

普通高等中医药院校教材  
(供中药、药学类专业用)

# 分析化学

(下册 仪器分析)

主编 张广强 黄世德  
主审 陈定一

FENXI

HUA

XUE

学苑出版社

普通高等中医药院校教材  
(供中药、药学类专业用)

# 分析化学

第三版

(下册 仪器分析)

主编 张广强 黄世德

副主编 张洁 郑荣庆 王兆伦  
梁生旺 叶晓雯 彭新君  
王玉珍 许腊英 李彦冰

主审 陈定一

编委 (以姓氏笔画为序)

万丽 王亚丽 王淑美 王静竹  
尹华 卢建秋 刘伟 陈丽  
贡济宇 何淑华 李锦 李喜凤  
张梅 张小荣 张元桐 张明昶  
吴萍 赵力 袁强 潘金火

学苑出版社

**图书在版编目 (CIP) 数据**

分析化学 (下册: 仪器分析) /张广强、黄世德主编. -北京:  
学苑出版社, 2001.6 (第三版)

普通高等中医药院校教材 (供中药、药学类专业用)

ISBN 7-5077-0981-7

I . 分… II . ①张… ②黄 III . 分析化学 - 中药化学  
- 中医院校 - 教材 IV . O.657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 039849 号

**责任编辑: 林 霖**

学苑出版社出版发行

北京市海淀区万寿路西街 11 号 100036

邮购电话: (010) 68232285

北京市广内印刷厂印刷 新华书店经销

787 × 1092 毫米 16 开 28.25 印张 649 千字

2001 年 6 月北京第 3 版 2002 年 1 月北京第 2 次印刷

印数: 17001-20000 册

本册定价: 29.00 元 (全套定价: 49.00 元)

## 编写说明

普通高等中医药院校《分析化学》教材先后已出版两次，均由陈定一主编，第一版由上海科技出版社 1985 年出版，第二版由学苑出版社 1995 年出版，第二版教材出版应用迄今五年，已取得了良好的预期效果。随着科技的发展和药学教育的需要，全国中医药院校分析化学教学交流协会于 1999 年 5 月，在杭州召开了有 18 所中医药院校有关教师参加的教材会议，与会代表对第二版《分析化学》教材给予了充分肯定，同时，也提出了一些宝贵的修改意见，因此，会议决定对二版教材进行修订，编写出版第三版教材。

这次修订除保持原教材之特色外，对有关内容进行了精选、调整和充实，使本教材基本内容更为突出、适用。根据学科特点和药学教育的需求，本版教材增加了“核磁共振碳谱”，“流动注射分析”和“高效毛细管电泳”三个章节，另外将光谱分析和色谱分析中的共性问题，单独撰写为“光谱法概论”和“色谱法概论”两章。本套教材包括化学分析（上册）、仪器分析（下册）及分析化学实验共三册。上册十章，下册十六章，全书共二十六章。实验教材包括化学分析和仪器分析实验六十四个，供各校选用。实验部分与二版教材相比也进行了较大变动，如增加了薄层扫描法的定量分析，使实验内容侧重基础，兼顾提高，更具有实用性。

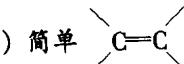
参加本版教材编写的有河南中医学院、成都中医药大学、北京中医药大学、长春中医学院、安徽中医学院、山东中医药大学、云南中医学院、湖南中医学院、辽宁中医学院、湖北中医学院、黑龙江中医药大学、南京中医药大学、浙江中医学院、天津中医学院、甘肃中医学院、陕西中医学院、福建中医学院和贵阳中医学院。在编写过程中得到了四川中方制药有限公司、陕西中医学院制药厂及南京中医药大学制药厂的大力支持，贵阳中医学院王绮秋教授对教材的修订也提出了宝贵意见，在此一并致谢。

