

仪器分析

全国高等医学院校检验专业专科教材

主编 徐佩佩 副主编 李玉田 金瑞祥

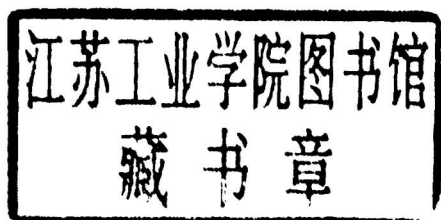
海洋出版社

全国高等医学院校检验专业专科教材

仪 器 分 析

主 编 徐 佩 佩

副主编 李玉田 金瑞祥



海 洋 出 版 社

1991年·北京

内容简介

本书是医学院校医学检验专业专科系列教材之一，全书共17章，内容十分丰富。其中详细介绍了光学分析法、电化学分析法、色谱分析法，考虑到国内应用的普遍性，适当介绍了发展中的新技术和新方法，以及自动分析技术、生物样品前处理、计算机在仪器分析中的应用和仪器调试及常见故障的处理。此外，书后附有17个实验，对加深理解和提高实际操作能力大有帮助。

本书还可供药学专业、卫生专业、化学专业作为教学参考书，也可供化工冶金类专业师生及有关厂矿技术人员参考。

仪 器 分 析

主编：徐佩佩

副主编：李玉田 金瑞祥

*

海洋出版社出版发行（北京市复兴门外大街1号）

海军医学专科学校海燕印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：16.125 字数：396千字

1991年7月第一版 1991年7月第一次印刷

印数：1~4000

*

ISBN 7-5027-1069-0/R·21

定价：6.70

出版说明

医学检验是医学中一个重要的分支，与临床医学的发展和医疗水平的提高有密切关系。医学检验在全国高等医学院校中是一个新发展的专业，迫切需要有计划地编写出版一套具有我国特色，反映医学检验科学和技术先进水平的教材。国家教委要求，医学检验教育要大力发展专科层次。近年来，全国高等医学院校医学检验专业的教育已有很大发展，开设医学检验专科的院校愈来愈多，但尚缺全国性的，系列的教材。为此，全国高等医学检验专业校际会议经过几次讨论，决定编写系列的全国高等医学检验专业专科教材。

本系列教材拟编写19门课程，酌情陆续编写出版，为了编好全套教材，校际会议决定成立检验专业大专教材编审委员会，由11名同志组成。

本系列教材适用于医学检验专业专科全日制、职大、业大、函大、专业证书班等及供临床检验人员、中专教师和临床医师参考。

全国高等医学检验专业专科教材编审委员会

1989年1月2日

《仪器分析》编者

主 编 徐佩佩 上海医科大学

副主编 李玉田 吉林医学院

金瑞祥 天津第二医学院

编 委 (以姓氏笔划为序)

马召生 上海业余科技学院

江 龙 上海医科大学

汝新楠 湖北省药检专科学校

李立英 吉林医学院

李吉学 海军医学专科学校

袁忠涛 天津第二医学院

曾成鸣 重庆医科大学

前 言

本教材是受全国高等医学检验专业专科教材编审委员会的委托而编写的，供全国医学检验专业使用。

仪器分析已成为近代科技重点发展的学科之一，同时也是生产和科研中不可缺少的手段。它在医学检验、药物监测、环境保护、卫生分析、食品保健和化工冶金等各领域中都发挥着重要作用。仪器分析具有灵敏、准确、快速、选择性好和用途广泛等优点。目前，我国许多临床化验室、药物试验室和环保试验室随着对外交流的开展，引进一批先进的技术和仪器，使医药卫生检验技术发生深刻的变化，所以，仪器分析已经成为高等学校许多专业教学中一门必修基础课。

大专教育是以培养应用型人才为主。它是投资少、周期短、见效快、实用性强的层次。目前，专科教育是我国教育体系中不可缺少的组成部分。本教材是在总结教学改革实践经验基础上编写的，旨在处理好基础与临床、理论与实践的关系，突出介绍技术方法和解决实际问题的能力，注意深入浅出，便于自学。其中所讨论的各类仪器都以国产仪器为主，并配套实验教材。

