



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

新编仪器分析学习指导

高向阳 主编

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

新编仪器分析学习指导

高向阳 主编

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

| | | |
|--------|--------|--------|
| 分析化学实验 | 分析化学实验 | 分析化学实验 |
| (第3版) | (第3版) | (第3版) |
| 高向阳主编 | 高向阳主编 | 高向阳主编 |
| 科学出版社 | 科学出版社 | 科学出版社 |
| 北京 | 北京 | 北京 |

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”之一。按照《新编仪器分析(第三版)》(科学出版社,2009)的章节顺序进行编排,各章均安排有学习导航、内容提要、思考题与习题精解、主要计算公式、知识扩展和温馨提示等栏目,最后编写了“模拟试卷”和“色谱分离分析综合题”,使课程学习的基本知识进一步延伸、升华。本书题量大、题型多、题解详细、知识面广、层次清楚、内容丰富,能为学习仪器分析课程奠定坚实的基础,起到画龙点睛、事半功倍的效果。

本书可作为高等院校应用化学、生物化学工程、生物科学、环境工程、烟草工程、食品科学与工程、食品质量与安全、食品营养与检验、动植物检验检疫、农产品标准化与贸易、中医学等专业学习仪器分析课程的学习指导书,也可作为研究生、分析测试工作者及相应技术人员自学时的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

新编仪器分析学习指导/高向阳主编. —北京:科学出版社,2009
(普通高等教育“十一五”国家级规划教材)

ISBN 978-7-03-024882-4

I. 新… II. 高… III. 仪器分析—高等学校—教学参考资料
IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 106385 号

责任编辑:赵晓霞 魏晓焱 / 责任校对:刘小梅
责任印制:张克忠 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年7月第一版 开本:B5(720×1000)

2009年7月第一次印刷 印张:11 3/4

印数:1—4 000 字数:227 000

定价:19.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前　　言

本书是“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”之一，是《新编仪器分析（第三版）》（科学出版社，2009）的配套教材。

仪器分析是一门理论性与实践性很强的课程，需要化学、物理学、数学、电子科学、生物科学、计算机科学等多个学科领域的基础知识。由于各高等院校的实验安排与理论课程往往不能同步进行，对学生的学习造成了一定程度的影响，因此学生迫切需要一本与主教材配套的学习指导用书。为配合仪器分析课程的教学和培养学生的自学能力，作者编写了本书，期望使用者通过学习收到良好的学习效果。

本书按照《新编仪器分析（第三版）》的章节顺序进行编排，各章均安排有学习导航、内容提要、思考题与习题精解、主要计算公式、知识扩展和温馨提示等栏目，最后编写了“模拟试卷”和“色谱分离分析综合题”，使课程学习的基本知识进一步延伸、升华。本书题量大、题型多、题解详细、知识面广、层次清楚、内容丰富，具有鲜明的专业特色，能为学习仪器分析课程奠定坚实的基础，起到画龙点睛、事半功倍的效果。由于各校授课的专业不同，讲课的侧重章节不同，要求也有一定的差异，因此本书要在主讲老师的指导下进行阅读和学习。

“书山有路勤为径，学海无涯苦作舟”。青年学生朝气蓬勃，有理想、有抱负，正处于学习科学知识的黄金时期，要掌握现代仪器分析的相关知识和技术，更好地为祖国的各项建设事业服务，就必须树立奋发向上、持之以恒、努力博弈的精神。本书紧密结合《新编仪器分析（第三版）》的各章节内容，介绍需要了解、熟悉和掌握的基本内容，并对相关知识进行适当的扩展，帮助学习者尤其是初学者在有限的课程时间内尽快入门，为学好仪器分析课程提供一个强有力的帮手。相信同学们通过对本书内容的认真学习和更深入的理解，在课程基本知识的测试中将会获得令人满意的成绩。

