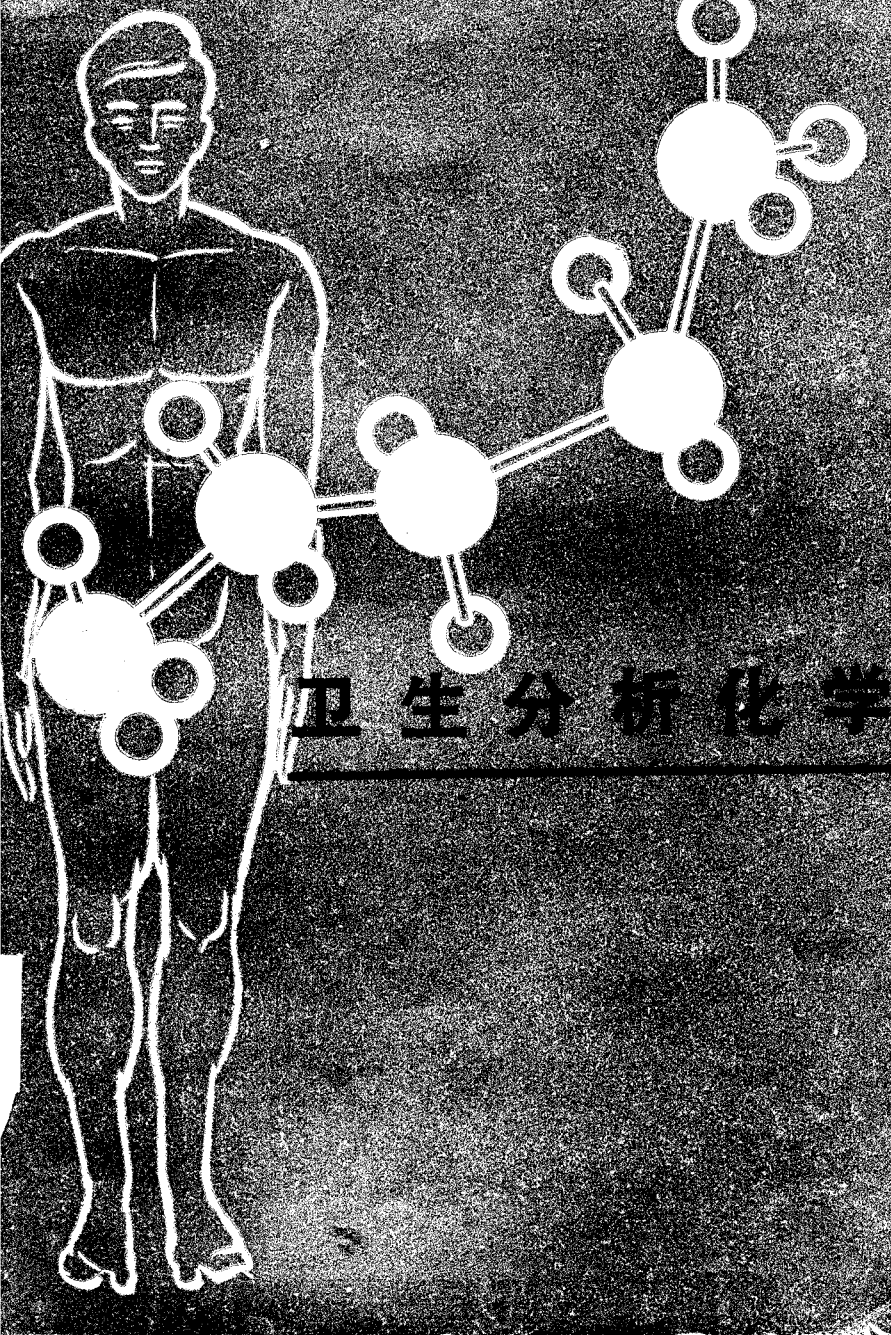


上海科学技术出版社



卫生分析化学

卫生分析化学

游联勤 潘定华 鲁长豪 张 工 合编
吕姝清 许春向 阮永道 陈守健

责任编辑：罗盛祖

*

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 衡阳印刷厂印刷

*

1986年7月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：13.625 字数：300,000

印数：1—4,000

统一书号：14204·151 定价：2.35 元

前 言

近几年来,全国各高等医学院校卫生系都先后开设了一门新的专业基础课程,这就是在卫生学中占有极为重要地位和作用的卫生分析化学。由于这门课程开设的时间较短,目前国内急需这类教材和教学参考书。我们根据各院校开设这门课程的实际和自己的教学经验,从实用的角度出发,编写了本书。

