

中等专业学校适用教材

FENXIHUAXUE YU SHUIZHIFENXI

分析化学 与 水质分析

(上册)

河南省水利水电学校
新疆水利水电学校 编
河南省郑州水利学校

张伟 主编



黄河水利出版社

中等专业学校适用教材

分析化学与水质分析

(上册)

河南省水利水电学校
新疆水利水电学校 编
河南省郑州水利学校

主 编 张 伟
副主编 李保昌等

黄河水利出版社

内 容 提 要

本书依据中专教学的需求,从实用的观点出发,介绍了分析化学和水质分析的相关理论。全书共分上、下两册。上册十章,主要由分析化学中的定量分析构成,讲述了定量分析的理论依据和常见的定量分析方法及有关的实验。下册十一章,主要由水质分析组成,详细介绍了水质分析的基本原理和具体的分析操作方法。内容简明扼要,编排由浅入深、循序渐进,文字简练易懂,便于自学。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学与水质分析/张伟主编. —郑州:黄河水利出版社,2000.10

ISBN 7-80621-441-0

I. 分… II. 张… III. ①分析化学-专业学校-教材②水质分析-专业学校-教材 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 43346 号

责任编辑:裴 惠 陈同善
责任校对:杨秀英

封面设计:郭 琦
责任印制:温红建

出版发行:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市金水路 11 号 邮编:450003

发行部电话:(0371)6302620 传真:6302219

E-mail: yrep@public2.zz.ha.cn

印 刷:黄河水利委员会印刷厂

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:13.5

版 次:2000年10月 第1版

印 数:1—2 000

印 次:2000年10月 郑州第1次印刷

字 数:326千字

全套定价 50.00 元 (本册定价 25.00 元)

编 审 人 员 名 单

主 审 高建磊 王建武 孙中华

主 编 张 伟

副 主 编 李保昌 李建国 李 冰

张海生 朱敬莉 张黎明

参编人员 李 强 方翠花 张景峰

前 言

随着国民经济的迅猛发展,工、农业生产等给环境带来的污染越来越严重,直接威胁着人们的生命安全,甚至破坏整个地球的生态平衡。因此,对环境的监测和综合治理工作显得非常迫切。环保专业人才,特别是基础专业人才的需求量也急剧增加。为此,各大中专院校相继开设了环境保护、水质与环保、水资源管理与开发、水土保持等相关专业。本套教材就是为了适应当前的需要,填补分析化学与水质分析类教材之不足,组织部分中专学校有丰富教学经验的专业教师编写而成的,适合招收初中毕业生的中专学校环保专业使用,也可供环保专业人员自学使用,或作为水质监测人员的工具书。

编写本书的原则是:重视基础知识,突出技能训练,注重素质教育;立足于实用性、操作性强,理论和实践相结合;做到详细、具体、实用。本套教材分上下两册。上册为分析化学,下册为水质分析。上册必讲内容安排 90 学时,其中实验部分 36 学时;下册讲授内容安排 120 学时,其中实验部分 60 学时。在执行过程中可根据本校具体情况、专业需要作适当调整。

郑州工业大学副教授高建磊,河南省水利厅副厅长、高级工程师王建武,河南省水利水电学校教务科长、高级讲师孙中华对本书进行了主审。河南省水利水电学校校长、全国水利中专教研会水文水资源组组长、高级讲师张伟任主编,并编写了上册第一章、下册第一章。河南省水利水电学校李保昌编写上册实验一、二、三、七、八及附录,下册第二、三、四、六、七章及附录,李建国编写下册第五章,李冰编写上册第五、六、七、八章及实验十一、十二、十三,张海生编写下册第八章;河南省郑州水利学校朱敬莉编写上册第二、三章及实验四、五、六;新疆水利水电学校张黎明编写下册第九、十、十一章;河南省安阳中医药学校李强编写上册第九、十章及实验十四,方翠花编写上册实验九、十,张景峰编写上册第四章。

