




全国高等农林院校“十一五”规划教材

现代仪器分析

第二版

周艳明 赵晓松 主编

 中国农业出版社

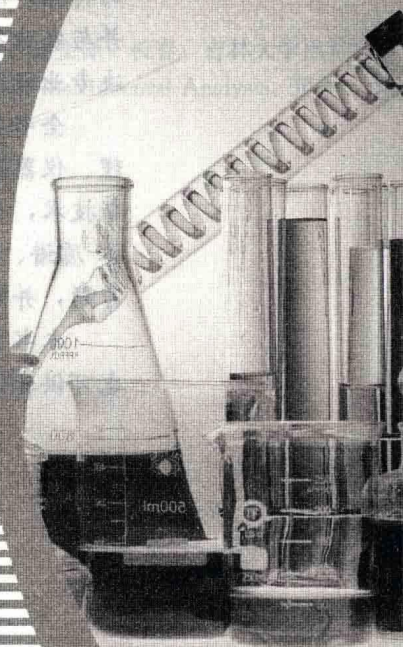
全国高等农林院校“十一五”规划教材

现代仪器分析

第二版

周艳明 赵晓松 主编

中国农业出版社



图书在版编目 (CIP) 数据

现代仪器分析/周艳明, 赵晓松主编. —2 版. —
北京: 中国农业出版社, 2010. 4
全国高等农林院校“十一五”规划教材
ISBN 978-7-109-14266-4

I. ①现… II. ①周…②赵… 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 039492 号

中国农业出版社出版
(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)
(邮政编码 100125)

策划编辑 曾丹霞
文字编辑 陈 晓

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行
2004 年 1 月第 1 版 2010 年 6 月第 2 版
2010 年 6 月第 2 版北京第 1 次印刷

开本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 17.75

字数: 425 千字

定价: 28.50 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

第二版前言

本教材自2004年1月出版以来,在一些农业大学和综合性大学中广泛应用,受到普遍好评。考虑到几年来各类分析仪器设备的更新及其在农业、食品、生物技术等各领域中的普遍应用的实际,中国农业出版社于2008年8月组织了9所高等院校教学经验丰富的教师对教材进行了修订。

本次修订在第一版的基础上进行,调整更新的主要内容如下:

1. 对教材的结构进行了适当的调整。由原来的十六章调整为十四章,将原第二章样品处理与原第一章绪论合并整合,删除了第十二章薄层色谱法;将原第八章原子吸收光谱法中的原子荧光光谱分析法调整到第六章原子发射光谱法中;在第一章绪论中补充了分析仪器的组成、仪器分析的基本步骤和方法以及仪器分析方法的评价;在第十章高效液相色谱法中补充了制备液相色谱法;在第十二章质谱分析法中补充了色-质联用仪数据采集及信息,使教材的编写更加科学和完整。

2. 删减不适用内容,增加仪器分析的最新技术。如紫外-可见分光光度法中删除了无机化合物的紫外-可见吸收光谱带;红外光谱法中删除了色散型红外仪;原子发射光谱仪缩减了老式激发光源,扩展了电感耦合等离子体;气相色谱法中缩减了填充柱气相色谱仪,重点介绍毛细管气相色谱仪等。增加的仪器分析的最新技术有:近红外光谱分析法、化学发光分析法、离子色谱法、电感耦合等离子体质谱、三级四极杆串接质谱、毛细管电泳-质谱联用、电位分析新技术等。对分析仪器的新功能做了介绍,如原子发射光谱中的多道直读光谱仪、全谱直读等离子体发射光谱仪;气相色谱仪中的吹扫-捕集进样、顶空进样;超高效液相色谱仪等。反映了目前仪器分析的最新进展和热点,使教材具有很强的先进性。

3. 强化了实际应用。将原教材中的各类仪器分析方法在农业上的应用改为具体的应用实例并增加了项目,以作为该教材的配套实验课内容。这些应用实例均选自于国家的最新标准和仪器分析的最新技术以及作者在实际工作中的验证实验。还扩展了各章中的建立和优化实验方法的内容,如紫外-可见光谱法中的“分析条件的选择”、荧光光谱法中的“影响荧光强度的因素”、气相色谱法中的“气相色谱法的实验技术”、液相色谱法中的“分离条件的选择”等,注重培养学生的创新能力和充分应用所学知识分析、解决实际问题的能力,使教材的实用性更强。

