

高等学校教材

# 仪器分析

夏立娅 主编

YIQI FENXI



中国计量出版社



高等学校教材



# 仪器分析

夏立娅 主编

中国计量出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析/夏立娅主编. —北京: 中国计量出版社, 2005. 12

高等学校教材

ISBN 7 - 5026 - 2254 - 3

I. 仪… II. 夏… III. 仪器分析—高等学校—教材 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 133921 号

## 内 容 提 要

本书结合综合大学化学专业《仪器分析教学大纲》的要求, 考虑到工科院校的知识结构特点和需要, 主要介绍了目前常用的仪器分析方法, 并着重阐述了这些方法的基本原理、仪器的基本结构及作用以及分析方法的特点和适用范围等。

本书既可作为高等学校相关专业的教材, 也可作为有关单位技术人员工作的参考用书。

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲 2 号

邮政编码 100013

电话 (010) 64275360

<http://www.zgjl.com.cn>

北京市密东印刷有限公司印刷

新华书店北京发行所发行

版权所有 不得翻印

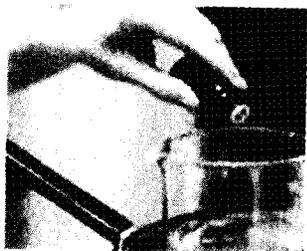
\*

787 mm×1092 mm 16 开本 印张 19.25 字数 409 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月第 1 次印刷

\*

印数: 1—3 000 定价: 38.00 元



# CONTENTS

## 第一章 绪论

- 一、仪器分析的内容及分类 / 1
- 二、仪器分析法的特点 / 3
- 三、仪器分析的发展和应用 / 4

## 第二章 紫外—可见分光光度法

- 第一节 光学分析法概述 / 6
  - 一、光学分析法分类 / 6
  - 二、电磁辐射的性质 / 8
  - 三、原子光谱和分子光谱 / 10
- 第二节 紫外—可见吸收光谱 / 12
  - 一、物质对于光的选择性吸收 / 13
  - 二、电子跃迁的主要类型 / 14
- 第三节 Lambert-Beer 定律 / 17
  - 一、透光度和吸光度 / 17
  - 二、Lambert-Beer 定律 / 18
  - 三、吸光系数 / 18
  - 四、引起偏离 Lambert-Beer 定律的因素 / 19
- 第四节 紫外—可见分光光度计 / 21
  - 一、紫外—可见分光光度计的主要组成部件 / 21
  - 二、紫外—可见分光光度计的类型 / 26
  - 三、双波长分光光度计的原理和优点 / 27
- 第五节 分析条件的选择 / 29
  - 一、仪器测量条件的选择 / 29

二、反应条件的选择	/	30
三、参比溶液的选择	/	32
四、干扰的消除	/	33
第六节 分析方法及应用	/	34
一、定性分析	/	34
二、分子结构分析	/	35
三、定量分析	/	35
习 题	/	40

### 第三章 红外吸收光谱法

第一节 概 述	/	42
第二节 基本原理	/	43
一、产生红外吸收的条件	/	43
二、分子的振动	/	44
三、吸收光谱带的强度	/	47
四、基团频率及影响因素	/	48
第三节 红外光谱仪	/	55
一、色散型红外光谱仪	/	55
二、傅里叶变换红外光谱仪	/	57
第四节 分析方法及应用	/	59
一、试样的处理和制备	/	59
二、定性分析	/	61
三、定量分析	/	62
习 题	/	62

### 第四章 原子吸收光谱法

第一节 概述	/	64
第二节 基本原理	/	66
一、原子吸收光谱的产生	/	66
二、谱线轮廓和变宽	/	66
三、定量分析的理论基础	/	69
第三节 原子吸收分光光度计	/	72
一、仪器的主要部件	/	72



