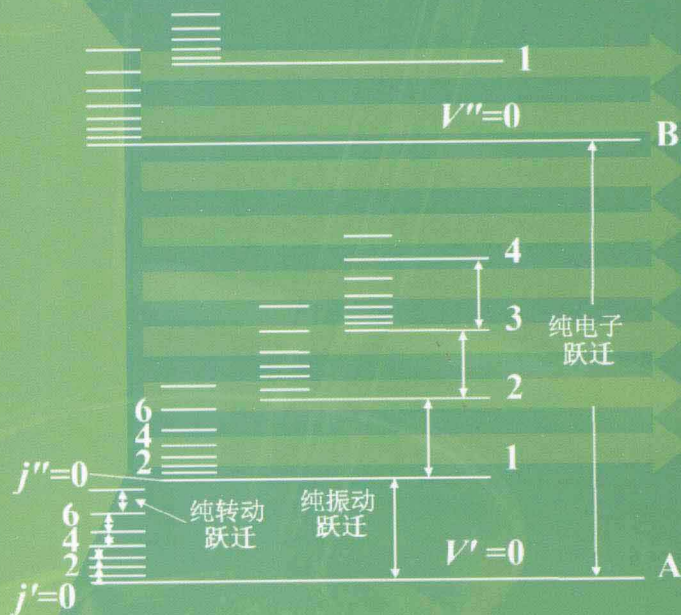


高等学校“十二五”规划教材

仪器分析

郭旭明 韩建国 主编

YIQI
FENXI



化学工业出版社

河南科技大学教材出版基金资助

高等学校“十二五”规划教材

仪 器 分 析

郭旭明 韩建国 主编
汪小伟 吴峰敏 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书根据高等院校化学类及近化学类专业本科生的教学要求及近年来仪器分析的新发展编写而成。全书共 17 章, 内容包括绪论、电化学分析法导论、电位分析法、电解和库仑分析法、极谱和伏安分析法、光谱分析法导论、紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、分子发光分析法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、色谱分析法导论、气相色谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳法、质谱分析法、核磁共振分析法等, 详细介绍了各类分析方法的基本原理、仪器结构、方法特点及应用范围, 本书系统性强, 内容全面、新颖、简洁明了, 便于阅读。

本书可作为高等院校化学、应用化学等化学专业本科生以及农学、生物、环境、材料、食品等近化学专业本科生开设仪器分析课程的教材, 同时也可作为其他分析测试人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析/郭旭明, 韩建国主编. —北京: 化学工业出版社,
2014.1

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-19245-5

I. ①仪… II. ①郭…②韩… 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 (2013) 第 295069 号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 向 东

责任校对: 吴 静

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 21 字数 531 千字 2014 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

《仪器分析》编写人员

主 编：郭旭明 韩建国

副 主 编：汪小伟 吴峰敏

编写人员：（以姓氏笔画为序）

王新胜 吴峰敏 汪小伟

宋帮才 罗 洁 段文录

郭旭明 韩建国

前 言

仪器分析是分析化学的重要分支，是以化学和物理学为基础，测量和表征物质物理或物理化学性质的一门重要学科。它交叉融合了许多相关学科，需要较广且扎实的基础理论知识，同时又是一门实验性很强的学科。近年来，随着各学科的迅猛发展，特别是计算机科学与技术的发展，大量的仪器分析新方法和新技术不断涌现，仪器分析的应用范围越来越广泛。从科学研究到生产实践，从化学化工到环境制药，从材料地质到农林牧渔，在许多领域仪器分析发挥着越来越重要的作用，已成为现代科学研究和实验技术的支柱和重要组成部分。通过仪器分析课程的学习和实验，为学生科学研究思路的形成、科学研究方案的确定和科学研究视野的扩展奠定了至关重要的基础，仪器分析已成为相关学科的一门极为重要的必修的专业基础课。

本书对常用的紫外-可见吸收光谱分析法、原子吸收光谱分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、电位分析法做了较为详尽的论述，简要介绍了分子发光分析法、毛细管电泳分析法、原子发射光谱分析法，基于目前波谱技术的发展及其重要性，对红外光谱分析法、质谱分析法、核磁共振分析法也进行了较为全面的阐述，对谱图解析进行了讨论。考虑到实际需要和教学学时，使用者可选择适当章节和内容进行教学。编者力求做到基础性、普遍性与新技术、新方法相结合，基本理论、仪器构造与应用技术相结合，系统介绍与简明扼要相结合，深入浅出，便于自学。

本书努力淡化过多过繁的数学推导，而把具体的分析方法放置于仪器分析基本概念和基本理论之中，注重培养学生对有关现代仪器分析基本方法的掌握，从而全面提高实际分析能力，为实际应用和以后进一步学习其它相关仪器分析方法奠定良好的基础。

