

# 目 录

## 前言

## 符号表

<b>第1章 绪论</b> .....	(1)
1.1 分析化学的任务与作用 .....	(1)
1.2 分析化学方法的分类 .....	(1)
1.2.1 定性分析、定量分析与结构分析 .....	(1)
1.2.2 无机分析与有机分析 .....	(1)
1.2.3 化学分析与仪器分析 .....	(2)
1.2.4 常量、半微量、微量与超微量分析 .....	(2)
1.3 分析化学的起源、发展和展望 .....	(2)
1.3.1 分析化学的起源和发展 .....	(2)
1.3.2 现代分析化学的发展趋势 .....	(3)
<b>第2章 误差和分析数据处理</b> .....	(5)
2.1 测量误差 .....	(5)
2.1.1 绝对误差和相对误差 .....	(5)
2.1.2 系统误差和偶然误差 .....	(6)
2.1.3 准确度和精密度 .....	(7)
2.1.4 误差的传递 .....	(9)
2.1.5 提高分析准确度的方法 .....	(11)
2.2 有效数字及运算法则 .....	(12)
2.2.1 有效数字 .....	(12)
2.2.2 运算法则 .....	(12)
2.2.3 数字修约规则 .....	(13)
2.3 有限量实验数据的统计处理 .....	(13)
2.3.1 $t$ 分布和平均值的置信区间 .....	(13)
2.3.2 显著性检验 .....	(15)
2.3.3 可疑数据的取舍 .....	(19)
2.3.4 相关与回归 .....	(19)
思考题 .....	(19)
习题 .....	(20)

<b>第3章 滴定分析法概论 .....</b>	(22)
<b>3.1 滴定分析法基础.....</b>	(22)
3.1.1 滴定分析法的基本术语和分类 .....	(22)
3.1.2 滴定分析对化学反应的要求和滴定方式 .....	(23)
3.1.3 标准溶液与基准物质 .....	(24)
<b>3.2 滴定分析法的计算.....</b>	(24)
3.2.1 标准溶液浓度的表示方法.....	(24)
3.2.2 滴定剂与被滴定物质间的计量关系 .....	(25)
3.2.3 滴定分析计算实例 .....	(26)
<b>3.3 滴定分析中的化学平衡.....</b>	(28)
3.3.1 分布系数和副反应系数 .....	(28)
3.3.2 电荷平衡和质量平衡 .....	(29)
3.3.3 化学平衡的系统处理方法.....	(29)
<b>思考题 .....</b>	(30)
<b>习题 .....</b>	(30)
<b>第4章 酸碱滴定法 .....</b>	(32)
<b>4.1 水溶液中的酸碱平衡.....</b>	(32)
4.1.1 质子论的酸碱概念 .....	(32)
4.1.2 溶液中酸碱组分的分布 .....	(35)
4.1.3 酸碱溶液的 pH 计算.....	(37)
<b>4.2 酸碱指示剂.....</b>	(41)
4.2.1 指示剂的变色原理 .....	(41)
4.2.2 指示剂的变色范围 .....	(41)
<b>4.3 酸碱滴定法的基本原理.....</b>	(43)
4.3.1 强酸(强碱)的滴定 .....	(43)
4.3.2 一元弱酸(碱)的滴定 .....	(46)
4.3.3 多元酸(碱)的滴定 .....	(49)
<b>4.4 酸碱标准溶液的配制与标定.....</b>	(51)
4.4.1 酸标准溶液 .....	(51)
4.4.2 碱标准溶液 .....	(51)
<b>4.5 非水溶液中的酸碱滴定.....</b>	(51)
4.5.1 基本原理.....	(52)
4.5.2 碱的滴定 .....	(55)
4.5.3 酸的滴定 .....	(57)
<b>思考题 .....</b>	(57)

