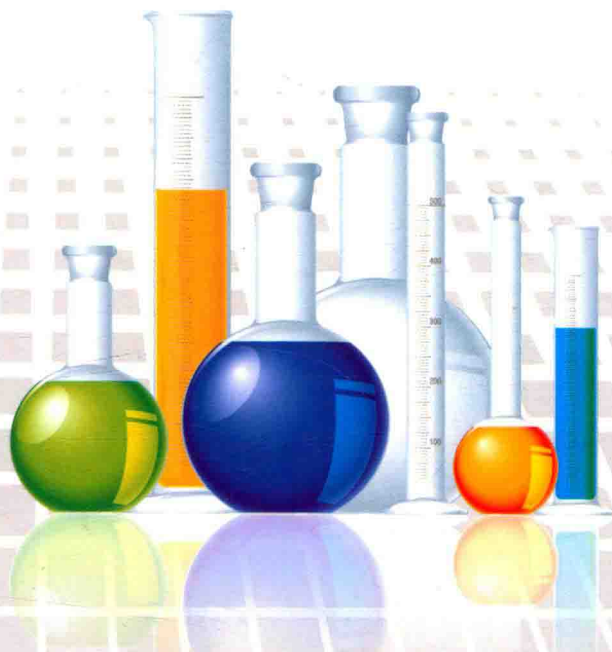




普通高等学校“十二五”规划教材

分析化学

彭晓文 程玉红 主编



中国铁道出版社
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE

普通高等学校“十二五”规划教材

分析化学

主 编 彭晓文 程玉红

副主编 苏 壮 刘晶静 张 玲

中国铁道出版社

CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE

内 容 简 介

本书共分9章,包括绪论、分析化学中的误差及数据处理、滴定分析法概论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、重量分析法和沉淀滴定法、吸光光度法、分析化学中常用的分离与富集方法。

本书适合作为普通高等院校冶金、材料、选矿、环境工程等专业教材,也可作为高职高专相关专业教材,亦可作为相关行业人员的培训用书和参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/彭晓文,程玉红主编. —北京:中国铁道出版社,2014.2

普通高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-113-17799-7

I. ①分… II. ①彭… ②程… 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(2014)第007556号

书 名:分析化学

作 者:彭晓文 程玉红 主编

策划编辑:潘星泉

读者热线:400-668-0820

责任编辑:潘星泉 鲍 闻

封面设计:付 巍

封面制作:白 雪

责任校对:汤淑梅

责任印制:李 佳

出版发行:中国铁道出版社(100054,北京市西城区右安门西街8号)

网 址: <http://www.51eds.com>

印 刷:北京新魏印刷厂

版 次:2014年2月第1版

2014年2月第1次印刷

开 本:787mm×1092mm 1/16

印张:12.25 字数:296千

书 号:ISBN 978-7-113-17799-7

定 价:25.00元

版权所有 侵权必究

凡购买铁道版图书,如有印制质量问题,请与本社教材图书营销部联系调换。电话:(010)63550836

打击盗版举报电话:(010)51873659

前 言

分析化学是高等学校冶金、材料、轻工、环境、医药、石油等工科专业学生一门重要的专业基础课程。为了进一步促进高等学校教学质量的提升,培养应用型本科人才,我们根据教育部关于高等学校化学类系列课程教学基本要求和教学大纲的规定编写了本教材。本书为高等学校非化学专业本科学生使用的教材,也可作为从事分析化学的技术人员及相关专业人员的参考书。

在本书编写过程中,编者根据自身多年的教学实践经验,并结合工科非化学专业的特点,吸收其他同类教材的优点,对学生必须掌握的基础理论和基本技能进行精心组织 and 合理编排,紧扣基本原理,紧密联系实际,在保持本学科知识系统性的基础上,努力突出实际应用和创新能力的培养,尤其体现分析化学在冶金、材料、食品、医药、环境等学科中的重要性和作用。通过本课程的学习,使学生掌握分析化学的基本理论,正确树立起“量”的概念,熟练掌握滴定分析法、重量分析法和分光光度法在生产实践中的应用,了解定量分析中各种误差的来源及其规律,学会分析化学中数据处理的基本方法,为今后进行科学研究打下坚实的基础。

