



新世纪高等学校规划教材·化学系列

仪器分析

(第3版)

胡劲波 秦卫东 谭学才◎主编

YIQI FENXI



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

学校规划教材·化学系列

仪器分析

(第3版)

胡劲波 秦卫东 谭学才◎主编

YIQI FENXI



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

内容简介

本书是在原编写原则和特点的基础上进行再版的。全书着重阐述各种重要仪器分析方法的基本概念、基本原理(包括仪器结构的基本原理)、特点及其应用。

本书内容包括光学分析法、电化学分析法、色谱分析法及质谱分析法等共 19 章。可作为高等师范院校和综合性大学化学专业本科生仪器分析课程的教材,也可作为其他相关专业的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/胡劲波,秦卫东,谭学才主编.—3 版.—北京:北京师范大学出版社,2017.1

新世纪高等学校规划教材.化学系列

ISBN 978-7-303-21760-1

I. ①仪… II. ①胡… ②秦… ③谭… 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(2016)第 302765 号

营销中心电话 010-62978190 62979006
北师大出版社科技与经管分社 www.jswsbook.com
电子信箱 jswsbook@163.com

出版发行:北京师范大学出版社 www.bnup.com
北京市海淀区新街口外大街 19 号
邮政编码:100875

印 刷:北京中印联印务有限公司
经 销:全国新华书店
开 本:787 mm×1092 mm 1/16
印 张:22
字 数:455 千字
版 次:2017 年 1 月第 3 版
印 次:2017 年 1 月第 1 次印刷
定 价:48.00 元

策划编辑:范 林 刘凤娟	责任编辑:范 林 刘凤娟
美术编辑:刘 超	装帧设计:刘 超
责任校对:赵非非	责任印制:赵非非

版权所有 侵权必究

反盗版、侵权举报电话:010-62978190

北京读者服务部电话:010-62979006-8021

外埠邮购电话:010-62978190

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:010-62979006-8006

新世纪高等学校规划教材·化学系列

编写指导委员会

(按姓氏笔画排序)

顾问	刘伯里	刘若庄			
委员	马子川	王永成	刘正平	汤杰	孙闻东
	杜新贞	李奇	汪辉亮	张成孝	陈亚光
	陈光巨	陈红雨	范楼珍	欧阳津	赵小军
	胡满成	郭海明			

《仪器分析》第3版编委会

主编	胡劲波	秦卫东	谭学才	
编委	(按姓氏笔画排序)			

	马建强	王芬	冯素玲	李启隆	刘艳红
	余会成	张彩凤	张稳婵	季宁宁	赵芳
	胡劲波	姚兴东	秦卫东	徐强	程定玺
	谭学才				

第3版前言

本书自2008年再版以来，仪器分析领域发展迅速，出现了一些新内容、新方法和新技术。同时，我国高等教育事业也在迅速发展，教学改革不断进行。为适应新形势，与时俱进，对本书进行了第三次修订。

这次修订在第2版的基础上，除增加近代电分析化学的发展一章外，对全书各章节进行了全面修订，适当增、删了一些内容，如在原子发射光谱一章中增加多道检测器等内容。

本书是北京师范大学化学学院仪器分析课程组等多年教学研究与改革的成果，也是广西高等教育教学改革工程项目(2015JGA194)的成果。本次修订工作由胡劲波，秦卫东和谭学才进行。最后由胡劲波修改、定稿。

在编写过程中，我们参阅了有关参考书和资料，在此，谨向有关作者表示感谢。同时，也感谢北京师范大学出版社的大力支持。

本书如有缺点和错误，恳请批评指正。

第2版前言

本书自1990年出版以来，得到同行专家和读者的关注和支持，也收到不少宝贵意见和建议。对此，我们表示衷心的感谢。

十多年来，仪器分析有了突飞猛进的发展，涌现了许多新内容、新方法和新技术。为适应这种变化，再版本书。

这次修订在原编写原则和特点的基础上，删减一些内容，增补一些新的内容、技术和方法。除了少数章节变动较小外，大部分章节均重新编写。增写了分子发光分析法和毛细管电泳法；补充了核磁共振波谱法和质谱分析法，由原来的节变为章。

