

1.1 仪器分析的重要性

1.1.1 仪器分析在分析化学中的地位和作用

分析化学是研究物质的组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门科学,是化学学科的重要分支。分析化学按照测定原理不同,可分为化学分析和仪器分析。化学分析以物质的化学反应及计量关系为基础,分析过程中一般只需要化学试剂和玻璃器皿、天平等普通实验室器具,其发展较早,主要应用于物质成分的定性分析和定量分析。化学分析是分析化学的基础。

仪器分析是以物质的物理和物理化学性质为基础建立起来的一种分析方法,测定过程中需要使用较为复杂、精密甚至昂贵的仪器。仪器分析除用于物质成分的定性分析和定量分析外,还可以用于物质的结构、价态和状态分析,物质表面、微区和薄层分析以及相关化学反应的参数测定等,同时仪器分析还可以为其他学科提供各种有用的化学信息等。仪器分析作为分析化学的重要组成部分,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,是 21 世纪分析化学的发展方向。

1.1.2 仪器分析在各种科学领域中的重要性

随着科学技术的不断进步,各种多功能、高灵敏度、自动化的分析仪器不断涌现,并被广泛应用于各个领域。

在材料科学领域,仪器分析研究的主要内容包括材料的结构、缺陷、成分以及材料的物理化学等性质,已成为材料科学研究中非常重要的研究手段。例如,材料的元素分析可使用原子发射光谱、原子吸收光谱等方法进行;材料中所含元素化学价键的分析结果可通过红外光谱和拉曼光谱分析获得,这两种方法不但可以用于分子组成和结构的研究,还可以用于动态的物理行为和化学行为的研究;材料的物相结构分析通常使用 X 射线衍射分析、选区电子衍射、激光拉曼(Raman)光谱等分析方法;材料的形貌分析则可以通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、扫描隧道显微镜以及原子力显微镜等方法进行;在材料的表面与界面分析中,可使用 X 射线光电子能谱、俄歇电子能谱、静态二次离子质谱或者离子散射谱

等分析方法。由此可以看到,21 世纪材料科学领域的方方面面都离不开仪器分析,通过不同的仪器分析方法可以得到材料多方面的物理化学信息。

生命科学领域近年来发展迅速,尤其在分子生物学、基因组学和蛋白质组学领域取得了瞩目成就,其中大型精密仪器分析起到关键作用。基于对生命现象本质的认识,生命科学的研究主要基于细胞、核酸以及蛋白质三个层次。生物学家对细胞的研究经历了多个阶段,从静态研究到动态研究,从“宏观”结构到超微观结构甚至分子结构,从单纯的形态观察到综合的内部大分子活动的动态分析,这些细胞层面的研究成果必须借助大型仪器设备,如扫描电子显微镜、透射电子显微镜以及流式细胞分选仪等。核酸是承载生物体遗传信息的线性大分子,研究核酸分子的仪器设备发展迅速,如全自动 DNA 测序仪、基因芯片系统、基因枪、电击转化仪等。蛋白质在细胞功能中起着主要作用。生物学研究的一个重点是在蛋白质层面上,从生物系统中分离出各种蛋白质,测定它们的分子大小、性质、一级序列和空间结构,最终鉴定其功能。因此,液相色谱仪、双向电泳系统、各类物质质谱、氨基酸测序仪、圆二色谱仪、核磁共振仪和 X 射线衍射仪等设备是这一领域研究中的必备工具。此外,其他一些大型仪器如气相色谱仪、电感耦合质谱仪和发酵罐等,也是生命科学研究中不可或缺的。仪器分析的发展为生命科学领域的研究奠定了基础,使生命科学在 21 世纪的自然科学体系中的位置发生了革命性的变化。

食品科学领域离不开食品分析。食品分析是分析化学与食品科学相结合的一门学科,是检测食品的组成和性质,以评价食品的营养价值、功能性质及其可接受性的一项重要技术,是食品科学研究和食品加工业及食品质量监督中不可缺少的“眼睛”。随着现代光电技术、信息技术和食品科学本身的快速发展,以及人们对食品中功能性成分和有害污染成分的检测要求越来越广泛和苛刻,仪器分析在食品分析中所占的比重不断增长,并且已成为现代食品分析的重要支柱。例如,检测食品中是否含有维生素 B₁ 和维生素 B₂,可以用高效液相色谱或者荧光光谱法等分析仪器进行。

