

预防专业必修课考试辅导教材

供预防、临床检验、药学、口腔、护理专业用

梳理教材知识体系 精讲重点难点考点 揭示名校命题规律

卫生化学

主编 郭爱民 黄沛力



 科学技术文献出版社

预防专业必修课考试辅导教材
供预防、临床检验、药学、口腔、护理专业用

卫生化学

主 编 郭爱民 黄沛力

编 者 (按章次顺序)

郭爱民 施致雄 李 娟

张海燕 毋福海 陈红红

茅 力 赵云斌 王 充

黄沛力 王 晖

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

图书在版编目(CIP)数据

卫生化学/郭爱民,黄沛力主编.--北京:科学技术文献出版社,2005.4
(预防专业必修课考试辅导教材)

ISBN 7-5023-4967-7

I. 卫… II. ①郭… ②黄… III. 卫生学:化学-医学院校-教学参考资料
IV. R113

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 014509 号

出 版 者 科学技术文献出版社

地 址 北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038

图书编辑部电话 (010)68514027,(010)68537104(传真)

图书发行部电话 (010)68514035(传真),(010)68514009

邮 购 部 电 话 (010)68515381,(010)58882952

网 址 <http://www.stdph.com>

E-mail: stdph@istic.ac.cn

策 划 编 辑 薛士滨

责 任 编 辑 平 平

责 任 校 对 唐 炜

责 任 出 版 王芳妮

发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销

印 刷 者 北京国马印刷厂

版 (印) 次 2005 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

开 本 787×1092 16 开

字 数 320 千

印 张 11.25

印 数 1~5000 册

定 价 17.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

前 言



《卫生化学》是高等医药院校预防专业必修课考试辅导丛书中的一个分册,读者对象是高等医药院校预防医学专业学生。同时亦可供硕士研究生入学考试和讲授仪器分析、卫生化学课程的教师 and 有关人员参考。

卫生化学是高等医药院校预防医学专业重要的基础理论课。它为学生讲授学习预防专业课程和从事生产实习时所必需的分析化学,特别是仪器分析的基本概念、基本理论以及基本操作技能。卫生化学不同于其他的医学课程,需要学生具有抽象思维能力和应用意识。由于目前卫生化学的教学学时少,内容多,学生学习起来往往不得要领,感到比较难懂。为了让学生学好卫生化学,编写出一本针对医科学生特点的教学辅导书,告诉学生应该掌握哪些内容,怎样正确理解和巩固加深所学的知识,以培养学生应用卫生化学解决实际问题的能力,无疑是很有意义的。

基于上述要求,我们集教学一线教师的教学经验编写了本书。本书以人民卫生出版社出版的《卫生化学》(第五版)作为配套教材。全书分为十二章,内容包括绪论、分析数据的处理和分析工作的质量保证、样品分析的一般步骤、紫外-可见分光光度法、分子荧光分析法、原子吸收分光光度法、电位分析法、电导分析法和库仑分析法、伏安法和电位溶出法、液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法等内容。各章均由下列四部分组成:

- (1)教学基本要求:这一部分概括说明按教学大纲要求本章应学习的内容。
- (2)本章要点:这一部分给出了本章应掌握的基本概念、定义、重要定理和常用公式,同时归纳总结出本章基本理论与方法之间的联系及重点和难点。
- (3)习题解析:根据教学大纲要求,选择了一些具有代表性的习题,通过分析示范,以解题方式体现教学内容的要求。辅导学生正确理解和掌握基本概念、基本理论和基本方法,培养学生应用卫生化学知识解决实际问题的能力。
- (4)单元测试题:这一部分是针对各类考试要求安排的,所选试题是经过仔细筛选的具有相应广度和深度的典型试题。所有测试题均给出答案,供学生练习时参考。

