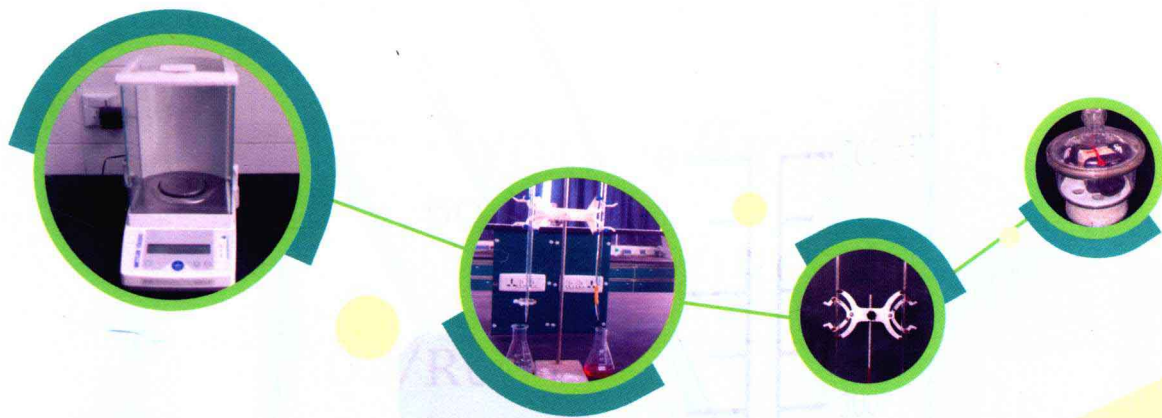


分析化学

李晓燕 张元勤 杨孝容 编



科学出版社

分 析 化 学

李晓燕 张元勤 杨孝容 编

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书通过整合理论知识,更新实验内容,将理论与实验有机结合,使理论和实验教学内容同步。同时为了加强基本技能训练,开设了研讨性实验、设计性实验、综合性实验等,将过去整块的实验内容分散到不同的教学内容中去,从而避免了理论与实践脱节现象的发生,达到边学、边做、边思考、边讨论的目的,有利于开展讨论式、研究性教学。本书共分为11章,包括绪论,误差和数据处理,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,重量分析法,吸光光度分析法,分析化学中常用的分离和富集方法,分析试样的采集、处理和分析方法的选择。章节后面有相关思考题与习题,并在每章结束部分作出小结,对刚学过的内容进行巩固。

本书可供高等师范院校化学教育及应用化学专业的学生使用,也可作为综合性大学化学系分析化学课程的教材。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 李晓燕, 张元勤, 杨孝容编. —北京: 科学出版社, 2012.9

ISBN 978-7-03-035553-9

I. ①分… II. ①李… ②张… ③张… III. ①分析化学-高等学校-教材 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 214651 号

责任编辑: 杨 岭 郑述方 / 责任校对: 冯 铂

责任印制: 邝志强 / 封面设计: 陈思思

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

成都创新包装印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年9月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2012年9月第一次印刷 印张: 18

字数: 430千字

定价: 38.00元

前 言

分析化学是化学专业及化学相关专业的一门重要的基础课,通过本课程的学习,要求学生掌握分析化学的基本理论和基本计算,树立“量”的基本概念,掌握定量分析的基本操作技能,培养学生分析问题和解决问题的能力。

本书是在张元勤教授提出“整合理论与实验教学内容,创新化学专业学生三大能力培养的新模式”的省级教学改革课题背景下编写的。分析化学分为化学分析部分和仪器分析部分,本教材主要讲解化学分析部分,其主要内容有“误差和分析数据处理”、“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”、“重量分析法”、“吸光光度分析法”,简单介绍了“分析化学中常用的分离和富集方法”“分析试样的采集、处理和分析方法的选择”。

