

实用分析化学

(修订版)

肖新亮 古风才 赵桂英



天津大学出版社

内 容 提 要

本书是《实用分析化学》的第二版。第二版保持了原书的教材体系,精简了化学分析内容,加强了仪器分析部分。

全书十七章,依次是:定量分析中的误差和数据分析、滴定分析法、定量分析中的分离方法、电化学分析法导论、电位分析法、电解和电导分析法、光学分析法导论、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、可见分光光度法、紫外和红外吸收光谱法、核磁共振和质谱法、色谱分析法导论、气相色谱法。

本书可作高等学校化工类各专业的分析化学教材,也可作职大、电大等有关专业的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

实用分析化学/肖新亮主编. —天津:天津大学出版社, 2000. 12

ISBN 7-5618-1377-5

I. 实... II. 肖... III. 分析化学 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 80413 号

出 版 天津大学出版社

出版人 杨凤和

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

印 刷 河北省昌黎县印刷总厂

发 行 新华书店天津发行所

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 21 5

字 数 537

版 次 2000 年 12 月第 1 版

印 次 2000 年 12 月第 1 次

印 数 1—4 000

定 价 25.00 元

第二版修订说明

本书第一版自 1995 年出版以来,正值我国高等教育改革事业蓬勃开展,教学内容和课程体系的改革更为突出。为了适应当前工科化学系列课程改革的需要,从培养面向 21 世纪化学化工人才的战略需要出发,必须更新教学内容。我们在第一版的基础上,做了一些修订工作。

1. 保持原有的教学体系不变,即精简化学分析内容,将几种滴定分析方法合并为一章,但对每一种滴定分析方法又做了删减,重点放在仪器分析部分。

2. 为加强教材的科学性、逻辑思维和扩大知识面,有的整章删去,有的整章改写,多数章节内容做了较大幅度的更动。例如,删去了“定量分析的一般步骤”一章,并入“绪论”中;增加了“电化学分析法导论”和“光学分析法导论”两章,以及“其他新的分离富集方法”和“毛细管柱气相色谱法简介”两节。重新改写了“电位分析法”和“电解和电导分析法”两章,以及“非水溶液中的酸碱滴定简介”一节。

3. 将原来的习题划分为思考题和习题两部分,并适当增加了计算题的份量。

修订后的教材具有重点突出、内容简明、优化结构、联系实际、培养能力、重视应用的特点,并力求文字通顺,便于学生自学。

参加本书修订的有肖新亮、赵桂英、古风才。由肖新亮任主编。在修订过程中得到天津大学理学院化学系及分析化学教研室全体同志的大力支持和帮助。

限于作者的学识水平和教学经验,书中难免有错误和不妥之处,恳请专家、读者批评、指正。

作者

1999 年 7 月于天津大学

目 录

第 1 章 绪论	(1)
第 2 章 定量分析中的误差和数据处理	(6)
2-1 分析测试的误差和偏差	(6)
2-2 误差产生的原因及其减免方法	(7)
2-3 分析结果的数据处理	(9)
2-4 分析测试结果准确度的评价	(16)
2-5 有效数字及其运算规则	(21)
2-6 回归分析法在仪器分析中的应用	(23)
思考题	(26)
习 题	(27)
第 3 章 滴定分析法	(28)
3-1 滴定分析法导论	(28)
3-2 酸碱滴定法	(36)
3-3 络合滴定法	(55)
3-4 氧化还原滴定法	(69)
3-5 沉淀滴定法	(78)
思考题	(81)
习 题	(82)
第 4 章 定量分析中的分离方法	(84)
4-1 沉淀分离法	(84)
4-2 溶剂萃取分离法	(86)
4-3 离子交换分离法	(91)
4-4 薄层层析分离法	(95)
4-5 其他新的分离富集方法	(98)
思考题	(101)
习 题	(101)
第 5 章 电化学分析法导论	(102)
5-1 概述	(102)
5-2 化学电池和电极电位	(103)
5-3 电极的极化与超电位	(105)
思考题	(106)
习 题	(107)
第 6 章 电位分析法	(108)
6-1 概述	(108)
6-2 金属基电极	(110)
6-3 离子选择性电极	(112)

