



全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教学指导委员会审定

现代农业仪器分析

周艳明 赵晓松 主编



中国农业出版社

全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教学指导委员会审定

现代农业仪器分析

周艳明 赵晓松 主编

中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

现代农业仪器分析 / 周艳明, 赵晓松主编. —北京:
中国农业出版社, 2003.12
全国高等农业院校教材
ISBN 7-109-08556-2

I. 现... II. ①周...②赵... III. 农业科学仪器—仪
器分析—高等学校—教材 IV. TH79

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 107029 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 100026)
出版人: 傅玉祥
责任编辑 郑剑玲

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 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

开本: 787mm×960mm 1/16 印张: 19

字数: 337 千字

定价: 25.30 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

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

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 现代仪器分析在农业现代化中的作用	4
第二章 样品处理	6
第一节 概述	6
第二节 样品采集、制备及保存	7
第三节 样品提取	8
第四节 样品净化	16
第五节 样品浓缩	17
第六节 样品衍生化	18
思考题与习题	18
第三章 光学分析法导论	19
第一节 电磁辐射的基本性质	19
第二节 光与物质的相互作用	21
第三节 光谱产生的原理及光谱法分类	22
思考题与习题	25
第四章 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-可见光谱法的定量分析方法	35
第三节 紫外-可见光谱仪	45
第四节 紫外-可见光谱法在农业上的应用	49
思考题与习题	51
第五章 红外吸收光谱法	53
第一节 红外光谱法的基本原理	53
第二节 红外吸收光谱的特征性及其与分子结构的关系	58

第三节 红外光谱法的定性、定量分析方法	61
第四节 红外光谱法样品的制备	64
第五节 红外光谱仪	65
第六节 红外吸收光谱法在农业中的应用	68
思考题与习题	70
第六章 分子发射光谱法	72
第一节 分子发光的基本原理	72
第二节 分子荧光定量分析	77
第三节 荧光光谱仪	79
第四节 荧光光谱法的特点及干扰因素	80
第五节 荧光光谱法在农业上的应用	82
思考题与习题	83
第七章 原子发射光谱法	85
第一节 原子发射光谱法的基本原理	85
第二节 原子发射光谱仪	87
第三节 原子发射光谱的干扰效应	96
第四节 原子发射光谱的定性、定量分析方法	98
第五节 原子发射光谱法在农业上的应用	101
思考题与习题	102
第八章 原子吸收光谱法	104
第一节 原子吸收光谱法基本原理	104
第二节 原子吸收光谱仪	109
第三节 原子吸收光谱的定量方法	115
第四节 原子吸收光谱法干扰及其抑制	117
第五节 原子荧光光谱分析法	120
第六节 原子吸收光谱法在农业上的应用	124
思考题与习题	126
第九章 色谱法导论	127
第一节 色谱法及分类	127
第二节 色谱法基本原理	128
第三节 色谱流出曲线及有关术语	130
第四节 色谱理论	132
第五节 色谱定性、定量方法	138
思考题与习题	142

第十章 气相色谱法	144
第一节 气相色谱仪	144
第二节 气相色谱固定相	146
第三节 气相色谱检测器	151
第四节 气相色谱法的实验技术	159
第五节 毛细管气相色谱法	162
第六节 气相色谱法在农业上的应用	164
思考题与习题	167
第十一章 高效液相色谱法	168
第一节 高效液相色谱固定相和流动相	168
第二节 高效液相色谱的主要类型及选择	171
第三节 高效液相色谱仪	185
第四节 高效液相色谱分离条件的选择	193
第五节 高效液相色谱法在农业上的应用	196
思考题与习题	197
第十二章 薄层色谱法	199
第一节 薄层色谱法的基本原理和特点	199
第二节 薄层色谱分析法的基本技术	200
第三节 薄层扫描仪定量法	203
第四节 薄层扫描仪	204
第五节 薄层色谱法在农业上的应用	205
思考题与习题	206
第十三章 毛细管电泳	207
第一节 毛细管电泳的基本原理	207
第二节 毛细管电泳仪	210
第三节 毛细管电泳方法	214
第四节 毛细管电泳在农业上的应用	218
思考题与习题	220
第十四章 电化学分析法	221
第一节 电化学分析法基本原理	221
第二节 离子选择性电极	225
第三节 电位滴定法	239
第四节 极谱与伏安分析法	242
第五节 电化学分析法在农业上的应用	250

