

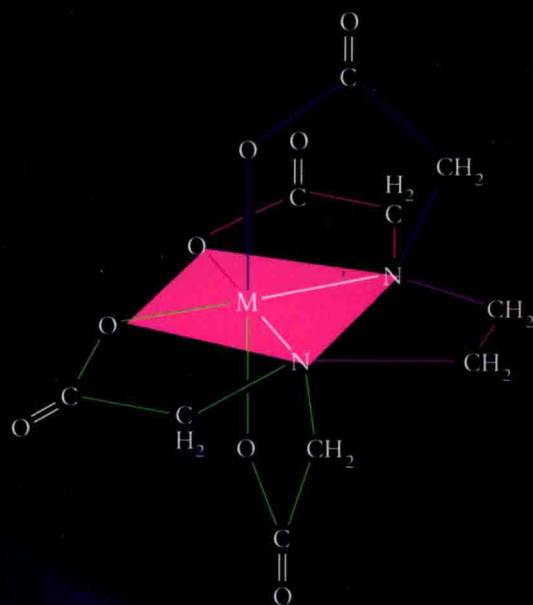
普通高等教育“十三五”规划教材

定量化学分析

(第2版)

Quantitative Chemical Analysis
(2nd Edition)

齐美玲 © 主编



普通高等教育“十三五”规划教材

定量化学分析

(第2版)

Quantitative Chemical Analysis
(2nd Edition)

齐美玲 © 主编



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 提 要

《定量化学分析》(第2版)是在第一版的基础上修订而成的。全书包括九章:绪论、定量分析中的误差和数据处理、滴定分析概论、酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法和定量分析中的分离方法等。本书本着突出重点、重在实用、便于自学的原则编写,在基础理论和实际应用方面有着较丰富的内容。本书采用法定计量单位,每章后有思考题、习题及其参考答案。附录列出了定量化学分析中常用数据和常用英文术语,供学习参考。

本书可作为高等理工院校化学化工类专业、应用化学、生物化工、材料化学等相关专业的分析化学课程的教材,也可供其他相关专业师生及分析测试领域的工作者参考。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

定量化学分析 / 齐美玲主编. —2版. —北京:北京理工大学出版社, 2018. 1
ISBN 978 - 7 - 5682 - 5076 - 4

I. ①定… II. ①齐… III. ①定量分析 - 高等学校 - 教材 IV. ①O655

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 317383 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)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 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 / 三河市华骏印务包装有限公司

开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 / 16

字 数 / 371 千字

版 次 / 2018 年 1 月第 2 版 2018 年 1 月第 1 次印刷

定 价 / 38.00 元

责任编辑 / 王玲玲

文案编辑 / 王玲玲

责任校对 / 周瑞红

责任印制 / 王美丽

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

第2版前言

本教材是在2009年出版的《定量化学分析》应用于9年教学实践的基础上重新修订完成的。本次修订在继续保持教材已有特色的基础上,根据编者9年教学实践经验的积累和应用,补充、更新和完善了部分章节的内容、例题和习题。

近些年出版的分析化学教材都明显地压缩了定量化学分析的内容,使读者对部分内容的理解有一定的困难。定量化学分析是相关分析测试的必备基础,为了使學生全面掌握定量化学分析的基础理论和基本知识,为后继课程的学习或分析工作打下基础,本书对各章内容都做了较全面、系统的叙述,以满足不同专业学生或相关分析工作者的学习或工作需要。本版教材全书由齐美玲修订并整理定稿。

本教材出版得到了北京理工大学“十三五”(2017)规划教材建设计划经费的支持,编者对此表示衷心的感谢。

本教材在编写过程中参考了国内外出版的一些优秀教材和专著,编者在此向有关作者表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限,书中难免存在一些疏漏和不足,敬请读者批评指正。

