



普通高等教育“十二五”规划教材

分析化学

张云 编著

ANALYTICAL
CHEMISTRY



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

分析化学

张云 编著

ANALYTICAL
CHEMISTRY



化学工业出版社

《分析化学》包括分析化学准备知识、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法及重量分析法、吸光光度法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、电位分析法、库仑分析法、极谱分析法、气相色谱法和分析数据的统计处理及测量不确定度共 13 章。紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法及高效液相色谱法的主要内容以简介的形式包含在相应的章节之中。本书对化学分析法作了较大的精减,保留滴定分析法及必要的准备知识,对重量分析法仅作简单的介绍;对仪器分析法着重介绍各种方法的基本原理、仪器的基本结构及应用特点。

《分析化学》可以作为环境、材料、生物及化学类专业的教学用书或教学参考用书,也可以作为相关领域分析检测人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学/张云编著. —北京: 化学工业出版社,
2015. 3

普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-22617-4

I. ①分… II. ①张… III. ①分析化学-高等学校-
教材 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 301657 号

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 向 东

责任校对: 李 爽

装帧设计: 韩 飞

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 装: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 19 字数 370 千字 2015 年 5 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: 38.00 元

版权所有 违者必究

前言



本书在 2003 年 9 月出版的《分析化学》(张云编著)基础上编写而成,内容包括分析化学准备知识、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法及重量分析法、吸光光度法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、电位分析法、库仑分析法、极谱分析法、气相色谱法和分析数据的统计处理及测量不确定度共 13 章。紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法及高效液相色谱法的主要内容以简介的形式包含在相应的章节之中。

本书有如下特点:

① 对化学分析法作了比较大的精减和压缩。主要保留滴定分析法及必要的准备知识,对重量分析法仅作简单的介绍;对于无机化学已经介绍或物理化学将要介绍的知识,仅对与本课程直接有关的内容作简单的复习或介绍。

② 对仪器分析法着重介绍各种方法的基本原理、仪器的基本结构及应用特点,适当减少对仪器具体部件的介绍。

③ 适当增加与相关专业有关的应用例子,如氧化还原滴定法在环境分析测定 COD、BOD 及溶解氧中的应用等。

④ 强调内容的系统性及前后衔接的合理性,方便读者的阅读和理解。

以同济大学为例,本书适用于环境类(包括环境工程、给水排水工程、环境科学等专业)、材料类(包括建筑结构与功能材料、无机材料、现代复合材料、金属功能材料、结构材料、高分子材料等专业)、生命科学类(包括生物技术、生物信息学等专业)及化学类(包括应用化学、化学工程与工艺等专业)各专业。在本书的使用过程中,可以根据各专业的特点及教学大纲作适当的调整。

本书作为同济大学“十二五”规划教材,得到了同济大学教材和学术著作出版基金及同济大学教学改革研究与建设项目基金的资助;在本

书的编写过程中，得到了同济大学化学系分析化学教研室各位同仁的指导和帮助，朱仲良教授、邓子峰副教授、丛培盛副教授、柴晓兰博士对本书的编写和修改提出了宝贵的意见；书后所列参考文献给予了编著者很大的启发；本书的出版得到了化学工业出版社编辑的大力协助，谨此一并致谢。

对于书中存在的不足，希望读者给予指正。

张 云

2014 年 9 月于同济大学

三第 1 章三	分析化学准备知识	1
	1.1 概述	1
	1.2 分析过程及试样处理	3
	1.3 定量分析中的误差	6
	1.4 有效数字及其运算规则	10
	1.5 分析化学的几个常用概念	13
	1.6 滴定分析法概述	15
	1.7 滴定分析法计算	16
	思考题和习题	22
三第 2 章三	酸碱滴定法	25
	2.1 酸碱滴定法准备知识	25
	2.2 酸碱指示剂	35
	2.3 一元酸(或一元碱)滴定	37
	2.4 多元酸(或多元碱)及混合酸(或混合碱) 滴定	45
	2.5 酸碱滴定法的应用	51
	思考题和习题	59
三第 3 章三	配位滴定法	63
	3.1 配位滴定法准备知识	63
	3.2 影响 MY 稳定性的几种效应	64
	3.3 滴定曲线和指示剂	71

	3.4 提高配位滴定选择性的方法	76
	3.5 配位滴定的方式及应用	78
	思考题和习题	80
三第	4 章	氧化还原滴定法 83
	4.1 氧化还原滴定法准备知识	83
	4.2 滴定曲线和指示剂	88
	4.3 常用的氧化还原滴定法	92
	4.4 氧化还原滴定法在环境分析中的应用	97
	4.5 氧化还原滴定法计算实例	100
	思考题和习题	102
三第	5 章	沉淀滴定法及重量分析法 106
	5.1 沉淀滴定法	106
	5.2 重量分析法简介	108
	思考题和习题	110
三第	6 章	吸光光度法 112
	6.1 吸光光度法准备知识	112
	6.2 吸光光度法基本理论	115
	6.3 目视比色法、吸光光度法及分光光度计	120
	6.4 测定条件的选择	122
	6.5 吸光光度法的应用	128
	6.6 紫外吸收光谱法简介	132
	6.7 红外吸收光谱法简介	136
	思考题和习题	142
三第	7 章	原子发射光谱法 145
	7.1 原理及仪器	145
	7.2 定性方法	149
	7.3 定量方法	149

思考题和习题 152

≡ 第 **8** 章 ≡

原子吸收光谱法 154

- 8.1 基本理论 154
- 8.2 原子吸收分光光度计 161
- 8.3 干扰及其消除 163
- 8.4 定量方法 164
- 8.5 原子发射光谱法和原子吸收光谱法的特点 ... 166
- 思考题和习题 166

≡ 第 **9** 章 ≡

电位分析法 168

- 9.1 电位分析法准备知识 168
- 9.2 离子选择性电极及分类 176
- 9.3 工作电池 185
- 9.4 直接电位法 188
- 9.5 电位滴定法 191
- 思考题和习题 195

≡ 第 **10** 章 ≡

库仑分析法 198

- 10.1 库仑分析法准备知识 198
- 10.2 控制电位电解分离法及控制电位库仑分
析法 204
- 10.3 恒电流电解分离法及恒电流库仑滴定法 ... 209
- 思考题和习题 211

≡ 第 **11** 章 ≡

极谱分析法 214

- 11.1 基本原理 214
- 11.2 极谱定量分析 219
- 11.3 干扰电流及其消除 221
- 11.4 极谱波方程式和极谱波曲线 223
- 11.5 其他伏安分析法 225

三第 **12** 章三

思考题和习题 230

气相色谱法 233

12.1 气相色谱法准备知识	233
12.2 色谱柱	237
12.3 色谱分离的理论	240
12.4 分离操作条件的选择	249
12.5 检测器	250
12.6 色谱定性方法	253
12.7 色谱定量方法	254
12.8 高效液相色谱法简介	258
思考题和习题	261

三第 **13** 章三

分析数据的统计处理及测量不确定度 264

13.1 分析数据的统计处理	264
13.2 测量不确定度的初步概念	276
思考题和习题	281

附录 283

附录 A 附表	283
附录 B 部分思考题和习题参考答案	290

参考文献 293

≡ 第 1 章 ≡

分析化学准备知识

1.1 概述

1.1.1 分析化学的任务

分析化学是化学的重要组成部分，也是化学及其相关专业的专业基础课程。按传统的观点，分析化学与无机化学、有机化学及物理化学一起，被称作四大化学。

分析化学是获取物质组成和性质信息的学科，也被称作分析科学。分析化学的任务是对物质系统进行定性分析和定量分析。所谓定性分析，是确定物质系统的化学组成（包括确定物质的化学结构）；所谓定量分析，是确定物质系统化学组分的含量。

分析化学涉及的领域非常广泛，食品、药物、冶金、纺织、农业、矿物、地质、考古、海洋、天文、生命科学、环境科学、材料科学、质量检验及临床医学等领域都要用到分析化学的有关知识和检测手段。

1.1.2 化学分析法和仪器分析法

分析化学由化学分析法和仪器分析法两大分支构成。所谓化学分析法，是指以物质之间的化学反应为基础的一类分析方法。化学分析法是分析化学的基础，其特点是所使用的仪器比较简单（如玻璃仪器和分析天平等）。所谓仪器分析法，是指以物质的物理性质或物理化学性质为基础的一类分析方法，其特点是各种不同的分析方法通常需要使用特殊仪器，而且有些仪器的规模可能比较大，价格也可能比较昂贵。

