



21世纪高职高专规划教材·化学化工系列

分析化学

FENXI HUAXUE

主编 黄若峰



国防科技大学出版社

21 世纪高职高专规划教材

化学化工系列

分析化学

主 编 黄若峰

副主编 王 斌 邢宏龙



国防科技大学出版社

【内容简介】本书分为分析化学理论知识、仪器分析简介和分析化学实验三个部分,主要内容包括定量分析中的误差、滴定分析法、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、重量分析法和沉淀滴定法、紫外-可见吸光光度法、电势分析法、原子吸收光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、物质分析的基本思路、分析化学实验基本知识和分析化学实验项目操作等。实验项目操作部分,各学校可根据实际情况选用。

本书既可作为高职高专食品、轻工、生物技术、环境等相关专业的教材,也可供从事分析检测的相关技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/黄若峰主编. —长沙:国防科技大学出版社,2009.3(2014.3重印)

ISBN 978-7-81099-531-3

I. 分… II. 黄… III. 分析化学 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 180372 号

出版发行:国防科技大学出版社

网 址: <http://www.gfkdcbs.com>

责任编辑:石少平 特约编辑:时虎平

印 刷 者:北京振兴源印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:15.25

字 数:380千字

印 次:2014年3月第1版第2次印刷

定 价:35.00元

21 世纪高职高专规划教材·化学化工系列

编审委员会

主 任 杜洪光 北京化工大学 教授

副主任 韩克飞 北京化工大学 副教授

王 涛 北京化工大学 副教授

委 员 (以姓氏笔画为序)

王 宾 王 琳 王 斌 井 波

石建军 邢宏龙 苏 萍 李入林

张立娟 周云山 周 凯 赵龙涛

姚同和 贾晓风 黄若峰

出版说明

高职高专教育作为我国高等教育的重要组成部分,承担着培养高素质技术、技能型人才的重任。近年来,在国家和社会的支持下,我国的高职高专教育取得了不小的成就,但随着我国经济的腾飞,高技能人才的缺乏越来越成为影响我国经济进一步快速健康发展的瓶颈。这一现状对于我国高职高专教育的改革和发展而言,既是挑战,更是机遇。

要加快高职高专教育改革的步伐,就必须对课程体系和教学模式等问题进行探索。在这个过程中,教材的建设与改革无疑起着至关重要的基础性作用,高质量的教材是培养高素质人才的保证。高职高专教材作为体现高职高专教育特色的知识载体和教学的基本工具,直接关系到高职高专教育能否为社会培养并输送符合要求的高技能人才。

为促进高职高专教育的发展,加强教材建设,教育部在《关于全面提高高等职业教育教学质量的若干意见》中,提出了“重点建设好3000种左右国家规划教材”的建议和要求,并对高职高专教材的修订提出了一定的标准。为了顺应当前我国高职高专教育的发展潮流,推动高职高专教材的建设,我们精心组织了一批具有丰富教学和科研经验的人员成立了21世纪高职高专规划教材编审委员会。

编审委员会依据教育部高教司制定的《高职高专教育基础课程教学基本要求》和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》,调研了百余所具有代表性的高等职业技术学院和高等专科学校,广泛而深入地了解了高职高专的专业和课程设置,系统地研究了课程的体系结构,同时充分汲取各院校在探索培养应用型人才方面取得的成功经验,并在教材出版的各个环节设置专业的审定人员进行严格审查,从而确保了整套教材“突出行业需求,突出职业的核心能力”的特色。

本套教材的编写遵循以下原则:

(1) 成立教材编审委员会,由编审委员会进行教材的规划与评审。

(2) 按照人才培养方案以及教学大纲的需要,严格遵循高职高专院校各学科的专业规范,同时最大程度地体现高职高专教育的特点及时代发展的要求。因此,本套教材非常注重培养学生的实践技能,力避传统教材“全而深”的教学模式,将“教、学、做”有机地融为一体,在教给学生知识的同时,强化了对学生实际操作能力的培养。

