

高等学校轻工专业试用教材

工业发酵分析

(续 篇)

天津轻工业学院
无锡轻工业学院 编著
大连轻工业学院

中国轻工业出版社

高等学校轻工专业试用教材

工业发酵分析(续篇)

天津轻工业学院

无锡轻工业学院 编著

大连轻工业学院

中国轻工业出版社

内 容 简 介

本教材系《工业发酵分析》续篇，介绍了在工业发酵中已被广泛应用的现代色谱：高效液相色谱、离子色谱、氨基酸自动分析仪及色谱-质谱联用技术；光谱分析中荧光分析，原子吸收分析。还简要介绍了电化学分析中电位滴定、电导滴定、离子选择性电极和实验数据的处理。

本书供轻工业高等院校工业发酵专业教学用，也可供有关科研单位与工厂的技术人员和化验人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

工业发酵分析/天津轻工业学院等编著. -北京: 中国轻工业出版社, 1997.5重印
高等学校轻工专业试用教材
ISBN 7-5019-1327-7

I. 工… II. 天… III. 工业发酵-分析方法-高等学校-教材 IV. TQ920.6

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第01609号

中国轻工业出版社出版发行

(100740 北京市东长安街6号)

责任编辑: 唐是雯

北京市卫顺印刷厂印刷 新华书店经销

1992年12月第1版 1997年4月第2次印刷

开本: 850×1168毫米1/32 印张: 8.625

字数: 224千字 印数: 5001—8000册

定价: 12.00元

前 言

本教材是根据轻工业部高等院校工业发酵专业教材编审会议所制订的编写大纲，编写了现代仪器分析在工业发酵中的应用，即《工业发酵分析》续篇。由天津轻工业学院、无锡轻工业学院、大连轻工业学院联合编写。本书由胡国栋主审并经轻工业部组织的工业发酵教材编审委员会审定出版。

全书共分八章。第一章、第四章主要由赵光鳌、齐凤兰、刘吉泉编写，第二章、第三章、第五章、第六章、第七章主要由王福荣编写，第八章由张乃谦编写。王福荣任主编。

在教学中，各院校可根据具体条件，对教材内容有所选择与侧重。

由于我们水平有限，教材编写中难免有不妥之处，望读者批评指正。

编者

目 录

第一章 实验数据的处理	1
一、有效数字	1
(一) 有效数字	1
(二) 有效数字的运算	2
二、准确度与精密度(精确度)	3
(一) 准确度	3
(二) 精密度(精确度)	3
(三) 准确度与精密度的关系	5
三、实验数据的统计表示法(可信限法)	5
(一) 标准偏差	5
(二) 可信限(可信区间)	6
四、数据取舍	9
(一) 根据偏差与标准差比值	10
(二) Q 值检验法	10
五、回收率的测定	11
六、标准曲线的绘制与回归方程	12
(一) 作图法	12
(二) 回归方程	12
七、实验结果的检验	14
(一) t 检验法	14
(二) F 检验法	14
(三) 尤登氏检验法	16
八、插入法	18
(一) 线性插入法	18
(二) 拉格郎日插入法	18
第二章 荧光分光光度分析	20
第一节 分子荧光	20

第二节 激发光谱与发射光谱	21
一、荧光激发光谱的测定	21
二、荧光发射光谱的测定	21
第三节 荧光分光光度计	22
一、激发光源	22
二、单色器	23
三、样品室	23
四、光接受器(检测器)	23
五、放大与记录系统	24
第四节 荧光分光光度分析的应用	24
一、无机化合物的荧光分析	25
二、有机化合物的荧光分析	25
第五节 国内外荧光分光光度计简介	28
第三章 原子吸收分光光度法	29
第一节 原子吸收分光光度法的特点	30
第二节 原子吸收分光光度计	34
一、原子吸收分光光度计的结构	34
二、光源	34
(一) 空心阴极灯	35
(二) 特殊形式的空心阴极灯	38
(三) 无电极放电灯	39
(四) 其他光源	40
三、原子化系统	40
(一) 火焰原子化系统	40
1. 火焰的分类	41
2. 预混合火焰的特性	41
3. 火焰温度	44
4. 火焰的结构	46
5. 几种常用火焰	46
(二) 无火焰原子化系统	49
1. 石墨炉原子化器	51

