



全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教材指导委员会审定

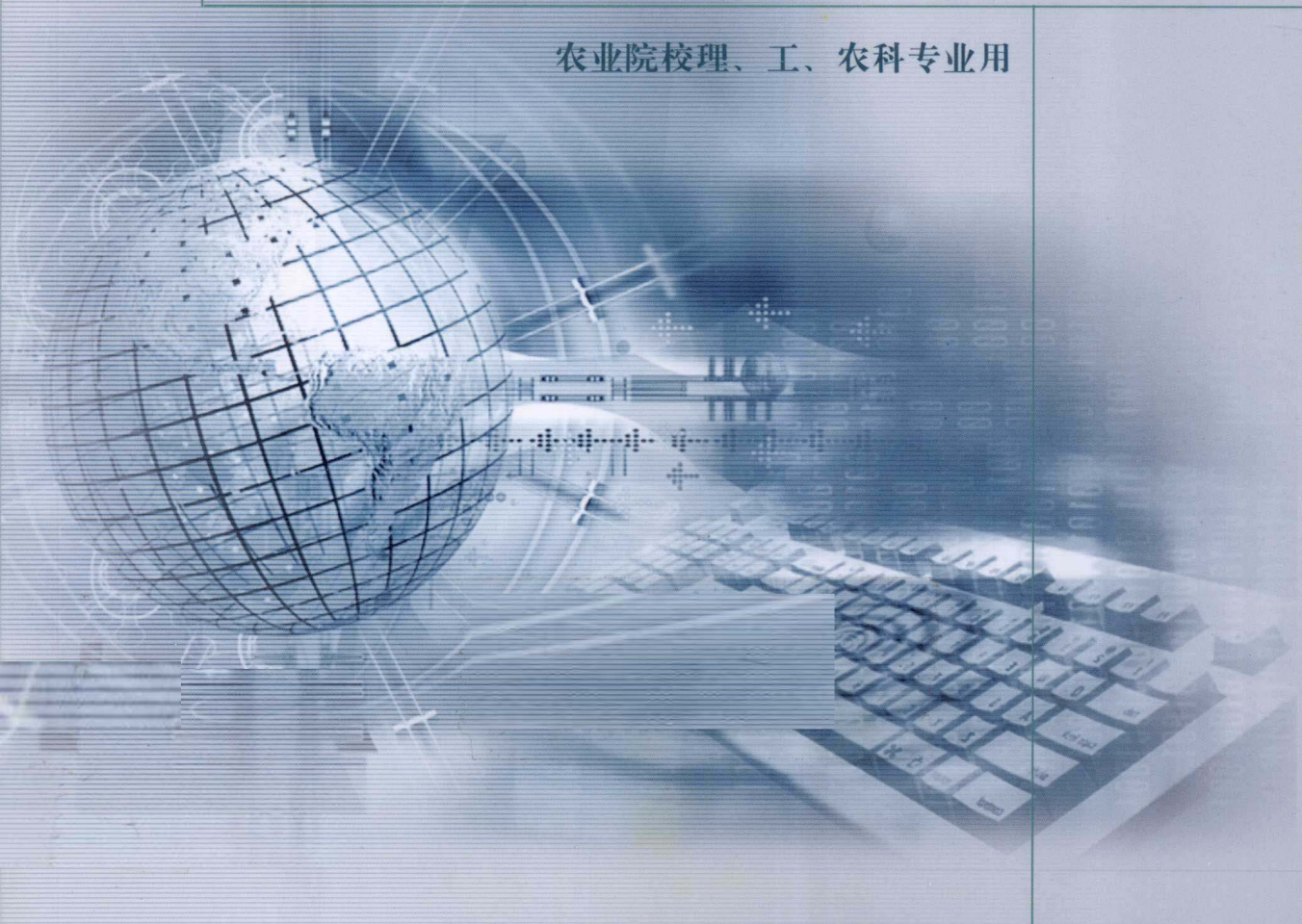
现代仪器分析

(第3版)

严衍祿 ■ 主编

XIANDAIYIQIFENXI

农业院校理、工、农科专业用



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE

全国高等农业院校教材
全国高等农业院校教材指导委员会审定

现代仪器分析

(第3版)

