



全国普通高等院校工科化学

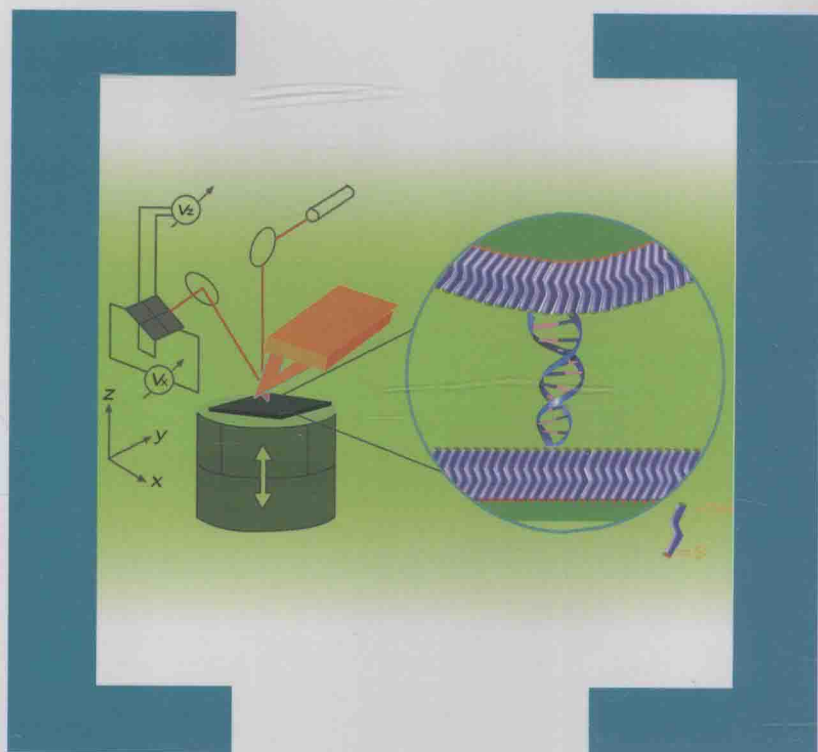
规划精品教材

仪器分析

(第二版)

Instrumental Analysis

李丽华 主编
杨红兵



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

仪 器 分 析

(第二版)

主 编	李丽华	杨红兵	
副主编	周 原	张廷红	刘文娟
	吴湘江	吴 同	田光辉
	涂渝娇	唐尧基	任晓棠
主 审	周梅村	朱丽华	

华中科技大学出版社
中国·武汉

内 容 提 要

全书共分 12 章,内容包括原子光谱、分子光谱、波谱分析、电化学分析、色谱分析及其他分析技术。

本书是针对普通工科院校应用化学、化学工程与工艺、材料科学与工程、生物工程、制药工程、环境科学、环境工程、食品科学与工程、轻化工程等专业编写的。本书既可作为普通工科院校相关专业仪器分析课程的教材,又可供有关人士参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/李丽华,杨红兵主编. —2 版. —武汉:华中科技大学出版社,2014. 5
ISBN 978-7-5680-0040-6

I. ①仪… II. ①李… ②杨… III. ①仪器分析-高等学校-教材 IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 100219 号

仪器分析(第二版)

李丽华 杨红兵 主编

策划编辑:王新华

责任编辑:熊彦

封面设计:刘卉

责任校对:刘竣

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)81321915

录排:华中科技大学惠友文印中心

印刷:华中理工大学印刷厂

开本:787mm×1092mm 1/16

印张:22

字数:576 千字

版次:2008 年 8 月第 1 版 2014 年 7 月第 2 版第 1 次印刷

定价:46.00 元



华中出版

本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

前 言

随着科学技术的发展,仪器分析的应用日益普遍。仪器分析是分析化学的一个分支,另一个分支是化学分析。仪器分析的内容包括两部分:第一部分是基于待测物质的化学和物理性质,对物质进行定性和定量分析的方法;第二部分是对复杂物质进行分析前的分离技术。随着科学技术的迅猛发展,各学科互相渗透、互相交叉,使得仪器分析逐渐成为分析化学的主要组成部分。

