



卓越工程师

教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材

Principle and Technology of Modern Instrument Analysis

现代仪器分析原理与技术

王世平 主编



科学出版社

卓越工程师教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材

现代仪器分析原理与技术

主编 王世平

科学出版社

北京

内 容 简 介

仪器分析是现代农业、现代工业、生态环境及生物技术等领域中最实用的一门科学。本书从光谱学、色谱学、电磁波谱学等几方面较为全面、系统地阐述了分析仪器的原理与技术,并结合现代分析仪器发展动态,根据实际需求介绍了许多目前最新的实用分析技术。作为“卓越工程师教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材”之一,本书注重理论与实践相结合,突出案例教学,体现卓越理念。

本书可作为高等学校农业、食品、生物、化学等相关专业本科生的教材,也可作为同类专业研究生、分析检验从业人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析原理与技术/王世平主编. —北京:科学出版社,2015

卓越工程师教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材

ISBN 978-7-03-043044-1

I. ①现… II. ①王… III. ①仪器分析-高等学校-教材 IV. ①0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 012810 号

责任编辑:席 慧 文 茜 / 责任校对:郑金红

责任印制:霍 兵 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

文林印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 3 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2015 年 3 月第一次印刷 印张:19 1/2

字数:462 000

定价:46.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

《卓越工程师教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材》

编写、审定委员会

主 任 朱蓓薇

编写委员会

副主任 王 硕 孙远明

委 员 (以姓氏笔画为序)

于国萍	王世平	王喜波	王俊平	马 涛
邓泽元	石彦国	刘光明	李云飞	李汴生
李雁群	张英华	张 敏	邵美丽	林松毅
赵新淮	高金燕	曹敏杰	章建浩	彭增起

审定委员会

委 员 (以姓氏笔画为序)

艾志录	史贤明	刘静波	江连洲	励建荣
何国庆	陈 卫	周 鹏	郑宝东	胡华强

秘 书 席 慧

《现代仪器分析原理与技术》编写委员会

主 编 王世平 (中国农业大学)

副主编 魏自民 (东北农业大学)

王 军 (中国农业大学)

编 委 (按姓氏笔画排序)

马丽艳 (中国农业大学)

王 军 (中国农业大学)

王世平 (中国农业大学)

王继红 (中国石油大学)

任媛媛 (河北科技大学)

肖苏尧 (华南农业大学)

吴 佳 (福州大学)

周大勇 (大连工业大学)

赵桂红 (黑龙江科技学院)

洪 晶 (福州大学)

高文惠 (河北科技大学)

彭爱红 (集美大学)

魏自民 (东北农业大学)

总 序

2010年6月23日,教育部在天津大学召开“卓越工程师教育培养计划”(即“卓越计划”)启动会,联合有关部门和行业协(学)会,共同实施卓越计划。以实施该计划为突破口,促进工程教育改革创新,全面提高我国工程教育人才培养质量,努力建设具有世界先进水平、中国特色的社会主义现代高等工程教育体系,促进我国从工程教育大国走向工程教育强国。

为了推进“卓越计划”的实施,科学出版社经过广泛调研,征求广大专家、教师的意见,联合多所实施“卓越计划”的相关高校,针对食品科学与工程类本科专业组织并出版“卓越工程师培养计划食品科学与工程类系列规划教材”,本系列教材涵盖食品科学与工程、食品质量与安全、粮食工程、乳品工程、酿酒工程等相关专业,旨在大力推进教育改革,提高学生的实践能力和创新能力,建立一套具有开拓性和探索性的创新型教材体系,培养具有国际竞争力的工程技术人才。

根据国家教育部的学科分类,食品科学与工程类属于一级学科,与数学、物理、生物、天文、化工等基础学科属同等地位。它具有多学科交叉渗透的特点,涉及化学、物理、生物、农学、机械、环境、管理等多个学科领域。特别是20世纪50年代以来,随着计算机技术和生物技术在食品工业中的广泛应用,食品专业更是如虎添翼,得以蓬勃发展。据统计,全国开设食品科学与工程类本科专业的高校近300所,已有14所高校的食品科学与工程专业入选前三批的“卓越计划”。“卓越工程师培养计划食品科学与工程类系列规划教材”汇集了相关高校教师、企业专家的丰富教学经验和研究成果,整合相关的优质教学资源,保证了教材的质量和水平。

2013年4月13日,科学出版社“卓越计划”第一批规划教材的编前会议在东北农业大学食品学院举办;2014年6月13日,“卓越计划”第一批规划教材的定稿会议和第二批规划教材的启动会议在大连工业大学食品学院举行。经过科学出版社与广大教师的共同努力,保障了该系列规划教材编写的顺利实施。