这次组织编写的教材,由于时间紧,经验不足,水平有限,书中缺点错误难以避免,敬请使用该套教材的师生及专业人员提出宝贵意见。

编 者

2000 年 5 月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 分析化学的任务和作用	(1)
第二节 分析化学方法与分析化学的进展	(2)
第三节 定量分析中的误差	(4)
第四节 分析结果的数据处理	(9)
第二章 滴定分析法	(15)
第一节 概述	(15)
第二节 滴定分析法的分类	(15)
第三节 标准溶液的制备	(17)
第四节 滴定分析中的计算	(20)
第三章 酸碱滴定法	(26)
第一节 酸碱平衡理论	(26)
第二节 酸碱指示剂	(39)
第三节 酸碱滴定类型和方法	(42)
第四章 络合滴定法	(52)
第一节 概述	(52)
第二节 络合物在水溶液中的离解平衡	(54)
第三节 络合滴定的基本原理	(57)
第四节 金属指示剂	(60)
第五节 提高络合滴定选择性的方法	(63)
第六节 络合滴定的方式和应用	(65)
第五章 氧化还原滴定法	(70)
第一节 概述	(70)
第二节 氧化还原的方向、次序和程度	(70)
第三节 氧化还原滴定曲线及指示剂	(76)
第四节 高锰酸钾法	(79)
第五节 重铬酸钾法	(81)
第六节 碘量法	(82)
第六章 沉淀滴定法	(87)
第一节 概述	(87)
第二节 银量法滴定终点的确定	(87)

第七章 重量分析法	(93)
第一节 概述	(93)
第二节 重量分析对沉淀的要求	(93)
第三节 影响沉淀的因素	(94)
第四节 沉淀的形成	(99)
第五节 影响沉淀纯度的因素和进行沉淀的条件	(100)
第六节 重量分析结果的计算	(103)
第八章 电位分析法	(106)
第一节 概述	(106)
第二节 直接电位法测溶液的 pH 值	(109)
第三节 电位滴定法	(111)
第九章 比色分析法和分光光度法	(113)
第一节 概述	(113)
第二节 光吸收定律及其应用	(115)
第三节 方法和仪器	(119)
第四节 显色反应及反应条件的选择	(124)
第五节 光度分析法的测量误差及测量条件选择	(127)
第六节 应用示例	(128)
第十章 几种仪器分析法简介	(132)
第一节 原子吸收分光光度法	(132)
第二节 气相色谱法	(136)
实验部分	
实验一 分析天平称量练习	(148)
实验二 滴定分析仪器的洗涤及使用方法	(154)
实验三 容量器皿的校正	(156)
实验四 标准溶液的配制及标定	(159)
实验五 酸碱度测定	(162)
实验六 氢氧化钠纯度的测定	(165)
实验七 水中钙、镁含量的测定(EDTA 络合滴定法)	(167)
实验八 钙盐中钙含量的测定(高锰酸钾法)	(169)
实验九 重铬酸钾法测定亚铁盐中铁含量	(172)
实验十 胆矾中铜的测定(碘量法)	(173)
实验十一 重量法测定钡	(175)
实验十二 Cl ⁻ 含量的测定	(177)

实验十三 酸度计的使用	(178)
实验十四 分光光度计的使用	(181)

附录

I 弱酸和弱碱的离解常数(18 ~ 25℃)	(186)
II 常用的酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	(187)
III 玻璃容器中 1 毫升水在空气中用黄铜砝码称得的质量	(188)
IV 常用的缓冲溶液	(188)
V 常用基准试剂的称量和处理方法	(191)
VI 酸碱混合指示剂	(192)
VII 氧化还原指示剂	(192)
VIII 络合指示剂	(193)
IX 金属络合物的稳定常数	(193)
X 难溶化合物的溶度积常数表(18 ~ 25℃)	(195)
XI 标准电极电位表(18 ~ 25℃)	(197)
XII 原子量表(1981 年国际原子量)	(201)
XIII 常见化合物分子量表	(202)
参考文献	(206)

第一章 绪 论

第一节 分析化学的任务和作用

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学,它所解决的问题是物质中含有哪些组分,这些组分在物质中是如何存在的,以及各个组分的相对含量是多少。显然,要解决这些问题,不仅要研究物质的分析方法,还要研究有关的理论。因此,分析化学是化学学科的一个重要分支。

