



面向21世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

分析化学

(第四版)

下册

华中师范大学 陕西师范大学
东北师范大学 华南师范大学 编
北京师范大学 西南大学



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

分析化学

F E N X I H U A X U E

(第四版)

下册

华中师范大学	陕西师范大学	
东北师范大学	华南师范大学	编
北京师范大学	西南大学	



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是在 2001 年出版的面向 21 世纪课程教材《分析化学》(第三版)下册的基础上修订的,共有二十章,内容包括光谱分析、电化学分析、分离分析方法及各类现代谱学分析方法。本书注重基本方法、仪器构造和基本应用的教学,内容精练,充分反映了仪器分析的基本教学规律和最新成就。每章末附有思考题和习题。全书均采用法定计量单位。

本书可作为高等师范院校仪器分析课程的教材,也可供理、工、农、医科院校和从事分析化学工作的科技人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学. 下册/华中师范大学等编. — 4 版. — 北京:高等教育出版社, 2012. 2

ISBN 978 - 7 - 04 - 034181 - 2

I. ①分… II. ①华… III. ①分析化学 - 高等学校 - 教材 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 000904 号

策划编辑 殷 英
插图绘制 尹 莉

责任编辑 鲍浩波
责任校对 杨雪莲

封面设计 赵 阳
责任印制 刘思涵

版式设计 马敬茹

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 唐山市润丰印务有限公司
开 本 787mm × 960mm 1/16
印 张 27
字 数 500 千字
购书热线 010 - 58581118
咨询电话 400 - 810 - 0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>

版 次 1981 年 2 月第 1 版
2012 年 2 月第 4 版
印 次 2012 年 2 月第 1 次印刷
定 价 39.10 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
物 料 号 34181 - 00

第四版前言

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,也是“面向 21 世纪分析化学教学内容和课程体系的改革与实践”项目的研究成果。全套教材分为三册:分析化学(上、下册)和分析化学实验,由华中师范大学万家亮和梁沛任主编,宋丹丹、曾胜年和龚静鸣任副主编。《分析化学》(第四版)下册由华中师范大学、陕西师范大学、东北师范大学、华南师范大学、北京师范大学和西南大学参与编写和修订。

《分析化学》自 1980 年的第一版到现在的第四版,前后历经 30 余年,先后重印 16 次,全国许多高等师范院校都使用该系列教材。近年来分析化学学科飞速发展,并与其他新兴学科相互交融,为了适应国家经济发展和基础教育改革的需要,根据我们多年来使用本教材的教学体会,在认真分析国内外同类教材及兄弟院校提出的修改意见的基础上,我们对第三版进行了修订和更新。在第四版的编写中,我们传承了与时俱进和“精、全、新”的编写原则,力求科学性、先进性、系统性、启发性和教育性的统一,反映分析化学的时代特点。本书注重对基本原理、基础知识、基本概念和基本技能的透彻理解和掌握,着力培养学生主动学习获得新知识的能力、高层次思考问题的能力和勇于探索创新的意识,强调严谨细致的分析推理。本书还特别增写了分析化学在生命科学和材料科学中的应用,使其较第三版的内容有所充实和提高。

《分析化学》(第四版)下册以光谱分析、电分析、分离分析及质谱、核磁共振波谱法为主,共有二十章,全面、系统地阐述了仪器分析方法、技术的基本原理、仪器构造及基本应用。主要的修订内容如下:

1. 增加了仪器分析数据处理方法一章,介绍了仪器分析数据处理中的两个必要步骤,即化学信号预处理和校正。
2. 在原子发射光谱法一章中,增加了对电感耦合等离子体质谱的介绍。
3. 在分子发光分析法一章中,增加了对常见化学发光体系及其反应机理的介绍。

4. 在核磁共振波谱法一章中,对 ^{13}C 核磁共振波谱的内容进行了充实,增加了对二维核磁共振波谱的介绍。

5. 在质谱分析法一章中,对离子源、质量分析器及质谱联用技术的内容进行了充实。

6. 在电分析化学导论一章中,增加了电极溶液界面性质和电分析化学新进展等内容。

7. 将第三版中“极谱分析法”一章更名为“极谱法与伏安法”,增加了方波极谱法、交流极谱法、配合物吸附波和电流型生物传感器等内容。

8. 将第三版中“色谱分析法”一章扩展为“色谱法导论”、“气相色谱法”、“高效液相色谱法”和“毛细管电泳和其他分离技术”四章,加强了对分离分析技术的介绍。

9. 删除了第三版中“其他仪器分析方法”一章,其中 Raman 光谱的内容与红外光谱合并为一章,X 射线分析和热分析作为单独的章节进行介绍。因篇幅所限,流动注射分析的内容在本次修订中没有涉及。