本书是针对普通工科院校应用化学、化学工程与工艺、材料科学与工程、生物工程、制药工程、环境科学、环境工程、食品科学与工程、轻化工程等专业编写的,定位为专业基础课或选修课。

根据普通工科院校学生的特点,本书的编写突出了仪器分析方法的实用性,使学生学完该课程后,对仪器分析的各类方法和基本原理有比较全面的了解,能够在各自的研究领域里选择和使用仪器分析方法。

本书按照原子光谱、分子光谱、波谱分析、电化学分析、色谱分析及其他分析技术的顺序编写。全书共分12章,理论教学时数约为80学时。编写时尽可能避免繁杂的理论推导,力争做到简单明了。每章的编写结构遵循“概述、原理、仪器、方法、应用”的原则,章后附学习小结和习题。有的章后附有阅读材料,阅读材料是与本章内容相关,开阔学生视野和提高学生学习兴趣的题材;学习小结是本章的主要知识点。全书既保持了仪器分析课程内容的系统性,又突出了仪器分析发展的新颖性。

本书由李丽华、杨红兵主编。参加本书编写的有辽宁石油化工大学李丽华、石河子大学杨红兵、湖南工程学院周原、西南科技大学张廷红、南华大学刘文娟、宜宾学院吴同、湖南科技大学吴湘江、昆明学院涂渝娇、山东科技大学唐尧基、陕西理工学院田光辉、辽宁科技学院任晓棠。统稿由李丽华完成。本书由昆明理工大学周梅村、华中科技大学朱丽华主审。

在本书的编写过程中,编者参阅了大量相关书籍和资料,并将主要参考书目列于各章后,在此向有关作者表示深深的谢意。华中科技大学出版社的编辑们为本书的出版做了大量细致的编辑工作,在此对他们致以衷心的感谢。

由于编者的水平有限,书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

本书主编 E-mail:llh72@163.com。

编 者

2014年3月

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 仪器分析方法的发展状况	(1)
1.2 仪器分析方法的基本内容及分类	(2)
1.2.1 光学分析法	(3)
1.2.2 电分析化学法	(4)
1.2.3 色谱分析法	(4)
1.2.4 其他分析技术	(4)
1.3 仪器分析方法的特点及主要性能指标	(4)
1.3.1 仪器分析方法的特点	(4)
1.3.2 仪器分析方法的主要性能指标	(5)
1.4 仪器分析方法的校正	(6)
1.4.1 标准曲线法	(6)
1.4.2 标准加入法	(7)
1.4.3 内标法	(7)
1.5 仪器分析方法在科技工作中的作用	(7)
参考文献	(8)
第2章 原子发射光谱分析法	(10)
2.1 原子发射光谱分析法概述	(10)
2.1.1 光学分析法概要	(10)
2.1.2 电磁辐射的性质	(10)
2.1.3 原子光谱和分子光谱	(11)
2.2 原子发射光谱分析法的基本原理	(16)
2.2.1 原子发射光谱的产生	(17)
2.2.2 谱线的强度	(17)
2.2.3 影响谱线强度的因素	(18)
2.2.4 谱线的自吸和自蚀	(18)
2.3 原子发射光谱仪器	(19)
2.3.1 光源	(19)
2.3.2 光谱仪	(24)
2.3.3 检测器	(27)
2.4 光谱定性方法	(30)
2.4.1 元素的分析线、灵敏线与最后线	(30)
2.4.2 光谱分析方法	(30)
2.5 光谱定量方法	(31)
2.5.1 光谱半定量分析	(31)
2.5.2 光谱定量分析	(32)
2.6 光谱分析的应用和特点	(36)