环境科学领域中,仪器分析同样具有重要作用。例如,紫外-可见分光光度法在现代环境分析监测中应用十分广泛,是最常用的监测技术之一,是测量微量和半微量物质最常用的方法之一;电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)作为一种常量、微量及痕量元素分析的有效手段,成为检测环境试样中重金属的最有效方法之一,其在大气分析、水质分析以及土壤分析等环境分析领域具有重要作用;电化学分析法的灵敏度和准确度都很高,在环境分析监测中也应用广泛,其中以电位分析法、电导分析法、伏安分析法和极谱分析法等应用最为普遍。色谱分析法由于具有高效能、高灵敏度、应用范围广、样品用量少且容易实现自动测定等优势,目前已被广泛应用于环境分析领域,成为环境优先污染物分析的重要手段之一。

仪器分析在多种科学领域中均占据重要作用,除了以上介绍的科学领域,在其他领域(如航天、海洋科学、体育等)也具有重要作用,日益成为科学研究和工业生产的“眼睛”。

1.2 仪器分析的发展历史

仪器分析的发展伴随着分析化学的发展,分析化学的发展经历了三次巨大的变革。

20 世纪初期,随着物理化学的发展,分析化学经历了第一次变革。这一阶段建立了溶液中的四大平衡理论(酸碱、配合、氧化还原和沉淀),并将物理化学的概念引入到分析化学

中,奠定了分析化学的理论基础,使其成为一门独立的科学。第一次变革主要以经典的化学分析方法为主。

第二次变革发生在 20 世纪 40 年代,即第二次世界大战前后。此时,仪器分析进入快速发展时期。物理学和电子技术的进步推动了经典化学分析向仪器分析的转变。在这一阶段,科学技术的迅速发展和重大科学发现的不断涌现,为仪器分析方法的建立和发展奠定了坚实的基础。例如,费利克斯·布洛赫(F. Bloch)和爱德华·珀塞尔(E. M. Purcell)发明了核磁共振的测定方法,获得 1952 年的诺贝尔物理学奖;雅罗斯拉夫·海洛夫斯基(J. Heyrovsky)发现了在滴汞电极上的浓差极化,开创了极谱分析法,获得 1959 年的诺贝尔化学奖;马丁(A. J. P. Martin)和辛格(R. L. M. Synge)开创气相色谱分析法,获得 1952 年的诺贝尔化学奖。

表 1-1 为与仪器分析发展相关的诺贝尔奖获得者情况。第二次变革使分析化学进入以仪器分析为主的现代分析化学时代。

表 1-1 与仪器分析发展相关的诺贝尔奖获得者

序号	年份	获 奖 者	获 奖 项 目
1	1901	伦琴(Röntgen)	首次发现了 X 射线的存在
2	1901	范特霍夫(Van't Hoff)	发现化学动力学法则及溶液渗透压
3	1902	阿伦尼乌斯(Arrhenius)	对电解理论的贡献
4	1906	汤姆逊(Thomson)	对气体电导率的理论研究及实验工作
5	1907	迈克耳逊(Michelson)	制造了光学精密仪器及对天体所做的光谱研究
6	1914	冯·劳厄(Von Laue)	发现结晶体 X 射线的衍射
7	1915	布拉格(Bragg)	应用 X 射线技术研究晶体结构
8	1917	巴克拉(Barkla)	发现了各种元素 X 射线辐射的不同
9	1922	阿斯顿(Aston)	利用质谱法发现并测定同位素
10	1923	普雷格尔(Pregl)	有机物质的微量分析
11	1924	艾因托芬(Einthon)	发现了心电图机制
12	1924	西格班(Siegbahn)	X 射线仪器方面的发现和研究
13	1926	斯维德伯格(Svedberg)	超速离心机
14	1930	拉曼(Raman)	拉曼效应
15	1939	劳伦斯(Lawrence)	回旋加速器
16	1944	拉比(Rabi)	用共振方法记录原子核的磁性
17	1948	蒂塞利乌斯(Tiselius)	利用电泳和吸附法分离人血清蛋白的 5 个组分
18	1952	布洛赫、珀塞尔	核磁共振精细测量法
19	1952	马丁、辛格	开创气相分配色谱法
20	1953	泽尼克(Zernike)	相差显微镜
21	1959	海洛夫斯基	建立极谱分析法
22	1972	摩尔(Moore)	氨基酸自动分析仪
23	1977	亚洛(Yalow)	放射免疫分析法
24	1979	科马克(Cormack)	X 射线计算机断层成像
25	1981	西格班(Siegbahn)	高分辨率电子光谱学用于化学分析
26	1982	克卢格(Klug)	对晶体电子显微镜的发展
27	1986	布洛姆伯根(Bloembergen)	开创激光光谱分析法
28	1986	宾宁(Bining)	扫描隧道显微镜
29	1991	恩斯特(Ernst)	高分辨率核磁共振方法的发展

