

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

北京中医药大学 主编

# 分析化学

(下册)

陈定一 主编

科学出版社

1702402

普通高等中医药院校协编教材  
北京中医药大学 主 编

# 分 析 化 学

(下册 仪器分析)

711/203/29

|     |                |
|-----|----------------|
| 主 编 | 陈 定 一          |
| 付主编 | 张 广 强          |
|     | 黄世德            |
| 编 委 | 王 绮 秋    王 兆 伦 |
|     | 祝 亚 勤    江   滨 |
| 协 编 | 梁 生 旺    王 静 竹 |



学苑出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

分析化学/陈定一主编. —北京:学苑出版社,1995. 6

普通高等中医药院校协编教材

ISBN 7-5077-0981-7

I. 分… II. 陈… III. 分析化学—中药化学—医学院—教材 IV. 065.R284.1

**普通高等中医药院校协编教材  
分析化学(下册·仪器分析)**

---

**主 编:** 陈定一

**责任编辑:** 陈 辉

**责任校对:** 陈 成

**封面设计:** 李 戎

**出版发行:** 学苑出版社 邮政编码: 100036

**社 址:** 北京市海淀区万寿路西街11号

**印 刷:** 北京市广内印刷厂

**经 销:** 全国各地新华书店

**开 本:** 787×1092 1/16

**印 张:** 24.875 **字数:** 650千字

**印 数:** 0001—3000册

**版 次:** 1995年6月北京第1版第1次

ISBN 7-5077-0981-7/R·159

**定 价:** 18.00元

学苑版图书印、装错误可随时退换。

---

## 普通高等中医院校协编教材编委会

|     |     |     |
|-----|-----|-----|
| 主 任 | 龙致贤 |     |
| 副主任 | 何 珉 | 何兴东 |
| 秘 书 | 李 苓 |     |

## 编写说明

本教材系在全国高等中医药院校统编教材的基础上，由北京中医药大学、成都中医药大学、河南中医学院、贵阳中医学院、山东中医学院、黑龙江中医学院及云南中医学院七所院校共同协作编写。当前，中药专业为适应时代的需要，已分化相继建立了诸如中药制药、中药检定、中药药理、中药资源、经营管理等大专与本科不同层次的新专业。面对这一新形势，原有教学大纲及教材已不适应这一需求。我们在编写过程中，力求使其适应新形势并能成为普遍适用于中药各专业的教材。为此，在十五所中医药院校参与讨论的基础上，分别制订了大专及经营管理专业；本科中药、中药检定专业；本科中药制药、中药药理及中药资源专业三种教学大纲（试行稿）。各院校可根据专业及学制特点使用。本教材上册主要为化学分析，侧重介绍几种滴定分析、重量分析和误差及分析数据处理，并对定性分析和试样分析程序等作简要介绍，以适应有关专业之需求。下册为仪器分析，作为中药各专业的专业基础课，内容有各类光谱分析法、色谱法和质谱法的基本原理及其应用，以及谱图的综合解析。在保持分析化学学科系统性的基础上，体现中医药特色。各章均附有应用实例，书后并附有实验内容，各院校可结合实际情况选用。

在编写过程中，充分听取了有关院校分析化学任课教师对初稿的审议，并根据他们提出的宝贵意见，进行了修改与补充。定稿前特邀请成都科技大学高华寿教授审核。此外成都中医药大学赵力老师协助抄写第十八、十九两章。在此，编写组一并表示深切地谢意。诚然，由于编写者水平所限，缺点错误在所难免，诚恳欢迎批评指正。

《分析化学》编写组

1995年1月

## 下 册 (仪器分析)

|                             |                              |
|-----------------------------|------------------------------|
| <b>第十一章 仪器分析概论</b> ..... 1  | 因素..... 17                   |
| 一、仪器分析分类及某些方法简介..... 1      | 1、化学因素..... 17               |
| (一) 仪器分析法分类..... 1          | 2、光学因素..... 17               |
| (二) 某些分析方法简介..... 1         | (二) 测量误差及测量条件选择..... 19      |
| 1、光学分析法..... 1              | 1、测量误差..... 19               |
| 2、色谱分析法..... 4              | 2、测量条件的选择..... 19            |
| 二、仪器分析的特点..... 4            | (三) 干扰的消除..... 20            |
| 三、仪器分析的发展趋势..... 5          | 1、干扰组分的分离..... 20            |
| <b>第十二章 可见分光光度法</b> ..... 7 | 2、选择适当的空白溶液..... 20          |
| 一、概述..... 7                 | 七、定量方法..... 21               |
| 二、辐射能与电磁波谱..... 7           | (一) 标准曲线法..... 21            |
| (一) 光的本质..... 7             | 1、标准曲线的绘制..... 21            |
| (二) 电磁波谱..... 8             | 2、影响标准曲线不通过原点的原因..... 21     |
| (三) 电磁辐射与物质的相互作用..... 8     | 3、标准曲线法应注意的问题..... 22        |
| 三、物质吸光的定量关系..... 9          | 4、样品的测定..... 22              |
| (一) 光吸收定量定律..... 9          | (二) 标准对照法..... 23            |
| (二) 吸光系数..... 11            | (三) 差示光度分析法..... 23          |
| 1、摩尔吸光系数..... 11            | 八、应用实例..... 25               |
| 2、百分吸光系数..... 11            | <b>第十三章 紫外分光光度法</b> ..... 28 |
| 四、显色剂与显色反应..... 11          | 一、概述..... 28                 |
| (一) 显色反应的选择..... 11         | 二、基本原理..... 28               |
| (二) 显色条件的选择..... 12         | (一) 吸收光谱..... 28             |
| 1、显色剂的用量..... 12            | 1、物质与电磁波的相互作用..... 28        |
| 2、酸度..... 12                | 2、吸收曲线..... 29               |
| 3、显色时间..... 13              | (二) 电子跃迁..... 30             |
| 4、温度..... 13                | 1、电子跃迁的类型..... 30            |
| 五、可见分光光度计..... 13           | 2、电子跃迁的能量和强度..... 33         |
| (一) 可见分光光度计主要部件..... 13     | (三) 紫外波谱中的常用术语..... 33       |
| 1、光源..... 13                | 1、发色团..... 33                |
| 2、单色器..... 13               | 2、助色团..... 33                |
| 3、吸收池..... 14               | 3、长移和短移..... 33              |
| 4、检测器..... 14               | 4、浓色效应和淡色效应..... 33          |
| 5、信号显示系统..... 15            | 5、强带与弱带..... 33              |
| (二) 可见分光光度计结构与光路..... 15    | (四) 吸收带..... 34              |
| 六、光度法的误差..... 17            | 1、R带..... 34                 |
| (一) 影响 Lambert-Beer 定律的     |                              |

