

SHIYONGFENXIHUAYIANGONGDUBEN

实用 分析化验工 读本

● 刘世纯 主编

化学工业出版社

实用分析化验工读本

刘世纯 主编

化学工业出版社
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

实用分析化验工读本/刘世纯主编. —北京: 化学工业出版社, 1999. 6

ISBN 7-5025-2488-6

I. 实… II. 刘… III. ① 化学工业 - 工业分析 ② 化学工业 - 化学实验 IV. TQ014

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 06496 号

实用分析化验工读本

刘世纯 主编

责任编辑: 陈 丽 路金辉

责任校对: 凌亚男

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 16 字数 719 千字

1999 年 6 月第 1 版 1999 年 6 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2488-6/TQ · 1125

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

本书是在《工人岗位技术培训读本——分析化验工》的基础上,依据国家即将颁发的《分析工职业技能鉴定规范》的内容及程度要求而重新编写的培训辅导教材。

全书按《鉴定规范》(考核大纲)对专业知识和操作技能两方面的要求编写,对化学分析及仪器分析的基础知识、实验室管理知识及标准化知识都作了较全面的叙述;并从实际出发,介绍了采样、溶液配制、仪器使用、化学分析方法及仪器分析方法的操作技能及要求。

本书力求文字简洁,通俗易懂,适合广大技术工人和工程技术人员用作自学和培训辅导教材。

全书共分四篇。第一篇主要由代文凤、郭晓梅、姚莉编写;第二篇由闫秀文编写;第三篇由刘世纯编写;第四篇由刘勃安、郭晓梅编写。全书由刘世纯同志统稿。

由于编者水平有限,加之时间仓促,定有不当之处,敬请专家、读者批评指正。

编者

1999年1月

目 录

第一篇 专业技术理论

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
第二节 分析误差和数据处理	2
第二章 酸碱滴定法	15
第一节 弱电解质电离及 pH 计算	15
第二节 盐的水解及 pH 值计算	17
第三节 缓冲溶液	21
第四节 酸碱指示剂	27
第五节 滴定曲线及指示剂的选择	30
第六节 酸碱滴定法的计算	36
第三章 氧化还原滴定法	41
第一节 氧化还原反应	41
第二节 氧化还原电极电位	43
第三节 影响氧化还原反应方向的因素	47
第四节 氧化还原反应进行的程度与速度	49
第五节 氧化还原滴定曲线	50
第六节 氧化还原滴定指示剂	52
第七节 常用的氧化还原滴定法	54
第八节 氧化还原滴定法的计算	57
第四章 配位滴定法	62
第一节 概述	62
第二节 酸度对配位滴定的影响	63
第三节 配位滴定曲线	67
第四节 金属指示剂	69
第五节 提高配位滴定选择性的方法	71
第六节 配位滴定的方法及结果计算	73
第五章 沉淀滴定法	77
第一节 沉淀滴定法原理	77
第二节 沉淀滴定曲线	81
第三节 沉淀滴定的方法	82
第四节 沉淀滴定法的计算	84
第六章 称量分析法	86
第一节 沉淀称量分析法原理	86

第二节	沉淀称量分析法操作技术	92
第七章	非水酸碱滴定法	95
第一节	非水酸碱滴定的原理	95
第二节	非水酸碱滴定法的应用	98
第八章	定量分析中的分离方法	101
第一节	沉淀分离法	101
第二节	溶剂萃取分离法	106
第三节	色层分析法	109
第四节	离子交换分离法	113
第九章	分光光度分析法	116
第一节	分光光度分析法原理	116
第二节	显色反应及影响因素	119
第三节	分光光度分析的定量方法	125
第四节	分光光度分析法的计算	127
第十章	电化学分析法	129
第一节	电导分析法	129
第二节	电位分析法	135
第十一章	气相色谱分析法	143
第一节	色谱法的产生及其分类	143
第二节	气相色谱法的特点及发展动向	144
第三节	气相色谱系统	145
第四节	气相色谱分析理论基础	148
第五节	气相色谱检测器	159
第十二章	液相色谱分析法分析原理	170
第一节	概述	170
第二节	液相色谱的简单流程和名词术语	170
第三节	液相色谱法的分离原理	171

