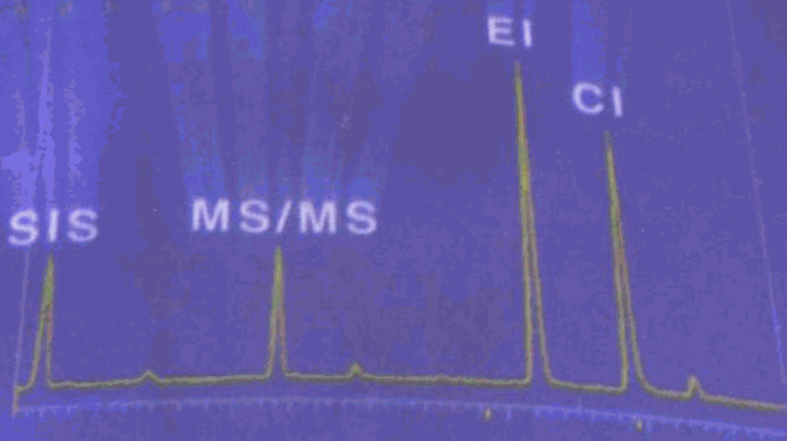


现代仪器分析 原理与技术

主编 王世平 王静 仇厚援



哈尔滨工程大学出版社

前 言

现代仪器分析是一门发展迅速、应用广泛的实用分析技术。这类技术具有快速、灵敏、准确的特点，并以化学和物理学为基础，在结构化学、光化学、化学动力学、生物学和医学等研究工作中起着重要的作用；在食品分析、饲料分析、环境分析、农产品分析、药物分析等学科领域都有很强的实用价值。

根据近年来仪器分析的理论与技术的发展动态，本教材主要编写了光谱分析法、色谱分析法、电磁波谱分析法、电化学分析法等几方面的内容。涉及内容具体有紫外-可见光光谱、红外光谱、原子吸收光谱、发射光谱、荧光光谱、气相色谱、液相色谱、薄层色谱、毛细管电泳、质谱、核磁共振波谱、极谱分析、电位分析等。

本教材力求对相关专业的专业面较宽，采用的框图、表格、公式简明扼要，理论内容深入浅出，应用技术实用性强。各章根据需要融合很多新的技术，如二极管阵列检测技术、分段平面阵列电荷耦合检测技术、中阶梯光栅分光技术、毛细管电泳色谱分析技术等。

为了便于对各种分析方法作总结归纳，本教材在绪论基础上分四篇内容，并以不同分析方法为单元独立成章，每章一般都为概述、基本原理、仪器组成、分析技术和应用范例等部分，并备有思考题，有利于学生自学。

本教材由东北农业大学、华南热带农业大学、浙江大学、华南农业大学、大连水产学院、北京石油化工学院、黑龙江矿业学院等多家单位参加编写。全书篇章分为十六章内容。各章编写人员为绪论：王世平；第一篇第一章：王世平；第二章：王世平、王伊强、孙郁柱、王继红；第三章：王伊强、王世平；第四章：王世平、王伊强、刘桂秋；第五章：王世平、周玉岩、王旭梅；第六章：滕冰；第二篇第七章：王静；第八章：王静、杨军；第九章：王静、王晴、滕冰；第十章：滕冰、刘志强；第十一章：王世平、戴文达；第三篇第十二章：王静；第十三章：庞亚民、王静；第四篇第十四章：仇厚授；第十五章：吴莉宇、贺利民；第十六章：彭黎旭、仇厚授、庞亚民、孙郁柱等，审阅本教材有周国江、王伊强等同志，哈尔滨师范大学徐国林教授、华南农业大学王继英教授、哈尔滨理工大学张学明副教授对各章节都提出了很多中肯意见，在此对他们表示衷心的感谢。

