

全国中等卫生学校教材

# 卫生理化检验技术

(供检验士专业用)

刘世海 主 编

夏元洵 主 审

## 编写说明

本书是根据卫生部于1983年11月召开的“全国中等卫生学校教材编审工作会议”精神编写的。编写中既考虑到学科的实用性与先进性，又注意了学生的基础知识水平和培养目标，参照我国现行的规范方法选编内容，力求在叙述上深入浅出、技术操作上循序渐进，注意培养和提高学生分析问题、解决问题的能力。

本教材仅供检验士专业使用。全书共分六章。第一章绪论中重点讲述了卫生理化检验常用的检验方法，结合专业对基础理论和基本技术作了必要的复习和联系，扼要介绍了检验质量的控制方法。第三、四、五章按环境因素不同，分别讲述水质、食品、大气与车间空气的检验；但限于篇幅，一些共有的重点内容分散编入各章中，以期在各章间做到互为补充。第二章样品的处理方法，仅就某些复杂样品的分离处理从原理和基本操作技术上作了重点介绍。第六章对几种有关近代仪器分析方法作了比较系统地叙述。

本教材中几个具体问题的说明：

(1) 试剂 本书所用化学试剂除有说明者外，一般均指分析纯。气相色谱法和原子吸收分光光度法等，根据实验要求另作明确规定。

试剂溶液配制方法在正文中未叙述的，均列入附录中。

(2) 蒸馏水 凡配制试剂和分析操作中所用的水，除特别说明者外均为普通蒸馏水。当对用水有特殊要求时，均在各有关项目中具体介绍这些特殊纯度水的制备方法。

(3) 准确吸取 系指准确度达到0.01毫升。

(4) 准确称取 系指称量的准确度达到0.1毫克。

参加本教材编写的有福建卫生学校庄芳丽，大连铁路卫生学校任相山，湖南省卫生职工医学院葛华权，大连市卫生学校刘世海、廖坚苹；甘肃省教育学院寇宗燕参加了第二章初稿的改写。第四章除有机氯农药残留量、有机磷农药残留量及酱油等内容由廖坚苹编写外，其余由庄芳丽编写。全书最后由刘世海统一修订定稿，大连医学院院长夏元洵教授审定。

编写过程中得到许多学校提供的宝贵意见和热情支持。还承广西卫生职工医学院马秘复，甘肃省教育学院寇宗燕，江西省卫生学校李邦武，湖南省郴州地区卫生学校关章顺，山西省晋中地区卫生学校邵靖芳，上海市卫生职工学院方玉兰，大连市卫生学校王玉珠、邱洪久等同志参加初稿讨论和定稿会；邵盛斌、陈嘉冰等同志协助绘制部分插图。在此一并表示衷心感谢。

由于我们的业务水平和编写经验有限，书中可能存在错误和缺点，殷切希望读者和广大师生批评指正。

刘世海 1986年元月

# 目 录

第一章 绪论	1
第一节 卫生理化检验的意义与内容	1
第二节 常用检验方法概述	1
一、感官检查法	1
二、物理检查法	2
三、化学分析法	2
四、物理化学分析法	4
第三节 检验结果的表示方法	10
第四节 检验质量控制	11
一、分析方法的准确度和精密性	11
二、实验室内部检验质量控制	13
三、实验室间检验质量控制	20
第二章 样品的处理方法	21
第一节 有机质分解法	21
一、干法分解	21
二、湿法分解	22
第二节 溶剂提取法	25
一、浸渍法	25
二、萃取法	26
第三节 挥发分离法	29
一、气化法	29
二、蒸发法	30
三、蒸馏法	30
四、升华法	33
第四节 其他处理法	33
一、沉淀法	33
二、透析法	34
三、离子交换法	34
第三章 水质检验	35
第一节 水样的采集与保存	35
一、水样的采集	35
二、水样的保存	38
第二节 物理性状	39
一、温度	39
二、臭与味	39
三、色度	40

四、浑浊度 .....	41
五、电导率 .....	44
第三节 化学指标 .....	46
一、pH值 .....	46
二、氨氮 .....	51
三、亚硝酸盐氮 .....	54
四、硝酸盐氮 .....	56
五、总硬度 .....	62
六、氯化物 .....	66
七、耗氧量 .....	70
八、溶解氧 .....	74
九、挥发酚类 .....	78
十、阴离子合成洗涤剂 .....	84
第四节 毒理学指标 .....	86
一、六价铬 .....	86
二、砷 .....	89
三、氰化物 .....	93
四、氟化物 .....	99
第四章 食品检验 .....	107
第一节 食品样品的采集、制备与保存 .....	107
一、样品采集 .....	107
二、平均样品的制备 .....	109
三、样品保存 .....	109
第二节 食品的比重与一般成分 .....	110
一、比重 .....	110
二、水分 .....	113
三、灰分 .....	117
四、脂肪 .....	119
五、蛋白质 .....	120
六、糖类 .....	125
七、抗坏血酸 .....	134
第三节 食品添加剂 .....	139
一、糖精钠 .....	139
二、苯甲酸及其钠盐 .....	145
三、五种人工合成色素 .....	150
第四节 食品中有害物质 .....	154
一、有机氯农药残留量 .....	154
二、有机磷农药残留量 .....	160
三、黄曲霉毒素B <sub>1</sub> .....	166
四、砷、汞与氰化物、磷化锌的快速定性 .....	172
第五节 几种食品 .....	180

