



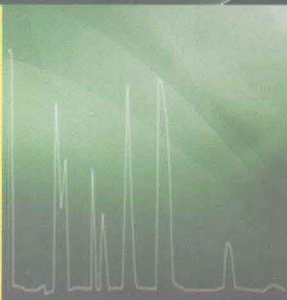
GAODENG ZHIYE JIAOYU JIAOCAI

• 高等职业教育教材 •

[高职教材]

仪器分析

许柏球 丁兴华 彭珊珊 主编
栾崇林 主审

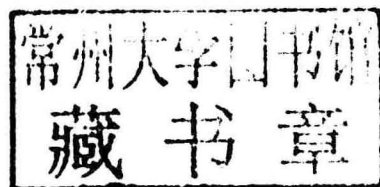


中国轻工业出版社

高等职业教育教材

仪 器 分 析

许柏球 丁兴华 彭珊珊 主编
栾崇林 主审



 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析/许柏球, 丁兴华, 彭珊珊主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2011. 6

高等职业教育教材

ISBN 978-7-5019-8059-8

I. ①仪… II. ①许… ②丁… ③彭… III. ①仪器分析 - 高等学校: 技术学校 - 教材 IV. ①0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 012328 号

责任编辑: 张 靓 责任终审: 孟寿萱 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 宋振全 责任校对: 晋 洁 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 航远印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2011 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 720 × 1000 1/16 印张: 21.75

字 数: 438 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-8059-8 定价: 39.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

090828J2X101ZBW

本书编写人员

主 编 许柏球（深圳职业技术学院）

丁兴华（江苏食品职业技术学院）

彭珊珊（韶关大学）

副主编 刘莉萍（深圳职业技术学院）

郭杰标（韶关大学）

吴亚丽（广东轻工职业技术学院）

王 岩（江苏食品职业技术学院）

主 审 栾崇林（深圳职业技术学院）

前 言

本书是根据高等职业教育《仪器分析》课程的基本要求和教育部《关于加强高职高专教育教材建设的若干意见》的有关精神,本着“基础知识必需、够用”、“突出应用性”和“内容先进性”的原则,在总结多年的课堂教学经验和实践经验的基础上,结合高等职业教育食品、工业分析专业技术人才培养目标而编写的,其在内容体系上具有以下特色。

1. 突出先进性和实用性。本书所编选章节都是当今应用广泛的仪器分析方法,各章节的实训项目参照国家标准编写,实用性强,有一定的代表性;所述仪器均是质检部门常用的先进设备,编写时注意吸纳新的实验技术和新的仪器分析方法。

2. 注重技术应用能力培养。本书花大量篇幅介绍了仪器分析的实验技术、实验操作技巧和实验操作注意事项,特别是介绍了样品的预处理技术,目的就是要培养学生的技术应用和实践能力。

3. 基本理论适度。考虑高职教育的特点,理论的阐述仅限于学生掌握技能的需要,运用形象化的语言使抽象的理论易于为学生认识和掌握。

4. 在表现形式上突出直观性和多样性,做到图文并茂,以激发学生的学习兴趣。

本书除绪论外共分9章,内容包括紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、电位分析法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、色谱分析法导论、气相色谱法、高效液相色谱法和质谱分析法。重要章节都附有仪器的使用操作方法和操作注意事项。

本书由深圳职业技术学院、江苏食品职业技术学院、韶关大学、广东轻工职业技术学院等单位共同编写,许柏球、丁兴华、彭珊珊担任主编,刘莉萍、郭杰标、吴亚丽、王岩担任副主编。全书由许柏球整理统稿,由栾崇林教授审定。