(3) 教材的定位更加强调“以就业为导向”,因此也更为科学。教育部对我国的高职高专教育提出了“以应用为目的,以必需、够用为度”的原则。根据这一原则,本套教材在编写过程中,力求从实际应用的需要出发,尽量减少枯燥、实用性不强的理论灌输,充分体现“以行业为导向,以能力为本,以学生为中心”的风格,从而使本套教材更具实用性和前瞻性,与就业市场结合也更为紧密。

(4) 采用“以案例导入教学”的编写模式。本套教材力图突破陈旧的教育理念,在讲解的过程中,援引大量鲜明实用的案例进行分析,紧密结合实际,以达到编写实训教材的

目标。这些精心设计的案例不但可以方便教师授课,同时又可以从启发学生思考,加快对学生实践能力的培养,改革人才的培养模式。

本套教材涵盖了公共基础课系列、财经管理系列、物流管理系列、电子商务系列、计算机系列、电子信息系列、机械系列、汽车系列和化学化工系列的主要课程。目前已经规划的教材系列名称如下:

财经管理系列

- 财经管理基础课
- 工商管理类
- 财务会计类
- 经济贸易类
- 财政金融类
- 市场营销类

机械系列

- 机械基础课
- 机械设计与制造类
- 数控技术类
- 模具设计与制造类
- 机电一体化类

计算机系列

- 公共基础课
- 计算机专业基础课
- 计算机网络技术类
- 计算机软件技术类
- 计算机应用技术类

公共基础课系列

物流管理系列

电子商务系列

电子信息系列

化学化工系列

汽车系列

对于教材出版及使用过程中遇到的各种问题,欢迎您通过电子邮件及时与我们取得联系。同时,我们希望有更多经验丰富的教师加入到我们的行列当中,编写出更多符合高职高专教学需要的高质量教材,为我国的高职高专教育做出积极的贡献。

21 世纪高职高专规划教材编审委员会

前 言

分析化学是一门实践性很强的学科,也是食品、化学、材料、环保和农业等质检类专业的重要专业基础学科,在培养化学化工以及相关专业的学生的动手能力、应用能力和创新能力方面,有着重要的作用。

本教材在编写过程中充分体现了高等职业技术教育的特色,精选并优化了适合高职高专分析化学教学的基础内容,突出重点和难点,注重实践能力的培养,强调理论知识的应用。全书由十五章构成,主要分为三个部分。其中第一章到第七章为分析化学基础理论知识部分,第八章到第十三章为仪器分析部分,第十四章和第十五章为分析化学实验部分(实验部分的内容,每个学校可根据实际情况选择使用)。另外,本书在例题和习题的选材上,注意结合专业实际,增强知识应用的针对性,以培养学生学习的兴趣。

本书由黄若峰担任主编,邢宏龙、王斌担任副主编,参加编写的有李入林和王琳。其中,黄若峰编写第一章、第二章、第三章和附录,王斌编写第四章、第七章和第十三章,李入林编写第五章、第十一章和第十二章,邢宏龙编写第六章、第八章、第九章和第十章,王琳编写第十四章和第十五章。全书的统稿工作由黄若峰完成。

