

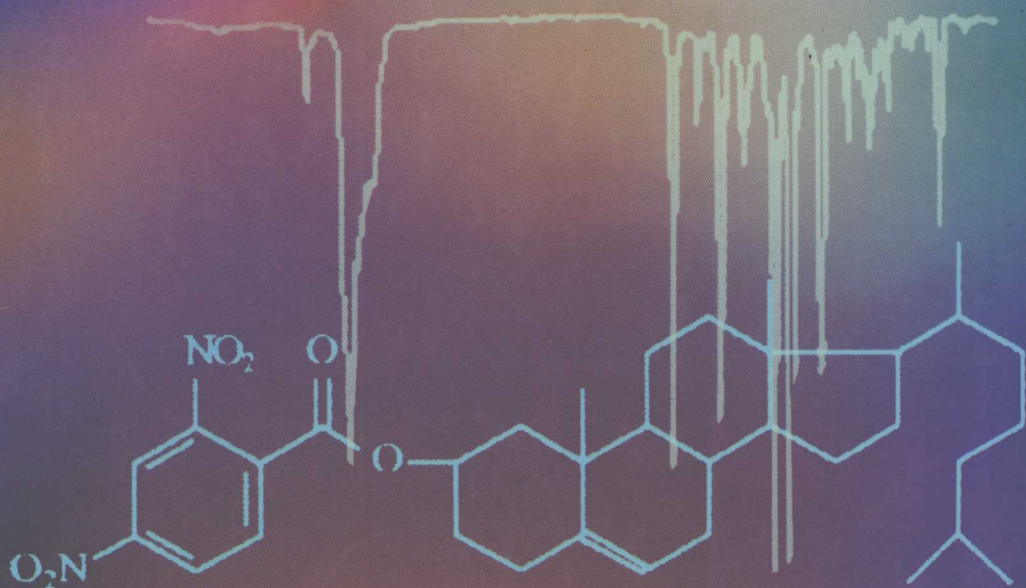
新 分 析 化 学

简明教程

张明晓 主编

科学技术文献出版社

XINFENYI HUAXUE JIANMINGJIAOCHENG



Xin Fen Xi Hua Xue Jian Ming Jiao Cheng

新分析化学简明教程

主 编 张明晓

编 著 张明晓 陈时洪
叶 霞 王 强
叶 勤

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

· 北 京 ·

(京)新登字 130 号

图书在版编目(CIP)数据

新分析化学简明教程/张明晓编著. —北京:科学技术文献出版社, 2000. 12

ISBN 7-5023-1418-0

I. 新… II. 张… III. 分析化学-教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 54663 号

策 划 编 辑: 杨 滢

责 任 编 辑: 杨 滢

责 任 校 对: 李 芬

责 任 出 版: 魏 鹏

封 面 设 计: 江 东

出 版 者: 科学技术文献出版社

发 行 者: 科学技术文献出版社

印 刷 者: 重庆市电力印刷厂

版 (印) 次: 2001 年 3 月第 1 版 2001 年 3 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 16 开

字 数: 295 千

印 张: 12.75

印 数: 1—3500 册

定 价: 20.50 元

© 版权所有 违法必究

购买本图书, 凡有印装质量问题, 由承印厂负责调换。

前 言

分析化学是研究物质结构、存在形式、化学组成和相对含量的科学,是研究化学现象和生命现象的必备工具,被称为科学研究的科学和科技工作者的眼睛。分析化学是生物类专业必须独立开设的基础课程,在培养学生准确的量的概念、科研技能和科学素养方面具有独到的和不可替代的作用。

随着科学技术的迅速发展,对分析化学的要求越来越高,建立于四五十年代的分析化学教材内容和体系已远远落后于科研和生产实际,已成为限制科学技术发展的瓶颈之一。著名的日本化学家、1991年 IUPAC 会议主席 Niki 教授说过:“未来的 21 世纪是光明或黑暗,取决于人类在能源与资源科学、材料科学、信息科学和生命科学四大领域的进步,而取得这些领域进步的关键问题的解决,主要依赖分析科学。”面向 21 世纪对分析化学的挑战,改革分析化学课程内容和体系迫在眉睫。