二、常见仪器的类型	/	79
第四节 干扰及其消除方法	/	80
一、物理干扰	/	80
二、化学干扰	/	81
三、光谱干扰	/	82
四、电离干扰	/	83
五、背景干扰	/	84
第五节 灵敏度与检出限	/	86
一、灵敏度	/	86
二、检出限	/	87
第六节 分析方法及应用	/	89
一、测定条件的选择	/	89
二、分析方法	/	92
第七节 原子荧光光谱法简介	/	92
一、原子荧光光谱	/	93
二、方法原理	/	94
三、仪器装置	/	94
四、干扰	/	95
五、应用	/	95
习题	/	95

## 第五章 原子发射光谱法

第一节 概述	/	97
一、发射光谱	/	97
二、原子发射光谱分析法定性、定量分析的依据	/	97
三、光谱分析的过程及其分类	/	98
四、发射光谱分析法的特点	/	98
第二节 原子发射光谱分析的基本原理	/	99
第三节 光源	/	100
一、直流电弧	/	100
二、交流电弧	/	101
三、高压火花	/	102
四、电感耦合等离子体 (ICP) 焰炬	/	102
第四节 光谱仪 (摄谱仪)	/	104



一、棱镜摄谱仪	/	104
二、光栅摄谱仪	/	106
第五节 观测设备	/	107
第六节 光谱定性分析	/	109
一、光谱定性分析	/	109
二、分析步骤	/	112
第七节 光谱定量分析	/	114
一、乳剂特性曲线及内标法基本关系式	/	116
二、光谱定量分析方法——三标准试样法	/	117
第八节 光谱半定量分析	/	118
第九节 原子发射光谱分析的特点和应用	/	119
第十节 仪器的维护及实际技术	/	120
一、对光谱实验室的要求	/	120
二、仪器的维护	/	120
三、样品的处理及其引入分析间隙的方法	/	122
习题	/	124

## 第六章 电位分析法

第一节 电化学分析法概述	/	126
第二节 电位分析法基本原理	/	127
一、化学分析	/	127
二、电极电势与能斯特方程	/	129
三、电位分析法基本原理	/	134
第三节 金属基电极	/	135
一、第一类电极	/	135
二、第二类电极	/	136
三、第三类电极	/	138
四、零类电极	/	138
第四节 离子选择性电极和膜电位	/	139
一、pH玻璃电极	/	139
二、膜电位	/	142
第五节 离子选择性电极的性能参数	/	142
一、选择性系数	/	142



二、Nernst 响应与检测限 /	144
三、响应时间 /	145
第六节 离子选择电极的种类 /	145
一、晶体膜电极 /	145
二、非晶体膜电极 /	148
三、气敏电极 /	150
四、酶电极 /	151
第七节 直接电位法 /	151
一、工作曲线法 /	152
二、单次标准加入法 /	154
三、格氏作图法 /	154
第八节 电位滴定法 /	156
第九节 应用 /	158
习 题 /	159

## 第七章 伏安法极谱法

第一节 概述 /	161
一、极谱法的装置 /	161
二、极谱法的基本原理 /	162
三、极谱法的特点 /	163
第二节 极谱电流 /	164
一、迁移电流和支持电解质 /	164
二、扩散电流 /	165
三、残余电流 /	166
四、极谱极大 /	166
五、氧波 /	166
第三节 直流极谱法方程 /	167
一、按电极反应的可逆性区分极谱波的类型 /	167
二、简单金属离子的可逆极谱波方程 /	169
三、络合物离子的可逆极谱波方程 /	170
四、有机物的极谱波方程 /	171
第四节 分析方法及应用 /	172
一、定量分析方法 /	172

- 二、极谱分析法的应用 / 173
- 第五节 单扫描极谱法和循环伏安法 / 174
  - 一、单扫描极谱法 / 174
  - 二、循环伏安法 / 177
- 习 题 / 179

## 第八章 其他电化学分析法

- 第一节 电解分析法 / 181
  - 一、电解 / 181
  - 二、分解电压与析出电位 / 181
  - 三、极化和过电位 / 182
  - 四、浓差极化和电化学极化 / 183
  - 五、控制电位电解法 / 183
- 第二节 库仑分析法 / 185
  - 一、法拉第定律 / 185
  - 二、控制电位库仑分析法 / 185
  - 三、控制电流滴定法(库仑滴定法) / 186
  - 四、库仑分析法的应用 / 189
- 习 题 / 190

