波方程	66
四、应用	70
五、直流极谱法的局限性	72
六、三电极系统	73
第二节 单扫描极谱法	74
一、原理	74
二、峰电流方程	75
三、应用	76
第三节 交流极谱、方波极谱和脉冲极谱法	77
一、交流极谱法	77
二、方波极谱法	78
三、脉冲极谱法	79
第四节 溶出伏安法	81
一、阳极溶出伏安法	81
二、阴极溶出伏安法	83
三、溶出伏安分析实验条件的选择	83
第五节 极谱催化波	84
一、平行催化波	85
二、氢催化波	86
第六节 循环伏安法	87
一、原理	87

二、应用	88
第七节 电流滴定法	89
一、一个极化电极的电流滴定法	89
二、二个极化电极的电流滴定法	91
第八节 控制电流极谱法	92
一、交流示波极谱法	92
二、示波滴定法	92
三、计时电位法	93
习题	94
第六章 色谱分析原理	96
第一节 色谱法及其分类	96
一、色谱法	96
二、分类	96
第二节 色谱流出曲线和术语	98
一、色谱流出曲线	98
二、术语	99
第三节 色谱分析基本原理	99
一、分配过程	100
二、保留值	101
三、塔板理论和速率理论	102
四、分离度	107
五、基本分离方程	108
习题	111
第七章 气相色谱法	114
第一节 气相色谱仪	114
一、气路系统	115
二、进样系统	116
三、色谱柱	116
四、温度控制系统	116
五、检测器和记录仪	117
第二节 检测器	117
一、检测器类型	117
二、检测器性能指标	117
三、热导检测器	119
四、火焰离子化检测器	121
五、电子捕获检测器	122
六、火焰光度检测器	123
七、热离子检测器	124
第三节 气相色谱固定相	124
一、固定液	124
二、载体	129
三、固体吸附剂	130
第四节 分离条件的选择	131
一、载气及流速	131

二、载体	131
三、固定液配比	131
四、柱温	131
五、柱压	132
六、气化和检测室温度	132
七、进样量	132
八、柱	132
第五节 开管柱气相色谱法	133
一、开管柱的优缺点	133
二、开管柱类型	133
三、柱的涂布	134
第六节 定性和定量分析	134
一、定性分析	135
二、定量分析	136
习题	139
第八章 高效液相色谱法	141
第一节 速率理论方程	141
一、折合参数	141
二、速率理论方程	142
第二节 固定相和流动相	143
一、固定相	143
二、流动相	143
第三节 高效液相色谱仪	144
一、贮液器	144
二、脱气器	144
三、高压泵	144
四、梯度洗脱装置	145
五、进样器	145
六、色谱柱	146
七、检测器	146
第四节 液固色谱法	149
一、原理	149
二、固定相	149
三、流动相	150
第五节 液液色谱法	150
一、固定相	151
二、流动相	151
第六节 化学键合相色谱法	152
一、化学键合相	152
二、正相键合相色谱法	152
三、反相键合相色谱法	153
第七节 离子交换色谱法	154
一、原理	154
二、固定相	154

三、流动相	155
四、离子色谱法	156
第八节 离子对色谱法	157
一、原理	157
二、影响保留值的因素	157
第九节 尺寸排阻色谱法	158
一、原理	158
二、固定相	159
三、流动相	160
第十节 分离方式的选择	160
习题	161
第九章 光学分析基本原理	162
第一节 电磁辐射的性质	162
一、波动性和微粒性	162
二、电磁波谱	163
第二节 光与物质的作用	164
一、吸收	164
二、发射	164
三、散射	165
四、折射和反射	165
五、干涉和衍射	166
第三节 光学分析法的分类	167
一、非光谱法	167
二、光谱法	167
第四节 光谱法仪器	169
一、光源	170
二、单色器	170
三、吸收池	175
四、检测器	176
五、读出装置	177
习题	178
第十章 原子发射光谱法	179
第一节 原子光谱与原子结构	179
一、原子结构	179
二、原子的光谱项和光谱选律	180
第二节 光谱仪	182
一、激发光源	182
二、光谱仪	186
三、谱线强度的测量	188
第三节 光谱分析方法	191
一、光谱定性分析	191
二、光谱半定量分析	192
三、光谱定量分析	192
四、应用	193

