



普通高等教育“十五”国家级规划教材

药学实用 仪器分析

主编 陈玉英



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

普通高等教育“十五”国家级规划教材

药 学 实 用 仪 器 分 析

主 编 陈玉英
副主编 杜迎翔 严拯宇
参 编 (以姓氏笔划为序)
杜迎翔 严拯宇
季一兵 陈玉英
钟文英 骆雪芳



高等教育出版社
Higher Education Press

内容提要

本书比较全面地介绍了在药学领域中常用的各种现代仪器分析方法。内容包括分析化学中的数据处理、电位分析法、紫外-可见分光光度法、荧光光谱分析法、红外分光光度法、原子吸收分光光度法、核磁共振波谱法、碳-13核磁共振波谱法、质谱法、色谱法(液相色谱法、气相色谱法和高效液相色谱法)。对现代仪器分析方法的基本原理、仪器的结构以及分析方法在药学领域中的应用,均作了比较系统的介绍,并介绍了相应的新技术、新方法和联用技术。为了适应“基地班”教学的需要,又增加了高效毛细管电泳法、热分析法和X射线粉末衍射分析法简介,以便对结构分析有一全面的认识和了解。

本书除作教学用书外,尚可作药学专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

药学实用仪器分析/陈玉英主编. —北京:高等教育出版社,2006.1

(基础药学系列教材/华维一主编)

ISBN 7-04-017953-9

I. 药... II. 陈... III. 药物-仪器分析-医学院校-教材 IV. TQ460.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第145520号

策划编辑 席 雁 责任编辑 周传红 封面设计 张 楠 责任绘图 尹 莉
版式设计 马静如 责任校对 胡晓琪 责任印制 宋克学

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京印刷集团有限责任公司印刷二厂		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	850×1168 1/16	版 次	2006年1月第1版
印 张	31.5	印 次	2006年1月第1次印刷
字 数	790 000	定 价	52.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 17953-00

郑重声明

前 言

目 录

第一章 分析化学中的数据处理	1	2.3.1 直接电位法	32
1.1 测量误差	1	2.3.2 电位滴定法	39
1.1.1 准确度与误差	1	2.4 永停滴定法	42
1.1.2 精密度与偏差	2	2.4.1 原理	42
1.1.3 误差的传递	5	2.4.2 方法	44
1.1.4 提高分析准确度的方法	7	2.4.3 应用与示例	45
1.2 有效数字及其运算法则	8	学习指导	46
1.2.1 有效数字	8	基本要求	46
1.2.2 有效数字的修约规则	9	思考题	46
1.2.3 有效数字的运算法则	9	习题	46
1.3 有限量实验数据的统计处理	10	参考资料	47
1.3.1 t 分布曲线	10	第三章 紫外-可见分光光度法	48
1.3.2 平均值的置信区间	12	3.1 光谱分析法基本理论	48
1.3.3 显著性检验	13	3.1.1 电磁辐射与电磁波谱	48
1.3.4 可疑数据的取舍	17	3.1.2 光谱法的分类	50
1.4 回归分析法	19	3.2 紫外-可见分光光度法基本原理	55
1.4.1 一元线性回归方程	19	3.2.1 朗伯-比尔定律	56
1.4.2 相关系数	21	3.2.2 吸收系数和吸收光谱	57
学习指导	22	3.2.3 偏离比尔定律的因素	59
基本要求	22	3.2.4 透光率测量误差	61
思考题	22	3.3 紫外-可见分光光度计	63
习题	22	3.3.1 主要部件	63
参考资料	24	3.3.2 分光光度计的光学性能与类型	66
第二章 电位分析法及永停滴定法	25	3.4 紫外-可见分光光度法在定量分析	
2.1 概述	25	上的应用	68
2.1.1 电化学分析法的分类	25	3.4.1 单组分的定量方法	69
2.1.2 电化学分析的特点	26	3.4.2 多组分的测定方法	70
2.2 电位分析法的基本原理	26	3.4.3 光电比色法	79
2.2.1 原电池与电解池	26	3.5 紫外吸收光谱与有机物分子结构	
2.2.2 相界电位与液接电位	28	的关系	81
2.2.3 指示电极和参比电极	29	3.5.1 基本概念	81
2.2.4 可逆电极和可逆电池	31	3.5.2 共轭烯类化合物的紫外吸收光谱及	
2.2.5 电池电动势的测量	31	其在结构测定中的应用	85
2.3 电位分析法	32	3.5.3 羰基化合物和 α,β -不饱和羰基化合	

