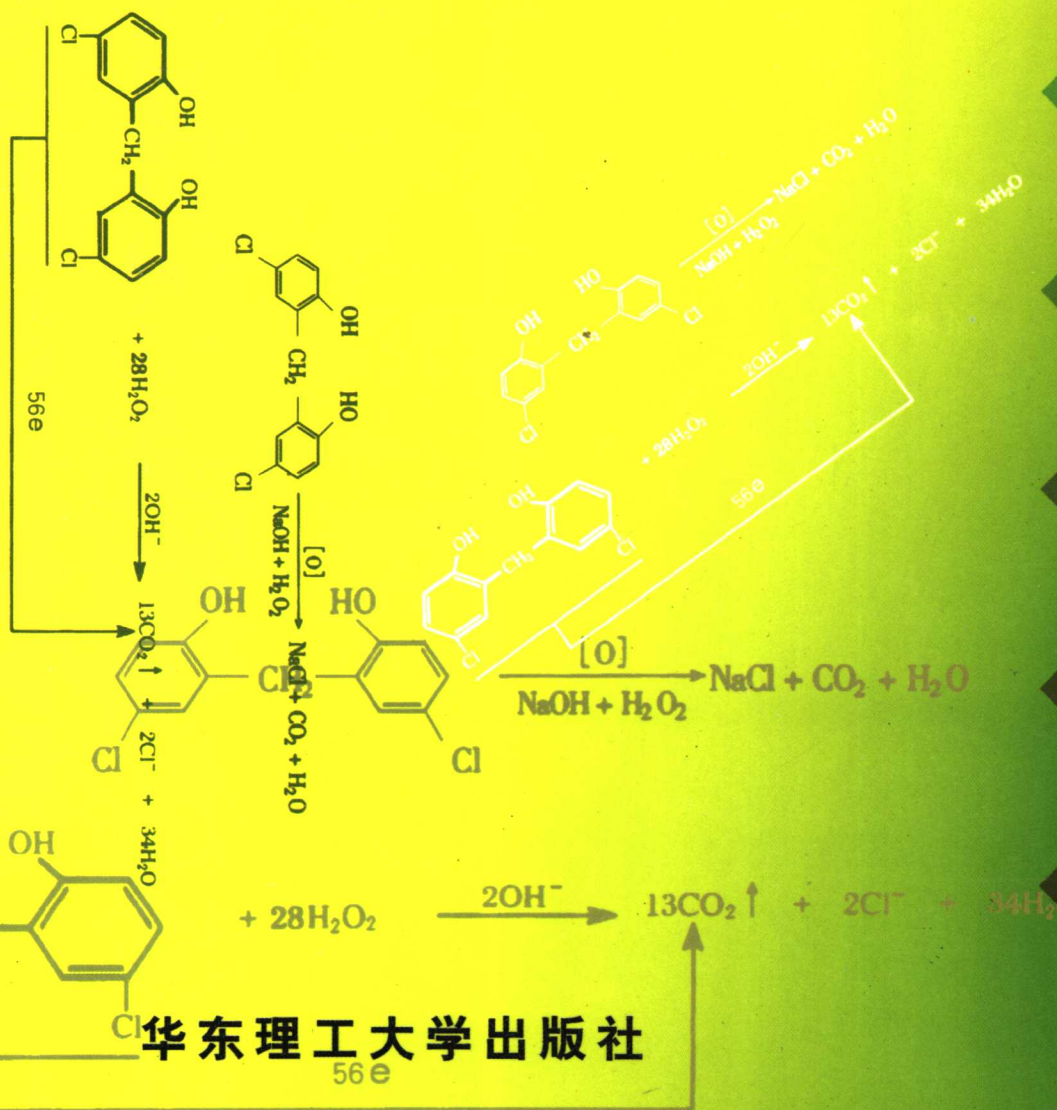


吴阿富 编著

huaxue dingliang fenxi

化学定量分析



华东理工大学出版社

56e

0655
W526

化 学 定 量 分 析

吴阿富 编著

华东理工大学出版社

内 容 简 介

本书率先在化学教科书中提出采用下列定量通用方程:

$$s(cV)_s = t(cV)_t = d(cV)_d = p(cV)_p = \dots$$

如赋予 s, t, d, p 不同含义, 则该式就能通用于整个化学分析, 包括中学化学和大学的无机化学、有机化学以及生物化学等教科书所涉及的化学分析中的理论和实际计算。它可以不必配平和记忆化学反应方程式, 只要知道反应始态和终态相关的主要物质, 就可以列式和计算, 即使是歧化反应以及每分子得失几百个电子的复杂的氧化-还原反应, 该方程仍然可以适用。此外, 该方法对于配平复杂的化学反应方程、计算投料比、推测副产品(含介质和辅料)、解释反应机理等均有较大的实用价值。