一、鲜乳 .....	180
二、酒类 .....	185
三、酱油 .....	192
<b>第五章 大气与车间空气检验</b> .....	<b>193</b>
<b>第一节 空气样品的采集</b> .....	<b>199</b>
一、有害物质存在状态 .....	199
二、采集方法 .....	200
三、采样仪器 .....	203
四、专用采样器 .....	210
五、最适采气量 .....	210
六、采样原则与注意事项 .....	211
七、采样体积及浓度表示方法换算 .....	212
<b>第二节 有害物质</b> .....	<b>213</b>
一、铅 .....	213
二、汞 .....	220
三、锰 .....	226
四、苯、甲苯、二甲苯 .....	229
五、二氧化硫 .....	235
六、氮氧化物 .....	238
<b>第三节 生产性粉尘</b> .....	<b>241</b>
一、粉尘浓度 .....	241
二、粉尘分散度 .....	242
三、粉尘中游离二氧化硅 .....	244
<b>第四节 大气飘尘与灰尘自然沉降量</b> .....	<b>247</b>
一、飘尘 .....	247
二、灰尘自然沉降量 .....	248
<b>第六章 仪器分析法</b> .....	<b>251</b>
<b>第一节 电导法</b> .....	<b>251</b>
一、概述 .....	251
二、溶液电导的测定 .....	251
三、电导法的应用 .....	253
<b>第二节 电位法和离子选择性电极</b> .....	<b>254</b>
一、概述 .....	254
二、参比电极 .....	255
三、离子选择性电极 .....	256
四、直接电位法的测定方法 .....	263
五、电位滴定法 .....	265
<b>第三节 原子吸收分光光度法</b> .....	<b>269</b>
一、概述 .....	269
二、基本原理 .....	269

三、仪器装置 .....	271
四、定量分析方法 .....	275
五、干扰及其排除 .....	277
第四节 气相色谱法 .....	278
一、概述 .....	278
二、气相色谱仪的一般流程 .....	279
三、色谱流出曲线及有关术语 .....	280
四、色谱柱 .....	282
五、检测器 .....	286
六、定性、定量方法 .....	293
第五节 反向溶出伏安法 .....	296
一、概述 .....	296
二、极谱分析的基本原理 .....	296
三、反向溶出伏安法 .....	300
附 录 .....	302
一、化学式量表 .....	302
二、化学试剂的规格 .....	304
三、酸溶液的配制 .....	304
四、碱溶液的配制 .....	305
五、滴定分析常用的基准物质前处理 .....	305
六、标准溶液配制及标定 .....	306
七、常用指示剂的配制(一) .....	309
八、常用指示剂的配制(二) .....	310
九、常用洗液的配制和使用方法 .....	311
主要教学参考书 .....	312
《卫生理化检验技术》教学大纲 .....	314

# 第一章 绪 论

## 第一节 卫生理化检验的意义与内容

卫生理化检验技术是检验士专业的一门专业课。它是运用物理学、化学及物理化学的方法，为研究外界环境因素与人体健康关系以及进行卫生管理和环境保护，提供可靠依据的必要手段。通过卫生理化检验，可阐明外环境各种理化因素对人体健康影响的程度，并为制订卫生标准和采取各种卫生措施提供科学依据；还可用检验结果评价卫生措施的效果和判断这些因素与卫生标准的符合程度等。因此，卫生理化检验是卫生学科的主要研究方法之一，是开展卫生工作和环境保护工作的一项极为重要的手段，是整个卫生检验工作的一个重要方面。

卫生理化检验技术与卫生学科及物理学、化学等基础学科均有极密切关系。检验工作者除了应当具备这些基础科学的基本理论和技术外，还应了解检验结果的卫生学意义，从而使卫生理化检验与卫生学理论及卫生工作等紧密结合，并不断发展。

卫生理化检验工作是一项政策性很强、既复杂而又细致的工作。不论是在制订卫生标准的科学研究和进行卫生立法的工作中，还是在实施经常性环境监测、维护法律和卫生标准的过程中，检验工作者都必须以严肃认真的态度、严格的要求和严密的方法进行工作。由于检验过程的每一步骤都会影响结果的正确性，这就要求检验工作者应不断地学习和提高基础理论和基本知识，熟练掌握基本技术，控制检验的质量。

我国是个正在发展中的国家。随着社会主义现代化建设的飞速发展，新工业、新技术不断出现与应用，对环境的影响上还会产生很多新的问题；同时对外交流日益扩大，都给卫生理化检验工作提出更多更高的要求。各级卫生防疫和环境保护等机构及其研究部门的建设日臻完善，各级各类监测所站不断建立，也必然促进卫生理化检验工作的发展。因此，卫生理化检验工作者的任务艰巨，责任重大，岗位光荣。必须热爱专业，积极提高政治与业务素质，为实现社会主义四个现代化贡献力量。

根据检验专业的课程设置的课时安排情况以及实际卫生工作的需要，卫生理化检验技术课的内容按照外界环境因素的不同，包括水质的物理性状、化学指标与毒理学指标的检验，食品的一般成分、卫生指标和污染指标的检验，大气与车间空气的物理性状、有害物质和粉尘的检验，以及与检验工作密切相关的样品处理方法、仪器分析法等内容。

## 第二节 常用检验方法概述

在卫生理化检验工作中，由于检验的目的不同，被检物质的种类、性质各异，所用的方法是较多的。常用的方法有：感官检查法、物理检查法、化学分析法和物理化学分析法等。

### 一、感官检查法

感官检查法是依靠检验者的感觉器官，即视觉、嗅觉、味觉、触觉和听觉等来鉴定被检

物的外观、颜色、气味、滋味、弹性和声响等。可以初步鉴别被检物有无异常，并可为进一步应检验的其他项目提供线索。所以，这是检验工作者首先使用的检验方法。由于感官检查法简单易行，可在短时间内对大量样品作出判断，有时甚至是必不可少的检查方法，如判断食品是否腐败变质，食品感官性状是否良好，水体是否可饮等。