该系列丛书注重对学生工程能力和创新能力的培养,注重与案例紧密结合,突出实用。丛书作者都是长期在食品科学与工程领域一线工作的教学、科研人员,有着深厚的系统理论知识和相关学科教学、研究经验。本系列教材的策划与出版,为培养造就一大批创新能力强、适应经济社会发展需要的高质量各类型工程技术人才,为建设创新型国家,实现工业化和现代化的宏伟目标奠定了坚实的人力资源优势,具有重要的应用价值和现实意义。

中国工程院院士

陈薇

2015年1月16日于大连

前 言

现代仪器分析是一门发展迅速、应用广泛的实用分析技术,这类技术具有快速、灵敏、准确的特点,并以物理学和化学为基础,在结构化学、光化学、化学动力学、生物学和医学等领域支撑下,对各领域研究工作发挥着重要作用;同时,在食品分析、饲料分析、环境分析、农产品分析、药物分析等学科领域都有很强的实用价值。

根据近年来仪器分析的理论与技术的发展动态,本书主要讲述了光谱分析法、色谱分析法、电磁波谱分析法等几方面的内容,涉及紫外-可见光光谱、红外光谱、原子吸收光谱、发射光谱、荧光光谱、气相色谱、液相色谱、薄层色谱、毛细管电泳、质谱、核磁共振波谱等。

本书为“卓越工程师教育培养计划食品科学与工程类系列规划教材”的第一本,力求对相关专业有较宽适用面,采用的框图、表格、公式简明扼要,理论内容深入浅出,应用技术实用性强。各章根据需要,融合很多新的技术,如三维同步光谱技术、中阶梯光栅分光技术、多维色谱分析技术、核磁共振波谱等。

为了便于对各种分析方法作总结归纳,本书以不同分析方法为单元独立成章,每章给出学习重点,主要部分有概述、基本原理、仪器组成、分析技术和应用范例等,并备有思考题,有利于学生自学。

本书由中国农业大学、东北农业大学、河北科技大学、福州大学、大连工业大学、中国石油大学、集美大学、黑龙江科技学院等多家单位共同参与编写。全书分为十五章,各章编写人员如下:第一章绪论,王世平;第二章,王世平、王继红;第三章,彭爱红、王世平;第四章至第五章,吴佳;第六章,王世平、肖苏尧;第七章,魏自民;第八章,赵桂红;第九章,周大勇;第十章,高文惠;第十一章,马丽艳、王世平;第十二章,王军;第十三章,洪晶;第十四章,高文惠、任媛媛;第十五章,王世平、王继红等。全书由王世平修改、统稿。

