

第一章 绪论

第一节 卫生化学的任务和作用

一、卫生化学研究的内容

卫生化学是化学与预防医学相互交叉渗透形成的一门新的学科，她从化学的角度、借助化学的分析测试手段来研究预防医学领域中的问题，其内容主要有：

1. 研究预防医学中定性或定量的化学分析检测方法或仪器分析方法。包括将更新的分析测试技术引入到预防医学检验中来、根据需要建立更准确更灵敏更简单的检测方法、制订有关检测方法的标准、以及研究预防医学检验测试工作质量保证和质量控制的方法等等；
2. 研究在各类预防医学检材中待测物存在与否，及其存在的量的多少，进行预防医学常规检测和监测；
3. 研究预防医学中的有毒物质如车间空气中的苯、二硫化碳，食品中的铅、镉、汞等在人体内的贮运、代谢、转化的化学过程及规律。

二、卫生化学在预防医学工作中的任务和作用

卫生化学不仅是预防医学检验的重要方法，也是预防医学研究的重要手段，她在整个预防医学的科研和监督工作中占有很大权重。

以苯的研究和监督为例，苯在工农业生产中有十分广泛的用途，特别是在制鞋、橡胶、喷漆、化工等生产中常用作溶剂和稀释剂。但长期接触苯可能引起造血系统渐进性和不可逆性损坏，发生白细胞减少、血小板减少、进行性再障，甚至白血病。因此，苯一直是预防医学关注的热点。在科研方面，为了弄清苯损害健康的机理，就必须弄清楚苯作用的靶器官和靶器官所对应的危害物，因此就必须研究苯在人体内的代谢转归，根据代谢转归路径和代谢物的宿主，决定靶器官和危害物，进而研究作用剂量与损害效应之间的对应关系，确定苯的生物监测指标及限值。其中属卫生化学研究的范畴，它是后续、研究工作的基础。没有的研究结果，、的研究就无从入手；没有的研究结果的准确、科学、可靠，、

研究结果的准确、科学、可靠也就无从谈起。在监督方面，为了劳动卫生管理工作和保障工人身体健康的需要，必须对车间空气中苯的浓度实施监测，并将其限制在安全浓度之下；必须对接触苯的工人进行体检，其苯的生物监测指标的检验值必

须在正常范围之内，否则就要采取一定的预防医学措施。这里车间空气中的苯和工人苯生物监测指标的测定方法和其测定方法的标准都属卫生化学研究的范畴，日常的监测工作也是卫生化学日常工作的内容之一。这些都是劳动卫生管理工作的基础。卫生化学提供的检测数据是劳动卫生管理工作的重要依据。没有好的卫生化学检验结果，就不可能获得准确可靠的检测数据，没有准确可靠的检测数据，就无法进行高质量的劳动卫生管理。综上所述，卫生化学的任务和作用就是为预防医学研究和监督提供准确的信息和可靠的方法。

卫生化学与预防医学是相辅相成、互相促进的。随着预防医学中劳动卫生、环境卫生、营养与食品卫生、卫生毒理等学科的发展，提出了许多新问题、新课题，大大丰富了卫生化学研究的内容，同时卫生化学本身的发展和广泛应用，又推动了劳动卫生、环境卫生、营养与食品卫生、卫生毒理等学科的深入研究和迅速发展。卫生化学作为预防医学研究和监督的有力手段、正日益引起预防医学工作者和全社会的重视和兴趣。

第二节 卫生化学的发展和发展趋势

卫生化学作为一门独立的学科至今只有二十年左右的历史，她的产生和发展是与预防医学事业的进步密切相关的。

早期的预防医学以传染病的病原体、传播途径和预防措施为主要研究内容。当时根本没有卫生理化检验，更谈不上卫生化学的产生和发展。

20 世纪 40 年代后期，环境污染和公害日益严重，人类生存环境受到严重威胁，各种恶性肿瘤、心和脑血管病、慢性病、老年病的发病率大幅增加，迫使预防医学转向研究内外环境中影响人群健康的各种因素、疾病在人群中发生发展和流行的规律，提出卫生防疫、监测、监督及管理的措施和法规等方面。这种转变导致预防医学研究手段的更新，其中最明显的特点就是越来越多地采用化学特别是化学分析和仪器分析的手段和成果，为环境质量评价、各种卫生标准的制订提供必要的和可靠的依据。这时，卫生化学的萌芽开始显现。

那时在预防医学的各个方面都涉及到化学和分析化学技术，例如环境卫生方面，环境中微量甚至痕量污染物的自动连续监测技术的研究、能反映接触水平的监测指标和指标的检测方法的研究；劳动卫生方面，生产车间中有害物和生物材料中有害物及代谢物的检测方法的研究、职业中毒早期诊断指标及指标检测方法的研究；营养与食品卫生方面，完善和扩充营养成分的测定工作、食品卫生质量检测方法的研究等等。人们越来越清楚地认识到预防医学的发展，必将日益依赖于化学和分析化学技术，于是出现了 sanitary chemistry 和 health chemistry 等新词汇，卫生化学诞生了。

