

无机与分析化学

贺伦英 等编著



国防科技大学出版社

06
435

无机与分析化学

贺伦英 张钦发 谭美军 编著

国防科技大学出版社

·湖南长沙·

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学/贺伦英编著. - 长沙:国防科技大学出版社,2002.10
ISBN 7-81024-896-0

I.无… II.贺… III.①无机化学 ②分析化学 IV.06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 056695 号

国防科技大学出版社出版发行
电话:(0731)4572640 邮政编码:410073
E-mail: gfkdcbs@ public.cs.hn.cn
责任编辑:文 慧 责任校对:唐卫威
新华书店总店北京发行所经销
国防科技大学印刷厂印装

*

开本:787×1092 1/16 印张:16 字数:370 千
2002 年 10 月第 1 版第 1 次印刷 印数:1-2500 册

*

定价:21.00 元

前 言

本教材是根据包装、印刷专业课程改革方案,将无机化学与分析化学合并为一门课程,授课时为 80~100 学时的要求而编写的。

将 100 多万字篇幅的《无机化学》和《分析化学》两本教材压缩精简为 30 余万字的《无机与分析化学》,编著者侧重考虑了以下几点:

(1) 考虑到现代中学化学教学的基础实际,将原无机化学中的元素及化合物性质部分作了精简,将从中精选出来的部分内容融入到四大化学反应平衡等有关章节中,将配位键轨道的杂化类型合并于杂化轨道理论一节中,同时删除了部分离子鉴定的化学反应。

(2) 四大平衡是无机化学与分析化学的共同基础,将其合为一体,着重讨论了平衡中的有关问题。

(3) 将原分析化学的四大滴定分析,分别掺合到四大反应中去,避免了繁琐重复的叙述,使理论与实际紧密地结合在一起。

(4) 根据包装、印刷专业的需要,在多数章节中增加其应用部分,以帮助学生提高对所学理论的感性认识。

在本书的编写过程中,编著者力求做到重点明确,讲清主要问题,并注意基本概念的系统阐述,理论联系实际,加强应用环节,启发和培养学生分析和解决问题的能力。

化学平衡知识既是化学中的基本概念,也是化学计算的基础,应当重点讨论。在讨论中引入了副反应的概念,以帮助理解 and 解决许多复杂体系的处理和计算问题。在阐述基本概念时,注重指出其实际意义及其相互间的联系与区别。如分析浓度与平衡浓度;物料等衡式、电荷等衡式与质子等衡式;主反应与副反应;平衡常数与条件平衡常数;标准电极电势与条件电极电势等等。通过这些基本概念的学习和重点内容的叙述,可使学生分清哪些是主要的,哪

些是次要的,从而培养学生处理问题时的独立思考、解决实际问题的能力。

本书虽然将某些元素及化合物的性质融合于各有关章节之中,但结合的内容与原《无机化学》教材相比,显得比较简单,不够理想。还有待于在今后的教学实践中不断地摸索和完善。

本书在编写过程中得到了西北工业大学何翊寅教授的指导和帮助,何教授亲自审阅了全书稿,对其中许多问题的叙述作了推敲和校正,同时王华贞教授对分析化学,曾仁侠教授对化学在包装、印刷业中的应用等基本概念和内容,都提出了许多宝贵而中肯的意见。

限于编著者的水平,内容错漏、不当之处一定还不少,欢迎读者提出批评和建议,不胜感谢。

目 录

第1章 概 论

1.1 化学研究的对象与作用	(1)
1.1.1 化学研究的对象	(1)
1.1.2 化学变化的基本特征	(1)
1.2 无机及分析化学课程的学习方法	(2)
1.2.1 无机及分析化学课程的学习方法	(2)
1.2.2 分析化学的分类	(2)
1.3 定量分析中的误差	(4)
1.3.1 准确度和精密度	(4)
1.3.2 误差产生的原因及减免的方法	(5)
1.4 分析结果的数据处理	(7)
1.4.1 正确记录测量数据	(7)
1.4.2 有效数字的运算规则	(7)
习题	(8)

第2章 原子结构与化学键

2.1 原子结构的近代理论	(10)
2.1.1 微观粒子的波、粒二象性	(11)
2.1.2 波函数、几率密度、电子云	(12)
2.1.3 量子数	(15)
2.1.4 原子轨道及角度分布	(16)
2.1.5 原子轨道的能级	(18)
2.2 原子的电子构型和元素周期系	(20)
2.2.1 核外电子分布原则	(20)
2.2.2 元素周期系	(21)
2.2.3 元素某些性质的周期性变化	(26)
2.3 化学键与分子间的作用	(30)
2.3.1 共价键理论	(30)
2.3.2 杂化轨道理论	(34)
2.3.3 分子轨道理论	(38)
2.3.4 离子键	(40)
2.3.5 离子的极化理论	(41)

2.3.6 金属键	(42)
2.3.7 分子间力与氢键	(43)
2.3.8 晶体的内部结构	(49)
2.3.9 晶格缺陷在印刷制版中的应用	(49)
习题	(51)

第3章 化学反应的一般原理

3.1 化学反应中的质量关系	(53)
3.1.1 物质的量与摩尔质量	(53)
3.1.2 溶液浓度的表示方法	(53)
3.1.3 等物质的量反应规则	(55)
3.2 化学反应中的能量关系	(58)
3.2.1 概念和术语	(58)
3.2.2 化学反应中的能量变化	(60)
3.2.3 化学反应热效应的理论计算	(63)
3.3 化学平衡	(65)
3.3.1 可逆反应与化学平衡	(65)
3.3.2 化学平衡常数	(65)
3.3.3 影响化学平衡移动的因素	(68)
习题	(71)

第4章 酸碱反应

4.1 弱电解质的电离平衡	(73)
4.1.1 电离平衡	(73)
4.1.2 电离度	(74)
4.1.3 同离子效应和盐效应	(75)
4.2 酸碱平衡的理论基础	(76)
4.2.1 酸碱质子理论	(76)
4.2.2 酸碱电子理论	(78)
4.2.3 酸碱的强弱	(78)
4.2.4 非水溶剂中的酸碱强弱	(79)
4.3 酸碱溶液中氢离子浓度的计算	(80)
4.3.1 水溶液中酸碱平衡体系的处理方法	(80)
4.3.2 酸碱溶液中酸碱度的计算	(82)
4.4 酸碱滴定法	(89)
4.4.1 酸碱指示剂	(89)
4.4.2 酸碱滴定	(92)
4.5 酸碱反应在印刷、包装业中的应用	(97)

4.5.1 无机酸碱化合物的性质	(97)
4.5.2 酸碱物质在印刷、包装业中的应用	(98)
4.5.3 酸碱滴定在包装、印刷业中的应用	(99)
习题	(100)

第5章 配位化合物

5.1 配合物的基本概念	(104)
5.1.1 配合物的组成	(104)
5.1.2 配位化合物的命名	(107)
5.2 配位化合物	(108)
5.2.1 配位共价键	(108)
5.2.2 配合物的稳定常数	(109)
5.2.3 EDTA 与金属离子的配合物及其稳定性	(111)
5.3 外界条件对配合物的稳定性的影响	(112)
5.3.1 EDTA 的酸效应系数	(112)
5.3.2 酸度和其它配位剂对金属离子的影响	(115)
5.4 配位滴定法	(116)
5.4.1 滴定曲线	(116)
5.4.2 金属指示剂	(118)
5.4.3 提高配位滴定选择性的方法	(120)
5.5 配位反应在包装、印刷业中的应用	(122)
5.5.1 包装业	(122)
5.5.2 印刷业	(123)
5.5.3 配位滴定在包装、印刷业中的应用	(123)
习题	(124)

第6章 沉淀反应

6.1 常见无机化合物的性质	(127)
6.1.1 卤化物	(127)
6.1.2 硫化物	(128)
6.1.3 含氧酸盐	(128)
6.1.4 物质在水中的溶解度	(129)
6.2 强电解质溶液	(130)
6.3 沉淀反应平衡	(132)
6.3.1 溶度积与活度积	(132)
6.3.2 饱和溶解度	(133)
6.3.3 影响沉淀溶解度的因素	(133)
6.3.4 分级沉淀原理	(136)

