



高等教育“十一五”规划教材

高职高专专业基础课教材系列

分析化学

高晓松 薛富 主编



科学出版社
www.sciencep.com

高等教育“十一五”规划教材

高职高专专业基础课教材系列

分析化学

高晓松 薛富 主编

ISBN 7-03-015111-1

定价：18.00元

（如有缺页，可向本社调换）

科学出版社

北京

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书具有教学适应性强、内容实用、结构合理、使用灵活等特点。主要内容包括：定量分析法、滴定分析法、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法、吸光光度法、电位分析法、气相色谱分析法的操作步骤及相关实验。

本书可作为轻化工、煤炭、环保、食品、生物类专业高等职业院校的教科书，也可作为分析检验工作者的参考资料。

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/高晓松, 薛富主编. —北京: 科学出版社, 2007

(高等教育“十一五”规划教材·高职高专专业基础课教材系列)

ISBN 978-7-03-019696-5

I. 分… II. ①高…②薛… III. 分析化学-高等学校: 技术学校-教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 128476 号

责任编辑: 沈力匀 周 敏/责任校对: 耿耘

责任印制: 吕春珉/封面设计: 东方人华平面设计部

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>

涿海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2007 年 9 月第 一 版 开本: 787 × 1092 1/16

2007 年 9 月第一次印刷 印张: 19 3/4

印数: 1—3 000 字数: 459 000

定价: 28.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈海生〉)

销售部电话 010-62136230 编辑部电话 010-62135235 (VH04)

本书编写人员

主 编 高晓松 薛 富

副主编 李倦生 吴永平 陈建华 杨广华

主 审 侯建平

参 编 王安群 马晓宇 李民君 于志伟 胡志强

王 骞 卢益中

前 言

本书系根据国家高等职业教育人才培养要求的精神编写而成的三年制《分析化学》教材,结合了轻化工、煤炭、环保、食品、生物类行业的特点,同时体现高职教材的编写要求,即:在思想水平上,注重教材的思想性与职业导向性;在科学水平上,注重教材的知识正确性与内容先进性;在教学水平上,注重教材的教学适应性、内容的实用性、结构的合理性与使用的灵活性;在图文水平上,注重内容的可读性与规范性。可作为轻化工、煤炭、环保、食品、生物类等高等职业院校的教科书,也可作为分析检验工作者的参考资料。分析化学是轻化工、煤炭、环保、食品、生物类高等职业院校相关专业的专业基础课或专业课。它的任务是使学生全面掌握分析化学的基础理论知识,明确基本原理,熟练基本操作,培养严谨的科学态度,使学生具有初步分析问题和解决问题的能力,为学习后续专业课和毕业后从事实际分析研究工作打下良好的基础。

本书以基础知识和基本理论为主,力求做到少而精、简明扼要、循序渐进,力求做到理论联系实际,结合当前企业生产实践,适当增加部分新方法;贯彻“必须、够用、管用”的原则,力求做到深入浅出,以适合高等职业院校教学需要。在保持教材特有的系统性基础上,重点对定量分析方法做较全面的论述,并根据近代科学技术水平的不断发展,有目的地增加了一些仪器分析方法,以拓宽学生的知识领域,适应科研、生产的发展形势。不同院校在使用本书时,应根据专业的特点,具体安排好分析化学的教学。

分析化学是一门实践性很强的学科,实验课时将占整个分析化学课时的 1/2。本书第 13 章为全书的实验部分,请在讲述各章节中注意使用实验内容。分析化学实验教学,将能使学生对分析化学的基本概念、基本理论得到进一步的理解。分析化学的基本操作技能的训练将为参加实际工作创造一个好的条件。本书结合轻化工、煤炭、环保、食品、生物等行业的特点,选择了共 15 个代表性的学生实验,其中有的实验可以选做。

本书由包头轻工职业技术学院和长沙环境保护职业技术学院共同编写,高晓松、薛富同志担任主编,李倦生、吴永平、陈建华、杨广华同志担任副主编,参加编写的人员有王安群、马晓宇、李民君、于志伟、胡志强、王骞、卢益中等同志。全书由高晓松、薛富整理统稿,由侯建平主审。