续表

序号	年份	获 奖 者	获 奖 项 目
30	1999	艾哈迈德(Ahmed)	飞秒相干光谱法
31	2002	芬恩(Fenn)	生物大分子的质谱分析法
32	2003	劳特伯(Lauterbur)	磁共振成像
33	2005	罗伊·格劳伯(Roy J. Glauber), 约翰·霍尔(John L. Hall)	光学相干的量子理论; 激光精密光谱学
34	2009	威拉德·博伊尔(Willard Boyle), 乔治·史密斯(George Smith)	发明了半导体成像器件——电荷耦合器件图像传感器
35	2014	赤崎勇(Isamu Akasaki)	发明了蓝色发光二极管, 带动新型节能光源发展
36	2018	阿瑟·阿什金(Arthur Ashkin)	在激光物理领域的突破性发明

第三次变革始于 20 世纪 70 年代末, 以计算机应用为主要标志的信息时代的来临, 实现了计算机控制下的分析数据采集与处理、信息挖掘及三维图像显示。计算机的应用使仪器分析过程向连续、快速、实时和智能化发展。随着生命科学、环境科学、材料科学、信息科学等学科的发展, 分析化学远远突破了原来化学的范畴, 发展成为分析科学, 其理论基础除四大溶液平衡理论之外, 还涉及数学、统计学、信息科学、图像处理和计算机科学等。以计算机为基础的新仪器不断出现, 仪器分析呈现出高灵敏度、高准确度、高选择性, 并逐步实现自动化、智能化和微型化。

1.3 仪器分析的分类

仪器分析可以按方法原理、分析目的与试样用量等进行分类。例如, 按方法原理可分为光谱分析、电化学分析等; 按分析目的可分为定性分析、定量分析等; 按分析试样用量可分为常量分析、微量分析等。本节将针对各种分类方法的种类和特点进行说明。

1.3.1 以方法原理分类

1. 光谱分析法

光谱分析法是以原子和分子的光谱学为基础建立起来的一大类分析方法, 即利用待测物质受到光的作用后, 产生光信号或光信号的变化, 检测和处理这些信号, 从而获得待测物质定性和定量信息的分析方法。光谱分析是现代仪器分析中应用最广泛的一类分析方法, 在组分的定量或定性分析中, 有的已成为常规的分析方法。在物质结构分析中, 光谱分析(如红外、核磁)同样成为不可缺少的分析工具。

光谱描述了物质吸收或发射光的特性, 能够揭示物质的成分、含量以及分子和原子聚集态的结构信息。原子通过吸收或发射光产生的光谱称为原子光谱, 特点是呈现线状光谱; 分子通过吸收或发射光产生的光谱称为分子光谱, 特点是呈现带状光谱。本书主要介绍紫外、红外、原子发射、原子吸收和 X 射线荧光光谱分析法。

