



普通高等教育“十二五”规划教材

分析化学

陈媛梅 主编



科学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

分析化学

陈媛梅 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书根据《高等农、林、水院校化学基本教学要求》编写,是北京林业大学和中国农业大学“分析化学精品课程建设”项目的研究成果。全书共 12 章,包括定量分析的误差及有效数字、滴定分析概述、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、电势分析法、分光光度法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法、气相色谱法和高效液相色谱法等基本内容。本书在不改变学科体系的前提下,将学科相关的实例作为每一章的开篇,然后根据实例引出本章的问题,同时将相关问题穿插在各节中加以讨论。每章还编写了学习目标、本章小结、思考题与习题等内容,便于学生自学、复习;同时还设置了学科前沿以拓展学生的视野。

本书可供高等农林院校生命科学、食品科学、环境科学、林产化工类等相关专业使用,也可供医、药、化学等其他相关专业使用,可用作研究生入学考试参考书,还可供有关科研单位或药品等质量检验部门的科研、技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/陈媛梅主编. —北京:科学出版社,2012. 1

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-033355-1

I. ①分… II. ①陈… III. ①分析化学-高等学校-教材 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 006381 号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:刘小梅

责任印制:张克忠 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 1 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2012 年 1 月第一次印刷 印张:19

字数:403 000

定价:35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《分析化学》编写委员会

主 编 陈媛梅

副主编(按姓氏拼音顺序)

李永库 吴秋华 徐 鹏 张春荣

编 委(按姓氏拼音顺序)

陈媛梅 冯 硕 李永库 李 芝

刘 松 彭庆蓉 王 芬 吴秋华

徐 鹏 张春荣

前 言

本书根据《高等农、林、水院校化学基本教学要求》编写,是北京林业大学和中国农业大学“分析化学精品课程建设”项目的研究成果。本书以“21 世纪着重培养学生创新精神和进行整体化知识教育”的现代教育思想为指导,由参编者在总结多年的一线教学经验的基础上编写而成。

分析化学不仅与日常生活和生产实践、科学研究息息相关,而且分析化学知识也是高等农林院校相关专业学生必备的基础知识,在农林生产中应用广泛。考虑高等农林院校相关专业对分析化学的需求,同时也为了方便其他院校使用,本书在编写上体现以下特点。

(1) 突出农、林特色。由于农、林学科的特色和专业培养目标、培养规范的不同,因此本书根据《高等农、林、水院校化学基本教学要求》编写,力求体现农林院校分析化学课程教学改革新成果和学科的新发展。本书在阐述分析化学的基本原理、基本方法的基础上,注重知识在农、林学科中的应用。

(2) 与硕士研究生考试接轨。2008 年教育部实行了农学门类硕士研究生统一入学考试制度。为了配合这一考试制度的实行,本书在内容与深度上给予充分考虑。

(3) 引入实际案例,注重知识的应用。在不改变学科体系的前提下,增加了相关的实际案例,在每章开始首先列举实践案例引出问题,然后展开本章内容,最后解决问题。每章还设立了学习目标、学科前沿、本章小结、思考题与习题等内容,以方便学生自学、复习。

(4) 多种辅助教材相配套。为了便于教学,还编写了学习指导、教学课件以及与本书配套的《分析化学实验》。

(5) 知识性与趣味性结合。本书力求语言清新活泼,每章中的问题尽可能列举当前的热门话题,增加教材的可读性,以激发读者的学习热情。

本书由北京林业大学、中国农业大学、河北农业大学和沈阳农业大学联合编写,参编人员有陈媛梅、刘松、徐鹏(北京林业大学,编写第一、二、九、十二章);张春荣、彭庆蓉(中国农业大学,编写第三、七、八章);吴秋华、李芝、冯硕(河北农业大学,编写第四、五、六章);王芬、李永库(沈阳农业大学,编写第十、十一章)。全书由陈媛梅统稿、审校。

在本书编写过程中,科学出版社为本书的出版给予了全力支持和帮助,另外,北京林业大学化学教研室的各位老师对本书的编写提出了宝贵建议,在此致以衷心的感谢!

限于编者水平,本书不妥之处在所难免,恳请广大读者和同行专家给予指正。

编 者

2011 年 11 月

目 录

前言

绪论	1
第一章 定量分析的误差及有效数字	5
第一节 误差及其产生的原因	5
第二节 测定值的准确度与精密度	7
第三节 随机误差的分布规律及实验数据的处理	10
第四节 提高测定结果准确度的方法	16
第五节 有效数字及运算规则	18
学科前沿 相对原子质量的测定	21
本章小结	22
思考题与习题	23
第二章 滴定分析概述	25
第一节 滴定分析法对反应的要求及滴定方式	26
第二节 滴定分析标准溶液	27
第三节 滴定分析中的计算	30
第四节 滴定分析误差	32
学科前沿 计算滴定分析法	33
本章小结	33
思考题与习题	33
第三章 酸碱滴定法	35
第一节 水溶液中弱酸弱碱的型体分布	35
第二节 酸碱溶液中氢离子浓度的计算	39
第三节 酸碱指示剂	46
第四节 酸碱滴定法的基本原理	49
第五节 酸碱滴定法的应用	59
学科前沿 沙尘暴有助于减少酸雨?	65
本章小结	65
思考题与习题	66
第四章 配位滴定法	69
第一节 概述	69
第二节 金属指示剂	78
第四节 配位滴定方式及其应用	93

学科前沿 配位化学新领域	98
本章小结	98
思考题与习题	99
第五章 氧化还原滴定法	102
第一节 条件电极电势	102
第二节 氧化还原反应的速率	106
第三节 氧化还原滴定的指示剂	108
第五节 氧化还原滴定法的分类及应用	116
第六节 氧化还原滴定前的预处理	127
学科前沿 分散液-液微萃取技术	130
本章小结	132
思考题与习题	133
第六章 沉淀滴定法	135
第一节 沉淀滴定曲线	135
第二节 莫尔法	137
第三节 福尔哈德法	139
第四节 法扬斯法	141
学科前沿 共沉淀法与纳米技术进展	144
本章小结	145
思考题与习题	145
第七章 电势分析法	147
第一节 电势分析法概述	147
第二节 直接电势分析法	153
第三节 电势滴定法	157
第四节 应用实例	159
学科前沿 单晶硅和多晶硅的区别	160
本章小结	161
思考题与习题	161
第八章 分光光度法	163
第一节 分光光度法原理	163
第二节 分光光度计	167
第三节 显色反应及显色反应条件的选择	170
第四节 分光光度法测量条件的选择和测量误差	173
第五节 分光光度法的应用	175
学科前沿 光电倍增管简要工作过程	179
本章小结	180
思考题与习题	181

第九章 红外吸收光谱法	183
第一节 概述.....	183
第二节 红外吸收光谱法的基本原理.....	185
第三节 有机化合物的典型光谱.....	189
第四节 红外吸收光谱仪.....	197
第五节 红外吸收光谱分析.....	202
学科前沿 红外吸收光谱与食品卫生.....	205
本章小结.....	206
思考题与习题.....	206
第十章 原子吸收光谱法	208
第一节 概述.....	208
第二节 原子吸收光谱法基本原理.....	209
第三节 原子吸收光谱仪.....	212
第四节 灵敏度、检出限及测量条件的选择	216
第五节 原子吸收光谱法定量分析方法.....	219
第六节 原子吸收光谱法中的干扰及其抑制.....	220
第七节 原子吸收光谱法的应用.....	221
学科前沿 激光在原子吸收分析方面的应用.....	222
本章小结.....	223
思考题与习题.....	224
第十一章 气相色谱法	225
第一节 概述.....	225
第二节 气相色谱法基本理论.....	227
第三节 气相色谱固定相.....	233
第四节 气相色谱仪及分离测定条件的选择.....	235
第五节 气相色谱检测器.....	239
第六节 气相色谱定性和定量方法.....	243
第七节 气相色谱法的应用.....	247
学科前沿 气相色谱新技术.....	247
本章小结.....	248
思考题与习题.....	249
第十二章 高效液相色谱法	250
第一节 概述.....	251
第二节 高效液相色谱法的主要类型和原理.....	253
第三节 高效液相色谱法的固定相和流动相及其选择.....	258
第四节 高效液相色谱仪.....	265
第五节 高效液相色谱分离类型的选择.....	275

