

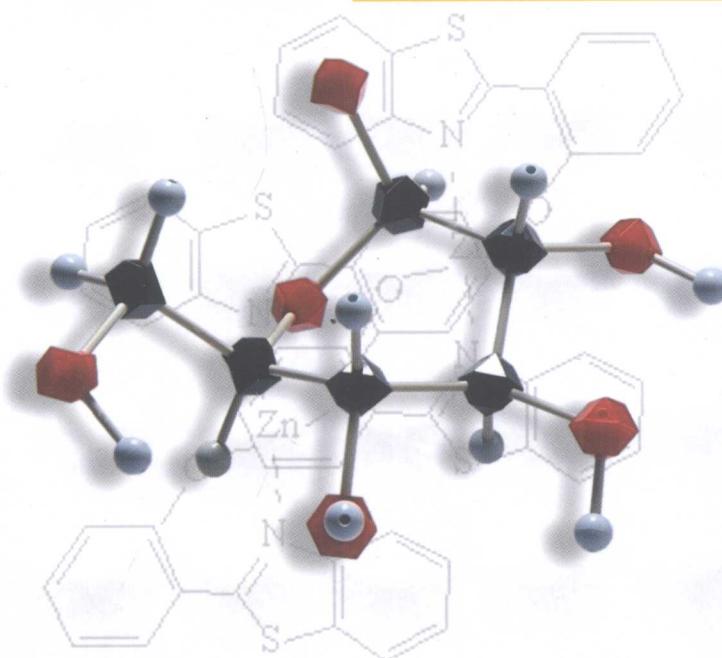
普通高等教育“十二五”规划教材
专业基础课教材系列 药学类、中药学类专业

分析化学

FEN XI HUA XUE

(下册)

池玉梅 吴虹 主编



科学出版社

013032750

065-43

37

V2

普通高等教育“十二五”规划教材

专业基础课教材系列·药学类、中药学类专业

分析化学

(下册)

池玉梅 吴 虹 主编



科学出版社

北京

065-43

37

V2



北航

C1640787

内 容 简 介

全书共分上、下两册，上册包括绪论、分析数据的误差和统计处理、滴定分析概论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法、电位分析法和永停滴定法、分析试样的预处理。下册包括仪器分析导论、光谱分析法概论、紫外-可见分光光度法、红外光谱分析法、原子吸收分光光度法、荧光分析法、色谱法概论、气相色谱法、经典液相色谱法、高效液相色谱法及其他分析方法简介，包括近红外分析法、纳米荧光分析法、电感耦合等离子体光谱法、核磁共振波谱法、质谱法、色谱与质谱联用技术、毛细管电泳分析法。

本书内容简明扼要，图文并茂，重点突出，理论联系实际，符合课程要求。可供医药院校药学、中药学相关专业学生分析化学课程教学使用，也适合化学、食品等其他相关专业，同时也可供相关科研单位或药品食品质量检验部门科研技术人员参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学（下册）/池玉梅，吴虹主编. —北京：科学出版社，2013
(普通高等教育“十二五”规划教材·专业基础课教材系列·药学类、中医学类专业)

ISBN 978-7-03-036678-8

I. ①分… II. ①池… ②吴… III. ①分析化学—高等学校—教材
IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 026795 号

责任编辑：沈力匀 / 责任校对：马英菊
责任印制：吕春珉 / 封面设计：夏 亮

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 3 月第 一 版 开本：787×1092 1/16

2013 年 3 月第一次印刷 印张：22 1/2

字数：540 000

定价：41.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换<新科>)

销售部电话 010-62134988 编辑部电话 010-62135235 (VP04)

版权所有，侵权必究

举报电话：010-64030229；010-64034315；13501151303

《分析化学》

编写委员会

(下册)

主 编 池玉梅 吴 虹

副 主 编 邓海山 李可强 唐 辉 韦国兵

参编人员 (以姓氏笔画排序)

