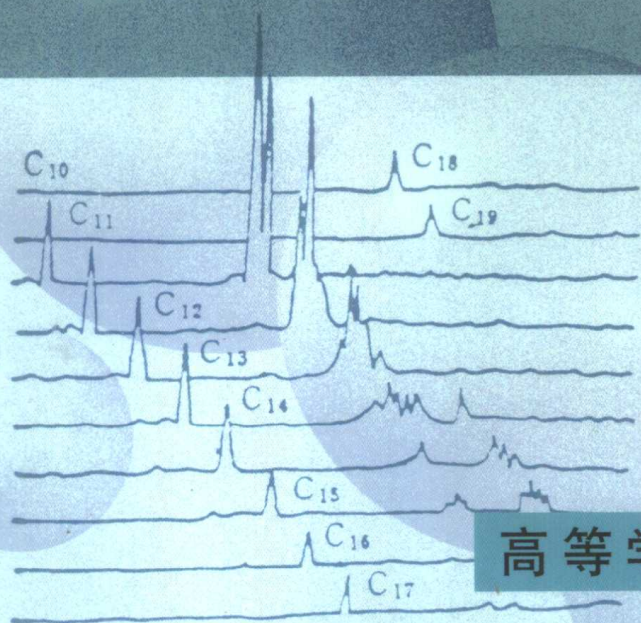
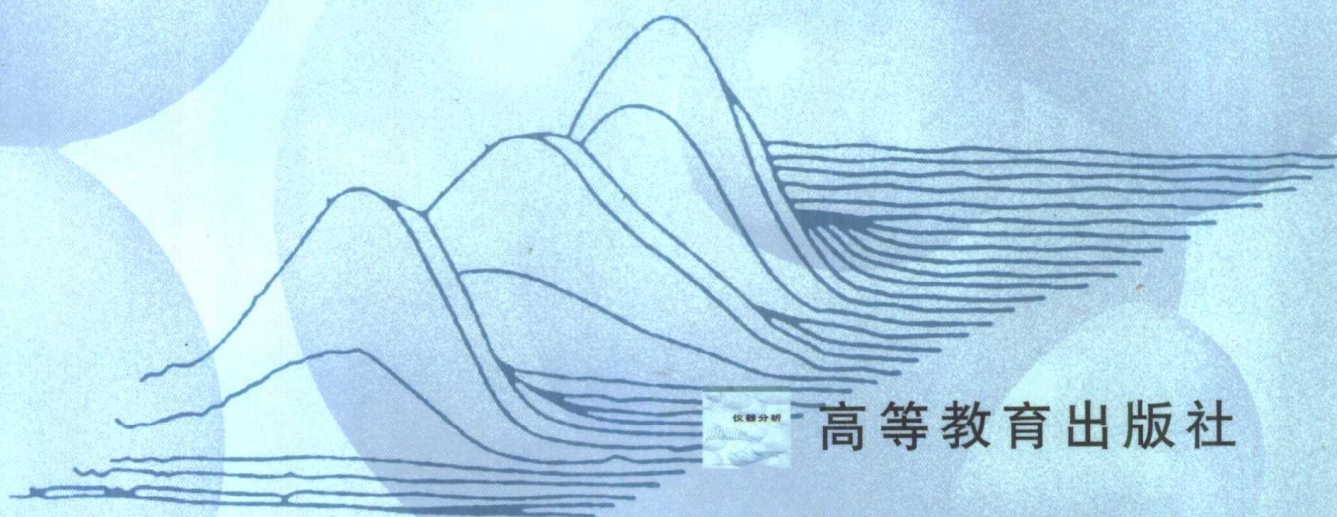
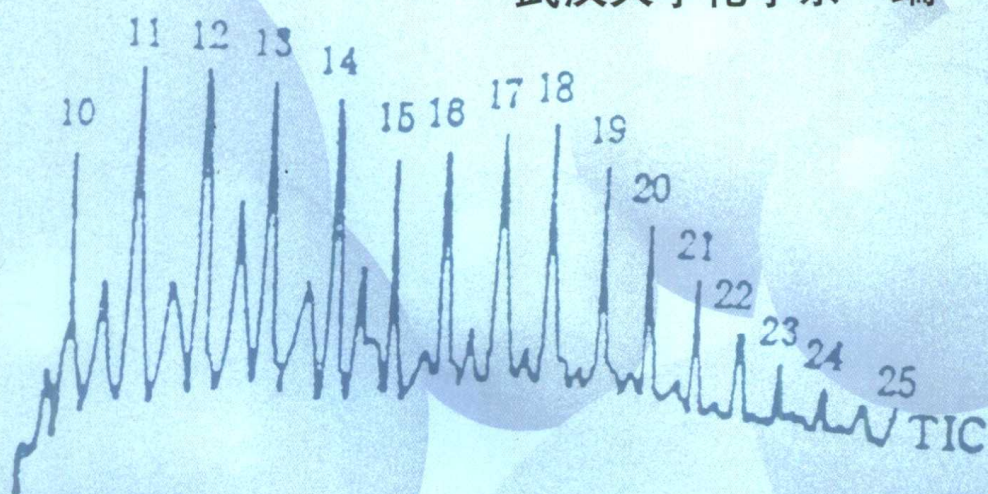