由于编者水平有限,加之编写时间仓促,书中难免有疏漏之处,恳请广大读者和教育界同仁予以指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	1
第二章 定量分析中的误差	4
第一节 误差的分类及产生原因	4
第二节 误差的表示方法	5
第三节 误差的减免方法	8
第四节 有效数字及运算规则	9
第五节 分析结果的数据处理	11
习题	12
第三章 滴定分析法	14
第一节 滴定分析的基本概念	14
第二节 滴定分析法的分类与滴定方式	14
第三节 标准溶液与基准物	16
第四节 滴定分析中的计算	18
习题	22
第四章 酸碱滴定法	23
第一节 酸碱滴定法概述	23
第二节 溶液的酸碱度和 pH 值的计算	26
第三节 酸碱缓冲溶液	28
第四节 酸碱指示剂	30
第五节 酸碱滴定曲线及酸碱指示剂的选择	33
第六节 酸碱标准溶液的配制和标定	40
第七节 酸碱滴定法的应用及计算示例	42
第八节 非水溶液酸碱滴定法简介	45
习题	47
第五章 配位滴定法	49
第一节 配位滴定法概述	49
第二节 配位滴定条件和金属指示剂	51
第三节 标准溶液的配制和标定	57
第四节 配位滴定法的应用及计算示例	58
习题	59

第六章 氧化还原滴定法	61
第一节 氧化还原滴定法概述	61
第二节 氧化还原滴定法的相关原理	62
第三节 高锰酸钾法	64
第四节 碘量法	66
第五节 其他氧化还原滴定法简介	70
习题	71
第七章 重量分析法和沉淀滴定法	73
第一节 重量分析法概述	73
第二节 挥发法	74
第三节 萃取法	75
第四节 沉淀法	76
第五节 沉淀滴定法	83
习题	86
第八章 紫外-可见吸光光度法	88
第一节 吸光光度法概述	88
第二节 吸光光度分析法的基本概念和基本原理	89
第三节 紫外-可见分光光度计	91
第四节 测量误差和显色条件的选择	92
第五节 定性和定量分析方法	93
习题	96
第九章 电势分析法	97
第一节 电势分析法的基本原理	97
第二节 直接电势法	100
第三节 电势滴定法	102
习题	105
第十章 原子吸收光谱法	106
第一节 原子吸收光谱法基础理论	106
第二节 原子吸收分光光度计	109
第三节 分析条件及分析方法	112
习题	115
第十一章 气相色谱法	117
第一节 色谱法概述	117
第二节 气相色谱法概述	119
第三节 气相色谱法基本理论	121
第四节 气相色谱法色谱柱	125

第五节	气相色谱法检测器	128
第六节	分离条件的选择	130
第七节	定性与定量分析方法	132
	习题	136
第十二章	高效液相色谱法	137
第一节	高效液相色谱法的特点与分类	137
第二节	高效液相色谱法的速率理论	138
第三节	高效液相色谱法的固定相	140
第四节	高效液相色谱法的流动相	143
第五节	高效液相色谱仪	146
	习题	150
第十三章	物质分析的基本思路和方法	151
第一节	试样的采取与制备	151
第二节	试样的分解	152
第三节	干扰组分的分离方法	156
第四节	测定方法的选择原则	159
第五节	试样分析示例	160
	习题	162
第十四章	分析化学实验基本知识	163
第一节	实验室规则	163
第二节	实验室安全与事故处理	164
第三节	培养良好的学风	166
第四节	实验注意事项	167
第五节	化学试剂的种类与取用方法	167
第六节	基本仪器的使用	169
第十五章	分析化学实验项目操作	181
实验一	分析天平的称量练习	181
实验二	滴定管、容量瓶和移液管的使用与校准	182
实验三	滴定分析基本操作练习	185
实验四	酸碱标准溶液浓度的标定	187
实验五	双指示剂法测定混合碱中各组分的含量	188
实验六	工业纯碱中总碱度的测定	190
实验七	EDTA 标准溶液的标定与水的硬度测定	192
实验八	高锰酸钾溶液的标定及双氧水中过氧化氢含量的测定	194
实验九	铁矿石中铁含量的测定(重铬酸钾法)	195
实验十	硫酸铜中铜含量的测定(碘量法)	197
实验十一	邻二氮菲分光光度法测定铁	199