卫生化学诞生初期，由于缺乏专门的卫生化学专业人员，工作中比较多的是直

接移植或引用化学分析和仪器分析的技术手段，因此早期的卫生化学定义仅仅是“研究环境和生物材料中化学物分析和检测方法的学科”。甚至有人认为卫生化学没有自身特异的研究内容和手段，对她生存的必要性和长期发展的可能性抱怀疑态度。随着卫生化学从业人员的增多和素质水平的提高，特别是他们的研究成果对预防医学发展的贡献，加之医学模式的转变和大预防医学观念的建立，以及分子生物学的迅猛发展对传统医学的冲击，人们开始反思，认识到预防医学要跟上现代医学发展的步伐，仅靠传统的流行病学的研究方法是远远不够的，还必须借助化学和分析化学的理论和技術，从分子水平加以探讨，才能使预防医学在更深的层次上有所突破和发展。目前，全世界所有的预防医学杂志都接纳有关卫生化学方面的论文，其论文发表数量占有所有预防医学论文发表数量的 30% 以上，还有一本卫生化学的专门杂志；在我国近十年国家自然科学基金资助的预防医学课题中涉及卫生化学内容的也越来越多；我国所有全日制和非全日制预防医学专业学生都必须修学卫生化学这门课。于是，卫生化学迎来了自己的黄金时期。

目前，卫生化学的研究内容和范围越来越广泛，从常量分析到微量、痕量、超痕量分析；从整体成分分析到微区、表面、区域分析；从单纯的成分分析到结构、状态、形态、价态分析；从静态分析到快速化学反应的跟踪分析；从污染物量的分析到污染物代谢过程的全分析等等。同时，对分析测试的准确度、灵敏度、分析速度和操作的简便性等各个方面也不断有着新的追求。其发展趋势主要表现在以下几个方面：

1. 与预防医学的关系方面：将从单纯地被动地接受预防医学的课题要求、为其解决问题服务，转向主动参与预防医学研究。即从单纯地提供分析数据转向参与解决实际问题。卫生化学与预防医学将相互促进，共同发展，彼此之间的界限越来越不明显。

2. 与其它学科关系方面：将从单纯借鉴分析化学学科的理论和技术转向吸收各个学科的新成就，创建与预防医学发展相适应的新的分析方法。比如借助酶学、免疫学的新成就，建立快速特异灵敏的检验试剂盒或检验传感器；借助计算机科学、自动化分析、专家系统等，实现卫生检验微型化等。

3. 在自身的发展和完善方面：将从单纯的技术性研究与应用转向技术性与理论性研究并举；从单纯地直接引用其它学科分析方法转向在其基础上的再开发，特别是创新性的开发。

第三节 卫生化学的学习方法

一、学 习 目

卫生化学是预防医学专业学生的必修专业基础课。通过卫生化学的学习，要求

学生掌握卫生化学的基本理论和实验技能；熟悉主要的仪器测试方法，了解卫生化学的进展，培养学生严格、认真和实事求是的科学态度，观察、分析和解决问题的能力，为学习后续其它预防医学专业课，毕业后承担卫生化学研究和现场测试工作奠定基础。

二、课程基本要求

卫生部教材办公室组织有关专家制订的《卫生化学（预防医学专科）》课程基本要求如下：

（一）基础理论和基础知识

1. 了解卫生化学的性质、研究对象、方法和卫生化学的新进展及其在预防医学中的作用和意义。
2. 掌握定量分析中的误差及分析结果的数据处理，有效数字及其运算规则；了解分析质量控制和质量认证的有关知识。
3. 了解滴定分析的分类；掌握酸碱滴定、沉淀滴定、配位滴定和氧化还原滴定的基本原理、分析操作及计算。
4. 掌握紫外-可见分光光度法和荧光光度法的基本原理和定量分析方法；熟悉有关显色反应及实验条件的选择；了解仪器的构造和主要部件的作用及光度分析在预防医学中的应用。
5. 掌握原子吸收光谱法的基本理论和定量分析方法；熟悉原子吸收干扰的产生及其抑制，原子吸收分光光度计的构造、主要部件的作用和测定条件的选择；了解原子吸收分析在预防医学中的应用。
6. 掌握电位分析法的基本理论，熟悉直接电位法、电位滴定法的原理和方法及其应用。了解极谱分析法和库仑分析法的基本原理及其在预防医学中的应用。
7. 掌握气相色谱分析法的基本原理和定性、定量分析方法及常用的检测器的工作原理；熟悉气相色谱分析条件的选择；了解气相色谱仪和高效液相色谱仪的基本结构、高效液相色谱分析的特点及其在预防医学中的应用。
8. 掌握定量分析中常用的分离方法的原理和操作。了解试样的采集、制备和分离方法。熟悉测定方法的选择原则。掌握分析结果准确度的保证措施和评价方法。

（二）基本技能

1. 熟悉卫生化学常用分析方法（滴定分析、光度分析、原子吸收光谱分析、电化学分析和色谱）的特点并能根据试样选择分析方法。掌握以上方法的原理和操作，并能正确地运用有效数字对实验数据进行处理，得出可靠的结果。
2. 掌握正确使用各种容量仪器的方法（溶液的配制、浓度的标定、容量仪器的校准、滴定操作等），掌握常用分析仪器的操作及注意事项，对实验中出现的问題能作出判断并具有一定解决实际问题的能力。

三、本书的特点

(一) 由浅入深, 简单明了, 便于自学

考虑到成教教学中自学的比重比较大, 有的成教学员入学时化学基础比较薄弱, 故本书尽量避免使用枯燥冷僻过于专业化的词句, 而是采用通俗流畅的语言, 由浅入深, 循序渐进, 力求做到少而精, 简而明, 方便学员自学。

