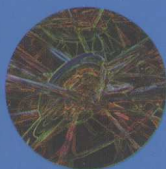


高等学校教材

分析化学

(供医学检验及药学专业用)

主 编 顾国耀 祁玉成



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

分析化学

Fenxi Huaxue

(供医学检验及药学专业用)

主 编 顾国耀 祁玉成
副主编 王 屹 黄亚励

编者(以姓氏笔画为序)

王 屹(北华大学)

刘 坤(青岛大学)

庄海旗(广东医学院)

杨小凤(温州医学院)

张荣泉(蚌埠医学院)

张惠静(第三军医大学)

徐德选(江苏大学)

黄亚励(贵阳医学院)

藤文峰(大连医科大学)

祁玉成(青岛大学)

朱荣贵(江苏大学)

孙勤枢(济宁医学院)

陈聪颖(上海交通大学医学院)

张 翊(蚌埠医学院)

郭春燕(北方学院)

顾国耀(上海交通大学医学院)

甄 攀(北方学院)



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书为高等医学院校医学检验专业与药学专业本科生使用的教材,主要内容包括绪论、误差和分析数据处理、滴定分析概述、酸碱滴定、非水滴定、配位滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定、重量分析、电位滴定与电流滴定、分光光度法、定性分析简介、试样的采集和预处理等,简要介绍了医学检验和药物分析的一般过程与实例。本书也可供预防医学、营养、法医、卫生检验等专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/顾国耀,祁玉成主编. —北京:高等教育出版社,2010.3

供医学检验及药学专业用

ISBN 978-7-04-013717-0

I. ①分… II. ①顾… ②祁… III. ①分析化学—医学院校—教材 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 028034 号

策划编辑 郭新华 责任编辑 刘佳 封面设计 张志 责任绘图 尹莉
版式设计 马敬茹 责任校对 杨凤玲 责任印制 尤静

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京凌奇印刷有限责任公司

开 本 787×1092 1/16
印 张 16.25
字 数 390 000

购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landracom.com>
<http://www.landracom.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2010 年 3 月第 1 版
印 次 2010 年 3 月第 1 次印刷
定 价 19.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 13717-00

前 言

随着医学教育的发展,全国已有 50 余所院校设有医学检验专业。分析化学课程是医学检验也是药学专业的主要基础课之一。通过本门课程的学习,要求学生掌握分析化学有关的基础理论,基本知识和基本操作技能,树立量的概念,培养分析问题和解决问题的能力,也为后续课程的学习打下良好的基础。

本书的编者根据“思想性、科学性、先进性、启发性和适用性”的要求结合 20 余年来的教学经验,力求内容适当,条理清楚,文字流畅,好教好学,适当联系医学检验和药学的实际。在内容的编排上,主要是介绍定量分析,对定性分析仅作简单介绍,以系统分析为主的常见阳离子分析和以分别分析为主的阴离子分析,并结合临床实际简化了一些离子分析的内容。定量分析介绍化学分析法,包括滴定分析和重量分析,其中以滴定分析为主。考虑到药学专业的应用,编写了非水滴定一章,此外还简要介绍了电位滴定和电流滴定以及分光光度法。

全书采用以国际单位制(SI)为基础的《中华人民共和国法定计量单位》和国家标准(GB3100—1993 至 GB3102—1993)中所规定的符号和单位。

本书共十三章,理论课的参考学时为:绪论 2 学时,误差和分析数据处理 6 学时,滴定分析概述 3 学时,酸碱滴定 6 学时,非水滴定 3 学时,配位滴定 6 学时,氧化还原滴定 5 学时,沉淀滴定 2 学时,重量分析 4 学时,电位滴定与电流滴定 3 学时,分光光度法 5 学时,定性分析简介 3 学时,试样的采集和预处理 2 学时,共计 50 学时。

本书在编写过程中得到了青岛大学应武林教授的大力支持,并对编写工作提出了许多宝贵的意见和建议,青岛大学的徐葆筠教授审阅了大部分章节,在此一并致谢。

限于编者的水平,加之时间仓促,不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者
2009 年 9 月