附:分光光度计的使用	201
实验十二 水中微量氟的测定	203
附:酸度计的使用	206
附录	209
附录一 常见弱酸和弱碱的解离平衡常数	209
附录二 常见难溶和微溶电解质的溶度积常数	210
附录三 25 °C时在水溶液中一些电极的标准电极电势 E^{\ominus}	211
附录四 元素的相对原子质量	213
附录五 常见化合物的相对分子质量	216
附录六 常用酸碱的浓度	220
附录七 常见沉淀物的 pH 值	221
附录八 某些试剂溶液的配制	222
附录九 危险品的分类、性质和管理	224
附录十 不同温度下水的密度	225
附录十一 某些离子和化合物的颜色	227
参考文献	230

第一章 绪 论

分析化学是化学学科的一个重要分支,是一门获取物质的化学信息及研究物质的组成、状态和结构的科学。分析化学对元素的发现、相对原子质量的确定、相关化学基本定律的建立等都曾起过重要作用。它是现代科学研究的基础和工具,是生产管理和产品质量控制的眼睛,是科学取证的手段。

一、定性分析、定量分析、结构分析和形态分析

分析化学包括定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质所含组分的种类(元素、原子团或化合物等),定量分析的任务是测定物质中各组分的相对含量。如果所要分析的物质的成分是未知的,那么在进行定量分析之前就要先作定性分析,因为定量分析方法的选择在很大程度上是依赖于物质的已知成分。一般情况下,样品的组成是已知的,因此在本书中不讨论定性分析。

结构分析是研究物质中原子、分子的排列方式,解决组成方式问题(像有机物中各原子的连接);形态分析则是确定物质的晶体结构。

二、常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析

根据试样的用量和操作规模不同,可将分析方法分为常量分析法、半微量分析法、微量分析法和痕量分析法。各种方法所需试样量如表 1-1 所示。

表 1-1 各种分析方法的取样量

方 法	试样质量	试液体积
常量分析	>0.1 g	>10 mL
半微量分析	0.01~0.1 g	1~10 mL
微量分析	0.1~10 mg	0.01~1 mL
痕量分析	<0.1 mg	<0.01 mL

在无机定性分析中,多采用半微量分析法;在化学定量分析中,一般采用常量分析法;进行微量分析及痕量分析时,多需采用仪器分析法。

三、化学分析法和仪器分析法

根据完成定性、定量任务所依据的被测物质的性质不同,分析方法可分为化学分析法和仪器分析法。

1. 化学分析法

化学分析法是以被测物质和某种试剂发生化学反应为依据的分析方法。例如,定性分析中,许多分离和鉴定反应,就是根据被测组分在化学反应中生成沉淀或溶解,产生气体或

生成有色物质等性质为依据而进行的。在定量分析中,化学分析法主要有重量分析法和滴定分析法。

(1)重量分析法。重量分析法是通过物质在化学反应前后的称重来测定被测组分含量的方法。例如,沉淀重量法即是将被测试样制成溶液后,利用适当的沉淀反应使之生成难溶性沉淀,经过滤、洗涤、干燥或灼烧,最后称量沉淀的重量,求出被测组分的含量。

(2)滴定分析法。滴定分析法是将被测试样制成溶液后,滴加已知浓度的试剂溶液(称标准溶液或滴定液),然后根据反应完全时所消耗滴定液的体积,计算被测组分的含量。本书重点介绍酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法。

化学分析法历史较长,所用仪器简单、操作方便、结果准确、应用范围广泛,是分析化学的基本方法。但是,化学分析法的应用也有一定的限度,如对于试样中极微量的杂质定性或定量分析往往不够灵敏;对于快速分析的要求也常常不能满足。为了满足灵敏和快速分析的要求,需用仪器分析法。

2. 仪器分析法

根据被测物质的某种物理性质(如密度、折光率、沸点、熔点、旋光度、颜色深度等)进行分析的方法叫做物理分析法;测定被测物质发生化学变化后某种物理性质而进行定性和定量的分析方法叫做物理化学分析法。这两类方法都需要特殊的仪器,因此又统称为仪器分析法。常用的仪器分析法有光学分析法、电化学分析法和色谱法。

