

全国高等农林院校试用教材

定量分析

华北农业大学 西北农学院 等编

55
上海科学技术出版社

NONGLINYUANXIAOSHUYONGJIAOCAI

全国高等农林院校试用教材

定 量 分 析

华北农业大学
西北农学院 等编

上海科学技术出版社

全国高等农林院校试用教材

定 量 分 析

华北农业大学 等编
西北农学院

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 9 字数 211,000

1978年8月第1版 1978年8月第1次印刷

书号: 13119·744 定价: 0.79元

(限国内发行)

序 言

本书是根据高等农林院校教材编写工作会议的精神组织编写的试用教材。供土化专业以外的农科各专业与《普通化学》配合使用。

全书共分九章,着重介绍容量分析和比色分析的原理和方法。作为分析化学理论基础的水溶液中各种平衡原理,已在《普通化学》中系统讲述,本书不再重复。至于分析化学中的定性分析内容,根据农科教育计划的要求,放在《普通化学》元素选论各章中,结合元素性质,讲述各种离子的鉴定方法。所以,本书定名为《定量分析》,不再编定性分析内容。

在编写过程中,我们力求以马列主义、毛泽东思想为指导,用辩证唯物主义观点和方法阐明定量分析的原理和方法。

我们在材料的选择方面注意了理论与实际的联系。在保证基本原理学习的基础上,选择了与农业科学研究和农业生产有关的、应用广泛的分析方法,进行重点讲述。同时,也考虑到教学方面的需要,使学生能够在了解基本理论的基础上,在反复学习、反复实践的过程中熟悉定量分析的基本原理、基本方法和基本操作技术;逐步建立严肃、严格、严密的科学工作态度。本书编入了适用各专业的实验内容,各院校可根据各专业的实际需要斟酌选用。

定量分析方法很多,为了贯彻少而精原则,在测定方法的选择上注意了方法的典型性,既保证了基本原理的学习,又有利于使学生掌握方法的共性,以便触类旁通。同时也注意了满足部分学生的需要,一部分有参考价值的材料在起始行和终止行用“▽”和“△”标出,以留有余地,供学生课外阅读。

我们在编写过程中,收到了兄弟校院许多宝贵意见,对本书的编写审订工作大有裨益。但我们水平有限,加之时间促迫,缺点错误之处在所难免,希同志们提出批评建议,以供修订时参考。

参加本书编写工作的有华北农业大学朱寿珩、西北农学院曲尔复、江苏农学院计维浓和华南农学院梁德研;西北农学院薛澄泽、八一农学院窦好义和西南农学院宋碧珍参加了审稿工作。

全国高等农林院校《定量分析》教材编写组

一九七八年二月

目 录

序言

第一章 定量分析概述(1)

§1-1 定量分析的任务和方法.....(1)

§1-2 定量分析的误差.....(4)

§1-3 试样的采集与调制.....(11)

习题.....(12)

第二章 分析天平(14)

§2-1 分析天平的构造和计量性能.....(14)

§2-2 称量.....(21)

§2-3 天平的使用规则与维护.....(23)

§2-4 天平练习.....(25)

习题.....(27)

第三章 容量分析(29)

§3-1 容量分析概述.....(29)

§3-2 容量分析器皿及其使用.....(30)

§3-3 容量分析的标准溶液.....(38)

§3-4 容量分析的计算.....(39)

§3-5 容量分析的误差.....(42)

习题.....(43)

第四章 酸碱滴定法(45)

§4-1 酸碱滴定法概述.....(45)

§4-2 酸碱指示剂.....(45)

§4-3 滴定曲线和指示剂的选择.....(47)

§4-4 酸碱标准溶液的配制.....(55)

§4-5 酸碱标准溶液的比较滴定和标定.....(56)

§4-6 食醋总酸量的测定.....(60)

§4-7 氨水的测定.....(61)

§4-8 铵盐中氮的测定.....(61)

§4-9 碳酸钠和碳酸氢钠混合物的测定.....(63)

习题.....(64)

第五章 氧化还原滴定法(66)

§5-1 氧化还原滴定法概述.....(66)

§5-2 氧化还原滴定曲线与氧化还原指示剂.....(69)

§5-3 氧化还原滴定法的计算.....(72)

