



普通高等教育“十五”国家级规划教材

仪器分析选论

孙毓庆 主编

胡育筑 吴玉田 李章万 副主编



科学出版社

www.sciencep.com

普通高等教育“十五”国家级规划教材

仪器分析选论

孙毓庆 主编

胡育筑 吴玉田 李章万 副主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是“普通高等教育‘十五’国家级规划教材”之一。

本书共 16 章,分为四个部分:首先主要介绍光谱分析方法,含计算分光光度法、近红外分光光度法、拉曼光谱法、碳-13 核磁共振波谱法、综合光谱解析法及 X 射线衍射分析法;其次介绍色谱分析法,含毛细管气相色谱法、毛细管电泳法、微流控芯片分析、色谱联用技术;再次介绍其他分析方法,含伏安法、流动注射分析法、热分析法、免疫分析法;最后介绍了分析化学实验设计和优化法。本书涵盖面广、内容新颖、实用性强、理论与实践结合紧密。

本书与《分析化学》、《分析化学简明教程》、《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》等构成分析化学立体化系列教材。

本书可作为药学、化学、化工及生命科学专业本科生仪器分析课教材,以及相关专业研究生的仪器分析教材,也可供相关科研人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析选论/孙毓庆主编. —北京:科学出版社,2005.6

普通高等教育“十五”国家级规划教材

ISBN 7-03-015013-9

I. 仪… II. 孙… III. 仪器分析-高等学校-教材 IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 015177 号

责任编辑:杨向萍 刘俊来 吴伶伶 / 责任校对:钟 洋

责任印制:安春生 / 封面设计:陈 敬

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>

铁成印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005 年 7 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2005 年 7 月第一次印刷 印张:30 1/2

印数:1—4 000 字数:571 000

定价:37.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

《仪器分析选论》编委会

主 编	孙毓庆
副 主 编	胡育筑 吴玉田 李章万
编 委	(以姓氏笔画为序)
	亓云鹏 (第二军医大学)
	方 群 (浙江大学)
	孙国祥 (沈阳药科大学)
	孙 璐 (沈阳药科大学)
	孙毓庆 (沈阳药科大学)
	孙秀燕 (烟台大学)
	李章万 (四川大学)
	吴玉田 (第二军医大学)
	何 华 (中国药科大学)
	邸 欣 (沈阳药科大学)
	陈恒武 (浙江大学)
	郑斯成 (北京大学)
	范国荣 (第二军医大学)
	胡育筑 (中国药科大学)
	钟文英 (中国药科大学)
	高从元 (北京大学)

前 言

本书是《普通高等教育“十五”国家级规划教材》分析化学立体化系列教材之一。本系列教材由《分析化学》、《仪器分析选论》、《分析化学简明教程》、《分析化学习题集》、《分析化学实验》及《分析化学多媒体教学软件》六个部分组成。

《仪器分析选论》是以已学完基础分析化学的学生为对象,重点介绍分析化学学科前沿领域的新技术和新方法,以及某些院校或专业涉及的一些分析方法。本书适用于不同专业、不同院校的本科教学、高年级本科生选修课教学或研究生教学的需要,以及学有余力学生的自学需要。

在编写中,我们认真贯彻“教育必须为现代化建设服务”,“为培养目标服务”,强调“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性与适用性),“向生命科学倾斜”及“以提高教材质量为目标”等原则。

近年来,分析化学飞速发展,新方法层出不穷。本书是《普通高等教育“十五”国家级规划教材》,应具有一定的先进性和较广泛的适用性。因此,本书收录了一些与复杂体系分析、化学结构分析及生命科学研究相关的常用仪器分析新方法、新技术,诸如微流控芯片分析、毛细管电泳法(含电色谱法)、色谱联用技术、碳-13核磁共振波谱法及激光拉曼光谱法等。

