



全国普通高等中医药院校药学类专业“十三五”规划教材
(第二轮规划教材)

供药学类、中医学类、制药工程及相关专业使用

仪器分析

(第2版)

主编 ◎ 容 蓉 邓 璐



中国健康传媒集团
中国医药科技出版社





全国普通高等中医药院校药学类专业“十三五”规划教材

(第二轮规划教材)

分析化学（第2版）
分析化学实验（第2版）
生物化学（第2版）
天然药物化学（第2版）
天然药物化学实验（第2版）
无机化学（第2版）
无机化学实验（第2版）
无机化学学习指导（第2版）
物理化学（第2版）
物理化学实验（第2版）
药剂学（第2版）
药剂学实验（第2版）
药理学（第2版）
药理学实验（第2版）
药理学思维导图与学习指导
药事管理学（第2版）
药物分析（第2版）
药物分析实验（第2版）
药物化学（第2版）
药物化学实验（第2版）
药用植物学（第2版）
▶ 仪器分析（第2版）
有机化学（第2版）
有机化学实验（第2版）

有机化学学习指导（第2版）
制药工程原理与设备（第2版）
中药分析学（第2版）
中药分析学实验（第2版）
中药化学（第2版）
中药化学实验（第2版）
中药鉴定学（第2版）
中药鉴定学实验（第2版）
中药炮制学（第2版）
中药炮制学实验（第2版）
中药商品学（第2版）
中药学（第2版）
中药药剂学（第2版）
中荮药剂学实验（第2版）
中荮药理学（第2版）
中药资源学（第2版）
生药学
中药栽培养殖学
中药传统技能
制药工程实训
中药商品学实验实训
理化基本技能训练
实验室管理与安全

● 获取图书免费增值服务的步骤说明：

1. 登陆医药学堂网站<<http://www.yiyoxt.com>>或下载医药学堂客户端。
2. 注册用户，登录后输入激活码激活，免费阅读数字教材、配套数字资源。
3. 使用微信或客户端“扫一扫”功能，扫描书中二维码即可快速阅读数字资源。

尽享医科新资讯 开启微悦读时代



医药科技官方网站



医药科技官方微信



官方天猫旗舰店

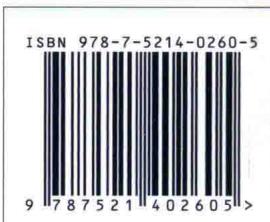


官方京东旗舰店



刮开涂层 获取图书激活码

上架建议
本科药学教材



定价：46.00元

责任编辑\刘丽英 封面设计\学雅阁书装

全国普通高等中医药院校药学类专业“十三五”规划教材（第二轮规划教材）

仪器分析

(第2版)

(供药学类、中药学类、制药工程及相关专业使用)

主 编 容 蓉 邓 赞

副主编 吕青涛 邓海山 卞金辉

编 者 (以姓氏笔画为序)

卞金辉 (成都中医药大学)

邓 赞 (成都中医药大学)

邓海山 (南京中医药大学)

吕青涛 (山东中医药大学)

刘慧琼 (广东药科大学)

吴 良 (海南医学院)

张 慧 (山东中医药大学)

张国英 (山东中医药大学)

张春丽 (河南大学)

陈 丽 (福建中医药大学)

容 蓉 (山东中医药大学)

谢彩侠 (河南中医药大学)

廖先生 (江西中医药大学)

秘 书 张 慧 (山东中医药大学)



中国健康传媒集团
中国医药科技出版社

内 容 提 要

本教材是“全国普通高等中医药院校药学类专业‘十三五’规划教材（第二轮规划教材）”之一，依照教育部相关文件和精神，根据本专业教学要求和课程特点，结合《中国药典》和相关执业考试大纲要求，编写而成。全书共分十五章，内容涵盖了药典通则中关于药物结构分析与含量测定等所涉及的主要仪器分析方法，重点介绍各种光谱分析法和色谱分析法。本教材为书网融合教材，即纸质教材有机融合电子教材、教学配套资源和数字化教学服务（在线教学、在线作业、在线考试），更好地满足大数据时代读者的阅读习惯。

本教材实用性强，主要供全国普通高等中医药院校药学类、中药学类、制药工程及相关专业使用，也可作为考研、医药行业考试与培训的参考用书。

图书在版编目（CIP）数据

仪器分析/容蓉，邓贊主编.—2 版.—北京：中国医药科技出版社，2018.8

全国普通高等中医药院校药学类专业“十三五”规划教材（第二轮规划教材）

ISBN 978 - 7 - 5214 - 0260 - 5

I. ①仪… II. ①容… ②邓… III. ①仪器分析 - 中医学院 - 教材 IV. ①0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2018）第 097848 号

美术编辑 陈君杞

版式设计 诚达誉高

出版 中国健康传媒集团 | 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号

邮编 100082

电话 发行：010 - 62227427 邮购：010 - 62236938

网址 www. cmstp. com

规格 889 × 11194mm¹/₁₆

印张 18 1/4

字数 387 千字

初版 2014 年 8 月第 1 版

版次 2018 年 8 月第 2 版

印次 2018 年 8 月第 1 次印刷

印刷 三河市国英印务有限公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978 - 7 - 5214 - 0260 - 5