习题 .....	(58)
<b>第5章 络合滴定法 .....</b>	<b>(60)</b>
5.1 基本原理.....	(60)
5.1.1 EDTA络合物的稳定常数 .....	(60)
5.1.2 副反应系数 .....	(61)
5.1.3 条件稳定常数 .....	(65)
5.1.4 络合滴定曲线 .....	(66)
5.1.5 金属指示剂 .....	(67)
5.2 滴定条件的选择.....	(69)
5.2.1 最高酸度和最低酸度 .....	(69)
5.2.2 掩蔽剂的使用 .....	(70)
5.3 滴定方式及其应用.....	(70)
思考题 .....	(72)
习题 .....	(72)
<b>第6章 氧化还原滴定法 .....</b>	<b>(74)</b>
6.1 氧化还原平衡.....	(74)
6.1.1 条件电位及其影响因素 .....	(74)
6.1.2 氧化还原反应的进行程度.....	(77)
6.1.3 氧化还原反应的速率 .....	(79)
6.2 氧化还原滴定.....	(79)
6.2.1 滴定曲线 .....	(79)
6.2.2 指示剂 .....	(82)
6.2.3 氧化还原滴定前的预处理 .....	(83)
6.3 常用氧化还原滴定方法.....	(84)
6.3.1 碘量法 .....	(84)
6.3.2 其他氧化还原滴定法 .....	(85)
思考题 .....	(87)
习题 .....	(88)
<b>第7章 沉淀滴定法和重量分析法 .....</b>	<b>(89)</b>
7.1 沉淀滴定法.....	(89)
7.1.1 银量法的基本原理 .....	(89)
7.1.2 银量法终点的指示方法 .....	(91)
7.2 沉淀重量分析法.....	(95)
7.2.1 沉淀形态和沉淀的形成 .....	(95)
7.2.2 沉淀的完全程度及其影响因素 .....	(98)

7.2.3 影响沉淀纯度的因素 .....	(99)
7.2.4 沉淀的处理技术 .....	(100)
7.2.5 称量形式与结果计算 .....	(101)
7.2.6 挥发重量法简介 .....	(102)
思考题.....	(103)
习题.....	(103)
<b>第8章 电位法及永停滴定法.....</b>	<b>(105)</b>
8.1 电位法的基本原理 .....	(105)
8.1.1 化学电池 .....	(105)
8.1.2 相界电位和液接电位 .....	(106)
8.1.3 指示电极和参比电极 .....	(107)
8.1.4 可逆电极和可逆电池 .....	(109)
8.1.5 电极电位的测量 .....	(110)
8.2 直接电位法 .....	(110)
8.2.1 溶液 pH 的测定 .....	(110)
8.2.2 其他离子浓度的测定 .....	(114)
8.3 电位滴定法 .....	(118)
8.3.1 仪器装置和方法原理 .....	(118)
8.3.2 确定电位滴定终点的方法 .....	(119)
8.4 永停滴定法 .....	(121)
8.4.1 永停滴定法的基本原理 .....	(121)
8.4.2 仪器装置和实验方法 .....	(123)
思考题.....	(124)
习题.....	(124)
<b>第9章 光谱分析法概论.....</b>	<b>(126)</b>
9.1 电磁辐射及其与物质的相互作用 .....	(126)
9.1.1 电磁辐射和电磁波谱 .....	(126)
9.1.2 电磁辐射与物质的相互作用 .....	(126)
9.2 光谱分析法 .....	(127)
9.2.1 光谱分析法的分类 .....	(128)
9.2.2 光谱分析法的类型与作用机理 .....	(129)
9.3 光谱分析仪器 .....	(132)
9.3.1 辐射源 .....	(133)
9.3.2 分光系统 .....	(133)
9.3.3 辐射的检测 .....	(133)

