

地方应用型本科教学内涵建设成果系列丛书

现代仪器分析

项目化教程

A photograph of laboratory glassware, including a graduated cylinder and two Erlenmeyer flasks, all containing an orange-colored liquid. The background is a warm, abstract orange and yellow gradient.

主 编 权 英 丁建英 陈梦玲



南京大学出版社

地方应用型本科教学内涵建设成果系列丛书

江苏省教育厅高等教育教学改革项目“基于CDIO的食品感官评价项目化教学研究与实践”(2013JSJG105)
常熟理工学院教育教学改革重点项目“基于CDIO理念的食品感官科学项目化教学改革”(CITJGIN201303)
常熟理工学院教学团队培育项目(食品安全与品质控制教学团队, JXNH2014115)

现代仪器分析 项目化教程

主 编 权 英 丁建英 陈梦玲
副主编 詹月华 邓仕英



南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析项目化教程 / 权英, 丁建英, 陈梦玲

主编. — 南京: 南京大学出版社, 2016. 11

(地方应用型本科教学内涵建设成果系列丛书)

ISBN 978-7-305-17914-3

I. ①现… II. ①权… ②丁… ③陈… III. ①仪器分
析—高等学校—教材 IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 281437 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093

出 版 人 金鑫荣

丛 书 名 地方应用型本科教学内涵建设成果系列丛书

书 名 现代仪器分析项目化教程

主 编 权 英 丁建英 陈梦玲

责任编辑 蔡文彬 编辑热线 025-83686531

照 排 南京南琳图文制作有限公司

印 刷 虎彩印艺股份有限公司

开 本 718×960 1/16 印张 12.25 字数 220 千

版 次 2016 年 11 月第 1 版 2016 年 11 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-17914-3

定 价 28.00 元

网址: <http://www.njupco.com>

官方微博: <http://weibo.com/njupco>

微信服务号: njuyuxue

销售咨询热线: (025) 83594756

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

前 言

仪器分析是一门技术性和实践性很强的综合性课程,在农业化学、环境保护、化学分析、医学检验和食品安全等多个专业领域广泛应用。尤其在食品科学领域,已成为品质检验、质量控制、安全检测以及成分分析等工作的重要技术手段。目前,很多高校已把现代仪器分析作为部分专业的必修课或选修课程。

本书全面贯彻 CDIO 工程教育理念[CDIO 是指构思(Conceive)、设计(Design)、实现(Implement)和运作(Operate),它以产品研发到产品运行的生命周期为载体,让学生以主动的、实践的方式学习工程的理念],以食品安全领域的典型任务为载体,构建项目化学习情境,将课程知识点根据真实情境能力需求重构,强化项目导向的“教、学、做”一体化的教与学,以充分调动学生学习的主动性、探究性与创造性。

本教材在内容上重点选取了化工、食品安全领域常用的现代仪器分析方法,注重理论与实践相结合,体现了地方应用型本科高校“注重学理,亲近业界”的人才培养理念,以行业需求为本位重构了应用性本科人才“素质、知识与能力”的结构,注重知识的复合性、时效性和应用性,以培养学生综合运用理论知识和方法解决实际问题的综合能力和实践能力。

参与本教材编写的老师有常熟理工学院权英、丁建英、陈梦玲、詹月华,长江大学工程技术学院邓仕英。由于编者水平有限,书中难免存在不足及疏漏之处,敬请读者批评指正。

编 者

2016 年 8 月

目 录

绪 论	1
第一节 现代仪器分析简介	1
第二节 定量分析方法的评价指标	3

基础理论篇

项目 1 光分析法导论	9
第一节 概述	9
第二节 光学分析法的分类	13
项目 2 紫外-可见分光光度法	16
第一节 概述	16
第二节 光吸收基本定律(定量分析基础)	19
第三节 紫外-可见吸收光谱与分子结构的关系(定性分析基础)	22
项目 3 红外吸收光谱法	31
第一节 概述	31
第二节 红外吸收光谱的基本原理	33
第三节 基团频率和特征吸收峰	36
第四节 红外吸收光谱法的应用	40
项目 4 原子吸收分光光度法	44
第一节 概述	44
第二节 原子吸收分光光度法基本原理	45
第三节 样品原子化的方法	48
第四节 原子吸收分光光度法分析的基本条件	52

