



中等职业教育国家规划教材
全国中等职业教育教材审定委员会审定

分析化学

第二版

◎ 周玉敏 主编 付云红 副主编



化学工业出版社

中等职业教育国家规划教材
全国中等职业教育教材审定委员会审定

分析化学

第二版

主 编 周玉敏
副 主 编 付云红
责任主审 陈家军
审 稿 曾泳淮 张凤军



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书由理论部分和实验部分组成。理论部分以分析化学的基本原理为主,主要介绍了误差及其处理方法、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法和物质的定量分析过程。实验部分与理论部分相配套,侧重实验基本技能及实验方法的训练。为便于学生巩固和检验所学知识,每章后还安排了思考与实践。

本书内容简明实用,符合中等职业教育的教学要求,适合作为中等职业学校化学、化工、轻工、材料、冶金、医药、环保及相关专业的教材,也可作为化验分析人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/周玉敏主编.—2版.—北京:化学工业出版社,2008.12

中等职业教育国家规划教材

ISBN 978-7-122-04060-2

I.分… II.周… III.分析化学-专业学校-教材
IV.065

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第169511号

责任编辑:王文峡

文字编辑:李姿娇

责任校对:宋 玮

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张15 字数366千字 2009年3月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:26.00元

版权所有 违者必究

前 言

本书第一版自 2002 年出版发行以来,受到众多学校师生和广大读者的关注与好评。随着科学技术的迅猛发展,分析检测技术也在不断更新,为适应中等职业教育培养高素质的劳动者和分析检测中、初级专门人才的需要,编者对本书第一版进行了修订。

本书第二版与第一版相比,具有以下特点:

1. 保留了原教材的基本框架,增加了最新一代的天平——电子天平和分析用水要求以及检验方法等内容,使本教材更为完善和充实,更适合目前的教学与企业需求。

2. 从学生实际出发,适当降低教学难度,删去了活度、离子强度等难度偏深的内容,涉及的理论问题以“必需”和“够用”为度,重点加强学生动手能力的培养和提高。带*号的内容为选学内容。

3. 教学实验内容补充了国家标准中规定的一些通用分析方法。如标准溶液的制备就是采用我国现行的国家标准 GB/T 601—2002 推荐的方法。

4. 调整了一些章节的结构,使其更加条理化,更符合学生的认知规律,有利于学生理解和掌握。

在本次教材的修订中,主编周玉敏负责组织、统稿和整理工作,副主编付云红做了大量的具体工作,同时参加本次修订工作的还有张苏琳、贺业凤、毛丹弘、张冬梅、李晓霞、鄢景森、于楠等。化学工业出版社对本书的修订再版给予了热情的支持和指导。在此,我们向为本书的再版做出贡献的所有同志表示衷心的感谢!

本次修订过程中,完善了第一版中存在的一些疏漏,但仍恐有不尽如人意之处,恳请读者批评指正。

编 者
2008 年 11 月

第一版前言

本书是根据教育部 2002 年颁布的中等职业学校分析化学教学大纲编写的。

分析化学是环境类专业的一门主干专业基础课程,本书内容由理论部分和实验操作部分构成。前者以分析化学基本原理为主,各章均由学习指南、学习要求、基本理论、计算示例、小结、思考与实践等六项内容组成;后者以实验基本操作技术及实验方法为主,分为实验基本操作技术和定量分析实验两部分,定量分析实验部分又分为基本实验和选做实验,并与理论部分相配套。

根据中等职业学校的培养目标,贯彻“以学生为主体,以能力为根本”的指导思想,编者在课程内容、体系和方法方面做了有益的探索。每章开篇的“学习指南”点明各章内容特点和应用,在学习要求中渗透学法的指导;“学习要求”旨在使学生明确学习目标,发挥学生学习的主动性和积极性。每章中编排的“知识窗”介绍一些正在发展中的新知识、新技术,以激发学生的学习兴趣,拓展学生的知识视野。每章后的“小结”总结本章的重点、难点及规律性结论,帮助学生提纲挈领,理清知识脉络;每章后的“思考与实践”分为填空、选择、问答、计算题等多种形式,便于学生巩固和检验所学知识,提高分析问题和解决问题的能力。理论部分中带*号的内容可选学。实验操作部分中基本实验的选题大多比较成熟,贴近实际工作,侧重应用,突出了结论对分析应用的指导作用。对于选做实验部分,各校可结合具体情况灵活安排。

