

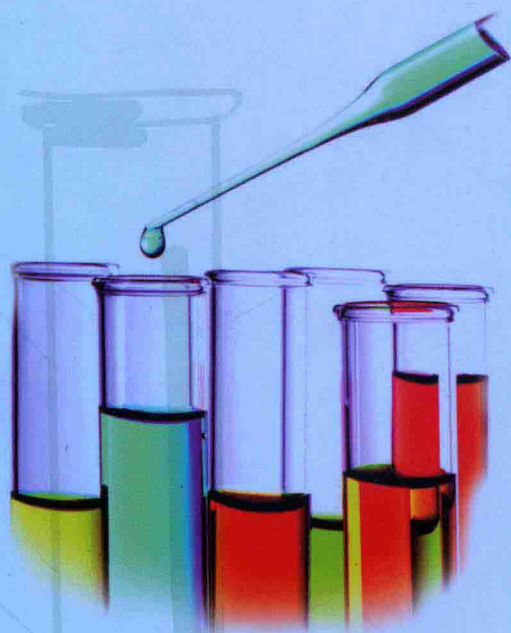


全国高等卫生职业教育高素质技能型
人才培养“十三五”规划教材

供药学、医学检验技术等专业使用

分析化学

李明梅 吴琼林 方苗利◎主编



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>



全国高等卫生职业教育高素质技能型
人才培养“十三五”规划教材

供药学、医学检验技术等专业使用

分析化学

主 编 李明梅 吴琼林 方苗利

副主编 曾 岗 卢庆祥 周 丹

主 审 王梅娟

编 者 (以姓氏笔画为序)

王梅娟 江苏省盐城药品检验所

方苗利 浙江医学高等专科学校

石 云 盐城卫生职业技术学院

卢庆祥 枣庄科技职业学院

朱 驯 盐城工业职业技术学院

李明梅 盐城卫生职业技术学院

吴琼林 益阳医学高等专科学校

周 丹 海南医学院

项东升 盐城工业职业技术学院

贾瑞虹 长治医学院

曾 岗 重庆三峡医药高等专科学校

蒋广敏 枣庄科技职业学院



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

中国·武汉

内 容 简 介

本书是全国高等卫生职业教育高素质技能型人才培养“十三五”规划教材(药学及医学检验专业)。

本书包括误差与数据的处理、滴定分析法概论、酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、电化学分析法、紫外-可见分光光度法、红外光谱分析法、原子吸收光谱分析法、经典液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱法及质谱联用技术、毛细管电泳分析法、荧光分析法等方面的理论和实验内容。

本书可供药学、药物制剂、化学制药、药品生产、医学检验技术等专业的学生使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/李明梅,吴琼林,方苗利主编. —武汉:华中科技大学出版社,2017.1

全国高等卫生职业教育高素质技能型人才培养“十三五”规划教材. 药学及医学检验专业

ISBN 978-7-5680-1937-8

I. ①分… II. ①李… ②吴… ③方… III. ①分析化学-高等职业教育-教材 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 139166 号

分析化学

Fenxi Huaxue

李明梅 吴琼林 方苗利 主编

策划编辑:陈 鹏

责任编辑:孙基寿

封面设计:原色设计

责任校对:李 琴

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

电话:(027)81321913

武汉市东湖新技术开发区华工科技园

邮编:430223

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:武汉鑫昶文化有限公司

开 本:880mm×1230mm 1/16

印 张:19

字 数:608千字

版 次:2017年1月第1版第1次印刷

定 价:46.00元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

全国高等卫生职业教育高素质技能型 人才培养“十三五”规划教材 (药学及医学检验专业)

编委会

委 员(按姓氏笔画排序)

王 斌	陕西中医药大学	王文渊	永州职业技术学院
王志亮	枣庄科技职业学院	王喜梅	鹤壁职业技术学院
王德华	苏州卫生职业技术学院	孔晓朵	鹤壁职业技术学院
甘晓玲	重庆医药高等专科学校	叶颖俊	江西医学高等专科学校
仲其军	广州医科大学卫生职业技术学院	刘柏炎	益阳医学高等专科学校
刘修树	合肥职业技术学院	李树平	湖南医药学院
李静华	乐山职业技术学院	杨凤琼	广东岭南职业技术学院
杨家林	鄂州职业大学	张 勇	皖北卫生职业学院
陆艳琦	郑州铁路职业技术学院	范珍明	益阳医学高等专科学校
周建军	重庆三峡医药高等专科学校	秦 洁	邢台医学高等专科学校
钱士匀	海南医学院	徐 宁	安庆医药高等专科学校
唐 虹	辽宁医药职业学院	唐吉斌	铜陵职业技术学院
唐忠辉	漳州卫生职业学院	谭 工	重庆三峡医药高等专科学校
魏仲香	聊城职业技术学院		

前言

QIANYAN

本书从体系到内容体现改革精神,紧扣人才培养方案,配合教育部“十三五”国家级规划教材建设,注重体现教指委的专业规范要求,体现教学研究的最新成果,符合高职高专教学的要求与特点。

