

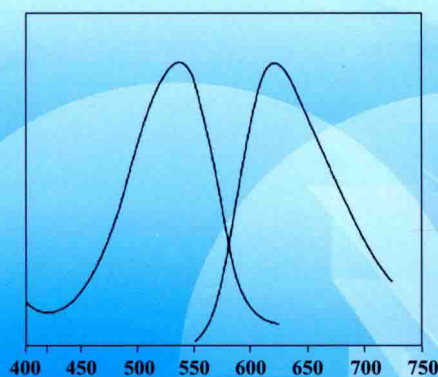
高等学校教材

仪器分析实验

YIQI FENXI SHIYAN

■ 叶美英 主编

■ 程和勇 邱瑾 副主编



化学工业出版社

高 等 学 校 教 材

仪器分析实验

■ 叶美英 主编

■ 程和勇 邱 瑾 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

《仪器分析实验》是在长期教学、科研和教学实践的基础上编写而成的。全书共 6 章, 包括仪器分析实验基础知识、光谱分析实验、电化学分析实验和色谱分析实验, 以及综合实验和设计实验。共编入基本实验 30 个, 综合实验 3 个, 设计实验 6 个。其中设计实验既可在各章实验完成后立即让学生作相应仪器的设计实验, 也可作为一个大综合实验。每个实验均扼要介绍本章实验涉及的基本原理、相关的仪器及使用方法。

《仪器分析实验》可作为高等院校化学、化工、环境、材料、生物、食品等专业的实验教材, 也可供从事分析测试工作的科技人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

仪器分析实验/叶美英主编. —北京: 化学工业出版社, 2016. 8

高等学校教材

ISBN 978-7-122-27426-7

I. ①仪… II. ①叶… III. ①仪器分析-实验-高等学校-教材 IV. ①O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 143262 号

责任编辑: 杜进祥

文字编辑: 向 东

责任校对: 宋 夏

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 9½ 字数 225 千字 2017 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究



前 言

仪器分析是高等院校化学专业的一门基础课。它是采用比较复杂或特殊的仪器设备,研究物质的化学组成、状态和结构的分析测试方法,也是许多其他学科如生物医药、材料科学、环境科学等学科的重要研究手段。随着科学技术的发展和各种先进分析仪器的不断出现,开设的仪器分析实验课程的内容也不断改革、不断丰富、不断更新。通过仪器分析及实验的学习,可以使学生掌握常用仪器分析方法的基本原理和提升应用这些方法解决相应问题的能力,同时掌握一些仪器的基本操作和技能,培养学生实事求是的科学态度和严谨的工作作风。

本书是在我们多年的教学实践经验的基础上,参考其他院校的实验教材编写而成的。主要内容包含实验室安全知识、实验数据处理和样品处理方法等仪器分析实验基础知识;原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法、荧光分析法、电位分析法、电解及库仑分析法、伏安分析法、气相色谱、液相色谱、毛细管电泳、离子色谱等内容的仪器分析实验。本书共有基本实验 30 个,实验内容除了帮助理解分析化学的方法原理外,以实际样品为主要对象,加大了样品的取样、预处理在实验中的比重,以体现本实验课程的应用价值。

分析对象除部分纯样品外,涵盖了食品、药物、环境、材料、生物学等领域实际样品。这些样品包含了气、液、固和生物样品等多种形态。它们的取样和预处理技术是多方面的,包括吸收法的气体采样、样品的微波消解、萃取富集、超声波溶解等。这些训练对学生解决实际问题的能力是十分有益的。

为培养学生分析问题和解决问题的能力,本书将实验分为基本实验、综合实验及设计实验 3 类编写。基本实验是学生的入门实验,是学生学习本课程最基本的内容,重在方法原理和基本操作等方面,叙述得较为细致详尽;综合实验在样品处理和应用方面为学生开阔视野,为进一步开展能力训练提供条件。让学生有更多的思考和综合锻炼的机会;设计实验是对同一复杂样品中的不同类型的组分用所学的仪器分析方法进行测定,设计实验为学生的自主学习提供了更广阔的舞台,仅提供实验内容的背景,完成实验的提示。让学生自己查阅文献、设计实验方案和步骤,完成实验后按论文格式写出实验报告。在实验类型的编排上,通常可以在每类方法的基本实验和综合实验之后安排一个设计实验,使学生在掌握每种方法的基本原理和基本操作的基础上,可以完全独立自主地根据样品类型和分析要求设计实验步骤,完成实验内容。也可作为一个大综合实验,让学生在完成所有基础实验后进行,可以提高学生综合应用所学知识的能力。

