

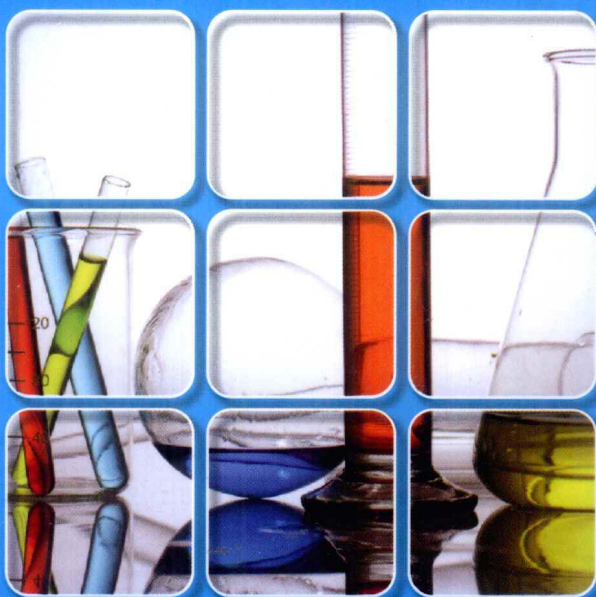


21世纪全国高等院校化学与化工类 **创新型** 应用人才培养规划教材

无机及分析化学

Inorganic and Analytical Chemistry

主 编 严 新 徐 茂 蓉



- 内容实用并反映学科前沿与动态
- 理论与实际相结合提升操作技能
- 习题丰富并配答案强化学习效果



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

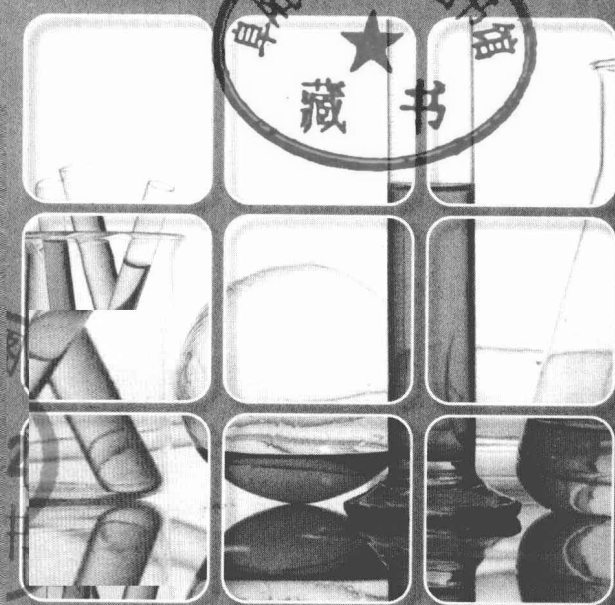


21世纪全国高等院校化学与化工类 **创新型** 应用人才培养规划教材

无机及分析化学

Inorganic and Analytical Chemistry

主 编 严 新 徐 茂 蓉
参 高 成 艳



061
Y068



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书结合作者多年来的教学实践编写而成,以理论为基础,以应用为目的,在内容和章节上做了精心的选择和安排,同时考虑到大学一年级学生的实际水平,编写时避免了复杂的理论推导,力求深入浅出,简明易懂。本书共 12 章,包括了化学反应的基本原理、物质结构基础、各种类型的化学平衡及其在滴定分析中的应用、元素化学和常用仪器分析方法等内容,章节后附有相关的化学视野或知识拓展,具有趣味性和实用性。

本书可作为高等院校理工类专业化学基础课程的教材,也可供其他相关专业人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/严新,徐茂蓉主编. —北京:北京大学出版社,2011.9

(21 世纪全国高等院校化学与化工类创新型应用人才培养规划教材)

ISBN 978-7-301-18396-0

I. ①无… II. ①严…②徐… III. ①无机化学—高等学校—教材②分析化学—高等学校—教材
IV. ①O61②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 175719 号

书 名:无机及分析化学

著作责任者:严 新 徐茂蓉 主编

责任编辑:王显超

标准书号:ISBN 978-7-301-18396-0/O · 0852

出版者:北京大学出版社

地 址:北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址:<http://www.pup.cn> <http://www.pup6.cn>

电 话:邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电子邮箱:pup_6@163.com

印刷者:北京鑫海金澳胶印有限公司

发 行 者:北京大学出版社

经 销 者:新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 24.5 印张 575 千字

2011 年 9 月第 1 版 2011 年 9 月第 1 次印刷

定 价:45.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话:010-62752024

电子邮箱:fd@pup.pku.edu.cn

前 言

本书为高等学校化工类、近化工类专业的无机及分析化学课程教材。无机及分析化学是由无机化学和分析化学两大基础课程整合而成的一门重要的基础理论课程，是相关专业的第一门必修课。本书的编者长期从事无机化学和分析化学的教学，根据多年的教学经验和实践体会，结合当前理工科无机及分析化学的教学实际，编写时着重考虑了以下几点。