本书包括化学分析和仪器分析理论及实验的内容,理论部分共十五章实验部分共二十八项。内容包括分析化学基础知识、滴定分析法概述、酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、电化学分析法、紫外-可见分光光度法、红外光谱分析法、原子吸收光谱分析法、经典液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱联用技术等。实验部分以技能训练为主,选题接近工作岗位实际,注重培养学生动手能力和专业实践技能。

内容体例丰富。本书采取传统的章节体例,同时穿插了一些必要的知识链接、问题、讨论、案例、课题互动等丰富多彩的内容,极大地活跃了课堂气氛。课后小结利于学生归纳学习内容。目标检测列有选择题、填空题、简答题、计算题、判断题等多种题型,利于学生对知识的巩固和应用。

师资队伍优化。本书由多所知名医药院校的一批具有多年教学和实践经验的教师联合编写,并由江苏省盐城药品检验所的主任药师王梅娟主审。内容组织上不但体现高等卫生职业教育的特色,还更多地联系了实际岗位,使之成为适用、好用、创新的好教材。

本书可作为高职高专药学类各专业、医学技术类各专业、函授生以及医药职工大学教学用书。在编写过程中得到了华中科技大学出版社及各编者所在单位的大力支持和帮助,在此表示由衷的感谢。本书的编写参阅了国内外的有关资料,谨向有关文献的作者一并致谢。

由于时间仓促,书中错误与不当之处在所难免,希望广大读者不吝赐教,提出宝贵意见,以期今后进一步完善。

编者

2016年12月

目录

MULU

绪论	/1
第一章 误差与数据的处理	/5
第一节 误差及其表示方法	/5
第二节 有效数字及其应用	/9
第三节 分析数据的统计处理基本知识	/12
第二章 滴定分析法概论	/23
第一节 概述	/23
第二节 标准溶液	/24
第三节 滴定分析法的计算	/28
第三章 酸碱滴定法	/34
第一节 酸碱指示剂	/34
第二节 滴定曲线及指示剂的选择	/36
第三节 酸碱标准溶液的配制和标定	/41
第四节 应用与示例	/42
第五节 非水溶液酸碱滴定法	/44
第四章 沉淀滴定法	/53
第一节 重量分析法概述	/53
第二节 沉淀滴定法概述	/59
第三节 铬酸钾指示剂法	/59
第四节 铁铵矾指示剂法	/61
第五节 吸附指示剂法	/62
第五章 配位滴定法	/67
第一节 概述	/67
第二节 配位平衡	/68
第三节 金属指示剂	/73
第四节 标准溶液的配制与标定	/74
第五节 应用与示例	/75
第六章 氧化还原滴定法	/79
第一节 概述	/79
第二节 氧化还原滴定法指示剂	/81
第三节 高锰酸钾法	/82
第四节 碘量法	/83
第五节 亚硝酸钠法	/86
第七章 电化学分析法	/90
第一节 指示电极与参比电极	/90
第二节 直接电位法	/93
第三节 电位滴定法	/97



第四节 永停滴定法	/100
第八章 紫外-可见分光光度法	/104
第一节 光分析法导论	/104
第二节 紫外-可见分光光度计	/106
第三节 基本原理	/109
第四节 分析条件的选择	/112
第五节 紫外光谱法的应用	/113
第九章 红外光谱分析法	/120
第一节 概述	/120
第二节 红外光谱法的基本原理	/121
第三节 傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)和样品处理方法	/128
第四节 常见有机化合物的典型光谱	/129
第五节 红外吸收光谱法的应用	/135
第十章 原子吸收光谱分析法	/140
第一节 基本原理	/140
第二节 原子吸收分光光度计	/144
第三节 定量分析方法	/148
第四节 干扰及消除方法	/149
第五节 实验方法	/151
第十一章 经典液相色谱法	/156
第一节 色谱分析法及其基本概念	/156
第二节 色谱分析法基本理论	/159
第三节 柱色谱法	/162
第四节 薄层色谱法	/164
第五节 纸色谱法	/169
第十二章 气相色谱法	/172
第一节 概述	/172
第二节 色谱柱	/174
第三节 检测器	/176
第四节 分离条件的选择	/178
第五节 定性与定量分析	/179
第十三章 高效液相色谱法	/185
第一节 高效液相色谱仪	/185
第二节 高效液相色谱的类型	/190
第三节 定性与定量分析	/193
第十四章 质谱法及质谱联用技术	/196
第一节 质谱法	/197
第二节 气相色谱-质谱联用	/208
第三节 高效液相色谱-质谱联用	/213
第四节 质谱-质谱联用	/215
第十五章 其他仪器分析法简介	/218
第一节 毛细管电泳分析法简介	/218
第二节 荧光分析法	/219
实验部分	/225
实验一 电子天平及使用	/225

