

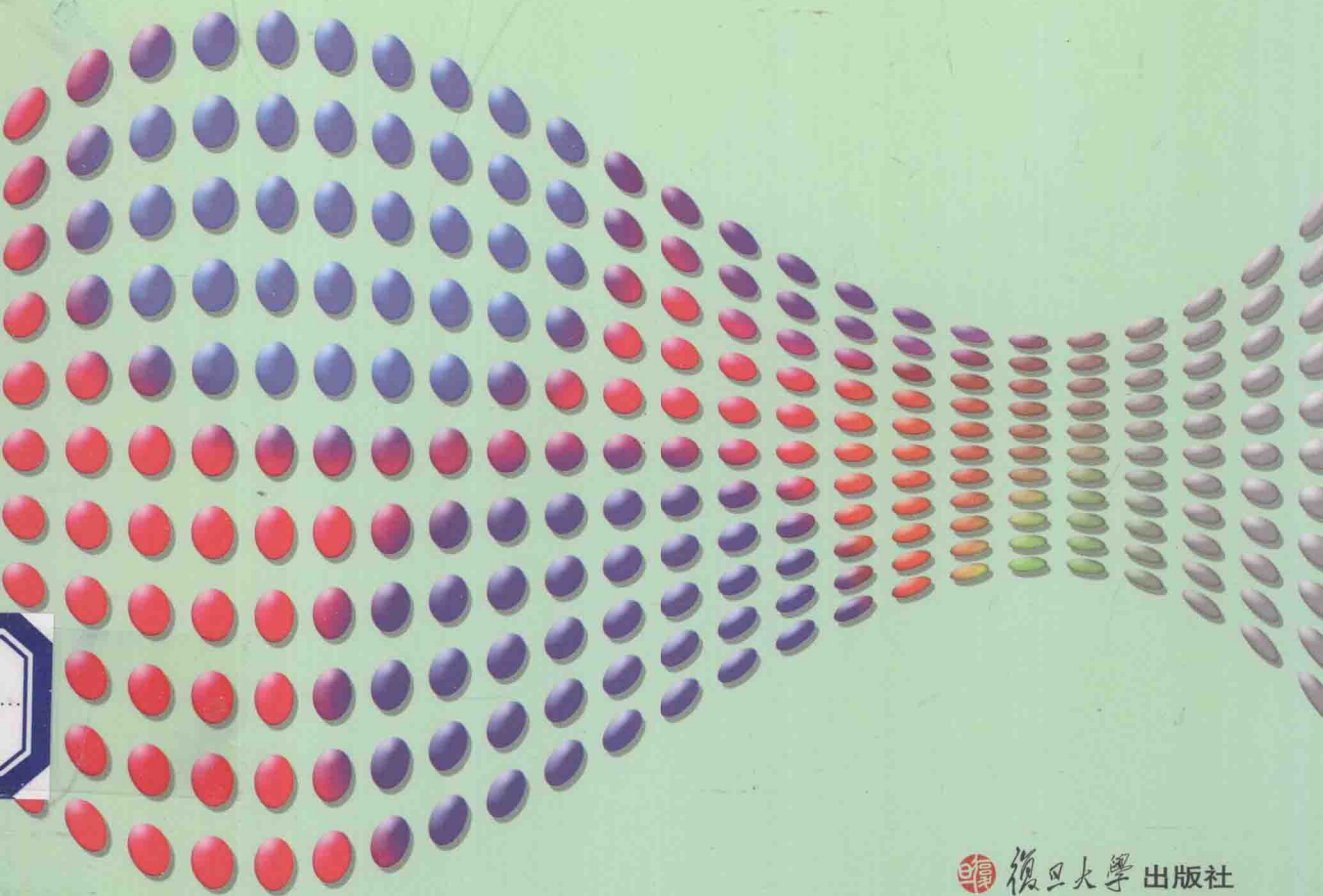


预防医学国家级教学团队教材

卫生分析化学

Hygienic Analytical Chemistry

周 颖◎主编



復旦大學出版社



预防医学国家级教学团队教材

卫生分析化学

Hygienic Analytical Chemistry

主 编 周 颖

副主编 毋福海 孙成均

编写者 (按姓氏笔画排序)

