

普通高等教育应用型人才培养“十三五”规划教材

YAOWU FENXI HUAXUE SHIWU

药物分析化学实务

汪敬武 陶移文 主编

化学工业出版社

普通高等教育应用型人才培养“十三五”规划教材

YAOWU FENXI HUAXUE SHIWU

药物分析化学实务

汪敬武 陶移文 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共十六章,分别介绍了误差与实验数据处理,滴定分析法概论,酸碱滴定法,配位滴定法,氧化还原滴定法,沉淀滴定法,非水溶液中的酸碱滴定法,紫外-可见吸收光谱法,红外吸收光谱法,原子吸收分光光度法,色谱分析法导论,气相色谱法,高效液相色谱法,吸附薄层色谱法,电位分析法与永停滴定法,药典知识等。本书作为药学专业的重要基础课程和分析检验方向的专业教材,力求对接职业岗位需求,强调理论与实际结合、学以致用。

本书可作为应用型本科院校、高等职业技术学院、高等专科学校、成人高校和本科院校的二级职业技术学院药学及相关专业教学用书。也可酌情用于五年制高职、中职相关专业;并可作为相关或相近专业人员的业务参考读物或培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

药物分析化学实务/汪敬武,陶移文主编. —北京:
化学工业出版社,2017.8
普通高等教育应用型人才培养“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-30394-3

I. ①药… II. ①汪… ②陶… III. ①药物分析-分
析化学-高等学校-教材 IV. ①R917

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第191065号

责任编辑:张双进

责任校对:宋夏

文字编辑:向一东

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:三河市延风印装有限公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张28 1/4 字数770千字 2017年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:59.80元

版权所有 违者必究

前言

本教材以培养应用性、技能型人才为宗旨，为培养学生具有良好的业务素质、较强的操作能力和对岗位需求的适应能力而编写。本教材是药学各专业学生学习专业核心课程（药化、药理、药分、药剂）之前的一门基础课，为同学们深入学习专业课程提供分析测试方法和手段，也可用作药物分析方向（专业）的教材。

本书主要分为化学分析和仪器分析两大部分，化学分析部分主要包括：酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和非水溶液中的酸碱滴定法；仪器分析部分主要包括：紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、原子吸收分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法、吸附薄层色谱法和电位分析法与永停滴定法等篇章。以分析化学为手段应用于药物分析，本书还涉及“误差与实验数据处理”和“药典知识”等章节。

为体现应用性、技能型的教学特色，首先在素材的取舍上就本着“实用为先，够用为度，需用为准”的工作思路，并结合执业资格考试和各类专业技术职称考试组织素材，突出实用性和可操作性。本书尽可能将分析化学的普遍性原理与药典所刊载的药物的鉴别、检查和含量测定方法相联系，以体现理论与实践相结合的一致性，如书中“以任务驱动模式的应用示例”充分展示了一种药物定量分析的全过程。本书也兼顾到理工医专业招收文科学生以及学生入学成绩参差不齐的实际情况，并因此而造成的教学难度，故本书在强调“三基（基本知识、基础理论、基本技能）”教学的基础上，在书中增设了“知识链接”和“知识拓展”栏目，目的是疏通基本概念，介绍基本知识，扩展视野、增长见识、提高对知识的认知程度，从而激发同学们对药专业知识热爱与追求。也便于老师们根据实际情况，灵活运用教材。本书力求重点突出、层次清晰、语言鲜明、图文并茂，不仅体现了知识的科学性、实用性，也体现了知识的趣味性，具有良好的可读性。本书还可供相关或相近专业人员作为参考书、自学读本或培训教材。

本书在编写过程中得到广东岭南职业技术学院医药健康学院实验室主任曹智启老师，邓华明老师和李子行老师，岛津企业管理（中国）有限公司广州分公司姜华工程师（高效液相部分）和王利华工程师（红外鉴别分析部分），南昌大学化学学院梁汝萍教授（电分析各部分）等专家、教授的大力支持和热情帮助，在此谨向他（她）们深表敬意和谢忱！

