

10985

分析化学

(生物学和医学类专业用)

杜岱春 编著

复旦大学出版社

0034245-1

065

分 析 化 学

(生物学和医学类专业用)

杜岱春 编著

复 旦 大 学 出 版 社

(沪)新登字202号

内 容 提 要

全书设十五章,系统阐述分析化学概貌、定量分析的误差和分析结果的数据处理、滴定分析法概论、酸碱平衡、酸碱滴定法、络合滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法、重量分析法、吸光光度法、原子吸收分光光度法、电位分析法和离子选择性电极、气相色谱分析法、分析化学中常用的分离方法、复杂物质的分析。全书内容安排密切结合生物学和医学各专业的实际需要。本书可作为有关专业分析化学课的教材或参考书,可供有关教学、科研、生产人员参考。

责任编辑 蔡武城

责任校对 马金宝

分 析 化 学

(生物学和医学类专业用)

· 杜岱春 编著

复旦大学出版社出版

(上海国权路579号)

新华书店上海发行所发行 江苏句容排印厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 23.5 字数 583,000

1993年12月第1版 1993年12月第1次印刷

印数 1—3,500

ISBN 7-309-01259-3/O·127

定价: 13.00元

前 言

分析化学是综合性大学生物学系重要基础课之一。生物学和医学等有关学科经常须利用分析化学去解决科研、生产中的各种具体问题。因此,生物学和医学专业的学生必须掌握分析化学的基础理论和基础实验。作者长期从事生物学系的分析化学教学工作,并编写了《分析化学讲义》。为了使分析化学教材更结合生物学和医学的实际,作者在十多年的教学实践基础上,逐步积累、取舍、修改、更新教学内容,写成了这本专为生物学和医学专业学生使用的教科书。

全书主要内容是基础的定量分析方法,还有最常用、最重要的现代仪器分析方法和常用的分离分析方法。本书可帮助学生掌握分析化学的基本理论和基本知识,使学生进一步了解生物学和医学各专业与分析化学的密切关系,同时,有助于学生提高分析问题和解决问题的能力,为学习后继课程和今后工作打下一定的基础。各章内容力求比较系统地介绍分析化学的基本理论和基本知识。鉴于生物学和医学类专业对分析化学的特殊要求,书中尽量结合生物学、医学中的应用示例进行阐述和探讨。本书在编写过程中得到有关同志的大力支持和帮助,在此一并致谢。

由于作者水平有限,书中差错在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

1993年8月

目 录

第一章 绪 论	1
§ 1-1 分析化学的任务	1
§ 1-2 分析化学在生物学、临床医学上的作用	1
§ 1-3 定量分析的过程	2
§ 1-4 定量分析方法的分类	2
§ 1-5 分析结果的表示	4
第二章 定量分析的误差和分析结果的数据处理	6
§ 2-1 定量分析中误差的产生	6
§ 2-2 定量分析中误差的表示方法——准确度,精密度,误差和偏差	7
§ 2-3 提高分析结果准确度的方法	11
§ 2-4 偶然误差的正态分布	12
§ 2-5 实验数据的统计处理	14
§ 2-6 误差的传播	19
§ 2-7 有效数字和计算规则	21
§ 2-8 分析结果的数据处理与报告	23
复习思考题	24
习题	25
第三章 滴定分析法概论	27
§ 3-1 滴定分析法的一般介绍	27
§ 3-2 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式	27
§ 3-3 滴定分析法的分类	28
§ 3-4 标准溶液的配制,基准物质,基准溶液	29
§ 3-5 滴定分析法中的计算	30
复习思考题	34
习题	35
第四章 酸碱平衡	36
§ 4-1 酸碱平衡的基础理论	36
§ 4-2 酸度对弱酸(弱碱)的各种存在形式分布的影响	39
§ 4-3 酸碱溶液中氢离子浓度的计算	44
§ 4-4 缓冲溶液	52
复习思考题	58
习题	58