本书由南京医学院发起并主持,参加编写的单位有哈尔滨医科大学、北京医学院、江苏省卫生防疫站、中国医科大学、南京铁道医学院、四川医学院等院校。编写分工情况如下:第一章由游联勤(南京医学院)、张 工(中国医科大学)编写;第二章和第十七章由陈守健(江苏省卫生防疫站)编写;第三、四、五章由潘定华(南京铁道医学院)编写;第六章由吕姝清(北京医学院)、潘定华编写;第七、八、九、十、十一章由鲁长豪(四川医学院)、许春向(哈尔滨医科大学)编写;第十二、十三、十四章由许春向、游联勤编写;第十五章由张 工编写;第十六章由阮永道(北京医学院)编写。本书初稿均经集体详细讨论审定,再由鲁长豪、张 工两同志初校,最后经游联勤、潘定华总审校。

在编写过程中,南京医学院的领导给予了大力支持和具体指导。南京大学黄德培同志、长沙化工研究所詹益兴同志对于本书的编写和校阅做了不少工作,在此,一并表示感谢!

参加本书讨论、审校和协助编写的还有安徽医学院的徐雁；南京医学院的杨森、张春生、金念祖；南京铁道医学院的乔正道及哈尔滨医科大学的杜晓燕等同志，对他们为本书所作的贡献表示感谢！

我们虽然想尽力把本书编好，但是，由于这门课程开设的时间不太长，书中难免有不妥甚至错误之处，欢迎指正。

编者

一九八五年四月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 卫生分析方法的分类.....	(2)
第二节 卫生分析的一般过程.....	(4)
第三节 分析结果的表示.....	(5)
第二章 分析误差与数据处理	(8)
第一节 分析误差.....	(8)
第二节 数据处理.....	(18)
第三章 光谱分析法引论	(26)
第一节 电磁波谱.....	(26)
第二节 光与物质相互作用和吸收光谱.....	(29)
第三节 原子荧光分析简介.....	(34)
第四节 发射光谱和火焰发射光谱分析简介.....	(36)
第五节 分子发光光谱.....	(37)
思考题.....	(40)
第四章 紫外—可见分光光度法	(41)
第一节 光的吸收定律.....	(43)
第二节 紫外—可见分光光度计的主要部件.....	(47)
第三节 定性和定量.....	(56)
第四节 分光光度法的误差来源及其消除.....	(61)

第五节	提高分析灵敏度和准确度的方法.....	(73)
第六节	吸光分析的应用实例.....	(80)
思考题		(84)
第五章	荧光分析法	(87)
第一节	荧光分析法的基本原理.....	(88)
第二节	测定荧光强度的仪器简介.....	(94)
第三节	溶液的荧光强度及荧光定量分析方法.....	(99)
第四节	荧光分析应用实例	(108)
思考题		(109)
第六章	原子吸收分光光度法	(111)
第一节	概述	(111)
第二节	基本原理	(113)
第三节	原子吸收分光光度计	(117)
第四节	定量分析方法	(124)
第五节	灵敏度和检测极限	(126)
第六节	干扰和抑制	(129)
第七节	原子吸收分光光度分析的应用	(134)
思考题		(135)
第七章	电化学分析法引论	(136)
第一节	电化学分析法的分析和特点	(136)
第二节	化学电位	(137)
第三节	电池电动势和电极电位	(139)
第四节	电解和极化	(142)
思考题		(146)
第八章	电导分析法	(147)
第一节	基本原理	(147)

第二节	电解质溶液电导的测量	(148)
第三节	直接电导法的应用	(151)
思考题		(153)
第九章	电位分析法	(154)
第一节	直接电位法的基本原理	(154)
第二节	指示电极	(154)
第三节	参比电极	(168)
第四节	直接电位法的定量方法	(170)
第五节	直接电位法的应用	(177)
第六节	电位滴定法	(183)
思考题		(185)
第十章	库仑分析法	(187)
第一节	法拉第电解定律	(187)
第二节	恒电流库仑分析法	(189)
思考题		(196)
第十一章	伏安法	(198)
第一节	经典极谱分析的基本原理	(198)
第二节	现代极谱技术	(203)
第三节	阳极溶出伏安法	(207)
思考题		(210)
第十二章	色谱法引论	(211)
第一节	色谱法简介	(211)
第二节	色谱法的一般原理	(217)
思考题		(222)
第十三章	液相色谱法	(223)
第一节	液相柱色谱法	(223)

