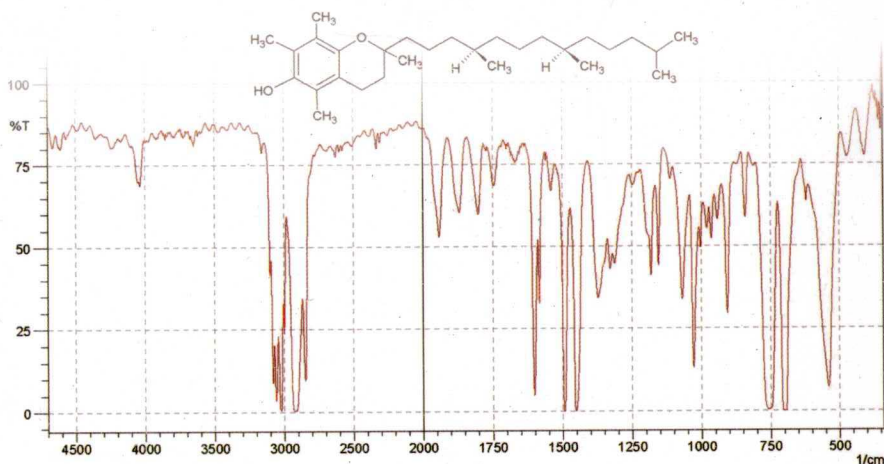




魏福祥 主编



中國石化出版社

HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM

普通高等教育“十二五”规划教材

仪器分析实验

魏福祥 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书为配合仪器分析教学而编写,全书共分12章。内容包括:样品处理技术、实验数据分析及结果处理,紫外-可见分光光度法,红外分光光度法,原子发射光谱法,原子吸收光谱法,核磁共振波谱分析法,质谱分析法,电位分析法,伏安分析法,气相色谱法,液相色谱法,设计、研究与综合性实验。实验内容分为验证性实验、综合性实验、设计性实验。2~11章,每章后面都附有附录,主要介绍了所涉及的典型最新分析仪器的的工作原理、实验技术、操作技术,可供读者参考。

本书可作为高等院校化学、化工、材料、环境科学、食品科学等专业的实验教材,也可供高等院校相关专业及相关领域科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验 / 魏福祥主编. —北京:
中国石化出版社, 2013. 2
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-5114-1924-8

I. ①仪… II. ①魏… III. ①仪器分析-实验-
高等学校-教材 IV. ①0657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 007033 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 13 印张 325 千字

2013 年 3 月第 1 版 2013 年 3 月第 1 次印刷

定价:30.00 元

前 言

《仪器分析实验》是一门实践性很强的课程，理论教学与实验教学是一个不可分割的完整体系。搞好实验教学，是完整掌握这门课程的重要环节。《仪器分析实验》的教学目的是为了巩固和加强学生对该课程基本原理的理解和掌握，树立准确的“量”的概念，培养学生独立思考问题、解决问题及实际操作的能力。为实现上述目的，特编写了本书。旨在通过《仪器分析实验》教学，使学生正确掌握基础分析化学的基本操作和基本技能，掌握各类指标的测定方法和测定原理，了解并熟悉一些大型分析仪器的使用方法，培养学生严谨的科学态度，提高他们的动手能力及对实验数据的分析能力，为学生后续的学习深造及走上工作岗位后参加科研、生产奠定必需的理论 and 实践基础。

本书在编写过程中，重点突出了现代仪器分析实验内容，保留了部分经典实验。由于对样品分析前，须先进行前处理，因此，书中增加了样品前处理以及数据处理内容。为提高学生知识的应用能力和创新意识，实验内容增加了综合性实验、设计性实验。2~11章，每章后面都附有附录，主要介绍了所涉及的典型最新分析仪器的的工作原理、实验技术、操作技术，供读者参考。

本书编写过程中，参考了一些相关的优秀教材、专著和其他文献，在此向有关作者表示感谢！同时，此书编写中也得到了河北科技大学环境科学与工程学院实验室老师们的全力支持，得到了河北省分析测试中心刘英华老师的支持，研究生张楠、姜旭平、姜晓晴、许嫔、何礼、张尚正做了大量工作，在此一并表示感谢！

由于编者水平所限，书中难免存在错误和不足，敬请专家、读者批评指正。

编 者

目 录

第 1 章 概述	(1)
1 样品处理技术	(1)
2 实验数据分析及结果处理	(6)
3 分析测试质量保证	(14)
第 2 章 紫外 - 可见分光光度法	(17)
实验 1 紫外吸收光谱法测定水中的总酚	(17)
实验 2 紫外吸收光谱法鉴定苯甲酸、苯胺、苯酚及苯酚含量的测定	(18)
实验 3 紫外光谱法测定工业蒽醌的纯度	(20)
附录: 紫外 - 可见分光光度计简介	(21)
第 3 章 红外分光光度法	(41)
实验 1 聚乙烯和聚苯乙烯的红外光吸收光谱的测绘——薄膜法制样	(41)
实验 2 苯甲酸红外吸收光谱的测绘——KBr 晶体压片法制样	(43)
实验 3 间、对二甲苯的红外吸收光谱定量分析——液膜法制样	(45)
附录: 红外分光光度计简介	(48)
第 4 章 原子发射光谱法	(70)
实验 1 ICP - AES 测定人发中微量铜、铅、锌	(70)
实验 2 ICP - AES 测定大气颗粒物中的金属元素	(71)
实验 3 电感耦合等离子体发射光谱法测定污水中的磷	(73)
附录: 原子发射光谱简介	(74)
第 5 章 原子吸收分光光度法	(91)
实验 1 原子吸收分光光度法测定黄酒中的铜和镉的含量	(91)
实验 2 原子吸收光谱法测定水中镁的含量	(93)
实验 3 石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铅的含量	(96)
实验 4 火焰原子吸收法测定废水中的铜、铅、镉和锌	(97)
附录: 原子吸收分光光度计简介	(100)
第 6 章 核磁共振波谱分析	(110)
实验 1 单纯化合物 ¹ H NMR 的结构鉴定	(110)
实验 2 巴豆酸乙酯核磁共振氢谱(¹ H NMR)的测定	(111)
实验 3 氢核磁共振谱法定量测定乙酰乙酸乙酯互变异构体	(113)
附录: 核磁共振波谱仪简介	(115)

