

仪器分析

INSTRUMENTAL
ANALYSIS

张海霞 王春明 主编



兰州大学出版社
LANZHOU UNIVERSITY PRESS

仪器分析

INSTRUMENTAL ANALYSIS

张海霞 王春明 主编



兰州大学出版社
LANZHOU UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析 / 张海霞, 王春明主编. -- 兰州 : 兰州
大学出版社, 2018. 11
ISBN 978-7-311-05493-9

I. ①仪… II. ①张… ②王… III. ①仪器分析—高
等学校—教材 IV. ①0657

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第264259号

责任编辑 陈红升

封面设计 陈 文

书 名 仪器分析

作 者 张海霞 王春明 主编

出版发行 兰州大学出版社 (地址: 兰州市天水南路222号 730000)

电 话 0931-8912613(总编办公室) 0931-8617156(营销中心)
0931-8914298(读者服务部)

网 址 <http://press.lzu.edu.cn>

电子信箱 press@lzu.edu.cn

印 刷 兰州人民印刷厂

开 本 710 mm×1020 mm 1/16

印 张 24.5(插页2)

字 数 479千

版 次 2018年11月第1版

印 次 2018年11月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-311-05493-9

定 价 35.00元

(图书若有破损、缺页、掉页可随时与本社联系)

序

《仪器分析》是编者前书《化学与仪器分析》(兰州大学出版社,2010年8月,ISBN 978-7-311-03594-5)的改版、修订与升级之作。编写工作严格按照教育部“化学类专业教学指导分委员会”所颁布的《化学类专业指导性专业规范》进行(见教育部高等学校教学指导委员会通讯,2010年第12期)。该规范以“化学类专业教学基本内容和课程体系”以及“化学类专业基本教学条件”规范了化学类本科专业教学的知识点范围、实验室条件、课程设置办法。

本书的内容由作者多年来教学教案优化、转化而来。编写工作受到前书《化学与仪器分析》将近10年以来在兰州大学相关多个不同专业教学实践中所取得的正向效果所鼓舞。本书旨在依然为兰州大学相关本科专业提供一本知识体系规范、完整、入出易难合理,教学内容与教学学时相当、便于携带与阅读的基础课教材。

作为本科生基础课教材,使用本书需要“无机化学”“有机化学”“化学分析”等前置课程知识链的铺垫。由于“化学类专业教学基本内容和课程体系”在教学计划的实施中难免相互穿插,本书的一些教学内容可能与“有机化学”“结构化学”“化学分析法”等课程交叉,教学中需要相关课程教师的相互协调,以使“交叉”内容的分工在合理的范围。

课程的优化与教学质量的提升,是一件永远在路上的事情。由于编者知识水平所限,不足之处在所难免,恳请同行老师和学生多提宝贵意见,以便有机会再版时,使修订版获得正确源泉。

本书的编写得到“兰州大学教材建设基金”资助,编写过程也参阅了一些同行的著作(见参考文献列表),编者在此一并表示感谢!

编 者

于兰州大学化学化工学院

2018.10

目 录

第一章 绪 论	1
一、分析化学的概念	1
二、分析化学对社会的重要性	1
三、分析化学的分类	2
四、分析化学定量过程的一般步骤	3
五、当前分析化学发展的主要特点	8
六、分析化学的资源	8
第二章 样品的预处理	10
第一节 常规样品预处理方法	10
一、消解	10
二、提取与富集	14
第二节 新型萃取技术	20
一、固相萃取	20
二、固相微萃取	25
三、液相微萃取	28
四、微波萃取	29
五、超临界流体萃取	31
习题	33
第三章 原子光谱分析	34
第一节 原子光谱分析基础	34
一、概述	34
二、电磁辐射基础	36
三、原子光谱的常用单色器	44
四、光谱的基本术语	46
第二节 原子发射光谱分析	47
一、原子发射光谱原理	48
二、谱线与谱线强度	52
三、发射光谱分析的仪器	54