本教材编写体系和内容上有新的突破。每章以“基本原理”、“仪器的基本结构”、“方法及其应用”等为基本主线，围绕着各种仪器分析方法的基本理论，定性、定量分析方法，实验条件的选择和具体的应用等核心内容作了系统介绍。而且各章节之间互相关联和呼应，层次清楚，内容精练。每章后还配有应用举例、思考题和习题。同时，注意避免与相关学科的内容重复，由浅入深，可读性强。

本教材为作者多年教学、科研和实践积累之结晶，旨在使学生对仪器分析的各种方法有一个较基本的理解，同时培养学生的基本技能和思维方法，提高学生研究问题、解决问题及动手实践能力，做到学以致用。

根据编写院校教师参加审定的教学大纲，本课程的学时数（包括实验部分）为80~100学时。由于各院校仪器设备及其他方面的差异，在学时数上目前尚难统一，各院校在使用本教材时，请酌情增减，或有所侧重。

参加本教材编写的人员有：沈阳农业大学周艳明（第一、十一、十二章），湖南农业大学石国荣（第二、三章），广东海洋大学吴晓萍（第四章），云南农业大学张曦、刘勇（第五章），吉林农业大学赵晓松（第六、七章），沈阳农业大学陈彬（第八章），吉林农业大学李莉（第九章），青岛农业大学吕海涛（第十章），上海海洋大学周冬香（第十三章），甘肃农业大学李国琴（第十四章）。北京农学院姜怀玺负责全书图表的绘制和文字的编排。

周艳明负责第一、四、八、九、十、十一、十二、十三、十四章的审校和全书的组织和统稿。赵晓松负责第二、三章、五章、六章、七章的审校。

本书由沈阳农业大学教授牛森主审。

本书在编写过程中，参考了国内外出版的一些优秀教材和专著，引用了其中某些数据和图表，在此向有关作者表示衷心感谢。

限于作者的水平和能力有限，书中缺点和错误在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2010年1月

第一版前言

随着科学技术进步,分析仪器的逐渐普及和仪器分析技术的不断发展更新,仪器分析在经济建设中的作用日渐突出。许多领域的研究越来越依靠仪器分析来完成。同时,现代仪器分析技术的新成就,对农业及生物科学各领域的发展起到了重大的推动作用。为适应农业科学研究的要求,20世纪80年代初,一些高等院校就已经把“现代仪器分析”作为部分专业的必修课或选修课。近年来,“现代仪器分析”技术得到长足的发展,学习本课程的学生数量也有很大的增加,“仪器分析”已逐渐成为“分析化学”的主体。为满足高等农业院校仪器分析课程的教学需要,按照全国高等农业院校“十五”教材规划的要求,由沈阳农业大学、吉林农业大学、莱阳农学院、湖南农业大学、湖北农学院、云南农业大学、甘肃农业大学和上海水产大学八所院校联合编写了本教材。

本教材比较全面地介绍了各种现代仪器分析的基本原理、仪器设备和应用及相关的样品预处理的各种方法。

本课程是一门技术性较强的专业基础课。应着重讲授仪器分析的基本原理、仪器结构与性能、定性定量分析等。要结合高等农业院校的特点和需要,从学为所用和实用出发,注重仪器分析的基本原理及在农业科学各领域的应用,并与农业各专业紧密结合。而且要注意避免与物理、化学不必要的重复。

根据编写院校教师参加审定的教学大纲,本课程的学时数(包括实验部分)为80~100学时,由于各院校仪器设备及其他方面的差异,在学时数上目前尚难统一,各院校在使用本教材时,请酌情增减,或有所侧重。

全书共分十六章。具体章节编写分工如下:周艳明教授第一章、第二章、第五章、第十二章、第十三章;石国荣副教授第三章、第四章;易洪潮副教授第六章、第十五章;赵晓松教授第七章、第八章;张曦教授第九章、第十章;吕海涛教授第十一章;周冬香副教授第十四章;李国琴副教授第十六章。