在编写过程中,编者力求做到重点难点突出,基本原理叙述清楚,概念描述准确,语言简练。另外,书中每章前有学习提要,每章后有大量的思考题,以便于教学。本教材应与配套的《分析化学实验》(彭晓文、程玉红主编)一起使用。

本书由彭晓文、程玉红任主编,苏壮、刘晶静、张玲任副主编。编写成员均是长期从事高校化学教学和科研的一线教师,具有较高的学术水平和丰富的教学实践经验。全书共分9章,具体分工如下:彭晓文(第1、2、9章,附录),张玲(第3章),刘晶静(第4、5章),程玉红(第6、7章),苏壮(第8章)。全书由彭晓文统稿、修改和定稿。

在本书的编写过程中,编者参阅了大量相关书籍和资料,在此向有关作者表示深深的谢意。

由于编者水平有限,书中难免存在不足之处,敬请广大师生和读者批评指正。

· 编 者

2013年11月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 分析化学的任务和作用	1
1.2 分析方法的分类	2
1.3 分析化学的发展和展望	3
思考题	6
第2章 分析化学中的误差及数据处理	7
2.1 误差及其表示方法	7
2.2 准确度和精密度	9
2.3 实验数据的统计处理	14
2.4 有效数字的运算规则	20
思考题	22
第3章 滴定分析法概论	25
3.1 滴定分析的过程和主要方法	25
3.2 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式	26
3.3 基准物质和标准溶液	27
3.4 滴定分析结果的计算	28
思考题	32
第4章 酸碱滴定法	34
4.1 水溶液中的酸碱平衡	34
4.2 酸碱平衡中有关浓度的计算	40
4.3 酸碱指示剂	44
4.4 酸碱滴定法的基本原理	46
4.5 酸碱滴定法的应用	52
思考题	54
第5章 配位滴定法	59
5.1 分析化学中的配合物及配位平衡	59
5.2 副反应系数和条件稳定常数	64
5.3 配位滴定基本原理	67
5.4 金属指示剂	70
5.5 提高配位滴定选择性的方法	71
5.6 配位滴定法的应用	75
思考题	77
第6章 氧化还原滴定法	81
6.1 氧化还原平衡	81

2 | 分析化学

6.2 氧化还原滴定基本原理	86
6.3 氧化还原滴定法的指示剂	89
6.4 氧化还原预处理	92
6.5 氧化还原滴定的应用	93
思考题	103
第7章 重量分析法和沉淀滴定法	106
7.1 沉淀溶解平衡	108
7.2 沉淀的形成和沉淀条件的选择	112
7.3 影响沉淀纯度的因素及改进的措施	114
7.4 重量分析法的计算	116
7.5 沉淀滴定法	118
思考题	123
第8章 吸光光度法	125
8.1 概述	125
8.2 吸光光度法的基本原理	126
8.3 吸光光度分析法及其仪器	130
8.4 显色反应及显色条件的选择	134
8.5 吸光光度法测量误差及测量条件的选择	139
8.6 吸光光度法的应用	140
思考题	145
第9章 分析化学中常用的分离与富集方法	149
9.1 概述	149
9.2 沉淀分离法	150
9.3 萃取分离法	154
9.4 层析分离法	160
9.5 离子交换分离法	163
9.6 分离新技术简介	168
思考题	170
附录	172
参考文献	190

第1章 绪 论

学习提要:

1. 理解分析化学的任务和作用。
2. 掌握分析方法的分类和具体要求。
3. 了解分析化学学科的发展和展望。

1.1 分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的一个重要分支,是研究物质的化学组成的分析方法及相关理论的一门学科。它的任务是鉴定物质由哪些成分所组成(即物质的定性分析)、测定物质各组分的相对含量(即物质的定量分析)和确定物质的化学结构(即物质的结构分析)。研究对象从单质到复杂的混合物和大分子化合物,从无机物到有机物。样品可以是固态、液态和气态。称样重量可以由常量(比如 100 g)到超微量(比如 $<0.1\text{ mg}$)。所用仪器从简单的玻璃器皿到高级仪器(附自动化设备并用计算机程序控制、记录和存储)。分析化学以化学基本理论和实验技术为基础,并结合物理学、生物学、统计学、计算机、自动化等学科的知识内容,从而解决现代科学与技术所提出的各种分析问题。因此,分析化学是一门多学科交叉的化学信息学科。

