



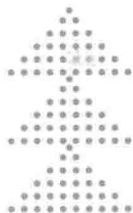
新世纪高等学校教材

化学系列教材

FENXI
HUAXUE

分析化学 (下册)

唐波 主编



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

新世纪高等学校教材

化学系列教材

分析化学 (下册)

FENXI HUAXUE

唐 波 主 编

山东大学 湖南师范大学
安徽师范大学 广西师范大学 合 编
河南师范大学 鲁东大学



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学. 下册/唐波主编. —北京: 北京师范大学出版社, 2015. 2

(新世纪高等学校教材. 化学系列教材)

ISBN 978-7-303-18420-0

I. ①分… II. ①唐… III. ①分析化学—高等学校—教材
IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 018579 号

营销中心电话 010-58802181 58805532

北师大出版社高等教育分社网 <http://gaojiao.bnup.com>

电子信箱 gaojiao@bnupg.com

出版发行: 北京师范大学出版社 www.bnup.com

北京新街口外大街 19 号

邮政编码: 100875

印 刷: 三河兴达印务有限公司

经 销: 全国新华书店

开 本: 170 mm×230 mm

印 张: 35

字 数: 628 千字

版 次: 2015 年 2 月第 1 版

印 次: 2015 年 2 月第 1 次印刷

定 价: 49.00 元

策划编辑: 范 林

责任编辑: 刘文平

美术编辑: 焦 丽

装帧设计: 焦 丽

责任校对: 李 菡

责任印制: 陈 涛

版权所有 侵权必究

反盗版、侵权举报电话: 010-58800697

北京读者服务部电话: 010-58808104

外埠邮购电话: 010-58808083

本书如有印装质量问题, 请与印制管理部联系调换。

印制管理部电话: 010-58800825

内容简介

本书是根据教育部关于高等学校化学类系列课程教学基本要求和相关课程教学大纲的规定，同时也是为适应高等学校教学改革和对创新型本科人才培养的需要进行编写的。全书包括《分析化学(上册)》《分析化学(下册)》，以及与之配套的《分析化学实验(I)》《分析化学实验(II)》。本册以仪器分析为主，包括元素分析、色谱分析、波谱分析、电化学分析、表面与成像分析 5 大模块，共 22 章。本教材的特色是在知识传承的基础上，将学科前沿的一些新成果作为案例融入其中，强调各种仪器分析方法解决实际样品分析的功能与特点，可用作高等师范大学化学、应用化学、化工等专业的分析化学课程的教材，也可用作理、工、农、医、环境等高等院校的相关专业作为教材或教学参考书。

前言

仪器分析化学是现代分析化学的主要内容，并在工农业生产、国内外贸易、国家安全、卫生健康、生命科学、环境科学、材料科学等领域发挥着科学“眼睛”的重要作用。随着科学技术的发展，各种新原理、新方法、新仪器不断出现，仪器分析也进入了快速发展时期，体现出“与时俱进”的特点。其显著特点是灵敏度不断提高，个别方法已经达到单原子、单分子的检测水平，而且分析速度、可靠性、智能化、微型化等方面也在快速发展和完善。社会的发展和时代的进步，客观上要求分析化学教材在内容上推陈出新。本教材根据国内外许多同类教材的主要特点，对内容进行精心组织和编排，以灵敏度、选择性、分析速度、准确度、智能化等仪器分析方法的共性指标为线索，从一种仪器分析方法解决多个分析问题、一个分析问题可有多种仪器分析方法的解决方案两个角度，将仪器分析内容按元素分析、色谱分析、波谱分析、电化学分析、表面与成像分析 5 大模块编排，力争做到内容充实、体现学科发展，叙述简明扼要、深浅适度，充分体现少而精、特色鲜明和利于教学的原则。同时紧扣基本原理，阐明分析方法，精选应用实例，在保持本学科系统性的基础上，注重理论与实践应用相结合，突出创新能力的培养。对涉及的前沿领域和交叉学科，力求做到深度和广度相适宜。本册为分析化学中的仪器分析部分，共分 22 章，由山东师范大学、湖南师范大学、安徽师范大学、广西师范大学、河南师范大学、鲁东大学共同编写。山东师范大学唐波教授担任主编，编写人员及其分工如下：第 1 章（山东师范大学，申大