本书由首都医科大学郭爱民、黄沛力主编。参加编写的有首都医科大学郭爱民、施致雄(第一、第十二章)、吉林大学李娟(第二章)、安徽医科大学张海燕(第三章)、广东药

学院毋福海(第四章)、广东药学院陈红红(第五、第六章)、南京医科大学茅力(第七章)、华中科技大学赵云斌(第八章)、中山大学王充(第九章)、首都医科大学黄沛力(第十章)、首都医科大学王晖(第十一章)。

由于水平有限,本书一定会存在欠妥之处,恳请广大读者批评指正。

编 者

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

本书为高等医药院校预防专业必修课《卫生化学》的教学辅导读物。全书共分十二章,内容分别为绪论、分析数据的处理和分析工作的质量保证、样品分析的一般步骤、紫外-可见分光光度法、分子荧光分析法、原子吸收分光光度法、电位分析法、电导分析法和库仑分析法、伏安法和电位溶出法、液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法。每章由教学大纲要求、本章要点、习题解析、单元测试题及参考答案五部分组成。全书后附综合试卷、硕士研究生入学试卷及答案各 2 份。本书旨在帮助学生正确理解和掌握基本的卫生化学概念、理论和方法,培养其应用卫生化学知识解决公共卫生与预防医学、医学、药学、检验学问题的能力。

本书适用于预防、药学、检验、医疗专业本科学习之用,亦可供硕士研究生入学考试和讲授仪器分析、卫生化学课程的教师及有关人员参考。

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统惟一一家中央级综合性科技出版机构,我们所有的努力都是为了使您增长知识和才干。



目 录



第一章 绪论	(1)
第二章 分析数据的处理和分析工作的质量保证	(3)
第三章 样品分析的一般步骤	(17)
第四章 紫外-可见分光光度法	(25)
第五章 分子荧光分析法	(41)
第六章 原子吸收分光光度法	(56)
第七章 电位分析法	(73)
第八章 电导分析法和库仑分析法	(87)
第九章 伏安法和电位溶出法	(103)
第十章 液相色谱法	(112)
第十一章 气相色谱法	(126)
第十二章 高效液相色谱法	(144)
综合练习一	(156)
参考答案	(158)
综合练习二	(160)
参考答案	(162)
卫生化学研究生入学考试模拟试卷(一)	(165)
参考答案	(167)
卫生化学研究生入学考试模拟试卷(二)	(169)
参考答案	(171)

第一章

绪 论

教学大纲要求

1. 了解卫生化学的任务、作用和发展趋势。
2. 熟悉分析方法的分类。

本章要点

1. 卫生化学的任务、作用和发展趋势

卫生化学是以预防医学需要为前提的分析科学。其主要任务是为学生讲授专业课和生产实习所必需的分析科学基础理论、基本知识及基本技能。

卫生化学与预防医学事业的发展密切相关,在预防医学领域中起着重要的作用。其中计算机技术、化学计量学、光学技术和联用技术等,对现代卫生化学的发展和变革起着非常大的推动作用。

2. 分析方法的分类

(1)定性分析、定量分析和结构分析 定性分析是鉴定物质由哪些元素、离子、原子团和化合物组成;定量分析是测定试样中各组成成分的相对含量;结构分析是研究试样中组分存在的价态、形式及化学结构。

(2)无机分析和有机分析 分析对象分别是无机物和有机物。

(3)化学分析和仪器分析 化学分析是以物质化学反应及其计量关系为基础的分析方法。仪器分析是通过测定物质的某些物理性质(如光、电、热、磁等)和物理化学性质的参数来确定其化学组成、含量和结构及其他有关信息的分析方法。常用的仪器分析法可分为光学分析法、电化学分析法、色谱法、其他仪器分析方法。

(4)常量、半微量、微量与超微量分析 各种方法所需试样用量如下:

方法	试样质量	试样体积
常量分析	$> 0.1 \text{ g}$	$> 10 \text{ ml}$
半微量分析	$0.1 \sim 0.01 \text{ g}$	$10 \sim 1 \text{ ml}$
微量分析	$10 \sim 0.1 \text{ mg}$	$1 \sim 0.01 \text{ ml}$
超微量分析	$< 0.1 \text{ mg}$	$< 0.01 \text{ ml}$