2. 电化学分析法

电化学分析法是根据电化学原理和溶液的电化学性质建立的一类分析方法。溶液的

电化学现象一般发生于化学电池中,所以测量时要将试液构成化学电池的组成部分。通过测量电池的某些电参数,如电阻、电位、电导、电流和电量的变化,可以对被测物质进行分析。根据所测参数的不同,这些方法可以分为电导分析法、电位分析法、电解分析法和库仑分析法、伏安法以及极谱法等。本书主要介绍伏安法和极谱法。

3. 色谱分析法

色谱法是利用混合物各组分在互不相溶的两相(固定相和流动相)中的吸附能力、分配系数或其他亲和作用的差异而建立的分离分析方法。用气体作为流动相的称为气相色谱法,用液体作为流动相的称为液相色谱法。本书主要介绍气相色谱法和液相色谱法。

4. 表面分析法

物体与真空或气体所构成的界面称为表面。表面分析是一种借助于多种手段研究物质表面的实验技术。表面分析法可提供三方面的信息:第一,表面化学状态,包括元素种类、含量、化学价态以及化学成键等;第二,表面结构,从宏观的表面形貌、物相分布以及元素分布等一直到微观的表面原子空间排列;第三,表面电子态,涉及表面的电子云分布和能级结构。目前,表面分析方法已有 40 多种,主要是利用激发源(如光子、电子、离子、电场、磁场等)与样品相互作用产生各种现象,同时发射出粒子或波,通过检测这些信号获得反映样品特征的各种信息。在实际中往往需要选定多种方法,以便相互验证,相互补充,从而获得可靠完整的信息。本书主要介绍 X 射线光电子能谱。

5. 其他仪器分析方法

除上述方法外,还有利用生物学、动力学、热学、声学、力学等性质进行测定的仪器分析方法和技术,如质谱法、热分析法、光声分析、中子活化分析、超速离心法免疫分析等。质谱法是试样在离子源中被电离和裂分成各种大小的带电荷的离子束后,经质量分离器按质荷比 m/z 的大小分离记录获得质谱图,进而获得化合物结构信息的分析方法。质谱法与紫外、红外、核磁一起组成了化合物结构分析中最常用的四种光波谱分析方法。热分析法是测定物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的关系而建立起来的分析方法。热分析法可用于成分分析,但更多地用于热力学、动力学和化学反应机理等方面的研究。热重法、差热分析法以及示差扫描量热法等是主要的热分析方法。放射分析法是依据物质的放射性辐射进行分析的方法,它包括同位素稀释法、中子活化分析法等。本书中主要介绍核磁和质谱法。

仪器分析方法及其所基于的理化性质见表 1-2 所示。

表 1-2 仪器分析方法及其所基于的理化性质

类 型	分 析 方 法	利用的理化性质
光谱分析法	原子发射光谱、原子荧光光谱	电磁波的发射
	分子荧光、放射性同位素	电磁波的发射
	原子吸收光谱	电磁波的吸收
	紫外-可见吸收光谱	电磁波的吸收
	红外光谱	电磁波的吸收
	核磁共振光谱	电磁波的吸收
	拉曼光谱	电磁波的散射
	X 射线衍射、电子衍射	电磁波的衍射

续表

类 型	分 析 方 法	利用的理化性质
电 化 学 分 析 法	电位法	电极电位
	电导法	电导
	极谱法、伏安法	电流-电压
	库仑法	电量
色 谱 分 析 法	气相色谱法	分配系数或吸附作用力
	液相色谱法	分配系数或吸附作用力
	薄层色谱法	分配系数或吸附作用力
	离子色谱法	离子间作用
	毛细管电泳法	电荷
	毛细管电色谱法	电荷
表 面 分 析 法	电子显微镜与电子探针	电子性质
	电子能谱法	电子性质
	扫描隧道显微镜	隧道效应
	原子力显微镜	物体间力
其 他 分 析 方 法	热分析法	热性质
	质谱法	质荷比
	放射分析法	放射性辐射
	其他分析方法	其他性质