6-4 直接电位法	(117)
6-5 电位滴定法	(121)
思考题	(125)
习 题	(125)
第7章 电解和电导分析法	(127)
7-1 电解分析法	(127)
7-2 库仑分析法	(130)
7-3 电导分析法	(134)
思考题	(137)
习 题	(137)
第8章 极谱分析法	(139)
8-1 经典极谱法概述	(139)
8-2 极谱定量分析基础——扩散电流方程	(141)
8-3 极谱定量分析方法	(145)
8-4 干扰电流及其消除方法	(146)
8-5 极谱波方程及半波电位	(150)
8-6 极谱分析法的应用	(154)
8-7 改进极谱分析的途径和方法	(155)
思考题	(160)
习 题	(160)
第9章 光学分析法导论	(162)
9-1 电磁辐射的性质	(162)
9-2 原子光谱和分子光谱	(164)
9-3 光谱法的分类	(166)
9-4 光谱法所用仪器	(167)
思考题	(168)
习 题	(168)
第10章 原子吸收光谱法	(169)
10-1 概述	(169)
10-2 原子吸收光谱法的基本原理	(170)
10-3 仪器装置	(175)
10-4 定量分析方法	(180)
10-5 干扰及其抑制方法	(182)
10-6 灵敏度与检出限	(183)
思考题	(185)
习 题	(185)
第11章 原子发射光谱法	(187)
11-1 概述	(187)
11-2 原子发射光谱法的基本原理	(188)

11-3	发射光谱分析的主要仪器	(189)
11-4	发射光谱定性分析	(195)
11-5	发射光谱半定量分析	(196)
11-6	发射光谱定量分析	(197)
	思考题	(199)
	习 题	(199)
第 12 章	可见分光光度法	(201)
12-1	概述	(201)
12-2	物质对光的选择性吸收	(201)
12-3	光吸收的基本定律	(202)
12-4	分光光度计简介	(204)
12-5	光度分析法的建立	(207)
12-6	分光光度法的应用	(210)
	思考题	(214)
	习 题	(214)
第 13 章	紫外和红外吸收光谱法	(216)
13-1	紫外吸收光谱分析的基本原理	(216)
13-2	紫外光谱与有机化合物分子结构的关系	(220)
13-3	紫外光谱的应用	(225)
13-4	红外吸收光谱分析的基本原理	(226)
13-5	典型红外谱带吸收范围	(232)
13-6	红外光谱解析实例	(235)
	思考题	(236)
	习 题	(236)
第 14 章	核磁共振和质谱法	(239)
14-1	核磁共振谱的基本原理	(239)
14-2	化学位移	(242)
14-3	自旋偶合与自旋裂分	(246)
14-4	简化核磁共振谱图的方法	(249)
14-5	核磁共振谱图的解析举例	(250)
14-6	质谱的基本原理和仪器简介	(253)
14-7	各种类型的质谱峰	(257)
14-8	重要有机化合物的质谱	(262)
14-9	四谱联用解析有机物结构示例	(267)
	思考题	(273)
	习 题	(273)
第 15 章	色谱分析法导论	(276)
15-1	概述	(276)
15-2	色谱分离原理	(278)

15-3 色谱法基本理论	(281)
15-4 分离度	(285)
15-5 色谱定性分析	(287)
15-6 色谱定量分析	(288)
思考题	(291)
习 题	(291)
第 16 章 气相色谱法	(293)
16-1 气相色谱仪	(293)
16-2 气相色谱固定相	(295)
16-3 气相色谱分离操作条件的选择	(300)
16-4 气相色谱检测器	(302)
16-5 毛细管柱气相色谱法简介	(307)
思考题	(308)
习 题	(308)
第 17 章 高效液相色谱法	(309)
17-1 概述	(309)
17-2 高效液相色谱仪	(310)
17-3 液-固色谱法	(311)
17-4 液-液色谱法	(312)
17-5 离子交换色谱法	(313)
17-6 空间排阻色谱法	(314)
17-7 高效液相色谱分离类型的选择	(315)
思考题	(316)
习 题	(316)
参考文献	(318)
附录	(319)
附录一、弱酸、弱碱在水中的离解常数 (25°C , $I=0$)	(319)
附录二、金属络合物的稳定常数	(321)
附录三、金属离子-氨羧络合剂络合物的稳定常数 ($\lg K_{\text{MY}}$)	(323)
附录四、一些金属离子的 $\lg \alpha_{\text{M}(\text{OH})}$ 值	(324)
附录五、EDTA 的 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 值	(325)
附录六、标准电极电位 ($18^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$)	(326)
附录七、条件电极电位	(329)
附录八、微溶化合物的溶度积 ($18^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$, $I=0$)	(331)
附录九、一些化合物的相对分子质量	(333)
附录十、原子量表	(335)