近年来,作者对分析化学教学内容和课程体系进行了深入系统的研究,在滴定分析的统一处理、自动滴定分析、自动库仑分析、电位分析、极谱分析、吸光分析和色谱分析等领域的研究工作取得了显著的进展。在此基础上,我们于 1998 年底编著了《新分析化学简明教程》,本书就是在此基础上修订而成的。

本书的主要内容为现代仪器分析,包括分析化学导论、分析结果的误差和处理、滴定分析法、电位分析法、极谱分析法、自动滴定法、吸收光谱法和色谱分析法共八章,以准确的量的概念,介绍常用分析方法的原理、条件、仪器、特点和应用,有关内容都经过精心选择、细致研究和科学阐述。自动滴定分析、电位分析和紫外可见光谱分析已基本普及,极谱分析、红外光谱分析、原子吸收分析和色谱分析已成为不可缺少的分析手段,应用越来越广泛,正在促进工业、农业和科技发生深刻的变化。仪器分析确已成为工农业生产和科学研究的主要方法,将仪器分析放在主要地位符合当前分析化学的应用实际。

本书的显著特点是,将酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法的经典内容归纳为对滴定反应的要求,以终点误差为主线,有机地合并在一节内讲解。这样统一处理四大滴定法,不但大大地压缩了重复的滴定分析内容,为加强仪器分析的教学创造了学时条件,保证了仪器分析在教学中的主要地位,而且将滴定分析理论上升到统一的定量处理高度,统一地、更全面和更深刻地揭示了滴定分析的一般原理和条件,有利于培养学生的思维能力和建立准确的量的概念。并且另立章节介绍了自动滴定分析法,对其中的自动加液滴定法和自动库仑滴定法的方法原理、仪器结构、分析条件、方法特点和实际应用作了简明扼要的介绍。本书亦分别将各种伏安分析法、各种吸收光谱法和各种色谱分析法归纳合并在一章内讲解,既避免了不必要的重复,又系统深入和简明扼要,不仅大大节约了教学

学时,提高了教学效率,而且更有利于认识相关分析方法的共性和差异。

本书全面革新了教学内容的组织和讲解方法,力求文字叙述简明扼要、概念准确、逻辑性强,重视理论联系实际。如在分析结果的误差和处理一章中,在介绍误差基本概念的基础上,依次阐述有效数字及其处理、离群值的检验和处理、显著性检验和处理、分析结果的表示,最后简要阐明回归直线方程和反估分析结果及其置信区间;以分析结果的不确定度为依据,定量讨论有效数字的处理方法,指出了有效数字近似运算规则的局限性,并根据误差传递规律讲解显著性检验方法,显著提高了教学质量和误差处理水平。又如在滴定分析一章中,引入通用终点误差公式,以终点误差为主线,统一定量处理四大滴定分析方法,不仅节约了大量学时,更重要的是大大提高了教学水平和教学效益。再如在极谱分析一章中,根据各种极谱分析的本质差别源于极化电压的不同,归纳出极谱仪器的一般装置原理,统一处理经典的直流极谱法和先进的单扫描极谱法及脉冲极谱法,而将溶出伏安法和极谱催化波法作为提高其灵敏度和检测下限的改进方法讲解,深刻地揭示了各种分析方法的共性、特点和应用范围。本书所讲解的每种分析方法,都分别另立章节介绍有关方法的特长、缺点和应用情况,为选用分析方法提供指导意见。

本书的浓度单位采用的是物质的量浓度,以客观存在的物质分子或离子为基本单元,具有重要的科学意义、教育意义和交流意义,符合法定计量单位的要求。

本书由张明晓副教授主编,由张明晓、陈时洪、叶霞、王强和叶勤编著。编著者刻意突破分析化学教学内容和体系,创立分析化学教材新体系,并力求本书具有科学性、先进性和适用性,但由于作者水平所限,书中缺点与错误在所难免,恳请读者指正!