第五节 原子吸收测定中的标准样品	53
第六节 原子吸收分光光度法中的干扰	55
第七节 定量分析	58
项目 5 分子荧光分析法	62
第一节 概述	62
第二节 分子荧光分析法的基本原理	63
第三节 分子荧光分析法的应用	69
项目 6 色谱分析法	73
第一节 概述	73
第二节 色谱分析理论基础	76
第三节 色谱分离条件的选择	81
第四节 色谱定性方法	82
第五节 色谱定量方法	83
项目 7 气相色谱法(GC)	87
第一节 气相色谱分离操作条件的选择	87
第二节 固定相及其选择	89
项目 8 高效液相色谱法(HPLC)	93
第一节 概述	93
第二节 HPLC 的固定相与流动相	96

仪器应用篇

项目 1 紫外-可见分光光度计	105
第一节 仪器结构流程	105
第二节 仪器的检验与维护保养	106
项目 2 红外光谱仪的认识与使用	111
第一节 红外光谱仪的类型与结构	111
第二节 试样的制备	114

项目 3 原子吸收分光光度计	119
第一节 原子吸收分光光度计结构	119
第二节 原子吸收分光光度计的类型	123
项目 4 分子荧光光度计	129
项目 5 气相色谱仪	132
第一节 气相色谱仪结构流程	132
第二节 气相色谱检测器	133
项目 6 高效液相色谱仪	137

综合训练篇

项目 1 紫外-可见吸收分光光度法在食品领域的应用	147
第一节 分析前的准备工作	147
第二节 基础实验	148
基础实验 1 苯环类物质的紫外光谱绘制及定量分析	148
基础实验 2 紫外-可见分光光度法测定番茄中维生素 C 含量	150
第三节 综合实训	152
饮用水原水中 Cr(VI)和酚类物质的检测	152
项目 2 红外光谱法在食品领域的应用	155
第一节 分析前的准备工作	155
第二节 基础实验	156
基础实验 1 苯甲酸的红外光谱测定和理论分析	156
基础实验 2 FTIR 法对奶粉品质进行分析	158
第三节 综合实训	159
安全性食品包装塑料薄膜制品的辨别与解析	159
项目 3 原子吸收光度法在食品领域的应用	162
第一节 分析前的准备工作	162
第二节 基础实验	164

基础实验 1 石墨炉原子吸收分光光度法测定水中的重金属铊	164
基础实验 2 原子吸收分光光度法对水质钙和镁的测定	166
第三节 综合实训	168
葡萄糖酸锌口服液中锌含量的测定	168
项目 4 气相色谱法在食品领域的应用	170
第一节 分析前的准备工作	170
第二节 基础实验	171
基础实验 1 气相色谱定性分析	171
基础实验 2 气相色谱定量分析——归一化法	173
基础实验 3 顶空固相微萃取法分析蜂蜜中的挥发性成分	175
第三节 综合实训	176
实训 1 蔬菜中农药毒死蜱的定量分析	176
实训 2 市售白酒的品质分析	177
项目 5 高效液相色谱法在食品领域的应用	179
第一节 分析前的准备工作	179
第二节 基础实验	180
基础实验 1 高效液相色谱仪的基本操作	180
基础实验 2 茶叶中咖啡因的定性分析	182
基础实验 3 奶粉中叶黄素的测定	183
第三节 综合实训	185
果汁中防腐剂含量的测定及方法验证	185
参考文献	187

绪 论

能力要求

1. 了解现代仪器分析的特点、任务和主要分类方法。
2. 掌握精密度、灵敏度、线性范围、准确度和检出限等现代分析仪器主要性能参数的含义及其测定方法。

第一节 现代仪器分析简介

一、现代仪器分析在分析化学中的地位和作用

分析化学是研究物质的组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门科学。其主要任务是采用各种各样的方法和手段,得到分析数据,鉴定物质体系的化学组成,测定其中有关成分的含量和确定体系中物质的结构和形态,解决关于物质体系构成及其性质的问题。

分析化学按照测定原理可以分为化学分析法和仪器分析法,仪器分析法是以测量物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法,通常需要特殊的仪器,故称为仪器分析。分析仪器和仪器分析是人们获取物质成分、结构和状态信息、认识和探索自然规律不可或缺的有力工具。随着科学技术的发展,特别是新的仪器分析方法不断出现,仪器分析作为现代的分析测试手段,在现代的科学研究和实际生产中,日益广泛地为各领域内的科研和生产提供大量的有关物质组成和结构方面的信息。

二、化学分析和仪器分析

化学分析测量的信号,如物质的颜色、状态、质量、体积等都是物质的物理性质。而仪器分析的方法也需要许多化学反应,如光度分析中的显色反应,极谱分析中的电化学反应及大多数仪器分析方法中的试样处理、分离过程中的各种化学反应等,这使得两者间并无严格界线,但是也具有一些明显的差异。仪器分析和化学分析有以下不同点:

(1) 仪器分析法一般都有较强的检测能力。绝对检出限可达到飞克数量级(10^{-15} g), 相对检出限可达皮克每毫升(pg/mL), 用于痕量组分的测定($<0.01\%$)。化学分析检测能力较差, 只能用于常量组分($>1\%$)及微量组分($0.01\% \sim 1\%$)的分析。

(2) 仪器分析法的取样量一般较少。微量分析($0.1 \sim 10$ mg 或 $0.01 \sim 1$ mL)和超微量分析(<0.1 mg 或 <0.01 mL)。化学分析法取样量较大, 只能用于常量分析(>0.1 g 或 >10 mL)和半微量分析($0.01 \sim 0.1$ g 或 $1 \sim 10$ mL)。

(3) 仪器分析法具有很高的分析效率。例如, 流动注射火焰原子吸收法 1 h 可以测定 120 个试样; 光电直读光谱法 2 min 内可给出试样中 20~30 种元素的分析结果。化学分析法的分析效率较低。例如, 滴定分析法完成一次测定需要数分钟, 重量分析法需要数小时。

(4) 仪器分析具有更广泛的用途。可用于成分、价态、状态及结构分析, 无损分析, 表面、微区分析, 在线分析和活体分析。化学分析只能用于离线的成分分析。

(5) 仪器分析的准确度一般不如化学分析法。仪器分析的相对误差通常为 $1\% \sim 5\%$, 化学分析的相对误差小于 0.2% 。

(6) 仪器分析的仪器设备一般比较复杂, 价格比较昂贵; 化学分析使用的仪器一般都比较简单。

仪器分析方法也有其自身的局限性, 除了方法本身的一些原因外, 还有一个共同点, 就是它们的准确度不够高, 相对误差通常在百分之几左右, 有的甚至更差。这样的准确度对低含量组分的分析已能完全满足要求, 但对常量组分的分析, 就不能达到高的准确度。此外, 在进行仪器分析之前, 时常要用化学方法对试样进行预处理; 同时, 需要以标准物进行校准, 而很多标准物需要用化学分析方法来标定。因此, 化学方法和仪器方法是相辅相成的, 在使用时应根据具体情况, 取长补短, 互相配合。

三、仪器分析方法

仪器分析现已发展为一门多学科汇集的综合型应用科学, 分类的方法很多, 若根据分析的基础原理分类, 主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法。

1. 光学分析法

光学分析是建立在物质与电磁辐射互相作用基础上的一类分析方法, 包

括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法和荧光光谱法。

2. 电化学分析法

电化学分析是建立在溶液电化学基础上的一类分析方法,包括电位分析法、电解和库伦分析法、伏安法以及电导分析法等。

3. 色谱分析法

色谱分析是利用混合物中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。包括:气相色谱、高效液相色谱、超临界流体色谱、高效毛细管电泳等。

质谱法是将待测物质置于离子源中被电离后形成带电离子,让离子加速并通过磁场后,离子将按质荷比(m/z)大小而被分离,形成质谱团。依据质谱线的位置和质谱线的相对强度建立的分析方法称为质谱法。质谱法可以单独使用,也可以和其他分析技术联合使用,如常常和气相色谱法或液相色谱法联用。

四、现代仪器联用技术

仪器联用技术的发展已成为当今仪器分析的重要发展方向。多种现代化分析技术的联用、优化组合,使各种仪器的优点得到充分的发挥,缺点得到克服,展现了仪器分析在各领域的巨大生命力。目前,已经实现了电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)、傅里叶变换-红外光谱(FT-IR)、等离子体-质谱(ICP-MS)、气相色谱-质谱(GC-MS)、液相色谱-质谱(LC-MS)、高效毛细管电泳-质谱(HPCE-MS)、气相色谱-傅里叶变换红外光谱-质谱(GC-FTIR-MS)、流动注射-高效毛细管电泳-化学发光(FI-HPCE-CL)等联用技术。加上现代计算机智能化技术与上述体系的有机融合,实现了人机对话,使仪器分析联用技术得到了快速发展。

第二节 定量分析方法的评价指标

定量分析是仪器分析的主要任务之一。对于一种定量分析方法,一般用精密性、准确性、检出限、灵敏度、标准曲线的线性及线性范围等指标进行评价。

一、标准曲线

1. 标准曲线及其线性范围

标准曲线是被测物质的浓度或含量与仪器响应信号的关系曲线。标准曲线的直线部分所对应的被测物质浓度(或含量)的范围称为该方法的线性范围。选择的分析方法应有较宽的线性范围。

