



中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等医药院校规划教材

案例版™

供预防医学类专业使用

卫生化学

第2版

主编 毋福海 张加玲



科学出版社

中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等医药院校规划教材

供预防医学类专业使用

案例版TM

卫生化学

第2版

主 编 毋福海 张加玲
副主编 黄沛力 孙 静 周 彤 谢惠波
编 委 (按姓氏笔画排序)

于春梅(南通大学)

王学生(华北理工大学)

刘桂英(山西医科大学)

孙 静(广东医科大学)

杨晓辉(宁夏医科大学)

张丽萍(包头医学院)

陈利琴(天津医科大学)

周之荣(广东药科大学)

黄东萍(广西医科大学)

谢惠波(西南医科大学)

王 琦(昆明医科大学)

毋福海(广东药科大学)

刘晔玮(兰州大学)

杨弋星(大理大学)

张加玲(山西医科大学)

陈红红(广东药科大学)

周 彤(南昌大学)

孟佩俊(包头医学院)

黄沛力(首都医科大学)

科学出版社

北 京

郑 重 声 明

为顺应教育部教学改革潮流和改进现有的教学模式,适应目前高等医学院校的教育现状,提高医学教学质量,培养具有创新精神和创新能力的医学人才,科学出版社在充分调研的基础上,引进国外先进的教学模式,独创案例与教学内容相结合的编写形式,组织编写了国内首套引领医学教育发展趋势的案例版教材。案例教学在医学教育中,是培养高素质、创新型和实用型医学人才的有效途径。

案例版教材版权所有,其内容和引用案例的编写模式受法律保护,一切抄袭、模仿和盗版等侵权行为及不正当竞争行为,将被追究法律责任。

图书在版编目(CIP)数据

卫生化学 / 毋福海, 张加玲主编. —2 版. —北京: 科学出版社, 2016.8

中国科学院教材建设专家委员会规划教材·全国高等医药院校规划教材

ISBN 978-7-03-048591-5

I. ①卫… II. ①毋… ②张… III. ①卫生学—分析化学—医学院校—教材

IV. ①R113

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 125129 号

责任编辑: 王 超 胡治国 / 责任校对: 桂伟利

责任印制: 赵 博 / 封面设计: 陈 敬

版权所有, 违者必究。未经本社许可, 数字图书馆不得使用

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

大厂书文印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 7 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2016 年 8 月第 二 版 印张: 25

2016 年 8 月第二次印刷 字数: 719 000

定价: 65.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

为了适应新世纪我国高等医学院校教育发展的需要,顺应现代医学模式的转变和社会发展对高素质医学人才培养的要求,落实教育部、卫生部《高等学校本科教学质量和教学改革工程》和《中国医学教育改革和发展纲要》的精神,深化教学方法改革,提高高等医学教育教学质量,由科学出版社组织全国高等医药院校 19 位专家编写的《卫生化学》(案例版,第 2 版)教材,在全体编委的辛勤劳动和共同努力下,终于将与大家见面了。

卫生化学是预防医学的专业基础课,本教材的编写严格遵循预防医学专业培养目标,在突显案例特色的前提下,囊括教学大纲规定的基础理论、基本知识和基本技能。案例版《卫生化学》教材借鉴 Problem-based Learning (PBL) 教学模式,采用了以案例导入为主线,在基本保持传统卫生化学教学内容并体现卫生化学最新进展的基础上,将典型案例融于教材中,在案例的选择上力求具有一定的代表性,突出了案例的引导效果,起到画龙点睛的作用。另外,精选的作为理论知识载体和引领者的案例多为真实、具有可操作性的例子,根据案例情况,提出相关的问题,启发学生思维,培养学生的创造力。案例的选择也考虑到以激发学生的学习兴趣,促进学生的主动思考,加强学生对教学内容和知识点的理解为出发点,使案例与教学内容有机结合,力求达到内容与形式的统一,以及思想性、科学性、启发性、先进性和适应性的统一。

本教材是在《卫生化学》(案例版)的基础上编写的,根据新时期教育教学形势以及卫生化学本身的发展,在体例和内容方面进行了较大改变。把卫生化学实验室质量管理、高效毛细管电泳法、离子色谱法、质谱法及其联用技术、电感耦合等离子体原子发射光谱法、原子荧光光谱法等单独成章;把紫外-可见吸收光谱法和红外光谱法合为分子吸收光谱法一章,把电导、库仑、伏安等合为其他电化学分析法一章;增加了快速检验一章。