编著者

2000年暑假

目 录

第一章 分析化学导论	1
1.1 分析化学的任务	1
1.2 分析化学的方法	1
1.3 分析检测的过程	2
1.4 分析化学的教学	3
第二章 分析结果的误差和处理	5
2.1 误差的基本概念	5
2.2 分析结果的处理	11
2.3 回归直线分析	18
第三章 滴定分析法	23
3.1 滴定分析的基本原理	23
3.2 滴定分析的标准物质	27
3.3 滴定方式与滴定分析结果的计算	31
3.4 对滴定反应的要求	35
3.5 滴定分析法的特点和应用	51
第四章 电位分析法	63
4.1 电位分析的基本原理	63
4.2 膜电极的基本特性	68
4.3 膜电极的类型	74
4.4 定量方法和误差	78
4.5 电位分析法的特点和应用	81
第五章 极谱分析法	84
5.1 极谱分析的基本原理	84
5.2 极谱分析的干扰及其消除	91
5.3 极谱分析法的特点和应用	93

第六章 自动滴定法	99
6.1 滴定曲线与滴定终点的确定方法	99
6.2 自动加液滴定法	102
6.3 自动库仑滴定法	106
第七章 吸收光谱法	112
7.1 光谱分析的基本原理	112
7.2 分子紫外可见吸收光谱法	114
7.3 分子红外吸收光谱法	129
7.4 原子吸收分析法	137
第八章 色谱分析法	151
8.1 色谱分离原理和色谱图	151
8.2 色谱定性定量方法	156
8.3 色谱分离条件	159
8.4 气相色谱仪和高效液相色谱仪	168
8.5 色谱分析法的特点和应用	177
附 录	
附录 1 常见元素国际原子量表(1997)	182
附录 2 常用化合物的摩尔质量(4 位)	182
附录 3 t 分布表	183
附录 4 舍弃商 Q 值表	183
附录 5 方差检验 F 值表	183
附录 6 水的离子积(K_w)	184
附录 7 弱酸在水中的酸度常数(25℃, $I=0$)	184
附录 8 弱碱在水中的碱度常数(25℃, $I=0$)	185
附录 9 金属配合物的稳定常数	186
附录 10 不同 pH 值时 EDTA 的酸效应系数 $\lg\alpha_{Y(H)}$	187
附录 11 一些配位剂的酸效应系数 $\lg\alpha_{L(H)}$ 和金属离子的配位效应系数 $\lg\alpha_{M(L)}$	188
附录 12 EDTA 配合物的条件常数 $\lg K'$	188
附录 13 某些氧化还原电对的条件电位	189
附录 14 微溶化合物的溶度积(18~25℃, $I=0$)	190
附录 15 本书所用符号	191
参考文献	196

第一章 分析化学导论

1.1 分析化学的任务

分析化学是研究物质化学组成的检测方法、原理和技术的科学,包括定性分析和定量分析。定性分析的任务是检测物质的有效成分及其存在形式与结构,揭示物质的本质属性;定量分析的任务是在定性分析的基础上测定有效成分的活度或相对含量,揭示物质的度量状态。定性分析是定量分析的基础,但在生产和科研中定量分析与定性分析具有同样重要的意义。

分析化学是研究化学现象和生命现象的必备工具,被称为科学研究的科学和科技工作者的眼睛。许多科学发现如质量守恒定律、元素周期律、矿质营养学说、生理路线的农业化学等都是分析化学贡献的卓越成果,它对工业、农业、医疗、环保、国防和科技的发展都有重大的实际意义。

例如,在工业上,资源勘探、矿山开发、工业原料选择、工艺流程控制、新产品试制、产品检验以及三废治理和利用,都必须依靠分析化学。

另如,在农业上,作物生长过程研究、土壤肥力的普查、灌水质量的评价、生物资源的开发、农产品品质的鉴定、作物的栽培和禽畜的饲养及临床诊断、生态环境的保护等,都必须以分析化学为工具。土壤分析、水质分析、肥料分析、作物营养分析、农药分析、饲料分析、食品分析、水气土壤和食品污染状况的监测、动植物免疫分析及禽畜的临床检验等都属于分析化学的范畴。现代农业科学研究对分析化学的要求越来越高。

又如,在科学上,任何自然科学研究,无论化学现象或生命现象,都必须运用分析化学去获取和处理研究对象的有效成分、结构和活度数据,从而得出科学的结论,解释自然现象,揭示自然规律或提出新的理论。

再如,在教育上,学习分析化学能够掌握进行科学研究的方法和技术,树立准确的量的概念,培养科学的思维方法、严谨的实验态度、良好的实验素养和科学实验的研究能力,从而推动科学技术的发展。