本书是北京师范大学化学学院仪器分析课程组等多年教学研究与改革的成果，也是广西高校自治区级分析化学精品课程建设项目(桂教高教[2008]133号)以及“十一五”新世纪广西高等教育教学改革工程项目([2008]151号-2008C032)的成果。本书由胡劲波、秦卫东、冯素玲、谭学才担任主编，参加本书编写的人员有北京师范大学胡劲波、秦卫东、李启隆，河南师范大学冯素玲、程定玺，广西民族大学谭学才、姚兴东、余会成，沈阳师范大学徐强，石河子大学赵芳，广西师范学院马建强，太原师范学院张彩凤，运城学院张稳婵，泰山学院季宁宁、王芬。最后由李启隆和胡劲波修改、定稿。

在编写过程中，我们参阅了有关参考书和资料，在此，谨向有关作者表示感谢。

这次再版，我们感谢北京师范大学出版社的大力支持，感谢参与原书编写的迟锡增、曾泳淮、云自厚和李惠琳。

本书如有缺点和错误，恳请给予批评指正。

第1版前言

本书是在我们近十年教学实践的基础上，根据全国高等师范院校《仪器分析学科基本要求》(审订稿，1988年)和吸取兄弟院校的经验编写而成的。

在编写过程中，我们注意以下几点：

(1)力求贯彻少而精、简而明的原则。讲清楚基本概念，着重于各种方法的基本原理(包括仪器结构的基本原理)、特点及其一些应用，使学生能根据分析的目的和要求，方法的特点和应用范围，选择适宜的方法解决分析化学的问题。

(2)力求讲清楚仪器重要部件的定义、基本结构、作用(或用途)和特点。

(3)对于数学公式，力求讲清楚推导公式的前提(或假设)，主要步骤(或思路)和公式中各项物理意义(包括单位)及其应用。

参加编写的有李启隆同志(第一章、第十一章和第十五章)、迟锡增同志(第二至第六章)、曾泳淮同志(第七至第十章)、云自厚同志(第十二章、第十三章)和李惠琳同志(第十三章和第十四章)。最后由李启隆同志通读全书，并修改、定稿。

本书承复旦大学朱世盛同志、祝大昌同志和吴性良同志仔细审阅，并提出许多宝贵意见；在编写过程中，得到北京师范大学化学系领导和分析化学教研室同志们的支持和鼓励，在此一并致以谢意。

由于编写时间仓促，我们的水平有限，难免存在疏漏、不妥和错误，希望读者批评指正。

目 录

第 1 章 绪 论(An Introduction) /1

1.1 仪器分析的内容和分类	1
1.2 仪器分析的特点和局限性	4
1.3 仪器分析在化学研究中的作用	6
1.4 仪器分析的发展	6
习题	7

第 2 章 光学分析法导论(An Introduction to Optical Analysis) /8

2.1 光学分析法及其分类	8
2.2 电磁辐射的性质	8
2.3 光谱法仪器	11
习题	12

第 3 章 原子发射光谱法(Atomic Emission Spectrometry, AES) /13

3.1 概述	13
3.2 基本原理	14
3.3 原子发射光谱仪器	15
3.4 原子发射光谱分析方法	27
习题	30

第 4 章 原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectrometry, AAS) /32

4.1 概述	32
4.2 基本原理	33
4.3 原子吸收分光光度计	37
4.4 原子吸收光谱法的分析方法	40
4.5 原子荧光光谱法	45
习题	48

第5章 紫外-可见吸收光谱法(Ultraviolet and Visible Spectrophotometry) /51	
5.1 概述	51
5.2 紫外-可见吸收光谱法的原理	51
5.3 紫外-可见分光光度计	63
5.4 紫外-可见吸收光谱的应用	65
习题	71
 第6章 分子发光分析法(Molecular Luminescence Analysis) /74	
6.1 概述	74
6.2 分子荧光分析法原理	74
6.3 荧光分析仪器	83
6.4 荧光分析法及其应用	84
6.5 磷光分析法	87
6.6 化学发光分析法	89
习题	94
 第7章 红外吸收光谱法(Infrared Spectrometry) /95	
7.1 概述	95
7.2 基本原理	96
7.3 红外光谱与分子结构	103
7.4 红外光谱仪	112
7.5 红外光谱的应用和特点	117
习题	121
 第8章 核磁共振波谱法(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) /123	
8.1 核磁共振基本原理	123
8.2 核磁共振波谱仪	133
8.3 核磁共振波谱法的应用	135
8.4 ^{13}C 核磁共振波谱法	138
习题	139

