



21世纪高职高专“十二五”规划教材

# 工业分析

GONGYE FENXI

许新兵 任小娜/主编



天津大学出版社  
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

21 世纪高职高专“十二五”规划教材

# 工 业 分 析

许新兵 任小娜 主编



## 内容提要

《工业分析》是由校企共同开发的基于工作过程的教材,根据国家化学检验工技能要求,将分析化学及实验、仪器分析及实验、化工分析、化学检验工取证训练考试等相关内容进行整合,旨在使读者通过煤质分析、工业碳酸钠的质量分析等7个典型任务的学习,渗透相关知识,掌握分析检验的基本技能。本书可作为高职高专工业分析专业的通用教材,也可作为工矿企业分析工作者的参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

工业分析/许新兵,任小娜主编. —天津:天津大学出版社,2010. 11

21 世纪高职高专“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5618-3730-6

I. ①工… II. ①许… ②任… III. ①工业分析—高等学校:技术学校—教材 IV. ①TQ014

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 204317 号

|       |                                   |
|-------|-----------------------------------|
| 出版发行  | 天津大学出版社                           |
| 出 版 人 | 杨欢                                |
| 地 址   | 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)       |
| 电 话   | 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742 |
| 网 址   | www. tjup. com                    |
| 印 刷   | 河北省昌黎县第一印刷厂                       |
| 经 销   | 全国各地新华书店                          |
| 开 本   | 185mm × 260mm                     |
| 印 张   | 22                                |
| 字 数   | 550 千                             |
| 版 次   | 2010 年 11 月第 1 版                  |
| 印 次   | 2010 年 11 月第 1 次                  |
| 定 价   | 38.00 元                           |

---

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

# 前 言

本教材是按照高职高专教育化工相关专业的培养目标组织编写的,注重“实际、实践、实用”的原则,突出反映现代分析技术的发展,体现其创新性、实用性、综合性和先进性,完全与生产实际相符合,更能体现高职高专模块化的教学特色。

本教材以煤质分析、工业碳酸钠的质量分析、工业污水分析、工业苯甲酸的鉴定、维 C 银翘片中维生素 C 和对乙酰氨基酚的分析、白酒成分分析、石油产品分析 7 项典型任务为载体,将分析检测的相关内容融入其中,突出高职高专以能力为本位的职业教育特色。全书涉及的内容符合高职高专学生的认知水平和工业分析岗位对高职高专学生知识、素质、能力的要求。

本书由许新兵、任小娜主编,肖彩琴、张乐、王发森副主编,其中第一、二学习情境由任小娜编写,第三学习情境由张乐编写,第四、六学习情境由许新兵编写,第五学习情境由肖彩琴编写,第七学习情境由王发森编写,全书由许新兵统稿,任小娜、张乐校稿。本书的编写得到了中国石油化工研究所王小雄博士、兰州交通大学李生彬副教授、酒泉职业技术学院化学工程系李文有副教授、尚蓉副教授、许军副教授的帮助和大力支持,在此一并致以衷心的感谢! 由于时间仓促以及编者水平所限,书中难免存在不足之处,希望读者和广大师生提出宝贵意见。

编 者

2009 年 9 月 23 日

## 目 录

|       |                                |         |
|-------|--------------------------------|---------|
| 学习情境一 | 煤质分析 .....                     | ( 1 )   |
| 子任务一  | 煤中水分的测定( 空气干燥法) .....          | ( 3 )   |
| 子任务二  | 煤中灰分的测定( 缓慢灰化法) .....          | ( 29 )  |
| 子任务三  | 煤中挥发分的测定 .....                 | ( 53 )  |
| 子任务四  | 煤的发热量的测定 .....                 | ( 62 )  |
| 学习情境二 | 工业碳酸钠的质量分析 .....               | ( 73 )  |
| 子任务一  | 滴定分析方法的认知 .....                | ( 74 )  |
| 子任务二  | 工业碳酸钠总碱度的测定 .....              | ( 81 )  |
| 子任务三  | 工业碳酸钠中氯化物含量的测定 .....           | ( 107 ) |
| 学习情境三 | 工业污水分析 .....                   | ( 125 ) |
| 子任务一  | 工业污水中总铬的测定 .....               | ( 126 ) |
| 子任务二  | 化学耗氧量含量的测定 .....               | ( 152 ) |
| 子任务三  | 污水中硫的测定 .....                  | ( 175 ) |
| 子任务四  | 污水中铜、锌、铝的测定 .....              | ( 193 ) |
| 学习情境四 | 工业苯甲酸的鉴定 .....                 | ( 208 ) |
| 学习情境五 | 维 C 银翘片中维生素 C 和对乙酰氨基酚的分析 ..... | ( 224 ) |
| 子任务一  | 维生素 C 的测定 .....                | ( 225 ) |
| 子任务二  | 对乙酰氨基酚的分析 .....                | ( 251 ) |
| 学习情境六 | 白酒成分分析 .....                   | ( 269 ) |
| 学习情境七 | 石油产品分析 .....                   | ( 288 ) |
| 子任务一  | 柴油产品的分析 .....                  | ( 289 ) |
| 子任务二  | 喷气燃料产品的分析 .....                | ( 305 ) |
| 子任务三  | 汽油产品的分析 .....                  | ( 312 ) |
| 附表    | .....                          | ( 320 ) |

