

普通高等教育“十一五”规划教材

Analytical Chemistry

分析化学

蔡宏伟 王志花 主编



化学工业出版社

本书根据教育部《普通高等教育“十五”国家级规划教材》编写，是普通高等教育“十五”国家级规划教材。本书可作为高等院校化学专业及相关专业教材，也可供从事化学工作的工程技术人员参考。

普通高等教育“十五”规划教材

分析化学

蔡宏伟 王志花 主编

图例 (910) 目录表查件图

ISBN 978-7-132-03060-3

ISBN 978-7-132-03060-3

ISBN 978-7-132-03060-3

ISBN 978-7-132-03060-3

ISBN 978-7-132-03060-3

ISBN 978-7-132-03060-3

ISBN 978-7-132-03060-3

ISBN 978-7-132-03060-3

ISBN 978-7-132-03060-3

ISBN 978-7-132-03060-3



化学工业出版社

· 北京 ·

ISBN 978-7-132-03060-3

ISBN 978-7-132-03060-3

全书共 14 章, 分别是: 绪论, 滴定分析法概论, 酸碱滴定法, 络合滴定法, 氧化还原滴定法, 沉淀滴定法和重量分析法, 吸光光度法, 原子吸收光谱法, 电位分析法, 色谱分析法, X 射线荧光光谱法, 定量分析中的分离方法, 实际样品的定量分析, Matlab 与分析化学计算。较全面地介绍了分析化学学科的基本概念、基础理论和应用, 涵盖了相关工科专业必须掌握的分析化学知识。

本书可作为高等学校工科类各专业的分析化学教材, 也可供其他相关专业及从事分析测试工作的科技人员参考。

学 外 讲 台

主 讲 王 志 花

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/蔡宏伟, 王志花主编. —北京: 化学工业出版社, 2008. 7

普通高等教育“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-03060-3

I. 分… II. ①蔡…②王… III. 分析化学-高等学校-教材 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 087029 号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 王素芹

装帧设计: 史利平

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 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 17 字数 453 千字 2008 年 8 月北京第 1 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: 29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

分析化学是研究物质化学组成的表征和测量的科学,目前已经发展成为一门以多学科为基础的综合性学科,涉及化学、物理、数学、生物、电子技术和计算机科学等众多学科,内容十分广泛,是化学、化工、制药、冶金、材料、环境、生物、食品、轻化工等相关专业的重要基础课。

根据教育部“化学类专业教学指导分委员会”和“化学基础课程教学指导分委员会”拟定的关于化学、应用化学、化工以及生物、环境、材料、食品等专业化学教学基本内容的要求,编写了全书,力求达到“加强基础、突出重点、贴近实际、注重创新”的目的。

全书共14章,较全面介绍了分析化学学科的基本概念、基础理论和应用,涵盖了相关工科专业必须掌握的分析化学知识。此外,还做了一些有益的尝试:

① 简化化学分析相关内容,尽可能避免同其他化学学科知识的简单重复,力求文字流畅,通俗易懂,便于学生理解和自学;

② 重视实际应用,每章增加分析方法的应用示例,以加深和巩固对分析化学基础理论的理解和掌握;

③ 适当增加仪器分析内容,单列一章介绍目前已在冶金、材料、环境分析中应用日益广泛的X射线荧光光谱分析法;

④ 引入数学计算软件Matlab,介绍其在分析化学中的应用,培养学生的科学思维和计算能力;

⑤ 每章后附加“科苑导读”知识,通过介绍著名科学家和化学前沿知识,拓宽学生视野,期望能有利于学生科学素养和优秀品质的培养;

⑥ 附录中增加“与分析化学有关的著名杂志和网站”,以便学生了解分析化学前沿进展和相关的网络信息。

参加编写的有武汉理工大学靳素荣(第2、4章)、王志花(第3、8章)、姚礼峰(第7、12章)、蔡宏伟(第10、11、13章)、金玲(第14章),湖北工业大学周开梅(第1、9章),武汉科技大学曾艳(第5、6章)。全书由蔡宏伟、王志花主编,负责全书的策划和统稿,最后经互审及集体讨论后定稿。