第二篇 化验室管理、安全及标准化

第一章	化验室管理	176
第一节	化验室检验工作的管理	176
第二节	质量监督工作的管理	177
第三节	化验室药品的管理	178
第四节	化验室仪器、设备的管理	181
第五节	化验室资料、档案的管理	183
第六节	化验室环境的管理	184
第二章	质量保证体系和标准化工作	186
第一节	分析测试的质量管理和质量保证	186
第二节	标准的基本知识	186
第三节	化工企业标准化	190

第四节	如何贯彻标准	192
第五节	化工标准的实施监督	194
第六节	采用国际标准和国外先进标准	195
第三章	安全分析和化验室安全常识	197
第一节	安全分析	197
第二节	化验室安全常识	202

第三篇 操作技能

第一章	玻璃仪器及其他器皿和用品	210
第一节	常用玻璃仪器	210
第二节	常用量器	216
第三节	其他器皿和用品	218
第二章	天平	224
第一节	天平称量原理	224
第二节	常用天平的种类	224
第三节	分析天平	226
第三章	实验室用水	232
第一节	水及实验室用水规格	232
第二节	实验室用水的制备	233
第三节	实验室用水的检验	235
第四章	溶液的配制	238
第一节	化学试剂	238
第二节	一般溶液的配制	240
第三节	标准溶液的配制和标定	246
第四节	常用指示剂溶液的配制	255
第五节	试纸	258
第五章	化工产品采样方法	259
第一节	化工产品采样总则	259
第二节	固体化工产品的采样	261
第三节	液体化工产品的采样	263
第四节	气体化工产品的采样	266
第六章	滴定分析法	269
第一节	滴定分析基本操作	269
第二节	酸碱滴定法	278
第三节	氧化还原滴定法	294
第四节	配位滴定法	309
第五节	沉淀滴定法	318
第七章	称量分析法	325
第一节	称量分析基本操作	325
第二节	应用实例	332

第八章 分光光度分析法	338
第一节 吸光度测量和定量方法	338
第二节 分光光度计的构造	338
第三节 常用的分光光度计	342
第四节 目视比色法与光电比色法	350
第五节 应用实例	351
第九章 电化学分析法	360
第一节 电位分析法的应用	360
第二节 库仑分析法的应用	363
第十章 气相色谱分析法	369
第一节 气相色谱仪的基本结构	369
第二节 气路系统	373
第三节 色谱柱制备	380
第四节 气相色谱仪的操作	393
第五节 气相色谱定量方法	398
第六节 定性分析	405
第七节 应用实例	409
第十一章 液相色谱分析法	419
第一节 液相色谱分离系统	419
第二节 定量方法及应用实例	425
第十二章 其他仪器分析法简介	427
第一节 红外光谱分析法	427
第二节 原子吸收光谱法	432

第四篇 考核试题汇编

第一章 初级工部分	438
第二章 中级工部分	448
第三章 高级工部分	459
第四章 试题答案	470
附录	484
附录 1 国际相对原子质量表(1979 年)	484
附录 2 无机化合物的摩尔质量表(g/mol)	485
附录 3 弱酸、弱碱在水中的电离常数(25℃)	489
附录 4 EDTA 配合物的 $\lg K_{\text{稳}}$ (25℃)	492
附录 5 难溶化合物的溶度积(18~25℃)	493
附录 6 标准电极电位表	495
主要参考文献	498

第一篇 专业技术理论

第一章 绪 论

第一节 概 述

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及其有关理论的一门学科，它包括定性和定量分析两大部分。定性分析的任务是鉴定并检测物质的组成，即分析确定物质是由那些元素、离子、官能团或化合物组成的；定量分析的任务则是测定物质中各有关组分的含量。

随着化工生产的发展，对化工分析提出了更高的要求。要求快速、精确、微量化和自动化，这就促进了仪器分析的普及和化学分析的自动化发展。现在分光光度计、电化学仪器和气相色谱仪等已广泛用于生产控制分析，有的企业已将红外、质谱等大型精密仪器，引进工厂实验室或用于在线分析。近几年由于计算机应用的飞速发展，分析仪器的自动化和智能化水平都有很大提高。

