



中等职业教育国家规划教材
全国中等职业教育教材审定委员会审定

分析化学

● 王红云 主编



化学工业出版社
教材出版中心

中等职业教育国家规划教材
全国中等职业教育教材审定委员会审定

分 析 化 学

主 编 王红云
责任主审 陈家军
审 稿 曾泳淮 张凤君

化 学 工 业 出 版 社
教 材 出 版 中 心
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/王红云主编. —北京: 化学工业出版社,
2003. 6

中等职业教育国家规划教材

ISBN 7-5025-4036-9

I. 分… II. 王… III. 分析化学-专业学校-教材
IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 040475 号

中等职业教育国家规划教材
全国中等职业教育教材审定委员会审定

分 析 化 学

主 编 王红云
责任主审 陈家军
审 稿 曾泳淮 张凤君
责任编辑: 任耀生 高 钰
文字编辑: 刘志茹
责任校对: 蒋 宇
封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教 材 出 版 中 心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010)64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市延风装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 15 1/4 字数 365 千字

2003 年 6 月第 1 版 2003 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4036-9/G · 1165

定 价: 21.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

中等职业教育国家规划教材出版说明

为了贯彻《中共中央国务院关于深化教育改革全面推进素质教育的决定》精神，落实《面向 21 世纪教育振兴行动计划》中提出的职业教育课程改革和教材建设规划，根据教育部关于《中等职业教育国家规划教材申报、立项及管理意见》（教职成〔2001〕1 号）的精神，我们组织力量对实现中等职业教育培养目标和保证基本教学规格起保障作用的德育课程、文化基础课程、专业技术基础课程和 80 个重点建设专业主干课程的教材进行了规划和编写，从 2001 年秋季开学起，国家规划教材将陆续提供给各类中等职业学校选用。

国家规划教材是根据教育部最新颁布的德育课程、文化基础课程、专业技术基础课程和 80 个重点建设专业主干课程的教学大纲（课程教学基本要求）编写，并经全国中等职业教育教材审定委员会审定。新教材全面贯彻素质教育思想，从社会发展对高素质劳动者和中初级专门人才需要的实际出发，注重对学生的创新精神和实践能力的培养。新教材在理论体系、组织结构和阐述方法等方面均作了一些新的尝试。新教材实行一纲多本，努力为教材选用提供比较和选择，满足不同学制、不同专业和不同办学条件的教学需要。

希望各地、各部门积极推广和选用国家规划教材，并在使用过程中，注意总结经验，及时提出修改意见和建议，使之不断完善和提高。

教育部职业教育与成人教育司

2001 年 10 月

前 言

本书是教育部“面向 21 世纪职业教育课程改革和教材建设规划”的国家规划系列教材之一，中等职业学校环境保护与监测专业的主干专业基础课。

本书根据教育部职成司教材处 2001 年审定通过的中等职业学校环境保护与监测专业《分析化学教学大纲》的内容和要求编写而成。针对中等职业教育的特点和培养目标，本书注重对学生的分析化学基本知识的传授和基本操作技能的培养，注重理论与实践相结合，突出环保特色。理论阐述以“实用为主、够用为度”为原则，并力求做到简明扼要，通俗易懂。

本书介绍了分析化学中化学分析部分的主要内容，共计九章。包括绪论、滴定分析法概述、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法、物质的定量分析过程和分析化学操作技术与实验。为了便于学生自学和复习，本书的每章除正文外，还编有学习指南、阅读材料、本章小结及相当数量的思考题和练习题。书中打 * 号部分的内容为选学内容。

本书由王红云编写第一、二、八章，黎国罗编写第五、七章，欧阳文编写第三、四、六章，三位编者共同编写了第九章的相关内容。全书由王红云统稿并主编。

本书根据编者多年的分析化学教学经历并参考大量相关参考书编写而成，教育部职成司教材处为本书的编写给予了大力支持，本溪化工学校的周玉敏同志还为本书提出了好的修改意见，在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，本书难免疏漏和欠妥之处，热忱希望读者批评指正。