本教材考虑到国内应用普遍性，适当介绍发展中的新技术和新方法，并且加强了系统性。本教材共编写十七章，对于光学分析法、电化学分析法和色谱分析法等仪器分析方法作了较详细介绍，并且对质量控制、自动分析技术、生物样品前处理、计算机在仪器分析中的应用、常用仪器调试与常见故障处理等均作了适当的论述。

本教材中有量量、单位和符号全部采用我国法定计量单位和国家标准。

本教材可供药学专业、卫生专业、化学专业作为教学参考书，也可供化工冶金类专业师生以及有关厂矿技术人员参考。

本教材编写过程中，得到了各编者所在单位和领导的支持，在此表示衷心感谢。在联合编写初稿基础上，由编委和参加编写人员集体讨论修改，最后由主编和副主编对本教材进行统审和定稿。

限于编者学识水平和经验，而且脱稿仓促，缺点和错误在所难免，恳请有关专家和读者批评指正。

编者 1991年4月

目 录

第一章 绪论..... (1)	第一节 仪器分析和化学分析..... (1)	第二节 电导的测量..... (80)
第一节 仪器分析和化学分析..... (1)	第二节 仪器分析方法的分类及其检出限..... (3)	第三节 直接电导法和电导滴定及其应用..... (84)
第二节 仪器分析方法的分类及其检出限..... (3)	第三节 医学检验方法的近况和展望 (3)	第八章 库仑分析法..... (87)
第二章 质量控制..... (5)	第一节 分析数据的处理..... (5)	第一节 电解过程..... (87)
第一节 分析数据的处理..... (5)	第二节 实验室质量控制..... (12)	第二节 控制电流库仑分析法..... (92)
第二节 实验室质量控制..... (12)	第三章 紫外可见分光光度法..... (17)	第三节 控制电位库仑分析法..... (95)
第三章 紫外可见分光光度法..... (17)	第一节 紫外可见吸收光谱..... (17)	第九章 极谱分析法..... (97)
第一节 紫外可见吸收光谱..... (17)	第二节 光吸收定律..... (22)	第一节 基本原理..... (97)
第二节 光吸收定律..... (22)	第三节 紫外可见分光光度计和比色计..... (25)	第二节 定量方法..... (98)
第三节 紫外可见分光光度计和比色计..... (25)	第四节 分析条件的选择..... (28)	第三节 干扰电流及其消除方法... (101)
第四节 分析条件的选择..... (28)	第五节 定量方法及其应用..... (30)	第四节 脉冲极谱简介..... (103)
第五节 定量方法及其应用..... (30)	第四章 分子荧光法..... (35)	第五节 极谱分析的应用和实例... (105)
第四章 分子荧光法..... (35)	第一节 基本原理..... (35)	第十章 溶出伏安法..... (107)
第一节 基本原理..... (35)	第二节 定量方法..... (39)	第一节 基本原理..... (107)
第二节 定量方法..... (39)	第三节 测定条件的选择..... (40)	第二节 电沉积和溶出条件的选择 (110)
第三节 测定条件的选择..... (40)	第四节 荧光计..... (42)	第三节 电极系统..... (113)
第四节 荧光计..... (42)	第五节 应用及实例..... (43)	第四节 定量方法..... (115)
第五节 应用及实例..... (43)	第五章 原子吸收法与火焰光度法... (46)	第五节 应用..... (116)
第五章 原子吸收法与火焰光度法... (46)	第一节 概述..... (46)	第十一章 电泳法..... (119)
第一节 概述..... (46)	第二节 原子吸收法的基本原理..... (47)	第一节 基本原理..... (119)
第二节 原子吸收法的基本原理..... (47)	第三节 原子吸收分光光度计..... (50)	第二节 电泳装置..... (121)
第三节 原子吸收分光光度计..... (50)	第四节 干扰及其消除方法..... (54)	第三节 电泳技术及其应用..... (127)
第四节 干扰及其消除方法..... (54)	第五节 实验技术和定量方法..... (57)	第十二章 气相色谱法..... (127)
第五节 实验技术和定量方法..... (57)	第六节 原子吸收法在医学检验中的应用..... (60)	第一节 概述..... (127)
第六节 原子吸收法在医学检验中的应用..... (60)	第七节 火焰光度法..... (61)	第二节 基本原理..... (129)
第七节 火焰光度法..... (61)	第六章 电位分析法..... (63)	第三节 色谱柱..... (133)
第六章 电位分析法..... (63)	第一节 基本原理..... (63)	第四节 检测器..... (136)
第一节 基本原理..... (63)	第二节 电位法测定溶液pH值..... (65)	第五节 分离条件的选择..... (138)
第二节 电位法测定溶液pH值..... (65)	第三节 离子选择性电极..... (69)	第六节 定量方法..... (139)
第三节 离子选择性电极..... (69)	第四节 电位滴定法..... (75)	第十三章 液相色谱法..... (145)
第四节 电位滴定法..... (75)	第五节 电位法在医学检验中的应用 (77)	第一节 概述..... (145)
第五节 电位法在医学检验中的应用 (77)	第七章 电导分析法..... (80)	第二节 液相色谱的分离方法..... (146)
第七章 电导分析法..... (80)	第一节 基本原理..... (80)	第三节 高效液相色谱技术..... (152)
第一节 基本原理..... (80)		第四节 薄层色谱法和纸色谱法... (156)
		第五节 液相色谱法的应用..... (159)
		第十四章 自动分析技术..... (163)
		第一节 流动注射分析的基本原理 (163)

