

分析化学

(化学分析部分)

周 激 吴跃焕 主编
李松栋 张翠红 程雪松 编

FEENXI HUA XUE



国防工业出版社

National Defense Industry Press

分析化学

(化学分析部分)

周激 吴跃焕 主编
李松栋 张翠红 程雪松 编

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书着力体现应用型人才培养的要求,侧重实际应用,重点突出,叙述简洁。全书共9章,主要包括:绪论、分析化学中的误差和数据处理、滴定分析法概述、酸碱滴定法、沉淀滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、重量分析法、定量分析的步骤及分离方法。每章后都有精选的思考题和习题,并附习题答案,以便读者课后练习与参考。书末附13个相关的附录。

本书为高等院校化学化工类专业分析化学课程的教材,也可供工厂和科研单位从事分析测试的工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学. 化学分析部分/周激,吴跃焕主编. —
北京:国防工业出版社,2010.8
ISBN 978-7-118-07063-7

I. ①分… II. ①周… ②吴… III. ①分析化学-高等学校-教材 IV. ①065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 179895 号

国防工业出版社 出版发行
(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码 100048)
天利华印刷装订有限公司印刷
新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 12 字数 300 千字
2010年8月第1版第1次印刷 印数 1—4000册 定价 28.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422
发行传真:(010)68411535

发行邮购:(010)68414474
发行业务:(010)68472764

前 言

“分析化学”是高等学校化学化工相关专业的一门基础课,它担负着培养学生严谨、认真、实事求是的科学态度,精密、细致地进行科学实验的技能和从事科学实验必备素质的任务。

已出版的《分析化学》较多。本书是为结合精品课程建设,以“应用型人才培养”为目标而编写的。因此,内容力求重点突出,在阐述清楚基本原理的基础上,着重介绍各种分析方法、测定条件的选择、影响测定准确度的因素以及减免方法,书中给出了大量的例题并进行详解,便于读者对内容的理解。

全书共9章,第1、2章由周激编写,第3、4章由李松栋编写,第6章由吴跃焕编写,第5、7、8章由张翠红编写,第9章和附录由程雪松编写,全书由周激和吴跃焕统稿。

西安第二炮兵工程学院博士生导师刘祥萱教授对本书进行了审阅,在此深表谢意;同时,也感谢耿振香和李江在本书的编写中所做的工作。

由于编者水平有限,书中难免有错误或不妥之处,恳请读者批评指正。

编者
2010年6月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的定义、任务和作用	1
1.2 分析化学的分类.....	1
1.3 分析化学的发展简况.....	2
第 2 章 分析化学中的误差和数据处理	4
2.1 定量分析中的误差.....	4
2.2 实验数据的记录和有效数字的运算规则.....	8
2.3 实验数据与分析结果的统计处理	11
2.4 标准曲线的回归分析	18
思考题.....	21
习题.....	21
第 3 章 滴定分析法概述	24
3.1 滴定分析法的分类与滴定反应的条件	24
3.2 标准溶液	25
3.3 滴定分析结果的计算	29
思考题.....	34
习题.....	34
第 4 章 酸碱滴定法	36
4.1 酸碱平衡的理论基础	36
4.2 酸碱组分的平衡浓度及分布分数	41
4.3 溶液 pH 值的计算	45
4.4 酸碱指示剂	53
4.5 滴定过程中溶液 pH 值的变化规律	57
4.6 终点误差	62
4.7 多元酸和混合酸的滴定	64

