



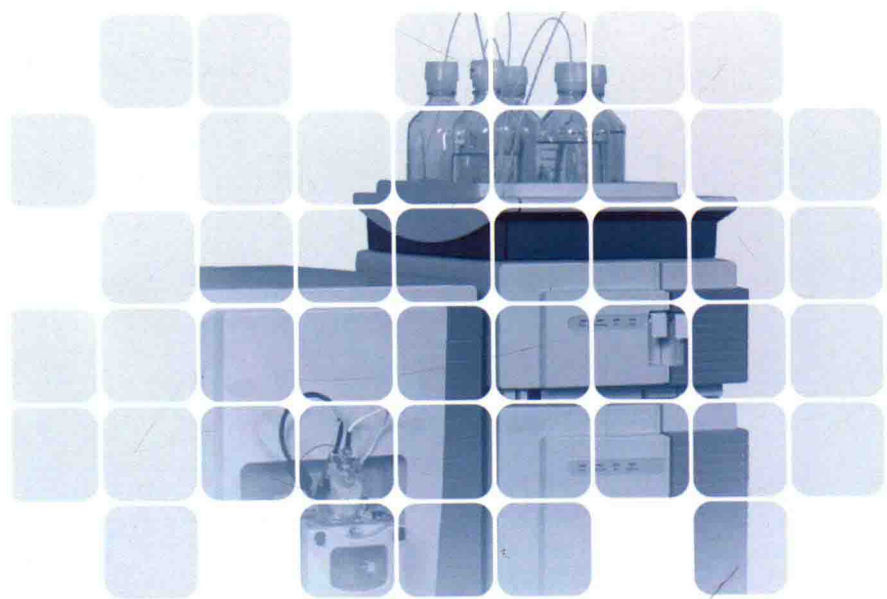
卓越工程师

教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材

Modern Experimental Techniques of Instrumental Analysis

现代仪器分析实验技术

王世平 主编



科学出版社

卓越工程师教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材

现代仪器分析实验技术

王世平 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本实验教材是“卓越工程师教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材”之一，同时是本系列教材《现代仪器分析原理与技术》的配套实验教材。本书主要结合现代分析仪器的动态，从光谱学、色谱学、电磁波谱学、物性分析等几方面，较为全面、系统地介绍现代仪器分析实验技术，有些实验是近年来发展研究最新的实用分析技术。

本教材内容较新颖，仪器技术涉及面较广，实用性强，可作为高等学校农业、食品、生物、化学等相关专业本科生的实验技术教材，也可作为同类专业研究生及从事分析检验人员主要的技术参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析实验技术/王世平主编. —北京: 科学出版社, 2015.6

卓越工程师教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材

ISBN 978-7-03-044348-9

I. ①现… II. ①王… III. ①仪器分析-实验-高等学校-教材
IV. ①O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 105605 号

责任编辑: 席 慧 / 责任校对: 郑金红
责任印制: 赵 博 / 封面设计: 迷底书装

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>

文林印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2015 年 6 月第一次印刷 印张: 12 1/2

字数: 320 000

定价: 29.80 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《卓越工程师教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材》

编写、审定委员会

主任 朱蓓薇

编写委员会

副主任 王 硕 孙远明

委员 (以姓氏笔画为序)

于国萍	马 涛	王世平	王俊平	王喜波
邓泽元	石彦国	刘光明	李云飞	李汴生
李雁群	张 敏	张英华	邵美丽	林松毅
赵新淮	高金燕	曹敏杰	章建浩	彭增起

审定委员会

委员 (以姓氏笔画为序)

艾志录	史贤明	刘静波	江连洲	励建荣
何国庆	陈 卫	周 鹏	郑宝东	胡华强

秘 书 席 慧

《现代仪器分析实验技术》编写委员会

主 编 王世平 (中国农业大学)

副主编 高文惠 (河北科技大学)

袁 芳 (中国农业大学)

吴 佳 (福州大学)

马丽艳 (中国农业大学)

编 委 (以姓氏笔画为序)

马丽艳 (中国农业大学)

王 军 (中国农业大学)

王世平 (中国农业大学)

王继红 (中国石油大学)

吴 佳 (福州大学)

周大勇 (大连工业大学)

赵桂红 (黑龙江科技学院)

洪 晶 (福州大学)

袁 芳 (中国农业大学)

高文惠 (河北科技大学)

彭爱红 (集美大学)

魏自民 (东北农业大学)

总序

2010年6月23日，教育部在天津大学召开“卓越工程师教育培养计划”（即“卓越计划”）启动会，联合有关部门和行业协（学）会，共同实施卓越计划。以实施该计划为突破口，促进工程教育改革创新，全面提高我国工程教育人才培养质量，努力建设具有世界先进水平、中国特色的社会主义现代高等工程教育体系，促进我国从工程教育大国走向工程教育强国。