9.4 光谱分析法进展简介 .....	(133)
<b>第 10 章 紫外-可见分光光度法</b> .....	(135)
10.1 基本原理 .....	(135)
10.1.1 紫外-可见吸收光谱的产生 .....	(135)
10.1.2 光吸收的基本定律 .....	(136)
10.1.3 偏离 Beer 定律的因素 .....	(137)
10.2 紫外-可见吸收光谱和分子结构的关系 .....	(138)
10.2.1 跃迁类型 .....	(138)
10.2.2 光谱特征及有关术语 .....	(140)
10.2.3 吸收带及其与分子结构的关系 .....	(141)
10.2.4 影响吸收带的因素 .....	(142)
10.3 紫外-可见分光光度计 .....	(143)
10.3.1 主要部件 .....	(144)
10.3.2 分光光度计的光学性能与类型 .....	(146)
10.4 定性与定量分析方法 .....	(147)
10.4.1 定性方法 .....	(147)
10.4.2 单组分样品定量方法 .....	(149)
10.4.3 光电比色法 .....	(151)
10.4.4 计算分光光度法简介 .....	(151)
10.5 有机化合物结构研究简介 .....	(153)
10.5.1 有机化合物的紫外吸收光谱 .....	(153)
10.5.2 有机化合物结构的研究 .....	(155)
10.5.3 吸光度法测定药物的 $pK_a$ .....	(157)
思考题 .....	(158)
习题 .....	(158)
<b>第 11 章 红外分光光度法</b> .....	(160)
11.1 基本原理 .....	(161)
11.1.1 振动能级与振动光谱 .....	(161)
11.1.2 振动形式 .....	(162)
11.1.3 基频峰与泛频峰 .....	(165)
11.1.4 特征峰与相关峰 .....	(166)
11.1.5 吸收峰的位置 .....	(168)
11.2 典型光谱 .....	(171)
11.2.1 脂肪烃类 .....	(171)
11.2.2 芳香烃类 .....	(172)

11.2.3 醚、醇与酚类 .....	(174)
11.2.4 羰基化合物 .....	(176)
11.3 红外分光光度计及制样.....	(179)
11.3.1 光栅红外分光光度计 .....	(180)
11.3.2 制样 .....	(181)
11.4 红外光谱解析法与示例.....	(181)
11.4.1 光谱解析方法 .....	(181)
11.4.2 光谱解析示例 .....	(184)
思考题.....	(185)
习题.....	(186)
<b>第 12 章 原子吸收分光光度法 .....</b>	<b>(188)</b>
12.1 基本原理.....	(188)
12.1.1 共振吸收线 .....	(188)
12.1.2 原子吸收线的形状 .....	(198)
12.1.3 原子吸收值与原子浓度的关系 .....	(190)
12.2 原子吸收分光光度计.....	(191)
12.2.1 光源 .....	(192)
12.2.2 原子化器 .....	(192)
12.2.3 单色器.....	(194)
12.2.4 检测系统 .....	(194)
12.3 定量分析方法.....	(194)
12.3.1 标准加入法 .....	(194)
12.3.2 内标法 .....	(195)
12.4 应用与示例.....	(195)
思考题.....	(195)
习题.....	(196)
<b>第 13 章 荧光分析法和化学发光法 .....</b>	<b>(197)</b>
13.1 荧光光谱的基本原理.....	(197)
13.1.1 分子荧光光谱的产生 .....	(197)
13.1.2 荧光仪器简介 .....	(199)
13.1.3 激发光谱与发射光谱 .....	(200)
13.1.4 分子结构与荧光的关系 .....	(202)
13.2 荧光定量分析方法.....	(203)
13.2.1 荧光强度与组分浓度的关系 .....	(203)
13.2.2 定量分析方法 .....	(204)

13.2.3 影响荧光强度的外部因素 .....	(205)
13.2.4 特点与应用 .....	(207)
13.3 化学发光分析法 .....	(207)
13.3.1 基本原理 .....	(208)
13.3.2 化学发光分析仪 .....	(209)
13.3.3 应用方法 .....	(209)
思考题 .....	(210)
习题 .....	(210)
<b>第 14 章 核磁共振波谱法 .....</b>	<b>(211)</b>
14.1 基本原理 .....	(211)
14.1.1 核磁共振波谱的产生 .....	(211)
14.1.2 原子核的自旋与磁矩 .....	(212)
14.1.3 核磁共振 .....	(214)
14.2 化学位移 .....	(217)
14.2.1 化学位移及其表示 .....	(217)
14.2.2 化学位移的影响因素 .....	(219)
14.3 自旋偶合和自旋系统 .....	(222)
14.3.1 自旋偶合与自旋分裂 .....	(222)
14.3.2 自旋系统 .....	(225)
14.4 核磁共振氢谱的解析方法与示例 .....	(226)
14.4.1 送样要求 .....	(226)
14.4.2 解析顺序 .....	(226)
14.4.3 解析示例 .....	(227)
思考题 .....	(228)
习题 .....	(228)
<b>第 15 章 质谱法 .....</b>	<b>(230)</b>
15.1 质谱仪及工作原理 .....	(230)
15.1.1 样品的导入与离子源 .....	(231)
15.1.2 质量分析器 .....	(232)
15.1.3 离子检测器和质谱 .....	(234)
15.1.4 质谱仪的主要性能指标 .....	(234)
15.2 质谱中的离子与分裂类型 .....	(235)
15.2.1 离子类型 .....	(235)
15.2.2 阳离子的裂解类型 .....	(238)
15.3 质谱法测定分子结构原理 .....	(240)