2. 标准曲线的绘制

标准曲线是依据标准系列的浓度(或含量)和其相应的响应信号测量值来绘制。

常用方法:一元线性回归法

$$Y = a + bx$$

式中: b 为回归系数, 即回归直线的斜率; a 为截距。

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$\text{式中: } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}; \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}。$$

3. 相关系数 r

$$r = \pm \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2}}$$

r 值在 $+1.000\ 0$ 与 $-1.000\ 0$ 之间。

$|r|$ 越接近 1, 则 y 与 x 之间的线性关系就越好。

二、灵敏度

灵敏度为物质单位浓度或单位质量的变化引起响应信号值变化的程度, 用 S 表示。

$$S = \frac{dx}{dc} \quad \text{或} \quad S = \frac{dx}{dm}$$

按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的规定, 灵敏度是指在浓度线性范围内标准曲线的斜率。斜率越大, 方法的灵敏度就越高。但方法的灵敏

度通常随实验条件而变化,因此,现在一般不用灵敏度作为方法的评价指标。

三、精密度

精密度是指使用同一方法,对同一试样进行多次测定所得测定结果的一致程度。重复性是指同一分析人员在同一条件下测定结果的精密度。再现性是指不同实验室所得测定结果的精密度。精密度常用测定结果的标准偏差 s 或相对标准偏差 s_r 量度。

1. 标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

2. 相对标准偏差

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

精密度是测量中随机误差的量度。

四、准确度

准确度是指试样含量的测定值与试样含量的真实值相符合的程度。

准确度常用相对误差量度来表示,即相对误差(E_t)。

$$E_t = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times 100\%$$

准确度是分析过程中系统误差和随机误差的综合反映,它决定着分析结果的可靠程度。

五、检出限

检出限是指某一方法在给定的置信水平上可以检出被测物质的最小浓度或最小质量,以浓度表示的称为相对检出限,以质量表示的称为绝对检出限。

检出限表明被测物质的最小浓度或最小质量的响应信号可以与空白信号相区别。

对于光学分析方法,可以与空白信号区别的最小信号(X_L),即

$$X_L = \bar{X}_b + k s_b$$

式中: $\bar{X}_b$ 为空白信号的平均值; s_b 为空白信号的标准偏差; k 为根据一定的置信水平确定的系数,建议取 3。能产生净响应信号为 $X_L - \bar{X}_b$ 的被测物质

的浓度或质量就是对该物质的检出限,用 D 表示。

$$D = \frac{X_L - \overline{X_b}}{S} = \frac{3s_b}{S}$$

其他类型分析方法的检出限可参照光学分析法的规定进行确定。

仪器分析方法的灵敏度越高,精密度越好,检出限就越低。检出限是方法灵敏度和精密度的综合指标,它是评价仪器性能及分析的主要技术指标。

思考题

1. 现代仪器分析法有何特点? 它的测定对象与化学分析方法有何不同?
2. 评价一种仪器分析方法的主要技术指标是什么?
3. 现代仪器分析主要有哪些分析方法? 其在定性和定量分析方面各有何不同?

基础理论篇



项目 1 光分析法导论

主要内容

1. 电磁辐射及电磁波谱的概念、特性及相关物理量。
2. 物质与电磁辐射相互作用及相关的光谱学。
3. 光学分析法的分类及特点。

重点与难点

1. 电磁辐射与电磁波谱的特性。
2. 物质与电磁辐射相互作用的机制。
3. 各种能级跃迁的概念及相应的光谱。

能力要求

1. 理解光分析法的概念、特征。
2. 掌握物质与电磁辐射相互作用并产生相应光谱的机制。

第一节 概 述

光学分析法是以物质的光学性质为基础建立的分析方法,是基于能量作用于物质后产生电磁辐射信号,或电磁辐射与物质相互作用后产生辐射信号的变化而建立起来的一大类定性、定量分析方法。它是仪器分析的重要分支。电磁辐射包括从波长极短的 γ 射线到无线电波的所有电磁波谱范围,而不只局限于光学光谱区。电磁辐射与物质的相互作用方式很多,有发射、吸收、反射、折射、散射、干涉、衍射、偏振等,各种相互作用的方式均可建立起对应的分析方法。因此,光学分析法的类型极多,其应用之广为其他类型的分析方法所不能相比的。它在定性分析、定量分析,尤其是化学结构分析等方面起着极其重要的作用。随着科学技术的发展,光学分析法也日新月异,许多新技术、新方法不断涌现。

一、电磁辐射的性质

光是一种电磁辐射,或电磁波,它是一种以极大的速度(在真空中为