目 录

第一章 绪论	1	第五节 水的滴定——卡尔·费歇尔滴	
第一节 分析化学及分类	1	定法	75
第二节 分析化学的发展概况	2	第六节 非水滴定在医学检验和药物分析	
第三节 分析化学的作用及与生命科学的关系	2	中的应用	77
第四节 分析测定的一般过程	3	思考题和练习题	78
第二章 误差和分析数据处理	5	第六章 配位滴定	80
第一节 误差的分类及特点	5	第一节 概述	80
第二节 测量结果的准确度和精密度	6	第二节 EDTA 的性质	81
第三节 有效数字及运算规则	8	第三节 配位滴定中的副反应和条件稳定常数	85
第四节 随机误差的分布规律	10	第四节 金属指示剂	89
第五节 有限次测量数据的统计处理	12	第五节 配位滴定的基本原理	92
第六节 校正曲线与回归分析	20	第六节 提高配位滴定选择性的方法	98
第七节 分析测试质量的评价与控制	22	第七节 配位滴定方式	100
思考题和练习题	23	第八节 配位滴定在医学检验和药物分析中的应用	102
第三章 滴定分析概述	26	思考题和练习题	103
第一节 概述	26	第七章 氧化还原滴定	105
第二节 试剂和标准溶液	28	第一节 概述	105
第三节 滴定分析中的有关计算	31	第二节 氧化还原滴定的理论基础	105
思考题和练习题	36	第三节 氧化还原滴定的基本原理	111
第四章 酸碱滴定	38	第四节 氧化还原滴定中的指示剂	114
第一节 概述	38	第五节 碘量法	116
第二节 水溶液中的酸碱平衡	38	第六节 高锰酸钾法	120
第三节 酸碱指示剂	46	第七节 其他氧化还原滴定	121
第四节 滴定曲线和指示剂的选择	49	第八节 氧化还原滴定在医学检验和药物分析中的应用	124
第五节 酸碱标准溶液及酸碱滴定方式	59	思考题和练习题	125
第六节 酸碱滴定在医学检验和药物分析中的应用	61	第八章 沉淀滴定	128
思考题和练习题	62	第一节 概述	128
第五章 非水滴定	65	第二节 银量法	128
第一节 概述	65	第三节 银量法在医学检验和药物分析中的应用	135
第二节 溶剂的分类、性质和溶剂的选择	65	思考题和练习题	135
第三节 碱的滴定	70	第九章 重量分析	137
第四节 酸的滴定	73	第一节 概述	137

第二节 沉淀法	137	第一节 有机定性分析和无机定性分析 ...	191
第三节 其他重量分析	148	第二节 定性分析概论	192
第四节 重量分析在医学检验和药物 分析中的应用	149	第三节 阳离子分析	194
思考题和练习题	150	第四节 阴离子分析	200
第十章 电位滴定与电流滴定	152	思考题和练习题	201
第一节 概述	152	第十三章 试样的采集和预处理	203
第二节 电化学基础	152	第一节 概述	203
第三节 电位滴定	158	第二节 试样的采集与制备	203
第四节 电流滴定	161	第三节 试样的分解	205
思考题和练习题	164	第四节 掩蔽	208
第十一章 分光光度法	167	第五节 沉淀分离法	210
第一节 概述	167	第六节 挥发分离法	213
第二节 物质对光的选择性吸收	168	第七节 萃取分离法	214
第三节 光的吸收定律	171	第八节 离子交换分离法	221
第四节 分光光度计及吸光度的测量	174	第九节 纸色谱法和薄层色谱分离法	225
第五节 显色反应及反应条件的选择	180	思考题和练习题	227
第六节 分光光度法的定量方法	182	附录	228
第七节 提高分光光度法灵敏度和选择 性的途径	186	附录 1 部分练习题参考答案	228
第八节 分光光度法在医学检验和药物 分析中的应用	188	附录 2 主要参考书目	230
思考题和练习题	190	附录 3 化学平衡常数等各类数据	231
第十二章 定性分析简介	191	附录 4 化合物的相对分子质量表	247
		附录 5 相对原子质量表	249
		附录 6 关键词索引	250

第一章 绪论

第一节 分析化学及分类

分析化学(analytical chemistry)是研究物质组成及结构等分析方法和有关理论的学科,是一门有关化学信息测量的科学。近几十年,分析化学发展迅猛,已经成为一个以化学、物理学、数学、生物学、电子学和计算机科学为基础的交叉性学科。

按任务不同,分析化学可分为定性分析(qualitative analysis)、定量分析(quantitative analysis)和结构分析(structure analysis)。定性分析的任务是鉴定物质是由哪些元素、离子或基团所组成,或是鉴定物质中是否存在某种元素、离子或基团;定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量。通常从试样的来源大致可以估计出物质的组成情况,人们可能更关注组分的含量,因此定量分析应用更为普遍。结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构。

