

预防医学大专函授系列教材

卫生检验

陈昌杰 主编

天津医学院

中国预防医学科学院

审定



中国科学技术出版社

编写说明

本教材是预防医学大专函授系列教材之一。主要内容是劳动卫生、环境卫生、食品卫生中的卫生理化检验方法。

本教材由中国预防医学科学院所属有关研究所的专业研究人员编写：高鹤娟、鄂学礼编写第一篇，杭世平编写第二篇，陈亚妍、鄂学礼写第三篇，高鹤娟等写第四篇，刘远嵘、何公理写第五篇，线引林等写第六篇。陈昌杰负责教材的编排与审校。最后请天津医学院嵇兆武复审定稿。

预防医学大专函授系列教材

卫生检验

陈昌杰 主编

天津医学院 审定

中国预防医学科学院

责任编辑 邓俊峰 杨莲芬 张宝安

封面设计 范惠民

*

中国科学技术出版社出版(北京海淀区魏公村白石桥路32号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京星城印刷厂 印刷

*

开本：787×1092毫米 1/16 印张：18.5 字数：478千字

1991年5月第1版 1991年5月第1次印刷

印数：1—3000册 定价：4.00元

ISBN 7-5046-0350-3/R.87

序 言

建国40年来,由于贯彻预防为主方针,我国卫生事业有了很大的发展,全国已形成一支相当规模的卫生防疫保健队伍,卫生防疫工作取得了巨大成就。但是,目前卫生防疫队伍仍然存在数量不足、素质不高、专业技术人员结构比例不合理等状况,还有相当一部分卫生防疫人员没有受过系统的专业教育和职业培训,技术水平急待培养和提高,以适应四化建设的需要。为此,受卫生部卫生防疫司的委托,由天津医学院和中国预防医学科学院联合举办预防医学专业证书函授教育,为全国卫生、防疫、保健人员提供继续教育的机会,通过系统的有计划的专业知识教育,达到上岗任职所要求的大专层次的专业水平和工作能力。

本系列教材共计有十六分册,包括专业基础课和专业课两部分,含有基础医学、临床医学和预防医学有关的专业内容。其中专业基础课有医学生物学、医学微生物学、生物化学、卫生统计学、卫生微生物学、卫生化学、卫生毒理学和流行病学总论;专业课有劳动卫生与职业病学、环境卫生学、营养与食品卫生学、传染病学、寄生虫病学、社会医学、卫生检验和防疫检验等。

遵照卫生部《关于高等医药院校教材编审原则和注意事项》的要求精神和有关规定,这套系列教材在编写过程中注意贯彻党和国家的各项有关政策和指导思想,根据我国国情,结合实际,努力做到专业教材具有科学性、系统性、逻辑性和先进性的要求,重点阐述本学科的基础理论、基本知识和基本技能。并考虑到函授教学的特点,在语言文字上力求深入浅出,通俗易懂,重点突出,条理清晰,适合自学形式。本书不仅是预防医学专业证书函授教材,也可作为医疗卫生系统从事卫生、防疫、检验、预防保健在职人员进行职业培训、自学习提高的教材或参考书。

天津医学院卫生系和各有关专业以及中国预防医学科学院所属的流行病学微生物学研究所、病毒学研究所、寄生虫病研究所、劳动卫生与职业病学研究所、环境卫生与卫生工程研究所、营养与食品卫生研究所、食品卫生监督检验所、环境卫生监测所的有关专家、教授参加了这套教材的编审工作,经过多次研究,反复审评修改,保证了教材质量。我们谨向一切组织、支持本教材编写出版工作的领导,向所有参加本教材的编辑、校对人员致以深切谢意。

由于编写这类教材我们还是首次,难免存在缺点和不足,敬希使用本教材的教师、同学和读者们提出宝贵意见,以期再版时修改提高。

中国预防医学科学院院长 陈春明

天津医学院副院长 王正伦

目 录

第一篇 绪论

第一节 溶液浓度及表示法	1
一、试剂	1
二、配制溶液的要求	1
三、溶液的浓度	2
第二节 分析误差	3
一、误差分类	3
二、误差的表示方法	4
第三节 提高分析结果准确度的方法	5
一、选用适宜的分析方法	5
二、减小测量误差	5
三、平行测定	5
四、回收率	5
五、空白试验	6
六、仪器校正	6
第四节 测定结果的报告	6
一、测定结果的表示方法	6
二、有效数字	6
第五节 实验室质量控制	7
一、实验室内部质量控制	7
二、实验室间质量控制	9

第二篇 空气

第一章 空气样品的采集	11
第一节 有害物质在空气中的存在状态	11
一、气体和蒸气	11
二、气溶胶	11
第二节 空气样品的采集方法	12
一、富集法	12
二、集气法	14
第三节 采样仪器	15
一、收集器	15
二、流量计	19
三、抽气动力	21
第四节 专用采样器	23
一、气体采样器	23
二、粉尘采样器	23