15.3.1 相对分子质量的测定 .....	(240)
15.3.2 元素组成的确 定 .....	(241)
15.3.3 推测官能团和化合物类型 .....	(241)
15.4 质谱法在结构分析中的应用方法 .....	(241)
15.4.1 简单化合物质谱的裂解特征 .....	(241)
15.4.2 结构解析方法 .....	(244)
思考题 .....	(245)
习题 .....	(245)
<b>第 16 章 色谱分析法概论 .....</b>	<b>(247)</b>
16.1 色谱法基础 .....	(248)
16.1.1 色谱法的分类 .....	(248)
16.1.2 色谱法有关术语 .....	(248)
16.2 色谱分离的基本理论 .....	(253)
16.2.1 分配系数和保留行为的关系 .....	(253)
16.2.2 等温线 .....	(253)
16.2.3 塔板理论 .....	(254)
16.2.4 速率理论 .....	(255)
16.2.5 影响分离度的因素 .....	(257)
16.3 基本类型色谱的分离机理 .....	(258)
16.3.1 吸附色谱法 .....	(258)
16.3.2 分配色谱法 .....	(258)
16.3.3 离子交换色谱法 .....	(259)
16.3.4 空间排阻色谱法 .....	(259)
思考题 .....	(260)
习题 .....	(260)
<b>第 17 章 经典液相色谱法 .....</b>	<b>(262)</b>
17.1 液-固吸附柱色谱法 .....	(262)
17.1.1 分离原理 .....	(262)
17.1.2 吸附剂 .....	(262)
17.1.3 色谱条件的选择 .....	(263)
17.2 离子交换柱色谱法 .....	(264)
17.2.1 分离原理 .....	(264)
17.2.2 离子交换树脂 .....	(265)
17.3 薄层色谱法 .....	(266)
17.3.1 平面色谱参数 .....	(266)

---

17.3.2 薄层色谱法 .....	(268)
17.3.3 高效薄层色谱法简介 .....	(270)
17.3.4 薄层扫描法简介 .....	(271)
17.4 纸色谱法 .....	(273)
17.4.1 基本原理 .....	(273)
17.4.2 实验方法 .....	(273)
思考题 .....	(273)
习题 .....	(274)
<b>第 18 章 气相色谱法 .....</b>	<b>(275)</b>
18.1 仪器原理 .....	(275)
18.1.1 气相色谱仪的一般流程 .....	(275)
18.1.2 进样器与柱温箱 .....	(276)
18.1.3 检测器 .....	(277)
18.1.4 数据处理 .....	(279)
18.2 色谱柱 .....	(280)
18.2.1 固定液 .....	(280)
18.2.2 载体 .....	(282)
18.2.3 固体固定相 .....	(283)
18.2.4 色谱条件的选择 .....	(284)
18.3 定性与定量分析方法 .....	(285)
18.3.1 定性分析方法 .....	(285)
18.3.2 定量分析方法 .....	(286)
18.4 应用方法 .....	(289)
18.4.1 衍生化气相色谱法 .....	(289)
18.4.2 应用与示例 .....	(290)
思考题 .....	(291)
习题 .....	(291)
<b>第 19 章 高效液相色谱法 .....</b>	<b>(293)</b>
19.1 基本原理 .....	(293)
19.1.1 van Deemter 方程的表现形式 .....	(293)
19.1.2 分离条件选择的原则 .....	(295)
19.1.3 分离方程式 .....	(295)
19.2 各类高效液相色谱法 .....	(296)
19.2.1 高效液相色谱法的分类 .....	(296)
19.2.2 化学键合相色谱法 .....	(296)