按分析所采用的原理,分析化学可分为化学分析和仪器分析。分析时先将被分析的物质溶解,然后使其与某种物质发生化学反应,这种以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法(chemical analysis)。化学分析历史悠久,是分析化学的基础,所以又称为经典分析,主要有滴定分析和重量分析等。以物质的物理性质和物理化学性质为基础建立的分析方法,过去称为物理化学分析法,由于这些方法都需要使用精密分析仪器,所以现都称为仪器分析法(instrumental analysis)。仪器分析种类很多,包括光学分析、电化学分析、色谱分析、质谱分析和放射化学分析等。仪器分析以其灵敏度高,分析速度快,选择性好,易于自动化等诸多优点,已成为当代分析化学的主干,但化学分析依然重要,多数仪器分析方法需要用试样分解、富集、掩蔽、分离等化学手段进行预处理。仪器分析通常仍然需要用化学纯品作对照,而这些纯品的含量大多需要用化学分析来确定。因此,化学分析与仪器分析两者相辅相成不可偏废。在实际工作中,可视具体情况确定分析方法。通常在测定常量组分时采用化学分析,在测定微量、痕量组分时则一般采用仪器分析。本教材主要讲授化学分析方法,另设有仪器分析课程,讲授仪器分析部分。

此外还有,按分析对象不同,分析化学可分为无机分析和有机分析;根据所取试样用量不同,可分为常量、半微量、微量和超微量分析等。

第二节 分析化学的发展概况

早在化学还没有成为一门独立的学科之前,分析检验的要求就已经被提出来。首先是生产的需要,人们为了烧制陶瓷器、玻璃,冶炼金属,就必须能识别各种矿物,另外,在人类同疾病作斗争的过程中,逐步利用了一些天然产物,也必须总结鉴别它们的经验。因此,在18世纪以前,人们在分析水、矿石等方面已经积累了许多知识。

滴定分析的产生可以追溯到17世纪末、18世纪初,到18世纪中叶,开始较快地发展起来。这一时期,重量分析也开始出现,使分析化学进入定量分析时代。到19世纪40年代,重量分析已得到很好的发展,那时所用的分离、测定和操作技术至今仍被沿用。到19世纪中叶,滴定分析也已基本上具备了我们今天所用的各种形式。19世纪后半叶,发射光谱法、吸光光度分析相继问世。但直到19世纪末,由于缺乏理论研究,人们把分析工作只看作一种技艺,目的仅在于提供有关物质组成的数据。

20世纪以来,由于现代科学技术的发展,相邻学科之间相互渗透,分析化学的发展在此期间经历了三次巨大变革。第一次变革是在20世纪初,物理化学溶液理论等相继建立,为分析化学提供了理论基础。分析化学深入研究了沉淀的生成、共沉淀现象、滴定曲线、指示剂作用原理和终点误差等问题。分析化学的理论逐步完善,已成为一门独立的学科。与此同时,创立了极谱分析技术和理论,色谱分离也进行了初步探索。第二次变革发生在20世纪40~60年代,一方面是国防和新兴科学领域等要求对试样的微量或痕量组分进行测定,即对分析灵敏度的要求越来越高,经典的重量分析和滴定分析已不能满足要求;另一方面,物理学和电子学的发展为分析化学提供了技术支持,使得分析化学发展成为一门以众多仪器分析(包括色谱分析、电化学分析、波谱分析、质谱分析、热分析、放射分析等)为主的现代分析化学。从20世纪70年代末到现在,计算机的普及给科学技术以巨大推动,分析化学正处在第三次大的变革时期。分析化学的内涵已有很大拓展,已不再局限于组成和含量测定方法和结构分析研究,还包括表面分析、微区分析、状态分析等以获取各种化学信息。分析化学已不仅限于纯化学的范畴,而是把化学和数学、物理学、计算机科学、生物学紧密地结合起来,成为一门多学科性的综合科学。

第三节 分析化学的作用及与生命科学的关系

分析化学的应用范围几乎涉及国民经济、国防建设以及人们日常生活的衣、食、住、行等各个方面。如在工业生产方面,资源的勘探开发、原材料的选择、工艺过程的中间控制、生产产品的质量检验以及三废处理和利用;在农业生产方面,土壤普查、作物营养评价等;在国防建设和尖端科技方面,武器装备的研制和生产、刑事犯罪的侦破、新材料和新技术的开发等都需要分析化学的密切配合。分析化学不仅对化学学科其他分支的发展起着重要作用,在许多涉及化学现象的科学领域中,如生物学、物理学、医药学、考古学、海洋学、天文学等,分析化学也都是不可缺少的研究手段。有人把分析化学比喻为血液,与分析化学相关的学科比作器官,没有了血液的器官是不可能正常工作的。因此高等学校的许多专业都把分析化学作为基础课。分析化学是一门实践性很强的学科,学习分析化学不仅可以使学生掌握分析化学的基本理论和操作技能,而且能够培养

学生严谨的工作作风和实事求是的科学态度,提高分析问题和解决问题的能力。

分析化学与生命科学关系极为密切。它对于揭示生命的起源、生命过程、疾病及遗传奥秘等方面具有重要意义。各种现代分析方法对于确定蛋白质、核糖核酸、酶、维生素、生物碱、神经传导物质、抗原抗体、激素和激素受体的组成、结构、生物活性等均起决定性作用。许多医学研究的重大突破,都需要运用有效的分离技术和可靠的分析测试手段。20 世纪 80 年代以来生命科学已发展到分子水平,分析化学与之结合也更加紧密。生物工程的许多新技术已进入实用阶段,对生物分析提出更高的要求。只有分析化学家和生物学家密切合作,才能促进生物工程和生物制药的发展。