(5)常规分析和仲裁分析 常规分析是指一般化验室日常工作或生产中的分析测试,又称为例行分析。仲裁分析则是指不同单位对某一试样分析结果有分歧时,要求权威审定单位用法定方式对该试样进行分析,以仲裁分析结果的准确性,这种分析的目的带有法律裁决的性质。

(郭爱民 施致雄)

第二章

分析数据的处理和分析工作的质量保证

教学大纲要求

1. 掌握误差的来源、分类、分布规律以及减小误差的方法。
2. 掌握准确度和精密度的意义、表示方法及相互关系。
3. 掌握数据的记录和统计处理方法。
4. 掌握实验室质量控制的内容,熟悉质量控制图的绘制。
5. 了解化学计量学的有关知识。

本章要点

1. 基本概念

(1)系统误差和随机误差 系统误差是由某种确定的原因所引起的误差,其特点是具有单向性、重复性和可测性。系统误差包括方法误差、仪器或试剂误差及操作误差三种。采用对照试验检验系统误差,通过校准仪器、空白试验等方法减小或消除系统误差。随机误差是由某些偶然因素所引起的误差,随机误差没有固定的方向,正负和大小均不固定。随机误差具有对称性、单峰性、有界性和抵偿性的特点。随机误差符合正态分布规律。通过增加平行测定次数的方法可减小随机误差。

(2)准确度和精密度 准确度表示测定值与真值之间的一致程度,用绝对误差和相对误差表示。精密度表示平行测定的各测量值之间互相接近的程度,用平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差表示,其中相对标准偏差是表示精密度的最好方法。

准确度表示测定结果的正确性,精密度表示测定结果的再现性。系统误差影响测定结果的准确度;随机误差对测定结果的准确度和精密度均有影响。精密度是保证准确度的先决条件,只有消除了系统误差之后,精密密度高的分析结果才能获得高准确度。

(3)有效数字及其运算规则 有效数字是指在测量中实际上能测量到的数字。对分析数据进行处理时,要按“四舍六入五单双”的规则,合理保留各步计算中的有效数字位数。分析数据计算时,对数据要按规则先修约再计算。加减法运算中,结果的有效数字的位数保留以小数点后位数最少的数据为依据。乘除法运算中,结果的有效数字的位数保留以有效数字位数最少的数据为依据。

(4)可疑数据的取舍 当一组平行测定值中出现离群值时,常用 Q 检验法和 Grubbs 检验法决定可疑值的取舍。



(5)平均值的置信区间 在一定置信水平时,以测量结果为中心,包括总体平均值在内的可信范围。增加置信水平需要扩大置信区间,但在相同的置信水平下,增加测定次数可缩小置信区间。

(6)分析数据的显著性检验 用统计方法判定分析数据之间的差异是由系统误差引起还是由随机误差引起的。常用的显著性检验方法有 t 检验和 F 检验。

t 检验用于判断分析方法或操作过程中是否存在显著的系统误差。 F 检验用于判断两组数据的精密度差异是否有显著性。两组数据的显著性检验顺序是,先由 F 检验确定两组数据的精密度有无显著性差异,若无显著性差异,再用 t 检验对两组数据的平均值之间是否存在系统误差进行检验。检验两组测定数据之间是否存在显著性差异时,用双侧检验;如果检验测定值明显高于或低于某值时,用单侧检验。

数据处理的基本步骤:首先进行可疑数据的取舍,再进行精密度检验(F 检验),最后进行准确度检验(t 检验)。

(7)分析工作的质量保证 分析工作的质量保证主要包括质量控制和质量评价,是保证分析结果能满足规定的质量要求所做的必需的、有计划的、系统的全面活动。质量控制的内容主要有:准确度的控制、精密度的控制、检出限的确定、工作曲线的线性范围和灵敏度的确定等。

