

改进分析化学中常用评价参数教学内容的探讨

赵留创, 陈文博, 胡乐乾*

河南工业大学化学化工学院, 郑州 450001

摘要: 分析化学中, 定量分析方法的性能评价参数包括: 加标回收率、相对标准偏差、校准曲线及其相关系数、线性范围、误差棒、检测限、灵敏度、选择性、稳定性等, 深刻理解以上参数的含义并熟练运用是分析化学工作者的基本素养。然而, 对大多数高年级本科生和硕士研究生问卷调查发现, 掌握常用分析参数用法的学生不足半数, 并且无法区分含义相近参数。这是由于目前的教材仅仅介绍分析参数的基本概念, 缺乏其实际应用的举例, 而且尚无文献以举例的方式系统完整地介绍分析参数应用方式。本文精选分析化学中引用率最高的期刊 *Analytical Chemistry* 中多篇前沿文章, 通过具体实例生动透彻地讲解各个评价参数的标准应用方式, 代替以往单一的理论介绍。本工作旨在引导学生深刻理解基于评价参数直观的评价分析方法和分析结果的有效性, 并且能够在以后的科研工作中熟练使用、准确表达, 以期改进更具科学实用的评价参数教学内容提供参考。

关键词: 评价参数; 应用示例; 准确表达

中图分类号: G64; O6

Discussion on Improvement of Teaching Contents about Common Evaluation Parameters in Analytical Chemistry

Liuchuang Zhao, Wenbo Chen, Leqian Hu *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China.

Abstract: In analytical chemistry, performance evaluation parameters for quantitative analysis methods include the spiked recovery, relative standard deviation, calibration curve and its correlation coefficient, linear range, error bar, limit of detection, sensitivity, selectivity, stability, etc. A deep understanding and proficient application of the above parameters are fundamental competencies for professionals in analytical chemistry. However, less than half of the students possess an adequate grasp of these common evaluation parameters, and could not distinguish parameters with similar meanings from the questionnaire survey for most senior undergraduates and postgraduate students. This deficiency is attributed to existing textbooks that merely introduce basic concepts of these parameters without illustrating their practical applications. Additionally, no comprehensive literature has systematically presented examples of how to apply these parameters. This paper carefully selects multiple cutting-edge articles from the highly-cited journal *Analytical Chemistry*, to vividly and thoroughly explain the standard applications of each evaluation parameters, replacing the previous one-dimensional theoretical descriptions. The goal of this work is to guide students in gaining a deep, intuitive understanding of how to effectively evaluate analytical methods and results based on these parameters, and to enable proficient and accurate expression in future scientific research. This paper aims to serve as a reference for improving the scientific and practical aspects of teaching evaluation parameters.

Key Words: Evaluation parameter; Applicable example; Accurate expression

收稿: 2023-08-23; 录用: 2023-10-25; 网络发表: 2023-11-17

*通讯作者, Email: leqianhu@163.com

基金资助: 河南省高等教育教学改革研究与实践项目(2021SJGLX127Y)

分析化学与实际紧密结合、应用广泛,不同的检测环境、不同的检测目标物,需要开发不同的方法来测定和表征。分析化学工作者对采取的分析方法和所得的分析结果进行客观准确的评价,是验证分析方法有效性和检测结果可信度的必要途径。

*Analytical Chemistry*期刊主编Jonathan Sweedler认为:重现性和可复制性是评价分析化学的基本品质概念。更为人们所熟知的评价术语是:准确度、精密度和检测能力。准确度(Accuracy)是评价分析结果的一个重要指标,它是指组分测定结果和组分真值之间的一致程度;精密度(Precision)是指在重复条件下,所得到的独立测定结果间彼此接近的程度。上述抽象的术语可用常见的评价参数量化,如表1所示,具体包括:加标回收率、相对标准偏差、校准曲线及其相关系数、误差棒、线性范围、检测限和定量限、灵敏度、选择性、稳定性等。熟练掌握上述定量评价参数是分析化学相关工作者的基本技能,只有生动、准确地展示这些评价参数,才能科学地判断新建分析方法的优劣、所得分析结果的可信程度。但是,常用的分析化学类教材,如武汉大学主编的《分析化学》第4章“分析化学中的质量保证与质量控制”、华中科技大学出版社出版的《分析化学》第2章“分析数据处理与分析工作质量保证”、华东理工大学出版社出版的翻译教材《分析化学》(Gary D. Christian等著)第3章“分析化学中的统计方法与数据处理”,这些教材中评价参数的介绍比较简单,仅仅以简洁的文字介绍基本概念,甚至有些参数,如误差棒、重现性、稳定性等没有提及。对于本科生来说,依靠现有教材不能直观和形象地认识评价参数,在具体使用时不知采用何种方式展示和量化这些参数。

表1 常用的分析评价参数分类

所属类别	评价参数		
准确度	加标回收率	校准曲线	相关系数
精密度	相对标准偏差	误差棒	
检测能力	检测限	定量限	线性范围
	灵敏度	选择性	稳定性

为了具体了解高年级本科生和研究生(这些学生已学习或使用过评价参数)对评价参数的掌握程度,随机抽取142名化学专业学生(来自三个河南省内高校)进行问卷调查,本问卷通过口头询问和题目解答两种方式确定学生对评价参数的实际掌握情况。调查对象包括65名本科生和77名硕士研究生,其中61名学生专业偏分析化学。调查情况如图1所示,结果表明,除了误差棒和加标回收率,超过60%的学生基本了解这些评价参数,但是熟练掌握的学生只有不到40%;能够掌握误差棒和加标回收率的学生不足30%。研究生相比于本科生、分析化学专业学生相比于其他化学专业学生更加熟悉评价参数,但是仍有约40%的学生未掌握这些参数。因此,依靠现有的分析化学类教材不足以使学生熟练掌握常用的分析评价参数,亟需详尽、完整、生动的介绍评价参数的文章作为教师教学和学生学习的补充内容,帮助学生尤其是分析化学相关研究生快速掌握、准确使用评价参数。

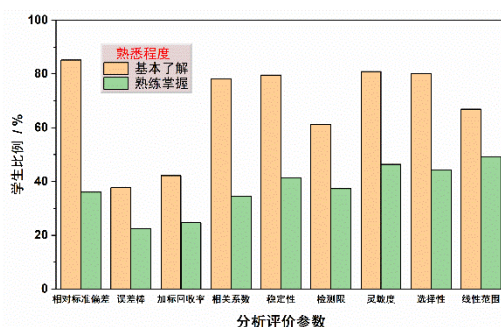


图1 142名学生对常见的分析评价参数熟悉程度统计

硕士研究生相比本科生更加熟悉以上分析评价参数，是由于阅读了更多分析化学相关文献，文献中或多或少含有评价参数相关的应用实例。但是，由于不同文献侧重点不同，如有的文献为了体现优异的选择性、有的文献为了展示极低的检测限，对文章亮点贡献不大的其他评价参数不会一一介绍。而且部分文献会混用某些含义相近的参数，如灵敏度和检测限、重现性和稳定性等。本文将常用的评价参数总结在一起，结合*Analytical Chemistry*期刊多篇前沿文章中的应用实例，形象地介绍各个评价参数的具体含义和应用方式，以及某些参数之间的相关性。在教学过程中，作者建议由实际问题引出评价参数，简单介绍其抽象的基本概念，结合真实有效的数据和图表生动展示各个评价参数的应用方式，基于不同的应用场景以多角度、多种形式的实例拓宽视野。下面以常用教材未曾提及的“误差棒”为例，讲解思路如图2所示(具体实例参考本文1.5节)：

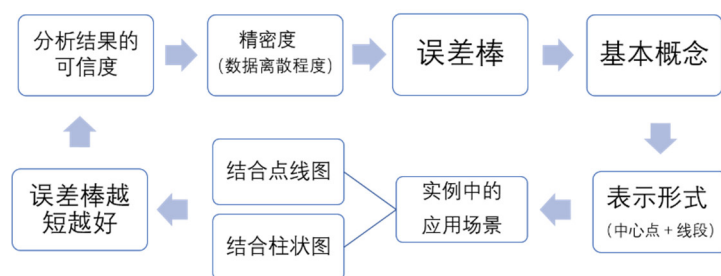


图2 课堂上“误差棒”讲解思路

其他评价参数的讲解思路类似于“误差棒”。下面介绍生动展示各个评价参数所需的应用实例，作为教材内容和课堂教学的补充内容。

1 分析评价参数含义及应用示例

1.1 加标回收率

回收率(Recovery)是样品处理过程的综合质量指标，也是估计分析结果准确度的主要依据之一。“加标回收率”即在样品中加入标准物质，测定其回收率，以确定准确度，计算公式如下：

$$\text{加标回收率} = \frac{\text{试样加标后测得量} - \text{试样本底量}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

加标回收率用来测定样品基质不稳定带来的系统误差，常见的可被接受的回收率范围是80%–120%，如果样品基质与分析物浓度有相关性会导致加标回收率不理想。一般包括实验加标量、多次实验测得的平均回收量和计算的回收率。

比如在Zhou等^[1]的文章中，采用浊点萃取法预富集环境水中的纳米塑料——聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯，然后基于气相色谱和质谱联用技术确定上述塑料含量。选择不含上述纳米塑料的水样——河水和海水作为实际样品，加入标准浓度的纳米塑料后，预富集结合气质联用法测得实际样品中纳米塑料含量，加标回收实验数据如下表2所示。因为这里河水和海水中纳米塑料含量为0，加

表2 浊点萃取法预富集环境水样后的加标回收结果^[1]

纳米塑料	实际样品	加标浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检测浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率/%
聚苯乙烯	河水	8.47	8.16 ± 0.28	96.6 ± 3.3
	海水	8.47	7.35 ± 0.29	86.7 ± 3.4
聚甲基丙烯酸甲酯	河水	12.1	11.7 ± 0.1	96.6 ± 0.9
	海水	12.1	9.25 ± 0.27	76.5 ± 2.2

标回收率即是检测浓度值与加标浓度值的比值。加标回收率越接近100%，分析方法检测效果越好，结果的准确度越高。由表2可知，两种纳米塑料在河水中检测的加标回收率更接近100%，因此，作者提出的预富集结合气质联用法检测河水中纳米塑料的准确度更高。

如果选择的样品原本已经含有待测样品，需首先准确测定待测样品含量，再加入标准含量待测物，进行加标回收实验。如Liu等^[2]提出紫外光蒸气发生法结合介质阻挡放电富集硒化合物，然后采用原子荧光光谱法(AFS)检测硒含量。水样中原本已经含有少量硒，用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)确定已有硒含量，再采用本文提出方法进行加标回收实验，不同水样中硒含量的加标回收结果如下表3所示。

表3 ICP-MS和预富集结合AFS检测水样中硒含量的加标回收结果^[2]

样品	ICP-MS/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	AFS/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检测量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率/%
水样1	3.2 ± 0.5	3.0 ± 0.3	5	8.1 ± 0.5	102
水样2	5.2 ± 0.2	5.6 ± 0.5	5	10.1 ± 0.9	90
水样3	190 ± 2	192 ± 2	100	286 ± 9	94

总之，加标回收率常常以表格的形式呈现，至少包含加标值、检测值(或发现值)和计算得到的回收率三列数据，由回收率数值判断分析方法检测目标物的准确度。

1.2 相对标准偏差

相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)也称变异系数，表示多次平行测定情况下测定值的精密度，表达式为

$$\text{RSD} = (S/\bar{x}) \times 100\%$$

\bar{x} 是 n 次平行测量数据的平均值， $\bar{x} = (x_1 + x_2 + \dots + x_n)/n$ ； s 是标准偏差， $s = \{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2]/(n-1)\}^{1/2}$ 。RSD是评价测试结果可信度的重要参数，涉及到多次重复实验结果时，会给出RSD的值。如Eschenbach等^[3]采用质谱法计算硝酸根离子中 ^{14}N 的同位素 ^{15}N 的丰度，多次重复测量得到 ^{15}N 的丰度值的相对标准偏差。相对标准偏差受硝酸根浓度影响较大，硝酸根浓度低至 $0.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，RSD为2.7%；硝酸根浓度大于 $7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，RSD小于1%。也就是说，硝酸根浓度越高，重复测量得到的 ^{15}N 丰度值的RSD越小，测量结果可信度越高。

RSD也经常出现在表格中，通过较小的RSD说明分析方法或检测技术具有较高的精密度和稳定性。如Goyon等^[4]采用非手性-手性中心切割二维液相色谱方法在药物开发领域检测多组分产物时，通过一维非手性色谱柱分离各个组分后初步得到非手性产物，紧接着非手性产物流入二维手性色谱柱分离得到手性产物。如表4所示，重复测量4个终产物在非手性柱和手性柱中的保留时间，均重复100次以上，计算得到的RSD均小于1%，表明上述非手性-手性中心切割二维液相色谱方法分离多组分手性产物时可信度较高。

表4 非手性-手性二维液相色谱法检测不同产物的测试次数及一维非手性柱和二维手性柱保留时间的相对标准偏差^[4]

产物	测试次数	非手性柱保留时间的RSD/%	手性柱保留时间的RSD/%
1	114	0.25	0.2
2	146	0.33	0.83
3	114	0.54	0.59
4	114	0.72	0.54

RSD也可以在图片中直观地体现出来。Yu等^[5]采用表面增强拉曼光谱法定量分析果皮中的农药残留时，在样品中提前加入丙酮内标物后，通过检测待测物拉曼信号值和丙酮标准物拉曼信号值的比值，定量分析待测物。如图3所示，相比无内标物的检测结果，加入丙酮内标物后多次重复测量的RSD由14.5%降低到5.9%，明显提高了检测结果的可信度。RSD可用图中青色线条加青色阴影区域标注，青色线条代表40个重复扫描光谱的峰强度值(图3A)或峰强度比值(图3B)的平均值，以平均值为中线的青色阴影区域是40个峰强度值或峰强度比值的标准偏差的2倍。对比图A和图B可明显看出，无内标物检测的峰强度与平均值偏差程度更大，计算所得RSD更大。

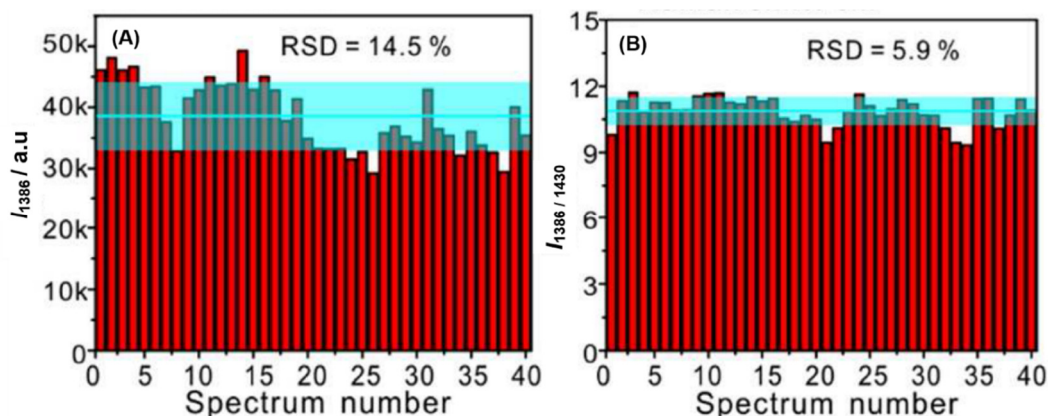


图3 (A) 无内标物, 1386 cm^{-1} 处拉曼特征峰强度随测量次数的变化; (B) 加入丙酮内标物, 1386与1430 cm^{-1} 拉曼特征峰强度之比随测量次数的变化^[5]

总之，RSD伴随着多次重复测量产生，相对较小的RSD说明检测结果精密度高、重现性好、可信度高。

1.3 校准曲线及相关系数

校准曲线(Calibration Curve)表示目标分析物浓度或含量和响应信号之间的关系的数学函数表达式或图形，包括标准曲线和工作曲线。应用标准溶液制作校准曲线时，如果分析步骤与样品的分析步骤相比有某些省略时，如没有样品预处理步骤，则制作的校准曲线称为标准曲线。如果模拟被分析物质的成分，并与实际样品进行完全相同的分析处理，然后绘制的校准曲线称为工作曲线。校准曲线对应的一元线性回归方程表示为：

$$y = a + bx$$

式中 y 为检测的信号值， x 为分析物的浓度或含量， a 为直线的截距， b 为直线的斜率，回归直线与所有实验点的误差为：

$$Q = \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2$$

Q 达到极小值时回归方程最接近实验点的真实分布状态(最小二乘法)，此时

$$\frac{\partial Q}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial Q}{\partial b} = 0$$

推出 a 和 b 的计算式为：

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} = \bar{y} - b\bar{x}; \quad b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

式中， \bar{y} 和 \bar{x} 分别为 y 和 x 的平均值，计算 a 和 b 的值后就可以确定回归方程了。一旦确定了校准曲线，还必须了解它是否能很好地描述数据，即校准曲线上的测量值与实际信号值的相关性如何。 y 和 x 间的线性相关程度可以用相关系数(correlation coefficient) R 检验：

$$R = b \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

R 值越接近1, y 和 x 间的线性关系越好, 在文献中也会用 R^2 说明校准曲线与实际浓度相关程度。校准曲线和相关系数借助Origin或Excel等软件很容易得出, 无需繁琐的手动计算。

Hong等^[6]采用循环伏安法检测双氧水浓度时, 峰值电流与双氧水浓度符合以下公式:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{2/3} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$$

其中, 电子转移数目 n 是定值, 当电极表面积 A 、扩散系数 D_0 和扫描速率 v 固定后, 峰值电流 I_p 与浓度 C_0 线性相关。如图4A所示, 黑色虚线对应的峰值电流值随着双氧水浓度增加而增大, 二者的线性关系如图4B所示, 横坐标是峰值电流, 纵坐标是双氧水浓度。校准曲线附近一般会标注上 R 或 R^2 的数值, 表示实际浓度与所得校准曲线的相关程度, 有时也会写出校准曲线的一元回归方程。书写 R 或 R^2 的数值时, 到非9位即止, 如这里 $R^2 = 0.9971$, 书写为0.997即可。相关系数的另一种通俗的表达是几个9, 如0.997表示2个9。一般来说, 相关系数2个9以上就代表相关程度很高。

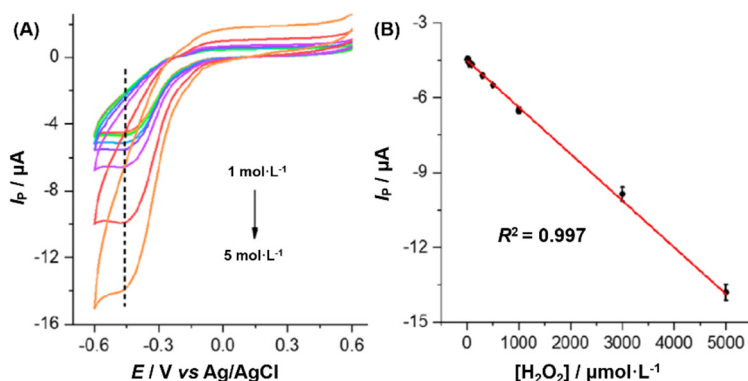


图4 (A) 循环伏安曲线和(B) 峰值电流和双氧水浓度的线性校准曲线, 工作电极为玻碳电极, 扫描速率100 mV·s⁻¹, 支持电解质为包含0.1 mol·L⁻¹ KCl的PBS缓冲溶液^[6]

有些情况下检测信号不与目标物浓度线性相关, 但是与浓度的对数线性相关, 也可以构建相应的校准曲线。如Wei等^[7]提出一种基于联吡啶钌作为发色团的电化学发光猝灭策略用于检测 β -淀粉样蛋白, 如图5A所示, 随着淀粉样蛋白浓度增大, 电化学发光信号强度逐渐减弱, 但是信号强度并非随着浓度线性减小。如图5B中插图所示, 信号值在样品浓度较低时急剧减小, 随着浓度变大信号值减小程度趋缓, 检测信号值并没有与浓度值线性相关。但是, 将浓度值取对数后作图, 发现电化学发光信号强度与浓度的对数值线性相关, 如图5B所示, 相关系数的平方 $R^2 = 0.993$, 线性良好。

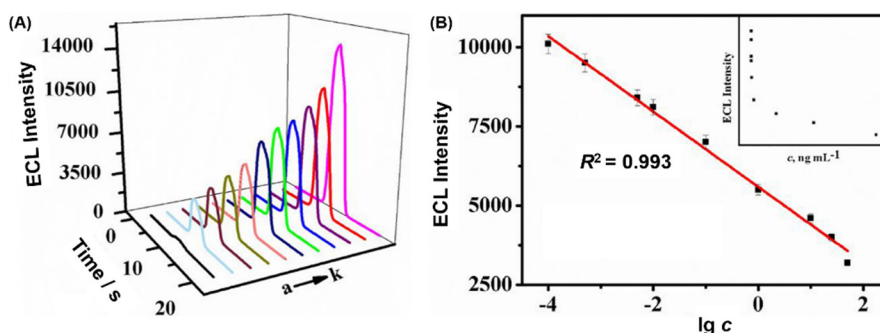


图5 (A) 联吡啶钌/草酸锌金属有机框架修饰的玻碳电极检测一系列不同浓度 β -淀粉样蛋白的电化学发光信号图及(B) 信号强度与浓度的对数的线性关系图, 插图是信号强度与浓度直接相关图^[7]

构建校准曲线是分析方法或策略实现定量应用的重要基础，相关系数是评价校准曲线可信度的直接参数，二者经常同时出现。

1.4 线性范围

与校准曲线密切相关的另一个参数是线性范围。线性范围(Linear Range)是指目标组分与响应信号满足校准曲线参数所描述性能的浓度范围，即校准曲线的直线部分所对应的待测物质的浓度变化范围，描述线性范围时需明确实验方法、实验条件、相关系数等。如Zhang等^[8]制备的铂钯纳米立方体附着在石墨烯纳米带上，然后将石墨烯纳米带修饰在玻碳电极上，用于自来水和湖水中爆炸物Trinitrotoluene (TNT)的检测。不同浓度TNT样品溶液的溶出伏安图如图6A所示，选取-0.33 V下的峰值电流密度作为定量依据，电流密度和TNT浓度关系如图6B所示，在0.01–3 mg·L⁻¹的浓度范围，电流密度与浓度值有良好的线性关系， $R^2 = 0.998$ 。TNT浓度超过3 mg·L⁻¹后电流密度变化趋于稳定，不再符合线性关系。因此，基于铂钯石墨烯纳米带的电化学传感系统对TNT检测的线性范围是0.01–3 mg·L⁻¹。

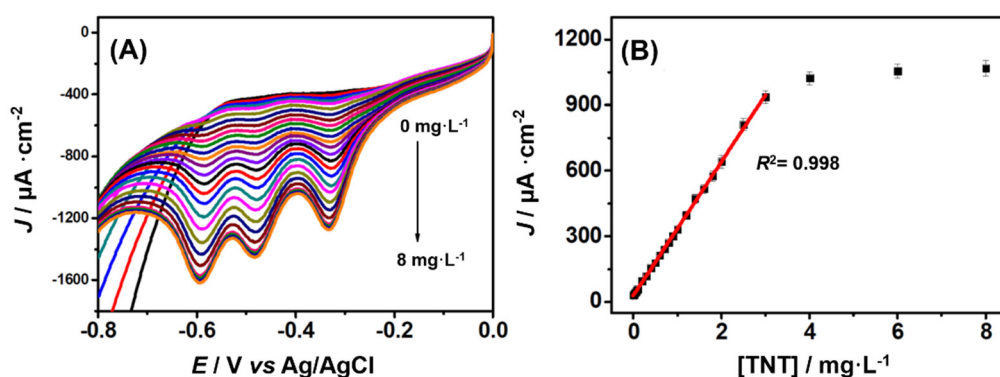


图6 (A) 不同浓度TNT溶液在铂钯石墨烯纳米带/玻碳电极上的溶出伏安图；
(B) -0.33 V峰值电流密度与TNT浓度的线性关系图。误差棒表示三次独立测量的标准偏差^[8]

线性范围也可以列表方式展示，Zou等^[9]采用超声雾化萃取质子转移反应质谱法检测人体尿液中的挥发性有机物，大大缩短了检测时间，仅需34 s。如表5所示，三种不同的有机物甲醇、乙醛和丙酮的线性检测范围均为7.04–1802.24 μg·L⁻¹， R^2 分别为0.995、0.98和0.999。5次重复测量的RSD分别为4.78%、5.21%和4.62%。

表5 超声雾化萃取质子转移反应质谱法检测挥发性有机物的线性范围、
相关系数和相对标准偏差^[9]

挥发性有机物	检测时间/s	线性范围/(μg·L ⁻¹)	相关系数/ R^2	RSD/(%, $n = 5$)
甲醇	34	7.04–1802.24	0.995	4.78
乙醛	34	7.04–1802.24	0.98	5.21
丙酮	34	7.04–1802.24	0.999	4.62

线性范围是定量分析的有效范围，只有待测样品浓度落在线性范围内才能通过已建立的校准曲线准确检测。

1.5 误差棒

误差棒(Error Bar)表明所测量数据的不确定度的大小，一般用平均值加上标准偏差表示，反映的是一组数据和平均值之间的离散程度。误差棒是以被测量的算术平均值为中点，在表示测量值大小

的方向上画出的一个线段，线段长度的一半等于(标准或扩展)不确定度。长度越长，重复测量的偏差越大，数据越不可信。

误差棒常常出现在校准曲线中。如Xu等^[10]制作一个氨基尿嘧啶修饰的纳米孔，汞离子配合物会填充纳米孔，导致纳米孔中通过的离子电流信号减弱，实现特异性检测汞离子。由图7可见，5个汞离子浓度点重复测量的误差棒有长有短，如 $10^0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度点对应误差棒较长， $10^1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度点对应误差棒较短，误差棒越短说明测量偏差越小，数据可信度越高。

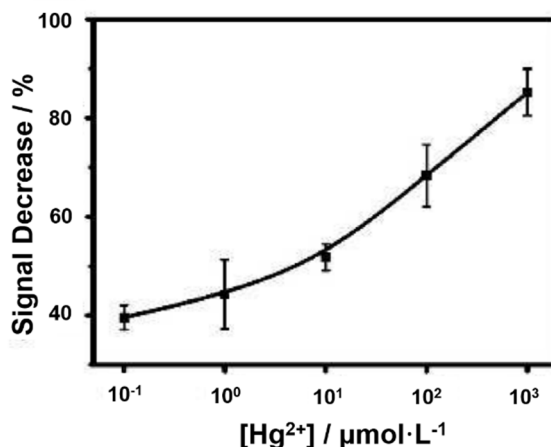


图7 电流信号衰减百分数随着汞离子浓度变化曲线^[10]

误差棒也可以出现在柱状图中，上述Xu的文章中，氨基尿嘧啶修饰的纳米孔检测除汞以外其他离子时，电流信号衰减程度远不及汞离子，如图8所示，每种离子的测量信号值均包含误差棒，图中柱高表示多次测量的算术平均值，柱高以上误差棒长度表示多次测量的标准偏差，较短的误差棒说明测量结果是可信的。

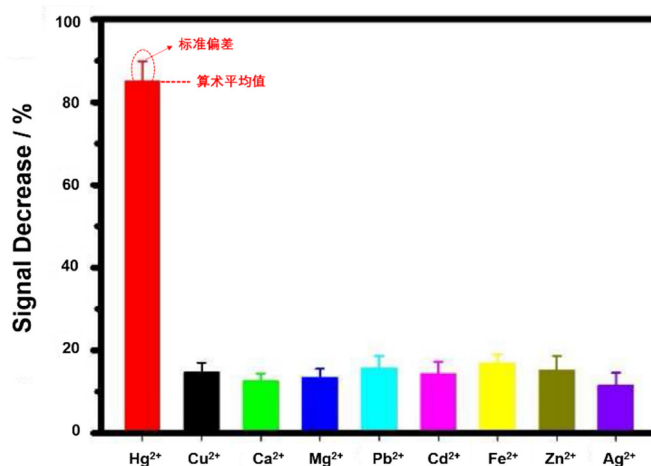


图8 不同阳离子体系中电流信号衰减百分数柱状图^[10]

总之，误差棒是由多次独立重复实验的算术平均值和标准偏差得出来的，重复次数常见为3次或5次。独立重复实验要求检测液或样品是新的，检测程序是完整的，仪器是重新校正的。由误差棒的长短可以直观地展示测量数据的可信程度。

1.6 检测限和定量限

检测限包括检测上限和检测下限，检测下限又称检出限(Limit of Detection)，检出限是某特定的分析方法在给定的置信度内可从试样中检出待测物质的最小浓度或最小量。所谓“检出”是指定性检出，即判定试样中存有浓度高于空白的待测物质，与分析中所用试剂、仪器稳定性和噪声水平相关。国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)建议的检出限定义为：“检出限以浓度(或质量)表示，指由特定的分析方法能够合理的检测出的最小分析信号 X_L 求得的最低浓度 C_L (或质量 q_L)”，计算公式为：

$$C_L(\text{或}q_L) = (X_L - \bar{X}_b)/m = K S_b/m$$

其中 \bar{X}_b 为空白信号平均值， S_b 为空白信号的标准偏差， m 为分析标准曲线在低浓度范围内的斜率， K 为与置信度有关的整数，IUPAC建议置信度为99.85%时 K 取3，浓度检出限公式简化为：

$$C_L = (3S_b)/m$$

IUPAC规定 \bar{X}_b 和 S_b 应通过实验以足够多的测定次数求出，譬如20次。如采用分光光度法检测铬酸钾水溶液(特征吸收波长371 nm)中铬酸钾的检出限时，重复20次检测水空白在371 nm下吸光度(图9A)，求得标准偏差 $S_b = 0.00077$ 。然后配制一系列低浓度铬酸钾标准溶液，检测其在371 nm下吸光度大小，获得特征吸光度与浓度校准曲线(图9B插图)，得到斜率 $m = 0.07824$ ，因此 $C_L = 3 \times 0.00077 / 0.07824 = 0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

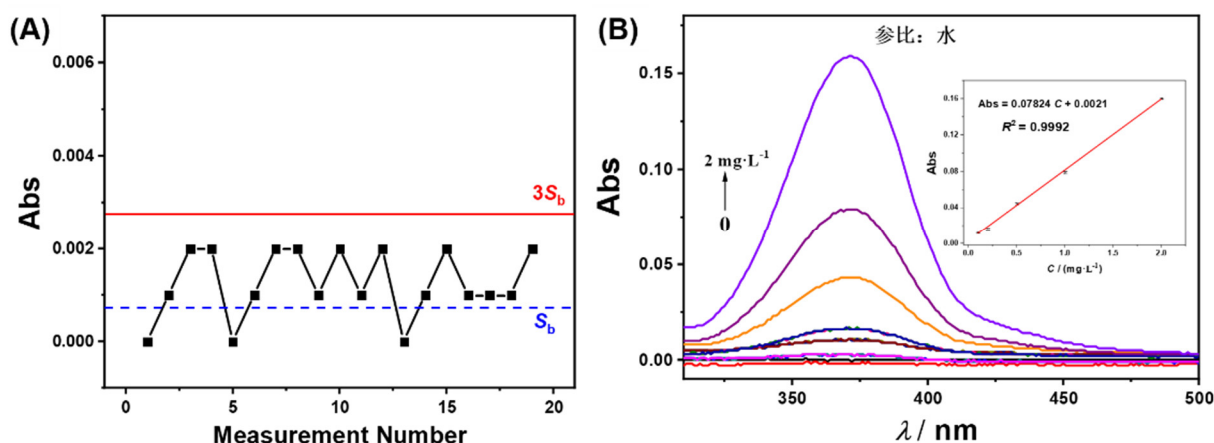


图9 (A) 独立重复检测20次，空白水在371 nm波长下吸光度变化，蓝色虚线对应吸光度为标准偏差，红色实线为3倍标准偏差；(B) $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下铬酸钾溶液的常规吸收光谱，参比是水，插图为371 nm吸光度与浓度线性关系曲线；

电子版为彩图，后同；

某些特定的检测环境或检测目标物可能有特定的检出限求解方式，如医学临床检验中检出限公式为：

$$X_L = \bar{X}_b + 1.645 S_b + 1.645 S_l$$

其中 S_l 为低浓度样品检测信号的标准偏差， $\bar{X}_b + 1.645 S_b$ 称为空白限，可见，在临床检验中对检出限要求更高。

与检出限容易混淆的名词是定量限(或称为测定限) (Limit of Determination)，IUPAC下属的分析和应用化学专业委员会建议：以10倍的空白测量值标准偏差对应的浓度值作为分析方法的定量限。检出限和定量限是定性和定量的区别，如下表6所示。

表6 检出限和定量限对比

分析物浓度	$3S_b$	$3S_b-10S_b$	$10S_b$	$> 10S_b$
可靠性范围	样品检出限	样品半定量范围	样品定量限	样品定量范围

1.7 灵敏度

灵敏度和检测限常常相伴而生，有时甚至不分你我。灵敏度(Sensitivity)是区别具有微小浓度差异分析物能力的度量，它可以用仪器的响应量或其他指示量与对应的待测物质的浓度或量之比来描述。对于线性校准函数，常用校准曲线的斜率度量灵敏度： $b = \Delta y / \Delta c$ ， b 值越大，说明方法的灵敏度越高。一般来说，灵敏度越高，检测限越低。常规吸收光谱法检测重铬酸钾和硫酸镍的光谱如图10A和C所示，重铬酸钾浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，吸光度远大于硫酸镍浓度为 $587 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吸光度。因此，常规吸收光谱法检测重铬酸钾的灵敏度远大于硫酸镍的灵敏度。这与两个样品体系校准曲线的斜率大小相符，两个斜率分别为0.03和 3.65×10^{-5} (图10B和D)，相差近1000倍。

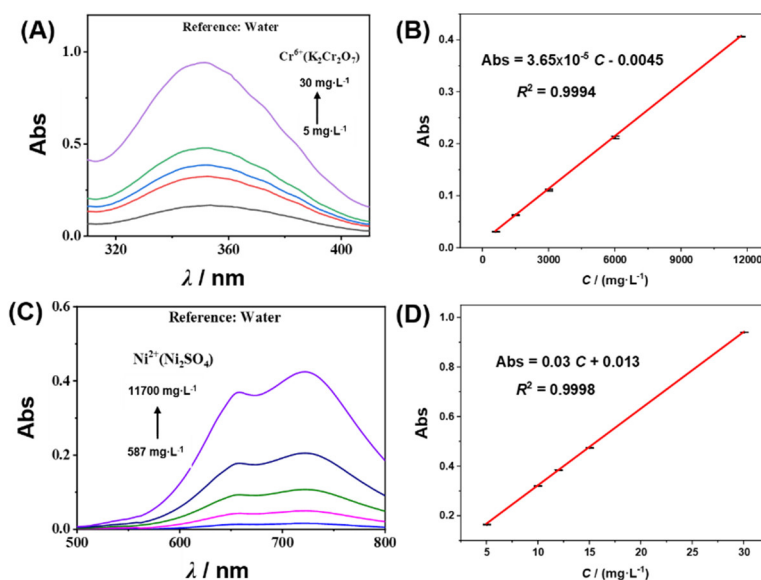


图10 (A) 重铬酸钾水溶液和(C) 硫酸镍水溶液的常规吸收光谱；特征吸收大小与 (B) 六价铬浓度和(D) 二价镍浓度线性校准曲线

在痕量分析中，总是希望灵敏度的数值越大越好，而检测限的数值越小越好。通常，灵敏度高时，检出限也会较低。但是灵敏度和检出限又有细微差别，灵敏度是无量纲参数，检出限以浓度或质量表示。灵敏度和检出限的联系和区别可以从检出限的计算公式中清楚地体现出现，灵敏度是标准曲线的斜率 m ，检出限不仅与斜率有关，还要考虑空白信号值的大小，即仪器噪声大小，噪声比较大时，即使分析方法的灵敏度很高，检出限也不会很低。总体来说，对于同样的样品溶液和分析仪器(噪声一定)，灵敏度越高，检出限越低，方法检测性能越好。

1.8 选择性

分析方法的选择性(Selectivity)是指能够区分目标分析物和样品中其他组分(如其他待测物、基质成分、其他可能的干扰物)的程度。评估选择性的常用方式是图示法。例如Guo等^[11]将荧光染料罗丹明B嵌入多孔微晶金属锌有机骨架中构建传感平台，基于 Fe^{3+} 导致的荧光猝灭和抗坏血酸引起的荧光恢复，分别特异性地检测 Fe^{3+} 和抗坏血酸。如图11A所示，检测 Fe^{3+} 时信号值远高于 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等其他干扰离子的信号值；同理，如图11B所示，抗坏血酸的检测信号值远高于丙氨酸、色氨酸、酒石

酸等干扰物质的信号值。通过图11可以直观地发现，即使干扰物质的浓度是目标物浓度的10倍，其检测信号值仍然很小。因此，可以说该传感器分别利用荧光猝灭和荧光恢复检测 Fe^{3+} 和抗坏血酸的 选择性很好。

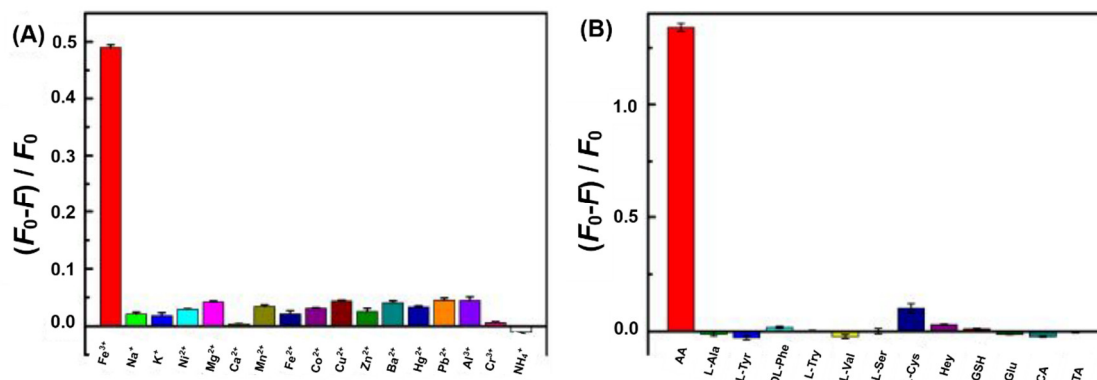


图11 罗丹明B包覆金属有机骨架传感平台检测 Fe^{3+} (A)和抗坏血酸(B)选择性图示，干扰物质的浓度是 Fe^{3+} 或抗坏血酸浓度的10倍^[11]

选择性也可以用列表法表示。Gerold等^[12]采用纸基微流体设备特异性检测钾离子，将含有钾离子载体试剂缬氨霉素的微乳液注入纸基通道中，钾离子检测液进入通道后与缬氨霉素结合发生颜色变化，根据通道中颜色变化程度定量钾离子的浓度。该法检测钾离子时不受其他碱金属离子的干扰，如表7所示，固定钾离子浓度，钠离子浓度变化1000倍，检测到的灰度像素强度(颜色变化程度)基本不变，说明主要干扰物质钠离子存在时基本不会影响钾离子检测，该法检测钾离子具有较好的选择性。

表7 钠离子存在且浓度变化时，检测钾离子的灰度像素强度变化^[12]

干扰离子浓度	0.1 mmol·L ⁻¹ K ⁺	1.0 mmol·L ⁻¹ K ⁺	10.0 mmol·L ⁻¹ K ⁺
0.1 mmol·L ⁻¹ Na ⁺	40.03	53.72	91.30
1.0 mmol·L ⁻¹ Na ⁺	40.60	53.34	91.74
10.0 mmol·L ⁻¹ Na ⁺	41.20	54.30	91.28
100.0 mmol·L ⁻¹ Na ⁺	41.33	54.55	91.93

选择性的好坏是衡量分析方法和反应的一个重要的标志，所用的方法或反应的选择性越高，干扰因素越少，这样就可以减少分析操作步骤，使分析过程达到快速、简便和准确的要求。

1.9 稳定性

稳定性(Stability)是指在一定时间内，分析方法保持其检测结果准确度不发生显著变化的能力，常用图示法展示检测方法或设备的稳定性。如Chen等^[13]采用温度交变电化学适配体传感方法检测尿液中麻醉药普鲁卡因(Procaine)，如图12所示，选择两个浓度样品5和50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，每隔一个小时交叉连续检测一个浓度样品，重复5次，同一浓度样品的检测信号值基本不变，并且高浓度样品信号值在连续检测过程中变化更小，因此，此法检测50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 样品的稳定性优于5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 样品。

又如Liu等^[14]合成DNA模板化的铜纳米颗粒(DNA-CuNPs)，DNA-CuNPs由核酸外切酶切割后采用电感耦合等离子体质谱法(ICPMS)检测分散的铜颗粒，通过铜的质谱峰强度间接定量分析核酸外切酶含量。如图13所示，黑色圆点连接的黑线表示DNA-CuNPs的质谱峰强度随时间变化，基本不变；红色方块表示合成的DNA-CuNPs的荧光强度随时间变化，两个小时内急剧下降。因此，ICPMS检测核酸外切酶的稳定性明显优于荧光法。

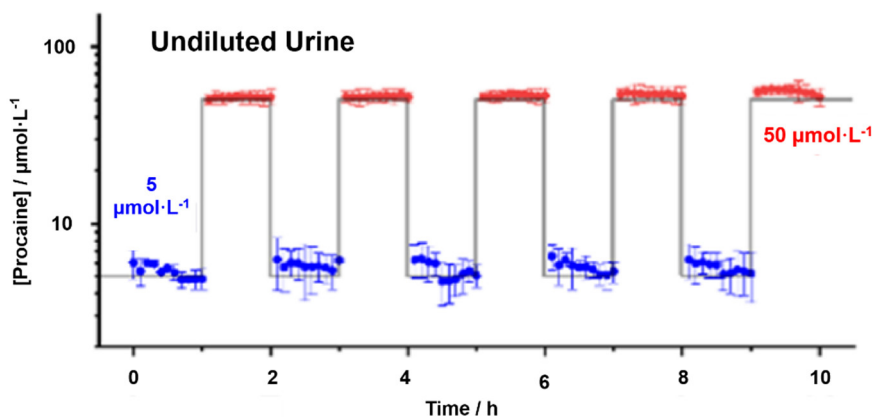


图12 电化学适配体传感器检测不同浓度普鲁卡因的稳定性试验，普鲁卡因浓度分别为5和50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [13]

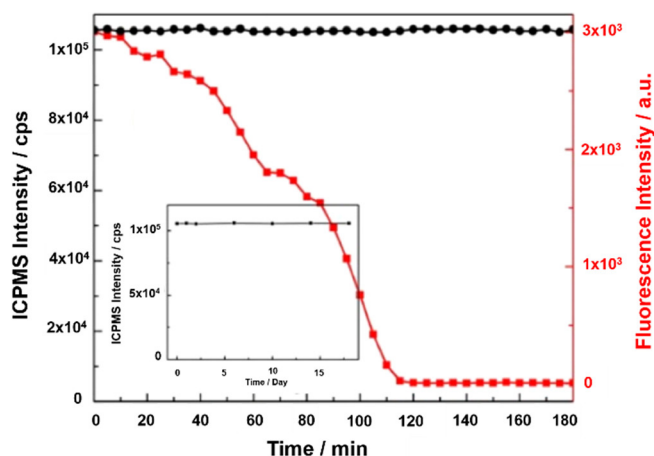


图13 电感耦合等离子体质谱法(黑线)和荧光法(红线)检测DNA模板化合成的铜纳米颗粒的信号值随时间变化[14]

分析方法的稳定性好，能够保证分析结果的重现性。但是，“稳定性”和“重现性”略有不同。考察分析方法的稳定性时，不仅要求固定分析方法和样品，还要求同一分析人员用同一仪器在一定时间内重复 n 次测量，相隔时间一般较长，如每隔一小时甚至几天测定一次。重现性是指不同的分析人员或仪器，采用同一分析方法对同一样品在短时间内(如一个小时)测量 n 次后结果之间的符合程度。

评价分析方法和结果时，尤其是写文章或论文时，不必将上述评价参数一一列出，而是挑选能够体现研究工作亮点的某一个或几个参数进行展示。例如，分析方法的准确度高，优选加标回收率；分析结果的精密度好，可强调相对标准偏差和误差棒；如果新建方法的抗干扰能力强，多用选择性相关的图片图表呈现；还有最为常用的体现分析方法痕量检测能力的低检测限及能够长期获得可信结果的良好稳定性等。

2 结语

本文通过*Analytical Chemistry*期刊中的实际例子及相关的图片图表，生动展示了分析评价参数的标准应用方式。作者在教学内容编排方面将上述应用实例带入课堂，既向学生介绍分析化学研究的前沿热点，又使得学生对评价参数有更为直观和深刻的认识，大多数学生能够明确区分容易混淆使

用的参数。相比于传统的讲解概念和习题，将评价参数应用实例加入分析化学教学内容，使得原来理论而抽象的知识点变得生动形象，这在化学类本科生和研究生中反映良好。总之，本工作能够为分析化学中评价参数的教学内容改进提供参考，为分析化学学生及相关工作者使用以上参数提供相对标准的应用遵循。

参 考 文 献

- [1] Zhou, X. X.; Hao, L. T.; Wang, H. Y. Z.; Li, Y. J.; Liu, J. F. *Anal. Chem.* **2019**, 91 (3), 1785.
- [2] Liu, M.; Liu, J.; Mao, X.; Na, X.; Ding, L.; Qian, Y. *Anal. Chem.* **2020**, 92 (10), 7257.
- [3] Eschenbach, W.; Lewicka-Szczebak, D.; Stange, C. F.; Dyckmans, J.; Well, R. *Anal. Chem.* **2017**, 89 (11), 6077.
- [4] Goyon, A.; Masui, C.; Sirois, L. E.; Han, C.; Yehl, P.; Gosselin, F.; Zhang, K. *Anal. Chem.* **2020**, 92 (22), 15187.
- [5] Yu, F. F.; Su, M. K.; Tian, L.; Wang, H. Y.; Liu, H. L. *Anal. Chem.* **2018**, 90 (8), 5232.
- [6] Hong, Q.; Shen, Y.; Liu, S.; Zhang, Y. *Anal. Chem.* **2021**, 93 (35), 11910.
- [7] Zhao, G. H.; Wang, Y. G.; Li, X. J.; Yue, Q.; Dong, X.; Du, B.; Cao, W.; Wei, Q. *Anal. Chem.* **2019**, 91 (3), 1989.
- [8] Zhang, R. Z.; Sun, C. L.; Lu, Y. J.; Chen, W. *Anal. Chem.* **2015**, 87 (24), 12262.
- [9] Zou, X.; Lu, Y.; Xia, L.; Zhang, Y.; Li, A.; Wang, H.; Huang, C.; Shen, C.; Chu, Y. *Anal. Chem.* **2018**, 90 (3), 2210.
- [10] Xu, X. M.; Hou, R. Z.; Gao, P. C.; Miao, M.; Lou, X. D.; Liu, B. F.; Xia, F. *Anal. Chem.* **2016**, 88 (4), 2386.
- [11] Guo, L.; Liu, Y.; Kong, R. M.; Chen, G.; Liu, Z.; Qu, F. L.; Xia, L.; Tan, W. H. *Anal. Chem.* **2019**, 91 (19), 12453.
- [12] Gerold, C. T.; Bakker, E.; Henry, C. S. *Anal. Chem.* **2018**, 90 (7), 4894.
- [13] Chen, Z. M.; Wang, Y.; Du, X. Y.; Sun, J. J.; Yang, S. *Anal. Chem.* **2021**, 93 (22), 7843.
- [14] Liu, R.; Hu, J. Y.; Chen, Y. X.; Jiang, M.; Lv, Y. *Anal. Chem.* **2019**, 91 (13), 8691.