第五章 酸碱滴定法	60
§ 5-1 酸碱滴定法概论	60
§ 5-2 酸碱指示剂	60
§ 5-3 酸碱滴定过程中溶液 pH 值的变化情况——滴定曲线和 指示剂的正确选择	64
§ 5-4 终点误差	76
§ 5-5 酸碱标准溶液的配制和标定	81
§ 5-6 酸碱滴定法应用示例	83
§ 5-7 非水溶液中的酸碱滴定	86
复习思考题	91
习题	92
第六章 络合滴定法	94
§ 6-1 络合滴定法概论	94
§ 6-2 氨羧络合剂	94
§ 6-3 络合平衡	98
§ 6-4 络合滴定的基本原理	110
§ 6-5 混合离子的滴定	123
§ 6-6 络合滴定的方式	129
§ 6-7 络合滴定法的应用示例	130
复习思考题	132
习题	133
第七章 沉淀滴定法	135
§ 7-1 沉淀滴定法概论	135
§ 7-2 沉淀滴定的滴定曲线	135
§ 7-3 沉淀滴定法的终点检测——指示剂法	137
§ 7-4 沉淀滴定法的应用示例	143
§ 7-5 沉淀滴定法的计算示例	143
复习思考题	144
习题	145
第八章 氧化还原滴定法	146
§ 8-1 电极电位及其影响因素	146
§ 8-2 氧化还原反应的完全程度	152
§ 8-3 氧化还原反应速度及其影响因素	155
§ 8-4 氧化还原滴定的基本原理	157
§ 8-5 氧化还原法滴定前的预处理——预先氧化或预先还原	164
§ 8-6 氧化还原滴定法的分类和应用示例	166
复习思考题	176
习题	177
第九章 重量分析法	180

§ 9-1 重量分析法概论	180
§ 9-2 沉淀的完全程度与影响沉淀溶解度的因素	181
§ 9-3 影响沉淀纯度的因素	185
§ 9-4 沉淀的形成与沉淀的条件	187
§ 9-5 沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧	189
§ 9-6 重量分析应用示例	190
复习思考题	191
习题	191
第十章 吸光光度法	193
§ 10-1 吸光光度法概论	193
§ 10-2 光的吸收定律——Lambert-Beer 定律	196
§ 10-3 偏离 Beer 定律的原因——光吸收定律的适用范围	198
§ 10-4 吸光光度分析方法和仪器	201
§ 10-5 显色反应与显色条件的选择	207
§ 10-6 仪器测量误差和测量条件的选择	211
§ 10-7 吸光光度法的应用示例	213
§ 10-8 荧光分析法	221
复习思考题	225
习题	225
第十一章 原子吸收分光光度法	227
§ 11-1 原子吸收分光光度法概论	227
§ 11-2 原子吸收分光光度法的基本原理	227
§ 11-3 原子吸收分光光度计	233
§ 11-4 原子吸收分光光度法中的干扰及其消除	239
§ 11-5 原子吸收分光光度法分析条件的选择和定量分析方法	240
§ 11-6 原子吸收分光光度法的灵敏度和检出极限	242
§ 11-7 原子吸收分光光度法的应用示例	244
复习思考题	245
习题	245
第十二章 电位分析法和离子选择电极	247
§ 12-1 电位分析法和离子选择电极概论	247
§ 12-2 基本原理	247
§ 12-3 参比电极	248
§ 12-4 指示电极	250
§ 12-5 直接电位法	263
§ 12-6 离子选择电极在生物学和医学分析中的应用	271
§ 12-7 电位滴定法	272
复习思考题	276
习题	277