医学发展到今天,医学检验已在诊断、治疗和预后等方面变得越来越重要,已成为医疗中不可缺少的重要组成部分。在检验过程中常常使用分析化学的方法,对人体试样各组分进行分析,为诊断和治疗提供依据。患病时,体液及代谢产物组成可能发生变化,如糖尿病患者的尿和血液中的糖含量升高,痛风病患者尿中则有大量尿酸排出,肾炎患者尿中出现胆色素。因此分析检验这些物质就有助于这些疾病的诊断和治疗。分析的试样有全血、血浆、血清、尿、头发、指甲、脑脊液或粪便,常规测试项目有葡萄糖、尿素氮、蛋白质氮、尿酸、胆固醇、肌酐、钠、钾、钙、铜、锌、 $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ 和 pH 等。研究开发新的检测技术(如原位检验、不损伤检验)和新项目(如基因组和蛋白组分析)不仅是对医学检验的挑战,也是对分析化学的挑战。

制药工业和药学的蓬勃发展需要得到分析化学的有力支持。在药品生产中,为了提高质量和增加产量,必须对合成药品的原料及其中间体、成品的质量进行检验;在研究改进生产工艺时,也需要用定量分析来控制反应的程度,探索反应的条件。药典对每种药物的质量都做出了规定,其中包括鉴别、检查和含量测定。鉴别就是对药物进行定性分析、判断其真伪。检查是利用半定量方法检查杂质的含量是否超过规定的限度。含量测定是采用化学分析或仪器分析的方法确定药物的有效成分是否符合所要求的含量标准。新药开发以及与药物相关的学科都需要分析化学的参与和协助,例如,药物理化性质与结构的关系探索;药物分子与作用受体的关系;药物代谢情况和生物利用度;药物分析方法的筛选、标准的制定;中草药有效成分的分离、鉴定和测定等。此外,研究竞技体育中药物对体能的影响及兴奋剂检测,分析化学也是不可缺少的。

第四节 分析测定的一般过程

通常情况下,从接受分析任务到提交结果都要经历一个过程。由于分析对象或所选择的分析方法不同,具体的分析过程也会有差异,但大体上,可包括以下几个环节。

1. 取样

分析对象多种多样,含量差别很大,组成均匀程度不一。对物质进行分析时,每次所取的试样很少。这种从整体中抽取代表性试样的过程称为取样(sampling)。为了保证所取的试样必须能够代表被测物质的整体,需要对试样采集过程进行规范,以保证分析结果可靠。取样分为选择性取样和客观性取样。如刑侦、食品、环保等依据线索或投诉有针对性地取样为选择性取样,该分析结果反映了某一特定区域或时间的状况。客观性取样是尽可能让分析对象中的每一部分都具有相同的概率被选作试样,分析结果反映分析对象整体的平均组成。本书第十三章将对此作详细介绍。

2. 预处理

通常,采集的试样无法直接用于测定,需要将其转化成测量所要求的状态,这一过程称为预处理(pretreatment)。如大多数分析方法为湿法分析,都要求将试样转化为溶液状态,或将待测组分转入溶液中,为此,气体试样需用溶剂吸收。固体试样需进行分解或浸取,根据试样性质的不同,而采用不同的分解方法。

当试液中共存组分对待测组分的测定有干扰,应设法消除。采用掩蔽方法来消除干扰,在操作上简便易行。但如果找不到合适的掩蔽剂时,就需将干扰组分分离。常用的掩蔽和分离方法见本书第十三章。

3. 测定

在定量化学分析中,测定是指进行化学反应的操作过程以及对参与反应物质或产物的计量。在仪器分析中,测定是指试样被送入分析系统,产生待测组分的响应信号,测量信号强度的过程。各种定量分析方法在准确度、灵敏度、选择性和适用范围方面有较大的差别,应根据被测组分的性质、含量和对分析结果准确度的要求,并考虑实验室的具体条件,选择合适的分析方法进行测定。分析方法确定之后,试样的预处理等都须按选定的方法来实施。

定性化学分析是依据化学反应现象来确定某组分或结构是否存在。仪器定性分析测定的是有关组分的特征响应信号,通过解析,确定某组分或结构存在与否。

4. 分析结果的计算和评价

定量分析测定的数据还需要通过计算转变成分析结果,并利用统计学原理对其进行处理,最后将分析结果形成书面报告。现在仪器分析更可以借助计算机技术,对大量数据进行处理和评价,直接迅速地获得结果。

