

分析化学

耿玉珍 主编

中国林业出版社

分 析 化 学

耿玉珍 主 编

中国林业出版社

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/耿玉珍主编. —北京:中国林业出版社, 2000.3

ISBN 7-5038-2490-5

I. 分… II. 耿… III. 分析化学 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 12171 号

《分析化学》编写组

主 编 耿玉珍

副主编 孙衍华 刘连伟 曲祥金 崔 彦 尹洪宗

编 者 (按姓氏笔画为序):

尹洪宗 曲祥金 刘连伟

孙衍华 耿玉珍 崔 彦

中国林业出版社出版

(100009 北京西城区刘海胡同7号)

北京林业大学印刷厂印刷 中国林业出版社发行

2000年3月第1版 2000年3月第1次印刷

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:15

字数:350千字 印数:1~4050册

定价:23.00元

前 言

本书根据 1995 年全国高等农业院校普通化学、分析化学教学研讨会上制定的《分析化学(1)教学基本要求》以及面向 21 世纪山东农业大学化学系列课程教学内容改革的研究成果精神,按照高等农业院校本科学生培养目标、学生应具备的基础理论知识和基本技能的要求,结合多年来的教学经验,在前几次编写教材的基础上撰写而成。

本书可作为高等农、林、牧、水产院校各专业本科学生教材,也可作为从事有关专业的教学、科研人员及分析测试工作人员的参考书。

全书共分十一章。在内容编排上,既考虑到分析化学本身的科学性和系统性,又考虑到教学的具体情况和特点。在选材上尽量考虑专业的需要,体现农业院校基础课教材的特色。滴定分析部分,对酸碱滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法,从基本原理到方法的应用均进行较详细的阐述,沉淀滴定法和重量分析法仍合为一章,作较为简要的介绍。对于仪器分析,除重点介绍可见分光光度法和电势分析法外,根据全国高等农业院校分析化学研讨会上提出的要求和当前农业科技发展的需要,增加了农业生产和科研上常用的几种仪器分析方法简介。误差和数据处理一章的内容予以补充,增加显著性检验和回归分析法等内容。

在编写过程中力求做到重点突出,概念准确,叙述简明扼要,注重启发性。全书使用我国法定计量单位及量和单位的国家标准(GB3102-86)。各章后附有思考题和习题,帮助学生复习、思考和加深对课程内容的理解。

参加本书编写的有:崔彦(编写第一章、第四章),尹洪宗(编写第二章、第十一章的色谱分析法),曲祥金(编写第三章、第九章、第十一章的流动注射分析法),耿玉珍(编写第五章、第十一章的原子吸收分光光度法),刘连伟(编写第六章、第十章),孙衍华(编写第七章、第八章)。全书由耿玉珍修改定稿。

在编写过程中得到山东农业大学及学校基础部和化学系老师们的大力支持和帮助,在此致以深切的谢意。

由于编者水平所限,书中难免有不妥甚至错误之处,敬请读者批评指正。

编 者

1999 年 12 月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 分析化学的任务和作用	(1)
第二节 分析方法的分类	(1)
第三节 定量分析的一般过程	(2)
第四节 分析化学的发展趋势	(3)
思考题	(3)
第二章 定量分析的误差和数据处理	(4)
第一节 误差的种类和来源	(4)
一、系统误差	(4)
二、偶然误差	(4)
第二节 准确度和精密度	(5)
一、准确度与误差	(5)
二、精密度与偏差	(6)
三、准确度与精密度的关系	(8)
第三节 提高分析结果准确度的方法	(8)
一、检验并消除系统误差	(8)
二、减小偶然误差	(9)
三、减小测量误差	(9)
第四节 分析数据的处理	(10)
一、置信区间与分析结果的表示	(10)
二、可疑值的取舍	(11)
三、显著性检验法	(13)
四、一元线性回归方程的求法和配线过程	(14)
第五节 有效数字及其运算规则	(16)
一、有效数字	(16)
二、有效数字的修约规则	(17)
三、有效数字的运算规则	(17)
思考题	(18)
习 题	(18)
第三章 滴定分析法概述	(20)
第一节 滴定分析对化学反应的要求及滴定方式	(20)
一、滴定分析对化学反应的要求	(20)
二、滴定分析法的滴定方式	(21)
第二节 滴定分析的标准溶液	(21)

