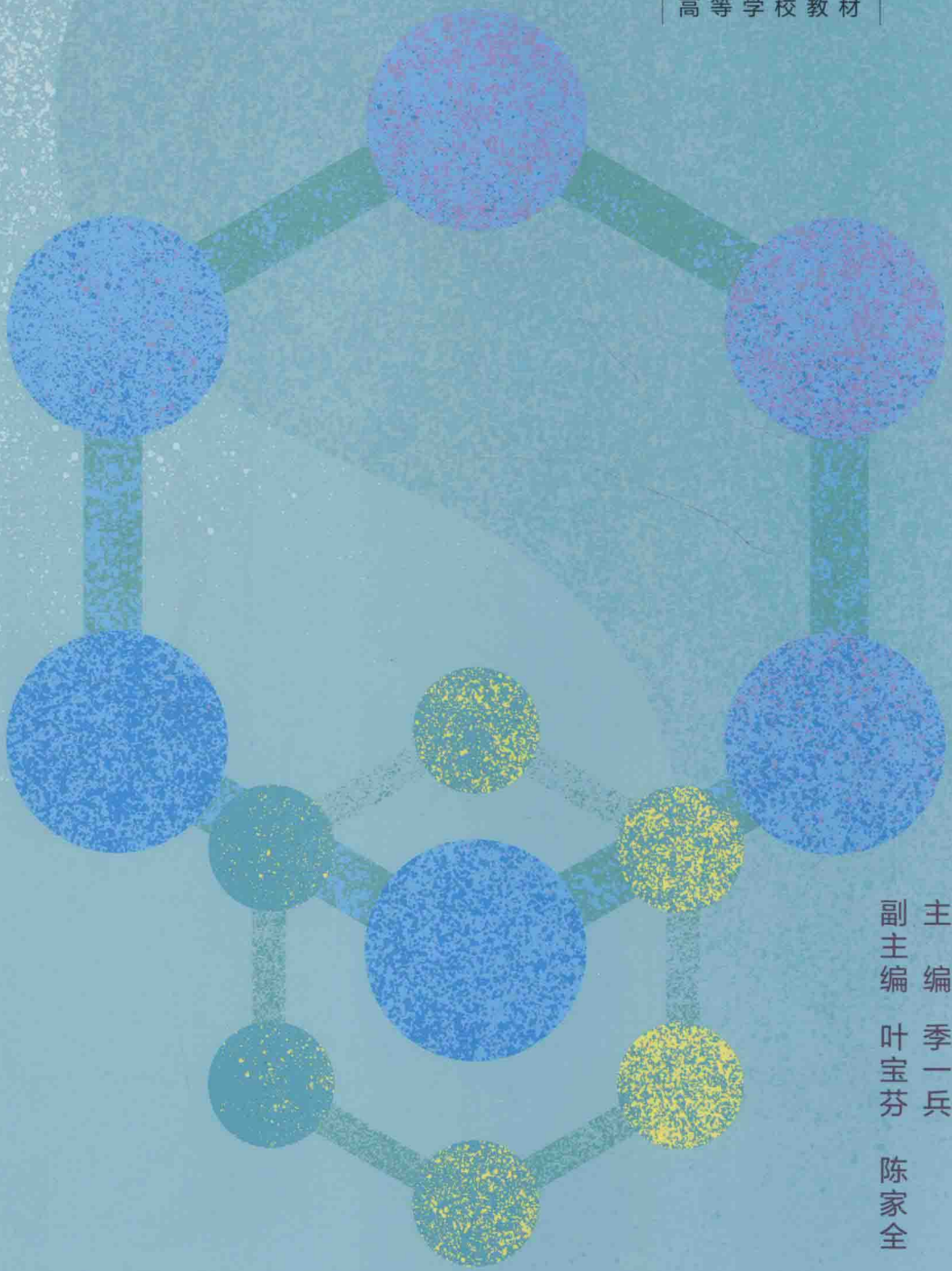
高等学校教材

仪器分析



主　编　季一兵
副主编　叶宝芬　陈家全

高等教育出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

高等学校教材

仪器分析



主　编　季一兵
副主编　叶宝芬　陈家全

高等教育出版社·北京

内容提要

本书根据中国药科大学“双一流”建设和化学基础课程教学改革的需要编写，侧重药学研究领域仪器分析方法的基本原理及运用，同时关注仪器分析新技术和新进展，着重强调利用基本理论建立分析方法的途径，力求培养学生分析问题与解决问题的能力。

本书共分15章，包括绪论、电位分析法和永停滴定法、光学分析法概论、紫外-可见分光光度法、分子荧光分析法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法、核磁共振波谱法、其他光学分析法简介、质谱分析法、色谱分析导论、经典液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、高效毛细管电泳法。各章配有基本要求、思考题和练习题，方便学生及时检验学习效果和增强其对学习内容的理解与掌握。同时将拓展阅读资料，动画、图片类资源，全部思考题和习题答案以数字化资源形式通过二维码链接嵌入相应的内容中，使数字化资源与纸质版教材有机结合，将知识点更加丰富生动地呈现出来。

本书可作为高等学校药学类专业本科生仪器分析课程教材，也可供医学、食品及化学化工等专业学生和社会学习者参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/季一兵主编. --北京：高等教育出版社，2020.3

