



21st CENTURY
实用规划教材

21世纪全国高等院校
环境系列 实用规划教材



现代仪器 分析实用教程

冯玉红 主编



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校环境系列实用规划教材

现代仪器分析实用教程

主 编 冯玉红

副主编 陈国良

参 编 于文辉

张 冲

杨建新

温珍昌

冯建诚

张名楠

周雪晴

窦智峰

刘艳凤

陈尚文

赵振东

谢艳丽

李嘉诚

陈泽林

梁 益

张 益



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

地址: 北京市海淀区中关村大街 27 号
电话: (010) 62750672
网址: <http://www.pup.cn>

内 容 简 介

本教程是为了配合高等学校仪器分析以及仪器分析实验课程的开展而组织编写的。本教程在编写中,遵循“启发性、先进性、科学性、实用性”的原则,注重仪器分析理论和实践的结合,力求避免繁琐的数学和物理推导,着重介绍仪器的结构原理、实验操作技术、各种仪器分析方法在对组分分析方面的应用、仪器分析方法的建立以及对仪器的维护等。本教程一方面注重为专业课的学习奠定基础;另一方面也能使学生对将来在化学化工、医药、食品、矿产、生物、农学等相关领域的实际工作积累经验。

本教程共分 33 章,将现代仪器分析方法从分离分析技术、化合物结构鉴定技术、元素分析技术、微观形态形貌分析、热分析技术、电化学分析技术和前处理技术这 7 个大的方面进行了阐述。结合当前仪器发展的最新情况,重点介绍近些年在分析领域比较常用的和发展前景较好的分析方法的基本原理、仪器结构、实验操作技能、仪器的维护保养以及每种分析方法的应用和发展等相关知识。在每个实验中则介绍了分析原理、实验方法等内容,使读者对分析仪器的主要功能和应用有较全面的了解,并通过实验,培养严谨细致的科学作风。本教程最后的 4 个附录为读者提供了一些比较实用的资料。

本教程适用于化学化工类专业以及相关专业的本科高年级学生、研究生,也可作为各高等院校其他相关专业教师和各相关领域技术人员的参考书,还可供初学者参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析实用教程/冯玉红主编. —北京:北京大学出版社, 2008.1

(21 世纪全国高等院校环境系列实用规划教材)

ISBN 978-7-301-13117-6

I. 现… II. 冯… III. 仪器分析—高等学校—教材 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 177579 号

书 名: 现代仪器分析实用教程

著作责任者: 冯玉红 主编

责任编辑: 张 玮

标准书号: ISBN 978-7-301-13117-6/O · 0743

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> <http://www.pup6.com>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电子邮箱: pup_6@163.com

印 刷 者: 河北滦县鑫华书刊印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 30 印张 660 千字

2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月第 1 次印刷

定 价: 45.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024

电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

前 言

随着科研和生产的发展,仪器分析在分析检测工作中的比重越来越大,已经成为人们从事科学研究和生产实践不可缺少的分析手段。仪器分析中的各种方法和技术,与现代科学的发展相互渗透、相互促进,特别是伴随着微电子学和计算机科学的发展,仪器分析已经成为分析化学的主要组成部分。仪器分析课程在高等院校相关专业教学中占有重要的地位,被列为化学专业的学生必修的基础课程之一,一些非化学专业的学生也逐渐将仪器分析列为必修或选修课。现代仪器分析实验与技术方面的著作国内已出版过数本,各有特色,但还显得稀缺,尤其是缺少较全面、系统、实用性强的有关现代精密仪器实验与技术方面的著作。为配合高等院校仪器分析以及仪器分析实验课程的开展,特组织编写了这本《现代仪器分析实用教程》。

本教程的内容主要有以下三大特点。

(1) 实用性强。教程内容的范围和深度与相关领域的实际工作要求紧密挂钩,突破了传统教材以理论知识为主的局限,具有较强的实践性、应用性。

(2) 便于自学。本教程在编写中力求避免繁琐的数学和物理推导,着重介绍仪器的结构原理、实验操作技术、各种仪器分析方法在对组分分析方面的应用、仪器分析方法的建立以及对仪器的维护等,比较适合读者自学。

(3) 具有先进性。本教程所介绍的大都是在实际科研工作中应用较普遍、发展前景较好的精密仪器分析方法,有利于学生掌握现代科学技术较前沿的实验手段。

本教程共分7篇33章,将各种仪器分析方法归类为7个部分分别进行介绍。由于大部分仪器在实际应用中都涉及前处理技术的应用,而前处理技术也是目前比较热门的一个研究方向,考虑到仪器分析工作者对样品处理方法的需求,本教程也一并对此做了介绍。各章节对每种分析仪器也分别安排了几个有代表性的实验,通过实验使读者对该类仪器的主要功能和应用有一个比较全面的了解,同时也能启发学生学习的主动性,并有利于对学生实际工作能力的培养。所选的教学实验,有些是比较成熟的典型实验,有些是从科研实践中总结出来的,满足了内容新颖、实用性强、方法简便、易于采用、结果可靠的特点。

参与本教程编写的人员有(按姓氏笔画):于文辉、冯玉红、冯建诚、李嘉诚、刘艳凤、张冲、张名楠、陈尚文、陈泽林、陈国良、杨建新、周雪晴、赵振东、梁振益、温珍昌、窦智峰、谢艳丽。