为提高学生自主学习的能力,本书在涉及每一种类型的仪器的第一个实验后

都附有仪器的操作说明，并在每个实验中都列出了实验记录表格。使学生可以通过预习实验内容和仪器操作说明，明确仪器操作规程、实验的操作步骤及所需记录及处理的数据，减少学生实验的盲目性。

本书由叶美英主编，程和勇、邱瑾副主编，参加本书编写工作的还有李莉、王园朝等教师。全书由叶美英修改定稿。杭州师范大学材料与化学化工学院分析化学教研室的许多老师都先后参加本实验课程的教学，为本书的编写做出了贡献。已退休的付水玉老师编写的《仪器分析实验讲义》是本书编写的基础，实验员何田老师为本书中各实验的编写和验证做了大量的实验准备工作，王燕青、王娜娜、余碧君、高婷婷、杨晓玲对本书中各实验做了验证和修改工作。在此对参与本书建设的老师和同学谨致衷心地感谢！

限于编者水平，书中不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2016年3月

目 录

第一章 仪器分析实验基础知识

第一节 仪器分析实验的基本要求	1
第二节 实验数据处理	3
第三节 样品预处理方法	10
参考文献	17

第二章 光谱分析实验

实验 1 发射光谱定性和半定量分析	18
实验 2 食物样品中无机盐类元素的光谱定性及半定量分析	25
实验 3 高压微波消解, 火焰原子吸收法测定头发中微量元素	27
实验 4 原子吸收分光光度法测定茯苓中铜的含量	33
实验 5 原子吸收光谱仪的特征浓度和检出限的测定	36
实验 6 双波长分光光度法测定 Cr^{3+} 和 Co^{2+} 混合液的组成	38
实验 7 芳香化合物的紫外吸收光谱	40
实验 8 磷钼蓝分光光度法测定环境水样中的磷	42
实验 9 荧光光度法测定阿司匹林中乙酰水杨酸	44
实验 10 荧光光谱法测定饮料中氨基酸的含量	47
实验 11 荧光光度法测定样品中维生素 B_2 的含量	49
参考文献	52

第三章 电化学分析实验

实验 12 饮料 pH 值的测定	53
实验 13 饮料酸度的测定	57
实验 14 直接电位法测定牙膏中的氟含量	60
实验 15 库仑滴定法测定砷	62

实验 16	环境水样化学耗氧量 (COD) 的测定	65
实验 17	循环伏安法测定电极反应参数	70
实验 18	循环伏安法研究乙酰氨基苯酚的氧化反应机理	72
实验 19	恒电位电解法制备金膜电极	75
实验 20	金膜电极差分脉冲阳极溶出伏安法测定水样中 砷 (Ⅲ)	77
实验 21	植物油中生育酚的伏安行为及其含量测定	78
参考文献		81

第四章 色谱分析实验

实验 22	气相色谱分离系统的评价及定性法定量分析	82
实验 23	气相色谱法测定乙醇中微量水	87
实验 24	室内空气中苯、甲苯、对二甲苯的测定	88
实验 25	阿司匹林的液相色谱检测	91
实验 26	高效液相色谱法测定甲醛的色谱条件考察	93
实验 27	高效液相色谱法测定空气中的甲醛含量	96
实验 28	维生素 E 胶囊中维生素 E 的定量分析 (UV-VIS 法及 HPLC 法)	98
实验 29	毛细管电泳法分析苯系物	101
实验 30	毛细管电泳检测水样中硝酸盐、亚硝酸盐	105
参考文献		107

第五章 综合实验

实验 31	强酸型阳离子交换树脂的制备、交换量测定及其在大米 中痕量镉富集-火焰原子吸收法测定的应用	108
实验 32	铍膜电极差分脉冲溶出伏安法测定土壤中的锌、 铅、镉	113
实验 33	毛细管电泳法测定食盐和紫菜中碘离子和碘酸根含量	116
参考文献		120