此外,还对各章的插图、例题和习题进行了修订和部分更新,扩充了常用仪器分析术语汉英对照。

《分析化学》(第四版)下册由华中师范大学梁沛通读、整理并定稿,参加编写的院校、编者和各自负责的内容如下:

陕西师范大学张成孝(第一章),华中师范大学周燕平(第二章),陕西师范大学张志琪(第三章、第七章),华中师范大学梁沛(第四、五、十、十九章),西南大学付志锋(第六章),华南师范大学俞英(第八章),华中师范大学李芳(第九章),华中师范大学龚静鸣(第十一章),东北师范大学朱连德(第十二、十三章),华中师范大学牡丹(第十四章),华南师范大学梁勇(第十五、二十章),华中师范大学程靖(第十六章),华中师范大学徐晖(第十七章),北京师范大学秦卫东(第十八章)。

本书编写过程中,华中师范大学钟鸿英教授前期做了许多组织工作。本书初稿承蒙北京大学叶宪曾教授审阅,提出了许多宝贵的意见和修改建议,使修订后的教材更为严谨。高等教育出版社鲍浩波、殷英编辑为本书的出版付出了辛勤的劳动,在此一并表示衷心的感谢。

虽然经过再三的斟酌和修改,但限于编者的水平,修订后的教材恐有疏漏和欠妥之处,诚挚希望有关专家、同仁和同学们不吝赐教,以便本书能更好地为广大读者服务。

编 者

2011 年 11 月于武昌

第三版前言

本书是教育部“高等师范教学改革计划”项目的研究成果,是面向 21 世纪课程教材和教育部普通高等教育“九五”重点教材。全套教材共三册,包括《分析化学》上册(化学分析)、《分析化学》下册(仪器分析)和《分析化学实验》。其中《分析化学》上册为华中师范大学、东北师范大学和陕西师范大学合编《分析化学》(第二版)的修订本;下册为新编仪器分析。该套教材由万家亮任主编,曾胜年任副主编,李俊义教授担任顾问。

20 世纪 80 年代以来,仪器分析已成为高等师范院校化学专业的基础课。为了适应高等教育改革与社会经济发展的需要,根据教育部高(1997)16 号文件精神,在“九五”期间将出版一批重点教材,以推动普通高等教育的教材建设和教学改革。为此,根据我们十多年从事仪器分析教学的体会,充分吸收国内外同类教材的长处,组织编写了这本仪器分析教材。本书具有以下特点:

1. 在传统的光、电、色、质仪器分析方法的基础上,增写了化学发光分析法、流动注射分析法、热分析法、Raman 光谱法和 X 射线分析法。介绍了新方法,引入了新技术,拓宽了仪器分析的教学内容。

2. 本书为了加强有机物结构分析,有关波谱分析的内容在深度和广度上均较教学大纲规定的内容有所扩充。

3. 全书注重基本方法、基本理论、基本仪器和基本应用的教学。加强理论与实践相结合,注重对学生创造性思维的培养和能力的提高。

4. 编写中以“精、全、新”为指导思想,在教材的科学性、先进性、可读性上下工夫,力求反映仪器分析的基本教学规律和新成就,力求概念准确、深入浅出、突出重点、语言简练,便于教学和阅读。

5. 每章之后附有该章小结,精选了思考题与习题,书后附有部分习题参考答案。

本书共十五章,参加编写的有陕西师范大学吕九如、张志琪(第一、二、三、四、五章),华中师范大学万家亮(第六、七、十四、十五章)、陆光汉(第八、九、十

章),东北师范大学丁杰(第十一、十二、十三章),宋丹丹协助整理了部分章节,全书由万家亮通读、定稿。

本书初稿由武汉大学达世禄教授主审,对书稿提出了宝贵的修改意见。教育部师范司和华中师范大学对本书的出版给予了资助,高等教育出版社耿承廷同志为本书的出版付出了辛勤的劳动,在此一并致以衷心的感谢。