主编周艳明教授负责全书的组织和统稿;主编赵晓松教授负责第二章、第十四章的审校。

本书由沈阳农业大学教授牛森主审。

由于编者水平有限,缺点错误在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2003年10月

目 录

第二版前言
第一版前言

第一章 绪论	1
第一节 仪器分析与化学分析	1
第二节 仪器分析的内容和方法	2
第三节 分析仪器的组成	3
第四节 仪器分析的基本步骤和方法	5
第五节 仪器分析方法的评价	10
第六节 现代仪器分析在农业现代化和生命科学中的 作用	14
第二章 光谱分析法导论	16
第一节 电磁波的基本性质	16
第二节 光谱产生的原理及光谱法分类	17
第三节 光谱法定量分析基础	21
第四节 光谱分析仪器	23
思考题与习题	24
第三章 紫外-可见光谱法	26
第一节 紫外-可见光谱法的基本原理	26
第二节 紫外-可见光谱仪	31
第三节 紫外-可见光谱分析方法	34
第四节 分析条件的选择	40
第五节 紫外-可见光谱法的应用实例	42
思考题与习题	43
第四章 红外光谱法	44
第一节 红外光谱法的基本原理	44
第二节 红外光谱的特征性及其与分子结构的关系	48
第三节 红外光谱仪	51
第四节 红外光谱法的分析方法	54
第五节 红外光谱法的样品制备	56

第六节 近红外光谱分析法	57
第七节 近红外光谱法的应用实例	63
思考题与习题	64
第五章 分子发光分析法	66
第一节 分子荧光基本原理	66
第二节 荧光光谱仪	69
第三节 荧光光谱分析方法	70
第四节 影响荧光强度的因素	71
第五节 化学发光分析法	73
第六节 分子发光分析法的应用实例	76
思考题与习题	79
第六章 原子发射光谱法	80
第一节 原子发射光谱法的基本原理	80
第二节 原子发射光谱仪	83
第三节 原子发射光谱分析方法	89
第四节 原子发射光谱的干扰效应	92
第五节 原子荧光光谱分析法	93
第六节 原子发射光谱法的应用实例	100
思考题与习题	102
第七章 原子吸收光谱法	103
第一节 原子吸收光谱法的基本原理	103
第二节 原子吸收光谱仪	107
第三节 原子吸收光谱分析方法	113
第四节 原子吸收光谱法的干扰及其抑制	114
第五节 原子吸收光谱法应用实例	118
思考题与习题	120
第八章 色谱法导论	121
第一节 色谱法及分类	121
第二节 色谱法基本原理	122
第三节 色谱流出曲线及有关术语	123
第四节 色谱理论	125
第五节 分离度	129
第六节 色谱的定性、定量方法	130
思考题与习题	133

第九章 气相色谱法	134
第一节 气相色谱仪	134
第二节 气相色谱固定相及其选择	142
第三节 气相色谱法的实验技术.....	147
第四节 气相色谱法应用实例	150
思考题与习题	151
第十章 高效液相色谱法	152
第一节 高效液相色谱固定相和流动相	152
第二节 高效液相色谱的主要类型及选择	155
第三节 高效液相色谱仪	163
第四节 液相色谱分离条件的选择	172
第五节 离子色谱法	174
第六节 高效液相色谱法应用实例	180
思考题与习题	184
第十一章 毛细管电泳	185
第一节 毛细管电泳基本原理	185
第二节 毛细管电泳仪	187
第三节 毛细管电泳方法	190
第四节 毛细管电泳应用实例	193
思考题与习题	195
第十二章 质谱分析法	196
第一节 质谱分析法的原理及基本过程	196
第二节 质谱仪	198
第三节 离子峰的主要类型	205
第四节 有机化合物的裂解规律.....	208
第五节 质谱法应用	210
第六节 色谱-质谱联用技术	213
第七节 电感耦合等离子体-质谱联用	224
第八节 色谱-质谱联用应用实例	226
思考题与习题	231
第十三章 电位分析法	233
第一节 电位分析法基本原理	233
第二节 离子选择性电极的主要类型	235
第三节 直接电位法	244

第四节 电位滴定法	248
第五节 电位分析新技术	251
第六节 电位分析法的应用示例	253
思考题与习题	255
第十四章 核磁共振波谱法	258
第一节 核磁共振基本原理	258
第二节 核磁共振波谱仪	259
第三节 核磁共振谱的特征性和化学结构	261
第四节 ^{13}C 核磁共振谱	263
第五节 核磁共振波谱法应用	265
思考题与习题	267
习题参考答案	268
主要参考文献	270