第六章 设计实验——苹果汁的组成分析

实验 34	紫外吸收光谱测定苹果汁中的苯甲酸	121
实验 35	苹果汁中氨基态氮的测定方法 (甲醛值法)	122

实验 36 库仑滴定法测定苹果汁中的维生素 C ----- 123

实验 37 苹果汁中 K 离子的测定 ----- 125

实验 38 苹果汁中有机酸的分析 ----- 126

实验 39 苹果汁中有机磷农药残留的测定 ----- 127

附录 设计实验参考讲义

实验 34 紫外吸收光谱测定苹果汁中的苯甲酸 ----- 130

实验 35 苹果汁中氨基态氮的测定方法（甲醛值法） ----- 131

实验 36 库仑滴定法测定苹果汁中的维生素 C ----- 133

实验 37 苹果汁中 K 离子的测定 ----- 135

实验 38 苹果汁中有机酸的分析 ----- 137

实验 39 苹果汁中有机磷农药残留的测定 ----- 139

参考文献 ----- 141



第一章 仪器分析实验基础知识

第一节 仪器分析实验的基本要求

一、仪器分析实验课的任务与要求

仪器分析是一门实践性很强的学科。仪器分析实验课的任务是使学生通过实验加深对仪器分析基本理论的理解,从而掌握近代各种仪器分析、分离方法的基本理论和实验技能。仪器分析实验特别是大型仪器分析实验的操作比较复杂,影响因素比较多,信息量大,需要对大量的实验数据分析和图谱解析来获得有用信息,通过仪器分析实验可以使学生加深对仪器分析各种方法原理的理解,进一步巩固课堂教学效果,培养学生养成严格、认真和实事求是的科学态度,提高观察、分析和解决问题的能力,为学习后继课程和将来从事实际工作打下良好的基础。为了完成上述任务,特提出以下要求。

(一) 实验预习

预习是能否做好实验的基础。所以,学生在实验之前,一定要在听课和复习的基础上,认真阅读有关实验教材,明确本实验的目的、任务、有关原理、分析方法和分析仪器工作的基本原理,仪器主要部件的功能、操作的主要步骤及注意事项,做到心中有数。并写好实验报告中的部分内容,以便实验时及时、准确地进行记录。

预习是做好实验的前提和保证,预习工作可以归纳为看、查、写。

(1) 看——认真阅读实验教材、有关参考书及参考文献、实验视频;做到:

① 明确实验目的,掌握实验原理及相关计算公式;熟悉实验内容、主要操作步骤及数据的处理方法;提出注意事项,合理安排实验时间,使实验有序、高效地进行。

② 观看视频,预习(或复习)仪器的基本操作和使用。

(2) 查——查找手册和有关资料,并列出实验中出现的化合物的性能和物理常数。查询实验思考题涉及的问题。

(3) 写——在看和查的基础上认真写好预习报告。

仪器分析实验预习报告格式如下:

实验××(具体实验名称) 日期 合作者

一、实验目的

参照每个实验每一个具体实验的实验目的。

二、实验原理

参照每个实验每一个具体实验的实验原理,用简练的语言表达清楚。

三、仪器与试剂

写明主要的仪器与试剂。

四、实验步骤

写明简要的实验步骤。

五、数据记录及处理

明确实验需要记录哪些数据,设计数据记录表格。明确实验结果的处理方法,未知样浓度的计算方法等。

六、注意事项

七、思考题

应预先完成思考题。不清楚的问题可在上课时向老师提问。

(二) 实验操作

① 应做到手脑并用。在进行每一步操作时,都要积极思考这一步操作的目的和作用,每人都必须备有实验记录本和报告本,要细心观察实验现象和仔细记录实验条件、实验现象和分析测试的原始数据;学会选择最佳的实验条件;积极思考、勤于动手,培养良好的实验习惯和科学作风。

② 应严格地遵守实验操作规程及注意事项。在使用不熟悉其性能的仪器和试剂之前,应查阅有关书籍(或讲义)或请教指导教师,详细了解仪器的性能。不要随意进行实验,以免损坏仪器、浪费试剂、使实验失败。更不得随意旋转仪器按钮、改变仪器工作参数等。防止损坏仪器或发生安全事故。