本书承蒙张诗英教授、陈永熙教授、孙育斌高工审阅,提出了许多宝贵的意见和建议;在编写过程中得到了相关学校的大力支持和帮助,在此一并致谢。

在本书的编写过程中,参考了国内外近期出版的有关教材、教学参考书以及互联网上的相关信息,谨致深深谢意。

尽管我们在编写中力求准确简练,但限于学识水平,疏漏之处在所难免,敬请专家、同行和同学批评指正。

编 者

2008年4月于武昌

目 录

1 绪论	1	5.1 氧化还原平衡概述	79
1.1 分析化学的任务和作用	1	5.2 氧化还原反应进行的程度	80
1.2 分析化学分类、进展及定量分析概述 ..	1	5.3 氧化还原反应的速率及影响因素	81
1.3 定量分析中的误差	5	5.4 氧化还原滴定曲线	83
1.4 分析结果的数据处理	10	5.5 氧化还原滴定中的预处理	86
*1.5 误差的传递	14	5.6 常见氧化还原滴定方法	86
1.6 有效数字及运算规则	16	5.7 其他氧化还原滴定法	93
1.7 标准曲线的回归分析	18	5.8 氧化还原滴定结果的计算	94
1.8 提高分析结果准确度的方法	19	科苑导读：科学家能斯特	95
科苑导读：人类基因组计划中的分析化学 ..	22	思考题与习题	96
思考题与习题	22	6 沉淀滴定法和重量分析法	98
2 滴定分析法概论	24	6.1 沉淀滴定法原理及应用	98
2.1 滴定分析概述	24	6.2 重量分析法概述	102
2.2 滴定分析中的标准溶液	25	6.3 沉淀的形成和沾污	103
2.3 滴定分析中的计算	28	6.4 沉淀条件的选择	106
科苑导读：科学家玻义耳	30	6.5 重量分析中的计算	108
思考题与习题	31	6.6 重量分析应用示例	108
3 酸碱滴定法	33	科苑导读：分析化学家莫尔	109
3.1 酸碱质子理论	33	思考题与习题	110
3.2 酸碱溶液的 pH 值及各组分的分 布分数的计算	34	7 吸光光度法	112
3.3 酸碱标准溶液的配制及标定	41	7.1 物质对光的选择性吸收	112
3.4 酸碱指示剂	42	7.2 光吸收基本定律	114
3.5 酸碱滴定法基本原理	44	7.3 吸光光度法的仪器	116
3.6 酸碱滴定法应用示例	50	7.4 吸光光度法分析条件的选择	119
科苑导读：科学家盖·吕萨克	53	7.5 光度分析的应用示例	122
思考题与习题	54	科苑导读：科学家梁树权	124
4 络合滴定法	56	思考题与习题	124
4.1 络合滴定法概述	56	8 原子吸收光谱法	127
4.2 EDTA 及其金属离子络合物	56	8.1 原子吸收光谱法的基本原理	127
4.3 络合反应中的副反应系数和条件 稳定常数	59	8.2 原子吸收分光光度计及工作条 件的选择	130
4.4 络合滴定的基本原理	63	8.3 原子吸收光谱法中的干扰	135
4.5 络合滴定指示剂	69	8.4 定量分析方法	137
4.6 提高络合滴定选择性的途径	72	8.5 原子吸收光谱法应用示例	138
4.7 其他络合滴定剂	75	科苑导读：科学家本生	139
4.8 络合滴定法应用示例	75	思考题与习题	140
科苑导读：科学家贝采里乌斯	76	9 电位分析法	141
思考题与习题	77	9.1 概述	141
5 氧化还原滴定法	79	9.2 参比电极	142
		9.3 指示电极及电池电动势的测量	143

9.4 直接电位法	152	13.5 生活中的分析化学	233
9.5 电位滴定法	157	科苑导读: 科学家普雷格尔	234
9.6 电位分析法中的计算	159	思考题与习题	235
科苑导读: 科学家海洛夫斯基	161	14 Matlab 与分析化学计算	237
思考题与习题	161	14.1 Matlab 概述	237
10 色谱分析法	163	14.2 Matlab 的基本运算和多项式	237
10.1 概述	163	14.3 图形绘制	239
10.2 色谱分析理论基础	167	14.4 一元校正和多元校正分析	243
10.3 色谱定性与定量分析	170	科苑导读: 化学计量学	245
10.4 气相色谱分析	173	思考题与习题	246
10.5 高效液相色谱法	181	附录	247
10.6 色谱-质谱联用技术	186	附录一 弱酸、弱碱在水中的解离常数	
10.7 色谱分析应用示例	188	(25℃)	247
科苑导读: 兴奋剂检测	191	附录二 常用的酸溶液和碱溶液的相对	
思考题与习题	191	密度和浓度	248
11 X 射线荧光光谱法	193	附录三 常用的缓冲溶液	249
11.1 X 射线基础知识	193	附录四 金属络合物的稳定常数	250
11.2 X 射线荧光光谱仪	198	附录五 金属离子与氨羧络合剂形成的	
11.3 X 射线荧光定性定量分析方法	201	络合物的稳定常数	251
11.4 X 射线荧光分析中的误差来源	203	附录六 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	252
科苑导读: 科学家伦琴	204	附录七 标准电极电位 (18~25℃)	252
思考题与习题	205	附录八 条件电极电位 $\varphi^{\ominus'}$	254
12 定量分析中的分离方法	206	附录九 难溶化合物的溶度积常数	
12.1 沉淀分离法	206	(18℃)	255
12.2 液-液萃取分离法	209	附录十 部分金属氢氧化物沉淀的	
12.3 色谱分离法	211	pH 值	257
12.4 离子交换分离法	213	附录十一 原子吸收光谱法测定部分元	
科苑导读: 膜分离与海水淡化	216	素的灵敏度和检出限	257
思考题与习题	217	附录十二 国际原子量表	258
13 实际样品的定量分析	218	附录十三 一些化合物的相对分子质量	259
13.1 分析样品的采取和制备	218	附录十四 指数加减法表	261
13.2 试样的分解及测定方法选择原则	219	附录十五 与分析化学有关的重要杂志	
13.3 水泥、玻璃主要成分测定方		和网站	262
法概述	225	参考文献	264
13.4 水质分析	231		

1 绪 论

1.1 分析化学的任务和作用

分析化学 (analytical chemistry) 是研究物质化学组成的表征和测量的科学。它所解决的主要问题是物质中含有哪些组分, 这些组分在物质中是如何存在的, 以及各个组分的含量是多少, 是人们认识物质、了解自然不可或缺的一种科学技术。分析化学是最早发展起来的化学分支学科之一, 是化学学科的一个重要分支。

分析化学作为一门工具学科, 在化学学科本身的发展过程中曾起过而且继续起着重要的作用。历史上一些化学基本定律, 如质量守恒定律、定比定律、倍比定律的发现, 原子论、分子论的创立, 相对原子质量的测定, 元素周期律的建立, 以及确立近代化学学科体系等方面, 都与分析化学的卓越贡献分不开。可见, 分析化学在科学研究上帮助我们扩大和加深了对自然界的认识, 它的应用已超出了化学学科领域, 在矿物学、材料科学、生命科学、医药学、环境科学、天文学、考古学及农业科学等许多领域中, 凡是涉及到化学现象, 凡是需要了解或掌握物质的组成、含量、结构等信息, 分析化学都要作为一种手段被应用到科学研究工作中。