## 第九章 气相色谱法

- 第一节 色谱法概述 / 191
  - 一、色谱法简介 / 191
  - 二、色谱法分类 / 192
  - 三、色谱法的特点 / 192
- 第二节 色谱法的基本原理 / 193
  - 一、色谱法的分离原理 / 193
  - 二、气—固色谱分析和气—液色谱分析的基本原理 / 195
  - 三、色谱分离的基本理论 / 197
  - 四、色谱分析条件的选择 / 202
- 第三节 气相色谱仪 / 207
- 第四节 气相色谱检测器 / 210
  - 一、检测器的分类 / 210



- 二、检测器的性能指标 / 211
- 三、热导池检测器 / 214
- 四、氢火焰离子化检测器 / 217
- 五、电子捕获检测器 / 218
- 六、火焰光度检测器 (FPD) / 220
- 第五节 气相色谱固定相 / 221
  - 一、固体固定相 / 222
  - 二、液体固定相 / 223
  - 三、合成固定相 / 231
  - 四、色谱柱的制备 / 232
- 第六节 气相色谱定性方法 / 233
  - 一、用纯物质对照定性 / 233
  - 二、保留指数定性 / 234
  - 三、经验规律定性 / 235
  - 四、与其他方法结合定性 / 235
- 第七节 气相色谱定量分析 / 236
  - 一、峰面积的测量方法 / 236
  - 二、定量校正因子 / 237
  - 三、定量方法 / 238
- 第八节 毛细管柱气相色谱法 / 243
  - 一、毛细管色谱柱 / 243
  - 二、毛细管色谱柱的特点 / 244
  - 三、毛细管柱的色谱系统 / 245
- 第九节 气相色谱分析的特点及其应用范围 / 246
- 习 题 / 247

## 第十章 高效液相色谱法

- 第一节 概述 / 251
  - 一、液相色谱技术的发展概况 / 251
  - 二、高效液相色谱法的特点 / 252
- 第二节 高效液相色谱仪 / 253
  - 一、色谱系统 / 253
  - 二、输液系统 / 253

- 三、进样系统 / 255
- 四、色谱柱 / 256
- 五、检测器 / 258
- 第三节 高效液相色谱的类型 / 263
  - 一、液-固吸附色谱 (LSC) / 263
  - 二、液-液分配色谱法 (LLC) / 266
  - 三、离子交换色谱 (IEC) / 268
  - 四、体积排阻色谱 (SEC) / 272
- 第四节 HPLC 分离方法的选择 / 273
  - 一、根据样品的分子质量选择 / 273
  - 二、根据样品的溶解度选择 / 274
  - 三、根据样品的分子结构 (官能团) 选择 / 274
- 习题 / 275

## 第十一章 其他仪器分析方法简介

- 第一节 核磁共振波谱法 / 276
  - 一、核磁共振原理 / 276
  - 二、核磁共振波谱仪 / 279
  - 三、核磁波谱与分子结构的关系 / 280
- 第二节 质谱分析概述 / 282
  - 一、质谱分析法原理 / 282
  - 二、质谱仪 / 284
  - 三、分辨率 / 286
  - 四、离子的主要类型 / 286
  - 五、质谱分析的应用 / 289
- 习题 / 291

参考文献 / 293

# 第一章

## 绪论

分析化学是化学表征与测量的科学,也是研究分析方法的科学。它可以向人们提供物质的结构、化学组成和含量等信息。通常,分析化学包括化学分析方法和仪器分析方法。化学分析方法是以前物质的化学反应为基础的分析方法。这种分析方法出现得较早,发展充分,应用广泛,因此又称为“经典分析法”。仪器分析法是以测量物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法。由于这类方法通常需要使用较特殊的仪器,故称为“仪器分析”。化学分析法主要用于物质的定性和定量分析,是分析化学的基础。而仪器分析法不仅可用于物质的定性和定量分析,还可用于物质的状态、价态和结构分析等。与化学分析法相比,仪器分析法具有重现性好、灵敏度高、分析速度快、试样用量少等特点。随着科学技术的发展,新的仪器分析方法不断出现且应用日益广泛,从而使仪器分析在分析化学中占有的比重不断增加,并且广泛地应用于研究和解决各种化学理论和实际问题。目前,仪器分析的一些基本原理和实验技术已成为化学、医学、冶金等领域工作者必须掌握的基础知识和基本技能