本书可用作大学的化学、化工和药学专业的教材和高等学校师生、化学分析工作者、工程技术人员和高中奥林匹克参赛者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

化学定量分析/吴阿富编著. —上海: 华东理工大学出版社, 2002. 12

ISBN 7-5628-1345-0

I. 化... II. 吴... III. 定量分析-高等学校-教材 IV. 0655

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 097272 号

化学定量分析

吴阿富 编著

出版	华东理工大学出版社	开本	787×1092 1/16
社址	上海市梅陇路 130 号	印张	17.5
邮编	200237 电话 (021)64250306	字数	413 千字
网址	www.hdlgpress.com.cn	版次	2002 年 12 月第 1 版
经销	新华书店上海发行所	印次	2002 年 12 月第 1 次
印刷	上海展望印刷厂	印数	1-1100 册
ISBN 7-5628-1345-0/O·74		定价: 26.00 元	

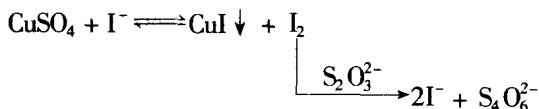
前 言

1984年,中国化学学会济南会议讨论了国际上取消当量概念的问题,抛弃 $(NV)_1 = (NV)_2$ 定量分析化学的核心算式,笔者恰好又在会议上发表一篇有关有机化合物的氧化-还原当量的文章,所以于1985年开始研究氧化-还原的定量反应规律,当年确立定量通用方程的建立方法,并用于教学实践,一年之后扩大到整个化学定量分析的计算。至今已有17年的教学实践。

1. 关于定量通用方程

(1) 定量通用方程的通式为: $s(cV)_s = t(cV)_t \Rightarrow p(cV)_p = d(cV)_d \Rightarrow \dots$ 。或者 $sn_s = t(cV)_t \Rightarrow p(cV)_p = d(cV)_d \dots$ (固体样品可用 n 表示),赋予 $s, t, p, d \dots$ 不同意义使它通用于整个化学系统,包括中学化学、大学无机化学、分析化学、有机化学、生物化学、药物分析化学等。任何目标项目的理论和实际计算(包括副产品和介质)。例如

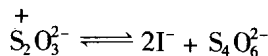
由得失质子、
得失电子或正负电荷



则有定量通用(母)方程: $(cV)_{\text{CuSO}_4} = \frac{1}{2}(cV)_{\text{I}^-} \Rightarrow (n)_{\text{CuI}} = 2(cV)_{\text{I}_2} \Rightarrow (cV)_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$

↓
化学反应进度方程: $\xi = \frac{1}{2}(cV)_{\text{Cu}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{4}(cV)_{\text{I}^-} \Rightarrow \frac{1}{2}(n)_{\text{CuI}} = (cV)_{\text{I}_2} \Rightarrow \frac{1}{2}(cV)_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$

↓
化学反应平衡方程: $2\text{CuSO}_4 + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} + \text{I}_2$



派生其他众多的(子)方程

(2) 该方程有化学和数学的理论依据,它建立在不同化学反应的机理上。方程的写出简便,可以不必记忆,而与它相关的许多子方程可派生出来。

(3) 当同一种化合物测定有几种不同类型的滴定反应时,则依据各自的反应机理写出各自的通用方程,然后解联立代数方程即可。

(4) 该方程适用于整个容量分析的定量计算,即使非一步反应、歧化反应也仍然适用。对于相关学科科学试验和教学实践的理论计算也有其应用价值。

(5) 该方程的写出仅要知道反应物始态、产物变化过程及终态产物即可,一般不必配平化学反应方程式,而且可以像代数方程一样运算。

(6) 对有机化合物的氧化-还原滴定仍然适用,只要增加有机化合物氧化数的计算,方法通用,而且使得无机与有机的化学反应的配平、物质的量的计算等得到完美的统一。它对复杂的有机氧化-还原反应的配平特别有用,也使有机物容量分析的定量计算得到进一步简化。在解题和实验中测定公式理解方面有明显效果。有利于提高教学质量,指导生产实践以及推广使用法定的计量单位。

2. 利用有机化合物在氧-还反应中氧化数的升、降配平方程,建立定量通用方程

利用有机化合物在氧-还反应中氧化数的升、降可以配平相当得失百个以上电子的复杂的化学反应方程,建立定量通用方程。方法与无机化合物配平与定量计算相一致。它对投料比例,产品理论得率计算,反应介质,其他副产品的推测,添加剂、辅料、催化剂的作用机理研究具有实用价值。