本书将实验和理论合编成一本书,将实验放在相应的理论后面,使理论和实践紧密结合。其特点有:第一,在书中标注*号的内容是重要知识或概念的提示,其目的在于对这些知识或概念进行反复强调。第二,在书中加进了一些最新研究成果,并将参考文献列于书后,引导学生查阅参考文献,初步培养学生科学研究的习惯,提高学生科学研究的兴趣。第三,在书中增加了一些其他知识,如自由基的概念及特性、维生素C的用途等,其目的在于扩大学生的视野。第四,在书中增加了大量操作技能的照片,以便学生对照照片改正错误的操作方式,使教材更加实用。第五,列出很多设计性实验题目供教师和学生选择,培养学生分析问题和解决问题的能力。第六,对有些内容作了适当的删减或增加,如在“络合滴定法”一章中,删去了络合滴定误差的计算。在“吸光光度分析法”一章中,因分光光度计的型号种类很多,结构各有不同,所以没有对某一分光光度计的操作方法进行介绍,但介绍了提高分析灵敏度的方法。在氧化还原滴定法中则只介绍了常见的高锰酸钾法、重铬酸钾法和碘量法。第七,在重量分析中晶形沉淀的沉淀条件没有直接写出,而是要求学生在实验后总结,同时在思考题中要求回答问题,其目的在于提高学生分析问题以及归纳总结的能力。

本书由李晓燕(编写章节有:误差和分析数据处理,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,重量分析法和吸光光度分析法,共八章)、杨孝容(编写章节有:绪论,分析化学中常用的分离和富集方法,分析试样的采集、处理和分析方法的选择,共三章)编写。在编写过程中,张元勤教授提出了宝贵的意见和建议。

在此感谢陈禹银教授对本书编写的指点及修改;感谢为本书中的照片拍照的伏秦超和刘凡老师;感谢宋九华老师为本书录入部分表格、分析天平操作步骤的编写工作以及对高锰酸钾吸收曲线的制作;感谢唐星星、李双凤、胡秀艳、谢岁强、刘盼盼和袁康元同学参与附录的编写及教材的校对工作。

本书在编写过程中尽可能吸取其他学校所编教材的优点，力求做到思路清晰，推理严谨。由于成稿仓促，加之编者水平有限，因此本书还存在不少缺点和错误，希望读者批评指正。

编 者

2012 年 6 月

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 分析化学的任务和作用	1
第二节 分析方法的分类与选择	1
第三节 分析化学的发展简况	4
第二章 误差和分析数据处理	6
第一节 误差及产生的原因	6
第二节 测定值的准确度和精密度	10
第三节 分析数据的统计处理与评价	14
第四节 有效数字及其运算规则	23
第五节 提高分析结果准确度的方法	26
第三章 滴定分析法概论	30
第一节 滴定分析的术语、特点和分类	30
第二节 滴定分析中滴定管及操作	31
第三节 滴定分析用的标准溶液	35
第四节 分析天平、容量瓶和移液管	40
第五节 滴定分析中容量器皿的校准	44
第六节 实验现象及数据记录	45
第七节 滴定分析方式	47
第四章 酸碱滴定法	51
第一节 酸碱质子理论	51
第二节 酸碱溶液中氢离子浓度的计算	53
第三节 酸碱缓冲溶液	64
第四节 酸碱指示剂	68
第五节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	72
第六节 酸碱滴定法的应用	83
第五章 络合滴定法	95
第一节 概述	95
第二节 络合物平衡	97
第三节 络合滴定中的副反应和条件形成常数	99
第四节 EDTA 滴定曲线	104
第五节 络合滴定指示剂	107
第六节 准确滴定的条件	111
第七节 提高络合滴定的选择性的途径	115