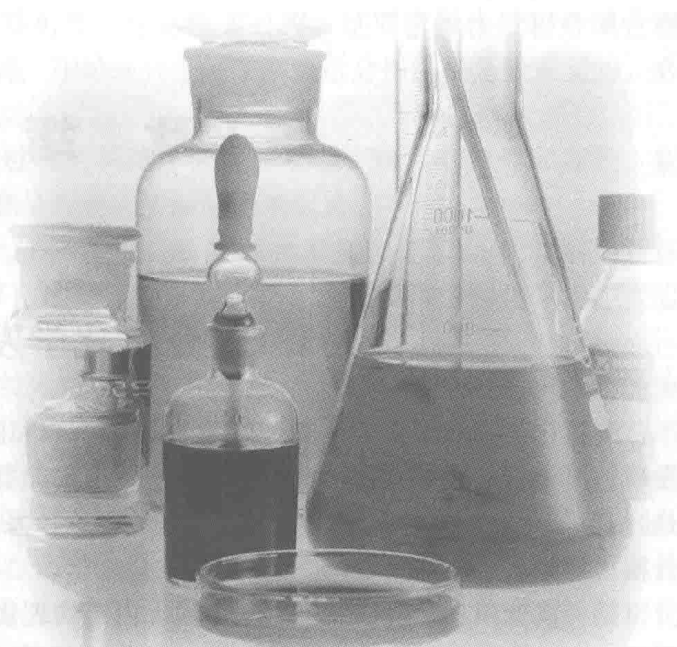
编 者

目 录

第1章 绪论	2
1.1 分析化学发展简史	2
1.2 分析化学的特点、任务和作用	2
1.3 分析方法的分类	3
1.4 定量分析的一般步骤	5
1.5 本课程的基本任务和要求	7
思考题	7
第2章 定量分析中的误差和数据处理	9
2.1 分析测试中的误差和偏差	9
2.2 误差的分类及其产生的原因	11
2.3 分析结果的数据处理	15
2.4 可疑数据的取舍	20
2.5 定量分析结果的表示	23
2.6 提高分析准确度的方法	23
2.7 分析方法准确度的评价	25
2.8 有效数字及其运算规则	30
思考题	33
习题	34
第3章 滴定分析法概论	37
3.1 滴定分析法及分类	37
3.2 滴定分析反应的条件	39
3.3 标准溶液和基准物质	40
3.4 滴定分析结果的计算	42
思考题	53
习题	54
第4章 酸碱滴定法	56
4.1 酸碱质子理论	56
4.2 酸碱溶液中各型体的分布	61
4.3 酸碱溶液中 $[H^+]$ 的计算	64
4.4 酸碱缓冲溶液	69

4.5	酸碱指示剂	72
4.6	酸碱滴定法的基本原理	78
4.7	酸碱滴定法的滴定终点误差	87
4.8	酸碱标准溶液的配制和标定	91
4.9	酸碱滴定法的应用	93
4.10	非水溶液中的酸碱滴定	97
	思考题	99
	习题	100
第5章	络合滴定法	103
5.1	EDTA 性质及其金属离子络合物	103
5.2	络合物稳定常数及其影响因素	105
5.3	副反应系数和条件稳定常数	106
5.4	络合滴定法的基本原理	111
5.5	金属离子指示剂	117
5.6	提高络合滴定选择性的方法	121
5.7	EDTA 标准溶液的配制和标定	125
5.8	络合滴定法的应用	126
	思考题	130
	习题	130
第6章	氧化还原滴定法	134
6.1	氧化还原滴定法的特点和分类	134
6.2	条件电极电位	135
6.3	氧化还原反应进行的程度	139
6.4	氧化还原反应的速度及其影响因素	141
6.5	氧化还原滴定法的基本原理	144
6.6	氧化还原滴定前的预处理	150
6.7	氧化还原滴定法及其应用	151
	思考题	164
	习题	165
第7章	沉淀滴定法	169
7.1	银量法的基本原理	169
7.2	银量法滴定终点的确定方法	171
7.3	标准溶液的配制与标定	175
7.4	银量法的应用	175
	思考题	176
	习题	176