一、标准溶液和基准物质	(21)
二、标准溶液浓度的表示方法	(24)
第三节 滴定分析的计算	(25)
一、滴定分析计算的依据和基本公式	(25)
二、计算实例	(26)
思考题	(30)
习 题	(30)
第四章 酸碱滴定法	(32)
第一节 水溶液中酸碱平衡的处理方法	(32)
一、物料平衡	(32)
二、电荷平衡	(32)
三、质子平衡	(33)
第二节 不同酸度溶液中酸碱存在型体的分布	(34)
一、一元弱酸(碱)各型体的分布	(34)
二、多元弱酸(碱)各型体的分布	(35)
第三节 酸碱溶液中酸度的计算	(36)
一、强酸(碱)溶液	(36)
二、一元弱酸(碱)溶液	(37)
三、多元酸(碱)溶液	(39)
四、两性物质溶液	(40)
五、弱酸及其共轭碱溶液	(41)
第四节 酸碱指示剂	(42)
一、酸碱指示剂的变色原理	(42)
二、酸碱指示剂的变色范围	(43)
三、影响酸碱指示剂变色范围的因素	(45)
四、混合指示剂	(45)
第五节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	(46)
一、强碱强酸的滴定	(46)
二、强碱滴定一元弱酸	(49)
三、强酸滴定一元弱碱	(51)
四、多元酸的滴定	(52)
五、多元碱的滴定	(53)
六、酸碱滴定中 CO_2 的影响	(54)
第六节 酸碱滴定法的应用	(55)
一、酸碱标准溶液的配制和标定	(55)
二、应用实例	(56)
思考题	(59)
习 题	(60)
第五章 配位滴定法	(61)
第一节 概 述	(61)

第二节 EDTA 及其与金属离子的配位反应	(62)
一、EDTA 的性质及其离解平衡	(62)
二、EDTA 与金属离子配位反应的特点	(63)
第三节 影响 EDTA 与金属离子配合物稳定性的因素	(65)
一、酸效应和酸效应系数	(65)
二、配位效应和配位效应系数	(66)
三、条件稳定常数	(67)
第四节 配位滴定曲线	(69)
一、滴定曲线	(69)
二、影响滴定突跃的主要因素	(71)
三、直接准确滴定的判据和最高酸度	(71)
第五节 金属指示剂	(73)
一、金属指示剂的作用原理	(73)
二、金属指示剂应具备的条件	(73)
三、常用金属指示剂	(74)
四、金属指示剂的封闭、僵化及氧化变质现象	(75)
第六节 提高配位滴定选择性的方法	(76)
一、控制溶液酸度	(76)
二、利用掩蔽和解蔽	(77)
三、用其他配位剂滴定	(79)
四、预先分离	(79)
第七节 配位滴定法的应用	(79)
一、EDTA 标准溶液的配制及标定	(79)
二、配位滴定方式及应用	(80)
思考题	(81)
习 题	(82)
第六章 氧化还原滴定法	(83)
第一节 条件电极电势	(83)
第二节 氧化还原反应进行的程度	(84)
一、氧化还原反应的对称性	(84)
二、氧化还原反应进行的程度	(84)
第三节 影响氧化还原反应速率的因素	(86)
一、反应物浓度的影响	(86)
二、温度的影响	(87)
三、催化剂的影响	(87)
四、诱导反应的影响	(87)
第四节 氧化还原滴定曲线	(88)
一、化学计量点电势的计算	(88)
二、氧化还原滴定曲线	(89)
第五节 氧化还原滴定的指示剂	(92)