§5-4 重铬酸钾滴定法概述·····	(74)
§5-5 0.1 N 重铬酸钾标准溶液的配制·····	(75)
§5-6 重铬酸钾法测定亚铁盐中的铁·····	(75)
§5-7 高锰酸钾法概述·····	(76)
§5-8 0.1 N 高锰酸钾标准溶液的配制·····	(76)
§5-9 高锰酸钾法测定过氧化氢·····	(77)
§5-10 水中耗氧量的测定·····	(78)
§5-11 碘量法概述·····	(79)
§5-12 碘和硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定·····	(80)
§5-13 胆矾中铜的测定·····	(82)
§5-14 漂白粉有效氯的测定·····	(83)
习题·····	(83)
第六章 沉淀滴定法·····	(85)
§6-1 沉淀滴定法概述·····	(85)
§6-2 标准溶液的配制·····	(88)
§6-3 氯化物中氯的测定(莫尔法)·····	(89)
习题·····	(89)
第七章 络合滴定法·····	(90)
§7-1 络合滴定法概述·····	(90)
§7-2 金属指示剂·····	(95)
§7-3 pH 对络合滴定的影响·····	(98)
§7-4 提高络合滴定选择性的方法·····	(99)
§7-5 EDTA 标准溶液的配制与标定·····	(100)
§7-6 水中钙镁的测定·····	(101)
习题·····	(102)
第八章 比色分析法·····	(103)
§8-1 比色分析概述·····	(103)
§8-2 比色分析的基本原理·····	(103)
§8-3 显色反应·····	(105)
§8-4 目视比色法·····	(106)
§8-5 光电比色法·····	(107)
§8-6 比色分析的误差·····	(113)
§8-7 铵的比色测定——标准系列法·····	(114)
§8-8 铁的比色测定·····	(115)
§8-9 磷的比色测定·····	(116)
习题·····	(118)
第九章 pH 电位测定法·····	(119)
§9-1 电池电动势和电极电位·····	(119)
§9-2 电位法测定 pH·····	(122)
§9-3 雷磁 25 型酸度计的使用·····	(125)

§9-4 土壤酸度的测定	(127)
§9-5 土壤氧化还原电位的测定	(129)
习题	(131)

附录:

一、常用元素国际原子量表(1975)	(132)
二、常见化合物分子量表	(132)
三、常用酸、碱的百分浓度和比重($\frac{15^{\circ}\text{C}}{4^{\circ}\text{C}}$)表	(134)
四、浓酸和氨近似比重、百分浓度和克分子浓度表	(135)
五、习题答案(计算题)	(136)
六、四位对数表	(137)

第一章 定量分析概述

§ 1-1 定量分析的任务和方法

分析化学是研究物质的组成和鉴定、测定方法以及有关原理的一门学科。可分为定性分析与定量分析两个部分。

定性分析的目的在于鉴定物质的组成。例如, 鉴定无机化合物及混合物中所含元素或离子的种类, 以及鉴定有机物质中所含元素及官能团等, 都是定性分析的内容。一般定性分析只讨论无机物质的分析, 有机定性分析则在学习有机化学之后, 另有专门学科讲述。农学类专业, 定性分析部分, 结合元素选论已在普通化学中学习过, 本书不再赘述。

定量分析的任务是在已知物质组成的基础上, 测定各组分的相对含量。毛主席说“要有基本的数量的分析。任何质量都表现为一定的数量, 没有数量也就没有质量”(《毛泽东选集》人民出版社, 1967, p. 1332)。而定量分析正是化学领域中通过“量”的研究在认识自然和改造自然的过程中发展起来的一门学科。

“科学的发生与发展一开始就是由生产决定的”(恩格斯:《自然辩证法》人民出版社, 1963, p. 149)。人们在生产斗争过程中, 为了进一步认识客观世界, 改造客观世界, 提出了许多需要研究和探讨的课题。人们通过各种手段, 对自然现象中物质变化的质与量的正确了解, 促进了对物质世界认识的深入发展。从搜集材料的科学到整理材料的科学飞跃中, 由于社会工业生产的需要, 借助于分析天平和分析化学工作, 逐步认识了许多元素和化学的基本定律, 使化学确立为科学, 又反过来为生产服务。譬如, 十九世纪德国化学家李必希(Justus Freiherr Von Liebig, 1803~1873)首先利用分析化学的方法, 测定了土壤中植物养分的含量, 从而奠定了作物施肥方法的理论基础, 为农业化学学科开辟了途径。二十世纪以来, 特别是第二次世界大战以后, 为了适应生产飞速发展的需要, 自然科学的各门学科, 相互交错、相互渗透, 提出了许多急待解决的技术问题。例如, 生物化学要求对蛋白质中各种氨基酸的组合进行分析; 物理学领域中要求对半导体材料进行 ppb^① 级的超纯分析, 以及环境科学要求对农副产品中农药的残毒进行分析等, 都给分析化学提出了新的课题, 促进了分析化学的发展。

