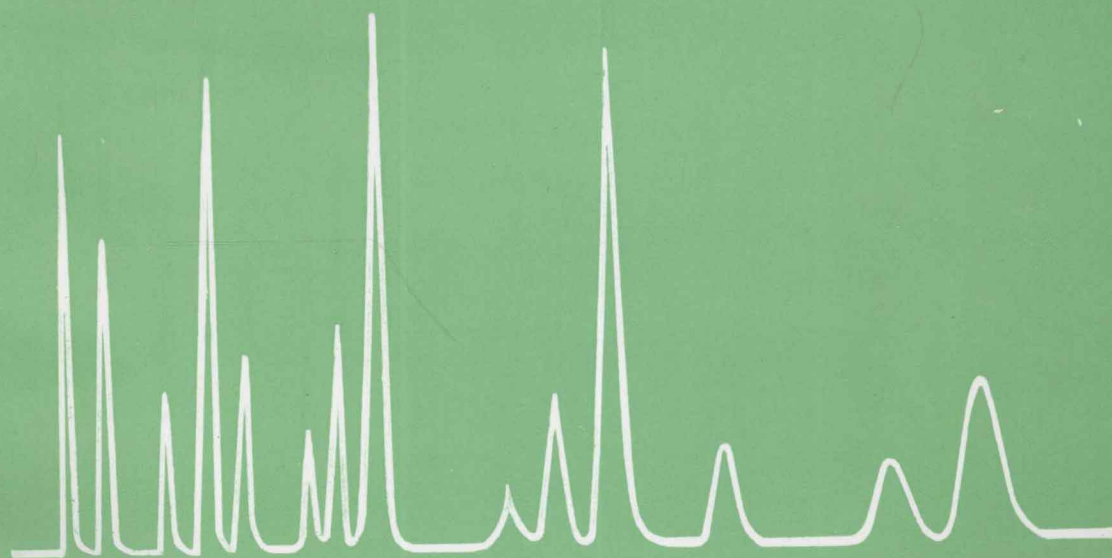


医学高等专科学校教材

仪器分析

(供药学、医学检验、营养与食品卫生、卫生防疫专业用)

主编 朱志国 王世渝



吉林人民出版社

医学高等专科学校教材

仪 器 分 析

(供药学、医学检验、营养与食品卫生、卫生防疫专业用)

主 编

朱志国 王世渝

副主编

(按姓氏笔划排序)

刘伟明 刘巨涛 华瑞年 董顺福



吉林人民出版社

1998年·长春

仪 器 分 析

朱志国 王世渝 主编

吉林人民出版社出版 吉林省新华书店发行
吉林市虹翔印刷厂印刷

787×1092 毫米 16 开本 17 印张 397 千字
1998 年 12 月第 1 版 1998 年 12 月第 1 次印刷
印数:1-3000 册

ISBN7-206-02249-9

G·190 定价:23.80 元

《仪器分析》编者名单

(按姓氏笔划排序)

丁德平(吉林市计量测试技术研究所)

王世渝(北京医学高等专科学校)

王桂贤(空军医学高等专科学校)

王 蓓(北京医学高等专科学校)

刘伟明(空军医学高等专科学校)

刘巨涛(空军医学高等专科学校)

朱志国(空军医学高等专科学校)

华瑞年(空军医学高等专科学校)

陈 雷(空军医学高等专科学校)

赵文秀(空军医学高等专科学校)

韩志萍(北京医学高等专科学校)

韩丽琴(空军医学高等专科学校)

董宏博(空军医学高等专科学校)

董顺福(空军医学高等专科学校)

前 言

近年来仪器分析发展极为迅速,新方法、新技术、新仪器不断涌现,它在生产和现代科学技术各领域中都发挥着重要作用。各种学科的互相渗透促进了科学的发展,仪器分析向医学的渗透是相当广泛和深入的,特别是在药物监测、医学检验、食品质量检查、环境保护、卫生防疫检验、营养保健等方面都大量使用了仪器分析方法;近年来兴起的生命科学研究,也离不开仪器分析,它能为之提供大量的有用信息。仪器分析对医学的重要性,促使医学高等专科学校各专业都纷纷开设了仪器分析课程。由于各专业要求不同,目前还没有一本适应这种情况的仪器分析教材,为此我们编写了这本仪器分析。