全书由本溪市化工学校周玉敏任主编,长沙环境保护学校王红云为主审。第 1、2 章和实验第一部分的第 1、2 章由周玉敏编写,第 3、4 章由本溪市化工学校付云红编写,第 5、7 章和实验第一部分的第 3 章由扬州化工学校张文英编写,第 6、8 章由内蒙古化工学校孙喜平编写,实验第二部分由黑龙江省化工学校王政军编写,最后由周玉敏统一修改定稿。胡大钶、付新华、姜淑敏、鄢景森、郭强等参加了本书的校对、审稿工作,贺业凤、张泉为本书的出版做了大量的工作,在此一并致谢。

教育部职业教育与成人教育司教材处、参编人员所在学校的有关领导对本教材的编写给予了大力支持,化学工业出版社对该书的编写工作给予了热情的指导和帮助,编者在此致以深切的谢意。

由于编者水平有限,加之时间仓促,错误之处在所难免,恳请同行及读者提出宝贵意见。本书在编写过程中,参考了大量的专著和资料(见参考文献),特在此向各位作者致以诚挚的敬意和感谢。

编者
2002 年 2 月

目 录

基础理论部分

1. 绪论	3	2.3.1 计算原则——等物质的量反应	29
学习指南	3	规则	29
学习要求	3	2.3.2 计算示例	29
1.1 分析化学概述	3	知识窗 分析人员的环境意识	33
1.1.1 分析化学的任务和作用	3	本章小结	33
1.1.2 分析方法的分类	4	思考与实践	34
1.1.3 分析化学的发展趋势	5		
1.2 定量分析中的误差	5	3. 酸碱滴定法	37
1.2.1 误差的分类及产生的原因	6	学习指南	37
1.2.2 误差和偏差的表示方法	7	学习要求	37
1.2.3 提高分析结果准确度的方法	9	3.1 水溶液中的酸碱电离平衡	37
1.3 分析结果的数据处理和报告	10	3.1.1 酸碱水溶液的电离平衡	37
1.3.1 有效数字及其运算规则	10	3.1.2 分析浓度和平衡浓度	38
1.3.2 可疑数值的取舍	13	3.1.3 酸的浓度和酸度	38
1.3.3 置信度和置信区间	13	3.2 酸碱平衡中溶液 pH 的计算	39
1.3.4 分析结果的报告	14	3.2.1 强酸(碱)溶液	39
知识窗 环境污染对人体的远期危害作用 ..	15	3.2.2 一元弱酸(碱)溶液	40
本章小结	16	3.2.3 多元弱酸(碱)溶液	41
思考与实践	17	3.2.4 水解盐溶液	42
		3.2.5 两性物质的溶液	44
2. 滴定分析概论	19	知识窗 pH 的应用	44
学习指南	19	3.3 缓冲溶液	45
学习要求	19	3.3.1 缓冲溶液的作用原理	45
2.1 滴定分析简介	19	3.3.2 缓冲溶液 pH 的计算	45
2.1.1 基本概念	19	3.3.3 缓冲溶液的选择与配制	47
2.1.2 滴定分析对化学反应的要求	20	知识窗 人体血液中的缓冲溶液	48
2.1.3 滴定分析方法的分类	20	3.4 酸碱指示剂	48
2.1.4 滴定分析的方式	20	3.4.1 酸碱指示剂的作用原理	48
2.2 标准溶液	21	3.4.2 酸碱指示剂的变色范围	48
2.2.1 化学试剂一般知识	21	3.4.3 影响指示剂变色范围的因素	49
2.2.2 标准溶液浓度的表示方法	24	3.4.4 常见指示剂	49
2.2.3 标准溶液的配制	24	知识窗 自制指示剂——植物指示剂	50
2.2.4 分析用水要求及检验	26	3.5 滴定曲线及指示剂的选择	50
2.3 滴定分析计算	29	3.5.1 滴定曲线	50

3.5.2 指示剂的选择	52	4.5.3 利用化学分离	80
3.5.3 多元酸滴定条件和指示剂的选择	53	4.6 EDTA 标准溶液的配制和标定	80
3.5.4 水解盐的滴定条件和指示剂的选择	54	4.6.1 EDTA 标准溶液的配制	80
3.6 酸碱标准溶液的配制和标定	54	4.6.2 EDTA 标准溶液的标定	80
3.6.1 碱标准溶液的配制和标定	54	4.7 配位滴定方式及应用	80
3.6.2 酸标准溶液的配制和标定	55	4.7.1 直接滴定法	80
3.6.3 注意事项	56	知识窗 水的硬度与人体健康	82
知识窗 酸碱与水体污染	57	4.7.2 返滴定法	82
3.7 酸碱滴定的应用	57	4.7.3 置换滴定法	82
3.7.1 直接滴定法	57	知识窗 铝制餐具对健康的潜在危害	83
3.7.2 返滴定法	59	4.7.4 间接滴定法	83
3.7.3 置换滴定法	60	4.8 计算示例	84
3.7.4 间接滴定法	61	本章小结	85
知识窗 甲醛与疾病	61	思考与实践	87
3.8 计算示例	61		
本章小结	63	5. 氧化还原滴定法	90
思考与实践	65	学习指南	90
4. 配位滴定法	68	学习要求	90
学习指南	68	5.1 概述	90
学习要求	68	5.1.1 氧化还原反应及其特点	90
4.1 配位滴定法概述	68	5.1.2 电极电位	90
4.1.1 配合物知识简介	68	5.1.3 条件电极电位	92
4.1.2 用于配位滴定的配位反应应具备的条件	69	5.2 氧化还原反应的平衡和速率	92
4.1.3 氨羧配位剂	69	5.2.1 氧化还原反应的方向	92
4.2 EDTA 及其配合物	69	5.2.2 氧化还原反应的次序	93
4.2.1 EDTA 的结构及性质	69	5.2.3 氧化还原反应的程度	94
4.2.2 EDTA 与金属离子的配位特点	70	5.2.4 氧化还原反应的速率	94
4.3 配合物的稳定常数和条件稳定常数	71	5.3 氧化还原滴定指示剂	95
4.3.1 配合物的稳定常数	71	5.3.1 氧化还原指示剂	95
4.3.2 酸效应及酸效应系数	72	5.3.2 自身指示剂	96
4.3.3 条件稳定常数	73	5.3.3 专属指示剂	96
4.3.4 配位滴定的最高允许酸度和酸效应曲线	74	5.4 高锰酸钾法	96
4.4 金属指示剂	75	5.4.1 概述	96
4.4.1 金属指示剂的作用原理	75	5.4.2 KMnO_4 标准溶液的配制	97
4.4.2 金属指示剂应具备的条件	76	5.4.3 应用实例	98
4.4.3 指示剂的封闭、僵化现象及消除	76	5.5 重铬酸钾法	100
4.5 提高配位滴定选择性的方法	77	5.5.1 概述	100
4.5.1 控制溶液的酸度	78	5.5.2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的配制	100
4.5.2 利用掩蔽方法	78	5.5.3 应用实例	101
		知识窗 铬对人体的危害	103
		5.6 碘量法	103
		5.6.1 概述	103
		5.6.2 标准溶液的制备	105
		5.6.3 应用实例	106

5.7 其他氧化还原滴定法	108	7.1.2 重量分析法的主要操作过程	130
5.7.1 溴酸钾法	108	7.1.3 试样称取量的估算	131
5.7.2 铈量法	109	7.2 重量分析对沉淀的要求	131
知识窗 无汞测铁	110	7.2.1 沉淀式和称量式	131
5.8 计算示例	110	7.2.2 影响沉淀溶解度的因素	132
5.8.1 高锰酸钾法计算	110	7.2.3 影响沉淀纯净度的因素	133
5.8.2 重铬酸钾法计算	112	知识窗 纳米鼻——环保领域大显神威	134
5.8.3 碘量法计算	113	7.3 沉淀的条件	134
知识窗 富营养化污染	114	7.3.1 沉淀的形成过程	134
本章小结	115	7.3.2 晶形沉淀的沉淀条件	134
思考与实践	116	7.3.3 无定形沉淀的沉淀条件	135
6. 沉淀滴定法	119	7.4 重量分析计算及应用示例	135
学习指南	119	7.4.1 换算因数	135
学习要求	119	7.4.2 应用实例——水质中硫酸盐的测定	136
6.1 莫尔法	119	知识窗 废水的化学沉淀处理法	137
6.1.1 原理	119	本章小结	138
6.1.2 滴定条件	119	思考与实践	138
6.1.3 应用范围及实例	120	8. 物质的定量分析过程	141
6.1.4 硝酸银标准溶液的配制和标定	121	学习指南	141
6.2 福尔哈德法	121	学习要求	141
6.2.1 原理	121	8.1 试样的采取与制备	141
6.2.2 滴定条件	121	8.1.1 组成比较均匀的试样的采取和制备	142
6.2.3 应用范围及实例	122	8.1.2 组成很不均匀的试样的采取和制备	143
6.2.4 硫氰化钾标准溶液的配制和标定	122	8.2 试样的分解	144
6.3 法扬司法	123	8.2.1 溶解法	144
6.3.1 原理	123	8.2.2 熔融法	146
6.3.2 滴定条件	123	8.2.3 烧结法	147
6.3.3 应用范围及实例	124	8.2.4 试样分解方法的选择	148
6.4 电位滴定法*	124	8.3 干扰组分的分离*	149
6.5 计算示例	125	8.3.1 沉淀分离法	149
知识窗 一种全新的、有效的环境评价法——LAC法	126	8.3.2 萃取分离法	152
本章小结	126	8.3.3 色谱分离法	154
思考与实践	127	8.3.4 离子交换分离法	155
7. 重量分析法	130	知识窗 日常生活中的分离	156
学习指南	130	8.4 分析结果准确度的保证和评价	157
学习要求	130	8.4.1 概述	157
7.1 概述	130	8.4.2 示例	157
7.1.1 重量分析法的分类和特点	130	知识窗 分离技术的发展趋势	158
		本章小结	158
		思考与实践	159

实验操作部分

写在实验前面的话	163
----------------	-----

第一部分 化学分析实验的基本操作

技术	164
实验指南	164
实验要求	164
1. 分析天平和称量方法	164
1.1 天平的灵敏度和感量	164
1.2 天平的构造	165
1.3 天平的使用	169
1.4 称量试样的方法	171
2. 滴定分析仪器及操作技术	172
2.1 滴定管	172
2.2 容量瓶	176
2.3 移液管和吸量管	177
2.4 容量仪器的校正	178
3. 重量分析操作	179
3.1 沉淀	179
3.2 过滤和洗涤	180
3.3 烘干和灼烧	183
第一部分小结	185
思考与实践	186

第二部分 定量分析实验

(一) 基本实验	188
实验一 分析天平称量练习	188
实验二 滴定分析仪器操作练习	189
实验三 NaOH 标准溶液的配制和标定	190
实验四 HCl 标准溶液的配制和标定	191
实验五 混合碱中 NaOH 和 Na_2CO_3 含量的测定	193
实验六 EDTA 标准溶液的配制和标定	194
实验七 水的总硬度的测定	196
实验八 铅铋混合物中 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 含量的连续滴定	197
实验九 高锰酸钾标准溶液的配制和标定	198
实验十 水样中化学需氧量 (COD) 的测定 (KMnO_4 法)	200

实验十一 硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	201
实验十二 水中溶解氧 (DO) 的测定	203
实验十三 硝酸银标准溶液的制备和水中可溶性氯化物的测定	204
实验十四 废水中悬浮物的测定	206
实验十五 水中 SO_4^{2-} 的测定	207
实验十六 污水中油的测定	208
(二) 选做实验	209
实验一 分析天平灵敏度的测定	209
实验二 水中 CO_3^{2-} 含量的测定	210
实验三 尿素中氮含量的测定	210
实验四 双氧水含量的测定	212
实验五 铝盐中铝含量的测定	213
实验六 氯化钡中结晶水的测定	214
实验七 水中溶解性总固体 (矿化度) 的测定	214
实验八 水中化学需氧量 (COD) 的测定 (重铬酸钾法)	215

本书主要符号一览表	218
-----------------	-----

附录	219
----------	-----

附表 1 弱酸、弱碱在水中的电离常数 (25℃)	219
附表 2 常用的缓冲溶液	221
附表 3 常用酸碱溶液的密度和浓度	222
附表 4 常用标准溶液的保存期限	222
附表 5 金属离子与氨羧配位剂配合物的形成常数 (18~25℃, $I=0.1$)	222
附表 6 氧化还原电对的标准电极电位及条件电极电位	223
附表 7 难溶化合物的溶度积 (18~25℃, $I=0$)	225
附表 8 常见化合物的摩尔质量 $M(\text{g/mol})$	226
附表 9 元素相对原子质量表 (据 2005 年 IUPAC)	228

参考文献	229
------------	-----

基础理论部分

1. 绪 论

学习指南

分析化学是化工、轻工、冶金、医药、环境等许多专业的重要专业基础课程之一。通过本章的学习,应对分析化学的任务、作用、发展趋势和发展方向有所认识,还要掌握误差的基本理论、有效数字的确定及运算方法,从而为后几章的学习做好准备。

学习中要善于运用对比分析的方法,把握好系统误差与随机误差、准确度与精密度、平均偏差与标准偏差的区别与联系。

学好分析化学,首先要充分利用“分析化学用语”这个工具;其次要加强记忆、理解分析化学基本知识;第三要注意实验的正确操作和实验现象的观察;第四要掌握相辅相成学习法。

学习要求

- 了解分析化学的任务、作用和分析方法的分类;
- 了解分析化学的发展趋势和发展方向;
- 掌握准确度和精密度在分析结果处理中的表达方法;
- 掌握平均偏差、标准偏差的定义和计算方法;
- 掌握有效数字的确定和运算方法;
- 了解用 Q 检验法进行可疑值的取舍。

1.1 分析化学概述

1.1.1 分析化学的任务和作用

分析化学是获取物质的化学信息,研究物质的组成、状态和结构的科学,它是一门独立的化学信息科学。

研究物质组成是分析化学的基本内容。对物质组成的分析可分为两类,一类是定性分析,另一类是定量分析。定性分析的任务是检测物质中原子、原子团、分子等成分的种类;定量分析的任务是确定组成物质的各个组分的含量。在进行分析时,首先要确定物质含有哪些组分,然后选择适当的分析方法来测定各组分的含量。但在大多数情况下,对基层的分析工作者来说,分析试样的来源、主要成分及杂质是已知的,只需要对其组成进行准确的定量分析,因此,本书主要讨论定量分析的各种方法。

分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一,其基本理论、实验方法、分析测试技术不仅为化学科学的发展奠定了非常重要的基础,而且也其他自然科学的发展和现代工农业生产、国防建设发挥了重要作用。

在科学技术领域,如环境、信息、材料、能源和生命科学等 21 世纪社会最为关注的问题几乎都离不开分析化学;在工农业生产方面,资源的勘探,原料的配比,生产过程的控

制、管理及成品质量检验，新产品的开发和研制，“三废”的综合利用，全面实现清洁生产，环境污染监测，土壤普查，农作物营养诊断，农药残留量分析，新品种的培育及遗传工程等的研究都是以分析结果作为判断的重要依据；在尖端科学和国防建设中，分析化学具有更重要的实际意义，如原子能材料、超导材料、超纯物质、航天技术等的研究。随着我国加入WTO，进出口商品的大量增加，引进产品的“消化”和“吸收”，中国产品要走向世界，都为分析化学提供了一个更大的舞台，可以说，凡是涉及化学现象的任何领域、任何研究都离不开分析化学。分析化学是人类认识、改造和利用物质世界的“眼睛”、“参谋”和重要手段。

随着社会的不断发展，物质生活越来越丰富，人们也越来越渴望科学健康的生活，分析化学知识可以告诉人们如何准确把握营养均衡，合理补充微量元素和矿物质，以及人体所需其他物质的量化标准，以实现健康生活的愿望。

计算机技术在分析化学中的广泛应用，使分析化学信息传递、信息处理的全过程得以实现。21世纪是新知识、新技术、新产品层出不穷，社会变化日新月异的时代，分析化学与其他学科相互交叉与渗透日益密切。通过分析化学的学习，要求学生掌握分析化学的基本原理，正确掌握分析化学的基本操作，培养学生的综合职业能力，这对拓展学生的知识领域、开阔学生的视野、增强其创新思维意识是十分必要的。

1.1.2 分析方法的分类

分析化学的内容非常丰富，除按任务可分为定性分析和定量分析外，还可根据分析对象、试样用量、测定原理和操作方法以及生产要求的不同，分成不同的种类，见表 1-1。

表 1-1 分析方法的分类

分类依据	分 类	特 征
分析对象	无机分析	无机化合物的分析
	有机分析	有机化合物的分析
试样用量	常量分析	$m > 0.1\text{g}; V > 10\text{mL}$
	半微量分析	$0.1\text{g} > m > 0.01\text{g}; 10\text{mL} > V > 1\text{mL}$
	微量分析	$0.01\text{g} > m > 0.001\text{g}; 1\text{mL} > V > 0.01\text{mL}$
组分在试样中的质量分数	常量组分	质量分数 $> 1\%$
	微量组分	$1\% > \text{质量分数} > 0.01\%$
	痕量组分分析	质量分数 $< 0.01\%$
测定原理和操作方法	化学分析	据化学反应的计量关系确定待测组分含量
	仪器分析	以待测组分的物理或物理化学性质为基础
生产要求	例行分析	配合生产的日常分析
	仲裁分析	指定单位用指定方法进行准确度很高的分析

注：m 表示样品用量；V 表示试样体积。

在生产实际当中，最常见的工作就是利用化学分析和仪器分析的方法对物质进行定量分析。

化学分析法是以物质的化学计量反应为基础的分析方法，可用通式表示为：

被测组分 + 试剂 = 反应产物

在定量分析中，化学分析法是根据物质化学反应的计量关系来确定待测组分含量的。由于采取的具体测定方法不同，又分为滴定分析法和重量分析法。

滴定分析法和重量分析法通常用于高含量或中含量组分的测定，即待测组分的含量一般在 1% 以上。重量分析法的准确度比较高，至今还有一些测定是以重量分析法为标准方法

的, 但该法操作繁琐费时, 分析速度较慢, 故目前主要应用于仲裁分析和标样分析。滴定分析法操作简便、快速, 测定结果的准确度也较高 (在一般情况下相对误差为 0.2% 左右), 所用仪器设备又很简单, 是重要的例行测试手段之一, 也是在日常生产常规分析中有着广泛应用的一种定量分析技术, 因此滴定分析法在生产实践和科学试验上都具有很大的实用价值。

仪器分析法是以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析法。因这类方法测定时常需要使用比较复杂的仪器, 故称为仪器分析法。常见的仪器分析法有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法和质谱分析法等。

- ① 光学分析法: 主要有分光光度法、原子吸收法、发射光谱法及荧光分析法等。
- ② 电化学分析法: 常用的有电位法、电导法、电解法、极谱法和库仑分析法等。
- ③ 色谱分析法: 常用的有气相色谱法、液相色谱法、薄层色谱法和纸色谱法等。
- ④ 其他分析法: 如质谱分析法、热分析法和电子能谱法等。

仪器分析操作简便、快速、灵敏, 适宜于低含量组分的测定。由于仪器分析法中关于试样的处理、方法准确度和校验等往往需要应用化学分析法来完成, 因此化学分析法仍是所有分析方法的基础, 只有掌握好化学分析的基础知识和基本技能, 才能正确地掌握和运用仪器分析方法。

1.1.3 分析化学的发展趋势

分析化学的发展同现代科学技术的总体发展水平是分不开的。新兴科学技术的发展要求分析化学提供更多的关于物质组成和结构的信息, 同时新兴科学技术的发展也为分析化学的发展不断提供新的理论、方法和手段, 这样, 又大大促进了分析化学的快速发展。可以说, 分析化学是近年来发展最为迅速的学科之一。

当代分析化学发展的趋势, 在分析理论上趋向于与其他科学相互渗透, 在分析方法上趋向于各类方法相互融合, 在分析技术上趋向于准确、灵敏、快速、遥测和自动化。不仅如此, 分析化学的任务也不再限于测定物质的成分和含量, 而且还要知道物质结构、价态、状态等性质, 因而它研究的领域也由宏观发展到微观, 由表观深入到内部, 从总体进入到微区、表面或薄层, 由静态发展到动态。

科技的发展和社会的需求使分析化学成为分析科学, 分析化学正面临着第三次重大变革。分析化学的发展方向是高灵敏度、高选择性、快速、自动、简便、经济, 分析仪器自动化、数字化和计算机化, 并向智能化、信息化纵深发展。

1.2 定量分析中的误差

定量分析的目的是准确测定被测组分的含量。要求测定的结果必须达到一定的准确程度, 方能满足生产和科学研究的需要。然而绝对准确的测量是没有的, 即使采用最可靠的分析方法, 使用最精密的仪器, 并由技术非常熟练的分析人员对同一试样进行多次重复测定, 测得结果与真实值含量也不一定完全吻合。这就说明分析过程中客观上存在难以避免的误差。因此, 人们在进行定量分析时, 不仅要得到被测组分的含量, 而且必须对分析结果进行评价, 判断分析结果的可靠程度, 检查产生误差的原因, 以便采取相应的措施, 最大限度地减免误差, 把误差降低到最低, 使分析结果尽量接近客观真实值。

1.2.1 误差的分类及产生的原因

按性质不同误差可分为两类：系统误差和随机误差。

(1) 系统误差

由于某些固定的原因产生的分析误差叫系统误差。其显著特点是朝一个方向偏离，即正负、大小都有一定的规律性，当重复进行测定时系统误差会重复出现，若能找出原因，并设法加以校正，系统误差就可以消除，因此也称可测误差。产生系统误差的主要原因分述如下。

① 方法误差 由于方法本身不完善所造成的误差。这种误差与方法本身固有的特性有关，与分析者的操作技术无关。例如：滴定分析法中，反应的不完全、副反应的发生及指示剂误差；称量分析中沉淀的溶解、灼烧时沉淀的分解或挥发等。

② 仪器误差 由于仪器或工具本身不精密而造成的误差。例如：天平、砝码和容器器皿刻度不准等。

③ 环境误差 由于周围环境不完全符合要求而引起的误差。如温度、湿度、振动、照明及大气污染等因素，使测定结果不准确。

④ 试剂误差 由于试剂不纯或标定欠准等造成的误差。

⑤ 操作误差 由于操作人员的主观偏见或视觉辨别能力差，以及操作不当或技术不熟练造成的误差。例如：滴定终点判断不准，取样缺乏代表性，操作条件控制不当，没有严格按照操作规程行事等。

(2) 随机误差（偶然误差）

由于一些偶然和意外的原因产生的分析误差叫随机误差，也称偶然误差。如温度、压力等外界条件的突然变化，仪器性能的微小变化，操作稍有出入等原因所引起的误差。在同一条件下多次测定所出现的随机误差，其大小、正负不定，是非单向性的，因此不能用校正的方法来减少或避免此项误差。

随机误差似乎没有规律性，但经过人们大量的实践发现，当测量次数很多时，随机误差的分布服从一般的统计规律。

① 大小相近的正误差和负误差出现的机会相等，即绝对值相近而符号相反的误差是以同等的机会出现的；

② 误差较小的数值出现的机会多，误差较大的数值出现的机会少，个别特别大的误差出现的机会极少。

偶然误差的这种规律性，可用图 1-1 的曲线表示，这条曲线称为误差的正态分布曲线，其形状是对称的，中央呈高峰，两边越来越低。

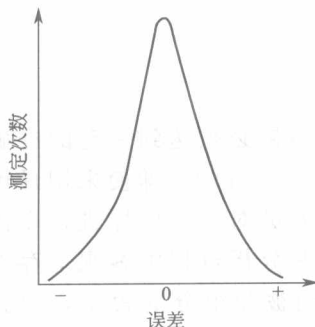


图 1-1 误差的正态分布曲线

从上述规律可以得出，随着测定次数的增加，偶然误差的算术平均值将逐渐减小。因此，在消除系统误差的前提下，如果操作细心，平行测定次数越多，分析结果的算术平均值越接近于真实值。应该指出，由于操作者的过失，如仪器不洁净、溅失试液、看错砝码、试剂加错、记录错误和计算错误等而造成的错误结果，是不能通过增加测定次数减免的，因此必须严格遵守操作规程，认真仔细地进行实验。如果在分析过程中已发现或怀疑有错误，应将这次测定废弃，不可将它与其他结果放在一起计算平均值。如果在测定结果中出现相差很大的测定值，则应分析原因，弃去这次结果，重新测定一次。

1.2.2 误差和偏差的表示方法

(1) 准确度与误差

准确度指在一定条件下,试样的测定结果与真实值之间相符合的程度。准确度的高低以误差来表示。误差越小,分析结果准确度越高。误差一般用绝对误差和相对误差来表示。绝对误差 E 即测定值 (x_i) 与真实值 (T) 之间的差值。

$$E = x_i - T \quad (1-1)$$

相对误差 RE 是指绝对误差在真实值中所占的百分率:

$$RE = \frac{E}{T} \times 100\% \quad (1-2)$$

【例 1-1】 测定某铁矿中 Fe_2O_3 的含量为 60.25%, 已知真实值为 60.29%, 求其绝对误差和相对误差。

解

$$E = 60.25\% - 60.29\% = -0.04\%$$

$$RE = \frac{-0.04\%}{60.29\%} \times 100\% = -0.07\%$$

绝对误差和相对误差都有正值和负值,分别表示分析结果偏高或偏低。由于相对误差能反映误差在真实值中所占的比例,故常用相对误差来表示或比较各种情况下测定结果的准确度。

(2) 精密度与偏差

在不知道真实值的情况下,无法用准确度与误差来评价分析数据的可靠性,而只能采用精密度与偏差。

精密度简称精度,是指在相同条件下,一组平行测定结果之间相互接近的程度。它体现测定结果的重现性。精密度的大小用偏差来表示,偏差越小,说明测定值的精密度越高,测定结果的重现性越好。偏差也分绝对偏差和相对偏差。