实验二	容量仪器的基本操作	/227
实验三	盐酸滴定液的配制及标定	/233
实验四	氢氧化钠滴定液的配制及标定	/235
实验五	食醋总酸度的测定	/236
实验六	药用 NaOH 的含量测定(双指示剂法)	/237
实验七	生理盐水中氯化钠含量的测定	/239
实验八	EDTA 标准溶液的配制及标定	/242
实验九	水的总硬度测定	/243
实验十	KMnO ₄ 滴定液的配制及标定	/245
实验十一	过氧化氢含量测定	/246
实验十二	硫代硫酸钠滴定液的配制和标定	/248
实验十三	碘滴定液的配制和标定	/249
实验十四	维生素 C 的含量测定	/251
实验十五	pH 计及其使用	/252
实验十六	永停滴定法测量磺胺嘧啶的含量	/254
实验十七	标准曲线法测高锰酸钾含量	/257
实验十八	邻二氮菲分光光度法测定水中的微量铁	/258
实验十九	维生素 B ₁₂ 的含量测定	/260
实验二十	苯甲酸红外吸收光谱的测绘和识别	/261
实验二十一	火焰原子吸收光谱分析法测定自来水中钙、镁的含量	/264
实验二十二	石墨炉原子吸收光谱分析法测定水样中微量铅	/267
实验二十三	几种氨基酸分离的纸色谱	/270
实验二十四	磺胺类药物分离的薄层色谱	/271
实验二十五	气相色谱定性参数的测定	/272
实验二十六	气相色谱法定量分析水中的污染物	/274
实验二十七	高效液相色谱仪性能检查	/276
实验二十八	阿莫西林注射液含量测定	/278
能力检测部分参考答案		/281
参考文献		/293

绪 论

学习目标

1. 了解分析化学的任务和作用。
2. 掌握分析方法的分类。
3. 熟悉定量分析的一般步骤。

分析化学是研究物质的化学组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门学科,分为化学分析和仪器分析。化学分析是建立在化学反应基础之上的一种分析手段;仪器分析是以测量物质的物理及物理化学性质为基础的分析方法。化学分析主要用于物质的定性及定量测定。仪器分析主要包括光学分析法、色谱分析法、电化学分析法等,用于样品的成分分析,更适用于含量低(如质量分数在 10^{-6} 以下)的成分分析,也广泛用于高纯物质、生命科学、环境监测等领域中,还可用于物质的结构(如分子或晶体结构)研究方面,总体来说分析化学的任务是鉴定物质的化学组成、测定物质组分的相对含量以及确定物质的化学结构。

一、分析化学的任务和作用

分析化学作为一种分析检测手段,在科学领域中起着十分重要的作用。它不仅为化学的各个分支提供有关物质的组成和结构信息,而且在生命科学、材料科学、医药卫生、国防建设、资源开发及人的衣食住行等各个方面都起着重要的作用。

在科学研究技术方面,分析化学的作用已远远超出了化学领域,目前世界范围内的大气、江河、海洋和土壤等环境污染正在破坏着正常的生态平衡,甚至危及人类的发展与生存,在追踪污染源,研究污染物种类、数量,研究其转化规律及危害程度等方面,分析化学起着极其重要的作用。

在新材料的研究中,表征和测定痕量杂质在其中的含量、形态及空间分布等已成为发展高新技术和微电子工业的关键。

在资源及能源科学中,分析化学是获取地质矿物组分、结构和性能信息及揭示地质环境变化过程的主要手段,煤炭,石油,天然气及核材料资源的探测,开采与炼制,更是离不开分析检测工作。

分析化学在研究生命过程化学、生物工程、生物医学中,对于揭示生命起源、生命过程、疾病及遗传奥秘等方面具有重要意义。

在医学卫生方面,药物成分含量、药物作用机制、药物代谢与分解、药物动力学、疾病诊断以及滥用药物等的研究中,分析化学是不可缺少的手段。

二、分析方法的分类

分析化学的方法可根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和样品用量的不同进行分类。

(一) 无机分析和有机分析

根据分析对象的不同,分析化学可以分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机物,无机物所含的元素种类繁多,要求分析的结果以某些元素、离子、化合物或某相是否存在以及其相对含量多少来



表示。所以,无机分析是鉴定试样由哪些元素、离子、原子团或化合物组成,各组分含量是多少。有机分析的对象是有机物,有机物的组成元素虽然为数很少,但由于结构复杂,化合物种类多达数百万种,故分析方法不仅有元素分析,还有官能团分析和结构分析。

(二) 化学分析和仪器分析

分析方法的建立是以被测物质在某种变化中或某种条件下所显示的性质为依据的。以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。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,主要有重量分析、滴定分析等方法。它具有应用范围广,所用仪器较简单,测定结果较准确等优点。这些方法历史悠久,是分析化学的基础,故又称为经典化学分析法。

仪器分析法是以待测物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法。这些方法通常需要特殊的仪器,一般又称为仪器分析法。仪器分析是灵敏、快速、准确的分析方法,发展快,应用广泛。