限于编者的水平与经验，书中不足和错误在所难免，恳请读者不吝指正。

作 者

1999年1月于哈尔滨东北农业大学

目 录

绪论	(1)
第一节 分析化学与仪器分析	(1)
第二节 分析仪器的分类	(2)
第三节 分析仪器的的重要组成部分	(3)
第四节 分析仪器的主要性能指标	(7)
思考题	(11)
第一篇 光谱法	(12)
第一章 光谱法导论	(12)
第一节 概述	(12)
第二节 光与物质的作用	(12)
第三节 基本光学单元	(17)
第四节 光吸收定律	(26)
思考题	(33)
第二章 紫外-可见光光谱法	(34)
第一节 紫外-可见光光谱法的特点	(34)
第二节 紫外-可见光吸收光谱	(35)
第三节 紫外-可见分光光度计	(46)
第四节 紫外-可见分光光度法的应用	(55)
思考题	(61)
第三章 红外吸收光谱法	(62)
第一节 红外光谱发展历史及现状	(62)
第二节 红外吸收光谱	(63)
第三节 付里叶变换红外光谱	(65)
第四节 红外分光光度计	(72)
第五节 红外光谱样品制备技术	(75)
第六节 定性分析	(80)
第七节 定量分析	(83)
第八节 计算机图谱检索	(84)
第九节 红外-色谱联机技术	(85)
思考题	(88)
第四章 原子吸收光谱法	(89)
第一节 概述	(89)
第二节 原子吸收光谱法的基本原理	(89)
第三节 原子吸收分光光度计	(91)

第四节	原子吸收分光光度法的定量方法	(98)
第五节	原子吸收分光光度法的干扰及消除方法	(99)
第六节	原子荧光分光光度法简介	(100)
第七节	原子吸收分光光度法样品制备方法简介	(101)
思考题		(102)
第五章	发射光谱法	(103)
第一节	概述	(103)
第二节	发射光谱的激发光源	(104)
第三节	等离子发射光谱仪	(108)
第四节	等离子发射光谱主要工作参数及定量分析法	(111)
第五节	ICP 发射光谱的干扰问题	(112)
第六节	ICP 发射光谱技术和其它分析技术的比较	(113)
第七节	发射光谱法的应用	(114)
思考题		(116)
第六章	荧光光谱法	(117)
第一节	概述	(117)
第二节	荧光光谱法的基本原理	(117)
第三节	荧光分光光度计	(127)
第四节	荧光分析的定性定量方法	(131)
第五节	荧光分析的干扰因素	(132)
第六节	荧光分析法的应用	(136)
思考题		(137)
第二篇	色谱法	(138)
第七章	色谱法导论	(138)
第一节	概述	(138)
第二节	色谱图及重要参数	(141)
第三节	色谱法基本理论	(144)
思考题		(151)
第八章	气相色谱法	(152)
第一节	概述	(152)
第二节	气相色谱仪的基本组成	(152)
第三节	气相色谱的固定相	(155)
第四节	气相色谱检测器	(161)
第五节	气相色谱定性分析	(167)
第六节	气相色谱的定量分析	(169)
第七节	气相色谱的其他分析技术	(174)
第八节	毛细管柱色谱	(175)
第九节	气相色谱法的技术应用	(179)

思考题	(181)
第九章 高效液相色谱法	(182)
第一节 概述	(182)
第二节 高效液相色谱的类型及其分离原理	(183)
第三节 高效液相色谱仪	(187)
第四节 高效液相色谱固定相	(191)
第五节 高效液相色谱流动相	(195)
第六节 色谱系统的选择及应用	(200)
第七节 高效液相色谱与氨基酸分析	(205)
思考题	(211)
第十章 薄层色谱法	(212)
第一节 概述	(212)
第二节 薄层色谱法的基本原理	(212)
第三节 薄层色谱法的基本技术	(213)
第四节 薄层色谱的定性定量方法	(223)
第五节 薄层扫描仪	(228)
第六节 薄层色谱法的应用	(232)
思考题	(233)
第十一章 毛细管电泳	(234)
第一节 概述	(234)
第二节 毛细管电泳基本原理	(235)
第三节 毛细管电泳的检测器	(236)
第四节 毛细管电泳有关技术术语	(237)
第五节 毛细管电泳技术的分类	(238)
第六节 毛细管电泳在生物技术中的应用	(245)
思考题	(246)
第三篇 电磁波谱法	(247)
第十二章 质谱法	(247)
第一节 概述	(247)
第二节 质谱法原理	(247)
第三节 质谱仪	(250)
第四节 质谱分析	(253)
第五节 定性定量分析	(256)
思考题	(256)
第十三章 核磁共振波谱法	(258)
第一节 基本原理	(258)
第二节 核磁共振波谱仪	(259)
第三节 核磁共振波谱的特征性和化学结构	(261)

第四节	^{13}C 核磁共振	(265)
思考题		(270)
第四篇	电化学法	(271)
第十四章	电化学法导论	(271)
第一节	概述	(271)
第二节	电化学分析基础	(271)
第三节	电极的类型	(277)
思考题		(282)
第十五章	离子选择性电极法	(283)
第一节	概述	(283)
第二节	离子选择性电极的膜电位	(284)
第三节	离子选择性电极的类型	(284)
第四节	离子选择性电极的基本特征	(291)
第五节	离子选择性电极的定量方法	(293)
第六节	离子选择性电极分析法的应用	(297)
思考题		(299)
第十六章	极谱分析法	(300)
第一节	概述	(300)
第二节	仪器基本装置和方法简介	(300)
第三节	极谱定量分析原理	(302)
第四节	极谱定性分析原理	(310)
第五节	其他极谱分析技术及方法	(314)
第六节	极谱分析法的应用	(325)
思考题		(327)