本教材是根据医学高等专科学校三年制大专班《仪器分析》教学大纲,由空军医学高等专科学校和北京医学高等专科学校组织有丰富经验的教师共同编写而成,教学时数 70 学时;供药学、医学检验、营养与食品卫生、预防医学等专业使用。

本教材在编写过程中注意了以下几点:

(1)本教材是在总结教学改革实践经验基础上编写的,旨在处理好基础与专业,理论与实践的关系,突出解决实际问题的能力,注意深入浅出,便于自学。

(2)根据适应后续专业课的需要,适应培养应用型人才的需要。编者在取舍内容时,在广泛征求各专业专家、教授意见的基础上,主要考虑到医学高等专科学校设置药学、医学检验、营养与食品卫生、预防医学等专业的特点,尽量统筹兼顾,在众多仪器中精选了各专业常用仪器,共分十二章。包括:电位法及永停滴定法,比色分析法,紫外分光光度法,原子吸收分光光度法,荧光法,红外分光光度法,液相色谱法,气相色谱法,高效液相色谱法,电泳法,流动注射分析;基本上覆盖了各个专业。各校在使用时,可根据实际情况,适当取舍。

(3)本教材对各专业常用的各种仪器分析方法的基本原理、特点、仪器的简单构造、定性、定量方法、使用注意事项等做了简明扼要的阐述。其中所介绍的各类仪器以国产仪器为主。另外,适当介绍了发展中的新技术和新方法。力求在教材中体现思想性、先进性、针对性、科学性、实践性,使之在培养高素质复合型合格医务人才中发挥作用。

本教材中有量、单位和符号采用我国法定计量单位和国家标准。

本教材初稿完成后进行了初审,根据初审意见两校分别进行修改、复审,最后由空军医学高等专科学校朱志国副教授,北京医学高等专科学校王世渝教授统审和定稿。

在编写过程中,得到两校领导的支持和鼓励;空军医学高等专科学校滕振中工程师在百忙之中为本书绘制插图、张家象副教授为本书的编写提出了许多宝贵意见,并对本书进行了认真的审定和修改,在此一并表示感谢。

限于编者学识水平及经验,教材中缺点和错误在所难免,恳请广大师生和读者不吝赐教,以便再版时修正。

编 者

1998 年 12 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 仪器分析的任务和作用	1
第二节 仪器分析的特点	2
第三节 仪器分析方法的分类及其检测极限	3
第四节 仪器分析方法的选择	4
第五节 仪器分析的发展趋势	5
第六节 仪器分析文献	6
一、参考书	6
(一)仪器分析理论书	6
(二)手册	6
(三)丛书	7
二、杂志	7
第二章 电位法及永停滴定法	8
第一节 概述	8
第二节 电位法的基本原理	9
一、化学电池	9
二、指示电极与参比电极	10
(一)指示电极	10
(二)参比电极	11
第三节 直接电位法	12
一、溶液 pH 值的测定	12
(一)玻璃电极	12
(二)测量原理和方法	14
(三)酸度计(pH 计)	15
(四)应用	15
二、其它离子浓度的测定	15
(一)离子选择电极	15
(二)测定方法	19
(三)应用	20
第四节 电位滴定法	20
一、基本原理及仪器装置	20
二、确定化学计量点的方法	21
(一)E-V 曲线法	21
(二) $\Delta E/\Delta V - \bar{V}$ 曲线法	21

(三) $\Delta^2 V / \Delta V^2 - V$ 曲线法	21
三、应用与示例	22
第五节 永停滴定法	22
一、基本原理	22
二、测定方法	24
三、应用与示例	25
思考题	26
习题	26
第三章 比色分析法	27
第一节 概述	27
第二节 基本原理	27
一、光的基本概念	27
二、溶液的颜色和光的选择性吸收	28
三、光的吸收定律	29
(一)朗伯(Lamber)定律	30
(二)比耳(Beer)定律	30
(三)朗伯-比耳(Lamber-Beer)定律	30
(四)吸光系数	31
第三节 比色分析方法及仪器	32
一、目视比色法	32
二、光电比色法	33
三、分光光度法	33
(一)定义	33
(二)仪器	34
(三)比色方法	35
第四节 显色反应及其条件	37
一、选择显色反应的一般标准	37
二、显色反应的类型	37
(一)配合反应	37
(二)氧化还原反应	37
(三)缩合反应	38
(四)重氮化-偶合反应	38
三、常用的显色剂	38
(一)无机显色剂	38
(二)有机显色剂	38
(三)金属离子-配合剂-表面活性剂体系	41
四、显色反应的条件	41
(一)显色剂的用量	41