参加本书编写的有河南农业大学高向阳教授、湖南农业大学石国荣教授、安徽工程科技学院陈宁生教授、河南农业大学谢新华博士等。全书由高向阳教授定稿。

尽管编者进行了多次认真地审阅、校对和修改,但仍难免存在错误和不妥之处,恳请读者批评指正,以便再版时进一步完善。在此,编者向使用本书的师生及读者致以诚挚的谢意。

吉 震

《新编仪器分析》是“十一五”国家重点图书出版规划项目,由高向阳主编,吉震副主编,李晓春、李世军、吴鹏伟等编著,由科学出版社出版。该书对仪器分析的基本概念、基本原理、基本方法、基本技术、基本应用以及仪器分析在各学科中的应用做了较全面的介绍,并结合近年来仪器分析的新进展,对一些传统的经典方法做了简要的评述。

本书在编写过程中参考了大量国内外文献资料,吸收了国内外仪器分析研究的最新成果,力求做到理论与实践相结合,突出实用性,同时又不失系统性和完整性。书中对各种仪器分析方法的叙述力求深入浅出,通俗易懂,便于理解,同时又不失科学性,能反映现代仪器分析发展的新动向,具有较高的实用价值。本书可供高等院校、科研院所、企事业单位的有关专业人员阅读,也可作为相关专业的教材或参考书。

本书在编写过程中得到了许多老师的帮助和支持,在此表示衷心的感谢!

由于水平有限,书中难免有疏忽和不足之处,敬请各位读者批评指正。同时,希望广大读者在使用本书时,能够提出宝贵意见,以便今后能够不断完善本书。本书在编写过程中参考了大量国内外文献资料,吸收了国内外仪器分析研究的最新成果,力求做到理论与实践相结合,突出实用性,同时又不失系统性和完整性。书中对各种仪器分析方法的叙述力求深入浅出,通俗易懂,便于理解,同时又不失科学性,能反映现代仪器分析发展的新动向,具有较高的实用价值。本书可供高等院校、科研院所、企事业单位的有关专业人员阅读,也可作为相关专业的教材或参考书。

本书在编写过程中得到了许多老师的帮助和支持,在此表示衷心的感谢!

由于水平有限,书中难免有疏忽和不足之处,敬请各位读者批评指正。同时,希望广大读者在使用本书时,能够提出宝贵意见,以便今后能够不断完善本书。本书在编写过程中参考了大量国内外文献资料,吸收了国内外仪器分析研究的最新成果,力求做到理论与实践相结合,突出实用性,同时又不失系统性和完整性。书中对各种仪器分析方法的叙述力求深入浅出,通俗易懂,便于理解,同时又不失科学性,能反映现代仪器分析发展的新动向,具有较高的实用价值。本书可供高等院校、科研院所、企事业单位的有关专业人员阅读,也可作为相关专业的教材或参考书。

本书在编写过程中得到了许多老师的帮助和支持,在此表示衷心的感谢!

目 录

前言

| | |
|-------------|----|
| 第1章 绪论 | 1 |
| 一、学习导航 | 1 |
| 二、内容提要 | 1 |
| 三、思考题与习题精解 | 1 |
| 四、主要计算公式 | 6 |
| 五、知识扩展 | 6 |
| 六、温馨提示 | 7 |
| 第2章 分子吸光分析法 | 9 |
| 一、学习导航 | 9 |
| 二、内容提要 | 9 |
| 三、思考题与习题精解 | 10 |
| 四、主要计算公式 | 18 |
| 五、知识扩展 | 18 |
| 六、温馨提示 | 19 |
| 第3章 分子发光分析法 | 21 |
| 一、学习导航 | 21 |
| 二、内容提要 | 21 |
| 三、思考题与习题精解 | 22 |
| 四、主要计算公式 | 29 |
| 五、知识扩展 | 29 |
| 六、温馨提示 | 30 |
| 第4章 原子光谱分析法 | 32 |
| 一、学习导航 | 32 |
| 二、内容提要 | 32 |
| 三、思考题与习题精解 | 33 |
| 四、主要计算公式 | 44 |
| 五、知识扩展 | 44 |
| 六、温馨提示 | 45 |