传统的化学分析法包括定性分析法和定量分析法。化学分析法中的定性分析法，主要是对无机离子的定性鉴定，但随着仪器分析方法的普及和发展，这部分工作已经逐渐被仪器分析法所取代。因此，目前的分析化学课程一般不再包含这部分内容。化学分析法中的定量分析法由滴定分析法（也称容量分析法）和重量分析法组成。其中，滴定分析法又可以分为酸碱滴定法（也称中和滴定法）、配位滴定法（也称络合滴定法）、氧化还原滴定法及沉淀滴定法。

表 1-1 化学分析法和仪器分析法的基本内容及分类^[1,2]

		定性分析法	
化学分析法	定量分析法	滴定分析法(包括酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法及沉淀滴定法) 重量分析法	
	光分析法	原子光谱法(包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法及原子荧光光谱法) 分子吸收光谱法(包括可见吸收光谱法、紫外吸收光谱法及红外吸收光谱法) 其他光分析法(如核磁共振波谱法、分子发光分析法、拉曼光谱分析法、X射线光谱法及光电子能谱法等)	
仪器分析法	电分析法	电位分析法 电解分析法和库仑分析法 伏安分析法(含极谱分析法)	
	分离分析法	气相色谱法 液相色谱法 毛细管电泳法	
	其他仪器分析法(如质谱分析法、热分析法及流动注射分析法等)		

仪器分析法由光分析法、电分析法及分离分析法等分支组成,每个分支又包含若干种分析方法,详细内容及分类见表 1-1。需要说明的是,目前仪器分析方法的发展非常迅速,新的分析方法及新的分析仪器不断出现,表 1-1 所列的仅仅是比较经典和基本的仪器分析方法。

此外,分离方法和分离技术也属于分析化学涉及的范畴。

1.1.3 不同分析方法适用的试样用量和含量范围

除了上述化学分析法和仪器分析法,根据试样用量的不同,还可以将分析方法分为常量分析、半微量分析、微量分析及超微量分析等(表 1-2);根据待测组分含量的不同,还可以将分析方法分为常量组分分析、微量组分分析、痕量组分分析及超痕量组分分析等(表 1-3)。

化学分析法(包括滴定分析法和重量分析法)通常属于常量分析的范畴,适用于常量组分的分析;仪器分析法(不包括电位滴定法)属于半微量分析、微量分析及超微量分析的范畴,适用于微量组分、痕量组分及超痕量组分的分析。

一般而言,试样的含量越高,所用试样的质量(或试液的体积)越大,则相对误差(1.3节)越小。因此,常量分析的误差一般小于半微量分析、微量分析及超微量分析,即化学分析法的误差一般小于仪器分析法。

表 1-2 根据试样用量分类的分析方法^[3,4]

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

表 1-3 根据组分含量分类的分析方法^[3,4]

分析方法	待测组分含量/%
常量组分分析	>1
微量组分分析	0.01~1
痕量组分分析	0.0001~0.01
超痕量组分分析	<0.0001

1.1.4 分析化学的发展概况

原始的分析化学曾经占据了化学的主要内容，无机化合物的定性和定量分析对化学元素及其规律的发现，对许多化学基本定律的建立起到了很大的作用。一般认为，分析化学的发展经历了三个阶段。第一阶段，约在 20 世纪初，将溶液平衡理论用于分析化学，丰富和完善了分析化学的理论。第二阶段，约在 20 世纪 40 年代，随着电子工业和半导体材料的发展，形成和发展了仪器分析方法。第三阶段，约从 20 世纪 70 年代开始，随着生命科学、材料科学及环境科学等的发展，分析化学在这些领域的应用日益增加。同时，在广泛吸取这些领域科技成果的基础上，分析化学的理论和技术的不断完善。目前，分析化学在微区分析、在线分析、结构和形态分析、分析仪器的开发和研制、分析仪器的联用和智能化、化学计量学等方面的发展比较迅速。

1.2 分析过程及试样处理

1.2.1 分析的一般过程

试样的分析过程一般可以分为以下几个步骤：

- ① 明确分析的目的；
- ② 选择合适的测定（或测量）方法；
- ③ 采样；
- ④ 试样的预处理；
- ⑤ 分析测定（或分析测量）的实施；
- ⑥ 数据的处理及测定结果（或测量结果）的报告。