ISBN 978-7-04-052613-4

Ⅰ.①仪… Ⅱ.①季… 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(2019)第183817号

YIQI FENXI

策划编辑 沈晚晴　责任编辑 沈晚晴　封面设计 张申申　版式设计 杜微言
插图绘制 于 博　责任校对 高 歌　责任印制 田 甜

出版发行 高等教育出版社
社　　址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印　　刷 北京宏伟双华印刷有限公司
开　　本 787mm×1092mm 1/16
印　　张 27.25
字　　数 570千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网　　址 http://www.hep.edu.cn
http://www.hep.com.cn
网上订购 http://www.hepmall.com.cn
http://www.hepmall.com
http://www.hepmall.cn

版　　次 2020年3月第1版
印　　次 2020年3月第1次印刷
定　　价 52.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 52613-00

前　言

根据教育部《关于高等学校加快“双一流”建设的指导意见》中“突出价值导向，建立思想性、科学性和时代性相统一的教材体系”的要求，以及中国药科大学“双一流”建设和化学基础课程教学改革的需要，编者深入研究了国内外近年来出版的仪器分析教材，并结合仪器分析技术迅猛发展的特点和教学科研实践，编写了这本主要面向高等学校药学类各专业学生，还可供医学、食品及化学化工等专业本科生和社会学习者参考的教材。

作为专业基础课仪器分析的教材，本书的编写立足于严谨科学的知识体系，保留和继承了仪器分析经典内容。全书共分 15 章，从电化学分析法、光学分析法、质谱法到色谱法，侧重药学研究领域仪器分析方法的基本原理及运用，彰显药学特色。同时，关注仪器分析新技术和新进展，着重强调利用基本理论建立分析方法的途径，力求培养学生分析问题、解决问题的能力。此外，在每章的最后配有基本要求、思考题和练习题，方便学生及时检验学习效果并增强其对学习内容的理解与掌握。在表现形式上，将拓展阅读资料，动画、图片类资源，全部思考题和习题答案以数字化资源形式通过二维码链接嵌入相应的内容中，使数字化资源与纸质版教材有机结合，将知识点更加丰富生动地呈现出来。

本书由中国药科大学的季一兵（第 1、11、13 章）、叶宝芬（第 7、9 章）、陈家全（第 2、15 章）、严拯宇（第 4 章）、廖声华（第 8、10 章）、肖莹（第 5、6 章）、赵培选（第 3、12、14 章）编写。在编写过程中，严拯宇教授和曹凤岐教授对全书的编写给予热情的指导和关怀，提出了许多宝贵的意见和建议；本书的编写工作也得到了中国药科大学理学院领导和高等教育出版社沈晚晴编辑的大力支持，在此一并表示衷心的感谢！

限于编者的水平，书中难免存在一些欠妥之处，恳请读者批评指正，使本书能够在教学改革实践中不断完善内容，提高质量。

编　者

2019 年 4 月于中国药科大学

目　录

第 1 章　绪论 ……1

1.1　化学分析与仪器分析 ……1
1.2　仪器分析法的类型 ……2
1.2.1　电化学分析法 ……2
1.2.2　光学分析法 ……2
1.2.3　色谱分析法 ……2
1.2.4　质谱法 ……3
1.2.5　其他仪器分析方法 ……3
1.3　仪器分析的发展沿革 ……3
1.3.1　仪器分析的产生 ……3
1.3.2　仪器分析发展中的创新成就 ……3
1.3.3　仪器分析的发展趋势 ……4

第 2 章　电位分析法和永停滴定法 ……6

2.1　电化学分析法概述 ……6
2.2　电位分析法的基本原理 ……7
2.2.1　相界电位和液接电位 ……7
2.2.2　化学电池和电池电动势 ……8
2.2.3　电极的分类 ……10
2.2.4　可逆电极和可逆电池 ……12
2.2.5　电极电位的测量 ……12
2.3　直接电位法 ……12
2.3.1　氢离子活度的测定 ……13
2.3.2　其他离子浓度的测定 ……19
2.4　电位滴定法 ……25
2.4.1　基本原理 ……25
2.4.2　仪器装置与实验方法 ……26
2.4.3　滴定反应类型及指示电极的选择 ……29
2.5　永停滴定法 ……30
2.5.1　基本原理 ……31
2.5.2　仪器与实验方法 ……32
2.5.3　应用与示例 ……32
2.6　电化学分析新方法简介 ……33
2.6.1　化学修饰电极 ……34
2.6.2　超微电极 ……35
2.6.3　纳米电分析化学 ……36
2.6.4　电分析化学联用技术 ……37
基本要求 ……39
思考题 ……40
习题 ……40

第 3 章　光学分析法概论 ……42

3.1　概述 ……42
3.2　电磁辐射的性质 ……42
3.2.1　电磁辐射的波动性 ……42
3.2.2　电磁辐射的粒子性 ……43
3.2.3　电磁波谱 ……43
3.2.4　电磁辐射与物质的相互作用 ……45
3.3　光学分析法的分类 ……46
3.3.1　光谱法和非光谱法 ……46
3.3.2　原子光谱法和分子光谱法 ……47
3.3.3　吸收光谱法、发射光谱法和拉曼散射光谱法 ……49
3.4　光谱分析仪器 ……50
3.4.1　光源 ……50
3.4.2　单色器 ……52
3.4.3　样品池 ……54
3.4.4　检测器 ……54
3.4.5　读出器件 ……54
3.5　光学分析法的进展简介 ……54
基本要求 ……55
思考题 ……56
习题 ……56