本教材适用于预防医学专业本科学生学习,同时可供参加硕士研究生入学考试的考生和讲授“卫生化学”和“仪器分析”课程的教师等人员参考,也可供从事卫生检验、医学检验、环境监测和药物分析等方面的工作人员参考。

案例版《卫生化学》教材建设还是一个新生事物,尚缺乏成熟的经验,尽管参与编写的专家尽心竭力地工作,但是由于编者的学识水平和经验有限,教材中



难免存在不妥之处，敬请使用本教材的各院校师生和广大读者提出宝贵的意见，以便再版时进一步修改和完善。

在本教材的编写过程中，参考了部分已出版的高等学校教材和有关著作，尤其是作为《卫生化学》（案例版）的再版，本书充分吸收了《卫生化学》（案例版）一些成熟和精彩的内容，在此向有关作者和出版社一并致谢。在教材出版之际，还要感谢科学出版社的领导和编辑们对本书的出版所付出的心血！对参加本书编写的编委及支持他们工作的单位领导表示由衷的感谢！衷心感谢广东药科大学的领导以及教务处、教材科领导的大力支持！

毋福海

2016年4月于广州

目 录

前言	
第一章 绪论	1
第一节 卫生化学的性质、任务和作用	1
第二节 分析方法的分类和分析结果的表示方法	1
第三节 卫生化学工作的基本程序	4
第四节 卫生化学的发展趋势	4
第二章 分析数据的处理	6
第一节 误差及其表示方法	6
第二节 随机误差的统计学规律	10
第三节 分析数据的处理	18
第三章 卫生化学实验室质量管理	25
第一节 检验检测机构资质认定	25
第二节 实验室认可	27
第三节 分析工作的质量控制和保证	34
第四章 样品的采集、保存和预处理	41
第一节 样品的采集和保存	41
第二节 样品的预处理	46
第五章 化学分析法	60
第一节 重量分析法	60
第二节 滴定分析法	67
第六章 分子吸收光谱法	102
第一节 光谱分析法基础	102
第二节 紫外-可见吸收光谱法	104
第三节 红外光谱法	119
第七章 分子发光分析法	128
第一节 概述	129
第二节 分子荧光分析法	129
第三节 化学发光分析法	142
第八章 原子吸收光谱法	151
第一节 概述	151
第二节 基本原理	152
第三节 原子吸收分光光度计	155
第四节 原子吸收光谱法实验技术	161
第五节 原子吸收光谱法的应用	167
第九章 电感耦合等离子体原子发射光谱法	170
第一节 概述	170
第二节 基本原理	171
第三节 电感耦合等离子体原子发射光谱仪	172



第四节 电感耦合等离子体原子发射光谱分析方法实验技术	176
第五节 电感耦合等离子体原子发射光谱法的应用	179
第十章 原子荧光光谱法	180
第一节 概述	180
第二节 基本原理	181
第三节 原子荧光光谱仪	183
第四节 氢化物发生-原子荧光光谱法	186
第五节 原子荧光光谱法的应用	192
第十一章 电位分析法	193
第一节 电化学分析法基础	193
第二节 直接电位分析法	197
第三节 离子选择性电极	200
第四节 直接电位分析法实验技术	208
第五节 电位滴定法	214
第六节 电化学生物传感器	217
第十二章 其他电化学分析法	221
第一节 电解	221
第二节 经典极谱法	225
第三节 阳极溶出伏安法	228
第四节 电位溶出法	234
第五节 库仑分析法	237
第六节 电导分析法	244
第十三章 色谱分析法基础	252
第一节 概述	252
第二节 经典液相柱色谱法	255
第三节 平面色谱法	262
第十四章 气相色谱法	272
第一节 概述	272
第二节 气相色谱柱	276
第三节 气相色谱检测器	280
第四节 色谱基本理论	286
第五节 气相色谱分离条件的选择	292
第六节 毛细管气相色谱法	297
第七节 气相色谱定性定量分析	302
第八节 气相色谱法应用示例	306
第十五章 高效液相色谱法	309
第一节 概述	309
第二节 高效液相色谱仪	310
第三节 高效液相色谱的固定相和流动相	315
第四节 影响色谱峰展宽的因素及分离条件的选择	322
第五节 超高效液相色谱	325
第六节 高效液相色谱法应用示例	327
第十六章 离子色谱法	331
第一节 离子色谱法的类型	331