第二节	流动注射分析的基本 仪器装置..... (166)		酚共存时苯酚的含量..... (220)
第三节	流动注射分析的实验技术 (167)	实验五	维生素 B ₂ 的简化荧光测定 法..... (221)
第四节	离心式自动分析仪简介... (169)	实验六	原子吸收分光光度法测定尿 锌..... (222)
第十五章	生物试样 的前处理..... (172)	实验七	pH 计性能的 检定..... (223)
第一节	生物试样的 预处理和保存 (172)	实验八	直接电位法测定溶液的 pH 值..... (225)
第二节	蛋白质的 去除..... (175)	实验九	氟离子选择性电极测定水中 微量氟..... (226)
第三节	微量组分的 萃取..... (176)	实验十	阳极溶出伏安法测定水样中 微量铜、铅和镉..... (228)
第四节	生物试样的 消化..... (179)	实验十一	气相色谱法测定 苯..... (230)
第五节	生物试样的 净化..... (181)	实验十二	离子交换法测定枸橼酸钠 的含量..... (231)
第六节	前处理过程中的 注意 事项 (182)	实验十三	薄层色谱法测定吸附剂的 活度..... (232)
第七节	应用 实例..... (182)	实验十四	氨基酸和磺胺药物的薄层 色谱..... (234)
第十六章	计算机在仪器分析中 的应用 简介..... (185)	实验十五	HPLC 测定咖啡因的含量 (235)
第一节	计算机与电子 接口..... (185)	实验十六	比色法测定血清中异烟肼 的含量..... (236)
第二节	计算机在仪器分析中的 应用 (187)	实验十七	紫外分光光度法测定血清 中苯妥英的含量..... (237)
第十七章	常用分析仪器的 调试 和常见故障的 处理..... (194)	附录 (239)	
第一节	分光光度 计..... (194)	符号单位 表..... (229)	
第二节	火焰光度 计..... (201)	关键词中 英对照..... (243)	
第三节	pH 计..... (205)	医学检验专业专科	
第四节	气相色谱 仪..... (209)	《仪器分析》 教学大纲..... (245)	
实验		主要参考文献 (250)	
实验一	721型分光光度计的性能 检定 (216)		
实验二	以邻二氮菲为显色剂分光光 度法测定 微量铁..... (217)		
实验三	紫外分光光度法测定苯甲酸 (219)		
实验四	紫外分光光度法测定三氯苯		

第一章 绪 论

仪器分析(instrumental analysis)是一门多种学科相互渗透、相互促进的边缘学科。仪器分析法是利用了物理学及物理化学等许多学科的基本原理,并根据物质的物理及物理化学性质对其进行定性定量及结构研究的分析方法。由于采用了现代电子技术、真空技术、计算机技术、激光技术及精密仪器制造等先进技术,仪器分析发展极为迅速,应用极为广泛,特别是在医学、药学、卫生检验等领域中发挥着重要作用。仪器分析易实现机械化和自动化,从而代替传统分析化学中某些手工操作,使经典的化学分析不断仪器化,提高了医学、药学、卫生检验的质量和效率,促进了医疗卫生事业发展。目前,仪器分析已经成为整个实验化学的顶梁柱。因此,掌握仪器分析的各类方法及其原理,以及有关仪器的使用,已成为医药卫生检验工作者必备的条件。