第十三章 气相色谱分析法	279
§ 13-1 色谱法和气相色谱法概论	279
§ 13-2 气相色谱法的分析流程	281
§ 13-3 气相色谱法的基本理论	282
§ 13-4 气相色谱法分离条件的选择	289
§ 13-5 气相色谱检测器	298
§ 13-6 气相色谱的定性及定量分析方法	308
§ 13-7 气相色谱法在生物学、医学、药物学中的应用	313
复习思考题	317
习题	318
第十四章 分析化学中常用的分离方法	320
§ 14-1 分离过程的本质	320
§ 14-2 回收率和分离因素	320
§ 14-3 挥发与蒸馏分离法	321
§ 14-4 沉淀分离法	322
§ 14-5 溶剂萃取分离法	327
§ 14-6 层析分离法	331
§ 14-7 区带电泳法	338
复习思考题	341
习题	341
第十五章 复杂物质的分析	342
§ 15-1 代表性试样的采集	342
§ 15-2 植物及其他生物试样的前处理	343
附录一 一些离子的离子体积参数值(ϕ)和活度系数值(γ)	346
附录二 表一 弱酸在水溶液中的离解常数(25℃)	346
表二 弱碱在水溶液中的离解常数(25℃)	347
表三 具有多个酸性或碱性基团有机酸碱的离解常数	348
附录三 常用的酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	349
表一 酸	349
表二 碱	349
附录四 常用的缓冲溶液	350
表一 几种常用缓冲溶液的配制	350
表二 25℃时几种缓冲溶液的 pH 值	350
附录五 表一 金属络合物的稳定常数	352
表二 金属离子与氨羧络合剂络合物稳定常数的对数值	354
表三 一些络合滴定剂、掩蔽剂、缓冲剂阴离子的 $\lg \alpha_{L(H)}$ 值	355
表四 金属羟基络合物的稳定常数	356
表五 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	356
附录六 表一 标准电极电位(18~25℃) $E^\ominus$ 值	357

	表二 条件电极电位 E' 值	359
附录七	难溶化合物的活度积(K_{sp}°)和溶度积(K_{sp})(25℃).....	360
附录八	国际原子量表(1985年).....	362
附录九	一些化合物的相对摩尔质量.....	363
附录十	指数加减法表.....	365
	表一 指数加法表.....	365
	表二 指数减法表.....	366
	表三 指数加减法计算示例.....	366

第一章 绪 论

§ 1-1 分析化学的任务

分析化学是研究物质化学组成的一门重要学科,包括定性分析和定量分析两个部分。定性分析是确定物质由哪些元素、离子、原子团和有机官能团等所组成。定量分析是测定物质中有关各组分的含量。在进行分析工作时,首先必须了解物质的有关成分,然后根据对欲测组分含量的要求选择适当的定量分析方法。

§ 1-2 分析化学在生物学、临床医学上的作用

分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一,它与其他学科领域都有密切的关系。生物学的各个专业都非常广泛地应用分析化学。特别是近年来,分析化学在生物学及临床医学上的实用意义更加明显了。微量元素与人体健康的关系受到了重视。地球上发现 105 种元素,人体中所含化学元素有 60 多种。其中,按体内含量高低分为宏量元素(C、H、O、N、S、P、K、Mg、Ca、Na 等)和微量元素(Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr、Mo、Se、V、I、F、Si、Sn、As 等)。这些元素的含量因人因地略有出入,但其平均正常值基本恒定。人体内有控制系统以量出为入,缺则取之,多则排出。患病时,控制系统功能降低或变化,某些元素的含量或分布情况会表现出不同程度的变化。这种变化可能是致病的原因,也可能是病理变化的结果。许多缺乏微量元素的疾病,已广为人知。如人体缺锌会得侏儒病、糖尿病、男性不育症等。人体缺铁,会引起贫血症。缺钙,易得软骨病。含汞量过高,易使神经系统混乱。含镉量太多,会得骨痛病。锌与铜含量比例失调,使人体血压不正常等。近几年的研究还发现许多癌症均与微量元素相关。又如研究动植物的生长与化学元素的关系,都须借助于分析化学的测定。例如:作物从土壤中吸收的营养元素种类很多,根据化学分析的结果,大约有 C、N、O、H、P、S、B、K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn、Mo 等 10 多种。它们在作物体内的含量不相等,但都是必需的,缺一不可,各有其独特的作用,彼此不能互相代替。作物缺氮,植株会变黄。氮含量太多,易使株高大而倒伏,并易遭病虫害,使产量降低,品质变差等。缺磷,叶易发暗。含磷量充足时,作物成熟早,产量高,品质好,抗寒抗旱能力增强。含钾量充足时,可增强抗病虫害和抗倒伏的能力。因此,只要涉及化学现象的科学研究,分析化学就被作为一种重要手段运用到研究工作中去。