由于编者水平有限，教材中存在的缺点和错误在所难免，恳请广大师生和读者指正。

《分析化学》编委会  
2000 年 12 月

# 目 录

<b>第十一章 光学分析法概论 .....</b>	1	<b>(五) 信号显示及记录系统 .....</b>	20
第一节 电磁辐射和电磁波谱 .....	1	二、可见分光光度计的类型与光路 .....	20
第二节 光学分析法分类 .....	3	<b>第五节 光度法的误差.....</b>	21
一、吸收光谱法 .....	4	一、偏离 Beer 定律的因素 .....	21
二、发射光谱法 .....	7	(一) 化学因素 .....	21
三、Raman 光谱法 .....	8	(二) 光学因素 .....	22
四、质谱法 .....	9	二、测量误差及测量条件的选择 .....	23
第三节 光谱分析法发展概况 .....	9	(一) 测量误差 .....	23
<b>第十二章 可见分光光度法 .....</b>	11	(二) 测量条件的选择 .....	24
第一节 概述 .....	11	三、干扰的消除 .....	25
第二节 基本原理 .....	11	(一) 控制酸度 .....	25
一、Lambert—Beer 定律 .....	11	(二) 选择适当的掩蔽剂 .....	25
二、吸光系数 .....	13	(三) 利用生成惰性配合物 .....	25
(一) 摩尔吸光系数 .....	13	(四) 选择适当的测量波长 .....	25
(二) 百分吸光系数 .....	13	(五) 选择适当的空白溶液 .....	25
(三) 桑德尔灵敏度 .....	13	(六) 分离 .....	26
第三节 显色反应及显色条件的 选择 .....	14	<b>第六节 应用 .....</b>	26
一、显色反应和显色剂 .....	14	一、定量分析 .....	26
(一) 显色反应 .....	14	(一) 定量分析的方法 .....	26
(二) 显色剂 .....	15	(二) 应用实例 .....	28
二、显色反应条件的选择 .....	16	二、酸碱离解常数的测定 .....	29
(一) 显色剂的用量 .....	16	<b>第十三章 紫外分光光度法 .....</b>	31
(二) 溶液的酸度 .....	17	第一 节 基本原理 .....	31
(三) 显色时间 .....	17	一、紫外可见吸收光谱的产生 .....	31
(四) 溶剂 .....	18	二、电子跃迁的主要类型 .....	31
(五) 温度 .....	18	(一) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 .....	32
第四节 可见分光光度计 .....	18	(二) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 .....	32
一、主要部件 .....	18	(三) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 .....	32
(一) 光源 .....	18	(四) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 .....	32
(二) 单色器 .....	18	三、紫外光谱中一些常用术语 .....	33
(三) 吸收池 .....	19	(一) 发色团 .....	33
(四) 检测器 .....	19	(二) 助色团 .....	33
		(三) 蓝移和红移 .....	33

(四) 浓色效应和淡色效应	34	(三) 比较吸光度比值的一致性	57
(五) 强带和弱带	34	二、纯度检测	57
四、吸收带	34	(一) 杂质检查	57
(一) R带	34	(二) 杂质的限量检查	58
(二) K带	34	三、单组分定量分析	58
(三) B带	34	(一) 标准曲线法	58
(四) E带	34	(二) 标准对照法	58
第二节 紫外—可见分光光度计	36	(三) 吸光系数法	59
一、主要部件	36	四、多组分定量方法	60
(一) 光源	36	(一) 解线性方程组法	60
(二) 色散系统	36	(二) 双波长分光光度法	61
(三) 吸收池	37	(三) 三波长测定法	64
(四) 检测器	37	(四) 导数光谱法	66
(五) 信号显示及记录系统	38	(五) 正交函数法	70
二、分光光度计的光学性能及类型	38	五、结构分析	74
(一) 光学性能	38	(一) 紫外光谱提供的结构信息	74
(二) 常见仪器类型	38	(二) 判断顺反异构体	75
第三节 有机化合物的紫外吸收		(三) 判别互变异构体	76
光谱	42	第十四章 红外分光光度法	78
一、饱和化合物	42	第一节 概述	78
二、不饱和化合物	43	一、红外光谱的表示方法	78
(一) 简单  双键	43	二、红外光谱与紫外光谱的区别	79
(二) 共轭烯烃	44	第二节 基本原理	79
(三) $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和羧基化合物	47	一、振动—转动光谱	79
(四) 芳香族化合物	48	(一) 谐振子与位能曲线	79
第四节 影响紫外吸收光谱的主要		(二) 振动能与振动频率	80
因素	50	二、振动形式	81
一、空间结构的影响	50	(一) 伸缩振动	81
(一) 空间位阻的影响	50	(二) 弯曲振动	81
(二) 顺反异构	50	三、振动自由度	83
(三) 跨环效应	51	四、基频峰与泛频峰	84
二、异构现象	52	(一) 基频峰	84
三、溶剂效应	53	(二) 泛频峰	85
四、体系 pH 值影响	54	五、特征峰与相关峰	85
第五节 应用	54	(一) 特征峰	85
一、定性鉴别	54	(二) 相关峰	86
(一) 比较吸收光谱的一致性	55	六、吸收峰位置	87
(二) 比较吸收光谱特征数据	57	(一) 基本振动频率	88
		(二) 影响因素	89