为了推进“卓越计划”的实施，科学出版社经过广泛调研，征求广大专家、教师的意见，联合多所实施“卓越计划”的相关高校，针对食品科学与工程类本科专业组织并出版“卓越工程师教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材”，该系列教材涵盖食品科学与工程、食品质量与安全、粮食工程、乳品工程、酿酒工程等相关专业，旨在大力推进教育改革，提高学生的实践能力和创新能力，建立一套具有开拓性和探索性的创新型教材体系，培养具有国际竞争力的工程技术人才。

根据教育部的学科分类，食品科学与工程类属于一级学科，与数学、物理、生物、天文、化工等基础学科属同等地位。它具有多学科交叉渗透的特点，涉及化学、物理、生物、农学、机械、环境、管理等多个学科领域。特别是20世纪50年代以来，随着计算机技术和生物技术食品工业中的广泛应用，食品专业更是如虎添翼，得以蓬勃发展。据统计，全国开设食品科学与工程类本科专业的高校近300所，已有14所高校的食品科学与工程专业入选前三批的“卓越计划”。“卓越工程师教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材”汇集了相关高校教师、企业专家的丰富教学经验和研究成果，整合相关的优质教学资源，保证了教材的质量和水平。

2013年4月13日，科学出版社“卓越计划”第一批规划教材的编前会议在东北农业大学食品学院举办；2014年6月13日，“卓越计划”第一批规划教材的定稿会议和第二批规划教材的启动会议在大连工业大学食品学院举行。经过科学出版社与广大教师的共同努力，保障了该系列规划教材编写的顺利实施。

该系列丛书注重对学生工程能力和创新能力的培养，注重与案例紧密结合，突出实用。丛书作者都是长期在食品科学与工程领域一线工作的教学、科研人员，有着深厚的系统理论知识和相关学科教学、研究经验。本系列教材的策划与出版，为培养造就一大批创新能力强、适应经济社会发展需要的高质量各类型工程技术人才，为建设创新型国家，实现工业化和现代化的宏伟目标奠定了坚实的人力资源优势，具有重要的应用价值和现实意义。

中国工程院院士

2015年1月16日于大连

前 言

《现代仪器分析实验技术》是针对教学、科研实验室中常用的现代分析仪器的实验技术教材。本教材中介绍的各类实验方法具有实效、快速、灵敏、准确的特点，在食品分析、饲料分析、环境分析、农产品分析、药物分析等学科领域都有很大的实用价值。

本教材根据近年来仪器分析理论与技术的发展动态，根据仪器分析样品前处理技术、现代物性分析及分子光谱、原子光谱、电磁波谱、色谱等方法要素进行编写，内容涉及紫外-可见光谱、红外光谱、原子吸收及发射光谱、荧光光谱、气相色谱、液相色谱、薄层色谱、毛细管电泳、质谱、核磁共振波谱等。

本教材力求对相关专业的有较宽的适用面，实验技术原理简明扼要，方法步骤清晰明确，实验内容实用性强。各章根据需要，融合现代样品快速、高效前处理技术等很多新的仪器实验技术，如导数光谱技术、三维同步光谱技术、飞点扫描色谱技术、核磁共振波谱及现代物性分析技术等。

本教材以不同类别仪器方法为实验单元，注重实践技能的提升，每种实验方法重点强调仪器原理特点、方法步骤及实验注意事项，并备有思考与讨论，便于学生对各种实验方法进行总结归纳，有利于学生自学。

本教材由中国农业大学、东北农业大学、河北科技大学、福州大学、大连工业大学、集美大学、黑龙江科技学院、中国石油大学等多家单位的教师参加编写。全书共 15 章，各章编写人员为：第一章王世平；第二章彭爱红、王世平；第三章吴佳；第四章吴佳、马丽艳、赵桂红；第五章魏自民；第六章周大勇、赵桂红；第七章高文惠、马丽艳、王军；第八章马丽艳、王军；第九章马丽艳；第十章高文惠；第十一章王军；第十二章洪晶；第十三章袁芳；第十四章王世平、王军；第十五章王世平、王继红等。全书由王世平修改、统稿。

本教材能够顺利出版，是全体编委共同努力的结果，同时也包含着科学出版社编辑的辛勤工作，在此向他们表示感谢。

限于编者的水平与经验，书中不足之处在所难免，恳望读者不吝指正。

编 者

2015 年 1 月于北京

目 录

总序

前言

第一章 绪论

- 第一节 现代仪器分析技术范畴 1
- 第二节 现代仪器分析检测技术分类 3
- 第三节 现代仪器分析检验技术基本要求 7
- 第四节 仪器分析检验技术方案制订与操作 14

第二章 紫外-可见光谱实验技术

- 实验一 食品中的亚硝酸盐的可见光谱法测定 27
- 实验二 蔬菜中维生素 C 的紫外光谱法测定 29
- 实验三 食盐中碘的紫外光谱法测定 31
- 实验四 罐头食品中锡的苯芴酮分光光度法测定 33
- 实验五 食品中硝酸盐的一阶导数紫外分光光度法测定 36