编者

2003 年 2 月

内 容 提 要

本书是教育部“面向 21 世纪职业教育课程改革和教材建设规划”的国家规划系列教材之一。根据 2001 年审定通过的中等专业学校环境保护与监测专业《分析化学教学大纲》的要求而编写。

全书共分九章,包括绪论、滴定分析法概述、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法、物质的定量分析过程和分析化学操作技术与实验。每章除正文外,还编写了学习指南、阅读材料、本章小结、思考题和练习题等内容,以便学生自学、复习。

本书是中等专业学校环境类专业的专业基础课教材,可作为以化学为主线的化工、轻工、材料、冶金、地质勘探等专业的分析化学教材或参考书及高职类相关专业的教材或参考书,也可以供从事环境保护工作的有关人员、厂矿、企业分析化验人员及技术管理人员参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 分析化学概述	1
一、分析化学的任务和作用	1
二、分析方法的分类	1
三、分析化学的发展趋势	3
第二节 定量分析的误差	3
一、准确度和精密度	3
二、误差的分类	5
三、误差的减免	5
第三节 有效数字及其运算规则	6
一、有效数字	6
二、数字修约规则	7
三、运算规则	8
第四节 定量分析结果的数据处理	9
一、置信度与平均值的置信区间	9
二、可疑数据的取舍——Q 检验法	10
* 第五节 误差传递简介	11
一、系统误差的传递规律	11
二、偶然误差的传递规律	11
阅读材料 化学检验工	12
本章小结	12
思考题	13
练习题	14
第二章 滴定分析法概述	16
第一节 滴定分析法简介	16
一、滴定分析法基本概念	16
二、滴定分析法分类	16
三、滴定分析的方式	17
第二节 标准溶液和基准物质	18
一、标准溶液	18
二、基准物质	18
三、标准溶液的配制	18
四、标准溶液浓度表示法	19
第三节 活度与活度系数	21
一、离子的活度与活度系数	21

二、影响活度系数的因素	21
第四节 滴定分析法计算	22
一、滴定剂与被测组分间的计量关系	22
二、计算示例	24
阅读材料 化学试剂等级知识	26
本章小结	27
思考题	29
练习题	29
第三章 酸碱滴定法	31
第一节 酸碱解离平衡	31
一、弱酸弱碱的解离平衡	31
二、水的解离平衡	32
第二节 酸度对弱酸(碱)各型体分布的影响	32
一、分析浓度和平衡浓度	32
二、酸度对弱酸(碱)各型体分布的影响	32
第三节 酸碱溶液 pH 值的计算	34
一、强酸(强碱)溶液 pH 值的计算	34
二、一元弱酸(弱碱)溶液 pH 值的计算	35
三、多元弱酸(碱)溶液 pH 值的计算	36
四、盐类溶液 pH 值的计算	37
第四节 酸碱缓冲溶液	38
一、缓冲作用原理	39
二、缓冲溶液 pH 值的计算	39
三、缓冲容量和缓冲范围	40
四、缓冲溶液的选择和配制	41
第五节 酸碱指示剂	42
一、指示剂的作用原理	42
二、指示剂变色的 pH 值范围	43
三、影响指示剂变色范围的因素	43
四、混合指示剂	44
第六节 酸碱滴定基本原理	45
一、强碱(酸)滴定强酸(碱)	45
二、强碱(酸)滴定一元弱酸(碱)	47
三、多元酸碱的滴定	49
第七节 酸碱标准溶液的配制和标定	50
一、盐酸标准溶液的配制和标定	50
二、氢氧化钠标准溶液的配制和标定	51
第八节 酸碱滴定法的应用	52
一、混合碱的测定	52
二、铵盐中氮含量的测定	54