绪 论

第一节 分析化学与仪器分析

在以往的工农业生产各领域中,分析化学 (Analytical Chemistry) 中的容量分析法和重量分析法是一种最常用的分析检验手段。随着生产与现代科学技术的发展,分析化学进入以系统论、信息论、控制论及与计算机技术相结合进行分析检测的新阶段,使得人们对分析化学的本质有了新的认识和发现。与其它化学学科相比,分析化学不是直接研究和提供某种有机化合物或无机化合物,而是研究所涉及物质的化学组成和结构。因此说分析化学是研究物质的分离、鉴定与测定原理和方法的一门学科。

根据分析化学的定义范畴、方法及任务,它在一些领域主要研究的发展方向是:

1. 在无机元素的分析技术方面:人们主要是根据经典化学分析理论,利用物质的化学组成和化学性质,通过物理变化及化学反应达到分离鉴定的目的,但检出灵敏度有限。为了提高方法灵敏度和选择性,人们根据火花光源原理,发展了火焰光度计、原子吸收分光光度计、原子荧光光度计、等离子发射光谱仪、X 衍射仪等;利用中子、光子活化分析原理,发展了中子活化仪、同位素示踪仪、同位素闪烁仪等。仪器分析技术的发展,也带动了同位素技术的发展。

2. 在化合物分析技术方面:常量范围内主要以重量法、容量法为主要分析手段,但特异性有限,操作方法繁杂。随着比色技术的发展,人们最初利用比色计可进行痕量范围阴离子测定,并已发展到利用可见分光光度计、极谱仪、离子色谱仪分析内容更多的阴离子化合物,使分析技术更加快速、灵敏、准确和实用。

3. 在痕量有机化学分析技术方面:随着生物技术、食品分析、药物检验等领域的发展,根据分析理论在样品处理技术方面,仅靠萃取、浓缩、沉淀等分离方法还不够,将上述分离技术与薄层色谱仪、气相色谱仪、液相色谱仪及相关仪器相结合,拓宽了这一领域的实用范围。

4. 在微观和表面分析技术方面:随着显微技术的发展,人们不仅要了解物质表面现象,还要对物质内部的组成有更深刻地认识,它是通过某种特定信息手段,如图片、图像、三维成像等反映出来,并对某种化学结构组成进行定性、定量分析。目前通过电子显微镜、电子探针、电子能谱、共聚焦激光显微镜等分析技术使这一领域的研究上升到一个新的阶段。

综上所述,现代科学技术的发展,对分析化学提出了一系列新要求,而当今以信息论、控制论与计算机自动化技术相结合的技术发展日趋成熟。人们对分析化学这一学科本质内容又有了新的认识,使分析化学理论与分析技术的联系更加紧密。

仪器分析 (Instrumental Analysis) 作为一门特殊学科脱颖而出,它在经典的分析化学基础上,利用仪器的分析手段,探索新的分析理论,研究新的分析技术,因此说:利用特殊仪器装置定性、定量分析检测物质的组成、结构及某些物理特性是分析化学最

有利的工具。仪器分析是研究有关物质分析的理论与技术的一门科学。它与化学分析同属分析化学范畴。

实际上，仪器分析是在化学的基础上吸收了物理学、光学、电子学等内容，根据电、热、声、光、磁的性质来进行分析，并依靠特定仪器装置来完成。由于计算机技术的引入，使仪器分析的快速、灵敏、准确等特点更加明显，多种技术的结合与联用使仪器分析应用面更加广泛。