第三章 傅里叶红外光谱实验技术

- 实验六 红外光谱法鉴定淀粉和壳聚糖 39
- 实验七 乙醇的红外光谱法测定 41
- 实验八 面粉中粗蛋白的近红外光谱法测定 43
- 实验九 白酒酒精度的近红外光谱法测定 46

第四章 原子吸收及发射光谱实验技术

- 实验十 谷物制品的火焰原子吸收光谱法多元素测定 48
- 实验十一 食品中微量元素的原子吸收法测定 52
- 实验十二 食物中重金属的石墨炉原子吸收光谱法测定 54
- 实验十三 食品中多元素的等离子发射光谱法测定 57
- 实验十四 水中微量铜的电感耦合等离子发射光谱法测定 60
- 实验十五 食品中重金属的原子荧光光谱法测定 61

第五章 荧光光谱实验技术

- 实验十六 食品中硫胺素(维生素 B₁)的荧光光谱法测定 64
- 实验十七 堆肥中水溶性有机物三维荧光特性分析 67
- 实验十八 尿中维生素 B₂的荧光光谱法测定 70

实验十九	荧光光谱法直接测定水中的痕量可溶性铝	73
实验二十	食品中硒的荧光光谱法测定	74
实验二十一	奎宁的荧光特性分析	77
实验二十二	阿司匹林中乙酰水杨酸和水杨酸的荧光光谱法测定	78
第六章 气相色谱实验技术		
实验二十三	茶饮料中乙酸苄酯的气相色谱法测定	80
实验二十四	肉与肉制品中脂肪酸的气相色谱法测定	82
实验二十五	混合醇的气相色谱法测定	83
第七章 高效液相色谱实验技术		
实验二十六	高效液相色谱仪的认识及基本操作	86
实验二十七	咖啡和茶叶中咖啡因的高效液相色谱法测定	88
实验二十八	果汁(苹果汁)中有机酸的高效液相色谱法测定	90
实验二十九	大豆异黄酮类有效成分的高效液相色谱法测定	91
实验三十	对羟基苯甲酸脂类化合物的高效液相色谱法测定	93
实验三十一	肠衣中8种磺胺类兽药残留液相色谱-荧光光谱法测定	95
实验三十二	植物性食用油中4种抗氧化剂的高效液相色谱法测定	97
实验三十三	食品中单糖、多糖的示差折射检测器法测定	98
实验三十四	蜂蜜中单糖、多糖的蒸发光散射检测器法测定	100
第八章 氨基酸色谱及离子色谱实验技术		
实验三十五	黄酒中游离氨基酸的柱前衍生法测定	102
实验三十六	食品中水解氨基酸的柱后衍生法测定	105
实验三十七	食品中有机酸的离子色谱法测定	108
实验三十八	矿泉水中多种阳离子的离子色谱法测定	111
第九章 薄层色谱实验技术		
实验三十九	果蔬中维生素C的薄层色谱法测定	114
实验四十	食品中合成着色剂的薄层色谱法测定	116
第十章 毛细管电泳实验技术		
实验四十一	食品中8种添加剂的毛细管电泳法测定	119
实验四十二	食品中丙烯酰胺的毛细管电泳法测定	122
实验四十三	饲料中6种抗氧化剂的毛细管电泳法测定	123
实验四十四	婴幼儿食品中三嗪类农药残留的毛细管电泳法测定	125
实验四十五	畜产品中 β -受体激动剂残留的毛细管电泳法测定	127
第十一章 色-质联用实验技术		
实验四十六	气-质联用仪基本操作及谱库检索分析	130
实验四十七	鸡蛋中有机氯农药残留的气-质联用法测定	132
实验四十八	对羟基苯甲酸乙酯的直接进样质谱法测定	134

实验四十九 烟草中氨基甲酸酯类农药残留的液相色谱-串联质谱法测定	137
第十二章 核磁共振波谱实验技术	
实验五十 有机化合物的一维核磁共振氢谱的测定	140
实验五十一 有机化合物的核磁共振碳谱的测定	144
第十三章 样品前处理实验技术	
实验五十二 微波萃取甘草中甘草酸实验技术方法	147
实验五十三 超声强化水提取橘皮中果胶实验技术方法	148
实验五十四 广藿香油分子蒸馏实验技术方法	150
实验五十五 喷雾干燥制备大蒜精油微胶囊实验技术方法	152
实验五十六 超临界萃取沙棘油实验技术方法	154
实验五十七 亚临界水萃取洋葱精油实验技术方法	155
实验五十八 高速逆流色谱分离制备苦茶中的苦茶碱实验技术方法	157
第十四章 物理特性评价实验技术	
实验五十九 食品品质评价技术方法	160
实验六十 动物及果蔬样品品质构分析方法	172
第十五章 热分析实验技术	
实验六十一 综合热分析实验技术方法	176
实验六十二 差热分析实验技术方法	178
实验六十三 热失重分析实验技术方法	179
实验六十四 DSC 差示扫描量热仪实验技术方法	180
主要参考文献	187