第8章 重量分析法	179
8.1 沉淀重量法对沉淀的要求	179
8.2 沉淀的形成与沉淀的条件	180
8.3 沉淀完全的程度与影响沉淀溶解度的因素	182
8.4 影响沉淀纯度的因素	185
8.5 沉淀的后处理	187
8.6 重量分析法的计算和应用实例	188
思考题	190
习题	191
第9章 定量分析中的分离方法	194
9.1 蒸馏法	194
9.2 溶剂萃取法	195
9.3 沉淀分离法	199
9.4 色谱分离法	200
9.5 离子交换分离法	204
9.6 其他分离新技术	208
思考题	211
附录	212
附录一 常用酸、碱在水中的解离常数	213
附录二 常用市售酸碱试剂的浓度	218
附录三 常用的缓冲溶液	219
附录四 不同温度下标准缓冲溶液的 pH	220
附录五 金属离子络合物的累积常数	221
附录六 金属离子-氨羧络合剂络合物的稳定常数	224
附录七 一些金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	225
附录八 EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	226
附录九 标准电极电位	227
附录十 条件电极电位	230
附录十一 微溶化合物的溶度积	232
附录十二 一些化合物的相对分子质量	234
附录十三 相对原子质量表	237
附录十四 分析化学常用英文术语	238
参考文献	247



第1章 绪 论

- 1.1 分析化学发展简史
- 1.2 分析化学的特点、任务和作用
- 1.3 分析方法的分类
- 1.4 定量分析的一般步骤
- 1.5 本课程的基本任务和要求

思考题

第1章 绪论

1.1 分析化学发展简史

分析化学有着悠久的历史。在科学史上,分析化学曾是研究化学的开路先锋,对元素的发现、原子量的测定、化学基本定律的确立、矿产资源的勘察利用等都做出了重要贡献。但是,直至19世纪末,分析化学尚无独立的理论体系,没有成为一门科学。进入20世纪后,分析化学经历了三次大变革。

第一次变革在20世纪初到30年代。由于物理化学中溶液理论的发展,结合分析化学的需要,形成了酸碱、络合、沉淀溶解、氧化还原等“四大平衡”理论,对分析反应过程中各种平衡的状态、各成分的浓度变化和发生反应的完全程度有较高的预见性,使分析化学由一门技术逐渐发展成为一门科学。第二次变革约在20世纪40—60年代,在物理学和电子学的推动下,发展了以光谱分析、极谱分析为代表的仪器分析法,同时丰富了这些分析方法自身的理论体系,这些都使分析化学的研究体系和内容得以进一步扩展。20世纪70年代末直至现在,分析化学进入第三次变革,以计算机应用为代表的高新技术迅速发展,为分析化学提供了高灵敏度、高选择性、高速化、自动化、智能化等新的手段;同时,材料科学、环境科学、生命科学等综合性科学的发展,又给分析化学提出各种各样的难题,要求在确定物质组成和含量的基础上,提供物质更全面的信息:从常量到微量及微粒分析,从组成到形态分析,从总体到微区表面分布及逐层分析,从宏观组分到微观结构分析,从静态到快速反应追踪分析,从破坏试样到无损分析,从离线到在线、原位、实时分析,等等。分析化学广泛吸取了当代科学技术的最新成就,丰富了本身的内容,并在国民经济的各个领域越来越多地发挥作用,已成为当代富有活力的学科之一。

1.2 分析化学的特点、任务和作用

分析化学是研究物质的组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及有关理论的科学,是化学学科的一个重要分支。它所要解决的基本问题是:物质中含有哪些组分,这些组分在物质中是如何存在的,以及各个组分的相对含量是多少。显然,要解决这些问题,不仅要研究物质的分析方法,还要研究有关的理论。

