

分析化学

FENXI HUAXUE

刘 宇 余莉萍 主编

分析化学

刘 宇 余莉萍 主 编



内 容 提 要

本书精简了化学分析内容,精选仪器分析部分内容,控制深度,确保基础。

全书共 8 章,依次是:绪论、误差及分析数据的统计处理、滴定分析法、电位分析法、吸光光度法、原子吸收光谱法、气相色谱法、分析化学中的分离与富集方法。

本书可作为高等学校化工类各专业三本生的分析化学教材,也可作为高职高专院校有关专业的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/刘宇,余莉萍主编. —天津:天津大学出版社,2011. 2

ISBN 978-7-5618-3831-0

I. ①分… II. ①刘…②余… III. ①分析化学—高等学校—教材 IV. ①065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 007114 号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨欢
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
电 话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
网 址 www.tjup.com
印 刷 廊坊市长虹印刷有限公司
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm × 260mm
印 张 12.75
字 数 326 千
版 次 2011 年 1 月第 1 版
印 次 2011 年 1 月第 1 次
印 数 1 - 3 000
定 价 25.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

前 言

随着我国高等教育改革的不断深入,各高等院校积极开展教学内容和课程体系的改革,在多层次办学方面招收了不同批次本科生和高职高专生。根据“高等学校工科化学课程教学指导委员会”1993年修订的“分析化学课程教学基本要求”,为了适应当前教育发展的需要,必须强调培养和提高学生创新能力、实践能力和自学能力。考虑到各校分析化学学时数普遍有所削减,在编写过程中删去一些不必要的推导和其他文字,采取了精选内容、控制深度、确保基础的策略。面对教学对象,本书编写的原则是:突出重点,简化内容,结合实际,重视应用;培养能力,引导思考;力求文字通顺,便于学生自学。

本书由化学分析与仪器分析两部分组成,共分8章。全书由刘宇、余莉萍担任主编,肖新亮教授参与了全书策划、修改和定稿工作。各章执笔人:肖新亮(第1、2、3及8章)、刘宇(第4、7章)、余莉萍(第5、6章)。

限于编者水平和教学经验,加之时间紧迫,难免有错误和不妥之处,敬请使用本书的读者提出批评和建议,不胜感谢。

编者

2010年3月于津大园

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	(1)
1-3 定量分析的一般步骤	(2)
1-4 分析化学的进展简况	(3)
第2章 误差及分析数据的统计处理	(4)
2-1 定量分析中的误差	(4)
2-2 误差产生的原因及其减免方法	(7)
2-3 有限次测定中随机误差服从 t 分布	(8)
2-4 分析结果的数据处理	(10)
2-5 有效数字及其运算规则	(13)
思考题	(15)
习题	(15)
第3章 滴定分析法	(17)
3-1 滴定分析法概述	(17)
3-2 酸碱滴定法	(25)
3-3 配位滴定法	(42)
3-4 氧化还原滴定法	(55)
3-5 沉淀滴定法	(65)
思考题	(67)
习题	(68)
第4章 电位分析法	(71)
4-1 概述	(71)
4-2 参比电极	(71)
4-3 金属基电极	(73)
4-4 离子选择性电极	(75)
4-5 直接电位法	(81)
4-6 电位滴定法	(85)
4-7 电位分析法计算示例	(87)
4-8 库仑分析法简介	(88)
思考题	(90)
习题	(90)