近年来,各科学领域的发展要用综合性知识和仪器才能解决的分析课题,如推断蛋白质大分子中不同的氨基酸序列、大气中微量污染物质的测定、食物中含痕量农药的测定、单细胞核的组成与浓度的测定等研究工作都十分广泛地应用到分析化学。

分析化学对生物学系各专业和临床医学各专业是一门很重要的基础课程,通过本课程的学习,要求学生把无机化学中所学过的理论深入一步运用到分析化学中来,并要求学生掌握分析化学的基本理论和基本原理,使理论更密切地联系实际,树立准确的量的概念。当然,

学生在初学阶段不可能立即从事于像测定蛋白质氨基酸序列那样复杂的课题,而是首先要学习一些重要的、经典的分析化学的内容。虽然这些内容常不是当前研究的重点,但在学习了这些内容之后,对于简单的化学计算和平衡原理有了较好的基础,那么对于有关近代发展的内容就容易理解,因为它们的基本原理是差不多的。因此,在学习近代发展的内容之前,必须熟悉重要的经典内容。

此外,在学习分析化学中还必须十分重视实验的基本操作的训练。分析化学是一门实验性很强的学科,必须在实验课中努力培养严格、认真和实事求是的科学态度及严密的科学实验的作风,并注意培养分析问题和解决问题的能力。

§ 1-3 定量分析的过程

定量分析的过程大致包括以下几个步骤。

1. 取样 必须取出具有被分析物质的代表性的试样。对生物流体,采集试样的条件十分重要。例如,血液成分在饭前和饭后会有显著的变化。如所取试样的组成没有代表性,则分析再准确也是没有意义的。

2. 试样的制备 在处理 and 保存试样的过程中,应防止试样的污染、吸附损失、分解、变质,等等。例如,蛋白质和酶容易变性失活,应放置在稳定的条件下或立刻进行分析。对生物流体有时可直接进行分析。对某些物质的分析蛋白质的存在有时对测定有干扰,必须先用适当的方法除去。如试样为固体,进行化学分析之前通常必须把它处理成溶液。为此,先要选择合适的方法将欲测组分转化成溶液,然后才能进行测定。

3. 分离 试样中如有干扰被测组分和其他组分存在,通常首先考虑用掩蔽法消除干扰,如果掩蔽法未能达到消除干扰的效果,则必须选用适当的分离方法将干扰组分除去。

4. 分析测定 根据被测组分存在的量和所要求的准确度以及共存组分的性质等许多因素,选择合适的测定方法。

5. 计算分析结果 根据试样质量、测定所得的数据和分析测定中有关反应的化学计量关系,计算出试样中被测组分的含量。

§ 1-4 定量分析方法的分类

定量分析可以用不同的方法来分析,一般将分析方法分为两大类。化学分析方法,物理和物理化学分析的方法。

化学分析法是以化学反应为基础的分析方法。通常采用分析天平和滴定管等作为主要的测试仪器,如重量分析法、滴定分析法。

重量分析法是通过称量反应产物的质量以确定被测组分的含量而进行分析的方法。如测定某试样中氯化物的含量时,先将试样转化为溶液,加入 AgNO_3 沉淀剂,利用沉淀反应将氯化物沉淀为 AgCl ,然后经过滤、洗涤、烘干、称重,通过化学计量关系计算求得氯化物的含量。