物的紫外吸收光谱及其在结构测定中的应用	88	5.2.2 振动形式	122
3.5.4 苯和取代苯化合物的紫外吸收光谱及其在结构测定中的应用	90	5.2.3 基频峰与泛频峰	126
3.6 紫外吸收光谱在定性和结构分析中的应用	91	5.2.4 特征峰与相关峰	128
3.6.1 官能团及大致结构的探求	91	5.2.5 吸收峰的位置	129
3.6.2 结构的确定	92	5.2.6 吸收峰的强度	134
3.6.3 构型(configuration)和构象(conformation)的测定	93	5.2.7 振动的偶合(vibrational coupling)	135
3.6.4 化合物的鉴别	94	5.3 有机化合物的红外吸收光谱分析	138
学习指导	95	5.3.1 烷烃	138
基本要求	95	5.3.2 烯烃	140
思考题	95	5.3.3 其他脂肪烃类	143
习题	95	5.3.4 芳烃	145
参考资料	97	5.3.5 醇类和酚类	150
第四章 荧光光谱分析法	99	5.3.6 醚环氧及过氧化物	152
4.1 概述	99	5.3.7 羰基化合物	153
4.2 基本原理	99	5.3.8 含氮化合物	165
4.2.1 分子荧光的发生过程	99	5.4 红外分光光度计和实验技术	171
4.2.2 分子结构与荧光的关系	103	5.4.1 光栅红外分光光度计	172
4.2.3 影响荧光的外界因素	105	5.4.2 干涉分光型红外分光光度计(FT-IR)简介	175
4.3 荧光定量分析	108	5.4.3 仪器性能	176
4.3.1 荧光强度与浓度的关系	108	5.4.4 制样	177
4.3.2 定量分析法	109	5.5 应用与示例	178
4.4 仪器与技术	110	5.5.1 光谱解析方法	178
4.4.1 荧光计的主要部件	110	5.5.2 光谱解析示例	180
4.4.2 荧光计的类型	111	学习指导	185
4.5 荧光分析法在药物分析中的应用	113	基本要求	185
4.5.1 荧光分析法的应用范围	113	思考题	185
4.5.2 荧光分析法的类型	113	习题	187
学习指导	117	参考资料	192
基本要求	117	第六章 原子吸收分光光度法	193
思考题	118	6.1 概述	193
习题	118	6.2 基本原理	195
参考资料	118	6.2.1 原子吸收光谱的产生	195
第五章 红外分光光度法	119	6.2.2 原子在各能级的分布	196
5.1 概述	119	6.2.3 原子吸收线的形状	197
5.2 基本原理	121	6.2.4 原子吸收和原子浓度的关系	198
5.2.1 探动能级与振动光谱	121	6.3 原子吸收分光光度计	200
		6.3.1 仪器的主要部件	200
		6.3.2 原子吸收分光光度计类型及性能指标	204
		6.4 实验技术	205