第二节	纸色谱法	(241)
第三节	薄层色谱法	(250)
思考题		(259)
第十四章	气相色谱法	(261)
第一节	概述	(261)
第二节	气相色谱仪的各个系统	(263)
第三节	气相色谱法的基本原理.....	(268)
第四节	气相色谱检测器	(282)
第五节	气相色谱固定相	(293)
第六节	定性和定量分析	(308)
第七节	气相色谱法的应用	(319)
思考题		(321)
第十五章	高压液相色谱法	(324)
第一节	高压液相色谱的特点和分类	(324)
第二节	高压液相色谱仪	(326)
第三节	液相色谱固定相	(332)
第四节	液相色谱流动相	(334)
第五节	高压液相色谱的应用	(335)
思考题		(337)
第十六章	样品采集和处理	(338)
第一节	样品采集	(338)
第二节	样品处理	(357)
思考题		(382)
第十七章	分析质量控制	(384)
第一节	分析误差的预评价	(385)
第二节	常规分析质量控制	(405)

第一章 绪 论

当前的世界，由于工农业高度发达，工业生产中的大量废物和农业生产中大量地施用农药，使得危害人类健康的化学物质急剧增加。再加上森林等植被屡遭破坏，自然净化能力减弱，人类赖以生存的环境对于人类的健康产生了严重危害，这就不能不引起人们的极大关注。卫生分析化学就是在历史发展的迫切需要的情况下，而产生的一门独立的新兴学科。

卫生分析化学课程的任务，是讲授卫生学领域中所需要的分析化学理论与实验技术。使学生掌握各种测试手段，毕业之后能担任卫生分析研究和现场测试工作，为卫生保健事业提供科学的依据。

根据卫生化学的任务，卫生分析化学的内容，将随卫生学的发展而不断更新。从目前我国卫生学的水平出发，考虑到仪器设备普及状况，本书包括下列内容：

分析误差和数据处理，分光光度法，荧光分析法，原子吸收分光光度法，电导分析法，电位分析法，库伦滴定法，伏安法，经典液相色谱法，气相色谱法，高压液相色谱法，样品的采集和处理，分析质量控制等。

卫生分析化学的样品种类繁多，按照样品的状态分类有：

1. 气态：大气、车间空气和呼出气等。
2. 液态：水（包括饮用水、地面水、工业废水、污水等）、

体液(包括血液, 尿液, 唾液, 乳汁等)和饮料(果汁、酒类等)。

3. 固态: 食品、脏器组织、头发、指甲、骨骼、粪便及土壤等。

卫生分析样品绝大多数都是复杂的混合物, 它既存在着无机物又存在着有机物, 既有低分子化合物, 又有高分子化合物, 这些物质相互结合, 相互影响, 对于测试干扰很大。因此, 在测定之前常常需要将样品进行预处理。同时, 要求分析方法和仪器的选择性好。

卫生分析的取样量以微量或半微量为主, 因为许多样品如血液, 活体组织块等不可取样量很大, 取样量通常在 $0.0001 \sim 0.01$ 克范围内。虽然有时在对车间空气取样时可达几十升, 大气取样可达几百升, 但所含气体的质量并不大。

被测组分一般在样品中含量很低, 卫生分析样品中待测组分含量一般是在微量或痕量范围之内, 因此, 要求分析方法的灵敏度高, 在这种情况下, 经典的化学分析法往往无能为力, 加之样品的复杂性, 故卫生分析是以现代的仪器分析法为主。但在遇到常量组分时, 化学分析法也常被采用。

此外, 卫生分析常常需要测定大量同类样品, 要求分析快速、连续化和自动化。在环境中某些被测组分可能随时间变化很大, 要求能够连续地和自动进行监测、自动记录, 有时需要对环境进行遥测分析。进入人体的物质可能发生不同情况的转移和代谢过程, 需要瞬间差示反应的仪器。