2.7 火焰光度分析	(37)
2.8 微波等离子体炬原子发射光谱	(38)
学习小结	(39)
习题	(40)
参考文献	(42)
第3章 原子吸收光谱分析法	(43)
3.1 原子吸收光谱分析法概述	(43)
3.2 原子吸收光谱分析的基本原理	(44)
3.2.1 共振线与吸收线	(44)
3.2.2 基态原子数与激发态原子数的分布	(44)
3.2.3 谱线轮廓及变宽	(45)
3.2.4 原子吸收与原子浓度的关系	(47)
3.3 原子吸收分光光度计	(48)
3.3.1 光源	(48)
3.3.2 原子化系统	(50)
3.3.3 光学系统	(54)
3.3.4 检测系统	(55)
3.3.5 原子吸收分光光度计的类型	(55)
3.3.6 原子吸收分光光度计与紫外-可见分光光度计构造原理的比较	(56)
3.4 定量分析方法	(57)
3.4.1 标准曲线法	(57)
3.4.2 标准加入法	(57)
3.5 干扰的类型及其抑制方法	(58)
3.5.1 物理干扰	(58)
3.5.2 化学干扰	(59)
3.5.3 电离干扰	(59)
3.5.4 光谱干扰	(60)
3.6 测定条件的选择	(61)
3.6.1 分析线选择	(61)
3.6.2 狭缝宽度选择	(62)
3.6.3 灯电流选择	(62)
3.6.4 火焰原子化条件选择	(62)
3.6.5 石墨炉原子化条件选择	(62)
3.7 原子吸收光谱分析法的灵敏度及检出限	(63)
3.7.1 灵敏度	(63)
3.7.2 检出限	(63)
3.8 原子吸收光谱分析法的应用	(64)
3.8.1 直接原子吸收法	(65)
3.8.2 间接原子吸收法	(65)
3.9 原子荧光光谱法	(66)

3.9.1 原子荧光光谱法的基本原理	(66)
3.9.2 原子荧光光度计	(68)
3.9.3 定量分析方法及应用	(69)
学习小结	(69)
习题	(70)
参考文献	(71)
第4章 紫外-可见吸收光谱分析法	(72)
4.1 紫外-可见吸收光谱分析法概述	(72)
4.1.1 紫外-可见吸收光谱分析法的分类	(72)
4.1.2 光的选择吸收与物质颜色的关系	(72)
4.1.3 紫外-可见吸收光谱分析法的特点	(73)
4.2 光吸收定律	(73)
4.2.1 朗伯定律和比尔定律	(73)
4.2.2 吸收定律及吸光度的加和性	(73)
4.2.3 偏离朗伯-比尔定律的原因	(74)
4.3 化合物电子光谱的产生	(75)
4.3.1 跃迁类型	(75)
4.3.2 常用术语	(77)
4.3.3 有机化合物的电子光谱	(78)
4.3.4 无机化合物的电子光谱	(79)
4.3.5 影响电子光谱的因素	(79)
4.4 紫外-可见分光光度计	(80)
4.4.1 紫外-可见分光光度计的分类	(80)
4.4.2 紫外-可见分光光度计的组成及其结构原理	(80)
4.4.3 紫外-可见分光光度计简介	(82)
4.5 紫外-可见分光光度法的应用	(83)
4.5.1 紫外-可见分光光度法的定性分析	(83)
4.5.2 紫外-可见分光光度法的定量分析	(87)
学习小结	(91)
习题	(92)
参考文献	(92)
第5章 分子发光光谱法	(94)
5.1 分子发光光谱法概述	(94)
5.2 分子荧光和分子磷光光谱法	(94)
5.2.1 基本原理	(94)
5.2.2 荧光和磷光分析仪器	(99)
5.3 化学发光分析法	(101)
5.3.1 概述	(101)
5.3.2 化学发光分析的基本原理	(101)
5.3.3 化学发光反应的类型	(102)