分析化学包括成分分析和结构分析,但目前仍以成分分析为本课程的基本内容。成分分析可以分为定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质是由哪些元素或离子组成,对于有机质还需要确定其官能团和分子结构;定量分析的任务是测定物质中各组成部分的含量。在实际工作中,首先必须了解物质的定性组成,即试样的主要成分(或官能团)和主要杂质,必要时则要做试样的全分析,然后根据测定要求选择适当的定量分析方法。

在国民经济建设中,分析化学的实用性更强。在许多工业,如化学工业和冶金工业等部门中,分析化学起着工业生产上的“眼睛”作用。原料、材料、中间产品和出厂产品的质量检查,生产过程的控制和管理,提高产品质量进行技术革新,都需要应用分析化学;新技术和新工艺的探索和推广,也常以分析结果为重要依据之一。

随着人们对于生产过程的深入探讨,可借助于分析化学测定出更多的生产过程中的参数,而后者则是在生产过程中采用电子计算机进行自动控制所必需的。

近年来,环境恶化对人类健康和发展的威胁愈来愈明显,环境保护问题已经引起人们的普遍重视。在环保工作中,对水质、大气、土壤等的连续监测,也是以分析化学为基础的。对废气、废液、废渣的处理和综合利用,也都需要以分析化学为基础,通过分析的结果,来确定得力的处理措施和综合利用的有效途径。

总之,由于分析化学不仅能用以解决生产上的一些分析检验问题,而且在改进现代生产和实现自动化的进程中,也大有用武之地,所以分析化学在我国实现工业、农业、国防和科学技术现代化的宏伟建设中,具有重要作用。

在农业、林业、水利、环保、化工等有关专业中,分析化学是一门基础课程。学生通过分析化学的学习,可以把在无机化学和有机化学中所学过的理论知识进一步运用到分析化学中来,使理论更密切地联系实际。通过分析化学的学习,还能培养学生严肃、认真和实事求是的科学态度,观察、分析和判断问题的能力,精密、细致地进行科学实验的技能,使学生具有科学技术工作者应具备的素质。为此,在教学中要引导学生深入理解所学的理论知识,对学生加强实验基本技能训练,培养分析问题和解决问题的能力,为他们学习以后课程和今后参加祖国建设打下良好的基础。

学生在学习本课程时,应注重基本知识、基本理论的学习,通过实验过程来验证、巩固所学的知识,并达到实验基本技能的训练,掌握仪器的正确使用和操作技巧,了解实验室

建设等有关知识。最终达到能写(实验方案的设计)、能说(实验原理)、会做(各种仪器的操作)之目的。

第二节 分析化学方法与分析化学的进展

上节已经提到,分析化学按其任务可以分为定性分析和定量分析两部分。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,如:工业生产中的原料分析、中间产品的控制分析和出厂产品的质量检验;农业中的土壤、植物分析;环保中的大气、土壤、水质的连续监测,废水、废气、废渣的监测等,国家都有明确的规定项目,即使是规定范围以外的内容,我们还可以通过调查研究来确定测定项目。因此,常常不需要进行定性分析,只需要进行定量分析,因此本书主要讨论定量分析的各种方法。

定量分析可以用不同的方法进行,一般可把这些方法分为两大类,即化学分析方法与仪器分析方法。

一、化学分析法

以化学反应为基础的分析方法,如重量分析法和滴定分析法,称为化学分析法。

通过一定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粹的、固定的化学组成的化合物,再称量该化合物的重量,从而计算出待测组分的含量,这种分析方法称为重量分析法。如:水样中的 SO_4^{2-} 的测定,先用 Ba^{2+} 使 SO_4^{2-} 从溶液中沉淀出来,然后过滤、烘干、称重,根据 BaSO_4 的质量计算出水样中 SO_4^{2-} 的浓度。

将已知浓度的试剂溶液,滴加到待测物质溶液中,使其与待测组分发生反应,而加入的试剂量恰好为完成反应所必需的,根据加入试剂溶液的准确体积计算出待测组分的含量,这样的分析方法称为滴定分析法(旧称容量分析法)。依据不同的反应类型,滴定分析法又可分为酸碱滴定法(又称中和法)、络合滴定法(又称配位滴定法)、氧化还原滴定法和沉淀滴定法(又称容量沉淀法)。