由于编写时间仓促,编者水平有限,疏漏和不妥之处,敬请各校教师和读者批评指正,以便修改。

目 录

第 1 章	绪论	1
1.1	分析化学的任务和作用	1
1.2	分析化学的分类及进展	1
第 2 章	定量分析	4
2.1	定量分析中的误差	4
2.2	定量分析中的数据处理	9
第 3 章	滴定分析法	14
3.1	滴定分析法概述	14
3.2	标准溶液	16
3.3	滴定分析法中的计算	22
第 4 章	酸碱滴定法	28
4.1	酸碱质子论	28
4.2	酸碱平衡体系中酸碱度的计算	32
4.3	缓冲溶液	37
4.4	酸碱指示剂	39
4.5	滴定曲线及指示剂选择	44
4.6	酸碱标准溶液的配制和标定	53
4.7	酸碱滴定法的应用及计算	56
第 5 章	配位滴定法	63
5.1	配位滴定法概述	63
5.2	乙二胺四乙酸与金属离子的配合物及其稳定性	65
5.3	EDTA 滴定法的基本原理	71
5.4	金属指示剂	76
5.5	提高配位滴定选择性的方法	81
5.6	配位滴定的方式和计算示例	85
第 6 章	氧化还原滴定法	90
6.1	概述	90
6.2	氧化还原平衡	90
6.3	氧化还原反应的方向和程度	94
6.4	氧化还原反应速度及影响因素	98
6.5	氧化还原滴定曲线	100

6.6	氧化还原滴定指示剂	102
6.7	高锰酸钾法	105
6.8	重铬酸钾法	109
6.9	碘量法	111
6.10	计算示例	116
第7章	沉淀滴定法	121
7.1	概述	121
7.2	银量法	121
7.3	计算示例	127
第8章	重量分析法	129
8.1	概述	129
8.2	重量分析法对沉淀的要求	130
8.3	影响沉淀溶解度的因素	131
8.4	影响沉淀纯净的因素	135
8.5	影响沉淀形状的因素	137
8.6	沉淀条件的选择	139
8.7	沉淀重量法基本操作	140
8.8	重量分析法计算及应用实例	142
第9章	吸光光度法	147
9.1	概述	147
9.2	朗伯-比尔定律	149
9.3	比色分析和分光光度分析方法及仪器	151
9.4	显色反应与显色条件	155
9.5	光度测定条件的选择	161
9.6	分光光度法的应用	162
第10章	电位分析法	166
10.1	电位分析法的基本原理	166
10.2	电位法测 pH	175
10.3	电位滴定法	177
第11章	气相色谱分析法	181
11.1	气相色谱分析的装置及流程	181
11.2	气相色谱流出曲线及有关术语	182
11.3	色谱仪	183
11.4	气相色谱的固定相	184
11.5	气相色谱定性分析	185
11.6	气相色谱定量分析	186
11.7	气相色谱分析法的应用	190
第12章	定量分析法	191

12.1 取样和分解	191
12.2 干扰物质的分离和测定方法的选择	193
第 13 章 实验	197
13.1 分析化学实验的一般知识	197
13.2 分析天平	199
13.3 滴定分析仪器和基本操作	207
13.4 重量分析法基本操作	250
13.5 常见分析仪器的基本操作	260
附表	273
附表 1 弱酸、弱碱在水中离解常数(25℃)	273
附表 2 最重要的酸的百分浓度和相对密度(20℃)	274
附表 3 苛性碱和氨溶液的百分浓度和相对浓度(20℃)	278
附表 4 配合物的稳定常数	279
附表 5 标准电极电势表(18~25℃)(按 φ^\ominus 值高低排列)	281
附表 6 条件电极电位按 $\varphi^{\ominus'}$	285
附表 7 常用指示剂	286
附表 8 常用缓冲溶液的配制	289
附表 9 用邻苯二酚紫(PV)作指示剂可测定的金属离子*	290
附表 10 标准电极电势表	291
附表 11 基准物质及其干燥温度	295
附表 12 难溶化合物的溶度积	296
附表 13 化合物的摩尔质量表	298
附表 14 金属氢氧化物沉淀的 pH	302
附表 15 国际相对原子质量表(1985 年)	303
参考文献	305