本书能够顺利出版,是全体编委共同努力的结果,同时也包含着科学出版社编辑的辛勤工作,在此向他们表示感谢。

限于编者的水平与经验,书中难免存在不足之处,恳望读者不吝指正。

编 者

2014年10月于北京

目 录

总序

前言

第1章 绪论

第一节 分析化学与仪器分析 1

一、分析化学的范畴、方法及任务 1

二、仪器分析的范畴、方法及任务 2

第二节 分析仪器的类型及其信号

表达方式 2

一、分析仪器的主要分类 2

二、分析仪器信号的表达方式 2

第三节 分析仪器的方法建立及重要

组成部分构成 3

一、分析方法(方案)构建 3

二、分析仪器的基本组成 3

第四节 分析仪器的主要性能指标 ... 5

第2章 光谱法导论

第一节 概述 9

第二节 光与物质的作用原理 9

一、光的波、粒二相性 10

二、光与物质的相互作用 11

三、光谱及光谱分类 13

第三节 基本光学单元 14

一、光源 14

二、分光器件 14

三、吸收池 18

四、检测器 18

第四节 光吸收定律 21

一、比尔定律原理 21

二、比尔定律中名词的意义及单位 22

三、比尔定律吸收光谱曲线表征 23

四、比尔定律的偏离影响 24

五、光度测量的误差 26

第3章 紫外-可见吸收光谱法

第一节 紫外-可见吸收光谱法概述 ... 28

一、紫外-可见吸收光谱法的分类 28

二、分光光度法与比色法的异同点 29

三、分光光度法的特点 29

第二节 紫外-可见吸收光谱法原理 ... 29

一、紫外-可见吸收光谱的产生 29

二、吸收曲线 31

三、紫外-可见吸收光谱的产生方式 31

第三节 紫外-可见光光谱仪 39

一、仪器基本组成 39

二、紫外-可见光光谱仪类型 40

三、紫外-可见光谱仪器的基本功能和进展 ... 41

第四节 仪器操作中影响准确度因

素及校正方法 42

第五节 紫外-可见吸收光谱法的应

用与案例 45

一、定性分析 45

二、定量分析 46

三、光谱法的应用案例 48

第4章 红外吸收光谱法

第一节 概述 52

第二节 红外光谱基本概念 53

一、红外光谱的产生和划分 53

二、分子产生红外吸收的条件 53

三、分子振动类型 54

第三节 傅里叶红外光谱 55

一、迈克尔逊干涉仪 55

二、傅里叶变换红外光谱基本原理 55

三、傅里叶变换红外光谱特点 57

第四节 傅里叶变换红外光谱仪 58

一、傅里叶变换红外光谱仪的基本结构 ... 58

二、主要部件 58

第五节 红外光谱样品制备技术 61

一、气态样品制备技术 61

二、液态样品制备技术 61

三、固态样品制备技术 62

四、衰减全反射技术 63

第六节 红外光谱定性分析·····	64	二、定量分析方法·····	114
一、红外光谱中化合物官能团的特征···	64	第五节 等离子发射光谱的干扰	
二、红外光谱图谱基本解析程序·····	70	问题·····	114
三、红外光谱案例分析·····	73	一、基体干扰·····	114
第七节 傅里叶变换近红外光谱技术···	75	二、光谱干扰·····	115
一、近红外光谱技术概述·····	75	第六节 等离子发射光谱技术和其	
二、漫反射技术·····	76	他分析技术的比较·····	115
三、近红外光谱数据收集要求·····	77	第七节 发射光谱法的应用案例···	117
四、近红外光谱法分析模型建立要求···	77	一、水质分析·····	117
五、近红外光谱数据分析·····	78	二、污泥分析·····	117
第5章 原子吸收光谱法		三、生物样品分析·····	118
第一节 概述·····	80	第7章 荧光光谱法	
第二节 原子吸收光谱法的基本原理		第一节 概述·····	119
·····	81	第二节 荧光光谱法的基本原理···	119
一、原子吸收光谱的共振吸收原理·····	81	一、荧光的产生·····	119
二、原子吸收锐线光源发射线·····	82	二、荧光与化合物分子结构的关系·····	122
三、原子吸收与原子浓度关系·····	82	三、荧光参数的设定·····	123
第三节 原子吸收光谱仪·····	83	第三节 荧光分光光度计·····	128
一、原子吸收光谱仪基本结构·····	83	一、仪器基本组成结构·····	128
二、原子吸收光谱仪的主要部件·····	84	二、仪器主要部件功能部件·····	128
第四节 原子吸收光谱的定量·····	94	第四节 荧光光谱分析·····	129
第五节 原子吸收光谱法的干扰及		一、二维荧光光谱技术及应用·····	130
消除方法·····	96	二、三维荧光光谱技术及应用·····	136
一、电离干扰·····	96	第五节 荧光光谱分析的干扰因素	
二、物理干扰·····	96	·····	139
三、化学干扰·····	96	一、化学溶剂的影响·····	139
四、光谱干扰·····	97	二、荧光污染·····	139
第六节 原子荧光光谱法简介·····	97	三、稀溶液的分析干扰·····	139
一、原子荧光基本原理·····	98	四、温度影响·····	140
二、原子荧光光谱仪组成结构·····	99	五、酸度影响·····	140
第七节 原子吸收光谱法样品处理···	99	六、荧光淬灭·····	141
第八节 连续光源原子吸收光谱分析		七、光散射·····	141
技术·····	101	第8章 色谱法导论	
第6章 发射光谱法		第一节 概述·····	143
第一节 概述·····	107	第二节 色谱法分类·····	143
第二节 发射光谱的激发光源·····	108	第三节 色谱分离原理及色谱图···	145
一、火焰光源·····	108	一、色谱分离原理·····	145
二、电弧电源·····	109	二、色谱图和主要参数·····	145
三、电感耦合等离子体光源·····	109	三、分配系数·····	147
第三节 等离子发射光谱仪·····	111	第四节 色谱法的基本理论·····	148
第四节 等离子发射光谱主要工作		一、塔板理论·····	148
参数及定量分析·····	114	二、速率理论·····	149
一、主要工作参数·····	114	第五节 色谱分离主要影响因素···	150