本书由汪敬武、陶移文主编，参加本书部分编写工作的还有杨龙（江西现代职业技术学院），王建国（广东中山火炬职业技术学院），黄秋妹（广东食品药品职业学院），李荣、叶殷殷（广东岭南职业技术学院）等老师，在本书编写工作中广州医科大学药学院凌惠平、陈晓晴等同学都付出了辛勤劳动，在此一并表示感谢！

为了充分体现培养应用性、技能型人才的教学特色，突出教材的实用性、操作性，我们在写作思路、搜集素材、编排格式和语言、图文的表达等方面虽作了一定的努力和探索，但鉴于编者的水平有限，难免有不足之处，敬请各位专家、同行和使用者的不吝赐教、批评指正，以便对本书进一步修改、完善。但愿本书为我国高等职业院校药学专业及其相关专业的教学提供有力的支撑！

编者

2017年6月

目录

第一章 误差与实验数据处理

第一节 误差的基本概念	001
一、误差	002
二、系统误差与随机误差	003
第二节 分析测试中的误差	004
一、误差与准确度	004
二、偏差与精密度	004
三、准确度与精密度的关系	006
四、提高分析结果准确度的方法	006
第三节 有效数字及其运算规则	008
一、有效数字的定义	008
二、有效数字的修约规则	009
三、有效数字的运算规则	010
本章小结	013
知识拓展 随机误差的分布规律——正态分布	015
思考与练习	015

第二章 滴定分析法概论

第一节 概述	020
一、基本概念与术语	021
二、滴定分析对化学反应的基本要求	021
三、滴定分析法的分类	022
四、滴定分析的方式	022
第二节 滴定分析常用的仪器	023
一、电子天平	023
二、滴定用玻璃仪器	025
第三节 基准物质和标准溶液	034
一、基准物质(基准试剂)	034
二、标准溶液的浓度	034
三、标准溶液的配制	035
第四节 滴定曲线	036
一、滴定曲线的基本概念	036
二、滴定曲线的绘制——四步法作图	037
第五节 滴定分析中的计算	038
一、滴定分析计算的依据——化学反应方程式	038
二、计算示例	039
本章小结	045
知识链接	046
思考与练习	047

第三章 酸碱滴定法

第一节 酸碱反应的实质	050
一、酸碱质子理论对酸碱的定义	050
二、水溶液中的酸碱反应与平衡常数	050
第二节 酸(碱)溶液的 pH 计算	053
一、酸(碱)溶质在水溶液中的质子平衡方程——质子条件式	053
二、一元强酸(碱)溶液的 pH 计算	053
三、一元弱酸(碱)溶液的 pH 计算	054
四、多元弱酸(碱)溶液的 pH 计算	056
五、两性物质溶液的 pH 计算	057
第三节 酸碱缓冲溶液	057
一、缓冲溶液的 pH 计算	058
二、缓冲容量与缓冲范围	059
三、缓冲溶液的选择	060
第四节 酸碱指示剂	060
一、指示剂的变色原理	060
二、指示剂变色的 pH 范围	061
三、使用指示剂应注意的问题	062
四、混合指示剂介绍	063
第五节 酸碱滴定法的基本类型	064
一、一元强酸强碱的滴定	064
二、一元弱酸弱碱的滴定	067
三、多元酸的滴定	070
四、多元碱的滴定	073
第六节 标准溶液的配制与标定	074
一、氢氧化钠标准溶液的配制与标定	075
二、HCl 标准溶液的配制和标定	076
第七节 应用示例	077
一、极弱酸的滴定	077
二、以任务驱动模式的应用示例	077
任务 两步法酸碱滴定测定阿司匹林片剂的含量	077
本章小结	079
知识链接 对数 常用对数 自然对数 换底公式	081
思考与练习	082

第四章 配位滴定法

第一节 概述	086
一、配位滴定剂	086
二、EDTA 的性质	086
第二节 基本原理	088
一、EDTA 配位化合物的稳定常数	088
二、副反应系数	088
三、条件稳定常数	090
四、配位滴定曲线	091
五、金属指示剂	093
六、标准溶液的配制和标定	095