第一节 仪器分析和化学分析

分析化学可以分为化学分析法和仪器分析法两大类。以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法,通常用于高含量和中含量组分的测定,准确度高,相对误差一般为0.1~0.2%。以物质的物理性质或物理化学性质为基础,采用较特殊仪器的分析方法称为仪器分析法,通常用于低含量组分的测定;特点是灵敏度高,分析速度快,用途广泛,有许多化学分析法难以胜任的特殊功能,如微量成分分析、结构分析、物相分析、微区分析、价态分析及状态分析等等。

仪器分析有着很多的优点,概括起来有以下几点:

1. 测定灵敏度高,适用于微量和痕量组分的分析。特别是对超纯物质分析和环境监测工作有重要和特殊意义。
2. 分析速度快,适用于批量试样的分析。例如流动注射分析法,每小时内可同时测定血清中钾、钠、钙及pH等240批试样。
3. 选择性高,适用于复杂组分试样的分析。
4. 所需试样量少,有时只需数微升的试样,甚至有时可以在不损坏试样的情况下进行分析。
5. 易于自动化,待测组分的理化性质容易转为电信号,可以实现微机联用和多机联用。

生物试样是一种组分复杂的混合物,待测组分的含量又往往很低,因此,仪器分析非常适用于临床分析。

仪器分析虽然有许多优点,但也有其不足之处,它在使用上还有一定的局限性:

1. 仪器比较昂贵,特别是大型化和复杂化的精密仪器,目前还不易普及。
2. 仪器分析是一种相对的分析方法,一般需化学纯品作标准来对照,而这些化学纯品的成分多半需要化学分析法来确定。

此外,有时测定前试样要经过化学处理,如试样的溶解、干扰物质的分离等,都是在化

学分析法的基础上进行的。所以，化学分析法是基础，仪器分析法是方向；分析检验和科学研究大量使用仪器是一个必然的发展趋势。也可以说，化学分析法和仪器分析法相辅相成，在使用时可根据具体情况，取长补短，互相配合，这样才能更好地解决分析中的问题。

第二节 仪器分析方法的分类及其检出限

仪器分析方法通常按照最后测量过程中所观测的性质加以分类，一般可分为三大类：光学分析法、电化学分析法和色谱分析法。光学分析法是以物质的光学性质为基础的分析方法，主要有吸收光谱分析法（包括紫外可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收光谱法、核磁共振光谱法等）、发射光谱分析法（包括发射光谱法、火焰分光光度法、荧光分光光度法等）、比浊分析法、拉曼（Raman）光谱分析法等。电化学分析法是以物质的电化学性质为基础的分析方法，主要有电位分析法、电导分析法、电容量分析法（如电位滴定法、电导滴定法、电量滴定法等）、极谱分析法和阳极溶出伏安法等。色谱分析法是一种分离分析方法，它是根据混合物各组分在互不相溶的两相（固定相与流动相）中吸附能力、分配系数或其他亲和作用性能的差异得到分离，然后以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法，主要有气相色谱法、经典的液相色谱法（如柱色谱、纸色谱、薄层色谱等）和高效液相色谱法等。表1—1列出了医学检验中较常用的方法名称及其检出限。

表1-1 仪器分析方法的分类及其检出限

分 类	方 法	物理或物化性质	检出限(g·mL ⁻¹)
光学分析法	紫外可见分光光度法	辐射的吸收	10 ⁻⁵ ~10 ⁻⁸
	原子吸收法	辐射的吸收	10 ⁻⁶ ~10 ⁻¹²
	分子荧光法	辐射的发射	10 ⁻⁹
	火焰光度法	辐射的发射	
电化学分析法	电位分析法	电动势	10 ⁻⁵ ~10 ⁻⁸ *
	电导分析法	电导	
	库仑分析法	电量	10 ⁻⁹ *
	极谱法、溶出伏安法	电流	10 ⁻⁸ ~10 ⁻¹¹ *
色谱分析法	气相色谱法	两相间分配	10 ⁻⁷ ~10 ⁻¹²
	经典液相色谱法	两相间分配	
	高效液相色谱法	两相间分配	10 ⁻⁶ ~10 ⁻¹²