分析化学具有以下突出的特点:

(1) 突出“量”的概念。分析化学中的数据不是单纯的数字,例如0.1 g、0.10 g、0.100 g和0.1000 g等在分析化学中具有不同的含义。分析化学中数据的位数、数据的取舍、分析结果的可信程度等都不能由人的主观愿望所决定,要学会用分析化学中量的概念来说明和分析问题。

(2) 试样分析是一个获取信息、降低系统不确定性的过程。这要求操作过程必须合理规范、方法适当、获取的信息量大且准确。用单纯一个数字来表示分析结果是无意义的,必须同时给出采用的方法、误差及可信度。

(3) 实验性强。只有通过实际操作过程的训练才能掌握正确、规范的操作和技能,获得正确的分析结果,才能提高动手能力和分析解决实际问题的能力。

(4) 综合性强。随着近年分析化学新技术的不断出现和发展,分析化学与相关学科(例如生物学、电学、光学、计算科学等)的交叉越来越广泛。这就要求分析化学工作者应具有良好的专业素质和进取精神。

分析化学在国民经济各领域的科学技术等方面应用广泛,人们常把分析化学比喻为生产、科研的“眼睛”,它在实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化的进程中发挥着不可或缺的作用。在农业生产方面,对土壤成分、性质的测定,化肥、农药及作物生长过程的研究;在工业生产方面,从资源勘探、开发、工业原料选择、工业流程控制、新产品试制、成品检验以至“三废”的处理和利用;在国防、公安方面,武器装备的生产和研制,案件的侦察破案等,都需要分析化学的相关方法和技术。在科学技术的发展和应用方面,分析化学的作用已超出化学领域,在生命科学、材料科学、能源科学、环境科学、医疗卫生,以及物理学、生物学等许多领域,都需要借助分析化学方法了解或掌握物质的组成、含量、结构及其他信息。

1.3 分析方法的分类

根据测定原理、分析任务(目的)、分析对象、试样用量、被测组分含量或分析方法起的作用的不同,可将分析方法进行以下分类。

1. 根据分析方法的测定原理分类

根据分析方法的测定原理,分析方法可以分为化学分析和仪器分析。

化学分析(chemical analysis)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,是分析化学的重要基础。根据分析化学反应的现象和特征来鉴定物质的化学成分称为化学定性分析。化学定量分析又分为重量分析(gravimetric analysis)与滴定分析(titrimetric analysis)(又称为容量分析(volumetric analysis))。化学分析法所用仪器简单,结果准确,因而应用范围广泛。但也有一定的局限性,例如灵敏度较低,一般只适用于常量组分和半微量组分的分析。

仪器分析(instrumental analysis)是使用专门仪器、以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法。根据物质的某种物理性质,例如相对密度、相变温度、折射率、旋光度、及光谱特征等,不经化学反应,直接进行定性、定量、结构和形态分析的方法称为物理分析法,例如光谱分析法等。根据物质在化学变化中的某种物理性质,进行定性分析或定量分析的方法称为物理化学分析法,例如电位分析法等。仪器分析法具有灵敏、快速、准确的特点,发展很快,应用很广。主要包括电化学分析法、光谱分析法、质谱分析法、色谱分析法、放射化学分析法等。

2. 根据分析任务分类

根据分析任务,分析方法可以分为定性分析、定量分析、结构分析和形态分析等。

定性分析（qualitative analysis）的任务是鉴定试样由哪些元素、离子、基团或化合物组成；定量分析（quantitative analysis）的任务是测定试样中某一、某些或全部组分的含量；结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构；形态分析是研究物质的价态、晶态、结合态等性质。

当试样的成分已知时，可以直接进行定量分析；否则需先进行定性分析，确定试样成分后进行定量分析。对于新发现的化合物，需首先进行结构分析，以确定分子结构。

3. 根据分析对象分类

根据分析对象，分析方法可以分为无机分析和有机分析。

无机分析的对象是无机物，由于组成无机物的元素多种多样，因此在无机分析中要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成，以及各组分的相对含量。无机分析又可分为无机定性分析和无机定量分析。

有机分析的对象是有机物，虽然组成有机物的元素种类并不多，主要是碳、氢、氧、氮、硫及卤素等，但有机物的化学结构却很复杂，化合物的种类有数百万之多。因此，不仅需要元素分析，更重要的是进行官能团分析及结构分析。有机分析也可分为有机定性分析和有机定量分析。

按照被分析的对象或者试样，还可将分析方法进一步分类。例如分析对象为食物，则称为食品分析，还有水分析、岩石分析、钢铁分析等。此外，根据研究的领域，还可将分析方法分类为药物分析、环境分析和临床分析等。

4. 根据试样用量分类

根据试样用量，分析方法可以分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析等。根据试样用量的分类方法见表1-1。无机定性分析一般为半微量分析；化学定量分析一般为常量分析；进行微量分析及超微量分析时，常常需要采用仪器分析方法。

表 1-1 各种分析方法的试样用量

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

5. 根据试样中被测组分的含量分类

根据试样中被测组分的含量，分析方法可以分为常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析等。

可将试样的组分粗略地分为常量组分（质量分数>1%）、微量组分（质量分数为0.01%~1%）及痕量组分（质量分数<0.01%）。这些组分的分析分别称为常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析。要注意这种分类法与试样用量分类法不同，两种概念不要混淆。例如，痕量成分的测定有时取样千克以上。

6. 根据分析方法所起的作用分类

根据分析方法所起的作用分类，分析方法可以分为例行分析和仲裁分析。

例行分析是指一般实验室在日常生产或工作中的分析,又称为常规分析。例如,工厂质量检验室的日常分析工作即是例行分析。仲裁分析是指不同单位对分析结果有争议时,要求某仲裁单位(例如一定级别的检验所、法定检验部门等)用法定方法进行裁判的分析。

1.4 定量分析的一般步骤

定量化学分析(以下简称定量分析)中的试样是多种多样的,对分析的要求(如准确度、分析项目、完成速度等)也各不相同。但是,一般的定量分析大致包括取样、试样的制备、分析测定及分析结果的数据处理和表达等几个步骤。

1. 取样

定量分析的试样种类有固体、液体和气体;均匀试样、不均匀试样等。试样的采集和制备是指先从大批物料中采取最初试样(原始试样),然后再制备成供分析用的最终试样(分析试样)。分析试样要能反映原始试样的真实性,能代表原始试样的组成,即分析试样应具有高度的代表性,否则分析结果再准确也毫无意义。有时由于提供了无代表性的试样,给实际工作带来难以估计的后果。因此,在进行分析前,首先要保证所取试样具有代表性。

对组成较为均匀的金属、水样、液态和气态物质等取样比较简单;对组成不均匀的物料,例如矿石、煤炭、土壤等,需按照相关行业要求进行取样。一般情况下,应由有经验的工作人员取样和制备分析试样。在实验课中的分析试样都是已制备好的,学生很少遇到取样和制样这个问题,但是必须知道取样和制样的重要性,以及如何才能得到具有代表性的试样。不同类型的分析对象(固体、液体、气体等)的取样方法各有不同,对于具体分析对象,应以各行业标准和要求为准。下面分别简单介绍固体、液体、气体试样等的一般取样方法。

对于固体试样取样,为了取得能代表固体物料总体平均组成的样本,必须解决三个问题:确定取样单元、取样量和取样方法。

(1) 取样单元。根据物料的性状确定取样单元。有的物料是不均匀的固体,例如植物、生物组织或其他含有组成不同的块或颗粒等。有的物料是组成基本一致的均匀物料,例如成批的化工原料、化学试剂等。前者可把运输过程中的自然单元,例如每卡车(车皮、船)或每捆、包物料作为取样单元;后者可根据具体情况,以每一个批号的产品或同一批号产品中各个大包装看作取样单元。

(2) 取样量。确定取样量首先要确定大批物料中选取多少取样单元(或称取样点),取样单元数可以依据相关公式计算获得。

(3) 取样方法。对于组成分布比较均匀的物料,各取样单元基本一致,此时可用随机取样法取样。所谓随机取样,就是使总体物料的每一部分都有相等的被取样的机会。对于组分不均匀的物料,需采用分层取样法,即将取样过程分成几个层次,首先在各取样单元之间选取,而后再按随机取样法在各单元内取样。

对不均匀的固体物料,按前述方法取样后,其总量会比较多,组成也不均匀。因此在取样过程中还必须经过适当处理,使之数量缩减为组成均匀、颗粒细小、能代表整批物料的分析试样。试样的处理包括粉碎、过筛、混合和缩分等步骤。

为减少试样量,常采用四分法处理(图1-1)。将样品放在钢板或光面纸上混合混匀,

先堆成锥形,然后稍压平成圆盘状,通过中心将样品四等分,弃去两个对角部分,把剩余的两份再粉碎,继续用四分法缩分,直至符合分析要求为止。分析试样应贮存在具有磨口玻璃塞的广口瓶中,贴好标签,注明试样的名称、来源和采样日期等。

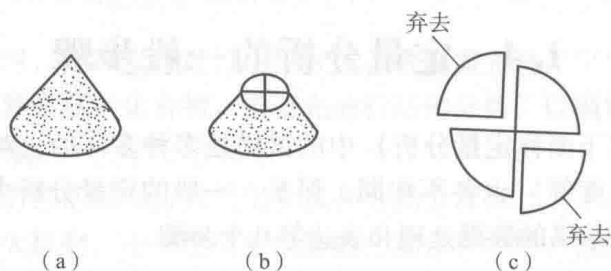


图 1-1 四分法

(a) 堆成锥形; (b) 稍压平并通过中心分四等份; (c) 弃去对角的两份

对于液态样品,例如装在大容器里的液体物料,只需在贮器的不同深度取样后混合均匀,即可作为分析试样。对于分装在小容器里的液体物料,应从每个容器里取样,然后混匀作为分析试样。

采集水样时,应根据具体情况采取不同的方法。当采集水管中的水样时,取样前需将水龙头先放水 10 ~ 15 min,然后再用干净试剂瓶收集水样至满瓶即可。当采集江、河、池、湖中的水样时,首先要根据分析目的及水系的具体情况选择好采样地点,用采样器在不同深度各取几份水样,混合均匀后作为分析试样。

对于气体试样的采取,也需根据具体情况采用相应的办法。例如大气污染物的测定,采取大气样品通常选择距地面 50 ~ 180 cm 高度处采样,使与人呼吸的空气相同;对于烟道气、废气中某些污染物的分析,可将气体样品采入空瓶或大型注射器中。

需注意的是,在采取液体或气体试样时,必须先将容器及通路洗净,再用要采取的液体或气体清洗数次,然后取样,以免混入杂质。

2. 试样的制备

试样制备的目的是使试样适合于选定的分析方法,消除可能的干扰。根据试样的性质,试样制备可能包括干燥、粉碎、研磨、溶解、过滤、提取、分离和富集(浓缩)等步骤。此外,应该进行空白实验或回收实验等来确定试样制备过程中可能带来的误差。

在试样粉碎过程中,应注意避免混入杂质,过筛时不能弃去未通过筛孔的粗颗粒试样,而应磨细后使其通过筛孔,也就是说,过筛时全部试样都要通过筛孔,以保证所得试样能代表整个物料的平均组成。

3. 分析测定

一个分析试样的分析结果都是由“测定”来完成的。试样测定前必须对所用仪器(或测量系统)进行校准。实际上,实验室使用的计量器具和仪器都必须定时经过权威机构或法定方法的校验。所使用的具体分析方法必须通过相关法规或规程的验证(validation),以确保分析结果的准确性。定量分析方法的验证主要包括准确度、精密度、检出限、定量限、线性范围和耐用性等项目。

4. 分析结果的数据处理和表达

分析结果不只是简单的测定数据,它必须包括平均值、标准差(或相对标准差)、测量

次数和置信度等（详见第2章）。最后，还要将分析结果写成书面报告并给出结论。

虽然分析过程大致归纳为上述四个环节，但并不是每个试样的分析都要有这些过程，在分析中应根据实际情况综合考虑。

1.5 本课程的基本任务和要求

分析化学是高等学校化学、化工、药学、材料、环境、生命科学等专业及其他相关专业的一门必修基础课。在课程基本理论、专业技术、基本实验操作技能、数据分析处理及创新意识和能力培养等各方面，都发挥着其他学科所无法取代的作用。

本课程的基本任务和要求如下：

① 树立明确的“量”的概念。

② 掌握各种定量化学分析方法、原理及应用。

③ 掌握各种定量分析方法的有关计算，初步具备应用数理统计方法对测定结果进行评价的能力。

④ 掌握分析化学实验的基本操作技能，培养严格、认真、实事求是的工作作风和科技工作者应有的基本素养。

⑤ 培养观察问题、分析问题和解决问题的能力，为学习后续课程和今后从事相关工作等打下良好的基础。

⑥ 初步具备选择适宜的分析方法、拟定实验方案的能力。

思 考 题

1. 分析化学的作用、任务和特点主要有哪些？
2. 分析方法是如何分类的？
3. 定量分析过程一般包括哪些步骤？
4. 本课程的基本任务和要求有哪些？



第2章 定量分析中的误差和数据处理

- 2.1 分析测试中的误差和偏差
- 2.2 误差的分类及其产生的原因
- 2.3 分析结果的数据处理
- 2.4 可疑数据的取舍
- 2.5 定量分析结果的表示
- 2.6 提高分析准确度的方法
- 2.7 分析方法准确度的评价
- 2.8 有效数字及其运算规则

思考题

习题

第2章 定量分析中的误差和数据处理

定量分析的任务是准确测定试样中各组分的含量。不准确的分析结果将导致生产上的损失、资源的浪费和科学上的错误结论。无论采用哪种分析方法,由于受分析方法、分析仪器、试剂和分析工作者等主观和客观条件的影响,测定结果不可能与真实含量完全一致。即使采用最可靠的分析方法、最精密的仪器、由最熟练的分析人员在相同的条件下对同一试样进行多次重复测定(称为平行测定),其结果也不可能完全一致,而是在一定的范围内波动。分析过程中的误差是客观存在,不可避免的,因此,分析工作者不仅要测定试样中的被测组分,还要对所得的测试数据进行正确、合理的取舍,以保证原始测定数据的可靠性,同时还应该对测定结果的准确性、可靠性做出评价。若发现问题,应及时查出产生误差的原因,并采取相应措施减少误差,提高测定结果的准确性和可靠性。

2.1 分析测试中的误差和偏差

一、误差与准确度

分析结果的准确度(accuracy)是指测定值 x 与真实值 μ 的接近程度,两者的差值越小,则分析结果准确度越高。准确度的高低用误差来衡量。误差可分为绝对误差和相对误差两种。

1. 绝对误差(E)

绝对误差(E)是测定值(x)与真值(真实值)(μ)之差。绝对误差 E 为

$$E = x - \mu \quad (2-1)$$

绝对误差以测定值的单位为单位,误差可正可负。正误差表示测定值大于真值,负误差表示测定值小于真值。误差的绝对值越小,测量值越接近于真值,测量的准确度就越高。

2. 相对误差(RE)