5.3.4 化学发光的测量仪器	(104)
5.4 分子发光光谱法的应用	(105)
5.4.1 荧光分析法的应用	(105)
5.4.2 磷光分析法的应用	(107)
5.4.3 化学发光分析法的应用	(108)
学习小结	(108)
习题	(109)
参考文献	(109)
第6章 红外吸收光谱分析法	(110)
6.1 红外吸收光谱分析法概述	(110)
6.2 红外光谱分析的基本原理	(111)
6.2.1 分子振动的形式及振动光谱	(111)
6.2.2 红外吸收光谱的产生条件和谱带强度	(115)
6.2.3 红外吸收峰与分子结构的关系	(116)
6.2.4 化合物的特征基团频率及影响基团频率位移的因素	(117)
6.3 红外吸收光谱仪	(122)
6.3.1 红外吸收光谱仪的主要部件	(122)
6.3.2 色散型红外吸收光谱仪	(123)
6.3.3 傅里叶变换红外吸收光谱仪	(124)
6.4 试样的处理及制备	(125)
6.4.1 红外吸收光谱对试样的要求	(125)
6.4.2 试样的制备方法	(125)
6.5 红外吸收光谱的应用	(126)
6.5.1 红外吸收光谱的定性分析	(126)
6.5.2 红外吸收光谱的定量分析	(128)
学习小结	(133)
习题	(133)
参考文献	(135)
第7章 核磁共振波谱分析法	(136)
7.1 核磁共振波谱分析法概述	(136)
7.2 核磁共振的基本原理	(137)
7.3 核磁共振波谱仪	(140)
7.3.1 核磁共振波谱仪的组成	(140)
7.3.2 核磁共振波谱仪的分类	(141)
7.4 化学位移和核磁共振谱图	(142)
7.4.1 化学位移的产生	(142)
7.4.2 化学位移的表示方法	(143)
7.4.3 核磁共振谱图	(144)
7.4.4 影响化学位移的因素	(145)
7.4.5 化学位移与化合物结构的关系	(147)

7.5 自旋耦合及自旋裂分	(149)
7.5.1 自旋耦合及自旋裂分产生的原因	(149)
7.5.2 耦合常数	(150)
7.5.3 影响耦合常数的因素	(152)
7.6 谱图解析	(154)
7.7 核磁共振波谱的应用	(156)
7.7.1 定量分析	(157)
7.7.2 测定相对分子质量	(157)
7.7.3 手性化合物对映体的测定	(158)
7.8 ^{13}C 核磁共振波谱(^{13}C -NMR)	(158)
7.8.1 ^{13}C 核磁共振波谱简介	(158)
7.8.2 ^{13}C 核磁共振波谱的特点	(158)
7.8.3 ^{13}C 核磁共振波谱的去耦技术	(159)
7.8.4 ^{13}C 的化学位移 δ_{c}	(160)
7.8.5 ^{13}C 核磁共振波谱谱图解析实例	(161)
学习小结	(162)
习题	(163)
参考文献	(165)
第8章 质谱分析法	(167)
8.1 质谱分析法概述	(167)
8.2 质谱分析的基本原理	(168)
8.3 质谱仪	(169)
8.4 有机质谱中离子的类型	(175)
8.5 质谱定性分析及谱图解析	(179)
8.6 有机化合物结构剖析示例	(187)
8.7 色质联用技术	(190)
学习小结	(191)
习题	(192)
参考文献	(193)
第9章 电分析化学法	(195)
9.1 电分析化学法概述	(195)
9.1.1 电化学电池	(196)
9.1.2 电极种类	(197)
9.1.3 化学电池热力学	(198)
9.1.4 化学电池动力学初步	(204)
9.2 电位分析法	(206)
9.2.1 电位分析法的基本原理	(206)
9.2.2 离子选择性电极的类型及响应机理	(207)
9.2.3 电位分析法的应用	(215)
9.3 电解分析法和库仑分析法	(221)

9.3.1 电解分析法	(221)
9.3.2 库仑分析法	(225)
9.4 伏安分析法	(231)
9.4.1 经典极谱分析的基本原理	(231)
9.4.2 极谱定量分析基础——扩散电流方程式	(235)
9.4.3 极谱定性分析基础——半波电位	(239)
9.4.4 极谱分析的特点和存在的问题	(242)
9.4.5 现代极谱分析方法	(242)
9.4.6 溶出伏安法	(247)
9.4.7 循环伏安法	(249)
学习小结	(250)
习题	(254)
参考文献	(256)
第10章 气相色谱分析法	(257)
10.1 气相色谱分析法概述	(257)
10.2 气相色谱分析理论基础	(258)
10.2.1 气相色谱分析的基本原理	(258)
10.2.2 色谱分离的基本理论	(261)
10.2.3 分离度 R	(264)
10.2.4 色谱分离基本方程式	(265)
10.3 气相色谱仪	(266)
10.3.1 气相色谱流程	(266)
10.3.2 气相色谱仪的结构	(267)
10.4 气相色谱固定相	(268)
10.4.1 气固色谱固定相	(268)
10.4.2 气液色谱固定相	(269)
10.5 气相色谱检测器	(270)
10.5.1 检测器性能评价指标	(270)
10.5.2 常用检测器	(272)
10.6 色谱分离操作条件的选择	(275)
10.7 气相色谱分析方法	(276)
10.7.1 气相色谱定性鉴定方法	(276)
10.7.2 气相色谱定量分析方法	(277)
10.8 毛细管气相色谱法	(279)
学习小结	(280)
习题	(282)
参考文献	(282)
第11章 高效液相色谱法	(283)
11.1 高效液相色谱法概述	(283)
11.1.1 高效液相色谱法的发展和特点	(283)