三、个体剂量器	23
第五节 空气中有害物质浓度的表示法	24
一、空气的体积换算	24
二、有害物质浓度的表示方法	25
第二章 样品的处理	27
第一节 概述	27
第二节 样品的预处理	27
一、洗脱	27
二、消化	27
三、解吸	28
四、浓缩	28
五、稀释	29
第三节 干扰物的分离	29
一、测定前分离	30
二、测定时掩蔽	31
三、扣除法	32
第三章 标准的配制	33
第一节 标准气体	33
一、概述	33
二、静态配气	33
三、动态配气	36
四、配气注意事项	37
第二节 标准溶液	39
一、概述	39
二、质量标准溶液	40
三、容量标准溶液	40
第三节 标准参考物质	41
一、概述	41
二、实验室内部用标准参考物质	41
三、实验室外部用标准参考物质	42
第四章 专用仪器	43
第一节 检气管	43
一、概述	43
二、适用范围	43
三、影响因素	43
第二节 光学式气体检测仪	44

一、紫外线气体测定器	44	二、盐酸副玫瑰苯胺分光光度法	59
二、红外线气体测定器	45	第二节 氧化氮	59
三、化学发光气体测定器	45	一、概述	59
第三节 其他原理气体检测仪	46	二、盐酸萘乙二胺分光光度法	60
一、热化学气体检测仪	46	第三节 氟化氢及氟化物	60
二、电化学式气体检测仪	46	一、概述	60
第五章 质量保证	48	二、氟离子选择电极法	61
第一节 采样	48	第四节 硫化氢	61
一、收集器	48	一、概述	61
二、流量计	49	二、硝酸银比色法	61
三、抽气动力	49	三、气相色谱法	62
四、计时器	50	第五节 三氧化二砷、五氧化二砷、砷化氢	62
五、采样记录	50	一、概述	62
第二节 样品的保存及传送	50	二、二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法	63
一、样品的检查	50	三、氢化物原子吸收分光光度法	63
二、样品的保存及传送	50	第八章 有机化合物	64
第三节 样品分析	50	第一节 苯、甲苯、二甲苯	64
一、实验室内部质量控制	50	一、概述	64
二、实验室外部质量控制	51	二、气相色谱法	64
第六章 金属及其化合物	53	第二节 醋酸酯类	65
第一节 铅	53	一、概述	65
一、概述	53	二、气相色谱法	66
二、双硫脲分光光度法	53	第三节 甲醛	66
三、原子吸收分光光度法	54	一、概述	66
第二节 汞	54	二、酚试剂 (MBTH) 分光光度法	66
一、概述	54	三、变色酸分光光度法	67
二、冷原子吸收分光光度法	54	第四节 苯胺、硝基苯	67
三、双硫脲分光光度法	55	一、概述	67
第三节 锰	55	二、盐酸萘乙二胺分光光度法	67
一、概述	55	第五节 苯并(a) 芘	68
二、磷酸-高碘酸钾分光光度法	55	一、概述	68
三、火焰原子吸收分光光度法	56	二、高效液相色谱法	68
第四节 三氧化铬	56		
一、概述	56	第三篇 水	
二、二苯碳酰二肼分光光度法	56	第一章 水样采集和保存	69
三、火焰原子吸收分光光度法	57	第一节 水及水质污染	69
第五节 铍	57	一、水及水质污染	69
一、概述	57	二、水质检验目的及意义	69
二、桑色素荧光分光光度法	57	三、水质检验项目及其检验方法	70
三、石墨炉原子吸收分光光度法	58	第二节 水样采集	70
第七章 非金属及其化合物	59	一、采样点的选择	70
第一节 二氧化硫	59	二、采样器	71
一、概述	59	三、采样	72