严衍祿 主编

农业院校理、工、农科专业用

中国农业大学出版社
·北京·

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析/严衍禄主编. —3版. —北京:中国农业大学出版社,2010.6

ISBN 978-7-5655-0011-4

I. 现… II. 严… III. 仪器分析 IV. O657

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第088938号

书 名 现代仪器分析(第3版)

作 者 严衍禄 主编

封面设计 郑 川

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路2号

电 话 发行部 010-62731190,2620

编辑部 010-62732617,2618

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

经 销 新华书店

印 刷 莱芜市圣龙印务有限责任公司印刷

版 次 2010年6月第3版 2010年6月第1次印刷

规 格 787×1092 16开本 16印张 394千字

印 数 1~3000

定 价 26.00元

责任编辑 冯雪梅

责任校对 陈莹 王晓凤

邮政编码 100193

读者服务部 010-62732336

出版部 010-62733440

e-mail cbsszs@cau.edu.cn

图书如有质量问题本社发行部负责调换

主 编 严衍禄(中国农业大学)
副主编 闵顺耕(中国农业大学)
吴谋成(华中农业大学)
张晔晖(中国农业大学)
编 著 者 (按姓氏拼音为序)
吉海彦(中国农业大学)
闵顺耕(中国农业大学)
彭运生(中国农业大学)
吴谋成(华中农业大学)
严衍禄(中国农业大学)
张晔晖(中国农业大学)
主 审 人 邓 勃(清华大学)

内 容 简 介

本书是高等农业院校教材《现代仪器分析》的第3版,内容与大学物理、大学化学相衔接,以化学信息学为基础,介绍了农业和生物学中常用仪器分析技术——紫外-可见光谱、原子吸收、原子发射、红外、核磁共振、质谱、气相色谱与高压液相色谱的信息来源、信号特征、仪器的结构和工作原理、定性定量方法与应用。本书适合作为高等院校现代仪器分析技术的基础教材,也可供各个领域的仪器分析工作者参考。

第3版前言

高等农业院校教材《现代仪器分析》(第1版)于1997年出版以来,仪器分析学科有了极大的发展,该课程在农业院校中也已普遍开设,为了适应教学的新要求,我们对(第1版)教材作了全面修订。

在第3版《现代仪器分析》中,对近年来发展较快的分析技术和方法,教材中进行了相应的修改和补充,重写了绪论。红外光谱部分增加了多功能ATR附件和近红外光谱分析的内容,原子吸收光谱增加连续光源原子吸收仪器原理,液相色谱部分补充了超高效液相色谱,对第八章质谱内容重新编写,对其他新技术、新方法也进行了一些介绍。

现代仪器分析是以化学信息学为基础、包含许多分支学科,并和很多相关学科交叉的一门庞大的学科。新版教材可作为现代仪器分析技术基础课的教材,内容自始至终贯穿依据分析信息、利用分析信号、达到分析目的这一主线,分别介绍常用仪器分析技术的基本理论与方法,力求使学生理解各种分析技术、分析方法的本质及内在的联系,并能用于研究实践。

教材的内容按照对仪器分析技术概括的程度,可分为3个层次:

①绪论部分,在物理学及化学的基础上用化学信息学的理论,概括地介绍现代仪器分析学科的体系框架、本学科的基本学习方法、应用范围和发展趋势。

②在光谱分析导论和色谱分析导论的两章内容中,运用学生已有的经典物理学、量子论、化学与热力学的概念、理论和方法,概括介绍这两类分析技术的信息、信号特征以及基本理论与方法。

③各论分为第3、4、5、6、7、8、10、11共8章,分别用统一的观点,介绍紫外-可见光谱、原子吸收、原子发射、红外、核磁共振、质谱、气相色谱与高压液相色谱的信息来源、信号特征、仪器的结构和工作原理、定性定量方法与应用。由于篇幅的限制,省略了电化学分析部分。

本教材不强调过多的数学推导,也不过分强调记忆具体的分析方法,而注重培养学生有关现代仪器分析的基本方法,提高实际分析能力,为实际运用或继续进一步学习各种专门的仪器分析技术打下良好的基础。在农业院校授课时要考虑学生的实际水平,适当降低起点、深入浅出、着重概念和基本理论的学习。