第一章 绪 论

仪器分析是从分析化学中发展起来的一门学科，不仅是重要的分析测试方法，而且也是强有力的科学研究手段。仪器分析起源于19世纪，在20世纪中叶得到突飞猛进的发展。特别是20世纪中后期开始，随着各种新理论、新方法、新材料的出现，新型分析技术和功能齐全的分析仪器不断涌现并日趋完善，其应用日益广泛。仪器分析发展至今，已形成了其科学的方法体系。在自然科学领域的研究和应用中占有极其重要的地位。

第一节 仪器分析与化学分析

分析化学是研究物质的化学组成，测定有关成分的含量以及测定物质的化学结构的科学。它包括化学分析和仪器分析两大类。化学分析是指利用化学反应及其计量关系来确定被测物质的组成和含量的分析方法，如质量分析法和容量分析法等。仪器分析是以测量物质的物理性质为基础，通过测量能表征物质的某些物理或物理化学性质的物理量来确定其化学组成、含量以及化学结构的分析方法。例如，以物质所发射或吸收光的波长和强度为测量基础的光谱分析法；以样品溶液的电导、电位等电化学量测定为基础的电化学分析法等。由于这类方法通常需要使用专用的仪器，故称之为“仪器分析”。虽然化学分析在常量分析方面还起着无法取代的作用，但随着科学技术的发展，化学分析将仅作为一种分析方法而存在，仪器分析将成为分析化学的主体。现代分析化学即为仪器分析。

仪器分析法与化学分析法相互补充，使分析方法更加完善。某些仪器分析的原理，涉及有关化学分析的基本理论；有的仪器分析方法还必须与试样处理等化学手段相结合才能完成分析的全过程。仪器分析与其他学科相互渗透、相互交叉、有机融合；与仪器分析密切相关的还有化学计量学、生物学、数学、物理学、电子学、自动化及计算机等，因此，仪器分析是物理和化学等多种方法和多学科的组合。

仪器分析与化学分析比较具有如下特点：

(1) 灵敏度高 检出限量可由化学分析的 $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 级降低到仪器分析的 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 至 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以及 $\text{fg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，甚至更低。仪器分析比较适用于微量、痕量和超痕量成分的测定。

(2) 选择性好 由于许多电子仪器对某些物理或物理化学性质的测试，有较高的分辨能力，可以通过选择或调整测试条件，使对共存组分的测定相互间不产生干扰。

(3) 操作简便，分析速度快，自动化程度高 由于分析仪器中引用了物理学、电子学和计算机技术等，使仪器分析从操作条件的控制到分析数据的处理实现了自动化。

(4) 样品用量少，应用范围广泛 化学分析所需样品量大，一般几十克甚至上百克，而仪器分析仅需几十毫克，甚至可以不损坏样品进行直接测定。

(5) 适应性强，应用广泛 仪器分析方法种类较多，方法功能各异，不仅可定性和定

量，还可进行结构状态、空间分布、微观分布等有关特征分析，还可用于化学基础理论研究和物理化学参数的测定。

各类仪器分析方法都有其应用范围和一系列的优越性，但在使用上还有一定的局限性。仪器分析方法是一种相对的分析方法，一般需要用已知组成的标准物质来对照；在进行复杂物质的分析时，往往是综合应用几种方法；相对误差较大；仪器价格比较昂贵。在使用时应根据具体情况，取长补短，互相配合，充分发挥各种方法的优点。

第二节 仪器分析的内容和方法

物理化学的理论证明，物质的物理性质与其化学结构和组成之间有着严格的相关关系，利用这些相关关系，通过测量物质的某些物理参数，即可获得有关物质的化学结构及组成的某些信息。即欲确定物质的某些化学参数，可以不必经过冗长烦琐的化学反应，只要测量某些与其相关的物理性状，再经过相关计算，即可达到目的。而且，几乎物质所有的各种物理性质，都反映了其化学结构和组成的某个方面，都可以作为分析物质的方法依据，构成某些仪器分析的方法。因此，仪器分析方法众多，内容丰富。根据所利用和测量的物理参数不同，仪器分析方法可分为以下几类。

一、光谱分析法

光谱分析法主要是以光的发射、吸收、拉曼散射等作用为基础建立起来的方法，通过检测光谱的波长和强度来进行定性和定量分析，如原子发射光谱法、原子荧光光谱法和原子吸收光谱法；紫外-可见光谱法和分子荧光光谱法、红外光谱法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法等。

二、电化学分析法

电化学分析法是以物质在溶液中和电极上的电化学性质为基础建立起来的一种分析方法。测量时要将试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、电量的变化来对物质进行分析。根据测量参数的不同，可分为电导分析法、电位分析法、电质量分析法、库仑分析法、伏安分析法等。