第四节 火焰光度法	196
习题	197
第十一章 原子吸收光谱和原子荧光光谱法	198
第一节 原子吸收光谱法	198
一、原子吸收的基本原理	198
二、原子吸收分光光度计	202
三、干扰及其抑制方法	206
四、分析方法	210
第二节 原子荧光光谱法	213
一、原子荧光光谱的产生及类型	214
二、原子荧光强度	215
三、原子荧光光度计	216
四、应用	216
习题	217
第十二章 紫外-可见吸收光谱法	219
第一节 紫外-可见吸收光谱的产生	219
一、有机化合物分子的电子跃迁和吸收带	220
二、电荷转移吸收带	223
三、配位体场吸收带	224
四、影响吸收带的因素	224
第二节 吸收定律	226
一、比耳定律	226
二、引起偏离比耳定律的因素	226
第三节 紫外-可见分光光度计	229
一、单波长分光光度计	229
二、双波长分光光度计	231
第四节 紫外-可见吸收光谱法的应用	232
一、定性分析	232
二、定量分析	235
三、测定配合物的组成及其不稳定常数	244
四、测定酸碱离解常数	248
五、研究有机化合物的异构体	248
六、测定相对分子质量	249
第五节 分子荧光和磷光光谱法	249
一、分子荧光和磷光	249
二、激发和发射光谱曲线	252
三、荧光分析法	252
四、磷光分析法	256
习题	257
第十三章 红外吸收及拉曼光谱法	262
第一节 红外吸收基本原理	262
一、产生红外吸收的条件	262
二、分子的振动类型	262
三、基频、倍频和组频	264

四、分子的振动自由度	264
五、红外吸收光谱图	265
第二节 仪器	265
一、光学系统	266
二、主要部件	266
三、傅里叶变换红外分光光度计	267
第三节 样品的处理	269
一、气体样品	269
二、液体和溶液样品	269
三、固体样品	269
第四节 红外光谱与分子结构的关系	270
一、基团频率区与指纹区	270
二、影响基团频率位移的因素	270
三、典型有机化合物的红外光谱主要特征	273
第五节 红外吸收光谱法的应用	277
一、定性分析	277
二、定量分析	282
第六节 拉曼光谱法	282
一、基本原理	282
二、仪器	283
三、应用	284
习题	286
第十四章 核磁共振波谱法	289
第一节 核磁共振吸收基本原理	289
一、原子核磁性质	289
二、磁场中的能级的能量	290
三、核的进动频率与核磁共振吸收	290
四、弛豫	291
第二节 核磁共振波谱仪	292
一、磁铁与磁场扫描发生器	293
二、射频发射和接收器	293
三、样品容器	294
第三节 样品的处理	294
第四节 有机化合物结构与质子核磁共振波谱	294
一、化学位移及其影响因素	294
二、自旋-自旋裂分与偶合常数	298
三、化学全同与磁全同	300
四、自旋系统命名	300
五、一级图谱的偶合裂分规律	300
第五节 质子核磁共振波谱法的应用	302
一、有机化合物结构的鉴定	302
二、定量分析	304
三、在化学研究中的应用	305
第六节 ^{13}C 核磁共振波谱法	306