滴定分析法是将被测试样转化成溶液后,用一种已知准确浓度的试剂溶液进行滴定,利用适当的化学反应,通过指示剂测出所消耗已知浓度试剂溶液的体积,通过化学计量关系计算求得被测组分的含量。

物理和物理化学分析法常常使用特殊的仪器,也称为仪器分析法。这类方法往往借助

于光或电的仪器测量试样溶液的光学性质或电化学性质而求出待测组分含量的方法。如分析测定：物质的颜色、密度、粘度、折射率、沸点、导电度、光谱、放射性等特性，它们与物质的浓度成简单的数学关系，可作为定量分析的依据。最常用的有以下几种。

1. 光化学分析法：这是利用物质的光学性质来测定物质组分的含量，如吸光光度法（包括比色法、比浊法、可见、紫外和红外吸光光度法等）、发射光谱法（包括发射光谱法、火焰分光光度法等）、原子吸收分光光度法和荧光分析法等。

2. 电化学分析法：这是利用物质的电学和电化学性质来测定物质组分的含量，如电导分析法、电流滴定法、库仑分析法、电位分析法、伏安法和极谱法等。

3. 色谱分析法：这是一种分离和分析多组分混合物的物理和物理化学分析法，主要有气相色谱法、高效液相色谱法等。各种分析方法的比较见表 1-1 所示。

随着科学技术的发展，许多新的仪器分析方法也得到发展，如质谱法、电子探针、离子探针微区分析法、中子活化法、核磁共振波谱法、电感耦合高频等离子光谱法等。

仪器分析的优点：操作简单、快速、灵敏度高，有一定的准确度，适用于生产过程中的控制分析及微量组分的测定。缺点是仪器价格较高，平时的维修要求较高，越是复杂、精密的仪器，维护要求就越高。此外，在进行仪器分析时，分析的预处理及分析的结果必须与已知标准作比较，而所用的标准往往须用化学分析方法进行测定。因此，化学分析方法与仪器分析方法是互为补充的。目前，在我国化学分析方法仍然是最基本的和最广泛、最重要的分析方法。

表 1-1 各种分析方法的比较

方 法	近似范围 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	近似精密 %	选择性	速度	主要分析物质
重量分析法	$10^{-1} \sim 10^{-2}$	0.1	差~中	慢	无机物
滴定分析法	$10^{-1} \sim 10^{-4}$	0.1~1	差~中	中	无机物、有机物
电位分析法	$10^{-1} \sim 10^{-6}$	2	好	快	无机物
电解分析法	$10^{-1} \sim 10^{-4}$	0.01~2	中	慢~中	无机物、有机物
伏安分析法	$10^{-3} \sim 10^{-10}$	2~5	好	中	无机物、有机物
分光光度法	$10^{-3} \sim 10^{-6}$	2	中~好	中~快	无机物、有机物
荧光法	$10^{-6} \sim 10^{-9}$	2~5	中	中	有机物
原子光谱法	$10^{-3} \sim 10^{-9}$	2~10	好	快	无机物，多元素分析
色谱分析法	$10^{-3} \sim 10^{-9}$	2~5	好	中~快	有机物，多组分分析
动力学法	$10^{-2} \sim 10^{-10}$	2~10	中~好	中~快	无机物、有机物，酶

以上方法都有其特点，也有其局限性，通常要根据被测物的性质、含量、试样的成分和对分析结果准确度的要求，选用最合适的分析方法进行测定。

分析化学的另一种分类是以所用试样量的多少为基础的，其分类参见表 1-2。

表 1-2 分析方法按试样量的分类

方 法	固体试样质量(mg)	液体试样量(mL)
常量分析	取样 > 100	取样 > 10
半微量分析	10~100	1~10
微量分析	0.01~10	0.01~1
超微量分析	< 0.01	< 0.01