(1) 编写的起点。编写时充分考虑了与现行高中化学内容的衔接，起点不宜太高，在内容的编排上循序渐进，在文字叙述上深入浅出，力求条理清晰简洁，内容通俗易懂，便于让学生自学。

(2) 内容的选择。本书以理工科应用型人才的培养为定位，选材时注重基础知识和基本理论，突出重点，体现时代性，力求内容精炼，舍弃不必要的推导和证明，减少与后继课程的重复。例如化学热力学的知识在以后的物理化学课程中会进一步讨论，编写时就对其删繁就简，没有公式推导，只讲清相关内容，目的在于教会学生初步运用化学热力学的知识分析和解决一些问题。

(3) 能力的培养。编排具体内容时注重理论联系实际，在一些章节后还附有相关内容的趣味化学视野，尽可能的将化学基本理论与生产生活实际结合，与化学学科的实验性本质接轨。

本书计量单位采用法定计量单位，适用于化学化工、应用化学、制药、环境、高分子、材料、轻化、给排水及冶金等专业，同时也适用于土木、生物、食品、海洋等相关专业，也可供大学及高等职业技术(师范)院校农林、医学、轻工各类院校师生参考。专业不同，教学内容可适当进行调整。

本书的第1、2、5、6章以及第3.1~3.4、7.1~7.3、8.1~8.3节由严新编写，第4章以及3.5~3.7、7.4、8.4~8.5节由徐茂蓉编写，第11、12章由严金龙编写，第9、10章由严新、葛成艳共同完成，本书的出版得到了盐城工学院的资助。