### 一、仪器分析的内容及分类

由于仪器分析法几乎能应用于物质的所有物理性质及物理化学性质,因此,这种分析方法的种类十分繁多,根据原理的不同通常可分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法及其他仪器分析法等(见表1-1)。

#### 1. 光学分析法

凡是基于检测能量作用于物质后产生的辐射信号或所引起的变化的分析方法均可称为光学分析法(optical analysis),它是仪器分析的重要组成部分。光学分析法可根据辐射与物质的作用形式进行分类。

光学分析法中,以物质内部能级跃迁所产生的发射、吸收或散射光谱的波长和强度作为测量信号的方法,属于光谱分析法,例如原子吸收光谱法、原子发射光谱法、分子荧光光谱法、紫外—可见分光光度法、红外光谱法以及拉曼光谱法等。利用物质对于辐射的折射、衍射和转动性质而建立起来的方法,属于非光谱分析法,例如折射法、X射线衍射法、偏振法和旋光色散法等。非光谱分析法测量的信号不包括能级的跃迁。

表 1—1 仪器分析法的分类

方法的分类	被测物理性质	相应的分析方法
光学分析法	辐射的发射	发射光谱法 (X 射线、紫外线、可见光等), 火焰光度法, 荧光光谱法 (X 射线、紫外线、可见光), 磷光光谱法, 放射化学法
	辐射的吸收	分光光度法 (X 射线, 紫外线, 可见光, 红外线), 原子吸收法, 核磁共振波谱法, 电子自旋共振波谱法
	辐射的散射	浊度法, 拉曼光谱法
	辐射的折射	折射法, 干涉法
	辐射的衍射	X 射线衍射法, 电子衍射法
	辐射的旋转	偏振光, 旋光色散法, 圆二色性法
电化学分析法	半电池电位	电位分析法, 电位滴定法
	电导	电导法
	电流—电压特性	极谱分析法
	电量	库仑法 (恒电位、恒电流)
色谱分析法	两相间的分配	气相色谱法, 液相色谱法
其他仪器分析法	荷—质比	质谱法
	反应速率	动力学法
	热性质	差热分析法、差示扫描量热法、热重量法、测温滴定法
	放射活性	同位素稀释法

此外, 根据能量作用的对象不同, 又可将光学分析法分为原子光谱法和分子光谱法。原子光谱法是根据外层电子或内层电子跃迁所产生的光谱进行分析的方法。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。

## 2. 电化学分析法

电化学分析法 (electrochemistry analysis) 是根据物质的电化学性质进行分析的方法。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 (如电导、电位、电流、电量或电流—电压曲线等) 而进行检测。根据测量的电参数不同, 可将电化学分析法分为以下几类:

### (1) 电导分析法

通过测量电池的电动势进行分析的方法称为电导分析法。电导分析法根据测定形式的不同又可分为直接电导分析法和电导滴定法。

### (2) 电位分析法

通过测量电池的电动势进行分析的方法称为电位分析法。电位分析法根据分析方法的不同又可分为直接电位分析法和电位滴定法。

### (3) 电解分析法

通过对试液进行电解使被测成分析出，并称其重量从而进行分析的方法称为电解分析法。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

通过测量在电流效率为 100% 的条件下电解时所消耗的电量进行分析的方法称为库仑分析法。库仑分析法又可分为控制电位库仑分析法和库仑滴定法。

### (5) 伏安法和极谱法

这两种方法都是通过测量用微电极电解所得到的电流—电压曲线而进行分析的方法，其区别是：极谱法所用微电极为液态电极，如滴汞电极或其他表面周期更新的液体电极；伏安法所用微电极为固体电极或表面静止的电极，如铂电极、悬汞电极或汞膜电极。