3. 本书内容编排的几点说明

(1) 本书主要讨论化学定量分析的内容。共分为10章,第10章自学,36~54学时。容量沉淀法、重量法移至第8章、第9章。虽然不常用,但是第8章在测定含卤素、含银等化合物上有其特别的用处;而第9章在化学分析和仪器分析样品的预处理中仍然占有重要地位,因此保留了有实用价值的、又有坚实理论基础的内容。

(2) 为了使实验时间与授课内容相衔接,考虑到数据记录的有效数字和数据处理在实验中的应用,在第2章中把总体的标准偏差、样本的标准偏差、样本的相对标准偏差、有效数字及运算法则、可疑数据的取舍等方面的内容从正态分布节中抽出提前讲述。

(3) 第3章滴定分析通论主要内容是讨论滴定分析概况、物质的量、物质的量浓度、通用方程和派生子方程的建立方法以及定量分析计算示例;另外是有关滴定分析的基础理论。四大平衡在滴定分析各章的通用的内容都集中于此,当各章讲授到通用的内容时,设法前后呼应,点穿它的来龙去脉,找规律、想应用,尽可能使同学做到举一反三,有目标、有方向。

(4) 每章都给同学一张“关系网”,或者让同学自己小结,像梳头一样,梳理“结点”,把概念、要点的相互关系梳理清楚,最后把各章串接,这样整体的关联性出来了,把书由厚读到薄,纲举目张,一目了然。所有内容都可以像拉串接的样片一样拉出来用快速回忆法复习,把书由薄读到厚。由于相互关联,挂靠已知,这就可以提示性地帮助回忆,树立整体的概念,把相关的各科基础知识紧密相联。

笔者在学习、研究分析化学过程中得到上海华东理工大学汪葆浚、邵令娴教授的悉心教导,在教学中得到中国药科大学于如瑕、倪青云教授的热情帮助,本教材在编写中得到浙江大学理学院化学系领导沈福良教授、王颜广教授、毛志翔教授真诚的鼓励和关心,中国化学学会《化学通报》编辑部杨金泞编辑为“通用方程”取了名;吴昊、潘玲玲为本文稿的校对、修改、作图、打印化了大量时间;华东理工大学出版社的领导、编辑和员工为出版本教材付出了辛勤劳动。在此一并深表谢意。

限于编者水平,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

编者 于浙江大学

2002年11月

目 录

1 化学定量分析概论	(1)
1.1 分析化学的任务	(1)
1.2 分析化学的类别	(1)
1.3 分析化学的发展概况	(2)
2 化学分析中的误差和数据处理	(4)
2.1 测量误差和偏差	(4)
2.1.1 总体、样本和个体	(4)
2.1.2 真值和平均值	(4)
2.1.3 绝对误差与相对误差	(5)
2.1.4 绝对偏差与相对偏差	(5)
2.2 误差分类和特性	(6)
2.2.1 误差分类	(6)
2.2.2 精密度的表征方法	(7)
2.2.3 系统误差的传递	(8)
2.2.4 偶然误差的传递	(9)
2.2.5 提高实验准确度的方法	(9)
2.3 数据测量	(11)
2.3.1 有效数字的判断和读出	(11)
2.3.2 可疑数据的取舍	(11)
2.3.3 有效数字的修约	(13)
2.3.4 有效数字的运算法则	(14)
2.4 正态分布	(16)
2.4.1 正态分布方程	(16)
2.4.2 标准正态分布方程	(17)
2.5 实验数据的统计处理	(19)
2.5.1 t 分布	(19)
2.5.2 平均值的精密度和置信区间	(21)
2.5.3 显著性检验	(22)
2.6 回归分析和实验数据的标绘	(25)
习题	(27)
3 滴定分析法通论	(30)
3.1 滴定分析的一般问题	(30)

3.1.1 滴定分析的特点	(30)
3.1.2 滴定分析浓度 c	(30)
3.1.3 通用母方程建立方法及其子方程	(31)
3.2 化学平衡	(35)
3.2.1 物料平衡、电荷平衡和质子条件方程	(36)
3.2.2 分布系数 δ 和副反应系数 α	(40)
3.3 滴定分析计算	(43)
3.3.1 滴定反应类型和滴定方式	(43)
3.3.2 基准物质和标准溶液	(45)
习题	(49)
4 酸碱滴定法	(52)
4.1 质子理论的酸碱概念	(52)
4.1.1 质子理论的酸碱定义及酸碱反应的实质	(52)
4.1.2 溶剂的质子自递反应	(54)
4.1.3 酸碱强度的大小及其确定因素	(54)
4.2 酸碱溶液的 pH 计算	(57)
4.2.1 一元酸(碱)溶液的 pH 计算	(57)
4.2.2 多元酸碱水溶液的 pH 计算	(59)
4.2.3 两性物质水溶液的 pH 计算	(60)
4.2.4 缓冲溶液及其 pH 计算	(61)
4.3 酸碱指示剂	(68)
4.3.1 指示剂的变色原理	(68)
4.3.2 指示剂的变色范围	(68)
4.3.3 影响指示剂变色范围的因素	(71)
4.3.4 混合指示剂	(72)
4.4 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	(73)
4.4.1 强酸(强碱)的滴定	(73)
4.4.2 一元弱酸的滴定	(74)
4.4.3 一元弱碱的滴定	(77)
4.4.4 多元酸(碱)的滴定	(78)
4.5 滴定终点误差	(81)
4.5.1 强酸(碱)的滴定误差	(81)
4.5.2 弱酸(碱)的滴定误差	(82)
4.6 酸碱滴定的应用	(84)
4.6.1 酸碱标准溶液的配制与标定	(84)
4.6.2 应用与示例	(84)
思考题	(89)
习题	(90)