6.3.5 沉淀转化	(137)
6.4 沉淀的形成与沉淀的条件	(137)
6.4.1 沉淀的形成	(138)
6.4.2 沉淀条件的选择	(138)
6.5 沉淀分析法	(139)
6.5.1 沉淀滴定法	(139)
6.5.2 重量分析法	(140)
6.6 沉淀反应在包装、印刷业中的应用	(142)
6.6.1 防锈剂对金属的保护原理	(142)
6.6.2 溶度积原理在印刷业中的应用	(143)
6.6.3 胶粘剂固体含量的测定	(143)
习题	(143)

第7章 氧化还原反应

7.1 氧化还原反应的基本概念	(146)
7.1.1 氧化数	(146)
7.1.2 氧化还原反应式的配平	(146)
7.2 电极电势	(148)
7.2.1 电极电势的产生	(148)
7.2.2 相对电极电势与电池电动势	(149)
7.2.3 标准电极电势	(150)
7.2.4 条件电极电势	(151)
7.3 氧化还原反应的程度、方向、次序	(154)
7.3.1 氧化还原反应进行的程度	(154)
7.3.2 氧化还原反应进行的方向	(156)
7.3.3 氧化还原反应进行的次序	(156)
7.4 氧化还原反应的速度及影响因素	(157)
7.5 元素电势图及其应用	(158)
7.6 电解及其在包装、印刷业中的应用	(160)
7.6.1 电解	(160)
7.6.2 电解在包装、印刷工业中的应用	(161)
7.7 氧化还原滴定法	(162)
7.7.1 氧化还原滴定曲线	(162)
7.7.2 氧化还原指示剂	(164)
7.7.3 氧化还原滴定方法概述	(165)
习题	(170)

第8章 电位分析法

8.1 概述	(173)
8.1.1 参比电极	(173)
8.1.2 指示电极	(174)
8.1.3 离子选择性电极的膜电位及其选择性的估量	(178)
8.2 直接电位法	(178)
8.2.1 pH的电位测定	(178)
8.2.2 测定离子活度的方法	(180)
8.3 电位滴定法	(182)
8.3.1 电位滴定的仪器装置	(182)
8.3.2 电位滴定终点的确定方法	(182)
8.4 电位分析法在包装、印刷业中的应用	(184)
8.4.1 淀粉胶粘剂 pH值测定	(185)
8.4.2 有机物质中酸碱的电位滴定	(185)
8.4.3 三氯化铁腐蚀液的再生利用——电位自动控制	(185)
习题	(186)

第9章 吸光光度法

9.1 吸光光度法原理	(188)
9.1.1 发射光谱与吸收光谱的概念	(188)
9.1.2 物质对光的选择吸收	(189)
9.1.3 光的吸收基本定律	(191)
9.1.4 偏离比耳定律的原因	(192)
9.2 目视比色法及光度计的基本部件	(193)
9.2.1 目视比色法	(193)
9.2.2 光度计的基本部件	(193)
9.3 吸光光度法测量条件	(195)
9.3.1 入射光波长的选择	(195)
9.3.2 参比溶液的选择	(197)
9.3.3 显色反应条件的选择	(197)
9.3.4 吸光度读数范围的选择	(199)
9.4 吸光光度法的应用	(200)
9.4.1 高含量组分的测定——示差法	(200)
9.4.2 多组分的测定	(201)
9.4.3 光度滴定法	(202)
9.4.4 化学平衡常数的测定	(202)
习题	(203)

第 10 章 气相色谱法

10.1 概述	(205)
10.1.1 色谱法的简单分类	(205)
10.1.2 气相色谱的特点	(206)
10.1.3 气相色谱分析流程	(207)
10.2 气相色谱分离理论基础	(209)
10.2.1 气相色谱分离原理	(209)
10.2.2 气相色谱柱效能	(211)
10.3 气相色谱分离操作条件的选择	(213)
10.3.1 固定相及其选择	(213)
10.3.2 分离操作条件的选择	(214)
10.4 气相色谱定性和定量方法	(215)
10.4.1 定性方法	(215)
10.4.2 定量分析法	(216)
习题	(220)