# 学习情境一 煤质分析

## 知识目标

- (1) 熟悉煤质分析试验方法的一般规定。
- (2) 熟悉误差的种类、来源及减小方法。
- (3) 理解准确度、精密度的概念,准确度与精密度的关系。
- (4) 掌握有效数字的概念、规则及运算方法。
- (5) 了解系统误差的特点和偶然误差的分布规律,了解各种误差及偏差的计算方法,掌握可疑值的取舍方法。

## 能力目标

- (1) 熟悉煤中水分、灰分、挥发分、发热量的测定方法及技巧。
- (2) 能根据煤品的使用要求选择分析项目。
- (3) 能正确进行煤样的采集。
- (4) 能根据误差出现的规律进行误差的减免,能正确表示误差。
- (5) 能熟练地运用有效数字的规则进行数据记录和运算,树立“量”的概念。
- (6) 能对分析数据进行简单处理,能用  $Q$  值检验法和四倍法对分析数据中的可疑值进行取舍。
- (7) 初步具备数据的评价能力。

## 素质目标

- (1) 要有认真科学的学习态度,将理论与实践相结合,把学过的无机化学、有机化学的基本理论知识应用到各种分析方法中去。
- (2) 能根据煤质分析的测定结果分析产品的等级。
- (3) 具有推广应用煤质分析方法测定其他化工产品的能力。
- (4) 具备应用基础知识解决问题的能力。

煤炭是我国的重要能源。随着社会生产的发展,煤炭及煤化工产品在国民经济中的地位越来越重要,其质量直接影响国民经济的发展和人民生活水平的提高。“十一五”期间,煤炭及煤化工产品获得了前所未有的发展机遇,拥有广阔的发展前景,这也对煤炭及煤化工产品的质量提出了更高的要求。学习煤炭及煤化工产品的分析检测技术是保证其质量的前提和手段。

下面简要介绍煤炭及煤化工产品的用途。

### 1. 煤炭

煤炭不仅是工业、农业和人民生活不可缺少的燃料,而且还是冶金、化工、医药等多种工业的重要原料,素有“工业粮食”之称。作为能源,煤燃烧可以得到电能、热能。在世界历史上,揭开工业文明篇章的瓦特蒸汽机就是由煤驱动的。煤燃烧后的残渣可作为建筑材料。作为化工原料,煤炼焦可以得到焦炭、焦油和焦炉煤气,气化可以得到煤气,加氢液化可以得到液体燃料,轻度氧化可以得到腐殖酸和芳香羧酸,卤化则得到润滑油和有机氟等重要物质。据统计,在我国能源消费中,煤炭约占整个能源消费的 65%,以煤炭作为主要能源的格局在今后一个较长的时期内不会改变。随着现代科学技术的发展和新工艺、新方法的应用,煤炭的用途和综合利用价值将会越来越大。

### 2. 焦炭

焦炭是煤炼焦的主要产品之一。它是炼焦过程中的固体残留物,呈银灰色,除含有有机成分外,尚含有水分和灰分。焦炭主要用于高炉炼铁,高炉用焦量占焦炭总产量的 90% 以上,此外焦炭还用作电炉、发生炉的原料,生产电石和发生炉煤气,还可作锅炉燃料。

### 3. 炼焦化学产品

煤在炼焦时,有 75% 左右变成焦炭,还有 25% 左右生成多种化学产品及煤气,如煤焦油、氨、萘、硫化氢、氰化氢及粗苯等化学产品。

氨可用于制取硫酸铵和无水氨;煤气中所含的氢可用于制造合成氨,合成甲醇、双氧水、环己烷等,合成氨可进一步制成尿素、硝酸铵和碳酸铵等化肥。

硫化氢是生产单斜硫和元素硫的原料,氰化氢可用于制取黄血盐。

粗苯和煤焦油经加工后可得到二硫化碳、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、古马隆、酚、萘、蒽和吡啶盐基及沥青等。这些产品是生产农药、合成纤维、合成橡胶、塑料、油漆、燃料、药品、炸药、耐辐射材料、耐高温材料及国防工业材料的重要原料。