1.3.2 以分析目的分类

1. 定性分析

定性分析的主要目标是确定样品中存在的元素或化合物。这种分析通常用于识别未知物质或确认特定化合物的存在。常用的定性分析方法包括质谱分析和红外光谱分析。质谱分析通过测量离子的质荷比提供关于样品中元素和分子的信息,是一种高灵敏度和高特异性的分析工具。红外光谱分析则基于不同化学键在红外光谱范围内的吸收特征,通过比较样品的光谱图谱与已知物质的光谱图谱,鉴定样品中的化合物。这两种方法在化学研究、环境监测、药物开发等领域中广泛应用。此外,X 射线荧光光谱(XRF)也常用于定性分析,它通过测量样品激发的特征 X 射线,快速识别样品中的元素成分,尤其适用于地质和材料科学中的元素分析。

2. 定量分析

定量分析旨在测定样品中各成分的具体含量。此类分析方法在许多科学和工程领域中起着关键作用,如药物分析、食品安全检测和环境样品分析。常用的定量分析方法包括紫外-可见分光光度法和气相色谱法。紫外-可见分光光度法利用样品在紫外和可见光范围内的吸收特性,通过光吸收强度与浓度的关系,精确测量样品中目标成分的含量。气相色谱法通过将样品中的成分分离并依次检测其含量,是一种高效且准确的分析工具,尤其适用于复杂混合物的分析。除此之外,原子吸收光谱法(AAS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)也广泛应用于定量分析,分别通过测量原子蒸气对特定波长光的吸收和等离

子体发射的光谱线,精确测定样品中各元素的含量。

3. 结构分析

结构分析的目的是确定化合物的分子结构,是理解化学性质和反应机制的基础。常用的结构分析方法包括核磁共振波谱法(NMR)和 X 射线衍射法(XRD)。NMR 通过分析原子核在磁场中的行为提供关于分子内部结构的信息,是研究有机化合物的重要手段。XRD 则通过分析 X 射线在晶体中的衍射图案,揭示物质的三维原子排列结构,是研究固体材料的重要工具。这两种方法在新材料开发、生物分子研究和药物设计中有着广泛的应用。另一个重要的结构分析方法是使用电子显微镜(EM),包括扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM),它们通过电子束与样品相互作用,提供高分辨率的表面形貌和内部结构图像,广泛用于纳米材料和生物样品的研究中。

1.3.3 以试样用量分类

1. 常量分析

常量分析针对样品中含量较高的成分,通常为百分比级别。这类分析方法常用于工业生产和质量控制中,如矿石中金属含量的测定、食品中主要成分的检测等。常量分析要求样品具有较大的取样量,以保证分析结果的准确性和代表性。例如,在矿石分析中,通常需要取样几克甚至几十克的样品,以确保测定的金属含量能够代表整个矿石样本。在农业科学中,土壤肥力分析通常涉及常量养分如氮、磷、钾的测定,这对于优化施肥方案和提高农作物产量具有重要意义。

2. 微量分析

微量分析用于测定样品中含量较低的成分,通常为 ppm(百万分之一)级别。此类分析方法在环境监测、药物检测和生物样品分析中具有重要应用。例如,在环境监测中,常需要测定水体或空气中的污染物含量,这些污染物通常以微量存在。微量分析要求分析仪器具有高灵敏度和高精度,以检测低浓度成分的存在。例如,气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和液相色谱-质谱联用仪(LC-MS)等高灵敏度分析仪器,能够准确测定样品中微量成分的含量。此外,微量元素的分析在医学诊断中也至关重要,如通过血液或尿液样本中微量元素的测定,可以提供关于人体健康状态的重要信息。

3. 痕量分析

痕量分析是分析样品中极低含量的成分,通常为 ppb(十亿分之一)或更低级别。这类分析在毒理学研究、法医学鉴定和宇宙化学研究中具有重要意义。例如,在毒理学研究中,需要检测样品中毒性物质的痕量存在,以评估其对人体健康的影响。在法医学鉴定中,通过痕量分析,可以检测犯罪现场的微量物质,提供关键证据。痕量分析要求分析仪器具有极高的灵敏度和超低的检出限,以保证在极低浓度下仍能准确检测目标成分。常用的痕量分析方法包括电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和高分辨率质谱法(HRMS)等,这些方法能够检测样品中极微量的成分,广泛应用于各种科学研究和实际应用中。

