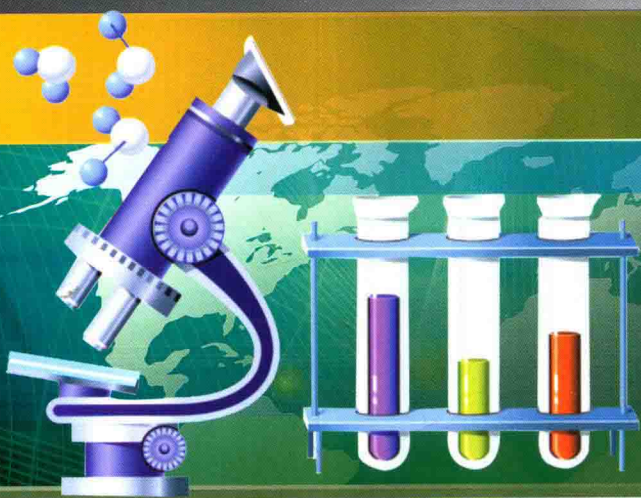




西昌学院“质量工程”资助出版系列教材

现代化学分析 技术实训

■ 主编 罗茜



 **北京理工大学出版社**
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

西昌学院“质量工程”资助出版系列教材

现代化学分析技术实训

主 编 罗 茜
副 主 编 陶 明 杨勇勋
参编人员 焦 钰 朱静平

 **北京理工大学出版社**

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内容提要

现代化学分析技术实训共分三章。首先,介绍了分析实训的基础知识,包括实训课程的目的、要求、规则等;实训用水的规格和制备、常用玻璃器皿的洗涤、常用称量和度量仪器的使用、化学试剂的规格和使用等内容。其次,介绍了基础分析实训内容,包括滴定分析法和重量分析法。最后,重点介绍了常用的仪器分析方法、仪器结构与原理及实训内容,主要包括紫外—可见分光光度法、分子荧光分析法、红外光谱分析法、原子发射光谱分析法、原子吸收分光光度法、电导分析法、电位分析法、极谱分析法、气相色谱法、液相色谱法等。为了便于使用,还专门在本书后面安排附录介绍各类常用数据。

本书可作为化学、化工、材料、生物、环境、制药等专业的化学分析和仪器分析实训课程教材,也可供中、高级化学检验工培训及相关专业实训人员参考。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

现代化学分析技术实训/罗茜主编. —北京:北京理工大学出版社, 2014. 9

ISBN 978 - 7 - 5640 - 8723 - 4

I. ①现… II. ①罗… III. ①化学分析 IV. ①065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 314721 号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

82562903 (教材售后服务热线)

68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 北京地质印刷厂

开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 / 18.5

字 数 / 426 千字

版 次 / 2014 年 9 月第 1 版 2014 年 9 月第 1 次印刷

定 价 / 52.00 元

责任编辑 / 陈 竑

文案编辑 / 胡卫民

责任校对 / 孟祥敬

责任印制 / 马振武

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

序 言

西昌学院校长 夏明忠

为了贯彻落实党中央和国务院关于高等教育要全面坚持科学发展观，切实把重点放在提高质量上的战略部署，经国务院批准，教育部和财政部于2007年1月正式启动“高等学校本科教学质量与教学改革工程”（简称“质量工程”）。2007年2月，教育部又出台了“关于进一步深化本科教学改革全面提高教学质量的若干意见”。从此，拉开了中国高等教育“提高质量，办出特色”的序幕，将中国高等教育从扩大规模正式向“适当控制招生增长的幅度，切实提高教学质量”的方向转变。这是继“211工程”和“985工程”之后，在高等教育领域实施的又一重大工程。

西昌学院在“质量工程”建设过程中，全面落实科学发展观，全面贯彻党的教育方针，全面推进素质教育；坚持“巩固、深化、提高、发展”的方针，遵循高等教育的基本规律，牢固树立人才培养是学校的根本任务，质量是学校的生命线，教学是学校的中心工作的理念；按照分类指导、注重特色的原则，推行“本科学历（学位）+职业技能素养”的人才培养模式，加大教学投入，强化教学管理，深化教学改革，把提高应用型人才培养质量视为学校的永恒主题。先后实施了提高人才培养质量的“十四大举措”和“应用型人才培养质量提升计划20条”，确保本科人才培养质量。