第三节 滴定条件的选择 095
 一、准确滴定的条件 096
 二、酸度的选择 097
 三、利用掩蔽剂提高选择性 098
 第四节 应用示例 100
 一、在生命科学中的应用 100
 二、水质硬度的监测 100
 三、在硅酸盐工业中的应用 101
 四、以任务驱动模式的应用示例 102
 任务 配位滴定法测定葡萄糖酸钙片的含量 102
 本章小结 104
 知识链接 105
 思考与练习 106

第五章 氧化还原滴定法

第一节 氧化还原滴定法的基本原理 111
 一、概述 111
 二、氧化还原平衡 111
 三、氧化还原滴定曲线 116
 四、氧化还原指示剂 118
 第二节 碘量法 119
 一、基本原理 119
 二、标准溶液的配制与标定 120
 三、指示剂 122
 四、应用示例 123
 第三节 高锰酸钾法 124
 一、基本原理 124
 二、标准溶液的配制与标定 125
 三、指示剂 126
 四、应用示例 126
 第四节 亚硝酸钠法 127
 一、基本原理 127
 二、标准溶液的配制与标定 128
 三、滴定终点的指示方法 129
 四、应用示例 129
 第五节 其他氧化还原滴定法 130
 一、重铬酸钾法 130
 二、铈量法 133
 三、溴酸钾法和溴量法 134
 四、以任务驱动模式的应用示例 136
 任务 溴量法测定盐酸去氧肾上腺素的含量 136
 本章小结 138
 思考与练习 140

第六章 沉淀滴定法

第一节 概述 142
 一、沉淀滴定反应的必备条件 143

二、银量法及其分类	143
三、银量法的基准物质和标准溶液	143
第二节 莫尔法——以铬酸钾作指示剂的银量法	144
一、滴定原理	144
二、测定条件	144
三、适用范围	145
第三节 佛尔哈德法——以铁铵矾为指示剂的银量法	145
一、直接滴定法测定 Ag^+	145
二、返滴定法测定卤素离子	146
第四节 法扬司法——以吸附剂为指示剂的银量法	147
一、吸附指示剂的作用原理	147
二、滴定条件	147
三、应用范围	148
第五节 银量法的应用示例	148
一、药物中卤化物的含量测定	148
二、自来水中 Cl^- 的含量测定	149
三、以任务驱动模式的应用实例	150
任务 葡萄糖氯化钠注射液中氯化钠的含量测定	150
本章小结	152
知识链接 吸附指示剂荧光黄	153
知识拓展 重量分析法及其分类	154
思考与练习	154

第七章 非水溶液中的酸碱滴定法

第一节 基本原理	157
一、概述	157
二、非水溶剂	158
三、溶剂的选择	163
第二节 碱的滴定及其应用	164
一、常用溶剂	164
二、标准溶液	164
三、指示剂	165
四、应用与示例	165
五、以任务驱动模式的应用示例	168
任务 非水滴定法测定枸橼酸钠的含量	168
第三节 酸的滴定及其应用	169
一、常用溶剂	169
二、标准溶液	170
三、指示剂	170
四、应用示例	171
本章小结 非水溶剂的酸碱滴定	173
知识链接 介电常数	174
知识拓展 卡尔·费休法测定水分的含量	174
思考与练习	176

第八章 紫外-可见吸收光谱法

第一节 何谓光谱分析法	179
-------------	-----

一、光波是一种电磁波	179
二、光谱分析法的分类	180
三、紫外-可见分子吸收光谱法的特点	180
第二节 基本原理	181
一、物质的吸收光谱	181
二、朗伯-比尔定律	183
三、吸收系数	185
第三节 紫外-可见分光光度计	185
一、仪器的结构——主要部件及其作用	185
二、仪器的类型	190
三、仪器的性能	192
第四节 定性分析和定量分析	192
一、定性分析	193
二、定量分析	194
三、药物的纯度检查	198
四、以任务驱动模式的应用示例	198
任务一 吸收系数法测定对乙酰氨基酚片的含量	198
任务二 标准曲线法测定大山楂丸中总黄酮的含量	200
本章小结	202
知识链接	204
知识拓展 用 Excel 软件绘制工作曲线并进行回归分析	206
思考与练习	210