定量分析化学, 作为生产斗争和科学实验的手段, also 具有重要意义。在农业生产和农业科学研究工作中, 土壤肥力的测定, 肥料、农药的测定, 饲料、园林产品、农牧产品品质的测定, 肥料、农药的制造和农牧产品加工过程中的生产控制, 以及家畜、作物的生理、生化等研究工作, 都需要借助于分析化学。

定量分析是农科各专业学习的基础课程之一。许多后继课程需要定量分析作为进一步学习的基础。土壤学、肥料学、生理生化等专业基础课, 常常涉及定量的原理和方法。许多专业课程如饲料分析, 果蔬类加工贮藏, 植物化学保护, 植物免疫等多种专业课, 也都需要定量分析作为基础。至于利用定量分析作为专业科学研究的手段和进一步深入研究专业中的有关课题, 更是不可缺少的工具。因此, 为了加速实现我国农业现代化, 发展我国农业科学

^① 十亿分之(几分)。

事业,学生必须和学习其他课程一样,学好定量分析,更好地为祖国的社会主义革命和社会主义建设贡献力量。

与学习任何一门学科一样,定量分析的学习必须抱有严肃认真、实事求是的科学态度。粗枝大叶、草率马虎都是不行的。定量分析是一门实践性很强的学科,必须掌握其理论基础和计算方法,熟练各种基本操作技术,认真作好实验,培养分析问题和解决问题的能力,提高实验工作技能。

定量分析的方法是多种多样的。随着分析对象、样品用量、操作方法、测定原理和分析要求的不同,分析方法可分为如下几种类型。

无机分析与有机分析 测定无机物中元素或离子含量的方法,叫无机分析。分析有机化合物中元素或官能团的类别和含量的分析方法,叫有机分析。

常量分析、半微量分析及微量分析 根据样品用量及操作方法的不同,分为常量分析、半微量分析及微量分析等。一般无机定量分析采用常量的操作方法。常量分析样品用量约在 0.1~1 克之间,试液体积约为 10~100 毫升。半微量分析用 0.01~0.1 克样品或 1~10 毫升试液。微量分析用 0.1~10 毫克样品或 0.01~1 毫升试液。样品用量为 0.001~0.1 毫克或 0.001~0.01 毫升试液进行定量分析时,则称为超微量分析。

此外,随着分析成份在样品中的相对含量不同,一般认为分析组分含量超过 1% 时,称为大量成份; 0.01~1% 称为微量成份; 小于 0.01% 为痕量成份。对于初学的人应从常量分析入手,通过常量分析方法学习分析化学的基本原理和操作技术,从而提高实验室工作能力。微量分析和超微量分析一般需要特殊的仪器和特殊的操作方法。

例行分析与快速分析 例行分析指一般实验室常用的分析方法,也叫常规分析。快速分析要求快速简易,短时间获得结果,如田间作物的营养诊断,土壤速测等野外测定等,都属于这一类。快速分析的误差要求较宽。

定量分析方法按操作原理及操作方法,可分为化学分析法与仪器分析法两大类。

化学分析法

根据已知的、可以定量进行的化学反应所设计的分析方法为化学分析法。化学分析法主要有:

重量分析法 重量分析是利用沉淀反应,使待测成份与试剂作用,形成具有一定组成的、易于分离的难溶性化合物,通过过滤从溶液中分离出来,再经过洗涤、烘干、烧灼后称取重量。根据所称得化合物的重量,求算被测成份的含量。重量分析法一般操作繁琐,需时较长,但却是一种很准确的化学分析方法。

容量分析法 容量分析是用一已知准确浓度的试剂,称为标准溶液,通过容量仪器滴定管,逐滴加入被测溶液中。当标准溶液与被测组分通过一定的化学反应恰好进行完全时,根据所消耗标准溶液的体积和标准溶液的浓度,计算被测定组分的含量。容量分析根据所选反应的类型,又可分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、络合滴定法和氧化还原滴定法等四种类型。容量分析法操作简单、迅速,所需仪器不多,并且具有一定的准确度。因此,常规分析中应用较多。

气体分析法 在一定温度、一定压力下,依据反应中产生的气体或气体样品在反应前后体积的变化,以测定分析物质的含量。例如,空气或窖藏气中 CO 、 CO_2 的测定,属于气体分