附录

附录 1 一些不同状态物质的标准生成焓	(222)
附录 2 弱酸和弱碱的电离常数	(224)
附录 3 常用酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	(226)
附录 4 几种常用的缓冲溶液	(228)
附录 5 难溶化合物的溶度积常数(18℃ ~ 25℃)	(229)
附录 6 金属离子配合物的稳定常数	(231)
附录 7 电极电势常数(18℃ ~ 25℃)	(234)
附录 8 一些化合物的摩尔质量(Mr)	(238)
附录 9 能带理论简介	(240)
参考文献	(242)

第 1 章 概 论

1.1 化学研究的对象与作用

1.1.1 化学研究的对象

人类在地球上一出现,就作为自然界的主人来认识自然和改造自然了。生产实践的需要推动了人们对自然界的研究,而对于自然规律的认识又反过来促进了生产的发展。

化学是自然科学中的一门重要学科。化学是在分子、原子或离子等层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中的能量关系的一门科学。简单地说,化学是研究物质变化的科学。

化学来源于生产,它的发生与发展一开始就是由生产决定的。从最初的制陶、金属冶炼以至纸的发明、火药的使用等等,都可以看到化学的产生与发展是与人类最基本的生产活动紧密地联系在一起的。

工业的大发展,促进了化学工业的发展,给化学科学提供了日益丰富的研究对象和物质技术条件,开辟了日益广阔的研究领域。化学来源于生产,反过来又促进了生产。在人类社会发 展所遇到的资源、能源、粮食、环境、健康等各个方面的挑战中,化学都做出了杰出的贡献。例如,各种化肥,农药的开发、研制、生产,大幅度地提高了单位面积的粮食产量;放射化学的研究,原子核裂变的实现,开辟了原子能的和平利用,发掘出新的巨大能源;新型催化剂的研制成功,引起了化学工业的重大革新;高分子化合物的研究与开发,导致了一个崭新的材料工业部门的诞生与发展;高能燃料的研制,火箭、飞船、航天飞机外壳高强度;耐高温特殊材料的研制,使人们“敢上九天揽月”的壮志成为现实。这些无不都是化学工作者辛勤、创造性劳动的成果。化学的发展正是这样把巨大的自然力和自然科学并入生产过程,推动了生产的迅猛发展。

1.1.2 化学变化的基本特征

物质的变化有物理变化和化学变化。化学工作者专门研究化学变化。化学变化的基本特征为:

(1) 化学变化是“质变”,其实质是化学键的重新改组,即旧的化学键破坏和新的化学键形成的过程。因此有关原子结构、分子结构的知识是化学学科的重要基础内容。

(2) 化学变化是“定量”的变化,在化学变化中参与反应的元素种类不会变化,参与反应的各元素的原子核和核外电子的总数不变。因此化学变化前后物质的总质量不变;服从质量守恒定律,参与反应的各种物质之间有确定的计量关系。

(3) 化学变化中伴随着能量的变化。化学变化中化学键的改组伴随着体系与环境之

间的能量交换,服从能量守恒定律。

了解并掌握化学变化这三个重要的基本特征,将有助于我们加深对各种化学变化实质的理解,帮助我们掌握化学的基本理论和基本知识。

1.2 无机及分析化学课程的学习方法

无机及分析化学课程是高等学校化工、轻工、应用化学、生物工程、包装、印刷、食品等类有关专业,及农、林、医院校相近专业的必修的第一门化学基础课程。它是培养上述几类专业工程技术人才的整体知识结构及能力结构的重要组成部分,同时也是后继化学课程的基础。

无机及分析化学课程是立足于新的一门课程体系基础之上,对原来无机化学和分析化学课程的基本理论、基本知识进行优化组合、有机结合而成的一门课程。

1.2.1 无机及分析化学课程的学习方法

学习无机及分析化学课程必须采用科学的方法和科学思维。科学的方法即在仔细观察实验现象、搜集事实、获得感性知识的基础上,经过分析、比较、判断后加以由此及彼、由表及里的推理、归纳而得到概念、定律、原理和学说等不同层次的理性知识,再将这些理性知识应用到实际生产上,在实践的基础上又进一步丰富理性知识的过程。因此学习无机及分析化学课程与学习其他自然科学一样,必须是从实践到理论再到实践的过程,整个过程中人脑所起的作用就是科学思维。

感性知识有的是直接的,是通过自身的实践获得的,但大多数的感性知识是间接获得的,是前人实验的总结。因此在学习一个新的概念或理论时,首先要注意问题是如何提出的,实验或理论根据是什么。本身的含义和应用条件是什么,有什么实际意义,还存在什么问题,然后再去研究推导过程等具体的细致内容。

学习中必须注意掌握重点,突破难点。凡属重点一定要学懂,领会贯通;对难点要作具体分析,有的难点亦是重点,有的难点并非重点。由于无机及分析化学课程内容多,课时紧,因此一定要在预习的基础上听好每一节课,根据各章的教学要求,抓住重点和主线进行学习,并学会运用这些理论去分析解决实际问题。

1.2.2 分析化学的分类

化学作为一门定量的科学,需要定量分析化合物的组成和结构。19世纪后期物理化学学科的形成和各种有关理论的逐步完善,以及在20世纪初开始出现的各种仪器和技术的发展,促使分析化学成为一门现代科学。

分析化学研究物质的化学组成的定性鉴定和定量测定、物理性能的测试,化学结构的确定以及相应原理,其特定任务是研究解决上述各种表征和测量问题的方法。分析化学是我们认识物质及其变化规律的眼睛。

由于分析对象很多,要求又各异,因此分析方法的分类也是多种多样的。一般可把这些方法分为两大类,即化学分析方法与仪器分析方法。

1. 化学分析方法

以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。

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,再通过称量该化合物的重量,从而计算待测组分的含量,这种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,使其与待测组分发生反应,而加入的试剂量恰好为完成反应所必需的,根据加入试剂的准确体积计算出待测组分的含量,这种分析方法称为滴定分析法(又称容量分析法)。依据不同的反应类型可分为酸碱滴定法、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通常用于高含量或中含量组分的测定,即待测组分的含量一般在1%以上,试样用量一般是1~0.1g。重量分析法的准确度比较高,但分析速度较慢。滴定分析法操作简便、快速,测定结果的准确度也较高,所用仪器设备又很简单,因而滴定分析法在生产实践和科学试验上都具有很大的实用价值。

2. 仪器分析方法

仪器分析方法是一类借助光电仪器测量试样溶液的光学性质(如吸光度或谱线强度)、电学性质(电流、电位、电导)等物理或物理化学性质来求出待测组分含量的方法,也称物理及物理化学分析方法。

有的物质,其吸光度与浓度有关。例如 KMnO_4 的溶液越浓,其颜色越深,吸光度越大,利用这一性质可作锰的吸光光度法测定。近年来各种光度法如双波长、三波长、示差等方法应用增多,可在一定程度上消除杂质干扰,免去分离步骤。

用红外光或紫外光照射不同的试样,如有机化合物,可得到不同的光谱图,根据图谱能够测定有机物质的结构及含量等,这类方法称为红外(或紫外)吸收光谱分析法。

不同的元素可以产生不同的光谱,这是元素的特性。通过检查元素光谱中几根灵敏而且较强的谱线(“最后线”)可进行定性分析,这是最灵敏的定性方法之一。此外,还可根据谱线的强度进行定量测定,这种方法称为发射光谱分析法。

由于测量技术的不断改进,利用不同的元素可以吸收不同波长的光的性质,使得原子吸收光谱分析也有了很大发展。

某些物质在某些波长的光照射下可产生荧光,在一定条件下,荧光的强度与该物质的浓度成正比,利用这一性质所建立的测定方法称为荧光分析法。

上述方法是利用物质的光学性质,可归纳为光学分析法。下面介绍电化学分析法。

最简单的电化学分析法是电重量分析法,它是使待测组分借电解作用,以游离状态或以氧化物状态在已知质量的电极上析出,通过称量求出待测组分的含量。

电位分析法是电化学分析法的重要分支,它的实质是通过在零电流条件下测定两电极间的电位差来进行分析测定的。20世纪60年代研制出一类新的电极,即离子选择性电极,使测定简便快速。近年来化学修饰电极引起了人们很大的兴趣,这一类电极是用化学方法使电极表面改性,或在电极表面涂敷一层能引起某种特殊反应或功能的聚合物,以利于分析与测定。