第二节	离子色谱仪	336
第三节	离子色谱固定相	340
第四节	分离条件的选择	342
第五节	应用示例	343
第十七章	高效毛细管电泳法	346
第一节	基本理论	346
第二节	毛细管电泳仪	350
第三节	影响毛细管电泳分离效果的主要因素	351
第四节	定性定量分析	352
第十八章	质谱法及其联用技术	353
第一节	质谱法	353
第二节	联用技术	362
第十九章	常用的快速检验方法	370
第一节	概述	370
第二节	常用的快速检验技术	373
参考文献		383
附表		384

第一章 绪 论

第一节 卫生化学的性质、任务和作用

卫生化学 (sanitary chemistry) 是高等医学教育预防医学专业的一门必修课,是预防医学的重要组成部分。卫生化学是应用分析化学的基本理论和实验技术研究人类生活环境中与人群健康相关的化学物质的质、量及其变化规律的学科。

卫生化学的任务主要有:研究简单、快速、灵敏的检测方法;制定检测方法的标准;研究检测工作质量保证和质量控制的方法;测定空气、水、食品等样品中待测物质的含量,为各种卫生监督 and 卫生评价,以及卫生法规和卫生标准的制定提供科学依据;评价某些物质的存在、过量或缺乏对人体健康的影响。

卫生化学是分析化学和预防医学的交叉学科,与公共卫生与预防医学事业的发展密切相关。早在 1936 年林公际先生就在其所著《卫生化学》中指出:“公共卫生之推进,一方须凭籍行政的管理,一方须利赖学术的研究,两者互为经纬,其效始著。关于学术研究,则卫生化学实占重要之成分。盖卫生化学为论列一切饮食物、嗜好品、水、空气、土壤等之试验及其良否判定之学科。凡人类保健卫生之涉及化学问题者,殆无不属于卫生化学之应用范围。”

随着科学技术的不断进步和工农业生产的迅猛发展,人类的生存环境与生活质量有了极大改善和提高,但也产生了一系列严重的公共卫生问题。环境污染导致各种慢性非传染性疾病持续增加,且呈现年轻化趋势,已成为危害人类健康的重要杀手;食品安全突发事件频发,如“二噁英污染”、“三聚氰胺”、“毒大米”、“塑化剂”、“瘦肉精”等,不仅危害人类健康,而且造成社会恐慌;一些新型的职业病和职业相关疾病不断出现。面对如此严峻的形势,卫生化学任重道远,其在科学控制环境污染、保障食品安全、预防控制疾病、实施健康保护和延长公众寿命等公共卫生事业中发挥着越来越重要的作用,被誉为“公共卫生的眼睛”的确是名副其实。

第二节 分析方法的分类和分析结果的表示方法

一、分析方法的分类

卫生化学的研究对象有如下特点:①样品种类繁多,有空气、水、食品、生物材料等。②样品组成复杂,样品来源不同,基体不同,共存干扰物质不同。③检测对象广泛,有无机物、有机物、大分子、小分子等。④待测组分含量相差大,从常量、微量到痕量,乃至超痕量。由于这些特点,卫生化学所涉及的检测方法很多,常根据分析任务、分析对象、检测原理、样品用量、被测组分含量水平、分析目的等分类。

1. 按分析任务分类 卫生化学可分为定性分析 (qualitative analysis)、定量分析 (quantitative analysis) 和结构分析 (structural analysis)。

定性分析的任务是鉴定物质是由哪些元素、离子、官能团或化合物组成;定量分析的任务是测定物质中各组分的相对含量;结构分析的任务是研究物质内部的分子结构或晶体结构 (包括组



分的价态、形式等)。

2. 按照分析对象分类 卫生化学可分为无机分析 (inorganic analysis) 和有机分析 (organic analysis)。

无机分析的对象是无机物。由于无机物所含元素繁多, 在无机分析中通常要求鉴定试样由哪些元素、离子、原子团或化合物组成 (定性分析), 以及各组分的相对含量 (定量分析), 同时还要求测定其存在形式 (即形态分析)。

有机分析的对象是有机物。有机物的组成元素种类并不多, 但化学结构相当复杂, 不但要求鉴定组成元素, 更重要的是进行官能团分析和结构分析。

3. 根据测定原理分类 卫生化学可分为化学分析 (chemical analysis) 和仪器分析 (instrumental analysis)。

化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法。化学分析法是最早的分析方法, 又是分析化学的基础, 又称经典分析法。化学分析法主要有重量分析法和滴定分析法。

仪器分析是以被测物质的某种物理和物理化学性质与其含量的关系进行定性、定量和结构分析的方法。由于测定这些物理和物理化学性质需要特殊的仪器, 所以称之为仪器分析。仪器分析是二十世纪初才发展起来的, 所以又称现代分析方法。仪器分析法主要包括光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法及其联用技术等。