需要全本请访问 www.ertongbook.com

第 4 章 紫外－可见分光光度法 …… 57
4.1 紫外－可见分光光度法的基本原理 …… 57
4.1.1 紫外－可见吸收光谱的基本概念 …… 57
4.1.2 朗伯－比尔定律 …… 62
4.1.3 影响朗伯－比尔定律的因素 …… 63
4.1.4 吸光系数和吸光度的测量 …… 66
4.2 紫外－可见分光光度计 …… 68
4.2.1 主要部件 …… 68
4.2.2 分光光度计的类型 …… 70
4.2.3 分光光度计的光学性能及校正 …… 72
4.3 定性与定量分析方法 …… 73
4.3.1 定性鉴别 …… 74
4.3.2 纯度检测 …… 75
4.3.3 单组分定量方法 …… 75
4.3.4 多组分定量方法 …… 79
4.3.5 比色法 …… 81
4.3.6 紫外光谱在有机化合物结构研究中的应用 …… 84
基本要求 …… 85
思考题 …… 85
习题 …… 86

第 5 章 分子荧光分析法 …… 88
5.1 概述 …… 88
5.2 分子荧光分析法的基本原理 …… 88
5.2.1 分子荧光的产生 …… 88
5.2.2 荧光的激发光谱和发射光谱 …… 92
5.2.3 荧光与分子结构的关系 …… 94
5.2.4 影响荧光发光的外部因素 …… 97
5.3 荧光定量分析方法 …… 100
5.3.1 荧光强度与荧光物质浓度的关系 …… 100
5.3.2 荧光定量分析方法 …… 101
5.4 荧光分光光度计和荧光分析技术 …… 102
5.4.1 荧光分光光度计 …… 102
5.4.2 其他荧光分析技术 …… 103
5.5 荧光分析法的应用 …… 105
5.5.1 常用的荧光试剂 …… 105
5.5.2 无机化合物的分析 …… 105
5.5.3 有机化合物的分析 …… 106
基本要求 …… 107
思考题 …… 107
习题 …… 108

第 6 章 红外吸收光谱法 …… 109
6.1 概述 …… 109
6.1.1 红外吸收光谱的表示方法 …… 109
6.1.2 红外吸收光谱与紫外吸收光谱的区别 …… 110
6.1.3 红外吸收光谱的应用 …… 112
6.2 基本原理 …… 112
6.2.1 振动能级与振动光谱 …… 112
6.2.2 振动形式 …… 114
6.2.3 振动自由度和红外光谱产生条件 …… 116
6.2.4 吸收峰的位置 …… 119
6.2.5 峰强 …… 123
6.2.6 特征峰和相关峰 …… 125
6.3 典型光谱 …… 127
6.3.1 脂肪烃类 …… 128
6.3.2 芳香烃类 …… 130
6.3.3 醇、酚和醚类 …… 132
6.3.4 羰基化合物 …… 134
6.3.5 含氮化合物 …… 139
6.4 红外光谱仪及制样 …… 142
6.4.1 光栅红外分光光度计 …… 142
6.4.2 傅里叶变换红外光谱仪 …… 143
6.4.3 仪器性能 …… 145
6.4.4 制样 …… 146
6.5 红外吸收光谱解析 …… 147
6.5.1 光谱解析方法 …… 147
6.5.2 光谱解析示例 …… 149
基本要求 …… 152
思考题 …… 152

习题……153

第 7 章　原子吸收分光光度法……156

7.1　概述……156
7.2　基本原理……156
7.2.1　原子吸收光谱的产生……156
7.2.2　原子的量子能级和能级图……157
7.2.3　原子在各能级的分布……159
7.2.4　原子吸收线的形状……160
7.2.5　原子吸收值与原子浓度的关系……161
7.3　原子吸收分光光度计……162
7.3.1　光源……162
7.3.2　原子化系统……164
7.3.3　单色器……165
7.3.4　检测系统……165
7.4　定量分析方法……165
7.4.1　标准曲线法……166
7.4.2　标准加入法……166
7.4.3　内标法……167
7.5　实验技术……167
7.5.1　样品预处理……167
7.5.2　测定条件的选择……168
7.5.3　干扰及抑制……169
7.6　应用与示例……170
基本要求……171
思考题……172
习题……172

第 8 章　核磁共振波谱法……173

8.1　概述……173
8.2　基本原理……174
8.2.1　原子核的自旋和磁矩……174
8.2.2　核磁矩的空间量子化……175
8.2.3　原子核的进动……176
8.2.4　弛豫历程……178
8.3　化学位移……179
8.3.1　屏蔽效应……180
8.3.2　化学位移……180
8.3.3　影响化学位移的因素……181
8.4　自旋－自旋耦合……184
8.4.1　自旋－自旋耦合……184
8.4.2　自旋－自旋裂分……184
8.4.3　耦合常数……187
8.4.4　自旋系统……192
8.5　核磁共振波谱仪……197
8.5.1　连续波核磁共振波谱仪……197
8.5.2　脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪……199
8.6　核磁共振氢谱的解析方法及其应用……200
8.6.1　积分曲线和氢分布……200
8.6.2　核磁共振氢谱的一般解析步骤……202
8.6.3　核磁共振氢谱解析示例……203
8.7　^{13}C 核磁共振波谱法……205
8.7.1　^{13}C 核磁共振波谱的特点……205
8.7.2　^{13}C 的化学位移及影响因素……206
8.7.3　常用碳谱的种类和特点……208
8.7.4　碳谱解析示例……210
8.7.5　二维核磁共振技术……212
基本要求……214
思考题……214
习题……215