全书共 17 章，第十二、十三、十四、十五章由汪小伟编写；第三、五、八、十章由吴峰敏编写；第七、十一章由韩建国编写；第二章由罗洁编写；第九章由王新胜编写；第四章由段文录编写；第六章由宋帮才编写；第一、十六、十七章由郭旭明编写。全书最后由主编统稿。本书的出版得到了河南科技大学教材出版基金的大力支持。化学工业出版社的编辑为本书的出版花费了大量的心血，在此表示衷心的感谢。

本书在编写过程中参考了国内外出版的一些相关论文、教材和著作，还引用了某些图标和数据，在此也向有关作者表示衷心的感谢。

由于编者水平和经验有限，不足之处在所难免，恳请广大读者和同仁不吝赐教。

编者

2013 年 12 月

目 录

第一章 绪 论

第一节 概述	1	一、精密度	5
第二节 仪器分析的研究内容和方法分类	2	二、准确度	5
一、光化学分析法	2	三、灵敏度	5
二、电化学分析法	2	四、标准曲线的线性范围	6
三、色谱分析法	3	五、检出限	6
四、其它仪器分析方法	3	第五节 仪器分析方法的应用	6
第三节 仪器分析的特点	4	第六节 仪器分析的发展趋势	7
第四节 仪器分析方法的主要性能指标	5	思考题与习题	8

第二章 电化学分析法导论

第一节 概述	9	二、电极的极化与超电位	14
第二节 电化学基础	10	第四节 电极的类型	15
一、化学电池	10	一、按电极反应机理分类	15
二、电池电动势	11	二、按电极用途分类	17
第三节 电极电位和电极的极化	12	思考题与习题	17
一、电极电位	12		

第三章 电位分析法

第一节 概述	18	第四节 离子选择性电极的特性参数	25
第二节 电位分析法基本原理	18	第五节 离子选择性电极分析方法	26
第三节 离子选择性电极和膜电位	19	一、直接电位法	27
一、电极的基本构造	19	二、电位滴定法	30
二、膜电位	19	第六节 电位分析法的应用	32
三、离子选择性电极的主要类型	20	思考题与习题	32

第四章 电解和库仑分析法

第一节 概述	34	一、库仑分析法的基本原理	38
第二节 电解分析法	34	二、控制电位库仑分析法	39
一、电解分析法的基本原理	34	三、库仑滴定法	41
二、电解方程式	35	四、微库仑分析法	42
三、电解分析方法	36	第四节 电解和库仑分析法的应用	43
第三节 库仑分析法	38	思考题与习题	43

第五章 极谱和伏安分析法

第一节 概述	45	第三节 极谱定量分析方法	53
第二节 极谱分析法基本原理	45	第四节 极谱分析法的分类	54
一、经典极谱分析的装置及测量原理	45	一、单扫描极谱法	54
二、极谱波的形成	46	二、循环伏安法	55
三、扩散电流方程式——极谱定量分析	47	三、脉冲极谱法	57
四、极谱定性分析依据——半波电位	48	四、溶出伏安法	59
五、极谱法的干扰电流及其消除方法	50	思考题与习题	60

第六章 光谱分析法导论

第一节 概述	62	四、光的吸收定律	64
第二节 光的性质及其与物质的相互作用	62	五、光分析法的分类	67
一、光的性质及电磁波谱的分类	62	六、光谱的产生	67
二、光的能量、频率、波长和波数之间的 关系	62	七、光谱分析仪器的组成	68
三、光与物质间的相互作用	63	思考题与习题	68

第七章 紫外-可见吸收光谱法

第一节 概述	69	一、仪器的基本构造	82
第二节 紫外-可见吸收光谱法的基本 原理	69	二、仪器的类型	85
一、分子内部的运动及分子能级	70	第五节 分光光度法分析条件的选择	86
二、能级跃迁与分子吸收光谱的类型	70	一、显色反应及其条件的选择	86
第三节 紫外-可见吸收光谱与分子结构的 关系	71	二、分光光度法的测量误差及测量条件的 选择	89
一、电子跃迁的类型	71	第六节 紫外-可见吸收光谱法的应用	91
二、生色团、助色团和吸收带	74	一、定性分析	91
三、影响紫外-可见吸收光谱的因素	76	二、结构分析	92
四、各类有机化合物的紫外-可见特征吸收 光谱	79	三、定量分析	93
第四节 紫外-可见分光光度计	82	四、示差分光光度法（量程扩展技术）	96
		五、紫外-可见吸收光谱法的应用	97
		思考题与习题	97

第八章 红外吸收光谱法

第一节 概述	99	第四节 红外吸收光谱仪	116
第二节 红外吸收光谱法的基本原理	100	一、色散型红外吸收光谱仪	116
一、红外光谱的产生	100	二、傅里叶变换红外吸收光谱仪简介	117
二、分子振动的形式	100	第五节 红外光谱的实验技术	118
三、红外吸收峰及其影响因素	103	一、制样时要注意的问题	118
第三节 红外吸收光谱与分子结构的关系	104	二、气体样品的制样方法	118
一、基团的特征吸收峰与相关峰	104	三、液体样品的制样方法	118
二、影响基团频率的因素	106	四、固体样品的制样方法	119
三、常见化合物的特征基团频率	107	第六节 红外吸收光谱法的应用	120