一、 ^{13}C 核磁共振波谱的特点	306
二、脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪	307
三、质子全去偶	308
四、化学位移	309
五、偏共振去偶	310
第七节 电子自旋共振波谱法	310
一、基本原理	310
二、应用	311
习题	312
第十五章 质谱法	316
第一节 质谱仪	316
一、电离源	316
二、质量分析器	321
三、质谱检测器	323
四、傅里叶变换质谱仪	324
五、分辨率	325
第二节 离子的主要类型	326
一、分子离子	326
二、同位素离子	327
三、碎片离子	328
四、重排离子	328
五、亚稳离子	329
第三节 各类有机化合物的裂解规律	329
一、烃类	329
二、羟基化合物	330
三、羰基化合物	331
四、醚类	332
五、羧酸、酯和酰胺	332
六、胺	332
第四节 质谱分析的应用	333
一、有机化合物结构的鉴定	333
二、相对分子质量及分子式的测定	338
三、色谱-质谱联用	338
四、混合物的定量分析	339
五、同位素标记	339
第五节 复杂有机化合物的结构剖析	340
习题	342
第十六章 其它仪器分析方法	346
第一节 X射线光谱法	346
一、X射线吸收分析法	346
二、X射线衍射分析法	348
三、X射线荧光分析法	349
四、电子微探针分析法	350
五、扫描电子显微镜	351

第二节 电子和离子光谱法	351
一、X射线光电子光谱法	351
二、俄歇光谱法	354
三、离子散射光谱法	357
四、二次离子质谱法	358
五、离子微探针质谱法	359
第三节 热分析法	360
一、热重法	360
二、差热分析法	361
三、差示扫描量热法	363
第四节 流动注射分析法	364
一、基本原理	364
二、流动注射分析仪	365
三、应用	366
习题	367
第十七章 复杂体系的综合分析	368
第一节 综合分析的特点	368
一、复杂性	368
二、综合性	368
第二节 样品预处理与分离在综合分析中的作用	369
第三节 取样和样品的预处理	370
一、取样	370
二、样品的保存	370
三、无机固体样品的分解和溶解	371
四、有机和生物样品的分解	373
第四节 分离方法	374
一、分离方法的分类	374
二、分离模式	374
三、柱色谱	376
四、平面色谱	377
五、溶剂萃取	379
六、膜分离	384
七、吸附与解吸	386
八、沉淀与共沉淀	386
九、蒸馏、挥发与冷阱技术	387
十、区域熔融	387
十一、电泳	388
十二、超离心	390
十三、掩蔽与解蔽	390
十四、分离方法的选择	391
第五节 剖析的一般程序	392
一、剖析的一般程序	392
二、样品的一般考察	392
三、无机成分分析	393
四、有机成分分析	393

五、合成验证与定量分析	394
第六节 复杂体系分析示例	394
习题	399
第十八章 误差和数据处理	402
第一节 误差的基本概念	402
一、误差的分类	402
二、一些基本概念	403
第二节 随机误差的分布	406
一、频率分布	406
二、正态分布	408
第三节 少量数据的统计处理	412
一、数据的集中趋势和分散程度	413
二、平均值	413
三、显著性检验	416
四、可疑数据的取舍	418
第四节 一元回归分析	420
一、一元线性回归	420
二、相关系数	423
三、一元非线性回归	424
第五节 提高测定准确度的方法	424
一、选择合适的分析方法	424
二、减小测量误差	424
三、增加平行测定的次数	425
四、消除系统误差	425
第六节 有效数字	425
一、有效数字	425
二、有效数字的修约规则	426
三、计算规则	426
习题	427
习题答案	429
附录	432
附录 I 一些基本常数表	432
附录 II 原子量表	433
主要参考资料	434

第一章 绪 论

分析化学是化学表征与测量的科学。通常，它包括化学分析和仪器分析两大部分。化学分析是指利用化学反应以及化学计量关系来确定被测物质含量的一类分析方法，测定时需使用化学试剂、天平以及玻璃器皿如滴定管、吸量管、烧杯、漏斗、坩埚，等等。化学分析是经典的非仪器分析方法。仪器分析需使用价格较高的特殊分析仪器。

