



普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校规划教材

供中药学、药学与检验各专业使用

分析化学

张 丽 主编



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校规划教材
供中药学、药学与检验各专业使用

分析化学

张丽主编

科学出版社

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十三五”规划教材之一,分析化学课程全套共有五本,本书为其中的《分析化学》教材,全书内容主要介绍化学定量分析方法,包括绪论、分析数据的误差和统计处理、重量分析法、滴定分析法概论、酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法等内容,各章附有思考与练习,计算题附有答案。本书内容简单扼要、重点突出、理论联系实际。

本书可供高等院校中药学类、药学类、检验、生物工程类、食品科学与工程类等相关专业本科生使用,也可作为成人教育、自学考试相关专业教师和学生的教学和参考用书,并可供广大医药、食品科研单位或质量检验部门的科研、技术人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 张丽主编. —北京: 科学出版社, 2017.8

普通高等教育“十三五”规划教材 全国高等医药院校规划教材

ISBN 978-7-03-053981-6

I. ①分… II. ①张… III. ①分析化学—医学院校—教材 IV. R①065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 170863 号

责任编辑: 郭海燕 王 鑫 / 责任校对: 邹慧卿

责任印制: 赵 博 / 封面设计: 陈 敬

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>

北京市密东印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2017 年 8 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2018 年 6 月第二次印刷 印张: 10 1/4

字数: 230 000

定价: 39.80 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《分析化学》编委会

主 编 张 丽

副主编 苗建伟 单鸣秋 陈晓霞

编 委 (以姓氏笔画为序)

王玲玲 (辽宁中医药大学)
邓海山 (南京中医药大学)
田 婧 (北京城市学院)
白 雪 (浙江中医药大学)
苏 超 (湖北中医药大学)
苏明武 (湖北中医药大学)
李 苑 (湖北中医药大学)
李 斌 (湖南中医药大学)
杨 敏 (湖北中医药大学)
杨 琴 (湖北中医药大学)
宋成武 (湖北中医药大学)
张 丽 (南京中医药大学)
张 祎 (天津中医药大学)
陈晓霞 (辽宁中医药大学)
苗建伟 (湖北中医药大学)
周江煜 (广西中医药大学)
单鸣秋 (南京中医药大学)
姚卫峰 (南京中医药大学)
姚雪莲 (江西中医药大学)
夏林波 (辽宁中医药大学)
唐尹萍 (湖北中医药大学)
黄文瑜 (湖北中医药大学)
黄荣增 (湖北中医药大学)
曹雨诞 (南京中医药大学)
康 安 (南京中医药大学)
彭晓霞 (甘肃中医药大学)
韩疏影 (南京中医药大学)
程芳芳 (南京中医药大学)
薛 璇 (安徽中医药大学)

学术秘书 程芳芳 (南京中医药大学)



前 言

分析化学是人们获得物质化学组成、含量和结构等信息的分析方法及有关理论的一门科学,是化学信息科学,包括化学分析和仪器分析两部分内容。分析化学作为本科中药学、药学类、检验、生物工程类、食品科学与工程类等专业的必修课,其理论和对学生能力的培养是相关专业本科教育阶段不可缺少的内容。因此,该课程越来越受到重视。

近年来,分析化学学科发展在全球范围内呈现了前所未有的良好态势,科学研究取得了一系列重大进展,有力推动了国民经济各行业的发展,尤其是为医药、食品行业的健康发展提供了坚实的保障。

普通高等教育“十三五”规划教材《分析化学》,是根据近年来分析化学学科的最新发展状况,进行了充实。本书由南京中医药大学等5所中医药院校的9名专家合作编写而成。参编人员均具有长期的分析化学一线教学、研究及实践经验,因此可以针对教学中的重点、难点及学生接受情况进行教材编写,融合了多年的教学体会,使本书更贴近学生的实际需要。

全书编写分工如下:第1章张丽,第2章苗建伟,第3章单鸣秋,第4章夏林波,第5章薛璇,第6章黄文瑜,第7章程芳芳,第8章陈晓霞,附录白雪。本书的统稿、定稿工作由主编和副主编共同完成,编委程芳芳老师亦承担了大量学术秘书的联系校对工作,并有其他老师参与讨论和完善。

