

分析化学准确度的保证和评价

潘秀荣 编著

计 量 出 版 社

分析化学准确度的 保证和评价

潘秀荣 编著

地质出版社

1985年

内 容 提 要

本书着重论述如何获得准确一致的分析结果。其中论述了分析方法、分析样品、标准物质、分析过程的质量保证、测量结果的主要误差来源、减少误差的方法、数据统计分析。

本书可供计量、监视、分析工作者；标准物质与标准方法研究人员，分析化学实验室管理人员和大专院校有关专业师生参考。

分析化学准确度的保证和评价

潘秀荣 编著

—*—

计量出版社出版

(北京和平里11区7号)

北京计量印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

—*—

开本 787×1092 1/32 印张 7 5/8

字数 170 千字 印数 1—15 000

1985 年 4 月第一版 1985 年 4 月第一次印刷

统一书号 15210·423

定价 1.55 元

序 言

分析化学日益广泛地应用于科学技术各个领域、国民经济各部门、人民生活和社会法制等各方面，其科学价值与经济效益是极其显著的。现代的分析测定任务往往超越了单个实验室的范围，而需要组织多个实验室乃至区域性和国际性的合作实验；随着环境科学、材料科学和电子工业的发展，痕量与超痕量分析技术得到了迅速发展。众所周知，在不同实验室获得准确一致的分析结果往往是困难的，而准确地测定复杂基体中的痕量与超痕量组分更是困难。所以，如何获得准确一致的分析结果，这样一个问题不但引起了分析化学家和广大的分析监测工作者的浓厚兴趣，而且也受到了各国和国际间学术团体、经济组织的重视。

本书第一章概述了分析化学的发展，主要介绍了各种分析技术的检测能力与发展趋势。第二章较系统地阐明了分析结果的误差来源、减少误差的方法和分析结果准确度的评价方法，回答了在一个实验室内如何获得准确分析结果的问题。第三章介绍了国际上公认的准确一致的测量系统，重点论述了标准物质、标准方法的作用及其研究方法，从而回答了在不同实验室如何获得准确一致的分析结果、保证数据在时间与空间上的可比性问题。第四章论述了分析测定过程中的质量控制与质量评价方法，特别强调了容易被忽视而可能产生明显误差、甚至失误的环节，并说明了欲获得准确结果，分析实验室必须具备的基本条件及分析工作者应掌握的基本功。第五章重点介绍各种实验数据的统计分析方法与结果的

正确表达。结合分析化学的实际，系统地论述了常用统计量的基本概念与估算方法；同时给出了实例与统计数值表，试图帮助无时间研究统计学的分析工作者能迅速地掌握与运用统计学处理、解释与表达所获得的测定数据与分析结果。本书取材侧重痕量与超痕量组分的分析以及多个实验室合作分析方面。

本书所论述的问题有较强的理论性与实践性，但作者的理论水平与实际经验都很不足，只是迫于问题的重要性，才仓促写出这本小册子，仅希望起到抛砖引玉的作用。书中定有不少错误，敬请读者提出批评指正。

本书承蒙清华大学邓勃副教授详细地审阅了第二、五章。在此致以衷心的感谢。

作者

1983年7月

目 录

序 言	(I)
第一章 分析化学发展概况	(1)
1.1. 无机元素的分析技术	(1)
1.2. 阴离子的分析技术	(5)
1.3. 痕量有机化合物的定量分析	(5)
1.4. 微区和表面分析技术	(8)
1.5. 分析化学的主要发展趋势	(9)
参考文献	(11)
第二章 分析结果的准确度	(14)
2.1. 分析结果的主要误差来源	(14)
2.2. 测定方法的准确度	(16)
2.3. 测定方法的精密度	(17)
2.3.1. 连续测定的精密度	(18)
2.3.2. 重复性精密度	(18)
2.3.3. 再现性精密度	(19)
2.3.4. 工作曲线法的精密度	(20)
2.4. 测定方法的灵敏度	(23)
2.5. 物质的变动性和抽样检验	(24)
2.5.1. 物质的变动性	(24)
2.5.2. 抽样方式	(25)
2.5.3. 抽样数目	(29)
2.5.4. 取样量	(32)
2.6. 分析空白	(33)
2.6.1. 分析空白的作用	(33)
2.6.2. 分析空白的主要来源和控制措施	(34)