第5章 吸光光度法	(92)
5-1 概述	(92)
5-2 吸光光度法的基本原理	(92)
5-3 分光光度计简介	(96)
5-4 显色反应及显色条件的选择	(97)
5-5 测量条件的选择	(99)
5-6 吸光光度法的应用	(100)
5-7 紫外吸收光谱法简介	(103)
思考题	(106)
习题	(106)
第6章 原子吸收光谱法	(108)
6-1 概述	(108)
6-2 原子吸收光谱法的基本原理	(108)
6-3 原子吸收光谱仪	(111)
6-4 定量分析方法	(115)
6-5 干扰及其抑制方法	(117)
6-6 灵敏度与检出限	(118)
6-7 原子发射光谱法简介	(119)
思考题	(123)
习题	(123)
第7章 气相色谱法	(125)
7-1 概述	(125)
7-2 气相色谱分离原理	(127)
7-3 色谱流出曲线及有关术语	(128)
7-4 气相色谱固定相	(130)
7-5 气相色谱分析理论基础	(135)
7-6 气相色谱分离操作条件的选择	(140)
7-7 气相色谱检测器	(143)
7-8 色谱定性分析	(145)
7-9 气相色谱定量方法	(146)
7-10 毛细管柱气相色谱法简介	(149)
7-11 高效液相色谱法简介	(152)
思考题	(160)
习题	(160)
第8章 分析化学中的分离与富集方法	(163)
8-1 沉淀分离法	(163)
8-2 溶剂萃取分离法	(166)
8-3 离子交换分离法	(171)

8-4 薄层层析分离法	(176)
8-5 其他新的分离富集方法	(178)
思考题	(180)
习题	(181)
附录	(182)
附录1 弱酸、弱碱在水中的解离常数(25 °C, $I=0$)	(182)
附录2 金属离子-氨羧配位剂配合物的稳定常数($\lg K_{MY}$)	(184)
附录3 EDTA 的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值	(185)
附录4 标准电极电位(18 ~ 25 °C)	(186)
附录5 条件电极电位	(189)
附录6 一些化合物的相对分子质量	(191)
附录7 国际相对原子质量表	(194)
参考文献	(195)



第1章 绪论

1-1 分析化学的任务和作用

分析化学(analytical chemistry)是人们获取物质的化学组成和结构信息的科学,是化学学科的重要分支。分析化学包括定性分析(qualitative analysis)、定量分析(quantitative analysis)和结构分析(structural analysis)。定性分析的任务是确定物质含有的元素、离子、官能团、化合物等;定量分析的任务是测定有关组分的相对含量;结构分析的任务是确定和表征物质的化学结构和空间分布。

目前,分析化学的任务已不只限于测定物质的组成、含量和结构以及提供分析数据等,它与数学、物理学、电子学、生物学、计算机科学结合起来,发展成为一门多学科性的综合科学。

分析化学在现代工业、农业、国防和科学研究中的应用十分广泛。例如,在工业生产中,从原料的选择、工艺流程的控制到产品质量的检验,以及工业三废(废气、废水、废渣)的处理和综合利用等;在农业生产中,从土壤成分、化肥、农药及其残留物的检验到农作物生长情况的研究,农副产品的加工等;在新产品、新工艺、新技术的研究和推广等方面,都是以分析测试结果作为鉴定的重要依据。现代分析化学已远远超出化学学科的范围,它渗透到生命科学、环境科学、材料科学、能源科学及医学科学等各个领域,成为一门新兴的交叉学科。因此,分析化学自身的发展不仅在科学研究、生产过程控制和现代化生产管理中起着重大的作用,而且在促进其他学科的发展和直接为国民经济与国防建设服务方面同样起着举足轻重的作用。

1-2 分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、测定原理和操作方法的的不同,分析方法有不同的分类。按照测定原理和操作方法的的不同可将分析化学分为化学分析法(chemical analysis)和仪器分析法(instrumental analysis)两大类。

一、化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法,它因为历史悠久又被称为经典分析法,主要有滴定分析法(titrimetry)和重量分析法(gravimetry)。

滴定分析法是根据标准溶液的用量确定被测物质的含量的分析方法。根据反应类型的不同,滴定分析法又可分为酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。