于生 南京中医药大学

邓海山 南京中医药大学

韦国兵 江西中医学院

包贝华 南京中医药大学

池玉梅 南京中医药大学

朱 栋 南京中医药大学

李可强 辽宁公安司法管理干部学院

吴 虹 安徽中医学院

张珍英 广东药学院

陈 洁 北京中医药大学东方学院

汪电雷 安徽中医学院

周 安 安徽中医学院

杨 蕾 南京中医药大学翰林学院

姚卫峰 南京中医药大学

唐 辉 石河子大学

曹雨诞 南京中医药大学

康 安 南京中医药大学

程旺兴 安徽中医学院

廖夫生 江西中医学院

韩疏影 南京中医药大学

前　　言

“分析化学”是药学、中医学专业学生的一门专业基础课，目的是使学生掌握分析方法的基本理论和基础知识、树立正确的量的概念，掌握各种基本的近现代基于物理或物理化学原理的分离、分析方法的基本理论和操作技能，熟悉仪器分析含量测定的方法，了解分析测定化合物结构的一般方法，并结合实验，使学生具有初步分析问题、解决问题的能力，严肃认真和实事求是的科学态度，为继续学习后续课程打下良好的基础。

随着高等学校教学改革的深入发展，学生在教学活动中的主体地位日益受到重视。教学过程不是由教师简单地将知识传递给学生，而应由学生自主构建知识体系的教育理念已被广泛接受。有鉴于此，本书在各章开头精心选择真实的应用示例创设情境，继而引出相关问题。知识线索的展开伴随着一系列问题的解决，使学生在自主探究的过程中完成对新知识意义的构建，从而在掌握有关知识点的同时，能够建立本学科的思维方式，培养独立分析问题和解决问题的能力，得到全面的发展和进步。

书中对主要分析形式采用了图文并茂的方式，并附有本章小结及思考题与习题，方便自学、复习与练习。

本书的编写成员来自国内多所高校，均是工作在分析化学教学和科研一线的教师，具有较高的学术水平和丰富的教学实践经验。

本书由池玉梅策划主编。参加上册编写的有：池玉梅（第1章），唐辉、姚卫峰（第2章），陈洁、杨蕾（第3章），程旺兴、薛璇（第4章），张珍英（第5章），李可强、包贝华（第6章），邓海山（第7章），曹雨诞（第8章），韦国兵、廖夫生（第9章），康安、朱栋（第10章）；参加下册编写的有：池玉梅（第1章），池玉梅、于生（第2章），邓海山、杨蕾（第3章），曹雨诞、于生（第4章），程旺兴（第5章），唐辉（第6章），汪电雷、周安、韩疏影（第7章），陈洁、韩疏影（第8章），李可强、康安（第9章），姚卫峰、韩疏影（第10章），邓海山、朱栋、包贝华、韦国兵、廖夫生、张珍英、吴虹（第11章）。全书由池玉梅统稿，由曹雨诞、邓海山校对。

在本书的编写过程中，编者参阅了相关书籍和资料，在此向作者表示深深的谢意。科学出版社的编辑们为本书的出版做了大量细致的编辑工作，在此对他们致以衷心的感谢。

本书由江苏高校优势学科建设工程项目（PAPD，ysxk-2010）、南京中医药大学中药学一级重点学科开放课题资助。

由于编写时间仓促，编者水平有限，书中难免存在错误与不足之处，敬请指正。

目 录

前言

| | |
|-----------------------------|----|
| 第1章 仪器分析导论 | 1 |
| 1.1 仪器分析法的类型 | 1 |
| 1.2 分析仪器的基本组成 | 3 |
| 1.3 仪器分析的定量方法 | 4 |
| 1.3.1 定量分析的基本依据 | 4 |
| 1.3.2 定量分析基本方法 | 4 |
| 1.3.3 常见的定量分析方法 | 5 |
| 1.3.4 分析方法的主要性能指标 | 7 |
| 1.4 仪器分析法的特点与发展趋势 | 9 |
| 1.4.1 仪器分析法的特点 | 9 |
| 1.4.2 仪器分析法的发展趋势 | 9 |
| 第2章 光谱分析法概论 | 11 |
| 2.1 电磁辐射及其与物质的相互作用 | 11 |
| 2.1.1 电磁辐射和电磁波谱 | 11 |
| 2.1.2 电磁辐射与物质相互作用 | 13 |
| 2.1.3 可见光与物质的相互作用 | 13 |
| 2.2 光谱分析法的类型 | 14 |
| 2.2.1 光谱法与非光谱法 | 14 |
| 2.2.2 原子光谱法与分子光谱法 | 14 |
| 2.2.3 吸收光谱法与发射光谱法 | 16 |
| 2.2.4 其他方法 | 19 |
| 2.3 分光光度计 | 19 |
| 2.3.1 辐射源 | 20 |
| 2.3.2 单色器 | 20 |
| 2.3.3 样品池 | 22 |
| 2.3.4 检测器 | 22 |
| 2.4 光吸收定律 | 22 |
| 2.4.1 光吸收的表示 | 22 |
| 2.4.2 Lambert-Beer 定律 | 23 |
| 2.4.3 透光率测量误差 | 24 |
| 2.5 发展概况 | 25 |