四、定性分析	67
五、半定量分析	70
六、定量分析	71
七、发射光谱的干扰	73
八、火焰光度法	75
第三节 原子吸收光谱法	76
一、方法概述	76
二、原子吸收光谱法理论基础	77
三、原子吸收光谱仪	82
四、干扰效应及其消除方法	87
五、原子吸收光谱分析的实验技术	91
六、分析方法	94
七、原子吸收分析方法的灵敏度	95
八、原子荧光光谱分析法	95
习题	99
第四章 紫外与红外分子吸收光谱分析	102
第一节 分子光谱概述	102
一、分子光谱的形成	102
二、分子光谱简单分类	105
第二节 紫外分子吸收光谱分析法	106
一、有机化合物的紫外吸收光谱	107
二、主要化合物的紫外吸收光谱特征	109
三、溶剂的影响	113
四、部分有机化合物吸收波长的推算规则	115
五、无机化合物的紫外吸收光谱	118
六、紫外分子吸收光谱的应用	120
七、定性分析和结构判断	120
八、定量测定	121
九、紫外及可见光分光光度计	122
第三节 红外分子吸收光谱分析	124
一、红外分子吸收光谱分析简介	124
二、红外分子吸收光谱的基本原理和理论	125
三、有机分子的重要基团频率	132
四、影响基团频率的因素	140
五、红外光谱定性、定量分析	142

六、红外光谱仪	145
习题	149
第五章 核磁共振 ¹ H 谱分析	154
第一节 核磁共振基本原理	154
一、核的自旋和磁矩	154
二、自旋核在外磁场中的能量变化	156
三、核磁共振仪器流程简介	159
四、饱和与弛豫	160
第二节 化学位移	162
一、化学位移的基本原理	162
二、化学位移的表示方法	164
三、 ¹ H NMR 谱	165
四、影响化学位移的因素	166
第三节 自旋耦合和自旋裂分	171
一、自旋裂分	171
二、裂分峰的数目和面积	173
三、耦合裂分的表示	176
四、核的等价性	177
五、化学等价	178
六、磁等价	178
第四节 一级谱图的特征和图谱解析简介	180
一、核磁共振谱图分级	180
二、自旋体系分类	181
三、简化谱图的方法	183
第五节 应 用	184
一、结构测定	184
二、研究氢键的形成	186
三、研究酮—烯醇的互变异构	186
第六节 核磁共振 ¹³ C NMR 简介	187
一、 ¹³ C NMR 的特点	187
二、溶剂	188
三、 ¹³ C NMR 化学位移参照标准	188
四、 ¹³ C NMR 的去耦技术	188
五、 ¹³ C 化学位移简要说明	189
习题	190

第六章 质谱分析	193
第一节 方法概述	193
一、基本知识	193
二、质谱仪	194
三、质谱仪主要性能指标	205
第二节 质谱裂解的基本知识	207
一、离子的产生	207
二、主要的裂解类型	208
三、离子的电荷表示方法	208
第三节 相对分子质量的确定	209
一、分子离子和相对分子质量的确定	209
二、同位素离子及分子式的确定	211
第四节 质谱中的主要离子类型	217
一、分子离子和碎片离子	217
二、亚稳离子	217
三、重排离子峰	219
四、 α 开裂和 β 开裂	219
第五节 一些化合物的质谱裂解简介	220
一、烷烃	220
二、烯烃	221
三、芳烃	222
四、脂肪醇	223
五、酚	224
六、醚类	225
七、醛、酮类	226
八、羧酸	226
九、酯	227
十、酰胺	228
十一、胺类	229
第六节 色谱—质谱联用技术	229
一、气相色谱—质谱联用	230
二、液相色谱—质谱联用	232
第七节 质谱技术的应用	234
习题	235

