

阎宝石 主编



成都科技大学出版社

内容提要

本书共分十二章，包括绪论、滴定分析总论、酸碱滴定法、氧化还原滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法、称量分析法、非水酸碱滴定法、气体分析、可见吸收光谱分析法、电化学分析和气相色谱分析。其中以酸碱滴定法、氧化还原滴定法、可见吸收光谱分析法和气相色谱分析为重点。除理论叙述外，各章大都配有思考题、习题、实验及小结。

本书为化工部规定的化学分析工人中级技术理论培训教材，亦可供其它部门的分析工人阅读参考。

化学分析工人中级技术培训教材

化 工 分 析

阎宝石 主编

成都科技大学出版社出版发行

四川省新华书店经销

成都市银河印刷厂印刷

开本787×1092 1/16 印张19.25

1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

印数1—20000册 字数474千字

ISBN7—5616—0138—7/TQ·22(课)

定价：5.50元

前 言

这套教材是受“全国化工技术培训教材编审委员会”的委托，由吉林化学工业公司负责，组织学校、科研、生产等单位的教师、工程技术人员，根据一九八六年十月化工部教育司、劳资司（86）化教培字第91号文批准的《化学分析工人中级技术理论培训教学计划、教学大纲》，编写的。

这套教材共六本。包括《化工分析》、《化学》、《数学基础》、《电工知识》、《化验室管理》、《化工企业全面质量管理及环境保护》。各教材在内容上科学分工、紧密配合、有机联系。

考虑到工人培训的特点，教材在内容编排上有较强的针对性，密切联系实际，语言通俗易懂，讲述深入浅出，知识起点适度，且尽量采用法定计量单位和“国标”、“部标”。

《化工分析》一书是这套教材的核心，是工人技术等级标准中应知应会内容的主要体现。本门课程的教学旨在使学员比较系统地掌握化工分析的基本概念、基本理论、基本运算；要有熟练的运算能力和实际操作技能；并提高认识问题、解决问题的应变能力，培养多面手；同时要为高级技术理论培训，奠定专业知识基础。

本书由阎宝石主编，参加编写人员有：阎宝石（第一、十二章）、刘世纯（第三、三、四章）、戴文风（第五、六、七、九章）、张鑫塘（第八、十、十一章），最后由阎宝石整理、修改、定稿。全书由吉林化工学校张振宇主审，吉林化学工业公司吕宝仙、吕桂英等对部分章节参审。由于编审者水平有限，时间仓促，因此错误和不当之处在所难免，敬请读者批评指正。

化学分析工人中级技术理论培训教材编审组

一九八七年七月十五日

目 录

第一章 绪论 (1)

第一节 化工分析在生产中的意义..... (1)

第二节 化工分析方法及采样..... (2)

第三节 分析误差和数据处理..... (4)

第四节 分析天平..... (17)

思考题..... (24)

习题..... (24)

实验1 分析天平灵敏度的测定..... (25)

第二章 滴定分析总论 (26)

第一节 滴定分析法..... (26)

第二节 标准溶液的制备..... (28)

第三节 滴定分析计算..... (33)

第四节 滴定分析仪器及其使用..... (40)

思考题..... (46)

习题..... (46)

第三章 酸碱滴定法

第一节 弱电解质电离及pH计算..... (47)

第二节 盐的水解及pH值计算..... (49)

第三节 缓冲溶液..... (53)

第四节 酸碱指示剂..... (60)

第五节 滴定曲线及指示剂的选择..... (63)

第六节 酸和碱标准溶液的配制和标定..... (69)

第七节 酸碱滴定法的应用..... (72)

第八节 酸碱滴定法的计算..... (77)

本章小结..... (79)

思考题..... (80)

习题..... (80)

实验2 酸碱标准溶液的配制和标定..... (81)

实验3 混合碱的分析..... (83)

第四章 氧化还原滴定法 (84)

第一节 氧化还原反应..... (84)

第二节 电极电位..... (85)

第三节 影响氧化还原反应方向的因素..... (89)

第四节 氧化还原反应的程度..... (91)

第五节 氧化还原反应的速度..... (91)

第六节 氧化还原滴定曲线..... (92)

第七节 氧化还原滴定指示剂..... (94)

第八节 高锰酸钾滴定法..... (96)

第九节 重铬酸钾法..... (100)

第十节 碘量法..... (102)

第十一节 计算..... (108)

本章小结..... (110)

思考题..... (111)

习题..... (112)

实验4 KMnO_4 标准溶液的配制和标定..... (113)

实验5 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的配制和

铁矿中铁含量的测定..... (114)

实验6 碘量法标准溶液的配制和标定..... (116)

第五章 配位滴定法 (118)

第一节 概述..... (118)

第二节 酸度对配位滴定的影响..... (119)

第三节 配位滴定曲线..... (123)

第四节 金属指示剂..... (125)

第五节 提高配位滴定选择性的方法..... (127)

第六节 EDTA标准溶液的配制与标定..... (129)

第七节 配位滴定的种类及应用实例..... (129)

本章小结..... (133)

思考题..... (133)

习题..... (133)

实验7 水的总硬度测定..... (134)

第六章 沉淀滴定法 (136)

第一节 沉淀滴定法原理..... (136)

第二节 沉淀滴定曲线..... (140)

第三节 沉淀滴定的方法..... (141)

本章小结..... (143)

思考题..... (143)

习题..... (143)

实验8 工业水中氯含量的测定..... (144)

第七章 称量分析法 (145)

第一节 概述..... (145)

第二节 沉淀称量法的理论基础.....	(146)	第三节 电位分析法.....	(211)
第三节 沉淀称量法的操作技术.....	(151)	第四节 库仑分析法.....	(223)
第四节 应用实例.....	(153)	本章小结.....	(226)
本章小结.....	(154)	思考题与习题.....	(227)
思考题.....	(154)	实验12 电位法测定溶液pH值.....	(227)
习题.....	(155)	实验13 电位滴定——以 KMnO_4 标准溶液滴 定 Fe^{2+}	(229)
第八章 非水酸碱滴定法	(156)	实验14 库仑滴定法测定亚砷酸盐浓度.....	(230)
第一节 非水酸碱滴定的原理.....	(156)	第十二章 气相色谱分析	(232)
第二节 非水酸碱滴定的应用.....	(159)	第一节 概述.....	(232)
思考题.....	(161)	第二节 气相色谱分析理论基础.....	(234)
实验9 非水酸碱滴定法测定乙酸钠的 纯度.....	(161)	第三节 操作条件选择.....	(247)
第九章 气体分析	(163)	第四节 固定相及其选择.....	(251)
第一节 概述.....	(163)	第五节 定性分析.....	(258)
第二节 常用气体分析方法.....	(165)	第六节 检测器.....	(261)
第三节 常见气体分析器.....	(171)	第七节 定量分析.....	(268)
第四节 气体分析应用实例.....	(171)	本章小结.....	(275)
本章小结.....	(173)	思考题.....	(276)
思考题.....	(173)	习题.....	(277)
习题.....	(173)	实验15 气相色谱基本参数的测定.....	(279)
实验10 半水煤气全分析.....	(174)	实验16 定性分析.....	(280)
第十章 可见吸收光谱分析法	(177)	实验17 测定检测器的 S 和 D 值.....	(281)
第一节 概述.....	(177)	实验18 定量分析.....	(282)
第二节 基本原理.....	(178)	习题答案	(283)
第三节 显色反应及显色剂.....	(185)	附录	(286)
第四节 分析仪器的一般结构.....	(190)	附表一 国际相对原子质量表.....	(286)
第五节 可见吸收光谱分析的方法及仪器.....	(193)	附表二 无机化合物的摩尔质量表.....	(288)
本章小结.....	(199)	附表三 弱酸、弱碱在水中的电离 常数 (25°C).....	(291)
思考题.....	(199)	附表四 EDTA配合物的 $\log K_{\text{稳}}$ (25°C)	(295)
习题.....	(200)	附表五 难溶化合物的溶度积 ($18-25^\circ\text{C}$)	(296)
实验11 邻二氮菲分光光度法测定铁.....	(201)	附表六 标准电极电位表.....	(298)
第十一章 电化学分析	(203)		
第一节 概述.....	(203)		
第二节 电导分析法.....	(204)		

第一章 绪 论

第一节 化工分析在生产中的意义

化工生产在国民经济和国防建设以及一些尖端科学领域中，处于十分重要的地位。由于化工生产是以化学反应为基础的，它千变万化、神秘莫测、奥妙无穷，因而一刻也离不开分析；就象人生存不能没有眼睛一样，化工分析正是为化工生产起着“眼睛”的作用，成为化学工业不可缺少的重要组成部分。

化工分析是分析化学在化工生产领域中的应用，也是分析化学的主要组成部分。化工分析在自己的分析实践中，不断丰富、深化、发展分析化学这门学科的理论 and 实践知识，使分析化学更好的为化工生产服务，促进生产的发展。

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及其有关理论的一门学科。它包括定性和定量分析两部分内容。定性分析的任务是鉴定并检测物质的组成，即分析确定物质是由哪些元素、离子、官能团或化合物组成的；而定量分析任务则是测定物质中各有关组分的含量。显然，化工物料的上述分析测定，对于化工生产的各个环节（包括原料—中间产物—成品的品质检验）、化工厂的安全防护、环境治理、综合利用、新产品和新工艺的开发、全面质量管理、以及对化工科研和设计部门，都是必须且十分重要的。

随着化工生产的发展，对化工分析提出更高的要求。这表现在：

第一，要求快速、精确、微量化和自动化。这就促使了仪器分析的普及和化学分析的自动化发展。目前，象分光光度计、电化学仪器及气相色谱仪已广泛用于车间生产分析。有的企业已将红外、质谱等大型精密仪器，引进工厂实验室。在微量化方面，对于高纯单体及环境分析，已进入ppm~ppb数量级。

第二，要求提供诸如元素的价态、物质的结晶形态、物质的表面结构、活化状态等方面的资料。如催化剂的分析等等。在这方面，化工科研部门正在发挥象X射线衍射仪、X光电子能谱仪及电子显微镜等大型仪器的作用。

第三，要为化工生产自动化、计算机控制提供数据和依据。

总之，化工分析的任务是光荣而艰巨的。它面临十分复杂的分析对象；还存在许多关于产品品质、反应机理的“谜”有待解开；还需要开发新的分析领域。作为化工分析人员，应以高度的主人翁责任感；以实事求是的科学态度；以严谨、周密、细致的工作作风，完成自己的本职工作，让化工分析能为化学工业的腾飞，做出应有的贡献。

第二节 化工分析方法及采样

一、化工分析方法的分类

有许多种分类方法。比如按分析任务，分为定性分析和定量分析；依分析对象，分为无机分析、有机分析或工业分析；依样品用量的多少，可分为常量、半微量和微量分析。这里只介绍一种分类方法：即按照分析原理和操作方法，分为化学分析和仪器分析。

(一) 化学分析 化学分析是以能定量完成的化学反应为基础的分析方法。它是使被测组分在溶液中与试剂作用，由生成物的量或消耗试剂的量来确定组成和含量的方法。如以X表示欲测成分，R代表试剂，P代表生成物，则化学方程式表示如下：



若定性分析，则由生成物的特性来确定其组成。这些特性有颜色、沉淀、气体、结晶形状等。如用结晶形状来确定组成，这就是所谓显微结晶分析；如在纸上或点滴板上进行液滴之间反应的，就是点滴分析法。目前，元素的定性分析多数为仪器分析所代替，故而本课程未作叙述。

定量分析是利用生成物的难溶性、难离解性、挥发性等特点，使化学反应进行到底，并依据消耗试剂R的量来确定被测组分的含量。由于采取的具体测定方法的不同，又分为：

1. 称量分析 根据化学反应生成物的质量来确定被测组分含量的方法。
2. 滴定分析 根据化学反应中消耗试剂的量来确定被测组分含量的方法，又称容量分析。它简单、快速、具有一定的准确度，被广泛应用，只是灵敏度较低，不适于微量组分的分析。
3. 气体分析 根据化学反应中生成气体的体积或质量来确定被测组分含量的方法。

(二) 仪器分析 仪器分析是以物质的物理、或物理化学性质为基础，并使用特殊仪器的分析方法。由于仪器分析具有快速、操作简便、灵敏度高、选择性好、以及便于自动分析等特点，尤其适用于微量组分的分析，因而发展甚快，应用日趋广泛。大致归类，分述如下：

1. 光化学分析法 是利用物质对光(电磁波)的吸收和发射现象的分析方法。可再分为：
 - (1) 吸收光谱分析 如比色分析、紫外和可见吸收光谱分析、红外吸收光谱分析、原子吸收光谱分析等；
 - (2) 发射光谱分析 如(原子)发射光谱法、火焰光度法、荧光分析等。还有许多利用物质的光学性质而形成的分析方法：如对光的散射——比浊法；对光的折射——折射法；对光的衍射——X射线衍射分析；对光的旋转——旋光测定法等。
2. 电化学分析法 利用物质的化学成分与它的电化学性质间的关系，测定物质的含量。其中有：

- (1) 电导分析法；(2) 电位分析法 包括离子选择电极及电位滴定法；(3) 库仑分析法；(4) 极谱分析法、电流滴定等。

3. 色谱分析法 它是由一种物理的分离技术演变成的分析方法，其中有：

- (1) 气相色谱分析；(2) (高效)液相色谱分析；(3) GPC 凝胶渗透色

谱分析；(4)离子交换色谱分析等。

4. 其它仪器分析方法。如质谱、能谱等等。

(三) 化学分析和仪器分析的关系

化学分析是经典的分析方法，历史悠久，分析方法也比较成熟。尽管某些领域已被仪器分析所取代，但在近代分析中，仍起着重要的作用，并且也在不断的发展和开拓新的领域。

化学分析也具有许多优点，对于大部分元素来说，常量分析的准确度为仪器分析所不及；分析过程中不需要标准样品，而是直接取得分析结果；更不需要昂贵的仪器。而仪器分析常常需要化学分析提供标样，并用化学分析方法对试样进行溶解及分离干扰物等处理。所以说，化学分析是仪器分析的基础；仪器分析是化学分析的发展；两者相辅相成，互相依存，取长补短。

在实际分析工作中，对于一个复杂样品，往往需采用多种方法，进行综合分析。这时更需要化学分析和仪器分析的配合，同时还要辅以分离技术和物理常数测定等手段。

二、采样

一个化工分析过程，须经过下面四个步骤，即采样、试样预处理、测定和计算。其中，采样是首要的一步，也是关键的一步。采样的基本原则是使采得的样品具有充分的代表性。如果采样不当，缺乏代表性，再好的分析方法也将无济于事，也难以避免导致错误的结论。因此，国家对采样很重视，已将“化工产品采样”列为国家标准（GB6678~6681—86）。

化工生产物料是极其复杂、多种多样的，有固体、液体和气体；有均匀的物料，也有非均匀的物料。对组成较为均匀的金属、化工产品、水样或液态和气态物质等，取样比较简单，只要取样容器干净、并且经过液体或气体样品的置换就可以了；而对一些固体不均匀物料，采得具有代表性的样品，是一项麻烦而困难的工作。

(一) 均匀物料的采样 均匀物料的采样，原则上可以在物料的任意部位进行。但要注意以下两点：

1. 采样过程中，不应带进杂质；
2. 避免在采样过程中引起物料变化，如吸水、氧化等。

采样所用的工具，因物料的状态而不同。对于粉末状或小颗粒、小晶体等固体化工产品，可用各种形式的“采样探子”采样；液体样品是用采样勺、各种材质的采样管以及采样瓶、罐；液化气体则用采样钢瓶；气体样品多用两头带考克的玻璃采样管、带金属三通的玻璃注射器以及真空采样瓶、金属钢瓶乃至球胆等。均应依照物料性质和状态的不同而选择合适的采样工具。

(二) 不均匀物料的采样 不均匀物料有两个含意。一个是物料体系本身不均匀，如固体的颗粒大小不均匀，其组成也不尽一致的情况；另一是指物料的特性随时在变化，变化的规律也不一样，有上下波动的，有定向波动的，也有周期性波动的。

对不均匀物料的采样，除了要注意与均匀物料相同的两点外，应视不同情况制定采样方案。对于前一种情况，往往是选择大量的“粗样”——即原始样品，经过“样品制备”，获得能代表总体物料特性的最终样品。样品制备一般包括粉碎、混合、缩分三个阶段，缩分常用的方法有四等分法和交替铲法。并应根据具体情况进行一次或多次重复操作。可用手工方法亦可用机械方法进行。最终样品的样量，至少要满足三次重复检测的需要；对于后一种情

况，一般采取随机采样。并对所得样品分别进行测定，再汇总所有样品的检测结果，就可得到总体物料的特性平均值。这种作法比合并成大样后再缩分成最终样品的方法误差要小，同时还可获得物料特性变化情况的信息。

对于某一种物料（产品）的具体采样方法，一般在“国标”分析方法中，均有具体规定。

第三节 分析误差和数据处理

一个分析人员，几乎整天和数据打交道。无论是原始数据的测读、分析计算公式的运算、以及最终报出定量分析的结果，任何一个工作环节都离不开数据。因此存在两个问题需要解决：一个是怎样测读数据、应该记录几位数？哪些分析数据保留、哪些应当舍弃？按计算公式进行运算所得的分析结果应报出几位数字？多余的位数又怎样处理？另一个是怎样评价分析结果？即方法的准确度、精密度如何？误差和偏差有多大？

解决这些问题要求分析人员，熟悉有关误差的基本理论，掌握实验数据的科学处理方法。

一、定量分析中的误差

定量分析的目的是准确测定试样中各组分的含量。只有准确的、可靠的分析结果才能在生产和科研中起“眼睛”的作用；而不准确的分析结果，危害甚大。

由于各种客观条件的限制和主观因素的影响，使测定结果不可能和真实含量完全一致。即使采用最可靠的方法，使用最精密的仪器，由熟练的分析人员在相同条件下对同一试样进行多次测定，也不能得到完全一致的结果。这说明在分析过程中，误差是客观存在的。因此作为分析人员，不仅要通过实验得到试样中待测组分含量，还要能对测定结果作出评价，判断它的可靠程度，查出产生误差的原因，并采取措施减少误差，使分析结果达到规定的准确度，以满足工作的需要。

（一）误差及其产生的原因

误差按其性质的不同可分为三类，即系统误差、随机误差和过失误差。

1. 系统误差 在一定条件下，由于某些恒定的或按某一确定规律起作用的因素所引起的误差，它对测定结果的影响比较恒定，能在同一操作条件下的多次测定中重复出现，使测定结果系统偏高或系统偏低，而且大小有一定的规律。这种误差可以按其作用规律设法减小或进行校正。例如用一支未校正好的移液管量取样品，样量自然是系统的偏高或偏低了，测得分析结果还是平行的，虽然多次取样测定也不能发现。只有将移液管准确校正后，才能发现这一系统误差，那么以后再用这支移液管，就要加一个校正值，而克服这一误差。由此可见，系统误差决定了测定的准确度，而不影响方法的精密度，同时它又是可以测定的，因之也称为可测误差。

系统误差产生的主要原因有：

- （1）仪器误差 是由于仪器或工具本身不精密而造成的误差，即指示的数值不准确。
- （2）试剂误差 试剂不纯或标定欠准等。
- （3）方法误差 即测定方法本身不完善，如反应不完全和副反应，所用的计算公

式不完全符合真实情况以及空白值校正的不正确等。

(4) 环境误差 由于测试周围的环境不完全符合要求而引起误差, 如温度、动、照明及大气污染等因素使测定结果不准确, 不重复。

(5) 操作误差 是由于操作人员的主观偏见或视觉辨别能力差; 以及操作不当或技术不熟练造成的。如滴定终点判断不准, 取样缺乏代表性, 操作条件控制不当, 没有严格按照操作规程行事, 以及人为的将两次或三次平行测定的数据, 视为相等或相近等。

对于某一项分析测试过程中的误差来源, 要作具体、细致的分析, 有时情况比较复杂, 各因素间也有一定的影响。

2. 随机误差 是指测定值受各种因素的随机变动而引起的误差。它表现为某个样品, 在同一条件下由一人重复测定, 尽管操作条件极其严格, 操作者又非常熟练, 仍然不可能获得完全一致的结果, 这是由于在测试过程中一系列的有关因素微小的随机波动而形成的。它是不可避免的, 又无法校正; 只能设法减小它, 但不能完全消除。

随机误差也称非系统误差、不定误差或偶然误差。但不要误解, 随机误差不是偶然产生, 而是必然产生的, 它决定分析结果的精密度。当我们消除了系统误差和过失误差之后, 它就成为决定分析结果精密度和准确度的唯一因素, 因之是我们研究的主要对象。

3. 过失误差 这是一种显然与事实不符的误差。是由于分析人员工作中粗枝大叶、操作不正确而引起的分析结果不可靠。这其实是过失, 而不是误差。例如, 操作时不严格按照操作规程; 使用的器皿不洁净, 溶液溅出; 加错试剂; 试液被沾污; 看错砝码的质量; 读错滴定管的刻度; 甚至是记录和运算的错误等等, 这些都是不应有的过失。只要分析人员加强责任心, 严格遵守操作规程, 一丝不苟、认真细致地进行实验, 过失是可以避免的。

如果发现有过失, 应将含有过失的测定值作为异常值舍弃, 不参加平均值的计算。

(二) 误差的表示方法

1. 准确度与误差

(1) 准确度 所谓准确度是指在一定条件下试样的测定均值与真值之间相符的程度, 它是与系统误差相对应的。由于测定值与真值之间的差值就是误差, 所以其大小用绝对误差和相对误差来衡量。误差越小, 则准确度越高。

(2) 绝对误差 测定值与真值之间的差值为绝对误差, 简称误差, 用 E 表示。则:

$$E = Y - T \quad (1-1)$$

式中: Y ——测定值;

T ——真值。

任何一个量的真值是客观存在的。在实践中, 一个量的真值往往需要用测量的方法获得, 而任何测量方法又都是有误差的, 在有限次的测定中, 人们不可能求得真值。因此, 人们通常所说的真值并不是指绝对的真值, 而是指相对意义上的真值。所谓相对意义上的真值是指国际会议和标准化组织或国际上公认的量值(例如标准相对原子质量值), 以及国家标准样品的标称值等; 亦可根据测量的误差范围来确定一个量的真值范围。

例如用不同级别的天平称量一块金属, 称量结果随着仪器精确度的提高, 测量误差越来越小, 所得数值也就越接近真值。因之可以取高一级天称量的值, 作为真值去衡量低一级天平称量值的误差。在实际分析工作中, 常常配制标样来评价分析方法的准确度; 而标样中各组分的含量值, 就是相对意义上的真值。

绝对误差可正可负，正值表示结果偏高，负值表示结果偏低，并且与测量值具有同样的单位，报告绝对误差时，切不可把符号及单位忽略掉。在求得绝对误差之后，就可对测定值加以校正：

$$\text{校正值} = -\text{误差} = \text{真值} - \text{测量值}$$

$$\therefore \text{测量值} + \text{校正值} \approx \text{真值} \quad (1-2)$$

即校正后的测量值更接近真值；但不就是真值，因为校正值本身也含有误差。

(3) 相对误差 只有绝对误差，还不能全面说明测定值准确度的程度。仍以称量为例：假如某一物质的质量的真值为1.4301g，测量值为1.4300g，则绝对误差为-0.0001g，若另一物质的质量的真值为0.0143g，测量值为0.0142g，其绝对误差也是-0.0001g。然而两个物质的质量相差100倍，误差在测定值中所占的比例没有反映出来。显而易见，前一测量值比后一测量值准确得多，因而还需要引出相对误差这一概念来说明准确度。

相对误差是指绝对误差在真值中所占的百分率，用 E' 表示。则：

$$E' = \frac{E}{T} \times 100\% \quad (1-3)$$

当误差较小时，测定平均值与真值相近，故亦可用测定平均值近似的代替真值，则

$$E' \approx \frac{E}{\bar{Y}} \times 100\% \quad (1-4)$$

相对误差没有单位，但有正、负号。上例中的相对误差为：

$$E'_1 = \frac{-0.0001}{1.4301} \times 100\% = -0.007\%;$$

$$E'_2 = \frac{-0.0001}{0.0143} \times 100\% = -0.7\%$$

这说明，测量的数值越大，则相对误差越小，也就是绝对误差对测定结果准确度的影响就越小。因而在分析测定中，取样量应该大一些，所有测定的原始数据如试样的质量、消耗标准溶液体积的毫升数、读取的吸光度，色谱峰的面积，都应尽可能的大一些为好。

2. 精密度与偏差 当不知道真值的情况下，无法用误差与准确度来评价分析数据的可靠性，而只能采用偏差与精密度。

(1) 精密度 简称精度。是指在同一条件下对同一量进行多次重复测定时，各测定值彼此之间相符合的程度。前面已经讲到，由于分析测试不可能无限次的进行，只能作有限次的平行测定，从统计学的角度来看，这一组测定值不是总体，而是从总体中随机抽取的样本。^{*}由于样本与总体具有相同的分布，因之随机抽取的 n 个测定值 $Y_1, Y_2, \dots, Y_n$ ，也必然呈正态分布。如果测定值越集中，正态分布曲线越陡峭，则说明测定的精密度越高，测定结果的再现性越好。

精密度是与随机误差相对应的。其大小用各种偏差来表示。

(2) 绝对偏差 是指个别测定值 Y 与 n 次测定值的算术平均值 $\bar{Y}$ 间的差值，用 d 表示，则：

$$d = Y - \bar{Y} \quad (1-5)$$

其中 $\bar{Y}$ ，简称平均值，在一组等精度的测量中，平均值是出现概率最大的测定值，也是最佳值和最可信赖的值。绝对偏差则表示个别测定值和这一最佳值相近似的程度。它有正有负，

^{*}关于总体、样本的统计概念，已在《质管与环保》一书中阐述。

单位与测定值相同。

(3) 平均偏差 又称算术平均差, 是取绝对偏差的绝对值的平均值, 这样就不必逐个报告一组数据的偏差了。它没有负值, 用 d 表示。即:

$$d = \frac{\sum |Y - \bar{Y}|}{n} = \frac{\sum d}{n} \quad (1-6)$$

(4) 相对平均偏差 指平均偏差在平均值中所占的百分率, 可用 d' 表示。即:

$$d' = \frac{d}{\bar{Y}} \times 100\% \quad (1-7)$$

(5) 标准差 也称标准偏差, 可分为总体标准偏差和样本标准偏差两种。总体标准偏差也称均方根偏差, 常用 σ 表示:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (Y - \bar{Y})^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n}} \quad (1-8)$$

实际工作中用样本标准偏差, 来表示标准差, 用 S 表示:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (Y - \bar{Y})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} \quad (1-9)$$

用标准偏差 S 来反映测定值的分散程度比用平均偏差好, 因为它是绝对偏差平方的统计平均值, 对一组测定值中偏差最大的值, 反映更灵敏; 更能说明测定值的分散程度; 一旦有大偏差的数据出现, 标准差就会明显增大。

(6) 相对标准差 指标准差在平均值中所占的百分率, 用符号 S' 表示:

$$S' = \frac{S}{\bar{Y}} \times 100\% \quad (1-10)$$

3. 准确度与精密度的关系 从以上的叙述可知, 表征系统误差的准确度和表征随机误差的精密度是性质不同的两个量。准确度和精密度的关系, 有下面几种情况:

(1) 测定的精密度好, 但准确度不一定好。就象打靶一样, 着弹点很集中, 但是都没有打到靶心上 (见图1-1-a)。这是由于测定中随机误差小, 但系统误差较大所致;

(2) 测定的精密度虽不好, 但准确度也可能好 (见图1-1-b), 这种情况只是偶然的巧合, 实际分析中不多见;

(3) 测定的精密度不好, 准确度也不好 (见图1-1-c), 这是由于随机误差和系统误差均较大的缘故;

(4) 测定的精密度好, 准确度也好 (见图1-1-d)。这是最理想的情况, 随机误差和系统误差均较小。说明当不存在系统误差时, 精密度和准确度是一致的。

在实际分析中, 首先要求精密度好。精密度好的测定, 有可能得到准确的结果; 即使准确度不高, 如果找到产生系统误差的原因加以校正, 就有可能得到比较准确的结果。所以说, 测量的精密度是保证获得良好准确度的先决条件。通常进行分析时, 对同一试样必须用同样的方法, 在同一条件下, 由同一个人操作, 作几个平行测定, 取其平均值。测定次数越多, 平均值就越接近真值。

4. 例1-1 在相同条件下, 获得一组共10个长度测定值。求各种偏差是多少。列表如

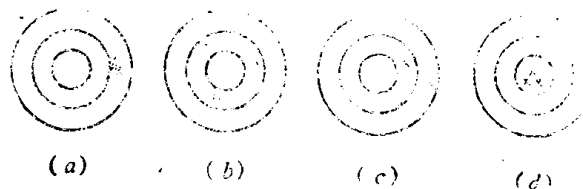


图1-1 准确度与精密度的关系

下。

表 1-1 各种偏差方法计算

n	Y(cm)	$\bar{Y}$ (cm)	d(cm)	d (cm)	$d^2(\text{cm})^2$
1	1.23	1.221	+0.01	0.01	0.0001
2	1.19		-0.03	0.03	0.0009
3	1.26		+0.04	0.04	0.0016
4	1.24		+0.02	0.02	0.0004
5	1.20		-0.02	0.02	0.0004
6	1.19		-0.03	0.03	0.0009
7	1.22		0.00	0.00	0.0000
8	1.21		-0.01	0.01	0.0001
9	1.23		+0.01	0.01	0.0001
10	1.24		+0.02	0.02	0.0004
总合	12.21			0.19	0.0049

则,

$$\text{平均值 } \bar{Y} = \frac{\sum Y}{n} = \frac{12.21}{10} = 1.221 \text{ cm}$$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{\sum |d|}{n} = \frac{0.19}{10} = 0.019 \text{ cm}$$

$$\text{相对平均偏差 } d' = \frac{\bar{d}}{\bar{Y}} \times 100\% = \frac{0.019}{1.221} \times 100\% = 1.6\%$$

$$\text{标准差 } S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0049}{10-1}} = 0.023 \text{ cm}$$

$$\text{相对标准差 } S' = \frac{S}{\bar{Y}} \times 100\% = \frac{0.023}{1.221} \times 100\% = 1.9\%$$

一般来说, 报告分析结果要反映数据的集中趋势和分散性, 故常用下列三项值,

测定次数 n

平均值 $\bar{Y}$ (表示集中趋势)

标准差 S (表示分散性)。

例题1-2有甲、乙两人同时分析一个试样, 得到的质量百分含量如下表1-2。其平均值 $\bar{Y}$ 均为 90.00%, $\bar{d}$ 为 0.24%。其中哪一值分析结果更好, 精密度较高呢?

表1-2 两组测定值的比较

分析者甲		分析者乙	
$\bar{Y}_{甲}(\%)$	$d_{甲}(\%)$	$\bar{Y}_{乙}(\%)$	$d_{乙}(\%)$
90.3	+0.3	90.0	0.0
89.8	-0.2	90.1	+0.1
89.6	-0.4	89.3	-0.7
90.2	+0.2	90.2	+0.2
90.1	+0.1	89.9	-0.1
90.4	+0.4	89.8	-0.2
90.0	0.0	90.5	+0.5
89.7	-0.3	89.8	-0.2
90.2	+0.2	90.3	+0.3
89.7	-0.3	90.1	+0.1
$\bar{Y}_{甲}=90.00$	$\bar{d}_{甲}=0.24$	$\bar{Y}_{乙}=90.00$	$\bar{d}_{乙}=0.24$

解：用平均偏差已经反映不出这两批数据的分散程度有何不同。而标准差可以更灵敏地表现这种分散性，因为从它的计算公式中可以看到，它是将个别测定值的绝对偏差平方起来，由其平方值的总和除以测定次数减1再开方而得。这样一来，较大的偏差就能显著地反映出来。计算结果如下：

$$S_{甲} = \sqrt{\frac{\sum d_{甲}^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.3)^2 + (0.2)^2 + \cdots + (0.3)^2}{10-1}} = 0.26(\%)$$

$$S_{乙} = \sqrt{\frac{\sum d_{乙}^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.0)^2 + (0.1)^2 + \cdots + (0.1)^2}{10-1}} = 0.33(\%)$$

$$S_{甲} < S_{乙}$$

∴分析者甲的测定结果比乙精密度高。

(三) 提高分析结果准确度的方法

1. 化工分析对准确度的要求 化工分析中的各种分析方法，都要求具有准确度。可以说，准确度是分析方法的灵魂和生命，然而，对于分析结果准确度的要求，还要依具体情况而定。所谓具体情况，是指以下几方面的因素：即分析目的、样品的组成及被测组分的含量、以及分析方法本身所能达到的准确度等等。显然控制分析与出厂成品的检验，对准确度的要求不同。而一个样品组成的复杂程度如何，被测组分含量的高低，也都不同程度的影响准确度的确定。如复杂组成的样品，干扰因素多，误差自然要大一些。高含量组分，允许的相对误差要小；而低含量组分，相对误差就可以大一些。对于ppm及ppb级的组分，相对误差甚至100%以上也无所谓，因为能把组分含量确定在这一个数量级上，准确度已经相当可观了。而且分析方法本身具有的准确度也不一样。常量分析时，容量分析方法的相对误差可以达到千分之二，而对仪器分析就不能这样要求，相反对于微量分析，一般的化学分析方法几乎无能为力，而仪器分析则可以大显身手了。

2. 分析准确度的检验 一个分析结果是否准确可靠,是非常重要的问题,常用下列方法进行检验。

(1) 平行测定 即在同样条件下,对一个分析做多次重复测定、取平均值。前面已经讲到,平均值较个别测定值可靠。而且,只有平行测定结果相符合,即精密度好,才有可能得到准确的结果。

(2) 求和法 对一个试样作全分析,各组分百分含量之和应接近100%。

(3) 用两种不同类型的分析方法作对比 如分析结果相符,则证明两个方法均可靠。

(4) 离子平衡法 如果试样是电解质,则全分析结果应该是所含正离子和负离子所带电量总数相等,或者说正电荷和负电荷的摩尔相等。因为只有这样,才能保持溶液的电中性。

3. 提高分析结果准确度的方法 上面已经谈到准确度对于一个分析方法的重要意义。虽然提到不要片面追求过高的、不切实际的准确度,但这绝不意味着不需要提高准确度,而是应在现有条件下,尽一切努力,采取各种措施来提高准确度。唯一的途径就是减少分析测试过程中的系统误差和随机误差,并应杜绝一切过失。具体措施如下:

(1) 选择适宜的分析方法 往往依据浓度测试范围,选择容量分析或仪器分析;

(2) 减少测量误差 如天平的称量、标准溶液消耗的体积,以及色谱峰面积的测量,这些原始数据的值都要大一些,则相对误差就可以减少。

(3) 增加平行测定的次数 这是用来减少随机误差的措施。在消除系统误差的前提下,平行测定次数越多,平均值越接近真值。

(4) 消除测试过程中的系统误差 系统误差是由某些经常性的原因造成的,可通过下述方法来检验、校正和消除。

a. 对照分析 用已知准确组成的标样(其与被测试样的组成应相近),按相同的分析方法和条件进行平行测定,以其分析结果校正本方法的误差。亦可采用“加入回收法”进行试验,即在被测样品中加入已知量的待测组分,再作对照分析,看加入的待测组分是否能定量的回收,以此判断分析过程是否存在系统误差。或者采用一种比较可靠的分析方法进行对比分析。这些都是实验室常用的方法。

b. 空白试验 由试剂和器皿带进杂质所造成的系统误差,一般可通过空白试验来消除。空白试验,就是在不加样品的情况下,按样品分析的同样操作规程和条件进行分析,所得结果称为空白值。从样品的分析结果中扣除空白值,就得到比较可靠的分析结果。分光光度分析中,以空白试液为透光度100%,就是一种扣除空白的方法。

c. 仪器校正 用以减少或消除由于仪器不准而引进的系统误差。如天平、砝码、移液管、滴定管和容量瓶,都应进行校准。在准确度要求很高的分析中,其校正值都要应用到分析结果的计算中去。

d. 方法校正 有些分析方法,有固定的系统误差。可采用适当方法补充校正。

以上是减少或克服随机误差和系统误差的一些措施。然而不容忽视的还有分析人员本身的主观偏见和操作不正确所造成的过失误差。这就需要努力提高技术水平和操作技能,并加强责任心,严肃、认真、细致、周密地对待分析工作,求得分析结果最佳的准确度。

二、可疑数据的检验与取舍

(一) 实验中的可疑值 在实际分析测试工作中,由于随机误差的存在,使得多次重复

测定的数据，不可能完全一致，而存在一定的离散性。并且常常发现一组测定值中，某一个或两个测定值比其余测定值明显的偏大或偏小，这样的测定值我们称为可疑值。

可疑值可能是测定值随机波动的极度表现。它虽然明显的偏离其余测定值，但仍然是处于统计上所允许的合理误差范围之内，与其余测定值属于同一总体，我们称之为极值。极值是一个好值，必须保留；然而也有可能存在这样的情况，就是可疑值与其余测定值并不属于同一总体，我们称其为界外值、异常值、或坏值，应淘汰不要。

对于可疑值，必须首先从技术上设法弄清楚其出现的原因。如果查明确由实验技术上的失误引起的，不管这样的测定值是否为异常值，都应舍弃，而不必进行统计检验。但是，有时由于各种缘故未必能从技术上找出它出现的过失原因，在这种情况下，既不能轻易地保留它，也不能随意地舍弃它，应对它进行统计检验，以便从统计上判明可疑值是否为异常值。如果一旦确定为异常值，就应从这组测定值中将其除掉，只有这样才会使测定结果符合客观实际情况；但是绝不能将本来不是异常值的测定值，主观地作为异常值舍弃。因为这样表面上看起来得到的测定精密度提高了，然而它并不是客观情况的真实反映，因为根据随机误差的分布特性，测定值的离散是必然的，出现极值也是正常的。因此在考察和评价测定数据本身的可靠性时，决不可以将测定值的正常离散与异常值混淆起来。

(二) 舍弃异常值的依据 对于可疑值究竟是极值还是异常值的检验，实质上就是区分随机误差和过失的问题。因为随机误差遵从正态分布的统计规律，在一组测定值中出现大偏差的概率是很小的。前面已经讲到：单次测定值出现在 $\mu \pm 2\sigma$ 之间的概率为95.5%（这一概率也称为置信概率或置信度， $\mu - 2\sigma$ —— $\mu + 2\sigma$ 这个范围称为置信区间），也就是说偏差 $> 2\sigma$ 的测定值出现的概率仅为约5%（这种概率也称为显著概率或显著性水平）；而偏差 $> 3\sigma$ 的概率更小，只有0.3%。通常分析检验只进行少数几次测定，按常规来说，出现大偏差测定值的可能性理应是极小的，而现在竟然出现了，那么就不能将其看作是随机因素的作用引起的。人们就有理由将偏差很大的测定值，作为与其余的测定值来源于不同的总体的异常值舍弃它。并将 2σ 和 3σ 称为系统上允许的合理误差范围，也称为临界值。

(三) 可疑值的检验准则 1. 已知标准差 如果人们在长期实践中已经知道了标准差 σ 的数值时，可直接用 2σ （置信度95.5%）或 3σ （置信度99.7%）作为取舍的依据。

表1-3 Q统计量计算公式

H	计算公式	公式用途
3-7	$Q_{10} = \frac{Z(2) - Z(1)}{Z(H) - Z(1)} \quad (1-11)$	检验最小值Z(1)
	$Q_{10} = \frac{Z(H) - Z(H-1)}{Z(H) - Z(1)} \quad (1-12)$	检验最大值Z(H)
8-12	$Q_{11} = \frac{Z(2) - Z(1)}{Z(H-1) - Z(1)} \quad (1-13)$	检验最小值Z(1)
	$Q_{11} = \frac{Z(H) - Z(H-1)}{Z(H) - Z(2)} \quad (1-14)$	检验最大值Z(H)
13以上	$Q_{12} = \frac{Z(3) - Z(1)}{Z(H-2) - Z(1)} \quad (1-15)$	检验最小值Z(1)
	$Q_{12} = \frac{Z(H) - Z(H-2)}{Z(H) - Z(3)} \quad (1-16)$	检验最大值Z(H)

2. 未知标准差 一般情况下, 总体标准差 σ 事先并不知道, 而要由测试数值本身来计算它, 并依此来检验该组测定值中是否混有异常值, 检验的方法有许多, 现依据国家标准, 只介绍Q统计量法 (GB4471-84)。

Q统计量法又称狄克逊(Dixon)检验准则。所谓Q统计量是指用狄克逊法检验测定值(或平均值)的可疑值和界外值的统计量, 并以此来决定最大或最小的测定值(或平均值)的取舍。其中提到关于平均值的取舍问题, 是由于有时要进行几组数据的重复测定, 取几组测定平均值的均值, 也有一个可疑值取舍的问题, 也要进行检验。

现将Q统计量法的检验步骤和方法说明如下:

(1) 首先将一组测定值按大小次序排列, 即: $x_1 \leq x_2 \leq x_3 \cdots \leq x_{n-1} \leq x_n$, 不言而喻, 异常值(界外值)必然出现在两端,

(2) 用表1-3所列公式, 计算Q统计量。计算时, Q统计量的有效数字, 应保留 小数点

表1-4 狄克逊法界外值检验的临界值

临界值			临界值		
H	5%	1%	H	5%	1%
3	0.970	0.994	22	0.468	0.544
4	0.829	0.926	23	0.459	0.535
5	0.710	0.821	24	0.451	0.526
6	0.628	0.740	25	0.443	0.517
7	0.569	0.680	26	0.436	0.510
8	0.608	0.717	27	0.429	0.502
9	0.564	0.672	28	0.423	0.495
10	0.530	0.635	29	0.417	0.489
11	0.502	0.605	30	0.412	0.483
12	0.479	0.579	31	0.407	0.477
13	0.611	0.697	32	0.402	0.472
14	0.586	0.670	33	0.397	0.467
15	0.565	0.647	34	0.393	0.462
16	0.546	0.627	35	0.388	0.458
17	0.529	0.610	36	0.384	0.454
18	0.514	0.594	37	0.381	0.450
19	0.501	0.580	38	0.377	0.446
20	0.489	0.567	39	0.374	0.442
21	0.478	0.555	40	0.371	0.438