

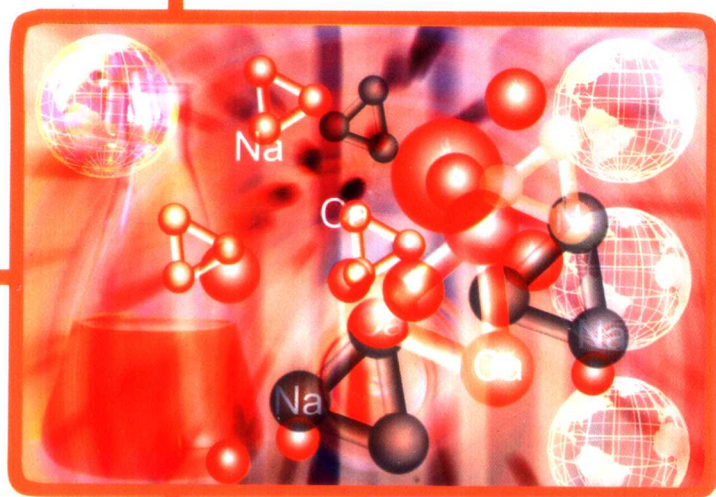
21

世纪高等医药院校教材

(供中药学和药学类专业使用)

分析化学

曾元儿 张 凌 主编



科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等医药院校教材

(供中药学和药学类专业使用)

分 析 化 学

主 编 曾元儿 张 凌

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书为 21 世纪高等医药院校分析化学系列教材之一,由化学定量分析和电化学分析两部分组成,包括绪论、误差和分析数据的处理、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、氧化还原滴定法、电位法和永停滴定法内容。各章附有思考题和习题,计算题附有答案。内容简明扼要,重点突出,理论联系实际,符合分析化学的教学要求。

本书可供高等院校中药学和药学类专业使用,亦适合化学、食品等其他相关专业使用,还可供有关科研单位或药品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/曾元儿,张凌主编. —北京:科学出版社,2007

21 世纪高等医药院校教材

ISBN 978-7-03-019379-7

I. 分… II. ①曾…②张 III. 分析化学-高等学校-教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 105317 号

责任编辑:方 霞 郭海燕 / 责任校对:陈丽珠

责任印制:刘士平 / 封面设计:黄 超

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

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>

新 华 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2007 年 8 月第一次印刷 印张:12 1/2

印数:1—6 000 字数:286 000

定 价:19.80 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<明辉>)

《分析化学》编委会

主 编 曾元儿 张 凌
副主编 谢晓梅 苏明武 张 丽 刘养清 何淑华
贺吉香 彭晓霞 陈丰连 谢一辉 贾欣欣

编 委 (以姓氏拼音为序)

曹 骋 (广州中医药大学)
曹雨诞 (南京中医药大学)
陈丰连 (广州中医药大学)
何淑华 (长春中医药大学)
贺锋嘎 (内蒙古民族大学)
贺吉香 (山东中医药大学)
贾欣欣 (北京城市学院)
刘养清 (山西中医学院)
吕青涛 (山东中医药大学)
裴晓丽 (山西中医学院)
彭晓霞 (甘肃中医学院)
秦 雯 (北京城市学院)
苏明武 (湖北中医学院)
谢晓梅 (安徽中医学院)
谢一辉 (江西中医学院)
许佳明 (长春中医药大学)
杨 敏 (湖北中医学院)
姚雪莲 (江西中医学院)
曾元儿 (广州中医药大学)
张 丽 (南京中医药大学)
张 玲 (安徽中医学院)
张 凌 (江西中医学院)
赵 庆 (云南中医学院)

