高等院校化学解题指导丛书

分析化学解题指导

傅 敏 恭
编 写

江西科学技术出版社

高等院校化学解题指导丛书

分析化学解题指导

傅敏恭　编写

江西科学技术出版社

一九八六年·南昌

高等院校化学解题指导丛书

分析化学解题指导

傅敏恭　编写

江西科学技术出版社出版

（南昌市新魏路）

江西省新华书店发行　　江西印刷公司印刷

开本787×1092　1/32　印张21,625　字数50万

1986年6月第1版　1986年6月第1次印刷

印数1—3,000

统一书号：7425·7　　　　定价：3.50元

前　　言

化学是高等院校理、工、农、医专业的一门重要学科。为了帮助有关专业的学生和自学青年学好这门课程，江西人民出版社准备出版一套高等院校化学解题指导丛书。这套丛书包括《无机化学解题指导》、《有机化学解题指导》、《分析化学解题指导》和《物理化学解题指导》。

分析化学计算题在整个分析化学教学过程中占有相当重要的地位。因为通过习题的解答不仅可以加深对基本原理的理解，而且还可以进一步掌握拟订分析方案、处理数据和评价实验结果的方法。

分析化学是一门实验性很强的学科，而分析数据都是随机变量，所以统计处理是十分重要的，本书将数据处理安排在第一章。电子计算机在分析化学中的应用已独立成为一门新兴的学科——《计算分析化学》，由于本书的篇幅有限，所以第十二章仅介绍了一些分析化学计算的 BASIC 程序编制的知识。其他各章凡与本套丛书中的《无机化学解题指导》内容重复的地方多已删除。

本书每一章或每一节都有基本原理的阐述，而各例题着重于解题方法的分析以及演算过程的推导。每章之末附有内容丰富而形式新颖的习题，其中一部分给出答案。本书的内容和材料主要选自一九七九年以来国外的分析化学教科书、习题集和期刊中有关论文。此外，还有作者本人在教学和科研中的实验结果。

本书可作为高等院校分析化学课程的参考书，亦可供其他具有大专水平从事分析化学工作的人员参考。

本书由江西师范大学化学系副教授丁岩同志审定，插图由张月兰同志绘制，全部文稿经中国江西国际经济技术合作公司高级工程师傅敏谦同志校阅，在此特表示感谢。

由于编者水平有限，书中难免有错误和不妥之处，恳切地希望读者批评指正。

编 者

1983.3

目　录

第一章 数据处理

分析化学是一门实验性很强的学科，由于分析仪器、测量方法、环境条件以及实验工作人员的操作技术等各方面的局限性，必然会给分析结果带来误差。因此，对大量实验数据的处理应该建立在统计学的基础上，这样才有可能正确地评价分析结果的可靠性。

一、误差和偏差

1.误差与准确度

测定值x与真实值μ之差称为误差，它是测定结果准确度的表征。准确度是指测定值与真实值接近的程度。误差愈小，准确度愈高，分析结果也就愈可靠。误差分为绝对误差和相对误差。

$$\text{绝对误差} = x - \mu \qquad (1-1)$$

$$\text{相对误差} = \frac{x-\mu}{\mu} \times 100\% \qquad (1-2)$$

为了避免与成分的百分含量混淆，相对值常用千分数ppt表示。

$$\text{相对误差} = \frac{x-\mu}{\mu} \times 1000‰ \qquad (1-3)$$

【例题1】已知物体A和物体B的真实重量分别是2.3281克

和0.2328克，现称量的结果分别是2.3280克和0.2327克，它们的绝对误差和相对误差各是多少？

解：绝对误差（A）$=2.3280-2.3281=-0.0001$（克）

绝对误差（B）$=0.2327-0.2328=-0.0001$（克）

$$\text{相对误差}(A)=\frac{-0.0001}{2.3281}\times100\%=-0.0043\%$$

$$\text{相对误差}(B)=\frac{-0.0001}{0.2328}\times100\%=-0.043\%$$

从上面的计算可以看出，称量的绝对误差虽然相同，但由于被称量物体的重量不同，其相对误差就不相同了。

绝对误差和相对误差有正值与负值之分，正值表示测定结果偏高，负值表示测定结果偏低。

2.偏差与精密度

个别测定值x与多次平行测定的算术平均值$\overline{x}$之差称为偏差d，它是精密度的表征。精密度是指在相同条件下，多次测定结果相互吻合的程度。偏差愈小，精密度愈高，分析结果的重现性也就愈好。偏差可分为绝对偏差和相对偏差。