| | |
|-----------------------------|----|
| 第5章 动力学分析法 | 46 |
| 一、学习导航 | 46 |
| 二、内容提要 | 46 |
| 三、思考题与习题精解 | 47 |
| 四、主要计算公式 | 57 |
| 五、知识扩展 | 58 |
| 六、温馨提示 | 58 |
| 第6章 电化学分析导论 | 59 |
| 一、学习导航 | 59 |
| 二、内容提要 | 59 |
| 三、思考题与习题精解 | 60 |
| 四、主要计算公式 | 67 |
| 五、知识扩展 | 68 |
| 六、温馨提示 | 69 |
| 第7章 离子选择性电极分析法 | 70 |
| 一、学习导航 | 70 |
| 二、内容提要 | 70 |
| 三、思考题与习题精解 | 71 |
| 四、主要计算公式 | 81 |
| 五、知识扩展 | 82 |
| 六、温馨提示 | 82 |
| 第8章 色谱分析法导论 | 83 |
| 一、学习导航 | 83 |
| 二、内容提要 | 83 |
| 三、思考题与习题精解 | 84 |
| 四、主要计算公式 | 90 |
| 五、知识扩展 | 92 |
| 六、温馨提示 | 92 |
| 第9章 气相色谱法 | 93 |
| 一、学习导航 | 93 |
| 二、内容提要 | 93 |
| 三、思考题与习题精解 | 95 |
| 四、主要计算公式 | 97 |
| 五、知识扩展 | 98 |
| 六、温馨提示 | 98 |

| | |
|----------------------------------|-----|
| 第 10 章 高效液相色谱法及超临界流体色谱法 | 99 |
| 一、学习导航 | 99 |
| 二、内容提要 | 99 |
| 三、思考题与习题精解 | 100 |
| 四、主要计算公式 | 102 |
| 五、知识扩展 | 102 |
| 六、温馨提示 | 102 |
| 第 11 章 高效毛细管电泳和毛细管电动色谱分析法 | 104 |
| 一、学习导航 | 104 |
| 二、内容提要 | 104 |
| 三、思考题与习题精解 | 104 |
| 四、知识扩展 | 107 |
| 五、温馨提示 | 107 |
| 第 12 章 核磁共振波谱和质谱分析法 | 108 |
| 一、学习导航 | 108 |
| 二、内容提要 | 108 |
| 三、思考题与习题精解 | 113 |
| 四、知识扩展 | 117 |
| 五、温馨提示 | 119 |
| 第 13 章 生物传感器分析技术 | 121 |
| 一、学习导航 | 121 |
| 二、内容提要 | 121 |
| 三、思考题与习题精解 | 122 |
| 四、知识扩展 | 125 |
| 五、温馨提示 | 127 |
| 第 14 章 其他仪器分析方法与技术 | 128 |
| 一、学习导航 | 128 |
| 二、内容提要 | 128 |
| 三、思考题与习题精解 | 129 |
| 四、主要计算公式 | 131 |
| 五、知识扩展 | 132 |
| 六、温馨提示 | 132 |
| 模拟试卷 | 134 |
| 模拟试卷 I | 134 |
| 模拟试卷 II | 138 |

| | |
|------------|-----|
| 模拟试卷III | 142 |
| 模拟试卷IV | 146 |
| 模拟试卷V | 150 |
| 模拟试卷VI | 155 |
| 模拟试卷VII | 160 |
| 模拟试卷VIII | 165 |
| 色谱分离分析综合题 | 170 |
| 附录 相对原子质量表 | 180 |

器的基本原理和方法为主导的化学分析学。随着科学技术的发展，分析仪器的种类繁多，检测方法也不断更新，因此对分析仪器的研究和应用也就越来越广泛，同时对分析仪器的理论研究和实践应用也就显得越来越重要。

第1章 绪 论

一、学习导航

1. 了解仪器分析的特点、任务和主要分类方法。
 2. 掌握精密度、灵敏度、线性范围、回收率和检出限等分析仪器主要性能参数的涵义及其测定方法。
- 本章重点:** 分析质量控制和分析质量保证。
难点: 分析质量控制图的正确绘制和分析结果的正确判断。