编写说明

分析科学是研究物质的组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门科学,即是一门独立的化学信息科学。分析科学可分为化学分析和仪器分析两大类。化学分析是分析科学的基础,用于常量分析;而仪器分析代表了分析科学的发展方向,主要用于药物,特别是中药等痕量分析和复杂体系分析。正因如此,大部分院校的中药学、药学类专业分别开设了分析化学和仪器分析两门课程,分析化学主要讲述经典化学分析法和电化学分析法,为基础课程;仪器分析主要讲述光谱分析法、色谱分析法和质谱分析法等,为专业基础课程。为适应教学要求,我们编写了《分析化学》和《仪器分析》教材,同时配有《分析化学实验》和《分析化学习题集》。

本书特点如下:

1. 全体编委均为多年从事分析化学教学第一线的学科带头人和骨干教师,根据编委多年的教学体会,针对教学中重点、难点及学生接受情况进行编写,贴近学生实际需要。

2. 编委来自十多所高等院校,编写中广泛征集各院校的宝贵意见及建议,适应各院校教学改革的需要,压缩篇幅,符合当前各院校教学计划安排。

3. 全书共9章,为分析化学的基础。编写中汲取和参阅了国内外同类教材,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。主要章节特点有:绪论与专业的针对性强;误差和分析数据处理编写格式突破传统;重量分析法独立成章;非水滴定法并入酸碱滴定法。

4. 编写中力求做到语言简练、文字流畅、系统性强,便于阅读,避免冗长、重复的文字叙述。

5. 本书配套《分析化学习题集》(含各院校近年研究生入学考试真题或模拟试题)、《分析化学实验》及《仪器分析》,其内容与本教材紧密配合。

本书插图由曹聘老师绘制或修改,附录由赵庆老师编写完成,各章节编写人员见章末署名。

本书经集体讨论、分工编写、集体审稿,最后由主编负责整理而成。在编写过程中得到各位编者所在学校的大力支持,在此一并深表谢意!

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,实属不易。教材中存在的错误和欠缺之处,恳请读者和同行不吝批评指正。

编 者

2007年6月

目 录

编写说明

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)
一、定性分析、定量分析和结构分析	(2)
二、无机分析和有机分析	(2)
三、化学分析法和仪器分析法	(2)
四、常量分析、半微量分析和微量分析	(3)
五、例行分析和仲裁分析	(4)
第3节 试样分析的基本程序	(4)
一、取样	(4)
二、分析试液的制备	(4)
三、分析测定	(4)
四、分析结果的计算与评价	(5)
第4节 分析化学的发展与趋势	(5)
第2章 误差和分析数据的处理	(6)
第1节 误差	(6)
一、系统误差	(6)
二、偶然误差	(7)
三、过失误差	(7)
第2节 测量值的准确度和精密度	(8)
一、准确度和误差	(8)
二、精密度和偏差	(9)
三、准确度与精密度的关系	(11)
四、误差的传递	(11)
五、提高分析结果准确度的方法	(12)
第3节 有效数字及其运算法则	(14)
一、有效数字	(14)
二、数字修约规则	(15)
三、运算法则	(15)
四、在分析化学中的应用	(16)
第4节 分析数据的统计处理与分析结果的表示方法	(16)
一、偶然误差的正态分布	(16)
二、 t 分布与平均值的置信区间	(19)

三、显著性检验	(21)
四、分析数据处理与报告	(24)
第 5 节 相关与回归	(25)
思考与练习	(27)
第 3 章 重量分析法	(30)
第 1 节 挥发法	(30)
一、直接挥发法	(30)
二、间接挥发法	(30)
三、操作过程	(31)
四、应用与示例	(31)
第 2 节 萃取法	(32)
一、基本原理	(32)
二、萃取化合物类型	(33)
三、操作过程	(33)
四、应用与示例	(33)
第 3 节 沉淀法	(33)
一、沉淀重量法操作步骤	(33)
二、沉淀的溶解度及影响因素	(35)
三、沉淀的纯度及影响因素	(38)
四、沉淀的类型与沉淀条件	(40)
五、沉淀法中的计算	(41)
六、应用与示例	(44)
思考与练习	(45)
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)
一、滴定反应类型	(46)
二、滴定反应条件	(47)
三、滴定方式	(47)
四、滴定分析的特点	(48)
第 2 节 基准物质与标准溶液	(48)
一、基准物质	(48)
二、标准溶液的配制与标定	(49)
三、标准溶液浓度的表示方法	(50)
第 3 节 滴定分析的计算	(50)
一、滴定分析的计算依据	(50)
二、滴定分析的计算实例	(51)
思考与练习	(55)
第 5 章 酸碱滴定法	(57)
第 1 节 水溶液中的酸碱平衡	(57)