对于目前还没有足够灵敏的化学与物理化学方法能检测的某些变化，只能借助于感觉器官的灵敏性进行感官检查。由于每个人感觉阈的差异，所以，感官检查法的客观性差，一般只能粗略定量。

## 二、物理检查法

物理检查法是利用特定的物理仪器测定某些被检物质的物理性状，如温度、湿度、比重、熔点、气压、风速等；以及根据某些物质的光学性质来判断物质的纯度和浓度等，如用折光仪测定油脂的折光率，用旋光计测定糖的旋光度。

在物理检查项目中，有的是评价环境因素不可缺少的卫生指标，有的是检查纯度和浓度或换算结果时所不可缺少的计算依据，在检验工作中常单独或伴随采样或其他项目的测定时运用，所以，本法是检验工作者重要的基本技术。

## 三、化学分析法

化学分析法是卫生理化检验工作中应用较多的方法。根据检验目的和被检物质的化学特性，可进行定性或定量分析。

### (一)定性分析

定性分析的目的，在于检查某一或某些物质是否存在。它是根据被检物质的理化性质不同，常先经适当方法（如浸出、萃取、挥发等）将其从样品中分离出来；在一定条件下与一定试剂产生化学反应，根据反应所呈现的特殊颜色、气味或沉淀等来判断其存在与否。

在进行定性分析时，根据被检物的化学性质选用特效反应，即可省去多种离子共存时的分离手续。但多数情况下常需经适当分离手续。定性分析必须注意其反应条件，否则，分析结果就不会可靠。重要的反应条件有：溶液的酸碱性，溶液的温度，反应的离子浓度（注意方法的灵敏度即最低检出限量和最低检出浓度），干扰离子应分离或掩蔽。此外，在操作时要有空白试验（阴性对照）和对照试验（阳性对照）。

在卫生理化检验中，定性分析常应用于毒物分析，如根据食物中毒的初步判断来确定毒物是否存在。定性分析有时也用于某些组成不明的被检物，特别是对某一方法在应用时的干扰物不明，经定性分析后以便于定量分析时采取必要的分离掩蔽措施。

### (二)定量分析

定量分析的目的，在于检查某一物质在样品中的含量。可供定量分析的方法很多，可根据样品中被检物质含量的多少或卫生标准中要求的容许浓度，选用不同的定量方法。在化学分析法中有重量分析法与滴定分析法，均属于常量分析。

1. 重量分析法 重量分析法是将被测成分与样品中的其他成分分离，或使被测物质吸收、阻留在一定载体上转化为一定的称量形式，然后称量该成分的重量，计算出被测物质的含量。本法操作麻烦、费时，但准确度较高。

在卫生理化检验中，如水分、总固形物、溶解性固形物、灰分、硫酸盐、油脂含量、粉尘及游离二氧化硅含量等项目的测定仍采用重量法。由于红外线灯、热天平等仪器的使用，使重量分析操作向着快速和自动分析的方向发展。如水分快速测定仪就是将红外线灯和分析天平的联用。

根据所用处理方法不同，重量分析法可分为以下四种：

(1) 挥发法（气化法） 这是通过加热或其他方法，使样品中的被测成分或被测成分以外的其他成分挥发逸去，然后根据样品的减重，计算被测物质的含量。如水分、固形物、灰分等测定。

(2) 萃取法 这是利用有机溶剂将被测成分从样品中萃取出来，然后再将有机溶剂挥去，称量干燥萃取物的重量，计算出被测物质的含量。如食品中脂肪含量，废水中石油含量测定等。

(3) 沉淀法 这是在样品溶液中加入某种过量的沉淀剂，使被测成分形成难溶的化合物沉淀出来，经过过滤、洗涤、烘干等，根据沉淀物的重量，计算出被测物的含量。如用形成硫酸钡的方法测定样品中硫酸根的含量。

(4) 吸附阻留法 这是使被测物质被吸附或阻留在一定的滤料上，然后根据其增加的重量，计算出被测物的含量。如以滤膜法测定空气中粉尘的含量。

2. 滴定分析法 滴定分析法是将一种已知准确浓度的试剂溶液（标准溶液），由滴定管滴加到被测物质的溶液中（滴定），直到所加的试剂与被测物质按化学计量定量反应（等当点）为止，反应的终点可借指示剂的变色来观察（滴定终点），然后根据标准溶液的浓度和用量，计算被测物质的含量。

滴定分析通常用于常量组分，即被测组分的含量一般在1%以上。有时也可用于测定微量组分。滴定分析也比较准确，在较好的情况下，测定的相对误差不大于0.2%。在卫生理化检验中当前仍有不少项目采用滴定分析法。即便是在更多的测定项目逐渐被仪器分析方法所取代的情况下，滴定分析法也还是实验室重要的基础方法。

根据化学反应性质的不同，滴定分析可分为四类，在卫生理化检验中均有应用。

(1) 酸碱滴定法 这是以中和反应为基础的滴定分析法。可利用酸标准溶液测定碱溶液的浓度，或用碱标准溶液测定酸溶液的浓度。滴定终点借助于适当的酸碱指示剂或混合指示剂的颜色变化来确定。常用的标准溶液是强酸和强碱，如盐酸、硫酸、氢氧化钠等。

在卫生理化检验中，如水质的碱度，食醋的醋酸含量，食品的酸度、酸价、碳酸钠含量、二氧化碳含量等都直接使用酸碱滴定法。以凯氏定氮法测定蛋白质或铵盐的含量时也使用酸碱滴定法。