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| 本章小结 | 26 |
| 思考题与习题 | 28 |
| 第3章 紫外-可见分光光度法 | 29 |
| 3.1 基本原理 | 29 |
| 3.1.1 电子跃迁类型 | 29 |
| 3.1.2 常用术语 | 31 |
| 3.1.3 吸收带 | 33 |
| 3.1.4 影响吸收带的主要因素 | 35 |
| 3.2 紫外-可见分光光度计 | 37 |
| 3.2.1 主要部件 | 37 |
| 3.2.2 分光光度计的光学性能与类型 | 40 |
| 3.2.3 分光光度计的校正 | 42 |
| 3.3 测量条件的选择 | 43 |
| 3.3.1 偏离 Lambert-Beer 定律的因素 | 43 |
| 3.3.2 显色反应及显色条件的选择 | 46 |
| 3.3.3 测量条件的选择 | 49 |
| 3.4 分析方法 | 52 |
| 3.4.1 定性分析 | 52 |
| 3.4.2 定量分析 | 54 |
| 3.4.3 结构分析 | 58 |
| 3.5 应用与示例 | 60 |
| 3.5.1 定性分析 | 60 |
| 3.5.2 定量分析 | 61 |
| 3.5.3 结构分析 | 62 |
| 3.5.4 其他应用 | 62 |
| 本章小结 | 64 |
| 思考题与习题 | 66 |
| 第4章 红外光谱分析法 | 69 |
| 4.1 基本概念 | 69 |
| 4.2 基本原理 | 71 |
| 4.2.1 红外光谱的产生 | 71 |
| 4.2.2 产生红外光谱的条件 | 75 |
| 4.2.3 吸收峰 | 76 |
| 4.2.4 吸收峰的位置 | 78 |
| 4.2.5 吸收峰的强度 | 83 |
| 4.2.6 典型光谱 | 85 |
| 4.3 红外分光光度计及制样 | 94 |
| 4.3.1 光栅型红外光度计 | 95 |

| | |
|-------------------------------|------------|
| 4.3.2 干涉分光型红外光谱仪(FT-IR) | 96 |
| 4.3.3 仪器性能 | 97 |
| 4.3.4 制样方法 | 98 |
| 4.4 分析方法 | 99 |
| 4.4.1 定性分析 | 99 |
| 4.4.2 定量分析 | 100 |
| 4.4.3 结构分析 | 100 |
| 4.5 应用与示例 | 104 |
| 本章小结 | 105 |
| 思考题与习题 | 107 |
| 第5章 原子吸收分光光度法 | 109 |
| 5.1 基本原理 | 109 |
| 5.1.1 原子吸收线的产生 | 109 |
| 5.1.2 原子吸收线的轮廓 | 110 |
| 5.1.3 影响吸收线轮廓的因素 | 111 |
| 5.1.4 原子吸收法定量依据 | 112 |
| 5.2 原子吸收分光光度计 | 114 |
| 5.2.1 仪器组成 | 114 |
| 5.2.2 主要部件 | 114 |
| 5.2.3 原子吸收分光光度计类型 | 119 |
| 5.3 干扰及分析条件的选择 | 120 |
| 5.3.1 干扰及其抑制 | 120 |
| 5.3.2 测定条件的选择 | 123 |
| 5.4 分析方法 | 124 |
| 5.4.1 样品的处理 | 124 |
| 5.4.2 定量分析方法 | 125 |
| 5.4.3 分析方法的评价 | 126 |
| 5.5 应用与示例 | 126 |
| 本章小结 | 127 |
| 思考题与习题 | 128 |
| 第6章 荧光分析法 | 130 |
| 6.1 基本原理 | 130 |
| 6.1.1 分子荧光的产生 | 130 |
| 6.1.2 荧光光谱的特征 | 133 |
| 6.1.3 影响荧光强度的因素 | 135 |
| 6.2 荧光分光光度计 | 140 |
| 6.2.1 主要部件 | 140 |
| 6.2.2 仪器的校正 | 141 |