仪器分析发展很快, 应用越来越广泛, 在分析化学中所占的比重越来越大, 是现代分析化学的发展方向。但是化学分析法是整个分析化学的基础, 在进行仪器分析前, 多数要用化学方法对试样进行预处理, 如试样的溶解、待测组分的富集、干扰物质的分离和掩蔽等, 所以化学分析法与仪器分析法是互为补充、相辅相成的。在实际工作中, 需要根据分析对象、分析要求及实验室条件等选择合适的分析方法。

4. 根据分析时试样用量分类 卫生化学可分为常量分析 (macro analysis)、半微量分析 (semi-micro analysis)、微量分析 (micro analysis) 和超微量分析 (ultra-micro analysis)。各种方法的试样用量见表 1-1。

表 1-1 各种分析方法的试样用量

方法	试样质量	试样体积
常量分析	>0.1g	>10ml
半微量分析	0.01~0.1g	1~10ml
微量分析	0.1~10mg	0.01~1ml
超微量分析	<0.1mg	<0.01ml

5. 根据试样中被测组分的相对含量分类 卫生化学可分为常量组分分析 (macro component analysis)、微量组分分析 (micro component analysis)、痕量组分分析 (trace component analysis) 和超痕量组分分析 (ultra-trace component analysis)。各种分析方法中被测组分在试样中的含量见表 1-2。

表 1-2 各种分析方法中被测组分在试样中的含量

分析方法	被测组分的含量/%
常量组分分析法	>1
微量组分分析法	0.01~1
痕量组分分析法	0.0001~0.01
超痕量组分分析法	<0.0001



需要注意的是,这种分类法与按试样用量分类法不同,两种概念不能混淆,痕量组分分析不一定是微量分析。例如,自来水中有机污染物含量很低,多为 ng/ml 或 pg/ml 级,所以自来水中有机污染物的测定属于痕量组分分析,但分析时自来水的取样量往往多达数十升,属于常量分析。

6. 按分析的目的分类 卫生化学可分例行分析 (routine analysis) 和仲裁分析 (arbitration analysis)。

例行分析,又称常规分析,是指一般实验室在日常生产或工作中的分析,如疾病预防控制中心的日常检验工作。仲裁分析是指不同单位对分析结果有争议时,要求上级检验机构或作为第三方的权威机构用法定方法或公认的方法进行准确分析,以判断原分析结果是否可靠。

此外,出于不同的分析目的,还有一些专门的分类。例如,在分析过程中试样不被损坏,被称为无损分析 (non-destructive analysis); 对试样的微小空间中的物质进行分析,称为微区分析 (micro-area analysis); 对固体试样表面的组成和分布进行分析,称为表面分析 (surface analysis) 等。

二、分析结果的表示方法

(一) 被测组分的化学表示形式 dd

对所测定的组分通常有以下几种表示形式。

1. 以实际存在的型体表示 如水质理化检验中,测定水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量,结果直接以每升水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的质量表示。

2. 以元素形式表示 对元素分析,结果常以元素形式表示。例如,测定碳水化合物中 C、H、O 的含量,结果以 C、H、O 的质量分数表示。

3. 以氧化物形式表示 将测定结果折算为氧化物的含量表示。例如,水的总硬度测定,其结果是将所测得的钙、镁的量折算成 CaO 的质量,以每升水中含有 CaO 的质量表示。

4. 以化合物的形式 将测定结果折算为化合物的含量表示,如用重量法测定试样中 S,测定结果以 BaSO_4 的量表示。

以上所列的四种表示形式,只是一般的表示方法,实际工作中往往按需要或历史习惯表示。

(二) 被测组分含量的表示方法

被测组分的含量通常以单位质量或单位体积中被测组分的量来表示。由于试样的物理状态和被测组分的含量不同,其计量方法和单位不同。

1. 固体试样 固体试样中某一组分的含量,用该组分在试样中的质量分数 ω 表示。

$$\omega = \frac{m}{m_s} \quad (1-1)$$

式中, m 和 m_s 分别为被测组分和试样的质量, g。

如果被测组分为常量组分,则 ω 的数值可用百分率 (%) 表示,这里的“%”表示质量分数,例如, $\omega=0.25$, 可记为 25%; 如果被测组分含量很低,则 ω 可用指数形式表示,如 $\omega=1.5 \times 10^{-5}$, 也可以用不等的两个单位之比表示,如用 $\mu\text{g/g}$ 、 ng/g 等表示。