1.2.2 试样的采集和保存

试样的采集必须遵循的原则是，所采集的样品能够真实客观地代表所定义的测定对象。正确采样的意义不亚于正确的测定过程，若所采集的样品不能代表所定义的测定对象，则不仅得不到正确的测定结果，而且还会得出错误的结论。此外，固体、液体及气体样品的采集方法有所不同，各行业对采样也可能有特殊的要求。

对那些变异性大的试样，采集后应尽快测定。试样的浓度越高，变异性越大，保存的时限越短。试样的保存，有时也可以采取一定的措施。如在环境试样

的保存中,采用冷藏法,可以抑制微生物的活动,减缓物理作用和化学反应;加入细菌抑制剂(如 HgCl_2),可以防止细菌的生长和繁殖;加酸,可以防止金属元素的沉淀或被容器器壁所吸附;加碱,可以防止某些挥发性物质(如 HCN)的挥发。但需要注意的是,所采取的措施对原始试样中待测组分(或待测对象)的性质及含量不能产生干扰。

1.2.3 试样的分解

在分析过程中,通常将固体试样分解制成溶液后再进行测定,这种分析方法称作湿法分析(与之对应的是,固体试样直接进行分析的方法称作干法分析)。常用的分解试样的方法有溶解法、熔融法、灰化法及消化法等。其中,溶解法和熔融法主要针对无机试样的分解,灰化法和消化法主要针对有机试样的分解。

(1) 溶解法

用适当的试剂溶解试样的方法,称作溶解法。按所使用试剂的不同,溶解法可以分为水溶法、酸溶法及碱溶法(分别用水、酸性溶液及碱性溶液作为试剂的溶解方法)。其中,水溶法是最常用的方法。若试样无法直接溶解于水中,则可以采用酸溶法或碱溶法。酸溶法常用的试剂有盐酸、磷酸、硝酸、硫酸、高氯酸及氢氟酸等。在上述试剂中,除了酸性,盐酸和磷酸中的氯离子和磷酸根离子还有较强的配位性,可以与很多金属离子形成配合物;硝酸和高氯酸还有氧化性;硫酸和高氯酸还有脱水性;氢氟酸特别适合于分解硅酸盐,使其生成挥发性的四氟化硅(SiF_4)(操作应在铂坩锅中进行)。这些酸的以上性质可以提高相应试样的溶解性。当单种酸溶解试样有困难时,也可以考虑采用混合酸(如盐酸+硝酸、硝酸+高氯酸及盐酸+过氧化氢等)。碱溶法常用的试剂有氢氧化钠及氢氧化钾等。

此外,有机组分的溶解一般采用有机溶剂。常用的有机溶剂有乙醇、苯、乙醚、石油醚、三氯甲烷(氯仿)及四氯化碳等。

溶解法通常依据下述原理:

- ① 相似相溶原理。如溶解极性试样,用极性溶剂(水、乙醇等);溶解非极性试样,用非极性溶剂(苯、四氯化碳等)。
- ② 酸碱反应原理。如溶解酸性试样用碱溶液;溶解碱性试样用酸溶液。
- ③ 氧化还原反应原理。如溶解还原性试样用氧化性溶剂等。

(2) 熔融法

利用某种(或某些)试剂在高温下与试样进行的分解作用,使之成为可溶性物质,这种分解方法称作熔融法。熔融法常用的试剂有碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、过氧化钠(Na_2O_2)、焦硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)及硫酸氢钾(KHSO_4 ,加热脱水可以生成 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)等。在上述试剂中,焦硫酸钾或硫酸氢钾可以分解一些难溶于酸的碱性或中性氧化物,如刚玉(Al_2O_3)和金红石

(TiO_2) 等；碳酸钠或碳酸钾可以分解硅酸盐和酸性炉渣等。

(3) 灰化法

灰化法（也称干式灰化法）通常可以分为两种。第一种，将试样置于敞开的坩埚中加热至 500°C 左右（马弗炉），使其燃烧分解，分解后的残渣用浓酸（盐酸或硝酸等）浸取。第二种，将试样包裹在定量滤纸内，用铂片夹住后放在充满氧气的密闭瓶中燃烧，燃烧产物用适当的溶液吸收（这种灰化法也称氧瓶燃烧法）。灰化法适用于分解有机试样或生物试样。其中，第一种灰化法适用于测定试样中不易挥发的金属元素；第二种灰化法适用于测定试样中的卤素、硫、磷及硼等元素。