| | |
|----------------------------|------------|
| 6.3 分析方法 | 142 |
| 6.3.1 荧光强度与荧光物质浓度的关系 | 142 |
| 6.3.2 定量分析方法 | 143 |
| 6.3.3 荧光分析新技术简单介绍 | 143 |
| 6.4 应用与示例 | 145 |
| 6.4.1 无机离子的测定 | 145 |
| 6.4.2 有机化合物的测定 | 145 |
| 本章小结 | 146 |
| 思考题与习题 | 147 |
| 第7章 色谱法概论 | 148 |
| 7.1 色谱法的分类 | 148 |
| 7.2 色谱法基本概念 | 150 |
| 7.2.1 色谱过程 | 150 |
| 7.2.2 色谱行为参数 | 151 |
| 7.2.3 基础型色谱分离机制 | 152 |
| 7.2.4 常用术语 | 154 |
| 7.3 色谱法基本理论 | 158 |
| 7.3.1 两组分分离的必要条件 | 158 |
| 7.3.2 等温线 | 158 |
| 7.3.3 塔板理论 | 160 |
| 7.3.4 速率理论 | 163 |
| 7.3.5 色谱分离方程式 | 167 |
| 7.4 色谱定量分析方法 | 168 |
| 7.5 色谱法的发展趋势 | 170 |
| 本章小结 | 171 |
| 思考题与习题 | 173 |
| 第8章 气相色谱法 | 175 |
| 8.1 气相色谱法类型 | 175 |
| 8.1.1 气相色谱法特点 | 175 |
| 8.1.2 气相色谱法类型 | 176 |
| 8.1.3 气相色谱法一般流程 | 176 |
| 8.2 气相色谱法固定相及色谱柱 | 177 |
| 8.2.1 气固色谱固定相 | 177 |
| 8.2.2 气液色谱固定相 | 177 |
| 8.2.3 气相色谱柱 | 181 |
| 8.3 气相色谱仪 | 183 |
| 8.3.1 气相色谱仪的组成 | 183 |
| 8.3.2 主要部件及功能 | 183 |

| | |
|-----------------------------|------------|
| 8.3.3 检测器 | 185 |
| 8.4 气相色谱条件的选择 | 191 |
| 8.4.1 条件选择依据 | 191 |
| 8.4.2 实验条件选择 | 191 |
| 8.5 应用与示例 | 193 |
| 8.5.1 定性分析 | 193 |
| 8.5.2 定量分析 | 195 |
| 8.5.3 应用示例 | 197 |
| 本章小结 | 198 |
| 思考题与习题 | 199 |
| 第 9 章 经典液相色谱法 | 200 |
| 9.1 液相色谱法类型 | 200 |
| 9.2 液相色谱的固定相和流动相 | 200 |
| 9.2.1 吸附色谱的固定相和流动相 | 200 |
| 9.2.2 分配色谱的固定相和流动相 | 205 |
| 9.2.3 离子交换色谱法的固定相和流动相 | 206 |
| 9.2.4 空间排阻色谱法 | 208 |
| 9.3 经典液相柱色谱法 | 211 |
| 9.3.1 硅胶吸附柱色谱 | 211 |
| 9.3.2 聚酰胺柱色谱法 | 212 |
| 9.3.3 离子交换柱色谱法 | 213 |
| 9.3.4 凝胶柱色谱法 | 214 |
| 9.4 平面色谱法 | 214 |
| 9.4.1 平面色谱法的定性参数 | 214 |
| 9.4.2 薄层色谱法 | 216 |
| 9.4.3 高效薄层色谱法简介 | 223 |
| 9.4.4 纸色谱法 | 224 |
| 9.5 薄层扫描法简介 | 226 |
| 9.5.1 基本原理 | 226 |
| 9.5.2 扫描条件的选择 | 228 |
| 9.5.3 定量分析方法 | 228 |
| 本章小结 | 230 |
| 思考题与习题 | 231 |
| 第 10 章 高效液相色谱法 | 233 |
| 10.1 高效液相色谱法类型 | 233 |
| 10.1.1 高效液相色谱法特点 | 233 |
| 10.1.2 高效液相色谱法类型 | 234 |
| 10.2 常用固定相与流动相 | 236 |