通过7年的努力，学校“质量工程”建设取得了丰硕成果。已建成1个国家级特色专业，6个省级特色专业，2个省级教学示范中心，3位省级教学名师，2个省级卓越工程师人才培养专业，3个省级高等教育“质量工程”专业综合改革建设项目，16门省级精品课程，2门省级精品资源共享课，2个省级重点实验室和1个省级人文社会科学重点研究基地，2个省级实践教学建设项目，1个省级大学生校外农科教合作人才培养实践基地，4个省级优秀教学团队等等。

为了搭建“质量工程”建设项目交流和展示的良好平台，使之在更大范围内发挥作用，取得明显实效；促进青年教师尽快健康成长，建立一支高素质的教学科研队伍，提升学校教学科研整体水平。学校决定借建院十周年之机，利用2013年的“质量工程”建设资金资助实施“百书工程”，即出版优秀教材80本，优秀专著40本。“百书工程”原则上支持学校副高职称的在职教学和科研人员，以及成果极为突出的中级职称或获得博士学位的教师。学校鼓励和支持他们出版具有本土化、特色化、实用性、创新性的专著，结合“本科学历（学位）+职业技能素养人才培养模式”的实践成果，编写实验、实习、实训等实践类的教材。

在“百书工程”实施过程中，教师们积极响应，热情参与，踊跃申报，一大批青年教师更希望借此机会促进和提升自身的教学科研能力；一批教授甘于奉献，淡泊名利，精心指导青年教师；各二级学院、教务处、科技处、院学术委员会等部门的同志在选题、审稿、修改等方面也做了大量的工作；北京理工大学出版社和四川大学出版社也给予了大力支持。借此机会，向为实施“百书工程”付出艰辛劳动的广大教师、相关职能部门和出版社等表示衷心

的感谢！

我们衷心祝愿此次出版的教材和专著能为提升西昌学院整体办学实力增光添彩，更期待今后有更多更好的代表学校教学科研实力和水平的佳作源源不断地问世，殷切希望同行专家提出宝贵的意见和建议，以利于西昌学院在新的起点上继续前进，为实现第三步发展战略目标而努力。

前 言

为了适应高校培养创新性应用型人才的需要,我们根据长期从事化学分析和仪器分析实训教学的经验,充分吸收国内外同类教材的长处,组织编写了这本《现代化学分析技术实训》教材。本书具有以下特点:

(1) 编写中以“精、全、实”为指导思想,体现了教材的先进性、科学性、实用性、可读性,力求反映现代分析技术的基本教学规律和新成就,力求概念准确、深入浅出、突出重点,便于教学和自学。

(2) 本书包含传统的化学分析与仪器分析,内容包括滴定分析法、重量分析法、紫外—可见分光光度法、红外光谱分析法、原子发射光谱分析法、原子吸收分光光度分析法、电导分析法、电位分析法、电解分析和库仑分析法、伏安法与极谱法、气相色谱法及高效液相色谱法。

(3) 全书共分三章,包括绪论,每个实训末还附有提问或思考题。在编写中除了考虑适用外,还注重于实用性和先进性;在实训内容上除了少量的验证性实训外,大部分为应用性实训。本书是作者根据多年教学经验编写而成的,并增加了实际样品的分析测试,提供了八十多个实训供选做。既有现在大量使用的通用型号仪器,又有具有代表性的较先进仪器。

本书由罗茜任主编,陶明、杨勇勋任副主编。参编人员有焦钰、朱静平。编写任务如下:第一章(杨勇勋),第二章第一节(杨勇勋),第二章第二节(罗茜),第三章第一节至第七节(罗茜),第三章第八节(朱静平),第三章第九节(陶明),第三章第十节至第十一节(焦钰),附录(罗茜)。全书由罗茜统稿、审定。本书可作为高等院校化学专业、应用化学专业、材料科学与工程、环境科学、食品科学、制药工程专业等的分析化学实训教材,也可供其他相关专业及厂矿企业的分析检验人员参考使用。由于编者学识水平和经验,书中错误在所难免,恳请广大师生、专家和学者在使用中提出宝贵意见。