化工分析涉及的面非常广泛，种类非常多，分类方法也有许多种。

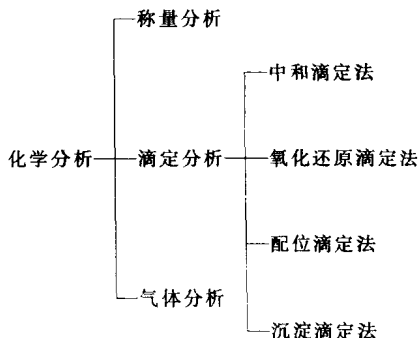
(1) 按化工生产过程，可分为原料分析、成品分析和中间控制分析。

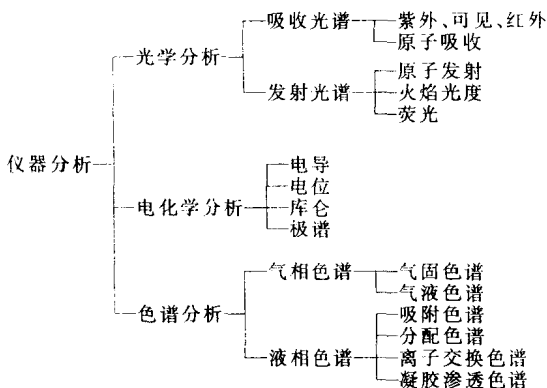
(2) 按样品用量，可分为常量、半微量和微量分析。

(3) 按化工生产行业，可分为橡胶、涂料、染料分析等等。

(4) 按取样方式，可分为在线分析和离线分析。所谓在线分析即是把分析仪器安装在化工生产的流水线上，可以自动取样、自动分析、自动报出结果，实现分析过程自动化。而离线分析则是传统的方法，人工取样后在实验室进行分析，最后人工报出结果。

(5) 按分析原理和操作方法，可分为化学分析和仪器分析两大类。





除上述各种外，还有质谱、能谱、电镜、差热分析等方法。

化学分析是以能定量完成的化学反应为基础的分析方法。它是让被测组分在溶液中与试剂作用，由生成物的量或消耗试剂的量来确定组成和含量的方法。其中，称量分析是根据反应生成物的质量来确定被测组分的含量；滴定分析是根据化学反应中消耗试剂的体积确定被测组分的含量，因此也叫容量分析；气体分析是根据反应中生成或消耗气体的体积来确定被测组分的含量。仪器分析是以物质的物理性质或物理化学性质为基础，并用特殊仪器完成的分析方法。

化学分析是经典的分析方法，历史悠久，方法也比较成熟。对于大部分元素的常量分析，化学分析的准确度比仪器分析要高；分析过程中不需要标准样品，直接得到分析结果；而且不需要昂贵的仪器设备，简便易行。仪器分析则具有分析速度快、灵敏度高、选择性好、便于实现自动分析等优点，尤其适用于微量分析，因此发展速度非常快，应用也日益广泛。从整体看，化学分析是仪器分析的基础，仪器分析是化学分析的发展，两者各有所长。在实际应用中则取长补短，相辅相成。随着各种现代技术的飞速发展，新的分析方法也在不断地涌现。

第二节 分析误差和数据处理

分析化验人员几乎整天和数据打交道。无论是原始数据的测读、分析计算公式的运算以及最终报出定量分析的结果，任何一个工作环节都离不开数据。因此存在两个问题需要解决：一个是怎样测读数据、应该记录几位数？哪些分析数据保留、哪些应当舍弃？按计算公式进行运算所得的分析结果应报出几位数字？多余的位数又怎样处理？另一个是怎样评价分析结果？即方法的准确度、精密度的如何？误差和偏差有多大？

为解决这些问题，要求分析人员熟悉有关误差的基本理论，掌握实验数据的科学处理方法。

一、定量分析中的误差

定量分析的目的是准确测定试样中各组分的含量。由于各种客观条件的限制和主观因素的影响，即使采用最可靠的方法，使用最精密的仪器，由熟练的分析人员在相同条件下对同一试样进行多次测定，也不能得到完全一致的结果。这说