1.2 分析化学的方法

分析方法是根据被测物质在某种变化或某种条件下所表现的性质建立的。根据物质

的各种性质已经建立了很多分析方法,而且新方法层出不穷。

应用较广的基本分析方法有化学分析法、电化学分析法、光谱分析法和色谱分析法,其它还有质谱分析法、电泳分析法、热量分析法、放射分析法和超速离心分析法及各种联用分析法等。

化学分析法包括重量分析法和滴定分析法。电化学分析法包括电位分析法、伏安分析法和库仑分析法。光谱分析法可分为吸收光谱分析法和发射光谱分析法,吸收光谱分析法包括紫外可见光谱法、红外光谱法和原子吸收光谱法等,发射光谱分析法包括原子发射光谱法、分子发光光谱法、原子荧光光谱法和分子荧光光谱法。色谱分析法包括气相色谱法和高效液相色谱法或薄层色谱法与柱色谱法。

电化学分析法、光谱分析法和色谱分析法往往需要使用除分析天平、移液管、容量瓶和滴定管等仪器以外的比较复杂和特殊的分析仪器,因此常常不甚严格地称为仪器分析法。实际上各种分析方法都必须使用某些特别的分析仪器,经典化学分析法已逐步实现了仪器化、自动化和电脑化,甚至现代自动电子天平和自动滴定分析仪比许多经典仪器分析的分析仪器更加复杂和精密。

可见,分析方法很多,但是,一个完整无缺、适宜于任何试样、任何组份的分析方法是不存在的,各种方法在分析成分、含量范围、干扰情况、精密度、准确度、校准情况、分析速度以及仪器设备价格与使用维持费用等方面各不相同,它们决定了分析方法的优劣和适用范围。

例如仪器分析法所用仪器设备较昂贵,使用、维护、检修要求较高,一般还需用标准物质进行比较,但是仪器分析法具有灵敏准确、快速自动和简便多效的特点,适用于微量($0.01\% \sim 1\%$)和痕量($< 0.01\%$)成分分析(过程分析或活体监测等),已成为研究化学现象的主要工具,应用极为广泛,正在促进工业、农业、医疗、环保、国防和科技发生深刻的变化。

要对各种分析方法的优劣和适用范围做出一般的比较和评价是困难的,因此我们应该全面学习和研究各种分析方法,而且在实际工作中必须根据试样的组成、被测物质的性质和含量、干扰情况、分析要求和本单位的实际条件,选用适宜的分析方法,取长补短,互相配合,充分发挥各种方法的特长。只有这样,才能更好地完成实际分析任务。

由于课时的限制,根据我国的实际情况,本课程只介绍常用的化学分析法、电化学分析法、吸收光谱分析法和色谱分析法。

1.3 分析检测的过程

要完成一项分析检测任务,通常包括以下三个步骤:

一、选取样品

从大量的分析对象中选取具有代表性的一小部分作为分析试样。分析试样通常只有

几克、十分之几克甚至更少,要使这样少的分析试样具有代表性,即与被测对象总体具有相同的组成或某一指定的特征是不容易的,然而如果分析试样不能反映被测对象总体的真实情况,对试样分析得再准确也是无用的,甚至可能导致错误的结论,给生产和科研造成很大的损失。

取样方法依具体的分析任务和分析对象而异,一般是随机地或系统地从不同部位采取一定量的样品,取样点和取样量决定于总体的均匀程度和分析目的对取样准确度的要求。所得的大量样品经捣碎、过筛、搅拌或振荡混匀后再分取少量的分析试样。

二、分析检测

根据被测物质的性质、含量、共存物质的干扰情况、对分析结果准确度与完成时间的要求以及实验室的具体条件,选择合适的分析方法。然后按分析方法将试样除去吸湿水,称取一定量试样,将被测物质转化为易于检测的形式,掩蔽或分离干扰物质,进行分析检测。有些试样必须分析新鲜状态,不能干燥;有些还需在原位进行无损分析或活体监测。

三、结果处理

受分析方法、分析仪器、分析试剂和分析人员等条件的限制,分析结果不可能和真实组成或真实含量一致,即使是理论丰富、技术熟练的分析化学家,用最完善的分析方法、最精密的分析仪器和最纯的分析试剂,对同一总体进行多次细心的分析检测,其结果也不会完全一样。这说明分析误差总是不可避免的。因此,做分析检测就必须根据分析目的对准确度的要求,对分析结果的可靠性和准确程度作出合理的评价,对分析结果作出正确的取舍和表示。