思考题与习题	251
第十五章 质谱法	255
第一节 质谱法的基本原理	255
第二节 质谱仪	257
第三节 离子峰的主要类型	262
第四节 有机化合物的裂解规律	265
第五节 质谱法的应用	268
第六节 气相色谱-质谱联用	271
第七节 液相色谱-质谱联用	272
第八节 质谱分析法在农业上的应用	273
思考题与习题	274
第十六章 核磁共振波谱法	276
第一节 核磁共振基本原理	276
第二节 核磁共振波谱仪	278
第三节 核磁共振波谱的特征性和化学结构	279
第四节 ^{13}C 核磁共振谱	283
第五节 核磁共振波谱法的应用	284
思考题与习题	286
习题参考答案	288
参考文献	291

第一章 绪 论

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和它的计量关系来确定被测物质的组成和含量的分析方法。如重量分析法和容量分析法等。而仪器分析是指那些采用专用的仪器设备,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一类分析方法。由于这一类方法是以物质的物理和物理化学性质的测量为基础,所以称之为物理或物理化学分析法。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。现代分析化学即为仪器分析,经典的分析化学为化学分析。

仪器分析是在化学分析的基础之上发展起来的。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;与仪器分析密切相关的还有化学计量学、生物学等。所以仪器分析是物理和化学等多种方法和多学科的组合。由于它的快速、准确、灵敏,自动化程度高等特点,而且适合于痕量、微量物质的测定,已被广泛应用于农业、生命科学、食品分析、环境分析等各领域。目前科技水平先进的国家,在分析中基本上采用仪器分析代替经典的化学分析。仪器分析是分析化学的发展方向。

化学分析起源于17世纪,而仪器分析则在19世纪末才开始出现,直到20世纪30年代以后,特别是最近几十年内才得以迅速发展,形成了其科学的方法体系。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 ml/L 、 mg/kg 级降低到仪器分析的 ng/g 至 pg/g 以及 fg/g , 甚至更低。它比较适用于微量、痕量和超痕量成分的测定。

(2) 选择性好。很多仪器分析方法可以通过选择或调整测定的条件,使共存的组分测定时相互间不产生干扰。

(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。仪器分析的应用范围已远远打破了分析化学的范畴。

各类仪器分析方法都有它的应用范围和一系列的优越性,但它在使用上还有一定的局限性。价格比较昂贵,仪器分析方法是一种相对的分析方法,一般需要化学纯品作标准对照,而且在进行复杂物质的分析时,往往不是用一种而是综合应用几种方法。目前正在迅速发展的质谱分析法、红外光谱法等有较强定性功能的仪器分析方法与其他仪器分析方法的联用,正在逐渐改善这种状态。

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,即可取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,可以不必经过冗长繁琐的化学反应,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,功能强大。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、光学分析法

通过测量物质的光学性质来确定物质的化学结构和组成的仪器分析方法称为光学分析法。光学分析法可分为光谱分析法和非光谱分析法两大类。

1. 光谱分析法 是以光的发射、吸收和荧光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分析。

(1) 发射光谱分析法。是以测量物质受到外界能源激发所发出的特征光为基础的分析方法。发射光谱分析法又根据所测量的发射光是来自于物质的原子还是来自于物质的分子而分为原子发射光谱分析法和分子发射光谱分析法。如火焰原子发射光谱分析法、等离子体发射光谱分析法、X射线发射光谱分析法等是原子发射光谱分析法;分子荧光光谱分析法为分子发射光谱分析法。

(2) 吸收光谱分析法。是以测量物质对外来光辐射的特征性吸收为基础的分析方法。吸收光谱法又根据所测量的吸收光是来自于物质的原子还是来自于物质的分子而分为原子吸收光谱和分子吸收光谱。如紫外-可见吸收光谱分析法、红外吸收光谱分析法、核磁共振波谱分析法、顺磁共振波谱分析法为分子吸收光谱法。原子吸收光谱法即原子吸收光谱分析法。

2. 非光谱分析法 是指那些不以光的特征波长为基础, 而仅以测量物质对光的反射、折射、干涉、衍射和偏振作用为基础的分析方法。如折射分析法、干涉分析法、旋光分析法、X 射线衍射分析法、电子衍射分析法等。

二、电化学分析法

电化学分析与溶液的电化学性质有关。溶液的电化学性质是指构成电池的电学性质(如电极电位、电流、电量和电导等)和化学性质(溶液的化学组成、浓度等)。电化学分析就是利用这些性质, 通过传感器-电极将被测物质的浓度转换成电学参数而加以测定的方法。