2. 碳棒原子化器	54
3. 钨舟原子化器	54
4. 化学原子化法	54
四、光学系统	55
(一) 外光路系统	55
(二) 单色器系统	56
1. 单色器的光路结构	56
2. 色散元件(光栅单色器)	57
五、检测系统	60
(一) 光电转换系统	60
(二) 信号指示系统	61
第三节 干扰现象及其消除	63
一、物理干扰	63
二、光谱干扰	64
(一) 光源的发射干扰	64
(二) 光谱线重叠干扰	65
(三) 分子吸收与光散射干扰	65
(四) 火焰发射干扰	67
三、化学干扰	67
(一) 提高火焰温度与采用富燃性火焰	68
(二) 添加干扰抑制剂	68
(三) 添加干扰缓冲剂	70
(四) 预分离	70
四、电离干扰	71
第四节 定量分析	71
一、灵敏度	71
二、检出限	72
三、定量方法	75
(一) 工作曲线法	75
(二) 直接比较法	76
(三) 紧密内插法	76
(四) 标准加入法	76

(五) 内标法·····	77
第五节 原子吸收分光光度计·····	78
一、单道单光束型·····	78
二、单道双光束型·····	78
三、双道双光束型·····	79
四、国内外原子吸收分光光度计简介·····	79
第六节 原子吸收分光光度法的应用·····	84
一、试样的处理·····	84
二、被测元素的分离与富集·····	85
(一) 沉淀与共沉淀法·····	85
(二) 离子交换法·····	86
(三) 萃取法·····	86
三、应用·····	91
第四章 高效液相色谱·····	94
第一节 高效液相色谱的特点与分类·····	95
一、高效液相色谱的特点·····	95
二、高效液相色谱的分类·····	96
第二节 高效液相色谱的基本原理·····	97
一、溶质在色谱柱中的保留作用·····	97
二、谱带扩张·····	98
(一) 柱外效应(柱外扩张)·····	98
(二) 非瞬间平衡·····	99
(三) 分子扩散·····	99
1. 涡流扩散项·····	99
2. 纵向扩散项·····	100
3. 传质阻力项·····	100
三、分离条件的选择指标·····	103
(一) 柱效能·····	103
(二) 分离度·····	104
第三节 高效液相色谱仪·····	105
一、流程·····	105

二、装置	106
(一) 流动相贮器	106
(二) 高压泵	106
1. 对高压泵的要求	106
2. 几种常用的高压泵	107
(三) 梯度洗脱装置	110
(四) 进样系统	110
(五) 色谱柱	112
(六) 检测器	113
1. 紫外检测器	113
2. 示差折光检测器	116
3. 荧光检测器	120
4. 检测器性能比较	120
第四节 高效液相色谱固定相	121
一、载体的分类和特点	121
(一) 薄壳型	122
(二) 全多孔微粒型	123
二、液-固吸附色谱固定相	124
三、液-液分配色谱固定相	126
四、离子交换色谱固定相	130
五、凝胶色谱固定相	132
第五节 高效液相色谱流动相	136
一、溶剂对分离度的影响	137
二、对流动相的一般要求	138
三、液-固吸附色谱流动相的选择	140
四、液-液分配色谱流动相的选择	142
(一) 正相色谱流动相的选择	142
(二) 反相色谱流动相的选择	143
五、离子交换色谱流动相的选择	145
六、凝胶色谱流动相的选择	145
七、梯度洗脱	145
八、高效液相色谱分离类型的选择	147

第六节 高效液相色谱在发酵工业中的应用	148
一、样品预处理	148
二、高效液相色谱应用实例	149
第五章 氨基酸自动分析仪	153
第一节 基本流程	153
第二节 仪器结构	155
一、流路系统	155
(一) 输液泵	155
(二) 进样器	156
(三) 分离柱	156
(四) 反应器	159
二、检测系统	159
第三节 试样处理方法	161
一、上机分析试液的要求	161
二、试样的前处理	161
(一) 酸处理法	161
(二) 碱水解法	163
(三) 酶水解法	163
第四节 几种常用氨基酸自动分析仪介绍	163
一、几种常用氨基酸自动分析仪的特性	163
二、几种常用氨基酸自动分析仪的比较	163
第六章 离子色谱	167
第一节 离子色谱仪	168
一、经典离子色谱与现代离子色谱	168
二、离子色谱仪	168
第二节 离子色谱工作原理	169
一、离子交换树脂	169
二、检测器——电导检测器	169
三、离子色谱的工作原理	171
(一) 阳离子分离	171
1. 双柱法	171