一、色谱分离的影响	150	二、液-液分配色谱法固定相	176
二、色谱分析时间的影响	151	三、离子交换色谱法固定相	177
第六节 色谱定性定量分析	151	四、空间排阻色谱法固定相	177
一、定性分析	151	五、整体柱	177
二、定量分析	153	第四节 高效液相色谱流动相	178
第9章 气相色谱法		一、流动相使用基本要求	178
第一节 概述	156	二、流动相的选择	179
第二节 气相色谱法的原理	156	三、梯度洗脱技术要求	180
一、气相色谱仪的基本组成结构	156	第五节 高效液相色谱仪	181
二、仪器主要功能单元	157	一、高效液相色谱仪基本结构	181
三、仪器操作程序	158	二、高效液相色谱仪主要功能单元	182
第三节 气相色谱固定相	159	三、液相色谱检测器	185
一、气-固色谱固定相	159	四、仪器操作程序应用案例	190
二、气-液色谱固定相	159	第六节 液相色谱法分离方法的选择	193
第四节 气相色谱的检测器	160	第七节 液相色谱氨基酸分析	194
第五节 气相色谱分离条件的选择	163	一、柱前衍生及特点	194
一、色谱柱的选择	163	二、柱后衍生及特点	195
二、载气的选择	163	三、氨基酸分析	196
三、柱温的选择	164	第八节 液相色谱应用案例	197
第六节 气相色谱定性、定量分析	164	一、在食品成分分析中的应用	197
一、定性分析	164	二、在添加剂分析中的应用案例	199
二、定量分析	164	三、在农药和兽药残留分析中的应用案例	200
第七节 气相色谱分析常用的样品制备技术	165	第11章 薄层色谱法	
一、溶剂萃取	165	第一节 概述	202
二、液相微萃取	166	一、薄层色谱法特点	202
三、固相萃取	166	二、薄层色谱与高效液相色谱的差异性	203
四、固相微萃取	166	第二节 薄层色谱法的基本原理	203
五、加速溶剂萃取	166	一、薄层色谱法的原理及表征	203
第八节 样品衍生化技术	166	二、薄层色谱常用固定相	204
第九节 顶空分析技术	167	三、薄层板制备	207
第十节 气相色谱配套技术	167	四、薄层点样	208
一、多维气相色谱技术	167	五、薄层展开	209
二、快速气相色谱技术	167	六、展开剂的选择	212
第十一节 气相色谱法在食品分析中的应用案例	168	七、定位检测	214
第10章 高效液相色谱法		第三节 薄层色谱法的定性定量方法	215
第一节 概述	170	一、薄层色谱的定性	215
第二节 高效液相色谱法分离原理	171	二、薄层色谱的定量	216
一、高效液相色谱法的分类	171	三、定量分析的扫描方式	217
二、高效液相色谱分离原理特征	171	四、扫描方式及光束大小的选择	218
第三节 高效液相色谱固定相	175	五、外标法、内标法定量	219
一、液-固吸附色谱法固定相	175		

第四节 薄层扫描仪	219	第七节 核磁共振法图谱解析应用	
第五节 薄层色谱法的应用案例	221	案例	261
一、果汁中合成着色剂的测定	221	第14章 毛细管电泳法	
二、薄层色谱法鉴别南五味子	222	第一节 概述	266
第12章 质谱法		第二节 毛细管电泳原理结构	267
第一节 概述	223	一、基本概念	267
第二节 质谱法的基本原理	224	二、毛细管电泳仪的结构组成	267
第三节 质谱仪	225	三、毛细管电泳的工作原理	269
一、进样系统	225	第三节 毛细管电泳的分离模式	271
二、离子源	227	一、毛细管区带电泳	271
三、质量分析器	230	二、毛细管凝胶电泳	274
四、检测器和记录系统	234	三、胶束电动力学毛细管电泳	275
五、真空系统	234	四、毛细管等电聚焦电泳	277
第四节 质谱及其离子峰的类型	235	五、毛细管等速电泳	278
一、质谱的表示方法	235	第四节 毛细管电泳检测器	279
二、质谱仪的主要性能指标表征意义	235	第五节 毛细管电泳技术应用案例	281
三、质谱图中主要离子峰的类型	236	第15章 热分析法	
四、质谱中的断裂方式及一般规律	238	第一节 概述	287
第五节 质谱技术的应用	239	一、热分析法含义与特点	287
一、相对分子质量的测定	239	二、热分析法的发展	288
二、确定化合物的分子式	240	第二节 热分析法基本组成结构	288
三、质谱在食品分析中的应用	242	第三节 差热分析法	289
第13章 核磁共振波谱法		一、差热分析法工作原理	289
第一节 概述	244	二、差热分析仪的组成	290
第二节 核磁共振基本原理	244	三、差热分析法的应用范围	291
一、原子核自旋与磁矩	244	第四节 差示扫描量热分析法	291
二、核磁共振条件	245	一、差示扫描量热分析法基本原理	291
三、饱和与弛豫	247	二、差示扫描量热分析仪的组成	292
四、宏观磁化矢量	248	三、差示扫描量热法的应用范围	294
第三节 核磁共振波谱仪	249	第五节 热重分析法	294
第四节 核磁共振波谱的特征和化学结构分析	251	一、热重分析法工作原理	294
一、核磁共振中的化学位移	251	二、热重分析仪的组成	295
二、核磁共振中的化学位移表征	252	三、热重分析法的应用范围	296
三、核磁共振中的自旋耦合	253	第六节 微量热法	296
四、核磁共振谱的积分曲线	256	一、微量热法工作原理	296
第五节 核磁共振波谱的测定	256	二、微量热分析仪的组成	297
第六节 ^{13}C 核磁共振	257	三、微量热分析法的应用范围	297
一、 ^{13}C 化学位移	258	第七节 热分析法应用中主要影响因素	297
二、自旋去耦和 NOE 效应	259	主要参考文献	301
三、 ^{13}C 去耦方法	259		