一、定性分析	120	三、未知物结构的确定	120
二、定量分析	120	思考题与习题	123

第九章 分子发光分析法

第一节 概述	124	一、荧光定量分析方法	131
第二节 分子荧光/磷光分析法的基本原理	124	二、荧光分析法的应用	132
原理	124	第五节 化学发光分析法	133
一、荧光和磷光光谱的产生	124	一、化学发光分析法的基本原理	133
二、荧光激发光谱和荧光发射光谱	126	二、化学发光反应的类型	134
三、影响荧光强度的主要因素	127	三、化学发光法的测量仪器	135
四、荧光强度与荧光物质浓度的关系	129	四、化学发光分析法的应用	136
第三节 荧光分析仪器及灵敏度	130	思考题与习题	136
第四节 分子荧光定量分析	131		

第十章 原子发射光谱法

第一节 概述	138	三、检测系统	145
第二节 原子发射光谱法的基本原理	139	四、光谱仪类型	146
一、原子发射光谱的产生	139	第四节 光谱定性及定量分析	150
二、原子发射光谱线	139	一、光谱定性分析	150
三、谱线强度	141	二、光谱半定量分析	151
四、谱线的自吸与自蚀	142	三、光谱定量分析	151
第三节 原子发射光谱仪	143	第五节 原子发射光谱法的应用	154
一、激发源	143	思考题与习题	154
二、分光系统	145		

第十一章 原子吸收光谱法

第一节 概述	156	五、测定条件选择	167
第二节 原子吸收光谱法的基本原理	157	第四节 原子吸收光谱法的分析方法	171
一、原子吸收光谱的产生	157	一、定量分析方法	171
二、基态原子与待测元素含量的关系	157	二、灵敏度与检测限	171
三、原子吸收谱线的轮廓与变宽	158	第五节 干扰及消除方法	172
四、原子吸收线的测量	159	一、物理干扰及消除	172
第三节 原子吸收分光光度计	162	二、化学干扰及消除	172
一、光源	162	三、电离干扰及消除	173
二、原子化器	163	四、光谱干扰及消除	173
三、分光系统	167	第六节 原子吸收光谱法的应用	176
四、检测系统	167	思考题与习题	177

第十二章 色谱分析法导论

第一节 概述	179	三、色谱法的特点	180
一、色谱法简介	179	第二节 色谱图及色谱常用术语	181
二、色谱法的分类	179	一、色谱图	181

二、色谱图中的有关术语	181	二、分离度	191
第三节 色谱分析的基本理论	183	三、基本色谱分离方程式	192
一、色谱分离过程	183	第五节 色谱定性和定量方法	194
二、分配平衡	184	一、定性分析	194
三、基本理论	186	二、定量分析	196
第四节 分离度与基本色谱分离方程式	191	思考题与习题	200
一、柱效和选择性	191		

第十三章 气相色谱法

第一节 概述	202	七、检测器的主要技术指标	216
第二节 气相色谱仪	202	第五节 气相色谱操作条件的选择	218
一、气相色谱流程	202	一、载气及其流速的选择	218
二、气相色谱仪的结构	203	二、载体和固定液含量的选择	219
第三节 气相色谱固定相	205	三、柱温的选择	219
一、气-固色谱的固定相	205	四、进样条件的选择	220
二、气-液色谱的固定相	206	五、柱长和内径的选择	221
第四节 气相色谱检测器	210	第六节 毛细管柱气相色谱法	221
一、检测器的分类	210	一、毛细管柱的特点和类型	221
二、热导检测器	211	二、毛细管柱气相色谱速率理论方程	223
三、氢火焰离子化检测器	213	三、毛细管柱气相色谱仪	223
四、电子捕获检测器	215	第七节 气相色谱法的应用	224
五、火焰光度检测器	215	思考题与习题	227
六、氮磷检测器	216		

第十四章 高效液相色谱法

第一节 概述	229	一、高效液相色谱法的固定相和流动相	240
第二节 高效液相色谱仪	230	二、液-固吸附色谱法	240
一、高压输液系统	231	三、液-液分配色谱法	242
二、进样系统	234	四、化学键合相色谱法	243
三、分离系统	234	五、离子交换色谱法	246
四、检测系统	235	六、凝胶色谱法	247
五、记录及数据处理系统	239	七、高效液相色谱分离类型的选择	249
六、馏分收集器	240	第四节 高效液相色谱法的应用	250
第三节 高效液相色谱法的类型	240	思考题与习题	250