2. 液体试样 液体试样的分析结果一般用物质的量浓度 c 表示,单位为 mol/L 、 mmol/L 等。在卫生检验工作中,常用质量浓度 ρ 表示,单位为 g/L 、 mg/L 、 $\mu\text{g/L}$ 、 mg/ml 或 $\mu\text{g/ml}$ 等。

3. 气体试样 气体试样中被测组分的含量表示方法,随其存在状态不同分为两种。

(1) 质量浓度: 用每立方米气体中被测组分的质量表示,单位为 mg/m^3 。目前,空气污染物浓度大都采用这种表示方法,如空气中 SO_2 的浓度用 mg/m^3 表示。

(2) 体积分数: 当被测组分以气体或蒸气状态存在时,其含量可用体积分数,即每立方米空气中所含被测物质的体积表示,单位为 ml/m^3 。



第三节 卫生化学工作的基本程序

卫生化学工作的目的是获取关于物质的组成和结构等化学信息,所以,工作过程就是获取物质化学信息的过程。一般包括采样(sampling)、试样预处理(pretreatment)、测定(determination)、分析数据的处理(treatment/evaluation of data)和评价、测定结果报告等步骤。

1. 采样 采样指从整批样品中抽取一部分有代表性的试样。试样是获得分析数据的基础,而采样是分析过程的关键环节,如果采样不合理,就不能代表测定对象的总体,甚至会导致错误结论。由于卫生化学研究的对象种类繁多,组分分布的均匀性差异,组分含量的差别,分析目的不同,有的要求分析结果能反映分析对象整体的平均组成,有的要求反映其中某一特定区域或特定时间的特殊状态等,所以应根据具体情况选择合理的采样方法。

2. 试样预处理 由于试样多种多样,存在形式各不相同,采集的试样往往不能直接测定。试样预处理就是将试样处理成分析所需的状态。大多数分析方法要求将试样转化为溶液状态,或将待测组分转入溶液体系中。样品预处理包括试样的溶解和分解,被测组分的提取、分离和富集(浓缩)等。

3. 测定 根据被测组分的性质、含量以及对测定的具体要求,选择合适的测定方法。例如,对微量或痕量组分的测定,应采用高灵敏度的分析方法;对突发事件的现场检测,应采用快速检测方法;需要仲裁的测定,必须选择国家标准方法等。测定方法选定后,进一步优化实验条件,进行分析质量控制,对所用仪器或测量系统进行校正等,以确保分析结果符合要求,包括准确度、精密度、检出限、定量限或线性范围等。

4. 分析数据的处理和评价 运用统计学的方法,对分析所提供的信息进行有效的处理。借助计算机技术和各种专用数据处理软件,对大量数据或者特定时空分布的信息进行处理,除可直接获得分析结果外,还可以从中获得更多有用的信息,解决更多的实际问题。

第四节 卫生化学的发展趋势

卫生化学是分析化学和预防医学的交叉学科,是预防医学研究的“眼睛”,故其发展必将主要依赖于分析化学的发展和预防医学的实际需求。现代科学技术的快速发展,使分析化学发生了巨大变革。卫生化学不断吸取分析化学的最新成就,为预防医学的监测、监督和科学研究提供更准确、灵敏、快速简便的检测方法和更全面的信息。卫生化学的发展趋势主要体现在以下几个方面:

1. 提高检测方法的灵敏度 预防医学领域所涉及的可被测组分通常是微量或痕量组分,有些样品要求方法的检出限达到 10^{-15} g/g 水平或更低,这样必须提高检测方法的灵敏度,才能满足分析要求。

2. 提高分析方法的选择性 卫生化学样品的基体组成非常复杂,要实现被测组分的准确测定,必须设法提高检测方法的选择性。采用高效能分离和富集技术、联用技术以及选择性试剂等可以提高方法的选择性。

3. 微型化和微环境分析 微型化和微环境分析是现代分析方法从宏观到微观的延伸。芯片实验室(lab on chip)或微全分析系统(miniaturized total analytical system, μ -TAS)是20世纪90年代兴起的微分析系统,该系统采用微电子蚀刻技术将分析的流路、检测元件等刻画在一个芯片上,将整个实验室的功能,包括试样制备、加试剂、进样、反应、分离、检测等集成到尽可能小的操作平台上,实现了实验室的微型化。电子传递是生命过程的基本运动,利用微电极、电子探针、电子显微技术等可以进行微环境分析。利用纳米材料开发的超微电极和微型生物传感器在开展生