本书可作为食品、化工、环境和制药等高等职业院校相关专业的教材,也可作为分析检测工作者的参考资料。

由于编写时间仓促,编者水平有限,书中难免存在疏漏和错误,恳请专家和读者批评指正。

编 者

于深圳职业技术学院,深圳

目 录

绪论	1
一、仪器分析法及其特点	1
二、仪器分析的内容及其分类	1
三、仪器分析的发展趋势	2
第一章 紫外 - 可见分光光度法	4
第一节 基本原理	4
一、光的基本特性	4
二、物质对光的选择性吸收	5
第二节 光的吸收定律	7
一、光强度、透射率和吸光度	7
二、朗伯 - 比尔定律	8
三、吸光系数	8
四、吸光度的加和性	9
五、朗伯 - 比尔定律的应用条件	9
六、朗伯 - 比尔定律的偏离	9
第三节 有机化合物的紫外 - 可见吸收光谱	10
一、有机化合物紫外 - 可见吸收光谱的产生	10
二、常用术语	11
三、影响紫外 - 可见吸收光谱的因素	12
第四节 紫外 - 可见分光光度计	13
一、基本结构及工作原理	13
二、紫外 - 可见分光光度计的类型	15
第五节 紫外 - 可见分光光度计的应用	16
一、定性分析	16
二、定量分析	17
第六节 实验技术	24
一、样品制备	24
二、仪器测量条件的选择	24
三、显色反应条件的选择	25
四、参比溶液的选择	27
五、干扰及消除方法	28

第七节 实训操作	29
实训项目一 有机化合物的紫外吸收光谱及溶剂效应	29
实训项目二 邻二氮菲分光光度法测定微量铁含量	30
实训项目三 分光光度法测定肉制品中亚硝酸盐的含量	33
实训项目四 导数分光光度法测定饮料中糖精钠和苯甲酸的含量	36
思考与练习	39
第二章 红外吸收光谱法	42
第一节 基本原理	43
一、红外光谱区域的划分	43
二、红外吸收光谱的表示方法	43
三、产生红外吸收的条件	43
四、分子的振动形式	44
第二节 基团频率及其影响因素	46
一、红外吸收峰类型	47
二、基团频率	47
三、影响基团频率的因素	48
四、影响吸收峰强度的因素	50
五、常见官能团的特征吸收频率	50
第三节 红外光谱仪	52
一、色散型红外光谱仪	52
二、傅里叶变换红外光谱仪	54
第四节 红外光谱法的应用	57
一、定性分析	57
二、定量分析	59
第五节 实验技术	60
一、红外光谱对试样的要求	61
二、红外试样制备方法	61
第六节 实训操作	62
实训项目一 红外光谱法鉴定邻苯二甲酸氢钾和正丁醇	62
实训项目二 红外光谱法测定车用汽油中苯的含量	64
实训项目三 奶粉中苯甲酸钠含量的测定	66
实训项目四 磺胺嘧啶红外光谱的绘制和识别	68
思考与练习	69
第三章 电位分析法	71
第一节 基本原理	72
一、活度及活度系数	72

二、化学电池	72
三、电极电位	73
四、参比电极	75
五、指示电极	76
第二节 离子选择性电极	77
一、离子选择性电极的基本结构	77
二、离子选择性电极的膜电位	78
三、离子选择性电极的性能指标	78
四、几种常见的离子选择性电极	80
第三节 直接电位法	84
一、直接电位法测定溶液 pH	84
二、直接电位法测定离子活(浓)度	85
第四节 电位滴定法	89
一、基本原理	89
二、滴定终点的确定方法	90
三、自动电位滴定终点的确定	92
四、电位滴定的类型与应用	92
第五节 仪器的使用与维护	94
一、pHS-3C 型酸度计的使用与维护	94
二、ZDJ-4A 型自动电位滴定仪的使用与维护	97
第六节 实训操作	101
实训项目一 水样 pH 的测定	101
实训项目二 饮用水中氟离子含量的测定	103
实训项目三 自动电位滴定法测定酱油中氨基酸态氮	106
实训项目四 重铬酸钾法电位滴定硫酸亚铁铵溶液中的亚铁含量	108
思考与练习	111
第四章 原子吸收光谱法	112
第一节 基本原理	113
一、共振线和吸收线	113
二、谱线轮廓与谱线变宽	113
三、积分吸收与峰值吸收	115
四、原子吸收与原子浓度的关系	116
第二节 原子吸收分光光度计	117
一、光源	117
二、原子化器	119
三、分光系统	123