在编写本书的过程中参考了大量国内外同类教材和文献资料,注意各章间的共性与个性问题,着重强调基本内容、基本理论与基本技能知识,突出本学科特点,分层次(掌握、熟悉与了解)进行编写,列举的实例与中药学、药学类专业密切相关。

在本书的编写过程中,受到参编学校众多专家的大力支持,科学出版社和编审人员严谨的科学精神和辛勤劳动更为本书增色,在此一并表示衷心感谢。国内外出版的分析化学教材众多,要编写出一套既适合教学需要,又能反映分析化学进展的有特色的教科书,颇有难度。对本书的不足之处,敬请读者和同行不吝批评指正。

张 丽

2017年5月

目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
第 1 节 分析化学的任务与作用	1
第 2 节 分析化学方法的分类	2
第 3 节 试样分析的基本程序	4
第 4 节 分析化学的发展历史趋势	5
第 2 章 分析数据的误差和统计处理	6
第 1 节 误差	6
第 2 节 测量值的准确度和精密度	8
第 3 节 有效数字及其运算规则	14
第 4 节 分析数据的统计处理与分析结果的表示方法	16
第 5 节 相关与回归	24
思考与练习	26
第 3 章 重量分析法	30
第 1 节 挥发法	30
第 2 节 萃取法	32
第 3 节 沉淀法	33
思考与练习	44
第 4 章 滴定分析法概论	46
第 1 节 滴定反应类型与滴定方式	46
第 2 节 基准物质与标准溶液	48
第 3 节 滴定分析的计算	50
思考与练习	55
第 5 章 酸碱滴定法	56
第 1 节 水溶液中的酸碱平衡	56
第 2 节 基本原理	65
第 3 节 滴定终点误差	74
第 4 节 应用与示例	77
第 5 节 非水滴定法	81
思考与练习	89

第6章 沉淀滴定法	91
第1节 基本原理	91
第2节 应用与示例	98
思考与练习	99
第7章 配位滴定法	101
第1节 配位平衡	102
第2节 基本原理	108
第3节 滴定条件的选择	115
第4节 应用与示例	121
思考与练习	124
第8章 氧化还原滴定法	126
第1节 氧化还原反应	126
第2节 基本原理	131
第3节 碘量法	134
第4节 高锰酸钾法	138
第5节 其他氧化还原滴定法	140
思考与练习	143
参考文献	145
附录	146
附录一 国际原子量表	146
附录二 常用化合物的式量表	147
附录三 弱酸、弱碱在水中的电离常数(25℃)	148
附录四 难溶化合物的溶度积(18~25℃)	150
附录五 氨基酸配合剂类配合物的形成常数(18~25℃)	152
附录六 标准电极电位表(25℃)	153

此,需要和炮制工艺优选一样,采用分析化学的手段提供指标性成分在工艺过程中的动态信息或多成分的指纹谱信息,从而优选最佳工艺。

中药的质量标准与品质评价,主要涉及中药的性状、鉴别、检查和含量测定等中药真伪优劣的评价,如水分、灰分、农药残留量、重金属的检查、指标性成分或有效成分含量等,这些内容无一不依赖于分析化学的手段进行研究。

3. 食品研究 相比较于药品的短时间应用,食品的食用时间往往较长,容易产生蓄积毒性。因此,食品质量与安全是食品行业发展的立足之本,也是世界各国极为重视的问题。在食品质量与安全的研究中,需要采用各种分析化学的手段与方法进行食品生产过程中的杂质确定与控制、食品质量标准的制定、食品中非法添加剂的检测等。近年来,飞速发展的分析化学学科,也为提高食品质量与安全监管提供了强有力的支持。

总之,在药学、中药学、食品质量与安全及相关专业的院校教育中,分析化学是一门重要的专业基础课,其理论知识和实验技能不仅有效支撑相关专业后续各门专业课程的学习,而且还有助于科学研究思路的扩展。

第2节 分析化学方法的分类

根据不同的分类方法,可将分析化学方法归属于不同的类别。本书介绍常用的几种方法,即根据分析任务(目的)、分析对象、分析方法的测定原理、操作方法和具体要求的不同所进行的分类。