(二) 联系实际, 精选内容, 学以致用

考虑到成教学员学习卫生化学的最根本目的是掌握卫生化学检测技术, 而不时要了解某种分析方法的发展历史或它的来龙去脉; 故本书以我国预防医学中卫生化学检测技术的现有水平为起点, 重点介绍了目前广泛应用的滴定分析法、紫外-可见分光光度法、原子吸收分光光度法、分子荧光分析法、电位分析法、气相色谱法和高效液相色谱法等。舍弃了那些虽具有历史的和理论的意义, 但目前预防医学领域中已经淘汰的、或不适用的、或很少使用趋于被淘汰的方法, 如重量分析法、比色法、方波极谱、极谱催化波、经典柱色谱法等等。使学员在有限的时间内、尽可能多地学到那些对他们工作能有较大帮助的卫生化学理论和实践知识。

(三) 突出“三基”, 新老兼顾, 紧跟卫生化学发展的步伐

本书力求讲清楚基本概念, 讲清楚各种分析方法的基本原理, 讲清楚仪器设备的基本结构和主要部件的作用; 对于数学公式, 则力求讲清楚公式中各项的物理含义及其应用, 省略了长篇幅的公式推导。在着重“三基”的同时也穿插介绍了各种方法的新进展和新变化。例如在第四章中提到了氦离子激光器、可调谐染料激光器、全息光栅、介绍了催化动力学分光光度测定; 在第八章中穿插介绍了生物敏感电极和离子敏感场效应晶体管; 在第十一章中穿插介绍了 GC-MS 联用; 在第十二章中穿插介绍了二极管阵列检测器; 在第十四章中穿插介绍了微波加压消化法、微波萃取、超临界流体萃取等。另外还以其它分析法简介的形式简介了在预防医学中有很应用发展潜力的红外吸收光谱法、电感耦合等离子体和微波等离子体辐射源的原子发射光谱法、化学发光分析法、高效毛细管电泳等。尽量克服教材的滞后效应, 缩小教材内容与卫生化学发展现实之间的时间差, 使教材具有一定的新颖性和先进性。

(四) 强调灵活应用, 注重培养创新意识和创新能力

本书在介绍基本概念和基本理论之后还介绍了各种分析方法的适用范围, 以及创建一个测定方法或改进一个原有的测定方法时应进行的主要工作及注意事项, 以便学员可以灵活运用所学的知识解决和处理自己在工作中遇到的实际问题, 增强学员开拓创新的意识和发现问题解决问题的能力。希望学员能够运用学到的知识解决自己在实际工作中遇到的困难和问题, 为卫生化学的繁荣、预防医学的发展作出更大的贡献。

(计时华)

第二章 定量分析基础

第一节 概述

一、分析方法的分类

由于分析任务、分析对象、分析原理、试样用量、分析目的的不同，分析方法可分为不同的类别：

（一）定性分析和定量分析

定性分析的任务是鉴定试样中的有关化学组分存在与否。而定量分析的任务则是测定试样中有关组分的含量有多少。

（二）无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机物，通常要求鉴定试样是由哪些元素、原子团或化合物组成的，各组分的含量有多少，有时也要求测定元素的价态和形态。而有机分析的对象是有机物，不仅要求鉴定组成元素，还要进行官能团分析和结构分析。

（三）化学分析和仪器分析

化学分析是利用化学反应及其计量关系来确定待测组分的组成和含量的分析方法，主要包括重量分析法和滴定分析法等。仪器分析是以试样的物理和物理化学性质为基础建立起来的分析方法，主要包括光谱分析法、电化学分析法和色谱分析法等。

（四）常量、半微量、微量和超微量分析

常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析所用的试样质量分别为 $>0.1\text{g}$ 、 $0.01\sim 0.1\text{g}$ 、 $1\sim 10\text{mg}$ 和 $\leq 1\text{mg}$ 。但这种分类并非十分严格，仅仅是反映分析操作的规模。

为反映试样中待测组分的含量，分析方法还可粗略地分为常量（ $>1\%$ ）组分分析、微量（ $0.01\%\sim 1\%$ ）组分分析、痕量（ $<0.01\%$ ）组分分析和超痕量（ $<0.0001\%$ ）组分分析。

（五）常规分析和仲裁分析

常规分析是指化验室或检验室在日常生产和工作中的分析，又称例行分析。仲裁分析是指不同单位对监测单位的分析结果有异议时，要求或委托仲裁单位用国家标准检验方法对同一试样进行准确分析，目的是裁判监测单位的分析结果是否正确。