另外，以中性乙醇作溶剂的苯甲酸含量测定，是非水滴定在酸碱滴定法中的应用。

(2) 氧化还原滴定法 这是以氧化还原反应为基础的或以氧化剂或还原剂作标准溶液进行滴定的分析方法。由于使用不同的氧化剂或还原剂，可分为高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法、溴酸钾法、铈量法等。在卫生理化检验中应用很多，如以酸性高锰酸钾法或酸性重铬酸钾法测定水质的耗氧量，以碘量法测定溶解氧、余氯等。还可用于测定具有氧化性和还原性物质的其他方法，如以2,6-二氯酚靛酚滴定法测定抗坏血酸。还可用于测定能与氧化剂、还原剂形成沉淀的物质以及糖类、酚类、烯类等有机化合物，如以铁氰化钾或斐林试剂测定

糖的含量，以溴酸钾法测定酚类或标定苯酚标准液。

在应用氧化还原法时，应从基础理论上弄清楚反应实质、反应过程、反应条件及氧化还原反应中物质的当量等。其一，电子不能游离存在，是在相互反应中表现出得失，而得失电子数是相等的。其二，在氧化还原反应中，电子得失是逐步进行的，需要一定的时间、一定的条件才能完成。即应特别注意反应物浓度、反应时的酸度、温度、时间以及催化剂、加指示剂的时机等问题。当测定方法固定后就必须严格控制反应的条件，否则，重现性很差。

在氧化还原法的滴定程序上，除直接滴定法以外，有些不适于直接滴定的物质，常采用间接滴定法，如剩余量回滴法（返滴定法）和置换滴定法。

(3) 沉淀滴定法 这是以沉淀反应为基础的滴定分析法。有银盐法、汞盐法等。常应用以铬酸钾为指示剂的银盐法（摩尔法）测定水中氯化物或食品中食盐的含量。

摩尔法在操作上应注意：①反应溶液应为中性或弱碱性，并不可在氨碱性溶液中测定；②根据溶度积原理，指示剂的用量要适当；③并应作空白试验对照以判断终点；④注意防止沉淀的吸附等。

(4) 络合滴定法 这是以络合反应为基础的滴定分析法。在卫生理化检验中主要是应用氨羧络合滴定中的乙二胺四乙酸二钠（EDTA-2Na）直接滴定法测定水质的总硬度，或应用于钙、镁含量的测定。它是利用金属离子与EDTA定量的形成金属络合物的性质，在适当的pH范围内，以EDTA溶液直接滴定，借助于金属指示剂与金属离子所形成的络合物稳定性较小的性质，在达到等当点时，EDTA自指示剂络合物中夺取金属离子，而使溶液呈现出游离指示剂的颜色指示滴定终点的方法。在操作中应注意，①控制溶液酸度；②防止金属指示剂的封闭和氧化，如适当的调节溶液温度，加入强的络合剂将干扰离子掩蔽以消除封闭，加入还原剂以防止氧化；③掌握好滴定速度等。

在络合滴定法中，采用不同的滴定方式，如返滴定法、置换滴定法和间接滴定法等，还可以扩大络合滴定的应用范围。

络合反应在检验工作中，还广泛应用于其他方面，例如许多显色剂、萃取剂、沉淀剂和掩蔽剂等是络合剂，因此，络合反应的有关理论与实践是卫生理化检验的重要基础知识。

#### 四、物理化学分析法

物理化学分析法是利用被测物质或化学反应物所具有的物理或物理化学特性，如光学性质、电化学性质和其他性质，应用仪器测量而求出被测物质含量的方法，也称作仪器分析。具有操作简便、快速、灵敏度高等特点。适于微量或超微量分析，应用范围很广。现将常用的物理化学分析方法简述如下：

##### （一）光化学法

1. 比色分析法 比色分析法是根据比较标准溶液和被测未知溶液（或色斑）颜色的深浅或测定某种光线被溶液吸收后透过光的强度，来确定被测物质含量或浓度的方法。是目前理化检验中应用最广的分析方法之一。本法的基础理论是朗伯-比尔定律，即显色溶液的吸光度与溶液浓度和液层厚度的乘积成正比（ $A = KCL$ ）。

常用的比色法有目视比色法和光电比色法两类。

(1) 目视比色法 即用眼睛观察，比较被测溶液与标准溶液颜色或色斑深浅以确定物质

含量的方法。有标准系列法、斑点比色法、滴定比色法等，以标准系列法最常用。眼睛对颜色的深浅，特别是对有色溶液色调的辨别能力是很灵敏的，尤其对红色和蓝色，但对黄色的辨别能力较差。

本法的优点是：不需特殊仪器，操作简便，适于大批试样分析，若液层较厚则适用于稀溶液中微量物质测定，有时比色反应不符合比尔定律仍可应用，故可用自然光作光源。其缺点是：显色溶液一般不大稳定，常需临时配制一套标准色列；因眼睛的分辨力不同，有主观误差，相对误差约为5~10%。

(2) 光电比色法 是利用光电比色计测量通过有色溶液后透过光的强度，求得物质含量的方法。可避免视觉误差，提高灵敏度。其测定方法有：

1) 标准溶液比色法 分别测出未知溶液(浓度为 $C_X$ )和标准溶液(浓度为 $C_S$ )的吸光度为 $A_X$ 和 $A_S$ 。根据朗伯-比尔定律，若测定时所用的比色杯规格完全相同，则吸光度 $A$ 与浓度 $C$ 成正比。

$$A_S = KLC_S, \quad A_X = KLC_X$$
$$\frac{A_X}{A_S} = \frac{C_X}{C_S} \quad C_X = \frac{C_S}{A_S} \cdot A_X$$