11.1.2 高效液相色谱法与经典液相色谱法的比较	(283)
11.1.3 高效液相色谱法与气相色谱法的比较	(284)
11.2 影响液相色谱柱效能的因素	(284)
11.2.1 液相色谱的速率理论	(285)
11.2.2 液相色谱的柱外展宽	(286)
11.3 高效液相色谱法的主要类型及其分离原理	(287)
11.3.1 液液分配色谱法	(287)
11.3.2 液固色谱法	(288)
11.3.3 离子交换色谱法	(288)
11.3.4 离子对色谱法	(289)
11.3.5 离子色谱法	(290)
11.3.6 空间排阻色谱法	(291)
11.4 液相色谱固定相和流动相	(292)
11.4.1 液相色谱固定相	(292)
11.4.2 液相色谱流动相	(293)
11.5 高效液相色谱仪	(294)
11.5.1 液体输送系统	(294)
11.5.2 进样系统	(297)
11.5.3 分离系统	(298)
11.5.4 检测系统	(298)
11.6 高效液相色谱法的应用	(301)
11.7 液相制备色谱和毛细管电泳	(303)
11.7.1 液相制备色谱	(303)
11.7.2 毛细管电泳	(304)
学习小结	(307)
习题	(308)
参考文献	(308)
第 12 章 其他分析技术	(309)
12.1 电子显微分析	(309)
12.1.1 电子束与固体之间的相互作用	(309)
12.1.2 透射电子显微分析	(310)
12.1.3 扫描电子显微分析和电子探针	(315)
12.2 X 射线衍射分析	(320)
12.2.1 X 射线衍射分析的基本原理	(320)
12.2.2 X 射线衍射分析方法	(322)
12.2.3 X 射线衍射分析的应用	(322)
12.3 电子能谱分析	(324)
12.3.1 电子能谱的基本原理	(324)
12.3.2 X 射线光电子能谱法	(326)
12.3.3 俄歇电子能谱法	(328)

12.3.4 紫外光电子能谱法	(330)
12.4 扫描探针显微镜分析	(331)
12.4.1 扫描探针显微镜的发展	(331)
12.4.2 扫描隧道显微分析	(332)
12.4.3 原子力显微分析	(334)
12.5 热分析法	(335)
12.5.1 热重法	(336)
12.5.2 差热分析法	(337)
12.5.3 差示扫描量热法	(338)
学习小结	(339)
习题	(340)
参考文献	(340)

第 1 章 绪 论

Preface

1.1 仪器分析方法的发展状况

化学是一门中心的、实用的和创造性的科学,是一门试图了解物质的性质和变化的科学。物质的性质是由物质的组成和结构决定的,获取物质组成和结构信息的科学是分析化学。由分析化学得到物质的有关信息,对于科学技术的发展,如生命科学、环境科学、材料科学、信息科学及能源科学等,是不可缺少的,这正是人们常说的“分析化学是科学技术的眼睛”的原因所在。

分析化学在化学发展成为一门科学的过程中起着关键作用,“人类有科技就有化学,化学从分析化学开始”。分析化学主要关注研究对象中包含的物质种类及其相互关系,即物质由什么组成,具有什么结构,物质的量是多少,分子与分子如何作用,结构与功能的信息关联等。分析化学由化学分析(又称湿化学分析)和仪器分析组成,化学分析是以测量物质的化学反应为基础的分析方法;仪器分析是以测量物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法。仪器分析的内容包括两部分:第一部分是基于待测物质的化学和物理性质,对物质进行定性和定量分析的方法;第二部分是对复杂物质进行分析前的分离技术。