本课程是一门实验技术性很强的课程,因此实验课所占的比重要足够高,实验课应注重基本技能的训练和能力的培养。

参加本教材编写的有严衍禄(第1、2、3、6章)、张晔晖(第4、5章)、闵顺耕(第7、8章和第11章的超高效液相色谱部分)、彭运生(第8章质谱的部分内容)、吴谋成(第9、10、11章)、吉海彦(第1章的一部分)。本教材的主审、清华大学的邓勃教授对本书提出了很多宝贵意见;审阅本教材的清华大学郁监源教授、宁永成教授、陈培榕教授,对各有关章节提出了很多中肯的

意见,在此谨表谢意。

限于编者的水平与经验,本教材难免有不妥之处或错误,恳请应用本教材的教师与读者批评指正。

编者

2009年12月

目 录

1 绪 论	1
1.1 仪器分析与分析化学	1
1.2 仪器分析技术的分类	2
1.3 仪器分析的操作流程	2
1.4 仪器分析过程的信息传递	3
1.5 分析仪器	4
1.6 仪器分析的应用与学习	5
2 光谱分析导论	6
2.1 概述	6
2.2 光与光谱	7
2.2.1 光的波动性	7
2.2.2 光波在频率域与时间域中的表征	9
2.2.3 光的粒子性.....	10
2.2.4 电磁波谱.....	11
2.3 光与物质相互作用的微观过程.....	12
2.3.1 光与物质相互作用的经典解释.....	12
2.3.2 光与物质相互作用的量子解释.....	14
2.3.3 物质发光的量子解释.....	17
2.4 物质光谱的测定及其解析.....	18
2.4.1 光谱的基本类型.....	18
2.4.2 光谱仪.....	20
2.4.3 光谱数据与图谱的解析.....	21
3 紫外-可见吸收光谱分析	24
3.1 信号和信息的特征.....	24
3.1.1 分子外层电子的分子轨道与能级结构.....	24
3.1.2 紫外-可见吸收光谱的信息	25
3.1.3 信息负载的宏观过程.....	28
3.2 紫外-可见分光光度计的基本组成与结构	29
3.2.1 基本组成.....	29
3.2.2 紫外-可见分光光度计整机的光路结构	34
3.3 紫外-可见吸收光谱法的基本实验技术	36
3.3.1 分光光度计的选用与性能的调试.....	36
3.3.2 分光光度计的校正.....	37

3.3.3	分析条件的设定	39
3.3.4	定量分析的方法	40
3.3.5	定量分析结果的评价	42
3.3.6	提高定量分析准确度的方法	43
3.4	紫外-可见吸收光谱的应用	43
3.4.1	定性分析	43
3.4.2	定量分析	44
3.4.3	其他应用	45
3.5	光谱校正与多组分分析	46
3.5.1	差谱技术	46
3.5.2	导数光谱	47
3.5.3	双波长法和多波长法	49
3.5.4	提高信噪比的软件技术	51
3.5.5	经典多组分分析	53
4	原子吸收光谱法	56
4.1	概述	56
4.2	原子吸收光谱法的基本原理	56
4.2.1	原子光谱理论	56
4.2.2	基态与激发态原子的分配关系	60
4.2.3	原子吸收线的宽度和原子吸收的测量	61
4.3	原子吸收分光光度计	63
4.3.1	光源	64
4.3.2	原子化系统	66
4.3.3	单色器与检测系统	70
4.4	原子吸收光谱法中的干扰及其抑制	70
4.4.1	光谱干扰	70
4.4.2	电离干扰	71
4.4.3	化学干扰	72
4.4.4	物理干扰	73
4.5	定量分析方法	73
4.5.1	分析方法	73
4.5.2	测定条件的选择	74
5	发射光谱法	77
5.1	原子发射光谱法	77
5.1.1	基本原理	77
5.1.2	原子发射光谱仪	78
5.1.3	定性定量分析方法	83
5.2	荧光光谱法(fluorescence spectroscopy)	84
5.2.1	荧光光谱法的基本原理	84