第十五章 毛细管电泳法

第一节 概述	252	第三节 毛细管电泳的分离原理及影响因素	257
第二节 毛细管电泳基本理论	253	一、毛细管电泳的分离原理	257
一、双电层	253	二、毛细管电泳分离的基本参数	257
二、电泳与电泳淌度	253	三、影响毛细管电泳分离的因素	259
三、电渗流与电渗现象	254	第四节 毛细管电泳仪	259
四、表观淌度与电淌度	256		

第五节 毛细管电泳分离模式	262	思考题与习题	265
第六节 毛细管电泳法的应用	264		

第十六章 质谱分析法

第一节 概述	266	二、碎裂的表示方法	280
第二节 质谱分析法基本原理	266	三、离子分解反应的类型和反应机理	281
第三节 质谱分析仪	268	第六节 常见有机化合物的质谱裂解	285
一、仪器组成	268	一、烷烃	285
二、仪器性能指标	274	二、烯烃	286
第四节 质谱中的主要离子	275	三、芳香族化合物	286
一、常用术语	275	四、醇类	287
二、质谱中的离子	277	五、羰基化合物	288
第五节 有机化合物的碎裂方式	279	第七节 质谱分析法的应用	290
一、分子离子峰的判别	279	思考题与习题	294

第十七章 核磁共振波谱分析法

第一节 概述	295	第四节 核磁共振氢谱	304
第二节 核磁共振的基本原理	296	第五节 核磁共振碳谱	314
一、原子核的自旋与磁性	296	一、核磁共振碳谱及其特点	314
二、核磁共振现象	297	二、核磁共振碳谱的化学位移	316
第三节 核磁共振波谱仪和实验方法	300	三、核磁共振碳谱中去耦的方法	317
一、实现核磁共振的方法	300	四、核磁共振碳谱的解析	319
二、核磁共振波谱仪	301	第六节 核磁共振波谱分析法的应用	321
三、试样的制备	303	思考题与习题	322

参考文献

第一章 绪 论

第一节 概 述

分析化学是研究物质组成、含量和结构的分析方法及有关理论的一门学科。它包括化学分析和仪器分析两大部分。化学分析是利用化学反应和它的计量关系来确定组成和含量的一类方法，是分析化学的基础。仪器分析是利用被测物质的物理或物理化学性质作为分析依据，由于这类方法通常需要较特殊的仪器，故得名“仪器分析”，又由于测定的是物质的物理或物理化学性质，又称为“物理化学分析法”。仪器分析是分析化学的一个重要组成部分。它不仅用于物质的定性和定量分析，还用于物质的状态和结构分析。

分析化学的发展经历了三次重大变革。

第一次变革发生在 20 世纪初，基于精密天平的发展和使用，促进了物理化学和溶液理论（酸碱、沉淀、配位、氧化-还原四大平衡理论）的发展，分析化学从一门技术发展成一门科学。在这个阶段，化学分析的工作占据了分析化学任务的绝大部分。

第二次变革发生在第二次世界大战前后，物理学和电子技术的发展促进了仪器分析的建立和发展，使分析化学从以化学分析为主的时代发展到以仪器分析为主的时代。

第三次变革是从 20 世纪 70 年代开始，基于数学和计算机的发展，通过使用数学处理方法和计算机，特别是化学计量学的使用及计算机控制的分析数据的采集和处理，可以对物质进行快速、全面和准确的分析和测量。

当前，科学技术的不断发展和进步，推动着仪器分析在方法和实验技术方面发生了深刻的变化，新的仪器分析法不断出现，应用日益广泛，获得信息越来越多。仪器分析法已成为现代实验化学的重要支柱，是分析化学未来的发展方向。

仪器分析和化学分析的区别也不是绝对的。仪器分析虽然应用比较复杂和比较精密的仪器，但化学分析中也常需要使用各种精密的仪器，几乎所有的分析都离不开精密的天平，微量和超微量分析则更需要一些特殊的仪器。比如，重量分析是测定物质的质量，滴定分析则是测定标准溶液的体积，它们与库仑分析中测定电解过程中的电量，具有相同的含义。再如，比色分析法由于涉及有机试剂和配位化学有关理论等，大都把它列入化学分析行列，但在比色分析基础上发展起来的分光光度分析，就很难一定说是化学分析或是仪器分析的范畴，因为它们具有十分相似的原理和方法。

无标样的仪器分析方法是很少见的，绝大部分的仪器分析方法都必须把未知物的分析结果与已知的标准物作比较，而所用的标准物则常用化学分析方法进行测定。在仪器分析测定时，通常必须与试样处理、分离、掩蔽和富集等化学分析的手段相结合。因此，化学分析和仪器分析是密切相关的。

虽然仪器分析的新方法不断出现，并不断扩大在实际中的应用，但化学分析方法也在不断改进和发展中，特别是随着新的显色剂、掩蔽剂、溶剂萃取、三元配合物和催化分析等方面研究工作的进展，化学分析仍然并还将发挥日新月异的作用。所以，化学分析和仪器分析二者不能截然分开，化学分析与仪器分析是相辅相成的两个方面，而化学分析法是一切分析