| | |
|--------------------------------|------------|
| 10.2.1 常用固定相及其选择 | 236 |
| 10.2.2 常用流动相及其选择 | 238 |
| 10.3 高效液相色谱仪 | 239 |
| 10.3.1 高效液相色谱仪的组成 | 239 |
| 10.3.2 主要部件及功能 | 239 |
| 10.3.3 常用检测器 | 245 |
| 10.4 高效液相色谱条件选择 | 249 |
| 10.4.1 提高柱效的方法 | 249 |
| 10.4.2 改善分离度的方法 | 250 |
| 10.5 应用与示例 | 251 |
| 10.5.1 定性鉴别 | 251 |
| 10.5.2 定量分析 | 252 |
| 10.5.3 应用示例 | 253 |
| 10.6 与 HPLC 相关的其他液相色谱法简介 | 254 |
| 10.6.1 超高效液相色谱简介 | 254 |
| 10.6.2 联用技术简介 | 255 |
| 本章小结 | 256 |
| 思考题与习题 | 257 |
| 第 11 章 其他分析方法简介 | 259 |
| 11.1 近红外光谱法 | 259 |
| 11.1.1 基本原理 | 259 |
| 11.1.2 近红外光谱仪 | 261 |
| 11.1.3 分析方法及其应用 | 263 |
| 11.2 纳米荧光分析法 | 265 |
| 11.2.1 荧光纳米粒子 | 265 |
| 11.2.2 荧光纳米粒子的性能及制备 | 265 |
| 11.2.3 纳米荧光分析法及其应用 | 269 |
| 11.3 电感耦合等离子体原子发射光谱法 | 270 |
| 11.3.1 基本原理 | 271 |
| 11.3.2 仪器组成 | 273 |
| 11.3.3 电感耦合等离子体质谱法简介 | 276 |
| 11.3.4 分析方法 | 276 |
| 11.3.5 应用与示例 | 277 |
| 11.4 核磁共振波谱法 | 277 |
| 11.4.1 基本原理 | 278 |
| 11.4.2 核磁共振波谱仪 | 289 |
| 11.4.3 氢谱的解析方法 | 290 |
| 11.4.4 核磁共振碳谱简介 | 292 |

| | |
|----------------------------|-----|
| 11.5 质谱法 | 295 |
| 11.5.1 发展概况 | 296 |
| 11.5.2 基本原理 | 296 |
| 11.5.3 基本有机化合物裂解特征 | 302 |
| 11.5.4 质谱仪及其原理 | 305 |
| 11.5.5 质谱法的应用 | 310 |
| 11.6 色谱-质谱联用技术 | 311 |
| 11.6.1 气相色谱-质谱联用技术 | 311 |
| 11.6.2 高效液相色谱-质谱联用技术 | 318 |
| 11.6.3 毛细管电泳-质谱联用技术 | 321 |
| 11.7 毛细管电泳法 | 322 |
| 11.7.1 发展概况 | 323 |
| 11.7.2 基本原理 | 323 |
| 11.7.3 毛细管电泳仪 | 327 |
| 11.7.4 分离模式及分离条件的选择 | 329 |
| 11.7.5 应用与示例 | 331 |
| 主要参考文献 | 333 |
| 附录 | 335 |
| 附录 1 主要基团的红外特征吸收峰 | 335 |
| 附录 2 气相色谱法固定液 | 338 |
| 附录 3 液相色谱用表 | 340 |
| 附录 4 各类质子的化学位移 | 341 |
| 附录 5 质谱中常见的中性碎片与碎片离子 | 342 |