$$\text{绝对偏差}\ d=x-\overline{x} \qquad (1-4)$$

$$\text{相对偏差}=\frac{d}{\overline{x}}\times100\% \qquad (1-5)$$

$$\text{相对偏差}=\frac{d}{\overline{x}}\times1000‰ \qquad (1-6)$$

相对偏差只反映测定值的相对水平，未能表现测定值的波动性，所以要采用平均偏差$\overline{d}$和相对平均偏差来进一步说明分析结果的精密度。

$$平均偏差\ \overline{d}=\frac{\sum\left|x-\overline{x}\right|}{n} \tag{1-7}$$

n 表示测定的次数。

$$相对平均偏差=\frac{\overline{d}}{\overline{x}}\times 100\% \tag{1-8}$$

【例题2】计算下列测定结果的平均偏差和相对平均偏差。测定值为15.67克、15.69克和16.03克。

解：首先求出算术平均值$\overline{x}$。

$$平均值\ \overline{x}=\frac{15.67+15.69+16.03}{3}=15.80(克)$$

平均偏差$\overline{\mathrm{d}}$

$$=\frac{|15.67-15.80|+|15.69-15.80|+|16.03-15.80|}{3}$$

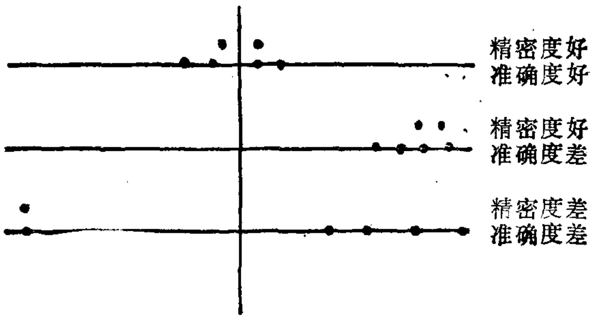
$$=0.16\ (克)$$

$$相对平均偏差=\frac{\overline{\mathrm{d}}}{\overline{x}}\times 1000‰=\frac{0.16}{15.80}\times 1000‰$$

$$=10\mathrm{ppt}$$

精密度与准确度之间的关系，可以从下图看出：

真　值



没有较高的精密度，就没有较好的准确度。但精密度高，不一定准确度好。

3.标准差

当一批测定数据的分散程度较大时，仅从平均偏差还不能看出精密度的好坏来，而要用标准差σ来衡量。

标准差σ是在无数次测量时，单次测定值x与真实值μ之差的平方和，除以测定次数n，再开平方。其计算式如下：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-\mu)^2}{n}} \qquad (1-9)$$

用标准差表示精密度比平均偏差好，因为将单次测定的偏差平方后，就能更好地反映数据的分散程度。

当n值较小（$n<20$）时，应该用估计的标准差S。

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x-\overline{x})^2}{n-1}} \qquad (1-10)$$

这里用平均值$\overline{x}$代替真实值μ，以自由度*$n-1$代替n。式中（$x-\overline{x}$）称为离均差。单个测定值之间的变异大，其离均差亦大，所以标准差也大。

＊自由度：在n次测定时，有n个变数值，也就有n个离均差，即（$x_1-\overline{x}$）、（$x_2-\overline{x}$）……（$x_n-\overline{x}$），但是这些离均差由于受到$\sum$（$x-\overline{x}$）$=0$的限制，在n个离均差中，有$n-1$个离均差可为任何值，最后一个离均差不能为任何值（即不能自由）。在无数个离均差中，有独立性的离均差的个数（$n-1$）称为自由度。应用自由度的目的，在于纠正由于样本小（测定次数少）而使计算值偏小的缺点。

估计标准差S与平均值$\overline{x}$之比称为变动系数CV，又称相对标准差。

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \qquad (1-11)$$

【例题3】已知下列一组测定数据，计算测定结果的标准差和变动系数。测定值为29.8、30.2、28.6和29.7。

解：先求离均差和离均差平方和

x	$\lvert x-\bar{x}\rvert$	$\lvert x-\bar{x}\rvert^2$
29.8	0.2	0.04
30.2	0.6	0.36
28.6	1.0	1.00
29.7	0.1	0.01
Σ118.3	Σ1.9	Σ1.41

$$\bar{x} = \frac{118.3}{4} = 29.6$$

标准差 $S = \sqrt{\frac{1.41}{4-1}} = 0.69$

变动系数 $CV = \frac{0.69}{29.6} \times 1000‰ = 23\text{ppt}$

【例题4】现有两组变数如下，求它们的变动系数。

甲：1、3、5、7、9。

乙：30、40、50、60、70。

解：平均数 $\bar{x}$：甲＝5；乙＝50。

标准差 S：甲＝3.2；乙＝15.8。

代入式（1—11）：

变动系数 CV：甲 $= \frac{3.2}{5} \times 100\% = 64.0\%$

$$乙=\frac{15.8}{50}\times100\%=31.6\%$$

如果只看标准差，则易误认为乙的分散程度大于甲。而实际上，甲的分散程度是乙的两倍多。

4. 标准差的估算法

式（1—10）中$\sum(x-\overline{x})^2$的计算比较麻烦，可采用其他的方法进行估算。

（1）等效式计算法

$$S=\sqrt{\frac{\sum(x-\overline{x})^2}{n-1}}=\sqrt{\frac{\sum x^2-(\sum x)^2/n}{n-1}} \qquad (1—12)$$