---

19.2.3 其他色谱法 .....	(298)
19.3 固定相和流动相 .....	(298)
19.3.1 固定相 .....	(298)
19.3.2 流动相 .....	(300)
19.3.3 固定相和流动相的选择 .....	(301)
19.4 高效液相色谱仪 .....	(301)
19.4.1 输液装置 .....	(301)
19.4.2 进样器和色谱柱 .....	(303)
19.4.3 检测器 .....	(304)
19.5 定性、定量分析方法 .....	(306)
19.5.1 定性分析方法 .....	(306)
19.5.2 定量分析方法 .....	(307)
思考题 .....	(308)
习题 .....	(309)
<b>第 20 章 毛细管电泳法 .....</b>	<b>(310)</b>
20.1 概述 .....	(310)
20.1.1 基本概念 .....	(310)
20.1.2 毛细管电泳法的分类 .....	(310)
20.1.3 毛细管电泳法与高效液相色谱法对比 .....	(310)
20.1.4 毛细管电泳法的发展 .....	(311)
20.2 基本原理 .....	(311)
20.2.1 仪器流路 .....	(311)
20.2.2 毛细管电泳柱效高的原因 .....	(312)
20.2.3 实验条件与方法 .....	(315)
20.3 分离类型与应用实例 .....	(315)
20.3.1 毛细管区带电泳法 .....	(315)
20.3.2 胶束电动毛细管色谱法 .....	(316)
20.3.3 其他毛细管电泳法 .....	(317)
思考题 .....	(318)
习题 .....	(318)
<b>主要参考文献 .....</b>	<b>(320)</b>
<b>附录 .....</b>	<b>(322)</b>
附录 I 中华人民共和国法定计量单位 .....	(322)
附录 II 分析化学中常用的物理化学常量及物理量 .....	(323)
附录 III 国际相对原子质量表(1999) .....	(325)

---

附录IV	常用相对分子质量表	.....	(328)
附录V	酸、碱在水中的电离常数	.....	(330)
附录VI	标准缓冲溶液的 pH	.....	(334)
附录VII	络合滴定有关常数	.....	(334)
附录VIII	标准电极电位表	.....	(338)
附录IX	难溶化合物的溶度积( $K_{sp}$ )	.....	(340)
附录X	主要基团的红外特征吸收频率	.....	(341)
附录XI	质子化学位移简表	.....	(347)
附录XII	质谱中常见的中性碎片与碎片离子	.....	(348)

# 第1章 绪论

## 1.1 分析化学的任务与作用

分析化学(analytical chemistry)是研究物质组成和结构信息的科学。作为化学学科的重要分支,分析化学的任务主要是鉴定物质的化学组成、测定各组分的含量及确定物质的化学结构。

分析化学不仅为化学的各个分支学科提供有关物质的组成和结构信息,而且促进了生命科学、材料科学、环境科学和能源科学的发展,在国民经济发展、资源开发利用、医药卫生、国防建设及科技进步的各个领域中都发挥了重要作用,被称为国民经济和科学技术的眼睛,是进行科学的研究的基础。

## 1.2 分析化学方法的分类

分析化学方法按分析任务分类,分为定性分析(qualitative analysis)、定量分析(quantitative analysis)与结构分析(structural analysis);按分析对象分类,分为无机分析和有机分析;按照分析方法的原理分类,分为化学分析和仪器分析;按照试样用量分类,分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析等。

### 1.2.1 定性分析、定量分析与结构分析

定性分析的任务是鉴定试样的元素、离子、基团或化合物的组成;定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量;结构分析的任务是研究物质分子或晶体结构。

在试样的成分已知时,可以直接进行定量分析。否则,需先进行定性分析,而后进行定量分析。对于新发现的化合物,需首先进行结构分析,以确定分子结构。对于复杂体系则需先分离,而后进行定性分析及定量分析。

### 1.2.2 无机分析与有机分析

无机分析的对象是无机物,在无机分析中要求鉴定试样的组成及各组分的相对含量,分属于无机定性分析及无机定量分析。有机分析的对象是有机物,不仅需要鉴定元素的组成,还要进行官能团分析及结构分析。

### 1.2.3 化学分析与仪器分析

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。根据定性分析反应的现象和特征鉴定物质的化学组成为化学定性分析法；根据定量分析反应中试样和试剂的用量，测定物质组成中各组分的相对含量为化学定量分析法。化学分析法所用仪器简单，结果准确，应用广泛，被称为经典分析方法。