高等学校教材

仪器分析

武汉大学化学系 编



高等教育出版社

高等学校教材

仪器分析

武汉大学化学系 编

高等教育出版社

内容提要

本书是教育部“九五”规划教材,是普通高等教育“九五”国家级重点教材。本书基本上是参照 1996 年修订的综合大学化学专业仪器分析教学大纲编写的,考虑到学科的发展及各校教学的需要,内容有适度的扩展。全书分光谱学分析方法、电分析化学方法、分离方法及其他技术等 4 篇,介绍了各种仪器分析方法的基本原理、仪器的基本结构及其应用。本书注意归纳各种方法的原理、提取其共性、突出其内在联系,以提高教学效果。

本书可作为综合性大学化学系仪器分析课程的教材,也可供高等师范院校和工科院校的有关系科参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/武汉大学化学系编. —北京:高等教育出版社,2001

高等学校教材

ISBN 7-04-009486-X

I. 仪… II. 武… III. 仪器分析—高等学校—教材
IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 01147 号

仪器分析

武汉大学化学系 编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

电 话 010-64054588

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

邮政编码 100009

传 真 010-64014048

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 中国青年出版社印刷厂

开 本 787×1092 1/16

印 张 29.25

字 数 700 000

版 次 2001 年 6 月第 1 版

印 次 2001 年 6 月第 1 次印刷

定 价 24.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

仪器分析包括两大部分内容,即基于测定被分析物质的化学和物理性质对无机、有机和生物物质进行定性和定量分析的各种方法;对复杂的混合物质进行定性和定量分析前采用的高效分离技术。仪器分析是化学系基础课程之一。通过本课程的教学,使学生基本掌握常用仪器分析方法及其原理,并初步具有应用这些方法解决相应问题的能力。

仪器分析中的各种方法和技术,与现代科学技术的发展互相渗透、互相促进,特别是伴随着微电子学和计算机科学的迅速发展,现在仪器分析已经成为分析化学的主要组成部分。

本书基本上是参照高等学校化学教学指导委员会无机化学与分析化学教学指导组 1996 年修订的综合大学化学专业仪器分析教学大纲修订稿进行编写的。考虑学科发展的需要,保持课程体系的完整性及适应各校不同的教学要求,本书在内容的深度和广度上均较教学大纲有适度扩宽。在教材编写中,我们以介绍各类方法的基本原理、仪器的基本结构及其应用为主线,使学生能较全面地掌握仪器分析这一领域的基础知识和基本内容;注意归纳方法原理等有关内容,抽提共性,突出内在联系,以减少内容的零乱和庞杂;在介绍仪器分析方法的新进展时,既反映了本学科当前的新发展,又兼顾了我国现有的实际情况,以利于学生更好地掌握仪器分析这门课程的内容。

本书由赵文宽主编。参加本书编写的有赵文宽(第 1 至 5、8、10 至 13、20 至 23 章),贺飞(第 6、7、14、24 和 25 章),方程、周性尧(第 15 至 18 章)等。

限于编者水平,本书可能存在缺点和错误,请读者批评指正。

编 者

2000 年 5 月

于武汉大学

责任编辑	耿承延
封面设计	王凌波
责任绘图	李维平
版式设计	周顺银
责任校对	俞声佳
责任印制	韩 刚

目 录

第1章 绪论..... 1	§1-4 仪器的主要性能指标..... 5
§1-1 分析化学中的仪器方法..... 1	§1-5 仪器分析方法的校正..... 7
§1-2 仪器分析方法..... 2	本书主要参考资料..... 9
§1-3 分析仪器..... 4	习题..... 9

I 篇 光谱学分析方法

第2章 光谱分析法导论..... 11	§6-1 基本原理..... 82
§2-1 电磁辐射的波动性..... 11	§6-2 质谱仪..... 82
§2-2 辐射的量子力学性质..... 14	§6-3 电感耦合等离子体质谱法..... 88
§2-3 光学分析仪器..... 19	参考资料..... 92
参考资料..... 36	习题..... 92
习题..... 36	第7章 X射线光谱法..... 93
I - I 原子光谱..... 38	§7-1 基本原理..... 93
第3章 光学原子光谱法基础..... 38	§7-2 仪器基本结构..... 98
§3-1 光学原子光谱..... 38	§7-3 X射线荧光法..... 104
§3-2 元素光谱化学性质的规律性..... 44	§7-4 X射线吸收法..... 108
§3-3 原子化的方法及试样的引入..... 46	§7-5 X射线衍射法..... 108
参考资料..... 49	参考资料..... 111
习题..... 49	习题..... 112
第4章 原子吸收和原子荧光光谱法..... 51	I - II 分子光谱..... 113
§4-1 试样原子化技术..... 51	第8章 紫外-可见分子吸收光谱法..... 113
§4-2 原子吸收光谱仪..... 56	§8-1 光吸收定律..... 113
§4-3 原子吸收分析中的干扰效应及抑制方法..... 58	§8-2 紫外及可见分光光度计..... 115
§4-4 原子吸收分析的实验技术..... 62	§8-3 化合物电子光谱的产生..... 118
§4-5 原子荧光光谱法..... 65	§8-4 紫外-可见分子吸收光谱法的应用..... 124
参考资料..... 66	参考资料..... 132
习题..... 66	习题..... 132
第5章 原子发射光谱法..... 68	第9章 分子发光——荧光、磷光和化学发光..... 135
§5-1 等离子体、电弧和火花光源..... 68	§9-1 荧光和磷光光谱法..... 135
§5-2 摄谱法..... 72	§9-2 化学发光..... 145
§5-3 光电光谱法..... 78	参考资料..... 149
参考资料..... 80	
习题..... 80	
第6章 原子质谱法..... 82	