电容量分析法原理与一般滴定分析法相同,但它的滴定终点不是依靠指示剂来确定

的,而是借溶液的电位、电导或电流的改变来找出的,如电位滴定、电导滴定、电流滴定。

色谱法又称色层法,主要有液相色谱法和气相色谱法,这是一种分离、分析多组分混合物的极有效的物理及物理化学分析方法。这一方法具有高效、快速、灵敏和应用范围广等特点。具有高效能的毛细管气相色谱法与高效薄层色谱法已经得到普遍应用。

近年来还发展了一些新的仪器分析方法,如质谱法、核磁共振波谱法、电子探针和离子探针微区分析法等。

仪器分析法通常用于低含量的测定,即待测组分一般在1%以下,试样用量一般小于0.1g。仪器分析法操作简便而快速。但在测定过程中,要把未知物的分析结果和已知的标准作比较,而该标准则常需化学法测定,所以化学分析法与仪器分析法是互为补充的,而且前者又是后者的基础。

1.3 定量分析中的误差

1.3.1 准确度和精密度

1. 准确度

定量分析的目的是通过一系列的分析步骤来获得待测组分的准确含量。但在实际测定过程中即使采用最可靠的分析方法,使用最精密的仪器,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。这表明,在测定过程中误差是客观存在的,即测得的 x 值并非就是被测物的真值 T ,它们之间的差称为绝对误差(E),即

$$E = x - T \quad (1-1)$$

式中, T 为试样中某组分的真实含量,这是一个客观存在的数值。显然, E 值愈小,测量愈准确,准确度是指分析结果与真值的接近程度。

准确度一般用绝对误差在真值中占有的百分数来表示,称为相对误差,以 E_r 表示:

$$\%E_r = \frac{x - T}{T} \times 100 = \frac{E}{T} \times 100 \quad (1-2)$$

如两个物体的真实质量分别为1.6381g和0.1638g,用分析天平称量的结果分别为1.6380g和0.1637g,则称量的绝对误差与相对误差分别为:

$$E_1 = 1.6380 - 1.6381 = -0.0001(\text{g})$$

$$E_2 = 0.1637 - 0.1638 = -0.0001(\text{g})$$

$$\%E_{r_1} = \frac{E_1}{T_1} \times 100 = \frac{0.0001}{1.6381} \times 100 = -0.006$$

$$\%E_{r_2} = \frac{E_2}{T_2} \times 100 = \frac{-0.0001}{0.1638} \times 100 = -0.06$$

此例说明,虽然两个被称物体的质量相差10倍,但其绝对误差相同,而相对误差不同,相对误差能较好地反映测量的准确度。即称量的质量愈大,相对误差愈小,准确度愈好。

2. 精密度

物质的真实质量通常是不知道的,也是无法测量的。所以在实际工作中,往往是在同

样条件下进行多次的平行测定,然后取其平均值 $\bar{x}$ 来代替真值,如个别测量值为 x_i ,它们之间的差称为绝对偏差(d),即

$$d = x_i - \bar{x} \quad (1-3)$$

绝对偏差在平均值中所占的百分率为相对偏差(d_r),即

$$\%d_r = \frac{d}{\bar{x}} \times 100 \quad (1-4)$$

显然,各次测量结果说明,其数值相互间愈接近测量愈精密。精密度是几次平行测定结果相互接近的程度。

衡量一组数据总的精密度,可用平均偏差(算术平均偏差)。平均偏差是指各绝对偏差的绝对值的平均值。平均偏差也称均差($\bar{d}$),即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} \quad (1-5)$$

但是算术平均偏差还不能反映一组平行测量数据的分散性。例如,甲、乙两人同时以同样的方法、同样的条件测量某组分的含量,获得的两组偏差的数据如表 1-1 所示:

甲、乙两人的算术平均偏差相等(0.24)。但从数据看,甲的精度比乙要好,所以算术平均偏差还不能反映数据的分散性。为解决这个问题,引入了标准偏差的概念。

标准偏差又称均方根偏差(σ),其数学表达式为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (1-6)$$

式中: x_i 为各个别测量值; μ 为无限多次测量的总体平均值; n 为测量次数; σ 为标准偏差。当 $n \rightarrow \infty$ 时, $\bar{x} \approx \mu$ 。