明在分析过程中,误差是客观存在的。因此作为分析人员,不仅要通过实验得到试样中待测组分含量,还要能对测定结果作出评价,判断它的可靠程度,查出产生误差的原因,并采取措施减少误差,使分析结果达到规定的准确度,以满足工作的需要。

1. 误差及其产生的原因

误差按其性质的不同可分为3类,即系统误差、随机误差和过失误差。

(1) 系统误差 在一定条件下,由于某些恒定的或按某一确定规律起作用的因素所引起的误差,它对测定结果的影响比较恒定,能在同一操作条件下的多次测定中重复出现,使测定结果系统偏高或系统偏低,而且大小有一定的规律。这种误差可以按其作用规律设法减小或进行校正。例如用一支未校正好的移液管量取样品,样量自然是系统的偏高或偏低了,测得分析结果还是平行的,虽然多次取样测定也不能发现。只有将移液管准确校正后,才能发现这一系统误差,那么以后再用这支移液管,就要加一个校正值,以消除这一误差。由此可见,系统误差决定了测定的准确度,而不影响方法的精密度,同时它又是可以测定的,也称为可测误差。

系统误差产生的主要原因有:

①仪器误差是由于仪器或工具本身不精密而造成的误差,即指示的数值不准确;

②试剂误差是由于试剂不纯或标定欠准等造成的。

③方法误差是由于测定的方法本身不完善造成的,如反应不完全或有副反应,所用的计算公式不完全符合真实情况,以及空白值校正的不正确等;

④环境误差是由于周围的环境不完全符合要求而引起的误差,如温度、湿度、振动、照明及大气污染等因素,使测定结果不准确,不重复;

⑤操作误差是由于操作人员的主观偏见或视觉辨别能力差,以及操作不当或技术不熟练造成的。如滴定终点判断不准,取样缺乏代表性,操作条件控制不当,没有严格按照操作规程行事,以及人为的将两次或三次平行测定的数据,视为相等或相近等。

对于某一项分析测试过程中的误差来源,要作具体、细致的分析,有时情况比较复杂,各因素间也有一定的影响。

(2) 随机误差 是指测定值受各种因素的随机变动而引起的误差。它表现为某个样品,在同一条件下由一人重复测定,尽管操作条件极其严格,操作者又非常熟练,仍然不可能获得完全一致的结果,这是由于在测试过程中一系列的有关因素微小的随机波动而形成的。它是不可避免的,又无法校正;只能设法减小它,但不能完全消除。

随机误差也称非系统误差、不定误差或偶然误差。但不要误解,随机误差不是偶然产生,而是必然产生的,它决定分析结果的精密度。当我们消除了系统误差和过失误差之后,它就成为决定分析结果精密度和准确度的唯一因素,因此是我们研究的主要对象。

(3) 过失误差是由于分析人员工作中粗枝大叶、操作不正确而引起的分析结果不可靠。这其实是过失,而不是误差。例如,操作时不严格按照操作规程;使用的

器皿不洁净;溶液溅出;加错试剂;试液被沾污;看错砝码的质量;读错滴定管的刻度;甚至是记录和运算的错误等等,这些都是不应有的过失。只要分析人员加强责任心,严格遵守操作规程,一丝不苟、认真细致地进行实验,过失是可以避免的。

如果发现有过失,应将含有过失的测定值作为异常值舍弃,不参加平均值的计算。

2. 误差的表示方法

(1) 准确度与误差

①准确度指在一定条件下,试样的测定均值与真值之间相符的程度,它是与系统误差相对应的。由于测定值与真值之间的差值就是误差,所以其大小用绝对误差和相对误差来衡量。误差越小,则准确度越高。

②绝对误差即测定值与真值之间的差值,简称误差,用 E 表示。

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

式中 Y ——测定值;

T ——真值。

任何一个量的真值是客观存在的。在实践中,一个量的真值往往需要用测量的方法获得,而任何测量方法又都是有误差的,在有限次的测定中,人们不可能求得真值。因此,人们通常所说的真值并不是指绝对的真值,而是指相对意义上的真值。所谓相对意义上的真值是指国际会议和标准化组织或国际上公认的量值(例如标准相对原子质量值),以及国家标准样品的标称值等;亦可根据测量的误差范围来确定一个量的真值范围。

例如用不同级别的天平称量一块金属,称量结果随着仪器精确度的提高,测量误差越来越小,所得数值也就越接近真值。因此可以取高一级天平称量的值,作为真值去衡量低一级天平称量值的误差。在实际分析工作中,常常配制标样来评价分析方法的准确度;而标样中各组分的含量值,就是相对意义上的真值。

绝对误差可正可负,正值表示结果偏高,负值表示结果偏低,并且与测量值具有同样的单位,报告绝对误差时,切不可把符号及单位忽略掉。在求得绝对误差之后,就可对测定值加以校正:

$$\text{校正值} = -\text{误差} = \text{真值} - \text{测量值}$$

$$\therefore \quad \text{测量值} + \text{校正值} \approx \text{真值} \quad (1-1-2)$$

校正后的测量值更接近真值;但并不是真值,因为校正值本身也含有误差。

③相对误差 是指绝对误差在真值中所占的百分率。只有绝对误差还不能全面说明测定值准确度的程度。仍以称量为例:假如某一物质的质量的真值为 1.4301g,测量值为 1.4300g,则绝对误差为 -0.0001g ,若另一物质的质量的真值为 0.0143g,测量值为 0.0142g,其绝对误差也是 -0.0001g ,然而两个物质的质量相差 100 倍,误差在测定值中所占的比例没有反映出来。显而易见,前一测量值比后一测量值准确得多,因而还需要引出相对误差这一概念来说明准确度。

相对误差用 E' 表示。

$$E' = \frac{E}{T} \times 100\% \quad (1-1-3)$$

当误差较小时,测定平均值与真值相近,故亦可用测定平均值 $\bar{Y}$ 近似地代替真值。

$$E' \simeq \frac{E}{\bar{Y}} \times 100\% \quad (1-1-4)$$

相对误差没有单位,但有正、负号。如上例中的相对误差为:

$$E'_1 = \frac{-0.0001}{1.4301} \times 100\% = -0.007\%$$

$$E'_2 = \frac{-0.0001}{0.0143} \times 100\% = -0.7\%$$

这说明,测量的数值越大,则相对误差越小,也就是绝对误差对测定结果准确度的影响就越小。因而在分析测定中,取样量应该大一些,所有测定的原始数据如试样的质量、消耗标准溶液的体积、读取的吸光度、色谱峰的面积都应尽可能大一些为好。

(2) 精密度与偏差 在不知道真值的情况下,无法用误差与准确度来评价分析数据的可靠性,而只能采用偏差与精密度。

①精密度简称精度,是指在同一条件下对同一量进行多次重复测定时各测定值彼此之间相符合的程度。精密度是与随机误差相对应的。其大小用各种偏差来表示。

②绝对偏差指个别测定值 Y 与 n 次测定值的算术平均值 $\bar{Y}$ 间的差值,用 d 表示。

$$d = Y - \bar{Y} \quad (1-1-5)$$

$\bar{Y}$ 可简称平均值,在一组等精度的测量中,平均值是出现概率最大的测定值,也是最佳值和最可信赖的值。绝对偏差则表示个别测定值和这一最佳值相近似的程度。

③平均偏差又称算术平均差,是取绝对偏差的绝对值的平均值,这样就不必逐个报告一组数据的偏差了,它没有负值,用 $\bar{d}$ 表示。

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

④相对平均偏差指平均偏差在平均值中所占的百分率,可用 $\bar{d}'$ 表示。

$$\bar{d}' = \frac{\bar{d}}{\bar{Y}} \times 100\% \quad (1-1-7)$$

⑤标准差也称标准偏差,可分为总体标准偏差和样本标准偏差两种。总体标准偏差也称均方根偏差。常用 σ 表示。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (Y - \bar{Y})^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n}} \quad (1-1-8)$$

实际工作常用样本标准偏差 s 来表示标准差。

$$s = \sqrt{\frac{\sum (Y - \bar{Y})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} \quad (1-1-9)$$

用标准偏差 s 来反映测定值的分散程度比用平均偏差好,因为它是绝对偏差平方的统计平均值,对一组测定值中偏差最大的值,反映更灵敏;更能说明测定值的分散程度;一旦有大偏差的数据出现,标准差就会明显增大。