二、定量分析过程

定量分析的任务是测定试样中某种或某些组分的含量。要完成一项定量分析工作，通常包括以下几个步骤：

(一) 采样

从整批物料中科学地取出有代表性的试样，供分析使用。

(二) 预处理

将采集到的试样制成与拟采用测定方法相适应的可测定形态，供测定使用。

(三) 测定

根据测定的具体要求、待测组分的性质与含量范围、共存组分的影响、实验室的具体条件等，选用最合适的分析方法进行测定

(四) 分析结果的计算

根据试样重量或体积、测量所得数据、分析过程中有关反应的计量关系和试样处理中试样溶液浓缩或稀释的倍数关系，计算试样中待测组分的含量。

三、定量分析结果的表示

分析结果通常以待测组分实际存在形式的含量表示，表示方法随试样状态的不同而不同。

(一) 固体试样

固体试样中待测组分的含量，通常用该组分的质量分数 ω_B 表示。其计算式为：

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_S} \quad (2-1)$$

式中 m_B 、 m_S 分别代表待测组分的质量和试样的质量，两者的单位应相同。

(二) 液体试样

液体试样中待测组分的含量用物质的量浓度 c_B 表示，计算式为：

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (2-2)$$

式中 n_B 为待测组分 B 的物质的量， V 为试样体积，单位符号为 mol/L、mmol/L 或 $\mu\text{mol/L}$ 。当组分的相对分子质量不知道时，组分的含量可用质量浓度 ρ_B 表示，计算式为：

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (2-3)$$

其单位符号为 g/L、mg/L 或 $\mu\text{g/L}$ 。

(三) 气体试样

气体试样中待测组分含量的表示方法有两种：一种是质量浓度，单位符号为

mg/m^3 ，表示 1m^3 气体试样中含待测组分的毫克数。另一种是体积分数，单位符号为 ml/m^3 ，表示 1m^3 气体试样中含待测组分的毫升数。体积分数表示方法只适用于呈气体或蒸气态的待测组分。

第二节 分析结果的准确度

定量分析的目的是通过一系列的分析步骤来获得待测组分的准确含量。但在实际测定过程中即使采用最可靠的分析方法和最精密的分析仪器，由技术很熟练的分析人员进行测定，也不可能得到绝对准确的结果。同一分析人员在相同条件下对同一个试样重复进行测定，其测定结果也不会完全相同。这表明分析过程中的误差是客观存在的。因此，必须了解分析过程中产生误差的原因及误差出现的规律，以便采取相应措施减少误差，并对所得的数据进行归纳、取舍等一系列分析处理，使测定结果尽量接近客观真实值。

一、准确度和误差

准确度是指测定值 (x) 与真值 (μ) 之间的符合程度。它反映了测定结果的正确性。准确度的大小用“误差”表示，测定值越接近真值，误差越小，分析结果的准确度就越高，故误差的大小是衡量准确度高低的尺度。

误差可分为绝对误差 E 和相对误差 RE ：

$$E = x - \mu \quad (2-4)$$

$$RE \% = \frac{E}{\mu} \times 100 \quad (2-5)$$

绝对误差和相对误差都有正负值，正值表示分析结果偏高（测定值比真值大），负值表示分析结果偏低（测定值比真值小）。由于相对误差能直接反映误差在真值中所占的百分率，因此，分析结果的准确度常用相对误差表示。

二、精密度和偏差

精密度是指对同一均匀试样的多次平行测定数据之间彼此的接近程度，用以描述这组测定数据的分散程度。精密度用“偏差”来表示，偏差越小说明测定数据的精密度越高，故偏差的大小是衡量精密度高低的尺度。

个别测定值 x_i 与测定值的平均值 $\bar{x}$ 之间的接近程度可用绝对偏差 d 和相对偏差 (RD) 来表示：

$$d = x_i - \bar{x} \quad (2-6)$$

$$RD \% = \frac{d}{\bar{x}} \times 100 \quad (2-7)$$

一组 (n 个) 测定值与测定值的平均值之间的接近程度可用平均偏差 MD 和相对平均偏差 RMD 来表示

$$MD = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (2-8)$$

$$RMD \% = \frac{MD}{\bar{x}} \times 100 \quad (2-9)$$

用统计学方法处理分析数据时, 广泛采用标准偏差和相对标准偏差来表示精度。标准偏差的数学表达式为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (2-10)$$

σ 称为总体标准偏差, 即测定次数 n 为无限大时的标准偏差; μ 称为总体平均值, 即真值。所谓总体, 指所研究对象的全体, 自总体中随机抽出的一组测量值称为样本。在卫生化学中, 测定次数是有限的 (通常 $n < 20$), 而总体平均值一般又不知道, 故只能用样本标准偏差 s 来代替总体标准偏差 σ , s 是 σ 的估计值。样本标准偏差的数学表达式为:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (2-11)$$

式中 $n-1$ 是独立偏差数, 称为自由度, 常用 f 表示。

相对标准偏差 RSD (过去俗称变异系数) 为:

$$RSD \% = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (2-12)$$

用标准偏差表示精密度比用平均偏差好, 因为将单次测定的偏差平方后, 较大的偏差能更显著地反映出来, 这样便能更好地说明数据的分散程度。例如有 A、B 两组数据, 其各次测定的偏差分别为:

A组: +0.1、+0.4、0.0、-0.3、+0.2、-0.3、+0.2、-0.2、-0.4、+0.3

B组: -0.1、-0.2、+0.9*、0.0、+0.1、+0.1、0.0、+0.1、-0.7*、-0.2

两组数据的平均偏差相同, 均为 0.24, 但明显地看出, B 组数据较为分散, 因为其中有两个较大的偏差 (在右上角标有 * 号者)。所以, 用平均偏差反映不出这两组数据的好坏。但是, 如果用标准偏差来表示时, 情况就很清楚了。它们的标准偏差分别为:

$$s_A = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.1)^2 + (0.4)^2 + \cdots + (0.3)^2}{10-1}} = 0.28$$

$$s_B = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(-0.1)^2 + (0.2)^2 + \cdots + (-0.2)^2}{10-1}} = 0.40$$