本教程在编写过程中,得到了海南大学分析测试中心各位同事和理工学院几位老师的全力支持,在此谨向他们表示衷心的感谢;本教程能够顺利出版,也要感谢北京大学出版社的大力支持和宝贵建议。

由于编者水平有限,书中不足之处在所难免,恳请广大专家和各位读者不吝提出批评和建议,编者谨致谢意。

编 者
于海南大学
2007.8

目 录

绪论	1	2.1.3 高效液相色谱分析的特点	20
0.1 概述	1	2.2 原理	20
0.2 仪器分析实验内容的安排	2	2.2.1 方法原理	20
0.3 仪器分析实验的目的和基本要求	2	2.2.2 仪器结构与原理	21
0.3.1 仪器分析实验的目的	2	2.3 实验技术	24
0.3.2 仪器分析实验的基本要求	3	2.3.1 色谱柱性能的测试	24
第1篇 分离分析技术	4	2.3.2 从 HPLC 色谱柱上去除 样品残余物	24
第1章 气相色谱分析法	4	2.3.3 梯度淋洗	25
1.1 气相色谱分析概述	4	2.3.4 液相色谱仪的日常维护	25
1.1.1 气相色谱分析	4	2.4 实验	28
1.1.2 气相色谱分析的分类	5	2.4.1 芳烃类化合物的高效液相 色谱分析	28
1.1.3 气相色谱分析的特点	5	2.4.2 高效液相色谱内标法定量 分析	30
1.2 原理	6	第3章 离子色谱分析	32
1.2.1 方法原理	6	3.1 离子色谱分析概述	32
1.2.2 仪器结构与原理	6	3.1.1 离子色谱分析	32
1.3 色谱的定性定量分析	9	3.1.2 离子色谱分析的分类	34
1.3.1 定性分析	9	3.1.3 离子色谱分析的特点	34
1.3.2 定量分析	10	3.2 原理	34
1.4 实验技术	13	3.2.1 方法原理	34
1.4.1 色谱柱的清洗	13	3.2.2 仪器结构与原理	35
1.4.2 担体处理及固定液涂渍	13	3.3 实验技术	40
1.4.3 色谱柱的填充和老化	13	3.3.1 流动相的选择	40
1.4.4 色谱仪的日常维护	13	3.3.2 溶液的配制	41
1.5 实验	14	3.3.3 离子色谱样品预处理技术	41
1.5.1 气相色谱的内标法定量分析	14	3.3.4 离子色谱分离方式和检测 方式的选择	45
1.5.2 程序升温毛细管柱色谱分 析中药小茴挥发油中的反式 茴香醚	16	3.4 实验	46
第2章 高效液相色谱分析	18	3.4.1 离子色谱法测定蔬菜、水果 中亚硝酸盐和硝酸盐	46
2.1 高效液相色谱分析概述	18	3.4.2 免试剂离子色谱法测定溶液 中各类阴离子	47
2.1.1 高效液相色谱分析	18		
2.1.2 高效液相色谱分析的分类	19		



3.4.3 海水中阴离子的分析	48	5.2.5 紫外-可见分光光度计	89
第 4 章 电泳分析	51	5.3 实验技术	93
4.1 电泳分析概述	51	5.3.1 样品的制备与要求	93
4.1.1 电泳分析	51	5.3.2 参比液的使用	94
4.1.2 电泳分析的特点	51	5.3.3 吸收池的使用	94
4.1.3 电泳分析的分类	52	5.3.4 测试条件的选择	94
4.2 原理	52	5.3.5 不适当的实验技术引起的 误差	95
4.2.1 方法原理	52	5.3.6 影响紫外-可见吸收光谱的 因素	95
4.2.2 仪器结构与原理	53	5.3.7 紫外-可见吸收光谱在化合物 定性鉴定中的应用	97
4.3 实验技术	61	5.3.8 紫外-可见吸收光谱在定量 分析中的应用	98
4.3.1 醋酸纤维素薄膜电泳的操作 方法及注意事项	61	5.3.9 定量分析的基本方法	100
4.3.2 琼脂糖凝胶电泳的操作方法 及注意事项	63	5.3.10 单组分定量分析	101
4.3.3 SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳	64	5.3.11 多组分混合物的测定	102
4.3.4 双向电泳	66	5.4 实验	102
4.3.5 毛细管区带电泳的操作方法 及注意事项	75	5.4.1 可乐型饮料中咖啡因的 测定	102
4.4 实验	77	5.4.2 铬天青 S 分光光度法测定 微量铝	104
4.4.1 血清蛋白的醋酸纤维薄膜 电泳	77	5.4.3 紫外吸收光谱法测定双组分 混合物	105
4.4.2 琼脂糖凝胶电泳检测 DNA	78	5.4.4 紫外分光光度法	106
4.4.3 蛋白质分子量的测定(SDS- 聚丙烯酰胺凝胶电泳法)	80	第 6 章 红外吸收光谱法	108
4.4.4 小麦叶片蛋白质的双向电泳 分析	82	6.1 红外吸收光谱概述	108
4.4.5 毛细管区带电泳法分析槟榔 碱和槟榔次碱	84	6.2 原理	109
第 2 篇 化合物结构鉴定技术	86	6.2.1 方法原理	109
第 5 章 紫外-可见吸收光谱法	86	6.2.2 仪器结构与原理	113
5.1 紫外-可见吸收光谱法概述	86	6.3 红外光谱的应用	115
5.2 原理	86	6.3.1 定性分析	115
5.2.1 分子中电子跃迁和吸收谱带 的类型	87	6.3.2 定量分析	117
5.2.2 吸收光谱图与紫外-可见分析 常用术语	88	6.4 谱图分析	120
5.2.3 定性分析	88	6.5 实验技术	121
5.2.4 定量分析	89	6.5.1 固体样品的制备	121
		6.5.2 液体样品的制备技术	123
		6.5.3 气体样品的制备	124
		6.6 实验	125