第 9 章　其他光学分析法简介……217

9.1　电感耦合等离子体质谱法……217
9.1.1　电感耦合等离子体质谱仪的组成及工作原理……217
9.1.2　电感耦合等离子体质谱法定性定量分析及应用……218
9.2　X 射线衍射法……219
9.2.1　X 射线衍射基本原理……220
9.2.2　X 射线衍射仪……221
9.2.3　X 射线衍射法的应用……222

9.3 拉曼光谱法……222
9.3.1 基本原理……223
9.3.2 拉曼光谱仪……225
9.3.3 拉曼光谱法的应用……226
基本要求……226
思考题……226

第 10 章 质谱分析法……227

10.1 概述……227
10.2 质谱仪……228
10.2.1 样品导入系统……228
10.2.2 离子源……231
10.2.3 质量分析器……236
10.2.4 检测器……241
10.2.5 真空系统……242
10.2.6 质谱图……243
10.3 离子类型和裂解规律……244
10.3.1 离子类型……244
10.3.2 质谱中常见的裂解方式……248
10.3.3 电子轰击源质谱中一些常见的裂解规律……251
10.4 典型有机化合物的质谱特点……252
10.4.1 烃类……252
10.4.2 醇和醚……255
10.4.3 羰基化合物……256
10.4.4 胺类化合物……260
10.5 质谱分析法在有机分子结构解析中的应用……260
10.5.1 分子离子峰的辨认……261
10.5.2 分子式的确定……262
10.5.3 有机分子质谱解析……264
10.6 光谱综合解析……267
10.6.1 光谱综合解析的一般流程……267
10.6.2 光谱综合解析示例……268
基本要求……272
思考题……272
习题……273

第 11 章 色谱分析导论……276

11.1 概述……276
11.1.1 色谱法的起源和发展历程……276
11.1.2 色谱法的特点……276
11.1.3 色谱法的分类……277
11.2 色谱过程及基本术语……277
11.2.1 色谱过程……277
11.2.2 色谱法基本术语……278
11.3 色谱法基本理论……282
11.3.1 塔板理论……282
11.3.2 速率理论……285
11.4 色谱分析法研究新进展……289
11.4.1 色谱分析新技术与新方法……289
11.4.2 中国色谱分析发展概况……291
基本要求……291
思考题……291
习题……292

第 12 章 经典液相色谱法……294

12.1 概述……294
12.2 经典柱色谱法……294
12.2.1 吸附色谱法……294
12.2.2 分配色谱法……298
12.2.3 离子交换色谱法……299
12.2.4 分子排阻色谱法……301
12.3 平面色谱法……303
12.3.1 平面色谱的参数……303
12.3.2 薄层色谱法……306
12.3.3 纸色谱法……312
12.3.4 平面色谱法应用与示例……313
基本要求……314
思考题……315
习题……316

第 13 章 气相色谱法……317

13.1 概述……317
13.1.1 气相色谱法分类……317

13.1.2　气相色谱的特点及应用……317
13.1.3　气相色谱仪……317
13.2　气相色谱固定相和流动相 ……318
13.2.1　气液色谱法固定相……318
13.2.2　气液色谱填充柱的制备……321
13.2.3　气固色谱法固定相……321
13.2.4　气相色谱流动相……322
13.3　气相色谱检测器 ……322
13.3.1　热导检测器……322
13.3.2　氢火焰离子化检测器……324
13.3.3　电子捕获检测器……325
13.3.4　检测器的性能指标……327
13.4　气相色谱分离条件的选择 ……328
13.4.1　柱温的选择……328
13.4.2　柱长和内径……329
13.4.3　载气及其流速……330
13.4.4　进样量……330
13.4.5　气化室和检测室温度……330
13.5　定性与定量分析 ……331
13.5.1　定性分析……331
13.5.2　定量分析……332
13.6　毛细管气相色谱法 ……334
13.6.1　毛细管色谱柱的分类……335
13.6.2　毛细管柱速率理论……335
13.6.3　毛细管柱的特点……336
13.6.4　毛细管柱色谱系统……336
13.6.5　顶空气相色谱分析……337
13.7　应用与实例 ……338
13.7.1　中药有效成分的含量测定……338
13.7.2　药物及其代谢产物研究……340
基本要求……340
思考题……340
习题……341