分析化学在国民经济、工农业生产和科学研究等方面应用广泛。例如,在工业生产领域,从资源的勘探、开采、冶炼、加工,到产品的质量检验、“三废”的处理和环境污染的防治等都离不开分析化学。在农业方面,从土壤的成分分析,化肥、农药的质量控制,作物生长过程的研究,到农产品的质量检验,农产品深加工过程的质量监控等同样离不开分析化学。在国家安全方面,对新型武器装备的研制与开发,航天材料的研制,刑事案件的侦破,出入境的检验等都需要分析化学的紧密配合。在科学研究方面,分析化学 also 具有重要的意义。化学学科的每个分支常常需要运用各种分析手段来解决科学研究中所碰到的问题,而其他如医药学、生物学、地质学、考古学、冶金学、材料学、环境科学等领域的科学研究过程更离不开分析化学。

在高等教育中,分析化学是化工、冶金、材料、矿物加工、医药、卫生、食品、环境等许多专业的基础课程。通过分析化学课程的学习,学生不仅要掌握分析化学的基本原理、基本操作,而且要培养细致观察问题的能力、缜密分析判断的能力,以及实事求是的科学态度,进而具备初步的科学研究能力。

分析化学是一门实践性很强的学科。在学习时要注意理论联系实际,同时必须对基本分

析操作严格要求，培养学生严谨的科学态度，为后续课程的学习以及今后从事科学研究和实际工作打下良好的基础。

1.2 分析方法的分类

分析化学中根据分析任务、分析对象、分析原理、试样用量、分析目的等的不同，分析方法可以有很多分类方法。

一、定性分析、定量分析和结构分析

这是按照分析任务来分类的。定性分析的任务是确定物质的化学组成，即鉴定试样是什么物质或者是由哪些元素、离子、原子团或化合物所组成的。定量分析的任务是确定物质中有关组分的相对含量。结构分析的任务是确定物质的化学结构（包括分子结构、晶体结构等）。例如，要鉴定某矿石中是否含有铁元素，这是属于定性分析的范畴；要测定矿石中含有多少铁，则属于定量分析的范畴；而要了解该矿石具体是磁铁矿还是赤铁矿（分子结构和晶型），则属于结构分析的范畴。

一般分析工作中，对于成分已知的试样，可以直接进行定量分析，否则需要先进行定性分析，再进行定量分析；而对于一个新发现的未知化合物，则要先进行结构分析，然后才能进行定性分析和定量分析。

本书主要介绍定量分析的相关理论和技术。

二、无机分析和有机分析

这是按照分析对象来分类的。显然，无机分析的对象是无机物；有机分析的对象是有机物。由于组成无机物的元素多种多样，因此在无机分析中，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，并测定各组分的相对含量。而在有机分析中，由于组成有机物的元素虽然不多，但结构复杂，所以不仅要求确定组成元素，更重要的是进行有机物的官能团分析和结构分析。

本书主要介绍无机分析的相关理论和技术。

三、化学分析和仪器分析

这是按照分析方法的测定原理来分类的。

化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法。化学分析法历史悠久，是分析化学的基础，所以又称经典分析法。化学分析法又可分为重量分析法和滴定分析法（容量分析法）等。利用分析反应中产物的质量来推算试样中被测组分含量的方法称为重量分析法，它准确度高，但分析过程时间长，速度慢。而利用滴定的方式将已知准确浓度的试剂定量的滴加到被测试样中，使其与被测组分按化学计量关系恰好反应完全，根据反应中试剂消耗的浓度和体积来计算被测组分含量的方法叫滴定分析法，即容量分析法。滴定分析操作简便、快速，准确度高。

总的来说，化学分析法的设备简单，价格便宜，结果准确，应用广泛，但只适用于常量

组分的分析,对微量组分物质的分析灵敏度较差,分析速度比较慢。

仪器分析法是指采用比较复杂或特殊的仪器设备,通过测量物质的某些物理或化学性质的参数及其变化来获取物质的化学组成、成分含量及化学结构等信息的一类分析方法。仪器分析法又可分为电化学分析法、光谱分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等,它们测量的物理或化学性质各不相同。