七、吸收峰强度	92	二、纯度检查	111
(一) 峰强的表示方法	92	三、定量分析	112
(二) 跃迁几率	93	四、结构分析	112
(三) 影响分子偶极矩的因素	93	(一) 样品的来源及性质	112
第三节 红外分光光度计	94	(二) 光谱解析程序	113
一、主要部件	94	(三) 光谱解析实例	114
(一) 辐射源	94	(四) 红外光谱在中药研究中的应用	116
(二) 色散元件	95		
(三) 检测器	95	第十五章 荧光分析法	119
(四) 吸收池	95	第一节 概述	119
二、工作原理	95	第二节 基本原理	119
三、付里叶变换(FT)红外光谱仪简介	96	一、分子荧光的产生	119
(一) 工作原理	96	(一) 分子的激发态	119
(二) 检测器	97	(二) 荧光的产生	120
(三) 光谱联用技术	97	二、激发光谱与荧光光谱	121
四、制样	97	第三节 荧光与分子结构的关系	122
(一) 固体样品	98	一、荧光强度与分子结构的关系	123
(二) 液体样品	98	(一) 跃迁类型	123
(三) 气体样品	98	(二) 共轭效应	123
第四节 红外光谱与分子结构的		(三) 刚性结构和共平面效应	124
关系	99	(四) 取代基效应	124
一、特征区与指纹区	99	二、影响荧光强度的外界因素	125
(一) 特征区	99	(一) 溶剂的影响	125
(二) 指纹区	99	(二) 温度的影响	125
二、红外光谱的九个重要区段	99	(三) pH值的影响	125
三、典型光谱	100	(四) 氢键的影响	125
(一) 烷烃类	100	(五) 散射光的影响	125
(二) 烯烃类	101	(六) 荧光猝灭剂的影响	126
(三) 炔烃类	101	(七) 表面活性剂的影响	127
(四) 芳烃	102	(八) 自猝灭	127
(五) 醇、酚及羧酸类	103	第四节 荧光分光光度计	127
(六) 醚类	104	一、主要部件	127
(七) 酯和内酯类	105	(一) 激发光源	127
(八) 醛、酮类	106	(二) 单色器	128
(九) 胺及酰胺类	106	(三) 样品池	128
(十) 硝基化合物	108	(四) 检测器	128
(十一) 杂环化合物	109	(五) 读出装置	128
第五节 应用	110	二、荧光计的类型	128
一、定性鉴别	110	三、荧光计的校正	129

(一) 波长校正	129	(二) 单道双光束型	144
(二) 灵敏度的校正	129	(三) 双道或多道型	144
(三) 激发光谱和荧光光谱的校正	129	(四) 塞曼效应型	145
<b>第五节 定性与定量</b>	<b>129</b>	<b>第四节 定量分析方法</b>	<b>145</b>
一、定性分析	129	一、样品的制备	145
二、定量分析	129	(一) 标准溶液的制备	146
(一) 荧光强度与浓度的关系	129	(二) 被测试样的处理	146
(二) 定量分析方法	130	<b>二、测定条件的选择</b>	<b>146</b>
<b>第六节 应用示例</b>	<b>131</b>	(一) 分析线	146
一、无机化合物和有机化合物的		(二) 狹缝宽度	147
荧光分析	131	(三) 空心阴极灯的工作电流	147
二、荧光分析法在中药研究中的		(四) 原子化条件	147
应用	132	(五) 其他	147
<b>第十六章 原子吸收光谱法</b>	<b>134</b>	<b>三、定量方法</b>	<b>147</b>
<b>第一节 概述</b>	<b>134</b>	(一) 标准曲线法	147
<b>第二节 基本原理</b>	<b>134</b>	(二) 标准加入法	147
一、原子的吸收和发射	134	(三) 内标法	148
二、原子的量子能级和能级图	135	<b>四、灵敏度和检出限</b>	<b>148</b>
(一) 光谱项	135	(一) 灵敏度	148
(二) 能级图	136	(二) 检出限	149
三、基态原子数	136	<b>第五节 干扰及其抑制</b>	<b>149</b>
四、原子吸收线的形状及其影响因素	137	一、光谱干扰	149
(一) 自然宽度	138	(一) 光谱线干扰	149
(二) 多普勒变宽	138	(二) 背景干扰	149
(三) 压力变宽	138	<b>二、物理干扰</b>	<b>150</b>
(四) 其他变宽	138	<b>三、化学干扰</b>	<b>150</b>
五、原子吸收与原子浓度的关系及其		(一) 选择合适的原子化条件	150
测量方法	139	(二) 加入释放剂	150
(一) 吸收定律	139	(三) 加入保护剂	151
(二) 积分吸收	139	(四) 加入饱和剂	151
(三) 峰值吸收及其测量	139	(五) 加入基体改进剂	151
<b>第三节 原子吸收分光光度计</b>	<b>140</b>	<b>四、电离干扰</b>	<b>151</b>
一、仪器的主要部件	140	<b>第六节 应用与示例</b>	<b>151</b>
(一) 光源	140	一、各类试样的测定	151
(二) 原子化器	141	(一) 无机元素的测定	151
(三) 单色器	144	(二) 中药材及生物试样的测定	152
(四) 检测系统	144	<b>二、应用示例</b>	<b>152</b>
二、原子吸收分光光度计的类型	144	<b>第十七章 核磁共振氢谱</b>	<b>154</b>
(一) 单道单光束型	144	<b>第一节 概述</b>	<b>154</b>