4.8 酸碱滴定法的应用	66
思考题	69
习题	69
第5章 沉淀滴定法	72
5.1 莫尔法	72
5.2 佛尔哈德法	74
5.3 法扬司法	75
5.4 其他沉淀法简介	76
思考题	76
习题	76
第6章 络合滴定法	78
6.1 概述	78
6.2 EDTA 及 EDTA 络合物的性质	80
6.3 副反应系数和条件稳定常数	83
6.4 络合滴定原理	88
6.5 络合滴定指示剂	92
6.6 提高络合滴定选择性的途径	96
6.7 络合滴定的方式和应用	100
思考题	103
习题	103
第7章 氧化还原滴定法	106
7.1 氧化还原反应	106
7.2 氧化还原反应进行的程度	111
7.3 氧化还原反应的速率及影响因素	114
7.4 氧化还原滴定原理	116
7.5 氧化还原滴定中的指示剂	121
7.6 氧化还原滴定前的预处理	123
7.7 常用的氧化还原滴定方法	124
7.8 氧化还原滴定结果的计算	130
思考题	131
习题	132

第 8 章 重量分析法	134
8.1 重量分析法概述	134
8.2 沉淀重量法对沉淀的要求	134
8.3 沉淀的溶解度及其影响因素	135
8.4 沉淀的形成与沉淀条件	140
8.5 影响沉淀纯度的因素	142
8.6 重量分析的计算	143
思考题	145
习题	145
第 9 章 定量分析的步骤及分离方法	148
9.1 试样的采取	148
9.2 试样的制备	149
9.3 试样的分解	151
9.4 被测组分与干扰组分的分离	152
9.5 现代分离技术简介	157
思考题	160
习题	160
附录 1 弱酸和弱碱的离解常数	162
附录 2 常用的酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	164
附录 3 常用的缓冲溶液	166
附录 4 络合物的稳定常数(18℃ ~ 25℃)	168
附录 5 氨羧络合剂类络合物的稳定常数	170
附录 6 EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	171
附录 7 一些络合物的 $\lg\alpha_{L(H)}$ 值	172
附录 8 金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	173
附录 9 标准电极电势(18℃ ~ 25℃)	174
附录 10 条件电极电位(18℃ ~ 25℃)	176
附录 11 难溶化合物的溶度积常数(18℃)	178
附录 12 国际相对原子质量表(1999 年)	180
附录 13 一些化合物的相对分子质量	181
参考文献	184

第1章 绪 论

1.1 分析化学的定义、任务和作用

分析化学是研究获得物质化学组成和结构信息及其有关理论的一门学科。目前,分析化学界普遍认可的定义:分析化学是发展和应用各种理论、方法、仪器和策略以获取在特定时间与空间中物质的有关组成和性质信息的一门科学。

近代科学的许多领域都离不开分析化学。例如,现在全世界倍受瞩目的环境科学研究,分析化学在推动人们弄清环境中的化学问题起着关键的作用;新材料科学研究中,材料的性能与其化学组成和结构有密切关系;资源能源科学中,分析化学是获取地质矿物组成、结构和性能信息以及揭示地质环境变化过程的重要手段;在生命科学、生物工程领域中,分析化学在揭示生命起源、研究疾病和遗传的奥秘等方面起着重要的作用;在医学科学研究中,药物分析是不可缺少的环节;在空间科学研究中,星际物质分析是其中重要的组成部分等。

分析化学在工农业生产、国防建设及人类日常生活中有着更重要的作用。工业生产中作为质量管理手段的产品质量检验和工艺流程控制离不开分析化学,所以,分析化学被称为工业生产的“眼睛”;在农业生产中的水土成分调查,农药化肥残留物的影响,农业产品的品质检验等方面都需要分析化学;在国防建设中,分析化学在武器、航海、航天材料以及化学制剂等研究中起着重要的作用;在实行依法治国的基本国策中,分析化学是执法取证的重要手段;在环境保护和食品安全、突发性公共卫生事件的处理等许多涉及人们健康和生命的领域中分析化学同样正发挥着不可取代的重要作用。

1.2 分析化学的分类

分析化学中使用的分析方法通常分为两大类,即化学分析法(chemical analysis)和仪器分析法(instrumental analysis)。

1.2.1 化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法,主要有重量分析法和滴定分析法。

通过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物,再称量该化合物的重量,从而计算出待测组分含量或质量分数,这样的分析方法称为重量分析法。