|                                       |    |                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2、K 带 .....                           | 35 | 1、比较吸收光谱的一致性 .....                                                                                                        | 57 |
| 3、B 带 .....                           | 35 | 2、比较最大吸收波长 ( $\lambda_{\max}$ ) 及摩尔吸光系数 ( $\epsilon_{\max}$ ) 或百分吸收系数 ( $E_{1\text{cm}}^{1\%}\lambda_{\max}$ ) 的一致性 ..... | 57 |
| 4、E 带 .....                           | 35 | 3、比较吸光度比值的一致性 .....                                                                                                       | 57 |
| 三、分光光度计 .....                         | 36 | (二) 定量方法 .....                                                                                                            | 57 |
| (一) 分光光度计的结构 .....                    | 36 | 1、单一物质的定量方法 .....                                                                                                         | 58 |
| 1、辐射源 .....                           | 36 | 2、多组分混合物定量方法 .....                                                                                                        | 58 |
| 2、色散系统 .....                          | 37 | (三)、双波长分光光度法 .....                                                                                                        | 60 |
| 3、吸收池 .....                           | 38 | 1、等吸收点法 .....                                                                                                             | 60 |
| 4、辐射检测和指示装置 .....                     | 38 | 2、系数倍率法 .....                                                                                                             | 61 |
| (二) 分光光度计的分类 .....                    | 39 | (四) 三波长分光光度法 .....                                                                                                        | 63 |
| 1、非记录式 .....                          | 39 | 1、基本原理 .....                                                                                                              | 63 |
| 2、自动记录式 .....                         | 39 | 2、波长的选择 .....                                                                                                             | 63 |
| (三) 可见—紫外分光光度计 .....                  | 39 | (五) 导数光谱法 .....                                                                                                           | 65 |
| 1、单光束可见—紫外分光光度计 .....                 | 39 | 1、导数光谱的波形特征 .....                                                                                                         | 65 |
| 2、双光束可见—紫外分光光度计 .....                 | 39 | 2、导数光谱法的基本原理 .....                                                                                                        | 65 |
| 四、各类有机化合物的紫外吸收光谱 .....                | 40 | 3、定量数据的测量 .....                                                                                                           | 66 |
| (一) 饱和化合物 .....                       | 40 | 4、定性定量分析 .....                                                                                                            | 67 |
| (二) 不饱和化合物 .....                      | 41 | 八、紫外分光光度法在中药生产与研究中的应用 .....                                                                                               | 70 |
| 1、简单的 $\text{>C=C<}$ 双键 .....         | 41 | (一) 中草药化学成分研究 .....                                                                                                       | 70 |
| 2、共轭烯类化合物 .....                       | 43 | (二) 中草药的鉴别与质量控制 .....                                                                                                     | 73 |
| 3、 $\alpha$ 、 $\beta$ 不饱和羰基化合物 .....  | 43 | (三) 中草药制剂的质量检查 .....                                                                                                      | 76 |
| 4、芳香族及杂环化合物 .....                     | 45 | 九、紫外吸收光谱的解析 .....                                                                                                         | 76 |
| 五、有机化合物紫外最大吸收波长的推算 .....              | 48 | (一) 解析紫外吸收光谱经验规律 .....                                                                                                    | 76 |
| (一) Woodward 定则 .....                 | 48 | (二) 解析示例 .....                                                                                                            | 76 |
| 1、共轭二烯类 .....                         | 48 | 第十四章 红外分光光度法 .....                                                                                                        | 80 |
| 2、环状共轭二烯或多烯类 .....                    | 48 | 一、概述 .....                                                                                                                | 80 |
| 3、 $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和羰基化合物 ..... | 49 | 二、基本原理 .....                                                                                                              | 80 |
| (二) Scott 规则 .....                    | 50 | (一) 振动—转动光谱 .....                                                                                                         | 80 |
| (三) Fieser 及 Kuhn 经验式 .....           | 52 | 1、谐振子与位能曲线 .....                                                                                                          | 80 |
| 六、影响有机化合物紫外吸收光谱的主要因素 .....            | 52 | 2、振动能与振动频率 .....                                                                                                          | 81 |
| (一) 位阻影响 .....                        | 52 | (二) 振动形式 .....                                                                                                            | 83 |
| (二) 异构现象 .....                        | 53 | 1、伸缩振动 .....                                                                                                              | 83 |
| (三) 跨环效应 .....                        | 54 | 2、弯曲振动 .....                                                                                                              | 83 |
| (四) 溶剂效应 .....                        | 55 | (三) 振动自由度 .....                                                                                                           | 84 |
| (五) 体系 pH 值的影响 .....                  | 56 | 三、红外吸收峰 .....                                                                                                             | 85 |
| 七、紫外吸收光谱的定性、定量分析方法 .....              | 56 | (一) 吸收峰的分类 .....                                                                                                          | 85 |
| (一) 定性方法 .....                        | 57 | 1、基频峰与泛频峰 .....                                                                                                           | 85 |