这类分类方法不是绝对的,一般定性分析采用半微量分析法。在化学分析中,采用常量分析法。

常量、半微量、微量分析不表示被测组分的百分含量。根据被测组分的百分含量,可分为:高含量(主组分)>1%及微量(次组分)0.01~1%,痕量(痕量组分)<0.01%等。

按分析任务,通常可分为:常规分析、快速分析和裁判分析等。

常规分析:这是指一般化验室中,日常生产中的分析。

快速分析:这是常规分析的一种,要求在较短的时间内获得分析结果,主要用于生产过程的控制。

裁判分析(或称仲裁分析):这是不同单位对分析结果有争议时,要求用权威的分析机构所指定的方法进行的分析。

§ 1-5 分析结果的表示

分析结果可用多种方式报告,通常是以每单位质量或每单位体积试样中被测物质的量来表示。

一、固体试样

固体试样的计算是根据质量。最常用表示常量分析结果的形式是求出被测物B的质量 m_B 与试样质量 m_S 之比。按国家标准定义为物质B的质量分数。(以前习惯称百分含量)。

[例1-1] 某食品试样1.267g,其中蛋白质中的含N量为0.1842g,则该食品中含N的质量分数是多少?

解:

$$\omega_N = \frac{m_N}{m_S} = \frac{0.1842}{1.267} = 0.1454$$

式中, m_N 为蛋白质中N的质量。

痕量浓度通常以更小的单位表示,如百万分之几(ppm)或十亿分之几(ppb)。表1-3列出了ppm与ppb的浓度关系。

表 1-3 表示痕量浓度的常用单位

单 位	缩 写	W/W	W/V	V/V
百万分之几 (1ppm=1/10 ⁻⁶ =10 ⁻⁴ %)	ppm	mg/kg μg/g	mg/L μg/mL	μL/L nL/mL ①
十亿分之几 (1ppb=1/10 ⁻⁹ =10 ⁻⁷ %)	ppb	μg/kg② ng/g	μg/L ng/mL	nL/L pL/mL ③
毫克百分数 (mg%)	mg%	mg/100g	mg/100mL	

① nL=10⁻⁹L ② ng=10⁻⁹g ③ pL=10⁻¹²L

[例1-2] 分析某植物组织中的锌,取样2.5g,经溶出伏安法测定得4.5μg的锌,问该试样中锌的含量应该为多少ppm? 多少ppb?

解:

$$\frac{4.5\mu\text{g}}{2.5\text{g}} = 1.8\text{ppm}$$

$$\frac{4.5 \times 10^3 \text{ng}}{2.5\text{g}} = 1800\text{ppb}$$

二、液体试样

可用质量/质量、质量/体积、体积/体积来报告结果。其中，质量/体积在临床医学上更为常用。它的单位定义为 mg/100g, mg/100mL 及 mL/100mL。

[例1-3] 测定血清试样中葡萄糖的含量, 取样 25.0 μ L, 测得葡萄糖含量为 26.7 μ g。问该血清试样中葡萄糖含量为多少 μ g/mL?

解:

$$\frac{26.7\mu\text{g}}{25.0\mu\text{L} \times \frac{1\text{mL}}{1000\mu\text{L}}} = 1.07 \times 10^3 \mu\text{g/mL}$$

第二章 定量分析的误差和分析 结果的数据处理

§ 2-1 定量分析中误差的产生

误差是指分析结果与真实值之间的数值差。

我们进行定量分析的目的是要知道被分析物质的含量。所以,不仅要测出数据,而且希望测出的数据与实际含量相近,即分析工作应该做到准、快、省,而准又是最主要的要求。

但是,世界上没有绝对准确的分析方法。在分析过程中,即使是技术十分熟练的人,用最好的方法和最先进的仪器测得的结果,彼此之间仍有差别,即误差总是存在的。即使是同一试样、同一元素、同一方法、同一个人先后测定几次也难得到完全相同的分析结果,也就是说,会发生这样或那样的误差。有哪些因素会引起误差呢?产生误差的原因很多,按其性质一般可分为两类。