习题	149	§ 12-6 核磁共振谱的应用	201
第 10 章 红外吸收光谱法	151	§ 12-7 其它核磁共振谱	204
§ 10-1 引言	151	参考资料	206
§ 10-2 基本原理	152	习题	207
§ 10-3 基团频率和特征吸收峰	156	第 13 章 分子质谱法	211
§ 10-4 红外光谱仪	161	§ 13-1 质谱仪	211
§ 10-5 试样的制备	165	§ 13-2 质谱图和质谱表	220
§ 10-6 红外吸收光谱法的应用	166	§ 13-3 有机化合物的断裂方式及断裂 图像	223
参考资料	169	§ 13-4 分子质谱法的应用	228
习题	170	§ 13-5 紫外、红外、核磁、质谱在有机 化合物剖析中的应用示例	234
第 11 章 激光拉曼光谱法	173	参考资料	242
§ 11-1 基本原理	173	习题	242
§ 11-2 拉曼光谱的仪器装置	177	第 14 章 表面分析方法	246
§ 11-3 拉曼光谱法的应用	180	§ 14-1 概述	246
§ 11-4 其它类型的拉曼光谱法	181	§ 14-2 电子能谱法	247
参考资料	182	§ 14-3 二次离子质谱法	259
习题	182	§ 14-4 电子显微镜和电子探针	261
第 12 章 核磁共振波谱法	184	§ 14-5 扫描隧道显微镜和原子力 显微镜	263
§ 12-1 基本原理	184	参考资料	266
§ 12-2 核磁共振波谱仪和试样的制备	187	习题	266
§ 12-3 化学位移和核磁共振谱	190		
§ 12-4 简单自旋偶合和自旋分裂	196		
§ 12-5 复杂图谱的简化方法	199		

II 篇 电分析化学方法

第 15 章 电分析化学导论	267	习题	296
§ 15-1 基本术语和概念	267	第 17 章 伏安法和极谱法	299
§ 15-2 电分析化学方法分类及特点	272	§ 17-1 物质的传递与扩散控制过程	299
参考资料	274	§ 17-2 扩散电流理论	300
习题	274	§ 17-3 直流极谱法	303
第 16 章 电位分析法	277	§ 17-4 极谱波的类型及其方程式	308
§ 16-1 金属基指示电极	277	§ 17-5 单扫描极谱法	311
§ 16-2 膜电位与离子选择电极	279	§ 17-6 直流循环伏安法	313
§ 16-3 离子选择电极的类型及响应机 理	281	§ 17-7 脉冲技术	317
§ 16-4 离子选择电极的性能参数	288	§ 17-8 溶出方法	320
§ 16-5 定量分析方法	289	§ 17-9 旋转环盘电极、微电极和修饰 电极	323
§ 16-6 离子选择电极的特点及应用	294	参考资料	325
§ 16-7 电位滴定	294	习题	325
参考资料	295	第 18 章 电解和库仑分析法	330

§ 18-1 电解分析的基本原理	330	§ 18-4 滴定终点的确定	340
§ 18-2 电解分析方法及其应用	334	参考资料	345
§ 18-3 库仑分析法	336	习题	345

Ⅲ篇 分离方法

第 19 章 色谱法分离原理	348	§ 21-1 液相色谱的柱效	385
§ 19-1 概述	348	§ 21-2 高效液相色谱仪	387
§ 19-2 线性洗脱色谱及有关术语	349	§ 21-3 分配色谱	390
§ 19-3 色谱法基本理论	353	§ 21-4 液固色谱	396
§ 19-4 分离度	358	§ 21-5 离子交换色谱和离子色谱	399
§ 19-5 定性和定量分析	359	§ 21-6 尺寸排斥色谱	404
参考资料	362	参考资料	406
习题	362	习题	406
第 20 章 气相色谱法	365	第 22 章 分离分析中的新技术	408
§ 20-1 气相色谱仪	365	§ 22-1 毛细管气相色谱	408
§ 20-2 气相色谱固定相及其选择	371	§ 22-2 超临界流体色谱和超临界流体 萃取	411
§ 20-3 气相色谱分离条件的选择	377	§ 22-3 毛细管电泳和毛细管电色谱	416
§ 20-4 气相色谱分析方法及应用	379	参考资料	422
习题	383	习题	422
第 21 章 高效液相色谱法	385		

Ⅳ篇 其它技术选介

第 23 章 热分析	424	§ 24-3 流动注射分析的应用	437
§ 23-1 热重法	424	参考资料	439
§ 23-2 差热分析	427	习题	439
§ 23-3 差示扫描量热法	430	第 25 章 仪器分析中的计算机应用	440
参考资料	432	§ 25-1 仪器分析中的计算机	440
习题	432	§ 25-2 分析仪器中的信息变换	441
第 24 章 流动注射分析	434	§ 25-3 计算机与分析方法	442
§ 24-1 基本原理	434	§ 25-4 计算机与分析数据	444
§ 24-2 流动注射分析仪器	436	§ 25-5 计算机与实验室自动化	449
		参考资料	450