第一节 现代仪器分析技术范畴

一、现代仪器分析技术主要内容

现代仪器分析的主要内容是研究分析各类食品组成的物理、化学、生物学性质及其分析技术与方法。其主要内容有物理特性测定分析,如密度、黏度、折光度、强度、表面张力、流变性、凝固点、渗透压、温度特性等指标;化学特性测定分析,包括pH、灰分、碘价、过氧化值等指标。

现代仪器分析的主要内容分为:有益指标分析,如食品中水分、蛋白质、脂肪、碳水化合物、维生素和矿物质元素等;有害指标分析,即生物性污染、化学性污染,如霉菌毒素、残留农药、有毒重金属、亚硝胺、3,4-苯并芘、多氯联苯等;添加物指标分析;色泽、组织形态、气味等特征指标分析及分子、组织形态分析。

二、现代仪器分析检验技术发展动态

近几年来,随着科技的发展,仪器分析检验技术主要朝着以下几个方向发展。

1. 仪器采用高新技术, 检验技术实现了专门化, 仪器性能不断改善

科技发达的国家在各类检验领域中基本上采用仪器分析代替手工操作的方式。近代色谱、光谱等技术均已在各类检验中得到了普遍应用。新技术方法和新仪器不断涌现。例如,采用脉冲式火焰将硫、磷分子组分的发射与火焰本身的连续背景分开,从而大大降低背景值,提高信噪比,使检测器的灵敏度大幅提高;固相微萃取(SPME)样品前处理技术、液相微萃取(LPME)及管内(in-tube)固相萃取(SPM)的技术发展应用,大大提升色谱技术应用面和分析精度;中阶梯光栅技术有效地解决了谱线重叠干扰问题,提高了痕量元素检测灵敏度;液相色谱激光蒸发光散射检测器应用于多聚物检测;原子荧光氢化物发生法提高了汞、铅、砷等重金属分析灵敏度,简化了分析方法;很多技术与多级质谱联用,为检测方法确证分析研究提供了非常有利的技术支撑;光纤流动池、生物芯片技术、纳米技术等出现提高了仪器分析技术的科技含量。为提高检测精度,提高常规分析的工作效率,开发快速、简便的分析方法及特异性好的试剂盒,仍是当前的研究热点。

2. 仪器向低能耗、微型化、功能化的方向发展

开发低能耗仪器。目前的某些技术,如等离子体技术已和质谱分析仪紧密结合,效果好,但它的致命缺点在于能耗太大,使用成本高。

发展微型化仪器。为了满足用户使用方便的需求,同时利用微电子技术,分析仪器小型化、微型化变为可能。例如,微电极、纳米电极、芯片实验室的问世,使便携式气相色谱仪、

微型分光光谱仪等微型化仪器成为可能。

发展功能化仪器。通过特殊转换功能,解决原位再现技术难点,实现仪器专业功能性分析及高精度检测。例如,全自动牛乳分析仪、农药残留分析仪、甲醛分析仪、气味分析仪(电子鼻)、卡尔-费休水分仪、物性综合评价分析仪等仪器具有简便、快速、灵敏度和准确度较高的特点,也是今后现代快检分析仪器发展的方向。

3. 仪器向联用化、多维化、一体化的方向发展

光谱、色谱仪器与质谱联用,采用二极管阵列技术、中阶梯光栅技术,克服谱峰重叠问题,信息量丰富,提供多维光谱、色谱图。为了满足环境分析和过程分析在线检测的需要,分析仪器已能形成一个包括取样、预浓集、分离、测定、数据处理等工序的集成化系统。

4. 仪器检测技术中大量采用跨学科跨专业的综合性研究成果

随着生物技术如核酸探针技术、聚合酶链反应、酶联免疫吸附测定、放射免疫测定、生物传感检验技术、免疫传感器、荧光免疫测定技术、流变性检验、分子印迹技术等跨学科跨专业的综合性分析检验方法在现代检验分析中的应用,现代仪器分析检验技术从结构形态的定性到成分定量,检测范围和检出限都得到了极大的提升和改善。

核酸探针技术已被用于加盐食品中一些常见病原菌的检测。例如,可以用 DNA 探针检测污染食品中产热敏肠毒素(LT)大肠杆菌,其敏感性达 100 个细菌/g;也可以用生物素标记的编码大肠杆菌耐热肠毒素(ST)的 DNA 片段作为基因探针,检测污染食品(包括鲜猪肉、鸡蛋、牛乳)中的产 ST 大肠杆菌;还可以利用生物素标记的沙门氏菌 DNA 克隆片段作为基因探针,检测临床样品、食品及饲料样品中的沙门氏菌。