*电化学分析方法中的检出限单位是mol·L⁻¹

第三节 医学检验方法的近况和展望

医学检验是医院工作中一个重要组成部分。随着科学技术的发展，新技术和新仪器不断出现，促进了医学检验的迅速发展。当前检验方法已达到能更精确地反映人体组织器官中的生理病理状态水平。表1-2列出了近年来我国在医学检验工作中有贡献的分析方法概况。

由表1-2可以看出，当前在医学检验工作中，紫外可见分光光度法的采用居首位，这主要是该法的应用面广，更重要的是国产分光光度计（721型，751型等）已普及于各基层单

位。如恶性肿瘤患者血清脂质唾液酸含量增高,对恶性肿瘤的诊断具有特异性,并列为肿瘤的标记物之一。试样通过显色、萃取后,用国产721型分光光度计即可测定。所以,该项检

表 1 - 2 近年医学检验分析方法的文献篇数*

分析方法	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
紫外可见分光光度法	19	16	18	16	17	19
分子荧光法	1	2	4	6	6	5
原子吸收法和火焰光度法	1	3	5	5	2	2
电位分析法	3	4	2	1	3	3
电导分析法	—	1	—	—	—	—
库仑分析法	—	1	—	—	—	—
极谱分析法	—	—	—	—	1	—
溶出伏安法	—	—	—	—	1	2
电泳法	13	4	10	10	9	12
气相色谱法	—	—	1	2	2	1
高效、经典液相色谱法	2	2	4	3	12	5

*仅是《中华医学检验杂志》,《临床检验杂志》,《上海医学检验杂志》中文献的加和数。

验极容易在临床普遍推广。

电泳法的采用居第二位。由于该法在生物化学中要重点讲解,所以本教材中只作一般介绍。

离子选择性电极(电位分析法)可直接测定离子浓度,不仅具有高选择性,而且操作简便、快速、灵敏、准确、价廉,也适合常规分析。近年来用于临床医学检验的电极膜敏感元件日新月异,已由玻璃电极向PVC膜电极、酶电极和生物电极发展。酶电极可用于酶活性的测定,酶电极与碱金属离子电极或气敏电极相结合,亦可用于酶基质的测定,已报导用CO₂气敏膜电极测定尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸(NADP⁺)。离子敏化电极的发展,已将离子电极应用范围扩大至分子(包括气体分子),探寻对这些物种有选择性的膜物质,主要是从酶化学与生命科学相结合进行的。

高效液相色谱法具有高分离度、高灵敏度等优点。目前,该法已遍及临床化学整个领域,在治疗药物监测(TDM)方面也逐步成为重要的常规方法。如同时测定茶碱、扑热息痛、氯霉素和巴比妥盐等11种药物,在7分钟内就可得到满意的分离,充分证明了高效液相色谱法在TDM中的巨大潜力。在临床检验中,以该法作为参考方法日益增多。金属螯合物液相色谱近年发展颇快,可以预期,螯合物高效液相色谱法,今后在人体微量元素的研究中,必将发挥更大的作用。

流动注射分析是一门新兴的自动分析技术。它具有设备简便、分析速度快、重现性好、试剂和试样用量少、适用性强和操作简单等优点。利用单管路流程中串联两种不同选择性电极,可同时测定血清中K⁺、Na⁺;采用双管路汇合流系统和快速显色反应,并以光度计为检测器,可测定血清中微量铜。此外,还可测定血清中尿酸、血清总蛋白、肌酐、胆红素、体液中先锋霉素、肾上腺素、左旋多巴等。这项新技术在国际上已应用于临床检验、环境监测、工业分析等许多领域中。在国内医院常规测定的试用中取得了令人满意的结果。可以预期,流动注射分析无疑会在我国临床检验界引起广泛的兴趣。

微型计算机与分析仪器的联用正在逐渐扩大。目前，它又悄悄地登上了临床检验工作的舞台。如对血气分析、骨髓象分析、贫血鉴别等实验诊断中，微机诊断的符合率可达99.5~100%。我国已生产有临床检验专用的数据微处理机。它和各种比色计、分光光度计和火焰光度计等联接后，能自动迅速将信号处理，并打印出检验结果。用微机进行质量控制管理，能保证统计计算的准确性，也解决了资料档案的贮存和及时查阅。总之，随着微型计算机的普及和发展，它必将在分析检验工作中发挥更大的作用。

(徐佩佩)