煤质分析工作是勘查煤炭资源、提高煤炭质量、进行煤的合理利用以及煤炭贸易的一项基础工作,意义重大。煤质分析的指标很多,目前,我国已对煤在工业分析中常用的 50 余项煤质指标的分析方法制定了国家标准。煤的工业分析包括水分、灰分、挥发分产率以及固定碳 4 个项目,并将其用作评价煤质的基本依据。根据煤的水分和灰分的测定结果,可以大致了解煤中有机质或可燃物的百分含量;根据煤的挥发分产率可了解煤中有机质的性质,煤的挥发分产率 ( $V_{daf}$ ) 是煤分类的主要指标。通常水分、灰分及挥发分产率均为直接测定,固定碳则以差减法得出。

## 子任务一 煤中水分的测定(空气干燥法)

### 知识目标

- (1) 熟悉煤质分析试验方法的一般规定。
- (2) 掌握误差和偏差的相关计算公式。
- (3) 掌握有效数字的运算。
- (4) 了解  $Q$  值检验法。

### 能力目标

- (1) 熟悉煤中水分的测定方法及技巧。
- (2) 学会根据煤中水分的测定结果进行其误差、相对误差、偏差、相对偏差等数据分析。
- (3) 理解并掌握误差来源分析及其消除方法。
- (4) 能正确进行煤样的采集。
- (5) 学会对实验数据进行异常值的取舍。
- (6) 了解煤的全水分及空气干燥煤样水分的测定方法。

### 素质目标

- (1) 具备应用基础理论知识进行数据处理的能力。
- (2) 具备小组内合作、与人协作的能力。

煤中的水分是煤炭的组成部分。它与煤的变质程度、组成结构有关。煤的变质程度不同,水分含量也不同:一般泥炭的水分含量最高,为 40% ~ 50% 或以上;褐煤次之,为 10% ~ 40% 或以上;烟煤水分含量最低;无烟煤的含水量又有增加的趋势。

煤中的水分按结合状态可分为游离水和化合水两大类。游离水以吸附、附着等物理方式与煤结合;而化合水则以化合方式同煤中的矿物质结合。煤的工业分析只测定游离水,它在 105 °C 下干燥即可失去。

游离水按其赋存状态又分为外在水分和内在水分。煤的外在水分是指吸附在煤颗粒表面上的水分,在实际测定中是煤样达到空气干燥状态所失去的那部分水。煤的外在水分很容易蒸发,只要将煤样放在空气中自然干燥,直至煤表面的水蒸气压和空气相对湿度平衡即可。煤的内在水分是指吸附在煤颗粒内部毛细孔中的水,在实际测定中指煤样达到空气干燥状态时保留下来的那部分水。内在水分在常温下不能失去,只有加热到一定温度(105 °C)才能失去。内在水分与煤的内表面积即煤的变质程度有关,煤的变质程度越浅,其内表面积越大,内在水分含量也越高。

本任务中水分的测定包括原煤样的全水分(或接收煤样的水分)和分析煤样的水分两种。接收煤样的水分是指煤在收到状态时的全水分;分析煤样的水分是指煤样与周围空气温度和湿度达到平衡时保留的水分,即 105 ~ 110 °C 烘烤所失去的水分。

煤样中水分的测定具有很重要的意义。

(1) 水分是一项重要的煤质指标,煤中的水分与煤的变质程度和煤的结构有关。

(2) 煤中的水分对工业利用是不利的,它对运输、使用和贮存都有一定影响。在煤炭贸易中,煤的水分是一个重要的计质和计价指标。

(3) 煤质分析中,煤的水分是进行不同基的煤质分析结果换算的基础数据。

### 一、测定原理

煤样水分分析一般采用间接法和直接法,所谓间接法是将已知质量的煤样放在一定温度的烘箱或专用微波炉内进行干燥,根据煤样蒸发后的质量损失计算煤的水分。煤中水分的间接测定方法有充氮干燥法、空气干燥法及微波干燥法。空气干燥法是称取一定量的空气干燥煤样,置于 105 ~ 110 °C 干燥箱中,在空气流中干燥到质量恒定,然后根据煤样的质量损失计算出水分的含量。煤中水分的测定大多采用间接法。

直接法是将已知质量的煤样放在圆底烧瓶中,与甲苯共同煮沸。煤中的水分与甲苯一并蒸出,分馏出的液体收集在水分测定管中并分层,量出水的体积( mL )。以水的质量占煤样质量的百分数作为水分含量。

### 二、主要试剂和仪器

(1) 干燥箱: 带有自动控温装置,内装有鼓风机,并能保持温度在 105 ~ 110 °C 范围内。

(2) 干燥器: 内装变色硅胶或粒状无水氯化钙。

(3) 玻璃称量瓶: 直径 40 mm,高 25 mm,并带有严密的磨口盖。

(4) 分析天平: 感量 0.000 1 g。

### 三、实验步骤

(1) 用预先干燥并称量过(精确至 0.000 2 g)的称量瓶称取粒度为 0.2 mm 以下的空气干燥煤样(  $1 \pm 0.1$  g ),精确至 0.000 2 g,平摊在称量瓶中。