2. 单柱法·····	172
(二) 阴离子分离·····	175
1. 双柱法·····	175
2. 单柱法·····	177
(三) 离子排斥色谱·····	179
第三节 应用·····	180
第七章 色谱-质谱联用法 ·····	184
第一节 色谱-质谱联用仪的流程·····	184
第二节 气相色谱仪·····	185
一、色谱柱·····	185
二、固定液·····	186
三、载气·····	186
第三节 中间装置·····	187
一、隙透分离器·····	187
二、半透膜分离器·····	188
三、喷射分离器·····	189
第四节 质谱计·····	189
一、质谱计的分析原理·····	190
(一) 质谱计的流程·····	190
(二) 质谱的基本方程·····	190
二、离子源·····	194
(一) 电子轰击电离源·····	194
(二) 化学电离源·····	195
(三) 场致电离源·····	196
三、质量分析器·····	196
(一) 单聚焦磁偏转分析器·····	196
(二) 双聚焦分析器·····	197
(三) 飞行时间分析器·····	198
(四) 四极分析器·····	198
四、检测系统·····	199
五、质谱图解析·····	200

(一) 质谱计的主要技术指标	200
1. 分辨率	200
2. 灵敏度	201
3. 质量测定准确度	202
(二) 质谱图的解析	203
1. 质谱图	203
2. 质谱峰的种类	204
3. 质谱图的解析实例	208
第八章 电化学分析法	218
第一节 电导分析法	218
一、基本原理	218
二、溶液电导的测量	221
(一) 电桥平衡式	223
(二) 分压式	223
(三) 欧姆计式	224
三、电导分析在工业发酵分析中应用	225
(一) 水质的测量	225
(二) 电导滴定	225
(三) 酒花铅电导值的测定	225
第二节 电位分析法	227
一、基本原理	227
二、玻璃电极及pH值的测定	229
(一) 玻璃电极构造及原理	229
(二) 溶液pH值的测定	231
三、pH计(酸度计)	234
(一) 直读式pH计	234
(二) 补偿式pH计	235
第三节 离子选择性电极法	235
一、基本原理	235
二、离子选择性电极的种类和特性	236
(一) 离子选择性电极的种类	236

1. 基本电极·····	236
2. 敏化电极·····	237
(二) 离子选择性电极的特性·····	238
1. 电极的选择性·····	238
2. 电极的响应范围和检测下限·····	239
3. 电极的响应时间·····	240
4. 电极的稳定性和重现性·····	241
5. 电极适用的 pH 范围·····	242
6. 电极的内阻和不对称电位·····	242
7. 电极的寿命·····	243
(三) 离子选择性电极的分析方法·····	243
1. 标准校正法·····	243
2. 加入法·····	245
3. 格氏作图法·····	251
4. 水中氟离子的测定·····	252
5. 氨气敏电极测定原料中蛋白质·····	254
参考文献 ·····	258

第一章 实验数据的处理

在工业发酵的日常分析检验与科学研究中，往往会得到一大堆数据，对这些数据的正确记录，并利用这些数据进行合理的运算，去伪存真，从中找出其规律性并获得正确的结果，这就需要了解误差、有效数字、数据的取舍及数据的统计表示方法等有所了解，这里仅介绍基本的实验数据处理方法。

一、有效数字

(一) 有效数字

有效数字是定量地表示准确度的方法，即准确度是以有效数字末一位不可靠数字表示。对测量数据的记录、计算和结果报告时，都应注意数据的有效数字。因此，试验中记录的数字不仅代表了数量的大小，而且还反映出测量的准确程度，这一点与数学中的“数”是不同的。有人认为在一个测量中，小数点后面的位数越多越准确，这种想法是不正确的。

数字 1、2、3、4、……9 都可以作为有效数字，只有“0”是特殊的，它在数字中间或数字后面一般是有效数字，但在数字前面时，它只是起定位作用，而不能作为有效数字。

例如：

分析天平称量 1.2004 g，五位有效数字。

滴定管读数 21.05 mL，四位有效数字。

溶液浓度 0.1028 mol/L，四位有效数字。

管长 0.020 m，二位有效数字。

但对于 14000 m 就很难看出是几位有效数字，最好用 1.40×10^4 m 表示，这就是三位有效数字。

实际工作中，对于有效数字的位数确定的一般原则是：

(1) 有效数字中应保留一位可疑数字(即估计数字)，它与测量仪器的刻度精细程度及测量方法有关。上例中万分之一分析天平称量时，可准确到小数点后第三位，而第四位是估计值，已有误差，是可疑的，故只能称到小数点后第四位即 1.2004 g。用 4 分之一天平称量只能称至 1.200 g，因小数点后第三位已是可疑。反之，当看到需称 1.2004 g 时，就需用万分之一的分析天平，若 1.200 g 即需用千分之一天平称量就够了。因此，可以根据有效数字，正确选用测量仪器。再如滴定管最小刻度为 0.1mL，但记录读数时应记录至小数点后第二位，如 21.56mL、22.40mL，这里的 6 与 0 是估计值，因此在读数时，估计值应估计到最小刻度的十分位。