索引	451
-----------------	-----

第1章 绪 论

§ 1-1 分析化学中的仪器方法

分析化学是提供物质中元素或化合物组成的科学和技术。它是通过测量与待测组分有关的某种化学和物理性质获得物质的定性和定量结果。定性分析方法是获得试样中原子、分子或功能基的有关信息。而定量分析方法是获得试样中一种或多种组成的相对含量。通常可把分析化学方法分为两大类,即经典分析和仪器分析方法。经典分析方法也称为湿化学方法,出现较早;而仪器分析方法则是近一个多世纪以来出现的方法。早期化学工作者是采用沉淀、萃取或蒸馏分离出待测物后,再进行测定。就定性分析而言,是将分离后的组分用试剂处理,然后通过颜色、沸点、熔点,以及在一系列溶剂中的溶解度、气味、光学活性或折光指数等性质来识别它们。对定量分析来说,是通过测定质量或用滴定的方式来测定被分析物质的量。重量法是测定被分析物质量或由被分析物产生的某种组分的质量。在滴定操作中,测定与被分析物完成反应所需用的标准试剂的体积或质量。这些经典的分析方法虽然至今仍在应用,然而随着时间的推移及仪器分析方法的发展,有些方法将逐渐被取代。在 20 世纪初,化学家们开始利用经典方法还没有运用的现象来解决分析中的一些问题。它们是测定被分析物的物理性质,如:电导、电位、光的吸收或发射、质荷比及荧光等,并开始用于解决无机化学、有机化学和生物化学中的分析问题。此外,高效的色谱法和电泳技术也开始取代了蒸馏、萃取和沉淀,对复杂的混合物分离后,直接进行定性和定量分析。将这些分离和测定的新方法集中起来组成了仪器分析方法。事实上,仪器分析所基于的许多物理现象是近一个多世纪以来就已被发现了的。然而,许多能被化学家应用的物理现象因缺少相对简单的仪器而被延误。仪器分析与经典的分析方法相比较,具有重现性好、灵敏度高、分析速度快、试样用量少等特点。

值得注意的是,仪器分析虽然不是一门独立的学科,可是这些仪器方法在化学学科中极其重要,它们已不仅单纯地应用于分析的目的,而且还广泛地应用于研究和解决各种化学理论和实际问题。因此,将它们称为“化学分析中的仪器方法”更为确切。

从仪器分析的发展进程来看,由于学科间的相互渗透,特别是一些重大的科学发现,为许多新的仪器分析方法的建立和发展提供了良好的基础。在建立这些新的仪器分析方法的过程中,不少科学家因此而获得了诺贝尔物理奖、化学奖或生理医学奖。表 1-1 列出了与建立现代仪器分析方法有关的某些获得诺贝尔奖的科学家及其贡献。当前,分析化学正处在一个大发展阶段。随着微电子和计算机技术的广泛应用以及物理学、数学、生物学和材料科学等学科的新成就的不断引入,分析化学的内容得到了极大的丰富,现代的分析化学已不再是物质的化学组成和含量的分析方法及其有关的科学,而可以认为它是化学信息的科学,它包括各种化学信息的产生、获得和处理的研究。在这种情况下,作为分析化学重要组成部分的仪器分析,其内容除成分分析外,在很大程度上还应包括结构分析、状态分析、表面分析、微区分析、化学反应有关参数的测定以及

为其它学科提供各种有用的化学信息等。毫无疑问,仪器分析不仅是重要的分析测试方法,而且是强有力的科学研究手段。可以预料,随着电子和计算机科学的迅猛发展和分析仪器不断更新,现代仪器分析将会得到更迅速的发展。

表 1-1 获诺贝尔奖的仪器分析项目

获 奖 人	项 目 内 容	获奖年份
Bragg W H (英)	应用 X 射线研究晶体结构(物理奖)	1915
Aston F W (英)	用质谱法发现同位素并用于定量分析(化学奖)	1922
Pregl F (奥地利)	开创有机物质的微量分析法(化学奖)	1923
Tiselius A (瑞典)	成功将人的血清中的蛋白质分为五个主要组分(化学奖)	1948
Bloch F (美) Purell E N (美)	发明核磁的测定方法(物理奖)	1952
Martin A J P (英) Synge R L M (英)	开创气相分配色谱分析法(化学奖)	1952
Heyrovsky J (捷)	开创极谱分析法(化学奖)	1959
Yalow R (美)	开创放射免疫分析法(生理医学奖)	1977
Siegbahn K M (瑞典)	发展高分辨率电子光谱学并用于化学分析(物理奖)	1981
Binnig G (德) Roher H	发明隧道扫描显微镜(物理奖)	1986

§ 1-2 仪器分析方法

表 1-2 列出了仪器分析方法及其运用的化学和物理性质。从表中可以看出,仪器分析的方法不仅很多,而且各种方法往往又有其各自相对独立的原理和体系。根据所测量的特征性质不同,仪器分析方法一般可分为以下几大类。