忠);第2章(安徽师范大学,肖艳玲);第3章(安徽师范大学,阚显文);第4章(安徽师范大学,朱英贵,鲁东大学,徐慧);第5,6章(河南师范大学,叶存玲);第7,8章(河南师范大学,吴呈珂);第9章(河南师范大学,岳园园、冯素玲);第10~14章(广西师范大学,田建袞);第15章(安徽师范大学,李茂国);第16章(安徽师范大学,刘云春);第17,21章(湖南师范大学,谢青季);第18,19章(湖南师范大学,唐浩);第20章(湖南师范大学,张友玉);第22章(山东师范大学,王栩、李璐)。山东师范大学肖艳、张卫参与了本书部分内容的编写工作。全书由山东师范大学申大忠、王怀友、王燕统稿,他们对本书的编排及内容取舍提出了许多宝贵意见和修改建议。在本书的编写过程中,编者参考了国内外近期出版的有关教材或教学参考书,得到了山东师范大学化学化工与材料科学学院的大力支持,并获得分子与纳米探针教育部重点实验室的经费资助,谨致谢意!

尽管编者力求使本书具有一定的创新性、先进性及实用性,但由于编写时间仓促,水平有限,仍难免存在不当之处,恳请读者批评指正,不胜感谢。

编者

2014年12月

目 录

第1章 绪 论 /1

- 1.1 仪器分析的特点及发展 1
- 1.2 仪器分析方法的分类..... 3
- 1.3 分析仪器的基本构成..... 5
- 1.4 分析仪器的性能指标..... 6
- 1.5 计算机与分析仪器 9
- 1.6 仪器分析方法的应用 11
- 1.7 仪器分析的学习方法 12

原子光谱分析篇

第2章 原子发射光谱法 /13

- 2.1 概述 13
- 2.2 基本概念 14
- 2.3 原子发射光谱法的基本原理 17
- 2.4 原子发射光谱仪器 20
- 2.5 原子发射光谱分析方法 28
- 2.6 电感耦合等离子体—质谱法简介
..... 32

第3章 原子吸收和原子荧光光谱法 /35

- 3.1 概述 35
- 3.2 原子吸收光谱法基本原理 36

3.3	原子吸收光谱仪	42
3.4	实验技术和分析方法	50
3.5	干扰效应及其消除方法	53
3.6	原子荧光光谱法	56

第4章 X射线荧光法与电子能谱法 /63

4.1	X射线与相关分析方法	63
4.2	X射线荧光法	66
4.3	电子能谱法	73
4.4	X射线光电子能谱法	75
4.5	Auger 电子能谱法	77
4.6	电子能谱仪	80
4.7	实验技术	83
4.8	应用	85

分离分析篇

第5章 分离分析法导论 /91

5.1	概述	91
5.2	色谱法的一些基本概念	94
5.3	色谱法基本理论	101
5.4	色谱分离优化	109
5.5	色谱定性和定量分析	115

第6章 气相色谱法 /123

6.1	概 述	123
6.2	气相色谱仪	124
6.3	气相色谱固定相及选择	129
6.4	气相色谱检测器	135
6.5	气相色谱条件的选择	141
6.6	毛细管气相色谱法	146

第 7 章 高效液相色谱法 /152

7.1 概述	152
7.2 各类高效液相色谱法	153
7.3 液相色谱固定相	164
7.4 液相色谱流动相	172
7.5 高效液相色谱仪	174
7.6 高效液相色谱法的应用	184

第 8 章 毛细管电泳及毛细管电色谱法 /187

8.1 概 述	187
8.2 毛细管电泳的基本理论	188
8.3 高效毛细管电泳装置	193
8.4 毛细管电泳的分离模式	195
8.5 毛细管电色谱	200
8.6 微全分析系统简介	201
8.7 加压毛细管电色谱法	207

第 9 章 其他分离分析法 /209

9.1 超临界流体色谱	209
9.2 固相微萃取	213
9.3 多维色谱	218
9.4 逆流色谱	222

分子光谱分析篇**第 10 章 分子光谱分析导论 /223**

10.1 电磁辐射	223
10.2 分子光谱分析法简介	226
10.3 光谱分析仪器	228

第 11 章 紫外—可见分子吸收光谱法 /231

11.1 紫外—可见吸收光谱	231
----------------------	-----

11.2	光吸收定律	233
11.3	化合物的紫外—可见吸收光谱	236
11.4	紫外—可见分光光度计	247
11.5	显色反应及其影响因素	251
11.6	紫外—可见吸收光谱法的应用	254
11.7	定量分析中的应用	266
11.8	基于金纳米粒子聚集反应的显色反应新方法 ..	267