质量评价可分为实验室内的质量评价和实验室间的质量评价。其方法主要有双样品法和质量控制图。

(8)标准物质 标准物质是具有一种或多种足够均匀并已确定特性、用于校准仪器、评价测定方法或确定材料特性量值的物质。

2. 基本计算

(1)准确度

绝对误差: $E = x - \mu$

相对误差: $RE = \frac{E}{\mu} \times 100\%$

(2)精密度

平均偏差: $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$

相对平均偏差: $\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$

标准偏差: $S = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

相对标准偏差: $RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$

(3)可疑值的取舍

Q 检验法: $Q = \frac{|x_{\text{可疑}} - x_{\text{邻近}}|}{(x_n - x_1)}$

若 $Q_{\text{计}} > Q_{\text{表}}$,可疑值舍弃;

$Q_{\text{计}} < Q_{\text{表}}$,可疑值保留。

Grubbs 检验法:若 x_1 为可疑值 $T = \frac{\bar{x} - x_1}{S}$ 若 x_n 为可疑值 $T = \frac{x_n - \bar{x}}{S}$

若 $T_{\text{计}} > T_{\text{表}}$,可疑值舍弃;

$T_{\text{计}} < T_{\text{表}}$,可疑值保留。

(4)平均值的置信区间



$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, n-1} \frac{S}{\sqrt{n}}$$

(5) 分析数据的显著性检验

F 检验: $F = \frac{S_1^2}{S_2^2} (S_1 > S_2)$

t 检验: ① 样本平均值与标准值比较的 t 检验

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$$

若 $t_{\text{计}} > t_{\text{表}}$, 说明样本平均值与标准值之间的差异有显著性, $t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$, 则差异没有显著性。

② 两组样本平均值的 t 检验(先对两组测量值进行 F 检验)

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} (S_1 > S_2)$$

若 $F_{\text{计}} < F_{\text{表}}$, 表明两组数据的精密度无显著性差异, 可进一步进行 t 检验

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

S 为测量值的合并标准偏差

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

若 $t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$, 表示两组样本平均值之间无显著性差异。

(6) 加标回收率

$$\text{加标回收率} = \frac{\text{加标样品测定值} - \text{样品测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

(7) 检出限 L

$$x_L = \bar{x}_b + KS_b$$

$\bar{x}_b$ 为多次空白测量的平均值, S_b 为空白测量的标准差, K 是根据一定置信水平确定的系数。

$$L = \frac{x_L - \bar{x}_b}{S} = \frac{K \cdot S_b}{S}$$

式中 S 为测定方法的灵敏度, 即工作曲线的斜率。系数 K 一般取 3。

习题解析

1. 判断定量分析中, 下列情况将引起什么误差, 如果是系统误差, 如何消除?

- (1) 称量吸收了水分的样品。
- (2) 试剂中含有少量被测组分。
- (3) 实验室环境微小波动对测定的影响。
- (4) 称量开始时天平零点未调。
- (5) 读取滴定管读数时, 最后一位数字估计不准。

答:

- (1) 试样吸收水分, 产生系统误差, 应将试样干燥后再称量。
- (2) 试剂中含有少量被测组分, 属于系统误差, 使测定结果偏高。可以通过空白试验或将试剂进一步提纯加以校正。

- (3) 属于随机误差。
- (4) 属于系统误差。每次称量前应先调整天平的零点。
- (5) 滴定管最后一位是估计值, 估计不准产生随机误差。

2. 甲、乙、丙三人同时对一标样进行分析, 该标样的真值为 58.32%, 测定结果(%) 如下:



甲	58.26	58.26	58.24	58.23	58.27
乙	58.36	58.26	58.21	58.17	58.19
丙	58.32	58.31	58.30	58.29	58.32

计算甲、乙、丙三人测定值的平均值、平均值的相对误差、平均偏差和相对平均偏差,并对三人的分析工作质量给予评价。

解:甲、乙、丙三人测定值的平均值、平均值的相对误差、平均偏差和相对平均偏差计算结果如下:

	$\bar{x}$	$E = \bar{x} - \mu$	$RE = \frac{E}{\mu} \times 100\%$	$\bar{d}$	$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$
甲	58.25	-0.07	-0.12%	0.068	$1.2 \times 10^{-1}\%$
乙	58.24	-0.08	-0.14%	0.098	$1.7 \times 10^{-1}\%$
丙	58.31	-0.01	-0.02%	0.012	$2.0 \times 10^{-2}\%$

由绝对误差和相对误差可以判断测定方法的准确度,丙的平均值的相对误差只有 -0.02%,因此丙的准确度最高。由相对平均偏差可以判断测定方法的精密度,丙的相对平均偏差为 $2.0 \times 10^{-2}\%$,所以也是丙的精密度最好。所以三人中丙的测定结果质量最好。甲的测定结果精密度较好,但准确度差;乙的精密度、准确度都差,而且精密度差的结果准确度没有意义。

3. 测定某样品中氯的含量,结果如下:

第一组(%) 30.20 30.15 30.14 30.19 30.20 30.18 30.14 30.20 30.15 30.14

第二组(%) 30.17 30.18 30.10 30.19 30.16 30.15 30.22 30.15 30.20 30.18

计算两组数据的平均偏差、标准偏差、相对标准偏差,并说明两组数据精密度的优劣。

解:

	$\bar{x}(\%)$	$\bar{d}(\%)$	$S(\%)$	$S/\bar{x}(\%)$
第一组	30.17	0.024%	0.026%	$8.6 \times 10^{-2}\%$
第二组	30.17	0.024%	0.033%	$1.1 \times 10^{-1}\%$

用 $\bar{d}$ 表示精密度,两组数据相同,但事实上第二组数据更分散,其中有两个偏差较大的数据。用 S 或 $S/\bar{x}$ 表示精密度,则可以看出第一组数据的精密度比第二组好。

4. 当置信度为 99% 时,欲使平均值的置信区间不超过 $\bar{x} \pm S$,问至少应平行测定多少次?

答:在总体标准偏差未知时,根据样本标准偏差计算平均值的置信区间。

由公式 $\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, n-1} \frac{S}{\sqrt{n}}$ 可知,欲使平均值的置信区间不超过 $\bar{x} \pm S$,应使 $\frac{t_{\alpha, n-1}}{\sqrt{n}} \leq 1$,查 t 分布表: $n = 6$ 时, $t_{0.05, 5} = 2.57$, 则 $\frac{t}{\sqrt{n}} = \frac{2.57}{\sqrt{6}} = 1.05 > 1$ $n = 7$ 时, $t_{0.05, 6} = 2.45$, 则 $\frac{t}{\sqrt{n}} = \frac{2.45}{\sqrt{7}} = 0.928 < 1$ 。

故至少应平行测定 7 次。

5. 同一实验室里两名操作人员按照同样的方法分析同一批钾标准样所得结果如下(%):

A: 96.5, 95.8, 97.1, 96.2, 96.0, 96.7

B: 94.2, 93.0, 95.0, 93.0, 94.5, 93.7

对于 $\alpha = 0.05$, 计算两组数据的平均值、标准偏差和平均值的置信区间,并比较两组测量结果是否有显著性差异?

解:两组数据中没有可疑值,计算得:

$\bar{x}_1 = 96.4\%$ $S_1 = 0.48\%$ $\bar{x}_2 = 93.9\%$ $S_2 = 0.81\%$

$\alpha = 0.05$, $f = 6 - 1 = 5$, $t_{0.05, 5} = 2.57$



所以平均值的置信区间为:

$$\mu_1 = \bar{x}_1 \pm t_{\alpha, n-1} \frac{S_1}{\sqrt{n}} = 96.4\% \pm 2.57 \times \frac{0.48\%}{\sqrt{6}} = 96.4\% \pm 0.50\%$$

$$\mu_2 = \bar{x}_2 \pm t_{\alpha, n-1} \frac{S_2}{\sqrt{n}} = 93.9\% \pm 2.57 \times \frac{0.81\%}{\sqrt{6}} = 93.9\% \pm 0.85\%$$