<b>第二节 基本原理</b>	154	<b>一、自旋耦合与自旋裂分机理</b>	176
<b>一、原子核的自旋及其在磁场中的</b>		(b) 自旋耦合机理	176
自旋取向数	154	(c) 自旋裂分规则	177
<b>二、核的进动</b>	155	<b>二、核的等价性质</b>	179
<b>三、核磁共振的产生</b>	156	(a) 化学位移等价	179
<b>四、核的弛豫</b>	158	(b) 磁等价	180
(一) 波茨曼分布	158	(c) 不等价质子	180
(二) 饱和与弛豫	159	<b>三、耦合常数及其类型</b>	181
(三) 弛豫对 NMR 波谱的影响	159	(a) 耦合常数	181
<b>第三节 化学位移</b>	160	(b) 耦合类型	181
<b>一、化学位移的产生</b>	160	(c) 质子与其它磁核的耦合	183
<b>二、化学位移的表示方法</b>	161	<b>四、一级波谱与高级波谱</b>	184
<b>三、化学位移的测量</b>	161	(a) 一级波谱	184
<b>第四节 化学位移与分子结构的</b>		(b) 二级波谱	187
<b>关系</b>	162	<b>第七节 复杂波谱的简化方法</b>	189
<b>一、影响化学位移的因素</b>	162	<b>一、采用不同强度的磁场测定</b>	189
(一) 取代基电负性	162	<b>二、去耦法</b>	189
(二) 化学键的磁各向异性	163	<b>三、核 Overhauser 效应(NOE)</b>	190
(三) 范德华效应	165	<b>四、应用位移试剂</b>	191
(四) 氢键的去屏蔽效应	165	<b>第八节 氢核磁共振波谱的应用</b>	192
(五) 溶剂效应	165	<b>一、氢谱解析的一般程序</b>	193
<b>二、不同类别质子的化学位移</b>	165	<b>二、氢谱解析示例</b>	193
(一) 与杂原子相连的质子	165	<b>第十八章 核磁共振碳谱</b>	197
(二) 甲基、亚甲基及次甲基的化学		<b>第一节 基本原理</b>	197
位移	169	<b>一、宏观磁化矢量</b>	197
(三) 烯烃质子的化学位移	171	<b>二、磁化强度的运动方程(Bloch</b>	
(四) 炔烃质子的化学位移	171	方程)	198
(五) 苯环芳氢的化学位移	172	<b>第二节 化学位移</b>	199
<b>第五节 核磁共振波谱仪</b>	174	<b>一、屏蔽理论</b>	200
<b>一、主要部件</b>	174	<b>二、影响化学位移的因素</b>	200
(一) 磁铁	174	(一) 碳的轨道杂化类型	200
(二) 射频振荡器	174	(二) 碳的电子云密度	200
(三) 射频接受器(检出器)	175	(三) 立体效应	200
(四) 读数系统	175	(四) 其它影响	201
(五) 样品管	175	<b>三、化学位移与分子结构</b>	201
<b>二、样品的制备</b>	175	(一) 链状烷烃及其衍生物	202
(一) 溶剂的选择	175	(二) 环烷烃及取代环烷烃	202
(二) 样品的制备	176	(三) 烯烃及取代烯烃	203
<b>第六节 自旋耦合与自旋裂分</b>	176	(四) 苯环及取代苯环	203

