

21世纪高等院校教材·农林类

仪器分析

(第二版)

主编 陈 浩



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材·农林类

仪 器 分 析

(第二版)

主 编 陈 浩

副主编 贺立源 王 静
赵竹青 刘晓宇

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书保持了第一版注重基础、理论与实践相结合等特点,结合仪器分析的发展趋势与新时期人才培养的需要和实际,对第一版进行了修订。全书共十五章,重点阐述发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、电位分析法、伏安法和极谱分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、核磁共振波谱分析和质谱分析等的基本原理、仪器基本结构和实验技术,突出反映仪器分析在生命科学、资源环境、食品安全及现代农业等领域的应用。

本书可作为农林类院校相关专业本科生的教学用书,也可供相关专业研究生、科研和技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/陈浩主编. —2版. —北京:科学出版社,2010

(21世纪高等院校教材·农林类)

ISBN 978-7-03-029344-2

I. ①仪… II. ①陈… 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(2010)第207807号

责任编辑:赵晓霞 丁 里 王志欣 / 责任校对:张怡君

责任印制:张克忠 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市安泰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010年11月第 二 版 印张:23

2010年11月第八次印刷 字数:460 000

印数:13 501—17 500

定价:35.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第二版前言

分析化学已发展成为一门综合性很强的学科。作为其核心内容的仪器分析,不仅为其他学科的发展提供重要的研究方法和手段,而且对培养相关专业学生综合素质和能力也极为重要。

本书第一版从2003年出版以来,受到了广大师生的欢迎和好评。为反映仪器分析发展的新成果,适应新时期人才培养的需要和实际,并扩大本书的使用范围,有必要对本书第一版进行修订再版。

此次修订再版主要进行了以下几方面工作:

1) 根据第一版主编吴谋成教授的推荐和建议,对编写队伍进行了调整和加强。

2) 编写人员对本书编写大纲的制订、内容的撰写、体例以及适用对象等进行了讨论,保留了第一版原有的特色、风格和编排体系。

3) 为了使本书更加完善,适用性和针对性更强,同时考虑到农林院校学生的实际以及进一步拓展教材的使用范围,对第一版内容进行了适当的修改和增减。例如,删掉了裂解气相色谱、超临界流体色谱和毛细管电色谱等相关章节;在气相色谱法和高效液相色谱法两章中补充了气相色谱法及高效液相色谱法的应用等相关内容;增加了电化学分析法导论、电位分析和库仑分析法、伏安法和极谱分析法三章电分析内容;章末增加了思考题与习题,并对重要仪器分析术语的英文标注进行了补充等。

参加此次修订的有华中农业大学陈浩(第一、六、八章以及全书各章思考题与习题),刘晓宇(第二、九章),贺立源(第三~五章),李小定(第十章),孙智达(第十一章),陆冬莲(第十三、十四章),赵竹青(第十五章)和哈尔滨工业大学王静(第七、十二章)。全书由陈浩教授负责整理、定稿。

华中农业大学吴谋成教授和武汉大学曾昭睿教授对本书进行了审阅,提出了许多宝贵的意见和建议,在此表示衷心的感谢!

编写过程中参阅了部分文献和参考书,在此谨向有关作者表示感谢!

由于编者水平有限,书中错误及欠妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2010年7月

第一版前言

近年来,仪器分析学科的发展极为迅速,应用范围越来越广泛,在科学技术的许多领域中发挥着重要作用。仪器分析已成为现代实验化学的重要支柱。仪器分析课程在农林类院校中已普遍为本科生和研究生所开设。为了适应教学改革的要求,我们根据二十多年来开设此门课程的体会,对原教材进行了全面的修订。在内容上,本书尽量体现基本理论、仪器的基本结构和应用技术有机结合的特点,并增补了在仪器分析领域最近发展起来的新型仪器分析法。本书可作为农林类院校的教学用书和有关科技人员的参考用书。

仪器分析是以化学和物理信息学为基础,交叉和融合了许多相关学科的一门庞大学科。它需要较广且扎实的基础理论知识,同时它又是一门实验技术性很强的课程。为了适应农林院校学生的实际水平和今后工作的需要,本教材定位于一门分析技术基础课程。由于本课程通常是在修完物理、物理化学等课程后开设的,因此在涉及有关物理、物理化学的基础知识时,本书将不再赘述或只做简要提示。同时,本教材不强调过多的数学推导和记忆具体的分析方法,而是深入浅出,着重于基本理论和基本技术的阐述,使学生对仪器分析的各种方法有一个较基本的理解,并培养学生的基本技术和思维方法,提高分析能力,做到学以致用。