由于时间仓促，编者水平有限，书中难免有疏漏之处，希望广大读者不吝赐教。

编 者
2011年6月

目 录

第 1 章 绪论 1

1.1 无机化学与分析化学 2

1.2 实验误差与数据处理 3

1.2.1 误差的产生及减免 3

1.2.2 误差的表示方法 4

1.2.3 有限量数据的统计处理 6

1.2.4 可疑数据的取舍 7

1.2.5 有效数字 8

习题 9

第 2 章 化学反应的基本原理 11

2.1 化学热力学基础 11

2.1.1 基本概念和术语 12

2.1.2 热力学第一定律 13

2.1.3 焓与等压反应热 14

2.1.4 热化学方程式 14

2.1.5 盖斯定律 16

2.1.6 标准摩尔生成焓 17

2.1.7 化学反应的方向 18

2.2 化学平衡 20

2.2.1 化学平衡的特征 21

2.2.2 平衡常数 23

2.2.3 化学平衡的移动 27

2.3 化学反应速率 30

2.3.1 化学反应速率的表示法 30

2.3.2 反应速率理论简介 31

2.3.3 影响反应速率的因素 32

习题 37

第 3 章 酸碱平衡与酸碱滴定法 40

3.1 酸碱理论 41

3.1.1 解离理论 41

3.1.2 酸碱质子理论 41

3.1.3 酸碱电子理论 43

3.2 水溶液中酸碱的解离平衡(一) ... 43

3.2.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡 43

3.2.2 同离子效应 46

3.2.3 多元弱酸的解离 47

3.2.4 缓冲溶液 49

3.3 水溶液中酸碱的解离平衡(二) ... 52

3.3.1 酸碱溶液中的平衡关系 ... 52

3.3.2 酸碱溶液中各物种的分布 54

3.3.3 酸碱溶液 pH 计算 56

3.4 强电解质溶液 62

3.4.1 离子氛、活度和活度因子 62

3.4.2 离子强度和德拜-休克尔极限公式 63

3.5 滴定分析法简介 64

3.5.1 滴定分析的方法及方式 ... 64

3.5.2 标准溶液 65

3.6 酸碱指示剂 70

3.6.1 酸碱指示剂的变色原理 ... 70

3.6.2 酸碱指示剂的变色范围 ... 71

3.6.3 混合指示剂 72

3.6.4 酸碱指示剂使用时应注意的问题 73

3.7 酸碱滴定法及应用 73

3.7.1 酸碱滴定曲线和指示剂的选择 73

3.7.2 酸碱滴定分析的应用 83

习题 89

第 4 章 沉淀溶解平衡、重量分析法与沉淀滴定法 92

4.1 沉淀溶解平衡 92

4.1.1 溶度积常数 93



4.1.2 溶解度	93	5.3.2 屏蔽效应和钻穿效应	132
4.2 沉淀溶解平衡的移动	95	5.3.3 核外电子排布的一般 规则	133
4.2.1 溶度积规则	95	5.4 元素周期表	139
4.2.2 沉淀的生成与溶解	96	5.4.1 周期与能级组	139
4.2.3 分步沉淀和沉淀转化	98	5.4.2 主族与副族	139
4.2.4 影响沉淀溶解度的 因素	100	5.4.3 5个区	140
4.3 沉淀的类型与纯度	103	5.5 原子参数的周期性	141
4.3.1 沉淀的类型	103	5.5.1 原子半径	141
4.3.2 沉淀的形成过程	103	5.5.2 电离能和电子亲和能	143
4.3.3 共沉淀与后沉淀	105	5.5.3 电负性	145
4.3.4 提高沉淀纯度的方法	106	习题	147
4.4 重量分析法	107	第6章 化学键和晶体结构	149
4.4.1 重量分析法概述	107	6.1 共价键与原子晶体	150
4.4.2 重量分析对沉淀的 要求	108	6.1.1 共价键的键参数	150
4.4.3 进行沉淀的条件	110	6.1.2 现代价键理论	151
4.4.4 称量形式的获得	112	6.1.3 杂化轨道理论	155
4.4.5 重量分析的计算与应用 示例	113	6.1.4 价层电子对互斥理论	159
4.5 沉淀滴定法及其应用	115	6.1.5 分子轨道理论	162
4.5.1 莫尔法	115	6.1.6 原子晶体	166
4.5.2 佛尔哈德法	116	6.2 分子之间的作用力和分子晶体	166
4.5.3 法扬司法	118	6.2.1 分子的极性	166
4.5.4 沉淀滴定分析的应用	119	6.2.2 范德华力	167
习题	120	6.2.3 氢键	169
第5章 原子结构和元素周期律	122	6.2.4 分子晶体	172
5.1 原子的玻尔模型	123	6.3 金属键与金属晶体	172
5.1.1 氢原子光谱	123	6.3.1 金属键的改性共价键 理论	172
5.1.2 玻尔的氢原子模型	124	6.3.2 金属键的能带理论	173
5.2 原子的量子力学模型	125	6.3.3 金属晶体	174
5.2.1 微观粒子的波粒 二象性	125	6.4 离子键和离子晶体	175
5.2.2 测不准原理	126	6.4.1 离子键	175
5.2.3 薛定谔方程	127	6.4.2 离子晶体	178
5.2.4 4个量子数	127	6.4.3 离子的极化对物质性质的 影响	180
5.2.5 波函数与电子云	129	6.5 混合键型晶体	181
5.2.6 角度分布图	129	习题	183
5.3 多电子原子结构	131	第7章 配位平衡与配位滴定法	186
5.3.1 原子轨道能级图	131	7.1 配位化合物的基本概念	187

7.1.1 配合物的组成	187	8.3.3 判断氧化还原反应进行的 次序	237
7.1.2 配合物的命名	189	8.3.4 选择合适的氧化剂或 还原剂	238
7.1.3 配合物的分类和异构 现象	190	8.3.5 元素电势图	238
7.2 配合物的化学键理论	192	8.4 氧化还原滴定法概述	240
7.2.1 价键理论	192	8.4.1 氧化还原滴定法对反应的 要求	241
7.2.2 晶体场理论	194	8.4.2 氧化还原滴定曲线	242
7.3 配合物在溶液中的离解平衡	196	8.4.3 氧化还原滴定中的 指示剂	246
7.3.1 配合物的平衡常数	196	8.4.4 氧化还原滴定前的 预处理	247
7.3.2 关于配位平衡的计算	197	8.5 常用的氧化还原滴定法	248
7.4 配位滴定法及其应用	199	8.5.1 高锰酸钾法	248
7.4.1 EDTA 及其螯合物的 特点	199	8.5.2 重铬酸钾法	251
7.4.2 副反应和条件稳定 常数	202	8.5.3 碘量法	252
7.4.3 金属离子指示剂	209	8.5.4 其他氧化还原滴定 方法	255
7.4.4 配位滴定曲线	213	8.5.5 氧化还原滴定结果的 计算	256
7.4.5 提高配位滴定选择性的 方法	215	习题	259
7.4.6 配位滴定的方式及应用	219		
7.4.7 EDTA 标准溶液的配制与 标定	221		
习题	223		
第 8 章 电化学基础与氧化还原滴定法	226	第 9 章 元素选述(一)非金属元素	262
8.1 氧化还原反应	226	9.1 非金属元素概述	263
8.1.1 氧化数	226	9.1.1 单质	263
8.1.2 氧化和还原	228	9.1.2 氢化物	264
8.1.3 氧化还原反应方程式的 配平	229	9.1.3 含氧酸及其盐	265
8.2 电极电势	230	9.2 氢	267
8.2.1 原电池	230	9.2.1 单质	267
8.2.2 标准电极电势	232	9.2.2 氢的成键特征	268
8.2.3 能斯特方程	234	9.2.3 氢能	268
8.2.4 影响电极电势的因素	234	9.3 碳、硅、硼及其化合物	268
8.2.5 条件电极电势	236	9.3.1 碳及其化合物	268
8.3 电极电势的应用	236	9.3.2 硅及其化合物	270
8.3.1 判断氧化还原反应的 方向	236	9.3.3 硼及其化合物	271
8.3.2 判断氧化还原反应进行的 程度	237	9.4 氮、磷、砷及其化合物	274
		9.4.1 氮的化合物	274
		9.4.2 磷及其化合物	278
		9.4.3 砷及其重要化合物	280
		9.5 氧、硫、硒、碲及其化合物	280