定价 46.00 元

版权所有 盗版必究

举报电话：010 - 62228771

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

全国普通高等中医药院校药学类专业“十三五”规划教材（第二轮规划教材）

编写委员会

主任委员 彭成（成都中医药大学）

副主任委员 朱华（广西中医药大学）

杨明（江西中医药大学）

冯卫生（河南中医药大学）

刘文（贵阳中医学院）

彭代银（安徽中医药大学）

邱智东（长春中医药大学）

委员（以姓氏笔画为序）

王建（成都中医药大学）

王诗源（山东中医药大学）

文红梅（南京中医药大学）

尹华（浙江中医药大学）

邓贊（成都中医药大学）

史亚军（陕西中医药大学）

池玉梅（南京中医药大学）

许军（江西中医药大学）

严琳（河南大学）

严铸云（成都中医药大学）

杨云（云南中医学院）

杨怀霞（河南中医药大学）

杨武德（贵阳中医学院）

李峰（山东中医药大学）

李小芳（成都中医药大学）

李学涛（辽宁中医药大学）

吴虹（安徽中医药大学）

吴培云（安徽中医药大学）

吴啟南（南京中医药大学）

吴锦忠（福建中医药大学）

何宁（天津中医药大学）

张丽（南京中医药大学）

张梅（成都中医药大学）

张师愚（天津中医药大学）

张朔生（山西中医药大学）

陆兔林（南京中医药大学）

陈振江（湖北中医药大学）

金传山（安徽中医药大学）

周长征（山东中医药大学）

周玖瑶（广州中医药大学）

郑里翔（江西中医药大学）

赵骏（天津中医药大学）

胡明（四川大学）

夏厚林（成都中医药大学）

郭力（成都中医药大学）

郭庆梅（山东中医药大学）

容蓉（山东中医药大学）

康文艺（河南大学）

巢建国（南京中医药大学）

彭红（江西中医药大学）

蒋桂华（成都中医药大学）

韩丽（成都中医药大学）

傅超美（成都中医药大学）

曾南（成都中医药大学）

裴瑾（成都中医药大学）

全国普通高等中医药院校药学类专业“十三五”规划教材（第二轮规划教材）

出版说明



“全国普通高等中医药院校药学类‘十二五’规划教材”于2014年8月至2015年初由中国医药科技出版社陆续出版，自出版以来得到了各院校的广泛好评。为了更新知识、优化教材品种，使教材更好地服务于院校教学，同时为了更好地贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要（2010—2020年）》《“十三五”国家药品安全规划》《中医药发展战略规划纲要（2016—2030年）》等文件精神，培养传承中医药文明，具备行业优势的复合型、创新型高等中医药院校药学类专业人才，在教育部、国家药品监督管理局的领导下，在“十二五”规划教材的基础上，中国健康传媒集团·中国医药科技出版社组织修订编写“全国普通高等中医药院校药学类专业‘十三五’规划教材（第二轮规划教材）”。

本轮教材建设，旨在适应学科发展和食品药品监管等新要求，进一步提升教材质量，更好地满足教学需求。本轮教材吸取了目前高等中医药教育发展成果，体现了涉药类学科的新进展、新方法、新标准；旨在构建具有行业特色、符合医药高等教育人才培养要求的教材建设模式，形成“政府指导、院校联办、出版社协办”的教材编写机制，最终打造我国普通高等中医药院校药学类专业核心教材、精品教材。

本轮教材包含47门，其中39门教材为新修订教材（第2版），《药理学思维导图与学习指导》为本轮新增加教材。本轮教材具有以下主要特点。

一、教材顺应当前教育改革形势，突出行业特色

教育改革，关键是更新教育理念，核心是改革人才培养体制，目的是提高人才培养水平。教材建设是高校教育的基础建设，发挥着提高人才培养质量的基础性作用。教材建设以服务人才培养为目标，以提高教材质量为核心，以创新教材建设的体制机制为突破口，以实施教材精品战略、加强教材分类指导、完善教材评价选用制度为着力点。为适应不同类型高等学校教学需要，需编写、出版不同风格和特色的教材。而药学类高等教育的人才培养，有鲜明的行业特点，符合应用型人才培养的条件。编写具有行业特色的规划教材，有利于培养高素质应用型、复合型、创新型人才，是高等医药院校教育教学改革的体现，是贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要（2010—2020年）》的体现。

二、教材编写树立精品意识，强化实践技能培养，体现中医药院校学科发展特色

本轮教材建设对课程体系进行科学设计，整体优化；对上版教材中不合理的内容框架进行适当调整；内容（含法律法规、食品药品标准及相关学科知识、方法与技术等）上吐故纳新，实现了基础学科与专业学科紧密衔接，主干课程与相关课程合理配置的目标。编写过程注重突出中医药院校特色，适当融入中医药文化及知识，满足21世纪复合型人才培养的需要。

参与教材编写的专家以科学严谨的治学精神和认真负责的工作态度，以建设有特色的、教师易用、学生易学、教学互动、真正引领教学实践和改革的精品教材为目标，严把编写各个环节，确保教材建设质量。

三、坚持“三基、五性、三特定”的原则，与行业法规标准、执业标准有机结合

本轮教材修订编写将培养高等中医药院校应用型、复合型药学类专业人才必需的基本知识、基本理论、基本技能作为教材建设的主体框架，将体现教材的思想性、科学性、先进性、启发性、适用性作为教材建设灵魂，在教材内容上设立“要点导航”“重点小结”模块对其加以明确；使“三基、五性、三特定”有机融合，相互渗透，贯穿教材编写始终。并且，设立“知识拓展”“药师考点”等模块，与《国家执业药师资格考试考试大纲》和新版《药品生产质量管理规范》（GMP）、《药品经营质量管理规范》（GSP）紧密衔接，避免理论与实践脱节，教学与实际工作脱节。

