



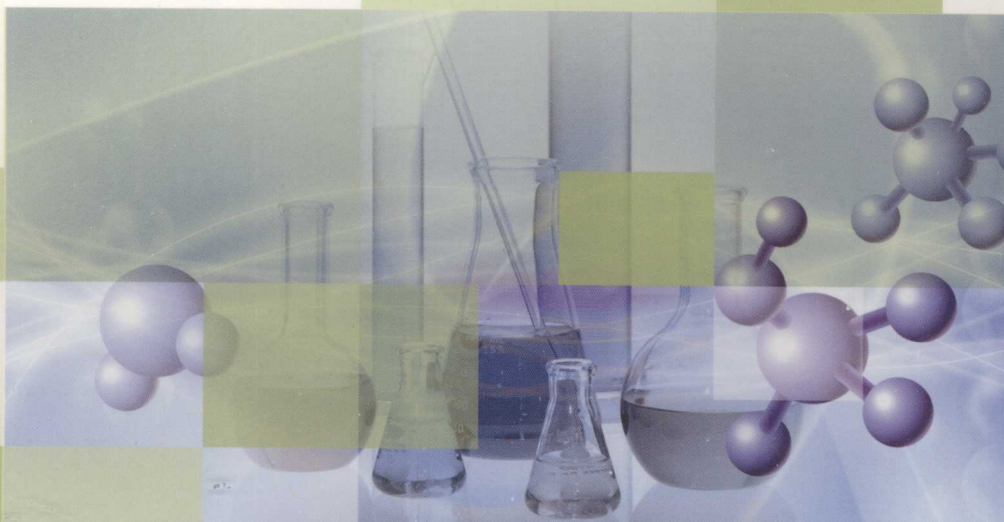
人力资源和社会保障部职业技能鉴定推荐教材

21世纪 | 规划教材
高等职业教育 | 双证系列

分析检验基础

主编 \ 李党生 季剑波

上海交通大学出版社



劳动和社会保障部职业技能鉴定推荐教材

21 世纪	规划教材	(化工类专业)
高等职业教育	双证系列	

分析检验基础

李党生 季剑波 主编

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书以分析检测技术基础、滴定分析、紫外可见分光光度法、原子吸收分光光度法和气相色谱分析内容为重点,介绍必要的理论知识、仪器构造、原理和基础实验内容;编写中力求简明、实用、突出重点;注意不同类型分析方法的选用;各章附有思考题与习题,方便读者学习和应用。本书可供高职高专学校化工、轻工、食品、材料、冶金、环保、石油、商检、制药等专业作为分析检验教材使用,也可作相关技术人员参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

分析检验基础/李党生,季剑波主编. —上海:上海交通大学出版社,2009

(21世纪高等职业教育规划教材双证系列)

劳动和社会保障部职业技能鉴定推荐教材

ISBN 978-7-313-05251-3

I. 分... II. ①李... ②季... III. 分析化学—高等学校:技术学校—教材 IV. O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第081061号

分析检验基础

李党生 季剑波 主编

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路951号 邮政编码200030)

电话:64071208 出版人:韩建民

常熟市文化印刷有限公司印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:10.25 字数:251千字

2009年1月第1版 2009年1月第1次印刷

印数:1~3 050

ISBN978-7-313-05251-3/O·215 定价:20.00元

版权所有 侵权必究

前 言

在科学技术迅速发展的今天,分析检验已成为指导产品设计、监控生产工艺、质量检验的重要技术手段,在环境保护、节能降耗、提高经济效益和产品竞争力方面发挥着越来越重要的作用。

据调查,目前社会需要量较大的是适应面宽、操作技能强的应用型人才。而在分析检验方面,目前国内还很少见到比较通用而又突出技能训练的教材。根据这种情况,上海交通大学出版社组织有经验的教师进行研讨,在调查、分析了高职高专院校相近专业的设置情况和相关领域的分析检测方法有许多相同或相通地方的基础上,编写了本教材《分析检验基础》。

本书的特点是简明、实用、突出重点。使用本书的主要对象为高职高专相关专业(工业分析、产品检验、应用化学、精细化工、环境监测与治理、环境保护与监测、环境工程、食品加工与检验、商品质量检验技术等)学生,也可作相关技术人员参考用书。

鉴于分析检测所涉及的内容很广,编者在考虑安排必要的基础理论的同时,还注意了不同类型分析方法的应用和选材的代表性。《分析检验基础》以分析检测技术基础、滴定分析、紫外可见分光光度法、原子吸收分光光度法和气相色谱分析内容为重点,介绍必要的理论知识、仪器构造、原理和基础实验内容。

本书的编写注意将基础知识和操作技能有机地融为一体;在严谨的科学性基础上,注重新技术标准的应用,反映该领域的发展趋势。为了加强实践性教学,突出高职教学的特点,本书除了介绍必要的理论知识外,还安排有大量的实验教学内容。