第 12 章 分子发光分析法 /276

12.1	荧光产生原理	276
12.2	荧光定量分析原理	284
12.3	荧光分析法的应用	292
12.4	荧光分光光度计	295
12.5	磷光分析法	297
12.6	化学发光分析法	300

第 13 章 红外吸收光谱法 /309

13.1	概 述	309
13.2	红外光谱的产生原理	311
13.3	红外光谱与分子结构的关系	315
13.4	红外光谱仪	329
13.5	红外光谱法的应用	334

第 14 章 激光拉曼光谱法 /344

14.1	拉曼光谱原理	344
14.2	拉曼光谱仪	349
14.3	其他类型的拉曼光谱法	351
14.4	拉曼光谱法的应用	352

第 15 章 核磁共振波谱法 /356

15.1	概 述	356
15.2	核磁共振基本原理	357

15.3	核磁共振波谱主要参数	359
15.4	核磁共振波谱仪	365
15.5	核磁共振波谱法解析化合物结构	366
15.6	^{13}C 核磁共振波谱简介	366

第 16 章 质谱分析法 /371

16.1	概 述	371
16.2	质谱仪	372
16.3	质谱法的种类	385
16.4	质谱术语与质谱性能指标	387
16.5	影响离子丰度的因素	391
16.6	有机质谱图谱解析	392

电化学分析篇

第 17 章 电分析化学导论 /402

17.1	电化学池和电极	403
17.2	电极/电解质溶液界面的双电层和电荷运动 规律	410
17.3	描述电化学行为与规律的 3 个方程	412
17.4	电极电位及其测量	415
17.5	电流及其测量	419
17.6	电分析化学方法概述	422

第 18 章 电位分析 /427

18.1	直接电位法基本原理	427
18.2	电位分析中使用的电极	428
18.3	pH 电极	430
18.4	离子选择性电极	434
18.5	离子选择性电极的性能参数	446
18.6	直接电位法的定量方法	448
18.7	电位滴定	451

第 19 章 电解和库仑法 /457

19.1	概 述	457
19.2	电解分析法基本原理	457
19.3	电重量法及其应用	463
19.4	库仑法	465

第 20 章 极谱与伏安分析 /476

20.1	新极谱分析法	477
20.2	伏安分析法	484
20.3	旋转圆盘或环盘电极上的伏安分析	492

第 21 章 电分析化学新方法 /496

21.1	化学修饰电极	496
21.2	超微电极	502
21.3	电分析化学联用技术	503
21.4	电分析化学与纳米技术	513
21.5	电分析化学与生命科学	514

成像分析篇

第 22 章 成像分析法 /520

22.1	概 述	520
22.2	光学成像分析法	522
22.3	透射电子显微镜	528
22.4	扫描电子显微镜	530
22.5	扫描隧道显微镜	534
22.6	原子力显微镜	537
22.7	扫描近场光学显微镜	538
22.8	X 射线计算机体层成像	539
22.9	核素成像分析	539
22.10	磁共振成像	540
22.11	表面等离子共振成像	541

参考文献 /543

第1章 绪论

分析化学是发展和应用各种方法、仪器和策略,以获得有关物质在空间和时间方面的组成和性质的一门科学,也是表征和量测的科学。其发展从16世纪算起已有500多年的历史,期间所经历的最为重要的飞跃应属从化学分析到仪器分析。在实际应用中,基于分析仪器的检测方法已经成为目前分析化学的主体,并在研究和解决化学、材料、生命等科学领域中的理论和实际问题时发挥了不可替代的作用。现代分析化学的任务已不只限于测定物质的组成及含量,而是要对物质的形态(氧化—还原态、络合态、结晶态)、结构(空间分布)、微区、薄层及化学和生物活性等做出瞬时追踪、无损和在线监测等分析及过程控制。与化学分析法利用化学反应及其计量关系进行分析不同,仪器分析则是基于测量、表征物质的某些物理或物理化学性质的参数,以确定其化学组成、含量及化学结构的方法。正因为如此,才有了“化学正在走出分析化学”“新仪器和基于物理新成果的测量方法正在走进分析化学”的说法。

1.1 仪器分析的特点及发展

仪器分析的特点之一是借助于分析仪器完成分析任务,分析仪器可视为人类感觉器官的延伸,使分析检测的灵敏度、选择性、速度、准确性等方面大为提高。因此,仪器分析具有以下特点。