一、自身指示剂	(92)
二、特殊指示剂	(92)
三、氧化还原指示剂	(92)
第六节 高锰酸钾法	(94)
一、概 述	(94)
二、高锰酸钾标准溶液的配制与标定	(95)
三、应用实例	(96)
第七节 重铬酸钾法	(97)
一、概 述	(97)
二、应用实例	(98)
第八节 碘量法	(99)
一、概 述	(99)
二、标准溶液的配制及标定	(101)
三、应用实例	(102)
第九节 氧化还原滴定法的预处理	(104)
思考题	(106)
习 题	(107)
第七章 沉淀滴定法和重量分析法	(108)
第一节 沉淀滴定法	(108)
一、沉淀滴定曲线	(108)
二、莫尔法	(109)
三、佛尔哈德法	(110)
四、法扬司法	(112)
五、沉淀滴定法的应用	(112)
第二节 重量分析法	(113)
一、重量分析法概述	(113)
二、沉淀法的应用实例	(118)
三、气化法应用实例	(118)
思考题	(119)
习 题	(119)
第八章 吸光光度法	(120)
第一节 概 述	(120)
第二节 吸光光度法基本原理	(120)
一、光的基本性质	(120)
二、溶液对光的选择吸收和吸收曲线	(121)
三、光吸收定律	(123)
四、朗伯-比耳定律的应用条件	(125)
第三节 显色反应	(126)
一、对显色反应的要求	(126)
二、影响显色反应的因素	(127)

三、常用显色剂	(129)
第四节 吸光光度法的测定方法和仪器	(131)
一、测定方法	(131)
二、分光光度计	(131)
第五节 吸光光度法的测量误差和测量条件的选择	(134)
一、仪器测量误差	(134)
二、测量条件的选择	(136)
第六节 可见分光光度法的应用	(137)
一、示差分光光度法	(137)
二、多组分的测定	(138)
三、配合物组成及稳定常数的测定	(139)
四、应用实例	(140)
思考题	(141)
习 题	(141)
第九章 电势分析法	(143)
第一节 电势分析法的基本原理	(143)
一、参比电极	(143)
二、指示电极	(145)
第二节 离子选择性电极	(146)
一、离子选择性电极的分类	(146)
二、离子选择性电极的电极电势公式	(148)
三、离子选择性电极的性能	(150)
第三节 直接电势法	(152)
一、pH 值的测定	(152)
二、离子活(浓)度的测定	(152)
第四节 电势滴定法	(155)
一、基本原理	(155)
二、滴定终点的确定	(155)
第五节 电势分析法的应用	(157)
一、直接电势法的应用	(157)
二、电势滴定法的应用	(158)
思考题	(161)
习 题	(161)
第十章 定量分析中常用的分离方法	(163)
第一节 沉淀分离法	(163)
一、无机沉淀剂沉淀分离法	(163)
二、有机沉淀剂沉淀分离法	(165)
三、共沉淀分离法	(166)
第二节 溶剂萃取分离法	(167)
一、溶剂萃取分离法的基本原理	(167)

二、萃取体系的类型和萃取条件	(169)
第三节 离子交换分离法	(172)
一、离子交换树脂	(172)
二、离子交换分离操作方法	(173)
三、离子交换分离法的应用	(175)
第四节 层析分离法	(176)
一、纸层析	(176)
二、薄层层析	(177)
思考题	(178)
习 题	(178)
第十一章 几种仪器分析法简介	(180)
第一节 原子吸收分光光度法	(180)
一、基本原理	(180)
二、原子吸收分光光度计	(180)
三、定量方法	(183)
四、应用实例——铜、锌、锰的测定	(184)
第二节 流动注射分析	(184)
一、基本原理	(185)
二、仪器的主要部件及工作原理	(186)
三、定量方法	(188)
四、应用实例——磷酸根的测定	(189)
第三节 色谱分析法	(190)
一、色谱法基本原理	(190)
二、气相色谱法	(201)
三、高效液相色谱法	(204)
附表一 元素的相对原子质量(A_r)	(207)
附表二 常用化合物的摩尔质量	(208)
附表三 t 分布的双侧分位数(t_a)	(212)
附表四 F 检验的临界值(F_a)	(213)
附表五 浓酸和浓氨水的相对密度、质量分数和物质的量浓度	(217)
附表六 常用弱酸及弱碱的离解常数(18~25℃)	(218)
附表七 金属配合物的积累常数	(220)
附表八 金属离子与 EDTA 配合物的 $\lg K_s^\ominus(25^\circ\text{C})$	(222)
附表九 难溶化合物的溶度积常数(18~25℃)	(223)
附表十 标准电极电势(18~25℃)	(225)
附表十一 条件电极电势 $\varphi^\ominus'$	(228)
主要参考文献	(230)

