

YIQI FENXI CAOZUO JISHU



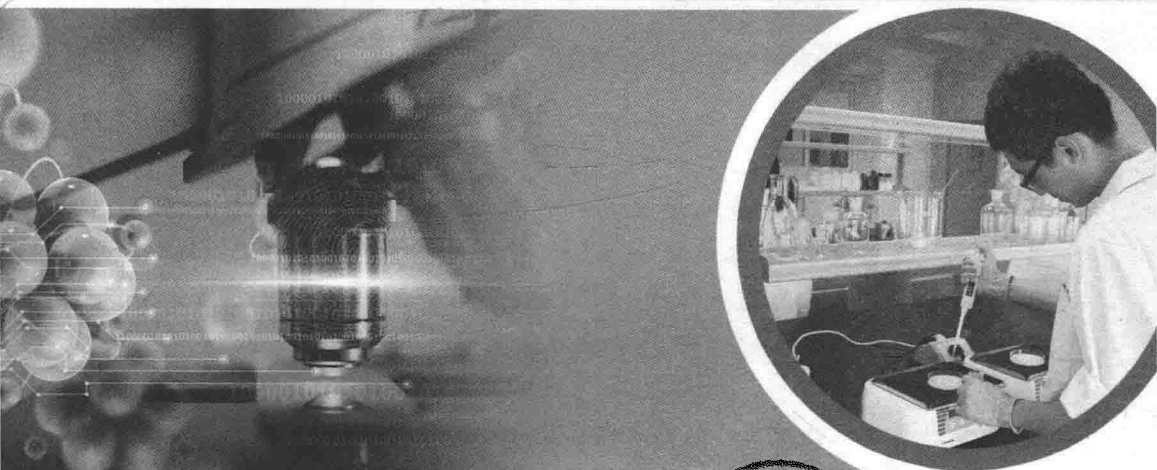
仪器分析操作技术

高秀蕊 孙春艳 主编



 中国石油大学出版社
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM PRESS

YIQI FENXI CAOZUO JISHU



仪器分析操作技术

图书馆

主 编 高秀蕊 孙春艳

副主编 胡冬梅 肖海燕

编 委 (按姓氏笔画为序)

王 纓 孙春艳 肖海燕

迟玉霞 胡冬梅 高秀蕊



中国石油大学出版社
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM PRESS

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析操作技术/高秀蕊,孙春艳主编. —东营:
中国石油大学出版社, 2017. 8

ISBN 978-7-5636-5653-0

I. ①仪… II. ①高…②孙… III. ①仪器分析
IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 197258 号

书 名: 仪器分析操作技术

主 编: 高秀蕊 孙春艳

责任编辑: 杨海连(电话 0532—86981539)

封面设计: 赵志勇

出 版 者: 中国石油大学出版社

(地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号 邮编: 266580)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子邮箱: cbsyhl@163.com

排 版 者: 青岛汇英栋梁文化传媒有限公司

印 刷 者: 沂南县汶凤印刷有限公司

发 行 者: 中国石油大学出版社(电话 0532—86983566)

开 本: 170 mm×240 mm

印 张: 9.25

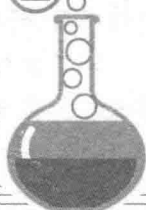
字 数: 181 千

版 印 次: 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-5636-5630-0

印 数: 1~1 000 册

定 价: 35.00 元



Preface

本教材是根据教育部《普通高等学校高等职业教育(专科)专业目录(2015)》的要求,以及高职院校药学类专业的教学要求,针对药物生产技术、药品质量与安全、药学、中药等专业的培养目标,结合我国职业教育的特点,由具有企业实践经验的“双师型”教师严格参照 2015 版《中华人民共和国药典》(简称《药典》),按照生产实际操作编写而成。

药品食品分析技术中应用最广的是仪器分析技术,“仪器分析操作技术”这门课程要求学生必须具备分析仪器的基本知识,掌握分析仪器的操作技能,注重实践操作,因此本教材的首要任务是贴近岗位要求,体现新方法、新技术和新知识。