(五) 羰基化合物	203	一、离子的产生	222
第三节 弛豫	204	(一) 电子轰击	222
一、弛豫过程	204	(二) 化学电离	223
(一) 自旋—自旋弛豫	204	(三) 场致电离	224
(二) 自旋—晶格弛豫	204	(四) 场致解吸	224
二、 $T_1$ 值的应用	204	(五) 快原子轰击	224
(一) 确定分子的大小	204	二、质谱方程	225
(二) 识别碳的类型	205	第三节 质谱仪	226
(三) 估计分子的形状及各向异性	205	一、重要部件	226
(四) 了解分子的内部旋转运动及 分子链的柔顺性	205	(一) 进样系统	226
第四节 碳谱的实验方法	205	(二) 离子源	226
一、提高 $^{13}\text{C}$ —NMR 的灵敏度	205	(三) 质量分析器	226
二、脉冲傅里叶变换(PFT)核磁 共振仪	206	(四) 检测器	228
第五节 碳谱中的耦合现象和去耦 技术	206	(五) 真空系统	228
一、碳谱中的耦合现象	206	二、质谱类型	228
二、碳谱中的去耦技术	207	(一) 单聚焦质谱仪	228
(一) 宽带去耦	208	(二) 双聚焦质谱仪	228
(二) 偏共振去耦	208	(三) 飞行时间质谱仪和四极 质谱仪	229
(三) INEPT 和 DEPT	209	三、质谱仪的主要性能参数	229
(四) 选择性去耦	210	(一) 质量范围	229
第六节 碳谱的解析	211	(二) 分辨率	229
一、了解样品的基本数据	211	(三) 灵敏度	230
二、进行 $^{13}\text{C}$ —NMR 测定	211	(四) 精密度和准确度	230
(一) 测定质子噪声去耦谱	211	四、质谱及其表示方法	230
(二) 测定偏共振谱	211	(一) 峰形图	230
第七节 二维核磁共振谱简介	215	(二) 棒形图	230
一、二维核磁共振谱的实验方法	216	(三) 质谱数据表	231
(一) 连续波实验技术	216	第四节 离子的主要类型	232
(二) 脉冲傅里叶偏共振去耦方法	216	一、分子离子	232
(三) 二维脉冲傅里叶变换技术	216	二、同位素离子	232
二、几种二维谱简介	217	三、亚稳离子	233
(一) 分解谱	217	四、碎片离子	234
(二) 二维相关谱	218	五、多电荷离子	235
第十九章 质谱法	221	六、重排离子	235
第一节 概述	221	第五节 分子的裂解	235
第二节 基本原理	222	一、裂解规律的基本概念	235
		(一) 裂解的表示方法	235
		(二) 键的断裂方式	236

(三) 离子中的电子数和离子质量数之间的关系	236	三、确定分子式	270
(四) 影响裂解的因素	237	四、计算不饱和度	270
二、裂解类型	239	五、推断结构式	270
(一) 简单裂解	239	第三节 分子式的确定方法	270
(二) 重排裂解	240	一、元素分析法	270
(三) 复杂裂解	245	二、质谱法	270
(四) 双重重排	246	三、核磁共振法	270
三、各类有机化合物的裂解方式与规律	247	第四节 分子中不饱和度的计算	273
(一) 烷烃	247	第五节 结构式的确定	273
(二) 烯烃	247	一、确定分子中的结构单元	273
(三) 芳烃	248	二、确定剩余的结构单元	278
(四) 醇和醚	249	三、结构单元的连接	278
(五) 酚和酮	251	四、结构式的验证	280
(六) 酸和酯	251	第六节 综合解析练习	282
(七) 胺和酰胺	252	第二十一章 色谱法概论	293
(八) 卤化物	254	第一节 概述	293
(九) 含硫化合物	254	一、色谱法的发展	293
(十) 硝基化合物	254	二、色谱法的分类和特点	294
第六节 质谱解析	255	(一) 按两相所处状态分类	294
一、分子离子峰的确定	255	(二) 按分离过程机理分类	294
(一) 注意分子离子峰的奇数、偶数规律	255	(三) 按操作形式分类	294
(二) 注意该峰与邻近峰之间的质量差是否合理	256	第二节 色谱过程及常用术语	294
(三) 注意与 $M \pm 1$ 峰相区别	256	一、色谱过程	294
二、分子式的确定	257	二、常用术语	296
(一) 同位素丰度法	257	(一) 流出曲线	296
(二) 高分辨质谱法	259	(二) 基线	296
三、质谱解析步骤及示例	259	(三) 峰高	296
(一) 分子离子区域的分析	259	(四) 保留值	296
(二) 碎片离子的分析	259	(五) 色谱峰区域宽度	297
(三) 结构的假设	260	第三节 色谱法基本原理	298
<b>第二十章 波谱综合解析</b>	269	一、塔板理论	299
第一节 概述	269	(一) 塔板理论的基本假设	299
第二节 综合解析步骤	269	(二) 二项式分布	299
一、检查样品的纯度	269	(三) 正态分布	300
二、测定分子量	269	(四) 塔板计算公式	301