式（1—12）的推导：

$$\begin{aligned}\sum(x-\overline{x})^2&=\sum(x^2-2x\overline{x}+\overline{x}^2)\\&=\sum x^2-2\sum x\overline{x}+n\overline{x}^2\\&=\sum x^2-2\sum x\left(\frac{\sum x}{n}\right)+n\left(\frac{\sum x}{n}\right)^2\\&=\sum x^2-\frac{1}{n}(\sum x)^2\end{aligned}$$

注意：式（1—12）中$\sum x^2$为各测定值的平方和（先平方然后相加）；（$\sum x$）^{2}为各测定值之和的平方（先相加然后平方）。

【例题5】某试样中铬含量的5次测定结果是：2.44%、2.47%、2.50%、2.56%和2.58%，计算标准差。

解：
$$\begin{aligned}\sum x^2&=(2.44)^2+(2.47)^2+(2.50)^2\\&\quad+(2.56)^2+(2.58)^2\\&=5.95+6.10+6.25+6.55+6.66=31.51\end{aligned}$$

$$(\sum x)^2=(2.44+2.47+2.50+2.56+2.58)^2=157.50$$

$$S=\sqrt{\frac{\sum x^2-(\sum x)^2/n}{n-1}}$$

$$=\sqrt{\frac{31.51-157.50/5}{5-1}}=\sqrt{2.5\times10^{-3}}=0.05$$

（2）极差估算法

$$S=\frac{1}{C}\times\frac{\sum R}{m} \qquad (1-13)$$

R是各组内的极差，m是分组数，C是校正因数。极差是最大测量值与最小测量值之差。

$$R=x_{最大}-x_{最小}。$$

【例题6】有一系列测定值：20.3、20.7、20.5、20.0、19.7、19.3、19.6、19.5、19.7、21.0、19.8、20.2、19.6、20.3、19.5、19.9、19.8、20.1，试由极差估算标准差。

表1—1　　由R估算S时校正因数C值表

分组数	组内测定次数（n）								
m	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1.41	1.91	2.24	2.48	2.67	2.83	2.96	3.03	3.18
2	1.28	1.81	2.15	2.40	2.60	2.77	2.91	3.02	3.13
3	1.23	1.77	2.12	2.38	2.58	2.75	2.89	3.01	3.11
4	1.21	1.75	2.11	2.37	2.57	2.74	2.88	3.00	3.10
5	1.19	1.74	2.10	2.36	2.56	2.73	2.87	2.99	3.10
6	1.18	1.73	2.09	2.36	2.56	2.73	2.87	2.99	3.10
7	1.17	1.72	2.08	2.35	2.56	2.73	2.87	2.98	3.09
8	1.16	1.71	2.08	2.35	2.55	2.72	2.86	2.98	3.09
9	1.15	1.70	2.07	2.34	2.55	2.72	2.86	2.98	3.09
10	1.14	1.69	2.07	2.34	2.55	2.72	2.86	2.98	3.09

解：将18个测定值分为三组。

20.3、20.7、20.5、20.0、19.7、19.3　$R_1=1.4$

19.6、19.5、19.7、21.0、19.8、20.2　$R_2=1.5$

19.6、20.3、19.5、19.9、19.8、20.1　$R_3=0.8$

这里$m=3$，$n=6$，由表1—1查得的相应校正系数$C=2.58$，则

$$S=\frac{1}{C}\times\frac{\Sigma R}{m}=\frac{1}{2.58}\times\frac{1.4+1.5+0.8}{3}=0.48$$

二、偶然误差的正态分布

按照误差的性质和产生的原因，可分为系统误差和偶然误差。系统误差又叫可定误差，它是由某些固定因素引起方向一定的误差，它决定测定结果的准确度；偶然误差，又叫不可定误差，它是由于各种偶然因素的变动而引起的偏差，它决定测定结果的精密度。

1.相对频数直方分布图

为了概括测定数据的信息，通常将相同条件下n次测定的数据，按大小顺序排列，然后按一定间距分成若干组（少于50个数据，一般分成10组以下），落在每个组中则定值的个数称为频数a，频数a与测定的总次数n之比（a/n）称为相对频数（或称频率）。

如果以相对频数为纵坐标，以组距为横坐标便可制成相对频数分布图。这样就可以直观地看出测定数据的概率。

【例题7】某矿样中铜的百分含量如下，试绘制相对频数分布直方图。