近年来,仪器分析法应用越来越广泛,但化学分析始终是整个分析化学的基础。仪器分析常常是建立在化学分析基础上的,对试样中极微量物质的定性或定量分析具有极大优势。如样品的预处理、杂质的分离和方法准确度的验证等,还必须由化学分析方法完成。同时,仪器分析多数需要化学纯品作标准,而这些化学纯品的成分和含量,一般需要用化学分析方法来确定。因此,化学分析和仪器分析是互为补充、相辅相成的。

(三) 常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析

在物质分析中,根据试样用量的多少,又可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析,如表 0-1 所示。

表 0-1 几种分析方法的比较

分析 方法	试样质量/mg	试液体积/mL
常量	>100	>10
半微量	10~100	1~10
微量	0.1~10	0.01~1
超微量	<0.1	<0.01

无机定性分析多采用半微量分析法;化学定量分析一般采用常量分析或半微量分析法;而微量和超微量分析常常需要选用仪器分析方法。

此外,还可根据待测组分的含量高低粗略地分为常量组分(1%以上)、微量组分(0.01%~1%)及痕量组分(0.01%以下),对这些组分的分析又称为常量组分分析、微量组分分析及痕量组分分析。

三、定量分析的一般步骤

试样的分析过程,一般包括下列步骤:试样的采取和制备、试样的分解和干扰组分的分离、定量测定和分析结果的计算和评价等。

(一) 试样的采取和制备

1. 试样的采取 在分析实践中,常需测定大量物料中某些组分的平均含量。但在实际分析时,只能称取几克、十分之几克或更少的试样进行分析。取这样少的试样所得的分析结果,要求能反映整批物料的真实情况,则分析试样的组成必须能代表全部物料的平均组成,即试样应具有高度的代表性。否则分析结果再准确也是毫无意义的。因此,必须采用科学取样法,从大批原始试样的不同部分、不同深度选取多个取样点采样,然后混合均匀,从中取出少量物质作为分析试样进行分析。这样,分析结果就能够代表整批原始试样的平均组成和含量。对于一些比较均匀的物料,如气体、液体和固体试剂等,可直接取少量分析试样,不需再进行制备。

2. 试样的制备 试样的制备目的是使试样适合于选定的分析方法,消除可能引起的干扰。试样的制备主要包括试样的分解和干扰物质的分离。

(1) 试样的分解 在一般分析工作中,通常先要将试样分解,制成溶液。试样的分解工作是分析工作的重要步骤之一。在分解试样时必须注意:试样分解必须完全,处理后的溶液中不得残留原试样的细屑或粉末,试样分解过程中待测组分不应挥发,不应引入被测组分和干扰物质。由于试样的性质不同,分解的方法也有所不同。分解方法有溶解法和熔融法两种。

①溶解法 采用适当的溶剂将试样溶解制成溶液,这种方法比较简单、快速。常用的溶剂有水、酸和碱等。溶于水的试样一般称为可溶性盐类,如硝酸盐、醋酸盐、铵盐、绝大部分的碱金属化合物和大部分的氯化物、硫酸盐等。对于不溶于水的试样,则采用酸或碱作溶剂的酸溶法或碱溶法进行溶解,以制备分析试液。常用作溶剂的酸有盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、高氯酸、氢氟酸以及它们的混合酸;常用作溶剂的碱有氢氧化钾、氢氧化钠、氨水等。对于有机试样,一般采用有机试剂作溶剂,常用的有机溶剂有甲醇、乙醇、三氯甲烷、苯、甲苯等。

②熔融法 有些试样难溶于溶剂中,可根据其性质,采用熔融法对试样进行预处理。熔融法是利用酸性或碱性溶剂与试样在高温条件下进行复分解反应,使试样中的待测成分转变为可溶于酸或溶于水的化合物。常用的酸性溶剂有 $K_2S_2O_7$;碱性溶剂有 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2O_2 、 $NaOH$ 和 KOH 等。

(2) 干扰物质的分离 对于组成比较复杂的试样,在进行分析时,被测组分的含量测定常受样品中其他组分干扰,需在分析前进行分离。常用的分离方法有沉淀法、挥发法、萃取法、色谱法等。

(二) 试样的含量测定

当遇到分析任务时,首先要明确分析目的和要求,确定测定组分、准确度以及要求完成的时间。如原子量的测定、标样分析和成品分析,准确度是主要的。高纯物质的有机微量组分的分析灵敏度是主要的。而生产过程中的控制分析,速度便成了主要的问题。所以,应根据分析的目的要求选择适宜的分析方法。一般来说,测定常量组分时,常选用重量分析法和滴定分析法;测定微量组分时,常选用仪器分析法。例如,自来水中钙、镁离子的含量测定常选用滴定分析法,而矿泉水中微量锌的测定常选用仪器分析法。