王小平 苏州大学公共卫生学院

王和兴 复旦大学公共卫生学院

王茂清 哈尔滨医科大学公共卫生学院

毋福海 广东药学院公共卫生学院

~~刘洪涛~~ ~~中山大学~~测试中心

孙成均 四川大学公共卫生学院

邬春华 复旦大学公共卫生学院

李 珊 河北医科大学公共卫生学院

邹晓莉 四川大学公共卫生学院

周 颖 复旦大学公共卫生学院

崔 蓉 北京大学公共卫生学院

学术秘书 王和兴

图书在版编目(CIP)数据

卫生分析化学/周颖主编. —上海:复旦大学出版社,2014.7
预防医学国家级教学团队教材
ISBN 978-7-309-10666-4

I. 卫… II. 周… III. 卫生学-分析化学-高等学校-教材 IV. R113

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 097054 号

卫生分析化学

周 颖 主编

责任编辑/傅淑娟

复旦大学出版社有限公司出版发行

上海市国权路 579 号 邮编:200433

网址:fupnet@fudanpress.com <http://www.fudanpress.com>

门市零售:86-21-65642857 团体订购:86-21-65118853

外埠邮购:86-21-65109143

常熟市华顺印刷有限公司

开本 787×1092 1/16 印张 18.75 字数 456 千

2014 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

ISBN 978-7-309-10666-4/R·1387

定价:46.00 元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社有限公司发行部调换。

版权所有 侵权必究

内 容 提 要

本书共分20章,内容覆盖公共卫生与预防医学学科所涉及的卫生分析化学基本理论、技术、方法及其应用实例。第一章为绪论。第二章分别对实验误差、分析数据处理和分析工作的质量保证进行了阐述。第三章对卫生分析工作涉及的各种类型样本的采集和保存进行了全面的介绍。第四章讲述了样品预处理的主要方法。第五章是化学分析部分的内容,重点介绍了化学分析的基本理论和方法及其应用实例。第六章至第二十章属于仪器分析部分的内容,分为光谱分析、电化学分析、色谱分析和质谱分析四大板块,分别系统地阐述了各种仪器分析方法的基本原理、仪器结构、实验技术、方法特点及应用。

本书可供高等院校预防医学、卫生检验与检疫、医学检验等专业的师生使用,也可供环境监测、卫生检验、仪器分析、分析化学等领域的科技及分析工作者参考。

前 言

本书是复旦大学公共卫生学院为适应现代预防医学专业的本科专业基础教育要求,适应 21 世纪对创新型人才培养的要求,适应新时期医学教学观念的变革要求,邀请部分国内知名院校的专家共同撰写的教材,供高等院校预防医学专业的学生教学使用。

本教材编写的指导思想是紧密围绕专业培养目标要求,认真贯彻“三基”(基本理论、基本知识和基本技能)、“五性”(思想性、科学性、启发性、先进性和适应性)、“三特定”(特定目标、特定对象、特定限制)的原则,在坚持知识传承基础上注意内容创新,充分体现学科的新发展和教学改革的新成果,分析和总结我国各类《卫生化学》和《分析化学》教材的精华和经验,密切结合预防医学和公共卫生的实际工作需求,理论联系实际,突出知识的转化和分析能力培养,力求使本教材达到高质量、高水准、科学性和实用性,以适应新时期预防医学教学模式的变革和新时代人才培养的要求。

本书的主要特点是:①注重教材的完整性。全书围绕卫生分析工作的各个步骤环节进行全面阐述,涉及化学分析和仪器分析全部内容,完整地构建卫生分析化学知识体系。②体现知识的系统性。仪器分析部分分为光谱分析、色谱分析、电化学分析、质谱分析四大体系介绍,各体系内又按照分析特点分为亚体系进一步逐级阐述,有利于知识系统化掌握。③突出重点、割舍一般内容,体现出各章节的不均衡性与重要性,反映学科的新发展和新成果。④注意知识学习的个性化需求。对于同一个分析体系,将基础理论和概念等共性内容进行归纳,集中介绍,而不同章节侧重于分析方法的实用技术和特点介绍。使得各章节内容重点突出,详略得当,有助于满足不同层次学习需求。⑤部分章增加网络学习资源的内容,拓展了本书知识内容,且有利于培养学生的自主学习能力和⑥学习内容层次清晰。各章开篇介绍本章学习的基本要求、重点和难点,学习目标明确,层次分明,减轻了学习负担,有效提高教学效果。