第1章

绪论

了解分析化学与仪器分析的主要含义、范畴及特征;了解分析仪器的主要类别及重要组成结构;正确理解常用分析仪器技术术语的表征意义。

第一节 分析化学与仪器分析

一、分析化学的范畴、方法及任务

在以往的工农业生产领域中,分析化学(analytical chemistry)中的容量分析法和质量分析法是最常用的分析检验手段。随着生产需求与现代科学技术的发展,分析化学进入以系统论、信息论、控制论及与计算机相结合进行综合分析检测的新阶段,使人们对分析化学的本质有了新的认识和发现。与其他化学学科相比,分析化学不是直接研究和提供某种有机化合物或无机化合物,而是研究所涉及物质的化学组成和结构。因此说分析化学是研究物质的分离、鉴定及测定原理和方法的一门学科。

根据分析化学的定义范畴、方法及任务,它在一些领域主要的研究发展方向如下。

(1) 在无机元素的分析技术方面:人们主要是根据经典分析化学理论,利用物质的化学组成和化学性质,通过物理变化及化学反应达到分离鉴定的目的,但检出灵敏度有限。为了提高分析方法的灵敏度和选择性,人们根据火花光源原理,发展了火焰光度计、原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪、等离子发射光谱仪、X射线衍射仪等;利用中子、光子活化分析原理,发展了中子活化仪、同位素示踪仪、同位素闪烁仪等。

(2) 在化合物结构形态分析技术方面:常量范围内主要以质量法、容量法为主要分析手段,但特异性有限,操作方法繁杂。随着比色技术的发展,人们针对痕量阴离子测定,从最初简单的电化学分析方法发展到利用分光光度技术、极谱技术、电化学分析系统、离子色谱技术、串联色谱技术,对目标物结构形态进行有效定性,分析更多的阴离子化合物,使分析技术更加快速、灵敏、准确和实用。

(3) 在痕量有机化学分析技术方面:随着生物技术、食品分析、药物检验等领域的发展,根据分离机制要求,在样品处理技术方面,仅靠萃取、浓缩、沉淀等分离方法还不够,将上述技术与薄层色谱、气相色谱、液相色谱及质谱等相关分析技术结合,拓宽了这一领域的实用范围。

(4) 在微观和表面技术方面:随着显微技术的发展,人们不仅要了解物质表面现象,还要对物质内部的组成有深刻的认识,其结果需要通过某种特定信息手段,如图片、图像、三维成像图谱等反映出来,并对目标化学物的结构组成进行定性、定量分析。目前通过电子显微镜、电子探针、电子能谱、共聚焦激光显微镜、原子力显微镜等分析技术,使这一领域的研究水平上升到一个新的阶段。

综上所述,现代科学技术的发展,对分析化学提出了一系列新要求,人们对分析化学这一学科本质内容又有了新的认识,使分析化学理论研究与分析技术的联系更加紧密。

二、仪器分析的范畴、方法及任务

仪器分析(instrumental analysis)作为一门特殊科学脱颖而出,它在经典分析化学的基础上,利用仪器分析的特有手段,探索新的分析理论,研究新的分析技术,因此,利用特殊仪器装置定性和定量分析检测物质的组成、结构及某些物理化学特性是分析化学最有利的工具。仪器分析是研究有关物质分析的理论与技术的一门科学,它与化学分析同属分析化学范畴。

实际上,仪器分析是在化学的基础上吸收了物理学、光学、热学、电子学、量子力学等内容,根据电、热、声、光、磁的性质来进行分析,并依靠特定仪器装置来完成。由于计算机技术的引入及发展应用,使仪器分析的快速、灵敏、准确等特点更加明显,多种技术的结合应用与联用使仪器分析应用更加广泛。

第二节 分析仪器的类型及其信号表达方式

一、分析仪器的主要分类

现代分析仪器的种类十分庞杂,应用原理各不相同。为了方便区分现有分析仪器类别,根据仪器的工作原理及应用范围,可将分析仪器分为以下几类。

- 1) 电化学分析仪器 根据氧化还原电极电位鉴别样品的阴、阳离子的形态,并定性、定量分析目标物含量和活度。如电位滴定仪、pH计、极谱仪、电化学分析系统等。
- 2) 热学式分析仪器 根据热力学平衡原理,测定物质热交换量。如差热分析仪等。
- 3) 磁学式分析仪器 利用原子核在磁场作用下产生的洛伦兹力轨道原理,分析被电离物质的荷质比并利用共振吸收定性、定量鉴别物质的结构组成。如质谱仪、核磁共振波谱仪等。
- 4) 光学式分析仪器 利用物质对光吸收的选择性和发射光的特殊性分析物质的结构和组成。如紫外-可见光光谱仪、荧光光谱仪、傅里叶红外光谱仪及原子吸收光谱仪等。
- 5) 射线式分析仪器 根据射线穿透性原理,测定物质结构及组成。如X射线衍射分析仪。
- 6) 色谱类分析仪器 利用物质内各组分在流动相和固定相之间交换、分配、吸附等作用的差异,达到分离鉴定目的。如薄层色谱仪、气相色谱仪、液相色谱仪等。
- 7) 电子光学和离子光学式分析仪器 在特定的物理光学环境中通过电子成像理论,来鉴定物质的形态结构组成。如电子探针仪、电子显微镜、激光共聚焦显微镜等。
- 8) 物性测定仪器 根据物理特性及方法,通过仪器完成专有物性指标分析。如质构仪、流变仪、电导仪、离心机等。
- 9) 其他专用仪器 保证样品分析在特定阶段或条件下的处置、测定,并获取结论。如蛋白质含量测定仪、脂肪含量测定仪、流动注射仪等。