第八节 络合滴定的应用	119
第六章 氧化还原滴定法	125
第一节 氧化还原平衡	125
第二节 氧化还原反应的速率	130
第三节 氧化还原滴定曲线	132
第四节 氧化还原滴定中的指示剂	136
第五节 氧化还原滴定前的预处理	138
第六节 常用的氧化还原滴定法	139
第七章 沉淀滴定法	154
第一节 概述	154
第二节 确定终点的方法	154
第八章 重量分析法	163
第一节 重量分析法的分类和特点	163
第二节 沉淀重量分析法的分析过程和对沉淀的要求	163
第三节 沉淀的溶解度及其影响因素	165
第四节 沉淀的类型和沉淀的形成过程	169
第五节 影响沉淀纯度的因素	171
第六节 进行沉淀的条件	175
第七节 重量分析的基本操作	177
第八节 重量分析结果的计算	179
第九节 重量分析方法的应用	181
第九章 吸光光度分析法	183
第一节 物质对光的选择性吸收	183
第二节 光吸收的基本定律	185
第三节 分光光度计结构	190
第四节 显色反应及影响因素	191
第五节 提高分析结果准确度的方法	197
第六节 提高分析灵敏度的方法	199
第七节 吸光光度法的应用	200
第八节 双波长吸光光度法简介	206
第十章 分析化学中常用的分离和富集方法	210
第一节 概述	210
第二节 沉淀分离法	210
第三节 溶剂萃取分离法	215
第四节 离子交换分离法	221
第五节 色谱分离法	226
第十一章 分析试样的采集、处理和分析方法的选择	235
第一节 试样的采集和制备	235
第二节 试样的分解	239

第三节 分析方法的选择 244

主要参考书目 247

附录一 实验室安全知识 249

附录二 分析化学实验的一般知识 250

附录三 部分习题参考答案 254

附录四 物理、物理化学常数 259

附录五 部分演示实验 275

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学(analytical chemistry)是化学学科的一门重要分支学科,它通过发展和应用各种理论、方法、仪器和技术以获取有关物质的组成和性质的信息,又称为分析科学。

分析化学的主要任务是研究物质化学组成和结构信息,即物质中含有哪些组分,各种组分的含量是多少以及这些组分是以怎样的形态构成的。要解决这些问题,就要应用相应的实验方法、实验技术和实验仪器。分析化学还担负着不断建立新的分析方法、开发新的实验技术和研制新的实验仪器的任务。

分析化学作为化学的分支学科,无论是对化学学科本身的发展还是与化学有关的各学科的发展都起着重要的作用,在化学领域被称为“现代化学之母”,是一种应用非常广泛的理论与实际紧密结合的学科。同时分析化学与数学、统计学、物理学、生命科学、海洋科学、食品科学、医药科学、计算机科学、信息科学、材料科学、环境科学、能源科学、地球与空间科学等都有密切的联系,它们相互促进、相互交叉、相互渗透。物理学、材料科学、计算机科学、制造学和自动化技术等学科为分析化学开拓新的分析方法、实验技术和仪器设备提供了强有力的保证,而数学、统计学和信息学等学科是处理和分析大量数据所必备的理论工具。分析化学的应用推动了相关学科的发展,而相关学科的发展又给分析化学提出了更高的需求,从而促进了分析化学的发展。

分析化学的应用十分广泛,涉及社会的各个方面,在国民经济的发展、国防科技的进步、环境保护、食品安全和自然资源的开发等各方面都发挥了重大的作用。例如,在工业原料的选择、生产条件的控制、产品质量的检测、“三废”处理、矿产勘探、土壤监测、海洋调查、航空航天、新型材料的研制、医药卫生以及突发环境问题的发现和处理等方面,分析化学都发挥了极其重要的作用。

分析化学是化学、应用化学、环境科学、化工以及再生资源的利用等专业的基础课程。通过对本课程的理论学习和实验技能的训练,学生应掌握分析化学的基本理论和实验方法,准确树立量的概念,培养严谨认真、实事求是的科学态度以及学习能力、实践能力和创新能力,促进知识、能力和素质的协调发展。

第二节 分析方法的分类与选择

根据分析任务、分析对象、测定原理、试样用量与待测组分含量、分析速度、分析程序等标准,分析方法有多种分类方法。

一、定性分析、定量分析和结构分析

根据分析任务可将分析方法分为定性分析(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由哪些元素、原子团或化合物所组成；定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量；结构分析的任务是研究物质的分子结构、晶体结构或综合形态。

二、无机分析和有机分析

根据分析对象可将分析方法分为无机分析(inorganic analysis)和有机分析(organic analysis)。

无机分析的对象是无机物质，有机分析的对象是有机物质。两者分析对象不同，对分析的要求和使用的手段都有所不同。无机物所含的元素种类多，分析结果常以元素、离子、化合物等形式以及它们的相对含量表示；而有机物组成的元素种类虽然较少，但结构复杂，除元素分析(chemical analysis)外，还要进行官能团分析和结构分析。