将已知浓度的试剂溶液,滴加到待测物质溶液中使其与待测组分发生反应,根据试剂的浓度和正好与待测组分完全反应的加入试剂溶液的体积,计算出待测组分的含量,这样的分析方法称为滴定分析法。依据不同的反应类型,滴定分析法又可分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、络合滴定法和氧化还原滴定法。

重量分析法和滴定分析法适用于高含量或中等含量组分的测定,待测组分含量一般为1%以上。重量分析法的准确度高,至今还有许多分析测定采用重量分析方法作为标准分析方法。只是重量分析速度慢,操作繁琐,使其应用受到限制。滴定分析法与重量分析法比较,操作简便、快速,所用仪器设备简单,测定结果的准确度也较高(相对误差为0.1%左右),因此,是重要的例行检测手段,有很大的实用价值,是化学分析的主要方法。

1.2.2 仪器分析法

仪器分析法是通过测量物质的物理性质或物理化学性质来确定物质组成、结构和含量的方法,由于需要用到特殊仪器,故称为仪器分析法。仪器分析按其测量物理或物理化学性质的不同,可分为光学分析法、电化学分析法和色谱分析法等方法。

仪器分析法的优点是操作简便而快速,对于含量很低组分的测定,更具独特之处;另外,绝大多数仪器是将被测组分的浓度变化或物理性质变化转变成某种电信号,这样就易于实现自动化和联接电子计算机;但有的仪器价格较昂贵,平时对仪器的维护要求较高;此外,在进行仪器分析之前,时常需要化学方法对试样进行预处理(如富集、除去干扰杂质等);同时,仪器分析法一般都需要以标准物进行校准,而很多标准物需要用化学分析方法来标定。因此,化学分析方法和仪器分析方法是相辅相成的。在使用时应根据具体情况,取长补短,互相配合。

除按上分析方法分类外,还可按分析的任务分为定性分析(鉴定物质由哪些元素、原子团、官能团或化合物组成的)、定量分析(测定物质中有关成分的含量)、结构分析(测定化合物的分子结构、晶体结构或综合形态);按分析的对象分为无机分析和有机分析;按被测试样的量分为常量分析(100mg ~ 1000mg 或 10mL ~ 100mL)、半微量分析(10mg ~ 100mg 或 1mL ~ 10mL)、微量分析(0.1mg ~ 10mg 或 0.01mL ~ 1mL)、痕量分析(小于0.1mg 或小于0.01mL);按被测组分的相对含量分为常量组分分析(大于1%),微量组分分析(0.01% ~ 1%),痕量组分分析(小于0.01%)。

1.3 分析化学的发展简况

分析化学的发展经历了三次巨大的变革。第一次是20世纪初,由于化学理论特别是物理化学中的一些基本概念的建立(如溶液理论),为分析化学提供了理论基础,建立了溶液中的“四大平衡”理论,使分析化学从技术发展成为一门学科;第二次是二次世界大战结束前后,物理学和电子学的发展促进了各种仪器分析方法的产生,改变了分析化学以化学分析方法为主的局面;自20世纪70年代以来,分析化学进入了第三次变革时期,分析化学采用的手段从利用光、电、热、磁、声等物理现象到进一步利用数学、计算机和生物

科学的方法,分析化学已不只限于测定物质的组成和含量,而是要对物质的形态(如价态、配位态、晶态)、结构(空间分布)微区、薄层及化学和生物活性等作出瞬时追踪、无损和在线监测。因此,分析化学已不再是单纯提供信息的学科,它已经发展成一门以多学科为基础的综合性学科,而分析工作者也成为新课题的决策者和解决问题的参与者。