(祁玉成)

第二章 误差和分析数据处理

试样中各种组分的含量是客观存在的,即存在一个真实值。在实际的测量过程中,由于测量本身的局限性,即使使用标准的分析方法,规范的操作,测量结果仍然难与真实值完全一致;同一个人同一条件下重复测定同一试样所得结果也不能保证完全相同,所以分析结果总是伴有误差。了解误差产生的原因及特点,掌握其规律性,就可以尽量减小误差,使分析结果更接近真实值;通过学习本章内容,可以使我们对测定结果的准确程度做出合理的判断,并正确表达分析结果。

第一节 误差的分类及特点

根据误差产生的原因及特点,误差可分为两类:系统误差和随机误差。

一、系统误差

系统误差(systematic error),也称可测误差,是由某种确定的原因引起的重复出现的误差。系统误差通常具有如下特点:确定性——引起误差的原因通常是确定的;重现性——由于造成误差的原因通常确定,当平行测定时它会重复出现;单向性——误差的方向一定,即误差的正或负是固定的;可测性——误差的大小基本固定,通常通过实验可以测定其大小,因而是可以校正的。

系统误差按产生的原因可分为方法误差、仪器误差、试剂误差和操作误差等。

方法误差是由于分析方法不完善造成的。如滴定分析中化学计量点与滴定终点不重合引起的误差;重量分析中沉淀的溶解损失,使分析结果偏低等。

仪器误差是由于仪器本身不准确或精度不够造成的。如在用分析天平称量时,砝码不够准确;容量分析中玻璃器皿未经校正等。

试剂误差是由于试剂纯度方面的原因及实验用水中有一定量的杂质引起的。

操作误差是由于操作者个人原因造成的。如分析人员由于读数习惯等原因,在估计测量值时习惯性偏大或偏小;辨别指示剂颜色变化时偏深或偏浅等。

在实验中读错刻度,看错砝码,加错试剂等明显过失,不属于操作误差范畴。

二、随机误差

随机误差(random error)也称为偶然误差。是由不确定的原因或由某些难以控制的原因造

成。如实验中读数时对刻度的估读差别;实验操作时,湿度、温度、压力、电磁场等的微小变化引起测量数据的波动。

随机误差的特点是:造成误差的原因不定,误差的大小、方向不定,因此无法测量和校正。

随机误差虽然不能通过校正的方法减小和消除,但随机误差服从统计规律。大误差出现机会少,小误差出现机会多;绝对值相同的正负误差出现的机会大致相同。因此,可以通过多次测量,利用统计学处理的方法减小随机误差,提高分析结果的可靠性。

第二节 测量结果的准确度和精密度

一、准确度与误差

准确度(accuracy)是指测量值与真实值的符合程度。准确度的高低用误差大小表示。误差又分绝对误差和相对误差。

绝对误差(absolute error, E)表示测量值与真实值之差,也可简称为误差。

$$E = x_i - x_T \quad (2-1)$$

式中 x_i 为测量值; x_T 为真实值。

相对误差(relative error, E_r)表示绝对误差在真实值中所占比例,常用百分数表示。

$$E_r = \frac{E}{x_T} \times 100\% \quad (2-2)$$

例如测定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中水的质量分数为 7.25%,而其真实含量(理论值)应为 7.22%。计算测定结果的绝对误差和相对误差。

$$\begin{aligned} E &= x_i - x_T = 7.25\% - 7.22\% = +0.03\% \\ E_r &= \frac{E}{x_T} \times 100\% = \frac{0.03\%}{7.22\%} \times 100\% = 0.42\% \end{aligned}$$

绝对误差和相对误差都有正负之分。测量值大于真实值,误差为正;测量值小于真实值,误差为负。用相对误差表示准确度更具实际意义。

客观存在的真实值,通常不能准确知道。实际工作中,获得真实值正是我们的目的。换句话说,误差通常是不能获知的。但在某些场合,如常规分析的质量控制、分析方法的评价等,可以用一些约定真实值(如国际公布的相对原子质量、摩尔质量、标准物质的量值、标准器的标示值等)来进行误差的计算。

二、精密度与偏差

精密度(precision)表示在相同条件下,同一试样的重复测量值之间的符合程度。精密度的高低用偏差的大小表示。偏差越小,分析的精密度高。偏差越大,测量值分散的程度越大,精密度越低。偏差有多种表示方法。