析法。

仪器分析法

仪器分析是在化学分析基础上发展起来的分析方法。它是根据待测物质的物理或物理化学性质及其与组成和浓度之间的关系,利用特殊的仪器进行分析工作的。仪器分析操作简便,快速准确,适合于微量或痕量组分的分析。农业上很多项目的分析均已采用仪器分析的方法。目前常用的有下述几种。

比色分析 比色分析是利用被测组分在一定条件下与试剂作用产生稳定的有色化合物,通过测定有色化合物溶液对光的吸收并与标准溶液比较,从而测定被测组分的含量。比色分析应用很广,农业分析中应用较多。

分光光度法 利用物质对不同波长的光具有选择吸收的特性,使用分光能力很强的单色器,以获得连续的不同波段的单色光,测定溶液对各波段光的吸收,制成吸收光谱,在物质最大吸收波长下,测定其对光的吸收程度,从而判断被测定物质的含量。分光光度法不只限于可见光,可选择合适的光源获得 200~400 nm (纳米)波长的紫外光。用紫外光进行分光光度法的仪器,叫紫外分光光度计。用 760~3000 nm 波长范围的仪器叫红外分光光度计。分光光度法可以测定无色溶液的组分,从而扩大了分析领域。由于单色程度高,也提高了测定的灵敏度。对性质相似的组分,可以不分离进行测定。红外吸收光谱常用于测定有机物的组成和结构。

光谱分析 物质在电弧、火花等光源中激发时,原子外层电子吸收能量而激发至高能级状态,再返回低能级时,放出能量而产生光谱,称为发射光谱。各种原子的电子层结构不同,可以得到特征的发射光谱。根据各元素特征光谱线及特征光谱线的强度进行定性、定量的方法叫光谱分析法。光谱分析所用的仪器叫光谱仪。

火焰光度法 根据物质在火焰中激发时产生的光谱,选择其特征光谱线进行光度测定的方法叫火焰光度法。火焰光度法所用的光源激发温度较低(2000~4000°C),可被激发的元素不多,目前常用于钾、钠的测定。所用的仪器叫火焰光度计。

原子吸收分光光度法 简称原子吸收。它的原理是测量原子的吸收光谱。元素基态原子可以吸收同种原子发射的特征光谱线,利用特殊光源发出某元素的特征光谱线通过试样所产生的该元素的原子蒸气,测量该元素气态自由原子对共振辐射的吸收,从而确定试样中某元素含量。这种方法叫做原子吸收分光光度法。原子吸收是 50 年代产生的,目前在很多实验室已广泛应用。对许多元素的测定具有快速、灵敏、精确和特效的优点。农业分析中对钾、钠、钙、镁、铁、锰、钴、镍、铜、锌等多种元素,可用此法进行分析。

色层分析法 利用固定相对物质的吸附性能以及物质因解吸随流动相而移动,从而达到分离目的的,叫做色层分析法。色层分析依其层析的机理可分为吸附层析、分配层析和离子交换层析三类。在滤纸上进行的层析叫纸型色层分析。将吸附剂涂在薄板上进行的层析叫薄层层析。薄层层析目前应用较多。

以气体作为流动相进行的色层分析称气相色谱分析。它是根据试样中各气体组分物理性质的差别,在气、固或气、液两相间分配系数的不同,使组分分离并进行分析的一种方法。用固体作为固定相的叫气固层析法。用液体作为固定相的叫气液层析法。就是把被测定的物质制成容易气化的状态,通过载气(流动相的惰性气体)运载及固定相与流动相之间交替

进行吸附、解吸或溶解、气化,从而达到分离的目的。作气相色谱分析的仪器叫气相色谱仪。

仪器分析方法发展很快,种类繁多。经典的分析方法中,按利用光和电学的性质,可区别为光学分析法与电化学分析法两大类型。光学分析法除上述几种方法外,利用紫外光作为光源测定物质产生荧光的光度测定法称为荧光分析。利用溶液中悬浮体质点对光的散射所进行的分析方法称为浊度分析。在利用物质电化学性质所进行的电化学分析法中,有利用电解原理进行的电重量分析法。利用容量分析滴定过程中溶液电位、电流、电导等变化判定容量分析终点的方法,分别称为电位滴定法、电流滴定法和电导滴定法。

随着科学技术的高速度发展,分析化学已在化学分析的基础上发展到需要与光、电、磁、声等多种学科互相结合去完成复杂分析任务的阶段。现代分析化学已经不单是只作成份的分析,而且要作状态、价态、结构、微粒、微区、薄层、纵深分析。目前仪器分析的发展越来越多地趋于替代经典分析方法而成为分析工作的重要手段。特别是数学、物理、电子学以及近代先进技术(如激光、计算机技术)的应用,发展革新了旧的仪器分析方法,出现了一批新型的分析仪器,使分析技术向实现自动化、数字化、计算化方向发展,以满足现代科学技术要求快速自动、准确灵敏、简便多效的需要^①。

应该指出,尽管分析化学方法发展迅速,方法繁多,但各种分析方法仍然各有特点,也各有其局限性,应是相互连系相互补充的。仪器分析优点很多,但在仪器分析过程中,样品处理、杂质分离、方法校准、分析反应等都需要化学分析方法作为基础。因此,化学分析与仪器分析仍然是相辅相成的两类方法,而且化学分析法是基础的分析方法。本书仍以介绍化学分析法为主,着重讲述容量分析及比色分析的原理和方法。

§ 1-2 定量分析的误差

定量分析中涉及一系列基本物理量的测定,如重量、溶液的体积等。在测定过程中,由于仪器条件、试剂条件以及测定方法等因素,测定结果和客观存在的真实数值(真值)之间,必然会有一定的差值,这一差值称为误差。例如一般的分析天平,只能称准到0.1毫克(即0.0001克),所以,称量的结果只是一个真值的近似值。测量结果愈接近真值,则表示测量的准确程度愈高。随着测量仪器及测量方法的改进,测量的误差会逐渐减低,逐渐接近真值。

定量分析的结果,是经过许多测量和一系列操作步骤获得的。因此,分析结果必然包括许多操作步骤和测量过程中所产生的误差。为了提高分析结果的准确性,必须对误差产生的原因有所了解,才能更好地设法减小误差,尽量获得准确的分析结果。

误差的来源和减免

误差的来源按其性质可分为两大类:

系统误差(可测误差) 系统误差是由于分析过程中某些确定的、经常的原因所造成的误差。它对分析结果的影响比较固定,在重复测量中可以重复地表现出来。因此,这类误差的大小往往是可以估计的,可以设法减小或校正。其主要来源有:

1. 仪器不准或试剂不纯所引起的误差。如天平、砝码、滴定管等等测量仪器的精度不

^① 参阅《化学通报》1977年第6期, p.12~13。

够所引起的误差,又如试剂含有杂质、蒸馏水质量不佳等所引起的误差。

2. 分析方法所造成的误差。如沉淀的溶解、共同沉淀的影响;高温过程中物质的挥发和分解;滴定过程中反应不完全、终点与等当点不符等分析方法所引起的误差。

3. 操作误差。一般指正常操作情况下,操作人员主观因素所造成的误差。如观察颜色的敏锐程度不同所造成的误差。

鉴于以上系统误差产生的原因,系统误差具有重复出现和单向出现的特性。即多次重复测定时系统误差都以相同的正值或负值(偏大或偏小)出现在每次测定中。减免系统误差的方法有:

1. 改变分析方法,以减免方法误差。或采用已知结果的标准试样,进行测定作为对照实验,以检验方法系统误差的大小。同时求出校正系数,用它来校正分析结果。

$$\text{校正系数} = \frac{\text{标准试样含量}}{\text{标准试样分析结果}}$$

2. 作空白试验。即在不加待测组分的情况下,按分析方法所进行的测定。空白试验可以检验和校正试剂不纯或由仪器带入的杂质所引起的误差。

3. 校准仪器。仪器不准可以通过校准仪器来校正。但在非特殊情况下,正常出厂的仪器一般可不必进行校正。

4. 采用符合要求的试剂,或精制试剂,以减免试剂不纯引起的误差。

偶然误差(未定误差) 偶然误差是由于某些偶然的外因,如周围环境中温度、气压、湿度等变化所引起的测量误差。这类误差即使选用良好的分析方法,采用完善的仪器,合格的试剂,经过认真细致的操作,仍然会出现。偶然误差是可变的,在重复测定中,有时偏高,有时偏低。即使经验丰富的操作者,每次测定也不一定完全一样。这类误差虽然不固定,但它们的分布却是有规律的。在多次重复测定中,正、负误差出现的几率是相等的。同时,过高、过低的数值出现机会都较少,误差小的结果仍占多数。这种分布的规律性,用曲线表示,属于常态分布曲线(图1-1)。因此,偶然误差可以用取多次重复测定结果的算术平均值的方法来克服。重复次数愈多,在减免了系统误差的情况下,其平均值愈接近于真值。