方法的基础，仪器分析是由化学分析发展而来的。

第二节 仪器分析的研究内容和方法分类

习惯上，将仪器分析归纳为四大类：即光化学分析法、电化学分析法、色谱分析法和其它仪器分析方法。光化学分析法主要包括发射光谱分析法、火焰光度分析法、荧光分析法、化学发光法、紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收分光光度法等。电化学分析法则包括电导分析法、电位分析法、电解分析法、库仑分析法、极谱（伏安）分析法等。色谱分析法包括气相色谱法、高效液相色谱法和超临界流体色谱法等。电子探针法、放射化学分析法、质谱分析法、核磁共振波谱法、热分析法等属于其它仪器分析方法。

一、光化学分析法

光化学分析法是在物质与光（辐射能）相互作用的基础上建立起来的一类分析方法。

① 发射光谱分析法 它是根据气态离子或原子受热能或者电能激发后所产生的特征谱线及其强度来进行定性和定量分析的分析方法。

② 火焰光度分析法 它是一种以火焰作为激发光源的发射光谱分析法。

③ 原子吸收分光光度法 它是基于从光源辐射出待测元素的特征谱线通过样品蒸气时，被蒸气中待测元素的基态原子所吸收，从而由谱线强度减弱的程度求出待测元素含量的一种分析方法。

④ 紫外-可见分光光度法 它是基于物质对紫外-可见区域辐射线的吸收，多原子分子的价电子发生跃迁而产生紫外和可见吸收光谱，从而进行无机和有机物的定性分析和定量分析的分析方法。

⑤ 红外吸收光谱法 它是基于物质在红外光照射下，引起分子振动能级和转动能级的跃迁，而产生的振动-转动光谱，从而进行物质成分和结构分析的一种分析方法。

⑥ X 射线荧光光谱分析法 它是基于试样在原级 X 射线激发下，产生组成元素的特征 X 射线（次级 X 射线，即荧光），根据特征 X 射线的波长和强度进行定性分析和定量分析的一种分析方法。

⑦ 化学发光分析法 它是基于待测物质的某些化学反应所产生的激发态化学物质跃迁至较低能态时的发光现象来进行定量测定的一种分析方法。

⑧ 分子荧光分析法 它是基于待测物质的分子在紫外光激发下，发射出波长较长的特征荧光光谱，根据发射出的荧光强度来测定含量的一种分析方法。

二、电化学分析法

电化学分析法是根据物质的电学和电学性质为分析依据来测定物质含量的一类分析方法。这类方法通常需要一化学电池，并在化学电池（被测溶液）中放置两个电极，两个电极与外接电源相连或不相连，测定通过化学电池的电阻（电导）、电流、两电极间的电位差或电极增加的质量，从而计算出被测物质的含量。

① 电导分析法 它是通过测量溶液电导率的大小或变化，求得被测组分浓度或含量的分析方法。

② 电位分析法 它是利用插在溶液中的指示电极的电极电位随溶液中被测离子浓度不同而改变，测定其电极电位大小或变化来确定溶液中被测物质的浓度或含量的分析

方法。

③ 电解分析法 又称为电重量分析法。它是以电子为“沉淀剂”，使金属离子还原为金属或形成其它形式沉积于已知质量的电极上，然后根据电极上所增加的质量来计算出被测物质含量的一种分析方法。此法可分为恒电流电解分析法和恒电位电解分析法两种，前者在电解过程中，始终保持流过电解池的电流恒定；后者，则始终保持工作电极电位恒定。

④ 库仑分析法 又称为电量分析法。它是通过测定被分析物质定量地进行某一电极反应，或者被测定物质与某一电极反应的产物定量地进行化学反应所消耗的电量（库仑量）来进行定量分析的一种方法。又可分为控制电位库仑分析法和控制电流库仑分析法（或库仑滴定法）两种。

⑤ 极谱法和伏安法 它是根据在电解过程中通过电解池的电流和加在两个电极上的电压或指示（工作）电极的电位，即所谓电流-电压（或电极电位）曲线来进行定性和定量分析的一种微量分析方法。如用滴汞电极作为指示电极，称为“极谱分析法”。如用恒定或固态电极作为指示电极，如悬汞电极、铂微电极、石墨电极或玻璃电极等，称为“伏安法”。

随着这类分析方法的发展，又出现了交流极谱法、单扫示波极谱法、方波极谱法、脉冲极谱法、微分脉冲极谱法、半微分极谱法、溶出伏安法和现代方波极谱法等一系列电化学分析新方法。