四、创新教材呈现形式，书网融合，使教与学更便捷、更轻松

本轮教材全部为书网融合教材，即纸质教材与数字教材、配套教学资源、题库系统、数字化教学服务有机融合。通过“一书一码”的强关联，为读者提供全免费增值服务。按教材封底的提示激活教材后，读者可通过PC、手机阅读电子教材和配套课程资源，并可在线进行同步练习，实时反馈答案和解析。同时，读者也可以直接扫描书中二维码，阅读与教材内容关联的课程资源（“扫码学一学”，轻松学习PPT课件；“扫码练一练”，随时做题检测学习效果），从而丰富学习体验，使学习更便捷。教师可通过PC在线创建课程，与学生互动，开展在线课程内容定制、布置和批改作业、在线组织考试、讨论与答疑等教学活动，学生通过PC、手机均可实现在线作业、在线考试，提升学习效率，使教与学更轻松。此外，平台尚有数据分析、教学诊断等功能，可为教学研究与管理提供技术和数据支撑。

本套教材的修订编写得到了教育部、国家药品监督管理局相关领导、专家的大力支持和指导；得到了全国高等医药院校、部分医药企业、科研机构专家和教师的支持和积极参与，谨此，表示衷心的感谢！希望以教材建设为核心，为高等医药院校搭建长期的教学交流平台，对医药人才培养和教育教学改革产生积极的推动作用。同时精品教材的建设工作漫长而艰巨，希望各院校师生在教学过程中，及时提出宝贵的意见和建议，以便不断修订完善，更好地为药学教育事业发展和保障人民用药安全有效服务！

**中国医药科技出版社
2018年6月**

前言
PREFACE

仪器分析课程是药学类、中药学类、制药工程以及相关专业重要的专业基础课程。本课程旨在指导学生学习药学研究中常用的各类仪器分析方法，掌握各类方法的基本原理、分析仪器的组成和特点，熟悉各类仪器分析方法的应用及分析过程，为后期的专业课程学习和实际应用打好基础。

本教材为“全国普通高等中医药院校药学类专业‘十三五’规划教材（第二轮规划教材）”之一，内容涵盖了药典通则中关于药物结构分析、含量测定以及定性鉴别等所涉及的主要仪器分析方法，重点介绍各种光谱分析法和色谱分析法；做到重点突出、层次分明、语言简练、深入浅出。可供全国普通高等院校药学类、中药学类、制药工程以及相关专业使用，也可作为考研、医药行业考试与培训的参考用书。

为适应当前我国医药事业快速发展的要求，紧跟学科发展步伐，更加适应我国“十三五”高等中医药教育事业发展的新形势、新目标和新要求，更好地满足专业人才的培养需求，在上版内容的基础上进行了修订编写工作。为帮助学生更好地学习掌握仪器分析的基本理论、基础知识和基本技能，同时配合在线教育需求，本次修订增加了“书网融合”内容，即纸质教材有机融合电子教材、教学配套资源和数字化教学服务（在线教学、在线作业、在线考试）；相关的知识点覆盖面较全，内容上层次清晰、繁简得当，形式上图文并茂、界面美观；既便于学生在线同步学习，也方便教师创建在线课程，适应于数字化教学服务的需求。

教材由所有编者合作、分工编写，主编整理而成。第一章编写人员为容蓉，第二、十章为谢彩侠，第三章为张春丽，第四章为吴良，第五章为邓海山，第六章为刘慧琼，第七、八章为邓贊，第九章为廖夫生，第十一章为卞金辉，第十二章为陈丽、张慧，第十三章为容蓉、张慧，第十四章为吕青涛，第十五章为张国英。其中色谱部分由容蓉负责统稿审校，光谱部分由邓贊负责统稿审校。吕青涛和邓海山协助对部分章节的内容进行了审校。

在编写教材编写过程中得到各位编者所在学校的大力支持，在此一并深表谢意！受时间与水平所限，编写的教材还有待于进一步完善，欢迎批评指正。

编者
2018年6月



目
录

CONTENTS

第一章 ● 绪论

第一节 仪器分析的分类与特点	1
一、仪器分析的分类	1
二、仪器分析法的特点	2
第二节 仪器分析的标准方法及其验证	3
一、仪器分析方法的标准化	3
二、分析方法验证的内容、方法和要求	3
第三节 仪器分析的发展和应用	5

第二章 ● 光谱分析法概论

第一节 电磁辐射及其与物质的相互作用	7
一、电磁辐射与电磁波谱	7
二、电磁辐射与物质的相互作用	8
第二节 光学分析法的分类	9
一、非光谱法	9
二、光谱法	9
第三节 光谱分析仪器	10
一、辐射源	10
二、分光系统	10
三、试样容器	11
四、检测器	11
五、信号处理器和显示装置	12

第三章 ● 紫外-可见分光光度法

第一节 基本原理	13
一、紫外-可见吸收光谱	13
二、紫外-可见吸收光谱的有关概念	16

三、吸收带及其与分子结构的关系	16
四、某些常见有机化合物的吸收光谱	17
五、影响紫外吸收光谱的主要因素	19
第二节 Lambert - Beer 定律	21
一、Lambert - Beer 定律	21
二、吸光度的加合性	22
三、偏离 Beer 定律的因素	22
四、测量条件的选择	24
第三节 显色反应及其显色条件选择	25
一、显色反应的类型	26
二、显色条件的选择	26
第四节 紫外 - 可见分光光度计	27
一、主要部件	27
二、类型及校正和检查	29
第五节 定性与定量分析	31
一、定性分析	31
二、纯度检查	32
三、单组分定量分析方法	33
四、多组分定量分析方法	34
五、结构分析	36