|                   |     |                          |     |
|-------------------|-----|--------------------------|-----|
| 2、特征峰与相关峰         | 86  | 2、固体样品                   | 110 |
| (二) 吸收峰峰数         | 87  | 3、气体样品                   | 110 |
| 1、倍频与组频           | 88  | (二) 定性分析                 | 111 |
| 2、振动耦合与费米共振       | 88  | 1、应注意的问题                 | 111 |
| 3、红外非活性振动         | 89  | 2、分子不饱和度的计算              | 111 |
| 4、简并              | 89  | 3、谱图解析一般程序               | 113 |
| (三) 吸收峰峰位         | 90  | 4、红外光谱解析示例               | 114 |
| (四) 吸收峰强度         | 91  | (三) 定量分析                 | 118 |
| 四、影响谱带位置的因素       | 92  | 八、红外光谱法在中草药研究及生产中的<br>应用 | 120 |
| (一) 诱导效应 (I 效应)   | 92  | (一) 中草药化学成分及结构的<br>研究    | 120 |
| (二) 共轭效应 (M 效应)   | 92  | (二) 中药材真伪优劣的鉴别           | 121 |
| (三) 耦极场效应 (F 效应)  | 93  | (三) 中药生产过程中的质量控制         | 122 |
| (四) 氢键效应          | 93  | <b>第十五章 荧光分光光度法</b>      | 124 |
| (五) 键角效应          | 93  | 一、概述                     | 124 |
| (六) 空间位阻          | 94  | 二、基本原理                   | 124 |
| (七) 溶剂影响          | 94  | (一) 分子荧光的产生              | 124 |
| 五、红外分光光度计         | 94  | 1、分子的激发态                 | 124 |
| (一) 主要部件          | 94  | 2、荧光的产生                  | 125 |
| 1、辐射源             | 94  | (二) 激发光谱与荧光光谱            | 127 |
| 2、色散元件            | 95  | (三) 荧光与分子结构              | 128 |
| 3、检测器             | 95  | 三、荧光分光光度计                | 129 |
| (二) 光路            | 96  | (一) 荧光计的类型               | 129 |
| (三) 付里叶变换红外光谱仪简介  | 97  | (二) 荧光计的主要部件及结构          | 130 |
| 六、红外光谱与分子结构的关系    | 98  | 1、激发光源                   | 130 |
| (一) 红外光谱中的九个区段    | 98  | 2、单色器                    | 130 |
| (二) 各类有机化合物红外光谱特征 | 98  | 四、荧光强度与分子结构的关系           | 131 |
| 1、烷烃类             | 98  | (一) 影响荧光强度的因素            | 131 |
| 2、烯烃类             | 99  | 1、分子结构的稳定性               | 131 |
| 3、炔烃              | 100 | 2、杂原子及取代基                | 131 |
| 4、苯及其同系物          | 101 | 3、环境效应                   | 131 |
| 5、醇、酚及羧酸类         | 102 | 4、散射光的影响                 | 132 |
| 6、醚类              | 103 | 5、荧光的熄灭                  | 133 |
| 7、酯和内酯            | 103 | (二) 荧光强度与浓度的关系           | 134 |
| 8、醛、酮类            | 104 | (三) 荧光强度与结构的关系           | 135 |
| 9、胺类              | 106 | 1、跃迁类型                   | 135 |
| 10、酰胺类            | 108 | 2、共轭效应                   | 135 |
| 11、杂芳环            | 109 | 3、刚性结构和共平面效应             | 135 |
| 七、定性、定量分析         | 109 | 4、取代基效应                  | 135 |
| (一) 样品的制备         | 109 |                          |     |
| 1、液体样品            | 110 |                          |     |