1. 偏差与相对偏差

偏差(deviation, d)为某一测量值 x_i 与平均值 $\bar{x}$ 之差

$$d = x_i - \bar{x} \quad (2-3)$$

相对偏差(relative deviation, d_r)表示偏差在平均值中所占的比例,常用百分数表示

$$d_r = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-4)$$

2. 平均偏差与相对平均偏差

平均偏差(average deviation, $\bar{d}$)为各次测量值的偏差的绝对值的平均值。

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (2-5)$$

式中 n 为测量次数。由于各测量值的绝对偏差有正有负,取平均值时会相互抵消。只有取偏差的绝对值的平均值才能正确反映一组重复测量值间的符合程度。

相对平均偏差 $\bar{d}_r$ 为平均偏差与平均值之比,常用百分数表示。

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-6)$$

定量分析中要求 $\bar{d}_r < 0.2\%$ 。

在一组重复测量值中,小偏差出现机会多,大偏差出现机会少,用平均偏差表示精密度时,对大偏差反映得不够充分。例如,下面两组数据为各次测定的偏差:

甲组 +0.4, +0.2, +0.1, 0.0, -0.2, -0.2, -0.3, -0.3, -0.3, -0.4

$\bar{d}_{\text{甲}} = 0.24$, $n = 10$

乙组 +0.9, +0.1, +0.1, +0.1, 0.0, 0.0, -0.1, -0.2, -0.2, -0.7

$\bar{d}_{\text{乙}} = 0.24$, $n = 10$

虽然两组数据具有相同的平均偏差,但乙组含有两个较大的偏差,两组的分散程度是有所差别的。为克服平均偏差的不足,分析化学中常用标准偏差来衡量测量值的分散程度。

3. 标准偏差与相对标准偏差

标准偏差(standard deviation, s)定义为

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (2-7)$$

由于对偏差加以平方,使大偏差能更显著地得到反映,所以标准偏差能更好地衡量测量值的分散程度。前述两组数据的标准偏差分别是

$$s_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{0.4^2 + 0.2^2 + \cdots + (-0.4)^2}{10-1}} = 0.28$$

$$s_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{0.9^2 + 0.1^2 + \cdots + (-0.7)^2}{10-1}} = 0.40$$

可见,甲组测量值精密度较好。

相对标准偏差(relative standard deviation, RSD, s_r),为标准偏差与平均值之比,用百分数表示。

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-8)$$

相对标准偏差也称为变异系数(coefficient of variation, CV)。

三、准确度与精密度的关系

准确度表示测量值与真实值的符合程度,其高低用误差大小来衡量。误差越小,准确度越高。

精密度表示同一试样的重复测量值之间的符合程度,其高低用偏差来衡量。精密度高说明测定结果的重现性好。

图 2-1 是四位同学测定同一试样中某成分含量的结果。从图中可以看到,A 每次的测量结果接近且与平均值相差不大,说明 A 测定的精密度高;同时 A 测定的平均值与真实值之间相差很小,说明 A 测定的准确度也高,结果可靠。B 测定的精密度虽高,但偏离真实值较大,准确度低。C 测定的精密度与准确度都很低。D 测定的精密度很低,其平均值虽很接近真实值,但由于绝对值较大的正误差与负误差相互抵消的偶然结果。D 若少测定一次或多测定一次,都会显著影响其平均值的大小。因此并不能说明 D 测定的准确度高。

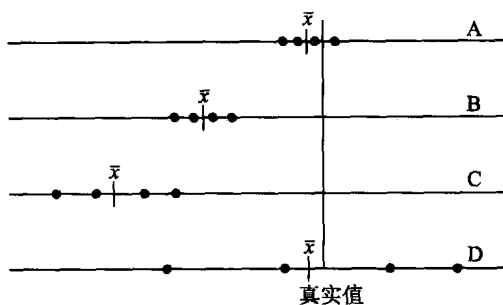


图 2-1 不同人分析统一试样的结果

从上述例子中我们可以得出这样的结论,评价分析结果的可靠性要同时考虑到准确度和精密度。精密地测量是获得准确结果的前提,应首先保证测定的精密度,精密度低的测定结果是不可靠的。但是,精密度高,并不一定准确度也高,只有减小了系统误差的高精密度测定,才能获得准确度高的分析结果。

第三节 有效数字及运算规则

在分析工作中,数据记录应保留几位数字才符合实际测量的准确程度,多种测量数据在运算时应遵循怎样的规则,都是我们在实际工作中面临的问题。

一、有效数字

所谓有效数字(significant figure),就是在分析工作中实际测量到的数字。除最后一位是可疑的外,其余数字都是确定的。通常有效数字中末位数字的绝对误差是 ± 1 个单位。例如滴定分析中,读取滴定管的刻度,甲得到 24.36 mL,乙得到 24.35 mL,丙得到 24.37 mL,丁得到 24.36 mL。这些数字的前三位是直接从滴定管上读取的准确值,第四位则是估计值,所以稍有差别,但并不是臆造的,记录时应予以保留,这四位数字都是有效数字。