可见，A 组数据的精密度更好一些。

在分析工作中，由于真值是未知的，因此常常根据测定结果的精密度来衡量分析测量是否可靠，但精密度高的分析结果不一定是准确的，两者的关系可用图 2-1 说明。其中 A、B、C、D 分别表示测定同一试样可能得出的四种分析结果。由图 2-1 可知：A 组数据接近真值，四次分析数据又相互接近，分析结果的准确度和精密度均好，结果可靠；B 组分析结果的精密度虽然很高，但准确度低；C 组精密度和准确度都很差；D 组的精密度很差，虽然其平均值接近真值，但这是由于大的正负误差相互抵消的结果，如果 D 组只取 2 个或 3 个测定值来平均，其结果就远离真值了，因此，D 组的分析结果也是不可靠的。由此可见，精密度是保证准确度的先决条件。精密度差，所得结果不可靠，但有高的精密度也不一定能保证有高的准确度。

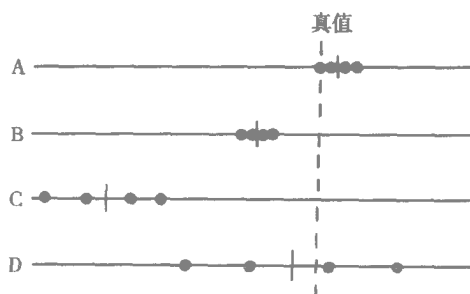


图 2-1 不同分析人员分析同一试样的结果
(●表示个别测定值，|表示平均值)

三、产生误差的原因

根据误差的性质与产生的原因，可将误差分为系统误差和随机误差两大类。

(一) 系统误差

系统误差是由某些比较确定的原因造成的。它对分析结果的影响比较固定，会在同一条件下的重复测定中重复地显示出来，使测定结果系统地偏高或系统地偏低。系统误差的重要特性是误差具有“重复性”和“单向性”。系统误差产生的原因主要有：

1. 方法误差 这是由于分析方法本身不够完善而造成的误差。例如，在滴定分析中，反应进行不完全，滴定终点与等当点不符合，以及副反应的发生等所引入的误差。

2. 仪器误差 主要是仪器本身不够精密或未经校准所引起的误差。如砝码重量、量具和仪表刻度不够准确而引入的误差。

3. 试剂误差 由于试剂不纯或者所用的水含有待测组分或干扰组分所造成的误差。

4. 操作误差 主要是指在正常操作情况下，由于分析人员所掌握的分析操作与正确的操作规程稍有出入而引起的误差。例如，称取试样时未注意防止试样吸湿、读取刻度值时视角偏高或偏低，辨别滴定终点的颜色时视觉偏浅或偏深等所造

成的误差。

(二) 随机误差

随机误差又称为偶然误差，是由分析过程中种种不稳定、难以控制的随机因素造成的。如测定时环境的温度、湿度、光线、气流、气压的微小波动，仪器性能的微小变化，分析人员操作的微小差异等。随机误差有时大，有时小，有时正，有时负，粗看似乎没有规律性，但事实上偶然性中包含着必然性。消除系统误差后，在相同条件下进行多次测定，则可发现随机误差的分布完全服从正态分布规律。这一规律可用正态分布曲线表示，其数学表达式为：

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2-13)$$

式中 y 为误差出现的概率密度； x 是样本测定值； e 是自然对数之底； π 是圆周率； μ 是曲线最高点的横坐标值，即总体的算术平均值，在不存在误差的情况下， μ 就是真值； σ 为总体标准偏差。由于正态分布曲线的形状（瘦高与胖矮）随 μ 和 σ 的不同而不同，故通常将横坐标以 u 值表示， $u = (x - \mu) / \sigma$ ，即曲线的横坐标是以 σ 为单位的随机误差 $(x - \mu)$ 值。这样绘制的正态分布曲线称为标准正态分布曲线，它是一条呈对称钟形、中间高两边渐次降低的曲线（见图 2-2），也称随机误差曲线。曲线与横坐标从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间所包围的面积代表具有各种误差的测定值出现的概率的总和，其值为 1，即概率 $P = 100\%$ 。用数学方法可以计算出测定值在任意区间出现的概率。一些典型的测定值区间与概率的关系见表 2-1。

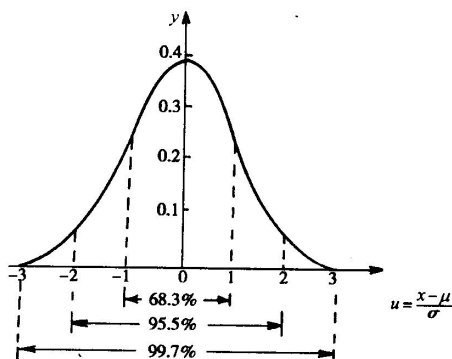


图 2-2 标准正态分布曲线

表 2-1 某些测定值出现的区间及其相应概率

测定值出现的区间	随机误差的区间	概率
$x = \mu \pm 1.00\sigma$	$u = \pm 1.00$	68.3%
$x = \mu \pm 1.64\sigma$	$u = \pm 1.64$	90.0%
$x = \mu \pm 1.96\sigma$	$u = \pm 1.96$	95.0%