⑥相对标准差指标准差在平均值中所占的百分率,用符号 s' 表示。

$$s' = \frac{s}{\bar{Y}} \times 100\% \quad (1-1-10)$$

(3) 准确度与精密度的关系 从以上的叙述可知, 表征系统误差的准确度和表征随机误差的精密度的性质不同的两个量。准确度和精密度的关系, 有下面几种情况。

①测定的精密度好, 但准确度不一定好。这是由于测定中随机误差小, 但系统误差较大所致;

②测定的精密度虽不好, 但准确度也可能好。这种情况只是偶然的巧合, 实际分析中不多见;

③测定的精密度不好, 准确度也不好, 这是由于随机误差和系统误差均较大的缘故;

④测定的精密度好, 准确度也好。这是最理想的情况, 随机误差和系统误差均较小。说明当不存在系统误差时, 精密度和准确度是一致的。

在实际分析中, 首先要求精密度好。精密度好的测定, 有可能得到准确的结果; 即使准确度不高, 如果找到产生系统误差的原因加以校正, 就有可能得到比较准确的结果。所以说, 测量的精密度是保证获得良好准确度的先决条件。通常进行分析时, 对同一试样必须用同样的方法, 在同一条件下, 由同一个人操作, 作几个平行测定, 取其平均值。测定次数越多, 平均值就越接近真值。

例 1-1-1 在相同条件下, 获得一组共 10 个长度测定值, 求各种偏差是多少?

解: 见表 1-1-1。则:

表 1-1-1 各种偏差计算值

n	Y, cm	$\bar{Y}, \text{cm}$	d, cm	$ d , \text{cm}$	d^2, cm^2
1	1.23	1.221	+0.01	0.01	0.0001
2	1.19		-0.03	0.03	0.0009
3	1.26		+0.04	0.04	0.0016
4	1.24		+0.02	0.02	0.0004
5	1.20		-0.02	0.02	0.0004
6	1.19		-0.03	0.03	0.0009
7	1.22		-0.00	0.00	0.0000
8	1.21		-0.01	0.01	0.0001
9	1.23		+0.01	0.01	0.0001
10	1.24		+0.02	0.02	0.0004
总 合	12.21			0.19	0.0049

$$\text{平均值 } \bar{Y} = \frac{\sum Y}{n} = \frac{12.21}{10} = 1.221 \text{cm}$$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{\sum |d|}{n} = \frac{0.19}{10} = 0.019 \text{cm}$$

$$\text{相对平均偏差 } \bar{d}' = \frac{\bar{d}}{\bar{Y}} \times 100\% = \frac{0.019}{1.221} \times 100\% = 1.6\%$$

$$\text{标准差 } s = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0049}{10-1}} = 0.023\text{cm}$$

$$\text{相对标准差 } s' = \frac{s}{\bar{Y}} \times 100\% = \frac{0.023}{1.221} \times 100\% = 1.9\%$$

一般来说,报告分析结果要反映数据的集中趋势和分散性,故常用下列三项值:

测定次数: n , 平均值: $\bar{Y}$ (表示集中趋势), 标准差: s (表示分散性)。

例 1-1-2 有甲、乙两人同时分析一个试样,得到的质量百分含量见表 1-1-2。其平均值 $\bar{Y}$ 均为 90.00%, $\bar{d}$ 为 0.24%。其中哪一值分析结果更好,精密度较高?

解: 用平均偏差已经反映不出这两批数据的分散程度有何不同,而标准差可以更灵敏地表现这种分散性,因为从它的计算公式中可以看到,它是将个别测定值的绝对偏差平方起来,由其平方值的总和除以测定次数减 1 再开方而得。这样一来,较大的偏差就能显著地反映出来。计算结果如下:

$$s_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{\sum d_{\text{甲}}^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.3^2 + 0.2^2 + \dots + 0.3^2}{10-1}} = 0.28\%$$

$$s_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{\sum d_{\text{乙}}^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0^2 + 0.1^2 + \dots + 0.1^2}{10-1}} = 0.33\%$$