(三) 分析结果的表示

分析结果一般用下面几种方法表示。

1. 待测组分的化学表示形式 分析结果通常以待测组分实际存在形式的含量表示。例如,测得试样中磷含量后,根据实际情况可以用 P 、 P_2O_5 或 $H_2PO_4^-$ 等形式的含量来表示分析结果。如果待测组分的实际存在形式不清楚,则最好以其氧化物形式(如 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等)的含量来表示分析结果,而在金属材料 and 有机分析中常以元素形式(Ca 、 Mg 、 Al 、 Fe 等)的含量来表示分析结果。电解质溶液的分析结果常以所存在的离子的含量来表示。

2. 待测组分含量的表示方法 ①固体试样的含量通常以质量分数表示,在药物分析中也可用含量百分数表示;②液体试样中待测组分的含量通常以物质的量浓度、质量浓度及体积分数等表示;③气体试样中待测组分的含量常用体积分数表示。

一个完整的定量分析结果的表示,不仅仅是简单的含量测定结果的计算数据,而应是包括测定结果的平均值、测量次数、测定结果的准确度、精密密度以及置信度等,因此应按测量步骤记录原始测量数据,根据测定数据计算测定结果,最后对测定结果作出科学合理的判断,写出书面报告。

四、分析化学的应用及发展趋势

分析化学有着悠久的历史,起源可以追溯至古代炼金术,16 世纪就已出现了第一个使用天平的试金实验室。至 17 世纪,英国化学家波义耳(R. Boyle)首先提出“分析化学”这一概念。随后,它对元素的发现,原子量的测定等都曾作出重要贡献。在科学史上,分析化学可称为是研究化学的开路先锋。19 世纪中叶,德国富雷新尼乌斯(C. R. Fresenius)陆续发表了定性、定量分析两本专著,标志着分析化学作为一门化学的分支学科已初步形成。20 世纪以来,由于现代科学技术的发展,分析化学经历了三次巨大变革。20 世纪初至 20 世纪 30 年代,以《分析化学科学基础》的发表为标志,以物理化学为理论基础,从而使分析化学成为以经典化学分析为主的一门科学,建立了溶液中酸碱、配位、沉淀、氧化还原四大平衡理论。20 世纪 40—60 年代,物理学与电子学的发展,促进了以光谱分析、质谱分析为代表的仪器分析方法的发展,



改变了经典的以化学分析为主的局面,使仪器分析获得蓬勃发展。20 世纪 70 年代末至今,生命科学、环境科学、新材料科学等发展的要求,生物学、信息科学、计算机技术的引入,使分析化学进入了一个崭新的境界,现代分析技术的任务已不只限于测定物质的组成及含量,而是要对物质的形态、结构、微区、薄层及活性等作出瞬时追踪,在线监测等分析及过程控制,分析化学已由单纯提供数据,上升到从分析数据中获取有用的信息和知识,成为生产和科研中实际问题的解决者。

现代分析化学已突破了纯化学领域,它将化学与数学、物理学、计算机学及生物学紧密地结合了起来,成为一门多学科性的综合学科。

五、分析化学的发展趋势

提高灵敏度,解决复杂体系的分离问题及提高分析方法的选择性,扩展时空多维信息,微型化及微环境的表征与测定,形态、状态分析及表征,生物大分子及生物活性物质的表征与测定,非破坏性检测与遥测,自动化及智能化。

六、分析化学的学习方法与要求

分析化学是一门从实践中来,到实践中去的学科,以解决实际问题为目的。通过理论课的学习掌握化学的基本概念、基本理论、基本计算和基本关系;通过实验的实践掌握化学实验技能、培养严谨的科学作风、提高分析问题和解决问题的能力。

(李明梅)

第一章 误差与数据的处理

学习目标

1. 掌握误差类型及准确度和精密度的表示与计算方法;掌握提高准确度的方法;掌握有效数字的概念、修约和运算规则。
2. 熟悉系统误差和偶然误差的性质及其与准确度和精密度的关系;熟悉可疑测量值的取舍方法;熟悉分析结果的一般表示方法。
3. 了解分析结果的一般统计学处理的意义与方法。



第一节 误差及其表示方法

定量分析的任务是准确测定试样中组分相对含量。但在定量分析中,受分析工作者及其所采用的分析方法、测量仪器、试剂等主、客观因素的限制,测量结果与真实值不可能完全一致。即使是技术熟练的分析工作者,在相同的条件下,对同一试样进行多次测定,所得分析结果也不可能完全一致。这说明误差是客观存在、难以避免的。在定量分析中,不仅要对待测组分含量进行准确的测定和正确的计算与表示,还要对测定结果的准确性和可靠性作出科学评价,并对产生误差的原因进行分析,采取适当措施减小误差,从而提高分析结果的准确性。