目前,分析化学的发展主要有以下特点。

1. 提高分析方法的灵敏度

材料科学、生命科学、环境科学和化学科学的发展,要求获取低到单个原子、分子水平的物质存在信息,要求对小到 $1\mu\text{m}^3$ 以下的微区中的物质进行测量,对固体表面 1 个 ~ 10 个原子层中的元素组成和分布进行测定,即所谓微量、微区分析及表面分析。目前,激光电离质谱、激光共振电离光谱等仪器的检测灵敏度,可达到 10^{-17}g/g 和 10^{-21}g/g 数量级,实现了单分子的检测。

2. 发展快速分析

对于不稳定的和瞬态物种,例如,自由基、激发态原子等以及高速反应产物的测定是分析化学发展中的一个突破,这在许多化学反应中的瞬变机理和快速反应动力学的研究中起着越来越重要的作用。

3. 建立结构分析和形态分析

迄今人们所认识的化合物已超过 1000 万种,而且新合成的化合物仍在以超过指数的速度增加。许多不同价态的离子或化合物的异构体往往其活性或毒性差别很大,物质的晶态、结合态也直接影响着材料的性能。所以,了解化合物结构与性能的关系已成为许多学科关心的课题。由此推动了分子结构分析技术如核磁共振分析、质谱分析、红外光谱分析和激光拉曼光谱分析等的迅速发展。

4. 发展联用技术和智能化仪器

微电子工业、微型计算机的发展推动了两种或多种分析技术的联用,为解决复杂分析对象和提高分析速度提供了强有力的手段。例如,色谱/质谱、色谱/红外联用技术,充分发挥了色谱的强分离能力和质谱、红外光谱的强鉴别能力,成为解决复杂物质分离与结构分析的有力手段,是仪器分析发展的重要方向之一。分析仪器与计算机的结合出现了智能化的分析仪器,极大地提高了分析仪器提供信息的能力,提高了仪器操作的自动化程度,扩充了分析化学的应用领域。

5. 化学计量学的迅速发展

化学计量学是运用数学、统计学、计算机科学以及其他相关学科的理论与方法,选择最优实验设计和测量方法,并通过对测量数据的处理和解析,最大限度地提取有关物质的定性、定量、形态、结构等有用的化学信息。化学计量学的发展标志着分析化学已经到了一个崭新的阶段,即分析科学阶段。

第2章 分析化学中的误差和数据处理

2.1 定量分析中的误差

定量分析的任务是准确测定组分在试样中的含量。在测定过程中,即使用最好的方法和仪器,由很熟练的分析人员,用最大的细心来操作,也不可能得到绝对准确的结果,这就是说误差是客观存在的。因此我们应该了解分析过程中误差产生的原因及其出现的规律,以便采取相应措施减小误差,提高测定结果的准确度。

2.1.1 误差及其产生的原因

误差是指测定值与真实值(客观存在的准确值)之差。测定值大于真实值,误差为正;测定值小于真实值,误差为负,即

$$\text{误差} = \text{测定值} - \text{真实值} \begin{cases} > 0, \text{正} \\ < 0, \text{负} \end{cases}$$

在定量分析中,对于各种原因导致的误差,根据其性质可分为系统误差和随机误差两大类。

1. 系统误差

系统误差通常是由分析测试过程中固定的原因引起的误差。它最重要的性质是具有单向性,即误差的大小及其符号在同一实验中是恒定的,当重复测定时会重复出现。

系统误差产生的主要原因如下:

(1) 仪器误差。仪器误差来源于仪器本身不够精确;长期使用造成磨损引起仪器精度下降;器皿未经校正等。

(2) 试剂误差。试剂误差来源于试剂不纯和配制溶液所用去离子水中含有微量杂质等。

(3) 方法误差。这种误差是由于分析方法本身不够完善所造成的,如反应不能定量进行完全,或者伴有副反应等。

(4) 主观误差。主观误差是由于操作人员的主观原因造成的,如对终点颜色的辨别偏浅或者偏深,个人观察判断能力的缺陷等。

2. 随机误差

在测量中,即使消除了引起系统误差的所有因素,在多次测定中仍有误差,这类误差称为随机误差,又称偶然误差。这是因为这类误差是由不可避免的偶然因素所引起的,例如,它可能是由于温度、气压和电源电压等偶然波动导致测量仪器不稳定,也可能由于操