第 9 章 电化学分析法导论(An Introduction to Electroanalytical Methods) /142	
9.1 化学电池	142
9.2 电极电位	144
9.3 液接电位及其消除	145
9.4 电极的极化和超电位	146
9.5 经典电极	147
习题	150
第 10 章 电导分析法(Conductometry) /151	
10.1 基本原理	151
10.2 电导的测量	154
10.3 电导法的应用	156
习题	160
第 11 章 电位分析法(Potentiometry) /161	
11.1 概述	161
11.2 离子选择性电极及其分类	161
11.3 离子选择性电极的性能参数	166
11.4 分析方法	168
11.5 应用	171
习题	172
第 12 章 电解分析法与库仑分析法(Electrolysis and Coulometry) /175	
12.1 概述	175
12.2 电解分析法	175
12.3 库仑分析法	179
12.4 微库仑分析法	182
习题	183
第 13 章 伏安法和极谱法(Voltammetry and Polarography) /184	
13.1 极谱法概述	184

13.2	扩散电流方程式——极谱定量分析基础	187
13.3	干扰电流及其消除方法	191
13.4	半波电位——极谱定性分析原理	195
13.5	极谱定量分析方法	200
13.6	极谱法和伏安法的发展	203
	习题	213

第14章 近代电分析化学的发展(Development of Modern Electroanalytical Chemistry, DMEAC) /216

14.1	化学修饰电极	216
14.2	超微电极	219
14.3	电化学生物传感器	221
14.4	电化学联用技术	224
	习题	232

第15章 色谱法导论(An Introduction to Chromatography) /233

15.1	概述	233
15.2	色谱法基本原理	234
15.3	色谱定性和定量分析	244
	习题	247

第16章 气相色谱法(Gas Chromatography) /250

16.1	气相色谱仪	250
16.2	气相色谱检测器	253
16.3	固定相	259
16.4	气相色谱条件的选择	268
16.5	毛细管气相色谱简介	276
16.6	气相色谱-质谱联用	278
16.7	气相色谱法的应用	280
	习题	280

第 17 章 高效液相色谱法(High Performance Liquid Chromatography) /282

17.1 高效液相色谱法的类型及分离原理	282
17.2 高效液相色谱的固定相和流动相	285
17.3 液相色谱柱效	289
17.4 高效液相色谱仪	291
17.5 色谱分离方法的选择	296
习题	297

第 18 章 毛细管电泳法(Capillary Electrophoresis) /298

18.1 概述	298
18.2 电泳基本原理	299
18.3 高效毛细管电泳装置	302
18.4 毛细管电泳的分离模式	304
18.5 高效毛细管电泳的应用	305
习题	307

第 19 章 质谱分析法(Mass Spectrometry) /308

19.1 概述	308
19.2 质谱仪	309
19.3 离子的主要类型	317
19.4 有机化合物的裂解规律	320
19.5 质谱法的应用	322
习题	328

附录表 /329**参考文献 /337**

第 1 章 绪 论

(An Introduction)

分析化学是研究物质的组成、状态、结构和测定有关成分的科学。分析化学分为化学分析和仪器分析。以物质的化学反应为基础的分析方法，称为化学分析法。化学分析法历史悠久，应用广泛，故又称为“经典分析法”。它用于物质成分的定性和定量分析，是分析化学的基础。以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法，称为物理和物理化学分析法。由于这类方法需要较特殊的仪器，故又称为仪器分析法。仪器分析法是 20 世纪初发展起来的一类分析方法。它不仅用于成分的定性和定量分析，还用于物质的状态、价态和结构分析。它既是分析测试的重要方法，又是化学研究的重要手段，是分析化学的发展方向。