续表

测定值出现的区间	随机误差的区间	概 率
$x = \mu \pm 2.00\sigma$	$u = \pm 2.00$	95.5 %
$x = \mu \pm 2.58\sigma$	$u = \pm 2.58$	99.0 %
$x = \mu \pm 3.00\sigma$	$u = \pm 3.00$	99.7 %

由式 2-13、图 2-2 及表 2-1 可知正态分布曲线有如下性质：

1. $x - \mu = 0$ 时，概率密度 y 最大； $|x - \mu|$ 越大， y 越小。说明测定值具有集中趋势，它出现在算术平均值附近的概率最大。

2. $x - \mu = 0$ 时， $u = 0$ ，标准正态分布曲线以 $u = 0$ 的直线为对称轴。说明大小相等的正、负误差出现的概率相等，即随机误差的分布具有抵偿性。因此，在相同条件下测定同一组分，当测量次数足够多时，正负误差可完全抵消，测定值的平均值等于真值。所以，在实际工作中，可通过增加平行测定次数取平均值来减小随机误差。

3. $x - \mu = 0$ 时， y 值最大； $x - \mu$ 偏离 0 时， y 值减小； $x - \mu$ 偏离 0 越远， y 值越小， $x - \mu$ 趋于 $-\infty$ 或 $+\infty$ 时， y 渐趋于 0。说明小误差出现的概率大，大误差出现的概率小，特大误差出现的概率极小，趋于 0。从表 2-1 可见，随机误差超过 $\pm 3\sigma$ 出现的概率仅为 0.3%。因此，在多次重复测定中，个别误差大于 $\pm 3\sigma$ 的数据，从统计学的观点看，有理由认为不是随机误差引起的。在计算中应将其舍弃。

除了上述两类误差外，有时还可能由于分析工作者的粗心大意、不遵守操作规程等而引起过失误差。例如，器皿不洁净、试液溅出、加错试剂、看错砝码、记录及计算错误等，这种不应有的过失会给分析结果带来严重影响。因此，应尽量避免出现过失误差。过失误差一经发现，必须及时改正。含有过失误差的测定数据经常表现为离群数据，可以用偏差是否大于 $\pm 3\sigma$ ，或用后面介绍的 Q 检验法、Grubbs 法判定取舍。

四、提高分析结果准确度的方法

从误差产生的原因来看，只有尽可能地减少系统误差和随机误差，才能提高分析结果的准确度。

（一）系统误差的检验和消除

1. 对照试验 对照试验是检查系统误差存在与否的有效方法。进行对照试验时，常用已知准确含量的标准试样（或纯物质配成的标准溶液）与待测试样一起按同样方法步骤进行分析以资对照，也可用其它可靠的分析方法，或者由不同单位的人员分析同一试样来互相对照。

在对照试验中，为了使系统误差的判断结果可靠，宜采用有关统计方法（如 t 检验法，将在本章第三节中介绍）进行检验。

在没有标准试样时，也可采用“加标回收法”检查系统误差。这种方法是向试样中加入已知量的待测物质标准溶液，然后进行对照试验，按下式计算回收率。

$$\text{回收率 \%} = \frac{\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加标量}} \times 100 \quad (2-14)$$

回收率为 100% 或接近 100% 时，认为方法步骤可靠，没有系统误差或系统误差较小，分析结果准确或比较准确。

2. 空白试验 由试剂、蒸馏水（或其它实验用水）、实验器皿和环境带入杂质所引起的系统误差，一般可通过作空白试验来扣除。

空白试验是在不加试样的情况下，按照试样分析同样的操作手续和条件进行的分析。分析所得结果称为空白值。从试样的分析结果中扣除空白值，就可得到比较可靠的分析结果。

空白值一般不应很大，否则扣除空白时会引起较大的误差。当空白值较大时，就必须采取提纯试剂和蒸馏水，或改用其它适当的器皿等措施来降低空白值。

3. 校准仪器器皿或选用更精确的仪器器皿 仪器器皿不准确引起的系统误差，可以通过校准仪器器皿或者选用更精确的仪器器皿来减小。一般分析中所用仪器器皿出厂时已进行过校准，只要保管妥善，使用规范，通常可以不再进行校准。大型分析仪器到货时，应由厂家安装、调试、校准，以后每年校准一次，搬动位置后也要重新校准。但在准确度要求较高的分析之前，还应进行校准或选用更精确的仪器器皿。

4. 选用更可靠的方法或采用校正方法 对准确度要求较高的分析应尽可能选用准确度高的分析方法，不能采用准确度高的方法时，可用其它方法对分析结果进行校正。

（二）随机误差的减小

随机误差的减小可通过选用稳定性更好的分析方法、稳定性更好的测试仪器、增加平行测定次数取平均值、改善实验室环境、提高实验技术人员素质和操作熟练程度等方法来实现。

五、误差的传递

分析测定方法一般包括一系列的测量步骤，通过几个直接测定的数据，按照一定的公式算出分析结果，因此每一步的测定误差，都会或多或少地影响最终分析结果的准确度，即每一步的测定误差都将传递到最后的最后的结果之中。传递规律见表 2-2。对加减法而言，结果的系统误差（用绝对误差表示）等于各测定值绝对误差之和或之差；结果的随机误差（用标准偏差表示）的平方等于各测定值标准偏差的平方和。对于乘除法而言，结果的系统误差（用相对误差表示）等于各测定值相对误