取样的具体方法在专业课中介绍,本课程主要介绍分析检测的方法原理及分析结果的处理。

1.4 分析化学的教学

一、教师辅导答疑、学生自学为主、独立实验为贵

教师讲解基本要求、内容提要 and 重点难点,指示参考书目、答疑解惑和辅导实验。
学生主动自学、通过习题自测并独立动手动脑做实验。

二、充分理解和掌握分析方法的原理、条件和应用范围

学习分析化学,应该从本质上了解物质在某种条件或在某种变化过程中的某些性质或物理量的变化规律及分析条件和适用范围或局限性。

三、了解分析仪器的结构和工作原理,熟悉仪器的使用方法和操作技术

了解分析仪器的结构和工作原理,熟悉仪器的使用方法和操作技术,才能正确使用分析仪器,得到可靠的分析结果。

要想真正掌握和运用一种分析技术是不容易的,需要有一定的经验和熟练程度,但必须首先学会仪器的使用方法,掌握有关的操作技术。

第二章 分析结果的误差和处理

定量分析的任务是准确测定物质中有效成分的含量,揭示物质的度量状态,因此必须根据不同的工作要求使分析结果达到相应的准确度。不准确的分析结果会导致产品的报废,资源的浪费,甚至在科学上得出错误的结论,给生产或科研造成很大的损失。

由于分析误差总是不可避免的,我们不可能测得试样中被测物质的真实含量,只能得到在一定误差范围内的真实含量的近似值,达到一定的准确度。因此,我们必须明确分析结果误差的来源(产生误差的原因)和性质(误差出现的规律),设法减少误差,提高分析结果的准确度;必须掌握分析结果准确度的评价方法,对分析结果作出正确的取舍和表示。

2.1 误差的基本概念

一、真值、平均值和总体平均值

1. 真值

真值是指某物理量本身具有的真实数值,表示物质客观存在的数量特征,用 T 来表示。

由于测量误差是不可避免的,因此真值是不可能测得的。实际工作中往往将理论值、约定值或标准值当作真值来检验分析结果的准确度。理论值如物质的组成常数 $1\text{mol H}_2\text{O}$ 含 2mol H 和 1mol O 和化学计量关系 H^+ 与 OH^- 的反应量之比为 $1\text{mol}:1\text{mol}$;约定值如国际计量大会定义的基本单位千克和摩尔;标准值如国际原子量和标准物质的保证值。

2. 平均值与总体平均值

若对试样平行测定 n 份的结果为 $X_1, X_2, \dots, X_n$
则其算术平均值为

$$\bar{X} = \frac{1}{n} (X_1 + X_2 + \dots + X_n) = \frac{1}{n} \sum X_i$$

总体平均值为

$$\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum X_i$$

平均值虽然不是真值,但它反映了平行测定结果的集中特征,比单次测定结果更接近真值。后面将证明平均值为最佳测定值,因而在日常工作中,总是要重复测定数次,然后求得平均值。

二、准确度和误差

准确度是指分析结果接近真值的程度,用平均值的误差来表示。

误差表示测定值与真值的差异。平均值的误差就是平均值与真值之差,可用绝对误差(E)和相对误差(RE)两者来表示。

绝对误差表示测定值与真值之差:

$$E = \bar{X} - T$$

相对误差表示误差在真值中所占的比例:

$$RE = \frac{E}{T} \times 100\%$$

相对误差常用百分率或千分率表示。

绝对误差和相对误差都表示分析结果偏离真值的程度,反映了分析结果的准确度。平均值的误差越小,分析结果越接近真值,其准确度越高;反之,平均值的误差越大,分析结果的准确度越差。测定值大于真值时误差为正值,表示分析结果偏高;测定值小于真值时误差为负值,表示分析结果偏低。相对误差反映了绝对误差在真值中所占的分数,可用来比较不同情况下测定结果的准确度,更具有实际意义。

[例 1] 检定砝码质量时,用高一等级的砝码测得标称质量为 0.5000g 的砝码的准确质量为 0.4998g,标称质量为 0.2000g 的砝码的准确质量为 0.1998g。计算砝码标称质量的绝对误差和相对误差,说明它们是什么问题?