$$s_{\text{甲}} < s_{\text{乙}}$$

∴ 分析者甲的测定结果比乙精密度高。

表 1-1-2 两组测定值的比较

$Y_{\text{甲}}, \%$	$d_{\text{甲}}, \%$	$Y_{\text{乙}}, \%$	$d_{\text{乙}}, \%$
90.3	+0.3	90.0	0.0
89.8	-0.2	90.1	+0.1
89.6	-0.4	89.3	-0.7
90.2	+0.2	90.2	+0.2
90.1	+0.1	89.9	-0.1
90.4	+0.4	89.8	-0.2
90.0	0.0	90.5	+0.5
89.7	-0.3	89.8	-0.2
90.2	+0.2	90.3	+0.3
89.7	-0.3	90.1	+0.1
$\bar{Y}_{\text{甲}} = 90.00$	$\bar{d}_{\text{甲}} = 0.24$	$\bar{Y}_{\text{乙}} = 90.00$	$\bar{d}_{\text{乙}} = 0.24$

3. 提高分析结果准确度的方法

提高分析结果准确度的唯一的途径就是减少分析测试过程中的系统误差和随机误差,并应杜绝一切过失。具体措施如下。

(1) 选择适宜的分析方法 往往依据浓度测试范围,选择容量分析或仪器分析。

(2) 减少测量误差 如天平的称量、标准溶液消耗的体积以及色谱峰面积的

测量, 这些原始数据的值都要大一些, 则相对误差就可以减少。

(3) 增加平行测定的次数 这是用来减少随机误差的措施。在消除系统误差的前提下, 平行测定次数越多, 平均值越接近真值。

(4) 消除测试过程中的系统误差 系统误差是由某些经常性的原因造成的, 可通过下述方法来检验、校正和消除。

①对照分析即用已知准确组成的标样(其与被测试样的组成应相近), 按相同的分析方法和条件进行平行测定, 以其分析结果校正本方法的误差。亦可采用“加入回收法”进行试验, 即在被测样品中加入已知量的待测组分, 再作对照分析, 看加入的待测组分是否能定量回收, 以此判断分析过程是否存在系统误差。或者采用一种比较可靠的分析方法进行对比分析。这些都是实验室常用的方法。

②空白试验就是在不加样品的情况下, 按样品分析的同样操作规程和条件进行分析, 所得结果称为空白值。由试剂和器皿带进杂质所造成的系统误差, 一般可通过空白试验来消除。从样品的分析结果中扣除空白值, 就得到比较可靠的分析结果。分光光度分析中, 以空白试液为透光度 100%, 就是一种扣除空白的方法。

③仪器校正用以减少或消除由于仪器不准而引进的系统误差。如天平、砝码、移液管、滴定管和容量瓶, 都应进行校准。在准确度要求很高的分析中, 其校正值都要应用到分析结果的计算中去。

④方法校正可补充校正有些分析方法固定的系统误差。

二、可疑数据的检验与取舍

1. 实验中的可疑值

在实际分析测试工作中, 由于随机误差的存在, 使得多次重复测定的数据, 不可能完全一致, 而存在一定的离散性。并且常常发现一组测定值中, 某一、两个测定值比其余测定值明显的偏大或偏小, 这样的测定值称为可疑值。

可疑值可能是测定值随机波动的极度表现。它虽然明显偏离其余测定值, 但仍然是处于统计上所允许的合理误差范围之内, 与其余测定值属于同一总体, 称之为极值。极值是一个好值, 必须保留; 然而也有可能存在这样的情况, 就是可疑值与其余测定值并不属于同一总体, 称其为界外值、异常值、坏值, 应淘汰不要。

对于可疑值, 必须首先从技术上设法弄清楚其出现的原因。如果查明是由实验技术上的失误引起的, 不管这样的测定值是否为异常值, 都应舍弃, 而不必进行统计检验。但是, 有时由于各种缘故未必能从技术上找出它出现的过失原因, 在这种情况下, 既不能轻易地保留它, 也不能随意地舍弃它, 应对它进行统计检验, 以便从统计上判明可疑值是否为异常值。如果一旦确定为异常值, 就应从这组测定值中将其除掉, 只有这样才会使测定结果符合客观实际情况。但是绝不能将本来不是异常值的测定值, 主观地作为异常值舍弃。因为这样表面上看起来得到的测定精密度提高了, 然而它并不是客观情况的真实反映, 因为根据随机误差的分布特性, 测定值的离散是必然的, 出现极值也是正常的。因此在考察和评价测定数据本身的可靠性时, 决不可以将测定值的正常离散与异常值混淆起来。