③ 自觉遵守实验室规则,保持实验室整洁、安静,使实验台整洁、仪器安置有序,注意节约和安全。实验中如发现仪器工作不正常,应及时报告教师处理。

(三) 实验结束

对实验所得结果和数据,按实际情况及时整理、计算和分析,重视总结实验中的经验教训,认真填写实验记录。写好实验报告后,按时交给指导老师。实验完毕应及时洗涤、清理仪器,切断(或关闭)电源和水阀。

在做记录和写报告时,应注意以下几个问题。

① 实验报告大体包括下列内容:实验名称、实验日期、实验目的、实验原理(简要)、实验主要内容与步骤,测量所得数据(可列表格表示),各种实验现象与注解,计算和分析结果,问题和讨论。其中前五项及记录表格应在实验预习时写好,简要地用文字或化学反应式说明实验涉及的化学反应及原理;简要地画出实验流程图。其余内容则应在实验过程中以及实验结束时写好。写明实验现象。

② 记录和计算必须准确、简明(但必要的数据和现象应记全)、清楚,要使别人也容易看懂。用文字或表格或图形将实验数据表示出来,将实验得到的原始图全部或选取具有代表性的部分附在实验报告上。根据实验要求及计算公式计算出分析结果,并对分析结果进行有关数据和误差处理,尽可能地使记录表格化。

③ 问题讨论包括实验教材上的思考题,结合仪器分析理论教学中的有关知识,对实验现象、产生的误差等进行讨论和分析。

④ 记录本的篇页都应编号,不要随便撕去。严禁在小片纸上记录实验数据和现象。

⑤ 记录和计算若有错误,应划掉重写,不得涂改,绝对不允许私自凑数据。

⑥ 在记录或处理分析数据时，一切数字的准确度都应做到与分析的准确度相适应，即记录或计算到第一位可疑数字为止。

二、仪器分析实验室的安全规则

在仪器分析实验中，经常使用有腐蚀性的易燃、易爆或有毒的化学试剂，大量使用易损的玻璃仪器和某些精密分析仪器，实验过程中也不可避免用电、水等。为确保实验的正常进行和人身及设备安全，必须严格遵守实验室的安全规则。

(1) 实验室内严禁饮食、吸烟，一切化学药品禁止入口，实验完毕须洗手；水、电、气用后应立即关闭；离开实验室时，应仔细检查水、电、气、门、窗是否均已关好。

(2) 了解实验室消防器材的正确使用方法及放置的确切位置，一旦发生意外，能有针对性地扑救。实验过程中，门、窗及换风设备要打开。

(3) 使用电气设备时，应特别细心，切不可用潮湿的手去开启电闸和电器开关。凡是漏电的仪器不可使用，以免触电。

(4) 使用精密分析仪器时，应严格遵守操作规程，仪器使用完毕后，将仪器各部分复原，并关闭电源，拔去插头。

(5) 浓酸、浓碱具有腐蚀性，尤其是浓 H_2SO_4 配制溶液时，应将浓酸缓缓注入水中，不得将水注入酸中，以防止浓酸溅在皮肤和衣服上。使用浓 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 、氨水时，均应在通风橱中操作。

(6) 使用四氯化碳、乙醚、苯、丙酮、三氯甲烷等有机溶剂时，一定要远离火源和热源。使用完毕后，将试剂瓶塞好，放在阴凉（通风）处保存。低沸点的有机溶剂不能直接在火焰上或热源上加热，而应在水浴上加热。

(7) 热、浓的高氯酸遇有机物常易发生爆炸，汞盐、砷化物、氰化物等剧毒物品使用时应特别小心。

(8) 储备试剂、试液的瓶上应贴有标签，严禁非标签上的试剂装入试剂瓶。自试剂瓶中取用试剂后，应立即盖好试剂瓶盖。决不可将已取出的试剂或试液倒回试剂瓶中。

(9) 将温度计或玻璃管插入胶皮管或胶皮塞前，用水或甘油润滑，并用毛巾包好再插，两手不要分得太开，以免折断划伤手。

(10) 加热或进行反应时，人不得离开。

(11) 保持水槽清洁，禁止将固体物、玻璃碎片等扔入水槽，以免造成下水道堵塞。

(12) 发生事故时，要保持冷静，针对不同的情况采取相应的应急措施，防止事故扩大。

(13) 仪器使用完毕，必须在《仪器使用记录本》上填写有关内容，责任老师检查仪器完好后方可离去。

第二节 实验数据处理

化学实验中的误差分析及数据处理研究，是培养具有一定化学基础知识和操作技能的复合型人才的需要。化学实验中误差分析及数据的处理包括对实验现象的观察、实验数据的记录、实验中出现误差的分析及表示方式等。对实验数据的分析和研究，可以激发学生的探究兴趣，从而发现新情况、解决新问题，更好地适应社会的要求。