重量分析法和滴定分析法通常用于高含量或中含量组分的测定,即待测组分的含量一般在10%或1%以上。重量分析法的准确度比较高,至今还有一些测定是以重量分析法为标准方法的,但分析速度较慢,对操作技能的要求也较高。滴定分析法操作简便、快速,测定结果的准确度也较高(在一般情况下相对误差为0.2%左右),所用仪器设备又很简单,是常规分析中重要的例行测试手段之一,因此滴定分析法在生产实践和科学试验上都具有很大的实用价值。

二、仪器分析法

这是一种借助于光电仪器测量试样溶液的光学性质(如吸光度或谱线强度)、电学性质(如电流、电位、电导)等物理或物理化学性质来求出待测组分含量的方法,也称物理及物理化学分析法。

有的物质,其吸光度与浓度有关。例如高锰酸钾的溶液越浓,其颜色越深,吸光度越大,利用这一性质可作锰的吸光光度法测定。近年来各种光度法如双波长、三波长、示差等方法应用日益增多,可在一定程度上消除杂质的干扰,免去分离步骤。

用红外光或紫外光照射不同的试样,如有机化合物,可得到不同的光谱图,根据图谱能够测定有机物质的结构及含量等。这类分析法称为红外吸收光谱分析法和紫外吸收光谱分析法。

不同的元素可以产生不同的光谱是元素的特性。通过检查元素光谱中几根灵敏而且较强的谱线(“最后线”)可进行定性分析,这是最灵敏的分析法之一。此外,还可根据谱线的强弱进行定量测定,这种方法称为发射光谱分析法。

由于测量技术的不断改进,近年来,利用不同的元素可以吸收不同波长的光的性质,使得原子吸收光谱分析也有很大发展。

某些物质在紫外线照射下可产生荧光,在一定条件下,荧光的强度与该物质的浓度成正比,利用这一性质所建立的测定方法,称为荧光分析法。

另外,还有一类仪器分析法是利用物质的电学或电化学性质测定物质组分含量的,称为电化学分析法。

最简单的电化学分析法是电重量分析法,它是使待测物质借电解作用,以单质或氧化物的形式在已知重量的电极上析出,通过称量,求出待测组分的含量。

容量分析法的原理与一般滴定分析法相同,但它的滴定不是依据指示剂来确定,而是借助溶液电导、电流或电位的改变来找出,如电导滴定、电流滴定和电位滴定。如通过测量电量的方法确定终点,则称为库仑滴定法。

电位分析法是电化学分析法的重要分支,它的实质是通过在零电流条件下测定两电极间的电位差来进行分析测定的。20世纪60年代,在电位测定法的领域内研制出一类新的电极——离子选择性电极,由于这类电极对欲测离子有一定的选择性,使测定简便快速。近年来修饰电极引起了人们的很大兴趣,这一类电极是用化学方法使电极表面改性,或在电极表面涂敷一层能引起某种特殊反应或功能的聚合物,以利于分析测定。

极谱分析法也属于电化学分析法。它是利用对试液进行电解时,在极谱仪上得到的电流—电压曲线(极谱图)来确定待测组分及其含量的。

色谱法又名色层法(主要有液相色谱法和气相色谱法),是一种用以分离、分析多组分混合物的极有效的物理及物理化学分析方法。这一方法具有高效、快速、灵敏和应用范围广等特点。具有高效能的毛细管气相色谱法与高效薄层色谱法已经得到普遍应用。

近年来还发展了一些新的仪器分析法,如质谱法、核磁共振波谱法、电子探针和离子探针微区分析法等。

仪器分析法的优点是操作简便而快速,最适用于生产控制中的控制分析,尤其在组分的含量很低时,更加需要用仪器分析法。但有的仪器价格较高,平时的维修比较困难。一般来说,越是复杂、精密的仪器,维护要求(如恒温、防潮湿、防震)也越高。此外,在进行仪器分析之前,时常要用化学方法对试样进行预处理(如富集、除去干扰杂质等);在建立测定方法过程中,要把未知物的分析结果和已知的标准作比较,而该标准则常需以化学法测定,所以化学分析法与仪器分析法是互为补充的,而且前者又是后者的基础。