[解] 绝对误差:

$$0.5000 - 0.4998 = 0.0002\text{g}$$

$$0.2000 - 0.1998 = 0.0002\text{g}$$

相对误差:

$$\frac{0.0002}{0.4998} \times 100\% = 0.04\%$$

$$\frac{0.0002}{0.1998} \times 100\% = 0.1\%$$

这说明两砝码的标称质量均偏高 0.0002g,但标称质量较大的砝码的相对误差较小。

[例 2] 测定 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试剂中结晶水的含量时,三次测定结果分别为 14.73%、14.77% 和 14.75%。求测定结果的绝对误差和相对误差。

[解] $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的理论含量为

$$T = \frac{2M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \times 100\% = \frac{2 \times 18.05}{244.3} \times 100\% = 14.78\%$$

三次测定结果的平均值为

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i = \frac{14.73\% + 14.77\% + 14.75\%}{3} = 14.75\%$$

绝对误差为

$$E = \bar{X} - T = 14.75\% - 14.78\% = -0.03\%$$

相对误差为

$$RE = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{-0.03\%}{14.78\%} \times 100\% = -0.2\%$$

三、精密度和偏差

精密度是指一组平行测定结果之间相互接近的程度,用各种偏差来表示。

1. 绝对偏差和相对偏差

单次测定值与平均值之差称为绝对偏差,用 D_i 表示。

$$D_i = X_i - \bar{X}$$

绝对偏差在平均值中所占的分数称为相对偏差,用 RD 表示。

$$RD = \frac{D_i}{\bar{X}} \times 100\%$$

绝对偏差和相对偏差只能衡量个别测定值与平均值的偏离程度,反映了个别测定结果的精密度。偏差越大,个别测定结果的精密度越低;偏差越小,个别测定结果的精密度越高。

2. 平均偏差和相对平均偏差

一组平行测定结果的精密度,可用平均偏差和相对平均偏差来表示。

单次测定结果的偏差的绝对值的平均值称为平均偏差,用 $\bar{D}$ 表示。

$$\bar{D} = \frac{|D_1| + |D_2| + \cdots + |D_n|}{n} = \frac{\sum |D_i|}{n}$$

平均偏差占平均值的分数,或单次测定结果的相对偏差的绝对值的平均值,称为相对平均偏差,用 $R\bar{D}$ 或 $\overline{RD}$ 表示。

$$R\bar{D} = \frac{\bar{D}}{\bar{X}} \times 100\%$$

3. 标准偏差和相对标准偏差

用统计方法处理数据时,常用标准偏差来衡量一组测定值的精密度。个别测定结果与平均值的差方和均根,称为个别测定结果的标准偏差,用 S 表示。

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

式中, $n-1$ 为分析结果分散度的独立偏差数,又称为自由度,用 f 表示,即 $f = n-1$ ^①。差方和均根的目的,一是避免各次分析结果的偏差相互抵消;二是突出大偏差,更好地反映各次分析结果的分散程度;三是描述各次测定值的平均分散情况。标准偏差较好地反映了一组平行测定结果的随机误差、分散程度和精密度。标准偏差越小,表示平行测定结果的随机误差越小、分散度越小和精密度越高。

标准偏差在平均值中所占的分数称为相对标准偏差,用 RS 表示。

$$RS = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

显然,相对标准偏差可用来比较不同情况下测定结果的精密度。

① 由 $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i$ 得 $\sum (X_i - \bar{X}) = 0$, 即有一偏差可由其余偏差导出,不能独立取值,因此 $f = n-1$ 。

4. 平均值的标准偏差

用统计方法处理数据时,还经常用到平均值的标准偏差。平均值的标准偏差是指 n 组平行测定结果的平均值 $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_n$ 的标准偏差,用 $S_{\bar{X}}$ 表示。

可以证明

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

这表明,平均值的标准偏差可由一组个别测定结果的标准偏差求得,不必测定几组平均值,而且 $S_{\bar{X}}$ 与 n 是开方倒数关系。如图 2-1 所示,开始时 $S_{\bar{X}}$ 随 n 增大很快减小,但当 $n > 5$ 时变化就较慢了,因此平行测定次数无需过多,3~6 次已足够,再多则事倍功半。

[例 3] 某土壤样品中钙的含量,5 次测定结果为 10.48%, 10.37%, 10.47%, 10.43%, 10.40%。计算分析结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差和平均值的标准偏差。