第7章 质谱分析	(117)
实验1 色质联用仪基本操作及谱库检索	(117)
实验2 GC-MS定性分析有机混合物	(120)
实验3 天然产物中挥发油成分分析(GC-MS)	(121)
实验4 GC-MS法测定城市大气中汽车尾气的有机污染物	(122)
附录: 质谱计简介	(124)
第8章 电位分析法	(133)
实验1 电位法测定水溶液的pH值	(133)
实验2 硫酸铜电解液中氯的电位滴定	(135)
实验3 乙酸的电位滴定分析及其离解常数的测定	(136)
实验4 用氟离子选择性电极测定水中微量 F^- 离子	(138)
附录: pH计简介	(140)
第9章 伏安分析法	(143)
实验1 阳极溶出伏安法测定水样中的铜、镉含量	(143)
实验2 阳极溶出伏安法测定水中的铅和镉	(145)
实验3 线性扫描伏安法与循环伏安法实验	(146)
附录: 电化学分析系统简介	(149)
第10章 气相色谱法	(158)
实验1 邻二甲苯中杂质的气相色谱分析——内标法定量	(158)
实验2 气相色谱法测定混合醇	(161)
实验3 气相色谱法测定白酒中乙酸乙酯	(162)
实验4 毛细管气相色谱法测定二甲苯异构体的含量	(163)
附录: 气相色谱简介	(164)
第11章 液相色谱法	(174)
实验1 高效液相色谱法测定咖啡和茶叶中的咖啡因	(174)
实验2 萘、联苯、菲的高效液相色谱分析	(175)
实验3 峰面积归一化测定芳香烃混合物的各组分含量	(176)
实验4 果汁(苹果汁)中有机酸的HPLC分析	(178)
实验5 离子色谱法测定水样中 F^- , Cl^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Br^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子的含量	(179)
附录: 液相色谱简介	(184)
第12章 设计、研究与综合性试验	(196)
实验1 设计性实验	(196)
实验2 工业废水中有机污染物的分离与鉴定(综合性试验)	(196)
实验3 空气中甲醛的测定方法研究(研究性实验)	(200)
参考文献	(201)

第 1 章 概 述

1. 样品处理技术

现代分析仪器的的发展，仪器分析灵敏度的提高及分析试样基体的复杂化，对样品的前处理提出了更高的要求。目前，现代仪器分析方法中样品前处理技术的发展趋势是速度快、批量大、自动化程度高、方法准确可靠。

样品经采集、制备得到试样后，除了物理检验及少数化学检验项目外，由于待测成分受共存成分的干扰或者由于测定方法的要求，如方法本身灵敏度限制，对待测成分状态的要求等，绝大多数分析方法要求事先对试样进行合理的处理。即在进行分析测定前对试样进行物理的、化学的处理，将待测成分从样品中提取出来，排除其他成分对待测成分的干扰。同时将待测成分浓缩、稀释或转变成分析测定所要求的状态，使待测成分的量及存在形式适应所选分析方法的要求，以保证分析测定结果准确可靠。

样品前处理是指样品的制备和对样品采用合适分解和溶解及对待测组分进行提取、净化、浓缩的过程，使被测组分转变成可测定的形式进行定性、定量分析检测。若选用的前处理手段不当，常常使某些组分损失、干扰组分的影响不能完全除去或引入了杂质。样品前处理的目的是消除基体干扰，提高方法的准确度、精密度、选择性和灵敏度。因此，样品前处理是分析检测过程的关键环节，只要检测仪器稳定可靠，检测结果的重复性和准确性就主要取决于样品的前处理，方法的灵敏度也与样品前处理过程有关一种新的检测方法，其分析速度往往取决于样品前处理的复杂程度。

(1) 试样处理技术 对于试样中的各类金属元素的测定，一般首先破坏样品中的有机物质。选用何种方法，某种程度上取决于分析元素和被测样品的基体性质。

① 干灰化法：干灰化法包括高温、低温灰化。高温灰化是指温度高于 100℃ 的灰化。高温干灰化对于生化、环境、食品等样品中有机基体的破坏是行之有效的。样品一般先经过 100 ~ 105℃ 的干燥，除去水分及挥发性物质。灰化温度和时间是需要选择的，一般灰化温度约在 450 ~ 600℃。通常将盛有样品的坩埚（一般可采用铂金、陶瓷坩埚等）放入马弗炉内进行灰化灼烧，冒烟直到所有有机物燃烧完全，只留下不挥发性的无机残留物。这种残留物主要是金属氧化物以及非挥发性硫酸盐、磷酸盐和硅酸盐等。这种方法灰化温度不宜过低，温度低灰化不完全，残存的小碳颗粒吸附金属元素，很难用稀酸溶解，造成结果偏低；灰化温度过高，则损失严重。干灰化法一般适用于金属氧化物，因为大多数非金属甚至某些金属常会氧化成挥发性产物，如 As、Sb、Ge、Ti 和 Hg 等易造成损失。

食品样品分析中多采用高温干灰化法，温度一般都控制在 450 ~ 550℃ 进行，灰化温度若高于 550℃ 会引起样品的损失。食品样品中铅和铬的分析，其灰化温度一般都在 450 ~ 550℃ 范围内。但对于含氯的样品，由于可能形成挥发性氯化铅，须采取措施防止铅的损失。对于鸡蛋、罐头肉、牛奶、牛肉等多种食品中铅的分析，这种高温干灰化法破坏有机物的方法是可行的。