仪器分析法具有灵敏、快速和准确的优点。近年来发展很快,应用非常广泛。相对于化学分析法而言,仪器分析法主要适用于微量组分的测定。同时要指出的是仪器分析法也存在仪器价格昂贵、分析成本高等局限性。

本书主要介绍化学分析中的滴定分析法和重量分析法,并对仪器分析中的分光光度法做简要介绍。

四、常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析

这是按照试样用量的多少来分类的。各方法所需试样量见表 1-1。

表 1-1 各种分析方法的试样用量

分析方法	固体试样质量/mg	液体试样体积/mL
常量分析	>100	>10
半微量分析	$10\sim100$	$1\sim10$
微量分析	$0.1\sim10$	$0.01\sim1$
超微量分析	<0.1	<0.01

在化学分析中一般采用常量分析或半微量分析,其中无机定性化学分析常采用半微量分析方法,而经典无机定量化学分析一般采用常量分析方法。微量分析和超微量分析一般须采用仪器分析方法。

通常根据试样中被测组分的含量,又可将分析方法分为常量组分分析($>1\%$)、微量组分分析($0.01\%\sim1\%$)和痕量组分分析($<0.01\%$)。

五、例行分析和仲裁分析

这是根据分析方法的目的是来分类的。

例行分析是指一般化验室日常生产中的分析工作,又称常规分析。仲裁分析是不同单位对某一试样的分析结果存在争议时,要求权威机构用公认的标准方法进行准确的分析,以判断原分析结果是否准确。

1.3 分析化学的发展和展望

一、分析化学的发展简史

分析化学是化学学科中最早发展起来的分支之一,对人类科学技术的发展和工业革命做

出了巨大的贡献。古代人们在生产实践中创造了零散的分析手段和检验方法,比如烧制陶瓷中如何识别黏土、高岭土及各种瓷釉的矿物颜料,冶炼金属中需要对矿物、岩石进行选择 and 鉴定等等。但是一直到 19 世纪末,虽然分析化学已经有诸如湿法的定性检验、干法的吹管定性分析、湿法定量分析等技术手段,但由于不具有成熟的理论体系,分析化学还只是一门技术,而不是一门独立的专业学科。

分析化学作为一门学科,其发展的第一个重要阶段,大约是在 20 世纪初的二三十年。在这一时期,人们利用当时物理化学中的溶液平衡理论、动力学理论和各种实验方法等,深入研究了一些基本的理论问题。主要的成就有沉淀的生成和共沉淀现象的研究,提出了均匀沉淀法,合成并使用选择性极高的有机沉淀剂,合成了大量酸碱指示剂、氧化还原指示剂及吸附指示剂,深入研究了指示剂作用原理、滴定曲线和终点误差,深入研究了催化反应、诱导反应和缓冲原理等等,大大地丰富了化学分析的内容。这一时期重量分析法进一步完善,容量分析法也迅猛发展。20 世纪 40 年代后容量分析法逐步取代了重量分析法,40 年代至 50 年代又发展并逐步完善了配位滴定。

20 世纪 40 年代以后几十年的时间里,分析化学又经历了第二个重要的历史发展阶段。在这一历史阶段,开始是原子能科学技术的发展,后来是半导体技术的兴起,要求分析化学能提供各种非常灵敏、准确而快速的分析方法。例如,半导体材料,其纯度一般非常高,有的甚至可达 99.999 999 9%,甚至更高。而要准确、快速、灵敏地测定这种超纯物质中的痕量杂质,化学分析无能为力。此时,随着物理学和电子学的发展,以物质的物理性质或物理化学性质为基础的仪器分析方法开始出现,它们的理论体系也随之建立,改变了分析化学以化学分析为主的局面,发展到以仪器分析为主的阶段。