在国民经济建设中, 分析化学的实用意义就更为明显。许多工业部门如冶金、化工、建材等部门中原料、材料、中间产品和出厂成品的质量检测, 生产过程中的控制和管理, 都要用到分析化学, 所以人们常把分析化学誉为工业生产的“眼睛”。同样, 在农业生产方面, 对于土壤的性质、化肥、农药以及作物生长过程中的研究也都离不开分析化学。近年来, 环境保护问题越来越引起人们的重视, 对大气和水质的连续监测, 也是分析化学的任务之一。至于“三废”的治理和综合利用, 也都需要分析化学发挥作用。在国防建设、刑事侦探方面, 以及针对各种恐怖袭击和与重大疾病的斗争中, 也常需要分析化学的紧密配合。总之由于分析化学在许多领域中起着重要作用, 因而分析化学的发展水平被认为是衡量一个国家科学技术水平的重要标志之一。

分析化学是高等学校工科等有关专业重要的化学基础课程之一, 是一门实践性很强的学科。通过分析化学的学习, 学生可以掌握分析化学的基本原理和测定方法, 准确建立“量”的概念; 针对不同对象选择合适的分析方法, 正确进行有关计算; 培养严肃认真和实事求是的科学态度, 以及严谨细致的进行科学实验的技能、技巧和创新能力, 为学习后续课程和今后从事实际工作打下良好的基础。

1.2 分析化学分类、进展及定量分析概述

1.2.1 分析方法分类

根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和具体要求的不同, 分析化学可分为许多类别。

1.2.1.1 定性分析和定量分析

按照任务的不同, 分析方法可分为定性分析和定量分析。定性分析 (qualitative analysis) 的任务是鉴定物质由哪些元素或离子组成, 对于有机

物质还需要鉴定其官能团和分子结构；定量分析 (quantitative analysis) 的任务是测定物质各组成部分的具体含量。

通常在进行定量分析前应做定性分析，这是因为定量分析方法的选择和方案的拟定，与物质的定性组成，即试样的主要成分（或官能团）和主要杂质有关。但是在许多情况下，尤其是工业生产中的原料、半成品和成品等，它们的主要成分和主要杂质往往是已知的，常常不需要进行定性分析，而只需进行定量分析；同时考虑到定性分析在无机化学和有机化学的相关内容中已作论述，本书主要讨论定量分析的各种方法。

1.2.1.2 化学分析和仪器分析

按照分析方法依据的原理，分析方法可分为化学分析法和仪器分析法。

(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，这类方法历史悠久，是经典的分析方法，也是分析化学的基础。直到目前为止，对常量组分的测定大多依然采用这类方法。化学分析法在定量分析中主要有滴定分析法和重量分析法。

若将一种已知准确浓度的试剂溶液，滴加到被测组分的溶液中，直到恰好与被测组分反应完全为止，由消耗的试剂溶液体积及其浓度计算被测组分的含量，称为滴定分析法。

根据某一化学反应及一系列操作，使试样中的被测组分定量地转化成一种纯粹的、有固定组成的物质，称量所得反应产物的质量，从而计算被测组分的含量，这样的分析方法称为重量分析法。

(2) 仪器分析法

以测定物质的光学性质、电学性质等物理或物理化学性质及其变化为基础的分析方法，称为物理或物理化学分析法，由于这类分析方法都需要较复杂的分析仪器，故一般又称为仪器分析法。仪器分析法包括光学分析法、电化学分析法及色谱法等。

① 凡是基于检测能量作用于待测物质后所产生的辐射信号或所引起的变化的分析方法均可称为光学分析法。它又可以分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法是以光的吸收、发射和拉曼散射等作用而建立的分析方法，它是通过检测光谱的波长和强度来进行分析的。属于这类方法的有：原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、X 射线荧光光谱法、分子荧光光度法、分子磷光光度法、化学发光法和激光拉曼光谱法等。

非光谱法是指那些不以光的波长为特征的信号，仅通过测量电磁辐射的某些基本性质，如折射、干涉、衍射和偏振等的变化的分析方法。属于这类方法的有：折射法、干涉法、散射浊度法、旋光法、X 射线衍射法和电子衍射法等。

② 电化学分析法是根据物质在溶液中的电化学性质及变化而建立的分析方法。根据所测得的电信号的不同，可以分为：电位分析法、电解和库仑分析法、电导分析法以及伏安和极谱分析法等。

③ 色谱法是一种分离和分析方法。色谱法主要有气相色谱法和液相色谱法等。

仪器分析方法还包括质谱法、热分析法、放射化学分析法等方法。

1.2.1.3 其他分类方法

(1) 无机分析和有机分析

根据分析对象不同，可以分为无机分析 (inorganic analysis) 和有机分析 (organic analysis)。前者分析的是无机物，后者分析的是有机物。由于无机物和有机物在其组成和结构上的差异，因此它们在分析上的要求和分析手段也不尽相同。无机物所含元素的种类很多，通常要求鉴定被测物质是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成，各组分的

相对含量是多少。与无机分析不同,由于组成有机物的元素为数不多(C、H、O、N、S等),但结构复杂,所以对有机物不仅要元素分析,更重要的是进行官能团分析和结构分析。

无机分析和有机分析应用于国民经济各部门中,形成了许多特定对象的分析。如金属与合金分析、硅酸盐材料分析、药物分析、食品分析、土壤分析、水质分析和大气分析等。

(2) 常量分析、半微量分析和微量分析

根据分析试样的用量,分析方法可分为常量分析(macro analysis)——试样质量大于0.1g或试液体积大于10mL;微量分析(micro analysis)——试样质量小于0.01g或试液体积小于1mL;介于二者之间为半微量分析(semimicro analysis)。由于试样用量不同,上述各种方法使用的仪器及操作也有很大差异。