四、检测系统	123
第三节 定量分析方法	124
一、标准曲线法	124
二、标准加入法	124
第四节 灵敏度与检出限	125
一、灵敏度	125
二、检出限	126
第五节 实验技术	126
一、样品前处理技术	126
二、测量条件的选择	127
三、干扰及其消除	128
第六节 原子荧光光谱法	130
一、基本原理	130
二、原子荧光光谱仪	131
三、原子荧光光谱法的特点	132
第七节 原子吸收光谱仪器的使用	132
一、岛津 AA-6300 原子吸收分光光度计的使用	132
二、ETHOS 微波消解系统的使用	138
第八节 实训操作	141
实训项目一 原子吸收光谱法测定自来水中钙、镁的含量	141
实训项目二 原子吸收光谱法测定黄酒中铜的含量（标准加入法）	143
实训项目三 石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅的含量	146
实训项目四 原子荧光光度法测定水产品中汞的含量	148
思考与练习	151
第五章 原子发射光谱法	152
第一节 基本原理	153
一、原子发射光谱的产生	153
二、元素光谱化学性质与元素周期表的关系	155
第二节 原子发射光谱仪	156
一、原子发射光谱仪的结构	156
二、原子发射光谱仪的类型	161
第三节 光谱定性和定量分析	161
一、光谱定性分析	161
二、光谱定量分析	163
第四节 实验技术	165
一、样品前处理技术	165

二、样品的进样方法	166
三、实验条件的选择	166
第五节 原子发射光谱仪器的使用	167
一、IRIS Intrepid 型 ICP 原子发射光谱仪分析样品操作步骤	167
二、Agilent7500cx 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 简介	171
第六节 实训操作	177
实训项目一 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定茶叶中铅、镉、铜、铁的含量	177
实训项目二 ICP-AES 法测定塑料制品中铅、汞、铬、镉、钡的含量	180
实训项目三 ICP-AES 内标法测定白酒中铜、铅、锰的含量	182
思考与练习	185
第六章 色谱分析法导论	186
第一节 色谱基本原理及分类	186
一、色谱法简介	186
二、色谱分离基本原理	187
三、色谱法分类	187
第二节 色谱分离过程与术语	189
一、色谱分离过程	189
二、色谱流出曲线	189
三、色谱常用术语	190
第三节 色谱基本理论	192
一、塔板理论	192
二、速率理论	193
三、分离度	195
第四节 色谱定性与定量分析	195
一、定性分析	195
二、定量分析	197
思考与练习	202
第七章 气相色谱法	204
第一节 气相色谱仪	205
一、气相色谱仪的结构与原理	205
二、气相色谱仪的工作流程	209
第二节 气相色谱固定相	210
一、固体固定相	210
二、液体固定相	211
三、合成固定相	213

第三节 气相色谱检测器	214
一、热导检测器	214
二、氢火焰离子化检测器	215
三、电子捕获检测器	216
四、火焰光度检测器	217
五、检测器的性能指标	217
第四节 实验技术	219
一、样品预处理技术	219
二、分离操作条件的选择	224
第五节 气相色谱分析法的应用	226
一、气相色谱在石油化工中的应用	226
二、气相色谱在食品分析中的应用	226
三、气相色谱在环境分析中的应用	227
四、气相色谱在药物分析中的应用	228
第六节 气相色谱仪的使用及其新技术	229
一、Agilent6890 气相色谱仪的使用	229
二、气相色谱新技术	234
第七节 实训操作	236
实训项目一 填充色谱柱的制备	236
实训项目二 气相色谱柱柱效的测定	238
实训项目三 溶剂涂料中苯、甲苯和二甲苯的含量测定	240
实训项目四 蔬菜中有机氯农药残留分析	244
实训项目五 毛细管气相色谱法测定白酒中乙酸乙酯的含量	247
思考与练习	250
第八章 高效液相色谱法	252
第一节 高效液相色谱仪	253
一、溶剂传输系统	254
二、进样系统	256
三、分离系统	257
四、检测系统	258
第二节 液相色谱主要类型	261
一、液-固吸附色谱	261
二、液-液分配色谱	261
三、离子交换色谱	262
四、凝胶渗透色谱	262
第三节 高效液相色谱的固定相和流动相	262