(1)灵敏度高。滴定分析法和重量分析法一般只适用于常量组分的测定,难以测定微量组分,而仪器分析法则能应用于常量、微量、痕量成分的测定,并趋近单分子、单原子的极限灵敏度。

(2)选择性好。很多仪器分析方法本身具有很好的选择性,再配合色谱分离技术,可以完成复杂体系中待测组分的可靠测定。

(3)分析速度快。一般的样品分析只需要几分钟到几十分钟。计算机和仪器联用技术更使复杂样品的分析时间大大缩短。此外,分析仪器本身的响应时间短,不仅可实现连续监测,还可用于反应过程自由基、不稳定中间体的检测。另一方面,很多仪器分析方法如色谱法具有多组分同时测定的能力,在配

有连续自动进样装置的分析仪器中能完成批量样品的自动化分析。

(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)样品用量少。用于微量分析的仪器可将用样量降至微克、微升甚至纳升,有些仪器分析法可进行不破坏样品的无损分析。

(6)用途广泛。仪器分析法能适应各种分析要求,除定性、定量分析任务外,还能完成表面分析、形貌与结构分析、物相分析、微区分析、形态分析、在线分析、活体分析、远距离遥测分析等。

(7)自动化、智能化、网络化、人性化。随着仪器制造技术的发展,计算机、数码技术的广泛应用和各种专用软件的开发,形成了人性化的人机对话工作界面,大大简化了分析操作与数据分析过程。从自动进样器开始,整个分析过程中各种测试参数的设定,对样品组分流向的控制,测试信息的自动收集、反馈、监控,以及分析数据的储存、解析和输出等都由计算机完成。许多智能化的分析仪器可实现分析数据的自动解析,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,便于资源共享。

虽然现代仪器分析法具有上述众多优点,但也存在以下局限性。

(1)仪器设备结构复杂,很多大型仪器价格昂贵,对仪器维护及安装环境要求较高。

(2)分析仪器的响应值通常是一种相对变化量,一般需用已知组成的标准物质制备标准曲线进行定量分析,和标准物质对照进行定性分析。

(3)相对误差较大。仪器分析的相对误差通常在 $2\%\sim 5\%$,比化学分析的相对误差($<0.2\%$)要大。因此,仪器分析法一般不适于常量和高含量组分的精密分析,但对于痕量或超痕量组分的分析, $2\%\sim 5\%$ 的相对误差已完全能满足要求。

由此可见,仪器分析法和化学分析法各有所长,应根据具体的分析化学问题,选择恰当的分析方法,充分发挥各种方法的优点。

仪器分析追求高灵敏度、高选择性、高速化、自动化、准确度和实用性,即分析化学中的“3S+3A”原则。当前仪器分析的发展趋势主要体现在如下几点:①引进当代科学技术的最新成就,革新原有仪器分析方法,开发新的仪器分析方法;②实现分析仪器小型化、自动化、数字化和计算机化;③发挥各种仪器分析方法的特长,实现不同仪器分析方法的联用;④各学科互相渗透,与各学科所提出的新要求、新任务紧密结合,促进仪器分析的发展;⑤研究分析化学新理论、新技术,以解决热点学科的分析难题。

1.2 仪器分析方法的分类

仪器分析内容丰富,发展迅速,所体现出的“与时俱进”特征在化学基础课程中特别突出,特别是20世纪中后期,更是各种新理论、新方法、新仪器不断涌现,仪器分析进入了快速发展时期。仪器分析所依托的分析仪器种类繁多,它们有其各自相对独立的原理和体系,通常根据分析仪器所测物理与物理化学参数,将仪器分析方法分为色谱分析法、光学分析法、电学分析法、其他分析法等。表1-1列出了常用仪器分析方法及其测量的物理化学参数。

表 1-1 仪器分析方法与所测量参数

分类	特征参数	分析方法
色谱分析法	运动速率	气相色谱、液相色谱、离子色谱、毛细管(芯片)电泳、薄层色谱、超临界流体色谱、多维色谱
光谱分析法	发射辐射	原子发射光谱、原子吸收光谱、X射线原子荧光光谱、分子发射(荧光、磷光、化学发光)光谱
	吸收辐射	原子吸收光谱、紫外—可见吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振波谱、电子自旋共振波谱、光声光谱法
非光谱分析法	衍射	X射线衍射分析法、电子衍射分析法
	散射	拉曼光谱分析法、浊度分析法
	折射	折射分析法、干涉分析法
	旋光与偏振	旋光分析法、偏振分析法、圆二色分析法
电学分析法	电流	伏安分析法、极谱分析法
	电位	电位分析法
	电量	库仑分析法、电化学石英晶体微天平
	电阻	阻抗分析法、电化学扫描显微镜
其他分析法	质荷比	质谱分析法
	热能	热重量分析法、差热分析法
	核辐射	中子活化分析
	电子	电子能谱
	隧道电流	扫描隧道显微镜
	作用力	原子力显微镜
	反应物	元素分析仪