物细胞内检测等方面将有广阔的应用前景。

4. 形态分析 生物体对物质的不同存在型体(形态)的利用性不同,如甲基汞比无机汞的毒性约大 100 倍, As^{3+} 比 As^{5+} 的毒性约大 60 倍。可见,研究元素的形态较之研究元素的总浓度了解环境污染对环境生态和人群健康的影响更有意义。

5. 生物分析 生物分析可以理解为生命活性物质的分析和利用生物化学技术所进行的分析。生物分析的任务就是从生物体系中获取生物活性物质的组成、含量、结构和形态等方面的信息,研究获取这些信息的方法和技术,从分子水平研究人类疾病发病机制、环境毒素的致毒机制与控制等。目前,生物分析方法主要有:电泳、色谱、生物质谱分析法、生物传感器、酶免疫分析等。

6. 联用技术及仪器智能化 联用技术是将两种或多种不同特点的分析仪器联合起来使用,取长补短,充分发挥各自的优点。目前,联用技术主要用于复杂样品的分离分析。常用的联用仪器有色谱-质谱、色谱-光谱及色谱-色谱等。

随着计算机技术及应用软件的飞速发展,分析仪器将进一步向微型化、自动化、智能化和网络化发展。仪器可以自动取样、处理样品、测定、处理数据、提交报告等。尤其是以计算机为工具,使用数理统计学方法对分析数据进行处理和图形解析的化学计量学(chemometrics)的诞生和发展,使分析化学真正成为化学测量和表征的科学。

(毋福海)

第二章 分析数据的处理

卫生检验的主要任务是准确测定试样中被测组分的含量,为各种卫生监督和卫生评价,乃至疾病预防和控制的决策等提供科学依据。但在测定过程中,由于存在某些不可避免的影响因素,所得结果不可能绝对准确,即测定结果与被测组分的真实含量(真值)之间不完全一致,它们之间的差值称为误差(error)。事实上,即使在完全相同的条件下,同一检测人员对同一试样进行多次平行测定,也不可能得到完全相同的测定结果,即误差是客观存在的。为了保证卫生检验工作的质量,检测人员必须了解检测工作中各种误差的性质、特点,以便采取有效措施,减小误差,提高测定结果的准确度。

第一节 误差及其表示方法

一、误差的分类

根据误差产生的原因及其性质,可将误差分为系统误差(systematic error)和随机误差(random error)两大类。

(一) 系统误差

系统误差是由测定过程中某些确定的因素引起的,对测定结果的影响比较固定,又称可测定误差(determinate error)。系统误差的特点是:①重现性:即在相同条件下,重复测定会重复出现;②单向性:即对测定结果的影响具有一定的方向性,要么偏高,要么偏低;③可测性:即误差的大小一般可以测得,并可设法减小和加以校正。

系统误差产生的原因主要有以下几种:

1. 方法误差 方法误差由检测方法不够完善引起。例如,反应未能定量完成;干扰组分的影响等。

2. 仪器和试剂误差 仪器误差是由于仪器不够精密,或因长期使用导致某些部件性能改变,或仪器未经校准而引起的误差。例如,砝码磨损;使用的容量仪器刻度不准等。试剂误差是指所用试剂的纯度不够,或因试剂变质、被污染等引起的误差。例如,蒸馏水或试剂中含有微量杂质,试剂的组成与化学式不完全相符等。

3. 操作误差 操作误差指检测人员由于经验不足和操作不熟练,实际操作不符合规范要求所引起的误差。例如,测量仪器没有达到稳定状态就开始测量等。

系统误差根据其产生的原因及特点,可以采取适当的措施予以减小或消除。例如,根据样品的组成、性质及实验室条件,结合对准确度的要求选择合适的方法,可减小或消除方法误差;通过校准仪器可减小或消除仪器误差;通过使用高纯度试剂或提纯试剂可减小或消除试剂误差。此外,还可以通过与标准样品进行比较、加标回收试验、空白试验等方法对系统误差进行检查和校正。

(二) 随机误差

随机误差是由测定过程中的一些不确定因素引起的。例如,测定时周围环境的温度、湿度、气压、气流以及外电路电压的微小变化等。随机误差是这些偶然因素综合作用的结果。这些因素

既不易察觉,又无法控制。随机误差的大小和正负都无法预测,所以,随机误差又称偶然误差(accidental error)或不确定误差(indeterminate error)。