参加本书编写的人员有周颖(第一、六、十四章),崔蓉(第二、五章),毋福海(第三章),孙成均(第四章),邬春华(第七、十五章),李珊(第八章,第十章第三节),王小平(第九、十章),王茂清(第十一、十二、十三章),邹晓莉(第十六、十七、十八章),王和兴(第十六章第七节),刘洪涛(第十九、二十章)。四川大学黎源倩教授仔细审阅了全书所有章节。

本书的编写工作得到了来自国内8所院校的编委专家的鼎力相助。编委成员既有全国卫生化学学科的前主任委员、副主任委员,又有在卫生化学教学、科研上勇挑重担的中青年教师;既有国家规划教材的主编、副主编,又有其他各类卫生检验学科教材的主编或编委。老中青构成的编委会,充分保障了本教材编写的质量,也为教材的延续性提供了发展空间。在整个编写过程中,编委会始终集思广益、团结如一,共同商定本书的编写原则、编写大纲、编写计划,认真编写每个章节。在此,向所有编委表示诚挚的感谢!

本书的编写工作自始至终得到了所有编委的鼎力相助和复旦大学公共卫生学院领导的大力支持,在此致以衷心的感谢!同时,感谢卫生化学教研室厉曙光教授、盛玉夏老师、诸建辉老师给予的热情支持!感谢公共卫生学院办公室朱元桢老师、教学办陈晓敏老师给予的诸多帮助!感谢四川大学黎源倩教授审阅全书,河北医科大学康维钧教授对本书部分内容提出宝贵意见!感谢本书秘书王和兴博士和研究生王斌对编写工作的辛勤付出!在本书出版之际,向所有支持和帮助本书编写及出版工作的领导、专业同行、朋友们表达我由衷的感谢!

限于编者的学识和能力水平,编写过程中难免会出现错误和不妥之处,恳请专家和读者批评指正。

周 颖

2014年4月

目 录

第一章 绪论

第二章 实验误差、分析数据处理和分析工作质量保证

- 第一节 实验误差 / 4
- 第二节 分析数据的处理 / 9
- 第三节 分析工作的质量保证 / 15

第三章 样品采集和保存

- 第一节 概述 / 21
- 第二节 空气样品采集与保存 / 22
- 第三节 水样采集与保存 / 26
- 第四节 食品样品采集与保存 / 29
- 第五节 土壤样品采集和保存 / 30
- 第六节 生物材料样品采集与保存 / 32
- 第七节 化妆品样品采集与保存 / 34

第四章 样品预处理

- 第一节 概述 / 36
- 第二节 样品预处理主要方法 / 37
- 第三节 样品衍生化 / 49

第五章 滴定分析和重量分析

- 第一节 滴定分析基础 / 52
- 第二节 酸碱滴定 / 60
- 第三节 配位滴定 / 63
- 第四节 氧化还原滴定 / 65
- 第五节 重量分析法 / 67

第六节 滴定分析法和重量分析法的应用 / 69

第六章 光谱分析基础

第一节 电磁辐射及其与物质的相互作用 / 71

第二节 光学分析法分类 / 72

第三节 光谱分析法发展概况 / 73

第七章 分子吸收光谱分析

第一节 概述 / 75

第二节 紫外-可见吸收光谱分析 / 76

第三节 红外吸收光谱分析 / 87

第八章 分子发射光谱分析

第一节 概述 / 96

第二节 分子荧光分析 / 97

第三节 化学发光分析 / 107

第九章 原子吸收光谱分析

第一节 概述 / 114

第二节 基本原理 / 115

第三节 原子吸收分光光度计 / 117

第四节 干扰及其消除方法 / 123

第五节 定量分析 / 125

第六节 原子吸收光谱分析方法建立 / 126

第七节 应用 / 128

第十章 原子发射光谱分析

第一节 概述 / 130

第二节 电感耦合等离子体原子发射光谱分析 / 131

第三节 原子荧光光谱分析 / 139

第十一章 电化学分析基础

第一节 电化学分析方法分类 / 148

第二节 电化学分析基本理论 / 149

第三节 电分析化学发展趋势 / 153

第十二章 电位分析法

第一节 概述 / 155

- 第二节 基本原理 / 155
- 第三节 离子选择性电极 / 157
- 第四节 直接电位法 / 161
- 第五节 电位滴定法 / 164
- 第六节 电化学传感器 / 165