偏差有以下几种表示方法。

① 个别测定偏差 设测定次数为 n , 各次测得值 ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$) 的算术平均值为 $\bar{x}$, 则个别绝对偏差 (d_i) 是各次测得值 (x_i) 与它们的平均值之差。即

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\text{绝对偏差: } d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-3)$$

$$\text{相对偏差: } Rd_i = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-4)$$

上述绝对偏差与相对偏差都是指个别测定结果与平均值比较所得的偏差。

② 平均偏差 对多次测定结果的精密度,常用平均偏差表示。平均偏差也分绝对平均偏差与相对平均偏差。

绝对平均偏差: 各次测得值绝对偏差的绝对值之和被测定次数除所得的数值为绝对平均偏差,简称平均偏差,以 $\bar{d}$ 表示。

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \dots + |d_n|}{n} \quad (1-5)$$

$$\bar{d} = \frac{\sum |d|}{n}$$

相对平均偏差: 平均偏差在平均值中所占的百分率称为相对平均偏差。

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-6)$$

绝对平均偏差和相对平均偏差都无正负之分。

③ 标准偏差 当测定所得数据的分散程度较大时，计算其平均偏差还不能看出精密度的好坏，用标准偏差和相对标准偏差来衡量精密度更有意义。

标准偏差是指个别测定偏差的平方值的总和 ($\sum d^2$) 除以测定次数 (n) 减 1 后的开方值，也称为均方根偏差，用 S 表示。

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} \quad (1-7)$$

标准偏差与平均值的比以百分率表示时，称为相对标准偏差，用 RSD 表示，又称变异系数。

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-8)$$

【例 1-2】 用重量分析法测定硅酸盐中 SiO_2 的质量分数，甲乙两人各测定 5 次，甲的五个分析结果为 37.40%、37.20%、37.32%、37.52%、37.34%，乙的五个分析结果为 37.24%、37.28%、37.34%、37.44%、37.48%，计算甲乙分析结果的绝对平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

解 测定数据及计算结果如下：

测定数据		$ d /\%$		$d^2/(\%)^2$	
甲	乙	甲	乙	甲	乙
37.20%	37.24%	0.16	0.12	0.0256	0.0144
37.32%	37.28%	0.04	0.08	0.0016	0.0064
37.34%	37.34%	0.02	0.02	0.0004	0.0004
37.40%	37.44%	0.04	0.08	0.0016	0.0064
37.52%	37.48%	0.16	0.12	0.0256	0.0144

$\bar{x}_{\text{甲}} = 37.36\%$, $\bar{x}_{\text{乙}} = 37.36\%$, $\sum |d|_{\text{甲}} = 0.42\%$, $\sum |d|_{\text{乙}} = 0.42\%$, $\sum d_{\text{甲}}^2 = 0.0548$ $(\%)^2$, $\sum d_{\text{乙}}^2 = 0.0420$ $(\%)^2$

$$\text{绝对平均偏差 } \bar{d}_{\text{甲}} = \bar{d}_{\text{乙}} = \frac{\sum |d|_{\text{甲(乙)}}}{5} = \frac{0.42\%}{5} = 0.08\%$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}_{\text{甲}}}{\bar{x}_{\text{甲}}} \times 100\% = \frac{\bar{d}_{\text{乙}}}{\bar{x}_{\text{乙}}} \times 100\% = \frac{0.08\%}{37.36\%} \times 100\% = 0.21\%$$

$$\text{标准偏差 } S_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{\sum d_{\text{甲}}^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0548(\%)^2}{4}} = 0.12\%$$

$$S_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{\sum d_{\text{乙}}^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0420(\%)^2}{4}} = 0.10\%$$

$$\text{相对标准偏差 } RSD_{\text{甲}} = \frac{S_{\text{甲}}}{\bar{x}_{\text{甲}}} \times 100\% = \frac{0.12\%}{37.36\%} \times 100\% = 0.32\%$$

$$RSD_{\text{乙}} = \frac{S_{\text{乙}}}{\bar{x}_{\text{乙}}} \times 100\% = \frac{0.10\%}{37.36\%} \times 100\% = 0.27\%$$

由计算结果可知，甲、乙两组的绝对平均偏差和相对平均偏差相同，但对比乙组数据可以发现，甲组中个别数据偏差较大，这说明用标准偏差表示分析结果的精密度比用平均偏差更好一些，因为单次测量值的偏差平方以后，较大的偏差就能显著地反映出来，能更好地说明数据的精密度。