三、色谱分析法

根据混合物的各组分在互不相溶的两相（固定相和流动相）中吸附能力、分配系数或其他理化性质的差异而建立的分离、测定方法，如气相色谱分析法、液相色谱分析法、薄层色谱分析法、毛细管电泳法、超临界流体色谱法等。

四、质谱分析法

质谱分析法是将物质分子打碎为带正电荷的离子碎片，并在磁场中将各离子碎片按其质

量与电荷之比的大小为序分离开，再分别测定其相对强度的分析方法。质谱分析法有较强的定性分析能力。

五、自动化学分析法

随着仪器分析方法的迅速发展，一些经典的化学分析方法也不断地仪器化，由手工操作变为仪器自动化，但其理论基础仍为化学原理，这类分析方法可称为自动化学分析法。较典型的如基于凯氏定氮原理的自动定氮仪，基于酸碱醇醚洗涤法的纤维素测定仪及基于油重法的粗脂肪测定仪等。

六、其他分析法

除上述方法外，还有利用生物学、动力学、热学、力学、电子学等性质进行测定的仪器分析方法，如免疫分析法、催化动力学分析法、热分析法、中子活化分析法、电泳分析法、电子能谱分析法、超速离心法、电子显微镜法、超速离心法等。

以上各种方法都有一定的适用范围、测定对象和局限性，要根据所测定的目标化合物，结合具体情况，选择合适分析方法，设计最佳测定程序，以获得满意的分析结果。

第三节 分析仪器的组成

分析仪器 (analytical instrument) 是应用物理或物理化学的方法检测与样品的含量或结构相关的物理信号，并转化为样品的化学信号的一种装置或设备。它能提供准确、可靠的化学信息。

1. 分析仪器组成 分析仪器种类繁多，各自原理差异较大，但组成基本一致。一般由信号发生器、检测器、信号读出装置及与其相关联的计算机工作软件组成。

分析仪器中的信号发生器 (signal generator) 能够产生和分析样品待测组分的化学结构或含量相关的信号。它可以是样品本身，如分析天平的信号来源于样品的质量、发射光谱中信号来源于组分的可激发原子或离子，酸度计的信号就是溶液中的氢离子活度。为了获得合适的信号，仪器中需要有一系列配套的部件，如分光光度计的信号发生器包括样品、入射光源和单色器等。

检测器 (detector) 是将某种类型的信号转变为可测定信号的装置，即对信号发生器产生的信号进行检测。检测器由信号传感器 (signal transducer) 和信号处理器 (signal processor) 组成。信号传感器如测量光电效应产生信号的光电倍增管，测量温度变化的热电偶，测量光的折射、旋光等物理性质的装置、电学仪器中测量电位改变的各种电极等。信号处理器通常是将微弱的电信号通过电子线路加以放大，使其适合分析者所需要的输出形式，便于读出或记录。

信号读出装置 (readout device) 将信号处理器放大的信号显示出来，它可以是记录仪、打印机或计算机显示器。现代分析仪器多使用计算机输出打印的数据和表格，各种分析仪器的工作站可以方便地计算和显示样品的色谱图或光谱图，计算标准曲线方程和样品浓度，有

的还可进行统计分析。很多仪器配备的数据库和谱图库可方便地输出待测物质可能的化学结构。

2. 分析仪器的性能指标

(1) 信号与噪声 在仪器分析中,信号定义为分析仪器的响应。理想的情况是仪器仅对待测组分有响应,但由于仪器本身的不足及干扰的存在,分析过程往往会产生信号的波动,即随机噪声。这种随机噪声叠加在响应信号上而增加了信号的不确定性。通常将没有试样时,仪器产生的信号称为本底信号。本底信号主要由随机噪声产生。当试样中无待测组分时,仪器所产生的信号称为空白信号。空白信号与本底信号的不同主要是前者是由于试样中除待测组分外的其他组分的干扰所引起的。

(2) 分辨率 分辨率是衡量仪器分辨干扰信号与组分信号或难分离的两组分信号的能力。不同种类的分析仪器有不同的分辨率定义。例如,光谱类分析仪器的分辨率是指将波长相邻的两条谱线分开的能力;质谱法中把区分两个可分辨质量的能力定义为分辨率。