## 3. 色谱分析法 (Chromatography)

色谱分析法是根据化合物各组分在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差异而进行分离和测定的方法。

根据固定相和流动相的状态，色谱可分为用气体作为流动相的气相色谱和用液体作为流动相的液相色谱。根据分离机理其又可分为吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱和排阻色谱等。此外还可根据固定相形态分为柱色谱、薄层色谱和纸色谱等。

## 4. 其他仪器分析法

### (1) 热分析法

用于测定物质的某些性质，如质量、体积、热导或反应热与温度之间的动态关系，其可进行成分分析，但更多的是用于热力学和化学反应机理等方面的研究。常用的热分析方法有热重量法、差热分析法、差示扫描量热法等。

### (2) 质谱法

将离子化的物质按其质核比的不同进行分离和测定的方法称为质谱法，主要用于有机物质的结构分析、定性鉴定和定量分析。

### (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称为放射化学分析法，如同位素稀释法、放射性滴定法和活化分析法等。

## 二、仪器分析法的特点

仪器分析法与化学分析法不同，具有以下特点：

1. 灵敏度高，检出限量低。仪器分析法的灵敏度要比化学分析法的灵敏度高得多，其样品用量一般为微升、微克级，甚至更低，因此适用于微量、痕量及超痕量成分的测量。
2. 选择性好。许多仪器分析方法可以通过调整到适当的条件，使一些共存的组分互不干扰，提高分析的选择性，从而提高分析研究的准确度。
3. 操作简便，分析速度快。绝大多数仪器是利用物质的物理性质及物理化学性质



而将待测组分信息转变为电信号的，因此易于实现自动化。尤其是和计算机连用后，预处理后的样品测定过程仅需数十秒或数分钟，而且不少仪器分析方法可一次同时测定多种组分。

4. 所需试样少。不少仪器分析方法需要的试样只有数微克或数微升，甚至可在不损害试样的情况下进行分析，即所谓的无损分析，这对于高纯物质的测定和文物的分析具有重要意义。

5. 分析用途广。仪器分析法不仅可以用于定性分析、定量分析，还可以用于物质的结构分析、价态分析、状态分析、物相分析和微区分析，以及各种物理化学参数的测定等。

6. 相对误差较大。化学分析法一般用于常量和高含量组分的分析，准确度比较高，相对误差小于千分之几，而大多数的仪器分析法相对误差均较大，一般为5%。因此，许多仪器分析法不适用于对常量和高含量成分的分析。也有些仪器分析法的准确度是很高的，如电解分析法和库仑分析法，其相对误差可小至0.02%，而电位滴定法的相对误差则约为0.2%。

7. 与化学分析法相辅相成。仪器分析法是一种相对的分析方法，一般需要化学纯品作为标准对照，而这些化学纯品的成分通常需要以化学分析方法来确定。

### 三、仪器分析的发展和應用

分析化学的发展曾经历了三次变革。

第一次变革发生在20世纪初期，由于物理化学的发展使分析化学引入了包括四大平衡理论在内的溶液理论，形成了自己的理论基础，分析化学从此从一门操作技术上升为一门科学。

第二次变革是20世纪40年代，即二战前后，分析化学中由于引入了发展起来的电子技术和物理学理论，从而促进了各类仪器分析方法的发展，使以经典的化学分析为主的分析化学发展为仪器分析的新时代。核磁共振、极谱分析法、气相色谱等都是在这个时期开创并发展起来的。

20世纪70年代末，以计算机应用为主要标志的信息时代的来临，给科学技术的发展带来了巨大的冲击，分析化学也随之进入了第三次变革的时代。近代微电子技术的发展使分析仪器更灵敏、更准确、自动化程度更高，并且仪器之间的联用成为现实。计算机又促进了数理统计理论渗入分析化学，从而出现了化学计量学。

随着科学技术的进步，包括生命科学、环境科学和材料科学等在内的众多学科的发展为分析化学提出了新的课题和挑战，因而也促进了分析化学的发展。分析化学的发展有以下几个特点：