聚合酶链反应(PCR)技术是一种快速、特异、灵敏、简便、高效的检测技术,自问世以来,就以惊人的速度广泛地应用于生物学科的众多领域,在食品致病性微生物检测方面具有很好的应用价值。譬如,采用 PCR 技术对食品中李氏杆菌的溶血 O 基因进行扩增,可在 12h 内完成整个检测过程,且每毫升或每克样品中含有 5~50 个细菌即可被检出。用 PCR 技术可在较短的时间内检测出金黄色葡萄球菌,并具有极高的特异性、敏感性。

酶联免疫吸附测定(ELISA)检测微量的特异性抗原和抗体,具有操作简便、检测快速、灵敏度高、性能稳定、重复性及线性关系好等特点。不仅被应用于动物食品的掺杂测定,也应用于被有机农药、真菌、细菌、病毒、细菌与病毒产生的毒素、寄生虫及天然毒素污染了的食品的分析测定。

放射免疫测定(RIA),又称放射免疫技术,是放射性同位素和免疫学技术相结合测定超微量物质的新技术。这一测定法既有放射性同位素的敏感性,又有免疫学反应的特异性,用于检测被检材料中的抗原或抗体。目前,RIA 可用于检测被有机农药、真菌、细菌、病毒、有毒物质污染了的食品。

免疫传感器是电极型生物传感器的一种。它是利用生物传感器分子识别抗原对抗体的结合功能,通过传感元件将其浓度转换成电信号,从而进行分析,可避免各种与氧有关的干扰,能够检测大分子物质,选择性好、灵敏度高,可用于检测食品中的外来蛋白和细菌。

荧光免疫测定技术是以荧光物质标记抗原或抗体作为示踪物而发展起来的一种非放射性免疫测定法,其中的时间分辨荧光免疫分析是近年发展起来的一种新型的非放射分析法,它用的示踪物不是荧光素,而是稀土元素,排除了样品中非特异性荧光的干扰,最大限度地提高了测定方法的灵敏度,测定对象包括蛋白质、药物、病毒等。

5. 现代分析技术与计算机技术紧密结合

计算机技术提高了仪器检测系统的数据处理能力,在强大的计算机软件支持下,现代仪器以惊人的速度完成了大数据的采集、存储、变换和处理,并可以解决常规分析检验很难解决或不能解决的问题,如谱图识别、多组分混合物分析、试验条件的最优化、多变量拟合、多指标评价等问题。目前,大多数仪器分析系统均配置计算机来完成数据测量、显示与控制的任 务,各种工作参数的选择也均由计算机来协调优化。随着云计算发展,运用人工智能技术建立识别与解释各种复杂化学谱图和光学谱图的专家系统已成为当前仪器分析检测智能化研究的热点问题之一。神经网络技术正借助计算机技术渗透到农业、生物、食品、化工、环保等各领域,促进科学信息化技术的发展。

6. 实时在线、无损仪器分析检测技术不断涌现

仪器检验分析在操作中大多采取对样品进行破坏处理。由于实际生产工作需要,进行原位实时测量的方法逐渐受到欢迎。这种方式不仅可以了解测试对象整体上发生的变化,还可以观测到体系发生变化的具体部位、化学成分及其随时间改变的动态过程。这对于生产过程及工艺控制具有重要意义。目前,有些项目的分析检验已经可以在生产线上在线完成,如线上细菌检测、线上容量检测、产品分级检测、杂质度识别、缺陷识别等。这方面最具有潜力的有计算机视觉技术和各种光谱分析,如近红外光谱技术、超光谱成像技术、正电子成像技术、X-荧光衍射光谱技术等。上述在线技术的应用减少了检测工作量,提升了工业自动化的技术含量,增加了分析技术的效能。

第二节 现代仪器分析检测技术分类

一、物理性指标分析及主要技术类型

物理性指标分析是通过对被测物质的某些物理性质如温度、密度、表面张力、渗透压、折射率、旋光度、沸点、凝固点、透明度及电导等众多指标的测定,可间接求出物质中某种成分的含量,进而判断被检物质的纯度和品质。物理指标分析法简便、快速、实用,通常为一次仪表数据信号表征及转换,信号能量衰减低,测量精度高,误差小,在实际工作中广泛应用。目前,市场上代表性仪器有质构仪、热分析仪、冰点渗透压仪等。

1. 密度法

密度是指质量与体积的比值。相对密度是指在一定条件下,一种物质的密度与参考物质的密度的比值。测定液态物质相对密度的方法有密度瓶法、密度计法、密度天平法,其中前两种方法较为常用。密度瓶法测定结果准确,但耗时;近代密度计法简易迅速,具有电子温度补偿等功能,可结合计算机技术构建测量体系及对象,测量精度高,如对蔗糖、乙醇、牛乳、油脂等食品的密度测定。