6.6.1 有机化合物红外光谱的测定 和分析..... 125	9.2.2 弛豫过程..... 152
6.6.2 醛和酮的红外光谱..... 127	9.2.3 核磁共振参数..... 152
6.6.3 红外光谱法定量测定青霉素 G 钠盐..... 128	9.2.4 脉冲-傅里叶变换核磁共 振波谱线..... 157
第 7 章 拉曼光谱分析技术..... 130	9.2.5 谱仪的主要部件..... 158
7.1 拉曼光谱分析概述..... 130	9.3 谱图解析..... 160
7.1.1 拉曼光谱分析..... 130	9.4 实验技术..... 164
7.1.2 拉曼光谱技术的分类..... 130	9.4.1 样品的制备..... 164
7.2 原理..... 130	9.4.2 常规氢谱的操作..... 165
7.2.1 方法原理..... 130	9.4.3 常规碳谱的操作..... 165
7.2.2 拉曼光谱的量子理论..... 131	9.4.4 记录二维核磁共振谱..... 165
7.2.3 拉曼光谱和红外光谱的 关系..... 132	9.4.5 多重共振..... 166
7.2.4 仪器结构与原理..... 133	9.5 实验..... 167
7.3 实验技术..... 133	第 10 章 质谱分析法..... 170
7.4 实验..... 133	10.1 质谱分析概述..... 170
7.4.1 有机酸拉曼光谱测定..... 133	10.1.1 质谱分析..... 170
7.4.2 无机化合物拉曼光谱测定..... 134	10.1.2 质谱仪的分类..... 171
第 8 章 荧光和磷光分析技术..... 136	10.1.3 质谱分析的特点..... 171
8.1 荧光和磷光分析概述..... 136	10.2 原理..... 171
8.2 原理..... 137	10.2.1 进样系统..... 172
8.2.1 方法原理..... 137	10.2.2 离子源..... 173
8.2.2 仪器结构与原理..... 141	10.2.3 质量分析器..... 177
8.3 实验技术..... 143	10.2.4 检测器..... 180
8.3.1 荧光和磷光分析技术..... 143	10.2.5 真空系统..... 181
8.3.2 荧光分析法的应用..... 145	10.2.6 数据处理和应用..... 181
8.3.3 磷光分析法的应用..... 145	10.3 质谱联用技术..... 182
8.4 分子发光分析法应用..... 146	10.3.1 气相色谱-质谱联用 (GC-MS)..... 182
8.4.1 奎宁的荧光特性和含量 测定..... 146	10.3.2 液相色谱-质谱联用 (LC-MS)..... 184
8.4.2 荧光分析法测定乙酰水杨酸 和水杨酸..... 147	10.3.3 毛细管电泳-质谱联用 (CE-MS)..... 185
第 9 章 核磁共振波谱法..... 150	10.3.4 芯片-质谱联用 (Chip-MS)..... 186
9.1 核磁共振波谱法概述..... 150	10.3.5 超临界流体色谱-质谱联用 (SFC-MS)..... 186
9.2 原理..... 150	10.3.6 等离子体发射光谱-质谱 联用(ICP-MS)..... 186
9.2.1 核磁共振的产生..... 150	10.3.7 串联质谱(MS-MS)..... 186