(4) 消化法

消化法（也称消解法或湿式灰化法）可以分为煮解法和蒸馏法。煮解法是将试样与硝酸和硫酸的混合溶液（或硝酸、高氯酸及硫酸的混合溶液）置于克氏烧瓶中加热分解（也称煮解），试样分解为二氧化碳、水、金属离子及相应的酸根离子。蒸馏法是将试样与硫酸、硫酸钾及硫酸铜（或其他催化剂）一起加热蒸馏分解（其中，硫酸钾的作用是提高沸点，促进试样的分解；硫酸铜的作用是充当催化剂）。凯氏定氮法（2.5.6 小节）便是一种通过蒸馏法测定有机化合物中氮含量的方法。此外，微波消解法也是常用的消化方法。

1.2.4 待测组分的分离和富集

当测定过程中存在干扰或待测组分的含量太低时，需要对试样进行分离或富集处理。分离或富集常用的方法有蒸馏法、沉淀法（包括共沉淀法）、萃取法（包括液-液萃取法、固相萃取法、固相微萃取法、超临界萃取法、微波萃取法等）、离子交换法、色谱法（也称层析法，包括薄层色谱法、纸色谱法、柱色谱法等）及电化学法等。

1.2.5 测定方法的选择

分析测定方法有很多种，同一试样有时也可以用多种不同的方法进行测定，但不同方法的测定结果之间往往有一定的差异。因此，合适的测定方法的选择是得到准确测定结果的重要保证。

一般而言，按如下方法选择测定方法：

- ① 对常量组分的测定，用化学分析法；
- ② 对微量组分（含微量以下组分）的测定，用仪器分析法；
- ③ 对有酸碱性质或氧化还原反应性质试样的测定，可以用酸碱滴定法或氧化还原滴定法；
- ④ 对硅酸盐制品的测定，可以用重量分析法；
- ⑤ 对金属元素的测定，可以用配位滴定法、原子吸收法、原子发射法、可见吸光光度法及电化学分析法等；

⑥ 对有机化合物的测定，可以用紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、质谱法、气相色谱法及高效液相色谱法等；

⑦ 对生物试样的测定，可以用高效液相色谱法、毛细管电泳法及核磁共振波谱法等。

此外，对于有国家标准或行业标准规定的对象，应该严格按照相应标准规定的方法进行测定。

1.3 定量分析中的误差

1.3.1 误差、偏差、准确度及精密度

定量分析不可避免地存在误差，为了分析误差产生的原因及研究误差减免的方法，先介绍误差、偏差、准确度及精密度的概念。

(1) 误差和准确度

所谓误差 (error)，是指测量结果 (或测定结果，即实验测得值) 与真值 (客观存在之值，或被测量之值) 的差值。测量结果与真值的差值越小，误差便越小。误差又分为绝对误差和相对误差。绝对误差 E 的定义为

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

式中， x 是测量结果； x_T 是真值。

相对误差 E_r 的定义为

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

绝对误差仅仅反映了测量结果与真值的差值，但没有反映这个差值与真值比值的大小；相对误差不仅反映了测量结果与真值的差值，而且还反映了这个差值与真值比值的大小。因此，相对误差比绝对误差往往更能反映误差的实际情况。通常所谓的误差，一般是指相对误差。

所谓准确度 (accuracy)，是指测量结果与真值的接近程度。测量结果与真值越接近，准确度便越高。

误差与准确度有如下关系：

① 误差和准确度均是将测量结果与真值进行比较，两者实际上是同一个问题的两种不同表达形式，它们的本质是相同的；

② 准确度的高低通常用误差的大小表示，误差越小，准确度便越高；

③ 误差不但有大小之分，而且有正负之分 (测量结果大于真值，为正误差；测量结果小于真值，为负误差)，但准确度仅有高低之分，没有正负之分。

(2) 偏差和精密度

误差和准确度表示的是测量结果与真值的关系，但在实际测量中，真值通常是未知的 (或仅仅是所谓的“约定真值”)。因此，误差和准确度往往只具有理论上的意义。为了解决这个问题，可以用测量结果的平均值代替真值。但平均值

