



國立高雄科技大學

National Kaohsiung University of Science and Technology

# 分析化學 (Analytical Chemistry)

Instructor : 潘俊仁(Chun-Jern Pan)

E-mail: [ppan@nkust.edu.tw](mailto:ppan@nkust.edu.tw)

Office: 化材館 709



# CH 4 品質保證與檢量方法



- 4-1 品質保證的基本觀念
- 4-2 分析過程的驗證
- 4-3 標準添加法
- 4-4 內標法



# 4-1 品質保證的基本觀念



- **選擇性**（**selectivity** 或 **specificity**）是指能夠區別分析物與其他物質的能力（避免干擾）。
- **靈敏度**（**sensitivity**）是指能夠可靠地測定分析物濃度改變的能力。
- **靈敏度** = 檢量線斜率 = 訊號改變程度 / 分析物濃度改變量
- **方法空白**（**method blank**）是指一個樣品中含有除了分析物之外的所有物質，這個樣品需要經過相同的分析步驟進行分析。



## 4-1 品質保證的基本觀念



- **基質**（matrix）這個字來代表樣品中除了分析物之外的其他物質。
- 所謂的**添加**（spike），是將已知量的分析物加到樣品中來評估分析物在樣品中的訊號感應是否和檢量線的訊號感應一樣。



## 4-1 品質保證的基本觀念



### 範例 1 添加回收率

假設  $C$  表示濃度，一種添加回收率的表示法如下所示：

$$\text{回收率 \%} = \frac{C_{\text{添加樣品}} - C_{\text{未添加樣品}}}{C_{\text{添加量}}} \quad (4-1)$$

在某個未知樣品中發現分析物的含量為每公升  $10.0 \mu\text{g}$ ，現在我們於樣品中加入分析物，使樣品中分析物濃度增加  $5.0 \mu\text{g/L}$ 。分析這個添加樣品後，測得分析物的濃度為  $14.6 \mu\text{g/L}$ ，請求出添加回收率。



## 4-2 分析過程的驗證

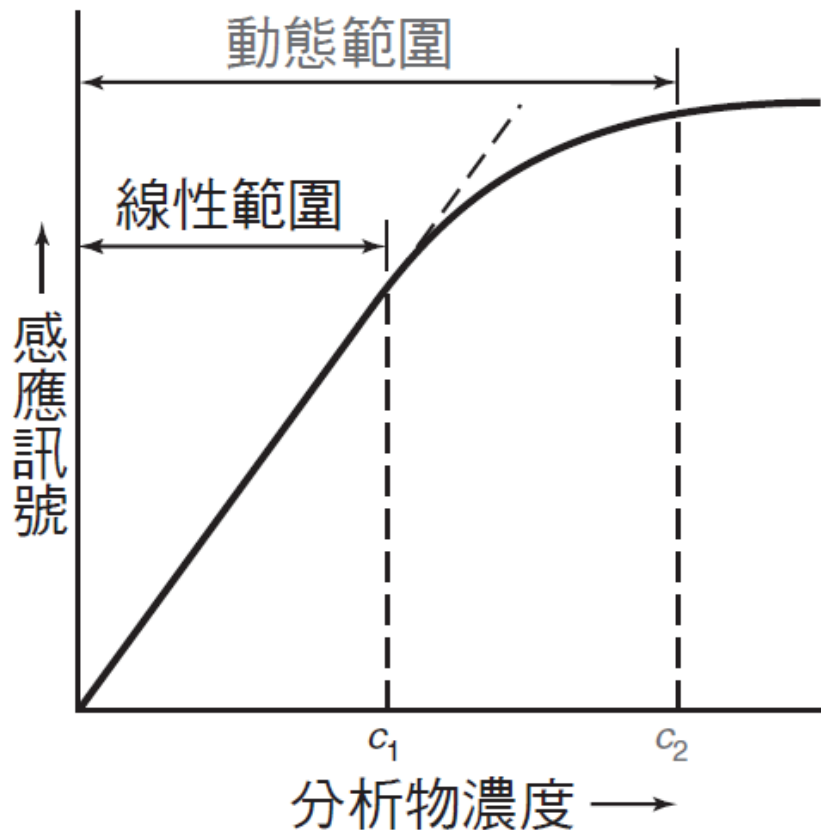


- 在藥物化學的領域中對於方法評估（method validation）的要求包括準確度、精密度、選擇性、**線性範圍、偵測極限與可偵測下限**等。

## 4-2 分析過程的驗證

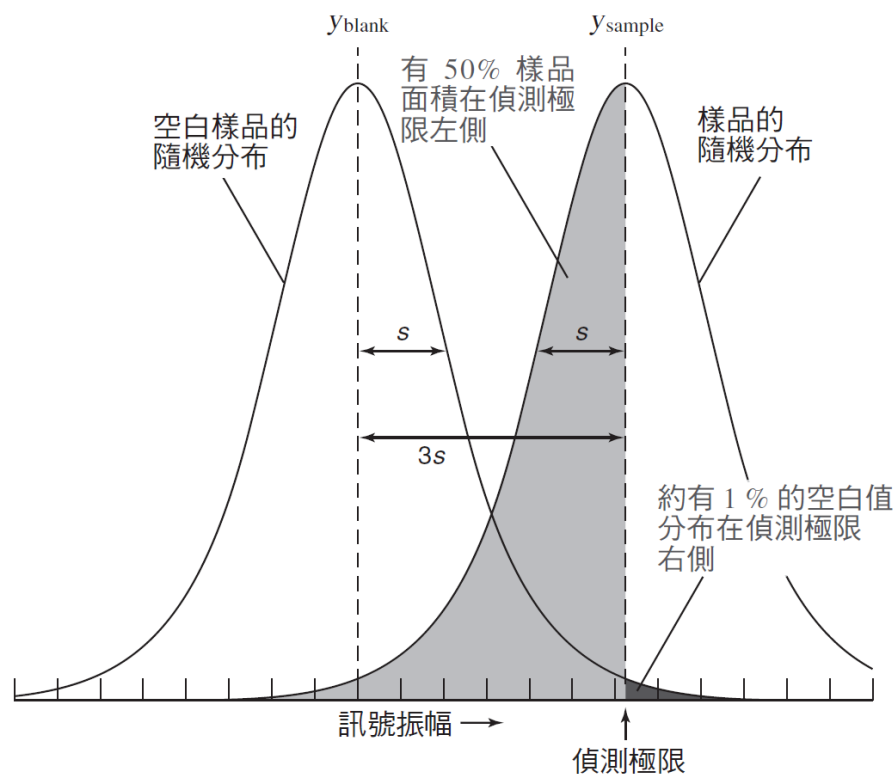


- **線性範圍(linear range)**:訊號與濃度成正比的範圍。
- **動態範圍(dynamic range)**:不論是否在線性下，儀器對分析物可量測的訊號反應範圍。
- **範圍 (range)**:是指在線性、精密度與準確度都可以接受的濃度區間



### 偵測極限與定量下限

- 偵測極限（detection limit）又稱為偵測下限，是指分析物訊號與空白訊號可顯著區別的最小量。
- 定量下限（lower limit of quantitation）：訊號值為雜訊的 10 倍。







# 求得偵測極限步驟



1. 由預先的實驗先估計一個初步的偵測極限後，配製數個濃度大約在 1~5 倍偵測極限的樣品。
2. 測定這  $n$  個樣品的訊號值 ( $n \geq 7$ )
3. 計算這  $n$  個數據的標準差( $s$ )
4. 同樣測定  $n$  個空白樣品的訊號值，並求出平均值  $y_{\text{blank}}$ 。

假設在接近偵測極限的樣品濃度訊號與空白樣品的濃度訊號有近似的標準差。





## 4-2 分析過程的驗證



### 範例 2 偵測極限

某分析流程中偵測器的電流與分析物濃度成正比。從預先測定低濃度的實驗中發現訊號偵測極限的大小約在奈安培的範圍。測定 7 個濃度在 3 倍偵測下限的樣品，測定值分別為 5.0, 5.0, 5.2, 4.2, 4.6, 6.0 與 4.9 nA。試劑空白的訊號值為 1.4, 2.2, 1.7, 0.9, 0.4, 1.5 與 0.7 nA。在較高濃度範圍的檢量線為  $m = 0.229 \text{ nA}/\mu\text{M}$ 。(a) 請找出訊號偵測極限與最小可測得濃度。(b) 某樣品的測定值為 7.0 nA，請問此樣品中的待測物濃度為多少？



# 4-3 標準添加法



- 檢量線一般用於決定化學分析儀器上訊號與濃度的相關性。**某些情形**檢量線不適用，此時可使用標準添加法或內標法。
- **某些情形?**當樣品的基質複雜或未知時，無法配置
- 基質(matrix): 是指樣品中除了分析物之外的其他所有物質。
- **基質效應(matrix effect):** 是指分析訊號受到這些基質影響而改變。

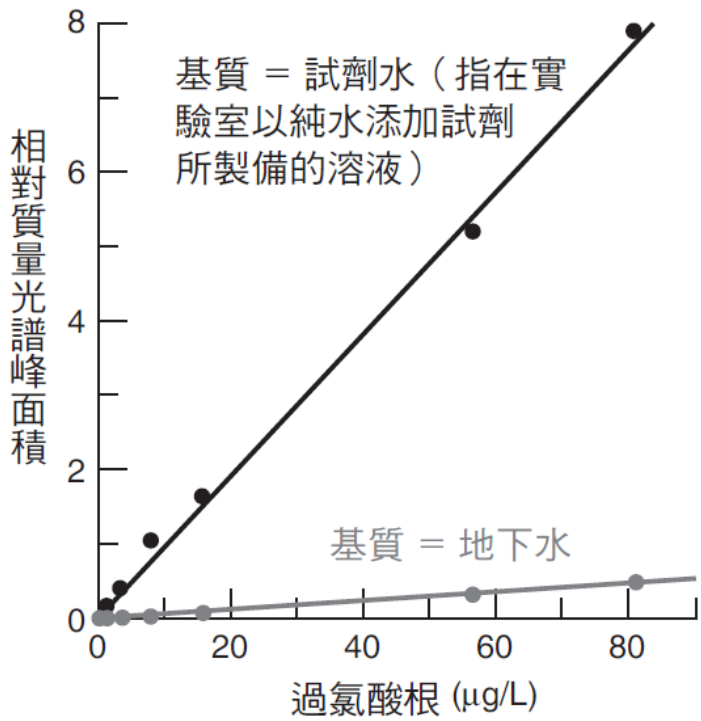


圖 4-4 過氯酸根離子溶液由純水與地下水製備所得到的檢量線。



## 4-3 標準添加法(圖、公式說明)



標準添加法(standard addition):，將已知量的分析物加入樣品中，這個樣品所測到的訊號值會增加。



## 4-3 標準添加法



### 範例 3 標準添加法

以電化學方法分析 50.0 mL 柳橙汁中的維生素 C 含量，測定得到  $1.78 \mu\text{A}$  的電流。以標準添加的方式加入  $0.279 \text{ M}$ ， $0.400 \text{ mL}$  的維生素 C 溶液，所測到的電流增加為  $3.35 \mu\text{A}$ 。試求出柳橙汁中維生素 C 的濃度？

## 4-4 內標法(internal standards)



- 內標法（internal standard）是以一種不同於分析物的化合物，定量的加入未知樣品中，藉由比較所測得的分析物訊號與內標物訊號來求得分析物的含量。
- 標準添加法中，添加的標準品與分析物相同；內標法中，內標物與分析物不同。

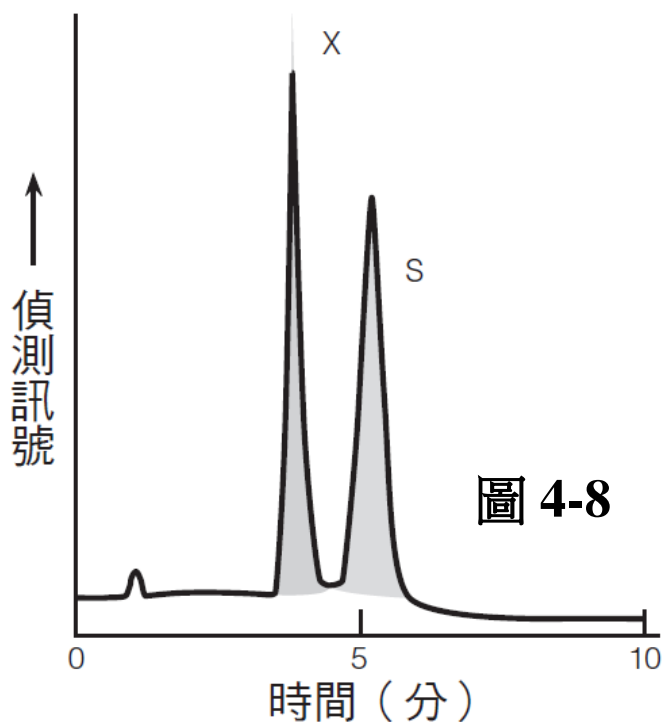


圖 4-8 以層析圖說明如何應用內標法。



## 4-4 內標法(圖、公式說明)







## 4-4 內標法(internal standards)



### 範例 4 使用內標法

在一個層析實驗中，某溶液包含了 0.0837 M 的 X 與 0.0666 M 的 S，兩者的波峰面積分別為  $A_X = 423$  與  $A_S = 347$ （由儀器的電腦顯示）。現在要分析一瓶未知樣品，加入 10.0 mL，0.146 M 的 S 到 10.0 mL 的樣品中，然後將混合液倒入 25.0 mL 的量瓶中稀釋成 25.0 mL 溶液。這瓶混合溶液的層析圖如圖 4-8，分析物與內標物的面積分別為  $A_X = 553$  與  $A_S = 582$ 。請求出未知樣品中 X 的濃度。