第1章 仪器分析导论

仪器分析 (instrumental analysis) 是化学学科的一个重要分支, 是分析化学的组成部分之一。相对于发展较早的、经典的、基于化学反应及其计量关系的化学分析法 (chemical analysis) 而言, 仪器分析法是指采用比较复杂或特殊的精密仪器设备, 通过测量物质的某些物理或物理化学性质的参数及其变化来获取物质的化学组成、成分含量和化学结构等信息的一类方法。

仪器分析自 20 世纪 30 年代后期问世以来, 不断丰富着分析化学的内涵并使分析化学发生了一系列根本性的变化。随着科技的发展和社会的进步, 现代分析仪器的更新换代和仪器分析新方法、新技术的不断创新与应用, 使仪器分析在研究和解决化学、材料、生命等科学领域的理论和实际问题中的地位日趋重要, 发挥着不可替代的作用, 已成为当今天人类各大领域研究、生产、监控的必备手段。

1.1 仪器分析法的类型

现代仪器分析涉及的范围很广, 所包括的分析方法很多。每一种分析方法所依据的原理不同, 所测量的物理量不同, 操作过程及应用情况也不尽相同。表 1-1 为常见仪器分析法。

表 1-1 常见仪器分析法一览表

| 方法类型 | | 应用 | |
|--------|----------|--------------------|------------------------|
| 电化学分析法 | 电位分析法 | | 定量 |
| | 伏安分析法 | | 定性、定量 |
| | 电导分析法 | | 定量 |
| | 电解分析法 | | 定量 |
| | 电化学传感器 | | 定性、定量 |
| 光学分析法 | 光谱分析法 | 原子光谱法 | 定性、定量 |
| | | 分子光谱法 | 发射或吸收光谱法 定性、定量、结构分析 |
| | 非光谱分析法 | 折射、反射、衍射、散射、干涉及偏振等 | 定性、定量 |
| 色谱分析法 | 气相色谱法 | 气相色谱法 | 定性、定量 |
| | 液相色谱法 | 高效液相色谱法 | |
| | | 超高效液相色谱法 | |
| | | 薄层色谱法 | 定性、半定量 |
| | 纸色谱法 | | |
| | 电色谱法 | 毛细管电泳法 | 定性、定量 |
| | 超临界流体色谱法 | | 定性、定量 |

续表

| 方法类型 | | 应用 |
|----------|-----------|------------|
| 质谱分析法 | 无机质谱法 | 定性、定量、结构分析 |
| | 有机质谱法 | |
| 色谱-质谱联用法 | 气-质联用法 | 定性、定量、结构分析 |
| | 液-质联用法 | |
| | 电色谱-质谱联用法 | |
| 热分析法 | 热重分析法 | 定性、定量、结构分析 |
| | 差热分析法 | |
| | 测温滴定法 | 定性、定量 |
| 放射化学分析法 | | 定性、定量、结构分析 |

1. 光学分析法

光学分析法 (optical analysis) 是基于人们对物质的光特性的认识而发展起来的一类分析方法。通常根据物质与电磁辐射相互作用产生的信号是否涉及能级跃迁，将光学分析法分为光谱分析法 (spectrometry) 和非光谱分析法 (non-spectrometry) 两大类。

光谱分析法依据物质与电磁辐射相互作用后，引起能级跃迁产生辐射信号进行分析。测量辐射波长可以进行物质的定性分析，测量辐射强度可以进行物质的定量分析。按辐射作用的本质，将光谱分析法分为原子光谱法 (atomic spectrometry) 和分子光谱法 (molecular spectrometry)。按辐射能量传递的方式，又将光谱分析法分为发射光谱法 (emission spectrometry)、吸收光谱法 (absorption spectrometry)、荧光光谱法 (fluorescence spectrometry)、拉曼光谱法 (Raman spectrometry) 等。

非光谱法依据物质与电磁辐射相互作用后，不涉及能级跃迁而进行分析。如折射、反射、衍射、色散、散射、干涉及偏振等。

2. 电分析化学法

电分析化学 (electroanalytical chemistry) 法是利用物质的电化学性质发展起来的一类分析方法。从采用电解法测定铜含量的电重量分析法 (electrogravimetry)，经过将物质的电化学性质与容量分析法 (volumetric analysis) 结合后产生的电容量分析法，即电位滴定法 (potentiometric titration)，而后发展出极谱分析法 (polarography) 和库仑分析法 (coulometry)。