本教材的主要特点有:

1. 实践性强。结合企业的生产实践编写案例,其中很多操作案例是学生在企业实践中分析过的产品,实用性强,贴近生产、生活实际,有利于到企业中进行实践教学。

2. 突出职业能力培养。本教材教学内容的岗位针对性强,使用性强,特别注重提高学生的操作技能,利用实验室的仪器条件,学生可以学会简单操作和简单故障处理。

3. 增加实训训练的内容,注重校企合作教学。本教材的编写人员大多是具有丰富实践经验的“双师型”教师,实训严格参照 2015 版《药典》,按照生产实际操作编写,保证了教材内容更加贴近岗位要求。

4. 优化模块,易教易学。本教材的设计生动活泼,通过“课堂互动”“知识拓展”等方式增加了教材的趣味性,有利于师生互动,便于学生自学。同时,为任课老师创新教学模式提供了方便,也为学生拓展知识和技能创造了条件。

本教材改变了原有教材篇章多、项目细的状况,使教材较为精炼;增加了明确的知识目标和技能目标部分,以利于学生学习和掌握仪器分析知识与技能;



为了提高学生的学习兴趣和应用能力,增加了大量的案例。通过本教材的学习,除能培养学生仪器分析基础知识和操作技能以外,还能培养学生分析问题、归纳问题、解决问题的能力 and 创新思维,提高自学能力。

在本教材编写过程中,得到了院校领导的大力支持,在此表示感谢。由于编者水平有限,教材中难免有疏漏和不妥之处,敬请使用者批评指正。

编 者

2017年5月



Contents

模块一 仪器分析基础知识 1

- 任务一 仪器分析的特点和分类 1
- 任务二 仪器分析的应用和发展趋势 3

模块二 光谱分析技术 5

- ☑ 项目一 紫外-可见分光光度法 5
 - 任务一 头孢克洛吸收系数的检查 5
 - 任务二 紫外-可见分光光度法基本知识 6
 - 任务三 紫外-可见分光光度计 11
 - 任务四 紫外-可见分光光度法的定性、定量分析及应用 18
 - 任务五 维生素 B₁₂ 注射液含量的测定(实训) 22
 - 目标检验 24
- ☑ 项目二 红外分光光度法 26
 - 任务一 头孢克洛原料药的鉴别检查 27
 - 任务二 红外分光光度法的基本知识 27
 - 任务三 红外分光光度法的原理 29
 - 任务四 认识红外分光光度计 32
 - 任务五 红外分光光度法定性鉴别及应用 37
 - 任务六 磺胺嘧啶红外光谱的识别(实训) 39
 - 目标检验 41
- ☑ 项目三 原子吸收分光光度法 42
 - 任务一 维生素 C 中铁离子的检查 42
 - 任务二 原子吸收分光光度法基本知识 44
 - 任务三 认识原子吸收分光光度计 45

任务四	原子吸收分光光度法在药物分析中的应用	51
任务五	营养盐中钙、铁含量的测定(实训)	53
目标检验		54

模块三 色谱分析技术 57

☑ 项目一	气相色谱法	57
任务一	头孢克洛残留量的测定	57
任务二	气相色谱法基本知识	58
任务三	认识气相色谱仪	65
任务四	气相色谱法的定性与定量分析及应用	71
任务五	亚叶酸钙残留溶剂的测定(实训)	74
目标检验		77
☑ 项目二	高效液相色谱法	79
任务一	头孢克洛原料的鉴别和含量检测	80
任务二	高效液相色谱法基本知识	82
任务三	认识高效液相色谱仪	83
任务四	高效液相色谱仪的使用	90
任务五	高效液相色谱法的应用	95
任务六	阿莫西林含量的测定(实训)	99
目标检验		102
☑ 项目三	薄层色谱法	104
任务一	维生素 C 片的鉴别	104
任务二	薄层色谱法基本知识	105
任务三	薄层色谱法的操作技术	107
任务四	薄层色谱法在药物分析中的应用	109
任务五	头孢克洛的鉴别(实训)	110
目标检验		111