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学是一门关于研究物质的化学组成含量和结构信息的科学。它分为定性分析、定量分析和结构分析等部分。

定性分析的任务是鉴定物质由哪些组分(元素、离子或官能团)所组成;定量分析的任务是在已知物质成分的基础上,测定有关组分的含量;结构分析的任务是研究确定物质的化学结构。这三者既有区别又紧密联系,结合农业科学的需要,本书只讨论定量分析。

分析化学是一门基础科学,几乎任何领域只要涉及化学现象,分析化学就是一种不可缺少的手段和工具。在环境科学中,目前世界范围内的大气、河流、海洋和土壤等的环境污染,正在破坏着正常的生态平衡,甚至危及人类的发展和生存,为追踪污染源,弄清污染物种类、数量,研究其转化规律和危害程度,分析化学具有不可忽视的作用。在生命科学中,为揭示生命的起源、生命过程、疾病及遗传奥秘等方面,需使用分析化学中各种分析手段研究糖类、蛋白质、脱氧核糖核酸、酶、维生素、各种抗原抗体、激素及激素受体的组成、结构、生物活性以及免疫功能。在医学科学方面,医学分析在药物成分、药物作用机制、代谢与分解、药物动力学、疾病诊断以及滥用药物检测等的研究中,更是不可缺少的手段。现在分析化学实际上已成为“从事科学研究的科学”。

分析化学在工农业生产等方面更是不可缺少的环节。在农业生产中,对于土壤成分、性质的测定、作物营养诊断、化肥农药的生产以及农副产品品质的检验等,都需要以定量分析作为手段进行研究。在工业生产中、产品质量检验、生产工艺流程的控制和工业原料的选择,都必须依赖分析结果。在资源和能源开发中,分析化学是获得地质矿物组成及结构、揭示地质环境变化的重要手段。煤炭、石油、天然气、核燃料资源的探测、开采及加工都离不开分析检测工作。在当今世界性的资源、能源、市场、军事等方面的竞争中,分析化学占据着重要的位置。充分认识分析化学发展的紧迫性是反映国家综合实力的一个重要标志。

第二节 分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和具体要求,分析方法的分类有多种。

根据分析对象不同可分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机物,有机分析的对象是有机物。

按操作原理和操作方法不同,可分为化学分析和仪器分析。

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法历史悠久,是分析化学的基础。主要有重量分析法和滴定分析(容量分析)法等。

以物质的物理和物理化学性质为基础,并利用特殊仪器进行分析测定的方法,称为仪器分析法。主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等。

根据试样的用量及操作规模不同,可分为常量、半微量、微量和超微量分析、分类的大概情况见表 1-1。

表 1-1 定量分析按试样用量分类

分析方法	固体试样质量/mg	试液体积/mL
常量分析	>100	>10
半微量分析	10~100	1~10
微量分析	0.1~10	0.01~1
超微量分析	<0.1	<0.01

如果按试样中被测组分含量来分类,又可大致分为常量($w > 1\%$)成分分析、微量($w = 0.1\% \sim 1\%$)成分分析和痕量($w < 0.01\%$)成分分析。痕量成分分析不一定是微量分析,为了测定痕量成分,有时取样千克以上。

第三节 定量分析的一般过程

要完成一项定量分析工作,通常包括以下几个步骤:

1. 取 样

根据分析对象是气体、液体或固体,采用不同的取样方法。在取样过程中,最重要的一点是使分析试样具有代表性,否则进行分析工作是毫无意义的,甚至可能导致得出错误的结论。

2. 试样分解

多数分析方法属湿法分析。通常要求将试样分解后转入溶液中,然后进行测定。根据试样的性质不同,可采用不同的分解方法。最常用的是酸溶法,也可采用碱溶法或熔融法。

3. 消除干扰

由于试样中的其他组分可能对测定有干扰,故应设法消除干扰。消除干扰的方法主要有两种,一种是分离法,一种是掩蔽法。常用的分离方法有沉淀分离法、萃取分离法和色谱分离法等,常用的掩蔽法有沉淀掩蔽法、配位掩蔽法和氧化还原掩蔽法。

4. 测 定

根据待测组分的性质、含量和对分析结果准确度的要求,再根据实验室的具体情况,

选择最合适的化学分析法或仪器分析法进行测定。

5. 计算分析结果

根据试样质量、测量所得数据和分析过程中有关反应的计量关系,计算试样中待测组分的含量。

第四节 分析化学的发展趋势

经过近百年的发展与变革,分析化学的面貌发生了根本的变化,分析化学已经成为“人们获得物质化学组成和结构信息的科学”。随着以计算机应用为代表的高新技术迅速发展,为分析化学提供了高灵敏性、高选择性、高速化、自动化和智能化等手段,使分析化学的任务不仅仅是提供物质的含量和组成,更重要的是对物质的形态(包括价态、化合态、晶态、异构体)、结构、微区、表面薄层以及活性等作出瞬时追踪、在线监测及过程控制。

未来的分析化学将是一门多学科性的综合性科学。它将概括物质化学组成和含量、材料的表面微观结构、工业生产质量、环境质量以及生物过程的控制。因此,在分析技术上将广泛使用计算机以达到分析过程的自动化,在数据采集和处理上,将大量采用数学与统计学方法即化学计量学手段进行快速而有效的分析;新的各种仪器分析手段将得到更广泛的应用;分析化学正在经历着一次极其深刻的变革。可以预期,在不久的将来,分析化学将发生更大的质的飞跃。一个崭新的分析化学新时代即将来临!

思考题

1. 什么是分析化学?它分为哪几部分?各自的任务和作用是什么?
2. 定量分析是怎样分类的?化学分析法与仪器分析法之间有什么联系?
3. 要完成某物质中某组分含量测定,应经过哪些程序?

第二章 定量分析的误差和数据处理

定量分析是根据物质的性质对物质的量进行测量,因此和其他测量方法一样,不可能绝对准确。即使用最好的方法和仪器,由很熟练的人,用最大的细心来分析,在他多次分析所得数据中,彼此之间仍有或大或小的差别。这就是说,在分析过程中,误差是客观存在的,事实上,人们在实际的分析中并不能得到确切无误的值,而只能对它做出相对准确的估计。所以,任何一种定量分析的结果,都必然带有不确定性,我们需要对自己实验所得的数据进行处理,合理判断其最可能的值是多少,其可靠性(或置信度)又如何。

第一节 误差的种类和来源

根据误差的性质,一般将误差分为两类,即系统误差和偶然误差。

一、系统误差

由于分析过程中某些确定的、经常的因素所造成的误差称为系统误差,它会使测定值系统偏高或偏低,是分析结果中误差的主要来源。在平行测定中会重复出现,其大小及正负一般是固定不变的,因而系统误差是可以测定并加以消除,故又称为可测误差。其主要来源有:

1. 方法误差

这种误差是由于分析方法本身所引起的。例如滴定分析中反应不完全、终点与化学计量点不符合以及副反应的发生等。

2. 仪器误差

是指仪器本身不够精确所引起的误差。例如天平砝码的质量、滴定管、移液管和容量瓶的刻度不准确或者实验中未加校正等而引起的误差。

3. 试剂误差

由于测定中所用试剂不纯、仪器不干净、分析用水质量欠佳等引入微量待测物或对测定有干扰的杂质,从而引起的误差。

4. 操作误差

在正确操作的前提下,由于分析人员掌握的操作规程与正确的操作规程稍有出入或操作不熟练而引起的误差。例如:对指示剂终点颜色判断有差异等。

二、偶然误差

由于测定过程中某些随机因素引起的误差称为偶然误差,亦称随机误差。例如环境的温度、压力、湿度等的微小波动,仪器性能的微小变化等造成的误差。这类误差的特点是不固定,在重复测定中时大时小,时正时负。就单次测定而言,其绝对值和符号都无法