本书由黄河水利职业技术学院李党生主编(编写第二章),徐州工业职业技术学院季剑波为第二主编(编写第一章),河南三胜股份有限公司曹丹青参编(编写第三章),南京化工职业技术学院白海静参编(第四章)。全书由李党生统稿。

在编写的过程中,得到了上海交通大学出版社有关部门和上述学校的大力支持,在此表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,时间仓促,错误和疏漏之处敬请读者批评指正。

编者

2008年5月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 分析检验技术的地位和作用	1
第二节 分析试样的采集、制备和溶解	3
第三节 分析数据处理和误差	6
第四节 有效数字及运算规则	9
第五节 分析数据的统计处理	11
第六节 定量分析结果的表示	22
思考题与习题	23
第二章 化学分析法	26
第一节 滴定分析法概述	26
第二节 标准溶液	27
第三节 滴定分析计算	30
第四节 酸碱滴定法	33
第五节 配位滴定法	43
第六节 氧化还原滴定法	54
第七节 重量分析法和沉淀滴定法	59
思考题与习题	68
第三章 仪器分析法	70
第一节 概述	70
第二节 分光光度法	72
第三节 原子吸收分光光度法	81
第四节 电位分析法	87
第五节 电导分析法	93
第六节 气相色谱法	95
第七节 红外光谱分析法	101
思考题与习题	107
第四章 分析检验基础实验	109
实验一 分析天平的称量练习	109
实验二 滴定管、容量瓶和移液管的使用和校准练习	116
实验三 酸碱溶液的配制和标定	125
实验四 EDTA 标准溶液的配制与标定	128
实验五 KMnO_4 标准溶液的配制与标定	130
实验六 粗食盐中氯含量测定(莫尔法)	132
实验七 邻二氮菲分光光度法测定微量铁	135

实验八	水的 pH 值测定	137
实验九	水中微量氟的测定	138
实验十	自来水中镁的测定	140
实验十一	丁醇异构体混合物的气相色谱分析	142
实验十二	苯甲酸的红外吸收光谱测定	143
思考题与习题		145
附录		147
附录一	弱酸和弱碱的电离常数	147
附录二	几种市售酸和氨水的相对密度和浓度	148
附录三	常用缓冲溶液的配制	148
附录四	常用标准溶液保存期限	149
附录五	难溶化合物的溶度积(18~25℃)	150
附录六	标准电极电位(25℃)	151
附录七	配合物的稳定常数	153
附录八	常用基准物质的干燥条件和应用	154
附录九	国际原子量表(以 $^{12}\text{C}=12$ 相对原子质量为标准)	155
附录十	一些化合物的相对分子质量	156
参考文献		158

第一章 绪 论

第一节 分析检验技术的地位和作用

一、分析检验技术的任务

分析检验技术是分析化学在科学试验和生产实际中的应用。分析化学是对物质进行表征和测量的一门科学,任务是对物质进行组成分析和结构鉴定,研究获取物质化学信息的理论和方法。

物质组成的分析,主要包括定性分析与定量两个部分。定性分析的任务是确定物质由哪些组分(元素、离子、基团或化合物)组成;定量分析的任务是确定物质中有关组分的含量。结构分析的任务是确定物质各组分的结合方式及其对物质化学性质的影响。

分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一。在化学学科本身的发展上以及与化学有关的各学科领域中,分析化学都起着一定的作用。如:

(1) 环境科学研究目前在全世界备受瞩目,分析化学在推动人们弄清环境中的化学问题中起着关键的作用。

(2) 在新材料的研究中,材料的性能与其化学组成和结构有密切的关系。

(3) 在资源和能源科学中,分析化学是获取地质矿物组分、结构和性能信息以及揭示地质环境变化过程的重要手段。

(4) 在生命科学、生物工程领域中,分析化学在揭示生命起源、研究疾病和遗传的奥秘等方面起着重要的作用。

(5) 在医学科学研究领域中,药物分析是不可缺少的环节。

(6) 在空间科学研究中,星际物质分析是其中重要的组成部分。

(7) 在工业生产中作为质量管理手段的产品质量检验和工艺流程控制离不开分析化学,分析化学被称为工业生产的“眼睛”。

(8) 在农业生产中的水土成分调查、农药、化肥残留物的影响、农产品的品质检验等方面都需要分析化学。

(9) 在国防建设中,分析化学对核武器、航天材料以及化学试剂等的研究和生产起着重要的作用。

分析化学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,加强实验训练。通过学习,掌握分析化学的基本原理和测定方法,树立准确的“量”的概念;培养严谨的科学态度;提高分析问题和解决问题的能力。