第 1 章

绪 论

1.1 分析化学的任务和作用

分析化学是化学领域中的一个重要分支。它是研究物质化学组分或结构的分析方法及有关理论的一门科学。分析化学包括定性分析和定量分析两大部分，定性分析的任务是鉴定物质所含的组分；定量分析的任务是测定各组分的含量，也就是在定性的基础上，测定物质中有关成分的准确百分数。

分析化学是一门重要的工具学科。它不但对化学本身的发展起了重大作用，而且对与化学有关的其他各科学领域也起着重大作用。如地质学、矿物学、冶金学、生物学、医学、考古学、农业科学及现代各行业中的三废处理、饮食卫生、环境保护等都离不开分析化学有关知识。而生产的发展、科学技术的进步，也促进了分析化学的发展。

在国民经济中，分析化学的实用意义就更加明显了。在许多工业中，如化工、轻工等部门中的原料、材料的产品质量检查，生产过程中的控制和管理，都需要进行样品的分析；生产技术的改革；生产过程的自动化都需要分析化学。

分析化学是一门实践性很强的重要基础课，通过分析化学的学习，使学生了解分析化学与生产、科学研究的关系，掌握分析化学的基本理论、基本操作，为学习后续专业基础课、专业课打下良好的基础。

1.2 分析化学的分类及进展

人对物质的认识是通过认识物质一系列的性质进行的。物质的分析方法也是这样，即按照物质的各种性质的测定对物质进行定性分析和定量分析。由于选择什么方法来测定各组分的含量与物质中含有哪些组分有密切关系，因此，定性分析应先于定量分析。但在一般情况下，分析试样的来源、主要成分及主要杂质都是已知的。尤其是工业生产中的原料分析，中间产品的检验分析及出厂成品的质量检查常常不需要进行定性分析，只需进行定量分析。因此，本书主要讲授定量分析的各种方法。根据分析时的物质性质不同，分析化学可分为两大类——化学分析法与仪器分析法。

1.2.1 化学分析法

利用被测物质和某试剂发生化学反应为基础的分析方法，称为化学分析法。在定量分析中，按实验的方法不同，可分为重量分析法和容量分析法。

1. 重量分析法

重量分析法是通过物质在化学反应前后的称量来测定其含量的方法。它是经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，从而计算出待测组分的含量。

2. 容量分析法

容量分析法是将被测试样制成溶液后滴加已知浓度的试剂（标准溶液），然后根据反应完全时所消耗的标准溶液的体积，计算出被测物质的组分含量。这样的分析方法又称为滴定分析法。

根据不同反应类型，容量分析又可分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、配合物滴定法和氧化还原滴定法。

重量分析和容量分析通常用于高含量或中含量组分的测定。

化学分析法所用的仪器简单、操作方便、结果准确、应用范围最广泛，是分析化学中最基础、最基本的方法。但是，化学分析法的应用范围也有一定限制。例如，对于样品中微量杂质的检查和快速分析，化学分析法往往不能满足要求，而需要用物理和物理化学分析法。

1.2.2 物理和物理化学分析法

根据被测物质的某种物理性质（如相对密度、沸点、凝固点、熔点、颜色、旋光度、折光率等）进行分析的方法叫做物理分析法。测定被测物质在化学变化中某种物理性质的分析方法，叫做物理化学分析法。在进行物理和物理化学分析时，常用一些精密仪器，故又称为仪器分析法。这类方法又分为光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法、放射分析法等。仪器分析法具有快速、灵敏的优点，最适应于生产过程的控制分析。尤其在组分的含量很低时，更需用仪器分析。但由于仪器设备价格高、维修困难，所以在进行仪器分析之前，往往要用化学方法对试样进行预测，因而化学分析法是仪器分析法的基础，两者之间相互补充。

1.2.3 分析化学进展

分析化学有着悠久的历史，它对许多化学基本定律的确定做出过巨大的贡献。但是，分析化学发展成为一门独立的学科，则是比较晚的。20世纪初，人们借助当时物

理化学所取得的成就和生产及科学技术的发展,使分析化学向前发展了一大步。同时,对分析化学提出了更高的要求。如人们利用物理化学中的溶液平衡理论、动力学理论及各种实验方法等,深入研究分析化学中的一些最基本的理论问题,如沉淀的生成和共沉淀现象,指示剂作用原理,滴定曲线和终点误差;催化反应和诱导反应,缓冲作用原理等,大大丰富了分析化学的内容。

20世纪40年代以后的几十年间,由于原子能科学技术的发展,半导体技术的兴起,要求分析化学能提供各种非常灵敏、准确而又快的分析方法,目前分析化学正处在迅猛发展阶段。从分析对象及任务,分析化学已不只限于一般的工业、农业和国防生产等部门,而是渗透到诸如环境、宇宙等各领域。它不只限于测定物质组分和含量,而是要提供关于物质更多的信息,如状态、价态、稳定性及表面结构等。分析化学不再限于破坏试样的分析,而是越来越多地要求不破坏样品的直接分析。

目前,随着生产的发展、科学的进步,给分析化学提出了许多新课题。随着电子工业和真空技术的进展,许多物理方法逐渐渗透到分析化学中,形成日益增多的新的测试方法和测试仪器,它以高度灵敏和快速为特点。激光技术已经应用在可见光分光光度分析、原子吸收分光光度分析和液相色谱等方面。而各种方法的联合使用也解决了不少新课题,电子计算机的使用也促进分析化学的发展,它的使用简化了分析步骤,并能准确报出数据和进行自动调节,从而大大提高了分析工作水平。

1.3 学习分析化学的方法和要求

在学习分析化学过程中,要掌握各种方法的基本原理、基本操作方法,要有理论与实验相结合、认真的科学学习态度,将所学过的无机化学、有机化学的基本理论知识应用到分析方法中去,而使自己掌握到分析物质的基本方法和操作技能。在学习分析化学整个过程中,应有明确的学习目的和正确的学习方法。

虽然现代科学技术促进分析化学朝着仪器化、自动化的方向发展,但化学分析仍然是分析物质的基础,因此,应系统掌握化学分析的理论,打好坚实的理论基础。一个缺乏化学分析基础知识和基本技能的分析工作者,不可能靠现代化仪器设备就能正确解决日益发展而又复杂的分析课题。所以,分析化学作为一门基础课,要从化学分析学起,只有学好基础知识,才能进一步学好较复杂的仪器分析。

分析化学是一门实践性很强的科学,它的基础是实践,但对实践中的问题又要从理论上来解释。要认真做好每个实验,实验课的实践操作,有时要反复训练,才可能掌握基本操作技能,培养独立工作能力。在实验中要严肃、认真、细致、实事求是。

思 考 题

- (1) 什么是分析化学,它有哪些内容?在国民经济建设中起着什么作用?
- (2) 分析化学的分析方法分类如何?
- (3) 学习分析化学的目的和要求有哪些?

第 2 章

定量分析

定量分析的任务是准确测定试样中组分的含量，所以，必须使分析结果具有一定的准确度。不准确的分析结果会导致资源的浪费，甚至科学上的错误结论，以及生产受到损失。

在定量分析中，由于受到分析方法、仪器、试剂和人的主观条件等方面的限制，测得的结果不可能和真实含量完全一致，一位很熟练的分析工作者，用最好的仪器，对同一样品进行多次测定，其结果也不会完全一致。所以，在进行定量分析时，不仅要得到被测组分的含量，而且必须对分析结果进行评价，分析测定结果的准确性，检查误差的来源，采取有效的措施，从而使分析结果达到较高的准确度。

2.1 定量分析中的误差

2.1.1 误差的种类及产生原因

分析结果与真实值之间的差值称为误差。它有正负之分，分析结果大于真实值，误差为正；分析结果小于真实值，误差为负。

误差可按其性质与产生原因分为系统误差和偶然误差两类。

1. 系统误差

系统误差又称可测误差，它是由某些固定的原因造成的，对测得结果的影响比较固定，使分析结果系统地偏高或偏低。在同一条件下，重复测定时，会重复出现。系统误差具有单向性，其大小、正负可预先估计。

系统误差又可根据其产生原因分为：

(1) 方法误差：它是由分析方法本身所造成的。例如，在重量分析法中，由于沉淀的溶解、共沉淀现象、灼烧时沉淀的分解或挥发等因素，都会导致分析结果系统的偏高或偏低。

(2) 仪器误差：它是由仪器本身不够精确或未经校正引起的。例如，天平、容量器皿，仪表刻度不准确，砝码质量未经校正、坩埚灼烧后失重、试剂的质量不符合要求等，都会产生系统误差。

(3) 试剂误差：它是由于使用的试剂纯度不够要求或蒸馏水中含有微量杂质所引起的误差。

(4) 操作误差：它是指在正常操作情况下，由操作者掌握操作规程与控制操作条件稍有出入而造成的误差。例如，分析工作者在称取试样时未注意防止试样的吸湿；洗涤沉淀时洗涤过分或不充分；灼烧沉淀时温度过高或过低；称量沉淀时坩埚及沉淀未完全冷却；在滴定分析中对滴定终点的颜色判断；读取滴定管刻度值时偏高或偏低等。

系统误差的出现是必然的，但可用各种办法加以校正，使系统误差接近消除。

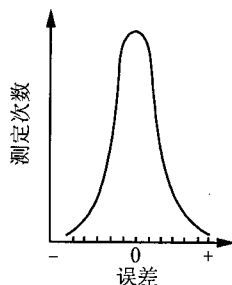
2. 偶然误差

偶然误差又称不可测误差，它是由一些偶然因素引起的。例如，测定时气温、气压、湿度、仪器的微小变化等，这些不可避免的偶然因素，都能使分析结果在一定范围内波动而引起误差。这种误差是由一些不确定的因素造成的，因而它是可变的，正负大小难以预测，在分析操作中也是不可避免的。但只要进行多次测定，便会发现数据的分布符合一般的统计规律，其主要特点为：

(1) 绝对值相近的正、负误差出现的概率相等。

(2) 小误差出现的概率多，大误差出现的概率少，特别大的误差出现的概率非常小。

偶然误差的这种规律性，可用图 2-1 中的曲线表示（即误差的正态分布曲线）。



由上述规律可以得出，随着测定次数的增加，多次测定结果的平均数值更接近于真实值。实验表明，测定的次数不多时，偶然误差随测定次数的增加而迅速减小；当测定多于 10 次以上时，误差减小到不很显著的数值。但是，从时间和经济效益考虑，次数越多，不仅费时间，而且消耗试剂多。所以，在准确度要求许可的范围内，应尽可能减少测定次数。

2.1.2 误差的表示方法

1. 准确度和误差

误差是指分析结果和真实值之间的差值，而准确度则表示分析结果与真实值相接近的程度。因此，分析过程中的误差越小，则说明分析结果的准确度就越高；反之，误差越大，准确度越低。所以，误差的大小是衡量准确度高低的尺度。

误差的表示方法有绝对误差和相对误差。

绝对误差 = 个别测得值 - 真实值

$$\begin{aligned} \text{相对误差} &= \frac{\text{个别测得值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}} \times 100\% \end{aligned}$$

例如：在标定某盐酸溶液的浓度时，用分析天平称取基准物质碳酸钠的质量为 0.2051g，真实质量为 0.2050g，则

$$\text{绝对误差} = 0.2051\text{g} - 0.2050\text{g} = +0.0001\text{g}$$

$$\text{相对误差} = \frac{+0.0001\text{g}}{0.2050\text{g}} \times 100\% = +0.05\%$$

又例如：称取某物质的质量为 2.0501g，真实质量为 2.0500g，则

$$\text{绝对误差} = 2.0501\text{g} - 2.0500\text{g} = +0.0001\text{g}$$

$$\text{相对误差} = \frac{0.0001\text{g}}{+0.0500\text{g}} \times 100\% = +0.005\%$$

从两次计算结果看，绝对误差相同，均为 0.0001g，但它们的相对误差却不一样。被称量物质的质量较大时，相对误差比较小，称量的准确度比较高。所以，用相对误差来比较测得结果的准确更确切些。

应注意的是，在绝对误差和相对误差的运算中是有正、负值的。正值表示分析结果偏高，负值表示分析结果偏低。

绝对误差和相对误差的计算都必须先知真实值的大小，但是，在一般情况下，真实值是不知道的，因此，常用偏差代替误差。

2. 精密度与偏差

精密度是指在相同条件下，对同一试样多次重复测定时，所得各次分析结果互相接近的程度。精密度通常用偏差的大小来表示。偏差越小、精密度越高，即偏差的大小是衡量精密度高低的尺度。偏差值为个别测得值与各次分析结果平均值的差。

(1) 绝对偏差和相对偏差：

绝对偏差 d = 个别测得值 - 测得平均值

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{绝对偏差}}{\text{平均值}} \times 100\%$$

(2) 算术平均偏差和相对平均偏差：

在对同一试样进行多次测定，所得结果为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ ，那么它们的算术平均值表示为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

算术平均偏差

$$\bar{d} = \frac{|x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + \dots + |x_n - \bar{x}|}{n}$$

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

【例 2.1】 测定某样品中铁的含量，其分析结果为 34.06%、34.08%、34.04% 和 34.02%。求：算术平均偏差，相对平均偏差。

$$\text{解：} \bar{x} = \frac{34.06\% + 34.08\% + 34.04\% + 34.02\%}{4} = 34.05\%$$

$$\begin{aligned} \bar{d} &= \frac{(|34.06\% - 34.05\%| + |34.08\% - 34.05\%|) / 4}{+ (|34.04\% - 34.05\%| + |34.02\% - 34.05\%|) / 4} \\ &= \frac{0.08\%}{4} = 0.02\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{相对平均偏差} &= \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.02\%}{34.05\%} \times 100\% \\ &= 0.06\%\end{aligned}$$

(3) 标准偏差和相对偏差:

标准偏差又称均方根偏差, 用 S 表示, 当测定次数不多时 ($n < 20$),

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n-1}}$$

当 $n \geq 50$ 时, 则分母 $n-1$ 可用 n 代替。

若测定所得数据的分散程度较大时, 仅从平均偏差还不能看出精密度的好坏, 而标准偏差不仅避免了单次测量偏差相加时正负相互抵消, 更重要的是使偏差更显著地表现出来。它能更好地说明数据的分散程度, 或者说, 能更好地衡量精密度的好坏。

标准偏差占平均值的百分率称相对标准偏差, 又称变动系数。

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

【例 2.2】 用重量法测定钢铁中 Ni 的质量分数, 得结果如下: 10.48%, 10.37%, 10.47%, 10.34%, 10.40%, 计算分析结果的平均值; 算术平均偏差、标准偏差及相对标准偏差。

解: 计算过程如表 2-1 所示。

表 2-1 例 2.2 计算表

$w_{Ni}/\%$	$ d_i /\%$	$d_i^2/\%$
10.48	0.05	0.0025
10.37	0.06	0.0036
10.47	0.04	0.0016
10.43	0.00	0.0000
10.40	0.03	0.0009
$\bar{x}=10.43$	$\sum d_i = 0.18$	$\sum d_i^2 = 0.0086$

平均值 $\bar{x} = 10.43\%$

$$\text{算术平均偏差 } \bar{d} = \frac{\sum |d_i|}{n} = \frac{0.18\%}{5} = 0.036\%$$

$$\text{标准偏差 } S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0086\%}{5-1}} = 0.046\%$$

$$\begin{aligned}\text{相对标准偏差} &= \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.046\%}{10.43\%} \times 100\% \\ &= 0.44\%\end{aligned}$$

3. 准确度和精密度

从以上讨论可知, 定量分析的结果都存在系统误差和偶然误差。系统误差影响分析结果的准确度, 偶然误差影响分析结果的精密度。精密度并不能说明测定值和真实

值之间的关系，它只能表示测定结果的重复性，准确度高才能说明测定结果的正确性，精密度高不一定准确度高，因为这时可能有较大的误差系统。因此，只有在消除了系统误差以后，精密度高的分析结果才是既准确又精密的。

例如：甲、乙、丙、丁四人同时对某一试样进行分析，所得结果如表 2-2 所示。

表 2-2 精密度与准确度分析表

分析结果 人员	次数						平均值
	1	2	3	4	5	6	
甲	30.20	30.22	30.18	30.24	30.26	30.16	30.21
乙	30.00	30.02	29.98	30.04	30.06	29.96	30.01
丙	29.90	30.00	30.10	30.70	30.30	29.80	30.05
丁	29.56	29.60	29.70	27.80	29.90	30.00	29.76
真实值 (假定)				30.00%			