第二章 质量控制

在临床检验中，对每个检测项目的准确性是有其客观要求的。任何一个实验室只要测定的误差超出了临床所允许的误差范围，就可能给病人的诊断、治疗带来不利的影响。

但是，在检测工作中，由于受分析方法、测量仪器、试剂等方面因素的影响，使测定结果存在一定的误差。误差是客观存在的，无论多么精确的测定总会存在误差，常规的检测工作中误差就更不可避免。

既然误差是不可避免的，我们就必须对分析结果进行质量控制，使误差控制在临床所允许的范围内，以确保测定结果在临床上的正确使用。用统计学的方法将分析的数据予以适当的处理，正确地表达和评价分析的结果，这就是本章介绍的内容。

自80年代以来，我国开展了全国性的临床化学质量控制工作，经过几年的努力，全国临床化学的检测质量有了较大的提高。质量控制起着保证实验数据的质量和临床的推断作用。通过质量控制可以了解临床检验中所发生的变化和这些变化的发展趋势，及时发现异常情况，查出原因，采取措施，提高工作质量。

第一节 分析数据的处理

一、准确度及其检验

所谓准确度 (accuracy)，指的是测得值与真实值之间接近的程度。

实际上，任何真实值都是不可能绝对准确地知道的。但是，人们可以利用标准的测定方法或可靠的分析方法，甚至多种方法配合起来，经过多次反复的测定，得出尽可能准确的分析结果，叫做“标准值”。标准值虽然仍具有一定的误差，但要比用一般分析方法得到的结果的误差小。所以，在实际工作中，往往以标准值代表真实值来检查一些分析方法的准确度。

在分析工作中，常用测定回收率 (recovery) 的方法检验分析方法的准确程度。具体做法有如下两种：

(一) 标准样品的检验

在测定样品的同时，测定标准样品 (简称标样) 以检查分析方法的准确度。一般要求配制的标准样品的组成应和待测样品的组成相似，并且两者浓度较为接近。在分析工作中，每20个样品至少随机插入一份标准样品；每增加20个样品再加一份标准样品。按下式计算方法的回收率：

$$\text{回收率}(\%) = \frac{\text{测定值}}{\text{标准值}} \times 100\% \quad (2-1)$$

在临床检验中，为了保证检验质量，经常采用此法来控制准确度。如在尿中氯化物的分析工作中，由于24小时尿中的氯化物波动较大，每次测定尿氯的同时都测定标准尿氯。若标

准尿氮的测定值在控制值内，证明此次尿氮的测定结果可信。反之，需找出原因、纠正后重新测定。该方法的回收率在95~105%之间，平均为100%。

(二) 加入标样的检验

有时样品中存在某些干扰物质、会影响测定的准确度，而所配制的标样又不能确切反映干扰物质对测定准确度的影响。在这种情况下，可以采用加入标样作回收率的方法检验准确度。在分析工作中，每20个样品至少随机抽出一份样品，加入一定量的标准样品，按下式计算此法的回收率：

$$\text{回收率}(\%) = \frac{\text{加标样后值} - \text{加标样前值}}{\text{加标样值}} \times 100\% \quad (2-2)$$

二、平均值的精密度

在分析工作中，如果对样品重复测定数次，取其测定平均值 \bar{x} 为测定结果，则比单次测定值更为可靠。

平均值的精密度 (precision) 常以平均值的标准差 $S_{\bar{x}}$ 来衡量。根据统计结果我们可以得知， n 次测量的平均值的标准差为：

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2-3)$$

上式表明，平均值的标准差与测定次数 n 的平方根成反比。增加测定次数，可使平均值的标准差减小。

由图2-1可以看出：开始时的 $S_{\bar{x}}$ 随 n 增加而减小得较快，当 $n > 5$ 时， $S_{\bar{x}}$ 随 n 增加而减小得较慢，当 $n > 10$ 时， $S_{\bar{x}}$ 减小得更慢，再进一步增加测定次数，徒然增加工作量，对减小测定误差并无多大实际意义。