(2) 打开称量瓶盖,放入预先鼓风并已加热到 105 ~ 110 °C 的干燥箱中。在一直鼓风的条件下,烟煤干燥 1 h,无烟煤干燥 1 ~ 1.5 h。

(3) 从干燥箱中取出称量瓶,立即盖上盖,放入干燥器中冷却至室温(约 20 min)后,称量。

(4) 进行检查性干燥,每次 30 min,直到连续两次干燥煤样的质量减少不超过 0.001 g 或质量增加时为止。在后一种情况下,要采用质量增加前一次的质量为计算依据。水分含量在 2% 以下时不必进行检查性干燥。

### 四、实验记录与数据处理

#### 1. 空气干燥煤样的水分计算式

$$M_{\text{ad}} = \frac{m_1}{m}$$

式中  $M_{\text{ad}}$ ——空气干燥煤样的水分含量, %;

$m_1$ ——煤样干燥后失去的质量, g;

$m$ ——称取的空气干燥煤样的质量, g。

#### 2. 数据记录及处理

(1)  $m = 0.010 0$  g 时,数据记录如表 1-1 所示。

表 1-1 数据记录

| 干燥次序     | 1       | 2       | 3       | 4       |
|----------|---------|---------|---------|---------|
| 干燥后的质量   | 0.958 3 | 0.949 8 | 0.947 8 | 0.948 0 |
| $m_1$    | 0.051 7 | 0.060 2 | 0.062 2 | 0.062 2 |
| $M_{ad}$ | 6.16%   |         |         |         |

(2) 平行测定 3 次,数据记录如表 1-2 所示。

表 1-2 数据记录

| 煤样的水分   | $M_{ad1}$   | $M_{ad2}$ | $M_{ad3}$ | $\overline{M_{ad}}$ |
|---------|-------------|-----------|-----------|---------------------|
| 煤样水分测得值 | 6.16%       | 6.20%     | 6.22%     | 6.19%               |
| 相对偏差    | -0.48%      | -0.16%    | 0.48%     |                     |
| 标准偏差    | $s = 0.031$ |           |           |                     |
| 变异系数    | $CV = 0.5$  |           |           |                     |

## 五、注意事项

(1) 将称好的装有煤样的称量瓶放入干燥箱前 3 ~ 5 min 就要开始鼓风,预先鼓风是为了使温度均匀。

(2) 煤样应平摊在称量瓶中,严格按照规定时间进行干燥。

(3) 进行检查性干燥时,注意防止吸收空气中的水分。

## 六、思考题

(1) 预先鼓风的目的是什么?

(2) 进行检查性干燥时,为什么要连续干燥到试样质量增加时为止?

# 基础知识点

## 一、真实值、平均值与中位数

在任何一项分析工作中,用同一种分析方法测定同一个样品,多次测定的结果总不会是完全一样的。这说明在测定中有误差。为此,必须了解误差产生的原因及其表示方法,尽可能将误差减到最小,以提高分析结果的准确度。

### (一) 真实值( $x_T$ )

物质中各组分的实际含量称为真实值,它是客观存在的,但不可能准确地知道。

### (二) 平均值

#### 1. 总体与样本

总体(或母体)是指随机变量  $x_i$  的全体。样本(或子样)是指从总体中随机抽出的一组数据。

#### 2. 总体平均值与样本平均值

在日常分析工作中,总是对某试样平行测定数次,取其算术平均值作为分析结果,若以  $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n$  代表各次的测定值,  $n$  代表平行测定的次数,  $\bar{x}$  代表样本平均值。

样本平均值不是真实值,只能说是真实值的最佳估计,只有在消除系统误差之后并且测定次数趋于无穷大时,所得总体平均值才能代表真实值。

在实际工作中,人们把“标准物质”作为参考标准,用来校准测量仪器、评价测量方法等,标准物质在市场上有售,它给出的标准值是最接近真实值的。

### (三) 中位数( $x_M$ )

将一组测量数据按大小顺序排列,最中间的一个数据即为中位数  $x_M$ 。当测定次数为偶数时,中位数为中间相邻两个数据的平均值。它的优点是能简便地说明一组测量数据的结果,不受两端具有过大误差的数据的影响;缺点是不能充分利用数据。

将平行测定的数据按大小顺序排列,如

$$10.10, 10.20, \underline{10.40}, 10.46, 10.50 \quad \bar{x} = 10.33 \quad x_M = 10.40$$

$$10.10, 10.20, \underline{10.40}, \underline{10.46}, 10.50, 10.54 \quad \bar{x} = 10.37 \quad x_M = 10.43$$

当有异常值时,如

$$10.10, 10.20, \underline{10.40}, \underline{10.46}, 10.50, \underline{12.80} \quad \bar{x} = 10.74 \quad x_M = 10.43$$