9.5.1 通性	280
9.5.2 氧及其化合物	281
9.5.3 硫及其化合物	283
9.5.4 硒、碲及其化合物	287
9.6 卤素及其化合物	288
9.6.1 通性	288
9.6.2 卤化氢与氢卤酸	288
9.6.3 卤素含氧酸及其盐	289
9.7 稀有气体	290
9.7.1 性质	290
9.7.2 化合物	291
9.7.3 应用	291
习题	292

第10章 元素选述(二)金属元素

10.1 金属元素概述	294
10.1.1 金属的物理性质	294
10.1.2 金属的化学性质	295
10.1.3 合金	296
10.2 s区金属元素	297
10.2.1 单质	297
10.2.2 常见的化合物	298
10.2.3 锂、铍的特殊性和 对角线规则	300
10.3 p区金属及化合物	301
10.3.1 铝	301
10.3.2 其他金属及其重要 化合物	302
10.4 d区元素	303
10.4.1 钛	304
10.4.2 钒	304
10.4.3 铬和钼	305
10.4.4 锰	306
10.4.5 铁系金属	307
10.5 ds区元素	309
10.5.1 铜族	310
10.5.2 锌族	312
10.6 稀土金属	315
习题	316

第11章 仪器分析法简介

11.1 光分析法	320
11.1.1 光分析法	320
11.1.2 原子发射光谱法	325
11.1.3 原子吸收光谱法	334
11.1.4 分光光度法	338
11.2 色谱法	340
11.2.1 色谱法概述	340
11.2.2 气相色谱法	341
11.2.3 液相色谱和离子色谱	347
11.3 电分析法	347
11.3.1 电分析法概述	347
11.3.2 电位分析法	347
11.3.3 电解分析和库仑分析	349
11.3.4 伏安分析和极谱分析	351
11.4 其他仪器分析法	356
习题	357

第12章 一般物质的分析步骤及 常用分离方法

12.1 一般分析步骤	358
12.1.1 试样的采取和制备	358
12.1.2 试样的分解	360
12.1.3 测定方法的选择	361
12.1.4 试样分析实例——硅酸盐的 分析	362
12.2 常用分离方法	363
12.2.1 物质的分离与提纯常用的 方法	363
12.2.2 化学方法提纯和分离物质的 “四原则”和“三必须”	366
12.2.3 无机物提纯一般采用的 化学方法	366
12.2.4 有机物的分离与提纯	367
习题	368

附录

习题答案

参考文献

第 1 章

绪 论



本章教学目标

- (1) 了解无机及分析化学研究的基本内容和主要任务。
- (2) 了解误差分析的意义；掌握误差的分类、特点、产生原因及减免方法；了解置信度与置信区间。
- (3) 掌握准确度和精密度的表示方法；掌握可疑数据取舍原则。
- (4) 了解有效数字的意义并掌握有关运算规则。

化学科学是历史悠久、涉及范围广阔同时具有巨大的发展前景的一门学科。

化学的定义有很多种。在 19 世纪，恩格斯认为化学是原子的科学^①，美国化学家鲍林(Linus Carl Pauling)在 20 世纪中期提出“化学是研究物质的科学”，1989 年出版的《中国大百科全书(化学卷)》^② 中对化学的定义是：“化学是研究物质的性质、组成、结构、变化和应用的科学”。

随着科学的发展、研究的深入，学科之间交叉和相互渗透的现象越来越普遍，化学的内涵也随时代前进而改变，所以其定义也应该与时俱进。

中国科学院院士徐光宪在他的一篇文章中^③提出，21 世纪的化学是研究泛分子的科学，泛分子泛指 21 世纪化学的研究对象。它可以分为 10 个层次：原子层次、分子片层次、结构单元层次、分子层次、超分子层次、高分子层次、生物分子层次、纳米分子和纳米聚集体层次、原子和分子的宏观聚集体层次以及复杂分子体系及其组装体层次。

① 恩格斯，恩格斯自然辩证法[M]。北京：人民出版社，1971。

② 中国大百科全书(化学卷)。北京：中国大百科全书出版社，1989。

③ 徐光宪。21 世纪的化学是研究泛分子的科学[J]。中国科学基金，2002(2)。



1.1 无机化学与分析化学

在化学的发展过程中,根据研究的对象、方法、目的和任务等衍生出许多的分支学科,在20世纪20年代左右,形成了传统的“四大化学”,即无机化学、分析化学、有机化学和物理化学。

无机化学是基于元素周期表而建立起来的系统化学,其研究内容可分为化学基本原理和元素化学两部分。主要研究无机物的组成、性质、结构和反应,无机物包括碳以外的所有元素及其化合物,以及一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等。其他的碳的化合物属于有机物,有机化学的研究内容是有机物的来源、制备、性质、应用及相关理论。分析化学研究的是物质的化学组成(定性分析)、各组分含量(定量分析)、物质的微观结构(结构分析)及有关分析理论。物理化学是用物理学的原理和方法研究物质及其反应,探寻物质化学性质与物理性质之间的联系。