分析化学的发展,如从 16 世纪算起已历 500 年。期间经历了从化学分析到仪器分析的重大飞跃,现在也许正在向芯片分析过渡。在 20 世纪,分析化学的发展经历了三次巨大的变革。第一次变革发生在 20 世纪初,由于物理化学的发展,建立了溶液中四大平衡理论,即酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位反应平衡,为分析化学提供了理论基础,使分析化学从一门分析技术发展成为一门科学,这是分析化学与物理化学结合的阶段,这个阶段分析化学以化学分析为主导。第二次变革发生在 20 世纪 40 年代到 60 年代,物理学、电子学、半导体材料及原子能工业的发展,使得仪器分析方法迅速发展,这是分析化学与物理学、电子学结合的阶段。从 20 世纪 70 年代末至今,随着信息时代的到来和计算机应用技术的飞速发展,新仪器、新方法层出不穷,仪器分析成为分析化学的主体,仪器分析正向着更高的灵敏度和选择性,更高的自动化和智能化,更高的准确度和更快的分析速度方向发展,分析化学经历第三次变革,发展为一门建立在化学、物理学、数学、计算机科学、精密仪器制造科学等学科基础上的综合性科学,分析化学发展到了分析科学阶段。

仪器分析形成和发展的过程可以概括为 20 世纪 50 年代仪器化,20 世纪 60 年代电子化,20 世纪 70 年代计算机化,20 世纪 80 年代智能化,20 世纪 90 年代信息化。21 世纪必将是仪器分析的仿生化和进一步信息智能化时代。表 1-1 列出部分与仪器分析发展相关的诺贝尔奖获奖情况。

表 1-1 部分与仪器分析发展相关的诺贝尔奖获奖情况

编号	年份	获 奖 者	获 奖 项 目
1	1901 年	Rontgen, Wilhelm Conrad	首次发现了 X 射线的存在

续表

编号	年份	获 奖 者	获 奖 项 目
2	1907 年	Michelson, Albert Abraham	首先制造了光学精密仪器及对天体所做的光谱研究
3	1914 年	Von Laue, Max	发现结晶体 X 射线的衍射现象
4	1915 年	Bragg, Sir William Henry 及 Bragg, Sir William Lawrence	共同采用 X 射线技术对晶体结构进行分析
5	1917 年	Barkla, Charles Glover	发现各种元素 X 射线辐射的差异
6	1922 年	Aston, Francis William	发明了质谱技术,可以用来测定同位素
7	1923 年	Pregl, Fritz	发明了有机物质的微量分析
8	1924 年	Siegbahn, Karl Manne Georg	在 X 射线的仪器方面的发现及研究
9	1930 年	Raman, Sir Chandrasekhara Venkata	发现了拉曼效应
10	1939 年	Lawrence, Ernest Orlando	发明并发展了回旋加速器
11	1944 年	Rabi, Isidor Isaac	用共振方法记录了原子核的磁性
12	1948 年	Tiselius, Arne Wilhelm Kaurin	采用电泳及吸附分析法发现了血浆蛋白质的性质
13	1952 年	Bloch, Felix 及 Purcell, Edward Mills	发展了核磁共振的精细测量方法
14	1952 年	Martin, Archer John Porter 及 Synge, Richard Laurence Millington	发明了分配色谱法
15	1953 年	Zernike, Frits(Frederik)	发明了相差显微镜
16	1959 年	Heyrovsky, Jaroslav	首先发展了极谱法
17	1979 年	Cormack, Allan M 及 Hounsfield, Sir Godfrey N	发明了计算机控制扫描层析诊断法(CT)
18	1981 年	Siegbahn, Kai M	发展了高分辨电子光谱法
19	1981 年	Bloembergen, Nicolaas 及 Schawlow, Arthur L	发展了激光光谱学
20	1982 年	Klug, Sir Aaron	对晶体电子显微镜的发展
21	1986 年	Binnig, Gerd 及 Rohrer, Heinrich	扫描隧道显微镜的创造
22	1991 年	Ernst, Richard R	对高分辨核磁共振方法的发展
23	1996 年	Harold Kroto, Richard E Smalley, Robert F Curl	用质谱仪观测到激光轰击下产生的 C ₆₀
24	2002 年	John B Fenn, Koichi Tanaka 及 Kurt Wüthrich	发明了对生物大分子进行确认和结构分析的方法——质谱分析法和核磁共振测定溶液中生物大分子三维结构
25	2006 年	Roger D Kornberg	真核转录的分子基础研究