第 14 章　高效液相色谱法 ……343

14.1　概述 ……343
14.1.1　高效液相色谱法特点……343
14.1.2　高效液相色谱法与经典液相色谱法比较 ……343
14.1.3　高效液相色谱法与气相色谱法比较 …… 344
14.2　高效液相色谱的速率理论和分离条件…… 345
14.2.1　高效液相色谱的速率理论 …… 345
14.2.2　高效液相色谱的分离条件 …… 348
14.3　高效液相色谱法的主要类型 …… 348
14.3.1　高效液相色谱法的分类 …… 348
14.3.2　液液分配色谱法 …… 348
14.3.3　化学键合相色谱法 …… 350
14.3.4　离子色谱法 …… 355
14.3.5　手性色谱法 …… 356
14.3.6　亲和色谱法 …… 357
14.3.7　色谱分离方法的选择 …… 358
14.4　高效液相色谱法的固定相和流动相…… 359
14.4.1　高效液相色谱法的固定相 …… 359
14.4.2　高效液相色谱法的流动相 …… 360
14.5　高效液相色谱仪 …… 363
14.5.1　高压输液系统 …… 363
14.5.2　进样系统 …… 365
14.5.3　分离系统 …… 366
14.5.4　检测系统 …… 366
14.5.5　数据处理系统 …… 371
14.6　定性与定量分析方法与应用 …… 372
14.6.1　定性定量分析方法 …… 372
14.6.2　高效液相色谱法应用与示例 …… 373
14.7　高效液相色谱法新技术简介 …… 375
14.7.1　超高效液相色谱法 …… 375
14.7.2　高效液相色谱－质谱联用法简介…… 377
基本要求 …… 379
思考题 …… 380
习题 …… 380

第 15 章　高效毛细管电泳法 ……381

15.1　概述 …… 381
15.2　基本原理 …… 382

15.2.1 双电层和 Zeta 电位……382
15.2.2 电泳和电泳淌度 ……382
15.2.3 电渗和电渗淌度 ……383
15.2.4 分离原理和谱带展宽 ……385
15.2.5 柱效和分离度 ……388
15.3 高效毛细管电泳的分离模式 ……388
15.3.1 高效毛细管电泳分析法的分类 ……388
15.3.2 毛细管区带电泳 ……388
15.3.3 胶束电动毛细管色谱法 ……390
15.3.4 毛细管电色谱法 ……391
15.3.5 其他分离模式 ……392
15.4 高效毛细管电泳仪 ……393
15.4.1 毛细管及温度控制系统 ……394
15.4.2 进样系统 ……394
15.4.3 电路系统 ……394
15.4.4 检测及数据处理系统 ……394
15.5 定性和定量分析方法 ……395
15.5.1 定性分析方法 ……395
15.5.2 定量分析方法 ……395
15.6 应用与示例 ……395
基本要求 ……397
思考题 ……398
习题 ……398
附录一 元素的相对原子质量（2005 年）……399
附录二 标准电极电位（$\varphi^{\ominus}$）及一些氧化还原电对的条件电位（$\varphi^{\ominus'}$）……401
附录三 主要基团的红外特征吸收 ……404
附录四 一些质子类型的 ^{1}H 化学位移值范围 ……410
附录五 $m/z \leqslant 105$ 的常见碎片离子及其中性分子 ……411
主要参考书和参考文献 ……413
索引 ……415

第1章 绪 论

仪器分析（instrumental analysis）是通过测量物质的物理或物理化学性质、参数及变化来确定其化学组成、成分含量及化学结构的一类分析方法。由于这类分析方法需要较为复杂或特殊的仪器设备，因此称之为仪器分析。

1.1 化学分析与仪器分析

分析化学包括化学分析和仪器分析两大部分。以物质的化学反应及其计量关系为基础的分析方法称为化学分析法，其内容包括定性分析、滴定分析和重量分析等方法，测定时一般只需用化学试剂、天平、玻璃器皿和其他普通实验室器具。这类方法发展较早，应用广泛，是分析化学的基础，所以又有经典分析化学之称，主要应用于物质成分的定性分析和定量分析。仪器分析是20世纪40年代发展起来的一类分析方法。它除了用于成分的定性和定量分析之外，还可用于物质的结构、价态和状态分析；表面、微区、纵深分析及遥测、遥控分析；化学反应有关参数的测定及为其他学科提供各种有用化学信息等。因此，仪器分析不仅是重要的分析测试方法，而且是强有力的科学研究手段，已成为当代分析化学的主流。当然，仪器分析与化学分析的区别不是绝对的，化学分析需要使用简单的仪器；而仪器分析是在化学分析的基础上建立起来的，一些仪器分析方法的原理会涉及化学分析的基本理论；仪器分析中的预处理，如样品的溶解，共存组分的掩蔽、分离或化学富集等，主要使用化学分析的方法；另外，绝大部分仪器分析法都是相对分析法，即未知物的分析结果都是通过与已知标准物作比较（校准曲线法、标准加入法或对照法）而确定的，而所用标准物的含量都要用化学分析法来确定。