差的和或差；结果的随机误差（用相对标准偏差表示）的平方等于各测定值相对标准偏差的平方和。

表 2-2 误差传递的计算公式

运算方式	系统误差	随机误差
加减法		
$R = A + B - C$	$E_R = E_A + E_B - E_C$	$s_R = s_A^2 + s_B^2 + s_C^2$
乘除法		
$R = \frac{AB}{C}$	$\frac{E_R}{R} = \frac{E_A}{A} + \frac{E_B}{B} - \frac{E_C}{C}$	$\left(\frac{s_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{s_C}{C}\right)^2$
一般化		
$R = f(A, B, C \dots)$	$E_R = \frac{\partial R}{\partial A} E_A + \frac{\partial R}{\partial B} E_B + \frac{\partial R}{\partial C} E_C \dots$	$(s_R)^2 = \left(\frac{\partial R}{\partial A}\right)^2 s_A^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial B}\right)^2 s_B^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial C}\right)^2 s_C^2 \dots$

误差传递原理的应用：

例一 称量时，由于微小的不等臂等原因，有天平系统误差 0.0001g，采用减重法称重时，试样重量 W 等于第一次称重的示数 W_1 减去第二次称重示数 W_2 ：

$$W = W_1 - W_2$$

试样称重的系统误差：

$$E_W = E_{W_1} - E_{W_2} = 0.0001 - 0.0001 = 0$$

故在精密称量时，大都采用减重法，以消除系统误差的影响。

例二 当对定量分析结果有精密度要求时，可以按误差传递的原理，估计允许各测定数据存在的最大误差，以便正确选用测定器具和仪器等。如在滴定分析中，常常根据滴定消耗的标准溶液的体积 V 及其浓度 c 和试样重量 W 来计算结果，组分 x 的百分含量按下式计算（式中 M 为摩尔质量）：

$$x \% = \frac{V \cdot c \cdot M}{1000 W} \times 100$$

则相对标准偏差：

$$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{s_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{s_W}{W}\right)^2}$$

当体积、浓度、重量的测量精密度相同（事实上只能接近相同）时，可简化为：

$$\frac{s_x}{x} = \sqrt{3 \left(\frac{s_V}{V}\right)^2} = \sqrt{3} \left(\frac{s_V}{V}\right)$$

当要求计算的结果的相对标准偏差 $\leq 0.3\%$ 时，则允许的三个测定量的最大标准偏差为：

$$s_V = \frac{0.3\%}{\sqrt{3}} \cdot V = 0.0017V = \text{体积测量的最大允许误差}$$

$$s_c = \frac{0.3\%}{\sqrt{3}} \cdot c = 0.0017c = \text{溶液浓度的最大允许误差}$$

$$s_w = \frac{0.3\%}{\sqrt{3}} \cdot W = 0.0017W = \text{试样称重的最大允许误差}$$

在实际工作中，往往遇到在一个测定中含有几个精密度相差悬殊的数据，这时整个测定的精密度受其中误差最大的一个数据的控制，因此其它数据的影响可忽略不计，对这些数据的精密度不必要求过高。

第三节 数据处理

一、有效数字及计算规则

(一) 有效数字

在分析测定中，为了得到准确的分析结果，必须正确地记录和计算测定数据。测定所得的数值不仅表示测定值的大小，而且还反映了测定的精确程度。例如用分析天平称得试样的质量为 0.5180g。这一数值中，0.518 是准确的，最后一位数字“0”是估计出来的，是可疑的。该试样的实际质量可能是在 $0.5180\text{g} \pm 0.0001\text{g}$ 范围内的某一数值。此时称量的绝对误差为 $\pm 0.0001\text{g}$ ；相对误差为：

$$\frac{\pm 0.0001}{0.5180} \times 100\% = \pm 0.02\%$$

若将上述称量结果写成 0.518g，则意味着该试样的实际质量为 $0.518\text{g} \pm 0.001\text{g}$ 范围内的某一数值，即绝对误差为 $\pm 0.001\text{g}$ ，而相对误差则为 $\pm 0.2\%$ 。可见，记录时在小数点后多写或少写一位“0”数字，从数学角度看关系不大，但记录所反映的测定精确程度无形中被夸大或缩小了 10 倍。所以，在测定所得的数值中，每一个数字都是重要的。这种实际能测定到的数字称为有效数字。有效数字中，只有最后一位数字是可疑的，其余数字都是准确的。

“0”可以是有效数字，也可以不是有效数字。如在 0.04030 中，中间的“0”和后面的“0”是有效数字，前面的两个“0”，只起定位作用，不是有效数字，因为这些“0”只与所取的单位有关，而与测量的精确程度无关，如果将单位缩小 100 倍，则 0.04030 就变成 4.030，有效数字只有四位。另外，像 2500 这样的数字，容易误解为四位有效数字。对于这种情况，应根据实际的有效数字位数，写成 2.5×10^3 、 2.50×10^3 或 2.500×10^3 。

(二) 有效数字的修约

在处理数据时，需按下面所述的有效数字的计算规则，合理保留有效数字的位数，舍去多余的数字。这种舍去多余数字的过程称为数字修约。数字修约的方法为：当测定值中被修约的那个数字等于或小于 4 时，则舍去该数字；当被修约的数字等于或大于 6 时，则进位加 1；当被修约的数字等于 5，且 5 的后面没有