事先估计。但就一系列的测量而言,其变化符合统计规律,即遵从正态分布。偶然误差的这种规律性可用图 2-1 的曲线表示,该曲线称为偶然误差的正态分布曲线。

从图 2-1 可以看出:①绝对值相等的正负误差出现的几率相同;②绝对值小的误差出现的几率大,绝对值大的误差出现的几率小,特大误差出现的几率极小;③当测定次数无限增大时,偶然误差的代数和趋于零。

从某种意义上说,系统误差和偶然误差的存在是必然的,若由于操作者的失误(如不遵守操作规程、粗心大意、过于疲劳等)而使测定值出现差错则不属于误差范畴,这些测定值是不能保留的。

误差出现的次数

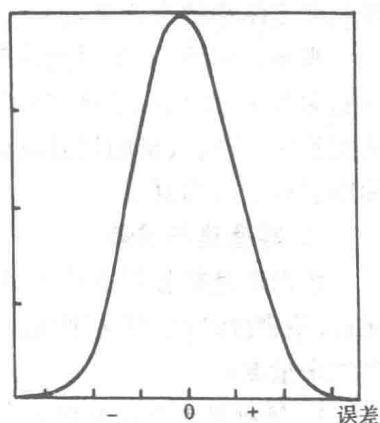


图 2-1 偶然误差的正态分布曲线

第二节 准确度和精密度

分析结果的优劣,用准确度和精密度衡量。

一、准确度与误差

准确度是指测定值与真实值(简称真值)之间的符合程度。准确度的高低用误差的大小来表示。误差越小,结果的准确度越高;误差越大,结果的准确度越低。所以,误差的大小是衡量准确度高低的尺度,通常用绝对误差和相对误差表示。

测定值 X 与真值 T 之差称为绝对误差,用“ E ”表示。

$$E = X - T \quad (2-1 a)$$

绝对误差 E 占真值的分数称为相对误差,用“ E_r ”表示。

$$E_r = E / T \quad (2-1 b)$$

误差有正负之分。正值表示结果偏高;负值表示结果偏低。

例 1 假定两物体的真实质量各为 1.0000 克和 0.1000 克,用感量为万分之一的天平称量的结果为 1.0001 克和 0.1001 克。试计算称量结果的相对误差和绝对误差。

解 $E(I) = 1.0001 - 1.000 = 0.0001(\text{克})$

$E(II) = 0.1001 - 0.1000 = 0.0001(\text{克})$

$E_r(I) = 0.0001 / 1.0000 = 0.0001$

$E_r(II) = 0.0001 / 0.1000 = 0.001$

从计算看出,两物体称量的绝对误差相同,但后者的相对误差较前者大 10 倍,也就是说,当被测量的量较大时,相对误差就较小,测定的准确度也就比较高,因此用相对误差表示测量结果的准确度更为合理。

实际工作中,常用平行测定结果的算术平均值 $\bar{X}$ 与真值 T 的差值(平均值的误差)来表示测定结果的准确度。

需要说明的是,绝对的真值是不可能知道的,所谓“真值”是指特定条件下的一种公认的相对标准,例如原子量、分子量、某些物理常数等都是采用各种可靠的测定方法,经过不同实验室、不同人员的反复测试,并用数理统计的方法得出的数值,称为“标准值”。这些标准值被公认为真值。

二、精密度与偏差

精密度是指相同条件下对同一样品多次平行测定结果之间的符合程度。相互之间越接近,精密度越高;反之则低。精密度的高低用偏差的大小表示,在数量上采用以下几种方法来量度:

1. 绝对偏差与相对偏差

测定值 X_i 与平均值 $\bar{X}$ 之差称为绝对偏差,简称偏差,用“ d_i ”表示。

$$d_i = X_i - \bar{X} \quad (2-2a)$$

绝对偏差 d_i 占平均值 $\bar{X}$ 的分数称为相对偏差,用“ $d_{r,i}$ ”表示。

$$d_{r,i} = d_i / \bar{X} \quad (2-2b)$$

2. 平均偏差与相对平均偏差

各测定值偏差的绝对值的算术平均值称为平均偏差,用“ $\bar{d}$ ”表示。

$$\begin{aligned} \bar{d} &= (|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|) / n \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \end{aligned} \quad (2-3a)$$