与化学分析相比较，仪器分析的优点包括：① 方法的灵敏度高，其绝对灵敏度甚至可达 1×10^{-14} g，远高于化学分析法。样品用量由化学分析的毫升（mL）、毫克（mg）级降低到仪器分析的微升（μL）、微克（μg）级，甚至更低的纳克（ng）级。因此，仪器分析比较适用于微量乃至超微量分析，以及痕量、超痕量组分的测定。② 选择性好，有较高的分辨能力，可以通过选择测试或者分离条件，使共存组分的测定相互间不产生干扰，适用于复杂样品的分析，一般化学分析法很难实现。③ 操作简便，分析速度快，易于实现自动化、信息化，一般在数秒或几分钟内就可完成一项测试工作，大大提高了分析工作效率，特别适用于控制生产过程的在线分析。但仪器分析也有其不足之处：① 与化学分析相比，多数仪器分析方法相对误差较大，一般为5%左右，有的甚至更大。这样的准确度对常量组分的分析显然是不适宜的；但对痕量组分的测定，由于绝对误差较小，这样的准确度可以接受且较为理想。② 仪器设备复杂，价格较高，对维护、管理及环境要求较高，分析成

需要全本请访问 www.ertongbook.com

本一般比化学分析高。

由此可见，仪器分析法与化学分析法是相辅相成的，在使用时应根据具体情况选择合适的方法，取长补短，充分发挥各自的优势，从而更好地解决分析化学中的各种实际问题。在学习仪器分析时，应继续巩固和进一步熟练掌握化学分析的有关知识和实验技能，这样才能全面掌握仪器分析法。

1.2 仪器分析法的类型

物质的物理或物理化学性质是多种多样的，所以仪器分析内容非常丰富。根据所测量（或分析中所用）物质属性的不同，将常用仪器分析法分为电化学分析法、光学分析法、色谱分析法、质谱法和其他仪器分析法。

1.2.1 电化学分析法

电化学分析法是根据电化学原理和溶液的电化学性质及其变化规律建立的一类分析方法。溶液的电化学现象一般发生于化学电池中，所以测量时要将样品溶液构成化学电池的组成部分。通过测量该电池的某些电参数，如电阻（电导）、电位、电流、电荷量的变化等对待测物质进行分析。根据测量参数的不同，可分为电导分析法、电位分析法、电解和库仑分析法，以及伏安法和极谱法等。

1.2.2 光学分析法

光学分析法是根据物质发射的电磁辐射或电磁辐射与物质相互作用而建立起来的一类分析方法。这些电磁辐射包括从 γ 射线到无线电波的所有电磁波谱范围。光学分析法一般可分为光谱法和非光谱法两大类。

光谱法是通过测定物质的原子或分子的内部能级跃迁所产生的吸收、发射和散射等光谱的波长和强度来进行分析的，它带有物质结构的信息，所以根据特征谱线的波长可以进行定性分析；而光谱强度与物质的含量有关，故可进行定量分析。属于这一类的方法有紫外－可见分光光度法、红外光谱法、核磁共振波谱法、原子发射光谱法、分子荧光光谱法、分子磷光光谱法、化学发光法、激光拉曼光谱法、原子吸收分光光度法、原子荧光光谱法和 X 射线荧光光谱法等。

非光谱法不涉及光谱的测量，亦即不涉及能级的跃迁。它是通过测量电磁辐射与物质相互作用后某些基本性质（如折射、反射、干涉、衍射和偏振等）的变化来进行分析的。属于这类的方法有折射法、干涉法、旋光法、X 射线衍射法和电子衍射法等。

1.2.3 色谱分析法

色谱分析法是一种有效的分离与测定一体化的仪器分析方法，它利用混合样品各组分在互不相溶的两相（固定相和流动相）中的吸附能力、分配系数或其他亲和作用的差异达到分离的目的。色谱法有多种分类方法，若按两相所处的状态，可分

为气相色谱法、液相色谱法和超临界流体色谱法等；若按分离过程的原理，可分为吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法、分子排阻色谱法和亲和色谱法等；若按固定相的固定状态，则可分为柱色谱法和平面色谱法。

1.2.4 质谱法

质谱法是根据元素的质量与质荷比的关系来进行分析的方法。将样品转化为运动的气态离子，然后利用离子在电场或磁场中运动性质的差异，将其按质荷比（m/z）大小进行分离记录，即得质谱图。根据谱线的位置和谱线的相对强度来进行分析。

1.2.5 其他仪器分析方法

1. 热分析法

通过测定物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的关系而建立起来的一种分析方法。包括热重法、热滴定法、差热分析法等。

2. 放射化学分析法

利用核衰变过程中所产生的反射性辐射来进行分析的方法。包括放射活化分析法、同位素稀释法和免疫放射分析法等。放射性同位素经常作为示踪原子应用于生物和化学的研究中。

1.3 仪器分析的发展沿革

1.3.1 仪器分析的产生

仪器分析的产生与生产实践、科学技术发展的迫切需求、方法核心原理的发现及相关技术产生等密切相关。纵观分析化学三次巨大变革的历史可以看出，学科之间相互渗透与相互促进是分析化学发展的基本规律。20 世纪初期，化学工作者开始探索使用经典方法以外的其他方法，如分析物质的物理性质，用于各类分析问题的解决中，并开始出现较大型的分析仪器。例如，1919 年 F.W.Aston 设计制造出第一台质谱仪并用于测定同位素，这是早期仪器分析的典型代表。20 世纪 60 年代，分析化学的发展迎来第二次变革，物理学、电子学、半导体及原子能工业的发展促进了分析中物理方法的大发展，分析化学突破了以经典分析化学为主的局面，开创了仪器分析的新时代。随着仪器分析的发展，分析化学逐步成为研究物质化学组成、状态和形态的科学，仪器分析方法不仅用于分析目的，而且广泛地应用于研究和解决各种化学理论和实际问题中。从 20 世纪 70 年代到现在，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巨大活力，分析化学正处在第三次变革时期。