10.4	质谱的解析	187	12.2.2	原子吸收光谱与原子结构	211
10.4.1	质谱图中的各种离子	187	12.2.3	原子吸收光谱的轮廓	211
10.4.2	重要有机化合物的质谱分析	190	12.2.4	原子吸收光谱的测量	212
10.4.3	分子质谱法的应用	193	12.2.5	原子吸收分光光度计	214
10.5	实验技术	195	12.3	实验技术	217
10.5.1	提高灵敏度可以考虑的手段	195	12.3.1	实验条件的选择	217
10.5.2	直接进样技术	196	12.3.2	干扰因素及消除方法	219
10.5.3	GC-MS 分析条件的选择	196	12.3.3	原子吸收光谱法的分析技术	221
10.5.4	GC-MS 定量分析	196	12.3.4	定量分析	223
10.5.5	GC-MS 灵敏度的测定	197	12.4	实验	224
10.5.6	LC-MS 的灵敏度	197	12.4.1	火焰原子吸收光谱法测定自来水中的镁	224
10.5.7	质谱技术的应用	197	12.4.2	火焰原子吸收光谱法测定食品中的铅	226
10.6	实验	198	12.4.3	水质中钙和镁的测定——原子吸收分光光度法	228
10.6.1	质谱直接进样法分析固体有机物	198	第 13 章 氢化物发生-原子荧光光谱法		
10.6.2	质谱法测定化合物的结构	199	13.1 氢化物发生-原子荧光光谱法概述		
10.6.3	有机混合物的 GC-MS 定性分析	200	13.2 氢化物发生-原子荧光光谱法的原理		
第 11 章 电子顺磁共振波谱分析			13.2.1 原子荧光光谱法的原理		
11.1 电子顺磁共振波谱分析概述			13.2.2 HG-AFS 法的分析性能与特点		
11.2 方法原理			13.2.3 HG-AFS 法的仪器装置		
11.2.1 共振条件			13.2.4 HG-AFS 法的实验技术与方法		
11.2.2 g 因子			13.3 实验技术		
11.2.3 仪器结构与原理			13.3.1 最佳氢化反应的条件		
11.3 实验技术			13.3.2 用 HG-AFS 法测定氢化物元素的推荐分析条件		
11.3.1 样品制备			13.3.3 提高测定灵敏度、降低检出限的方法		
11.3.2 仪器工作参数选择			13.3.4 提高测量精密度和准确度的方法		
11.3.3 自由基实验技术			13.3.5 扩大测量范围的方法		
11.4 实验					
第 3 篇 元素分析技术					
第 12 章 原子吸收光谱					
12.1 原子吸收光谱概述					
12.2 原子吸收光谱分析的原理					
12.2.1 原子吸收光谱的产生					



13.3.6	HG-AFS 分析方法的建立	244	15.3.3	影响 ICP-MS 稳定性的因素	293
13.4	实验	247	15.3.4	等离子体质谱分析中的样品处理技术	293
13.4.1	食品中汞的测定	247	15.4	实验	299
13.4.2	断续流动氢化物发生原子荧光法测定食品中的硒	249	15.4.1	ICP-MS 法同时测定生活饮用水中 8 种微量元素	299
13.4.3	食品中砷的测定	251	15.4.2	ICP-MS 法同时测定金银花样品中的 5 种微量元素	302
13.4.4	食品中铅的测定	253			
第 14 章	原子发射光谱分析技术	255	第 16 章	有机元素分析	305
14.1	原子发射光谱分析概述	255	16.1	有机元素分析概述	305
14.2	原子发射光谱分析基本理论	256	16.2	原理	306
14.2.1	原子发射光谱的产生	256	16.3	实验	307
14.2.2	原子发射光谱仪	260			
14.3	原子发射光谱分析技术	271	第 4 篇	微观形态形貌分析	311
14.3.1	定性分析	271	第 17 章	扫描电子显微镜	311
14.3.2	半定量分析	271	17.1	扫描电子显微镜概述	311
14.3.3	定量分析	272	17.2	原理	312
14.3.4	原子发射光谱的干扰与校正	273	17.3	实验技术	312
14.4	实验	275	17.4	实验	313
14.4.1	ICP 光谱法测定饮用水总硅	275	第 18 章	透射电子显微镜	316
14.4.2	镍电解液中主要成分和微量成分的 ICP 光谱测定	276	18.1	透射电子显微镜概述	316
14.4.3	ICP-AES 仪的操作步骤	278	18.2	方法原理	316
			18.3	实验技术	317
			18.4	实验	318
第 15 章	等离子体质谱分析技术	280	第 19 章	原子力显微镜	322
15.1	等离子体质谱分析概述	280	19.1	原子力显微镜概述	322
15.2	原理	281	19.2	方法原理	325
15.2.1	质谱仪工作原理	281	19.3	实验技术	326
15.2.2	ICP-MS 的基本装置和工作原理	282	19.4	实验	330
15.2.3	ICP-MS 仪器的组成和 功能	282	第 20 章	偏光显微镜	332
15.2.4	四极杆 ICP-MS 的数据 采集方式	287	20.1	偏光显微镜概述	332
15.3	实验技术	288	20.1.1	光学显微镜的发展	332
15.3.1	定性定量分析	288	20.1.2	光学显微镜的成像原理	333
15.3.2	ICP-MS 分析的干扰及 消除	290	20.1.3	光学显微镜的物镜	334
			20.2	原理	335



