

高等纺织院校教材

定量分析

中国纺织大学分析化学教研室 韩葆玄 主编

55

出版
社

纺织工业出版社

高等纺织院校教材

定量分析

中国纺织大学分析化学教研室

韩葆玄 主编

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书包括理论和实验两部分：前者是以重量分析和滴定分析为主的化学分析法和目前国内较为广泛应用的仪器分析方法；后者有分析化学的实验室知识以及结合专业的学生实验等。全书各章均列有各有关专业的应用实例，并搜集了丰富的专业分析参考资料。本书采用我国制定的以SI制为基础的法定计量单位。本书可作为工科院校本科、夜大学和函授大学分析化学基础课教材，也可供其它各专业的有关人员参考。

高等纺织院校教材

定量分析

中国纺织大学分析化学教研室

韩葆玄 主编

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

纺织工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/16 印张：26 4/16 字数：852千字

1989年6月 第一版第一次印刷

印数：1—3,000 定价：5.20元

ISBN 7-5064-0251-3/TS·0246 (课)

前 言

本教材是在我室多年教学实践的基础上,根据所编讲义,在1982年结合纺织院校染整、化纤、环境保护和应用化学等有关化工类专业的特点,重新加以修订,经最近几年的边用边改而编成的。

本书以讲述定量分析的基本理论和基本分析方法为主,内容符合高等院校工科分析化学课程教学指导小组1986年所制订的《分析化学课程教学基本要求》。书内带有*号部分是选用或自学的教材。本书包括理论和实验两部分。

理论部分参照国内外的同类教材,对各种分析方法的基本理论有较为完整的说明并有所更新,如在酸碱滴定中应用了质子理论;加强了对各种滴定分析方法可行性的判断;溶液中复杂平衡体系的处理,采用了副反应和副反应系数等等。内容方面包括了以重量分析和滴定分析为主的化学分析法和目前国内较为普遍应用的仪器分析方法,如电位、电导、比色、分光和气相色谱等。

实验部分选择染整、化纤、环境保护和应用化学等专业中较典型的分析项目作为内容,用来培养学生理论联系实际,亲自动手解决分析问题的能力。

为了培养学生的独立工作能力,本书在附录中分别介绍了分析化学的一般参考书刊和专业参考书刊,并列入“若干常见元素的测定方法”一文,使学生初步具有查阅一般分析化学书刊,选择分析方法,拟定分析方案的能力。

本教材由韩葆玄主编,参加编写的有沈仁忠(第十一章),周增楠(第十三章和“分析化学实验室工作”),俞乐(第十二章),张居仁(第十四章),王承达(附录中的“若干常见元素的测定方法”),姜佩华(习题解答),韩葆玄编写其余各章并进行全书统稿。各章有关的实验,都由各章编写人执笔整理,教研室内其他同志大都参与意见,并在工作的安排上给予支援,直接或间接的在教材编写工作上发挥了作用。

限于我们的水平,修订时间也匆促,可能存在错误和疏忽之处,请读者批评指正。

中国纺织大学分析化学教研室

目 录

第一篇 基础理论

第一章 概论	(1)
第一节 分析化学的任务和作用	(1)
第二节 定量分析的方法	(2)
第三节 本课程的学习方法和学习要求	(3)
第二章 误差和分析结果的处理	(4)
第一节 定量分析的误差来源和减少误差的方法	(4)
第二节 误差的表示方法	(6)
*第三节 误差的传递	(9)
第四节 有效数字及其运算规则	(11)
第五节 分析结果的处理	(14)
复 习 题	(17)
习 题	(18)
第三章 沉淀—溶解平衡	(20)
*第一节 沉淀—溶解平衡的规律性	(20)
*第二节 活度、活度系数和离子强度	(23)
第三节 复杂体系中多相离子平衡的处理	(26)
*第四节 影响沉淀溶解度的因素	(32)
复 习 题	(33)
习 题	(33)
第四章 重量分析法	(35)
第一节 概要	(35)
第二节 试样的称取和溶液的制备	(36)
第三节 重量分析对沉淀的要求	(37)
第四节 重量分析结果的计算	(43)
*第五节 重量分析法的误差	(45)
*第六节 应用实例	(47)
复 习 题	(49)
习 题	(50)
第五章 滴定分析法	(51)
第一节 概要	(51)
第二节 标准溶液浓度表示法	(53)