无机化学在20世纪中期以后,得到了迅猛的发展。一方面,现代物理学和物理化学的实验手段和理论方法的应用使得无机化学的研究进入了微观化和理论化的发展阶段;另一方面,无机化学与其他学科交叉渗透,这使得无机化学形成了许多分支,如无机合成化学、无机固体化学、配位化学、稀土元素化学等,还有一些边缘学科,如生物无机化学、无机高分子化学、金属有机化学、固体材料化学等。无机化学是化学科学中最基础的部分,是学习其他各科的基础。

分析化学是人们获得物质的化学组成和结构信息的科学。对于许多科学研究领域,例如矿物学、地质学、生理学、生物学、医学、农林学等技术学科,只要涉及到化学现象都无一例外地需要分析测定,许多定律和理论都是用分析化学的方法确定的,分析化学被称为工业生产的“眼睛”。

根据分析测定原理和具体操作方式的不同,分析化学又可分为化学分析法和仪器分析法。以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法,它包括滴定分析法和重量分析法。仪器分析法是以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法,由于这类分析方法都要使用特殊的仪器设备,故一般称为仪器分析法。

无机及分析化学包含了无机化学和分析化学两个分支最基础的内容,是高等院校各相关专业的第一门基础课程,它不仅为后续课程,如有机化学、物理化学、环境化学、环境监测、生物化学等奠定了必要的理论基础,也会对日后的实际工作起一定的指导作用。因此,学习本课程时,要了解化学变化过程的一些变化规律,从原子分子的角度解释元素及其化合物的性质,重视实验,切实掌握分析方法及相关原理,自觉培养严谨、认真和实事求是的科学作风,提高分析和处理实际问题的能力。

1.2 实验误差与数据处理

1.2.1 误差的产生及减免

在实际测定过程中,即使采用最可靠的分析方法,使用最精密的仪器和最纯的试剂,由技术很熟练的分析人员进行测定,也不可能每次都得到完全相同的实验结果,所以误差在客观上难以避免。

根据误差产生的原因及性质可以将误差分为系统误差和随机误差。

1. 系统误差

系统误差是指由某种确定的原因造成的误差,根据产生的原因可分为以下几种。

(1)方法误差:指由分析方法本身不够完善而引入的误差。例如,滴定分析时指示剂的变色点与化学计量点不一致;重量分析法中沉淀的溶解等。

(2)仪器误差:指由于仪器本身不够准确或未经校准引起的误差。例如,滴定管、容量瓶、砝码未经校正等。

(3)试剂误差:指由于试剂不纯或蒸馏水中含有微量杂质所引起的误差。例如,蒸馏水中含有微量的待测组分或者含有干扰测定的杂质。

(4)主观误差:指由于操作人员的主观原因引起的误差。例如,对颜色的敏感程度不同造成滴定终点颜色辨别不同,有人偏深,有人偏浅;平行滴定时,人的下意识总是想使这次的滴定结果与前面的结果相吻合等。

所以,系统误差具有以下特征:①重现性,系统误差是由确定的原因造成的,所以在相同条件下,重复测定时误差会重复出现;②可测性,系统误差也称为可测误差;③单向性或周期性,即系统误差一般有固定的大小和方向(指统一偏大或偏小,或按一定的规律变化)。

系统误差存在与否,可以做**对照试验**进行检测,即选择组成与试样相近的标准试样,用同样的测定方法,以同样的条件、同样的试剂进行分析,将测定结果与标准值比对,用统计方法检验是否存在系统误差。对照试验是检查分析过程中有无系统误差的最有效的方法。

如果系统误差确实存在,可以根据产生的原因采用相应的措施来减免。

(1)方法误差的减免:根据分析样品的含量和具体要求选择恰当的分析方法。另外,实验过程中的每一步的测量误差都会影响到最后的结果,所以要尽量减小各步的测量误差。

(2)仪器误差的减免:实验前应校准仪器,例如对滴定管和砝码进行校准,计算时用校正值,在容量瓶和吸量管之间进行相对校准等。

(3)试剂误差的减免:可做**空白试验**进行校正,即不加待测试样,用与分析试样完全相同的方法及条件进行平行测定。进行空白试验的目的是检查和消除试剂、蒸馏水、实验器皿和环境等带入的杂质的影响,所得结果称为空白值。从分析结果中扣除空白值就可得到比较准确的分析结果。空白值不应过大,如果太大,直接扣除会引起较大误差,应该通过提纯试剂等方法来解决问题。



2. 随机误差

随机误差是指由一些难以控制的偶然原因所引起的误差，所以也称为偶然误差。例如，分析过程中室温、气压、湿度等条件的微小变化都会引起实验结果的波动，或者操作人员一时辨别的差异而使读数不一致等。在实际分析中，虽然操作人员认真操作，分析方法相同，仪器相同，外界条件也尽量保持一致，但对同一试样多次重复测定，结果往往仍有差别，这类误差就属于随机误差。

所以，随机误差具有以下特征：①不可测性，造成随机误差的原因不明，所以误差的大小和方向都不固定；②双向性，误差有时大，有时小，有时正，有时负。

随机误差是由不确定的偶然原因造成的，所以无法用实验的方法减免。但是，在同样的条件下进行多次测定，发现随机误差的大小和方向服从统计学正态分布规律，如图 1.1 所示，其中横坐标为误差的大小，纵坐标为误差出现的频率，显然，①大小相近的正、负误差出现机会相等；②小误差出现频率高，大误差出现频率较低；③无限多次测定时，误差的算术平均值极限为零。可用统计学方法来减免随机误差，即增加平行测定次数，取其平均值减小随机误差。