一、误差类型及表示方法

误差(error)是用于表示测量值与真实值相互接近程度的物理量,其表示方法有绝对误差和相对误差。根据产生误差的原因的不同,误差又分为系统误差和偶然误差两种类型。

(一) 绝对误差和相对误差

1. 绝对误差 (absolute error, E) 绝对误差指测量值(x)与真实值(μ)之差。

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

2. 相对误差 (relative error, RE) 相对误差指绝对误差占真实值的百分数。若无真实值,可用约定真值、相对真值或平均值代替。

$$RE = \frac{E}{\mu} \times 100\% = \frac{E}{x} \times 100\% \quad (1-2)$$

知识链接

约定真值和相对真值

约定真值:由国际计量大会规定的值,如相对原子质量、相对分子质量及一些常数等均为约定真值。

相对真值:采用可靠分析方法,在权威机构认可的实验室里,由不同有经验的分析工作者,对同一试样进行反复多次实验,所得大量数据经数理统计方法处理后的平均值称为相对真值。



误差有正负之分,当测定值大于真实值时为正误差,表示分析结果偏高;反之,为负误差,表示分析结果偏低。

实际工作中,常用绝对误差表示分析仪器的精度,而用相对误差表示分析结果的准确度。

例 1-1 用分析天平称两份试样,其质量分别为 0.1134 g 和 1.1345 g,两份试样的真实质量分别为 0.1133 g 和 1.1346 g,求两份试样的绝对误差和相对误差各为多少?

解:试样的绝对误差分别为

$$E_1 = 0.1134 - 0.1133 = +0.0001$$

$$E_2 = 1.1345 - 1.1346 = -0.0001$$

试样的相对误差分别为

$$RE_1 = \frac{+0.0001}{0.1133} \times 100\% = 0.1\%$$

$$RE_2 = \frac{-0.0001}{1.1346} \times 100\% = -0.01\%$$

从上可知,用同一台天平对两份试样称量时,由于天平的精度一定,称量的绝对误差(绝对值)相同,但称量的相对误差却因试样质量不同而不同,所以用相对误差表示测定的准确度比用绝对误差更合理些。

(二) 系统误差和偶然误差

1. 系统误差(systematic error) 系统误差也称可定误差(determinate error),是指由某种确定原因引起的误差。它具有确定性、重复性、定向性及可测性等特点,因而可以校正或消除。

系统误差根据产生的原因可分为方法误差、仪器误差、试剂误差及操作误差等四种。

(1) 方法误差:由于分析方法不完善所致的误差。例如重量分析法存在沉淀的溶解损失或沉淀吸附杂质的现象;在酸碱滴定分析中由于滴定终点与化学计量点不一致等,都会产生系统误差。

(2) 仪器误差:由于使用的仪器不精准所引起的误差。例如,分析天平的砝码、滴定管等不够准确所引起的误差均属仪器误差。

(3) 试剂误差:由于所用试剂纯度不够所引起的误差。例如,所用试剂、溶剂含有杂质,均可引起系统误差。

(4) 操作误差:由于操作人员主观原因所引起的误差。例如,在读取滴定管中溶液体积时,习惯性地比正规值偏高或偏低;辨别指示剂颜色时习惯性地偏深或偏浅,均可引起系统误差。

2. 偶然误差(accidental error) 偶然误差也称不可定误差(indeterminate error),是指由于某些难以控制的偶然因素引起的误差。例如,测量条件(温度、湿度、气压等)的微小变化、分析仪器的微小震动以

及操作人员操作时的微小波动性差异等都会引起偶然误差。

偶然误差具有原因、大小、方向不定等特点,因此,它在操作中不可避免。但它服从正态分布这一统计规律。当对试样进行多次平行测定时,绝对值相同的正负误差出现的概率相等;小误差出现的概率大,大误差出现的概率小。这种误差分布规律如图 1-1 所示。在消除系统误差的前提下,随着平行测定次数的增多,测量值的算术平均值越来越接近真实值。所以可通过“多次测定,取平均值代替真实值”的方法来减小偶然误差。

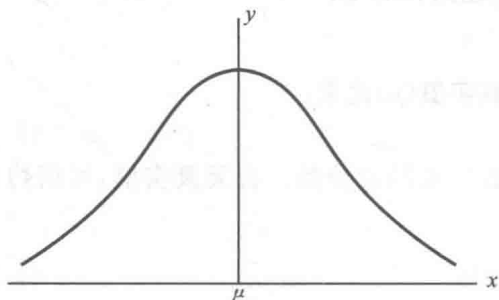


图 1-1 偶然误差正态分布曲线

二、准确度与精密度

(一) 准确度

准确度是指测量值与真实值接近的程度,用误差表示。误差的绝对值越大,表示测量的准确度越小;反之,准确度越大。平行测定多次的总结果的准确度主要是由系统误差决定的。

(二) 精密度

精密度是指在相同条件下,多次测定(即平行测定)结果之间相互接近的程度,用偏差表示(deviation)。它反映测定结果的再现性。偏差绝对值越小,说明分析结果的精密度越高;反之,精密度越低。精密度的高低仅取决于偶然误差。

偏差有如下几种表示方法。

1. 绝对偏差(absolute deviation, d) 测量值(x)与平均值($\bar{x}$)之差。

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} \quad (1-3)$$

$$d = x_i - \bar{x} \quad (1-4)$$

2. 平均偏差(average deviation, $\bar{d}$) 指各测量值的绝对偏差绝对值的平均值。

$$\bar{d} = \frac{|x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + \cdots + |x_n - \bar{x}|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1-5)$$