伏安分析法和极谱法、计算分光光度法、近红外分光光度法、毛细管气相色谱法、流动注射分析法、热分析法等,虽然不是新方法,但都有许多新进展,作为《分析化学》相应分析方法的延伸,本书重点介绍了它们的新发展、新应用。遵循分析化学向生命科学倾斜的大趋势,本书还着重介绍了生命科学分析的最重要手段——毛细管电泳法、微流控芯片分析及免疫分析法等,以增加学生的生化分析知识。本书还专设“分析化学实验的设计和 optimization 方法”一章,以使学生对分析化学实验的设计与优化有总体、系统的了解。

本书由孙毓庆(主编)、胡育筑(副主编)、吴玉田(副主编)、李章万(副主编)、高从元、郑斯成、范国荣、何华、亓云鹏、陈恒武、方群、孙秀燕、邸欣、钟文英、孙国祥及孙璐等同志共同编写而成。

在本书编写过程中得到科学出版社、中国药科大学及沈阳药科大学等单位诸多同志的大力支持,在此一并致谢。

书中的错误与不当之处,恳请读者批评指正。

孙毓庆
2005年6月

缩 略 语 表

缩写	全 称	中 文
AC	affinity chromatography	亲和色谱法
APCI	atmospheric pressure chemical ion source	大气压化学离子源
API	atmospheric pressure ionization	大气压离子化(源)
APT	attached proton test	结合质子测定法
BPC	bonded phase chromatography	化学键合相色谱法
CAD	collisionally activated dissociation	碰撞活化裂解
CAT	computer averaged transient	信号瞬时平均(累加技术)
CC	chiral chromatography	手性色谱法
CDC	cyclodextrin chromatography	环糊精色谱法
CDEKC	cyclodextrin electrokinetic capillary chromatography	环糊精电动毛细管色谱法
CE	capillary electrophoresis	毛细管电泳法
CEC	capillary electro-chromatography	毛细管电色谱法
CEDIA	cloned enzyme donor immunoassay	克隆酶供体免疫分析
CE-MS	electrophoresis-mass spectrometry	毛细管电泳-质谱联用法
CGE	capillary gel electrophoresis	毛细管凝胶电泳
^{13}C - ^1H COSY	^{13}C - ^1H correlated spectroscopy	碳-氢相关谱
CID	collisionally induced dissociation	碰撞诱导裂解
CLCC	cross-linked capillary column	交联毛细管柱
CLIA	chemiluminescence immunoassay	化学发光免疫分析
COLOC	long range coupling correlation spectra(LRCOSY)	远程偶合相关谱
CMR	carbon-13 magnetic resonance spectroscopy	核磁共振碳谱
COM	proton complete decoupling	质子全去偶
CSA	chemical shift anisotropy	化学位移各向异性
CSP	chiral stationary phase	手性固定相
CT	convolution transform	褶合变换
CW-NMR	continuous wave-NMR	连续波核磁共振波谱
CZE	capillary zone electrophoresis	毛细管区带电泳
2D-CES	2D-chemical exchange spectra	二维化学交换谱
2D-NMR	two-dimension NMR	二维核磁共振
DAD	diode array detector	二极管阵列检测器

续表

缩写	全 称	中 文
DD	dipole-dipole	核的相互偶极作用
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer	无畸变增强极化转移技术
DME	dropping mercury electrode	滴汞电极
2D-RCT	2D-relayed coherence transfer spectra	二维接力相干传递谱
DSC	differential scanning calorimetry	差示扫描量热法
DTA	differential thermal analysis	差热分析
EA	enzyme acceptor	酶受体
ECD	electron capture detector	电子扑获检测器
ED	enzyme donor	酶供体
EI	electron impact ion source	电子轰击离子源
EIA	enzyme immunoassay	酶免疫测定法
EIAT	enzyme-immunoassay technique	酶免疫测定技术
EIC	extracted ion chromatogram	萃取离子色谱图
EIM	extracted ion monitoring	萃取离子监测
EMIT	enzyme-multiplied immunoassay technique	酶增强免疫分析技术
EOF	electroosmosis flow	电渗流
ESI	electrospray ion source	电喷雾离子源
FAT	fluorescent antibody technique	荧光抗体技术
FEIA	fluorescence enzyme immunoassay	荧光酶免疫测定
FIA	flow injection analysis	流动注射分析
FIA	fluoroimmunoassay	荧光免疫分析技术
FID	flame ionization detector	氢火焰离子化检测器
FPD	flame photometric detector	火焰光度检测器
FPIA	fluorescence polarization immunoassay	荧光偏振免疫测定
FSWCOTC	fusing silica wall coated open tubular column	熔融石英壁涂壁开管柱
FT	Fourier-transform	傅里叶变换(法)
GC×GC	comprehensive two-dimensional gas chromatography	全二维气相色谱
GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry	气相色谱-质谱联用法
GD	gated decoupling	门控去偶或预脉冲去偶
GFC	gel filtration chromatography	凝胶过滤色谱法
GPC	gel permeation chromatography	凝胶渗透色谱
HCRF	hierarchical chromatographic response function	谱系色谱响应函数