## 二、准确度与误差

准确度是指测定值与真实值之间相符合的程度。准确度的高低常以误差的大小来衡量。误差越小,准确度越高;误差越大,准确度越低。

误差有两种表示方法——绝对误差和相对误差。

$$\text{绝对误差}(E) = \text{测定值}(x) - \text{真实值}(T)$$

$$\text{相对误差}(RE) = \frac{\text{测定值}(x) - \text{真实值}(T)}{\text{真实值}(T)} \times 100\%$$

由于测定值可能大于真实值,也可能小于真实值,所以绝对误差和相对误差都有正、负之分。

例如,若测定值为 57.30,真实值为 57.34,则

$$\text{相对误差}(RE) = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{-0.04}{57.34} \times 100\% = -0.07\%$$

又例如,若测定值为 80.35,真实值为 80.39,则

$$\text{绝对误差}(E) = x - T = 80.35 - 80.39 = -0.04$$

$$\text{相对误差}(RE) = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{-0.04}{80.39} \times 100\% = -0.05\%$$

以上两例的绝对误差是相等的,但它们的相对误差却相差较大。相对误差是指误差在真实值中所占的百分率。上面两例中相对误差不同说明它们的误差在真实值中所占的百分率不同,用相对误差来衡量测定的准确度更具有实际意义。

对于多次测量的数值,其准确度可按式计算。

$$\text{绝对误差}(E) = \bar{x} - T$$

$$\text{相对误差}(RE) = \frac{\bar{x} - T}{T} \times 100\%$$

但应注意,有时为了说明一些仪器测量的准确度,用绝对误差更清楚。例如分析天平的称量误差是  $\pm 0.0002$  g,常量滴定管的读数误差是  $\pm 0.01$  mL 等。这些都是用绝对误差来说明的。

### 三、精密度与偏差

精密度是指在相同条件下几次测定结果彼此相符合的程度。精密度的大小用偏差表示,偏差愈小说明精密度愈高。

#### (一) 偏差

偏差有绝对偏差和相对偏差。

绝对偏差是指单次测定值与平均值的偏差。

$$\text{绝对偏差}(d) = x - \bar{x}$$

相对偏差是指绝对偏差在平均值中所占的百分率。

$$\text{相对偏差} = \frac{x - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\%$$

绝对偏差和相对偏差都有正、负之分,多次测定的偏差之和等于零。

多次测定数据的精密度常用算术平均偏差( $\bar{d}$ )表示。

#### (二) 算术平均偏差

算术平均偏差是指单次测定值与平均值的偏差(取绝对值)之和除以测定次数。

$$\text{算术平均偏差}(\bar{d}) = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

算术平均偏差和相对平均偏差不计正负。

#### 思考题

计算下面这一组测量值的平均值、算术平均偏差和相对平均偏差。

55.51, 55.50, 55.46, 55.49, 55.51

#### (三) 标准偏差

在数理统计中常用标准偏差来衡量精密度。

##### 1. 总体标准偏差

总体标准偏差用来表达测定数据的分散程度,其数学表达式为

$$\text{总体标准偏差}(\sigma) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_T)^2}{n}}$$

##### 2. 样本标准偏差

一般测定次数有限,不知道真值,只能用样本标准偏差来表示精密度,其数学表达式(贝塞尔公式)为

$$\text{样本标准偏差}(s) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

上式中( $n - 1$ )在统计学中称为自由度( $f$ ),意思是在 $n$ 次测定中,只有( $n - 1$ )个独立可变偏差,因为 $n$ 个绝对偏差之和等于零,所以,只要知道( $n - 1$ )个绝对偏差,就可以确定第 $n$ 个偏差值。

##### 3. 相对标准偏差

标准偏差在平均值中所占的百分率叫做相对标准偏差,也叫变异系数或变动系数( $CV$ )。其计算式为

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

用标准偏差表示精密度比用算术平均偏差表示要好。因为单次测定值的偏差平方以后，就能显著地反映出较大的偏差。所以生产和科研的分析报告中常用 CV 表示精密度。

(四) 极差

一般分析中，平行测定次数不多，常采用极差( R ) 来说明偏差的范围，极差也称“全距”。

$$R = \text{最大测定值} - \text{最小测定值}$$

$$\text{相对极差} = \frac{R}{\bar{x}} \times 100\%$$

(五) 公差

公差也称允差，是指某分析方法所允许的平行测定间的绝对偏差，公差的数值是将多次测定的分析数据经过数理统计方法处理而确定的，是生产实践中用以判断分析结果是否合格的依据。若两次平行测定的数值之差在规定允差绝对值的 2 倍以内，认为有效，如果测定结果超出允许的公差范围，称为“超差”，就应重做。