二、分析仪器信号的表达方式

在明确分析目标的前提下,正确选用某一种分析仪器,必须要掌握分析仪器原理及分析技术的应用目的。通常各种仪器主要是根据所涉及物质的理化性质,利用对特异光、电信号的响应,通过数据或图谱等形式表达出来。表1-1为不同分析方法的信号传递方式及分类。

表 1-1 不同分析方法的信号传递方式及分类

种类	信号表达方式	分析方法种类
化学分析法	质量	质量分析法(离心、沉淀分离)
	容量	容量分析法(滴定、比色)
仪器分析法	电位、电导、电流、电量	电位滴定、电导法、极谱法、库仑法
	热焓	热焓法
	光辐射吸收	吸收光谱法(紫外、可见、红外等)、核磁共振波谱法
	光辐射发射	发射光谱法(X射线、紫外、可见、荧光、磷光等)、放射性化学法
	光辐射散射	浊度法、拉曼光谱法
	光辐射衍射	X射线衍射法、电子衍射法
	光辐射旋转	偏振法、旋光法
	电场中质核比	质谱法
	电场中电荷迁移率	电泳分离法
	不同组分两相分配比	色谱法(气相、液相、薄层等)

从分析仪器功能来看,一是为了分析确定物质中的结构与组成;二是利用相关技术对物质中各组成实行分离(如色谱技术)。有的兼有两种功能,对一些复杂物质分析常需要多种技术结合,如色谱-质谱联机、色谱-红外联机、毛细管电泳-质谱联机。

本书主要针对农业生物技术、食品分析、环境分析等领域中常用的仪器,即光谱分析仪、色谱分析仪及波谱分析仪等进行介绍。学习各类仪器分析方法时应该把对基本原理的理解与仪器的实际应用结合起来。仪器分析包括样品前处理与仪器分析测定两个部分,这些测定方法就是现代仪器分析方法。

第三节 分析仪器的方法建立及重要组成部分构成

不同类别仪器的分析原理各不相同,但都是由一些相同的基本部分组成,分析方法流程具有一定的规律,其技术方法主体思路及目标是一致的。对某种具体的分析仪器来说,不一定完全是由这些基本部分组成的,可能有一些特殊部分。通过本节介绍,可以帮助我们在应用某种分析方法之前,正确构建一个合理的分析方法及流程,增加方法的实效性,最终获取分析方法的预期结果。

一、分析方法(方案)构建

当进行某项分析工作时,首先要明确分析目标,确立分析技术手段,制定出相应分析技术流程。一个完整的分析方法应从取样开始,包括样品存储方式、样品前处理、分析测定、分析结果检验、数据处理统计,以及结果的表达解释等,如图 1-1 所示。而选择合理有效的仪器分析技术,是保证整个分析过程获取有价值分析数据的一个重要环节。

二、分析仪器的基本组成

1. 取样装置

取样装置的作用是把待分析的样品引入仪器。对于某些仪器来说,取样装置恰恰就是进样器,进样器有自动和手动两种,通常为针筒注射进样器。对应用于工艺流程的分析仪器,取样装置要复杂得多。流程中的样品主要是液体或呈气体状态。对于气体样品,取样时必须考

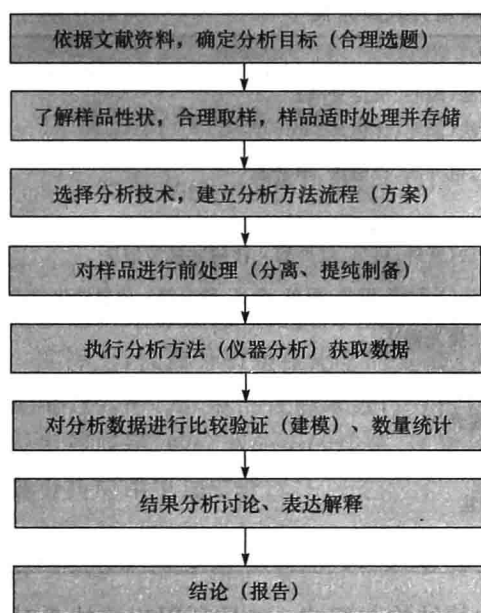


图 1-1 分析方法构建流程框图

保证后续仪器测量的精度。预处理系统一般包括冷却器或恒温器、过滤器或净化器,以及保证仪器选择性的其他辅助装置。

3. 分离装置

“分离”在这里是广义的,在各种能同时分析多种组分的仪器里,都有分离装置。它既包括对样品本身的分离,也包括能量的分离,如光学式分析仪器中的分光系统(或称单色器、色散器等)、色谱仪中的色谱柱。