二、分析检验技术的方法分类

根据测定原理、分析对象、待测组分含量、试样用量的不同,定量分析方法有如下不同的分

类方法。

(一) 化学分析法

化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法,主要有滴定分析法和重量分析法。

1. 滴定分析法

滴定分析法是通过滴定操作,根据所需滴定剂的体积和浓度,以确定试样中待测组分含量的一种方法,分为酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。

2. 重量分析法

重量分析法是通过称量测定试样中待测组分的质量,以确定其含量的一种分析方法,分为沉淀重量法、电解重量法和气化法。

(二) 仪器分析法

仪器分析法是以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法。由于这类分析方法都需要使用特殊的仪器设备,所以一般称为仪器分析法。常用的仪器分析法有:

1. 光学分析法

它是根据物质的光学性质建立起来的一种分析方法,主要有:分子光谱法(如比色法、紫外-可见分光光度法、红外光谱法、分子荧光及磷光分析法等)、原子光谱法(如原子发射光谱法、原子吸收光谱法等)、激光拉曼光谱法、光声光谱法、化学发光分析法等。

2. 电化学分析法

它是根据被分析物质溶液的电化学性质建立起来的一种分析方法,主要有:电位分析法、电导分析法、电解分析法、极谱法和库仑分析法等。

3. 色谱分析法

它是一种分离与分析相结合的方法,主要有:气相色谱法、液相色谱法(包括柱色谱、纸色谱、薄层色谱及高效液相色谱)、离子色谱法。

随着科学技术的发展,近年来,质谱法、核磁共振波谱法、X射线荧光光谱法、电子显微镜分析以及毛细管电泳等大型仪器分析法已成为强大的分析手段。仪器分析由于具有快速、灵敏、自动化程度高和分析结果信息量大等特点,受到人们的青睐。

(三) 无机分析和有机分析

按物质的属性来分,分析方法主要分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机化合物;有机分析的对象是有机化合物。另外还有药物分析和生化分析等。

(四) 常量分析、半微量分析和微量分析

按被测组分的含量来分,分析方法可分为常量组分分析(含量 $>1\%$)、微量组分分析(含量为 $0.01\%\sim 1\%$)、痕量组分分析(含量 $<0.01\%$);按所取试样的量来分,分析方法可分为常量试样分析(固体试样质量 $>0.1\text{g}$,液体试样体积 $>10\text{mL}$)、半微量试样分析(固体试样质量在 $0.01\sim 0.1\text{g}$ 之间,液体试样体积为 $1\sim 10\text{mL}$)、微量试样分析(固体试样质量 $<0.01\text{g}$,液体试样体积 $<1\text{mL}$)和超微量试样分析(固体试样质量 $<0.1\text{mg}$,液体试样体积 $<0.01\text{mL}$)。

常量分析一般采用化学分析法,微量分析一般采用仪器分析法。

为满足当代科学技术发展的需要,分析化学正朝着从常量分析、微量分析到微粒分析;从总体分析到微区、表面分析;从宏观结构分析到微观结构分析;从组织分析到形态分析;从静态追踪到快速反应追踪;从破坏试样分析到无损分析;从离线分析到在线分析;从直接分析到遥控分析;从简单体系分析到复杂体系分析等方面发展和完善。分析化学成为当今最富活力的

学科之一。

三、分析检验技术的发展趋势

生产和科学技术的高速发展,一方面丰富了分析检验技术的内容,为分析检验技术提供了新的理论、方法和手段;另一方面对分析检验技术提出了更多的任务和更高的要求。例如,在原子能工业中,反应堆材料的有害杂质不能大于 $10^{-4}\% \sim 10^{-6}\%$;在半导体技术中使用的超纯物质,要求对其杂质分析的灵敏度应达到 $10^{-6}\% \sim 10^{-8}\%$;在环境监测中需要定时、定点地收集大量数据;在冶金工业中需要快速检测炼钢炉中的组分;在宇宙科研中需要发展星际遥测、遥控和自动化分析技术等。由此可见,分析对象和分析任务不断的扩大和复杂化是决定分析化学今后发展的重要因素。

当代分析检验技术发展的趋势,围绕着“微、自、快、准”展开。在理论上与其他学科相互渗透,在方法上趋向于各类方法相互融合。在分析检验技术中,由于使用选择性高的试剂或掩蔽剂,提高了测定的特效性、灵敏度,减少了分析操作步骤,加快了分析速度。在仪器分析中,由于电子工业、真空技术和激光技术的发展和运用以及新型仪器的出现和新的测试方法的运用,大大提高了分析的灵敏度。仪器分析的微型计算机化和完全自动化以及多机联用,从而提高了分析自动化的程度,使近代分析化学不仅能解决物质的组分分析问题,而且还在组分价态、配合状态、元素与元素间的联系、未知物结构剖析和元素在微区中的空间分布等方面解决了许多新课题。