第六节 高效液相色谱法的分析方法及应用·····	276
学科前沿 超高效液相色谱·····	279
本章小结·····	279
思考题与习题·····	279
参考文献 ·····	281
附录 ·····	283
附录 1 元素的标准相对原子质量(1997) ·····	283
附录 2 常用相对分子质量 ·····	285
附录 3 常用酸碱的浓度 ·····	287
附录 4 常见弱酸弱碱在水溶液中的解离常数 ·····	288
附录 5 常见难溶电解质的溶度积常数(298 K) ·····	290
附录 6 常见配离子的稳定常数 ·····	290
附录 7 标准电极电势(25 °C) ·····	291
附录 8 部分氧化还原电对的条件电极电势 ·····	293

绪 论

1991 年国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)主席 E. NIKI 教授说:“21 世纪人类的进步取决于能源与资源科学、信息科学、生命科学、环境科学四大领域,而解决这些领域进步的关键问题主要依赖于分析科学。”

“分析化学是科学技术的眼睛。”

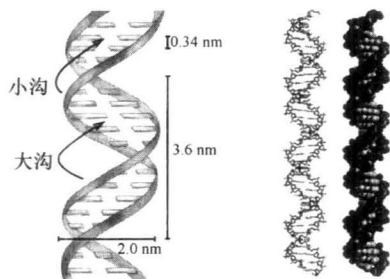
“分析化学是衡量一个国家科技发展的重要指标。”

上述论述显示了分析化学在科学技术以及生产实践中的重要作用和地位。

苹果被誉为“神奇的天然保健品”,原因在于:苹果中含有丰富的苹果多酚,其中原花色素类约占 50%,以绿原酸为主的酚酸类约占 25%,儿茶素、表儿茶酸、没食子酸等单体约占 15%,其他多酚约占 10%。苹果多酚具有显著降压、降脂作用,被人类誉为“天然降压药”,对于高血压患者或高脂血症患者尤为适宜。苹果中有效化学成分的鉴定以及各种成分的含量如何获得呢?这需要依赖于分析化学。



“神奇的天然保健品”——苹果



仪器分析方法确定 DNA 的结构

一、分析化学的任务和作用

分析化学是表征和测量的科学。它的任务是确定物质的化学组成、测定各组分的含量和表征物质的化学结构。分析化学包含三方面任务,如在上述例子中:鉴定出苹果中含有原花色素等成分,属于“确定物质的化学组成”;测定出原花色素的质量分数为 50%,此过程为“测定各组分的含量”;若测定出绿原酸的分子结构,这是“表征物质的化学结构”。

分析化学的最新定义是:“分析化学是发展和应用各种方法、仪器和策略,以获得有关物质在空间和时间方面组成和性质的一门学科。”这一定义表明分析化学工作者不单是操作者,同时还是策划者;现代分析已从静态测量向动态分析、在线分析转化。

分析化学与日常生活和生产实践、科学研究息息相关。从牛奶中蛋白质含量的测定、药品中有效成分的分析、装修装饰材料中有害成分的监测、奥运参赛运动员兴奋剂

检测,到土壤成分分析、化肥和农药研究、树木或农作物新品种的培育或营养诊断、江河湖泊的水质分析、刑事犯罪活动的侦破、武器装备的研制生产、生命奥秘的探索、航空航天材料的研发与检测等,都无一不应用分析化学。信息科学、能源科学和材料科学称为现代科技的三大支柱,分析化学在这三大领域中都发挥着重要作用。在所有科学研究中,只要涉及化学现象,都需要分析化学提供的各种信息。分析化学知识是高等农林院校相关专业的学生必备的基础知识,是重要的主干基础课。通过学习分析化学课程,学生能够掌握分析化学基本原理和测量方法,树立“量”的概念,同时还有助于培养学生严谨、严格的科学态度和实事求是的科研品质。

二、定量分析方法的分类

从不同的角度可将分析方法分为多种类型。

按任务不同,分析化学分为定性分析、定量分析和结构分析。鉴定物质由哪些元素、离子、官能团或化合物组成,称为定性分析;测定有关组分的含量,称为定量分析;表征物质的微观结构,称为结构分析。这里主要讨论定量分析。

(一) 化学分析和仪器分析

按分析方法所依据的原理,分析化学分为化学分析和仪器分析。

以化学反应为基础的分析方法称为化学分析,又称为经典分析方法。该方法主要有重量分析法和滴定分析(或容量分析)法。

以物质的物理或理化性质为基础的分析方法称为物理或理化分析方法。该方法通常需要特殊仪器,所以又称为仪器分析方法。

本书主要讨论化学分析方法,同时也介绍部分仪器分析方法。

(二) 常量、半微量、微量和超微量分析

根据试样的用量可分为常量、半微量、微量和超微量分析,分类情况如下:

方法	试样质量	试样体积
常量	$>0.1\text{ g}$	$>10\text{ mL}$
半微量	$0.1\sim0.01\text{ g}$	$1\sim10\text{ mL}$
微量	$0.01\text{ g}\sim0.1\text{ mg}$	$0.01\sim1\text{ mL}$
超微量	$<0.1\text{ mg}$	$<0.01\text{ mL}$

(三) 常量组分、微量组分和痕量组分分析

根据试样中被测组分的含量高低,可分为以下几种类型:常量组分($>1\%$);微量组分($0.01\%\sim1\%$);痕量组分($<0.01\%$)。

(四) 无机分析和有机分析

根据分析对象是无机化合物还是有机化合物可分为无机分析和有机分析。

三、定量分析的一般程序

定量分析一般按照下列步骤进行：

样品采集(采样)→试样分解(处理)→干扰消除→测定→计算

对每一步骤的要求如下所示：

取样	处理	消除干扰	测定	计算
均匀	溶解	掩蔽	常量组分	准确
有代表性	熔融	分离	(>1%, 化学法)	正确
符合实际	消解		微量组分	规范
妥善保存	灰化		(仪器分析法)	

四、分析结果的表示

分析测定结束,需将结果规范、正确地表示出来。

(一) 待测组分的化学表示形式

当被测组分明确时,以待测组分的实际存在形式表示,如果被测物为 NH_3 、 NO_3^- 、 NO_2 ,则以它们的分子式表示;如果待测组分的实际存在形式不清楚,则以氧化物或元素的含量表示;如果是矿石样品可用 CaO 、 K_2O 、 SiO_2 表示。工业分析中,采用所需组分的含量表示,如果是炼铁企业要求分析铁矿石,则可以铁形式表示。

(二) 待测组分的含量表示方法

固体试样(solid sample):最常用的表示方法,是以待测组分 B 的质量分数 $w(\text{B})$ 表示。

$$w(\text{B}) = \frac{\text{待测组分的质量 } m(\text{B})}{\text{试样的质量 } m(\text{s})}$$

液体试样(liquid sample):可用质量分数、体积分数、质量浓度或物质的量浓度表示。

$$\text{质量分数: } w(\text{B}) = \frac{\text{待测组分的质量 } m(\text{B})}{\text{试样的质量 } m(\text{s})}$$

$$\text{体积分数: } x(\text{B}) = \frac{\text{待测组分的体积 } V(\text{B})}{\text{待测溶液的体积 } V}$$

$$\text{质量浓度: } \rho(\text{B}) = \frac{\text{待测组分的质量 } m(\text{B})}{\text{待测溶液的体积 } V}$$

物质的量浓度：
$$c(\text{B}) = \frac{\text{待测组分的物质的量 } n(\text{B})}{\text{待测组分的体积 } V}$$

其中,最常用的表示方法是物质的量浓度 $c(\text{B})$ 。

(三) 数据的报出形式

分析结果通常以平均值给出,同时还要求有误差分析。在正规分析中,常给出置信度和置信区间,本书的第一章将讨论这些内容。

第一章 定量分析的误差及有效数字

【学习目标】

1. 掌握误差产生的原因、分类及减免方法。
2. 学会准确度与精密度的表示方法及误差与偏差的有关计算。
3. 了解随机误差的分布规律、掌握可疑值的取舍。
4. 熟悉有效数字的有关规则。

【问题】

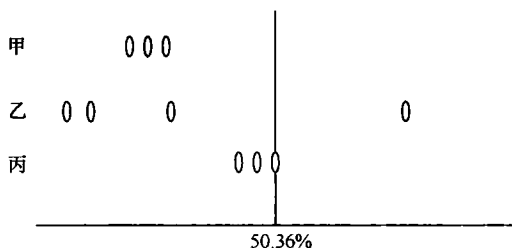
甲、乙、丙三人测定土壤中某元素的质量分数如下(已知真实值为 50.36%):

甲: 50.30%、50.27%、50.28%、50.30%

乙: 50.40%、50.23%、50.25%、50.30%

丙: 50.36%、50.34%、50.35%、50.34%

三人测量结果的示意如下:



请问三人中谁的测定结果最好? 谁的测定结果最差? 为什么?

评价定量分析结果的好坏,重点考查的是测量结果是否准确以及各测量数据是否集中,这涉及误差与偏差问题。同时,分析结果表示还与数据记录及结果计算的有效数字有关。本章将讨论这些问题。

第一节 误差及其产生的原因

定量分析中,测量误差客观存在,只有找出产生误差的根源才有可能减免。根据误差产生的原因及其性质的差异,可分为系统误差与随机误差两类。

一、系统误差

系统误差是定量分析误差的主要来源,对测定结果的准确度有较大影响。它由测定过程中某些确定的因素造成。它对测定结果的影响比较恒定,系统误差理论上是可以测定的,所以又称可测误差。系统误差由以下几个方面的原因引起。

(一) 方法误差

方法误差来源于分析方法本身不够完善或有缺陷。例如,滴定分析中反应进行不完全、滴定终点和化学计量点不相符及副反应的发生等都会带来误差。

(二) 仪器及试剂误差

仪器误差是由仪器不够精确、器皿不耐腐蚀等引起的。例如,天平臂不等,砝码的真实质量与其名义质量不符等。

试剂误差是由试剂不纯或蒸馏水中含有微量杂质引起的。

上述两种误差,其大小一般不会因人而异。

(三) 操作误差

操作误差是由于分析者的实际操作与正确的操作规程有出入而造成的。例如,对滴定终点颜色的辨别不同,有人偏深,有人偏浅等;滴定管读数总是偏高或偏低。操作误差的大小可能因人而异,但对于同一操作者往往是恒定的。

系统误差只影响测量的准确度。虽然系统误差可能随外界条件变化而变化,但在某具体条件下,它是比较恒定的。在重复测定中,系统误差总是重复出现,称为重复性;系统误差使测定结果总是偏高或偏低,称为单向性。系统误差数值大小有一定规律,从而是可测的,是可以进行校正的,称为可消除性。

系统误差的检验及消除见本章第三、四节的有关内容。

二、随机误差

在实际分析中,通常在相同实验条件下重复多次实验,称为平行测定。在平行测定中,即使消除了系统误差的影响,所得结果仍不能完全一样,这是随机误差影响的结果。随机误差同时影响测量结果的准确度与精密度。

随机误差是由于某些难以控制的偶然原因引起的。例如,测定条件的瞬时、微小波动;仪器性能的微小变化等;分析者处理样品时的微小差别及仪器读数的不确定性等。由于随机误差是由一些不确定的偶然因素造成的,因而是可变的,有时大、有时小、有时正、有时负,所以又称为偶然误差或不定误差。随机误差具有对称性、抵偿性、有限性等特点,会影响数据的精密度,即影响相同条件下多次平行测定的结果彼此符合的程度。随机误差难以察觉、也难以控制,所以难以避免,且不能进行校正。

表面上看,随机误差没有规律,但在相同条件下,进行多次测量,发现随机误差服从统计规律,并且通过适当增加平行测定次数可以减小。

需要指出的是,分析中除了系统误差和随机误差以外,还存在因操作者的过失而引起的“过失误差”。过失误差是由于工作粗枝大叶,不按操作规程办事等原因造成的差错。例如,试剂的损失、加错试剂、记录或计算错误等,有的甚至找不到确切原因。严格讲,过失只能算作错误,不能称为“误差”,必须予以避免。

若在测定中出现误差很大的数据,应分析其原因,若确实是由过失引起,则应将其舍弃,以保证测定结果准确可靠。但数据的取舍应由数理统计的方法来确定。

第二节 测定值的准确度与精密度

在本章【问题】中,评价甲、乙、丙三人的测定结果的指标是什么呢?通常借助于准确度和精密度来对结果进行评价。

一、准确度与误差

系统误差会影响测定结果的准确度。准确度是指测定值与真实值相符合的程度。测定值越接近真实值,其误差越小,测定结果的准确度越高。因此误差的大小可衡量准确度的高低。误差又分为绝对误差和相对误差。

1. 绝对误差

绝对误差的符号为 E ,表示式为

$$E = X - T$$

式中, X 和 T 分别为实验值和真实值。

对于多次平行测定,通常将实验值 X 用测量的平均值 $\bar{x}$ 代替。若 n 次测定值为: $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$, 则

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

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

2. 相对误差

相对误差的符号为 RE ,表示式为

$$RE = \frac{E}{T}$$

式中, E 和 T 分别为误差和真实值。

在本章【问题】中,甲的测量数据为:50.30%、50.27%、50.28%、50.30%,误差计算如下:

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} = \frac{50.30\% + 50.27\% + 50.28\% + 50.30\%}{4} = 50.29\%$$

$$E = \bar{x} - T = 50.29\% - 50.36\% = -0.07\%$$

$$RE = \frac{E}{T} = \frac{-0.07\%}{50.36\%} = -0.14\%$$

可见,误差有正、负之分。当测定值大于真实值时误差为正值,表示测定结果偏高;当测定值小于真实值时误差为负值,表示测定结果偏低。

【例 1-1】 若两份 NaOH 溶液的真实浓度分别为 $0.9767 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0254 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 利用

HCl 标准溶液滴定测得浓度分别为 $0.9842 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0179 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算绝对误差和相对误差。

解 (1) NaOH 浓度为 $0.9767 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$E = X - T = 0.9842 - 0.9767 = 0.0075 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{RE} = \frac{E}{T} = \frac{0.0075}{0.9767} = 0.77\%$$

(2) NaOH 浓度为 $1.0254 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$E = X - T = 1.0179 - 1.0254 = -0.0075 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{RE} = \frac{E}{T} = \frac{-0.0075}{1.0254} = -0.73\%$$

由此可见, 虽然绝对误差的绝对值相等, 但是被测定的量较大时相对误差较小, 测定的准确度也较高。

用相对误差来表示分析结果的准确度更加合理, 因为它反映了误差值在整个结果的真实值中所占的比例。因此常用相对误差来表示测定结果的准确度。

二、精密度与偏差

在本章【问题】中, 甲、乙、丙三人各做了四次测量, 由数据图看出: 乙的测定数据较分散, 称为精密度较差; 而甲和丙的数据较集中, 称为精密度较好。

精密度就是几次平行测定结果相互接近的程度。精密度用偏差来表示。如果测定数据彼此接近, 则偏差小, 测定的精密度高; 如果测定数据分散, 则偏差大, 测定的精密度低。

偏差: 指个别测量值与平均值之间的差值。偏差有以下几种。

1. 单次测定偏差、平均偏差和相对平均偏差

若 n 次测定值为 $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$, 则定义:

单次测定偏差 $d_i = x_i - \bar{x}$

平均偏差 $\bar{d} = \frac{\sum_i |d_i|}{n} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n}$

相对平均偏差 $\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}}$

2. 标准偏差、相对标准偏差

(1) 标准偏差。

无限次测定, 标准偏差 (standard deviation) 用 σ 表示

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

式中, μ 为无限次测量的总体平均值。

有限次测定, 标准偏差用 s 表示