1.3.2 仪器分析发展中的创新成就

仪器分析随着科学进步和技术创新同步发展一个多世纪以来，创造出了许多里程

碑式的科学发明和技术进步，这些成就分布在化学、物理学、医学等各个领域。表1-1列出了与建立现代仪器分析方法相关的获得诺贝尔奖的科学家及其贡献。

表1-1 与建立现代仪器分析方法相关的获得诺贝尔奖的科学家及其贡献

获奖人	贡献	获奖年份
W. K. Röntgen（德国）	发现X射线（物理学奖）	1901
W. H. Bragg（英国） W. L. Bragg（英国）	采用X射线技术研究晶体结构（物理学奖）	1915
F. W. Aston（英国）	发明质谱技术并用来测定同位素（化学奖）	1922
F. Pregl（奥地利）	开创有机化合物的微量分析法（化学奖）	1923
T. Svedberg（瑞典）	发明超速离心机，用于分散体系的研究（化学奖）	1926
C. V. Raman（印度）	发现Raman效应（物理学奖）	1930
I. I. Rabi（美国）	用共振方法记录了原子核的共振（物理学奖）	1944
A. W. K. Tiselius（瑞典）	用电泳及吸附分离人血清中蛋白质（化学奖）	1948
F. Bloch（美国） E. M. Purcell（美国）	发明核磁共振的精细测量方法（物理学奖）	1952
A. J. P. Martin（英国） R. L. M. Synge（英国）	发明分配色谱法（化学奖）	1952
J. Heyrovsky（捷克）	开创极谱分析法（化学奖）	1959
R. S. Yalow（美国）	开创放射免疫分析法（生理学或医学奖）	1977
K. M. Siegbahn（瑞典）	发展高分辨电子能谱学并用于分析化学（物理学奖）	1981
G. Binnig（德国） H. Rohrer（瑞士）	发明扫描隧道显微镜（物理学奖）	1986
R. R. Ernst（瑞士）	对核磁共振波谱学实现傅里叶变换、多维技术（化学奖）	1991
K. Wüthrich（瑞士） J. B. Fenn（美国） K. Tanaka（日本）	核磁共振、质谱在生物大分子分析研究领域取得重大突破（化学奖）	2002
E. Betzig（美国） S. W. Hell（美国） W. E. Moerner（德国）	突破了光学显微镜的极限，在超高分辨率荧光显微镜领域取得了重要成就（化学奖）	2014
J. Dubochet（瑞士） J. Frank（美国） R. Henderson（英国）	发展了冷冻电子显微镜技术，以很高的分辨率确定了溶液里的生物分子结构（化学奖）	2017

1.3.3 仪器分析的发展趋势

21世纪是生命科学和信息科学的世纪，正探求可持续发展的道路，分析化学面临巨大的机遇和挑战。其发展趋势可归纳为以下几个方面：

（1）计算机技术在仪器分析中的应用将更加普遍和深入。分析仪器将进一步向微型化、自动化、智能化、信息化纵深发展，智能化的仪器分析方法将逐渐成为常规分

析的重要手段。

（2）仪器分析方法的灵敏度和选择性将进一步提高。各种新材料（如仿生材料、特殊物理结构和功能材料）、新技术（激光、纳米、生物、微制造等技术），将在分析仪器中得到更多的应用。许多新的痕量与超痕量分析方法（最低检测量可达 ng/g 至 pg/g，甚至 zg/g）将逐步建立。能瞬时反映生产过程和生物动态过程的高灵敏度、高选择性的新型原位技术、在体动态分析检测和无损伤探测技术将有全新的发展。

（3）发展各种仪器分析方法的特长，实现不同仪器分析方法的联用，特别是分离与检测方法的联用，将大大提高仪器分析快速高效获取并处理各种复杂体系物质组成、结构、形态信息的能力，如气相、液相或超临界流体色谱和光谱技术（质谱、核磁共振、傅里叶红外光谱或原子光谱等）相结合。这两种技术的各自缺点（色谱识别缺乏可靠性及光谱技术需要高纯的分析物）与其优点互补（色谱分离的高效能和光谱识别的可靠性），进一步推动组合化学、基因组学、蛋白质组学、代谢组学等新兴学科的发展。

（季一兵）

第 2 章　电位分析法和永停滴定法

2.1　电化学分析法概述

电化学分析法（electrochemical analysis，又称电分析化学）是依据电化学原理和物质的电化学性质建立的一类分析方法，即以样品溶液和适当电极构成化学电池，根据电池电化学参数（电位、电流、电荷量等）的强度或变化对待测组分进行分析的方法。

电化学分析法的种类很多，通常习惯上按分析过程中所测量的电化学参数进行分类，如电位分析法、电解分析法、电导分析法、伏安法等。

1. 电位分析法（potential analysis）

电位分析法是根据测量原电池的电动势，以确定待测物含量的分析方法。根据电动势的测量值直接求出待测物的含量，称为直接电位法（direct potentiometry）；根据滴定过程中电动势的突变来确定滴定终点，称为电位滴定法（potentiometric titration）。

