

高等学校教学用书

分析化学

李培哲等编

7.11.72/16



冶金工业出版社

前 言

本书是冶金高等院校分析化学课程的通用教材，适用于冶金过程物理化学、钢铁冶金、有色金属冶炼、重金属冶炼、轻金属冶炼、稀有金属冶炼、选矿、团矿及金属腐蚀与防护等专业。由于适用的专业范围较广，在取材上不能完全适应各专业的需要，特别是实验部份，仅选了一些典型实验作为示例。各专业在使用本书时，可根据教学大纲，并结合自己的经验与条件，适当的取舍与补充。

本书力求运用辩证唯物主义观点，阐明分析化学的基本理论和知识，贯彻理论联系实际的原则，由浅入深，循序渐进，介绍分析化学的基本方法与操作技能，并对近代仪器分析的方法和进展作适当的讲述。

本书由北京钢铁学院陈华序、姚家瑜，中南矿冶学院段群章，东北工学院李培哲等共同编写，李培哲主编。

由于我们水平有限，时间仓促，缺点和错误一定不少，望读者批评指正。

编 者

一九七八年十一月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 分析化学在冶金工业中的作用和地位.....	1
第二节 分析化学的内容和方法.....	2
第三节 定量分析的误差.....	3
第四节 有效数字和计算规则.....	7
第五节 分析结果的处理.....	8
第六节 分析天平.....	12
第七节 试剂.....	19
〔实验示例〕.....	19
分析天平称量练习.....	19
第二章 容量分析	22
第一节 概述.....	22
第二节 标准溶液和基准物质.....	23
第三节 溶液浓度的表示方法.....	23
第四节 容量分析的计算.....	27
第五节 容量分析的器皿及其使用方法.....	30
第三章 酸碱滴定法	39
第一节 概述.....	39
第二节 酸碱指示剂.....	39
第三节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择.....	42
第四节 盐类的滴定及指示剂的选择.....	48
第五节 滴定误差.....	51
第六节 非水溶液中酸碱滴定.....	52
〔实验示例〕.....	56
实验一 酸碱标准溶液的配制、比较和标定.....	56
实验二 稀土浸取液中酸度的测定.....	60
实验三 烧碱中氢氧化钠和碳酸钠含量的测定.....	61
实验四 钢铁中碳的测定.....	63
(I) 燃烧—气体容积法测定钢铁中的碳.....	63
(II) 燃烧—非水滴定法测定钢铁中的碳.....	66
第四章 氧化还原法	69
第一节 概述.....	69
第二节 氧化还原反应的方向和完全程度.....	69
第三节 氧化还原当量及其计算.....	73
第四节 氧化还原滴定曲线.....	75
第五节 氧化还原滴定所用的指示剂.....	78

II

第六节 一些重要的氧化还原滴定方法	79
[实验示例]	83
实验一 重铬酸钾法测定铁矿石中的铁	83
实验二 碘量法测定铜矿石中的铜	85
实验三 燃烧碘量法测定钢铁中的硫	87
实验四 氧化还原法测定稀土料液中的铈	89
实验五 过硫酸盐-银盐法测定钢铁中的锰	91
第五章 络合滴定法	94
第一节 概述	94
第二节 氨羧络合剂及其分析特性	95
第三节 酸度的影响	99
第四节 络合滴定曲线	104
第五节 金属指示剂	108
第六节 提高络合滴定选择性的方法	112
第七节 络合滴定的方式	113
[实验示例]	114
实验一 EDTA标准溶液的配制和标定	114
实验二 络合滴定法测定碱性炉渣中的钙和镁	116
实验三 铅精矿中铅的测定	118
第六章 沉淀滴定法	121
第一节 概述	121
第二节 滴定曲线	121
第三节 沉淀滴定法所用的指示剂	123
[实验示例]	125
沉淀滴定法测定氯离子	125
第七章 重量分析	128
第一节 概述	128
第二节 沉淀和沉淀剂	128
第三节 沉淀的纯度	131
第四节 沉淀的形成和沉淀条件	133
第五节 均相沉淀法	136
第六节 重量分析计算	136
第七节 重量分析的基本操作	137
[实验示例]	142
硫酸钠中硫酸根的重量法测定	142
第八章 物质的一般分析步骤	144
第一节 分析试样的制取	144
第二节 试样的称取量	145
第三节 试样的分解	146

第四节	定量分析中的分离方法	150
第九章	比色分析和分光光度分析	163
第一节	概述	163
第二节	基本原理	164
第三节	比色分析的方法	170
第四节	分光光度法	176
第五节	影响比色分析的因素	179
〔实验示例〕	183
实验一	钢中硅的比色测定(硅钼蓝法)	183
实验二	金属铝中硅的比色测定(硅钼蓝法)	185
实验三	钢中磷的比色测定(磷钼蓝法)	188
实验四	浸取液中钴的比色测定(亚硝基R盐法)	190
实验五	锌浸取液中铁的比色测定(邻-二氮杂菲法)	191
实验六	钢中稀土总量的比色测定(钢铁试剂萃取分离——偶氮胂Ⅲ法)	193
第十章	发射光谱分析	197
第一节	概述	197
第二节	光谱的产生	198
第三节	光谱分析的主要仪器设备	200
第四节	光谱定性和定量分析	205
第五节	火焰光度分析	211
〔实验示例〕	217
实验一	光谱定性分析和光谱半定量分析	217
实验二	低合金钢中锰的光谱定量分析	219
实验三	浸出液中锂的测定(火焰光度法)	220
第十一章	原子吸收光谱分析	222
第一节	基本原理	222
第二节	仪器装置	223
第三节	干扰及其消除方法	227
第四节	分析方法	229
第五节	方法特点和应用范围	230
〔实验示例〕	231
铝合金中铜、镁的测定		231
第十二章	电位分析	235
第一节	电动势的测量及电极的类型	235
第二节	pH值的电位测定	240
第三节	离子选择性电极	243
第四节	电位滴定	248
〔实验示例〕	252
实验一	料液中的pH值测定	252

IV

实验二 氯离子选择性电极测定硫酸锌电解液中的 Cl^-	253
实验三 氟离子选择性电极测定锂浸出液中的 F^-	254
实验四 电位滴定法测定钢铁中的钴	255
第十三章 极谱分析	257
第一节 概述	257
第二节 基本原理	259
第三节 极谱定量分析	264
第四节 几种极谱分析方法及其仪器的简介	266
第五节 极谱分析法的应用和发展	273
〔实验示例〕	274
锡矿石中铅的极谱法测定	274
第十四章 其它仪器分析	276
第一节 荧光X-射线光谱分析	276
第二节 电子探针X-射线微区分析	283
第三节 中子活化分析	286
第四节 质谱分析	292
第五节 气相色谱分析	300
附录	305
一 实验室的安全常识	305
二 常用酸碱的浓度和比重	306
三 弱酸、弱碱的电离常数	307
四 金属络离子的稳定常数	309
五 标准电极电位	310
六 国际原子量表	318

第一章 绪 论

第一节 分析化学在冶金工业中的作用和地位

分析化学是化学学科的一个分支，是研究测定物质化学组成的方法和原理的一门科学。

伟大领袖和导师毛主席指出：“人的认识，主要地依赖于物质的生产活动，逐渐地了解自然的现象、自然的性质、自然的规律性、人和自然的关系；而且经过生产活动，也在各种不同程度上逐渐地认识了人和人的一定的相互关系。一切这些知识，离开生产活动是不能得到的。”分析化学和其它自然科学一样，是在人类生产实践活动中产生和发展起来的。例如，随着冶金工业的发展，人们需要知道各种矿石、金属及合金的组分和各种组分的含量，从而促进了矿石、金属及合金的分析化学的发展；石油化学工业的迅速发展，使气相色谱分析得到了广泛的应用；半导体等超纯材料的生产，向分析化学提出了分析痕量组分的要求；生产过程的自动化、原子能科学和宇宙航行等尖端技术要求分析方法向自动化发展。总之，随着生产和科学技术的不断发展，分析化学也日益丰富和发展了它的内容。

自然科学本来是研究自然界中物质运动的规律及其定量关系。当这种定量关系涉及到物质化学组成时就不能不运用分析化学的方法。原子量的测定和化学式的确定都需要用分析化学的方法。许多化学的基本定律，例如元素周期律，就是在准确测定几十种元素原子量的基础上经过反复研究而总结出来的。我们对于世界上形形色色的物质（从无机物到有机物）的认识与了解，需要分析化学的帮助；对于地球上元素分布的情况，也需对地球上某些物质进行分析。因此，分析化学在化学和有关学科的发展中起着重要的作用。

分析化学在工农业生产中是不可缺少的工具。冶金工业的发展更是离不开化学成分的分析。从原材料的选择、成品的检验、生产过程的控制以及新工艺、新技术的研究，都需要分析化学提供数据作为依据。例如，炼钢首先需要知道铁水和铁合金等原材料的化学成分，以便计算各种原料的用量，在熔炼过程中还要经常取样分析碳、硫、磷、硅、锰等元素在钢液中的含量，作为控制熔炼过程的依据，经分析合格才能出钢。最后还要对成品钢锭的化学成分作准确的分析，以说明其品种规格。为了合理利用国家资源，开展综合利用和防止环境污染，对矿石中伴生的稀有和稀散金属，生产过程中的废液、废渣和废气也要进行分析。由此可见，冶金生产中，几乎每一个环节都离不开分析化学。因此，分析化学常被人们称为冶金工业的“眼睛”。

在学校中，分析化学课程还起着培养学生进行精密科学实验的技能，观察、分析和判断问题的能力，以及严格认真与实事求是的科学态度的作用。学生通过学习分析化学，可以把学过的化学、物理和数学等理论知识运用到分析化学中来，使理论密切结合实际。

总之，分析化学是人类认识世界和改造世界的主要手段之一。我们学习分析化学的目的就是要掌握它的理论、方法和实验技术，为参加生产和科学实验作好准备。

第二节 分析化学的内容和方法

一、定性分析与定量分析

根据任务的不同,分析化学分为两个部份:定性分析与定量分析。定性分析的任务是鉴定物质由哪些成分(元素、离子或官能团等)所组成;定量分析的任务则是准确测定物质中各种成分的含量。一般说来,在工作顺序上应当是先做定性分析,然后进行定量分析,因为不知道物质中含有哪些成分,就不便于选择适当的定量分析方法。但是,随着生产与科学的发展,许多部门的常见物质的成分已经知道,故可以直接做定量分析而不必做定性分析;此外,许多地方已采用光谱法进行定性分析。基于以上两个原因,定性分析化学的应用不如定量分析化学那么广泛。考虑到定性分析化学的基本知识已包括在新的无机化学教材中,故本书以介绍定量分析为主。

二、常量、半微量、微量和超微量分析

根据分析的试样用量不同,可将分析方法分为常量、半微量、微量和超微量分析。它们的具体区别见表1-1。

表 1-1 按试样用量的分类

方 法	试 样 用 量	试 样 体 积
常 量 分 析	0.1~1 克	10~100毫升
半 微 量 分 析	0.01~0.1克	1~10毫升
微 量 分 析	0.1~10毫克	0.01~1 毫升
超 微 量 分 析	0.001~0.1毫克	0.001~0.01毫升

另外,根据被测成分含量的多少,把被测成分含量为百万分之几(或称ppm数量级, $1\text{ppm}=10^{-4}\%$)所用的分析方法称为痕量成分分析,把被测成分含量为十亿分之几(或称ppb数量级, $1\text{ppb}=10^{-7}\%$)所用的分析方法称为超痕量成分分析,其意义显然与微量分析和超微量分析不同,不可混淆。但它们都要求灵敏度很高的分析方法和使用特殊的分析仪器。

一般无机定量分析采用常量分析法。在矿石与金属的微量分析、超纯材料分析和环境分析中,由于提供的试样量很少,或要求分析的组分含量极微,微量分析和痕量成分分析的方法具有重大的意义。

三、化学分析与仪器分析

根据分析方法的基本原理的不同,可将分析方法分为化学法、物理法和物理化学法。后两种方法都需要使用特殊的仪器,常合称为仪器分析,故习惯上均将分析化学的内容分为化学分析和仪器分析两部分。

1. 化学分析法 以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。这种方法离不开化学反应。测定时使被测成分发生化学反应,根据反应产物的重量或体积,或反应中消耗的试剂量来求出被测成分的含量。常用的化学分析法有:(1)重量分析,(2)容量分析,(3)气体分析三类。

2. 仪器分析法 以物质的物理或物理化学性质为基础,并使用特殊仪器的分析方法称为仪器分析法。仪器分析近年来发展很快,方法很多,其中用得较普遍的是光学分析法和电化学分析法两类。

属于光学分析法的有：（1）比色分析；（2）分光光度分析；（3）原子吸收光谱分析；（4）发射光谱分析；（5）荧光X-射线光谱分析等。

属于电化学分析法的有：（1）电重量分析；（2）电容量分析（包括电导滴定、电位滴定和安培滴定等）；（3）离子选择电极电位分析；（4）库仑分析；（5）极谱分析等。

此外，色谱分析、活化分析、电子探针X-射线微区分析、离子探针微区分析、质谱分析等也日益得到越来越广泛的应用。

化学分析与仪器分析都是分析化学的重要组成部分，每一种分析方法都有它的适用范围和局限性。一般说来，化学分析适用于常量分析，其设备较简单，准确度较高，但操作比较费时（尤其是重量分析）。仪器分析则具有快速和灵敏度高的优点，适于快速分析和微量成分的分析，但设备较复杂，价格较昂贵。但是，仪器分析中关于试样的处理，组分的分离和富集，准确度的校验，新方法的研究等，往往离不开化学分析的方法。因此，化学分析与仪器分析是互相联系，互相补充，相辅相成的。化学分析的原理和方法是各种分析方法的基础。而仪器化与自动化则是发展的方向，故本教材不仅包括化学分析的内容，还介绍冶金生产中一些常用的仪器分析方法。

第三节 定量分析的误差

定量分析的任务是准确测定物质中各种成分的含量，但严格说来，由于测量的方法，使用的仪器、环境条件和人的操作技术都不能做到完美无缺，故测得的结果不可能和真实含量完全一致；即使技术最熟练的人，用最好的方法和仪器同时做几份测定，分析结果也不会完全一样。这说明误差是客观存在的。但是，我们如果掌握了产生误差的规律，就可以减少误差，提高分析结果的准确度。

一、误差的来源

根据误差的性质与产生原因，可将误差分为系统误差和偶然误差两类。

1. **系统误差（又称可测误差）** 系统误差是由某种固定的因素所引起的误差，这种误差的数值大小与符号正负在同样的实验中是完全一致的，即在重复分析时，它会重复地表现出来，使测定结果经常偏高或偏低。这种误差在原因查明后可以用适当方法测定出来加以校正或消除。产生系统误差的主要原因有以下几种：

（1）**方法误差** 这种误差是由于分析方法本身的不完善所造成的。如重量分析中沉淀有少量的溶解或吸附某些杂质，容量分析中反应进行不完全，比色分析中干扰离子的影响等等。

（2）**试剂误差** 由于试剂不纯和蒸馏水中含有微量杂质所引起。

（3）**仪器误差** 由于所用仪器不够精密而引起的误差，如砝码重量和滴定管刻度不准确等。

（4）**主观误差** 由于操作者个人的习惯与偏向而引起的误差。例如，在以甲基橙作酸碱指示剂确定终点时，有的人判断终点常常偏向黄色，有的人则经常偏向红色。

系统误差可以用对照试验、空白试验、校准仪器等办法来加以校准。详细说明见后。

2. **偶然误差** 偶然误差是由一些偶然的因素（如环境温度、气压等偶然的波动）所引起，其影响有时大，有时小，有时正，有时负，方向不定。产生偶然误差的原因一般不

易查觉，因而也就难以控制。但消除系统误差后，在同样条件下进行多次实验，则可发现偶然误差完全服从统计规律，即：

(1) 大小相等的正负误差出现的几率相等；

(2) 小误差出现的机会多，大误差出现的机会少，特别大的正负误差出现的几率非常小，故偶然误差出现的几率与其大小有关。

偶然误差的这种特性可用图1-1的曲线表示，这个曲线叫做误差的正态分布曲线。曲线的数学表示式为：

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (1-1)$$

此式称为误差方程。

式中 x —— 偶然误差的大小；

y —— 误差出现的频率；

σ —— 标准误差（定义见后）；

e —— 自然对数的底。

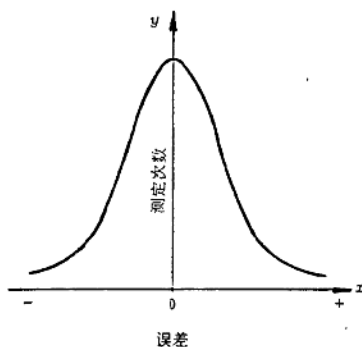


图 1-1 误差的正态分布曲线

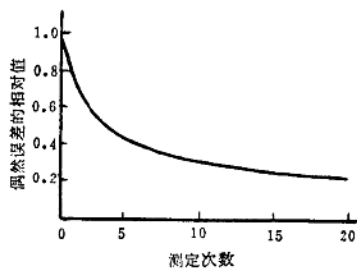


图 1-2 偶然误差大小与测定次数的关系

根据上述偶然误差的性质可知，随着测定次数的增加，偶然误差的算术平均值将逐渐接近于零。因此，多次测定结果的平均值更接近于真值。实验表明，在测定次数较少时，偶然误差随测定次数的增加而迅速减小，当测定次数大于10时，误差减小已不很显著（见图1-2）。所以，在一般测定中，同时平行测定10个试样就已足够了。

除上述两类误差外，还可能出现由于工作者粗心大意，或操作不正确所引起的错误。例如，溶液溅失，加错试剂，读错刻度，记录和计算错误等等。只要我们细心认真，严格遵守操作规程，这些错误就可避免。出现较大的误差时，应查明原因。如发现错误，则应将该次结果弃去不用，不得参加平均值的计算。

二、准确度和精密度

测定结果与真实结果之差称为误差。误差越小，说明测定结果越准确，所以通常用误差的大小表示准确度。误差有绝对误差和相对误差两种表示方法。绝对误差指测得结果与真实结果之差；相对误差乃指绝对误差在真实结果中所占的百分率。例如，有甲乙两个物体，其真实重量分别为0.0217克和0.2174克，但我们在天平上测得甲的重量为0.0216克，

乙的重量为0.2173克，称量的绝对误差都是-0.0001克：

$$\text{甲的绝对误差} = 0.0216 - 0.0217 = -0.0001$$

$$\text{乙的绝对误差} = 0.2173 - 0.2174 = -0.0001$$

但它们在真值中所占的百分率都不一样：

$$\text{甲的相对误差} = \frac{-0.0001}{0.0217} \times 100\% = -0.46\%$$

$$\text{乙的相对误差} = \frac{-0.0001}{0.2174} \times 100\% = -0.05\%$$

显然，乙的相对误差比甲小，说明乙的准确度比甲高。从这个例子可以看出，相对误差更适于比较测定结果的准确度，故在定量分析中多用相对误差来表示分析结果的准确度。

在实际工作中，真实数值是有待测定的未知数。通常将多次测定结果的平均值看作真实数值。多次分析结果的平均值与各次测定的值进行比较，所得差值称为偏差。与误差不同，偏差所表示的是分析结果的精密度，即在相同条件下几次测定结果之间互相符合的程度。偏差越小说明分析结果的精密度越高。偏差也有绝对偏差和相对偏差两种表示方法：

$$\text{绝对偏差} = \text{个别测定值} - \text{平均值} \quad (1-2)$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{个别测定值} - \text{平均值}}{\text{平均值}} \times 100\% \quad (1-3)$$

在实际工作中，常用算术平均偏差 δ 表示测定结果的精密度。 δ 的定义为：

$$\delta = \frac{\sum |a_i - M|}{n} \quad (1-4)$$

式中 a_i ——任一个别测定值；

M ——一组平行测定结果的平均值。

其计算方法如下：

例：测定铜合金中铜含量五次，得到下列数据：72.32%，72.30%，72.25%，72.22%，72.21%，求算术平均偏差。

解：

5次测定结果 (Cu%)	72.32	72.30	72.25	72.22	72.21
平均值%			72.26		
与平均值的偏差 ($a_i - M$)	+0.06	+0.04	-0.01	-0.04	-0.05
$\sum a_i - M $	=0.06+0.04+0.01+0.04+0.05=0.20				

$$\delta = \frac{0.20}{5} = 0.04$$

精密度指多次测量中所测得结果间相互符合的程度，准确度指所测得结果与真实数值相符合的程度，两者含义不同，但又有密切的联系。没有好的精密度，准确度就很难保证；但是精密度好，不一定准确度就好，因为在几次平行测定中，可能由于某种原因（如使用同一个有误差的砝码）引起了同样的系统误差。前面曾经说过，在系统误差已减至最小或接近消除的情况下，多次测定的偶然误差的算术平均值趋近于零，即多次测定结果的平均值更接近于真实数值。在这个前提下，只要操作很仔细，偏差就会很小，精密度就会

很高，同时分析结果也会很准确。

三、公差

为了保证工农业产品的质量和正常生产，我国有关部门已对一些重要的工农业产品的质量鉴定制定了统一的标准方法，称为“国家标准”和“部颁标准”。在这些标准方法中还规定了分析结果的“允许误差”，亦称“公差”。如果平行分析结果超出了公差的范围，则该项分析就应当重作。公差的制定办法是，将规定的若干种试样送到若干单位的分析室，按规定的方法平行进行10~20次测定，将得到的数据集中起来，用数学统计的方法处理，求出公差范围，下面是国家标准《钢铁化学分析标准方法》中规定的测定硫量的公差：

含硫量(%)	≤0.02	0.02~0.05	0.05~0.10	0.10~0.20	0.20以上
公差(%)	±0.002	±0.004	±0.006	±0.010	±0.015

如果试样含硫量在0.02%~0.05%之间，平行测定两次，两次测定之差不超过规定公差0.004的2倍，就符合要求，可取平均值提出报告。或者算出测定的算术平均偏差，其值不超过0.004，就符合要求。

四、提高分析结果准确度的方法

前面已经提到，为了减少偶然误差，可以仔细地进行多次分析，取平均值作为测定结果。为了减少系统误差，可以用对照试验、空白试验、校准仪器等方法进行校准。现分别介绍如下：

1. 对照试验 对照试验主要是用来检查系统误差和进行仪器校准。可以用已知准确成分的标准试样（或纯物质配成的试液），按同样方法进行分析以资对照，也可以用不同的分析方法，或者由不同单位的人分析同一试样来互相对照。

例如，在进行新的分析方法研究时，常用标准试样来检验方法的准确度。如果用所拟定的方法分析若干种标准试样均能得到满意的结果，说明这种方法准确可靠。同时也可用国家规定的标准方法或公认可靠的经典分析方法分析同一试样，与所拟定的方法进行对照，如果结果一致，则说明新的分析方法是可靠的。

在生产中，常常在分析试样的同时，进行一些标样分析，以检查操作和仪器是否正常，如分析标样的结果符合公差，说明操作与仪器无误，试样的分析结果才算可靠。

2. 空白试验 由试剂、蒸馏水、实验器皿和环境带入的杂质所引起的误差，可以用空白试验来消除或减少。空白试验就是在不加试样的情况下，按照试样的分析步骤和条件进行分析的试验。得到的结果称为空白值。从试样的分析结果中扣除空白值，就可以使分析结果更接近于真实含量。

但是，如果空白值过大，则扣除空白的方法就无济于事。这样，就必须提纯试剂和蒸馏水，改用适当器皿和改善环境来降低空白值。

3. 仪器校准 当允许误差大于1%时，一般可不必校准仪器。在准确度要求较高的实验中，对所用的仪器就必须校准，并求出校准值。一些专为测定某种成分的仪器，其刻度值常用该成分的百分含量表示，如发现这种仪器有少量系统误差，可用标样进行校准，按下式求出校准系数 k ：

$$\text{校准系数 } k = \frac{\text{标样的标准含量}}{\text{分析标样的读数}}$$

并用此校准系数 k 计算试样的分析结果：

试样的分析结果 = $k \times$ 分析标样的读数

砝码和滴定管等常用仪器的校准方法，将在下面介绍。

4. 方法校正 某些方法的系统误差可用其它方法直接校正。例如，在重量分析中，沉淀绝对完全是不可能的，在沉淀硅酸后的滤液中，用比色法还可测出少量硅；在沉淀钨酸后，滤液中也可用比色法测得少量钨。在准确度要求较高时，应把滤液中该成分的比色测定结果加到重量分析结果内。

第四节 有效数字和计算规则

一、有效数字

为了得到准确的分析结果，不仅要细心操作和准确地测定各种数据，而且要正确地记录与计算。分析结果的数值不仅表示成分含量的多少，而且还反映了测定的准确度与精密程度。所以，实验数据与计算结果应保留几位数字是一件很重要的事情，不能随便增加或减少位数。用仪器测量时，我们除了由仪器的刻度上读取准确的读数外，还可以估计到最小刻度的下一位（最小刻度的十分之几）。通常规定，记录这个数量时，应记下所有准确的读数和估计出一位可疑数字，并把它们称为有效数字。例如，用最小刻度为0.1毫升的滴定管量取溶液的体积时，观察到液面位于15.2毫升与15.3毫升之间。经过估计，确定溶液的体积是15.25毫升。前三位数“15.2”是由刻度直接测出的，是准确的数字，最后一位数“5”是估计出来的，它可能有 ± 1 个单位的误差，是可疑数字，故它们都是有效数字，共计4位。根据上述具体情况，在记录和计算中，我们应把溶液的体积写为15.25毫升，而不应该写成15.255毫升，因为用0.1毫升刻度的滴定管根本不可能测得这样准确。也不应该把溶液的体积写成15.2毫升，因为这样会使人误认为第三位数“2”已经是估计出来的。因此，实验测得数据的位数决定于我们使用仪器的准确程度，不能随意增加或减少。

在计算有效数字共有几位时，应当注意“0”的特殊作用。例如，在1.2040和10.5中的“0”都是有效数字，故其有效数字分别为5位和3位。但是在小数0.0036中的“0”只起定位作用，不是有效数字，单位增大1000倍时，它们便消失，0.0036变为3.6，有效数字只有两位。在正数末尾的“0”，其意义往往是不明确的，如3600的有效数字可能是4位，也可能是3位或2位，对于这种情况应根据实际情况写成 3.600×10^3 ， 3.60×10^3 ， 3.6×10^3 。

在计算中还可能遇到一些常数 π 、 e 和倍数（如5、 $\frac{1}{2}$ 等等）。它们的有效数字位数可以认为是无限的，需要几位就可以写几位。

二、计算规则

在计算过程中有效数字的取舍也很重要。初学的人往往以为在计算过程中保留的数字位数越多越准确，这种错误认识主要在于不了解实验结果的准确度决定于我们所用的方法和仪器，它们都只能准确到一定程度。在计算结果中无论写多少位数，也绝不能把准确度提高到超过方法和仪器所能达到的准确度。相反，在计算过程中保留不必要的有效数字，不仅不能正确的反映实验的准确度，而且使计算复杂，费时间，并容易引起错误，常用的计算规则如下：

1. 多余数字的舍弃 多余数字的舍弃，一般均采用“四舍五入”法，即当被弃数字 ≤ 4 时弃去， ≥ 5 时进位。但在分析工作中，还流行一种“四舍六入五留双”的方法，即当被弃数 ≤ 4 时弃去， ≥ 6 时进位，等于5时，如前一位数为偶数则弃去，如前一位数为奇数则进位，保持尾数为偶数。例如，对27.0246取四位有效数字时，结果为27.02，取五位有效数字时，结果为27.025。但将27.025与27.035取四位有效数字时，则分别为27.02与27.04。

2. 加减法 在加减计算中，应接着所有各数中小数点后位数最少的那个数，确定各数小数点后的位数，将多余数字弃去，再进行加减运算。例如，将11.05、0.182和1.3152三数相加时，11.05小数点后的位数最少，只有两位，故其它各数也只保留小数后两位，然后相加，即：

$$11.05 + 0.18 + 1.32 = 12.55$$

可以证明，12.55是最合理的答案。因为，将原来三个数写成竖式相加，即可看出，小数点后第二位已经是可疑数字了（可疑数字下面用短横线标出）：

$$\begin{array}{r} 11.05 \\ 0.182 \\ + 1.3152 \\ \hline 12.5472 \end{array}$$

把多余的可疑数字弃去并进位，即得12.55。

3. 乘除法 在乘除法中，各数保留的位数应与相对误差最大或有效数字位数最少的数相同，得到的积或商的准确度不应大于相对误差最大的那个数。例如在 $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782$ 中，三数的相对误差是：

$$0.0121: \quad \frac{1}{121} \times 100\% = 0.8\%$$

$$25.64: \quad \frac{1}{2564} \times 100\% = 0.04\%$$

$$1.05782: \quad \frac{1}{105782} \times 100\% = 0.0009\%$$

因第一个数0.0121的相对误差最大，故应以此数为标准，确定其它各数的位数，然后相乘，即：

$$0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$$

如果硬算就会麻烦得多。

定量分析的结果一般要求准确到四位有效数字。利用四位对数表进行计算，可以避免乘除的麻烦和算错，同时自然地弃去不必要的数字。但是分析结果究竟保留几位有效数字，应依据所用分析方法和对分析准确度的要求而定。例如，光谱分析的准确度一般为10%左右，因此，光谱分析的结果只需计算到二位；炉前快速分析的允许误差常在百分之几，这时分析结果计算到三位就足够了。

第五节 分析结果的处理

在日常一般分析中，我们对每个试样平行测定2~3次，然后算出结果的单次测定平均偏差，如果没

有超出规定的公差, 就认为合格, 可取其平均值提出报告; 如果超过了公差, 就需重作。但对要求非常准确的分析(如测定标准试样的成分)就不能这样简单的处理, 必须进行多次分析, 用统计的方法处理, 下面介绍一些常用的处理方法:

1. 计算分析结果的可靠区间与可靠指标 在要求准确的分析中, 提出分析结果时, 应同时提出真实结果所在的范围——称为可靠区间, 和真实结果落在此范围内的或然率——称为可靠指标, 以说明真实结果应在什么范围内和在此范围内的可靠性。为此, 须先求出分析结果的标准误差。

标准误差亦称均方根误差。是表示准确度的较好方法, 其定义为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n}} \quad (1-5)$$

式中 σ ——标准误差;

n ——测定次数;

x_1, x_2, \dots, x_n ——个别测定值 a_1, a_2, \dots, a_n 与真值 μ 之差, 即 $x_1 = a_1 - \mu, x_2 = a_2 - \mu, \dots, x_n = a_n - \mu$ 。

但在一般情况下, 真值往往不知道, 我们只能用标准算术平均值 M 代替真值 μ , 此时应改用下式计算有限次平行测定的标准偏差:

$$s = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \quad (1-6)$$

式中 s ——有限次平行测定的标准偏差;

n ——测定次数;

d_1, d_2, \dots, d_n ——个别测定值 a_1, a_2, \dots, a_n 分别与平均值 M 之差, 即 $d_1 = a_1 - M, d_2 = a_2 - M, \dots, d_n = a_n - M$ 。

s 的值越小, 说明分析结果的精密度越高。

如前所述, 偶然误差是按照正态分布曲线出现的。曲线上各点代表某个误差值出现的频率, 曲线与 x 轴之间的面积则代表误差在某一范围内的或然率, 若以整个曲线与 x 轴所围的面积为 100%, 则在 $\pm \sigma$ 区间内的面积为 68.3%, 在 $\pm 2\sigma$ 区间内的面积为 95.5%, 在 $\pm 3\sigma$ 区间内的面积为 99.7% (见图 1-3), 亦即, 测定值的标准误差介于 $\pm \sigma$ 、 $\pm 2\sigma$ 和 $\pm 3\sigma$ 之间的或然率分别为 68.3%、95.5% 和 99.7%。换句话说, 在 1000 次测定中, 测定结果落在 $m \pm \sigma$ 、 $m \pm 2\sigma$ 和 $m \pm 3\sigma$ 范围内的次数分别为 683 次、955 次和 997 次。只有 3 次落在 $m \pm 3\sigma$ 之外。故可以认为误差超过 $\pm 3\sigma$ 的不属于偶然误差, 对于这样的结果可以作为错误结果弃去。

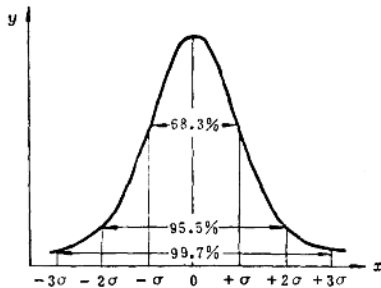


图 1-3 误差的正态分布曲线

我们把误差出现的或然率称为可靠指标, 把 $\pm \sigma$ 、 $\pm 2\sigma$ 、 $\pm 3\sigma$ 等称为可靠区间界限, $m \pm \sigma$ 、 $m \pm 2\sigma$ 、 $m \pm 3\sigma$ 等称为可靠区间。计算出标准误差和可靠区间, 就可以知道真值在某个范围和真值在此范围内的或然率大小, 亦即知道了分析结果的可靠性。

上面所说的标准偏差 s , 是指在一组平行测定中, 任意选出某一分析结果的标准偏差, 故称为单次分析的标准偏差。这些偏差可以告诉我们, 在一组平行测定中, 某一分析结果与平均值相差某一量的或然率。显然, 如果知道平均值 M 的标准偏差 s , 我们就能够知道平均值与总平均值(真值)相差某一量时的或然率。因此, 我们可以用平均值 M 与总平均值的标准偏差 s 来表示可靠区间。统计学告诉我们平均值的偏差 \bar{s} 与单次测定的标准偏差 s 和测定次数之间有如下之关系:

$$\bar{s} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n(n-1)}} \quad (1-7)$$

故用平均值 M 和平均值的标准偏差 \bar{s} 表示的可靠区间为:

$$\text{可靠区间} = M \pm t\bar{s} = M \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (1-8)$$

式中 t 为校正系数, 当可靠指标为 α , 测定次数为 n , 校正系数 t 的值可以从下表查到。

表 1-2 校正系数 t 值表

$n-1$	t	α		
		90%	95%	99%
1		6.31	12.71	63.66
2		2.92	4.30	9.92
3		2.35	3.18	5.84
4		2.13	2.78	4.60
5		2.01	2.57	4.03
6		1.94	2.45	3.71
7		1.90	2.37	3.50
8		1.86	2.31	3.36
9		1.83	2.26	3.25
10		1.81	2.23	3.17
20		1.72	2.09	2.85
30		1.70	2.04	2.75
∞		1.64	1.96	2.58

如果我们选用 α 为95%的 t 值计算可靠区间 $M \pm t\bar{s}$, 则说明经过 n 次测定, 真实结果落在 $M \pm t\bar{s}$ 范围内的可靠性为95%, 或者说我们有95%的把握, 真实结果落在 $M \pm t\bar{s}$ 之间。显然, 如果分析的次数越多, $t\bar{s}$ 之值越小, 平均值将更接近于真值。但是, 从表中数值可知, 分析次数没有必要无限制地增加, 只要达到20至30次, t 值就与 $n = \infty$ 时相近了。

例: 分析铁矿石中铁含量5次, 测得的结果是67.48%、67.37%、67.47%、67.43%和67.40%。计算标准偏差 \bar{s} 及分析结果的可靠区间。

解: 计算如下:

5次测得结果(Fe%)	67.48	67.37	67.47	67.43	67.40
平均值(M)	67.43				
个别测定的偏差(d)	+0.05	-0.06	+0.04	0.00	-0.03
个别测定的偏差(d^2)	0.0025	0.0036	0.0016	0.0000	0.0009
$\Sigma(d^2)$	0.0086				

$$\therefore s = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0086}{4}} = 0.046$$

$$\text{平均值的标准偏差} \quad \bar{s} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.046}{\sqrt{5}} = 0.021$$

由表1-2查得 $\alpha = 95\%$, $n - 1 = 4$ 时, $t = 2.78$, 因此, 可靠区间界限 $= t\bar{s} = 2.78 \times 0.021 = 0.058$ 。故可靠区间 $= 67.43 \pm 0.058\%$

这就是说, 通过5次测定, 我们有95%的把握, 认为铁矿石的含铁量在67.488%和67.372%之间。

2. 可疑分析结果的舍弃 在一组分析结果中, 常常出现某一结果与其余结果相差很远, 这一结果的去留, 对平均值及标准误差都将引起很大的影响。初学者多倾向于随意舍弃这一可疑的结果, 企图获得实验结果的一致性, 这显然是不对的。一个分析工作者只有在确实实验过程中有错误时, 才能舍弃掉

该次分析结果。否则他只能根据误差理论的规定决定可疑分析结果的取舍。可疑结果的舍弃标准可简化为：

- (1) 可疑结果除外，将其余结果加以平均；
- (2) 如可疑结果与平均值相差大于标准偏差的四倍，即大于 $4s$ ，则可弃去此分析结果。

例：测定某样品中的氯含量四次，得到氯的百分含量为30.34、30.21、30.42和30.38，提出分析结果的报告时，有无应该去掉的可疑结果？

解：在所有四次结果中，显然30.21与其它各值差距最大，是可疑结果。取其它三次分析结果计算平均值，并求出单次测定的标准偏差 s ：

分析结果	30.34	30.42	30.38
平均值		30.38	
d	-0.04	+0.04	0.00
d^2	0.0016	0.0016	0.0000
Σd^2		0.0032	

$$\therefore s = \sqrt{\frac{0.0032}{3-1}} = 0.04$$

平均值30.38与30.21之差为 $30.38 - 30.21 = 0.17$ 。由于 $\frac{0.17}{0.04} > 4$ ，故应将30.21这一结果弃去。

3. 检验分析方法的准确度 在试验一种新的分析方法时，必须用已知含量的纯物质或标样进行对照分析，以检验方法的准确度与精密度。为此，必须求出多次分析结果的平均值和平均值的标准偏差 \bar{s} ，按下式计算 t 值：

$$t = \frac{|\text{平均值} - \text{真值}|}{s} \quad (1-9)$$

然后与表1-2中 t 值相比较，以判断分析方法是否存在方法误差。这样的检验方法在统计学中称为 t 检验。

例：用某个测定铝的新方法分析纯 $\text{KA}1(\text{SU}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 9次，测得的结果是10.74、10.73、10.77、10.81、10.77、10.86、10.77、10.82和10.81。已知样品中 Al_2O_3 的真值为10.77%，问这种方法是否准确可靠？

解：经计算求得平均结果 $M = 10.79\%$ ，平均结果的标准偏差 \bar{s} 为0.014%，代入式(1-9)：

$$t = \frac{10.79 - 10.77}{0.014} = 1.4$$

由表1-2中得知，可靠指数为95%， $n - 1 = 9 - 1 = 8$ 时， $t = 2.31$ ，大于1.4，这说明，可靠区间已将 Al_2O_3 的真实含量包括在内，也即平均结果与真实含量之间没有显著差别，故可以认为方法准确可靠。

4. 对产品质量的评定 在分析工作中，经常需要根据分析结果评定产品质量是否符合要求，这时也必须用 t 检验作出判断。

例：根据合同，向国外定购了某种纯度为90.00%的产品，对已收到的一批产品作了11次分析，平均结果为89.60%，标准偏差 $s = 0.40$ 。问在95%的可靠指标下，产品质量是否符合要求？

解：由式(1-7)得知，平均结果的标准偏差

$$\bar{s} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.40}{\sqrt{11}} = 0.12$$

代入式(1-8)，得到：

$$t = \frac{90.00 - 89.60}{0.12} = 3.32$$

由表1-2查得，可靠指标为95%， $n - 1 = 10$ 时， $t = 2.23$ ，小于3.32，可见规定的纯度(90.00%)已