2.6.3. 分析空白的监测和空白值的扣除	(36)
2.7. 回收率	(36)
2.7.1. 样品的损失	(36)
2.7.2. 样品的处理技术	(38)
2.7.3. 测定回收率的方法	(40)
2.8. 标准的可靠性	(41)
2.9. 评价分析结果准确度的方法	(43)
2.9.1. 用标准物质评价分析结果的准确度	(43)
2.9.2. 用标准方法评价分析结果的准确度	(46)
参考文献	(48)
 第三章 准确一致的测量系统	 (50)
3.1. 准确一致的测量系统	(50)
3.1.1. 测量系统及其发展	(50)
3.1.2. 国际单位制与分析化学	(52)
3.1.3. 有关的名词术语	(54)
3.2. 标准物质的现状与发展	(56)
3.2.1. 现有标准物质的种类	(56)
3.2.2. 标准物质的发展史	(57)
3.2.3. REMCO 及其出版物	(59)
3.2.4. 标准物质的发展趋势	(59)
3.3. 标准物质使用指南	(59)
3.3.1. 标准物质的来源	(60)
3.3.2. 选择标准物质的原则	(65)
3.3.3. 标准物质的使用方法	(69)
3.4. 研制标准物质的几个关键问题	(74)
3.4.1. 研制标准物质的一般考虑	(74)
3.4.2. 标准物质的均匀性	(76)
3.4.3. 标准物质的稳定性	(80)
3.4.4. 标准物质的定值方法	(82)
3.5. 标准方法的现状与发展	(85)

3.6. 标准方法的研究	(88)
3.6.1. 标准方法的研究程序	(88)
3.6.2. 合作实验的实验设计	(91)
3.6.3. 合作实验的数据分析	(95)
参考文献	(98)
 第四章 分析化学的质量保证	(100)
4.1. 分析化学质量保证的内容与目标	(100)
4.2. 化学试剂	(101)
4.2.1. 基准试剂	(103)
4.2.2. 纯水	(105)
4.2.3. 高纯酸	(112)
4.2.4. 纯气体	(115)
4.3. 器皿	(121)
4.3.1. 常用器皿材料的化学组成及有关性质	(121)
4.3.2. 器壁的吸附和渗透	(126)
4.3.3. 容器的洗涤	(130)
4.4. 实验室环境	(132)
4.5. 仪器的校准和正确使用	(134)
4.5.1. 衡量和容量仪器的校准和正确使用	(134)
4.5.2. 通用理化检测仪器的校准和正确使用	(143)
4.5.3. 各种成分分析仪器的校准	(159)
4.6. 原始记录和数据整理	(161)
4.7. 质量评价方法	(162)
4.7.1. 用标准物质作平行测定	(163)
4.7.2. 双样品法	(163)
4.7.3. 双样品图	(164)
4.8. 质量控制图	(165)
4.8.1. 质量控制图的作用	(165)
4.8.2. 质量控制图的基本形式与类型	(166)
4.8.3. 质量控制图的参数计算	(167)

4.8.4. 质量控制图的应用实例	(168)
参考文献	(174)
第五章 数据的统计分析与结果的正确表达	(178)
5.1. 数据的统计检验	(178)
5.1.1. 数据统计检验的一般原则	(178)
5.1.2. 适合于分析化学数据的统计检验方法	(179)
5.1.3. 一组观测值的统计检验	(179)
5.1.4. 不同实验室或不同分析方法对同一样品观测值的 统计检验	(182)
5.1.5. 不同实验室或不同分析方法对不同样品观测值的 统计检验	(187)
5.1.6. 工作曲线中可疑值的检验	(191)
5.1.7. 不同实验室或不同分析方法测定同一样品的方差 检验	(192)
5.2. 标准偏差的估计	(197)
5.2.1. 测定方法的标准偏差	(197)
5.2.2. 取样的标准偏差	(199)
5.2.3. 实验室间的标准偏差	(199)
5.2.4. 等精度测定的联合标准偏差	(200)
5.2.5. 加权标准偏差的估计	(202)
5.2.6. 最小二乘法拟合的标准偏差	(202)
5.3. 单次测量的统计容许区间	(203)
5.3.1. 已知 μ 和 σ 的统计容许区间	(203)
5.3.2. 已知 σ 和未知 μ 的统计容许区间	(203)
5.3.3. 未知 μ 和 σ 的统计容许区间	(204)
5.3.4. 双侧分布统计容许区间	(204)
5.3.5. 单侧分布统计容许限	(207)
5.3.6. 不服从正态分布, 但属连续分布的统计容许区间	(207)
5.4. 置信区间	(210)
5.4.1. 平均值的置信区间	(210)

5.4.2. 工作曲线法测定值的置信区间	(214)
5.4.3. 标准偏差的置信区间	(219)
5.5. 分析结果的不确定度	(220)
5.5.1. 不确定度	(220)
5.5.2. 系统不确定度的估计	(221)
5.5.3. 总不确定度的估计	(223)
5.6. 分析结果的正确表达	(224)
参考文献	(226)