6.4.1 样品处理	205	附录 各种质子的化学位移	269
6.4.2 测定条件的选择	207	第八章 碳-13核磁共振波谱法	275
6.4.3 定量分析方法	209	8.1 碳谱的测定技术和特点	275
6.5 应用与示例	210	8.1.1 碳谱的测定技术	275
6.5.1 直接测定法	210	8.1.2 碳谱的特点	278
6.5.2 间接测定法	210	8.2 ^{13}C 化学位移及其计算	279
学习指导	211	8.2.1 烷烃 ^{13}C 化学位移	280
基本要求	211	8.2.2 烯烃 ^{13}C 的化学位移	284
思考题	211	8.2.3 炔烃 ^{13}C 的化学位移	286
习题	211	8.2.4 苯环 ^{13}C 化学位移的计算	287
参考资料	212	8.2.5 羰基碳的化学位移	290
第七章 核磁共振波谱法	213	8.3 偶合常数	294
7.1 概述	213	8.3.1 ^{13}C 与 ^1H 的偶合	295
7.1.1 核磁共振波谱与紫外-可见光谱及 红外光谱的区别	213	8.3.2 ^{13}C 和 ^{13}C 的偶合	296
7.1.2 核磁共振波谱法的发展简史	214	8.3.3 ^{13}C 与其他 $I=\frac{1}{2}$ 核的偶合	297
7.1.3 核磁共振波谱法的应用	214	8.4 ^{13}C 的弛豫时间和分子结构关系 简介	299
7.2 基本理论	215	8.4.1 纵向弛豫	299
7.2.1 原子核的自旋	215	8.4.2 横向弛豫	300
7.2.2 原子核的共振	216	8.4.3 弛豫时间 T_1 与分子结构	301
7.2.3 弛豫历程	219	8.4.4 反转恢复法测定 T_1	301
7.3 化学位移	221	8.5 碳谱解析示例	303
7.3.1 局部抗磁屏蔽效应	221	8.5.1 ^{13}C -NMR谱解析的一般程序	303
7.3.2 化学位移及其表示	222	8.5.2 解析示例	303
7.3.3 化学位移的影响因素	223	8.6 核磁共振新技术简介	306
7.3.4 质子化学位移的计算	227	8.6.1 J 调制(或APT)	306
7.4 自旋偶合和自旋系统	231	8.6.2 不灵敏核的极化转移增益法 (INEPT)	307
7.4.1 自旋偶合与自旋分裂	231	8.6.3 无畸变极化转移增益法(DEPT)	307
7.4.2 动态变换及其氢谱特征	238	8.6.4 二维核磁共振谱	308
7.4.3 自旋系统及其命名原则	243	学习指导	312
7.4.4 一级偶合	244	基本要求	312
7.4.5 高级偶合	247	思考题	312
7.5 氢谱解析方法及其辅助手段	253	习题	313
7.5.1 氢谱解析的辅助手段	253	参考资料	316
7.5.2 解析方法	255	第九章 质谱法	318
7.5.3 解析示例	258	9.1 概述	318
学习指导	262	9.2 质谱仪及其工作原理	319
基本要求	262	9.2.1 原理	319
思考题	262	9.2.2 离子源	320
习题	263		
参考资料	268		

9.2.3 质量分析器(mass analyzer)	323	10.1.1 色谱的基本过程	368
9.2.4 离子检测器和记录器	324	10.1.2 色谱法中的基本术语及参数	369
9.2.5 质谱仪的主要性能指标	324	10.1.3 色谱法的分类	370
9.2.6 质谱	325	10.1.4 色谱法的发展历史	371
9.3 离子类型	326	10.2 经典柱色谱法	372
9.3.1 分子离子	326	10.2.1 吸附柱色谱法	372
9.3.2 碎片离子	326	10.2.2 离子交换柱色谱法	376
9.3.3 重排离子	327	10.3 薄层色谱法	378
9.3.4 同位素离子	328	10.3.1 分离原理及基本参数	378
9.3.5 亚稳离子	329	10.3.2 薄层色谱操作技术	380
9.3.6 多电荷离子	330	10.3.3 定性与定量	384
9.3.7 复合离子	331	10.3.4 其他薄层色谱法	385
9.4 裂解过程	331	10.4 薄层扫描法	385
9.4.1 简单裂解	331	10.4.1 薄层扫描的原理	386
9.4.2 重排裂解	334	10.4.2 扫描条件的选择	387
9.5 分子式的测定	336	10.4.3 扫描仪器	387
9.5.1 分子离子峰の確認	336	10.4.4 定量方法	388
9.5.2 相对分子质量测定	337	10.5 纸色谱法	389
9.5.3 分子式的确定	338	10.5.1 基本原理	389
9.6 几类有机化合物的质谱	339	10.5.2 操作技术	390
9.6.1 烃类	339	10.6 应用与示例	391
9.6.2 醇类	341	学习指导	392
9.6.3 醚类	344	基本要求	392
9.6.4 醛和酮	346	思考题	392
9.6.5 酸和酮类	348	习题	393
9.6.6 胺类	349	参考资料	393
9.6.7 腈类	351	第十一章 气相色谱法	394
9.6.8 有机卤化物	351	11.1 概述	394
9.6.9 有机硫化物	352	11.1.1 气相色谱法分类	394
9.7 应用与示例	353	11.1.2 气相色谱仪的一般流程	394
9.7.1 解析顺序	353	11.1.3 气相色谱的特点及应用	395
9.7.2 解析示例	353	11.2 基本理论	395
学习指导	357	11.2.1 基本概念	395
基本要求	357	11.2.2 塔板理论	399
思考题	358	11.2.3 速率理论	401
习题	358	11.3 气相色谱固定相	404
参考资料	361	11.3.1 固定液	404
附录 质谱中常见中性碎片与碎片		11.3.2 载体	406
离子	362	11.3.3 气液色谱填充柱的制备	407
第十章 液相色谱法	368	11.4 检测器	408
10.1 概述	368	11.4.1 热导检测器	408

11.4.2 氢火焰离子化检测器	410	12.5.1 输液泵	445
11.4.3 电子捕获检测器	411	12.5.2 进样器	446
11.4.4 检测器的性能指标	413	12.5.3 色谱柱	446
11.5 分离条件的选择	414	12.5.4 检测器	447
11.5.1 分离度	414	12.6 定性定量分析及其应用	450
11.5.2 实验条件的选择	415	12.6.1 定性分析方法	450
11.6 定性与定量分析方法	417	12.6.2 定量分析方法	451
11.6.1 定性分析	417	12.6.3 应用与示例	451
11.6.2 定量分析	419	学习指导	452
11.7 毛细管气相色谱分析简介	423	基本要求	452
11.7.1 毛细管色谱柱的分类	423	思考题	453
11.7.2 毛细管柱速率理论	424	习题	453
11.7.3 毛细管柱的特点	424	参考资料	454
11.7.4 毛细管柱的柱性能评价	425	第十三章 高效毛细管电泳	455
11.7.5 毛细管柱色谱系统	425	13.1 概述	455
11.8 应用与实例	426	13.2 基本原理	456
11.8.1 微量水分的测定	426	13.2.1 基本概念	456
11.8.2 药品含量测定	427	13.2.2 区带宽度与区带展宽	458
11.8.3 中药挥发组分的含量测定	428	13.3 实验技术	460
11.8.4 药物及其代谢产物研究	428	13.3.1 毛细管电泳柱	460
学习指导	428	13.3.2 进样方法	461
基本要求	428	13.3.3 检测方法和检测器	462
思考题	429	13.4 分离模式	465
习题	429	13.4.1 毛细管区带电泳	466
参考资料	432	13.4.2 胶束电动毛细管色谱	467
第十二章 高效液相色谱法	433	13.5 应用与示例	470
12.1 概述	433	13.5.1 生物样品的分离分析	470
12.2 基本理论	434	13.5.2 对映体的分离分析	471
12.3 各类高效液相色谱法	436	13.5.3 药物分析	472
12.3.1 固定相和流动相	437	学习指导	473
12.3.2 液-固吸附色谱法	438	基本要求	473
12.3.3 液-液分配色谱法	439	思考题	473
12.4 化学键合相色谱法	440	习题	473
12.4.1 特点	440	参考资料	474
12.4.2 化学键合相	441	第十四章 热分析法	475
12.4.3 正相键合相色谱法	442	14.1 概述	475
12.4.4 反相键合相色谱法	442	14.2 热重法	475
12.4.5 离子对色谱法	443	14.2.1 基本原理和仪器	476
12.4.6 离子抑制色谱法	443	14.2.2 影响热重曲线的因素	477
12.4.7 分离方法的选择	444	14.3 差热分析与差示扫描量热法	479
12.5 仪器	444		