第九章 红外吸收光谱法

第一节 概述	215
一、红外吸收光谱法的特点	216
二、红外吸收光谱图	216
第二节 基本原理	217
一、红外吸收光谱产生的两个条件	217
二、双原子分子的振动	217
三、分子振动的基本形式	218
四、吸收峰的位置	219
五、吸收峰的强度	223
第三节 红外光谱仪	224
一、光栅型红外分光光度计	224
二、傅里叶变换红外光谱仪	225
第四节 样品的制备	227
一、气体样品	227
二、液体样品	227
三、固体样品	227
第五节 红外光谱法在定性分析中的应用	228
一、用标准红外光谱图进行比对	228
二、用标准品进行比对	229
三、不饱和度公式	230
四、以任务驱动模式的应用示例	230
任务 红外吸收光谱法鉴别 N-甲基苯甲酰胺	230
本章小结	236

知识链接	237
思考与练习	239

第十章 原子吸收分光光度法

第一节 基本原理	244
一、概述	244
二、原子吸收谱线的轮廓和变宽	245
三、积分吸收与峰值吸收	245
四、原子吸收与待测元素浓度的定量关系——朗伯-比尔定律	246
第二节 原子吸收分光光度计	247
一、主要部件	248
二、仪器的主要类型	253
第三节 实验技术	254
一、样品溶液的制备和标准溶液的配制	254
二、测定条件的选择	255
三、干扰及其消除	257
四、定量分析方法	258
第四节 以任务驱动模式的应用示例	263
任务 火焰原子吸收光谱法测定矿泉水中铜的含量——标准曲线法	263
本章小结	270
思考与练习	271

第十一章 色谱分析法导论

第一节 色谱分析法及其分类	275
一、何谓色谱法	275
二、色谱法分类	276
第二节 色谱流出曲线及其基本概念	277
一、色谱流出曲线——色谱图	277
二、色谱法的基本概念	278
第三节 色谱法的基本原理及理论	281
一、分配系数与保留因子	281
二、分离机理	282
三、塔板理论	283
四、速率理论	285
第四节 定性和定量分析	288
一、色谱的定性分析	288
二、色谱的定量分析	290
本章小结	295
思考与练习	297

第十二章 气相色谱法

第一节 概述	300
一、气相色谱法的分类及其特点	301
二、气相色谱法的一般流程	301
第二节 气相色谱仪	302
一、气路系统	302

二、进样系统	304
三、分离系统	305
四、检测系统	306
五、温度控制系统	311
六、色谱工作站	311
第三节 填充柱气相色谱法	311
一、气-固色谱法的固定相	311
二、气-液色谱法的固定相	312
第四节 毛细管气相色谱法	315
一、进样系统	316
二、尾吹气路与检测器的匹配	317
三、毛细管气相色谱法的特点	317
第五节 气相色谱法的应用示例	318
一、在药物分析中的应用	318
二、在环境分析中的应用	318
三、在食品分析中的应用	319
四、以任务驱动模式的应用示例	319
任务 毛细管气相色谱法测定冠心苏合丸中冰片的含量（内标法）	319
本章小结	323
知识链接 顶空气相色谱法	325
思考与练习	326

第十三章 高效液相色谱法

第一节 高效液相色谱法概述	329
一、高效液相色谱法与其他色谱法的比较	329
二、高效液相色谱法的分类和正反相体系	332
三、高效液相色谱法的特点	332
四、高效液相色谱法的发展	333
第二节 HPLC 的主要类型	334
一、液-固吸附色谱法	334
二、液-液分配色谱法	335
三、化学键合相色谱法	337
第三节 高效液相色谱法的流动相	339
一、高效液相色谱法对流动相的一般要求	339
二、溶剂的极性与强度	340
三、正相洗脱与反相洗脱	340
四、洗脱方式	341
五、溶剂的选择	341
第四节 高效液相色谱仪	342
一、高效液相色谱分析的一般流程	342
二、高效液相色谱仪	343
三、开机和关机	352
第五节 应用示例	353
一、在中药分析中的应用	353
二、在化学药物分析中的应用	354
三、在临床医学中的应用	354
四、在农药分析中的应用	354

五、在环境分析中的应用	356
六、以任务驱动模式的应用示例	356
任务 高效液相色谱法测定双黄连口服液中的黄芩苷的含量——外标一点法	356
本章小结	358
知识链接	360
知识拓展	361
思考与练习	365

第十四章 吸附薄层色谱法

第一节 概述	370
一、原理	371
二、薄层色谱法的技术参数	372
三、薄层色谱法的优缺点	373
第二节 材料与选择	373
一、载体(薄层板、背材)	373
二、吸附剂	373
三、展开剂	375
第三节 方法步骤	376
一、薄层板的制备	376
二、点样	377
三、展开	378
四、显色与检视	379
第四节 定性分析和定量分析	381
一、定性分析	381
二、杂质的限量检查	381
三、定量分析	382
第五节 以任务驱动模式的应用示例	382
任务 消炎利胆片——苦木的薄层色谱鉴别分析	382
本章小结	384
知识链接 TLC操作的常见问题和消除方法	385
思考与练习	386

第十五章 电位分析法与永停滴定法

第一节 电位分析法的基本原理	389
一、化学电池	390
二、能斯特方程	391
三、电极及其分类	392
第二节 直接电位法	401
一、溶液 pH 值的测定	401
二、其他离子浓度的测定	404
三、以任务驱动模式的应用示例	408
任务 氟离子选择电极法测定氟喹诺酮类药物诺氟沙星的含量	408
第三节 电位滴定法	410
一、电位滴定装置和方法原理	410
二、电位滴定法终点的确定	411
三、以任务驱动模式的应用示例	413
任务一 电位滴定法测定葡萄糖酸钙的含量	413

任务二 电位滴定法测定维生素 B ₁ 的含量	414
第四节 永停滴定法	417
一、仪器装置	417
二、基本原理	418
三、以任务驱动模式的应用示例	419
任务 亚硝酸钠滴定法测定盐酸普鲁卡因的含量（永停滴定法指示滴定终点）	419
本章小结	421
知识链接 电极选择性系数和双电层	422
思考与练习	423

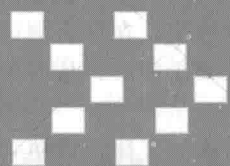
第十六章 药典知识

第一节 药典	427
一、什么是药典	427
二、药品的质量和质量标准	428
三、常用国外药典	428
第二节 中国药典	429
一、《中国药典》的历史沿革	429
二、《中国药典》的结构与内容	430
三、《中国药典》2015 年版	434
本章小结	435
知识链接 药品检验的基本程序	435
思考与练习	436

附录

附录一 元素的相对原子质量	439
附录二 常见化合物的相对分子质量	440
附录三 常用基准物质的干燥条件和应用	442
附录四 弱酸、弱碱在水中的解离常数（25℃， $I=0\text{mol/L}$ ）	442
附录五 常用缓冲溶液的配制	443
附录六 标准电极电位	444
附录七 难溶化合物的溶度积常数（18~25℃， $I=0\text{mol/L}$ ）	445

参考文献



01

Chapter

第一章

误差与实验数据处理

Error and Processing of Experimental Data

书山有路勤为径，学海无涯苦作舟。

——韩愈《古今贤文·劝学篇》



本章要点

- 基本概念：误差 绝对误差 相对误差 系统误差 随机误差(偶然误差)准确度及准确度的表示方法——相对误差 精密度及精密度的表示方法——相对标准差 有效数字
- 基本理论：有效数字的修约规则 准确度与精密度的关系与区别
- 基本计算：准确度 精密度 有效数字的修约 有效数字的加减法 有效数字的乘除法
- 基本技能：处理实验数据的基本方法 分析测试结果的正确表达(精密度、准确度)