2. 电解分析法（electrolytic analysis）

电解分析法是根据通电时，待测物在电池电极上发生定量作用的性质以确定待测物含量的分析方法。如电重量法（electrogravimetry）是指在电解过程中，使待测物定量地沉积在电极上，根据电极质量的增加测定待测物的方法；库仑法（coulometry）是根据待测物完全电解时所消耗的电荷量进行分析的方法；库仑滴定法（coulometric titration）是通过电极反应生成所需的滴定剂与溶液中待测组分作用，根据滴定终点消耗的电荷量来确定待测组分含量的分析方法。

3. 电导分析法（conductometric analysis）

电导分析法是根据测量溶液的电导或电导变化来确定待测物含量的分析方法。如直接电导法（direct conductometry）是根据测量的电导数据直接确定待测物的含量的方法；电导滴定法（conductometric titration）是根据滴定过程中溶液电导的变化以确定滴定终点的方法。

4. 伏安法（voltammetry）

伏安法是根据电解过程中电流 – 电压曲线（伏安曲线），对待测物进行定性和定量的分析方法。如极谱法（polarography）是以滴汞电极（dropping mercury electrode）为极化电极通过测量其电流 – 电位（或电位 – 时间）曲线来确定溶液中待测物含量的方法；溶出法（stripping method）是在某一恒定电压下进行电解，使待测物质先在电极上富集，再用适当的方法使富集物溶解，根据溶出时的电流 – 电位或电流 – 时间曲线进行分析的方法。电流滴定法（amperometric titration）是在固定微小电压下，根据滴定过程中电流的变化确定滴定终点的方法。



拓展材料
电化学分析方法概述

电化学分析法始于 19 世纪初，至今已有约 200 年的历史。20 世纪中期伏安法、

电导分析法等领域发展迅速，目前在仪器自动化与联用技术方面仍属快速发展的方向，是仪器分析的重要组成部分，在生命科学、医药卫生、材料科学、环境分析中有着广泛的应用。电化学分析法具有仪器简单、操作方便、易于微型化和自动化、分析速度快、选择性好、灵敏度高等优点。

本章主要介绍直接电位法、电位滴定法及永停滴定法。电化学分析法都是通过化学电池的电化学反应来实现的。因此，有必要了解化学电池的电化学基本原理和基础知识。

2.2 电位分析法的基本原理

2.2.1 相界电位和液接电位

金属晶体是由排列在晶格点阵上的金属正离子和在其间流动的自由电子组成的。当把金属插入该金属盐的溶液中时，一方面，金属表面的正离子受极性水分子的作用，有离开金属进入溶液中的倾向；另一方面，溶液中的金属离子与金属晶体碰撞，受自由电子的作用，有离子和极性分子沉积到金属表面上的倾向。这两种倾向引起电荷在相界面上的转移，破坏了原来两相的电中性。由电荷转移造成金属与溶液中的多余正、负电荷分别集中分布在相界面的两边，形成了化学双电层（chemical double electric layer）。例如，Zn 在 $ZnSO_4$ 溶液中形成 Zn 带负电荷（有过剩的电子）、溶液带正电荷的双电层；Ag 在 $AgNO_3$ 溶液中易形成 Ag 带正电荷（有过剩的 Ag^+）、溶液带负电荷的双电层。化学双电层的形成抑制了电荷继续转移的倾向，达到平衡后，在相界面两边产生一个稳定的电位差，称为相界电位（phase boundary potential），即溶液中的金属电极电位（electrode potential）。金属越活泼，溶液中该金属离子的浓度越低，金属正离子进入溶液的倾向越大，电极的还原性越强，电极电位越负；反之，电极氧化性越强，电极电位越正。

两种组成不同，或组成相同浓度不同的电解质溶液接触界面两边存在的电位，称为液体接界电位（liquid junction potential），简称液接电位。液接电位是由于离子在溶液中扩散速率的差异而引起的。例如，两种不同浓度的 $AgNO_3$ 溶液混合时，高浓度溶液中的 Ag^+ 和 NO_3^- 将向低浓度溶液一方扩散（图 2－1）。由于 NO_3^- 的扩散速率（长箭头表示）大于 Ag^+ 的扩散速率（短箭头表示），单位时间内越过相界面的 NO_3^- 比 Ag^+ 多，使低浓度界面 NO_3^- 过量，带负电荷；高浓度界面 Ag^+ 过量，带正电荷。在液接界面上形成了双电层，双电层的形成对 NO_3^- 的进一步扩散起阻碍作用，对 Ag^+ 的扩散起促进作用，最终两种离子的扩散达到平衡。此时，溶液界面上形成的微小电位差即液接电位。

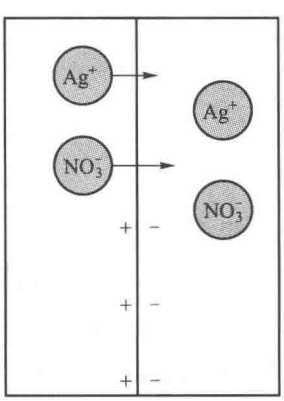


图 2－1 液接电位的产生

在电位分析法测定中常使用有液接电位的电池，因其值难以准确测量和计算，会影响电池电动势的准确测定，

动画
液接电位

需要全本请访问 www.ertongbook.com