一般应根据测定要求确定重复测定的次数。如标准试样的分析测定次数较多，一般分析则次数较少。

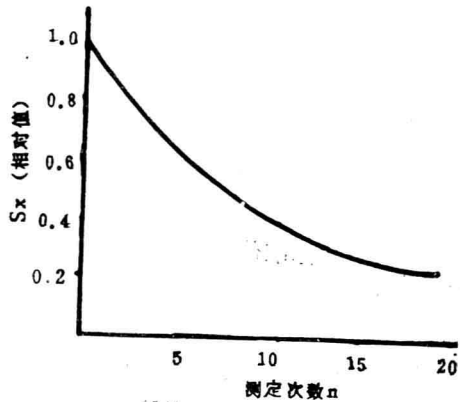


图2-1 平均值的标准差与测量次数的关系

三、可疑数据的弃舍

在分析数据的处理中，有时会遇到这样的情况，在同一样品的多次重复测定中出现了一个偏差较大的数值，这个数值称之为可疑值。如果在测定中已发现有过失，这个数值就应该舍去；如果没有发现有过失，则应该用统计的方法来决定取舍。这里介绍比较简便且又常用的Q检验法。Q检验法的计算公式如下：

$$Q = \frac{|\chi_{\text{可疑}} - \chi_{\text{邻近}}|}{\chi_{\text{最大}} - \chi_{\text{最小}}} \quad (2-4)$$

在表 2 - 1 中列出了用于弃舍的 Q 检验值。如果 Q 的计算值比表列值大，则可疑值应该舍去；反之，则应保留。

表2-1 舍弃的Q检验值

测量次数 n	3	4	5	6	7	8	9	10
Q 90% 置信水平	0.90	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
Q 95% 置信水平	0.98	0.85	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.48

例 1 标定盐酸溶液的摩尔浓度，得到以下四个数据：0.1012、0.1016、0.1025、0.1014，问数据 0.1025 可否弃舍？

$$\text{解 } Q = \frac{0.1025 - 0.1016}{0.1025 - 0.1012} = 0.69$$

查表 2 - 1 得 90% 置信水平、测定次数为 4 时，Q 检验值为 0.76，因为 $0.69 < 0.76$ ，所以 0.1025 这个数据不能舍弃。

由表 2 - 1 还可以看出，Q 检验值是随测量次数和置信水平不同而不同的。所谓置信水平，指的是一种判断的可信程度。上例中我们采用的是 90% 置信水平的数值。如果置信水平过低，则弃舍的标准过宽，原来应该保留的数据也会被舍去；如果置信水平过高，则弃舍的标准过严，原来应该被舍弃的数据也会被保留。但是，如果重复测量的次数很少，例如只有三、四次，则 Q 检验只能舍去严重发散的数据，错误结果被保留下来的可能性很大；如果只重复三次，其中又有二个数据相同，则 Q 的计算值将等于 1，又会作出不恰当的舍弃。因此，重复测量次数太少时，不能盲目使用 Q 检验。最好能增加重复测量的次数，使可疑值在平均值中的影响减小。

四、显著性检验

显著性检验是用统计方法来研究数据之间是否存在显著差异。常用的有 F 检验和 t 检验等。显著性检验答案都带有一定的可信程度，通常按 95% 或 99% 置信水平进行检验。下面我们就介绍一下这两种检验方法。

(一) F 检验法

F 检验是通过计算两组数据的标准差的平方比（简称方差比），来判断两组数据的精密度是否存在显著性差异的。F 的计算式如下：

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (2-5)$$

数值较大的方差为 S_1^2 ，较小的为 S_2^2 ，所以 F 值总是大于 1 的。表 2 - 2 是 95% 置信水平时的 F 值表，是用统计方法计算得到的。如果方差比小于表列值，则 S_1 和 S_2 之间没有显著差异，其差值是由偶然误差引起的；如果方差比大于表列值，则 S_1 和 S_2 之间有显著差异，其差值很可能来自系统误差。查表时要注意两组测量的自由度，方差较大的为自由度 $n_1 - 1$ ，方差较小的为自由度 $n_2 - 1$ 。

例 2 用两种不同的方法分析同一尿中的 δ -氨基乙酰丙酸 (δ -ALA) 的含量，得到

以下二组数据:

方法 1 $\bar{x}_1 = 10.64$ $S_1 = 0.12$ $n_1 = 11$

方法 2 $\bar{x}_2 = 10.56$ $S_2 = 0.10$ $n_2 = 11$

问 S_1 是否显著大于 S_2 ?