一、定性分析、定量分析和结构分析

根据分析任务(目的)的不同,分析化学可分为定性分析、定量分析与结构分析。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、离子、基团或化合物组成。定量分析的任务是测定物质中某种或某些组分的含量(各自含量或含量)。结构分析的任务是研究物质的分子结构(包括构型与构象)或晶体结构。

二、无机分析和有机分析

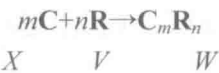
根据分析对象的不同,分析化学可分为无机分析和有机分析。无机分析(inorganic analysis)的对象是无机物,由于组成无机物的元素种类较多,通常要求鉴定物质的组成(元素、离子、原子团或化合物)和测定各成分的含量。无机分析又可分为无机定性分析和无机定量分析。有机分析(organic analysis)的对象是有机物,虽然组成有机物的元素种类不多,主要是碳、氢、氧、氮、硫和卤素等,但自然界有机物的种类有数百万之多而且结构相当复杂,分析的重点是官能团分析和结构分析。有机分析也可分为有机定性分析和有机定量分析。

三、化学分析和仪器分析

根据分析方法测定原理的不同,分析化学可分为化学分析和仪器分析。

1. 化学分析法(chemical analysis) 是以物质的化学反应为基础的分析方法。化学分析法由于历史悠久, 又是分析化学的基础, 故常称为经典分析法(classical analysis)。被分析的物质称为试样(sample, 样品), 与试样起反应的物质称为试剂(reagent)。试剂与试样所发生的化学变化称为分析化学反应。根据分析化学反应的现象和特征鉴定物质的化学成分, 称为化学定性分析。根据分析化学反应中试样和试剂的用量, 测定物质中各组分的相对含量, 称为化学定量分析。化学定量分析主要有重量分析(gravimetric analysis)和滴定分析(titrimetric analysis)或容量分析(volumetric analysis)等。

例如, 某定量分析化学反应为



C 为被测组分, R 为试剂。可根据生成物 C_mR_n 的量 W , 或与组分 C 反应所需试剂 R 的量 V , 求出组分 C 的量 X 。如果用称量方法求得生成物 C_mR_n 的质量, 这种方法称为重量分析。如果从与组分反应的试剂 R 的浓度和体积求得组分 C 的含量, 这种方法称为滴定分析或容量分析。

化学分析法的特点是所用仪器设备简单、结果准确、应用范围广, 但有一定的局限性。例如, 对于物质中痕量或微量杂质的定性或定量分析往往灵敏度欠佳、操作繁琐、以致不能满足快速分析的要求, 因此该法的分析范围以常量分析为主。

2. 仪器分析法(instrumental analysis) 是以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法。这类方法需要较特殊的仪器。其中, 根据物质的某种物理性质, 如熔点、沸点、折射率、旋光度或光谱特征等, 不经化学反应, 直接进行定性、定量和结构分析的方法, 称为物理分析法(physical analysis), 如色谱分析法等; 根据物质在化学变化中的某种物理性质, 进行定性、定量分析的方法称为物理化学分析法(physicochemical analysis), 如比色测定法等。仪器分析法主要包括电化学(electrochemical)分析法、光学(optical)分析法、质谱(mass spectrometric)分析法、色谱(chromatographic)分析法等, 具有灵敏、快速、准确和应用范围广等特点, 广泛应用于痕量或微量成分的分析。

四、常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析

根据试样的用量多少, 分析化学可分为常量、半微量、微量分析和超微量分析。各种方法的试样用量分类如表 1-1 所示。

表 1-1 各种分析方法的试样用量

方法	试样质量	试液体积
常量分析	> 0.1g	> 10ml
半微量分析	0.01~0.1g	1~10ml
微量分析	0.1~10mg	0.01~1ml
超微量分析	< 0.1mg	< 0.01ml