续表

缩写	全 称	中 文
HETCOR	heteronuclear coupling correlation spectrum	异核偶合相关谱
HFIA	heterogeneous fluorescence immunoassay	非均相荧光免疫测定
^1H - ^1H COSY	^1H - ^1H correlated spectroscopy	质子间偶合相关谱
HMBC	^1H detected heteronuclear multiple bond coherence connectivity correlation spectra	氢检测异核多键连结相关谱
HMQC	^1H detected heteronuclear multiple-quantum coherence	氢检测异核多量子相干相关谱
HPCE	high performance capillary electrophoresis	高效毛细管电泳法
HPGC	high resolution capillary gas chromatography	高分辨气相色谱法
HPLC	high performance liquid chromatography	高效液相色谱法
IC	ion chromatography	离子色谱法
IEC	ion exchange chromatography	离子交换色谱法
IGD	inverse gated decoupling	反转门控去偶法
INEPT	insensitive nuclei enhanced by polarization transfer	非灵敏核增强极化转移增强技术
IR	1. infrared absorption spectroscopy	红外吸收光谱法
	2. infrared spectrophotometry	红外分光光度法
	3. infrared absorption spectrum(复数 spectra)	红外吸收光谱
	4. infrared spectrophotometer	红外分光光度计
IRMA	immunoradiometric assay	免疫放射分析
ISC	ion suppression chromatography	离子抑制色谱法
IT	ion trap(mass analyzer)	离子阱(质量分析器)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	国际纯粹与应用化学联合会
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	粉末衍射标准联合会
KFM	Kalman filtering method	卡尔曼滤波法
K-M 函数	Kubelka-Munk function	K-M 函数
LC-MS	liquid chromatography-mass spectrometry	液相色谱-质谱联用法
LIA	luminescence immunoassay	发光免疫分析技术
LIF(D)	laser induced fluorescence (detector)	激光诱导荧光(检测器)
LLC	liquid-liquid (partition) chromatography	液-液(分配)色谱法
NP-LC	normal phase liquid chromatography	正相-液相色谱法
RP-LC	reversed phase liquid chromatography	反相-液相色谱法