2. 折光法

通过测量物质的折射率来鉴别物质的组成,确定物质的浓度及判断物质品质的分析方法,称为折光法。蔗糖溶液的折射率随蔗糖浓度的增大而升高,所以所有含糖饮料、糖水罐头、果汁和蜂蜜等食品都可利用此方法测定糖度或可溶性固形物含量,还可以测定生长期及贮藏期果蔬的折射率,判断果蔬成熟度及贮藏品质的质量。

3. 旋光法

应用旋光仪测量旋光性物质的旋光度来确定物料浓度、含量及纯度的分析方法称为旋光法。某些物质的比旋光度值在一定的范围内,如蔗糖的糖度、味精的纯度、淀粉和某些氨基酸的含量与其旋光度成正比,所以可以通过测定其旋光度分析产品的质量。

4. 黏度法

黏度,即液体的黏稠程度,它是液体在外力作用下发生流动时,分子间所产生的内摩擦力。黏度的大小是判断液态食品品质的一项重要物理常数。黏度有绝对黏度、运动黏度、条件黏度和相对黏度之分。黏度的大小随着温度变化。温度越高,黏度越小。测定黏度可以了解液体样品的稳定性,也可揭示干物质的量与其相应的浓度。黏度的测定方法按测试手段分为毛细管黏度计法、旋转黏度计法等。毛细管黏度计法设备简单、操作方便、精度高。旋转黏度计法需要特殊仪器装置如质构仪等,适用于机制及工艺研究。

5. 电导法

电导是物质传递电流的能力,在液体中常以电阻的倒数来衡量其导电能力的大小。水的电导是衡量水质的一个很重要的指标。通过测定溶液的导电率来分析电解质在溶解中的溶解度。通常是强酸的电导率最大,强碱和它与强酸生成的盐类次之,而弱酸和弱碱的电导率较小。

二、化学仪器分析及主要技术类型

化学仪器分析是以物质的化学反应为基础,利用特殊装置如光学系统、色谱层析系统、传感器系统、计算机信息处理系统等进行分析的方法。化学仪器分析适用于多种物质中常量组分的测定,所用仪器设备简单,测定结果准确可控,是当今各领域检测分析中应用最广泛的方法。但现代仪器分析常需要用化学方法预处理样品,而且仪器分析测定的结果必须与已知标准进行对照,所用标准往往要用化学分析法进行测定,因此经典的化学分析法,如容量分析法、质量分析法、萃取层析分离法等仍是仪器分析测定方法中最重要的支撑方法之一。

1. 容量分析法

容量分析法通常是将已知准确浓度的操作溶液(标准溶液),用滴定管加到被测溶液中,直到所用试剂与被测物质的物质的量相等为止。反应的终点,可借指示剂的变色或用光学传感器构成的仪器来指示,根据标准溶液的浓度和消耗的体积,计算被测物的含量。代表性仪器有自动电位滴定仪、凯氏定氮仪等。

根据反应性质的不同,容量分析法分为酸碱滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和配位滴定法。在食品检验中,酸度、酸价、油脂碘价、油脂过氧化值、碳水化合物、蛋白质和氨基酸态氮及部分微量元素等,都可采用容量分析法测定。

2. 质量分析法

质量分析法是将被测组分与样品中的其他成分分离,根据物质质量特征,获取被测组分的含量信息特征。它是化学分析法中最基本、最直接的定量方法。尽管操作费时、麻烦,但准确度较高,常作为化学仪器分析检验的基础方法。目前,在很多物质的检验中,如水分、油脂含量、溶解度、蒸发残渣、灰分等的测定均采用质量分析法。代表性仪器有离心机、高温炉等。

3. 电化学仪器分析法

电化学仪器分析法是经典仪器分析方法之一,主要利用被分析化合物产生的氧化还原反应的电极电位,构成特殊传感器传导信息值,实现对物质中某种离子组分的检测分析。电极特征及性能是电化学仪器的核心部分。传统电化学电极品种限于一些低价离子(主要是阳离子),因此电极电位的重现性受环境实验条件,如温度、pH、底液浓度等因素影响较大,其线性范围没有光谱法测定的线性范围宽。近年来,电化学中的阳极溶出法和极谱催化波技术的发展应用,提高了极谱法的检测能力,使极谱法的检测下限增加了2~3个数量级,可达纳克或皮克级,特别适合于痕量金属离子(包括多种金属离子)及元素形态特性分析。由于引入表面活性剂技术,能显著提高电化学分析的灵敏度、选择性和重现性,甚至还具有改善极谱波形和消除干扰等作用。

4. 紫外-可见光谱法

紫外-可见光谱法可鉴别物质分子中是否存在芳香结构和共轭体系等信息,为物质的定性提供了一定的依据,它广泛地应用于物质的常量、微量组分的定量分析,已成为现代分析化学中最通用的仪器分析技术。紫外-可见光谱法具有仪器结构简单、成本低廉、操作快速方便,具有一定的选择性、灵敏度等优点,相对误差一般为1%~3%,应用领域及范围极其广泛。

