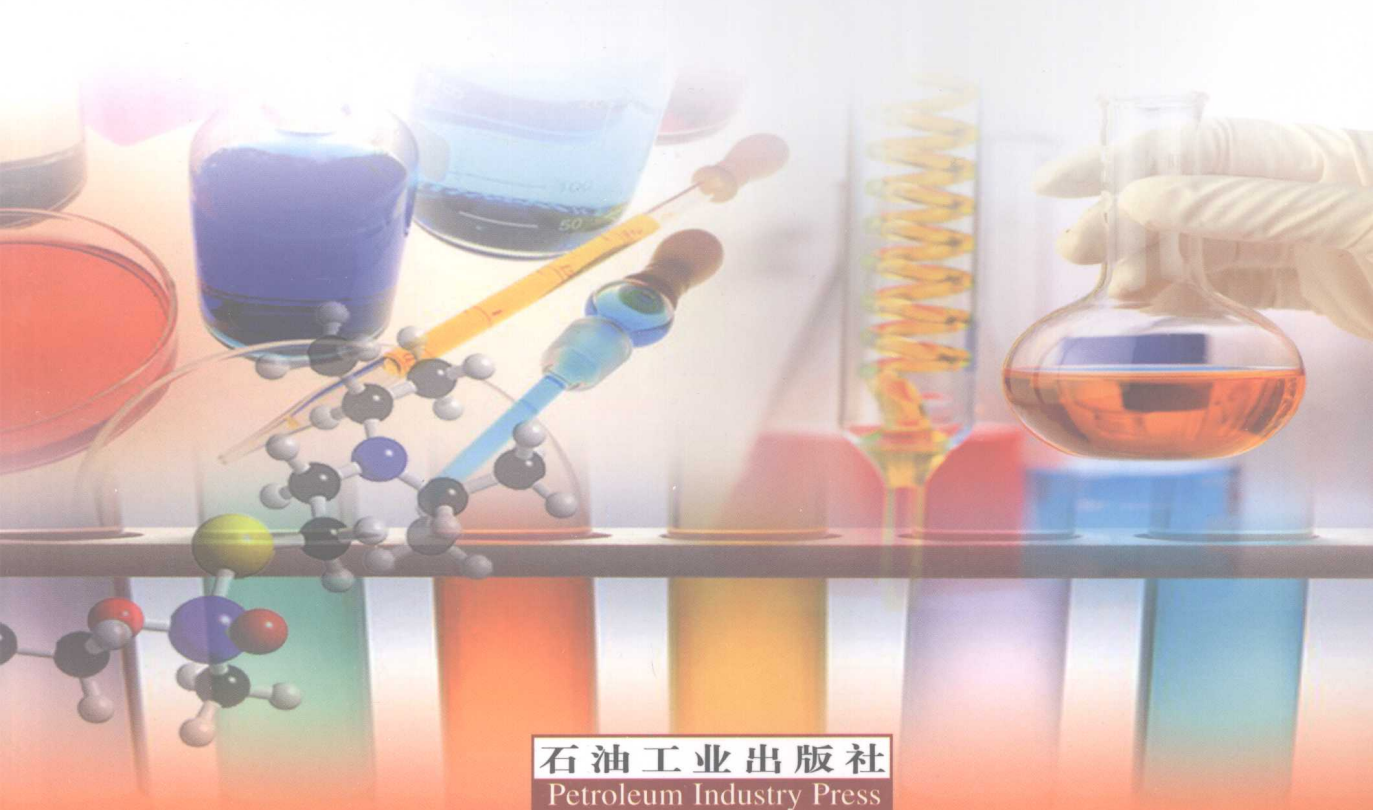




石油高职高专规划教材

分析化学

李艳红 主编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

石油高职高专规划教材

分 析 化 学

李艳红 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书是为适应高职教育的需求,充分体现高等职业教育以就业为导向,以能力为本位的指导思想,结合几所高职院校一线教师多年的教学经验而编写的。全书共分十章,包括绪论、四大滴定(酸碱、配位、氧化还原、沉淀)分析方法、称量分析法、分光光度法、色谱分析法、物质定量分析的一般过程。本书内容简明扼要,实践性强;并有《分析化学实验》教材配套使用。

本书可作为高职高专化工类专业的分析化学教材,也可作为职业技能鉴定的培训教材,还可作为厂矿企业分析工作人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/李艳红主编.

北京:石油工业出版社,2008.8

石油高职高专规划教材

ISBN 978-7-5021-6614-4

I. 分…

II. 李…

III. 分析化学-高等学校:技术学校-教材

IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 072505 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

编辑部:(010)64523585 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:中国石油报社印刷厂

2008 年 8 月第 1 版 2008 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:10.75

字数:274 千字

定价:16.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

为了适应高职教育的需求,充分体现高等职业教育以就业为导向、以能力为本位的指导思想,我们认真分析了高职高专化工专业人才的就业特点、职业岗位特点和素质要求,结合几所高职院校一线教师多年的教学经验编写了这本分析化学教材。

本教材突出以应用能力培养为主线的教学思想,教材内容以必需、够用为度,按精讲、多练、边学习、边实践的原则,并结合化学检验工国家职业标准的工作要求进行设计。本书可作为高职高专石油化工生产技术、工业分析与检验、精细化工、环境监测等化工类专业的教学用书,也可作为职业技能鉴定的培训教材。本书具有以下主要特点:

(1)体现针对性、实用性。在知识内容上对一些复杂的理论推导进行了简化处理,以分析工作岗位的工作过程为主,加强了实践部分内容,并努力与生产实际接轨,适当增加了测定意义、结果计算方法、注意事项等内容。

(2)体现科学性、先进性。本书有关术语、量、单位都采用最新国家标准,计算方法采用等物质的量反应规则。

(3)文字叙述上,力求深入浅出,通俗易懂,贴近读者。

(4)每章设有学习指南,指导学生有目的、有重点的学习;设有思考与练习,方便教师教学和学生自学,及时消化理解重点和难点,并启发学生进一步思考;章末设有本章知识要点,对全章主要内容进行规律性总结;自测题部分可以检验学生对全章内容的理解掌握程度。

本教材共分十章,包括绪论、滴定分析法、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、称量分析法、分光光度法、色谱分析法、物质定量分析的一般过程,并对一些常用的知识以附录的形式附在书后。本教材应与配套的《分析化学实验》教材一起使用。

本教材由大庆职业学院李艳红任主编,天津石油职业技术学院郭健、克拉玛依职业技术学院薛改英任副主编。李艳红编写第三、第五、第七章并统稿,郭健编写第八章,薛改英编写第一、第二章,辽河石油职业技术学院王明国编写第四、第十章,天津石油职业技术学院刘厚芹编写第六章,大庆职业学院侯振鞠编写第九章,附录部分由大庆职业学院郭鑫编写。大庆炼化集团中心化验室马玉芝参加了部分章节的编写。

由于编者水平有限,教材中出现错误和疏漏在所难免,恳请广大同行与读者指正。

编 者

2008 年 3 月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 分析化学的任务、作用和分类	(1)
第二节 定量分析的误差	(3)
第三节 分析结果的处理	(7)
第四节 有效数字及运算规则	(9)
本章知识要点	(11)
本章自测题	(12)
第二章 滴定分析法	(14)
第一节 滴定分析法概述	(14)
第二节 标准溶液	(15)
第三节 滴定分析的计算	(18)
本章知识要点	(21)
本章自测题	(22)
第三章 酸碱滴定法	(24)
第一节 水溶液中的酸碱解离平衡	(24)
第二节 酸碱溶液 pH 值的计算	(26)
第三节 缓冲溶液	(29)
第四节 酸碱指示剂	(31)
第五节 一元酸碱的滴定	(34)
第六节 多元酸碱的滴定	(38)
第七节 标准溶液的配制和标定	(39)
第八节 酸碱滴定方式及应用	(41)
本章知识要点	(43)
本章自测题	(45)
第四章 配位滴定法	(47)
第一节 EDTA 与金属离子的配位反应	(47)
第二节 配位解离平衡及影响因素	(49)
第三节 提高配位滴定选择性的方法	(52)
第四节 金属指示剂	(55)
第五节 配位滴定方式及应用	(57)

本章知识要点	(59)
本章自测题	(60)
第五章 氧化还原滴定法	(62)
第一节 电极电位及氧化还原平衡	(62)
第二节 氧化还原滴定	(66)
第三节 高锰酸钾法	(68)
第四节 碘量法	(71)
第五节 其他氧化还原滴定法	(75)
本章知识要点	(77)
本章自测题	(78)
第六章 沉淀滴定法	(80)
第一节 莫尔法	(80)
第二节 佛尔哈德法	(83)
第三节 法扬司法	(86)
本章知识要点	(87)
本章自测题	(88)
第七章 称量分析法	(90)
第一节 称量分析法概述	(90)
第二节 影响沉淀溶解度的因素	(91)
第三节 沉淀的类型和沉淀的条件	(94)
第四节 影响沉淀纯度的因素	(95)
第五节 称量分析结果的计算	(96)
第六节 称量分析应用实例	(98)
本章知识要点	(99)
本章自测题	(100)
第八章 分光光度法	(102)
第一节 物质对光的选择性吸收	(102)
第二节 光吸收定律	(104)
第三节 显色反应及影响因素	(106)
第四节 分光光度法仪器	(108)
第五节 吸光光度法分析条件的选择	(114)
第六节 分光光度法的应用	(115)
本章知识要点	(118)
本章自测题	(120)

第九章 色谱分析法	(122)
第一节 气相色谱法概述	(122)
第二节 气相色谱分离原理和分离操作条件的选择	(127)
第三节 气相色谱检测器	(130)
第四节 定性和定量分析方法	(135)
第五节 液相色谱法简介	(141)
本章知识要点	(142)
本章自测题	(143)
第十章 物质定量分析的一般过程	(146)
第一节 试样的采取和制备	(146)
第二节 试样的分解	(148)
第三节 干扰组分的分离方法	(149)
第四节 复杂物质分析实例	(151)
本章知识要点	(153)
本章自测题	(154)
附录	(155)
附表1 弱酸弱碱的解离常数(25℃)	(155)
附表2 几种常用缓冲溶液的配制方法	(156)
附表3 常用基准物质的干燥条件和应用	(157)
附表4 部分氧化还原电对的标准电极电位	(157)
附表5 部分氧化还原电对的条件电位	(159)
附表6 难溶电解质的溶度积(25℃)	(160)
附表7 常用元素国际相对原子质量表	(161)
附表8 部分化合物的相对分子质量	(162)
参考文献	(165)

第一章 绪 论

学习指南 通过本章的学习应了解分析化学的任务、作用和分类;掌握分析化学的要求;掌握分析误差的表示方法;掌握有效数字修约、计算规则和离群值取舍判断方法以及提高分析结果准确度的方法。

第一节 分析化学的任务、作用和分类

一、分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的重要分支,是研究物质化学组成、含量、结构的分析方法及有关理论的一门学科。它的任务是鉴定物质的化学结构和化学成分以及测定有关成分的含量。分析化学可分为定性分析和定量分析两个部分。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素或离子所组成,对于有机物质还需要确定其官能团及分子结构;定量分析的任务是测定物质各组成部分的含量。在进行物质分析时,首先要确定物质有哪些组分,然后选择适当的分析方法来测定各组分的含量。在生产中,大多数情况下各种物料的基本组成是已知的,只需要对原料、产品、生产过程的各种中间产物以及常用的其他物料(如燃料、水……)进行及时准确地定量分析。

分析化学是研究物质及其变化规律的重要方法之一,它在涉及化学现象的各个学科中都发挥着重要的作用,如矿物学、地质学、生理学、医学、农学、物理学、生物学、环境科学、能源科学等。分析化学在工农业生产、国防建设和科技发展中起着广泛的作用,如在农业生产方面,对于土壤成分及性质的测定,化肥、农药的分析,作物生长过程的研究等,都要用到分析化学。在工业生产方面,它有“工业眼睛”之称。从资源的勘探、矿山的开发、原料的选择、工艺流程的控制、新产品试制、成品检验、三废处理及利用等都必须以分析结果为重要依据。在国防建设方面,对于武器装备的生产和研制、敌特及犯罪活动的侦破,也经常需要分析化学的紧密配合。在科学技术方面,分析化学的作用已远远超出了化学领域,它在生命科学、材料科学、能源科学、环境科学、生物学等方面起着不可替代的作用,如病理诊断的化验、药品规格的检测、环境的监控等都需要分析化学的配合。总之,分析化学在解决各种理论和实际问题起着巨大的作用,在我国现代化建设中有着广泛的应用。

分析化学是一门实践性很强的学科,是一门以实验为基础的科学。在学习过程中一定要理论联系实际,加强实践环节的训练。通过本课程的学习,要求学生不但要学好分析化学的基础理论,还应熟悉和掌握分析化学的基本技能。培养严格、认真、实事求是的工作态度,培养从事科学实验的正确思路和方法,树立准确的“量”的概念,提高分析和解决实际问题的能力,为学习后续课程打下坚实的基础。

二、分析化学的分类

分析化学除按分析任务分为定性分析与定量分析外,还可根据分析对象、操作方法、测定原理和具体要求的不同,分为许多种类。

1. 无机分析和有机分析

无机分析的对象为无机物,有机分析的对象为有机物,对象不同,所以要求也往往有所不同。在无机分析中,由于组成无机物的元素多种多样,因此通常要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成的,各成分的含量是多少。在有机分析中,情况就不大一样,因为组成有机物的元素虽为数不多,但结构却很复杂,所以不仅要求鉴定组成元素,更重要的是要进行官能团分析和结构分析。

2. 化学分析和仪器分析

1) 化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。主要有滴定分析法和称量分析法。

滴定分析是将已知浓度的试剂溶液滴加到待测物质溶液中,使其与待测组分恰好完全反应,根据加入试剂的量(浓度与体积),计算出待测组分含量。例如,用硝酸银溶液滴定氯离子,若根据硝酸银溶液的量(浓度与体积)求氯离子的量则为滴定分析。滴定分析法一般适用于含量大于1%的常量组分分析,这种方法操作简便、快速,应用较为广泛。

称量分析是通过化学反应及一系列操作,使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物,再称量该化合物的质量从而计算出待测组分的含量,如测定试样中的氯离子含量,可以称取一份试样,将其溶解,加入硝酸银溶液使生成氯化银沉淀,将沉淀过滤、洗涤、烘干,再称重,从而计算出试样中的氯离子含量。称量分析法一般适用于含量大于1%的常量组分分析,这种方法操作费时,手续麻烦,但准确度较高,目前常用于仲裁分析及标准物测定。

2) 仪器分析法

以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。由于这类方法都需要较特殊的仪器,故一般又称为仪器分析法。其主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等。仪器分析法具有简便、快速、灵敏、易于实现自动化、仪器价格较高等特点。它的局限性是准确度不够高,相对误差通常在百分之几左右,有的甚至更大。这样的准确度对低含量组分的分析已能满足要求。同时仪器分析一般都需要以标准物进行校准,而很多标准物需要用化学分析方法来标定,而且在进行复杂物质的分析时,往往不是用一种方法而是综合应用几种方法。

3. 常量分析、半微量分析和微量分析

根据分析所需试样量及操作方法不同,可分为常量、半微量和微量分析,见表1-1。

表1-1 各种分析方法的试样用量

方 法	试样质量,mg	试液体积,mL
常量分析	100 ~ 1000	10 ~ 100
半微量分析	10 ~ 100	1 ~ 10
微量分析	0.1 ~ 10	0.01 ~ 1
超微量分析	<0.1	<0.01

另外,按被测组分含量范围又可分为:常量组分($>1\%$)、微量组分($0.01\% \sim 1\%$)和痕量($<0.01\%$)分析。

4. 例行分析、快速分析和仲裁分析

(1) 例行分析是指一般化验室日常生产中的分析,又叫常规分析。

(2) 快速分析主要用于生产过程的控制,为控制生产过程提供信息。例如,炼钢厂的炉前快速分析,要求在尽量短的时间内报出结果,分析误差一般允许较大。

(3) 仲裁分析是不同单位对分析结果有争论时,要求权威机构用公认的标准方法进行准确的分析,以裁判原分析结果的准确性。在仲裁分析中,对分析方法和分析结果要求有较高的准确度。

第二节 定量分析的误差

定量分析的任务是测定试样中被测组分的含量。要求测定的结果必须达到一定的准确度,方能满足生产和科学研究的需要。显然,不准确的分析结果将会导致生产的损失、资源的浪费、科学上的错误结论。

在分析测试过程中,由于主观、客观条件的限制,使得测定结果不可能和真实含量完全一致。即使是技术很熟练的人,用同一最完善的分析方法和最精密的仪器,对同一试样仔细地进行分析,其结果也不会完全一样,而是在一定范围内波动。这就说明分析过程中客观上存在难于避免的误差。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,以便采取相应措施减小误差,使分析结果尽量接近客观真实值。

一、误差的表示方法

1. 准确度与误差

分析结果的准确度是指测得值与真实值相接近的程度,准确度是用误差来表示的。误差越小,表示分析结果的准确度越高;反之,误差越大,准确度就越低。误差可分为绝对误差和相对误差,绝对误差 E 表示测得值 x_i 与真实值 μ 之间的差值。即:

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

相对误差 RE 表示绝对误差在真实值中所占的百分比。即:

$$RE = E/\mu \times 100\% \quad (1-2)$$

因为测得值可能大于或小于真实值,所以绝对误差和相对误差都有正、负之分,正误差表示测定结果偏高,负误差表示测定结果偏低。

【例 1-1】 甲和乙两学生分别称取某试样 1.8364g 和 0.1836g,已知这两份试样的真实值分别为 1.8363g 和 0.1835g,试分别求其绝对误差和相对误差,并比较准确度的高低。

解:甲的绝对误差和相对误差分别为:

$$E = x_i - \mu = 1.8364 - 1.8363 = +0.0001g$$

$$RE = E/\mu \times 100\% = +0.0001/1.8363 \times 100\% = +0.005\%$$

乙的绝对误差和相对误差分别为:

$$E = x_i - \mu = 0.1836 - 0.1835 = +0.0001 \text{ g}$$

$$RE = E/\mu \times 100\% = +0.0001/0.1835 \times 100\% = +0.05\%$$

由计算结果可知:两者的绝对误差相同,但由于两者称量的质量不同,相对误差也不同,称量的量越大,相对误差越小,准确度就越高。

2. 精密度与偏差

精密度是指在相同条件下,多次平行测定结果相互接近的程度。它表现了测定结果的再现性。精密度是用偏差来表示的。偏差越小,说明平行测定的精密度越高。

偏差有绝对偏差和相对偏差之分。绝对偏差 d_i 是指个别测得值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 的差值。即:

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-3)$$

相对偏差 Rd_i 是指绝对偏差在算术平均值中所占的百分比,即:

$$Rd_i = d_i/\bar{x} \times 100\% \quad (1-4)$$

在实际工作中,经常采用平均偏差和相对平均偏差来衡量精密度的高低。

绝对平均偏差:

$$\bar{d} = (1/n) \sum_{i=1}^n |d_i| = (1/n) \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (1-5)$$

相对平均偏差:

$$\overline{Rd} = \bar{d}/\bar{x} \times 100\% \quad (1-6)$$

【例1-2】在一次实验中得到的测定值:17.16%、17.18%和17.17%,计算测定的平均值、绝对偏差、平均偏差和相对平均偏差。

解:

$$\bar{x} = \frac{17.16\% + 17.18\% + 17.17\%}{3} = 17.17\%$$

$$d_1 = 17.16\% - 17.17\% = -0.01\%$$

$$d_2 = 17.18\% - 17.17\% = 0.01\%$$

$$d_3 = 17.17\% - 17.17\% = 0$$

$$\bar{d} = \frac{|-0.01\%| + |0.01\%| + 0}{3} = 0.0067\%$$

$$\overline{Rd} = \frac{0.0067\%}{17.17\%} \times 100\% = 0.039\%$$

用平均偏差和相对平均偏差表示精密度比较简单,但由于一系列的测定结果中,小偏差占多数,大偏差占少数。如果按总的测定次数求算术平均值,所得结果会偏小,大偏差得不到应有的反映。故在一般分析工作中,只做有限次数的平行测定时,常用标准偏差 S 表示:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} \quad (1-7)$$

标准偏差在平均值中所占的百分数,称为相对标准偏差(CV)。

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

标准偏差比平均偏差能更灵敏地反映出偏差的存在,因而能较好地反映测定结果的精密度。

3. 准确度与精密度的关系

在分析工作中评价一项分析结果的优劣,应该从分析结果的准确度和精密度两个方面入手。图1-1是甲、乙、丙、丁四人测定硫酸铵中氮的质量分数所得出的结果。由图可见,甲的测定结果准确度和精密度都比较高,乙的实验结果的精密度虽然很高,但准确度较低,和真值相差很远,结果并不好。丙的测定结果准确度和精密度都比较差,丁的精密度很差,平均值虽然和真实值接近,但这是由于正负误差相互抵消凑巧的结果,结果可靠性差。

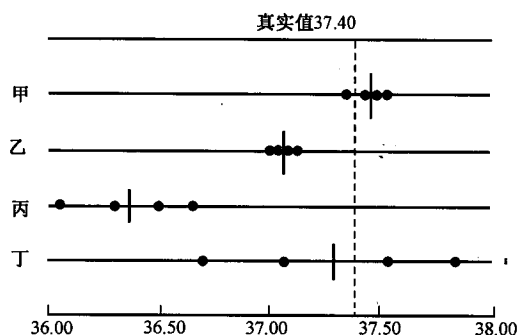


图1-1 不同分析人员测定同一试样的结果
(·表示个别测定值,|表示平均值)

精密度是保证准确度的先决条件,准确度高,一定需要精密度高;但精密度高,分析结果准确度不一定高。真正的准确度高必然精密度也高。对于教学实验来说,首先要重视测量数据的精密度。

二、误差的种类与来源

定量分析的目的是准确测定试样中组分的含量,因此分析结果必须具有一定的准确度。在定量分析中,由于受分析方法、测量仪器、所用试剂和分析者的主观条件等多种因素的限制,使得分析结果与真实值不完全一致。即使采用最可靠的分析方法,使用最精密的仪器,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。同一个人不同条件下对同一试样进行多次测定,所得出的结果也不完全相同。误差是客观存在的、不可避免的。应该分析误差的性质、特点,找出误差产生的原因,研究减小误差的方法,以提高分析结果的准确度。

误差按性质不同可分为两类:系统误差和随机误差。

1. 系统误差

系统误差是指在分析过程中由于某些经常性的、固定的原因所造成的误差。它具有单向性和重现性的特点,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。系统误差产生的主要原因是:

(1) 方法误差。它是指分析方法本身所造成的误差。例如,滴定分析中,由指示剂确定的滴定终点与化学计量点不完全符合以及副反应的发生等,都将系统地使测定结果偏高或偏低。

(2) 仪器误差。主要是由于仪器本身不够准确或未经校正所引起的,如天平、砝码和容量器皿刻度不准等,在使用过程中就会使测定结果产生误差。

(3) 试剂误差。由于试剂不纯或使用的蒸馏水含有微量杂质所引起的误差。

(4) 操作误差。由于操作人员的主观原因而造成的误差,如对终点颜色变化的判断,有人敏锐,有人迟钝;滴定管读数偏高或偏低等。

2. 随机误差

随机误差也称偶然误差。它是指分析过程中某些偶然和意外的原因造成的误差,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。对测定结果的影响时大时小,时正时负,难以控制,非单向性。因此不能用校正的方法来减少或避免此项误差。

三、误差的减少方法

为了提高分析结果的准确性,必须减少分析过程中的误差。

1. 减少系统误差的方法

1) 对照试验

在相同条件下,对标准试样(已知结果的准确值)与被测试样同时进行测定,通过对标准试样的分析结果与其标准值的比较,可以判断测定是否存在系统误差。也可以对同一试样用其他可靠的分析方法进行测定,或由不同的个人进行实验,对照其结果,以达到检验是否存在系统误差的目的。

2) 空白试验

由于试剂或蒸馏水和器皿带进杂质所造成的系统误差,通常可用空白试验来消除。空白试验就是不加试样,按照与试样分析相同的操作步骤和条件进行试验,测定结果称为空白值。若空白值较低,则从测定结果中减去空白值,就可得到较可靠的测定结果。若空白值较高,则应更换或提纯所用试剂。

3) 仪器校正

在日常分析工作中,因仪器出厂时已进行过校正,只要仪器保管妥善,一般可不必进行校准。在准确度要求较高的分析中,对所用的仪器如滴定管、移液管、容量瓶、天平砝码等,必须进行校准,求出校正值,并在计算结果时采用,以消除由仪器带来的误差。

4) 方法校正

某些分析方法的系统误差可用其他方法直接校正。例如,在重量分析中,使被测组分沉淀绝对完全是不可能的,必须采用其他方法对溶解损失进行校正。如在沉淀硅酸后,可再用比色法测定残留在滤液中的少量硅,在准确度要求高时,应将滤液中该组分的比色测定结果加到重量分析结果中去。

2. 减少随机误差的方法

在消除系统误差的情况下,平行测定的次数越多,则测得值的算术平均值越接近真实值,即进行多次平行测定取平均值,是减小随机误差的有效方法。在一般的化学分析中,对同一试样,通常要求平行测定3~4次,以获得较为准确的分析结果。

思考与练习 1-1

1. 甲乙两人分别对同一试样进行8次测定,各次测定的偏差分别为:

甲: +0.29, +0.14, -0.74, 0.00, +0.25, +0.50, -0.11, +0.21

乙: +0.24, -0.25, +0.32, -0.28, 0.33, -0.27, -0.35, +0.20

请计算甲、乙两人所得结果的平均偏差和标准偏差,并加以比较。

2. 根据图1-1说明准确度和精密度与误差的关系。

3. 什么叫空白试验?什么情况下需要作空白试验?

第三节 分析结果的处理

一、置信度与平均值的置信区间

数据的可信程度与偶然误差的存在及出现的概率有着直接关系。对于不含系统误差的无数个测定数据,其误差分布可用正态分布曲线来表示。如图 1-2 所示:图中曲线与横坐标从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间所包围的面积代表具有各种大小误差的测定值出现的概率总和,在 $\mu - \sigma$ 到 $\mu + \sigma$ 区间内,曲线所包围的面积即概率可由数学计算得知,真实值落在此区间内的概率称为置信度。亦可计算出落在 $\mu - 2\sigma$ 到 $\mu + 2\sigma$ 、 $\mu - 3\sigma$ 到 $\mu + 3\sigma$ 区间内的概率即置信度,见表 1-2。

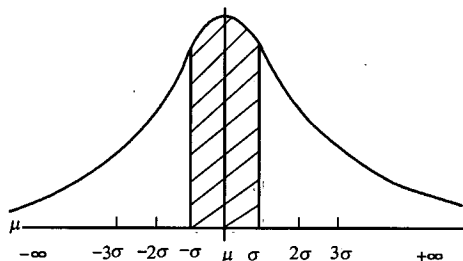


图 1-2 误差正态分布曲线

表 1-2 置信度

曲线下面积	$-\infty \sim +\infty$	$\mu \pm \sigma$	$\mu \pm 2\sigma$	$\mu \pm 3\sigma$
概率	100%	68.3%	99.5%	99.7%

由以上数据可见,偶然误差出现在 $\mu \pm 3\sigma$ 范围内的几率高达 99.7%。对于分析化学来讲:置信度是指以测量值为中心,在一定范围内,真实值出现在该范围内的几率。置信区间是指在某一置信度下,以测量值为中心,真值出现的范围。

平均值的置信区间可表示为:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (1-9)$$

式中 μ ——总体平均值(真值);

$\bar{x}$ ——有限次测定的平均值;

S ——有限次测定的标准偏差;

n ——有限测定次数;

t ——在选定的某一置信度下的概率系数,可根据测定次数从表 1-3 中查得。

表 1-3 对于不同测定次数及不同置信度的 t 值

测定次数 n	置信度 t				
	50%	90%	95%	99%	99.5%
2	1.000	6.314	12.706	63.657	127.32
3	0.816	2.920	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453
5	0.741	2.132	2.776	4.604	5.598
6	0.727	2.015	2.571	4.032	4.773

由表 1-3 可知:置信度不变时, n 增加, t 变小, 置信区间变小, 即测定平均值与总体平均值越接近。 n 不变时, 置信度增加, t 变大, 置信区间变大。

【例 1-3】 某试样 Cl^- 质量分数分析测定结果为: 30.44%, 30.52%, 30.60% 和 30.12%, 试按四次测定数据计算平均值的置信区间(置信度为 95%)。

解:四次测定时

$$\bar{x} = \frac{30.44\% + 30.52\% + 30.60\% + 30.12\%}{4} = 30.42\%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{(0.02\%)^2 + (0.10\%)^2 + (0.18\%)^2 + (-0.30\%)^2}{4 - 1}} = 0.21\%$$

查表 1-3, 置信度为 95%, $n=4$ 时, $t=3.182$

所测 Cl^- 质量分数的平均值的置信区间为:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} = 30.42\% \pm \frac{3.182 \times 0.21\%}{2} = 30.42\% \pm 0.17\%$$

在一定的测定次数范围内, 适当增加测定次数, 可使置信区间显著缩小, 即可使测定的平均值 $\bar{x}$ 与总体平均值 μ 接近。

二、可疑值的取舍

在一系列的平行测定时, 测得的数据总有一定的离散性, 这是由于随机误差所引起的, 可疑值的取舍会影响测定结果的平均值, 必须慎重。如果是实验操作或计算错误和疏忽造成的, 保留此数值, 会影响平均值的可靠性。相反, 如果是随机误差造成的数据偏差较大, 舍去此数值, 则不能反映客观实际情况, 再次测定, 仍有可能出现。

对可疑值是舍弃还是保留, 实质上是区分随机误差和过失的问题, 可用统计检验法来判断。下面介绍 Q 值检验法。

Q 值检验法的步骤如下:

- (1) 将测定数据按递增的顺序排列 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$;
- (2) 求出最大值与最小值之差 $x_n - x_1$;
- (3) 求出可疑数据与其最邻近数据之差 $x_n - x_{n-1}$ 或 $x_2 - x_1$;
- (4) 计算 Q 值 $Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$ 或 $Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$;
- (5) 根据测定次数 n 查表 1-4 得 $Q_{\text{表}}$;
- (6) 将 Q 与 $Q_{\text{表}}$ (如 $Q_{0.90}$) 相比较, 若 $Q > Q_{\text{表}}$ 舍弃该数据, 否则应予保留。

表 1-4 Q 值表(置信度 90% 和 95%)

n	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
$Q_{0.95}$	0.97	0.84	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.49

在三个以上数据中,需要对一个以上的数据用 Q 检验法决定取舍时,首先检查相差较大的数。

【例 1-4】测定某样品中钙的质量分数如下:40.02%, 40.12%, 40.18%, 40.16%, 40.18%, 40.20%。试用 Q 检验法检验并说明 40.02% 是否应该舍去(置信度为 95%)。

解:① 将测定数据按递增的顺序排列:40.02%, 40.12%, 40.16%, 40.18%, 40.18%, 40.20%。

② 求出最大值与最小值之差:

$$x_n - x_1 = 40.20\% - 40.02\% = 0.18\%$$

③ 求出可疑数据与其最邻近数据之差:

$$x_n - x_{n-1} = 40.12\% - 40.02\% = 0.10\%$$

④ 计算 Q 值: $Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{0.10\%}{0.18\%} = 0.56$

⑤ 根据测定次数 n 查表 1-4 得 $Q_{表}$;

