



高等职业教育
化工类课程规划教材

分析化学

(理论篇)

GAODENG ZHIYE JIAOYU
HUAGONGLEI KECHENG GUIHUA JIAOCAI

新世纪高等职业教育教材编审委员会组编

主编 张慧波 韩忠霄

大连理工大学出版社



高等职业教育化工类课程规划教材

分析化学

(理论篇)

新世纪高等职业教育教材编审委员会组编

主 编 张慧波 韩忠霄 副主编 张 丹 王 锋 钟 彤



FENXI HUAXUE

大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

© 大连理工大学出版社 2006

图书在版编目(CIP)数据

分析化学.理论篇 / 张慧波,韩忠霄主编. — 大连:大连理工大学出版社,2006.1

高等职业教育化工类课程规划教材

ISBN 7-5611-3089-9

I. 分… II. ①张… ②韩… III. 分析化学—高等学校—教材
IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 000493 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail: dudp@dudp.cn URL: http://www.dudp.cn

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:10.75 字数:232 千字

印数:1~6 000

2006 年 1 月第 1 版

2006 年 1 月第 1 次印刷

责任编辑:欧阳碧蕾 雷春雨 责任校对:刘 洋

封面设计:波 朗

定 价:16.00 元

总 序

我们已经进入了一个新的充满机遇与挑战的时代,我们已经跨入了 21 世纪的门槛。

20 世纪与 21 世纪之交的中国,高等教育体制正经历着一场缓慢而深刻的革命,我们正在对传统的普通高等教育的培养目标与社会发展的现实需要不相适应的现状作历史性的反思与变革的尝试。

20 世纪最后的几年里,高等职业教育的迅速崛起,是影响高等教育体制变革的一件大事。在短短的几年时间里,普通中专教育、普通高专教育全面转轨,以高等职业教育为主导的各种形式的培养应用型人才培养的教育发展到与普通高等教育等量齐观的地步,其来势之迅猛,迫人深思。

无论是正在缓慢变革着的普通高等教育,还是迅速推进着的培养应用型人才培养的高等职业教育,都向我们提出了一个同样的严肃问题:中国的高等教育为谁服务,是为教育发展自身,还是为包括教育在内的大千社会?答案肯定而且惟一,那就是教育也置身其中的现实社会。

由此又引发出高等教育的目的问题。既然教育必须服务于社会,它就必须按照不同领域的社会需要来完成自己的教育过程。换言之,教育资源必须按照社会划分的各个专业(行业)领域(岗位群)的需要实施配置,这就是我们长期以来明乎其理而疏于力行的学以致用问题,这就是我们长期以来未能给予足够关注的教育目的问题。

如所周知,整个社会由其发展所需要的不同部门构成,包括公共管理部门如国家机构、基础建设部门如教育研究机构和各种实业部门如工业部门、商业部门,等等。每一个部门又可作更为具体的划分,直至同它所需要的各种专门人才相对应。教育如果不能按照实际需要完成各种专门人才培养的目标,就不能很好地完成社会分工所赋予它的使命,而教育作为社会分工的一种独立存在就应受到质疑(在市场经济条件下尤其如此)。可以断言,按照社会的各种不同需要培养各种直接有用人才,是教育体制变革的终极目的。



随着教育体制变革的进一步深入,高等院校的设置是否会同社会对人才类型的不同需要一一对应,我们姑且不论。但高等教育走应用型人才培养的道路和走理论型(也是一种特殊应用)人才培养的道路,学生们根据自己的偏好各取所需,始终是一个理性运行的社会状态下高等教育正常发展的途径。

高等职业教育的崛起,既是高等教育体制变革的结果,也是高等教育体制变革的一个阶段性表征。它的进一步发展,必将极大地推进中国教育体制变革的进程。作为一种应用型人才培养的教育,高等职业教育从专科层次起步,进而高职本科教育、高职硕士教育、高职博士教育……当应用型人才培养的渠道贯通之时,也许就是我们迎接中国教育体制变革的成功之日。从这一意义上说,高等职业教育的崛起,正是在为必然会取得最后成功的教育体制变革奠基。

高职教育还刚刚开始自己发展道路的探索过程,它要全面达到应用型人才培养的正常理性发展状态,直至可以和现存的(同时也正处在变革分化过程中的)理论型人才培养的教育并驾齐驱,还需假以时日;还需要政府教育主管部门的大力推进,需要人才需求市场的进一步完善发育,尤其需要高职教学单位及其直接相关部门肯于做长期的坚忍不拔的努力。新世纪高等职业教育教材编审委员会就是全国 100 余所高职院校和出版单位组成的旨在以推动高职教材建设来推进高等职业教育这一变革过程的联盟共同体。

在宏观层面上,这个联盟始终会以推动高职教材的特色建设为己任,始终会从高职教学单位实际教学需要出发,以其对高职教育发展的前瞻性的总体把握,以其纵览全国高职教材市场需求的广阔视野,以其创新的理念与创新的组织形式,通过不断深化的教材建设过程,总结高职教学成果,探索高职教材建设规律。

在微观层面上,我们将充分依托众多高职院校联盟的互补优势和丰裕的人才资源优势,从每一个专业领域、每一种教材入手,突破传统的片面追求理论体系严整性的意识限制,努力凸现高职教育职业能力培养的本质特征,在不断构建特色教材建设体系的过程中,逐步形成自己的品牌优势。

新世纪高等职业教育教材编审委员会在推进高职教材建设事业的过程中,始终得到了各级教育主管部门以及各相关院校相关部门的热忱支持和积极参与,对此我们谨致深深谢意;也希望一切关注、参与高职教育发展的同道朋友,在共同推动高职教育发展、进而推动高等教育体制变革的进程中,和我们携手并肩,共同担负起这一具有开拓性挑战意义的历史重任。

新世纪高等职业教育教材编审委员会

2001年8月18日

前 言

《分析化学(理论篇)》是新世纪高等职业教育教材编审委员会组编的化工类课程规划教材之一,它与《分析化学(实训篇)》是配套教材。

分析化学是化学、化工、材料、生物等专业的一门重要基础课。分析化学作为化学的一个分支学科,对化学其他各学科的发展起着重要的推动作用。同时随着生产的发展和科技的进步,分析化学对于材料科学、生命科学、环境科学等边缘科学的促进作用也日益突显。

本教材是为适应近几年高等职业教育迅猛的发展态势和办学特点而编写的,它体现了规范、必需、简练的原则,具有适时的先进性和较好的教学适用性。

本教材具有以下特点:

1. 注重对基本概念的讲解,理论知识以实际够用和必需为度,简明实用;编排上力争做到纲目清晰、条理分明。

2. 注重知识间的相互联系,在理论讲解中提出一些与前面所学知识相关的问题,同时每章前有学习目标,后有小结和适量的思考题和习题,针对性强,有利于理解和消化本章节内容,便于读者检验并巩固所学知识,尽可能地提高读者的学习效率和乐趣。

3. 个别章节中对超出本教材知识范围的内容以阅读材料的形式在相应章节中进行了注解。

4. 整合了职业岗位群所需人才的一切特定素质、知识和能力要素,注重化工各专业通用内容的选择,注意发挥图、表、例在塑造高等应用型人才中的作用,使学生具备直接应用理论方法的能力;在能力培养上,坚持“能力本位”及“素质、知识、能力三统一”的原则,注重务实。

本教材共九章,包括绪论、分析误差及数据处理、滴定分析概论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法、常用仪器分析方法简介。此外,书后的八种附录,选择精要,很有实用参考价值。加之与本教材配套的《分析化学(实训篇)》,其内容与《分析化学(理论