(1)光学分析法。常用的光学分析法有比色分析法和分光光度法。比色分析法是利用有色物质的浓度和光学性质的关系,即根据有色溶液颜色的深浅来测定物质含量的方法,所用仪器为光电比色计;分光光度法是利用物质的吸收光谱做定性、定量分析的分析方法,所用仪器为分光光度计。

此外,还有火焰光度分析法、荧光分析法、原子吸收光谱法、核磁共振光谱法、质谱法、旋光、折光等光学分析法。

(2)电化学分析法。电化学分析法中常用的是电位分析法。电位分析法有直接电位法和电位滴定法两种。利用直接电位法可测定溶液的 pH 值;应用离子选择性电极可测定某种离子的浓度。电位滴定法和滴定分析法操作几乎相同,但指示终点不是依靠指示剂来确定,而是借助于滴定过程中指示电极的电位变化来确定。

此外,还有库仑分析法、电导滴定法、极谱分析法等电化学分析法。

(3)色谱法。色谱法是应用比较广泛的分离鉴定方法。它是利用混合物中各组分的吸附性能和在两相间的分配性能、离子交换性能等的不同而达到互相分离和鉴定的目的,如气相色谱法、高效液相色谱法、离子交换色谱法等。

仪器分析具有快速和灵敏的特点,但仪器分析中的样品处理、杂质分离、方法准确度的检验等,都还需要应用化学分析的方法。因此,化学分析法和仪器分析法是相辅相成的两类方法。

四、分析化学的任务、作用和发展

分析化学和其他学科一样,是从生产过程中逐渐发展起来的,是一门工具学科,在科学研究上帮助人们扩大和加深对于自然界的认识,起着“眼睛”的作用。分析化学技术在学科本身的发展上起着非常重要的作用,如历史上许多化学基本定律、理论都是利用分析化学的方法加以验证的。在现代的化学研究中分析手段尤其不可缺少,而且对分析化学的要求也

越来越高。

分析化学不仅对化学本身的发展起着重大作用,而且对国民经济、科学研究、医药卫生、学校教育都起着重要的作用。

在发展国民经济方面,分析化学具有很大的实用意义,如在各种天然资源的勘探中,要进行矿物的分析;在工业生产中,要对原料、成品进行分析;在农业生产中,要对土壤、肥料、农药等进行分析。

在科学研究方面,分析化学也为许多学科的发展提供了分析手段,解决了科学研究中的问题。当然,其他学科的发展也推进了分析化学的发展。

在医药卫生事业的发展中,分析化学也起着重要作用,如卫生检验中的食品、水质、大气的理化检验;生物化学检验中的血液、尿、胃液等的检验;药品检验、三废处理、新药寻找、职业病防治等都要应用分析化学的理论、知识和技术。

在学校教育中,学生通过学习分析化学,不仅能把无机化学和有机化学中所学的基本知识、理论与分析化学联系起来,进而掌握各种不同物质的分析鉴定方法的理论和技术,而且通过对本课程中的一些内容的学习,能够培养和提高他们的逻辑思维能力,实事求是、精密细致的科学态度,为今后的学习提供帮助。

随着现代科学技术和我国经济的快速发展,很多过去很少见的大型分析仪器已进入基层单位,再加上我国在各方面要与国际接轨,对物质分析的要求也越来越高,今后的发展是在现在的基础上,进一步提高分析的灵敏度和准确度,提高分析的速度和自动化程度。

第二章 定量分析中的误差

在定量分析过程中,由于受到测量仪器、所用试剂、分析方法和分析人员主观条件等各方面的限制和影响,测量的结果不可能和真实数值完全一致,即使是技术很熟练的分析人员,用最完善的分析方法、最精密的仪器和很纯的试剂对同一试样进行多次测定,其结果也不会一样。这说明客观上存在着难以避免的误差。因此,人们在进行定量分析时,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,即判断分析结果的准确性(可靠程度),分析产生误差的原因,进一步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。