一、酸碱质子理论	(57)
二、酸碱溶液中各型体的分布	(58)
三、酸碱溶液中 pH 的计算	(62)
第 2 节 基本原理	(66)
一、酸碱指示剂	(66)
二、滴定曲线	(69)
第 3 节 滴定终点误差	(76)
一、强酸(碱)的滴定终点误差	(76)
二、弱酸(碱)的滴定终点误差	(78)
第 4 节 应用与示例	(79)
一、标准溶液的配制与标定	(79)
二、示例	(80)
第 5 节 非水滴定法	(82)
一、非水溶剂	(82)
二、碱的滴定	(87)
三、酸的滴定	(89)
思考与练习	(90)
第 6 章 沉淀滴定法	(92)
第 1 节 基本原理	(92)
一、滴定曲线	(92)
二、指示终点的方法	(94)
第 2 节 应用与示例	(98)
一、标准溶液的配制与标定	(98)
二、示例	(98)
思考与练习	(100)
第 7 章 配位滴定法	(101)
第 1 节 配位平衡	(102)
一、配合物的稳定常数和累积稳定常数	(102)
二、配位反应的副反应及副反应系数	(103)
三、配合物的条件稳定常数	(106)
第 2 节 基本原理	(107)
一、滴定曲线	(108)
二、化学计量点 pM' 值的计算	(110)
三、金属指示剂	(111)
第 3 节 滴定条件的选择	(114)
一、滴定终点误差	(115)
二、酸度的选择	(116)
三、掩蔽剂的选择	(119)
第 4 节 应用与示例	(121)

一、标准溶液的配制与标定	(121)
二、滴定方式	(122)
三、示例	(123)
思考与练习	(125)
第 8 章 氧化还原滴定法	(127)
第 1 节 氧化还原反应	(127)
一、电极电位与 Nernst 方程式	(127)
二、条件电极电位	(128)
三、氧化还原反应进行的程度	(130)
四、氧化还原反应速率及其影响因素	(131)
五、化学计量点电位	(132)
第 2 节 基本原理	(132)
一、滴定曲线	(132)
二、指示剂	(134)
第 3 节 碘量法	(135)
一、基本原理	(135)
二、误差来源及措施	(136)
三、指示剂	(137)
四、标准溶液的配制与标定	(137)
五、应用与示例	(139)
第 4 节 高锰酸钾法	(139)
一、基本原理	(139)
二、指示剂	(140)
三、标准溶液的配制与标定	(140)
四、应用与示例	(141)
第 5 节 其他氧化还原滴定法	(142)
一、重铬酸钾法	(142)
二、亚硝酸钠法	(142)
三、溴酸钾法及溴量法	(143)
四、铈量法	(143)
五、高碘酸钾法	(144)
思考与练习	(145)
第 9 章 电位法和永停滴定法	(148)
第 1 节 基本原理	(148)
一、化学电池	(148)
二、指示电极和参比电极	(149)
三、原电池电动势的测量	(154)
第 2 节 直接电位法	(154)
一、溶液的 pH 测定	(155)

二、其他离子活(浓)度的测定	(159)
三、定量分析的条件和方法	(163)
四、测量误差	(165)
第3节 电位滴定法	(166)
一、原理及装置	(166)
二、终点确定方法	(167)
三、应用与示例	(169)
第4节 永停滴定法	(170)
一、原理及装置	(170)
二、终点确定方法	(171)
三、应用与示例	(172)
思考与练习	(172)
参考资料	(175)
附录	(176)
附录一 国际原子量表	(176)
附录二 常用化合物的式量表	(177)
附录三 弱酸、弱碱在水中的电离常数(25℃)	(178)
附录四 难溶化合物的溶度积(18~25℃)	(181)
附录五 氨羧配合剂类配合物的形成常数(18~25℃)	(183)
附录六 标准电极电位表(25℃)	(184)
附录七 六种标准缓冲溶液 0~95℃的 pH	(188)