模块四 电化学分析技术 114

☑ 项目一	直接电位法	114
任务一	阿莫西林的酸度测定	114
任务二	电化学分析基本知识	115
任务三	直接电位法测定溶液的 pH	119
任务四	酸度计	121

任务五	头孢克洛酸度的测定(实训)	124
❑项目二	电位滴定法	125
任务一	维生素 B ₁ 的含量测定	126
任务二	电位滴定法基本知识	126
任务三	盐酸丁卡因的含量测定(实训)	129
❑项目三	永停滴定法	131
任务一	磺胺嘧啶的含量测定	132
任务二	永停滴定法基本知识	132
任务三	注射用盐酸普鲁卡因的含量测定(实训)	134
目标检验		136

参考文献	138
------	-----



模块一 仪器分析基础知识

任务一 仪器分析的特点和分类

一、分析化学的发展和仪器分析的产生

在生活中,可能每个人都接触过药品,这些药品对治疗不同的疾病有不同的疗效,但是这些药品的质量如何?会不会存在质量问题?我们可以通过药品的外观、包装等有个大体的判断,但是,很多质量问题单凭外观、包装是不可能知道的,必须通过对其进行有效的分析,才能得出药品质量安全的结论。

那么如何对药品进行有效的分析呢?这就必须依靠分析化学的知识,对产品进行全面、科学的检查。分析化学是研究物质化学组成的分析方法、有关理论和技术的一门学科。分析化学作为一种检测手段,在科学领域中起着非常重要的作用,广泛用于科学研究、医药卫生、环境保护和学校教育等方面,尤其在医药卫生方面对保障人们的用药安全有着非常重要的意义。分析化学经过 19 世纪的发展已经基本成熟,不再是各种分析方法的简单堆砌,已经上升到了理论认识阶段,建立了分析化学的基本理论。

20 世纪 40 年代以前,分析化学等同于化学分析。20 世纪 40 年代后,一方面由于生产和科学技术发展的需要,另一方面由于物理学、电子学和精密仪器制造技术的发展,分析化学发生了革命性的变革,仪器分析逐渐占据了重要地位,人们相继研制出光谱分析仪、色谱分析仪、电化学分析仪和质谱分析仪等分析仪器,从而使分析化学进入了仪器分析时代。

以物质的物理性质和化学性质为基础,利用特定的精密仪器来对物质进行分析的方法称为仪器分析。仪器分析能直接或间接地表征物质各种特性的实验现象,如通过传感器、放大器、转化器等转变成人们可以直接感受的关于物质成分、含量的信息。仪器分析充分体现了学科交叉、科学与技术的高度结合,其发展极为迅速,应用前景极为广阔。

课堂互动

请同学们说一说你所接触的药品有哪些?如何判定这些药品是否合格?你们知道有哪些仪器用于药品分析吗?

二、仪器分析的特点

1. 操作简便、分析速度快

仪器分析自动化程度高,一般配有自动记录装置,操作起来非常简便,并且利用计算机处理数据,分析速度快,一般在几秒或几分钟之内就可完成。

2. 用样量少、灵敏度高

仪器分析样品用量只需微升级或微克级,甚至更低,其绝对灵敏度可达 1×10^{-9} ,甚至到 1×10^{-12} ,远高于化学分析法,适合于微量、痕量和超痕量成分的测定。

3. 选择性好、准确度高

仪器分析法可以通过选择或调整测定条件,使对共存的组分进行测定时相互间不产生干扰。

4. 应用范围广

仪器分析的应用十分广泛,不仅用于结构分析,还可用于定性分析和定量分析,因此,它被广泛应用于工农业生产和科学研究,特别是化学、物理、生物、医学、环保、冶金、石油化工等领域。在对药物的分析方面,除用于对成品进行分析外,还可用于药物生产过程中的质量分析、体内药物分析等。