当 $n=6$ 时, $Q_{表} = Q_{0.95} = 0.64$, 因为 $Q_{表} > Q$, 故 40.02% 这个数据应予保留。

思考与练习 1-2

1. 下列论述哪些是错误的,请说明原因。

- (1) 置信度表示平均值的可靠程度;
- (2) 置信概率系数 t 随测定次数 n 的增加而增加;
- (3) 平均值的置信区间随置信度的增加而增加。

2. 对某污水样进行铁含量测定,结果如下:60.04mg/L, 60.11mg/L, 60.07mg/L, 60.03mg/L, 60.00mg/L, 试计算平均值,标准偏差和分析结果的置信区间(置信度为 95%)。

第四节 有效数字及运算规则

在分析检测工作中要求测定结果要达到一定的精密度和准确度,因此,分析工作者不仅要掌握正确的实验操作,而且要了解分析过程中产生误差的原因及规律性,正确进行实验数据处理和报告分析结果。

在测量和数字计算中,确定该用几位数字来代表测量或计算的结果,是很重要的。初学者往往认为在一个数值中小数点后面的位数越多,或计算结果中保留的位数越多,准确度便越大。这两种想法都是错误的。第一种,错在没有弄清楚小数点的位置不是决定准确度的标准,如体积为 21.3mL 与 0.0213L,准确度完全相同。第二种,错在不了解被测量物与测量仪器准确度的关系。由于仪器只能达到一定的准确度,这个准确度一方面决定于所用仪器刻度的精细程度,另一方面也与所用测量方法有关。因此,在计算结果中,无论写多少位数,绝不可能把准确度增加到超过测量所能允许的范围。反之,记录数字的位数过少,低于测量所能达到的准确度,同样是错误的。正确的写法,是所写出数字的位数,除末位数字为可疑或不确定外,其余各位数字都是准确知道的。

一、有效数字及其位数

1. 有效数字

有效数字是指实际能测量到的数字。一个数据中的有效数字包括所有确定的数字和最后一位不确定的数字。例如,滴定管的读数为 32.47mL,百分位上的 7 是不准确的或可疑的,称为可疑数字。再如,采用电子分析天平称量某试样,应记录为 5.1234g,其中 5.123 是确定数字,4 是不确定的数字,可能有一定的误差。而用台秤进行称量,应记录为 5.1g。如果将台秤的结果写成 5.1000g,就夸大了测量的准确性;同理,如将电子分析天平的测量结果写成 5.1g,就缩小了测量的准确度,这都是不正确的。

2. 有效数字位数的确定

在有效数字中,数字“0”这个数字是否作为有效数字,应以具体分析而定。在数字中间和数字后边的“0”作为普通数字用,都是有效数字,如在小数点的前面作为定位用,则不是有效数字,如 5.108,1.510,就是 4 位有效数字;0.0518, 5.18×10^{-2} ,就是 3 位有效数字,pH、pK 或 lgC 等对数值,其有效数字的位数取决于小数部分(尾数)数字的位数,整数部分只代表该数的幂次,如 pH=2.85,是 2 位有效数字。当需要在数的末尾加“0”作定位用时,须采用科学记数法表示。例如,质量为 25.0g,若以 mg 为单位时,则应表示为 2.50×10^4 mg,若表示为 25000mg,就会被误解为 5 位有效数字。

在分析化学中,有一些惯例,如浓度和质量一般保留小数点后 4 位,即有效数字一般为 4 位或 5 位;滴定溶液的体积必须是小数点后 2 位;质量分数一般是小数点后 2 位,即 3 位或 4 位有效数字;pH 值一般为 2 位有效数字;某数据中第一位有效数字大于或等于 8,则有效数字的位数可多算一位,如 9.32 可视为 4 位有效数字。

二、有效数字的运算规则

1. 数字的修约规则

通常的分析测定过程,往往包括几个测量环节,然后根据测量所得数据进行计算,最后求得分析结果。但是各个测量环节的测量精度不一定完全一致,因而几个测量数据的有效数字位数可能也不相同,在计算中要对多余的数字进行修约。

修约的一般规则为:“四舍六入五留双”,即数据的尾数 ≤ 4 ,舍弃;如尾数 ≥ 6 ,就进入;假如尾数为 5,当 5 后面还有不是零的任何数,必须进一位,5 前面的数字是偶数就舍弃,5 前面的数字是奇数就进入。

例如,将下列测量值修约为 3 位有效数字:

修约前	4.135	4.125	4.105	4.1251	4.1349	215.4546
修约后	4.14	4.12	4.10	4.13	4.13	215

2. 有效数字的运算规则

1) 加减法

几个数据相加或相减时,它们的和或差的有效数字的保留,应该以小数点后位数最少的数据为准。例如,

$$0.0121 + 25.64 + 1.05782 = 0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$$