第一章 分析化学发展概况

资源开发、生产控制、贸易交流、科学研究、环境保护、医疗卫生、社会法规等对分析化学提出了越来越高的要求。电子工业的迅猛发展和环境科学的开拓促使分析化学向着超痕量分析、价态分析和表面微区分析发展；另一方面现代科学技术的新成就又为分析化学的发展创造了条件。分析化学正向着准确、灵敏、快速的目标迅速发展。本章拟通过各种分析技术检测能力的概述说明分析化学的现状及其主要的发展趋势。

1.1. 无机元素的分析技术

中子活化分析技术已有 40 多年的历史，目前已能检测 60 多种痕量与超痕量无机元素^[1]。它具有高灵敏度、高选择性和无试剂空白等优点，同时也存在着分析周期长、不适用于轻元素以及不适用于分析那些不能进入反应堆的样品等弱点。为此，光子活化分析、核痕迹技术和热中子捕获瞬间 γ 射线活化分析相继问世。光子活化分析主要用来测定 Be, C, N, O, F 等轻元素和 Fe, Ni, Ti, Zr, Pb, As, I 等中子活化分析有困难的元素^[2]。然而由于高能线性加速器昂贵，致使光子活化分析得不到普遍应用。核痕迹技术 (Nuclear Track Technique) 已能够准确定量 Li, B, N, O, S, Tl, Pb, Bi, Th, U 等元素^[3]。其原理和检测方法是：中子或者光子核反应产生的活化核释放出的带电粒子打在塑料检测器上，用化学腐蚀法显示出带电粒子在塑料检测

器上的痕迹,然后用图像分析系统测定痕迹的密集度,从而得知被测元素的含量.该法使用的检测器简便、经济.中子捕获瞬间 γ 射线(Neutron Capture prompt γ -ray)活化分析所用设备与中子活化分析相同.其原理是,当中子照射样品时,由于元素的原子核捕获了中子而受激发,激发能等于原子核与捕获中子的结合能(一般5—11 MeV),激发能要在 10^{-14} s内通过发射出一个或几个 γ 粒子释放出来,用Ge(Li)探测器探测放出的 γ 射线.此法快速、不受Na, I, Cl等常见元素的干扰,对不能产生放射性核素和产生极短寿命核素的元素也能测定.测定时可将热中子导出,在堆外进行照射.所以对不能进入反应堆的样品也能测定.已能准确定量H, B, C, N, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cd, Nd, Sm, Gd等元素.此法主要用于测定复杂样品中的主要成分与次要成分,只对B, Cd, Nd, Sm, Gd几个高反应截面的元素进行痕量分析^[4,5].上述几种活化分析技术搭配起来可以分析各种无机元素,其检测浓度范围从常量到痕量(详见表1—2和图1-1).

火花源质谱法已用于60多种元素的分析,具有多种元素可以同时分析的优点,但是它的精密度和准确度较差.近十多年来同位素稀释火花源质谱技术得到了较快的发展,提高了分析数据的精密度与准确度.从理论上讲,只要有两个以上的稳定同位素的元素都能用同位素稀释质谱法分析测定;但是就实践的意义上讲,目前只能测定那些已经获得了人工浓缩稳定同位素的元素. Ag, Am, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Cr, Cu, Dy, Eu, Er, Fe, Ga, Ge, Gd, Hg, In, K, Li, Mo, Mg, Ni, Nd, O, Pb, Pd, Rb, Re, Ru, Sb, Se, Si, Sn, Sm, Sr, Te, Ti, Tl, V, W, Yb, Zn, Zr等元素不但有两种以上的稳定同位素,而且已有人工浓缩

同位素，其中大部分元素已用同位素稀释质谱法测定。热离子源质谱技术不适于多种元素同时分析，但它的精密度和绝对灵敏度都明显地优于火花源质谱法。随着同位素稀释质谱技术的发展，同位素稀释热离子源质谱法已发展成高准确度的权威方法。

原子吸收光谱法 (AAS) 是一种发展快、应用广泛、灵敏度高、精密度好、经济实用的分析技术。已用于近 70 种元素的准确定量分析。电感耦合等离子体源发射光谱法 (ICP) 在近十年来发展很快。与以往的电弧源、电火花源发射光谱法相比，它的检测下限延伸了几个数量级；与微处理器联用，可同时进行多种元素的分析。该法已适用于 60 多种元素的分析。原子荧光光谱法 (AFS) 是一种高灵敏度的超痕量元素的分析技术。但目前应用还不够普遍。为了定量地说明问题，现将 ICP, AAS, AFS 三种分析技术对 14 种常见元素的检测下限作一比较^[6]。