对于分离系统的要求,主要是分辨率。对于多组分分析仪器来说,其分辨率的高低主要取决于分离系统,它往往决定该仪器的主要性能。在分析仪器中安装分离系统,甚至前置分离装置,提升分析效能,以实现多组分的快速精确测量,已越来越引起人们的关注。

4. 检测器及检测系统

检测器是分析仪器的核心部分,根据试样中待分析组分的含量,检测器发出相应的信号,这种信号多数是以电参数输出。仪器的主要技术性能,特别是单组分分析仪器,主要取决于检测器。例如,气相色谱仪虽为多组分分析仪器,但它的主要性能取决于色谱柱和检测器。因此,应充分重视对检测器性能的了解、使用和维护。

5. 测量系统及信号处理系统

从检测器输出的信号是各式各样的,常见的有电阻的变化、电容的变化、电流的变化、电压的变化、频率的变化、温度的变化和压力的变化等,其中以电参数的变化尤为普遍。测量出这些参数的变化,就能间接地确定组分含量的变化,人们就把测量这些变化的线路或装置统称为测量系统。在分析仪器中,由于上述参数的变化往往是很小的,如电阻变化可以低到 $10^{-5} \Omega$, 电流的变化可以低到 10^{-10} A , 甚至更低。因此,需将这些变化很小的参数加以适当放大后,再进行测量和显示。此外,由检测器输出的信号经常是非线性的,这样就要有加以线性化的信号处理装置。

为了提高仪器显示精度,便于监测并与计算机联用,仪器测量系统多采用数字显示。因

虑系统是正压还是负压。

取样装置及抽吸装置的结构是多种多样的,如采用多空陶瓷之类的物质,以便对要分析的样品进行一次过滤,减少进入系统的机械杂质,避免堵塞或沾污管道及检测器等。

对于取样系统的要求,首先要能耐受分析(工艺)过程中的特殊条件,如高温、高压、腐蚀等,同时要保证不能与样品中任何成分发生化学反应,以防止成分改变。因此,必须根据样品的性质及工艺条件来选择制造取样装置的材料。

2. 预处理系统

仪器的分析过程不应限于静态分析,还应包括工艺流程中的动态分析检验。预处理系统主要针对工艺流程分析而言,它的任务是将从现实过程中取出的样品加以处理,以满足检测系统对样品状态的要求,有时还需进一步除去机械杂质及水蒸气,除去样品中对待测组分有干扰的组分,以

此,系统中就必须有模数转换装置,以便将测量系统输出的模拟信号转换成数字信号。信号处理系统是信号从检测器发出到显示过程中的重要环节,它的作用就是不失真地将信号输送给显示装置。

6. 显示装置-数据工作站

分析结果显示方式通常有两种——模拟显示和数字显示。

模拟显示应用很普遍,它是在刻度显示装置中模拟信号的变化,连续地指示出测量结果,或同时由存储器、打印机记录并表征信号的变化曲线。例如,传统的电流表、电压表、带自动记录的电子电位差计、数据工作站。传统的电流表、电压表等显示方式的显示精度不高,读数误差较大,属淘汰技术。

数字显示,利用成熟的计算机技术,通过程序化把信号经过处理后,直接经数码、液晶视频屏幕用数字显示其数值含量,可以实现数据曲线、图谱、图像表征等,现代分析仪器中多采用计算机数据工作站。

显示装置的特点主要是能快速响应,灵敏、精确显示出检测器发出的信号,及时统计分析数据。精密分析仪器数据处理中要消除或降低客观条件或样品的状态对测量结果的影响,如仪器运行中温度与压力、电参数波动对元器件阈值测量的影响范围及数据处理误差。这类装置大多是在测量系统或信号处理系统中引入一个与上述条件波动呈比例的负反馈等技术来实现的。

7. 保证操作条件的辅助装置

有些仪器为了保证测量精度,采取相应的措施,附加某些辅助装置,如流体稳压阀、稳流阀、恒温器、稳压电源、电磁隔绝装置等,使操作条件适应测定的需要。当然,用某种特定的仪器进行测量时,这些因素不一定都存在,需根据具体条件确定选用相应辅助装置。