作者一时辨别能力的差异使读数不一致等因素造成的。上述因素超出操作者的观察认识能力,或者难以为人们所控制或修正,究竟是哪一个因素起作用,是很难确知和肯定的,因为各种偶然因素可以随机组合,它们的影响可以互相抵消,也可以互相加和起作用。经过人们大量的实践发现,当测量次数很多时,随机误差服从正态分布。

(1)大小相近的正误差和负误差出现的机会相等,即绝对值相近而符号相反的误差是以同等机会出现的。

(2)小误差出现的概率较高,而大误差出现的概率较低。如以横坐标表示随机误差的值,纵坐标表示误差出现的概率,则得随机误差正态分布曲线,见图 2-1。

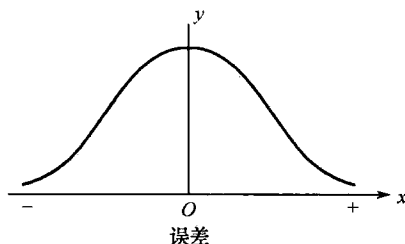


图 2-1 随机误差正态分布曲线

误差除上述两大类外,还有另一类误差称为过失误差。它往往是由于工作粗枝大叶,测错、读错、记错等属于责任事故引起的。这里列出过失误差只是强调它的严重后果,也避免在性质上与前两类误差相混淆。

2.1.2 真值与平均值

1. 真值 X_T

计算误差必然要用到真值,真值就是待测物理量客观存在的确定值,由于测定时不可避免地存在一定的误差,故真值是无法测得的,因此,一般说来真值是未知的,但在分析化学中常将以下值作为真值。

(1)理论真值。如某化合物的理论组成等。

(2)约定真值。如国际计量大会上定义的长度、质量、物质的量单位等。

(3)相对真值。认定精度高一个数量级的测定值作为低一级的测量值的真值,如高一标准器的误差为低一级标准器或普通仪器误差的 $1/5$ ($1/3 \sim 1/20$) 时,则可以认为前者是后者的相对真值。标准物质也是相对真值,分析工作者往往采用预先加入标准物质作为真值的方法以检验分析方法的准确度。

2. 平均值 \bar{X}

分析化学中的平均值指算术平均值,其计算式为

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \cdots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i, (i = 1, 2, \cdots, n) \quad (2-1)$$

式中 X_i ——测定值;

n ——测定次数。

平均值虽然不是真值,但对于某一物理量经过无限多次的测定,根据随机误差的性质

得知,出现正负误差的概率是相同的。因此当消除系统误差之后,它们的平均值可以无限接近真值。但是实际上测定次数总是有限的,由此得出的平均值只能近似于真值,称此平均值为最佳值。

2.1.3 准确度与误差

准确度是指测定值 X_i 与真实值 X_T 之间的接近程度,两者差值越小,则分析结果的准确度越高。因而准确度可用测定的误差来衡量。误差又可分为绝对误差 E 和相对误差 E_r 两种,其计算式分别为

$$\begin{cases} E = X_i - X_T \\ E_r = \frac{X_i - X_T}{X_T} \times 100\% \end{cases} \quad (2-2)$$

误差为正值时说明测定结果偏高,误差为负值时说明测定结果偏低。在测量的绝对误差相同的情况下,被测物的量越大,测量的相对误差越小。例如用分析天平称量两物体的质量分别为 1.0001g 和 0.1001g,假定二者的真实质量分为 1.000g 和 0.1000g,则两者称量的绝对误差分别为

$$\begin{cases} 1.0001 - 1.0000 = 0.0001\text{g} \\ 0.1001 - 0.1000 = 0.0001\text{g} \end{cases}$$

