

普通高等学校规划教材

分析化学

主 编：周 激

副主编：吴跃焕 辛先荣

兵器工业出版社

普通高等学校规划教材

分析化学

主 编 周 激

副主编 吴跃焕 辛先荣

编 写 耿振香 李 江 张俊祥

兵器工业出版社

内 容 简 介

全书共 17 章。化学分析部分包括:酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、重量分析法、定量分析及分离方法,对四大滴定相同的内容,单列一章概述讨论,鉴于数据处理的重要性也将其单列一章;仪器分析部分包括:紫外—可见分光光度法、原子吸收光谱分析、红外光谱分析、电位分析法、伏安分析法、库仑分析法、气相色谱分析法、高效液相色谱分析法。

本书可作为高等院校化学化工专业分析化学课程的教材,也可供工厂和科研单位从事分析测试的工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/周激主编. —北京:兵器工业出版社,
2005.2

ISBN 7-80172-325-2

I. 分... II. 周... 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(2004)第 118144 号

出版发行:兵器工业出版社
发行电话:010-68962596, 010-68962591
邮 编:100089
社 址:北京市海淀区车道沟 10 号
经 销:各地新华书店
印 刷:北京市登峰印刷厂
版 次:2006 年 4 月第 1 版第 2 次印刷
印 数:2251-3750

责任编辑:于 伟 郭春临
封面设计:仇雨婷
责任校对:赵春云
责任印制:魏丽华
开 本:787×1092 1/16
印 张:21
字 数:533 千字
定 价:25.00 元

前 言

分析化学是高等学校化学化工类专业的一门重要基础课。随着科学技术的快速发展,分析化学的发展更是日新月异,新的分析仪器和分析方法层出不穷。因此,近年来出现了多种分析化学教材和相关的参考书,以满足不同层次读者的需求。

为了适应专业调整和科学发展的需要,考虑到将来化学化工专业的教学要求,我们在多年教学实践经验和参考其他院校教材的基础上,编写了本教材。其主要内容包括:误差和数据处理、酸碱滴定、沉淀滴定、配位滴定、氧化还原滴定、重量分析、定量分析的步骤及分离方法、紫外—可见分光光度分析、原子吸收光谱分析(附原子发射光谱分析)、红外光谱分析、电位分析、伏安分析、库仑分析、气相色谱分析、高效液相色谱分析。每章后都有精选的思考题和习题,并附习题答案,以便学生课后练习与参考。

本书在编写中力求做到重点突出,着重基本原理和基本方法的阐述。化学分析部分,以滴定分析为重点,对化学平衡、滴定原理及方法应用进行了较详细的论述。仪器分析部分,侧重从方法理论、定性定量依据、仪器条件的选择等方面予以讨论,对仪器的结构和工作原理也做了必要的介绍。

本书第1章、2章、13章、16章由周激编写,第3章、4章、8章由吴跃焕编写,第6章、7章、14章由耿振香编写,第10章、11章、12章由辛先荣编写,第9章、17章第4节由李江编写,第5章、15章、17章前3节由张俊祥编写,全书由周激统稿。

西安第二炮兵工程学院博士生导师刘祥萱教授对本书进行了审阅,在此表示感谢。

由于编者水平有限,书中难免有错误或不妥之处,衷心希望读者给予指正。

编 者

2004年8月

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 分析化学的任务和作用	1
1.2 分析化学的分类	1
1.3 分析化学的发展简况	2
第2章 分析化学中的误差和数据处理	4
2.1 定量分析中的误差	4
2.2 实验数据的记录和有效数字的运算规则	7
2.3 实验数据与分析结果的统计处理	10
2.4 标准曲线的回归分析	16
思考题	19
习题	19
第3章 滴定分析法概述	21
3.1 滴定分析法的分类与滴定反应的条件	21
3.2 标准溶液	22
3.3 标准溶液浓度表示法	23
3.4 滴定分析结果的计算	25
思考题	29
习题	30
第4章 酸碱滴定法	32
4.1 酸碱平衡的理论基础	32
4.2 不同 pH 溶液中酸碱存在形式的分布情况——分布曲线	35
4.3 酸、碱溶液 pH 值的计算	38
4.4 酸碱指示剂	43
4.5 滴定过程中溶液 pH 值的变化规律	47
4.6 多元酸(或碱)和混合酸的滴定	51
4.7 酸碱滴定法的应用	53
思考题	55
习题	56