(1) 进行 F 检验

$$F = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{0.81\%^2}{0.48\%^2} = 2.85$$

查表 $F_{0.05, 5, 5} = 5.05$, $F_{\text{计}} < F_{\text{表}}$, 两组数据的精密度差异无显著性。

(2) 进行 t 检验

$$S = \sqrt{\frac{(n-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{5 \times (0.48\%)^2 + 5 \times (0.81\%)^2}{10}} = 0.67\%$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|96.4\% - 93.9\%|}{0.67\%} \sqrt{\frac{6 \times 6}{6 + 6}} = 6.46$$

查表 $t_{0.05, 10} = 2.23$, 则 $t_{\text{计}} > t_{\text{表}}$, 故两组测量结果有显著性差异。

6. 用一种新的方法快速测定黄铁矿中硫的含量。已知某标样中含硫为 22.20%, 用该法测定 7 次的结果为 25.25, 25.26, 25.22, 25.23, 25.21, 25.19, 25.20, 判断在置信度为 95%、99% 时, 是否存在系统误差?

解:
$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 25.22\%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.026$$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} = \frac{|25.22\% - 22.20\%|}{0.026} \sqrt{7} = 3.07$$

查表当置信度为 95%, $f = 7 - 1 = 6$ 时, $t_{0.05, 6} = 2.45$, $t_{\text{计}} > t_{\text{表}}$, 有显著性差异, 新方法存在系统误差。

当置信度为 99%, $f = 7 - 1 = 6$ 时, $t_{0.01, 6} = 3.71$, $t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$, 不存在显著性差异, 新方法无系统误差。

7. 分别用硼砂和碳酸钠两种基准物质标定盐酸的浓度, 结果如下:

用硼砂标定: 0.2518, 0.2522, 0.2527

用碳酸钠标定: 0.2525, 0.2526, 0.2523, 0.2521, 0.2519, 0.2520

当置信度为 95%, 计算两组数据的平均值、标准偏差和平均值的置信区间, 并判断两种方法是否存在显著性差异?

解: 硼砂组: $\bar{x} = 0.2522$ $S = 0.00045$

碳酸钠组: $\bar{x} = 0.2522$ $S = 0.00026$

查表 $t_{0.05, 2} = 4.30$; $t_{0.05, 5} = 2.57$

则

$$\mu_1 = \bar{x} \pm t_{\alpha, n-1} \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.2522 \pm 4.30 \frac{0.00045}{\sqrt{3}} = 0.2522 \pm 0.0011$$

$$\mu_2 = \bar{x} \pm t_{\alpha, n-1} \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.2522 \pm 2.57 \times \frac{0.00026}{\sqrt{6}} = 0.2522 \pm 0.0003$$

由上述计算可以看出, 增加测定次数, 可以在同样置信度下给出较小的置信区间。

8. 为了鉴定一个新的分析方法是否存在系统误差, 取一含量为 50.0 mg 的标样进行测定, 先进



行 5 次测定结果分别为 50.2, 49.2, 49.6, 50.0, 49.7, 用上述数据对该方法进行评价。为了增加测定结果的可靠性, 又进行了 5 次测定, 结果分别为 49.7, 50.1, 49.5, 49.4, 49.6, 对 10 次测定的数据再进行评价。(置信度为 95%)

解: $n = 5, \bar{x} = 49.7, S = 0.26$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} = \frac{|49.7 - 50.0|}{0.26} \sqrt{5} = 2.58$$

查表 $t_{0.05,4} = 2.78, t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$, 故该方法无系统误差。

$n = 10, \bar{x} = 49.7, S = 0.32$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} = \frac{|49.7 - 50.0|}{0.32} \sqrt{10} = 2.96$$

查表 $t_{0.05,9} = 2.62, t_{\text{计}} > t_{\text{表}}$, 故该方法存在系统误差。

上述检验结果表明, 在 95% 置信度下, 该方法存在系统误差。显著性检验的结论是相对的, 不是绝对的, n 值增加, 减小了平均值的标准偏差, 故有可能发现测定方法的系统误差。

9. 某一标准溶液四次标定值分别为 0.1012, 0.1014, 0.1017, 0.1026, 当置信度为 95% 时, 问 0.1026 是否可舍去?