以被测物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为仪器分析法，具有快速灵敏的特点，适用于微量组分和复杂体系的分析，易于实行在线、实时的检测。仪器分析法主要包括电化学分析、光谱分析、质谱分析、色谱分析等。

### 1.2.4 常量、半微量、微量与超微量分析

根据试样用量的多少，分析方法可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。各种方法所需试样量列于表 1-1。

表 1-1 各种分析方法的取样量

方 法	试样质量	试液体积
常量分析	>0.1g	>10mL
半微量分析	0.1~0.01g	10~1mL
微量分析	10~0.1mg	1~0.01mL
超微量分析	<0.1mg	<0.01mL

在无机定性分析中，多采用半微量分析方法；在化学定量分析中，一般采用常量或半微量分析方法。进行微量分析及超微量分析时，大多需采用仪器分析方法。

根据试样中被测组分的含量，又可粗略分为常量成分分析( $>1\%$ )、微量成分分析( $0.01\% \sim 1\%$ )及痕量成分分析( $<0.01\%$ )。注意：微量成分分析不一定是微量分析。

对痕量组分含量的表示，习惯上还常用非法定计量单位 ppm、ppb 和 ppt，ppm(parts per million)为  $10^{-6} m/m$  或  $V/V$ ，ppb(parts per billion)为  $10^{-9} m/m$  或  $V/V$ ，ppt(parts per trillion)为  $10^{-12} m/m$  或  $V/V$ 。

## 1.3 分析化学的起源、发展和展望

### 1.3.1 分析化学的起源和发展

分析化学有悠久的历史，其萌芽和起源可以追溯到古代炼金术。古代农业、

医药业和金属冶炼等技术的发展都离不了对物质组成的了解,这推动了各种定性和定量检测技术的发展,但由于没有形成理论,充其量只能算作分析技术。直到19世纪,罗蒙诺索夫的物质不灭定律和门捷列夫的元素周期律的发现,奠定了分析化学的理论基础,使分析化学由分析技术成为一门独立的学科。而许多化学基本规律的发现,既依靠了分析化学的检测手段,也促进了分析化学学科的发展。

20世纪以来,分析化学经历了三次巨大的变革。第一次在20世纪初,由于溶液四大平衡(酸碱平衡,氧化还原平衡,络合平衡及沉淀平衡)理论的进一步发展,使化学分析的理论趋于成熟和完善;第二次变革在第二次世界大战前后至20世纪60年代,物理学与电子学的发展促进了分析化学中各种仪器分析法的发展,从以化学分析法为主发展到以仪器分析法为主;第三次变革是由20世纪70年代末至今,以现代分析仪器和计算机技术结合为标志。生命科学、环境科学、材料科学等学科的发展要求分析化学能提供物质更多更全面的信息,分析化学学科的基础研究以提高分析方法或仪器的灵敏度、准确度、选择性和自动化为目标。分析化学从常量到微量及微粒分析,从组成到形态分析,从总体到微区分析,从宏观组分到微观结构分析,从整体到表面及逐层分析,从破坏试样到无损分析,从离线到在线分析等,在理论、方法、技术、仪器方面都发生了巨大的变革,分析化学已经发展到多学科性的分析科学阶段。

### 1.3.2 现代分析化学的发展趋势

21世纪将是科学技术日新月异、迅猛发展的新世纪。生命科学、材料科学、环境科学等发展极为迅速的自然科学学科,已对分析化学提出了更高的要求,也给分析化学的发展提供了机遇。21世纪分析化学的发展方向是高灵敏度、高选择性、高自动化、数字化和智能化,运用先进的科学技术发展新的分析原理,研究建立有效实用的原位(*in situ*)、在体(*in vivo*)、实时(*real time*)、在线(*on line*)以及高灵敏度、高选择性的新型动态分析、无损探测和多元监测的理论、技术、方法及仪器已成为当代分析化学发展的主流和热点。

目前分析化学的研究范围非常广泛,除包括了无机分析、有机分析、药物分析、生化分析、环境分析、过程分析、免疫分析、食品和毒品分析、临床分析、波谱学分析等比较成熟的分支学科外,还包括了化学信息学、生物信息学、纳米分析化学和芯片分析化学等新兴分支学科,包括纳米生物化学分析技术、基因组学和蛋白质组学中的分析新技术和新方法、生物单分子及单细胞分析及实时定量生命信息表达、中草药分析及其指纹图谱、各类探针和传感技术研究、与重大疾病相关的标志物检测与分析的分析新理论、新技术、新方法、新仪器等。