本教材的出版得到西昌学院教务处、轻化工程学院等部门领导的大力支持,在此致以谢意。

编 者

目 录

第一章 基础知识	(1)
第一节 绪论	(1)
1.1 目的、课程要求、规则	(1)
1.2 分析误差及实训数据记录、处理	(2)
第二节 化学实训的基本知识	(18)
2.1 实训室常用仪器、设备和装置	(18)
2.2 化学试剂	(21)
2.3 实训室所用试纸、滤纸和指示剂	(24)
2.4 化学实训室用水	(29)
第三节 基本操作	(30)
3.1 常用的称量仪器	(30)
3.2 常用度量仪器的使用	(38)
第二章 基础分析实训	(44)
第一节 滴定分析法	(44)
实训 1 分析天平称量练习	(45)
实训 2 酸碱标准溶液的比较滴定及标定	(47)
实训 3 果蔬中总酸度的测定	(49)
实训 4 醋酸含量的测定	(50)
实训 5 工业纯碱总碱度的测定	(51)
实训 6 硫酸铵肥料中含氮量的测定(甲醛法)	(53)
实训 7 混合碱的测定(双指示剂法)	(54)
实训 8 水中总硬度的测定	(57)
实训 9 石灰石或白云石中钙镁的测定	(59)
实训 10 混合阳离子 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的测定	(61)
实训 11 胃舒平药片中铝和镁的测定	(62)
实训 12 工业过氧化氢含量的测定	(63)
实训 13 软锰矿中 MnO_2 含量的测定	(65)
实训 14 铁矿中铁含量的测定	(66)
实训 15 铜盐中铜含量的测定	(67)
实训 16 维生素 C 的含量测定(直接碘量法)	(70)
实训 17 葡萄糖含量的测定(间接碘量法)	(71)
实训 18 胆矾中 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的测定	(73)

实训 19 氯化物中氯含量的测定 (莫尔法)	(74)
实训 20 脂肪碘值的测定	(75)
实训 21 亚甲基蓝法鉴定香波中表面活性剂的离子类型	(77)
实训 22 综合实训: 蛋壳中 Ca、Mg 含量的测定 (络合滴定法、酸碱滴定法和氧化还原法)	(78)
第二节 重量分析法	(81)
2.1 重量分析基本操作	(82)
2.2 干燥器及其使用	(89)
实训 1 沉淀重量法测定钡 (灼烧、干燥、恒重)	(90)
实训 2 氯化钡中结晶水的测定	(92)
实训 3 丁二酮肟镍重量法测定钢样中镍含量	(93)
第三章 仪器分析实训	(96)
第一节 紫外—可见分光光度法	(96)
1.1 基本原理	(96)
1.2 分光光度计	(98)
实训 1 分光光度法测定条件的选择	(103)
实训 2 邻二氮菲分光光度法测定铁	(105)
实训 3 绘制吸收光谱及测定摩尔吸光系数	(107)
实训 4 有色混合物的同时测定	(109)
实训 5 水中锰的测定 (高碘酸钾分光光度法)	(111)
实训 6 苦荞粉中铜的测定	(113)
实训 7 苯的紫外吸收光谱的测绘及溶剂对紫外吸收光谱的影响	(114)
实训 8 紫外分光光度法测定萘	(116)
实训 9 紫外吸收光谱法测定 APC 片剂中乙酰水杨酸的含量	(117)
实训 10 紫外分光光度法测定饮料中的防腐剂——苯甲酸	(118)
实训 11 设计研究型实训	(120)
第二节 分子荧光分析法	(121)
2.1 基本原理	(121)
2.2 荧光分析方法与应用	(122)
实训 1 荧光分光光度法测定多维葡萄糖粉中维生素 B ₂ 的含量	(125)
实训 2 荧光分光光度法测定维生素 C	(127)
第三节 红外光谱分析法	(129)
3.1 基本原理	(129)
3.2 红外分光光度计	(131)
3.3 红外光谱法的应用	(135)
实训 1 红外吸收光谱测绘	(137)
实训 2 红外光谱法分析有机物结构	(138)
实训 3 红外光谱法测定包装薄膜中醋酸乙烯的含量	(140)