一、光谱分析法

凡是基于检测能量作用于待测物质后产生的辐射信号或所引起的变化的分析方法均可称为光学光谱分析法,常简称光分析法(见表 1-2),它是光谱分析法中的一大类。根据测量的信号是否与能级的跃迁有关,将光分析法分为光谱法和非光谱法。根据能量作用的对象又将光分析法分为原子光谱和分子光谱。

在光谱法中,测量的信号是物质内部能级跃迁所产生的发射、吸收和散射光谱的波长和强度。在表 1-2 中前两行所列出的方法以及第三行的拉曼光谱属于光谱法,而其它的光分析方法均属于非光谱法。非光谱法测量的信号不包含能级的跃迁,它是通过测量电磁辐射某些基本性质(反射、折射、干涉和偏振等)变化的方法。

为了突出光谱分析方法研究的对象,本教材将先介绍以原子为主要研究对象的各种光谱方法,然后介绍以分子为主要研究对象的各种光谱法。并在第二章光谱法导论后,增添了“光学原子光谱法基础”一章,介绍以电磁辐射为基础的原子光谱的基本理论及其具有的共性内容。

从广义的光谱概念来说,质谱法以及与表面分析有关的各种谱法都可属于光谱分析的范畴。

质谱法是根据离子或分子离子的质量与电荷比来进行分析的方法。它们主要用于定性分析、定量分析、同位素分析及有机物的结构测定等。以电感耦合等离子体光源(ICP)等为激发光源的原子发射光谱作为质谱仪的离子源,形成了分析无机物的原子质谱法,这将在第6章中介绍。而以高能粒子束激发无机、有机化合物或生物分子等的质谱法称为分子质谱法,将在第13章中介绍。

表 1-2 仪器分析方法及其运用的化学和物理性质

分 类	特 征 性 质	仪 器 方 法
光分析方法	辐射的发射	原子发射光谱法、原子荧光光谱法、X 荧光光谱法、分子荧光光谱法、分子磷光光谱法、化学发光法、电子能谱、俄歇电子能谱
	辐射的吸收	原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法、红外光谱法、X 射线吸收光谱法、核磁共振波谱法、电子自旋共振波谱法、光声光谱
	辐射的散射	拉曼光谱法、比浊法、散射浊度法
	辐射的折射	折射法、干涉法
	辐射的衍射	X 射线衍射法、电子衍射法
	辐射的转动	旋光色散法、偏振法、圆二向色性法
电分析化学方法	电 位	电位法、计时电位法
	电 荷	库仑法
	电 流	安培法、极谱法
	电 阻	电导法
其它仪器分析方法	质-荷比	质谱法
	反应速率	动力学法
	热性质	差热分析法、差示扫描量热法、热重量法、测温滴定法
	放射性	同位素稀释法

二、电分析化学方法

电分析化学方法是根据物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行分析的方法。这类方法测量的是电信号,即电位、电荷、电流和电阻,如表 1-2 所示。以测定电阻为基础的电导分析法因其选择性较差,应用范围较小,本教材将不作详细介绍。

三、其它仪器分析方法

(一) 热分析法

热分析法是测定某些性质,如质量、体积、热导或反应热与温度之间的动态关系,可用于成分分析,但更多地用于热力学和化学反应机理等方面的研究。在表 1-2 中列出了热分析法中的主要分析方法。

(二) 放射化学分析法

放射化学是利用核衰变过程中所产生的放射性辐射来进行的方法。如借助于核反应产生放射性同位素的分析方法称为放射化学分析法。如在试样中加入放射性同位素进行测定的方法则称为同位素稀释法。放射性同位素作为示踪原子应用于生物和化学的研究。

四、分离方法

除在表 1-2 中所列出的方法外,还有一类仪器方法是用来分离和分析那些在结构、性质上十分相近的化合物。它主要基于色谱法和电泳技术。在表 1-2 中所列出的许多性质,如热导、对紫外和红外辐射的吸收、折光指数以及电导等,通常是用在色谱分离后完成定性和定量分析。事实上,将色谱法与各种现代仪器方法联用,是解决复杂物质的分离和分析问题的最有效的手段,也是仪器分析的一个重要发展方向。根据色谱法使用洗脱剂的物态不同,可以将其分为气相色谱法、液相色谱法和超临界流体色谱法三大类。

电泳也是一种分离和分析方法。其中应用较广的是毛细管电泳和毛细管电色谱。

§ 1-3 分析仪器

从广义上讲,分析仪器的作用是把通常不能被人直接检测和理解的信号转变成可以被人检测和理解的形式。因此,我们可以认为分析仪器是被研究体系和科学工作者之间的通讯器件。

不同的分析方法对应不同的分析仪器,不管它们的复杂程度如何,分析仪器一般都含有四个基本组件:信号发生器、输入换能器或检测器、信号处理器和输出换能器或读出装置,如图 1-1 所示。信号发生器的作用是从试样组分产生分析信号。它可以是试样本身,但是在许多仪器中,信号发生器都比较复杂,如紫外分光光度计的信号发生器,除了试样以外,还有紫外辐射源、单色器、光束切光器等。检测器是将一种类型的信号转变成另一种类型的信号的器件,如在分光光度计中的光电管,是将光能转变成电能的元件。信号处理器是将从检测器出来的信号进行加工,例如对电信号进行放大、衰减、积分、微分、相加、差减等;也可通过整流使其变为直流信号,或将其转变成交流信号。读出器件是将从处理器的放大信号转变成一种可以被人读出的信号。它的形式有:表头、记录仪、示波器、指针或标尺和数字器件等。