表1—1 ICP, AAS, AFS 三种分析方法检测下限
比较 (ng/ml)

元 素	ICP	AAS	AFS	元 素	ICP	AAS	AFS
Al	15	30	120	Fe	2	10	0.6
As	25	100	70	Mg	20	0.1	0.09
Ca	4	1	0.3	Mn	0.5	2	0.5
Cd	1	1	0.2	Mo	5	30	750
Co	2	10	1.5	Pb	20	20	10
Cr	4	3	0.3	V	2	60	88
Cu	2	2	0.3	Zn	2	2	0.2

X 射线荧光光谱法 (XRF) 是比较成熟的分析技术。它具有快速、样品非破坏性、定量动态浓度范围宽等优点，已被广泛用于冶金、地质等无机材料的分析。近些年来随着样

品均一化和浓缩技术的发展, 该法也被用于环境样品的分析^[7,8]。如用焦硼酸锂做助熔剂将非均相样品制成均一的氧化物玻璃体, 然后再用此法进行测定, 已经成功地测定了飘尘中的 Ca, Fe, K, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Sr 等。又如, 用 Chelex-100 螯合树脂柱将海水中的 Ni, Mn, Zn, Cu, Pb 等痕量元素螯合在树脂上, 达到浓缩并与海水中主要组分分离的目的。然后把树脂均匀地固定在滤膜上, 再行测定。用此法得到的测定结果与原子吸收法、中子活化法能很好地符合。

极谱分析技术是很成熟的, 然而也是正在发展中的经济实用的分析方法。阳极溶出法和极谱催化波的出现和应用提高了极谱法的检测能力。使极谱法能适于 30 多种元素的分析, 检测下限向下延伸了三个数量级左右^[9]。

现将上述各种分析技术的定量范围和所能分析测定的元素概括于图 1-1 和表 1—2 中。

图 1-1 与表 1—2 中的 A, B, C, D, E, F 分别代表活

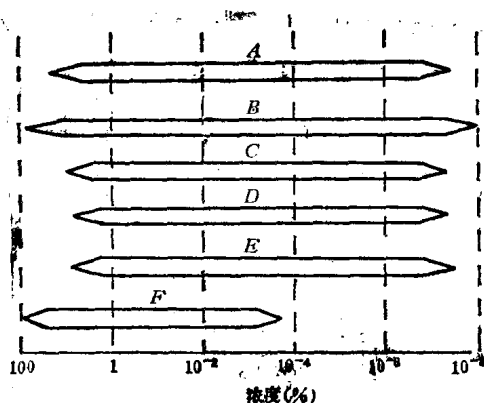


图 1-1 各种无机元素分析技术的定量范围

化分析、同位素稀释质谱、原子吸收光谱、电感耦合等离子体源发射光谱、极谱和 X 射线荧光光谱分析技术。

从表 1—2 可见,除 Tc, Pm, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr 13 个人造元素。6 个惰性气体元素和 Po, At, Fr, Ra, Ac 等天然放射性元素外,周期表中的其它元素均能用上述六种分析技术中的一种或几种进行分析测定。

1.2. 阴离子的分析技术

众所周知,阴离子的检测主要靠化学分析。在常量范围一般采用重量法和容量法;在痕量范围采用比色法。然而,近十多年来阴离子分析技术有了新的进展:离子选择电极的出现与应用使阴离子的分析技术开始向着仪器和自动化分析的方向发展。离子选择电极法的动态浓度范围很宽,可直接测定从常量到痕量浓度范围的阴离子^[10]。离子色谱技术的发明与应用使得多种阴离子同时快速检测成为现实^[11,12,13]。在 6 min 内可以同时检测 F^- , HCO_3^- , BrO_3^- , Cl^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 九种阴离子;20 min 内可同时检测 Cl_2CHCOO^- , I^- , SCN^- , Cl_3CCOO^- , BF_4^- , $CH_3(CH_2)_6SO_3^-$ 阴离子;10 min 内同时检测硫酸根、马来酸根、丙二酸根、甲酸根、乳酸根、醋酸根、丙酸根。当然,上述各种阴离子分析技术也适用于某些阳离子的分析测定。

1.3. 痕量有机化合物的定量分析

随着人体生理学、环境科学、食品与药物检验的发展,复杂基体中单个痕量有机化合物的定量分析技术得到了迅速发展。样品的萃取、浓缩、分离、各组分的定性定量技术已基本发展成熟。毛细管气相色谱柱和高压液相色谱柱是色谱