第二节 分析仪器的分类

现代分析仪器的种类十分庞杂，应用原理都不近相同，为了方便区分现有仪器类别，根据仪器的工作原理以及应用范围，可将分析仪器分为以下几类：

1. 电化学分析仪器：根据氧化还原电极电位鉴别样品的阴、阳离子的形态含量和活度。如电位滴定仪、pH计、极谱仪等。
2. 热学式分析仪器：根据热力学平衡原理，测定物质热交换量。如热分析仪等。
3. 磁学式分析仪器：利用原子核在磁场作用下产生共振吸收定性、定量鉴定物质的结构组成。如核磁共振波谱仪。
4. 光学式分析仪器：利用物质对光吸收的选择性和发射光的特殊性分析物质的结构及组成。如紫外-可见分光光度计、荧光光度计、火焰光度计及原子吸收分光光度计等。
5. 射线式分析仪器：根据X射线穿透性的原理，测定物质的结构及组成，如X射线分析仪。
6. 色谱类分析仪器：利用各物质组分在流动相和固定相之间交换、分配、吸附等作用的差异，达到分离鉴定的目的。如薄层色谱仪、气相色谱仪、液相色谱仪等。
7. 电子光学和离子光学式分析仪器：在特定的物理环境中通过对被电离物质荷质比的分析，来鉴定物质的结构组成。如电子探针仪、质谱仪。
8. 物性测定仪器：根据物理特性及方法，检测物质的组成和性质。如温度测定仪、水分测定仪、粘度计、比重仪等。
9. 其它专用型和多用型仪器：利用化学测定方法，通过仪器完成各阶段的测定步骤。如蛋白质含量测定仪、脂肪含量测定仪、流动注射仪。

在明确分析前提下，正确选用某一种分析仪器，必须要掌握分析仪器原理及分析技术的应用。通常各种仪器主要是根据所涉及物质的理化性质，利用对特异光、电信号等响应，通过数据或图谱等形式表达出来。表0-1为不同分析方法信号传递方式及分类。

从分析仪器功能来看，一是为了分析确定物质中的结构与组成；二是利用相关技术对物质中各组成实行分离（如色谱技术）。有的兼有两种功能，对一些复杂的物质分析常需要多种技术相结合，如色谱-质谱联机、色谱-红外联机、毛细管电泳-质谱联机。

表 0-1 分析方法中信号表达及分类

种类	信号表达方式	分析方法种类
化学分析	质量 容量	重量分析法 (离心、沉淀分离) 容量分析法
仪器分析	电位 电导 电流 电量 热焓	电位法 (电位滴定) 电导法 溶出伏安法, 极谱法 库仑法 热焓法, 热导法
	光电子辐射吸收	吸收光谱法(紫外、可见、红外等), 核磁共振波谱法
	辐射发射	发射光谱法(X 射线、紫外、可见、荧光、磷光) 放射性化学法
	辐射散射	浊度法, 拉曼光谱法
	辐射衍射	X 射线衍射法, 电子衍射法
	辐射旋转	偏振法, 旋光色散法
	电场中的荷质比	质谱法
	电场中电荷迁移率	电泳分离法
	两相中的分配比	色谱法(气相、液相、薄层)

本书仅对生物技术、食品分析、环境分析等领域中常用的一些仪器进行介绍, 即光谱分析仪、色谱分析仪与电化学分析仪三大类。我们学习仪器分析时应该把对基本原理的理解与仪器的实际运用两者并重。忽视对仪器的具体使用方法的学习, 显然无法进行实际分析的操作应用, 但如果忽视对仪器基本原理的掌握, 与仪器的应用技术脱离, 则只能得到支离破碎的呆板知识, 也不利于掌握同原理的新型仪器。

仪器分析包括样品前处理与仪器测定两个部分, 这些测定方法就是现代仪器分析方法。

第三节 分析仪器的的重要组成部分

各类分析仪器的作用原理各不相同, 但都是由一些相同的基本部分组成的, 分析流程具有一定规律, 其技术要求也是大致相同的。对一些具体的分析仪器来说, 不一定完全是由这些基本部分组成的, 可能有一些特殊部分。但通过本节介绍, 可以帮助我们在应用某种分析方法之前, 形成一个完整的分析流程的概念, 了解掌握常见仪器的组成结构和通性。

1. 分析流程

当进行某项分析工作时, 首先要明确分析目的, 确立分析技术手段, 制定出相应分析流程。一个完整的分析方法应从取样开始, 包括样品存储方式、样品的前处理、分析测定、分析结果检验、数据处理统计, 以及结果的表达解释等, 如图 0-1。分析的精度决定于分析全过程, 而仪器分析是保证整个分析过程获取分析数据的一个重要步骤。

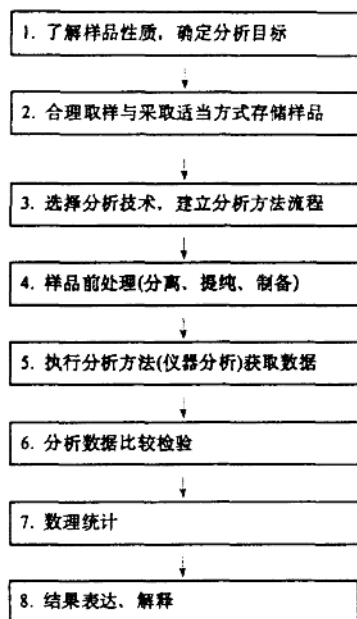


图 0-1 分析流程图

2. 分析仪器基本组成

(1) 取样装置

取样装置的作用是把待分析的样品引入仪器。对于某些仪器来说，取样装置恰恰就是进样器，进样器有手动和自动二种，通常为针筒注射进样器。对于工艺流程用的分析仪器，取样装置就要复杂得多，流程中的样品主要呈气体或液体状态。对于气体样品，取样时必须考虑系统是正压还是负压。