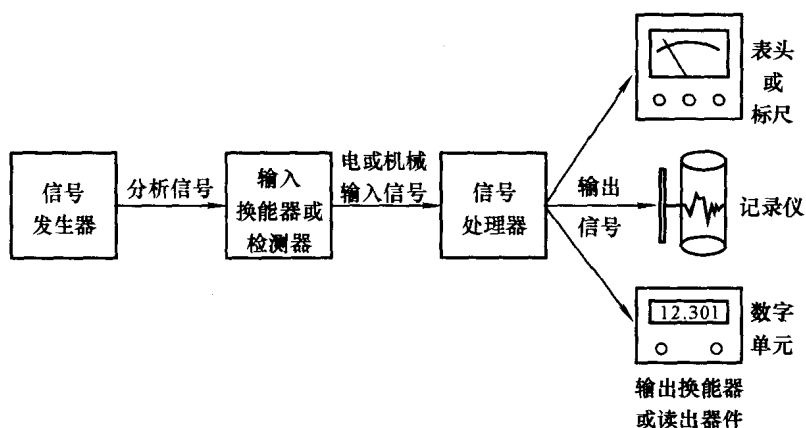


图 1-1 分析仪器的基本组件

§ 1-4 仪器的主要性能指标

从表 1-2 中,我们可以看到仪器分析包括的方法十分庞大。这无疑为解决分析问题提供了多种途径,但是也为选择一种合适的分析方法带来一定的困难。为此,在着手进行分析前不仅要了解试样的基本情况及对分析的要求,更重要的是要了解选用分析方法的基本性能指标,如精密度,灵敏度,检出限,线性范围等。

一、精密度

分析数据的精密度(precision)是指用同样的方法所测得的数据间相互一致性的程度。它是表征随机误差大小的一个量。按照国际纯粹与应用化学联合会(简称 IUPAC)的有关规定,精密度通常用相对标准偏差(也有记为 RSD%)来量度:

$$d_r = s / \bar{x} \quad (1-1)$$

式中 s 为绝对标准偏差, $\bar{x}$ 为 n 次测量的平均值,即

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-2)$$

相对标准偏差与浓度有关,浓度低时相对标准偏差大,浓度高时相对标准偏差小。

二、灵敏度

一般认为,仪器或者方法的灵敏度(sensitivity)是指它区别具有微小差异浓度分析物能力的度量。灵敏度受到两个因素的限制:即校正曲线的斜率和测量设备的重现性或精密度。在相同精密度的两个方法中,校正曲线的斜率较大,则方法比较灵敏。同样,在校正曲线有相等斜率的两种方法中,精密度好的有高的灵敏度。

根据 IUPAC 的规定,灵敏度的定量定义是校正灵敏度,它是指在测定浓度范围中校正曲线的斜率。在分析化学中使用的许多校正曲线都是线性的,一般是通过测量一系列标准溶液来求得,可用下式表示:

$$S = mc + S_{bl} \quad (1-3)$$

式中 S 是测定信号, c 是分析物的浓度, S_{bl} 是空白时仪器的信号,而 m 是直线的斜率。 S_{bl} 是直线在 y 轴上的截距。当有这种校正曲线时,校正灵敏度与浓度 c 无关,而等于 m 。校正灵敏度是一种性能指标,并不能作为单个测定时的精密度。

值得注意的是,在仪器分析中,各种仪器方法通常有自己习惯使用的灵敏度概念,如在原子吸收光谱法中,常用“特征浓度”即所谓 1% 净吸收灵敏度来表示。在原子发射光谱法中也常采

用相对灵敏度来表示不同元素的分析灵敏度,它是指能检出某元素在试样中的最小浓度。

三、检出限

检出限(detection limit)又称检测下限。在误差分布遵从正态分布的条件下,由统计的观点出发,可以对检出限作如下的定义:检出限是指能以适当的置信概率被检出的组分的最小量或最小浓度。它是由最小检测信号值导出的。

设测定的空白值信号(噪声)的平均值为 $\bar{S}_{bl}$,在检出限时测定的信号值为 S_m ,在测定试样相同条件下对空白试样进行足够多次(比如 20 次)测定的标准偏差为 s_{bl} ,根据检出限的定义有:

$$S_m - \bar{S}_{bl} = 3s_{bl}$$

则最小检出量和最小检出浓度分别用下式表示:

$$q_m = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m} \quad (1-4)$$

或

$$c_m = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m} \quad (1-5)$$

式中 m 表示被测组分的质量或浓度改变一个单位时分析信号的变化量,即灵敏度。从(1-4)和(1-5)可以看出,检出限与灵敏度是密切相关的两个量,灵敏度越高,检出限值越低。但两者的含义是不同的。灵敏度指的是分析信号随组分含量变化的大小,因此,它同检测器的放大倍数有直接的依赖关系,而检出限是指定量分析方法可能检测的最低量或最低浓度,是与测定噪声直接相联系的,而且具有明确的统计意义。从检出限的定义可以知道,提高测定精密度,降低噪声,可以改善检出限。