5.2.2	荧光测量仪器	90
5.2.3	荧光分析方法	92
6	红外吸收光谱分析	94
6.1	概述	94
6.2	红外光谱分析原理	94
6.2.1	双原子分子的振动与振动光谱	94
6.2.2	多原子分子的振动和振动光谱	95
6.2.3	简正振动	96
6.2.4	基团频率及谱带强度	96
6.2.5	分子的结构对振动的影响	97
6.3	有机物红外吸收光谱的解析	99
6.3.1	有机物红外吸收光谱	99
6.3.2	有机物红外吸收光谱的解析	103
6.4	红外分光光度计	105
6.4.1	色散型红外分光光度计	105
6.4.2	傅立叶变换红外分光光度计	106
6.5	红外吸收光谱的测量技术与应用	109
6.5.1	红外吸收光谱的测量技术	109
6.5.2	红外光谱分析的应用	111
6.5.3	衰减全反射光谱分析及其应用	111
6.6	近红外光谱分析的信息来源	112
6.6.1	分子振动的倍频与合频	113
6.6.2	近红外光谱化学信息的来源	114
6.7	近红外光谱分析技术的基本思想与技术实施	115
6.7.1	近红外光谱分析技术的基本思想	115
6.7.2	近红外光谱分析技术的实施	116
6.7.3	近红外光谱分析的应用特征	118
7	核磁共振波谱法	120
7.1	基本原理	120
7.1.1	核自旋与核磁矩	120
7.1.2	核磁能级与核磁共振现象	122
7.1.3	饱和与弛豫	122
7.2	核磁共振波谱仪	123
7.2.1	基本结构	123
7.2.2	连续波 NMR 谱仪	124
7.2.3	脉冲-傅立叶变换核磁共振仪	124
7.2.4	制样技术与试剂	125
7.3	NMR 谱的信息	125
7.3.1	化学位移	126

7.3.2	自旋偶合(自旋裂分)	128
7.3.3	峰面积	129
7.3.4	弛豫时间	129
7.4	核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)	129
7.4.1	常见含氢基团的化学位移及影响因素	129
7.4.2	耦合常数	132
7.4.3	一级 $^1\text{H-NMR}$	132
7.4.4	复杂 $^1\text{H-NMR}$ 谱的简化	133
7.5	$^1\text{H-NMR}$ 解析	135
7.6	其他原子核的 NMR 谱	138
7.6.1	^{13}C 的 NMR 谱(CMR)	138
7.6.2	其他核的核磁共振	141
7.7	多维 NMR 谱	142
8	质谱法	146
8.1	概述	146
8.2	质谱仪	146
8.2.1	质谱仪的一般结构	147
8.2.2	进样系统	147
8.2.3	离子源	148
8.2.4	质量分析器	153
8.2.5	检测器	161
8.2.6	记录与数据处理	161
8.2.7	质谱仪的主要性能指标	161
8.3	有机质谱的离子与断裂机理	162
8.3.1	分子离子峰	162
8.3.2	碎片离子峰	163
8.3.3	重排离子峰	164
8.3.4	亚稳离子峰	165
8.3.5	同位素离子峰	165
8.3.6	多电荷离子峰	166
8.4	常见有机物的质谱图	166
8.4.1	烃类	166
8.4.2	醇类与酚类	167
8.4.3	醚类	168
8.4.4	醛类和酮类	169
8.4.5	羧酸类	170
8.4.6	酯类	170
8.4.7	胺类和酰胺类	170
8.4.8	醌类	171

8.5 质谱法的应用	172
8.5.1 分子离子峰的识别和确定	172
8.5.2 分子式的确定	172
8.5.3 结构鉴定	173
8.5.4 质谱定量分析与选择离子检测技术	176
8.6 现代质谱联用技术的简介	176
8.6.1 气相色谱-质谱联用(GC-MS).....	177
8.6.2 液相色谱-质谱联用(LC-MS).....	178
8.6.3 质谱-质谱联用(MS-MS)	179
9 色谱法导论	184
9.1 色谱法概述	184
9.1.1 色谱法的发展历史	184
9.1.2 色谱法的分类	185
9.1.3 各种色谱方法的共同特点	185
9.2 色谱图的重要参数	187
9.2.1 色谱峰及峰宽	187
9.2.2 组分在色谱系统中的保留值	188
9.2.3 分离度	188
9.2.4 容量因子(质量分配比 k')和相比(β).....	189
9.2.5 相对保留值(α).....	189
9.3 色谱理论 I——塔板理论	190
9.3.1 塔板模型的基本假设	190
9.3.2 塔板理论方程式	192
9.3.3 塔板理论的讨论	192
9.4 色谱理论 II——速率理论	193
9.4.1 涡流扩散项	193
9.4.2 分子纵向扩散项	194
9.4.3 传质阻力项(mass transfer)	194
9.5 分离度	199
9.5.1 分离度与组分被分离的纯净度	199
9.5.2 分离度方程及分离度的控制	200
10 气相色谱法.....	204
10.1 气相色谱仪.....	204
10.1.1 气路系统.....	204
10.1.2 进样系统.....	205
10.1.3 分离系统.....	206
10.1.4 检测系统.....	206
10.1.5 记录及数据处理系统.....	206
10.1.6 温度控制系统.....	206