四、准确度与精密度的关系

关于准确度与精密度的定义及确定方法，在前面已有叙述。准确度和精密度是两个不同的概念，它们之间有一定的关系。现举例说明。

例如，现有 3 组各分析 4 次结果的数据如表 1-3 所示，并绘制成如图 1-1 所示的图表( 标准值为 0.31 )。

表 1-3 3 组测定结果

| 次序<br>组 | 1    | 2    | 3    | 4    | 平均值  |
|---------|------|------|------|------|------|
| 第一组     | 0.20 | 0.20 | 0.18 | 0.17 | 0.19 |
| 第二组     | 0.40 | 0.30 | 0.25 | 0.23 | 0.30 |
| 第三组     | 0.36 | 0.35 | 0.34 | 0.33 | 0.35 |

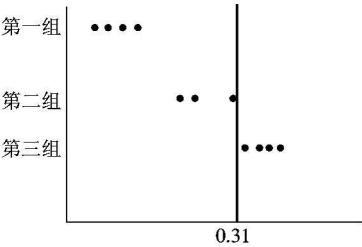


图 1-1 准确度与精密度

对图 1-1 分析如下。

第一组测定的结果：精密度很高，但平均值与标准值相差很大，说明准确度很低。

第二组测定的结果：精密度不高，测定数据较分散，虽然平均值接近标准值，但这是凑巧得来的，如只取 2 次或 3 次来平均，结果与标准值相差较大。

第三组测定的结果：测定的数据较集中并接近标准数据，说明其精密度与准确度都较高。

由此可见欲使准确度高，首先精密度必须要高。但精密度高并不说明其准确度也高，因为在测定中可能存在系统误差，但精密度是保证准确度的先决条件。

五、误差来源与消除方法

进行样品分析的目的是获取准确的分析结果，然而即使用最可靠的分析方法、最精密的仪

器,熟练细致的操作,所测得的数据也不可能和真实值完全一致。这说明误差是客观存在的。

但是如果掌握了误差产生的基本规律,就可以将误差减小到允许的范围内。为此必须了解误差的性质和其产生的原因以及减小的方法。

根据误差产生的原因和性质,可将误差分为系统误差和偶然误差两大类。

### (一) 系统误差

系统误差又称可测误差。它是由分析操作过程中的某些经常原因造成的。在重复测定时,它会重复表现出来,对分析结果的影响比较固定。这种误差可以设法减小到可忽略的程度。化验分析中,系统误差产生的原因可归纳为以下几方面。

#### 1. 仪器误差

这种误差是由于使用的仪器本身不够精密所造成的。如使用未经过校正的容量瓶、移液管和砝码等。

#### 2. 方法误差

这种误差是由分析方法本身造成的。如在滴定过程中,由于反应进行得不完全,化学计量点和滴定终点不相符以及条件没有控制好而发生其他副反应等原因,都会引起系统的测定误差。

#### 3. 试剂误差

这种误差是由于所用蒸馏水含有杂质或所使用的试剂不纯所引起的。

#### 4. 操作误差

这种误差是由于分析工作者掌握分析操作的条件不熟练,个人观察器官不敏锐和固有的习惯所致。如对滴定终点颜色的判断偏深或偏浅,对仪器刻度标线读数不准确等都会引起测定误差。

### (二) 偶然误差

偶然误差又称随机误差,是指测定值受各种因素的随机变动而引起的误差。例如,测量时的环境温度、湿度和气压的微小波动,仪器性能的微小变化等,都会使分析结果在一定范围内波动。偶然误差的形成取决于测定过程中一系列随机因素,其大小和方向都是不固定的,因此,无法测量,也不可能校正,所以偶然误差又称不可测误差,它是客观存在的,是不可避免的。

从表面上看,偶然误差似乎没有规律,但是在消除系统误差之后,在同样条件下,反复进行多次测定,会发现偶然误差还是有规律的,它遵从正态分布(即高斯分布)规律。

### (三) 提高分析结果准确度的方法

要提高分析结果的准确度,必须考虑在分析工作中可能产生的各种误差,采取有效的措施,将这些误差减小到最小。

#### 1. 选择合适的分析方法

各种分析方法的准确度是不相同的。对高含量组分的测定,采用化学分析法能获得准确和较满意的结果,相对误差一般在千分之几。而对低含量组分的测定,化学分析法就达不到这个要求。仪器分析法虽然误差较大,但是由于灵敏度高,可以测出低含量组分。在选择分析方法时,主要根据组分含量及对准确度的要求,在可能的条件下选择最佳的分析方法。

#### 2. 增加平行测定的次数

如前所述,增加测定次数可以减小偶然误差。在一般的分析测定中,测定次数为3~5次,如果没有意外误差发生,基本上可以得到比较准确的分析结果。

### 3. 减小测量误差

即使天平和滴定管校正过,在使用中仍会引入一定的误差。如使用分析天平称取一份试样,就会引入  $\pm 0.0002\text{ g}$  的绝对误差,使用滴定管完成一次滴定,会引入  $\pm 0.02\text{ mL}$  的绝对误差。为了使测量的相对误差小于  $0.1\%$ ,试样的最低称样量应为

$$\text{试样质量} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{相对误差}} = \frac{0.0002}{0.001} = 0.2\text{ g}$$