一、液-固吸附色谱的固定相和流动相	262
二、液-液分配色谱的固定相和流动相	263
三、离子交换色谱的固定相和流动相	264
四、凝胶渗透色谱的固定相和流动相	265
第四节 实验技术	265
一、样品预处理技术	265
二、流动相的选择与配制	272
三、色谱柱的选择与使用	274
第五节 高效液相色谱法的应用	275
一、在石油化工领域中的应用	275
二、在食品分析中的应用	275
三、在生物化学领域中的应用	276
四、在药物分析中的应用	278
五、在环境检测中的应用	278
第六节 高效液相色谱仪的使用	279
一、Agilent1200 高效液相色谱仪的使用	280
二、岛津 LC-20AT 高效液相色谱仪的使用	283
第七节 实训操作	287
实训项目一 反相 HPLC 法分析化妆品中对羟基苯甲酸酯的含量	287
实训项目二 HPLC 法测定果汁饮料中的人工合成色素	290
实训项目三 HPLC 法测定食品中山梨酸、苯甲酸和糖精钠的含量	293
实训项目四 HPLC 法测定饲料中磺胺类药物的含量	295
思考与练习	298
第九章 质谱分析法	300
第一节 基本原理	300
第二节 质谱仪	302
一、进样系统	302
二、真空系统	303
三、离子源	303
四、质量分析器	305
五、检测器	307
第三节 质谱分析技术的应用	308
一、质谱仪的主要性能指标	308
二、质谱中的离子和离子峰	309
三、相对分子质量的测定	309
四、分子式的确定	310

五、结构鉴定	310
第四节 质谱联用技术	311
一、气相色谱 - 质谱联用技术	311
二、液相色谱 - 质谱联用技术	312
第五节 Agilent5975 - 6890 GC - MS 的使用	312
一、开机前的准备	312
二、开机操作程序	313
三、关机程序	317
四、数据分析与处理	317
第六节 实训操作	319
实训项目一 GC - MS 法测定生鲜牛乳中三聚氰胺	319
实训项目二 GC - MS 法测定电子产品中多溴联苯 (PBBs) 和多溴联苯醚 (PBDEs)	322
实训项目三 LC - MS 法测定水产品中孔雀石绿和结晶紫的残留量	326
思考与练习	330
参考文献	331

绪 论

一、仪器分析法及其特点

分析化学是一门研究表征和测量物质的化学组成和特性的学科。分析化学包括化学分析和仪器分析，化学分析是以测量物质的化学反应为基础的分析方法，是利用物质的化学反应及其定量关系对物质进行定量分析；仪器分析是以测量物质的物理和化学性质为基础的分析方法，它是基于待测物质的物理和化学性质，对物质进行定性和定量分析，同时，仪器分析还承担复杂样品组分的分离任务。

随着科学技术的发展，分析化学在方法和实验技术上都发生着日新月异的变化，特别是仪器分析法吸收了当代科学技术最新成就，不仅强化和改善了原有仪器的性能，而且推出了很多新的分析测试仪器，为科学研究和生产实践提供更多、更新和更全面的信息，成为现代实验化学的重要支柱。

仪器分析用于试样组分的分析具有操作简便而快速的特点，特别是对于低含量（微量或痕量， $10^{-13} \sim 10^{-8}$ 数量级）组分的测定，更是有令人惊叹的独特之处，而这样的样品若用化学方法来测定是徒劳的。另外，绝大多数分析仪器都是将待测物质浓度的变化或物理性质的变化转变成易于测量的电性能（如电阻、电导、电位、电流等），因此，仪器分析法容易实现自动化和智能化，减少繁杂的手工操作。仪器分析除了能完成定性和定量分析任务外，还能提供化学分析法难以提供的信息，如物质的结构、元素的价态及分布、同位素等。仪器分析具有的选择性好、灵敏度高、样品用量少（微升、微克级）、分离效率高（毛细管气相色谱能在 30min 内完成多达 100 种样品组分的分离）、检测范围广（HPLC 能分析 80% 的有机物，ICP-MS 能同时分析 70 多种不同含量的元素等）是化学分析不能比拟的。当然仪器分析也有它的不足之处，对于常量（高含量）组分析准确度甚至没有化学分析的高。另外，进行仪器分析之前，时常需要用化学的方法对试样进行预处理（如分离、富集除去干扰物质等）。同时，进行仪器分析一般都要用标准物质进行比较定性和定量工作曲线校准。

二、仪器分析的内容及其分类

仪器分析的内容非常丰富，根据测量物质的物理化学性质可将仪器分析分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法等，详见表 0-1。