第二节 分析试样的采集、制备和溶解

一、分析试样的采集

分析检验的主要目的是测定工业物料的平均组成,有时是几百吨甚至几千吨,但是实际进行分析的物料又只能是其中的一小部分。显然,这很小一部分物料必须具有代表性,即和大量物料有极为相近的平均组成,否则分析结果不足以代表大量物料,分析是没有意义的,甚至会引入歧途,造成严重的生产事故。这很小的一部分进行分析的物料,在分析工作中称为“平均试样”。正确采取平均试样是工业分析中的重要环节,样品必须严格按照一定的规程进行采取。

(一) 固体物料的采样和样品的制备

工业生产的固态产品,一般比较均匀,采样工作比较简单。但是,自然矿物则不均匀,有时甚至很不均匀。因此,采取自然矿物的平均试样,比较困难。

1. 采样工具

在运输皮带、链板运输机等输送的物料中采样时,大多使用机械化采样器,定时、定量连续采样。在运输工具或物料堆中用人工采样时,则通常使用长约 300mm、宽 250mm 的舌形铁铲,要求能一次在一个采样点取足规定数量的物料。

2. 子样、原始平均试样及分析化验单位

在规定的采样点采取的规定量物料称为“子样”(或小样、分样)。合并所有的子样称为“原始平均试样”。

应采取的一个原始平均试样的物料总量,称为“分析化验单位”。在物料流或运输工具中采样时,通常是按物料的种类,分用户或单位时间(一般为一天)内的发运量计算。例如,规定商品煤($1\,000\pm 100$)吨为一个分析化验单位。在煤堆中采样时,则以一天内的实际发运量或报验数量为一个分析化验单位。

从每一个分析化验单位中采样时,应采取子样的最少数目和每个子样的最小重量,是根据物料中杂质含量的高低、物料的颗粒及物料的总量决定的。一般物料中杂质的含量愈高、颗粒度愈大,则采取子样的最少数目及最小重量也相应地增大。如果按实际发运量或报验数量采样,则除上述原则外,物料的总量愈多,采样量也愈大。但是不论那种情况,其增量的幅度都是逐渐减小而不是正比例地增大。

3. 物料流中采样

从物料流中采样时,应该于确定子样数目后,根据物料流量的大小及有效流过时间,均匀分布采样时间,调整采样器工作条件,由一次横截物料流的断面采取一个子样。在横截皮带输送机采样时,采样器必须紧贴皮带,不允许悬空铲取样品,也可以分两次或三次采取一个子样,但是必须按左、中、右的顺序进行,采样的部位不得交错重复。以商品煤为例,采取子样的数目,应根据计划灰分,分别按表 1-1 和表 1-2 规定确定。

表 1-1 原煤(包括筛选煤)

灰分/%	10	10~15	15~20	20~25	>25
子样数目/个	15	25	45	65	85

表 1-2 洗煤产品

灰分/%	<15	15~30	>30
子样数目/个	50	60	80

4. 运输工具中采样

由火车中采样时,每个分析化验单位应采取子样的数目,按产品计划灰分和车皮容量确定。

对于灰分含量小于或等于 20%的商品煤,不论车皮容量大小,均沿车皮对角线方向采三个子样,对于灰分含量大于 20%的商品煤,则按车皮的容量确定。

商品煤装车后,应立即从煤的表面采样。但是如果用户需要核实时,可以挖坑至 0.4m 以下采样。

每个子样的最小重量,应根据煤的最大粒度,按规定确定。如果一次采出的样品重量不足规定的最小重量时,可以在原处再采取一次,与第一次采取的合并为一个子样。

5. 固体试样的制备

对于组成较为均匀的工业产品、金属等取样比较简单。对于一些颗粒大小不匀、组成不均匀的物料,如矿石、煤炭等,选取具有代表性的试样是一项既复杂又困难的工作。

第一步是采取“粗样”。采取粗样的量取决于颗粒的大小和颗粒的均匀性。粗样是不均匀的,但应能代表整体的平均组成,应根据物料堆放情况,从不同部位和不同深度各取一定分量的试样。

第二步是“制样”。粗样经过破碎、过筛、混合和缩分后,制成分析试样。常用的缩分法为

四分法:将试样混匀后,堆成圆锥形,略为压平,通过中心分为四等分,把任意对角的两份弃去,其余对角的两份收集在一起混匀。这样,每经一次处理,试样就缩减了一半。根据需要可将试样再粉碎和缩分,直到留下所需要量为止。在试样粉碎过程中,应避免混入杂质,过筛时不能弃去未通过筛孔的粗颗粒,而应再磨细后使其通过筛孔,以保证所得试样是整个物料的平均组成。

(二) 液体试样的采取

对于水、酸碱溶液、石油产品、有机溶剂等液体物料,任意采取一部分或稍加混合后取一部分,即成为具有代表性的分析试样。虽然如此,还应根据物料性质和贮存容器的不同,力求避免产生不均匀的一些因素。