两者称量的相对误差分别为

$$\begin{cases} \frac{0.0001}{1.0000} \times 100\% = 0.01\% \\ \frac{0.0001}{0.1000} \times 100\% = 0.1\% \end{cases}$$

第一个称量结果的相对误差是第二个称量结果的 1/10。从称量结果可以看出,称量第一个物体与称量第二个物体所产生的称量误差都为 0.0001g,而第一个物体的质量是 1.000g,第二个物体的质量是 0.1000g,显然称量第一个物体的准确度比称量第二个物体的要高。因此,用相对误差来表示测定结果的准确度更为确切。相对误差实质是绝对误差在真值中所占的比例。

2.1.4 精密度与偏差

精密度是指在同一条件下,测定同一均匀试样时,多次测定结果之间的一致程度。精密度可用个别测定值与平均值之差来衡量,此差通常称为偏差。与准确度的表示方法相类似。精密度也可用绝对偏差 d 和相对偏差 d_r 来表示,其计算式分别为

$$\begin{cases} d = X_i - \bar{X} \\ d_r = \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\% \end{cases}$$

不论是绝对偏差还是相对偏差,只反映了个别数据与平均值之间的一致程度,不能反

映整个测定结果的一致情况,因此一般精密度常用平均偏差和标准偏差来表示。

1. 平均偏差

对于测定次数较少(少于30次),即有限次测定的平均偏差为

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}| \quad (2-3)$$

式中 n ——测定次数。

相对平均偏差为

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (2-4)$$

平均偏差表示精密度,虽然计算比较简单,但不足之处是在一系列的测定中,由随机误差的特性可知,小的偏差的测定总是占多数,而大的偏差的测定总是占少数,按总的测定次数去求平均偏差所得结果会偏小,大的偏差得不到合理的反映。而用标准偏差来表示精密度在数理统计中较为合理。

2. 标准偏差

标准偏差又称均方根偏差,当测定次数趋于无限多时,称为总体标准偏差,即

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_T)^2}{n}}, \quad n \rightarrow \infty \quad (2-5)$$

在一般分析工作中,测定次数是有限的,这时的标准偏差称为样本标准偏差,即

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

式中: $n-1$ 为 s 的自由度,这里采用 $n-1$,主要是为了纠正理论统计上因测定次数少而引起标准偏差偏低。

相对标准偏差又称为变异系数 CV(coefficient of variation),可表示为

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} \times 100\% \quad (2-7)$$

变异系数不带单位,表示单位量的变异,所以,可用来比较两组分析数据变异的程度。

例 2-1 用酸碱滴定法测定碱灰含量($\text{Na}_2\text{O}\%$)5次,所得数据:40.18%,40.12%,40.20%,40.18%,40.16%,求平均值、平均偏差、标准偏差和变异系数。

解:平均值为

$$\bar{X} = \frac{1}{5}(40.18 + 40.12 + 40.20 + 40.18 + 40.16)\% = 40.17\%$$

平均偏差为

$$\bar{d} = \frac{(0.01 + 0.05 + 0.03 + 0.01 + 0.01)}{5} = 0.02$$

标准偏差为

$$s = \left(\frac{0.01^2 + 0.05^2 + 0.03^2 + 0.01^2 + 0.01^2}{5 - 1} \right)^{1/2} = \left(\frac{0.0037}{4} \right)^{1/2} = 0.03$$

变异系数为

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} = \frac{0.03}{40.17} \times 100\% = 0.07\%$$

2.1.5 准确度与精密度的关系

在实际工作中,由于真实值是未知的,因此常常根据测定结果的精密度来衡量分析结果的好坏,但是精密度高的测定结果,不一定是准确的。准确度与精密度的关系可通过下面的例子加以说明。

图 2-2 表示甲、乙、丙、丁 4 人用同一方法同时测定同一铁矿石中 Fe_2O_3 含量四次的结果。由图 2-2 可见,甲的准确度与精密度都好,结果可靠。乙的精密度虽然很高,但准确度低,说明他的测量存在大的系统误差。丙的准确度与精密度均很差,结果当然不可靠。丁的精密度很差,但其平均值却很接近于真值,但不能因此就说丁的分析结果可靠,因为丁的平均值接近于真值只是由于较大的正误差与负误差恰好相互抵消才形成的;如果少取一次测量值或多做一次测定,都会显著影响平均值的大小,所以,丁的结果是巧合得到的,不可靠。

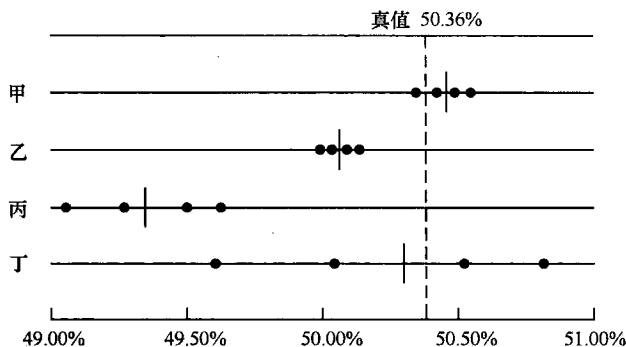


图 2-2 Fe_2O_3 含量(%)测定结果示意图

·—单次测量值; |—平均值。

以上例子说明:精密度很高,测定结果的准确度不一定高,可能有系统误差存在,如图 2-2 中乙的情况。精密度低,说明测定结果不可靠,此时再考虑准确度就没有意义了。因此,准确度高一定要求精密度高,即精密度是保证准确度的前提。只有消除了系统误差之后,精密度的分析结果才是既准确又精密可靠的测定结果。

2.2 实验数据的记录和有效数字的运算规则

在分析测试中,为了得到准确的分析结果,不仅要准确地测量,而且还要正确地记录和计算。

2.2.1 有效数字

有效数字就是在测量中所得到的有实际意义的数字,它包括全部可靠数字以及一位不确定数字。例如,滴定管读数 20.25mL,前面三位都是根据滴定管刻度读得,是准确可靠的,而最后一位是估计的,由不同的操作者来读时可能有 ± 1 的误差,是个不确定数字。但这个数字不是凭空捏造的,所以,记录数据时应保留它。这样,这个读数就是四位有效数字。

根据有效数字的定义,判断下列数据的有效数字的位数:

4.006	20.28	四位有效数字
0.00213	2.13×10^{-3}	三位有效数字
0.0030	3.0×10^{-3}	二位有效数字
0.005	5×10^{-3}	一位有效数字
2700	100	有效数字位数含糊

在这些数据中“0”可以是有效数字,也可以不是有效数字,需根据具体情况而定。在 4.006 中的“0”都是有效数字;在 0.00213 中的“0”只起定位作用,如果将单位缩小 1000 倍,这个数据将变成 2.13,或改写为 2.13×10^{-3} ,都是三位有效数字;在 0.0030 中,前面两个“0”起定位作用,不是有效数字,最后一个“0”是有效数字;2700 一般认为是四位有效数字,但比较含糊,如能改写为 2.700×10^3 那么就 very 明确,它为四位有效数字。

pH、pM、pK 等对数值,其有效数字的位数取决于小数部分(尾数)数字的位数,因整数部分只代表该数的方次。如 $\text{pH} = 11.20$,换算为 H^+ 浓度时,应为 $[\text{H}^+] = 6.3 \times 10^{-12} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,有效数字的位数为二位,不是四位。换言之,对数的有效数字位数,只计小数点以后的数字的位数,不计对数的整数部分。