三、分析化学的进展

生产的发展和科学技术的进步给分析化学提出了越来越多的新课题,它已不限于来自工农业生产和经济建设部门,而是更多地来自环境科学、生命科学、材料科学、宇宙科学

等一切涉及化学现象的边缘科学;它也不只限于测定物质的组分和含量,而是要求提供更多、更全面的信息,即从组成到形态分析、从静态分析到快速反应跟踪分析、从破坏试样到无损分析等。

随着当代科学技术的发展,新成就被不断应用于分析化学,出现了日益增多的新的测试方法和测试仪器,它们都以高灵敏度和快速为特点。如光谱检测用二极管阵列检测器代替传统的二极管,迅速地出现了新一代的电荷耦合阵列检测器,具有量子效率高、暗电流小、噪音低、灵敏度高优良性能。在高效液相色谱荧光检测中,检测限量达到 10^{-5} g。近年来,利用激光的高强度、单色性、定向性等优良性能,使痕量分析的灵敏度达到了极限,实现了检测单个分子和单个原子的水平。20世纪80年代出现的超临界流体色谱新技术,能在较低温度下分离热不稳定、挥发性差的大分子,柱效比高效液相色谱高几倍。毛细管色谱柱的应用以及气相色谱与其他仪器的联用,如色谱-质谱联用,已成为分离、鉴定、剖析复杂挥发性有机物质最有效的手段之一。

现代分析仪器具有在相对短的时间内提供大量分析数据的能力,甚至连续提供具体时间、空间分辨力很高的多维分析数据,如何处理这些原始分析数据,以最优方式从中提取解决实际生产、科研课题中所需要的有用信息,这就是化学计量学产生与发展的背景。化学计量学的迅速兴起,使分析化学已由单纯的提供数据,上升到从分析数据中获取有用信息和知识,成为生产和科研中实际问题的解决者。

将计算机与分析仪器联用,极大地提高了分析仪器提供信息的功能,使分析仪器进入过去传统分析技术无法涉足的许多领域。

尽管如此,化学分析仍然是分析化学的基础,不仅许多仪器分析方法都离不开化学处理,而且化学分析法能很好地解决常量组分的分析问题。近年来由于不断使用选择性较好的试剂或掩蔽剂等,提高了测定的特效性、灵敏度,减少了分析操作的步骤,也加快了分析的速度。

第三节 定量分析中的误差

定量分析的目的是通过一系列的分析步骤来获得被测定组分的准确含量。但是在实际测定过程中即使采用最可靠的分析方法,使用最精密的仪器,由技术很熟练的分析人员进行测定,也不可能得到绝对准确的结果。同一个人在相同条件下对同一试样进行多次测定,所得结果也不会完全相同。这表明,在分析过程中,误差是客观存在的。因此,我们应该了解分析过程中产生误差的原因及误差出现的规律,以便采用相应的措施减小误差,并对所得的数据进行归纳、取舍等一系列分析处理,使测定的结果尽量接近真实值。

一、准确度与精密度

(一) 准确度与误差

1. 绝对误差与相对误差

准确度是指测定值(X)与真实值(T)之间的符合程度,可用绝对误差(E)来表示:

$$E = X - T$$

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方法来

获得,而任何测量方法又都存在着误差,即测量所得的“真值”本身也存在着误差,就是说任何测量都有一定的误差范围,因此人们可以根据测量的误差范围来确定一个量的真实值范围。

例如,用不同类型的天平称量同一试样,所得称量结果如表 1-1 所示:

表 1-1 称量结果

使用的仪器	误差范围(g)	称量结果(g)	真值的范围(g)
台天平	± 0.1	5.1	5.1 ± 0.1
分析天平	± 0.0001	5.1023	5.1023 ± 0.0001
半微量分析天平	± 0.00001	5.10228	5.10228 ± 0.00001

由表 1-1 可见,用不同的天平称量同一试样可以得到不同的结果,说明称量所得的结果与真值之间总是有差别的。

误差越小,表示分析结果的准确度越高,反之,误差越大,准确度则越低。所以,误差的大小是衡量准确度高低的尺度。从表 1-1 所列数据可知,用半微量分析天平称量的结果更接近真值,其准确度较高。