二、内 容 提 要

仪器分析(instrumental analysis)是以物质的物理或物理化学性质为基础,对其进行定性、定量以及形态和结构分析的一类测定方法。这类方法的测定常用到各种比较贵重、精密的分析仪器,因此称为仪器分析。仪器分析具有取样量少、测定快速、灵敏、准确和自动化程度高的显著特点,主要承担相对含量低于1%的微量、痕量组分的测定任务,是分析化学的发展方向。

分析质量控制图有精密度均值分析质量控制图和准确度分析质量控制图。精密度均值分析质量控制图是判断样品分析时,实验室工作过程中是否存在显著的偶然误差;而准确度分析质量控制图是通过进行控制样的回收率实验作质量控制图,判断实验室工作过程中是否存在显著的系统误差。

但是用回收率来判断测定的准确度,只适用于误差随浓度改变的场合,而不能发现测定中固定的系统误差。此时,如果用标准物质进行测定来反映分析方法的准确度则更为科学。

三、思 考 题 与 习 题 精 解

1. 仪器分析有何显著特点? 为什么要求每位学习者必须“好学多思,勤于实践”?

答 仪器分析具有取样量少、测定快速、灵敏、准确和自动化程度高的显著特点。学习并掌握这些仪器分析方法的基本原理、基本概念、基本计算、基本实验技术以及如何利用这些方法和技术圆满完成生命科学、食品科学等领域既定的定性、

定量分析等任务,能为今后更好的开展科学的研究和指导生产实际奠定坚实的基础。因此,要求每位学习者必须“好学多思,勤于实践”,从学习中不断汲取营养,提高分析问题、解决问题的能力。

2. 仪器分析主要有哪些分析方法?请分别加以简述。

答 根据分析的基本原理,仪器分析可分为光学分析法(optical analysis)、电化学分析法(electrochemical analysis)、分离分析法(separable analysis)和其他分析方法(other analysis)。

(1) 光学分析法:分为非光谱法(nonspectrum method)和光谱法(spectrum method)两类。非光谱法是通过测量光与物质相互作用时,其散射、折射、衍射、干涉和偏振等性质的变化而建立的一类光学测定法,它不涉及物质内部能级的跃迁。光谱法是物质与光互相作用时,物质内部的价电子发生了量子化能级间的跃迁,通过测定光谱的波长和强度而进行分析的方法,包括发射光谱法和吸收光谱法。

(2) 电化学分析法:利用溶液中待测组分的电化学性质进行测定的一类分析方法,主要有电位分析法、电解和库仑分析法、电导分析和伏安分析法等。

(3) 分离分析法:利用样品中共存组分间的溶解能力、亲和能力、渗透能力、吸附和解吸能力、迁移速率等方面的差异,先分离,后按顺序进行测定的一类仪器分析法。这类方法的分离过程和测定通常在仪器内部连续进行,工作极为方便,主要包括:气相色谱(gas chromatography, GC)、薄层色谱(thin layer chromatography, TLC)、纸色谱(paper chromatography, PC)、高效液相色谱(high-performance liquid chromatography, HPLC)、离子色谱(ion chromatography, IC)、超临界流体色谱(supercritical fluid chromatography, SFC)和高效毛细管电泳(high-performance capillary electrophoresis, HPCE)等。

(4) 其他仪器分析方法: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,如免疫分析、催化动力学分析、热分析、中子活化分析、光声分析、质谱法和超速离心法等。

3. 请解释、定义下列名词:精密度、准确度、灵敏度、检出限、线性范围。

答 (1) 精密度(precision):指在相同条件下对同一样品进行多次平行测定,各平行测定结果之间的符合程度。常用标准偏差 S (对有限次测定)或相对标准偏差 RSD(%)表示,其值越小,平行测定的精密度越高。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中, n 为测定次数; x_i 为个别测定值; \bar{x} 为平行测定的平均值; $(n-1)$ 为自由度。

(2) 准确度(percent of accuracy):多次平行测定值与真值相符合的程度,常用

相对误差来表示。

(3) 灵敏度(sensitivity):指被测组分在低浓度区,当浓度改变一个单位所引起的测定信号的改变量,或指在浓度线性范围内校正曲线的斜率。

各种方法的灵敏度可以通过测量一系列的标准溶液来求得。

(4) 检出限(detection limit):指能以适当的置信度被检出的组分的最低浓度或最小质量(或最小物质的量)。

(5) 线性范围(linear range):校正曲线的线性范围是指定量测定的最低浓度到遵循线性响应关系的最高浓度间的范围。常用最高浓度与最低浓度的比值表示,相差10倍称为一个数量级,相差100倍称为两个数量级,依次类推。

4. 仪器分析的联用技术有何显著优点?