根据上式，当测得标准溶液的吸光度和未知溶液的吸光度，即可计算出未知溶液的浓度。

本法在操作上简单，但是有些过失或误差不易被发现。

2) 标准曲线法 是经常采用的方法，即制备一系列不同浓度的标准溶液，经显色后，由稀至浓分别测定其吸光度，然后在坐标纸上以浓度为横座标，以吸光度为纵座标，绘制标准曲线。在分析某一同未知样品时，只要与绘制标准曲线时的条件一致，测得其吸光度后，即可从标准曲线上查得未知样品的浓度。

实际工作中，在一定实验条件下常遇到标准曲线发生弯曲，即偏离吸收定律的情况。因此，在实际工作中必须了解该方法的吸收定律应用范围，否则，不是无法测定，就是测定误差很大。引起光的吸收定律偏差的原因是多方面的。比如有：由于入射光不是单色光而引起的偏差，光电比色计应用的是一定波长范围的复合光，往往使曲线上部发生弯曲。由于化学变化引起的偏差，在进行显色反应时，有时因形成不同的络合物、缔合、电离、互变异构等现象的存在，都会引起有色物浓度的变化，从而使曲线弯曲。再由于介质的不均匀性引起的偏差，当有色溶液由于被测离子浓度的增加，出现乳浊液或悬浊液，入射光散射使透光度减少；当悬浊粒子下沉时，又会使透光度增加。另外，还可由于显色剂的纯度、干扰离子的存在等引起。以上各种原因应在实际工作中，根据具体情况具体分析而加以克服。

2. 分光光度法 这是用分光光度计测定物质浓度的方法。是在比色分析的基础上发展起来的，它们的理论基础是相同的。分光光度计利用的光谱范围不局限于光电比色计的可见光区域，如751型分光光度计的可测波长范围是200~1000纳米，可应用于紫外区、可见光区和近红外光区，这就扩大了应用范围。根据所利用的波长范围，分光光度计除一般的可见光区的分光光度计(如72型波长范围为420~700纳米，721型波长范围是360~800纳米)，还有紫外分光光度计和红外分光光度计。

分光光度计比光电比色计精密得多，它以棱镜与狭缝或衍散光栅作为单色光器，代替比色计中的滤光片，得到的单色光较纯，其波长范围为几个纳米或更窄。因此，分光光度法可

以利用吸收曲线上最适合的波长进行测定。并用带放大线路的光电管或光电倍增管作为接受器。所以，分光光度法的选择性、灵敏度与准确度都比光电比色法高得多。

分光光度法除了利用某种单色光分别透过标准溶液与被测溶液比较其吸光度，可作定量分析外，还可根据各种物质特有的吸收光谱，作为分子（特别是复杂分子）的结构分析。

3. 原子吸收分光光度法 亦称原子吸收光谱法。这是基于从光源辐射出待测元素的特征光波，通过样品的蒸气时，被蒸气中待测元素的基态原子所吸收，由辐射光波强度减弱的程度，求得样品中待测元素含量的方法。这种方法能测定几乎全部金属元素和一些非金属元素。许多元素的测定灵敏度很高，干扰较少或易于克服，而且具有选择性强和速度快等特点。当前在卫生与环境保护工作中铅、铜、锌、镉、锰、铁和砷等测定大多采用原子吸收分光光度法。由于金属汞的特性则采用冷原子吸收分光光度法。

4. 荧光分析法 本法是测定物质被紫外光照射时所发射的荧光强度，以确定物质浓度的方法。使用的仪器叫荧光计。荧光分析与比色分析法相似，但不是测定透射光的强度，而是测定激发后产生的荧光强度。

在溶液浓度低，紫外光源强度不变和溶液厚度一定的条件下，荧光的强度与溶液的浓度成正比。所以，只要测出样品溶液和标准溶液的荧光强度，就可按正比例关系计算出样品溶液的浓度。

$$C_x : C_s = IF_x : IF_s$$

$$C_x = \frac{IF_x}{IF_s} \cdot C_s$$

式中  $C_x$ ——样品溶液浓度；

$C_s$ ——标准溶液浓度；

$IF_x$ ——样品溶液的荧光强度；

$IF_s$ ——标准溶液的荧光强度。

测定时，被测物质与标准物质的浓度不宜相差过大，一般以不超过4倍为宜。

荧光分析法的灵敏度高，可以测定1毫升中含 $10^{-9}$ 克的物质，但由于干扰物质太多，处理时带来很多麻烦，故在使用时受到很大限制。常用于测定苯并(a)芘、石油、维生素A、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、C等及某些可以与有机试剂作用，产生荧光的金属离子如铝、铍、硼、铅等。

5. 比浊分析法 当光线通过混悬液后其强度降低，其中一部分被混悬质点散射、一部分被质点选择地吸收，一部分透过溶液。因此，可利用透射光的强度与入射光强度的比值来测定浑浊物的含量（即透射比浊法）。也可用散射光的强度与入射光强度的比值测定浑浊物的含量（即散射比浊法）。

比浊法只适用于浑浊物浓度很低的情况。灵敏度低于比色法，当没有适当的显色反应时可采用此法。测定时多采用标准系列法，也可用光电比色计测量透光度来定量，但实际应用较少。

水质的浑浊度测定即用标准系列比浊法作为方法之一。

## (二) 电化学法

1. 电导分析法 电导分析法是以测定电解质溶液的电导为基础的分析方法。如在水质检验中以电导仪或电导率仪测定水质的电导率，以估算溶解性固体的含量。在实验室常用以测

定蒸馏水或去离子水的纯度。还可用于各类化学反应的电导滴定，即根据逐步滴加标准溶液时溶液电导率的变化，求得滴定终点的方法。

2. 电位分析法 在待测溶液中插入指示电极和一电位不变的参比电极（如饱和甘汞电极）组成化学电池，根据能斯特（Nernst）方程式，通过测量指示电极的电动势（电位），以求得某物质的活度或浓度的方法。从应用上可分为直接电位法和电位滴定法两类。