根据随机误差分布规律,可通过增加平行测定次数,取平均值的方法来减小随机误差。

除了上述两种误差外,影响测定结果的还有过失,也称过失误差(gross error)。过失是由检测人员粗心大意或不按规程操作所引起的。例如,溶液溅失、加错试剂、读数及记录错误等。过失误差没有一定的规律。过失误差会给测定结果带来严重影响,在工作中必须杜绝。只要在工作中严格遵守操作规程,过失是可以避免的。在检验工作中,当某测量值出现较大误差时,应查明原因,如果发现是由过失引起的,应弃去,不能用于结果计算。

二、准确度和精密度

案例 2-1

某实验室接受上级检测考核,其检测人员对尿碘盲样做了 5 次测定,标准曲线的相关系数 r 值分别为 0.9998, 0.9999, 0.9997, 0.9998, 0.9999; 尿碘检测结果分别为 190 $\mu\text{g/L}$, 185 $\mu\text{g/L}$, 177 $\mu\text{g/L}$, 180 $\mu\text{g/L}$, 191 $\mu\text{g/L}$; 五次测定的平均值为 184.6 $\mu\text{g/L}$, 标准偏差 s 为 6.10 $\mu\text{g/L}$ 。将此结果报上级实验室后,上级实验室公布质控考核盲样的标准值为 203 $\mu\text{g/L}$, 不确定度为 10 $\mu\text{g/L}$, 置信概率为 95%。该实验室考核不合格。

问题:

- (1) 该实验室为什么考核不合格? 问题在哪里?
- (2) 什么是准确度和精密度? 卫生分析常用什么指标表示精密度?
- (3) 准确度和精密度的关系是怎样的?

案例 2-1 分析讨论:

本次考核,盲样的标准值为 203 $\mu\text{g/L}$, 不确定度为 10 $\mu\text{g/L}$, 置信概率为 95%。而该实验室五次测定的平均值为 184.6 $\mu\text{g/L}$, 不在盲样 95% 概率的置信范围 ($203\mu\text{g/L} \pm 10\mu\text{g/L}$) 之内, 并且每次检测结果都是负误差, 说明存在系统误差, 故被评为不合格。

在实际工作中,常采用准确度和精密度评价测定结果的质量。

(一) 准确度

准确度(accuracy)是指测定值与真值相接近的程度,测定值与真值越接近,其误差(绝对值)越小,测定结果的准确度越高。因此,误差的大小是衡量准确度高低的标志。误差有绝对误差(absolute error, E_a)和相对误差(relative error, E_r)两种表示方法,即

(1) 绝对误差:

$$E_a = x - x_T \quad (2-1)$$

(2) 相对误差:

$$E_r = \frac{E_a}{x_T} \times 100\% \quad (2-2)$$

式中, x 为单次测定值; x_T 为真值。

绝对误差通常用于描述测量方法的误差范围,如十万分之一分析天平的误差范围为 $\pm 0.00001\text{g}$, 滴定管的误差范围为 $\pm 0.01\text{ml}$ 等。而相对误差反映了绝对误差在真值中所占的百分率,更便于比较各种情况下测定结果的准确度,因此,一般测定结果的准确度多用相对误差表示。

无论是计算绝对误差还是相对误差,都涉及真值。真值是指某一物理量本身具有的客观存在的真实数值。严格说来,真值是未知的。随着科学技术的进步,测定结果只能越来越接近真值。

在实际工作中,常采用理论值、约定真值以及权威机构发售的标准试样的标示值作为真值。

准确度是反映分析方法或测定系统存在的系统误差和随机误差的综合指标。

(二) 精密度

精密度 (precision) 是指对同一均匀试样多次平行测定结果之间相互接近的程度,它反映了测定的再现性。

精密度的高低取决于分析方法或测定系统随机误差的大小,用偏差来量度。如果随机误差小,测定数据彼此接近,则偏差小,测定结果的精密度高;相反,如果随机误差大,测定数据分散,则偏差大,测定结果的精密度低。由于平均值反映了测定数据的集中趋势,因此,各测定值与平均值之差也就体现了精密度的高低。偏差的表示方法有:

1. 绝对偏差和相对偏差 绝对偏差 (absolute deviation, d) 指单次测定值与平均值之差。

$$d = x_i - \bar{x} \quad (2-3)$$

相对偏差 (relative deviation, d_r) 指单次测定值的绝对偏差在平均值中所占的百分比。

$$d_r = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-4)$$

绝对偏差和相对偏差仅反映了单次测定值和平均值的偏离,并不能反映一组平行测定值之间的相互接近程度,即无法度量测定结果的精密度。

2. 平均偏差和相对平均偏差 平均偏差 (average deviation, $\bar{d}$) 指各单次测定偏差的绝对值的平均值。

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (2-5)$$

相对平均偏差 (relative average deviation, $\bar{d}_r$) 指平均偏差与测定平均值之比。

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-6)$$

平均偏差和相对平均偏差在一定程度上反映了一组测定值的精密度。但在一组测定值中,常常是小偏差的占多数,大偏差的占少数,用平均偏差度量精密度,大偏差的影响得不到反映。