本书旨在为高等师范院校提供一本内容新颖、便于教学的仪器分析教材,由于编者的水平所限,书中缺点和错误在所难免,诚恳希望广大教师和读者批评斧正。

编 者

2000年4月于武昌

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 仪器分析简介	(1)
第二节 定量分析方法评价指标	(3)
第三节 分析仪器与方法校正	(7)
第四节 仪器分析方法的特点和发展趋势	(9)
思考题与习题	(13)
第二章 仪器分析数据处理方法	(14)
第一节 分析信号预处理	(14)
第二节 分析信号校正	(20)
本章小结	(30)
思考题与习题	(30)
第三章 光学分析法导论	(31)
第一节 电磁辐射和电磁波谱	(31)
第二节 原子光谱和分子光谱	(34)
第三节 电磁辐射与物质的相互作用	(39)
第四节 光学分析法的分类	(41)
思考题与习题	(43)
第四章 原子发射光谱法	(44)
第一节 原子发射光谱法的基本原理	(45)
第二节 原子发射光谱仪器	(47)
第三节 光谱定性和半定量分析	(58)
第四节 光谱定量分析	(60)
第五节 原子发射光谱的应用	(65)
第六节 电感耦合等离子体质谱	(65)
本章小结	(67)

思考题与习题	(67)
第五章 原子吸收与原子荧光光谱法	(69)
第一节 原子吸收光谱法的基本原理	(70)
第二节 原子吸收光谱仪器	(74)
第三节 原子吸收光谱法的干扰及抑制	(82)
第四节 原子吸收光谱定量分析	(86)
第五节 原子荧光光谱法	(90)
本章小结	(95)
思考题与习题	(96)
第六章 分子发光分析法	(98)
第一节 荧光分析法	(98)
第二节 磷光分析法	(108)
第三节 化学发光分析法	(111)
本章小结	(118)
思考题与习题	(118)
第七章 紫外 - 可见吸收光谱法	(120)
第一节 紫外 - 可见吸收光谱	(120)
第二节 紫外 - 可见分光光度计	(128)
第三节 紫外 - 可见吸收光谱法的应用	(132)
本章小结	(136)
思考题与习题	(137)
第八章 红外光谱法和 Raman 光谱法	(138)
第一节 红外吸收和 Raman 散射的基本原理	(140)
第二节 红外光谱和 Raman 光谱仪器及制样	(149)
第三节 基团振动及影响基团频率的因素	(154)
第四节 红外光谱法和 Raman 光谱法分析及应用	(160)
本章小结	(164)
思考题与习题	(164)
第九章 核磁共振波谱法	(166)
第一节 核磁共振基本原理	(167)
第二节 核磁共振波谱主要参数	(171)
第三节 核磁共振波谱仪和试样的制备	(181)
第四节 核磁共振波谱法应用	(184)
第五节 ^{13}C 核磁共振波谱简介	(186)
第六节 二维核磁共振波谱简介	(191)

本章小结	(194)
思考题与习题	(194)
第十章 质谱分析法	(197)
第一节 质谱分析法原理和仪器	(198)
第二节 质谱图和主要离子峰	(206)
第三节 质谱分析法应用	(209)
第四节 质谱联用技术	(214)
本章小结	(218)
思考题与习题	(219)
第十一章 电分析化学导论	(221)
第一节 电分析化学方法分类	(221)
第二节 原电池和电解池	(223)
第三节 电极电位	(226)
第四节 电极的种类	(228)
第五节 电极溶液界面性质	(232)
第六节 电化学电池中的电极系统	(234)
第七节 电分析化学新进展	(235)
本章小结	(236)
思考题与习题	(236)
第十二章 电位分析法	(238)
第一节 电位分析法的基本原理	(238)
第二节 离子选择性电极(膜电极)	(239)
第三节 离子选择性电极的性能参数	(248)
第四节 直接电位分析法	(250)
第五节 电位滴定法	(255)
本章小结	(256)
思考题与习题	(257)
第十三章 电解与库仑分析法	(260)
第一节 电解的基本原理	(260)
第二节 电解分析法及其应用	(262)
第三节 库仑分析法	(267)
本章小结	(273)
思考题与习题	(274)
第十四章 极谱法与伏安法	(276)
第一节 极谱分析法的基本原理	(276)