表 0-1

仪器分析方法分类

方法分类	被测物质性质	分析方法（部分）
光学分析法	辐射的发射	原子发射光谱法（AES）、原子荧光光谱法（AFS）、火焰光度法等
	辐射的吸收	原子吸收光谱法（AAS）、红外吸收光谱法（IR）、紫外-可见吸收光谱法（UV-VIS）、核磁共振波谱法（NMR）等
	辐射的散射	浊度法、拉曼光谱法
	辐射的衍射	X 射线衍射法、电子衍射法
	辐射的折射	折射法、干涉法
电化学分析法	电位	电位分析法
	电流	伏安分析法、极谱分析法
	电导	电导分析法
	电量	库仑分析法
色谱分析法	两相间的分配	气相色谱法（GC）、高效液相色谱法（HPLC）、离子色谱法
其他分析法	质荷比	质谱分析法（MS）
	核性质	中子活化分析

三、仪器分析的发展趋势

随着科学技术的发展，特别是对生命科学、环境科学和材料科学等领域的深入研究，对仪器分析提出了更为苛刻的要求。为了适应科学发展的需要，仪器分析的发展将呈现以下趋势。

（1）新的仪器、新的分析方法不断涌现 现代最新科学技术如激光、等离子体、纳米、计算机等先进技术都将引入仪器分析中，研制和开发出更多更先进的分析仪器。

（2）自动化程度越来越高 目前先进发达国家推出的分析仪器一个共同特点就是微机化和自动化。如顶空-气相色谱-质谱联用仪（HS-GC-MS），可直接测定固态、液态或气态样品中挥发组分的含量，无需做样品前处理。

（3）多种分析方法相互渗透，多种仪器联机使用 如气相色谱仪、高效液相色谱仪具有高分离效能，红外光谱仪、质谱仪具有高的定性和确定结构效能，而多功能自动进样器具有自动进行样品前处理（顶空、SPME 固相微萃取、SPE 固相萃取）和自动进样功能。将三者相结合的仪器目前有多功能自动进样-气相色谱-质谱联用仪（HT280T-GC-MS）、多功能自动进样-液相色谱-质谱联用仪（HT280T-LC-MS）、固相微萃取-气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用仪（SPME-GC-FTIR）等。

（4）分析的灵敏度和精度越来越高 痕量（ $10^{-9} \sim 10^{-6}$ ）和超痕量（ $10^{-13} \sim 10^{-9}$ ）分析日益发展，分析灵敏度和精度不断提高。如质谱分析的绝对灵敏度

达 10^{-14} g；电子光谱的灵敏度达 10^{-18} g。

(5) 新型动态分析仪器大量涌现 由于离线分析检测不能瞬时、直接、准确地反映生产实际和生命环境的真实情况，不能及时控制生产、生态和生物过程。运用先进的技术和分析原理，研制开发实时、在线具有高灵敏度和高选择性的新型动态分析仪器，将是今后仪器分析发展的主流。如目前出现的生物酶传感器、DNA 传感器及纳米传感器等，为活体生物体分析带来新的机遇。

总之，仪器分析正在向快速、准确、全自动、高灵敏度和新型动态分析的方向迅速发展。

第一章 紫外-可见分光光度法

知识目标

- 了解紫外-可见吸收光谱的产生机理。
- 掌握光吸收定律的应用及测量条件的选择。
- 了解紫外-可见分光光度计的基本结构和工作原理。
- 掌握紫外-可见分光光度法在定量分析中的应用。

能力目标

- 能解释物质产生不同颜色的原因。
- 能操作常见的紫外-可见分光光度计。
- 能应用紫外-可见分光光度法进行物质的定量分析。

紫外-可见光度分光光度法 (ultraviolet-visible spectrophotometry, UV-Vis) 也称紫外-可见吸收光谱法, 是依据物质分子或离子团对近紫外 (波长 190 ~ 380nm) 及可见光 (波长 380 ~ 800nm) 的特征吸收而建立起来的仪器分析方法。该法使用的仪器设备简单, 操作简便, 具有较高的灵敏度和准确度, 广泛应用于无机和有机物质的定性和定量分析。

第一节 基本原理

物质显现不同的颜色与物质对光的选择性吸收有关, 可以说没有光就没有颜色。物质对紫外-可见光的吸收与光的性质及光与物质的作用有关。

一、光的基本特性

(一) 光的波动性

光具有波动性, 光的折射、衍射和干涉等现象说明了这一点。光是一种电磁波, 与其他波 (如声波) 不同, 电磁波不需要传播介质, 可以在真空中传播, 传播速度 $c = 2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ (约等于 $3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$)。

描述波动性的重要参数是波长 λ (m, cm, μm , nm 等) 和频率 ν (Hz), 它们与光速 c 的关系是: