



高职高专“十一五”规划教材

H U A G O N G F E N X I

化工分析

—— 姜洪文 王英健 主编 张振宇 主审



化学工业出版社

高职高专“十一五”规划教材

化工分析

姜洪文 王英健 主 编

张振宇 主审

江苏工业学院图书馆
藏书章



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书依据高职高专院校对分析检验课程的需求,从实际出发,较全面地介绍了化学检验人员技能考核所要求具备的基础知识、操作技能、管理知识和标准化知识。全书共十二章,主要内容涵盖常用的各类滴定分析法、电化学分析、紫外-可见分光光度分析、气相色谱分析法、高效液相色谱分析法和化工产品质量保证与标准化等。

本书集理论知识与实验技能于一体,内容通俗易懂,注重职业能力培养,针对性强,使用方便。全书采用了现行国家标准规定的术语、计量单位和实验方法。

本书可供高等职业院校化工类及其相关专业教学使用,也可作为化工企业在职分析化验人员培训用书。

化工分析

主 编 王 英 健 姜 洪 文
副 主 编 李 琳 琳

图书在版编目(CIP)数据

化工分析/姜洪文,王英健主编. —北京:化学工业出版社, 2008. 1

高职高专“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-01938-7

I. 化… II. ①姜…②王… III. 化学工业-分析方法-高等学校: 技术学院-教材 IV. TQ014

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 007296 号

责任编辑: 陈有华

文字编辑: 李姿娇

责任校对: 李 林

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 19¼ 字数 487 千字 2008 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 29.80 元

版权所有 违者必究

前 言

在实施科教兴国战略的今天，高等职业教育担负着培养生产、管理、经营、服务第一线需要的高技能人才的重任。面对高职院校化工类专业教学改革和学生就业的需求，笔者编写了这本《化工分析》教材，作为化工高等职业院校工艺类专业教学用书，也可以供与分析化验有关的其他专业或在职分析化验人员学习参考。

本教材针对化工生产企业从事分析检验工作所需的专业知识和操作技能的要求，按照够用和实用的原则，以化学分析和常用仪器分析的基础知识为主线，着力编写了分析操作技术和分析方法应用方面的内容。本教材在编写结构上具有如下特点：

1. 指出各章的“学习目标”和“重点与难点”。“学习目标”是指学完每章内容后所应达到的最终目的；“重点与难点”是指相对较重要和较难理解的知识点或较难掌握的操作技能。明确“学习目标”和“重点与难点”，有利于学生主动学习，提升技能教学水平。

2. 编入了新型分析仪器。如电子分析天平、数字显示的酸度计、紫外-可见分光光度计和气相色谱仪等，并适当介绍应用日渐突出的高效液相色谱仪，以更符合现代生产实际和学生就业的需要。

3. 采用最新的国家标准来规范分析化学术语（GB/T 14666—2003），执行 GB/T 601—2002 等标准规定来制备标准滴定溶液和制剂。一律采用法定计量单位。

4. 实验项目实用性强。其项目的确定以兼顾基本操作训练和化工产品质量检验为基本原则，注重贯彻国家标准，删去陈旧的实验，编入国家标准中规定的一些通用分析方法。

5. 突出能力培养。在每个实验项目后都编有相应的“思考与讨论”，每章后列出了“思考题与习题”，以检验与追踪学生的学习目标是否达到或学生自己对所学知识和技能进行自查，培养学生判断问题和解决问题的能力。

参加本书编写工作的有姜洪文（第一～四、十、十一章）、王英健（第五～九章）、张美娜（第十二章），全书由姜洪文统一修改定稿。

吉林工业职业技术学院张振宇担任主审，并提出一些建设性意见，在此深深致谢。

由于编者水平有限，书中不足之处在所难免，恳请同行与读者批评指正。

编 者

2007 年 12 月

目 录

第一章 化工分析基础知识	1
第一节 化工分析的任务和方法	1
一、化工分析的任务和作用	1
二、定量分析的方法	1
第二节 误差和分析数据处理	3
一、定量分析中的误差	3
二、分析结果的表示	6
三、数据记录与实验报告	11
四、回归分析	12
第三节 一般溶液的配制	13
一、化学试剂	13
二、实验室用水	15
三、辅助试剂溶液的配制	16
四、实验室常用洗涤剂的配制	18
第四节 实验室安全知识	19
一、实验室安全守则	19
二、实验室意外事故处理及预防	19
三、实验室废弃物处理	22
思考题与习题	23
第二章 化工分析基本操作技术	27
第一节 天平及其使用	27
一、托盘天平	27
二、分析天平	28
三、称量试样方法	33
第二节 玻璃仪器及其他用具	33
一、常用玻璃仪器	34
二、常用其他用具	37
三、常用量器	38
第三节 试样采取与处理	40
一、采样原则	40
二、液体试样的采取	40
三、气体试样的采取	41
四、固体试样的采取与制备	42
第四节 滴定分析基本操作	43
一、滴定管的使用	43
二、容量瓶的使用	46

三、移液管的使用	47
四、容量仪器的校准	49
实验 1 分析天平称量操作练习	52
实验 2 滴定分析仪器基本操作	54
实验 3 滴定分析仪器的校准	56
思考题与习题	57
第三章 化工产品质量保证与标准化	60
第一节 化工分析中的质量保证	60
一、化工分析中的质量控制	60
二、化工分析的质量评定	61
第二节 标准化与标准	61
一、标准化的含义	61
二、标准的基本知识	62
三、采用国际标准和国外先进标准	65
思考题与习题	67
第四章 滴定分析	69
第一节 滴定分析的条件和方法	69
一、滴定分析的基本条件	69
二、滴定分析方法	69
第二节 标准滴定溶液	70
一、标准滴定溶液浓度的表示方法	70
二、标准滴定溶液的配制与标定	71
第三节 滴定分析基本计算	72
一、等物质的量反应规则	72
二、标准溶液浓度调整的计算	73
三、计算实例	74
思考题与习题	76
第五章 酸碱滴定法	79
第一节 方法简介	79
一、酸碱质子理论	79
二、酸碱水溶液 pH 的计算	80
三、缓冲溶液	82
第二节 酸碱指示剂	85
一、指示剂变色原理和变色范围	85
二、常用的酸碱指示剂	87
第三节 滴定曲线及指示剂的选择	88
一、强酸或强碱的滴定	88
二、弱酸或弱碱的滴定	90
三、多元酸及多元酸盐的滴定	92
第四节 酸碱滴定方式和应用	94
一、直接滴定	94
二、返滴定	96

三、间接滴定	96
实验 4 氢氧化钠标准滴定溶液的制备	97
实验 5 工业硫酸中硫酸含量的测定	99
实验 6 食醋中总酸量的测定	100
实验 7 盐酸标准滴定溶液的制备	101
实验 8 混合碱的测定	103
实验 9 工业甲醛含量的分析	104
实验 10 肥料中氨态氮含量的测定	106
实验 11 氨水中氨含量的分析	107
思考题与习题	109
第六章 配位滴定法	111
第一节 概述	111
一、配位滴定法的特点	111
二、配位化合物的稳定常数	112
第二节 酸度对配位滴定的影响	113
一、EDTA 的存在形式	113
二、酸度对配位滴定的影响	114
第三节 金属指示剂	116
一、金属指示剂的作用原理	116
二、常用的金属指示剂	116
第四节 配位滴定方式和应用	119
一、单组分含量的测定	119
二、多组分含量的测定	120
实验 12 EDTA 标准滴定溶液的制备	122
实验 13 工业用水中钙镁总量的测定	123
实验 14 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的连续滴定	125
思考题与习题	127
第七章 沉淀滴定与称量分析法	130
第一节 概述	130
一、溶度积原理	130
二、分步沉淀	131
三、沉淀的转化	131
四、沉淀的吸附	131
五、沉淀完全的条件	132
六、选择沉淀剂和称样量	133
第二节 沉淀滴定法	135
一、莫尔法	135
二、福尔哈德法	136
三、法扬司法	137
第三节 称量分析法	138
一、试样的溶解与沉淀	139
二、沉淀的过滤与洗涤	141

三、沉淀的烘干与灼烧	143
四、分析结果的计算	144
五、称量分析法的应用	144
实验 15 硝酸银标准滴定溶液的制备和水中氯化物的测定	145
实验 16 烧碱中氯化钠含量的测定	146
实验 17 硝酸银含量的测定	148
实验 18 硫酸钠含量的分析	149
实验 19 钢铁中镍含量的测定	150
思考题与习题	152
第八章 氧化还原滴定法	155
第一节 氧化还原滴定反应的条件	155
一、氧化还原反应进行的方向	155
二、氧化还原反应的完全程度	156
三、氧化还原反应的速率	157
第二节 氧化还原滴定指示剂	158
一、自身指示剂	158
二、专属指示剂	158
三、氧化还原指示剂	158
第三节 高锰酸钾法	159
一、滴定方法和条件	159
二、标准滴定溶液	160
三、应用实例	160
第四节 碘量法	161
一、滴定方法和条件	161
二、标准滴定溶液	162
三、应用实例	163
第五节 其他氧化还原滴定法	164
一、重铬酸钾法	164
二、溴酸钾法	165
实验 20 高锰酸钾标准滴定溶液的制备	165
实验 21 过氧化氢含量的测定	167
实验 22 硫代硫酸钠标准滴定溶液的制备	168
实验 23 硫酸铜含量的测定	170
实验 24 化学耗氧量的测定——重铬酸钾法	172
思考题与习题	174
第九章 电化学分析	176
第一节 概述	176
一、电化学分析的分类及特点	176
二、电化学电池	177
第二节 电位分析法	177
一、电极电位与能斯特方程	178
二、参比电极和指示电极	178

三、直接电位法测 pH	182
四、电位滴定	185
第三节 电导分析法	189
一、电导和电导率	189
二、电导的测量	189
三、电导分析法的应用	192
实验 25 电位法测定水溶液的 pH	193
实验 26 烧碱中氯化物的测定	195
实验 27 电导法检测水的纯度	196
思考题与习题	197
第十章 紫外-可见分光光度分析	200
第一节 分光光度法原理	200
一、概述	200
二、紫外-可见吸收光谱	200
三、有机化合物分子的电子跃迁与吸收光谱	203
四、光吸收定律	205
第二节 分光光度计	207
一、基本组成	207
二、分光光度计的类型	209
三、分光光度计的操作方法及维护	210
第三节 显色与测量条件的选择	213
一、显色反应的选择	213
二、显色反应条件的选择	214
三、共存离子干扰的消除	215
四、测定条件的选择	216
第四节 分光光度分析的定量方法	216
一、目视比色法	216
二、工作曲线法	217
三、直接比较法	217
四、标准加入法	218
五、光度分析的计算	218
实验 28 水中微量铁的测定	220
实验 29 水中磷酸盐的测定	221
实验 30 工业废水中挥发酚的测定	222
实验 31 环己烷中微量苯的测定	224
思考题与习题	225
第十一章 气相色谱分析法	228
第一节 气相色谱法概述	228
一、气相色谱法的分类与特点	228
二、气相色谱法分析流程	229
三、气相色谱法的名词术语	231
第二节 气相色谱基本理论	233

一、气相色谱分离过程	233
二、色谱基本理论	235
第三节 气相色谱分析操作条件的选择	237
一、分离度	237
二、色谱分离条件的选择	239
第四节 固定相和色谱柱	240
一、气-固色谱固定相	240
二、气-液色谱固定相	242
三、气-液色谱柱的制备	245
第五节 气相色谱检测器	247
一、气相色谱检测器的类型	247
二、检测器的性能指标	248
三、气相色谱常用的检测器	250
第六节 气相色谱定性和定量分析	256
一、气相色谱定性分析	256
二、气相色谱定量方法	258
实验 32 气相色谱仪气路连接、安装和检漏	262
实验 33 乙醇中水分的分析	264
实验 34 苯系物的分析	265
思考题与习题	267
第十二章 高效液相色谱分析法	270
第一节 概述	270
一、方法对比	270
二、液相色谱分离原理及分类	271
第二节 高效液相色谱仪	271
一、输液系统	272
二、进样系统	272
三、分离系统	273
四、检测器	273
第三节 高效液相色谱法的主要类型及选择	274
一、液-固吸附色谱法	274
二、液-液分配色谱法	274
三、离子交换色谱法	275
四、体积排阻色谱法	276
五、化学键合相色谱法	276
第四节 色谱分离方法的选择与应用	277
一、色谱分离方法的选择	277
二、应用实例	277
实验 35 色谱柱的评价	279
实验 36 果汁饮料中人工合成色素的测定	280
思考题与习题	282
附录	284

附录 1	相对原子质量 (2005 年)	284
附录 2	常见化合物的摩尔质量	285
附录 3	弱酸和弱碱的解离常数 (25℃)	287
附录 4	氧化还原半反应的标准电位	289
附录 5	一些物质在热导检测器上的相对响应值和相对校正因子	292
附录 6	一些物质在氢火焰检测器上的相对质量响应值和相对质量校正因子	294
参考文献		297

第一章 化工分析基础知识

学习目标

1. 明确化工分析中定量分析的过程；
2. 掌握误差和分析数据处理的方法；
3. 掌握一般溶液的配制方法；
4. 具备实验室工作的安全基本知识。

重点与难点

1. 化工分析中误差和分析数据处理；
2. 试剂溶液的配制计算与配制技术；
3. 实验室安全知识。

第一节 化工分析的任务和方法

一、化工分析的任务和作用

化工分析是以分析化学的基本原理和方法为基础，完成化工生产过程中化学成分监测和化工产品质量检验任务的一门学科。

在化工生产过程中，物料的基本组成是已知的，化工分析主要是对原料、中间产物和最终产品进行定量分析，以评定原料和产品的质量，监控生产工艺过程是否正常进行，从而达到最经济地使用原料和燃料、减免废品和次品、避免生产事故发生和保护环境的目的。

应当指出，分析检验不仅在化学、化工领域起着重要的作用，而且对国民经济和科学技术的发展都具有重大的实际意义。例如，在农业生产方面，土壤普查、灌溉用水水质的化验、农作物营养的诊断、农药残留量的分析以及新品种培育和遗传工程的研究等，都是以分析检验结果作为判断的重要依据；在环境保护方面，为了探讨与人类生存和发展密切相关的环境变化规律并制定环保措施，对大气和水质变化进行监测、对生态平衡进行研究以及评价和治理工农业生产对环境产生的“三废”污染（废液、废渣、废气）和综合利用等，都需要进行大量的分析检测工作；在科学技术领域，凡是涉及化学变化的内容，几乎都离不开分析检验。可以说，分析检验是人们认识物质世界和指导生产实践的“眼睛”。

二、定量分析的方法

1. 定量分析的过程

进行定量分析，首先需要从批量的物料中采出少量有代表性的试样，并将试样处理成可供分析的状态。固体样品通常需要溶解制成溶液。若试样中含有影响测定的干扰物质，还需要预先分离，然后才能对待测组分进行分析。因此，定量分析的全过程一般包括：采样与制样、试样分解和分析试液的制备、分离及测定、分析结果的计算及评价等四个步骤。

(1) 采样与制样

采样的基本原则是分析试样要有代表性。

对于固体试样，一般经过粉碎、过筛、混匀、缩分，得到少量试样，烘干保存于干燥器中备用。

(2) 试样分解和分析试液的制备

定量分析常采用湿法分析。对于水不溶性的固体试样，可以采用酸、碱溶解或加热熔融的方法制成分析试液。

固体试样	溶解	酸溶: HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HF 、混合酸
		碱溶: NaOH 、 KOH
	熔融	酸性: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$
		碱性: Na_2CO_3 、 NaOH 、 Na_2O_2

(3) 分离及测定

常用的分离方法有沉淀分离、萃取分离、离子交换、色谱分离等。要求分离过程中被测组分不丢失。

分离干扰组分之后得到的溶液，就可以按指定的分析方法测定待测组分的含量。分离或掩蔽是消除干扰的重要方法。

(4) 分析结果的计算及评价

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，并对分析结果的可靠性进行评价。

2. 定量分析方法的分类

化工分析的内容十分丰富，涉及的领域非常广泛，可根据化工生产过程、样品用量、取样方式、测定原理等进行分类。

(1) 按化工生产过程分类

分为原材料分析、中间产物控制分析和产品分析。

(2) 按试样用量分类

分为常量分析、半微量分析和微量分析。需要的试样量为：常量分析 $>0.1\text{g}$ 、半微量分析 $0.01\sim0.1\text{g}$ 、微量分析 $0.0001\sim0.01\text{g}$ 。

(3) 按取样方式分类

分为在线分析和离线分析。在线分析是分析仪器安装在生产线上，在线取样分析。这种方法因为在线，容易实现从取样到分析的自动化。离线分析是取样后到实验室进行分析，再报告分析结果。

(4) 按待测组分含量分类

分为常量组分分析（含量在 1% 以上）、微量组分分析（含量在 0.01%~1% 之间）、痕量组分分析（含量在 0.01% 以下）。

(5) 按分析原理分类

分为化学分析和仪器分析两大类。

① 化学分析。化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法。对于采用的化学反应，可用通式表示为：



由于采取的测定方法不同，化学分析又分为滴定分析法和称量分析法。

a. 滴定分析法又称容量分析法。将一种已知准确浓度的试剂溶液 R 滴加到待测物质溶液中,直到所加试剂恰好与待测组分 X 定量反应为止。根据试剂溶液 R 的用量和浓度计算待测组分 X 的含量。例如工业硫酸纯度的测定,就是把已知准确浓度的 NaOH 溶液滴加到试液中,直到全部 H_2SO_4 都生成 Na_2SO_4 为止(这时指示剂变色)。由 NaOH 溶液的浓度和用去的体积计算出工业硫酸的纯度。

b. 称量分析法又称重量分析法。通过加入过量的试剂 R,使待测组分 X 完全转化成一种难溶的化合物,经过滤、洗涤、干燥及灼烧等一系列步骤,得到组成固定的产物 P,称量产物 P 的质量,就可以计算出待测组分 X 的含量。例如试样中 SO_4^{2-} 含量的测定,样品溶解后,在试液中加入过量的 BaCl_2 试剂,使 SO_4^{2-} 生成难溶的 BaSO_4 沉淀,经过滤、洗涤、灼烧后,称量 BaSO_4 的质量,就可以计算出试样中 SO_4^{2-} 的含量。

② 仪器分析。仪器分析是以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法。通过专用仪器来测定其含量,故称为仪器分析法。它包括光学分析、电化学分析、色谱分析等方法。

a. 光学分析法。以物质的光学性质为基础建立起来的分析方法称为光学分析法。如高锰酸钾溶液浓度越大,颜色越深,吸收光的程度越大,利用溶液的这种吸光性质可作锰的比色分析和分光光度分析。属于这类分析法的还有紫外分光光度法、红外分光光度法和原子吸收光谱法等。

b. 电化学分析法 以物质的电学或电化学性质为基础建立起来的分析方法称为电化学分析法。如果一项滴定分析不是以指示剂变色来指示滴定终点,而是借助于溶液电极电位的变化关系来确定滴定终点,则称为电位滴定法。属于电化学分析法的还有直接电位法、库仑分析法和极谱分析法等。

c. 色谱分析法。以物质在不同的两相(流动相和固定相)中吸附或分配特性为基础建立起来的分析方法称为色谱分析法。例如,流动的氢气携带少量空气样品通过一根装有分子筛吸附剂的柱管后,可将空气分离为氧和氮,并能对各组分进行定性、定量分析,这种方法就是气相色谱法。属于这类分析方法的还有高效液相色谱法、纸色谱法和薄层色谱法等。

化学分析历史悠久,方法成熟,准确度高(误差 $\leq 0.1\%$),灵敏度较低,适用于试样中常量组分(1%以上)的测定,尤其是滴定分析操作简便、快速,准确度亦较高,是广泛应用的一种定量分析技术。仪器分析速度快,灵敏度高,适宜于低含量组分的测定。从整体看,化学分析是仪器分析的基础,仪器分析中关于试样预处理和方法准确度的校验等往往需要应用化学分析来完成;而仪器分析是化学分析的发展,二者之间必须互相配合,互相补充。

本书主要讨论在化工分析中普遍应用的两大定量分析方法——化学分析法和仪器分析法。

第二节 误差和分析数据处理

一、定量分析中的误差

定量分析的目的是通过一系列的分析步骤获得待测组分的准确含量。事实上,在对同一试样进行多次重复测定时,测定结果并不完全一致,即使对已知成分的试样用最可靠的分析方法和最精密的仪器,并由技术十分熟练的分析人员进行多次重复测定,测得数值与已知值也不一定完全吻合。这种差别在数值上的表现就是误差。

1. 误差的分类及产生原因

误差按其性质可分为系统误差和随机误差两类。

(1) 系统误差

系统误差是由一些固定的、规律性的因素引起的误差。此类误差造成测定结果偏高或偏低,具有单向性,可以通过校正进行补偿或减小。系统误差决定了分析结果的准确度。系统误差按其来源分为以下几种。

① 方法误差。由于测定方法不完善而带来的误差,例如滴定反应不完全产生的误差。

② 试剂误差。由于试剂不纯带来的误差。

③ 仪器误差。由于仪器本身不精密、不准确引起的误差。例如,玻璃容器刻度不准确、天平砝码不准确等。

④ 操作误差。由于操作人员操作不规范或主观偏见带来的误差。例如,滴定管读数时视线不水平或对滴定终点颜色判断不准确等。

(2) 随机误差

随机误差是由于某些难以控制的偶然因素所造成的误差。这种误差无规律性,是随机出现的。通过增加平行测定次数可减小随机误差。随机误差决定了分析结果的精密度。

2. 定量分析的准确度与精密度

(1) 准确度与误差

分析结果的准确度是指试样的测定值与真实值之间的符合程度。它说明测定值的正确性,通常用误差的大小表示。

$$\text{绝对误差}(E) = \text{测定值}(x_i) - \text{真实值}(\mu) \quad (1-1)$$

显然,绝对误差越小,测定值与真实值越接近,测定结果越准确。但绝对误差不能反映误差在真实值中所占的比例。例如,用分析天平称量两个试样的质量各为 1.6380g 和 0.1637g,假定这两个试样的真实值分别为 1.6381g 和 0.1638g,则二者称量的绝对误差皆为 -0.0001g;而这个绝对误差在第一试样质量中所占的百分率,仅为第二个样品质量中所占百分率的 1/10。说明在绝对误差相同时,被称量物质的质量越大,称量的准确度也越高。因此用绝对误差在真实值(或测定值)中所占的百分率可以更确切地比较测定结果的准确度。这种表示误差的方法称为相对误差,即

$$\text{相对误差 } E' = \frac{\text{绝对误差 } E}{\text{真实值 } \mu} \times 100\% \quad (1-2)$$

绝对误差和相对误差都有正、负之分。正值表示分析结果偏高;负值表示分析结果偏低。绝对误差与测量值的单位相同;相对误差没有单位,常用百分数表示。

必须指出,为了消除系统误差的影响,在工作中经常加以校正值。可以采用已知含量的标准物作为标准试样,按照给定的测定方法和步骤进行测定,得到测定值。校正值就等于标准试样测定中,真值与测定值之差:

$$\Delta = \mu - x_s \quad (1-3)$$

式中 Δ ——校正值;

μ ——标准试样的真实值;

x_s ——标准试样的测定值。

在测定未知试样时,其测定值加校正值等于真实值。

$$\mu = x_i + \Delta \quad (1-4)$$

(2) 精密度与偏差

在定量分析中,待测组分的真实值一般是不知道的,这样,衡量测定结果是否准确就有困难,因此常用测定值的精密度来表示分析结果的可靠性。精密度是指在同一条件下,对同一试样进行多次测定的各测定值之间相互符合的程度。通常用偏差的大小表示精密度。

① 绝对偏差。简称偏差,它等于单次测定值与 n 次测定值的算术平均值之差。

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-5)$$

式中 d_i ——绝对偏差;

x_i ——单次测定值;

$\bar{x}$ —— n 次测定值的算术平均值。

② 平均偏差。平均偏差等于绝对偏差绝对值的平均值,用下式表示:

$$\bar{d} = \frac{\sum |d_i|}{n} \quad (1-6)$$

式中 d_i ——单次测定的绝对偏差;

$\bar{d}$ ——平均偏差;

n ——测定次数。

③ 相对平均偏差。指平均偏差在算术平均值中所占的百分率,用下式表示:

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-7)$$

④ 样本标准偏差。实际工作中常采用有限次测定的均方根偏差 S 来表示精密度,称为样本标准偏差,简称为样本偏差。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-8)$$

⑤ 相对标准偏差。指样本偏差在平均值中所占的百分率。

$$\text{相对标准偏差} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-9)$$

样本偏差 S 是表示偏差的最好方法,数学严格性高,可靠性大,能显示出较大的偏差。

【例 1-1】 标定某溶液浓度的四次结果是: 0.2041mol/L、0.2049mol/L、0.2039mol/L 和 0.2043mol/L。计算其测定结果的平均值、平均偏差、相对平均偏差、样本偏差和相对标准偏差。

$$\text{解 } \bar{x} = \frac{0.2041 + 0.2049 + 0.2039 + 0.2043}{4} = 0.2043 \text{ (mol/L)}$$

$$\bar{d} = \frac{|0.2041 - 0.2043| + |0.2049 - 0.2043| + |0.2039 - 0.2043| + |0.2043 - 0.2043|}{4} = 0.0003 \text{ (mol/L)}$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.0003}{0.2043} \times 100\% = 0.15\%$$

$$S = \sqrt{\frac{(0.2041 - 0.2043)^2 + (0.2049 - 0.2043)^2 + (0.2039 - 0.2043)^2 + (0.2043 - 0.2043)^2}{4-1}}$$

$$= 0.0004 \text{ (mol/L)}$$

$$\text{相对标准偏差} = \frac{S}{\bar{x}} = \frac{0.0004}{0.2043} \times 100\% = 0.2\%$$

滴定分析测定常量组分时,分析结果的相对平均偏差一般 $<0.2\%$ 。

(3) 准确度与精密度的关系

从上面叙述可知,表征系统误差的准确度与表征随机误差的精密度是不同的,二者的关系可用靶图(见图1-1)加以解释。

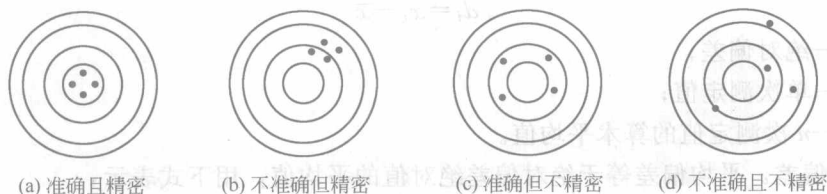


图 1-1 靶图

① 测定的精密度好,准确度也好。这是测定工作中要求的最好结果,它说明系统误差和随机误差都小。也就是说,在消除系统误差的情况下,操作人员规范操作会得到较好的准确度和精密度。

② 测定的精密度好,但准确度不好。这是由于系统误差大、随机误差小造成的。

③ 测定的精密度不好,但准确度好。这种情况少见,是偶然碰上的。

④ 测定的精密度不好,准确度也不好。这是由于系统误差和随机误差都大引起的。

在确定消除了系统误差的前提下,精密度可表达准确度。通常要求常量分析结果的相对误差小于 $0.1\% \sim 0.2\%$ 。

(4) 提高分析结果准确度的方法

由误差产生的原因看出,要提高分析结果的准确度,必须减小整个测定过程中的误差。系统误差的减免可采取对照试验、空白试验和校正仪器等方法来实现。随机误差的减免则必须严格控制测定条件、细心操作,并适当增加平行测定次数取其平均值作为测定结果。

① 对照试验。对照试验是检验系统误差的有效方法。将已知准确含量的标准样,按照对待试样同样的方法进行分析,所得测定值与标准值比较,求出校正值,在待测试样的测定值上加入校正值,就可使测定结果更接近真值。

② 空白试验。在不加试样情况下,按有试样时同样的操作进行的试验,叫做空白试验。所得结果称为空白值。从试样的测定值中扣除空白值,就能得到更准确的结果。例如,确定标准溶液准确浓度的试验,国家标准规定必须做空白试验。

③ 校正仪器。对于分析的准确度要求较高的场合,应对测量仪器进行校正,利用校正值计算分析结果。例如,用未加校正的滴定管滴定就会引入终点滴定误差,若用校正后的滴定管即可加以补正。

④ 增加平行测定份数。取同一试样几份,在相同的操作条件下对它们进行测定,叫做平行测定。增加平行测定份数,可以减小随机误差。对同一试样,一般要求平行测定 $2 \sim 4$ 份,以获得较准确的结果。

⑤ 选择合适的分析方法。化学分析法准确度高,用于常量组分测定;仪器分析法灵敏度高,用于微量组分分析。

二、分析结果的表示

1. 定量分析结果的表示

按照我国现行国家标准的规定,定量分析的结果分别用质量分数、体积分数或质量浓度