21世纪的分析化学必将进一步突破纯化学领域,将化学与数学、物理学、计算

机学及生物学紧密结合,作为多学科性的综合科学为科技发展、人类进步做出更大的贡献。

(中国药科大学 胡育筑)

## 第2章 误差和分析数据处理

任何定量分析,都是由测量者取部分物质做为样品(供试品),利用其所含被测组分的某种物理、化学性质,如质量、体积、吸光度、pH等,来测定其含量。由于受分析方法、测量仪器、试剂和分析工作者的主观因素等方面的限制,使得测量结果不可能与真实含量完全一致。即使是技术娴熟的分析工作者,用最精密的仪器,用同一种方法,对同一个样品进行多次测量,也不能得到完全一致的结果。这说明客观上存在着难于避免的误差,任何测量都不可能绝对准确。在一定条件下,测量结果只能接近于真实值,而不能达到真实值。

一个定量分析要经过许多步骤,每步测量的误差,都影响分析结果的准确性。进行定量分析时,必须根据对分析结果准确度的要求,合理地安排实验,避免不必要的追求高准确度。同时,需对实验结果的可靠性作出合理的判断,并给予准确的表达。

本章将讨论误差的来源、性质、如何减免,有效数字及应用统计学原理处理分析数据的一些基本方法。

### 2.1 测量误差

误差的大小是衡量一个测量值的不准确性的尺度,反映测量准确性的高低。误差越小,测量的准确性越高。

#### 2.1.1 绝对误差和相对误差

测量值中的误差主要有两种表示方法:绝对误差与相对误差。

##### 1. 绝对误差

测量值与真值(真实值)之差称为绝对误差 (absolute error)。若以  $x$  代表测量值,以  $\mu$  代表真实值,则绝对误差  $\delta$  为

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

绝对误差是以测量值的单位为单位,可以是正值,也可以是负值,即测量值可能大于或小于真值。测量值越接近真值,绝对误差越小;反之,越大。

## 2. 相对误差

绝对误差与真值的比值称为相对误差(relative error)。相对误差反映测量误差在测量结果中所占的比例,它没有单位,用式(2-2)表示

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

通常相对误差以%或‰表示。如果不知道真值,但知道测量的绝对误差,则相对误差也可以测量值x为基础表示

$$\text{相对误差} = \frac{\delta}{x} \times 100\% \quad (2-3)$$

**【例 2-1】** 测定纯 NaCl 中 Cl 的质量分数为 60.52%, 而其真实含量(理论值)为 60.66%。计算测定结果的绝对误差和相对误差。

解

$$\text{绝对误差} = 60.52\% - 60.66\% = -0.14\%$$

$$\text{相对误差} = \frac{60.52\% - 60.66\%}{60.66\%} \times 1000\% = -2.3\‰$$

在分析工作中,用相对误差衡量分析结果,比绝对误差更常用。而且根据相对误差的大小,还能提供正确选择分析仪器的依据。

例如,用分析天平称量两个样品,一个是 0.0021g,另一个是 0.5432g。两个测量值的绝对误差都是 0.0001g,但相对误差前一个是  $\left(\frac{1}{21}\right) \times 100\%$ ;另一个是  $\left(\frac{1}{5432}\right) \times 100\%$ ,前者比后者大得多。可见,虽然测量的绝对误差相同,但两个样品中被测组分含量高低不同,则相对误差却差别很大。因此,对于高含量组分测定的相对误差应当要求严些(如常量化学定量分析,相对误差<0.3%);而对于低含量组分测定的相对误差可以允许大些(如微量仪器分析,相对误差为  $10^{-2}$  数量级)。换言之,在相对误差要求固定时,测定高含量组分时,可选用灵敏度较低的仪器;低含量组分的测定,则应选用灵敏度较高的仪器。

### 2.1.2 系统误差和偶然误差

按误差的性质,可把误差分为系统误差和偶然误差两类。

#### 1. 系统误差

系统误差(systematic error)也叫可定误差(determinate error)或偏倚(bias)。系统误差是由某种确定的原因引起的,一般有固定的方向(正或负)和大小,重复测