三、色谱分析法

色谱分析法是基于样品中各组分在流动相和固定相中分配系数的不同而将混合物中各组分分离，然后用检测器对各组分进行定性和定量分析的方法。

① 气相色谱法 流动相是气体，利用分离柱中的固定相对各种气化后的组分在流动气体（流动相）推动下反复进行吸附或分配而使之分离，再经过检测从而达到分离和分析的目的。此法可用于测定气体或者沸点较低的化合物或者通过化学反应可转换成沸点较低产物的化合物的分离和分析。

② 高效液相色谱法 它是一种使用高压液体为流动相的色谱分析法。利用试样中各组分与固定相及流动相之间相互作用力大小的差异，使之分离，经检测而达到分离和分析的目的。此法可用于无机离子、常规有机化合物、高分子化合物、蛋白质、氨基酸和多肽等沸点较高或加热不稳定、易分解的物质的分离分析。

③ 超临界流体色谱法 它是一种使用超临界流体为流动相的色谱分析法。所谓超临界流体，既不是气体，也不是液体，它的物理性质介于气体与液体之间，兼具气体的高扩散性和液体的强溶解性。由于超临界流体色谱具有气相和液相色谱所没有的优点，并能分离和分析气相和液相色谱难于分离的对象，因此发展十分迅速。

四、其它仪器分析方法

① 放射化学分析法 也称“活化分析法”。是利用中子、光子或其它荷电粒子（如质子等）照射被测试样，使被测元素转变为放射性同位素，根据这种同位素的半衰期以及放射线的性质、能量等进行定性和定量分析的一种分析方法。

② 质谱分析法 是利用试样在离子源中电离后，产生各种带电荷的离子，在加速电场作用下，形成离子束，经质量分析器的作用后，各种离子按其质荷比的大小而分离，通过离子倍增器检测各个离子的谱线，根据谱线的位置及其强度进行定性分析和定量分析的一种分析方法。

③ 核磁共振波谱法 在外加磁场中, 具有自旋的原子核发生裂分, 以高频电磁波照射原子核, 裂分的磁能级之间吸收能量, 发生原子核能级的跃迁, 产生共振现象。检测电磁波被吸收的情况就可得到核磁共振谱。由于各磁核所处的化学环境不同, 因而吸收的能量不同, 从而在谱图上产生的化学位移及共振耦合也不同。根据谱图即可对化合物进行定性和定量分析。

④ 电子探针法 它是利用聚焦的高能电子束轰击固体试样表面, 使被轰击区的元素激发出特征 X 射线, 然后按其波长及其强度进行定性分析和定量分析的一种分析方法。此法可分析原子序数 3~92 号之间的元素。

⑤ 热分析法 它是基于热力学原理和物质的热学性质而建立的分析方法。通过在加热情况下, 连续测量被测试样的质量或者试样与参比物之间的温度差等参数, 研究物质的热学性质与温度之间的相互关系, 利用这种关系来对物质进行定性定量分析。

第三节 仪器分析的特点

化学分析是以化学反应和计量关系为基础的分析方法, 虽然准确度很高, 但一般情况下, 操作较为繁琐, 分析时间较长, 灵敏度较低, 因而, 难以实施实时、快速、灵敏、高效的分析和检测。在化学分析的基础上发展起来的仪器分析方法有以下特点。

① 灵敏度高 仪器分析的相对灵敏度由 mg/L 、 $\mu\text{g/L}$ 级发展到了 ng/L 级, 其绝对灵敏度发展到 $1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-15} \text{ g}$ 级。使用化学发光分析, 甚至可以测量低至 $2 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三磷酸腺苷 (ATP), 相当于一个细菌中的 ATP 的含量。通过激光诱导荧光可以观察到单个细胞的运动轨迹。

② 快速 如利用光电直读光谱仪在 1min 内可同时测出钢中 30 多种元素的含量。如某工厂每天要分析万余个 (次) 元素, 只用一台光电直读光谱仪即可完成, 其速度之快是化学分析法难以企及的。

③ 客观 在化学分析中, 是依靠指示剂的变色来确定终点的, 由于人们视觉的差异, 或无适当指示剂可供选择或被测液本身颜色或浑浊的影响, 不免带有主观误差或难以确定的因素。但仪器分析是通过电表、数字表、记录仪或微机直接显示和处理, 因而测定结果比较客观, 减少了主观误差。

④ 准确度高 虽然有些方法其误差可达 2%~10%, 甚至 15%, 但由于仪器分析分析的对象在被测物中含量极低, 这样的误差还是可以接受的, 因为在 mg/L 或者 $\mu\text{g/L}$ 的含量级别上, 一般化学分析法是难以测定的。

⑤ 用途广泛 除了能进行定性、定量分析外, 还能进行结构分析、物相分析、微区分析和价态分析等, 还可以用于测定配合物的配位比、反应平衡常数、酸碱电离常数、化合物分子量等, 能满足和适应各种分析的要求。