解: 用 Q 检验法

$$Q = \frac{|X_{\text{可疑}} - X_{\text{邻近}}|}{(X_n - X_1)} = \frac{|0.1026 - 0.1017|}{0.1026 - 0.1012} = 0.64$$

查表 $Q_{4,0.95} = 1.05, Q_{\text{计}} < Q_{\text{表}}$, 故 0.1026 不应舍去。

单元测试题

(一) 填空题

- 系统误差是_____, 引起系统误差的原因有_____, _____、_____和_____, 在分光光度法中, 读取吸光度值时, 最后一位估计不准属于_____误差。
- 随机误差是_____, 它产生的原因有_____, _____、_____和_____, 称量时被测试样品吸湿属于_____误差。
- 过失误差是_____, 引起过失误差的原因有_____, _____、_____、_____, 试剂中含有少量被测组分, 属于_____误差。
- 通常将测定误差分为_____, _____和_____, 用一支 10 ml 移液管, 移取五份蒸馏水, 再用分析天平称量, 得到五个稍有不同质量, 属于_____误差。
- 准确度的表示方法有_____和_____, 精密度的表示方法有_____, _____、_____, _____。
- 由_____误差得到的数据应剔除, 判断可疑数据的取舍方法有_____, _____。天平零点稍有变动, 属于_____误差。
- 准确度是反映_____的综合指标, 它决定分析结果的_____; 精密度用以描述_____, 它反映了_____的大小。
- 在卫生检验中, 有时用_____和_____表示不同情况下分析结果的精密度, 前者表示_____, 后者表示_____。
- 评价分析方法准确度常用方法有_____、_____、_____。



10. 实验室内的质量评价主要包括_____、_____。
11. 实验室间的质量评价内容主要包括_____、_____、_____等三个方面。
12. 质量保证工作的内容包括_____和_____。

(二) 选择题(从备选答案中,选择 1 个正确答案)

13. 准确度常用的表示方法是()
A. 平均偏差 B. 随机误差 C. 相对误差 D. 相对平均偏差
14. 精密度的表示方法是()
A. 绝对误差 B. 相对误差 C. 误差 D. 标准偏差
15. 衡量样本平均值的离散程度常采用()
A. 标准偏差 B. 绝对误差 C. 相对误差 D. 平均值的标准偏差
16. 当置信度为 0.95 时,测得某样品的 μ 的置信区间为 $(28.32 \pm 0.10)\%$,其意义是()
A. 测定的数据中有 95% 在此区间内
B. 若在进行测定,将有 95% 的数据落入此区间内
C. 总体平均值 μ 落入此区间的概率为 0.95
D. 在此区间内包含 μ 值的概率为 0.95
17. 为减小系统误差,可采取的措施是()
A. 做空白试验 B. 增加平行测定次数
C. 校准仪器 D. 舍去可疑数据
18. 比较两组测定结果的平均值之间是否有显著性差异,应()
A. 先进行 F 检验,再进行 Q 检验 B. 先进行 t 检验,再进行 F 检验
C. 先进行 Q 检验,再进行 F 检验 D. 先进行 F 检验,再进行 t 检验
19. 比较测定结果的平均值与真值之间有无显著性差异,应进行()
A. F 检验 B. Q 检验 C. t 检验 D. Grubbs 检验
20. 在测定样品过程中,同时进行加标回收试验,其目的是()
A. 评价方法的精密度 B. 评价方法准确度
C. 评价方法的检出限 D. 评价方法的灵敏度
21. 应用标准参考物质的目的是()
A. 评价方法的灵敏度 B. 评价方法的准确度
C. 评价方法的精密度 D. 评价方法的检出限
22. 利用质量控制图对分析工作的质量进行评价,要求()
A. 所有样品测定值应在中心线附近上下警戒限之间
B. 所有样品测定值应在上下警戒限之外控制限之内
C. 标准物质或质量控制样品的测定值应在中心线附近上下警戒限之间
D. 标准物质或质量控制样品的测定值应在上下控制限之外