(2) 可疑数字以后的数字可根据“四舍五入”或“四舍六入”，逢五“奇进偶舍”的规则。当尾数小于 4 时舍弃，尾数大于 6 时进位，而当尾数恰为 5 时，则需看 5 前面的一位是奇数还是偶数，奇数将 5 进位，偶数将 5 舍弃。如将 4.265、4.275、4.268 取三位有效数字，分别为 4.26、4.28、4.27。

(3) 若一个数值没有可疑数，即非测量数字，便可视为足够有效。

(4) 大多数情况下，表示误差时取一位有效数字，最多取二位。

(二) 有效数字的运算

(1) 加减运算中，结果的有效数字与所给数中小数点后位数最少的相同。

$$\begin{aligned} \text{例:} \quad & 0.382 + 25.11 + 13.2 - 1.25 \\ & = 0.4 + 25.1 + 13.2 - 1.2 \\ & = 37.5 \end{aligned}$$

(2) 乘除运算中，结果的有效数字与所给数中有效数字最少的相同。

$$\begin{aligned}
 \text{例:} \quad & 0.0104 \times 21.32 \times 1.02712 \\
 & = 0.0104 \times 21.3 \times 1.03 \\
 & = 0.228
 \end{aligned}$$

二、准确度与精密度（精确度）

（一）准确度

准确度是指测得的数值与真实值的符合程度。准确度是由系统误差决定的，系统误差越小，表示分析结果愈准确。即准确度越高，就越接近真实值。表示准确度的方法可用绝对误差和相对误差来表示。

绝对误差为测得值与真实值之差，相对误差为绝对误差在真实值中所占的百分率。绝对误差与相对误差有正值与负值，正值表示偏高，负值表示偏低。

例：分析样品时，称得甲样品重 0.2175 g，而甲样品的真实值为 0.2176 g。

$$\text{绝对误差} = 0.2175 - 0.2176 = -0.0001(\text{g})$$

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{-0.0001}{0.2176} \times 100 = -0.05$$

若称得乙样品重 2.2175 g，而乙样品的真实值为 2.2176 g。

$$\text{绝对误差} = 2.2175 - 2.2176 = -0.0001(\text{g})$$

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{-0.0001}{2.2176} \times 100 = -0.005$$

可见有时绝对误差虽然相等，但相对误差并不相等，上例中看出乙样品比甲样品的称量准确度大 10 倍。一般讲相对误差更具有实际意义，所以常用相对误差表示准确度。

（二）精密度（精确度）

在实际工作中，真实值往往是未知的，故无法求得分析的“准确度”，常用相同条件下进行多次平行测定所得数值，用它们的算术平均值代表真实值进行计算（在测定值正态分布时，算术平均

值为最佳值或最可信赖值)。

精密度是指测得的数值与算术平均值之间符合程度，常用偏差来表示，偏差也分绝对偏差与相对偏差。

绝对偏差为测得值与算术平均值之差，相对偏差为绝对偏差在算术平均值中所占的百分率。绝对偏差与相对偏差也有正负之分。

对一组测得值，将各个测得值的绝对偏差之和（不计正负）除以测定次数，即得平均绝对偏差（又称算术平均偏差），用 \bar{d} 表示。

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$$

式中 n ——测定次数

x_i ——第 i 次测得值

\bar{x} ——测得值的算术平均值

在要求不甚高的测定中，用平均绝对偏差表示精密度。

平均绝对偏差在算术平均值中所占的百分率称为平均相对偏差。

例：某样品的三次测定 pH 值的结果为 4.90、4.95、4.98。

pH	\bar{x}	$x_i - \bar{x}$
4.90	4.94	-0.04
4.95		+0.01
4.98		+0.04
		$\Sigma 0.09 $

平均绝对偏差 $\bar{d} = \frac{0.09}{3} = 0.03$

平均相对偏差(%) = $\frac{0.03}{4.94} \times 100 = 0.6$