现代分析仪器发展趋势是:①计算机应用高智能化程度;②采用新技术,实现多技术联用;③在仪器结构设计方面,主要趋势是采用标准组件式结构。例如,“积木式”结构的色谱仪,即将仪器解体为若干个标准部件,再按各种组合方式组合成不同用途或不同功能的仪器。在电子部件方面的插件可以是一个特征检测器、一个放大器、一个程序控制器、一个特征计算机连接接口、一个升级工作站等标准装置等,只要把这类插件组合,就可构成特有分析仪器系统。采用标准组件式结构的好处主要是:便于实现零部件系列化;用户可用不同的功能化组件和插件组合成自己所需要的仪器,并为以后扩大使用范围留有充分余地;同时便于仪器的测试、维修、故障排除等。分析仪器的基本组成可用仪器结构框图表示,如图 1-2 所示。

例如,一台酸度计工作流程为:样品液通过电解液中的氢离子活度作为信号源;由玻璃电极取样和参比电极作为检测器;仪器工作时的信号表达及转换方式是电压、电流信号;经信号处理器进行放大,表达方式为 pH;结果可通过液晶屏幕显示,并可由打印机打印出数据。

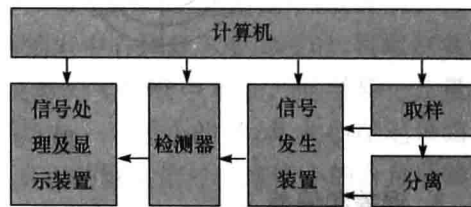


图 1-2 分析仪器主要结构框图

第四节 分析仪器的主要性能指标

分析仪器的主要性能指标包括灵敏度、精度、重复性、噪声、最小检测量、线性范围、选择性、分辨率及响应时间。除响应时间是动态性能指标外,其余的都属静态性能指标。

在分析仪器中,通常把组分含量的变化转换为其他量(如电量、光学量、温度、压力等)的变化,用转换的物理量来表示,当然其直观性比用含量来表示要差一些,但是对反应仪器的性能却比较确切一些。

1. 灵敏度

灵敏度是指输出量(可能是电量或其他物理量)与输入量之比。由于分析仪器的应用原理不同,灵敏度的表示方式也有所不同。

2. 准确度、精密度、精确度

1) 准确度 实验值和真值之间相符的程度。

2) 精密度 又称精度,各实验值彼此之间相符的程度。精密度又存在重复性与再现性不同含义之分。

(1) 重复性:由一个分析者,在一个给定的实验室中,用一套给定的仪器,在短时期内,对某物理量进行反复定量测量所得的结果,专门检测机构习惯把重复性称为室内精密度。

(2) 再现性:由不同实验室的不同分析者和仪器,共同对一个物理量进行定量测量的结果,专门检测机构习惯称之为室间精密度。

3) 精确度 应包含准确度和精密度两方面内容,它们分别对两类不同性质的系统误差和随机误差进行描述,故只有当系统误差和随机误差都小时,才能说精确度高。也就是说,精确度描述了对同一测量值做多次重复测量时,所有测量值对其真值的接近程度和各测量值之间的接近程度。

准确度、精密度和精确度三者的含义,可用图 1-3 所示打靶的情况来比喻。图 1-3 中 a 表示精密度很高,即随机误差小,但是不正,所有击中点均偏离靶心较远,也就是说有较大的系统误差,准确度低;b 表示精密度不如 a,击中点较分散,但准确度较 a 高,即系统误差较 a 要小;c 表示精密度和准确度都高,随机误差和系统误差均较小,即精确度高。由此可见准确度高,是建立在精密度基础上的。但精密度高并不说明其准确度也高。只有准确度在一定精度下多次测量的平均值与真值相符的程度越理想,精确度也就越好。

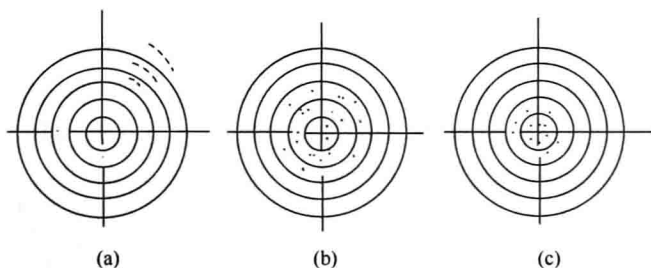


图 1-3 几种误差表现形式

3. 误差和偏差

误差:测量值和真值的差。通常可用绝对误差和相对误差来表示。

绝对误差=测量值-真值;相对误差= $[(\text{测量值}-\text{真值})/\text{真值}] \times 100\%$ 。因为测量值可能大于或小于真值,所以无论是绝对误差,还是相对误差都有正、负之分。

偏差:个别测量值和平均值的差。

误差按其性质的不同可分为两类,即系统误差和偶然误差。系统误差也称偏倚,它总是存在于一系列同样的或相似的测量中,因此它是不能用任何取平均值的办法消除的,系统误差可