第七章 电化学分析	240
第一节 电分析基础	241
一、电化学池	241
二、电极	245
三、电极电位	249
四、电流	252
第二节 电位分析法	253
一、方法概述	253
二、直接电位法(离子选择性电极)	253
三、电位滴定法	264
第三节 电解分析法	266
一、基础知识	266
二、恒电流电解法(控制电流电解法)	270
三、控制电位电解法	271
第四节 库仑分析法	272
一、法拉第电解定律	272
二、控制电位库仑分析法	273
三、恒电流库仑分析(库仑滴定)	275
第五节 伏安分析法	276
一、直流极谱法	277
二、单扫描示波极谱法	284
三、方波极谱法和方波伏安法	285
四、脉冲极谱法和脉冲伏安法	287
五、极谱催化波	289
六、阳极溶出伏安法	290
七、循环伏安分析法	291
习题	293
第八章 色谱分析法	299
第一节 色谱分析法概述	299
一、发展历史	299
二、色谱法分类	300
三、色谱法基本原理	301
四、塔板理论	307
五、速率理论	309
六、基本分离方程	313

第二节 气相色谱分析	315
一、气相色谱法流程	315
二、分离操作条件的选择	316
三、固定相	320
四、气相色谱检测器	323
五、气相色谱定性方法	329
六、定量分析方法	330
七、毛细管柱气相色谱法	332
第三节 高效液相色谱分析	334
一、高效液相色谱法的基本流程	334
二、高效液相色谱法与气相色谱法的主要异同点	334
三、高效液相色谱法的特点	335
四、影响色谱峰扩展及色谱分离的因素	336
五、高效液相色谱法的主要类型	337
六、液相色谱法固定相	347
七、液相色谱法流动相	348
八、高效液相色谱仪主要部件的功能	349
九、高效液相色谱的发展趋势	353
第四节 超临界流体色谱分析	354
习题	356
附 录	359
参考文献	381

第一章 绪 论

(Introduction)

一、分析化学的概念 (Definition of Analytical Chemistry)

分析化学 (包括化学分析与仪器分析) 是发展和应用各种方法、仪器和策略以获得有关物质在空间和时间方面组成和性质的一门科学, 主要包括定性分析、定量分析和结构分析研究。

二、分析化学对社会的重要性 (Importance of Analytical Chemistry to Society)

宇宙包括星球、宇宙尘和各种形式的气体, 它们由不同化学元素所组成。在某种意义上意味着, 化学从宇宙一开始就已经存在了。在地球上, 人类一直在为生存而斗争, 并发展了包括自然科学在内的诸多领域文明。为了提高生活质量, 与自然界和谐共处, 了解自然界的物质组成就成为了人们认识自然界的首要步骤, 这同时也是分析化学的基本任务。古代用炼金术制金, 寻找合成可以长寿的“长生不老药”, 制造纸张, 用黑色火药制焰火以及中药的应用等, 这些都是古代化学的体现。

人类存在于自然和人造的环境中, 环境是一个物质世界。为了认识和评估每一种物质, 人们需要用到各种方法。除形状、大小、硬度或颜色等物理性质外, 要获得任何物质的化学组成和性质信息必须依靠分析化学。可以说, 分析化学无处不在, 其应用范围几乎涉及国民经济、国防建设、资源开发、环境保护、科学研究和人类的衣、食、住、行等各个方面。分析化学在化学及其他许多学科的发展中起着重要的作用: 例如, 在新材料科学、生物科学研究中分析化学成为主要的研究手段, 起着决定性作用; 在世界性的环境问题研究中, 分析化学在推动人们弄清环境中的化学问题时起着关键作用; 在工农业领域中分析化学同样起着举足轻重的作用, 从资源的勘探、原材料的选择、工艺流程的控制到成品的检验, 以及工业三废的监测, 都离不开分析化学; 农业上对土壤的普查, 农作物的合理施肥, 化学肥料的检验以及农产品的质量检验同样离不开分析化学; 现代分析化学已经渗透在各个科研和生产领域中, 它正逐渐演变为分析科学。