一、系统误差

系统误差又称可测误差,它是由于某种经常性的、固定的原因所造成的比较恒定的误差。它使测定结果经常偏高或偏低。在同一条件下测定,它相应于真实值来说,误差的大小、正负的数值往往是可以测量的,并且可以通过校正的方法减小和消除它,以达到提高分析结果的准确性。系统误差是分析结果中误差的主要来源。

系统误差产生的原因有下列几种。

1. 方法误差:这种误差是由于分析方法本身不够完善所造成的,分析人员操作再仔细也无法克服。如在重量分析中,由于沉淀的溶解损失、吸附、沾污及共沉淀现象,灼烧时沉淀的分解或挥发等原因所引起的误差。又如在滴定分析中,由于指示剂所反映的滴定终点与理论终点不完全一致,受仪器限制滴定溶液体积不是无限小以及副反应的发生等原因引起的误差。这些误差都是系统地影响到测定结果的偏高或偏低。

2. 仪器误差:使用仪器本身不够准确是仪器误差的来源。例如,砝码本身的锈蚀,使砝码所标值与真实值不相一致;天平的臂长不等,砝码、滴定管、移液管或容量瓶等仪器未经校正其所标值不准确;吸液管与容量瓶之间体积比不成整数,等等。这些都要给分析结果带来误差。

3. 试剂误差:试剂误差来源于试剂不纯和蒸馏水中含有杂质。

4. 操作误差:一般是指正常操作情况下,由于操作人员工作中的主观原因造成的误差,如个人的习惯和偏向所引起的。由于初学者经验不足、操作不够熟练,对掌握正确的操作规程与控制条件稍有出入而引起误差,如滴定时速度太快,滴定管读数太早,滴定管读数经常偏高或偏低,对滴定终点观察颜色不同而经常地偏深或偏浅,等等。又如溶液或沉淀的转移不够定量,对试样加热温度太高、灼烧或烘干沉淀时温度不够或太高,被称物质吸湿等

所引起的操作误差。如果是由于分析人员的工作马虎粗心所引入错误,只能称为工作的过失,不能算是操作误差。

以上这些因素在同一测定中的影响常常为一定的,也就是对每次测量结果的影响都是相同的。在相同情况下,误差的大小、正负也都是一样的。因而,它主要影响到分析结果的准确度,对分析结果的精密度影响不大,所以不能用精密度的高低来判断分析结果的准确度。

二、偶然误差

偶然误差又称不定误差或随机误差。它是由一些偶然因素——外因所引起的误差。偶然误差往往大小不等,有时大,有时小,正负号也不相同,有时正、有时负。在正常的分析操作中由于许多偶然因素的影响,几个人多次分析同一试样,得到的结果并不一致,有时相差甚大,这些都属于偶然误差。例如,测定时外界条件(温度、湿度、气压等)的变化。又如在分析操作中不够仔细,玻璃仪器没洗干净,灰尘的落入或不小使溶液溅出一滴等。称量时,试样落在容器的外面未被察觉,配制溶液时没有充分地摇匀,等等。因此,这类误差不仅影响分析结果的准确度,而且也明显地影响到分析结果的精密度。偶然误差是无法避免的,也难以找到确定的原因,从每一次的分析结果看,没有什么规律性,也无法预测它的大小和正负号。但是,如果进行许多次的测量,对数据经统计规律的处理,就可以发现偶然误差的出现符合下列的规律:(1)正误差和负误差出现的几率相等;(2)小误差出现的次数占绝大多数,大误差出现的次数少,个别特别大的误差出现的次数极少。

应该注意,除了上述两类误差外,还有因工作粗枝大叶,操作马虎而引起的过失的误差,即错误。错误是指各种不合理的原因,如读错滴定管刻度,看错砝码,记录和计算数据的错误,加错试剂,等等。这类错误不能算是误差,已发现为错误的结果不得作为分析结果报出或参加计算。