重量分析法是根据反应产物的质量来确定被测组分的含量的分析方法。反应产物通常为被测组分与无机或有机沉淀剂生成的沉淀物。

化学分析法通常用于高含量或中含量组分的测定,即待测组分的质量分数在1%以上。



滴定分析法臻于成熟,操作简便,省时快速,测定结果的准确度也较高,在一般情况下测定的相对误差为0.2%左右,所用的仪器设备也较简单,目前在生产实践和科学研究中仍具有很大的实用价值。重量分析法的准确度虽然比较高,但由于操作烦琐,耗时较长,目前较少被采用,只有某些组分的测定仍以重量分析法为标准方法。

二、仪器分析法

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化学分析法。由于这类方法需要较特殊的仪器,故一般又称为仪器分析法。最主要的有如下几类。

1. 光学光谱分析法

这是一类根据物质吸收或发射特定波长的辐射能而建立的分析方法,如紫外-可见吸收光谱法(ultraviolet-visible spectrophotometry)、红外吸收光谱法(infrared spectrophotometry)、原子发射光谱分析法(atomic emission spectroscopy)与原子吸收光谱分析法(atomic absorption spectroscopy)、荧光分析法(molecular fluorescence spectra)和核磁共振波谱分析法(nuclear magnetic resonance spectroscopy)等。

2. 电化学分析法

这是一类根据物质的电学或电化学性质而建立的分析方法,如电位分析法(potentiometry)、电解分析法(electrogravimetry)、库仑分析法(coulometry)和极谱分析法(polarography)等。

3. 色谱分析法

这是一类利用物质在两相间分配系数的差异而建立起来的、集分离与分析于一体的分析方法,主要有气相色谱(gas chromatography)和液相色谱分析法(liquid chromatography)。

现代仪器分析方法还包括:质谱法、电子显微镜分析法、化学传感器分析法、毛细管电泳分析法以及放射化学分析法等。

仪器分析的优点是分析速度快、灵敏度高,适用于微量组分的测定、分子结构分析以及过程控制分析等,应用十分广泛。近年来,现代仪器分析发展迅猛。

1-3 定量分析的一般步骤

定量分析一般包括以下几个步骤。

1. 取样

试样的采取必须保证所取试样具有代表性,即试样的组成能代表被测物料的平均组成。否则,即使测定结果再准确也是毫无意义的,甚至可能导致错误的结论,给科学研究或生产造成巨大的损失,因此正确的取样方法十分重要。

2. 试样的分解

大多数分析采用湿法分析,即先将试样分解制成溶液再进行分析。正确的分解试样方法应使试样分解完全;分解过程中待测组分不应挥发损失;应尽量避免引入干扰组分。

常用的分解方法有溶解和熔融两种。溶解是将试样溶解在水、酸或其他溶剂中;熔融是将试样和固体熔剂混合,在高温下加热,使待测组分转变为可溶于水或酸的化合物。有关取样和试样分解的具体方法可参阅其他分析化学教材或专著。

3. 干扰的消除

试样中往往有多种组分共存,如果测定其中某一组分时,共存的其他组分可能对测定产生



干扰,尤其是复杂物质的分析,相互干扰更为严重,必须采用适当的方法消除干扰。采用掩蔽方法消除干扰简便有效,但并非对任何干扰都能消除。在许多情况下,需要选用适当的分离方法使待测组分与干扰组分分离。常用的分离方法有沉淀分离、萃取分离、离子交换分离和层析分离等。

4. 分析方法的选择和测定

取样、分解试样后,应根据试样的种类、性质和测定要求选择适当的分析方法进行测定。一般来说,对标准物和成品的分析,准确度要求高,应选用国家标准、部颁标准等标准分析方法;对生产过程的中间控制分析则要求快速简便,宜采用过程在线分析;对常量组分的测定,常采用化学分析(滴定分析或重量分析)法;而对于微量组分的测定,则应选择灵敏度高的仪器分析法。选择测定方法时,必须同时考虑共存组分对测定的影响。总之,选择适宜的分析方法、确定最佳分析方案,要根据实验室的仪器设备条件,在能满足测试要求的前提下,尽量采用较简便的方法,能较快地提供可信赖的定量测定结果,还要考虑操作安全和环境污染等问题。