自大型贮罐或槽车中取样,一般应在不同深度取几个样品混合后作为分析试样。取样工具可以使用装在金属架上的玻璃瓶,或特制的采样器,用绳索将取样容器沉入液面下一定深度,然后拉绳拔塞,让液体灌入瓶中,取出。自小容器中取样,可以使用长玻璃管,插入容器底部后塞紧管的下口,抽出取样管,将液体样品转移到试样瓶中。对于化工生产过程控制分析,经常需要测定管道中正在输送的液体物料,在这种情况下,要通过装在管道上的取样阀取样,并根据分析目的,按有关规程每隔一定时间打开取样阀,最初流出的液体弃去,然后取样。取样量按规定或实际需要确定。

必须指出,采取液体试样前,取样容器必须洗净,且要用少量欲采取的试样润冲几次,以防止取样容器玷污样品。

二、样品的溶解

定量分析的大多数方法都需要把试样制成溶液。有些样品溶解于水,有些溶于酸,有些溶于有机溶剂,有些既不溶于水、酸,又不溶于有机溶剂,需要经过熔融,使欲测组分转变为可溶于水或酸的化合物。

在溶解试样时必须注意:

- (1) 试样必须完全溶解,处理后的溶液中不得残留原试样的细屑或粉末。
- (2) 试样溶解过程中待测组分不应挥发损失。
- (3) 不应引入被测组分和干扰物质。

由于试样的来源和性质不同,溶解的方法也有所不同。常用的试剂和溶解的方法有以下几种。

1. 水

多数分析项目是在水溶液中进行的,水又最易纯制,不引进干扰杂质。因此,凡是能在水中溶解的样品(如多数无机盐和部分有机物),应尽可能用水作溶剂,将样品制成水溶液。有时在水中加入少量酸,以防止某些金属阳离子水解而产生沉淀。

2. 有机溶剂

许多有机样品易溶于有机溶剂。例如,有机酸类易溶于碱性有机溶剂,有机碱类易溶于酸性有机溶剂;极性有机化合物易溶于极性有机溶剂,非极性有机化合物易溶于非极性有机溶剂。常用的有机溶剂有醇类、酮类、芳香烃和卤代烃等。

3. 无机酸

各种无机酸常用于溶解金属、合金、碳酸盐、硫化物和一些氧化物。常用的酸有盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸、氢氟酸等。在金属置换序中,氢以前的金属以及多数金属的氧化物和碳酸

盐,皆可溶于盐酸。盐酸中的 Cl^- 可与很多金属离子生成稳定的配离子。硝酸具有氧化性,它可以溶解金属置换序中氢以后的多数金属,几乎所有的硫化物及其矿石皆可溶于硝酸。硫酸沸点高(338°C),可在高温下分解矿石、有机物或用以逐去易挥发的酸。用一种酸难以溶解的样品,可以采用混合酸,如 $\text{HCl}+\text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HF}$, $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$ 等。

4. 熔剂

对于难溶于酸的样品,可加入某种固体熔剂,在高温下熔融,使其转化为易溶于水或酸的化合物。常用的碱性熔剂有 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , Na_2O_2 或其混合物,它们用于分解酸性试样如硅酸盐、硫酸盐等。常用的酸性熔剂有 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 或 KHSO_4 ,它们用于分解碱性或中性试样如 TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_3O_4 等,可使其转化为可溶性硫酸盐。

第三节 分析数据处理和误差

准确测定试样中各有关组分的含量是分析检验技术的主要任务之一,但在分析检验过程中,即使技术很熟练的人,用同一种方法对同一试样进行多次分析,也不能得到完全一样的分析结果,说明在分析过程中测定误差是客观存在的。不准确的分析结果会导致产品报废、资源浪费,甚至在科学上得出错误的结论。因此,在定量分析中应该了解产生误差的原因和规律,采取有效措施减小误差,并对分析结果进行评价,判断其准确性,以提高分析结果的可靠程度,使之满足生产与科学研究等方面的要求。

一、准确度和精密度

(一) 真值(x_T)

某一物质本身具有的客观存在的真实数值,即为该量的真值。一般说来,真值是未知的,但下列情况的真值可以认为是已知的。

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,如厂矿实验室中标准试样及管理试样中组分的含量等可视为真值。

(二) 准确度

准确度表示分析结果与真实值接近的程度。它们之间差别越小,则分析结果越准确,即准确度越高。

(三) 精密度

分析工作要求在同一条件下进行多次重复测定,得到一组数值不等的测量结果,测量结果之间接近的程度称为精密度。几次分析结果的数值愈接近,分析结果的精密度就愈高。在分析检验中,有时用重复性和再现性表示不同情况下分析结果的精密度,前者表示同一分析人员在同一条件下所得分析结果的精密度,后者表示不同分析人员或不同实验室之间在各自条件下所得分析结果的精密度。