4. 超痕量分析

超痕量分析涉及分析样品中极其微量的成分,通常为 ppt(万亿分之一)级别甚至更低。

这类分析对于一些特定领域具有重要的应用价值。例如,在环境科学中,超痕量分析被用于检测大气和水体中的极低浓度污染物,如持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)和重金属离子,这对于环境保护和污染控制具有重要意义。在生物医学领域,通过超痕量分析,可以检测生物样品中极低浓度的代谢产物或生物标志物,从而为疾病的早期诊断和治疗提供重要依据。超痕量分析通常需要使用超高灵敏度的分析仪器,如超高效液相色谱-质谱联用仪(UHPLC-MS)和飞行时间质谱仪(TOF-MS),这些仪器能够在极低浓度下准确检测和定量分析目标成分。此外,超痕量分析在宇宙化学研究中也发挥着关键作用,比如通过分析陨石和月球样品中的痕量元素,科学家能够深入了解太阳系的形成和演化历史。

在实际应用中,要根据样品的性质、目标成分的浓度范围和所需的分析精度选取合适的分析方法。通常情况下,定性分析用于初步筛选和确认样品中的主要成分,定量分析用于准确测定目标成分的含量,而结构分析则用于深入研究化合物的分子结构。在选择具体的分析方法时,还需要考虑分析仪器的性能、分析成本和时间效率。例如,对于复杂混合物的定量分析,气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和液相色谱-质谱联用仪(LC-MS)通常是优选方法,而对于有机化合物的结构分析,核磁共振波谱法(NMR)则是不可或缺的工具。此外,对于环境样品中的超痕量污染物分析,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)由于其极高的灵敏度和准确性,成为首选方法。但在实际检测分析中还需要结合多种分析方法,以获得全面和准确的分析结果。例如,在药物研发过程中,通常需要先通过质谱分析和红外光谱分析进行定性分析,然后通过高效液相色谱法(HPLC)和紫外-可见分光光度法进行定量分析,最后通过核磁共振波谱法(NMR)和X射线衍射法(XRD)进行结构分析。这种多方法结合的策略,能够确保分析结果的准确性和可靠性,同时提供全面的化学信息。

1.4 仪器分析的特点及性能指标

1.4.1 仪器分析的特点

仪器分析的内容十分广泛,涉及的仪器分析方法繁多。相比化学分析,仪器分析具有如下特点。

(1) 灵敏度高。仪器分析方法的灵敏度远高于化学分析。故可以测定含量极低(如 10^{-6} 、 10^{-9} 甚至 10^{-12} 级别)的组分,也可以测定微量试样中的组分。因此仪器分析应用广泛,特别适用于超纯物质中杂质的测定、环境监测中痕量物质的测定和生命物质等的测定。

(2) 选择性好,适于复杂组分试样的分析。仪器分析的选择性比化学分析好得多,所以仪器分析方法可进行多组分的同时测定。在单组分测定时,只要把仪器调整到适宜条件,通常可以避免其他组分的干扰。

(3) 分析迅速,适于批量试样分析。用精密分析仪器测量时速度很快,结合计算机技术的应用,如分析操作的自动化、结果的自动记录、数据的自动处理、数字的显示等,使分析更为迅速。试样经预处理后直接上机测定,仅需数十秒至数分钟即可得出分析结果。有些仪器分析方法,如原子发射光谱法、极谱法、色谱法等,可一次测定多种组分。采用自动化系

统,还可在短时间内分析批量同种试样。

(4) 适于痕量组分的测定。仪器分析相对误差较大,但测定痕量组分时,绝对误差则较小,因此仪器分析虽不适于鉴定常量组分,但适于测定痕量组分。

(5) 适应性强,应用广泛。仪器分析方法有数十种之多,方法功能各不相同。所以仪器分析的适应性很强,不但可以定性和定量,还可以用于结构状态、空间分布、微观分布等有关特征分析,以及进行微区分析、遥测分析等。仪器分析灵敏度极高,所需试样量少,有时只需要微克,甚至可以在不损坏试样的情况下进行无损分析。这对活组织分析、考古分析、产品仿制等具有重要意义。此外,仪器分析还可用于化学基础理论研究和物理化学参数的测定,如络合物的组成和不稳定常数的测定等。