(3) 稳定性 稳定性是指在规定的时间内,在测量条件不变情况下的仪器稳定状态。可用单位时间内基线漂移的幅度表示。基线漂移指基线随时间的定向缓慢变化。

(4) 响应时间 响应时间是衡量仪器动态特性的参数。它反映了当被测物质参数变化后仪器的输出信号能否及时、准确地变化。它可以用单位时间内检测器对样品信号的采样次数表示,单位是秒或毫秒。

3. 分析仪器中的计算机应用技术 计算机作为分析仪器的一个组成部分,实现了分析仪器的自动控制、数据处理和专家系统与人工智能等。目前各种分析仪器均配置了多功能的计算机工作站,如色谱工作站、光谱工作站等。

(1) 计算机控制下的数据采集 计算机所运行的是数字符号,而在分析仪器中则为模拟信号(电压、电流等),因此,为了将仪器中的各种模拟信号输入到计算机中进行数字化处理,首先必须将模拟量转变为数字量。这种转化是通过称为模-数转换器(analog-digital converter, ADC)来实现的。

(2) 计算机自动控制 当需要由计算机发出指令对仪器进行控制时,则需要通过使用数-模转换器(digital-analog converter, DAC)来实现,即将由计算机发出的数字信号转变成仪器的模拟量。

(3) 计算机数据处理 DAC和ADC涉及的都是硬件问题,计算机数据处理涉及的则是软件问题。数据处理就是根据仪器分析方法的原理,把测定的物理化学性质的量转换为所需要的量,如样品的化学组成、含量或化学结构等信息。分析仪器中的计算机数据处理包括两个方面:一是将数据采集之后,首先需要对数据进行整理以消除随机误差及提高信号的信噪比,并将采样结果按一定的形式显示在计算机屏幕上,如色谱图、光谱图等;二是按设定的规则,采用化学计量学原理,通过程序设计进行计算,给出各种计算结果,如由色谱图数据计算组分的峰面积、含量等。数据处理中经常使用平均、曲线拟合、插值、平滑、求导及多元分析等数学方法。目前常用的化学计量学数学处理方法主要有:主成分回归(PCR)、偏最小二乘法(PLS)、人工神经网络(ANN)和拓扑(topological)等。

化学计量学(chemometrics)是综合使用数学、统计学和计算机科学等方法从化学测量数据中提取信息的一门新兴的交叉学科。该学科可通过对分析检测信号的处理、分析数据的统计检验方法、建立模型等为分析仪器的智能化提供新理论和新方法。化学计量学软件已成

为分析仪器的的重要组成部分。

(4) 专家系统与人工智能 所谓专家系统 (expert system), 是能模拟某个领域内专家的思维过程, 并且能够解决只有人类专家才能解决问题的智能计算机程序系统。它内部存有大量的信息, 通过推理和查证程序为用户提供一个解决问题的合适方案。例如, 液相色谱专家系统, 包括柱系统推荐软件包、色谱条件优化及离线色谱数据计算软件包、基于谱图库的谱图辅助解析的红外光谱解释程序等。

人工智能 (artificial intelligence) 是指计算机通过模拟人类的智慧行为来解决实际问题的能力。例如, 智能系统可自动识别当前的仪器配置, 自动设置和优化分析条件, 可即插即用各种智能附件并自动更新参数。

(5) 网络技术 目前的应用主要表现在仪器故障的网络远程诊断、性能测试与评价、谱图查询解析及资源共享、数据传送。

第四节 仪器分析的基本步骤和方法

仪器分析的基本思路和步骤就是按照分析方法对样品进行处理, 用仪器进行测量, 记录分析测量数据。

一、分析方法

如果把分析仪器比作计算机硬件的话, 分析方法就可比作计算机软件, 没有分析方法就不能进行分析。分析方法是人们通过大量的科学研究和试验验证建立起来的。不同的样品, 分析方法可能不同, 或同一样品, 测定项目不同, 分析方法也可能不同。一般应采用标准的分析方法, 分析方法的标准主要有国际标准方法、国家标准方法、行业标准方法、企业标准方法等。

一个完整的分析方法应包括取样、样品的预处理、仪器测定、数据处理、结果表达、提供分析报告、对结果进行研究和解释等过程。一个好的分析方法应该灵敏度高、检出限低、线性范围宽、选择性好、分析速度快。