10.2	固定相	207
10.2.1	固体固定相	207
10.2.2	液体固定相	208
10.2.3	色谱柱的制备	213
10.3	气相色谱检测器	214
10.3.1	检测器的性能指标	214
10.3.2	热导池检测器	216
10.3.3	氢火焰离子化检测器	217
10.3.4	电子捕获检测器	217
10.3.5	火焰光度检测器	218
10.3.6	氮磷检测器	219
10.3.7	光离子化检测器	220
10.4	气相色谱定性分析	220
10.4.1	利用已知物定性	221
10.4.2	与其他分析仪器结合定性	221
10.5	气相色谱定量分析	221
10.5.1	定量分析的理论依据	221
10.5.2	峰面积的测量方法	222
10.5.3	定量校正因子的测定	222
10.5.4	各种定量方法	223
10.6	色谱定量分析允许误差范围	224
11	高效液相色谱法	226
11.1	高效液相色谱法简介	226
11.2	HPLC 的类型及类型的选择	227
11.2.1	液-液色谱	227
11.2.2	液-固色谱	227
11.2.3	离子交换色谱	227
11.2.4	凝胶色谱	228
11.2.5	液相色谱的简单模型	228
11.2.6	分离类型的选择	228
11.3	高效液相色谱仪	228
11.3.1	流动相输送系统	230
11.3.2	进样系统	231
11.3.3	色谱分离系统	231
11.3.4	检测记录数据系统	232
11.4	高效液相色谱固定相	232
11.4.1	液-固色谱固定相	232
11.4.2	液-液色谱固定相	233
11.4.3	离子交换剂	233

11.4.4	凝胶色谱固定相	234
11.5	液相色谱流动相	234
11.5.1	对流动相的要求	234
11.5.2	溶剂强度	234
11.5.3	液-固色谱流动相的选择	235
11.5.4	液-液色谱流动相的选择	236
11.5.5	离子交换色谱流动相的选择	236
11.5.6	凝胶色谱流动相的选择	236
11.6	高效液相色谱检测器	237
11.6.1	紫外吸收检测器	237
11.6.2	示差折光检测器	237
11.6.3	荧光检测器	238
11.6.4	二极管阵列检测器	238
参考文献		240

1 绪 论

在我们开始学习仪器分析前需要先了解该学科在自然学科体系中的地位,以及学科的性质、内容与方法;也需要了解本学科在科学研究与工农业生产中的应用与作用,并对如何学习本学科得到一些建议。

1.1 仪器分析与分析化学

仪器分析也称为物理物化分析,仪器分析与化学分析同属于化学学科中的分析化学。

自然科学的最终目标一般都是为了获取某种物质或能量。分析化学的目标是通过测定与获取物质样品的某种特征,以确定其化学结构与组成。这种分析所依据的样品特征在分析科学中就是分析信息(information)。了解与运用分析化学技术首先需要了解分析依据的信息。

化学分析:传统的湿化学分析简称化学分析,它包括重量分析与容量分析。化学分析通过化学手段直接取得样品待测量的化学信息即含量或浓度。因此化学分析的目标、对象、依据的信息与测定的信号是一致的,都是化学量,这种分析属于直接分析(图 1-1)。