仪器分析法可以自成体系,单独使用,也可以和其他方法配合使用。由于精密仪器价格高昂,使用技术比较复杂,因此普及比较困难。另外,在进行仪器分析之前,往往需要用化学方法对样品进行一些前处理,可见仪器分析法和化学分析法是相互配合、相辅相成的。

课堂互动

请说一说仪器分析的特点。

三、仪器分析的分类

物质的物理或化学性质是多种多样的,根据分析原理的不同,通常将仪器分析法分为光学分析法、色谱分析法、电化学分析法和其他仪器分析法。

1. 光学分析法

光学分析法是利用物质的光学性质进行分析的方法,主要有紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收分光光度法、荧光分析法、发射光谱分析法、核磁共振波谱法和旋光度测定法等。

2. 色谱分析法

色谱分析法是利用样品中各组分在互不相溶的两相(固定相和流动相)中的吸附能力或溶解度、分配系数、排阻、离子交换等性质的差异而建立的分离分析方法,

主要有薄层色谱法、纸色谱法、气相色谱法和高效液相色谱法等。

3. 电化学分析法

电化学分析法是根据电化学原理和溶液的电化学性质而建立的一类分析方法。这类方法通常是将待测的样品溶液与适当的电极构成化学电池,通过测量电池的某些参数的变化等对物质进行分析。在药品检验中主要有 pH 测定法、电位滴定法和永停滴定法。

4. 其他仪器分析法

其他仪器分析法是利用物质的其他物理或化学性质进行分析的方法,比如质谱分析法、热重法、放射分析法和核磁共振波谱法等。

任务二 仪器分析的应用和发展趋势

一、仪器分析的应用

近年来,仪器分析发展迅速,新方法、新技术、新仪器层出不穷,其应用也日益普遍,被广泛应用于生产、生活和科学研究的各个方面。

1. 在工业分析中的应用

仪器分析在工业原料、中间体、成品分析方面发挥着无法代替的作用。

紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、高效液相色谱法、气相色谱法在化学工业生产和科研中有着广泛应用,比如石油中多环芳烃的测定用高效液相色谱法。仪器分析在药学分析中的地位也日益突出,如在药物的结构分析、成分分析和中草药分析中,广泛采用红外分光光度法、紫外-可见分光光度法、气相色谱法和高效液相色谱法。在人们的日常生活中,食品安全也一直受到关注,在食品分析中除了采用化学法外,同样广泛采用紫外-可见分光光度法、原子吸收分光光度法、气相色谱法和薄层色谱法等,如用薄层扫描仪测定农产品中的农药残留及其他有机化合物。

2. 在环境分析中的应用

环境污染对人类的生存和发展造成不利影响,尤其是随着科学技术的发展和人民生活水平的提高,环境污染也在加剧,环境污染问题越来越成为世界各国的共同课题。环境污染物的含量通常较低,这样仪器分析就发挥着极其重要的作用,比如用原子荧光光谱法来测定工业废水中的汞污染。

3. 在科学研究中的应用

仪器分析是一种分析测试方法,同时也是进行科学研究的手段,如在现代生物医学研究中解释生命遗传之谜,在农林科学研究中揭示土壤成分。现代分析技术为科学研究提供基础,同时又在科学技术的发展中不断改进。



二、仪器分析的发展趋势

科学技术的发展、生产的需要和人们生活水平的提高对分析化学提出了新的要求,随着仪器分析在分析化学中比重的不断提高,它将出现以下发展趋势:

1. 方法创新

创新新方法,进一步提高仪器分析法的灵敏度、选择性和准确性。

2. 仪器微型化、智能化

随着计算机技术、微制造技术、纳米技术和新功能材料等高新技术的发展,分析仪器不但会具有越来越强大的“智能”,实现分析操作自动化和智能化,而且分析仪器越来越小型化、微型化、智能化。