应强调指出的是,所谓常量、微量和半微量分析是指试样用量而言,并非试样中被测组分含量的高低。按照试样中被测组分的含量,常将含量大于1%的称为常量组分,在0.01%~1%之间的称为微量组分,而小于0.01%的为痕量组分。

(3) 例行分析和仲裁分析

例行分析是指一般化验室对日常生产中的原材料或产品所进行的分析,又叫常规分析(routine analysis)。

仲裁分析(arbitration analysis)则是指不同单位对某一试样的分析结果发生争议时,要求权威部门用指定的方法进行准确的分析,并以此作出裁定。显然,仲裁分析对分析方法和分析结果的准确度有很高的要求。

1.2.2 分析化学发展概况

分析化学有着悠久的历史,其起源可以追溯到古代的炼金术,当时人们就已根据外部特征和凭借火来鉴别物质。那时的分析手段主要是依靠人类的感官和双手进行分析和判断。16世纪出现了第一个使用天平的试金实验室,使分析化学开始富有科学内涵。18世纪,欧洲工业革命的兴起,使得分析化学的研究对象日益广泛。

20世纪,由于现代科学技术的发展,相邻学科之间相互渗透,分析化学的发展经历了三次巨大的变革。第一次在20世纪初,由于物理化学的发展,为分析化学提供了理论基础,建立了溶液四大平衡理论,使分析化学从一种技艺发展成为一门科学。第二次巨大变革发生在第二次世界大战前后,由于原子能和半导体工业的兴起,要求分析方法更加灵敏、准确和快速,而物理学和电子学的发展,促进了分析化学中物理方法的发展。从以化学分析为主的经典分析化学发展到以仪器分析为主的现代分析化学。从20世纪70年代末到现在,以电子计算机应用为主要标志的信息时代的来临,给科学技术的发展以巨大的推动。目前分析化学正处于迅猛发展的大变革时期,特别是材料科学、生命科学和环境科学等一切涉及化学现象的边缘科学的发展,对分析化学的发展已不再局限于“有什么”和“有多少”,而是要求提供物质更多、更全面的信息。如从常量到痕量分析;从静态到快速反应追踪分析;从破坏试样到无损分析;从离线到在线(on line)分析等。分析化学吸取了当代科学(包括化学、物理、电子学、数学、生物学等)技术的最新成就,利用物质一切可以利用的性质,建立起表征测量的新方法、新技术,开拓了新领域。分析化学正处在蓬勃发展的新时期,是最有活力的学科之一。

在材料科学的基础理论和实验研究上,材料的各种宏观物理性能(强度、硬度等)、化学性能(催化、抗老化等)不仅与所含元素的种类和平均含量有关,还取决于组成该材料的各类原子的微观结构层次(分子、晶体)中的特定排列、空间分布等,以及材料内部各种不

同微观结构和亚微观结构(如物相结构)特征。可见近代分析化学除了提供物质的成分和含量外,还要提供有关组分的价态、元素间的联系、结构上的细节、元素在微区中的空间分布等更多的信息。

从分析化学的发展趋势来看,各种分析方法和仪器已不再局限于单独使用,常常需要多种分析手段综合联用,也需要多学科的密切配合。另一方面,由于其他学科新成就、新技术的引入,使原有的分析化学不断向纵深发展,并越来越与其他学科交叉渗透。这是当代分析化学发展的一个重要特点。从这种意义上来说,分析化学家已不再局限于做一个“数据提供者”,而是综合利用种种最新科技成就的“问题解决者”。

但不管怎样,化学分析方法仍然是学习分析化学的基础。只有掌握了基础内容,才能更好地把握分析化学日新月异的发展。因为许多仪器分析方法都离不开化学处理和溶液平衡理论的应用。一个缺乏分析化学基础理论和基础知识的分析工作者,是不可能仅仅依靠现代分析仪器就能正确解决日益复杂的分析课题的。

1.2.3 定量分析概述

1.2.3.1 定量分析过程

定量分析的全过程一般包括试样的采取和制备、称量后试样的溶(熔)解或分解、分析方法的选择、分离干扰物质、测定以及分析结果的计算与报告的处理等步骤。

在取样过程中,要求所取供分析用的试样必须有代表性,否则分析工作就毫无意义。定量化学分析,通常要求将固体试样分解后转入溶液中,然后进行测定。应根据试样的性质,采用不同的分解方法,最常用的是酸溶法和碱溶法。关于试样的采取和制备、试样的分解将在第13章进行详细的讨论。

根据被测组分的性质、含量和对分析结果准确度的要求,以及实验室的具体条件,选择合适的分析方法进行测定。由于试样中的其他组分可能对测定有干扰,在测定之前应设法消除干扰(掩蔽或分离)。

测定时应及时、完整地记录实验数据,最后根据测得的数据和有关化学反应的计量关系,按照有效数字的运算规则计算并报告分析结果。

1.2.3.2 定量分析结果的表示

(1) 被测组分的化学表示形式

分析结果通常以试样中被测组分实际存在形式的含量表示。例如测得试样中硫的含量以后,根据实际情况,以 S^{2-} (硫化物)、 SO_4^{2-} (硫酸盐)或S(单质硫)等形式的含量表示分析结果。

如果被测组分的实际存在形式不清楚,则分析结果最好以氧化物或元素形式的含量表示。例如矿石、玻璃、水泥等的分析,各组分的含量常以其氧化物形式(如 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 SO_3 等)表示;在金属材料 and 有机分析中,常以元素形式(如Fe、Cu、Mn、Cr、Ni、Mo、W和C、H、O)表示。

此外,还可按要求测定的项目的含量来表示。如灰分(%)、水分(%)、酸不溶物(%)、挥发分(%)和烧失量(%)等。

(2) 被测组分含量的表示方法

① 固体试样 固体试样中被测组分的含量通常以其质量分数 w_A 表示:

$$w_A = \frac{m_A}{m_S} \quad (\text{无量纲}) \quad (1.1)$$

式中, m_S 为试样质量,g; m_A 为被测组分质量,g。但习惯上被测组分的含量,有时

仍用百分含量称谓，即被测组分 A 的百分含量 A% 为（% 为 10^{-2} ）：

$$A\% = \frac{m_A}{m_s} \times 100 \quad (1.2)$$

例如某高岭土中 SiO_2 的百分含量是 54.55，可以表示为 $\text{SiO}_2\% = 54.55$ ，或 $w_{\text{SiO}_2} = 0.5455$ （本书中统一用质量分数表示组分含量），但写成 $\text{SiO}_2\% = 54.55\%$ 就是错误的。

② 液体试样 液体试样中被测组分的含量有各种不同的表示方法，如物质的量浓度、质量浓度和质量分数等。其中最常用的是质量浓度（有时称为体积质量分数），表示单位体积试液中所含被测组分的质量，以 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 等表示。例如分析某工业废水，测得每升水中含 0.25g Cl^- 、 0.80mg F^- 和 0.06mg Cr^{3+} ，可表示为 $\text{Cl}^- 0.25\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{F}^- 0.80\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{Cr}^{3+} 0.06\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

③ 气体试样 通常以体积分数表示。

1.3 定量分析中的误差

任何测量数据，客观上都存在误差，定量分析同样也不例外。从前述定量分析过程知道，定量分析通常包括采样、称量、分解、分离、测定及计算等多个分析步骤，故而每一步骤都将带来误差，也就是说即使采用最可靠的方法，使用最精密的仪器，由熟练的分析人员在相同的条件下对同一试样进行多次测定，也不可能获得完全一致的分析结果。因此，作为分析工作者，就必须了解分析过程中产生误差的原因，以便针对性地采取措施减小误差，并对所得数据进行归纳和取舍，判断它的准确性和可靠程度，使测定结果尽量接近真实值。

1.3.1 真值和算术平均值

1.3.1.1 真值

某一物理量本身具有的客观存在的真实数值，称为该量的真值，用 x_T 表示。虽然真值是客观存在的，但一般来说是未知的。下列情况的真值可认为是已知的。

(1) 理论真值

如某化合物的理论组成等。

(2) 计量学约定真值

如国际计量大会上确定的长度、质量、物质的量单位等。

(3) 相对真值

认定精度高一个数量级的测定值作为低一级的测量值的真值，这种真值是相比较而言的。如科学实验中使用的标准参考物质（标样）及管理试样中组分的含量等，标准参考物质由公认的权威机构发售，可直接作为真值用于校准测量仪器，评价测量方法和日常质量管理中使用。表 1.1 是国家技术监督局批准的 GBW03134 钠长石标准物质各成分标准值。

表 1.1 国家技术监督局批准的 GBW03134 钠长石标准物质各成分标准值

项 目	成 分 / %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	L. O. I.
标准值	67.96	19.62	0.10	0.054	0.48	0.015	0.098	11.26	0.36
标准偏差 s	0.10	0.07	0.01	0.008	0.05	0.002	0.011	0.08	0.06
分析方法	①②③⑥	①⑥	③④⑤⑥	③⑤⑥	①④⑤⑥	④⑤⑥	④⑤⑥	④⑤⑥	②

注：1. ①滴定分析法，②重量分析法，③比色分析法，④原子吸收分光光度法，⑤等离子体发射光谱法，⑥X 射线荧光光谱法；L. O. I. 为烧失量。

2. 此处根据行业习惯，按百分含量表示各组分含量。

1.3.1.2 算术平均值

n 次测量数据的算术平均值 $\bar{x}$ 为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.3)$$

平均值虽然不是真值, 但比单次测量结果更接近真值。利用数理方法可以证明, 在不存在系统误差时, 一组测量数据的平均值是真值的最佳估计值。因而在日常分析工作中, 常常重复测定数次, 然后求得平均值。

当测定次数无限增多时, 所得平均值称为总体平均值 μ 。

$$\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} \quad (1.4)$$

1.3.2 误差的定义及其产生原因

测量值与真实值之间的差值, 称为误差。分析结果大于真实值, 误差为正; 分析结果小于真实值, 误差为负。

定量分析中, 根据误差的性质与产生原因不同, 可将误差分为系统误差和随机误差。

1.3.2.1 系统误差

系统误差 (system error) 又称为可测误差, 是由测定过程中某些经常性的原因所造成的, 具有重复性、单向性和可测性, 即对测定结果的影响较为恒定。误差的符号偏向同一方向, 大小、方向有规律, 会在同一条件下的多次测量中重复出现, 使结果系统地偏高或偏低。增加测定次数也不能使系统误差减小, 但其大小、正负是可以测定和适当校正的。例如用未经校正的砝码进行称量时, 在几次测量中用同一砝码, 误差就会重复出现, 此时误差的大小也不变。

系统误差究其产生的原因, 包括以下几种。

(1) 方法误差

这是由于方法本身不够完善而引入的误差。例如在滴定分析中, 因指示剂选择不当造成的误差; 重量分析中, 由于沉淀的溶解损失及共沉淀现象使沉淀带有杂质产生的误差等, 都属于方法误差。