自 20 世纪 80 年代以来,分析化学正处在一个新的历史发展阶段中。它面临着材料科学、环境科学、宇宙科学、生命科学以及其他科学和生产实际提出的新的、复杂的任务和要求,于是就产生了以与数学、生物学和计算机科学等学科相结合为特征的第三次变革。分析化学已不再局限于测定物质的组成及含量,还要求能够对物质进行形态分析、结构分析、活性分析、微区分析和薄层分析,同时可以进行瞬时跟踪、无损检测、在线监测等过程控制技术。另一方面,生物技术、通信技术和计算机技术的引入,为分析化学向着更快速、灵敏、准确、自动及智能方向发展提供了技术的支持。

二、分析化学的发展趋势和展望

分析化学是近年来发展最为迅速的学科之一。现代科学技术的飞速发展给分析化学提出了越来越高的要求,同时由于各门学科向分析化学渗透提供了新的理论、方法和手段,分析化学得以不断丰富和发展。

1. 各种分析仪器的计算机化、智能化是仪器分析发展的必然趋势

工业发展和科学研究越来越需要分析自动化。如生产分析控制要求自动化;环境监测中连续监测、自动控制污染物需要自动化;对大气和外行星的组成进行现场研究,从非破坏性采样、分析、处理数据到传输结果报告,需要全程自动化;等等。而电子技术和计算机科学的飞速发展使仪器分析的自动化、智能化早已变为现实。许许多多仪器也早已配备了计算机或微处理器,完整的实验室计算机系统也早已出现。随着计算机技术(纳米碳管计算机、光子计算机、DNA 计算机、量子计算机)以及其他科学的不断发展,分析仪器与计算机紧密

结合的同时,不断强化软件功能,实现联网运作,创建虚拟仪器和共享全球资源的虚拟实验室将是必然趋势。

2. 多种仪器分析技术相互结合联用将是仪器分析发展的重要方向

目前还没有一种仪器能为物质的组分或结构分析提供必要的、充分的完整数据。多种仪器联用,相互取长补短,扬长避短,可以在一定程度上解决这一问题。因此,多种仪器的联用,形成复合仪器、综合仪器,使分析更加全面、自动、快速,就成了必然趋势。比如气相色谱—质谱计算机联用系统,既有气相色谱仪的分离效率高,又有质谱仪的鉴别能力强等优点,是自动、连续、快速分析的典型。

3. 分析化学正在形成一门综合多学科的边缘科学

现代分析化学的作用已不再是简单的解决物质的定性和定量问题了,而是创立和应用各种方法、仪器和战略,以获得在时间和空间内有关物质的组成、结构和能源的信息,来促进科学、技术,乃至社会的发展。正如《展望二十一世纪的分析化学》一文中描述的:“分析化学正朝着微型化、芯片化、仿生化、在线化、实时化、原位化、一体化、智能化、信息化、高灵敏化、高选择化、单原子化和单分子化方向发展,它将成为最富有活力的多学科综合性科学(分析科学),必将继续为科技发展和人类进步做出卓越贡献。”(图 1-1)

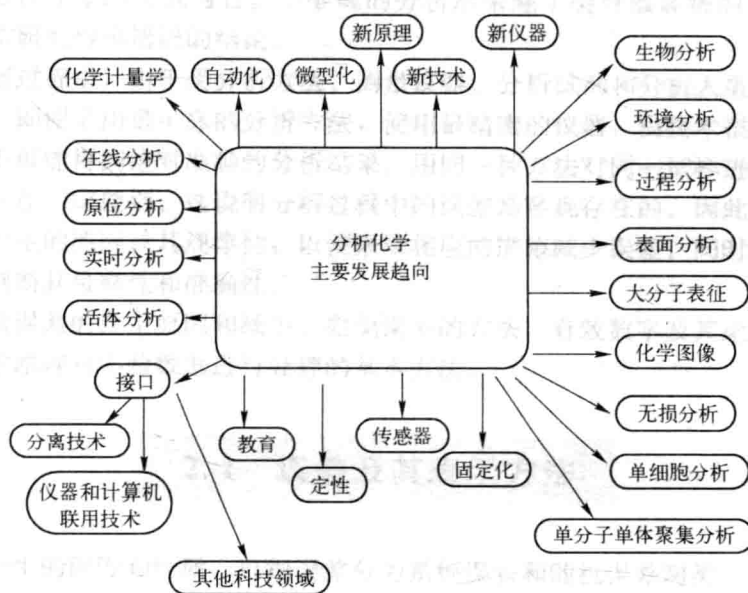


图 1-1 分析化学主要趋向

现代分析化学融合许多学科的新成果,形成了许多当代非常活跃的研究领域。如无机微量元素的形态分析、应用了计算机科学的化学计量学、动力学分析与酶分析法、微区分析、表面及薄层分析、小波分析等等。