所得分析结果如图 2-2 所示。

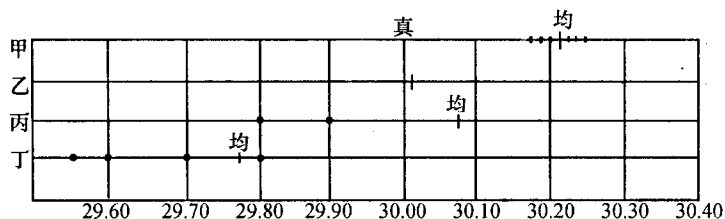


图 2-2 精密度与准确度示意

- 真——真实值 30.00%
- 均——平均值
- 个别测得值

由图 2-2 可以看出，甲的分析结果各个测定值间相差很小，说明其精密度高，偶然误差很小，但平均值与真实值间相差较大，说明其准确度较低，系统误差较大。乙的分析结果精密度和准确度都很高，说明分析过程中的系统误差和偶然误差都很小。丙的分析结果各个测定值较分散，精密度低，说明分析时的偶然误差很大，尽管其平均值接近于真实值，但这仅由于正负误差相互抵消才使结果接近真实值。丁的分析结果精密度和准确度都很低，说明分析过程中的系统误差和偶然误差都很大。

从以上分析可以看出，准确度高一定需要精密度高，但精密度高不一定准确度高。精密度是保证准确度的先决条件，只有在精密度比较高的前提下，才能保证分析结果的可靠性。若精密度很低，说明所测结果不可靠，虽然由于次数多可能使正负偏差相互抵消，但已失去衡量准确度的前提。对于一个合乎要求的分析测定结果，应同时有较高的精密度和准确度。因此，应将分析中的误差和偶然误差综合起来考虑，以提高分析结果的准确度。

4. 公差

(1) 公差的定义：误差与偏差具有不同的含义，前者以真实含量为标准，后者以多次测定值的平均结果为标准。但是由于真实值无法知道，人们只能通过多次反复测定得到一个真实含量的平均结果，用这个平均值代替真实值计算误差，显然这样计算出来的误差还是偏差。因此，在生产部门，并不强调误差与偏差两个概念的区别，一般均称公差。公差是生产部门对于分析结果允许误差的一种表示方法，也就是用公差范围来表示允许误差的大小。如果分析结果超出允许的公差范围，称为“超差”。遇到这种情况，该项分析应重做。

(2) 公差范围的确定：公差范围的大小是根据实际需要和可能来规定的。

①根据分析目的不同规定不同的范围：对准确度要求高的部门，如科学研究等，允许相对误差有时小到十万分之几，甚至百万分之几。多数的工业分析中，允许相对误差在百分之几到千分之几。

②根据试样所含组分的多少来确定：试样所含组分越复杂，干扰元素就越多，分析操作就越困难，分析引起误差的可能性就越大。因此，允许的范围要宽一些。

③方法准确度、仪器精密度的限制：经常使用的容量法、重量法，它们的准确度可达到0.2%~0.3%，少数可达到0.1%。

④根据试样中被测组分的含量高低来确定：被测组分含量越高，要求它们的相对误差范围就比较小，允许公差范围就应该小一些；若被测样品的含量低，允许公差范围就可以大一些。

总之，对于每一项具体的分析工作，各主管部门都规定了具体的公差范围。

2.2 定量分析中的数据处理

2.2.1 有效数字及其应用

在科学实验中，对于任何一种物质的测定，都要求得到准确的测定结果。因此，不仅要在消除各种误差的基础上准确地测定各种数据，而且还要正确地记录和计算。分析结果的数值不但表示试样中被测组分含量的多少，同时还反映了测定的准确程度。所以，记录实验数据和计算结果，应保留几位数字是一件很重要的事，不能随便增加或减少位数。

1. 有效数字

有效数字是指在分析工作中实际上能测量到的数字。在记录数据和计算结果时所保留的有效数字中，只有最后一位数字是可疑的。

例如，用分析天平可以称到小数点后第四位，若用分析天平称得某物质的质量为0.3450g，小数点第四位可能有±0.0001g的误差，也就是说，该物质的质量应在