第四章 ● 分子荧光分光光度法

第一节 基本原理	39
一、分子荧光的产生	39
二、激发光谱和荧光光谱	41
第二节 荧光强度的影响因素	43
一、荧光效率和荧光寿命	43
二、荧光强度与分子结构的关系	43
三、影响荧光强度的外部因素	45
四、荧光强度与溶液浓度的关系	47
第三节 荧光光谱仪	48
一、荧光光谱仪的类型	48
二、仪器的主要部件	48
第四节 定性和定量分析方法	49
一、定性分析	49
二、定量分析	49
第五节 荧光分析法的应用和新技术简介	50
一、荧光分析法在药物分析中的应用	50

二、荧光新技术	51
---------------	----

第五章 ● 原子吸收分光光度法

第一节 基本原理	54
一、原子吸收线的产生	54
二、原子的各能级分布	55
三、原子吸收线的宽度	55
四、原子吸收光谱的测量	57
第二节 原子吸收分光光度计	58
一、主要部件组成	58
二、仪器的结构和类型	61
第三节 原子吸收光谱的测定	62
一、干扰及其抑制	62
二、实验条件的选择	64
三、定量分析方法	65
四、分析方法与仪器性能的评价	66
第四节 电感耦合等离子体质谱法简介	67
一、基本原理	67
二、仪器组成	68
三、分析方法	69
第五节 应用与示例	69
一、明胶空心胶囊中铬含量的测定	70
二、铅、镉、砷、汞、铜测定法	70

第六章 ● 红外分光光度法

第一节 基本原理	72
一、振动能级和振动光谱	73
二、基频峰与泛频峰	75
三、振动类型与振动自由度	75
四、特征区、指纹区与相关峰	76
五、吸收峰的峰数	77
六、吸收峰的强度	77
第二节 影响谱带位置的因素	78
一、内部因素	78
二、外部因素	80
第三节 红外光谱与分子结构的关系	80
一、红外光谱的九个重要区段	80
二、有机化合物的典型光谱	81

第四节	红外分光光度计及制样	89
一、	傅立叶变换红外光谱仪简介	89
二、	样品的制备	91
第五节	应用与示例	91
一、	定性分析	91
二、	谱图解析	92

第七章 ● 核磁共振氢谱

第一节	基本原理	97
一、	原子核的磁性	97
二、	自旋角动量和核磁矩	98
三、	磁化矢量和弛豫	99
四、	核磁共振条件	100
第二节	化学位移	100
一、	化学位移的产生	100
二、	化学位移标准物质和化学位移的表示	100
三、	影响化学位移的因素	101
四、	不同类型质子的化学位移	103
第三节	峰面积与氢核数目	105
一、	峰面积	105
二、	氢核数目	105
第四节	自旋偶合与自旋系统	106
一、	自旋 - 自旋偶合	106
二、	核的等价性与自旋偶合系统	109
第五节	核磁共振波谱仪及实验方法	113
一、	核磁共振仪	113
二、	实验方法	114
第六节	核磁共振氢谱的解析	115
一、	核磁共振氢谱解析的一般程序	115
二、	解析示例	116

第八章 ● 核磁共振碳谱和二维核磁共振谱

第一节	碳谱的特点及常见类型	120
一、	碳谱的基本特点	120
二、	常见的碳谱类型	121
第二节	碳谱的化学位移	123
一、	影响碳谱化学位移的因素	123
二、	各类化合物 ¹³ C 的化学位移	126

第三节	核磁共振碳谱解析的一般程序	129
一、	利用 ^{13}C -NMR 谱进行结构分析的一般步骤	129
二、	解析示例	129
第四节	二维核磁共振谱简介	131
一、	二维核磁共振谱类型	131
二、	常用二维核磁共振谱解析简介	131

第九章 ● 质谱法

第一节	基本原理与仪器简介	135
一、	基本原理	135
二、	质谱仪的主要部件	135
三、	质谱仪的主要性能指标	139
四、	质谱的表示方式	139
第二节	离子的主要类型	140
一、	分子离子	140
二、	同位素离子	141
三、	碎片离子	142
四、	亚稳离子	142
第三节	离子的裂解类型	143
一、	共价键断裂方式	143
二、	离子的裂解类型	143
三、	常见有机化合物裂解规律	145
第四节	质谱解析	149
一、	分子离子峰的确定	149
二、	分子式的确定	150
三、	质谱解析步骤及示例	151

第十章 ● 波谱综合解析

第一节	综合解析方法	155
一、	综合解析对分析试样的要求	155
二、	综合解析中常用的波谱学方法	155
第二节	综合解析的一般程序	156
一、	分子式的确定	156
二、	结构式的确定	157
三、	结构的验证	157
第三节	综合解析示例	157

第十一章 ● 色谱法概论

第一节 概述	166
一、色谱法历史	166
二、色谱法的相关名词	167
三、色谱法分类	167
第二节 色谱分离过程简介	168
第三节 色谱分析中的重要参数	168
一、色谱流出曲线	168
二、色谱分析中的一些重要参数	171
第四节 分配等温线	172
一、三种分配等温线	172
二、样品上样量对保留值的影响	173
三、减小非线性等温线产生的色谱峰拖尾和前伸	173
第五节 色谱法基本理论	174
一、塔板理论	174
二、速率理论	176
三、分离度 (R)	179
四、色谱分离方程式	180

第十二章 ● 经典液相色谱法

第一节 吸附色谱法	183
一、基本原理	183
二、常用吸附剂及其性质	184
三、流动相 (洗脱剂)	185
四、色谱条件的选择	185
五、经典吸附柱色谱操作	186
六、应用	187
第二节 分配色谱法	187
一、基本原理	187
二、固定相	187
三、色谱条件的选择	188
四、分配柱色谱操作	188
五、应用	189
第三节 离子交换色谱法	189
一、离子交换平衡	189
二、离子交换树脂	190
三、操作方法	191