第二节	极谱定量分析	(280)
第三节	极谱波的种类及极谱波方程式	(283)
第四节	极谱分析法的发展及特点	(285)
第五节	循环伏安法	(286)
第六节	溶出伏安法	(289)
第七节	方波极谱法	(290)
第八节	脉冲极谱法	(292)
第九节	单扫描示波极谱法	(294)
第十节	交流极谱法	(295)
第十一节	配合物吸附波	(296)
第十二节	电流型生物传感器	(297)
本章小结		(298)
思考题与习题		(298)
第十五章	色谱法导论	(301)
第一节	色谱基本概念	(302)
第二节	色谱理论基础	(306)
第三节	色谱定性定量分析	(312)
本章小结		(317)
思考题与习题		(318)
第十六章	气相色谱法	(320)
第一节	概述	(320)
第二节	气相色谱固定相	(325)
第三节	气相色谱检测器	(328)
第四节	气相色谱实验技术	(334)
第五节	气相色谱法的应用	(337)
本章小结		(337)
思考题与习题		(338)
第十七章	高效液相色谱法	(339)
第一节	概述	(339)
第二节	高效液相色谱仪	(341)
第三节	固定相与流动相	(348)
第四节	高效液相色谱的类型	(349)
第五节	色谱分离方式的选择	(354)
第六节	液相色谱最新进展	(356)
本章小结		(358)

思考题与习题	(358)
第十八章 毛细管电泳和其他分离技术	(360)
第一节 电泳基本原理	(360)
第二节 毛细管电泳的分离模式	(364)
第三节 高效毛细管电泳装置	(365)
第四节 高效毛细管电泳的应用	(367)
第五节 微流控芯片技术	(369)
本章小结	(371)
思考题与习题	(371)
第十九章 X 射线光谱法	(373)
第一节 X 射线光谱基本原理	(373)
第二节 X 射线荧光分析	(376)
第三节 X 射线衍射分析	(380)
本章小结	(383)
思考题与习题	(383)
第二十章 热分析方法	(385)
第一节 热重法	(385)
第二节 差热分析法	(388)
第三节 差示扫描量热法	(389)
第四节 热分析法在药学中的应用	(390)
第五节 热分析法在高分子领域中的应用	(392)
第六节 热分析法在生物大分子领域中的应用	(395)
本章小结	(396)
思考题与习题	(397)
附录一 部分权重系数和归一化常数	(398)
表 1 窗口移动多项式拟合平滑权重系数表(多项式次数 2 或 3)	(398)
表 2 窗口移动多项式拟合求一阶导数权重系数表(多项式次数 3 或 4)	(399)
表 3 窗口移动多项式拟合求二阶导数权重系数表(多项式次数 2 或 3)	(400)
附录二 部分习题参考答案	(402)
附录三 常用仪器分析术语汉英对照及索引	(405)
主要参考书目	(415)

第一章 绪 论

第一节 仪器分析简介

一、仪器分析和化学分析

分析化学是化学测量和表征的科学。所谓化学测量是指获得指定体系中有关物质的质、量和结构等多种信息,而表征则是精确地描述指定体系中成分、含量、结构、价态、能态和分布等特征。分析化学是通过测量获得物质的组成、含量和结构等信息的一门学科。从分析的目的来分,分析化学可分为定性分析、定量分析和结构分析等。定性分析旨在鉴定试样中是否含有某些原子、分子或功能基团;定量分析旨在测定试样中一种或多种化学组成的相对含量;结构分析旨在获得被测量试样中某些物质的功能基团、结构、构象等信息。从分析方法基于的原理,通常可把分析化学方法分为化学分析法(经典分析)和仪器分析法两大类。化学分析(chemical analysis)是基于化学反应和它的计量关系来确定被测物质组成和含量的一类分析方法;仪器分析(instrumental analysis)是基于测量某些物质的物理性质或物理化学性质、参数及其变化来确定被测物质组成和含量的一类分析方法,后者由于通常需要使用特殊的仪器,故得名“仪器分析”。