20.2.1 偏光显微镜基本原理	335	24.2.2 仪器结构与原理	377
20.2.2 偏光显微镜	335	24.3 应用	377
20.3 实验	336	24.4 实验技术	379
20.3.1 图像法测定颗粒大小及 分布	336	24.5 实验	380
20.3.2 图像法测定固体材料的 孔隙率	339	24.5.1 差示扫描量热法测定 阿司匹林的熔点	380
第 21 章 X 射线多晶体衍射分析	341	24.5.2 差示扫描量热法测定 CuSO ₄ ·5H ₂ O 的结晶水	381
21.1 X 射线晶体衍射分析概述	341	第 25 章 热重分析技术	383
21.2 方法原理	345	25.1 热重分析概述	383
21.3 实验技术	346	25.2 原理	383
21.4 实验	350	25.2.1 方法原理	383
第 22 章 比表面积分析	353	25.2.2 基本结构	384
22.1 比表面积分析概述	353	25.2 应用	386
22.1.1 吸附研究	353	25.3 实验技术	388
22.1.2 基础知识	354	25.4 实验	389
22.2 原理	356	25.4.1 草酸钙的热重分析	389
22.3 实验	358	25.4.2 热重(TG)-红外(IR)联用 来研究阿司匹林的热氧 降解过程	390
22.3.1 活性炭比表面积的测定	358	第 6 篇 电化学分析技术	393
22.3.2 活性氧化铝孔径分布的 测定	360	第 26 章 电位分析技术	398
第 23 章 激光粒度分析	363	26.1 电位分析概述	398
23.1 激光粒度分析概述	363	26.2 原理	398
23.1.1 粒度大小分类	363	26.2.1 参比电极	398
23.1.2 粒度分布	363	26.2.2 指示电极	400
23.1.3 粒度参数	364	26.2.3 电位法测量仪器	404
23.1.4 粒度分析方法	364	26.3 实验技术	405
23.2 原理	366	26.3.1 直接电位法	405
23.2.1 激光粒度分析	366	26.3.2 电位滴定法	407
23.2.2 粒度分析仪	368	26.4 实验	408
23.3 实验	370	第 27 章 电导分析技术	410
第 5 篇 热分析技术	374	27.1 电导分析概述	410
第 24 章 差示扫描量热法	375	27.2 原理	410
24.1 差示扫描量热概述	376	27.3 实验技术	411
24.2 原理	376	27.3.1 直接电导法	411
24.2.1 方法原理	376	27.3.2 电导滴定法	412
		27.4 实验	413



第 28 章 电重量分析技术.....	415	31.3.2 萃取过程.....	436
28.1 电重量分析概述.....	415	31.3.3 萃取装置.....	436
28.2 原理.....	415	31.4 实验.....	437
28.3 实验技术.....	416	第 32 章 固相萃取分析.....	438
28.3.1 恒电流电重量分析.....	416	32.1 固相萃取分析概述.....	438
28.3.2 控制阴极电位电重量 分析.....	416	32.2 原理.....	439
28.4 实验.....	417	32.3 实验技术.....	441
第 29 章 库仑分析法.....	420	32.4 实验.....	441
29.1 库仑分析法概述.....	420	第 33 章 微波萃取技术.....	443
29.2 原理.....	420	33.1 微波萃取技术概述.....	443
29.3 实验技术.....	423	33.2 原理.....	443
29.4 实验.....	425	33.3 特点、影响因素和应用.....	444
第 30 章 极谱分析法.....	427	33.3.1 微波萃取技术的特点.....	444
30.1 极谱分析法概述.....	427	33.3.2 影响微波萃取的主要 因素.....	444
30.2 原理.....	427	33.3.3 微波萃取技术的应用.....	444
30.3 实验.....	432	33.4 前景和展望.....	445
第 7 篇 前处理技术.....	434	附录 1 国际原子量表.....	446
第 31 章 超临界流体萃取分析.....	434	附录 2 现代仪器分析常用仪器英文 缩写.....	447
31.1 超临界流体萃取分析概述.....	434	附录 3 常见官能团红外吸收特征 频率表.....	448
31.2 原理.....	435	附录 4 常见溶剂的化学位移.....	462
31.3 实验技术.....	436	参考文献.....	464
31.3.1 超临界流体萃取装置及 原理.....	436		

绪 论

0.1 概 述

仪器分析是从分析化学中发展起来的一门学科，不仅是重要的分析测试方法，而且也是强有力的科学研究手段。仪器分析法在自然科学领域的研究和应用中占有极其重要的地位，是自然科学工作者必须掌握的关键手段。仪器分析的出现，使分析化学与其他各门学科的发展也联系得更加密切。例如，生命科学研究的进展，需要对多肽、蛋白质、核酸等生物大分子进行分析，对生物药物分析，对超微量生物活性物质，如单个细胞内神经传递物质的分析以及对生物活体进行分析；有机物或无机物化学结构和晶体结构的测定；各种化学反应的平衡常数和焓、熵、自由能变化等热力学函数的测定；以及对各种化学反应机理的研究等，都离不开仪器分析方法。

信息时代的到来，给仪器分析带来了新的发展。信息科学主要是信息的采集和处理。计算机与分析仪器的结合，出现了分析仪器的智能化，加快了数据处理的速度。它使许多以往难以完成的任务，如实验室的自动化，图谱的快速检索，复杂的数学统计可轻而易举地完成。信息的采集和变换主要依赖于各类传感器。这又带动仪器分析中传感器的发展，出现了光导纤维的化学传感器和各种生物传感器。联用分析技术已成为当前仪器分析的重要发展方向。将几种方法结合起来，特别是分离方法(如色谱法)和检测方法(红外光谱法、质谱法、核磁共振波谱法、原子吸收光谱法等)的结合，汇集了各自的优点，弥补了各自的不足，可以更好地完成试样的分析任务。