四、校正曲线的线性范围

线性范围(linear range)是指从定量测定的最低浓度扩展到校正曲线偏离线性浓度的范围,如图 1-2 所示。一般取定量测定的下限等于重复测定空白标准偏差的 10 倍,即 $10s_{bl}$ 。在这点上,相对标准偏差大约为 30% 并且随着浓度的变大迅速地下降。在检出限上,相对标准偏差是 100%。

在实际应用中,分析方法的线性范围至少应有两个数量级,某些方法的应用浓度可达 5~6 个数量级。

五、选择性

分析方法的选择性(selectivity)是指该方法不受试样基体中所含其它类物质干扰的程度。然而,没有一个分析方法能完全不受其它物质的干扰,并常常需要好几步来减少这些干扰效应。通常用选择性系数来表征分析方法的选择性,然而,除了离子选择电极外,选择性系数并没有能广泛的应用于仪器分析。

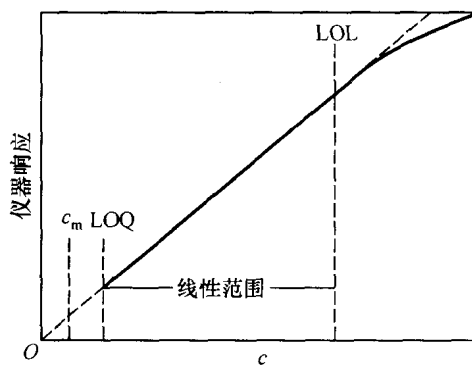


图 1-2 分析方法的线性范围
LOQ 定量测定极限;LOL 线性响应极限

§ 1-5 仪器分析方法的校正

在定量分析中,除重量法和库仑法外,所有的分析方法都需要进行校正,即建立测定的分析信号与被分析物浓度的关系。然而,与经典的分析方法不同,仪器分析一般都需要有与被分析物质相同的标准试样进行校正,并以如下关系式为基础进行定量分析:

$$S = f(c) \quad (1-6)$$

式中 S 是测得的净响应信号(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,(1-6)式可以写成

$$S = K_1 c \quad (1-7)$$

当 $f(c)$ 为非线性函数时,(1-6)式可以写成

$$S = A + K_2 B \quad (1-8)$$

式中 B 是浓度的非线性函数。(1-7)和(1-8)式中的 K_1 、 K_2 和 A 与所选用的仪器、试样的物理化学性质以及基体组成等因素有关。

一般来说,最常用的校正方法有三种:工作曲线法、标准加入法和内标法。在进行定量分析时,选择哪一种方法,必须考虑仪器方法、仪器的响应、试样基质中存在的干扰、被分析试样中的试样数量等诸因素,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(1-7)式或(1-8)式,首先用分析物的纯样准确配制一系列已知浓度的标准试样,测得每一浓度对应的净响应 S 后,以 S 对浓度 c 或 B 作图,得到如图 1-3 或图 1-4 所示的工作曲线,即校正后的响应与分析物浓度的关系曲线。然后在相同的条件下,测定试样的净响应 S 。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 1-3 中,找到 S 对应的 c ,即可得到试样的浓度。对于有非线性响应的分析方法,如电位法,从图 1-4 中找到与试样浓度有函数关系的 B 以后,通过计算求得试样的浓度。显然,工作曲线法实际上是利用标准试样测得(1-7)式或(1-8)式中的常数后,又用该式来确定试样的浓度。

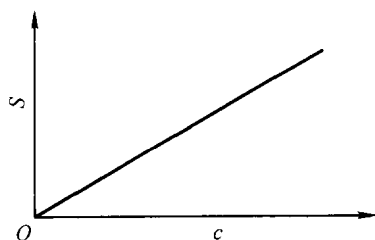


图 1-3 $S = K_1 c$ 时的工作曲线

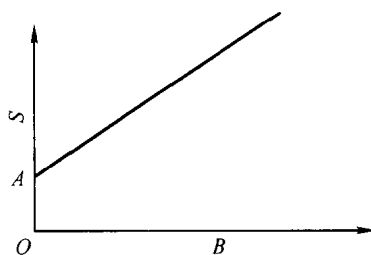


图 1-4 $S = A + K_2 B$ 时的工作曲线

通常工作曲线在线性范围内都是线性的。显然,线性工作曲线比非线性工作曲线的误差小。对于非线性工作曲线需要大量的校正数据,以准确的确定仪器的响应和浓度之间的关系。通常采用最小二乘法进行处理,直接计算试样的浓度。

外标法适用范围广,是仪器分析中最基本的定量方法。在采用外标法时,试样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试样的条件尽量保持一致,否则不宜用此法。

二、标准加入法

标准加入法又称添加法和增量法。为了减小试样中基体效应带来的影响,不仅标准试样的浓度应与试样浓度相近,而且在基体组成上应尽量与试样相似。但是当测定矿物、土壤、植物等试样时,配制与试样相似的基体物是极其困难,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试样加入到一定量的待测试样中后,测得试样量和标准试样量的总响应值(或其函数)后,进行定量分析。