第 1 章 绪 论

一、分析化学的性质和任务

分析化学是研究和进行物质化学成分鉴定、组分含量测定的有关原理及技术的科学，近几年越来越多地涉及到物质化学结构的确定与表征，是化学领域中一个重要的分支。它是人们认识物质、了解自然不可缺少的工具。分析化学由两个部分组成。对于物质化学成分的鉴定，称为定性分析；对于物质化学成分含量的测定，称为定量分析。在对物质进行分析时，通常是先定性分析，在此基础上再定量分析。

分析化学对国民经济各部门起着极其重要的作用，现以化学工业生产为例说明如下：首先要了解原料的组成、含量是否符合工业生产的要求，并根据其含量确定原料的用量及生产的工艺过程；在生产过程中，要经常根据工艺过程的“中控”分析，来掌握生产设备内化学反应的变化，以便适时地进行调节操作；生产出的产品需要进行质量检验，确定是否合格和决定其质量等级；除此之外，生产工艺的技术革新、生产事故和人身安全的防范、生产过程中的三废(废气、废水、废渣)处理和综合利用等，都需要有分析配合。如果没有分析化学，上述各项工作就无法进行。其他许多工业和分析化学的关系也都是如此密切，要保证工业生产能力稳定进行和提高产品的质量，就不能不借助于分析化学。所以，人们常将分析化学比作为生产中的“眼睛”。

分析化学不仅对化学的各个分支，而且对许多其他学科，如生物学、物理学、地质学、冶金学、海洋学、药理学以及医疗卫生等的发展，都有密切的关系。当前人们非常重视环境科学，需要了解大气和自然水体中有害物质存在的状况、各种物质随时间和地域推移发生的演变及迁移的规律、对生态平衡及人类健康的影响及环境的评价、公害的治理等，这些都需要分析化学提供大量的信息。

近代科学技术的发展对原材料的纯度提出了更高的要求，工业生产过程日益自动化给分析化学提出很多新的课题，它正促使分析化学以更大的步伐前进，这样才能适应科学技术和工业生产的需要。

由以上所述可以看出，分析化学的应用十分广泛，可以说凡是涉及到物质的化学组成、化学变化的研究和生产，无一不需要分析化学，其重要性显而易见。

二、分析方法的分类

分析化学在相当长的一个时期中主要是化学分析，即通过物质的化学性质和化学反应，以湿法的方式进行物质的分析，包括重量分析和滴定分析。随着科学技术的飞速发展，各学科的相互渗透，建立在众多学科基础上的各种仪器分析方法，最近几十年来相继出现，组成了近代分析，使得分析化学有了重大的进展。由于近代分析使用的都是精密仪器，所以称之为仪器分析。

近代分析具有快速、简便、灵敏等特点，但它所给出的是许多非化学性质的信息，还需要化学分析予以标定。近代分析和化学分析之间不是取代和排斥，而是互为补充和相互配合

的关系，它们的结合使分析化学在鉴定和测定中更为完善，更加有效。由此可以看到，化学分析仍是不可缺少的，而且仍然广泛地在被应用。

分析方法很多，按原理的不同大致分为下述几大大类。

1. 重量分析法

重量分析法是分析中最经典的方法，通常根据反应产物的质量来确定被测组分的含量。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。

2. 滴定分析法

滴定分析法是常用的常量分析方法，应用此法可根据标准溶液的用量确定被测物质的含量。滴定分析法可分为

- (1) 酸碱滴定；
- (2) 络合滴定；
- (3) 氧化还原滴定；
- (4) 沉淀滴定。

3. 光学光谱分析法

这类方法是根据物质对特定波长的辐射能的吸收和发射，以及光的偏振辐射，来进行官能团的鉴定、分子结构的确定、晶体结构的分析及物质含量的测定。可利用的电磁辐射，波长范围非常宽广，从X射线到无线电波，即从X射线光谱到核磁共振波谱等。这类方法可分为

- (1) 原子吸收光谱；
- (2) 可见光分光光度(比色法)；
- (3) 紫外吸收光谱；
- (4) 红外吸收光谱；
- (5) 核磁共振波谱；
- (6) X射线衍射；
- (7) X射线荧光光谱；
- (8) 原子发射光谱；
- (9) 火焰光度；
- (10) 旋光测定，等等。

4. 电化学分析法

电化学分析法是仪器分析中应用较普遍的一类方法，常用于常规分析，特别适宜于现场监测、流程在线分析等，可作为生产自动化中分析的有力工具。电化学分析法可分为

- (1) 电位分析；
- (2) 极谱和伏安分析；
- (3) 电解和库仑分析；
- (4) 电导分析。

5. 色谱分析法

这种分析最大的特点是集分离和测定于一体，是对多组分物质高效、快速、灵敏的分析方法，它的应用很广泛，发展很迅速。色谱分析法可分为

- (1) 气相色谱；

- (2) 高效液相色谱;
- (3) 离子色谱, 等等。

6. 其他

- (1) 质谱分析;
- (2) 热分析;
- (3) 放射活化分析, 等等。

上面列举的只是通用的较典型的方法, 不是分析化学的全部。在分析化学的进行中, 还涉及到分析物质的分离、测定误差及数据的处理, 电子计算机和分析仪器的联用等重要内容。

三、分析化学提供的信息

分析的对象是无机化合物和有机化合物, 这两类物质在性质上有很大的差异。无机化合物原子间的结合多数是离子键和强极性键, 溶于水中呈离子状态。大多数情况下, 无机分析是在水溶液中离子间进行的, 但光谱法可直接对固体试样进行元素分析。有机化合物中原子间的结合多是共价键和弱极性键, 往往难溶于水而能溶于适当的有机溶剂中, 以分子形式存在。有机分析包括元素分析和功能团分析。

无机定性分析和有机定性分析有不同的特点, 提供的信息有所不同。无机定性分析包括阳离子鉴定和阴离子鉴定。有机定性分析包括元素定性和功能团鉴定。

1. 阳离子鉴定

对于阳离子, 一般只要知道是什么元素就可以。原子发射光谱是元素分析最有力的手段, 它灵敏、快速、简便, 最适宜于分析金属元素和准金属元素, 但不能用于分析非金属元素。

2. 阴离子鉴定

构成阴离子的元素大都是非金属, 同一种元素能形成多种形态的阴离子。同一物质中共存的阴离子不像阳离子那么多, 很少有多种阴离子在一起。因此, 阴离子的鉴定, 干扰就较少, 可采用分别分析的方法进行, 必要时可适当地分组。

3. 元素定性分析

有机化合物都含有碳、氢、氧三种元素, 对此不必鉴定。元素定性分析主要是鉴定未知物中是否存有氮、硫、卤素及磷、汞、砷、硼等元素, 必要时还需作金属离子的鉴定。

4. 功能团鉴定

有机化合物的一些物理性质和化学性质是由功能团的结构决定的。通过物理常数测定、元素定性分析和溶解度实验后, 选择有关功能团的特征反应来鉴定含有的功能团。

红外吸收光谱是鉴定功能团常用的方法, 它很容易区别脂肪烃和芳烃化合物, 有时还能给出功能团彼此相对的位置。

核磁共振谱在鉴定中能指出氢和碳在有机分子中的类型, 而且能说明功能团在分子中的相对位置。

紫外吸收光谱特别适用于鉴定含有不饱和键(π 电子)的发色团及分子的共轭结构。

这几种方法的联合, 为有机化合物的结构分析提供了丰富可靠的信息。

四、分析工作的一般步骤

要完成一项定量分析工作,首先要明确其目的和要求,如分析项目内容、被测组分含量的大致范围、对准确度和完成速度的要求等,并以此出发设计整个分析工作程序。一个分析工作过程通常包括以下几个步骤。

1. 试样的采取

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. 试样的预处理

1) 试样的分解

在一般分析工作中,除少数是干法分析(如光谱分析、差热分析)外,大多数都用湿法分析,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。

2) 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,详见第4章。

3. 分析方法的选择

采样、制备并溶解试样后,应根据试样的种类、性质和测定要求选择适当的分析方法。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,要根据实验室的具体条件,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。各种分析方法将在以后各章介绍。

4. 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,即可利用有关的计算式计算有关组分的含量和正确表达分析结果,并对数据的可靠性作出正确的评价。

五、本课程的任务和要求

本课程是高等学校化工、材料类各专业的一门化学基础课。课程的基本任务和要求是

(1) 掌握基本的分析方法及其原理,理解有机分子结构解析的基本知识。

(2) 掌握各种分析方法的有关计算, 能够正确表达分析结果, 并初步具备数据评价的能力。

(3) 初步具备查阅一般分析化学书刊、选择分析方法和拟定实验方案及操作步骤的能力。

(4) 掌握分析化学实验的基本操作和技能, 树立明确的量的概念, 培养学生严格、认真、实事求是的科学作风和科学技术工作者应具备的素质。

(5) 培养学生观察、分析和解决实际问题的能力以及独立工作能力, 为学习后继课程和今后参加社会主义建设打下良好的基础。

第 2 章 定量分析中的误差和数据处理

定量分析的任务是准确测定组分在试样中的含量。同其他测量方法一样,测量结果不可避免地会产生误差。因此,有必要探讨产生误差的原因和误差出现的规律,以便尽量减少误差对测量结果的影响;同时也要学会对实验数据进行处理,判断最佳估计值及其可靠性。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。由化学、数学和计算机科学相结合而产生的新学科“化学计量学”得到了迅速发展,极大地改变了分析化学的面貌,使分析化学真正成为一门提供化学组成和结构信息的科学。本章主要讨论少量实验数据的统计处理。

2-1 分析测试的误差和偏差

一、误差和准确度

误差是指测定结果与真实值之间的差值。误差越小,分析结果的准确度越高。通常用准确度表示分析结果与真实值接近的程度。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)与真实值(X_T)之差:

$$E = X - X_T \quad (2-1)$$

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

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

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

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

两个样品的质量相差 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(RE)是绝对误差在真实值中所占的百分率,即

$$RE = \frac{X - X_T}{X_T} \times 100\% = \frac{E}{X_T} \times 100\% \quad (2-2)$$

在上例中, A、B 两样品的相对误差分别为

$$RE_A = \frac{0.000\ 1}{1.730\ 7} \times 100\% = 0.006\%$$

$$RE_B = \frac{0.000\ 1}{0.173\ 1} \times 100\% = 0.06\%$$

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,客观存在的真实值不可能精确地知道,因此,准确度和误差也就无法求得。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售,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之间的差值。偏差越小，分析结果的精密度就越高。精密度表示几次平行测定结果相互接近的程度。偏差也有绝对偏差和相对偏差之分。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。

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 (X_T) 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

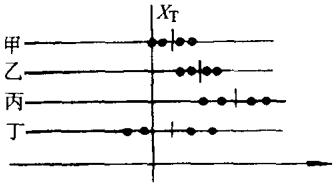


图 2-1 不同实验者分析同一试样的结果

(·表示单次测定，|表示平均值)

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。

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和随机误差两大类。

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。应当指出，增加测定次数是不能减小系统误差的。

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。

以上各类误差可以采用对照实验、空白实验、校准仪器等方法加以校正，以提高分析结果的准确度。

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

随机误差是指测定值受各种因素的随机变动而引起的误差，它出现的概率通常遵循正态分布规律。例如，测量时环境温度、湿度和气压的微小波动，仪器性能的微小变化等，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随机因素，其大小和方向都不固定，因此无法测量，也不可能校正，所以随机误差又称为不可测误差。随机误差难以察觉，也难以控制，是客观存在的，也是不可避免的。