分析仪器和仪器分析方法的发展，对分析化学注入了新的活力，使分析化学从以化学分析为主的经典分析向以仪器分析为主的现代分析过渡，仪器分析的应用也逐渐扩展到许多相关学科中。分析仪器将沿着小型、专用型、联用型、高度自动化和智能化的方向发展，融合各种已经和正在发展的新材料、新器件、微电子技术、激光、人工智能技术，数字图像处理、化学计量学等各方面的成就，使分析化学获取物质定性、定量、形态、形貌、结构、微区等各方面信息的能力得到极大的增强，采集和处理信息的速度越来越快，获得的信息量越来越大，采集信息的质量也将越来越高。

由于仪器分析是一门实验技术性很强的课程，想要有效地利用仪器分析法来获得所需要的信息，就必须经过严格的实验训练，包括实验方案的设计、实验操作和技能、实验数据的处理和谱图解析以及实验结果的表述等。

实验的特点是实践性强，通过实验可以加深和巩固对仪器分析方法基本原理的理解，较好地掌握仪器分析的主要方法，也可以培养严谨细致、实事求是的科学作风，从事科学实验研究的能力以及提出和解决问题的能力。实验是从理论到实践、又从实践到理论认识的必经之路，理论指导实验，通过实验又可以验证和发展理论。实验验证和发展理论的作用是以对实验现象的严密细心的考察和实验数据的科学分析为基础的。而高超熟练的实验技能是获得精密实验数据的必要和先决条件。一般情况下，仪器分析实验特别是大型

仪器分析实验,其特点是操作较复杂,影响因素较多,信息量大,需要通过对大量的实验数据分析和图谱解析来获取有用的信息。这些特点,对培养理论联系实际、掌握和提高实验技能、分析推理能力是大有益处的。

0.2 仪器分析实验内容的安排

本教程在每一种仪器分析方法的实验内容安排上,对方法原理与实验技术作了较多的阐述,除了介绍本实验中应用的实验技术之外,也介绍常用的其他实验技术及本仪器分析方法所能提供的各种信息。因此,本书也可以作为独立的仪器分析实验技术书,供其他希望了解某种仪器分析技术的科技工作者使用,这样即使对于没有阅读过仪器分析方面专业书的读者,也可以从本教程中获得有关某种仪器分析方法原理、实验技术和应用等较为全面的知识。

在实验安排上,一是将方法原理与实验技术紧密结合,用原理指导实验操作,使学生掌握基本实验技术和方法,通过实验又进一步加深对原理的理解;二是将实验内容分为基本实验和提高实验两个层次。基本实验的实验方案和操作程序已经给定,学生按照既定的程序进行操作,通过实验不仅可以了解一种仪器分析方法如何在仪器上实现,而且可以掌握仪器的结构和各主要部件的基本功能,以及基本实验技术和数据处理方法。提高实验的实验方案是确定的,但是某些或全部实验条件需要学生优选,通过实验进一步熟悉、掌握和应用仪器,进而理解和掌握更多一些的实验技术和方法,以增强学生独立从事科研工作的能力。

0.3 仪器分析实验的目的和基本要求

0.3.1 仪器分析实验的目的

通过本教程的教学,应使学生对仪器分析这一领域有较全面的了解,基本掌握仪器分析的各类方法,其内容涵盖光、电、色、质及某些新技术的应用。要求学生对这些方法的基本原理、仪器设备及其基本结构、方法特点及应用能较深入的理解和掌握,初步具备根据分析对象选择合适的分析方法及理解相应问题的能力。近几十年来,仪器分析正在飞快发展。学生在学习本课程后,应理解近代仪器分析的发展趋势及新方法、新技术的概况,增强自身的创新意识和能力。

仪器分析实验的目的有如下几点。

- (1) 正确、熟练地掌握仪器分析实验的基本操作技能,学习并掌握典型的分析方法。
- (2) 熟悉并掌握各种常见分析仪器的基本原理,认真学习它们的使用方法和性能。
- (3) 通过一些验证性实验,使学生充分运用所学的理论知识指导实验;培养手脑并用能力和统筹安排能力。
- (4) 通过一些综合性实验,培养学生的综合素质及科研能力。
- (5) 培养严谨的科学态度和实事求是、一丝不苟的科学作风;培养科学工作者应有的基本素质。



0.3.2 仪器分析实验的基本要求

仪器分析实验是让学生以分析仪器为工具亲自动手去获取需要的信息,是在老师指导下所进行的一种特殊形式的科学实践活动,是学生未来走向社会独立进行科学实践的预演。因此,学生进行教学实验,决不是按照仪器分析实验教材所说明的操作步骤做一遍,测几个实验数据,写一个简单的实验报告就行了,而是要通过仪器分析实验对具体的实验过程有一个直观、感性的认识,在此基础上再通过认真、严格、细致的操作练习,在获取实验数据的过程中培养良好的科学作风和独立从事科学实践的能力,为学习后续课程和将来参加工作打下良好的基础。

(1) 学生在实验之前,应做好预习工作,仔细阅读仪器分析实验教材中的规定与要求,弄清楚方法的原理、实验操作的程序和应注意的事项,特别是安全事项,认真做好预习笔记。如有条件,可组织学生参观大型仪器的操作过程或观看多媒体教学短片。