针对分析对象的不同，还可以进一步分类，如冶金分析、地质分析、土壤分析、环境分析、食品分析、工业分析、药物分析、材料分析和生物分析等。

三、化学分析和仪器分析

根据测定原理可将分析方法分为化学分析法(chemical analysis)和仪器分析(instrumental analysis)法。

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。许多定性分析中的分离和鉴定反应是利用化学反应生成气体、沉淀和有色物质的性质进行的；定量分析主要有重量分析法和滴定分析法(容量分析法)等。重量分析法是将被测组分以某种形式从试样中分离出来后直接称其质量，是最早使用的定量分析法；滴定分析法是通过滴定的方式测定被测组分的含量。

重量分析法的操作繁琐，分析速度较慢，但其准确度高，至今还是一些组分测定的标准方法；滴定分析法操作简便，条件易于控制，省时快速且测定结果的准确度高(相对误差为 $\pm 0.2\%$)，是重要的分析方法。化学分析是分析化学的基础，又称经典分析法，适用于待测组分的质量分数在1%以上的常量组分分析。

以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法称为物理分析法(physical analysis)和物理化学分析法(physicochemical analysis)。这类方法通过测量物质的物理或物理化学参数来进行，需要较特殊的仪器，通常称为仪器分析。仪器分析伴随着物理学、材料科学、精密仪器制造学、计算机科学以及自动化技术的发展而不断革新，各种仪器分析方法和多种分析方法的联用技术相继建立并不断升级。主要的仪器分析包括光谱分析法、电化学分析法和色谱分析法等。近年来发展迅速的质谱法、核磁共振波谱法、电子

显微镜分析法以及色谱—质谱联用技术等使分析化学的分析手段更加强大，仪器分析成为现代分析化学的主体和发展方向。

化学分析法和仪器分析法是分析化学的两大分支，两者互为补充，且化学分析是仪器分析的基础。在仪器分析快速发展的今天，化学分析仍有重要的应用价值，不可忽视。

四、常量分析、半微量分析、微量分析和痕量分析

根据分析过程中所用试样量的多少可将分析方法分为常量分析、半微量分析、微量分析和痕量分析，其具体情况见表 1-1。根据被分析组分在试样中的相对含量，可将分析方法分为常量组分分析、微量组分分析、痕量组分分析，如表 1-2 所示。

表 1-1 根据试样用量的分析方法分类

分析方法	试样用量(mg)	试液体积(mL)
常量分析(macro-analysis)	>100	>10
半微量分析(semimicro-analysis)	10~100	1~10
微量分析(micro-analysis)	0.1~10	0.01~1
痕量分析(trace-analysis)	<0.1	<0.01

表 1-2 根据被分析组分在试样中的相对含量的分析方法分类

分析方法	被测组分的含量(%)
常量组分分析(macroconstituent analysis)	>1
微量组分分析(microcomponent analysis)	0.01~1
痕量组分分析(trace component analysis)	<0.01

五、例行分析和仲裁分析

根据分析要求把分析方法分为例行分析和仲裁分析。

一般分析实验室对日常生产中原料、中间产品和产品质量以及“三废”进行检查控制的分析称为例行分析(routine analysis)。不同企业部门间对产品质量和分析结果有争议时，请权威的分析测试部门进行裁判的分析称为仲裁分析(arbitral anaiysis)。

六、离线分析和在线分析

根据分析程序的不同把分析方法分为离线分析和在线分析。

通过现场采样，把样品带回实验室进行分析的方法称为离线分析(off-line analysis)；采用自动采样系统，将试样自动注入分析仪器进行分析的方法称为在线分析(on-line analysis)。离线分析是传统的分析方法，分析结果滞后于实际生产过程；在工业生产中为了及时准确掌握生产的实际情况需要采用在线分析。

七、快速分析和标准分析

根据完成时间和所起作用不同把分析方法分为快速分析和标准分析。

快速分析(rapid analysis)由于分析速度快,分析误差往往比较大,主要用于工业生产中的车间控制分析(又称中控分析)。

标准分析(standard analysis)采用标准方法进行分析,分析速度较慢,但分析的准确度高,用于原料、半成品和成品分析以及仲裁分析等。标准方法有国际标准、国家标准、行业标准、地方标准和企业标准。