分离技术发展成熟阶段的标志。这些高效色谱柱与各种检测技术的结合提供了高选择性和高灵敏度的有机化合物的分析方法,使得定性和定量 ppm—ppb 甚至 ppt 浓度水平的痕量有机化合物不但成为可能,而且正在普及到例行分析工作中^[14-17]。例如,气相色谱或液相色谱与质谱结合可同时检测上百种有机化合物;高效液相色谱与原子吸收、原子荧光、极谱等技术相结合可以测定 Hg, Pb, As, Sn, Sb 等的金属有机化合物,也是价态研究的有力工具^[18,20]。痕量有机化合物的主要分析技术的检测能力概述如下:

质谱和气相色谱连用技术适用于气体、液体和固体样品分析,这些样品在 300℃ 以下时蒸气压应为 10^{-4} Torr。可检测 ppm—ppb 浓度范围的痕量有机化合物,并同时给出定性与定量信息。

气相色谱法适用于气体和挥发性液体和固体 (300℃ 下蒸气压为 20 Torr) 样品的分析,可准确定量痕量有机化合物。其定量的浓度范围与化合物类别和检测器类型有关。不同检测器的定量范围粗略估计于下表:

表1—3 各种气相色谱检测器的定量范围

检测器名称	类型	定量范围
热导检测器 (TCD)	非选择性	$10^{-2} - 10^{-9}(\text{g})$
火焰离子化检测器 (FID)	非选择性	$5 \times 10^{-3} - 10^{-11}(\text{g})$
电子捕获检测器 (ECD)	选择性 (对卤代农药、除草剂、多环芳烃等)	$10^{-9} - 10^{-13}(\text{g})$
热离子检测器 (NPD)	强选择性 (仅检测含 N 或 P 的化合物)	对 N: $10^{-7} - 10^{-12}(\text{g})$ 对 P: $10^{-8} - 10^{-13}(\text{g})$
火焰光度检测器 (FPD)	强选择性 (仅检测含 S 或者 P 的化合物)	对 S: $10^{-6} - 10^{-9}(\text{g})$ 对 P: $10^{-6} - 10^{-11}(\text{g})$

近几年发展了红外与紫外检测器，弥补了检测器不能鉴别同族化合物和对含氧化物无特效选择性的缺陷。

高效液相色谱法适于液体和可溶性固体样品的分析；对有机或无机化合物、离子或共价化合物都能检测；在进样量为微升时可准确定量 ppm 或更低浓度的欲选测的化合物。通常配用紫外—可见光、电化学和荧光检测器，这些检测器的最小检出量分别为 10^{-9} g、 10^{-10} g 和 10^{-12} g。^[10] 其中荧光检测器可以通过选择吸收和发射光的波长，改变荧光条件以增强混合物中某些化合物的信号、抑制另外一些化合物的信号，因而有很好的选择性和很高的灵敏度。例如 W. Slavin 等人曾用荧光检测器检测了同一混合物中的 364×10^{-12} g 的芘、 876×10^{-12} g 的芘和 528×10^{-12} g 的六苯并芘^[12]。

S. N. Chesler 等人^[22] 曾用毛细管柱气相色谱法和高效液相色谱法分别测定了灰尘中的十四种多环芳烃，测定结果

表1—4 灰尘中十四种多环芳烃的测定结果(μg/g)

化合物名称	分 析 方 法		
	GC	HPLC- I	HPLC- I
菲	—	—	4.5 ± 0.3
萤 蒽	7.3 ± 0.2	7.0 ± 0.5	6.8 ± 0.4
芘	7.2 ± 0.2	6.3 ± 0.4	6.2 ± 0.2
蒽	—	3.5 ± 0.1	3.7 ± 0.2
苯(a)蒽	2.4 ± 0.1	2.8 ± 0.3	2.4 ± 0.1
三亚苯	—	—	1.7 ± 0.1
芘	0.84 ± 0.09	0.80 ± 0.04	0.65 ± 0.02
苯(e)芘	3.3 ± 0.2	—	—
苯(a)芘	3.0 ± 0.3	2.6 ± 0.4	2.6 ± 0.1
苯(b)萤蒽	—	6.2 ± 0.3	—
苯(k)萤蒽	—	2.0 ± 0.1	2.1 ± 0.1
苯(ghi)芘	4.7 ± 0.2	3.9 ± 0.8	5.2 ± 0.6
二苯(a, h)蒽	—	—	0.41 ± 0.07
蒽酚(1, 2, 3—cd)芘	3.3 ± 0.3	3.4 ± 0.4	3.6 ± 0.2