直接电位法是根据电池的电动势与有关离子活度（或浓度）之间的函数关系，可直接测出有关离子浓度的方法。如最早应用的以玻璃电极测定溶液的pH值。目前已制成并能使用的离子选择电极约有30种，在卫生、环境保护等工作中广泛使用。对样品中某些难以测定的离子常用离子选择电极法，方法简便、快速、灵敏。如用氟离子选择电极测定氟化物含量。

电位滴定法是利用电位法在滴定过程中以电极电位的突跃确定滴定终点，以求得被测离子含量的方法。可用于各类化学反应的滴定分析；比一般滴定分析法更为准确，可用于滴定终点不易判断的有色溶液及无适当指示剂的溶液滴定。在卫生检验中常用来测定污水及食品的酸度、碱度、氯化物等。

电位滴定法测定的准确性比直接电位法高。

3. 极谱分析法 极谱分析是一种在特殊条件下进行的电解分析。即根据溶液中被测物质在滴汞电极或其他电极上进行电解时，所得的电流-电压曲线（极化曲线或极谱）来同时定性、定量的分析方法。进行极谱分析的仪器叫极谱仪。常用于微量物质的测定。

除少数元素不起电极反应外，大多数元素均可由极谱法来测定。最常用于极谱分析的元素，多集中在长周期表之中部偏右的一区，其中包括具有卫生学意义的铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉、锡、铅、砷、铋和铊等。在有机分析上，凡能在电极上进行氧化还原反应的有机物，都有可能用极谱法测定。能被还原的物质有：①硝基、亚硝基、偶氮、偶氮羟基化合物；②醛、酮、醌类化合物；③不饱和化合物（共轭双键）；④卤化物；⑤其他如含氧或氮的杂环化合物、过氧化物、硫化物、砷化物等。能被氧化的物质有：①氢醌及其有关化合物；②抗坏血酸等有机酸；③含硫化合物。

在卫生理化检验工作中，镉、铅、666中丙体定量、抗坏血酸、糖精含量测定均有应用。

反向溶出伏安法（又称阳极溶出法）是一种新的极谱分析法。此法是使被测定的物质，在适当的条件下电解一定的时间，然后改变电极的电势，即将电压从负往正的方向扫描，使富集在微电极上的物质重新溶出，根据电解溶出过程中所得到的极化曲线进行定性、定量分析。是恒电势电解和伏安法的结合。反向溶出伏安法的灵敏度极高，一般可达 $10^{-8} \sim 10^{-9}$  mol/L，若结合用示液极谱法记录，可以测定超纯物质中含量低至 $10^{-6}$ %数量级的铜、铅、镉、铟、铊、铋等痕量金属元素，也广泛应用于水质、食品和生物样品中上述金属的测定。若结合一些新方法，如用两个工作电极互相抵消残余电流的差分法以及脉冲极谱法进行反向溶出，灵敏度可达 $10^{-11}$  mol/L。反向溶出伏安法也可用于测定微量阴离子，如测定溶液中痕量硫离子。

### （三）层析法

层析法又称色谱法、色层法或层离法。是一种分离技术，也是一种物理及物理化学的分离分析方法。在检验工作中虽已发展了许多准确而灵敏的测定方法，但是在分析混合物时，常会遇到分离的困难，而层析法比结晶、蒸馏、沉淀、萃取等分离方法优越，它不仅用于分

离有色物质，而更多的用于分离无色物质，而且分离效果高，操作不太麻烦。

层析法的分离原理是利用混合物中各组分在不同的两相中溶解、吸附与亲和等作用的差异，使混合物的各组分达到分离。

分离后的有色物质，可以直接用一定的方法进行定性、定量，如以纸层析法、柱层析法或薄层层析法分离分析色素等。有的还可以经显色或通过一定的处理（如检测器）转换为一定显示信号进行定性、定量。

层析法有多种类型。按两相所处状态可分为：液相层析（包括液固层析与液液层析）、气相层析（包括气固层析与气液层析）。按层析过程的物理化学原理不同，可分为：吸附层析、分配层析、离子交换层析、凝胶层析与络合层析等。若按层析方式不同可分为：柱层析、纸层析与薄层层析等。现仅按层析方式不同，简述如下：

1. 柱层析法 古典的柱层析以及气相层析、液相层析的层析柱，实际上均属柱层析法。

柱层析法是将固定相装于柱内，使样品随流动相沿一个方向移动而达到分离，是一种分离结构相似物质的简单而有效的方法。在检验工作中是进行样品处理的较好方法。根据其原理和方法的差别，可分为液固吸附柱层析法、液液分配柱层析法、气固吸附柱层析法和气液分配柱层析法。经层析柱分离的被测物质，可用其他方法进行定性和定量，或在液相色谱仪和气相色谱仪中，选用不同的检测器自动进行测定。

(1) 液固或气固吸附柱层析法 所谓吸附是溶质或气态物质在液-固或气-固两相的界面上集中浓缩的现象，它发生在固体表面上。吸附剂是一些具有表面活性的多孔性物质，如分子筛、硅胶、氧化铝、活性炭和多孔聚合物等，皆具有吸附性能。如将一种吸附剂装入一根玻璃管柱中，将含有数种溶质的溶液或混合气体（蒸气）随载气通过吸附剂，由于各种溶质或气体被吸附剂吸附的强弱不同，并借助于流动相的推动，使各种溶质或混合气体达到分离。