现代电分析化学法根据物质在溶液中的电化学性质及其变化进行分析，依据测量的参数，电分析化学法有电位分析法 (potentiometry)、伏安分析法 (voltammetry)、库仑分析法 (coulometry)、电导分析法 (conductometry) 等。电化学生物传感器 (electrochemical biosensor)、化学修饰电极 (chemically modified electrode)、超微电极 (ultramicroelectrode) 等是电分析化学十分活跃的研究领域。

3. 色谱分析法

色谱分析法 (chromatography) 是基于物质在两相 (固定相和流动相) 间相对运动的行为差异进行混合物分离的分析方法。1906 年俄国植物学家茨维特发现色谱现象，并研究奠定了色谱分析法基础。20 世纪 30 年代离子交换合成树脂的问世提高了色谱分离技术。20 世纪 50 年代，人们融合色谱分离方法和各种检测系统，设计和制造了大型色谱分析仪。

色谱分析法尤其适合于对结构和性质十分相似的化合物的快速高效分离分析。根据流动相和固定相的分子聚集状态，有气相色谱法 (gas chromatography)、液相色谱法 (liquid chromatography) 外，尚有超临界流体色谱法 (supercritical fluid chromatography)、电色谱法 (electric chromatography) 等。当前，对复杂样品组成的分析、结构和功能多模式的多柱色谱以及基于联用技术的多维分析是色谱分析法的研究热点。

4. 质谱分析法

质谱分析法 (mass spectrometry) 是根据碎片离子 (fragment ion) 或分子离子 (molecular ion) 的质量与电荷的比值，即质荷比 (mass-to-charge ratio, m/z) 来进行分析的方法。质谱法与色谱法、光谱法、生物技术的联用形成了分析仪器自动化、微型化、特征化、传感化和仿生化的趋势。

5. 热分析法

热分析法 (thermal analysis) 是通过测定物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的变化来进行分析的方法。热分析法可用于成分分析、热力学分析和化学反应机理研究等。

1.2 分析仪器的基本组成

从广义上讲，分析仪器的作用是把通常不能被人直接检测或理解的信号转变成可以被人检测或理解的形式。因此，可以认为分析仪器是被研究体系和科学工作者之间的通信器件。

不同的分析方法对应于不同的分析仪器。但不管它们的复杂程度如何，分析仪器一般均含有三个基本部分，即信号发生器、输入换能器或检测器、信号处理与输出换能器 (显示器)，如图 1-1 所示。

(1) 信号发生器，其功能是从试样组分产生分析信号。有时，试样本身就是信号发生器。但是，在许多仪器中，信号发生器则比较复杂，如紫外分光光度计 (UV spectrophotometer) 的信号发生器，除了试样以外，还需由紫外辐射源、单色器、光束切光器等组成。

(2) 检测器 (detector)，是将一种类型的信号转变成另一种类型的信号的器件。如在分光光度计 (spectrophotometer) 中的光电倍增管 (photomultiplier)，是将光能转变成电能的元件。

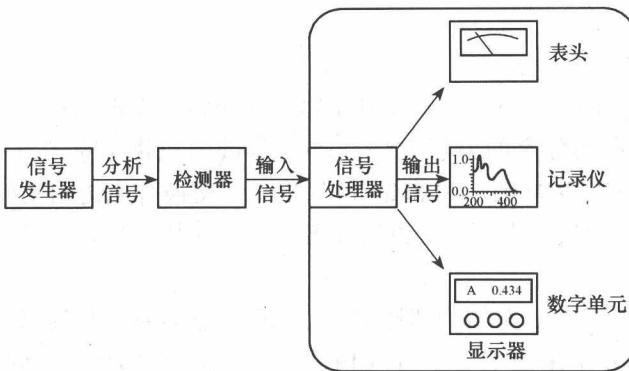


图 1-1 分析仪器的基本组成

(3) 信号处理与输出装置。信号处理器是对检测器输出的信号进行加工的器件。如对电信号进行放大、衰减、积分、微分、相加、差减等，也可通过整流使交流信号转变为直流信号（或反之）。输出装置则将处理器输出的放大信号转变成一种可以被人读取的信号，其形式有表头、记录仪、示波器、指针或标尺和数字器件等。