实训 4 醛和酮的红外光谱测定	(141)
第四节 原子发射光谱分析法	(142)
4.1 基本原理	(142)
4.2 发射光谱分析法仪器	(146)
实训 1 发射光谱定性分析	(147)
实训 2 ICP-AES 测定水样中的微量 Cu、Fe 和 Zn	(150)
实训 3 发射光谱法测定钢样中的 Mn、Ni、Cu、V、Ti	(153)
实训 4 草木灰中钾含量的测定	(154)
第五节 原子吸收分光光度法	(155)
5.1 基本原理	(155)
5.2 原子吸收分光光度计	(157)
实训 1 火焰原子吸收光谱分析法仪器最佳条件选择	(173)
实训 2 火焰原子吸收光谱分析法测定水中的钙	(175)
实训 3 火焰原子吸收光谱分析法测定人发中的锌	(176)
实训 4 火焰原子吸收分光光度法测定苦荞麦粉中钙的含量	(177)
实训 5 火焰原子吸收分光光度法测定黄酒中铜的含量——标准加入法	(179)
实训 6 石墨炉原子吸收光谱法测定牛奶中的微量铜	(181)
实训 7 石墨炉原子吸收光谱法测定血清中的痕量铬	(182)
实训 8 火焰光度法测定样品中钾、钠的含量	(184)
实训 9 石墨炉原子吸收光谱法测定水中的镉含量	(186)
第六节 电导分析法	(187)
6.1 基本原理	(187)
6.2 DDS-11A 型电导率仪的使用	(188)
实训 1 电导法测定水的电导率	(189)
实训 2 电导滴定法测定 HCl-HAc 混合溶液	(190)
第七节 电位分析法	(192)
7.1 基本原理	(193)
7.2 典型仪器的使用	(196)
实训 1 电位法测量水溶液的 pH 值	(201)
实训 2 氟离子选择电极测定饮用水中的氟	(204)
实训 3 食品中氟的测定 (标准加入法)	(206)
实训 4 pH 自动滴定测定混合碱	(207)
实训 5 电位滴定测定硝酸银标准溶液的浓度 (一)	(209)
实训 6 电位滴定测定硝酸银标准溶液的浓度 (二)	(210)
实训 7 氯、碘混合液中氯、碘的连续测定	(211)
第八节 电解分析和库仑分析法	(213)
8.1 电解分析	(213)
8.2 库仑分析	(215)
实训 1 控制阴极电位电解法测定铜和铅	(219)

实训 2 库仑滴定法标定硫代硫酸钠溶液的浓度	(220)
实训 3 库仑滴定法测定维生素 C	(221)
第九节 伏安分析法与极谱分析法	(223)
9.1 基本原理	(223)
9.2 伏安分析法与极谱分析法的仪器	(226)
实训 1 极谱法同时测定水样中铅和镉	(228)
实训 2 阳极溶出伏安法测定水样中的铜、镉含量	(231)
第十节 气相色谱法	(234)
10.1 色谱法的基本原理	(234)
10.2 气相色谱仪	(239)
实训 1 气相色谱填充柱的制备	(246)
实训 2 有关色谱参数的测试及计算	(249)
实训 3 混合物的保留值法定性及归一化法定量分析	(250)
实训 4 内标法测定白酒中的异戊醇	(253)
实训 5 气相色谱法测定混合醇	(255)
实训 6 气相色谱法测定藿香正气水中乙醇含量	(257)
实训 7 食品中脂肪酸甲酯衍生物的制备和分析	(258)
第十一节 高效液相色谱法	(259)
11.1 基本原理	(259)
11.2 高效液相色谱仪	(259)
实训 1 反相高效液相色谱法分离芳烃类化合物	(265)
实训 2 苯、萘、联苯的高效液相色谱分析及柱效能的测定	(267)
实训 3 高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因	(268)
实训 4 高效液相色谱法测定双黄连口服液中药芩苷的含量	(271)
实训 5 高效液相色谱法测定乳粉中的维生素 A、E 含量	(272)
实训 6 高效液相色谱法测定果汁中的糖含量	(273)
实训 7 离子色谱测定矿泉水中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-}	(274)
附 录	(277)
附表 A 常用酸碱试剂的密度和浓度	(277)
附录 B 常用缓冲溶液及配制方法	(277)
附录 C 常用基准物的干燥条件和应用	(278)
附表 D 常用酸碱指示剂	(279)
附录 E 常用络合滴定指示剂	(279)
附录 F 常用吸附指示剂	(281)
附录 G 常用氧化还原指示剂	(282)
附录 H 国际相对原子量表 (Ar 1989)	(282)
参考文献	(284)

第一章

基础知识

第一节 绪 论

1.1 目的、课程要求、规则

1.1.1 目的

现代化学分析技术是一门实践性很强的课程，理论教学与实训教学是一个不可分割的完整体系。搞好实训教学，是完整掌握这门课程的重要环节。

通过本实训的学习，可以加深对化学分析和仪器分析基础理论的理解，正确掌握分析方法的基本操作技术和常见的分析测试方法与手段，提高观察、分析和解决问题的能力，培养实事求是的科学态度和认真细致的工作作风，为学习后续课程打下良好的基础。

通过本实训的学习，可以深入地了解：同一物质的化学组成的研究可以有各种不同的分析方法，同一分析方法可以研究不同物质中的同一成分，而相同的分析方法其条件不同时可以得到不同的现象和结果。因而可激发学生进行创造性思维，努力通过实践去认识事物的客观规律，从而培养学生的创新精神和提高学生的实践能力，为将来从事科学研究打下良好基础。