§ 2-2 定量分析中误差的表示方法——准确度,精密度,误差和偏差

分析结果与真实值之间的差别叫做误差。分析结果的准确度用“误差”来衡量。

$$\text{误差} = \text{测定值} - \text{真实值}$$

误差的大小,表示测定结果与真实值接近的程度。误差愈小,表示测定结果与真实值愈接近,准确度愈高;反之,误差愈大,准确度愈低。当测定结果大于真实值时,误差为正值,表示测定结果偏高;当测定结果小于真实值时,误差为负值,表示测定结果偏低。

误差可分为绝对误差和相对误差。绝对误差是表示分析结果与真实值相差多少,而相对误差是表示绝对误差占真实结果的百分之几。即:

$$\text{绝对误差} = \text{测定值} - \text{真实值}$$

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{\text{测定值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 100$$

也有用千分之几来表示的。

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{\text{测定值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 1000$$

〔例2-1〕 某生物样品中氮的真实质量是8.1233g,而分析结果为8.1238g,问分析结果的绝对误差和相对误差为多少?

解: 绝对误差=8.1238-8.1233=+0.0005

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{(8.1238 - 8.1233)}{8.1233} \times 100 = +0.006$$

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{(8.1238 - 8.1233)}{8.1233} \times 1000 = +0.06$$

绝对误差和相对误差都有正负值。相对误差更能反映出误差在真实结果中所占的比例,这对于比较各种情况下测定结果的准确度更方便。

〔例2-2〕 某蛋白质试样中氮的真实质量为0.8123g,而分析结果为0.8128g,问分析结果的绝对误差和相对误差为多少?

解: 绝对误差=0.8128-0.8123=+0.0005

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{(0.8128 - 0.8123)}{0.8123} \times 100 = +0.06$$

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{(0.8128 - 0.8123)}{0.8123} \times 1000 = +0.6$$

上两例中,两物体含量相差10倍,测定的绝对误差均为+0.0005,而相对误差则不同。显然,被测物含量较大时,相对误差就比较小,测定的准确程度就比较高。

在实际工作中,人们对任何真实值不可能绝对准确地知道,往往是在同一条件下,用同一方法(标准、可靠的分析方法)进行多次平行的测定,得出尽可能准确的分析结果,称为“标准值”。标准值可用来代表真实值以检查分析方法的准确度。

如果用相同的分析方法进行多次的平行测定,得到多次的分析结果数值都比较接近,说明分析结果的精密度高。所谓精密度也就是指分析结果的再现性(重复性)的好坏程度。精密度的好坏用偏差来表示。偏差是指多次分析结果的算术平均值($\bar{X}$)与各个别测定数值(X)之间的差值。偏差大,则表示精密度低;反之,偏差小,就表示精密度高。

偏差也有绝对偏差和相对偏差。

绝对偏差(d):

$$d = \text{个别测定值} - \text{算术平均值} = X - \bar{X}$$

$$\text{相对偏差}(\%) = \frac{\text{个别测定值}(X) - \text{算术平均值}(\bar{X})}{\text{算术平均值}(\bar{X})} \times 100$$

$$\text{相对偏差}(\%) = \frac{\text{个别测定值}(X) - \text{算术平均值}(\bar{X})}{\text{算术平均值}(\bar{X})} \times 1000$$

在实际分析工作中,由于真实值不知道,对于一份试样,通常进行多次分析,求得算术平均值,作为最后的分析结果报出。对于分析结果的精密度常用平均偏差($\bar{d}$)和相对平均偏差($\bar{d}/\bar{X}$)来表示。平均偏差($\bar{d}$)是指个别测定值(X)与算术平均值($\bar{X}$)的各个偏差(d_i)的绝对值的算术平均值。如果不取绝对值,则各个偏差之和将等于零。

个别偏差:

$$d_i = X_i - \bar{X}$$