平均偏差 $\bar{d}$ 占平均值 $\bar{X}$ 的分数称为相对平均偏差,用“ $\bar{d}_r$ ”表示。

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \quad (2-3b)$$

3. 标准偏差和相对标准偏差

标准偏差 σ 是单次测定值 X_i 对无限多次测定的平均值 μ 的偏差平方和的算术平均值的平方根。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \mu)^2}{n}} \quad (2-4)$$

该式因需开平方处理,也称为均方根偏差。

在实际测定中,测定次数 n 是有限的, μ 值无法获得,因而 σ 求不出来,此时,我们只能计算 σ 的估计值,即有限次测定的标准偏差 s 。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2-5a)$$

当以 $\bar{X}$ 代替 μ 时,由于 $\sum (X_i - \bar{X})^2 < \sum (X_i - \mu)^2$ 而引起 s 值变小,若用 $n-1$ 代替 n ,则可给予校正。由于 n 个偏差只有 $n-1$ 是可以变动的,故 $n-1$ 称为自由度,用 f 表示。

标准偏差 s 占平均值 $\bar{X}$ 的分数称为相对标准偏差,用“ s_r ”表示。又称变异系数。

$$s_r = s/\bar{X} \quad (2-5b)$$

此外,对于测定次数较少的数据还可以用极差来评定其精密度。极差是指一组数据中最大值和最小值之差,用“R”表示。

$$R = X_{\max} - X_{\min} \quad (2-6)$$

对于两次测定结果的精密度可用相对相差表示。它是两次测定值之差的绝对值占平均值的分数。

$$\text{相对相差} = \frac{|X_1 - X_2|}{\bar{X}} \quad (2-7)$$

例2 甲、乙二人同时对一复合肥中钾的质量分数进行测定,平行7次测定的结果如下:

甲 3.65 3.73 3.70 3.66 3.75 3.67 3.74

乙 3.61 3.69 3.72 3.79 3.71 3.68 3.70

分别求甲乙二人分析数据的极差、平均偏差与相对平均偏差、标准偏差与相对标准偏差。

解 甲的分析数据:

$$R = X_{\max} - X_{\min} = 3.75 - 3.65 = 0.10$$

$$\bar{X} = \frac{1}{7}(3.65 + 3.73 + 3.70 + 3.66 + 3.75 + 3.67 + 3.74) = 3.70$$

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{1}{7}(0.05 + 0.03 + 0.00 + 0.04 + 0.05 + 0.03 + 0.04) = 0.034$$

$$\bar{d}_r = 0.034/3.70 = 0.0092$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \\ = \sqrt{(0.05^2 + 0.03^2 + 0.00^2 + 0.04^2 + 0.05^2 + 0.03^2 + 0.04^2)/7-1} \\ = 0.041$$

$$s_r = s/\bar{X} \\ = 0.041/3.70 = 0.011$$

乙的分析数据:

$$R = 3.79 - 3.61 = 0.18$$

$$\bar{X} = \frac{1}{7}(3.61 + 3.69 + 3.72 + 3.79 + 3.71 + 3.68 + 3.70) = 3.70$$

$$\bar{d} = \frac{1}{7}(0.09 + 0.01 + 0.02 + 0.09 + 0.01 + 0.02 + 0.00) \\ = 0.034$$

$$\bar{d}_r = 0.034/3.70 = 0.0092$$

$$s = \sqrt{(0.09^2 + 0.01^2 + 0.02^2 + 0.09^2 + 0.01^2 + 0.02^2 + 0.00^2)/7-1} \\ = 0.054$$

$$s_r = 0.054/3.70 = 0.015$$

从计算过程可以看出,极差 R 是表示数据精密度最简单、最粗放的方法,但没有考虑