答 多种现代分析技术的联用、优化组合,使各自的优点得到充分发挥,缺点予以克服,展现了仪器分析在各领域的强大生命力。目前,已经出现了电感耦合高频等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)、傅里叶变换-红外光谱(FT-IR)、等离子体-质谱(ICP-MS)、气相色谱-质谱(GC-MS)、液相色谱-质谱(LC-MS)、高效毛细管电泳-质谱(HPCE-MS)、气相色谱-傅里叶变换红外光谱-质谱(GC-FTIP-MS)、流动注射-高效毛细管电泳-化学发光(FI-HPCE-CL)等联用技术。尤其是现代计算机智能化技术与上述体系的有机融合,实现人机对话,更使仪器分析联用技术得到飞速发展,使得分析精密度、灵敏度、准确度有很大程度地提高。

5. 仪器分析的实施过程中,为什么要进行分析质量控制?怎样进行分析质量控制?

答 影响分析质量的因素很多,如环境、分析方法、分析人员的素质、所用试剂、标准、溶剂、仪器以及实验室管理质量等,既涉及系统误差,又涉及偶然误差。若不进行分析质量控制,得出的分析结果可能带来严重的后果。所以,仪器分析在实施过程中,一定要进行分析质量的控制。

分析质量控制是在分析实施的过程中进行的,它把分析过程与质量检查有机地融为一体,及时监控并反馈信息,找出影响质量的因素,尽快采取相应措施。分析质量控制一般使用统一的标准方法,在每批待测样品分析时带入一个控制样,并在相同的条件下进行测定,由分析质量控制图进行实验室的内部质量控制。实验室每年还要进行一两次未知浓度参比样品的分析,以进行实验室之间的分析质量控制。

6. 学习仪器分析对生命科学、环境科学、食品质量与安全、食品科学、生物科学技术等科技工作者有何重要性?

答 学习仪器分析并掌握这些方法的基本原理、基本概念、基本计算、基本实验技术以及如何利用这些方法和技术圆满完成生命科学等领域既定的定性、定量

等分析任务,可以为今后更好地开展科学的研究和指导生产实践奠定坚实的基础。

7. 分析质量保证的主要内容有哪些?

答 分析质量保证的内容有很多,主要有人员的考核及培训,仪器的维护及校正,样品的采集及保存,方法的确定及实施,实验室安全及分析质量控制,原始记录归档及查询,参考物质的获得及使用,分析所用试剂、仪器及用水质量、报告的提出及审批以及分析结果的质量评估等。

8. 你对“分析质量保证实际上是实验室工作人员素质和质量的保证,人品和诚信的保证,是对有关人员职业道德的考核与衡量”这句话有何想法?

答 分析质量保证(AQA)由一个系统组成,该系统能向政府部门、质量监督机构和有关业务单位委托人保证实验室工作所产生的分析数据达到了一定的质量。分析质量保证是一项管理方面的任务,是一种防止虚假分析结果的廉价措施,是人品和诚信的保证。它能够证明分析过程已经认认真真、实实在在地实施,实事求是地记录数据和测定过程,防止伪造实验数据的可能性,并保证测定数据的责任性和追溯性。对分析过程的每个环节、每个步骤、每个报告结果都能容易地查到分析者的姓名、分析日期、分析方法、原始数据记录、所用仪器及其工作条件和分析过程中的质量控制等方面的情况。

9. 用控制样绘制分析质量控制图时,对所用的测定数据是否需要进行可疑值的检验?