第一节 误差的基本概念

定量分析的目的是准确测定试样中组分的含量，因此分析结果必须具有一定的准确度。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多种因素的限制，分析结果可能与真实值不完全一致。即使采用最可靠的分析方法、使用最精密的仪

器、由技术很熟练的分析人员进行测定,也不可能得到绝对准确的结果。同一个实验工作者在相同条件下对同一试样进行多次测定,所得结果也不会完全相同。这表明,在分析测试过程中,误差是客观存在、不可避免的,它可能出现在分析测试过程的每个步骤中,从而影响分析测试结果的准确度。

通过本章学习,应该了解误差的基本概念、误差产生的原因及其出现的规律,以便采取相应的措施减少误差,以提高分析测试结果的准确度;学会实验数据的基本处理方法,并能对分析测试的结果作出正确表达。

一、误差

误差(error)是实验科学的术语,是指测量结果偏离真值的程度。对任何一个物理量进行的测量都不可能得出一个绝对准确的数值,即使使用测量技术所能达到的最完善的方法,测出的数值也与真实值存在差异,这种测量值与真实值的差异称为误差。误差有两种表示方法:绝对误差(absolute error, E)和相对误差(relative error)。也可以根据误差的来源分为系统误差和随机误差(又称偶然误差)。

(一) 真值

真值(true value, T) 某一物理量本身具有的客观存在的真实值。真值是未知的、客观存在的量。但在下列情况下认为是已知的。

(1) 理论真值 某化合物的理论组成,如,纯 NaCl 中 Cl 的含量,还有阿伏伽德罗常量 $N_A = 6.022136 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、圆周率 π 、三角形的内角和为 180° 等均属理论真值。

(2) 计量学约定真值 当真值难以确定时,可将实际测量中确认没有系统误差的情况下,经多次测量的平均值约定为真值,成为计量学约定真值。如国际计量大会确定的长度、质量、物质的量单位和国标制定的计量单位标准参考物质证书上给出的数值等均属于约定真值。

(3) 相对真值 指分析测试中所使用的标准参考物质或对照品。如认定精确度高一个数量级的测定值作为低一级测量值的真值,标准试样(在仪器分析中常常用到)的含量等。

计量学约定真值和相对真值是分析测试工作中常用的真值。

(二) 平均值

对某试样进行 n 次平行测定,测定数据为 $X_1, X_2, \dots, X_n$, 则其算术平均值(average) $\bar{X}$:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} \quad (1-1)$$

n 次测量值的算术平均值虽不是真值,但比单次测量结果更接近真值,是对真值的最佳估计,它表示一组测定数据的集中趋势。

(三) 绝对误差与相对误差

误差(error):测定结果与真实值之间的差值。

绝对误差(absolute error):测量值与真值之间的差值 $E = X - X_T$, 测量值大于真实值,误差为正值;测量值小于真实值,误差为负值。误差越小,测量值的准确度越好;误差越大,测量值的准确度越差。

相对误差(relative error):绝对误差占真值的百分率。

$$E_r = \frac{E}{X_T} \times 100\% = \frac{X - X_T}{X_T} \times 100\% \quad (1-2)$$

相对误差有大小、正负之分,它能反映误差在真实结果中所占的比例,因此在相同的实验条件下,待测组分含量越高,相对误差越小;反之,相对误差越大。

二、系统误差与随机误差

(一) 系统误差

系统误差(system error)是指分析过程中由于某些固定的原因所造成的误差。系统误差的特点是具有单向性和重现性,即它对分析结果的影响比较固定,使测定结果系统地偏高或偏低;当重复测定时,它会重复出现。系统误差产生的原因是固定的,它的大小、正负是可测的,从理论上来说,只要找到原因,就可以消除系统误差对测定结果的影响,提高测定结果的准确度。因此,系统误差又称可测误差。

根据系统误差产生的原因,可将其分为以下几种。

(1) 方法误差 方法误差是由于分析方法本身所造成的误差。例如,滴定分析中指示剂的变色点与化学计量点不完全一致,重量分析中沉淀的溶解损失,光学仪器分析方法一般不宜用于常量分析等。