续表

缩写	全 称	中 文
LOC	lab-on-a-chip	芯片实验室
LSC	liquid-solid (adsorption) chromatography	液-固(吸附)色谱法
MC	micellar chromatography	胶束色谱法
MCDM	multi-criteria decision making	多指标决策判定法
MDGC	multi-dimensional gas chromatography	多维气相色谱
MEKCC (MEKC)	micellar electrokinetic capillary chromatography	胶束电动毛细管色谱法
MEMS	microelectromechanical systems	微机电加工技术
MFC	microfluidic chip	微流控芯片
MIR	mid infrared adsorption spectrum	中红外吸收光谱
MLR	multiple linear regression	多元线性回归法
MS	1. mass spectrometry	质谱法
	2. mass spectrum	质谱(图)
	3. mass spectrometer	质谱仪
MS-MS	mass spectrometry- mass spectrometry	质谱-质谱联用法
MTCD	micro thermal conductivity detector	微型热导池检测器
NIR	near infrared adsorption spectroscopy	近红外吸收光谱
NIRDRS	near infrared diffuse reflectance spectroscopy	近红外漫反射光谱
NMR	1. nuclear magnetic resonance spectroscopy	核磁共振波谱法
	2. nuclear magnetic resonance spectrum(复数 spectra)	核磁共振谱
	3. nuclear magnetic resonance spectrometer	核磁共振波谱仪
NOE	nuclei overhauser effect	核欧沃豪斯效应,
NPD	nitrogen phosphorus detector	氮磷检测器
ODS	Octadecylsilyl bonded phase	十八(硅)烷基键合相
OFR	(proton) offresonance decoupling	(质子)偏共振去偶技术
ORM	overlapping resolution maps	叠加分离度图
PBB	proton broad band decoupling	质子宽带去偶
PCR	principal component regression	主成分回归法
PCR	polymerase chain reaction	聚合酶链反应
PFT-NMR	pulse Fourier-transform NMR	脉冲傅里叶变换核磁共振波谱法
PIC	paired ion chromatography	离子对色谱法

续表

缩写	全 称	中 文
PLOT	porous layer open tubular column	多孔层开管柱
PLS	partial least squares method	偏最小二乘法
PMR	proton magnetic resonance spectroscopy	质子核磁共振谱或核磁共振氢谱
PND	proton noise decoupling	质子噪声去偶
PTV	programmed temperature vaporizing injection	程序升温进样
Q	quadrupole mass analyzer	四极杆(或串联四极杆)质量分析器
QIT	quadrupole ion trap	四极离子阱
QM	quadrupole moment relaxation	四极矩弛豫
QMS	quadrupole mass spectrometer	四极质谱仪
RG	retention gap	保留隙
RIA	radioimmunoassay	放射免疫分析
SC	scalar coupling	标量偶合
SCE	saturated calomel electrode	饱和甘汞电极
SCOT	support-coated open tubular column	载体涂层开管柱
SEC	steric exclusion chromatography	空间排阻色谱法
SIA	sequential injection analysis	顺序注射分析
SIM	selected ion monitoring	选择离子监测
SLFIA	substrate-labeled fluorescent immunoassay	底物标记荧光免疫测定
SR	spin rotation	核的自旋-转动
TA	thermal analysis	热分析
TCD	thermal conductivity detector	热导池检测器
μ -TAS	micro(miniaturized) total analysis systems	微全分析系统
TG	thermogravimetry	热重量法
TIC	1. total ion current 2. total ion chromatogram	总离子流 总离子流色谱图
TOF	time of flight mass analyzer	飞行时间质量分析器
TRFIA	time resolved fluorescence immunoassay	时间分辨荧光免疫测定
TZ	separation number 或 trennzal	分离数
UPLC	ultra high performance liquid chromatography	超高效液相色谱法

续表

缩写	全 称	中 文
UV	1. ultraviolet absorption spectroscopy	紫外吸收光谱法
	2. ultraviolet spectrophotometry	紫外分光光度法
	3. ultraviolet absorption spectrum	紫外吸收光谱
	4. ultraviolet spectrophotometer	紫外分光光度计
UV-Vis	ultraviolet-visible spectrophotometry	紫外-可见分光光度法
WCOT	wall coated open tubular column	涂壁开管柱
WHO	World Health Organization	世界卫生组织
WT	wavelet transform	离散小波变换