化学分析和仪器分析都能用于定性和定量分析。定性分析可确定被测试样中含有哪些组分；定量分析，如重量或容量分析，最终以测定物质的质量或体积等方式确定各组分含有多少。化学分析中的重量分析，将试液中被测组分形成沉淀，然后过滤、干燥和称重。仪器分析中也有重量分析如电重量分析或热重分析等。电重量分析就要涉及到恒电流或恒电位控制的仪器装置。热重分析将被测试样放在热天平上，观察质量与温度关系进行定量。容量分析根据被测试液与该试液的标准溶液间化学计量关系确定物质的含量。化学分析中的容量分析用指示剂来确定终点；而仪器分析，则用电位、电流、电导或吸光度的突变确定终点，它特别适用于混浊或有色物质的测定。

由仪器分析进行定量仅仅是仪器分析内容的一小部分。仪器分析的任务是根据物质的物理等性质来获得物质的组成、含量、结构以及相关的信息。仪器分析应用范围相当广泛。

第一节 分析化学的发展

分析化学的发展经历了三次重大变革。第一次是本世纪初，分析化学中引入了物理化学概念，使它由一门操作技术变为一门科学。第二次是40年代，分析化学中采用了电子技术和物理学，出现了由经典的化学分析发展为仪器分析的新时代。第三次是当前，计算机和数理统计向分析化学渗透；数学、物理、化学和生物学中的基础发现、新概念和新方法向分析化学渗透；前沿科学、新技术和新材料的发展，向分析化学提出了更高更新的课题。分析化学正面临着更深刻更广泛的变革时期，它向着高灵敏度、高选择性、自动化、智能化和信息化的方向发展。

分析化学的水平是衡量国家科学技术水平的重要标志。分析化学是科学研究的眼睛，也是工农业生产的眼睛。在国民经济、国防建设和科学研究中占有极其重要的地位。

科学技术的发展，使仪器分析走向一个新的境界，它已成为分析化学的重要部分。仪器分析具有灵敏、简便、快速，而且易于实现自动化等特点。若用于结构分析、表面分析、微区分析以及状态分析，可提供极为有用的信息。仪器分析各方法的联用，可以改善各方法的局限性，互相取长补短，起到各方法之间的协同作用，如色谱-光谱结合，使色谱鉴别缺乏可靠性和光谱需要高纯的标准物质的不足，由光谱鉴别的可靠性和色谱分离的高效率来补偿。

第二节 仪器分析的分类

仪器分析是测量表征物质的某些物理或物理化学性质的参数来确定其化学组成、含量或结构的分析方法。在最终测量过程中,利用物质的这些性质获得定性、定量或结构的结果。

习惯上,仪器分析分为三类:电化学分析法、色谱法和光学分析法。表 1-1 列出了仪器分析的类型、测量的重要参数(或有关性质)以及相应的仪器分析方法。

表 1-1 仪器分析分类

方法类型	测量参数或有关性质	相应的分析方法
电化学分析法	电导 电位 电流 电流-电压 电量	电导分析法 电位分析法,计时电位法 电流滴定法 伏安法,极谱分析法 库仑分析法
色谱法	两相间分配	气相色谱法,液相色谱法
光学分析法	辐射的发射 辐射的吸收 辐射的散射 辐射的折射 辐射的衍射 辐射的转动	原子发射光谱法,火焰光度法等 原子吸收光谱法,分光光度法(紫外、可见、红外),核磁共振波谱法,荧光光谱法 比浊法,拉曼光谱法,散射浊度法 折射法,干涉法 X 射线衍射法,电子衍射法 偏振法,旋光色散法,圆二向色性法
热分析法	热性质	热重法,差热分析法

电化学分析法是建立在溶液电化学性质基础上的一类分析方法,包括电位分析法,电重量分析和库仑分析法,伏安法和极谱分析法以及电导分析法等。

色谱法是利用混合物中各组分的不同的物理或化学性质来达到分离的目的。分离后的组分可以进行定性或定量分析,有时分离和测定同时进行,有时先分离后测定。色谱法包括气相色谱法和液相色谱法等。