(2) 仪器误差

这是由于仪器本身的缺陷造成的误差。如等臂天平的两臂不等长, 砝码受到磨损, 滴定管、容量瓶的刻度不准确等。

(3) 试剂误差

试剂误差是由于所使用的试剂或蒸馏水不纯而造成的。例如试剂或蒸馏水中含有被测物质或干扰物质, 就会使测量结果系统地偏高或偏低。

(4) 操作误差

操作误差是由于分析人员所掌握的分析操作与正确的分析操作有差别而引起的。例如分析人员在称取试样时称量速度过慢以致试样吸潮, 洗涤沉淀时洗涤过分或不充分, 灼烧沉淀时温度过高或过低, 称量沉淀时坩埚及沉淀未完全冷却等。

(5) 主观误差

又称个人误差, 是由于操作人员主观原因造成的误差。例如对滴定终点颜色的辨别能力, 有的人总是偏深, 有的人偏浅。又如用移液管分取试液进行平行滴定时, 有人总是想使第二份滴定结果与前一份相吻合, 在判断终点或读取滴定管读数时, 就不自觉地受到这种“先入为主”的影响, 从而产生主观误差。上述主观误差, 其数值可能因人而异, 但对同一个操作者来说基本上是固定的。

根据产生系统误差的原因，可以用不同的方法来检验和校正，使之减小或消除。

1.3.2.2 随机误差

在多次平行测定中，即使消除了系统误差，测定结果仍不能完全一致，这是由一些偶然因素引起的，把这类误差称为随机误差 (random error)。

随机误差是由某些难以控制的偶然的、随机的原因造成的。产生这类误差的原因常常难以察觉，如由于室温、气压和湿度的微小波动；仪器性能的微小变化；分析人员操作上的微小差别等。这些不可避免的偶然因素，都将使分析结果在一定范围内波动，出现随机误差。

由于随机误差是由一些不确定的偶然因素造成的，因而是可变的，所以又称为不定误差或偶然误差。随机误差在分析操作中是不可避免的，它的数值有时大，有时小，有时正，有时负，似乎没有规律。但经过人们大量的实践发现，如果进行多次测定，随机误差的分布符合一般的统计规律，即：

① 大小相近的正误差和负误差出现的概率相等。即绝对值相近，正负号相反的误差是以同等的机会出现的。

② 小误差出现的频率较高，大误差出现的频率较低，而个别特大的误差出现的次数极少。

随机误差的这种规律性可用图 1.1 表示，称为误差的正态分布曲线。图中横坐标表示误差的大小，以标准偏差 σ (标准偏差见下面的内容) 为单位。纵坐标代表误差发生的频率。曲线呈对称形状，显示正负误差出现的概率相等。

根据误差理论，如果校正系统误差后，测定次数越多，则分析结果的算术平均值越接近真实值。也就是说，采用多次测定取平均值的方法可以减小随机误差。

对于初学者，除系统误差和随机误差外，有时由于工作中粗枝大叶，不遵守操作规程等而会导致“过失误差”。如看错砝码或滴定管读数错误，试样或试液的溅失，以及记录和计算上的差错等。这些都是不应有的过失，会对分析结果带来严重的影响。为避免过失，初学者必须严格遵守操作规程，一丝不苟、耐心细致地进行操作，过失误差是完全可以避免的。

在分析工作中，当出现很大误差时，应当分析原因，如果一经发现有过失误差，则此次测定值应予剔除，不参加平均值计算。

1.3.3 准确度和精确度

1.3.3.1 准确度与误差

准确度 (accuracy) 是指分析结果与真值相接近的程度，说明分析结果的可靠性。准确度的高低用误差来衡量。

误差 (error) 是指测量结果与真值之间的差值，差值越小，误差就越低。误差可用绝对误差和相对误差来表示：

绝对误差 E 为测定值 x 与真值 x_T 之差：

$$E = x - x_T \quad (1.5)$$

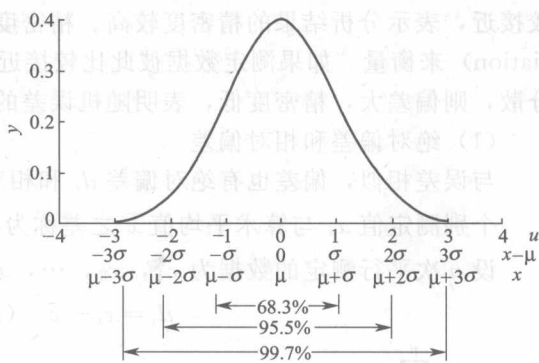


图 1.1 误差的正态分布曲线

相对误差 E_r 是误差在真值中所占的百分数, 等于绝对误差与真值之比乘以 100%:

$$E_r = \frac{E}{x_T} \times 100\% = \frac{x - x_T}{x_T} \times 100\% \quad (1.6)$$

例如用分析天平称量某物体的质量为 0.4999g, 而该物体的真实质量为 0.5000g。绝对误差 $E = 0.4999 - 0.5000 = -0.0001\text{g}$ 。若另一物体的真实质量为 5.0000g, 称量结果为 4.9999g, 绝对误差仍为 -0.0001g 。两个物体的质量为十倍关系, 但称量的绝对误差相等, 误差在测定结果中所占的比例未能反映出来。而上例中相对误差分别为:

$$\frac{-0.0001}{0.5000} \times 100\% = -0.20\%, \quad \frac{-0.0001}{5.0000} \times 100\% = -0.002\%$$

从以上计算可以看出, 两个物体称量的绝对误差相同, 但由于被测量物质质量不同, 相对误差明显不同。显然, 当被测定的量越大时, 相对误差就越小, 误差对测定结果准确度的影响就越小。因此相对误差能反映误差在真实结果中所占的比例, 用来表示各种情况下测定结果的准确度就更为准确。