常数 π 、 e 以及 $2, 1/2$ 等系数不是测量所得到的,可视为无限多位有效数字。

2.2.2 实验数据的记录

在实验中,记录的测试数据只应保留一位不确定数字,因此有效数字的位数应和测试仪器的精密度相适应。如果错误地记录了有效数字位数,则会把测量结果的误差错误地扩大或缩小,如用分析天平称得某物质的质量 1.1400g 中,末一位有 ± 1 的误差,即称量的绝对误差为 $\pm 0.0001\text{g}$,相对误差为

$$\frac{\pm 0.0001}{1.1400} \times 100\% = \pm 0.01\%$$

如果记为 1.14g,那么称量的绝对误差为 $\pm 0.01\text{g}$,相对误差为

$$\frac{\pm 0.01}{1.14} \times 100\% = \pm 1\%$$

在记录时少写了两个零,就把误差扩大了 100 倍。因此分析工作者必须根据所用仪器的精密度,正确记录所测得的数据。下面介绍分析测试中几种常用仪器的测量精度。

(1)天平是化验室中最常用的仪器之一,在分析工作中,根据要求可选用不同的天平。托盘天平是一种粗天平,只能准确至 $0.1\text{g} \sim 0.01\text{g}$;如用感量百分之一克的天平称物体,物体的质量是 10.5g ,就应写成 10.50g ;如用感量十分之一克的天平,只能写成 10.5g 。分析天平能准确至 0.1mg ,如称得某物体的质量是 0.2500g ,只能记录为 0.2500g ,不能记成 0.25g 或 0.250g 。微量电子天平可准确至 $0.1\mu\text{g}$ 。

(2)滴定管按容积来分有 100mL 、 50mL 、 25mL 、 10mL 等数种。常用的滴定管为 50mL 和 25mL ,最小刻度 0.1mL ,测量读数应记录至 0.01mL 。

(3)移液管是用来准确移取溶液的,常用的规格有 5mL 、 10mL 、 20mL 、 25mL 、 50mL ,它们可准确至 0.01mL 。

(4)容量瓶是配制和稀释溶液用的,常用的规格有 25mL 、 50mL 、 100mL 、 250mL 、 500mL 等数种。容积在 100mL 以下的容量瓶可准确至 0.01mL ;容积在 100mL 及以上可准确至 0.1mL 。

2.2.3 有效数字的运算规则

在分析测定过程中,一般都要经过几个测量步骤,获得几个测量数据,然后把这些数据通过适当的运算,得出分析结果。由于各个数据的有效数字位数不一定相同,因此运算时必须按照一定的运算规则,合理地取舍各数据的有效数字位数,这样,既可节省运算时间,又可避免得不合理的结果。

(1)在运算中弃去多余数字时(修约数字),一律以“四舍六入五留双”为原则,即当多余尾数不大于4时舍去,尾数不小于6时进位。尾数正好是5时分两种情况,若5后数字不为0,一律进位,5后无数或为0,采用5前是奇数则将5进位,5前是偶数把5舍弃。例如,将下列数据修约为四位有效数字:

$$14.2442 \rightarrow 14.24$$

$$14.4863 \rightarrow 14.49$$

$$14.0251 \rightarrow 14.03$$

$$14.0150 \rightarrow 14.02$$

$$14.0250 \rightarrow 14.02$$

(2)几个数据相加或相减时,各个数据的有效数字的保留应以小数点后位数最少的数据为依据,即以绝对误差最大的数据为依据。例如, 0.0121 、 25.64 及 1.05782 三个数相加。其中 25.64 这个数据小数点后仅有两位,4已是可疑数字。因此,三个数相加后,第二位小数已属可疑,其余两个数据可按修约规则修约到只保留两位小数,然后再进行相加,即为

$$0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$$

(3)在乘除运算中,有效数字的位数应根据有效数字位数最少(相对误差最大)的那个数来确定。例如:

$$\frac{0.0325 \times 5.103 \times 60.073}{139.82} = 0.0712555$$