(四) 准确度与精密度的关系

定量分析工作中要求测量值或分析结果应达到一定的准确度与精密度。值得注意的是,并非精密度高者准确度就高。例如,甲、乙、丙三人同时测定一铁矿石中 Fe_2O_3 的含量(真实含量以质量分数表示为 50.36%),各分析四次,测定结果如下:

	1	2	3	4	平均值
甲	50.30%	50.30%	50.28%	50.29%	50.29%
乙	50.40%	50.30%	50.25%	50.23%	50.30%
丙	50.36%	50.35%	50.34%	50.33%	50.35%

所得分析结果绘于图 1-1 中。

由图 1-1 可见,甲的分析结果的精密度很好,但平均值与真实值相差较大,说明准确度低;乙的分析结果精密度不高,准确度也不高;只有丙的分析结果的精密度和准确度都比较高。所以,精密度高的不一定准确度就高,但准确度高一定要求精密度高,即一组数据精密度很差,自然失去了衡量准确度的前提。

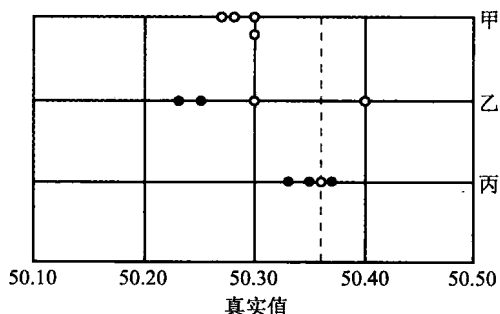


图 1-1 不同人员的分析

二、误差的表示——误差和偏差

(一) 误差

准确度的高低用误差来衡量。误差(E)是指测定值(x)与真实值(x_T)之间的差。误差越小,表示测定结果与真实值越接近,准确度越高;反之,误差越大,准确度越低。误差可用绝对误差(E_a)与相对误差(E_r)两种方法表示。

绝对误差 E_a 表示测定结果(x)与真实值之差。即

$$E_a = x - x_T \quad (1-1)$$

相对误差是指绝对误差 E_a 在真实值中所占的百分率。即

$$E_r = \frac{E_a}{x_T} \times 100\% \quad (1-2)$$

例如,测定某铝合金中铝的质量分数为 81.18%,已知真实值为 81.13%,则其绝对误差为

$$E_a = 81.18\% - 81.13\% = +0.05\%$$

其相对误差为

$$E_r = \frac{E_a}{x_T} \times 100\% = \frac{0.05\%}{81.13\%} \times 100\% = 0.062\%$$

绝对误差和相对误差都有正值和负值。当误差为正值时,表示测定结果偏高;误差为负值时,表示测定结果偏低。相对误差能反映误差在真实结果中所占的比例,这对于比较在各种情况下测定结果的准确度更为方便,但有时为了说明一些仪器测量的准确度,用绝对误差更清楚。例如,分析天平的称量误差是 $\pm 0.0002\text{g}$,常量滴定管的读数误差是 $\pm 0.02\text{mL}$ 等,这些都是用绝对误差来说明的。

(二) 偏差

精密度的高低常用偏差(d)来衡量。偏差小,测定结果精密度高;偏差大,测定结果精密度低,测定结果不可靠。偏差是指测定值(x)与几次测定结果平均值($\bar{x}$)的差值。与误差相似,偏差也有绝对偏差和相对偏差。

设一组测量值为 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 其算术平均值为 $\bar{x}$, 对单次测量值 x_i , 其偏差可表示为

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

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

由于在几次平行测定中各次测定的偏差有负有正,有些还可能是零,因此为了说明分析结果的精密度,通常以单次测量偏差绝对值的平均值,即平均偏差 $\bar{d}$ 表示其精密度。

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{|x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + \dots + |x_n - \bar{x}|}{n} \quad (1-5)$$

测量结果的相对平均偏差可由下式表示:

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

(三) 极差

一组测量数据中,最大值($x_{\max}$)与最小值($x_{\min}$)之差称为极差,用字母 R 表示。

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (1-7)$$

用该法表示误差十分简单,适用于少数几次测定中估计误差的范围,它的不足之处是没有利用全部测量数据。

测量结果的相对极差由下式表示:

$$\text{相对极差} = \frac{R}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-8)$$

三、误差的来源和分类

在定量分析中,对于各种原因导致的误差,根据其性质的不同,可以分为系统误差与随机误差两大类。

(一) 系统误差

系统误差是由某种固定的原因所造成的误差,具有重复性、单向性。系统误差的大小、符号(正、负)在理论上是可以测定的,所以又称可测误差。

根据系统误差的性质和产生的原因,可将其分为以下几类:

1. 仪器误差

由于仪器、量器不准所引起的误差称为仪器误差。例如,移液管的刻度不准确、分析天平所用的砝码未经校正等。

2. 试剂误差

由于所使用的试剂纯度不够而引起的误差。例如,试剂不纯、蒸馏水中含微量待测组分等。

3. 方法误差

由于分析方法本身的缺陷所引起的误差。例如,在重量分析中选择的沉淀形式,其溶解度较大或称量形式不稳定等。

4. 操作误差

由于操作者的主观因素造成的误差。例如,滴定终点颜色的辨别偏深或过浅。

(二) 随机误差

随机误差又称偶然误差,是由于测量过程中许多因素随机作用而形成的具有抵偿性的误差,如环境温度、压力、湿度、仪器的微小变化、分析人员对各份试样处理时的微小差别等。这些不确定的因素都会引起随机误差。随机误差是不可避免的,即使是一个优秀的分析检验工作者,很仔细地对同一试样进行多次测定,也不可能得到完全一致的分析结果,而是有高有低。随机误差的产生不易找出确定的原因,如果进行多次测定,就会发现测定数据的分布符合一般的统计规律。

随机误差的大小决定分析结果的精密度。在消除了系统误差的前提下,如果严格操作,增加测定次数,分析结果的算术平均值就越趋近于真实值,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。

在定量分析中,除系统误差和随机误差外,还有一类“过失误差”。这是指工作中的差错,一般指因粗枝大叶或违反操作规程所引起的误差。例如,溶液溅失、沉淀穿滤、加错试剂、读错刻度、记录和计算错误等,往往引起分析结果有较大的“误差”。这种“过失误差”不能算作随机误差,如证实是过失引起的,应弃去此结果。

第四节 有效数字及运算规则

为了得到准确的分析结果,不仅要准确地进行各种测量,而且还要正确地记录和计算。分析结果所表达的不仅仅是试样中待测组分的含量,而且还反映了测量的准确程度。因此,在实验数据的记录和结果的计算中,保留几位数字不是任意的,要根据测量仪器、分析方法的准确度来决定,这就涉及有效数字的概念。

一、有效数字

“有效数字”是指在分析工作中实际能够测量得到的数字,在保留的有效数字中,只有最后一位数字是可疑的(有 ± 1 的误差),其余数字都是准确的。在定量分析中,为得到准确的分析结果,不仅要精确地进行各种测量,还要正确地记录和计算。例如,滴定管读数 25.31mL 中,25.3是确定的,0.01 是可疑的,可能为 (25.31 ± 0.01) mL。有效数字的位数由所使用的仪器决定,不能任意增加或减少位数。如滴定管的读数不能写成 25.610mL,因为仪器无法达到这种精度,也不能写成 25.6mL,这样降低了仪器的精度。

下列是一组数据的有效数字位数:

0.6	0.004%	一位有效数字
0.21%	pH=2.17	两位有效数字
1.08×10^{-4}	0.0382	三位有效数字
18.79%	0.7200	四位有效数字
4321.9	1.0008	五位有效数字
4300	100	有效数字位数不确定

在以上数据中,数字“0”有不同的意义。在第一个非“0”数字前的所有的“0”都不是有效数

字,因为它只起定位作用,与精度无关。例如 0.0382;而第一个非“0”数字后的所有的“0”都是有效数字,例如:1.0008,0.7200。另外,像 3600 这样的数字,一般看成 4 位有效数字,但它可能是 2 位或 3 位有效数字。对于这样的情况,应根据实际情况而定,分别写成 3.6×10^3 , 3.60×10^3 或 3.600×10^3 较好。

在分析检验中,常遇到倍数、分数关系,如 2,3,1/3,1/5 等,是非测量所得,可视为无限多位有效数字;而对于含有对数的有效数字,如 pH, pKa, lgk 等,其位数取决于小数部分的位置,整数部分只说明这个数的方次,如 pH=9.32 为两位有效数字而不是三位。

二、有效数字修约规则

在处理数据过程中,涉及各测量值的有效数字位数可能不同,因此需要按下面所述的计算规则确定各测量值的有效数字位数。各测量值的有效数字位数确定后,就要将它后面多余的数字舍弃。舍弃多余的数字的过程称为“数字修约”,它所遵循的规则称为“数字修约规则”。数字修约口诀:“四舍六入五成双;五后非零就进一,五后皆零视奇偶,五前为偶应舍去,五前为奇则进一。”

【例 1-1】 将下列数据修约到保留两位有效数字:

0.334266, 0.74631×10^{-4} , 1.4507, 1.4500, 1.3500

解 按上述修约规则:

(1) 0.334266 修约为 0.33, 保留两位有效数字, 第三位小于等于 4 时舍去。

(2) 1.26046×10^{-8} 修约为 1.3×10^{-8} , 第三位大于等于 6 时进 1。

(3) 1.4507 修约为 1.5, 第三位为 5, 但其后面并非全部为 0, 应进 1。

(4) 1.4500 修约为 1.4, 1.3500 修约为 1.4, 第三位为 5, 并且后面数字皆为 0, 则视其左面一位, 若为偶数则舍去, 若为奇数则进 1。

