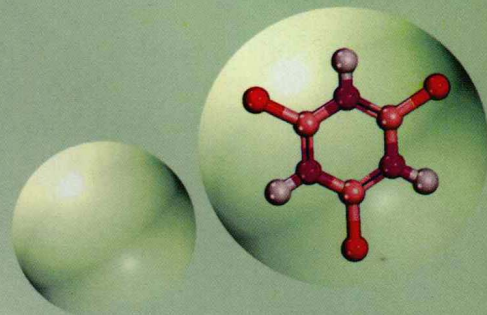


兰州交通大学面向 21 世纪系列教材

李静萍
赵丽◎编著
许世红



无机 分析化学



兰州大学出版社
LANZHOU UNIVERSITY PRESS

兰州交通大学面向 21 世纪系列教材

无机 **分析化学**

李静萍
赵丽 编著
许世红

兰州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/李静萍, 赵丽, 许世红编著. —兰州:
兰州大学出版社, 2007. 5
ISBN 978-7-311-02962-3

I. 无… II. ①李…②赵…③许… III. ①无机化学②分
析化学 IV. 061 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 085133 号

出 版 人 陶炳海
责任编辑 安红心
封面设计 张稳移

书 名	无机及分析化学
作 者	李静萍 赵丽 许世红 编著
出版发行	兰州大学出版社 (地址:兰州市天水南路 222 号 730000)
电 话	0931-8912613(总编办公室) 0931-8617156(营销中心) 0931-8914298(读者服务部)
网 址	http://www.onbook.com.cn
电子信箱	press@onbook.com.cn
印 刷	兰州交通大学印刷厂
开 本	787×1092 1/16
印 张	26
字 数	475 千字
印 数	1~1000 册
版 次	2007 年 5 月第 1 版
印 次	2007 年 5 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-311-02962-3
定 价	46.00 元

(图书若有破损、缺页、掉页可随时与本社联系)

内 容 摘 要

本书是在大学化学基础课教学实践的基础上编写的,在教材内容中突破了无机化学、分析化学理论分段编写体系,根据多年基础化学教学经验及我校无机及分析化学教学的实际情况,将无机化学中的平衡原理和分析化学中的定量分析有机结合起来,更适合学生的学习与实际教学效果。全书共分十章,内容包括:无机及分析化学导论、气体和溶液、化学反应的一般原理、物质结构、酸碱平衡与酸碱滴定法、配位平衡与配位滴定法、沉淀反应与沉淀滴定法、氧化还原平衡与氧化还原滴定法、现代仪器分析法简介、元素化学。每章末均有配套习题,方便学生学习阅读。

本书可作为高等院校理工科非化学类专业无机及分析化学课程教材,也可供相关人员学习参考。

序

无机化学和分析化学是高等院校理工科非化学类专业的重要的化学基础课。随着大学教育与改革的深入,对上述两门课的课程内容及结构的调整是势在必行的。

本书的编者在从事这两门课程的教学,针对教学中存在的弊端,在进行了较深入研究的基础上,对上述课程进行了改革,将无机化学和分析化学合并为一门课。通过对相关知识和理论体系的重组,相互衔接,减少了相同和相近的内容的重复,将无机化学的理论与分析化学的应用有机地结合在一起。

全书共分十章,内容包括:无机及分析化学导论、气体和溶液、化学反应的一般原理、物质结构基础、酸碱平衡与酸碱滴定法、配位平衡与配位滴定法、沉淀反应与沉淀滴定法、氧化还原平衡与氧化还原滴定法、现代仪器分析法简介、元素化学。每章末均有配套习题。第一、四、五、七章由兰州交通大学李静萍编写,第六、八、九章由兰州交通大学赵丽编写,第二、三、十章由兰州城市学院许世红编写。