1.2 仪器分析方法的基本内容及分类

仪器分析的内容丰富,发展迅速是不争的事实。仪器分析是分析化学的一部分,同样面临

着“门类繁多,方法千差万别,对象五花八门”的问题,但它总是朝着方法更灵敏、更有选择性和专一性,获取的数据更准确、更快速,涉及的时空尺度更广阔,得到的信息更多维,测定的系统、环境更微小,所用的样品更微量等的方向发展。每一种完整的、具体的仪器分析方法都涉及两个内容:测定对象和测定方法。因此,理论基础、成熟技术、研究对象构成仪器分析的三要素,三者相互促进,共同发展。了解和熟悉仪器分析方法的分类对学习仪器分析是非常必要的。依据分析方法的特征可将仪器分析分为光学分析法、电分析化学法、色谱分析法和其他分析技术,详见表 1-2。

表 1-2 仪器分析方法分类与物质性质的关系

分 类	性 质 特 征	分 析 方 法	
		原子光谱分析法	分子光谱分析法
光 学 分 析 法	辐射的发射	原子发射光谱分析法、原子荧光光谱分析法、X 荧光光谱分析法等	分子发光(荧光、磷光、化学发光)光谱分析法、电子能谱等
	辐射的吸收	原子吸收光谱分析法、X 射线吸收光谱分析法	紫外-可见吸收光谱分析法、红外吸收光谱分析法、核磁共振波谱分析法、电子自旋共振波谱分析法
	辐射的衍射	X 射线衍射分析法	电子衍射分析法
	辐射的散射		拉曼光谱分析法、浊度分析法
	辐射的转动		旋光色散分析法、偏振分析法、圆二色性分析法
	辐射的折射	折射分析法、干涉分析法	
电 分 析 化 学 法	电 位	电位分析法、电位滴定分析法、计时电位法	
	电 流	伏安分析法、极谱分析法、计时电流法	
	电 阻	电导分析法	
	电 量	库仑分析法	
色 谱 分 析 法	两相间的分配	气相色谱分析法、液相色谱分析法、毛细管电泳、薄层色谱、超临界流体色谱、离子色谱	
其 他 分 析 技 术	质荷比	质谱分析法	
	热性质	热重量分析法、差热分析法	
	核性质	中子活化分析	

1.2.1 光学分析法

光学分析法是根据物质与光波相互作用产生的辐射信号的变化来进行分析的一类仪器分析法。通常根据辐射信号变化是否与能级跃迁有关将光学分析法分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法依据物质与光波相互作用后,引起能级跃迁产生辐射信号变化进行分析。测量辐射波长可以进行物质的定性分析,测量辐射强度可以进行物质的定量分析。从辐射作用的本

质将光谱法分为原子光谱和分子光谱两类。从辐射能量传递的方式上又将光谱法分为发射光谱、吸收光谱、荧光光谱、拉曼光谱等。

非光谱法依据物质与光波相互作用后,不涉及能级跃迁的辐射信号变化进行分析。如折射、反射、衍射、色散、散射、干涉及偏振等。

光学分析法是常用的一类仪器分析方法,它正向着联用、原位(in situ)、在体(in vivo)、实时(real time)、在线(on line)的多元多参数的检测方向迈进。本书按辐射作用的本质首先介绍原子光谱,如原子发射光谱、原子吸收光谱等,然后介绍分子光谱,如紫外-可见吸收光谱、分子发光光谱、红外吸收光谱等。