5 弱酸和弱碱的非水滴定法	(94)
5.1 基本原理	(94)
5.1.1 溶剂的性质	(94)
5.1.2 溶剂的分类和选择	(100)
5.2 弱碱的滴定	(105)
5.2.1 溶剂	(105)
5.2.2 标准溶液与基准物质	(105)
5.2.3 指示剂	(106)
5.2.4 应用与示例	(107)
5.3 弱酸的滴定	(108)
5.3.1 溶剂	(108)
5.3.2 标准溶液与基准物质	(108)
5.3.3 指示剂	(108)
5.3.4 应用与示例	(109)
思考题	(111)
习题	(112)
6 络合滴定法	(113)
6.1 概述	(113)
6.2 乙二胺四乙酸的络合反应	(114)
6.2.1 EDTA 的电离平衡	(114)
6.2.2 EDTA 与金属离子的络合物	(115)
6.2.3 EDTA 络合物的稳定性	(116)
6.2.4 影响络合物稳定性的因素	(116)
6.2.5 络合物的条件稳定常数	(122)
6.2.6 络合滴定曲线	(123)
6.2.7 化学计量点 PM' 值的计算	(126)
6.2.8 金属指示剂	(127)
6.2.9 终点误差	(130)
6.3 滴定条件的选择	(132)
6.3.1 单一离子滴定条件选择	(132)
6.3.2 混合离子分步滴定条件的选择	(134)
6.4 标准溶液	(135)
6.4.1 标准溶液和指示剂的配制	(135)
6.4.2 标准溶液的标定	(136)
6.5 应用与示例	(137)
6.5.1 滴定方式	(137)
6.5.2 实际应用	(139)

思考题	(141)
习题	(142)
7 氧化 - 还原滴定法	(143)
7.1 概述	(143)
7.1.1 氧化还原反应的特点	(143)
7.1.2 氧化还原反应的类型	(143)
7.1.3 氧化还原反应配平	(146)
7.1.4 电极电位和条件电极电位	(147)
7.1.5 影响条件电位的因素	(150)
7.1.6 氧化还原反应的进行程度	(154)
7.1.7 滴定前的预处理	(155)
7.2 铈量法	(156)
7.2.1 滴定曲线	(157)
7.2.2 氧化还原指示剂	(160)
7.2.3 标准溶液和基准物质	(162)
7.2.4 应用	(163)
7.3 碘量法	(163)
7.3.1 滴定反应	(163)
7.3.2 碘量法常用指示剂	(165)
7.3.3 I ₂ 标准溶液的配制与标定	(166)
7.3.4 应用与实例	(168)
7.3.5 水的滴定——Karl Fischer 法	(169)
7.4 溴酸钾法及溴量法	(172)
7.4.1 溴酸钾法	(172)
7.4.2 溴量法	(173)
7.4.3 应用	(174)
7.5 高锰酸钾法	(177)
7.5.1 滴定反应和条件	(177)
7.5.2 标准溶液和基准物质	(178)
7.5.3 应用与实例	(179)
7.6 重铬酸钾法	(181)
7.6.1 重铬酸钾法	(181)
7.6.2 重铬酸钾法的应用	(181)
7.7 高碘酸钾法	(184)
7.7.1 概述	(184)
7.7.2 标准溶液	(187)
7.7.3 应用与实例	(187)
7.8 亚硝酸钠法	(190)

7.8.1 重氮化反应及其条件	(190)
7.8.2 指示终点方法	(191)
7.8.3 标准溶液与基准物质	(191)
7.8.4 应用与实例	(192)
思考题	(192)
习题	(194)
8 容量沉淀法	(198)
8.1 概述	(198)
8.2 银量法	(198)
8.2.1 莫尔法/ K_2CrO_4 指示剂法	(198)
8.2.2 佛尔哈德法	(202)
8.2.3 法扬斯法	(203)
8.3 银量法的标准溶液和应用	(205)
8.4 应用与示例	(205)
8.4.1 无机、有机卤化物和氰化物、汞化物的测定	(205)
8.4.2 有机氢卤酸盐的测定	(206)
8.4.3 有机卤化物的测定	(207)
思考题	(209)
习题	(209)
9 重量分析法	(211)
9.1 挥发法	(211)
9.1.1 直接法	(211)
9.1.2 间接法	(211)
9.2 液-液萃取法	(213)
9.2.1 萃取分离的原理	(213)
9.2.2 萃取类型和条件	(217)
9.3 沉淀法	(219)
9.3.1 沉淀形态与沉淀的形成	(219)
9.3.2 沉淀的溶解度及其影响因素	(221)
9.3.3 沉淀条件和沉淀剂的选择	(226)
9.3.4 均相沉淀法	(227)
9.3.5 有机沉淀剂	(227)
9.3.6 重量分析结果的计算	(228)
思考题	(229)
习题	(229)

10 化学定量分析的常规操作	(231)
10.1 取样	(231)
10.2 样品的溶解	(233)
10.2.1 溶解样品常用的溶剂	(233)
10.2.2 熔融样品常用的熔剂	(234)
10.3 干扰物质的分离、掩蔽与测定方法的选用	(235)
10.3.1 干扰物质的分离与掩蔽	(235)
10.3.2 测定方法的选用	(235)
思考题	(236)
附录 1 中华人民共和国法定计量单位	(237)
附表 1-1 国际制基本单位	(237)
附表 1-2 国家选定的非国际单位制单位	(237)
附表 1-3 国际制导出单位	(238)
附表 1-4 国际单位制的辅助单位	(238)
附表 1-5 用于构成十进倍数和分数单位的词头	(238)
附录 2 国际制(SI)单位与 cgs 单位换算及常用物理化学常数	(239)
附表 2-1 国际制(SI)单位与 cgs 单位换算表	(239)
附表 2-2 常用物理和化学常数	(239)
附录 3 部分单质和化合物的摩尔质量表	(240)
附录 4 难溶化合物的溶度积常数	(244)
附录 5 标准电极电位	(247)
附录 6 某些氧化还原电对的条件电势	(250)
附录 7 附表	(251)
附表 7-1 弱酸及其共轭碱在水中的解离常数	(251)
附表 7-2 络合物的稳定常数	(254)
附表 7-3 羧基络合剂类络合物的稳定常数	(258)
附表 7-4 EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	(259)
附表 7-5 一些络合剂的 $\lg\alpha_{L(H)}$ 值	(259)
附表 7-6 金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	(260)
附表 7-7 校正酸效应、水解效应及生成酸式或碱络合物效应后 EDTA 络合物的 条件稳定常数	(260)
附表 7-8 ΔpM 与 f 值的换算	(261)
附录 8 分析化学中英文名词对照	(262)
附录 9 元素周期表	(269)
参考文献	(270)

1 化学定量分析概论

1.1 分析化学的任务

分析化学(analytical chemistry)的任务是研究物质的化学组成、相对含量以及分子结构的一门学科。它回答：“是什么？有多少？分子结构以及相关实践和理论”的问题。简而言之，它的任务是定性、定量、定结构。

定性分析(qualitative analysis)是确定物质的组成(元素、离子、基团或化合物)。20世纪80年代后期,这部分内容许多教材已划入无机化学课程。

定量分析(quantitative analysis)是测定各组分的相对含量。

结构分析(structural analysis)是确定检测分子所含元素和基团以及它们间的相对位置。这部分内容有许多专著,另有选修课,通常叫波谱解析等。

分析化学主要指定量分析,它应用广泛:天、地、人间处处存在分析化学的影子,环顾四周,所有动的、静的、吃的、住的、穿的、用的均包含有分析化学的工作内容。

分析化学不仅对国民经济各个领域的发展起着推动、促进作用,而且对各相关学科的发展、国防建设和科学研究等方面均有重要影响。

国民经济方面在资源调查中,对矿山、油田勘探,对海洋、陆地动植物等资源的调研;在工业生产中,对原料、中间体、成品、半成品、污水、废气的监控;在农业方面,对土壤、肥料、农药、粮食、蔬菜、瓜果等的元素分析、营养成分、农药残留量的检测等;在质量控制中,对导体、半导体、超纯晶体和各种金属、非金属材料等组成成分分析、含量测定以及微量杂质的检查等。

科学研究方面与分析化学相关的许多学科如普通化学、植物化学、药物化学、生物化学、医用化学、物理化学、药理学等其中许多理论和实验结果大都要用分析化学的方法加以确证。

其他方面如医药卫生、环境保护方面同样需要分析化学的理论:新药开发、临床试验、医学检验、环境监测、防疫调查、三废处理等。

除以上外,分析化学在外贸商检,公检法破案取证,考古考证等方面也有广泛应用。

1.2 分析化学的类别

从不同角度分析化学有不同的分类。

(1) 由分析化学内容可分为:定性分析、定量分析、分子结构推测。

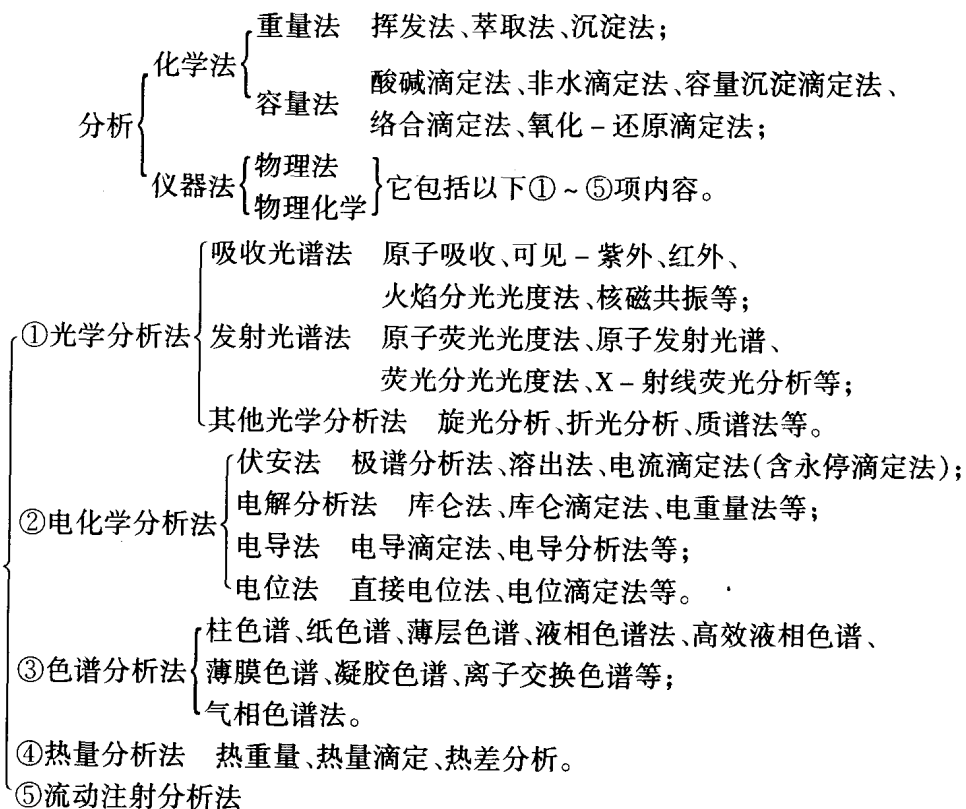
(2) 从分析物质对象可分为:无机分析、有机分析。

(3) 据分析要求可分为:常规分析(例行分析)、快速分析、遥测分析、仲裁分析、超纯分析等。

(4) 按应用领域可分为:工业分析、食品卫生分析、药物分析、环境保护分析、生物化学分析等。

(5) 依样品用量和状态可分为:常量分析(1g~0.1g)、半微量分析(0.1g~0.01g)、微量分析(0.01g~0.001g)、超微量分析(0.001g~0.0001g)和气态、液态、固态分析等。

(6) 从分析方法出发可分为:



1.3 分析化学的发展概况

我国古代的炼金术可以说是分析化学的雏形,开始是定性,即对元素的确认,之后是定量,而且对化学基本理论、定律的确立作出了巨大贡献。

20世纪20年代物理化学溶液理论的发展,建立了溶液中四大平衡理论后,分析化学逐步发展成为一门独立的学科;20世纪40年代以后,许许多多可用于络合滴定的有机络合剂特别像乙二胺四乙酸的发现,许许多多可用于氧化-还原滴定的氧化剂、还原剂的发现之后,大大拓宽了容量分析方法。由于物理学和电子学的发展,到了50年代建立了电化学、光学(原子吸收光谱)和放射化学分析法;60年代半导体技术的兴起,建立了超纯物质的分析方法;70年代,由于环境科学、空间技术、航天航空事业的发展,促进了痕量分析、超痕量分析和遥测分析的建立。70年代末起电子计算机的应用,给化学分析、仪器分析和分离技术提供了新方法、新技术,开拓了新领域。各种联用机的出现给物质的分离、提纯和分子结构研究提供了条件。当今21世纪是智能化、信息化的时代,各种类型传感器的微型化、仿生化,化学、

物理芯片,嗅觉、味觉检测传感器的出现,使瓜果、食品鲜度的量化测定也成为可能,并为生命科学、纳米技术的发展研究提供了新方法提出了新课题。

历史在前进,科学在发展,它必将推进分析化学对新技术、新方法的应用,反过来分析化学的蓬勃发展又将为其他学科的发展发挥重要作用,它们是相辅相成,互相促进的。分析化学已经融入于资源、能源、人类、粮食和环境各个领域,涉足天体、地球、生命和人类的起源和演化。分析化学是千里眼、透视眼,它能看穿、看透整个世界。当然分析化学还有许多尚未解决的难题,还有一些尚未涉足的局部领地,随着科学的发展又会产生一些新的问题,这一切都需要一代代的年轻人去攻克!去攀登!

2 化学分析中的误差和数据处理

各行各业常有需要直接或间接精密而准确测量的场合,如体积、质量、相对密度、时间、长度、速度、浓度、酸碱度(pH)、温度、粘度、吸光度、电流强度、磁场强度、电动势、透光率等等。在实际工作中要求必须精密而准确测量时,显然要求测量的结果与真值越接近越好,测量的精密度越高越好。

随着科学技术的进步,各种物理量、理化参数的测量,必将越来越精密、准确,但事实上无论如何精密而准确的测量,总不能保证测量值与真值完全取得一致,也就是说测量值始终达不到真值,即测量值与真值之差始终不会等于零,误差永远存在。这就表明“一切实验结果都有误差,误差自始至终存在于一切科学实验的过程中”,我们把它称之为误差的公理。显而易见误差是客观存在的,那么误差有哪几种类型呢?我们有没有办法在一定的实验条件下采用一定的实验手段和方法减少测量误差,或通过合理的读取数据、正确地运算、巧妙地处理数据来减少某种误差?又如何来评价被测数据的可靠性呢?这就是本章所要叙述的主题。

2.1 测量误差和偏差

2.1.1 总体、样本和个体

分析工作者总是通过样本来去了解总体的,所谓总体是指研究对象的全体。如药厂生产的同一批量的药物在出厂前需要有代表性地取出一小部分按国家药典、国标或部标、厂标既定的某种方法,经若干次的常规分析后,合格的方可出厂。取出有代表性的这一小部分分析样品代表了研究对象(某一批量的药物)的全体,我们称之为总体。而每 n 次的一组测量叫做样本,样本中所含个体数目的多少叫做样本的大小。每一次的测量叫做个体。统计方法所要解决的问题之一就是如何从样本来了解总体。

2.1.2 真值和平均值

1) 真值

真值是指在某一时刻、某一位置、某一状况下,等量的效应体现的客观值或实际值。由误差的公理可知真值是不可测的。随着科学的进步,实验结果也只能逼近真值而永远达不到真值。而真值又是客观存在的真理,它具有理论可知和相对可知的情况。

真值可分为三类:理论真值、约定真值和相对真值。

(1) 理论真值:例如,三角形的三个内角之和等于 180° ,对顶角相等,一个数的自身之差等于 0,自身之比等于 1,理论设计值,理论公式表达值等。

(2) 约定真值:计量学的约定值(如国际计量大会决议)譬如:长度、质量、时间等等。如长度单位:1 米等于氩(Rn) 86 的 $2P_{10}$ 和 $5ds$ 能级之间跃迁的辐射在真空中波长的 $1\ 650\ 763.73$ 倍,这个长度是约定真值。

(3) 相对真值:高一级的仪器、标准器对低一级的仪器、标准器的测量结果比较,高一级

仪器、标准器的测量值为真值。如容量瓶相对于量筒,标准品标准溶液相对于样品溶液等。

2) 平均值(average value (mean))

某次测量值为 x , 经多次(n)次测量为 $x_1, x_2 \cdots x_n$, 其均值为

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

在数理统计学中叫均值或算术中数, n 够大时代表总体的平均水平, 所以应当注意 \bar{x} 是代表有限样本的平均值, μ 代表总体的平均值或叫真值。 $N \rightarrow \infty, \lim \bar{x} \rightarrow \mu$

2.1.3 绝对误差与相对误差

(1) 绝对误差(absolute error): 测量 x_i 与真值 μ 之差称为绝对误差。

$$\delta_i = x_i - \mu \quad (2-2)$$

绝对误差的单位与测量值的单位相同, 它的大小可以是正值($x_i > \mu$), 也可以是负值($x_i < \mu$)。测量值越接近真值, 则绝对误差越小; 反之越大。

(2) 相对误差(relative error): 绝对误差与真值的比值称为相对误差。

$$\frac{\delta_i}{\mu} = \frac{x_i - \mu}{\mu} \quad (2-3)$$

相对误差反映测量误差在测量值中所占的比例, 它没有单位, 通常以 % 或 ‰ 表示。当测量次数 n 较大时, $\bar{x} \rightarrow \mu$ 可用 \bar{x} 代替 μ 运算 ($\frac{\Delta_i}{x} \rightarrow \frac{\delta_i}{\mu}$)。相对误差具有可比性。