取样装置及抽吸装置的结构是多种多样的，但其结构一般并不复杂，大多采用多孔陶瓷之类的物质，以便对分析的样品进行一次过滤，以减少进入系统的机械杂质，避免堵塞或沾污管道及检测器等。

对于取样系统的要求，首先要能经受工艺过程中的恶劣条件，如高温、高压、腐蚀等，同时要保证不能与样品中的任何成分发生化学反应，以防样品成分改变。因此，必须根据样品的性质及工艺条件来选择制造取样装置的材料。

(2) 预处理系统

仪器分析的任务不应限于静态分析，还应包括工艺流程中的分析检验。预处理系统主要是针对工艺流程分析仪器而讲的，它的任务是将现实过程中取出的样品加以处理，以满足检测系统对样品状态的要求，有时还需进一步除去机械杂质及水蒸气，除去样品中对待测组分有干扰的组分，以保证仪器测量的精度。

预处理系统一般包括冷却器或恒温器，过滤器或净化器，以及保证仪器选择性的某些辅助装置。

(3) 分离装置

“分离”在这里是广义的，在各种能同时分析多种组分的分析仪器里，都有分离装置。它既包括对样品本身各组分的分离，也包括能量的分离，如光学式分析仪器中的分光系统（或称单色器、色散器等），色谱仪中的色谱柱。

对于分离系统的要求，主要是分辨率。对于多组分分析仪器来说，其分辨率的高低主要取决于分离系统，它往往决定该仪器的主要性能。

在分析仪器中安装分离系统，以实现多组分的快速测量，已越来越引起人们的关注。

(4) 检测器及检测系统

检测器是分析仪器的核心部分，根据试样中待分析组分的含量，检测器发出相应的信号，这种信号多数是以电参数输出的。

仪器的主要技术性能，特别是单组分分析仪器，其技术性能主要取决于检测器。例如气相色谱仪虽为多组分分析仪器，但它的主要性能取决于色谱柱和检测器。因此，应充分重视对检测器性能的了解、使用和维护。

(5) 测量系统及信号处理系统

从检测器输出的信号是各式各样的，常见的有电阻的变化、电容的变化、电流的变化、电压的变化、频率的变化、温度的变化和压力的变化等，其中以电参数的变化尤为普遍。测出这些参数的变化，就能间接地确定组分含量的变化，我们就把测量这些变化的线路或装置统称为测量系统。

在分析仪器中，由于上述参数的变化往往是很小的，如电阻变化可以低到 $10^{-5} \Omega$ ，电流的变化可以低到 10^{-10} A ，甚至更低。因此，需将这些变化很小的参数加以适当放大后，再进行测量和显示。此外，由检测器输出的信号经常是非线性的，这样有时就要有加以线性化的信号处理装置。

为了提高显示精度，便于观察和与电子计算机联用，测量系统愈来愈多地采用数字显示。因此，系统中就必须有模数转换装置，以便把测量系统输出的模拟信号转换成数字信号。

在实际使用时，可根据不同情况采用不同信号处理装置。信号处理系统是信号从检测器发出到显示出来这一过程中的中间环节，对它们的要求主要是不失真地将信号输送给显示装置。

(6) 显示装置

把分析结果显示出来的装置称为显示装置。其显示方式通常有两种：模拟显示和数字显示。

模拟显示在过去用得很普遍，它是在刻度盘上由指针模拟信号的变化，连续地指示出测量结果，或同时由记录笔记录信号的变化曲线。模拟显示装置大多采用电流表、电压表或带自动记录的电子电位差计等，其缺点是显示精度不很高，读数误差较大，而且也不太美观。

数字显示是目前正在大力发展中的一种显示方法，它是把信号经过处理后，直接用数字显示其含量数值。

此外，还有一类叫图像显示，其所用的显示元件是感光胶片、显像管等，它们主要用于多组分分析仪器。对于要求快速扫描、快速反应以及集中显示的场合，用显像管（阴极射线管）显示有很大的优越性。