(2) 学生应在实验教师的指导下开启或使用实验仪器,不得擅自开启或使用实验仪器。

(3) 严格按照仪器分析教程和仪器操作说明书操作,出现意外,应随时告知实验教师。

(4) 学生实验开始后,要求学生细心观察和详细记录实验中发生的各种实验现象,随时记录所有实验数据在专用的实验记录本上,记录的原始数据不能删改,如有疑问可与同组学生进行现场讨论,并通过与指导老师的探讨解决疑问,必要时可重做实验,最后经指导老师认可后完成实验内容。

(5) 认真阅读“实验室安全制度”和“学生实验守则”,遵守实验室的各项规章制度。了解消防设施和安全通道的位置。树立环境保护意识,尽量降低化学物质(特别是有毒有害试剂以及洗液、洗衣粉等)的消耗。

(6) 保持实验室内安静、实验台面清洁整齐。爱护仪器和公共设施,树立良好的公共道德。

(7) 认真、及时写好实验报告。撰写实验报告是仪器分析实验的延续和提高,实验数据的处理与分析都要在报告中体现出来。报告的内容除了实验名称、日期、方法和原理、实验仪器型号、所用试剂规格与浓度、实验操作条件、步骤、实验数据(图谱)、实验现象等规范内容外,还要包括学生对该实验的总结与讨论,对少数实验异常现象的分析和解释等。科学实践的经验告诉我们,实验中的“异常情况”,往往是发现新的科学现象的先导,对实验中异常情况的深入分析和解释,有可能启发人们从中发现新的实验事实和苗头,获得意想不到的有价值的实验结果。

(8) 教师应提前 15 分钟进入实验室,检查实验仪器设备,在实验前先检查学生的预习情况,结合当次实验内容中涉及的操作要点对学生进行简要讲解,然后指导学生做好实验准备工作。实验过程中,不得擅自离开实验室。注意巡视观察,认真辅导,随时纠正个别学生不规范的操作。

第 1 篇 分离分析技术

在科研工作中,凡涉及复杂物质分析的领域都离不开分离分析技术,分离分析技术已经发展成为分析化学中的一个重要组成部分。本篇着重介绍的内容是仪器分析方法中常见的分离分析方法,包括气相色谱分析、高效液相色谱分析、离子色谱分析、电泳分析等,这几种分析方法都属于色谱分析法。

色谱分析法是各种分离分析技术中效率最高和应用最广的一种方法,特别适合分离分析多组分的试样。它利用被分离的诸物质在互不相溶的两相中分配系数的微小差异进行分离。当两相作相对移动时,使被测物质在两相之间进行反复多次分配,使原来微小的差异累加产生了很大的效果,形成差速迁移,使各组分在柱内移动的同时逐渐分离,以达到分离、分析及测定一些物理化学常数的目的。色谱分析的原动力为分子间作用力。

第 1 章 气相色谱分析法

气相色谱分析法是目前为止色谱分析中发展最为成熟的分析方法,具有广泛的应用范围。本章的教学目标在于使学生学习和掌握气相色谱分析法的基本理论、基本知识和气相色谱仪的基本组成结构和操作技能,了解气相色谱的应用范围,提高分析问题和解决问题的能力,为学习专业课和今后的科研工作打下良好的基础。

教学目标:深化对气相色谱分析基本理论的理解,熟悉气相色谱测定方法应用,掌握气相色谱仪的基本操作技能和日常维护,掌握分离条件的确定和定量方法,学会实验数据的处理方法。

1.1 气相色谱分析概述

1.1.1 气相色谱分析

气相色谱法(GC)是从 1952 年后迅速发展起来的一种分离分析方法。它实际上是一种物理分离的方法:基于不同物质物化性质的差异,在固定相(色谱柱)和流动相(载气)构成的两相体系中具有不同的分配系数(或吸附性能),当两相作相对运动时,这些物质随流动相一起迁移,并在两相间进行反复多次的分配(吸附—脱附或溶解—析出),使得那些分配系数只有微小差别的物质,在迁移速度上产生了很大的差别,经过一段时间后,各组分之间达到了彼此的分离。被分离的物质依次通过检测装置,给出每个物质的信息,一般是一个色谱峰。通过出峰的时间和峰面积,可以对被分离物质进行定性和定量分析。



气相色谱法最早是用于分离分析石油产品,目前已广泛用于石油化学、化工、有机合成、医药、生物化学、食品分析和环境监测等领域。在药物分析中,气相色谱法已成为有关物质检查、原料药和制剂的含量测定、中草药成分分析、药物的纯化、制备的一种重要手段。

随着科技的日新月异,气相色谱在许多方面都取得了良好的发展:气相色谱与其他仪器联用技术的快速发展使其应用进一步扩展,现在气-质联用等已经得到了广泛的应用。自动化程度进一步提高,特别是 EPC(电子程序压力流量控制系统)技术已作为基本配置在许多厂家的气相色谱仪上安装(如 HP6890, Varian 3800, PE Auto XL, CE Mega 8000 等),从而为色谱条件的再现、优化和自动化提供了更可靠更完善的支持。仪器的微型化以及与应用结合更紧密的专用色谱仪,如天然气分析仪等也是气相色谱重要发展方向之一。色谱仪器上的许多功能进一步得到开发和改进,如大体积进样技术,液体样品的进样量可达 500 μL 。与功能日益强大的工作站相配合,色谱采样速率显著提高,最高已达到 200 Hz,这为快速色谱分析提供了保证。色谱工作站功能不断增大,通信方式紧跟时代步伐,已实现网络化,从技术上讲,现在实现气相色谱仪的远程操作(样品已置于自动进样器中)是没有问题的。新的选择性检测器得到应用,如 AED、O-FID、SCD、PPFD 等。新的高选择性固定液不断得到应用,如手性固定液等。耐高温毛细管色谱柱扩展了气相色谱的应用范围。