目 录

前言

缩略语表

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 仪器分析的基础知识	1
1.2.1 仪器分析的分类	1
1.2.2 分析仪器基础	2
1.3 仪器分析的标准方法及其验证	3
1.3.1 仪器分析方法的标准化	3
1.3.2 分析方法验证的内容、方法和要求	4
1.4 本书的主要内容及特点	12
参考文献	13
第 2 章 分析化学实验的设计和 optimization 方法	14
2.1 概述	14
2.2 实验设计和 optimization 方法基础	14
2.2.1 变量、因素及试验指标	14
2.2.2 响应面和实验设计的关系	15
2.2.3 实验设计和优化的分类方法	17
2.3 常用 optimization 方法	18
2.3.1 析因实验设计	18
2.3.2 正交设计和均匀设计	22
2.3.3 序贯 optimization 方法	26
2.4 色谱选择性 optimization 方法	33
2.4.1 色谱 optimization 因素	33
2.4.2 色谱 optimization 指标	34
2.4.3 选择性 optimization 方法	35
2.5 溶剂系统的分类及选择	39
2.5.1 Snyder 的溶剂分类法	39
2.5.2 液相色谱溶剂系统的选择和 optimization	42
思考题	44

习题	44
参考文献	44
第3章 伏安分析法和极谱法	45
3.1 概述	45
3.2 基本原理	46
3.2.1 电池的导电	46
3.2.2 极化现象	46
3.2.3 极谱法的基本装置和极谱图	49
3.2.4 极谱波	51
3.2.5 滴汞电极	57
3.2.6 极谱干扰电流与消除	58
3.3 直流极谱定量分析方法和应用	61
3.3.1 定量分析方法	61
3.3.2 应用	62
3.4 改进伏安法	63
3.4.1 单扫描极谱法	63
3.4.2 循环伏安法	65
3.4.3 交流极谱法和方波极谱法	67
3.4.4 微分脉冲极谱法	69
3.4.5 极谱催化波和络合物吸附波	71
3.4.6 溶出伏安法	74
3.5 电流滴定法和示波极谱滴定法	76
3.5.1 电流滴定法	76
3.5.2 示波极谱滴定法	80
思考题	82
习题	82
参考文献	83
第4章 计算分光光度法	84
4.1 概述	84
4.2 数值计算方法	85
4.2.1 数值计算方法的数学模型	85
4.2.2 数值计算方法的种类	86
4.3 数学变换方法	95
4.3.1 正交函数法概述	95
4.3.2 正交函数法原理	95

4.3.3 正交函数法测定方法	101
4.3.4 应用	102
4.3.5 正交函数法的局限性	103
4.4 褶合光谱法	104
4.4.1 褶合光谱法产生背景	104
4.4.2 褶合光谱法的方法学基础	105
4.4.3 应用	109
4.5 计算分光光度法方法学评价实例	113
4.5.1 实验部分	113
4.5.2 测定结果	114
4.5.3 讨论	115
思考题	116
习题	116
参考文献	118
第5章 近红外光谱分析法	119
5.1 概述	119
5.1.1 近红外光谱的产生	119
5.1.2 近红外光谱分析的特点	120
5.1.3 近红外光谱分析发展的历史启示	122
5.2 傅里叶变换近红外漫反射光谱分析基础	123
5.2.1 近红外光谱的测量	123
5.2.2 漫反射光谱及其参数	125
5.2.3 复杂样品近红外漫反射光谱(NIRDRS)分析的理论	130
5.3 复杂样品近红外漫反射光谱分析的方法	136
5.3.1 建立浓度定标方程的实际步骤	136
5.3.2 复杂样品近红外漫反射光谱分析浓度计算方程的优化	137
5.3.3 未知样品的测定	140
5.4 近红外光谱定性、定量方法	140
5.4.1 近红外光谱的预处理	140
5.4.2 近红外光谱定性分析	141
5.4.3 近红外光谱定量分析	143
5.5 近红外光谱在生命科学与医药领域中的应用	145
5.5.1 药物和化学物质中水分的含量测定	145
5.5.2 药物鉴别分析	145
5.5.3 制药过程分析	145