(6) 易于自动化。仪器分析使用复杂的精密仪器测量,被测组分的理化性质经检测器可转化为电信号而被记录下来,特别是将计算机与分析仪器连接,很多操作过程可实现自动化。不但可以处理数据,运算分析结果,还可以由仪器准确无误地进行全部操作,包括分析条件控制、工作曲线校准、分析程序控制等。如果设计出自动化体系,则检测过程可实现全部自动化,将大大提高例行分析速度。

(7) 仪器分析仍具有一定的局限性。仪器分析所用仪器很多比较昂贵,消耗大,维护比较困难。此外,在进行仪器分析之前,通常要用化学方法对试样进行预处理(如富集、除干扰物等),并且一般要用标准物质进行定量工作曲线校准,而很多标准物质需要用化学分析法进行准确含量的测定。在进行复杂物质分析时,通常将化学分析与仪器分析相结合。

1.4.2 仪器分析评价指标

在进行试样分析前,不仅要了解试样的基本情况和分析要求,还要对选用的仪器分析方法的基本性能指标有所了解,以便衡量仪器的分析和测试能力。仪器分析包含的主要性能指标如下。

1. 精密度

分析数据的精密度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(IUPAC)的有关规定,精密度通常用相对标准偏差来量度:

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

式中: s 为绝对标准偏差, \bar{x} 为 n 次测量的平均值。

2. 灵敏度

灵敏度是指分析仪器在稳定条件下对被测物微小变化的响应情况。灵敏度一般受两个因素限制,即校正曲线的斜率和测量设备的重现性或精密度。在相同精密度的两种分析方法中,校正曲线斜率较大的分析方法比较灵敏。同样,在校正曲线有相等斜率的两种分析方法中,精密度好的有高的灵敏度。

在仪器分析中,各种仪器方法通常有其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”即所谓 1% 净吸收灵敏度来表示。在原子发射光谱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。

3. 检出限

检出限又称检测下限,是指能以适当的置信概率被检出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}_{b1} ,在检出限时测定的信号值为 S_m ,相同条件下对空白试样进行多次测定的标准偏差为 S_N ,则检出限:

$$S_m - \bar{S}_{b1} = 3S_N \quad (1-2)$$

最小检出量和最小检出浓度分别表示为

$$q_m = \frac{S_m - \bar{S}_{b1}}{m} \quad \text{或} \quad c_m = \frac{S_m - \bar{S}_{b1}}{m} \quad (1-3)$$

4. 选择性

选择性是指该方法不受试样基体中所含其他类物质干扰的程度。实际上,没有一个分析方法能完全不受其他物质的干扰,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,除离子选择电极外,选择性系数并没有被广泛地应用于仪器分析。

5. 噪声、信噪比

噪声是指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。仪器元件材料、制作工艺、仪器灵敏度大小以及外来干扰等都是影响噪声的因素。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性能的好坏,称为信噪比。

6. 线性范围

线性范围是指仪器检测系统的检测信号与被测物质浓度或质量呈线性关系的范围,用该物质在线性范围内的最大和最小进样量之比表示。

7. 稳定性

稳定性是指在规定时间内,在测量条件不变的情况下仪器示值的变化。常用单位时间内仪器漂移满量程的百分数表示,也可用漂移、噪声等来表示。

8. 响应时间

响应时间是衡量仪器动态特性的参数,它反映了当被测物质参数变化后仪器的输出信号能否及时、准确地变化。

9. 重复性

重复性说明仪器测量值的分散性,即同一被测物质由同一操作者用同一台仪器在短时间内连续重复测定多次,所得测定结果的分散程度。

1.5 仪器分析的发展趋势

21 世纪是生命科学和信息科学的时代。随着科学技术的进步、生产需求的增加以及人们生活水平的提升,分析仪器也面临着新的要求。尤其随着环境科学、医药卫生、生命科学、材料科学等领域的快速发展,推动了仪器分析从简单到复杂、从常量到痕量和超痕