高温干灰化法的优点是能灰化大量样品，方法简单，无试剂污染，空白低。但对于低沸

点的元素常有损失，其损失程度取决于灰化温度和时间，还取决于元素在样品中的存在形式。

为了防止高温干灰化法因挥发、滞留和吸附而损失痕量金属等问题，常采用低温干灰化法。用电激发的氧化分解生物样品的低温灰化器，灰化温度低于 100°C ，每小时可破坏 1g 有机物质。这种低温干灰化已用于原子吸收分光光度法测定动物组织中的铍、镉和碲等易挥发元素。低温等离子体灰化法可避免污染和挥发损失以及湿法灰化中的某些不安全性。将盛有试剂的石英皿放入等离子体灰化器的氧化室中，用等离子体破坏样品的有机部分，而使无机成分不挥发。低温灰化的速度与等离子体的流速、时间、功率和样品体积有关。目前，氧等离子体灰化器已用于糖和面粉等样品的前处理。

② 湿消解法：湿式消解法属于氧化分解法。用液体与固体混合物作氧化剂，在一定温度下分解样品中的有机质，此过程称为湿式消解法。湿式消解法与干式灰化法的区别在于，湿式消解法是依靠氧化剂的氧化能力来分解样品，温度不是主要因素。该法常用的氧化剂有 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 H_2O_2 和 KMnO_4 等。湿式消解法可分为：

a. 酸消解法。酸消解法可采用稀酸、浓酸、混合酸消解。对于不溶于水的无机试样，可采用稀的无机酸溶液处理。几乎所有具有负标准电极电位的金属均可溶于非氧化性酸，但也有一些金属例外，如 Cd 、 Co 、 Pb 和 Ni 与盐酸的反应，反应速度过慢甚至钝化。许多金属氧化物、碳酸盐、硫化物等也可溶于稀酸介质中。为加速溶解，必要时可加热。

为了溶解具有正标准电极电位的金属，可采用热的浓酸，如 HNO_3 、 H_2SO_4 和 H_3PO_4 等。样品与酸可在容器中加热共沸，或加热回流，或共沸至干。为了增强处理效果，还可采用钢弹处理技术，即样品与酸一起加入至内衬铂或聚四氟乙烯层的小钢弹中，然后密封，加热至酸的沸点以上。这种技术既可保温，又可维持一定压力，挥发性组分又不会损失。热浓酸溶解技术还适用于合金、某些金属氧化物、硫化物、磷酸盐以及硅酸盐的消解等。若酸的氧化能力足够强，且加热时间足够长，有机和生物样品就完全被氧化，各种元素以简单的无机离子形式存在于酸溶液中。

对于特殊样品的消解，可采用混合酸消解法。混合酸消解法是破坏生物样品、食品和饮料有机体的方法之一。通常使用的氧化性酸混合液兼有多种特性，如：氧化性、还原性和络合性，其溶解能力更强。常用的酸混合液是 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ ，具体操作一般是将样品与 HClO_4 共热至发烟，然后加入 HNO_3 使样品完全氧化。可用于乳类食品（其中的 Pb ）、油（其中的 Cd 、 Cr ）、鱼（其中的 Cu ）和各种谷物食品（其中的 Cd 、 Pb 、 Mn 、 Zn ）等样品的灰化，对于发样的消解也有良好的结果。 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合酸消解样品时，先用 HNO_3 氧化样品至只留下少许难以氧化的物质，待冷却后，再加入 H_2SO_4 ，共热至发烟，样品完全氧化。 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 适用于鱼（其中的 Cd ）、面粉（其中的 Cd 、 Pb ）、米酒（其中的 Al ）、牛奶（其中的 Pb ）及蔬菜和饮料（其中的 Cd ）等样品的灰化处理。 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HClO}_4$ 可用来灰化处理多种样品，如鱼、鸡蛋、奶制品、面粉、牛肝、人发、胡萝卜、苹果、粮食等。 $\text{HF} - \text{HNO}_3$ （或 H_2SO_4 ）、 $\text{HCl} - \text{HNO}_3$ 混合酸在消解样品时， HF 、 HCl 能提供阴离子，而另一种酸具有氧化能力，可促进样品的消解。此外，湿式消解法中使用较为广泛的混合酸还有 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ ，这些酸在测定面粉中的 Al ，鱼中的 Cu 、 Zn 和茶叶中的 Cd 时，都得到应用。

有些试样中的金属元素也可用酸直接浸提出来，如用 HCl 溶液可以提取多种样品中的微量元素。如在 0.5g 均匀食物或粪便中加入 1mol/L 的 HCl 6mL ，放置 24h ，即可定量提取

样品中的 Zn。这种简易提取方法还可用来提取其他元素。如血浆在 2mol/L 的 HCl 介质中于 60℃ 加热 1h, 其中的 Mn 可被定量提取; 全血及牛肝中的 Cd、Pb、Cu、Zn、Mn 可用 1% HNO₃ 溶液定量提取; 用三氯乙酸可从血清蛋白中提取出 Fe 和其他金属元素。实验证明, 酸浸提法处理样品的分析结果与使用混合酸 HNO₃ - H₂SO₄ - HClO₄ 加热消解所得结果一致。

b. 微波消解法。微波消解技术是近年来发展起来的一种样品处理方法。微波是指波长为 0.1mm ~ 1m 的电磁辐射, 微波有时也称为高频波。微波加热不像普通加热那样以传导、热辐射的方式, 从外向里依次对盛放样品的容器和其中的样品进行加热, 而是通过偶极子旋转和离子传导两种方式, 里、外同时加热。在微波所产生的交变磁场作用下, 极性分子随高频交替排列, 导致分子的高速振荡。由于分子热运动和分子间相互作用对振荡的干扰和阻碍, 使分子获得了很高的能量。微波溶样的能量大多来自这一过程。这种加热方式使密闭容器内所有物质都可以得到均匀的加热。另外在微波加热中, 物质是否升温完全取决于是否有微波输出。即当仪器有微波输出时, 物质会迅速被加热而且由于上述的“内加热”作用, 物质升温的速度极快; 而当微波辐射一旦停止, 加热过程也随即结束。这对消解进行温度控制十分有利, 是实现消解过程自动控制的基础。无论是均匀加热还是温度可控, 都非常有利于样品的消解。随着分析工作对样品消解要求的不断提高, 微波消解技术已广泛应用于生物、地质、冶金、煤炭、医药、食品等领域的样品处理过程中。

在微波溶样过程中, 样品与酸盛放在聚四氟乙烯压力罐中, 罐体不吸收微波, 微波穿透罐壁作用于样品及酸液。快速变化的磁场诱导样品分子极化, 样品极化分子以极快速度的排列产生张力, 使得样品表面被不断破坏, 样品表层分子迅速破裂, 不断产生新的分子表层。

通常压力罐内的温度和压力可达 200℃ 和 1.38MPa。在这样的高温高压环境下, 样品的表面分子与产生的氧发生作用, 达到反复氧化的目的, 使样品被迅速溶解; 同时氧化性酸及氧化剂的氧化电位也显著增大, 使得样品更容易被氧化分解。因此微波对样品与酸液之间的反应有很强的诱发和激活作用, 能使反应在很短时间内达到相当剧烈程度。这是其他方法所不具备的。

微波溶样技术常用的消解液有: HNO₃、HF、HNO₃ - H₂O₂、HNO₃ - HCl、HNO₃ - H₂SO₄ 等。该技术具有溶样快速、时间短、试剂用量少、回收率高、污染小、样品溶解完全等优点。因此广泛应用在生物、地质、植物、食品、中药材、环境及金属等样品的溶解。

c. 应用: 生物样品的消解: 随着人们对微量元素在生物体中作用的认识, 生物样品中各元素的含量测定越来越受到人们的重视。其中, 中药中重金属问题备受关注。目前, 各国对进口中药的质量控制愈加严格, 一般要求重金属含量在 10⁻⁶ 数量级甚至更低, 往往借助先进的仪器分析手段, 才能够准确检测。常用测定微量元素的方法有 AAS、ICP - AES 等, 但在测定中会受到样品中未消解完全的有机质的影响。传统消解手段往往达不到相应的温度, 而无法使样品消解完全。密闭微波消解中, 容器压力高, 使酸的沸点相应升高。如硝酸在 1atm^① 下, 沸点是 120℃, 而当压力提升到 5atm 时其沸点可达到 176℃, 可以大大加快样品反应速度。此外重金属元素如 Cd、Hg、As、Sb、Bi 等均为易挥发元素, 利用常压敞口消解很容易在消解过程中造成损失。采用微波消解则可很好地解决这一问题, 这使得微波消解在生物样品检测中得到了广泛的应用。

环境样品的消解: 许多环境样品都是经过复杂的作用, 沉降后的产物, 基体成分复杂,

^①1atm = 101.325kPa。

既有沉淀下来的重金属，又有农药残留等环境污染物。随着环境与人类健康的关系日益密切，对环境进行分析、监测的需求日益增加。环境样品中通常含有一些有机成分，常压下用酸不易完全分解，而密闭微波消解所能提供的高温可以很好地解决这一问题。

食品试样的消解：对食品中重金属、有机农药残留及其他一些成分的监测，越来越受到人们的关注。食品中大部分为有机成分，在消解过程中有大量 CO_2 产生，另外还有硝酸的还原产物 NO_2 ，因此，当消解反应开始后，反应体系内压强会迅速增加，所以在消解时需控制微波辐射功率，防止发生危险。食物样品一般不含难消解的物质，同时为减少消解过程中体系内的气体量，在消解食品样品时，一般不加入 HF 和 HClO_4 。研究表明，当食品中油脂含量较大时，应采用更大的消解压力、增加消解时间或加入 H_2O_2 等试剂以保证样品的完全消解。

(2) 分离富集技术 对于试样中的各类有机物的测定，因其分析样品基体复杂、待测组分的含量差异很大，有时含量甚微，其共存组分常常干扰测定。对于试样的处理，一般常用的前处理技术有液-液、液-固和液-气萃取，这些常规技术耗时、耗费溶剂、对环境还会造成污染。为了解决这些问题，随着科学技术的迅猛发展，分析样品前处理技术得到了不断完善和更新。这些新颖的样品前处理技术主要有固相微萃取、超声波萃取、超临界萃取等。

① 固相微萃取技术：固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)技术，实际上是一种无溶剂萃取分离技术。SPME 是在微量进样器的针头部分涂一层相当于气相色谱(GC)固定液的物质或键合一层固定相，将涂有固定相的萃取头(针头)插入样品，待测物质将在固定相涂层与样品中进行分配直至平衡；平衡后将萃取头取出，插入气相色谱汽化室，热解吸涂层上的吸附物质。被萃取物在汽化室内解析后，靠流动相将其导入色谱柱，完成分离和定量测定。

a. 萃取头 目前所使用的萃取头有两种类型：第一种形如一个微量进样器，某些气相色谱的固定液涂渍在一根熔融石英(或其他材料)细丝表面构成萃取头；第二种则是内部涂有固定相的细管或毛细管，称为管内固相微萃取。前一种萃取头可直接与分析仪器联用，在进样口将萃取头探入，待分析物解析后进行分离与检测。后一种更多的是与高效液相色谱直接联用，萃取后经溶剂洗脱。

b. 进样方式 固相微萃取进样方式有两种：直接和顶空。直接进样是将纤维头直接插入液体样品中，尤其适于气态样品和干净基体的液体样品。顶空进样是将萃取头置于含有待测样品的上部空间进行萃取的方法。该方法适用于易挥发和半挥发物质，因为该类物质容易逸出溶液上部空间。

固相微萃取技术几乎可用于气体、液体、生物、固体等样品中各类挥发性或半挥发性物质的分析。发展至今已在环境、生物、工业、食品、等领域得到广泛的应用。

② 超声波萃取技术：超声波辅助萃取(ultrasound-assisted extraction)，亦称为超声波萃取(ultrasonic wave extraction)。超声波是指频率为 $20\text{kHz} \sim 50\text{MHz}$ 的电磁波，它是一种机械波，需要能量载体——介质来进行传播。超声波在传递过程中存在着正负压强交变周期，在正相位时，对介质分子产生挤压，增加介质原来的密度；负相位时，介质分子稀疏、离散，介质密度减小。也就是说，超声波并不能使样品内的分子产生极化，而是在溶剂和样品之间产生声波空化作用，导致溶液内气泡的形成、增长和爆破压缩，从而使固体样品分散，增大样品与萃取溶剂之间的接触面积，提高目标物从固相转移到液相的传质速率。在工业应用方面，利用超声波进行清洗、干燥、杀菌、雾化及无损检测等，是一种非常成熟且有广泛应用

的技术。

超声波震荡提取技术以其提取温度低、提取率高、提取时间短的独特优势被广泛应用于中药材和各种动、植物有效含量的提取，是一种高效、节能、环保式提取的现代高新技术手段。

超声萃取技术的提取速度和提取产物的质量使得该技术成为天然产物和生物活性成分提取的有力工具。特别是生物活性成分的提取已涉及几大类天然化合物(生物碱、皂甙、苷类、糖类、萜类及挥发油等)，例如动物组织浆液的毒质，饲料中的维生素 A、维生素 D 和维生素 E，紫杉叶组织中的紫杉醇，迷迭香中的抗氧化剂等。

超声波震荡提取技术用于环境样品预处理主要集中在土壤、沉积物及污泥等样品中有机污染物的提取分离上。被提取的有机污染物包括有机氯农药、多环芳烃、多氯联苯、苯、硝基苯、有机锡化合物、除草剂、杀虫剂等。

③ 超临界流体萃取技术：超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, 简称 SFE)技术作为一种独特、高效、清洁、节能的分离方法，在天然产物有效成分的提取与分离方面展现出特殊优势。

当流体的温度和压力处于它的临界温度和临界压力以上时，即使继续加压，也不会液化，只是密度增加而已，它既具有类似液体的某些性质，又保留了气体的某些性能，这种状态的流体称为超临界流体。超临界流体萃取(SFE)技术就是利用超临界流体在超临界状态下溶解待分离的液体或固体混合物而使萃取物从混合物中分离出来。

超临界流体具有若干特殊的性质，超临界流体的密度比气体大数百倍，与液体的密度接近。其黏度则比液体小得多，仍接近气体的黏度。扩散系数介于气体和液体之间。因此，超临界流体既具有液体对物质的高溶解度的特性，又具有气体易于扩散和流动的特性。对于萃取和分离更有用的是，在临界点附近温度和压力的微小变化会引起超临界流体密度的显著变化，从而使超临界流体溶解物质的能力发生显著的变化。因此，通过调节温度和压力，人们就可以有选择地将样品中的物质萃取出来。但实际上由于需要考虑其溶解度、选择性、临界值高低以及是否会与所萃取的物质发生化学反应等因素，因此，在工业分离中有实用价值的超临界流体并不多。从临界点数值考虑，较大的临界密度有利于溶解其他物质，较低的临界温度有利于在更接近室温的温和条件下操作；较低的临界压力有利于降低超临界流体发生装置的成本和提高使用的安全性。综合这几点，CO₂不仅临界密度大(0.448g/cm³)，临界温度低(31.06℃)，临界压力适中(7.39MPa)，且便宜易得，无毒，化学惰性，易与产物分离，因此，是目前最常用、最有效的超临界流体。

超临界流体萃取的基本原理是：作为溶剂的超临界流体与被萃取物料接触，使物料中的某些组分(称萃取物)被超临界流体溶解并携带，从而与物料中其他组分(称萃余物)分离；接着通过降低压力或调节温度，降低超临界流体的密度，从而降低其溶解能力，使超临界流体解析出其所携带的萃取物。

超临界流体萃取目前已广泛应用于医药、食品、化工、环保等领域。

④ 膜萃取技术：膜萃取又称膜基萃取或微孔膜液萃取，它是将溶剂萃取和膜分离技术结合起来的一种分离方法。膜萃取可用于水-有机相体系，在有机相与水相间置以微孔膜(疏水性膜或亲水性膜)，膜孔的某侧(水相侧或有机相一侧)就形成有机相-水相界面，溶质则通过这一固定的界面从一相传递到另一相而实现分离。另外，膜萃取还可用于非极性有机溶剂-极性有机溶剂萃取和双水相溶液的萃取。因此，几乎所有常规的分散相溶剂萃取都

可以用膜萃取代替。目前，膜萃取已广泛应用于环境样品的分离富集以及生物样品中药物的萃取。

(3) 不同特性样品前处理技术选择：

① 挥发性、半挥发性化合物：对于挥发性、半挥发性化合物样品的前处理，可采用固相萃取技术、纤维固相微萃取技术、膜萃取、吹扫捕集萃取技术。固相萃取适用于半挥发性化合物，固相微萃取是在固相萃取的基础上发展起来的，它集净化、浓缩于一体，无需使用溶剂。可以进行液相萃取，也可以进行顶空分析，排除了一定的基体干扰，还可重复利用。是一种较好的测定挥发性与半挥发性化合物的前处理技术。膜萃取技术用于挥发性、半挥发性化合物的前处理有较高的选择性，能有效阻止其他杂质的干扰。但耗时长，膜两边存在压差，系统不稳定。吹扫捕集萃取技术也是一个不可多得的分析挥发性与半挥发性化合物的前处理技术。它的优势是能彻底排除基体干扰，能够分析超痕量物质，灵敏度高，富集倍数高于固相微萃取，应用广泛。

② 极性化合物和不稳定化合物：极性化合物和热不稳定化合物的前处理技术有固相萃取、毛细管固相微萃取、膜萃取。最常用的是固相萃取，该方法价格便宜，易掌握，用途广泛。毛细管固相微萃取技术虽也能用于极性化合物的测定，并且效果较好，也易实现自动化，但用途太窄，只能用于洁净水样测定，有一定局限性。

③ 持久性有机污染物和有机金属形态分析：持久性有机污染物和有机金属形态分析，先进的前处理方法有吹扫捕集、超临界流体萃取、微波辅助萃取。吹扫捕集方法只能用于挥发性的有机污染物和有机金属化合物，而微波辅助萃取的用途广泛，多用于多环芳烃类多氯联苯类、除草剂、杀虫剂等持久性有机污染物和有机金属形态的测定。超临界流体萃取也可用于此类待测物的分析，但样品基体存在的硫化物和有机碳会影响萃取效率，基体干扰严重。

④ 半挥发和难挥发的固体和半固体样品：半挥发和难挥发的固体样品分析，应用前景最好的处理方法是加速溶剂萃取。该方法在 50 ~ 200℃ 和 10.3 ~ 20.6MPa 压力下用溶剂萃取，通过提高温度、压力来提高萃取效率。这样可大大缩短萃取时间，降低溶剂用量。

⑤ 元素总量：元素总量分析的前处理技术是微波消解，微波消解法与常规消化法相比，消解时间短、试剂用量少、空白值低等优点。由于使用密闭容器，样品交叉污染少，也减少了常规消解产生大量酸雾对环境的污染。

2. 实验数据分析及结果处理

(1) 误差及误差分类：

① 误差的表征：分析结果的准确度 (accuracy) 表示测定值与被测组分的真值的接近程度，测定值与真值之间差别越小，则分析结果的准确度越高。

在实际工作中人们总是在相同条件下对样品平行测定几份，然后以平均值作为测定结果。如果平行测定所得数据很接近，说明分析的精密度高。所谓精密度 (precision)，就是几次平行测定值相互接近的程度。

精密度是保证准确度的先决条件。精密度差，所测结果不可靠，就失去了衡量准确度的前提。高的精密度不一定能保证高的准确度。

② 误差的表示：

a. 误差。准确度的高低用误差(error)来衡量。误差表示测定值与真值(true value)的差异。个别测定值 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 与真值之差称为个别测定的误差, 分别表示为

$$x_1 - T, x_2 - T, \dots, x_n - T \quad (1.1)$$

实际上, 通常是用各次测定的平均值 $\bar{x}$ 来表示测定结果。因此应当用 $\bar{x} - T$ 来表示测定的误差, 它实际上是全部个别测定的误差的算术平均值。误差可用绝对误差(E_a)与相对误差(E_r)两种方法表示。

绝对误差

$$E_a = \bar{x} - T \quad (1.2)$$

相对误差

$$E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\% \quad (1.3)$$

误差小, 表示测定结果与真值接近, 测定的准确度高; 反之, 误差越大, 测定准确度越低。若测定值大于真值, 误差为正值; 反之, 为负值。相对误差反映出误差在测定结果中所占百分率, 更具有实际意义, 因此, 常用相对误差表示测定结果的准确度。

客观存在的真值是不可能准确知道的, 实际工作中往往用“标准值”代替真值来检查分析方法的准确度。“标准值”是指采用多种可靠的分析方法、由具有丰富经验的分析人员经过反复多次测定得出的比较准确的结果。有时也将纯物质中元素的含量作为真值。

b. 偏差。偏差是衡量精密度高低的尺度, 它表示一组平行测定数据相互接近的程度。偏差小, 表示测定的精密度高。

极差 R : 极差是指一组测量数据中最大值($X_{\text{最大}}$)和最小值($X_{\text{最小}}$)之差, 它表示测量误差的范围, 又称范围误差。

$$R = X_{\text{最大}} - X_{\text{最小}} \quad (1.4)$$

极差反应的精密度缺少充分性, 因为它没有利用测量的全部数据。但计算简便, 还可用来近似估计标准偏差。

平均偏差 d 。将各次测量值与平均值的差取绝对值, 将 n 次绝对值相加求其平均值, 即为平均偏差。

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n} \quad (1.5)$$

式中, $X_1, X_2, \dots, X_n$ 为各次测量值; n 为测量次数; $\bar{X}$ 为各次测量的平均值。

常用相对平均偏差来表示:

$$\text{百分相对平均偏差} = \frac{d}{\bar{X}} \times 100\% \quad (1.6)$$

平均偏差的缺点是无法表示出各个测量值之间彼此符合的情况。因为有这样的可能, 在一组测量值中偏差相互接近, 而在另一组中则有大有小, 但它们的平均偏差完全相同。

标准偏差 S 。标准偏差也称均方根差。可表达为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (1.7)$$

式中, $X_1, X_2, \dots, X_n$ 为各次测量值; n 为测量次数; $\bar{X}$ 为各次测量的平均值。

标准偏差能较好地表示测量值的离散特性。单次测量值与平均值的偏差经平方取消了负值，其相加值不会相互抵消，而是突出了大偏差的作用。因此，它不仅取决于一组测量中的各个测量值，而且对这组数中的极值反应也较灵敏。