表 1-1 算术平均偏差与标准偏差

d	甲	乙
d_1	0.1	-0.1
d_2	0.4	-0.2
d_3	0.0	-0.6
d_4	-0.3	0.0
d_5	0.2	0.2
d_6	-0.3	0.5
d_7	-0.2	0.0
d_8	0.2	-0.1
d_9	-0.4	0.5
d_{10}	0.3	-0.2
$\bar{d}$	0.24	0.24
s	0.28	0.33

实际工作中,我们不可能进行无限次测量,而是有限次地进行测量。根据概率论可以导出有限次测量的标准偏差(S)为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-7)$$

通常就用此式计算标准偏差 S 。例如上例中,甲、乙的标准偏差 S 分别计算为 0.28 和 0.33。由此可见,甲的精度比乙好。所以标准偏差更能反映数据的分散程度。

1.3.2 误差产生的原因及减免的方法

误差按其性质的不同分为两类,即系统误差(或称可测误差)和偶然误差(或称未定误差)。

1. 系统误差

系统误差产生的原因不同,可分为如下几种:

(1) 方法误差。这是由于分析方法本身不够完善而引入的误差,如重量分析中由于沉淀溶解损失而产生的误差。

(2) 仪器误差。这是仪器本身的缺陷造成的误差,如天平的两臂不等,砝码、滴定管等的不准确性等。

(3) 试剂误差。如果试剂不纯或所用的水不合格,引入微量的待测组分或对测定有干扰的杂质,就会造成误差。

(4) 主观误差。由于操作人员主观原因造成的误差,如对终点颜色的辨别不同,有人偏深,有人偏浅。

从以上原因看,系统误差是由于测定过程中某些经常性的原因所造成的误差,它对分析结果影响比较恒定,会在同样条件下的重复测量中重复地出现,例如,用未经校正的砝码进行称量时,在几次称量中用同一个砝码,误差就会重复出现,而且误差的大小也不变。一般讲,在测量之前尽可能地预见到各种系统误差的来源,并极力去设法消除影响。

2. 偶然误差

虽然操作者仔细进行操作,外界条件也尽量保持一致,但测得的一系列数据往往仍有差别,并且所得数据误差正负不定,这类误差属于偶然误差,这类误差是由某些偶然因素造成的,例如,可能是由于室温、气压、湿度等的偶然波动所引起的,也可能由于个人一时辨别的差异而使读数不一致,如在取滴定管读数时,估计小数点后第二位数,几次读数不一致。这类误差在操作中不能完全避免。

3. 误差的减免

由于系统误差是由同一原因引起的,它的大小、符号一定,因此可通过测量找出校正值加以校正,比如用标准方法与所用的方法进行对照试验,常用已知结果的试样(即标准样)与被测试样在同样条件下进行测定对照并计算分析结果。对照试验在分析化学中是检验和校正系统误差的最有效的方法。对于仪器误差,可在实验前校正量器(如滴定管、砝码等),找出仪器误差的校正值。对于试剂,进行空白试验,即在不加试样的情况下按照同样的方法和条件进行测定,获得一个结果,称为空白值,从试样测定结果中扣除此空白值即得分析结果。至于主观误差,就要靠经过严格的操作技术训练,以提高操作技术水平来避免。

偶然误差是由偶然因素所引起的,误差的出现似乎没有规律,但经过人们大量的实践发现,当测量次数很多时,偶然误差的分布也是服从一定规律的:

(1) 大小相近的正误差和负误差出现的机会相等;

(2) 小误差出现的频率高,而大误差出现的频率低。

上述规律可用正态分布曲线(图 1-1)表示,图中

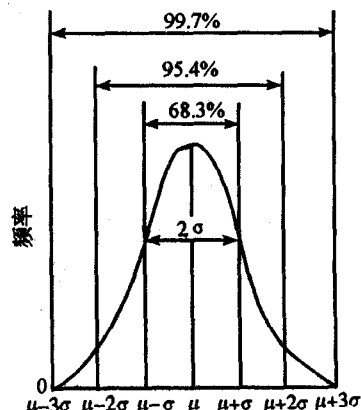


图 1-1 正态分布曲线