第1章 绪 论

第1节 分析化学的任务与作用

分析化学(analytical chemistry)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科学,即是化学信息科学。分析化学以化学基本理论和实验技术为基础,并吸收物理、生物、统计、计算机、自动化等方面的知识以充实本身的内容,从而解决科学与技术所提出的各种分析问题。

分析化学的任务是采用各种方法与手段,应用各种仪器测试得到图像、数据等相关信息确定物质的化学组分(或成分)、各组分的含量以及化学结构。它们分别隶属于定性分析(qualitative analysis)、定量分析(quantitative analysis)和结构分析(structural analysis)研究的范畴。

分析化学不仅对化学学科本身的发展起着重大推进作用,而且对国民经济建设、自然资源的开发利用、科学技术的进步、医药卫生事业的发展及学校教育等各方面都起着重要的作用。

化学学科的发展 从元素的发现,到各种化学基本定律(质量守恒定律、定比定律、倍比定律等)的发现,原子论、分子论的创立,原子量测定,每一元素具有特征光谱线的提出,元素周期律的建立等各种化学现象的揭示都与分析化学的卓越贡献分不开。在现代化学各研究领域,分析化学都起着至关重要的作用。例如,在研究植物化学成分时,采用色谱分析法对植物各类成分分别进行提取分离,得到单体后再应用元素分析、质谱分析和光谱分析等一系列分析方法进行定性、定量并确定其结构。又比如研究叶绿素的化学结构,用元素和光谱分析法,从而知道镁存在于叶绿素中,而铁也以同样形式存在于血红素中。实际上植物化学家和生物化学家进行科学研究时,往往花费很大一部分时间去获得所研究物质的定性、定量和结构信息。

国民经济的建设 在工业生产中,资源的勘探,天然气、油田、矿藏的储量确定,煤矿、钢铁基地的选址,生产中原材料的选择,中间体、成品和有关物质的检验,都要用到分析化学。农业生产中,土壤成分性质鉴定、作物营养诊断、农产品质量检验,也要用到分析化学。在建筑业中,各类建筑与装饰材料的品质、机械强度和建筑物质量评判,还要用到分析化学。在商业流通领域中一切商品质量监控都需要分析化学提供的信息。分析化学在国民经济建设中起着“眼睛”的作用。

科学技术的进步 在当今热门的科学领域(生命科学、材料科学、环境科学和能源科学等)都需要知道物质的组成、含量和结构等信息。例如,环境科学家在治理环境污染时首先要鉴定污染物成分,分析查找污染源,再治理污染,这每一步都离不开分析化学。因此,不妨说,凡是涉及化学现象的任何一种科学研究领域,分析化学往往都是它们所不可缺少的研究工具与手段,实际上分析化学已成为“从事科学研究的科学”。

医药卫生事业与中药学教育 在临床检验、疾病诊断、新药研发、药品质量控制、药物构

效关系研究、药物代谢动力学研究等各方面,分析化学的作用是举足轻重的。如中药材生产质量管理规范(GAP)中质量管理规定每批药材检验项目应至少包括药材性状与鉴别、杂质、水分、灰分与酸不溶性灰分、浸出物、指标性成分或有效成分含量、农药残留量、重金属及微生物限度等,这每一项检验无一不依赖于分析化学。在中药学及相关专业学校教育中,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在后续各门专业课(中药学、中药鉴定学、中药分析、药物分析、中药化学和药物化学等)普遍应用,而且还学习了科学研究思路与方法。

由上述介绍可知,分析化学与许多学科息息相关,其作用范围涉及经济、科学技术和卫生事业发展的方方面面。

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,根据分析任务(或目的)、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进行分类。