5. 分析结果的计算和数据评价

根据试样称取量、测量所得数据以及相应的化学计量关系,即可计算试样中有关组分的含量和正确表达分析结果,并对分析结果的可靠程度进行评价。

1-4 分析化学的进展简况

分析化学不仅要测知物质的成分,还需要了解其价态、状态和结构;不仅要测定常量(组分的质量分数大于1%)、微量(质量分数为0.01%~1%),还要求能测定痕量(质量分数小于0.01%);不仅要作静态分析,还要求作动态分析,对快速反应作连续自动分析。

在提出上述分析任务的同时,生物学、信息科学、计算机技术、激光、纳米技术、光导纤维、功能材料、等离子体、化学计量学等新技术、新材料和新方法同分析化学相结合,更促进了分析化学的进一步发展,因此分析化学已不再是单纯提供信息的科学,它已经发展成一门以多学科为基础的综合性科学。近年来我国在分子发光光谱分析、流动注射分析、毛细管电泳、生物传感器、免疫分析和化学计量学等诸多方面的研究都取得了显著的成就。今后分析化学将主要在生命、环境、材料和能源等各个领域朝着高灵敏度、高选择性、快速简便的方向继续纵深发展。

第 2 章 误差及分析数据的统计处理

定量分析的任务是准确测定试样中各组分的含量。同其他测量方法一样,测量结果不可避免地会产生误差。但在测定过程中,由于受分析方法本身、测量仪器、所用试剂及分析人员等主、客观条件的限制,即使采用最可靠的分析方法,使用最精密的仪器,由技术很熟练的人员进行操作,也不可能得到百分之百准确的结果。因为在任何测量过程中,误差是客观存在的,是不可能完全避免的。因此,有必要了解分析过程中误差产生的原因及其出现的规律,以便采取相应措施减少误差。同时也要对测试数据进行处理,对测定结果的可靠性和准确程度作出合理的判断和评价。数理统计方法是处理数据的一种科学方法,计算机的广泛应用为处理大量数据提供了极大的方便。本章主要讨论少量测试数据的统计处理。

2-1 定量分析中的误差

一、误差和准确度

误差(error)是指测定结果与真值之间的差值。误差越小,分析结果的准确度越高。通常用准确度(accuracy)表示分析结果与真值接近的程度。误差的大小可用绝对误差和相对误差来表示。

绝对误差(E)表示测定值(x_i)与真实值(μ)之差,即

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

例如,称得某样品 A 的质量为 1.730 8 g,而该样品的真实质量为 1.730 7 g,则

$$E_A = 1.730\ 8 - 1.730\ 7 = 0.000\ 1\ \text{g}$$

若称得样品 B 的质量为 0.173 2 g,其真实质量为 0.173 1 g,则

$$E_B = 0.173\ 2 - 0.173\ 1 = 0.000\ 1\ \text{g}$$

两个样品的质量相差约 10 倍,但测定的绝对误差都为 0.000 1 g,误差在测定结果中所占的比例未能反映出来。

相对误差(E_r)表示绝对误差在真值中所占的百分率,即

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

在上例中,A、B 两样品的相对误差分别为

$$E_{r(A)} = \frac{0.000\ 1}{1.730\ 7} \times 100\% = 0.006\%$$

$$E_{r(B)} = \frac{0.000\ 1}{0.173\ 1} \times 100\% = 0.06\%$$

从相对误差的计算可以看出,在绝对误差相同的情况下,当被测定的量较大时,相对误差

较小,测定的准确度就比较高。

实际上,不可能精确地知道客观存在的真实值,因此,也就无法求得准确度和误差。但是,人们可以通过准确度高的测量,获得最接近真值的近似值,即“相对真值”。标准参考物质(标样)给出的标准值就是“相对真值”。标准物质由公认的权威机构发布,可直接作为参考标准用于校准测量仪器、评价测量方法。我国的一级标准物质由中国测试学会标准物质专业委员会技术鉴定,国家计量局批准颁布,编入国家标准目录。二级标准物质是一般科研单位与生产部门为了满足自身和本行业的需要而研制的工作标准,在日常质量管理中使用。