对于显示装置的要求，主要是能精确显示出检测器发出的信号。此外还有一个响应时间的问题，即能及时地显示分析数据。

(7) 补偿装置

补偿装置对于某些分析仪器是必不可少的，否则会降低仪器的精度和可靠程度。补偿装置的作用是消除或降低客观条件或样品的状态对测量结果的影响，其中主要是样品的温度与压力、环境的温度与压力的波动对测量的影响。这类装置大多是在测量系统或信号处理系统中引入一个与上述条件波动成比例的负反馈来实现的。

许多仪器无法直接引入补偿装置，在这种情况下，为了保证仪器的测量精度，不得不使仪器的结构复杂化。很多仪器往往由于补偿不好，而成为仪器精度不高的主要原因。

(8) 保证操作条件的辅助装置

有些仪器如果不能按上述的办法进行补偿时，为了保证测量精度，必须采取相应的措施，附加某些辅助装置，如流体稳压阀、稳流阀、恒温器、稳压电源、电磁隔绝装置等，使操作条件适应测定的需要。当然，用某种特定的仪器进行测量时，这些因素不一定都存在，需根据具体条件确定选用何种辅助装置。

现代分析仪器发展趋势是：

①普及计算机及微型计算机的应用，不断提高自动化程度；②广泛采用新技术，实现多技术联用；③在仪器结构设计方面，主要趋势是采用标准组件式结构，如“积木式”结构的气相色谱仪，即将仪器解体为若干个标准部件，再按各种组合方式组合成不同用途或不同功能的仪器。在电子部件方面的插件可以是一个放大器、一个程序控制器、一个与计算机连接的接口、一个微型计算机或者一个仪器刻度标准装置等等，只要把这类插件插入相应的位置，就可完成所有电路连接。

采用标准组件式结构的好处主要是：便于实现零部件系列化；用户可用不同的标准化组件和插件组合成自己所需要的仪器，并为以后扩大使用范围留有充分余地；仪器的测试、维修、寻找故障等都比较方便。

分析仪器的基本组成可用仪器结构框图表示，如图 0-2。

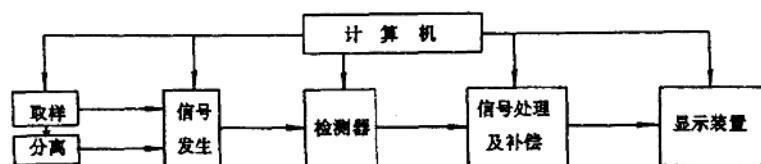


图 0-2 分析仪器结构框图

例如一台酸度计工作流程为：样品液通过电解液中的氢离子活度作为信号源，由玻璃电极和参比电极部分作为检测器，仪器工作时的信号表达及转换方式是电压、电流信

号, 电信号经信号处理器进行放大, 结果表达方式为 pH 值, 结果显示可通过表头、记录仪、打印机、数字显示器等方式。

第四节 分析仪器的主要性能指标

分析仪器的主要性能指标包括灵敏度、精度、重复性、噪音、最小检测量、线性范围、选择性、分辨率以及响应时间。除响应时间是动态性能指标外, 其余的都是静态性能指标。

在分析仪器中, 通常把组分含量的变化转换为其它量(如电量、光学量、温度、压力等)的变化。用转换的物理量来表示, 当然其直观性比用含量来表示要差一些, 但是对反应仪器的性能却比较确切一些。

1. 灵敏度

灵敏度是指输出量(可能是电量或其他物理量)与输入量之比。由于分析仪器的应用原理不同, 灵敏度的表示方式也有所不同。

2. 准确度, 精密度, 精确度

准确度: 实验值和真值之间相符的程度。

精密度: 精密度又称精度, 各实验值彼此之间相符的程度。

重复性: 由一个分析者, 在一个给定的实验室中, 用一套给定的仪器, 在短时期内, 对某物理量进行反复定量测量所得的结果, 我国习惯把重复性称之为室内精密度。

再现性: 由不同实验室的不同分析者和仪器, 共同对一个物理量进行定量测量的结果, 我国习惯称之为空间精密度。

精确度: 应包含准确度和精密度两方面内容, 它们分别对两类不同性质的系统误差和随机误差进行描述, 故只有当系统误差和随机误差都小时才能说精确度高, 也就是说, 精确度描述了对同一测量值作多次重复测量时, 所有测量值对其真值的接近程度和各测量值之间的接近程度。

准确度、精密度和精确度三者的含义, 可用图 0-3 所示打靶的情况来比喻。图中 (a) 表示精密度很高, 即随机误差小, 但是不正, 所有击中点均同样偏离靶心较远, 也就是说有一较大的系统误差, 准确度低; (b) 表示精密度不如 (a), 击中点较分散, 但准确度较 (a) 高, 即系统误差较 (a) 要小; (c) 表示精密度和准确度都高, 随机误差和系统误差均较小, 即精确度高。