因此，现代化学分析技术实训的教学应达到下述目的：

(1) 加深对化学分析和仪器分析的基础理论的理解，加深“实践出真知”的认识，克服重理论轻实践的倾向。

(2) 正确地掌握化学分析和仪器分析实训的基本操作，提高观察、分析和解决问题的实际动手能力。

(3) 严格树立准确“量”的概念，养成良好的实训习惯、严谨的科学态度和实事求是的工作作风。

(4) 了解各种现代分析测试方法和手段在各行业中的地位与作用及与自己所学专业的联系。

1.1.2 课程要求

(1) 在上实训课前必须认真预习实训教材（讲义）或实训指导书，了解实训目的、实训仪器设备的结构及工作原理、实训操作步骤，复习与实训有关的理论知识。写出实训预习

报告,预习报告应包括实训的原理、步骤、数据记录表格、计算公式,实训过程中的注意事项等。

(2) 学生进入实训室后应检查测量仪器和试剂是否符合实训要求,并做好实训的各种准备工作,记录当时的实训条件。实训过程中,要求学生仔细观察实训现象,详细记录原始数据,严格控制实训条件。在整个实训过程中应保持严谨求实的科学态度、团结互助的合作精神,积极主动地探求科学规律。

(3) 实训结束后学生必须将原始记录交由教师签名,然后正确处理实训数据,写出实训报告。实训报告应包括:实训的目的要求、简明原理、实训仪器和实训条件、具体操作方法、数据处理、结果讨论及参考资料等。其中实训讨论是实训报告的重要部分,往往也是最精彩的部分。要有意识地培养思考分析的习惯,尤其是培养发散性思维和收敛思维模式,为具有真正的创新性思维打基础。

1.1.3 学生规则

(1) 上实训课前,必须预习实训指导书,了解实训的目的、原理、步骤和注意事项。

(2) 实训前必须按清单清点所用仪器,如发现有破损或缺少,应立即报告指导教师。

(3) 实训时,必须认真地按照实训方法和步骤进行,仔细观察实训现象,积极思考,做好原始数据的记录。原始记录要用钢笔、签字笔或圆珠笔书写,并经老师签字认可。

(4) 保持实训室安静、清洁和整齐。火柴棍、废纸屑、残渣等固体废物应丢入废物桶内;废液应倒在指定的废液缸中,严禁倒入水槽内,以防水槽和水管堵塞或腐蚀,以及防止环境污染。

(5) 要爱护国家财物,小心使用仪器和实训设备,注意节约使用水、电和药品。如损坏仪器,须及时向指导教师报告,并自觉如实地填写实训仪器破损报告书,按规定赔偿和补领。实训室内的一切物品均不得带离实训室。

(6) 实训完毕,必须将玻璃仪器清洗干净,放回原处。值日生应整理好其他实训仪器,搞好实训台面、地面、水槽和周边的清洁卫生,关好水龙头、煤气、电源和门窗,得到指导教师允许后方可离开实训室。

(7) 禁止穿拖鞋、背心进入实训室,树立良好的风气和秩序。

(8) 禁止在实训室进餐;禁止口尝或食用实训室试剂与试药。

(9) 实训课后,理论联系实际,认真处理实训数据,分析问题,写出实训报告并按时交给老师批阅。

1.2 分析误差及实训数据记录、处理

1.2.1 分析误差

一、误差

分析结果与真实值之差,叫误差。

定量分析的任务是准确测定试样中组分的含量。因此必须使分析结果具有一定的准确度。不准确的分析结果可能导致生产上的损失、资源的浪费及科学上的错误结论。

在定量分析中,由于受分析方法、测量仪器、所用试剂和分析工作者主观条件等方面的限制,测得的结果不可能和真实含量完全一致;即使是技术很熟练的分析工作者,用最完善

的分析方法和最精密的仪器,对同一样品进行多次测定,其结果也不会完全一样。这说明客观上存在着难以避免的误差。因此,在进行定量测定时,不仅要得到被测组分的含量,而且必须对分析结果进行评价,判断分析结果的准确性(可靠程度),检查产生误差的原因,采取减小误差的有效措施,从而不断提高分析结果的准确程度。

二、误差的分类及其产生的原因

根据误差的性质,可将误差分为三类:系统误差、偶然误差和过失误差。

(一) 系统误差

由某些固定原因所造成的误差,叫作系统误差。系统误差具有以下特点:

(1) 在多次测定中,它会重复出现。

(2) 它使测定结果向同一方向偏离真实值,即在多次平行测定中,误差的正负是相同的。

(3) 多次平行测定中,误差的数值基本相同。

综合以上三条可知,系统误差在多次平行测定中,会以相同大小、相同方向重复出现。

例如,测定一铁矿石中铁的含量,如果 Fe 含量为 50.0%,测定三次,测定中如有系统误差存在,第一次偏正 0.5% (即 50.5%),则第二次、第三次也会同样有 $\pm 0.5\%$ 的误差。

对于系统误差,它的产生原因主要有以下几种:

1. 方法误差

由于分析方法本身所固有的特性造成的误差,叫作方法误差。这种误差对任何人来说,只要方法不改变,它是不会减小的。

例如,下面这些误差都是属于方法误差:

(1) 反应不能定量完成或者有副反应。

(2) 干扰成分的存在,主要指被测物质中所含的干扰成分。

(3) 重量分析中沉淀的溶解损失,共沉淀、后沉淀现象等。

(4) 容量分析中滴定终点和计量点不相符等。

2. 试剂误差

由于试剂不纯以及蒸馏水中带入了被测组分或干扰成分而造成的误差,叫作试剂误差。

3. 仪器误差

由于仪器本身不准确造成的误差。比如,称量天平的砝码重量不准造成的误差,滴定管刻度不准等造成的误差。

4. 操作误差

由于操作不当所引起的误差。测定方法不同,其所造成的原因也有所不同。比如,沉淀的条件控制不当、沉淀不完全、灼烧温度不合适等造成的误差;再如,滴定分析中滴定速度过快造成的误差等。对于这类误差,可以通过严格按照操作规程进行来消除。

产生系统误差的原因主要有以上四种,在这四种原因中,前三种即方法误差、试剂和仪器误差是由于客观因素造成的,在一定条件下生成主误差对于任何人来说,都是基本相同的,即不会因为操作人员的变化而变化。而第四种误差(操作误差)则是由于操作人员的主观原因生成的,它随着操作人员的不同而不同,即不同的操作人员具有不同的操作误差,并且操作越熟练,掌握操作规程越好的人员的操作误差越小。

（二）偶然误差

由一些偶然因素造成的误差，叫作偶然误差。像环境温度、湿度、气压、仪器性能等的微小变化对分析结果产生影响而生成的误差，都属于偶然误差。

由于偶然误差的产生原因很多，并且都是偶然地产生的，所以在分析中是不可避免的，且有时并不知道是由什么因素造成的。

对于偶然误差，由于产生于偶然的原因，所以它的方向是不固定的，有时是正误差，有时是负误差；误差的大小也不确定，有时大，有时小。表面看来是无规律的，但是当测量的次数较多时，就会发现，它也符合一定的统计规律。具体说来有以下几点：

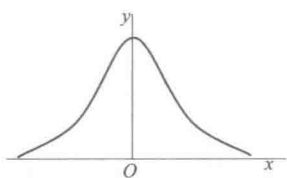


图 1-1 正态分布曲线图

（1）在多次平行测定中，大小相等的正误差和负误差出现的概率相等。

（2）小误差出现的机会多，大误差出现的机会少，特别大的误差出现的机会非常小。

偶然误差出现的这个规律，可用一条曲线来表示，如图 1-1 所示。

此曲线叫偶然误差的正态分布曲线。

图 1-1 中， x 轴表示偶然误差的大小， y 轴表示误差出现的概率。此图表示出了偶然误差的以上规律。

（三）过失误差

由于分析人员的粗心和疏忽造成的误差，叫作过失误差。

这类误差在分析工作中是不允许存在的，在分析工作中只有分析人员认真细致地正确操作，才可避免过失误差的出现。

三、提高分析结果准确度的方法

在分析工作中，虽然说误差的出现是不可避免的，但是我们可以采取一些措施来减小分析中出现的误差，提高分析结果的准确度。

减小分析误差的方法，主要是根据产生误差的不同原因，采用不同的方法来进行的。具体来说有以下方法：

（一）选择合适的分析方法

在分析中对于同一个分析对象而言，可有多种不同的分析方法，不同的方法其方法误差是不同的。在测定中就可根据分析对象和分析要求选择合适的分析方法。比如铁的测定，可采用分光光度法和滴定分析法来测定，分光光度法的灵敏度高，但误差较大；滴定法的误差较小，但灵敏度低。在测定低含量的样品时，宜用分光光度法；在测定高含量的样品时，宜用滴定法。