3. 新型动态分析检测和非破坏性检测

运用先进的技术和分析原理,研究并建立有效而实用的实时、在线和高灵敏度、高选择性的新型动态分析检测和非破坏性检测将是 21 世纪仪器分析发展的主流。

4. 仪器分析更灵敏、更准确、更高选择性

随着科学技术的发展和要求的提高,许多新的微量、痕量分析方法不断出现,仪器分析方法的选择性、灵敏度也不断提高。

5. 多种方法联用分析技术

仪器分析多种方法的联合使用可以使每种方法的优点得以发挥,每种方法的缺点得以补救。联用分析技术已成为当前仪器分析的重要发展方向。

6. 仪器分析的应用日益拓展

现代仪器分析的发展已不局限于将待测组分分离出来进行表征和测量,而是成为一门为物质提供尽可能多的化学信息的科学技术。随着科学技术的发展,新的科技成果被陆续引进现代分析中,新的仪器、新的分析方法将不断涌现,其应用拓展趋势将更加显著。



模块二 光谱分析技术

项目一 紫外-可见分光光度法

学习目标

知识目标 ZHISHIMUBIAO

1. 了解紫外-可见分光光度法的基本知识。
2. 熟悉紫外-可见分光光度计的构造、维护及注意事项。
3. 掌握利用紫外-可见分光光度法进行定性、定量分析的方法。

技能目标 JINENG MUBIAO

1. 按照标准操作规程操作紫外-可见分光光度计,完成样品的检验工作。
2. 按照标准操作规程对紫外-可见分光光度计进行保养和维护。
3. 正确配制样品溶液和参比溶液,能规范地填写原始记录与检验报告。

任务一 头孢克洛吸收系数的检查

一、头孢克洛吸收系数测定(《药典》描述)

本品为 β -内酰胺类抗生素,头孢菌素类。取本品,精密称定,加水溶解并稀释制成每1 mL中约含20 μg 的溶液,照分光光度法(2015年版《药典》通则0401),在264 nm的波长处测定吸光度,其百分吸收系数 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 值为230~255。

二、操作步骤

1. 开机

插上紫外-可见分光光度计的电源,打开电源开关,预热大约20 min。

2. 供试品溶液的制备

取本品,精密称定(约 20 mg),置于 100 mL 容量瓶中,加水溶解并稀释至刻度,摇匀,精密量取 1 mL 并加水稀释至 10 mL,摇匀。

3. 测定

在紫外-可见分光光度计的菜单栏中选择波长为 264 nm,校零;加溶剂(水)至石英吸收池,放入样品室做空白校正;将供试品溶液放入另一配对的吸收池,测定吸光度 A 。

三、结果计算

按照吸收系数的计算公式计算,此系数值应为 230~255。

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A}{cl} \quad (2-1)$$

式中: $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ ——百分吸收系数,单位为 100 mL/(g·cm);

A ——吸光度;

c ——溶液的质量浓度,单位为 g/100 mL;

l ——液层的厚度,单位为 cm。

课堂互动

(1) 测定时,吸收池是怎样配对的?

(2) 使用时,用什么样的纸擦除吸收池外壁沾有的水珠? 如何擦除?

任务二 紫外-可见分光光度法基本知识

头孢克洛吸收系数的测定是紫外-可见分光光度法在具体药物分析中的典型例子。下面具体介绍紫外-可见分光光度法的基本知识。

分光光度法是根据物质对一定波长光线的吸收程度来确定物质含量的分析方法。分光光度法包括紫外-可见分光光度法和红外分光光度法。紫外-可见分光光度法主要应用于物质的定性分析和定量分析;在定性上,不仅可以鉴别具有不同官能团和化学结构的不同化合物,而且可以鉴别结构相似的不同化合物;在定量上,不仅可以进行单一组分的测定,而且可以对多种不经分离的混合组分进行同时测定。红外分光光度法将在下一个项目中具体介绍。