通常无机定性分析多为半微量分析, 化学定量分析多为常量分析, 微量分析及超微量分析时多为仪器分析方法。

此外,根据试样中待测组分含量高低不同,又可粗略分为常量组分(质量分数 $>1\%$),微量组分(质量分数为 $0.01\%\sim 1\%$)和痕量组分(质量分数 $<0.01\%$)的测定。需要注意的是,痕量组分的分析不一定是微量分析,因为测定痕量组分,有时要取样数千克以上。

五、例行分析和仲裁分析

根据具体作用的不同,分析化学又可分为例行分析和仲裁分析。例行分析(routine analysis)是一般化验室在日常生产或工作中的分析,又称为常规分析。仲裁分析(arbitral analysis)是指不同单位对分析结果有争议时,要求某仲裁单位(法定检验单位)使用法定方法,进行裁判的分析。

第3节 试样分析的基本程序

试样分析的基本程序通常包括以下几个步骤:取样、分析试液的制备、分析测定、结果处理与评价等。

一、取样

根据分析对象的性质,针对气体、液体或固体,采用不同的取样方法。在取样过程中,最重要的原则是要保证所取试样的代表性,否则分析结果将毫无意义,甚至可能导致错误的结论。因此,必须采用科学取样法,从分析的总试样或送到实验室的总试样中取出具有代表性的试样进行分析。例如,对于固体样品的缩分常采用圆锥四分法,即将试样混匀,堆为圆锥形后压为圆饼状,通过中心分为四等份,弃去对角的两份,如此反复进行直至符合分析工作的要求为止。

二、分析试液的制备

试样制备的目的是使试样适合于选择的分析方法,消除可能的干扰。定量化学分析一般采用湿法分析,根据试样性质的不同,试样制备可能包括干燥、粉碎、溶解、提取、纯化和富集(浓缩)等步骤,最终制成待测试液。

三、分析测定

根据待测组分的性质和分析结果准确度的要求,选择合适的分析方法。因为每个试样的分析结果都是由“测定”来完成的,熟悉各种方法的特点,根据它们在灵敏度、选择性及适用范围等方面的差别来正确选择适合不同试样的分析方法。另外,还应根据试样制备方法的不同进行空白试验或回收试验等来估计试样制备过程可能给测定结果带来的误差。

四、结果处理与评价

根据分析过程中有关反应的计量关系及分析测量所得数据,计算试样中待测组分的含量。对测定结果及其误差分布情况应用统计学方法进行评价,如平均值、标准差(或相对标准差)、测量次数和置信度等。

第4节 分析化学的发展历史趋势

分析化学学科的发展历史悠久,在科学史上,分析化学曾经是化学研究的开路先锋。20世纪以来,随着现代科学技术的飞速发展及学科间的相互渗透融合,分析化学学科的发展经历了几次巨大的变革。

1. 第一次变革 20世纪初,随着物理化学溶液理论的发展,分析化学学科得到了理论支持,建立了溶液中四大平衡理论(酸碱平衡、氧化还原平衡、配位平衡及溶解平衡),使分析化学逐渐由技术发展为科学。

2. 第二次变革 第二次世界大战前后,随着物理学和电子学的发展,推动了分析化学中物理和物理化学分析方法的发展,出现了以光谱分析、电化学分析为代表的简便、快速的仪器分析方法,并丰富了这些分析方法的理论体系。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。

3. 第三次变革 20世纪70年代以来,随着计算机技术的广泛应用,促使分析化学进入第三次变革时期,由于生命、环境、材料和能源等科学发展的需要,现代分析化学已经突破了纯化学领域,逐步将化学与数学、物理学、计算机学及生物学紧密地结合起来,发展成为一门多学科性的综合科学,生命分析化学等学科的发展,标志着分析化学在人类探究人与自然的道路上迈向一个新高度。对分析化学的要求不再限于一般的“有什么”(定性分析)和“有多少”(定量分析)的范围,而是要求能提供物质更多的、更全面的多维信息:从常量到微量及微粒分析(分子、原子级水平及纳米尺度的检测分析方法);从组成到形态分析;从总体到微区分析;从宏观组分到微观结构分析;从整体到表面及逐层分析;从静态到快速反应追踪分析;从破坏试样到无损分析;从离线到在线分析等。同时要求分析化学能提供灵敏度、准确度、选择性、自动化及智能化更高的新方法(或仪器)与新技术。