第十三章 其他电化学分析法

- 第一节 库仑分析法 / 169
- 第二节 溶出伏安法 / 172
- 第三节 电导分析法 / 176

第十四章 色谱分析基础

- 第一节 概述 / 181
- 第二节 色谱分析基本理论 / 183
- 第三节 色谱分析基本概念 / 188
- 第四节 液相柱色谱法 / 191
- 第五节 薄层色谱法 / 195

第十五章 气相色谱法

- 第一节 概述 / 201
- 第二节 气相色谱仪 / 202
- 第三节 气相色谱柱 / 203
- 第四节 气相色谱检测器 / 206
- 第五节 填充柱气相色谱分析条件的选择 / 212
- 第六节 毛细管柱气相色谱法 / 214
- 第七节 定性分析和定量分析 / 217
- 第八节 应用 / 219

第十六章 高效液相色谱法

- 第一节 概述 / 221
- 第二节 高效液相色谱仪 / 222
- 第三节 高效液相色谱固定相 / 225
- 第四节 高效液相色谱流动相 / 227
- 第五节 高效液相色谱分析条件的选择 / 229
- 第六节 应用 / 231
- 第七节 超高效液相色谱 / 232

第十七章 离子色谱法

- 第一节 离子色谱的类型和基本原理 / 236

- 第二节 离子色谱仪 / 238
- 第三节 离子色谱分析的影响因素和条件选择 / 242
- 第四节 应用 / 244

第十八章 高效毛细管电泳

- 第一节 毛细管电泳的基本理论 / 247
- 第二节 毛细管电泳常用的分离模式 / 250
- 第三节 毛细管电泳仪 / 254
- 第四节 应用 / 256

第十九章 质谱法

- 第一节 基本原理 / 259
- 第二节 质谱仪 / 261
- 第三节 定性、定量分析及结构鉴定 / 269

第二十章 质谱联用技术

- 第一节 气相色谱-质谱联用技术 / 272
- 第二节 液相色谱-质谱联用技术 / 276
- 第三节 毛细管电泳-质谱联用技术 / 280
- 第四节 色谱-电感耦合等离子体-质谱联用技术 / 283

参考文献

第一章 绪 论

基本要求

1. 掌握:卫生分析化学的性质、任务和作用。
2. 熟悉:卫生分析化学的方法分类、卫生分析工作的基本分析步骤。
3. 了解:卫生分析化学的发展趋势。

要点与难点

化学分析与仪器分析基本概念。

一、卫生分析化学的性质、任务和作用

卫生分析化学是应用现代科学理论和实验技术与方法,研究与人群健康相关物质的化学组成、含量变化及形态与结构信息的科学。它是卫生检验学的一个重要组成部分,是开展公共卫生实践与预防医学研究的重要基础。

卫生分析化学不同于一般的分析化学。它的研究对象包括空气、水、食品、土壤、化妆品及生物材料等,基体异常复杂;所分析的健康相关化学物质种类繁多、内容广泛,且形态各异;一些化学物质含量往往在痕量或超痕量水平。这使得卫生分析化学开拓和应用了许多先进的样品预处理技术和尖端的分析测试技术,并由此推动了分析化学的发展。

卫生分析化学不同于一般的卫生监测。它具有学科的前沿性与超前性。它的研究成果可以在卫生检验中得到应用,并逐步成为卫生领域标准检测方法。同时,卫生分析化学立足于公共卫生与预防医学前沿,重点解决与研究人群健康相关化学问题的方法学,为复杂的人群健康问题的研究提供解决问题的科学实验方法。

卫生分析化学已经发展成为分析化学和预防医学领域相互交叉的学科,它以服务于人群健康为目的,几乎涵盖所有现代分析测试的最新技术。预防医学的发展不断为卫生分析化学研究提供新课题和挑战,而卫生分析化学的进步又为预防医学的研究提供新的技术手段和方法。

卫生分析化学的目标是以人群健康相关化学物质为研究对象,探究化学物质检测的新原理、新方法与新技术,建立分析测试研究平台,解决预防医学研究的关键测试问题,在控制疾病、增进健康等方面具有不可替代的重要作用。