第三节	标准溶液的配制和标定	(54)
第四节	滴定分析法的计算	(55)
第五节	滴定分析法的误差	(59)
	复习题	(60)
	习题	(61)
*第六章	沉淀滴定法	(63)
第一节	概要	(63)
第二节	银量法确定终点的方法	(64)
第三节	应用实例	(67)
第四节	沉淀滴定法的其它应用	(68)
第五节	计算示例	(69)
	复习题	(70)
	习题	(70)
*第七章	酸碱平衡	(71)
第一节	水溶液中的酸碱平衡	(71)
第二节	酸碱溶液中酸碱度的计算	(76)
第三节	酸度对酸碱溶液中各种存在形式分布系数的影响	(85)
第四节	酸碱缓冲溶液	(88)
	复习题	(94)
	习题	(95)
第八章	酸碱滴定法	(97)
第一节	概要	(97)
第二节	酸碱指示剂	(97)
第三节	酸碱滴定曲线和指示剂的选择	(102)
*第四节	终点误差	(110)
*第五节	酸碱标准溶液的配制和标定	(112)
*第六节	应用实例	(114)
*第七节	计算示例	(119)
*第八节	非水溶液中的酸碱滴定法	(121)
	复习题	(124)
	习题	(125)
第九章	络合滴定法	(127)
第一节	概要	(127)
第二节	乙二胺四乙酸的分析特性	(128)
第三节	酸度和其它副反应对EDTA络合物稳定性的影响	(132)
第四节	EDTA滴定原理	(136)
第五节	络合滴定指示剂	(141)
第六节	提高络合滴定选择性的方法	(146)

*第七节	络合滴定的方式和计算示例	(152)
*第八节	应用和实例	(154)
	复习题	(156)
	习题	(156)
第十章	氧化还原滴定法	(158)
第一节	概要	(158)
第二节	电极电位	(158)
第三节	氧化还原反应完成的程度和滴定的可行性	(163)
第四节	氧化还原滴定的条件	(166)
第五节	氧化还原滴定曲线	(167)
第六节	氧化还原滴定法指示剂	(171)
第七节	高锰酸钾法	(174)
第八节	重铬酸钾法	(176)
第九节	碘量法	(178)
*第十节	其它氧化还原滴定法	(182)
*第十一节	计算示例	(185)
	复习题	(188)
	习题	(189)
第十一章	电化学分析法	(191)
第一节	概要	(191)
第二节	化学电池	(191)
第三节	参比电极	(192)
第四节	指示电极	(194)
第五节	溶液pH值的电位测定法	(195)
第六节	离子选择性电极	(197)
第七节	电位滴定	(201)
*第八节	电导分析法	(205)
	复习题	(209)
	习题	(210)
第十二章	可见光分光光度法	(212)
第一节	概要	(212)
第二节	光的性质和吸收光谱	(214)
第三节	光的吸收定律	(216)
第四节	方法和仪器	(220)
第五节	显色反应和显色条件的选择	(226)
第六节	光度测量条件的选择	(231)
*第七节	可见光分光光度法的应用	(235)
	复习题	(238)

习题	(239)
第十三章 分析化学中常用的分离方法	(240)
*第一节 概要	(240)
第二节 沉淀分离法	(240)
第三节 溶剂萃取分离法	(248)
第四节 离子交换分离法	(255)
第五节 色谱分离法	(260)
复习题	(265)
习题	(266)
第十四章 气相色谱法	(267)
第一节 概要	(267)
第二节 理论基础	(269)
第三节 分离度和分离操作条件的选择	(275)
第四节 固定相及其选择	(277)
第五节 检测器	(283)
第六节 定性和定量方法	(289)
*第七节 气相色谱法的应用	(295)
复习题	(299)
习题	(299)
第十五章 定量分析总述	(301)
第一节 分析工作的进行步骤	(301)
第二节 分析试样的采样和制备	(302)
第三节 试样的分解方法	(303)
第四节 分析方法的选择	(306)
第五节 分析化学展望	(308)
复习题	(309)

第二篇 实 验

第一章 分析化学实验室工作	(311)
第二章 基本实验	(315)
实验一 分析天平的使用和称量练习	(315)
实验二 分析天平称量操作考查	(317)
实验三 可溶性硫酸盐中含硫量的测定	(318)
实验四 容量仪器的校准	(320)
实验五 硝酸银标准溶液的配制	(323)
实验六 可溶性氯化物中氯的测定 (法扬司法)	(324)
*实验七 硫氰酸钠的测定	(326)
实验八 酸碱标准溶液的配制和浓度的比较	(327)

实验九	盐酸标准溶液浓度的标定	(330)
实验十	碱液中NaOH和Na ₂ CO ₃ 含量的测定	(332)
*实验十一	混合碱的分析	(334)
*实验十二	铵盐中氨的测定(甲醛法)	(336)
实验十三	EDTA标准溶液的配制和标定	(338)
实验十四	应用EDTA测定水硬	(340)
*实验十五	铅、铋混合液中铅和铋的连续测定(络合滴定法)	(341)
实验十六	高锰酸钾标准溶液的配制和标定	(342)
实验十七	过氧化氢含量的测定	(344)
实验十八	硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	(346)
实验十九	漂液中有效氯的测定	(348)
*实验二十	铜盐中铜的测定	(349)
实验二十一	电位法测定溶液的pH值	(350)
实验二十二	电位滴定法测定亚铁盐含量	(353)
实验二十三	水中微量氯离子的测定——离子选择电极法	(355)
*实验二十四	电导法分析水质和混合酸的含量	(358)
实验二十五	水中微量铁的目视比色测定	(360)
实验二十六	邻菲罗啉分光光度法测定铁	(362)
*实验二十七	8-羟基喹啉盐萃取分光测定铁	(364)
*实验二十八	可溶性硫酸盐总量的离子交换法测定	(366)
实验二十九	混合染料的薄层色谱分离和鉴定	(367)
实验三十	无机离子的纸上色谱分离和检出	(369)
*实验三十一	C ₁ ~C ₃ 混合气的分析	(371)
实验三十二	苯系物的气相色谱分析	(373)
*实验三十三	氯苯中杂质含量的测定	(378)
实验三十四	复杂物质的分析	(380)
附录		(381)
表1	国际原子量表(1985)	(381)
表2	化合物的摩尔质量表	(383)
表3	络合物的累积稳定常数	(386)
表4	一些“金属-指示剂”络合物的表现形成常数	(389)
表5	标准电极电位表	(390)
表6	部分氧化还原电对的条件电极电位值	(394)
表7	金属氢氧化物沉淀的pH值	(396)
表8	缓冲溶液pH值与温度关系对照表	(397)
表9	压力校正因子j的数值	(398)
表10	水在不同温度(0~40℃)下的饱和蒸气压(mmHg)	(398)
表11	若干常见元素的测定方法	(399)

单数习题答案.....	(405)
参考资料.....	(407)

第一篇 基础理论

第一章 概 论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质的化学组成及其分析方法和有关理论的一门学科，它是化学科学的一个重要分支。

分析化学包括定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质所含的组分，例如元素、离子、官能团或化合物；而定量分析的任务则是测定各组分的相对含量，例如某组分的含量百分率，或试液中某组分的浓度等。由于分析方法适应生产需要的发展，近年来分析化学又包括了鉴定物质化学结构的结构分析。例如纺织工业所用的主要原料是各种纤维，从定性分析可以知道它们是由什么组分（元素或官能团）所组成的，从定量分析可以知道各种组分的含量是多少。由于纤维的结构影响到它们的性能和应用，所以只作定性分析和定量分析还不够，还要进行结构分析，研究这些纤维是怎样构成的。对于基础分析化学来说，它的内容仍然是定性分析和定量分析两部分，结构分析在后继课程中再学。本课程主要学习定量分析。

定量分析一般要在定性分析的基础上进行，因为在进行分析工作时，首先要确定物质含有哪些组分，以便选择最适当的方法来测定该组分的相对含量。所以在掌握定性分析的知识以后，才能正确理解和掌握定量分析的方法。

分析化学在解决各种科学上的问题时，起着重要的作用。化学和其它与化学有关的科学的发展，例如化学中许多基本定律的建立，矿物学、地质学、生理学、医药学、农业科学和许多技术科学，都要用到分析化学。而各有关科学和技术的发展，也促进了分析化学的发展。因此，可以说，在与化学现象有关的任何一种科学研究中，各种分析方法的使用往往是必不可少的研究手段。

在国民经济的许多部门，分析化学的实用意义就更加显著了。例如在资源勘探、油田、煤矿等的矿石分析；在工业生产中的原料、中间体、成品分析等等，都广泛地应用到分析化学。化纤、染整和其它应用化学工业生产过程中，许多原料象：浆粕、染料、煤、水、酸、碱、盐等化工原料，都要进行质量检验；在车间中，又要随时进行控制分析，如测定凝固浴中的成分、腈纶生产上反应混合液中硫氰酸钠的含量、染化料的酸碱度等，还要保证安全生产和工作人员的健康，定期测定一些有毒气体如 H_2S 、 CS_2 等的含量；其他如工艺的改革，

新产品的试制，三废的处理和利用，都和分析化学有着密切的关系。随着电子技术的进展，自动分析更为工业生产自动化作出了贡献。所以把分析化学称为“生产的眼睛”，是当之无愧的。

在高等学校中，通过分析化学的学习，不仅可以学到各种分析方法的理论和技术，而且还可以学到科学研究的方法，培养严肃认真，实事求是的科学态度，培养精密细致的进行科学实验的技能技巧，培养分析问题和解决问题的能力，为解决生产工艺和科学研究中的实际问题打下基础。

由上可见，分析化学对各有关学科、国民经济建设各部门、高等教育、科学研究，都有重要作用。总之，分析化学在四个现代化建设中已经起着并日益发挥其重要作用。

第二节 定量分析的方法

任何定量分析的方法都离不开“量”的关系。由于生产发展的需要和仪器的改进，特别是分析天平灵敏度和准确度的提高，分析试样可以取用大小不同的量。定量分析的方法按照试样用量的不同，可以分为常量、半微量、微量和超微量分析，如表1-1所示^①。

表1-1 各种分析方法的试样用量

方 法	试样重量	试液体积(mL)
常量方法	$>0.1(\text{g})$	>10
半微量分析	$0.01 \sim 0.1(\text{g})$	$1 \sim 10$
微量分析	$0.1 \sim 10(\text{mg})$	$0.01 \sim 1$
超微量分析	$<0.1(\text{mg})$	<0.01

半微量以下的分析，需要特殊的设备和熟练的操作技术，只有在特殊情况下（例如试样的量极少）才采用。一般定量分析工作最常用的为常量分析。

定量分析的方法按照所根据的原理和操作方式的不同，又可以分为化学分析法和仪器分析法两大类。

一、化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法，主要有两种：

1. 重量分析法 通常是将被测组分与试样中的其它组分分离后，转变成一定的称量形式，最后从称量形式的重量来计算被测组分的含量。沉淀分离是最常用的分离方法。

2. 滴定分析法 用一种已知浓度的溶液（标准溶液）和被测组分起反应，根据反应完全时所消耗标准溶液的体积，计算出被测组分的含量。

二、仪器分析法

^① 必须注意，定量分析的方法根据被测组分的百分含量，又可以粗略地分为主成分分析（亦称常量成分分析）（ $>1\%$ ）、微量成分分析（ $0.01 \sim 1\%$ ）和痕量成分分析（ $<0.01\%$ ）。这种分类不要与按照试样用量的分类相混淆。

以被测物质的某种物理性质或物理化学性质为基础的分析方法称为物理分析法或物理化学分析法。由于这类方法都需要较特殊的仪器，所以又称为仪器分析法。仪器分析法主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法等等，种类很多，而且新的方法正在不断地出现。

仪器分析法具有快速、灵敏和准确的优点，可以与电子计算机联用，进行自动连续分析控制生产流程，近年来发展很快，应用很广。缺点是仪器的价格较高，使用的条件（如恒温、恒湿、防震等）较严格，平时的维修要求也高，因此不易象滴定分析那样的普遍使用。此外在进行仪器分析前，往往要用化学方法对试样进行预处理（如分离除去干扰杂质和富集微量组分等），而且在建立新的测定方法过程中，时常需要化学分析的基础知识，有时还要用化学方法进行校核。所以化学分析法是仪器分析法的基础。