四、应用	191
第四节 分子排阻色谱法	192
一、基本原理	192
二、凝胶的分类	193
三、实验操作	194
四、应用	195
第五节 聚酰胺色谱法	195
一、基本原理	195
二、应用	196
第六节 平面色谱法	197
一、平面色谱法概述	197
二、平面色谱法基本原理	197
三、薄层色谱法	198
四、纸色谱法	201

第十三章 ● 气相色谱法

第一节 基本原理	203
一、气相色谱法基本原理及特点	203
二、气相色谱仪的基本流程及结构	203
第二节 进样口及进样方式	204
一、分流/不分流进样口	204
二、填充柱进样口	206
三、其他类型进样口	206
四、进样方式	206
第三节 色谱柱	207
一、填充柱	207
二、毛细管色谱柱	210
第四节 检测器	211
一、检测器的分类与要求	211
二、热导检测器	212
三、氢焰离子化检测器	213
四、电子捕获检测器	214
五、火焰光度检测器	215
六、氮磷检测器	215
第五节 色谱分离条件的选择	216
一、气相色谱速率理论	216
二、操作条件的选择	217

第六节	定性与定量分析	219
一、定性分析	219	
二、定量分析	221	
第七节	现代气相色谱法简介	224
一、气相色谱 - 质谱联用	224	
二、顶空气相色谱法	225	
三、裂解气相色谱法	226	
第八节	应用与示例	226
一、中药成分的定性分析	226	
二、药效物质及药用辅料的定量分析	226	
三、溶剂残留分析	227	
四、体内药物分析	228	

第十四章 ● 高效液相色谱法

第一节	概述	230
第二节	高效液相色谱仪	230
一、基本组成	230	
二、高压输液系统	231	
三、进样系统	234	
四、分离系统	234	
五、检测器	235	
第三节	高效液相色谱法中的速率理论	238
一、柱内展宽	238	
二、柱外展宽	240	
第四节	各类高效液相色谱分离方法	240
一、吸附色谱法	240	
二、化学键合相色谱法	240	
三、离子对色谱法	243	
四、分子排阻色谱法	244	
五、其他色谱法	245	
第五节	流动相及洗脱方式	245
一、对流动相溶剂的一般要求	245	
二、常用流动相溶剂的性质	245	
三、洗脱方式	248	
第六节	定性与定量分析方法	248
一、定性分析	248	
二、定量分析	249	
第七节	超高效液相色谱简介	249
一、理论基础	249	

二、实现超高效液相色谱的必要条件	250
三、应用前景	250
第八节 高效液相色谱 - 质谱联用技术简介	250
一、仪器组成原理	251
二、实验条件的选择	251
三、定性、定量分析	251
第九节 应用示例	252

第十五章 ● 高效毛细管电泳与毛细管电色谱

第一节 基本原理	255
一、基本概念	255
二、分离原理	256
三、分析参数	257
第二节 高效毛细管电泳分离模式	258
一、毛细管区带电泳	259
二、胶束电动毛细管色谱	259
三、毛细管凝胶电泳	259
四、毛细管等电聚焦电泳	259
五、毛细管等速电泳	260
六、非水毛细管电泳	260
第三节 高效毛细管电泳仪	260
一、高压电源	260
二、毛细管	261
三、进样方法	261
四、缓冲液池	261
五、检测器	261
第四节 毛细管区带电泳分离条件的选择	261
一、缓冲溶液的选择	261
二、工作电压的选择	262
三、添加剂的选择	262
第五节 毛细管电泳的应用与示例	263
第六节 毛细管电色谱简介	263
一、基本原理	264
二、保留机制	264
三、仪器构造	265
四、应用展望	265

● 附录

附录一 有机化合物主要官能团的 ¹³ C 化学位移	267
附录二 质谱中常见的碎片离子 (正电荷未标出)	269
附录三 质谱中经常失去的中性碎片	272
附录四 高效液相色谱法常用溶剂的性质 ^①	273

第九章 质谱法



要点导航

- 掌握分子离子、碎片离子、同位素离子和亚稳离子的产生、特点和作用；离子裂解规律，并能够利用给出的质谱图分析和推导化合物的结构式。
- 熟悉烃类、醇类、醛类、酮类、酸和酯类等化合物的裂解方式与特征。
- 了解质谱仪的构造及工作原理。

质谱 (mass spectrometry, MS) 是利用一定的电离方法将有机化合物进行电离、裂解，将产生的各种离子按质荷比 (m/z) 大小排列形成的图谱。质谱法具有灵敏度高、图谱信息丰富、分析速度快及可与色谱法联用等特点。

质谱法是近一个世纪发展起来的一种技术，早期的质谱仪主要用于同位素测定、无机元素分析以及电子碰撞过程研究等物理领域。20世纪40年代开始用于有机物分析。1946年发明了飞行时间质量分析器，1948~1953年出现了四极杆质量分析器，1957年首次实现了气相色谱和质谱的联用 (GC-MS)。20世纪80年代后又出现了一些新的质谱技术，包括基质辅助激光解吸电离源、快原子轰击电离源、大气压化学电离源等新的电离技术和新的质谱仪，使质谱法又取得了长足进展。目前，质谱法已成为有机化学、药物学、生物化学、毒物学、法医学、石油化工等研究领域中的有力工具。

第一节 基本原理与仪器简介



扫码“学一学”

一、基本原理

质谱分析主要包括三个步骤：①样品分子在离子源中被电离成分子离子，分子离子进一步裂解成碎片离子；②各种离子由于在电场或磁场的运动行为差异按质荷比 (m/z) 大小排序；③用适宜的检测器检测离子流产生的质谱图，或用列表方式表示质谱数据。

二、质谱仪的主要部件

质谱仪主要由高真空系统、样品导入系统、离子源、质量分析器、检测器和数据处理系统等部分构成。

(一) 高真空系统

质谱仪属于高真空装置，其目的是为了避免离子散射以及离子与残余气体分子碰撞，同时也可降低本底和记忆效应。因此，质谱仪中的进样系统、离子源、质量分析器、检测器等主要部件均需在真空状态下工作。



(二) 样品导入系统

1. 直接进样系统 适用于单组分、挥发性较低的固体或液体样品。进样时，在直接进样杆的尖端装上少量（微克级）样品，通过真空隔离阀将直接进样杆插入到高真空离子源附近，快速加热升温使样品挥发并进入离子源而离子化。

2. 色谱联用进样 色谱法进样也是质谱分析中常用的进样方式之一，利用气相色谱仪或高效液相色谱仪将混合物分离，分离后的组分依次通过色谱仪与质谱仪之间的“接口”进入到质谱仪中被检测。

(三) 离子源

1. 电子轰击源 (electron ionization, EI) EI 是目前应用最广泛、技术最成熟的一种离子源，由电离室和加速电场组成。电子轰击过程在电离室中进行，气化后的样品分子进入离子源中，受到炽热灯丝发射的电子束的轰击，失去一个电子生成分子离子，新生成的分子离子不稳定，可以进一步裂解形成“碎片”离子，生成包括正离子在内的各种碎片，其中正离子在排斥电极的作用下离开电离室，进入加速区被加速，再进入质量分析器。图 9-1 为电子轰击离子源的示意图。

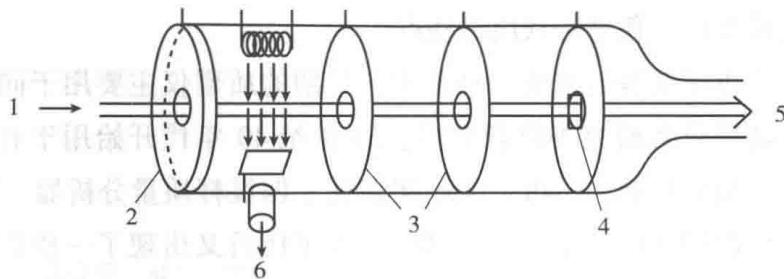


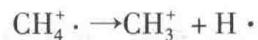
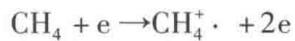
图 9-1 电子轰击离子源示意图

1. 样品分子；2. 推斥电极；3. 加速电极；
4. 聚焦狭缝；5. 离子流；6. 真空系统

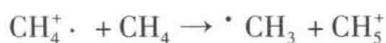
EI 的优点：电子能量通常为 70eV，有机化合物的分子经轰击后得到的碎片离子信息比较丰富，有利于结构解析；质谱图重现性好，便于规律总结、图谱比较和利用计算机进行谱库检索。

EI 的缺点：不适宜检测热不稳定或挥发性低的样品；由于轰击能量比较高，当样品分子不稳定时，分子离子峰强度较低或难以获得，不利于化合物相对分子质量的确定。

2. 化学电离源 (chemical ionization, CI) CI 的基本原理是离子 - 分子反应，化学电离时先在离子源中送入反应气体（如 CH₄、N₂、He、NH₃ 等），反应气体在电子轰击下电离成离子，再和样品分子碰撞发生离子 - 分子反应，从而实现样品离子化。例如，以甲烷作为反应气体，离子化过程如下：

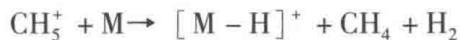


生成的 CH₄⁺· 和 CH₃⁺ 与体系中大量存在的甲烷气体发生二级离子反应：



样品分子 (M) 随即与二级气体离子 CH₅⁺、C₂H₅⁺ 等发生下列反应：





CI 的优点：化学电离产生的准分子离子过剩的能量较小，进一步发生裂解的可能性较小，容易得到较强的分子离子峰，获得相对分子质量的信息。

缺点：质谱图中碎片离子峰少，不利于化合物的结构解析。

3. 快原子轰击源 (fast atom bombardment ionization, FAB) FAB 的工作原理是惰性气体经电子轰击后电离并加速，产生快离子，再通过快原子枪产生电荷交换得到快速原子，用此快速原子轰击涂有非挥发性底物（也称基质，常用的有甘油、硫代甘油、3-硝基苯酚和三乙醇胺等高沸点极性溶剂）和有机化合物的靶心，使样品离子化，如图 9-2 所示。

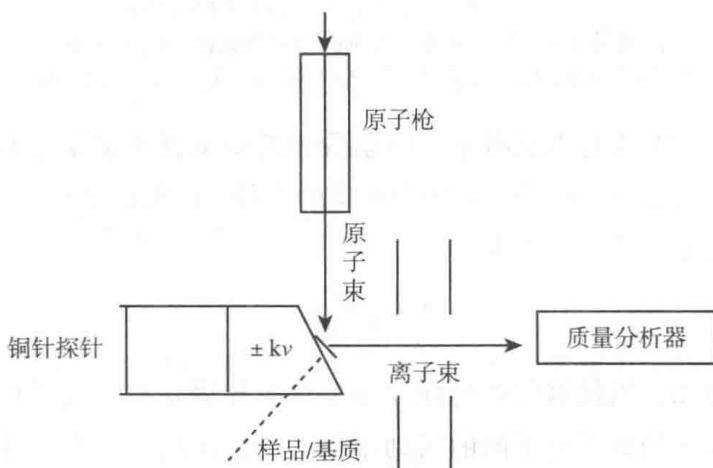


图 9-2 快原子轰击电离源示意图

FAB 的优点：不需要对样品加热和气化，适用于相对分子质量大、非挥发性和热不稳定的样品；易得到稳定的分子离子峰，获得化合物相对分子质量的信息。

4. 电喷雾电离源 (electrospray ionization, ESI) ESI 工作原理是在加热辅助气的作用下，喷射出的带电液滴随溶剂的蒸发而逐渐缩小，液滴表面相斥的静电荷密度不断增大，当液滴蒸发到某一程度，电荷间的库仑排斥力大于液滴的表面张力时，液滴表面的库仑斥力使液滴爆炸，形成更小的带电微滴。此过程不断重复，直至小液滴中的溶剂完全蒸发，形成待测物质的离子。

ESI 的优点：相对分子质量检测范围宽，既可检测相对分子质量小于 1000 的化合物，也可检测相对分子质量大于 20000 的生物大分子，通常小分子得到单电荷的准分子离子，生物大分子则得到多种多电荷离子；可进行正离子和负离子模式检测；电离过程在大气压下进行，仪器维护较方便；可与液相色谱联用。

5. 大气压化学电离源 (atmospheric pressure chemical ionization, APCI) APCI 工作原理是在气体辅助下，溶剂和样品经进样毛细管流出，通过加热管被加热气化，在加热管端进行电晕放电使气体和溶剂电离，生成反应离子，与化学电离相似，反应离子再与样品进行反应实现样品离子化，生成 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 或 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 准分子离子，进入检测器分析。

APCI 的优点：可进行正离子和负离子两种模式检测；准分子离子检测可增加灵敏度；电离过程在大气压下进行，仪器维护简单；可检测极性较弱的化合物；可与色谱联用。APCI 的缺点是主要产生准分子离子，得到碎片离子很少。



(四) 质量分析器

1. 单聚焦质量分析器 单聚焦质量分析器 (single focusing magnetic sector mass analyzer) 是对离子束实现质量色散和方向聚焦的磁分析器，根据离子在磁场中的运动行为，将不同质量的离子分开。单聚焦质量分析器的结构如图 9-3 所示。

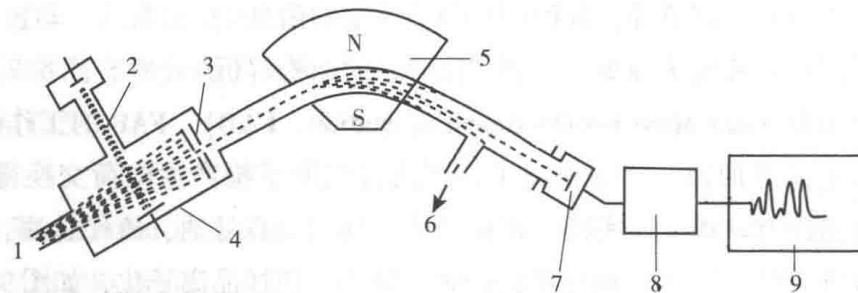


图 9-3 单聚焦质量分析器结构示意图

1. 样品分子；2. 电子束；3. 加速电极与狭缝；4. 离子源；
5. 扇形磁场；6. 真空系统；7. 检测器；8. 放大器；9. 记录器

样品分子在离子源中被电离成离子，加速后的离子垂直于磁场方向进入分析器，在洛伦兹力的作用下做圆周运动，离子在磁场中运动的半径 r 由加速电压 V 、磁场强度 B 和离子的质荷比 m/z 三者决定，其关系式为：

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (9-1)$$

由式 (9-1) 可知，当仪器的磁场强度和加速电压固定时，离子的轨道半径仅与离子的 m/z 有关。不同 m/z 的离子有不同的运动半径，经过磁场后，由于偏转半径不同而彼此分离。但仪器的质量分析半径一般固定不变，故固定磁场强度 B 而改变加速电压 V (电压扫描)，或者固定加速电压 V 而改变磁场强度 B (磁场扫描)，都可以使不同 m/z 的离子按一定顺序依次通过狭缝到达检测器。

单聚焦分析器的优点是结构简单、体积小。缺点是分辨率低，仅适用于分辨率要求不高的质谱仪。

2. 四极杆质量分析器 四极杆质量分析器 (quadrupole mass analyzer) 是由四根互相平行的圆柱形或双曲面电极以及分别施加于 x 、 y 方向的两组电压组成的电场分析器。其中，一对电极上加的是直流电压 V_{dc} ，另一对电极上加的是射频电压 $V_0 \cos \omega t$ ，即加在两对电极之间的总电压为 $(V_{dc} + V_0 \cos \omega t)$ 。射频电压和直流电压产生振荡电场，当离子进入此电场时，高压高频信号提供了离子在分析器中运动的辅助能量，该能量是选择性的，只有符合一定数学条件的特定质荷比的离子才能够形成稳定的振荡 (不被无限制的加速)，从而通过四极杆分析器电极的间隙而到达检测器，其他质荷比的离子则与电极杆相撞而被滤去。

四极杆质量分析器具有体积小、重量轻、操作简便、扫描速度快的优点。由于其离子流通量大、灵敏度高，尤其适合于残余气体分析、生产过程控制和反应动力学研究。四极杆质量分析器的主要缺点是分辨率低，并且有质量歧视效应。