由于分析测试过程的复杂性与影响因素较多，而各因素的影响又难以完全控制，再完善的实验原理，性能再好的仪器和药品，再正确的实验操作方法等，其实验结果都不可避免地存在误差。从测定误差的角度考虑，测定值是一个以概率取值的随机变量，不可避免地受到随机误差和系统误差的影响，使得测量值具有统计波动性。因此需要采用科学的方法去分析和处理这些测试数据，发现其中的统计规律性，进而得出符合客观实际的科学结论。

一、分析结果的表示方法

① 在分析测定过程中，由于误差是不可避免存在的，因此要在同一实验条件下对相同样品测定多次，通常 3~5 次以上。因此常用数次测定结果的平均值表示测定结果。统计学证明，在一组平行测定值中，平均值是最可信赖的值，它反映了该组数据的集中趋势。

② 一组平行测定结果相互接近的程度称为精密度，反映了测定值的再现性。它是人们衡量测定结果的重要因素。在数理统计中，一般采用标准偏差 (s) 来衡量数据的精密度。

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \tag{1-1}$$

③ 在无真实值的情况下，需要在测量值附近估计出真实值可能存在的范围以及这一范围估计正确与否的概率，由此引出置信区间与置信度的问题。置信区间是在一定置信度下，以测定结果为中心的、包括总体平均值 μ 在内的可靠性范围。置信度 P 是测定值在置信区间内出现的概率（也称置信概率、置信水平、可信度）。一般分析化学选 90% 或 95%。则平均值的置信区间可表示为：

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \tag{1-2}$$

式中， s 为标准偏差； n 为测定次数； t 为在选定的某一置信度下的概率系数，可根据测定次数 n 和置信度由表 1-1 查得。置信区间越小， $\bar{x}$ 和 μ 越接近，平均值的可靠性就越大。测定次数越多、精密度越高、 s 越小，置信区间越小。分析测试的目的是要获得测定量真值的近似值及估计近似的程度，因此应按式(1-2) 报告测定量值。

④ 在对数据进行处理和报告分析测试结果时，必须遵守有效数字的修约规则。在分析测试数据时，记录的数据与表示结果的数值所具有的精确度应与所使用的测量仪器和工具的精确度相一致。对测试数据的尾数进行取舍时，应采用“四舍六入五成双”的修约规则。

表 1-1 t 值表

t 值 测定次数 n	置信度(P)		
	90 %	95 %	99 %
2	6. 314	12. 706	63. 657
3	2. 920	4. 303	9. 925
4	2. 353	3. 182	5. 841
5	2. 132	2. 776	4. 604
6	2. 015	2. 571	4. 032
7	1. 943	2. 447	3. 707
8	1. 895	2. 365	3. 500
9	1. 860	2. 306	3. 355

二、分析数据可靠性检验

(一) 异常值的判断与处理

在一组测量值中,有时个别的测量值比其余的测量值明显地偏大或偏小,称为离群值(可疑值)。对可疑值的取舍实质是区分可疑值与其他测量值之间的差异到底是由过失还是由随机误差引起的。在原因不明的情况下,必须按照一定的统计方法进行检验,然后再作出判断。检验同一组测量值中的异常值,常用的方法有格鲁布斯(Grubbs)检验法和Q值检验法。

1. G 检验法

基本步骤:

- (1) 由小到大排列数据: $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$;
- (2) 求出平均值 $\bar{x}$ 及标准偏差 s ;
- (3) 求出可疑值的 $G_{\text{计}}$:

$$G_{\text{计}} = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad \text{或} \quad G_{\text{计}} = \frac{x_n - \bar{x}}{s}$$

- (4) 根据测定次数和指定的置信度,查表得 $G_{\text{表}}$ 值(表 1-2);