第三节 水样保存.....72	第四节 铬(六价).....93
一、样品容器.....72	一、概述.....93
二、样品保存.....73	二、测定方法及原理.....94
第四节 水样预处理.....74	三、注意事项.....95
一、悬浮物的分离.....74	第五节 铁.....95
二、水样的消解.....75	一、概述.....95
第二章 物理指标.....77	二、测定原理.....96
第一节 水温.....77	三、测定方法.....96
一、概述.....77	四、注意事项.....96
二、测定方法.....77	第六节 锰.....96
三、注意事项.....77	一、概述.....96
第二节 色度.....78	二、测定原理.....97
一、概述.....78	三、测定方法.....97
二、测定方法.....78	四、注意事项.....98
三、注意事项.....78	第七节 双硫脲比色法测定镉、 铅、汞.....99
第三节 浑浊度.....78	一、概述.....99
一、概述.....78	二、双硫脲的性质.....100
二、测定方法.....79	三、萃取条件.....101
三、注意事项.....80	四、测定方法.....103
第四节 臭和味.....80	五、注意事项.....104
一、概述.....80	第八节 冷原子吸收法测汞.....105
二、测定原理.....81	一、概述.....105
三、测定方法.....81	二、测定原理.....105
四、注意事项.....81	三、测定方法.....105
第五节 溶解性总固体.....82	四、注意事项.....106
一、概述.....82	第四章 非金属化合物.....107
二、测定方法.....82	第一节 pH.....107
三、注意事项.....82	一、概述.....107
第三章 金属化合物.....84	二、电位计法.....107
第一节 金属污染物的特点及分离 浓缩方法.....84	三、比色法.....109
一、金属污染物的特点.....84	第二节 氯化物.....109
二、金属化合物的分离浓缩方法.....84	一、概述.....109
第二节 原子吸收分光光度法测定 水中金属.....89	二、硝酸银滴定法.....110
一、概述.....89	三、硝酸汞滴定法.....111
二、测定方法.....89	第三节 氟化物.....111
三、注意事项.....90	一、概述.....111
第三节 总硬度.....90	二、水样预处理.....112
一、概述.....90	三、离子选择电极法.....112
二、EDTA容量法的测定原理.....91	四、氟试剂分光光度法.....113
三、测定方法.....92	五、茜素锆比色法.....114
四、注意事项.....92	第四节 氰化物.....114
	一、概述.....114

二、水样预处理	115
三、异烟酸—吡啶酮分光光度法	116
四、吡啶—巴比妥酸分光光度法	117
第五节 砷	118
一、概述	118
二、水样保存	118
三、二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法	118
第六节 硫酸盐	119
一、概述	119
二、硫酸钡重量法	120
三、铬酸钡分光光度法	120
第五章 有机污染物	122
第一节 有机物的分离和浓集方法	122
一、有机污染物的特点	122
二、有机污染物的分离和富集	122
第二节 耗氧量	124
一、概述	124
二、酸性高锰酸钾滴定法	125
三、碱性高锰酸钾法	126
第三节 硝酸盐氮	126
一、概述	126
二、二磺酸酚分光光度法	126
三、镉柱还原法	128
第四节 阴离子合成洗涤剂	128
一、概述	128
二、亚甲蓝分光光度法	129
第五节 挥发酚类	130
一、概述	130
二、水样采集和保存	130
三、4-氨基安替比林分光光度法	130
第六节 有机氯农药	132
一、概述	132
二、水样采集和保存	132
三、气相色谱法	132
第七节 有机氯化物	134
一、概述	134
二、顶端空间—气相色谱法	134
第八节 苯并(a)芘	135
一、概述	135
二、水样采集和保存	135
三、纸层析—荧光分光光度法	136

第四篇 食品

第一章 总论	138
--------------	-----

第一节 采样要求	138
第二节 密度与比重	138
第三节 水分	139
第四节 灰分	139
第五节 蛋白质	139
第六节 脂肪	140
第七节 碳水化合物	140
一、还原糖的测定	140
二、蔗糖的测定	141
三、淀粉的测定	141
四、粗纤维的测定	141
第二章 无机污染物	143
第一节 分析样品的制备	143
一、采样	143
二、分析样品的预处理	143
三、有机物的破坏和分离	143
四、分析样品的纯化和富集	144
第二节 无机污染物的测定方法	144
一、分光光度法	145
二、溶出伏安法	145
三、原子吸收分光光度法	145
第三章 其他污染物	146
第一节 N-亚硝基化合物	146
一、样品的提取、净化和浓缩	146
二、分离检测	147
第二节 多氯联苯	147
一、理化性质	148
二、环境和食品中的PCBs污染	148
三、残留量的测定	148
第三节 多环芳烃	149
一、一般性状	149
二、生成及其主要排放源	149
三、测定	150
第四章 农药残留量	152
第一节 概论	152
第二节 有机氯农药	152
一、六六六	152
二、滴滴涕	152
三、测定方法	152
第三节 有机磷农药	153
一、结构分类	153
二、性质	154