有效数字的位数和测量的精确程度直接相关,故不能任意增加或减少。例如称得试样质量为 2.500 0 g,表示该物质是在万分之一的分析天平上称量的,最后一位为估计数字,可能有 $\pm 0.000 1$ g 的误差。若记为 2.5 g,则表示该物质是在只能测量到 0.1 g 的台秤上称量的,可能有 ± 0.1 g 的误差。同样,如滴定管的初始读数为零时,应记作 0.00 mL,而不能记为 0 mL。所

以,有效数字不仅反映数量的大小,同时也反映了测量的精确程度。

在判断有效数字的位数时,应注意“0”的位置。如 2.005 0 g 为五位有效数字,若写作 0.002 005 0 kg 仍为五位有效数字,数据中第一个非零数字之前的“0”只起定位作用,与所采用的单位有关,而与测量的精确程度无关,所以不是有效数字。而末尾的“0”关系到测量的精确程度,是有效数字,不能随意略去。因此,从左边第一个不为“0”的数往右,所有数字都是有效数字。此外,若涉及非测量值(如自然数、分数等)以及常数(如 π 、 e 等)时,此类数字可视为准确值,即可以认为有无限多位有效数字,因此计算中考虑有效数字位数时与此类数字无关。

二、有效数字的运算规则

1. 数字修约

在处理分析数据时,涉及的各测量值的有效数字位数可能不同,按计算规则,需要对有效数字的位数进行取舍。一旦应保留的有效数字位数确定,其余尾数部分一律舍弃,这个过程称为修约。修约应一次到位,不得连续多次修约。

修约规则为四舍六入五留双。被修约的数字 ≤ 4 时舍去;被修约数字 ≥ 6 时进位;被修约数字等于 5 时,当 5 后面的数字不全为 0 时进位,当 5 后面都是 0 时,进位或舍去以保证修约后的末位数字为偶数。例如,将下列数据修约为两位有效数字:

$$2.549 \rightarrow 2.5 \quad 2.369 \rightarrow 2.4 \quad 2.450 \rightarrow 2.4 \quad 2.350 \rightarrow 2.4 \quad 2.450 \rightarrow 2.5$$

2. 有效数字的运算规则

在计算分析结果时,应按照有效数字的运算规则合理取舍,才能正确表达分析结果的准确度。

(1) 加减法 进行有效数字加减运算时,结果保留小数点后位数应与小数点后位数最少者相同。例如,

$$0.029 \ 6 + 11.57 + 9.986 \ 1 = 21.585 \ 7 = 21.59$$

有效数字只允许有一位不确定数字,三个数据中 11.57 的小数点后位数最少,即从小数点后第二位开始为不确定数字,所以计算结果的小数点后的位数只能为二位。

(2) 乘除法 进行有效数字乘除运算时,结果保留位数应与有效数字位数最少者相同。例如,

$$(0.029 \ 6 \times 12.43 \times 365.84) / 24.67 = 5.46$$

结果保留三位有效数字,与 0.029 6 位数相同。

(3) 乘方或开方 相当于乘法或除法,结果有效数字位数不变。例如,

$$2.45^2 = 6.00 \quad \sqrt{7.56} = 2.75$$

结果保留三位有效数字,与原数值位数一致。

(4) 对数计算 如计算 pH、pM、lgc、lgK 等,对数尾数的位数应与真数的有效数字位数相同。例如,

$$[\text{H}^+] = 6.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 4.19$$

pH=4.19 不应看作三位有效数字,尾数 0.19 与真数都是二位有效数字,pH 的整数部分仅与真数中 10 的指数对应。需要注意的是:pH=8.02 仍为两位有效数字,小数部分靠前面的零仍算有效数字。

表示分析结果的精密度和准确度时,误差和偏差等可根据实际测量情况只取一位或两位有效数字。计算中需要查询相对原子质量、相对分子质量等表值时,应根据有效数字运算规则的要求选取有效数字的位数,以保证计算结果的准确性。

第四节 随机误差的分布规律

在分析工作中,随机误差是不可避免的,虽然单个随机误差的出现没有规律,但从整体看随机误差服从统计规律,因此我们可以用统计学方法研究随机误差的分布规律。

一、频率分布

由于测量过程中随机误差的存在,即使条件相同,多次重复测定结果仍有高有低,具有分散的特性。但仔细观察会发现测定结果遵循一定的规律。例如,有一试样在相同条件下用分光光度法测定其铁含量。20次重复测定结果 $w(\text{Fe})/\%$ 如下:

3.45, 3.28, 3.30, 3.20, 3.22, 3.17, 3.06, 3.26, 3.14, 3.31, 3.18, 3.23, 3.21, 3.23, 3.38, 3.33, 3.25, 3.12, 3.26, 3.24。