14.3.1 差热分析	479	15.2 X 射线粉末衍射分析法	487
14.3.2 差示扫描量热法	481	15.2.1 晶体与非晶体	487
14.4 热分析方法在药物分析领域中的 应用	483	15.2.2 X 射线的产生及其性质	487
学习指导	485	15.2.3 X 射线衍射原理(布拉格方程)	488
基本要求	485	15.2.4 粉末 X 射线衍射分析仪	489
思考题	485	15.3 X 射线粉末衍射分析法的应用	490
习题	485	学习指导	491
参考资料	485	基本要求	491
第十五章 X 射线衍射分析法简介	487	思考题	491
15.1 概述	487	参考资料	492

第一章 分析化学中的数据处理

定量分析的任务是准确测定试样中组分的含量,因此必须使分析结果具有一定的准确度。在定量分析中,由于受分析方法、测量仪器、所用试剂和分析工作者主观条件等方面的限制,使测得的分析结果可能与真实含量不完全一致。即使是技术很熟练的分析工作者,用最完善的分析法和最精密的仪器,对同一样品进行多次测定,其结果也不会完全一样,这说明客观上存在着难以避免的误差。因此需要对分析结果的可靠性作出合理的判断,并给予准确表达。检查产生误差的原因,采取减小误差的有效措施,可以提高分析结果的准确程度。

1.1 测量误差

1.1.1 准确度与误差

准确度(accuracy)表示分析结果与真实值接近的程度。分析结果与真实值之间的差值称为误差,它反映测量准确度的高低,误差越小,准确度越高。分析结果大于真实值,误差为正,分析结果小于真实值,误差为负。

1. 绝对误差和相对误差

误差有两种表示方法:绝对误差和相对误差。

测量值与真实值之差称为绝对误差(absolute error)。若以 x 代表测量值,以 μ 代表真实值,则绝对误差 δ 为:

$$\delta = x - \mu \quad (1-1)$$

绝对误差的单位与测量值单位相同,可以为正值,也可以为负值。测量值越接近真值,绝对误差越小,反之,绝对误差越大。

绝对误差与真实值的比值,称为相对误差(relative error)。

$$\frac{\delta}{\mu} = \frac{x - \mu}{\mu} \quad (1-2)$$

相对误差没有单位,可以为正值,也可以为负值,通常以%表示。

如果不知道真实值,相对误差也可以测量的平均值 \bar{x} 为基础表示:

$$\text{相对误差} = \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-3)$$

在分析工作中,用相对误差衡量分析结果比用绝对误差更常见。

例 1-1 用分析天平称得样品一质量为 1.3120 g(实际质量 1.3121 g),样品二质量为 0.1311 g(实际质量 0.1312 g),求绝对误差和相对误差。

解:
$$\delta_1 = 1.3120 \text{ g} - 1.3121 \text{ g} = -0.0001 \text{ g}$$

$$\delta_2 = 0.1311 \text{ g} - 0.1312 \text{ g} = -0.0001 \text{ g}$$

两个样品质量相差 10 倍,但测量的绝对误差都为 -0.0001 g ,但相对误差却不同。

$$\frac{-0.0001}{1.3121} \times 100\% = -0.008\%$$

$$\frac{-0.0001}{0.1312} \times 100\% = -0.08\%$$

由此可见,相对误差可反映出误差在结果中所占的比例。当被测定的量较大时,相对误差就比较小,测定的准确度也就比较高。

2. 系统误差和随机误差

按误差的性质,误差可分为系统误差和随机误差两类。

(1) 系统误差 系统误差(systematic error)是由某种确定的原因引起的,一般有固定的方向和大小,重复测定时重复出现。根据系统误差的来源,可把它分为方法误差、仪器或试剂误差及操作误差三种。

① 方法误差 是由于不适当的实验设计或所选择的分析方法不恰当所引起的,通常方法误差的影响较大。例如,重量分析时,由于选择的方法不好,而使沉淀的溶解度较大或有共沉淀现象发生;滴定分析时,滴定终点与化学计量点不符等,都会产生方法误差。

② 仪器或试剂误差 是由仪器未经校准或试剂不合格所引起的。例如,天平砝码不准,容量仪器刻度不准及试剂不纯等,均能产生这种误差。

③ 操作误差 是由于分析工作者的操作不符合要求造成的。例如,分析工作者对滴定终点颜色改变的判断能力不佳,总是偏深或偏浅,便会产生这种误差。

系统误差的大小和方向是可以测定的,具有重复性,故可用加校正值的方法予以消除。

(2) 随机误差 随机误差(random error)是由于偶然的原因引起的。通常是测量条件,如实验室温度、湿度或电压波动等有变动而得不到控制,而使某次测量值异于正常值。随机误差的大小和正负都不固定,故不能用加校正值的方法减免。

随机误差的出现虽然有时无法控制,但如果多次测量就会发现,它们的出现服从统计规律,即大随机误差出现的概率小,小随机误差出现的概率大;绝对值相同的正、负随机误差出现的概率大体相等。因此它们之间常能完全或部分抵消,所以可以通过增加平行测定次数,减免测量结果中的随机误差。

1.1.2 精密度与偏差

平行测量的各测量值(实验值)之间互相接近的程度,称为精密度(precision)。各测量值间越接近,精密度就越高,反之,精密度就越低。

精密度可用偏差、相对平均偏差、标准偏差与相对标准偏差表示,实际工作中多用相对标准偏差。

(1) 偏差 测量值与平均值之差称为偏差(deviation)。偏差越大,精密度越低。若令 \bar{x} 代表一组平行测定的平均值,则单个测量值 x_i 的偏差 d 为

$$d = x_i - \bar{x} \quad (1-4)$$

d 值有正、有负。各单个偏差绝对值的平均值称为平均偏差(average deviation),即

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1-5)$$

式中, n 表示测量次数。应当注意,平均偏差都是正值。

(2) 相对平均偏差(relative average deviation) 定义如下式:

$$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^n (|x_i - \bar{x}|) / n}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-6)$$

(3) 标准偏差或称标准差(standard deviation, s) 定义如式(1-7)所示。使用标准偏差是为了突出较大偏差的影响。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{或} \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n-1}} \quad (1-7)$$

(4) 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) 或称变异系数(coefficient of variation),算式如下:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (1-8)$$

实际工作中都用 RSD 表示分析结果精密度。

例 1-2 标定某溶液的浓度四次测定结果为 0.2041、0.2049、0.2039 和 0.2043 (单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),计算测定值的平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差以及相对标准偏差。

$$\text{解: 平均值 } \bar{x} = \frac{0.2041 + 0.2049 + 0.2039 + 0.2043}{4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.2043 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{0.0002 + 0.0006 + 0.0004 + 0.0000}{4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

$$\text{标准偏差 } s = \sqrt{\frac{(0.0002)^2 + (0.0006)^2 + (0.0004)^2 + (0.0000)^2}{4-1}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{相对标准偏差 } RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.0004}{0.2043} \times 100\% = 0.2\%$$

用标准偏差表示精密度比用平均偏差好。

例如,有两批数据,各次测量的偏差分别是

+0.3, -0.2, -0.4, +0.2, +0.1, +0.4, 0.0, -0.3, +0.2, -0.3;

0.0, +0.1, -0.7, +0.2, -0.1, -0.2, +0.5, -0.2, +0.3, +0.1。

第一批数据的 \bar{d}_1 为 0.24, 第二批数据的 \bar{d}_2 亦为 0.24, 两批数据的平均偏差相同。但明显看出, 第二批数据较为分散, 因其中有两个较大的偏差, 所以, 平均偏差反映不出这两批数据的好坏来, 但如果用标准偏差来表示, 情况就很清楚了, 它们的标准偏差分别为:

$$s_1 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.3)^2 + (0.2)^2 + \dots + (-0.3)^2}{10-1}} = 0.28$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.0)^2 + (0.1)^2 + \dots + (0.1)^2}{10-1}} = 0.33$$

(5) 平均值的标准偏差 假定对同一总体中的一系列样本进行分析, 每一样本有 n 个测定结果, 则由此可以求得一系列的样本平均值 $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots$ 。事实证明, 这些样本平均值并不完全相等, 而是有一定的波动, 它们分布的分散程度, 可用样本平均值的标准偏差 $\sigma_{\bar{x}}$ 表示, 很容易理解, 样本平均值分布的分散程度, 一定比任一样本内单次测定结果分布的分散程度小。统计学已证明

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1-9)$$

对于有限次测量值, 则为

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (1-10)$$

由此可见, 平均值的标准偏差与测定次数的平方根成反比, 4 次测量平均值的标准偏差, 是单次测量标准偏差的 $\frac{1}{2}$, 9 次测量值平均值的标准偏差是单次测量标准偏差的 $\frac{1}{3}$ ……。如图 1-1 可见增加测定次数, 可使平均值的标准偏差减小, 当 $n > 5$, $s_{\bar{x}}$ 随测量次数增加而减小得很慢, 这时再增加测定次数, 工作量加大了, 但对减小 $s_{\bar{x}}$ 已无多大实际意义, 因此在分析化学实际工作中, 一般平行测定 3~4 次就够了。较高要求时可测定 5~9 次。

例 1-3 某试样铝的百分含量测定值为 1.62、1.60、1.30、1.22, 计算平均值的标准偏差 $s_{\bar{x}}$ 。

解: $\bar{x} = 1.44\%$, $\bar{d} = 0.18\%$, $s = 0.20\%$, 故

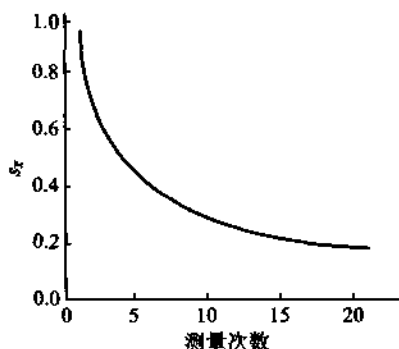


图 1-1 平均值的标准偏差与测定次数关系图

$$s_x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.20\%}{\sqrt{4}} = 0.10\%$$

1.1.3 误差的传递

分析结果通常是经过一系列的测量步骤之后获得的,其中每一步骤的测量误差都会反映到分析结果中去,它们是怎样影响分析结果的准确度呢?这就是误差传递所要讨论的问题。

1. 系统误差的传递

系统误差的传递规律如表 1-1 所示,可以概括为两条:

- (1) 和、差的绝对误差等于各测量值绝对误差的和、差;
- (2) 积、商的相对误差等于各测量值相对误差的和、差。

表 1-1 测量误差对计算结果的影响

运算式	系统误差	随机误差
加减 $R = x + my - z$	$\delta R = \delta x + m\delta y - \delta z$	$s_R^2 = s_x^2 + m^2 s_y^2 + s_z^2$
乘除 $R = m \frac{xy}{z}$	$\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta x}{x} + \frac{\delta y}{y} - \frac{\delta z}{z}$	$\left(\frac{s_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{s_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{s_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{s_z}{z}\right)^2$
一般 $R = f(x, y, z, \dots)$	$\delta R = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)\delta x + \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)\delta y + \left(\frac{\partial R}{\partial z}\right)\delta z + \dots$	$s_R^2 = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)^2 s_x^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)^2 s_y^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial z}\right)^2 s_z^2 + \dots$

例 1-4 在配制 1 L $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液(浓度为 $0.01667 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)时,用差减法称得 4.9033 g $K_2Cr_2O_7$ 基准试剂,定量溶于 1 L 容量瓶中,稀释至刻度。减量前的称量误差是 +0.3 mg,减量后称量误差是 -0.2 mg;容量瓶的真实容积为 999.75 mL,问配得的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的相对误差、绝对误差和真实浓度各多少?