二、仪器分析方法

仪器分析方法种类繁多,现已有三四十种,新的仪器分析方法还在不断地出现。各种仪器分析方法都有其相对独立的测量原理和使用的仪器。根据测量原理和信号特点,仪器分析方法大致可分为光学分析法、电分析法、分离分析法和

其他仪器分析法四大类。

(一) 光学分析法

凡是以电磁辐射为测量信号的分析方法均称为光学分析法, 简称为光分析法。光学分析法又分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法是依据物质对电磁辐射的吸收、发射或 Raman 散射等作用所建立的光学分析法。属于这类方法的有: 原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外光谱法、荧光法、磷光法、化学发光法、电化学发光法、Raman 光谱法、核磁共振波谱法和电子能谱法等。

非光谱法是依据电磁辐射作用物质之后, 基于电磁辐射的反射、折射、衍射、干涉或偏振等光学性质的变化所建立的光学分析法。属于这类方法的有: 折射法、干涉法、浊度法、旋光法、X 射线衍射法及电子衍射法等。

(二) 电分析法

根据被测物质电化学性质及其变化进行分析的一类方法称为电分析法。属于这类方法的有: 电导法、电位法、电解法、库仑法、极谱法和伏安法等。

(三) 分离分析法

分离分析法是指将分离与测定集于一体化仪器的分析方法。主要包括色谱法和电泳法。色谱法是以物质在两相(流动相和固定相)中分配比的差异而进行分离和分析的方法, 包括气相色谱法和液相色谱法。电泳法主要包括毛细管电泳法和毛细管电色谱法。受传统习惯的影响, 通常将后者也称为色谱法。

(四) 其他仪器分析法

1. 质谱法

质谱法是根据物质带电荷粒子的质荷比(质量与电荷的比值)进行定性、定量和结构分析的方法。质谱法主要包括原子质谱法和分子质谱法以及生物质谱法。它是研究有机化合物结构的有力工具。

2. 热分析法

热分析法是依据物质的质量、体积、热导或反应热与温度间的动态关系进行分析的方法。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, 主要包括差热分析法、差示量热扫描法、微量热滴定法等。

3. 放射化学分析法

放射化学分析法是依据物质的放射性辐射来进行分析的方法。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。

第二节 定量分析方法评价指标

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,一般用精密度、准确度、检出限、灵敏度、标准曲线的线性范围等指标进行评价。

一、标准曲线

1. 标准曲线及其线性范围

定量分析普遍使用的方法是标准曲线法。标准曲线(standard curve)又称校准曲线,是指被测物质的浓度(或含量)与仪器响应信号的关系曲线。

标准曲线的直线部分所对应的被测物质浓度(或含量)的范围称为该方法的线性范围。一般来说,分析方法的线性范围越宽越好。

2. 标准曲线的绘制

标准曲线是依据一系列被测物质的标准溶液浓度(或含量)和其响应信号测量值来绘制的。由于存在随机误差,即使在线性范围内,浓度(或含量)分别为 $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ 的标准系列,其响应信号测量值 $y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_n$ 也不一定都在一条直线上。因而,用简单的方法很难绘制出能够比较准确反映 y 与 x 之间关系的标准曲线。通常,用称为“一元线性回归法”的数据统计方法来给出 y 与 x 的关系式:

$$y = a + bx \quad (1-1)$$

$$\text{式中 } b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, a = \bar{y} - b\bar{x}, \text{其中 } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}。$$

式(1-1)称为一元线性回归方程, b 称为回归系数,即回归直线的斜率, a 为截距。由式(1-1)可见,当 $x=0$ 时, $y=a$; 当 $x=\bar{x}$ 时, $y=\bar{y}$ 。通过 $(0, a)$ 和 $(\bar{x}, \bar{y})$ 两点在 x 的浓度范围内作直线,此直线段就是由给定的数据组 (x_i, y_i) 所确定的一条最可靠的标准曲线。