[解] 用计算器进行计算较简便和迅速。方法是,先开启计算器使其进入统计运算状态,然后分别输入各测定数据,每输入一个数据后均按 $M+$ 键或 $DATA$ 键,最后按 $n, \bar{X}$ 或 S 键即可分别显示计算所得 $n, \bar{X}$ 或 S 值。

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i = \frac{10.48\% + 10.37\% + 10.47\% + 10.43\% + 10.40\%}{5} = 10.43\%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.05\%$$

$$RS = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.05\%}{10.43\%} \times 100\% = 0.5\%$$

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.05\%}{\sqrt{5}} \times 100\% = 0.02\%$$

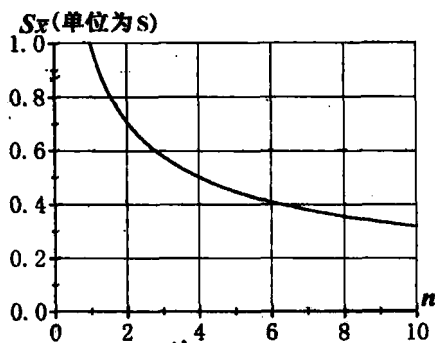


图 2-1 $S_{\bar{X}}$ 与 n 的关系

四、随机误差和系统误差

1. 随机误差

随机误差是由某些难以控制的、无法避免的、不确定的随机因素或在目前技术水平下尚未掌握的原因造成的误差。如滴定管读数的不确定性、称量时温度及湿度的波动和仪器性能的微小变化等造成的误差都是随机误差。随机误差的大小是可变的,重复测定时有大有小、有正有负,但小误差出现的机会多,大误差出现的机会少,大小相等的正负误差出现的机会相等,如图 2-2 所示。

根据随机误差的分布规律,在分析工作中人们总是在相同条件下对样品平行测定几次,然后取平均值作为最佳测定值。增加测定次数,个别测

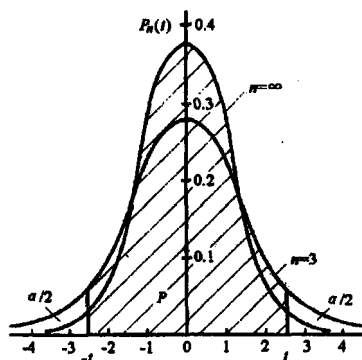


图 2-2 随机误差的分布规律

定结果的随机误差之和趋近于零,平均值的随机误差也趋近于零。无穷多次测定结果的平均值不存在随机误差,称为总体平均值,用 μ 表示。

因此,平均值的随机误差为 $\bar{X} - \mu$,常以平均值的标准偏差为单位,用 $\pm t$ 表示,即

$$\pm t = \frac{\bar{X} - \mu}{S_{\bar{X}}}$$

随机误差的大小决定分析结果的精密度。增加测定次数,可减小随机误差,提高分析结果的精密度,但过多增加测定次数所付出的人力物力代价不一定能从减少误差中得到补偿。一般测定 3~4 次,即使是准确度要求很高的分析(如标准物质的定值分析)也很少超过 5~6 次。

2. 系统误差

系统误差是由分析方法不理想、分析仪器不精确、分析试剂不纯或分析操作主观偏见等造成的误差。在一定条件下它是恒定不变的,重复测定时它会重复出现,可找出原因设法减免,其大小、正负可以测定,因而也是可以校正的,但校正值本身还存在随机误差,因此最好的办法是把系统误差减小到相对随机误差可以忽略不计的程度。

可见,系统误差的大小为 $\mu - T$,系统误差影响分析结果的准确度,不影响精密度。

系统误差包括方法误差(如沉淀溶解损失和滴定终点与计量点不一致)、仪器误差(如砝码质量不准和滴定管刻度不准)、试剂误差(试剂中含有被测物质或干扰物质)和主观误差(如沉淀洗涤过分或不充分、辨别终点颜色偏深或偏浅、读数偏高或偏低和先入为主读数依旧或偏向于接近先测定的数据等)。分析工作中应能预见到各种系统误差的来源和大小,并尽量设法减免或校正,否则将会严重影响分析结果的准确度。