|                    |     |                 |     |
|--------------------|-----|-----------------|-----|
| 五、定性定量             | 137 | 4、检测系统          | 155 |
| (一) 定性分析           | 137 | (三) 性能指标        | 155 |
| (二) 定量分析           | 137 | 1、波长精度          | 155 |
| 1、工作曲线法            | 137 | 2、分辨率           | 155 |
| 2、比例法              | 137 | 3、稳定度           | 155 |
| 3、差示荧光法            | 138 | 4、灵敏度           | 155 |
| 六、应用示例             | 139 | 5、检出限           | 156 |
| (一) 无机化合物的荧光分析     | 139 | 6、精密度           | 156 |
| (二) 有机化合物的荧光分析     | 139 | 7、线性范围          | 156 |
| (三) 荧光分析法在中药研究中的应用 | 140 | 四、定量分析方法        | 156 |
| 1、利用物质的自身荧光直接测定    | 140 | (一) 样品制备        | 156 |
| 2、制备荧光衍生物          | 140 | 1、标准溶液的配制       | 157 |
| 3、化学引导荧光           | 140 | 2、被测试样的处理       | 157 |
| 4、荧光熄灭法            | 140 | (二) 测定条件的选择     | 157 |
| 第十六章 原子吸收分光光度法     | 143 | 1、分析线           | 157 |
| 一、概述               | 143 | 2、狭缝宽度          | 157 |
| 二、基本原理             | 143 | 3、空心阴极灯工作电流     | 158 |
| (一) 原子吸收过程—共振线与吸收线 | 143 | 4、原子化条件的选择      | 158 |
| (二) 基态原子数          | 145 | (三) 定量分析方法      | 159 |
| (三) 原子浓度与吸收强度      | 146 | 1、标准曲线法         | 159 |
| (四) 谱线宽度及其影响因素     | 147 | 2、标准加入法         | 159 |
| 1、自然宽度             | 147 | 3、内标法           | 159 |
| 2、多普勒变宽            | 147 | 五、干扰及其抑制        | 159 |
| 3、洛伦兹变宽            | 147 | (一) 光谱干扰        | 160 |
| 4、其他变宽             | 147 | 1、光谱线干扰         | 160 |
| (五) 原子吸收的测量方法      | 148 | 2、背景干扰          | 160 |
| 1、总吸收的测量           | 148 | (二) 物理干扰        | 160 |
| 2、瓦尔西峰值吸收测量法       | 148 | (三) 化学干扰        | 160 |
| 三、原子吸收分光光度计        | 149 | 1、化学分离          | 161 |
| (一) 仪器类型           | 149 | 2、提高火焰温度        | 161 |
| 1、单道单光束型           | 149 | 3、对消干扰效应        | 161 |
| 2、单道双光束型           | 149 | 4、加入释放剂、保护剂     | 161 |
| 3、双道或多道型           | 149 | (四) 电离干扰        | 161 |
| 4、塞曼效应型            | 150 | 六、在中药微量元素分析中的应用 | 161 |
| (二) 结构与主要部件        | 151 | 第十七章 液相色谱法      | 164 |
| 1、光源               | 151 | 一、概述            | 164 |
| 2、原子化器             | 152 | (一) 色谱法的由来      | 164 |
| 3、分光系统             | 155 | (二) 色谱法过程       | 164 |
|                    |     | 1、色谱过程的动力学观点    | 165 |
|                    |     | 2、色谱过程的平衡观点     | 165 |

|                                 |     |                     |     |
|---------------------------------|-----|---------------------|-----|
| (三) 色谱法的分类.....                 | 166 | 3. 薄层吸收扫描法扫描条件的     |     |
| 1. 按两相所处状态分类.....               | 166 | 评价.....             | 184 |
| 2. 按色谱过程机理分类.....               | 166 | (七) 薄层色谱法的应用.....   | 185 |
| 3. 按操作形式分类.....                 | 166 | 1. 定性分析.....        | 185 |
| 二、柱色谱法.....                     | 166 | 2. 定量分析.....        | 186 |
| (一) 液-固吸附柱色谱法.....              | 166 | 五、离子交换色谱法.....      | 187 |
| 1. 基本原理.....                    | 166 | (一) 基本原理.....       | 187 |
| 2. 吸附等温线.....                   | 167 | 1. 离子交换树脂及其特性.....  | 187 |
| 3. 吸附系数与保留值的关系.....             | 168 | 2. 离子交换平衡.....      | 188 |
| 4. 吸附剂的吸附活性与活度.....             | 168 | (二) 应用.....         | 190 |
| 5. 流动相的选择.....                  | 170 | 六、凝胶色谱法.....        | 190 |
| 6. 柱色谱的操作.....                  | 171 | (一) 基本原理.....       | 190 |
| 7. 吸附柱色谱的应用.....                | 172 | (二) 凝胶的化学结构与类型..... | 190 |
| (二) 液-液分配柱色谱法.....              | 172 | 1. 葡聚糖凝胶.....       | 191 |
| 1. 基本原理.....                    | 172 | 2. 聚丙烯酰胺凝胶.....     | 191 |
| 2. 载体.....                      | 173 | 3. 琼脂糖凝胶.....       | 191 |
| 3. 固定相与流动相.....                 | 173 | 4. 多孔玻璃.....        | 191 |
| 4. 操作注意事项.....                  | 174 | (三) 凝胶色谱的操作方法.....  | 192 |
| 5. 应用实例.....                    | 174 | 1. 凝胶的选择.....       | 192 |
| 三、纸色谱法.....                     | 174 | 2. 凝胶的浸泡.....       | 192 |
| (一) 原理.....                     | 174 | 3. 色谱柱的制备.....      | 192 |
| 1. 基本原理.....                    | 174 | 4. 样品的制备.....       | 192 |
| 2. $R_f$ 值与相对比移值 $R_{fr}$ ..... | 174 | 5. 洗脱.....          | 192 |
| (二) 操作.....                     | 175 | 6. 应用.....          | 193 |
| 1. 色谱纸的选择与处理.....               | 175 | 七、聚酰胺色谱法.....       | 193 |
| 2. 点样.....                      | 175 | (一) 基本原理.....       | 193 |
| 3. 展开.....                      | 176 | 1. “氢键吸附”.....      | 193 |
| 4. 显色.....                      | 176 | 2. “双重层析”.....      | 194 |
| 5. $R_f$ 值的测量.....              | 177 | (二) 聚酰胺色谱操作.....    | 194 |
| (三) 应用.....                     | 177 | 1. 聚酰胺薄膜.....       | 194 |
| 四、薄层色谱法.....                    | 177 | 2. 柱色谱操作.....       | 194 |
| (一) 原理.....                     | 177 | (三) 聚酰胺色谱的应用.....   | 195 |
| (二) 吸附剂.....                    | 178 | 第十八章 气相色谱法.....     | 198 |
| (三) 展开剂的选择.....                 | 178 | 一、概述.....           | 198 |
| (四) 操作方法.....                   | 179 | 二、基本原理.....         | 199 |
| (五) 高效薄层色谱.....                 | 182 | (一) 色谱过程.....       | 199 |
| (六) 薄层扫描法.....                  | 183 | (二) 流出曲线及常用术语.....  | 200 |
| 1. 基本原理.....                    | 183 | (三) 基本理论.....       | 202 |
| 2. CS-9000 型双波长点扫描仪             |     | 1. 塔板理论.....        | 202 |
| 简介.....                         | 184 | 2. 速率理论.....        | 203 |