解: $K_2Cr_2O_7$ 的浓度按下式计算:

$$c_{K_2Cr_2O_7} = \frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{M_{K_2Cr_2O_7} \times V}$$

这属于乘除法运算,按相对误差的传递考虑,即

$$\frac{\delta c_{K_2Cr_2O_7}}{c_{K_2Cr_2O_7}} = \frac{\delta m_{K_2Cr_2O_7}}{m_{K_2Cr_2O_7}} - \frac{\delta M_{K_2Cr_2O_7}}{M_{K_2Cr_2O_7}} - \frac{\delta V}{V}$$

$m_{K_2Cr_2O_7}$ 是用减差法称得的,即 $m_{K_2Cr_2O_7} = m_{前} - m_{后}$,所以 $\delta m_{K_2Cr_2O_7} = \delta m_{前} - \delta m_{后}$, $K_2Cr_2O_7$ 的相对分子质量是准确的,可以认为没有误差,即 $\delta M_{K_2Cr_2O_7} = 0$,于是

$$\begin{aligned} \frac{\delta c_{K_2Cr_2O_7}}{c_{K_2Cr_2O_7}} &= \frac{\delta m_{前} - \delta m_{后}}{m_{K_2Cr_2O_7}} - \frac{\delta V}{V} \\ &= \frac{+0.3 - (-0.2)}{4903.3} - \frac{0.25}{1000} \end{aligned}$$

$$= -0.02\%$$

即 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液浓度的相对误差是 -0.02% , 绝对误差是 $-0.02\% \times 0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = -0.000003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 真实浓度是 $0.016673 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 取四位有效数字为 $0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 随机误差的传递

随机误差的传递规律, 如表 1-1 所示, 可以概括为两条。

(1) 和、差标准偏差的平方, 等于各测量值标准偏差的平方和;

(2) 积、商相对标准偏差的平方, 等于各测量值相对标准偏差的平方和。

例 1-5 设天平一次称量时的标准偏差 $S=0.10 \text{ mg}$, 求称量试样时的标准偏差 S_m 。

解: 称取试样时, 无论是用差减法还是将试样置于适当的称样皿中进行称量, 都需要称量两次, 读取两次平衡点。试样质量的 m 是两次称量所得质量 m_1 和 m_2 的差值, 即

$$m = m_1 - m_2 \quad \text{或} \quad m = m_2 - m_1$$

读取称量 m_1 和 m_2 时平衡点的偏差, 要反映到 m 中去, 因此

$$s_m = \sqrt{s_1^2 + s_2^2} = \sqrt{2s^2} = 0.14 \text{ (mg)}$$

例 1-6 用移液管移取 NaOH 溶液 25.00 mL , 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液标定, 用去 HCl 标准溶液 30.00 mL , 已知用移液管量取溶液时的标准偏差 $s_1=0.02 \text{ mL}$, 每次读取滴定管读数时的标准偏差 $s_2=0.01 \text{ mL}$, 假设 HCl 溶液的浓度是准确的, 计算测定 NaOH 溶液时的标准偏差。

$$\text{解: } c_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 30.00 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} = 0.1200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

滴定管读数为两次读数之差,

$$V_{\text{HCl}} = V_{\text{终}} - V_{\text{始}}$$

所以

$$\begin{aligned} s_{V_{\text{HCl}}} &= \sqrt{s_2^2 + s_2^2} \\ &= \sqrt{2s_2^2} = 0.014 \text{ mL} \end{aligned}$$

V_{HCl} 及 V_{NaOH} 的偏差对 c_{NaOH} 浓度的影响, 以随机误差的乘除运算方式传递, 因此

$$\frac{s_c^2}{c_{\text{NaOH}}^2} = \frac{s_1^2}{V_{\text{NaOH}}^2} + \frac{s_{V_{\text{HCl}}}^2}{V_{\text{HCl}}^2}$$

故

$$s_c = c_{\text{NaOH}} \sqrt{\left(\frac{0.02}{25}\right)^2 + \left(\frac{0.014}{30}\right)^2} = 0.0009 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. 极值误差

在分析化学中, 通常用一种简便的方法来估计测量过程中可能出现的最大误差, 这就是考虑在最不利的情况下, 各种误差都是最大的, 而且互相叠加的, 这种误差称为极值误差。当然, 这种估计不是很合理的, 因为这种不利情况出现的概率是很小的, 但是, 用这种方法来粗略估计可能出现的最大误差, 在实际上仍是有意义的。

例如: $R = X + Y - Z$, 则极值误差为:

$$\Delta R = |\Delta X| + |\Delta Y| + |\Delta Z|$$