标准试样加入到待测试样中的方法有多种方式。最常用的一种是在数个等分的试样中分别加入呈比例的标准试样,然后稀释到一定体积。根据测得的净响应值 S ,绘制 S (或其函数) - c (或添加量)曲线。用外推法即可求出稀释后试样中待测物的浓度(或含量),如图 1-5 所示。

显然,根据(1-7)式有

$$S_x = K_1 c_x \quad (1-9)$$

$$S_T = K_1 (c_x + c_s) \quad (1-10)$$

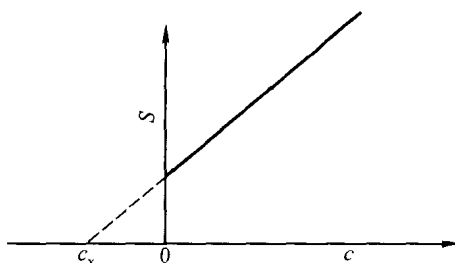


图 1-5 标准加入法校正曲线

式中 c_x 是稀释后试样中待测物的浓度,而 c_s 是所加标准试样对浓度的贡献; S_x 和 S_T 是所测得的响应,将两式合并得

$$c_x = c_s S_x / (S_T - S_x) \quad (1-11)$$

当 $S_T = 0$ 时,则(1-10)式为

$$c_x = -c_s \quad (1-12)$$

即浓度的外延线与横坐标相交的一点是稀释后试样的浓度(或含量)。若已证实上述方法得到的校正曲线是一直线,则在分析其它试样时,只需测定一份加入了标准试样的试液和未加入标准试样的试液,在测得其对应的响应值 S_T 和 S_x 后,代入(1-11)式,可求得 c_x 。

在原子吸收和火焰发射光谱中,试样的基体效应复杂,如粘度、表面张力、火焰的影响和试样溶液的其它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。

常用的另一种加入法是在把大浓度、小体积的标准试样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。与上述方式一样,可以逐次加入标准试样以绘制工作曲线,也可只加入一次,然后再仿照(1-11)式的推导过程,用得到的相应关系式进行计算。显然,多次加入的方法可以提高精度。当试样量受到限制时,也适宜用此种加入方式。

在电分析化学方法中,由于标准试样和待测试样的某些性质,如 pH、离子强度、温度、粘度以及不纯物或干扰物的类型不同时,常使用此法以获得较工作曲线法更为精确的测定结果。由于未知试样和标准溶液是在相同条件下测定的,所以基体效应灵敏的伏安法几乎都采用此法进行定量分析。在电位法中,由于响应值符合能斯特方程,使得标准加入法变得较为复杂,若运用格兰作图法,则可使该法大为简化。

在大多数方式的标准加入法中,每次添加标准试液后,试样的基体几乎都是相同的,仅仅是分析物的浓度不同,或者因添加过量的分析试剂,使试剂的浓度不同。值得注意的是,用标准加入法进行定量分析时,必须要满足如下条件:① 分析物浓度为零时,不能产生响应,否则必须设法扣除;② 仪器的响应(或其函数)必须是分析物浓度(或其函数)的一个线性函数。

三、内标法

内标法是在试样各含量不同的一系列标准试样中,分别加入固定量的纯物质,即内标物。当测得分析物和内标物对应的响应后,以分析物和内标物的响应比(或其函数)对分析物浓度(或含量)作图,即可得到相应的校正曲线,如图 1-6 所示。最后用测得的试样与内标物的响应比(或其函数)在校正曲线上获得对应于试样的浓度(或含量)。不难看出,内标法实际上是外标法的一种改进。

在内标法的测定过程中,即使影响响应的一个或几个参数发生了变化,由于内标物和待测试样受到同等的影响,响应比仍取决于试样的浓度。

使用内标法时,正确选择内标物的类型及浓度是十分重要的。一般来说,内标物在物理和化学性质上要类似于分析物,其信号既不能干扰分析物,又不被试样中其它组分干扰,并且具有易于测量的信号。为了减小计算响应比时的误差,内标物的浓度与分析物的浓度应控制在同一数量级上。在影响响应参数较多的仪器分析方法中,为了获得精确的结果,宜采用内标法,如气相色谱法和发射光谱法。

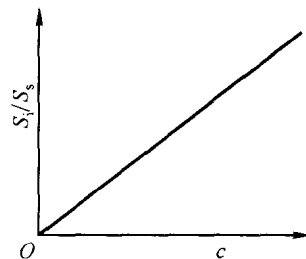


图 1-6 内标法校正曲线
(S_x 、 S_s 分别为试样及内标物响应值)

本书主要参考资料

- [1] Skoog D A. Principles of Instrumental Analysis, 5rd ed. Saunders College Publishing, 1997
- [2] 赵藻藩,周性尧,张悟铭,赵文宽. 仪器分析. 北京:高等教育出版社,1990
- [3] 北京大学化学系仪器分析教学组. 仪器分析教程. 北京:北京大学出版社,1997
- [4] 方惠群,史坚,倪君蒂. 仪器分析原理. 南京:南京大学出版社,1994
- [5] 赵文宽,方佑龄. 仪器分析中的定量方法. 大学化学,1993,8(5):50
- [6] Christian G D, O'Reilly J E. Instrumental Analysis, 2nd ed. Allyn and Bacon, Inc, 1978

习 题

1. 用一种仪器分析方法,检测物质 x, 获得如下数据: