



仪器分析技术

模块一 岗位常识

目录 Contents



项目一

仪器分析技术简介

项目二

样品前处理

项目三

误差与数据处理



项目实战

学习目标

◇ 知识目标

- ※ 熟悉仪器分析的特点及分类。
- ※ 熟悉仪器分析技术的主要性能指标。
- ※ 了解仪器分析技术的发展沿革与趋势。
- ※ 了解平均值的置信区间和意义。
- ※ 熟悉误差的种类、产生的原因，可疑值检验方法；系统误差的校正方法和偶然误差的减免措施。
- ※ 掌握准确度与精密度的概念和表示方法；有效数字的概念及其运算规则。

◇ 技能目标

- ※ 能够区分不同的分析仪器；
- ※ 熟悉仪器分析一般检测的步骤。



项目一

仪器分析技术简介



任务一

仪器分析技术简介

化学分析

以化学反应为基础的分析方法，包括定性、定量和结构分析。

分析化学

研究物质的化学组成、含量和结构的分析方法及有关理论和技术的学科。

仪器分析

通过测量物质的物理或物理化学性质、参数及其变化来确定物质的组成、含量及化学结构的分析方法。由于这类分析方法在测定中通常需要使用各种精密、特殊仪器，故名“仪器分析”。



1. 仪器分析的优点

① 灵敏度高

仪器分析比化学分析的灵敏度高得多，多数仪器分析适用于微量、半微量，甚至超微量组分的分析。其相对灵敏度由化学分析的毫升（mL）、毫克（mg）级降到微升（ μL ）、微克（ μg ）级，甚至到纳克（ng）级，其绝对灵敏度发展到 $1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-15} \text{ g}$ 级。

② 分析速度快

由于现代仪器分析使用了先进的电子仪器、自动化的操作流程，使仪器自动记录试验结果并对数据进行自动处理，使分析更为迅速。自动进样、上机测定后，很短的时间即可得到分析结果，并可完成批量同种试样的分析。

1. 仪器分析的优点

③ 选择性好

仪器分析法大多可以通过选择或者调整测定条件，使共存的组分在测定时相互不受干扰，因此它适用于复杂组分的试样分析，有时也可同时对多组分进行测定。

④ 应用范围广

仪器分析方法多，功能各不相同，因此，仪器分析可以适用于多种分析，如定性和定量分析，结构分析、物相分析、价态分析、微区分析、遥测分析，甚至在不损害试样的情况下进行分析等。

2. 仪器分析的缺点

① 相对误差较大

仪器分析的准确度较差，一般相对误差为百分之几，有的甚至更高。这样的准确度仅可用于低含量组分的分析，并不适用于常量分析。

② 仪器复杂，价格贵

仪器分析使用精密仪器，结构复杂，价格贵，有的仪器甚至需要恒温、恒湿才能正常工作，因此，仪器分析的普遍推广受到了一定的限制。因此，化学分析法和仪器分析法是相辅相成的，在使用时可以根据样品、仪器、条件等具体情况，两者结合使用，相互取长补短。

任务二

仪器分析技术的分类

电化学分析法

根据物质的电学和电化学性质及其变化规律进行分析的方法。



- 该方法通常需要使用化学电池，并将被检测试液作为化学电池的一个组成成分，通过测量该电池的各种参数，如电位、电流、电量、电荷、电导等电学参数，以及研究它们与其他化学参数间的相互作用关系来进行分析。

光学分析法

基于分析物发射的电磁辐射或物质与电磁辐射相互作用产生辐射信号变化而建立起来的一类分析方法。



- **光谱法**：当电磁辐射作用于物质，使物质的分子或原子内部发生能级之间的跃迁，产生光的发射、吸收，根据发射光或吸收光的波长与强度进行定性分析、定量分析、结构分析和各种数据的确定。
- **非光谱法**：是基于物质与辐射相互作用时，测量辐射的某些性质，如折射、衍射和旋转等变化的分析方法。它不涉及物质内部能级的跃迁，是电磁辐射的基本性质的变化。

色谱分析法

是一种物理或物理化学分离分析方法。



- 它利用被分离组分在固定相和流动相之间分配系数的不同，使混合物中各组分达到分离，最终再进行定性、定量测定的分析方法，是分析混合物的有力手段。主要有液相色谱法、气相色谱法。

其他仪器分析方法



- **质谱法**：是利用试样在离子源中电离后，形成各种带电离子，在加速电场作用下，形成离子束，经质量分析器的作用后，按各种离子质荷比 (m/z) 的大小分离后进行检测的方法。
- **放射化学分析法**：是利用放射性同位素对元素进行微量和痕量分析的方法。
- **热分析法**：是基于热学原理建立的分析方法，通过控温程序控制样品的加热过程，并检测加热过程中产生的各种物理、化学成分的变化方法，对物质的物理性能或成分进行分析的总称。

任务三

仪器分析技术的主要性能指针

定量分析是仪器分析的主要任务之一。对于一种定量分析方法，使用相应的仪器分析方法是否得当，常用一些分析方法的性能指标来评价。

01

精密度

分析数据的精密度是指使用同一方法，对同一试样进行多次测量所得测量结果的一致程度。同一分析人员在同一条件下测量结果的精密度称为重复性；不同实验室所得测量结果的精密度称为再现性。精密度常用测定结果的标准偏差 S 或相对标准偏差(S_r)量度。精密度是表征随机误差大小的一个指标。一个好的方法应有比较好的精密度。

02

准确度

试样含量测量的测试值与试样含量的真实值（或标准值）相符合的程度称为准确度。准确度是分析方法最重要的性能指标，常用相对误差 E_r 来表示。准确度是分析过程中系统测量误差和随机误差的综合反映，它决定分析结果的可靠程度。方法有较好的精密度并且消除了系统误差后，才有较好的准确度。


$$E_r = \frac{\bar{c}}{\mu}$$

—— 测量得到的被测物浓度的平均值
—— 待测物试液浓度（或真值）

02

分析方法的准确度常用以下方法来考察：

1

• 用标准样品评价

- 标准样品（或称标准参考样品）是一种或多种所含物的含量已确定，用于校准测量器具、评价测量方法或确定材料特性量值的物质。用标准样品来评价分析方法的准确度是最理想的方法。用所建立的方法分析标准样品，如果所得结果与标准样品中给定物质的含量一致，说明所建立的方法具有很好的准确度。

2

• 与其他方法对照

- 将分析结果与其他分析方法所得结果进行对照，对所选用分析方法进行评价。在这里，所选用的方法最好是公认的、可靠的方法或者是较为成熟的方法。

3

• 进行加标回收实验

- 首先测定样品中被测物的含量，然后在样品中加入一定量的被测物纯品，然后再测量加标样品中被测物的含量，将加标前后所得被测物的量之差与实际的加标量进行比较，即可得到回收率。
回收率在95% ~ 105%，可以认为所建立的分析方法是准确的。

03

灵敏度 $= \frac{\text{信号变化量}}{\text{浓度(质量)变化量}} = \frac{dx}{dc(dm)}$

根据规定，灵敏度是指在浓度线性范围内校正曲线的斜率。斜率越大，灵敏度越高。分析方法发生改变，灵敏度也随之发生改变。

在仪器分析中，各种仪器分析方法通常有自己习惯使用的灵敏度概念，如在原子吸收光谱中，常用“特征浓度”，即1%的净吸收来表示方法的灵敏度；在原子发射光谱中常采用相对灵敏度来表示不同元素的分析灵敏度。

04

标准曲线的线性范围

标准曲线是待测物质的浓度或含量与仪器响应信号之间的关系曲线。由于是用标准溶液测定绘制的，故称为标准曲线。线性范围是指定量测定的最低浓度扩展到标准曲线偏离线性范围的浓度。各种仪器线性范围相差很大，适用分析方法的线性范围至少应有两个数量级，有些方法适用浓度范围则有5~6个数量级。

05

检出限

检出限表明被测物质的最小浓度或最小质量的响应信号可以与空白信号相区别。方法的灵敏度越高，精密度越好，检出限就越低。检出限是方法灵敏度和精密度的综合指针，它是评价仪器性能及分析方法的主要技术指标。



项目二

样品前处理



有机物破坏法主要用于试样中无机元素的测定。

药物分子中的无机元素，常与芳环等有机物质结合，成为**难溶、难离解的化合物**。这些化合物用水解或氧化还原后，测定方法难以将有机结合的金属原子及卤素转变为无机的金属化合物及卤素化合物。要测定这些无机成分的含量，需要在测定前将有机物在**强氧化剂**的作用下，经长时间的**高温处理**，破坏有机结合体，使有机结合状态的金属及卤素转变为**可测定的无机形式**，方可选用合适的分析方法进行测定。该法被称为有机破坏法，一般包括湿法破坏、干法破坏两种。



1. 湿法破坏

湿法破坏

主要测定内容

有机物中金属元素、硫、卤素等元素的含量。

所用仪器

一般为硅玻璃或硼玻璃制成的凯氏烧瓶。

常用强氧化剂

浓硝酸、浓硫酸、高氯酸等。

优点

快速、简便。

缺点

- a. 在消化过程中，常产生大量有害气体，因此需在通风橱内操作；
- b. 由于整个操作过程所用无机酸量数倍于样品，所以必须按相同条件进行空白试验校正；
- c. 消化初期，易产生大量泡沫外溢，故需操作人员随时照管。

2. 常用消化方法

**硝酸-高氯酸法**

本法破坏能力强，反应比较激烈。故进行破坏时，必须严密注意切勿将容器中的内容物蒸干，以免发生爆炸。

硫酸-硝酸法

本法适用于大多数有机物质的破坏，如染料、中间体或药物等。

硫酸-硫酸盐法

本法所用硫酸盐为硫酸钾或硫酸钠，因硫酸钠为含水化合物，不利于有机物的破坏，故一般多采用硫酸钾。加入硫酸盐的目的是提高硫酸的沸点，以使样品破坏完全。该法统称凯氏定氮法。

3. 干法破坏

高温炽灼法



将有机物灼烧灰化以达分解的目的。将适量样品置于坩埚中，常加无水碳酸钠或轻质氧化镁等以助灰化，混合均匀后，先小火加热，使样品完全炭化，然后放入高温炉中灼烧，使其灰化完全。所得残渣即为无机成分，可供测定用。除汞外大多数金属元素和部分非金属元素的测定都可用此法处理样品。

氧瓶燃烧法



将试样药物包在定量滤纸内，将其用铂金片夹稳，放入充满氧气的燃烧瓶中进行充分燃烧，待燃烧产物被吸入吸收液后，再采用适宜的分析方法来检查或测定各元素的含量。本法能简便、快速、彻底地分解破坏有机物，不需要复杂特殊的设备，就能使有机化合物中的待测元素定量分解成无机形式。



- **分离**，即让试样中的组分相互分离的过程。

在试样的处理过程中，分离是至关重要的一步。通过分离得到高纯度的被测化合物，分离操作也称为**纯化或提纯**。

- **定量分析中分离主要有两方面的作用：**

一是提高方法的选择性；

二是将微量或痕量的组分富集，使之达到测定方法的检测限以上，即提高方法的灵敏度。

- 常用的分离方法有**沉淀法、萃取法、挥发法以及色谱法等**。

1.沉淀法

根据溶度积原理，利用沉淀反应将待测组分从分析的样品体系中沉淀分离出来，或者将干扰组分析出沉淀，以达到除去干扰目的的方法。

分离出来的沉淀经过滤、洗涤、干燥或灼烧后，可进行待测组分的定量分析。

常用的沉淀分离法有**无机沉淀分离法**、**有机沉淀分离法**、**共沉淀分离法**等。

2.萃取法

是利用待测组分在两种互不相溶（或微溶）的溶剂中溶解度或分配系数的不同，使待测组分从一种溶剂内转移到另外一种溶剂中。

使用溶剂直接从固体样品中萃取被测组分的方法称为**液-固萃取**；将样品制成水溶液，用与之不互溶的有机溶剂进行萃取的方法称为**液-液萃取**，当被测组分全部萃取到有机相中后，使水相和有机相分离，蒸去有机溶剂，称出干燥萃取物的重量，即可确定被测组分含量。

3.挥发法

指液体或固体分子转化为气体分子的过程。

一般是通过加热或常温下通惰性气体等方法使试样中被测组分挥发逸出，然后根据试样减轻的重量计算该组分的含量；或者该组分逸出时，用相应的吸收剂将其吸收，并根据吸收剂增加的重量来计算该组分的含量。

根据称量的对象不同

直接法



被测组分被分离出后，如果称量的是被测组分或其衍生物，通常称为直接法。

间接法



被测组分与其他组分分离后，如果通过称量其他组分，测定样品减少的重量来求得被测组分的含量，则称为间接法。

4. 色谱法

色谱法是一种物理或物理化学分离分析方法，是利用混合物中各组分在两相中具有不同的分配系数或吸附系数，当两相做相对运动时，这些物质在两相中进行多次反复的分配而进行分离的一种方法。

它是一种效率最高、应用最广的分离技术，特别适宜于分离多组分试样。

常用的色谱法**按固定相的使用形式**可分为：

柱色谱法

→ 将固定相置于色谱柱中

纸色谱法

→ 纸色谱法是根据不同物质在两相间的分配比不同而进行分离。

薄层色谱法

→ 薄层色谱法是柱色谱与纸色谱相结合发展起来的，具有分离速度快、分离效果好、灵敏度高和显色方便等特点。最常用的为液-固吸附色谱。



项目三

误差与数据处理



西南交通大学出版社

- 在仪器分析中，无论使用的仪器如何精密，测量方法多么完善，操作技术如何娴熟，即使是同一分析工作者重复实验数次，所测得结果总是不能完全一致，而且总是与真实值有差别，这说明**客观上存在着难于避免的误差**。但随着科学技术的进步和人类认识客观世界能力的提高，误差可以被控制得越来越小，但**难以降至为零**。一个定量分析要经过若干步骤，每一步测量的误差，都会影响分析结果的准确性。