二、卫生分析化学的历史及发展趋势

工业化时代城镇化的发展,使人们的生活紧密相连,人群健康问题逐渐引起政府和社会深切关注,公共卫生事业相应地蓬勃发展起来。而人类卫生保健工作必然涉及化学因素与健康问题。早在19世纪80年代,日本成立了卫生试验所(即现在的国立医药食品卫生研究所),从事饮水、食品、土壤及大气等样品的卫生化学检验研究。1893年日本东京大学医学院药学部开设卫生仲裁化学教学,1899年日本的小山哉出版了《卫生试验法》专著。1921年日本的池口庆三等创建卫生化学学科,并出版了第一部《卫生化学》专著。

在中华民国时期,中国的公共卫生事业也迅速发展,卫生分析化学实验内容愈见复杂,应用范围也日趋广泛。1936年林公际先生出版了我国第一部《卫生化学》专著。该书系统地介绍了食物、水、土壤和空气中一些常规指标的检测方法、品质判定的实验方法,以及污染物的检测法。

新中国成立后,我国卫生分析化学的教学研究得到蓬勃发展。1955年人民卫生出版社出版了第一本卫生分析化学译著《卫生分析》。书中强调卫生分析作为一门新的科学,其意义在把化学分析的方法用到公共卫生工作中,解决公共卫生实践中的重要问题,并提出卫生分析化学是众多公共卫生科学的基础,尤其是劳动卫生、环境卫生和营养卫生。

21世纪以来,人类在享受经济社会发展和科技进步成果的同时,也面临着许多新的负面因素,如人口爆炸、气候变热、环境污染、生态环境破坏等,人类健康受到严重威胁。环境污染导致各种慢性非传染性疾病持续增加,成为危害人类健康的重要杀手。食品安全突发事件频发,如“苏丹红”、“三聚氰胺”、“瘦肉精”、“地沟油”、“染色馒头”、“塑化剂”等。一些新型的职业病和职业相关疾病不断出现,如新化学物质和新材料的健康损害。公共卫生与预防医学面临新的挑战,同时也给卫生分析化学提出来的新要求,即不断发展新的分析策略、原理与方法,研制各类器件、装置、仪器和软件,为环境卫生学、营养与食品卫生学、职业卫生学、卫生毒理学等学科研究,食品安全、环境污染、职业危害等影响人类健康的问题的解决,疾病的控制与预防,提供科学可靠的基础数据、解决问题的方法、信息和知识。卫生分析化学在公共卫生与预防医学领域中的重要性必将越来越受到关注和重视。

21世纪的卫生分析化学首先还是致力于发展高灵敏度、高选择性、高通量的分析检测方法,如超快激光、纳米技术、多维色谱技术、联用技术、新型样品预处理技术等,适用于卫生领域多组分共存的复杂样品分析,适用于大样本量的人群流行病学筛查分析。其次是发展微型化样品处理/在线分析技术和仪器,实现在公共场所对致病病毒这些生物颗粒快速、灵敏及现场检测和在线实时进行有毒物质成分的分析,阻止传染病的传播,减少其对全球公共卫生安全带来的严重影响。然后,从源头创新发展甄选生物标记物的新原理、新方法,如新的组学分析技术、化学计量学方法等,提出高效特异的生物标记物,为重大疾病的早期诊断与预警提供技术支撑。再有,利用新材料和新技术发展快速检验技术和仪器,如电化学传感器、化学发光法、微-纳流控技术等,为卫生监测工作顺利实施,尤其是应对突发公共卫生事件提供强有力地技术保障。

三、卫生分析化学的方法分类

卫生分析化学的研究对象涵盖公共卫生与预防医学各个领域,具有如下特点:检测的样品种类繁多、组分复杂;目标分析对象广泛,有无机物、有机物、小分子物质、大分子物质等;待测

组分含量差异大,从常量、微量到痕量。依据不同的研究对象和研究目的,卫生分析方法有不同的分类。

(一) 定性定量分析、结构分析或形态分析

定性分析是指确定试样由哪些元素、离子、基团或化合物组成。定量分析是确定样品中组分的含量。结构分析是确定试样中组分存在的形式、形态及化学结构。形态分析是识别或定量测量样品组分一种或多种化学形式。

对于组成未知的试样,需要先进行定性分析,然后进行定量分析。对于已知的组分,试样可直接进行定量分析。如果是新合成物质,需要进行结构分析。

(二) 无机或有机分析

无机分析和有机分析是针对检测对象而言。无机分析的对象是无机化合物,有机分析的对象是有机化合物。它们的检测内容均包括定性和定量分析。

(三) 化学分析与仪器分析

化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法。它是最早的物质分析方法,故被称为经典分析法。化学分析法包括重量分析法、滴定分析法等。