设溶液或混合气体中有A+B+C三种物质，而它被吸附的强弱是A>B>C。在层析中随着流动相通过时，便发生吸附→解吸附→再吸附→再解吸的连续过程，最后以C，B，A的顺序逐个流出层析柱，并可一一进行定性、定量测定。

(2) 液液或气液分配柱层析法 液液层析是根据物质在两种不相混溶（或部分混溶）的溶剂间溶解度的不同，而有不同分配来实现分离的方法。气液层析柱则根据气态物质在载气和溶剂间的不同分配来实现分离的方法。它们是以一种本身不起分离作用和没有吸附能力的粒状固体作为支持剂（担体），在这种担体表面涂有一层选定的液体（固定液）作为固定相。另外，用一种与固定相不相混合的液体或载气（惰性气体）作为流动相进行洗脱。在洗脱过程中，流动相与固定相不断发生接触，由于样品中各组分在两相之间的溶解度不同，造成移动速度的差异。难溶于固定相的物质移动较快，反之则较慢，在柱中经过多次重分配而使混合物物质相互分离。

各组分在两相中的分配比例，以分配系数（K）表示，其定义如下

$$K = \frac{\text{物质在固定相液体中的浓度}}{\text{物质在流动相中的浓度}}$$

由上式看出，K值小说明物质较易溶于流动相，则先流出柱外；K值大说明物质较易溶于固定相，较不易被流动相移动，而后流出柱外。

2. 纸层析法 纸层析法是以滤纸作为固定相的层析法。即用滤纸作为液体的担体(载体),点样后,用流动相展开,以达到分离鉴定的目的。分离原理属于分配层析。固定相一般为纸纤维上吸附的水分,流动相为不与水相溶的有机溶剂。但在应用中也常用和水相混合的流动相,因为滤纸纤维素所吸附的水有部分和纤维素结合成复合物,所以这一部分水和与水相混溶的溶剂,仍能形成类似不相混合的两相。

纸层析法的一般操作 取层析滤纸一条,在纸条一端的接近处,点加一定量欲分离的试液(或同时伴以对照物),干后,悬挂在一个盛有溶剂(流动相、展开剂)的密闭层析筒内,使溶剂从试液斑点一端,通过毛细管作用向上扩展(上行法)或向下扩展(下行法)等。此时,点在纸条一端试液中的各种物质,随着溶剂向前移动,即在两相间进行分配,经过一定时间后(如溶剂前移10厘米),取出纸条,划出溶剂前沿线,使干,如果欲分离的物质是有色的(如食品色素)在纸上可看出各组分的色斑;如为无色物质,可用其他物理或化学方法使其显出色斑。

因此,纸层析可以看作是溶质在固定相和流动相之间连续萃取的过程,根据溶质在两相间分配系数的不同,而达到分离的目的。

样品经层析后,常用比移值(Rf值)来表示各组分在层析谱中的位置。

$$\text{比移值} = \frac{\text{原点至上升斑点中心的距离}}{\text{原点至溶剂前沿的距离}}$$

Rf值与被分离物质的性质(分配系数)间存在一定关系,故在一定条件下为一常数,其值是在0~1之间。若化合物的Rf=0,表示它在纸上不随溶剂的扩展而移动,仍留在原点位置。若Rf=1,表示溶质不进入固定相,即分配系数K=0。Rf值越小,K值越大。因此,Rf值决定于被分离物质在两相间的分配系数。

3. 薄层层析法 本法是在纸层析基础上发展起来的。通常是将适当粒度的吸附剂粉末(如一定型号的硅胶、活性氧化铝、聚酰胺或纤维素等)涂敷在平板玻璃、涤纶板或塑料板上,或用低温烧结成的玻璃板,成为均匀薄膜作为固定相。以纸层析类似的操作方法进行物质的分离和鉴定。本法是层析法应用最普遍的方法之一。在卫生理化检验工作中常用来分离鉴定有机磷、有机氯农药、黄曲霉毒素、色素等项目。薄层层析法具有样品用量少、设备简单、分离速度快(一般只需十几至几十分钟),斑点集中,灵敏度高(通常几至几十微克的物质即可检出),显色方便,可直接喷洒腐蚀性显色剂,也可在高温下显色等特点。其分离机理有吸附,分配,离子交换等。

在点样时,可用直接点样法,亦可用滤纸移样法。

定性方法 薄层层析和纸层析一样,经常采用标准对照物和样品一起在同一条件下展开,经显色后,以相对比移值(Rs值)定性。这样可以解决层析过程中,由于种种条件不易控制,Rf值重现性差的问题。显然,若能很好地控制层析条件,即可与文献记载的Rf值比较定性。

$$\begin{aligned} \text{相对比移值}(R_s\text{值}) &= \frac{\text{样品的}R_f\text{值}}{\text{对照物的}R_f\text{值}} \\ &= \frac{\text{原点至样品斑点的距离}}{\text{原点至对照物斑点的距离}} \end{aligned}$$

**定量方法** 薄层层析和纸层析基本相同,有以下几种方法:

(1) **直接比色法** 使用层析扫描仪、光密度计等直接测定滤纸或薄层上色斑颜色的密度,划出曲线,由曲线的面积求出含量。本法不必从色斑上提取出待测物质,定量准确,是较理想的方法。

(2) **洗脱法** 将斑点剥离或剪下,再用适当的溶剂浸泡,溶解洗脱后,用比色法或分光光度法测定其含量。操作比较复杂,但准确度较高。

(3) **目视比较法** 将不同量的标准品作成系列,与样品一起均点在同一纸上或板上,经展开显色后,以目视比较样品中被测组分的斑点和标准系列的斑点面积的大小和颜色的深浅,求出被测组分含量的近似值,只能供半定量用。但操作简便快速,适合于限量检验。