按照仪器分析的主要内容和层次,本教材分为三个部分:

(1) 绪论部分

以涉及的物理和化学知识为基础,以信息学为线索,概括地介绍仪器分析学科的体系、分类、分析流程、分析信息的传递、分析仪器的基本结构和仪器分析的发展趋势。

(2) 光谱分析和色谱分析导论

在大学已学过的经典物理学、化学、量子力学和热力学的基本概念、理论和方法的基础上,概括这两类方法的基本理论、分析信息的基本特征、分析仪器基本结构的异同点,使学生对这两类分析方法有一个较系统的、全面的理解。

(3) 各论部分

主要介绍紫外-可见吸收光谱、原子吸收光谱、红外吸收光谱、原子发射光谱、分子荧光光谱、原子荧光光谱、核磁共振波谱、质谱分析、填充柱气相色谱、毛细管柱气相色谱、裂解气相色谱、顶空气相色谱、高效液相色谱、超临界流体色谱、高效毛细管电泳、毛细管电色谱的基本理论和分析仪器的基本结构,以及它们在农业、生物学及其他学科中的应用。

值得注意的是,仪器分析是一门分析技术基础课程,除了课堂讲授外,实验课要占足够多的比重,要着重培养学生的基本操作技巧、动手能力和思维能力。

参加本书编写的有华中农业大学的吴谋成(第一、二、九、十二章),贺立源(第三至五章),陈浩(第六、八章),李小定(第十章),孙智达(第十一章)和哈尔滨工业大学的王静(第七、十三、十四章)。

本书在编写过程中得到华中农业大学、哈尔滨工业大学教务处的领导和教师的大力支持并提出了许多宝贵意见。承蒙本教材的主审武汉大学化学系主任达世禄教授对本书的总体与许多章节提出了建议和指导,在此一并致谢!

由于我们的水平有限,本书的缺点和错误在所难免,希望广大师生和读者批评和指正。

编 者

2003 年 1 月

目 录

第二版前言

第一版前言

第一章 绪论	1
第一节 仪器分析学科的性质和分类	1
一、分析化学与仪器分析	1
二、仪器分析学科的性质	1
三、仪器分析的分类	2
第二节 仪器分析的分析过程	3
第三节 分析仪器	4
一、分析仪器的基本结构	4
二、分析仪器对测定结果的影响	5
三、仪器分析的应用与学科的发展趋势	5
思考题与习题	6
第二章 光谱分析导论	7
第一节 概述	7
第二节 光与光谱	7
一、光的波动性	8
二、光的微粒性	9
三、电磁波谱	9
第三节 原子与分子的能级及电子在能级间的跃迁	10
一、原子能级及电子在能级间的跃迁	10
二、分子能级及电子在能级间的跃迁	12
三、物质发光的量子解释	14
第四节 光谱仪	16
思考题与习题	17
第三章 紫外-可见吸收光谱法	18
第一节 概述	18
第二节 紫外-可见吸收光谱法的原理	18
一、分子能级	18
二、紫外-可见吸收光谱的电子跃迁	21

三、化合物分子中的跃迁形式与吸收光谱的形成	23
四、吸收定律及其偏离	29
五、偏离朗伯-比尔定律的因素	30
第三节 紫外-可见分光光度计	31
一、紫外-可见分光光度计的组成	31
二、紫外-可见分光光度计的分类及特点	33
三、仪器操作、测量条件与误差	35
四、显色反应条件的选择	39
第四节 定性与定量分析应用	40
一、定性分析	41
二、定量分析	42
思考题与习题	44
第四章 原子吸收光谱法	45
第一节 概述	45
第二节 基本原理	47
一、原子吸收光谱与原子发射光谱	47
二、原子吸收谱线的轮廓	48
三、原子化方法与基态原子浓度	49
四、原子吸收的测量	50
第三节 原子吸收分光光度计	51
一、仪器基本结构	51
二、仪器主要部件	52
第四节 干扰及其消除	59
一、物理干扰与控制	59
二、化学干扰与排除	60
三、电离干扰与消除	61
四、光谱干扰与消除	61
五、背景干扰及其校正	62
第五节 分析技术	64
一、原子吸收工作条件的选择	64
二、定量分析方法	65
三、分析方法评价	66
第六节 原子吸收光谱法的应用	68
一、土壤中微量元素的测定	68
二、植株中微量元素的测定	69