(三)是非题

23. 分析结果的精密度仅由随机误差决定而与系统误差无关。()
24. 准确度反映了分析方法或测定过程中系统误差的大小。()
25. 两组数据的平均值相同平均偏差相同,则表明两组数据的精密度没有差别。()
26. 测定结果的精密度越高则其准确度也越高。()
27. 测定过程中的系统误差符合正态分布规律。()



28. 有效数字是指测定过程中能够准确测到的所有数字。()
29. 加标回收试验的结果越高表明其方法准确度越高。()
30. 判断两组数据之间有无显著性差异可用 F 检验。()
31. 离群值的取舍应通过 Q 检验或 Grubbs 检验来决定。()
32. 比较两组数据的精密度是否有显著性差异可采用 F 检验。()

(四)名词解释题

33. random error; systematic error; accuracy; precision; reference material; limit of detection; sensitivity; vacuity experiment; suspect value

(五)简答题

34. 准确度与精密度有什么区别和联系?
35. 样本精密度的统计量有哪些?为什么用标准偏差比用平均偏差能更好地表示一组数据的离散程度?
36. 在对有限的实验数据进行统计处理时,如何正确选择置信水平?
37. 某学生用分光光度法测定药物中主成分含量时,称取该药品 0.0324 g,最后计算出其主成分含量为 98.56%,此结果是否合理?为什么?
38. 双侧检验与单侧检验有何区别?各在什么情况下应用?
39. 标准物质在分析测量中有何作用?
40. 如何利用质量控制图来控制分析工作的质量?
41. 实验室内的质量评价主要包括哪些内容?
42. 写出下列英文、中文全称或缩写:质量控制、准确度、精密度、检出限、灵敏度、RSD、SD、CRM

(六)计算题

43. 测定某铁矿石中铁的含量,五次平行测定结果为 25.22%, 25.20%, 25.24%, 25.25%, 25.18%, 计算其平均值,平均偏差,相对平均偏差,标准偏差,相对标准偏差和平均值的标准偏差。
44. 标定浓度约为 0.1 mol/L 的 NaOH,欲消耗 NaOH 溶液 20 ml 左右,应称取基准物质 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 多少克?其称量的相对误差能否小于 0.1%?若达不到要求,如何解决?若改用邻苯二甲酸氢钾为基准物,结果怎样?
45. 甲乙两人同时测定一标样(39.19%),甲的测定结果为(%):39.12, 39.15, 39.18;乙的测定结果为(%):39.19, 39.24, 39.28。试比较甲乙两人测定结果的准确度和精密度。
46. 已知某样品的含量为 0.105%,用仪器分析的测定结果为 0.109% 标准偏差为 0.008%,
(1)若此结果为 4 次测定结果的平均值,置信度为 95% 时,此方法是否有系统误差?
(2)若此结果为 20 次以上测定的平均值,是否有系统误差存在?
47. 采用同一方法测定不同试样中铁的含量,得到如下结果,计算方法总的标准偏差。
(1)11.25, 11.30, 11.31, 11.31;
(2)14.26, 14.27, 14.30, 14.32;
(3)18.72, 18.65, 18.60;
(4)16.50, 16.45, 16.42。
48. 测定尿中 δ -氨基乙酰丙酸 6 次,得到以下数据(mg/L):5.12, 6.82, 6.12, 6.32, 6.22, 6.02。
问 5.12 是否应该舍弃?
49. 某人分析一份血铅试样,得到以下数据,6 次的平均值为 16.72($\mu\text{g}/100\text{g}$),标准偏差为 0.08($\mu\text{g}/100\text{g}$),其真值为 16.62($\mu\text{g}/100\text{g}$),这些结果在 95% 置信水平是否有显著性差异?