编者根据学生的知识水平和能力以及本课程与有机化学、生物化学、物理化学等课程的联系,在编写过程中尽量拓宽知识面,同时力求避免重复、脱节,强调概念准确,重在对化学知识的掌握,避免不必要的推导和证明。在内容叙述上做到了文字流畅、通俗易懂、便于自学并注意加强学生计算能力的培养。课后的习题题型丰富,难度适中,可帮助学生复习巩固教学内容,培养学生分析问题和解决问题的能力。

总之,感谢编者所做的工作,为学生编写了一本较好的教材。

王九思

写于2007年5月

目 录

第一章 无机及分析化学导论	(1)
§ 1-1 物质组成的量度	(1)
§ 1-2 误差理论	(3)
§ 1-3 有效数字及其应用	(11)
§ 1-4 滴定分析法概论	(13)
习 题	(19)
第二章 气体和溶液	(25)
§ 2-1 气体	(25)
§ 2-2 溶液	(28)
§ 2-3 胶体溶液	(35)
习 题	(42)
第三章 化学反应的一般原理	(47)
§ 3-1 基本概念	(47)
§ 3-2 热化学	(51)
§ 3-3 化学反应的方向与限度	(58)
§ 3-4 化学平衡	(65)
§ 3-5 化学反应速率	(75)
§ 3-6 化学反应一般原理的应用	(86)
习 题	(88)
第四章 物质结构基础	(98)
§ 4-1 氢原子结构	(98)
§ 4-2 多电子原子结构和元素周期系	(108)
§ 4-3 化学键与分子结构	(119)
§ 4-4 分子间的作用力和氢键	(131)
§ 4-5 晶体结构	(140)
习 题	(147)

第五章 酸碱平衡与酸碱滴定法	(150)
§ 5-1 酸碱质子理论与酸碱平衡	(150)
§ 5-2 酸碱平衡的移动	(153)
§ 5-3 酸碱平衡的计算	(156)
§ 5-4 缓冲溶液	(164)
§ 5-5 酸碱滴定法	(166)
习 题	(182)
第六章 配位平衡与配位滴定法	(188)
§ 6-1 配位化合物的基本概念	(188)
§ 6-2 配位化合物的类型和命名	(192)
§ 6-3 配位化合物的价键理论	(195)
§ 6-4 配位解离平衡	(199)
§ 6-5 螯合物	(205)
§ 6-6 配位滴定法概述	(207)
§ 6-7 EDTA 及其配合物	(208)
§ 6-8 配位平衡的影响因素	(210)
§ 6-9 滴定曲线	(217)
§ 6-10 金属指示剂	(219)
§ 6-11 混合离子的分别测定	(224)
§ 6-12 配位滴定的方式和应用	(228)
习 题	(231)
第七章 沉淀反应与沉淀滴定法	(236)
§ 7-1 溶度积原理	(236)
§ 7-2 沉淀的生成和溶解	(238)
§ 7-3 沉淀滴定法	(241)
习 题	(247)
第八章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法	(253)
§ 8-1 氧化还原反应的基本概念	(253)
§ 8-2 氧化还原反应方程式的配平	(255)
§ 8-3 原电池与电极电势	(260)
§ 8-4 影响电极电势的因素及电极电势的应用	(267)

§ 8-5 元素电势图及其应用	(276)
§ 8-6 条件电极电势	(278)
§ 8-7 氧化还原滴定法	(280)
§ 8-8 常用的氧化还原滴定方法	(288)
习 题	(296)
第九章 现代仪器分析法简介	(301)
§ 9-1 吸光光度法	(302)
§ 9-2 电位分析法	(320)
§ 9-3 原子吸收分光光度法	(331)
§ 9-4 气相色谱法	(337)
习 题	(347)
第十章 元素化学	(350)
§ 10-1 概述	(350)
§ 10-2 s 区元素	(351)
§ 10-3 p 区金属元素	(361)
§ 10-4 p 区非金属元素	(367)
§ 10-5 d 区元素	(375)
§ 10-6 f 区元素	(381)
习 题	(388)
附 录	(391)
参考文献	(406)

第一章 无机及分析化学导论

无机及分析化学是基础化学的重要课程,其中分析化学是化学表征和测量的科学。它包括定性分析和定量分析两个部分。在实际工作中,首先必须了解物质含有哪些组分,然后根据对欲测分含量的要求选择适当的定量分析方法。

§ 1-1 物质组成的量度

按国际标准和国家标准的规定,物质组成的量度有物质的量浓度、质量摩尔浓度和物质的量分数(摩尔分数)等三种表示方法。

一、物质的量浓度

物质的量浓度(简称浓度)的定义为:单位体积溶液所含溶质的物质的量。例如物质 B 的浓度以符号 c_B 表示,即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-1)$$

物质的量浓度的常用单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。值得注意的是,在计算和使用物质的量和物质的量浓度时,必须指明基本单元。所谓基本单元,可以是原子、分子、离子或这些粒子的特定组合,例如 Fe , Ag^+ , HAc , H_2SO_4 , MnO_4^- , $\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-$ 等,根据实际情况均可作为基本单元。式(1-1)中, B 即为基本单元。同一溶液的浓度可因所选择的基本单元不同而不同。因此,可根据实际需要选取不同的基本单元来表示物质的浓度。

物质 B 的物质的量 n_B 与物质 B 的质量 m_B 之间有以下关系:

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (1-2)$$

例 1-1 求 98.08g 的硫酸 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 和 $n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

解

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{98.08}{98.08} = 1(\text{mol})$$

$$n(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{98.08}{48.04} = 2(\text{mol})$$

例 1-2 某高锰酸钾溶液, $c(\text{MnO}_4^-) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算 $c(\frac{1}{5} \text{MnO}_4^-)$ 。

解 因为

$$\begin{aligned} c(\text{MnO}_4^-) &= \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{V(\text{MnO}_4^-)} \\ c(\frac{1}{5} \text{MnO}_4^-) &= \frac{n(\frac{1}{5} \text{MnO}_4^-)}{V(\text{MnO}_4^-)} \\ n(\text{MnO}_4^-) &= \frac{m(\text{MnO}_4^-)}{M(\text{MnO}_4^-)} \\ n(\frac{1}{5} \text{MnO}_4^-) &= \frac{m(\text{MnO}_4^-)}{M(\frac{1}{5} \text{MnO}_4^-)} \end{aligned}$$

得

$$\begin{aligned} 5n(\text{MnO}_4^-) &= n(\frac{1}{5} \text{MnO}_4^-) \\ c(\frac{1}{5} \text{MnO}_4^-) &= 5c(\text{MnO}_4^-) = 5 \times 0.02 = 0.1 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

二、质量摩尔浓度

质量摩尔浓度的定义为:单位质量溶剂所含溶质的物质的量。例如物质 B 在溶剂 A 中的质量摩尔浓度以符号 b_B 表示,即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-3)$$

质量摩尔浓度的常用单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在使用质量摩尔浓度时,也必须指明基本单元。这种度量方法的优点在于质量摩尔浓度不随温度而变,有利于物理化学中有关问题的讨论。

例 1-3 40g 乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)溶于 60g 水中,求该溶液的质量摩尔浓度。

解 已知 $M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = 62.1$, 根据式(1-3), 得

$$b(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}{m(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)} = \frac{40/62.1}{60 \times 10^{-3}} = 10.74 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

三、摩尔分数和质量分数

物质 B 的摩尔分数的定义为:物质 B 的物质的量与混合物中各物质的物质

的量总和之比,用符号 x_B 表示,量纲为 1。例如在 A 和 B 两组分体系中,

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (1-4a)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1-4b)$$

$$x_A + x_B = 1 \quad (1-4c)$$

物质的质量分数的定义为:溶质 B 的质量与混合物质量之比,用符号 w_B 表示,量纲为 1。例如在 A 和 B 两组分体系中,

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-5)$$

例如,市售 $w=0.956$ 的硫酸是指 100g 该硫酸溶液中含 95.6g 纯硫酸和 4.4g 水, $w=0.7521$ 的 CaCO_3 样品是指 100g 该样品中含 75.21g CaCO_3 。

四、滴定度

滴定度是滴定分析中的专用表示法。它是指与每毫升标准溶液相当的待测组分的质量(单位为 g),用 T (待测组分/标准溶液)来表示。例如 $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4)=0.04001\text{g/mL}$,表示每毫升 H_2SO_4 标准溶液相当于 0.04001g NaOH 。在生产实际中,常常需要对大批试样测定其中同一组分的含量,这时若用滴定度来表示标准溶液所相当的被测物质的质量,则计算待测组分的含量就比较方便。

物质 B 的量浓度与滴定度 $T_{x/B}$ 之间有如下关系:

$$c_B = 10^3 \frac{T_{x/B}}{M_x} \quad (1-6)$$

式中 M_x 为待测组分的摩尔质量, x 表示待测组分。

有时,滴定度是指每毫升标准溶液所含溶质的质量。例如 $T(\text{I}_2)=0.01468\text{g/mL}$,即指每毫升标准碘溶液含有碘 0.01468g。这种表示方法的应用范围不如上一种广泛。

§ 1-2 误差理论

化学分析要求分析结果达到一定的准确度和精密度。因此,分析工作者不仅应会正确进行实验操作,而且要了解分析过程中产生误差的原因及其规律性,正确进行实验数据的处理,使分析结果符合实际工作对测量准确度和精密度的要求。

一、误差的产生

在化学分析过程中,测量值与真实值之间的差值称为误差。即

$$\text{误差} = \text{测量值} - \text{真实值}$$

误差有正有负,当测量值大于真实值时为正误差,当测量值小于真实值时为负误差。但是,客观存在的真实值不可能准确知道,实际工作中往往用“标准值”代替真实值。标准值是采用多种可靠的分析方法,由具有丰富经验的分析人员经过反复多次测定得出的比较准确的结果,有时也将纯物质中元素的理论含量作为真实值。

在化学分析中,根据误差的性质和产生的原因,误差可分为系统误差和偶然误差两类。

1. 系统误差

系统误差是在分析过程中由某些固定的原因造成的,是可测误差。它具有单向性,即系统误差的正负和大小有一定的规律。它还具有重复性,当重复测定时,测定结果的误差总是偏高或偏低。由于系统误差的单向性和重复性,因此它对分析结果的影响比较固定,系统误差的正负和大小可以测定出来,并可以加以校正。产生系统误差的主要原因有:

(1) 方法误差

这种误差是由于分析方法本身的某些不足造成的。例如在滴定分析中,因为反应进行不完全或有副反应发生,滴定终点和化学计量点不符合等,会产生系统误差。

(2) 仪器误差

这种误差是由于仪器不够准确或未经校准而造成的。例如天平两臂不等长、砝码生锈、砝码沾有少量灰尘或容量仪器刻度不准确,均会产生系统误差。

(3) 试剂误差

这种误差是由于试剂或蒸馏水中含有微量杂质或干扰物质而造成的。

(4) 操作误差

这种误差主要指在正常操作情况下,由操作者的主观因素所造成的。例如滴定管读数偏高或偏低,对滴定终点颜色的变化辨别不够敏锐等所造成的误差。

2. 偶然误差

偶然误差是在分析过程中由某些随机的因素造成的,是不可测误差。如测量过程中温度、湿度、气压的微小变化,分析仪器的微小波动等,都会引起测量数据的波动,产生偶然误差。偶然误差的正负和大小都不固定,而且引起偶然

误差的因素难以察觉,也难以控制,但在平行测定次数趋于无穷大时,实验的偶然误差有如下规律:

(1) 绝对值相等的正误差和负误差产生的频率相等。因此,在消除系统误差的前提下,随着测定次数的增多,偶然误差的算术平均值将趋于零,当测定次数达到无限多次时,测定结果的平均值等于真实值。

(2) 小误差产生的频率较高,大误差产生的频率较低。实验表明,测定次数较少时,偶然误差随测定次数的增加而迅速减少,但测定次数大于 5 时,偶然误差的减少就减慢了。因此,在一般定量分析工作中,一个试样平行测定 3~5 次就已经足够了,即偶然误差可以通过适当增加平行测定的次数来减小。

在统计学上,用标准正态分布曲线来描述无限多次平行测定偶然误差的分布,如图 1-1 所示。图中横轴代表偶然误差的大小,以总体标准偏差 σ 为单位,纵轴代表相同大小的偶然误差发生的频率。

从图中可以看出,偶然误差小的测定发生的频率较偶然误差大的测定发生的频率小;偶然误差大于 2σ 的测定,发生的频率已经很小了;偶然误差大于 3σ 的测定,发生的频率则更小。

由于分析人员粗心大意,不按操作规程操作所引起的差错,称为过失。例如,读错刻度,看错砝码,加错试剂,记录、计算出错,操作中溶液溅出等。过失是可以避免的,在分析工作中对于出现明显过失的测定数据,应该舍弃。

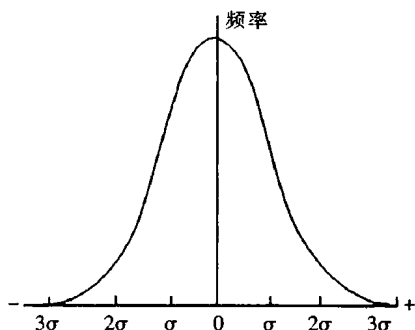


图 1-1 偶然误差的正态分布曲线

二、误差和偏差

1. 误差

准确度可用误差表示。误差越小,测量值与真实值越接近,准确度越高。误差可用绝对误差和相对误差表示。

(1) 绝对误差

绝对误差用符号 E 表示,测量值用 x 表示,真实值用 T 表示,则

$$E = x - T \quad (1-7)$$

(2) 相对误差

相对误差用符号 E_r 表示,是绝对误差在真实值中所占的百分率。即

$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\% \quad (1-8)$$

绝对误差和相对误差都有正、负值,正值表示结果偏高,负值表示结果偏低。相对误差能更好地表示分析结果的准确度。例如,同一台分析天平采用减重法称量两份样品,质量分别为 0.1088g 和 0.2176g,若天平的绝对误差为 $\pm 0.0001\text{g}$,每一份样品必须称两次,则每一份样品称量的最大绝对误差分别为

$$E_1 = 0.0001 \times 2(\text{g})$$

$$E_2 = 0.0001 \times 2(\text{g})$$

最大相对误差分别为

$$E_{r_1} = -\frac{0.0002}{0.1088} \times 100\% = -0.18\%$$

$$E_{r_2} = -\frac{0.0002}{0.2176} \times 100\% = -0.09\%$$

两份样品的绝对误差相等,但相对误差不相等。当称量的质量越大时,测量的相对误差越小,准确度越高;反之,称量的质量越小时,称量的相对误差越大,准确度越低。因此,在取样时,应在不浪费试剂和样品的前提下,称取足够量的样品来减少称量误差。

2. 偏差

为得到可靠的分析结果,在实际工作中,通常在相同条件下,对样品进行多次重复测定,用平均值来表示分析结果。如果多次测定的数值都比较接近,说明分析结果的精密度高。多次测量值之间相吻合的程度可用偏差来表示,偏差越小,说明分析结果的精密度越高。偏差可有多种表示方法。

(1) 绝对偏差

绝对偏差用符号 d_i 表示,表示某次测量值(x_i)与平均值($\bar{x}$)之差,绝对偏差有正有负。即

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-9)$$

(2) 绝对平均偏差

绝对平均偏差用符号 $\bar{d}$ 表示,是单次测量值偏差的绝对值的平均值。对 n 次测定,即

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1-10)$$

(3) 相对平均偏差

相对平均偏差用符号 $\bar{d}_r$ 表示,是绝对平均偏差在平均值中所占的百分率。即

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-11)$$

(4) 总体标准偏差

总体标准偏差用符号 σ 表示,从统计学中得到,对于无限多次测定,可以用总体标准偏差 σ 来衡量数据的分散程度。即

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (1-12)$$

其中, μ 为总体平均值,在校正了系统误差的情况下, $\mu = T$ 。

(5) 标准偏差

标准偏差用符号 s 表示,在实际分析中,测定次数不多,总体平均值 μ 不知道,因而总体标准偏差 σ 无法计算。对于有限次 ($n < 20$) 测定,实际上用标准偏差 s 来表示数据的分散程度。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-13)$$

其中,当 $n \rightarrow \infty$ 时, $\bar{x} \rightarrow \mu$, $n-1 \approx n$, $s \rightarrow \sigma$ 。

(6) 相对标准偏差

相对标准偏差也称变异系数。用符号 CV 表示,是标准偏差在平均值中所占的百分率。

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-14)$$

例 1-4 分析铁矿中铁的含量,得如下数据:37.45%, 37.20%, 37.50%, 37.30%, 37.25%。计算该组数据的平均值、平均偏差、标准偏差及相对标准偏差。

$$\text{解} \quad \bar{x} = \frac{(37.45 + 37.20 + 37.50 + 37.30 + 37.25)\%}{5} = 37.34\%$$

各次测量值的偏差分别为

$$d_1 = 0.11\%, d_2 = -0.14\%, d_3 = -0.04\%, d_4 = 0.16\%, d_5 = -0.09\%$$

$$\bar{d} = \left(\frac{1}{n}\right) \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{(0.11 + 0.14 + 0.04 + 0.16 + 0.09)\%}{5} = 0.11\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.11\%)^2 + (0.14\%)^2 + (0.04\%)^2 + (0.16\%)^2 + (0.09\%)^2}{5-1}} = 0.13\%$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.13\%}{37.34\%} \times 100\% = 0.35\%$$

例 1-5 甲乙两人同时测定某铜合金中铜的质量分数 $w(\text{Cu})$ 10 次,测定结果如下:

甲: 0.096, 0.097, 0.097, 0.098, 0.100, 0.101, 0.102, 0.102, 0.103, 0.104;

乙: 0.093, 0.098, 0.098, 0.099, 0.100, 0.101, 0.101, 0.102, 0.103, 0.105。

试比较甲、乙二人测定值的相对平均偏差和标准偏差,由此可得到什么结论?

$$\begin{aligned}
 \text{解} \quad \bar{w}(\text{甲}) &= 0.100 & \bar{d}(\text{甲}) &= 0.0024 \\
 \bar{w}(\text{乙}) &= 0.100 & \bar{d}(\text{乙}) &= 0.0024 \\
 \bar{d}_r(\text{甲}) &= \bar{d}_r(\text{乙}) & &= 2.4\% \\
 s(\text{甲}) &= 0.0028 \\
 s(\text{乙}) &= 0.0033
 \end{aligned}$$

两人测定结果的相对平均偏差相同,但从数据的分散程度来看,乙的测定结果较为分散,因为其中的两个数据 9.3 和 10.5 有较大的偏差,标准偏差的计算结果证明了这一点。

平均偏差与标准偏差相比,前者计算简便。当测定次数少时,一般用相对平均偏差表示精密度即可;但当测定次数较多时,标准偏差能更好地反映出小偏差和大偏差的差别,因为将偏差平方后,大偏差能更显著地表示出来,因而能更清楚地说明数据分散的程度。