第 5 章 沉淀滴定法	59
5.1 摩尔法	59
5.2 佛尔哈德法	60
5.3 法扬司法	61
5.4 其他沉淀法简介	62
思考题	63
习题	63
第 6 章 配位滴定法	64
6.1 概述	64
6.2 EDTA 及 EDTA 配合物的性质	65
6.3 副反应对 EDTA 与金属离子配合物稳定性的影响	68
6.4 配位滴定原理	72
6.5 配位滴定指示剂	75
6.6 提高配位滴定选择性的途径	78
6.7 配位滴定的方式和应用	82
思考题	84
习题	85
第 7 章 氧化还原滴定法	87
7.1 氧化还原反应	87
7.2 氧化还原反应进行的程度	91
7.3 氧化还原反应的速度及影响因素	93
7.4 氧化还原滴定曲线	95
7.5 氧化还原滴定的指示剂	99
7.6 氧化还原滴定前的预处理	101
7.7 常用的氧化还原滴定方法	102
思考题	107
习题	108
第 8 章 重量分析法	110
8.1 重量分析法概述	110
8.2 重量分析对沉淀的要求	110
8.3 沉淀的溶解度及其影响因素	111
8.4 沉淀的形成和沉淀的纯度	115
8.5 沉淀条件的选择	117
8.6 重量分析的计算	118
思考题	119

习题	120
第 9 章 定量分析的步骤及分离方法	122
9.1 试样的采取	122
9.2 试样的制备	123
9.3 试样的分解	125
9.4 试样分解过程中的误差来源	128
9.5 被测组分与干扰组分的分离	130
9.6 现代分离技术简介	139
9.7 测定方法的选择	141
思考题	143
习题	143
第 10 章 紫外-可见分光光度法	145
10.1 紫外-可见吸收光谱	145
10.2 朗伯-比尔定律	149
10.3 紫外-可见分光光度计	152
10.4 分析条件的选择	155
10.5 紫外-可见分光光度法的应用	160
思考题	166
习题	167
第 11 章 原子吸收光谱分析	168
11.1 原子吸收光谱分析概述	168
11.2 原子吸收光谱分析基本原理	168
11.3 原子吸收光谱分析仪器	173
11.4 原子吸收光谱分析干扰及其消除方法	178
11.5 原子吸收光谱分析方法	181
11.6 原子吸收光谱分析灵敏度与检出限	183
11.7 原子发射光谱法简介	185
思考题	188
第 12 章 红外光谱分析	190
12.1 红外光谱分析概述	190
12.2 红外光谱分析基本原理	191
12.3 红外光谱仪	200
12.4 试样的处理和制备	202
12.5 红外光谱法的应用	203
思考题	208

第 13 章 电位分析法	209
13.1 概述	209
13.2 参比电极	209
13.3 指示电极	211
13.4 离子选择性电极	212
13.5 电位测定法	220
13.6 电位滴定法	224
思考题	227
习题	227
第 14 章 伏安分析法	229
14.1 极谱分析基本原理	229
14.2 极谱定量分析	232
14.3 定量分析方法	238
14.4 半波电位和极谱方程式	240
14.5 经典极谱分析的特点及其存在的问题	243
14.6 近代极谱法简介	244
思考题	252
习题	253
第 15 章 库仑分析法	255
15.1 基本原理	255
15.2 控制电位库仑分析法	255
15.3 恒电流库仑法	256
15.4 自动库仑分析	258
思考题	260
习题	260
第 16 章 气相色谱分析法	261
16.1 气相色谱分析法概述	261
16.2 气相色谱分析基本理论	264
16.3 气相色谱固定相及其选择	269
16.4 气相色谱分离操作条件的选择	272
16.5 气相色谱检测器	274
16.6 气相色谱定性方法	278
16.7 气相色谱定量方法	280
16.8 毛细管柱气相色谱法	283
16.9 气相色谱分析的特点及应用	285

思考题	286
习题	287
第 17 章 高效液相色谱法	288
17.1 高效液相色谱法概述	288
17.2 高效液相色谱仪	289
17.3 高效液相色谱的固定相和流动相	294
17.4 高效液相色谱法的主要类型及选择	296
思考题	305
附录	307
参考文献	325

第1章 绪 论

1.1 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质化学组成和结构及有关理论的一门学科,它所解决的问题是物质中含有哪些组分,各个组分的含量是多少,以及这些组分是以怎样的状态构成物质的。这些问题几乎是任何涉及化学现象学科领域所需获取的化学信息,因此分析化学在科学研究和人们的社会生产活动中具有非常重要的地位,它是化学学科的一个重要分支。

近代科学的许多领域都需要应用分析化学。如现在全世界倍受瞩目的环境科学研究,分析化学在推动人们弄清环境中的化学问题起着关键的作用;新材料科学研究中,材料的性能与其化学组成和结构有密切关系;资源能源科学中,分析化学是获取地质矿物组分、结构和性能信息以及揭示地质环境变化过程的重要手段;在生命科学、生物工程领域中,分析化学在揭示生命起源、研究疾病和遗传的奥秘等方面起着重要的作用;在医学科学研究中,药物分析是不可缺少的环节;在空间科学研究中,星际物质分析是其中重要的组成部分,等等。

分析化学在工农业生产及国防建设中有着更重要的作用。工业生产中作为质量管理手段的产品质量检验和工艺流程控制离不开分析化学,所以分析化学被称为工业生产的眼睛;在农业生产中的水土成分调查、农药化肥残留物的影响、农业产品的品质检验等方面都需要分析化学;在国防建设中,分析化学在武器、航海、航天材料以及化学制剂等的研究中起着重要的作用;在实行依法治国的基本国策中,分析化学是执法取证的重要手段。

1.2 分析化学的分类

分析化学中使用的分析方法通常分为两大类,即化学分析法和仪器分析法。

1.2.1 化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法,主要有重量分析法和滴定分析法。

通过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物,再称量该化合物的重量,从而计算出待测组分含量或质量分数,这样的分析方法称为重量分析法。

将已知浓度的试剂溶液,滴加到待测物质溶液中使其与组分发生反应,而加入的试剂量恰好为完成反应所需的,根据试剂的浓度和加入的准确体积,计算出待测组分的含量,这样的分析方法称为滴定分析法。依据不同的反应类型,滴定分析法又可分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法。

重量分析法和滴定分析法适用于高含量或中含量组分的测定,待测组分含量一般在1%

以上。重量分析法的准确度高,至今还有许多分析测定采用重量分析方法作为标准分析方法,只是重量分析速度慢,使其应用受到限制。滴定分析法与重量分析法比较,操作简便、快速,测定的相对误差在 0.2% 左右,因而是重要的例行检测手段,有很大的实用价值。

1.2.2 仪器分析法

通过测量物质的物理性质或物理化学性质来确定物质组成、结构和含量的方法,由于需要用到特殊仪器,故称为仪器分析法。仪器分析按其测量物理或物理化学性质的不同,可分为以下几类主要方法。

1. 光学分析法

光学分析法是以辐射能与物质相互作用为基础建立起的一类分析方法,如通过测量物质对电磁波吸收的强度或发射电磁波的强度来确定物质含量。这类方法主要有紫外—可见分光光度法、红外光谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、荧光光谱法等。

2. 电化学分析法

这类分析方法是将含有待测物的试液组成化学电池或电解池,通过测量电池或电解池的电动势、电流或电量等电化学参数,而获得待测物的含量。常用的方法有电位分析法、伏安分析法和库仑分析法。

3. 色谱法

以物质在互不相溶的两相中的分配差异为基础建立起来的分离和分析方法称为色谱法。目前广泛使用的有气相色谱法、高效液相色谱法等。

此外还有质谱分析法、核磁共振分析法、热分析法等仪器分析方法。

仪器分析法的优点是操作简便而快速,对于组分含量很低的测定,更具独特之处;另外,绝大多数仪器是将被测组分的浓度变化或物理性质变化转变成某种电信号,这样就易于实现自动化和联接电子计算机;对于结构分析,仪器分析法更是必不可少的工具。缺点是有的仪器价格较昂贵,平时对仪器的维护要求较高;此外,在进行仪器分析之前,时常需要化学方法对试样进行预处理(如富集、除去干扰杂质等);同时,仪器分析法一般都需要以标准物进行校准,而很多标准物需要用化学分析方法来标定。因此化学分析方法和仪器分析方法是相辅相成的,在使用时应根据具体情况,取长补短,互相配合。

1.3 分析化学的发展简况

分析化学的发展经历了三次巨大的变革。第一次是 20 世纪初,由于化学基础理论特别是物理化学中的一些基本概念的建立(如溶液理论),使分析化学从技术发展成为一门学科。第二次是第二次世界大战结束前后,物理学和电子学的发展促进了各种仪器分析方法的产生,改变了分析化学以化学分析方法为主的局面。自 20 世纪 70 年代以来,分析化学进入了第三次变革时期,分析化学采用的手段从利用光、电、热、磁、声等物理现象到进一步利用数学、计算机和生物科学的方法,分析化学已不只限于测定物质的组成和含量,而是要对物质的形态(如价态、配位态、晶态)、结构(空间分布)微区、薄层及化学和生物活性等做出瞬时追踪、无损和在线监测等分析及过程控制。因此分析化学已不再是单纯提供信息的学科,它已经发展成一门以多学科为基础的综合性科学,而分析工作者也成为新课题的决策者和解决问题的参与者。

当前分析化学的发展主要有以下特点:

1. 提高分析方法的灵敏度

材料科学、生命科学、环境科学和化学科学的发展要求获取低到单个原子、分子水平的物质存在信息,要求对小到 $1\mu\text{m}^3$ 以下的微区中的物质进行测量。对固体表面 $1\sim 10$ 个原子层中的元素组成和分布进行测定,即所谓微量、微区分析及表面分析。目前激光电离质谱、激光共振电离光谱等仪器的检测灵敏度,可达到 10^{-17}g/g 和 10^{-21}g/g 数量级,实现了单分子的检测。

2. 发展快速分析

对于不稳定的和瞬态物种,如自由基、激发态原子等以及高速反应产物的测定是分析化学发展中的一个突破,这在许多化学反应中的瞬变机理和快速反应动力学的研究中起着越来越重要的作用。

3. 建立结构分析和形态分析

迄今人们所认识的化合物已超过 1 000 万种,而且新合成的化合物仍在以超过指数的速度增加。许多不同价态的离子或化合物的异构体往往其活性或毒性差别很大。此外了解化合物结构与性能的关系已成为许多学科关心的课题,由此推动了分子结构分析技术如核磁共振分析、质谱分析、红外光谱分析和激光拉曼光谱分析等的迅速发展。

4. 发展联用技术和智能化仪器

微电子工业、微型计算机的发展推动了两种或多种分析技术的联用,为解决复杂分析对象和提高分析速度提供了强有力的手段。如色谱/质谱,色谱/红外等联用技术,充分发挥了色谱的强分离能力和质谱、红外光谱的强鉴别能力,成为解决复杂物质分离与结构分析的有力手段,是仪器分析发展的重要方向之一。分析仪器与计算机的结合出现了智能化的分析仪器,极大地提高了分析仪器提供信息的能力,提高了仪器操作的自动化程度,扩充了分析化学的应用领域。

5. 化学计量学迅速兴起

化学计量学是运用数理统计和微处理机来解决分析工作中寻找最佳方案和处理复杂数据的问题,并通过对大量化学数据的分析与处理可提供更多的有用信息,化学计量学的兴起标志着分析化学已发展到一个崭新的阶段,即分析科学阶段。

第2章 分析化学中的误差和数据处理

2.1 定量分析中的误差

定量分析的任务是准确测定组分在试样中的含量。在测定过程中,即使用最好的方法和仪器,由很熟练的分析人员用最大的细心来操作,也不可能得到绝对准确的结果,这就是说误差是客观存在的。因此我们应该了解分析过程中误差产生的原因及其出现的规律,以便采取相应措施减小误差,提高测定结果的准确度。

2.1.1 误差及其产生的原因

误差是指测定值与真实值(客观存在的准确值)之差。测定值大于真实值,误差为正;测定值小于真实值,误差为负。

在定量分析中,对于各种原因导致的误差,根据其性质可分为系统误差和随机误差两大类。

1. 系统误差

系统误差是通常由分析测试过程中固定的原因引起的误差。它的最重要的性质是具有单向性,即误差的大小及其符号在同一试验中是恒定的,当重复测定时会重复出现。

系统误差产生的主要原因有:

(1) 仪器误差。仪器误差来源于仪器本身不够精确,长期使用造成磨损引起仪器精度下降,器皿未经校正等。

(2) 试剂误差。试剂误差来源于试剂不纯和蒸馏水中含有微量杂质等。

(3) 方法误差。这种误差是由于分析方法本身不够完善所造成的,如反应不能定量进行完全,或者伴有副反应等。

(4) 主观误差。主观误差是由于操作人员的主观原因造成的,如对终点颜色的辨别偏浅或者偏深,个人观察判断能力的缺陷等。

2. 随机误差

即使消除了引起系统误差的所有因素,在多次测定中仍有误差,这类误差叫随机误差,又称偶然误差。这是因为这类误差是由不可避免的偶然因素所引起的,例如它可能是由于温度、气压和电源电压等偶然波动导致测量仪器不稳定,也可能由于操作者一时辨别能力的差异使读数不一致等因素造成的。上述因素超出操作者的观察认识能力,或者难于为人们所控制或修正,究竟是哪一个因素起作用,是很难确知和肯定的,因为各种偶然因素可以随机组合,它们的影响可以互相抵消,也可以互相相加起作用。经过人们大量的实践发现,当测量次数很多时,偶然误差的分布服从正态分布:

(1) 大小相近的正误差和负误差出现的机会相等。即绝对值相近而符号相反的误差是以

同等机会出现的。

(2) 小误差出现的频率较高,而大误差出现的频率较低。

误差除上述两大类外,还有另一类误差叫过失误差。它往往是由于工作粗枝大叶,测错、读错、记错等属于责任事故引起的。这里列出过失误差只是强调它的严重后果,也避免在性质上与前两类误差相混淆。

2.1.2 真值与平均值

1. 真值(X_T)

真值是待测物理量客观存在的确定值,由于测定时不可避免地存在一定的误差,故真值是无法测得的,因此一般说来真值是未知的。但下列情况真值可以认为是知道的:

(1) 理论真值。如某化合物的理论组成等。

(2) 约定真值。由国际计量大会定义的单位,如质量的单位等等。

(3) 相对真值。认定精度高一个数量级的测定值作为低一级的测量值的真值,如高一级标准器的误差为低一级标准器或普通仪器误差的 $1/5(1/3 \sim 1/20)$ 时,则可以认为前者是后者的相对真值。标准物质也是相对真值,分析工作者往往采用预先加入标准物质作为真值的方法以检验分析方法的准确度。

2. 平均值($\bar{X}$)

分析化学中的平均值指算术平均值,其计算式为

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \cdots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (2-1)$$

式中 $X_i (i=1, 2, \cdots, n)$ ——测定值;

n ——测定次数。

平均值虽然不是真值,但对于某一物理量经过无限多次的测定,出现正负误差的概率是相同的,因此当消除系统误差之后,它们的平均值可以无限接近真值。但是实际上测定次数总是有限的,由此得出的平均值只能近似于真值,称此平均值为最佳值。

2.1.3 准确度与误差

准确度是指测定 X_i 与真实值 X_T 之间的符合程度,两者差值越小,则分析结果的准确度越高。因而准确度可用测定的误差来衡量。误差又可分为绝对误差和相对误差两种,其表示如下:

$$\text{绝对误差} = X_i - X_T$$

$$\text{相对误差} = \frac{X_i - X_T}{X_T} \times 100\%$$

在测量的绝对误差相同的情况下,被测物的量越大,测量的相对误差越小。例如用分析天平称量两物体的质量分别为 1.0001g 和 0.1001g ,假定二者的真实质量分为 1.000g 和 0.1000g ,则两者称量的绝对误差分别为

$$1.0001 - 1.0000 = 0.0001\text{g}$$

$$0.1001 - 0.1000 = 0.0001\text{g}$$

两者称量的相对误差分别为

$$\frac{0.0001}{1.0000} \times 100\% = 0.01\%$$

$$\frac{0.0001}{0.1000} \times 100\% = 0.1\%$$

第一个称量结果的相对误差是第二个称量结果的 1/10。从称量结果我们可以看出,称量第一个物体与称量第二个物体所产生的称量误差都为 0.0001g,而第一个物体的质量是 1.000g,第二个物体的质量是 0.1000g,显然称量第一个物体的准确度比称量第二个物体的要高。因此,用相对误差来表示测定结果的准确度更为确切。相对误差实质是绝对误差在真值中所占的比例。

通常无机定量分析允许的相对误差与被测组分含量的大致关系可参考表 2-1。

表 2-1 不同含量允许的误差范围

组分含量范围(%)	≈100	≈50	≈10	≈1	≈0.1	0.1~0.001
允许的相对误差(%)	0.1~0.3	0.3	1	2~5	5~10	10~

从表中数据可以看出组分的含量越小,允许的误差越大。

2.1.4 精密度与偏差

精密度是指在同一条件下,测定同一均匀试样时,多次测定结果之间的符合程度。精密度可用个别测定值与平均值之差来衡量,此差通常称为偏差。与准确度的表示方法相类似,精密度也可用绝对偏差和相对偏差来表示。

$$\text{绝对偏差} = X_i - \bar{X}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\%$$

不论是绝对偏差还是相对偏差,只反映了个别数据与平均值之间的符合程度,不能反映整个测定结果的精密情况,因此一般精密度常用平均偏差和标准偏差来表示。

1. 平均偏差

对于测定次数较少(少于 30 次),即有限次测定的平均偏差 $\bar{d}$ 为

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum |X_i - \bar{X}| \quad (2-2)$$

式中 n ——测定次数。

相对平均偏差 $\bar{d}_r$ 为

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (2-3)$$

平均偏差表示精密度,虽然计算比较简单,但不足之处是在一系列的测定中,由随机误差的特性可知,小的偏差的测定总是占多数,而大的偏差的测定总是占少数,按总的测定次数去求平均偏差所得结果会偏小,大的偏差得不到合理的反映。而用标准偏差来表示精密度在数理统计中较为合理。

2. 标准偏差

标准偏差又称均方根偏差,当测定次数趋于无限多时,称为总体标准偏差,用 σ 表示

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

$n \rightarrow \infty$

在一般分析工作中,测定次数是有限的,这时的标准偏差称为样本标准偏差,以 S 表示

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

式中 $(n-1)$ 称为 S 的自由度,这里采用 $(n-1)$,主要是为了纠正理论统计上因测定次数少而引起标准偏差偏低。

相对标准偏差又称为变异系数 CV (Coefficient of Variation), 可表示为

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% \quad (2-6)$$

变异系数不带单位,表示单位量的变异,所以可用来比较两组分析数据变异的程度。

2.1.5 准确度与精密度的关系

在实际工作中,由于真实值是未知的,因此常常根据测定结果的精密度来衡量分析结果的好坏,但是精密度高的测定结果,不一定是准确的。准确度和精密度这两个概念,既有区别又有联系,还要注意它们与系统误差和随机误差的相互关系。

在实际测定中,系统误差和随机误差对测定结果的影响往往交错综合在一起,但从误差的性质来看,随机误差的大小可由精密度反映出来。一般来说,测定结果的精密度越高,说明其随机误差越小。系统误差和随机误差可以综合影响测定的准确度。如果存在系统误差,它不影响精密度,但却影响准确度,所以精密的测定不一定准确。只有消除了系统误差之后,精密度高的分析结果才是符合要求的既准确又精密可靠的测定结果。

例 2-1 用酸碱滴定法测定碱灰含量($\text{Na}_2\text{O}\%$) 5 次, 所得数据: 40.18, 40.12, 40.20, 40.18, 40.16, 求平均值、平均偏差、标准偏差和变异系数。

$$\text{解: 平均值 } \bar{X} = \frac{1}{5} (40.18 + 40.12 + 40.20 + 40.18 + 40.16) = 40.17$$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{1}{5} (0.01 + 0.05 + 0.03 + 0.01 + 0.01) = 0.02$$

$$\begin{aligned} \text{标准偏差 } S &= \left(\frac{0.01^2 + 0.05^2 + 0.03^2 + 0.01^2 + 0.01^2}{5-1} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left(\frac{0.0037}{4} \right)^{\frac{1}{2}} = 0.03 \end{aligned}$$

$$\text{变异系数 } CV = \frac{S}{\bar{X}} = \frac{0.03}{40.17} \times 100\% = 0.07\%$$

2.2 实验数据的记录和有效数字的运算规则

在分析测试中,为了得到准确的分析结果,不仅要准确地测量,而且还要正确地记录和计算。

2.2.1 有效数字

有效数字就是在测量中所得到的有实际意义的数字,它包括全部可靠数字以及一位不确定数字在内的数字的位数。如滴定管读数 20.25mL, 前面三位都是根据滴定管刻度读得,是准确可靠的,而最后一位是估计的,由不同的操作者来读时可能有 ± 1 的误差,是个不确定数字,但这个数字不是凭空捏造的,所以记录数据时应保留它。这样,这个读数就是四位有效数字。

根据有效数字的定义,判断下列数据的有效数字的位数。

4.006	20.28	四位有效数字
0.00213	2.13×10^{-3}	三位有效数字
0.0030	3.0×10^{-3}	二位有效数字
0.005	5×10^{-3}	一位有效数字
2700	100	有效数字位数含糊

在这些数据中“0”可以是有效数字,也可以不是有效数字,需根据具体情况而定。在4.006中的“0”都是有效数字。在0.00213中的“0”只起定位作用,如果将单位缩小1000倍,这个数据将变成2.13,或改写为 2.13×10^{-3} ,都是三位有效数字。在0.0030中,前面两个“0”起定位作用,不是有效数字,最后一个“0”是有效数字。2700一般认为是四位有效数字,但比较含糊,如能改写为 2.700×10^{-3} 那么就明确,它为四位有效数字。

pH, pM, pK 等对数值,其有效数字的位数取决于小数部分(尾数)数字的位数,因整数部分只代表该数的方次。如 pH=11.20, 换算为 H^+ 浓度时,应为 $[H^+] = 6.3 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 有效数字的位数为二位,不是四位。换言之,对数的有效数字位数,只计小数点以后的数字的位数,不计对数的整数部分。

常数 π 、 e 以及 $2/1/2$ 等系数不是测量所得到的,可视为无限多位有效数字。

2.2.2 实验数据的记录

在实验中,计录的测试数据只应保留一位不确定数字,因此有效数字的位数应和测试仪器的精密度相适应。如果错误地记录了有效数字位数,则会把测量结果的误差错误地扩大或缩小,如用分析天平称得某物质的质量 1.1400g 中,末一位有 ± 1 的误差,即称量的绝对误差为 $\pm 0.0001\text{g}$, 相对误差为:

$$\frac{\pm 0.0001}{1.1400} \times 100\% = \pm 0.01\%$$

如果记为 1.14 g, 那么称量的绝对误差为 $\pm 0.01\text{g}$, 相对误差为:

$$\frac{\pm 0.01}{1.14} \times 100\% = \pm 1\%$$

在记录时少写了两个 0, 就把误差扩大了 100 倍。因此分析工作者必须根据所用仪器的精密度, 正确记录所测得的数据。下面介绍分析测试中几种常用仪器的测量精度。

(1) 天平是化验室中最常用的仪器之一, 在分析工作中, 根据要求可选用不同的天平。托盘天平是一种粗天平, 只能准确至 $0.1\text{g} \sim 0.01\text{g}$; 如用感量 $1/100\text{g}$ 的天平称物体, 物体的质量是 10.5g , 就应写成 10.50g ; 如用感量 $1/10\text{g}$ 的天平, 只能写成 10.5g 。分析天平能准确至 0.1mg , 如称得某物体的质量是 0.2500g , 只能记录为 0.2500g , 不能记成 0.25g 或 0.250g 。微量电子天平可准确至 $0.1\mu\text{g}$ 。

(2) 滴定管按容积来分有 100mL , 50mL , 25mL , 10mL 等数种。常用的滴定管为 50mL 和 25mL , 最小刻度 0.1mL , 测量读数能准确至 0.01mL 。

(3) 移液管是用来准确移取溶液的, 常用的规格有 5mL , 10mL , 20mL , 25mL , 50mL , 它们可准确至 0.01mL 。

(4) 容量瓶是配制和稀释溶液用的, 常用的规格有 25mL , 50mL , 100mL , 250mL , 500mL 等数种。容积在 100mL 以下的容量瓶可准确至 0.01mL ; 容积在 100mL 及以上可准确至 0.1mL 。