1. 分析方法的灵敏度和选择性进一步提高，逐步向着自动化、智能化、信息化和微量化方向发展。由于扩大了电子计算机在仪器分析中的应用，提高了分析的准确度和分辨率，使之能快速地进行数理处理、结果显示及复杂的数学运算处理，从而大大节省了人力并提高了分析的速度和精度。



2. 随着近代物理学、数学、电子学以及近代激光技术、微波技术、真空技术、分子束、傅里叶变换等学科的发展，仪器分析的方法也逐渐向高科技方向发展，科学技术含量明显提高。

3. 仪器分析的分析方法之间相互渗透，不同分析方法可相互联用。如具有分离能力的气相色谱与具有定性鉴定能力的质谱、光谱、核磁等分析方法联用，能快速剖析复杂样品。此外，还有高压液相色谱与紫外联用以及等离子体、荧光和库仑、电导、放射法、安培法、极谱法等方法之间的联用。

4. 分析方法与新兴学科和社会实践紧密结合，相互促进，相互发展。仪器分析法已广泛用于各学科和生产实践中，并取得了良好的效果。

5. 分析方法基础理论和技术的不断深入研究，将推动分析化学的发展。研究表明，各种分析方法之间存在着内在的结构联系，从微观结构理论对各种分析方法的解释可以帮助预测各种分析方法的特点、性能以及分析应用的可能性，并能发展成为一些新的分析方法。

综上所述，随着现代化的仪器分析学的发展，必将使从宏观到微观，从总体到微区，从表面、薄层到内部结构，从静止态到运动态追踪观察微观单个原子动力学反应的过程，均能进行分析和检测。如今的仪器分析方法已经不仅在分析化学领域被广泛应用，它们也逐步被应用于工业生产、产品质量检验、科学研究、环境监测、检验检疫以及农业生产等各个领域。随着科技的进步，仪器分析将更加适应工农业及科学技术现代化发展提出的自动、准确、灵敏、简便、高效和适应特殊分析的要求，逐步成为科学技术现代化及工业生产的有效科技手段。

## 第二章

# 紫外—可见分光光度法

### 第一节 光学分析法概述

光学分析法是重要的仪器分析法。它主要根据物质发射的电磁辐射以及电磁辐射与物质的相互作用而建立起来，这些电磁辐射按其波长可分为不同的区域，其有关参数如表 2—1 所示。

表 2—1 电磁波部分参数表

$E/\text{eV}$	$\lambda$	波段	跃迁类型
$>2.5 \times 10^5$	$<0.005 \text{ nm}$	$\gamma$ 射线区	核反应
$10.2 \times 10^2 \sim 2.5 \times 10^5$	$0.005 \sim 10 \text{ nm}$	X 射线区	内层电子跃迁
$6.2 \sim 1.2 \times 10^2$	$10 \sim 200 \text{ nm}$	真空紫外光区	外层电子跃迁
$3.1 \sim 6.2$	$200 \sim 400 \text{ nm}$	近紫外光区	
$1.6 \sim 3.1$	$400 \sim 800 \text{ nm}$	可见光区	
$0.50 \sim 1.6$	$0.8 \sim 2.5 \mu\text{m}$	近红外光区	分子振动能级跃迁
$2.5 \times 10^{-2} \sim 0.50$	$2.5 \sim 50 \mu\text{m}$	中红外光区	
$1.2 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-2}$	$50 \sim 1000 \mu\text{m}$	远红外光区	分子转动能级跃迁
$4.1 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-3}$	$1 \sim 300 \text{ mm}$	微波区	
$<4.1 \times 10^{-6}$	$>300 \text{ mm}$	无线电波区	电子和核自旋

### 一、光学分析法分类

光学分析法可分为光谱法（或波谱法）和非光谱法两大类。

#### 1. 光谱法

光谱法 (spectrometry) 是指通过测量物质与辐射能作用时，物质内部发生能级之间的跃迁而产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度进行分析的方法。光谱法是光学