三、检验方法	154
第四节 有机氮农药	158
一、结构分类	158
二、性质	159
三、检验方法	160
第五节 拟除虫菊酯类	162
一、结构分类	163
二、检验方法	163
第六节 有机磷农药	164
第五章 天然毒素	166
第一节 霉菌毒素	166
一、黄曲霉毒素	167
二、杂色曲霉毒素	170
三、赭曲霉毒素A	171
四、展青霉素	172
五、青霉酸	172
六、3-硝基丙酸	173
七、镰刀菌毒素	173
八、麦角	176
第二节 米酵菌酸	176
第三节 动植物毒素	177
一、河豚毒素	177
二、组胺	177
三、龙葵碱	177
四、含氰甙类植物	177
第六章 食品添加剂	179
第一节 防腐剂	179
一、性状	179
二、测定方法	180
第二节 食用色素	183
一、色素的提纯	184
二、色素的测定	185
第三节 抗氧化剂	186
一、常用抗氧化剂的理化性质	186
二、油脂及食品中抗氧化剂的测定	187
第四节 甜味剂	188
一、糖精的测定	188
二、环己基氨基磺酸钠的测定	190
三、天门冬酰苯丙氨酸甲酯的测定	190
第七章 食品容器和包装材料	191
第一节 采样原则及样品处理	191
一、采样原则	191

二、样品处理	191
第二节 样品面积的计算	191
一、计算方法	191
二、浸泡方法	193
第三节 金属、陶瓷与搪瓷制品	193
一、金属制品	193
二、陶瓷与搪瓷制品	194
三、样品浸泡液的制备	194
四、铅、铬、镍、镉、锌、镉、砷的检验	194
第四节 塑料制品	194
一、聚乙烯	194
二、聚丙烯	195
三、聚苯乙烯	195
四、聚氯乙烯	195
五、三聚氰胺甲醛树脂	195
六、其他塑料制品	195
七、塑料及其成型品的卫生检验	195
第五节 橡胶制品	196
第六节 食品容器内壁涂料	196
一、按涂复过程分类	196
二、我国已批准使用的涂料	196
第七节 食品包装用纸	198
第八节 复合食品包装袋	198
第八章 各类食品	207
第一节 粮食	207
第二节 食用油脂	211
第三节 蔬菜水果	213
第四节 调味品	214
第五节 肉与肉制品	215
第六节 水产品	216
第七节 乳与乳制品	217
第八节 蛋与蛋制品	218
第九节 豆与豆制品	219
第十节 饮料	219
第五篇 固体废弃物	
第一章 总论	222
第一节 定义和分类	222
第二节 评价污物无害化效果的理化指标	222
一、肥料质量	222
二、卫生效果	223

第二章 采样方法和分析样品制备224

第一节 垃圾和堆肥224

一、新鲜垃圾和堆料的采样224

二、分析样品的制备224

第二节 粪稀224

一、粪稀样品采集224

二、分析样品的制备225

第三节 污泥225

一、样品采集225

二、样品制备225

第四节 采样时应共同注意的要点226

第三章 检验方法227

第一节 物理学指标227

一、垃圾的组成227

二、容重227

三、比重228

四、粒度228

五、温度228

六、pH230

七、水分231

八、总固体232

九、挥发性物质232

第二节 化学指标233

一、全氮233

二、总有机碳235

三、速效氮237

四、氨氮238

五、全磷239

六、全钾241

七、重金属242

第六篇 生物材料

第一章 概论248

一、检验的目的和内容248

二、分析结果的表示方法248

三、质量保证和标准参考样248

四、本底值的确定和计算249

第二章 生物样品的收集与保存250

一、样品的选择250

二、采样时间250

三、常用的生物材料250

四、其他251

第三章 生物样品的预处理252

一、无机样品的预处理252

二、有机样品的预处理253

第四章 生物材料中无机毒物的检验255

第一节 尿铅和血铅的测定255

一、概述255

二、尿铅的双硫脲比色法255

三、尿铅的吸附催化极谱法257

四、血铅的原子吸收光谱法258

第二节 尿汞的测定259

一、概述259

二、分析方法260

第三节 尿砷的测定261

一、概述261

二、DDC-Ag比色法261

第四节 尿氟的测定263

一、概述263

二、氟离子选择电极法263

第五节 发锌的测定264

一、概述264

二、火焰原子吸收光谱法265

第六节 血中碳氧血红蛋白的测定266

一、概述266

二、双波长分光光度法266

第七节 尿硒的测定267

一、概述267

二、荧光比色法268

第五章 生物材料中有机毒物或其代谢

产物的检验270

第一节 苯的生物监测指标—尿酚270

一、概述270

二、4-AAT比色法270

第二节 甲苯、二甲苯的生物监测

指标——尿中马尿酸及甲基

马尿酸271

一、概述271

二、高效液相色谱法272

第三节 2,4,6-三硝基甲苯的代谢

产物——尿中4-氨基-2,6-

二硝基甲苯273

一、概述273

二、气相色谱法273

第四节 有机磷农药的生物监测指标

——全血胆碱酯酶活性274

一、概述	274
二、三氯化铁比色法	274
附录6-1 1988~1989年美国ACGIH 制订并通过的生物接触指标 (BEI)	277
附录6-2 拟通过的BEI	278