二、偏差和精密度

偏差(deviation)是指在几次测量中单次测定结果与几次测定结果的平均值(mean)之间的差值。偏差越小,分析结果的精密度就越高。精密度(precision)表示几次平行测定结果相互接近的程度。偏差也有绝对偏差(d_i)和相对偏差(d_r)之分。测定结果与平均值之差为绝对偏差。绝对偏差在平均值中所占的百分率为相对偏差。

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

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

偏差有各种表示方法,常用下列方法表示精密度的高低。

1. 平均偏差

计算平均偏差(average deviation) $\bar{d}$ 时,先计算各次测定对于平均值的偏差

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

然后求其绝对值之和的平均值

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

相对平均偏差则是

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

2. 标准偏差

标准偏差(standard deviation)又称均方根偏差。当测定次数趋于无穷大时,总体标准偏差

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

式中: μ 为总体平均值,在校正系统误差的情况下 μ 即真值。

在一般的分析工作中,有限测定次数 n 时的标准偏差

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

相对标准偏差也称变异系数(coefficient of variance, CV),其计算式为

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



用标准偏差表示精密度比用算术平均偏差更合理,因为将单次测定值的偏差平方之后,较大的偏差能显著地反映出来。例如有甲、乙两组数据,其各次测定的偏差分别如下所示。

甲组: $+0.11$ 、 -0.73^* 、 $+0.24$ 、 $+0.51^*$ 、 -0.14 、 0.00 、 $+0.30$ 、 -0.21

$$n_1 = 8 \quad \bar{d}_1 = 0.28 \quad s_1 = 0.38$$

乙组: $+0.18$ 、 $+0.26$ 、 -0.25 、 -0.37 、 $+0.32$ 、 -0.28 、 $+0.31$ 、 -0.27

$$n_2 = 8 \quad \bar{d}_2 = 0.28 \quad s_2 = 0.29$$

甲、乙两组数据的平均偏差相同,但可以明显地看出甲组数据较为分散,因其中有两个较大的偏差(标有*号者),因此用平均偏差反映不出这两组数据的优劣。但是,如果用标准偏差表示时,甲组数据的标准偏差明显偏大,因而精密度较低。

例1 测定某试样中钙的含量,得如下数据:20.41%、20.49%、20.39%、20.43%。计算此结果的平均值($\bar{x}$)、平均偏差($\bar{d}$)、标准偏差(s)、变异系数(CV)。

解

$$\bar{x} = \frac{20.41\% + 20.49\% + 20.39\% + 20.43\%}{4} = 20.43\%$$

各次测量偏差分别是

$$d_1 = -0.02\% \quad d_2 = +0.06\% \quad d_3 = -0.04\% \quad d_4 = 0.00$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \left(\frac{0.02 + 0.06 + 0.04 + 0}{4} \right) \% = 0.03\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.02^2 + 0.06^2 + 0.04^2 + 0}{4-1}} \times 100\% = 0.04\%$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.04}{20.43} \times 100\% = 0.2\%$$