|                  |     |                                   |     |
|------------------|-----|-----------------------------------|-----|
| 三、色谱柱            | 203 | 第十九章 高效液相色谱法                      | 223 |
| (一) 固定相          | 203 | 一、概述                              | 223 |
| 1、聚合物固定相         | 203 | 二、基本原理                            | 224 |
| 2、吸附剂            | 204 | (一) 理论塔板数的动力学特性                   | 224 |
| 3、固定液            | 204 | (二) Van Deemter 方程                | 225 |
| (二) 担体           | 208 | 三、固定相                             | 225 |
| 1、担体的分类          | 208 | (一) 液—液色谱法的固定相                    | 225 |
| 2、担体的钝化          | 208 | 1、化学键合相                           | 225 |
| (三) 柱体及填充        | 209 | 2、非极性键合相                          | 226 |
| 1、填充柱            | 209 | 3、极性键合相                           | 226 |
| 2、毛细管柱           | 209 | (二) 液—固色谱法的固定相                    | 227 |
| 四、检测器            | 210 | 1、薄壳型                             | 227 |
| (一) 热导检测器        | 210 | 2、全多孔微粒型                          | 227 |
| (二) 氢焰离子化检测器     | 211 | 3、高分子多孔微球                         | 227 |
| (三) 电子捕获检测器      | 213 | (三) 离子交换固定相                       | 227 |
| (四) 检测器的主要性能指标   | 214 | 四、流动相                             | 229 |
| 1、灵敏度            | 214 | (一) 流动相的选择                        | 229 |
| 2、噪声             | 215 | (二) 洗脱方式                          | 229 |
| 3、敏感度            | 215 | 五、高效液相色谱仪                         | 231 |
| 五、分离条件的选择        | 215 | (一) 柱管                            | 231 |
| (一) 样品的预处理       | 215 | (二) 进样装置                          | 231 |
| 1、转变成挥发性衍生物      | 215 | (三) 高压输液系统                        | 232 |
| 2、初步分离           | 216 | (四) 检测器                           | 232 |
| 3、分解法            | 216 | 1、紫外检测器                           | 233 |
| (二) 分离条件的选择      | 216 | 2、荧光检测器                           | 233 |
| 1、分离度            | 216 | 3、光电二极管阵列检测器                      | 233 |
| 2、实验条件的选择        | 216 | 六、定性、定量分析                         | 234 |
| 六、定性、定量分析        | 217 | (一) 定性分析                          | 234 |
| (一) 定性           | 217 | 1、非色谱法定性分析                        | 234 |
| 1、利用已知物对照        | 217 | 2、色谱法定性分析                         | 234 |
| 2、利用相对保留值定性      | 218 | (二) 定量分析方法                        | 234 |
| 3、利用峰高增加法定性      | 218 | 1、工作曲线法                           | 234 |
| (二) 定量           | 218 | 2、内标法                             | 234 |
| 1、校正因子           | 218 | 3、校正因子法                           | 234 |
| 2、归一化法           | 219 | 七、应用实例                            | 234 |
| 3、外标法            | 219 | (一) 强心甙注射液的分离分析                   | 234 |
| 4、内标法            | 219 | (二) 中成药香连丸中小檗碱、药根碱、<br>巴马亭、黄连碱的测定 | 236 |
| 七、应用实例           | 219 | (三) 中成药银黄片中绿原酸的<br>测定             | 236 |
| (一) 麝香酮的含量测定     | 219 |                                   |     |
| (二) 冰片、龙脑和异龙脑的测定 | 219 |                                   |     |