2.1.4 绝对偏差与相对偏差

(1) 绝对偏差 Δ_i (absolute deviation) 用绝对偏差可以表示一次测量的精密度, 是测量值 x_i 与平均值 \bar{x} 之差。

$$\Delta_i = x_i - \bar{x} \quad (2-4)$$

Δ_i 是绝对偏差, 单位与测量值单位相同, 有正负之分。

$$x_i > \bar{x}, \Delta_i > 0; x_i < \bar{x}, \Delta_i < 0$$

(2) 绝对平均偏差 \bar{d}_i (absolute average deviation)

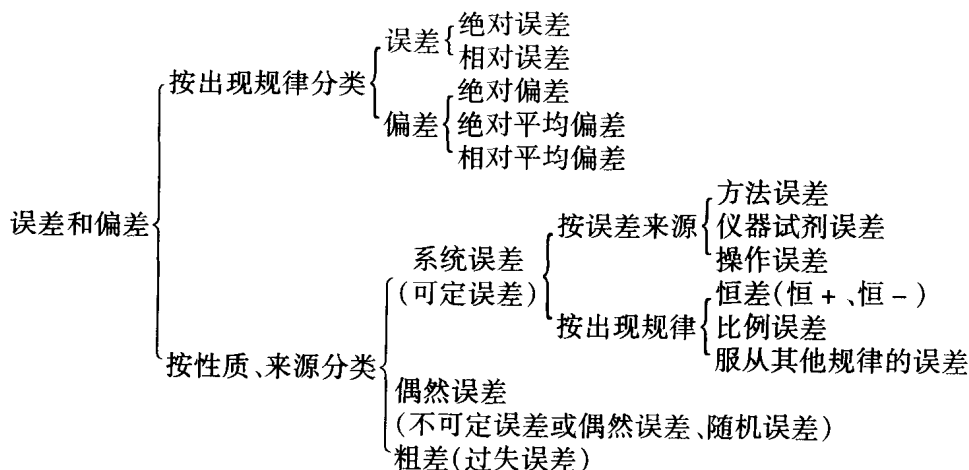
$$\bar{d}_i = \frac{\sum_{i=1}^n |\Delta_i|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |(x_i - \bar{x})|}{n} \quad (2-5)$$

(3) 相对平均偏差 (\bar{d}_i / \bar{x}) $\times 100\%$ (relative average deviation): 可以表示一组测量数据的精密度, 可用百分相对偏差表示。

$$\frac{\bar{d}_i}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^n |\Delta_i|}{n \bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^n |(x_i - \bar{x})|}{n \bar{x}} \times 100\% \quad (2-6)$$

2.2 误差分类和特性

2.2.1 误差分类



1) 系统误差(systematic error)

系统误差也叫可定误差(determinate error)是由某一固定原因引起的一般误差,有固定的方向(恒正或恒负)和大小,重复测定有时会重复出现。系统误差有以下三类。

(1) 方法误差:选择分析方法不恰当或实验设计不合理,指示剂选择不合适等引起。如CaO测定可选用:重量法、中和法、络合法、氧化-还原法、原子吸收光谱法等。

(2) 仪器或试剂误差:仪器未校准,试剂含有被测成分,天平砝码质量不准等常会出现这类误差。

(3) 操作误差:操作不符合要求、不规范造成。譬如滴定管内藏有气泡,读数时眼视角度错误或操作者的习惯动作等引起。

以上系统误差可以消除,但精度不同的偶然误差需要用统计的方法来检查和处理。

2) 偶然误差

偶然误差(accidental error)即随机误差(stochastic error)、不可定误差(indeterminate error),是由偶然原因引起的,是随机的,但服从统计规律(如图2-1),它具有对称性、有界性、抵偿性和单峰性的特征。

以上图示情况是消除系统误差之后的结果,只存在偶然误差时它所具有的以上四个特征。

偶然误差是不可觉察的,偶然发生的。例如:

- ▲ 环境温度的波动(如有人启动或关闭空调);
- ▲ 称量的风动(无意中天平门开着称量读数,风动偶然引起光幕飘移,或电子天平数据波动,通常是由于上飘而减轻);
- ▲ 室内湿度变化(天气闷热,气温增高;阴雨连绵,湿度增大);
- ▲ 偶然振动(称量时施工工地打桩);
- ▲ 滴定管滴定吸进气泡,或内藏气泡不知不觉地偶然溢出。

3) 粗差(careless error)

粗差又叫过失误差(fault)是由于工作中的错误造成的。读数错,记录错,计算错,滴定管