八、分析方法的选择

对分析方法的选择通常应考虑以下几方面的因素。

- 1)测定的具体要求,待测组分及其含量范围,待测组分的性质。
- 2)共存组分和共存组分对待测组分的影响,选择合适的分离富集方法,以提高分析方法的选择性。
- 3)对测定准确度、灵敏度的要求。
- 4)现有实验条件、测定成本及完成测定的时间要求。
- 5)从环境保护方面考虑等。

综合以上考虑和查阅有关文献,选择分析方法,拟定分析方案并进行条件实验,借助标准样检测方法的准确度与精密度,再进行试样的分析并对分析结果进行统计处理。

第三节 分析化学的发展简况

分析化学的发展历史悠久,起源可以追溯到数千年前的炼金术、炼丹术和称量技术。燃素说的提出、流行到被推翻是一个从感性认识到量化认识的过程,为近代定量分析奠定了基础。拉瓦锡用定量化学实验阐述了燃烧的氧化学说,并确立了质量守恒定律,开创了定量分析时代,对元素周期律的发现、相对原子质量的测定、化学基本定律的提出作出了重要贡献,为现代化学的发展奠定了坚实的基础。

分析化学学科的发展经历了三次巨大的变革。第一次变革发生在20世纪初,物理化学溶液平衡理论的发展,为分析化学提供了理论基础,使分析化学由一种技术发展为一门科学。第二次变革发生在20世纪40年代以后,物理学和电子学的发展,促进了各种仪器分析方法的发展,改变了经典分析化学以化学分析为主的局面。20世纪70年代以来,随着生产的发展、科技的进步和人类探索领域的不断延伸,如生命科学、环境科学、材料科学、海洋科学、航天航空工程等新兴科学的不断涌现,给分析化学提出了更高的要求,不仅要测定物质的成分,还需了解其价态、状态和结构;不仅有常量分析,还有微量和痕量分析;不仅要静态分析还要求动态分析;不仅有离线分析还有在线分析。

今后分析化学将主要在生命科学、环境科学、材料科学、食品科学、医药科学、国家安全、能源科学等前沿领域,继续朝着高灵敏度(可达原子级、分子级水平)、高选择

性(复杂体系)、快速、简便、经济、环保、分析仪器自动化、数字化、智能化、信息化和微型化的纵深方向发展,以解决更多、更新和更为复杂的课题,分析化学也将发挥更加重要的作用。

第二章 误差和分析数据处理

在定量分析中，无论是疾病的诊断、污染物的分析还是产品质量的检验，准确的分析结果都是非常重要的。但是在分析过程中，由于受到各种主客观因素的制约，即使是技术熟练的操作员，采用当前最先进的方法和最精密的仪器，其测定的结果也不可能等于真实值；同一人员在相同条件下对同一样品进行多次测定，结果也不可能完全相同。这是因为误差是客观存在的，是难以避免的。为了提高分析结果的准确度，有必要探讨引起误差的各种原因及减小误差的方法。同时正确地运用科学的方法来表述分析结果并正确评价分析结果的可靠程度也是十分重要的。

第一节 误差及产生的原因

误差*(error)是测定值(measured value)与真值之差。测定值高于真值时，误差为正，反之为负。根据误差产生的原因可以将误差分为系统误差(systematic error)和随机误差(random error)。

1. 系统误差

系统误差**是由某些经常发生的比较固定的原因所造成的，根据误差的来源可将误差分为4种。

1)方法误差：这是分析方法本身并非理想状态所造成的误差，不管分析工作者如何小心，严格遵守操作规程，仍然无法避免的误差。例如，滴定分析中，可通过指示剂颜色的变化判断滴定终点的到达，但是指示剂变色点与化学反应计量点往往并不完全一致。又如，在沉淀重量分析中，沉淀的溶解、共沉淀现象的存在等都会影响分析结果，使测定结果偏高或偏低。