进入21世纪,分析化学学科广泛汲取当代科学技术的最新成就,充分利用一切可以利用的性质,建立了各种分析化学的新方法与新技术,推动分析化学逐步上升为分析科学,成为当代最富活力的学科之一,必将为以大数据分析为特征的信息时代的进步提供更多的支撑。

(张丽)



| 第2章 | 分析数据的误差和统计处理

定量分析是对化学体系的某个或某些性质参数如质量、体积、酸度、电极电位和吸光度等进行测量,以准确获取试样中被测组分的含量。任何性质的测量都包括人、仪器和体系三个方面的因素。在分析过程中,由于受到分析方法、测量仪器、试剂和分析工作者等某些主观和客观因素的影响,所得测量结果不可能绝对准确,测量值与真实值不可能完全一致,由此产生的误差是客观存在、不可避免的。因此,为了减免误差,提高分析结果的准确度,有必要探讨误差产生的原因和减免方法。

分析工作者在进行定量分析时,必须根据对分析结果准确度的要求,合理安排实验,选择合适的分析方法和仪器,找出分析测量过程中误差产生的原因及出现的规律,采取相应的措施加以减免,并对测量数据进行统计处理、正确表达和评价分析结果。

第1节 误差

定量分析工作中产生误差的原因很多,就其来源和性质的不同,可分为系统误差、随机误差两大类。

一、系统误差

系统误差(systematic error)又称可定误差,是由某种可确定的原因造成的。这类误差在重复测定中,总是重复出现、正负方向确定、大小可测,即系统误差具有重现性、单向性和可测性。

系统误差影响结果的准确度,若能找出原因,就可以采取一定的方法加以消除。

系统误差产生的原因主要有以下几种:

1. 方法误差 由于实验设计或分析方法选择不当所造成的误差,通常对测定结果影响较大。例如,重量分析中,沉淀条件选择不当,沉淀物溶解度较大;滴定分析中,指示剂选择不当,滴定终点与化学计量点不一致,落在滴定突跃范围之外;色谱分析中,分离条件选择不当,被测组分峰与相邻峰重叠,未达到良好分离等。

2. 仪器误差 由于实验仪器本身不符合要求所引起的误差,如天平两臂不等长、砝码长期使用后质量有所改变、容量仪器标线不准、分光光度计波长示值与实际波长不相符等。

3. 试剂误差 由于实验所用试剂不合格引起的误差,如化学试剂变质失效、基准物质纯度不够、溶剂或试剂中含有少量杂质等。

4. 操作误差 由于分析人员主观上习惯性的不正确操作所引起的误差,如对滴定终点颜色的判断总是偏深或偏浅、读取仪器所显示的数据总是偏大或偏小等。

由于分析人员马虎大意导致操作错误,即因过失而产生的误差,称为过失误差,不属于操作误差,如滴定管读错数据、试剂加错、称样时试样洒落在容器外等。

二、随机误差

随机误差(random error)又称偶然误差,是由一些难以觉察和控制的、变化无常的、不可避免的偶然因素造成的。例如,实验温度、压力、湿度、仪器工作状态等的微小变动;试样处理条件的微小差异;天平或滴定管读数的不确定性等都可能使测定结果产生波动。随机误差的大小决定分析结果的精密度。

在每一次测量过程中,随机误差都会出现,误差大小和正负都不固定,无法控制,不能用校正的方法加以减免。看似没有规律性,但如果多次测量就会发现,它们的出现服从统计规律,即大小相等方向相反的误差出现的概率相等,大误差出现的概率小,小误差出现的概率大。

应当指出,系统误差和随机误差的划分并不是绝对的。例如,在观察滴定终点颜色改变时,有人总是习惯性偏深,属于系统误差中的操作误差;但在平行多次测定中,观察滴定终点颜色的深浅程度不可能完全一致,时浅时深,稍有差异,又属于随机误差。在实际分析测量工作中,系统误差和随机误差完全可能同时存在。