3. 相对平均偏差(relative average deviation, RD) 平均偏差在平均值中所占的百分率。

$$RD = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-6)$$

4. 标准偏差(standard deviation, S) 也称为标准差,或者称为实验标准差,是指多个平行测定值(测定次数或样本数 $n \leq 20$) 偏离平均值的距离(离均差)的平均数,它是方差的算术平方根,其计算公式如下:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-7)$$

式中 $n-1$ 为样本自由度。当 n 趋向无穷大时, $n-1$ 趋向 n , $\bar{x}$ 趋向等于真实值 μ 。此时的标准偏差称为总体标准偏差,符号为 σ ,其计算公式如下:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (1-8)$$

5. 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) 标准偏差在平均值中所占的百分率,也称为变异系数(coefficient of variation, CV)。

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-9)$$

例 1-2 对同一样品平行测定四次,其浓度分别为 $0.2041 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.2049 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.2039 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.2043 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。求测定结果的平均值($\bar{x}$)、平均偏差($\bar{d}$)、相对平均偏差(RD)、标准偏差(S)和相对标准偏差(RSD)。

解: $\bar{x} = \frac{0.2041 + 0.2049 + 0.2039 + 0.2043}{4} = 0.2043 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$$\bar{d} = \frac{|-0.0002| + |0.0006| + |-0.0004| + |0.0000|}{4} = 0.0003 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$RD = \frac{0.0003}{0.2043} \times 100\% = 0.1\%$$

$$S = \sqrt{\frac{0.0002^2 + 0.0006^2 + 0.0004^2 + 0.0000^2}{4-1}} = 0.0004 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$RSD = \frac{0.0004}{0.2043} \times 100\% = 0.2\%$$

(三) 精密度与准确度的关系

测量结果应从准确度和精密度两个方面来进行衡量。前者表示测量结果的正确性,后者表示测量结



果的重现性,两者不可混淆。由于准确度是用误差来表示的,它包括系统误差和偶然误差,而精密度是用偏差来表示的,它仅来源于偶然误差。所以精密度高不一定准确度就高;但精密度高是保证准确度高的前提。好的分析结果要求准确度和精密度均高。

图 1-2 是四同学测定同一试样中某组分含量的结果。从中可看出,A 同学四个测量值很接近,即精密度高,且平均值与真实值很接近,说明测量结果的准确度也高。A 同学的测量结果在四位同学中是最好的。B 同学的测量结果精密度虽高,但其准确度不高。C 同学的测量结果精密度和准确度均低。D 同学的测量精密度低,其平均值虽与真实值也很接近,但这是正负误差相互抵消的偶然结果,并不能说明测定结果的准确度高。

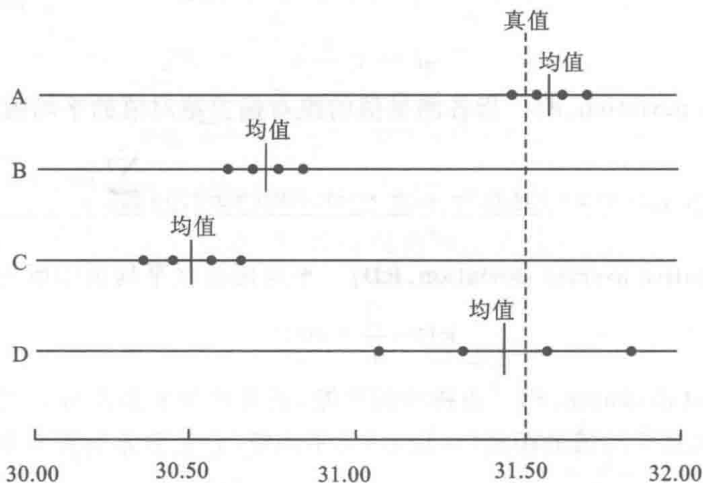
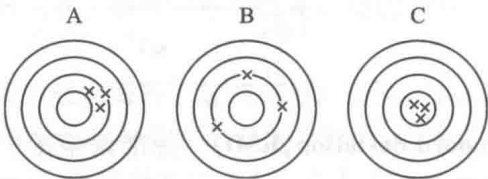


图 1-2 定量分析中准确度与精密度的关系

课堂互动

下面是三位同学的射击靶图。请您从精密度和准确度角度评价他们的射击成绩。



三、提高分析结果准确度的方法

要提高分析结果的准确度,应尽可能减小系统误差和偶然误差。下面介绍几种减小误差的主要方法。

(一) 减小偶然误差的方法

由于偶然误差遵循正负误差出现的概率相等这一统计规律。所以,可通过增加平行测定的次数,取平均值代替分析结果的方法来减小偶然误差。

(二) 减小系统误差的方法

1. 选择适当的分析方法 不同的分析方法有不同的灵敏度和准确度,应根据实际情况选择合适的分析方法。对于常量组分的测定,采用滴定分析法或重量分析法,能获得较准确的分析结果(相对误差的绝对值小于 0.2%)。但对微量组分或痕量组分的分析,因化学分析的灵敏度不高,所以不能采用重量分析法或滴定分析法,而必须采用仪器分析方法,因为仪器分析的灵敏度高,绝对误差小,虽然被测组分含量低,但相对误差仍然不算太大,一般在 1%~5% 之间。