表 1-2 G 值表

测定次数 n	G 值	置信度(P)		
		95%	97.5%	99%
3		1.15	1.15	1.15
4		1.46	1.48	1.49
5		1.67	1.71	1.75
6		1.82	1.89	1.94
7		1.94	2.02	2.10
8		2.03	2.13	2.22
9		2.11	2.21	2.32
10		2.18	2.29	2.41
11		2.23	2.36	2.48

- (5) $G_{\text{计}} > G_{\text{表}}$, 弃去可疑值, 反之保留。

2. Q 值检验法 (适于测定次数 3~10 次)

基本步骤:

- (1) 由小到大排列数据: $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$;
- (2) 求出极差: $x_n - x_1$;
- (3) 求出可疑值的 $Q_{\text{计}}$:

$$Q_{\text{计}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad \text{或} \quad Q_{\text{计}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

- (4) 根据测定次数和指定的置信度,查表得 Q 值(表 1-3);

表 1-3 Q 值表

测定次数 n	Q 值	置信度(P)		
		90%	95%	99%
3		0.94	0.98	0.99
4		0.76	0.85	0.93
5		0.64	0.73	0.82

续表

测定次数 n	Q 值	置信度(P)		
		90%	95%	99%
6		0.56	0.64	0.74
7		0.51	0.59	0.68
8		0.47	0.54	0.63
9		0.44	0.51	0.60
10		0.41	0.48	0.57
11		0.52	0.58	0.68

(5) $Q_{\text{计}} > Q_{\text{表}}$ ，弃去可疑值，反之保留。

(二) 准确度的检验和评定方法

为了检验一个分析方法是否可靠，有没有系统误差，是否有足够的准确度，常用以下 3 种方法：标准物质检查法；标准方法对比检查法；加标回收评估法。

1. 标准物质检查法

用标准物质检查系统误差，使测定结果与标准物质的标准量值相联系，从而使测定结果具有溯源性。因此用标准物质检查系统误差是最可靠的。具体做法是：在测定试样时，同时在相同条件下、相同分析过程下测定标准物质，如果测定标准物质的值在一定置信度下与标准物质的标准量值相符，说明测定方法和测定过程不存在系统误差，测定结果是可靠的。相反，如果测得标准物质的量值在一定置信度下与标准物质的标准量值有显著性差异，表明测定方法或测定过程或两者同时存在系统误差。

2. 标准方法对比检查法

用标准方法检查系统误差的具体做法是：用标准分析方法和现场分析方法同时测定同一试样，比较两种分析方法的测定结果。如果量值的测定结果在一定置信度水平没有显著性差异，说明现场测定方法不存在系统误差，测定结果是可靠的。两种方法的测定结果在一定置信度水平有没有显著性差异，可用 t 检验法进行检验。首先要求这两种方法的测定结果的精密度一致，为此可采用 F 检验法进行判断。 F 检验又称方差比检验：

$$F = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2} \tag{1-3}$$

式中， $s_{\text{大}}$ 和 $s_{\text{小}}$ 分别代表两组数据中标准偏差大的数值和小的数值，若 $F_{\text{计算}} < F_{\text{表}}$ （见表 1-4），再继续用 t 检验判断两种方法的测定结果是否有显著性差异。若 $F_{\text{计算}} > F_{\text{表}}$ ，则不

表 1-4 F 值表 ($P=0.95$)

$f_{s_{\text{大}}}$ \ $f_{s_{\text{小}}}$	2	3	4	5	6	7	8	9
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.36	19.37	19.38
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.88	8.84	8.81
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.78
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18

能用此法进行判断。按式(1-4) 计算 t 值。若 $t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$, 则现场分析方法测定值 $\bar{x}$ 与标准方法测定值 μ 之间的差异可认为是随机误差引起的正常差异。若 $t_{\text{计算}} \leq t_{\text{表}}$, 则 $\bar{x}$ 与 μ 之间的差异可认为是随机误差引起的正常差异。 $t_{\text{表}}$ 值见表 1-1。

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} \quad (1-4)$$

3. 加标回收评估法

这是当今普遍采用的一种检查系统误差的方法。如果存在的系统误差是比例系统误差, 测定误差随被测物质的量而改变, 进行加标回收实验, 通过计算回收率来评估系统误差是可行的。