一、定性分析、定量分析和结构分析

根据分析任务(或目的)分类,可分为定性分析、定量分析与结构分析。定性分析(qualitative analysis)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(quantitative analysis)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(structural analysis)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

根据分析对象分类,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,由于组成有机物的元素种类不多,主要是碳、氢、氧、氮、硫和卤素等,但自然界的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。

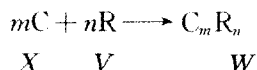
三、化学分析法和仪器分析法

根据分析方法测定原理分类,可分为化学分析法和仪器分析法。

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,常称为经典分析法(classical analysis)。被分析的物质称为试样(sample)(或样品),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反应所需的试剂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不够灵敏,操作繁琐,常常不能满足快速分析的要求,因此分析范围以常量分析为主。

2. 仪器分析法(instrumental analysis) 是以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法。这类方法都需要较特殊的仪器。根据物质的某种物理性质,如熔点、沸点、折射率、旋光度及光谱特征等,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),如光谱分析法等。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),如电位分析法等。仪器分析法具有灵敏、快速、准确、发展迅速和应用范围广等特点。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。

四、常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量多少,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情况如表 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(1%>质量分数>0.01%)和痕量组分(质量分数<0.01%)的测定。痕量组分的分析不一定是微量分析,因为测定痕量组分,有时要取样千克以上,必须注意。

五、例行分析和仲裁分析

根据具体作用的不同分类,可分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

根据分析任务采用不同的分析程序。定量分析的任务是测定物质中某种或某些组分的含量。要完成定量分析工作,通常包括以下几个步骤:取样、分析试液的制备、分析测定、分析结果的计算与评价等。关于含量测定的方法及分析数据的处理等问题将在后面各章中介绍。

一、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,最重要的一点是要使分析试样具有代表性,否则分析工作将毫无意义,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四分法,即将试样混匀,堆为锥形后压为圆饼状,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、研磨、溶解、过滤、提取、分离和富集(浓缩)等步骤,最终成待测试液。

三、分析测定

根据待测组分的性质、含量多少和对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、分析结果的计算与评价

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,例如平均值、标准差(或相对标准差)、测量次数和置信度等。

第4节 分析化学的发展与趋势

分析化学有着悠久的历史,在科学史上,分析化学曾经是研究化学的开路先锋。进入20世纪,由于现代科学技术的飞速发展,学科间的相互渗透融合,分析化学学科的发展经历了三次巨大的变革。

第一次变革 在20世纪初,由于物理化学溶液理论的发展,为分析化学提供了理论基础,建立了溶液中四大平衡理论(酸碱平衡、氧化还原平衡、络合平衡及溶解平衡),使分析化学由一种技术发展为一门科学。

第二次变革 在第二次世界大战前后,物理学和电子学的发展,促进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、极谱分析为代表的简便、快速的仪器分析方法,同时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。

第三次变革 自20世纪70年代以来,以计算机应用为主要标志的信息时代的到来,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,它将化学与数学、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,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、原子级水平以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等。同时要求能提供灵敏度、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。

总之,分析化学广泛吸取了当代科学技术的最新成就,利用物质一切可以利用的性质,建立各种分析化学的新方法与新技术,成为当代最富活力的学科之一。

(张 凌)

第2章 误差和分析数据的处理

定量分析是对化学体系的某个性质(如质量、体积、酸碱度、电学性质、光学性质等)进行测量的方法学。无论作何种性质的测量都包括人、仪器和体系三个方面的因素,这些因素都会对测量的结果造成或大或小的影响。即使在科学技术高度发展的时代,采用最精密的仪器,由技术很熟练的分析人员进行测定,也不可能得到绝对准确的结果,总伴有一定的误差。例如,目前国际上所公认氢的相对原子质量测得的最精确数值为 1.00794 ± 0.00007 ,而锌的相对原子质量为 65.37 ± 0.05 ,由此可见,氢原子量测量值比锌测量值更接近客观存在的真实值,也就是说,氢原子量的测得值误差较小,但仍有误差。所以我们说任何测量值只能随着人类认识世界能力的提高,通过实践—理论—实践的反复过程而分析出趋近于真实值的测定值。因此,人们在进行定量分析时,必须根据对分析结果准确度的要求,合理安排实验,了解分析过程中产生误差的原因及误差出现的规律,采用相应的措施把误差降到最小,从而不断提高分析结果的准确度。并对分析结果进行评价,给予正确表达。

