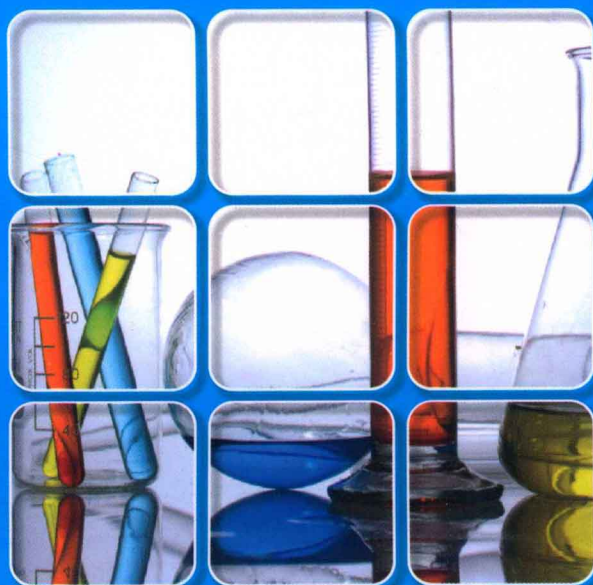


21世纪全国高等院校化学与化工类 **创新型** 应用人才培养规划教材

# 分析化学

Analytical Chemistry

主 编 翁德会 操燕明  
主 审 许腊英



- 内容实用并减少与无机化学重复
- 理论与实际相结合提升应用技能
- 习题丰富并配答案强化学习效果



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校化学与化工类创新型应用人才培养规划教材

# 分 析 化 学

|     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|
| 主 编 | 翁德会 | 操燕明 |     |
| 主 审 | 许腊英 |     |     |
| 副主编 | 周国华 | 程弘夏 | 祝媛媛 |
| 编 委 | 赵军丽 | 付 敏 | 刘玉华 |
|     | 杜松云 | 杨艾玲 | 朱忠华 |
|     | 王 敬 |     |     |



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

## 内 容 简 介

本书的编写内容科学、先进、循序渐进和深入浅出,使全书形成一个有机的整体,尽量减少了与无机化学的重复。根据授课对象,对四大平衡反应的基本原理做了相应的补充调整,便于学生更清楚地掌握四大滴定的基本理论。同时在整体上把握内容的深度,既适用于普通工科的教学,也适用于准备继续深造学生的学习,在编写过程中考虑到了讲授内容的基础部分和拔高部分。对于必修内容,在每章前面的教学要求中给予明确。为了便于学生学习和复习,从整体上掌握每章内容,在每章结尾对知识内容进行了小结,全面概述了基本知识点,总结相关的原理与公式,并结合工科的特色,联系实际,编写了适量的习题以巩固所学的内容。

本书适用于应用型本科院校化学工程与工艺、制药工程、环境工程等专业的本科教学,以及专科教学,也可作为从事相关专业研究人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

分析化学/翁德会,操燕明主编. —北京:北京大学出版社,2013.3

(21世纪全国高等院校化学与化工类创新型应用人才培养规划教材)

ISBN 978-7-301-22165-5

I. ①分… II. ①翁…②操… III. ①分析化学—高等学校—教材 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 028382 号

书 名: 分析化学

著作责任者: 翁德会 操燕明 主编

策 划 编 辑: 曹江平

责 任 编 辑: 王显超

标 准 书 号: ISBN 978-7-301-22165-5/TQ·0011

出 版 发 行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> 新浪官方微博: @北京大学出版社

电 子 信 箱: [pup\\_6@163.com](mailto:pup_6@163.com)

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

印 刷 者: 北京世知印务有限公司

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 13 印张 301 千字

2013 年 3 月第 1 版 2013 年 3 月第 1 次印刷

定 价: 28.00 元

---

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: [fd@pup.pku.edu.cn](mailto:fd@pup.pku.edu.cn)

# 前 言

分析化学作为工科院校化学化工、制药工程、环境工程等相关专业的一门专业基础课，传统的课程体系和教学内容已经不能满足课程发展和教学改革的需要，特别是不能满足应用型本科教学的要求。如何在保持传统的基本课程教学内容的基础上对相关知识点进行取舍，使之既能体现分析化学的优势学科，又适用于应用型专业教学的需要；既能体现工科的特点，又理论联系实际，注重实际应用；既不能太难，也不过于简单，是本书编写中的特色。

本书由武汉理工大学华夏学院的程弘夏、翁德会、操燕明、付敏，武汉科技大学城市学院的赵军丽，湖北工业大学的周国华，湖北大学知行学院的祝媛媛编写，由许腊英教授主审，武汉理工大学华夏学院的王敬、杨艾玲、刘玉华、朱忠华、杜松云参与编写和校稿。

由于编者水平有限，书中不足之处在所难免，恳请读者批评、指正。

编 者

2013 年 1 月

# 目 录

## 第 1 章 绪论 ..... 1

### 1.1 分析化学的任务与作用 ..... 1

### 1.2 分析化学方法的分类 ..... 2

#### 1.2.1 化学分析法和仪器 分析法 ..... 2

#### 1.2.2 无机分析和有机分析 ..... 3

#### 1.2.3 定性分析、定量分析和 结构分析 ..... 4

#### 1.2.4 常量分析、半微量分析和 微量分析 ..... 4

#### 1.2.5 例行分析和仲裁分析 ..... 4

### 1.3 试样分析的基本程序 ..... 4

### 1.4 分析化学的发展与趋势 ..... 5

### 本章小结 ..... 6

## 第 2 章 误差和分析数据的处理 ..... 7

### 2.1 定量分析中的误差 ..... 7

#### 2.1.1 误差的分类 ..... 7

#### 2.1.2 准确度和精密度 ..... 9

#### 2.1.3 提高分析结果准确度的 方法 ..... 12

#### 2.1.4 误差的传递 ..... 13

### 2.2 有效数字及其运算法则 ..... 14

#### 2.2.1 有效数字 ..... 14

#### 2.2.2 有效数字修约规则 ..... 15

#### 2.2.3 有效数字运算规则 ..... 16

#### 2.2.4 在分析化学中的 应用 ..... 16

### 2.3 分析数据的统计处理与分析 结果的表示方法 ..... 17

#### 2.3.1 偶然误差的正态分布和 $t$ 分布 ..... 17

#### 2.3.2 平均值的精密度与平均值的 置信区间 ..... 20

#### 2.3.3 分析化学中常用的显著性 检验 ..... 21

#### 2.3.4 可疑数据的取舍 ..... 24

#### 2.3.5 相关和回归 ..... 26

### 本章小结 ..... 27

### 习题 ..... 28

## 第 3 章 滴定分析法概论 ..... 30

### 3.1 滴定反应类型与条件 ..... 30

#### 3.1.1 滴定反应类型 ..... 30

#### 3.1.2 滴定反应条件 ..... 31

### 3.2 滴定方式 ..... 32

### 3.3 基准物质与标准溶液 ..... 33

#### 3.3.1 基准物质 ..... 33

#### 3.3.2 标准溶液的配制与 标定 ..... 33

#### 3.3.3 标准溶液浓度的 表示方法 ..... 34

### 3.4 滴定分析的计算 ..... 35

#### 3.4.1 滴定分析的计算依据 ..... 35

#### 3.4.2 滴定分析的计算实例 ..... 35

### 本章小结 ..... 38

### 习题 ..... 38

## 第 4 章 酸碱滴定法 ..... 40

### 4.1 水溶液中的酸碱平衡 ..... 41

#### 4.1.1 酸碱质子理论 ..... 41

#### 4.1.2 溶液中酸碱组分的 分布 ..... 43

#### 4.1.3 酸碱溶液 pH 的 计算 ..... 47

### 4.2 酸碱指示剂和酸碱滴定法的 基本原理 ..... 51

#### 4.2.1 酸碱指示剂 ..... 51

|                       |            |                                |            |
|-----------------------|------------|--------------------------------|------------|
| 4.2.2 酸碱滴定法的基本原理      | 54         | 6.1.1 电极电位与 Nernst 方程式         | 107        |
| 4.3 滴定终点误差            | 61         | 6.1.2 条件电极电位                   | 108        |
| 4.3.1 强酸(碱)的滴定终点误差    | 61         | 6.1.3 影响条件电极电位的因素              | 109        |
| 4.3.2 弱酸(碱)的滴定终点误差    | 62         | 6.1.4 氧化还原反应进行的程度              | 110        |
| 4.4 应用与示例             | 63         | 6.1.5 氧化还原反应速率及其影响因素           | 111        |
| 4.4.1 标准溶液的配制和标定      | 63         | 6.1.6 化学计量点电位                  | 112        |
| 4.4.2 示例              | 64         | 6.2 基本原理                       | 113        |
| 4.5 非水溶液中的酸碱滴定        | 67         | 6.2.1 滴定曲线                     | 113        |
| 4.5.1 非水滴定中的溶剂        | 67         | 6.2.2 指示剂(自身指示剂、特殊指示剂、氧化还原指示剂) | 115        |
| 4.5.2 非水溶液中碱的滴定       | 71         | 6.3 碘量法                        | 116        |
| 4.5.3 非水溶液中酸的滴定       | 74         | 6.3.1 基本原理                     | 116        |
| 本章小结                  | 75         | 6.3.2 误差来源及措施                  | 118        |
| 习题                    | 77         | 6.3.3 指示剂                      | 118        |
| <b>第 5 章 配位滴定法</b>    | <b>79</b>  | 6.3.4 标准溶液的配制与标定               | 119        |
| 5.1 配位平衡              | 81         | 6.3.5 应用与示例                    | 120        |
| 5.1.1 配合物的稳定常数和累积稳定常数 | 81         | 6.4 高锰酸钾法                      | 121        |
| 5.1.2 配位反应的副反应及副反应系数  | 82         | 6.4.1 基本原理                     | 121        |
| 5.1.3 配合物的条件稳定常数      | 86         | 6.4.2 指示剂                      | 122        |
| 5.2 基本原理              | 86         | 6.4.3 标准溶液的配制与标定               | 123        |
| 5.2.1 滴定曲线            | 87         | 6.4.4 示例                       | 123        |
| 5.2.2 金属指示剂           | 90         | 6.5 其他氧化还原滴定法                  | 124        |
| 5.3 滴定条件的选择           | 93         | 6.5.1 重铬酸钾法                    | 124        |
| 5.3.1 滴定终点误差          | 93         | 6.5.2 亚硝酸钠法                    | 124        |
| 5.3.2 酸度的选择           | 94         | 6.5.3 溴酸钾法及溴量法                 | 125        |
| 5.3.3 掩蔽剂的选择          | 96         | 6.5.4 铈量法                      | 126        |
| 5.4 应用与示例             | 98         | 6.5.5 高碘酸钾法                    | 126        |
| 5.4.1 标准溶液的配制与标定      | 98         | 本章小结                           | 127        |
| 5.4.2 滴定方式            | 99         | 习题                             | 128        |
| 5.4.3 示例              | 100        | <b>第 7 章 重量分析法与沉淀滴定法</b>       | <b>131</b> |
| 本章小结                  | 101        | 7.1 重量分析法                      | 131        |
| 习题                    | 104        | 7.1.1 沉淀重量法                    | 132        |
| <b>第 6 章 氧化还原滴定法</b>  | <b>106</b> | 7.1.2 挥发法                      | 138        |
| 6.1 氧化还原反应            | 107        | 7.2 沉淀滴定法                      | 138        |