误差除用绝对误差表示外,也可用相对误差 E_r 来表示。相对误差是指绝对误差在真值中所占的百分率,即

$$E_r = E/T \times 100\%$$

在实际工作中,近似地用测定值(X)代替真值(T),即以绝对误差在测定值中所占的百分率表示相对误差:

$$E_r = E/X \times 100\%$$

例 1-1 某同学用分析天平直接称量两个物体,一为 5.0000g,一为 0.5000g,试求两个物体的相对误差。

解: 用分析天平称量,两物体称量的绝对误差均为 ± 0.0001 g,则两个称量的相对误差分别为:

$$E_r = \frac{\pm 0.0001}{5.0000} \times 100\% = \pm 0.002\%$$

$$E_r = \frac{\pm 0.0001}{0.5000} \times 100\% = \pm 0.02\%$$

由此可知,两物体称量的绝对误差相等,但相对误差不等。当被测定的量越大,相对误差则越小,测定的准确度也就越高。因此,用相对误差来比较各种情况下测定结果的准确度,更为确切。

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,负值表示分析结果偏低。

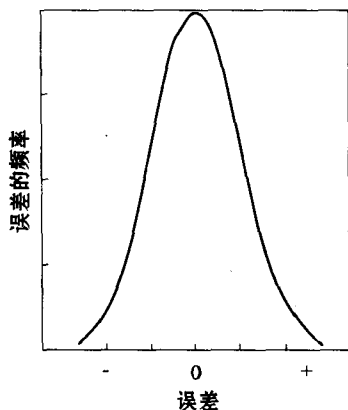
2. 误差的来源和分析

根据误差的性质和产生的原因,可将误差分为系统误差和随机误差两类:

(1)系统误差。系统误差也叫可测误差或称定误差,它是由于分析过程中某些经常发生的原因造成的,对分析结果的影响比较固定,在同一条件下重复测定时,它会重复出现(误差的绝对值和符号保持恒定)。因此,误差的大小往往可以估计,并可设法减小或校正。其主要来源有:①方法误差。由于分析方法本身所造成。例如,在滴定分析中,反应

进行不完全,干扰离子的影响,滴定终点和计量点不符合以及其他副反应的发生等,系统地导致测定结果偏高或偏低。②仪器和试剂误差。由于仪器本身不够精密或试剂不纯所引起的。例如,天平砝码不够准确,滴定管上刻度不准,容量瓶、移液管的标线不准,所用试剂和蒸馏水含有微量杂质等,都会引入误差。③操作误差。一般指在正常条件下,由于分析工作者操作不当所引起的误差。例如,滴定管读数偏高或偏低,分辨颜色的能力不够敏锐等所造成的误差。

(2)随机误差。随机误差也叫不可测误差或难定误差,它是由于某些难以控制的偶然



原因所引起的。例如,测定时环境的温度、湿度和气压的微小波动,仪器性能的微小变化,分析人员操作的微小差别等都可能引起误差。随机误差时大时小,时正时负,难以察觉,也难以控制。但是在消除系统误差后,在同样条件下,进行多次测定,则可发现随机误差的分布服从统计规律(图1-1):小误差出现的几率大,大误差出现的几率小;绝对值相同的正、负误差出现的几率相等。图1-1所示的曲线叫做随机误差的正态分布曲线。

除上述两种误差外,有时还会由于分析工作者的粗心大意,不遵守操作规程所造成的过失。例如,溶液溅失,加错试剂,读错刻度,记错数据和计算错误等,这些都

是不应有的过失,不属于误差范围。正确的测定数据中不应包含这种错误数据。当出现较大的误差时,应认真查考原因,剔除由过失引起的错误数据。

(二)精密度与偏差

精密度是指在相同条件下多次重复测定(称为平行测定)结果相互吻合的程度,它表现了测定结果的再现性。精密度常用偏差、平均偏差、标准偏差或变动系数来衡量。

1. 偏差

偏差分为绝对偏差和相对偏差。

绝对偏差(d)是个别测定值(x_i)与各次测定算术平均值(\bar{x})之差,即:

$$d = x_i - \bar{x}$$

相对偏差(d_r)是绝对偏差占算术平均值(\bar{x})的百分数,即:

$$d_r = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\%$$

例1-2 测定某试样中铁的百分含量为:57.64,57.58,57.54,57.60,57.55,试计算其绝对偏差和相对偏差。

解: 根据题意得算术平均值为:

$$\bar{x} = \frac{57.64 + 57.58 + 57.54 + 57.60 + 57.55}{5} = 57.58$$

则 绝对偏差 d 分别为 +0.06, 0.00, -0.04, +0.02, -0.03

相对偏差 d_r (%) 分别为 +0.10, 0.00, -0.07, +0.04, -0.05

对于作两次测定的试验,精密度也可用相差和相对相差表示:

$$\text{相差} = x_1 - x_2$$

$$\text{相对相差} = \frac{x_1 - x_2}{x} \times 100\%$$

2. 平均偏差

衡量一组数据总的精密程度,可用平均偏差,它是指各次偏差绝对值的平均值。平均偏差简称均差。

均差也分为绝对均差(\bar{d})和相对均差(\bar{d}_r):

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n}$$

式中: n 为测定次数。

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{x} \times 100\%$$

例 1-3 按例 1-2 中测定的某试样中铁的百分含量结果,求其绝对均差 \bar{d} 和相对均差 \bar{d}_r 。

解: 根据例 1-2 计算结果所得的数据,则

$$\bar{d} = \frac{0.06 + 0.00 + 0.04 + 0.02 + 0.03}{5} = 0.03$$

$$\bar{d}_r = \frac{0.03}{57.58} \times 100\% = 0.05\%$$

3. 标准差

当一批测定数据的分散程度较大时,仅从其平均偏差不能说明精密度的高低时,需采用标准差(也叫标准偏差)来衡量其精密程度。

标准差又叫均方根偏差或均方差,用 s 表示,当测定次数不多时($n < 20$),则

$$s = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n d_i^2}$$

用标准差表示精密程度比用平均差好,因为将单次测定的偏差平方之后,较大的偏差能更显著地反映出来,能更清楚地说明数据的分散程度。

例 1-4 甲、乙两人对同一试样中某一组分各进行 10 次测定,其结果的绝对偏差如表 1-2。分别计算甲、乙两人测定结果的绝对均差 \bar{d} 和标准差 s 。

表 1-2 绝对偏差 d_i 测定表

甲	+0.3, +0.2, -0.4, +0.2, -0.1, +0.4, 0.0, +0.3, +0.2, -0.3
乙	0.0, +0.1, -0.7, +0.2, +0.1, 0.0, +0.9, 0.0, +0.3, +0.1

$$\text{解: } \bar{d}_{\text{甲}} = \frac{\sum_{i=1}^{10} |d_i|}{n} = 0.24$$

$$\bar{d}_{\text{乙}} = \frac{\sum_{i=1}^{10} |d_i|}{n} = 0.24$$

$$s_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{(0.3)^2 + (0.2)^2 + \cdots + (0.3)^2}{10-1}} = 0.28$$

$$s_{乙} = \sqrt{\frac{(0.1)^2 + (0.7)^2 + \dots + (0.1)^2}{10 - 1}} = 0.40$$

可见,甲的精密度比乙高。

有时也用相对标准差衡量精密度。

相对标准差常称为变动系数(Coefficient of Variation),简称为 CV,或用 δ_r 表示:

$$CV(\delta_r) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

(三)准确度与精密度的关系

从以上讨论可知,精密度只检验平行测值之间的符合程度,与真值无关。获得良好的精密度并不能说明准确度,这是因为精密度只能反映测量的随机误差大小,而准确度反映测量的系统误差和随机误差两种误差大小,只有在消除了系统误差之后,精密度好,准确度才高。例如,甲、乙、丙三人同时测定一铁矿石中 Fe_2O_3 的含量(真实含量 50.36%),各分析 4 次,测定结果列入表 1-3。

表 1-3 不同人员对铁矿石中 Fe_2O_3 含量的测定结果

测定次数	测定结果 (%)		
	甲	乙	丙
1	50.30	50.40	50.36
2	50.30	50.30	50.35
3	50.28	50.25	50.34
4	50.27	50.23	50.33
平均值	50.29	50.30	50.35