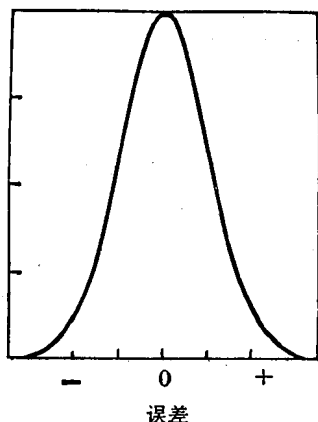


图 1-1 误差常态分布曲线

至于由于操作不细心,测量读数、记录、计算错误,或加错试剂等造成的错误结果,不在上述误差讨论之列。初学者必须理解方法原理,熟练操作技术,严肃认真地按照操作规程细心操作,才能提高测定结果的准确性。已经发现的错误结果,必须舍去,不得参加数据处理计算平均值。

准确度和精密度

误差是客观存在的,定量分析不可避免地有误差。测定误差只要在允许范围之内,即可认为结果是合用的。误差愈小,表示准确程度愈高。所以测定的准确度可用误差表示。

准确度 准确度是指测量结果与真值的符合程度。用误差表示:

绝对误差 = 测量结果 - 真值

测量结果大于真值, 误差为正值; 小于真值时为负值。例如, 称量两件物体的重量分别是 (I) 1.7542 克和 (II) 0.1754 克。其真值分别是 1.7543 克和 0.1755 克, 则

$$\text{绝对误差 (I)} = 1.7542 - 1.7543 = -0.0001 \text{ 克}$$

$$\text{绝对误差 (II)} = 0.1754 - 0.1755 = -0.0001 \text{ 克}$$

从 (I)、(II) 两物体重量的测量结果看, 绝对数值是相同的, 但准确度却不一定相同。因为相同的绝对误差, 在数值较大的和数值较小的两个测量结果中, 误差所占的比例量不同。误差所占比例量愈大, 准确度就愈低; 反之, 则准确度就较高。因此用相对误差来衡量结果的准确度, 表示的意义更为确切。相对误差是绝对误差占真值的百分数。

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

则上述二例中其相对误差为:

$$\text{相对误差 (I)} = \frac{-0.0001}{1.7543} \times 100\% = -0.0057\%$$

$$\text{相对误差 (II)} = \frac{-0.0001}{0.1755} \times 100\% = -0.057\%$$

显然, (I) 比 (II) 准确度高 10 倍。

精密度 在实际工作中, 真值往往是不知道的, 常无法求出准确度。因此, 对分析结果的评定, 常用精密度表示。精密度表示同一测量中多次平行测定之间的符合程度。精密度高, 表示各结果之间的重现性良好, 即各结果的离散程度小。精密度决定于偶然误差的大小。一组分析结果精密度高, 并不一定准确度高。但准确度高, 必然精密度高。只有高的精密度才可能有高的准确度。否则, 精密度低, 所测结果可靠程度差, 也就失去了衡量准确度的前提。

精密度用偏差^①表示。通常把测定值与平均值之差称为绝对偏差或偏差。

$$\text{绝对偏差(偏差)} = \text{测定值} - \text{平均值}$$

多次测定值偏差的绝对值的算术平均值, 是平均值的绝对偏差, 称为平均偏差。

$$\text{平均偏差} = \frac{\text{多次测定值偏差的绝对值之和}}{\text{测定次数}}$$

绝对偏差占平均值的百分数称为相对偏差:

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{测定值} - \text{平均值}}{\text{平均值}} \times 100\%$$

平均偏差占平均值的百分数称为相对平均偏差:

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\text{平均偏差}}{\text{平均值}} \times 100\%$$

例: 某测定所得五次测定值为 37.40%, 37.20%, 37.30%, 37.50%, 和 37.30%, 求各测定值的偏差、相对偏差和测定的平均偏差、相对平均偏差。

解: 各测定值的偏差和相对偏差列表如下:

^① 对于更精密的测定, 精密度应该用标准偏差表示, 此处不多赘述。需要时可查阅有关书籍。

表 1-1 各测定值的偏差和相对偏差

测定值 (%)	平均值 (%)	偏差	相对偏差 (%)
37.40	37.34	+0.06	0.16
37.20		-0.14	0.37
37.30		-0.04	0.11
37.50		+0.16	0.43
37.30		-0.04	0.11

$$\text{平均偏差} = \frac{0.44}{5} = 0.088$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{0.088}{37.34} \times 100\% = 0.24\%$$