|                           |     |                                                     |     |
|---------------------------|-----|-----------------------------------------------------|-----|
| <b>第二十章 核磁共振波谱法</b> ..... | 238 | (一) 偶合常数.....                                       | 256 |
| 一、概述.....                 | 238 | (二) 偶合类型.....                                       | 256 |
| 二、核磁共振的基本原理.....          | 238 | 1、同碳偶合.....                                         | 256 |
| (一) 原子核的自旋.....           | 238 | 2、邻碳偶合.....                                         | 256 |
| (二) 核的进动.....             | 239 | 3、远程偶合.....                                         | 256 |
| (三) 自旋核在磁场中的共振.....       | 240 | <b>十、与杂原子相连的质子</b> .....                            | 259 |
| (四) 核的弛豫.....             | 242 | (一) 与氧原子相连的质子.....                                  | 260 |
| 1、波茨曼分布.....              | 242 | 1、醇羟基.....                                          | 260 |
| 2、饱和与弛豫.....              | 242 | 2、酚羟基.....                                          | 260 |
| 3、弛豫对 NMR 波谱的影响.....      | 243 | 3、烯醇.....                                           | 260 |
| <b>三、核磁共振波谱仪</b> .....    | 243 | 4、羧酸.....                                           | 260 |
| (一) 磁铁.....               | 244 | (二) 与硫原子相连的质子.....                                  | 260 |
| (二) 射频振荡器.....            | 244 | (三) 与氮原子相连的质子.....                                  | 261 |
| (三) 射频接受器(检波器).....       | 244 | 1、氮上质子.....                                         | 261 |
| (四) 读数系统.....             | 244 | 2、胺盐.....                                           | 261 |
| (五) 样品管.....              | 244 | (四) 与卤原子相连的质子.....                                  | 262 |
| <b>四、溶剂和样品</b> .....      | 244 | <b>十一、质子与其它磁核的偶合</b> .....                          | 262 |
| (一) 溶剂的选择.....            | 244 | <b>十二、一级波谱</b> .....                                | 263 |
| (二) 样品的制备.....            | 244 | <b>十三、二级波谱</b> .....                                | 266 |
| <b>五、化学位移</b> .....       | 245 | (一) AB 系统.....                                      | 266 |
| (一) 核外电子的屏蔽效应.....        | 245 | (二) ABX 系统.....                                     | 266 |
| (二) 化学位移的表示方法.....        | 246 | <b>十四、核磁共振波谱的应用</b> .....                           | 267 |
| <b>六、影响化学位移的因素</b> .....  | 247 | <b>十五、<math>^{13}\text{C}</math> NMR 波谱简介</b> ..... | 270 |
| (一) 核外电子云密度的影响.....       | 247 | (一) 脉冲傅立叶变换.....                                    | 271 |
| ——电负性.....                | 247 | (二) 简化谱图的方法.....                                    | 271 |
| (二) 化学键的磁各向异性.....        | 248 | 1、双共振去偶.....                                        | 271 |
| 1、乙炔.....                 | 248 | 2、宽带噪声去偶.....                                       | 272 |
| 2、乙烯.....                 | 248 | 3、核 Overhauser 效应.....                              | 272 |
| 3、苯环的环电流效应.....           | 249 | 4、偏共振去偶.....                                        | 273 |
| 4、单键的各向异性效应.....          | 249 | 5、选择性质子去偶.....                                      | 273 |
| 5、范德华效应.....              | 249 | 6、化学位移试剂.....                                       | 273 |
| 6、氢键的去屏蔽效应.....           | 250 | (三) $^{13}\text{C}$ 的化学位移.....                      | 273 |
| 7、溶剂效应.....               | 250 | (四) $^{13}\text{C}$ 谱的应用.....                       | 276 |
| (三) 化学位移与分子结构的关系.....     | 250 | <b>第二十一章 质谱法</b> .....                              | 279 |
| <b>七、自旋-自旋耦合</b> .....    | 252 | 一、概述.....                                           | 279 |
| <b>八、化学位移等同和磁等同</b> ..... | 254 | 二、质谱仪器.....                                         | 280 |
| (一) 化学位移等同.....           | 254 | (一) 质谱仪器的类型.....                                    | 280 |
| (二) 磁等同.....              | 254 | (二) 仪器构造.....                                       | 280 |
| (三) 不等同质子.....            | 255 | 1、进样系统.....                                         | 280 |
| <b>九、偶合常数及其类型</b> .....   | 256 | 2、离子源.....                                          | 280 |

|                                |     |                             |     |
|--------------------------------|-----|-----------------------------|-----|
| 3、质量分析器 .....                  | 281 | 2、产生稳定离子的裂解 .....           | 294 |
| 4、检测器 .....                    | 283 | 3、引起中性分子脱离的裂解 .....         | 295 |
| 5、真空系统 .....                   | 283 | 4、经过环迁移状态的裂解<br>(重排) .....  | 295 |
| (三) 色谱—质谱联用仪器 .....            | 283 | (四) 各类有机化合物裂解过程<br>摘要 ..... | 300 |
| (四) 质谱仪器的主要性能指标 .....          | 283 | 1、烷烃 .....                  | 300 |
| (五) 质谱图及其表示方法 .....            | 284 | 2、烯烃 .....                  | 300 |
| 三、基本原理 .....                   | 285 | 3、芳烃 .....                  | 301 |
| (一) 离子的产生 .....                | 285 | 4、醇 .....                   | 301 |
| 1、电子撞击型离子源 .....               | 285 | 5、脂肪胺 .....                 | 302 |
| 2、场致电离 .....                   | 286 | 6、脂肪醚 .....                 | 302 |
| 3、化学电离 .....                   | 286 | 7、卤化物 .....                 | 302 |
| (二) 质谱方程 .....                 | 287 | 8、酯 .....                   | 303 |
| 四、质谱中离子的主要类型 .....             | 288 | 9、醛和酮 .....                 | 303 |
| (一) 分子离子 .....                 | 288 | 六、质谱解析 .....                | 304 |
| (二) 亚稳离子 .....                 | 288 | (一) 分子离子峰的确定 .....          | 304 |
| (三) 同位素离子 .....                | 290 | (二) 分子式的确定 .....            | 306 |
| (四) 碎片离子 .....                 | 291 | 1、同位素丰度法 .....              | 306 |
| 五、分子的裂解 .....                  | 291 | 2、应用高分辨质谱数据决定<br>分子式 .....  | 307 |
| (一) 离子质量数和离子电子数的<br>关系 .....   | 292 | (三) 质谱图的解析步骤 .....          | 307 |
| (二) 影响离子断裂的主要因素 .....          | 292 | 第二十二章 综合解析 .....            | 318 |
| 1、化学键的相对强度 .....               | 292 | 一、概述 .....                  | 318 |
| 2、空间因素 .....                   | 293 | 二、综合解析的步骤 .....             | 318 |
| (三) 裂解类型 .....                 | 293 | 三、综合解析示例 .....              | 323 |
| 1、电子向缺少电子的原子转移而引起<br>的裂解 ..... | 293 |                             |     |