附录6-3 1985年西德制订的生物 阈限值	279
附录6-4 校正尿比重到1.020的系数 (K)	280
附录6-5 “人工模拟尿”的配方	280

第一篇 绪 论

为了保护人民身体健康，需要对人们生产和生活的环境条件、食物质量进行检验，评定是否符合健康所需的要求。因而，卫生检验是旨在保护人体健康，检验卫生质量的一种手段。由于实践生活的需要和科学的发展，卫生检验已经发展成为一门内容十分丰富的综合性学科。

卫生检验的范围是十分宽广的，很难将其全部综合在一本教材之中。本教材只是包括劳动卫生、环境卫生和食品卫生领域中涉及的卫生检验。考虑到卫生微生物检验与理化检验在内容和学科上有很大差异，所以卫生微生物检验将另立专门教材。确切而言，本教材内容是卫生学中的一部分理化检验方法。

我国的卫生检验多年来已积累了丰富的实践经验，编著了许多专门的著作。其中有部分卫生测定方法已经作为国家标准公布实施。凡是已有国家标准的方法或卫生部门通用的方法其具体步骤本教材不再重复叙述，本教材只是介绍一些最基本的卫生检验方法，并对可能出现的问题及解决途径进行讨论，使读者学习后对卫生检验的基本内容有所了解，在实际工作中可能遇到的问题具备初步分析和解决的能力。

本教材分五篇，是按传统的专业分工编写的。各自突出各专业的特点。

卫生检验中如标准的配制、误差以及分析质量保证等方法各专业都是相同的，所以将这些章节列在绪论之中。

第一节 溶液浓度及表示法

检验方法中所采用的名词及单位均应符合国家有关标准的规定。所使用的砝码、容量瓶、移液管、刻度吸管及精密仪器需按国家有关规定或规程进行校正。

一、试 剂

国产试剂的规格，按纯度分为四级。

优级纯或保证试剂 英文名称为Guarantee reagent，简称GR，以绿色标签作为标志，纯度高，又称一级品。

分析纯或分析试剂 英文名称为Analytical reagent，简称AR。以红色标签作为标志，纯度较高，又称二级品。

化学纯 英文名称Chemical pure，简称CP，以蓝色标签作为标志，纯度较低，又称三级品。

实验室试剂 英文名称为Laboratory reagent，简称LR，纯度低，又称四级品。

除以上四种试剂规格外，根据分析工作的需要还有光谱纯、色谱纯、基准试剂等。一般指示剂或生物染色剂大多不分规格。

二、配制溶液的要求

1. 除另有规定外，配制溶液的试剂，一般指分析纯试剂，水指蒸馏水或相应纯度的水，

溶液指水溶液。

2. 配制微量物质的标准溶液的试剂, 应使用分析纯或分析纯以上规格。

3. 标定标准溶液即从前的当量标准溶液或摩尔标准溶液所用的基准物, 纯度应为保证试剂或优级纯规格。

三、溶液的浓度

(一) 质量比% (m/m)

系指100g溶液中含溶质若干克。例如硫酸, 即通常所说的浓硫酸, 每100g中含 H_2SO_4 95~98g, 而每毫升硫酸重1.84g。

(二) 容量比% (v/v)

系指100ml溶液中含溶质若干毫升。例如酒中乙醇浓度都是用容量百分比表示, 60%乙醇, 表示100ml溶液中含乙醇60ml。

(三) 质量容量比% (m/v)

一般溶液多以此来表示。例如10%硫酸溶液系指100ml水溶液中, 含 H_2SO_4 10g。10%氢氧化钠溶液系指100ml水溶液中含NaOH 10g。

我国GB1.4-88《化学分析方法标准编写规定》附录A (以下简称GB1.4) 的表示方法, 用g/ml与g/L表示, 或以适当的分倍数表示, 如g/100ml。

(四) 标准滴定溶液的浓度

过去国内外都采用当量浓度与克分子浓度, 用N与M表示, 现在很多国家的标准依然采用上述浓度。我国GB1.4采用摩尔浓度。此摩尔浓度与过去克分子浓度(M)定义不同。物质的量用国际单位制, 基本单位是摩尔, 其定义如下。

摩尔是一系统的物质的量, 该系统中所包含的基本单元数与0.012千克碳-12的原子数目相等。在使用摩尔时, 基本单元应予指明, 可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子, 或是这些粒子的特定组合。

因此在使用物质质量的浓度时必须指明基本单元。

其基本单元与化学反应式有关:



可写成 $c(\text{CaCO}_3)$ 与 $c(2\text{HCl})$, 也可写成 $c(\frac{1}{2}\text{CaCO}_3)$ 与 $c(\text{HCl})$ 。c小写代表浓度, 括号内代表基本单元。

$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol/L}$, 此浓度相当于从前1M或2N的硫酸。

$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol/L}$, 此浓度相当于从前 $\frac{1}{2}$ M或1N的硫酸。