|                              |            |                     |            |
|------------------------------|------------|---------------------|------------|
| 7.2.1 滴定曲线 .....             | 139        | 8.2.3 定量分析的方法 ..... | 164        |
| 7.2.2 指示终点的方法 .....          | 140        | 8.2.4 测量误差 .....    | 166        |
| 7.2.3 应用与示例 .....            | 144        | 8.3 电位滴定法 .....     | 166        |
| 本章小结 .....                   | 146        | 8.3.1 原理及装置 .....   | 166        |
| 习题 .....                     | 146        | 8.3.2 终点确定方法 .....  | 167        |
| <b>第8章 电位法和永停滴定法</b> .....   | <b>148</b> | 8.3.3 应用示例 .....    | 169        |
| 8.1 基本原理 .....               | 149        | 8.4 永停滴定法 .....     | 170        |
| 8.1.1 电化学池 .....             | 149        | 8.4.1 原理及装置 .....   | 171        |
| 8.1.2 指示电极、参比电极和<br>盐桥 ..... | 151        | 8.4.2 终点确定方法 .....  | 171        |
| 8.1.3 原电池电动势的测量 .....        | 154        | 8.4.3 应用示例 .....    | 173        |
| 8.2 直接电位法 .....              | 155        | 本章小结 .....          | 173        |
| 8.2.1 溶液的 pH 测定 .....        | 155        | 习题 .....            | 175        |
| 8.2.2 其他离子活(浓)度的<br>测定 ..... | 159        | <b>附表</b> .....     | <b>177</b> |
|                              |            | <b>参考文献</b> .....   | <b>199</b> |

# 第1章

## 绪论

### 本章教学要求

- 掌握：分析化学中试样分析的基本程序。
- 熟悉：分析化学的任务和作用，以及分析化学方法的分类。
- 了解：分析化学的发展历程和发展趋势。

## 1.1 分析化学的任务与作用

分析化学(analytical chemistry)是研究物质化学组成、含量、结构和形态等信息的分析方法及有关理论的科学，是化学学科的一个重要分支学科。分析化学以化学基本理论和实验技术为基础，并吸收物理、生物、统计、计算机、自动化等方面的知识，并应用于实际生产中，解决科学与技术所提出的各种分析问题，是一门实验性、应用性很强的学科。

分析化学的任务是采用各种方法与手段，应用各种仪器设备，测试得到图像、数据等相关信息来确定物质的化学组成(或成分)、各组分的含量及物质的化学结构，解决关于物质体系构成及其性质的问题。根据所解决问题的不同，分别隶属于定性分析、定量分析和结构分析研究的范畴。

分析化学不仅对化学学科发展起着重大推进作用，而且对国民经济建设、自然资源的开发利用、科学技术的进步、医药卫生事业的发展及学校教育等各方面都起着重要的作用。

分析化学在本身发展的同时，还大大推动了化学学科的发展。元素周期律的建立、相对原子量的测定、化学基本定律(质量守恒定律、定比定律、倍比定律)的发现和证实等各种化学规律的揭示，都与分析化学的卓越贡献密不可分。例如，化学家为了研究化学反应的机制，就要对反应物或产物进行定量或定性测定；又如，研究叶绿素的化学结构，用元素和光谱分析法进行分析，从而知道镁元素存在于叶绿素中，而铁也以同样形式存在于血红素中。实际上植物化学家和生物化学家进行科学研究时，往往花费很大一部分时间去获得所研究物质的定性、定量和结构信息。