代替真值后，误差的概念便成了偏差，准确度的概念便成了精密度。

所谓偏差 (deviation)，是指测量结果与平均值的差值。测量结果与平均值的差值越小，偏差便越小。偏差同样分为绝对偏差和相对偏差。绝对偏差 d 的定义为

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

式中， \bar{x} 是测量结果的平均值（为了区别后续介绍的总体平均值， \bar{x} 也被称作样本平均值），其定义为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-4)$$

式中， n 是平行测量（在完全相同的条件下，重复进行的测量）的次数； x_i 是第 i ($i=1, 2, \dots, n$) 次测量的结果。

按式(1-3)，在 n 次平行测量中，第 i 次测量结果的绝对偏差 d_i 可以表示为

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1-5)$$

相对偏差 d_r 的定义为

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

所谓精密度 (precision)，是指某一次测量结果与平均值的接近程度，或多次平行测量结果彼此之间的接近程度。精密度的高低通常用偏差表示，偏差越小，精密度便越高。

应该注意的是，精密度有两重含义：第一重含义是某一次测量结果与平均值的接近程度；第二重含义是一组平行测量结果彼此之间的接近程度。通常所谓的精密度，更多地是指其第二重含义。上述介绍的偏差或相对偏差的概念，仅仅是针对精密度的第一重含义而言的。精密度的第二重含义，一般用以下介绍的平均偏差和标准偏差表示。

(3) 平均偏差和标准偏差

① 平均偏差。平均偏差 (average deviation) \bar{d} 的定义为

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (1-7)$$

相对平均偏差 (relative average deviation) \bar{d}_r 的定义为

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-8)$$

② 标准偏差。标准偏差 (standard deviation) 分为总体标准偏差和样本标准偏差。当测量次数 n 趋于无限多次 ($n \rightarrow \infty$) 时，测量结果与总体平均值 μ 的偏差，用总体标准偏差表示。总体标准偏差 σ 的定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2} \quad (1-9)$$

式中, 总体平均值 μ 是测量次数趋于无限多次 ($n \rightarrow \infty$) 时, 测量结果的平均值, 其定义为

$$\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-10)$$

在没有系统误差和过失误差 (1.3.2 小节) 的前提下, 总体平均值便是真值。

因为测量次数 n 不可能为无限多次, 所以总体标准偏差往往只具有理论上的意义。在实际应用中, 标准偏差用样本标准偏差表示。通常所谓的标准偏差, 一般也是指样本标准偏差。样本标准偏差 s 的定义为

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n d_i^2} \quad (1-11)$$

式中, n 是有限次测量的次数; $(n-1)$ 是自由度 (常用 f 表示), 自由度的含义是具有独立偏差的测量结果的数目。由于平均值的存在, n 次测量中具有独立偏差的测量结果的数目为 $(n-1)$ 。

此外, 自由度也可以理解为在平均值一定的条件下, 能够自由变换 (或独立变换) 的实验数据 (或测量结果) 的数目。比如由 4 个实验数据所得的平均值为 7, 这 4 个数据可以有多种组合 (如 6, 7, 7, 8; 4, 5, 9, 10; 6, 6, 8, 8; 等等)。在平均值为 7 的条件下, 这 4 个数据中只有 3 个是可以自由变换的, 第 4 个数据是无法变换的 (如确定 6、7、7 后, 第 4 个数据必定是 8; 确定 4、5、9 后, 第 4 个数据必定是 10)。

当测量次数趋于无限多次时, 由于 $n \rightarrow \infty$, 则 $(n-1) \rightarrow n$ 。因此, 式(1-9) 中的自由度用 n 表示。

相对标准偏差 (relative standard deviation, 也被记作 RSD) s_r 的定义为

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-12)$$

需要强调的是: 首先, 平均偏差或标准偏差虽然是一组平行测量中任意一次测量结果的偏差, 但是它们反映的却是一组平行测量结果彼此之间的接近程度, 即平行测量结果的精密度。其次, 标准偏差通过平方运算, 相对于平均偏差, 它可以更加显著地反映具有较大偏差的测量结果。因此, 平行测量结果的精密度更多地用标准偏差或相对标准偏差表示。

(4) 准确度与精密度的关系

高的精密度是高的准确度的必要前提, 但高的精密度不一定能够保证有高的准确度, 这是因为在测量过程中有可能存在系统误差 (1.3.2 小节)。只有在消除系统误差的条件下, 高的精密度才能保证有高的准确度。