应该指出误差必须用“+、-”号表示。上例中误差为负值, 表示测定结果小于真实值, 测定结果偏低; 反之, 误差为正值, 表示测定结果偏高。

1.3.3.2 精密度与偏差

精密度 (precision) 是指在相同条件下对同一试样进行多次重复测定 (平行测定), 各测定值彼此相符合的程度。精密度表示测定结果的重复性和再现性, 如果几次重复测定值比较接近, 表示分析结果的精密度较高。精密度的高低取决于随机误差的大小, 用偏差 (deviation) 来衡量。如果测定数据彼此比较接近, 则偏差小, 测定的精密度高; 相反, 如数据分散, 则偏差大, 精密度低, 表明随机误差的影响较大。

(1) 绝对偏差和相对偏差

与误差相似, 偏差也有绝对偏差 d_i 和相对偏差 d_{ri} 之分, 同样有正负号。

个别测定值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 之差称为绝对偏差 d_i 。

设 n 次平行测定的数据为 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 其算术平均值是 $\bar{x}$, 则有

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (i=1, 2, 3, \dots, n) \quad (1.7)$$

且有 $\sum_{i=1}^n d_i = 0$

绝对偏差 d_i 在平均值 $\bar{x}$ 中所占的百分比称为相对偏差 d_{ri} 。

$$d_{ri} = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.8)$$

从绝对偏差和相对偏差的计算公式可知, 二者只表示个别测定结果与算术平均值 $\bar{x}$ 的接近程度, 并不能表示平行测定结果的精密度好坏。目前精密度的量度一般采用下面两种方式。

(2) 算术平均偏差和相对平均偏差

算术平均偏差简称平均偏差, 用 $\bar{d}$ 表示, 常用来表示一组平行测定结果的精密度, 其表达式为

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1.9)$$

相对平均偏差 $\bar{d}_r$ 则是

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^n |d_{ri}|}{n} \quad (1.10)$$

平均偏差和相对平均偏差都是正值。

例如测定某溶液的浓度，三次测定的结果分别为 $0.1827\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.1825\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1829\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则：

$$\bar{x} = 0.1827\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$d_1 = 0, d_2 = -0.0002\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, d_3 = +0.0002\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\bar{d} = \frac{0 + |-0.0002| + |0.0002|}{3} = 0.0001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\bar{d}_r = \frac{0.0001}{0.1827} \times 100\% = 0.05\%$$

(3) 标准偏差和相对标准偏差

当测定次数 n 无限增多时，各测量值对总体平均值 μ 的偏离，用总体标准偏差 σ 表示：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (1.11)$$

在一般的分析工作中，只做有限次数的测定（一般 $n < 20$ ），此时用样本标准偏差 s 来代替 σ 。样本标准偏差（简称标准偏差）的数学表达式为：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.12)$$

式中， $n-1$ 称为自由度，用 f 表示。它是指在 n 次测量中，只有 $n-1$ 个可变的偏差。自由度也可理解为数据中可供对比的数目。例如，两次测定 a 值和 b 值，只有 a 与 b 之间的一种比较， n 次测定就有 $n-1$ 个可供对比的数目。此处引入 $(n-1)$ 的目的，主要是为了校正以 $\bar{x}$ 代替 μ 所引起的误差。显然，当测定次数非常多时，测定次数 n 与自由度 $(n-1)$ 的区别变得很小， $\bar{x} \rightarrow \mu$ 。即

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n} \quad (1.13)$$

此时， $s \rightarrow \sigma$ 。

计算标准偏差时，对单次绝对偏差加以平方，一方面避免了单次绝对偏差相加时正负相互抵消为零的情况，另一方面大偏差能显著地表现出来。

例如下列两组数据：

$$\text{I. } x_i - \bar{x}: +0.11, -0.73, +0.24, +0.51, -0.14, 0, +0.30, -0.21$$

$$n=8, \quad \bar{d}_{\text{I}}=0.28, \quad s_{\text{I}}=0.38$$

$$\text{II. } x_i - \bar{x}: +0.18, +0.28, -0.26, -0.25, -0.37, +0.32, +0.31, -0.27$$

$$n=8, \quad \bar{d}_{\text{II}}=0.28, \quad s_{\text{II}}=0.29$$

第一组数据包含两个较大的偏差（ -0.73 ， $+0.51$ ），分散程度明显大于第二组数据，精密性差，但二者的平均偏差均为 0.28 ，无法区别。然而按标准偏差公式计算所得分别为 0.38 和 0.29 ，二者分散程度明显区分开来，因而与平均偏差相比，标准偏差更能灵敏地反

映大偏差的存在, 更好地反映测定结果的精密度。

此外, 分析化学中有时还用相对标准偏差 (也称变异系数 CV) 表示精密度。

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.14)$$

【例 1】用络合滴定法测定高岭土中 Al_2O_3 的质量分数, 得到下列结果: 0.2158, 0.2137, 0.2147, 0.2143, 0.2130。计算此结果的平均偏差, 相对平均偏差, 标准偏差和相对标准偏差。

解:
$$\bar{x} = \frac{0.2158 + 0.2137 + 0.2147 + 0.2143 + 0.2130}{5} = 0.2143$$

各次测量绝对偏差是:

$$d_1 = 0.0015, d_2 = -0.0006, d_3 = 0.0004, d_4 = 0.0000, d_5 = -0.0013$$

$$\bar{d} = \frac{\sum |d_i|}{n} = \frac{|0.0015| + |-0.0006| + |0.0004| + |0.0000| + |-0.0013|}{5} = 0.00076$$

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.00076}{0.2143} \times 100\% = 0.35\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.0015)^2 + (-0.0006)^2 + (0.0004)^2 + (0.0000)^2 + (-0.0013)^2}{5-1}} = 0.0011$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.0011}{0.2143} \times 100\% = 0.51\%$$

1.3.3.3 准确度和精密度的关系

准确度和精密度两者是完全不同的概念, 不可混为一谈。前者表示测定结果与真值符合的程度, 后者表示测定结果的重现性, 与真值无直接联系。二者关系可用图 1.2 说明。