三、液相色谱中的速率理论	304	三、操作方法及应用	332
四、分离度	305	(一) 树脂的处理和再生	333
(一) 柱效和选择性	305	(二) 装柱	333
(二) 分离度	306	(三) 交换和洗脱	333
五、色谱分离方程式	306	(四) 应用	333
(一) 分离度与柱效关系	306		
(二) 分离度与选择因子关系	306		
(三) 分离度与容量因子关系	306		
(四) 色谱分离方程式应用	307		
<b>第二十二章 液相色谱法</b>	<b>308</b>	<b>第四节 分子排阻色谱法</b>	<b>333</b>
第一节 吸附色谱法	308	一、基本原理	334
一、基本原理	308	(一) 分离机理	334
(一) 吸附与吸附平衡	308	(二) 分配系数	334
(二) 吸附等温线	308		
二、吸附剂	310	二、凝胶的分类	335
三、流动相及色谱条件的选择	311	(一) 葡聚糖凝胶	335
四、操作方法	312	(二) 聚丙烯酰胺凝胶	336
(一) 柱色谱	312	(三) 琼脂糖凝胶	336
(二) 薄层色谱	313	(四) 聚苯乙烯凝胶	336
五、定性与定量分析	319	(五) 葡聚糖凝胶 LH-20	336
(一) 定性分析	319	(六) 无机凝胶	336
(二) 定量分析	320		
六、高效薄层色谱	321	三、操作方法	337
<b>第二节 分配色谱法</b>	<b>322</b>	(一) 凝胶的选择	337
一、基本原理	322	(二) 装柱	338
(一) 分配定律	322	(三) 洗脱	338
(二) 分配系数 $K_D$ 与保留值的关系	323	(四) 应用	338
二、载体	323		
三、固定相及其选择	324	<b>第五节 聚酰胺色谱法</b>	<b>339</b>
四、流动相及其选择	324	一、基本原理	340
五、操作方法	324	(一) 氢键吸附	340
(一) 分配柱色谱	324	(二) 双重层析	341
(二) 纸色谱	325	二、聚酰胺色谱的操作	341
六、分配色谱的应用	327	(一) 薄层色谱	341
<b>第三节 离子交换色谱法</b>	<b>328</b>	(二) 柱色谱	341
一、离子交换树脂及其特性	328	三、聚酰胺色谱的应用	342
(一) 离子交换树脂	328		
(二) 离子交换树脂的特性	330	<b>第六节 薄层扫描法</b>	<b>343</b>
二、离子交换平衡	331	一、基本原理	343
		(一) 吸收测定法	343
		(二) 荧光测定法	344
		二、薄层扫描仪	345
		(一) CS 系列薄层扫描仪	345
		(二) CAMAG 系列薄层扫描仪	346
		三、扫描条件的选择	347
		(一) 扫描方式	347
		(二) 扫描波长	347

四、定量分析方法	348	一、已知物对照法	371
(一) 方法学考察内容	348	二、保留值定性法	371
(二) 外标一点法定量	350	三、联用仪器定性法	372
(三) 外标两点法定量	350	<b>第六节 定量分析方法</b>	372
(四) 内标法定量	351	一、峰面积的测量	372
七、薄层扫描法在中药研究中的应用	351	二、定量校正因子	373
<b>第二十三章 气相色谱法</b>	352	三、定量分析方法	374
<b>第一节 概述</b>	352	(一) 归一化法	374
一、气相色谱仪的一般流程	352	(二) 内标法	375
二、气相色谱法的特点	352	(三) 内标对比法	376
<b>第二节 色谱柱</b>	354	(四) 外标法	376
一、气-固填充柱	354	<b>第七节 应用实例</b>	377
二、气-液填充柱	355	一、丁香酚的含量测定(外标法)	377
(一) 固定液	355	二、丹皮酚的含量测定(内标法)	378
(二) 载体	360	三、薄荷醇的含量测定(内标法)	378
(三) 气-液填充柱的制备	361	<b>第八节 近代气相色谱法简介</b>	379
三、毛细管色谱柱	362	一、气相色谱联用技术	379
(一) 开管型毛细管柱	362	二、反应色谱	381
(二) 填充型毛细管柱	363	三、裂解气相色谱	381
(三) 毛细管气相色谱的基本理论	363	<b>第二十四章 高效液相色谱法</b>	384
<b>第三节 检测器</b>	363	<b>第一节 概述</b>	384
一、检测器的分类	363	<b>第二节 高效液相色谱仪</b>	384
二、常用检测器	363	一、高效液相色谱仪流程	384
(一) 热导检测器	363	二、主要部件	385
(二) 氢焰离子化检测器	366	(一) 输液泵	385
(三) 电子捕获检测器	367	(二) 进样器	386
三、性能指标	368	(三) 色谱柱	386
(一) 噪音与漂移	368	(四) 检测器	387
(二) 灵敏度	368	<b>第三节 流动相</b>	389
(三) 检测限	368	一、对流动相溶剂的要求	389
(四) 线性范围	369	二、选择流动相溶剂的原则	391
(五) 响应时间	369	三、流动相溶剂的极性	391
<b>第四节 色谱条件的选择</b>	369	四、流动相溶剂的选择性	392
一、色谱柱的选择	369	五、流动相溶剂选择性的优化	393
二、柱温的选择	370	<b>第四节 各类高效液相色谱法</b>	394
三、载气的选择	370	一、吸附色谱法	394
四、进样量的选择	370	(一) 固定相	395
五、气化温度	371	(二) 流动相	395
<b>第五节 定性分析方法</b>	371	二、分配色谱	395