仪器分析是化学专业必修的基础课程之一。通过本课程的学习，要求学生掌握常用仪器分析方法和仪器结构的基本原理、特点及其一些应用。换句话说，要求学生初步具有根据分析的目的、要求和各种仪器分析方法的特点、应用范围，选择适宜的分析方法以解决分析化学问题的能力。

1.1 仪器分析的内容和分类

随着科学技术的飞速发展，新的仪器分析方法不断涌现，仪器分析方法种类十分繁多。可根据其原理不同，主要分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法及其他仪器分析法。

1.1.1 光学分析法

根据物质对光的发射、吸收或散射等性质而建立起来的分析方法，称为光学分析法。根据光谱性质的不同，又可分为许多种方法。

1. 原子光谱法

是根据原子外层电子跃迁所产生的光谱而进行分析的方法，包括原子发射、原子吸收和原子荧光光谱法。

(1) 发射光谱法 是基于物质受热或电激发后所发射的特征光谱而进行分析的方法。由特征谱线的波长可进行定性分析；由谱线的强度可进行定量分析。主要用于元素的定性和定量分析。

(2) 原子吸收光谱法 是基于物质所产生的原子蒸气对特征谱线的吸收作用而进行分析的方法。主要用于元素的定量分析。

(3) 原子荧光光谱法 是基于测量物质的原子蒸气在辐射能激发下所产生的荧光发射强度而进行分析的方法。主要用于元素的定量分析。

2. 分子光谱法

是根据分子的转动、振动或分子中电子能级跃迁所产生的光谱而进行分析的方法。包括红外吸收、可见和紫外吸收、分子荧光和拉曼散射等方法。

(1) 红外吸收光谱法 此法基于物质对红外区域辐射的吸收。由于对红外辐射的吸收,只能引起分子振动能级和转动能级的跃迁,因此,所得到的光谱称为振动-转动光谱或红外吸收光谱。主要用于有机化合物的成分分析和结构分析。

(2) 可见-紫外吸收光谱法 此法基于物质对可见和紫外区域辐射的吸收。由于对辐射的吸收,多原子分子的价电子发生跃迁而产生的可见和紫外吸收光谱,又称为分子-电子光谱。广泛用于无机化合物和有机化合物的定性、定量分析,以及络合物的组成和稳定常数的测定。

(3) 分子荧光光谱法 此法基于测量物质被电磁辐射所激发而再发射出波长相同或不同的特征辐射,即荧光强度。主要用于有机化合物和无机化合物的定量测定。对于生化物质的测定具有广泛的前景。

(4) 拉曼光谱法 以很强的单色光照射样品,在与光源成直角方向可获得散射辐射,即拉曼光谱。由拉曼散射的波长,可进行定性或结构分析;由拉曼散射的强度,可进行定量分析。是一种有机化合物结构分析和无机化合物晶体结构分析的重要手段。

3. X 射线光谱法

是根据原子内层电子的跃迁所产生的光谱而进行分析的方法。包括 X 射线发射、吸收、衍射和荧光法及电子探针等。

(1) X 射线发射、吸收和衍射光谱法 是分别基于物质对 X 射线发射、吸收和衍射而进行分析的方法。前两者主要用于元素的定性和定量分析;后者主要用于晶体的结构分析。

(2) X 射线荧光光谱法 物质在 X 射线照射下,能形成二级 X 射线即 X 射线荧光。X 射线荧光的波长决定于元素的原子序数。原子序数越大,其发射出来的 X 射线荧光的波长越短。由其波长可进行定性分析;由其强度可进行定量分析。

(3) 电子探针 X 射线显微分析法 是一种以细电子束(探针)为激发源来进行 X 射线光谱分析的微区分析方法。当用电子束在样品上扫描时,一部分电子轰击样品表面使其激发出特征 X 射线,另一部分电子向样品穿透,也可以被样品表面的原子所散射。因此根据所产生的 X 射线图像、吸收电子图像和散射电子图像的变化,可直接显示出样品表面 $1\ \mu\text{m}^2 \sim 10\ \text{mm}^2$ 范围内元素的分布状态。此法主要用于物质的组成、状态和结构的分析。