分析化学在科学技术方面的作用已远远超出化学领域。当今热门的科学研究领域(生命科学、材料科学、环境科学和能源科学等)都需要了解物质的组成、含量和结构等信息。例如，环境科学家在治理环境污染时首先要鉴定污染物的成分，分析查找污染源，再来治理污染，这每一步都离不开分析化学的技术。因此，凡是涉及化学现象的任何一种科学研究领域，分析化学都是不可缺少的研究工具与手段，实际上分析化学已成为“从事科学研究的科学”。



分析化学非常广泛地应用于国民经济建设的各个方面。在工业生产中,资源的勘探,天然气、油田、矿藏的储量确定,煤矿、钢铁基地的选址,生产中原材料的选择,中间体、成品和有关物质的检验,都要用到分析化学。在农业生产中,土壤成分性质检定、作物营养诊断、农产品质量检验,也要用到分析化学。在建筑业中,各类建筑与装饰材料的品质、机械强度和建筑物质量评判,还要用到分析化学。在商业流通领域中,一切商品质量监控都需要分析化学提供的信息。因此,可以认为分析化学在国民经济建设中起着“眼睛”的作用。

分析化学在医药卫生事业领域的作用也是举足轻重的。包括在临床检验、疾病诊断、新药研发、药品质量控制、药物构效关系研究、药物代谢动力学研究等各方面。药物的发现、研究、开发、生产和使用的全过程都离不开分析化学的技术和检测手段。如中药材生产质量管理规范(GAP)中质量管理规定每批药材检验项目应至少包括药材性状与鉴别、杂质、水分、灰分与酸不溶性灰分、浸出物、指标性成分或有效成分含量,农药残留量、重金属及微生物限度等,这每一项检验无一不依赖于分析化学。

分析化学同时是化学工程与工艺、环境工程、制药等专业教育中的一门重要的专业基础课。主要目的使学生较全面、系统地掌握分析化学的基础理论、各类必需的分析方法和技术,以及分析化学的基本实验技能,学习科学的研究思路与方法,同时也使学生了解分析化学学科发展的前沿领域,其理论知识和实验技能还会在后续各门专业课中普遍应用。

由上述介绍可知,分析化学与许多学科息息相关,其作用范围涉及经济、科学技术和医药卫生事业发展的方方面面。

## 1.2 分析化学方法的分类

根据不同的分类方法,可将分析化学方法归属于不同的类别。本书介绍几种常用的方法,根据分析方法的测定原理、分析对象、分析任务(或目的)、具体操作、试样用量和作用的不同进行分类。

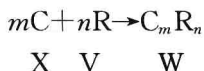
### 1.2.1 化学分析法和仪器分析法

根据分析方法测定原理分类,分析化学方法可分为化学分析和仪器分析。

#### 1. 化学分析

化学分析(chemical analysis)是以物质的化学反应及计量关系为基础确定被测物质的组成和含量的分析方法。化学分析法由于历史悠久,是最早用于定性和定量分析的方法,是分析化学的基础,常被称为经典分析法。在分析中,被分析的物质称为试样(sample)(或样品),与试样起反应的物质称为试剂(reagent)。试剂与试样所发生的化学变化称为分析化学反应。根据分析化学反应的现象和特征鉴定物质的化学组成,称为化学定性分析。根据分析化学反应中试样和试剂的用量,来测定物质中各组分的相对含量,称为化学定量分析。化学定量分析主要有重量分析(gravimetric analysis)和滴定分析(titrimetric analysis)或容量分析(volumetric analysis)等。

例如,某定量分析化学反应为



C 为被测组分, R 为试剂。可根据生成物  $C_mR_n$  的量 W, 或与组分 C 反应所需的试剂 R 的量 V, 求出被测组分 C 的量 X。如果用称量方法求得生成物  $C_mR_n$  的质量, 这种方法称为重量分析。如果根据试剂 R 的浓度和体积求得组分 C 的含量, 这种方法称为滴定分析或容量分析。

重量分析法是将试样经过适当处理后, 使被测组分与试样中其他组分分离, 通过称量物质的质量, 来计算待测组分的量。滴定分析法是将标准溶液滴加到试样溶液中, 使之发生化学反应, 根据达到化学计量点时所消耗的溶液的体积和浓度, 计算待测组分的量。

化学分析法的特点是所用仪器设备简单, 结果准确, 应用范围广, 但有一定的局限性。例如对于物质中痕量或微量杂质的定性或定量分析往往不够灵敏, 操作比较烦琐, 常常不能满足快速分析的要求, 因此分析范围以常量分析为主。

## 2. 仪器分析法

仪器分析(instrumental analysis)是使用特殊的仪器设备, 以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法。根据物质的某种物理性质(例如熔点、沸点、折射率、旋光度及光谱特征等), 不经化学反应, 直接进行定性、定量和结构分析的方法, 称为物理分析法(physical analysis), 如光谱分析法等。根据物质在化学变化中的某些物理性质, 进行定性、定量分析的方法称为物理化学分析法(physic-chemical analysis), 如电位分析法等。仪器分析法具有灵敏、快速、准确、发展迅速和应用范围广等特点, 主要包括电化学分析法(electrochemical analysis)、光学分析法(optical analysis)、质谱分析法(mass spectrography)、色谱分析法(chromatographic analysis)等。

## 3. 化学分析和仪器分析的关系

化学分析是分析化学的基础, 是经典分析化学的重要标志, 仪器分析代表了分析化学的发展方向, 是现代分析化学的重要标志。在今后相当长的时期内, 两者将相辅相成共同发展。

### 1.2.2 无机分析和有机分析

根据分析对象不同, 分析化学方法可以分为无机分析和有机分析。

无机分析(inorganic analysis)的研究对象是无机物, 由于组成无机物的元素种类较多, 通常要求鉴定物质的组成元素、离子、原子团或化合物以及测定各成分的相对含量。无机分析又可分为无机定性分析和无机定量分析。

有机分析(organic analysis)的研究对象是有机物。由于组成有机物的元素种类不多, 主要是碳、氢、氧、氮、硫和卤素等, 但自然界中有机物的种类很多而且结构相当复杂, 分析的重点是官能团的分析和结构分析, 此外, 也要进行化合物的定量测定。有机分析也可分为有机定性分析和有机定量分析。

### 1.2.3 定性分析、定量分析和结构分析

根据分析任务(或目的)的不同,分析化学方法可分为定性分析、定量分析与结构分析。

定性分析(qualitative analysis)的任务是鉴定物质是由哪些元素、离子、基团或化合物组成。

定量分析(quantitative analysis)的任务是测定物质中某种或某些组分的含量(各自含量或合量),甚至是测定所有组分的含量,即全分析(total analysis)。

结构分析(structural analysis)的任务是研究物质的分子结构(包括构型与构象)或晶体结构。

### 1.2.4 常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量多少,可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。各种方法的试样用量为:常量分析法 $>0.1\text{g}$ 或 $>10\text{ml}$ ,半微量分析法 $0.01\sim 0.1\text{g}$ 或 $1\sim 10\text{ml}$ ,微量分析法 $0.1\sim 10\text{mg}$ 或 $0.01\sim 1\text{ml}$ ,超微量分析法 $<0.1\text{mg}$ 或 $<0.01\text{ml}$ 。

通常无机定性分析多采用半微量分析,化学定量分析多采用常量分析、微量分析及超微量分析时多采用仪器分析方法。

此外,根据试样中待测组分含量高低,又可粗略分为常量组分(质量分数 $>1\%$ ),微量组分(质量分数为 $0.01\%\sim 1\%$ )和痕量组分(质量分数 $<0.01\%$ )的测定。

### 1.2.5 例行分析和仲裁分析

根据分析的具体作用不同进行分类,可分为例行分析和仲裁分析。例行分析(routine analysis)是指一般化验室在日常生产或工作中的分析,又称为常规分析。仲裁分析(arbitral analysis)是指不同单位对某分析结果有争议时,要求仲裁单位(法定检验单位)按照法定的方法进行分析。

## 1.3 试样分析的基本程序

根据分析任务不同采用不同的分析程序。定量分析的任务是测定物质中某种或某些组分的含量。要完成定量分析工作,通常包括以下几个步骤:取样、分析试液的制备、分析测定、分析结果的计算与评价等。关于含量测定的方法及分析数据的处理等问题将在后面各章中介绍。

#### 1. 取样

根据分析对象是气体、液体或固体,应采用不同的取样方法。在取样过程中,最重要的一点是要使分析试样具有代表性,否则分析工作将毫无意义,甚至可能导致错误的

结论。因此,必须采用科学取样法,从分析的总试样中或送到实验室的总试样中取出有代表性的试样进行分析。例如对于固体样品的取样常采用四分法,即将试样混合均匀,堆为锥形后压为圆饼状,通过中心将其分为四等份,弃去对角的两份,如此反复进行直到取样量符合分析工作的要求为止。近年来还有人采用格槽缩样器来缩分试样。格槽缩样器能自动地把相间的格槽中的试样收集起来,与另一半试样分开,而达到缩分的目的。

## 2. 分析试液的制备

试样制备的目的是使试样适合于所选择的分析方法,消除可能带来的干扰。定量化学分析一般采用湿法分析,根据试样性质的不同,试样制备可能包括干燥、粉碎、研磨、溶解、过滤、提取、分离和富集(浓缩)等步骤,最终制成待测试液。

## 3. 分析测定

根据待测组分的性质、含量和对分析结果准确度的要求,选择合适的分析方法。例如:测定标准钢样中硫的含量时,一般采用准确度较高的重量分析法,而对于炼钢炉前控制硫含量的分析,常采用1~2min即可完成的燃烧容量法。因为每个试样的分析结果都是由“测定”来完成的,所以,必须熟悉各种分析方法的特点,根据它们在灵敏度、选择性及适用范围等方面的差别来正确选择适合不同试样的分析方法,同时还要考虑共存的其他成分对其测定的影响。另外,还应根据试样制备方法的不同进行空白试验或回收试验等来估计试样制备过程可能给测定结果带来的误差。

## 4. 分析结果的计算与评价

根据分析过程中有关反应的计量关系及分析测量所得到的数据,计算试样中待测组分的含量。对测定结果及其误差分布情况,应用统计学方法进行评价分析,例如平均值、标准差(或相对标准差)、测量次数和置信度,以及可疑数据的取舍等。

# 1.4 分析化学的发展与趋势

分析化学有着悠久的历史,在科学史上,分析化学曾经是研究化学的开路先锋。进入20世纪,由于现代科学技术的飞速发展,学科间的相互渗透融合,分析化学学科的发展大致经历了3次巨大的变革。

20世纪初,物理化学溶液理论的发展,为分析化学提供了理论基础,建立了溶液中四大平衡理论(酸碱平衡、氧化还原平衡、配位平衡及溶解平衡),从而为以溶液化学反应为基础的经典分析化学奠定了理论基础,使分析化学由一种单纯的技术发展成为了一门具有系统理论的科学。这是分析化学发展的第一次变革。

在第二次世界大战前后,随着物理学和电子学的发展,许多新技术(如X射线、原子光谱、红外光谱、放射线等)得到了广泛应用,促进了分析化学中物理和物理化学分析方法的发展,出现了以光谱分析、极谱分析为代表的简便、快速的仪器分析方法,同时丰富了这些分析方法的理论体系,改变了经典分析化学以化学分析为主的局面,发展成为以仪器分析为主的现代分析化学。这是分析化学发展的第二次变革。

自 20 世纪 70 年代以来,以计算机应用为主要标志的信息时代的到来,促使分析化学进入了第三次变革时期。由于生命科学、环境科学、材料和能源科学等学科的发展,人们生产活动的扩大和社会的进步,尤其基因组学、蛋白质学、代谢组学和糖组学等组学研究的出现,使现代分析化学突破了纯化学领域,它将化学与数学、物理学、计算机学及生物学紧密地结合起来,发展成为一门多学科性的综合性科学。对分析化学的要求也不再局限于定性分析和定量分析的范围,而是逐渐突破原有的框架,要求提供物质的更多的、更全面的多维信息:从常量到微量分析;从物质的组成到物质的形态分析;从总体到微区分析;从宏观组分到微观结构分析;从整体到表面及逐层分析;从静态到快速反应追踪分析;从破坏试样到无损分析;从离线到在线分析等。同时要求能提供灵敏度、准确度、选择性、自动化及智能化更高的新方法与新技术。

分析化学是近年来发展较为迅速的学科之一,这是同现代科学技术总的发展形势密切相关的。现代科学技术的飞速发展给分析化学提出了越来越高的要求,各门学科的相互渗透,给分析化学提供了新的理论、方法和手段,使分析化学得以不断丰富和提高,并且广泛应用于生产、科研以及生活等各个领域。分析化学的发展水平成为衡量国家科学技术水平的一个重要标志。例如:在美国,分析化学不仅作为独立的研究体系存在,而且渗透到生产过程的各个主要环节中。美国拥有一支人数众多的分析化学工作者队伍。在美国化学学会(ACS)注册登记的分析化学家占全美化学家总数的 20% 以上,居各化学专业之首。在 1979 年至 1988 年的 10 年中,美国获得化学博士学位人数的平均增长率约为 4%,而同一时期在美国化学学会注册登记的分析化学家人数的平均增长率是它的 2 倍。分析化学正吸取当代各学科的最新成就,建立测量的新方法、新技术,开拓着新领域。分析化学正处在蓬勃发展的新时期。

## 本章小结

分析化学方法的分类:根据分析方法的测定原理分为化学分析和仪器分析,均可用于定性和定量;根据分析对象不同,分析化学可分为无机分析和有机分析;根据分析任务(或目的)的不同分为定性分析、定量分析与结构分析;根据试样的用量多少分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析;根据具体作用的不同分为例行分析和仲裁分析。

分析试样的基本程序:取样、分析试液的制备、分析测定、分析结果的计算与评价。

## 第2章

# 误差和分析数据的处理

### 本章教学要求

● 掌握：系统误差、偶然误差、过失误差概念及产生的原因。误差和偏差的表示方法及有关计算。误差与准确度、偏差与精密度、准确度与精密度的关系。有效数字的修约和运算规则。

● 熟悉：提高分析结果准确度的方法。偶然误差的正态分布和  $t$  分布的区别。置信水平和置信区间的含义，偶然误差区间概率与平均值置信区间的表示及计算方法。数据统计处理的基本步骤，可疑数据判断与取舍、 $F$  检验、 $t$  检验应用范围。

● 了解：误差传递的规则，常用  $F$  检验、 $t$  检验、 $G$  检验、 $Q$  检验的数据统计学处理方法、回归分析和相关系数  $r$  的概念及计算。

定量分析的目的是通过一系列实验对化学体系的某个性质(如质量、体积、光学性质、电学性质、酸碱度等)进行测量。无论做何种性质的测量都受到分析人员、仪器设备、分析方法等多方面因素的影响，这些因素都会使测量的结果与真实值不一致。即使采用最精密的仪器，由技术很熟练的分析人员采取相同方法对同一样品进行测定，也不可能得到完全一致的结果，这表明误差是一定存在的。例如，目前国际上公认的氢原子量测得的精确数值为  $1.00794 \pm 0.00007$ ，而锌的原子量为  $65.37 \pm 0.05$ 。可以看出，氢原子量测量值比锌原子量测量值更接近真实值，测得值误差较小，但同时也说明误差是不能消除的。因此，人们在进行定量分析时，必须科学合理安排实验，对分析结果的准确度、精密度进行评估，对误差产生的原因、误差出现的规律进行合理判断，对测量数据进行正确统计处理和表达，并采用相应的措施把误差降到最小。本章就上述内容进行详细介绍。

## 2.1 定量分析中的误差

分析过程中产生误差(error)的原因很多，在定量分析中的误差就其来源和性质的不同，可分为系统误差、偶然误差和过失误差。

### 2.1.1 误差的分类

#### 1. 系统误差

系统误差(systematic error)又称可定误差(determinate error)或可测误差，它是由某



些确定的、经常性的原因造成的。定量分析实验数据的精密度和准确度都与系统误差有关系。

系统误差的特点是：①单向性：对分析结果的影响比较固定，即误差的正、负通常是固定的；②重现性：误差大小都有一定的规律，平行测定时可重复出现；③可测性：在一定条件下可以检测出来，若能找出原因，并设法加以校正，就可以消除。根据系统误差的性质和产生原因将其分为以下几类。

(1) 方法误差：指分析方法本身所造成的误差，如分析方法或实验设计不当。例如重量分析中沉淀的溶解，共沉淀现象；滴定分析中反应进行不完全，发生副反应，指示剂引起的终点与化学计量点不符合等；色谱分析中色谱条件不当，待测组分与相邻峰不能很好分离。这些都会使测定结果偏高或偏低，通过方法的正确选择或校正可消除方法误差。

(2) 仪器误差：来源于仪器本身不够精确，如容量仪器刻度不准又未经校正；天平两臂不等长，砝码长期使用后质量有所改变；仪器信号漂移，真空系统泄漏等。可对仪器进行校准，来消除仪器误差。

(3) 试剂误差：来源于试剂不纯或蒸馏水含有微量杂质。通过空白试验、使用高纯度的试剂或水等方法，可以消除试剂误差。

(4) 操作误差：来源于操作人员实验操作不当而造成的误差，如称量前预处理不当、沉淀洗涤次数过多或过少等。

(5) 主观误差：来源于操作者主观原因而造成的误差，如对滴定终点颜色敏感性不同，有人偏深，有人偏浅等。

## 2. 偶然误差

偶然误差(accidental error)又称不可定误差或随机误差(random error)，是由一些无法控制和觉察的、变化无规律且不可避免的偶然因素造成的。例如试验环境湿度、温度、压力、仪器的工作状态的微小变动；平行试样处理条件的微小差异；滴定管或天平的读数不确定性等，都可能使测定结果产生波动。偶然误差的大小决定分析结果的精密度。

偶然误差的特点是：①误差大小和正负都不固定：偶然误差无法控制，或大或小，或正或负；②偶然误差不能测定：是不可避免的也不能加以校正；③偶然误差出现服从统计学规律：大误差出现的概率小，小误差出现的概率大。绝对值相同的正、负误差出现的概率大体相等，因此它们之间常能相互完全或部分抵消。偶然误差可以通过增加平行测定次数予以减小。

应该指出，系统误差和偶然误差完全可能同时存在，且它们之间的划分并不是绝对的。例如在观察滴定终点颜色改变时，有人总是偏深，属于系统误差中的操作误差。但在多次测定中，观察滴定终点颜色的深浅程度不可能完全一致，时浅时深，又属于偶然误差。

## 3. 过失误差

过失误差(mistake error)是指由于操作人员疏忽、差错等引起的误差。其表现是出现离群值或异常值。例如，称量时读错了刻度、加错了试剂、认错了砝码，沉淀溅出以及计算和记录错误等。过失误差一旦发生只能重新做实验，结果不能纳入平均值计算及统计学分析中。