-  **在仪器分析过程中，误差是客观存在的，不可避免的。**
- 为了提高分析结果的准确性和可靠程度，**要求分析工作者必须有正确的误差概念，能够准确判断误差的种类，分析出产生误差的原因，有针对性地采取有效措施减小误差，以提高测定的准确度。**

1. 准确度与误差

准确度是指测量值与真实值接近的程度。测量值与真实值越接近，测量结果准确度越高。误差是指测量值与真实值之间的差值，有正、负之分。测量值大于真实值，为正误差；测量值小于真实值，为负误差。

准确度的高低用误差的大小来衡量，误差越小，准确度越高。

误差有**绝对误差**和**相对误差**两种表示方法。

绝对误差

为测量值 x 与真实值 x_t 的差值。

$$E_a = x - x_t$$

绝对误差的单位与测量值的单位相同；数值可正可负。

若为正值，表明测量值大于真实值，为正误差；若为负值，表明测量值小于真实值，为负误差。绝对误差的绝对值越小，表示测量值与真实值越接近，准确度越高。

相对误差

为绝对误差与真实值的比值，常以百分数表示。相对误差无单位，其数值可正可负。

$$E_r = \frac{E_a}{x_t} \times 100\% = \frac{x - x_t}{x_t} \times 100\%$$

【例1-1】 分析天平称量A、B两物体的质量各为1.6380g和0.1637g，若A、B的真实质量分别为1.6381g和0.1638g

则两物体称量的绝对误差为 A: $E_a = 1.6380 \text{ g} - 1.6381 \text{ g} = -0.0001 \text{ g}$

$$\text{B: } E_a = 0.1637 \text{ g} - 0.1638 \text{ g} = -0.0001 \text{ g}$$

相对误差为 A: $E_r = -0.0001/1.6381 \times 100\% = 0.006\%$

$$\text{B: } E_r = -0.0001/0.1638 \times 100\% = 0.06\%$$

▲ 由此可见，当绝对误差相同时，真实值越大，相对误差越小，准确度越高，用相对误差衡量分析结果的准确度更具实际意义。

真实值

指某一物理量客观存在的真实数值。虽然真实值客观存在，但由于测量中存在误差，很难准确得到真实值，只能尽量接近真实值。在分析化学中常用的真实值有三类：**理论真值、约定真值和相对真值。**

理论真值

→ 化合物的理论组成等，如四边形内角和为 360° 。

约定真值

→ 国际计量大会定义的单位，如长度的单位、质量的单位、物质的量的单位；元素周期表中各元素的相对原子质量等。

相对真值

→ 由标准试样给出的测量值作为相对真值。

2. 精密度与偏差

精密度是指在相同条件下，多次平行测量的各测量值之间相互接近的程度，反映了分析测量的平行性、重复性和再现性。

各测量值之间越接近，测量的精密度越高；反之，各测量值之间越分散，测量的精密度越低。
可用偏差衡量精密度的高低，偏差越小，精密度越高。

偏差有以下几种表示方法：

绝对偏差

指单个测量值与测量平均值的差值。

其单位与测量值相同，数值可正可负。

$$d = x_i - \bar{x}$$

平均偏差

指各单个绝对偏差绝对值的平均值。

其单位与测量值相同，平均偏差为正值。

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

相对平均偏差

指平均偏差与测量平均值的比值。常以百分数表示，无单位。

$$\bar{d}_r \% = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

用平均偏差和相对平均偏差表示精密度反映不出数据的分散程度。因此常采用标准偏差和相对标准偏差表示，能将较大的偏差更显著地表现出来，更好地体现出数据的分散程度。

标准偏差

当测定次数 $n \leq 20$ ，可用标准偏差表示测量值的分散程度，其单位与测量值相同。

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

标准偏差计算式中对偏差进行了平方，避免正负偏差相互抵消，又使大偏差能得到更显著的反映。

相对标准偏差 (RSD)

是指标准偏差与平均值的比值，常用百分数表示。
$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

在实际工作中普遍采用可靠性较高的相对标准偏差来表示分析结果的精密度。

【例1-2】 计算33.45, 33.49, 33.40, 33.46的平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

$$\text{解: } \bar{x} = \frac{33.45 + 33.49 + 33.40 + 33.46}{4} = 33.45$$

$$\bar{d} = \frac{|33.45 - 33.45| + |33.49 - 33.45| + |33.40 - 33.45| + |33.46 - 33.45|}{4} = 0.025$$

$$\bar{d}_r = \frac{0.025}{33.45} \times 100\% = 0.075\%$$

$$S = \sqrt{\frac{0 + 0.04^2 + 0.05^2 + 0.01^2}{4 - 1}} = 0.04$$

$$RSD = \frac{0.04}{33.45} \times 100\% = 0.12\%$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/736144234150010135>