三、环境生态分析中的应用	69
思考题与习题	71
第五章 红外吸收光谱法	72
第一节 概述	72
一、红外光谱的形成	72
二、红外光区的划分	73
三、红外光谱法的特点	74
第二节 红外吸收产生原理与条件	74
一、红外吸收光谱产生的两个条件	74
二、双原子分子振动方程式	76
三、多原子分子振动的形式	78
四、吸收谱带的强度	80
五、基团频率区和指纹区	81
六、影响基团频率的因素	83
第三节 红外光谱仪	85
一、色散型红外光谱仪	85
二、傅里叶变换红外光谱仪	87
第四节 定性定量分析	89
一、制样方法	89
二、定性分析	90
三、定量分析	92
第五节 计算机图谱检索	93
第六节 红外分析技术的应用	95
一、在有机分析方面的应用	95
二、在无机分析方面的应用	96
三、红外光谱研究络合物	97
四、在分子化合物上的应用	97
五、近红外光谱在农业上的应用	98
思考题与习题	100
第六章 发射光谱法	101
第一节 原子发射光谱法	101
一、概述	101
二、基本原理	102
三、发射光谱仪的基本结构	105
第二节 原子发射光谱仪	115

一、火焰光度计	116
二、全谱直读等离子发射光谱仪	119
三、ICP-MS 法	124
四、在农业方面的应用	127
第三节 原子荧光光谱法	130
一、概述	130
二、原子荧光光谱法特点	130
三、原子荧光光谱法的基本原理	131
四、仪器装置	133
五、多元素原子荧光分析仪	135
六、定量分析方法及应用	135
第四节 分子荧光分析	136
一、概述	136
二、基本原理	137
三、影响荧光强度的因素	139
四、荧光分析仪	141
五、荧光分析应注意的问题	142
六、荧光分析应用	143
思考题与习题	145
第七章 核磁共振波谱分析	146
第一节 核磁共振波谱的基本原理	147
一、核磁共振现象的产生	147
二、核磁共振谱线的特性	152
第二节 核磁共振波谱仪	160
一、NMR 波谱仪的基本组成	160
二、连续波核磁共振波谱仪	161
三、脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪	163
第三节 核磁共振氢谱	163
一、 ^1H NMR 谱中的化学位移	164
二、 ^1H NMR 谱中的耦合作用	166
三、 ^1H NMR 谱图解析	170
第四节 核磁共振碳谱	172
一、核磁共振碳谱的特点	172
二、 ^{13}C NMR 谱中的化学位移	173
三、耦合常数	177

四、碳谱中几种常见的图谱	178
五、 ^{13}C NMR 谱图解析	179
第五节 定量分析	182
一、内标法	182
二、外标法	182
思考题与习题	182
第八章 质谱分析	184
第一节 质谱分析概述	184
第二节 基本原理及仪器	185
一、基本原理	185
二、质谱仪的主要组成部件	187
三、化学电离源、场致电离源、场解析电离源、快原子轰击源和二次离子质谱	191
四、双聚焦质谱仪	194
五、四极滤质器及飞行时间质谱计	195
六、仪器性能指标	197
第三节 离子的主要类型	198
一、质谱的表示方法	198
二、质谱中主要离子峰	198
第四节 图谱分析	201
一、定性分析	201
二、定量分析	203
第五节 质谱法的应用	204
一、合成产物的确认	204
二、同位素结合	204
三、生物大分子的表征	205
四、联用技术分析混合物	205
思考题与习题	207
第九章 色谱分析导论	209
第一节 色谱分析的历史、定义与分类	209
一、色谱分离发展史	209
二、色谱分析的定义	210
三、色谱法分类	211
第二节 色谱分离过程	212
第三节 色谱分析中的重要参数	214

一、色谱图的重要参数	214
二、色谱分离中的一些重要参数	215
三、各种参数对分离的综合影响	217
第四节 色谱学基础理论	219
一、塔板理论	219
二、速率理论	222
三、速率公式在气相填充柱色谱中的应用	225
四、速率公式在液相填充柱色谱中的应用	226
第五节 色谱的定性、定量分析	228
一、色谱定性分析	229
二、气相色谱定量分析	230
三、色谱定量分析允许误差范围	233
思考题与习题	234
第十章 气相色谱法	235
第一节 气相色谱仪	235
一、气相色谱仪的流程	235
二、气相色谱仪的主要部件	236
第二节 填充柱气相色谱	240
一、固体吸附剂	241
二、多孔性高聚物	243
三、液体固定相	244
四、色谱柱的制备	248
第三节 毛细管气相色谱	249
一、毛细管气相色谱的发展历史	249
二、毛细管气相色谱柱的类型	250
三、毛细管气相色谱与填充柱气相色谱的比较	252
四、毛细管气相色谱仪和填充柱气相色谱仪的比较	253
第四节 顶空气相色谱	255
一、概述	255
二、静态顶空色谱技术	256
三、动态顶空色谱技术	260
第五节 气相色谱法的应用	262
一、在生命科学中的应用	262
二、在食品科学中的应用	263
三、在农药残留分析中的应用	263

四、在环境监测中的应用	264
思考题与习题	266
第十一章 高效液相色谱法	268
第一节 概述	268
一、高效液相色谱和经典液相色谱的比较	268
二、HPLC 与 GC 的比较	268
第二节 HPLC 的类型及类型的选择	270
一、液-液色谱法	270
二、液-固色谱法	270
三、离子交换色谱法	271
四、凝胶色谱法	271
五、分离类型的选择	272
第三节 高效液相色谱仪	273
一、流动相输送系统	273
二、进样系统	275
三、色谱分离系统	275
四、检测、记录数据处理系统	276
第四节 高效液相色谱固定相	277
一、液-固色谱固定相	277
二、液-液色谱固定相	278
三、离子交换剂	278
四、凝胶色谱固定相	279
第五节 高效液相色谱检测器	280
一、紫外吸收检测器	280
二、示差折光检测器	281
三、荧光检测器	282
四、二极管阵列检测器	282
第六节 液相色谱流动相	283
一、对流动相的要求	283
二、溶剂强度	283
三、液-固色谱流动相的选择	284
四、液-液色谱流动相的选择	284
五、离子交换色谱流动相的选择	285
六、凝胶色谱流动相的选择	285
第七节 高效液相色谱法的应用	286

一、在兽药残留分析中的应用	286
二、在天然和合成高分子产物分离测定中的应用	286
三、在食品分析中的应用	286
四、在药物分析中的应用	288
五、二维高效液相色谱法的应用	289
思考题与习题	291
第十二章 高效毛细管电泳	292
第一节 概述	292
一、毛细管电泳及其发展	292
二、毛细管电泳的特点	293
第二节 毛细管电泳基本原理	294
一、基本概念	294
二、毛细管电泳基本分离原理	297
第三节 毛细管电泳的分离模式	299
一、毛细管区带电泳	299
二、毛细管凝胶电泳	302
三、胶束电动力学毛细管色谱	304
四、毛细管等电聚焦电泳	306
五、毛细管等速聚焦电泳	307
第四节 毛细管电泳的检测方法	308
第五节 高效毛细管电泳的应用	309
一、无机金属离子的分析	310
二、蛋白质的分析	310
三、核酸片段分析	311
四、单糖的分析	312
思考题与习题	313
第十三章 电化学分析法导论	314
第一节 电化学分析法分类和特点	314
一、电化学分析方法的分类	314
二、电化学分析法的特点	314
第二节 化学电池	315
第三节 电极电势和电极的极化	316
一、电极电势	316
二、电极的极化	317
第四节 电极的类型	318

一、按照电极反应机理分类	318
二、按照电极用途分类	319
思考题与习题	320
第十四章 电位分析和库仑分析法	321
第一节 电位分析法	321
一、电位分析法基本原理	321
二、离子选择性电极及其分类	321
三、离子选择性电极的选择性	325
四、定量计算方法	326
五、电位测定中的误差	328
六、离子选择性电极的应用	328
第二节 电解分析法	329
一、恒电流电解分析法	329
二、控制电位电解分析法	330
第三节 库仑分析法	330
一、法拉第电解定律	331
二、恒电流库仑分析法	331
三、控制电位库仑分析法	333
思考题与习题	334
第十五章 伏安法和极谱分析法	336
第一节 经典极谱法	336
一、经典极谱法基本原理	336
二、极谱定量分析基础	339
三、极谱分析法的特点及应用	341
第二节 示波极谱法	341
一、JP-2 型示波极谱仪及分析过程	341
二、示波极谱定量方法	343
三、仪器使用注意事项	344
四、极谱仪在资源环境中的应用	345
第三节 溶出伏安法	346
一、溶出伏安法概述	346
二、溶出伏安法的工作电极	347
三、溶出伏安法的特点及应用	347
思考题与习题	348
参考文献	349