滴定剂的最小消耗体积为

$$V = \frac{\text{绝对误差}}{\text{相对误差}} = \frac{0.02}{0.001} = 20\text{ mL}$$

### 4. 消除测定中的系统误差

消除系统误差可以采取以下措施。

(1) 空白试验。由试剂和器皿引入的杂质所造成的系统误差,一般可作空白试验来加以校正。空白试验是指在不加试样的情况下,按试样分析规程在同样的操作条件下进行的测定。空白试验所得结果的数值称为空白值。从试样的测定值中扣除空白值,就得到比较准确的分析结果。

(2) 校正仪器。分析测定中,对具有准确体积和质量的仪器,如滴定管、移液管、容量瓶和分析天平砝码,都应进行校正,以消除仪器不准所引起的系统误差。因为这些测量数据都是要参加分析结果计算用的。

(3) 对照试验。常用的对照试验有以下3种。

①用组成与待测试样相近,已知准确含量的标准样品,按所选方法测定,将标样的已知含量与对照试验的测定结果相比,其比值即称为校正系数。

$$\text{校正系数} = \frac{\text{标准试样组分的标准含量}}{\text{标准试样测得的含量}}$$

则试样中被测组分含量的计算式为

$$\text{被测试样组分含量} = \text{测得含量} \times \text{校正系数}$$

②分别用标准方法与所选用的方法测定同一试样,若测定结果符合公差要求,说明所选方法可靠。

③用加标回收率的方法检验,即取2等份试样,在一份中加入一定量待测组分的纯物质,用相同的方法进行测定,计算测定结果和加入纯物质的回收率,以检验分析方法的可靠性。

## 六、有效数字及运算规则

### (一) 有效数字

为了取得准确的分析结果,不仅要进行准确测量,而且还要正确记录与计算。所谓正确记录是指正确记录数字的位数。因为数据的位数不仅表示数字的大小,也反映测量的准确程度。所谓有效数字,就是实际能测得的数字。

有效数字保留的位数,应根据分析方法与仪器的准确度来决定,一般使测得的数值中只有最后一位是可疑的。例如在分析天平上称取试样  $0.5000\text{ g}$ ,这不仅表明试样的质量是  $0.5000\text{ g}$ ,还表示称量的误差在  $\pm 0.0002\text{ g}$  以内。如将其质量记录成  $0.50\text{ g}$ ,则表示该试样是在台秤上称量的,其称量误差为  $\pm 0.02\text{ g}$ 。因此记录数据的位数不能任意增加或减少。如在上例中,在分析天平上,测得称量瓶的质量为  $10.4320\text{ g}$ ,这个记录说明有6位有效数字,最

后一位是可疑的。因为分析天平只能称准到  $0.000\ 2\ \text{g}$ , 即称量瓶的实际质量应为  $(10.432\ 0 \pm 0.000\ 2)\ \text{g}$ 。无论计量仪器如何精密, 其最后一位数总是估计出来的。因此所谓有效数字就是保留末一位不准确数字, 其余数字均为准确数字。同时从上面的例子也可以看出有效数字和仪器的准确程度有关, 即有效数字不仅表明数量的大小, 而且也反映测量的准确度。

### (二) 有效数字中“0”的意义

“0”在有效数字中有两种意义, 一种是作为数字定位, 另一种是有效数字。例如在分析天平上称量物质, 得到如表 1-4 的称量结果。

表 1-4 分析天平的称量结果

| 物质              | 称量瓶      | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 称量纸     |
|-----------------|----------|--------------------------|------------------------------------------------------------|---------|
| 质量 $m/\text{g}$ | 10.143 0 | 2.104 5                  | 0.210 4                                                    | 0.012 0 |
| 有效数字位数          | 6 位      | 5 位                      | 4 位                                                        | 3 位     |

以上数据中“0”所起的作用是不同的。

(1) 在 10.143 0 中两个“0”都是有效数字, 所以它有 6 位有效数字。

(2) 在 2.104 5 中, “0”也是有效数字, 所以它有 5 位有效数字。

(3) 在 0.210 4 中, 小数点前面的“0”是定位用的, 不是有效数字, 而在数字中间的“0”是有效数字, 所以它有 4 位有效数字。

(4) 在 0.012 0 中, “1”前面的 2 个“0”都是定位用的, 而在末尾的“0”是有效数字, 所以它有 3 位有效数字。

综上所述, 数字之间的“0”和末尾的“0”都是有效数字, 而数字前面所有的“0”只起定位作用。以“0”结尾的正整数, 有效数字的位数不确定。例如 4 500 这个数, 就难以确定是几位有效数字, 可能为 2 位或 3 位, 也可能是 4 位。遇到这种情况, 应根据实际有效数字位数书写成:

$4.5 \times 10^3$             2 位有效数字

$4.50 \times 10^3$         3 位有效数字

$4.500 \times 10^3$        4 位有效数字

因此很大或很小的数, 常用 10 的乘方表示。当有效数字确定后, 在书写时, 一般只保留 1 位可疑数字, 多余的数字按数字修约规则处理。

对于滴定管、移液管和吸量管, 它们都能准确测量溶液体积到  $0.01\ \text{mL}$ 。所以当用  $50\ \text{mL}$  滴定管测量溶液体积时, 如测量体积大于  $10\ \text{mL}$  小于  $50\ \text{mL}$ , 应记录为 4 位有效数字, 例如写成  $24.22\ \text{mL}$ ; 如测量体积小于  $10\ \text{mL}$ , 应记录为 3 位有效数字, 例如写成  $8.13\ \text{mL}$ 。当用  $25\ \text{mL}$  移液管移取溶液时, 应记录为  $25.00\ \text{mL}$ , 当用  $5\ \text{mL}$  吸量管吸取溶液时, 应记录为  $5.00\ \text{mL}$ 。当用  $250\ \text{mL}$  容量瓶配制溶液时, 则所配制溶液的体积应记录为  $250.0\ \text{mL}$ 。当用  $50\ \text{mL}$  容量瓶配制溶液时, 则应记录为  $50.00\ \text{mL}$ 。总而言之, 测量结果所记录的数字, 应与所用仪器测量的准确度相对应。

分析化学中还经常遇到  $\text{pH}$ 、 $\lg K$  等对数值, 其有效数字位数仅决定于小数部分的数字位数, 例如,  $\text{pH} = 2.08$  为 2 位有效数字, 它是由  $[\text{H}^+] = 8.3 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  取负对数得来的, 所以是 2 位而不是 3 位有效数字。

### (三) 数值修约规则

为了适应生产和科技工作的需要, 我国已经正式颁布了 GB/T 8170—1987《数值修约规

则》，通常称为“四舍六入五成双”法则：

- 四舍六入五成双
- 五后非零则进一
- 五后皆零视奇偶
- 五前为奇则进一
- 五前为偶则舍弃

四舍六入五成双，即当尾数小于等于 4 时舍去，尾数大于等于 6 时进位。当尾数恰为 5 时，则应视保留的末位数是奇数还是偶数，5 前为偶数应将 5 舍去，5 前为奇数则进位。

这一法则的具体运用如下。

(1) 若被舍弃的第一位数字大于 5，则其前一位数字加 1。如 28. 264 5 只取 3 位有效数字时，其被舍弃的第一位数字为 6，大于 5，则有效数字应为 28. 3。

(2) 若被舍弃的第一位数字等于 5，而其后的数字全部为零，则视被保留的末位数字为奇数或偶数( 零视为偶数) 而定进或舍，末位是奇数时进 1，末位为偶数不加 1。如 28. 350，28. 250，28. 050 只取 3 位有效数字时，分别为 28. 4，28. 2 及 28. 0。

(3) 若被舍弃的第一位数字为 5，而其后面的数字并非全部为零，则进 1。如 28. 250 1，只取 3 位有效数字时，则进 1，成为 28. 3。

(4) 若被舍弃的数字包括几位数字时，不得对该数字进行连续修约，而应根据以上各条作一次处理。如 2. 154 546，只取 3 位有效数字时，应为 2. 15，而不得连续修约为 2. 16。

( 四) 有效数字的计算规则

1. 加减运算

当几个数据相加或相减时，它们的和或差只能保留一位可疑数字，应以小数点后位数最少 ( 即绝对误差最大的) 的数据为依据。例如 53. 2、7. 45 和 0. 663 82 三数相加，若各数据都按有效数字规定所记录，最后一位均为可疑数字，则 53. 2 中的“2”已是可疑数字，因此三数相加后第一位小数已属可疑，它决定了总和的绝对误差，因此上述数据之和，不应写作 61. 313 82，而应修约为 61. 3。

2. 乘除运算

几个数据相乘除时，积或商的有效数字位数的保留，应以其中相对误差最大的那个数据，即有效数字位数最少的那个数据为依据。

例如，计算下式：

$$\frac{0.024\ 3 \times 7.105 \times 70.06}{164.2}$$

因最后一位都是可疑数字，各数据的相对误差分别为

$$\begin{aligned} \frac{\pm 0.000\ 1}{0.024\ 3} \times 100\% &= \pm 0.4\% \\ \frac{\pm 0.001}{7.105} \times 100\% &= \pm 0.01\% \\ \frac{\pm 0.01}{70.06} \times 100\% &= \pm 0.01\% \\ \frac{\pm 0.1}{164.2} \times 100\% &= \pm 0.06\% \end{aligned}$$