总之,随着科技的迅速发展,分析化学正在从内涵发生着深刻的变化,生产实际和科学研究的越来越高的要求,推动着分析化学不断地向前发展。

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

6 | 分析化学

练这个重要环节。通过本课程的学习，掌握分析化学的基本原理和测定方法，树立准确量的概念；培养严谨的科学态度；正确掌握有关实验基本操作和技能，提高分析问题和解决问题的能力。

思考题

1. 什么是分析化学？它的任务是什么？
2. 分析方法是如何分类的？具体有哪些？
3. 分析化学的主要发展趋势是什么？

第2章 分析化学中的误差及数据处理

学习提要:

1. 理解误差产生的原因, 熟练掌握误差的表示方法及其计算。
2. 熟练掌握准确度和误差、精密度和偏差的关系, 掌握提高分析结果准确度的方法。
3. 了解实验数据的统计学处理方法。
4. 掌握有效数字的运算规则。

定量分析的任务是测定试样中各组分的含量。分析结果的准确性和可靠性对试样非常重要, 它关系到分析任务的完成与否。不准确的分析结果除了会导致经济的损失、资源的浪费, 还会使科学研究得出错误的结论。

在实际测定过程中, 由于受分析方法、测量仪器、分析试剂和分析人员的主观条件等多种因素的影响, 即便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分析结果。用同一种方法对同一试样进行多次分析, 各结果之间也会存在一定差别。这说明分析过程中的误差是客观存在的。因此, 我们要了解分析过程中误差产生的原因及其规律性, 以便采取相应的措施减少误差; 同时还必须对分析结果进行评价, 判断其可靠性和准确性。

本章将介绍误差的产生原因和减少、避免误差的方法, 有效数字及其运算规则, 并简单介绍应用统计学原理对实验数据进行处理的基本方法。

2.1 误差及其表示方法

根据误差产生的原因和性质, 可把误差分为系统误差和随机误差两类。

一、系统误差

系统误差是由某种固定原因所造成的, 具有重复性、可测性和单向性的特点。所以又称可测误差。系统误差当重复测定时会重复出现; 又因为产生原因固定, 所以其数值大小是可以测定的, 其影响也往往是单向性的, 要么偏大要么偏小。这样就可以通过校正的方法予以减小或消除。

根据系统误差产生的原因, 可将其分为以下几种。

1. 方法误差

这种误差是由于分析方法本身的不足所造成的。例如，在重量分析中存在沉淀的溶解、共沉淀等现象；在滴定分析中存在化学计量点和滴定终点不相符合、发生副反应等现象。这些现象均会产生误差，系统地导致分析结果偏高或偏低。

2. 仪器和试剂误差

仪器误差是由于仪器本身不够精确所造成的。比如，称量时所使用的天平、砝码，滴定过程中使用的容量器皿等未经校正。

试剂误差是由于试剂不纯所造成的。比如，化学试剂和蒸馏水含有被测物质或干扰物质等等。

3. 操作误差

操作误差是由于分析人员在分析过程中个人操作不当所造成的。例如，滴定管读数时习惯偏高或偏低，滴定终点颜色辨别偏深或偏浅，洗涤沉淀时洗涤过分或不充分等等。

个人操作误差，其数值可能因人而异，但对某一具体分析人员来说基本上是一相对固定值。

在实际的分析测定过程中，以上三种误差可能同时存在。

二、随机误差

随机误差又称偶然误差。它是由一些随机的、偶然的原因造成的，使测定结果在一定范围内波动，大小、正负不定，难以找到原因，无法测量。比如，测量时环境温度、湿度和气压的微小波动，仪器性能的微小变化，分析人员对各份试样处理过程中的微小差别等等。由于随机误差是由一些不确定的偶然因素造成的，它在分析过程中是无法避免的。但在消除系统误差之后，在相同条件下进行很多次测定后，就会发现随机误差分布呈现一定的规律。利用统计学原理处理发现，随机误差服从正态分布规律，如图 2-1 所示。