光学分析法是建立在物质与电磁辐射互相作用的基础上的一类分析法,包括原子发射光谱法,原子吸收光谱法,紫外-可见吸收光谱法,红外吸收光谱法,核磁共振波谱法和荧光光谱法等。

第三节 分析仪器的组成

仪器分析测定时使用各种类型的分析仪器。分析仪器自动化程度越高,仪器越复杂。然而不管分析仪器如何复杂,一般它们均由信号发生器、检测器、信号处理器和读出装置四个基

本部分组成,如图 1-1 所示。实例见表 1-2。

信号发生器使样品产生信号,它可以是样品本身,对于 pH 计信号就是溶液中的氢离子活度,而对于紫外-可见分光光度计,信号发生器除样品外,还有钨灯或氢灯等。

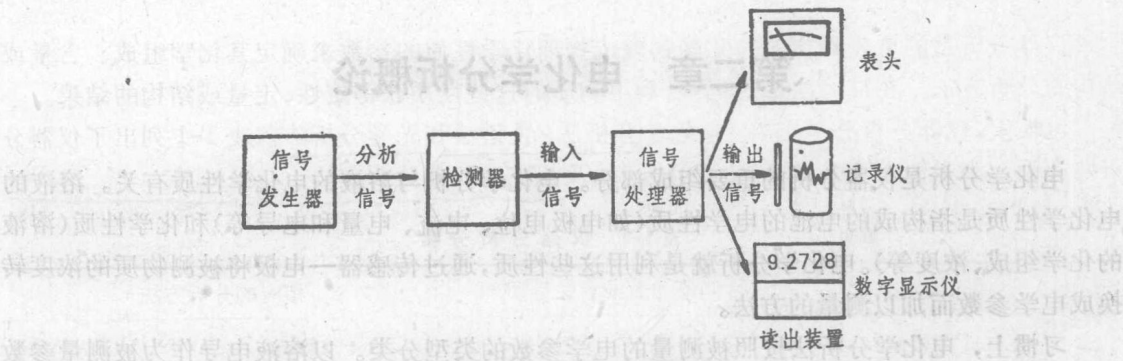


图 1-1 分析仪器的组成方框图

表 1-2 分析仪器的基本组成

仪 器	信号发生器	分析信号	检 测 器	输入信号	信号处理器	读出装置
pH 计	样 品	氢离子活度	pH玻璃电极	电 位	放 大 器	表头或数字显示
库 仑 计	直流电源, 样 品	电 流	电 极	电 流	放 大 器	数字显示
气相色谱仪	样 品	电阻或电流 (热导或氢焰)	检 测 器 (热导或氢焰)	电 阻	放 大 器	记录仪或 打 印 机
比 色 计	钨灯, 样品	衰减光束	光 电 池	电 流	放 大 器	表 头
紫外-可见吸收分光光度计	钨灯或氢灯, 样品	衰减光束	光电倍增管	电 流	放 大 器	表头、记录仪 或打印机

检测器(传感器)是将某种类型的信号转换成可测定的电信号的器件,是实现非电量电测不可缺少的部分。检测器分为电流源、电压源和可变阻抗检测器三种。紫外-可见分光光度计中的光电倍增管是将光信号转换成电流的器件。电位分析法中的离子选择电极是将物质的浓度转换成电极电位的器件等。

信号处理器将微弱的电信号用电子元件组成的电路加以放大,便于读出装置指示或记录信号。

读出装置将信号处理器放大的信号显示出来,其形式有表头、数字显示器、记录仪、打印机或荧光屏等。

一个化学工作者必须掌握仪器分析的原理和应用,只有这样才能懂得仪器分析各方法的适用性、灵敏度和准确度,才能在解决某个具体问题的许多途径中作出合理的选择,提高分析问题和解决问题的能力。