三、提高分析结果准确度的方法

准确度与精密度的关系是:准确度表示测量的准确性,精密度表示测量的重现性。在评价分析结果时,只有精密度和准确度都好的方法才可取。在同一条件下,对样品多次平行测定中,精密度高只表明偶然误差小,不能排除系统误差存在的可能性,即精密度高,准确度不一定高。只有在消除或减免系统误差的前提下,才能以精密度的高低来衡量准确度的高低。如精密度差,实验的重现性低,则该实验方法是不可信的,也就谈不上准确度高。图 1-2 表示了甲、乙、丙、丁四人测定同一试样中铁含量的结果。

由图可见:甲所得结果准确度与精密度均好,结果可靠;乙的精密度虽很高,但准确度太低;丙的精密度与准确度均很差;丁的平均值虽也接近于真实值,但几个数值彼此相差甚远,而仅是由于大的正负误差相互抵消才使结果接近真实值。如只取 2 次或 3 次数值来平均,结果就会与真实值相差很大,因此这个结果是凑巧得来的,也是不可靠的。

综上所述,精密度是保证准确度的先决条件。精密度差,所测结果不可靠,就失去了衡量准确度的前提;但是,高的精密度不一定能保证高的准确度。

1. 选择适当的分析方法

不同的分析方法有不同的准确度和灵敏度。对常量成分(含量在 1% 以上)的测定,可用灵敏度不太高,但准确度高(相对平均偏差小于 0.2%)的重量分析法或滴定分析法;对微量成分(含量在 0.01%~1% 之间)或痕量组分(含量在

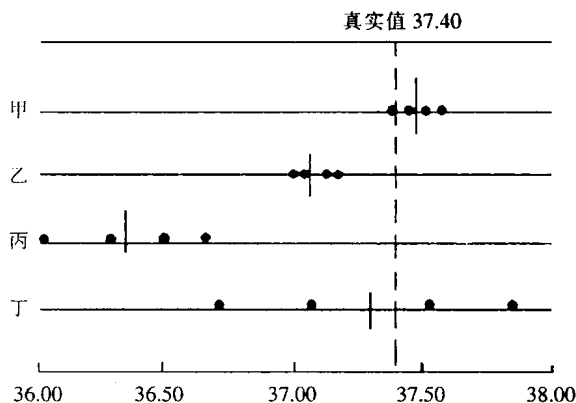


图 1-2 不同人分析同一样品的结果(·表示个别测量值,|表示平均值)

0.01%以下)的测定,则应选用灵敏度较高的仪器分析法。分光光度法检测下限甚至可达 $10^{-5}\%$ ~ $10^{-4}\%$ 的痕量物质,但分光光度法分析结果的相对平均偏差一般在 2%~5%,准确度较低。因此,必须根据所要分析的样品情况及对分析结果的要求,选择适当的分析方法。

2. 减少测量误差

为提高分析结果的准确度,必须尽量减小各测量步骤的误差。如滴定管的读数有 $\pm 0.01\text{mL}$ 的误差,一次滴定必须读数两次,可能造成的最大误差是 $\pm 0.02\text{mL}$,为使滴定的相对误差小于 0.1%,消耗滴定液的体积必须在 20mL 以上。又如用分析天平称量,称量误差为 $\pm 0.0001\text{g}$,每称量一个样品必须进行两次称量,可能造成的最大误差是 $\pm 0.0002\text{g}$,为使称量的相对误差小于 0.1%,每一个样品必须在 0.2g 以上。

3. 减少偶然误差

在消除或减小系统误差的前提下,通过增加平行测定的次数,可以减小偶然误差。一般要求平行测定 3~5 次,便可以得到较准确的分析结果。

4. 消除系统误差

(1) 对照试验

对照试验是检查系统误差的有效方法。对照试验分标准样品对照试验和标准方法对照试验等。

标准样品对照试验是用已知准确含量的标准样品(或纯物质配成的合成试样)与待测样品按同样的方法进行平行测定,找出校正系数以消除系统误差。

标准方法对照试验是用可靠的分析方法与被检验的分析方法,对同一试样进行分析对照。若测定结果相同,则说明被检验的方法可靠,无系统误差。

许多分析部门为了解分析人员之间是否存在系统误差和其他方面的问题,