分析方法包括样品处理方法和样品测定方法。

二、样品前处理

一个合适的样品前处理方法, 对于后续的仪器分析是很重要的。因为欲测定的众多样品其化学成分极其复杂, 所以需要根据样品的特性来选择样品处理方法及仪器分析条件, 以求最大限度地降低样品基质干扰, 提高检测灵敏度和降低检出限, 提高测试精度和方法的选择性。

样品前处理主要由采样、提取、净化、浓缩和衍生等环节组成。下面以农业、食品、生物、环境样品为例, 简述样品前处理的步骤和方法。

1. 样品的采集、制备

(1) 样品采集 样品的采集是分析测试的第一步, 分析结果的可靠性与样品的采集方法

是否正确直接相关。样品的采集是从大量的分析对象中采集有代表性的分析物料作为分析样品。样品的采集应有代表性，而且采样量应满足测定的精度要求。

样品的采集一般分为三个步骤。由分析对象大批物料的各个部分采集的少量物料称为检样；许多份检样综合在一起称为原始样品；原始样品经过技术处理，再抽取其中的一部分供分析检验的样品称为平均样品（试样）。通过这三个步骤依次获得检样、原始样品和平均样品。

样品采集的一般方法有随机取样和代表性取样两种方法。通常采用随机取样与代表性取样相结合的方式。具体的样品的采集方法，因分析对象的性质不同而异。

(2) 样品制备 样品制备的目的是将采得的原始样品加工成便于后续处理的形态。

子粒样品要干燥、粉碎、过筛；果、蔬样品要切碎、混合、匀浆或研磨等；液态样品要振荡、搅拌、混匀等。

将制备后的样品，采用“四分法”缩分，并编号、记录。用万分之一天平准确称取样品，称样精度要符合测定要求。

2. 样品提取 提取是将试样中的不同成分，采用适当的溶剂和方法，从试样中分离出来。被提取的试样，可以是固体、液体，也可以是半流体。用提取溶剂浸泡固体样品，以提取其中的待测成分，称为浸取。用提取溶剂（常为有机溶剂）提取与之互不相溶或部分相溶的液体样品中的成分（被测物质或杂质），称为萃取。萃取的原理是利用某组分在两种互不相溶的溶剂中的分配系数不同，使其从一种溶剂转移到另一种溶剂中，而与其他组分分离。样品提取要求提取完全，其关键是选择合适的溶剂和方法。

(1) 提取溶剂的正确选择 提取效果取决于溶剂的选择。提取溶剂选择应本着以下原则：对被测物质有最大的溶解度，而对杂质有最小的溶解度；与液体样品原溶剂完全不互溶并能完全分离；低沸点、化学稳定、易回收、低毒、价廉。

根据相似相溶原理，极性溶剂溶解极性物质，非极性溶剂溶解非极性物质。在选择溶剂时，既要注意溶剂本身的性质，又要考虑到样品的状况及特性。要考虑被测成分在提取剂中的溶解度，以选择与其相似极性的提取剂。一般将样品分为脂溶性和水溶性两大类，脂溶性样品通常采用有机溶剂作为提取溶剂，水溶性样品通常采用极性溶剂或含水极性溶剂进行提取。混合溶剂作为提取溶剂，有时要比单一溶剂效果好得多。例如，分析粮食、蔬菜等样品中有机氯农药残留量时，采用的丙酮-石油醚或丙酮-正己烷混合溶剂的提取效果好于单一溶剂。提取剂用量要适当，过少不利于被提取物质的溶解，过多虽有利于提取，但会使提取液浓度过低。一般以提取剂用量为样品体积的5倍为宜。常用溶剂的极性见表10-1。

(2) 提取方法 提取过程主要包括混合、分离、回收三个步骤。混合是将提取剂与固体或液体样品混合，使它们的分子充分接触，于是样品中的待提取物由于在提取剂中有很高的溶解度而转溶到提取剂中；分离是将溶解有待提取物的提取剂与原固体或液体样品分离，使待提取物与原样品脱离；回收是将提取剂回收除去，待提取物与提取剂脱离，完成提取或分离。

样品的提取根据样品的性状、实验目的和实验室条件的不同可采用以下方法。

①溶剂提取法 将待测样品与提取剂装入同一容器中，通过高速的搅拌、匀浆、振荡或加热回流等方式，使提取剂浸入样品组织中，将待测成分提取出来，如捣碎法、匀浆法、振荡法、超声波法和索氏提取法。