2. 舍弃异常值的依据

对于可疑值究竟是极值还是异常值的检验, 实质上就是区分随机误差和过失的问题。因为随机误差遵从正态分布的统计规律, 在一组测定值中出现大偏差的概

率是很小的。单次测定值出现在 $\mu \pm 2\sigma$ 之间的概率为 95.5% (这一概率也称为置信概率或置信度, $\mu - 2\sigma \sim \mu + 2\sigma$ 这个范围称为置信区间), 也就是说偏差 $> 2\sigma$ 的测定值出现的概率仅为约 5% (这种概率也称为显著概率或显著性水平); 而偏差 $> 3\sigma$ 的概率更小, 只有 0.3%。通常分析检验只进行少数几次测定, 按常规来说, 出现大偏差测定值的可能性理应是非常小的, 而现在竟然出现了, 那么就不能将其看作是由于随机因素的作用引起的。人们就有理由将偏差很大的测定值, 作为与其余的测定值来源于不同的总体的异常值舍弃它。并将 2σ 和 3σ 称为系统上允许的合理误差范围, 也称为临界值。

3. 可疑值的检验准则

(1) 已知标准差 如果人们在长期实践中已经知道了标准差 σ 的数值时, 可直接用 2σ (置信度 95.5%) 或 3σ (置信度 99.7%) 作为取舍的依据。

(2) 未知标准差 一般情况下, 总体标准差 σ 事先并不知道, 而要由测试数值本身来计算它, 并依此来检验该组测定值中是否混有异常值。检验的方法有许多, 现依据国家标准, 只介绍 Q 统计量法 (GB 4471—84)。

Q 统计量法又称狄克逊 (Dixon) 检验准则。所谓 Q 统计量是指用狄克逊法检验测定值 (或平均值) 的可疑值和界外值的统计量, 并以此来决定最大或最小的测定值 (或平均值) 的取舍。其中提到关于平均值的取舍问题, 是由于有时要进行几组数据的重复测定, 取几组测定平均值的均值, 也有一个可疑值取舍的问题, 也要进行检验。

现将 Q 统计量法的检验步骤和方法说明如下:

① 首先将一组测定值按大小次序排列, 即: $x_1 \leq x_2 \leq x_3 \cdots \leq x_{n-1} \leq x_n$ 不言而喻, 异常值 (界外值) 必然出现在两端。

② 用表 1-1-3 所列公式, 计算 Q 统计量。计算时, Q 统计量的有效数字, 应保留小数点后 3 位。

表 1-1-3 Q 统计量计算公式

H	计 算 公 式	公 式 用 途
3~7	$Q_{10} = \frac{Z(2) - Z(1)}{Z(H) - Z(1)} \quad (1-11)$	检验最小值 $Z(1)$
	$Q_{10} = \frac{Z(H) - Z(H-1)}{Z(H) - Z(1)} \quad (1-12)$	检验最大值 $Z(H)$
8~12	$Q_{11} = \frac{Z(2) - Z(1)}{Z(H-1) - Z(1)} \quad (1-13)$	检验最小值 $Z(1)$
	$Q_{11} = \frac{Z(H) - Z(H-1)}{Z(H) - Z(2)} \quad (1-14)$	检验最大值 $Z(H)$
13 以上	$Q_{22} = \frac{Z(3) - Z(1)}{Z(H-2) - Z(1)} \quad (1-15)$	检验最小值 $Z(1)$
	$Q_{22} = \frac{Z(H) - Z(H-2)}{Z(H) - Z(3)} \quad (1-16)$	检验最大值 $Z(H)$

③ 从表 1-1-4 查出检验显著概率为 5% 和 1% 的 Q 统计量的临界值 $Q_{5\%, (H)}$ 和 $Q_{1\%}$, 其中 H 为受检验的一组按小到排列的测定值的最大的一个序数 (也就是测定次数), 从受检验的测定值的两个 Q 统计量计算值中, 先选取较大的 Q 统计量的计算值与 Q 统计量的临界值比较。