根据测量参数的不同, 可分为电导分析法、电位分析法、电重量分析法、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、分配系数或其他亲和作用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以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

除以上分析法外，还有利用声学、热学、电子学等进行测定的仪器分析方法，如：电泳法、热分析法、电子能谱分析法、超速离心法、电子显微镜法等。

第三节 现代仪器分析在农业 现代化中的作用

随着农业现代化的实施，早已结束了农业分析测试仅靠感官和经典的化学分析的时代，农业现代化和我国“入世”对现代科学仪器和分析科学已提出了一系列新的要求，需要观察、分析的对象从动植物群体、个体到细胞和基因，即涉及动植物本体形状及其产品的品质和加工、保鲜贮运，也涉及其生理、生态和环境因子，包含了大量的生物、化学、物理现象和参数。例如，氨基酸分析仪、原子吸收光谱仪等在种子资源和品质改良的研究中发挥了重大的作用；在农作物细胞、分子遗传、基因工程的研究中，需要用于样品纯化和 DNA 提取的蛋白、核酸纯化仪；用于基因检测、分析、测序和分子标记的 DNA 扩增仪、毛细管电泳仪；用于转基因育种和分子标记育种的 DNA 及多肽合成仪；用于生物学微细观察的透射和扫描电镜等。在生理、生态、栽培技术和抗性等研究中，紫外-可见光谱仪、荧光光谱仪、酶标仪、光合作用测定仪等都是必不可少的。气相色谱仪、高效液相色谱仪、色谱-质谱联用仪、等离子体发射光谱仪等对农业环境和农产品中的农药、兽药残留等有毒、有害的化合物和元素能进行严格的检测，实施对有机食品、绿色食品、无公害食品的质量监控。在食品分析，动物饲料配方及动物营养的研究和生产中，也需要利用现代仪器分析技术对各种食品和饲料的营养成分进行分析，以评价其营养价值，为选择食品和饲料提供依据。红外遥感技术对环境监测（大气污染、烟尘排放等）组分测定有独特的作用。质谱在扩大质量范围，提高灵敏度、软电离技术方面的发展，使其越来越适用于生物大分子及热不稳定化合物的测定。电化学微电极技术的出现，产生了电化学探针，可用来检测动物脑神经传递物质的扩散过程，进行活体分析。高效液相色谱和毛细管电泳的发展为多肽、蛋白质及核酸等生物大分子的制备提纯和分离提供了可能。现代仪器分析技术和分析科学还

承担着农产品的研制、选育、生产、加工、保鲜和投放市场的整个过程的分析检测中的重任。在我国已经公布和实施及正在进行的农业分析测试的标准中,各种分析仪器所要测试的组分或成分已相当广泛。现代科学测试分析和其他专用仪器已渗透到现代农业的各个领域。

分析化学的主要发展趋势必将向高灵敏度、快速、自动、简便、经济的方向发展。分析仪器将具有智能化、网络化等特点;而其中的化学传感器将发展为小型化,仿生化,诸如生物芯片、化学和物理芯片以及嗅觉和味觉等食品传感器等。可以预见,现代仪器分析技术必将在农业技术和生命科学的发展中发挥着更加重要的作用。

第二章 样品处理

第一节 概 述

现代分析化学的主要任务是不断地研究快速、精确、灵敏并适于各种不同样品的分析方法和技术。由于农业环境、农产品、土壤、生物、食品、饲料等各种动植物样品是一个综合和复杂的体系，因此，对所分析的样品在采取、处理、分析操作过程中均有一系列的要求，通常需要进行预处理后才可进行各种仪器分析。

一、样品预处理的目 的

样品预处理要达到以下几项目的：

1. **提高灵敏度和降低检出限** 可以起到浓缩被测痕量组分的作用，从而提高方法的灵敏度，降低最小检出限。
2. **提高测试精度** 能消除样品中的某些干扰性杂质干扰，提高分析的分度、重现性和准确度。
3. **提高方法的选择性** 可以使一些没有响应值或响应值较低的化合物转化为具有很高响应值的化合物，从而达到改善方法灵敏度与提高选择性的目的。
4. **使样品易于保存** 某些样品浓度很低，如生物样品、环境样品等，在保存中可能使被测物质的某些组分发生变化，样品经处理后就变得易于保存。
5. **延长仪器的使用寿命** 可除去对仪器有害的物质，从而延长仪器的使用寿命。