3. 飞行时间质量分析器 飞行时间质量分析器 (time-of-flight mass analyzer, TOF MS) 的核心部件是一个离子漂移管。离子源中产生的离子流被引入离子漂移管，离子在加速电压 V 的作用下得到动能：

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeV \quad (9-2)$$



离子在长度为 L 的自由空间（漂移区）飞行的时间 t 为：

$$t = \frac{L}{v} \quad (9-3)$$

将式 9-3 代入式 9-2 得：

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2zeV}} \quad (9-4)$$

由式 9-4 可知，离子在漂移管中飞行的时间与离子质荷比 (m/z) 的平方根成正比，即对于能量相同的离子， m/z 越大，到达检测器所用的时间越长；反之， m/z 越小，所用时间越短。根据这一原理，可以把不同 m/z 的离子分开。增加漂移管的长度 L ，可以提高分辨率。使用这种分析器的质谱仪称为飞行时间质谱仪。

(五) 检测器

由离子源产生的离子经过质量分析器按质荷比分离后，形成不同强度的离子流。离子检测器的作用就是将这些微弱的离子流信号接收并放大，经计算机数据处理系统得到样品的质谱图和数据。现代质谱仪常采用电子倍增管或微通道板检测器。

三、质谱仪的主要性能指标

(一) 分辨率

分辨率 R 表示仪器能分离相邻质量 M 和 $M + \Delta M$ 离子的能力，其计算公式为：

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad (9-5)$$

例如，CO 和 N₂ 的相对分子质量分别为 27.9949 和 28.0061，若某仪器能够刚好分开它们所形成的离子，则该仪器的分辨率为：

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{27.9949}{28.0061 - 27.9949} \approx 2500$$

在实际工作中，一般将 R 在 10000 以下的称为低分辨率仪器，在 10000 ~ 30000 的称为中分辨率仪器，在 30000 以上的称为高分辨率仪器。低分辨率仪器只能给出离子的整数位质量数，而高分辨率仪器则可给出离子的精确质量数。

(二) 质量准确度

质量准确度又称质量精度，是指离子质量数实测值 M 的相对误差，定义式如下：

$$\text{质量精度} = \frac{|M - M_0|}{M_0} \times 10^6 \text{ ppm}$$

式中， M_0 为待测离子质量数的理论值。

(三) 质量范围

质量范围指仪器所能测量的离子质量数范围。通常采用原子质量单位 (u) 进行度量。目前，四极杆质谱仪的质量范围一般为 50 ~ 2000u，磁质谱仪的质量范围一般从几十到几千原子质子单位。

四、质谱的表示方式

(一) 质谱图

通常情况下，质谱仪记录的仅为各正离子的信号，而负离子及中性碎片不受磁场或电



场作用，或往相反方向运动，所以在质谱中均不出峰（有负离子或中性丢失扫描模式的质谱仪除外）。不同质荷比的正离子经质量分析器分离后被检测，记录下来的谱图称为质谱图。通常见到的质谱图多为经过处理的棒图形式。如图 9-4 所示，横坐标为各离子的质荷比（以 m/z 表示），纵坐标为各离子的相对丰度（即以质谱图中的最强峰作为基峰，其强度定义为 100%，其他离子峰的强度与最强峰强度的比值）。

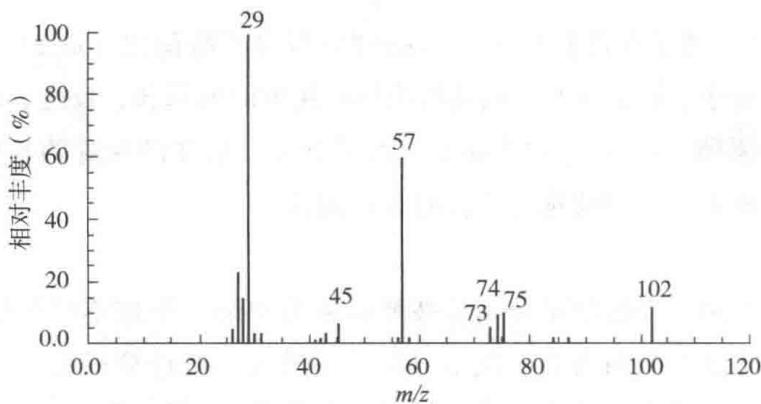


图 9-4 丙酸乙酯的质谱图

(二) 质谱表

质谱表是指以列表的形式表示质谱，表中列出各峰的 m/z 和对应的相对丰度。表 9-1 为甲苯的质谱表。

表 9-1 甲苯的质谱表

m/z	相对丰度 (%)						
26	0.50	46	0.90	63	7.40	86	4.50
27	1.70	49	0.60	64	4.30	87	0.40
28	0.20	50	4.10	65	12.10	89	3.90
37	1.00	51	6.40	66	1.40	90	2.10
38	2.40	52	1.50	73	0.10	91	100.00 (基峰)
39	10.70	53	0.70	74	0.90	92	4.60
40	1.10	55	0.10	75	4.40	93	5.40
41	1.10	57	4.20	76	0.30	94	0.10
43	0.10	60	0.10	77	0.90		
44	0.10	61	1.40	83	0.10		
45	1.40	62	3.20	85	0.40		

第二节 离子的主要类型

一、分子离子

(一) 分子离子峰

有机化合物分子被 EI 源的高能电子流轰击后，失去一个外层价电子而形成的带正电荷的离子称为分子离子 (molecular ion, M^+)，其相应的质谱峰称为分子离子峰。与分子相



扫码“学一学”