相对误差为绝对误差 E 与真值 μ 的比值。相对误差反映了误差在测定结果中所占的比例,可正可负,但没有单位。相对误差的计算式为

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

例如:分析天平称量两份试样的质量各为1.638 0 g和0.163 7 g,真实质量分别为1.638 1 g和0.163 8 g,则两份样品称量的绝对误差分别为

$$E_1 = 1.638 0 - 1.638 1 = -0.000 1 \text{ (g)}$$

$$E_2 = 0.163 7 - 0.163 8 = -0.000 1 \text{ (g)}$$

两份样品称量的相对误差分别为

$$RE_1 = \frac{-0.0001}{1.6381} \times 100\% = -0.006\%$$

$$RE_2 = \frac{-0.0001}{0.1638} \times 100\% = -0.06\%$$

由此可见,绝对误差相等,相对误差不一定相同。上例中第一个称量结果的相对误差为第二个称量结果相对误差的1/10。也就是说,绝对误差相同时,试样质量大,则相对误差较小,测定准确度较高。因此,用相对误差来表示测定结果的准确度更为客观。绝对误差和相对误差都有正值和负值。正值表示分析结果偏高,负值表示分析结果偏低。

任何一个量的真值 μ 是客观存在但常常是未知的,这时就难以用 E 和 RE 来评价测定结果的准确度。因此,人们常利用标准方法或可靠的分析方法,甚至将多种方法结合起来,对试样进行反复多次的测定,以得到尽可能准确的分析结果,称为“标准值”。标准值虽然仍具有一定的误差,但比用一般方法测得结果的误差小得多,可视为相对真值。实际工作中常用相对真值代替真值来验证分析方法的准确度。

二、偏差与精密度

在实际的分析工作中,对某试样的分析测定通常要在相同的条件下做多次平行测定,然后取平均值作为分析结果。

平行测定的各测定值(实验值)之间互相接近的程度,称为精密度(precision)。各测量值间越接近,精密度越高;反之,则精密度越低。精密度可用偏差、相对平均偏差、标准偏差、相对标准偏差等表示,计算方法详见本章2.3节分析结果的数据处理。

三、准确度与精密度的关系

如前所述,准确度是测定结果与真实值接近的程度;精密度是平行测定值之间彼此接近的程度。那么,准确度和精密度之间有什么关系?分析测定中需要怎样的分析结果呢?我们用下面的例子来说明。

图2-1表示甲、乙、丙、丁四人对同一试样进行分析测定的结果。由图可见,甲所得结果的准确度和精密度都比较好,结果可靠;乙的精密度虽好,但准确度不高;丙的准确度和精密度都不好;丁的几个数据彼此相差甚远,平均值和真值虽然比较接近,这仅仅是由于大的正负误差相互抵消使得测定结果与真值正好接近而得,因而结果不可靠。

由上分析可得:①精密度好,不一定准确度就高。即精密的分析结果不一定是准确的。②准确度高,一定需要精密度好。精密度差,说明所得分析结果不可靠,这就失去了衡量准确度的前提。因此,精密度好是保证准确度高的先决条件。

总之,准确度是表示分析结果的正确性,精密度是表示分析结果的重复性和重现性。对于一个理想的分析结果,既要求精密度好,又要求准确度高。在实际的分析工作中,首先要求有良好的精密度,因为只有精密度好,才有可能得到准确的测定结果。有时即使准确度不太高,但是如果能找到产生误差的原因,减小或消除误差,或对误差加以校正,也可能得到

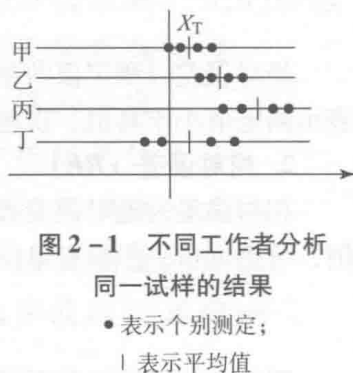


图2-1 不同工作者分析同一试样的结果