第一节 卫生分析方法的分类

根据分析任务、操作方法、测定原理和取样量多少的不同

而有不同的分类方法。

一、定性分析和定量分析

根据分析任务和目的可分定性分析和定量分析。定性分析的任务是鉴定样品中所含有关待测物质的化学组分，定量分析的任务则是准确地测定有关待测组分的含量。

二、化学分析和仪器分析

按照测定原理和操作方法的的不同可分为经典的化学分析与现代的仪器分析。化学分析法包括重量分析和容量分析（滴定分析），它们一般以被测物质的化学性质，即化学反应为基础进行分析的方法，仪器分析法则以被测物质的物理性质或物理化学性质为基础，利用某种仪器进行测定的分析方法。

三、常量分析、微量分析和痕量分析

按照分析时取样量（重量或体积）的不同可以分为常量、半微量、微量和超微量分析：

分析方法	试样重量（mg）	试液体积（cm ³ ）
常量分析	>100	>10
半微量分析	10~100	1~10
微量分析	0.01~10	0.01~10
超微量分析	<0.01	<0.01

上述分类方法只是按照样品量多少划分的，并不表示该样品中被测组分的含量多少，因此又有另一种分类方法。

按照被测组分在样品中的相对含量可分为常量组分、微量组分、痕量组分和超痕量成分：

分 类	百分率（%）	数 量 级
常量组分	> 1	>10 ⁻²
微量组分	0.01~1	10 ⁻⁴ ~10 ⁻²

痕量组分	0.0001~0.01	$10^{-6} \sim 10^{-4}$
超痕量组分	<0.0001	< 10^{-6}

这些划分界限也不是绝对的和完全统一的，在卫生分析中所遇到的样品是以微量或痕量为主，并且在朝着超痕量分析方向发展，但常量分析也经常应用。

第二节 卫生分析的一般过程

卫生分析的全过程一般包括样品采集、样品处理、分析方法的选择与测定，分析结果的计算与数据处理等。

一、样品采集

对于一个新的分析项目有时在采样前先作一般性卫生调查，如环境污染情况，查明污染源或调查职业中毒情况等，以便考虑采样点、人员（被检者）的选择和采样量的多少，同时还要考虑样品的保管与运输问题。

样品采集一般总的原则是要使采集的样品均匀和具有代表性，如采样不当即使所用的仪器再精密、分析方法再先进也会造成错误的结果，因此，采样问题决不能有丝毫忽视。

二、样品处理

卫生分析的样品中除被测组分外常含有大量其它杂质，对分析有干扰，甚至无法进行分析。因此，在测定之前常需对样品进行预处理，以使被测组分与杂质分离或达到能够进行分析测定的要求。

样品处理的一般原则是在尽可能使被测组分不受损失和样品不受污染的前提下，达到分离提取完全的目的，并且要求方法简便易行。

样品处理常用的方法有挥发法, 蒸馏法, 沉淀法, 吸附法, 透析法, 离子交换法, 萃取法, 灰化法和消化法等等。

三、分析方法的建立

分析方法的选择应从以下几个方面考虑: 如被测组分的含量和性质, 干扰物质的影响, 精密度和准确度的要求, 实验室的设备和条件等等。

在卫生分析中, 由于样品种类繁多, 成分复杂, 干扰物质较多, 需测同类的试样数量较大, 被测组分的浓度较低, 含量甚微, 且可能随时间和条件而改变, 进入人体的有害物质能发生不同情况的转移, 因而分析方法也应根据具体情况进行选择。测定方法详见以后各章。

四、分析结果的计算与数据处理

在准确读取数据和切实记录分析结果之后, 根据样品量和测得数据计算有关被测组分的含量。不以得出分析结果为满足, 还应对分析误差有正确的估计和表示, 这就需对数据进行统计处理。必要时还需进行分析质量的控制。

第三节 分析结果的表示

分析结果常用下面形式表示:

1. 如果被测组分在样品中的实际存在形式是已知的, 那么, 就可以用实际存在形式的含量来表示该组分的含量。
2. 如果被测组分在样品中的实际存在形式不清楚或不肯定, 则常以氧化物或元素来表示。例如用总硬度即 1 升水中所含 CaO 的量来代表水中钙镁盐的总量。铁矿石中铁的氧化物存在形式有 FeO , Fe_3O_4 等用 Fe 含量表示。