②固相萃取法 固相萃取（solid phase extraction, SPE）因其所用萃取剂为特制的

“固态”固定相，相对于用液态萃取剂从液态样品中萃取有效成分的“液-液”萃取（LLE）而言，称为“固相”萃取。具有简单、成本低、环境污染小等优点。主要用于样品的提取、净化和富集。

固相萃取剂的种类与液相色谱的固定相相同，适用于不同的有效成分与杂质的分离。一般是将固相萃取剂装入一个微型层析柱中，称之为固相萃取柱（图 1-1）。较常用的方法是使液体样品溶液通过吸附（萃取）剂，保留其中被测物质，再选用适当强度溶剂冲去杂质，然后用少量溶剂迅速洗脱被测物质，从而达到快速分离净化与浓缩的目的。也可选择性吸附干扰杂质，而让被测物质流出；或同时吸附杂质和被测物质，再使用合适的溶剂选择性洗脱被测物质。

a. 固相萃取柱结构。固相萃取柱由柱管、滤垫和固定相三部分组成，为一次性使用的微型层析柱。柱管由聚丙烯塑料制成，形状如图 1-1 所示。出入口可与注射器针头插口及各种固相萃取装置相配合。滤垫既能起一定过滤作用，也能固定固定相以防其泄漏。滤垫常用聚乙烯烧结制成，某些场合也使用特氟隆或不锈钢片。

固相萃取剂是固相萃取柱的核心部分，最常用的是键合固定相。在形状不规则的孔径约 6nm、直径约 $40\mu\text{m}$ 的硅胶颗粒表面分别键合上各种官能团，形成不同的键合固定相。所用的键合固定相与液相色谱相同。非键合固定相也被广泛使用。

b. 固相萃取的基本步骤。

活化：预清洗柱，用适当溶剂冲洗固相萃取柱，以清除其中固有杂质并起到活化和湿润固定相的作用。不同模式固相萃取柱的活化溶剂不同。

加样：将流体态或溶解后的固态样品提取液注入活化过的固相萃取柱中，利用抽真空或加压使样品液进入固相萃取柱，见图 1-2。通常固相萃取柱将保留样品液中待测组分及某些化学性质类似的其他组分，尽量减少杂质的保留。溶解样品所用溶剂的强度应尽量弱；若样品溶剂过强，样品则不易被固定相保留而会径直穿过固定相流出萃取柱，导致样品丢失和回收率降低。

淋洗：样品进入固相萃取柱，目标化合物被吸附后，注入较弱的溶剂将弱保留干扰物洗掉，弃去。从提高净化效果角度来讲，淋洗剂应尽量强，以洗掉尽量多的杂质；而从提高回收率的角度讲，淋洗剂不应过强，以免洗掉待测组分。一般淋洗剂等于或强于待测样品溶剂，略低于洗脱剂。淋洗剂的种类相似于样品溶剂和洗脱剂。其用量一般在每百毫克固相萃取剂 0.5~0.8mL。

洗脱：注入较强的洗脱剂将目标化合物从吸附剂上洗脱下来，收集待测。洗脱剂的种类与淋洗剂相似，但

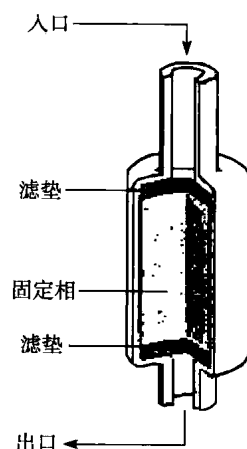


图 1-1 固相萃取柱结构

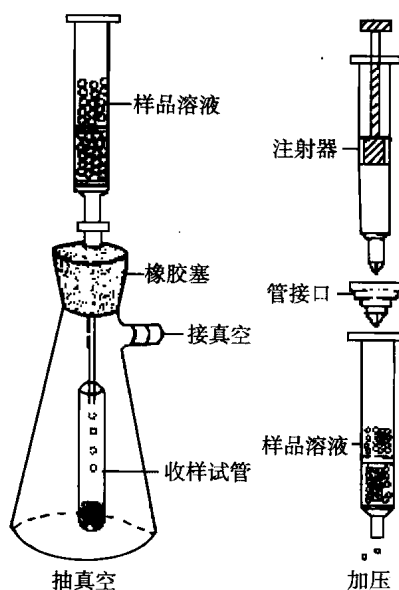


图 1-2 固相萃取操作