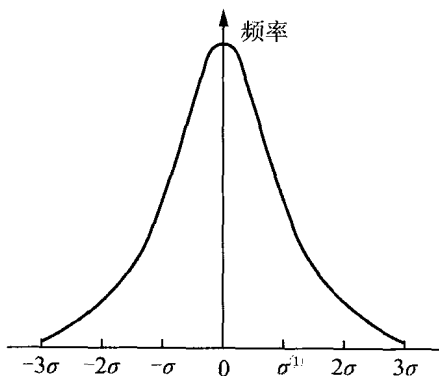


图 1.1 随机误差的正态分布曲线

除了上述两类误差外，还有一种过失误差，是操作人员在操作中疏忽大意或不遵守操作规程造成的。例如器皿不洁净、溶液溅出、加错试剂、记录及计算错误等，这些都会给分析结果带来严重影响，如果发现，应剔除所得结果。

1.2.2 误差的表示方法

1. 准确度与误差

准确度：测量值与真实值接近的程度。它说明测定结果的可靠性，两者差值越小，则分析结果准确度越高，数据越可靠。

准确度的高低可用误差的大小来衡量。误差分为绝对误差 E 和相对误差 E_r ，其计算式如下。

绝对误差：测量值 x 与真实值 T 之差，用 E 表示，即

$$E_i = x_i - T \quad (1.1)$$

通常对一个试样要平行测定多次，上式中 x_i 为个别测量值， E_i 为这次测量的绝对误差。测量结果一般用平均值 $\bar{x}$ 表示，绝对误差可表示为

$$E = \bar{x} - T \quad (1.2)$$

绝对误差并不能完全反映测量的准确度，因为它与被测物质的总量没有联系起来。例如，两个试样的质量分别为 1g 和 0.1g，称量时的绝对误差都是 0.01g，用绝对误差无法显示它们的不同，所以分析结果的准确度常用相对误差来表示。

① σ ：总体的标准偏差。

相对误差：绝对误差在真实值中所占的百分比，用 E_r 表示，即

$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{\bar{x} - T}{T} \times 100\% \quad (1.3)$$

上例中，两个试样的相对误差分别为 1% 和 10%，对于同样的绝对误差，如果被测定的量较大，相对误差就比较小，测定的准确度也就比较高。因此，用相对误差来表示各种情况下测定结果的准确度比较合理。

绝对误差和相对误差都有正值和负值。正值表示分析结果偏高，负值表示分析结果偏低。

2. 精密度与偏差

在实际分析时，真实值往往是不知道的，所以准确度无法获得，常用另一种表达方式来表明分析结果的好坏，这就是精密度。

精密度：在相同条件下对同一试样进行多次测定，测定结果之间相互符合的程度。精密度体现了测定结果的再现性。

精密度的大小用偏差表示，所谓**偏差**就是个别测定结果与几次测定结果的平均值之间的差别。

1) 绝对偏差 d_i 和相对偏差 d_r

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.4)$$

绝对偏差和相对偏差表示个别测量值偏离平均值的程度，对于平行测定的一组数据，通常用平均偏差和相对平均偏差表示。

2) 平均偏差 $\bar{d}$ 和相对平均偏差 $\bar{d}_r$

平均偏差是各个偏差绝对值的平均值，相对平均偏差是平均偏差在平均值中所占的百分数。

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad \bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.5)$$

式中， n 为测量次数平均偏差和相对平均偏差没有正负号，它们取绝对值的原因是各个偏差有正有负，偏差之和为零。

用平均偏差和相对平均偏差表示精密度，计算比较简单，但是不能反映测量数据中的大偏差。在数理统计中，衡量测量结果精密度用得最多的是标准偏差。

3) 标准偏差 s 和变异系数 CV

标准偏差：各测量值对平均值的偏离程度。在一般的分析工作中，测定次数有限，统计学中有限次数的样本标准偏差 s 的表达式为

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.6)$$

变异系数 (coefficient of variation)：又称相对标准偏差，指标准偏差在平均值中所占的百分数。

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.7)$$



3. 准确度与精密度的关系

准确度是反映系统误差和随机误差两者的综合指标，是测量值与真实值接近的程度。精密度是测量值之间相互接近的程度，所以精密度是保证准确度的先决条件。精密度差，所测结果不可靠，就失去了衡量准确度的前提；精密度好，准确度不一定高。只有在消除了系统误差的前提下，精密度好，准确度才会高。而准确度高，精密度一定要高。

1.2.3 有限量数据的统计处理

前已述及，无限次测量的随机误差分布服从正态分布，而在实际测定中，测定次数是有限的，有限次测量的平均值不一定就是无限次测量的平均值。因此，有必要在一定的概率条件下，估计一个包含真实值的范围或区间，这个区间称为置信区间。置信区间中包含真实值的概率称为置信度，表示估计的可靠程度。英国化学家古塞特(Gosset)用统计方法推导出下式