## 2.1.2 准确度和精密度

### 1. 准确度和误差

准确度(accuracy)是指测量值与真实值的接近程度,系统误差影响分析结果的准确度。测定值与真值越接近,误差绝对值越小,测量的准确度越高。因此,误差是衡量准确度高低的尺度。误差的表示方法分为绝对误差和相对误差。

(1) 绝对误差(absolute error):若以  $x$  代表测量值,  $\mu$  代表真值,绝对误差  $\delta$  为:

$$\delta = x - \mu \quad (2-1)$$

绝对误差的单位与测量值的单位相同,当测量值大于真值时,误差为正值,反之为负值。

**例 1** 称得某一物体的重量为 1.6480g,而该物体的真实重量为 1.6481g,则其绝对误差为:

$$\delta = 1.6480 - 1.6481 = -0.0001(\text{g})$$

若有另一物体的真实重量为 0.1648g,测得结果为 0.1647g,则称量的绝对误差为:

$$\delta = 0.1647 - 0.1648 = -0.0001(\text{g})$$

从例 1 看出,两个物体的质量相差 10 倍,但测量的绝对误差都为  $-0.0001\text{g}$ ,误差在结果中所占的比例未能反映出来,故引入相对误差的概念。

(2) 相对误差(relative error):是指绝对误差在真实值中所占的百分比。

$$\text{相对误差} = \frac{\delta}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (2-2)$$

例 1 中,相对误差分别等于

$$\frac{-0.0001}{1.6481} \times 100\% = -0.006\%$$

$$\frac{-0.0001}{0.1648} \times 100\% = -0.06\%$$

由此可见,两物体称量的绝对误差相等,但它们的相对误差并不相同。当被测定的量较大时,相对误差就比较小,测定的准确度也就比较高。在定量分析中,用相对误差衡量分析结果比绝对误差常用。

若不知道真值,但知道测量的绝对误差,则也可用测量值  $x$  代替真实值  $\mu$  来计算相对误差,即

$$\text{相对误差} = \frac{\delta}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{x} \times 100\% \quad (2-3)$$

由于任何测量都存在误差,而实际测量不可能得到真值,因此在定量分析中常用以下 3 类值作为可知真值。

① 理论真值:如三角形的内角和为  $180^\circ$  等。

② 约定真值:由国际计量大会定义的单位(国际单位)及我国的法定计量单位是约定真值。国际单位制中的基本单位有:长度、时间、质量、电流强度、发光强度、热力学温度及物质的量,其中物质的量的单位(摩尔)与分析化学工作最密切。各元素的原子量及物质的理论含量等都是约定真值。



③ 相对真值：在分析工作中，由于没有绝对纯的化学试剂，也常用标准参考物质证书上所给出的含量作为相对真值。

这里指的标准参考物质必须经公认的权威机构鉴定、给予证书的物质，同时还必须具有良好的均匀性和稳定性，其含量测定的准确度至少要高于实际测量的 3 倍。我国把标准参考物质称为标准试样或标样。上述 3 种可知真值中，约定真值与相对真值在分析工作中最常用。

如果上述 3 种真值都不知道，也可让最有经验的人，用最可靠的方法，对标准试样进行多次平行测定所得结果的平均值作为真值的替代值。若已知测量的绝对误差，也可用式 (2-1) 求得真值。

## 2. 精密度和偏差

精密度 (precision) 是平行测量的各测量值之间互相接近的程度，偶然误差影响分析结果的精密度。偏差是衡量精密度好坏的尺度，其值越小，说明测定结果的精密度越高。偏差的表示方法有平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

### 1) 偏差与相对平均偏差

(1) 偏差 (deviation,  $d$ )：单个测量值与测量平均值之差，其值可正可负。令  $\bar{x}$  代表一组平行测量值的平均值，则单个测量值  $x_i$  的偏差为

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

(2) 平均偏差 (average deviation,  $\bar{d}$ )：各个偏差绝对值的平均值。平均偏差没有正负号，能表示一组数据间的重复性。

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

(3) 相对平均偏差 (relative average deviation)：平均偏差  $\bar{d}$  与测量平均值  $\bar{x}$  的比值。

$$\text{相对偏差}(\%) = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| / n}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-6)$$

使用平均偏差和相对平均偏差表示结果的精密度比较简单，但有不足之处。由于在一系列的测定值中，偏差小的总是占多数，偏差大的总是占少数，当按总的测定次数去求平均偏差时，大的偏差得不到反映，所得结果偏小。因此在数据统计中，广泛采用标准偏差衡量数据的精密度。

### 2) 标准偏差和相对标准偏差

(1) 标准偏差 (standard deviation,  $S$ )：样本 (有限次测定数据的集合) 标准偏差  $S$  的数学表达式为：

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

式 (2-7) 中：( $n-1$ ) 为自由度，以  $f$  表示。自由度表示计算一组数据分散度的独立偏差数。标准偏差把误差值平方后，可以突出较大偏差的影响，故标准偏差  $S$  能更好地说明测量值的分散程度。标准偏差的单位与测量数据的单位相同。