系统误差和随机误差的来源不同,性质和减免方法也不同,但它们往往同时存在,有时也难以分清,而且还可以相互转化。如系统误差的校正值测定时存在随机误差,同一精度级别的仪器(分析天平、容量瓶、移液管和滴定管等)的系统误差具有随机性。认识到误差的来源后随机误差就成了系统误差,可以设法减免和校正。随机误差比系统误差更具有普遍意义。但是,分析工作中的“过失”不同于这两类误差,它是由于分析人员粗心大意或违反操作规程造成的错误,如器皿不清洁、加错试剂、错用样品、试样损失或玷污、沉淀穿滤、仪器异常未被发现、读数和计算错误等,都是过失错误,必须避免。要避免发生过失错误,关键在于分析人员必须不断提高理论水平和操作技术水平,养成专心细致的良好实验习惯。含有过失错误的测量数据经常表现为离群数据,可以用离群数据统计检验法将其剔除。确知操作错误的数据必须舍弃。

五、准确度和精密度的关系

准确度是指测得值接近真值的程度,决定于平均值的误差(包括随机误差和系统误差)的大小。精密度是指一组平行测定结果间相互接近的程度,只决定于随机误差的大小。因此,准确度和精密度的关系与平均值的误差和随机误差的关系相同,可用下式表示。

$$E = \bar{X} - T = (\bar{X} - \mu) + (\mu - T)$$

平均值的误差	随机误差	系统误差
准确度	精密度	

式中, E 为平均值的误差, 决定分析结果的准确度; $(\bar{X} - \mu)$ 为随机误差, 决定分析结果的精密度; $(\mu - T)$ 为系统误差, 与随机误差共同决定分析结果的准确度。

可见, 分析结果不但存在随机误差, 而且还可能存在显著的系统误差, 精密度高只是随机误差小, 只有消除系统误差后才具有高的准确度。但是高精密度是保证高准确度的前提, 如果精密度较低, 随机误差就较高, 即使不存在系统误差也不能保证得到高的准确度。这表明, 要获得准确的分析结果, 既要减小随机误差, 还要设法减免或校正系统误差。

六、置信区间和置信度

平均值是总体平均值的最佳估计值, 消除系统误差后, 它就是真值的最佳估计值。

由于平均值的随机误差为

$$\pm t = \frac{\bar{X} - \mu}{S_{\bar{X}}}$$

因而

$$\mu = \bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$$

如已知 t 值, 就可估计出 μ 的存在范围。

t 值实际上是不能测得的, 但是根据随机误差的分布规律, 统计学家已经计算出重复测定结果的随机误差在 $\pm t$ 区间内的概率, 如表 2-1 所示。

表 2-1 t 分布表

自由度	f	∞			5	4	3	2	1
随机误差	t	2.6	2.0	1.6	2.6	2.8	3.2	4.3	13
置信概率	P	99%	95%	90%	95%	95%	95%	95%	95%

概率用 P 表示, 又称为置信概率或置信度。 $1 - P = \alpha$, 称为显著性水平。

显然, 置信概率为 P 时

$$-t \leq \frac{\bar{X} - \mu}{S_{\bar{X}}} \leq t$$

$$\mu - tS_{\bar{X}} \leq \bar{X} \leq \mu + tS_{\bar{X}}$$

$$\bar{X} - tS_{\bar{X}} \leq \mu \leq \bar{X} + tS_{\bar{X}}$$

$\bar{X} - tS_{\bar{X}} \leq \mu \leq \bar{X} + tS_{\bar{X}}$ 是以平均值为中心的包括总体平均值 μ 在内的可靠性范围, 称为以一定置信概率 P 估计总体平均值 μ 的置信区间, 通常简写为

$$\mu = \bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$$

区间的大小反应了估计的精密度, 置信概率的大小说明估计的可靠程度。若区间无限大, 则肯定会包含总体平均值, 置信概率为 100%, 但这样的置信区间是没有实用意义的; 区间越小, 估计的精密度越高, 但它包含总体平均值的可靠性越小。定量分析中估计精密度以 95% 置信概率为宜。

$\pm tS_{\bar{X}}$ 称为置信界限或不确定度, 用 $U_{\bar{X}}$ 表示, 即

$$U_{\bar{X}} = \pm tS_{\bar{X}};$$

$U_{\bar{X}}$ 在平均值中所占的分数称为相对置信界限或相对不确定度, 用 $RU_{\bar{X}}$ 表示, 即