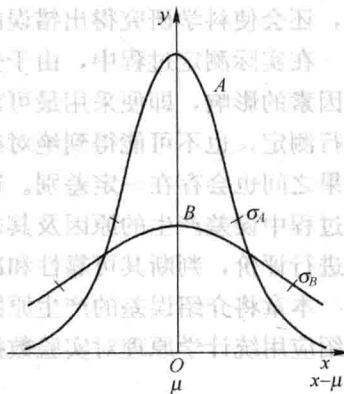


图 2-1 随机误差的正态分布曲线
(μ 相同, σ 不同, $\sigma_B > \sigma_A$)

正态分布曲线呈对称钟形，两头小，中间大。分布曲线有最高点，通常是总体平均值 μ 的坐标。分布曲线以 μ 值的横坐标为中心，对称地向两边快速单调下降。曲线清楚地反映了随机误差的规律，即绝对值相同的正负误差出现的概率大致相等，小误差出现的概率大，大误差出现的概率小。因此适当增加平行测定的次数，正负误差可以部分抵消，这样就可以减少随机误差。图 2-1 是同一总体的两组精密度不同的测量值的正态分布曲线。它说明，假如数据的精密度好“ (σ_A) ”，分布曲线是“瘦高”的；数据的精密度不好“ (σ_B) ”，分布曲线是“矮胖”的。如果已知总体平均值 μ 和标准偏差 σ ，正态分布曲线用 $N(\mu, \sigma^2)$ 表示，其数学表达式为 $y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$ 。其中， y 表示概率分布； x 表示测量值； μ 表示总体平均值，即无限次测定所得数据的平均值，表示无限个数据的集中趋势。

在没有系统误差的情况下， μ 就是真值。 σ 是总体标准偏差，表示无限次测定数据的分

散程度。 $(x-\mu)$ 表示随机误差,若以 $(x-\mu)$ 为横坐标,则曲线最高点横坐标为0。这时表示的是随机误差的正态分布。

随机误差的正态分布也符合概率统计规律:

(1) 对称性。大小近似的正误差和负误差出现的概率相等。

(2) 单峰性。 $x=\mu$ 时, y 值最大,表示了测定值向 μ 集中的趋势;大多数测定值集中在总体平均值附近,也就是 μ 很好地反映了测定值的集中趋势。

(3) 有界性。大误差出现的概率非常小。

(4) 抵偿性。无限多次测定的结果,其误差的算术平均值趋于零,即误差的算术平均值的极限为零。故减小随机误差的方法是增加测定次数,最后取平均值。

若将非正态分布曲线的横坐标改用 $u=(x-\mu)/\sigma$ 表示,则可得到标准正态分布曲线。

在分析工作中,除系统误差和随机误差外,还存在一类“过失误差”。过失误差是指工作中的差错,是由于分析人员在分析过程中不遵守操作规程或粗心大意等原因造成的。例如读错数据、加错试剂、损失试样、记录及计算错误等。在分析工作中,当发现测定结果是由过失引起的,应坚决弃去所得结果。通常,只要我们加强责任心,对工作认真细致,严格按照操作规程去操作,过失是完全可以避免的。

2.2 准确度和精密度

一、准确度与误差

准确度是指测定值与真实值之间相接近的程度。测定值与真实值之间的差别越小,则准确度越高。准确度的高低是用误差的大小来衡量的。误差越小,表示结果的准确度越高;反之,误差越大,准确度越低。

误差又可以用绝对误差和相对误差来表示。

测定值 x 与真实值 x_T 之间的差值,称为绝对误差 E ,即

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

相对误差 E_r 是指绝对误差在真实值中所占的百分比,用 E_r 表示,在相互比较时能够更加客观地反映测定结果的准确度。

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

例如,食盐中氯化钠的真实含量为95.20%。测定结果为95.15%。又有某双氧水样品,真实含量为30.17%,测定结果为30.12%。则两个测定结果的绝对误差和相对误差的计算如下所示。