如果将其从小到大次序排列,按相同间距划分为8个组,为使每个数据都能归入组内,避免“骑墙”现象,可使组间边界值比测量值多取一位。每组中测量值出现的次数称为频数。频数除以测定总次数,称为频率。频率除以组距(即组中最大值与最小值之差)就是频率密度,见表2-1。以测量值范围为横坐标,频率密度为纵坐标作图,就得到频率密度直方图2-2。

表 2-1 某试样含铁量测定数据统计表

$w(\text{Fe})/\%$	频数	频率	频率密度
3.055 ~ 3.105	1	0.05	0.10
3.105 ~ 3.155	2	0.10	0.20
3.155 ~ 3.205	3	0.15	0.30
3.205 ~ 3.255	6	0.30	0.60
3.255 ~ 3.305	4	0.20	0.40
3.305 ~ 3.355	2	0.10	0.2
3.355 ~ 3.405	1	0.05	0.10
3.405 ~ 3.455	1	0.05	0.10
合计	20	1.00	

从上图可看出,测量值数据有明显的集中趋势,在某一常数附近出现的机会较多。将直方图顶端中点连线,得到的折线图呈现峰形。改变分组数,频率密度直方图会有所变化,但其分布特性不变,随着测定次数增多,组距更小,分组更细,频率密度折线图将逐渐趋近于一个平滑的曲线,该曲线称为正态分布曲线(normal distribution curve)。

二、正态分布

正态分布,又称高斯分布。其曲线为对称钟形,两边低,中间高,分布曲线有最高点,如图

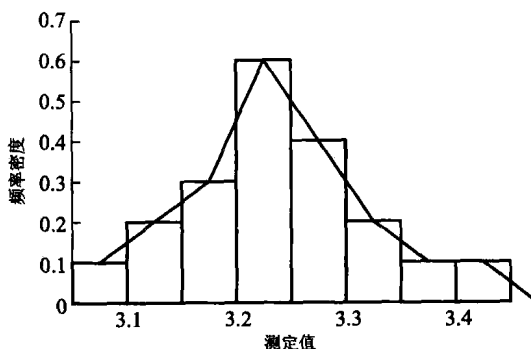


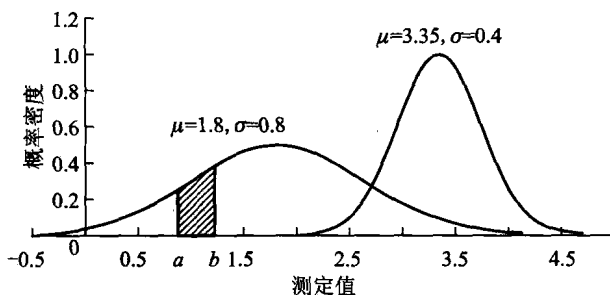
图 2-2 频率密度直方图

2-3所示。正态分布概率密度函数式为

$$y=f(x)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2-9)$$

式中 y 为概率密度, x 表示测量值。正态分布曲线与横坐标轴之间的面积表示全部测量值数据出现的概率总和,显然这个值应当是 1。某一区间 (a,b) 所截的面积表示在此区间内测量值出现的概率。 μ 和 σ 是正态分布的两个基本参数。 μ 称为总体平均值,为曲线最高点对应的 x 值。在没有系统误差的情况下, μ 就是真实值。 σ 为总体标准偏差。 σ 反映了测量值的分散程度。 σ 愈大,曲线愈平坦,测量值愈分散。 σ 愈小,曲线愈尖锐,测量值就愈集中。因此,一般用 $N(\mu, \sigma^2)$ 表示总体平均值为 μ 、标准偏差为 σ 的正态分布。

从图 2-3 可以看出,当 $x=\mu$ 时,曲线为最高点,即测量值具有一定的集中趋势,大多数的测量值集中在算术平均值的附近;曲线以通过 $x=\mu$ 这一点的垂线为对称轴,说明正误差和负误差出现的概率相等;另外,当 x 趋向于 $-\infty$ 或 $+\infty$ 时,曲线以 x 轴为渐近线,说明小误差出现的概率大,大误差出现的概率小,出现很大误差的概率极小,趋近于零。


 图 2-3 不同 μ, σ 的两条正态分布曲线

三、标准正态分布

正态分布曲线受 μ 值和 σ 值大小的影响,其中 μ 决定正态分布曲线的位置,固定 σ ,改变 μ 值,正态分布曲线的形状不变,只沿着 x 轴平移;固定 μ ,改变 σ 值,正态分布曲线的位置不变,只改变曲线的形状(高低和尖锐程度)。不同的 μ 值和 σ 值就会有不同的正态分布曲线。为了研究问题方便,引入另一变量 u ,令

$$u=\frac{x-\mu}{\sigma}$$

$x-\mu$ 为随机误差, u 也就是以标准偏差 σ 为单位来表示随机误差,这时正态概率密度函数为