第一节 误差的分类及产生原因

分析结果所得到的测定值和真实值之间的差值称之为误差。测定值大于真实值,误差为正;测定值小于真实值,误差为负。

根据误差的性质和产生的原因,可将误差分为系统误差和偶然误差两类。

一、系统误差

系统误差也叫做可测误差,它是由分析过程中某些固定的原因造成的,对分析结果的影响也比较固定,在同样条件下,重复测定时,它会重复出现。因此,系统误差的大小往往可以估计,也可以设法减小或加以校正。

根据系统误差产生的几种主要原因,可把它分为以下几类:

(1)仪器误差。仪器误差主要是仪器本身不够准确或未经校准所引起的。例如,天平的砝码或量器刻度不够准确,在使用过程中就会使测定结果产生误差。

(2)试剂误差。试剂误差主要是由于试剂不纯或蒸馏水中含有微量杂质引起的误差。

(3)方法误差。方法误差是由于分析方法本身所造成的。例如,重量分析中,由于沉淀溶解过多或因吸附某些杂质而产生误差;在滴定分析中,因为反应进行不完全或干扰离子的影响,都会影响测定结果而产生误差。

(4)主观误差。主观误差主要指在正常操作情况下,由于分析人员个人的原因而引起的,如对颜色的变化辨别不够敏锐所造成的误差。

二、偶然误差

偶然误差也称随机误差或不可测误差,产生的原因和系统误差不同,它是由于某些偶然因素(如测定时环境的温度、湿度、气压和电压的变化、仪器性能的微小波动等)所引起的,其影响的大小随情况不同而不同。偶然误差难以察觉,也难以控制。但是,在消除系统误差之后,于同样条件下进行多次测定,则可发现偶然误差的分布完全服从一般的统计规律:

(1)大小相等的正、负误差出现的概率相等；

(2)小误差出现的概率大,大误差出现的概率小,特别大的误差出现的概率更小。

由偶然误差的这种规律性可知,随着测定次数的增加,偶然误差的算术平均值将逐渐接近于零。因此,多次测定结果的平均值更接近于真实值。所谓多次测定,也不是实验次数越多越好,因为这样做会浪费人力、物力和时间。实验表明,平均值的偶然误差随测定次数的增加迅速减少,当测定次数大于10次时,误差已减小到不很显著的数值。

除上述两类误差外,有时还可能存在着由于分析工作者的粗心大意,或不按操作规程办事所产生的错误,如溶液溅失、加错试剂、读错刻度、记录和计算错误等。这些都是不应有的过失,通常只要在操作过程中认真细心,严格遵守操作规程,这种错误是可以避免的。在分析过程中,当出现较大的误差时,应查明原因。如果是由于过失所引起的,则应将这次测定结果弃去不用。

第二节 误差的表示方法

一、准确度与误差

准确度是测定值与真实值相接近的程度。误差越小,表示分析结果的准确度越高,误差越大,准确度越低。因此误差的大小是衡量准确度高低的尺度。误差又分为绝对误差和相对误差,其表达式如下:

$$\text{绝对误差}(E) = \text{个别测定值}(x_i) - \text{真实值}(T) \quad (2-1)$$

$$\text{相对误差}(E_r) = \frac{\text{个别测定值}(x_i) - \text{真实值}(T)}{\text{真实值}(T)} \times 100\% \quad (2-2)$$