答 用控制样绘制分析质量控制图时,对所用测定数据需要进行可疑值的检验。否则,分析质量控制图就会发生位移,控制图的绘制质量得不到保证,使分析测定结果的判别产生一定的偏差,得出错误的结论。因此只有进行可疑值的检验,才能确保分析测定结果的准确性。

10. 请结合实际,简谈科研论文或测试报告中出现虚假数据或分析结果的危害性。

答 科研论文或者测试报告大都是用于指导生产实践的,如果出现虚假数据或者分析结果,将得出错误的结论,影响经济的发展、人民的正常生活,甚至将带来严重的事故等。一批存在虚假数据的商品在市面上流通,如奶粉中三聚氰胺超标($>2.5\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)而测试报告中不存在这种有害物质,就会酿成重大的食品安全事故,危害消费者的身心健康并导致企业经济受损、倒闭甚至破产,造成不可挽回的损失。

11. 用国家颁布的标准方法对一个控制样中的某组分进行了 20 次测定,测定含量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)为

10.40, 10.30, 9.94, 9.81, 9.25, 10.00, 9.75, 10.10, 10.25, 10.10,

9.50, 9.92, 10.74, 9.92, 10.45, 10.08, 9.75, 10.08, 9.82, 10.03

求其 \bar{x} 及 S ,并绘出精密度分析质量控制图。今在相同条件下测定该组分的一批

样品,所带入该控制样的测定结果为 10.60,请根据分析质量控制图“打点”,判断该批样品测定的精密度是否理想,偶然误差是否显著。

$$\text{解 } \bar{x} = \frac{10.40 + 10.30 + 9.94 + \dots + 10.08 + 9.82 + 10.03}{20} = 10.0095 \approx 10.01$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.3338 \approx 0.33$$

根据计算结果绘制精密度分析质量控制图(略)。

所带入控制样的测定结果为 10.60,落在中心线与上警戒线之间,说明该批样品测定时,实验室没有显著的偶然误差存在,测定结果的精密度令人满意。

12. 用原子吸收光谱法测定地表水中镉的加标回收率,加入量为 $0.050\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。以该样品为控制样进行了 20 次加标回收率试验,每次进行三个平行测定均无可疑值,取平均值报告结果如下(平均回收率, %):

98, 110, 106, 100, 104, 106, 106, 96, 108, 90, 88, 110, 98, 90, 90, 108, 96, 106, 110, 88
 试画出该方法的准确度控制图,如有 7 个地表水样品要进行镉含量测定,将该控制样带入,平行取 6 份控制样品。其中 3 份控制样不加镉标准溶液,分析结果分别为 $0.045\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.046\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.047\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;另 3 份控制样加入镉标准溶液(加入量为 $0.050\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),分析结果分别为 $0.085\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.090\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.094\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这批地表水样的分析结果的准确度如何?

解 先用控制样作回收率分析质量控制图。

$$\text{中心线: } \bar{x} = \frac{98 + 110 + 106 + \dots + 106 + 110 + 88}{20} = 100.4\%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 7.99\% \approx 8.0\%$$

$$\text{下警戒线: } \bar{x} - 2S = 84.42\%$$

$$\text{上警戒线: } \bar{x} + 2S = 116.38\%$$

$$\text{下控制线: } \bar{x} - 3S = 76.43\%$$

$$\text{上控制线: } \bar{x} + 3S = 124.37\%$$

根据计算结果绘制回收率分析质量控制图(略)。

3 份不加标控制样的测定平均值为

$$\bar{x}_1 = \frac{0.045 + 0.046 + 0.047}{3} = 0.046(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$$

另 3 份加标控制样的测定平均值为

$$\bar{x}_2 = \frac{0.085 + 0.090 + 0.094}{3} = 0.090(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$$