三、分析化学的分类 (Classification of Analytical Chemistry)

按材料自身分类：包括水分析、岩石分析、食品分析等等。例如，在工业领域中的钢铁分析；临床分析中的血尿分析；药物分析、生物分析和环境样品分析等。

按被分析的化学组分分类：包括全分析和部分组成分析。全分析指分析一个样品中的所有组分，各组分质量之和就等于原始的样品质量，比如对月球岩石的全分析。全分析对全面认知某个物质是非常必要的。分析某些特定的组分、元素或分子属于部分组成分析的范畴，如果只想获得组成元素的信息，则称为元素分析，放射性分析是元素分析的重要分支；如果需要知道某些元素的特定组成形式，称为形态分析，如砷在样品中具有不同的价态和状态，测定其每个状态的具体含量，就可称为形态分析。

按分析任务分类：包括常规分析、在线分析、快速分析和裁判分析等。常规分析指一般化验室中日常生产中的分析；在线分析是指在生产过程中实时分析；快速分析要求在较短的时间内获得分析结果，主要用于生产过程的控制；裁判分析（或称仲裁分析）用于不同单位对分析结果有争议时，要求用权威的分析机构所指定的方法进行分析。

按试样量分类：常量分析（ $>0.1\text{ g}$ ）、半微量分析（ $0.01 \sim 0.1\text{ g}$ ）、微量分析（ $0.1 \sim 10\text{ mg}$ ）和痕量分析（ $<0.1\text{ mg}$ ）。



图 1-1 仪器分析分类

按分析方法分类：有化学分析和仪器分析。化学分析包括重量分析和滴定分析；仪器分析包括光学分析、电化学分析、色谱分析、质谱分析、核磁共振和各种联用技术等。化学分析主要用于常量分析，而仪器分析更有利于微量分析。

四、分析化学定量过程的一般步骤 (Quantitative Procedure of Analytical Chemistry)

分析任务：对于化学测量所要回答的确切疑问或所要解决的确切问题，化学试验数据的使用者（用户）与具有广泛分析技术知识的有经验的分析工作者一起研究才能确定。综合他们各自的长处，才能确定正确的分析任务。为了防止因取样操作或贮存条件不当而使样品发生变化，双方的合作是十分重要的。

因为只有分析专家懂得每个有效的实验程序以及整个操作程序可能存在的不确定性或可靠性，一开始就可以采取措施防止计划失败。其所确定的分析任务不但包括分析过程还必须包括重现性、可比性及真实性的水平。

分析要求明细表：可靠而正确的分析需要有一个清楚而适当的要求明细表，特别是规定那些涉及数据解释有效性要求时，同时这些质量要求也都必须转换成具体技术要求。假定时间和费用固定，加上现有的测量和数据解释的不确定性（可靠性）及存在虚假结果的可能危险性，分析工作者必须制订一些可追溯性要求。在欲进行分析的准备阶段，每一个选用的测量过程都必须仔细审查以防引入系统误差。从实验人员（有经验，有专门知识）的配备，实验室环境（洁净和特殊要求）到仪器设备（规格和效率）及试剂（合乎要求）都应该满足分析要求，尽量避免错误和大误差的出现。

最佳取样和实验方案：取样和实验方案可保证达到实验的最后目标（目的），进而获得有意义和有效的结论。取样的重要性是众所周知的，如果实验样品并不能代表原始材料，无论分析再好同时也不管分析进行得如何仔细，都不能把分析结果与原始材料相关联，原始样品材料的均匀性影响着最终的结果。最佳取样方案必须与用户或结果数据使用者一起制订。空白实验在制定取样方案中也十分重要，这样可防止对测量过程的虚假测定和解释。取样计划还应包括一些准备工作（样品容器的清洗，为防止贮存和运送到实验室期间发生变化而需加入的试剂的准备；足够数量的容器、试剂和容器空白等）的安排和时间计划。如果有国家标准、行业标准或国际标准，则必须严格执行。