GC \times GC 技术是近两年出现并飞速发展的气相色谱新技术,样品在第一根色谱柱上按沸点进行分离,通过一个调制聚焦器,每一时间段的色谱流出物经聚焦后进入第二根细内径快速色谱柱上按极性进行二次分离,得到的色谱图经处理后应为三维图。据报道,使用这一技术分析航空煤油检出了上万个组分。

1.1.2 气相色谱分析的分类

就其操作形式而言,气相色谱法属于柱色谱法。气相色谱法有多种类型,从不同的角度出发,有不同的分类方法。

按固定相的物态,分为气-固色谱法(GSC)及气-液色谱法(GLC)两类。用液体做固定相时,必须将液体均匀地涂布在多孔的化学惰性固体上。这时的固定相中的液体叫固定液,它通常为高沸点有机物,多孔的化学惰性固体叫担体或载体。

按柱的粗细和填充情况,分为填充柱色谱法及毛细管柱色谱法两种。按分离机制,可分为吸附及分配色谱法两类。气-液色谱法属于分配色谱法。在气-固色谱法中,固定相常用吸附剂,因此多属于吸附色谱法。当固体固定相为分子筛时,分离是靠分子大小差异及吸附两种作用。

1.1.3 气相色谱分析的特点

气相色谱法具有分离效能高、选择性好(分离制备高纯物质,纯度可达 99%;可分离性能相近物质和多组分混合物)、灵敏度高(可检测出 $10^{-13}\text{g}\sim 10^{-11}\text{g}$ 的物质)、样品用量少(进样量可在 1 mg 以下)、分析速度快(几秒至几十分钟)及应用广泛(易挥发的有机物和无机物)等优点。受样品蒸气压限制是其弱点,对于挥发性较差的液体、固体,需采用制备衍生物或裂解等方法,增加挥发性。据统计,能用气相色谱法直接分析的有机物约占全部有机物的 20%。

1.2 原 理

1.2.1 方法原理

气相色谱的分离原理有气-固吸附色谱和气-液分配色谱之分,物质在固定相和流动相(气相)之间发生的吸附、脱附或溶解、挥发的过程叫分配过程。在一定温度下组分在两相间分配达到平衡时,组分在固定相与在气相中浓度之比,称为分配系数。不同物质在两相间的分配系数不同,分配系数小的组分,每次分配后在气相中的浓度较大,当分配次数足够多时,只要各组分的分配系数不同,混合的组分就可分离,依次离开色谱柱。相邻两组分之间分离的程度,既取决于组分在两相间的分配系数,又取决于组分在两相间的扩散作用和传质阻力,前者与色谱过程的热力学因素有关,后者与色谱过程的动力学因素有关。气相色谱的两大理论——塔板理论和速率理论分别从热力学和动力学的角度阐述了色谱分离效能及其影响因素。

塔板理论是在对色谱过程进行多项假设的前提下提出的,由塔板理论计算出的反映分离效能的理论塔板数 n 或理论塔板高度 H ,可用于评价实际分离效果。由塔板理论导出的公式如下。

$$n = 5.54 \left(\frac{V_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (1-1)$$

$$H = \frac{L}{n} \quad (1-2)$$

式中, V_R 是组分的保留体积; t_R 是组分的保留时间; $W_{1/2}$ 是半峰宽, W 是峰底宽(经过色谱峰的拐点所作三角形的底边宽)。在相同的操作条件下,用同一样品测定色谱柱的 n 或 H 值, n 值越大(H 值越小),柱效越高。

速率理论是在对色谱过程动力学因素进行研究的基础上提出的,它充分考虑了溶质在两相间的扩散和传质过程,更接近溶质在两相间的实际分配过程,提出了 Van Deemter 方程。

$$H = A + \frac{B}{u} + C_G u + C_L u \quad (1-3)$$

式中, H 是理论塔板高度; A 是涡流扩散项,与填充物的平均粒径大小和填充不规则因子有关,而与载气性质、线速度和组分性质无关,可以通过使用较细粒度和颗粒均匀的填料,并尽量填充均匀来减小涡流扩散,提高柱效; B/u 是分子纵向扩散项,与组分的性质、载气的流速、性质、温度、压力等有关,为减小 B 项可以采用分子量大的载气和增加其线速度; $C_G u$ 是气相传质阻力项,它与填充物粒度平方成正比,与组分在载气中的扩散系数成反比; $C_L u$ 是液相传质阻力项,可采用低固定液配比和低黏度的固定液来降低; u 是载气线速度,单位为 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.2.2 仪器结构与原理

气相色谱仪是实现气相色谱过程的仪器,目前市场上 GC 仪器型号繁多,但总的说来,仪器的基本结构是相似的,主要由载气系统、进样系统、分离系统(色谱柱)、检测系统以及数据处理系统构成,其方块流程图如图 1.1 所示。