仪器分析是依据被测物质的某种物理性质(如光、电、热、磁等)和物理化学性质与组分的关系,进行定性、定量或结构分析的方法。由于需要使用精密仪器进行分析,故称为仪器分析法,又称为现代分析法。常见的仪器分析法包括光谱分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法、微全分析系统(micro-total analytical system, μ -TAS)、联用技术等。仪器分析法具有灵敏度高、分析速度快、结果准确、自动化程度高等特点,应用非常广泛。

(四) 常量、微量与痕量分析

卫生分析所涉及的待测物质含量范围很宽,从常量($>1\%$)、微量($0.01\% \sim 1\%$)到痕量($<0.01\%$)。含量不同,选择的分析方法也不一样。

(五) 常规分析与仲裁分析

常规分析是指一般理化实验室日常工作或生产过程中的分析测试。例如自来水铅、砷、汞的检测。仲裁分析是指以法定标准方法或公认的权威方法对试样进行分析,提供具有法律效力和裁决性质的检测数据。

四、卫生分析工作的基本分析步骤

在解决预防医学和公共卫生问题过程中,卫生分析包含样品采集和保存、试样预处理、定性定量分析、数据处理与评价、结果分析和报告等基本分析步骤。

样品采集是指从空气、水、土壤、食品、化妆品及生物材料(血液、尿液、头发等)等研究对象的总体中,采集适量具有代表性样品的过程。为了充分真实地反映总体情况,选择合理的采样方法和保存运输条件是样品采集过程的关键。样品预处理主要涉及试样分析溶液的制备、干扰成分的分离和待测组分的富集等。试样的定性定量分析取决于所需要解决的实际问题,如需要对微量或痕量物质的进行测定应采用高灵敏度的分析方法,要求大样本量的测定应选择高通量的分析方法,对于突发事件的现场检测应选择快速检测方法,需要仲裁的测定应选择国际或国家标准方法等。分析数据处理与评价时要进行质量控制和质量评价,运用统计分析方法进行假设检验,保证分析结果的可靠性,最后按要求提交分析报告结果。

第二章

实验误差、分析数据处理和分析工作质量保证

基本要求

1. 掌握:误差、偏差、系统误差、随机误差、准确度、精密度、不确定度等基本概念,系统误差和随机误差产生的原因、性质和校正方法,有效数字及其运算法则,质量保证的核心内容。
2. 熟悉:显著性检验的目的和方法,可疑数据的取舍方法,数据分布趋势和表示方法,误差传递,分析过程中质量控制和质量评价方法。
3. 了解:不确定度估计与评定,定量方法。

要点与难点

误差产生的原因、误差的性质及控制方法;准确度与精密度的关系;分析数据统计处理方法;质量控制和质量评价方法。

卫生分析工作的完成包括多个实验步骤,分析过程较复杂,其检测结果不可避免地存在一定的实验误差。误差的存在无疑会影响和制约检测结果的准确度。了解分析过程中可能出现的各种误差及其性质,掌握消除或控制实验误差的正确方法;同时,科学地处理分析数据,做好分析过程中的质量保证工作,是保证检测结果准确可靠的关键。

第一节 实验误差

一、误差的分类

误差(error)表示测得的量值与真值的差异。实验误差可能来源于分析过程中的每一个环节,不同性质的误差对检测结果造成的影响亦不同,依据误差产生的原因和性质的不同,可分为系统误差(systematic error)和随机误差(random error)。

(一) 系统误差

系统误差指在重复测量中保持恒定不变或按可预见的方式变化的测量误差的分量,是由某些确定性因素引起的误差。系统误差具有单向性,测量过程中,其正负、大小具有一定规律,当重复测量时会重复出现。系统误差主要来源于以下3个方面。