5.5.4 生命科学领域	145
思考题	146
参考文献	146
第6章 激光拉曼光谱法	147
6.1 拉曼散射与瑞利散射	147
6.1.1 瑞利散射	148
6.1.2 拉曼散射	148
6.2 拉曼光谱与红外光谱	149
6.2.1 机理	149
6.2.2 红外光谱与拉曼光谱的比较	151
6.2.3 拉曼光谱的退偏度	152
6.2.4 试样	152
6.3 激光拉曼光谱仪基本构造	153
6.4 拉曼光谱法的应用	153
6.4.1 有机物结构分析	154
6.4.2 高分子聚合物的研究	155
6.4.3 生物高分子的研究	155
6.4.4 定量分析	155
6.4.5 其他方面	156
思考题	156
参考文献	156
第7章 碳-13核磁共振波谱法	157
7.1 碳谱特点及其基本测定方法	157
7.1.1 碳谱的产生与发展	157
7.1.2 碳谱与氢谱的比较	157
7.1.3 碳谱的灵敏度问题	159
7.1.4 碳谱的基本测定方法(PFT法)	160
7.2 碳-13的化学位移	162
7.2.1 碳-13化学位移的基本特点	162
7.2.2 影响碳-13化学位移的因素	165
7.2.3 主要有机官能团的碳-13化学位移的基本分布	179
7.2.4 常见有机化合物 ^{13}C 的 δ 值的经验计算与取代基参数	179
7.3 碳-13的偶合常数	190
7.3.1 碳-13偶合常数的类型及其影响因素	191
7.3.2 碳-13偶合常数的实际应用	194

7.4 碳-13 的弛豫时间	194
7.4.1 弛豫过程与弛豫类型	194
7.4.2 碳-13 T_1 的实际作用与具体应用	195
7.5 碳-13 的双共振去偶技术	196
7.5.1 质子宽带去偶技术	197
7.5.2 门控去偶技术	198
7.5.3 反转门控去偶法	199
7.5.4 极化转移技术	200
7.6 碳-13 的谱图解析	204
7.6.1 解析的目的和使用的主要信息参数	204
7.6.2 解析前的必要了解和判断	205
7.6.3 解析的一般程序	205
7.6.4 解析实例	208
7.7 碳-13 谱的实际应用	214
7.8 二维核磁共振波谱	215
7.8.1 二维谱的基本原理	216
7.8.2 二维谱的主要类型	219
7.8.3 在有机结构鉴定中几种常用的二维谱	221
思考题	229
习题	230
参考文献	231
第 8 章 综合光谱解析法	233
8.1 概述	233
8.1.1 基本概念与基本内容	233
8.1.2 主要计算公式	235
8.2 各种光谱在综合光谱解析中的作用	238
8.2.1 质谱	238
8.2.2 紫外吸收光谱	238
8.2.3 红外吸收光谱	238
8.2.4 核磁共振氢波谱	238
8.2.5 核磁共振碳波谱	238
8.2.6 核磁共振二维谱	239
8.2.7 四大光谱	239
8.3 综合光谱解析的顺序与重点	240
8.3.1 了解样品的来源	240

8.3.2 光谱解析顺序	240
8.3.3 验证	241
8.4 综合光谱解析例题	242
思考题	261
习题	261
参考文献	268
第9章 X射线衍射分析	269
9.1 概述	269
9.2 基本原理	270
9.2.1 X射线的产生	270
9.2.2 X射线谱	271
9.2.3 晶体的特点	272
9.2.4 晶体的X射线衍射	273
9.3 X射线衍射分析法	275
9.3.1 粉末衍射法	276
9.3.2 单晶衍射法	280
思考题	281
习题	282
参考文献	282
第10章 毛细管气相色谱法	283
10.1 概述	283
10.2 毛细管气相色谱的基本理论	284
10.2.1 毛细管柱速率方程	284
10.2.2 毛细管柱柱效的评价	285
10.2.3 影响开管柱柱效的因素	286
10.3 毛细管气相色谱仪的原理及操作	288
10.3.1 进样技术	288
10.3.2 毛细管柱	293
10.3.3 检测器	296
10.4 毛细管气相色谱法的定性与定量	296
10.4.1 定性分析	297
10.4.2 定量分析	299
10.5 顶空气相色谱法	300
10.5.1 装置与特点	300
10.5.2 原理	301