三、离群值的取舍

在平行多次测量的一组数据中,常会发现某一数据明显地偏离其他测量值,这在统计学上称为离群值(outlier),又称异常值或可疑值。例如,测量4个数据:22.55、22.53、22.21、22.50,显然22.21为离群值。离群值的取舍对测定结果的精密度和准确度有很大影响,必须认真对待。

实验中一旦出现离群值,绝不能随意舍弃。首先应确定是否由实验中的过失所致,若是则应当舍弃;若不是或不能确定,则可能是随机误差波动性的极度表现,这在统计学上是允许的,应当用统计检验的方法决定取舍。由于一般实验测量次数比较少(3~5次),不能对总体标准偏差正确估计,因此,通常用Q检验法和G检验法检验离群值。

1. Q 检验法 设有n个数据,其递增的顺序为 $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$,其中 x_1 或 x_n 为离群值。

具体检验步骤是:①将各数据按递增顺序排列;②计算最大值与最小值之差;③计算离群值与相邻值之差;④计算Q值(式2-1);⑤查 $Q_{表}$ 值(表2-1),若计算的 $Q > Q_{表}$,则该离群值应予舍弃,否则应保留。

$$Q = \frac{|x_{\text{离群}} - x_{\text{相邻}}|}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}$$

(2-1)

表 2-1 不同置信度下的 Q 值表

置信度 P	测定次数 n							
	3	4	5	6	7	8	9	10
90%	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
95%	0.97	0.84	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.49
99%	0.99	0.93	0.82	0.74	0.68	0.63	0.60	0.57

Q 检验法的优点是直观性强, 计算简便。

例 2-1 标定某一溶液的浓度, 测得 5 个数据: 0.1014mol/L、0.1012mol/L、0.1015mol/L、0.1030mol/L 和 0.1016mol/L, 试用 Q 检验法确定离群值 0.1030 是否应舍弃?

解:
$$Q = \frac{0.1030 - 0.1016}{0.1030 - 0.1012} = 0.78$$

$P=90\%$, $n=5$, 查表 $Q_{90\%}=0.64 < Q$, 所以, 数据 0.1030 应舍弃。

2. G 检验(Grubbs)法 具体检验步骤如下:

①计算包括离群值在内的测定平均值 $\bar{x}$; ②计算离群值与平均值 $\bar{x}$ 之差的绝对值; ③计算包括离群值在内的标准偏差 S ; ④计算 G 值(式 2-2); ⑤查 $G_{P, n}$ 临界值表(表 2-2),

当 $G > G_{P, n}$, 则该离群值应当舍弃, 反之则应保留。

$$G = \frac{|x_{\text{离群}} - \bar{x}|}{S} \quad (2-2)$$

表 2-2 $G_{P, n}$ 临界值表

置信度 P	测定次数 n													
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20
90%	1.15	1.46	1.67	1.82	1.94	2.03	2.11	2.18	2.23	2.29	2.33	2.37	2.41	2.56
95%	1.15	1.48	1.71	1.89	2.02	2.13	2.21	2.29	2.36	2.41	2.46	2.51	2.55	2.71
99%	1.15	1.49	1.75	1.94	2.10	2.22	2.32	2.41	2.48	2.55	2.61	2.66	2.71	2.88

本法的优点在于判断离群值的过程中, 引入了测量数据的平均值及标准偏差 S , 因此该法准确度高, 适用范围广, 但缺点是计算较麻烦。

例 2-2 测定某药物中钴的含量, 得结果如下: 1.25 $\mu\text{g/ml}$, 1.27 $\mu\text{g/ml}$, 1.31 $\mu\text{g/ml}$, 1.40 $\mu\text{g/ml}$, 试问 1.40 是否应该保留($P=95\%$)?