1.2.2 电分析化学法

电分析化学法是根据物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行分析的方法。依据测量的参数,电分析化学法可分为电位分析、伏安分析、极谱分析、库仑分析、电导分析等。电化学生物传感器、化学修饰电极、超微电极等是电分析化学十分活跃的研究领域。

1.2.3 色谱分析法

色谱分析法是根据物质在两相(固定相和流动相)间的分配差异进行混合物分离的分析方法,特别适合于结构和性质十分相似的化合物的快速高效分离分析。色谱分析法根据流动相和固定相的使用可分为气相色谱、液相色谱、薄层色谱、纸色谱、离子色谱等。复杂样品组成-结构-功能的多模式多柱色谱以及联用技术的多维分析是色谱分析法研究的焦点。

1.2.4 其他分析技术

质谱分析法是根据离子或分子离子的质量与电荷的比值(质荷比)来进行分析的,质谱与色谱技术、光谱技术、生物技术的联用成为分析仪器自动化、微型化、特征化、传感化和仿生化的趋势。

热分析法是通过测定物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的变化关系来进行分析的方法。热分析法可用于成分分析、热力学分析和化学反应机理研究。

本书将材料分析和表面分析中常用的电子显微镜和电子探针、X射线光谱分析、电子能谱分析、扫描探针显微镜归入第12章中介绍。

1.3 仪器分析方法的特点及主要性能指标

1.3.1 仪器分析方法的特点

仪器分析方法与化学分析方法相比有如下特点。

(1) 操作简便。随着仪器制造技术的发展,仪器的操作越来越简单方便。待测样品处理好后,通过按钮操作就可以完成分析任务。

(2) 分析速度快。一般的样品分析需要几分钟到几十分钟。计算机和仪器联用技术使复杂样品的分析时间大大缩短。

(3) 自动化、智能化、网络化、人性化。绝大多数仪器是将待测组分的物理性质或浓度变化转换成电性能(如电流、电位、电阻、电容、电导等)。计算机作为分析仪器的一个组成部分,

按预先设定的参数,将采集到的电信号处理成人们读得懂的图像显示,实现了自动化、智能化、人性化操作。网络化平台的建立,实现了仪器分析数据的远程处理与信息反馈,使资源共享。网络分析实验室将会在更大程度上改变仪器分析的状况。

(4) 重现性好。仪器分析的自动化、智能化程度越高,人为的干扰因素越少,分析结果的重现性就越好。

(5) 灵敏度高。仪器分析中的待测组分是痕量或超痕量的,要求仪器具有较高的灵敏度。现代仪器制造技术正向着满足更高灵敏度的方向迈进。

(6) 检出限低。仪器分析的检出限一般在 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ 的数量级,甚至更低。

(7) 准确度不够高。仪器分析的相对误差通常在 5% 左右,比化学分析的相对误差 ($\leq 0.2\%$) 大得多。这样的准确度看似不够高,但对于痕量或超痕量组分的分析,已完全满足要求。

仪器分析方法的上述特点,是相对而言的。在进行仪器分析前,时常要用化学方法对样品进行预处理。仪器分析中用的标准物需要用化学分析的方法来标定,因此,化学方法和仪器方法是相辅相成的,在选择分析方法时,要根据具体分析对象合理选择。

1.3.2 仪器分析方法的主要性能指标

1. 选择性

分析方法的选择性(selectivity)是指该方法不受样品中所含其他物质干扰的程度。

2. 灵敏度

灵敏度(sensitivity)是指待测组分浓度(或质量)改变一个单位时所引起的信号变化。

3. 精密度

精密度(precision)是指用同样方法平行测量得到的分析数据间相互接近的程度。它代表随机误差的大小,通常用相对标准偏差(relative standard deviation,记为 RSD)来表示,其计算式为

$$\text{RSD} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中: S 代表标准偏差(standard deviation); x_i 代表测量值; $\bar{x}$ 代表平行测定的平均值; n 代表测量次数。相关计算式为

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

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

4. 准确度

准确度(accuracy)是指分析数据与真实值接近的程度。常用相对误差(relative error)表示,见式(1-3)。实际工作中,以多次平行测量的算术平均值与真实值接近程度的百分比判断准确度的大小。一种分析方法的准确度,常用加样回收率(recovery)衡量。