3. 对于电解质包括生物体液中的电解质常以实际存在的离子含量表示。

4. 如果被测组分成分复杂而又含量甚微时也可以用其它方式间接表示其含量，例如可以用电导率表示水中微量电解质总量，用化学需氧量作为表示水中微量有机物总量的一个指标。

分析结果的表示常用以下方法：

1. 固体样品

固体样品中常量组分一般用重量百分率% (W/W) 来表示。

$$X(\%) = \frac{\text{被测组分量(克)}}{\text{样品量(克)}} \times 100\%$$

对于微量或痕量组分则常以百万分率(ppm)或十亿分率(ppb)来表示

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

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

此外，对于某些特定样品的个别项目则另有规定。如对固体食品，组分在样品中含量亦可用mg/kg表示，毛发可用μg/g表示，粪便可用mg/100g表示，土壤可用mg/kg表示等。

2. 液体样品

液体样品中被测组分含量有不同表示方法。

① 常量组分一般用百分率表示，包括重量百分率%(W/W)；体积百分率(V/V)和重量体积百分率%(W/V)等。

② 微量组分常以mg/dm³或μg/dm³表示。对水样来说：mg/dm³与ppm是一致的，μg/dm³与ppb是一致的。

此外，某些样品的个别项目则另有规定。例如水质也常用硬度单位表示；酸、碱、盐常用 毫克当量/立方分米（升）表示；尿液用 $\text{mg}/24\text{小时}$ 表示；血液用 $\text{mg}/100\text{cm}^3$ 或 $\mu\text{g}/100\text{cm}^3$ 等来表示。

3. 气体样品

空气中有害物质一般常以 mg/m^3 或用 ppm、ppb 表示。但个别项目则另有规定，如空气中灰尘自然沉降量则以吨/平方公里/月表示。灰尘中二氧化硅含量则用重量百分率表示。

第二章 分析误差和数据处理

在卫生分析化学中，主要是通过测量，获得作评价时所需要的数据。这些数据应该是十分可靠的。但是在测量过程中，即使操作者具有良好的技术，并使用了精密的仪器，对于同一个已知浓度的均匀试样进行多次重复的测定，其结果也总难以与已知值完全一样，重复测定结果之间也不可能完全一致。这就是说测定误差是始终存在的。为了对测定结果进行评价，需采用数理统计的方法来处理数据，使数据更具有代表性，更能反映事物真实情况。

第一节 分析误差

一、绝对误差与相对误差

1. **绝对误差** 测定值与真值之差为绝对误差。

绝对误差 = 测定值 - 真值

在分析化学中的真值实际上是一个名义值。如分析天平的砝码，用于标定标准溶液的基准物质重量，标准溶液的浓度等。

例：在一升无氨蒸馏水中，加入10.00mg氨氮，用酚盐法测得该溶液的浓度为9.98mg dm⁻³，则绝对误差为：

$$9.98 - 10.00 = -0.02 \text{mg dm}^{-3}$$

2. 相对误差 相对误差又称为误差率，常用来描述测定结果的准确度。

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

例：用 0.1000mol dm^{-3} 的硝酸汞溶液滴定氯化物，使用的滴定管为 50cm^3 规格，读数误差为 ± 0.02 ，消耗硝酸汞标准溶液 10.00cm^3 ，结果的相对误差为：

$$\frac{\pm 0.02}{10.00} \times 100\% = \pm 0.2\%$$

如果消耗硝酸汞标准溶液 1.00cm^3 ，相对误差为 $\pm 2\%$ 。所以，在容量分析中，为了把读数误差造成的相对误差控制在 1% 以内，可调节滴定液的浓度，使滴定消耗标准溶液在 20cm^3 以上。

在计算相对误差时，可以用“标准液的名义值”，也可以用多次测定结果的平均值代替真值。

$$\text{相对误差}\% = \frac{\text{测得值} - \text{平均值}}{\text{平均值}} \times 100\%$$

二、误差的分类

1. 随机误差 (random error) 在相同的条件下，重复分析同一均匀样品，并不能得到相同的结果。这是由于测定中会影响结果的许多不可能控制的因素的偶然变化所引起的。如反应条件、天平和仪器的波动等。以分析天平称量一个已干燥到恒重的蒸发皿为例，得到 30.1745 ； 30.1744 ； 30.1743 三个不同数据。这组数据的波动是由于天平内微小气候的变化；水蒸气在蒸发皿和砝码表面的凝结；空气中尘埃降落速度的不恒定；天