(二)溶液的酸度	41
(三)显色时间	42
(四)显色温度	42
(五)干扰离子	42
(六)溶剂	42
五、测定条件的选择	42
(一)选择合适波长的入射光	42
(二)控制准确的读数范围	43
(三)选择适当的参比溶液	43
第五节 比色分析的误差	43
一、偏离朗伯-比耳定律的原因	43
(一)单色光不纯引起的偏离	43
(二)溶质和溶剂的性质引起的偏离	43
(三)介质不均匀引起的偏离	43
(四)发生其它化学变化引起的偏离	44
二、仪器误差	44
三、主观误差	45
第六节 比色分析的应用	45
一、铁的测定	45
(一)磺基水杨酸法	45
(二)邻菲罗啉法	46
二、血糖的测定	46
三、咖啡酸的测定	47
思考题	48
习题	48
第四章 紫外分光光度法	49
第一节 概述	49
第二节 紫外光谱	49
一、电磁辐射与电磁波谱	49
(一)电磁波与辐射能	50
(二)电磁波谱	50
二、电子跃迁类型	50
三、紫外光谱的产生	51
四、紫外光谱的特性	52
五、吸光系数	52
(一)摩尔吸光系数	52
(二)百分吸光系数	52
第三节 紫外分光光度计	53

一、主要部件	53
(一)光源	53
(二)单色器	53
(三)吸收池	54
(四)检测器	54
(五)信号处理及显示系统	55
二、紫外分光光度计的光学性能和类型	55
(一)光学性能	55
(二)几种常见的仪器类型	55
第四节 定性定量方法	56
一、定性鉴别与纯度检测	56
(一)纯物质的鉴别	56
(二)纯度检测	57
二、单组分的定量方法	58
三、多组分的定量测定	58
(一)解线性方程组法	59
(二)等吸收点法	59
(三)等吸收双波长消去法	60
(四)倍率减差法	60
(五)三波长法	61
四、导数光谱法	62
第五节 紫外光谱与有机分子结构的关系	62
一、基本概念	62
(一)紫外光谱中的一些常用术语	62
(二)吸收带	63
(三)溶剂效应	63
二、有机化合物的吸收光谱	63
(一)饱和碳氢化合物	63
(二)含孤立助色团和生色团的饱和化合物	64
(三)共轭烯烃	65
(四) α, β 不饱和醛、酮、酸和酯	65
(五)芳香族化合物	65
三、经验规律	68
(一)Woodward - Fieser 规则	68
(二)Scott 规则	71
四、有机化合物结构研究	71
(一)从吸收光谱中初步推定官能团	72
(二)异构体的推定	72
(三)化合物骨架的推定	73

思考题	73
习题	73
第五章 原子吸收分光光度法	75
第一节 概述	75
第二节 基本原理	76
一、原子的能级和能级图	76
二、基态原子数与火焰温度的关系	77
三、共振线和吸收线	78
四、原子吸收线的形状	78
(一)热变宽	79
(二)压力变宽	79
(三)自吸变宽	80
五、原子吸收值与原子浓度的关系	80
第三节 原子吸收分光光度计	82
一、仪器的主要部件	82
(一)光源	82
(二)原子化器	83
(三)分光系统	85
(四)检测系统	85
二、原子吸收分光光度计类型	85
(一)单光束式原子吸收分光光度计	86
(二)双光束式原子吸收分光光度计	86
第四节 干扰及其抑制	87
一、光谱干扰	87
(一)光谱线干扰	87
(二)背景干扰	87
二、物理干扰	87
三、化学干扰	88
第五节 原子吸收分光光度法的应用	89
一、实验技术	89
(一)试样制备	89
(二)分析条件的选择	90
二、定量方法	91
(一)标准曲线法	91
(二)标准加入法	91
(三)内标法	92
三、灵敏度与检出限	92
(一)灵敏度	92