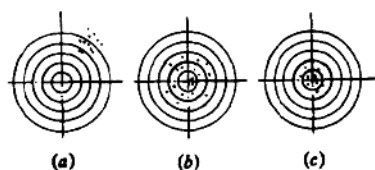


图 0-3 几种误差表现形式

由此可见准确度高, 是建立在精密度基础上的。但精密度高并不说明其准确度也高。只有准确度在一定精度下多次测量的平均值与真值相符的程度越理想, 精确度也就越好。

3. 误差

误差：测量值和真值的差。通常可用绝对误差和相对误差来表示。

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{测量值} - \text{真值}}{\text{真值}} \times 100\%$$

因为测量值可能大于或小于真值，所以无论是绝对误差，还是相对误差都有正、负之分。

偏差：个别测量值和平均值的差。

误差按其性质的不同可分为两类，即系统误差和偶然误差。

系统误差也称偏倚，它总是存在于一系列同样的或相似的测量中，因此它是不能用任何取平均值的办法消除的。系统误差可由分析方法误差、仪器自身误差、试剂误差、操作者误差等因素产生。

偶然误差又称不可测误差，或称随机误差。是由于无法控制的因素所造成的，它的值或大或小，所以单个地看，随机误差是没有规律的。要想消除这样的误差，只有对一个量进行极多次测量，然后将结果进行统计，找出最可能的值，使随机误差在一定限度内不再影响测量的准确度。

为了消除系统误差，提高分析结果准确度，将误差减少到最小，在实际工作中，要按规程正确操作使用仪器并对仪器进行校正；按规程正确进行分析检验工作；进行空白实验；进行对照实验。

4. 噪声，信噪比

噪声是指仪器在没有加入被测物质时，即输入为零时，仪器输出信号的波动或变化。

通常用仪器输出信号与仪器噪声的比值作为相对灵敏度指标来衡量仪器的性能好坏叫信噪比。

噪声的表现形式有：短周期的波动，即指示值以零点为中心作无规则的抖动，如图 0-4 中的记录曲线 1，即通常认为的噪音；长期噪音，也称为“起伏”，其特征是指针沿某一中心作大的往返波动，但中心不变，如图 0-4 中的记录曲线 2；零点漂移，即指针作单方向的慢慢移动，如图 0-4 中的记录曲线 3。

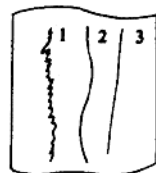


图 0-4 噪声的几种形式

影响噪声的因素是多方面的，有外来干扰，仪器本身元件材料和仪器的灵敏度大小。在外界干扰条件相同时，提高仪器的灵敏度，往往噪音也会成比例增加。因此在调试仪器时，要兼顾这两方面影响因素。

噪音的大小，一般都用相应的物理量或指示记录仪器的指示参数表示。例如，指示记录仪如果是毫伏输入，则噪音以毫伏数表示。

上述三种噪音形式，在仪器的实际工作中，都应力求避免或使其降到最小。

5. 最小检测量

最小检测量或称之为检测极限，它是指仪器能确切反应的最小物质含量。故从其本身的物理意义来看，用“最小检测量”比较直观、明确，而用“检测极限”比较含混，因为“极限”还有上极限和下极限之分，这里明确是下极限。所以，用“检测极限”不易表达清楚。

最小检测量这个指标在食品分析中显得很重要。例如在分析食品中有害物质的含量时，由于某种有害物质的含量往往是很低的，有时可达 $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{g}$ ，这就要求所用的分析仪器能测出其含量，即其最小检测量要足够小，否则仪器就等于没有用。随着科学技术的发展，这类要求愈来愈多，也愈来愈高。

(1) 最小检测量的确定

确定一台仪器的最小检测量，一般是以噪声水平为依据。可用下式表示最小检测量：

$$D = nN / S$$

式中 D 为最小检测量， N 为噪声水平， S 为仪器的灵敏度， n 为安全系数。

噪声水平 N 用记录仪的测量值表示，如记录仪是一个毫伏计，则 N 的单位是毫伏。灵敏度 $S = dy / dC$ ，其中 dy 一般也是以毫伏表示。为了保险起见，将实际测得的噪声水平放大若干倍， n 一般取 $1 \sim 5$ 之间。如在气相色谱仪中，取 $n = 2$ 。