## 第十一章 仪器分析概论

随着近代科学技术的进步,尤其是电子技术、计算机技术和激光(Laser)技术的应用,分析化学的理论和测试技术,也有了飞跃地发展。无论在工业、农业、国防、生命科学以及医药卫生等各领域,均起着不可估量的作用。应用光、机和电子技术的新物理分析方法也不断涌现,从而在分析化学范畴内,形成了一个较完整的领域,即仪器分析法。

物质的许多物理性质以及其化学组成、含量和结构之间,均存在着密切地内在联系。因此,测量物质的某些物理性质,往往可获得所需的定性或定量分析以及其结构信息,从而为确定物质的成分及其数量与结构,以致于空间取向、旋光异构等方面的研究,提供了强有力的手段。分析化学从以化学分析为主的经典分析化学,发展到当今以仪器分析为主的现代分析化学,是由生产技术的发展的需求所决定的,可以毫不夸张地说,一个国家所具备的分析化学水平,是衡量其科学技术水平的重要标志之一。

### 一、仪器分析法的分类及某些方法简介

#### (一) 仪器分析法分类

仪器分析法所包含的具体分析方法很多,所依据的原理、仪器结构及操作也不尽相同,但其中某些分析方法具有共同的特点,一般依据所测物理量的原理,将其分为光学分析法、色谱分析法、电化学分析法以及其他分析方法等。(表 11-1)。

习惯上也有按分析目的来进行分类,如:

①成分分析:对物质的组分及元素组成进行分析,如可见—紫外分光光度法、荧光分光光度法、原子吸收波谱法、等离子体发射波谱法及电子探针等。

②分离分析:对物质的各组分先行分离并同时进行定性、定量分析。如薄层色谱扫描法、气相色谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳法及超离心法等。

③形态分析:对待测物的表面或剖面的结构形态进行分析,如利用透射电子成像的透射电子显微镜和利用二次电子成像或其他成像原理的扫描电子显微镜等。

④结构分析:确定物质的分子结构或晶体结构,是研究未知化合物必不可少的手段之一,如红外吸收波谱法,核磁共振波谱法、质谱法及X—射线衍射分析法等。

#### (二) 某些分析方法简介

1、光学分析法:又称波谱分析法,是仪器分析法中最具活力的领域之一。近代科学技术的发展,如电子学、激光及计算机技术等相邻学科的新成就,对光学分析法的发展带来了重大的影响。

(1) 原子波谱分析:自本世纪 50 年代中期出现原子吸收波谱仪至今已进入成熟阶段。石墨炉原子化器的应用,使测定下限可达 pg 级。冷原子氢化法的出现,实现了利用原子吸收波谱仪对诸如硒、砷、汞等元素的分析。采用光二极管激光器取代空心阴极灯,可方便地进行多元素的检测,从而大大缩短分析周期。

在原子发射波谱分析方面,由于实现了电感耦合高频等离子体——原子发射波谱分析(ICP—AES),可同时检测多达数十种元素,实现了简便、快速分析。X—射线荧光波谱分析由于使用了全反射技术,检出限可达 ppb 级,且可进行无损分析。使用粒子加速器的质子诱导X—射线发射

表 11-1 仪器分析法的分类

| 方法分类   | 原 理                | 分 析 方 法                                                                    |
|--------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 光学分析法  | 辐射的发射              | 1. 发射光谱法 (可见、紫外、X-射线等)<br>2. 荧光光谱法<br>3. 火焰光度法<br>4. 放射化学法                 |
|        | 辐射的吸收              | 1. 比色法<br>2. 分光光度法 (可见、紫外、红外、X-射线法等)<br>3. 原子吸收法<br>4. 核磁共振法<br>5. 电子自旋共振法 |
|        | 辐射的散射              | 1. 拉曼光谱法<br>2. 散射浊度法                                                       |
|        | 辐射的折射              | 1. 折射法<br>2. 干涉法                                                           |
|        | 辐射的衍射              | 1. X-射线衍射法<br>2. 电子衍射法                                                     |
|        | 辐射的旋转              | 1. 偏振法<br>2. 旋光法<br>3. 圆二色性                                                |
| 色谱分析法  | 两相间的吸附、交换、分配、排阻等   | 1. 柱色谱法<br>2. 平面色谱法<br>3. 气相色谱法<br>4. 高效液相色谱法                              |
| 电化学分析法 | 电位                 | 1. 电位法<br>2. 离子选择性电极法                                                      |
|        | 电导                 | 电导法                                                                        |
|        | 电流                 | 1. 极谱法<br>2. 伏安滴定法                                                         |
|        | 电量                 | 库伦法                                                                        |
|        | 电泳                 | 1. 电泳法<br>2. 毛细管电泳法                                                        |
| 热分析法   | 热性质                | 1. 热导法<br>2. 热焓法                                                           |
| 电镜法    | 透射电子<br>背散射电子或二次电子 | 透射电镜<br>扫描电镜                                                               |
| 其他     | 质荷比                | 质谱法                                                                        |
|        | 核反应                | 中子活化法                                                                      |