三、硼酸纯度的测定	54
四、有机化合物中氮的测定——凯氏定氮法	55
五、某些有机化合物含量的测定	55
六、水样的酸度与碱度的测定	55
第九节 酸碱滴定法计算示例	56
阅读材料 酸雨及防治	57
本章小结	58
思考题	60
练习题	61
第四章 配位滴定法	64
第一节 概述	64
第二节 EDTA 及其配合物	65
一、EDTA 的性质	65
二、金属离子-EDTA 配合物的特点	66
第三节 配合物在水溶液中的解离平衡	66
一、配合物的稳定常数	66
二、配位滴定中的副反应和副反应系数	67
三、条件稳定常数	70
第四节 金属指示剂	71
一、金属指示剂的作用原理	71
二、金属指示剂应具备的条件	71
三、金属指示剂在使用中可能出现的问题	72
四、常用金属指示剂	72
第五节 配位滴定的基本原理	73
一、配位滴定曲线	73
二、影响滴定突跃的主要因素	74
三、单一离子滴定可行性判断与滴定酸度选择	76
第六节 提高配位滴定选择性的途径	78
一、控制溶液酸度进行混合离子的分步滴定	79
二、掩蔽和解蔽的方法	80
三、选用其他配位滴定剂	81
第七节 配位滴定方式	82
一、直接滴定法	82
二、返滴定法	82
三、置换滴定法	83
四、间接滴定法	84
第八节 配位滴定法的应用	84
一、EDTA 标准溶液的配制和标定	84
二、配位滴定法应用示例	84
三、计算示例	86

阅读材料 水的硬度与人体健康	87
本章小结	88
思考题	90
练习题	91
第五章 氧化还原滴定法	93
第一节 概述	93
第二节 氧化还原平衡	93
一、标准电极电位和条件电极电位	93
二、氧化还原平衡常数	96
三、影响氧化还原反应速率的因素	96
第三节 氧化还原滴定曲线	97
一、氧化还原滴定曲线的绘制	97
二、氧化还原滴定终点的确定	100
* 第四节 氧化还原滴定的预处理	101
一、常用氧化剂	101
二、常用还原剂	102
第五节 常用氧化还原滴定法	102
一、高锰酸钾法	102
二、重铬酸钾法	105
三、碘量法	106
* 第六节 其他氧化还原滴定法	109
一、溴酸钾法	109
二、硫酸铈法	110
第七节 氧化还原滴定结果的计算	110
一、标准溶液配制和标定的有关计算	111
二、氧化还原滴定分析结果的计算	111
阅读材料 分析试剂的保管	114
本章小结	114
思考题	116
练习题	117
第六章 沉淀滴定法	119
第一节 莫尔法	119
一、测定原理	119
二、滴定条件	120
三、应用范围	121
第二节 佛尔哈德法	121
一、直接滴定法测 Ag^+	121
二、返滴定法测卤素离子及 SCN^-	121
第三节 法扬司法	122
一、测定原理	122

二、滴定条件·····	123
第四节 银量法的应用·····	123
一、标准溶液的配制和标定·····	123
二、应用实例·····	124
三、计算示例·····	124
* 第五节 电位滴定法·····	125
一、电位滴定法的仪器装置及测定原理·····	125
二、终点的确定·····	126
阅读材料 从含银废液或废渣中提取金属银·····	127
本章小结·····	128
思考题·····	129
练习题·····	129
第七章 重量分析法·····	131
第一节 概述·····	131
一、重量分析法的分类及特点·····	131
二、重量分析法的主要操作程序·····	132
三、重量分析法对沉淀的要求·····	132
第二节 沉淀的形成及影响沉淀溶解度的因素·····	133
一、沉淀的形成·····	133
二、影响沉淀溶解度的因素·····	134
第三节 影响沉淀纯度的因素及沉淀条件的选择·····	136
一、影响沉淀纯度的因素·····	136
二、沉淀条件的选择·····	138
第四节 重量分析法应用实例及分析结果的计算·····	139
一、应用实例·····	139
二、重量分析结果的计算·····	140
阅读材料 分析用烘箱和干燥剂·····	142
本章小结·····	142
思考题·····	143
练习题·····	144
第八章 物质的定量分析过程·····	145
第一节 分析样品的采集与保存·····	145
一、分析样品的采集·····	145
二、分析样品的保存·····	146
第二节 分析样品的制备与分解·····	146
一、分析样品的制备·····	146
二、试样的分解·····	147
第三节 测定方法的选择·····	150
第四节 干扰组分的分离方法·····	151
一、沉淀分离法·····	151