一、紫外-可见分光光度法简述

1. 光

光是一种具有辐射作用的电磁波,将光按照波长顺序排列得到的序列称为电磁波谱,将电磁波谱划分为不同的区域称为光谱区域(表 2-1)。

表 2-1 光谱区域

λ	0.1~ 10 nm	10~ 200 nm	200~ 400 nm	400~ 760 nm	0.76~ 2.5 μm	2.5~ 25 μm	25~ 1 000 μm	1 mm~ 1 m
光谱 区域	X 射线	远紫 外光	紫外光	可见光	近红 外光	中红 外光	远红 外光	微波

常用波长来表示各种不同的电磁辐射。人们日常所看到的日光、白炽光只是电磁波一个很小的波段,将人眼所能看见的这部分波段称为可见光。在可见光中,波长最短的是紫光,稍长的是蓝光,之后的顺序是青光、绿光、黄光、橙光和红光,其中红光的波长最长。

光是以波的形式在空间高速传播的粒子流,具有波粒二象性。光的波动性用波长 λ 、光速 c 和频率 ν 描述, $\nu = c/\lambda$; 光的微粒性用光子能量描述,光子能量 $E = h\nu = hc/\lambda$ 。波长越短,光子具有的能量越大。

相同波长组成的光称为单色光,不同波长组成的光称为复合光,将复合光分离出单色光的操作称为色散。

2. 紫外-可见分光光度法

紫外-可见分光光度法是通过测定被测组分在紫外-可见光区的特定波长处或一定波长范围内的吸光度进行定性、定量分析的光学分析方法。

3. 紫外-可见分光光度法的特点

(1) 灵敏度高。

紫外-可见分光光度法适用于测定微量组分,被测组分的最低浓度为 $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$,相当于含 $0.000\ 01\% \sim 0.001\%$ 的被测组分。

(2) 有一定的准确度。

一般紫外-可见分光光度法的相对误差为 $2\% \sim 5\%$ 。对常量组分,其准确度不如滴定分析法,但对微量组分,紫外-可见分光光度法则完全能满足要求。

(3) 操作简便,测定快速。

紫外-可见分光光度法的仪器设备均不复杂,操作简便。如果采用灵敏度高、选择性好的显色剂,再采用适宜的掩蔽剂消除干扰,有些样品就可不经分离直接测定。完成一个样品的测定一般只需要几分钟到十几分钟,甚至更短。

(4) 应用范围广。

几乎所有的无机离子和许多有机化合物均可直接或间接地用紫外-可见分光光度法测定。因此,紫外-可见分光光度法已经发展成为生产、科研、医药卫生、环境检测等应用部门的一种不可缺少的检测手段。

二、吸收光谱曲线

1. 吸收光谱曲线

吸收光谱曲线又称吸收光谱。紫外-可见吸收光谱是分子中的价电子在不同的分子轨道之间跃迁而产生的。将不同波长的单色光依次通过一定浓度的溶液,测量每一波长下溶液对各种单色光的吸收程度(吸光度 A),然后以波长(λ)为横坐标,以吸光度(A)为纵坐标作图,即可得吸收光谱曲线,如图 2-1 所示。

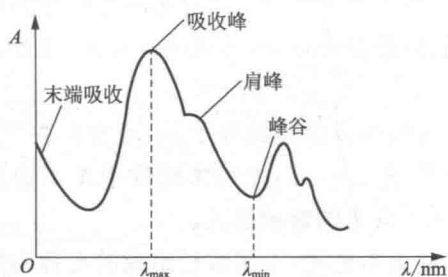


图 2-1 吸收光谱曲线

吸收峰:曲线上比左右相邻处都高的一处;

$\lambda_{\max}$:吸收程度最大时所对应的 λ (曲线最大峰处的 λ);

峰谷:峰与峰之间吸光度最小的位置;