4. 核磁共振和顺磁共振波谱法

在强磁场的作用下,原子核或未配对电子的能量由于其本身所具有的磁性,将分裂成两个或两个以上量子化的能级。原子核或未配对电子吸收适当频率的电磁辐射后,可在所产生的磁诱导能级间发生跃迁,根据其吸收光谱而进行分析的方法,称为核磁共振法或顺磁共振法。前者主要用于有机化合物和无机化合物的结构分析;后者主要用于研究具有未配对电子的化合物,如自由基等的结构。

1.1.2 电化学分析法

这类方法是根据物质的电化性质而进行分析的方法。通常将试液作为化学电池的一个组成部分,通过测量该电池的某种电参数[如电阻(电导)、电位、电流、电量或电流-电压曲线等]进行检出和测定的方法。根据测量的电参数的不同,又可分为以下五种方法。

1. 电导分析法

基于测量电池的**电导**。根据测定的形式不同,可分为两种方法。

(1) 直接电导分析法 是将试液放在由固定面积、固定距离的两个铂电极所构成的电导池中,通过测量试液的电导以测定有关组分的方法。

(2) 电导滴定法 是利用滴定反应(生成水、沉淀或其他难电离的化合物)所引起的溶液电导的变化以确定化学反应计量点的方法。

2. 电位分析法

基于测量电池的**电动势**(或电极的电位)。同样,根据测定的形式不同,可分为:

(1) 直接电位分析法 直接根据电池电动势(或电极电位)与被测物质的活度(浓度)的关系进行分析的方法。

(2) 电位滴定法 根据滴定过程中电极电位的变化来确定化学计量点的方法。

3. 电解分析法

基于对试液进行**电解**,使被测成分析出,并称其质量而进行分析的方法。电解分析法又可分为控制电位电解法和恒电流电解法。

4. 库仑分析法

是基于测量在电流效率为100%的条件下电解时所消耗的**电量**。库仑分析法可分为控制电位库仑分析法和库仑滴定法(控制电流库仑分析法)。

(1) 控制电位库仑分析法 控制工作电极的电位为恒定值,以100%的电流效率电解试液,使被测物质直接参与电极反应,由电解过程中所消耗的电量来求得其含量的方法,称为控制电位库仑分析法。

(2) 库仑滴定法 控制电解电流为恒定值,以100%的电流效率电解试液,使产生某一试剂与被测物质进行定量的化学反应,反应的计量点可借助于指示剂或电化学方法来确定。由达到计量点时所消耗的电量求得被测物质含量的方法,称为库仑滴定法。

5. 伏安法

是基于测量用微电极电解所得的**电流-电压**曲线而进行分析的方法。其中所用的微电极为液态电极,如滴汞电极或其他表面周期性更新的液体电极,称为极谱法。

此类方法还包括吸附伏安法、溶出伏安法、线性扫描伏安法、循环伏安法、交流极谱法、方波极谱法和脉冲极谱法等。

1.1.3 色谱分析法

是根据混合物各组分在互不相溶的两相(固定相和流动相)中吸附能力、分配系数或其



他亲和作用性能的差异而进行分离和测定的方法。

按两相所处的状态可分为，用气体作为流动相的气相色谱；用液体作为流动相的液相色谱。

按分离过程的作用原理，可分为吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱和排阻色谱等。

1.1.4 其他仪器分析法

1. 质谱法

试样在离子源中电离后，产生的各种正离子在加速电场作用下，形成离子束射入质量分析器。在质量分析器中，由于受磁场的作用，入射的离子按其质荷比 $\left(\frac{m}{e}\right)$ 的大小分离，然后记录其质谱图。由其谱线的位置及相应离子的电荷数，可进行定性分析；由谱线的黑度或相应离子流的相对强度，可进行定量分析。