数字或数字均为零时，若 5 的前一位是偶数（包括“0”）就舍去，若是奇数就进位加 1，使修约后的最后一位数字为偶数；当被修约的数字等于 5，且 5 的后面还有非零数字时，则不管其前一位是奇数还是偶数，均应进位加 1。例如，将 3.148, 7.3976, 0.736, 0.755 修约成两位有效数字时，结果应分别为 3.1, 7.4, 0.74, 0.76；将 2.451, 8.25009 修约成两位有效数字时，结果分别为 2.5, 8.3。

修约数字时，只能对原测量值一次修约到位，不能分次修约。例如将 2.5491 修约为两位有效数字，不能先修约成 2.55，再修约成 2.6，而应一次修约成 2.5。

上述有效数字的修约规则可概括为“四舍六入五斟酌，五后非零则进一，五后皆零视奇偶，五前为奇则进一，五前为偶则舍弃。连续修约不允许。”

（三）有效数字的运算规则

1. 几个数相加减时，和或差的有效数字位数的保留应以小数点后位数最少的数据为根据。如： $0.0121 + 25.64 + 1.05782$ ，先修约成 $0.01 + 25.64 + 1.06$ ，再计算得 26.71。

在大量数据的运算中，为使误差不迅速积累，各数据可以先多保留一位有效数字，计算得出结果后再修约到位。如： $5.2727 + 0.075 + 3.7 + 2.12$ ，可先修约成 $5.27 + 0.08 + 3.7 + 2.12$ ，其和为 11.17，然后再修约成 11.2。

2. 几个数相乘除时，积或商的有效数字位数的保留应以有效数字位数最少的那个数为准。如： $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782$ ，先修约成 $0.0121 \times 25.6 \times 1.06$ ，再计算得 0.328。若先多保留一位有效数字时，则 $0.0121 \times 25.64 \times 1.058 = 0.3282$ ，然后再修约成 0.328。

对首位是 8 或 9 的数据，在乘除计算中有效数字的位数可以多算一位。如 8.37 可看作四位有效数字。

3. 在对数运算中，所取对数的小数部分的位数应与真数的有效数字的位数相同。如 $[\text{H}^+] = 5.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ，则 $\text{pH} = 3.25$ 。

4. 计算中所有常数如 π 、 e 等以及乘子如 $1/2$ 、 $\sqrt{2}$ 等的有效数字的位数可认为无限制，需要几位就取几位。

二、可疑数据的取舍

在一组平行测定值中，有时会出现个别数据比其它数据明显偏大或偏小，这样的数据称为可疑数据，又称异常值。出现可疑数据时，首先应从实验操作过程中查找原因，若不能确定个别可疑数据确系由于实验过失引起的，就不可轻易地去掉这些数据，而是要用统计检验方法进行判断，才能确定其取舍。检验可疑数据的方法有多种，现介绍比较常用的 Q 检验法和 Grubbs 法。

（一）Q 检验法

Q 检验法适用于 3~10 次测定值中有一个可疑数据时的取舍，是一种较为合理的方法。其检验步骤为：

1. 将各数据按大小顺序从小到大排列为 $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$;
2. 计算最大值与最小值之差 $x_n - x_1$ (称为极差);
3. 将可疑数据与其最邻近数据之差 $x_2 - x_1$ 或 $x_n - x_{n-1}$ 除以极差, 得舍弃商

Q:

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad \text{或} \quad Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (2-15)$$

4. 根据测定次数 n 和所要求的置信度查 Q 值表 (表 2-3)。若 $Q_{\text{计算}} \geq Q_{\text{表}}$, 则舍去可疑数据, 否则应予保留。

表 2-3 不同置信度下的 Q 值表

n	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$	n	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$
3	0.94	0.98	0.99	7	0.51	0.59	0.68
4	0.76	0.85	0.93	8	0.47	0.54	0.63
5	0.64	0.73	0.82	9	0.44	0.51	0.60
6	0.56	0.64	0.74	10	0.41	0.48	0.57

(二) Grubbs 法

当可疑数据不止一个, 或者测定次数不止 10 次时, 最好采用 Grubbs 法。该法的最大优点是在判断可疑数据的过程中, 引入了正态分布中两个最重要的样本参数 $\bar{x}$ 、 s , 故方法的准确性较好。其检验步骤为:

1. 对于一组测定值 $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_{n-1} \leq x_n$, 计算包括可疑数据在内的平均值 $\bar{x}$ 和标准偏差 s ;

2. 将可疑数据与平均值之差 $\bar{x} - x_1$ 或 $x_n - \bar{x}$ 除以标准偏差 s , 求得 G 值:

$$G = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad \text{或} \quad G = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad (2-16)$$

3. 根据测定次数 n 和所要求的置信度查 G 值表 (表 2-4)。若 $G_{\text{计算}} \geq G_{\text{表}}$, 则舍去可疑数据, 否则应予保留。

表 2-4 不同置信度下的 G 值表

n	$G_{0.95}$	$G_{0.99}$	n	$G_{0.95}$	$G_{0.99}$
3	1.153	1.155	12	2.285	2.550
4	1.463	1.492	13	2.331	2.607
5	1.672	1.749	14	2.371	2.659
6	1.822	1.944	15	2.409	2.705
7	1.938	2.097	16	2.443	2.747
8	2.032	2.221	17	2.475	2.785