（二）减小测量误差

为了保证分析结果的准确度，必须尽量减小测量误差。减小测量误差，主要是减小测定的相对误差。例如，在重量分析中，测量步骤是称量，这时就应设法减小称量误差。一般分析天平的称量误差为 $\pm 0.0002\text{ g}$ ，为了使测量时的相对误差在 1% 以下，试样重量就不能小于 0.2 g。因为：

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{\text{绝对误差}}{\text{试样重}} \times 1\,000$$

当试样重为 0.2 g, 则:

$$\text{相对误差} = \frac{0.000\,2}{0.2} \times 1\,000\% = 1\%$$

如果试样重小于 0.2 g, 则相对误差就要大于 1%。

再比如, 滴定分析中, 滴定管的读数误差一般为 ± 0.02 mL, 为了使测量时的相对误差小于 1%, 滴定时消耗滴定剂的体积必须在 20 mL 以上, 最好保持体积在 30 mL 左右, 以减小测量误差。

应该指出, 不同的分析工作要求有不同的准确度, 所以应根据具体要求, 控制各测量步骤的误差, 使之能适应各种不同分析工作的要求。例如, 对于微量组分的光度测定, 因一般允许较大的相对误差, 故对于各测量步骤的准确度就不必要求像重量法和滴定法那样高。

(三) 增加平行测定次数, 减小偶然误差

前面已经讨论过, 在消除系统误差的前提下, 平行测定次数越多, 平均值越接近真实值。因此, 增加测定次数, 可以减小偶然误差。在一般化学分析中, 对同一试样, 通常要求平行测定 2~4 次, 以获得较准确的结果。增加更多的测定次数, 虽可获得更为准确的结果, 但耗时太多, 也需要在实际工作中加以考虑。

(四) 消除测量过程中的系统误差

消除测量过程中的系统误差是一个非常重要而又比较难处理的问题。在实际工作中, 有时遇到这样的情况, 几个平行测定的结果非常接近, 似乎分析工作没有什么问题了, 可是用其他可靠的方法检查, 就发现分析结果有严重的系统误差, 甚至因此而造成严重差错。由此可见, 在分析工作中, 必须十分重视系统误差的消除。

造成系统误差有各方面的原因, 通常根据具体情况采用不同的方法来检验和消除系统误差。

1. 对照试验

对照试验是检验系统误差的有效方法。进行对照试验时, 常用已知结果的试样与被测试样进行对照试验, 或用其他可靠的分析方法进行对照试验, 也可由不同人员、不同单位进行对照试验。

标准试样的分析步骤、结果比较可靠, 可用于进行对照试验。进行对照试验时, 尽量选择与试样组成相近的标准试样进行对照分析。根据标准试样的分析结果, 即可判断试样分析结果有无系统误差。

由于标准试样的数量和品种有限, 所以有些单位又自制一些所谓“管理样”, 以此代替标准试样进行对照分析。管理样事先经过反复多次分析, 其中各组分的含量也是比较可靠的。

如果没有适当的标准试样和管理试样, 有时可以自己制备“人工合成试样”来进行对照分析。人工合成试样是根据试样的大致成分由纯化合物配制而成, 配制时, 要注意称量准确, 混合均匀, 以证明被测组分的含量是准确的。

进行对照试验时, 如果对试样的组成不完全清楚, 则可以采用“加标回收法”进行试验。这种方法是向试样中加入已知量的被测组分, 然后进行对照试验, 观察加入的被测组分

能否定量回收，以此判断分析过程是否存在系统误差。

用其他可靠的分析方法进行对照试验也是经常采用的一种办法。作为对照试验用的分析方法必须可靠，一般选用国家颁布的标准分析方法或公认的经典分析方法。

在许多生产单位中，为了检查分析人员之间是否存在系统误差和其他问题，常在安排试样分析任务时，将一部分试样重复安排在不同分析人员之间，互相进行对照试验，这种方法称为“内检”。有时又将部分试样送交其他单位进行对照分析，这种方法称为“外检”。

在用对照试验检查出有系统误差存在时，可采用校正的方法校正分析结果。具体做法是：将进行对照试验所得的测得值与已知的含量进行对照，求出其系统误差。然后在试样的分析结果中进行校正。例如，测定试样中某组分的含量为 21.72%，取一含该组分含量为 22.00% 的标准样品做对照试验，得结果为 21.60%，则具有误差为 $21.60\% - 22.00\% = -0.40\%$ 。样品中该组分的含量应加上此误差值，才是试样中该组分的含量，即应为： $21.72\% + 0.40\% = 22.12\%$ 。

2. 空白试验

由试剂和器皿带进杂质所造成的系统误差，一般可做空白试验来扣除。

所谓空白试验，就是在不加试样的情况下，按照试样分析同样的操作手续和条件进行试验。试验所得结果称为空白值。从试样分析结果中扣除空白值后，就得到比较可靠的分析结果。

空白值一般不应很大，否则扣除空白值时会引起较大的误差。当空白值较大时，就只好从提纯试剂和改用其他适当的器皿来解决问题。

3. 校准仪器

仪器不准确引起的系统误差，可以通过校准仪器来减小其影响。例如，砝码、移液管和滴定管等，在精确的分析中，必须进行校准，并在计算结果时采用校正值。在日常分析中，因仪器出厂时已进行过校准，只要仪器保管妥善，通常可以不再进行校准。

4. 分析结果的校正

分析过程中的系统误差，有时可采用适当的方法进行校正。例如，用硫氰酸盐比色法测定钢铁中的钨时，钒的存在引起正的系统误差。为了扣除钒的影响，可采用校正系数法。根据实训结果，1% 的钒相当于 0.2% 的钨，即钒的校正系数为 0.2（校正系数随实训条件略有变化）。因此，在测得试样中钒的含量后，利用校正系数，即可在钨的测定结果中扣除钒的结果，从而得到钨的正确结果。

又如，用电重量法测定纯度为 99.9% 以上的铜，要求分析结果十分准确，但因电解不完全，就会引起负的系统误差。为此，可用比色法测定溶液中未被电解的残余铜，将用比色法得到的结果加到电重量分析法的结果中去，即可得到铜的较准确的结果。

1.2.2 误差和偏差的表示方法

一、误差的表示方法

（一）误差与准确度

准确度的意义：准确度是指测得值与真实值的符合程度（即接近程度）。它的高低说明了测得值的好坏。准确度高，表示测得值越接近于真实值，测得的结果就越好。反之，准确度越低，表示测得值离真实值越远，测得结果越差。

对于准确度,可用误差的大小来衡量。误差表示的是测得值与真实值之差。所以误差越大,测得值离真实值越远,准确度越低;误差越小,测得值离真实值越近,准确度就越高。

(二) 误差的表示方法

误差可用两种方法来表示:绝对误差和相对误差。

绝对误差表示测得值与真实值之差,即:

$$\text{绝对误差} = \text{测得值} - \text{真实值}$$

由于测得值既有可能大于真实值,也有可能小于真实值,所以,绝对误差有正误差和负误差。当测得值大于真实值时,误差为正;当测得值小于真实值时,误差为负。

相对误差表示绝对误差在真实值中所占的百分率,即:

$$\text{相对误差} = \frac{\text{测得值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 100\%$$

相对误差也有正负之分,它的正负与绝对误差相同。对于相对误差,为了与百分含量区分开,在分析化学中,常常用千分率(‰)来表示相对误差。

例1 测定一铁矿石中铁的含量,所得结果为38.65%,已知真实值为38.68%。求绝对误差和相对误差。

解: 绝对误差 = $38.65\% - 38.68\% = -0.03\%$

$$\text{相对误差} = \frac{-0.03\%}{38.68\%} \times 100\% = -0.078\%$$

或 相对误差 = -0.78‰

在误差的两种表示方法中,用得较多的是相对误差,因为相对误差比绝对误差能更好地反映测定的准确度。对此我们举例说明。

例2 用天平分别称取两个物体的质量分别为2.5001 g和0.2501 g,已知前一个物体的真实质量为2.5000 g,后一个物体的真实质量为0.2500 g。分别计算它们的绝对误差和相对误差。

解: 绝对误差分别为:

$$2.5001 - 2.5000 = 0.0001 \text{ (g)}$$

$$0.2501 - 0.2500 = 0.0001 \text{ (g)}$$

两者的绝对误差相等。相对误差分别为:

$$\frac{0.0001}{2.5000} \times 100\% = 0.004\%$$

$$\frac{0.0001}{0.2500} \times 100\% = 0.04\%$$

由此可见,两物体称量的绝对误差相等,但它们的相对误差并不相同,第一个称量结果的相对误差比第二个称量结果的相对误差低10倍,也就是说,当被测定的量较大时,相对误差就比较小,测定的准确度就比较高。因此,用相对误差来比较各种情况下测定结果的准确度,更为确切些。

二、偏差的表示方法

(一) 偏差与精密度

在实际工作中,真实值常常是不知道的,因此无法求出分析结果的准确度,这时可用另