同样是1mol/L的硫酸标准滴定溶液, 如不标明基本单元 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 还是 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 就会产生错误。

过去所用的当量标准溶液与克分子标准溶液废除, 应改写成mol/L, 举例说明如下。

1N盐酸标准溶液应改为: 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$]。

1N硫酸标准溶液应改为: 硫酸标准滴定溶液 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5\text{mol/L}$, 或 [$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol/L}$]。

1N氢氧化钠标准溶液应改为：氢氧化钠标准滴定溶液 $[c(\text{NaOH})=1\text{mol/L}]$ 。

0.1N高锰酸钾标准溶液应改为：高锰酸钾标准滴定溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0.1\text{mol/L}]$ 。

0.1N草酸标准溶液应改为：草酸标准滴定溶液 $[c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.1\text{mol/L}]$ 。

0.1N碘标准溶液应改为：碘标准滴定溶液 $[c(\text{I})=0.1\text{mol/L}]$ 。

0.1N硫代硫酸钠标准溶液应改为：硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{mol/L}]$ 。

0.05M乙二胺四乙酸二钠标准溶液应改为：乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 $[c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8)=0.05\text{mol/L}]$ 。

以上标准滴定溶液所称取物质的质量，如按分子量计算称取时，必须注意结晶水的个数，以免配错。

第二节 分析误差

卫生检验的目标是针对一种未知的待测物取得一个或几个分析结果，并把它们同另一结果或一特定数值进行比较，使之成为采取措施的主要判断依据。为了获得正确判断，分析工作者的每次测定都应取得符合客观的结果显然是十分重要的，因此，对于影响正确性的因素必须始终给以认真考虑。在这种情况下，分析结果的准确度则具有决定性的意义。

最理想的是每个分析结果都恰好等于待测物的真实值，可这是不现实的。必须承认，化学分析与其他任何测量一样，结果中很容易引入误差，使之往往与真实值不同。因此，一定要重视这些误差对测定结果的可能影响，并将其控制在一个很小的范围之内，从而使结果对其预期用途的有效性不致遭到破坏。因此，分析者必须针对测定的误差采取必要的措施，使分析结果准确、可靠。

测定结果的误差是真实值与测定值之间的差异。因此，当人们提到分析误差时，并不就是意味着发生了什事故。本节与其后各节的讨论中，一律假设分析结果的误差均产生于分析期间。

一、误差分类

(一) 系统误差

系统误差又称为恒定误差或可测误差，是在相同条件下，对一已知量的待测物进行多次测定，误差的绝对值和符号保持恒定，或在条件改变时，按一定的规律变化。

分析中造成系统误差的因素主要有：

1. 衡量仪器不准确；
2. 标准溶液不准确；
3. 实验室使用的纯水被污染；
4. 容器的沾污；
5. 实验室环境中恒定的污染源；
6. 操作者的错误习惯与偏向等。

显然，在实际工作中，将上述因素加以消除，即可消除系统误差。由此可知，只要了解造成系统误差的因素，均可分别设法予以校正。

(二) 随机误差

经验证明，在相同条件下，重复分析同一个均匀样品并不能得到一连串相同的结果。结

果之间互有差异，但大致分散在某一数值周围。我们称这类误差为随机误差。

随机误差在以往的化学分析书中常称为：“偶然误差”，但“偶然误差”一词常给人以误会，以为“偶然误差”是偶然产生的误差。其实，随机误差并不是偶然产生的，而是必然产生的，只是各种大小误差的出现完全由机率决定。且完全服从统计定律。因此，对于这类误差，采用随机一词比较恰当。

随机误差主要是由于事物的互相制约、互相作用的结果，是由于分析过程中各种随机因素的共同影响造成的结果。如环境温度的波动，电源电压小幅度的起伏，仪器的噪声，分析人员的判断能力及操作技术的微小差异或前后的不一致性等。因此，随机误差可以看作是大量随机因素造成误差的叠加。在分析过程中，我们可以设法控制已知的随机因子，降低这类误差，而不能完全消除之。

(三) 过失误差

顾名思义，过失误差是由于分析过程中犯了不应有的错误造成的，从而明显地歪曲了测定结果。

过失误差主要是由于工作疏忽，实验准备不充分，操作不正确，读数和记录差错，计算错误等造成的。这类误差无一定规律可循。显然，只要分析人员养成专心、认真、细致、负责的良好工作习惯，不断提高理论和操作水平，加强实验室管理，过失误差是可以消除的。因为过失误差会给判断造成严重错误，所以一经发现必须及时改正，对已知在测定过程中出现了过失误差所得到的结果，无论好坏，都应舍去。

二、误差的表示方法

(一) 准确度

准确度是指在规定的条件下，所获得的分析结果（单次测定值或重复测定的均值）与假定的或公认的真值之间的符合程度。准确度是反映分析的系统误差与随机误差之和，决定着分析结果可靠性的综合指数。准确度用误差或相对误差表示。在特定的条件下，加标回收率也可反映准确度的好坏。它们的计算公式分别为：

$$\text{误差} = \text{测定值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{测定值} - \text{真值}}{\text{真值}} \times 100\%$$

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

(二) 精密度

精密度是指在规定的条件下，用同一方法对一均匀试样进行重复分析时，所得分析结果之间的一致性程度，其由分析的随机误差决定。分析的随机误差越小则分析的精密度越高。精密度用标准偏差或相对标准偏差（又称变异系数）表示。如果在一试样重复测定几次，测定值分别为 X_1 、 X_2 、 X_3 …… X_i …… X_n ，标准差 S 的计算公式为：

$$\text{标准偏差}(S) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n X_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n X_i)^2}{n}}{n-1}}$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

相对标准偏差的计算公式为：

$$\text{相对标准偏差 (CV\%)} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

第三节 提高分析结果准确度的方法

影响分析结果准确度的因素很多，这里只简要地讨论如何减少分析过程中的误差。

一、选用适宜的分析方法

各种分析方法的准确度和灵敏度是不同的。根据目的，可选用不同的分析方法。例如：若对测定结果准确度要求高时，必须选用能获得准确结果的方法。样品中待测物浓度比较高时，就没有选择高级仪器进行分析的必要，可能用简单的容量分析即可获得准确的结果。因此在选择方法时，既要了解对测定结果准确度的要求，也要大致了解待测样品中待测物的大概浓度范围。在通常情况下，标准分析方法所提供方法的参数，有助于选择。

在水质分析中，对有些项目的测定方法不容分析者变更，要求所有实验室均使用一致的分析方法，如色度、BOD、COD等。这些指标为非专一水质参数，其测定结果并非表明一种物质，而是在特定条件下测定的一组物质。因此这类指标完全依靠分析方法来确定浓度。

二、减小测量误差

测量误差直接影响着分析结果。例如，在重量分析中，测量步骤是称重，这时就应设法减小称量误差。一般分析天平的称量误差为 ± 0.0002 克，为了使测量时的相对误差在0.1%以下，样品重量就不能太小。通过计算：

$$\text{相对误差} = \frac{\text{误差}}{\text{样品量}} \times 100\%$$

$$\text{样品重} = \frac{\text{误差}}{\text{相对误差}} = \frac{0.0002}{0.1\%} = \frac{0.0002}{0.001} = 0.2 \text{克}$$

可见样品重量必须在0.2克以上。所以重量分析最后得到的沉淀重量也应在0.2克以上，因为只有这样，才能保证前后称重的相对误差在0.2%以下。

在滴定分析中，滴定管读数常有 ± 0.01 ml的误差，在一次滴定中，需要读数两次，这样可能造成 ± 0.02 ml的误差。所以为了使测定时的相对误差小于0.1%，消耗滴定剂的体积必须在20ml以上。

三、平行测定

增加测定次数，可以减少随机误差。在水分析中，通常要求对样品进行平行样测定，以获得较准确的分析结果。虽然增加更多的测定次数能够获得更多的信息，但耗时、耗物太多，因而受到一定限制。

四、回收率

这种方法是向样品中加入已知量的被测组分，然后进行对照试验，看看加入的被测组分

能否定量回收。以此判断分析过程是否存在系统误差。

五、空白试验

空白试验是在不加待测样品的情况下,按照样品分析同样的操作手续和条件进行分析试验。试验所得结果称为空白值。空白值是由试剂、器皿等将杂质带入测定过程所造成的系统误差。在计算样品结果时,可将空白值扣除。

空白值一般不应很大,否则扣除空白值时会引起较大的误差。此刻,只能从检查试剂、仪器等方面来解决问题。

六、仪器校正

仪器不准确会引起系统误差,可以通过校准仪器来减小其影响。例如天平砝码、移液管、滴定管等,在精密分析中,必须进行校准,并在计算结果时采用校正值。

第四节 测定结果的报告

一、测定结果的表示方法

水质测定结果有以下表示方法。

1. 对多数测定指标采用质量容量表示,如毫克/升,微克/升。在某些分析中可用更小的单位纳克 (ng) 表示, $1\text{ng}=10^{-3}\mu\text{g}=10^{-6}\text{mg}=10^{-9}\text{g}$, $1\text{ng}/\mu\text{l}=1\text{mg}/\text{L}$ 。

2. 对一些物理指标可用不同的表示方法,如水温用摄氏度 ($^{\circ}\text{C}$),酸碱度用pH值,电导率用微西门子/厘米 ($\mu\text{S}/\text{cm}$),总硬度用毫克当量/升 (mmol/L) 表示,另外色度、透明度、浑浊度等用度表示,臭与味用级表示等。

3. 在一定的场合下,也可用相对含量表示。其计算为:

$$X(\%) \text{含量} = \frac{\text{被测组分重(克)}}{\text{试样量(克)}} \times 100$$

对于纯物质和超纯物质分析,由于被分析组分含量非常低,所以常用ppm和ppb表示:

$$X(\text{ppm}) = \frac{\text{被测组分重(克)}}{\text{试样量(克)}} \times 10^6 = \frac{\text{被测组分重(微克)}}{\text{试样量(克)}}$$

$$X(\text{ppb}) = \frac{\text{被测组分重(克)}}{\text{试样量(克)}} \times 10^9 = \frac{\text{被测组分重(纳克)}}{\text{试样量(克)}}$$

1ppm相当于1 000 000 份重的试样中含一份重的被测组分; 1ppb相当于1 000 000 000 份重的试样中含一份重的被测组分。

二、有效数字

在分析工作中,对实验数据的记录、整理、运算和结果报告时,必须遵守有效数字的使用规则。所谓有效数字,是表示数字的有效意义,也就是在实验中实际能够得到的数字。一数据的最后一位数是可疑数,末后第二位是可靠数。可疑数以后的数则是无意义数,因此有效数字的位数应能反映结果的准确度,所以在结果报告中只能报告到可疑那位数,不能列入无意义数,不能随意增加位数。

有效数字应按“四舍六入,逢五奇进偶舍”原则进行取舍。

在数值计算中,当有效数字的位数确定后,计算结果应按上述原则进行取舍。

在数值计算中的某些常数,如 π , e 或倍数 $2, \sqrt{2}, 500$, 分数如 $\frac{1}{3}$ 等,其有效数字的位数可视为无限,在计算时需要几位就可写几位。

有效数字位数的确定可视情况而定。如表示分析误差的精密度和相对标准偏差等时,可取两位有效数字。计算平均值时,数据多于4个,其平均值的有效数字的位数可增加一位。

数据中的零有时是有效的,有时是无效的,应视不同情况进行不同处理。

第五节 实验室质量控制

分析结果的质量首先是可靠性,它是指一实验室提供的数据与真值之间的差异已降至最低水平。准确的结果除可靠性外,还需要具有可比性,不同实验室会存在其本身不易察觉的误差来源,它是导致结果不具有可比性的原因。不具有可比性的结果,其可靠性就没有保证。所以分析结果的质量是数据可靠性和可比性两者的统一。

一个好的分析方法,在被某实验室或个人应用中,都存在一个适应、提高掌握的过程。为了获取高质量的分析结果,分析质量控制是一种公认的有效措施。

一、实验室内部质量控制

实验室内部质量控制是分析人员对分析质量进行自我检查的过程。

(一) 标准曲线的绘制与线性检验

分光光度法,原子吸收法,气相色谱法和电化学分析法等,在测定中都需要根据标准曲线计算被测物的含量。如果在绘制标准曲线的过程中,存在着较大的随机误差,这种随机误差会以系统误差的方式出现在分析结果之中。为此标准曲线的绘制及其误差的检验是保证分析结果质量的重要因素之一。

在标准曲线测定过程中,测定点不应少于6个,其中一点应是空白溶液。标准曲线的测定步骤应与样品测定相同。通常每次测定样品的同时应测定标准曲线,并用最小二乘法回归绘制标准曲线。

标准曲线的测定值与响应值的线性关系决定着标准曲线的质量,相关系数可以用来描述这种线性关系的强弱。相关系数 r 愈接近1,表示测定值与响应值相关愈好。每个浓度的响应值都接近回归线。根据实验经验,对于一个熟练的分析人员和成熟的分析方法,如能认真操作,使相关系数 $r \geq 0.999$ 是可以作到的。

当相关系数比较低时,应寻找原因,纠正后重新测定并绘制标准曲线,而不要急于使用根据最小二乘法绘制的回归曲线。因为当标准溶液浓度与响应值线性关系不好时,可以消除的影响因素没有纠正,进行回归处理将会引入较大的系统误差。

(二) 质量控制图

质量控制图是实验室内部分析质量控制行之有效的方法。通过对分析质量控制图的观察,分析可以及时发现分析过程中质量发生的变化以及这些变化的发展趋势,从而引起分析者的注意,以便寻找原因,采取措施,加以纠正。

1920年, W. A. Shewhart博士提出了控制图的理论,并把它作为评价工业生产过程中产品质量的基本方法。他认为一项测量项目,由于本身的随机机会而产生的变异是很小的,且分布在其平均数的上下,在一个小范围内波动,除非受到外力的作用才会产生异常的波动,而这种不正常的情况,可以用质量控制图反映出来。