三、准确度与精密度的关系

精密度是保证准确度的先决条件。精密度差表明测定结果的重现性差,所得结果不可靠;但是精密度高却不一定准确度高。因为测量结果中有可能包含需要进行校正的系统误差。只有精密度高、准确度也高的测定数据才是可信的。因此,应从准确度与精密度两个方面来衡量测定结果的好坏。首先要求做到精密度达到规定的标准。图2-1表示甲、乙、丙、丁四人测定同一试样所得结果相对于真值(μ)的位置。由图可见,甲所得结果的精密度和准确度都好,结果可靠;乙测定的精密度高,但准确度低,说明存在系统误差;丙的精密度和准确度都很差;丁的精密度很差,虽然平均值由于正负误差相互抵消而接近真值,但不能说明其测定的准确度高,因为对分散的测定结果求平均值时,受测定次数的影响很大,所以丁的结果是偶然的巧合,并不真正可靠。

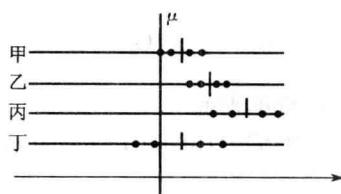


图2-1 不同实验者分析同一试样的结果

(•表示单次测定, |表示平均值)



2-2 误差产生的原因及其减免方法

误差按其性质可以分为系统误差(systematic error)和随机误差(random error)两大类。

一、系统误差

系统误差是指在一定条件下,由于某些固定的原因所引起的误差。它对分析结果的影响比较固定,使测定结果系统地偏高或偏低;当重复测定时,它会重复出现,其大小也有一定规律。产生系统误差的具体原因是可以找到的,因此也就能够设法测定和校正,从而消除它对测定结果的影响,所以系统误差又称为可测误差(determinate error)。应当指出,增加测定次数是不能减小系统误差的。

1. 系统误差的分类

根据系统误差产生的具体原因,可将其分为以下几类。

1) 方法误差

方法误差是由于分析方法本身不够完善或有缺陷而造成的。例如,重量分析中由于沉淀的溶解损失或吸附某些杂质而产生的误差;滴定分析中由于指示剂的选择不够恰当,使指示剂的变色点与化学计量点不相符而造成的误差等等。这些都系统地影响测定结果,使之偏高或偏低。

2) 仪器误差

仪器误差是由于所用仪器本身不够精确而造成的。例如,天平砝码、容量仪器刻度和仪表刻度不准确等。

3) 试剂误差

试剂误差是由于实验时所使用的试剂或蒸馏水不纯而造成的。例如,试剂和蒸馏水中含有被测物质或干扰物质等。

4) 操作误差

操作误差是由于操作人员主观原因造成的。例如,分析人员在辨别终点颜色时偏深或偏浅;读取刻度值时偏高或偏低等。

2. 减少系统误差的措施

系统误差影响分析结果的准确度。为了提高测定结果的准确度,减少系统误差可以采取以下措施。

1) 对照实验

用已知准确含量的标准试样,按所选用的测定方法进行分析,检验测试结果与标准值是否一致,如果有差异,找出校正数据。对照实验也可以用不同的分析方法,或者由不同的分析人员测试同一试样,互相对照。对照实验是检查分析过程中有无系统误差的最有效方法。

2) 空白实验

在不加试样的情况下,按照试样的分析步骤和条件进行分析实验,所得结果称为空白值。从试样的分析结果中扣除此空白值,就可消除由试剂、蒸馏水及器皿引入的杂质所造成的误差。

3) 校准仪器

在准确度要求较高的分析中,对所用的仪器如天平砝码、滴定管、移液管、容量瓶等必须进行校准,求出校正值,并在计算结果时采用。

二、随机误差

随机误差是由于某些难以控制、无法避免的偶然因素引起的。例如,测定时环境温度、湿度和气压的微小波动,分析人员操作的微小差异等,都将使分析结果在一定范围内波动,从而造成误差。由于随机误差的产生取决于测定过程中一系列偶然因素,随机误差又称为偶然误差,其特点是误差的大小和方向都不固定,因此无法测量,也不可能校正。

从表面上看,随机误差的出现似乎很不规律,但是消除系统误差后,在同样条件下进行多次测定,则可发现随机误差的分布也是有规律的,一般可按正态分布规律进行处理。

正态分布就是高斯分布,其规律如下:

- (1) 绝对值相等的正误差和负误差出现的概率相同;
- (2) 绝对值小的误差出现的概率大,绝对值大的误差出现的概率小,绝对值很大的误差出现的概率非常小。

根据统计学原理,可推导出正态分布曲线的数学表达式

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2-10)$$

式中: y 为概率密度; x 为单次测量值; μ 为总体平均值,在没有系统误差时,它就是真值; σ 为总体标准偏差; $x - \mu$ 为随机误差。

误差的正态分布曲线如图 2-2 所示,其横坐标表示随机误差的值,纵坐标表示误差出现的概率密度。从图 2-2 可见, σ 越小,数据分布越集中,测量的精密度越好;反之, σ 越大,数据分布越分散,测量的精密度越差。

根据式(2-10)可以算出:分析结果落在 $(\mu \pm \sigma)$ 的概率为 68.3%;落在 $(\mu \pm 2\sigma)$ 的概率为 95.5%;落在 $(\mu \pm 3\sigma)$ 的概率为 99.7%。误差超过 $\pm 3\sigma$ 的分析结果出现的概率为 0.3%。也就是说,在多次重复测量中,出现特别大误差的概率是很小的。

随机误差不能完全消除,但通过多次测定,取平均值的方法可以减少随机误差对测量结果的影响。

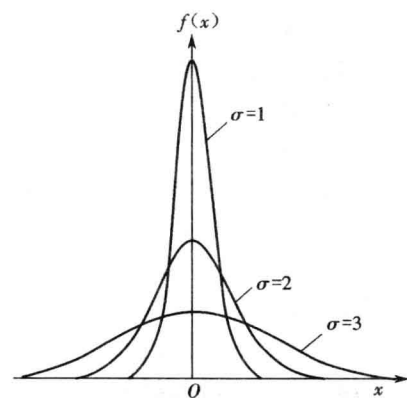


图 2-2 不同精密度测量值的正态分布曲线

除了系统误差和随机误差外,在分析中还会遇到由于过失或差错造成的“过失误差”。例如,加错试剂、试液溅失、读错刻度、记录错误等等,这些都属于不应有的过失,只要我们加强责任感,工作中认真细致、一丝不苟、严格遵守操作规程,过失是完全可以避免的。一旦出现很大的误差,经分析确定是由于过失引起的,则在计算平均值时应舍去。

2-3 有限次测定中随机误差服从 t 分布

一、 t 分布

对无限次测定的随机误差是服从正态分布规律的,在 μ 值和 σ 值恒定时,可以求出测定值以 μ 为中心的某一区间出现的概率,但在实际工作中测定次数是有限的,一般平行测定 3 ~

5次,无法计算总体平均值 μ 和总体标准偏差 σ ,因此有限次测定的随机误差并不完全服从正态分布,而是服从于类似于正态分布的 t 分布。 t 分布是由英国统计学家与化学家 Gosset W S 于1908年以“Student”为笔名发表的。 t 值被定义为

$$\pm t = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (2-11)$$

t 分布曲线(见图2-3)与正态分布曲线相似,只是 t 分布曲线随测定次数减少而呈重尾分布,当 n 趋近 ∞ 时, t 分布曲线就趋近正态分布曲线。 t 分布曲线下面一定范围内的面积就是某测定值出现的概率,但一定 t 值时的概率随测定次数 n 不同而不同。因此 t 分布的概率与 t 值及测定次数有关,表2-1列出了不同测定次数及不同概率(置信度)的 t 值,称为 t 值表。