(2) 噪声水平的衡量

当实测记录曲线如图 0-5 所示，即是一条抖动但中心位置不变的线时，可取这些记录线两侧最高峰作平行线，则此平行线间的宽度即为仪器的实测噪音水平。但当某一含量输入后，它引起仪器的输出信号小于噪音，即是记录线上其中一个很小的峰，其大小在记录曲线两平行线之间。这种情况很难分辨它究竟是噪音还是真正的输出信号。这样小的含量所输出的信号被噪音所淹没，是分辨不清的。故规定只有输入的含量所引起仪器的输出信号大于或至少等于噪音水平，才能算为该仪器的最小检测量。

(3) D 与 S 的关系

从公式 $D = nN / S$ 可以看出，灵敏度 S 愈大，在噪音水平相同时，其最小检测量 D 愈小，此性质反映在图 0-6 中。图中 A 和 B 分别为两台仪器的反应曲线， A 代表的灵敏度比 B 代表的灵敏度高。虚线表示两台仪器的噪音水平相同，则 D_A 和 D_B 分别为 A 、 B 的最小检测量，而且 $D_A < D_B$ 。

在调试仪器时要适当处理好灵敏度 S 、噪音水平 N 与最小检测量三者的关系。提高仪器的灵敏度，对降低最小检测量是有利的。但是必须注意，提高灵敏度只有在噪音水平并不增大的情况下才是有效的。然而，往往是在提高灵敏度的同时，噪音水平也成比例地加大。在这种情况下，对降低最小检测量是毫无益处的。所以，降低最小检测量，必须在提高灵敏度的同时抑制噪音。

在此应该指出，当比较仪器的性能时，应取同样的样品进行实测，因不同物质在同一台仪器上其灵敏度不一定相同。故不同的物质在某台仪器上的最小检测量也就不一样。另外灵敏度还常与操作条件有关。

6. 线性范围

线性范围是指输入与输出成比例的输入含量的范围，其表示方法如图 0-7。线性范围就是反应曲线呈直线的那一段所对应的物质含量范围，如图 0-8 中的 C_B-C_A 。超出 A 、 B 两点，反应曲线开始弯曲，就不属于线性范围了。

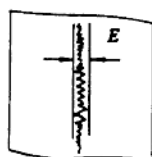


图 0-5 求取最小检测量的噪音图

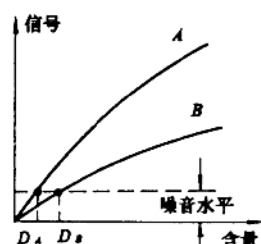


图 0-6 灵敏度对最小检测量的影响

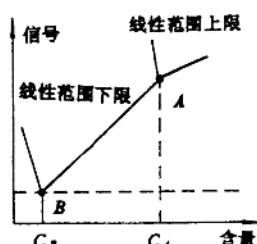


图 0-7 线性范围表示图

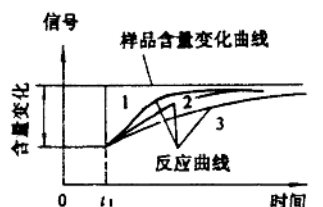


图 0-8 响应时间与样品含量变化关系

7. 响应时间

响应时间是指在样品含量发生变化以后输出信号随着发生变化的快慢程度。在图 0-8 中，横坐标代表时间 t ，纵坐标代表信号。在 t_1 时刻，样品的浓度突然发生变化，仪器的指示就按反应曲线变化。图中曲线 1 表示反应最快，即响应时间最短，其次是曲线 2，反应最慢的是曲线 3。响应时间可根据分析的具体需要选定。

8. 选择性和分辨率

选择性和分辨率是分析仪器特有的一项性能指标，它们都表示一种仪器区分特性相近组分的能力。也就是说，几种组分在某一方面的性能比较相近，而仪器所应用的原理又正是这种特性，选择性和分辨率是指这台仪器是否能将这组分区分开来，并可进行定性、定量分析。

上述八项性能指标是分析仪器的主要性能指标。在实际分析中，这些性能指标对正确选用仪器是非常重要的。但这些性能指标有些在名词上或具体提法上还不很统一。因此，在具体应用时，要注意对这些性能指标的实质理解，并弄清它们间的相互关系以及具体数据求算的根据。

综合地说，选用分析仪器时，最关心的分析仪器性能主要是如下几方面：

- (1) 灵敏度和最小检测量；
- (2) 准确性、精度和重复性；

- (3) 选择性;
- (4) 线性范围。

思 考 题

1. 分析仪器的基本组成有哪些?
2. 仪器分析主要有哪些误差因素?
3. 怎样理解最小检测量概念?
4. 怎样理解化学分析法与仪器分析法?