2. 热分析法

根据物质的热性质来进行分析的方法。主要有热重量分析法、差热分析法和差示扫描量热法等。

3. 放射化学分析法

根据放射性同位素的性质来进行分析的方法。包括同位素稀释法、放射性滴定法和活化分析法等。

1.2 仪器分析的特点和局限性

仪器分析与化学分析不同，具有如下特点：

(1) 灵敏度高。仪器分析的灵敏度比化学分析的灵敏度高得多。部分仪器分析方法的检出限量，如表 1-1 所示。

表 1-1 部分仪器分析的检出限量

方 法	检出限量
分子吸收光谱分析法	$10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ g}$
发射光谱分析法	$10^{-12} \sim 10^{-8} \text{ g}$
原子吸收光谱分析法	$10^{-11} \sim 10^{-8} \text{ g}$
离子选择性电极分析法	$10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$
伏安分析法	$10^{-11} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$
库仑分析法	10^{-9} g
气相色谱分析法	$10^{-13} \sim 10^{-9} \text{ g}$

由表可见, 仪器分析的灵敏度很高, 其检出限量均在 ppm^① 级, 有的达 ppb^② 级, 甚至 ppt^③ 级, 适于微量、痕量和超痕量成分的测定。这对于高纯材料和生命科学中的痕量物质的分析和环境监测具有重要的意义。

(2) 操作简便, 分析速度快。绝大多数仪器是将被测组分的浓度变化或物理性质变化转变为某种电性能(如电阻、电导、电位、电流等), 易于实现自动化和计算机化。试样经预处理后, 仅需数十秒或数分钟即可得出分析结果。而且不少仪器分析方法可一次同时测定多种组分。例如光电直读发射光谱分析法, 在 1~2 min 内可同时测定 20~30 种元素, 因而单项分析所需的时间就更短了。

(3) 选择性好。一般说来, 仪器分析的选择性比化学分析好得多。许多仪器分析方法可通过调整到适当的条件, 使一些共存的其他组分不干扰, 提高分析的选择性。因此, 应用仪器分析方法测定复杂组分的试样往往是很方便的。但不是说所有的仪器分析方法均具有很好的选择性, 往往在测定之前还需要预分离或预掩蔽。

(4) 所需试样量少。不少仪器分析方法需要的试样量只有数微克或数微升, 甚至可在不损坏试样的情况下进行分析(即无损分析), 这对于高纯物质的测定和文物的分析具有重要的意义。

(5) 用途广。化学分析一般只能测定某种组分在整个试样中所占的百分率, 而不能确定该组分在试样中的存在状态和分布情况。仪器分析不仅可用于定性分析、定量分析、结构分析、价态分析、状态分析、物相分析和微区分析, 还可用于测定配合物的配位比、稳定常数, 酸和碱的电离常数, 难溶化合物的溶度积常数, 以及反应速率常数等有关热力学和动力学常数。当然, 并不是说任何一种仪器分析方法均能完成上述各种任务, 就一种仪器分析方法而言, 往往只能完成其中的一种或数种任务。

(6) 相对误差较大。化学分析一般用于常量和高含量成分的分析, 准确度高, 其相对误差小至千分之几。而多数仪器分析方法的相对误差均较大, 一般为 5%, 有的达 10%~20%。因此, 许多仪器分析方法不适用于常量和高含量成分的测定。也有一些仪器分析方法的准确度高。例如库仑分析法, 其相对误差可小至 0.02%; 电位滴定法的相对误差可小于 0.2%。

还应当指出, 仪器分析方法仍具有一定的局限性, 其表现在以下两点。

(1) 仪器结构比较复杂, 价格比较昂贵, 而且有些仪器需要恒温、恒湿环境才能正常工作, 因此限制了它的推广和应用。

(2) 仪器分析法是一种相对的分析方法, 一般需要用化学纯品作标准对照, 而这些化学纯品的成分通常需要化学分析方法来确定。

① ppm[part(s) per million]百万分之几。

② ppb[part(s) per billion]十亿分之几。

③ ppt[part(s) per trillion]万亿分之几。