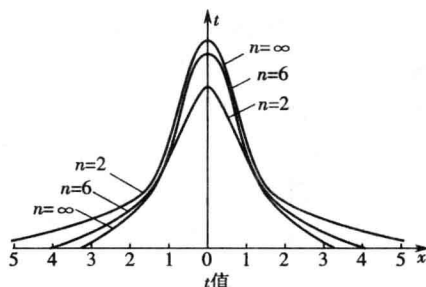


图2-3 t 分布曲线

表2-1 t 值表

$n \quad t \quad P$	置信度		
	90%	95%	99%
2	6.31	12.71	63.66
3	2.92	4.30	9.92
4	2.35	3.18	5.84
5	2.13	2.78	4.60
6	2.02	2.57	4.03
7	1.94	2.45	3.71
8	1.90	2.36	3.50
9	1.86	2.31	3.36
10	1.83	2.26	3.25
11	1.81	2.23	3.17
21	1.72	2.09	2.84
∞	1.64	1.96	2.58

二、置信度与平均值的置信区间

在有限次测定中,合理地得到真值的方法应该是估计出测定的平均值与真值的接近程度,即在平均值附近估计出真值可能存在的范围。统计学上给出了置信度和平均值的置信区间的概念。

置信度(level of confidence)是指测定值或误差出现的概率,亦称为置信概率。根据 t 值的定义式可以得到

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (2-12)$$

上式具有明确的概率意义,可以估算出在选定的置信度下,总体平均值 μ 在以测定平均值 $\bar{x}$ 为中心的多大范围 $\left(\frac{ts}{\sqrt{n}}\right)$ 内出现。这个范围就是平均值的置信区间。

显然,置信区间(confidence interval)的大小受到所定置信度的影响。由 t 值表可知,相同的测定次数,置信度 P 越大,置信系数 t 值越大,则同一体系的置信区间就越宽;反之,置信度 P 越小, t 值越小,则同一体系的置信区间就越窄。在实际工作中,置信度不能定得过高或过低。置信度定得过高,例如置信度为100%,这样的判断因置信区间为无穷大而毫无实际意义。置信度定得过低,尽管置信区间很窄,但其可靠性得不到保证。因此在作统计推断时,应将置信度的高低定得合适,既要使得置信区间的范围足够小,又要使置信度很高。在分析化学中通常取95%的置信度,它表示在有限次测定中,约有95%的测定值落在规定的范围内,约有5%的测定值是在规定的范围之外。

例2 测定 SiO_2 的质量分数,3次平行测定的结果为11.50%、11.68%、11.62%。求置信度分别为90%和95%时平均值的置信区间。

解

$$\bar{x} = \left(\frac{11.50 + 11.68 + 11.62}{3} \right) \% = 11.60\%$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.10)^2 + (0.08)^2 + (0.02)^2}{3-1}} \% = 0.09\%$$

查表2-1,置信度为90%, $n=3$ 时, $t=2.92$,则

$$\mu = \left(11.60 \pm \frac{2.92 \times 0.09}{\sqrt{3}} \right) \% = (11.60 \pm 0.15) \%$$

同理,置信度为95%, $n=3$ 时, $t=4.30$,则

$$\mu = \left(11.60 \pm \frac{4.30 \times 0.09}{\sqrt{3}} \right) \% = (11.60 \pm 0.22) \%$$

上述计算说明,若平均值的置信区间取 $(11.60 \pm 0.15) \%$,则真值在其中出现的概率为90%,而若使真值出现的概率提高为95%,则其平均值的置信区间将扩大为 $(11.60 \pm 0.22) \%$ 。

2-4 分析结果的数据处理

一、可疑数据的取舍

在一组平行测定中,常常有个别数据与平均值的差值较大,我们将这种明显偏离平均值的测定值称为可疑值或离群值(outlier)。对于可疑值,首先应查明其产生原因。如果查明确实由于过失引起的,就应舍弃,而不必进行统计检验。当无法查明原因时,就必须对其进行统计检验,以便从统计上判断可疑值是否为异常值,以决定取舍。如果统计检验它确为异常值,则应从这组测定值中将其舍弃,否则就应将其保留。

用于可疑值的统计检验方法很多,都是建立在随机误差服从一定的分布规律的基础上。