⑥ 选择性高 很多仪器分析方法可以通过选择或调整测定条件, 使共存的组分在测定时相互间不产生干扰。

仪器分析的最大不足之处是仪器比较昂贵, 特别是一些大型仪器, 目前还难以普遍推广。此外, 由于分析仪器一般是由大量的电子元器件和高新材料及部件组成, 加之许多分析仪器需要加入液氮或液氦, 或者在分析过程中使用各种气体及其它较为贵重的消耗品, 所以, 分析仪器的维护费用较高。

第四节 仪器分析方法的主要性能指标

使用仪器分析方法是否合适和得当常用一些分析方法的性能指标来评价。这些指标包括精密度、准确度、灵敏度、标准曲线的线性范围和检出限等。为此,在着手进行分析前不仅要了解试样的基本情况和对分析的要求,更要了解所选用分析方法的基本性能指标。

一、精密度

分析数据的精密度是指用同样的方法所测结果间相互一致性的程度。它是表征随机误差大小的一个指标。常用相对标准偏差 RSD 来衡量。如分析一个样品,分析次数为 n ,测得被测物的平均浓度 $\bar{c}$ 为:

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n} \quad (1-1)$$

式中, c_i 为每次分析所得的被测物的浓度。标准偏差 σ 为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad (1-2)$$

相对标准偏差 RSD 为:

$$RSD = \frac{\sigma}{\bar{c}} \times 100\% \quad (1-3)$$

二、准确度

准确度是分析方法最重要的性能指标。它表明了测得的待测物浓度与样品中待测物实际浓度(或真值)之间的差异程度。常用相对误差 s 来表示:

$$s = \frac{\bar{c} - \mu}{\mu} \quad (1-4)$$

式中, $\bar{c}$ 是测量得到的被测物浓度的平均值; μ 是待测物试液浓度(或真值)。

分析方法的准确度常用以下方法来考察。

① 用标准样品评价 标准样品(或称标准参考样品)是一种或多种所含物的含量已确定,用于校准测量器具、评价测量方法或确定材料特性量值的物质。用标准样品来评价分析方法的准确度是最为理想的方法。用所建立的方法分析标准样品,如果所得结果与标准样品中给定物质的含量一致,说明所建立的方法具有很好的准确度。

② 与其它方法对照 将分析结果与其它分析方法所得结果进行对照,对所选用分析方法进行评价。在这里,所选用的方法最好是公认的和可靠的方法或者是较为成熟的方法。

③ 进行加标回收实验 在对所建立的一个分析方法进行阐述和论证时,通常要求进行加标回收实验。即首先测定样品中被测物的含量,然后在样品中加入一定量的被测物纯品,然后再测量加标样品中被测物的含量,将加标前后所得被测物的量之差与实际的加标量进行比较,即可得到回收率。回收率在 95%~105% 之间,可以认为所建立的分析方法是准确的。

三、灵敏度

分析方法的灵敏度通常指待测组分单位浓度或单位质量的变化所引起测定信号值的变化

程度, 即:

$$\text{灵敏度} = \frac{\text{信号变化量}}{\text{浓度(质量)变化量}} = \frac{dx}{dc(dm)} \quad (1-5)$$

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的规定, 灵敏度是指在浓度线性范围内校正曲线的斜率。斜率越大, 灵敏度越高。分析方法发生改变, 灵敏度也随之发生改变。

值得注意的是, 在仪器分析中, 各种仪器分析方法通常有自己习惯使用的灵敏度概念。如在原子吸收光谱中, 常用“特征浓度”, 即 1% 的净吸收来表示方法的灵敏度。在原子发射光谱中常采用相对灵敏度来表示不同元素的分析灵敏度。

四、标准曲线的线性范围

标准曲线是待测物质的浓度或含量与仪器响应信号之间的关系曲线。由于是用标准溶液测定绘制的, 故称为标准曲线。

线性范围是指定量测定的最低浓度扩展到标准曲线偏离线性范围的浓度。

各种仪器线性范围相差很大, 适用分析方法的线性范围至少应是有两个数量级, 有些方法适用浓度范围则有 5~6 个数量级。

五、检出限

检出限即检测下限, 是指某一分析方法在给定的置信度下可以检测出待测物的最小浓度或最小质量。以浓度表示时称为相对检出限, 以质量表示时称为绝对检出限。

具体方法的检出限可参照本教材中各种仪器分析方法的具体计算和测定方法进行确定。检出限是分析方法的灵敏度和精密度的综合指标, 方法的灵敏度和精密度越高, 则检出限就越低。因此检出限是评价分析方法和仪器性能的主要技术指标。

第五节 仪器分析方法的应用

由于仪器分析所特有的优点, 在工业生产、环境保护、国计民生方面得到了广泛的应用。此外, 由于科学技术的发展, 对现代分析化学也提出了许多新课题, 这些新问题的出现促使使用新仪器, 开发新方法, 扩大使用范围, 提供更多信息。