$\lambda_{\min}$:峰谷所对应的 λ ;

肩峰:介于峰与谷之间,形状像肩的弱吸收峰;

末端吸收:在吸收光谱短波长端所呈现的强吸收而不呈峰形的部分。

课堂互动

请同学们指出最大吸收波长、最小吸收波长、肩峰所处波长的位置。

2. 影响吸收光谱曲线的因素

(1) 物质本身的性质。

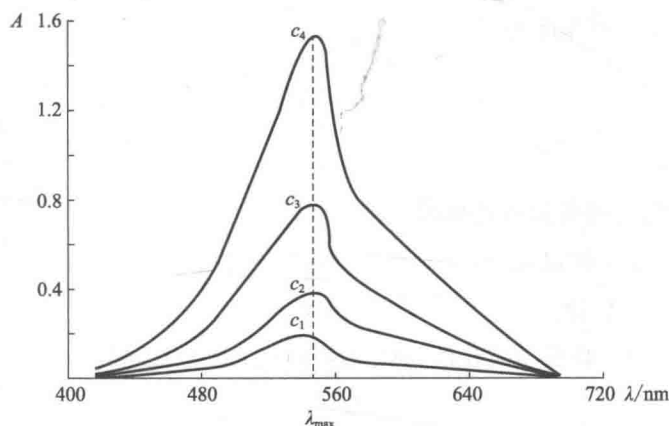
不同的物质内部结构不同,引起能级跃迁所需要的能量不同,吸收不同波长的光,吸收光谱曲线的形状也不同。因此,在分光光度法中,将吸收光谱曲线作为定性的依据。

(2) 浓度。

物质的浓度越高,吸收光的程度越大,吸收光谱曲线越高;物质的浓度越低,吸收光的程度越小,吸收光谱曲线越低。图 2-2 为不同浓度的 KMnO_4 溶液对光的吸收光谱曲线。因此,在紫外-可见分光光度法中,可以根据同一物质吸收光谱曲线的高低作为定量的依据。

(3) 其他。

溶剂、温度、仪器的性能对吸收光谱曲线也会产生一定的影响。

图 2-2 不同浓度的 KMnO_4 溶液对光的吸收光谱曲线

三、光的吸收定律

紫外光区的波长范围为 $13.6 \sim 400 \text{ nm}$, 其中波长小于 200 nm 的称为远紫外光, 波长为 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 的称为近紫外光。可见光区的波长范围为 $400 \sim 760 \text{ nm}$ 。

1. 透光率与吸光度

(1) 透光率。

当入射光强度 I_0 一定时, 溶液吸收光的强度 I_t 越大, 则溶液透过光的强度 I_t 就越小, 反之亦然(图 2-3)。因此, 用 I_t/I_0 的比值表示光线透过溶液的强度, 称为透光率(或透光度), 用符号 T 表示, 其数值常用百分数表示, 即

$$T = \frac{I_t}{I_0} \times 100\% \quad (2-2)$$

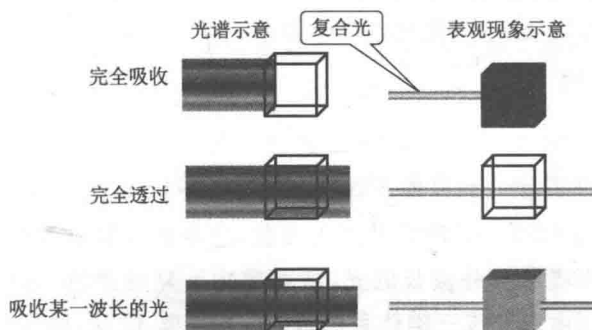


图 2-3 溶液透过光图示

(2) 吸光度。

透光率 T 的倒数 $1/T$ 反映了物质对光的吸收程度, 即吸光度, 实际应用时, 则取它的对数 $\lg(1/T)$ 作为吸光度, 用符号 A 表示。