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (1.8)$$

式(1.8)为总体平均值 μ 所在的置信区间，式中 μ 为无限次测量结果的平均值(若系统误差已消除，总体平均值 μ 可视为真实值)； $\bar{x}$ 为有限次测量结果的平均值； n 为平行测量次数； s 为样本标准偏差； t 为一定置信度下的概率系数。各置信度下的 t 值见表 1-1。

表 1-1 t 分布表

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

显然，测量次数 n 越多， t 值越小，置信区间的范围越窄，即测定平均值与总体平均值 μ 越接近。

【例 1.1】测定某物的含量，有一组实验数据如下：38.61%、38.58%、38.50%、

38.47%、38.51%、38.62%，分别求出置信度为90%和95%时平均值的置信区间。

解：计算可得 $\bar{x}=38.55\%$ ， $s=0.0006$

置信度为90%， $f=n-1=6-1=5$ 时， $t=2.015$ ，

$$\mu=38.55\% \pm \frac{2.015 \times 0.0006}{\sqrt{6}} = (38.55 \pm 0.05)\%$$

即置信区间为 38.50%~38.60%，此范围内包含真实值的概率为90%。

置信度为95%， $n=6$ 时， $t=2.571$ ， $\mu=(38.55 \pm 0.06)\%$ ，即在 38.49%~38.61% 区间内包含真实值的概率为95%。

显然，置信区间越大，置信度越高。

1.2.4 可疑数据的取舍

在实验数据中，常常会有个别数据与其他数据相差很大，称为可疑值。如果确实知道这个数据是由于过失误差造成的，可以舍去，否则不能随意剔除，应该根据一定的统计学方法决定其取舍。统计学处理取舍的方法有多种，下面介绍一种常用的方法——Q 检验法。检验步骤如下。

(1)将测定值按从小到大的顺序排列： $X_1, X_2, \dots, X_n$ 。

(2)计算可疑值的摒弃商 Q 值，可疑值在一组测定值中不是最大(X_n)就是最小(X_1)，其 Q 值的计算方法是用可疑值与最邻近数据之差除以极差(最大值与最小值之差， $X_n - X_1$)即

$$Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \quad \text{或} \quad Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad (1.9)$$

(3)根据测量次数 n 和置信度查 Q 值表(表 1-2)，得 $Q_{\text{表}}$ ，如果 $Q > Q_{\text{表}}$ ，则舍去可疑值，反之，则应予保留。

表 1-2 Q 值表

测量次数 n	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
$Q_{0.95}$	0.98	0.85	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.48
$Q_{0.99}$	0.99	0.93	0.82	0.74	0.68	0.63	0.60	0.57

表中 $Q_{0.90}$ 、 $Q_{0.95}$ 和 $Q_{0.99}$ 分别表示置信度为90%、95%和99%时的 Q 值。

【例 1.2】测得某矿石中的含铁量，平行测定的数据如下：

22.42%，22.51%，22.55%，22.68%，22.54%，22.52%，22.53%，22.52%

试用 Q 检验法判断置信度为90%时是否有可疑值要舍去。

解：(1)先按递增顺序排列，排列结果如下：

22.42%，22.51%，22.52%，22.52%，22.53%，22.54%，22.55%，22.68%。

(2)本题未指定可疑值，则先考虑最大值和最小值，计算最大值 22.68% 的 Q 值。

$$Q = \frac{22.68\% - 22.55\%}{22.68\% - 22.42\%} = 0.5$$

查表： $n=8$ 时， $Q_{0.90}=0.47$ ，显然 $Q > Q_{\text{表}}$ ，22.68% 应该舍去。



再检验最小值, 由于 22.68% 已经舍去, 此时的最大值为 22.55%。

$$Q = \frac{22.51\% - 22.42\%}{22.55\% - 22.42\%} = 0.69$$

查表: $n=7$ 时, $Q_{0.90}=0.51$, 显然 $Q>Q_{表}$, 22.42% 应该舍去。

再检验新的最大值 22.55%, 算得其 $Q=0.25$, 而 $n=6$ 时 $Q_{0.90}=0.56$, $Q<Q_{表}$, 所以 22.55% 应予保留。检验最小值 22.51%, 算得其 $Q=0.25$, $Q<Q_{表}$, 所以 22.51% 应予保留。

通过检验, 这组数据要舍去 22.68% 和 22.42% 两个数据。

分析实验结果时应该先对数据进行检验, 是否有可疑值要舍弃, 然后再进行相关的数据处理, 如计算平均值、标准偏差等。

1.2.5 有效数字

1. 有效数字的概念

实验时, 不仅要尽量减免误差, 准确地进行测量, 还应该正确地记录和计算, 这样才能得到准确的分析结果。记录的数字既表示了数量的大小, 同时也反映了测量的精确程度。例如用普通的分析天平称量, 称出某物体的质量为 2.1680g, 这个数值中, 2.168 是准确的, 最后一位数字 0 是估计的, 可能有正负一个单位的误差, 也就是说, 实际质量是 $2.1680 \pm 0.0001\text{g}$ 范围内的某一个数值。若记录为 2.168, 则说明 8 是估计的, 该物体的实际质量为 $2.168 \pm 0.001\text{g}$ 范围内的某一数值。最后一位 0 从数学角度看写不写都行, 但在实验中这样记录显然降低了测量的精确程度。