对于一般只作一次重复的分析工作, 分析结果只有两个数据, 精密度表示方法用相差和相对相差表示:

相差 = 两次测定值之差

$$\text{相对相差} = \frac{\text{两次测定值之差}}{\text{平均值}} \times 100\%$$

例: 某测定得 37.20% 与 37.40% 两个结果, 求精密度。

解: 两次结果的相差和相对相差是:

$$\text{相差} = 37.40\% - 37.20\% = 0.20\%$$

$$\begin{aligned} \text{相对相差} &= \frac{37.40 - 37.20}{37.30} \times 100\% \\ &= 0.54\% \end{aligned}$$

在一系列的实验数据中, 常有个别数据偏离其他数值较远, 如不舍去, 会影响分析结果的准确性。这些偏离较远的数值叫可疑值。舍去可疑值时必须慎重。一般四个数据以上的测定, 可疑值舍弃的原则可用下式为标准:

$$\frac{\text{可疑值} - \text{不包括可疑值在内的平均值}}{\text{平均偏差}} \geq 4$$

上式表示计算结果的绝对值 ≥ 4 时可疑值应该舍去, 小于 4 时则保留。保留值与其他数字一起平均。

例: 某测定四次结果分别为: 30.34%, 30.22%, 30.42%, 30.38%, 问 30.22% 是否应该舍弃?

解: 设 30.22% 为可疑值, 其余三值的平均值、偏差和平均偏差如表 1-2。

表 1-2 各结果的偏差和平均偏差

测 定 值	平 均 值	偏 差	平 均 偏 差
30.34	30.38	-0.04	0.03
30.42		+0.04	
30.38		0.00	

则
$$\frac{|30.22 - 30.38|}{0.03} = 5$$

所以, 30.22% 一数应该舍去。

在定量分析中对准确度和精密度的要求, 决定于分析目的的需要。农业分析中一般土壤、肥料等常量成份的分析, 通常要求准确度相对误差在百分之几左右。对于食品、饲料等要求百分之十几就可以了。对精密度的要求, 当方法直接、操作比较简单时, 一般要求相对偏差或相对相差在 0.1~0.2% 左右。混合样品或样品不很均匀时, 随分析成份含量的不同, 两次测定结果的相差和相对相差, 可按下列范围要求(表 1-3)。

表 1-3 不同组分含量要求相差和相对相差的数值

分 析 成 份 (%)	相 差	相 对 相 差 (%)
80~100	0.30	0.33
40~80	0.25	0.41
20~40	0.20	0.66
10~20	0.12	0.80
5~10	0.08	1.13
1~5	0.05	1.66
0.1~1	0.03	5.45

有效数字和计算法则

定量分析中获得的测量结果叫做数据。根据记录的数据通过运算方可得到分析结果。所以, 必须准确记录数据以及对数据正确地进行运算, 才能获得可靠的分析结果。

有效数字 数的用途在实验科学中可分两类, 一类为自然数, 是用来表示数目多少的, 如 1, 2, 3, 4, …… $\frac{1}{2}$, $\sqrt{2}$ ……等; 另一类是用来表示测量过程中得到的物理量的大小的, 如 1.5 克, 21.30 毫升……等。表示物理量的数, 不但给出数值, 而且反映着量度的方法、仪器精度及数据的可靠程度等。例如, 用分析天平可以称出小数后第四位数字。假如称准 1 克, 它表示物体重量为 1.0000 克, 最后一位数字是可变动的不准确数字。即可能是 0.9999 克, 也可能是 1.0001 克, 小数以后的四个数字都具有一定的数量意义, 小数四位以后的数

字,就不是测量仪器力所能及的范围了,是没有意义的数字。能够表达一定物理量的数字叫有效数字,否则就是无效数字。上例小数后四位都是有效数字,再以后就是无效数字了。假如用台称称准 1 克物体,则表示物体重为 1.0 克,因为台称只能称出小数后一位,再后的数字都是无效数字,而 1.0 两位数字都是有效的。

数字“0”,可以是有效数字,也可以是非有效数字。在滴定管读数 24.03 毫升和分析天平称量 1.2004 克两个数据中,所有的“零”都是有效的。而在 0.0032 克中,“0”即为非有效数字。因为它只与所取的单位有关,而与测量的精确度无关。若改用毫克表示时,则原数中两个“0”全消失,成为 3.2 毫克。所以该数的有效数字位数只有两位。其中的“0”都是无效数字。

有效数字都是可以实际测量出来的数字,判定有效数字必须连系到测量方法和数值的物理意义。

例 1 准确记录的下列测定值,其有效数字位数各是多少?