取样：实际取样必须严格按上述取样计划所规定的步骤进行。取样还应按分析任务进行并考虑送到实验室的样品的代表性。在实际取样过程中，待测物的性质也应加以考虑。在设计取样方案和做取样技术的最佳选择时，挥发性、对光的敏感性、热稳定性、生物可降解性和化学活性等都是重要的考虑因素。所有用于取样、样品细分、样品处理、制备和萃取的仪器和工具都应相

应空白和控制值的结果一起记录下来。固体样品一般要求粉碎、研磨、过筛以获取均匀的样本。如果没有待测样品的制样标准，应该选用近似样品的标准，自行建立的方法必须经过检验，确保其合理性。

分离和（或）富集：分离和（或）富集技术的质量控制受个人和问题特有因素的影响。非常正规的办法又太严格，太麻烦也太花钱，但能给出足够低的不确定性（可靠性）。视实际分析任务而定，一个高质量的标准方法则要求把待测物从基体中定量分离和（或）富集起来。所有空白、参比或标准物质（待测物或一种行为与待测物类似的内标物）也都要用与原始试样完全一样的分离过程，在相同的时间间隔（平行或稍后）内加以处理。分离过程中要充分认识到样品的性质变化及其带来的误差，选择分离富集方法的原则是简单、价廉、快速，不影响后续的测定和环境保护。

测定：对于一个确定的分析目标，我们首先要选择合适的分析仪器，建立合适的分析方法并考证方法的准确性和适用范围，为此，我们必须进行准确度、精密度、回收率实验等进行方法验证。在化学分析课程中，我们已经学习了有效数字、精密度和准确度、异常值的甄别等内容。这些方法在仪器分析中是通用的。然而，由于仪器分析的对象、含量有别于化学分析，在长期的仪器分析中就有了约定俗成的一些原则，当然也存在一些特定设备和方法的特殊要求，所以在评价和报道结果时，要具体对待。直接从仪器上读取数据并加以报道，是不可取的，尽管计算机具有强大的计算能力，但一般软件并不具有具体问题具体分析结果的能力。

在报道一个实验数据时，我们首先应该确认仪器可以获得的数据类型、数据是否来自经过确认良好状态的方法和常规设备。与其它方法相比，使用的方法是否具有竞争力、方法是否能被多数操作人员掌握。来自可靠分析方法的数据才具有可信度。

在仪器分析中，样品要经过前处理后才能进入仪器检测。通常获得一个样品后，需要称量、定容、移取等操作，要根据分析误差的要求选择合理的器具并记录正确的有效数字。这些规则与化学分析要求保持一致，比如称量，要根据使用天平的称量量程，记录小数点后几位有效数字，并保证正确的质量单位。目前实验室最多使用的是万分之一的天平，小数点后记录4位。也用十万分之一的天平，则小数点后记录5位。一般使用容量瓶定容，小数点后保持一位。移取溶液，使用移液枪或者移液管，均需要预先校正，即必须保证使用的移液枪或者移液管是准确的。目前我们校正这些器具，均采用称量方式，记录称量质量、使用溶剂（一般是水）的密度、称量时的温度等参数，计算确定器具刻度值是否准确，如果差异很大，要丢弃这个器具。如果误差比较小，则记录该差异，对数据进行必要的校正。可以在实验中积累数据，评价生产商的产品质

量,为采购提供依据。

制备了准确的样品后,进行仪器的分析,由于仪器构造、制造工艺、数据采集、信号转化等一系列的因素影响着数据的准确度,一般仪器分析方法存在1% - 10%的误差。所以在最终数据的书写上,保持小数点后1 - 2位是合理的,误差小的仪器,数据保留小数点后2位,误差大的仪器,数据保留小数点后1位就可以了。所有偏差数据,保留小数点后1位。