通常用变异系数 CV 或称相对标准偏差把标准偏差与所测的量联系起来：

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% \tag{1.8}$$

在估计测量值的离散程度上，用变异系数取代相对平均偏差更合适。

③ 置信区间：置信区间即可靠性区间，表达为

$$\bar{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}} \tag{1.9}$$

式中， $\bar{X}$ 为各次测量平均值； S 为标准偏差； n 为测量次数； t 为校正系数（称 t 值，或 student's t ），见表 1.1。

表 1.1 student' s t 表

$n - 1$	置信度 E		
	90%	95%	99%
1	6.314	12.706	63.657
2	2.920	4.303	9.925
3	2.353	3.182	5.841
4	2.132	2.776	4.604
5	2.015	2.571	4.032
6	1.943	2.447	3.707
7	1.895	2.365	3.499
8	1.860	2.306	3.355
9	1.833	2.262	3.250
10	1.812	2.228	3.168
11	1.796	2.201	3.106
12	1.782	2.179	3.055
13	1.771	2.160	3.012
14	1.761	2.145	2.977
15	1.753	2.131	2.947
16	1.746	2.120	2.921
17	1.740	2.110	2.898
18	1.734	2.101	2.878
19	1.729	2.093	2.861
20	1.725	2.086	2.845
30	1.697	2.042	2.750
60	1.971	2.000	2.660
120	1.658	1.980	2.617
∞	1.645	1.960	2.576

注：摘自常文保，李克安：简明分析化学手册。北京：北京大学出版社，1981。

处理分析数据时，常要求一个可以接受的置信度（即可靠性）。然后找出 X 两边能够保证真值落在其内的置信界限。如果不存在系统误差，当置信度 E 定在 95% 时，式(1.9)就表

示通过 n 次测量, 有 95% 的把握认为真值 μ 是在 $\bar{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}$ 范围内。

从式(1.9)可见, 当置信度一定时, 测量的精密程度越高, 测量次数越多, 则置信区间越小, 平均值越接近真值。

(2) 数据处理中的有效数字:

① 有效数字的意义及位数。在有效数字 (significant figure) 中, 只有最后一位数是不确定的, 可疑的。有效数字位数由仪器准确度决定, 它直接影响测定的相对误差。零的作用: 在 1.0008 中, “0” 是有效数字; 在 0.0382 中, “0” 定位作用, 不是有效数字; 在 0.0040 中, 前面 3 个“0” 不是有效数字, 后面一个“0” 是有效数字。在 3600 中, 一般看成是 4 位有效数字, 但它可能是 2 位或 3 位有效数字, 分别写成 3.6×10^3 , 3.60×10^3 或 3.600×10^3 较好。倍数、分数关系: 无限多位有效数字。pH, pM, lgc, lgK 等对数值, 有效数字的位数取决于小数部分 (尾数) 位数, 因整数部分代表该数的方次。如 $\text{pH} = 11.02$, 即 $[\text{H}^+] = 9.6 \times 10^{-12} \text{mol/L}$, 其有效数字的位数为两位, 而非 4 位。

② 有效数字的修约规则。“四舍六入五成双”规则: 当测量值中修约的那个数字等于或小于 4 时, 该数字舍去; 等于或大于 6 时, 进位; 等于 5 时 (5 后面无数据或是 0 时), 如进位后末位数为偶数则进位, 舍去后末位数为偶数则舍去。5 后面有数时, 进位。修约数字时, 只允许对原测量值一次修约到所需要的位数, 不能分次修约。

有效数字的修约:

0.32554 $\rightarrow$ 0.3255

0.36236 $\rightarrow$ 0.3624

10.2150 $\rightarrow$ 10.22

150.65 $\rightarrow$ 150.6

75.5 $\rightarrow$ 76

16.0851 $\rightarrow$ 16.09

③ 计算规则。加减法: 当几个数据相加减时, 它们和或差的有效数字位数, 应以小数点后位数最少的数据为依据, 因小数点后位数最少的数据的绝对误差最大。例:

$0.0121 + 25.64 + 1.05782 = ?$

绝对误差 $\pm 0.0001 \pm 0.01 \pm 0.00001$

在加合的结果中总的绝对误差值取决于 25.64。

$0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$

乘法: 当几个数据相乘除时, 它们的积或商的有效数字位数, 应以有效数字位数最少的数据为依据, 因有效数字位数最少的数据的相对误差最大。

例: $0.0121 + 25.64 + 1.05782 = ?$ 相对误差 $\pm 0.8\% \pm 0.4\% \pm 0.009\%$

结果的相对误差取决于 0.0121, 因它的相对误差最大, 所以 $0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$

④ 分析结果表示的有效数字:

高含量 (大于 10%): 4 位有效数字;

含量在 1% 至 10%: 3 位有效数字;

含量小于 1%: 2 位有效数字。

(3) 可疑数据的取舍 测量得到一组数据, 常发现某一个值明显地比其他测量值大得多或小得多, 对这一可疑值必须找出原因。由于明确的理由, 如操作过失等引起的, 则可舍

去。若不能找到明确的原因,说明它是由偶然因素引起的,这就要用统计学的方法来决定数据的可靠性,在判明它出现的合理性之前,不能轻易舍去。

对于次数少的测量,如 3~10 次,可疑值对平均值的影响较大,国家计量标准推荐,检验一个可疑值以格鲁布斯(Grubbs)检验法为准;一个以上可疑值,以狄克逊(Dixon)检验为准。常见的 Q 检验,其实与狄克逊检验相同。

① 正态分布曲线。分析测定中大多测量数据一般符合正态分布规律,即高斯分布(Gaussian distribution),正态分布的概率密度函数是

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \tag{1.10}$$

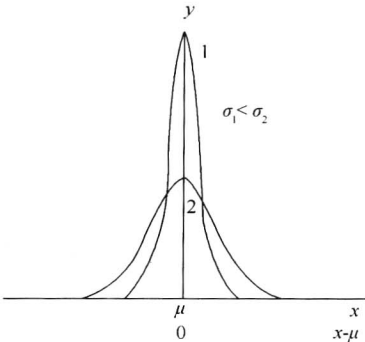


图 1.1 两组精密度不同的测量值的正态分布曲线

式中, y : 概率密度; x : 测量值; μ : 总体平均值,即无限次测定数据的平均值,无系统误差时即为真值,反映测量值分布的集中趋势; σ : 标准偏差,反映测量值分布的分散程度; σ 小,数据集中,曲线瘦高; σ 大,数据分散,曲线矮胖,见图 1.1。