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，因而大量等精度测量中各个误差的代数和有趋于零的趋势；

(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，亦即误差有一定的实际极限。

在统计学中，将随机变量 x 取值的全体称为总体，从总体中随机抽取一组测量值 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 称为样本。 μ 称为正态分布的总体平均值，在消除了系统误差的条件下就是真值。它表示样本值的集中趋势。 σ 是正态分布的总体标准偏差，它表示样本的离散程度。因此，

正态分布函数可以用两个基本参数来表示, 记为 $N(\mu, \sigma^2)$ 正态分布函数, 即

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2-3)$$

根据上式所述关系, 图 2-2 绘出不同精密度测量值的正态分布曲线。 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。

数学上将 $\mu = 0$ 、 $\sigma = 1$ 的正态分布称为标准正态分布, 记为 $N(0, 1)$ 。对于标准正态分布函数, 测量值 x 出现在某区间 $(\pm b\sigma)$ 的概率可根据下式求出, 即

$$P = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^b \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx \quad (2-4)$$

根据上式可以算出, 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%。

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。

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弃。

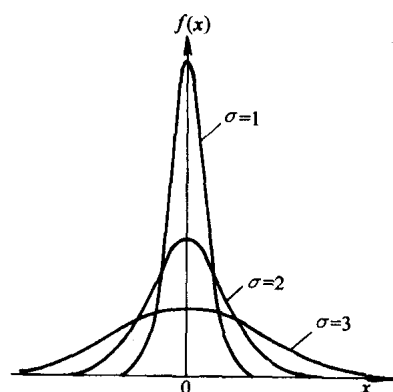


图 2-2 不同精密度测量值的正态分布曲线

2-3 分析结果的数据处理

在分析工作处理测量数据时应先校正系统误差, 然后对数据进行统计处理: 剔除可疑值、计算数据的平均值、求出平均偏差与标准偏差, 最后按照要求的置信度求出平均值的置信区间。

一、数据集中趋势的表示方法

根据有限次测定数据估计真值, 通常采用算术平均值或中位数来表示数据分布的集中趋势。

1. 算术平均值 $\bar{x}$

对某试样进行 n 次平行测定, 测定数据为 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 则

$$\bar{x} = (1/n)(x_1 + x_2 + \dots + x_n) = (1/n) \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-5)$$

根据随机误差的分布特性, 绝对值相等的正、负误差出现的概率相等, 所以算术平均值 $\bar{x}$ 是真值的最佳估计值。当测定次数无限增多时, 所得的平均值即为总体平均值 μ , 即

$$\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} (1/n) \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)$$

2. 中位数

中位数是指一组平行测定值按由小到大的顺序排列时的中间值。当测定次数 n 为奇数时, 位于序列正中间的那个数值就是中位数; 当测定次数 n 为偶数时, 中位数为正中间相邻的两个测定值的平均值。

中位数不受离群值大小的影响, 但用以表示集中趋势不如平均值好, 通常只有当平行测定次数较少而又有离群较远的可疑值时, 才用中位数代表分析结果。

二、数据分散程度的表示方法

随机误差的存在影响测量的精密度, 通常采用平均偏差或标准偏差来表示数据的分散程度。

1. 平均偏差 $\bar{d}$

计算平均偏差 $\bar{d}$ 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:

$$\bar{d} = (1/n) \sum_{i=1}^n |d_i| = (1/n) \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (2-6)$$

相对平均偏差则是

$$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-7)$$

2. 标准偏差

标准偏差又称均方根偏差。当测定次数趋于无穷大时, 总体标准偏差 σ 表达式为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (2-8)$$

式中 μ 为总体平均值, 在校正系统误差的情况下 μ 即为真值。

在一般的分析工作中, 有限测定次数 n 时的标准偏差 s 表达式为

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2-9)$$

s 为实验标准偏差

相对标准偏差也称变异系数(CV), 其计算式为

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-10)$$

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, 故能更好地反映数据的分散程度。例如有甲、乙两组数据, 其各次测定的偏差分别为

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