2)仪器和试剂误差：如吸量管、滴定管、容量瓶等容量仪器刻度不准确，操作使用的分析天平灵敏度不符合要求，重量分析中使用的坩埚灼烧后失重，分析工作中试剂质量不符合要求等，都会造成系统误差。

3)操作误差：不属于方法本身，而是由于分析工作者未按正确的操作规程进行操作所造成的误差。例如，沉淀洗涤不足或过度，灼烧温度不恰当，使用容量瓶时温度差别过大等所造成的误差。

4)主观误差：又称个人误差，这种误差是由分析人员本身的一些主观因素造成的。例如，分析人员在辨别滴定终点的颜色时由于对颜色敏感程度的不同，有人偏深，有人偏浅；在读取滴定管刻度值时，有人偏高，有人偏低[见第三章，图3-13(a)]等都会造成

* 误差的客观性体现在测不准原理。

** 系统误差是固定的原因所引起的误差，因此具有“重现性”，“单向性”和“可测性”的特点。

系统误差。

- 由于系统误差是固定的原因所造成的，因此系统误差数值具有 3 个特点。
- 第一，单向性，即对分析结果的影响比较固定，使测定结果系统偏高或系统偏低；
 - 第二，重现性，即对同一样品在相同条件下测定，系统误差会重复出现；
 - 第三，可测性，即可通过引起系统误差的原因测定系统误差的大小，并可通过校正的方法予以减小或消除。

2. 随机误差

随机误差*也称为偶然误差(accident error)，是一种由偶然的原因造成的误差。例如，测量时环境条件(温度、湿度和气压)的微小波动，分析人员对各份分析试样处理时的微小差别等不可避免的偶然因素都将使分析结果在一定范围内波动，引起随机误差。由于随机误差是由一些不可确定的偶然因素造成的，因此随机误差具有不确定性，即大小和方向都不固定，也无法测量或校正。对同一样品在相同条件下进行多次测定，由于随机误差的存在使分析结果也不可能完全相同。例如，为校准 5 mL 吸量管的体积，吸取 5 mL 纯水到容量瓶中进行称量，根据水的密度计算水的体积，一共测定了 50 次，结果见表 2-1。由表 2-1 可知，50 个测定值并不完全相同，这是由于随机误差存在。随机误差的出现是否一点规律性都没有呢？为此，运用统计学的方法考察这 50 个测定值有存在的规律。

表 2-1 吸量管体积的测定

序号	体积(mL)	序号	体积(mL)	序号	体积(mL)
1	4.988	18	4.975	35	4.976
2	4.973	19	4.980	36	4.990
3	4.986	20	4.994(最大值)	37	4.988
4	4.980	21	4.992	38	4.971
5	4.975	22	4.984	39	4.986
6	4.982	23	4.981	40	4.978
7	4.986	24	4.987	41	4.986
8	4.982	25	4.978	42	4.982
9	4.981	26	4.983	43	4.977
10	4.990	27	4.982	44	4.977
11	4.980	28	4.991	45	4.986
12	4.989	29	4.981	46	4.978
13	4.978	30	4.969(最小值)	47	4.983
14	4.971	31	4.985	48	4.980
15	4.982	32	4.977	49	4.984
16	4.983	33	4.976	50	4.979
17	4.988	34	4.983		

* 随机误差是随机的原因引起的误差，因此不具“重现性”，不能测定的特点，但大量的偶然误差服从正态分布规律。

为便于理解，先简单介绍统计学中的一些基本概念。在统计学中，对于所观察的对象的全部称为总体(population)，又称母体。从总体中随机抽取的一组测定值称为样本(sample)，又称子样。例如，对某一批煤中硫的含量进行分析，首先按照有关部门的规定进行取样，最后制备成一定数量(如 500 g)的分析试样，这就是供分析用的总体。如果从中称取 10 份煤样进行平行测定，得到 10 个测定值，则这一组测定结果就是该试样总体的一个随机样本，样本容量(sample capacity)为 10。

若样本容量为 n ，平行测定数据为 $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n$ ，则此样本的平均值(average value, mean)可表示为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

当测定次数无限增多时，所得的平均值即为总体平均值(population mean)(μ)