方法的确认:产生数据的测量方法需要确认,确认是为了考察方法是否满足分析任务,确认的前提是操作正确,使用的设备经过了校准。因为分析测试的目的是获得样品的准确参数,比如食物的品质、药品的质量、环境是否被污染,这些分析结果影响着人类的健康和行政部门的决策,错误的结果带来巨大甚至长期的危害性。

一个分析工作者应该牢记自己的使命,不能故意制造错误的的数据,谋取不正当的利益。在使用新方法、扩展了方法的使用范围、某些仪器参数不达标或者更换了部件、仪器不受控后重新回到实验室、数据明显差异等情况下,更要进行方法的确认。方法的确认包括:

(1) 确认方法的选择性

选择性(Selectivity or Specificity)是指方法在复杂样品中精确定分析物的能力,是否有其它物质被当作分析物,或者存在分析物而没被识别的情况发生。如果其他物质被误当作分析物,则测量数据偏大,为正偏离,呈“假阳性”。反之,出现负偏离。如果干扰物存在却不能和分析物区分开,或者分析工作者不知道干扰物的存在,就会造成对分析物信号的扭曲。为此,我们经常人为加入可能的干扰物,制备人工样品,评价方法对这些干扰物的抵抗能力。比如,建立了一个离子色谱检测磷酸根的方法,就可以在样品中加入常见的阴离子如硝酸根、氯离子、硫酸根、焦磷酸根等等,观察这些离子是否可以在色谱图上与磷酸根的色谱峰重叠。如果使用质谱检测器,根据质荷比很容易判断干扰物,这也是质谱成为定性最佳手段的原因。再如,红外光谱鉴定一个分析物,由于红外光谱测定的是官能团,确定一个物质存在与否时,不能只看峰的波数,更要看不同峰位的峰高比值,仔细加以甄别。为此,通常要借力于质谱和核磁共振谱图进行确认。确认选择性时,还必须考虑物质的存在状态,比如是否所有分析物都是游离的,还是部分缔合,部分氧化或还原,甚至和其他物质结合在一起了。

(2) 确认方法的检测限

检测限(Limit of Detection)是指利用建立的方法可以识别分析物的最小浓度(最小量)。检测限从最小的测量值(X_L)计算获得。

$$X_L = X_{bl} + kS_{bl}$$

其中 X_{bl} 是空白测量值的平均值, S_{bl} 是空白测量值的标准偏差, k 是根据方法所选择的因数。一般为 2 或 3。

我们利用数据分析检测限, 如果一个分析物的浓度 200 mg/L, 测量 10 次, 10 次都可以获得可靠的信息; 浓度 100 mg/L, 测量 10 次, 10 次都可以获得可靠的信息; 浓度 75 mg/L, 测量 10 次, 只有 5 次可以获得可靠的信息; 浓度 50 mg/L, 测量 10 次, 1 次可以获得可靠的信息, 则检测限为 100 mg/L。

定量限 (Limit of Quantitation) 是指在工作曲线上分析物的最小浓度值 (量值) 或者略大于该值。所以说, 检测限是定性的最小浓度 (量), 定量限是定量的最小浓度 (量), 一般认为定量限应大于检测限的 3 倍。尽管有这个经验值, 但是不一定都适用, 尤其光谱分析中, 空白值的波动很小, 经常可以得到的检测限数值很小, 但是方法并不灵敏, 3 倍检测限计算获得的定量限不正确, 当样品真的具有 3 倍检测限的浓度 (量) 时, 并不能准确定量。所以说定量限应该从工作曲线上获得。