1. 方法误差 因分析方法不够完善引入的误差。如采用溶剂提取试样

中的被测组分时,溶剂的萃取效率偏低;配位滴定中,反应生成的配合物稳定性较差;氧化还原滴定中,发生副反应等都属于方法误差。完善分析方法可消除或校正方法误差。

2. 仪器与试剂误差 因分析仪器不准确引入的误差称为仪器误差。如分析天平存在零点误差;容量瓶刻度不准确等。对仪器进行检验、校准可校正仪器误差。因试剂纯度达不到分析要求引入的误差称为试剂误差。如试剂中含有少量被测组分;试剂存放不当造成其化学组成发生变化等。可通过空白校正及使用纯度高的试剂校正误差。

3. 主观误差 因分析者的主观原因造成的误差。如滴定分析中,滴定终点颜色的判断总是偏深或偏浅。通过加强规范化操作训练,提高分析者的操作经验和熟练程度,可减小或消除操作误差。

(二) 随机误差

随机误差指在重复测量中按不可预见的方式变化的测量误差的分量,是由偶然的、非确定性因素引起的误差。分析过程中实验室温度、湿度、光线强度、气压、气流等的细微变化、分析人员对同一样品多次平行测定时操作的微小差异、天平零点的微小波动等均可引入随机误差。与系统误差不同,单次测量过程中,随机误差的大小和方向无法预测,所以随机误差又称不可测误差或不定误差。

1. 随机误差的正态分布 单次测量值的随机误差大小和方向的变化无规律可循,但对同一样品进行无限多次重复测定时,随机误差的分布服从正态分布(normal distribution)(图 2-1)。图中横坐标为误差值单位,用 u 表示。纵坐标为概率密度,即测量值出现的频率,用 y 表示。

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (2-1)$$

式 2-1 中, x 为测量值, μ 为总体平均值, σ 为多次测定的总体标准偏差。

概率密度 y 与 x 、 μ 及 σ 间的函数关系式见下式:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2-2)$$

如图 2-1 所示,随机误差具有对称性和抵偿性。即对同一样品进行无限多次测定时,其绝对值相等的正负误差出现的概率相等,因此,随机误差的算术平均值趋向于零。同时,随机误差具有单峰性,即绝对值小的误差概率密度大,绝对值大的误差概率密度小。当 $x = \mu$ 时,测量值的概率密度达到最大值。

2. 随机误差的 t 分布 实际工作中,测定次数(n)有限,此时分析结果的随机误差分布服从 t 分布(t -distribution),见图 2-2。

图中横坐标为统计量 t ,纵坐标为概率密度 y , x 为测量值, μ 为总体平均值, s 为样本的标准偏差。

$$t = \frac{x - \mu}{s} \quad (2-3)$$

如图 2-2 所示,自由度 f (degree of freedom, $f = n - 1$)愈大, t 分布愈接近于正态分布。

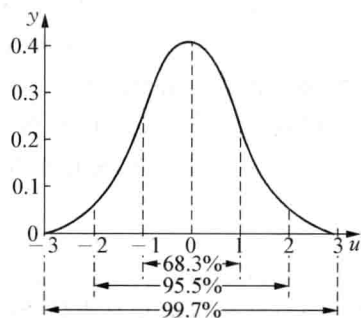
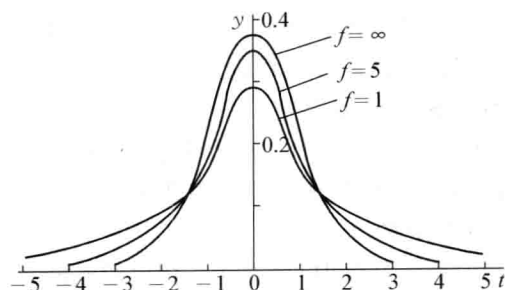


图 2-1 随机误差的正态分布曲线

图 2-2 随机误差的 t 分布曲线

当 $f > 20$ 时, t 分布与正态分布已十分接近。

3. 减少随机误差的方法 根据随机误差的特点和规律, 在分析工作中, 可通过多次重复测定取其平均值的方法来减小随机误差。

测量过程中, 除了上述的系统误差和随机误差, 影响分析结果准确度的还有过失误差(gross error)。由于操作者的疏忽大意或操作失误引入的误差称为过失误差。如滴定分析中, 试样溶液的体积量取错误; 分析过程中, 加错试剂等。一旦