解:
$$\bar{x} = 1.31 \quad S = 0.066$$

$$G = \frac{1.40 - 1.31}{0.066} = 1.36$$

$P=95\%$, $n=4$, 查表 $G_{95\%}=1.48 > G$, 1.40 应该保留。

第 2 节 测量值的准确度和精密度

一、准确度和误差

准确度(accuracy)表示测量值与真实值的接近程度, 测量值与真实值越接近, 测量就越准确。准确度的高低用误差(error)来衡量, 误差有绝对误差与相对误差两种表示方法。

1. 绝对误差(absolute error) 是指测量值与真实值之差。若以 χ 代表测量值, μ 代表真实值, 绝对误差 δ 为

$$\delta = \chi - \mu \quad (2-3)$$

当测量值大于真值时, 误差为正值, 称为正误差; 当测量值小于真值时, 误差为负值,

称为负误差。绝对误差的单位与测量值的单位相同。绝对误差的绝对值越小,测量的准确度就越高。

例 2-3 称得某一物体的重量为 1.6380g, 而该物体的真实重量为 1.6381g, 则其绝对误差为

$$\delta = 1.6380 - 1.6381 = -0.0001\text{g}$$

若有另一物体的真实重量为 0.1638g, 测得结果为 0.1637g, 则称量的绝对误差为

$$\delta = 0.1637 - 0.1638 = -0.0001\text{g}$$

两次测量的绝对误差的绝对值都为 0.0001g, 准确度相当, 但两个物体的重量相差 10 倍, 绝对误差在结果中所占的比例未能反映出来, 故在定量分析中常用相对误差表示准确度。

2. 相对误差(relative error) 是指绝对误差在真实值中所占的百分率。

$$\text{相对误差} = \frac{\delta}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (2-4)$$

相对误差同样有正负之分, 但没有单位。在例 2-3 中, 相对误差分别等于

$$\begin{aligned} \frac{-0.0001}{1.6381} \times 100\% &= -0.006\% \\ \frac{-0.0001}{0.1638} \times 100\% &= -0.06\% \end{aligned}$$

由此可见, 虽然两物体称量的绝对误差相等, 但它们的相对误差并不相同, 测量值越大, 相对误差就越小, 测定的准确度就越高。在实际工作中, 如果不知道真值, 但知道测量的绝对误差, 也可用测量值 x 代替真值 μ 来估算相对误差。

相对误差的大小是用来评价和选择不同分析方法的重要依据之一。例如, 用重量法和滴定法进行常量分析时, 允许的相对误差仅为千分之几; 而用光谱和色谱等仪器进行微量、痕量分析时, 允许的相对误差可达百分之几。

3. 约定真值与相对真值 所谓真值, 从严格意义上讲, 是指某物质组分客观存在的真实数值。由于任何定量分析测量都存在误差, 因此真值是不可能通过实际测量得到的, 而只能逼近。

在分析化学中, 常用的真值有约定真值和相对真值(标准值)。

(1) 约定真值: 由国际计量大会定义的单位(国际单位)及我国的法定计量单位是约定真值。如物质的量的单位(摩尔)、各元素的原子量、长度、电流强度和热力学温度等都是约定真值。

(2) 相对真值(标准值): 是经公认的权威机构, 采用可靠的分析方法, 反复多次进行测定, 将大量数据进行统计处理而得到的测量值。具有相对真值(标准值)的试样称为标准参考物质(也称为标准品或标样), 由权威机构认定、派发, 并具有相应的证书。

二、精密度和偏差

精密度(precision)表示一组平行测量数据中, 各测量值之间相互接近的程度, 各测量值越接近, 精密度就越高。精密度的高低用偏差(deviation)来衡量, 偏差越小, 说明测量数据越接近, 结果的精密度就越高。偏差常用平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差表示。

1. 平均偏差(average deviation, $\bar{d}$)和相对平均偏差(relative average deviation, $\bar{d}_r$)

绝对偏差

$d = x_i - \bar{x}$

(2-5)

平均偏差 $\bar{d}$

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

(2-6)

相对平均偏差

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

(2-7)

使用平均偏差和相对平均偏差表示结果的精密度比较简单,但有不足之处。在一系列的测定中,小的偏差总是占多数,大的偏差总是占少数,当按总的测定次数去求平均偏差时,所得结果偏小,大的偏差得不到突出反映。所以用平均偏差或相对平均偏差表示精密度不太适合。

2. 标准偏差(standard deviation, S)和**相对标准偏差**(relative standard deviation, RSD)样本(有限次测定数据的集合)标准偏差 S 的数学表达式为

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

(2-8)