仪器分析:仪器分析的目标也是确定物质的化学结构与组成,分析依据的信息是与待测量相关的某些样品物理或物化特征。仪器分析并不直接测定待测量,而是通过分析仪器,测定这些物理或物化特征,得到与样品待测量相关的电学、光学、热学等物理、物化参数,以这些物理量来承载分析信息,分析中它们是分析信息的载体称为分析信号(signal),这一个步骤称为信息采集。然后通过对分析信号的处理与解析来提取待测量信息,并将其表达为需要的分析结果,这一个步骤称为信息提取。仪器分析通过测定分析信号来确定待测量,属于间接分析。(图 1-1)。

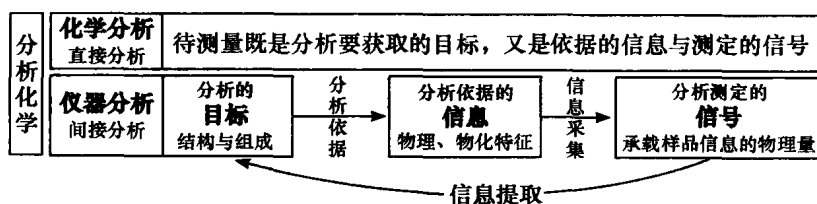


图 1-1 仪器分析与化学分析的目标、信息与信号

仪器分析从研究的对象、依据的信息、测量的信号到采用的方法手段实际已经超出了化学的学科范畴,它已不只是分析化学而是一门分析科学。学习与运用仪器分析技术不但需要了解各种分析技术依据的信息、测定的分析信号以及由此决定的技术分类,这些是分析技术的静态特征,它决定了各种分析技术能够做什么。还需要了解信息采集与提取的信息流程,这是分析技术的动态特征,它决定了各种分析技术如何做。

1.2 仪器分析技术的分类

不同仪器分析技术依据的信息与信号等静态特征决定了分析技术的分类。

正确选用一种仪器分析技术需要了解其分类。根据不同分析技术所直接依据的信息与运用信号的特点,仪器分析可分为光学分析、电化学分析、质谱分析、色谱分离分析等。其中光学分析所依据的原信息是样品分子或原子的能量(或运动)状态,负载信息的分析信号是光(辐射)。光学分析再依据应用的光信号谱区的不同,分为紫外、可见、红外分析等;依据光和物质相互作用的方式不同,再分为吸收、发射、散射分析等。电化学分析所依据的信息是物质的热力学状态,负载信息的是电信号,依据电信号的不同又可分为电位分析、电导分析等。

按分析目的,仪器分析可大体分成两类:一类是分析测定样品的结构与组成的技术;另一类是对样品中各个组分实行分离的技术(如色谱),有的兼有两种功能(如质谱分析)。复杂样品分析常需两种以上技术的结合,例如,色谱-质谱联机、色谱-红外光谱联机。

表 1-1 是分析化学按信息与信号的特点分类,其中带“*”的是本教材重点介绍的内容。

表 1-1 分析化学按信息、信号分类

分析化学	分析信息	测定的信号	分析技术
化学分析	化学性质	质量	重量化学分析法、离心分离
		容积	容量化学分析法
仪器分析	分子或原子的量子信息	辐射的吸收*	分子吸收光谱法(紫外、可见、红外)、原子吸收光谱法、核磁共振波谱法和电子自旋共振波谱法
		辐射的发射*	原子发射光谱法(X射线、紫外、可见)、分子发射光谱法、荧光法、磷光法、放射化学法
		辐射的散射	浊度法、散射浊度法、拉曼光谱法
		辐射的折射	折射法
		辐射的衍射	X射线衍射法和电子衍射法
		辐射的旋转质荷比*	偏振法、旋光色散和圆二色谱法
	热力学信息	电位	电位法、电位滴定、计时电位法
		电导	电导法
		电流	极谱法、溶出伏安法、电流滴定
		电量	库仑法(恒电位、恒电流)
	热性质	热导法、热焓法	
	分配比*	气相色谱法、液相色谱法、薄层色谱法	
	电场中迁移率	电泳分离	