加入量为 $0.050\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以

$$\text{平均回收率} = \frac{0.090 - 0.046}{0.050} \times 100\% = 88\%$$

测得的回收率落在中心线和下警戒线之间,说明该批样品测定时,实验室不存在显著的系统误差,测定结果的准确度令人满意。

四、主要计算公式

1. 标准偏差

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

2. 相对标准偏差

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

3. 检出限

$$c_L = \frac{3S_0}{m}$$

五、知识扩展

(一) 回收率

回收率是加标后样品中被测组分的回收量占加入标准量的百分比,是衡量分析方法准确度的常用参数,其数值越接近 100%,分析方法的准确度越高。

$$\text{回收率} (\%) = \frac{\text{样品加标后测定的组分量} - \text{样品加标前测定的组分量}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

(二) 相关系数 r

相关系数 r 为变量之间相关程度的量度,是评价标准溶液的测量信号值与标准浓度之间遵循线性关系程度高低的统计参数。用相关系数 r 检验回归方程可以得出明确的结论, r 的计算公式如下:

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2][n \sum y^2 - (\sum y)^2]}}$$

式中, n 为测定点的次数; x 为各点在横坐标上的自变量值; x_i 为第 i 次的测定值; \bar{x} 、 \bar{y} 分别为 x 和 y 的平均值。根据实验数据,由上式计算出的相关系数 r 越接近

1, 变量之间的线性相关程度越好。

(三) 微量分析与痕量分析

就试样的用量而言,通常把取样量为 $0.1\sim10\text{mg}$ (试液 $<10\mu\text{L}$)的分析称为微量分析,而不考虑被测组分在样品中的相对含量如何。如果取样量小于 0.1mg ,称为超微量分析。

微量组分分析是指组分相对含量为 $0.0001\%\sim1\%$ 的试样的分析;组分相对含量小于 0.0001% 的分析称为痕量分析。

(四) 样品的衍生

用化学反应将某种仪器分析方法无法直接测定的待测组分定量地转化为另一种可以直接测定的物质(衍生物)的过程称为样品的衍生。

(五) 仪器分析中常用的质量单位

微克数量级($1\mu\text{g}=1.0\times10^{-6}\text{g}$):微克;

纳克数量级($1\text{ng}=1.0\times10^{-9}\text{g}$):毫微克;

皮克数量级($1\text{pg}=1.0\times10^{-12}\text{g}$):微微克;

飞克数量级($1\text{fg}=1.0\times10^{-15}\text{g}$):毫微微克;

阿克数量级($1\text{ag}=1.0\times10^{-18}\text{g}$):微微微克;

微克每毫升或微克每克($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}, \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$):ppm, 百万分之一, $10^{-6}\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $10^{-6}\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;

纳克每毫升或纳克每克($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}, \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$):ppb, 十亿分之一, $10^{-9}\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $10^{-9}\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;

皮克每毫升或皮克每克($\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}, \text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$):ppt, 万亿分之一, $10^{-12}\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $10^{-12}\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(六) 其他

2008年10月7日,卫生部等五部门联合发布公告,确定了乳制品中三聚氰胺临时管理限量值:婴幼儿配方乳粉中三聚氰胺的限量值为 $1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),液态奶、奶粉、其他配方乳粉中三聚氰胺的限量值为 $2.5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($2.5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。

六、温馨提示

1. ppm、ppb、ppt 为废除符号,不再使用;仪器分析法适用于微量、痕量组分($<1\%$)的测定。

2. 本课程着重介绍现代仪器分析主要方法的基本原理、基本概念、基本计算、基本试验技术以及如何利用这些方法和技术圆满完成生命科学等领域既定的定性、定量等分析任务,为今后更好地开展科学的研究和指导生产实际奠定坚实的基础。

3. 要求每位学习者在课程学习中要“好学多思，勤于实践”，从中不断汲取营养，提高分析问题、解决问题的能力。

4. 在实验、实习中要有的放矢,做到团结互助、细心操作、认真观察、如实记录、爱护仪器、珍惜试剂,注意环境整洁,实事求是地处理数据和撰写报告,培养良好的工作态度和扎实的工作作风。

5. 相对标准偏差 RSD(%)在旧文献或旧教科书中称为“变异系数”，用“CV”表示，在旧文献或旧教科书中也有用“Sr”表示相对标准偏差的，现均已废除不用。撰写毕业论文或发表文章时要加以注意。