工作曲线是浓度 (量) 与检测信号之间的关系图, 在定量分析中, 我们更倾向于使用线性关系, 这样误差最小。所以, 建立直线型工作曲线 (也称校正曲线), 操作时要合理选择测量浓度。线性范围 (Working & Linear Ranges) 是指建立或使用的可以准确定量的浓度 (量) 范围。原则是: (1) 如果分析样品中分析物的含量比较大, 不强调方法真实的定量限, 则在分析物含量数值的附近选择浓度范围, 至少保证 6 个浓度 (量) 制定工作曲线, 线性范围只要满足要求即可, 一般 1-2 个数量级。并不是线性范围越宽越好, 因为任何直线都是若干折线连接的, 过宽的线性范围会带来更大的误差。当然, 绝不是线性范围越窄越好, 有些方法不足一个数量的线性范围, 很难使用到实际的样品中。(2) 如果建立了一个新方法, 强调方法的灵敏度, 必须获得真实的定量限, 则倍数稀释一个样品, 确定真正可以定量的最小浓度 (量), 并绘制包含定量限的工作曲线。

定量限的测定是一个严肃的过程, 一定要根据对数值准确度的要求严加判断。一般来说, 如果检测允许 15% 的偏差, 那么定量限这个数值允许有 20% 的偏差。

(3) 确认方法的准确性

准确性 (Accuracy) 是指测量值与公认值接近的程度。一个方法的准确性包括了两层意思, 一个是与“真值”的接近程度, 用“偏离度”表示; 一个是平行测量数值之间的精密程度, 用“不确定度”表示。目前, 越来越多的测试机构认可“不确定度”的概念。真值是指一个方法对已知值测量获得的“平均值”, 通常利用标准数值或标准方法获取。而标准数值一般来自于标准物质, 标准物质是指具有特定分析结果的样品, 所有标准物质都是可以溯源的, 也就是

说,标准数值的获取可以步步倒递到最初的制备样品,每一步的误差都是已知的,可以在溯源中确定数值的公正准确性。标准物质的制备非常细致繁琐,在日常测试中,一般从国家认可的计量机构购买“有证”标准物质,然而标准物质是有限的,有时不能满足需求,我们可以利用在“有证”标准物质中准确加入某个物质,混合成需要的标准物质。有时候可以发现某些样品经得起时间的考验,可以保存若干年都保持含量的稳定,也可以将这些样品作为标准物质使用,比如说某些矿物样品。使用标准方法验证新方法的准确性也是常用的手段,比较两个方法测量数据的接近程度是否满足需要。

偏离度是指测量平均值与真值的差异,包括来自方法的偏差和实验室的偏差。

精密度(Precision)是指测量值的接近程度。精密度用重复性和重现性两个指标描述,重复性表示一个分析工作者短期内在同种设备上利用相同方法获得的测量数据之间接近的程度;重现性表示在短时间内若干个实验室在不同设备上利用系统方法获得的测量数据之间接近的程度。有时一个分析工作者利用同一个方法在一段长时间内进行测量数据的收集,评价数据之间接近的程度,称为“中间精密度(intermediate precision)”。因为偏差与浓度有关,评价精密度需要测量几组不同浓度的样品。

测量不确定度(Measurement uncertainty)是评价方法的重要指标,要考虑以下因素。(a)方法长期使用的精密度,(b)包括测量值的统计学计算的不确定值以及标准物质(方法)的不确定值,(c)工作曲线的不确定值,(d)影响操作的参数,比如温度、操作周期等。

(4) 确认方法的灵敏度

灵敏度(Sensitivity)表示为工作曲线的梯度,如果是工作曲线呈线性,则是直线的斜率。灵敏度是评价方法的主要参数。显然斜率越大,意味着方法越灵敏。

(5) 确认方法的稳健性

稳健性(Ruggedness or Robustness)是评价环境或操作微小变化对测量数据影响的参数。人为改变某些参数,观察对实验结果的影响程度,从而确认方法的可靠性。

(6) 确认方法的回收率(Recovery)

分析物可能存在各种形态,而分析方法只能检测出一种或几种,没能覆盖所有形态,所以有必要确认多个形态均被检出。但是有时我们很难判断存在什么形态,为此最简单的办法是在测试样品中人为添加一定量的分析物,然后经过所有处理过程后进行分析,计算测量值与添加量二者之间的差异。但是缺点是添加的分析物不是“固有”的,与样品基质结合不牢靠,即使这样测量的回