1.3 仪器分析的操作流程

仪器分析是一门技术学科,虽然可以分为多种技术,但其操作流程,信息的传递流程以及分析使用的工具——分析仪器都有一些共性的特征。

任何一种仪器分析技术的实施都分为两个基础步骤:分析信息的采集与分析信息的提取,此外分析之前还需要一定的准备,总共包括九个操作步骤(图 1-2)。

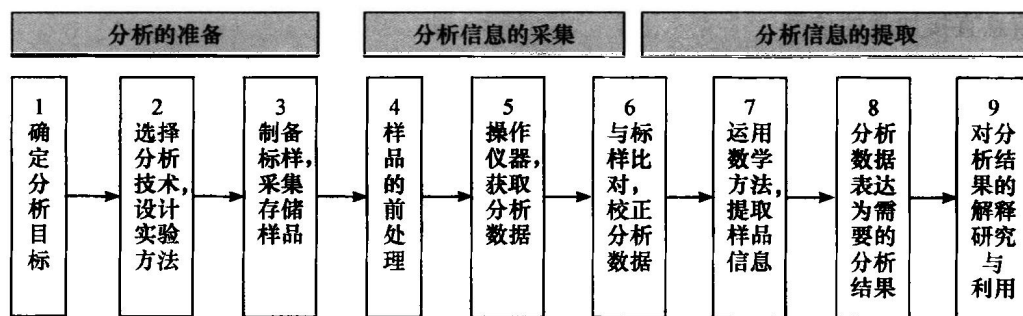


图 1-2 仪器分析的一般流程框图

(1)确定分析目标:确定分析的待测量以及需要定性或定量的目标。

(2)选择分析技术,依据分析的待测量结构特征及其在样品中的含量,结合不同分析技术能够获取的信息,确定采用何种分析技术,并对信息采集与信息提取的方法进行实验设计。

(3)制备作为分析基准的标准样品,收集并存放待测样品。

(4)样品的前处理,以便于分析信息的采集。

(5)操作仪器,将样品信息加载到分析信号,获取分析数据。

(6)与标样比对,校正分析数据,并建立分析信号特征与待测量之间的数学关系。

(7)运用已经建立的数学关系,提取样品信息,实施样品分析。

(8)分析数据表达为需要的分析结果。

(9)对分析结果的解释、研究与利用。

其中操作步骤 1~3 属于分析的准备,步骤 4~5 与 6~9 分别属于分析信息的采集与提取。

1.4 仪器分析过程的信息传递

仪器分析过程的本质是分析信息的传递,它决定了各种仪器分析技术的动态特征。仪器分析信息传递大体有四个环节:分析信息的加载、转换、关联与解析,形成了分析信息的传递流程。图 1-3 以吸收光谱定性、定量分析与色谱分析为例给出了分析过程的信息传递。

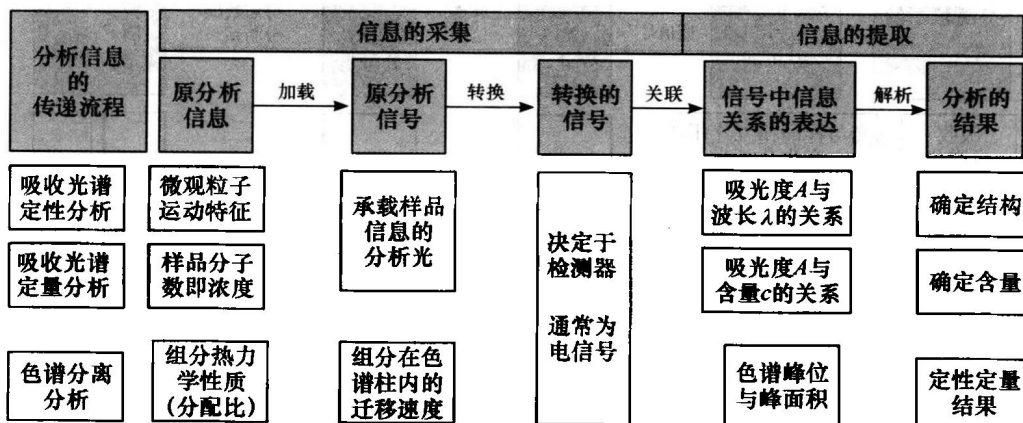


图 1-3 仪器分析过程的信息传递

图 1-3 中分析的原信息是指分析过程直接依据的样品特征,分析的原信号是指分析过程