若拟舍弃的数字为两位以上, 应按规则一次修约, 不能分次修约。例如将 2.5491 修约为 2 位有效数字, 不能先修约为 2.55, 再修约为 2.6, 而应一次修约到位即 2.5。在用计数器(或计算机)处理数据时, 对于运算结果, 亦应按照有效数字的计算规则进行修约。

三、有效数字运算规则

在分析测定过程中, 往往要经过几个不同的测量环节, 如滴定法; 测定过程中要经过多个环节才能得到数据, 如试样质量, 滴定管初、终点的读数等。在分析结果的计算中, 每个测量值的误差都要传递到结果里, 因此, 在进行结果运算时, 应遵循下列规则:

(一) 加减法

几个数据加减时, 它们最后结果的有效数字的保留, 应以小数点后位数最少的数据为根据。

(二) 乘除法

几个数据相乘或相除时, 它们的积或商的有效数字位数的保留必须以各数据中有效数字位数最少的数据为准。

(三) 乘方和开方

对数据进行乘方或开方时, 所得结果的有效数字位数保留应与原数据相同。例如, $6.722^2 = 45.1584$ 保留三位有效数字则为 45.2, $\sqrt{9.65} = 3.10644 \dots$ 保留三位有效数字则为 3.11。

(四) 对数计算

所取对数的小数点后的位数(不包括整数部分)应与原数据的有效数字的位数相等。例如, $\lg 102 = 2.008\ 600\ 17\cdots$ 保留三位有效数字则为 2.009。注意, 小数点前的 2 不是有效数字。

另外:

- (1) 在计算中常遇到分数、倍数等, 可视为多位有效数。
- (2) 在乘除运算过程中, 首位数为“8”或“9”的数据, 有效数字位数可以多取一位。
- (3) 在混合计算中, 有效数字的保留以最后一步计算的规则执行。
- (4) 表示分析方法的精密度和准确度时, 大多数取 1~2 位有效数字。

四、有效数字运算规则在分析测试中的应用

在分析检验中, 常涉及大量数据的处理及计算工作。下面是分析化学中记录数据及计算分析结果的基本规则:

(1) 记录测定结果时, 只应保留一位可疑数字。在分析测试过程中, 几个重要物理量的测量误差一般为

质量: $\pm 0.000x\text{g}$; 容积: $\pm 0.0xm\text{L}$; pH: $\pm 0.0x$ 单位; 电位: $\pm 0.000x\text{V}$; 吸光度: $\pm 0.00x$ 单位等。由于测量仪器不同, 测量误差可能不同, 因此, 应根据具体试验情况正确记录测量数据。

(2) 有效数字位数确定以后, 按“四舍六入五成双”规则进行修约。

(3) 几个数相加减时, 以绝对误差最大的数为标准, 使所得数只有一位可疑数字。几个数相乘时, 一般以有效数字位数最少的数为标准, 弃去过多的数字, 然后进行乘除。在计算过程中, 为了提高计算结果的可靠性, 可以暂时多保留一位数字, 再多保留就完全没有必要了, 而且会增加运算时间。但是, 在得到最后结果时, 一定要注意弃去多余的数字。在用计算器(或计算机)处理数据时, 对于运算结果, 应注意正确保留最后计算结果的有效数字位数。

(4) 对于高含量组分($>10\%$)的测定, 一般要求分析结果有 4 位有效数字; 对于中含量组分($1\% \sim 10\%$), 一般要求 3 位有效数字; 对于微量组分($<1\%$), 一般只要求 2 位有效数字。通常以此为标准, 报出分析结果。

(5) 在分析检验的许多计算中, 当涉及各种常数时, 一般视为准确的, 不考虑其有效数字的位数。对于各种误差的计算, 一般只要求 2 位有效数字。对于各种化学平衡的计算(如计算平衡时某离子的浓度), 根据具体情况, 保留 2 位或 3 位有效数字。

第五节 分析数据的统计处理

在分析检验中, 最后处理分析数据时, 都要在校正系统误差和剔除由于明显原因而与其他测定结果相差较远的那些错误测定结果后进行。

在例行分析中, 一般对单个试样平行测定两次, 两次测定结果差值如不超过双倍公差(即 2 乘公差), 则取它们的平均值报出分析误差, 如超过双倍公差, 则必须重做。

在常量分析实验中, 一般对单个试样(试液)平行测定 2~3 次, 测定结果可以作如下简单处理: 计算出相对平均偏差, 若其相对平均偏差 $\leq 0.1\%$, 可认为符合要求, 取其平均值报出测定结果, 否则需重做。

对要求非常准确的分析, 如标准试样成分的测定, 考核新拟定的分析方法, 对同一试样, 往