(一) 固定相	396	(二) 液体动力学进样	411
(二) 流动相	397	<b>第四节 毛细管电泳方法</b>	412
<b>三、离子交换色谱</b>	397	一、毛细管区带电泳	412
(一) 固定相	397	(一) 基本原理	412
(二) 流动相	397	(二) 影响毛细管区带电泳分离的因素	412
(三) 应用	398	<b>二、胶束电动力学毛细管色谱</b>	414
<b>四、离子对色谱</b>	398	<b>三、毛细管凝胶电泳</b>	415
(一) 反相离子色谱的分离过程	398	<b>四、毛细管等电聚焦电泳</b>	416
(二) 反相离子对色谱的流动相	398	<b>五、毛细管等速电泳</b>	416
(三) 反相离子对色谱的离子对试剂	398	<b>第五节 应用</b>	417
(四) 反相离子对色谱的应用	399	一、临床医学和药物分析	417
<b>五、排阻色谱</b>	399	二、中药分析	418
<b>第五节 分离方式及固定相和流动相的选择</b>	399	三、蛋白质的肽图	419
<b>第六节 应用与示例</b>	400	<b>第二十六章 流动注射分析</b>	420
<b>第二十五章 高效毛细管电泳</b>	402	<b>第一节 概述</b>	420
<b>第一节 概述</b>	402	<b>第二节 基本原理</b>	421
<b>第二节 基本理论</b>	402	一、FIA 的特点	421
一、双电层和 Zeta 电势	402	二、分散系数及其影响因素	421
二、电泳	403	(一) 分散系数	421
三、电泳现象和电渗流	404	(二) 影响分散系数的因素	422
四、迁移速度	405	(三) 分散系数的测定	423
五、分离效率与分离度	406	<b>第三节 流动注射分析仪器</b>	423
(一) 分离效率	406	一、载流驱动系统	423
(二) 分离度	406	二、进样系统	424
六、区带展宽 - 影响分离效率的因素	407	三、混合反应系统	424
<b>第三节 毛细管电泳仪</b>	408	四、检测系统	424
一、主要部件	408	<b>第四节 分析方法</b>	425
(一) 高压电源	408	一、合并带法	425
(二) 毛细管柱	409	二、停流法	425
(三) 缓冲液池	409	三、流动注射溶剂萃取	426
(四) 检测器	409	四、流动注射滴定	427
(五) 数据采集、纪录装置、控温装置	410	<b>第五节 应用示例</b>	428
二、进样方式	410	<b>第六节 流动注射分析技术进展简介</b>	428
(一) 电迁移进样	410	<b>附表</b>	430
		<b>参考文献</b>	436

# 第十一章 光学分析法概论

光学分析法是以物质发射的辐射或辐射与物质相互作用为基础的分析方法。随着光学、电子学、数学和计算机技术的发展，光学分析法在各个领域中的应用越来越广泛。为了能正确了解光学分析的一般原理，本章将对这些方法赖以建立的基础，即电磁辐射的基本性质及其与物质相互作用的特点，结合各种常用的光学分析方法加以介绍。

## 第一节 电磁辐射和电磁波谱

电磁辐射又称为电磁波，是一种以巨大速度通过空间传播的光子流。它有各种类型，从 $\gamma$ 射线直至无线电波都是电磁辐射，光就是人们最熟悉的一种。电磁辐射具有波粒二象性，它在传播过程中出现的反射、折射、衍射、干涉等现象表现为波动性，波动性可用速度( $c$ )、波长( $\lambda$ )、频率( $\nu$ )和波数( $\tilde{\nu}$ )这样一些参数加以描述。波数是波长的倒数，表示单位长度内波的振动次数，单位为 $\text{cm}^{-1}$ 。在真空中，上述参数间的关系为

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (11-1)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (11-2)$$

式中， $c$ 是电磁辐射在真空中的传播速度，为 $2.997925 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在其它透明介质中，由于电磁辐射与介质的作用，传播速度比在真空中稍小一些。但因空气和真空中的传播速度相差不大，故也常用上述二式表示空气中三者关系。电磁辐射的发射或与物质作用时被吸收的现象则只能用微粒性来解释，即必须将其看作是不连续的粒子流，这种粒子称为光子或光量子，每个光子具有能量( $E$ )，其大小与相应的频率和波长有如下关系：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (11-3)$$

式中  $h$  为普朗克常数(Plank constant)，其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。可见，波长愈短或频率愈高，光子能量愈大；反之亦然。式(11-3)把电磁辐射的粒子性和波动性有机地联系在一起。通过(11-1) (11-2) (11-3)式可进行电磁辐射的波长与频率、波数、能量之间的换算。