1.3 仪器分析的定量方法

各类分析仪器的分析原理不同，进行定性分析、结构分析的方式、方法不尽相同，但定量分析的处理方法则存在共性。

1.3.1 定量分析的基本依据

大多数仪器分析法的定量分析都需要与待测组分（analytes）相同的标准试样（standard sample），即纯物质进行校正（calibration），建立测定的响应信号（response signal）与待测组分的量之间的关系。其中，所用的标准试样通常称为对照品（reference substance）。一般而言，响应信号（S）与待测组分的浓度（concentration）或含量（content）呈线性（linear）关系，即

$$S = Kc + b \quad (1-1)$$

式(1-1)是仪器定量分析的基础。K一般为仪器条件常数，通常 $b=0$ ，则

$$S = Kc \quad (1-2)$$

1.3.2 定量分析基本方法

1. 标准曲线法

标准曲线法（standard curve method）也称工作曲线法（working curve method）或校正曲线法（calibration curve method），是常用的仪器分析校正方法，也是仪器分析定量方法的基础，该法适用范围最广。

1) 操作过程

首先用对照品配制一系列浓度的对照品溶液，依次测试对照品溶液，绘制相应的

S - c 曲线（图 1-2）或计算回归方程 $S=Kc+b$ 及相关系数（correlation coefficient, r ）；然后在相同条件下测定试样中待测组分的响应信号，根据线性响应关系，可从标准曲线（standard curve）上找到或由回归方程（regression equation）计算得到待测组分对应的浓度或含量。

2) 使用要求

- (1) 绘制标准曲线至少需 5 个点，即至少需配制 5 个浓度的对照品溶液。
- (2) 待测组分的浓度或含量应在标准曲线的线性范围之内。
- (3) 绘制标准曲线的条件与测定试样的条件需一致。
- (4) 在一定时间段内标准曲线或回归方程可重复使用。

2. 外标法

外标法（external standard method）是以待测组分的纯物质作参比物（reference substance），根据响应信号与它们的参比物量、试样量的函数关系而进行定量分析的方法。一般习惯地将最基本型的标准曲线法称为外标法。

3. 内标法

内标法（internal standard method）是在试样和各含量不同的系列对照品溶液中，分别加入试样中不存在的一定量的某物质，即称为内标（internal standard）。测试含内标的待测试样溶液，依据待测组分和内标的响应信号比 S_i/S_s 与待测组分浓度或含量的函数关系而进行定量分析的方法。

不难看出，内标法实际上是外标法的一种改进。在内标法的测定过程中，即使影响响应的一个或几个参数发生了变化，由于内标和待测组分受到同等的影响，响应信号比仍取决于待测组分的量。因此，根据式 (1-1)，有

$$\frac{S_i}{S_s} = Kc + b \quad (1-3)$$

使用内标法时，正确选择内标的类型及浓度十分重要。一般要求，内标物在物理和化学性质上要类似于待测组分，其信号既不能干扰待测组分，又不被试样中其他组分干扰，并且具有易于测量的信号。为了减小计算响应信号比时的误差，一般设置内标浓度的方法是：以待测组分的中浓度所产生的信号为依据。

在影响响应信号参数较多的仪器分析方法中，为了获得精确的结果，宜采用内标法，如气相色谱法和发射光谱法等。

1.3.3 常见的定量分析方法

仪器定量分析的方法，除上述基本方法外，尚常见采用以下几种方法。

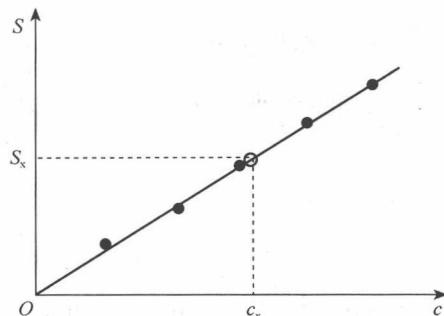


图 1-2 S - c 标准曲线