解 $F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0.12^2}{0.10^2} = 1.44$

查表 2-2 从列 $n_1 - 1 = 11 - 1 = 10$ 和行 $n_2 - 1 = 11 - 1 = 10$ 中, 查得 $F = 2.98$, 因为 $1.44 < 2.98$, 所以可认为 S_1 和 S_2 之间无显著差异。

表2-2 95%置信水平的F值

$n_2 - 1$	$n_1 - 1$					
	3	4	5	6	10	20
3	9.28	9.12	9.01	8.94	8.79	8.66
4	6.59	6.39	6.26	6.16	5.96	5.80
5	5.41	5.19	5.05	4.95	4.74	4.56
6	4.76	4.53	4.39	4.28	4.06	3.87
10	3.71	3.48	3.33	3.22	2.98	2.77
20	3.10	2.87	2.71	2.60	2.35	2.12

(二) t 检验法

在分析工作中, t 检验常用于以下几种情况。

1、两组数据平均值间差异的显著性检验

在日常工作中, 我们有时要研究两组数据的平均值之间有无显著差异。例如研究两地正常成年男子血液红细胞均值的差异或研究某病患者的红细胞沉降率是否较正常人为快等。由于对两组样品均采用同一方法进行分析, 故可认为它们的标准差相同。根据统计公式便可算出 t 值。计算 t 值的式子如下:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (2-6)$$

式 2-6 中 \bar{x}_1 和 \bar{x}_2 为两组样品的平均值, $S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}$ 为两个均值差数的标准误。标准误是说明样品平均值离散程度的指标。

$$S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} = S_c \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}} \quad (2-7)$$

式 2-7 中 n_1 和 n_2 为两组样品的个数, S_c 为合并标准差。

$$S_c = \sqrt{\frac{\sum(x_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_2 - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (2-8)$$

或

$$S_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} \quad (2-9)$$

根据一定的置信水平和总自由度 $n_1 + n_2 - 2$ ，由表 2 - 3 可查得 t 值。将 t 计算值与表列值进行比较，若 t 计算 $>t$ 表列，则两组样品均值存在显著差异；反之，则无显著差异。

表2-3 三种置信水平的 t 值

自由度	90%	95%	99%
1	6.31	12.71	63.66
2	2.92	4.30	9.93
3	2.35	3.18	5.84
4	2.13	2.78	4.60
5	2.02	2.57	4.03
6	1.94	2.45	3.71
7	1.90	2.37	3.50
8	1.86	2.31	3.36
9	1.83	2.26	3.25
10	1.81	2.23	3.17
20	1.73	2.09	2.85
120	1.66	1.98	2.62
∞	1.65	1.96	2.58

例 3 为研究正常成年男、女血液红细胞均值之差异，检查了某地25~30岁正常成年男子156名，正常成年女子74名，得男性红细胞均值为465.13万/mm³，标准差为54.80万/mm³，女性红细胞均值为422.16万/mm³，标准差为44.20万/mm³。试问两组均值的差异有无显著意义？

解 $n_1 = 156, \bar{x}_1 = 465.13$ 万/mm³, $S_1 = 54.80$ 万/mm³。

$n_2 = 74, \bar{x}_2 = 422.16$ 万/mm³, $S_2 = 44.20$ 万/mm³

$$S_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} = \sqrt{\frac{(156 - 1) \times 54.80^2 + (74 - 1) \times 44.20^2}{(156 - 1) + (74 - 1)}}$$

$$= 51.64 \text{ 万/mm}^3$$

$$S_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)} = S_c \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}} = 51.64 \times \sqrt{\frac{156 + 74}{156 \times 74}} = 7.29 \text{ 万/mm}^3$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}} = \frac{465.13 - 422.16}{7.29} = 5.89$$

这里总自由度 $n_1 + n_2 - 2 = 156 + 74 - 2 = 228$

按99%置信水平查 t 值表得 $n = 120$ 时， $t = 2.62$ ； $n \rightarrow \infty$ 时， $t = 2.58$ 。自由度越大，则 t 值越小。故 $n = 228$ 时， t 表列值必小于2.62。因为 $5.89 > 2.62$ ，所以，25~30岁正常成年男女性红细胞之差异有极显著意义。

2、平均值与标准值（或真值）间差异的显著性检验。

在分析工作中，有时为了检查方法的准确度或样品中某些指标的合格与否，需要将测得的平均值与标准值加以比较，判断它们之间是否具有显著差异。

在平均值的置信区间计算中，我们已讲过：