5. 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法是基于蒸气态中被测元素的基态原子对其原子共振辐射的吸收强度来测定样品中的被测元素含量。仪器利用含有被测元素的锐线光源发射一组特征谱线,通过在原子化器中原子化的被测样品溶液,溶液中原子化的被测元素自由原子与这组特征光谱产生共振吸收,通过光学系统、单色器、检测器检测出被测样品中被测元素的含量。原子吸收光谱法具有灵敏度高、选择性好、抗干扰能力强、精密度好、操作简便快速等优点。最小检出限一般可达 10^{-8} ,无火焰原子吸收分析法绝对灵敏度可达 10^{-14} ~ 10^{-10} 。采用原子吸收光谱法,可分析几十种元素,因而它在食品分析领域内已经占有重要地位。但应注意,通常原子吸收光谱法测量目标物所表征的是该元素不同价态的总量,无法识别该元素的形态。

6. 原子(或分子)荧光光谱法

原子(或分子)荧光光谱法也是一种利用锐线光源或连续光源将原子或分子激发到较高的电子能级,并测量被激发的电子激发态的最低振动能级返回至基态时所发射出的荧光辐射的分析方法。根据荧光的强弱,可以对待检测的物质进行定性和定量分析。它具有原子吸收和原子(或分子)荧光发射光谱两种技术的优势,具有分析灵敏度高、选择性强、干扰少、线性范围宽、样品用量少等优点,是一种优良的痕量分析技术。氢化物-原子荧光技术已成为重金属检测最佳方法之一,并作为国家标准主要推荐方法。如果该方法样品前处理配套微波消解设施分析重金属元素,能更加突出其技术优势。

7. 等离子发射光谱法

等离子发射光谱法克服了原子吸收光谱法单元素分析、火焰原子化温度较低、谱线重叠、干扰严重、无法实现真空紫外分析等不足,可进行多元素分析,具有分析灵敏度高、选择性强、干扰少、线性范围宽、样品用量少等优点,可与质谱联用,如配套微波消解设施,非常适合痕量元素分析。

8. 近红外光谱法

红外光谱是人们最早发现的一种非可见光谱,分近红外光谱、中红外光谱、远红外光谱,常用光谱区为中红外区与近红外区。

中红外区(波数 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$) 主要根据某一化合物的基团、官能团、化合键(单键、双键或三键)等特征,构成每种化合物的唯一红外光谱图,可定性分析鉴别化合物结构特征。中红外光谱法是现代仪器分析法中定性鉴别未知化合物最好的手段之一。

近红外光波长在 $780\sim 2526\text{nm}$ 。近红外光谱法具有分析灵敏度高、线性范围宽的特点,多用于对某些样品的内在品质无损快速检测。例如,对农产品蛋白质、脂肪、淀粉、氨基酸等组分进行无损检测和分析,此外也可以对农产品中的有害成分进行分析检测。但采用近红外光谱法分析样品中某组分时,需预先测量一定数量已知样品特征峰信息值,依据样品各测量值统计分析作为基础背景参考值建立数学模型,实现分析样品组分的目标。近红外光谱法虽可直接测量样品组分,但方法建模环节比较费时。

9. 气相色谱法

气相色谱法是以惰性气体为流动相对混合组分进行物理化学分离、分析的方法。这种分离方法基于物质溶解度、蒸气压、吸附能力等物理化学性质的微小差异,使其在流动相和固定相之间的分配系数不同,当两相做相对运动时,组分在两相间进行连续多次分配,达到彼此分离的目的。根据固定相的不同可分为气-固色谱、气-液色谱等。根据色谱柱的不同,气相色谱又可分为填充柱色谱和毛细管柱色谱。气相色谱法具有高效、高速、高灵敏度、稳定性好等优点,但是样品需要经过复杂的前处理过程。

气相色谱法应用领域非常广泛,利用程序升温、顶空进样、双柱分析、嗅辨质谱联用分析等技术,可用于农药残留、溶剂残留、聚合物单体、脂肪酸、高级醇类物质、防腐剂、水中多种有机有害物质分析等,已成为现代检验技术中必不可少的检验方法之一。

10. 高效液相色谱法

高效液相色谱法是从经典的柱层析、纸层析和薄层色谱技术发展而来的,在技术原理上采用了高压泵、高效固定相和高灵敏检测器,其固定相颗粒度小($5\sim 10\mu\text{m}$),实现了分析速度快、分离效率高等特点。高效液相色谱法可分液-固吸附、液-液分配、离子交换和空间排阻色谱分析方法,液-液分配又分正相分配色谱、反相分配色谱两种。流动相极性比固定相极性小时,称为正相分配色谱;当流动相极性比固定相极性大时,称为反相分配色谱。高效液相色谱法可用于大分子、易于热分解的物质分离分析,如常用于蛋白质、维生素、食品添加剂、农药残留和生物毒素等检测分析。世界上约有 80% 的有机化合物可以用高效液相色谱法来分析测定。