(4) **面积法** 这是根据在一定范围内,被测物质重量的对数值( $\lg W$ )与斑点面积的平方根( $\sqrt{A}$ )成正比的关系,由测量斑点面积,求得被测物质重量的方法。即以透明纸覆盖在样品和各标准品的斑点上描出其轮廓,测出其面积。再以各标准品斑点所含纯品重量的对数值与其面积的平方根作图。根据样品斑点的面积,从图中即可查出含量。

### 第三节 检验结果的表示方法

在卫生理化检验中,对于一些通用的物理指标,均按统一规定的国际单位制的单位名称表示。如温度(摄氏度,℃),气压(帕,Pa),风速(米/秒,m/s),电导率(西/厘米,S/cm)。其他一些指标则按其特定的要求表示,如pH值(数字),比重(数字),比移值(数字)。

对于水质、食品、空气及生物材料等,由于样品状态、检验项目与要求各异,检验结果的表示方法则各有不同。

(1) **水质检验结果** 毒理学指标和绝大部分化学指标都以毫克/升表示,即每升水中含某物质的毫克数。一些项目如酸度、碱度用毫克当量/升表示。一些物理指标则按其特定的单位表示,如色度(度),浑浊度(度),臭和味(性质与强度)等。

(2) **食品检验结果** 大多数项目是以不同的浓度单位表示,有以下几种:

1) **百分含量(%)** 每百克(或每百毫升)样品中含被测物质的克数或毫克数。如蛋白质、脂肪、糖、水分等以克/100克表示,挥发性盐基氮则以毫克/100克表示。液体食品则以100毫升内含量表示,如酱油中的食盐(以NaCl计每100毫升中不得低于15克。又如以谷类为原料的酒中甲醇含量100毫升中不得超过0.04克)。

2) **千分含量(‰)** 每公斤(或每升)样品中含被测物质的克数。大多数卫生指标,如食品添加剂均以此表示,如糖精钠最大使用量为0.15克/公斤,苋菜红的最大使用量为0.05克/公斤。

3) **百万分含量(ppm)** 每公斤(或每升)样品中含被测物质的毫克数。有害金属等如铅、汞、铜、锡、锌和砷等均以此表示。如酒中铅含量(以Pb计)每升中不得超过1毫克,冷饮食品中砷含量(以As计)每公斤中不得超过0.5毫克。

4) **十亿分含量(ppb)** 每公斤(或每升)样品中含被测物质的微克数。如花生及其制品中黄曲霉毒素B<sub>1</sub>含量每公斤中不得超过20微克。

(3) **大气与车间空气检验结果** 大多数有害物质都以毫克/米<sup>3</sup>表示,即标准状态下每立

方米空气中含被测物质的毫克数。有的项目则有其特定的表示法，如大气灰尘自然沉降量以吨/平方公里/月表示；粉尘分散度以%表示；粉尘中游离二氧化硅含量则以重量百分比表示。

(4) 生物材料检验结果 有害物质均以浓度单位表示，因样品不同而各有规定。如尿为毫克/升或毫克/24小时；血为毫克/100毫升或毫克/100克；毛发、指甲等为微克/克；粪便为克/100克等。

## 第四节 检验质量控制

实验室检验质量的关键是保证测定数据的准确可靠。为此，实验室应安排有丰富经验的专业技术人员管理实验室；检验人员应经过良好训练，有足够的专业理论知识，掌握所用分析方法的原理，操作正确、熟练，使用校正过的衡量仪器，并经常保养、维修和使用足够纯度的试剂等。但是，这些还不够，还需进行检验质量的控制。以质量控制监督实验室检验数据质量的作用，以便及时了解检验过程中所发生的变化，以及这些变化的发展趋势。从而提醒检验人员的警觉，及时分析原因，采取措施，以减少或消除检验过程中的误差来源；不断改进实验室工作，使所获得的检验数据建立在可靠的基础上，保证测定结果有一定的精密度和准确度，并达到要求的可信限内。同时，检验质量控制在提高检验人员业务水平等方面，也起着积极作用。

检验质量控制主要包括两方面内容：

(1) 实验室内检验质量控制 又称内部质量控制，是实验室检验人员对检验质量进行自我控制的过程。例如用自己配制的质量控制样品，通过检验并应用某种质量控制图，或其他方法来控制检验质量。主要反映的是检验质量的稳定性如何，以便及时发现并查找出现异常值的原因，随时采取相应的校正措施。

(2) 实验室间检验质量控制 又称外部质量控制。是指由外部的上级检验机构或检验中心，对实验室及其检验人员的检验质量，定期或不定期发送密码标准样品，进行考查的过程。通过外部质量控制，以确定实验室报出可接受的检验结果的能力，并协助判断一些实验室内部不易核对的系统误差来源，如试剂纯度、蒸馏水的质量等方面的问题。另外，还可检查实验室间数据的可比性。所以，外部质量控制也称为实验室间测定数据对比试验。

内部控制是保证各实验室提供准确可靠检验结果的必要基础，也是保证外部控制顺利进行的关键。

### 一、分析方法的准确度和精密度

#### (一) 误差和离差（偏差）

在任何一种实验工作中，无论所用仪器多么精密、方法多么完善、检验者多么细心，所得测试结果常不能完全一致，而有一定的误差或离差，即测定值和真实值之间或多或少存在着差别。误差产生于每一测定步骤以及许多有关因素，如仪器、试剂、方法本身、杂质干扰及操作技术等。

绝对误差 = 测得值 - 真实值

相对误差 =  $\frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}} \times 100\%$