2. 采取适当的试样量和仪器 在选取了适当分析方法后,还应根据准确度的实际要求,采取适当的试样量和仪器。例如,若选用的是重量分析或滴定分析,一般要求分析总结果相对误差的绝对值 ≤

0.2%；要求每个分析步骤的相对误差的绝对值 $\leq 0.1\%$ 。所以用分析天平称量时，若天平为万分之一的分析天平，即一次读数的绝对误差为 $\pm 0.0001\text{ g}$ ，而称量一次需读两次数，最大绝对误差为 $\pm 0.0002\text{ g}$ ，所称样品或产物的质量必须满足以下条件。

$$m \geq \frac{E}{RE} = \frac{0.0002\text{ g}}{0.1\%} = 0.2\text{ g}$$

反之，若所称质量在 0.2 g 左右，则必须采用万分之一的分析天平。若所称质量在 2 g 左右，则采用千分之一分析天平也就够了。

在滴定分析中，滴定管读数的绝对误差为 $\pm 0.01\text{ mL}$ 。一次滴定需读数两次，可引起的最大误差是 $\pm 0.02\text{ mL}$ 。所以，为了使滴定的相对误差的绝对值小于 0.1% ，消耗的滴定液的体积必须在 20 mL 以上。

例 1-3 某滴定液消耗量为 20 mL ，若滴定管读数误差为 $\pm 0.02\text{ mL}$ ，问滴定的相对误差为多少？

解：
$$RE = \frac{E}{V} \times 100\% = \frac{\pm 0.02}{20} \times 100\% = \pm 0.1\%$$

答：滴定的相对误差为 $\pm 0.1\%$ 。

由上可知，滴定分析和重量分析中，一般采用滴定管和万分之一分析天平；滴定液和被测液用量一般为 $20\sim 25\text{ mL}$ ，称量一般要求在 0.2 g 以上。

3. 校准仪器 分析中为减免仪器误差，所用仪器，如天平、滴定管、容量瓶、移液管等必须校准。有些随时间、环境变化的仪器还需定期进行校准。一般情况下，简单而有效的方法是，在同一分析实验中多次平行测量时使用同一套仪器及其相同部位或部件，以抵消仪器带来的误差（同时又可提高精密性）。

4. 对照试验 这是一种检验系统误差的有效方法。主要用于检查所选测量方法是否可靠，试剂是否失效等。对照试验有多种方式，常用的有标准方法对照和标准试剂对照。

标准方法对照：用可靠的分析方法（一般指国家颁布的标准分析方法或公认的经典分析方法）与被检验方法，分别对同一试样进行多次平行对照分析，根据分析总结果判断系统误差的大小。

标准试样对照：用已知准确含量的试样代替待测试样，以相同的实验方法和条件进行多次测量，根据标准试样的测量总结果和已知含量，判断有无系统误差存在。

5. 回收试验 取两份相同的待测试样，在其中一份中加入已知量的被测组分，然后，对这两份试样平行分析，以加入的待测物质能否定量回收，来检验有无系统误差存在。回收率越接近 100% ，则系统误差越小，方法的准确度越高。对组分不太清楚的试样，常采用回收试验法。

6. 空白试验 在不加试样的情况下，以与测定试样相同的条件、方法和步骤进行的分析测试称为空白试验。所得的分析结果称为空白值。从试样的分析结果中扣除空白值，就可以消除由试剂、溶剂及实验器皿带入的杂质所引起的系统误差。



第二节 有效数字及其应用

定量分析工作中，为了得到准确的测量结果，不仅要准确地测定各种数据，而且还必须正确地记录、处理、评价和运算数据。因此，学习有效数字在定量分析中很有必要，也非常重要。

一、有效数字的定义

有效数字(significant figure)是指分析工作中实际测到的数字。它包括所有准确数字和最后一位可疑数字。因而，保留有效数字的位数，受到测量仪器的精度和分析方法的准确度限制。有效数字不仅反映数值的大小，还反映了测量结果的准确度。

例如，用万分之一的分析天平称量某试样时，试样质量为 1.2335 g ，是五位有效数字，前四位为准确数字，最后一位 5 为可疑数字，其实际质量为 $(1.2335 \pm 0.0001)\text{ g}$ 。再如 25 mL 滴定管的刻度可准确读至 0.1 mL ，估计读至 0.01 mL ，用该滴定管量取得到所用溶液的体积为 20.50 mL ，此数值为四位有效数字，前三位为准确数字，最后一位 0 为可疑数字，实际体积应为 $(20.50 \pm 0.01)\text{ mL}$ 。由此可知，由于不同