11. 薄层色谱法

薄层色谱法是以薄层吸附剂为固定相,溶剂为流动相的分离、分析技术。根据固定相的性质和分离机制不同,薄层色谱法可分为吸附薄层法、分配薄层法、离子交换薄层法及凝胶薄层法等类型。其中,以吸附薄层法、分配薄层法的应用最广泛。

分配薄层法是利用样品中各组分在固定相与流动相之间的分配系数的不同,各组分在板上移动速率不同而获得分离的方法。一般固定相是液体,吸留在载体上,与柱色谱法相似。根据固定相与流动相的相对强弱,分配薄层法又可分为正相和反相两种类型。

吸附薄层法中,将不同组分的混合溶液点在薄板一端,在密闭的容器中用适当的溶剂(展开剂)展开,此时各组分首先被吸附剂吸附,然后又被展开剂所溶解而解吸附,组分随展开剂向前移动,遇到新的吸附剂各组分又被吸附,然后又被展开剂解吸,各组分在薄层板上吸附、解吸、再吸附、再解吸,这一过程在薄层上反复无数次。由于吸附剂对每种组分具有不同的吸附能力,展开剂也对各组分有不同的溶解能力,即每种组分吸附系数不同。若组分的

分配系数大,则在板上移动速率慢,比移值小;若组分的分配系数小,则在板上移动速率快,比移值大。在吸附薄层法中,一般极性大的组分移动速率慢,极性小的组分移动速率快。

薄层色谱法精度高、重现性良好、成本低、速度快、干扰少、实用性强、分析效率高、可多样品分析,这也是与其他分析技术显著不同的特点之一。近年来又推出离心薄层法,多用于化合物纯化与制备。

12. 高效毛细管电泳法

高效毛细管电泳是近年来发展起来的一种高效、快速的分离分析技术,是经典电泳技术和现代毛细管微色谱柱分离技术的有机结合。相对于经典电泳技术,毛细管电泳具有高效、快速、简便、微量、自动化程度高等特点,它不局限于生物大分子分离测定,可以在一次分析中实现阳离子、阴离子及中性物质的分离,可用于氨基酸、手性分子、维生素、农药、无机离子、有机酸、染料、表面活性剂、肽和蛋白质、糖类、低聚核苷和 DNA 片段,甚至可用于细胞、病毒粒子的分离分析。高效毛细管电泳法的线性范围小于高效液相色谱法,检测光程短,需根据分析样品对象设定毛细管缓冲电解液种类、浓度值及范围,样品的测定含量一般在每毫升微克或纳克级。

13. 其他技术

(1) 离子色谱法。离子色谱法是一种测定无机阴离子、阳离子和有机酸、有机碱的有效方法。在食品分析中,它能分离很多化学性质相似的组分,样品分析领域宽泛。

(2) 质谱分析法。质谱分析法对未知化合物结构定性具有独特优势。目前色-质联用技术非常普遍,能有效地测定被测物中的痕量组分,如香气物质、非挥发性的农药残留物、氨基酸、脂肪和糖类物质。

(3) 生物芯片检测技术。生物芯片检测技术是一种全新的微量分析技术。其方法包括方阵构建、样品制备、化学反应和结果检测。该技术在病原微生物、食品卫生检测、毒理学、营养学、转基因产品检测中均有应用。其主要分类有蛋白质芯片、细胞芯片、组织芯片及特别适用于检测转基因食品的基因芯片。基因芯片又称 DNA 芯片,是将特定的探针分子固定和支持物上,与标记的样品分子杂交,通过检测每个探针分子杂交信号的强度,对结果进行数据分析,可以获取样品分子的序列和数量信息,判断该样品是否含有转基因的成分,鉴定该物质是天然的还是转基因的,是否在安全的限度内。利用该技术可检测成品或鲜活的动植物材料,方法灵敏性高、自动化程度好、特异性强、假阳性低、简便快速。

综上所述,现代仪器分析检测技术包括如下几个方面的内容:①电化学分析仪器;②热学式分析仪器;③磁学式分析仪器;④光学式分析仪器;⑤射线式分析仪器;⑥色谱类分析仪器;⑦电子和离子光学仪器;⑧物性测定仪器;⑨现代分子生物学检测技术(包括生物传感技术、酶联免疫吸附测定、核酸探针及 PCR 基因扩增检测技术);⑩其他专用型和多用型仪器。

第三节 现代仪器分析检验技术基本要求

一、仪器分析检验对水的要求

在仪器分析检验工作中,容器洗涤、样品溶解处理、试剂配制、标准溶液制备及仪器管