二、溶剂萃取分离法·····	153
三、挥发和蒸馏分离法·····	155
* 四、离子交换分离法·····	155
* 五、层析分离法·····	156
阅读材料 硅酸盐的分析·····	157
本章小结·····	159
思考题·····	160
练习题·····	160
第九章 分析化学操作技术与实验 ·····	161
第一节 分析化学实验室一般知识·····	161
一、实验室安全守则·····	161
二、分析化学实验室学生守则·····	162
三、常用玻璃器皿的洗涤·····	162
四、实验中意外事故处理·····	163
五、实验报告基本要求·····	163
六、实验室环保措施·····	163
第二节 分析天平和称量方法·····	164
一、分析天平·····	164
二、称量方法·····	167
第三节 滴定分析仪器与基本操作·····	168
一、滴定管及其使用·····	168
二、容量瓶及其使用·····	173
三、移液管和吸量管·····	174
第四节 重量分析的仪器与基本操作·····	176
一、重量分析的仪器·····	176
二、重量分析的基本操作·····	177
第五节 分析化学实验·····	180
实验一 分析玻璃仪器的洗涤及操作·····	180
实验二 分析天平称量练习·····	182
实验三 容量器皿的校正·····	183
实验四 悬浮物(不可滤残渣)的测定(挥发重量法)·····	185
实验五 盐酸和氢氧化钠标准溶液的配制和标定·····	186
实验六 混合碱中 NaOH 和 Na ₂ CO ₃ 含量的测定(双指示剂法)·····	189
* 实验七 水的碱度的测定·····	191
* 实验八 尿素中氮含量的测定·····	192
实验九 EDTA 标准溶液的配制和标定·····	193
实验十 水中总硬度的测定·····	194
* 实验十一 铝盐中铝含量的测定·····	196
实验十二 KMnO ₄ 标准溶液的配制和标定·····	197
实验十三 高锰酸盐指数的测定(酸性法)·····	198

实验十四	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制和标定	200
实验十五	水中溶解氧的测定	202
* 实验十六	双氧水含量的测定	204
实验十七	水中可溶性氯化物的测定 (莫尔法)	205
实验十八	水中 SO_4^{2-} 含量的测定 (沉淀重量法)	206
* 实验十九	氯化钡中结晶水的测定	207
* 实验二十	水中溶解性总固体 (矿化度) 的测定	208
* 实验二十一	水中化学需氧量的测定	209
实验二十二	水中石油类污染物的测定 (萃取-重量法)	212
* 实验二十三	滴定分析实验操作考核—— $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液的标定	213
附录		215
附录一	常用基准物质的干燥条件和应用	215
附录二	常见弱酸和弱碱在水中的解离常数 (25°C)	215
附录三	常用缓冲溶液	217
附录四	酸碱指示剂	218
附录五	混合酸碱指示剂	218
附录六	金属离子与氨羧配合剂形成的配合物的稳定常数 ($\lg K_{\text{MY}}$)	219
附录七	标准电极电位 ($18\sim 25^\circ\text{C}$)	219
附录八	某些氧化还原电对的条件电位	222
附录九	微溶化合物的溶度积 ($18\sim 25^\circ\text{C}$, $I=0$)	223
附录十	相对原子质量表 (1997 年国际原子量)	225
附录十一	常见化合物的摩尔质量表	225
主要参考书目		228

第一章 绪 论

学习指南

分析化学是以化学为主线的工科学生的一门重要的专业基础课，是一门实践性很强的科学。它的教学目的是使学生掌握分析化学的基本知识和基本实验操作技能，培养学生严肃认真的工作作风和实事求是的科学态度，并为后续专业课的学习打下坚实基础。

本章主要介绍与分析化学有关的基础知识。其中定量分析的误差、有效数字及其运算规则、定量分析结果的数据处理是本章的重点，而有效数字及其运算规则、定量分析结果的数据处理则是本章的难点。

第一节 分析化学概述

一、分析化学的任务和作用

分析化学是化学学科的一个重要分支，是研究物质化学组成、含量和结构的分析方法及有关理论的一门学科。

分析化学的主要任务是确定物质的化学组成，测定有关组成的含量及确定物质的化学结构等。它们分别隶属于分析化学的定性分析、定量分析和结构分析的范畴。

分析化学是一门重要的基础学科，在化学学科本身的发展，以及与化学有关的各学科领域中都起着重要的作用。例如，无机化学、有机化学、物理化学、矿物学、地质学、生物学、医药学、海洋学、环境科学、农业科学和材料科学等，都需要分析化学作为它们科学研究的手段。

在国民经济建设中，分析化学具有更重要的实用意义。例如，资源的勘探，产品的质量检测，工艺过程的质量控制，水、土壤成分调查，农药、化肥残留物测定等，其他许多部门如国防、公安、航天、食品、材料、能源等都离不开分析化学。

当前环境污染已成为全人类共同面临的严峻问题，环境保护已经引起各国政府的普遍重视，受到了广大人民的广泛关注。同样，分析化学在环境空气监测、水体监测、环境污染治理，研究生态平衡，进行环境管理、环境规划等环境保护工作中也发挥着重要的作用。分析化学是生产、科研的“眼睛”，是进行科学研究的基础。

分析化学是一门实践性很强的学科，是一门以实验为基础的科学。在学习过程中一定要理论联系实际，加强实验环节的训练。通过本课程的学习，要求学生掌握分析化学的基本理论知识和基本分析方法，加强分析化学的基本操作技能的训练，培养严谨、求实的实验作风和科学态度，树立准确的“量”的概念，提高分析问题和解决问题的能力，提高综合素质，为学习后续课程打下坚实的基础。

二、分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和具体要求的不同，分析化学可分为如下类别。

1. 定性分析、定量分析和结构分析

定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、离子或化合物组成；定量分析的任务是测定物质中有关成分的含量；结构分析的主要任务是研究物质所含官能团及分子结构。

在工农业生产中，大多数情况下物料的基本组成是已知的，只需要对生产中的原料、半成品、成品以及其他辅助材料的有关成分进行及时准确的定量分析；在环境保护工作中，常对特定的环境污染物在环境中的含量感兴趣。因此，本书主要讨论定量分析方法。

2. 无机分析和有机分析

根据分析对象不同，分析化学可分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机物，有机分析的对象是有机物。由于无机物所含的元素种类繁多，常要求分析结果以某些元素、离子、化合物或组分是否存在以及其相对含量多少来表示。与无机物相比，有机物的组成元素虽然为数很少，但结构复杂，故有机分析不仅要求进行元素分析，更重要的是进行官能团分析和结构分析。

3. 常量分析、半微量分析和微量分析

根据分析工作中所用试样量多少可将分析方法分为：常量分析、半微量分析、微量分析和痕量分析四种，见表 1-1。

表 1-1 根据所用试样量分类的几种分析方法

分析方法	试样用量	试液体积
常量分析	$>0.1\text{ g}$	$>10\text{ mL}$
半微量分析	$0.01\sim0.1\text{ g}$	$1\sim10\text{ mL}$
微量分析	$0.1\sim10\text{ mg}$	$0.01\sim1\text{ mL}$
痕量分析	$<0.1\text{ mg}$	$<0.01\text{ mL}$

本书主要介绍常量分析法。

4. 常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析

根据被测量组分含量的多少，可将分析方法分为常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析，见表 1-2。

表 1-2 根据被测组分含量分类的几种分析方法

分析方法	被测组分的含量/%
常量组分分析	>1
微量组分分析	$0.01\sim1$
痕量组分分析	<0.01

5. 化学分析和仪器分析

根据测定原理和操作方法的的不同，分析化学可分为化学分析法和仪器分析法。

化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法。化学分析法历史悠久，是分析化学的基础，所以又称为经典分析法。例如，在定性分析中，许多分离和鉴定反应，就是根据组分在化学反应中生成沉淀、气体或有色物质而进行的。在定量分析中，根据化学反应的计量关系来确定待测组分的含量，主要有滴定分析法和称量分析法，通常用于待测组分在 1% 以上含量的测定。

仪器分析是以物质的物理、物理化学性质为基础的分析方法。由于这类分析方法都需要特殊的仪器，故一般称为仪器分析法。主要包括光学分析法、电化学分析法、色谱分析和其他仪器分析法等。

仪器分析法的优点是快速、灵敏、操作简便、自动化程度高，能测定组分含量极低的试

样。但一般来说,所用仪器比较昂贵,大型复杂仪器的维护要求较高,维护成本较大,所以仪器的应用和普及受限制。

三、分析化学的发展趋势

分析化学历史悠久,在化学科学的发展史和工农业生产中做出了巨大贡献,是时代最富活力的学科之一。它的发展与现代科学技术的发展密切相关。一方面,现代科学技术的发展要求分析化学提供更多的关于物质组成和结构的信息;另一方面,现代科学技术也向分析化学不断提供新的理论、方法和手段,促进了分析化学的发展。

分析化学朝着越来越灵敏、准确、快速、简便和自动化的方向发展。例如,环境保护工作中超微量有害物质的测定及环境在线监测;纯氧顶吹炼钢炉前高速分析;半导体技术中原子级加工的单个原子数目的测定;地质普查、勘探工作中的快速自动分析及遥测技术;利用微机与分析仪器的联用,实现生产工艺的自动调节、控制;各种分析方法的结合和仪器的联用技术,使原有分析方法更为迅速有效等。

尽管如此,化学分析目前仍是分析化学的基础,许多仪器分析方法都离不开化学分析和溶液平衡理论的应用。例如试样的预处理,标准样品的制备或标定,方法准确度的校验等,都需要化学方法来完成。在分析工作中,仪器分析法和化学分析法密切配合、相互补充。因此,分析化学作为一门基础课,仍然要从化学分析学起,进而扩展到仪器分析。本书着重讨论化学分析法。

第二节 定量分析的误差

定量分析中的误差是指分析测定所得结果与待测组分的真实含量不完全相符的现象,分析测定结果与待测组分真实值之间的差值称为误差。

在定量分析中,由于受到所采用的分析方法、仪器和试剂、工作环境和分析者自身主观或客观因素的制约等原因,分析结果不可能绝对准确。另外,在对同一样品进行多次测定时,测定结果也不可能完全一致。这就是说,在分析过程中,误差是客观存在且不可避免的,它可能出现在测定过程的每一个步骤中,从而影响分析结果的准确性。作为分析工作者,我们应该了解分析过程产生误差的原因,判断分析结果可靠性和精确程度的方法,采取相应措施减少误差,以便得到比较准确可靠的分析结果。

一、准确度和精密度

准确度是指分析结果(x)与真实值(x_t)相接近的程度,用误差(E)表示。测定值与真实值愈接近,其误差愈小,测定结果的准确度愈高。其表示方法如下:

$$E = x - x_t \quad (1-1)$$

当测定结果大于真实值时, E 值大于零,误差称为正误差,即表示测定结果偏高;反之,误差称为负误差,表示测定结果偏低。

误差可分为绝对误差 E_a 和相对误差 E_r 。公式(1-1)所得误差为绝对误差,它的大小取决于所使用的器皿、仪器的精度及分析人员的操作技能和观察能力。相对误差是指绝对误差在真实值中所占的百分率:

$$E_r = \frac{E_a}{x_t} \times 100\% \quad (1-2)$$

例 1-1 已知两含氮样品 A 和 B,其测定值和已知真实值分别为 A: 20.84% 和 20.82%; B: 10.22% 和 10.20%,求两样品各自的测定的绝对误差和相对误差。

解 对于 A 样: $E_a = 20.84\% - 20.82\% = +0.02\%$

$$E_r = \frac{+0.02\%}{20.82\%} \times 100\% = +0.10\%$$

对于 B 样: $E_a = 10.22\% - 10.20\% = +0.02\%$

$$E_r = \frac{+0.02\%}{10.20\%} \times 100\% = +0.19\%$$

由此可知, 绝对误差相等, 相对误差并不一定相等。对于同样的绝对误差, 当被测定的量较大时, 相对误差比较小, 测定的准确度也就比较高。因此, 用相对误差来表示各种情况下测定结果的准确度更为确切些。

为了获得较为可靠的分析结果, 在实际分析中, 人们总是在相同条件下对试样平行测定几份, 然后取平均值。如果几个数据比较接近, 说明分析的精密度高。所谓精密度就是一组平行测定数据相互接近的程度, 用偏差 (d) 表示, 它反映了测定值的重复性。偏差越小, 说明测定结果彼此之间越接近, 精密度越高。偏差分为绝对偏差、平均偏差、相对平均偏差和标准偏差等。

个别测定值 (x_i) 与几次测定结果平均值 ($\bar{x}$) 之间的差值称为绝对偏差 (d_i)。

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-3)$$

平均偏差是各个偏差的绝对值的平均值, 又称算术平均偏差。

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad (1-4)$$

相对平均偏差是平均偏差在平均值中所占比率。

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-5)$$

在一般分析工作中, 常用平均偏差 $\bar{d}$ 和相对平均偏差来衡量一组测定值的精密度。用平均偏差表示精密度比较简单, 但平均偏差不能很好地描述测定的精密度, 例如下列两组数据, 各组测定值的偏差分别如下:

甲组: $+0.3, -0.2, -0.4, +0.2, +0.1, +0.4, +0.0, -0.3, +0.2, -0.3$

乙组: $+0.0, +0.1, -0.7^*, +0.2, -0.1, -0.2, +0.5^*, -0.2, +0.3, +0.1$

甲乙两组的平均偏差 $\bar{d}$ 均为 0.24, 但明显地看出乙组数据较为分散, 其中有两个较大的偏差 (标有 * 者), 所以用 $\bar{d}$ 反映不出两组数据的精密度好坏。

为了比较两组数据的精密度好坏, 常用样本标准偏差 (s) 表示。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (1-6)$$

式中 n 为对同一样品进行平行测定的次数。计算标准偏差时, 是将各次测定结果的偏差加以平方, 这样可使大偏差能更显著地反映出来。例上述两组数据的标准偏差分别为甲组 $s = 0.28$, 乙组 $s = 0.33$, 甲组的标准偏差小于乙组的标准偏差, 说明甲组数据的精密度比乙组数据好。因此, 标准偏差比平均偏差可以更确切地说明测定数据的精密度。

在分析化学文献中常使用变异系数 (相对标准偏差) 来说明测量数据的精密度。

$$\text{变异系数 (CV)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-7)$$

如何从精密度和准确度两方面评价分析结果呢? 图 1-1 是甲、乙、丙、丁四人分析同一