203, 50.08, 1.2010, 0.02

答: 203 为三位有效数字, 50.08 为四位有效数字, 1.2010 为五位有效数字, 0.02 为一位有效数字。

例 2 4.3×10^2 , 2.15×10^3 , 1.65×10^{-5} 等测定值各有几位有效数字。

答: 这类写法所表示的有效数字位数,可以按 10^* 以前的数字确定。 4.3×10^2 是两位有效数字,它表示“430”中 3 是可变动的,即可能是 420 或 440 之间。若写成 430 则为三位有效数字,表示有 429~431 之间的变动可能。同理, 2.15×10^3 是三位有效数字,与 2150 所表示的四位有效数字意义不同。 1.65×10^{-5} 是三位有效数字,与 0.0000165 意义相同,其中五个“0”都是非有效数字。它只表示 165 所处小数点以后的位置。

例 3 硫酸的当量是 $1/2$ 分子量,各数的有效数字位数各是多少?

答: H_2SO_4 的分子量 = 98.076

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 的当量} = \frac{98.076}{2} = 49.038$$

其中 98.076 是五位有效数字。2 表示自然数,并非测得值,它应是 2.000……属无限多有效数字位。

计算法则 有效数字的运算是近似运算,必须遵守一定的法则,否则,任意取舍有效数字,就会损害计算的准确性,得到不正确的计算结果。所以,计算法则是保持结果准确性又节省运算时间的方法。

1. 记录测定结果时,只保留一位不准确数字。如分析天平称量必须记录到小数点以后四位;滴定管可以读到小数以后第二位。若滴定管中液面正好在 20 毫升刻度线上,则应该记录 20.00 毫升。有效数字位记录不够,会影响结果的准确度;但位数记录太多,则会增加运算的麻烦。

2. 计算时舍弃不必要的有效数字时,可用四舍五入法。整数中多余数字舍去后用“0”

代替。

3. 有效数字相加、减时, 各数及其和、差的有效数字位, 保留到各数中小数点后位数最少的一位。如 0.0121, 25.64, 1.05782 三个数值, 有效数字位数分别为三、四、六位, 各数最后一位数是不准确数字。小数点后位数最少的是两位, 运算时按四舍五入法舍去过多数字后, 再进行运算。

即 $0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$

$$\begin{array}{r} 0.01 \\ 25.64 \\ +) 1.06 \\ \hline 26.71 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 0.0121 \\ 25.64 \\ +) 1.05782 \\ \hline 26.70992 \end{array}$$

右式的运算是符合计算法则的, 因为, 25.64 一数小数点后第二位“4”为不准确数字(数字下有“-”的表示不准确数字), 以后的数字就没有意义了。

4. 有效数字乘、除时, 其积或商的有效数字位, 以各数中有效数字位数最小的为准。即保留的有效数字准确度, 不能高于所有数目中准确度最差者。运算时其他各因数应比有效数字位数最少者多保留一位, 运算以后再舍去。

例 1 计算 $\frac{(0.0121 \times 3.423 \times 50.35)}{246.3} = ?$

解: 按计算法则: 上述算式中, 0.0121 为三位有效数字, 小数点后第四位为不准确数字, 数字有 ± 0.0001 的误差。相对误差为:

$$\frac{\pm 0.0001}{0.0121} \times 100\% = \pm 0.8\%$$

3.423 为四位有效数字, 相对误差为: $\frac{\pm 0.001}{3.423} \times 100\% = \pm 0.03\%$

50.35 为四位有效数字, 相对误差为: $\frac{\pm 0.01}{50.35} \times 100\% = \pm 0.02\%$

246.3 为四位有效数字, 相对误差为: $\frac{\pm 0.1}{246.3} \times 100\% = \pm 0.04\%$

可见 0.0121 为准确度最差者。若计算结果取三位有效数字 0.00847 相对误差

$$\frac{\pm 0.00001}{0.00847} \times 100\% = \pm 0.1\%$$

与 0.0121 误差相适应。所以取三位已足够准确。

例 2 计算 $0.0121 \times 1.05782 \times 25.64 = ?$

解: 式中有有效数字位分别为三位、六位、四位。按计算法则结果应保留三位有效数字。运算时可多保留一位, 运算以后再舍去, 即: $0.0121 \times 1.058 \times 25.64 = 0.328$