发现存在过失误差, 应舍去相应的实验数据。过失误差可通过端正工作态度、严格遵守操作规程、认真做好实验记录等方法避免或消除。

二、准确度与精密度

评价分析过程中实验误差的参数主要是准确度(accuracy)和精密度(precision)。

(一) 准确度

准确度反映的是被测组分的测量值与其真值之间的符合程度, 可以用绝对误差(absolute error, E)和相对误差(relative error, RE)来表示。准确度可描述分析方法或测量系统存在的系统误差和随机误差的大小。完善分析方法, 提高分析仪器的精密程度、规范实验操作等均有助于提高测量结果的准确程度。

1. 绝对误差 被测组分的测量值与其真值的差值。

$$E = x - \mu \quad (2-4)$$

式中, E 表示绝对误差, x 、 μ 分别表示被测组分的测量值及其真值。绝对误差反映的是被测组分的测量值与其真值之间偏离程度的大小。 E 越大, 表明准确度水平越低。当测量值大于其真值时, E 为正误差; 反之, 则为负误差。

2. 相对误差 绝对误差与被测组分真值的比值。

$$RE = \frac{E}{\mu} \times 100\% \quad (2-5)$$

相对误差反映的是误差在其真值中所占的百分比。显然, 两组测量结果的绝对误差相等时, 其真值越小, 相对误差越大。因此, 分析结果的准确度一般用相对误差表示。

(二) 精密度

精密度描述的是对同一样品进行多次平行测定时, 其测量结果间彼此接近的程度, 可用绝对偏差(absolute deviation, d)、平均偏差(average deviation, $\bar{d}$)、相对平均偏差(relative average deviation, $R\bar{d}$)、标准偏差(standard deviation, SD 或 s)、相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)和平均值的标准偏差(standard deviation of mean, $s_{\bar{x}}$)等表示。精密度的好坏可以反映分析方法或测量系统随机误差的大小。实验室的环境、分析者的操作水平、样品的平行测定次数等都会对精密度水平的高低产生一定的影响。

1. 绝对偏差 被测组分的单次测量值与其平均值的差值, 反映的是测量值与其平均值间偏离程度的大小。绝对偏差有负有正, 无限多次测量时, 各单次测量值绝对偏差之和为零。

$$d = x_i - \bar{x} \quad (2-6)$$

式中, x_i 与 $\bar{x}$ 分别表示被测组分的单次测量值与其平均值。

2. 平均偏差 即各单次测量值绝对偏差的绝对值的平均值。平均偏差反映的是一组测量值之间彼此偏离的程度, $\bar{d}$ 值越大, 表明测量数据越分散。

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (2-7)$$

3. 相对平均偏差 测量值的平均偏差与其平均值之比。若两组测量数据的平均偏差相等, 则测量值平均值大者, 其相对平均偏差小。

$$R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-8)$$

4. 标准偏差 测量值的标准偏差按式(2-9)计算。标准偏差的计算中, 包含了各单次测量值绝对偏差的平方和, 由此可突出其中绝对偏差较大者的贡献, 避免了正负偏差的相互抵消。相对于其他表示方法, 标准偏差对数据彼此间的分散程度反映得更灵敏。

$$s = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2-9)$$

5. 相对标准偏差 也称为变异系数(coefficient of variation, CV), 即标准偏差与其平均值之比。显然, 两组测量数据的标准偏差相等时, 测量值平均值越小其相对标准偏差越大。实际工作中常用 RSD 表示精密度大小。

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-10)$$

6. 平均值的标准偏差 也称为标准误(standard error), 指的是对同等分样品进行多次平行测定, 可得到多个平均值: $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \cdots, \bar{x}_n$, 依据下式可计算其平均值的标准偏差:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2-11)$$

(三) 准确度与精密度的关系

准确度反映了测量值与真值之间接近的程度, 精密度表示的是测量数据间的离散程度。高精密度是获得高准确度测量结果的前提。但仅有高精密度仍无法保证高准确度, 只有在消除或控制系统误差的同时, 尽可能降低分析过程中随机误差的大小, 才有望获得测量结果的高准确度。

三、误差的传递

分析工作中, 测量结果是由分析过程中测得的多个测得值依据一定公式计算而得, 其中每个测得值所包含的误差通过运算, 都会体现在最终的测量结果中, 此为误差传递(propagation of error), 且不同性质的误差其传递规律亦不同。

(一) 系统误差的传递

假设 R 表示测量结果, 分析过程中的测量值分别为 A 、 B 、 C , 测量 A 、 B 、 C 的绝对误差分别为 E_A 、 E_B 和 E_C 。