(1) 石油工业和化学工业等方面

气相色谱、红外和紫外光谱、高效液相色谱、核磁共振波谱、色谱-质谱联用等仪器已在石油、化工的生产和科研中得到广泛的应用。通过对原油中气体、汽油、柴油和润滑油的组成的系统分析, 从而对我国石油有了充分的了解。如对原油中 60~165℃ 的馏分, 用 80m 长、内径 0.3mm, 以角鲨烷涂渍的毛细管柱进行色谱分析, 得到了 130 个色谱峰。使用色谱-质谱联用仪鉴别未知峰, 共鉴定出 123 个组分, 解决了复杂组分的测定。采用原子发射光谱、原子吸收光谱、X 射线荧光光谱、微库仑、极谱和离子选择性电极等先进分析手段, 解决了石油中微量元素的分析。

目前有机化工厂的控制分析, 大型氮肥厂的气体分析, 石油工业的天然气、油田气和裂解气的组成分析, 大都采用先进的气相色谱分析技术, 大大提高了分析速度和准确度。

(2) 环境保护

通过使用仪器对环境样品的分析, 发现了许多环境污染问题。例如, 饮软水区域的居民, 心血管病死亡率比饮硬水区域高约 50%; 缺锂钒区域冠心病死亡率显著增高; 食道癌

高发地与缺钼、镁等有益元素有关，同时发现亚硝酸盐和二级胺在胃中有致癌作用；高血脂引起心血管病与缺锌、铜等金属离子有关。通过癌组织分析，证实铍、镉、镍、硒等元素有致癌作用，而钴、铜、锌有抑癌作用。水和空气中的有毒物质，以及农作物中的农药残留，其含量都是微量的，需借助仪器分析手段来完成。几乎所有的现代分析手段，如气相色谱、液相色谱、原子吸收光谱、质谱、电子光谱等都在环境保护中得到广泛应用。多种现代分析方法与计算机联用的大型监测站、监测车及监测船也在环境保护分析中得到应用，并发挥着重要作用。

(3) 冶金分析

在黑色冶金及有色冶金方面，化学分析法在仲裁分析及湿法快速分析中仍继续起着重要作用。但近些年来，由于仪器分析的发展，使分析速度、灵敏度和自动化程度有很大提高。显著应用的如原子发射光谱、原子吸收光谱、X 射线荧光光谱等。

由于炼钢速度加快，新钢种的研制及计算机对生产的自动控制，对分析提出新的要求，如氧气顶吹转炉炼钢只需 20 多分钟，而炉前分析是关键。采用 ICP 光电直读光谱、X 射线荧光光谱，1min 可测 30 多种元素，满足了快速炼钢的要求。对钢铁及合金物相（成分、分布、形态、晶体结构等）及表面分析已采用电子探针、离子探针、电子光谱等。

(4) 药物分析

在药物的结构和成分分析中，仪器分析得到了很大发展。例如在混合物的分离方面，广泛采用气相色谱、液相色谱以及联用技术。药物的结构分析，近年来主要依靠了红外光谱、紫外光谱、核磁共振及质谱分析等先进手段。

(5) 食品工业

食品是人类生存、社会发展的物质基础。人们膳食结构的好坏，不仅影响当代人的健康和寿命，还关系到子孙后代的生长发育和智力发展。所以现代食品工业都要对食品中的有益成分和有害成分进行检测。

目前食品分析中除了采用化学分析法外，已广泛应用紫外-可见光谱法、原子吸收光谱法、电位法、气相色谱法、液相色谱法等现代分析手段。例如用原子吸收光谱仪测定食品中微量金属元素；用气相色谱仪、薄层色谱扫描仪测定农产品中的农药残毒及其它有机化合物；用离子计测定食品中氟离子、硝酸根和亚硝酸根离子，用氨基酸测定仪对氨基酸进行定性定量分析；用气相色谱对酿酒工业进行分析和控制。现代分析手段引入食品工业，大大促进了食品工业的发展，保证了食品的质量。

(6) 科学研究

各项科学研究均离不开现代化的分析仪器手段，而现代分析手段的不断改进又促进了科学技术的发展。例如 1953 年在生物学上出现了一次引人注目的重大突破，发现了核糖核酸是遗传的物质基础，揭示了遗传之谜，从而使生物学进入了第三个发展阶段，即分子生物阶段。生物学之所以发展到这一阶段，主要是引入了大量的高精密实验观测手段，如核磁共振波谱仪、色谱仪、激光发射光谱仪等，而高效液相色谱仪可分析和制备核糖核酸。核糖核酸的提取和制备，对动植物品种改良带来可喜前景，科学家幻想将豆科植物根部有固氮作用的遗传密码注入稻种中，如果稻种的根部也有固氮作用，则稻田中就出现了千千万万个小氮肥厂。

第六节 仪器分析的发展趋势

由于科学技术的发展，对分析化学提出了新的研究课题：从定量到定性分析，从常量到