电磁辐射的吸收是指辐射通过某些透明物质(固体、液体或气体)时，其中某些频率被选择性吸收而使辐射强度减弱的过程，吸收的实质是电磁辐射的能量被转移到了物质的原

子或分子上，结果，这些粒子由最低能态(基态)跃迁到了较高的能态(激发态)。电磁辐射的发射则是吸收了外界能量(包括电能、热能、电磁辐射能、电子或其它基本粒子轰击等)而处于激发态的粒子(离子、原子或分子)在返回到低能级或基态时，以电磁辐射的形式释放出多余的能量。电磁辐射的吸收或发射是物质内能变化的一种客观反映，任一波长的光子能量( $E$ )必须与物质的原子或分子的能级变化( $\Delta E$ )相等，才能被吸收或发射，它们之间的关系为：

$$\Delta E = E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (11-4)$$

若已知物质由原子或分子在不同能级间跃迁的能量差，按式(11-4)可计算出相应电磁辐射能的波长。

电磁辐射按波长顺序的排列称为电磁波谱，它包括了波长和能量的无限范围。按波长的不同，它又可分为不同的区域。由于电磁辐射的产生或吸收，是物质内部运动变化的一种客观反映，所以，电磁波谱内的所有波谱区都可用于物质的分析测定。表 11-1 列出了分析中常用的电磁波谱区的名称、波长范围、能量大小及与其相应的物质内部能级跃迁类型、分析应用的波谱类型。

表 11-1 电磁波谱及其在仪器分析中的应用\*

波谱区名称	波长范围	光子能量/eV	能级跃迁类型	应用类型
$\gamma$ -射线	$5 \times 10^{-4} \sim 0.014 \text{ nm}$	$2.5 \times 10^6 \sim 8.7 \times 10^4$	核	$\gamma$ -射线的发射光谱；穆斯堡尔光谱
X-射线	$0.014 \sim 10 \text{ nm}$	$8.7 \times 10^4 \sim 1.25 \times 10^2$	原子内层电子	X-射线的吸收、发射光谱及荧光光谱
远紫外区	$10 \sim 200 \text{ nm}$	$1.25 \times 10^2 \sim 6.2$	原子及分子外层电子	可见与紫外吸收光谱；原子吸收与原子发射光谱；分子与原子荧光光谱；分子磷光光谱
近紫外区	$200 \sim 400 \text{ nm}$	$6.2 \sim 3.1$		
可见区	$400 \sim 760 \text{ nm}$	$3.1 \sim 1.6$		
近红外区	$0.76 \sim 2.5 \mu\text{m}$	$1.6 \sim 0.50$	分子振动	红外吸收光谱
中红外区	$2.5 \sim 50 \mu\text{m}$	$0.50 \sim 0.025$		
远红外区	$50 \sim 1000 \mu\text{m}$	$0.025 \sim 1.25 \times 10^{-3}$	分子转动	
微波区	$0.1 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$	$1.25 \times 10^{-3} \sim 1.25 \times 10^{-6}$	电子自旋	顺磁共振波谱
射频区	$1 \sim 1000 \text{ m}$	$1.25 \times 10^{-6} \sim 1.25 \times 10^{-9}$	核自旋	核磁共振波谱

\* (1) 各光谱区的波长范围划分并不严格，在不同文献资料中会有出入；

(2) 各种波长单位的关系为  $1 \text{ nm} = 10^{-3} \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ mm} = 10^{-7} \text{ cm} = 10^{-9} \text{ m}$ ；

(3)  $1 \text{ eV} = 1.6020 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。

## 第二节 光学分析法分类

光学分析法可分为光谱分析法和非光谱分析法两大类。当物质发射辐射或与辐射能作用将其吸收时，总是伴随着物质内部的能级跃迁，记录由能级跃迁所产生的辐射能发射或吸收强度随波长(或相应单位)的变化，所得的谱图称为光谱。利用物质的光谱进行定性、定量和结构分析的方法称为光谱分析法，简称光谱法。非光谱分析法则不是以光的波长为特征信号，而是通过测量辐射线照射物质时产生的辐射在传播方向上或物理性质上的变化进行分析的，如利用其折射、偏振、衍射与散射等现象建立起来的折射法，旋光法、X射线衍射法、散射浊度法、比浊法等光学分析法。各种常用的光学分析法列于表 11-2。本书只讨论光谱法。

表 11-2 常用的光学分析方法

原 理	分 析 方 法
辐射的发射	1. 发射波谱法(可见、紫外、X-射线法等) 2. 荧光光度法与磷光光度法 3. 火焰光度法 4. 放射化学法
辐射的吸收	1. 比色法 2. 分光光度法(可见、紫外、红外、X-射线法等) 3. 原子吸收光谱法 4. 核磁共振波谱法 5. 电子自旋共振法
辐射的散射	1. 拉曼光谱 2. 散射浊度法 3. 比浊法
辐射的折射	1. 折射法 2. 干涉法
辐射的衍射	1. X-射线衍射法 2. 电子衍射法
辐射的旋转	1. 偏振法 2. 旋光法 3. 圆二向色性法