6 / 分析化学(理论篇) □

篇)》密切相关,将更能满足教学的需求。

本教材由宁波职业技术学院张慧波、河北工业职业技术学院韩忠霄任主编,辽宁石油化工大学职业技术学院张丹、山东日照职业技术学院王锋、广西工业职业技术学院钟彤任副主编,宁波职业技术学院孙向东、山东日照职业技术学院刘丹赤参与了本教材的编写。具体分工如下:孙向东(第1、2章),王峰、刘丹赤(第3、4章),韩忠霄(第5章),张慧波(第6章),张丹(第7、8章),钟彤(第9章)。另外,河北工业职业技术学院郭东萍参与了部分章节的编写。齐齐哈尔大学应用技术学院王恺老师审阅了全书并对教材提出了许多宝贵的建议。

尽管我们在探索本教材特色建设的突破方面作了许多努力,但由于编写时间仓促以及编者水平有限,难免存在错误和不当之处,恳请各相关高职院校在使用本教材的过程中给予关注,并将改进意见及时反馈给我们,以便在下次修订时完善。

所有意见和建议请发往:gzjckfb@163.com

联系电话:0411-84707492

编者
2006年1月



第1章 绪论	1
1.1 分析化学的任务及其作用	1
1.2 分析方法的分类	2
1.3 分析化学的发展概况	4
第2章 分析误差及数据处理	6
2.1 准确度和精密度	6
2.2 误差来源及减免方法	12
2.3 数据处理	18
第3章 滴定分析概论	23
3.1 概述	23
3.2 标准滴定溶液	25
3.3 滴定分析中的计算	27
第4章 酸碱滴定法	33
4.1 酸碱质子理论	33
4.2 溶液 pH 的计算	38
4.3 酸碱指示剂	44
4.4 酸碱滴定法的基本原理	47
4.5 酸碱滴定法的应用	54
第5章 配位滴定法	61
5.1 概述	61
5.2 EDTA 及其配合物	65
5.3 EDTA 配合物在水溶液中的解离平衡	67
5.4 配位滴定法的基本原理	74
5.5 提高配位滴定选择性的方法	80
5.6 配位滴定法的应用	85
第6章 氧化还原滴定法	89
6.1 概述	89
6.2 氧化还原平衡	89
6.3 氧化还原反应的速度及其影响因素	95
6.4 氧化还原滴定曲线	97
6.5 氧化还原滴定法的指示剂	101

8 / 分析化学(理论篇) □

6.6 被测组分滴定前的预处理	103
6.7 高锰酸钾法	104
6.8 重铬酸钾法	107
6.9 碘量法	108
6.10 其他氧化还原滴定法	111
6.11 氧化还原滴定法示例	112
第7章 沉淀滴定法	117
7.1 概述	117
7.2 莫尔法	117
7.3 佛尔哈德法	119
7.4 法扬斯法	120
7.5 沉淀滴定法的计算示例	121
第8章 重量分析法	124
8.1 概述	124
8.2 重量分析对沉淀的要求	125
8.3 影响沉淀完全的因素	126
8.4 沉淀的类型和形成	128
8.5 沉淀的纯度	129
8.6 沉淀的条件	131
8.7 重量分析结果的计算	131
第9章 常用仪器分析方法简介	134
9.1 可见分光光度法概述	134
9.2 电位分析法测溶液酸度	141
附录	148
参考文献	161

第 1 章

绪 论

学 习 目 标

- 了解分析化学的任务及其作用；
- 了解分析化学方法的分类及分析化学中化学分析与仪器分析的关系；
- 了解分析化学的发展概况,提高对分析化学重要性的认识。

1.1 分析化学的任务及其作用

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。也就是说,它是研究物质化学组成的测量和化学结构的表征的科学,是化学学科的重要分支,它所要解决的问题是确定物质中含有哪些组分,这些组分在物质中是如何存在的,各个组分的相对含量是多少,以及如何表征物质的化学结构等。

分析化学方法是研究物质及其变化的重要方法之一。对于化学学科本身的发展以及与化学有关的各学科领域,分析化学都起着一定的作用。如材料科学、环境科学、能源科学、生命科学、矿物学、地质学、生理学、医学、农业及其他科学技术,凡涉及化学现象,在其研究过程中必用到分析化学,因此分析化学有科学技术的“眼睛”之美誉。

分析化学在国民经济建设中、在生活实践中也具有很强的实用价值。解决人类面临的“五大危机”(资源、能源、粮食、人口、环境)问题,研究当代科学领域的四大理论(天体、地球、生命、人类起源和进化),解决环境中的五大全球性问题(温室效应、酸雨、臭氧层、水质污染、森林减少)以及工农业生产、国防建设等方面,无一不依赖分析化学的配合。

1. 农业方面:土壤成分及性质的测定,化肥、农药的分析,作物生长过程的研究。

2. 工业方面:资源的勘探、矿山的开发、原料的选择、流程控制、新产品试制、成品检验、三废处理及利用等都必须依赖分析结果为依据。如原油是石油化工中的起始原料,由于地质的原因各油田开采出的原油质量不同,在炼制成各种原料油之前必须通过分析取得大量的数据并以此为依据对原油进行评价,然后才能决定炼制的工艺条件,否则在固定工艺条件下难以得到统一标准的油品,而这些原料油质量的变化,会给后续生产带来一系列问题。又如各种塑料或化纤聚合物单体(如乙烯、丙烯、丙烯腈、尼龙 66 等)的杂质含量超过一定的限度,会使聚合物的性能变坏,影响产品质量。因此,在生产过程中,也需要分析化学对生产过程进行监测。

3. 国防方面: 武器装备的生产和研制、敌特及犯罪活动的侦破, 也需分析化学的配合。

4. 科学技术方面: 只要涉及到物质及其变化的研究都需要使用分析化学的方法, 如: 质量不灭定律的证实(18世纪中期), 原子量的测定(19世纪前半期), 门捷列夫周期律的创建(19世纪后半期), 有机合成、催化机理、溶液理论等的确证。分析化学的作用现已远远超出了化学领域, 它在生命科学、材料科学、能源科学、环境科学、生理学等方面起着不可取代的作用, 如: 病理诊断的化验、药品规格的检测、环境的监控等都需要分析化学的配合。

总之, 分析化学在解决各种理论和实际问题中起着巨大的作用, 在我国现代化建设中有着广泛的应用。通过分析化学的学习, 同学们能够把学到的化学理论更密切地联系实际, 培养严格、认真和实事求是的科学态度, 具备分析化学工作者的实践动手能力、观察能力、查阅文献资料的能力、记忆能力、思维能力、想像能力和表达能力等七种能力, 为以后的学习和工作打下良好的基础。

思考题

1. 分析化学的概念是什么?
2. 简述分析化学在工农业生产中的作用。

1.2 分析方法的分类

分析化学不仅应用广泛, 它所采用的方法也多种多样。多年来, 人们从不同的角度, 如根据分析任务、分析对象、试样用量、组分含量和分析原理的不同对分析方法进行了分类。

1. 按分析任务分类

按分析任务分为定性分析、定量分析和结构分析。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、原子团或化合物所组成; 定量分析的任务是测定物质中有关成分的含量; 结构分析的任务是研究物质的分子结构、晶体结构或综合形态。

2. 按分析对象分类

按分析对象分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机物质, 有机分析的对象是有机物质。两者分析对象不同, 对分析的要求和使用的方法也多有不同。针对不同的分析对象, 还可以进一步分类, 例如冶金分析、地质分析、环境分析、药物分析、材料分析和生物分析等。

3. 按试样用量分类

按试样用量分为常量分析、半微量分析、微量分析和痕量分析, 分类标准见表 1-1。

表 1-1 按试样用量分类

分析方法	试样用量/g	试液体积/mL
常量分析	>0.1	>10
半微量分析	0.01~0.1	1~10
微量分析	0.001~0.01	0.01~1
痕量分析	<0.001	<0.01

4. 按组分含量分类

按组分含量分为常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析,分类标准见表 1-2。

5. 按分析原理分类

按分析原理分为化学分析法和仪器分析法。以物质的化学反应及其计量关系为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法是分析化学的基础,又称经典分析法,主要有重量分析(称重分析)法和滴定分析(容量分析)法等。

表 1-2 按组分含量分类

分析方法	被测组分的含量/%
常量组分分析	> 1
微量组分分析	0.01 ~ 1
痕量组分分析	< 0.01

重量分析法是通过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化学组成恒定的化合物,再称量该化合物的质量,从而计算出待测组分的含量。如测试样中钡的含量,称取一定量试样溶解于水(或酸)中,加过量稀 H_2SO_4 ,使之生成 BaSO_4 ,然后过滤、洗涤、烘干、灼烧、称重,就可求出钡的含量。

滴定分析法是将已知浓度的标准滴定溶液滴加到待测物质溶液中,使两者定量完全反应,根据用去的标准滴定溶液的准确体积和浓度即可计算出待测组分的含量,故又称容量分析法。根据反应类型不同,滴定分析法又可分为酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。

化学分析法常用于常量组分的测定,即待测组分的含量一般在 1% 以上。化学分析法的特点是准确度高,误差一般小于 0.2%,在基准方法中起着重要作用。缺点是速度慢、时间长,尤其是重量分析法,灵敏度较低,比滴定分析法麻烦、费时,适于常量组分(组分的含量大于 1%)分析。

以物质的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。这类方法通过测量物质的物理或物理化学参数完成,需要较特殊的仪器,通常称为仪器分析法。最主要的仪器分析法有:光学分析法、电化学分析法、热分析法、色谱法等。

光学分析法是根据物质的光学性质和能量变化所建立的分析方法,主要包括:(1)分子光谱法,例如可见和紫外吸光光度法、红外光谱法、分子荧光及磷光分析法;(2)原子光谱法,例如原子发射光谱法、原子吸收光谱法;(3)其他方法,如激光拉曼光谱法、光声光谱法、化学发光分析法等。

电化学分析法是以物质在溶液中的电化学性质变化为基础所建立的分析方法,主要包括电位分析法、电量法和库仑法、伏安法和极谱法、电导分析法等。

热分析法是根据测量体系的温度与某些性质(如质量、反应热或体积)间的动力学关系所建立的分析方法,主要有热重量法、差示热分析法和测温滴定法。

色谱法是以物质在互不相溶的两相中的分配系数差异为基础建立起来的分离分析方法,是一种重要的分离富集和分析方法,主要包括气相色谱法、液相色谱法(又分为柱色谱、纸色谱)以及离子色谱法。

近几十年迅速发展起来的质谱法、核磁共振法、X 射线光电子能谱法、电子显微镜分析以及毛细管电泳、纳米化学传感器等仪器分析的分析方法使得分析手段更为强大。

仪器分析法准确度、灵敏度较高,适用于微量、痕量组分的测定,分析速度快,易于实

施实时、在线监测,如炼钢炉前分析。

思考题

1. 分析化学方法按分析任务、分析对象、试样用量、组分含量和分析原理等如何分类?
2. 简述滴定分析法的概念及化学分析法的特点。

1.3 分析化学的发展概况

分析化学的起源可以追溯到古代的炼金术,当时的分析主要依靠感官和双手。16世纪出现了第一个使用天平的试金实验室,到19世纪末,分析化学基本上由定性手段和定量技术组成,进入20世纪,由于现代科学的发展,相邻学科间的渗透,使分析化学经历了三次巨大的变革。

1. 20世纪30年代,物理化学溶液理论的发展,为分析化学提供了理论基础,建立了溶液中的“四大平衡”理论,使分析化学从一种技术发展成为一门科学。

2. 第二次世界大战前后,即20世纪40~60年代,物理学与电子学的发展,促进了分析化学中物理方法的发展,使分析化学从以经典分析为主发展到以仪器分析为主的现代分析化学。

3. 20世纪70年代末到现在,以计算机应用为主要标志的信息时代的来临,给科学发展带来了巨大冲击,提出了许多要求,分析化学目前正处在第三次大变革时期。在第三次变革中,计算机技术、化学计量学、过程分析化学、激光技术及联用技术等,对分析化学的发展起到了巨大的推动作用。

目前,分析化学的使命已由单纯提供分析数据转变为从原始分析数据中最大限度地获得有用的信息和知识,以解决生产与科研中的实际问题。也就是说,不再局限于“是什么”、“有多少”,而是要提供内容更多、更全面的信息:

(1) 从常量分析、微量分析到微粒分析。如:对高纯稀土及半导体材料的分析,要求能检测出每立方厘米中痕量杂质的原子数。

(2) 从组成分析到形态分析(即从元素分析到价态分析、形态分析、能态分析)。如:六价铬对人体是剧毒的,甲基汞的毒性比金属汞和无机盐中的汞要大得多,所以对天然水中的铬和汞的测定,只了解总含量是不够的,还要了解各种价态和化学形态的含量。

(3) 从总体到微区,从表面分布到逐层分析。如:材料科学中,不仅要了解材料的化学组成,而且要了解材料的结构状态,特别是微区结构状态和表面状态;有些生物组织,不仅要了解某些组分元素的含量,而且要了解它们在该组织中不同层次的分布。

(4) 从宏观组成分析到微观结构分析。如:在环境科学的研究中,人们不仅要了解其化学成分、各组分的含量,而且要了解各组分的价态及存在形式——即进行化学状态分析。

(5) 从静态分析到快速反应追踪分析。如:现代化学动力学的研究,往往要求测定活性很高、存在时间极短、浓度极低的中间产物,以便更深入地了解反应本质,甚至对寿命短

至微秒的组分进行测定。

(6)从破坏试样分析到无损分析,甚至需要作活体分析。对稀少和珍贵的样品,如文物、案件证物的分析,要求既能达到分析鉴定的目的,又要保全原物不受任何损坏。为得知生命活动的机理,则要求在生物保持正常生命活动的状态下,测量某些物质的量的变化。

总之,分析化学是近年来发展最为迅速的学科之一,这是同现代科学技术总的发展密切相关的。现代科学技术的飞速发展给分析化学提出了越来越高的要求,同时由于各门学科向分析化学的渗透,也给分析化学提供了新的理论、方法和手段,使分析化学不断丰富和发展。

思考题

简述从 20 世纪 70 年代开始到目前为止分析化学所取得的进展。

本章小结

本章介绍了分析化学的概念、任务和作用,对主要的分析化学分类方法进行了较为详细的阐述,并简单介绍了分析化学的发展概况。

第 2 章

分析误差及数据处理

学习目标

- 掌握准确度与精密度的表示方法；
- 熟悉误差产生的原因及其减免方法；
- 掌握有效数字及其修约规则、计算规则；
- 熟悉可疑值的取舍。

2.1 准确度和精密度

实际测定中,由于受分析方法、仪器、试剂、操作技术等限制,测定结果不可能与真实值完全一致。同一分析人员用同一方法对同一试样在相同条件下进行多次测定,测定结果也不能完全一致,分析结果在一定范围内波动。由此说明:客观上的误差是经常存在的。因此作为分析人员,不仅要通过实验得到试样中待测组分的含量,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,提高分析结果的准确度以满足工作的需要。

2.1.1 真实值与平均值

1. 真实值

物质中各组分的实际含量称为真实值。真实值是未知的、客观存在的量,不可能准确地知道。因此,人们通常所说的真实值并不是指绝对的真实值,而是指相对意义上的真实值。所谓相对意义上的真实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)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实值,例如用不同级别的天平称量一块金属,随着仪器精密度的提高,测量误差越来越小,所得数值也就越接近真实值。因此可取高一級天平所称量的数值作为真实值去衡量低一级天平所称量的数值的误差。而在实际分析工作中,只能对被测物做几次平行测量,将所求出的算术平均值作为真实值。

2. 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量数次,取算术平均值作为分析结果,其表示方式如下:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2-1)$$

式中 x_i ——第 i 次的测量值;

n ——平行测量的次数;

\bar{x} ——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量次数趋于无穷大时,所得的总体平均值(μ)才能代表真实值(T)。

$$\mu = \frac{\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2-2)$$

式中 μ ——总体平均值;

x_i ——第 i 次的测量值。

2.1.2 准确度与误差

定量分析的各种测量,如质量称量、溶液体积量取、吸光度读数等,由于受测量方法、手段和工具的限制,测量值与客观存在的真实值之间总是存在差异的,这种差异称为误差。误差表示测量结果与真实值之间的差异。差异越小,测量结果与真实值越接近,准确度越高,因此,把测量值与真实值接近的程度称为准确度。准确度的高低常以误差的大小来衡量,即误差越小,准确度越高;误差越大,准确度越低。误差一般用绝对误差和相对误差来表示。

1. 绝对误差

绝对误差即测量值与真实值之间的差值。

$$E = x - T \quad (2-3)$$

式中 x ——个别测量值;

T ——真实值。

绝对误差可正可负,正值表示测量结果偏高,负值表示测量结果偏低,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。

由于绝对误差没有与被测物质的质量联系起来,它不能完全说明测量的准确度,例如,如果被测物质质量的真实值分别为 1.2301 g 和 0.0123 g,测量值分别为 1.2302 g 和 0.0124 g,则测量的绝对误差同样是 +0.0001 g,然而两个物质的质量相差 100 倍,误差在测量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要准确得多,故分析结果的准确度也常用相对误差表示。

2. 相对误差

相对误差即绝对误差在真实值中所占的百分率,用 $RE\%$ 表示。

$$RE\% = \frac{E}{T} \times 100\% \quad (2-4)$$

相对误差没有单位,但有正、负号。相对误差反映了误差在真实值中所占的比例,用来比较在各种情况下测量结果的准确度较为合理。如上例中的相对误差为

$$RE\% = \frac{+0.0001}{1.2301} \times 100\% = +0.008\%$$

$$RE\% = \frac{+0.0001}{0.0123} \times 100\% = +0.8\%$$

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量结果准确度的影响就越小。因而在分析测量中,取样量应该大一些,所有测量的原始数据如试样的质量、消耗标准滴定溶液的体积、读取的吸光度、色谱峰的面积都应尽可能大一些。

对于多次测量的数值,其准确度可按下式计算:

$$\text{绝对误差}(E) = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} - T \quad (2-5)$$

式中 x_i ——第 i 次的测量值;

n ——测量次数;

T ——真实值。

$$\text{相对误差}(RE\%) = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{\bar{x} - T}{T} \times 100\% \quad (2-6)$$

【例2-1】若3次测量结果分别为 0.1201 g/cm^3 , 0.1185 g/cm^3 和 0.1193 g/cm^3 , 标准样品含量为 0.1234 g/cm^3 , 求绝对误差和相对误差。

解:平均值 $\bar{x} = (0.1201 + 0.1185 + 0.1193)/3 = 0.1193 (\text{g/cm}^3)$

绝对误差 $(E) = \bar{x} - T = 0.1193 - 0.1234 = -0.0041 (\text{g/cm}^3)$

相对误差 $(RE\%) = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{\bar{x} - T}{T} \times 100\% = \frac{-0.0041}{0.1234} \times 100\% = -3.3\%$

应注意的是,有时为了表明一些仪器的测量准确度,用绝对误差更清楚。例如在滴定分析中,滴定管读数有 $\pm 0.01 \text{ mL}$ 的绝对误差。在一次滴定中,需读数两次,可造成最大的绝对误差为 $\pm 0.02 \text{ mL}$ 。

2.1.3 精密度与偏差

在不知道真实值的情况下,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。

在实际分析中,对同一样品常采用多次测量结果的算术平均值为“真实值”。而每一次的测量结果和算术平均值之间的差值就是偏差。精密度是指在相同条件下,同一试样的重复测量值之间的符合程度。精密度的高低用偏差来衡量,偏差愈小说明精密度愈高。偏差的表示方法如下:

1. 绝对偏差和相对偏差

偏差的表示方法有两种,即绝对偏差和相对偏差。