所谓有效数字, 就是实际能测到的数字, 它只有最后一位是可疑的。

原始数据	1.0000	0.1000	0.0330	54	0.05
有效数字的位数	5 位	4 位	3 位	2 位	1 位

有效数字中 0 具有双重意义, 例如 0.0330, 前面的两个 0 只起定位作用, 不是有效数字, 而后面的一个 0 表示该数据准确到小数点后第 3 位, 第 4 位可能会有 ± 1 的误差, 所以这个 0 是有效数字。

某些数字如 3300, 末位的两个 0 可能是有效数字, 也可能仅是定位的非有效数字, 为了防止混淆, 最好用科学计数法来表示, 写成 3.3×10^3 、 3.30×10^3 或 3.300×10^3 等。

对于 pH、pM、lgK 等对数, 其有效数字的位数取决于小数部分(尾数)数字的位数, 整数部分(首数)说明相应真数 10 的方次。

例如

$$\lg(6.3 \times 10^7) = \underset{\text{真数}}{7}.\underset{\text{首数}}{8}\underset{\text{尾数}}{0}$$

pH=7.35, 其有效数字的位数为 2 位, 不是 3 位。

2. 数的修约

在整理数据和运算中, 几个实验数据的有效数字的位数不相同, 常常要舍去多余的数字, 这就是数的修约。

舍去的方法按“四舍六入五留双”的原则进行，即被修约的数小于或等于4，则舍去；大于或等于6，则进位；当等于5时，5的前一位是奇数则进位，而5的前一位是偶数则舍去。例如，保留两位有效数字： $2.148 \rightarrow 2.1$ ； $8.396 \rightarrow 8.4$ ； $0.835 \rightarrow 0.84$ ； $66.5 \rightarrow 66$ 。

如果被修约的数等于5，但5后面还有数字，则该数字总是比5大，此时应进位。例如，保留两位有效数字： $62.5001 \rightarrow 63$ 。

只能一次修约到所需位数，不能分次修约，这样可能会产生误差。例如，保留两位有效数字，一次修约： $4.5473 \rightarrow 4.5$ ；两次修约： $4.5473 \rightarrow 4.55 \rightarrow 4.6$ 。

常用的“四舍五入”，其缺点是见五就进，会使修约后的总体值偏高。而“四舍六入五留双”，逢五有舍有入，则由五的舍入所引起的误差本身可以自相抵消。

3. 运算规则

(1)几个数据相加减，和或差只保留一位可疑数字。例如：

$0.023 \underline{1} + 35.7 \underline{4} + 2.0637 \underline{2} = 37.8 \underline{2682}$ (画线部分为可疑数字)，计算结果保留这么多位可疑数字完全没有必要，结果应为37.83。

所以说，加减法的有效数字保留几位应根据原始数据中小数点后位数最少的数(即绝对误差最大的那个数)确定。

(2)几个数据的乘除运算，积或商的有效数字位数根据原始数据中有效数字位数最少(即相对误差最大)的数确定。例如： $0.023 \times 35.74 = 0.82202 \rightarrow 0.82$ 。

(3)在计算过程中，可以先计算后修约。如果先对原始数据进行修约，为避免修约造成误差的积累，可多保留一位有效数字进行运算，最后将计算结果按修约规则进行修约。

(4)进行乘除法运算时，如果遇到第一位数字是大于或等于8的大数，有效数字可多算一位。例如：

计算 $0.0833 \times 54.28 \times 621.34 = ?$

式中0.0833的第1位数字为8，8(1位有效数字)与10(两位有效数字)接近，故0.0833可视为4位有效数字进行运算，计算结果应为4位有效数字。

(5)乘法或开方时，结果有效数字位数不变。例如， $3.12^2 = 9.73$ 。

(6)如果在计算过程中遇到倍数、分数关系，因为这些倍数、分数并非测量所得，不必考虑其有效数字的位数或视为无限多位有效数字。

(7)对数的有效数字的位数应与真数的有效数字的位数相等。

(8)计算误差或偏差时，有效数字取1位即可，最多两位。

习 题

1.1 判断下列误差属于何种误差。

- (1)在分析过程中，读取滴定管读数时，最后一位数字 n 次读数不一致，由此对分析结果造成的误差。
- (2)标定HCl溶液用的NaOH标准溶液中吸收了 CO_2 ，由此对分析结果造成的误差。
- (3)移液管、容量瓶相对体积未校准，由此对分析结果造成的误差。
- (4)在称量试样时，吸收了少量水分，由此对分析结果造成的误差。

1.2 测得Cu百分含量为41.64%、41.66%、41.58%、41.60%、41.62%、41.63%，计算测定结果的平均值、平均偏差、相对平均偏差。(无须舍去数据)