1.2.1 色谱分析法

色谱分析法是根据物质在固定相与流动相之间相互作用所引起组分迁移速率的差异,进行分离并检测的分析方法,是复杂样品及结构和性质十分相似的化合物分析的主要方法,具有独到之处。按流动相种类可分为气相色谱、液相色谱、超临界流体色谱;按固定相形状可分为柱色谱、薄层色谱、纸色谱、多维色谱等。色谱是分离与检测的有机结合体,色谱柱与检测器是色谱仪中最为重要的两大组成部分,而样品预处理则是提高色谱分析方法灵敏度与适应性的关键性操作步骤,目前多模式多柱色谱以及联用技术是色谱分析法研究的重点,微全分析系统是其发展方向。

1.2.2 光学分析法

光学分析法是根据物质与电磁波相互作用所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涉及能级跃迁,将光学分析法分为光谱法和非光谱法两大类。

光谱法依据物质与电磁波相互作用后,引起能级跃迁产生辐射信号变化进行分析,即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。按辐射作用的对象,可将光谱法分为原子光谱法和分子光谱法两类。按辐射能量作用的方式,又将光谱法分为发射光谱分析法、吸收光谱分析法、荧光光谱分析法、拉曼光谱分析法等。

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

光学分析法在仪器分析方法中占据重要地位,具有灵敏度高、选择性好、分析速度快的优点,可实现原位、在体、实时、在线检测。其中原子光谱分析法以其优异的选择性可以直接用于复杂物分析。因为分子种类繁多,在复杂样品分析中干扰严重,因此分子光谱法通常与色谱分离联用以提高其选择性。对于组成简单的分析体系,根据样品的特性和分析要求,可选择不同的消除干扰的方法。

1.2.3 电学分析法

电学分析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一类方法。根据所测定的参数,电学分析法可分为电位分析法、伏安分析法、库仑分析法、电导分析法等。电分析仪器以小巧著称,可用于定性、定量、形态、

活体分析, 电化学传感器、色谱中的电化学检测器、电化学过程特别是生物电化学过程研究是这类分析方法的主要应用领域。

1.2.4 其他分析法

质谱分析法根据离子或分子离子的质量与电荷的比值(质荷比)进行分离与分析, 它具有很强的定性与定量分析能力, 因为所有的原子与分子均有质量, 所以质谱法具有广适性, 从氢原子到生物大分子均能检测, 应用范围广泛, 最重要的应用包括同位素分析、色谱检测器、表面分析等。

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。中子活化分析是一种高灵敏的无损分析方法, 通过中子照射原子核生成不稳定的同位素, 测定其衰变过程中所产生的辐射进行定量分析。电子能谱是测定原子内层电子与 X 射线或电子束作用后产生的光电子或二次电子的能量, 进行元素组成、价态、浓度分布、化学环境分析的表面分析方法。显微镜是测定材料表面形貌与性质的微区分析手段, 其中, 扫描隧道显微镜与原子力显微镜具有原子级的空间分辨率。

1.3 分析仪器的基本构成

仪器分析包括分析仪器和分析方法两部分内容, 分析仪器是仪器分析的硬件条件, 它的技术性能指标在很大程度上决定了该仪器的可应用领域, 实际应用则取决于所配套的分析方法, 因此仪器分析中的分析仪器与分析方法的关系类似于计算机的硬件与软件的关系, 二者相互依存, 共同完成分析任务。

分析仪器的广义作用是把通常不能被人们直接检测和理解样品中的信息转变成可以被人们检测和理解的形式, 它是人们感触器官的延伸, 是联系待测样品和分析工作者之间的通信器件。虽然分析仪器种类繁多, 功能与结构各不相同, 但一般都含有 4 个基本部分, 即信号源、检测器、信号处理器和读出装置, 其基本功能组织结构如图 1-1 所示。



图 1-1 分析仪器的基本功能结构模块