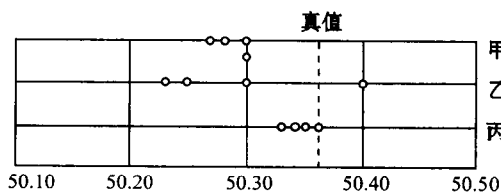


图 1-2 准确度和精密度

将测得数据绘于图 1-2 中。由图 1-2 可见,甲的分析结果精密度虽高,但平均值与真实值相差颇大,说明准确度低;乙的分析结果精密度不高,准确度也不高;只有丙的分析结果精密度和准确度都比较高。

根据以上分析可知,精密度高不一定准确度高,要获得好的分析结果,不仅要求准确度高而且精密度必须也高,精密度是保证准确度的先决条件。若精密度很差,说明测定结果不可靠,也就失去衡量准确度的前提。

二、提高分析结果准确度的方法

从误差的原因来看,提高分析结果的准确度,必须尽可能地减小系统误差和随机误差。

(一)消除误差的方法

由于系统误差是由同一原因引起的,误差的绝对值和符号恒定,因此可通过测量找出校正值,加以校正。比如用标准方法与所选用的分析方法进行对照试验,找出这种方法的

误差校正值;对于试剂,可进行空白试验,找出试剂空白校正值;对于量器不准确,可通过分析校正量器,找出仪器的误差校正值;至于分析者个人引起的操作习惯误差,只有靠加强严格的操作训练,提高操作技术水平,加以避免。

(二)消除随机误差的方法

根据误差理论,如果系统误差校正后,测定次数越多则分析结果的平均值就越接近真值,也就是说,采用多次测定取其平均值的方法可以减少随机误差。

在定量分析中,测定次数越多,结果越可靠,但过多增加测定次数,人力、物力、时间上耗费过多。*通常要求作 3~4 次测定。

第四节 分析结果的数据处理

一、可疑值的舍弃和保留

在平行测定的一组数据中,有时会出现其中某一数据和其他数据相比相差很远,这一数据称为可疑值,又称极端值。从原则上说,在无限次测量时,任何一个测量值,包括可疑值,不论其偏差是多少,都不能舍弃,因为正态分布曲线是渐近线。但是在少量数据的处理中,可疑值的取舍就会在一定程度上影响平均值的可靠性。如经检验,可疑值的出现不是由于过失,那就应该按统计原理,看其是否符合取舍的标准。常用的可疑值取舍的处理办法有两种:4 \bar{d} (或 2.5 \bar{d})法和 Q 值检验法。一般说来,前者人为偏见较大,不如后者更富统计概念,但由于前者计算比较简单,不必查表,故至今仍为人们采用。

(一)4 \bar{d} 法(即四倍法)

用 4 \bar{d} 法判断可疑值取舍的步骤如下:

(1) 求出可疑值以外的其余数据的平均值 \bar{x} 和绝对均差 \bar{d} 。

(2) 将可疑值和平均值进行比较,如果其差值的绝对值大于或等于绝对均差的 4 倍(4 \bar{d}),则可疑值舍去,否则应予保留。即

$$|\text{可疑值} - \text{不含可疑值的平均值}| \geq 4\bar{d}$$

或
$$\frac{|\text{可疑值} - \text{不含可疑值的平均值}|}{\bar{d}} \geq 4$$

例 1-5 某试样,经 4 次测得的百分含量分别为:30.34,30.22,30.42,30.38。试问 30.22 是否应该舍弃?

解: 首先计算除可疑值 30.22 外,其余各数据的平均值 \bar{x} 和绝对均差 \bar{d}

$$\bar{x} = \frac{30.34 + 30.42 + 30.38}{3} = 30.38$$

$$\bar{d} = \frac{|(30.34 - 30.38)| + |(30.42 - 30.38)| + |(30.38 - 30.38)|}{3} = 0.03$$

因此,可疑值与平均值之差的绝对值与绝对均差 \bar{d} 之比为:

$$\frac{|30.22 - 30.38|}{0.03} = 5.3 > 4$$

显然可疑值 30.22 应该舍去。

此外,也有应用 2.5 \bar{d} 作为取舍标准的。2.5 \bar{d} 法规定保留的界限较 4 \bar{d} 法为窄,舍去