(PIXE) 分析法, 可聚焦在  $1\mu$  直径范围内进行多元素微区分布分析 (图 11-1)。

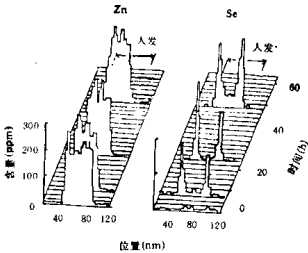


图 11-1 头发横切面上 Zn 和 Se 的微分布分析 (PIXE 法)

(2) 分子波谱分析: 此类分析法中应用较广的有可见—紫外分光光度法, 由于使用了光二极管阵列检测器, 可同时对  $200\sim 800\text{nm}$  波长范围进行扫描检测。付里叶变换红外波谱仪 (FT—IR) 的问世, 使光通量增大, 信噪比提高, 分辨率可达  $0.09\text{cm}^{-1}$ , 波段范围自  $10\text{cm}^{-1}$  至  $3000\text{cm}^{-1}$ , 且扫描速度快。因而实现了 GC—IR 联机应用, 可快速获得大量分子的结构信息。

由于激光技术引入拉曼 (Raman) 波谱仪, 使拉曼波谱法获得了新的发展, 与 FT—IR 相互配合, 成为分子结构研究的重要手段。

在荧光波谱分析中, 应用表面活性剂, 使荧光反应具有增敏作用, 大大提高了荧光分析的灵敏度。采用电荷耦合阵列检测器 (Charge—coupled device array defector, CCD) 可获得波长—强度—时间三维谱图 (图 11-2)

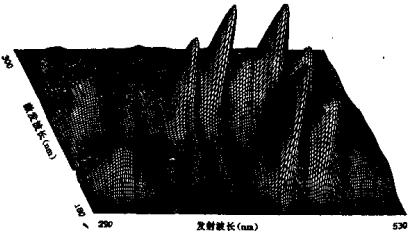


图 11-2 CCD 检测 7 个多环芳烃的三维荧光光谱

旋光法, 由偏振器所得的偏振光称为面偏振光 (plane polarized light), 是由两束旋转方向相反的圆偏振光 (circularly polarized light) 所组成。当偏振光的振荡电场与样品分子中电子所产生的电场之间相互作用时, 若试样为旋光性物质, 则两束圆偏振光的折射率各不相同, 角速度出现差别, 使偏振面发生偏转。若以分子旋光度对波长作图, 即为旋光色散 (optical rotary dispersion) (图 11-3)。由图所显示旋光色散曲线表明了在某一波段内旋光度的改变, 这一现象称之为科顿效应 (Cotton effect), 由于这一效应, 即物质在吸收带范围内, 左、右旋圆偏振光吸收率的差异, 使面偏振光变成椭圆偏振光, 此即圆二色性 (circular dichroism)。旋光色散与圆二色性, 主要用于对甾族、萜烯类、多肽及氨基酸等具有旋光性物质的结构分析。

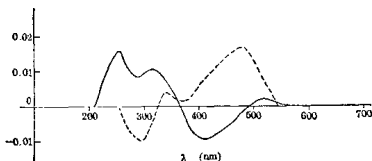


图 11-3 圆二色性曲线 (虚线) 和旋光色散曲线 (实线)

## 2、色谱分析法

色谱分析法是仪器分析中发展最快、应用最广的分支之一, 由于色谱分析法具有分离和检测的双重功能, 对复杂体系的分析是一重要手段, 这对于中草药分析尤为重要。在制备提纯方面, 如用于生物大分子的分离与纯化。因此, 在生物工程及生物药物的研究与开发, 发挥其独特的作用。此外, 已实现的 GC-IR, GC-MS, HPLC-MS 等的联用技术, 更充分显示其特殊作用。

超临界流体色谱 (SFC) 能在较低温度下分离热不稳定且挥发性差的大分子, 从而弥补了气相色谱及高效液相色谱的某些不足。

近年来出现的毛细管电泳 (CE) 法, 既具有电泳法的高速、高分辨的特点, 又具有色谱法高效的特点, 应用毛细管柱 (直径一般为  $25 \sim 50 \mu$ ) 内填充流动电解质溶液, 在管两端加  $2000 \sim 30000$  V 高压电场, 使组分分离并检测。毛细管电泳法在生物分析、中草药分析及生命科学领域的研究中, 具有广泛的应用前景。

## 二、仪器分析的特点

仪器分析方法与经典化学分析方法比较, 有如下特点:

(一) 灵敏度高 仪器分析法的检出限相当低, 通常为  $\text{ppm}^*$  级, 某些方法可达  $\text{ppb}$  级, 甚至可达  $\text{ppt}$  级。因此, 仪器分析法特别适用于微量成分和痕量成分的测定。这对于纯物质及中草药成分分析等具有重要和特殊的意义。(检出限见表 11-2)

\*  $\text{ppm}$  (parts per million) 百万分之一 ( $10^{-6}$ )  
 $\text{ppb}$  (parts per billion) 十亿分之一 ( $10^{-9}$ )  
 $\text{ppt}$  (parts per trillion) 万亿分之一 ( $10^{-12}$ )