定量分析的各种方法，各有其特点及适用范围。在分析工作中应该掌握各种主要方法的原理和操作，加以合理选择，取长补短，才能充分发挥各种方法的特点，达到定量分析的目的。

第三节 本课程的学习方法和学习要求

在高等学校工科有关专业中，分析化学是一门基础课程。通过分析化学的学习，不仅应该掌握一些基本的分析方法，而且要求学好基本理论，把理论知识同实践紧密结合起来，培养分析问题和解决问题的能力，养成严谨的科学态度和良好的工作习惯，为学习后修课程和将来参加祖国的社会主义建设，打下良好的基础。

分析化学是一门实践性很强的学科，它的实验课占很大的比重。因此，必须在理论与实践相结合的基础上，加强实验课的预习，加强基本操作的训练，熟练掌握对天平称量和滴定操作；自觉地养成严肃、认真、实事求是的科学态度和严格、细致、耐心、整洁的良好实验习惯。通过实验工作，要能够观察、记录实验现象和数据；分析综合实验结果；正确考虑实验中的误差问题和处理测定数据；根据有效数字的原则进行运算并作出正确的实验报告。

在学习本课程时，化学分析是基础。有了坚实的基础，才能进一步学好仪器分析。我们不但要掌握各种主要方法的原理和应用，并且还应该初步具有查阅一般分析化学书刊，选择适当分析方法，拟定分析方案，来解决生产和科学研究上的实际问题的能力，发挥分析化学应有的作用，为社会主义现代化建设作出贡献。

在学习过程中，除了学习本教材以外，还可以参阅其他有关的书刊文献，来扩大和补充所学的知识，加强自学能力的培养。如果有条件的话，最好同时看些外文教材，以增强阅读外文书刊的能力和专业知识。

第二章 误差和分析结果的处理

第一节 定量分析的误差来源和减少 误差的方法

一、定量分析的误差来源

定量分析的各种方法随着生产的发展和科学技术的进步,虽然愈来愈趋于完善,分析结果也愈来愈能反映客观的真实情况,但由于受实验条件和实验者主观条件等方面的限制,使分析结果不可能和试样的真实含量完全一致。这种分析结果和真实含量之间的差别,通常称为误差。也就是说:分析过程中的误差是客观存在的。

根据误差的性质和来源,定量分析的误差,可以分为系统误差和偶然误差两大类。对于初学者来说,操作错误又是误差的一个重要来源。

1. 系统误差 这是由某些比较确定的原因所造成的。这些原因大致如下:

(1) 方法误差 由分析方法本身引起的误差,例如指示剂的终点误差,沉淀的溶解,沉淀时吸附杂质或者分析反应不完全定量进行等。

(2) 仪器误差 由分析计量仪器不准确所造成的误差,例如滴定管、容量瓶和移液管等的刻度不准,天平两臂不等长,砝码不准等。

(3) 试剂误差 由试剂纯度不符合要求,或多或少含有杂质或蒸馏水中含有微量杂质所引起的误差。

(4) 主观误差 在合理的操作情况下,由于实验者个人掌握的操作规程和实验条件不一致所造成的误差,例如刻度小数的估计,颜色深浅的观察以及个人的操作偏见等。

由上可知,在一定的实验条件下,系统误差有一定的规律性:即在重复进行多次测定时,误差会重复地出现。因此,系统误差的大小可以测定出来并加以校正,所以系统误差又称为可测误差。

应该指出:在多次重复测定时,实验条件有时会发生变化,例如室温的升降等,这样就使系统误差也会发生变化,甚至在改变某种条件时,误差的符号也有差别。这种系统误差的变化,只要掌握了变化的规律,例如溶液的体积因温度改变而变化的规律,并加以校正,误差是可以消除的。

2. 偶然误差 这是由于多种可变性原因造成的,例如,测定时环境温度、湿度和气压的微小变动,仪器性能的微小变化等,这种误差的大小和符号都可以改变,每次测定的误差并不一致,是无法避免或难以控制的,误差的数值也无法求出,所以又称为不可测误差或随机误差。

偶然误差的大小,虽然不容易测定,但是实验证明:在一系列同样方法的测定中,消除

系统误差后，就可发现偶然误差的分布完全符合一般的统计规律：

(1) 大小相等的正、负误差出现的概率相等。

(2) 小误差出现的概率大，大误差出现的概率小，特别大的正、负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的曲线来表示，这个曲线称为偶然误差的正态分布曲线。图中横坐标表示每次测定结果的偶然误差值，纵坐标表示各种误差值出现的概率。

由偶然误差的性质可知，随着测定次数的增加，偶然误差的算术平均值将逐渐接近零。因此，在消除引起系统误差的各种因素后，多次测定结果的算术平均值应该最接近真实值。

对初学者来说，除了上述两类误差外，往往可能由于工作上的粗枝大叶或不遵守操作规程，以至在分析过程中又引入许多操作错误，例如仪器不清洁，试液用量不准，加错试剂，看错砝码，记录或计算上的错误等等。这些都属于不应有的过失，会对分析结果带来严重影响，必须加以避免。已发现有错误的分析结果，应该舍去，不能参加平均值的计算。所以初学者必须严格遵守操作规程，认真、耐心、细致地进行实验，在学习过程中养成良好的实验习惯，这种错误是不难避免的。

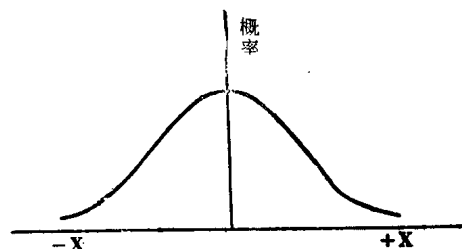


图2-1 误差的正态分布曲线

对初学者来说，除了上述两类误差外，往往可能由于工作上的粗枝大叶或不遵守操作规程，以至在分析过程中又引入许多操作错误，例如仪器不清洁，试液用量不准，加错试剂，看错砝码，记录或计算上的错误等等。这些都属于不应有的过失，会对分析结果带来严重影响，必须加以避免。已发现有错误的分析结果，应该舍去，不能参加平均值的计算。所以初学者必须严格遵守操作规程，认真、耐心、细致地进行实验，在学习过程中养成良好的实验习惯，这种错误是不难避免的。

二、提高分析结果准确度的方法

提高分析结果的准确度必须尽可能地减少误差。要减少分析中的系统误差，除了选择适当的分析方法，注意实验的基本条件，如：使用准确的仪器、没有妨碍性杂质的试剂、耐腐蚀的器皿以及合格的试样等以外，还可以采用下列各种方法：

1. 应用校正值 天平砝码、滴定仪器等经过校正后，分析时可以应用校正值来减少误差。

2. 进行空白试验 在分析过程中，仅把试样免去，其它一切条件尽可能和测定试样的相同，这种空白试验得到的结果称为空白值。这是由试剂、蒸馏水、实验器皿或环境带入的杂质所引起的系统误差。从试样的分析结果中扣除空白值，就可以得到更接近于真实含量的分析结果。

3. 进行对照试验 使用已知准确含量的标准试样（或纯物质配成的试液），在相同的实验条件下按同样方法进行分析测定，可以检查出由于实验方法或操作不当而带来的系统误差。

设未知试样中被测定组分的含量为 x ，这含量可以由下列比例式算出：

$$\frac{\text{由标准试样所得结果}}{\text{由未知试样所得结果}} = \frac{\text{组分在标准试样中的含量}}{x} \quad (2-1)$$

例2-1 采用某分析方法测定试样中被测组分的含量为32.16%。为了校核这测定值的准确度，另取含被测组分为40.12%的标准试样，用同样方法测定，结果为40.50%。问：试样中被测组分的正确含量应是多少？

解 设被测组分的正确含量为 x 。

按式(2-1) $\frac{40.50}{32.16} = \frac{40.12}{x}$, 得 $x = 31.86\%$

4. 采用不同方法或由不同人员分析 为了减少由分析方法或分析人员带来的系统误差, 可以采用其它的方法进行校正; 或由不同分析人员进行对照试验, 以发现个人操作上的问题。

上面是减少系统误差的各种方法。要减少偶然误差, 可以选用可靠的分析方法, 仔细地按同样的实验条件, 同样的方法操作, 进行多次的平行测定, 取其平均值作为测定的结果。