氯化钠测定结果:

$$E = 95.15\% - 95.20\% = -0.05\%$$

$$E_r = \frac{-0.05\%}{95.20\%} \times 100\% = -0.05\%$$

双氧水测定结果:

$$E = 30.12\% - 30.17\% = -0.05\%$$

$$E_r = \frac{-0.05\%}{30.17\%} \times 100\% = -0.17\%$$

由此可见,测定结果的绝对误差虽然相同,但由于被测组分含量不同,相对误差并不同。当被测组分含量较高时,相对误差则比较小,测定准确度也比较高。因此一般采用相对误差来比较各种情况下测定结果的准确度比用绝对误差更为确切和方便。

二、精密度与偏差

精密度是指多次重复测定同一试样时各测定值之间彼此相符合的程度。精密度的大小用偏差来表示,偏差小说明精密度越高。

偏差是指测定结果(x)与平均结果($\bar{x}$)之间的差值:

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

设一组测量数据为 $x_1, x_2, \dots, x_n$; 其算术平均值 $\bar{x}$ 为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-4)$$

各单次测定值与平均值的偏差为

$$d_1 = x_1 - \bar{x}$$

$$d_2 = x_2 - \bar{x}$$

...

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

...

$$d_n = x_n - \bar{x}$$

各单个偏差绝对值的平均值称为平均偏差,用 $\bar{d}$ 表示,即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (2-5)$$

而测定结果的相对平均偏差 ($\bar{d}_r$) 为

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

由以上可以看出,单个测定值的偏差是指该测定结果偏离平均值的情况,它有正、负之分。平均偏差反映的是一组测定值相互之间的符合程度,它没有正、负之分。

例 2-1 测定钢铁中 Ni 的含量,甲、乙两人的测定结果分别为

甲: 11.2 10.8 11.7 11.3 11.0

乙: 11.1 11.5 11.0 11.5 10.9

试比较甲、乙两人测定结果精密度的高低。

解 分别计算甲、乙两人测定结果的平均偏差。

$$\text{甲: } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = 11.2$$

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| = \frac{0 + 0.4 + 0.5 + 0.1 + 0.2}{5} = 0.24$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = 11.2$$

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| = \frac{0.1 + 0.3 + 0.2 + 0.3 + 0.3}{5} = 0.24$$

通过计算发现,甲、乙两人测定结果的平均偏差相同,似乎精密度一样。但是我们看到甲的测定数据中出现了两个大的偏差,即0.4和0.5,相对乙来说,显得数据分散,精密度差。因此,用平均偏差看不出甲、乙两人的测定数据的好坏。而用标准偏差或相对标准偏差可以很明显反映出甲、乙两人测定精密度的差别。

标准偏差,又叫均方差。当测定次数趋于无限多时,称为总体标准偏差,用 σ 表示,其表达式为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (2-7)$$

式(2-7)中, μ 为总体平均值,在校正了系统误差的情况下, μ 即为真值, n 代表测定次数。

在一般的测定工作中,测定次数是有限的,此时的标准偏差称为样本标准偏差,用 S 表示。其表达式为

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (2-8)$$

式(2-8)中, $(n-1)$ 称为自由度,以 f 表示,是指 n 个测定值中具有独立偏差的数目。

相对标准偏差,又称为变异系数,以 CV 表示。其表达式为

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-9)$$

例 2-2 计算上例中甲、乙两人的标准偏差。

解

$$S_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0^2 + (-0.4)^2 + 0.5^2 + 0.1^2 + (-0.2)^2}{5-1}} = 0.34$$

$$S_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(-0.1)^2 + 0.3^2 + (-0.2)^2 + 0.3^2 + (-0.3)^2}{5-1}} = 0.28$$

通过以上甲、乙的标准偏差的计算结果可以看出,乙的精密度要高于甲。通常在要求不高的分析工作中,用平均偏差也能满足要求,而对于要求较高的分析工作,经常采用标准偏差来衡量精密度。

标准偏差能够比平均偏差更灵敏地反映出较大偏差的存在,因此,标准偏差能较好地反映测定结果的精密度。

有时也可以简单地用极差和相对极差来表示测定数据的精密程度,极差就是实际测量数据中的最大值与最小值之差。