第一章 绪 论

第一节 仪器分析学科的性质和分类

一、分析化学与仪器分析

分析是指对物质和事进行研究,取得信息,以确定物质的组成、结构或事物的变化特征和规律。它有两种不同类型的分析:对事物的分析称为事物分析(matter analysis);对物质的分析称为物质分析(substance analysis)。前者属于社会科学范畴,后者属于自然科学范畴。对事物分析的研究方法可归纳为:对事物进行深入研究→对调查研究结果进行思考和归纳→初步找出事物的变化特征和变化规律→在实践中验证→上升为理论。

对物质分析的研究方法称为分析化学(analytical chemistry),它可归纳为:物质→获取物质的化学、物理或物理化学性质的信息→进行数学统计和处理→得到物质的组成和结构信息。

分析化学是一门历史悠久的学科,传统的定义是研究物质的分离、鉴定与测定原理和方法的一门学科,其研究对象是物质的化学组成和结构。现代科学技术的发展,特别是生命科学、环境科学、材料科学等学科的飞速发展,对分析化学提出了更高的要求。另外,计算机、系统论、信息论和控制论等学科的交叉和融合,使分析化学的定义也有了极大的不同。它的定义更深更广,分析化学学科的范围也不断扩大。现代分析化学的定义是利用自然科学的方法,获得有关物质系统的信息,并对其进行解释、研究和应用的学科。

根据分析所依据信息的不同,分析化学分为化学分析(chemical analysis)和仪器分析(instrumental analysis)。化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法。它以四大化学平衡为基础,在理论和技术上比较成熟,目前大量的常规分析工作还是由化学分析完成。仪器分析是以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法。这类分析方法一般要依靠仪器来完成。

二、仪器分析学科的性质

仪器分析依据的是物质的物理和物化性质,是用分析仪器探测物质的物理和物化性质信息,然后用计算机处理信息,获得物质的化学组成和结构信息。要将物质的物理和物理化学信息转化为分析信号,然后采集、传送、处理和最大限度地利用这些信息,对其解释、研究和应用,必须具备化学、物理学、数学、信息学和

生命科学、环境科学等自然科学的基础理论知识。从这个意义上说,仪器分析是一门综合性学科,是多学科的交叉与融合。它不仅在制造分析仪器的硬件和计算处理的软件上需要多学科的交叉和融合,对操作分析仪器的人员也提出了更高的要求,特别是对一些天然产物的复杂结构、微量生物活性样品、反应过程中痕量物质的变化等的分析与解释。它不再只是提供分析测定的定性与定量结果,而且还要研究和解释这些数据的内在变化,以发现可能隐藏在分析数据中的信息,做出新的解释和找出它的规律性。因此,如没有掌握多学科的基础知识,是难以胜任仪器分析任务的。

综上所述,仪器分析不再主要以定性定量作为特征,而是在分析的基础上进一步综合和深化,是多学科的交叉与融合的一门学科。仪器分析的迅猛发展和广泛应用为生命科学、环境科学等自然学科的发展提供了重要条件。

三、仪器分析的分类

仪器分析可以简单地理解为获取物质的物理、物理化学中的某一特征信息,并将其转变为分析信号,根据分析信号的性质特性做定性和结构分析,根据分析信号的强度做定量分析。依据物质采集的特征信息和分析信号的不同,将仪器分析分成四大类。

(1) 光学分析

光学分析(spectroscopic analysis)是以物质的光学性质为特征信息,以光的辐射为分析信号的仪器分析方法。根据光信号谱区的不同,分为紫外、可见、红外分析等;根据光与物质相互作用的方式所获得的光信号的不同,分为吸收、发射、散射、衍射、旋转等光学分析。进一步细分,根据光与物质中的分子或原子相互作用的不同,光学分析又可分为分子吸收或原子吸收、分子发射或原子发射分析等(表 1.1)。

(2) 电分析

电分析(electrical analysis)是以物质的热力学性质为特征信息,以电信号为分析信号的仪器分析方法。根据电信号的不同,电分析可分为电流分析、电位分析、电导分析、电重量分析、库仑法、伏安法等。

(3) 分离分析

分离分析(separation analysis)是以物质的热力学性质为特征信息,以热性质、组分在固定相与流动相中分配比等为分析信号的仪器分析方法,如热导法、色谱法、电泳法等。

(4) 其他分析

其他分析如电子显微镜、超速离心机、放射性技术等。