(二)检出限	92
四、应用示例	93
(一)全血中锌的测定	93
(二)汽水中铜的测定	93
(三)人参中铁的测定	93
思考题	94
习题	94
第六章 荧光法	95
第一节 概述	95
第二节 基本原理	95
一、分子荧光的发生过程	95
(一)荧光与磷光	95
(二)激发光谱与荧光光谱	97
二、分子结构与荧光的关系	98
(一)荧光物质的必要条件	98
(二)分子结构与荧光	98
三、影响荧光的外界因素	100
(一)温度	100
(二)溶剂	100
(三)pH 值的影响	100
(四)荧光熄灭剂的影响	101
(五)散射光的干扰	101
(六)激发光源	102
第三节 荧光定量分析	102
一、荧光强度与溶液浓度的关系	102
二、定量分析方法	103
(一)工作曲线法	103
(二)比例法	103
(三)多组分混合物的荧光分析	104
第四节 仪器与技术	104
一、荧光计的主要部件	104
(一)激发光源	104
(二)样品池	104
(三)检测器	104
(四)滤光片和单色器	105
二、荧光计的类型	105
(一)光电荧光计	105
(二)荧光分光光度计	106
三、荧光计的校正	106

(一)灵敏度校正	106
(二)波长校正	106
(三)激发光谱和荧光光谱的校正	107
第五节 应用与示例	107
一、无机化合物的荧光分析	107
二、有机化合物的荧光分析	108
三、应用实例	109
(一)利血平片含量测定	109
(二)粮食中苯并(a)芘的测定	109
(三)维生素 B ₁ 的荧光分析	110
思考题	110
习题	110
第七章 红外分光光度法	112
第一节 概述	112
一、红外光谱	112
二、红外光谱的表示方法	112
三、红外光谱特点	113
第二节 基本原理	113
一、分子的振动能级	113
(一)双原子分子的振动	114
(二)多原子分子的振动	114
二、红外光谱产生的条件	115
三、红外吸收峰的强度	116
四、红外光谱中常用的几个术语	116
(一)基频峰与泛频峰	116
(二)特征峰与相关峰	117
(三)特征区与指纹区	117
第三节 红外光谱与分子结构的关系	117
一、主要基团的红外特征峰	117
(一)烃类	117
(二)含氧化合物	118
(三)含氮化合物	119
二、影响官能团吸收频率的因素	120
(一)内部因素	120
(二)外部因素	121
第四节 红外分光光度计	121
一、主要部件	121
(一)光源	121

(二)色散元件	121
(三)检测器	122
(四)吸收池	122
二、工作原理	122
三、常见仪器的类型	123
(一)棱镜红外分光光度计	123
(二)光栅红外分光光度计	123
(三)干涉调频分光 Fourier 变换红外分光光度计	124
四、仪器的性能指标	124
(一)光谱分辨能力	124
(二)波长或波数的准确性	124
(三)杂散辐射	124
(四)其它性能指标	124
第五节 红外光谱的定性分析	125
一、样品制备技术	125
(一)气体样品	125
(二)液体样品	125
(三)固体样品	125
二、红外光谱解析基本方法	126
(一)红外光谱解析的基本方法	126
(二)光谱解析的注意事项	126
三、光谱解析程序	127
四、红外光谱解析举例	128
第六节 红外光谱定量分析	130
一、固体样品的定量分析	130
二、液体样品的定量分析	130
思考题	130
习题	130
第八章 液相色谱法	133
第一节 概述	133
一、色谱法	133
二、色谱法的分类	133
(一)按两相状态分类	133
(二)按分离机理分类	133
(三)按操作形式分类	134
第二节 柱色谱法	134
一、吸附柱色谱法	134
(一)分离原理	134
(二)吸附剂及其选择	135

(三)流动相及其选择	135
(四)基本操作	136
二、分配柱色谱法	137
(一)分离原理	137
(二)固定相	137
(三)流动相	137
(四)基本操作	137
三、应用与示例	138
第三节 纸色谱法	138
一、基本原理	138
(一) R_f 值与分配系数的关系	139
(二) R_f 值与化学结构的关系	139
二、色谱纸的选择与处理	140
(一)对色谱纸的要求	140
(二)色谱纸的选择	140
(三)色谱纸的处理	141
三、基本操作	141
(一)点样	141
(二)展开	141
(三)显色	142
(四)定性	142
(五)定量	143
四、应用与示例	143
第四节 薄层色谱法	143
一、基本原理	143
二、固定相	144
三、展开剂	144
四、基本操作	144
(一)制板	144
(二)点样	145
(三)展开	145
(四)显色	146
(五)定性	146
(六)定量	147
五、应用与示例	147
第五节 薄层扫描法	149
一、基本原理	149
二、仪器	151
三、定量方法	153

(一)外标一点法	153
(二)外标两点法	153
四、应用与示例	154
思考题	156
习题	156
第九章 气相色谱法	157
第一节 概述	157
一、气相色谱法的分类	157
二、气相色谱法的一般流程	157
三、气相色谱法的特点	158
第二节 基本原理	159
一、色谱图	159
二、差速迁移	161
三、塔板理论	161
(一)基本假设	161
(二)二项式分布	161
(三)正态分布	164
(四)塔板数和塔板高度	165
四、范第姆特(Van Deemter)方程式	166
第三节 色谱柱	168
一、固定液	169
(一)对固定液的要求	169
(二)固定液的分类	169
(三)固定液的选择	169
二、担体(载体)	171
三、色谱柱的制备	172
(一)固定液的涂渍	172
(二)固定相的老化	172
(三)色谱柱的填充	173
四、毛细管色谱柱简介	173
(一)毛细管柱与一般填充柱比较	173
(二)分类	173
第四节 检测器	174
一、热导池检测器	175
(一)测定原理	175
(二)注意事项	176
二、氢焰离子化检测器	176
(一)测定原理	176
(二)注意事项	176

三、电子捕获检测器	177
(一)检测器的结构	177
(二)检测原理	177
第五节 分离条件的选择	178
一、分离度	178
二、分离条件选择	179
(一)色谱柱的选择	179
(二)柱温选择	179
(三)载气的选择	179
(四)其它条件选择	180
第六节 定性与定量分析	180
一、定性分析	180
(一)利用保留值定性	180
(二)两谱联用定性	181
二、定量分析	181
(一)峰面积测量	182
(二)定量方法	182
第七节 应用与示例	185
一、药酒中含醇量的测定	185
二、牛黄解毒片、冠心苏合丸及复方单参片中冰片的含量测定	186
三、尿液中的兴奋剂检测	187
四、血液中乳酸、丙酮酸、琥珀酸含量测定	187
思考题	188
习题	188
第十章 高效液相色谱法	189
第一节 概述	189
一、高效液相色谱法与经典液相色谱法的比较	189
二、高效液相色谱法与气相色谱法的比较	189
第二节 基本原理	190
一、柱内展宽	190
(一)涡流扩散(A)	190
(二)纵向扩散(B)	190
(三)传质阻力(C)	191
二、柱外展宽	192
第三节 固定相与流动相	193
一、固定相	193
(一)液-固吸附色谱法固定相	193
(二)液-液分配色谱法固定相	194

(三)离子交换色谱法固定相	196
(四)空间排阻色谱法固定相	196
二、流动相	197
(一)对流动相的基本要求	197
(二)流动相的选择	197
三、洗脱方式	198
(一)恒组成溶剂洗脱	198
(二)梯度洗脱	198
四、正相色谱与反相色谱	198
(一)正相色谱法	199
(二)反相色谱法	199
第四节 高效液相色谱仪	199
一、高压泵	199
(一)对高压泵的要求	200
(二)高压泵的类型	200
二、进样器	201
(一)隔膜进样器	202
(二)六通进样阀	202
二、色谱柱	202
三、检测器	203
(一)紫外检测器	203
(二)其它检测器	205
第五节 定性、定量分析	207
一、定性分析方法	207
(一)色谱鉴定法	207
(二)化学鉴定法	208
(三)两谱联用	208
二、定量分析方法	208
(一)外标法	208
(二)内标法	208
第六节 应用与示例	209
一、分离分析方法的选择	210
二、应用示例	210
(一)多环芳烃分析	210
(二)罂粟果中主要生物碱的分离	211
(三)血浆中扑热息痛与非那西丁的含量测定	211
(四)红霉素原料药中杂质的检查	212
(五)食品保存剂的分析	213
(六)黄曲霉毒素的分析	213