回收试验是在测定试样某组分含量 (x_1) 的基础上, 加入已知量的该组分 (x_2), 再次测定其组分含量 (x_3)。由回收试验所得数据可以计算出回收率, 见式(1-5)。

$$\text{回收率} = \frac{x_3 - x_1}{x_2} \times 100\% \quad (1-5)$$

由回收率的高低来判断有无系统误差的存在。对常量组分回收率要求高, 一般为 99% 以上, 对微量组分回收率要求在 95%~110%。

三、评价分析方法和分析结果的基本指标

一个好的分析方法应具有良好的检测能力, 易获得可靠的测定结果, 有广泛的适用性。因此, 在评价分析方法时, 应给出方法的检出限、灵敏度、校正曲线的线性范围、抗干扰能力等特征参数。

(一) 检出限和灵敏度

灵敏度 (S) 是低浓度区域校正曲线的斜率, 表示被测组分的量或浓度改变一个单位时分析信号的变化量。

$$S = \frac{dA}{dc}$$

式中, $\frac{dA}{dc}$ 为校准曲线的斜率。

检出限是指产生一个能够确证在试样中存在某元素的分析信号所需的该元素的最小量或最小浓度。在测定误差遵从正态分布的条件下, 指能以 99.7% 的置信度检出的元素的最低浓度或最小检出量。可测量的最小检测信号为空白溶液多次测量平均值与 3 倍空白溶液测量的标准偏差 σ 之和, 它所对应的被测元素的量或浓度即为最小检出量 q_L 和最小检出浓度 c_L 即为检出限。

$$S = \frac{dA}{dc} = \frac{A_L - \bar{A}_{\text{空白}}}{c_L} = \frac{3\sigma}{c_L} \quad (1-6)$$

$$c_L = D_c = \frac{3\sigma}{S_{\text{相对}}} \quad (1-7)$$

$$q_L = \frac{3\sigma}{S_{\text{绝对}}}$$

灵敏度受元素本身性质及仪器性能影响, 提高灵敏度, 可降低检出限, 但噪声也会增

大。检出限与噪声有关，并明确指出测定的可靠程度，更能反映仪器的工作性能。检出限的内涵是只有高出检出限的浓度才能被正确检出。降低噪声，提高测定精密度是改善检出限的有效途径。

(二) 定量限

定量限亦称测定限 (c_m)，是指定量分析方法实际可能测定的某组分下限。它不仅与测定的噪声有关，而且也受到空白值（背景）绝对水平的限制。

$$c_m = \frac{A_l - A_b}{s} = \frac{(k-1)A_b}{s} \quad (1-8)$$

式中， A_b 为空白值； A_l 为分析信号； $k = A_l/A_b$ 。

(三) 精密度

精密度是指在确定条件下，平行测定多次，所得结果之间的一致程度。精密度的大小常用标准偏差表示 [见式(1-1)]。

(四) 线性范围

一个分析方法的适用性，包括含量或浓度适用范围和对不同类型样品的适用性。含量和浓度适用性用校正曲线的线性范围来衡量，线性范围越宽越好。

四、定量分析方法

在目前国内使用的仪器分析教材中，当介绍每一种仪器分析方法的应用时，均要涉及它的定量分析方法。与经典的化学分析不同，除少数仪器方法（如：库仑分析，电重法，热分析法等）外，一般都需要有与待测物质相同的标准样品，并以如下关系式为基础进行定量分析。

$$R = f(c) \quad (1-9)$$

式中， R 为测得的净响应信号（扣除背景的读数）； c 为物质的浓度（或含量）。当 $f(c)$ 为线性函数时，式(1-9) 可以写成：

$$R = K_1 c \quad (1-10)$$

当 $f(c)$ 为非线性函数时，式(1-9) 可以写成：

$$R = A + K_2 B \quad (1-11)$$

式中， B 为浓度的非线性函数。

式(1-10)、式(1-11) 中的常数 K_1 、 K_2 和 A 与选用的仪器、样品的物理化学性质以及基体组成等因素有关。

一般来说，最常用的定量方法有三种：工作曲线法、标准加入法、内标法。在选择定量方法时，必须考虑仪器方法、仪器的响应、样品基质中存在的干扰；被分析样品中的样品数等诸因素的影响，才能得到准确度高的分析数据。