3. 标准偏差和相对标准偏差 单次测定结果的标准偏差 (standard deviation, s) 的表达式为

$$s = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (2-7)$$

式中, $n-1$ 为自由度 (degree of freedom), 常用 f 表示, 表示一组测定值中独立变量的个数。

相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD), 也称变异系数 (coefficient of variation, CV), 为

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

标准偏差通过平方运算, 突出了大偏差的影响, 能更好地反映测定结果的精密度。实际工作中, 常用 RSD 表示测量结果的精密度。

4. 平均值的标准偏差 在统计学中, 将所考察对象的全体, 称为总体。从总体中随机抽出的一组测量值, 称为样本 (或子样)。样本中所含测量值的数目, 称为样本的大小或容量。同样, 在卫生检验中将一定条件下无限多次测定数据的全部称为总体, 而随机从总体中抽出的一组测定值称为样本, 样本中所含测定值的数目称为样本的大小或容量。样本中所有测定值的算术平均值称为样本平均值, 即

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$$

如果从同一总体中随机抽出容量相同的数个样本,由此可以得到一组样本平均值。实践证明,这些样本平均值也并非完全一致,它们的精密度可以用平均值的标准偏差 (standard deviation of mean, $s_{\bar{x}}$) 来度量。平均值的标准偏差,又称标准误 (standard error, s_e), 其计算公式如下:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2-9)$$

显然,与任一样本中各单次测定值相比,这些平均值之间的波动性将更小,即平均值的精密度较单次测定值的精密度更高。因此,在实际工作中,常用样本平均值表示测定结果。

从式 (2-9) 可以看出,平均值的标准偏差与测定次数的平方根成反比,即增加测定次数可以减小随机误差的影响,提高测定结果的精密度。但是,随着测定次数的增加, $s_{\bar{x}}$ 的减小趋势逐渐减小,当测定次数大于 10 时,减小的趋势已不明显。由于在相同条件下,重复进行测定并不能减小或消除系统误差的影响,因此,应根据具体情况来确定平行测定的次数。过多地增加测定次数对提高测定结果的精密度意义不大,且浪费人力、物力。

(三) 精密度和准确度的关系

如前所述,系统误差影响测定结果的准确度,而随机误差对精密度和准确度都有影响。评价测定结果的优劣,要同时衡量其准确度和精密度。图 2-1 是 A、B、C、D 四人用同一方法同时测定某水样中铅含量的测定结果。由图可见, A 的精密度和准确度都高,表明系统误差和随机误差均小,测定结果可靠; B 的精密度高,但准确度低,可能存在系统误差; C 的精密度和准确度都低; D 的平均值虽然接近真值,但 4 次平行测定的精密度很低,这只是正负误差相互抵消的偶然结果,测定结果是不可靠的。

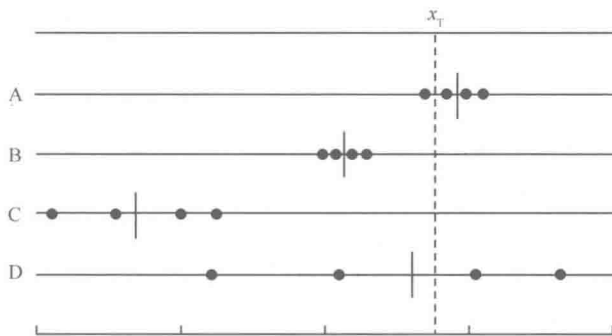


图 2-1 准确度与精密度的关系示意图

这个例子说明,精密度高,测定结果的准确度不一定高,可能存在系统误差,如图 2-1 中 B 的情况。精密度低,说明测定的结果不可靠,此时再谈准确度就没有意义了。精密度高是保证准确度高的前提,只有在精密度和准确度均高的情况下,才能得到准确可靠的测定结果。

三、测量不确定度

1. 测量不确定度的定义 测量不确定度是计量界在传统的误差理论上,总结测量实践而提出的一个评定测量水平的指标。测量不确定度的定义是“表征合理地赋予被测量之值的分散性,与测量结果相联系的参数”。它是指被测量真值所处范围的估计值,是对测量结果质量的定量表征,反映了测量结果的可信程度。测量不确定度越小,则测量结果的可信程度越高,表明该测量