第二节 误差的表示方法

一、准确度和误差

定量分析的准确度代表一个或一系列的测定所得数值和真实数值相符合的程度。准确度的大小可用分析结果误差的大小来表示。误差越小, 定量分析的结果越准确。

误差可用绝对误差和相对误差两种方式来表示。绝对误差是实验测得数值与真实数值的差数, 即:

$$\text{绝对误差} = \text{实验测定数值} - \text{真实数值} \quad (2-2)$$

例如, 称量两种试样的重量分别为1.7542g和0.1754g, 它们的真实重量分别为1.7543g和0.1755g。这时称量的绝对误差分别为:

$$1.7542 - 1.7543 = -0.0001(\text{g})$$

$$0.1754 - 0.1755 = -0.0001(\text{g})$$

表面上看来, 这两个误差的大小相等, 两次称量的准确度似乎相同, 其实不是这样。因为同样大小的绝对误差, 当真实数值较大时, 相对误差就比较小, 测定的准确度也就比较高。因此, 一般应该用相对误差来衡量测定结果的准确度。

相对误差是绝对误差在真实数值中所占的百分数(百分误差)或千分数。

$$\text{即} \quad \text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实数值}} \quad (\text{以}\% \text{或}\text{‰} \text{表示}) \quad (2-3)$$

例2-2 在上例中, 称量的相对误差分别为:

$$\frac{-0.0001}{1.7543} \times 100\% = -0.006\% \quad (\text{或} -0.06\text{‰})$$

$$\frac{-0.0001}{0.1755} \times 100\% = -0.06\% \quad (\text{或} -0.6\text{‰})$$

显然, 从相对误差可以看出: 第一个结果比第二个结果的准确度高10倍。

绝对误差和相对误差都有正值和负值。正值表示分析结果偏高, 即分析结果大于真实数值; 负值表示分析结果偏低, 即分析结果小于真实数值。绝对误差的单位与真实数值相一致, 而相对误差的单位则为百分数或千分数。

二、精密度和偏差

在实际工作中, 真实数值常常是不知道的, 因此无法求出分析结果的准确度, 而不得不用另一种方法来判断分析结果的好坏。这种方法是: 在相同的实验条件下重复测定几次, 计算几次测定结果彼此相符合的程度。这就是精密度, 也称为可重复性, 它代表一个或一系列的测定数值与用同一方法所得其它数值或平均值相符合的程度。

精密度用偏差来表示, 偏差越小, 说明分析结果的精密度越高。所以偏差的大小是衡量精密度高低的尺度。

偏差与误差相似, 也可以分为绝对偏差和相对偏差。

$$\text{绝对偏差} = d = \text{个别测定值}(X) - \text{算术平均值}(\bar{X}) \quad (2-4)$$

$$\text{相对偏差} = \frac{d}{\bar{X}} \times 100\% \quad (\text{或}1000\%) \quad (2-5)$$

在实际工作中, 对于同一分析方法的实验, 常常要重复多次。这时的精密度, 可以用平均偏差来表示。即求出数次或数十次测定结果的算术平均值, 然后计算出各次测定的绝对偏差 (不计正负号) $d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$, 再求出这些绝对偏差的平均值, 称为平均偏差, 用符号 $\bar{d}$ 来表示:

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{\sum |X - \bar{X}|}{n} \quad (2-6)$$

式中 n ——测定次数。

n 次测定结果的相对平均偏差则为:

$$\text{相对平均偏差} \textcircled{1} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (\text{或}1000\%) \quad (2-7)$$

例2-3 标定某溶液的浓度时, 进行了四次滴定, 结果为0.2041M, 0.2049M, 0.2039M和0.2043M, 试计算标定结果的平均值、平均偏差和相对平均偏差。

解

$$\text{平均值: } \bar{X} = \frac{0.2041 + 0.2049 + 0.2039 + 0.2043}{4} = 0.2043 \text{ (M)}$$

$$\text{平均偏差: } \bar{d} = \frac{0.0002 + 0.0006 + 0.0004 + 0.0000}{4} = 0.0003 \text{ (M)}$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.0003}{0.2043} \times 100\% = 0.15\%$$

用数理统计方法处理数据时, 常用标准偏差来衡量精密度。标准偏差又称为均方根偏差, 当测定次数 n 不多时 ($n < 20$), 单次测定的标准偏差(S)可按式计算:

①如果对同一种试样, 只作了两次测定, 常用下式表示其相对偏差:

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{两次测定数值的差}}{\text{平均值}} \times 100\%$$