二、样品预处理的评价准则

一个合适的样品预处理方法，对于后续的仪器分析是很重要的。对于一个具体的样品要根据分析的目的和所用的仪器分析测定条件来选择合适的预处理方法。迄今为止，没有一种预处理方法能适合所有各种不同的样品或不同的被测对象。即使同一种被测物，由于所处的环境与条件不同，也可能要采用不同

的预处理步骤。所以对于不同样品中的分析对象都要进行具体分析,找出最佳方案。评价预处理的方法是否合理,一般从以下准则来考虑:最大限度的除去影响测定的干扰物;被测组分的回收率高;操作简便,省时;实验成本低廉;对人体及环境不产生影响和污染。

样品处理的基本步骤是采样、提取、净化、浓缩和衍生。

第二节 样品采集、制备及保存

样品的采集、制备及保存的基本方法

1. 样品的采集 仪器分析一般只需几毫克到几十毫克的样品量。分析的首项工作是从大量的分析对象中采集有代表性的分析材料作为分析样品,这项工作即称为样品的采集。

(1) 正确采样的重要性。样品的采集至少应满足两方面的要求。其一,采样要求有代表性;其二,采样量应满足测定的精度要求。如同一种类的农产品或原料,由于品种、产地、成熟期、加工或保藏条件的不同,其成分及含量会有相当大的差异。同一分析对象,不同部位的成分和含量也可能有较大的差异。因此,从大量的、成分不均匀的、所含成分不一致的被检物质中采集能代表全部被检物质的分析样品,必须掌握科学的采样技术。

(2) 采样的步骤。采样一般分为三步,依次获得检样、原始样品和平均样品。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)。

(3) 采样的一般方法。样品的采集有随机取样和代表性取样两种方法。随机取样,即按照随机的原则,从大批物料中抽取部分样品,操作时,应使所有物料的各个部分都有被抽到的机会。如采集果树叶片的样品,应在果树外围、中部、向阳、背阳等不同部位多点采取大、中、小叶片样品。代表性取样,是用系统抽样法进行采样,即已经了解样品随空间(位置)和时间而变化的规律,按此规律进行采样,以便采集的样品能代表其相应部分的组成和质量。如分层取样、随生产过程的各环节采样等。

随机取样可以避免人为的倾向性。但是,在有些情况下,如难以混均的食品(粘稠的液体,蔬菜等)的采样,仅仅用随机法是不行的,必须结合代表性取样,从有代表性的各个部分分别取样。因此,采样通常采用随机取样与代表性取样结合的方式。

具体的取样方法，因分析对象的性质而异。

2. 样品制备 按采样规程采取的样品往往数量过多，颗粒太大，组成不均匀。因此，为了确保分析结果的正确性，必须对样品进行粉碎、混匀、缩分，这项工作即为样品制备。样品制备的目的是要保证样品十分均匀，使在分析时取任何部分都能代表全部样品的成分。

(1) 液体、浆体或悬浮液体。一般将样品摇匀，充分搅拌。常用的简便工具是玻璃搅拌棒。还有带变速器的电动搅拌器，可以任意调节搅拌速度。

(2) 互不相溶的液体。应首先使不相溶的成分分离，再分别进行采样。

(3) 固体样品。用切细、粉碎、捣碎、研磨等方法将样品制成均匀状态。水分含量少、硬度较大的固体样品（如谷类、饲料）可用粉碎法；水分含量较高，质地软的样品（如水果、蔬菜）可用匀浆法；韧性较强的样品（如肉类）可用研磨法。常用的工具有粉碎机、组织捣碎机、研钵等。

样品的制备方法因分析对象类型的不同而异。在样品制备过程中，应注意防止易挥发成分的逸散和避免样品组成及理化性质发生变化。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。

3. 样品保存 采得样品后为了防止其水分或挥发性成分散失以及其他待测成分变化，应尽快进行测定，尽量减少保存时间。如不能立即进行则应妥善保存，以保持其原有性状和组成，把离开总体后的变化减少到最低限度。

第三节 样品提取

提取即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，以供净化后测定。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，习惯上又称为浸取；用提取溶剂（常为有机溶剂）提取与它互不相溶或部分相溶的液体样品中的待测成分（被测物质）或杂质，称为萃取。其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。若使待测成分提取完全，其关键是选择合适的溶剂和方法。

一、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