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \mu$$

现在考察表 2-1 中 50 个测定值的规律，在这 50 个测定值中，最大值为 4.994 mL，最小值为 4.969 mL，极差(range) $R=4.994-4.969=0.025$ 。将这些数据由大到小排列并分组，将其分为 9 组(视样本容量的多少分组)，极差除以组数得到组距(组距 $=0.025/9\approx 0.003$)，即每组数据中最大值与最小值之差约为 0.003，统计每组所包含测定值的数，为了保证一个测定值只出现在一组，通常将组界值多取一位，并计算频数(frequency)和相对频数(每组测定值数与总测定值数之比)，分组情况见表 2-2。以相对频数为纵坐标，测量值为横坐标，得图 2-1 的直方图(histogram)。

表 2-2 每组数据的频数和相对频数

分组	频数	相对频数
4.9685~4.9715	3	0.06
4.9715~4.9745	1	0.02
4.9745~4.9775	7	0.14
4.9775~4.9805	9	0.18
4.9805~4.9835	12	0.24
4.9835~4.9865	8	0.16
4.9865~4.9895	5	0.1
4.9895~4.9925	4	0.08
4.9825~4.9955	1	0.02
合计	50	1.000

图 2-1 表明随着测定值 x 的增大，相对频率先由小到大，再由大到小，在平均值 4.982 处的相对频率最大；而且测量值在平均值附近的相对频数要比远离平均值处的相对频数大得多，或者说在平均值附近出现的测定值的次数要比远离平均值的测定值出现的次数多得多。可以想象，随着测定值的无限增多，柱状图将变为平滑的曲线，图 2-1 中的平滑曲线称为高斯分布曲线，也称为正态分布(normal distribution)曲线，其数学表达式为

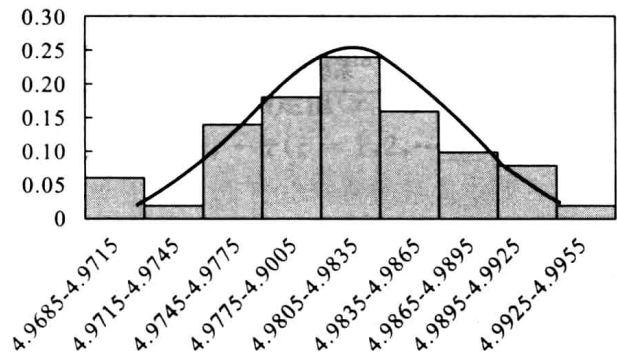


图 2-1 频数分布直方图

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

(2-1)

式中， y 为测定值 x 值出现的概率密度(probability density)； x 为个别测量值； μ 为总体平均值，反映测量值分布的集中趋势，在没有系统误差存在时， μ 即为真值 T ； σ 为总体标准偏差，反映测量值分布的分散程度(见第二节)； $(x-\mu)$ 为随机误差。当 $x=\mu$ 时， y 最大；当测定值大于总体平均值时，随机误差为正，反之为负，随机误差的正态分布具有以下特性。

- 1)对称性：绝对值相等的正负随机误差相等，这是因为大量的偶然事件必然有机会均等的规律。
- 2)抵偿性：在一定的测量条件下，随机误差的算术平均值随着测定次数的增加而趋于零。
- 3)单峰性：绝对值小的随机误差比绝对值大的随机误差出现的概率(probability)大。
- 4)有界性：绝对值很大的随机误差出现的概率近于零，误差的绝对值不会超过某一个界限。

由于随机误差服从正态分布规律，所以在消除系统误差的前提条件下，总体平均值即等于真值*。除了系统误差和随机误差，那些粗心大意的操作，不按操作规程使得测定结果与真实值之间的差值叫过失误差，过失误差可通过提高实验技能和采用严谨态度得以消除，是可以避免的。

思考题

1. 用抛硬币的办法证明正态分布规律。具体方法是全班每个同学都用一枚硬币向上抛 10 次，并记录正面向上的次数，将所得数据列入下表中。

正面向上的次数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
人数(频数)											

根据所得数据绘制频率密度直方图，由此可得出什么结论？

2. 随机误差的分布具有哪些性质？

* 在消除系统误差的情况下，总体平均值 μ 即是真值。