第1节 误差

分析工作中产生误差的原因很多,定量分析中的误差就其来源和性质的不同,可分为系统误差、偶然误差和过失误差。

一、系统误差

系统误差(systematic error)又称可定误差,是由某些确定的、经常性的原因造成的。这类误差在重复测定中,总是重复出现。其数值基本上具有恒定的单向性,即正负、大小都有一定的规律,使测定结果总是偏高或偏低。若能找出原因,并设法加以校正,就可以消除。因此,系统误差的特点是具有“重现性”、“单一性”和“可测性”。

产生系统误差的主要原因有:

1. 方法误差 指分析方法本身所造成的误差。例如重量分析中沉淀的溶解,共沉淀现象;滴定分析中反应进行不完全,由指示剂引起的终点与化学计量点不符合以及发生副反应等,都系统地使测定结果偏高或偏低。通过方法的正确选择或校正可消除方法误差。

2. 仪器误差 来源于仪器本身不够准确。如天平两臂不等长,砝码长期使用后质量有所改变,容量仪器体积不准确。可对仪器进行校准,来消除仪器误差。

3. 试剂误差 由于试剂不纯或蒸馏水含有微量杂质所引起的误差。通过空白试验及使用高纯度的试剂或水等方法,可以消除试剂误差。

4. 操作误差 是由于操作人员主观原因造成的误差,如对终点颜色敏感性不同,有人偏深,有人偏浅等。

二、偶然误差

偶然误差(accidental error)又称不可定误差。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。例如试验温度、压力、湿度、仪器的工作状态的微小变动;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。偶然误差的大小决定分析结果的精密度。

偶然误差的特点是,误差大小和正负都不固定,并且有时无法控制,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,方向相反的测量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。因此它们之间常能相互完全或部分抵消,可以通过增加平行测定次数予以减小。

应该指出,系统误差和偶然误差的划分并不是绝对的,有时很难区别某种误差是系统误差还是偶然误差。例如在观察滴定终点颜色改变时,有人总是偏深,属于系统误差中的操作误差。但在多次测定中,观察滴定终点颜色的深浅程度不可能完全一致,时浅时深,又属于偶然误差。且系统误差和偶然误差完全可能同时存在。

三、过失误差

1. 过失误差(mistake error) 由于操作人员粗心大意、过度疲劳、精神不集中等引起的。其表现是出现离群值或异常值。例如,称量时认错了砝码,读错了滴定管读数,加错了试剂以及记录和计算错误等。

2. 过失误差的判断——离群值的舍弃 在重复多次测试时,常会发现某一数据与平均值的偏差大于其他所有数据,这在统计学上称为离群值或异常值。在不知情的情况下,这个离群值可能是过失误差引起的,也可能是偶然误差引起的,由于该值不能任意取舍,因此必须借用统计学的方法进行科学的判断。如是过失误差引起的,应舍弃,否则应保留。离群值的取舍问题,实质上就是区别两种性质不同的偶然误差和过失误差。

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 可能为离群值。

(1) Q 检验法:当测量数据不多($n=3\sim 10$)时,其 Q 的定义为:

$$Q = \frac{|x_{\text{离群}} - x_{\text{相邻}}|}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}} \quad (2-1)$$

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。
- 5) 根据测定次数和要求的置信度,查表 2-1 得到 $Q_{\text{表}}$ 值。

若计算的 $Q > Q_{\text{表}}$, 则该离群值是由过失误差造成的,应予舍弃,否则应保留。