(一) 工作曲线法

工作曲线法又称为外标法。它是根据式(1-10) 或式(1-11)，配制一系列已知浓度的标准样品，测得每一浓度对应的净响应 R 后，以 R 对浓度 c 或 B 作图得到如图 1-1 和图 1-2 所示的工作曲线。然后在相同的条件下，测定样品的净响应值 R 。对于有线性响应的仪器方法

(如原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法等),从图 1-1 中找到 R 对应的 c ,即可得到样品的浓度。对于有非线性响应的分析方法如电位法,从图 1-2 中找到与样品浓度有函数关系的 B 以后,通过计算求得样品的浓度。显然,工作曲线法实际上是利用标准样品测得式(1-10)或式(1-11)中的常数后,又用该式来确定样品的浓度。外标法适用范围广,是仪器分析中最基本的定量方法。

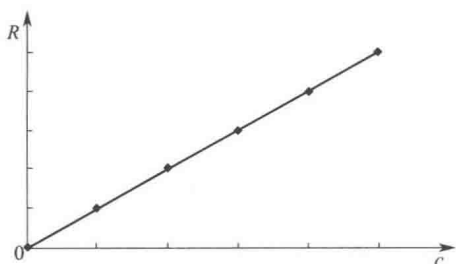


图 1-1 $R=K_1c$ 时的工作曲线

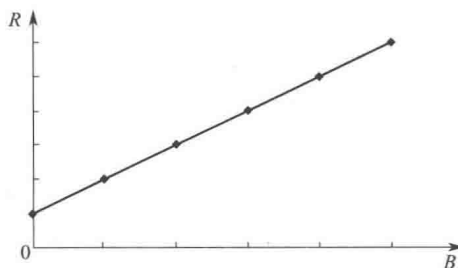


图 1-2 $R=A+K_2B$ 时的工作曲线

在采用外标法时,样品的浓度或含量范围应在工作曲线的线性范围内。为了提高测定的准确度,绘制工作曲线的条件应与测定样品的条件尽量保持一致,否则不宜用此法。

(二) 标准加入法

标准加入法又称为添加法和增量法。为了减小样品中基体效应带来的影响,不仅标准样品的浓度应与样品浓度相近,而且在基体组成上应尽量与样品相似。例如:用光度法测定钛(IV)时,是用 Ti^{4+} 与 H_2O_2 在一定浓度的 H_2SO_4 介质中生成黄色配合物 $TiO(H_2O_2)^{2+}$ 的显色反应。当试样中有 Fe^{3+} 干扰时,可用 H_3PO_4 掩蔽。但加入 H_3PO_4 后,会降低钛配合物的吸光度。为此,可在试液和标准溶液中分别加入同量的 H_3PO_4 ,以减小基体效应的影响。

但是当测定矿物、土壤、植物等样品时,制备与样品相似的基体物是极其困难的,甚至是不可能的。因此常采用标准加入法来减小或消除基体效应的影响。

总的来说,标准加入法是将已知量的标准样品加入到一定量的待测样品中后,测得样品量和标准样品量的总响应值(或其函数)后,进行定量分析。标准样品加入到待测样品中的方法主要有两种方式:第一种方式是在数个等量的样品中分别加入成比例量的标准样品,然后稀释到一定体积。根据测得的净响应值 R ,绘制 R (或其函数)- c (或添加量)曲线。用外推法即可求出稀释后样品中待测物的浓度(或含量),如图 1-3 所示。若已证实上述方法得到的校正曲线是一直线,则在分析其他样品时,只需测定一份加入了标准样品的试液和未加入标准样品的试液,测得其对应的响应值 R_T 和 R_x 后,代入

$$c_x = c_s R_x / (R_T - R_x) \quad (1-12)$$

可求得 c_x 。

当样品的基体效应复杂,如黏度、表面张力、火焰的影响和样品溶液的其他物理和化学性质不能在标准溶液中精确重现时,宜采用本法进行定量分析。第二种方式是在把大浓度、小体积的标准样品逐次加入到一份待测试液的过程中,分别测定其对应的净响应值。与第一种方式一样,可以多次加入标准样品以绘制工作曲线,也可只加入一次,然后再仿照式(1-12)的推导过程,用得到的相应关系式进行计算。显然,多次加入的方法可提高精度。当试样量