$x - \mu$: 随机误差。若以 $x - \mu$ 为横坐标,则曲线最高点横坐标为 0。这时表示的是随机误差的正态分布曲线。

正态分布曲线规律: $x = \mu$ 时, y 值最大,体现了测量值的集中趋势。大多数测量值集中在算术平均值的附近,算术平均值是最可信赖值,能很好反映测量值的集中趋势。 μ 反映测量值分布集中趋势。曲线以 $x = \mu$ 这一直线为其对称轴,说明正误差和负误差出现的概率相等。

当 x 趋于 $-\infty$ 或 $+\infty$ 时,曲线以 x 轴为渐近线。即小误差出现概率大,大误差出现概率小,出现很大误差概率极小,趋于零。 σ 越大,测量值落在 μ 附近的概率越小。即精密度越差时,测量值的分布就越分散,正态分布曲线也就越平坦。反之, σ 越小,测量值的分散程度就越小,正态分布曲线也就越尖锐。 σ 反映测量值分布分散程度。

标准正态分布曲线横坐标改为 u ,纵坐标为概率密度,此时曲线的形状与 σ 大小无关,不同 σ 的曲线合为一条。正态分布曲线与横坐标 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间所夹的面积,代表所有数据出现概率的总和,其值应为 1,即概率 P 为:随机误差出现的区间,见图 1.2。

② t 分布曲线。正态分布是无限次测量数据的分布规律,而对有限次测量数据则用 t 分布曲线处理,见图 1.3。用 S 代替 σ ,纵坐标仍为概率密度,但横坐标则为统计量 t 。 t 定义为:

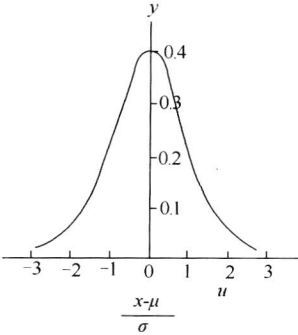


图 1.2 标准正态分布曲线

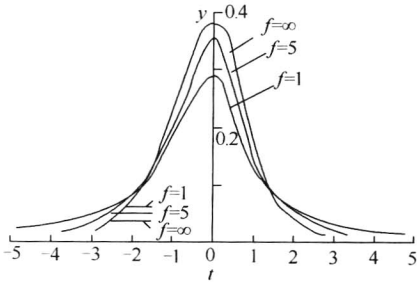


图 1.3 t 分布曲线($f=1, 5, \infty$)

$$t = \frac{x - \mu}{S} \quad (1.11)$$

正态分布横坐标为 u , t 分布横坐标为 t 。

自由度 $f(f = n - 1)$, t 分布曲线与正态分布曲线相似, 只是 t 分布曲线随自由度 f 而改变。当 f 趋近 ∞ 时, t 分布就趋近正态分布。

③ 显著性检验——significancetest:

a. F 检验法: 比较两组数据的方差 S^2 :

$$\text{即 } F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (S_1 > S_2) \quad (1.12)$$

以确定它们的精密度是否有显著性差异的方法。统计量 F 定义为两组数据的方差的比值, 分子为大的方差, 分母为小的方差。两组数据的精密度相差不大, 则 F 值则趋近于 1; 若两者之间存在显著性差异, F 值就较大。在一定的 P (置信度 95%) 及 F 时, F 计算 $> F$ 表, 存在显著性差异, 否则, 不存在显著性差异。

b. t 检验法: 平均值与标准值的比较为了检查分析数据是否存在较大的系统误差, 可对标准试样进行若干次分析, 再利用 t 检验法比较分析结果的平均值与标准试样的标准值之间是否存在显著性差异。进行 t 检验时, 首先按下式计算出 t 值

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (1.13)$$

式中 S_p 称为合并标准差。

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (1.14)$$

若 t 计算 $> t_{\alpha, f}$ 值, 存在显著性差异, 否则不存在显著性差异。通常以 95% 的置信度为检验标准, 即显著性水准为 5%。

④ 异常值(cutlier)的取舍。在实验中得到一组数据, 个别数据离群较远, 这一数据称为异常值、可疑值或极端值。若是过失造成的, 则这一数据必须舍去。否则异常值不能随意取舍, 特别是当测量数据较少时。处理方法有 $4d$ 法、格鲁布斯(Grubbs)法和 Q 检验法。

a. $4d$ 法: 根据正态分布规律, 偏差超过 3σ 的个别测定值的概率小于 0.3%, 故这一测量值通常可以舍去。而 $\delta = 0.80\sigma$, $3\sigma \approx 4\delta$, 即偏差超过 4δ 的个别测定值可以舍去。

用 $4d$ 法判断异常值的取舍时, 首先求出除异常值外的其余数据的平均值和平均偏差 d , 然后将异常值与平均值进行比较, 如绝对差值大于 $4d$, 则将可疑值舍去, 否则保留。

当 $4d$ 法与其他检验法矛盾时, 以其他法则为准。

b. 格鲁布斯(Grubbs)法: 有一组数据, 从小到大排列为: $x_1, x_2, \dots, x_n$ 其中 x_1 或 x_n 可能是异常值。

$$x_n \text{ 为异常值时} \quad T = \frac{x_n - \bar{x}}{S}$$

$$x_1 \text{ 为异常值时} \quad T = \frac{\bar{x} - x_1}{S}$$

选定显著水平 α , 查表 1.2 中 $T_{\alpha, n}$ 值表进行判别