图 1.2 表示甲、乙、丙、丁四人测定同一矿石试样中铁含量时所得的结果。甲测量结果

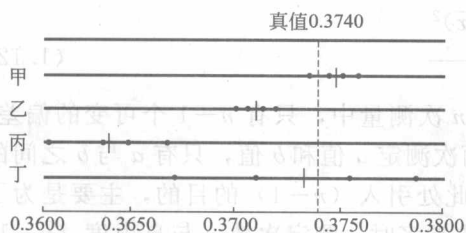


图 1.2 甲、乙、丙、丁四人分析同一试样的结果

● 表示平行测定某次测定结果, | 表示其平均值

的精密度和准确度都比较高, 表明消除了系统误差, 只存在较小的随机误差; 乙的测量结果精密而不准确, 表明存在系统误差; 丙的测量结果准确度和精密度都很差, 表明系统误差和随机误差二者皆明显存在; 丁的测量结果精密度最差, 表明随机误差的影响很大, 虽然平均值靠近真值, 但却是由于正负误差相抵消的偶然结果。显然乙、丙、丁三人的测定结果是不可靠的。

由此可见, 精密度是保证准确度的必要条件。精密度差, 所得结果不可靠, 但高的精密度也不一定能保证高的准确度。只有在消除系统误差后, 精密度高的分析结果才是既精密又准确的。

定量分析中, 由于被测物的真实含量是不知道的。分析结果是否准确, 只能根据测定结果的精密度来衡量。在分析工作中要求做到测定准确可靠, 必须做到测定的精密度高。对于教学实验, 首先要重视分析结果的精密度。因为实验教材中选中的实验, 一般都很成熟, 可以不考虑方法误差, 被测组分的含量都是预先用相同的试剂和类似的仪器测定过的, 测定结果如不准确, 多数可由分析结果的精密度反映出来。因此, 对初学者来说, 首先要做到精密度达到规定的要求。

1.4 分析结果的数据处理

1.4.1 置信度与平均值的置信区间

以下讨论是在消除了系统误差的前提下进行的。从前面讨论可知, 当测定次数 n 趋于无限多次时, 在消除了系统误差的前提下, 总体平均值 μ 即为真值。但分析工作中常只做有限

几次(3~5次)测定,在这种情况下对所得平均值应如何评价和处理?

已知随机误差出现的规律是符合正态分布曲线的(如图1.1所示),曲线各点的横坐标是以 $u\sigma$ 为单位(即 u 倍的总体标准偏差)来表示的误差数值, u 值是常数,是为了计算概率的方便人为进行的定义。

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (1.15)$$

即 $u\sigma = x - \mu$,因此图1.1曲线的横坐标不是用绝对误差 $x - \mu$ 表示,而是用总体标准偏差 σ 的倍数表示。曲线各点的纵坐标表示某个误差出现的概率。曲线与横坐标之间所包围的面积,代表具有各种大小误差的测定值出现的概率总和,设为100%。

$$\text{由式(1.15)可得} \quad \mu = x \pm u\sigma \quad (1.16)$$

此式表示,真实值 μ 可能存在于 $x \pm u\sigma$ 这个区间内,这个区间就称为个别测定值 x 的置信区间(confidence interval)。决定置信区间的 u 值就对应着一定的置信概率即置信度(或置信水平, confidence level)。例如当 $u = \pm 1$ 时,通过积分计算可知当误差在 $-\sigma$ 到 $+\sigma$ 之间时,曲线与横坐标所包围的面积为68.3%,即分析结果落在 $\mu \pm \sigma$ 置信区间的概率(置信度)为68.3%。同样分析结果在 $\mu \pm 2\sigma$ 区间和 $\mu \pm 3\sigma$ 区间的概率(置信度)分别为95.5%和99.7%。即在数理统计中将测定结果在某一范围内出现的概率称为置信度,它是人们所作判断的可信程度。相应的 $\mu \pm \sigma$ 、 $\mu \pm 2\sigma$...这样的范围称为置信区间。

以上所述是指通过某一次测定来判断置信区间,这样做的意义并不大,一般总是通过 n 次测定(无限多次测定)的平均值来判断置信区间。这时

$$\mu = \bar{x} \pm u \bar{\sigma} = \bar{x} \pm u \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1.17)$$

式中, $\bar{\sigma}$ 为平均值的标准偏差,即 $\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ 。

在有限次的测定中,我们只能得到样本的标准偏差 s 。如果用 s 代替 σ ,会引入误差。这时可用常数 t 代替 u 来得到补偿。此时,对于有限次数的测定,由数理统计可以推导出总体平均值 μ (即真值)与有限测定次数的平均值 $\bar{x}$ 之间的关系为:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (1.18)$$

式中, t 为选定的某置信度下的概率系数。 t 随置信度和测定次数(n)的不同而异。各种不同置信度和不同测定次数时的 t 值列于表1.2中。

表 1.2 不同测定次数和不同置信度时的 t 值

测定次数 n	自由度 $f = n - 1$	置 信 度				
		50%	90%	95%	99%	99.5%
2	1	1.000	6.314	12.706	63.657	127.32
3	2	0.816	2.920	4.303	9.925	14.089
4	3	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453
5	4	0.741	2.132	2.776	4.604	5.598
6	5	0.727	2.015	2.571	4.032	4.773
7	6	0.718	1.943	2.447	3.707	4.317
8	7	0.711	1.895	2.365	3.500	4.029
9	8	0.706	1.860	2.306	3.355	3.832
10	9	0.703	1.833	2.262	3.250	3.690
11	10	0.700	1.812	2.228	3.169	3.581
21	20	0.687	1.725	2.086	2.845	3.153
∞	∞	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807