相对误差表示误差在测定结果中的百分率。分析结果的准确度常用相对误差表示。例如,用分析天平称量两物体的重量各为2.0124 g和0.2012 g。假定两物体的真实重量各为2.0123 g和0.2013 g,则两物体的绝对误差分别为

$$E_1 = 2.0124 - 2.0123 = 0.0001 \text{ g}$$

$$E_2 = 0.2012 - 0.2013 = -0.0001 \text{ g}$$

两物体称量的相对误差各为

$$E_{r1} = \frac{0.0001}{2.0123} \times 100\% = 0.005\%$$

$$E_{r2} = -\frac{0.0001}{0.2013} \times 100\% = -0.05\%$$

由此可知,两物体称量的绝对误差(绝对值)相等,但是它们的相对误差(绝对值)不相同。第一个称量结果的相对误差仅为第二个称量结果相对误差的十分之一。这说明,当被测定的量较大时,相对误差就比较小,测定的准确度也就比较高。因此,用相对误差来比较各种情况下测定结果的准确度就更为确切。

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。

例 2-1 测定某食盐中氯化钠的含量时,测定结果为98.66%,真实值是98.77%,测定结果的绝对误差和相对误差各为多少?

解:绝对误差为 $E = x - T = 98.66\% - 98.77\% = -0.11\%$

负值表示测定值比真实值少0.11%。

$$\text{相对误差为} \quad E_r = \frac{-0.11}{98.77} \times 100\% = -0.11\%$$

二、精密度与偏差

在多数分析测定中,真实值是未知的,因此,无法用误差的大小来表示测定结果的准确度,从而采用对试样进行多次测定后的算术平均值作为分析结果。精密度是测定值与平均值相接近的程度。偏差是用来衡量分析结果相互接近的程度。

偏差越小说明分析结果的精密度越高。因此,偏差的大小是衡量精密度高低的尺度。偏差也分为绝对偏差和相对偏差。一般的分析结果用相对平均偏差来表示精密度。

绝对偏差 d 为

$$d = \text{个别测定值}(x_i) - \text{测定平均值}(\bar{x}) \quad (2-3)$$

相对偏差 d_r 为

$$d_r = \frac{\text{绝对偏差}(d)}{\text{平均值}(\bar{x})} \times 100\% \quad (2-4)$$

平均偏差 \bar{d} 为

$$\bar{d} = \frac{\text{各次测定的绝对偏差的绝对值之和}}{\text{测定次数}(n)}$$

相对平均偏差 \bar{d}_r 为

$$\bar{d}_r = \frac{\text{平均偏差}(\bar{d})}{\text{平均值}(\bar{x})} \times 100\%$$

$$\text{或} \quad \bar{d}_r = \frac{|x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + \cdots + |x_n - \bar{x}|}{n \times \bar{x}} \times 100\% \quad (2-5)$$

例 2-2 平行测定某盐酸的浓度,三次测定结果分别为:0.1025 mol · L⁻¹、0.1024 mol · L⁻¹、0.1022 mol · L⁻¹,求测定结果平均值(\bar{x})、绝对偏差(d)、平均偏差(\bar{d})和相对平均偏差(\bar{d}_r)。

$$\text{解: 平均值为} \quad \bar{x} = \frac{0.1025 + 0.1024 + 0.1022}{3} = 0.1024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{绝对偏差为} \quad d_1 = 0.1025 - 0.1024 = 0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$d_2 = 0.1024 - 0.1024 = 0$$

$$d_3 = 0.1022 - 0.1024 = -0.0002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{平均偏差为} \quad \bar{d} = \frac{|0.0001| + |0.0000| + |-0.0002|}{3} = 0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{相对平均偏差为} \quad \bar{d}_r = \frac{0.0001}{0.1024} \times 100\% = 0.10\%$$

当一批测定所得数据的分散程度较大时,仅从其相对平均偏差还不能看出其精密度的好坏,需采用标准偏差和相对标准偏差来衡量其精密度。当测定次数 n 不多($n < 20$)时,测定的标准偏差 s 的计算式为

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

相对标准偏差 s_r 为

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2-7)$$

式中, x_i 为每次的测定值; \bar{x} 为测定总体的平均值; n 为测定次数。