(2) 仪器误差 仪器误差是由于仪器本身不够精确而造成的误差。例如,天平的不等臂、砝码的锈蚀、容量器皿刻度不准确、光学仪器的工作波长未校正等。

(3) 试剂误差 由于实验时所使用的试剂或蒸馏水不纯而造成的误差称为试剂误差。例如,试剂或蒸馏水中含有微量被测物质或干扰物质等。

(4) 操作误差 操作误差(个人误差)是由于分析人员的所掌握的分析操作与正确的分析操作的差别或分析人员的主观原因所造成的误差。例如,重量分析时对沉淀的洗涤次数过多或不够;个人对颜色的敏感程度不同,在辨别滴定终点的颜色时,深浅不一;读取滴定管读数时个人习惯性地偏高或偏低等。

(二) 随机误差

随机误差(random error)又称为偶然误差(accident error),它是由某些随机(偶然)的原因所造成的。例如,测量时环境温度、气压、湿度,空气中的尘埃等微小波动;个人一时辨别的差异而使读数不一致,如在滴定管读数时,估计到小数点后第二位的数值,几次读数不一致等。随机误差是由一些不确定的偶然因素造成的,因此,其数值的大小、正负都是不确定的,所以,随机误差又称不可测误差。随机误差在分析测定过程中是客观存在、不可避免的。随机误差对测定结果的影响是降低精密度。

也有人将操作过失造成的结果与真值间的差异叫作“过失误差”。其实,过失是错误,是实验过程中应该加以避免的。如试样分解时分解不够完全、称样时试样洒落在容器外、读错刻度、看错砝码、看错读数、记错数据、加错试剂等均属“过失误差”。因此,实验时要做到认真、细致、规范。



课堂互动

1. 什么是误差?
2. 如何区分随机误差与系统误差?

第二节 分析测试中的误差

一、误差与准确度

分析结果的准确度 (accuracy) 是指分析结果与真实值 (true value, T) 的接近程度, 分析结果与真实值之间差别越小, 则分析结果的准确度越高。准确度常用绝对误差 (absolute error) 或相对误差 (relative error) 表示。

例如, 分析天平称量两物体的质量分别为 1.6380g 和 0.1637g, 假设两物体的真实值各为 1.6381g 和 0.1638g, 则两者的绝对误差分别为:

$$E_1 = (1.6380 - 1.6381)g = -0.0001g$$

$$E_2 = (0.1637 - 0.1638)g = -0.0001g$$

两者的相对误差分别为:

$$E_{r1} = \frac{-0.0001}{1.6381} \times 100\% = -0.006\%$$

$$E_{r2} = \frac{-0.0001}{0.1638} \times 100\% = -0.06\%$$

由此可见, 绝对误差相等, 相对误差并不一定相等。在上例中, 同样的绝对误差, 称量物体越重, 其相对误差越小。因此, 在实际工作中, 常用相对误差来表示测定结果的准确度。

绝对误差和相对误差都有正负值, 正值表示分析结果偏高, 负值表示分析结果偏低。

二、偏差与精密度

(一) 偏差的表示方法

偏差可分为绝对偏差、平均偏差、相对平均偏差以及标准差与相对标准差。

(1) 绝对偏差 (absolute deviation) 绝对偏差简称偏差, 是指单次测定结果与测量算术平均值之差, 其值可正可负。几次平行测定结果的偏差越小, 则说明分析结果的精密度越高。若用 $\bar{X}$ 表示一组 (对同一试样多次测量) 测量值的平均值, 则单次测量值 X_i 的绝对偏差 d 的定义式为:

$$d = X_i - \bar{X} \quad (1-3)$$

(2) 平均偏差 (average deviation) 各次测量偏差的绝对值的平均值即为平均偏差, 用 $\bar{d}$ 表示:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d|}{n} \quad (1-4)$$

(3) 相对平均偏差 (relative average deviation) 将平均偏差除以算术平均值得相对平均偏差:

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