式(2-8)中, n 为测量次数,式中的计算使用了绝对偏差的平方和,可以突出大的偏差,故标准偏差 S 能更好地说明测量值的分散程度。标准偏差的单位与测量数据的单位相同。

相对标准偏差 RSD(也称变异系数 CV)为

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

(2-9)

例如,对某一试样做甲、乙两组平行测定,结果如下(表 2-3):

表 2-3 甲、乙两组平行测定结果

组别	测量数据					平均值	平均偏差	标准偏差
甲	10.3,	9.8,	9.6,	10.2,	10.1,	10.0	0.24	0.28
	10.4,	10.0,	9.7,	10.2,	9.7			
乙	10.0,	10.1,	9.3,	10.2,	9.9,	10.0	0.24	0.33
	9.8,	10.5,	9.8,	10.3,	9.9			

可以看出乙组数据中,9.3 等个别数据明显偏离较大,但两组数据的平均偏差一样,未能分辨出精密度的差异,而标准偏差则可反映出甲组的精密度好于乙组。

例 2-4 标定某溶液的浓度,4 次结果分别为 0.2041 mol/L、0.2049 mol/L、0.2039 mol/L 和 0.2043 mol/L。试计算标定结果的平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、相对标准偏差。

解:

平均值

$$\bar{x} = \frac{0.2041 + 0.2049 + 0.2039 + 0.2043}{4} = 0.2043\text{mol/L}$$

平均偏差

$$\bar{d} = \frac{0.0002 + 0.0006 + 0.0004 + 0.0000}{4} = 0.0003\text{mol/L}$$

相对平均偏差

$$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.0003}{0.2043} \times 100\% = 0.15\%$$

标准偏差
$$S = \sqrt{\frac{(0.0002)^2 + (0.0006)^2 + (0.0004)^2 + (0.0000)^2}{4-1}} = 0.0004 \text{mol/L}$$

相对标准偏差
$$\text{RSD} = \frac{0.0004}{0.2043} \times 100\% = 0.2\%$$

三、准确度与精密度的关系

准确度表示测量结果的正确性，精密度表示测量结果的重复性。测定结果的好坏应从精密度和准确度两个方面衡量，只有精密度和准确度都高的测量值才是好的测量结果。

例如，甲、乙、丙、丁四人分析同一试样，每人测定 4 次，所得结果如图 2-1 所示。

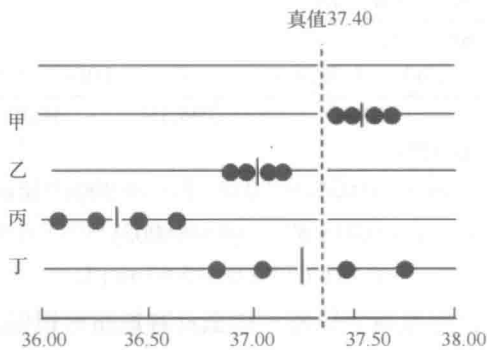


图 2-1 准确度和精密度关系示意图

甲所得结果准确度与精密度均好，结果可靠；乙的精密度虽很高，但准确度太低，测量中存在较大系统误差；丙的准确度与精密度均很差；丁的精密度很差，平均值接近真值，是由于正负误差碰巧相互抵消，纯属巧合，不能认为准确度高。

综上所述，我们可以得出以下结论：①精密度好是衡量准确度高前提条件，精密度差，结果不可靠；②精密度好，不一定准确度高，只有在消除了系统误差的前提下，精密度好，准确度才会高。

四、误差的传递

定量分析结果是通过许多步测量取得多个测量数据，再按一定公式，加减乘除等运算后得到的，其中每一步测量都可能有误差，这些误差都会传递到最终的分析结果中。误差是如何传递的，对分析结果有何影响，这便是误差的传递要研究和解决的问题。

误差的传递(propagation of error)分为系统误差的传递和随机误差的传递。

1. 系统误差的传递

(1) 加减运算：和、差的绝对误差等于各测量值绝对误差的和、差。

$$R = x + y - z$$

$$\delta R = \delta x + \delta y - \delta z$$

(2-10)

(2) 乘除运算：积、商的相对误差等于各测量值相对误差的和、差。

$$R = x y / z$$