3. 相关系数 r

在分析化学上,相关系数(correlation coefficient)是用来表征被测物质浓度(或含量) x 与其响应信号值 y 之间线性关系好坏程度的一个统计参数。

$$r = \pm \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (1-2)$$

r 值在 $+1.000\ 0$ 与 $-1.000\ 0$ 之间。当 $|r| = 1$ 时, y 与 x 之间存在着严格的线性关系,所有的响应值 y 都在一条直线上;当 $r = 0$ 时, y 与 x 之间不存在线性关系;当 $0 < |r| < 1$ 时, y 与 x 之间有一定线性关系,这是分析化学中普遍存在的关系。 $|r|$ 越接近 1,则 y 与 x 之间的线性关系就越好。

二、灵敏度

被测物质单位浓度或单位质量的变化引起响应信号值变化的程度,称为方法的灵敏度(sensitivity),用 S 表示。

根据 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)的规定,灵敏度是指在测定浓度范围中标准曲线的斜率。在分析化学中使用的许多标准曲线都是线性的,一般是通过测量一系列标准溶液来求得,可用下式表示:

$$S = \frac{dx}{dc} \quad \text{或} \quad S = \frac{dx}{dm} \quad (1-3)$$

式中 dc 和 dm 分别为被测物质的浓度和质量的变化量, dx 为响应信号的变化量。标准曲线的斜率越大,方法的灵敏度就越高。

三、精密度

精密度(precision)是指使用同一方法对同一试样进行多次测定所得测定结果的一致程度。同一分析人员使用同一方法在同一实验室在相同的仪器上对同一试样进行测定所获得结果的精密度称为重复性(repeatability)。不同的分析人员使用同一方法在不同实验室不同仪器上对某一试样进行测定所获得结果的精密度称为再现性(reproducibility)。

精密度通常用标准偏差 s 或相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)量度。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-4)$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-5)$$

式中 s 为标准偏差, $\bar{x}$ 为 n 次测量的平均值

精密度是随机误差的量度。一种好的方法应有比较小的相对标准偏差,即比较好的精密度。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。

四、检出限

某一方法在给定的置信水平上能够检出被测物质的最小浓度或最小质量称

为这种方法对该物质的检出限(detection limit)。以浓度表示的称为相对检出限,以质量表示的称为绝对检出限。检出限取决于被测物质产生的信号与空白信号波动或噪声(noise)统计平均值之比。当被测物质产生的信号大于空白信号随机变化值一定倍数 k 时,被测物质才可能被检出。因此,最小可鉴别的分析信号 $y_{\min}$ 至少应等于空白信号平均值 $\bar{y}_b$ 标准偏差 s_b 之和:

$$y_{\min} = \bar{y}_b + ks_b \quad (1-6)$$

测定分析信号 $y_{\min}$ 的实验方法是在一定时间内对空白进行20~30次测定,统计处理得到 $\bar{y}_b$ 和 s_b ,然后,按检出限的定义可求得最低检测浓度 $c_{\min}$ 或最低检测量 $q_{\min}$:

$$c_{\min} = \frac{y_{\min} - \bar{y}_b}{S} = \frac{ks_b}{S} = \frac{3s_b}{S} \quad (1-7)$$

或
$$q_{\min} = \frac{3s_b}{S} \quad (1-8)$$

式中 S 表示被测物质的浓度或质量改变一个单位时分析信号的变化量,即方法的灵敏度。 k 为根据一定的置信水平确定的系数,IUPAC建议 k 值取3,此时,大多数情况下检测置信水平为95%, k 值进一步增加,难以获得更高的检测置信水平。因此,检出限表示在95%置信水平下能得到相当于三倍空白信号波动或噪声信号的标准偏差所对应的最低物质浓度或最小物质质量。

从式(1-7)和式(1-8)可以看出,检出限与灵敏度是密切相关的两个指标,灵敏度愈高,检出限就愈低。但是,两者的含义不同,灵敏度指分析信号随被测物质含量变化的大小,与仪器信号的放大倍数有关;而检出限与空白信号波动或仪器噪声有关,具有明确的统计学含义。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标,它是评价仪器性能及分析方法的主要技术指标。

五、准确度

被测物质含量的测定值与其真实值(亦称真值)相符合的程度称为准确度(accuracy)。准确度常用相对误差 E_r 来量度。

$$E_r = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (1-9)$$

式中 x 为被测物质含量的测定值, μ 为被测物质含量的真值或标准值。

准确度是分析过程中系统误差和随机误差的综合反映,它决定着分析结果的可靠程度。方法具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。